

Нелинейность рефракции полимера на основе эпоксида с 4-аминоазобензолом, обусловленная ориентацией молекул азобензола при импульсном лазерном возбуждении

А.А.Борщ, М.С.Бродин, В.И.Волков, В.Р.Ляховецкий, А.С.Куценко

Исследуется вклад в нелинейность рефракции ориентации молекул нелинейно-оптического хромофора, наведенной импульсным лазерным излучением ($\lambda = 532$ нм) в полимерном материале на основе диглицидилового эфира бисфенола А с ковалентно связанными с основной полимерной цепочкой молекулами 4-аминоазобензола. Наведенная анизотропия показателя преломления, обусловленная ориентацией молекул азобензола, исследовалась с помощью поляризационной методики и метода двух пучков (накачка-проба) в реальном масштабе времени. Измерения показали, что наведенная анизотропия возникает в исследуемом материале за время порядка 50–70 пс, а релаксирует, как правило, за 5–10 нс. Установлено, что во временном диапазоне от микросекунд до десятков секунд в данном материале нелинейность рефракции, а следовательно, и запись динамических голографических решеток наносекундными лазерными импульсами обусловлены в основном ориентацией молекул азобензола поляризованным излучением.

Ключевые слова: нелинейность рефракции, ориентация молекул, наведенная анизотропия.

1. Введение

Нелинейно-оптические свойства различных полимерных структур широко исследуются в связи с большими возможностями их практического использования [1–3]. Это обусловлено относительно невысокой стоимостью полимерных материалов, возможностью изменения их свойств на молекулярном уровне и легкостью создания образцов любой формы, что очень важно для целей оптоэлектроники.

В нашей работе [4] приведены результаты исследования нелинейности рефракции в полимерном материале на основе эпоксида, модифицированного азобензолом, при импульсном лазерном возбуждении. В ней показано, что в данном материале наблюдается значительный нелинейный отклик третьего порядка по полю при возбуждении его наносекундными импульсами второй гармоники лазера на алюмоиттриевом гранате с неодимом и возможна запись динамических голографических решеток с временами релаксации в диапазоне от наносекунд до суток, который в основном определяется интенсивностью записывающего излучения. Такой широкий диапазон времен нелинейного отклика свидетельствует о том, что запись решеток в исследуемом материале осуществляется за счет различных физических механизмов изменения показателя преломления в поле мощного лазерного излучения. В связи с этим в эксперименте наблюдается сложная картина одновременного проявления разных конкурирующих механизмов нелинейной рефрак-

ции, которые существенно различаются по энергетическим и динамическим параметрам и знаку их вклада в нелинейное изменение показателя преломления. Анализ механизмов нелинейной рефракции в данном материале проводится в [4]. В частности, отмечается роль электронных процессов (в наносекундном диапазоне), упругих и тепловых эффектов, транс \rightarrow цис-изомеризации молекул азобензола, а также ориентации молекул азобензола при записи динамических решеток линейно поляризованным лазерным излучением. Однако полной ясности в проявлениях конкретных механизмов нелинейной рефракции, приводящих к записи динамических решеток в исследуемом материале, так и не было достигнуто.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы выяснить, каков вклад в нелинейность рефракции ориентационного и теплового механизмов в диапазоне от микросекунд до десятков секунд.

2. Эксперимент

2.1. Образцы

Для синтеза полимера мы использовали эпоксидный мономер – диглицидиловый эфир бисфенола А, который содержал примерно 21 % эпоксидных групп. Для термической полимеризации указанного мономера использовался 4-аминоазобензол (АА). Аминогруппа каждой молекулы АА раскрывала два эпоксидных кольца. Таким образом устанавливалась ковалентная связь аминоазобензола с полимерной цепью и молекулой мономера. О протекании процесса полимеризации и структуре полученного полимера судили по изменениям в ИК спектрах [5, 6]. Полимеризация приводит к возникновению в макромолекулах новых ОН-групп и увеличению числа водородных связей. В свою очередь, наличие большого числа ОН-групп в макромолекулах способствует установле-

А.А.Борщ, М.С.Бродин, В.И.Волков, В.Р.Ляховецкий. Институт физики НАН Украины, 03028 Киев, просп. Науки, 46; e-mail: volkov@iop.kiev.ua

А.С.Куценко. Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, 03039 Киев, просп. Науки, 31

Поступила в редакцию 16 июля 2002 г.

