



ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ АЗО-ПОЛИМЕРОВ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ СПЕКТРАМ ХРОМОФОРОВ

К.Л.Шухина¹, А.И.Фишман¹, С.С.Харинцев^{1,2}

При освещении пленок азо-полимеров линейно поляризованным лазерным излучением происходит ориентация хромофорных фрагментов. Методы колебательной спектроскопии позволяют контролировать величину фотоиндуцированной оптической анизотропии. В работе исследовалась зависимость дихроичного отношения d полос поглощения хромофора от температуры. Изменения в характере зависимости $d(T)$ при повышении температуры до 60 °C свидетельствуют о размораживании ориентационной подвижности хромофорных групп. Предложено использовать данный подход для интерпретации природы релаксационных переходов в полимерах, содержащих хромофорные фрагменты.

1. ВВЕДЕНИЕ

Производные азобензольных хромофоров с донорными и/или акцепторными заместителями являются анизотропными молекулами с полосами поглощения в видимой и УФ-области спектра. В настоящее время найдено много различных применений для материалов с молекулами такого вида. В частности, их используют в устройствах оптической памяти для записи и хранения информации [1], для преобразования частоты света [2], в качестве оптических переключателей [3].

Одним из перспективных представителей азо-хромофоров является молекула 4-амино-4'-нитроазобензол (DO3). В работе [4] было показано, что дипольный момент оптического перехода в молекулах DO3 максимален в направлении главной оси молекулы. Вероятность поглоще-

STUDY OF LOCAL MOBILITY OF AZO POLYMERS BY OSCILLATORY RANGES OF CHROMOPHORES

K.L.Shuhina¹, A.I.Fishman¹, S.S.Harintsev^{1,2}

When illuminating films of azo polymers with linear polarized laser radiation, chromophore fragments orientation occurs. Methods of oscillatory spectroscopy allow to control the size of the photoinduced optical anisotropy. This paper investigates the dependence of anisotropy ratio d of chromophore absorption bands on temperature. Changes in nature of dependence $d(T)$ during temperature increase to 60 °C testify to defrosting of orientation mobility of chromophore groups. It is suggested to use this approach for interpretation of nature of relaxation transitions in the polymers containing chromophore fragments.

1. INTRODUCTION

Derivatives of azobenzene chromophores with donor and/or acceptor substituent are anisotropic molecules with absorption bands in visible and UV spectrum. Nowadays, many different applications for materials with the specified molecules are found, including their use in the devices of optical memory for recording and storage of information [1], for light frequency conversion [2], as optical switches [3].

One of perspective representatives of azo-chromophores is the molecule of 4-amino-4'-nitroazobenzol (DO3). The paper [4] demonstrated that the dipolar moment of optical transition μ_{mn} in DO3 molecules is maximal in the direction of the molecule principal axis. The probability of absorption by the molecule of radiation is maximal when the direction of its principal axis matches the direction of polarization of the incident field.

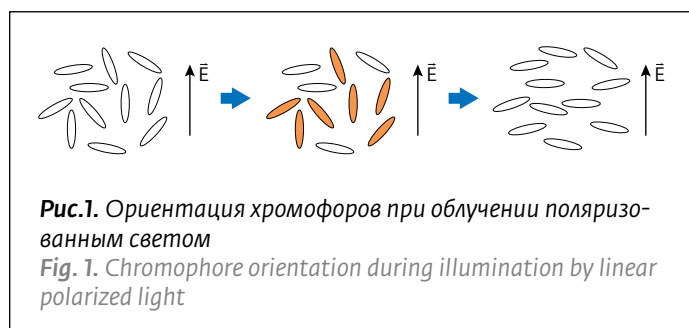
When absorbing linear polarized laser radiation, chromophores are selectively excited and, generally (for example, owing to photoisomerization cycles),

¹ Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Институт физики, Казань.

² Институт перспективных исследований, АН РТ, Казань, nefedieva_ksu@mail.ru

¹ Kazan (Volga Region) Federal University, Institute of Physics (420008, Kazan, 16a Kremlevskaya St.).

