

# Динамика фотоиндуцированного дихроизма и двулучепреломления в оптически толстых азополимерах

Ю.В.Пономарев, С.А.Иванов, Ю.А.Румянцев, А.А.Громченко

*Экспериментально и теоретически (на основе модели Дюмонта) на ряде гребнеобразных азополимеров исследована динамика светоиндуцированного дихроизма и двулучепреломления. Показано, что из экспериментально измеренной динамики дихроизма могут быть восстановлены динамика концентрации транс-изомеров и динамика анизотропии их углового распределения; при этом концентрация и анизотропия усреднены по толщине для оптически толстых образцов. Показано, что на начальном временном этапе светоиндуцированной анизотропии, когда можно пренебречь активной ролью полимерной матрицы, экспериментальные временные зависимости дихроизма хорошо описываются моделью Дюмонта даже в пренебрежении ориентационной памятью, если сделать предположение, что только часть транс-изомеров участвует в процессе транс-изомеризации.*

**Ключевые слова:** азокраситель, индуцированная оптическая анизотропия, дихроизм, двулучепреломление.

## 1. Введение

Азосодержащие полимеры активно исследуются в последние 20 лет из-за большой фотоиндуцированной добавки к их показателю преломления, возникающей вследствие фотоориентации молекул азокрасителя при взаимодействии с лазерным излучением. Под действием линейно поляризованного света молекулы азокрасителя совершают обратимые транс-цис-переходы. При этом в цис-состояние переходят преимущественно транс-изомеры, ориентированные параллельно направлению поляризации воздействующего излучения, а за счет повторяющихся актов обратной цис-транс-фотоизомеризации стержнеобразные транс-изомеры стремятся ориентироваться перпендикулярно направлению поляризации воздействующего излучения, и в угловом распределении транс-изомеров «выжигается дыра» [1]. В итоге среда становится анизотропной (ее оптическая ось параллельна вектору  $E$  световой волны), что проявляется как в двулучепреломлении (ДЛП), так и в дихроизме.

Азосодержащие полимеры применяются при изготовлении многих устройств для обработки и передачи оптических сигналов, например линз Френеля [2] и оптических переключателей [3], а также могут быть использованы при решении задач адаптивного восстановления волнового фронта [4], для записи поляризационных голограмм с высокой дифракционной эффективностью [5–8], в качестве сред для хранения оптической информации [9–12]. Под действием линейно поляризованного света молекулы азокрасителя, встроенные в жидкий кристалл, за счет сил межмолекулярного взаимодей-

ствия могут ориентировать жидкокристаллические молекулы [13, 14]. На этом эффекте основаны принципы действия различных оптических устройств: зеркал [15], линз [2], оптически управляемых жидкокристаллических дисплеев [16, 17], пространственных фильтров [18].

Таким образом, область применения азокрасителей достаточно обширна, но до настоящего времени нет достаточно полной теории взаимодействия излучения с этими веществами. Не ясны до конца влияние окружения азокрасителей на динамику их переориентации под действием света и механизм долговременной памяти. Во многих работах широко используется предложенная Дюмонтом полуфеноменологическая модель для описания процессов переориентации азокрасителей под действием света, основанная на балансных уравнениях для концентраций транс- и цис-изомеров [19–23]. Модель, развитая в [19, 20], не учитывает взаимодействия молекул азокрасителя с полимерной матрицей и, как следствие, не объясняет долговременного сохранения анизотропии после выключения света. В дальнейшем эта модель уточнялась путем введения в балансные уравнения члена, отвечающего за взаимодействие азокрасителя с матрицей, обусловленного наличием среднего поля [24]. В работах [22, 23, 25] были предложены другие способы учета влияния матрицы. Так, в [25] предложен механизм оптически индуцированной анизотропии, не требующий наличия цис-изомеров, который также включает в себя оптическую память. Можно констатировать, что в настоящее время наиболее разработанной является модель Дюмонта, которая может претендовать на адекватное описание динамики индуцированной анизотропии на начальном этапе оптического возбуждения. Однако для ее использования необходимо большое количество подгоночных параметров (см., напр., [19–23]), что по-существу оставляет открытым вопрос о ее адекватности. Другие упомянутые выше подходы требуют дальнейшего обоснования и серьезной экспериментальной апробации.

Цель настоящей статьи – исследование динамики оптической анизотропии (дихроизм и двулучепреломление)

Ю.В.Пономарев, С.А.Иванов, Ю.А.Румянцев, А.А.Громченко. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; e-mail: ponomarev.yu@mail.ru

Поступила в редакцию 29 января 2008 г. после доработки – 30 мая 2008 г.

ряда азополимеров и сравнение экспериментальных результатов с теоретическими, полученными на основе модели Дюмонта.

## 2. Восстановление динамики концентрации цис-изомеров и анизотропии распределения транс-изомеров из измерения дихроизма и ДЛП азополимеров

Рассмотрим влияние линейно поляризованного вдоль оси  $z$  излучения с частотой  $\omega$  и интенсивностью  $I$ , распространяющегося вдоль оси  $y$ , на оптические свойства азополимера (рис.1). Будем полагать, что молекулы цис-изомеров оптически изотропны [26] и их свойства определяются сечением поглощения  $\sigma_c$  и поляризуемостью  $\alpha_c$ . Будем полагать также, что молекулы транс-изомеров имеют стержнеобразную форму [27] и что их пространственная ориентация в системе координат, связанной с образцом, описывается единичным вектором  $\mathbf{m}(\Omega) = \{\cos \varphi \sin \theta, \sin \varphi \sin \theta, \cos \theta\}$ . В этих приближениях оптические свойства транс-изомеров в системе координат, связанной с молекулой, описываются тензорами поглощения ( $\hat{\sigma}_i$ ) и восприимчивости ( $\hat{\alpha}_i$ ) с единственными отличными от нуля  $zz$ -компонентами, равными  $\sigma_t$  и  $\alpha_t$  соответственно. Пространственную ориентацию транс-изомеров будем описывать с помощью углового распределения их концентрации  $n_t(\Omega, t)$ . В силу изотропности оптических свойств цис-изомеров их концентрация  $N_c(t)$  не зависит от телесного угла  $\Omega$  и выражение для нее может быть записано в виде

$$N_c(t) = N_0 - \int n_t(\Omega, t) d\Omega, \quad (1)$$

где  $N_0$  – полная концентрация азокрасителей.

