

02;07

## Ориентация молекул метилового красного в полимерной матрице

© А.В. Томов, А.В. Хомченко

Институт прикладной оптики НАН Беларуси, Могилев

E-mail: ipo@physics.belpak.mogilev.by

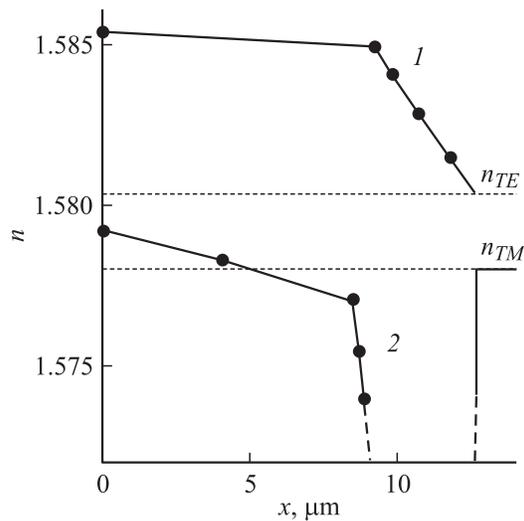
Поступило в Редакцию 23 марта 2004 г.

Представлены результаты исследования оптической анизотропии волноводных слоев, образующихся при введении азокрасителя метиловый красный в поликарбонат. Обнаруженная анизотропия поглощения материала слоев связывается с ориентацией молекул азокрасителя в процессе их формирования. Проведена оценка степени ориентации и предложен возможный механизм ее возникновения.

Интерес к органическим нелинейно-оптическим материалам с выделенным направлением ориентации функциональных групп обусловлен широким спектром их возможных применений в устройствах передачи и обработки информации. В настоящее время известны по крайней мере два способа ориентации оптически активных молекул в полимерной матрице: поляризация в коронном электрическом разряде [1] и оптическая поляризация, основанная на эффекте „выжигания“ ориентационных дыр [2]. В обоих случаях требуются использование специального оборудования и тщательный подбор технологических параметров процесса поляризации. Поэтому поиск новых эффективных методов создания органических оптических материалов с выделенным направлением ориентации активных молекул и изучение механизмов формирования таких сред представляют значительный интерес.

В настоящей работе приведены результаты исследования ориентационных явлений при формировании тонких ( $5\text{--}30\ \mu\text{m}$ ) волноводных слоев методом диффузии азокрасителя метиловый красный из раствора в подложки из поликарбоната на основе 1.1-ди-(4-оксифенил) пропана. Распределение показателя преломления по толщине этих слоев восстанавливалось по измеренному спектру мод, причем для  $TE$ -волны зондирующего излучения (вектор электрического поля параллелен плоскости волноводного слоя) использовался обратный метод ВКБ [3],





Характерные профили показателя преломления волноводного слоя, сформированного диффузией из раствора метилового красного в поликарбонат, для  $TE$ -волны (1) и  $TM$ -волны (2) зондирующего излучения.

а для  $TM$ -волны (вектор электрического поля практически перпендикулярен плоскости волноводного слоя) — методика, предложенная в [4]. Комплексные постоянные распространения мод, возбуждаемых в полученных структурах, измерялись путем регистрации углового распределения коэффициента отражения лазерного пучка ( $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$ ) от основания призмного устройства связи [5].

Характерной особенностью исследуемых структур является наличие значительной анизотропии показателя преломления (см. рисунок). Для  $TE$ -волны сформированные структуры проявляют свойства обычного волновода (см. рисунок, кривая 1), величина показателя преломления в любой точке поперечного сечения которого превышает соответствующий показатель преломления подложки  $n_{TE} = 1.5804$ . При  $TM$ -поляризации зондирующего излучения эти структуры поддерживают только вытекающие моды. Анализ профилей показателя преломления образцов, полученных при различных условиях формирования, показал, что максимальное значение показателя преломления в этом



			Время диффузии		
			1 min	2 min	4 min
Серия 1	<i>TE</i>	<i>n</i>	1.5866	1.5864	1.5863
		<i>d, μm</i>	4.81	6.37	9.40
Серия 2	<i>TM</i>	<i>n</i>	1.5788	1.5786	1.5787
		<i>d, μm</i>	4.51	5.99	9.74
Серия 2	<i>TE</i>	<i>n</i>	1.5739	1.5746	1.5744
		<i>d, μm</i>	4.26	5.88	10.16

случае близко к показателю преломления подложки  $n_{TM} = 1.5780$ , но между приповерхностным слоем и подложкой находится область пониженного показателя преломления (см. рисунок, 2).

Результаты исследования образцов методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии позволили предположить, что наблюдаемая анизотропия в значительной мере обусловлена преимущественной ориентацией макромолекул полимера в плоскости образца [6]. Для оценки вклада эффекта ориентации макромолекул полимера в процессе формирования описанных выше приповерхностных слоев исследовались образцы, полученные в растворе азокрасителя (серия 1) и в чистом растворителе (серия 2) при одинаковых условиях. Измерения спектров *TE*- и *TM*-мод показали, что во втором случае образуются те же самые типы волноводных структур, что и в первом, но с меньшим изменением величины показателя преломления. Для сохранения общности подхода полученные структуры рассматривались в виде однородных тонких пленок с показателем преломления  $n$  и толщиной  $d$ , которые рассчитывались из экспериментальных данных по методикам, изложенным в [3] и [7]. Результаты расчета этих параметров приведены в таблице.

