

Ю. Філімонова, студ.,
В. Овденко, асп., valeryovdenko@gmail.com,
О. Колендо, д-р хім наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ;
О. Кроніковскій, доц.
Національний університет харчових технологій, Київ

КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОРЕЛЯЦІЇ МІЖ ПОЛЯРНИМ ФАКТОРОМ Е ТА ЗАРЯДОМ НА β -АТОМІ ВУГЛЕЦЮ ВІНІЛЬНОЇ ГРУПИ ЗАМІЩЕНИХ СТИРОЛІВ

Проведено квантово-хімічні розрахунки ефективних зарядів на β -атомі вуглецю вінільної групи в заміщених стиролах напівемпіричними методами AM1, PM3, PM6, PM7 та RM1. Встановлено кореляційні залежності між значеннями розрахованих зарядів і значеннями полярного фактора е схеми Алфрея-Прайса. Показано, що кореляція найкраща, при застосуванні методу PM3, а параметризація методів PM6 і PM7 не підходить для прогнозування параметра е за значеннями заряду на β -атомі вуглецю вінільної групи заміщених стиролів.

Ключові слова: квантово-хімічне дослідження, заряд атома, схема Алфрея-Прайса.

Ю. Филимонова, студ.,
В. Овденко, асп., valeryovdenko@gmail.com,
А. Колендо, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченка, Киев
О. Крониковский, доц.
Национальный университет пищевых технологий, Киев

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ПОЛЯРНЫМ ФАКТОРОМ Е И ЗАРЯДОМ НА β -АТОМЕ УГЛЕРОДА ВИНИЛЬНОЙ ГРУППЫ ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

Проведены квантово-химические расчеты эффективных зарядов на β -атоме углерода винильной группы в замещенных стиролах полупирическими методами AM1, PM3, PM6, PM7 и RM1. Установлены корреляционные зависимости между значениями рассчитанных зарядов и значениями полярного фактора е схемы Алфрея-Прайса. Показано, что корреляция наилучшая, при применении метода PM3, а параметризация методов PM6 и PM7 не подходит для прогнозирования параметра е по значениям заряда на β -атоме углерода винильной группы замещенных стиролов.

Ключевые слова: квантово-химическое исследование, заряд атома, схема Алфрея-Прайса.

УДК 678.621.315.772.93

І. Давиденко, д-р фіз.-мат. наук, irynadavydenko@gmail.com
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ХІМІЧНІ ЗАСОБИ ВПЛИВУ НА ВЛАСТИВОСТІ ФОТОАКТИВНИХ СЕРЕДОВИЩ НА ОСНОВІ ПОЛІКОМПЛЕКСІВ АЗОБЕНЗОЛУ

Розглянуто можливості зміни фізичних властивостей полімерних композитів на основі азобензолу засобами хімічної модифікації структури полікомплексів і їх складу. Основну увагу приділено вивченню можливостей впливу на характеристики електрооптичного ефекту, що спостерігається в цих композитах. Серед таких хімічних методів розглядаються, зокрема, введення в склад полікомплексу іонів металу, які є хімічно зв'язаними з полімерним ланцюгом, зміна дипольного моменту азобензольного фрагмента донорними і акцепторними домішками, введення органічного барвника до складу азобензольного полімерного композиту. Продемонстрована гнучкість властивостей досліджуваного матеріалу, яка є важливою для його практичного застосування як інформаційного або оптично активного середовища.

Ключові слова: азобензол, полімерний композит, електрооптичний ефект, поляризоване світло.

Вступ. Полімерні композити (ПК) з азобарвниками або азобензольними бічними групами розглядаються як перспективні середовища для оптичного запису і обробки інформації, а також для оптоелектронних пристроїв завдяки можливості формування в них фотоіндукованої поляризації (ФП) під впливом світла [1, 2]. При кімнатній температурі ФП може зберігатися на протязі достатньо тривалого часу. Параметри ФП можуть бути змінені під термічним або механічним впливом та у зовнішніх електричному і/або магнітному полях, а також шляхом введення спеціальних домішок до складу композитів чи іншої хімічної модифікації їх структури. Це дозволяє контролювати властивості інформаційного середовища або середовища для оптоелектроніки шляхом застосування різних зовнішніх впливів і розробляти середовища з бажаними характеристиками.