В процессе поглощения света в результате транс-цис-переходов меняется угловая ориентация транс-изомеров и, как следствие, оптические свойства азополимера. Выражение для диагональных компонент  $\beta_z, \beta_x$  тензора поглощения  $\hat{\beta}$  азополимера в предположении, что можно пренебречь поглощением матрицы, имеет вид

$$\beta_i(t) = \sigma_c N_c(t) + \int n_t(\Omega, t) (S^{-1} \hat{\sigma}_t S)_{ii} d\Omega, \quad i = x, z, \quad (2)$$

где  $S$  – матрица перехода из системы координат, связанной с молекулой транс-изомера, в систему, связанную с образцом;  $\sigma_c$  – сечение поглощения цис-изомера.

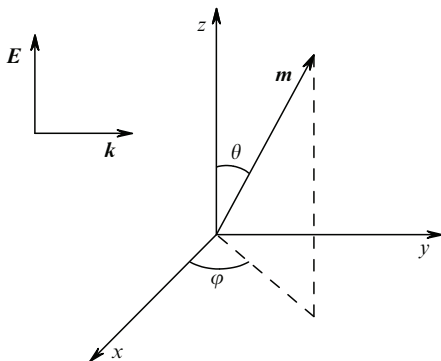


Рис.1. Геометрия взаимодействия транс-изомера азокрасителя со светом в азосодержащем полимере.

Разложим угловое распределение концентрации транс-изомеров в ряд по полиномам Лежандра  $P_j(\cos \theta)$ :

$$n_t(\Omega, t) = \frac{1}{4\pi} N_0 \sum_{j=0}^M T_j P_j(\cos \theta). \quad (3)$$

В силу симметрии функции распределения транс-изомеров:  $n_t(\theta, t) = n_t(\pi - \theta, t)$ , в разложении (3) будут присутствовать только члены четного порядка ( $j = 0, 2, \dots, M$ ). Коэффициенты  $T_j$  разложения (3) имеют простой физический смысл:  $[1 - T_0(t)]$  – относительная концентрация транс-изомеров (см. формулу (1)), а коэффициенты при старших членах разложения характеризуют анизотропию углового распределения транс-изомеров. Подставив (3) в (2), получим

$$\Delta\beta_z(t) = \left[ \left( \sigma_c - \frac{\sigma_t}{3} \right) [1 - T_0(t)] + \frac{2}{15} \sigma_t T_2(t) \right] N_0, \quad (4)$$

$$\Delta\beta_x(t) = \left[ \left( \sigma_c - \frac{\sigma_t}{3} \right) [1 - T_0(t)] - \frac{1}{15} \sigma_t T_2(t) \right] N_0,$$

где  $\Delta\beta_i(t) = \beta_i(t) - \beta_{0i}$ ;  $\beta_{0i}$  – компоненты тензора поглощения неосвещенного азополимера;  $i = x, z$ . Полагая, что в неосвещенном азополимере все молекулы азокрасителя находятся в транс-состоянии и изотропно распределены по углам, имеем  $\beta_0 = \beta_x(0) = \beta_z(0) = \sigma_t N_0/3$ . Отметим, что в выражение (4) входят только два низших коэффициента разложения (3), соответствующие так называемому параболическому приближению. Из (4) можно получить

$$1 - T_0(t) = \frac{\Delta\beta_z(t) + 2\Delta\beta_x(t)}{9(\alpha - 1/3)\beta_0}, \quad (5)$$

$$T_2(t) = \frac{\Delta\beta_z(t) - \Delta\beta_x(t)}{0.6\beta_0},$$

где  $\alpha = \sigma_c/\sigma_t$ .

Отношение сечений поглощения цис- и транс-изомеров  $\alpha$  может быть оценено по начальной стадии зависимостей  $\Delta\beta_x(t)$  и  $\Delta\beta_z(t)$ , сразу после включения воздействующего излучения. В неосвещенном образце  $n_t(\Omega, 0) = N_0/(4\pi)$ , и выражение для скорости изменения распределения транс-изомеров в момент включения воздействующего излучения может быть записано для рассматриваемой геометрии в следующем виде:

$$\left. \frac{dn_t}{dt} \right|_{t=0} = -\frac{N_0}{4\pi} a_t I \cos^2 \theta, \quad (6)$$

где  $a_t = \gamma_t \sigma_t / (\hbar \omega)$ ;  $\gamma_t$  – квантовый выход транс-цис-изомеризации. Дифференцируя (2) по времени и используя (6), получаем

$$\left. \frac{d\beta_z}{dt} \right|_{t=0} = (\alpha - 0.6) \frac{\beta_0 a_t I}{4\pi}, \quad (7)$$

$$\left. \frac{d\beta_x}{dt} \right|_{t=0} = (\alpha - 0.2) \frac{\beta_0 a_t I}{4\pi}.$$

Из (7) следует, что поведение зависимостей  $\beta_x(t)$  и  $\beta_z(t)$  в момент включения освещения зависит от значения  $\alpha$ , при этом можно выделить три области с различным поведением компонент тензора поглощения на начальном участке этих зависимостей:

$$\alpha < 0.2 \left( \left. \frac{d\beta_z}{dt} \right|_{t=0}, \left. \frac{d\beta_x}{dt} \right|_{t=0} < 0 \right),$$

$$0.2 < \alpha < 0.6 \left( \left. \frac{d\beta_z}{dt} \right|_{t=0} < 0, \left. \frac{d\beta_x}{dt} \right|_{t=0} > 0 \right),$$

$$\alpha > 0.6 \left( \left. \frac{d\beta_z}{dt} \right|_{t=0}, \left. \frac{d\beta_x}{dt} \right|_{t=0} > 0 \right).$$

Таким образом, из временной зависимости поглощения слабого пробного излучения, линейно поляризованного параллельно и перпендикулярно направлению поляризации воздействующего излучения, можно определить  $\alpha$  и восстановить динамику концентрации транс-изомеров ( $1 - T_0(t)$ ) и анизотропии их углового распределения ( $T_2(t)$ ).

Выше был рассмотрен случай оптически тонкого образца, когда можно пренебречь изменением интенсивности воздействующего излучения при его прохождении через образец. Поскольку длину волны воздействующего на азополимер излучения обычно выбирают в области поглощения транс-изомера ( $n - \pi^*$ -переход), то, как правило, оптическая толщина  $K = \beta_0 d$  образца для воздействующего излучения оказывается больше единицы. В случае оптически толстого образца и в пренебрежении светоиндуцированным изменением поглощения в (4) должны стоять коэффициенты  $T_0(t)$  и  $T_2(t)$ , усредненные по толщине образца  $d$ .