² Institute of Perspective Researches, RT AS (420111, Kazan, 20 Baumana St.) e-mail: nefedieva_ksu@mail.ru



can change the orientation (fig. 1) [5]. It is possible even in the glass-like polymeric matrix since local heating leading to increase in local mobility of molecular fragments of polymer chains near chromophore is observed during absorption [6]. Light absorption and reorientation of chromophores will occur until their dipolar moment is not perpendicular to polarization vector of exciting radiation. Detecting of the received orientation is possible by various methods [7], including methods of oscillatory spectroscopy [8], [9].

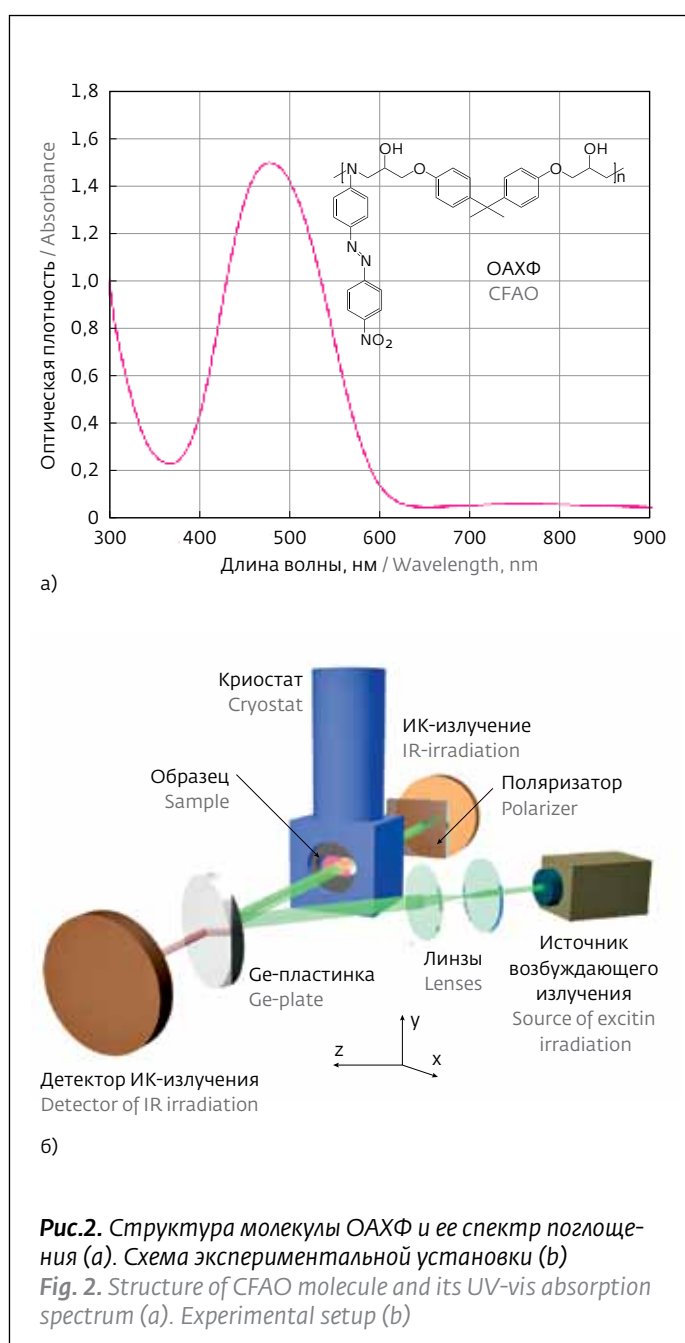
ния молекул излучения максимальна, когда направление ее главной оси совпадает с направлением поляризации падающего поля.

При поглощении линейно поляризованного лазерного излучения хромофоры селективно возбуждаются и в общем случае (например, вследствие циклов фотоизомеризации) могут изменить свою ориентацию (рис.1) [5]. Это возможно даже в застеклованной полимерной матрице, поскольку при поглощении происходит локальный разогрев, приводящий к увеличению локальной подвижности молекулярных фрагментов полимерных цепей вблизи хромофора [6]. Поглощение света и переориентация хромофоров будет происходить до тех пор, пока их дипольный момент не окажется перпендикулярным вектору поляризации возбуждающего излучения. Детектирование полученной ориентации возможно различными методами [7], в том числе методами колебательной спектроскопии [8, 9].

