

УДК 541.64: 541.49+541.65/.654+541.67

І.О.Савченко, В.Г.Сиромятніков

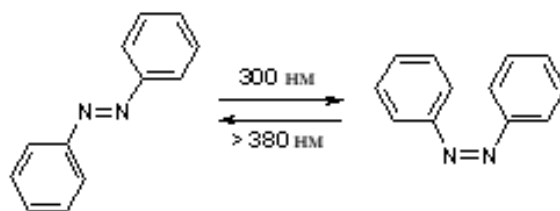
АЗОБЕНЗОЛЬНІ ПОЛІМЕРИ: СУЧАСНІ НАПРЯМКИ ЗАСТОСУВАННЯ

Огляд наукової літератури в галузі хімії азобензольних полімерів присвячено їх фотофізичним та фотохімічним властивостям та напрямкам використання, які обумовлені особливостями fotocутливості азобензольного фрагменту. Такі полімери використовуються як нові перспективні фотоактивні середовища для різноманітних систем з оптичною пам'яттю, для запису і зберігання інформації, в дисплейній технології, в оптоелектроніці, голографії, системах телекомунікацій та ін. Обговорюються також результати власних досліджень авторів.

ВСТУП. Сучасні технології значною мірою базуються на досягненнях оптоелектроніки. Це вимагає розробки як спеціальної апаратури, що використовує нові фізичні принципи, так і новітніх матеріалів, які здатні їх реалізувати. До них належать фотоактивні полімери. Розробка фотоактивних полімерів з регульованою супрамолекулярною структурою і оптичними властивостями викликає потребу в розвитку нових розділів полімерної науки. Такі полімери можуть бути використані як нові перспективні фотоактивні середовища для різноманітних систем з оптичною пам'яттю, для реверсивного запису і зберігання інформації, в оптоелектроніці, голографії, системах телекомунікацій та ін. Нині роботи по вивченню фотоактивних властивостей, зокрема азополімерів, активно продовжуються в різноманітних напрямках, таких як створення командних поверхонь для орієнтації рідких кристалів і одержання нанорозмірного поверхневого рельєфа за рахунок опромінення тонких полімерних плівок за допомогою інтерферуючих лазерних пучків. Саме азополімери стали виключно зручними моделями для створення механофотохімічних пристроїв, які дозволяють одержувати "саморухоючі" плівки за рахунок світлостимульованих реакцій *транс-цис*-ізомеризації.

Фотохімічні властивості азобензольного фрагмента. Азобензол існують в двох ізомерних формах: *цис*- і *транс*-, які можна легко розрізнити за спектрами поглинання. Хартлі (1937 р.) був першим, хто встановив вплив світла на конфігурацію подвійного зв'язку N=N. Азобензол і майже всі його монопохідні в *транс*-формі ма-

ють інтенсивні π - π^* -смуги поглинання в УФ-області, а їх жовтий колір зумовлений слабким n - π^* -поглинанням в області близько 450 нм. При переході від *транс*- до *цис*-азобензолу π - π^* -перехід стає більш гіпсохромним і менш інтенсивним. Фотоізомеризація азобензолів приводить до фотостационарного стану, в якому відношення *цис*-/*транс*-ізомерів залежить від довжини хвилі світла, що використовується. Опромінення незаміщеного азобензолу світлом з $\lambda = 313$ нм дає майже 80 % *цис*-ізомера, тоді як при $\lambda = 365$ нм утворюється лише 40 % *цис*-ізомера. Тобто азобензолі можуть виконувати функцію молекулярних перемикачів при використанні світла з різними довжинами хвиль:



Квантовий вихід фотопереходу *цис-транс* (Φ_{c-t}) для розчину азобензолу не залежить від довжини хвилі діючого світла і при 298 К дорівнює 0.4—0.48. Квантовий вихід переходу *транс-цис*, навпаки, залежить від типу індукованого електронного переходу. При збудженні світлом з довжиною хвилі смуги π - π^* -переходу при 313 нм $\Phi_{c-t} = 0.09$ —0.11, а при $\lambda = 436$ нм (n - π^* -перехід) $\Phi_{c-t} = 0.24$ —0.25. Розрахунки показують, що в азобензолі *цис-транс*-переходи обумовлені інверсією атома азоту в площині подвійного зв'язку, а не обертанням навколо неї фрагментів молекули [1].

Основними проблемами, які перешкоджають використанню азобензолів у якості молекулярних перемикачів, є зворотна термічна ізомеризація *цис*-ізомеру в більш стабільний *транс*-ізомер і близькість положень максимумів смуг поглинання *цис*- і *транс*-ізомерів. Можливість стабілізації *цис*-конфігурації описана у статті [2].

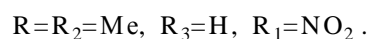
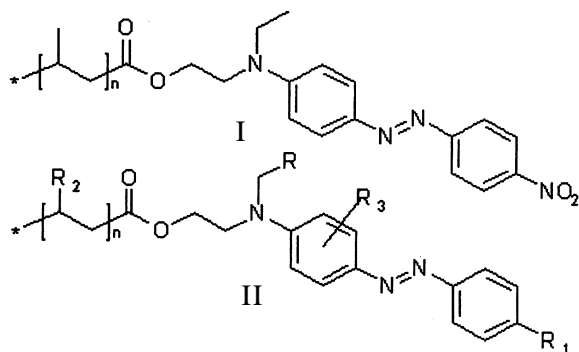
Полімери, що містять азобензолний фрагмент, все частіше застосовуються в електроніці і оптиці завдяки структурним та функціональним властивостям, якими можна керувати за допомогою світла. Найбільш популярними хромофорами, які надають полімерам фоточутливість, є азо- і азометинові барвники з делокалізованою π -електронною системою та полярними донорно-акцепторними замісниками. Їм притаманні великі значення нерезонансних нелінійних оптичних (НЛО) значень, а також здатність до оборотної *транс-цис*-фотоізомеризації (ГЦІ), що приводить до значних змін фізико-хімічних властивостей.

Перший фотохромний полімер [3], який був використаний для оптичного запису, містив азобарвник (метиленовий червоний), для цієї системи спостерігався дихроїзм та подвійне променезаломлення (ППЗ). Швидкість реагування дає підстави для створення швидкодіючих систем обробки інформації. Особливого значення набули полімери з другим та третім порядком розгалуження, для яких характерна фотоемісія при дії електричного поля. Наприклад, супряжені полімери використовують в електроніці в якості батарей, здатних до перезарядки, різноманітних сенсорів та антикорозійних покриттів, а нелінійні оптичні полімери — для обробки і збереження інформації та джерела світла [4].

Фотоіндукована *транс-цис*-ізомеризація обумовлює оборотні зміни фізичних та хімічних властивостей речовини: в'язкості (молекули як напівгнучкі стержні при переході до *цис*-форми утворюють більш щільну упаковку, що називають фотов'язкісним ефектом), провідності, рН, розчинності (зміна дипольного моменту молекули приводить до зміни розчинності полімеру з азобензолним фрагментом), поверхневої енергії (зміна поверхневої активності) та механічних (стиснення і розширення зразку) властивостей полімеру [5].

Рухливість молекул азополімеру при фотоізомеризації вища, ніж при температурі склуван-

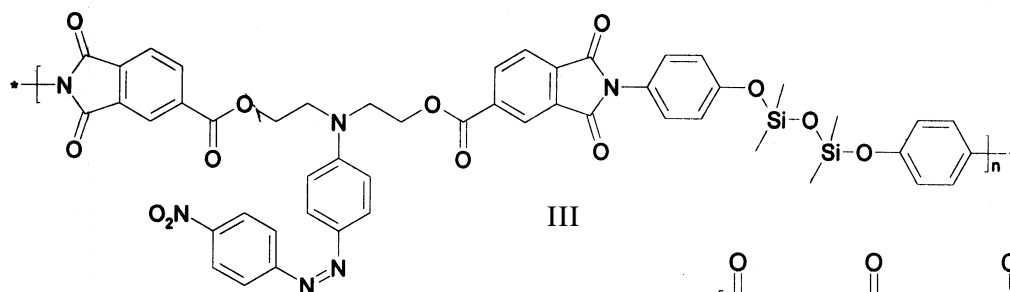
ня T_g . Так, була досліджена [6] дія високоточного лазерного променя на азополімер:



Деформації, що виникають, залежать від поляризації та z -положення фокусу опромінення.

Опромінення системи ПММА—I [7] радіально, азимутально чи циркулярно поляризованими Беселевими променями приводить до поверхневих деформацій, які пропорційні повздовжній компоненті електричного поля, що можна використати в нанофотоніці.

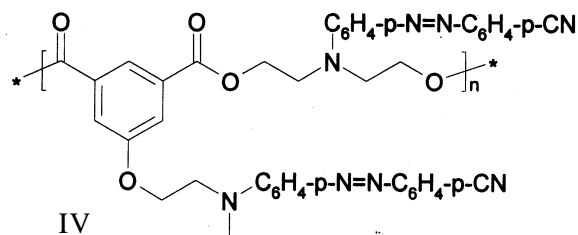
Азополімери з нелінійно-оптичними властивостями. До недавнього часу як нелінійні оптичні середовища, здатні до перетворення (подвоєння або потроєння) частоти падаючого світла, використовувались, головним чином, неорганічні кристали (дигідрофосфат калію, ніобат літію та ін.). Вони володіють високими оптичними характеристиками. В той же час існують певні проблеми при їх вирощуванні, а також недоліки, пов'язані з труднощами виготовлення зразків великих розмірів і складної форми. Це направило дослідників до пошуку нових матеріалів з нелінійними оптичними властивостями, зокрема полімерів, які містять хромофорні групи. Існують два принципових підходи до створення полімерних середовищ з нелінійними оптичними властивостями. По-перше, це одержання композиційних матеріалів (тобто полімерів, допованих хромофорами); по-друге, це синтез полімерів, які містять хромофори, ковалентно приєднані до полімерного ланцюга. Композиційні полімерні системи для нелінійної оптики прості у виготовленні, однак мають низьку температурно-часову стабільність оптичних властивостей. Полімери, які містять ковалентно приєднані хромофорні групи, не мають цих недоліків. Відомі два способи одержання таких полімерів. Перший — синтез хро-



моформісних мономерів, які полімеризують звичайними методами. Цей шлях пов'язаний з труднощами при синтезі і очистці хромоформісних полімерів. Інший спосіб включає синтез полімерів з бічними реакційноздатними функціональними групами і приєднання хромофорів реакціями в ланцюгах.

До полімерів, в яких $T_g > T_{\text{кім}}$, відносять поліакрилат і поліметакрилат (I). Введення хромофору в полімерну матрицю є системою „гість-господар” зі значним пониженням T_g та деструкцією при нагріванні, проте для них характерна дешевизна, легкість формування плівок та низька діелектрична стала.

Збільшення кількості хромофорних груп та хімічна модифікація полімерного ланцюга приводить до гомогенного матеріалу з повільною ТЦІ та можливим формуванням надтонких плівок. Було показано [8], що НЛО-коефіцієнти для диціановінілового кополімеру ДЦК—ММА ($R_2 = R_3 = m\text{-Me}$, $R_1 = \text{C}(\text{CN})\text{C}(\text{CN})_2$) вищі, ніж для системи „гість-господар” ДЦК—ПММА. Введення азобарвників у полімерний матеріал не сприяє утворенню стабільної фотоіндукованої анізотропії (ФІА), тільки 35 % зберігається через 1 рік після опромінення), натомість ковалентно зв'язана азогрупа дає стійку ФІА (80 % зберігається) [9]. Присутність азохромофорної групи у головному ланцюзі полімеру, на відміну від бічного розташування, потребує високої сегментальної рухливості для повної переорієнтації та релаксації макромолекули, особливо при $T_g > T$. Таким чином, підвищується стабільність орієнтованої системи, для конформаційних змін якої потрібні вищі температури $T > T_g$ [10]. Чим вища T_g , тим більша стабільність записаного матеріалу, руйнування зображення відбувається при нагріванні вище T_g чи при опроміненні циклічно-поляризованим світлом. Полімери з високою T_g мають суттєві переваги, оскільки процес переорієнтації у деяких випадках триває до 10 років. Їм притаманні низькі оптичні втрати,



термодинамічність дипольної орієнтації та відносно високі показники НЛО.

