

УДК 547.97:535.8+541.147

Синтез и исследование оптических свойств фторсодержащего хромофора дисперсный оранжевый DO1

В.И. Соколов^{1,2}, А.С. Ахманов^{1,2}, Е.С. Василенко¹, И.О. Горячук¹,
С.И. Молчанова¹, Ю.Е. Погодина³, Е.В. Полунин³

1 – Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук, 119333, Ленинский проспект, д. 59, г. Москва, Россия

2 – Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных
исследований Российской академии наук, 117218, Нахимовский проспект, д. 36, к. 1, г.
Москва, Россия

3 - Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991,
Ленинский проспект, д. 47, г. Москва, Россия

Ключевые слова: фторсодержащие электрооптические хромофоры, полимеризация, фотоосвещение, полимерные волноводы.

Аннотация

Синтезирован новый электрооптический полимерный материал на основе полиметилметакрилата с фторсодержащим хромофором дисперсный оранжевый DO1 (Disperse Orange 1) в боковой цепи. Показано, что под действием лазерного излучения с длиной волны 440 нм происходит просветление полимера, что обусловлено необратимой фотодеструкцией хромофора DO1. Установлено, что в процессе фотодеструкции показатель преломления n полимера уменьшается, при этом его изменение на длине волны 632.8 нм может достигать $\Delta n = 0.028$. Это позволяет путем селективного лазерного воздействия изготавливать из данного электрооптического материала каналные волноводы и другие элементы интегрально – оптических устройств.

Введение

Электрооптические (ЭО) полимерные материалы находят широкое применение при создании высокоскоростных интегрально – оптических модуляторов для телекоммуникационного С – диапазона длин волн 1530 – 1565 нм [1 - 8]. Такие материалы создаются либо путем введения молекул хромофора, способных изменять свой показатель преломления под действием приложенного электрического поля, в пассивную полимерную матрицу (система guest – host) [4 - 6], либо путем их химического встраивания в боковые цепи полимерной макромолекулы (система side – chain) [7, 8]. Второй метод является более перспективным, поскольку включение хромофора в боковую цепь уменьшает его подвижность, что препятствует агрегации хромофоров, приводящей к снижению электрооптического коэффициента r_{33} . Известно, что углеводородные ЭО хромофоры, такие как DR1, DR13 [6, 8], обладают заметным поглощением в С – диапазоне спектра. Поэтому, важное значение имеет синтез новых хромофоров, которые, наряду с большим электрооптическим коэффициентом r_{33} , обладают высокой оптической прозрачностью в данной спектральной области. Для

увеличения оптической прозрачности ЭО полимерных материалов в телекоммуникационном С – диапазоне длин волн мы предлагаем использовать фторсодержащие хромофоры. Идея данного подхода состоит в том, что замена легких атомов водорода на более тяжелые атомы фтора приводит к смещению колебательных обертонов, ответственных за поглощение в С - диапазоне, в сторону больших длин волн [9]. В результате уменьшается коэффициент поглощения полимерного материала в С – области спектра.

В настоящей статье сообщается о синтезе нового фторсодержащего хромофора дисперсный оранжевый DO1 (Disperse Orange 1). Получен полимерный материал, представляющий собой полиметилметакрилат с ковалентно присоединенным хромофором DO1 в боковой цепи. Изготовлены световедущие пленки толщиной 0.5 – 4 мкм из этого материала. Показано, что под действием лазерного излучения с длиной волны 440 нм происходит просветление полимера, обусловленное необратимой фотодеструкцией хромофора DO1. Установлено, что в процессе фотодеструкции показатель преломления n полимерного материала уменьшается, причем изменение n может достигать $\Delta n = 0.028$. Это позволяет путем селективного лазерного фотоосветления полимера PMMA/DO1 изготавливать каналные оптические волноводы, волноводные разветвители, направленные ответвители, а также волноводные интерферометры Маха – Цендера, необходимые для создания высокоскоростных интегрально – оптических модуляторов для телекоммуникационного С – диапазона длин волн.

