

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Шаповал Ольги Сергіївни

**Азовмісні поляризаційночутливі фототермопластики на основі
олігомерів та коолігомерів гліцидилкарбазолу**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
к.х.н., доцент Студзинський С.Л.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І. О.

“ ____ ” _____ 2021 р.

Київ-2021

Зміст

Вступ.....	3
1. Літературний огляд.....	4
1.1. Супрамолекули.....	4
1.2. Азосполуки як органічні фотохроми.....	8
1.3. Фотоіндукована оптична анізотропія полімерів, що містять бічний азобензольний фрагмент.....	15
1.4. Металокомплекси.....	20
2. Зразки.....	22
3. Методика експерименту.....	25
3.1. Методики виготовлення зразків.....	25
3.2. Зняття спектрів поглинання плівок полімерних композитів.....	27
3.3 Методика поляризаційних вимірів (дослідження електрооптичного ефекту).....	27
3.4. Методика генерації електричного поля в зразках та вимірювання потенціалу вільної поверхні при дослідженні електрооптичного ефекту в зразках під впливом зовнішнього електричного поля в коронаторі.....	29
3.5. Методика вимірювань величин електро- та фотопровідності в зразках сендвіч-структури.....	30
4. Обговорення експериментальних даних.....	33
5. Висновки.....	39
6. Список використаної літератури.....	40

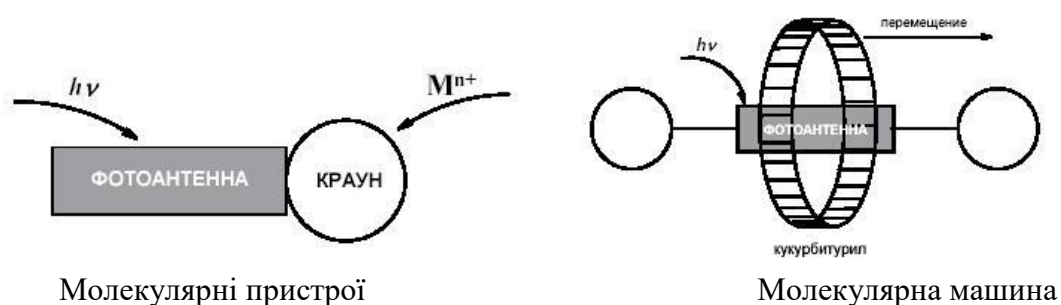
Вступ

Останнім часом постійно збільшується кількість даних, які повинні бути збережені і оброблені, це викликає потребу з однієї сторони у високошвидкісних комп'ютерах, а з іншої – у великих можливостях збереження інформації. Тому одним з важливих напрямів в цій області являється розробка матеріалів і методів, які дозволять розмістити якомога більше даних на мінімальній площі або у мінімальному об'ємі матеріалу. Кінцева ціль, яка має бути досягнута, це збереження інформації на молекулярному або навіть атомному рівні, при чому обробка цих даних має відбуватися на швидкостях близьких до швидкості світла. Так перспективним є оптичний запис інформації з використанням фотохромних матеріалів різних класів. Потенціал органічних фотоперемикаючих молекулярних пристроїв також важко переоцінити. Ідея створення молекулярного комп'ютера, в якому роль діодів і транзисторів будуть виконувати звичайні органічні молекули дуже приваблива. Якщо зробити такий комп'ютер з використанням фоточутливих сполук, то керувати ними можна буде за допомогою світла.

властивостей супрамолекул являється об'єктом досліджень супрамолекулярної фотохімії.

Такі системи дають змогу при фотозбудженні здійснювати складні функції направлено переносу заряду і енергії, таким чином грати роль своєрідних фотохімічних молекулярних пристроїв.

В межах фактично одного класу сполук вдається збудувати в розчинах, твердій фазі та на межі поділу фаз нові типи молекулярних перемикачів, фотоперимикаючих молекулярних пристроїв, фотокеровані молекулярні машини, світлочутливі моно шари ЛБ (Ленгмюр-Блоджет) та монокристали, в яких можна реалізувати усі основні типи фотопроцесів.



Фотохромні матеріали представляють інтерес в якості середовищ для запису, збереження та відтворення інформації в нелінійній оптиці та голографії. Серед таких матеріалів значне місце займають ароматичні азосполуки. Завдяки відкриттю фотохромних властивостей сполук, відомих як азобарвники, переживають новий пік популярності. Фотохромні зміни в азосполуках обумовлені фотоіндукованою транс-цис ізомеризацією їх молекул. При фотозбудженні транс-ізомери переходять в цис-форму, смуга поглинання якої (π - π^* - смуга) демонструє значний гіпсохромний зсув по відношенню до відповідної смуги поглинання транс-ізомерів, що й обумовлює фотохромний ефект. Інша гарна властивість багатьох відомих

азобарвників, в першу чергу похідних азобензола – дихроїчність. Завдяки тому, що дипольний момент оптичного переходу барвників орієнтований приблизно вздовж їх довгої молекулярної вісі, поглинання світла молекулами суттєво залежить від кута між віссю молекули та електричним вектором поляризації світла. Тому полімерні композити на основі азобарвників можуть використовуватись в якості оптично активних середовищ для реєстрації поляризаційних оптичних голограм, отримання рідкокристалічних структур і матеріалів для запису інформації.

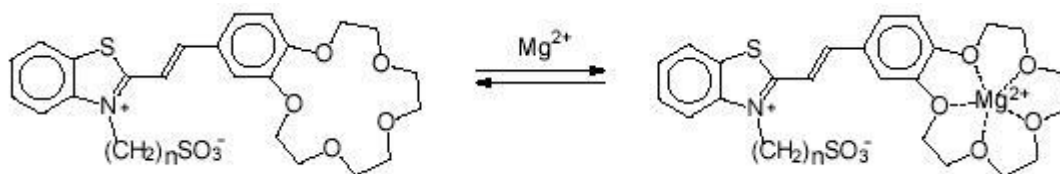
Розвиток супрамолекулярної хімії дозволив поширити концепцію приладу, що забезпечує виконання складної функції в результаті визначеного сполучення компонентів системи, на молекулярний рівень і як наслідок цього – стимулювало зародження молекулярної електроніки та фотоніки. Мінітюаризація електронних приладів і приборів на їх основі забезпечує як зростання їх швидкодії, так і зменшення використання ними енергії.

Керування процесами переносу заряду та енергії між компонентами супрамолекули здійснюються в результаті дії на неї квантів світла. В зв'язку з цим супрамолекулярні системи для фотохімічних молекулярних приладів повинні містити світлочутливий компонент, який забезпечує поглинання квантів світла і подальші процеси фото сенсibiliзованого переносу електрона, енергії або ізомеризації.

До найбільш цікавих та перспективних фрагментів, що чутливо реагують на зміну структури молекули барвника при фотоперимиканні, можна віднести краун-сполуки. Краун-сполуки містять декілька гетероатомів з неподіленими парами електронів, які можуть брати участь у створенні координаційних зв'язків з катіонами металів.

Такі координаційні сполуки називають також комплексами “гість-хазяїн”. Хімія “гість-хазяїн” цікава головним чином з точки зору синтезу молекул-хазяїв, які проявляють виражену селективність до визначених типів молекул-гостей. Краун-ефіри являються перспективним класом молекул-хазяїв, який дає можливість використання їх в якості хімічних перемикачів, тобто для керування їх здатністю до комплексоутворення, яка сильно залежить від їх будови та просторової структури.

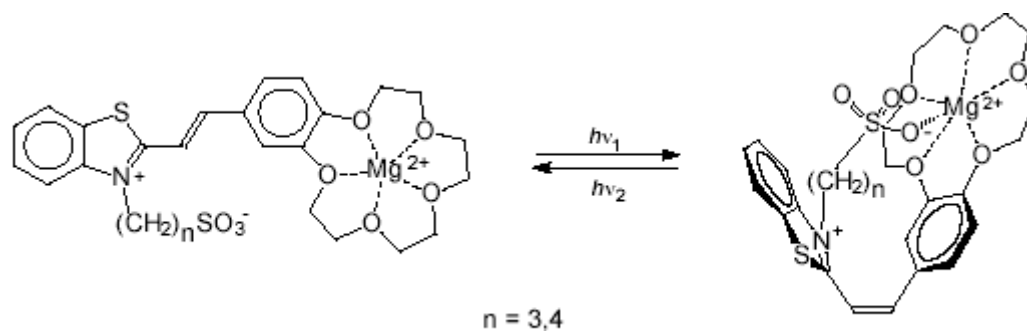
В результаті фотоструктурні перетворення фрагменту барвника призведуть до зміни ефективності зв’язування катіонів металів фрагментом краун-сполуки, а комплексоутворення повинно в свою чергу змінити спектральні та фотохімічні характеристики фрагменту барвника. Структура таких краунвмісних стиролових барвників (КСБ) зворотно перегруповується під дією світла видимого діапазону. В результаті взаємодії молекул барвників та солей металів повинні самодовільно виникати супрамолекулярні структури, що мають властивість до фотоперемикання. Серед сполук цього класу найбільш перспективні КСБ з “липкою” кінцевою групою SO-3, що дають з катіонами металів супрамолекулярні комплекси:



Супрамолекулярний комплекс

КСБ

Під дією світла однієї довжини хвилі ($\lambda=436$ нм) такі комплекси як би “надягають”, а під дією світла другої довжини хвилі ($\lambda=365$ нм) “знімають” свою аніонну “шапочку”, групу SO-3, тобто спроможні до молекулярного фотоперемикання.



[1]

Такий супрамолекулярний комплекс являється найпростішим фотоперемикаємим молекулярним пристроєм, так як за допомогою світла можна змінювати спорідненість КСБ до йону металу, тобто керувати процесом комплексоутворення.

Молекулярні фотоперемикачі та фотоперемикаємі пристрої можуть бути використані в таких галузях науки і техніки, як створення нових систем запису і відтворення інформації, розробка селективних оптичних сенсорів для екологічного моніторингу навколишнього середовища та використання в медицині, фотокеровані екстракція та мембранний транспорт; можуть бути використані при створенні енергозберігаючих екологічно чистих технологій очистки води від домішок токсичних металів за допомогою сонячного світла.

1.2. Азосполуки як органічні фото хроми

Азосполуки, які раніше використовували здебільшого для отримання забарвлених матеріалів, завдяки своїй здатності до зворотної транс-цис ізомеризації стали особливо актуальними у цьому руслі. Серед таких сполук значне місце посідають ароматичні азосполуки, зокрема азополімери. Полімери, до складу яких входять ланки з бічними азобензольними фрагментами, проявили свою ефективність для отримання стабільної

фотоіндукованої оптичної анізотропії, що проявляється у вимірах дихроїзму та двопроменезаломлення.

Фотохромні властивості азовмісних систем, зокрема азополімерів обумовлені процесами цис-транс ізомеризації навколо подвійного зв'язку – $N=N$. Фотохромні властивості азосполук простіше всього пояснити на прикладі азобензолу. Рис. 1.1. ілюструє відповідні процеси.

При фотозбудженні в області поглинання транс ізомерів азосполук вони переходять в цис-форму, смуга поглинання якої демонструє значний гіпсохромний зсув по відношенню до відповідної смуги поглинання транс-ізомерів. Це і обумовлює фотохромний ефект.

