

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 544.164.023.25

МИКУЛИЧ

Вадим Сергеевич

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФОТООРИЕНТИРУЕМЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Минск, 2016

Работа выполнена в ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси»

Научные руководители:

Агабеков Владимир Енокович,
доктор химических наук, профессор
академик НАН Беларуси,
директор ГНУ «Институт химии
новых материалов НАН Беларуси»;

Муравский Александр Анатольевич,
кандидат физико-математических наук,
заведующий лабораторией «Материалы
и технологии ЖК устройств»
ГНУ «Институт химии
новых материалов НАН Беларуси».

Официальные оппоненты:

Безбородов Владимир Степанович,
доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры органической химии
УО «Белорусский государственный
технологический университет»;

Могильный Владимир Васильевич,
доктор физико-математических наук,
профессор, профессор кафедры
физической оптики Белорусского государ-
ственного университета.

Оппонирующая организация –

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Защита состоится «16» мая 2016 г. в 10.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 8, юридический факультет, ауд. 407. Телефон ученого секретаря +375-17-209-55-58

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета

Автореферат разослан « » апреля 2016 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
доктор химических наук, профессор

Е.А. Стрельцов

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Среди известных материалов, ориентирующих жидкие кристаллы (ЖК), существенный интерес представляют те, которые в тонкопленочном состоянии после облучения поляризованным светом формируют анизотропную структуру. Особое место среди фотоориентируемых материалов занимают азокрасители, тонкие пленки которых обладают высокой энергией сцепления с жидким кристаллом, термо- и фотостабильностью и могут найти применение в качестве функциональных слоев ЖК дисплеев и фотоники, оптически-перезаписываемой бумаге, текстурированных ретардеров и др.

В литературе описаны тонкие слои азокрасителей, которые используются для ориентации жидких кристаллов в различных ЖК устройствах и методы упорядочивания молекул красителей. Однако мало изучены пути оптимизации структуры азокрасителя и влияние его отдельных функциональных групп и заместителей на способность к фотоориентации. Существующие модели и теории описывают процесс переориентации красителей в тонкой пленке, но не ориентационные свойства в зависимости от их строения.

Для развития технологии фотоориентации актуальна разработка новых азокрасителей, ориентируемых при облучении поляризованным светом, исследование зависимости «структура-свойство» для улучшения рабочих характеристик (фоточувствительность, высокая энергия сцепления с жидким кристаллом), определение условий формирования тонкопленочных материалов на их основе.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Отдельные этапы диссертационной работы выполнялись в рамках следующих научных программ и исследовательских проектов:

1. ГПНИ Функциональные и машиностроительные материалы, задание 1.12, «Разработка и исследование оптических свойств кристаллических и молекулярных структур на основе ультрадисперсных порошков оксида урана, жидкокристаллических соединений с большой оптической анизотропией, пенополиуретанов и полиметиновых красителей с наноразмерными структурными фрагментами, а также фотоориентируемых сред и визуализаторов ионизирующего излучения» (№ гос. регистрации 20111762, 2011–2013 гг.);

2. ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы», задание 3.01, «Разработка многослойных поляризационно-делительных покрытий с за-

данными свойствами в качестве поляризующих коллимирующих элементов для светодиодов» (№ гос. регистрации 20111763, 2011–2013 гг.);

3. ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы», задание 1.27 «Молекулярно ориентированные пленки на основе линейных полисопряженных органических соединений» (№ гос. регистрации 20141740, 2014–2015 гг.);

4. ГПНИ «Электроника и Фотоника», задание 2.2.16, «Разработка тонкопленочных устройств для наблюдения стереоскопических 3D изображений» (№ гос. регистрации 20141731, 2014–2015 гг.);

5. БРФФИ, договор X10-119 «Изучение механизма обратимого фотоориентирования светом молекул красителей в тонкопленочном состоянии» (№ гос. регистрации 20102875, 2010–2012 гг.);

6. РФФИ-БРФФИ, договор Ф12Р-188 «Синтез и формирование новых наноструктурированных анизотропных систем со специальными заданными свойствами для электронных датчиков температуры» (№ гос. регистрации 20122836, 2012–2014 гг.);

7. х/д KACST-ICHNM/06 «Разработка нового типа гибкой электронной бумаги с оптической адресацией» контракт на выполнение НИР с Научно-техническим центром им. Короля Абдулазиза, Саудовская Аравия (№ гос. регистрации 20100372, 2010–2013 гг.).

Проведенные исследования соответствуют перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 годы, утвержденных постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 № 585 (разделу 6, подразделу 6.7. научные основы создания и функционирования оптико-электронных микросистем, устройств молекулярной электроники и кремниевой фотоники, электронных и оптических систем обработки информации на спиновых эффектах; нанотехнологии, наноструктуры и наноматериалы в электронике, оптике, оптоэлектронике; разделу 8, подразделу 8.1. структура и физические свойства конденсированных сред, новые магнитные, сегнетоэлектрические, полупроводниковые, сверхпроводящие, радиационно-стойкие и сверхтвердые материалы и композиты, фотонные и нелинейно-оптические кристаллы).

Цели и задачи исследования. Цель исследования – установление влияния структуры дисазокрасителей на их физико-химические свойства и фотоиндуцированную переориентацию в тонкопленочном состоянии, применимых при создании материалов для бесконтактной ориентации жидких кристаллов в устройствах отображения информации и фотонике.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1. синтезировать дисазокрасители, ориентируемые при экспонировании поляризованным светом;

2. выяснить роль *цис-транс*-изомеризации молекул азокрасителей при их фотоориентации в тонкопленочном состоянии;
3. установить влияние структуры красителей на растворимость, пленкообразующую способность, величину достигаемого индуцированного дихроичного отношения в их тонких пленках;
4. синтезировать новый фотоориентируемый азокраситель, наносимый из водного раствора и изучить свойства его тонких пленок;
5. изучить влияние температуры на фотоориентацию азокрасителей в тонкопленочном состоянии;
6. синтезировать новый фотоориентируемый азокраситель, в тонких пленках которого ориентация молекул сохраняется после промывки водой.

Научная новизна. Впервые показано, что положение и тип заместителей в структуре дисазокрасителей группы бензолазодифенила определяет характер переориентации молекул при облучении поляризованным светом (параллельно или перпендикулярно плоскости слоя).

Разработан фотоориентируемый материал на основе дисазокрасителя (4,4'-бис[1-(4-гидрокси-3-карбокси-6-метил)фенилазо]дифенила), тонкие пленки которого сохраняют ориентационное распределение молекул после промывки водой.

Разработаны новые азокрасители: калий 4,4'-бис[1-(4-оксипентил-3-карбоксилат)фенилазо]дифенил и калий 4,4'-бис[1-(4-оксипентил-3-карбоксилат)фенилазо]бензол, которые при нанесении на подложку из водного раствора формируют фотоориентируемые тонкие пленки.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные закономерности фотоиндуцированного упорядочивания молекул новых синтезированных азокрасителей в тонкопленочном состоянии.
2. Водорастворимый азокраситель калий 4,4'-бис[1-(4-оксипентил-3-карбоксилат)фенилазо]дифенил, из которого формируются тонкие пленки, обладающие способностью к фотоориентации при облучении линейно поляризованным светом.
3. Тонкопленочный материал на основе фотоориентируемого красителя 4,4'-бис[1-(4-гидрокси-3-карбокси-6-метил)фенилазо]дифенила, который сохраняет ориентацию молекул в тонких пленках после промывки водой.
4. Уменьшение индуцированного молекулярного упорядочивания азокрасителей в тонкопленочном состоянии с увеличением температуры до 100°C при облучении поляризованным светом.
5. Фотоориентируемый азокраситель калий 3,7-бис[1-(4-гидрокси-3-карбоксилат)фенилазо]-5,5'-диоксодибензотиофен, обладающий высокой фоточувствительностью (доза 600 мДж/см²) и азимутальной энергией сцепления с жидким кристаллом более $2,1 \cdot 10^{-4}$ Дж/м².

