

Фотореверсивная оптическая запись в пленках аморфных азосодержащих полимеров

А.Н.Симонов*, Д.В.Ураев*, В.П.Шибяев**, С.Г.Костромин**

Теоретически и экспериментально исследованы фотореверсивные свойства пленочных образцов аморфных азосодержащих полимеров (ААП). Продемонстрирована возможность управления знаком светоиндуцированной добавки к показателю преломления полимера Δn^{ind} при изменении поляризации воздействующего излучения. Предложена теоретическая модель светоиндуцированных процессов в пленках ААП, учитывающая ориентационную диффузию транс-изомеров азокрасителей, и представлены упрощенные аналитические подходы, позволяющие рассмотреть динамику фотоориентации в ААП. Теоретические результаты находятся в хорошем согласии с данными проведенных экспериментов.

Ключевые слова: азосодержащие полимеры, оптическая запись, поляризационная чувствительность.

1. Введение

Фоточувствительные азосодержащие полимерные материалы представляют значительный интерес в качестве реверсивных нелинейно-оптических сред. Высокая чувствительность, большое пространственное разрешение и стойкость к многократно повторяющимся воздействиям делают подобные среды особо привлекательными в задачах оптической обработки, высокоплотной записи и хранения информации [1–6]. К числу важных особенностей азосодержащих соединений следует отнести поляризационную чувствительность, т. е. зависимость оптических характеристик среды от поляризации воздействующего излучения. Это свойство позволяет применять азосодержащие полимеры для создания оптически управляемых поляризационно-фазовых транспарантов.

Для описания динамики светоиндуцированных процессов в пленках азосодержащего полимера предложен ряд теоретических моделей (см., напр., [4, 5]). В большинстве случаев авторы ограничиваются постановкой задачи и качественным анализом особенностей поляризационно-чувствительного отклика среды при достаточно сильных упрощениях [6]. В связи с этим становится актуальным вопрос о построении уточненной теоретической модели светоиндуцированных процессов и получении решений в аналитической форме. Аппроксимация экспериментальных данных найденными зависимостями позволит определить материальные параметры исследуемого соединения.

В настоящей работе теоретически и экспериментально исследованы оптические характеристики пленочных образцов аморфного азосодержащего полимера

(ААП). На основе развитой теоретической модели рассмотрена динамика светоиндуцированной добавки к показателю преломления среды Δn^{ind} при различных направлениях поляризации воздействующего света. Проведено сравнение полученных теоретических результатов с экспериментальными данными.

2. Модель светоиндуцированных процессов

Рассмотрим взаимодействие плоской линейно поляризованной световой волны (E – амплитуда электрического поля, k – волновой вектор) со слоем азосодержащего полимера в геометрии, изображенной на рис.1. Предполагая, что слой полимера $[y, y + dy]$ является тонким, имеем $|E(y)|^2 = \text{const}$. При построении модели светоиндуцированных процессов воспользуемся гипотезой, что светочувствительные свойства ААП определяются только *транс*- и *цис*-изомерами азокрасителя [3, 7]. По аналогии с работой [5] будем полагать, что *транс*-изомер красителя имеет стержнеобразную форму, в то время как *цис*-изомеры обладают сферической симметрией. При этом тензоры поляризуемостей ($\hat{\alpha}_{t,c}$) и сечений поглощения ($\hat{\sigma}_{t,c}$) *транс*- и *цис*-изомеров можно представить в виде

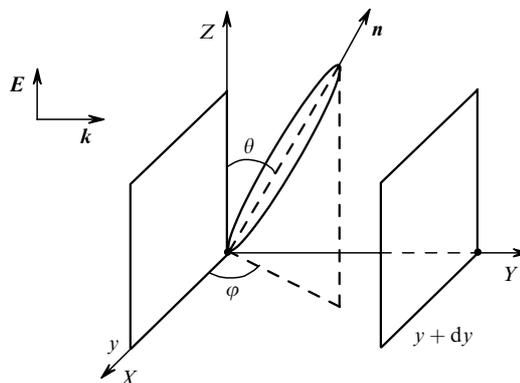


Рис.1. Геометрия взаимодействия *транс*-изомера азокрасителя со светом в слое ААП толщиной dy .