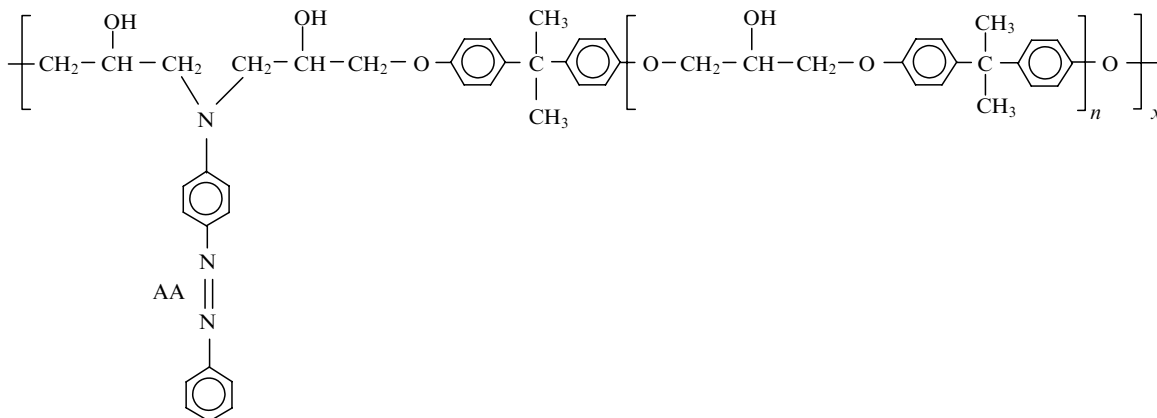


Рис.1. Молекулярная структура линейного полимера на основе эпоксида с 4-аминоазобензолом (AA); $n = 0, 1, 2$.

нию поперечных швов между полимерными цепями и появлению дополнительной возможности образования трехмерной структуры за счет водородных связей [5, 6]. Полученный полимер оставался линейным, поскольку мог полностью растворяться в полярных растворителях. При нормальных условиях твердость полимера и его высокую адгезию к другим материалам обеспечивают водородные связи, которые разрываются при температурах выше температуры стеклования полимера T_g , в результате чего полимер переходит в жидкое состояние.

Молекулярная структура синтезированного линейного полимера представлена на рис.1. По отношению к полимерной цепи AA находится в боковом ответвлении, поэтому молекулы азобензола могут испытывать структурные превращения типа транс \rightarrow цис-изомеризации. Спектр поглощения полимера в видимой области представлен на рис.2. Интенсивная длинноволновая полоса поглощения транс-изомера азобензола (430–460 нм) относится к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу [7, 8], а малоинтенсивная $\pi \rightarrow \pi^*$ -полоса поглощения смещена в коротковолновую область и обычно для транс-изомера AA лежит вблизи $\lambda = 300$ нм [9]. На рис.2 полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ не видна, т.к. она совпадает с полосой поглощения стеклянной подложки образца.