6. Новые фотоориентируемые тонкопленочные материалы на основе азокрасителей, производных салициловых кислот, молекулы которых переориентируются параллельно плоскости слоя при экспонировании поляризованным светом.

Личный вклад соискателя ученой степени. Личный вклад соискателя состоял в проведении и планировании эксперимента, обобщении и анализе экспериментальных данных, полученных с использованием различных физико-химических методов. Обсуждение и обобщение результатов, написание статей проводилось совместно с научными руководителями (академик, д.х.н., профессор Агабеков В.Е. и к.ф.-м.н. Муравский Ал.А.). Дискуссии и консультации (к.ф.-м.н. Муравский Ан.А.), квантово-химические расчеты (н.с. Кухто И.Н.), подготовка образцов для измерения энергии сцепления (м.н.с Безрученко В.С.) проводились совместно с автором.

Апробация результатов диссертации и информация об использовании ее результатов. Результаты исследований, выполненных в рамках диссертационного исследования, были представлены на 24th International liquid crystal conference ILCC–2012 (Mainz, Germany, 2012 г.), Первой всероссийской конференции по жидким кристаллам (Иваново, Россия, 2012 г.), 20-ом Международном симпозиуме «Передовые дисплейные и световые технологии» ADLT-2012 (Крым, Украина, 2012 г.), 21-ом международном симпозиуме «Передовые и дисплейные технологии» ADLT–2013 (Москва, Россия, 2013 г.), а также на 2-ой Республиканской научно-технической конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (Гомель, Беларусь, 2012 г.), 4-ой Республиканской научно-технической конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (Гомель, Беларусь, 2014 г.), Международной молодежной конференции молодых ученых «Молодежь в науке 2012» (Минск, Беларусь, 2012 г.), Международной молодежной конференции молодых ученых «Молодежь в науке 2014» (Минск, Беларусь, 2014 г.), International scientific conference «Optics of crystals» (Mozyr, Belarus, 2014 г.).

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты работы опубликованы в 20 научных работах, в том числе 8 статей (4,3 авт. листа), соответствующих п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, 9 тезисов докладов научных конференций, 1 патента и 2 заявок на патент.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из перечня условных сокращений и обозначений, введения, общей характеристики работы, трех глав, заключения и библиографического списка. Полный объем диссертации составляет 140 стр., в том числе 105 рисунков (на 73 стр.), 3 таблиц (на 3 стр.). Библиографический список (29 стр.) содержит 322 наименования использованных источников и 20 публикаций соискателя.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первой главе систематизированы литературные данные о фотоориентируемых тонкопленочных материалах: фотосшиваемых полимерах, азополимерах, азокрасителях – поверхности которых после экспонирования могут ориентировать жидкие кристаллы. Описаны преимущества и недостатки используемых тонкопленочных материалов, а также области их применения. Проанализированы существующие теории фотоориентации молекул азокрасителей в тонкопленочном состоянии при их облучении поляризованным светом. Так, толщины тонкопленочных материалов на основе азокрасителей должны быть в диапазоне 20-100 нм, т.к. при толщине менее 10 нм на ориентирующие свойства тонких пленок оказывает влияние поверхность подложки, а при толщине более 100 нм слой красителя воздействует на электро-оптические характеристики жидкого кристалла (увеличивает пороговое напряжение включения из-за формируемого емкостного делителя напряжения).

Вторая глава содержит описание объектов и методов исследования, а также характеристику использованных в работе экспериментальных установок. Приведены методики синтеза красителей и способы получения тонкопленочных материалов на их основе. Изложены методы изучения поляризационной спектроскопией УФ-/видимой области исходных и облученных тонких пленок азокрасителей.

Третья глава посвящена изучению влияния структуры молекул красителей, условий нанесения, температуры при экспонировании на их фотоориентацию в тонкопленочном состоянии.

Азокраситель на основе бензидина и салициловой кислоты. При экспонировании синим светодиодом ($\lambda_{max} = 457$ нм) тонких пленок 4,4'-бис[1-(4-гидрокси-3-карбоксилат)фенилазо]дифенила (**AbA-2**) (Рисунок 1) индуцируются малые значения дихроичного отношения (ДО = 1,14 за 5000 секунд), что может быть связано с формированием в процессе нанесения агрегатов, отсутствием свободного объема в тонкой пленке красителя [5].

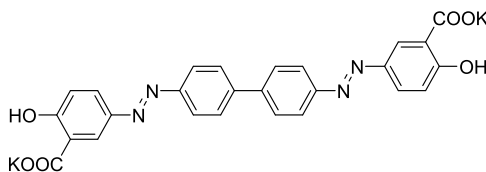


Рисунок 1. – Структурная формула азокрасителя AbA-2

Азокрасители на основе 4-метилсалициловой кислоты и бензидина. Изучена изомеризация азокрасителей (Рисунок 2) калий 4,4'-бис[1-(4-гидрокси-3-

карбоксилат-6-метил)фенилазо]дифенил (**FbF-2**) и 4,4'-бис[1-(4-гидрокси-3-карбокси-6-метил)фенилазо]дифенил (**FbF**) в растворах ДМФА и этилцеллозольва.

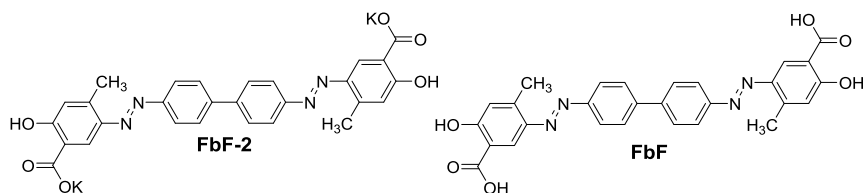


Рисунок 2. – Структурные формулы красителей **FbF-2** и **FbF**

В спектрах поглощения данных красителей в этилцеллозольве наблюдается их слабовыраженная изомеризация – максимум пика поглощения при облучении составляет ~ 80% от начального (в то время как для растворов в ДМФА ~ 55% при той же дозе облучения), что может быть вызвано стабилизацией *транс*-изомера за счет образования сольватной оболочки и водородных связей [1]. При экспонировании с мощностью 4 мВт/см² тонких слоев **FbF-2** 2550 секунд значения фотоиндуцированного ДО = 3,5, а **FbF** ДО = 3,0 с такой же дозой облучения [4].

Влияние структуры фотоориентируемых азокрасителей на свойства их тонких пленок. Изучена динамика фотоориентации тонких пленок Li-, Na-, K-, Cs- производных красителя **FbF**, сформированных методом центрифугирования. Наиболее высокие значения индуцированного дихроичного отношения при одинаковой мощности излучения (3 мВт/см²) и времени облучения (150 минут) характерны для **FbF-K** (ДО = 2,5) в сравнении с образцами других красителей **FbF-Cs** (ДО = 2,4), **FbF-Li** (ДО = 2,2) и **FbF-Na** (ДО = 1,9) [3]. Такие ДО для **FbF-K** обусловлены малыми значениями энергии межмолекулярного взаимодействия (-85 кДж/моль), момента инерции (41767 г/моль*Å²) и молекулярной массы (586,84 г/моль); большими величинами координационных чисел (4-6) и межмолекулярного расстояния (10,9 Å) (Таблица) [3, 9].

