

## ШИРОКОПОЛОСНЫЕ ДИХРОИЧНЫЕ ПОЛЯРИЗАТОРЫ

Х.А. Алмодарресие\*, С.Н. Шахаб\*, Л.Н. Филиппович\*,  
Н.Г. Арико\*, В.Е. Агабеков\*\*

\*Институт физико-органической химии НАН Беларуси,  
220072, Минск, ул. Сурганова, 13

\*\*Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
220141, Минск, ул. Ф. Скорины, 36,

*Аннотация.* Проведено квантово-химическое моделирование структур новых красителей - диэтил 2,2'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диилбис(азанедиил)диацетата (M<sub>13</sub>) и натрий 2-гидрокси-5-((2-метокси-4((4-сульфофенил)дiazенил)фенил)дiazенил)бензоанта (M<sub>12</sub>), поглощающих в ближней УФ- и видимой областях спектра неэмпирическим методом HF (Хартри-Фока) в базисе 6-31G с последующим их синтезом. Рассчитаны электронные спектры поглощения (в растворе диметилформаида (ДМФА)), содержащие одну полосу поглощения с максимумом: 448 нм - M<sub>12</sub> и 297 нм - M<sub>13</sub>. Наблюдается высокая степень соответствия рассчитанных и экспериментальных данных ( $\geq 95\%$ ). Разработаны широкополосные пленочные поляризаторы на основе поливинилового спирта, дисазокрасителей и синтезированных соединений, поляризующие в широком спектральном диапазоне (280-685 нм). Изучены их спектрально-поляризационные характеристики. Установлено, что в указанном спектральном диапазоне эффект поляризации составляет 90-99 %.

*Ключевые слова:* широкополосные дихроичные поляризаторы, поливиниловый спирт, дисазокрасители, степень поляризации, квантово-химическое моделирование.

### 1. Введение

До настоящего времени пленочные поляризаторы на основе поливинилового спирта (ПВС), окрашенного дихроичным компонентом (молекулярным йодом или органическим красителем), находят широкое практическое применение. Их конкурентоспособность на рынке поляризующих материалов обусловлена хорошими оптическими свойствами, доступностью и сравнительно низкой стоимостью сырья, относительной простотой технологии изготовления. Большая часть пленочных поляризаторов с красителями создана для видимой области спектра [1,2], известны образцы и для ближнего УФ-диапазона [3,4]. Однако, практически отсутствуют дихроичные поляризаторы, работающие в широком спектральном диапазоне, включающем видимую, УФ- и ИК-области спектра, хотя они и перспективны для применения в качестве поляризующих элементов в ряде оптических устройств, например, для фотоориентации жидких кристаллов в оптических средствах защиты ценных бумаг и документов. Исследования, направленные на получение таких поляризующих систем являются актуальными и своевременными.

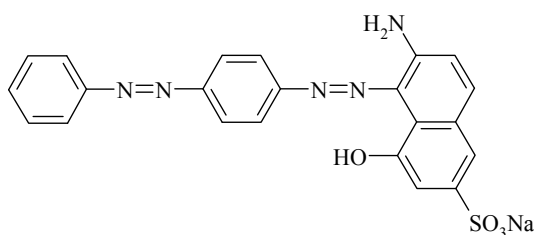
Поляризующая способность пленок проявляется в тех областях спектра, где происходит максимальное поглощение света красителем, и часто ограничивается одной узкой абсорбционной полосой. Поэтому для получения широкополосных поляризаторов целесообразно использовать смеси красителей.

Цель данной работы заключалась в получении на основе ПВС и красителей оптически анизотропных пленок, способных обеспечить поляризацию света в широком спектральном диапазоне, включая ближнюю УФ и видимую области спектра.