Транс \rightarrow цис-изомеризация идет при возбуждении как $n \rightarrow \pi^*$, так и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, однако возбуждение $n \rightarrow \pi^*$ -перехода предпочтительнее, поскольку при этом квантовый выход изомеризации в два раза выше [10]. Стрелкой на рис.2 отмечена длина волны 532 нм, на которой проходило облучение образца. Видно, что длина

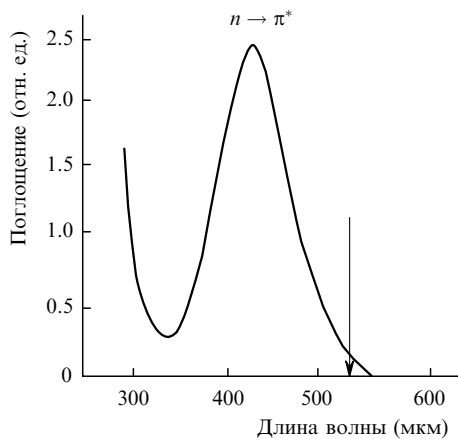


Рис.2. Спектр поглощения исследуемого материала.

волны излучения лазера попадает на длинноволновый край $n \rightarrow \pi^*$ -полосы поглощения.

Экспериментальные образцы представляли собой полимерный слой толщиной 140 мкм между двумя стеклянными пластинами высокого оптического качества. В эксперименте использовались образцы с температурой стеклования $T_g = 100$ °С.

2.2. Методика измерений

Схема экспериментальной установки приведена на рис.3. Источником излучения являлся одномодовый по поперечному индексу импульсный YAG: Nd³⁺-лазер ($\tau_p = 10$ нс, $\lambda = 1.06$ мкм, $E_p = 0.3$ мДж) с удвоением частоты генерации ($\lambda = 0.532$ мкм). Энергия генерации на второй гармонике составляла 1.5 мДж. Пучок линейно поляризованного излучения с гауссовым профилем распределения интенсивности направлялся на образец. Плоскость колебаний электрического вектора световой волны располагалась под углом 45° к плоскости рис.3. Энергия падающего на образец импульса измерялась с помощью опорного фотодиода 1. Излучение непрерывного He-Ne-лазера, плоскость колебаний электрического вектора которого располагалась вертикально, направлялось на образец под небольшим углом. При этом пучок He-Ne-лазера проходил через два скрещенных поляризатора, между которыми располагался образец. До облучения образцы были изотропными, поэтому система образец – скрещенные поляризаторы не пропускала излучение He-Ne-лазера. Однако в случае, когда импульсное поляризованное излучение наводит анизотропию в образце (например, при ориентации молекул хромофора в поле линейно поляризованного импульсного излучения), в результате наведенного двойного лучепреломления на выходе скрещенных поляризаторов появляется излуче-

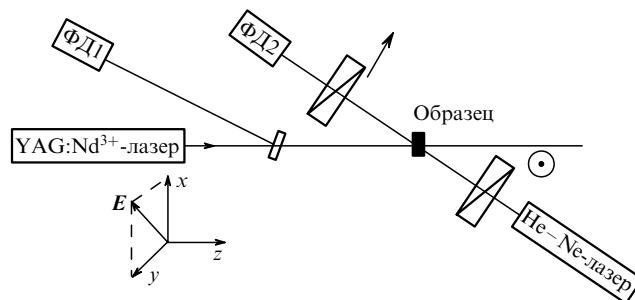


Рис.3. Схема экспериментальной установки: ФД1, ФД2 – фотодиоды.

ние He–Ne-лазера. Прошедший систему образец – скрещенные поляризаторы свет регистрируется фотодиодом 2, что позволяет наблюдать динамику возникновения и затухания наведенной в образце анизотропии. Система регистрации обеспечивала измерение кинетики наводимого двойного лучепреломления в диапазоне от единиц микросекунд до нескольких часов.

3. Результаты измерений

Образцы возбуждались одиночными импульсами неодимового лазера. Каждый последующий импульс возбуждал новую, ранее не облученную область образца. Исследования показали, что в образцах при воздействии на них импульсного линейно поляризованного излучения с $\lambda = 532$ нм наводится значительная анизотропия, которая зависит от энергии импульса. На рис.4 приведены зависимости амплитуды излучения He–Ne-лазера на выходе системы образец – скрещенные поляризаторы от времени при различных энергиях возбуждающего импульса. Каждая кривая отражает реакцию образца на воздействие одиночного импульса неодимового лазера. На вставке к рис.4 более детально показан начальный участок этих зависимостей. Видно, что во время действия лазерного импульса происходит быстрое (скачкообразное) появление анизотропии, а затем, уже после окончания импульса, анизотропия продолжает нарастать до насыщения в течение 50–70 мкс. Анализ показал, что уровень насыщения линейно зависит от энергии возбуждающего импульса.