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119899 Москва, Воробьевы горы; e-mail: uraev@yandex.ru

**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Россия, 119899 Москва, Воробьевы горы

$$\hat{\alpha}_t = \text{diag}(0, 0, \alpha_t), \quad \hat{\alpha}_c = \text{diag}(\alpha_c, \alpha_c, \alpha_c),$$

$$\hat{\sigma}_t = \text{diag}(0, 0, \sigma_t), \quad \hat{\sigma}_c = \text{diag}(\sigma_c, \sigma_c, \sigma_c). \quad (1)$$

Здесь и в дальнейшем индекс «t» относится к *транс*-изомерам, а индекс «с» – к *цис*-изомерам азокрасителей. Пространственную ориентацию *транс*- и *цис*-изомеров красителей удобно описывать с помощью плотностей их углового распределения $n_t(t, \Omega)$ и $n_c(t, \Omega)$, где Ω – телесный угол; $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$. В этих обозначениях полная концентрация *транс*-изомеров определяется выражением

$$N_t(t) = \int n_t(t, \Omega) d\Omega. \quad (2)$$

Интегрирование в (2) проводится по всему телесному углу 4π . Вследствие сферической симметрии *цис*-изомеров функция $n_c(t, \Omega)$ оказывается не зависящей от угла Ω . Считая, что N_0 – полная концентрация азокрасителей, определим текущую концентрацию *цис*-изомеров:

$$N_c = N_0 - \int n_t(t, \Omega) d\Omega. \quad (3)$$

Поглотив квант света, изомеры азокрасителя могут совершать *транс*↔*цис*-переходы. Происходящие при этом конформационные перестроения приводят к изменению оптических характеристик среды. Скорости *транс*- и *цис*-фотоизомеризации $P_{t,c}$ определяются как свойствами самой среды, так и параметрами воздействующего излучения [8]:

$$P_{t,c} = \frac{\gamma_{t,c}}{\hbar\omega} g \hat{\sigma}_{t,c} : \mathbf{E}\mathbf{E}, \quad (4)$$

где $\gamma_{t,c}$ – квантовый выход *транс*→*цис*- и *цис*→*транс*-изомеризации; $g \equiv \bar{n}c_0/4\pi$ – постоянная величина; \bar{n} – средний показатель преломления полимера; c_0 – скорость света в вакууме. С учетом соотношений (1) в выбранной геометрии взаимодействия (рис.1) получаем [9]

$$P_t = \frac{I}{\hbar\omega} \gamma_t \sigma_t \cos^2 \theta \equiv a_t I \cos^2 \theta,$$

$$P_c = \frac{I}{\hbar\omega} \gamma_c \sigma_c \equiv a_c I. \quad (5)$$

Здесь параметры a_t и a_c характеризуют скорости фотоиндуцированных *транс*→*цис*- и *цис*→*транс*-переходов; $I = g|\mathbf{E}|^2$ – интенсивность света.

При рассмотрении процессов изомеризации учтем также спонтанные *цис*→*транс*-переходы тепловой природы. Скорость тепловой релаксации $P_T = 1/\tau_T$, где τ_T – время жизни *цис*-изомера. Характерная для азокрасителей разность энергий *транс*- и *цис*-состояний $\Delta E \gg k_B T$ (при $T \sim 300$ К), следовательно, вероятность обратного спонтанного *транс*→*цис*-перехода очень мала [6].

Наряду с фотоизомеризацией существенную роль играют процессы угловой переориентации азокрасителей. Изменение направления ориентации *транс*-изомера может происходить в результате повторяющихся актов *транс*↔*цис*-фотоизомеризации, а также из-за вращательной диффузии [10,11]. Скорость диффузионных процессов определяется подвижностью изомеров и зависит от ряда параметров: молекулярного окружения (плотности упаковки), длины «спейсеров», температуры среды

и т. д. [4, 12]. В отсутствие воздействующего излучения диффузия приводит к изотропному распределению азохромофоров, а при наличии света она препятствует полной светоиндуцированной переориентации *транс*-изомеров.

С учетом выражений (3) и (5) запишем скоростное уравнение для функции распределения *транс*-изомеров азокрасителя:

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = -a_t I n_t \cos^2 \theta + \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\tau_T} + a_c I \right) \times \left(N_0 - \int n_t d\Omega' \right) + D \Delta_{\Omega} n_t. \quad (6)$$

Здесь диффузионный вклад учтен феноменологически; $D = k_B T/\zeta$ – коэффициент вращательной диффузии; ζ – ориентационная вязкость, зависящая от типа молекулярного окружения и температуры [4, 10]; Δ_{Ω} – лапласиан, действующий на угловые переменные θ, φ .