Важным свойством анизотропных сред, определяющим их практическое применение, является релаксационная стабильность, т.е. способность в течение заданного времени сохранять наведенную ориентацию хромофорных групп. Дезориентация хромофоров, находящихся в полимерной среде, определяется подвижностью полимерных цепей, которая изучается многими методами, в том числе и зондовыми [10]. В данной работе предлагается исследовать локальную подвижность полимера по динамике релаксации ориентированных хромофоров, входящих в состав полимерной цепи.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез эпоксиаминного олигомера с ковалентно присоединенным к основной цепи азохромофором ДОЗ (ОАХФ) ($T_c=130^\circ\text{C}$) описан в работе [11] (рис.2а). Пленки были получены из 10%-ного раствора ОАХФ в циклогексаноне, нанесенного на подложки KBr и BaF₂. Пленки отжигались при температуре 140 °С в течение одного часа. Тол-



щина пленок составила 0,5-2 мкм. Спектр поглощения тонкой пленки ОАХФ ($\lambda=280$ нм) получен на спектрофотометре Lamda 35 (PerkinElmer, USA) и приведен на рис.2а.

На рис.2б приведена схема экспериментальной установки для исследования подвижности полимерной цепи методом ИК-фурье спектроскопии. Для ориентации хромофоров использовалось линейно поляризованное вдоль оси x лазерное излучение с линией возбуждения, находящейся в полосе поглощения ОАХФ ($\lambda=532$ нм). Зондирование осуществлялось поляризованным ИК-излучением с помощью ИК-фурье спектрометра Vertex 70, Bruker в фотостационарном режиме. Температурные исследования в диапазоне от 30 до 140°C выполнялись с использованием криостата Spresac, управляемого температурным контроллером West 6100+. Точность поддержания температуры 1°.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для ориентации хромофорных фрагментов в оптическом поле интенсивность возбуждающего света варьировалась в пределах 5-20 мВт/см². Выбранный диапазон интенсивностей не приводит к появлению необратимых изменений в спектрах ИК-поглощения. На рис.3 приведены ИК-спектры поглощения полимера до (черный) и после (красный) освещения. D_{xx} соответствует параллельной, а D_{xy} - перпендикулярной поляризации возбуждающего (532 нм) и зондирующего ИК-излучения. Синим цветом показан спектр хромофора DO3. При освещении возбуждающим излучением величина D_{xx} ряда линий, относящихся к колебаниям хромофорной группы, уменьшается. Это свидетельствует об ориентации хромофоров перпендикулярно поляризации падающего поля. Для анализа была выбрана достаточно интенсивная, хорошо разрешенная полоса поглощения 1139 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям $\nu(C-NN)$ [12].

Для анализа степени ориентации хромофоров удобно использовать дихроичное отношение [7]: $d=(D_{xx}-D_{xy})/(D_{xx}+D_{xy})$. На рис.4 приведена кинетическая кривая дихроичного отношения в процессе освещения и после выключения возбуждающего излучения при температуре $T=30^\circ\text{C}$. Хорошо видно, что дихроичное отношение существенно меняется, достигая величины 0,14. После выключения возбуждающего лазерного излучения наблюдается частичная дезориентация хромофоров. Это, по-видимому, связано с релаксацией механических напряжений в полимерной цепи,

The important property of non-isotropic mediums defining their practical application is the relaxation stability, the ability to keep the induced orientation of chromophore groups during the set time. The disorientation of the chromophores in the polymeric medium is defined by mobility of polymer chain. Mobility of polymer chains is studied by many methods, including probing [10]. This paper suggests investigating local mobility of polymer in relation to dynamics of relaxation of the oriented chromophores which are part of a polymer chain.

