

УДК 537.226

© 1992

## ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ПОЛИМЕРНОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ НА СПЕКТРЫ МЕРОЦИАНИНОВ

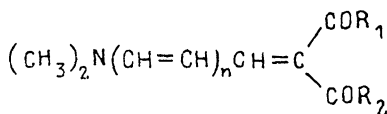
К. А. Верховская, Ж. А. Красная, А. В. Бунэ

Осуществлено допирование сополимеров винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ/ТрФЭ) мероцианинами с различным числом звеньев  $n$  сопряженной полиеновой цепочки. Это позволило наблюдать фотоэлектрическую чувствительность сополимеров в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, причем фотопроводимость увеличивается на несколько порядков с уменьшением  $n$  от 3 до 1. Обнаружен структурно-оптический эффект, который проявляется в изменении силы осциллятора поглощения биполярной формы молекулы мероцианина при структурном фазовом переходе в сегнетоэлектрическом полимере.

В настоящей работе исследовано влияние полярности полимерной матрицы на спектры поглощения мероцианинов (МЦ). В отличие от работы [1], где изучались различные полимеры с разными значениями диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , в данной работе была исследована одна матрица сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ/ТрФЭ) (60/40), претерпевающая фазовый переход из сегнетоэлектрической (полярной) фазы в параэлектрическую (неполярную). Исследование спектров мероцианинов, введенных в ВДФ/ТрФЭ, представляет особый интерес в связи с ранее обнаруженным в работах [2-5] структурно-оптическим эффектом, который проявляется при сенсбилизации сополимера ВДФ/ТрФЭ различными красителями.

Допированные пленки сополимера изготавливались путем полива совместного раствора сополимера и мероцианинов в ацетоне на стеклянную подложку. Толщина полученных пленок 15—20 мкм. Концентрация МЦ в пленке сополимера ~1 мас. %. Спектры оптического поглощения пленок и их температурные зависимости были сняты на спектрофотометре SPECORD-M40 в неполяризованном свете. Ошибка измерения сдвига полосы поглощения  $\Delta\nu$  определялась спектральным разрешением прибора и составляла 8 см<sup>-1</sup>. Ошибка измерения оптической плотности  $\Delta D \approx 2 \cdot 10^{-3}$ .

Исследовались пленки ВДФ/ТрФЭ, которые содержали МЦ строения [6]



$$n = 1, R_1 = \text{OCH}_3, R_2 = \text{OCH}_3 \quad (\text{МЦ1}),$$

$$n = 2, R_1 = \text{OCH}_3, R_2 = \text{OCH}_3 \quad (\text{МЦ2}),$$

$$n = 3, R_1 = \text{OCH}_3, R_2 = \text{OCH}_3 \quad (\text{МЦ3}),$$

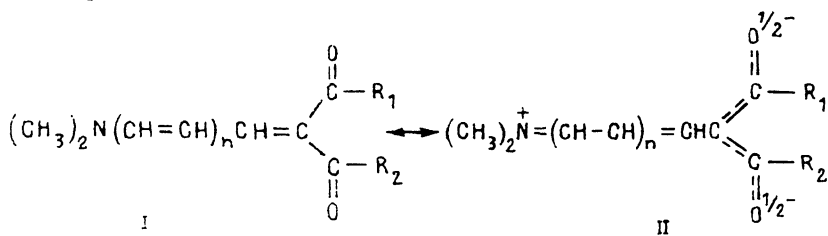
$$n = 4, R_1 = \text{OCH}_3, R_2 = \text{CH}_3 \quad (\text{МЦ4}).$$

Край собственного поглощения недопированных пленок ВДФ/ТрФЭ находится в вакуумно-ультрафиолетовой области (< 170 нм). Полученные пленки с мероцианинами (МЦ2, МЦ3, МЦ4) интенсивно окрашены в результате наличия широкой полосы поглощения системы сопряженных связей в видимой области спектра (см. таблицу). Положение максимума полосы поглощения заметно изменяется при варьировании  $n$  и полярности среды.