Механізм формування ФП пов'язаний із змінами ізомерних структур при поглинанні світла азобензольними групами. Молекули азобензолу можуть існувати в двох ізомерних станах: *транс*- і *цис*-ізомерів. Перехід між цими станами відбувається при опромінуванні світлом або під термічним впливом. Оптична анізотропія з'являється при зміні концентрації *транс*- і *цис*-ізомерів азобензольних груп [3,4]. Вона проявляється, зокрема, в електрооптичному ефекті, що спостерігається експериментально [4–6]. Цей ефект полягає в зміні інтенсивності лінійно поляризованого світла, що пройшло через

зразок ПК, який розташований між схрещеними поляризатором і аналізатором в залежності від напруженості прикладеного зовнішнього електричного поля. Максимальний вплив електричного поля спостерігається у видимому спектральному діапазоні.

Залежність параметрів ФП в досліджуваних композитах від стану поляризації збуджуючого світла дає можливість здійснювати поляризаційний голографічний запис, що має багато переваг у порівнянні із скалярною голографією [7]. Розробка і виготовлення поляризаційно чутливих середовищ є важливою і достатньо складною проблемою. Останнім часом полімерні середовища стають дедалі популярнішими для практичного застосування завдяки їх відносній дешевизні і гнучкості параметрів. Можливості скалярного і поляризаційного голографічного запису в азобензол-містких полімерних композитах білі продемонстровані і проаналізовані [6, 8].

Метою роботи є дослідження можливостей зміни фізичних властивостей ПК на основі азобензолу шляхом хімічної модифікації структури і складу полікомплексів. Основну увагу приділено дослідженню способів впливу на характеристики електрооптичного ефекту. Серед таких хімічних методів розглядаються, зокрема, введення в склад полікомплексу іонів металу, хімічно зв'язаних з полімерним ланцюгом, зміна дипольного моменту азобензольного фрагмента донорними і акцепторними домішками, введення органічного барвника до складу ПК.

Експериментальна частина. На кафедрі хімії високомолекулярних сполук Київського національного університету імені Тараса Шевченка проф. Савченко І.О. були синтезовані полімер 4-метакрилоіл-(4'-карбокси-3'-окси)азобензол (A1) і полікомплекс 4-метвисуакрилоіл-(4'-карбокси-3'-окси)азобензол з іонами кобальту (A1-Co) [9]. Ці полімери містять 2 частини: 1) азо-хромофор, здатний до ФП; 2) хелатну групу, що фіксує метал в кожній полімерній ланці. Дотепер були відомі полікомплекси азобензольних груп або з металами, або з хелатними групами. Поєднання двох незалежних систем в одній молекулі становить безсумнівний інтерес для розробки "інтелектуальних" полімерів.

Для досліджень були виготовлені 2 типи зразків з вільною поверхнею: 1) (скляна підкладка)-(провідний шар SnO₂:In₂O₃)-(полімерна плівка); 2) (кварцова підкладка)-(полімерна плівка). Полімерні плівки виготовляли методом поливу полімерних розчинів в діметил-

формаміді на скляні підкладки з боку шару SnO₂:In₂O₃ або на кварцові підкладки. Потім підкладки висушували в термошафі при температурі 80°C протягом доби. Товщина полімерних плівок складала <1,0–1,2 мкм.