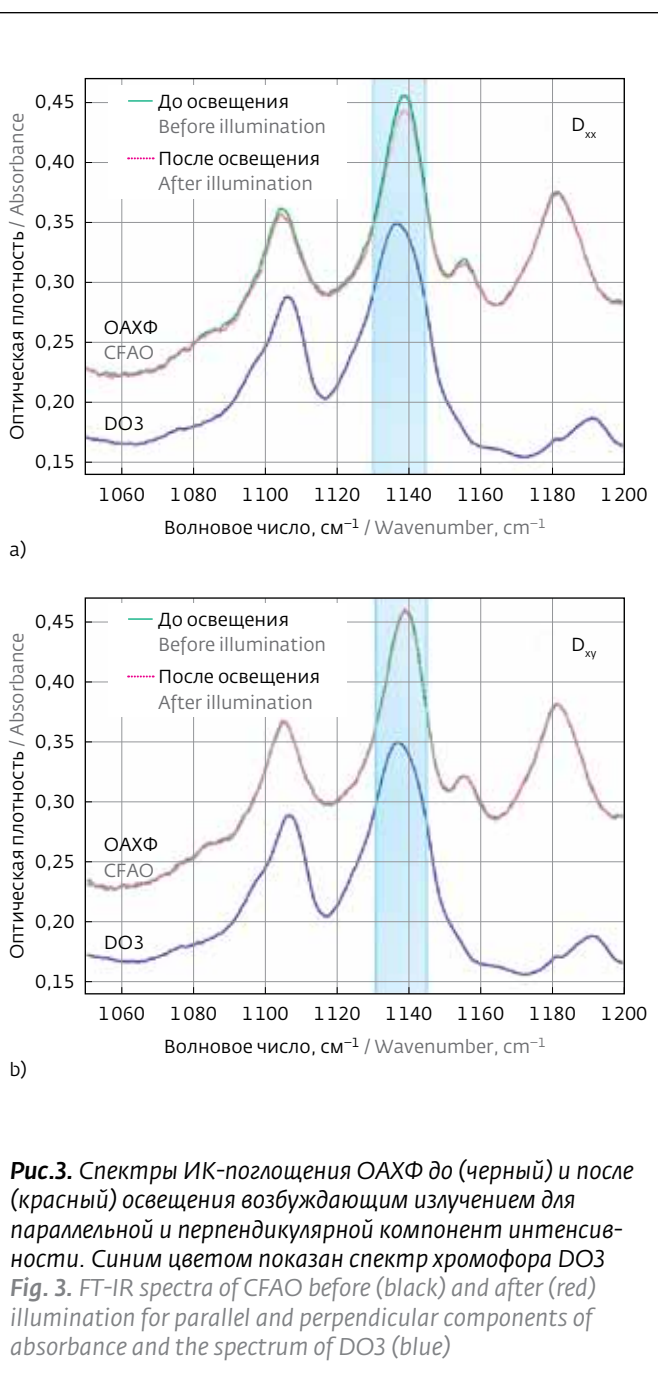
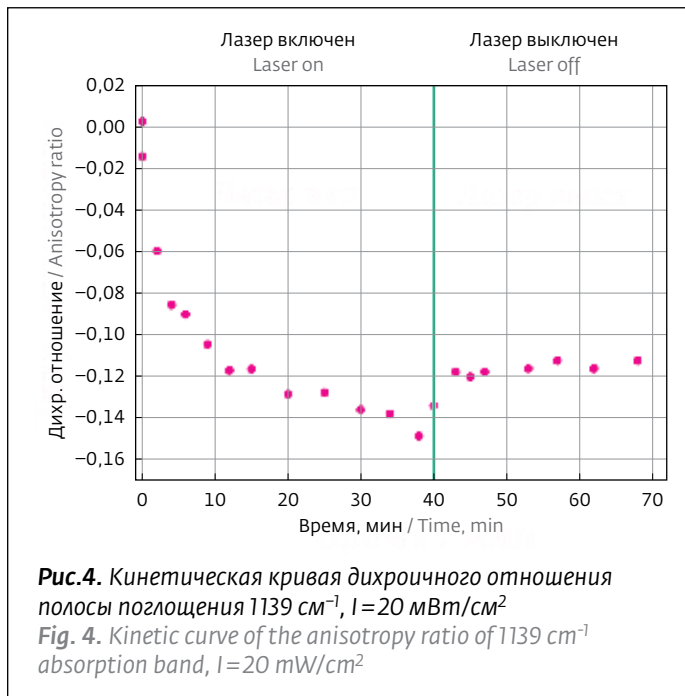


Рис.3. Спектры ИК-поглощения ОАХФ до (черный) и после (красный) освещения возбуждающим излучением для параллельной и перпендикулярной компонент интенсивности. Синим цветом показан спектр хромофора DO3
Fig. 3. FT-IR spectra of CFAO before (black) and after (red) illumination for parallel and perpendicular components of absorbance and the spectrum of DO3 (blue)



вызванных фотоиндуцированной ориентацией хромофоров [13]. Поскольку ориентация происходит в неравновесной матрице, полимерная цепь стремится вернуть хромофор в исходное состояние после снятия внешнего воздействия.