Таблица. – Характеристики исследуемых молекул азокрасителей и результаты квантово-химических расчетов

Краситель	Момент инерции, г/моль*Å ²	Координационное число	Межмолекулярное расстояние, Å	Энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль	M _w , г/моль
FbF-K	41767	6–8	10,9	-85	586,68
FbF-Cs	73994	12	11,4	-70	774,29
FbF-Li	31586	4	10,5	-120	522,36
FbF-Na	36358	4–6	10,7	-98	554,46

Для сравнения свойств формируемых слоев, краситель **FbF-2** наносили методом центрифугирования и «род коутинга». В отраженном синем свете

наблюдалось рассеивание света в тонких пленках, полученных центрифугированием, вызванное наличием кристаллов, которые образуются при формировании слоев красителей. В случае «род коутинга» количество формируемых кристаллов в слое уменьшается и, как следствие, она оптически прозрачна и не рассеивает свет [2, 14].

При экспонировании пленки азокрасителя **FbF-2** поляризованным синим светом, сформированной методом центрифугирования индуцируется $DO = 2,0$, а методом «род коутинга» $DO = 3,3$ за 2550 секунд [2, 14].

Для оценки эффектов изомерии на фотоориентацию красителей синтезированы изомеры **FbF-2**: калий 4,4'-бис[1-(4-гидрокси-3-карбоксилат-5-метил)фенилазо]дифенил (**GbG-2**), калий 4,4'-бис[1-(4-гидрокси-3-карбоксилат)фенилазо]-3,3'-диметилдифенил (**AzA-2**) и гомолог калий 4,4'-бис[1-(4-гидрокси-3-карбоксилат-5-метил)фенилазо]-3,3'-диметилдифенил (**GzG-2**) (Рисунок 3), которые различаются положением метильных заместителей. При облучении в пленках за одинаковое время (2550 секунд, мощность 15 мВт/см^2) индуцируется различное дихроичное отношение: **FbF-2** – 3,4; **GbG-2** – 3,1; **AzA-2** – 3,9; **GzG-2** – 2,87.

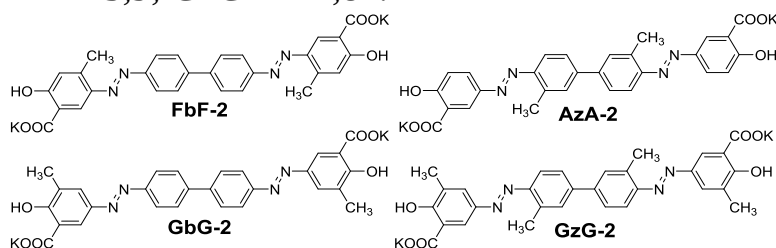


Рисунок 3. – Структурные формулы азокрасителей

При экспонировании поляризованным светом молекулы красителя подвергаются переориентации, а их количество в единице объема не изменяется (азокрасители фотостабильны). Молекулы красителя, поглотившие фотон, могут переориентироваться перпендикулярно электрическому вектору E экспонирующего излучения параллельно или перпендикулярно (вертикально) плоскости слоя (Рисунок 4а,б).

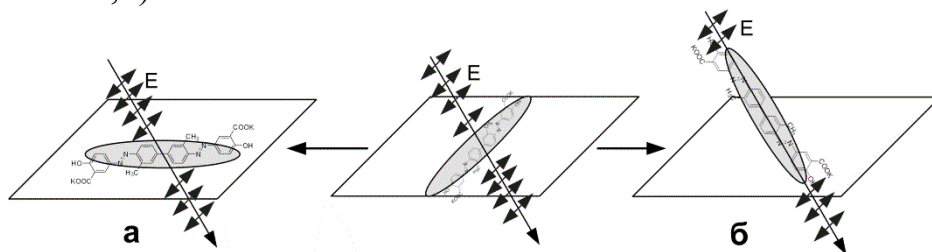


Рисунок 4. – Схема направлений фотоориентации азокрасителей параллельно (а) и перпендикулярно (б) плоскости слоя

При фотоориентации количество молекул в единице объема сохраняется, поэтому сумма трех коэффициентов поглощения должна оставаться постоянной ($A_{\parallel} + A_{\perp} + A'_z = 2A_0 + A_z = \text{const}$), где A_z и A'_z – поглощение в вертикальном

направлении относительно плоскости слоя (в эксперименте не измерялось) до и после облучения соответственно, $A_{||}$ и $A_{\perp}$ – поглощение поляризованного света зондирующего излучения, соответственно в параллельном и перпендикулярном направлении относительно поляризации экспонируемого излучения, A_0 – поглощение в пленке до облучения. Из этого соотношения можно определить изменение поглощения ΔA_z :

$$\begin{aligned}\Delta A_z &= A'_z - A_z = (A_0 - A_{||}) + (A_0 - A_{\perp}) = \\ &= (A_0 - A_{||}) \left(1 - \frac{A_{\perp} - A_0}{A_0 - A_{||}}\right) = (A_0 - A_{||})(1 - Z)\end{aligned}\quad (1)$$

Изменение $A_{||}$ и $A_{\perp}$ в ходе облучения тонких пленок позволяет оценить вклад переориентации молекул в плоскости при введении *параметра распределения* Z :

$$Z = \frac{(A_{\perp} - A_0)}{(A_0 - A_{||})}\quad (2)$$

Для большой наглядности процесса фотоориентации азокрасителей, построены зависимости параметра распределения Z от времени экспонирования (Рисунок 5).

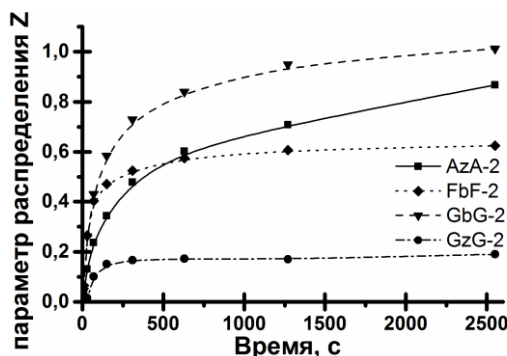


Рисунок 5. – Зависимость параметра распределения Z от времени экспонирования

Значение параметра Z для красителя **GzG-2** равно 0,21, что свидетельствует о переориентации значительной части молекул красителя перпендикулярно плоскости слоя. Для красителя **FbF-2** наблюдается такая же зависимость, только вклад переориентации параллельно плоскости слоя бóльший ($0,5 < Z = 0,62 < 1$). При экспонировании тонких пленок азокрасителя **AzA-2** увеличивается доля молекул, ориентированных планарно – рост Z до 0,87. Параметр распределения Z для красителя **GbG-2** достигает значений 1,02, что характеризует упорядочивание молекул параллельно плоскости слоя в ходе облучения [8].

Направление переориентации молекул красителей при экспонировании (параллельно или перпендикулярно плоскости слоя) и соответствующие значения параметра Z возможно связаны с различными межмолекулярными взаимодействиями азокрасителей за счет сил Ван-дер-Ваальса (π - π , катион- π , диполь-

дипольное и др.) в зависимости от положения метильного заместителя в структуре красителя.

При облучении тонких пленок азокрасителей с центральным ядром 5,5'-диоксодибензотиофена (Рисунок 6) индуцируются значения дихроичного отношения: калий 3,7-бис[1-(4-гидрокси-3-карбоксилат)фенилазо]-5,5'-диоксодибензотиофен (**AtA-2**) – 13,8; калий 3,7-бис[1-(4-гидрокси-3-карбоксилат-5-метил)фенилазо]-5,5'-диоксодибензотиофен (**GtG-2**) – 7,9; калий 3,7-бис[1-(4-гидрокси-3-карбоксилат-6-метил)фенилазо]-5,5'-диоксодибензотиофен (**FtF-2**) – 8,7 [16], что свидетельствует о их высокой фоточувствительности при тех же режимах нанесения и облучения в сравнении с исследованными ранее красителям (ДО для **FbF-2** – 3,4; **GbG-2** – 3,1; **AzA-2** – 3,9; **GzG-2** – 2,87).