Зразки першого типу (з провідним шаром SnO₂:In₂O₃) були використані для вимірювань величини $\delta I_E = (I_E - I_0) / I_0$, яка характеризує зміни інтенсивності лінійно поляризованого монохроматичного світла, що пройшло крізь зразок і аналізатор в зовнішньому електричному полі. I_0 і I_E – інтенсивності світла до і після прикладення зовнішнього електричного поля відповідно. Електричне поле $E = 1 \times 10^8$ В/м в плівках формувалося коронним розрядом за допомогою спеціального пристрою. Залежності δI_E в зразках A1 (крива 1) і A1-Co (крива 2) від кута ψ між осями поляризатора і аналізатора зображені на рис. 1.

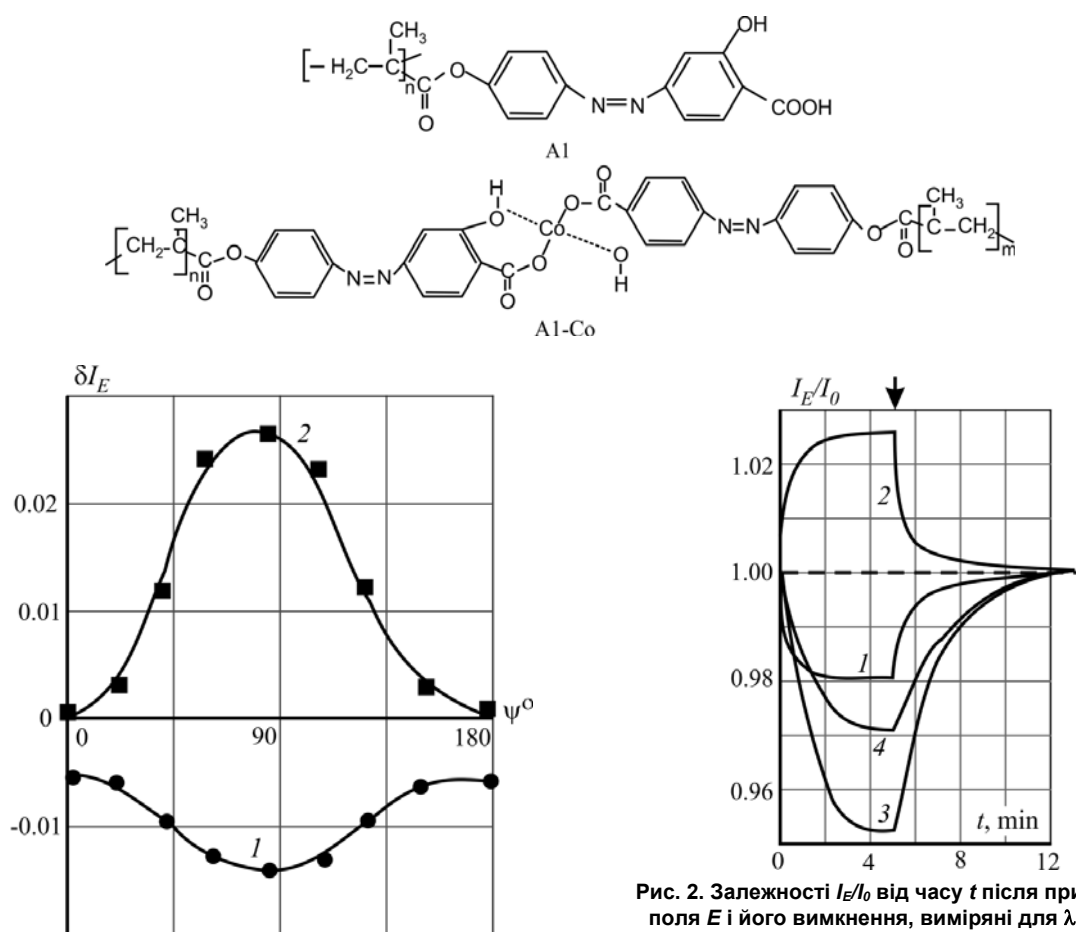
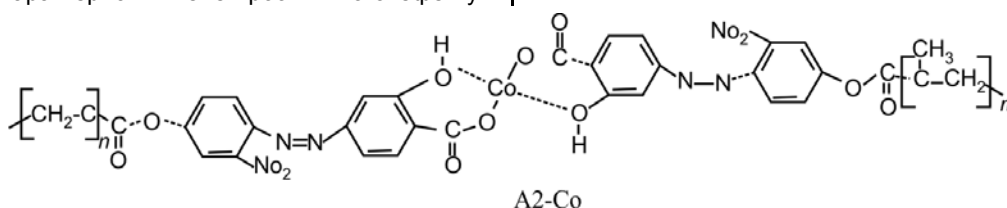