На рис.5 приведен график зависимости дихроичного отношения от температуры для полосы поглощения 1139 см^{-1} в процессе освещения возбуждающим излучением с интенсивностью $I=9,4\text{ мВт/см}^2$. Каждая экспериментальная точка получена после облучения пленки в течение 10 минут (времени, в течение которого дихроичное отношение достигает 85% своего максимального значения). Видно, что характер зависимости $d(T)$ изменяется при температуре 60°C .

На наш взгляд, изменение характера зависимости $d(T)$ связано с появлением дополнительного канала подвижности хромофорных групп, что приводит к их дезориентации. Точка перегиба графиков находится вблизи 60°C . Полученная температура в пределах ошибок совпадает с температурой β_1 релаксационного перехода, обнаруженного в работе [14] методом диэлектрической спектроскопии. Этот релаксационный переход авторы связывают с появлением подвижности бисфенольных фрагментов со смежными эфирными группами и фрагментов ОССО основной цепи. Наши данные позволяют сделать вывод, что при этой температуре происходит и размо- раживание ориентационной подвижности хромофорных групп. Для их переориентации необ-

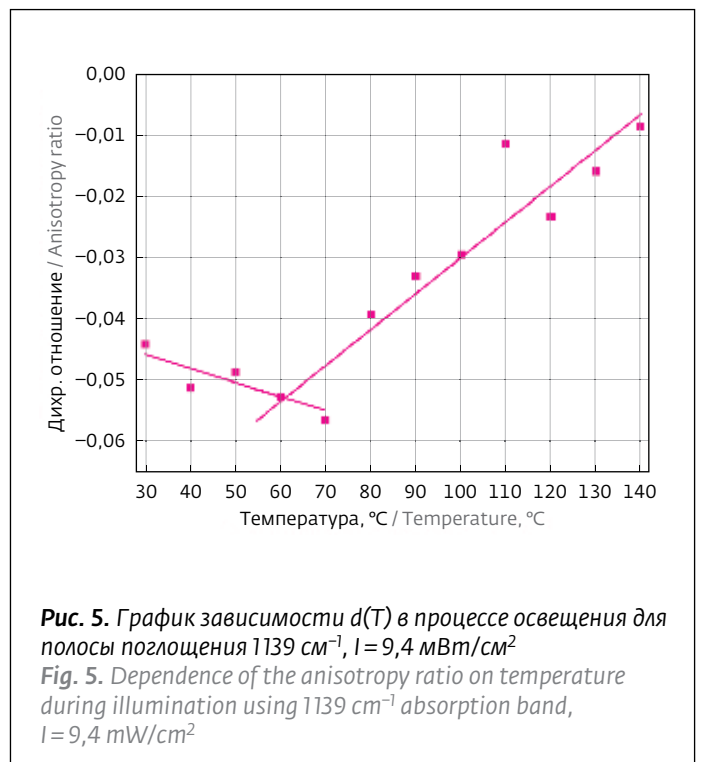
2. EXPERIMENTAL PART

Synthesis of epoxamine oligomer with azo chromophore covalently attached to the main chain DO3 (CFAO) ($T_c=130^\circ\text{C}$) is described in paper [11] (fig. 2a). Films have been received from 10% CFAO solution in cyclohexanone applied on substrates KBr and BaF_2 . Films have been annealed at a temperature of 140°C during an hour. Thickness of films have been $0.5\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$. The absorption spectrum of CFAO thin film ($l=280\text{ nm}$) is received using spectrophotometer Lamda 35 (PerkinElmer, USA) and is presented in fig. 2a.

The scheme of experimental assembly for research of mobility of polymer chain by IR-Fourier's spectroscopy is given in fig. 2b. Laser radiation linearly polarized along axis x with excitation line in CFAO absorption band was used for orientation of chromophores ($\lambda=532\text{ nm}$). Probing was carried out by the polarized IR irradiation by means of IR-Fourier spectrometer Vertex 70, Bruker in photosteady mode. Temperature researches in the range from 30 to 140°C were carried out using cryostat Specac regulated by temperature controller West 6100+. Accuracy of temperature maintenance was 1° .

