

# Модель оптически индуцированной памяти в аморфных азополимерах

Ю.В.Пономарев, С.А.Иванов

*Предложена феноменологическая модель взаимодействия азополимеров с линейно поляризованным излучением, в которой взаимодействие хромофоров с полимерной матрицей происходит за счет взаимной ориентационной диффузии. Установлено, что для ряда аморфных азополимеров модель удовлетворительно отражает динамику фотоиндуцированного дихроизма на этапе как светового воздействия, так и релаксации и позволяет по экспериментально измеренному дихроизму получить оценку основных оптических параметров хромофоров (сечения поглощения и квантовые выходы транс- и цис-изомеризаций, время спонтанного распада цис-изомеров). Как показала сравнение результатов модельных расчетов с экспериментальными, только часть транс-изомеров, участвующих в процессе транс-цис-изомеризации, дает вклад в дихроизм.*

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

## 1. Введение

Феноменологическая теория взаимодействия света с азополимерами была предложена Дюмонтом и Секкатом [1, 2] и получила свое дальнейшее развитие в работах Секката [3, 4]. Хотя теория адекватно описывала динамику процессов в азополимере на начальном этапе освещения [5], она не могла объяснить явление «оптической памяти», поскольку учитывала только свободную ориентационную диффузию хромофоров. Попытки учесть на феноменологическом уровне влияние полимерной матрицы и тем самым объяснить явление оптической памяти предпринимались в ряде работ. В [6–9] анизотропия взаимодействия полимерной матрицы и хромофоров была учтена в рамках теории среднего поля. В работах [10, 11] влияние полимерной матрицы учитывалось с использованием кинетического подхода. Отметим, что сравнение результатов, полученных с помощью указанных подходов, с экспериментальными проводилось только на этапе воздействия излучения на полимер и процесс релаксации, при котором и проявляется эффект оптической памяти, не рассматривался.

В настоящей работе предлагается модель, в которой анизотропия взаимодействия хромофоров и полимерной матрицы учитывается в рамках модели взаимной ориентационной диффузии, что позволяет для ряда аморфных азополимеров удовлетворительно описать динамику фотоиндуцированного дихроизма на этапе как светового воздействия, так и релаксации.

## 2. Модель фотоориентации в азополимерах с учетом оптической памяти

Рассмотрим динамику транс-цис-изомеризации в тонком слое азополимера под действием линейно поляризованного вдоль оси  $z$  света с частотой  $\omega$  и интенсивностью  $I$ , распространяющегося вдоль оси  $y$  перпендикулярно входной грани образца. Будем полагать, что в исходном состоянии все хромофоры являются транс-изомерами, которые имеют стержнеобразную форму [12, 13], и их пространственная ориентация описывается единичным вектором  $\mathbf{m}(\Omega) = \{\cos \varphi \sin \theta, \sin \varphi \sin \theta, \cos \theta\}$  (рис. 1). В этом приближении оптическое поглощение транс-изомеров в системе координат, связанной с молекулой хромофора, описывается тензором  $\hat{\sigma}_t$  с единственной отличной от нуля компонентой  $\sigma_t$ . Будем также полагать, что молекулы цис-изомеров оптически изотропны [14] и характеризуются сечением поглощения  $\sigma_c$ . Распределение молекул транс-изомеров по углам  $\Omega$  будем описывать с помощью функции  $n_t(\Omega, t)$  ( $N_t(t) = \int n_t(\Omega, t) d\Omega$  – концентра-

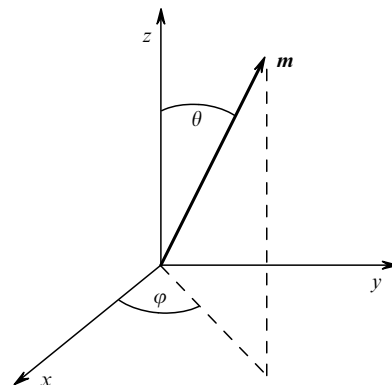


Рис. 1. Геометрия взаимодействия транс-изомера азополимера с излучением.

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

Поступила в редакцию 10 июня 2009 г., после доработки – 26 ноября 2009 г.

ция транс-изомеров). Под действием света происходят транс-цис- и цис-транс-изомеризации со скоростями  $a_t I \times \cos^2 \theta^2$  и  $a_c I$ , где  $\theta$  – угол между осью транс-изомера и вектором воздействующего светового поля;  $a_{c,t} = \gamma_{c,t} \sigma_{c,t} \times (\hbar \omega)^{-1}$ ;  $\gamma_{c,t}$  – квантовый выход цис-транс- и транс-цис-изомеризаций. В силу изотропности оптических свойств цис-изомеров их распределение по углам  $\Omega$  является изотропным, а концентрация  $N_c(t)$  может быть записана как

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

где  $N_0 = N_c(t) + N_t(t)$  – концентрация молекул хромофоров.