Рис. 1. Залежності δI_E в зразках A1 (крива 1) і A1-Co (крива 2) від кута ψ між осями поляризатора і аналізатора

Рис. 2. Залежності I_E/I_0 від часу t після прикладення поля E і його вимкнення, виміряні для $\lambda = 624$ нм в зразках з різними полімерними плівками: 1 – A1, 2 – A1-Co, 3 – A2, 4 – A2-Co

Оскільки механізм впливу зовнішнього електричного поля пов'язаний із виникненням сил, які орієнтують дипольні моменти азобензольних груп, то становить інтерес дослідження впливу величини цього дипольного моменту на характеристики електрооптичного ефекту.

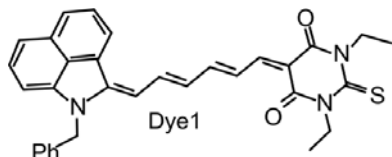
З цією метою були синтезовані [9] структурні аналоги A2 і A2-Co відповідних сполук A1 і A1-Co з акцепторним замісником NO₂ в азобензольній групі, що збільшує її дипольний момент.



A2-Co

Залежності I_E/I_0 від часу t після прикладення зовнішнього електричного поля E і його вимкнення (час вимкнення поля позначений на рисунку вертикальною стрілкою), виміряні для $\lambda = 624$ нм у зразках з плівками A1 (крива 1), A1-Co (крива 2), A2 (крива 3) і A2-Co (крива 4) після їх попереднього опромінювання лінійно поляризованим світлом з $\lambda = 532$ нм протягом 60 хвилин представлені на рис. 2. Вимірювання здійснювалися у зразках першого типу (з провідним шаром $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$).

Ще одним хімічним методом впливу на фізичні властивості полімерних композитів на основі полікомплексів азобензолу є можливість зміни спектрального діапазону існування електрооптичного ефекту. Оскільки він відбувається при опроміненні світлом з діапазону поглинання ізомерів азобензольних груп, то його сенсibilізація можлива або при зміні їх структури, або при використанні полімерних композитів з домішками органічних барвників, що поглинають світло в ближньому ІЧ-діапазоні. Зразки полімерних композитів на основі A1 та A1-Co з домішками мероціанінового барвника Dye1 були використані для експериментальної перевірки такої можливості. Електрооптичний ефект в цих зразках спостерігався не тільки в смугі поглинання ізомерів азобензольних фрагментів, а і в області поглинання барвника.



Зразки ПК на кварцовій підкладці (другого типу) були використані для вимірювань спектрів оптичної густини (D/D_{max}). Спектральні залежності електрооптичного ефекту δI_E вимірювались у зразках з провідним шаром (першого типу). Вимірювання проводились в поляризованому світлі. Зразки були розташовані між схрещеними поляризаторами. Результати представлені на рис.3.