На рис.5 представлены результаты подобных измерений в другом временном масштабе (от секунд до нескольких минут). Приведенные кривые отражают процесс релаксации наведенной анизотропии, который имеет две составляющие: относительно быструю, с характерным временем $\tau_1 \sim 5 - 10$ с, и медленную, с характерным временем τ_2 порядка нескольких часов. Следует отметить, что анизотропия релаксирует неполностью. Уро-

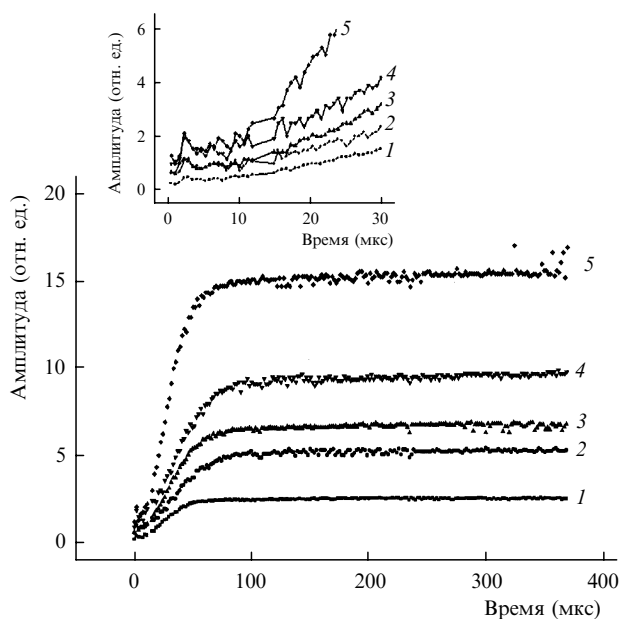


Рис.4. Динамика изменения анизотропии (амплитуды излучения He–Ne-лазера на выходе системы образец – скрещенные поляризаторы) для энергии возбуждающего импульса 340 (1), 560 (2), 680 (3), 1100 (4) и 1500 мкДж (5).

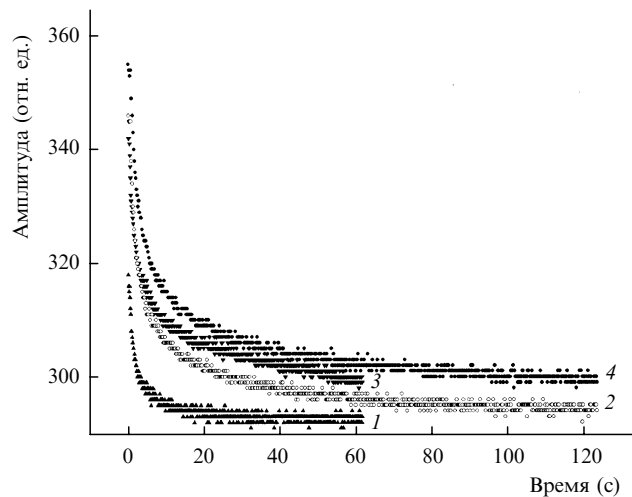


Рис.5. Динамика релаксации анизотропии для энергии возбуждающего импульса 340 (1), 560 (2), 680 (3) и 1100 мкДж (4).

вень остаточной анизотропии растет с ростом энергии возбуждающего импульса. Такая остаточная анизотропия сохраняется очень долго, так что можно считать ее стационарной. По-видимому, устранить ее можно путем нагрева образца выше температуры стеклования T_g .