Исследуемые в работе аморфные азополимеры состоят из основной полимерной цепи и боковых групп или фрагментов [15, 16]. Боковые фрагменты (мезогены) с помощью «гибких развязок» – «спейсеров» – присоединяются к основной цепи. Линейные размеры этих фрагментов, имеющих стержнеобразную форму, равны  $\sim 15$ – $20$  Å и существенно меньше размеров основной цепи ( $100$  Å и более в зависимости от степени полимеризации) [15]. В случае гомополимеров боковые фрагменты состоят из молекул азокрасителя. В случае сополимеров молекулы азокрасителя входят только в часть боковых фрагментов [16, 17]. При температуре ниже температуры стеклования трансляционные движения в системе практически заморожены, однако ориентационные движения сохраняются как у боковых фрагментов, так и у основной цепи. Будем учитывать только ориентационные взаимодействия хромофоров и фрагментов полимерной матрицы, включая основную полимерную цепь, и пренебрежем пока ориентационным взаимодействием полимерных цепей друг с другом. Для феноменологического описания взаимодействия молекул азокрасителя с полимерной матрицей введем функцию углового распределения  $f(\Omega, t)$  ( $\int f(\Omega, t) d\Omega = (4\pi)^{-1}$ ), которая характеризует угловую анизотропию матрицы [10].

Сначала рассмотрим взаимодействие хромофоров с матрицей в отсутствие света и цис-изомеров, полагая, что их время жизни сравнительно мало. Пусть в исходном состоянии (отожженный образец) угловые распределения транс-изомеров и фрагментов матрицы изотропны ( $N_c = 0$ ,  $n_t(\Omega)/N_0 = f(\Omega) = (4\pi)^{-1}$ ) и являются равновесными. Введем слабую анизотропию в угловое распределение транс-изомеров, например с помощью кратковременного воздействия линейно поляризованного излучения. Угловое распределение системы из хромофоров и фрагментов полимерной матрицы станет неравновесным. При взаимодействии хромофора с матрицей будет происходить изменение углового положения как хромофора ( $\delta\Omega_t$ ), так и взаимодействующего с ним фрагмента матрицы ( $\delta\Omega_m$ ), причем  $\langle \delta\Omega_t^2 \rangle \gg \langle \delta\Omega_m^2 \rangle$ . В результате этих случайных актов взаимодействия будет происходить изменение углового распределения как хромофоров, так и фрагментов матрицы. При этом в квазиравновесном состоянии угловые распределения хромофоров и матрицы будут одинаковы и отличны от изотропного. Будем полагать, что скорости изменения  $N_0^{-1} \partial n_t / \partial t$  и  $\partial f / \partial t$  при переходе к квазиравновесному состоянию пропорциональны разности  $n_t(\Omega)/N_0 - f(\Omega)$  и различны для  $n_t$  и  $f$ . Описанный процесс (в первом приближении) мы представим как взаимную ориентационную диффузию молекул хромофора и фрагментов полимерной матрицы с

коэффициентами диффузии  $D_1$  и  $D_2$  соответственно ( $D_1 \gg D_2$ ).

Если учесть ориентационное взаимодействие полимерных цепей друг с другом и соответствующую им ориентационную подвижность, которая значительно меньше ориентационной подвижности хромофоров, то в рассматриваемую модель следует добавить «собственную» ориентационную диффузию полимерной цепи с коэффициентом  $D_3 \gg D_1, D_2$ , после чего равновесным станет изотропное распределение всех компонентов. Таким образом, время «существования» оптической памяти определяется ориентационным взаимодействием полимерных цепей и может принимать значение от нескольких часов до нескольких лет [15, 16]. В дальнейшем мы пренебрежем ориентационной подвижностью полимерных цепей, связанной с их взаимодействием.

Поглощение света азополимером, помимо фотоизомеризации, сопровождается также локальным разогревом как поглотившей свет молекулы хромофора, так и ее ближайшего окружения [3, 4]. Это может привести к тому, что коэффициенты диффузии  $D_1, D_2, D_3$  будут различаться на этапах освещения и релаксации. Как показали исследования, при комнатной температуре для рассматриваемых нами образцов эти различия были несущественны.

С учетом сделанных приближений система уравнений, описывающая динамику угловой анизотропии транс-изомеров и полимерной матрицы, может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_t(\Omega, t)}{\partial t} = & -a_t I \cos^2 \theta n_t(\Omega, t) + \frac{1}{4\pi} \left( a_c I + \frac{1}{\tau_c} \right) \\ & \times \left[ N_0 - \int n_t(\Omega, t) d\Omega \right] \\ & + D_1 \Delta_\Omega \left[ n_t(\Omega, t) - f(\Omega, t) \int n_t(\Omega, t) d\Omega \right], \end{aligned} \quad (2a)$$

$$\frac{\partial f(\Omega, t)}{\partial t} = D_2 \Delta_\Omega \left[ f(\Omega, t) - n_t(\Omega, t) \right] / \int n_t(\Omega, t) d\Omega, \quad (2b)$$

где  $\Delta_\Omega$  – лапласиан. Первое слагаемое в уравнении (2a) описывает убыль транс-изомеров в результате транс-цис-изомеризации из-за светового воздействия. Второе слагаемое отражает изменение углового распределения транс-изомеров в результате цис-транс-изомеризации и спонтанного распада цис-изомеров, описываемого временем жизни цис-изомеров  $\tau_c$ . Коэффициент  $(4\pi)^{-1}$  появился вследствие того, что мы пренебрегли ориентационной памятью в процессе транс-цис-транс-изомеризации [4]. Последнее слагаемое отражает влияние анизотропии полимерной матрицы на анизотропию углового распределения транс-изомеров. Уравнение (2b) описывает динамику анизотропии углового распределения фрагментов полимерной матрицы, причем «передача» анизотропии от транс-изомеров к полимерной матрице происходит быстрее, чем обратный процесс ( $D_1 > D_2$ ). Вид диффузионных членов в уравнениях связан с нормировкой функций  $n_t(\Omega, t)$  и  $f(\Omega, t)$ . Из уравнений (2) следует, что после прекращения освещения ( $I = 0$ ) и спонтанного распада цис-изомеров устанавливается стационарное распределение  $f(\Omega) = n_t(\Omega)/N_0$ , которое отличается от изотропного и отражает оптическую память, наведенную в полимерной матрице. Отметим, что это стационарное состоя-

ние зависит как от интенсивности, так и от длительности светового воздействия.