Первое слагаемое в правой части уравнения (6) описывает убыль *транс*-изомеров, составляющих угол θ с вектором \mathbf{E} световой волны, вследствие прямой *транс*→*цис*-фотореакции. Второе слагаемое характеризует увеличение концентрации *транс*-изомеров в результате обратного *цис*→*транс*-перехода и тепловой релаксации. Множитель $1/4\pi$ определяет отсутствие ориентационной памяти красителей [5, 13]. Дополним уравнение (6) начальным условием вида $n_0 = n_t(t=0, \theta) = N_0/4\pi$, полагая, что до воздействия света в ААП существовали только изотропно распределенные *транс*-изомеры.

Полученное уравнение (6) применимо для тонкого слоя ААП, когда $I(y) = \text{const}$. Для слоя полимера произвольной толщины необходимо учесть также поглощение света в среде при его распространении:

$$\frac{dI(y, t)}{dy} = -\beta I(y, t) \equiv - \left\{ \sigma_t \int n_t(y, t, \Omega) \cos^2 \theta d\Omega + \sigma_c \left[N_0 - \int n_t(y, t, \Omega) d\Omega \right] \right\} I(y, t). \quad (7)$$

Нелинейный коэффициент поглощения β состоит из двух компонент, обусловленных вкладами *транс*-изомеров и сферически-симметричных *цис*-изомеров. В качестве граничного условия зададим интенсивность света на входе в ААП: $I(y=0, t) = I_0$. Решив уравнения (6) и (7) совместно, можно найти выражения для концентраций изомеров $n_t(y, t, \theta)$ и $n_c(y, t, \theta)$ для разных слоев y полимерного образца ($0 \leq y \leq L$, где L – толщина пленки ААП).

В тонком слое ААП по найденной функции распределения $n_t(t, \theta)$ можно рассчитать светоиндуцированное изменение диэлектрической проницаемости среды [9] для света, поляризованного параллельно вектору \mathbf{E} :

$$\Delta \varepsilon_{\parallel}^{\text{ind}}(t) \equiv \varepsilon_{\parallel}(t) - \varepsilon_{\parallel}(t=0)$$

$$= 4\pi\alpha_t \left[\int n_t(t, \Omega) \cos^2 \theta d\Omega - \int n_t(t=0, \Omega) \cos^2 \theta d\Omega \right]$$

$$+ 4\pi\alpha_c \left[N_0 - \int n_t(t, \Omega) d\Omega \right]. \quad (8)$$

Светоиндуцированная добавка $\Delta \varepsilon_{\parallel}^{\text{ind}}$ обусловлена изменением концентрации и углового распределения *транс*-изомеров (первое слагаемое), а также появлением *цис*-изомеров (второе слагаемое). Принимая во внимание, что $\Delta \varepsilon_{\parallel}^{\text{ind}}/\bar{\varepsilon} \ll 1$ ($\bar{\varepsilon} = \bar{n}^2$ – диэлектрическая проницаемость невозмущенной среды), получаем светоиндуцированную добавку к показателю преломления n

$$\Delta n_{\parallel}^{\text{ind}}(t) = \frac{1}{2\bar{n}} \Delta \varepsilon_{\parallel}^{\text{ind}}(t). \quad (9)$$

Аналогично определяется добавка $\Delta \varepsilon_{\perp}^{\text{ind}}(t)$ для света, поляризованного перпендикулярно вектору \mathbf{E} :

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{\perp}^{\text{ind}}(t) &\equiv \varepsilon_{\perp}(t) - \varepsilon_{\perp}(t=0) \\ &= 4\pi\alpha_t \left[\int n_t(t, \Omega) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \, d\Omega \right. \\ &\quad \left. - \int n_t(t=0, \Omega) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \, d\Omega \right] + 4\pi\alpha_c \left[N_0 - \int n_t(t, \Omega) \, d\Omega \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

3. Аналитическое решение

Получить точное аналитическое решение интегродифференциального уравнения (6) не представляется возможным, поэтому воспользуемся некоторыми упрощающими приближениями. Анализ уравнения (6) для тонкого слоя ААП будем проводить двумя различными способами, основанными на представлении искомого решения $n_t(t, \theta)$ в виде или степенного ряда по t [9], или разложения по полиномам Лежандра [4, 6, 10].