Азовмісні сполуки відрізняються великим просторовим розрішенням, високою чутливістю та стійкістю до багаторазово повторюваних впливів. Основною рисою азовмісних матеріалів являється їх поляризаційна чутливість. Характер виникаючих в середовищі фотоорієнтаційних процесів головним чином визначається станом поляризації діючого світла. В результаті дії світла змінюється кутове розподілення молекул, що входять у склад такої сполуки, що призводить до виникнення ефектів фотоіндукованої оптичної анізотропії (ФОА)[6]. Фотоіндукована оптична анізотропія, або ефект Вейгерта [7] проявляється в оптичному дихроїзмі та двопроменезаломленні в різних матеріалах при генерації орієнтаційного впорядкування. Також відомий так званий нелінійний ефект Вейгерта - індукована циркулярно-поляризованим світлом гіротропія (фотогіротропія). Це впорядкування є центросиметричним (квадрупольним), на відміну від орієнтації, індукованої методом поліпінгу (електричного чи оптичного), який генерує нецентросиметричне (біполярне чи октиполярне) орієнтаційне впорядкування, продукуючи нелінійні ефекти.

Дослідження ФОА відкрило нову сторінку у вивченні азополімерів. Непорент і Столбова [8-10] описали ФОА у в'язких розчинах азобарвників, згодом Тодоров із співробітниками [11] відкрили таке ж явище у сумішах азобарвник-полімер. Анізотропія, індукована у цих системах, була нестабільною. Стабільну ФОА було отримано пізніше в полімерах, що містили хімічно зв'язані хромофори (азополімери). Таким чином було відкрито, що стабільна анізотропія може індукуватися як в аморфних, так і в рідкокристалічних (РК) азополімерах [12-18]. Ефективність ФОА в РК азополімерах зазвичай вища, ніж в аморфних гомологах.

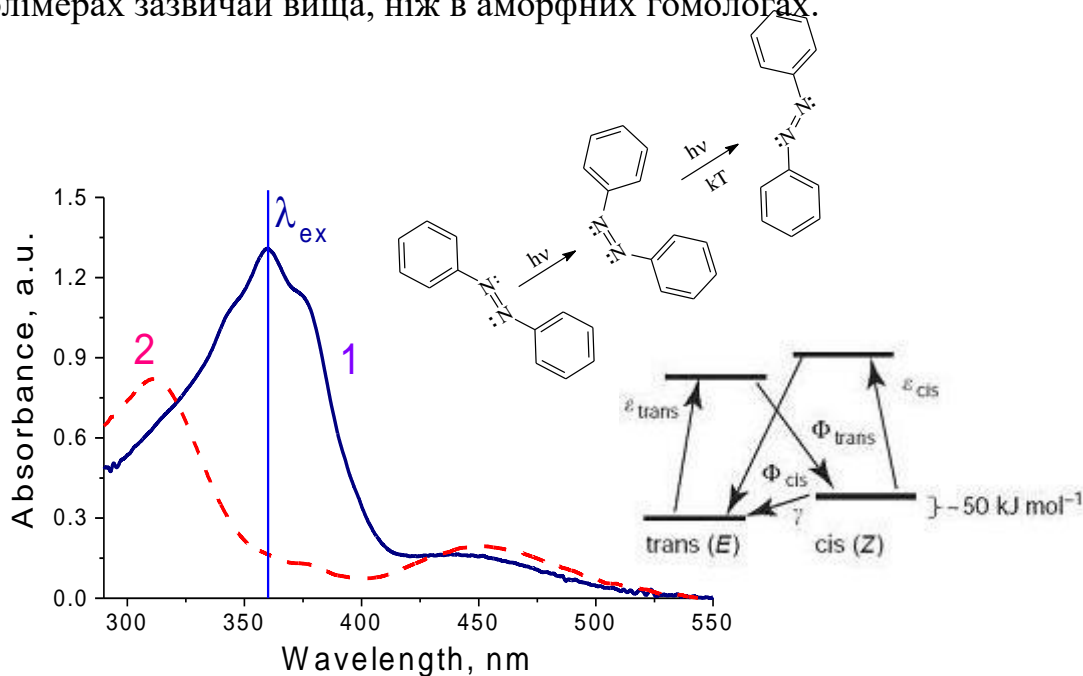


Рис. 1.1. Спектри оптичного поглинання вихідної (1) та фотоіндукованої (2) форм азобензолу та схема відповідних цис-транс перетворень при опроміненні світлом з λ_{ex} . Також схема, що зображує стабільність транс-ізомеру відносно цис-ізомеру, по їх енергіям. Енергія фотоініційованого переходу транс-цис близько 200 кДж/моль.

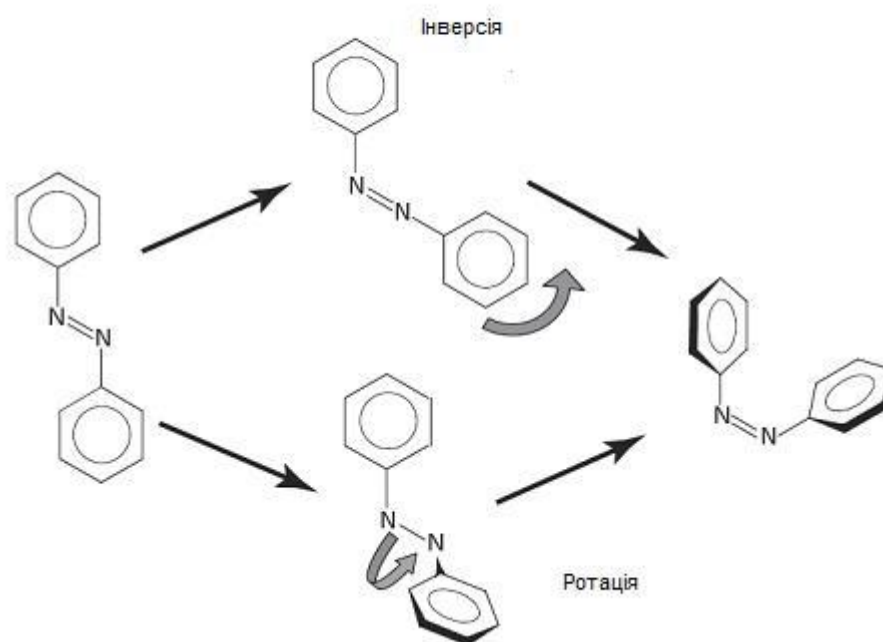


Рис.... Ізомеризація азобензолу може відбуватися двома шляхами: інверсією чи ротацією. В цис-ізомері бензольні кільця нахилені під кутом 90° відносно CNNC площини. [] Аміноазобензол та псевдостильбен ізомеризуються дуже швидко і мають високі квантові виходи (0.7-0.8) Обидва механізми енергетично вигідні і не заборонені, при чому інверсія більш вигідна. Наявність механізму інверсії пояснює як азомолекули здатні ізомеризуватися навіть у жорстких матрицях, так як механізм інверсії потребує менше вільного об'єму, ніж ротація. Інверсія – більш притаманна для більшості азобензолів. Нітроазобензоли ізомеризуються переважно ротацією. Процес ротації проходить з розривом π -зв'язку –N-N-. А інверсія проходить без розриву але ... Термальна релаксація проходить переважно ізомеризаційною ротацією, а фотохімічна – обома способами.

Цікаво, що для азобензолу квантовий вихід фотоперетворення цис→транс для розчину азобензолу не залежить від довжини хвилі

діючого світла опромінення [15] та дорівнює при 298 °С $\phi_{\text{цис} \rightarrow \text{транс}} = 0,40 - 0,48$. Квантовий вихід переходу транс \rightarrow цис, навпаки, залежить від типу індукованого електронного переходу. При збудженні світлом з довжиною хвилі із смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходу при 313 нм $\phi_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}} = 0,09 - 0,11$, а при збудженні світлом з $\lambda = 436$ нм ($n \rightarrow \pi^*$ - перехід) $\phi_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}} = 0,24 - 0,25$. Квантово-механічними розрахунками показано, що в азобензолі, так само як і в азометанах, цис \rightarrow транс переходи обумовлені інверсією атому азоту в площині подвійного зв'язку, а не обертанням навколо нього (зв'язку) фрагментів молекули [15].

Основними проблемами, які перешкоджають використанню азобензолів в якості молекулярних перемикачів являється зворотня термічна ізомеризація цис-ізомера в більш стабільний транс-ізомер з часами існування цис-стану, що варіюють від хвилин до декількох днів при кімнатній температурі та близькість положень максимумів смуг поглинання цис- та транс-ізомерів. Введення замісників в азобензол не призводить до суттєвого збільшення термічної стабільності. Перспективним підходом може бути створення комплексів "гість-хазяїн" з похідними азобензол, для яких можна очікувати збільшення термічної стабільності цис-ізомерів та значного зміщення смуг поглинання цис-ізомера відносно транс-ізомера.

Сінкай (1979 р.) описав можливість керування конформацією краун-ефірів в результаті ізомеризації навколо подвійного зв'язку $-N=N-$, що призводить до фотоперемикаючих систем типу "гість-хазяїн", для яких характерна зміна здатності до комплексоутворення краунвісного азобензола.

При опроміненні чистого транс-ізомера світлом з $\lambda=330-380$ нм утворювався цис-ізомер з 70-80% надлишком. транс-Ізомер може бути отриманий назад кількісно опроміненням світлом ($\lambda=460$ нм) або в результаті термічної ізомеризації. транс-Ізомер не проявляє здатності до екстракції катіонів лужних металів, що може бути пояснено витягнутим положенням фрагментом полі етиленгліколю. Після ізомеризації в цис-ізомерів, який надає більшу за розміром порожнину (відстань між пароположеннями зменшується з 9 до 5,5 Å), краун-ефір переважно зв'язує йони Na^+ , K^+ та Rb^+ . Внаслідок утворення більш стабільних комплексів при додаванні катіонів металів термічна цис-транс-ізомеризація практично повністю придушувалась. Ці сполуки були названі “повними перемикачами”, так як транс-ізомер не має здатності до комплексоутворення, в той час як цис-ізомер показує видатну здатність до комплексоутворення. Таким чином бістабільність цієї системи побудована на тому, чи відбувається комплексоутворення, чи ні.

Азобензоли можуть бути розділені на три спектроскопічні класи: молекули типу азобензолу, молекули типу аміноазобензолу, та молекули типу псевдостільбену (рис.....)

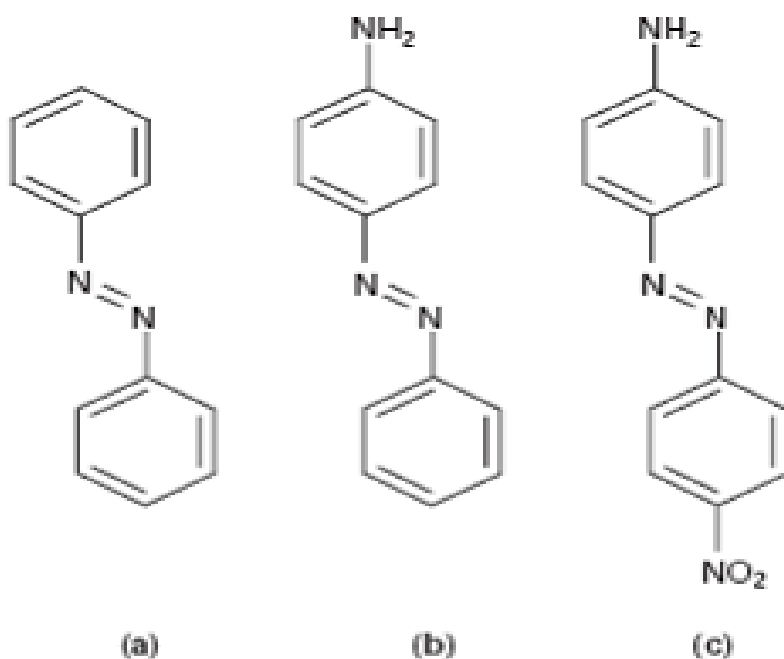


Рис..... а) азобензол, б) аміноазобензол, в) псевдостільбен.