В модели Дюмонта [19, 28] с учетом сделанных выше предположений об изотропности цис-изомеров и стержнеобразном строении транс-изомеров уравнение для функции углового распределения концентрации транс-изомеров может быть записано в следующем виде [21]:

$$\frac{\partial n_t(\Omega, t)}{\partial t} = -a_t n_t(\Omega, t) I \cos^2 \theta + \frac{1}{4\pi} \left( \frac{1}{\tau_c} + a_c I \right) \times \left[ N_0 - \int n_t(\Omega', t) d\Omega' \right] + D \Delta_{\Omega} n_t(\Omega, t), \quad (8)$$

где  $\tau_c$  – время жизни цис-изомера, обусловленное спонтанными цис-транс-переходами;  $a_c = \gamma_c \sigma_c / (\hbar \omega)$ ;  $\gamma_c$  – квантовый выход цис-транс-изомеризации;  $D$  – коэффициент вращательной диффузии;  $\Delta_{\Omega}$  – лапласиан.

Первое слагаемое в правой части (8) описывает убыль транс-изомеров в результате их взаимодействия с линейно поляризованным излучением, второе – увеличение концентрации транс-изомеров в результате как спонтанных, так и индуцированных цис-транс-переходов. Коэффициент  $1/(4\pi)$  отражает отсутствие ориентационной памяти при транс-цис-транс-изомеризации [27]. Последнее слагаемое учитывает вращательную диффузию транс-изомеров.

Решение уравнения (8) будем искать в виде разложения по полиномам Лежандра (3). Подставляя (3) в (8), для коэффициентов разложения получаем уравнения

$$\frac{dT_0}{dt} = - \left( \frac{1}{3} a_t I + a_c I + \frac{1}{\tau_c} \right) T_0 - \frac{2}{15} a_t I T_2 + \left( a_c I + \frac{1}{\tau_c} \right), \quad (9)$$

$$\frac{dT_n}{dt} = -a_t I [A_{n-2}^{(n)} T_{n-2} + A_n^{(n)} T_n + A_{n+2}^{(n)} T_{n+2}] - D n(n+1) T_n,$$

где  $n$  – положительное четное число;

$$A_{n-2}^{(n)} = \frac{n(n-1)}{(2n-3)(2n-1)};$$

$$A_n^{(n)} = \frac{(n+1)^2}{(2n+3)(2n+1)} + \frac{n^2}{(2n+1)(2n-1)};$$

$$A_{n+2}^{(n)} = \frac{(n+1)(n+2)}{(2n+5)(2n+3)}.$$

Начальные условия для коэффициентов имеют следующий вид:  $T_0(0) = 1$ ,  $T_n(0) = 0$ .

При экспериментальном исследовании динамики фотоиндуцированного ДЛП измерялся сдвиг фаз  $\Phi(t)$ , связанный с оптической анизотропией  $\Delta n_{\text{ind}}(t)$  соотношением

$$\Phi(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_{\text{ind}}(t) d,$$

где  $\lambda$  – длина волны пробного излучения. При интерпретации полученных результатов следует учитывать оптическую толщину образца [29, 30], в связи с чем возникла необходимость разработки методики изучения динамики ДЛП в толстых образцах ( $K \gg 1$ ). Как показано в [31], для описания динамики ДЛП в тонком образце в первом приближении может быть использована моноэкспоненциальная зависимость  $\Delta n_{\text{ind}}(t) = \Delta n_{\text{max}} [1 - \exp(-t/\tau)]$ , где  $\tau$  – характерное время нарастания ДЛП. Основываясь на результатах работ [29, 31–33], будем предполагать, что  $\Delta n_{\text{max}}$  не зависит от интенсивности  $I$  воздействующего излучения, а  $\tau$  и  $I$  связаны соотношением  $I\tau = \text{const}$ . Учет поглощения воздействующего излучения в полимерном образце дает следующее выражение:

$$\Phi(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\Delta n_{\text{max}}}{\beta} \int_1^W \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t'}{z}\right) \right] \frac{dz}{z}, \quad (10)$$

где  $t' = t/\tau_0$ ;  $\tau_0$  – характерное время нарастания ДЛП в приповерхностном слое образца;  $W = \exp K$ . Как показали расчеты, при  $W \rightarrow \infty$  соотношение (10) может быть представлено в виде

$$\Phi(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\Delta n_{\text{max}}}{\beta} \ln \frac{\gamma t}{\tau_0}, \quad (11)$$

где  $\gamma = 1.781$  – постоянная Эйлера – Маскерони.

Выражения для компонент тензора показателя преломления азополимера могут быть записаны в виде, аналогичном (2). Зависимость  $T_2(t)$  может быть также получена из измерения разности изменений показателей преломления  $\Delta n_z$ ,  $\Delta n_x$  для пробного излучения при двух его ортогональных поляризациях в предположении, что  $\Delta n_z$ ,  $\Delta n_x \ll n_0$ :

$$T_2(t) = \frac{\Delta n_z(t) - \Delta n_x(t)}{0.6n_0}, \quad \Delta n_i(t) = n_i(t) - n_0, \quad i = x, z,$$

где  $n_0$  – показатель преломления невозмущенной среды.

### 3. Эксперимент

Динамика индуцированного светом дихроизма в различных азополимерах исследовалась на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис.2.

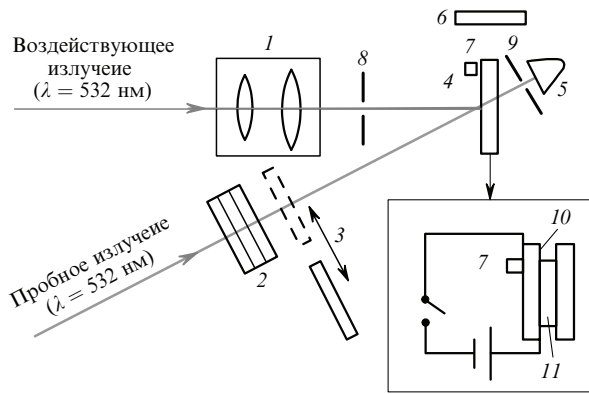


Рис.2. Схема экспериментальной установки:

1 – телескоп; 2 – система фильтров; 3 – пластинка  $\lambda/2$ ; 4 – полимерная ячейка; 5 – фотодатчик; 6 – вентилятор; 7 – термодатчик; 8, 9 – диафрагмы; 10 – металлическое покрытие; 11 – образец.