Для построения решения, справедливого для малых времен $t \ll \tau_0$ (где $\tau_0 = \min\{\tau_d, \tau_r, (a_t I)^{-1}, (a_c I)^{-1}\}$, $\tau_d \sim D^{-1}$ – характерное время диффузии), удобно представить $n_t(t, \theta)$ в виде степенного ряда по t . Положим, что в уравнении (6) $D = 0$. Считая относительное изменение концентрации *транс*-изомеров малым, представим $n_t(t, \Omega)$ в виде

$$n_t \approx n_t^{(0)} + n_t^{(1)} + n_t^{(2)} + \dots, \quad (11)$$

где $n_t^{(k)} \sim t^k$. Подставляя ряд (11) в уравнение (6) и приравнявая члены с одинаковыми порядками малости, получаем систему сцепленных уравнений. Подстановка $n_t(t, \theta) = n_t^{(0)} + n_t^{(1)}$ дает уравнение для первой поправки $n_t^{(1)}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_t^{(1)}}{\partial t} &= -a_t I \cos^2 \theta n_t^{(0)} \\ &\quad + \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\tau_r} + a_c I \right) \left(N_0 - \int n_t^{(0)} \, d\Omega' \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь в соответствии с начальным условием $n_t^{(0)} = n_t(t=0, \theta) = N_0/4\pi$.

Ограничившись второй поправкой в ряде (11), можно получить выражение для $n_t^{(2)}(t, \theta)$. Окончательно, концентрация $n_t(t, \theta)$ с точностью до членов $\sim (t/\tau_0)^2$ принимает вид

$$n_t(t, \theta) = \frac{N_0}{4\pi} \left[1 - A(\cos^2 \theta)t + \frac{1}{2}A^2(\cos^4 \theta)t^2 + Bt^2 \right], \quad (13)$$

где $A = a_t I$; $B = a_t I(a_c I + 1/\tau_r)/6$.

Подставляя найденное выражение для концентрации *транс*-изомеров $n_t(t, \theta)$ в (8)–(10), получаем следующие выражения для светоиндуцированных добавок к показателю преломления:

$$\begin{aligned} \Delta n_{\parallel}^{\text{ind}}(t) &= \frac{2\pi}{\bar{n}} N_0 \left[\left(\frac{1}{3} \alpha_c - \frac{1}{5} \alpha_t \right) At \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{5} \alpha_c - \frac{1}{7} \alpha_t \right) A^2 t^2 - \left(\alpha_c - \frac{1}{3} \alpha_t \right) Bt^2 \right], \\ \Delta n_{\perp}^{\text{ind}}(t) &= \frac{2\pi}{\bar{n}} N_0 \left[\frac{1}{3} \left(\alpha_c - \frac{1}{5} \alpha_t \right) At \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{10} \left(\alpha_c - \frac{1}{7} \alpha_t \right) A^2 t^2 - \left(\alpha_c - \frac{1}{3} \alpha_t \right) Bt^2 \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Аналогичный вид будут иметь выражения для светоиндуцированных добавок к коэффициентам поглощения $\Delta \beta_{\parallel}^{\text{ind}}$ и $\Delta \beta_{\perp}^{\text{ind}}$.

Точность найденного решения можно повысить, подставив в исходное уравнение (6) ряд $n_t(t, \theta)$ с большим числом членов. Однако при $t > \tau_d$ существенной становится роль вращательной диффузии и полученное решение в данном временном интервале неприменимо. Воспользуемся тогда другим приближением, позволяющим описать влияние диффузионных процессов и получить решение (6) для произвольного момента времени t .

С учетом диффузионного члена решение будем искать в виде ряда по полиномам Лежандра $n_t(t, \theta) = \sum_i T_i(t) P_i(\cos \theta)$. Считая ряд быстро сходящимся, ограничимся конечным числом членов разложения. Приравнявая множители при полиномах Лежандра одинакового порядка, из уравнения (6) получаем систему дифференциальных уравнений для коэффициентов разложения $T_i(t)$. В силу симметрии функции распределения: $n_t(t, \theta) = n_t(t, \pi - \theta)$, все коэффициенты $T_i(t)$ нечетного порядка обращаются в нуль. Численный анализ уравнения (6) показывает, что с достаточной степенью точности можно ограничиться тремя членами разложения $n_t(t, \theta)$ по полиномам Лежандра – до второго порядка включительно [4], т. е. искать решение (6) в виде

$$n_t(t, \theta) = T_0(t) + T_2(t) P_2(\cos \theta). \quad (15)$$

Подставив (15) в (6), получим уравнения для коэффициентов разложения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_0}{\partial t} &= - \left(\frac{1}{3} a_t I + a_c I + \frac{1}{\tau_p} \right) T_0 \\ &\quad - \frac{2}{15} a_t I T_2 + \frac{1}{4\pi} \left(a_c I + \frac{1}{\tau_r} \right) N_0, \\ \frac{\partial T_2}{\partial t} &= - \frac{2}{3} a_t I T_0 - \left(\frac{11}{21} a_t I + 6D \right) T_2. \end{aligned} \quad (16)$$