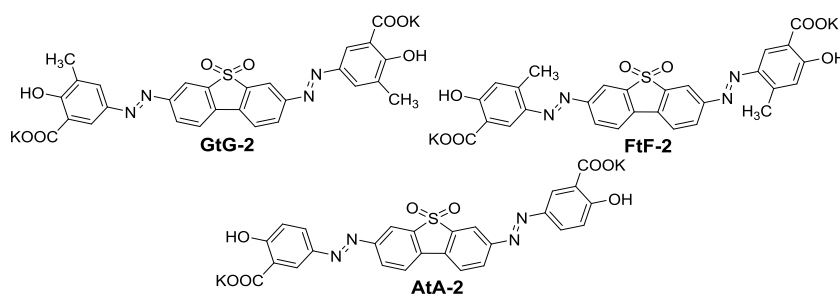


Рисунок 6. – Структурные формулы азокрасителей с центральным ядром 5,5'-диоксодибензотиофена

Значение параметра распределения Z для **GtG-2** = 0,68, а для **FtF-2** = 0,59 характерны для практически равновероятной переориентации молекул азокрасителя как параллельно, так и перпендикулярно плоскости слоя ($Z = 0,5$), что может быть обусловлено снижением межмолекулярного взаимодействия π -систем красителей, за счет наличия в центральном ядре группы сульфона и метильных заместителей в боковых. В то время как для азокрасителя **AtA-2** $Z = 1,05$, что характеризует переориентацию его молекул параллельно плоскости слоя ($Z > 1,0$). Различие в структуре таких красителей только в наличии метильных заместителей, а при их отсутствии – планарная ориентация, которая обусловлена возможностью взаимодействия π -систем фрагментов салициловых кислот [8].

Для изучения влияния межмолекулярного взаимодействия и свободного объема ($V_{об}$) в тонких пленках азокрасителей синтезированы красители с одинаковой системой сопряжения, но с различными алкильными терминальными заместителями (Рисунок 7).

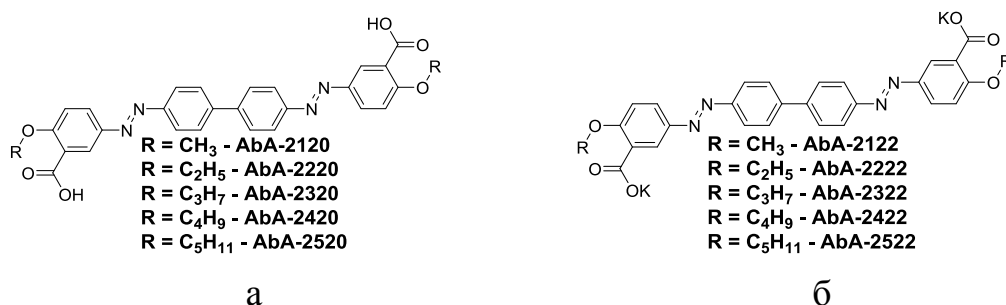


Рисунок 7. – Структурные формулы красителей: карбокси-производных (а) и солей калия (б) с алкильными терминальными заместителями

Тонкие пленки толщиной 20-100 нм карбокси-производных красителей (Рисунок 7а) наносили на подложку (стекло) методом «род коутинга» (линейная скорость стола 1 см/с, температура 75°C) из 2,0 масс. % растворов ДМФА и этилцеллозольва 1:1 затем сушили полученные образцы при 100 °С в течение 5 минут.

Регистрировали спектры поглощения тонких слоев для S- и Р-поляризации до и после облучения в течение 20 минут линейно-поляризованным светом синего светодиода мощностью 15 мВ/см², рассчитывали индуцированное дихроичное отношение.

В сформированных тонких пленках данных азокрасителей практически отсутствует фотоориентация (малые значения ДО), что может быть связано с «сильным» взаимодействием π -систем азокрасителей ($E_{\pi-\pi} < 50$ кДж/моль), наличием межмолекулярных водородных связей, недостаточным свободным объемом в слое, а также агрегацией молекул при нанесении. Наличие дихроичного отношения ($\text{ДО} \approx 1,4$) в тонких пленках азокрасителей **AbA-2420** и **AbA-2520** сформированных методом «род коутинга» может быть вызвано частичным упорядочиванием их молекул в процессе нанесения [5].

Калиевые производные красителей (Рисунок 7б) наносили из 2,0 масс. % раствора в воде методом «род коутинга» (линейная скорость стола 1 см/с, температура 75°C). В тонких пленках азокрасителей с заместителями С1-С4 (Рисунок 7б) наблюдается смещение максимумов пиков поглощения ($\lambda_{\text{max}} \approx 370$ нм), что может быть обусловлено образованием агрегатов, формирование которых препятствует фотоориентации красителей [5].

При нанесении азокрасителя **AbA-2522** формируется тонкая пленка ($\text{ДО} = 1,0$ и $\lambda_{\text{max}} = 390$ нм), в которой после экспонирования индуцируется дихроичное отношение 3,46 (Рисунок 8). Таким образом, наличие терминального С5 заместителя в структуре азокрасителя препятствует агрегации молекул при нанесении и обеспечивает в пленке достаточный свободный объем, необходимый для переориентации молекул красителя при облучении светом, а также уменьшает межмолекулярные взаимодействия π -электронных систем: катион- π (10-50 кДж/моль) и π - π (5-50 кДж/моль) [5].

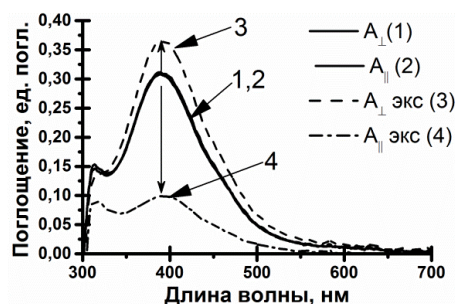


Рисунок 8. – Поляризационные спектры поглощения тонкой пленки AbA-2522 до (1, 2) и после (3, 4) облучения

Тонкую пленку азокрасителя **AtA-2** (толщина 20-100 нм) облучали поляризованным светом, записывали спектры поглощения (Рисунок 9а), находили дихроичное отношение ($ДО = 13,8$) и оставляли в темном месте на один год. Затем записывали спектры поглощения вновь (Рисунок 9б) и определяли ДО, величина которого составила 14,2. Образование кристаллов, рассеивания света и разупорядочивание молекул в слое красителя не наблюдалось.

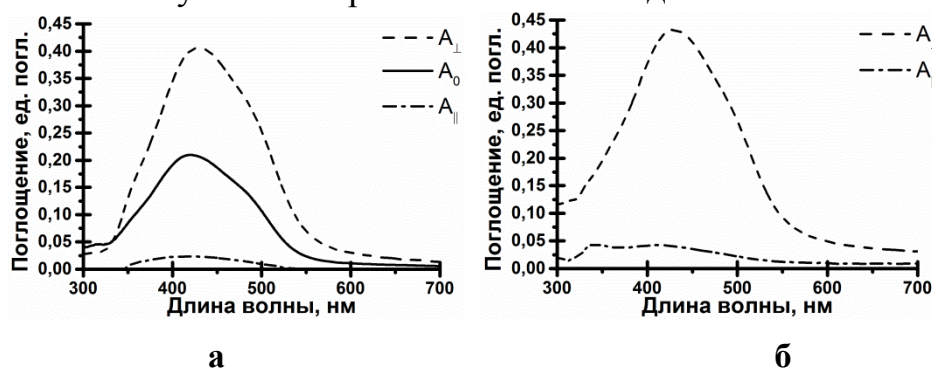


Рисунок 9. – Поляризационные спектры поглощения азокрасителя AtA-2 (а) после облучения и (б) через год

Для увеличения значений ДО тонкопленочных материалов синтезирован краситель **V-250** (Рисунок 10).