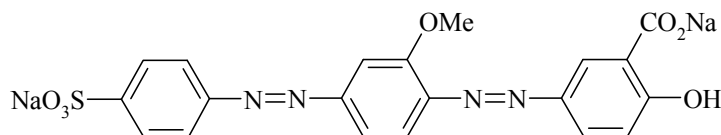
## 2. Эксперимент

В работе использовали синтезированные красители ( $M_{12}$  и  $M_{13}$ ), дисазокраситель  $M_2$  [5] и известные *Конго Красный* (КК) и *Чикагский Синий 6В* (ЧС):

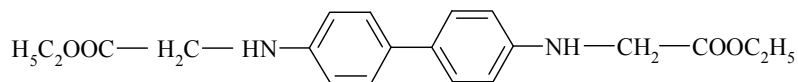
### Красители



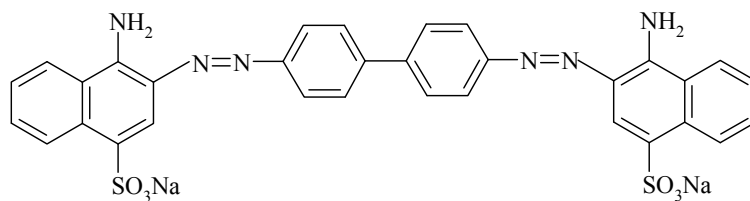
натриевая соль 6-амино-4-гидрокси-5 [[4-(фенил)азо]фенил]азо]-2-нафталин-сульфо кислоты ( $M_2$ )



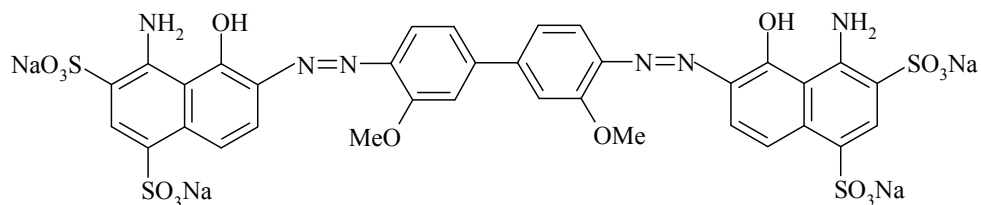
натрий 2-гидрокси-5-((2-метокси-4((4-сульфофенил)дiazенил)фенил)дiazенил) бензоат ( $M_{12}$ )



диэтил 2,2'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диилбис(азанедиил)дiazетат ( $M_{13}$ )



*Конго Красный* (КК)



*Чикагский Синий 6В* (ЧС)

С целью обоснования синтеза красителей, обладающих требуемыми оптическими свойствами, проведено квантово-химическое моделирование выбранных молекулярных структур, поглощающих в ближней УФ- и видимой областях спектра, и рассчитаны их абсорбционные спектры.

Расчет геометрии молекул красителей проводили поэтапно – вначале методом молекулярной механики (ММ<sup>+</sup>), а затем неэмпирическим методом HF в базисе 6-31G. Выбор метода ММ<sup>+</sup> обоснован тем, что он разработан для органических молекул, учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой системы, и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи. При расчетах был использован квантово-химический пакет Gaussian 09W. Визуализацию оптимизированных молекул красителей и их спектров поглощения осуществляли с помощью программы GaussView 05.

Синтез красителей и способ формирования поляризационных пленок описаны в [5-10].

Спектры поглощения и пропускания пленок регистрировали в поляризованном свете на UV-NIR Spectrometer HR4000CG (Ocean Optics, США) с Wire-Grid polarizer UBB01A (Moxtek, США).

Спектральные свойства анизотропной окрашенной пленки характеризуются значениями оптической плотности ( $D_{||}$ ,  $D_{\perp}$ ) и пропускания ( $T_{||}$ ,  $T_{\perp}$ ), которые связаны зависимостями [10]:

$$\begin{aligned} D_{||} &= \varepsilon_{||} c l & \lg T_{||} &= -D_{||} \\ D_{\perp} &= \varepsilon_{\perp} c l & \lg T_{\perp} &= -D_{\perp} \\ D_{||} &> D_{\perp} & T_{||} &< T_{\perp}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $c$  – концентрация красителя,  $l$  – толщина пленки,  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции, а индексы  $||$  и  $\perp$  относятся к значениям  $D$  и  $T$  соответственно при параллельном и перпендикулярном расположении направления электрического вектора линейно поляризованного света, падающего на пленку, и оси ее ориентации.