Если в исходном состоянии (до освещения) полимерная матрица, а следовательно и транс-изомеры, находилась в изотропном состоянии, то решение системы уравнений (2) можно искать в виде разложения в ряд по полиномам Лежандра. При этом в силу симметрии функций,  $n_i(\theta, t) = n_i(\pi - \theta, t)$  и  $f(\theta, t) = f(\pi - \theta, t)$ , в разложении будут присутствовать только члены четного порядка:

$$n_i(\Omega, t) = \frac{1}{4\pi} N_0 \sum_{j=0}^{\infty} T_{2j}(t) P_{2j}(\cos \theta), \quad (3)$$

$$f(\Omega, t) = \frac{1}{4\pi} \sum_{j=0}^{\infty} F_{2j}(t) P_{2j}(\cos \theta).$$

Система уравнений для коэффициентов разложения имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dT_0}{dt} &= -a_1 I \left[ \left( \frac{1}{3} + A \right) T_0 + \frac{2}{15} T_2 - A \right], \\ \frac{dT_n}{dt} &= -a_1 I [A_{n-2}^{(n)} T_{n-2} + A_n^{(n)} T_n + A_{n+2}^{(n)} T_{n+2}] \\ &\quad - D_1 n(n+1)(T_n - T_0 F_n), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{dF_n}{dt} = -D_2 \left( F_n - \frac{T_n}{T_0} \right),$$

где  $n$  – положительное четное число;

$$A = \frac{a_c}{a_1} + \frac{1}{\tau_c a_1 I}; \quad A_{n-2}^{(n)} = \frac{n(n-1)}{(2n-3)(2n-1)};$$

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

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

Начальные условия для коэффициентов системы (4) имеют вид  $T_0(0) = 1$  и  $T_n(0) = F_n(0) = 0$ . Отметим, что наиболее важными для оптически индуцированной анизотропии являются коэффициенты  $T_0$ ,  $T_2$  и  $F_2$ . Коэффициент  $T_0(t)$  есть относительная концентрация транс-изомеров,  $F_0 = 1$  в силу нормировки, а коэффициенты  $T_{2j}(t)$  и  $F_{2j}(t)$  ( $j \geq 1$ ) отражают анизотропию углового распределения транс-изомеров и фрагментов полимерной матрицы.

Система уравнений (4) имеет стационарное решение, которое достигается при неограниченно долгом освещении. Стационарные значения не зависят от коэффициентов диффузии  $D_1$  и  $D_2$  и определяются только параметром  $A$ . Пренебрегая вкладом коэффициентов  $T_n$  при  $n > 6$ , получаем

$$T_0^{\text{st}} \approx \frac{1}{1 + 0.1/A}, \quad T_2^{\text{st}} \approx -1.9T_0. \quad (5)$$

Из анализа системы (4) следует, что зависимости  $T_0(t)$  и  $T_2(t)$  существенно различаются. Временную зависимость коэффициента  $T_2$ , отражающего анизотропию углового распределения транс-изомеров, можно разбить на два этапа. После включения воздействующего излучения в результате транс-цис- и цис-транс-изомеризаций

происходит переориентация транс-изомеров, приводящая к анизотропии их углового распределения, что отражается в увеличении  $|T_2(t)|$ . На втором этапе становятся существенными диффузионные процессы передачи анизотропии углового распределения от транс-изомеров в матрицу и обратно, которые происходят с разными скоростями, определяемыми коэффициентами диффузии. Стационарное состояние, в котором  $F_2^{\text{st}}(t) = T_2^{\text{st}}(t)$  достигается за время  $t_{\text{st}} \propto \max(D_1^{-1}, D_2^{-1})$ . Если световое воздействие выключить до достижения стационарного состояния, то в результате релаксации происходит переход к новому стационарному состоянию, при этом анизотропия углового распределения «запоминается» как в транс-изомерах, так и в матрице. Отметим, что на этапе освещения азополимера изменение анизотропии монотонно изменяется с ростом дозы облучения.

Временная зависимость коэффициента  $T_0$  также состоит из двух этапов. На первом этапе в результате транс-цис-изомеризации возникают цис-изомеры, концентрация транс-изомеров уменьшается и достигает минимальной величины  $T_0^{\text{min}} \propto (1 + 0.3/A)^{-1}$ , определяемой конкуренцией между цис-транс- и транс-цис-изомеризациями, а также спонтанным распадом цис-изомеров за время порядка  $[a_1 I (1/3 + A)]^{-1} \ll \max(D_1^{-1}, D_2^{-1})$ . На втором этапе проявляется влияние роста анизотропии углового распределения транс-изомеров, которое приводит к монотонному росту концентрации транс-изомеров до стационарного значения.