Сучасним методом одержання полімерів з високою термо- і НЛО-стабільністю є реакції кополімеризації. Так, введення [11] диметилсилоксанових фрагментів у головний ланцюг полімеру (III) приводить до підвищення розчинності та термічної стабільності без втрати корисних фізичних властивостей.

Використовуючи азополімери на основі поліестерів [12], досліджували оптичні властивості при опроміненні лінійно-поляризованим світлом за кімнатної температури. Полімер орієнтувався з допомогою дії електричного поля за $T > T_g$, записані зображення були стійкими до температури нематично-ізотропного переходу. Нові типи поліестерів IV, що містять високу концентрацію активних хромофорів у головному ланцюзі [13], мають високу тимчасову стабільність НЛО другого порядку за кімнатної температури.

Полімери, що містять об'ємні групи у бічному ланцюзі, повільніше релаксують за вищих температур, ніж ті, що містять довгі бічні ланцюги. Тому введення у макромолекулу конформаційно жорстких замісників сприяє стабільності НЛО-властивостей.

Полімерні матеріали на основі полістиролу [14] потенційно придатні для використання в НЛО, причому азобензольну групу вводять безпосередньо в полімер. Полістирол ($M_w = 10000$) хлорують (ступінь хлорметилування 0.31) та алкілюють $\text{N-MeNH-C}_6\text{H}_5$. Реакцією діазосполучення N -метиланілінполістиролу з 4-нітроаніліном одержують азополімер з 13.8 %-м вмістом хромофорних груп.

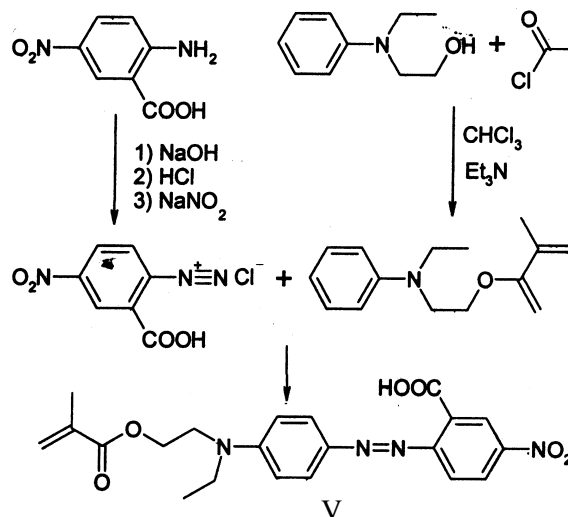
Одержані кополімери ефірів метакрилової кислоти [15], у бічних ланцюгах яких присутній фторовмісний алкільний ланцюг та хромофорний азобензольний фрагмент, у деяких випадках замінений на гетероциклічний. Присутність атомів фтору знижує фотоіндуковане ППЗ за рахунок збільшення жорсткості ланцюгу, а наявність бензотіазолу — відсутність ППЗ. Структури, у яких ускладнені процеси фотоіндукованої ТЦІ і переорієнтації, є перспективними для НЛО.

Можливість генерації третьої гармоніки у метакрилових кополімерах, що містять азобензольний фрагмент, досліджена у роботі [16]. Було синтезовано ряд кополімерів з різними замінниками, що надавали сполукам наступних властивостей: *втор*-алкільні радикали забезпечували можливість отримання структурно впорядкованих плівок методом Ленгмюра–Блоджетт; фрагменти коричної кислоти здатні створювати дрібно-сітчасту структуру при УФ-опроміненні і стабілізувати орієнтацію НЛО-хромофора; електроноакцепторні імідні та електронодонорні (похідні 2-фенілбензімідазола) фрагменти в головних ланцюгах можуть проявляти фотопрвідникові властивості.

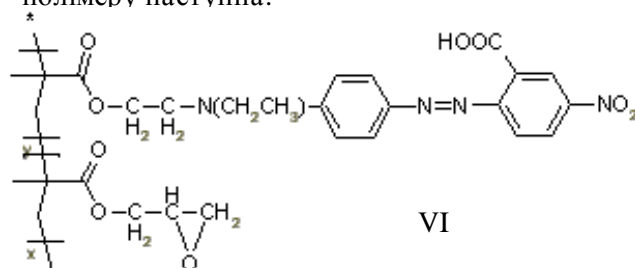
У статті [17] наведений перелік стабільних полімерів, що містять азобензольні фрагменти і проявляють нелінійні оптичні властивості. Огляд починається з короткого опису принципів і походження нелінійної оптики і різних видів полімерних матеріалів, що використовуються, включаючи системи „гість–господар”, розгалужені та нерозгалужені полімери, їх переваги та недоліки; розглянуто експериментальні методи досліджень нелінійних оптичних властивостей полімерів. У роботі також обговорюються різноманітні стабільні полімерні матеріали, які містять азобензол, і можливі способи їх застосування.

Відомо, що супряжені молекули з високим дипольним моментом проявляють гарні нелінійні оптичні властивості. Для створення таких молекул плоский супряжений фрагмент розташовують між сильними електронодонорними і електроакцепторними замінниками і прищеплюють до полімерної матриці. При накладанні сильного електричного поля до таких матеріалів при температурі, близькій до T_g , з'являються НЛО-властивості [18]. Головною проблемою застосування цих матеріалів є зниження ступеня їх поляризації з часом через релаксацію. Виходом мо-

же бути використання полімерів з високими температурами склування або зшитих полімерів із прищепленими азофрагментами. Однак і в цих випадках спостерігався спад НЛО-ефекту. Був запропонований новий метод збереження орієнтації шляхом зшивання безпосередньо через азохромофор [19]. З цією метою змодельований і синтезований біфункціональний азобарвник V:



Метакрилатна група дає можливість введення молекули в кополімер, карбоксильна — закріплення структури після поляризації шляхом зшивання. Нітро- і третинна амінна групи обрані як ефективні донор і акцептор електронів. У положеннях 4, 4' вони створюють максимальний дипольний момент. Кополімеризацію проводили за вільнорадикальним механізмом з 2-оксиранілметил-2-метилакрилатом в присутності АІБН при температурі 60 °С. Структура отриманого кополімеру наступна:



Епоксидна група другого мономера здатна до зшивання з карбоксильною групою першого. Поляризацію здійснювали за допомогою коронного розряду під дією електричного поля напруженістю близько 5 кВ протягом 15 хв при температурі

70 °С, дещо вищій, ніж температура склування ($T_g = 65$ °С). Наступний етап — фіксація структури. Було вивчено кінетику зшивання і показано, що зшивка не відбувається при 70 °С і відбувається майже повністю за 20 хв при температурі близько 150 °С. У результаті фіксації в полімері утримується високий рівень нелінійних оптичних властивостей в діапазоні температур до 120 °С. Інші дослідження показали високий електрооптичний коефіцієнт отриманого матеріалу, стабільний при 85 °С протягом кількох тижнів.

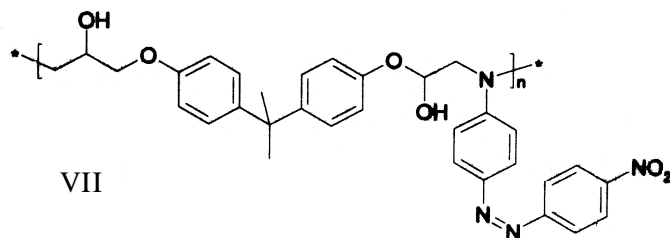
Досягнути НЛО-ефекту можна також шляхом опромінення дипольних хромофорних фрагментів поляризованим світлом при температурі, нижчій за T_g [20]. Фотоізомеризація азофрагментів приводить до перерозподілу вільного об'єму в полімері, що полегшує орієнтацію диполів у електричному полі. Однак такий підхід пов'язаний з деякими труднощами: хромофори повинні легко піддаватися фотоізомеризації і водночас мати НЛО-властивості.

У роботі [21] розглядають кополімер, що містить нітроазобензольний фрагмент у бічному ланцюгу як матеріал для запису оптичної інформації. Наведено детальну схему синтезу даного кополімеру і показано, що плівки з цього кополімеру можуть використовуватися в якості носіїв інформації. Вказується на можливість використання таких плівок у різних областях фотоніки, зокрема для зберігання голографічних зображень. Авторами не виключається можливість використання таких кополімерів у нелінійній оптиці.

У статті [22] йдеться про синтез кополімерів, що містять азобензольні групи і проявляють нелінійно-оптичні властивості. Показана можливість зшивки таких кополімерів із збереженням НЛО-властивостей. Зшивка дає можливість використовувати такі матеріали при більш високих температурах, оскільки T_g зшитого кополімеру складає 157 °С. Розглядається можливість широкого використання кополімерів у створенні електрооптичних модуляторів, які застосовуються в комунікаційних оптичних мережах. Основна проблема, яка обмежує використання подібних матеріалів в оптоелектричних системах, — це розпад з часом ефекту НЛО через релаксацію дипольного вирівнювання.

Азополімери для оптичного запису інформації. Під дією лазера полімерним зразком притаманна поверхнева деформація. Цю здатність макромолекул можна використовувати для оптичного збереження інформації та виготовлення нанопристроїв. Для полімерних молекул, що містять фрагмент азобензолу, характерна фотоселективна ТЦІ та переорієнтація молекули, які відіграють основну роль у деформаційних процесах. Співвідношення кількості ТЦІ ланок у ланцюзі залежить від довжини хвилі, що поглинається і визначається за допомогою УФ-спектроскопії [23]. Свійка форма *транс*-азобензолу орієнтується перпендикулярно до напрямку поляризації лінійно поляризованого світла, утворюючи стійку орієнтовану систему. Завдяки анізотропним властивостям системи з'являється локальна зміна заломлюючої здатності. Фотоізомеризація бічного ланцюга з азокомпонентою не впливає на конформацію головного. Одним з недоліків азосистем є низька стабільність *цис*-форми [24]. Полімерні системи, що містять азобензольні хромофори, які забезпечують внутрішню асиметрію молекули, утворюють стійкі диполі з подальшими нелінійними релаксаціями другого порядку. Для них досліджено [25] фотоіндуковану ТЦІ, яка відбувається при опроміненні світлом з довжиною хвиль 365—400 нм. Було встановлено, що ТЦІ темної реакції азобензольних фрагментів відбуваються з однаковими швидкостями як для гум, так і полімерів у розчині. Для склоподібного стану характерний аномально швидкий перехід ТЦІ, що автори [26] пояснюють через зміну та нерівномірний розподіл вільного об'єму.

Азополімер VII та подібні структури [27] можна використовувати як модифікатори поверхні для складних оптичних пристроїв.



Застосування нового методу актуальне через зменшення кількості стадій обробки поверхні матеріалу. Дія лазерного випромінювання утворює стійкі деформації полімеру при $T < T_g$,

які можна стерти нагріванням до $T > T_g$.

Полімерні матеріали, яким притаманні властивості провідників, можна використати у виробництві сонячних батарей, світлозаломлюючих та випромінюючих приладів. У бісазополімерних плівках хромофори під дією електричного поля здатні до утворення рідкокристалічних фаз з орієнтацією хромофорів „голова-дохвоста”, що підвищує електропровідність і може бути використане в електрооптиці. Полімер [28] (I, с. 5, R = H, R₁ = p-N=N-C₆H₄(o-Me)-N=N-C₆H₄-p-CN) містить йонні домішки, які зумовлюють провідність. При нагріванні зразка до T_g знижується провідність за рахунок релаксаційних процесів, а в рідкокристалічному стані мають місце два конкуруючих процеси — уповільнення руху йонів та підвищення провідності мікрокристалітів. Домінуючий процес обумовлює електропровідність.