$\lambda_{\text{макс}}$  полос поглощения мероцианинов, нм

Вещество	МЦ1	МЦ2	МЦ3	МЦ4
Толуол ( $\epsilon = 2.24$ )	367	421	462	446
Ацетон ( $\epsilon = 21.5$ )	367	433	471	458
Этанол ( $\epsilon = 27.8$ )	376	456	493	490
Пленка ВДФ/ТрФЭ (60/40) ( $\epsilon = 15$ )	370	450	507	476
Пленка ПММА ( $\epsilon = 3.5$ )	367	433	471	458

Известно, что молекулы мероцианинов существуют в двух мезомерных формах — неполярной I и биполярной II [7]



В полярных средах мероцианины находятся в основном в форме II, которая поглощает в более длинноволновой области, чем форма I.

### 1. Влияние полярности растворителей на спектры мероцианинов

Первоначально было исследовано влияние полярности растворителей при переходе от толуола к ацетону и далее к этанолу (см. таблицу). На рис. 1 приведены спектры МЦ4 в этих растворителях. Наблюдается bathochromное смещение  $\lambda_{\text{макс}}$  полосы поглощения от 446 до 490 нм — положительный сольватокромизм. Это связано с тем, что основное состояние МЦ в неполярной среде ближе к структуре I, а полярная среда, способствуя внутримолекулярному разделению разряда, приближает его к биполярной структуре II, что вызывает сдвиг  $\lambda_{\text{макс}}$  в длинноволновую область. Обращает на себя внимание форма полосы поглощения в спектре МЦ4 в ацетоне. Как видно из рис. 1, наблюдаемое при разбавлении раствора ацетона соизмеримое изменение интенсивности полос является доказательством отсутствия агрегации молекул мероцианинов в растворе. Такая двугорбая форма может быть объяснена наложением поглощения формы II мероцианина (длинноволновый участок) и формы I (коротковолновый участок), т. е. эта форма соответствует состоянию внутриионидного красителя, промежуточному между неполярной и биполярной формами.

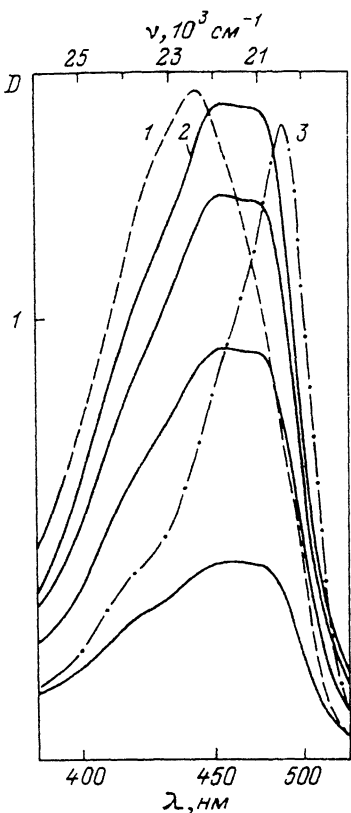


Рис. 1. Спектры поглощения МЦ4 в толуоле (1), ацетоне (2) и этаноле (3).

Спектры МЦ4 в ацетоне приведены для разных концентраций МЦ4 в растворе.

## 2. Влияние фазового перехода в сополимере ВДФ/ТрФЭ на спектры мероцианинов

На рис. 2 приведены спектры поглощения сополимера ВДФ/ТрФЭ (60/40), допированного МЦ4, записанные при разных температурах. Для сополимера ВДФ/ТрФЭ (60/40) при повышении температуры область фазового перехода из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую наблюдается при  $T = 345 \div 365$  К, а температурный гистерезис составляет  $\sim 10^\circ$  [8]. Ясно видно, что при переходе из полярной фазы сополимера в неполярную происходит в основном не смещение максимума спектра, а перераспределение интенсивностей поглощения в спектре, что связано с тем, что при переходе в неполярную фазу увеличивается вклад биполярной формы II и, как следствие, изменяется интенсивность поглощения длинноволнового участка.

На рис. 2, б приведены спектры поглощения формы II при разных температурах, которые получены графическим вычитанием из суммарных спектров спектра формы I (кривая 7 на рис. 2, а). Видно, что интенсивность полосы поглощения формы II МЦ4 значительно меняется при переходе из полярной фазы в неполярную. На рис. 3 приведена температурная зависимость силы осциллятора  $f$  поглощения формы II МЦ4. Зависимость обнаруживает температурный гистерезис при сегнетоэлектрическом фазовом переходе сополимера, который корректирует с ходом температурной зависимости диэлектрической проницаемости сополимера и подтверждает наличие фазового перехода первого рода.