1. Синтез полиметилметакрилата с ковалентно присоединенным фторсодержащим хромофором DO1

Синтез ПММА с фторсодержащим электрооптическим хромофором в боковой цепи проводился в три стадии. На первом этапе синтезировался собственно хромофор DO1 (вещество 1 на Рис. 1). На втором этапе, данный хромофор ковалентно подсоединялся к молекуле метакрилоилхлорида. На третьем этапе осуществлялась радикальная термическая полимеризация с образованием электрооптического полимера PMMA/DO1. Данные стадии иллюстрируются схемой, представленной на Рис. 1.

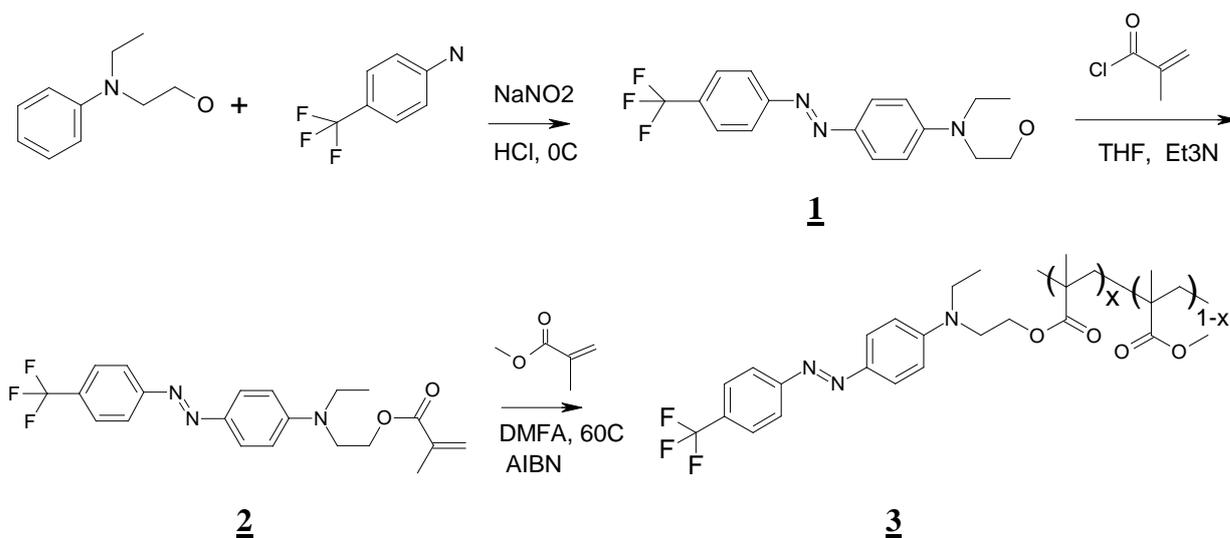


Рис. 1. Схема синтеза полимера ПММА с фторсодержащим электрооптическим хромофором DO1 в боковой цепи. Вещество 1 – хромофор DO1, 2 – метакриловый эфир с ковалентно присоединенным хромофором DO1, 3 – полимер PMMA/DO1.

Спектры ¹H ЯМР веществ 1, 2, 3 сняты на приборе Bruker AM300 (300 МГц) в CDCl₃.

4-(4-трифторметилфенилазо)-N-этил-N-(2-гидроксиэтил)анилин (**1**)

4-трифторметиланилин (5 г) растворили в смеси 3,7 мл конц. HCl и 11,2 мл воды. Охладили до 0°C и добавили маленькими порциями за 1 час 2,21 г NaNO₂. Раствор перемешивали 30 мин при 0°C. N-этил-N-гидроксиэтиланилин растворили в 15 мл 10% HCl, за 10 мин прибавили этот раствор по каплям к реакционной смеси и перемешивали при 0°C в течение часа. Добавили 10% раствор гидроксида натрия до pH 8 и образования осадка, который отфильтровали и высушили на воздухе до постоянного веса. Получено 5,85 г вещества **1** в виде темно-оранжевых кристаллов, т.пл. 95-98°C. Выход 55,8%.

Спектр ¹H ЯМР: 1.22(t, 3H), 3.6(m, 4H), 3.85(t, 2H), 6.8(d, 2H), 7.75(d, 2H), 7.9(m, 4H).