Характеристики оптических свойств поляризатора - светопропускание одинарной пленки ( $T_0$ ) и степень поляризации (СП) рассчитывали по формулам [10]:

$$T_0 = (T_{||} + T_{\perp}) / 2 \quad \text{СП} = (T_{\perp} - T_{||}) / (T_{||} + T_{\perp}) \cdot 100 \% \quad (2)$$

### 3. Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения, рассчитанные для представленных на рисунках 1 и 2 молекулярных структур  $M_{13}$  и  $M_{12}$ , удовлетворительно совпали с абсорбционными спектрами, полученными экспериментальным путем.

Известно [11], что молекула эффективного красителя должна быть планарной и иметь соотношение длинной ( $Z$ ) и короткой ( $X$ ) молекулярных осей  $\geq 2$ . Планарность исследованных в работе молекул красителей подтверждается данными квантово-химического моделирования (рисунок 3), а их геометрические параметры приведены в табл. 1.

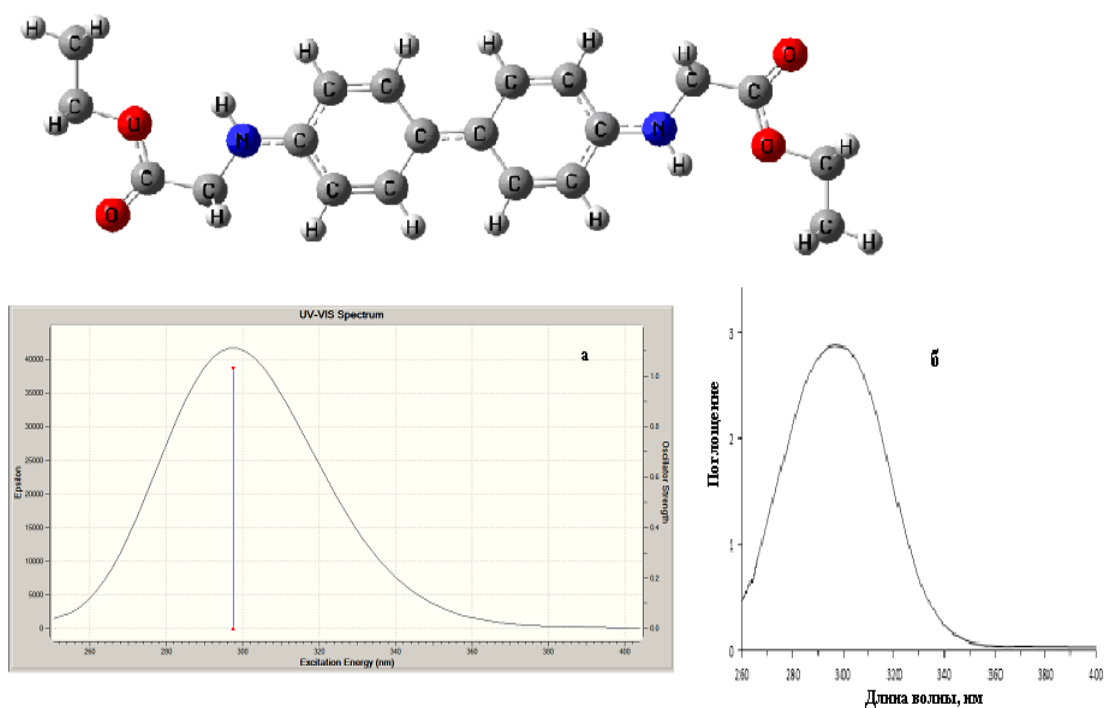


Рис.1 Структура молекулы красителя M<sub>13</sub>, оптимизированная методом HF/6-31G и его спектр поглощения. а) рассчитанный, б) экспериментальный (концентрация красителя в растворе ДМФА  $7.0 \cdot 10^{-4}$  М/л).