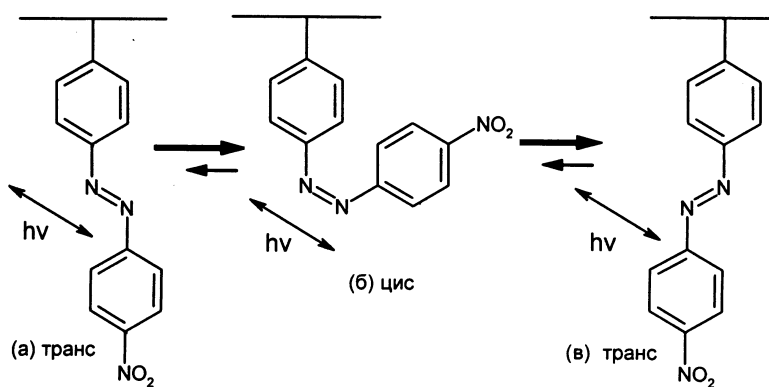
Можливість фотостимульованого ППЗ було показано у роботі [29]. Були синтезовані полімери, бічні ланцюги яких містили азобензольні групи. ППЗ було реалізоване під дією випромінення слабкої потужності. Оборотно́сть процесу сягала більше 90 %. Цей показник є ідеальним для всіх оптичних перемикачів і модуляторів світла в області оптичних технологій обробки інформації та комунікацій.

Вплив температури на показник фотостимульованого подвійного променезаломлення значною мірою залежить від T_g полімеру [30]. У роботі досліджено фотооптичні властивості поліуретанів типу VIII. Ці сполуки містять біс-азогрупу, завдяки чому мають V-подібну форму.

Азополімери мають велике значення для зворотного запису і зберігання інформації [31]. Полі[4'-((2-(акрилоїлокси)етил)аміно)-4-нітроазобензол] використовувався в якості прикладу для демонстрації здатності аморфних полімерів з азоароматичними угрупованнями і високою температурою склування до зберігання інформації. Процеси запису, зчитування і стирання про-

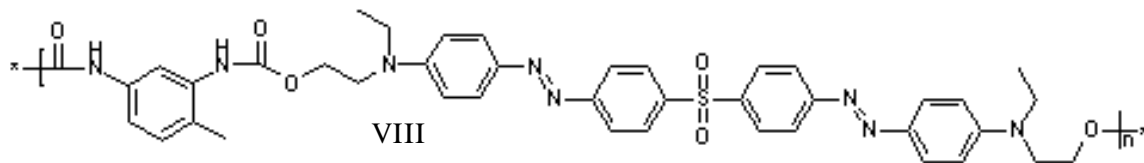
дились за допомогою лазерного променя. Рідкокристалічний стан не є обов'язковим для зберігання інформації. Стирання може бути виконане оптичним шляхом, що виключає необхідність прогрівання зразка.

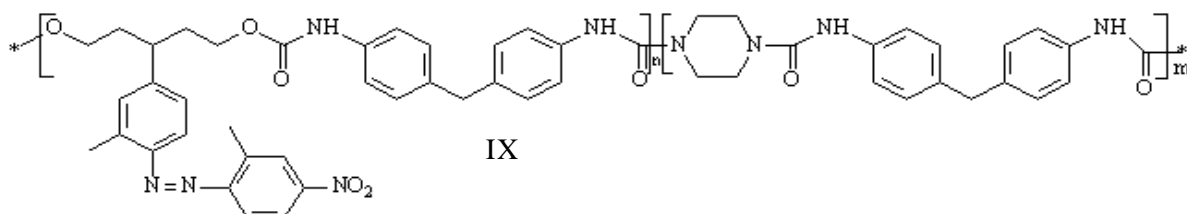
Відомо, що *цис-транс*-ізомеризація відбувається під дією плоскополяризованого синього або зеленого світла. *Транс*-ізомер (а) поглинає світло, поляризоване паралельно дипольному моменту азо-групи, утворюється *цис*-ізомер (б), який в свою чергу також поглинає синє або зелене світло з утворенням знову *транс*-ізомера:



У результаті цього процесу можливе утворення або вихідного (а), або інвертованого ізомеру (в), вісь якого обернена на кут близько 90° у порівнянні з вихідним. Такий ізомер поглинає набагато менше світла, оскільки вісь дипольного моменту його азогрупи перпендикулярна до напрямку поляризації світла. Таким чином, при тривалому опроміненні зростає кількість інвертованого ізомеру, що приводить до анізотропії розподілу індексу рефракції. На цьому ґрунтується розроблений у роботі [32] новий метод запису інформації на багат шарових (3D) носіях. Запис відбувається пучком плоскополяризованого світла лише на тих ділянках носія, де азогрупи розташовані відповідним чином. Зчитування інформації здійснювали за допомогою конфокального мікроскопа. Для дослідження використовували поліуретанові кополімери з азобензольними фрагментами у бічних ланцюгах (IX).

Для порівняння можливостей фотоізомери-





зації були синтезовані рідкокристалічний кополімер, що містить 4-метоксіязобензол в якості бічного ланцюга і метилметакрилатні ланки, і аналогічний кополімер, але без мезофази [33]. Опромінення обох кополімерів неполяризованим світлом з довжиною хвилі 365 нм приводило до ізомеризації і збільшення кількості *цис*-ізомеру. Подальше опромінення зразків плоскополяризованим світлом з довжиною хвилі 633 нм викликало оптичну анізотропію на всіх *цис*-ізомерах, спричинену зворотною *цис-транс*-фотоізомеризацією. Якщо кополімер не проявляв рідкокристалічних властивостей, величина оптичної анізотропії поступово зростала, поки 60—80 % *цис*-ізомерів не переходили в *транс*-форму, далі — спадала, тоді як на рідкокристалічних зразках спостерігалось постійне зростання. Селективна щодо напрямку поляризації світла *цис-транс*-ізомеризація спричинила виникнення оптичної анізотропії і збільшення кількості мезофази у зразку. У роботі [34] було показано, що при температурі, вищій за T_g , в аморфних полімерах анізотропія зникає, а в рідкокристалічних підвищується завдяки термотропній самоорганізації.

Олігонуклеотиди, що містять азобензол в якості фрагменту головного ланцюга, можуть бути використані як фоточутливі системи у відношенні до нуклеїнових кислот [35]. Було синтезовано кілька олігонуклеотидів (по 7—8 залишків нуклеїнових кислот у кожному), з'єднаних по два через азобензол. Як і очікувалось, олігонуклеотидні послідовності, що не здатні до утворення комплексу, не ізомеризувались, в інших випадках утворювався стабільний при низьких температурах і в темряві *цис*-ізомер. Синтез азосполуки (4-гідроксietил-4-гідроксіязобензолу) здійснювався шляхом реакцій діазотування 4-амінофенетилового спирту і азосполучення з фенолом.

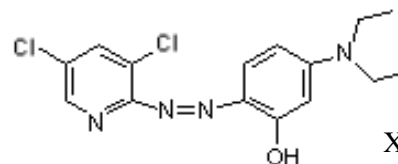
У статті [36] наведений детальний огляд досліджень поліпептидів з хромофорними групами. При наявності у бічному ланцюзі хромо-

форних груп, структура яких, наприклад, резервен спіралі, фотостимульованій агрегації і дезагрегації, фотомеханічним ефектам та ін. Експериментальні дослідження показали, що поліпептиди працюють як підсилювачі та передавачі фотохімічних процесів, що відбуваються у бічних ланцюгах, це дає можливість їх використання як матеріалів для фотооптичних технологій.

Оптичний запис інформації на плівках азосполучених полімерів базується на впорядкуванні полімерних ланцюгів внаслідок переорієнтації азобензолних груп. У статті [37] досліджено фотоіндуковане подвійне променезаломлення у двох станах акрилових азосполучених полімерів — в аморфному та в рідкокристалічному. Показано, що кількість світлової енергії, необхідна для запису, може бути значно знижена при підвищених температурах. Так, оптимальна температура для рідкокристалічного полімеру становила 52–55, а для аморфного — 50–60 °С.

Рівноважна концентрація *цис*-азобензолних фрагментів в азосполучених полімерах, яка встановлюється під дією лінійно-поляризованого світла, збільшується при зниженні мольної частки хромофорних мономерних ланок [38]. Для досліджень були синтезовані чотири метакрилові кополімери з різним вмістом азомономеру (5, 23, 50, 100 %).

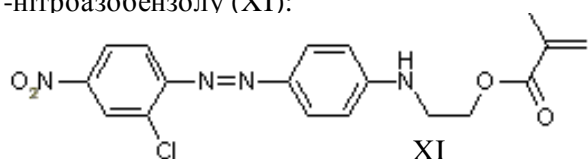
Авторами роботи [39] був синтезований новий полімер X на основі ПММА з прищепленими азобарвниками наступної будови:



Оптичний запис проводився під дією аргонного лазера (514.5 нм). Було показано, що максимального контрасту (30 %) можна досягнути при опроміненні зразка імпульсами тривалістю 600 нс і потужністю 13.3 мВт.

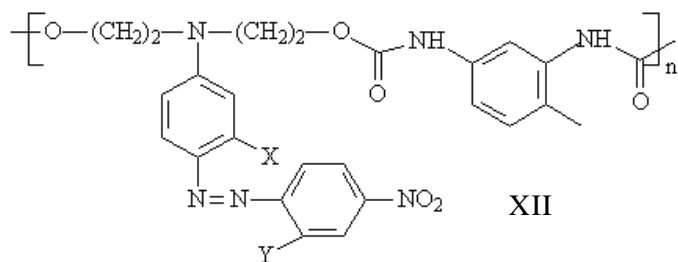
Робота [40] присвячена властивостям азосполучених наноструктурованих плівок, створених за методами послідовних шарів або плівок

Ленгмюра–Блоджет. Значна увага приділялась оптичному запису інформації та формуванню рельєфного зображення на поверхні плівок. Досліджено кілька факторів, які впливають на оптичні властивості азозмісних матеріалів, в тому числі електростатичні взаємодії та водневі зв'язки. Описано "ефект води" для кополімеру МАК та 4-[[2-(метакрилоїлокси)-етил]етиламіно]-2'-хлор-4'-нітроазобензолу (XI):



Ефект полягав у тому, що після занурення кополімера у воду на кілька хвилин запис відбувався набагато швидше. Інша цікава властивість плівок Ленгмюра–Блоджет полягає у сильному надлишковому сигналі двопроменезаломлення, величина якого для плівок азобарвника з поліелектролітом складала від 60 до 90 %, а в окремих випадках навіть вище 100 % [41] у залежності від хімічної будови.

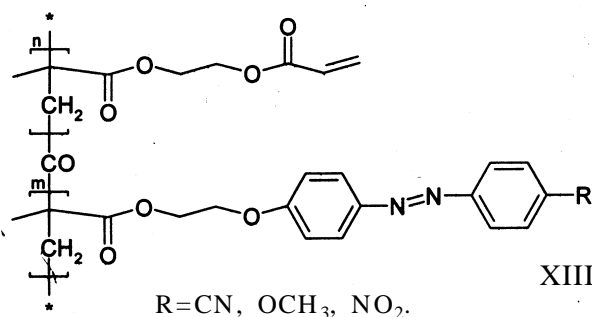
Величина фотоіндукованого ППЗ значно залежить від будови азобарвника, а саме від наявності замісників в *орто*-положеннях, які можуть створювати стеричні ускладнення при *транс-цис*-ізомеризації. Для досліджень [42] синтезовано три фоточутливих полімери з різною будовою прищеплених азобарвників:



Полімер 1: X=H, Y=H; полімер 2: X=H, Y=CH₃; полімер 3: X=CH₃, Y=CH₃.

Зразки мали однакові молекулярні маси, дисперсність, температури склування, в'язкість та спектри поглинання, але показали різні значення двопроменезаломлення при опроміненні поляризованим світлом. Полімер 3 проявив найнижчу чутливість до світла, що пов'язано з найнижчою ефективністю *транс-цис*-ізомеризації. Найнижчий рівень насичення подвійного променезаломлення був у полімері 2.