4-(4-трифторметилфенилазо)-N-этил-N-(2-метакрилоксиэтил)анилин (**2**)

Растворили соединение **1** (2,84 г) в 5 мл ТГФ, добавили 1,3 мл триэтиламина. Охладили до 0°C. Прибавили по каплям раствор свежеперегнанного метакрилоилхлорида (1 мл) в 3 мл ТГФ и перемешивали 24 часа при комнатной температуре. Затем осадок отфильтровали, промыли ТГФ и упарили фильтрат в вакууме до постоянного веса. Остаток растворили в CHCl₃, промыли раствор водой (3 x 20 мл) и упарили до постоянного веса при 40°C. Получено 1,54 г продукта **2** в виде оранжевых кристаллов, т.пл 73-75°C. Выход 57%.

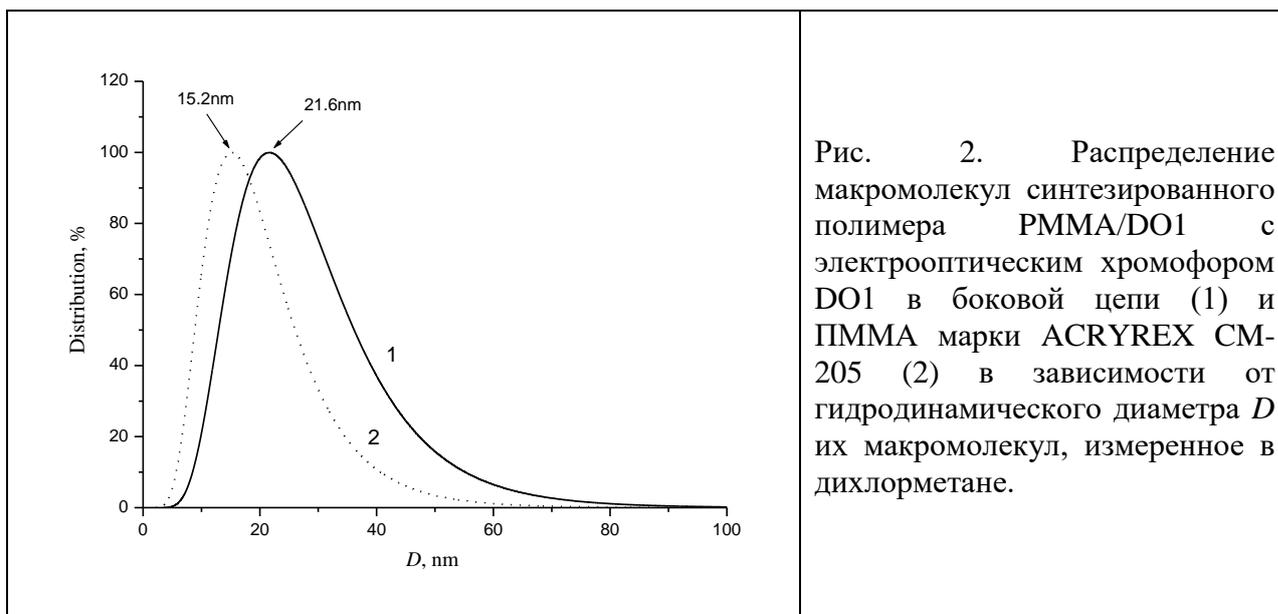
Спектр ¹H ЯМР: 1.28(t, 3H), 3.55(q, 2H), 3.75(t, 2H), 4.4(t, 2H), 5.6(s, 1H), 6.13(s, 1H), 6.8(d, 2H), 7.73(d, 2H), 7.95(m, 4H).

Сополимер эфира **2** с метилметакрилатом (**3**)