4. Обсуждение полученных результатов

Азокрасители обладают эффективными фотохромными анизотропными молекулами, которые характеризуются двойной связью $-N=N-$ между двумя фенольными кольцами и имеют удлиненную форму. Делокализация π -электронов вдоль длинной оси молекулы азокрасителя создает сильную анизотропию их поляризуемости и дихроизм поглощения. Так, для коэффициента поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ -зоны $\alpha_{\parallel} \gg \alpha_{\perp}$ (индексы \parallel и \perp соответствуют случаям, когда вектор электрического поля световой волны параллелен или перпендикулярен длинной оси молекулы азобензола). Дипольный момент перехода таких молекул расположен вдоль длинной оси молекулы. Изначально молекулы азокрасителя в транс-состоянии располагаются изотропно в полимере, т. е. они с равной вероятностью ориентированы во всех возможных направлениях. Линейно поляризованный свет селективно возбуждает молекулы, длинные оси которых параллельны плоскости колебаний вектора электрического поля световой волны E с относительной вероятностью $\sim \cos^2 \theta$, где θ – угол между осью молекулы и вектором E .

В результате селективного возбуждения транс-молекул часть из них переходит в долгоживущее цис-состояние. Тем самым создается анизотропное уменьшение числа транс-молекул в их угловом распределении в направлении поляризации света. Такой эффект называется в литературе «angular hole burning» [11], т. е. выжигание дыр в угловом распределении транс-молекул. Его еще можно назвать «скрытой» ориентацией молекул азобензола. Транс \rightarrow цис-изомеризация происходит через короткоживущие возбужденные уровни за очень малое время – от 10 до 100 пс [12]. При возбуждении образцов лазерными импульсами длительностью 10 нс должна проявляться транс \rightarrow цис-изомеризация, что и наблюдалось нами в работе [4]. Поэтому скачкообразное возникновение анизотропии, которое имеет место в эксперименте (см. вставку на рис.4), можно приписать эффекту

выжигания дыр в угловом распределении транс-молекул в результате транс → цис-изомеризации части возбужденных молекул.

При возбуждении азомолекул переход в цис-состояние возможен не для всех молекул из-за наличия пространственных барьеров, обусловленных соседними молекулами [13]. Иными словами, не для всех молекул имеется достаточный свободный объем для перехода в цис-состояние. В результате релаксация энергии возбуждения может проходить без перехода в цис-состояние. Энергия электронного возбуждения в таком случае преобразуется в тепло. Однако если увеличить энергию возбуждающего лазерного импульса, то число транс-молекул, перешедших в цис-состояние, должно увеличиться за счет тех молекул, которые дополнительно смогли преодолеть пространственные барьеры. Этот эффект и наблюдается в эксперименте. Скачок наведенной анизотропии увеличивается с ростом энергии возбуждающего импульса, что видно на вставке к рис.4.

Известно также [11], что в поле линейно поляризованного света молекулы азобензола в процессе многократных актов поглощения и дезактивации стремятся занять такое положение, в котором они не поглощают возбуждающее излучение, т. е. положение, когда длинная ось молекулы ориентируется перпендикулярно плоскости колебаний электрического вектора световой волны. Этот эффект называется угловым перераспределением молекул азокрасителя и, в отличие от скрытой ориентации, является их прямой ориентацией, которая также вносит свой вклад в наведенную анизотропию.