У роботі [43] шляхом термічної полімеризації синтезований ряд полімерів з різним ступенем зшивання наступної будови:

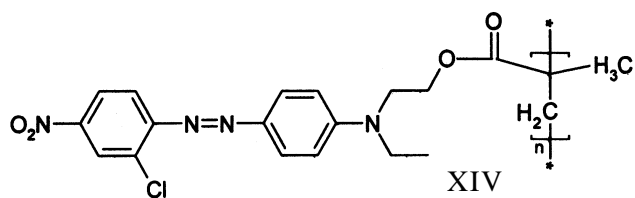


Дослідження показали, що зі збільшенням зшитості полімеру підвищується рівень фотоіндукованої організації під дією лінійно-поляризованого світла. Цей феномен вказував на те, що в зшитих полімерах подавляється рух основних ланцюгів та прищеплених бічних азобензольних залишків. Шляхом зшивання можна отримати голографічну дифракційну ґратку на молекулярному рівні без необхідності створення рельєфного зображення на поверхні.

Полі-2-гідроксиетилметакрилати, що містять у бічних ланцюгах β-бензил-*L*-аспартам та β-*p*-фенілазобензил-*L*-аспартам [44], проявляють круговий дихроїзм та фоточутливі властивості.

У роботі [45] представлені порівняльні дослідження характеристик оптичного запису змішаних плівок Ленгмюра–Блоджет з азополімеру та стеарату кадмію. Амплітуда ППЗ залежить як від вмісту азобензольних фрагментів, так і від швидкості *транс-цис*-ізомеризації. Суттєву роль у процесі запису інформації також відіграє жорсткість основного ланцюга. Плівки Ленгмюра–Блоджет, вивчені з кополімеру ПММА та стеарату кадмію, показали такі ж значення двопроменезаломлення, як і плівки гомополімеру полі[4-(*N*-етил-*N*-(2-метакрилоксиетил)аміно-2'-хлор-4'-нітроазобензолу)] (XIV), синтезованого шляхом радикальної полімеризації з переносом атома.

Фактично, контрольована будова даного

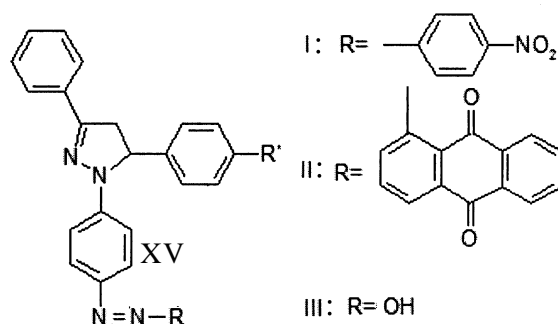


полімеру вела до можливості отримання плівок з більш щільною упаковкою, ніж в аналогічних полімерах, отриманих шляхом звичайної радикальної полімеризації. Однак вдосконалена організація призвела до зменшення вільного об'єму, що в свою чергу негативно відобразилось на можливості фотоізомеризації та зменшило показники ППЗ. Перспективними є дослідження в області синтезу полімерів зі щільною упаковкою з подальшим контролем вільного об'єму, необхідного для ізомеризації.

Бістабільне переключення електричної провідності, багатократні ефекти зчитування і запам'ятовування були продемонстровані в пристрої на основі сендвічевої структури АІ/полімер/ІТО. Ці пристрої зроблені з двох похідних полівінілкарбазолу зі структурами "донор–пастка–акцептор". Електрична бістабільність, яка спостерігається, пов'язана з індукованим полем взаємодіями з переносом заряду між карбазольними електронодонорними ланками і електрон-акцепторними ланками і приєднаними пастками зарядів проміжних азобензольних хромофорів. Вплив ефекту пастки зарядів азобензольних медіаторів пов'язаний надалі з вивченням електронних властивостей двох різних похідних полівінілкарбазолу (контрольних зразків), в яких нітро- і ціаноакцепторні групи сполучені безпосередньо з карбазольними електронодонорними похідними [46].

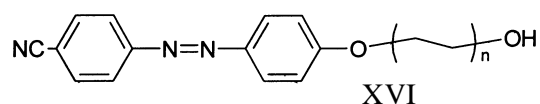
Можливість зворотного оптичного запису інформації на плівках з полівінілового спирту і диспергованого в ньому азобарвника (метилового оранжевого) вперше описано в 1983 році [47]. При опроміненні поляризованим світлом азогрупи, розташовані неперпендикулярно поляризації променя, зазнають чисельних *транс-цис*- і *цис-транс*-ізомеризацій, поки не попадуть у площину, перпендикулярну площині поляризації. Властивості таких систем, в яких між азобарвником і матрицею немає ковалентного зв'язку, вирішальним чином залежать від жорсткості полімерного ланцюга і будови азосполуки.

У роботі [48] досліджено вплив розміру азобарвника на величину ППЗ як функції від часу та температури. В якості зразків використовували матриці ПММА з добавками азобарвників (XV). Температурні залежності ППЗ для зразків XV-I і XV-III близькі, але відрізняються від XV-II. Зразок XV-II також виявив найнижчу



чутливість до світла і швидкість ізомеризації. Це пов'язано з різною будовою азобарвників. Очевидно, головною причиною низького рівня ППЗ є великий розмір і, відповідно, низька рухливість сполуки XV-II. Було теж описано стабільність фотоіндукованого двоприменезаломлення. При фіксованій інтенсивності світла з підвищенням температури швидкість *транс-цис*-ізомеризації залишається майже незмінною, тоді як зворотна реакція значно пришвидшується. *Цис*-ізомер термічно нестабільний, тому при підвищенні температури рівень оптичної анізотропії значно знижується.

Для отримання згаданих вище систем полімеризацію проводять у присутності необхідного азобарвника. Хімічно незв'язаний азобарвник володіє значно вищою рухливістю, ніж прищені, і, тим більше, ніж азобарвники у головному ланцюзі. У роботі [49] досліджувались зразки ПММА з азохромофором наступної будови :



Будова зразків була доведена за допомогою спектрів координаційного розсіювання (Раман-спектроскопія). ППЗ індукувалося поляризованим світлом з довжиною хвилі 532 нм. Очевидно, в процесах росту і спаду ступеня орієнтації молекул азобарвників під дією світла присутні два механізми — швидкий і повільний. Швидкий ріст залежить від локальної рухливості азо-фрагменту і відповідає різкому збільшенню концентрації *цис*-ізомеру (величина t_a); повільний — від рухливості полімерного ланцюга (величина t_b , $t_b > t_a$). Більше того, швидкість запису великою мірою залежала від температури і T_g полімеру. Оскільки квантовий вихід фотоізомеризацій нижче одиниці, частина енергії світла розсіюється у вигляді тепла. Таким чином, відбувається ло-

кальний нагрів зразка. Зі збільшенням часу опромінення температура зростає до T_g , рухливість полімерного ланцюга різко підвищується, проявляється повільний механізм.

Процес спаду орієнтації після вимкнення світла відбувається через зворотну *цис-транс*-ізомеризацію, оскільки *транс*-ізомер більш термічно стабільний. Тут також можна виділити два механізми — швидкий та повільний, які (аналогічно з ростом) залежать від рухливості азохроморофу та полімерного ланцюга відповідно. Відносні амплітуди ($A_n=A/(A+B)$, $B_n=B/(A+B)$, $C_n=C/(C+D+E)$, $D_n=D/(C+D+E)$, $E_n=E/(C+D+E)$) залежать від потужності світла, що використовується. Зі збільшенням потужності відносна амплітуда швидкого процесу (A_n для росту і C_n для спаду) зростає, тоді як повільного (B_n) нелінійно спадає і стабілізується приблизно при 10 мВт. Причиною цього може бути фотохімічний перехід фаз [50]. Значення E_n , яке характеризує залишкову орієнтацію, спадає майже до нуля при збільшенні потужності до 7 мВт. Це свідчить про те, що записана інформація більшою мірою зберігається при використанні низькоенергетичного пучка світла. Зі збільшенням потужності домінуючими стають швидкі процеси.

У статті [51] описано температурну залежність фотоіндукованого подвійного променезаломлення для змішаних плівок Ленгмюра–Блоджет двох типів: гомополімер полі[4'-[[2-(метакрилоїлокси)етил]етил-аміно]-2-хлор-4-нітро-азобензолу] зі стеаратом кадмію (1) і кополімер 4-[N-етил-N-(2-гідроксиетил)аміно-2'-хлор-4'-нітроазобензолу] зі стеаратом кадмію (2). Максимум ППЗ був досягнутий при підвищених температурах. Криві ППЗ були підігнані під біекспоненціальні функції (аналогічно [49]), які чітко відображали два різних механізми. Перший швидкий процес є термоактивованим і описується функцією Арреніуса. Спад двоприменезаломлення після вимкнення лазера описувався функцією Кольрауша–Вільямса–Ваттса, яка враховує розподіл часів релаксації в полімерній системі. Криві підвищення подвійного променезаломлення досить схожі для обох полімерів, тоді як спад

виявився повільнішим для полімеру 2.

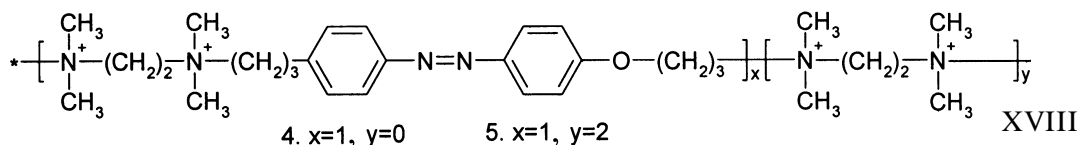
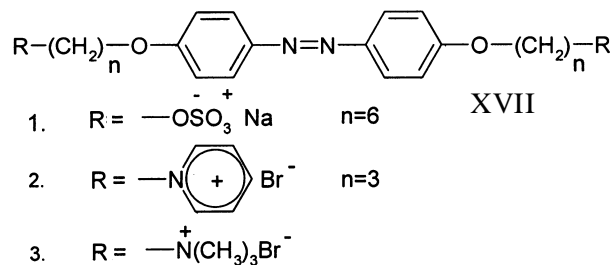
Показано можливість оборотного перемикання коефіцієнта заломлення в плівках азополімерів під дією світла з певною довжиною хвилі, а також вплив поверхневого тиску на резонансний кут [52]. Об'єкт досліджень — полі{2-гідроетилметакрилат}-ко-{6-[4-(2-метил-1-оксикарбонілфенілазо)феноксигексил-метакрилат]}. Моношар наносився на золоту плівку і опромінювався світлом з λ 360 і 450 нм.

Піразолілзаміщені азополімери виявили вищу ефективність, стабільність і швидкість оптичного запису, ніж аналогічні азополімери без піразолонового фрагменту [53]. Значення ППЗ підвищилось у 4 рази. Відносна стабільність фотоіндукованого ППЗ таких полімерів знижується з підвищенням температури.

Агрегація в азополімерах впливає на оптичні властивості плівок Ленгмюра–Блоджет. У роботі [54] досліджено ППЗ в азополімерах на основі поліуретанів різної будови. Агрегація виникала внаслідок утворення водневого зв'язку; наявність агрегатів простежувалася методами УФ-спектроскопії. Водневі зв'язки виключали фотоізомеризацію; максимум ППЗ спостерігався при значно вищій потужності лазера, яким опромінювався зразок.

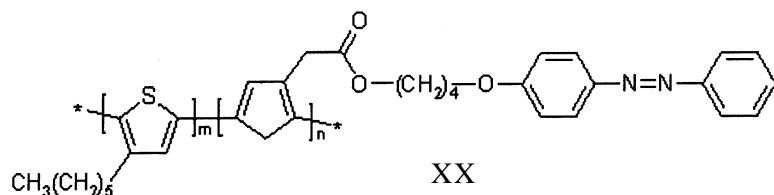
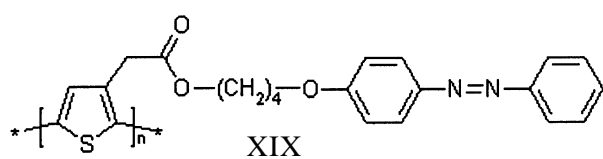
У статті [55] досліджено фотоізомеризацію та фото(ре)орієнтацію під дією лінійно-поляризованого світла сполук (XVII), (XVIII).

