

**ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ,
СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС Cu/V/Mo****Н. А. Давиденко*, В. Н. Козозей, С. Л. Студзинський,
Е. В. Мокринская, Г. И. Бувайло, В. Г. Маханькова**

УДК 541.49

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
01601, Киев, Украина; e-mail: ndav@univ.kiev.ua**(Поступила 12 марта 2019)*

Изучено влияние электрического поля на пропускание линейно поляризованного света пленками композитов на основе поливинилбутирала с добавками частиц гетерометаллического комплекса $(\text{NH}_4)_2\{\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_2[\alpha\text{-V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (dien — диэтилен триамин). При облучении исследуемых композитов линейно поляризованным светом обнаружено возникновение анизотропии поглощения света, вызванное действием электростатического поля. Обнаруженный электрооптический эффект объяснен возникновением фотоиндуцированной оптической анизотропии под действием линейно поляризованного света, изменяющейся в пространстве из-за переориентации дипольного момента фотогенерированных в композите электронно-дырочных пар под действием внешнего электрического поля.

Ключевые слова: гетерометаллический комплекс, пленочный композит, $d-d$ -переход, электрооптический эффект, электрооптическая среда.

An influence of electric field on the transmission of linearly polarized light by the composite films based on polyvinylbutyral doped with the particles of heterometallic complex $(\text{NH}_4)_2\{\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_2[\alpha\text{-V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (dien – diethylenetriamine) was studied. Anisotropy of light absorption caused by the electrostatic field was found when of the composites were irradiated with linearly polarized light. The observed electro-optical effect was explained by the appearance of photo-induced optical anisotropy under the influence of linearly polarized light. The anisotropy was changing in space due to the reorientation of the dipole moment of the photogenerated electron-hole pairs in the composite under the action of the external electric field.

Keywords: heterometallic complexes, composite films, $d-d$ -transition, electrooptical effect, electrooptical media.

Введение. Пленки полимерных композитов (ППК) с комплексами переходных металлов, содержащих металлические центры с различной природой спиновых носителей, способны проявлять фото- и электрофизические свойства [1—3]. Это дает возможность рекомендовать их для использования в фоточувствительных средах для оптоэлектроники и молекулярной фотоники [4—8].

Гетерометаллические соединения на основе полиоксометаллатов — один из наиболее интересных классов комплексных соединений, проявляющих практически ценные функциональные свойства (например, каталитические [9, 10], сорбционные [11], магнитные [12], биологические [13]). Вместе с тем фотофизические свойства соединений этого класса практически не исследованы, а сведения о возможности создания электрооптических модуляторов света на их основе вообще отсутствуют. Ранее нами было показано [1], что присутствие в комплексном соединении электрически заряженных

ELECTROOPTICAL EFFECT IN POLYMERIC COMPOSITES CONTAINING HETEROMETALLIC Cu/V/Mo COMPLEX**N. A. Davidenko*, V. N. Kozozay, S. L. Studzinsky, E. V. Mokrinskaya, H. I. Buvailo, V. G. Ma-khankova** (*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 01601, Ukraine; e-mail: ndav@univ.kiev.ua*)

строительных блоков, способных изменять взаимную ориентацию, способствует проявлению электрооптического эффекта в полимерном композите. Сравнительный анализ строения гетерометаллических комплексных соединений $(\text{NH}_4)_2\{\text{[Cu(dien)(H}_2\text{O)]}_2[\alpha\text{-V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (dien — диэтилентриамин) (ГК) [14] и $[\text{Cu(en)}_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (en — этилендиамин) [15] показал подобное состояние комплексных катионов $[\text{Cu(dien)(H}_2\text{O)}]^{2+}$ и $[\text{Cu(en)}_2]^{2+}$, играющих роль строительных блоков, что делает вероятным наличие электрооптического эффекта в соединении, выбранном для исследования.

Цель настоящей работы — изучение влияния постоянного внешнего электрического поля на пропускание монохроматического поляризованного света в ППК на основе поливинилбутирала с добавками частиц ГК для обнаружения возможного электрооптического эффекта.