Введення замісників у азобензольне кільце може привести до зміни (пониження чи зростання) спектроскопічних характеристик. Інтерес представляє введення електронодонорних груп (переважно аміно), що дає новий клас сполук. В амінобензолах $n-\pi^*$ та $\pi-\pi^*$ переходи більш близькі. Так $n-\pi^*$ перехід може перебивати інтенсивний $\pi-\pi^*$ перехід. Крім того азобензол не чутливий до полярності розчинника, а смуга поглинання аміноазобензола зміщується в короткохвильову область в неполярному, і в довгохвильову область в полярному розчиннику. Введення в азобензол в положення 4- та 4' електронодонорного разом з електроноакцепторним замісником (як то аміно та нітро груп) призводить до сильної асиметрії розподілення електронної густини (так звані “пуш-пульні” моделі). Зміщення $\pi-\pi^*$ смуги поглинання в область довгих хвиль, через червону область і далі за $n-\pi^*$ перехід, тобто явище обернене до аміноазобензолу відкриває новий спектроскопічний клас сполук, таких як псевдостільбени. Псевдостільбени дуже чутливі до навколишнього оточення, що може бути використане в деяких випадках.

Особливо у конденсованому стані азобензоли здатні до агрегації. Накладання $\pi-\pi$ смуг дає зміщення спектру поглинання, якщо диполі орієнтуються паралельно, вони називаються J-агрегатами, і дають зміщення смуги в червону область (батохромний зсув). Якщо ж диполі орієнтовані антипаралельно – вони називаються H-агрегатами і дають зміщення смуги у синю область спектру (гіпсохромний зсув). Зміна електронної густини, зміна конформації обов'язково призведе до зміни дипольного моменту. Це дуже важливо для використання цих сполук в багатьох галузях нелінійної оптики.

Наприклад, дипольні моменти хромофорів можуть бути орієнтовані зовнішнім електричним полем, сильна асиметрія розподілення густини делокалізованих електронів в “пуш-пульних” молекулах обумовлює їх ярко виражені нелінійно оптичні властивості.

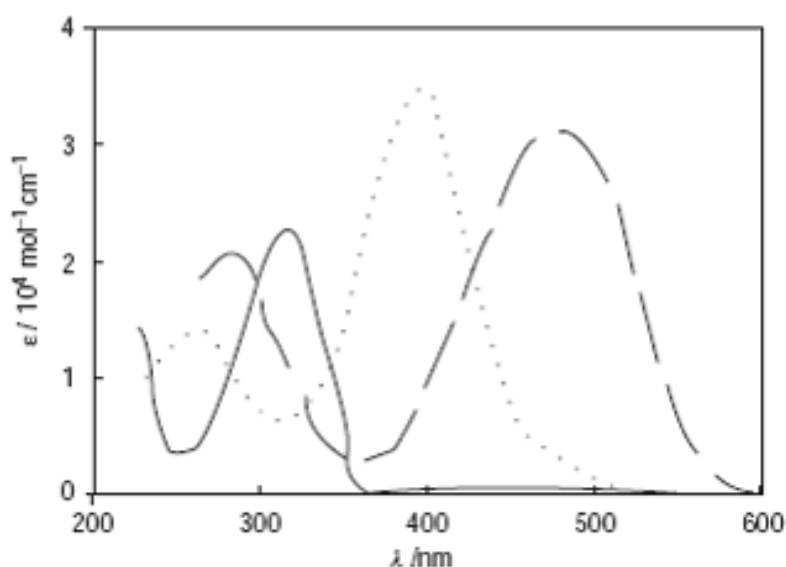


Рис... Схематичне представлення типових кривих спектрів поглинання для транс-азобензолів. Спектри молекул типу: азобензолу (суцільна крива), аміноазобензолу (точкова крива), та псевдостільбану (пунктирна крива).

1.3. Фотоіндукована оптична анізотропія полімерів, що містять бічний азобензольний фрагмент

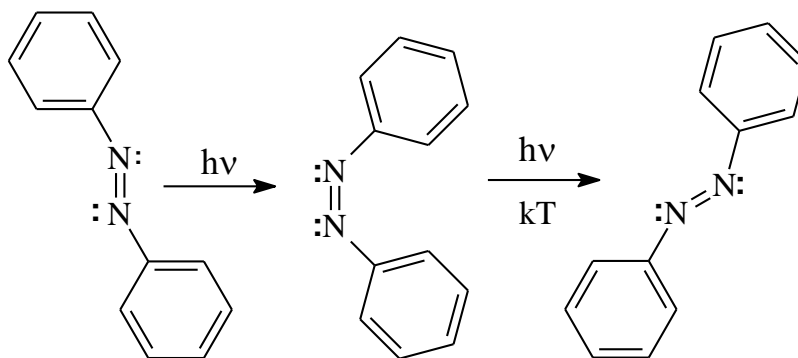
Останнім часом багато досліджень присвячено фотоіндукованому дихроїзму та пов'язаному з ним явищу *фотоіндукованої оптичної анізотропії* (ФОА) в аморфних та рідкокристалічних полімерах з азобарвниками, що введені як допанти або хімічно зв'язані з полімерним

ланцюгом хромофори. В літературу це явище прийшло під назвою ефекту Вейгерта.

Інтерес до дослідження фотоіндукованої оптичної анізотропії у плівках fotocутливих матеріалів викликаний перспективністю застосування цього явища у пристроях оптичного запису, збереження та обробки інформації [19-22]. Крім того, останнім часом на основі ФОА розроблено метод орієнтації рідких кристалів (РК) [23-25], головною перевагою якого є відсутність механічної обробки орієнтуючих шарів.

Найбільш активними є дослідження явища ФОА у полімерних розчинах азобарвників та в азополімерах з азовмісними бічними фрагментами, ковалентно приєднаними до полімерного ланцюга. Слід зауважити, що характеристики явища ФОА у твердих полімерних розчинах азобарвників та азополімерах суттєво відрізняються. Це пояснюється тим, що в твердих розчинах через малу концентрацію азосполук механізм ФОА є мономолекулярним [27-29, 26], тоді як в азополімерах концентрація світлочувливих азофрагментів є дуже високою і механізм ФОА носить колективний характер [30-35].

На мікроскопічному рівні ФОА в азополімерах пояснюється орієнтаційним впорядкуванням азохромофорів. Широкоприйнята модель цієї фотоорієнтації заснована на транс-цис-ізомеризації та сильному поглинальному дихроїзмі азохромофорів у транс-конфігурації.



Згідно з теорією Дюмонта [36, 37] механізм ФОА визначається молекулярною екстинкцією (вздовж довгої та короткої осей молекули) транс- і цис- азохромофорів на довжині хвилі збудження, часом життя цис-ізомерів та коефіцієнтом обертальної дифузії. М.Дюмонт виділяє два основні механізми.

Перший механізм – фотоселекція, або кутове фотовипалювання – реалізується, коли час життя цис-ізомерів довгий порівняно з їх молекулярною екстинкцією, так що азохромофори піддаються лише одному чи кільком циклам ізомеризації за весь період опромінення. В цих умовах, якщо швидкість обертального руху не дуже висока, анізотропія азохромофорів виникає завдяки кутовій селективній конверсії транс-хромофорів у менш анізотропні (ізотропні в першому наближенні) цис-форми. Найбільше перетворення відбувається для фрагментів, що орієнтовані вздовж напрямку поляризації збуджуючого світла, E_{ex} . Так, завдяки фотоселекції, транс-азохромофори будуть головним чином направлені перпендикулярно до E_{ex} . Якщо фотопродукт є термічно та фотохімічно стійкий, насичення кутового випалювання веде до повного вичерпання транс-форми і таким чином до ізотропії азополімерної плівки. В протилежному випадку, коли час життя цис-ізомерів короткий і/або їх молекулярна екстинкція висока, азохромофори піддаються багатьом циклам ізомеризації під час опромінення. При цьому відбувається довільне повертання азохромофорів, поки вони випадково не вишикуються перпендикулярно до E_{ex} , де їхнє поглинання мінімальне. Таким чином фотоініційоване довільне обертання веде до акумуляції азохромофорів у напрямку, перпендикулярному поляризації падаючого світла. Цей механізм відомий як переорієнтація, або кутовий перевнесок.

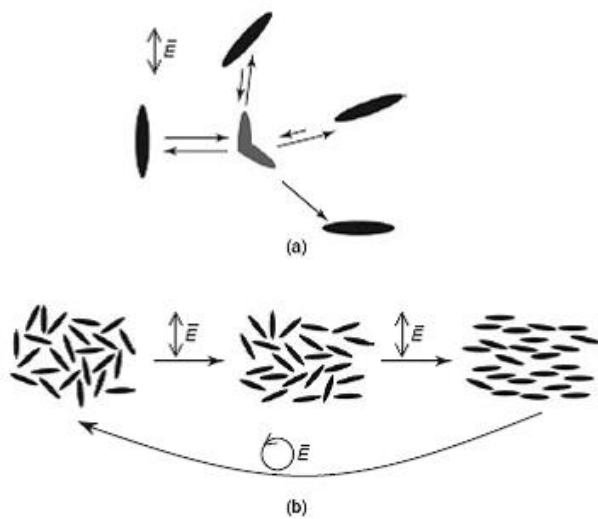


Рис....Статистична фотоорієнтація азомолекул (переорієнтація)

а) Молекули орієнтуються вздовж напрямку поглинутого поляризованого світла, ізомеризуються і переорієнтовуються. Такі орієнтовані молекули не можуть поглинати і залишаються незмінними.

б) Опромінення ізотропних зразків призводить до генерації хромофорів, що перпендикулярні вектору поля світлової хвилі. Циркулярно поляризоване світло відновлює ізотропію.

На рисунку 1.2. представлено схему обох механізмів, на якій показано зміну концентрації транс-форми азофрагментів (значення оптичної густини D пропорційне концентрації азофрагментів) відносно напрямку поляризації падаючого світла E_{ex} під час опромінення. Слід відмітити, що у тому ж самому напрямку (кут θ) через певний час опромінення (τ_i) концентрація транс-азохромофорів для кожного з механізмів різна. У будь-який проміжок часу до насичення найбільша концентрація транс-ізомерів спостерігається у напрямку перпендикулярному поляризації світла E .

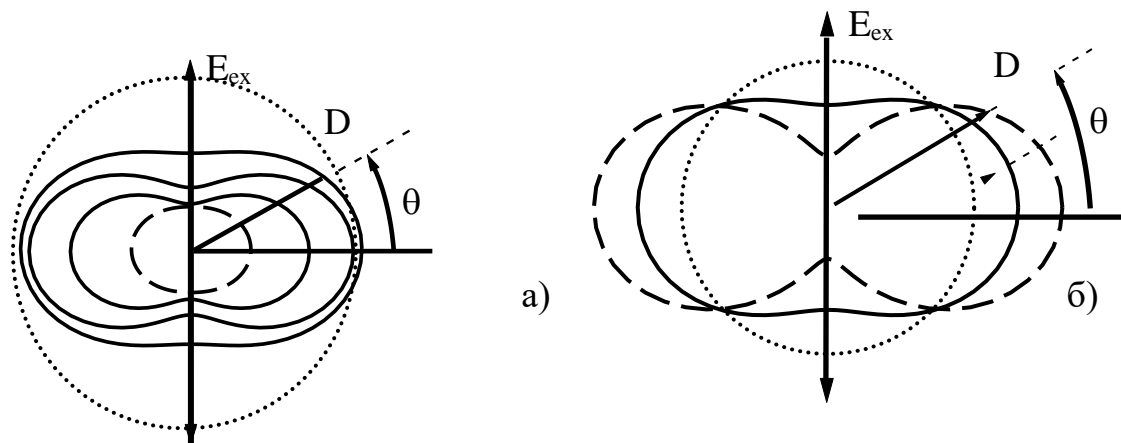


Рис.1.2. Зміна концентрації транс-азохромофорів (пропорційна D) під дією УФ-опромінення відносно напрямку поляризації падаючого світла E_{ex} : а) фотоселекція, або кутове фотовипалювання; б) переорієнтація, або кутовий перевнесок; – початкова орієнтація, ----- – кінцева.