Выше мы рассмотрели случай образца азополимера с малой оптической плотностью  $K_0 = \beta_0 d \ll 1$ , где  $\beta_0$  и  $d$  – коэффициент поглощения неосвещенного образца и его толщина. Поскольку длину волны воздействующего на азополимер излучения обычно выбирают в спектральной области поглощения транс-изомера ( $n - \pi^*$ -переход), то, как правило, оптическая толщина образца оказывается больше единицы. Учет оптической плотности приводит к тому, что в соответствии с законом Бугера интенсивность излучения уменьшается по мере его проникновения в образец:  $I(y) = I_0 \exp(-\int_0^y \beta(y) dy)$  ( $\beta(y)$  – коэффициент поглощения с учетом светоиндуцированного его изменения), при этом скорости процессов транс-цис- и цис-транс-изомеризаций также уменьшаются с глубиной. Для учета оптической плотности образец разбивался на  $M$  тонких слоев, внутри которых интенсивность полагалась постоянной. Для каждого слоя решалась система (4) с интенсивностью, вычисленной по закону Бугера в пренебрежении светоиндуцированным изменением коэффициента поглощения ( $\beta(y) = \beta_0$ ). При этом вычислялись усредненные по слоям коэффициенты разложения

$$\bar{T}_{0,n}(t) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M T_{0,n}^{(i)}(t), \quad \bar{F}_{0,n}(t) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M F_{0,n}^{(i)}(t).$$

Учет оптической плотности образца приводит к двум основным эффектам: увеличению времени достижения стационарного состояния и уменьшению стационарного значения анизотропии углового распределения транс-изомеров [5].

Наиболее яркими проявлениями оптической активности азополимеров являются оптически индуцированный дихроизм и двулучепреломление. В исходном состоянии, когда цис-изомеры отсутствуют, а транс-изомеры распределены изотропно, оптическая плотность образца  $K_0 = \frac{1}{3} \sigma_1 N_0 d$ . Под действием линейно поляризованного

вдоль оси  $z$  света в результате транс-цис-транс-изомеризации меняется ориентация транс-изомеров. Изменение оптической плотности для пробного излучения с той же длиной волны и поляризацией, параллельной ( $\Delta K_z$ ) и перпендикулярной ( $\Delta K_x$ ) поляризации падающей волны, может быть записано в виде

$$\Delta K_q(t) = \left[ \sigma_c N_c(t) + \int n_i(\Omega, t) (S^{-1} \hat{\sigma}_t S)_{qq} d\Omega - \frac{1}{3} \sigma_t N_0 \right] d, \quad (6)$$

$q = x, z,$

где  $S$  – матрица перехода из системы координат, связанной с молекулой транс-изомера в систему, связанную с образцом. Если предположить, что все транс-изомеры участвуют в процессе транс-цис-изомеризации, то, используя разложение (3), изменение оптической плотности можно представить в виде

$$\Delta K_z(t) = 3K_0 \left\{ \left( \alpha - \frac{1}{3} \right) [1 - \bar{T}_0(t)] + \frac{2}{15} \bar{T}_2(t) \right\}, \quad (7)$$

$$\Delta K_x(t) = 3K_0 \left\{ \left( \alpha - \frac{1}{3} \right) [1 - \bar{T}_0(t)] - \frac{1}{15} \bar{T}_2(t) \right\},$$

где  $\alpha = \sigma_c / \sigma_t$ . Отметим, что в выражения (7) входят только два низших, усредненных по толщине образца коэффициента разложения (3).

Первое слагаемое в (7) соответствует изотропной части изменения оптической плотности, которое связано с появлением цис-изомеров. Вклад изотропной части на этапе оптического воздействия, как это видно из (7), определяется отношением сечений поглощения цис- и транс-изомеров (величиной  $\alpha$ ) для пробного излучения и положителен в случае  $\alpha > 1/3$ . Второе слагаемое отражает влияние анизотропии распределения транс-изомеров. Поскольку  $\bar{T}_2(t) < 0$ , вклад анизотропной части положителен для  $\Delta K_x(t)$  и отрицателен для  $\Delta K_z(t)$ . Если концентрация цис-изомеров мала ( $\bar{T}_0 \approx 1$ ), т. е. достаточно малы скорость цис-транс-изомеризации и время спонтанного распада цис-изомеров, то можно пренебречь изотропной компонентой и  $\Delta K_z(t) \approx -2\Delta K_x(t)$ . В другом крайнем случае, когда концентрация цис-изомеров велика ( $\bar{T}_0 \approx 0$ ) и  $\alpha \gg 1$  для достаточно больших доз облучения имеем  $\Delta K_z(t) \approx \Delta K_x(t) > 0$ . В промежуточных случаях, в зависимости от величины  $\alpha$ , функции  $\Delta K_x(t)$  и  $\Delta K_z(t)$  могут быть немонотонными.

Для скорости изменения величин  $\Delta K_x(t)$  и  $\Delta K_z(t)$  сразу после включения воздействующего излучения из (4) и (7) могут быть получены следующие выражения [5]:

$$\left. \frac{d\Delta K_z}{dt} \right|_{t=0} = (\alpha - 0.6) a_t I_0 (1 - e^{-K_0}), \quad (8)$$

$$\left. \frac{d\Delta K_x}{dt} \right|_{t=0} = (\alpha - 0.2) a_t I_0 (1 - e^{-K_0}).$$

Знак скорости изменения этих величин в момент включения воздействующего излучения зависит, как это следует из (8), от отношения сечений поглощения цис- и транс-изомеров  $\alpha$ .

