

# Генерация третьей гармоники в пленках сополимеров с оптически нелинейным N-замещенным 4-нитроазобензолом в боковой и основной полимерных цепях

© Г.К. Лебедева, Н.Л. Лорецян, В.Н. Иванова, К.А. Ромашкова, В.А. Лукошкин\*, В.В. Кудрявцев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kudryav@hq.macro.ru

E-mail: V.Lukosh@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 22 мая 2001 г.

В окончательной редакции 25 июня 2001 г.)

Методом генерации третьей гармоники на длине волны  $1.064 \mu\text{m}$  исследована нелинейная оптическая восприимчивость третьего порядка  $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$  пленок двух типов сополимеров, содержащих оптически нелинейный N-замещенный нитроазобензол в боковой (сополимеры метакрилового ряда) и основной (сополиимидоамидоэфир) полимерных цепях.

**1.** В последнее время нелинейные оптические (НЛО) материалы привлекают все большее внимание исследователей благодаря многоплановости их применения в самых различных областях, например в телекоммуникациях, оптических системах хранения и обработки информации, чисто оптических системах управления световыми потоками и т.д. Среди подобных материалов значительное место занимают органические соединения, например красители с развитой системой делокализованных  $\pi$ -электронов, имеющие полярные заместители донорно-акцепторного типа. Их отличают большие величины нерезонансных НЛО-восприимчивостей, быстрота электронного отклика, высокая лучевая прочность и малый уровень потерь. Кроме того, неограниченные возможности органического синтеза позволяют целенаправленно синтезировать качественные оптические материалы с прогнозируемыми свойствами. Материалами, используемыми в качестве матриц для такого рода НЛО-соединений (НЛО-хромофоров), являются пленкообразующие полимеры. Причем способ организации молекул хромофоров в пленке оказывает существенное влияние на эффективность нелинейных свойств среды [1–3].

Полимерные материалы с ковалентно присоединенными хромофорными группами, обуславливающими основной вклад в гиперполяризуемость системы, представляются наиболее перспективными, так как они позволяют получать полифункциональные оптически однородные и структурно-упорядоченные пленки с высокой концентрацией хромофоров [4].

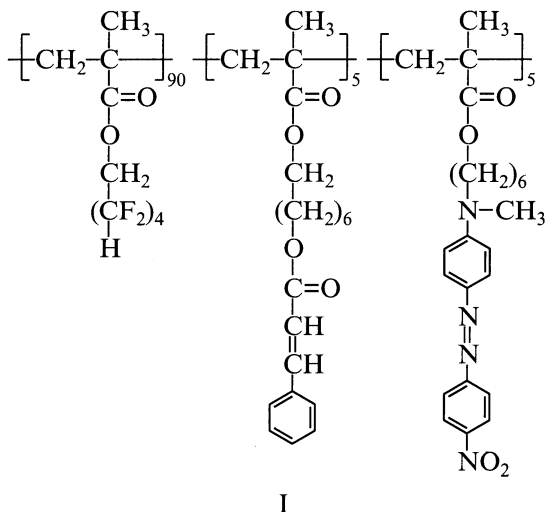
Известно, что азокраситель N-замещенный 4-нитроазобензол имеет большие гиперполяризуемости низшего порядка  $\beta$  и обладает высокой химической и термической стабильностью, необходимой для работы в оптоэлектронных устройствах [5]. Публикации, связанные с исследованием НЛО-свойств полимерных материалов с этим хромофором, в основном посвящены изучению НЛО-свойств второго порядка. НЛО-отклик третьего

порядка, ответственный за светоиндуцированное изменение показателя преломления  $\Delta n(I)$  ( $I$  — интенсивность возбуждающего излучения) и дающий возможность управлять световыми потоками в среде с помощью света [6], изучен мало. Известно, что в нелинейную добавку  $\Delta n$  вклад вносят различные процессы: тепловые, ориентационные и т.д. Наиболее привлекательными с точки зрения оптоэлектронных приложений являются электронные процессы, реагирующие на вариации управляющего светового излучения в реальном времени. Методика генерации третьей гармоники (ГТГ) идеально подходит для измерения электронной оптической нелинейности третьего порядка. В процессе генерации гармоники участвуют только оптические частоты, слишком быстрые и исключают возможность следования за ними ориентационных, колебательных и вращательных процессов.