Система (16) может быть разрешена относительно коэффициентов $T_0(t)$ и $T_2(t)$. Подставив ряд (15) с найденными коэффициентами в формулы (8)–(10), получим искомые

выражения для светоиндуцированных добавок к показателю преломления в слое ААП:

$$\Delta n_{\parallel}^{\text{ind}}(t) = \frac{8\pi^2}{\bar{n}} \left\{ \left[n_0 - T_0^s - \tilde{T}_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \tilde{T}_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \left(\alpha_c - \frac{1}{3} \alpha_t \right) + \frac{2}{15} \alpha_t \left[T_2^s - C(\lambda_1) \tilde{T}_1 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - C(\lambda_2) \tilde{T}_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \right\},$$

$$\Delta n_{\perp}^{\text{ind}}(t) = \frac{8\pi^2}{\bar{n}} \left\{ \left[n_0 - T_0^s - \tilde{T}_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \tilde{T}_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \left(\alpha_c - \frac{1}{3} \alpha_t \right) - \frac{1}{15} \alpha_t \left[T_2^s - C(\lambda_1) \tilde{T}_1 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - C(\lambda_2) \tilde{T}_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \right\},$$

где τ_1, τ_2 – характерные времена коллективных перестроев в среде; T_i^s – коэффициенты, характеризующие функцию распределения $n_i(t, \Omega)$ в насыщении, $T_i^s = T_i(t \rightarrow \infty)$; \tilde{T}_i – амплитуды изменения функции распределения ($T_0^s + \tilde{T}_1 + \tilde{T}_2 = n_0$); $C(\lambda_1), C(\lambda_2)$ – постоянные величины; $\lambda_{1,2} = 1/\tau_{1,2}$. Явный вид коэффициентов T, C, τ не приводится из-за их громоздкости.

При разложении $n_i(t, \theta)$ в ряд по полиномам Лежандра (15) мы ограничились членами до второго порядка включительно. Это приводит к ограничению области применимости полученных решений по времени t . Анализ исходного уравнения (6) вблизи насыщения, когда $\Delta n(t) \sim \Delta n_s^{\text{ind}}$ (где Δn_s^{ind} – светоиндуцированная добавка к показателю преломления при насыщении) показывает, что полученные решения оказываются несправедливыми.

4. Эксперимент

Результаты, представленные в настоящей работе, были получены с использованием пленочных образцов полиметакрилового сополимера гребнеобразного строения Polymer-11, содержащего оксицианоазобензолные фрагменты с молекулярной концентрацией 60 % в боковых звеньях макромолекулы [12]. Пленки полимеров с площадью рабочей апертуры $\sim 4 \text{ см}^2$ и толщинами $L \approx 15$ и 50 мкм были заключены между стеклянными подложками. Одна из подложек содержала проводящий прозрачный слой SnO_2 (для нагрева подложки) и была снабжена термодатчиком. Электронная система термостабилизации позволяла нагревать образец и поддерживать его температуру в ходе экспериментов.

Рассматриваемый полимер обладает высокими голографическими характеристиками [14]. Так, в пленках ААП толщиной 50 мкм дифракционная эффективность составила $\sim 80 \%$ на пространственной частоте $\sim 2000 \text{ мм}^{-1}$. Голографическая чувствительность среды достигала $1 \text{ см}^2/\text{Дж}$. Предельное пространственное разрешение ААП может превышать 6000 мм^{-1} [1].

Схема экспериментальной установки для измерения динамики светоиндуцированной добавки к показателю преломления $\Delta n^{\text{ind}}(t)$ при различных поляризациях воз-

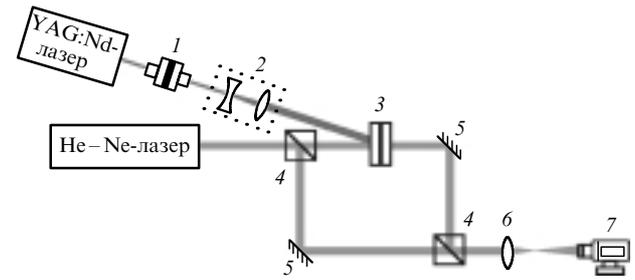


Рис.2. Схема экспериментальной установки для измерения $\Delta n^{\text{ind}}(t)$: 1 – электрооптический модулятор; 2 – телескоп; 3 – ячейка с пленкой ААП; 4 – делительные кубики; 5 – зеркала; 6 – объектив; 7 – ПЗС-камера.