В качестве действующего использовалось излучение твердотельного лазера с полупроводниковой накачкой LCS-DTL-318 с длиной волны  $\lambda = 532$  нм. Наведенный дихроизм измерялся с помощью пробного излучения твердотельного лазера LCM-S-111 с той же длиной волны. Пробное и действующее излучения были линейно поляризованы. Регистрировалась динамика коэффициента поглощения для поляризаций пробного излучения, параллельных и ортогональных поляризации действующего излучения. Поворот плоскости поляризации пробного излучения осуществлялся с помощью пластинки  $\lambda/2$ . Кювета, снабженная нагревателем и термодатчиком, в которую помещались образцы, обеспечивала их контролируемый нагрев в диапазоне температур 25–80 °С. Интенсивность пробного излучения, модулированного на частоте 1 кГц и прошедшего через образец, регистрировалась фотодатчиком с использованием метода синхронного детектирования.

Динамику фотоиндуцированного ДЛП изучали на установке, описанной в [31, 32]. ДЛП индуцировалось линейно поляризованным излучением аргонового лазера ( $\lambda = 488$  нм). Для регистрации фотоиндуцированных изменений в полимерной пленке использовалось излучение линейно поляризованного He–Ne-лазера ( $\lambda = 633$  нм). Угол между плоскостями поляризации действующего и пробного лучей составлял 45°. Интенсивность пробного луча, прошедшего через полимер и анализатор, измеряли с помощью фотодиода и специальной регистрирующей системы. По результатам этих измерений определялся сдвиг фаз между компонентами пробного луча, поляризованными параллельно и перпендикулярно поляризации пробного луча.

Эксперименты по исследованию дихроизма и ДЛП проводились на трех полимерных образцах: А, Б1 и Б2. Соединение А (аморфный азосодержащий полимер [34]) представляло собой смесь РММА (полиметилметакрилат) с азокрасителем 4-4-оксицианоазобензол с массовой концентрацией азокрасителей 0.5 %. Соединения Б1 и Б2 (азосодержащие полимеры со 100 %-ным содержанием азокрасителей) представляли собой гомополимеры {4-[(метакрилоилоксиалкилен)метиламино]-4-Х-азобензол}. В случае полимера Б1 заместителем Х была молекула  $\text{NO}_2$ , а в случае полимера Б2 – атом Cl. Толщины образцов составляли 0.8 мм (образец А), 1.7 мкм (образец Б1) и 10 мкм (образец Б2). Расчетные и полученные в

Табл.1. Параметры полимеров А и Б1.

Полимер	$N_0$ (см <sup>-3</sup> )	$\beta_0$ (см <sup>-1</sup> ) ( $\lambda = 532$ нм)	$\sigma_t$ (см <sup>2</sup> ) ( $\lambda = 532$ нм)
А	$4 \times 10^{19}$	21	$1.6 \times 10^{-18}$
Б1	$2.3 \times 10^{21}$	14380	$1.9 \times 10^{-17}$

эксперименте параметры полимеров А и Б1 приведены в табл.1. При расчете концентраций азокрасителей  $N_0$  плотность образцов принималась равной 1.3 г/см<sup>3</sup>.

#### 4. Обсуждение результатов

Экспериментальные временные зависимости изменения коэффициента поглощения при поляризации пробного излучения, перпендикулярной ( $\Delta\beta_x(t)$ ) и параллельной ( $\Delta\beta_z(t)$ ) поляризации действующего излучения, для образцов А и Б1 приведены на рис.3,а,б. Измерения проводились при комнатной температуре. В динамике светоиндуцированной добавки к коэффициенту поглощения можно отметить две характерные особенности. Во-первых, на начальном этапе характер изменения поглощения для образцов А и Б1 различен, что может быть объяснено разными значениями отношения сечений поглощения транс- и цис-изомеров  $\alpha = \sigma_c/\sigma_t$ .

Изменение поглощения на начальном участке зависимостей  $\Delta\beta_x(t)$  и  $\Delta\beta_z(t)$  связано с появлением цис-изомеров в результате транс-цис-изомеризации. Появление цис-изомеров приводит в силу изотропности их сечения поглощения к одинаковому увеличению коэффициента поглощения как для параллельно, так и для перпендикулярно поляризованного излучения. В то же время уменьшение концентрации транс-изомеров обуславливает уменьшение коэффициента поглощения. Из-за анизотропии сечения поглощения транс-изомеров это уменьшение различно для параллельно и ортогонально поляризованного излучения (см. формулу (7)). Аппроксимация начального участка линейной по времени зависимостью позволила получить оценку величин  $\alpha$  и квантового выхода транс-цис-изомеризации  $\gamma_t$  для образцов А и Б1; значения этих параметров приведены в подписи к рис.3.

Азокрасители, входящие в состав исследуемых полимеров, имеют две характерные области поглощения. Одна из них связана с электронным  $\pi - \pi^*$ -переходом, другая – с электронным  $n - \pi^*$ -переходом [35, 36]. В полимере А область  $\pi - \pi^*$ -перехода соответствует длинам волн  $\lambda = 320 - 360$  нм (транс-изомер) и  $\lambda \sim 200$  нм (цис-изомер) [36], а область  $n - \pi^*$ -перехода –  $\lambda = 440 - 460$  нм (для транс- и цис-изомеров эта область одинакова и сечения поглощения  $\sigma_t$  и  $\sigma_c$  – величины одного порядка). Квантовый выход процесса транс-цис-изомеризации  $\gamma_t = 0.21 - 0.24$  для  $n - \pi^*$ -перехода и 0.1 для  $\pi - \pi^*$ -перехода. Поглощение в области  $\pi - \pi^*$ -перехода на порядок превышает поглощение в области  $n - \pi^*$ -перехода [36].

Полученные в настоящей работе результаты для полимера А ( $\alpha = 0.4$ ,  $\gamma_t = 0.15$ ) качественно совпадают с приведенными в [36] данными. Количественного совпадения здесь ожидать не следует, т.к. эти данные относятся к мономерам азокрасителя, который находится в нейтральном растворителе (n-гексан).