Образцы и методика эксперимента. Для приготовления ППК использован полимер поливинилбутираль (ПВБ), который обладает необходимыми пленкообразующими и оптическими свойствами. Образцы для исследований готовили в виде структур со свободной поверхностью: стеклянная подложка—пленка ППК, стеклянная подложка—электропроводящий слой $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ —пленка ППК. Методика приготовления образцов включала в себя измельчение кристаллов ГК и просеивание полученного порошка через сито. Концентрация ГК (частицы размером $<10^3$ нм) в ППК составляла 50 мас. % по отношению к массе ПВБ. Пленки ППК готовили методом полива раствора ПВБ в хлористом метиле с добавкой частиц ГК на соответствующие подложки. После полива раствора и образования ППК полученные образцы сушили в вакуумном сушильном шкафу при $+80$ °С в течение 1 сут. С помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 определена толщина полученных ППК $L \approx 2$ мкм.

Для исследуемых образцов в диапазоне $\lambda = 350\text{—}900$ нм измерены спектры поглощения, а также величина $\delta I_E = (I_E - I_0)/I_0$, где I_0 и I_E — интенсивности монохроматического света, прошедшего через образец до и после наложения внешнего электрического поля. Для облучения образцов использован как неполяризованный, так и поляризованный свет. В последнем случае образец помещался между двумя поляризаторами, для которых угол между направлением плоскости поляризации составлял 90° . Электрическое поле напряженностью $E = 1 \cdot 10^8$ В/м в ППК создано с помощью коронного разряда [16]. Коронирующее устройство с образцом помещалось в термостат, чтобы избежать эффектов деполяризации света в слоях $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ [17]. Величина δI_E определена в зависимости от λ , времени (t) после включения и выключения электрического поля на длинноволновом крае спектра поглощения ППК. Результаты усреднены по данным для трех образцов. Измерения δI_E проведены с использованием спектрально-вычислительного комплекса КСВИП-23. Спектры оптического поглощения зарегистрированы спектрофотометром Varian Cary 50 UV-Vis-NIR. Все измерения проведены при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Пленки чистого ПВБ прозрачны в видимой области и не проявляют в этой области электрооптического эффекта. Полоса с максимумом $\lambda_{\text{max}} \approx 640\text{—}650$ нм в спектрах поглощения образца ППК, содержащего ГК (рис. 1, а), обусловлена $d\text{—}d$ -переходами ионов Cu(II) . Для исследуемых ППК с ГК в пределах полосы поглощения не изменяется интенсивность неполяризованного света, прошедшего через ППК при включении электрического поля, однако изменяется интенсивность линейно поляризованного света I_0 , прошедшего через ППК при включении электрического поля (рис. 1, б); после выключения поля величина I_0 восстанавливается до исходного значения. Постоянная времени изменения I_0 после включения электрического поля E составляет 30—50 с, после его выключения 90—110 с. Максимальное значение $|\delta I_E| \sim 0.042$ на ~ 70 % выше, чем для $[\text{Cu(en)}_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1].

В основе строения ГК лежит комплексный анион $\{\text{[Cu(dien)(H}_2\text{O)]}_2[\alpha\text{-V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]\}^{2-}$, образованный из двух строительных блоков $[\text{Cu(dien)(H}_2\text{O)}]^{2+}$ $[\alpha\text{-V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]^{6-}$, связанных между собой через атом кислорода ванадатного полиэдра (рис. 2). Заряд комплексного аниона компенсируется катионами аммония. Отрицательно заряженный строительный блок $[\alpha\text{-V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]^{6-}$ имеет строение α -октамолибдата, в котором два атома молибдена замещены атомами ванадия. Тетрагонально-пирамидальное окружение атомов меди в положительно заряженном строительном блоке $[\text{Cu(dien)(H}_2\text{O)}]^{2+}$ образовано атомами азота молекулы dien, атомом кислорода от $[\alpha\text{-V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]^{6-}$ и атомом кислорода координированной молекулы воды, которая занимает апикальную позицию. Таким образом, исследуемое соединение содержит заряженный строительный блок $[\text{Cu(dien)(H}_2\text{O)}]^{2+}$, состояние которого подобно состоянию строительного блока $[\text{Cu(en)}_2]^{2+}$ в соединении $[\text{Cu(en)}_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [15].