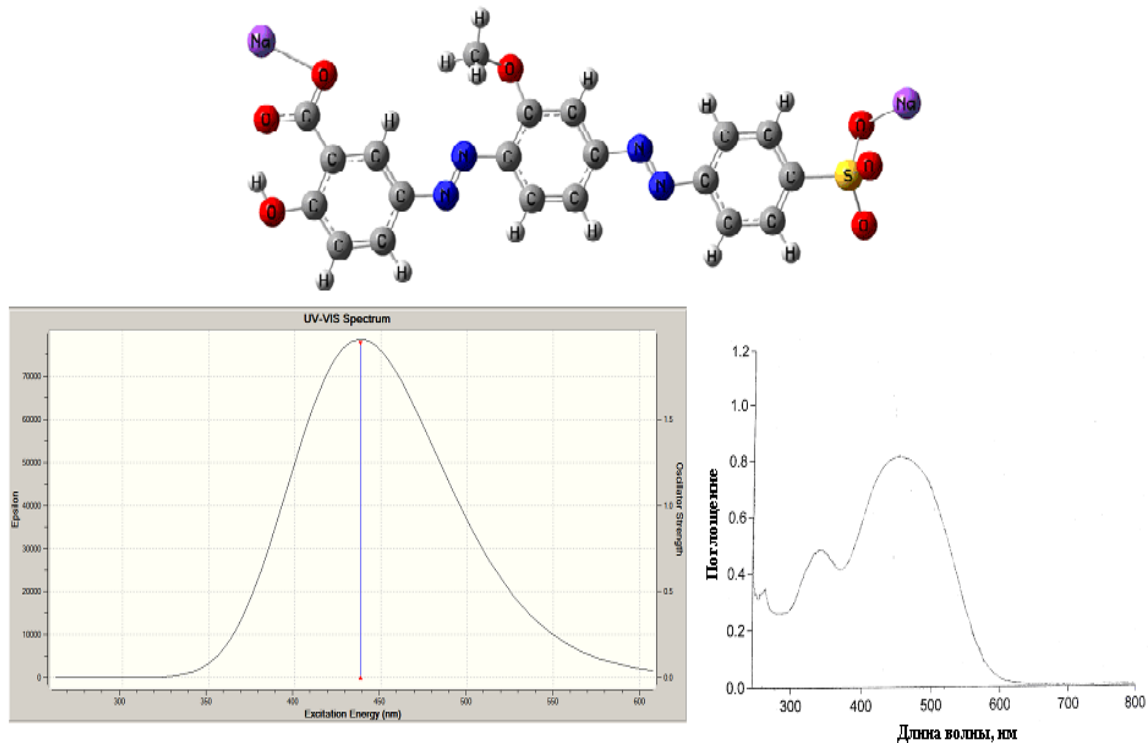


Рис.2 Структура молекулы красителя M<sub>12</sub>, оптимизированная методом HF/6-31G и его спектры поглощения. а) рассчитанный (для видимой области спектра), б) экспериментальный (концентрация красителя в растворе ДМФА  $7.0 \cdot 10^{-4}$  М/л).