действующего излучения показана на рис.2. Установка представляла собой интерферометр Маха – Цендера, в одно из плеч которого введена ячейка с исследуемым образцом. В качестве воздействующего света использовалось излучение второй гармоники непрерывного YAG:Nd-лазера ЛТН402А с внутривибраторным удвоением частоты ($\lambda = 532 \text{ нм}$). Длина волны излучения попадает в крыло линии поглощения азокрасителей и обеспечивает эффективное воздействие на среду. Рабочая длина волны интерферометра (излучение He – Ne-лазера, $\lambda_{\text{pr}} = 633 \text{ нм}$) лежит вне полосы поглощения полимера и не оказывает на него дополнительного воздействия. Пробное и воздействующее излучения были линейно поляризованы. Поворот плоскости поляризации воздействующего света осуществлялся с помощью электрооптического модулятора.

В процессе измерений регистрировалось смещение полос в интерференционной картине, происходящее из-за локального изменения показателя преломления пленки полимера под действием лазерного излучения. Проследив динамику смещения интерференционных полос, можно определить изменение показателя преломления среды $\Delta n^{\text{ind}}(t)$. Алгоритм обработки интерферограмм был основан на корреляционном анализе полученных изображений и проводился с помощью специального программного обеспечения. Погрешность измерений Δn^{ind} при таком подходе достигала $\sim 10^{-4}$.

5. Обсуждение результатов

Экспериментальные зависимости $\Delta n^{\text{ind}}(t)$ для параллельных и ортогональных поляризаций пробного и воздействующего света показаны точками на рис.3. Измерения проводились при $I \approx 210 \text{ мВт/см}^2$, $T = 50^\circ \text{C}$. Видно, что знак светоиндуцированной добавки к показателю преломления Δn^{ind} определяется поляризацией воздействующего излучения. При параллельных поляризациях пробной и воздействующей волн показатель преломления ААП уменьшается ($\Delta n_{\parallel}^{\text{ind}} < 0$), а при ортогональных поляризациях – увеличивается ($\Delta n_{\perp}^{\text{ind}} > 0$). В рамках приведенной теоретической модели светоиндуцированных процессов в ААП такое поведение можно объяснить следующим образом. В ходе повторяющихся *транс*↔*цис*-переходов из углового распределения *транс*-изомеров выбывают («выжигаются») преимущественно красители, ориентированные вдоль направления поляризации воздействующего света (вектора E). В результате обратной *цис*→*транс*-фотореакции *транс*-изомеры распределяются изотропно по углам. Это приводит к уменьше-

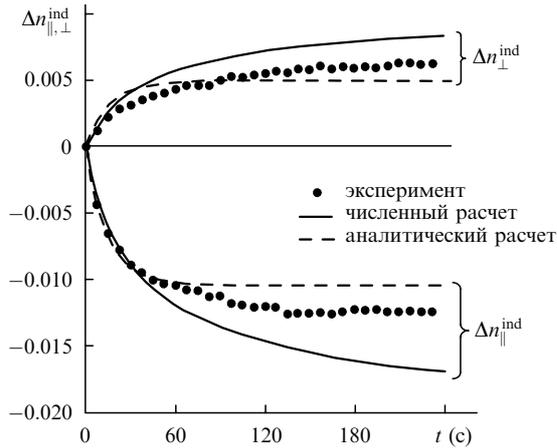


Рис.3. Динамика $\Delta n_{||,\perp}^{ind}(t)$ в пленке ААП Polymer-11 толщиной $L = 50$ мкм для параллельных и ортогональных поляризаций воздействующего и пробного излучений при $I \approx 210$ мВт/см² ($\lambda = 532$ нм) и температуре образца $T = 50$ °С.

нию концентрации *транс*-изомеров, ориентированных вдоль вектора \mathbf{E} и, следовательно, к уменьшению их вклада в показатель преломления среды ($\Delta n_{||}^{ind} < 0$). Одновременно с этим происходит увеличение числа *транс*-изомеров, направленных перпендикулярно вектору \mathbf{E} , в результате чего $\Delta n_{\perp}^{ind} > 0$.