Выше отмечалось, что часть возбужденных молекул не переходит в цис-состояние из-за конформационного ограничения, а энергия электронного возбуждения преобразуется в тепло. Тепловые колебания окружения транс-молекул азокрасителя увеличивают их вращательную подвижность в пространственном потенциале их окружения [13]. Этот эффект приводит к прямой ориентации молекул красителя во время действия лазерного импульса (10 нс) и к дополнительной «темновой» ориентации этих молекул после окончания возбуждения, что также дает вклад в наведенную анизотропию в наших образцах. Из рис.4 видно, что «темновое» нарастание анизотропии длится 50–70 мкс. Природа такой мощной «темновой» ориентации, которая дает существенный вклад в становление наведенной анизотропии, значительно превышающий вклад скрытой и явной ориентации во время действия лазерного импульса (см. рис.4), в настоящее время еще не известна. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

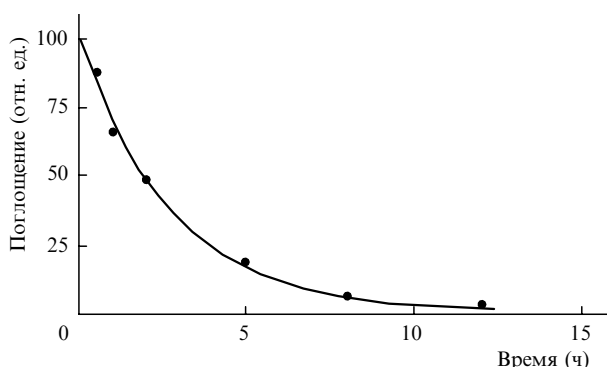


Рис.6. Цис → транс-релаксация, полученная при восстановлении спектра поглощения.

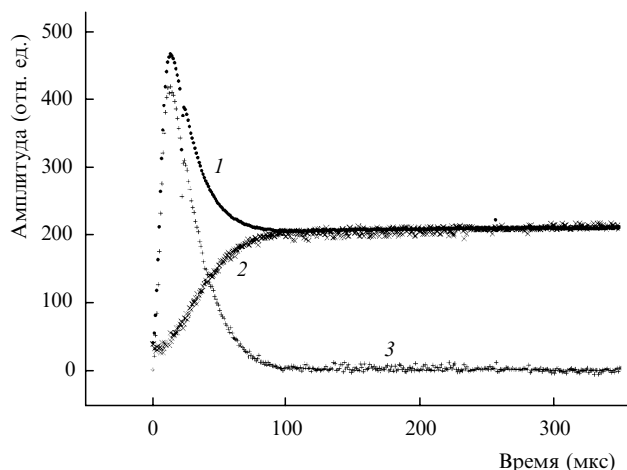


Рис.7. Импульс излучения He–Ne-лазера, дифрагировавшего на динамической решетке, записанный импульсом второй гармоники неодимового лазера в рабочем образце (1), и его составляющие, обусловленные вкладами анизотропии (2) и тепловой решетки (результат вычитания кривой 2 из кривой 1) (3).

Можно, однако, предположить, что молекулы красителя, ковалентно связанные с полимерной цепью и занявшие в результате ориентации за время действия лазерного импульса новое положение, создают некоторое тянущее поле напряжений, которое приводит к ориентации отдельных фрагментов полимерной цепи [14]. Такое движение массы вещества является инерционным процессом и не может произойти за время действия лазерного импульса, т. к. конформационная подвижность матрицы значительно меньше подвижности молекул азокрасителя. Установление динамического равновесия в такой системе наступает за 50–70 мкс. Если же рост анизотропии после действия лазерного импульса связан с «темновой» ориентацией транс-молекул азобензола, то следует считать, что эти молекулы ориентируются в эпоксидном полимере за время порядка 50–70 мкс.

Как уже отмечалось, релаксация анизотропии имеет два характерных времени, свидетельствующих о двух процессах — быстром и медленном. Часть наведенной анизотропии релаксирует за время порядка 5–10 с и может быть связана с тепловой диффузией части ориентированных молекул. Более медленный процесс (время затухания свыше часа), по-видимому, обусловлен цис → транс-изомеризацией, т. е. релаксацией скрытой ориентации. Такое время релаксации хорошо согласуется с временем релаксации спектральных изменений в образце, характерных для транс → цис-изомеризации, после возбуждения молекул азокрасителя в условиях, аналогичных условиям данных экспериментов [4] (рис.6).