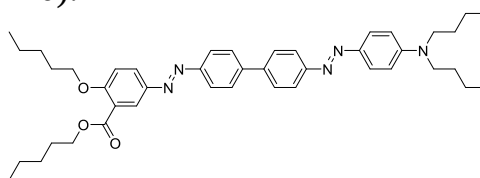


Рисунок 10. – Структурная формула азокрасителя V-250

При нанесении методом «род коутинга» азокрасителя **V-250** из его 2,0 масс. % раствора в хлорбензоле формируются тонкие пленки ($\lambda_{\max} \approx 454$ нм), при облучении которых поляризованным светом синего светодиода (мощность 15 мВт/см²) в течение 2550 секунд индуцируется ДО равное 19,7.

При хранении образца в течение 6 месяцев в темноте молекулы красителя частично разупорядочиваются: наблюдается уменьшение дихроичного отношения до значения 1,5 и появление областей с рассеиванием света.

Использование солевых форм красителей приводит к формированию аморфных тонких пленок. В этом случае, временная стабильность образцов азокрасителя **AtA-2** достигается, вероятно, за счет взаимодействия π -электронных систем молекул красителей (5-50 кДж/моль), диполь-дипольного (5-50 кДж/моль) и катион- π (10-50 кДж/моль), а также координационного комплексообразования щелочного металла. В то время как в слое красителя **V-250** межмолекулярные связи ослаблены, т.к. отсутствуют катион- π взаимодействия и координационные связи. Тогда энергии теплового движения молекул достаточно для их перемещения в слое, что со временем может привести к его кристаллизации и появлению областей рассеивания света.

Для проверки возможности фотоориентации при наличии внутримолекулярной водородной связи с азогруппой синтезирован азокраситель **V-53** (Рисунок 11). В спектрах ^1H ЯМР сигнал одного из фенольных гидроксильных (в орто-положении к азогруппе) в красителе **V-53** равен 16,34 м.д., а углеродного атома **1** в спектрах ^{13}C ЯМР – 180,8 м.д [6]. Такие значения сигналов могут указывать на формирование «сильной» внутримолекулярной водородной связи с азогруппой и, как следствие, образованием гидразонной структуры (Рисунок 11).

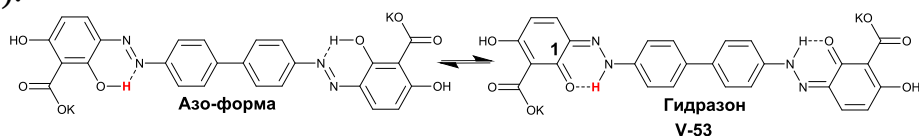


Рисунок 11. – Образование гидразонной структуры в молекуле V-53

В ходе облучения тонких пленок азокрасителя **V-53** наблюдается увеличение ДО, которое достигает значения 1,2 после 2550 секунд экспонирования поляризованным светом мощностью 8 мВт/см² (Рисунок 12а). В тоже время поглощение света в тонких пленках красителя **V-53** как в перпендикулярном, так и в параллельном направлении к поляризации экспонирующего излучения уменьшается (Рисунок 12б). Полученные зависимости указывают на обесцвечивание азокрасителя при облучении, а не его переориентацию, т.к. поверхность таких пленок после облучения не ориентирует ЖК [6].

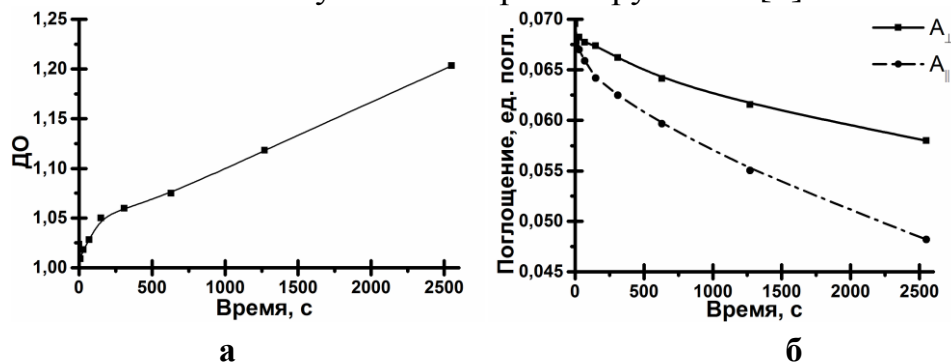


Рисунок 12. – Изменение дихроичного отношения (а) и величины поглощения красителя (б) V-53 в тонкопленочном состоянии при облучении

Наличие «сильной» водородной связи с азогруппой приводит к перестройке структуры молекулы в сторону образования гидразонной и, как следствие, ограничивает возможность *цис-транс*-изомеризации, что приводит к отсутствию фотоориентации красителей.

Влияние температуры на фотоориентацию азокрасителей. Зависимости индуцированного дихроичного отношения с постоянной дозой экспонирования от температуры подложки для азокрасителей **GbG-2**, **FbF-2**, **FtF-1**, **FtF-2** показывают, что в тонких пленках происходит уменьшение ДО при температуре выше 60°C (Рисунок 13а,б). Для красителей **FbF-2** и **GbG-2** наблюдается увеличение индуцированного дихроичного отношения при повышении температуры от 20 до 60°C с 3,5 до 4,5 для **FbF-2** и с 4,6 до 5,8 для **GbG-2**. При более высоких температурах значения ДО составляет 1,6 при 130°C (Рисунок 13а). В тонких пленках азокрасителей **FtF-1** и **FtF-2** падает фоточувствительность с увеличением температуры образца. Так, если при облучении тонких пленок азокрасителей **FtF-1** и **FtF-2** при 20°C индуцируется ДО = 6,0, то при 103°C – 1,2, т.е. падение практически до единицы, что соответствует отсутствию фотоориентации (Рисунок 13б) [7].

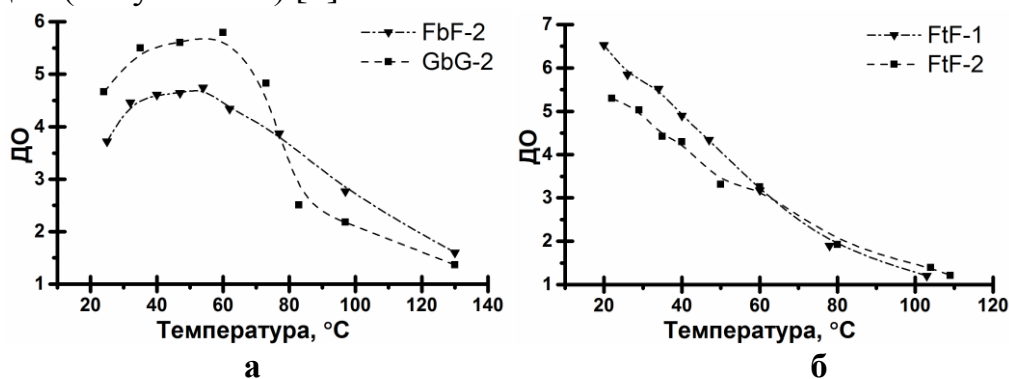


Рисунок 13. – Зависимости индуцированного дихроичного отношения (ДО) для GbG-2, FbF-2(а) и FtF-1, FtF-2 (б) от температуры образца

Зависимости индуцированного дихроичного отношения от температуры (Рисунок 13а,б) отличаются для разных групп азокрасителей. Так, для тонких пленок красителей **FbF-2** и **GbG-2** характерно повышение индуцированного ДО при росте температуры до 60°C, что может быть вызвано увеличением вероятности перехода из *цис*- в *транс*-изомер (ускорение темновой релаксации). Уменьшение фотоиндуцированного дихроичного отношения в тонких пленках азокрасителей **FtF-1** и **FtF-2** и для **FbF-2** и **GbG-2** при температуре выше 60°C может быть обусловлено стабилизацией *транс*-формы красителя.