3. DISCUSSION OF THE RESULTS

For chromophore fragments orientation in the optical field, the intensity of exciting light



ходимо возникновение полости, объем которой близок к объему хромофора. Эта величина, оцененная нами методом инкрементов [15], составляет около 200 \AA^3 .

Таким образом, изучение температурной зависимости дихроичного отношения полос поглощения хромофоров, входящих в структуру полимерной цепи, позволяет судить о характере их подвижности, определить температуру релаксационного перехода и получить дополнительную информацию о величине элементов свободного объема, возникающих при этом переходе.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована ориентация хромофорных фрагментов, ковалентно присоединенных к основной цепи эпоксиаминного олигомера, во внешнем оптическом поле. Предложена методика определения температуры релаксационного перехода по температурной зависимости дихроичного отношения.

Исследования проведены на оборудовании ФЦКП Казанского федерального университета. Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 15-42-02339).

ЛИТЕРАТУРА

1. **M. Maeda, H. Ishitobi, Z. Sekkat, S. Kawata.** Polarization storage by nonlinear orientational hole burning in azo dye-containing polymer films. – Appl. Phys. Lett., 2004, v. 85, № 3, p. 351–353.
2. **Y. Wang, O. Y.-H. Tai, and C. H. Wang.** Second-harmonic generation in an optically poled azo-dye polymer film. – J. Chem. Phys., 2005, v. 123, p. 164704.
3. **S.R. Marder, B. Kippelen, A.K.-Y. Jen, N. Peyghambarian.** Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications. – Nature, 1997, v. 388, p. 845–851.
4. **J.B. Chang, J.W. Namgoong, S.H. Kim, S.H. Park, B.H. Hwang, J.P. Kim.** Effect of dye structure on orientational behavior and transition dipole moments in coatable guest-host polarizers. – Dyes and Pigments, 2015, v. 121, p. 30–37.
5. **Z. Sekkat, W. Knoll.** Photoreactive Organic thin films in the light of bound electromagnetic waves. – Advances in Photochemistry, 1997, v. 22, p. 117–195.
6. **P. Karageorgiev, D. Neher, B. Schulz, B. Stiller, U. Pietsch, M. Giersig, L. Brehmer.** From anisotropic photo-fluidity towards nanomanipulation in the optical near-field. – Nature materials, 2005, v. 4, p. 699–703.
7. **М.Я. Мельников.** Экспериментальные методы химии высоких энергий. – М.: МГУ, 2009.
M. Ja. Mel'nikov. Jeksperimental'nye metody himii vysokih jenergij // Mju.: MGU, 2009.
8. **C. Sourisseau.** Polarization measurements in macro- and micro-Raman spectroscopies: molecular orientations in thin films and azo-dye containing polymer systems. – Chem. Rev., 2004, v. 104, p. 3851–3891.
9. **K. Tawa, K. Kamada, K. Kiyohara, K. Ohta, D. Yasumatsu, Z. Sekkat, S. Kawata.** Photoinduced reorientation of azo dyes bonded to

varied within $5\text{--}20 \text{ MW/cm}^2$. The chosen intensity range does not lead to emergence of irreversible changes in absorption IR spectra. IR spectra of absorption of polymer before (black) and after (red) illumination are given in fig. 3. D_{xx} corresponds to parallel and D_{xy} to perpendicular polarization of exciting (532 nm) and probing IR irradiation. Blue color designates DO3 chromophore spectrum. When illuminating with exciting radiation, D_{xx} of a number of lines relating to fluctuations of chromophore group decreases. It testifies to orientation of chromophores perpendicular to polarization of the incident field. Rather intensive, well resolved absorption band of 139 cm^{-1} relating to stretching vibrations $\nu(\text{C-NN})$ [12] has been chosen for the analysis.

