

УДК 541.64:547.458.81

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛОЛОЗЫ

© 2004 г. А. М. Бочек*, А. В. Теньковцев*, М. М. Дудкина*,
В. Н. Лукошкин**, Г. Н. Матвеева*, Т. Е. Суханова*

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 24.06.2003 г.

Принята в печать 27.11.2003 г.

Получены композиционные материалы на основе гидратцеллюлозы и 4-(4'-нитрофениламино)масляной кислоты, способные к проявлению нелинейно-оптических эффектов второго порядка, в 30 раз превосходящих восприимчивость кристаллов мочевины. Методом рентгеноструктурного анализа изучена структурная организация пленок. Показано, что пленки с включенным в их состав хромофором представляют собой нанокомпозитные системы, в которых нанокристаллы хромофора расположены в аморфных зонах гидратцеллюлозы. Изменение интенсивности второй гармоники в зависимости от угла ориентации падающего излучения указывает на специфическую пространственную упорядоченность нанокристаллов хромофора в аморфных зонах пленки.

В настоящее время все большее значение приобретают оптические системы хранения и передачи информации. В связи с этим непрерывно возрастаает потребность в новых функциональных оптических материалах, что в первую очередь касается материалов, обеспечивающих высокую эффективность работы оптических переключателей и усилителей, необходимых для использования в оптических компьютерах. Кроме того, нужно обеспечить возможность совмещения этих материалов с уже существующими оптическими устройствами, такими как волноводы и оптические волокна. Как известно [1], нанокомпозиты обладают необходимым комплексом свойств, в частности стабильностью фотофизических характеристик и возможностью переработки материала из раствора или расплава, что дает возможность эффективно применять их в указанной области.

Общим принципом создания нелинейно-оптически активных нанокомпозитов является диспергирование вещества, ответственного за проявление оптических свойств, в полимерной матрице, позволяющей переработать композиционный материал в волокна и пленки [2]. При этом актив-

E-mail: bochek@imc.macro.ru (Бочек Александр Михайлович).

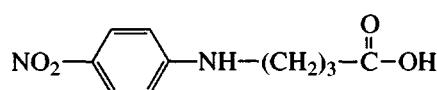
ным компонентом композита могут быть нанокристаллы полупроводников, низкомолекулярные соединения и полимеры [3]. Материалом матрицы обычно служат различные типы полимеров, сополимеров, смеси полимеров, стекол или керамик. Следует подчеркнуть, что нанокомпозиты типа “низкомолекулярное соединение–полимер” применяются при создании материалов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами [4].

Нелинейно-оптически активные материалы могут быть использованы для создания оптических переключателей различного типа, а также для манипулирования длиной волны когерентного излучения. В этой связи наибольший интерес представляют соединения, проявляющие способность к генерации второй гармоники. Введение этих веществ в состав композита дает возможность стабилизировать нелинейно-оптический эффект, причем эффективность генерации может быть увеличена, если размер частиц не превышает 1 мкм [5].

Однако введение нелинейно-оптически активных хромофоров в полимерные системы – достаточно сложная задача. Как правило, процесс создания композиционного материала заключается

в диспергировании хромофора в полимерной матрице [6], что приводит к так называемой системе "гость–хозяин". Этот подход имеет ряд недостатков, главным из которых является отсутствие термодинамической совместимости в системе "низкомолекулярное вещество–полимер". С другой стороны, совместимость можно увеличить путем использования сильных нековалентных взаимодействий между полярными группами хромофора и полимерной матрицы. В работах [7, 8] показано, что данный подход открывает новые возможности для создания нелинейно-оптически активных материалов.

С учетом изложенного выше в настоящей работе предложен новый подход к созданию таких материалов, в которых нанокристаллы хромофора интеркалированы в целлюлозную матрицу. В качестве нелинейно-оптически активного низкомолекулярного соединения использовали 4-(4'-нитрофениламино)масляную кислоту (**НФАМК**)



Выбор указанного хромофора обусловливался тем, что, как ожидалось, возникновение системы водородных связей между карбоксильной группой хромофора и гидроксильными группами целлюлозы уменьшит потенциальную термодинамическую несовместимость компонентов композита. Кроме того, хиральное окружение хромофора значительно усиливает эффект генерации второй гармоники [9].

Следует отметить, что при взаимодействии мочевины с целлюлозой можно получить высокомолекулярные соединения включения [10], смесь полимера с кристаллической мочевиной, а также аддукт целлюлозы с мочевиной или "твёрдый раствор" мочевины в аморфных областях целлюлозы [11] в зависимости от условий обработки целлюлозы растворами низкомолекулярных соединений. В настоящей работе в качестве нанокомпозитных материалов, способных к проявлению нелинейно-оптических эффектов, исследовались гидратцеллюлозные пленки с включенными в их состав кристаллами НФАМК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

НФАМК синтезировали по методу [12].