Возникновение анизотропии углового распределения изомеров азокрасителя в исходно изотропной среде эквивалентно появлению оптической оси. Светоиндуцированное двулучепреломление $\delta n^{ind} = n_{||}^{ind} - n_{\perp}^{ind}$ определяется как свойствами ААП, так и параметрами воздействующего света (длиной волны, световой экспозицией).

Оптическую нелинейность ААП можно объяснить наличием двух механизмов: появлением *цис*-изомеров и угловой переориентацией *транс*-изомеров красителя. Анизотропия оптических свойств полимера обусловлена анизотропным распределением *транс*-изомеров. Сферически симметричные *цис*-изомеры не вносят вклада в анизотропию оптических свойств ААП. В общем случае оптические свойства среды существенным образом зависят от того, какой из механизмов оптической нелинейности является преобладающим [15, 16].

В случае, когда скорость *транс*↔*цис*-фотоизомеризации пренебрежимо мала по сравнению со скоростью диффузии ($\tau_d \ll (a_t I)^{-1}, (a_c I)^{-1}$), светоиндуцированная анизотропия успевает полностью подавиться тепловым диффузионным движением. Это ведет к изотропному угловому распределению изомеров азокрасителя, и светоиндуцированные добавки Δn^{ind} и $\Delta \beta^{ind}$ не зависят от поляризации пробной волны. В обратном случае, когда $\tau_d \gg (a_t I)^{-1}, (a_c I)^{-1}$, среда не успевает «релаксировать» к изотропному распределению и появляется оптическая ось.

На рис.3 штриховыми линиями показаны результаты аналитического расчета динамики $\Delta n_{||,\perp}^{ind}(t)$, выполненного по формулам (17). Согласно условиям эксперимента $I \approx 210$ мВт/см² ($\lambda = 532$ нм). При расчетах использовались следующие параметры ААП: $N_0 \approx 1.2 \times 10^{21}$ см⁻³, $\gamma_t = \gamma_c \approx 0.1$ [9], $\tau_t = 100$ с [6], $\sigma_t \approx 2.8 \times 10^{-18}$ см², $\sigma_c \approx 3.1 \times 10^{-18}$ см², $\alpha_t \approx 1.5 \times 10^{-23}$ ед. СГСЭ, $\alpha_c \approx 4.5 \times 10^{-24}$ ед. СГСЭ. Значения $\alpha_{t,c}$ и $\sigma_{t,c}$ были определены при аппроксимации экспериментальных данных аналитическими зависимостями (14), полученными в приближении малых t .

При построении аналитического решения (17) мы наложили ограничения на возможную форму углового распределения *транс*-изомеров. Используя ряд (15), мы пренебрегаем вкладом членов разложения более высоких порядков, т. е. считаем анизотропию функции распределения $n_i(t, \theta)$ малой. На начальной стадии светового воздействия (при малых экспозициях) основной вклад в механизм оптической нелинейности вносит появление сферически симметричных *цис*-изомеров. В этом случае анизотропия $n_i(t, \theta)$ незначительна и наблюдается совпадение аналитической кривой с экспериментальными данными. При больших экспозициях роль ориентационных процессов возрастает, что приводит к отклонению теоретической зависимости от экспериментальных результатов, т. е. разложение (15) становится неприменимым.

Ввиду сложности исходного уравнения (6) уточняющий теоретический анализ был проведен с привлечением численных методов. Для решения использовался метод Рунге – Кутты третьего порядка точности. С целью упрощения вычислений мы полагали $D = 0$, т. е. рассматривали динамику $n_i(t, \theta)$ без учета диффузионных процессов. Такая ситуация имеет место при низких температурах $T < T_g$ (где T_g – температура стеклования) [14]. В случае $D \neq 0$ найденное решение применимо для $t \ll \tau_d$.

Результат численного решения уравнения (6) представлен на рис.3 сплошной линией. Из приведенных кривых видно, что ветвь $\Delta n_{||}^{ind}(t)$ расположена ниже экспериментальной кривой, в то время как ветвь $\Delta n_{\perp}^{ind}(t)$ – выше. Эта особенность является следствием выбранного приближения. Положив $D = 0$, мы тем самым исключили влияние дезориентирующих процессов, приводящих к уменьшению анизотропии распределения *транс*-изомеров. Учет диффузии приводит к уменьшению наводимой оптической анизотропии среды и, следовательно, к уменьшению абсолютных значений $\Delta n_{||}^{ind}(t)$ и $\Delta n_{\perp}^{ind}(t)$ (сближению указанных ветвей).