В данной работе методом ГТГ были исследованы НЛО-свойства двух типов новых пленкообразующих полифункциональных сополимеров эфиров метакриловой кислоты и сополиимидоамидоэфиров с N-замещенным 4-нитроазобензолом в боковой и основной цепях (рис. 1–3).

В сополимере I содержатся боковые звенья: фторалкильные радикалы и хромофоры, представляющие собой производные коричной кислоты. Фторалкильные радикалы обеспечивают возможность получения структурно упорядоченных пленок методом Ленгмюра–Блоджетт. Фрагменты коричной кислоты способны создавать редкосетчатую структуру при УФ-облучении и стабилизировать ориентацию НЛО-хромофора.

Основные цепи сополимеров II–IV состоят из структурных элементов различной электронной природы: электроноакцепторных имидных фрагментов и электронодонорных (производных 2-фенилбензимидазола), способных к внутри- или межцепному взаимодействию и проявлению в сополимере свойства фотопроводимости.



**Рис. 1.** Формула сополимера на основе эфиров метакриловой кислоты I.

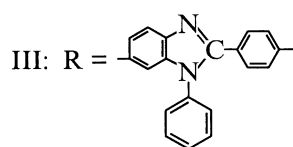
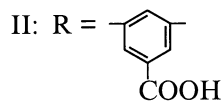
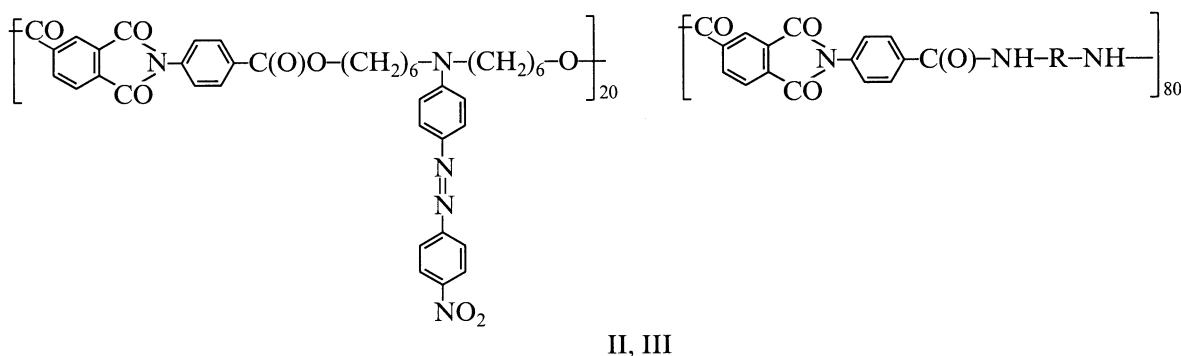
Сочетание этого свойства с НЛО-активностью сополимера — необходимое условие голографической записи информации.

2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Bruker AC-200 (200.1 MHz) относительно сигналов растворителя. Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре Specord M-40. Механические испытания пленок полимеров проводились на универсальной установке UTS-10 (фирмы UTS Test Systeme, Германия). Пленки готовились методом полива соответствующих растворов полимеров на стеклянные подложки с последующей ступенчатой сушкой при температурах 50,

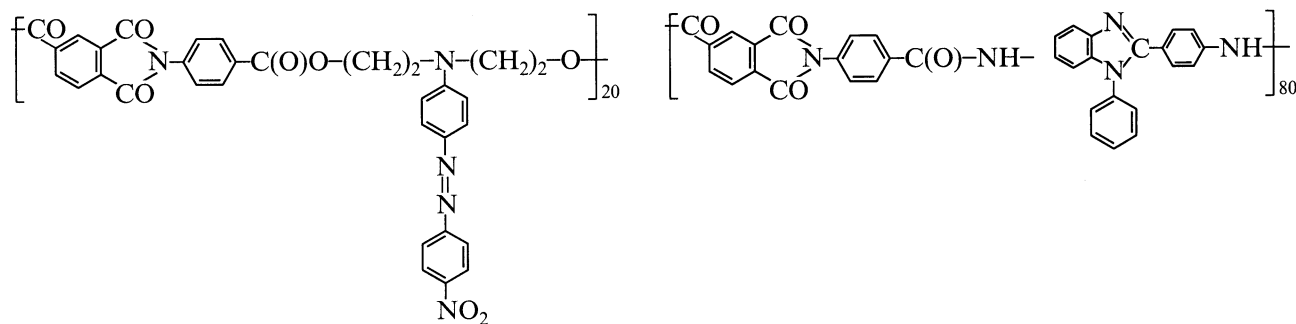
80, 100, 120 и 150°C в течение 6 h (50°C) и по 1 h при остальных температурах. В процессе испытаний регистрировалась диаграмма растяжения образца. Температуры размягчения  $T_g$  определялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре ДСМ-2М при скорости сканирования 16°C/min; навески 0.02 g; пороговая чувствительность  $10^{-4}\text{W}$  (сополимеры эфиров метакриловой кислоты), а также термомеханическим методом на приборе УМИВ-3 при скорости нагрева 5°C/min и действии на образец растягивающей нагрузки 0.25 МПа (сополиимидамидоэфиры).