Экспериментально измеренные изменения оптической плотности пробного излучения, поляризованного параллельно и перпендикулярно воздействию, позволяют восстановить динамику усредненных по толщине образца коэффициентов разложения  $\bar{T}_0$  и  $\bar{T}_2$ :

$$\bar{T}_0(t) = 1 - \frac{\Delta K_z(t) + 2\Delta K_x(t)}{9(\alpha - 1/3)K_0}, \quad \bar{T}_2(t) = \frac{\Delta K_z(t) - \Delta K_x(t)}{1.6K_0}. \quad (9)$$

Ключевым моментом при сравнении экспериментальных результатов с результатами модельных расчетов, так же как и в [5], являлось допущение о том, что только часть транс-изомеров (с концентрацией  $N_a$ ), которые мы будем называть активными, принимает участие в процессах транс-цис-изомеризации и дает вклад в дихроизм. Наиболее наглядно это можно пояснить на примере, когда концентрацией цис-изомеров можно пренебречь ( $\bar{T}_0 = 1$ ). В этом случае в дихроизм дает вклад только анизотропия распределения транс-изомеров, и  $\Delta K_z(t) = -2\Delta K_x(t) = \frac{2}{5} \bar{T}_2(t) K_0$ . При этом расчетные и экспериментальные зависимости совпадают, если в выражение (7) перед  $K_0$  ввести множитель  $\xi < 1$ , т. е. только часть транс-изомеров дает вклад в дихроизм. В работе [5] было высказано предположение о том, что невозможность для транс-изомера перейти в цис-форму может быть связана с отсутствием достаточного свободного объема [4, 18, 19]. Для такого неактивного транс-изомера энергия, полученная при поглощении фотона, может диссипировать через каскад колебательно-вращательных переходов [20, 21]. Будем полагать, что транс-изомеры, не участвующие в процессах транс-цис-изомеризации, не меняют ориентацию при поглощении света. Однако в рамках предложенной модели их ориентация меняется в результате взаимодействия с полимерной матрицей при взаимной ориентационной диффузии. Этот процесс является вторичным, поскольку переориентация активных транс-изомеров под действием света приводит к переориентации фрагментов полимерной матрицы, что, в свою очередь, приводит к переориентации неактивных транс-изомеров. Как показали модельные расчеты, в отсутствие начальной анизотропии вкладом неактивных транс-изомеров в дихроизм можно пренебречь на временах, меньших времени достижения стационарного состояния.

Таким образом, в формулах (7)–(9) необходимо использовать  $K_0 = \xi K$ , где  $K$  – экспериментально измеренная оптическая плотность неосвещенного образца, а  $\xi = N_a / N_0$  – доля транс-изомеров, участвующих в процессе транс-цис-изомеризации. Коэффициент  $\xi$  оценивался по результатам сравнения экспериментальных данных с расчетными.

### 3. Эксперимент

В работе исследовалась динамика индуцированного светом дихроизма для различных аморфных азополимеров (P1 – P4). Полимер P1 – смесь РММА с азокрасителем 4-4'-оксицианоазобензол (ЦАБО-6М) с массовой концентрацией азокрасителей 0.5 % [22]. Полимер P2 – это сополимер [16], в состав которого входит фотохромная группа (4-4'-оксицианоазобензол, молярная концентрация 10 %) и мезогенная группа (4-4'-оксицианоаби-фенил, молярная концентрация 90 %). В полимере P2, в отличие от P1, фотохромный и мезогенный фрагменты функционально связаны с основной цепью с помощью «развязки» – «спейсера» (группа  $(\text{CH}_2)_2$ ). Полимеры P3 и P4 – это гомополимеры {4-[(метакрилоилоксиалкилен)метиломино]-4-Х азобензол} со 100 %-ным содержанием азокрасителя. В полимере P3 заместитель X =  $\text{NO}_2$  [23], а в полимере P4 имеем X =  $\text{CH}_3$  [24].

Краситель, входящий в состав полимеров P1 и P2, от-

носится к классу азобензолов. В таких красителях время жизни цис-изомера является сравнительно большим [4, 17]. Гомополимеры P3 и P4 относятся к классу аминокрасителей. Физические свойства таких азополимеров (спектры поглощения, время жизни цис-изомеров) существенно зависят от степени полярности заместителя X. Рассматривались два крайних случая: сильно полярный заместитель ( $X = \text{NO}_2$ , полимер P3) и неполярный заместитель ( $X = \text{CH}_3$ , полимер P4). Каждый полимер был представлен двумя образцами с различной оптической плотностью.

Для светового воздействия использовалось линейно поляризованное излучение твердотельного лазера с полупроводниковой накачкой LCS-DTL-318 и длиной волны  $\lambda = 532$  нм. Наведенный дихроизм измерялся с помощью пробного излучения на той же длине волны твердотельного лазера LCM-S-111 с модуляцией интенсивности на частоте 1.5 кГц. Поворот плоскости поляризации пробного излучения осуществлялся пластинкой  $\lambda/2$ . Использование синхронного детектирования и мониторинга пробного излучения позволило измерять оптическую плотность с точностью до 0.2%. Перед проведе-

нием измерений образцы подвергались термической обработке: нагреванию в течение 1 ч до температуры 145 °C (полимер P1 и P2) и 130 °C (полимеры P3 и P4) с последующим охлаждением в течение 1 ч. Как показали эксперименты, несмотря на термическую обработку, у некоторых образцов оставался незначительный дихроизм.