Таким образом, в пленках исследованных красителей процессы, которые определяют время переориентации молекул, при их облучении: *транс*→*цис*-изомеризация азокрасителя и темновая релаксация *цис*-изомера в *транс*- под действием температуры [7].

Практическое использование тонких пленок азокрасителей. Для оценки устойчивости ориентирующих свойств тонкой пленки азокрасителя **FbF** (20-100 нм) к воде, ее экспонировали 20 минут через поляризатор синим светодиодом (однородная фотоориентация молекул красителя); поворачивали на 90°, закрывали часть образца и облучали 40 минут (переориентация молекул азокрасителя, которые не закрыты маской при облучении). Затем образец **промывали водой** и собирали ЖК ячейку. Наличие черного квадрата при наблюдении ЖК ячейки в параллельных поляризаторах свидетельствует о закрутке жидкого кристалла на 90°, т.е. ориентации жидкого кристалла поверхностью тонкой пленки красителя (Рисунок 14) [4, 13, 18].

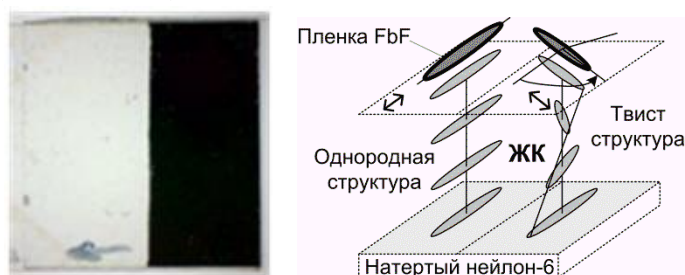


Рисунок 14. – ЖК ячейка с двумя ортогональными направлениями ориентации жидкого кристалла (а) и ее схема (б)

Межмолекулярные водородные связи, которые могут формироваться между карбоксильными группами молекул азокрасителя в тонкой пленке, предотвращают его растворение в жидком кристалле и воде, но в тоже время слои красителя **FbF** сохраняют способность к фотоориентации при облучении поляризованным светом.

При формировании тонких пленок красителей **FbF-2**, **GbG-2** и других из их водных растворов на подложку происходит образование агрегатов и у полученных образцов отсутствует фотоориентация. При нанесении **из водного раствора** азокрасителя **AbA-2522** (Рисунок 7б) формируются тонкие пленки, обладающие способностью к фотоориентации при облучении поляризованным светом [5, 10–12, 19].

Для красителя **AbA-2522** характерна ограниченная растворимость в воде, что требует обязательного разогрева рабочего раствора до кипения перед его использованием. При формировании тонких пленок азокрасителя методом центрифугирования зачастую приводит к образованию агрегатов в его тонком слое. Для улучшения растворимости синтезирован краситель **A1A-2522** (Рисунок 15).

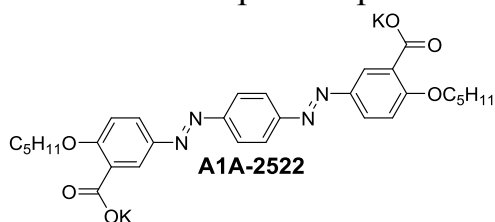


Рисунок 15. – Структурная формула азокрасителя A1A-2522

Методом «род коутинга» из 2,0 масс. % раствора азокрасителя **A1A-2522** в воде при комнатной температуре формировали его тонкую пленку (20-100 нм) на стекле и сушили при 100°C. После облучения в течение 2550 секунд синим светодиодом (мощность 15 мВт/см²) индуцируется ДО = 3,6.

При экспонировании в течение 2550 секунд синим светодиодом с мощностью 15 мВт/см² тонких пленок азокрасителей **AtA-2** и **SD-1** (коммерческий аналог азокрасителя, DIC Corp., Япония) (Рисунок 16) сформированных методом «род коутинга» индуцируются высокие значения дихроичного отношения: 13,8 [15] и 8,0 соответственно.

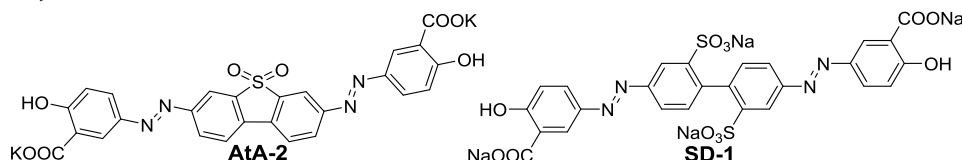


Рисунок 16. – Структурные формулы азокрасителей AtA-2 и SD-1

Значения параметра распределения $Z(\text{AtA-2}) = 1,05$, а $Z(\text{SD-1}) = 0,84$ после облучения тонких пленок свидетельствует о частичной ориентации молекул коммерческого красителя перпендикулярно плоскости слоя.

Азимутальная энергия сцепления с ЖК тонкого слоя азокрасителя **AtA-2** достигает максимума $J = 2,1 \cdot 10^{-4}$ Дж/м² при экспонировании в течение 40 секунд [20]. При этом индуцируются небольшие значения ДО = 1,86, а дальнейшее облучение не приводит к увеличению азимутальной энергии сцепления с жидким кристаллом [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты

1. Синтезированы новые фотоориентируемые азокрасители: **FbF-2**, **GbG-2**, **FtF-2**, **GtG-2**, **AzA-2**, **FtF-2**, **GtG-2**, **AtA-2**, Li-, Na-, K-, Cs- производные азокрасителя **FbF**, а также серия алкоксизамещенных (C1-C5) производных красителя **AbA-2**. Установлено влияние структуры красителей на ориентационные свойства и фоточувствительность их тонких пленок [1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 14, 15, 16, 17].

2. Для оценки направления фотоориентации (параллельно или перпендикулярно плоскости слоя) введен *параметр распределения Z*, который характеризует долю молекул переориентированных параллельно плоскости слоя. Показано, что наличие в молекуле красителя (**FbF-2**, **GbG-2**, **FtF-2**, **GtG-2**, **AzA-2**) метильных заместителей приводит к частичной вертикальной ориентации азокрасителя при экспонировании поляризованным светом. Показано, что краситель **AtA-2** переориентируется параллельно плоскости слоя ($Z = 1,05$) [8].

3. Установлено, что тонкие пленки красителя **AtA-2** (20-100 нм) характеризуются высокой фоточувствительностью со значениями дихроичного отношения (ДО = 13,8) [8, 15, 20], которые больше, чем для коммерческого аналога **SD-1** (ДО = 8,0).

4. Показана возможность формирования тонкопленочных фотоориентируемых материалов из водных растворов азокрасителей **AbA-2522** при 75°C [5, 10, 11, 12, 19] и **A1A-2522** при комнатной температуре.

5. Установлено, что фотоориентируемые тонкие пленки азокрасителя **FbF** возможно использовать в качестве ориентантов ЖК, устойчивых к воздействию влаги и допускающих проведение технологической операции – промывки водой [4, 13, 18].

6. Показано, что для тонких пленок азокрасителей **FbF-2** и **GbG-2** характерно наличие максимума ДО = 5,8 при 60°C, а увеличение температуры приводит к его уменьшению (ДО = 1,6 при 130°C). Дихроичное отношение тонких пленок красителей **FtF-1** и **FtF-2** уменьшается с ростом температуры, а при 100°C оно отсутствует после облучения поляризованным светом. Квантовый выход фотоориентации молекул определяют: *транс*-→*цис*- изомеризация азокрасителя при облучении светом и темновая релаксация *цис*-изомера в *транс*-под действием температуры [7].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанные азокрасители применимы в качестве фотоориентантов для задания начального направления ориентации жидкого кристалла в ЖК устройствах (АКТ исследовательских испытаний УП «Дисплей», Минск, Беларусь от 28.09.2015 г.) и изготовлении текстурированных ретардеров, формирования локального изменения показателя преломления в устройствах интегральной оптики и фотоники и др.