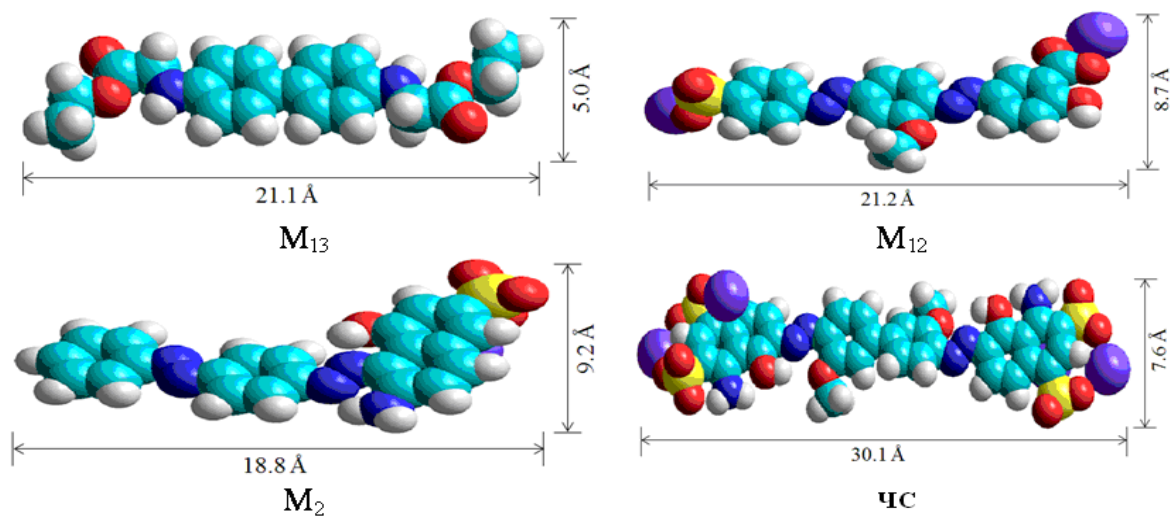


Рис.3. Геометрические параметры изученных красителей

В табл.2 приведены спектрально-поляризационные характеристики окрашенных ПВС-пленок. Оптимальная концентрация красителя, при которой достигается максимальная поляризующая способность пленок, составляет (0,1-0,3 мас.%).

Таблица 1

Значения геометрических параметров молекул красителей

Краситель	Z, Å	X, Å	Y, Å	Z/X
M <sub>13</sub>	21,1	5,0	1,8	4,2
M <sub>12</sub>	21,2	8,7	3,9	2,4
M <sub>2</sub>	18,8	9,2	2,7	2,0
ЧС	30,1	7,6	4,0	4,0

Примечание: Z, X и Y – длина, ширина и высота молекулы, которые являются параметрами прямоугольного параллелепипеда, в который вписана молекула.

Данные, приведенные в табл.1 и 2 указывают на то, что с увеличением значения параметра (Z/X), так называемого *геометрической анизотропией* молекулы, поляризующая способность окрашенных пленок повышается, достигая предельного значения при Z/X ~ 3,5-4 (рис. 4).

Спектральный диапазон поляризации света пленками, окрашенными изученными красителями (табл. 2), свидетельствует о возможности использования их смесей в качестве дихроичных компонентов широкополосных поляризаторов.

Таблица 2

Спектрально-поляризационные характеристики окрашенных пленок

Краситель	$\lambda_{\max}$	C, мас. %	$T_{\perp}$	$T_{\parallel}$	$D_{\perp}$	$D_{\parallel}$	$T_0$	СП, %
			%					
M <sub>13</sub>	300-310	0,05	55,91	4,48	0,25	1,35	30,20	85,0
		0,10	43,64	1,12	0,36	1,95	22,38	95,0
		0,20	24,19	1,97	0,62	1,71	13,08	85,0
M <sub>12</sub>	443-447	0,10	53,31	6,68	0,27	1,18	30,00	78,0
		0,20	57,43	2,13	0,24	1,67	29,78	93,0
		0,25	47,25	2,97	0,33	1,53	25,11	88,0
M <sub>2</sub>	578-580	0,10	47,86	14,12	0,32	0,85	30,99	54,0
		0,20	39,81	4,17	0,40	1,38	21,99	81,0
		0,30	21,72	0,77	0,66	2,11	11,24	93,0
ЧС	328-332	0,20	79,40	14,10	0,10	0,85	46,80	70,0
	664-668	0,10	49,89	7,08	0,30	1,15	28,48	75,0
		0,20	33,88	0,85	0,47	2,07	17,36	95,0
		0,30	13,56	0,30	0,87	2,52	6,93	96,0
КК	363-366	0,20	52,00	16,05	0,33	0,79	31,42	63,0
	532-534	0,10	24,60	11,73	0,28	0,93	31,86	90,0
		0,20	39,74	0,91	0,40	2,04	20,32	96,0

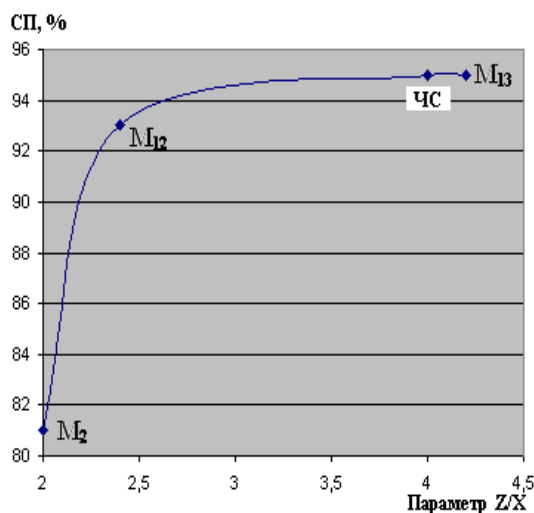


Рис.4. Зависимость степени поляризации окрашенных пленок от соотношения (длина/ширина) молекул красителей