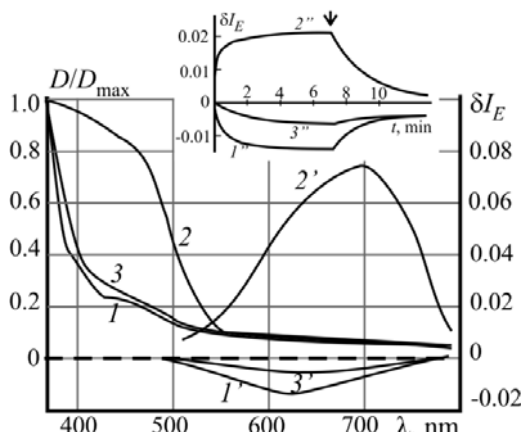


Рис. 3. Спектральні залежності (D/D_{max}) (1, 2, 3, 4) і δI_E (1', 2', 3', 4'), виміряні в зразках з плівками A1 (1, 1'), A1-Co (2, 2'), A1+1мас.%Dye1 (3, 3'), A1-Co+1мас.%Dye1 (4, 4')

Обговорення результатів. Як передбачалось, хімічна модифікація полімерних композитів на основі азобензолу шляхом введення координуваних іонів металів призводить до змін їх фізичних властивостей, зокрема – до змін параметрів електрооптичного ефекту. Він є від'ємним ($\delta I_E < 0$) у зразках з полікомплексом A1 (крива 1, рис.1) і позитивним ($\delta I_E > 0$) в зразках з полікомплексом A1-Co (крива 2, рис.1). Зовнішнє електричне поле спричиняє орієнтацію фотоіндукованих диполів вздовж силових ліній поля. Поляризоване світло слабкіше взаємодіє з цими диполями в разі його проходження

вздовж силових ліній поля, тобто $\delta I_E < 0$. У плівках з A1-Co відбувається більше розсіювання і деполаризація світла, тому величина δI_E є позитивною. Ця особливість, ймовірно, пов'язана з більш ефективною взаємодією іонів Co^{2+} з електричним полем у порівнянні із взаємодією диполів. Ці іони пов'язані з азобензольними групами не безпосередньо, напрямки зв'язку не співпадають з напрямками фотоіндукованих дипольних моментів. Тому зміна орієнтації диполів, пов'язаних з іонами металу в плівках з A1-Co, в електричному полі може бути протилежною до таких змін в зразках з A1. Експериментальні результати, що представлені на рис.2, свідчать про те, що вплив іонів металу в зразках з A2-Co зменшується у порівнянні з плівками A1-Co. Це пов'язано із збільшенням дипольного моменту азобензольної групи при введенні в її структуру замісника NO_2 . Поворот цього дипольного моменту в зовнішньому електричному полі превалює над зсувом іону кобальту. Зростання характеристичного часу електрооптичного ефекту в зразках з A2 і A2-Co (криві 3, 4, рис. 2) може бути пояснено більш повільним поворотом дипольних моментів, що зумовлено стеричними утрудненнями, спричиненими наявністю бокових замісників в їх структурі.

Застосування поліметинового барвника Dye1 дозволяє змінювати спектральні характеристики електрооптичного ефекту (рис. 3). Спектр поглинання полімерних композитів на основі A1+1 мас.%Dye1 і A1-Co+1 мас.%Dye1 (криві 3, 4, рис. 3) визначається поглинанням поліметинового барвника. Вплив зовнішнього електричного поля на пропускання світла в цих зразках максимальний в діапазоні довжин хвиль, що відповідає максимуму поглинання барвника (криві 3', 4', рис. 3). Максимум спектральної залежності $|\delta I_E|$ батохромно зміщений у порівнянні до аналогічних залежностей в зразках з A1 і A1-Co без барвника (криві 1', 2', рис. 3). Зміна знаку δI_E в зразках з A1-Co+1 мас.%Dye1 (крива 4', рис. 3) в короткохвильовому діапазоні свідчить про адитивність впливів зовнішнього електричного поля на пропускання світла в смугах поглинання барвника і ізомерів азобензольних груп.

Висновки. Параметри електрооптичного ефекту, що спостерігається в полімерних композитах на основі полікомплексів азобензолу, можуть бути змінені методами хімічної модифікації їх структури або складу. До таких методів, зокрема, належать введення координуваних металічних іонів, зміна дипольного моменту азобензольного фрагменту шляхом введення в нього замісників різної природи, використання органічних барвників. Представлені результати демонструють можливість зміни величини електрооптичного ефекту, що спостерігається, його знаку і спектральних характеристик. Така гнучкість регулювання параметрів досліджуваного полімерного середовища важлива для його практичного використання в якості оптичного активного середовища.