Для полимеров Б1 и Б2 ситуация несколько иная. Здесь все зависит от степени полярности заместителя Х [35]. Если заместитель неполярный (например, атом водорода), то характеристики спектра поглощения азокра-

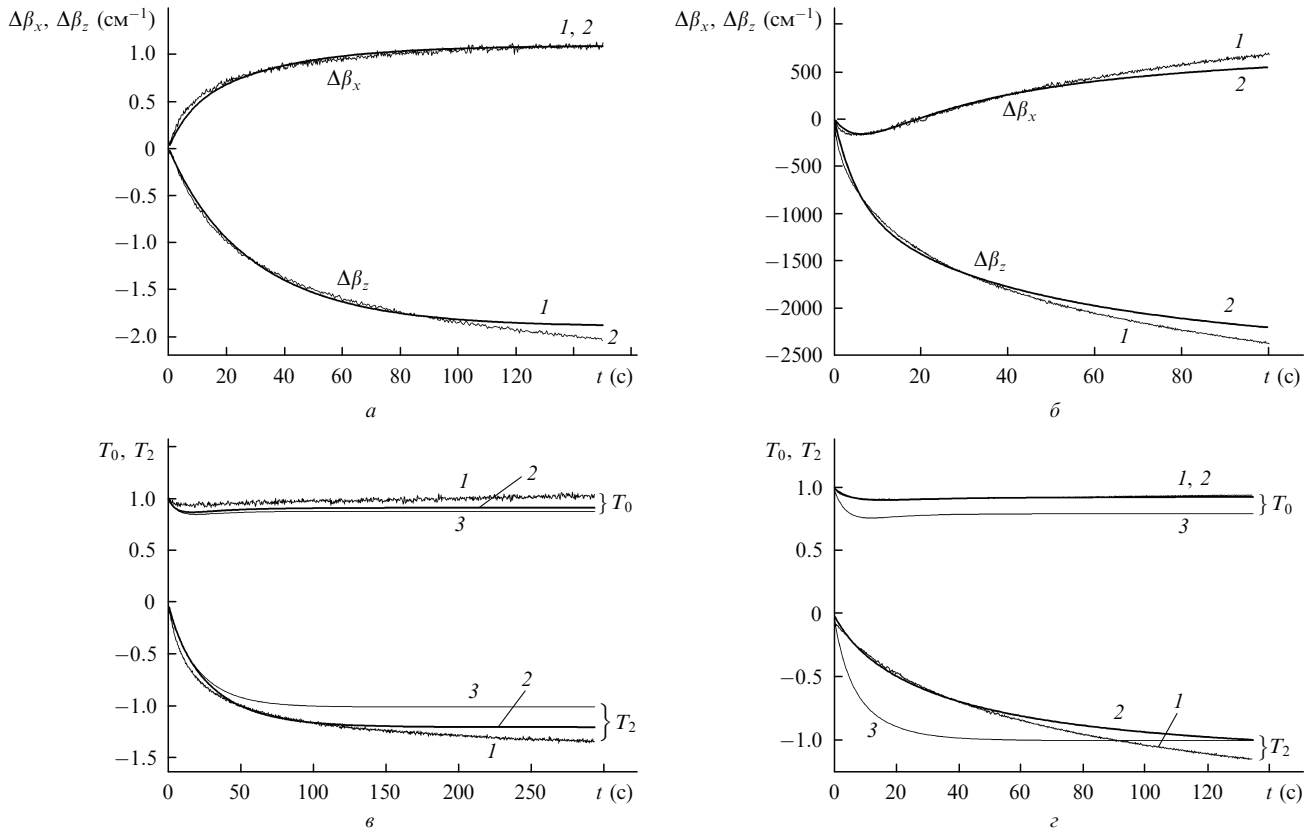


Рис.3. Экспериментальные (1) и расчетные (2,3) зависимости от времени светоиндуцированных добавок к коэффициенту поглощения для параллельных ( $\Delta\beta_z$ ) и ортогональных ( $\Delta\beta_x$ ) поляризации воздействующего излучения (а, б), и коэффициентов  $T_0$  и  $T_2$  (в, г) для полимера А при  $\gamma_t = \gamma_c = 0.15$ ,  $\alpha = 0.4$ ,  $K = 1.7$ ,  $\tau_c = 12$  с,  $D = 10^{-3}$  рад<sup>2</sup>/с,  $\xi = 0.21$ ,  $I = 144$  мВт/см<sup>2</sup> (а, в) и полимера Б при  $\gamma_t = \gamma_c = 0.11$ ,  $\alpha = 0.01$ ,  $K = 3.3$  (2) и 0 (3),  $\tau_c = 7$  с,  $D = 10^{-4}$  рад<sup>2</sup>/с,  $\xi = 0.34$ ,  $I = 48$  мВт/см<sup>2</sup> (б, г). На рис.3,в кривая 2 – расчет с учетом  $T_0$ ,  $T_2$ ,  $T_4$ , кривая 3 – расчет с учетом  $T_0$ ,  $T_2$ .

сителя будут близки к характеристикам спектра поглощения красителя в полимере А. При увеличении полярности заместителя область  $\pi - \pi^*$ -перехода для транс-изомера смещается в длинноволновую область и при  $X = \text{NO}_2$  (максимальная полярность) перекрывает область  $n - \pi^*$ -перехода. Полоса поглощения при этом может занимать область  $\lambda = 460 - 500$  нм [37]. Степень полярности заместителя существенного влияния на спектральные характеристики цис-изомера (в области  $n - \pi^*$ -перехода не оказывает [37]. Поэтому можно ожидать, что для полимера Б1 значения  $\alpha$  будут существенно меньше, чем для полимера А. Экспериментальные результаты для полимера Б1 ( $\alpha = 0.01$ ,  $\gamma_t = 0.11$ ) качественно подтверждают данные работ [35, 36].

Полученные оценки параметров  $N_0$ ,  $\sigma_t$  и  $\alpha$  позволили по измеренным зависимостям  $\Delta\beta_z(t)$  и  $\Delta\beta_x(t)$  восстановить динамику коэффициентов разложения  $T_0(t)$  и  $T_2(t)$  (рис.3,в,г). Напомним, что  $[1 - T_0(t)]$  – это относительная концентрация цис-изомеров. Аппроксимация начального участка  $T_0(t)$  моноэкспоненциальной зависимостью дала следующую оценку характерных времен жизни цис-изомеров:  $\tau_c^A = 5.4$  с,  $\tau_c^{B1} = 1.7$  с.