В качестве исходного материала использовали промышленную гидратцеллюлозную пленку со степенью полимеризации 640. Степень упорядоченности (кристалличности) целлюлозы в пленке, определенная методом рентгенодифрактометрии, составляла 0.45. Образец пленки предварительно кипятили 1 ч в горячей воде, сушили при комнатной температуре в течение 12 ч и далее при 105°C до постоянной массы, после чего помещали в 8.0 и 4.0%-ные растворы **НФАМК** в ДМСО. Образцы выдерживали 1 ч в растворе красителя при 40°C, затем 2 ч охлаждали до комнатной температуры. С поверхностей обработанных пленок избыток раствора удаляли фильтровальной бумагой, и пленки сушили в течение 10–15 ч при 50°C и далее при 105°C до постоянной массы (2–3 ч). Полученные в результате модификации пленки имели желтую окраску и были прозрачны в видимом диапазоне длины волн.

Пленки, обработанные 4%-ным раствором **НФАМК** в ДМСО, содержали 1.5% хромофора, а обработанные 8%-ным раствором – 3.2% хромофора. Количество **НФАМК** в пленках определяли экстракцией хромофора из полимерной матрицы растворителем. Образцы обработанных и высушенных до постоянной массы пленок помещали в бюксы, заливали перегнанным ДМСО и выдерживали 0.5 ч при 40°C при перемешивании, после чего сливали окрашенный ДМСО и добавляли новую порцию растворителя. Операцию отмычки пленок от **НФАМК** проводили 10 раз. Степень отмычки пленок определяли по изменению оптической плотности растворов ДМСО при длине волны $\lambda = 400$ нм с помощью фотоэлектрического колориметра КФК-2. Отмытые пленки сушили при 105°C до постоянной массы, после чего взвешивали и определяли количество экстрагированного из пленки **НФАМК**.

Модифицированные пленки исследовали методом РСА на дифрактометре ДРОН-3.0. Использовали CuK_{α} -излучение, монохроматизацию которого осуществляли Ni-фильтром.

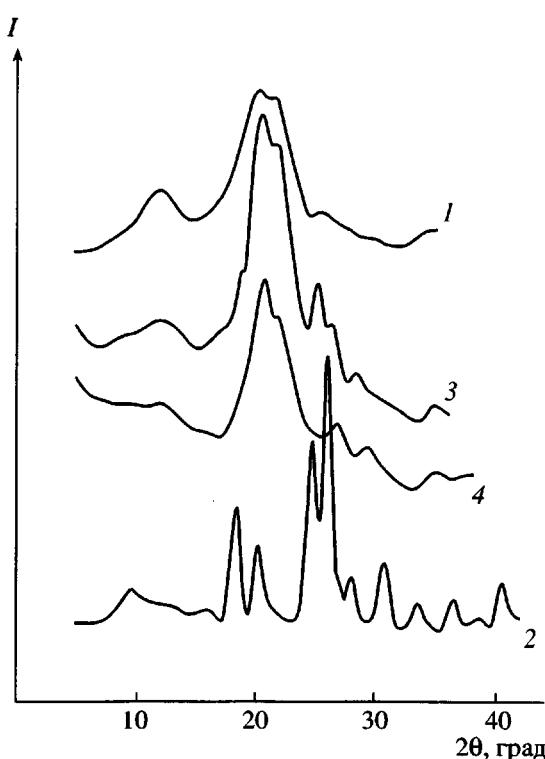
Для оценки нелинейно-оптических свойств синтезированных материалов использовали метод генерации второй гармоники. Для возбуждения образцов применялся импульсный Nd-YAG-лазер, длина волны излучения которого составляла 1.06 мкм. Лазер работал в режиме модулированной добротности при длительности импульса

15 нс. Энергию излучения в импульсе варьировали в широких пределах (до 30 мДж). Гауссов пространственный профиль лазерного пучка задавали селекцией высших поперечных мод с помощью внутрирезонаторной диафрагмы. На исследуемый образец *p*-поляризованное излучение фокусировали выпуклой сферической линзой с фокусным расстоянием 100 мм. Часть излучения (4%) отщепляли светоделителем на откалиброванный фотодиод ФД-24К. После образца излучение второй гармоники направляли линзовой системой на входную щель решеточного монохроматора МДР-2 и далее на фотоумножитель ФЭУ-106. Электрические сигналы с обоих фотоприемников поступали на интегрирующие аналого-цифровые преобразователи и через приборный интерфейс КАМАК на персональный компьютер для последующей обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прозрачность полученных пленок в видимой области длины волн дает основание полагать, что низкомолекулярный компонент присутствует в составе композита в виде нанокристаллов с диаметром менее 500 нм или в молекулярно-дисперсной форме. Растворы НФАМК в молекулярно-дисперсной форме не проявляют нелинейно-оптической активности вследствие отсутствия упорядоченности системы, в то время как полученные композиты оптически активны. Это позволяет утверждать, что в исследуемом материале низкомолекулярное соединение находится в виде кристаллов диаметром менее 500 нм. Отметим, что при содержании НФАМК в пленке выше "критического" (>4.0 мас. %) происходит помутнение пленок, что указывает на рост кристаллов хромофора с повышением его концентрации в полимерной матрице. Для более детального анализа пленок были получены дифрактограммы исходной гидратцеллюлозной пленки, порошкового кристаллического НФАМК и пленок, обработанных растворами НФАМК различной концентрации (4 и 8%) (рис. 1).