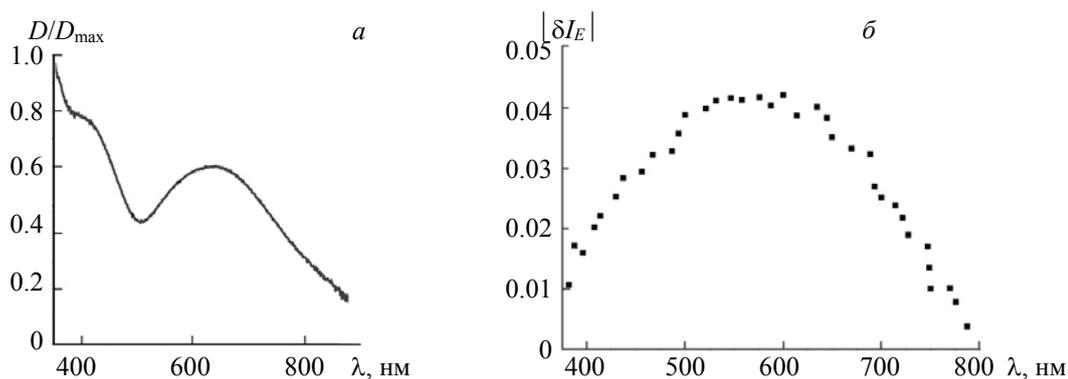


Рис. 1. Нормированный спектр поглощения ППК (а) и зависимость $|\delta I_E|$ от λ (б)

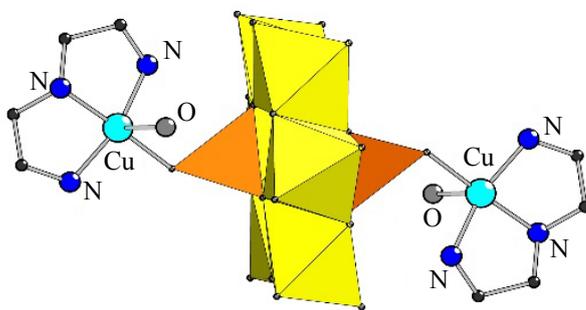


Рис. 2. Структура комплексного аниона $\{[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})]_2[\alpha\text{-V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]\}^{2-}$

Поскольку при облучении в исследуемых ППК может происходить фотогенерация электронно-дырочных пар (ЭДП), предположим, что оптическая анизотропия возникает за счет накопления ориентированных в пространстве дипольных моментов, создаваемых фотогенерированными неравновесными носителями заряда, локализованными на границах частиц ГК. При этом после фотогенерации ЭДП носители заряда диссоциируют во внешнем электрическом поле внутри частиц, достигают их границ и захватываются на ловушки вблизи границ, которые являются центрами захвата и рекомбинации. Основанием для предположения о фотогенерации ЭДП является то, что ППК с подобными ГК обладают фотопроводимостью [2, 3, 18, 19]. Однако рассмотренный механизм должен приводить и к изменению пропускания неполяризованного света пленками ППК при включении внешнего электрического поля, чего не наблюдается в эксперименте. Вероятнее всего, в результате фотогенерации ЭДП в исследуемых ППК под действием линейно поляризованного света возникает фотоиндуцированная оптическая анизотропия, которая изменяется в пространстве под влиянием электрического поля E из-за переориентации дипольного момента ЭДП. При наложении E изменяется преимущественная ориентация носителей заряда, образовавшихся из возбужденных излучением строительных блоков $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. После выключения внешнего электрического поля $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ возвращается в исходное положение, так как на него действует возвращающая сила Гаука. Большее значение электрооптического эффекта для исследуемого соединения по сравнению с изученными ранее [1] можно объяснить большими размерами строительного блока $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ по сравнению с $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$, а также различиями в пространственном строении, что влияет на их подвижность.

Закключение. В пленках композитов на основе поливинилбутирала с добавками частиц гетерометаллического комплекса $(\text{NH}_4)_2\{[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})]_2[\alpha\text{-V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при облучении линейно поляризованным излучением впервые для данного класса соединений обнаружено возникновение анизотропии поглощения света, вызванное влиянием электростатического поля. Данный эффект объяснен возникновением под действием линейно поляризованного света фотоиндуцированной оптической анизотропии, изменяющейся в пространстве из-за переориентации дипольного момента фотогенерированных в композите электронно-дырочных пар под действием внешнего электрического поля. Наблюдаемый эффект может быть использован при разработке новых материалов для электроопти-

ческих сред на основе пленок полимерных композитов. Величина обнаруженного эффекта в исследуемых пленках полимерных композитов на основе гетерометаллического комплекса $(\text{NH}_4)_2\{\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_2[\alpha\text{-V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выше, чем для пленок полимерных композитов на основе известных аналогов подобного строения [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины.