На рис.2 приведены экспериментальные зависимости от времени изменения оптической плотности  $\Delta K_z$  и  $\Delta K_x$  в процессе облучения, измеренные с помощью пробного излучения, поляризованного параллельно и перпендикулярно воздействию, для полимеров P1 – P4.

Обработка экспериментальных результатов и сравнение их с теоретическими проводилось с помощью программы, моделирующей систему уравнений (4) для коэффициентов  $\bar{T}_n(t)$ ,  $\bar{F}_n(t)$  до шестого порядка включительно, и образцов с большой оптической плотностью. Анализ показал, что учет более высоких порядков разложения является несущественным. Оценка используемых в модели оптических параметров хромофоров проводилась на основе экспериментальных зависимостей  $\Delta K_z(t)$  и  $\Delta K_x(t)$  в несколько этапов. Результаты полученных оценок приведены в табл.1.

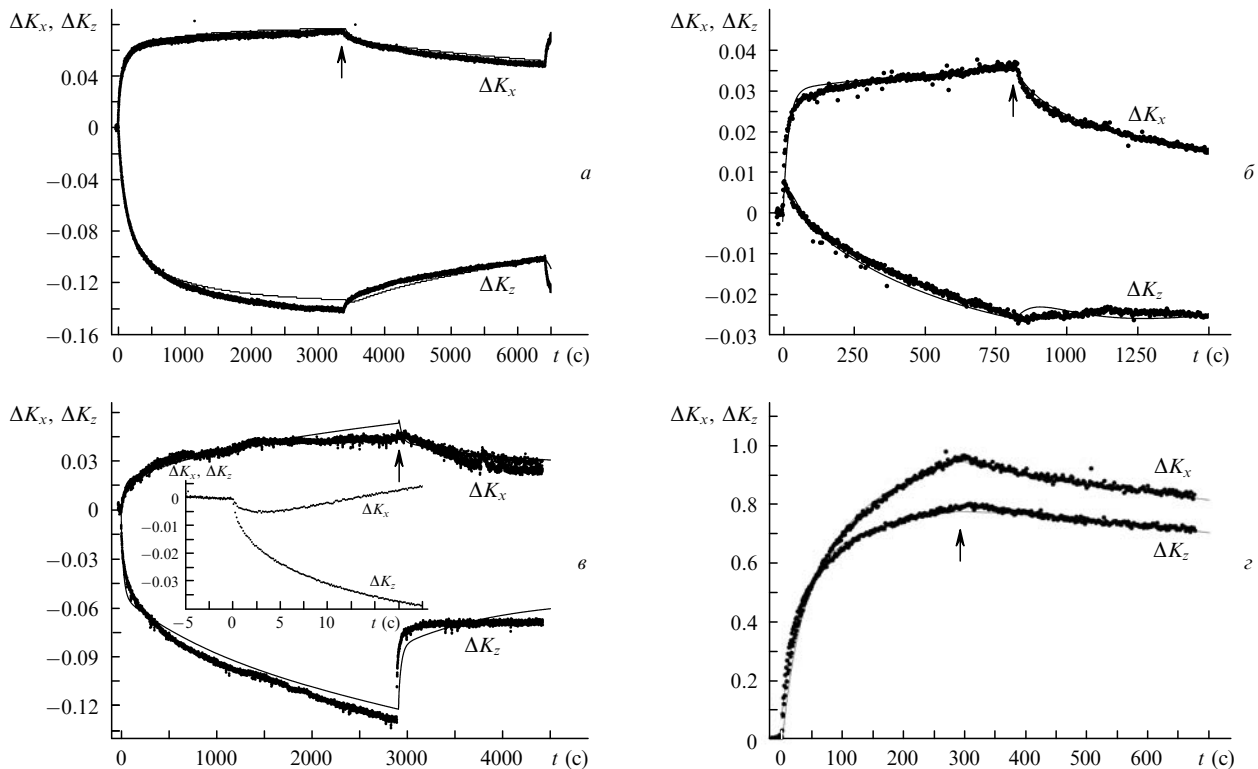


Рис.2. Динамика оптически индуцированного дихроизма  $\Delta K_x$  и  $\Delta K_z$  для азополимеров P1 (а), P2 (б), P3 (в) и P4 (г) при интенсивностях внешнего воздействия 26 (а), 21 (б), 16 (в) и 21 мВт/см<sup>2</sup> (г). Точки – эксперимент, тонкие сплошные кривые – расчет с использованием параметров из табл.1. На вставке показаны начальные участки зависимостей  $\Delta K_x(t)$  и  $\Delta K_z(t)$  для полимера P3. Стрелками отмечены моменты выключения воздействующего излучения.

Табл.1. Параметры азополимеров, оцененные из данных эксперимента по оптически индуцированному дихроизму.