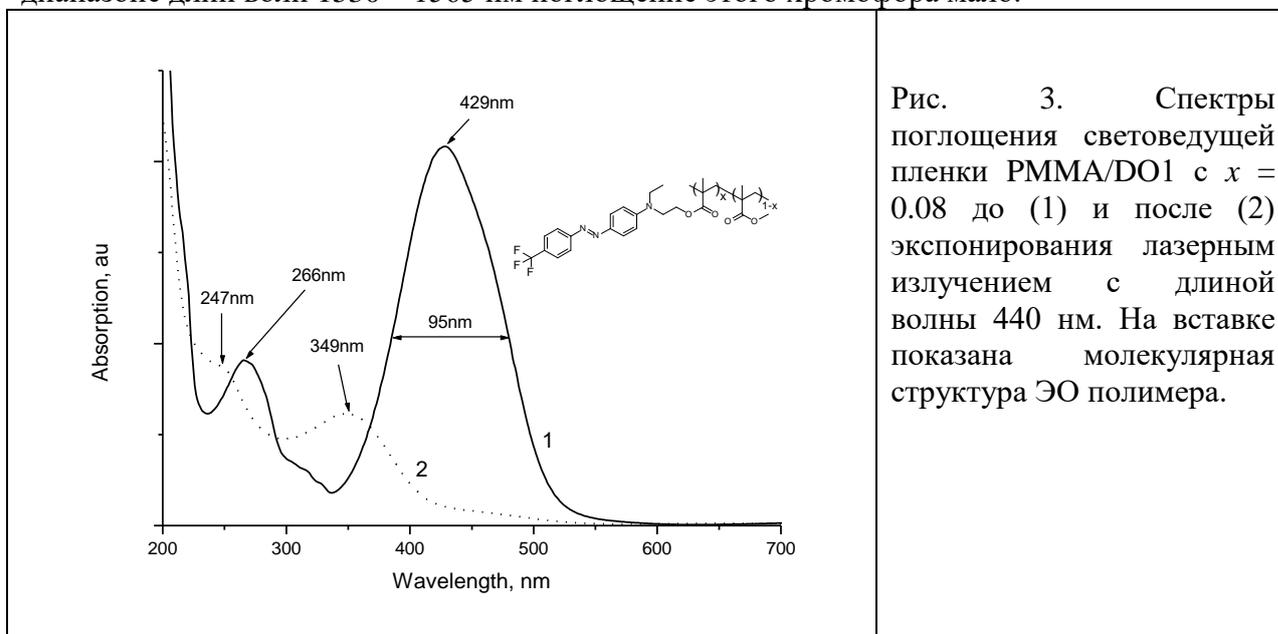
Соединение **2** (0,75 г, 1,85 мМ) растворили в 4 мл ДМФА, добавили 1,77 мл (16,7 мМ) метилметакрилата и 75 мг AIBN. После перемешивания при 60°C 24 часа реакционную смесь вылили в охлажденный до 0°C метанол, выпавший осадок отфильтровали, промыли метанолом и высушили на воздухе до постоянного веса. Получено 2,05 г продукта **3** (x = 0.08) в виде оранжевого порошка. Выход 85%. Таким образом, молярная концентрация хромофора в полимере PMMA/DO1 составила ≈ 8%.

Спектр ¹H ЯМР: 1.28(t, 3H), 1,75(m, CH₃ цепи), 7H(2CH₂N+3CH₃O цепи), 4,2(m, 2H), 6.8(d, 2H), 7,73(d, 2H), 7.95(m, 4H).

Для оценки среднего молекулярного веса M_w синтезированного полимера PMMA/DO1 был измерен гидродинамический диаметр D молекул этого полимера в дихлорметане с использованием анализатора размеров наночастиц/белков 90Plus_Zeta (Brookhaven Instruments Corp., США). Дихлорметан был выбран в качестве растворителя потому, что PMMA/DO1 в нем хорошо растворяется, при этом показатель преломления дихлорметана $n_D = 1.4244$ при 20 °C заметно отличается от показателя преломления $n = 1.538$ полимера PMMA/DO1 (см. ниже). На Рис. 2 представлено распределение макромолекул данного полимера в зависимости от D . Для сравнения на этом же рисунке дано распределение макромолекул для полимера ПММА марки ACRYREX CM-205. Как видно из Рис. 2, средний гидродинамический диаметр молекул PMMA/DO1 составляет $D_{avr} = 21.6$ нм, в то время как для ACRYREX CM-205 $D_{avr} = 15.2$ нм. Предполагая, что плотности полимерных глобул PMMA/DO1 и ACRYREX CM-205 в дихлорметане близки, можно сделать вывод, что средняя длина макромолекулы PMMA/DO1 в три раза превышает среднюю длину макромолекулы ACRYREX CM-205. Принимая во внимание, что для последнего полимера $M_w \approx 5 \times 10^5$ г/моль [10], можно оценить молекулярный вес полимера PMMA/DO1 как $M_w \approx 1.5 \times 10^6$ г/моль.