Пленка с трехкомпонентной смесью M<sub>13</sub>-M<sub>12</sub>-M<sub>2</sub> (рисунок 5), поляризует свет в спектральном диапазоне 292-587 нм со степенью поляризации 90-96 % в ближней УФ (292-400 нм) и 90-99 % в видимой (400-587 нм) областях спектра. В случае четырехкомпонентных смесей M<sub>12</sub>-M<sub>2</sub>-КК-ЧС и M<sub>13</sub>-M<sub>12</sub>-КК-ЧС (рисунок 6 а и б) область поляризации света пленками расширилась до 684-685 нм, при этом степень поляризации

составила, соответственно 90-98 % (в ближней УФ) и 90-99 % (в видимой) областях спектра.

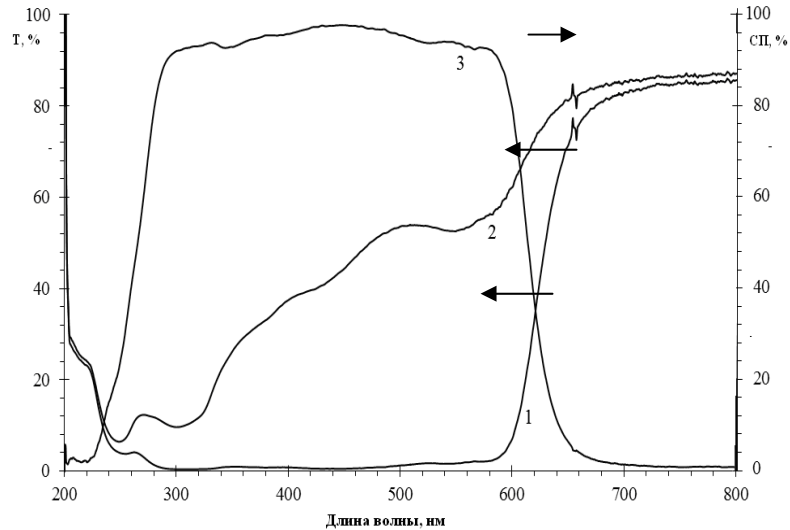


Рис. 5 Спектры пропускания и степень поляризации ПВХ-пленки, окрашенной смесью  $M_{13}$ - $M_{12}$ - $M_2$ . 1- $T_{||}$ , 2- $T_{\perp}$ , 3-СП, концентрация красителей в пленке (мас.%) : 0,1( $M_{13}$ )-0,2 ( $M_{12}$ )-0,2 ( $M_2$ ),  $R_s = 4$ .