Поли- мер	$N_0$ ( $10^{20}$ см <sup>-3</sup> )	$K$	$\beta_0$ (см <sup>-1</sup> )	$\sigma_t$ ( $10^{-18}$ см <sup>2</sup> )	$\sigma_c/\sigma_t$	$\gamma_t$	$\gamma_c/\gamma_t$	$\tau_c$	$\xi$	$D_1$ ( $10^{-4}$ )	$D_2$ ( $10^{-4}$ )	$D_3$ ( $10^{-4}$ )
P1	0.4	1.21	15.5	1.2	$0.44 \pm 0.02$	$0.45 \pm 0.1$	$1.6 \pm 0.2$	$20 \pm 5$	$0.20 \pm 0.02$	1.5	1.0	–
P2	2.5	0.3	120	1.4	$0.7 \pm 0.05$	$0.2 \pm 0.05$	$1.4 \pm 0.2$	$300 \pm 50$	$0.30 \pm 0.04$	22	5.5	–
P3	21	3.5	$1.8 \times 10^4$	25	$0.02 \pm 0.005$	$0.02 \pm 0.01$	–	$3 \pm 0.5$	$0.20 \pm 0.02$	50	2	1
P4	23	4.14	$8.5 \times 10^3$	11	$10.0 \pm 1.0$	$0.0045 \pm 0.001$	$2 \pm 0.4$	$3000 \pm 300$	$0.60 \pm 0.05$	8.5	0.1	–

Примечание. В экспериментах использовались интенсивности воздействующего излучения 5–850 мВт/см<sup>2</sup> для полимеров P1, P4 и 5–26 мВт/см<sup>2</sup> для P2, P3.

Поясним последовательность обработки на примере полимера P1. Сечение поглощения транс-изомеров  $\sigma_t$  оценивалось по оптической плотности неосвещенного образца в предположениях, что транс-изомеры изотропно распределены по углам,  $K = \beta d$  ( $\beta = \frac{1}{3}\sigma_t N_0$ ) и вкладом в поглощение от полимерной матрицы можно пренебречь. Последнее предположение является оправданным, поскольку измерения проводятся в области поглощения хромофоров и в области прозрачности полимерной матрицы. Концентрация транс-изомеров  $N_0$  оценивалась по структурной формуле азополимера. При этом плотность азополимеров полагалась равной  $1.3 \text{ г/см}^3$  и одинаковой для всех типов полимеров.

Отношения сечений поглощения цис- и транс-изомеров  $\alpha$  оценивались по скорости изменения величин  $\Delta K_z$  и  $\Delta K_x$  сразу после включения освещения, когда можно полагать, что  $\bar{T}_0 = 1$  и  $\bar{T}_1 = 0$ . Из (8) следует

$$\alpha = \left( \left. \frac{dK_z}{dt} \right|_{t=0} - 3 \left. \frac{dK_x}{dt} \right|_{t=0} \right) \left( \left. \frac{dK_z}{dt} \right|_{t=0} - \left. \frac{dK_x}{dt} \right|_{t=0} \right)^{-1}.$$

Полученные параметры использовались при моделировании динамики оптически индуцированного дихроизма.

На следующем этапе основными подгоночными параметрами были  $a_t I_0$ ,  $\xi$  и коэффициенты диффузии  $D_1$ ,  $D_2$ . Параметр  $a_t I_0$  выбирался таким, чтобы совпадала экспериментальные и расчетные скорости изменения  $\Delta K_z$  и  $\Delta K_x$  сразу после включения воздействующего излучения. Поскольку интенсивность воздействующего на образец излучения  $I_0$  известна, то по параметру  $a_t I_0$  находился квантовый выход процесса транс-цис-изомериза-

ции (см. табл.1). Результаты подгонки параметров  $D_1$ ,  $D_2$  и  $\xi$  приведены на рис.2,а.

Параметры  $a_c/a_t$  и  $\tau_c$  наиболее сильно влияют на динамику концентрации цис-изомеров. Поэтому для их оценки мы использовали модельные и рассчитанные по формулам (9) экспериментальные зависимости коэффициентов разложения  $\bar{T}_0(t)$  и  $\bar{T}_2(t)$ , усредненных по толщине образца (рис.3,а). Из рис.3,а следует, что относительная концентрация цис-изомеров меняется в зависимости от времени облучения немонотонно, достигая максимального значения  $(1 - \bar{T}_0)_{\max}$ . Полагая, что  $(1 - T_0)_{\max} = (1 + 0.3/A)^{-1}$ , получаем

$$A = 0.3[(1 - T_0)_{\max}^{-1} - 1] = \frac{a_c}{a_t} + \frac{1}{\tau_c a_t I_0}.$$

Таким образом, исследовав зависимость  $(1 - \bar{T}_0)_{\max}$  от интенсивности воздействующего излучения, можно найти оценки параметров  $\gamma_c/\gamma_t$  и  $\tau_c$ . На рис.4 приведены значения параметра  $A$ , рассчитанные по экспериментально измеренным значениям  $(1 - \bar{T}_0)_{\max}$  для различных интенсивностей облучения  $I_0$ , а также аппроксимирующая прямая, по которой были оценены отношения  $\gamma_c/\gamma_t$  и  $\tau_c$ , приведенные в табл.1. Модельная зависимость  $1 - \bar{T}_0$  от времени, полученная с использованием этих параметров, совпадает с экспериментальной при  $t < 1000 \text{ с}$  (см. рис.3,а). Различие на больших временах мы связываем с динамикой начальной анизотропии, которая имела в образце. На рис.3,а показаны также модельная и рассчитанная по экспериментальным данным зависимости  $\bar{T}_2(t)$ , которые практически совпадают на этапе ос-