Сополимер I синтезировался радикальной полимеризацией октафторамилметакрилата, метакрилоилоксигексилциннамата и метакрилового эфира N-замещенного 4-нитроазобензола в соотношении 90:5:5 mol% в 15% растворе диметилацетамида (ДМАА) в присутствии 0.4 wt.% перекиси бензоила при 60°C в течение 20 h в ампулах в атмосфере инертного газа. Сополимер выделялся в виде тонкой пленки на поверхности воды и очищался пересаживанием раствора в ацетоне водой. Образцы сушили в вакууме при 60°C до постоянного веса, выход сополимера после двукратного пересаживания составлял 80%, т.е. была выделена относительно высокомолекулярная фракция. Характеристическая вязкость в циклогексаноне  $0.144 \cdot 10^2 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $T_g = 280^\circ\text{C}$  по данным ДСК.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  хромофора в сополимере (в качестве стандарта использован дейтерированный ацетон,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ),  $\delta$ , миллионные доли (м.д.): 3.16 ( $\text{NCH}_3$ ), 3.56 (2H,  $\text{NCH}_2$ ), 7.39–8.00 (4H,  $\text{Ar}^1$ , где  $\text{Ar}^1$  означает ароматический цикл), 8.40 (2H,  $\text{Ar}^1\text{-NO}_2$ ).



**Рис. 2.** Формулы сополиимидамидоэфиров II, III.



IV

Рис. 3. Формула сополиимидоамидоэфира IV.

По соотношению сигналов отдельных групп в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  оценено соотношение фрагментов в сополимере.

UV-спектр пленки сополимера I имеет длинноволновый максимум поглощения при  $\lambda = 473$  nm.

Сополиимидоамидоэфиры II–IV синтезировались методом низкотемпературной сополиконденсации в растворе ДМАА по методикам [7,8] и очищались переосаждением из раствора в ДМАА в воду, экстракцией непрореагировавшего красителя хлороформом при кипячении в аппарате Сокслета. Выход составил 50–70%.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  растворов сополимеров II–IV в дейтерированном диметилсульфоксиде ( $\text{DMSO-}d_6$ ) имеются сигналы, характерные для хромофорного фрагмента;  $\delta$ , м.д.: 1.30–1.80 [2(4H,  $\text{CH}_2$ )], 3.46 [2(2H,  $\text{NCH}_2$ )], 4.35 [2(2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ )], 6.80 {2[2H, Aryl-N-( $\text{CH}_2$ ) $_2$ ]}.

По соотношению сигналов отдельных групп в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  оценено количество фрагментов с хромофором в сополимере (15%).

UV-спектры пленок сополимеров II–IV имеют длинноволновый максимум поглощения при  $\lambda = 525$  (II), 515 (III) и 490 nm (IV).

Пленки сополимеров обладают хорошим комплексом деформационно-прочностных свойств: прочность на разрыв находится в пределах 100–120 МПа, относительное удлинение составляет 25%. Термические характеристики высоки, температура начала потери массы  $\tau_0 = 330$ –430°C.