У більшості систем спостерігався значний азимутальний дихроїзм, спричинений орієнтацією азобензольних фрагментів перпендикулярно до вектора напруженості електричного поля. Наприклад, для зразка 1 дихроїзм становив близько 0.34, для інших — до 0.17. Фотовпорядкуван-



ня і ефективність фотоорієнтації залежали від початкової надмолекулярної структури плівок, тобто від орієнтації, упаковки і агрегації азобензольних фрагментів, довжини спейсера, а також від умов опромінення — довжини хвилі та потужності світла. За умов щільної упаковки фотоорієнтація не відбувалась. Результати досліджень показали, що при збільшенні довжини спейсера ефективність фотоізомеризації підвищується.

У статті [56] досліджено вплив *цис-транс* ізомеризації фотоактивних хромофорів на фотолюмінесценцію наступних полімерів:



Для полімеру XIX при збільшенні часу дії опромінення ($\lambda = 360$ нм) спостерігалось підвищення інтенсивності фотолюмінесценції. Цей процес оборотний: при повторному опроміненні зразків поляризованим світлом з довжиною хвилі 410 нм інтенсивність фотолюмінесценції поверталась до початкового значення. Таким чином, оптичні властивості функціоналізованих політіофенів можна контролювати ізомеризацією азохромофорів, ковалентно зв'язаних з тіофеном. Для кополімеру XX аналогічний ефект майже не спостерігався. Це може бути пов'язано з високим ступенем кристалічності через наявність гексильних груп або з низьким вмістом хромофорних груп у порівнянні з XIX, що свідчить про те, що на фотолюмінесценцію впливає лише фотоізомеризація азофрагментів. Для полімеру XIX термохромний ефект не спостерігався через сильні взаємодії між бічними ланцюгами, на відміну від XX, в якому, окрім жорстких азобензольних, присутні досить гнучкі гексильні групи.

Азополімери для голографії. Фоточутливі органічні полімери можна використати для динамічного голографічного запису [57] та інтегрованих оптичних пристроїв завдяки високому показнику заломлення. Молекули азобарвників

проявляють анізотропні властивості: поглинання фотону відбувається, якщо світло поляризоване вздовж молекулярної осі. Тобто після опромінення і циклів ТЦІ молекула розвертається перпендикулярно до поляризованого світла, що приводить до зміни індексу заломлення та анізотропії. Голограми записуються за допомогою двох інтерферуючих променів, лінійна або циркулярна поляризація яких є перпендикулярною, на відміну від звичайних голографічних ґраток, де обидва промені мають паралельну поляризацію. Поляризаційна голографія на 35 % ефективніша, ніж звичайна, через високі абсорбційні властивості фотохромів, яка обмежує проникнення світла у глибину плівки. Для полімеру ПММА-I [58] циркулярно поляризоване світло усуває ППЗ.

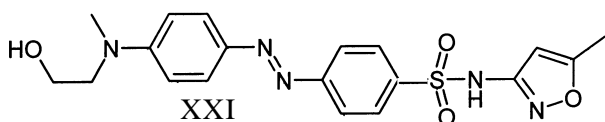
У роботі [59] була вивчена кінетика термічної ізомеризації 4-фтор-4'-метоксіязобензолу в пентилціанобіфенілі. Зміну концентрації ізомерів спостерігали за допомогою спектрофотометра. Енергія активації була нижчою, ніж у звичайних розчинниках (гептан, ДМСО, додекан). Рідкокристалічні розчини 4-фтор-4'-метоксіязобензолу виявили здатність до зворотного (при певній інтенсивності світла) запису голографічного зображення під дією двох когерентних світлових потоків. Була встановлена лінійна залежність між коефіцієнтом дифракції та інтенсивністю світла, яким проводиться опромінення. На графіку залежності коефіцієнта дифракції від зовнішньої напруги спостерігався максимум, який можна віднести до стану рідкого кристалу, в якому молекули мають найбільшу рухливість. Також було показано залежність коефіцієнта дифракції від кута між променями, якими проводився запис голограм.

Під дією світла на зразок полімеру з азобензольними фрагментами у бічних ланцюгах можливе утворення на поверхні рельєфного зображення (дифракційної ґратки з періодом порядку 0.3 мкм). У статті [60] було встановлено залежність глибини рельєфу від вмісту функціональних азобензольних груп. Крива залежності має S-подібний характер. При певних значеннях концентрації хромофорів настає насичення, після якого рельєф не змінюється. Це явище автори статті трактують за допомогою моделі Сумару з механіки рідких тіл. Теоретична модель прийнята для високої концентрації азобензольних

груп і майже не пояснює поведінку молекул при низькій їх концентрації. Така невідповідність може бути пов'язана з тим, що хромофор при опроміненні діє як пластифікатор, тоді як після досягнення певної його концентрації полімер веде себе як індивідуальна речовина. Було також встановлено, що насичення наступає при менших концентраціях хромофору для полімерів з нижчою температурою склування.

Утворення поверхневої рельєфної дифракційної ґратки значною мірою залежить від поляризації записуючих променів. У роботі [61] зміни форми поверхні були спровоковані дією поляризованого Ag^+ лазерного променя при 488 або 514 нм. Глибина модуляції поверхні складала близько 1300 Å. Також було досліджено залежність коефіцієнта дифракції від часу опромінення.

У статті [62] вивчено вплив світлового випромінювання на закріплені на полісилоксановій матриці похідні азобензолу. Такі системи проявляють властивості дифракційних ґраток при опроміненні. В якості об'єкта дослідження використовували сполуку XXI:



Сульфонамідовмісний азохромофор може бути легко включений у структуру матриці хімічними зв'язками. При використанні записуючого пучка світла з довжиною хвилі 485 нм максимальне значення дифракції досягалося за 10—15 с, тоді як при 532 нм — майже миттєво. Були також проведені додаткові дослідження *цис-транс*-ізомеризації методом еліпсометрії, які показали, що коефіцієнт заломлення світла зразком зменшується при опроміненні.

Процес *транс-цис*-ізомеризації передбачає зміну форми — від довгастої *транс*- до сферичної *цис*-конформації. Таким чином, при дії поляризованого світла можна отримати рельєф на поверхні полімеру, а в спеціальних умовах — і голографічну дифракційну ґратку [63]. На плівках азополімерів ґратки проявляють досить високу стабільність за нормальних умов і легко стираються при дії світла або тепла. Можливість утворення таких ґраток шляхом опромінення світловими імпульсами з довжиною хвилі 532 нм на протязі кількох наносекунд вперше описано в

1997 році [64]. Спочатку вважалося, що утворення рельєфу пов'язане з випалюванням поверхні полімеру лазером, але в 1999 році [65] доведено, що причиною є *транс-цис*-ізомеризація.

У роботі [66] описано утворення ґраток на поверхні поліметакрилату з азобензольними бічними групами під дією одиночного імпульсу двох когерентних пучків світла. Було визначено залежність глибини рельєфу від енергії імпульсу та поляризації. При низьких енергіях зміни відбувались лише в освітленій області, тоді як при високих спостерігалось утворення канавок як наслідок абляції.

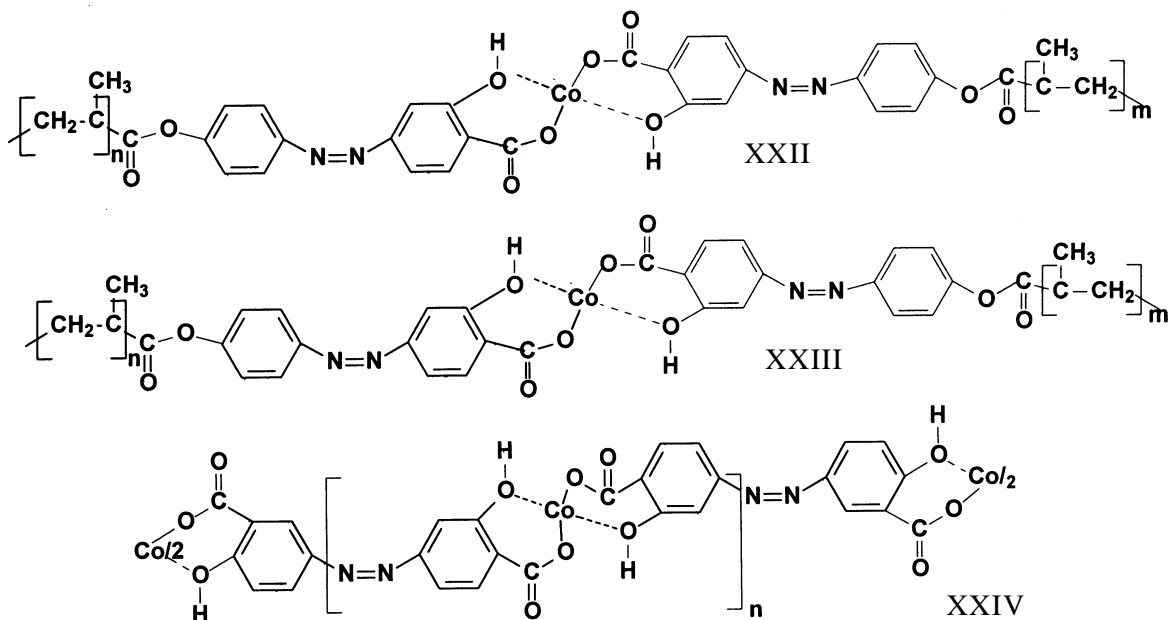
У статтях [67, 68] розкрито можливості утворення голографічних дифракційних ґраток без використання когерентних пучків світла (на відміну від [66, 69, 70]). Чіткий рельєф на поверхні азополімеру може утворюватись у результаті одночасної дії низькоенергетичного когерентного лазерного променя і некогерентного високоенергетичного. Перший несе інформацію, другий — ініціює утворення рельєфу. Для досліджень використовувався 3-[[4-(Е)-(4-[[2,6-диметилпіримідин-4-іл)аміно]сульфоніл]феніл)діазеніл]феніл]-метил)аміно]пропіл-2-метилакрилат [71].

Досліджено нові полімери на основі матриці ПММА з прищепленими азобарвниками [72]. Вивчено можливість запису голограм, ефективність дифракції та її зміну з часом (ефект старіння), зміну оптичних властивостей при збільшенні або зменшенні товщини плівки, концентрації азобарвника.

Динамічний запис голограм у режимі реального часу на плівках нового азополімеру на основі ПММА товщиною 10 мкм показав максимальну ефективність дифракції 0.2 і 5 % для поляризованого та неполяризованого світла відповідно з довжиною хвилі 488 нм [73]. Після численних циклів запису/зчитування/стирання не виявлено жодних ознак виснаження матеріалу. В поляризаційній голографії спостерігався незначний ефект пам'яті при відносно короткому інтервалі (2–5 с) між опроміненнями. Максимальна ефективність — 7–8 повних циклів запису/зчитування/стирання за 50 с.

У плівках полікомплексу XXII одержано запис голограм [74–77] для паралельної і ортогональної орієнтації поляризації світлових променів.

Плівки синтезованих полікомплексів з мета-



лами можуть бути використані для запису та довготривалого зберігання поляризаційних голограм, і механізм запису пов'язаний не з фотогенерацією носіїв заряду, а зі зміною концентрації *транс*- і *цис*-ізомерів.

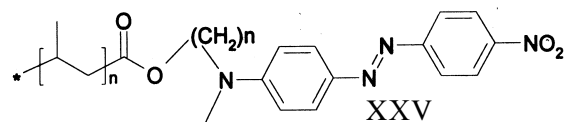
Також були досліджені можливості запису голограм і електрооптичний ефект для полімерних плівок з азобензольними хромофорами, координація йонів металів яких відбувається між полімерними ланцюгами XXIII і всередині основного полімерного ланцюга XXIV [78, 79].