В дослідженні Надтоки О.М., Ярощука О.В. та групи проф. Сиромятникова В.Г. [38, 39-42] (подальший матеріал і ілюстрації здебільшого базуються саме на роботі Надтоки О.М. сумісно з вищезазначеними авторами [14] було висвітлено правила впорядкування в поліметакрилатах, що містять бічні азобензольні групи. Це один із найбільш відомих класів азополімерів, який є досить перспективним у практичному використанні завдяки відносно високій термічній стійкості, чудовій плівкоутворюючій здатності, досить нескладному синтезу тощо. До цього часу вивчення ФОА в цих полімерах проводилося у двовірному просторі, що не дає повного уявлення про орієнтаційні особливості.

Для дослідження тривірному впорядкування серії азополімерів на основі поліметакрилату в даному дослідженні було застосовано модифікований метод пропускальної нуль-еліпсометрії, доповнений методом повного поглинання [43-45]. Висновки про орієнтацію азобензольних фрагментів було зроблено на підставі отриманих величин оптичних показників променезаломлення n_x , n_y , n_z , враховуючи, що переважаючий напрям цих фрагментів співпадає з напрямом найбільшого коефіцієнта заломлення світла.

1.4. Металокомплекси

Маючи на меті отримати якомога більш керовані молекулярні системи логічно припустити, що введення в азополімерні композитні йонів металів – особливо парамагнітних, наприклад шляхом утворення відповідних полі комплексів, дозволить утворити новий додатковий канал керування системою – за допомогою зовнішнього магнітного поля. Окрім того, як впливає з работ [] при цьому можуть розширитись можливості навіть звичайного електричного перемикавання системи. Дійсно автори [] виявили досить складну поведінку оптичних характеристик отриманого ними азополімеру, що містив у своєму складі ковалентно зв'язані з полімерним ланцюгом йони кобальту у зовнішньому електричному полі.

Відомо, що полімерні композитні матеріали, що містять йони металів, які ковалентно зв'язані з полімерним ланцюгом, знаходять широке застосування в оптиці. Особливо полімерні композиції на основі азобарвників, які можуть використовуватися в якості оптично активних середовищ для реєстрування оптичних голограм, тримання рідкокристалічних структур та матеріалів для запису інформації. Під дією лінійно поляризованого світла, що поглинається азобензольними групами та призводить до зміни ізомерних структур, в таких полімерних плівках проявляється наведена анізотропія поляризації через зміну концентрації транс- і цис-ізомерів азобензольних груп. Зміна наведеної поляризації можлива зовнішньою тепловою або механічною дією (при нагріванні, опроміненні світлом, у зовнішньому електричному та магнітному полях). У зовнішньому електричному полі відбувається поворот ізомерів азобензольних груп. Так як механізм впливу електричного поля зв'язаний із виникненням сил, орієнтуючих дипольні моменти азосполук, то

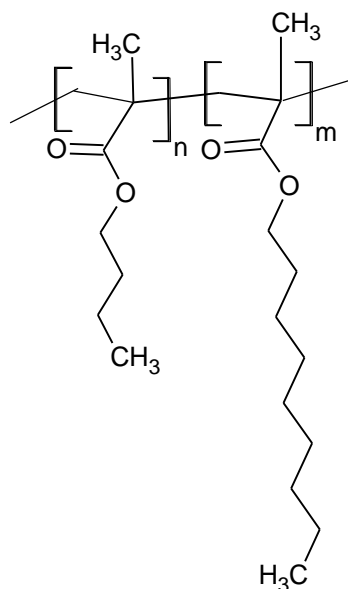
електрооптичний ефект проявляється в полімерах з азогрупами та йонами металів, хімічно зв'язаних з полімером.

Авторами [] створені нові азополімери і полікомплекси з кобальтом на їх основі, досліджено вплив температури на фотоелектричний ефект в плівках цих матеріалів. Вплив електричного поля на пропускання плівками поляризованого світла пояснюється виникненням сил, що діють на дипольні моменти фотоізомерів азобензольних груп та на іони металу. Введення в їх склад замісників різної природи або “спейсера” зменшує вплив іонів металу на електрооптичні властивості плівок полікомплексів.

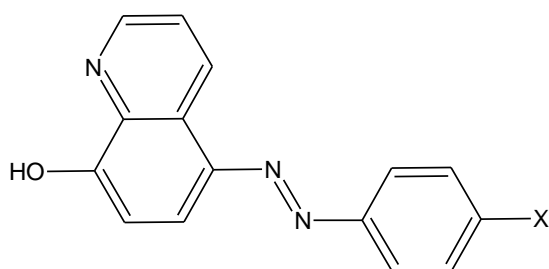
Нами вже був досліджений вплив зовнішнього електричного поля на полімери з бічними азобензольними хромофорами при опроміненні світлом. Цікавим являється вивчити поведінку азохромофорів, що не зв'язані хімічно з полімерним ланцюгом, тобто у вигляді азобарвників у полімерній матриці, а також їх комплексів з йонами перехідних металів та порівняти з вже дослідженими системами. Можна передбачити, що йон металу, який введений в систему, дасть можливість впливати на процеси в системі полімер-азобарвник не тільки за допомогою опромінення світлом, зовнішнім електричним полем, а й магнітним полем.

2. Зразки

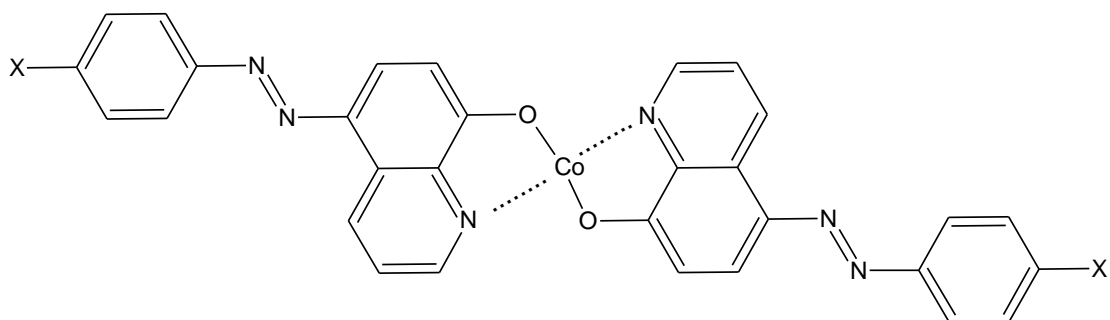
Для досліджень були синтезовані кополімери бутилметакрилат:нонілметакрилат у співвідношенні 3:1 та 1:1, бутилметакрилат:вінілбутиловий ефір (1:1), азобарвники на основі 8-оксихіноліну: 5-фенілазо-8-оксихінолін (Azo1) і його комплекс з кобальтом (Azo1-Co), 5-(4'-метоксифеніл)азо-8-оксихінолін (Azo2) і його комплекс з кобальтом (Azo2-Co), 5-(4'-нітрофеніл)азо-8-оксихінолін (Azo3) і його комплекс з кобальтом (Azo3-Co).



Кополімер БМА:НМА

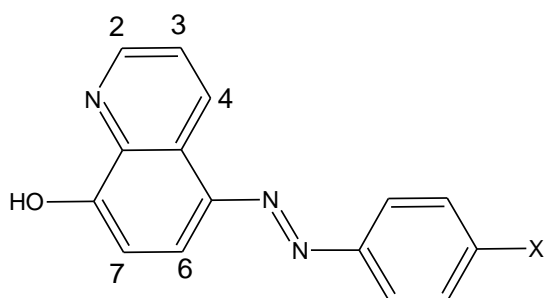


Азобарвники, де X=H(A1), CH₃(A2), NO₂(A3)



Металокомплекси, де $X=H$ (A1-Co), CH_3 (A2-Co), NO_2 (A3-Co)

Синтез азобарвників був проведений згідно методики. Структури азобарвників підтвержені даними 1H NMR-спектроскопії.



Комплекси синтезованих азобарвників з кобальтом отримували обмінною реакцією між нітратом кобальту $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ та відповідним хелатуючим агентом у спиртовому розчині в присутності NaOH для регулювання рН системи. Утворення метало комплексів підтверджено даними ІЧ-спекторскопії (табл.1). На утворення координаційного зв'язку через кисень та азот 8-оксихіноліну вказує зміщення смуг коливань $\nu(C=N)$ и $\nu(C-O)$ у короткохвильову область на $10-20\text{ см}^{-1}$.

Кополімеризацію бутилметакрилата, нонілметакрилата вінілбутилового ефіру проводили в розчині диметилформаміду (ДМФА) в присутності азоізобутиронітрилу (АІБН) в якості ініціатора (1% від маси мономерів), при $80^\circ C$ протягом 10 год. Кополімери висаджували в метанол і вдруге переосаджували із ДМФА в метанол. Для подальших досліджень був

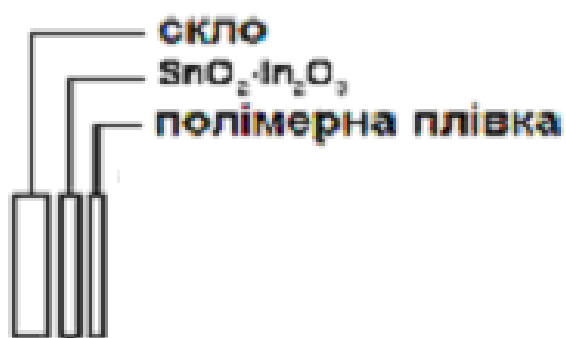
обраний кополімер БМА:НМА (3:1) як оптимальний за своїми фізико-хімічними характеристиками, оскільки інші кополімери були занадто м'якими й текучими.

3. Методика експерименту.

3.1. Методики виготовлення зразків.

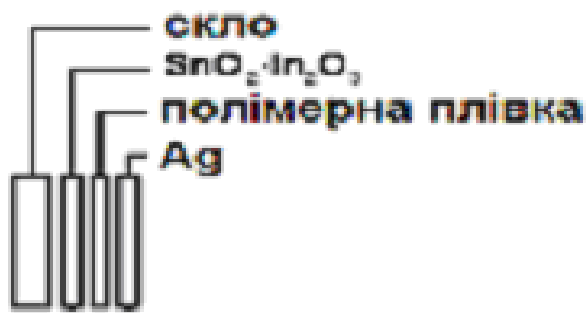
Зразки для досліджень виготовляли двох типів: (а) у вигляді структур з вільною поверхнею полімерної плівки (скляна підкладка - електропровідний шар $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ -аморфна полімерна плівка (ПП)) та (б) у вигляді, так званих, сендвіч-структур ((скляна підкладка)-(електропровідний шар $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$)-(аморфна полімерна плівка) – (Ag-електрод)) [51, 52]. Полімерні плівки отримували методом поливу (з наступним висушуванням) розчинів полімерів в ДМФА для А1-А3 та А1-Со – А3-Со та для А4-А6 та А4-Со – А6-Со на поверхню скляних підкладок з електропровідним шаром $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ (ІТО) або без нього. Плівки висушували на повітрі в термошафі протягом 12-36 годин при $+80^\circ\text{C}$. Їхня товщина, що вимірювалася за допомогою інтерференційного мікроскопу МП-4, складала $\sim 1-3$ мкм. При виготовленні зразків сендвіч-структури срібні електроди (контакти) наносили на відповідні полімерні плівки за допомогою спеціальної срібної пасти, що широко використовується в електроніці для нанесення контактів зі срібла [51, 52].

Нижче зображені схеми відповідних зразків, що використовували для досліджень.