Как следует из анализа представленных данных, при формировании рассматриваемых слоев происходят по крайней мере два различных процесса, а именно: увеличение показателя преломления, обусловленное введением молекул азокрасителя в полимерную матрицу, и изменение показателя преломления самой полимерной матрицы под воздействием растворителя. Для *TE*-волны зондирующего излучения это изменение положительно, а для *TM*-волны — отрицательно. Такой



результат вполне объясним, так как под воздействием растворителя подвижность макромолекул в твердом полимере увеличивается и некоторая их часть располагается параллельно поверхности образца, тем самым увеличивая степень упорядоченности молекул полимера в приповерхностном слое [6]. В результате изменения пространственного положения макромолекул полимера показатель преломления материала слоя увеличивается для  $TE$ -волны и уменьшается для  $TM$ -волны зондирующего излучения. С учетом положительного вклада молекул самого азокрасителя профиль показателя преломления приповерхностного слоя для  $TM$ -волны  $n_{TM}(x)$  приобретает вид, представленный кривой 2 на рисунке.

Как уже упоминалось выше, моды такого волновода являются вытекающими. При этом значения мнимой части  $h''$  постоянных распространения этих мод, рассчитанные на основе ступенчатой модели профиля  $n_{TM}(x)$ , оказались значительно меньше экспериментально измеренных. Например, для волновода с концентрацией азокрасителя  $C = 0.02$  М, сформированного при комнатной температуре за 8 min, экспериментально измеренные для первых двух мод волновода значения  $h''k_0^{-1}$ , где  $k_0$  — волновое число в вакууме, превышали расчетные  $h''_c k_0^{-1}$  как минимум на порядок и равнялись  $h''_0 k_0^{-1} = 6.0 \cdot 10^{-4}$ ,  $h''_1 k_0^{-1} = 1.9 \cdot 10^{-3}$  и  $h''_{c0} k_0^{-1} = 2.4 \cdot 10^{-5}$ ,  $h''_{c1} k_0^{-1} = 9.9 \cdot 10^{-5}$  соответственно. При условии малости потерь на рассеяние естественно предположить, что такое увеличение оптических потерь обусловлено поглощением света материалом волновода, а именно азокрасителем, так как поликарбонат в видимом диапазоне спектра прозрачен. В то же время известно [8], что азокраситель метиловый красный может частично находиться в *цис*-форме, которая поглощает свет в спектральном диапазоне  $0.55\text{--}0.65 \mu\text{m}$ . Так как используемая нами методика измерений  $h$  позволяет определить действительную и мнимую части постоянных распространения как волноводных, так и вытекающих мод, то в обоих случаях возможно определение коэффициента поглощения материала волноводного слоя  $k$ . В данном случае было получено  $k_{TE} = 2.0 \cdot 10^{-4}$  и  $k_{TM} = 4.2 \cdot 10^{-4}$ , т. е. в исследуемых слоях присутствует анизотропия поглощения, не связанная с их волноводными свойствами, а обусловленная, по-видимому, определенной ориентацией молекул азокрасителя. Фактор ориентации  $F$  молекул красителя в полимерной матрице можно оценить, используя выражение [1]  $F = (k_{TM} - k_{TE}) / (k_{TM} + 2k_{TE})$ . Для исследуемого образ-



ца величина  $F$  оказалась равной 0.26, что сопоставимо со степенью ориентации, достигаемой с помощью известных методов [1,2].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в неоднородных слоях, сформированных диффузией азокрасителя в подложку из поликарбоната, наряду с ориентацией молекул полимерной матрицы наблюдается и ориентация молекул метилового красного. Возможной причиной этого может быть химическое взаимодействие азокрасителя с полимером посредством водородной связи между ОН-группой азокрасителя и С=О-группой полимера, обнаруженное ранее в их растворах [9]. Некоторым подтверждением тому могут служить результаты сравнения ИК-спектров чистого и легированного красителем поликарбонатов, которые показали наличие сдвига  $\Delta\nu \approx 2 \text{ cm}^{-1}$  максимума полосы поглощения С=О-группы полимера, что можно интерпретировать как свидетельство химического взаимодействия между этой группой и азокрасителем.

Естественно, высказанные предположения о механизмах, определяющих причину возникновения анизотропии поглощения в исследованных слоях, требуют проведения дополнительных исследований.

## Список литературы

- [1] Page R.H., Jurich M.C., Reck R. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 1990. V. 7. P. 1239–1250.
- [2] Nunzi J.-M., Fiorini C., Etile A.-C. et al. // Pure Appl. Opt. 1998. V. 7. P. 141–150.
- [3] Интегральная оптика / Под ред. Т. Тамира. М.: Мир, 1978. 344 с.
- [4] Примак И.У., Томов А.В. // Вести НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. № 2. С. 97–101.
- [5] Хомченко А.В., Сотский А.Б., Романенко А.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 11. С. 51–57.
- [6] Томов А.В. // Сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф. „Полимерные композиты 2000“. Гомель, 2000. С. 166–168.
- [7] Tie-Nan Ding, Garmire E. // Appl. Opt. 1983. V. 22. P. 3177–3181.
- [8] Томов А.В., Войтенков А.И., Хомченко А.В. // ЖТФ. 1998. Т. 68. В. 2. С. 124–125.
- [9] Lee J.A., Lodge T.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 5546–5548.