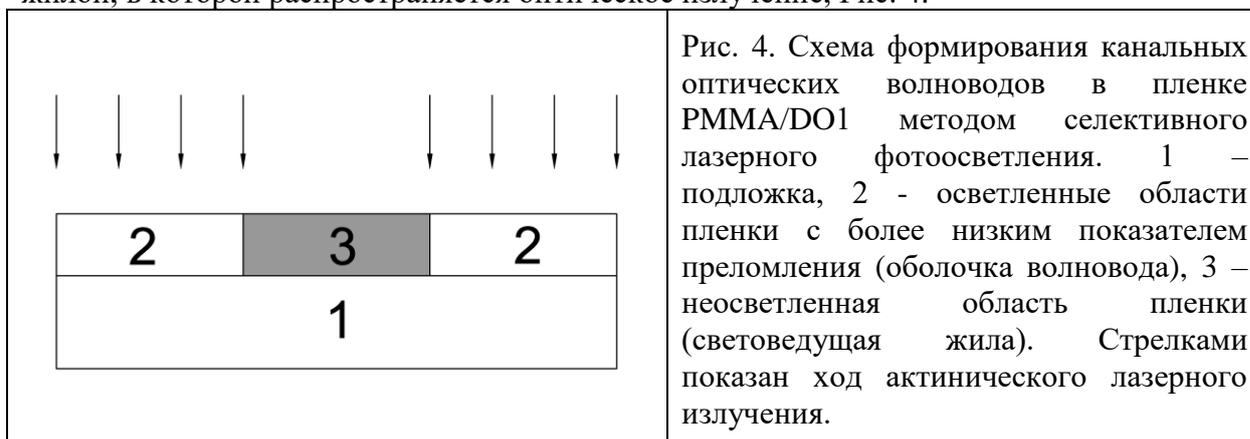
Световедущие пленки из синтезированного электрооптического полимера толщиной H_f от 0.5 до 4 мкм формировались методом центрифугирования из растворов PMMA/DO1 в хлорбензоле на кварцевых подложках, а также на кремниевых подложках с термически выращенным оксидным слоем. Спектр поглощения свеженанесенной на кварцевую подложку пленки PMMA/DO1 иллюстрируется кривой 1 на Рис. 3. Видно, что ЭО полимер имеет интенсивные полосы поглощения в видимой и УФ областях спектра с центрами вблизи 429 нм и 266 нм, обусловленные поглощением света молекулами хромофора. Отметим, что электрооптический хромофор DO1 обладает заметным поглощением только в видимой и УФ областях спектра, в телекоммуникационном С – диапазоне длин волн 1530 – 1565 нм поглощение этого хромофора мало.



На Рис. 3 приведен также спектр поглощения данной пленки после экспонирования излучением диодного лазера с длиной волны 440 нм, расположенной вблизи пика поглощения хромофора DO1. Из сравнения кривых 1 и 2 следует, что в процессе экспонирования интенсивность полос поглощения с центрами вблизи 429 и 266 нм

уменьшается, при этом возникают новые полосы поглощения с центрами вблизи 349 и 247 нм. Такое изменение спектра поглощения обусловлено необратимой фотодеструкцией хромофора DO1 с потерей окраски (эффект фотоосветления [6, 11]).

Фотодеструкция молекул хромофора DO1 сопровождается изменением их поляризуемости и, как следствие, изменением показателя преломления n полимерного материала. Для определения величины изменения показателя преломления Δn , методом центрифугирования на кремниевых подложках с термически выращенным «толстым» оксидным слоем (толщина оксидного слоя 2.1 мкм) были изготовлены пленки из полимера PMMA/DO1 толщиной ≈ 2 мкм. Измерение показателя преломления полимера в процессе фотоосветления осуществлялось методом резонансного возбуждения волноводных мод в пленке на длине волны 632.8 нм с использованием призмного устройства связи Metricon 2010M. Установлено, что показатель преломления полимера PMMA/DO1 монотонно уменьшается в процессе фотоосветления, причем уменьшение может достигать $\Delta n = 0.028$. Такое изменение показателя преломления является достаточным для формирования канальных оптических волноводов с числовой апертурой ЧА = 0.29. Отметим, что под действием актинического лазерного излучения в пленке PMMA/DO1 образуются области с пониженным показателем преломления, служащие оболочкой волновода, а неэкспонированный электрооптический материал является световедущей жилой, в которой распространяется оптическое излучение, Рис. 4.