Для сравнения были сняты спектры мероцианинов в полярном полиметилметакрилате (ПММА), не испытывающем фазового перехода. При повышении температуры во всем температурном интервале имело место незначительное линейное смещение  $\lambda_{\text{макс}}$  в сторону коротких длин волн ( $\Delta\lambda \approx 5$  нм) без существенного изменения интенсивности полос поглощения.

Кривые 1, 3, 5 на рис. 4 показывают спектральное поглощение пленки ВДФ/ТрФЭ, допированной МЦ1, МЦ2 и МЦ3 соответственно, в сегнетоэлектрической фазе ВДФ/ТрФЭ при  $T = 300$  К. С увеличением  $n$  происходит смещение  $\lambda_{\text{макс}}$  в длинноволновую область, что связано с удлинением системы сопряженных связей. Наблюдаемый нами батохромный сдвиг  $\lambda_{\text{макс}}$  при увеличении  $n$ , причем  $n$  прямо пропорционально  $\lambda_{\text{макс}}^2$ , известен для несимметричных полиметиновых красителей [7]. В полярной высокотемпературной фазе сополимера выше температуры фазового перехода наблюдается трансформация всего спектра (кривые 2, 4, б), связанная с изменением вкладов двух

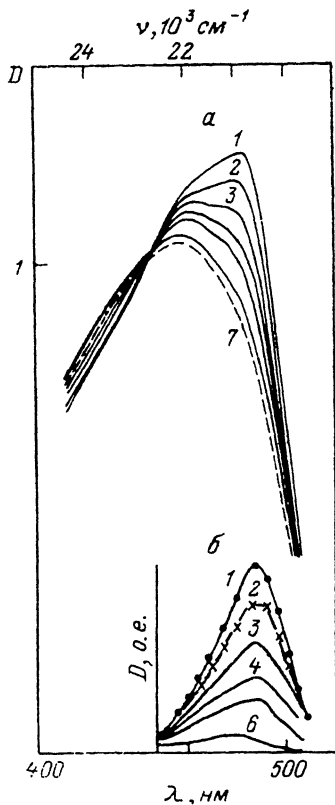


Рис. 2. Спектры поглощения пленки ВДФ/ТрФЭ (60/40), допированной МЦ4 (а), и спектры поглощения, соответствующие биполярной форме (б).

1 — 296, 2 — 309, 3 — 326, 4 — 339, 5 — 349, 6 — 364, 7 — 371 К.

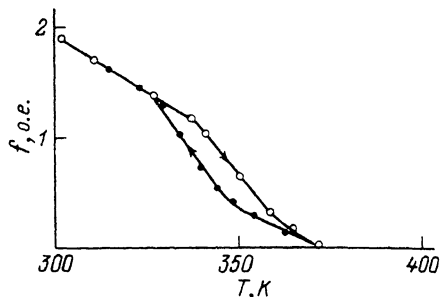


Рис. 3. Зависимость силы осциллятора  $f$  поглощения биполярной формы II МЦ4 от температуры в допированном сополимере ВДФ/ТрФЭ.

форм I и II молекулы МЦ. Наибольший эффект изменения  $f$  при фазовом переходе обнаружен для МЦ4 ( $n = 2$ ) с разными заместителями  $R_1$  и  $R_2$  (рис. 3), хотя подобное поведение  $f$  наблюдалось и для мероцианинов с  $R_1 = R_2$ .

Таким образом, существенное различие спектров поглощения мероцианинов в полярной и неполярной фазах сополимера определяется коллективным влиянием молекул окружения на спектральные свойства молекул допанта. В отличие от [2-5] здесь структурно-оптический эффект проявляется в изменении силы осциллятора поглощения биполярной формы II молекулы мероцианина в области фазового перехода сополимера.

### 3. Фотопроводимость

Для исследования фотопроводимости на поверхности пленок напылялись полупрозрачные золотые электроды. Это позволяло измерять фототоки в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, и освещать пленку в том же направлении. Фотопроводимость измерялась при освещении пленки через монохроматор модулированным светом и наблюдалась в области от 360 до 700 нм. Источником света служила ксеноновая лампа высокого давления ДКСШ-500.