Формування голографічних дифракційних ґраток і двопронезаломлення в полімерних плівках XXIII, XXIV виникають у результаті фотоіндукованої оптичної анізотропії дипольних моментів ізомерів азобензольних груп. Йони кобальта, координовані в основному полімерному ланцюгу, створюють більше стеричних ускладнень при фотоізомеризації і при повороті дипольних моментів у зовнішньому електричному полі в порівнянні із впливом на ці процеси йонів кобальту, координованих між полімерними ланцюгами. Відповідно, характерні часи електрооптичного ефекту і формування голографічних дифракційних ґраток більші для полімеру з внутрішньоланцюговою координацією металу.

Фотоорієнтація рідких кристалів (РК). Радикальною полімеризацією одержано поліметакрилати похідних азобензолу, які є хіральними рідкокристалічними кополімерами [80]. У більшості

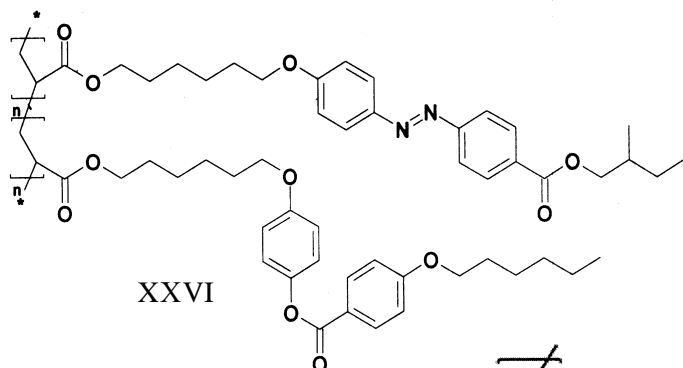
випадків для них характерний смектичний стан, збільшення концентрації полімеру приводить до зменшення термічної стабільності холестеричного, а стійкість смектичного рідкокристалічного зростає. Температура переходу смектичного стану лінійно знижується із зростанням концентрації полімеру, $T_{\text{перех}}$ можна підвищити введенням в азобензольну частину макромолекули довгих алкоксильних груп.

Синтезовано серію полімерів, що містять спейсерні групи різної довжини, та вивчено залежність рідкокристалічних фаз полімеру XXV від довжини метиленового ланцюга. З'ясовано, що при $n = 1-2$ присутні смектична та нематична, тоді як при $n = 3-10$ спостерігається лише смектична фаза [81, 82]:

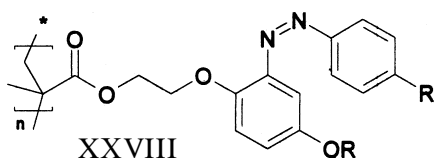
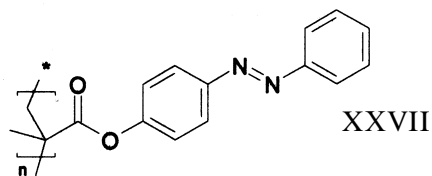


Опромінення хромофорів лінійно поляризованим світлом викликає дихроїзм через кутоселективну фотохімічну конверсію — це ефект Вейгерта, на якому заснований принцип фотопам'яті матеріалу. При використанні невеликих опромінюючих доз для полімерів необхідне термічне підсилення фотоорієнтації. Також можливе проведення тривимірної орієнтації макромолекул, зображених нижче, за допомогою опро-

мінення зразка під певним кутом [83].



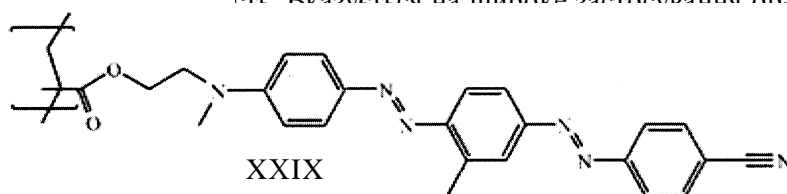
Комбінування рідкокристалічних та хромофорних властивостей у полімерах відіграє суттєву роль у стійкості фотоіндукованої лінійно-площинної орієнтації рідких кристалів. Фактично, стабільність фотоіндукованої гомогенної орієнтації значно підвищується з використанням тонких плівок поліметакрилатів із латерально розташованими азобензольними бічними ланцюгами (XXVII, XXVIII). Цим полімерам притаманна стабільність у темряві, для XXVIII потрібна вища енергія переорієнтації



порівняно з XXVII. Хоча фотодихроїзм хромофору у полімерній плівці термічно нестійкий (за 30 хв втрачається 25 % орієнтації), проте при зберіганні в темряві гомогенна орієнтація практично не втрачається через можливе утворення на поверхні надмолекулярних структур. Поверхнева орієнтація рідких кристалів за допомогою таких азополімерних плівок знайшла застосування у новій галузі створення оптичних поляризаторів [84, 85]. Нанесення тонкої полімерної плівки на рівний субстрат та опромінення блакитним світлом з подальшим переведенням у водний розчин приводить до ліотропної рідко-

кристалічної фази [86]. Видалення молекул розлика фіксує орієнтацію макромолекул.

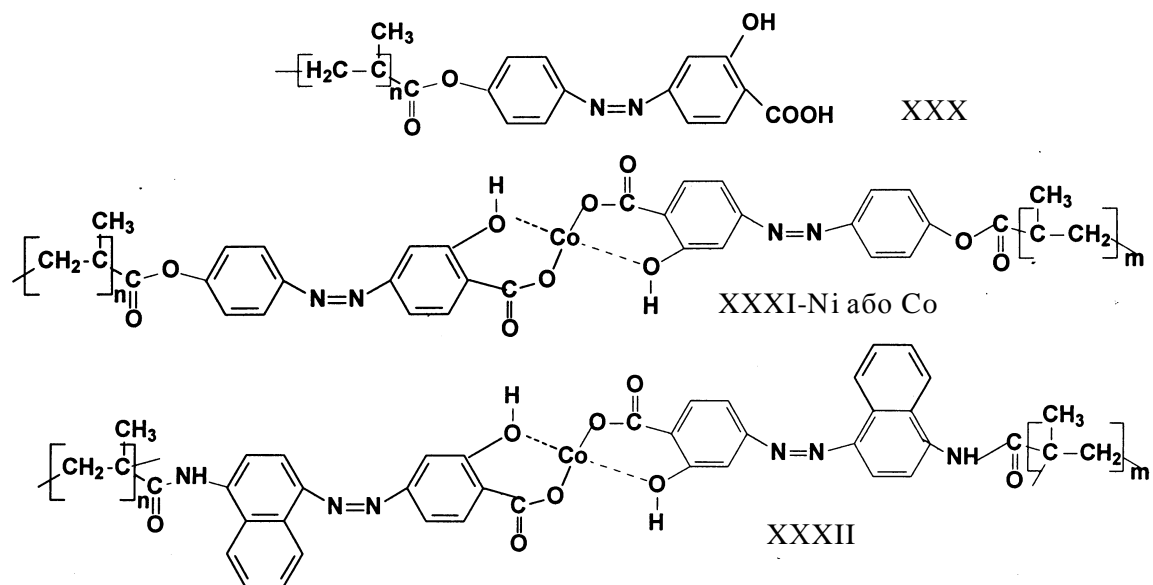
Електрооптичні властивості азобензольних полімерів. У роботі [87] досліджені електрооптичні властивості полімерних плівок XXIX. Розглядається провідність даного матеріалу при різних температурах. Автори показують, що при нагріванні цього полімеру значно зростає температура склування відбувається його перехід у рідкокристалічну фазу і в результаті цього значно збільшується його провідність. Розглядається на широке застосування оп-



ганічних матеріалів, що мають здатність до провідності в світловипромінюючих приладах. Вивчений вплив орієнтації хромофорів на провідні властивості. Показано, що велике значення для провідних властивостей плівок цього полімеру має розчинник, з якого їх відливають. Так, наприклад, у плівок, відлитих з тетрагідрофурану, значення провідності низьке і непостійне, тоді як у плівок, відлитих з циклопентанону, значення провідності на декілька порядків вищі, ніж у відлитих з ТГФ. Розглянуто також вплив температурного фактору і показано, що в цілому з підвищенням температури провідність зростає.

Під дією лінійно поляризованого світла в полімерних плівках з'являється наведена поляризація, яка при кімнатній температурі може зберігатися достатньо довго. Зміна наведеної поляризації можлива зовнішньою тепловою або механічною дією, при опроміненні світлом, при накладанні зовнішнього електричного або магнітного поля. У зовнішньому електричному полі відбувається поворот дипольних моментів і іноді спостерігається ефект фотопровідності, обумовлений фотогенерацією носіїв заряду, що дозволяє використовувати такі матеріали в ксерографії [88]. Для посилення впливу магнітного поля полімерні композиції виготовляють або на основі металовмісних мономерів [89], або з добавкою магнітних наночастинок [90].

Були синтезовані полі-4-метакрилоїлокси-(4'-карбоксі-3'-окси)азобензол (XXX) і полікомп-



лекси 4-метакрилоїлокси-(4'-карбоксі-3'-окси)-азобензола з нікелем (XXXI-Ni) і кобальтом (XXXI-Co) [91—93].

На підставі проведених досліджень зроблено висновок про те, що зразки нового оптичного середовища повною мірою реалізують ідею створення оптичних середовищ для оптоелектроніки, в яких світлочутливий шар при кімнатній температурі змінює свої оптичні характеристики під дією зовнішнього електричного та магнітного поля, і за рахунок цього збільшується величина електрооптичного і магнітооптичного ефектів зразків електромагнітооптичного середовища з великою поверхнею і простою технологією приготування.

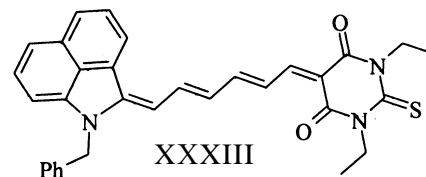
Досліджувався [94—97] вплив замісників різної електронної природи в азобензольному хромофорі та наявність нафтильного замісника на фотофізичні властивості синтезованих полімерів і поліметалокомплексів і для цієї мети були синтезовані полімери з азобензольними хромофорами, що містять донорні і акцепторні групи, 2-гідрокси-4-[4-(метакрилоїламіно)-1-нафтил]діазеніл бензойна кислота (XXXII), а також полікомплекс з кобальтом на їх основі.

Збільшення дипольного моменту азобензольних хромофорів за рахунок введення електронакцепторних замісників в азохромофор зменшує вплив йонів кобальту на електрооптичні властивості полікомплексів та збільшує величину електрооптичного ефекту, введення нафтильного ядра в хромофор зменшує цей ефект

через деякі стеричні ускладнення.

Вивчено [98, 99] вплив температури на електрооптичний ефект у створених полімерних матеріалах у залежності від наявності в азохромофорі електрондонорних або електронакцепторних груп та спейсера, який зв'яже азохромофор з основним полімерним ланцюгом. Підвищення температури приводить до збільшення рухливості бічних полімерних груп і, як наслідок, зростає величина електрооптичного ефекту.

Досліджувалися спектри поглинання [100, 101] до і під час включення електричного поля плівок XXX, XXXI-Co без добавок і з добавками мероціанінового барвника 5-[(2E,4E,6E)-6-(1-бензилбензо[cd]індол-2(1H)-ілден)гекса-2,4-дієнілден]-1,3-діетил-2-тіоксодигідропіримідин-4,6(1H,5H)-діона (XXXIII) (1 % мас.), спектр поглинання якого знаходиться у близькому ІЧ-діапазоні.