Используя полученные в настоящей работе результаты, можно более определенно судить о природе нелинейности рефракции исследуемого материала на основе эпоксида с АА и о механизмах записи динамических решеток [4]. На рис.7 приведен импульс излучения He–Ne-лазера (кривая 1), дифрагировавшего на динамической решетке, записанной в образце двумя пучками второй гармоники неодимового лазера. Кривая 2, полученная при такой же энергии возбуждающего импульса, описывает вклад, обусловленный наведенной анизотропией. После вычитания кривой 2 из 1 получаем кривую 3, которая характеризует вклад в нелинейность показателя преломления, релаксирующего за время порядка 30 мкс.

Такое время характерно для теплового механизма и фактически является временем выравнивания теплового рельефа (тепловой динамической решетки) за счет тепловой диффузии. Если учесть, что период записанной динамической решетки $L = 6.5$ мкм, то можно оценить коэффициент тепловой диффузии для данного материала:

$$D_T = L^2 / (4\pi^2\tau) = 3 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с},$$

где $\tau = 30$ мкс – время релаксации тепловой решетки, полученное из кривой 3 на рис.7.

5. Выводы

Таким образом, в настоящей работе проведены исследования вклада наведенной анизотропии в нелинейность рефракции эпоксидного полимера, модифицированного азобензолом. Установлено, что для нелинейно-оптического отклика данной среды в диапазоне от нескольких микросекунд до нескольких часов основной вклад в нелинейность показателя преломления вносит наведенная анизотропия, связанная с ориентацией молекул азобензола в поле линейно поляризованного излучения второй гармоники неодимового лазера с характерным временем возникновения анизотропии 50–70 мкс и временами релаксации, лежащими в областях 5–10 с и нескольких часов. Кроме того, имеется вклад в анизотропию, который возникает за время, меньшее длительности лазерного

импульса, и обусловлен транс → цис-изомеризацией, а также ориентацией транс-молекул в результате многократных актов их возбуждения – деактивации во время действия лазерного импульса. Учет этого вклада в нелинейность рефракции и запись динамических решеток позволил выделить вклад теплового механизма и оценить время тепловой диффузии в исследуемом материале.

1. Williams D. In: *ACS Advances in Chemistry Series No.218* (New York: American Chemical Society, 1988, p. 297).
2. Nalwa H.S. *Adv. Mater.*, **5**, 341 (1993).
3. Nalwa H.S., Miyata S. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Boca Raton: CRC Press, 1997, pt. IV, p. 723–732).
4. Kutsenko A.S., Maloletov S.M., Burin O.M., Volkov V.I., Borshch A.A., Brodyn M.S. *J. Nonlin. Opt. Phys. & Mater.*, **10**, 1 (2001).
5. Куценко А.С., Малолетов С.М. *Теоретическая и экспериментальная химия*, **31**, 253 (1995).
6. Raquin A.P. *Epoxydverbindungen und Epoxydharze* (Berlin: Springer-Verlag, 1958).
7. Bisle H., Romer M., Rau H., Bunsenges B. *Phys. Chem.*, **80**, 301 (1976).
8. Kroner J., Bock H. *Chem. Ber.*, **101**, 1922 (1968).
9. Ельцов А.В. *Органические фотохромы* (Л.: Химия, 1982).
10. Fanghanel E., Hansel R., Hohlfeld J. *J. Pract. Chem.*, **319**, 485 (1977).
11. Dumont M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **282**, 437 (1996).
12. Holme N.C.R., Nikolova L., Norris T.V., Hvilsted S., Pedersen M., Berg R.H., Rasmussen P.H., Ramanujam P.S. *Macromol. Symp.*, **137**, 83 (1999).
13. Palto S.P., Khavrichiev V.A., Yudin S.G., et al. *Mol. Mater.*, **3**, 63 (1992).
14. Puchkov'ska G.A., Reshetnyak V.Yu., Tereshchenko A.G., Yaroshchuk O.V., Lindau J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **321**, 31 (1998).