(а) Схема зразка з вільною поверхнею:

скляна підкладка – ІТО - ПП



(б) Схема зразка сандвіч-структури:
 скляна підкладка – ІТО – ППК – Ag

Рис.2.1. Схеми зразків, що використовували для досліджень

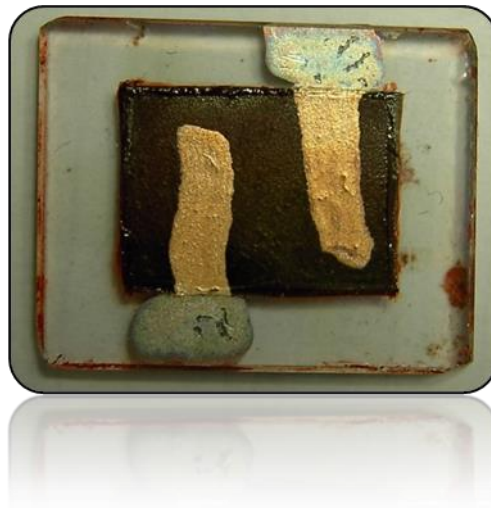


Рис.2.2. Фотографія зразка сандвіч-структури з плівкою полімеру (у даному випадку А1)

Як видно з фотографії на рис. 2.2, електропровідний шар ІТО у зразках сандвіч-структури нанесений на скляну підкладку не суцільним шаром, а утворює вузьку «доріжку», на відміну від зразків з вільною поверхнею, де шар ІТО повністю (суцільно) вкриває скляну підкладку під плівкою полімеру.

Зразки з вільною поверхнею полімерної плівки використовували для вимірів спектрів електронного поглинання та поляризаційних вимірів (дослідження електрооптичного ефекту).

Зразки сандвіч-структури використовували для вимірів струмів електро- та фотопровідності, а також для фотодіелектричних досліджень.

3.2. Зняття спектрів поглинання плівок полімерних композитів.

Спектри оптичного поглинання (оптичної густини) вимірювали в плівках досліджуваних азополімерів та полімерних композитів в зразках з вільною поверхнею полімерної плівки на спектрофотометрі Perkin Elmer lambda-20 (UV/VIS) в діапазоні довжин хвиль світла опромінення $\lambda=300-800$ нм.

3.3. Методика поляризаційних вимірів (дослідження електрооптичного ефекту)

Дослідження електрооптичного ефекту проводили в зразках азополімерів та полімерних композитів з вільною поверхнею ПП на спектрально-обчислювальному комплексі КСВП-23. Узагальнена схема експерименту наведена нижче.

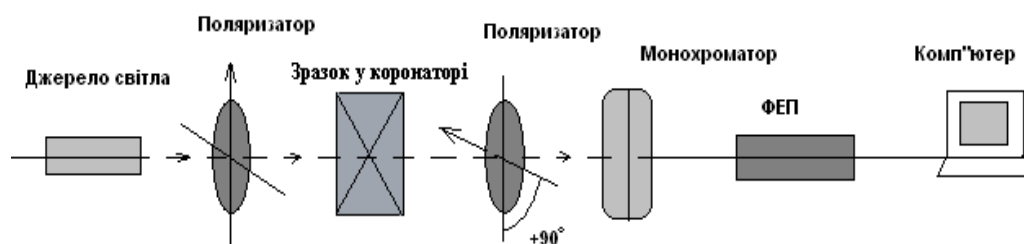


Рис. 2.3. Схема поляризаційних вимірювань

Зразок в коронаторі розташовували між двома поляризаторами, кут між площинами поляризації яких складав 90° . Далі опромінювали утворену таким чином оптичну схему, пропускаючи крізь неї світло від джерела опромінення і за допомогою системи монохроматор (МДР-23) - фотоелектронний помножувач (ФЕП) вимірювали інтенсивність пропущеного системою (зразок + поляризатори) світла I_0 , порівнюючи її з інтенсивністю світла, пропущеного тією ж самою системою в постійному зовнішньому електричному полі I_E , яке створювали за допомогою коронатора і яке при даному типі побудови вищезазначеної оптичної схеми було спрямоване

паралельно напрямку падіння променя світла опромінення і нормально до поверхні плівки зразка. Після чого з цих вимірів (I_0 та I_E) розраховували величину відносної зміни δI_E інтенсивності світла пропускання в електричному полі напруженістю E згідно із співвідношенням:

$$\delta I_E = (I_E - I_0)/I_0,$$

де I_E – квазістаціонарне значення інтенсивності пропущеного системою світла після вмикання зовнішнього електричного поля, I_0 - значення інтенсивності пропущеного системою світла до вмикання електричного поля.

Вимірювання величини δI_E проводили після попереднього довготривалого (60 хвилин) опромінення зразка крізь поляризатор світлом з діапазону довжин хвилі λ_{irr} поглинання відповідних ПК. Опромінення зразків при вимірах δI_E проводили лінійно-поляризованим видимим (білим) світлом з використанням лампи накалу. Кут падіння світла опромінення та кут реєстрації світла пропускання в побудованій схемі складали 90° по відношенню до площини зразка.

Слід зазначити, що наведена вище схема вимірювань є стандартною при дослідженні електро-оптичного ефекту у різних середовищах взагалі [1].

Величину δI_E вимірювали в залежності від λ_{ir} в діапазоні довжин хвиль світла опромінення $\lambda=380-800$ нм.

Для цього спочатку при визначеній довжині хвилі світла опромінення (λ_{irr}) визначали величину I_0 інтенсивності світла, пропущеного крізь досліджувану схему (зразок в коронаторі і систему двох схрещених поляризаторів). Після чого при безперервному опроміненні світлом в полімерній плівці створювали електричне поле, реєстрували зміну в часі інтенсивності $I(t)$ пропущеного

крізь зразок в коронаторі і систему двох схрещених поляризаторів світла до її нового квазістаціонарного значення I_E . Після вимкнення електричного поля реєстрували кинетику релаксації величини інтенсивності світла пропускання $I(t)$ до її початкового значення I_0 . Такі цикли вимірювань повторювали декілька раз.

Управління монохроматором, реєстрацію інтенсивності світла та обробку результатів вимірювань проводили за допомогою ЕОМ, що входить до складу комплексу КСВП-23. Величину інтенсивності світла пропускання I (зокрема I_0 та I_E) для кожної довжини хвилі світла опромінення λ_{irr} визначали як середнє значення з п'яти вимірювань.

Величина напруженості зовнішнього електричного поля, що формувалося в коронаторі під час описаних дослідів складала $\sim E = 1 \times 10^8$ В/м.

3.4. Методика генерації електричного поля в зразках та вимірювання потенціалу вільної поверхні при дослідженні електрооптичного ефекту в зразках під впливом зовнішнього електричного поля в коронаторі.

Електричне поле в полімерній плівці зразків з вільною поверхнею створювали при її зарядженні в коронному розряді за допомогою спеціального електронного пристрою, в якому над площиною зразка з боку плівки знаходився коронуючий електрод в вигляді металевої нитки. Для створення електричного поля в зразку між коронуючим електродом та електропровідним шаром $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ зразка створюється (подається) висока електрична напруга (декілька кіловольт), що призводить до іонізації газової суміші у вигляді коронного розряду над поверхнею полімерної плівки та до

рівномірного по площині осадженню йонів газу одного знаку (наприклад, позитивних йонів) на її вільній поверхні.

Величина напруженості електричного поля, що створюється в полімерній плівці, залежить від густини зарядів на поверхні і регулюється величиною електричної напруги між коронуючим електродом та шаром $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$. Напруженість електричного поля в плівці складала $\sim 10^8$ В/м. Її визначали виходячи з величини потенціалу вільної поверхні полімерної плівки по відношенню до потенціалу електропровідного шару $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ одразу після вимкнення напруги між коронуючим електродом та електропровідним шаром.

Потенціал вільної поверхні полімерної плівки вимірювали за допомогою електростатичного зонду на основі електрометра В7-30, в якому зондуючий електрод розташований над вільною поверхнею полімерної плівки, а другий електрод був з'єднаний з електропровідним шаром $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$. Калібрування вимірюючого зонду здійснювали до проведення циклу експериментів, точність вимірів потенціалу поверхні та E складала не менше 5%. Електронний пристрій та вимірювальний зонд, які описані в [48], використовуються в пристроях для голографії та електрографії [48].

3.5. Методика вимірювань величин електро- та фотопровідності в зразках сендвіч-структури.

В зразках сендвіч-структури з електричними контактами $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ (ІТО) і Ag (ІТО-ППК-Ag) вимірювали величини густин стаціонарних струмів електро- (темнової) (j_d) та фотопровідності (j_{ph}) при змінній полярності ІТО та Ag-електродів за допомогою запом'ятовуючого осцилографу. Величини густин стаціонарних струмів фотопровідності вимірювали в режимі фотоопору в зразках сендвіч-структури при їхньому опроміненні зі сторони прозорого електроду $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ світлом з довжиною хвилі $\lambda > 400$ нм, як в області поглинання досліджуваних азополімерів та полімерних композитів

так і за її межами. При цьому в якості джерела світла опромінення використовували напівпровідникові світлодіоди з максимумом випромінювання $\lambda_{\max} = 455$ нм та 610 нм (блакитний та оранжевий) або біле світло від лампи накалу. Величину густини стаціонарного фотоструму j_{ph} визначали відповідно як різницю між j і j_d , де j – стаціонарна величина густини повного (загального) струму в умовах опромінення. Величини густин стаціонарних струмів j_d та j_{ph} вимірювали в залежності від величини напруженості постійного зовнішнього електричного поля E та λ_{irr} світла опромінення. В цих експериментах величину E напруженості зовнішнього електричного поля ($E=U/L$ де L – товщина полімерної плівки (1–3 мкм), U – електрична напруга на контактах) змінювали в межах (2×10^7) – (2×10^8) В/м.

Схема пристрою для вимірювання струмів електро- та фотопровідності представлена на рис.2.4.

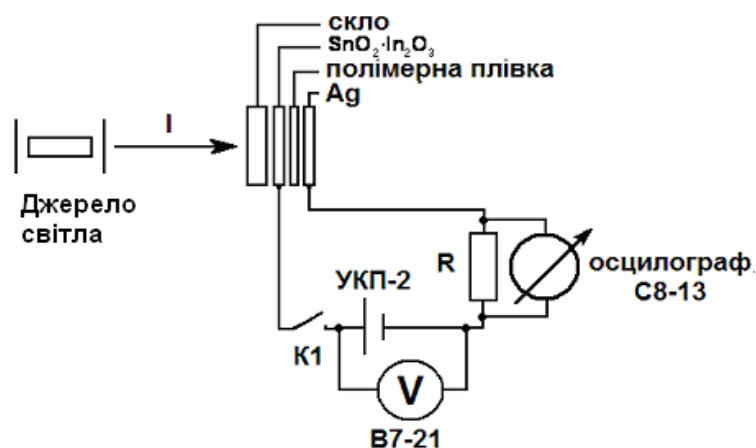


Рис.2.4. Схема експериментальної установки для вимірювання густин електричних струмів електро- (темнової) та фотопровідності зразків

Слід зауважити, що з огляду на побудову зразків сандвіч-структури (див. фотографію на рис.2.2) при вимірах темного та фотострумів фактично вимірюється величина електричних струмів в об'ємі полімеру, що розташований на перехресті Ag-електроду (що нанесений на поверхню

полімерної плівки) та електропровідної прозорої $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ -«доріжки», що нанесена на поверхню скляної підкладки (під полімерною плівкою) і з боку якої (у місці вищезазначеного «перехрестя») ведеться опромінення при визначенні величин j_{ph} .