Для чистой гидратцеллюлозной пленки характерной является дифрактограмма полиморфной формы Ц II [13]. В настоящее время принято считать, что макромолекулы целлюлозы в полиморфной форме Ц II располагаются в элементарной кристаллической ячейке антипараллельно. Параметры моноклинной элементарной ячейки Ц II



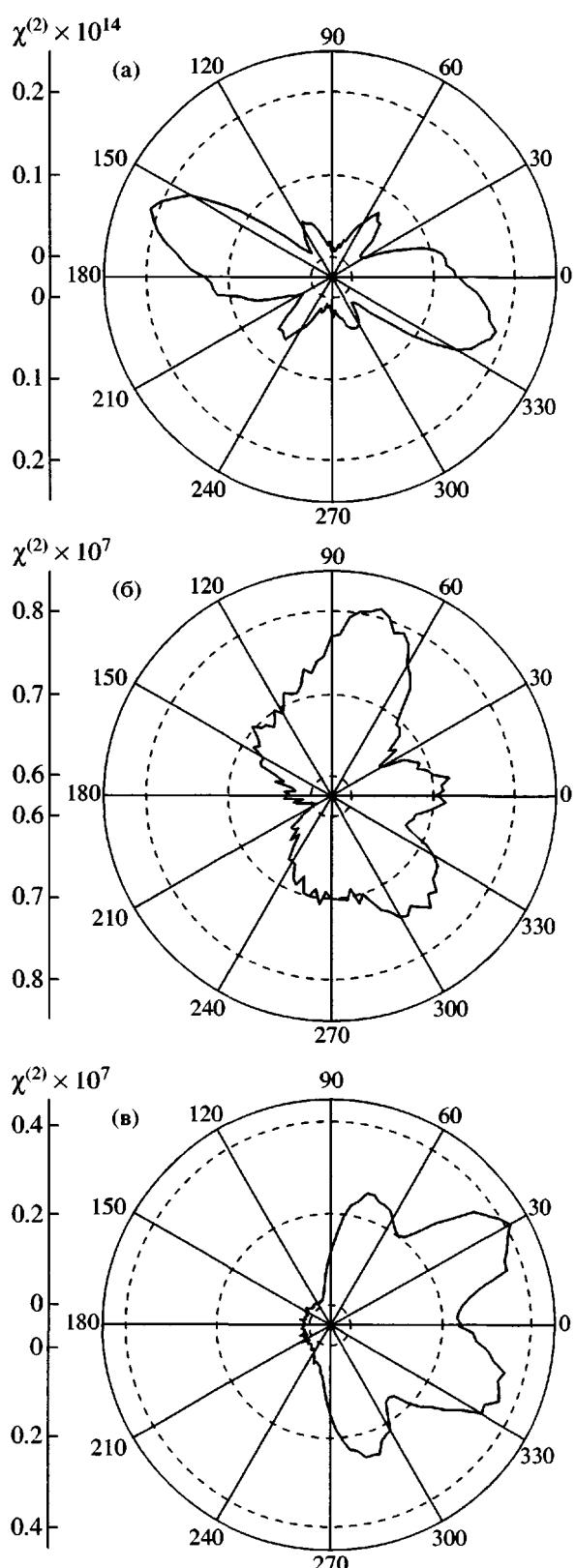


Рис. 2. Зависимости интенсивности второй гармоники кристалла $\chi^{(2)}$ от ориентации падающего излучения для кристалла кварца (а) и нанокомпозитных гидратцеллюлозных пленок, содержащих 3.2% НФАМК (б, в). $\chi^{(2)}$ – ед. СГСЭ. Пояснения в тексте.

испарением растворителя происходит формирование интеркалированных в полимерную матрицу кристаллов хромофора, диспергированных наnanoуровне. Нанокристаллы НФАМК расположены в аморфных зонах целлюлозы, на что указывает постоянство рефлексов, относящихся к высокоупорядоченной целлюлозе. Важно отметить, что, изменяя количество введенного в полимерную матрицу хромофора, можно менять размеры кристаллов и их количество в аморфных зонах целлюлозы.