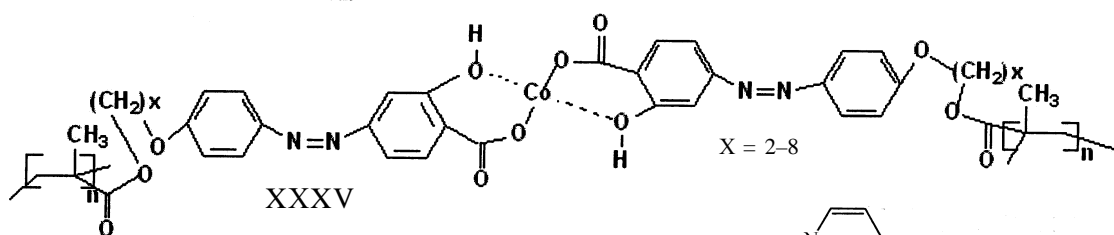
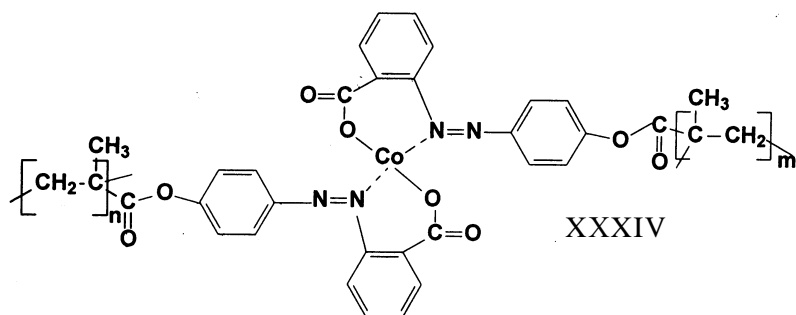


Однак у літературі не обговорювалося питання про можливий механізм сенсibiliзації електрооптичного ефекту в ПК з мероціаніновими барвниками, в яких електрооптичний ефект спостерігається не тільки в довгохвильовій області поглинання ізомерів азобензольних хромофорів, але і в області поглинання мероціані-

нового барвника. Відповідно, електрооптичні властивості плівок таких ПК обумовлені просторовою переорієнтацією дипольних моментів азобензольних груп у зовнішньому електричному полі, які ініціюють повороти молекул барвника, тобто відбувається сенсibilізація електрооптичного ефекту.

Створені полікомплекси [102] похідних азобензолу з кобальтом, координація атомів якого змінює структурну жорсткість фотоізомерів азобензолу — XXXI та XXXIV, в якому йон металу координований за рахунок зв'язку безпосередньо з азогрупую. Відповідно, збільшення структурної жорсткості хелатного вузла при фотоізомеризації азобензольних груп зменшує величину електрооптичного ефекту.

Для дослідження впливу довжини спейсера [103] на фотофізичні властивості одержаних полімерних систем були синтезовані полімери і полікомплекси XXXV з різною довжиною спейсе-



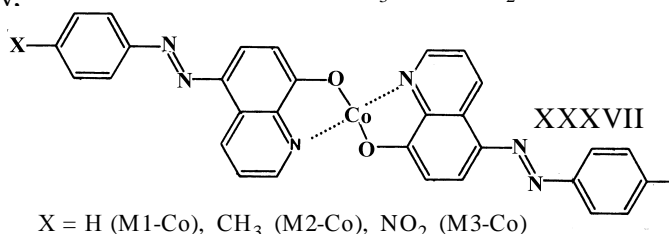
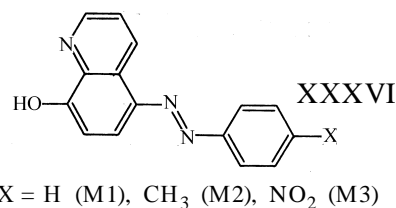
ра — від 2, 4, 6 до 8 метиленових груп у бічному ланцюгу. Встановлено, що агрегація азохромофорів з достатньо довгими спейсерами для розглянутого ряду речовин сприяє зменшенню часу і збільшенню величини електрооптичного ефекту, що є важливим для розробки нових фотоактивних середовищ.

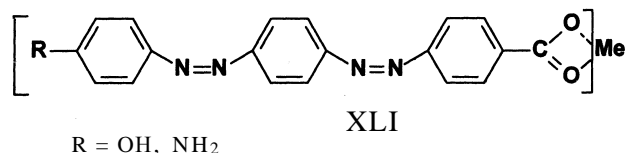
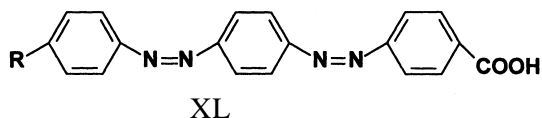
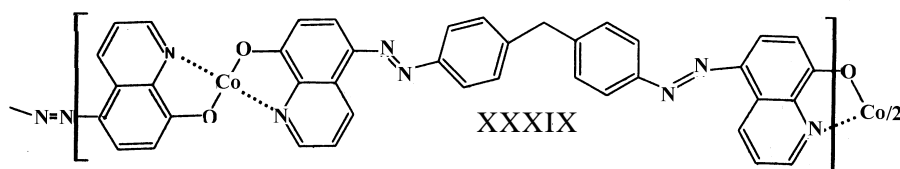
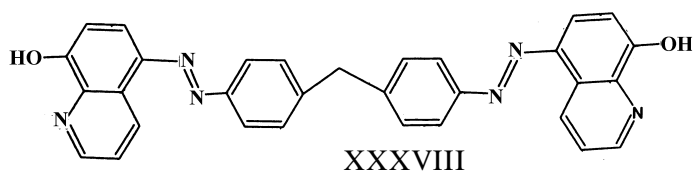
Проведений синтез ПК і вивчення електрооптичних характеристик [104] плівок кополімерів з низьким значенням в'язкості і високою еластичністю, які містять добавки азобарвників на основі 8-гідроксихіноліну

різної концентрації, і залежність цих властивостей від наявності у складі хромофорів йона металу і замісників різної природи. Для досліджень були синтезовані кополімери — бутилметакрилат : нонілметакрилат (БМА : НМА), бутилметакрилат : вінілбутиловий етер (1:1); азобарвники — 5-фенілазо-8-гідроксихінолін (M1), 5-(4'-метоксифеніл)азо-8-гідроксихінолін (M2), 5-(4'-нітрофеніл)азо-8-гідроксихінолін (M3) та комплекси з кобальтом (M1-Co), (M2-Co), (M3-Co) (XXXVI, XXXVII).

Збільшення дипольного моменту азобарвників, які вводяться в полімерну матрицю, за рахунок введення донорного чи акцепторного замісника або координованого йона кобальту, посилює електрооптичний ефект. Збільшення концентрації азобарвників до 5 % приводить до зростання електрооптичного ефекту, але при більших концентраціях погіршується оптична однорідність плівок ПК, тобто така концентрація є оптимальною для використання даних ПК в електрооптичних модуляторах світла.

Проведене дослідження впливу природи полімерної матриці [105] на електрооптичні властивості одержаних ПК. Для цього був синтезований ряд нових полімерних композитів на основі полімерних матриць різноманітної природи з добавками азобарвника і його металокомплексу, а також для порі-





в'яння — відповідний координаційний азо-полімер з кобальтом, який містить хромофори в основному ланцюгу — 5,5'-{метилєнбіс[4,1-фєнілен(Е)-діазо-2,1]}-8-гїдроксїхінолін (XXXIX). Як полімерні матриці одержані наступні кополімери: кополімер БМА з НМА, акрилонїтрилу з НМА, 4-фтальмїдофєнілметакрилату з ММА, хлоретилвїнілового етеру з БМА. Вибір мономерів для кополімеризації був орієнтований на одержання матриць із різними властивостями — з низьким значенням в'язкості, високою еластичністю, різною величиною вільного об'єму та полярністю.

Показано, що природа полімерної матриці значно впливає на електрооптичні властивості даних ПК. Найкращими з точки зору цих властивостей виявились ПК, де як матрицю використовували кополімер з гнучкими макромолекулами, що містять у своєму складі полярні групи, які в свою чергу сприяють процесу орієнтації диполів молекул азобарвника у зовнішньому електричному полі. Електрооптичний ефект у таких системах може досягати значної величини, недовіком їх є великий час відклику у порівнянні з азополімерами і полікомплексами.

Синтезовано полімерні композити [106] і досліджено електрооптичні властивості плівок на основі кополімеру АН : ОМА (октилметакрилат), які містять добавки бісазобарвників, і

залежність цих властивостей від наявності у складі хромофорів йона металу і замісників. Були отримані бісазобарвники: 4-[(Е)-{4-[(Е)-(4-гїдроксїфєніл)діазєніл]фєніл}діазєніл]бензойна кислота (XL) і 4-[(Е)-{4-[(Е)-(4-амїнофєніл)діазєніл]-фєніл}діазєніл]бензойна кислота та їх комплекси з кобальтом (XLI).

Незвичайно великі значення електрооптичного ефекту (більше 80 %) в досліджуваних ПК з добавками бісазобарвників та їх металокомплексів на основі кополімеру ОМА : АН можна пояснити наявністю двох азогруп, які фотоізомеризуються, і полярних нїтрїльних груп акрилонїтрилу в полімерній матриці, які додатково збільшують дипольний момент. Не можна також виключати і можливість посилення ефекту завдяки процесу перебудови структурно-м'якої полімерної матриці, який супроводжує орієнтацію диполей азобарвника і полярних нїтрїльних груп. Одержані полімерні композити на основі кополімеру ОМА : АН з добавками бісазобарвників та їх металокомплексів, в яких спостерігається значний електрооптичний ефект і відносно малий час відклику.

РЕЗЮМЕ. Обзор научной литературы в области химии азосодержащих полимеров посвящен их фотофизическим и фотохимическим свойствам и направлениям использования, которые обусловлены особенностями фоточувствительности азобензольного фрагмента. Такие полимеры применяются как новые перспективные фотоактивные среды для разнообразных систем с оптической памятью, для записи и сохранения информации, в дисплейных технологиях, в оптоэлектронике, голографии, системах телекоммуникаций и др. Обсуждаются также результаты собственных исследований авторов.