Недопированные пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ (60/40) не обнаруживают фоточувствительности. Появление фотопроводимости при введении в сополимер ВДФ/ТрФЭ мероцианина МЦ2 иллюстрируется кривой 7 на рис. 4. Максимальный фототок наблюдается в спектральной области поглощения МЦ2. Так как край поглощения ВДФ/ТрФЭ находится в ультрафиолетовой области ( $E_g \approx 9$  эВ), то наблюдаемая фотопроводимость носит примесной характер. Приведем значения фототоков, отнесенные к единице интенсивности падающего света;  $J_{\phi}/I = 2.5 \cdot 10^{-5}$ ,

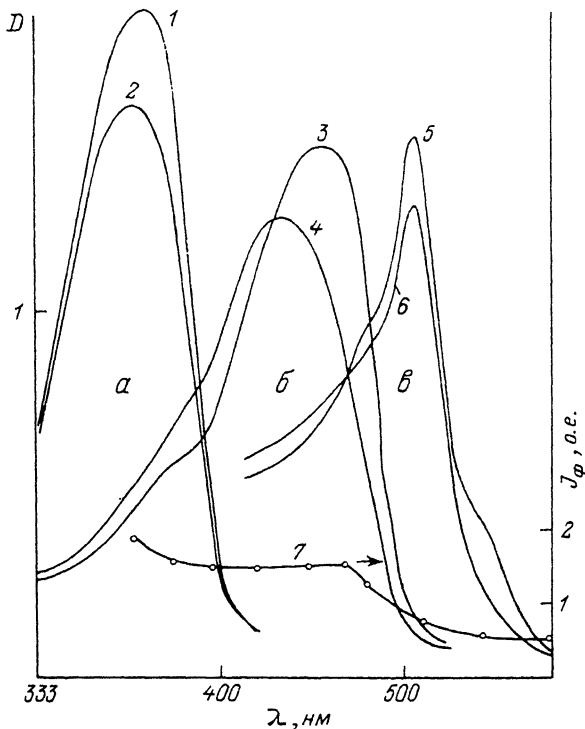


Рис. 4. Спектры поглощения пленки ВДФ/ТрФЭ (60/40), допированной МЦИ1 (1, 2), МЦИ2 (3, 4) и МЦИ3 (5, 6).

1, 3, 5 — 300; 2, 4, 6 — 370 К; 7 — спектральная зависимость фототока для пленки с МЦИ2 при 300 К.  $n=1$  (а), 2 (б), 3 (а).

$8 \cdot 10^{-8}$ ,  $2 \cdot 10^{-11}$  А/Вт для пленок ВДФ/ТрФЭ, допированных МЦИ1 ( $n=1$ ), МЦИ2 ( $n=2$ ) и МЦИ3 ( $n=3$ ) соответственно. Наблюдается спад фототока на несколько порядков с увеличением  $n$  от 1 до 3, т. е. с удлинением сопряженной системы молекулы мероцианина.

Возможный механизм возникновения фотопроводимости состоит во взаимодействии возбужденных молекул мероцианинов с полимерной матрицей. При этом возбужденная молекула мероцианина акцептирует электрон из полимера, а образовавшаяся дырка движется в полимере до захвата глубокой ловушкой. Спектральная сенсibilизация сегнетоэлектрических полимеров и получение на ее основе фотопроводящих сегнетоэлектрических пленок открывают возможность применения этих материалов в оптической записи и в качестве элементов оптической памяти.

Авторы признательны Ж. Леграну за предоставленные гранулы сополимера.

#### Список литературы

- [1] Крюков А. Ю., Ванников А. В., Красная Ж. А. // ЖНИПФИК. 1989. Т. 34. № 5. С. 383—386.
- [2] Верховская К. А., Фридкин В. М. // ДАН СССР 1990. Т. 315. № 5. С. 1105—1107.
- [3] Верховская К. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 3. С. 940—942.
- [4] Верховская К. А., Бунэ А. В. // ФТТ. 1991. № 6. С. 1659—1664.
- [5] Верховская К. А. // ДАН СССР 1991. Т. 317. № 2. С. 339—340.
- [6] Красная Ж. А., Стыщенко Т. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 4. С. 855—862.

[7] Киприанов А. И. // Успехи химии. 1960. Т. 29. В. 11. С. 1336—1352.

[8] Legrand J. F., Lajzerowicz J., Berge B., Delzenne P., Macchi F., Bourgaux-Leonard C., Wicker A., Kruger J. K. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 78. P. 151—159.

Институт кристаллографии РАН  
Москва

Поступило в Редакцию  
13 февраля 1992 г.

---