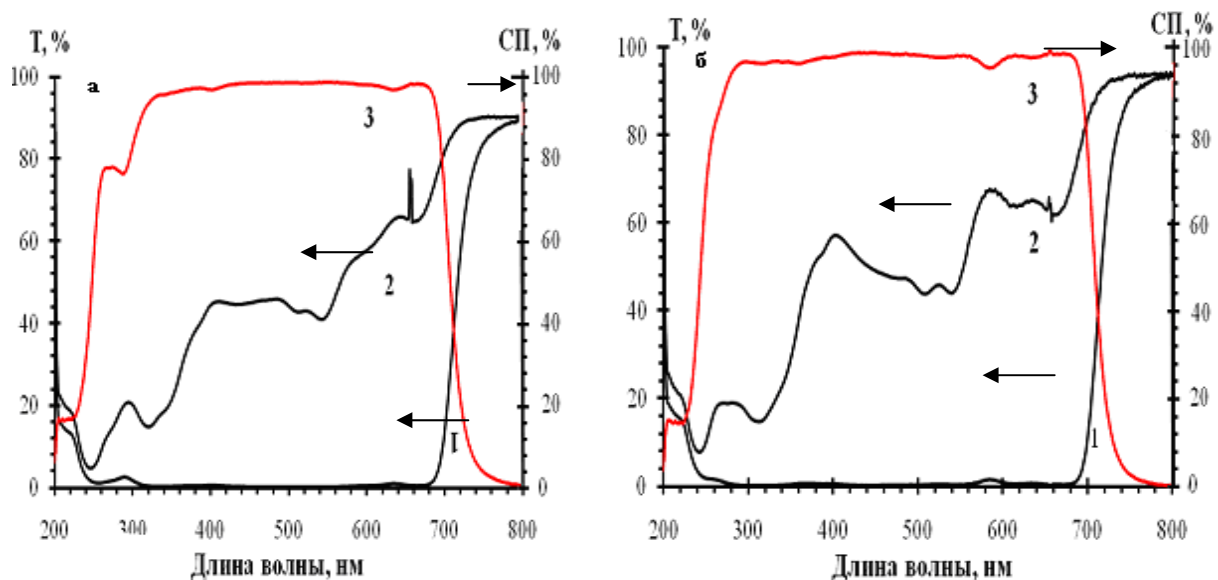


Рис. 6 Спектры пропускания и степень поляризации ПВХ-пленок, окрашенных смесями  $M_{12}$ - $M_2$ -КК-ЧС (а) и  $M_{13}$ - $M_{12}$ -КК-ЧС (б). 1- $T_{||}$ , 2- $T_{\perp}$ , 3-СП, концентрация красителей в пленке (мас.%) : а) 0,2( $M_{12}$ )-0,15( $M_2$ )-0,2 (КК)-0,15(ЧС); б) 0,1( $M_{13}$ )-0,2( $M_{12}$ )-0,2(КК)-0,2(ЧС),  $R_s = 4$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, диэтил 2,2'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диилбис-(азанедиил)диацетат и натрий 2-гидрокси-5-((2-метокси-4((4-сульфо-фенил)дiazенил)-фенил)дiazенил)бензоат являются эффективными дихроичными компонентами для пленок, поляризующих в ближней УФ- ( $M_{13}$ ,  $\lambda_{\max}$  300-310 нм) и видимой ( $M_{12}$ ,  $\lambda_{\max}$  443-447 нм) областях спектра. Введение их в смеси с дисазокрасителями  $M_2$ , КК и ЧС, поляризующих свет при длинах волн более 450 нм, позволяет получить широкополосный поляризатор для ближней УФ и видимой областей спектра.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Состав для получения нейтрального дихроичного поляризатора в видимой области спектра: а.с. 2389450/23-05 СССР, МКИ С08J3/20, G02F1/29 / В.В. Дадешидзе, В.В. Чавчанидзе, Э.С. Айолло, М.Г. Арешидзе, Ц.М. Сарайдарова. Заявитель Ин-т кибернетики АН Груз. ССР. – № 757557; заявл. 13.07.76; опубл. 23.08.80 // *Открытия. Изобретения. Промышл. образцы. Товар. знаки*, № 31, с. 97–98 (1980).
2. Состав для получения нейтрального дихроичного поляризатора для видимой области спектра: А.С. 4227713/23-05 СССР, МКИ С09К9/02 / М.Г. Арешидзе, В.В. Дадешидзе, Ц.М. Сарайдарова, М.У. Цитуришвили; заявитель Ин-т кибернетики АН Груз. ССР. – № SU 1508572; заявл. 11.02.87; опубл. 15.09.89 // *Открытия. Изобретения*, № 34, с. 258 (1989).
3. Композиция для получения поляризационного фильтра в ультрафиолетовой области спектра: А.С. 3327419/23-05 СССР, МКИ С09К9/02 / К.Р. Попов, Н.В. Платонова, С.Ю. Иванова, В.В. Дадешидзе, М.Г. Арешидзе, Ц.М. Сарайдарова, Э.С. Айолло, А.Е. Вершинский; заявитель Ленингр. ин-т текстил. и легкой промышленности им. С.М. Кирова. – № SU 1006470; заявл. 05.08.81; опубл. 23.03.83 // *Открытия. Изобретения*, № 11, с. 141 (1983).
4. UV Polarizers Based on Oriented Poly(vinyl alcohol)-Chrysophenine-Congo Red Blend Films / E. Beekman [et al.] // *J. of Appl. Polymer Science*, Vol. 86, № 5, p. 1235–1239 (2002).
5. Филиппович, Л.Н. Спектральные характеристики поливинилспиртовых пленок, содержащих дисазокрасители на основе азобензолазонафталина // *Вестн. НАН Беларуси*, №5, с. 112-115 (2005).
6. Порай-Кошиц Б.А. Азокрасители. Химия, Ленинград, 1972. – 160 с.
7. A.I. Scott. Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products. Pergamon Press, Oxford (1964).
8. Hershenson M.H. Ultraviolet and Visible Spectra, Index for 1930-1954, Index for 1955-1959. Academic Press. New York. 1951, 1961.
9. Агабеков В.Е., Арико Н.Г., Шахаб С.Н., Филиппович Л.Н., Малашко П.М. Влияние природы дихроичного красителя и структуры полимера на спектральные и тепловые свойства пленочных поляризаторов // Доклады БГУИР, 5, с. 109-118 (2008).
10. Филиппович, Л.Н., Арико, Н.Г., Агабеков, В.Е. Спектральные свойства и светостойкость поляризационных пленок, окрашенных бриллиантовым жёлтым // Журн. приклад. спектроскопии, Т. 76, № 3, с. 466–472 (2009).