SUMMARY. A review of scientific literature in the field of chemistry of azocontaining polymers devoted to its photophysical and photochemical properties and directions of application which are due to the peculiarities of photosensitivity of azobenzene fragment. Such polymers are used as new perspective photoactive media for various systems with optical memory, for recording and storing information, in display technology, optoelectronics, holography, telecommunication systems, etc.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Nanasawa M., Nishiyama T., Kamogawa H.* // Polym. J. -1991. -**23**, № 2. -P. 127—134.
2. *Громов С.П.* // Фотохромные свойства органических молекул. -М.: Химия, 2008.
3. *Todorov T., Nikolova L., Tomova N.* // Appl. Opt. -1984. -**23**, № 23. -P. 4309—4312.
4. *Delaire J., Nakatani K.* // Chem. Rev. -2000. -**100**, № 5. -P. 1817—1845.
5. *Camorani P., Cristofolini L., Fontana M.P. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2009. -**500**, № 1. -P. 1—9.
6. *Ishitobi H., Tanabe M.* // Optics Express. -2007. -**15**, № 2. -P. 652—659.
7. *Grosjean T., Courjon D.* // Ibid. -2006. -**14**, № 6. -P. 2203—2210.
8. *Katz H., Singer K.* // J. Amer. Chem. Soc. -1987. -**109**, № 20. -P. 6561—6565.
9. *Надтока О., Яроцук О., Бедная Т. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. -2010. -**52**, № 3. -С. 414—425.
10. *Hagen R., Zobel O., Sahr O. et al.* // J. Appl. Phys. -1996. -**80**, № 6. -P. 3162—3166.
11. *Yesodha S., Sadashiva C., Pillai N.* // Prog. Polym. Sci. -2004. -**29**, № 1. -P. 45—74.
12. *Shishido A., Kanazawa A., Shiono T. et al.* // J. Mater. Chem. -1999. -**9**. -P. 2211—2213.
13. *Nemoto N., Miyata F., Nagase Y.* // Macromolecules. -1996. -**29**, № 7. -P. 2365—2369.
14. *Eelkema R.* // Liquid Crystals as Amplifiers of molecular chirality. -Groningen: Woehrmann Print Service, 2006.
15. *Лебедева Г.К., Иванова В.Н., Иванов С.Ф. и др.* // Физика тв. тела. -2004. -**46**, вып. 3. -С. 549—553.
16. *Лебедева Г.К., Лорецян Н.Л., Иванова В.Н. и др.* // Там же. -2002. -**44**, вып. 2. -С. 379—382.
17. *Yesodha S., Pillai C.K., Tsutsumi N.* // Progress in Polym. Sci. -2004. -**29**, №1. -P. 45—74.
18. *Eich M., Looser H., Yoon D. et al.* // J. Opt. Soc. Amer. B. -1989. -**6**. -P. 1590—1594.
19. *Bosc D., Foll F., Boutevin B. et al.* // J. Appl. Polym. Science. -1999. -**74**, № 4. -P. 974—982.
20. *Ishow E., Ling Q., Delaire J. et al.* // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. -2002. -**4**, № 2. -P. 197—201.
21. *Takase H., Natansohn A., Rochon P.* // Polymer. -2003. -**44**, № 24. -P. 7345—7351.
22. *Banerjee P., Kar S., Bhaumik A. et al.* // J. Inorg. Chem. -2007. -**46**, № 3. -P. 835—845.
23. *Epstov A.V.* Organic photochromes. -New York: Plenum Press, 1971. -Vol. 3.
24. *Feringa L., Delden R.* // Chem. Rev. -2000. -**100**, № 5. -P. 1789—1816.
25. *Green M., Peterson N., Sato T.* // Science. -1995. -**268**, № 5219. -P. 1860—1866.
26. *Yu W.C., Sung Ch.S.* // Macromolecules. -1988. -**21**, № 2. -P. 365—371.
27. *Tripathy S., Kim D.* // Pure&Appl. Chem. -1998. -**70**, № 6. -P. 1267—1270.
28. *Apitz D., Bertram R.* // Chem.Phys.Chem. -2006. -**7**, № 2. -P. 468—472.
29. *Zhu H., Wu Sh., Zeng F. et al.* // React.& Func. Polymers. -2006. -**66**, № 8. -P. 888—892.
30. *Wu Y., Natansohn A., Rochon P.* // Macromolecules. -2001. -**34**, № 22. -P. 7822—7828.
31. *Natansohn A., Xie S.* // Ibid. -1992. -**25**, № 8. -P. 2268—2273.
32. *Kawata S., Kawata Y.* // Chem. Rev. -2000. -**100**, № 5. -P. 1777—1788.
33. *Rodriguez F.J., Sanchez C., Villacampa B. et al.* // Polymer. -2004. -**45**, № 17. -P. 6003—6012.
34. *Rodriguez F.J., Sanchez C., Villacampa B. et al.* // Ibid. -2004. -**45**, № 7. -P. 2341—2348.
35. *Yamana K., Kan K., Nakano H.* // Bioorg. and Med. Chem. -1999. -**7**, № 12. -P. 2977—2983.
36. *Pieron O., Fissi A., Popova G.* // Progress in Polym. Sci. -1998. -**23**, № 1. -P. 81—123.
37. *Ilieva D., Ivanov M., Petrova M. et al.* // The Int. Conf. "Holography '05" at the Int. Center "Frederick Joliot-Curie", Varna, 2005. -P. 12—17.
38. *Mancheva I., Petrova Ts., Dragostinova V. et al.* // The Int. Conf. "Holography '05" at the Int. Center "Frederick Joliot-Curie", Varna, 2005. -P. 48—54.
39. *Wang G., Hou L., Gan F.* // Phys. Stat. Sol. (a). -1999. -**174**, № 1. -P. 269.
40. *Oliveira Jr., Santos Jr., Balogh D. et al.* // Adv. Colloid and Interface Science. -2005. -**116**, № 1—3. -P. 179—192.
41. *Zucolotto V., Strack P. J., Santos F. R. et al.* // Thin Solid films. -2004. -**453-454**. -P. 110—113.
42. *Hasegawa M., Ikawa T., Tsuchimori I. et al.* // J. Appl. Polym. Science. -2002. -**86**, № 1. -P. 17—22.
43. *Shen J., Huang J., Luo Ya. et al.* // Chinese J. Chem. Phys. -2008. -**21**, № 5. -P. 493—501.
44. *Masato A., Akira Y., Jun W.* // Macromolecules. -1990. -**23**, № 5. -P. 1458—1462.
45. *Pavinatto F., Barletta J., Sanfelicea R. et al.* // Polymer. -2009. -**50**, № 2. -P. 491—498.
46. *Zhang B., Liu G., Chen Yu. et al.* // Chem. Phys. Chem. -2012. -**13**, № 1. -P. 74—81.
47. *Todorov T., Tomova N., Nikolova L.* // Opt. Commun. -1983. -**47**, № 2. -P. 123—126.
48. *Pan L., Yang Q., Jing M. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. -2004. -**37**, № 7. -P. 1002—1006.
49. *Xingsheng X., Hai M., Qijing Zh. et al.* // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. -2002. -**4**, № 3. -P. 237—242.
50. *Ho M.S., Natansohn A., Rochon P.* // Macromolecules. -1995. -**28**, № 18. -P. 6124—6127.
51. *Silva J., Dall'Agnol F., Oliveira Jr. et al.* // Polymer. -2002. -**43**, № 13. -P. 3753—3757.
52. *Gua J., Lianga B., Liua L. et al.* // Thin Solid Films. -1998. -**327-329**. -P. 427—430.
53. *Jina M., Yangb Q., Lu R. et al.* // Materials Chem. and Phys. -2003. -**82**, № 1. -P. 246—252.
54. *Dos Santos D., Mendonca C., Balogh D. et al.* // Polymer. -2002. -**43**, № 16. -P. 4385—4390.
55. *Ziegler A., Stumpe J., Toutianoush T. et al.* // Colloids and Surfaces, Physicochem. and Eng. Aspects. -2002.

- 198–200. -P. 777–784.
56. Zhao X.Y., Wang M. // Express Polym. Lett. -2007. -**1**, № 7. -P. 450–455.
 57. Ouskova E., Aryasova N., Boichuk V. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2010. -**527**, № 1. -P. 43/[199]–52/[208].
 58. Rodrigues A., Vitrant G. // Rev. Mex. Fis. -2006. -**52**, № 2. -P. 135–138.
 59. Matczyszyn K., Bartkiewicz S., Sahraoui B. // Opt. Materials. -2002. -**20**, № 1. -P. 57–61.
 60. Fukuda T., Matsuda H. // Macromolecules. -2000. -**33**, № 11. -P. 4220–4225.
 61. Kim D., Li L., Jiang X. et al. // Ibid. -1995. -**28**, № 26. -P. 8835–8839.
 62. Kucharski S., Janik R. // Opt. Materials. -2005. -**27**, № 10. -P. 1637–1641.
 63. Rochon P. // The Int. Conf. "Holography '05" at the Int. Center "Frederick Joliot-Curie", Varna, 2005. -P. 31–38.
 64. Schmitt K., Benecke C., Schad M. // Appl. Opt. -1997. -**36**, № 21. -P. 5078–5082.
 65. Ramanujam P.S., Pedersen M., Hvilsted S. // Appl. Phys. Lett. -1999. -**74**, № 21. -P. 3227–3229.
 66. Rodriguez F.J., Sanchez C., Villacampa B. et al. // The Int. Conf. "Holography '05" at the Int. Center "Frederick Joliot-Curie", Varna, 2005. -P. 18–22.
 67. Baldus O., Leopold A., Hagen R. et al. // J. Chem. Phys. -2001. -**114**, № 3. -P. 1344–1349.
 68. Ahmadi Kandjani S., Barille R., Dabos-Seignon S. et al. // The Int. Conf. "Holography '05" at the Int. Center "Frederick Joliot-Curie", Varna, 2005. -P. 53–56.
 69. Cojocariu C., Rochon P. // Pure Appl. Chem. -2004. -**76**, № 7–8. -P. 1479–1497.
 70. Hubert C., Fiorini-Debuisschert C., Maurin I. et al. // Adv. Materials. -2002. -**14**, № 10. -P. 729–732.
 71. Ortyl E., Janik R., Kurcharski S. // Eur. Polym. J. -2002. -**38**, № 9. -P. 1871–1879.
 72. Pham V., Manivannan G., Lessard R. // Thin Solid Films. -1995. -**270**, № 1–2. -P. 295–299.
 73. Pham V., Manivannan G., Lessard R. et al. // Opt. Materials. -1995. -**4**, № 4. -P. 467–475.
 74. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Попенака А.Н. и др. // Журн. прикладн. спектроскопии. -2007. -**74**, № 6. -С. 830–832.
 75. Davidenko N., Savchenko I., Davidenko I. et al. // Techn. Phys. -2007. -**52**, № 4. -P. 451–455.
 76. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. и др. // Опт. журн. -2008. -**75**, № 8. -С. 65–69.
 77. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2009. -**45**, № 1. -С. 46–49.
 78. Davidenko I., Savchenko I., Popenaka A. et al. // Ferroelectrics. -2007. -**353**, № 1. -P. 158–163.
 79. Давиденко Н.А., Савченко И.А., Давиденко И.И. и др. // Журн. техн. физики. -2007. -**77**, № 4. -С. 60–64.
 80. Chiellini E., Angeloni A., Laus M. // J. Amer. Chem. Soc. -1991. -**113**, № 1. -P. 241–250.
 81. Freiberg S., Lagugne-Labarthe F. // Macromolecules. -2003. -**36**, № 3. -P. 2680–2688.
 82. Cojocariu C., Rochon P. // Ibid. -2005. -**38**, № 23. -P. 9526–9538.
 83. Ichimura K. // Chem. Rev. -2000. -**100**, № 5. -P. 1847–1873.
 84. Kim S., Shiozawa T. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2009. -**498**, № 1. -P. 40–48.
 85. Ichimura K., Momose M., Kudo K. et al. // Langmuir. -1995. -**11**, № 7. -P. 2341–2343.
 86. Obi M., Morino Sh., Ichimura K. // Chem. Materials. -1999. -**11**, № 5. -P. 1293–1301.
 87. Apitz D., Bertram R.P., Benter N. et al. // Chem. Phys. Chem. -2006. -**7**, № 2. -P. 468–474.
 88. Xueqin Z., Hongjun R., Hongzheng C. et al. // Appl. Polym. Sci. -1999. -**73**, № 10. -P. 1913–1920.
 89. Noonan K., Gates D. // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A. -2007. -**103**. -P. 407–427.
 90. Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2004. -**46**, № 3. -С. 461–471.
 91. Popenaka A., Savchenko I., Davydenko I. // Trends in Optics and Photonics Ser. Photorefractive Effects, Materials, and Devices. -2005. -**99**. -P. 313–318.
 92. Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Савченко И.А. и др. // Журн. прикладн. спектроскопии. -2005. -**72**, № 4. -С. 499–503.
 93. Давиденко Н.А., Савченко И.А., Давиденко И.И. и др. // Оптика и спектроскопия. -2006. -**101**, № 6. -С. 966–973.
 94. Давиденко Н.А., Савченко И.А., Давиденко И.И. // Химия высоких энергий. -2007. -**41**, № 1. -С. 1–7.
 95. Davidenko N., Davidenko I., Savchenko I. et al. // Optics and Spectroscopy. -2006. -**101**, № 6. -P. 906–913.
 96. Davidenko N., Savchenko I., Davidenko I. // High Energy Chem. -2007. -**41**, № 1. -P. 37–42.
 97. Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Савченко И.А. и др. // Опт. журн. -2008. -**75**, № 8. -С. 70–73.
 98. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2008. -**44**, № 3. -С. 153–157.
 99. Savchenko I., Davidenko N., Krupka O. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2011. -**536**, № 1. -P. 107–114.
 100. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. и др. // Химия высоких энергий. -2008. -**42**, № 2. -С. 154–157.
 101. Davidenko N., Davidenko I., Savchenko I. et al. // High Energy Chemistry. -2008. -**42**, № 2. -P. 123–126.
 102. Savchenko I., Davidenko N., Davidenko I. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2008. -**485**, № 1. -P. 254–262.
 103. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2009. -**45**, № 6. -P. 336–340.
 104. Davidenko N., Davidenko I., Savchenko I. et al. // Func. materials. -2009. -**16**, № 3. -P. 1–4.
 105. Савченко И.А., Синюгина А.Т., Давиденко Н.А. и др. // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 3. -С. 53–59.
 106. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. и др. // Журн. прикладн. спектроскопии. -2012. -**79**, № 3. -С. 505–509.