Аналогичные рассуждения справедливы также и для динамики изменения коэффициента поглощения среды, представленной на рис.4. Численный анализ показывает, что при выбранных условиях эксперимента коэффициент диффузии $D \sim 10^{-3}$ рад²/с. При этом значении D экспериментальные и теоретические зависимости практически совпадают.

Следует отметить, что оптические свойства пленок ААП не зависят от предыстории температурного режима. Температура полимера определяет текущую дина-

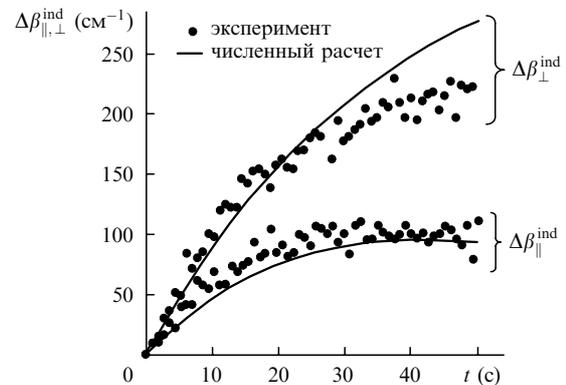


Рис.4. Динамика $\Delta \beta_{||,\perp}^{ind}(t)$ в пленке ААП Polymer-11 толщиной $L = 15$ мкм для параллельных и ортогональных поляризаций воздействующего и пробного излучений при $I \approx 25$ мВт/см² ($\lambda = 532$ нм) и температуре образца $T = 50$ °С.

мику релаксационных процессов [14]. При $T < T_g$ релаксация наведенного показателя преломления практически отсутствует, что обеспечивает долговременное (до нескольких лет) хранение голограмм.

6. Заключение

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование светоиндуцированных процессов в пленках ААП. Экспериментально обнаружена зависимость знака светоиндуцированной добавки к показателю преломления $\Delta n^{\text{ind}}(t)$ от поляризации воздействующего света. Предложена упрощенная модель механизмов оптической записи в аморфных азосодержащих соединениях. На основе построенной модели получено аналитическое выражение для динамики изменения показателя преломления $\Delta n^{\text{ind}}(t)$ и определены материальные параметры среды. Проведен уточняющий численный расчет оптических характеристик ААП. Результаты теоретического исследования находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

1. Holme N.C.R., Ramanujam P.S., Hvilsted S. *Opt. Lett.*, **21**, 902 (1995).

2. Todorov T., Nikolova L., Tomova N. *Appl. Opt.*, **23**, 4309 (1984).
3. Sekkat Z., Dumont M. *Synth. Met.*, **54**, 373 (1993).
4. Dumont M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **282**, 437 (1996).
5. Huang T., Wagner K.H. *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, 282 (1996).
6. Sekkat Z., Wood J., Aust E.F., Knoll W., Volkens W., Miller R.D. *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, 1713 (1996).
7. Rau H. In: *Photochemistry and photophysics* (Boca Raton, CRC Press, 1990, v.II, p.119).
8. Sajti Sz., Kerekes A., Barabas M., Lőrincz E., Hvilsted S., Ramanujam P.S. *Opt. Commun.*, **194**, 435 (2001).
9. Симонов А.Н., Ларичев А.В. *Квантовая электроника*, **28**, 87 (1999).
10. Dumont M., Froc G., Hosotte S. *Nonlinear optics*, **9**, 327 (1995).
11. Макушенко А.М., Непорент Б.С., Столбова О.В. *Оптика и спектроскопия*, **21**, 741 (1971).
12. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A. In: *Polymers as electro-optical and photooptical active media* (Berlin, Springer-Verlag, 1996, p.37).
13. Anderle K., Bach H., Fuhrmann Th., Wendorff J.H. *Macromol. Symp.*, **101**, 549 (1996).
14. Simonov A.N., Uraev D.V., Kostromin S.G., Stakhanov A.I., Shibaev V.P. *Laser Physics* (in press).
15. Blanche P.-A., Lemaire Ph.C., Maertens C., Dubois P., Jerome R. *Opt. Commun.*, **185**, 1 (2000).
16. Blanche P.-A., Lemaire Ph.C., Dumont M., Fischer M. *Opt. Lett.*, **24**, 1349 (1999).