4. Обговорення експериментальних даних

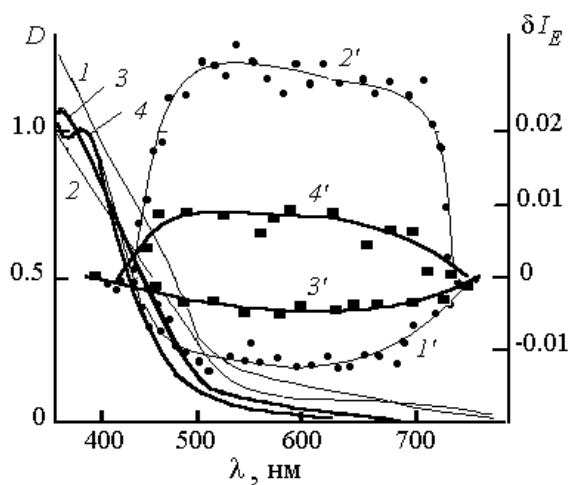


Рис.1. Спектри оптичної густини (1-4) та графіки залежності δI_E від λ (1'-4') в зразках з плівками А1 (1, 1'), А1-Со (2, 2'), А2 (3, 3'), А2-Со (4, 4'), виміряні для $\theta = \pi/2$ після їх опромінення протягом 60 хв. лінійно поляризованим світлом з $\lambda=500$ нм.

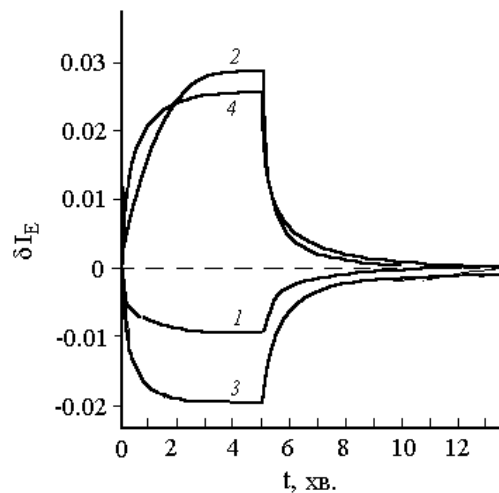


Рис.2. Графіки залежності δI_E від часу t після включення зовнішнього електричного поля і його вимкнення, виміряні для $\theta=\pi/2$ та $\lambda=625$ нм в зразках з плівками А1(1), А2(2) А1-Со (3), А2-Со (4) після їх опромінення протягом 60 хв. Лінійно поляризованим світлом з $\lambda=500$ нм.

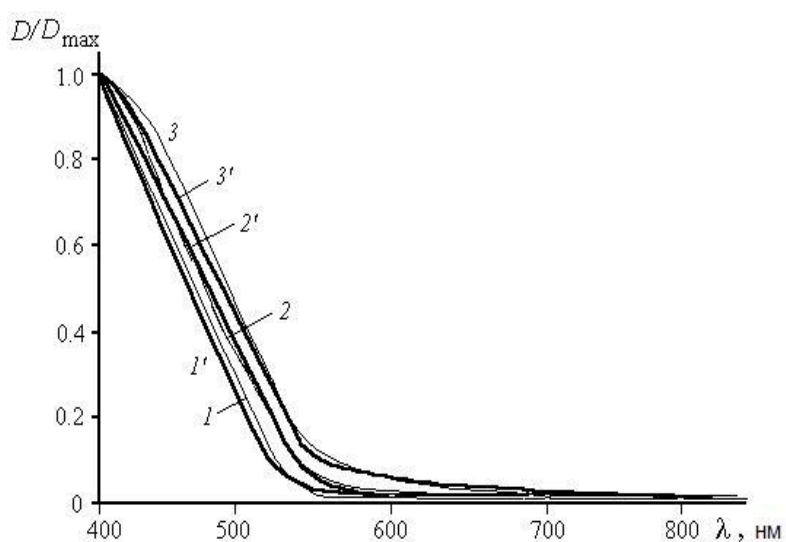


Рис.3 Спектри поглинання ППК на основі БМА:НМА з 5% по масі А4(1), А4-Со (1'), А5(2), А5-Со (2'), А6 (3), А6-Со (3').

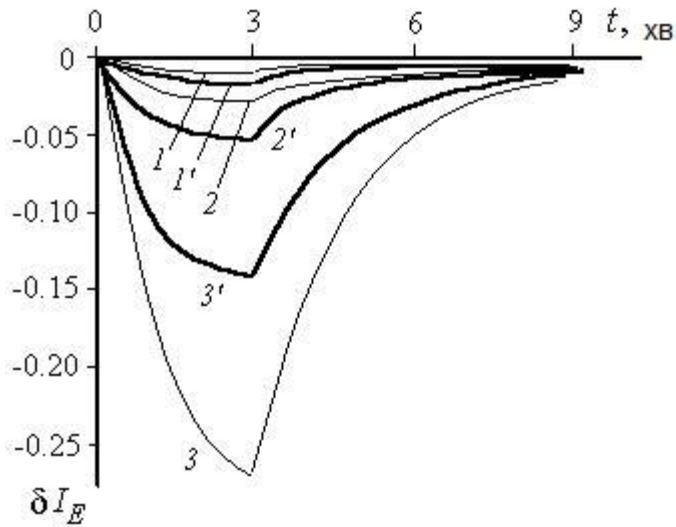


Рис.4 Графіки залежності δI_E від t після увімкнення зовнішнього електричного поля і його виключення через $t = 3$ хв, виміряні для $\lambda = 650$ нм у зразках ППК на основі БМА:НМА з 5% по масі А4(1), А4-Со (1'), А5 (2), А5-Со (2'), А6 (3), А6-Со (3') після їх опромінення протягом 60 хв лінійно поляризованим світлом із області поглинання азосполук.

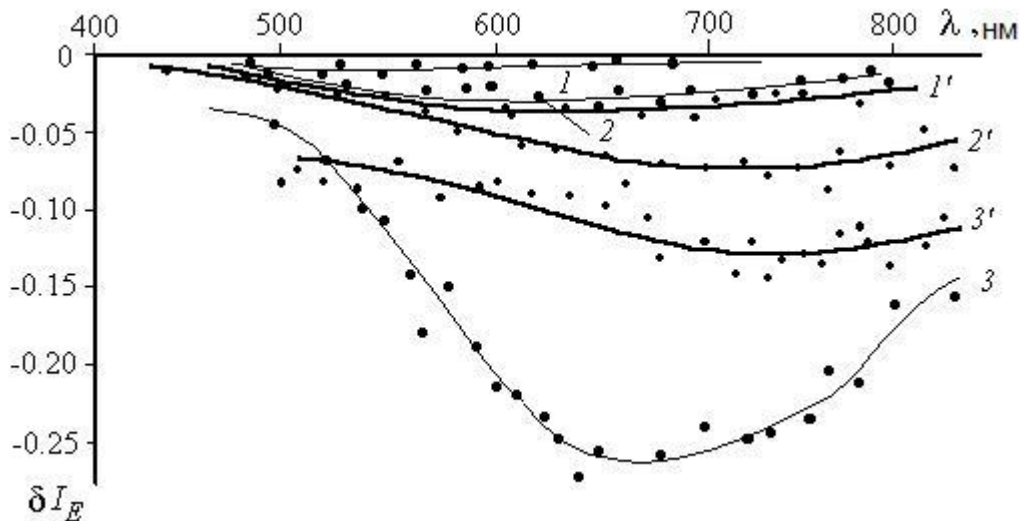


Рис.5 Графіки залежності δI_E від λ , виміряні у зразках ППК на основі БМА:НМА з 5% по масі А4(1), А4-Со (1'), А5 (2), А5-Со (2'), А6 (3), А6-Со (3') після їх опромінення протягом 60 хв лінійно поляризованим світлом із

області поглинання азосполук.

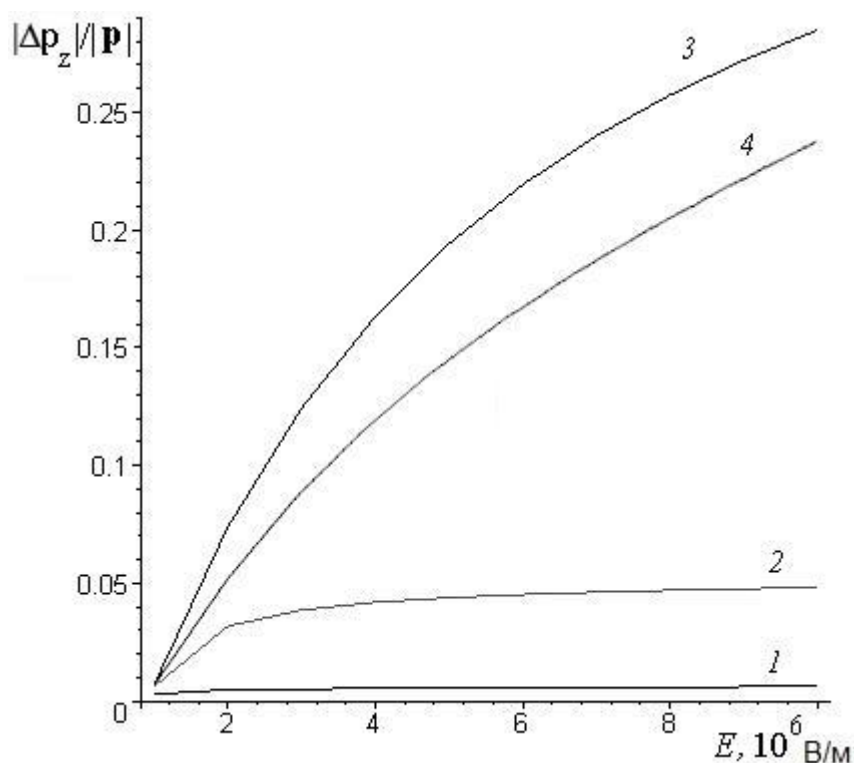


Рис.6 Розрахункові залежності z-компоненти дипольного моменту хромофора азосполуки від напруженості зовнішнього електричного поля для $|\mathbf{p}| = p_0$ (1, 2), та $|\mathbf{p}| = 5p_0$ (3, 4) без урахування впливу йона Co^{2+} (1, 3) та з урахуванням зв'язування цього йона з хромофором (2, 4). В якості p_0 прийнята величина дипольного моменту 1 D.

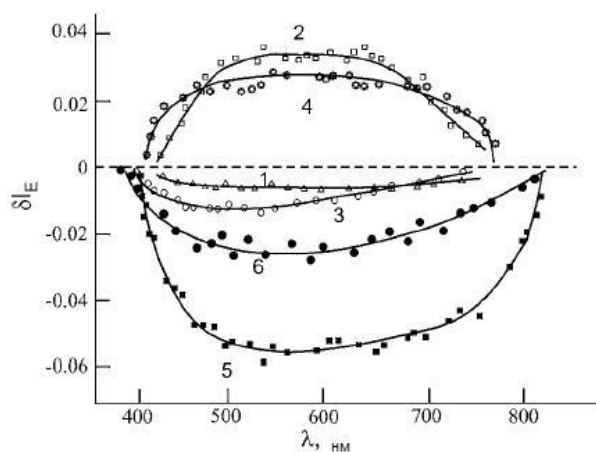


Рис. 7 Графіки залежності δI_E від λ в зразках з плівками А1 (1), А1-Со (2), А2 (3), А2-Со (4), А3 (5), А3-Со(6), виміряні для $\theta = \pi/2$ після їх опромінення протягом 60 хв. лінійно поляризованим світлом з $\lambda=500$ нм.