Список використаних джерел

- Zhao Y., Ikeda T. (Ed.) Smart light-responsive materials. Azobenzene-containing polymers and liquid crystals. Hoboken, NJ: Wiley & Sons, 2009, 522 p.
- Che P., He Ya., Wang X. Macromolecules, 2005, 38(21), 8657-8663.
- Rau H. Photoisomerization of azobenzenes. In: Photoreactive organic thin films. Ed. By Z.Sekkat, W.Knoll. San Diego, Academic Press, 2002. 3–104.
- Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A., Popenaka A.N., Baath L.B. J. Appl. Phys., 2008, 103, 094323, 1-5.
- Davidenko I.I., Savchenko I.A., Popenaka A.N., Shumelyuk A.N., Bedarev V.A. Ferroelectrics, 2007, 352, 158-163.
- Davidenko I.I. Opt. Mater., 2012, 34, 679-684.
- Nikolova L., Ramanujam P.S. Polarization Holography. Cambridge University Press, 2009, 256 p.
- Davidenko N.A., Savchenko I.A., Davidenko I.I., Popenaka A.N., Shumelyuk A.N., Bedarev V.A. Technical Physics, 2007, 52, 451-455.
- Davidenko N.A., Davidenko I.I., Popenaka A.N., Savchenko I.A. J. Opt. Technol., 2008, 75(8), 532-535.

И. Давиденко, д-р физ.-мат. наук, irynadavydenko@gmail.com
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ВЛИЯНИЯ НА СВОЙСТВА ФОТОАКТИВНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ АЗОБЕНЗОЛА

Рассмотрены возможности изменения физических свойств полимерных композитов на основе азобензола методами химической модификации структуры поликомплесов и их состава. Основное внимание уделяется изучению возможностей влияния на характеристики электрооптического эффекта, который наблюдается в этих композитах. Среди таких химических методов рассматриваются, в частности, ввод в состав поликомплеса ионов металла, химически связанных с полимерной цепью, изменение дипольного момента азобензольного фрагмента донорными и акцепторными примесями, ввод органического красителя в состав азобензольного полимерного композита. Продемонстрированная гибкость свойств исследованного материала важна для его практического использования в качестве информационной или оптически активной среды.

Ключевые слова: азобензол, полимерный композит, электрооптический эффект, поляризованный свет.

I. Davidenko, Dr. Sci., irynadavydenko@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

CHEMICAL TECHNIQUES OF INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF PHOTOACTIVE MEDIA BASED ON AZOBENZENE POLYCOMPLEXES

The possibilities of changes of the physical properties of polymeric composites based on azobenzene by means of chemical modifications of the polycomplexes structure and composition are investigated. The main emphasis was made on the possibilities of adjustment of characteristics of electrooptical effect observed in these composites. Among the methods of chemical modification introduction of metallic ions into the composites structure, change of dipole moment of the azobenzene fragment, change of length of the "spacer" connecting azobenzene fragment to main polymeric chain, introduction of the organic dyes in the azobenzene polymeric composites are considered. Introduction of the metallic ions into the composites structure as well as change of the dipole moment of the azobenzene groups allow to adjust character of interaction of the composites with polarized light resulting in different magnitudes of light scattering and depolarization in the investigated samples. Present results demonstrate possibilities of changes of the value of observed electrooptical effect, its sign and spectral characteristics. The last makes it possible to use for practical purposes the light sources with different wavelength. Demonstrated flexibility of the properties of the investigated media is important for their practical applications as information or optically active media. Dependencies of the parameter of observed electrooptical effect in the samples of investigated polymeric composites on the state of light polarization open perspectives for their using as active media for polarization holography.

Keywords: azobenzene, polymeric composite, electrooptical effect, polarization.