11. Song, D.H., Kim, J.P. Effect of transition moments and orientational behavior of dichroic dyes on the optical anisotropy of poly(vinyl alcohol) polarizing films // *Dyes and Pigments*, Vol. 80, № 2, p. 219–225 (2009).

### WIDEBAND DICHROIC POLARIZERS

**H. Almodarresiyeh\*, S. Shahab\*, L. Filippovich\*,  
N. Ariko\*, V. Agabekov\*\***

*\*Institute of Physical Organic Chemistry National Academy of Sciences of Belarus  
13, Surganov st., Minsk 220072, Belarus*

*\*\*Institute of chemistry of new materials of National Academy of Sciences of Belarus  
36, F. Skorina st., Minsk, 220141, Belarus*

*Abstract.* The quantum-chemical modeling of structures of new dyes - diethyl 2,2'- ([1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(azanediil)diacetate (M13) and sodium 2-hydroxy-5-((2-methoxy-4((4-sulfophenyl)diazenil)phenyl)diazenil)benzoate (M12) absorbing in the near-UV and visible regions of the spectrum in the ab initio HF 6-31G followed by their synthesis was investigated. Electronic absorption spectra (in a solution of dimethylformamide (DMF)) containing one absorption band with a maximum at 448 nm - M12 and 297 nm - M13 were calculated. There is a high degree of correspondence between the calculated and experimental data ( $\geq 95\%$ ). Wideband polarizer films based on polyvinyl alcohol, disazodyes and synthesized compounds polarizing in a wide spectral range (280-685 nm) were developed. Their spectral and polarization characteristics were studied. Polarization effect in the said spectral range is 90-99 % was found.

*Keywords:* wideband dichroic polarizer, polyvinyl alcohol, disazodyes, degree of polarization, quantum-chemical modeling.

УДК 535.5/6/012

### ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕКРЕСТНЫХ ПОМЕХ ПАССИВНЫХ СТЕРЕОСКОПИЧЕСКИХ 3D ОЧКОВ НА ОСНОВЕ АХРОМАТИЧЕСКИХ ЦИРКУЛЯРНЫХ ПОЛЯРИЗАТОРОВ ИХНМ НАН БЕЛАРУСИ

**В.С. Безрученко, Ан.А. Муравский, Ал.А. Муравский,  
Н.А. Иванова, В.Е. Агабеков**

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
220141, Минск, ул. Ф. Скорины, 36,*

*Аннотация.* Построение объемного изображения достигается при использовании специальных устройств – 3D очков, которые разделят изображение экрана на два канала – суб-кадра для левого и правого глаза. В идеальном случае 3D очки позволяют правым глазом воспринимать только один суб-кадр 3D изображения, левым – другой. Однако реальные устройства не позволяют изолировать каналы, допуская утечку яркости между каналами, так называемые перекрестные помехи. Перекрест-