Оценка времени  $\tau_c$  тепловой релаксации процесса цис-транс-изомеризации в полимере Б2 проводилась на основе анализа динамики нарастания ДЛП. Для полимера Б2, в отличие от полимера Б1, константа  $\Delta n_{\text{max}}/\beta$  в формуле (11), которая использовалась при расчете кинетических параметров ДЛП, имеет в зависимости от экспозиции два разных значения (табл.2 и рис.4). При временах экспозиции  $t < 15 - 20$  с константа  $\Delta n_{\text{max}}/\beta$  больше, чем

Табл.2. Кинетические параметры процесса нарастания ДЛП в полимерах Б1 и Б2.

Полимер	Процесс	$\beta_0$ (мкм <sup>-1</sup> ) ( $\lambda = 488$ нм)	$\Delta n_{\text{max}}/\beta_0$ (мкм)	$\Delta n_{\text{max}}$ ( $\lambda = 632.8$ нм)
Б2	1	3	0.0095	0.029
	2		0.0035	0.01
	суммарный		0.013	0.039
Б1		10.5	0.01	0.104

Примечание. Процесс нарастания ДЛП в полимере Б2 состоит из двух процессов. Процесс 1 существует при любых экспозициях, вплоть до  $t = 3000$  с, процесс 2 – только при временах экспозиции  $t < 15 - 20$  с. Суммарный процесс существует при  $t < 20$  с.

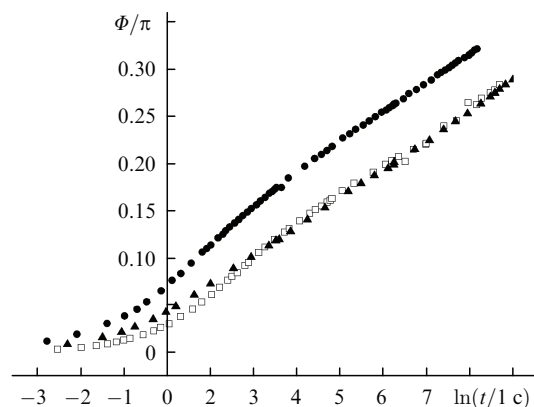


Рис.4. Динамика фотоиндуцированного ДЛП ( $\Phi(t)$ ) для полимера Б1 при интенсивности воздействующего излучения  $I = 0.09$  Вт/см<sup>2</sup> (▲) и полимера Б2 при  $I = 0.04$  (□) и  $0.09$  Вт/см<sup>2</sup> (●).

при временах экспозиции  $20 < t < 3000$  с. При этом одна и та же временная «граница» ( $t = 15 - 20$  с) наблюдается при разных интенсивностях  $I$  воздействующего излучения (фотоиндуцированное ДЛП измерялось при  $I = 0.04$  и  $0.09$  Вт/см<sup>2</sup>). Мы полагаем, что время  $t = 15 - 20$  с и является оценкой времени  $\tau_c$  для пленки полимера Б2. В пользу этого предположения говорит следующее. При экспериментальном исследовании ДЛП использовались оптически толстые пленки ( $K > 5$ ). В той области пленки, где интенсивность  $I$  воздействующего излучения достаточно велика для того, чтобы длительность обратимого цикла транс-цис-транс-изомеризации была меньше времени жизни  $\tau_c$ , влиянием цис-изомера на формирование ДЛП пренебречь нельзя. При малой интенсивности цикл происходит по схеме транс-цис-изомеризация – тепловая релаксация – транс-изомер, т. е. при малой интенсивности влиянием цис-изомера на процесс формирования ДЛП можно пренебречь. Для полимера Б2 малой является интенсивность  $I < 2$  мВт/см<sup>2</sup>.

Полученные оценки времени жизни цис-изомера ( $\tau_c^A = 5.4$  с,  $\tau_c^{B1} = 1.7$  с,  $\tau_c^{B2} = 15 - 20$  с) качественно соответствуют данным, опубликованным в [38] и обзоре [35]. Согласно [35] время жизни  $\tau_c$  существенным образом зависит от степени полярности заместителя  $X$  в азокрасителе. Если заместитель неполярный ( $X = H, CH_3$ ), то цис-изомер может обладать очень большим временем жизни (до десятков суток [38]). При полярном заместителе ( $X = NO_2$ , полимер Б1) время жизни  $\tau_c$  существенно меньше (от миллисекунд в растворе, до нескольких секунд в полимерной пленке). Для полимера Б2 время  $\tau_c$ , по-видимому, имеет промежуточное значение.

Анизотропия углового распределения транс-изомеров в параболическом приближении, описываемая коэффициентом  $T_2$ , монотонно увеличивается с ростом экспозиции. Аппроксимация  $T_2(t)$  зависимостью  $T_2(t) = A_0 \times \sum_{k=1}^3 A_k \exp(-t/\tau_k)$  дает следующие значения параметров  $A_k, \tau_k$ :  $A_0 = -1.41 \pm 0.01$ ,  $A_1 = 0.43 \pm 0.02$ ,  $A_2 = 0.55 \pm 0.01$ ,  $A_3 = 0.42 \pm 0.01$ ,  $\tau_1 = 6.7 \pm 0.3$  с,  $\tau_2 = 29 \pm 2.0$  с,  $\tau_3 = 165 \pm 14$  с для образца А и  $A_0 = -1.47 \pm 0.04$ ,  $A_1 = 0.04 \pm 0.01$ ,  $A_2 = 0.37 \pm 0.04$ ,  $A_3 = 1.0 \pm 0.01$ ,  $\tau_1 = 5.1 \pm 1.6$  с,  $\tau_2 = 23 \pm 3$  с,  $\tau_3 = 118 \pm 13$  с для образца Б1.

Полученные экспериментальные зависимости  $T_0(t)$ ,  $T_2(t)$  и оценки параметров  $N_0, \sigma_i, \alpha, \gamma_i$  позволили провести тестирование модели Дюмонта, описываемой уравнением (8). При этом использовались три члена разложения углового распределения концентрации транс-изомеров в ряд по полиномам Лежандра. Отметим, что модель Дюмонта описывает динамику концентраций транс- и цис-изомеров в процессе светового воздействия на образец и принципиально не описывает эффекта памяти, присущего азополимерам, поскольку в ней не учитывается активное влияние матрицы [22–24].