Таким образом, путем пространственно - селективного лазерного фотоосветления электрооптических полимерных пленок PMMA/DO1 можно изготавливать канальные оптические волноводы, а также другие элементы интегрально – оптических устройств: волноводные разветвители, направленные ответвители, и т.д. Этим методом можно, в частности, формировать волноводные интерферометры Маха – Цендера, которые необходимы для создания высокоскоростных интегрально – оптических модуляторов.

Заключение

Синтезирован новый фторсодержащий электрооптический хромофор DO1. Разработана методика создания полимера PMMA с ковалентно подсоединенным хромофором DO1 в боковой цепи. Изготовлены световедущие пленки из данного полимера. Показано, что под действием лазерного излучения с длиной волны 440 нм происходит фото осветление полимера PMMA/DO1, сопровождающееся уменьшением показателя преломления n материала. Измеренное уменьшение n на длине волны 632.8 нм составило $\Delta n = 0.028$, что позволяет формировать различные волноводные элементы интегрально-оптических устройств в данном ЭО материале под действием лазерного излучения.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части исследования оптических свойств хромофоров, РФФИ (проект № 17-07-01478) в части разработки методов синтеза фторсодержащих электрооптических хромофоров.

Литература

1. Dalton. L., Benight S. Theory-Guided Design of Organic Electro-Optic Materials and Devices // *Polymers*. 2011. V. 3. P. 1325. 10.3390/polym3031325.
2. Liu J., Xu G., Liu F., Kityk I., Liu X., Zhen Z. Recent advances in polymer electro-optic modulators // *RSC Advances*. 2015. V. 5, P. 1578. 10.1039/C4RA13250E.
3. Zhang H., Oh M.C., Szep A., Steier W.H., Zhang C., Dalton L.R., Erlig H., Chang Y., Chang D.H., Fetterman H.R. Push-pull electro-optic polymer modulators with low half-wave voltage and low loss at both 1310 and 1550 nm // *Applied Physics Letters*. 2001. V. 78. № 20. P. 3136. 10.1063/1.1372203.
4. Zheng C.T., Zhang L.J., Qv L.C., Liang L., Ma C.S., Zhang D.M., Cui Z.C. Nanosecond polymer Mach-Zehnder interferometer electro-optic modulator using optimized micro-strip line electrode // *Opt. Quant. Electron*. 2013. V. 45. № 3. P. 279. 10.1007/s11082-012-9629-1.
5. Nazmieva G.N., Vakhonina T.A., Ivanova N.V., Mukhtarov A.Sh., Smirnov N.N., Yakimansky A.V., Balakina M.Yu., Sinyashin O.G. Testing of the ways for synthesis of new nonlinear optical epoxy-based polymers with azochromophores in the side chain // *European Polymer Journal*. 2015. V. 63. P. 207-216.
6. Соколов В.И., Ахманов А.С., Ашарчук И.М., Горячук И.О., Хайдуков К.В., Назаров М.М. Формирование канальных оптических волноводов в полиметилметакрилате с внедренным электрооптическим хромофором DR13 методом фото осветления. // *Оптика и спектроскопия*. 2017. Т. 122. № 3. С. 128–134.
7. Michel S., Zyss J., Ledoux-Rak I., Nguyen C.T. High-performance electro-optic modulators realized with a commercial side-chain DR1-PMMA electro-optic copolymer. // *Proceedings of SPIE. Organic Photonic Materials and Devices XII*. 2010. V. 7599. P. 75990I. 10.1117/12.841339.
8. Денисюк И.Ю., Бурункова Ю.Э., Позднякова С.А., Баля В.К., Жук Д.И., Фокина М.И. Полимерный электрооптический модулятор для радиофотоники // *Опт. и спектр*. 2015. Т. 119. № 4. С. 691. 10.7868/S0030403415100104.
9. W. Groh. Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers. // *Makromol. Chem*. 1988. V. 189. P. 2861 – 2874.
10. <http://www.chimeicorp.com/>.
11. Nakanishi M., Sugihara O., Okamoto N., Hirota K. Ultraviolet photobleaching process of azo dyedoped polymer and silica films for fabrication of nonlinear optical waveguides // *Applied Optics*. 1998. V. 37. № 6, P. 1068. 10.1364/AO.37.001068.