Полученные результаты были использованы при выполнении этапа хозяйственного договора КАССТ-ICbNM/06 «Разработка нового типа гибкой электронной бумаги с оптической адресацией» с Научно-техническим центром им. Короля Абдулазиза (Саудовская Аравия) (2010–2013 гг.).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в научных журналах:

1. Микулич, В. С. Синтез и свойства нового азокрасителя для фотоориентации жидких кристаллов / В. С. Микулич, О. О. Чувашева // Молодежь в науке–2012: прил. к журн. «Весці Нац. акад. навук Беларусі», В 5 ч. Ч.1. Сер. хім. навук / Нац. акад. навук Беларусі. Совет молодых ученых НАН Беларуси; редкол: С. А. Усанов (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларус. навука. – 2012. – С. 40–44.
2. Влияние условий нанесения на качество фотоориентируемых пленок азокрасителей с межмолекулярными связями / Ал. А. Муравский, Ан. А. Муравский, В. С. Микулич, В. Е. Агабеков // Вестник Московского государственного областного университета. Сер. 'Физика-математика'. – 2013. – № 1. – С. 48–50.
3. Photoalignment dynamics of azo dyes series with different coordination metals / V. S. Mikulich, Al. A. Muravsky, An. A. Murauski, I. N. Kukhta, V. E. Agabekov, R. Altamimi // Journal of the Society for Information Display. – 2014. – Vol. 22, iss. 1. – P. 29–34.
4. Waterproof material for liquid crystals photoalignment based on azo dyes / V. S. Mikulich, An. A. Murauski, Al. A. Muravsky, V. E. Agabekov, V. S. Bezruchenko // Journal of the Society for Information Display. – 2014. – Vol. 22, iss. 4. – P. 199–203.
5. Микулич, В. С. Влияние алкильных заместителей на качество тонких пленок фотоориентируемых азокрасителей / В. С. Микулич, Ал. А. Муравский // Молодежь в науке–2014: прил. к журн. «Весці Нац. акад. навук Беларусі», В 5 ч. Ч.1. Сер. хім. навук / Нац. акад. навук Беларусі. Совет молодых ученых НАН Беларуси; редкол: С. А. Усанов (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларус. навука. – 2015. – № 1. – С. 43–47.
6. Effect of cis/trans-isomerisation on photoalignment of azo dyes / V. S. Mikulich, Al. A. Muravsky, An. A. Murauski, V. E. Agabekov // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85, № 3. – P. 571–576. ; Влияние цис/транс-изомерии на фотоориентацию азокрасителей / В. С. Микулич, Ал. А. Муравский, Ан. А. Муравский, В. Е. Агабеков // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85, № 3. – С. 407–413.
7. Effect of temperature on the photoalignment of azo dyes in thin films / V. S. Mikulich, An. A. Murauski, Al. A. Muravsky, V. E. Agabekov // Russian Journal of Physical chemistry A. – 2016. – Vol. 90, № 3. – P. 675–682. ; Влияние температуры на фотоориентацию азокрасителей в тонкой пленке / В. С. Микулич, Ан. А. Муравский, Ал. А. Муравский, В. Е. Агабеков // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 3. – С. 456–463.

8. Влияние метильных заместителей на фотоориентацию азокрасителей в тонких пленках / В. С. Микулич, Ан. А. Муравский, Ал. А. Муравский, В. Е. Агабеков // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 1. – С. 131–137.

Тезисы докладов:

9. Photoalignment dynamics of azo dyes series with different coordination metals [Электронный ресурс] / A. Muravsky, V. Agabekov, V. Mikulich, A. Murauski, I. Kukhta // 24th International liquid crystal conference, Mainz, Germany, 17–21 August 2012. USB-Flash.

10. Deposited from water photoalignment material for the orientation of liquid crystals [Электронный ресурс] / V. Mikulich, A. Muravsky, V. Agabekov, A. Murauski // 24th International liquid crystal conference, Mainz, Germany, 17–21 August 2012. USB-Flash.

11. Использование «зеленой технологии» при создании анизотропных пленок для ориентации жидких кристаллов / В. С. Микулич, Ал. А. Муравский, В. Е. Агабеков, Ан. А. Муравский // Первая всероссийская конференция по жидким кристаллам : сборник тез. докл. конф., Иваново, Россия, 17–21 сентября 2012 г. / Ивановский государственный ун-т. – Иваново, 2012. – С. 111.

12. Фотоориентант для жидких кристаллов наносимый из водных растворов / В. С. Микулич, Ал. А. Муравский, В. Е. Агабеков, Ан. А. Муравский // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования : тез. докл. II Республиканской научно-технической конференции молодых ученых, Гомель, Беларусь, 2–4 октября 2012 г. / ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2012. – С. 35–36.

13. Водонепроницаемые материалы для фотоориентации / В. Е. Агабеков, В. С. Микулич, Ан. А. Муравский, Ал. А. Муравский // XX Международный симпозиум «Передовые дисплейные технологии и световые технологии» ADLT 2012 : сборник тез. докл. конф., Крым, Украина, 8–12 октября 2012 г. – С. 25.

14. Влияние условий нанесения на качество фотоориентируемых пленок азокрасителей с межмолекулярными связями / Ал. А. Муравский, Ан. А. Муравский, В. С. Микулич, В. Е. Агабеков // XXI-й международный симпозиум «Передовые дисплейные и световые технологии» ADLT-2013 : сборник тез. докл. конф., Москва, Россия, 9–12 апреля 2013 г. / Московский государственный областной ун-т ; ред.: И.Н. Компанец, В.В. Беляев. – Москва, 2013. – С. 52–53.

15. Polarization dependent photorefractive anisotropy in azo dye film / A. A. Murauski, A. A. Muravsky, V. S. Bezruchenko, V. S. Mikulich // Optics of crystals : proceedings international scientific conference, Mozyr, Belarus, 23–26 Sep-

tember 2014. / I. P. Shamyakin Mozyr state pedagogical university. – Mozyr, 2014. – P. 35–36.

16. Микулич, В.С. Фотоориентируемые азокрасители на основе 5,5'-диоксодибензотиофена / В. С. Микулич, Ал. А. Муравский // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования : тез. докл. III Республиканской научно-технической конференции молодых ученых, Гомель, Беларусь, 4–6 ноября 2014 г. / ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2014. – С. 49–50.

17. Безрученко, В. С. Аномальное поведение энергии сцепления ориентирующих слоев азокрасителя при увеличении степени упорядочивания молекул / В. С. Безрученко, В. С. Микулич, Ал. А. Муравский // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования : тез. докл. III Республиканской научно-технической конференции молодых ученых, Гомель, Беларусь, 4–6 ноября 2014 г. / ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2014. – С. 114–116.

Патенты:

18. 4,4'-Бис[1-(4-гидрокси-3-карбокси-6-метил)фенилазо]дифенил и его металлпроизводные соли как фотоориентирующий тонкопленочный материал : пат. 17225 С2 Респ. Беларусь : МПК С 09В 31/065 (2006.01), С09К 19/56 G (2006.01), 02F 1/1337 (2006.01) / В. Е. Агабеков, П. М. Малашко, В. С. Микулич, Ал. А. Муравский, Ан. А. Муравский ; дата публ.: 30.04.2013.