Уравнение (8) записано для азополимера с малой оптической плотностью ( $K \ll 1$ ). В случае оптически толстого образца ( $K > 1$ ) поглощение в нем легко учесть, если положить  $\beta_0 = \text{const}$ , т. е. пренебречь фотоиндуцированным изменением коэффициента поглощения, и разбить среду на  $N$  тонких слоев толщиной  $\delta$ . Внутри каждого слоя  $l$  будем считать интенсивность  $I_l$  не зависящей от координаты и равной  $I_0 \exp(-lK/N)$ , где  $I_0$  – интенсивность света, падающего на образец. Решая для каждого слоя систему (9), находим коэффициенты разложения  $T_{0l}(t)$ ,  $T_{nl}(t)$ . Выражения для изменения коэффициента поглощения образца для пробного излучения будут

иметь вид, аналогичный (4), где усредненные по слоям функции

$$T_0(t) = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N T_{0l}(t), T_2(t) = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N T_{2l}(t).$$

В модели Дюмонта учет поглощения воздействующего излучения в образце приводит к двум эффектам: увеличению времени выхода коэффициента  $T_2(t)$  на стационарное значение и уменьшению модуля этого стационарного значения.

В параболическом приближении в модели Дюмонта имеются два характерных времени –  $\tau_1$  и  $\tau_2$  ( $\tau_1 \ll \tau_2$ ). Одно из них ( $\tau_1$ ) наиболее ярко проявляется в зависимости  $T_0(t)$  и характеризует время нарастания концентрации цис-изомеров, которое в основном зависит от интенсивности воздействующего излучения и времени жизни цис-изомеров. Второе время ( $\tau_2$ ) отражается в поведении  $T_2(t)$  и в основном определяется вращательной диффузией. Как показал расчет, учет более высоких членов разложения приводит к увеличению/уменьшению  $\tau_1$  и «расщеплению» времени  $\tau_2$  на несколько времен  $\tau_{2m}$ , число которых определяется количеством учтенных членов разложения  $M$  в (3). При этом сохраняется соотношение  $\tau_{2m} \ll \tau_1$ . Таким образом, можно полагать, что модель Дюмонта вне зависимости от числа членов разложения (9) характеризуется двумя эффективными временами –  $\tau_{1\text{eff}}$  и  $\tau_{2\text{eff}}$  ( $\tau_{1\text{eff}} \ll \tau_{2\text{eff}}$ ). Анализ экспериментальных зависимостей  $T_0(t)$  и  $T_2(t)$  (рис.3,б,з) показывает, что они могут быть описаны тремя экспонентами с характерными временами  $\tau_1, \tau_2$  и  $\tau_3$  ( $\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3$ ). При этом выход  $T_2(t)$  на стационарное значение, которое не было достигнуто в эксперименте, определяется временем  $\tau_3$ . Время  $\tau_3$  может отражать активное влияние полимерной матрицы на динамику процессов изомеризации. Если предположить, что матрица обладает динамической памятью [22–24], то время  $\tau_3$  может характеризовать время релаксации этой памяти.

В предположении, что время  $\tau_2$ , полученное из аппроксимации экспериментальной зависимости  $T_2(t)$ , в модели Дюмонта связано с вращательной диффузией, тестирование можно проводить за время, не превышающее нескольких  $\tau_2$ . При этом оказалось, что экспериментальные квазистационарные значения модуля  $T_2$  в несколько раз меньше модельных стационарных значений. Для устранения этого различия был введен параметр  $\xi$  и в соотношениях (5) вместо коэффициента поглощения неосвещенного образца  $\beta_0$  использовалась величина  $\beta_0^* = \xi \beta_0$ . Таким образом, подгонка экспериментальных зависимостей  $T_0(t)$  и  $T_2(t)$  под модельные проводилась по двум параметрам модели ( $\tau_c$  и  $D$ ), а также параметру  $\xi$ . Остальные параметры, входящие в модель, были оценены, как это описано выше, из экспериментальных зависимостей  $\Delta\beta_z(t)$  и  $\Delta\beta_x(t)$ , кроме того, полагалось, что  $\gamma_c = \gamma_t$ .

Результаты подгонки отражены на рис.3. Отметим, что учет большего числа членов в разложении (3) влияет на зависимости  $T_0(t)$  и  $T_2(t)$ , приводя к увеличению интервала времени, на котором модельные кривые соответствуют экспериментальным. Так, для образца А с учетом  $T_4$  интервал, на котором наблюдалось лишь незначительное различие экспериментальных и модельных зависимостей, составил  $\sim 100$  с по сравнению с соответствующим интервалом 25 с в параболическом приближе-

нии (рис.3,б). Учет поглощения в образце для  $K > 1$  также приводит к улучшению качества подгонки (рис.3,в). Таким образом, можно констатировать, что на начальном этапе освещения модель Дюмонта в сделанных предположениях о сечениях поглощения цис- и транс-изомеров достаточно хорошо описывает экспериментально наблюдаемые зависимости и, как следствие, адекватно отражает процессы транс-цис-изомеризации. Параметру  $\xi$  можно придать физический смысл, если сделать предположение, что не все транс-изомеры могут участвовать в процессе транс-цис-изомеризации. Действительно, в случае неосвещенного изотропного образца все изомеры азополимера находятся в транс-форме и все они принимают участие в поглощении света. В то же время индуцированные светом изменения коэффициентов поглощения  $\Delta\beta_z(t)$  и  $\Delta\beta_x(t)$  будут обуславливаться только транс-изомерами, участвующими в процессе транс-цис-изомеризации, и именно их концентрация должна входить в выражение (5). Для того чтобы цикл транс-цис-транс-фотоизомеризации был возможен, необходимо, наряду с поглощением кванта света, существование около молекулы азокрасителя достаточно большого свободного объема [39, 40]. Так, в [37] отмечено уменьшение на четыре порядка квантового выхода транс-цис-изомеризации азокрасителя в пленках Ленгмюра – Блоджетт по сравнению с квантовым выходом для того же азокрасителя в органическом растворителе. Поэтому введение параметра  $\xi$  является вполне оправданным.

## 5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе предложен метод расчета, который позволяет по экспериментально измеренной динамике фотоиндуцированного дихроизма и ДЛП определить оптические характеристики азосодержащего полимера (сечения поглощения транс- и цис-изомера  $\sigma_t$  и  $\sigma_c$  и квантовый выход транс-цис-изомеризации  $\gamma_t$ ), а также восстановить динамику концентрации транс-изомеров ( $T_0$ ) и динамику анизотропии их углового распределения ( $T_2$ ). Метод применим как для оптически тонких, так и для оптически толстых образцов.