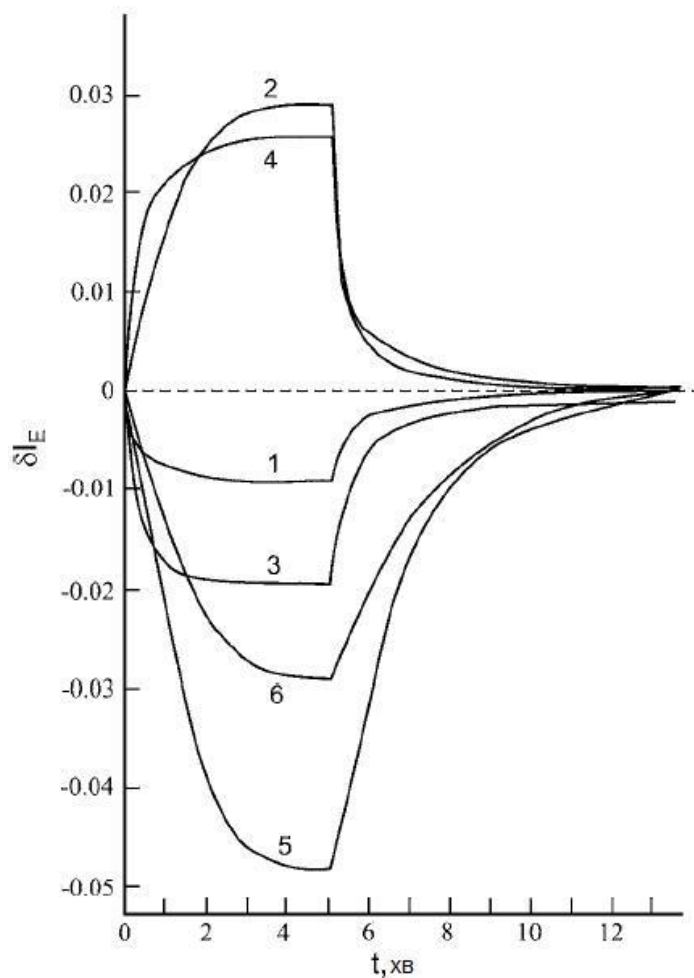


Рис.8. Графіки залежності δI_E від часу t після включення зовнішнього електричного поля і його вимкнення, виміряні для $\theta=\pi/2$ та $\lambda=625$ нм в зразках з плівками А2(2) А1-Со (3), А2-Со (4), А3 (5),А3-Со(6) після їх опромінення протягом лінійно поляризованого світла з $\lambda=500$ нм.

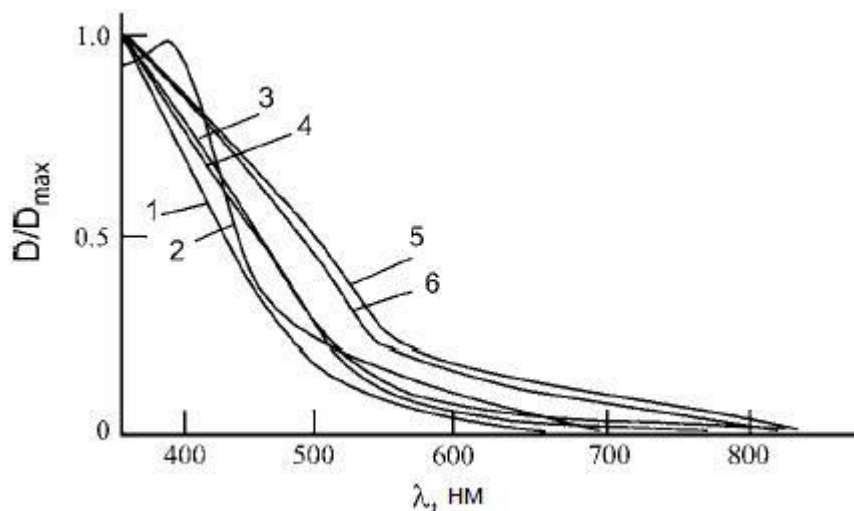


Рис. 9.Спектри оптичної густини в зразках з плівками А1(1), А2(2) А1-Со (3), (4), А3 (5),А3-Со(6)

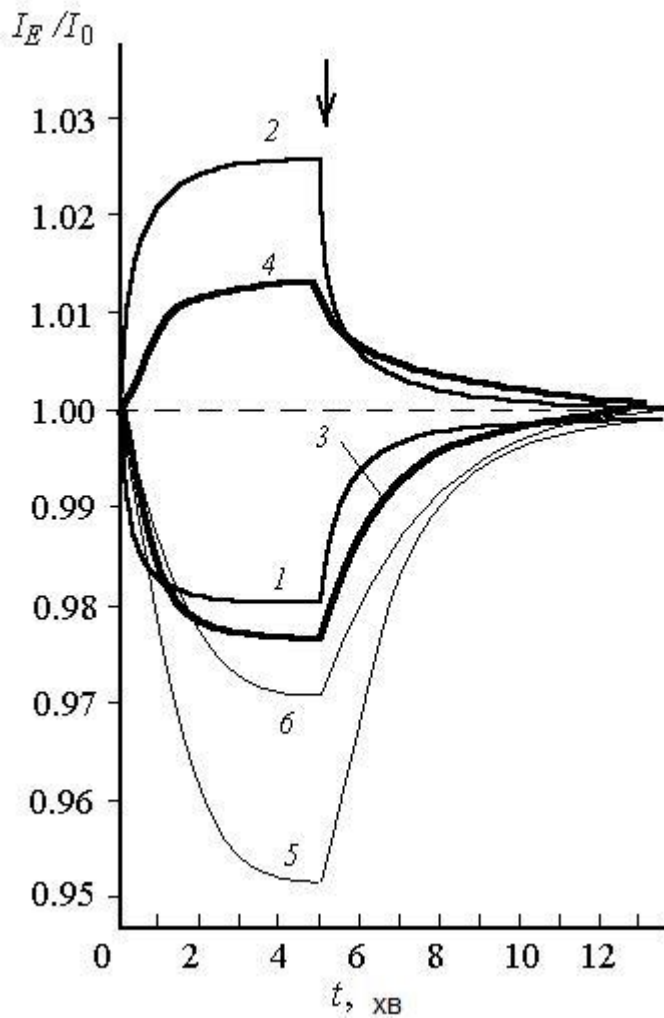


Рис. 10. Графіки залежності I_E/I_0 от времени t после включения E и его выкл (момент времени выключения поля указан вертикальной стрелкой), измеренные $\lambda = 544$ нм в образцах с пленками А1 (1), А1-Со (2), А2 (3), А2-Со (4), А3 (5) (6) после их облучения в течении 60 мин линейно поляризованным светом.

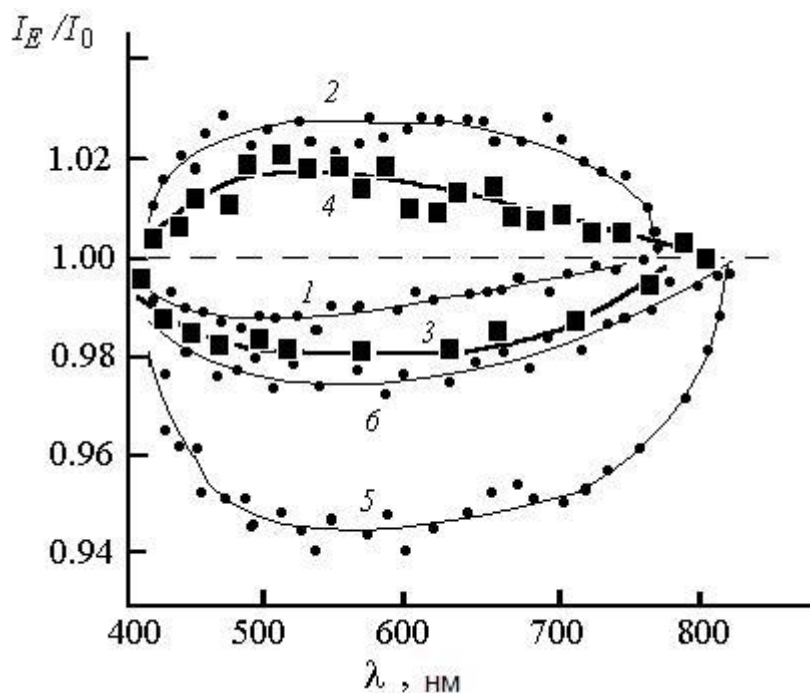


Рис. 11. Графіки залежності I_E/I_0 від λ , виміряні в зразках з плівками А1 (1) (2), А2 (3), А2-Со (4), А3 (5), А3-Со (6) після їх облучення в теченні 60 мин лінійно поляризованим світлом.

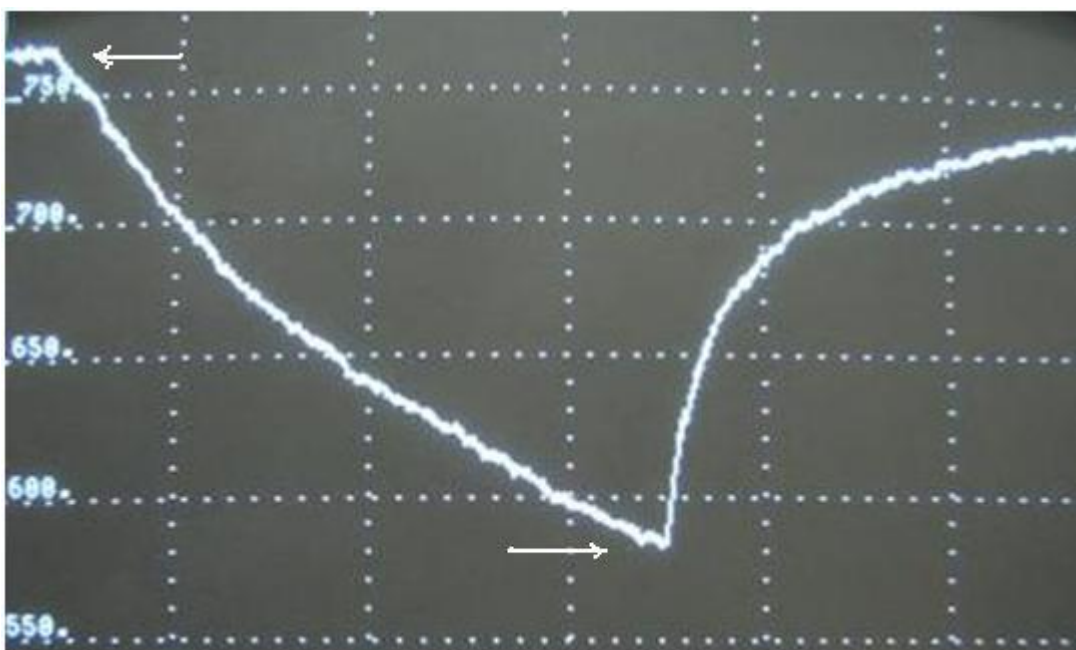


Рис.12. Фотографія кінетики наростання та спаду електрооптичного ефекту ППК А6-Со (зміни величини інтенсивності пропущеного системою {зразок + система двох схрещених поляризаторів} світла опромінення в зовнішньому електричному полі, що створюється в коронаторі) для $\lambda = 750$ нм (ціна поділки горизонтальної шкали складає 6 хв). Стрілками позначені моменти увімкнення та вимкнення зовнішнього електричного поля.

5. Висновки

1. Створено нові фото чутливі полімерні плівкові композити (ФПК) на основі олігомери оліг-N-гліцилкарбазолу з добавками азобарвників – похідних азобензолу, що містять у своїй структурі гліцидильну групу та досліджено їх фотоелектрофізичні властивості.

2. Показано, що всі створені композити проявляють ефект фотопровідності та фотовольтаїчні властивості при їх опроміненні в області поглинання азобарвника-сенсibilізатора.

3. Показано, що створені ФПК мають властивості мультифункціональних голографічних реєструючих середовищ, які можуть бути застосовані одночасно як середовища для поляризаційної голографії та фото термопластичного способу запису голограм.