- [1] А. А. Безнищенко, В. Г. Маханькова, Н. А. Давиденко, И. И. Давиденко, В. Н. Кокозей, А. Н. Попенака. Журн. прикл. спект., **74**, № 4 (2007) 481—484 [A. A. Beznischenko, V. G. Makhankova, N. A. Davidenko, I. I. Davidenko, V. N. Kozozay, A. N. Popenaka. J. Appl. Spectr., **74** (2007) 524—532]
- [2] Н. А. Давиденко, В. Н. Кокозей, И. И. Давиденко, Г. И. Бувайло, В. Г. Маханькова, С. Л. Студзинский. Журн. прикл. спект., **83**, № 5 (2016) 818—823 [N. A. Davidenko, V. N. Kozozay, I. I. Davidenko, H. I. Buvailo, V. G. Makhankova, S. L. Studzinsky. J. Appl. Spectr., **83** (2016) 854—859]
- [3] Н. А. Давиденко, В. Н. Кокозей, И. И. Давиденко, Г. И. Бувайло, В. Г. Маханькова, С. Л. Студзинский. Теор. и эксп. химия, **52**, № 1 (2016) 9—13
- [4] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang. J. Am. Chem. Soc., **128**, N 1 (2006) 270—277
- [5] J. M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathoniere. Angew. Chem. Int. Ed., **43**, N 41 (2004) 5468—5471
- [6] М. Ф. Бudyка. Успехи химии, **86** (3) (2017) 181—210
- [7] Т. Г. Прохорова, Э. Б. Ягубский. Успехи химии, **86** (2) (2017) 164—180
- [8] В. В. Ракитин, Г. Ф. Новиков. Успехи химии, **86** (2) (2017) 99—112
- [9] Shen Zhao, Lu Liu, Yu-Fei Song. Dalton Trans., **41** (2012) 9855—9858
- [10] Guibo Zhu, Elliot N. Glass, Chongchao Zhao, Hongjin Lv, James W. Vickers, Yurii V. Geletii, Djamaladdin G. Musaev, Jie Song, Craig L. Hill. Dalton Trans., **41** (2012) 13043—13049
- [11] F.-Y. Yi, W. Zhu, S. Dang, J.-P. Li, D. Wu, Y. Li, Z.-M. Sun. Chem. Commun., **51** (16) (2015) 3336—3339
- [12] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino. Chem. Soc. Rev., **41** (2012) 7464—7478
- [13] R. Tan, X. Pang, H. Wang, S. Cui, Y. Jiang, C. Wang, X. Wang, W. Song. Inorg. Chem. Commun. **25** (2012) 70—73
- [14] H. I. Buvailo, V. G. Makhankova, V. N. Kozozay, I. V. Omelchenko, S. V. Shishkina, J. Jezierska, M. V. Pavliuk, S. I. Shylin. Inorg. Chem. Front., **6** (2019) 1813—1823
- [15] H. I. Buvailo, O. V. Desiatkina, V. G. Makhankova, V. N. Kozozay, K. V. Domasevitch, I. V. Omelchenko, V. V. Dyakonenko. J. Sol. State Chem., **270** (2019) 563—568
- [16] N. A. Davidenko, M. A. Zabolotny, A. A. Ishchenko. Spectrochim. Acta, Part A, **61** (2005) 213—218
- [17] N. A. Davidenko, V. A. Pavlov, N. G. Chuprina, I. I. Davidenko, L. Baath. J. Appl. Phys., **100** (2006) 02311—02314
- [18] Н. А. Давиденко, В. Н. Кокозей, И. И. Давиденко, О. В. Нестерова, Д. В. Шевченко. ФТП, **40**, № 2 (2006) 246—254
- [19] Н. А. Давиденко, В. Н. Кокозей, И. И. Давиденко, О. В. Нестерова, С. Л. Студзинский, Н. Г. Спицына, А. С. Лобач. Теор. и эксп. химия, **42**, № 2 (2006) 107—112