The degree of orientation of chromophores is conveniently analyzed using anisotropy ratio [7]: $d = (D_{xx} - D_{xy}) / (D_{xx} + D_{xy})$. The kinetic curve of anisotropy ratio during illuminating and after switching exciting radiation off is given in fig. 4 with temperature $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. One can clearly see that anisotropy ratio significantly changes, reaching value -0.14 . After switching exciting laser radiation off, partial disorientation of chromophores is observed. It is apparently connected with relaxation of mechanical stresses in polymer chain caused by photoinduced orientation of chromophores [13]. Since orientation occurs in non-equilibrium matrix, the polymer chain aims to return chromophore to initial state after removal of external influence.

Plot of dependence of anisotropy ratio on temperature for 1139 cm^{-1} absorption band during illumination by exciting radiation with intensity of $I = 9.4 \text{ MW/cm}^2$ is given in fig. 5. Each experimental point is received after radiation of film within 10 minutes (the time during which anisotropy ratio reaches 85% of the maximum value). One can see that nature of dependence $d(T)$ changes at a temperature of $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

In our opinion, the change of nature of dependence $d(T)$ is connected with emergence of additional channel of mobility of chromophore groups causing their disorientation. Inflection of plots is close to $60 \text{ }^\circ\text{C}$. The received temperature within the errors matches temperature β_1 of relaxation transition found in the paper [14] by means of dielectric spectroscopy. The authors connect this relaxation transition with the emergence of biphenol fragments mobility with adjacent ether groups and OCCO fragments of the main chain. Our data allow to conclude, that



- polyurethene studied by polarized FT-IR spectroscopy. – *Macromolecules*, 2001, v. 34, p. 8232–8238.
10. **Ю.П. Ямпольский.** Методы изучения свободного объема в полимерах. – *Успехи химии*, 2007, т. 76, № 1, с. 66–87. 10. Ju.P. Jampol'skij. *Metody izuchenija svobodnogo ob'ema v polimerah.* – *Uspеhi himii*, 2007, t.76, № 1, s. 66–87.
 11. **T.A. Vakhonina, S.M. Sharipova, N.V. Ivanova, O.D. Fominykh, N.N. Smirnov, A.V. Yakimansky, M.Y. Balakina.** Second-order nonlinear optical response of the epoxy-based thin films with azo-chromophores. – *Proc. of SPIE*, 2011, v. 7993, p. 799307.
 12. **M. Cinara, A. Coruhc, M. Karabacak.** FT-IR, UV-vis, ¹H and ¹³C NMR spectra and the equilibrium structure of organic dye molecule dispersed in red 1 acrylate: A combined experimental and theoretical analysis. – *Spectrochimica Acta Part A*, 2011, v. 83, p. 561–569.
 13. **V. Toshchevich, M. Saphiannikova, G. Heinrich.** Microscopic Theory of light induced deformation in amorphous side-chain azobenzene polymers. – *J. Phys. Chem. B*, 2009, v. 113, p. 5032–5045.
 14. **N.A. Nikonorova, M. Yu. Balakina, O.D. Fominykh, M.S. Pudovkin, T.A. Vakhonina, R. Diaz-Calleja, A.V. Yakimansky.** Dielectric spectroscopy and molecular dynamics of epoxy oligomers with covalently bonded nonlinear optical chromophores. – *Chem. Phys. Lett.*, 2012, v. 552, p. 114–121.
 15. **А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко.** Компьютерное материаловедение полимеров. – М.: Научный мир, 1999, Т. 1, с. 534.
A.A. Askadskij, V.I. Kondrashenko. *Komp'yuternoe materialovedenie polimerov.* – М.: Nauchnyj mir, 1999, Т. 1, s. 534.

defrosting of orientation mobility of chromophore groups at this temperature also occurs. Their reorientation requires the emergence of a cavity which is close to chromophore in volume. This volume evaluated by us using increment technique [15] makes about 200 Å³.

Therefore, studying of temperature dependence of anisotropy ratio of absorption bands of the chromophores in the polymer chain allows assessing the nature of their mobility, to determine temperature of relaxation transition and to receive additional information on the size of the elements of free volume arising upon this transition.

4. CONCLUSION

Orientation of chromophore fragments covalently attached to main chain of epoxamine oligomer in external optical field is investigated. The technique of determination of relaxation transition temperature in relation to temperature dependence of anisotropy ratio is suggested.

The studies are executed using the equipment of FCCU of the Kazan Federal University. The work was performed with assistance of the Russian Federal Property Fund (No. 15-42-02339).