6. Список використаної літератури

1. Kobayashi T, Degenkolb EO, Rentzepis PM. 1979. Picosecond spectroscopy of 1-phenylazo-2-hydroxynaphthalene. *J Phys Chem* 83(19):2431 2434
2. Lednev IK, Ye T Q, Hester RE, Moore JN. 1996 Femtosecond time resolved UV visible absorption spectroscopy of trans azobenzene in solution. *J Phys Chem* 100(32):13338 13341
3. Mita I, Horie K, Hirao K. 1989. Photochemistry in polymer solids. 9. Photoisomerization of azobenzene in a polycarbonate film. *Macromolecules* 22(2):558 563
4. Monti S, Orlandi G, Palmieri P. 1982. Features of the photochemically active state surfaces of azobenzene. *Chem Phys* 71(1):87 99
5. Rau H. 1968. Radiationless deactivation of azo compounds and light fastness of azo dyes. *Berichte der Bunsen Gesellschaft* 72(3):408 414
6. Rau H. 1990 Photoisomerization of Azobenzenes. In: Rebek J, editor. *Photochemistry and Photophysics*. Boca Raton (FL): CRC Press, p. 119 141
7. Rau H, Greiner G, Gauglitz G, Meier H. 1990. Photochemical quantum yields in the A B system when only the spectrum of A is known. *J Phys Chem* 94(17):6523 6524
8. Angeli C, Cimiraglia R, Hofmann H J. 1996. On the competition between the inversion and rotation mechanisms in the cis trans thermal isomerization of diazene. *Chem Phys Lett* 259(34):276 282
9. Bortolus P, Monti S. 1979. Cis trans photoisomerization of azobenzene. Solvent and triplet donors effects. *J Phys Chem* 83(6):648 652
10. Fujino T, Arzhantsev SY, Tahara T. 2001. Femtosecond time resolved fluorescence study of photoisomerization of trans azobenzene. *J Phys Chem A* 105(35):8123 8129

11. Funke U, Gruetzmacher HF. 1987. Dithiadiazaparacyclophanes. *Tetrahedron* 43(16):3787-3795
12. Rottger L, Rau H. 1996. Photochemistry of azobenzophanes with three membered bridges. *J Photochem Photobiol A Chem* 101(23):205-214
13. Электрические свойства полимеров, под общей ред. Сажина Б.И., изд-во «Химия» Ленинградское отделение, 1970, 376 с.
14. Громов С.П. // Фотохромные свойства органических молекул. Учебное пособие. 2008 г. Москва
15. Балашев К.П. // Что такое супрамолекулярная фотохимия. Соросовский образовательный журнал. 1998 г.
16. Громов С.П. // Российские нанотехнологии. 2006, 1, 29.
17. Луцкейкин Г.А. // Методы исследования электрических свойств полимеров. Москва: «Химия», 1988, 160 с.
18. Ураев Д.В. // Динамика поляризационно-оптической записи в плёнках азосодержащих полимеров. Дисс. (специальность 01.04.21. – лазерная физика). РАН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова. Москва, 2005 г.
19. Weigert F. Dichroism induced in a fine grain silver chloride emulsion by a beam of linearly polarized light // *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* – 1919. – Vol. 21. – P. 479-483.
20. Петрова С.С., Шевердова В.Г. // *ЖТФ*. 2007. Т. 77. №5. С. 65.
21. Yu. Y., Nakano M., Ikeda T. // *Nature*. 2003. V. 425. P. 145.
22. Emoto A., Ono H., Kawatsuki N., Uchida E., Kuwabara M. // *Advances in Technology of Materials Processing Journal*. 2004. V. 6. N 2. P. 124.
23. Todorov T., Tomova N., Nikolova L. // *Appl. Opt.* – 1984. – Vol. 23. – P. 4309.
24. Natansohn A., Xie S., Rochon P. // *Macromolecules*. – 1992. – Vol. 25. – P. 5531.

25. Holme N.C.R., Ramanujam P.S., Hvilsted S. // *Appl. Opt.* – 1996. – Vol. 35. – P. 4622.
26. Petry A., Kummer S., Anneser H., Feiner F., Brauchle C. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – P. 1281-1286.
27. Wiesner U., Reynolds N., Boeffel C., Spiess H.W. An Infrared spectroscopic study of photo-induced reorientation in dye-containing liquid-crystalline polymers // *Liquid Crystals.* – 1992. – Vol. 11. – № 2. – P. 251-267.
28. Blinov L., Kozlovsky M., Ozaki M., Skrap K., Yoshino K. Photoinduced dichroism and optical anisotropy in liquid-crystalline azobenzene side chain polymer by anisotropic angular distribution of trans and cis isomers // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 84. – P. 3860-3868.
29. Yaroshchuk O., Sergan T., Lindau J., Lee S.N., Kelly J., Chien L.-C. // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 114. – P. 5330-5337.
30. Eich M., Wendorf J.H., Reck B., Ringsdorf H. Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* – 1987. – Vol. 8. – P. 59-63.
31. Gibbons W.M., Kosa T., Palffy-Muhoray P., Shannon P.J., Sun S.T. // *Nature.* – 1995. – Vol. 377. – P. 43.
32. Shi Y., Stier W.H., Yu L. et al // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 59. – P. 2935-2937.
33. Hvilsted S., Andruzzi F., Ramanujam P S. // *Opt. Lett.* – 1992. – Vol. 17, № 17. – P. 1234-1236.
34. Шibaев В.П., Костромин С.Г., Иванов С.А. Фоторегулирование оптических свойств гребнеобраных полимеров с боковыми мезогенными группами и проблемы записи информации // *Высокомолек. соединения.* – 1997. – Т.39. № 1. Серия А. – С. 43-62.

35. Дядюша А.Г., Козенков В.М., Марусий Т.Я. и др. // Укр. физ. журн. – 1991. – Т. 36, № 7. – С. 1059-1061.
36. Ichimura K., Suzuki Ya., Seki T. et al // Jap. Journ. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 28, № 3. – pp. 289-292.
37. West J. L., Wang X., Ji Y., Kelly J.R. // SiD'95 Digest. – P. 703-705.
38. Макушенко А.М., Непорент Б.С., Столбова О.В. Обратимый ориентационный фотодихроизм и фотоизомеризация сложных органических соединений в вязких растворах. II. Азобензол и замещенные производные азобензола // Опт. и спектр. – 1971. – № 31. Вып. 5. – С. 741-748.
39. Непорент Б.С., Столбова О.В. Об ориентационном фотодихроизме вязких растворов // Опт. и спектр. – 1961. – № 2. Вып. 10. – С. 287-294.
40. Непорент Б.С., Столбова О.В. Обратимый ориентационный фотодихроизм в вязких растворах органических веществ // Опт. и спектр. – 1963. – № 14. Вып. 5. – С. 624-633.
41. Макушенко А.М., Непорент Б.С., Столбова О.В. Обратимый ориентационный фотодихроизм и фотоизомеризация ароматических азосоединений. I. Модуль системы // Опт. и спектр. – 1971. – № 31. Вып. 4. – С. 557-564.
42. McArble C.B., Clark M.C., Haws C.M., Wiltshire M.C.K., Parker A. et al. Laser addressed thermotropic effect in a novel dyed liquid crystalline polysiloxane // Liq. Cryst. – 1987. – Vol. 5, № 2. – P. 573-584.
43. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. Phase diagrams and optical properties of new methyl-containing LC copolymers forming chiral mesophases // Liq. Cryst. – 1998. – Vol. 24, № 4. – P. 489-500.
44. VanDeWitte P., Galan J.C., Lub J. Modification of the pitch of chiral nematic liquid crystals by means of photoisomerization of chiral dopants // Liq. Cryst. – 1998. – Vol. 24, № 6. – P. 819-827.

45. Shi Y., Stier W.H., Yu. L., Chen M., Dalton L.R. Large stable photoinduced refractive index change in a nonlinear optical polyesters with disperse red side groups // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 58. № 11. – P.1131-1133.
46. Rochon P., Gosselin J., Natansohn A., Xie S. Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – Vol.60, № 1. – P. 4-5.
47. Kulinna C., Hvilsted S., Hendann C., Siesler H.W., Ramanujam P.C. Selectively deuterated liquid crystalline cyanobenzene side chain polyesters. 3. Investigation of laser-induced segmental mobility by fourier transform IR-spectroscopy // *Macromolecules.* – 1998. – Vol. 31. № 7. – P. 2141-2151.
48. Dumont M., Sekkat Z. // *J. Proc. SPIE.* – 1992. – Vol. 1774. – P. 188.
49. Dumont M. // *Mol. Cryst. Liq Cryst.* – 1996. – Vol. 282. – P. 437.
50. Надтока О.М. // Дис. канд. хім. наук: (спеціальність 02.00.06); Київ. нац. ун-т ім. Т.Шевченка. - Нові метакрилові азополімери та їх фотоперетворення під дією УФ-випромінювання К., 2005.
51. Nadtoka O., Syromyatnikov V., Olkhovik L. New photochromic polymers based on methacrylic azoesters // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2005. – Vol. 427. – P. 259-262.
52. O. Nadtoka, V. Syromyatnikov, L. Olkhovik, O. Yaroshchuk, T. Bidna. New photochromic polymers based on methacrylic azoesters // ICEPOM-6 Conference Abstract “Electronic processes in organic materials”. Book of abstr. – Kyiv. – 2004. – P.182.
53. Yaroshchuk O., Bidna T., Nadtoka O., Olkhovyk L., Syromyatnikov V. 3D Photoinduced order in azopolymers on polymethylmethacrylate base // 20th International liquid crystal conference. Abstracts. – 2004. – Ljubljana, Slovenia. – P.STR-P003.

54. Nadtoka O., Syromyatnikov V. Photoinduced spatial orientational order in new thiazole containing methacrylic azopolymers // Baltic Polymer Symposium. Book of abstr. – Kaunas. – 2004. – P. 91.
55. Yaroshchuk O.V., Kiselev A.D., Zakrevskyy Yu., Stumpe J., Lindau J. Spatial reorientation of azobenzene side groups of a liquid crystalline polymer induced by lineary polarized light // Eur. Phys. J – 2001. – Vol. 6. E. – P. 57-67.
56. Yaroshchuk O.V., Sergan T., Lindau J., Lee S.N., Kelly J., Chien L.-C. Light induced structured in liquid crystalline side-chain polymers with azobenzene functional groups // J. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 114. N. 12. – P. 5330-5337.
57. Yaroshchuk O.V., Kiselev A.D., Zakrevskyy Yu., Bidna T., Kelly J., Chien L.-C., Lindau J. photoinduced three-dimentional orientational order in side chain liquid crystalline azopolymers // Phys. Rev. – 2003. – Vol. 68. E. – P. 011803-1 - 011803 -14.
58. L.M.Kul'berg. Synthesis of organic reagents for inorganic analysis. Moscow, Gos.nauchno-tekh.izdat.khim.lit. (1947).
59. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. // Фотохромизм и его применение. М., «Химия», 1977, 280 с.
60. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. - Киев: Лыбидь, 1994.
61. Аванесян В. Т., Баранова Е. П. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 10. С.
62. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
63. Давиденко Н.А., Савченко И.А., Давиденко И.И., Попенака А.Н., Шумелюк А.Н., Бедарев В.А. // ЖТФ. 2007. Т. 77. № 4. С. 60.
64. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Попенака А.Н., Савченко И.А., Шумелюк А.Н. // Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74. № 6. С. 830.

- 65.I. Savchenko, N. Davidenko, I. Davidenko, A. Popenaka, V. Syromyatnikov. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2007. - 468. - P.203-213
- 66.Li N., Lu J., Xu Q., Xia X., Wang L. // *High Performance Polymer.* 2007. V. 19. N 3. P. 356.
67. Петрова С.С., Шевердова В.Г. // *ЖТФ.* 2007. Т. 77. №5. С. 65