Экспериментально исследована динамика фотоиндуцированной анизотропии в аморфных азополимерах двух типов. Определены кинетические параметры дихроизма и ДЛП и получены оценки  $\sigma_t$ ,  $\sigma_c$ ,  $\gamma_t$ . На примере этих азополимеров проведено тестирование модели Дюмонта. Показано, что на начальном временном этапе фотоиндуцированной анизотропии, когда можно пренебречь активной ролью полимерной матрицы, экспериментальные зависимости дихроизма хорошо описываются моделью Дюмонта даже в пренебрежении ориентационной памятью, если сделать предположение, что только часть транс-изомеров участвует в процессе транс-изомеризации.

Авторы выражают благодарность А.И.Стаханову и С.Г.Костромину за предоставленные образцы полимеров.

1. Todorov T., Nikolova L., Tomova N. *Appl. Opt.*, **23**, 4309 (1991).
2. Lin L.-C., Jau H.-C., Lin T.-H., Fuh A.Y.G. *Opt. Express*, **15** (6),

- 2900 (2007).
3. Ivanov M., Ilieva D., Minchev G., Petrova T., Dragostinova V., Todorov T., Nikolova L. *Appl. Phys Lett.*, **86**, 181902 (2005).
4. Simonov A.N., Larichev A.V., Shibaev V.P., Stakhanov A.I. *Opt. Commun.*, **197**, 175 (2001).
5. Бакланова Е.А., Ураев Д.В., Шмальгаузен В.И. *Вестник моск. ун-та. Сер. Физика, астрономия*, № 1, 20 (2005).
6. Andruzzi L., Altomare A., Ciardelli F., Solaro R. *Macromolecules*, **32**, 448 (1999).
7. Blanche P.-A., Lemaire Ph.C., Maertens C., Dubois P., Jerome R. *Opt. Commun.*, **185**, 1 (2000).
8. Wang C., Fei H., Yang A., Wei Z., Qui Y., Chen Y. *Opt. Commun.*, **159**, 58 (1999).
9. Dhar L., Curtis K., Tackitt M., Schilling M., Campbell S., Wilson W., Hill A., Boyd C., Levinos N., Harris A. *Opt. Lett.*, **23** (2), 1710 (1998).
10. Kawata S., Kawata Y. *Chem. Rev.*, **100**, 1777 (2000).
11. Ramanujam P.S., Holme C., Hvilsted S., Pedersen M., Andruzzi F., Paci M., Tassi E.L., Magagnini P., Hoffman U., Zebger I., Siesler H.W. *Polym. Advan. Technol.*, **7**, 768 (1996).
12. Loerincz E., Szarvas G., Koppa P., Ujhelyi F., Erdei G., Sueto A., Varhegyi P., Sajti Sz., Kerekes A., Ujvari T., Ramanujam P.S. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4991**, 34 (2003).
13. Kiselev A.D., Chigrinov V.G., Huang D.D. *Phys. Rev. E*, **72**, 061703 (2005).
14. Kwok H.-S., Chigrinov V.G., Takada H., Takatsu H. *J. Display Technol.*, **1** (1), 41 (2005).
15. Lin T.-H., Huang Y., Zhou Y., Fuh A.Y.G., Wu S.-T. *Opt. Express*, **14** (10), 4479 (2006).
16. Lin T.-H., Jau H.-C., Hung S.-Y., Fuh H.-R., Fuh A.Y.G. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 021116 (2006).
17. Chigrinov V.G., Kwok H.S., Takada H., Takatsu H. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6487**, 64870F (2007).
18. Fuh A.Y.G., Lin T.-S. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6487**, 64870E (2007).
19. Dumont M. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **282**, 437 (1996).
20. Симонов А.Н., Ураев Д.В., Шибяев В.П., Костромин С.Г. *Квантовая электроника*, **32** (2), 143 (2002).
21. Симонов А.Н., Ларичев А.В. *Квантовая электроника*, **28** (1), 87 (1999).
22. Kiselev A.D. *J. Phys: Condens. Matter.*, **14**, 13417 (2002).
23. Yaroshchuk O.V., Kiselev A.D., Zakrevskyy Yu., Bidna T., Kelly J., Chien L.-C., Lindau J. *Phys. Rev. E*, **68**, 011803 (2003).
24. Pedersen T.G., Johansen P.M. *Phys. Rev. Lett.*, **79** (13), 2470 (1997).
25. Chigrinov V., Pikin S., et al. *Phys. Rev. E*, **69**, 061713 (2004).
26. Nikolova L., Markovsky P., Tomova N., Dragostinova V., Mateva N. *J. Mod. Optics*, **35**, 1789 (1988).
27. Huang T., Wagner K.H. *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, 282 (1996).
28. Sekkat Z., Dumont M. *Synth. Met.*, **54**, 373 (1993).
29. Song O.-K., Wang C.H., Pakley M.A. *Macromolecules*, **30**, 6913 (1997).
30. Natansohn A., Rochon P. *Macromolecules*, **31**, 7960 (1998).
31. Шибяев В.П., Костромин С.Г., Иванов С.А. *Высокомолекулярные соединения А*, **39**, 43 (1997).
32. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A., in *Polymers as Electro-optical Active Media* (Berlin – Heidelberg – New York: Springer-Verlag, 1997, p. 37).
33. Rasmussen P.H., Ramanujam P.S., Hvilsted S., Berg R.H. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4738 (1999).
34. Стаханов А.И. *Канд. дис.* (М., МГУ, 1999).
35. Delaire J.A., Nakatani K. *Chem. Rev.*, **100**, 1817 (2000).
36. Tamai N., Miyasaka H. *Chem. Rev.*, **100**, 1875 (2000).
37. Schonhoff M., Mertesdorf M., Losche M. *J. Phys. Chem.*, **100**, 7558 (1996).
38. Ramanujam P.S., Hvilsted S., Zebger I., Siesler H.W. *Macromol. Rapid Commun.*, **16** (7), 445 (1995).
39. Mita I., Horie K., Hirao K. *Macromolecules*, **22**, 558 (1989).
40. Ho M.S., Natansohn A., Rochon P. *Macromolecules*, **28**, 6124 (1995).