19. Фотоориентируемый тонкопленочный материал, наносимый из водного раствора : заявка а 20140187 Респ. Беларусь : МПК С 09В 31/00 (2006.01) / В. С. Микулич, Турки Сауд Мохаммед Аль-Сауд, В. Е. Агабеков, Ал. А. Муравский, Солиман Н. Кховайтер, Ан. А. Муравский, Рашид Альтами ; дата публ.: 21.03.2014.

20. Фотоориентируемый тонкопленочный материал : заявка а 20150201 Респ. Беларусь : МПК С 09В 31/00 (2006.01) / В. С. Микулич, Ал. А. Муравский, Ан. А. Муравский, В. Е. Агабеков, В. С. Безрученко ; дата публ.: 10.04.2015.

РЕЗЮМЕ

Микулич Вадим Сергеевич

Формирование и свойства тонкопленочных фотоориентируемых материалов для оптических устройств

Ключевые слова. *Азокрасители, экспонирование, поляризационные спектры, тонкопленочное состояние, фотоориентация, жидкие кристаллы, азимутальная энергия сцепления, цис-транс-изомеризация, межмолекулярные взаимодействия*

Цель работы. Синтез новых дисазокрасителей с заданными свойствами, молекулы которых могут быть сориентированы в тонкопленочном состоянии поляризованным светом; установление влияния структуры молекул на их фотоиндуцированную переориентацию.

Методы исследования. УФ-/видимой области, ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия.

Полученные результаты и их новизна. Впервые показано, что положение и тип заместителей в структуре дисазокрасителей группы бензолазодифенила определяет характер переориентации молекул при облучении поляризованным светом (параллельно или перпендикулярно плоскости слоя).

Разработан фотоориентируемый материал на основе дисазокрасителя (4,4'-бис[1-(4-гидрокси-3-карбокси-6-метил)фенилазо]дифенила), тонкие пленки которого сохраняют ориентационное распределение молекул после промывки водой.

Установлено, что для тонких пленок красителей группы бензолазодифенила с ростом температуры наблюдается максимум индуцированного дихроичного отношения ($\text{ДО} = 5,8$) при 60°C и его уменьшение до 1,6 при 130°C . Для тонких пленок азокрасителей группы бензолазо-5,5'-диоксодибензотиофена с ростом температуры от 20 до 100°C наблюдается уменьшение индуцируемого ДО от 6 до 1,2.

Впервые разработаны азокрасители: калий 4,4'-бис[1-(4-оксипентил-3-карбоксилат)фенилазо]дифенил и калий 4,4'-бис[1-(4-оксипентил-3-карбоксилат)фенилазо]бензол, которые при нанесении из водного раствора формируют однородные аморфные фотоориентируемые тонкие пленки.

Рекомендации по использованию. Разработанные азокрасители пригодны для использования в качестве фотоориентируемых слоев для ориентации жидкого кристалла, при изготовлении ЖК устройств отображения информации и фотоники.

Область применения. Фотоника, физическая химия, анизотропная оптика.

РЭЗЮМЭ

Мікуліч Вадзім Сяргеевіч

Фарміраванне і ўласцівасці тонкаплёнкавых фотаарыентыруемых матэрыялаў для аптычных прылад

Ключавыя словы. *Азафарбавальнікі, экспанаванне, палярызацыйныя спектры, тонкаплёнкавы стан, фотаарыентацыя, вадкія крышталі, азімутальная энергія счাপлення, цыс-транс-ізамерызацыя, межмалекулярныя ўзаемадзеянні.*

Мэта работы. Сінтэз новых дысазафарбавальнікаў з зададзенымі ўласцівасцямі, малекулы якіх могуць быць зарыентаваны ў тонкаплёнкавым стане палярызаваным святлом; ўсталяванне ўплыву структуры малекул на іх фотаіндуцыраванную пераарыентацыю.

Метады даследавання. УФ-/бачнай вобласці, ІЧ-, ^1H і ^{13}C ЯМР-спектраскапія.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Упершыню паказана, што становішча і тып замяшчальнікаў у структуры дысазафарбавальнікаў групы бензолазадыфенілу вызначае характар пераарыентацыі малекул пры апраменьванні палярызаваным святлом (паралельна або перпендыкулярна плоскасці пласта).

Распрацаваны фотаарыентыруемы матэрыял на аснове дысазафарбавальніка (4,4'-біс[1-(4-гідрокі-3-карбокі-6-метыл)фенілаза]дыфенілу), тонкія плёнка якога захоўваюць арыентацыйнае размеркаванне малекул пасля ачысткі вадой.

Устаноўлена, што для тонкіх плёнак фарбавальнікаў групы бензолазадыфенілу з ростам тэмпературы назіраецца максімум індуцыраваных дыхраічных адносін ($DA = 5,8$) пры 60°C і яго памяншэнне да 1,6 пры 130°C . Для тонкіх плёнак азафарбавальнікаў групы бензолаза-5,5'-дыоксадыбензатыафену з ростам тэмпературы ад 20 да 100°C назіраецца памяншэнне індуцыраваных DA ад 6 да 1,2.

Упершыню распрацаваны азафарбавальнікі: калій 4,4'-біс[1-(4-оксіпентыл-3-карбаксілат)фенілаза]дыфеніл і калій 4,4'-біс[1-(4-оксіпентыл-3-карбаксілат)фенілаза]бензол, якія пры нанясенні з воднага раствору фарміруюць аднародныя аморфныя фотаарыентыруемыя тонкія плёнка.

Рэкамендацыі па выкарыстанні. Распрацаваныя азафарбавальнікі прыдатныя для выкарыстання ў якасці фотаарыентыруемых пластоў для арыентацыі вадкага крышталю, пры вырабе ВК устройстваў адлюстравання інфармацыі і фатонікі.

Вобласць ужывання. Фатоніка, фізічная хімія, анізатропная оптыка.

SUMMARY

Mikulich Vadzim

Thin-film photo-oriented materials for optical devices: formation and properties

Keywords. *azo dyes, exposure, polarization spectra, thin-film state, photoalignment, liquid crystals, azimuthal anchoring energy, cis-trans- isomerization, intermolecular interactions*

The aim of work. Synthesis of new disazo dye with specified properties, whose molecules in the thin film state can be oriented with polarized light; determination of molecular structure influence on the photoinduced reorientation.

Methods of investigation. UV/visible, IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

The obtained results and its' novelty. It was shown for the first time that the position and the type of the substituents in the structure of disazo dye, benzenazodiphenyl group, determine the nature of molecular reorientation induced by polarized light exposure (parallel or perpendicular to the plane of the layer).

Novel photoalignment material based on disazo dye (4,4'-bis[1-(4-hydroxy-3-carboxy-6-methyl)phenylazo]diphenyl) is developed, whose thin films maintain molecular orientational distribution after surface wash with water.

The presence of temperature optimum of 60°C is established that maximizes the value of the photo-induced dichroic ratio ($\text{DR} = 5,8$) for the thin films of dyes based on benzenazodiphenyl group, while further temperature raise leads to the decrease of the DR down to 1,6 at 130°C. For thin films of azo dyes based on benzenazo-5,5'-dioxodibenzothiophene group, increasing of the temperature from 20 to 100°C results into decrease of the DR value from 6 to 1,2.

Novel azo dyes are developed: potassium 4,4-bis[1-(4-hydroxypentyl-3-carboxylate)phenylazo]diphenyl and potassium 4,4'-bis[1-(4-hydroxypentyl-3-carboxylate)phenylazo]benzene that form homogeneous amorphous thin films on deposition from aqueous solutions, which possess the photoalignment properties – reported first time ever.

Recommendations on application. Azo dyes developed are suitable for application as the photoalignment layers for orientation of liquid crystals in the information display and photonic devices.

Application area. photonics, physical chemistry, anisotropic optics.