Для оценки НЛО-свойств синтезированных сополимеров был использован метод ГТГ. Возбуждение образцов в виде пленок толщиной 1  $\mu\text{m}$  на покровном стекле осуществлялось импульсным лазером на гранате с неодимом ( $\text{YAG:Nd}^{3+}$ ), длина волны излучения составляла 1.064  $\mu\text{m}$ . Лазер работал в режиме модулированной добротности, длительностью импульса 15 ns. Энергия излучения в импульсе варьировалась до 30 мДж. Гауссов пространственный профиль лазерного пучка задавался селекцией высших поперечных мод с помощью внутрирезонаторной диафрагмы. *P*-поляризованное излучение фокусировалось на исследуемый образец вы-

пуклой сферической линзой с  $f = 100$  mm. Часть излучения отщеплялась светоделителем и направлялась на откалиброванный фотодиод ФД-24К для контроля энергии возбуждающего импульса. Излучение третьей гармоники линзовой системой направлялось на входную щель решетчатого монохроматора МДР-2 и далее на фотоумножитель ФЭУ-106. Электрические сигналы с обоих фотоприемников поступали на интегрирующие аналого-цифровые преобразователи и через приборный интерфейс КАМАК на персональный компьютер для последующей обработки.

Для оценки НЛО-восприимчивости полимерных пленок была использована методика сравнения с помещенным в аналогичные условия эталоном — пластиной плавленого кварца толщиной 1 mm, выставленной по первому максимуму интенсивности третьей гармоники биений Мэйкера [9]. Величины  $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$  для сополимеров составили  $3.7 \cdot 10^{-13}$  esu (I),  $(1.5$ – $2.6) \cdot 10^{-13}$  esu (II–IV).

3. Итак, синтезированы новые пленкообразующие оптически прозрачные полифункциональные сополимеры с НЛО-активным хромофором — N-замещенным 4-нитроазобензолом в боковой (сополиметакрилаты) и основной (сополиимидоамидоэфиры) цепях.

Показано, что пленки синтезированных сополимеров обладают НЛО-активностью (третья гармоника),  $\chi^{(3)}$  для сополиметакрилатов составляет  $3.7 \cdot 10^{-13}$  esu, а для сополиимидоамидоэфиров  $(1.5$ – $2.6) \cdot 10^{-13}$  esu, т.е. полимерная матрица, обладающая сильными внутри- и межцепными взаимодействиями, слабо влияет на НЛО-свойства хромофора.

Пленки синтезированных полимеров представляют интерес для дальнейшего исследования НЛО-свойств.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры химической технологии органических красителей и фототропных соединений Санкт-Петербургского государственного технологического института Л.И. Рудой, Н.В. Климовой за предоставленные образцы производных 2-фенилбензимидазола и научные консультации.

## Список литературы

- [1] Naoto Tsutsumi, Osamu Matsumoto and Wataru Sakai *Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 672* (Washington, D.C.) **11**, 151 (1997).
- [2] R.D. Miller, D.M. Burlanot, M. Yurich, V.Y. Lee, P.M. Lundquist, C.R. Moylan, R.J. Twieg, J.I. Thackara, T. Verbiest, Z. Sekkat, J. Wood, E.F. Aust, W. Knoll. *Am. Chem. Symp. Ser. 672* (Washington, D.C.) **8**, 100 (1997).
- [3] R. Centore, S. Concilio, B. Panunzi, A. Sirigu, N. Tirelli. *J. Polym. Sci.* **A37**, 603 (1999).
- [4] M. Dobler, Ch. Weder, P. Neuenschwander, Ulrich W. Suter. *Macromol.* **31**, 6184 (1998).
- [5] О.А. Андипетров, Н.Н. Ахмедиев, И.М. Баранова, Е.Д. Мишина, В.Р. Новак. *ЖЭТФ* **89**, 911 (1985).
- [6] В.В. Шелковников, В.П. Сафонов, А.И. Плеханов, Ф.А. Журавлев. *ЖСХ* **34**, 6, 90 (1993).
- [7] В.А. Гусинская, М.М. Котон, Т.В. Батракова, К.А. Ромашкова. *Высокомолекуляр. соединения* **A18**, 12, 26 (1976).
- [8] В.В. Коршак, С.В. Виноградова, В.А. Васнев, Ю.И. Перфилов, П.О. Окулевич. *Высокомолекуляр. соединения* **A16**, 11, 2456 (1974).
- [9] K. Kubodera, H. Kobayashi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **A182**, 103 (1990).