Исследование полученных нанокомпозитных пленок показало, что они обладают достаточно высокой способностью к проявлению нелинейно-оптических эффектов второго порядка. Установлено, что эти пленки имеют восприимчивость $\chi^{(2)}$, равную $(2 \times 10^{-8})-(8 \times 10^{-8})$ ед. СГСЭ в зависимости от содержания красителя, причем эффект наблюдается без предварительного полинга и зависит от ориентации образца. Это, несомненно, обусловлено способностью системы к самоупорядочению. Отметим, что найденные величины $\chi^{(2)}$ в 8–30 раз выше значений восприимчивости второго порядка для кристаллов мочевины (3.4×10^{-9} ед. СГСЭ), которые принято считать общепризнанным стандартом для оценки эффективности генерации второй гармоники. Экстраполяция полученных данных к 100%-ному содержанию НФАМК дает $\chi^{(2)} = 2.4 \times 10^{-7}$ ед. СГСЭ, что практически совпадает со значением $\chi^{(2)}$ для кристаллов красителя (2.7×10^{-7} ед. СГСЭ). Это дает основание утверждать, что ответственными за возникновение нелинейно-оптического эффекта в исследуемой системе являются именно нанокристаллы НФАМК.

Изменение интенсивности второй гармоники при вариации угла ориентации падающего излучения (рис. 2) указывает на определенную пространственную упорядоченность нанокристаллов НФАМК в аморфных зонах гидратцеллюлозной пленки. По-видимому, эта специфическая упорядоченность обусловлена “морфологией” аморфных зон (размеры и форма аморфных зон в пленках могут быть различными) и взаимодействием через водородные связи карбоксильных групп хромофора, расположенных на поверхности нанокристаллов, с гидроксильными группами полимера, что приводит к пространственной стабилизации нанокристаллов в полимерной пленке. Вероятно, различиями в “морфологии” аморфных

зон в гидратцеллюлозной пленке можно объяснить и различие в форме зависимостей интенсивности генерации второй гармоники от угла ориентации пленки, которые были получены в разных местах одного и того же образца (рис. 2б и 2в). Для высокосимметричной структуры эталона (кристалла кварца) характерной является симметричная розетка в виде "восьмерки" (рис. 2а), тогда как для нанокомпозитной пленки наблюдаются несимметричные кривые, указывающие на существенную пространственную упорядоченность нанокристаллов в полимерной матрице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beecroft L.L., Ober C.K. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 6. P. 1302.
2. Alivisatos A.P. // Science. 1996. V. 271. № 5251. P. 933.
3. Steigerwald M.L., Brus L.E. // Accounts Chem. Res. 1990. V. 23. № 6. P. 183.
4. He G.S., Wung C.J., Xu G.C., Prasad P.N. // Appl. Opt. 1991. V. 30. № 18. P. 3810.
5. Jeng R.J., Chen Y.M., Jain A.K., Kumar J., Tripathy S.K. // Chem. Mater. 1992. V. 4. № 5. P. 972.
6. Burland D.M., Miller R.D., Walsh C.A. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 1. P. 31.
7. Tenkovtsev A.V., Dudkina M.M., Yakimansky A.V., Lukoshkin V.V., Komber H., Häussler L., Böhme F. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 20. P. 7100.
8. Choi L.S., Kim Oh-Kil // Macromolecules. 1998. V. 31. № 26. P. 9406.
9. Verbiest T., Vanelshocht S., Kauranen M., Hellmann L., Snauwaert J., Nuckolls C., Katz T.J., Persoons A. // Science. 1998. V. 282. № 5390. P. 912.
10. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев: Наукова думка, 1982.
11. Петропавловский Г.А., Зимина Т.Р., Григорьев А.И. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 8. С. 1843.
12. Reppe H., Mitarbeiter A. // Liebig Ann. Chem. 1955. B. 595. S. 201.
13. Баклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. М.: Мир, 1974. Т. 1.

Nonlinear Optically Active Nanocomposites Based on Cellulose

A. M. Bochek*, A. V. Ten'kovtsev*, M. M. Dudkina*, V. N. Lukoshkin**,
G. N. Matveeva*, and T. E. Sukhanova*

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

Abstract—Composite materials based on cellulose hydrate and 4-(4'-nitrophenylamino)butyric acid were prepared. It was shown that these composites are capable of second-order nonlinear optical effects which are 30 times higher than the susceptibility of urea crystals. The structural organization of the films was studied by X-ray diffraction. As was found, chromophore-containing films present nanocomposite systems in which chromophore nanocrystals are located in the amorphous regions of cellulose hydrate. Changes in the second-harmonic intensity depending on the orientation angle of incident irradiation suggest a specific spatial ordering of chromophore nanocrystals in the amorphous regions of the film.