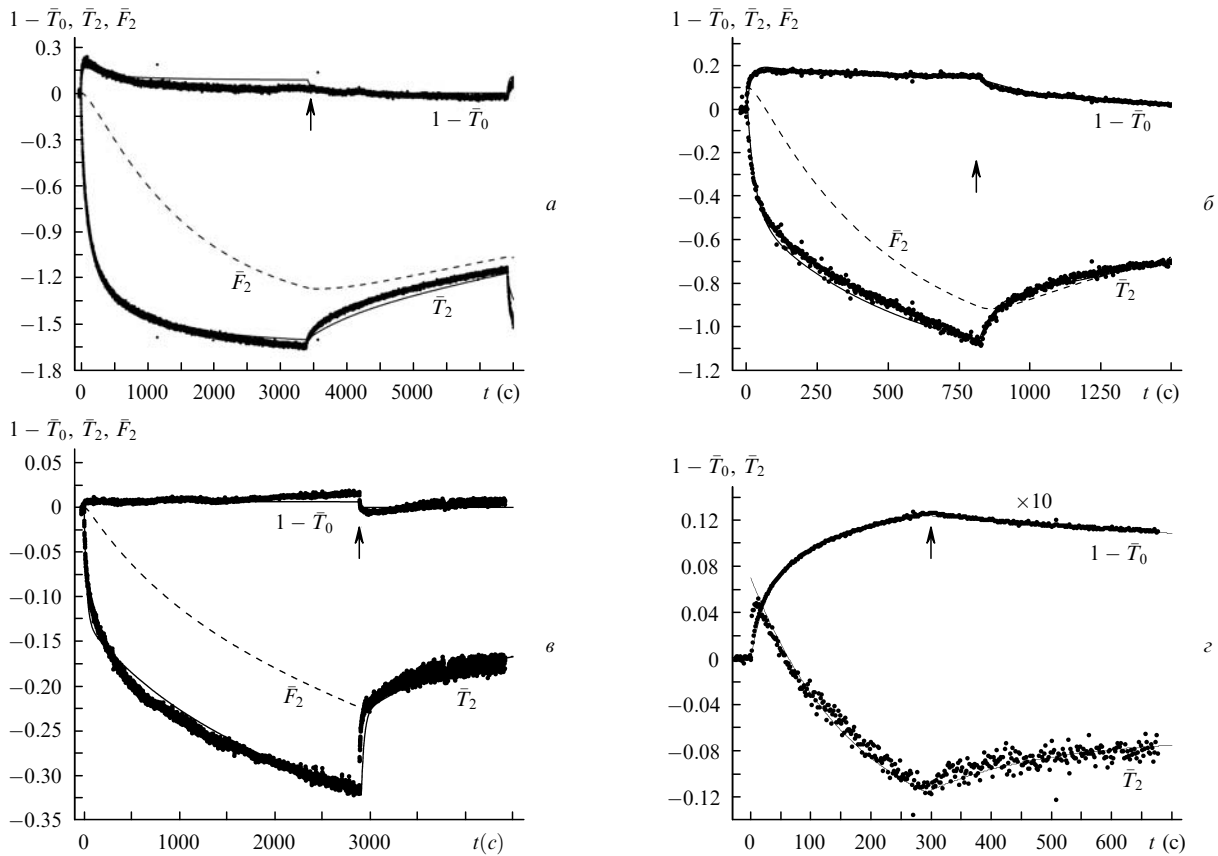


Рис.3. Динамика изотропной ( $1 - \bar{T}_0(t)$ ) и анизотропной ( $\bar{T}_2(t)$ ) частей дихроизма, рассчитанная из экспериментальных данных по формулам (9) (точки) и согласно теоретической модели (тонкие сплошные кривые) для азополимеров P1 (а), P2 (б), P3 (в) и P4 (г). Штриховые кривые – динамика анизотропии  $\bar{F}_2$  полимерной матрицы.

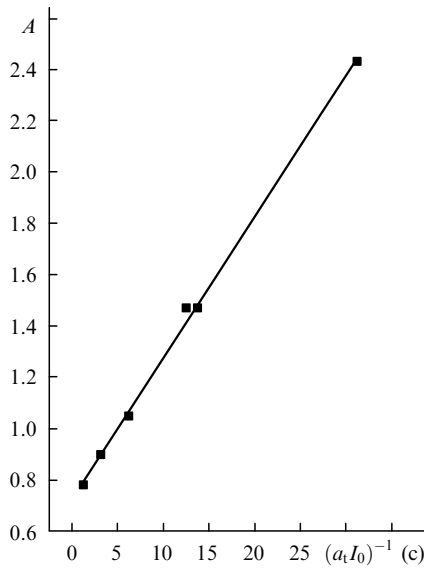


Рис.4. Зависимость параметра  $A = 0.3[(1 - T_0)_{\max}^{-1} - 1]$  от обратной скорости транс-цис-изомеризации  $a_1 t_0$  для азополимера P1. Точки – эксперимент, сплошная линия – модельная зависимость.

вещения и незначительно различаются на этапе релаксации. Анизотропия  $\bar{F}_2$  углового распределения матрицы (штриховая кривая на рис.3,а) на этапе как освещения, так и релаксации определяется соотношением коэффициентов диффузии  $D_1$  и  $D_2$ .

Как видно из рис.2,а и 3,а, предложенная простая модель взаимодействия хромофоров с полимерной матрицей в случае полимера P1 удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости на этапе как облучения, так и релаксации, после выключения облучения, и позволяет получать оценку основных оптических параметров хромофора. Процессы, происходящие при взаимодействии хромофоров с полимерной матрицей на обоих этапах достаточно сложны и многообразны и, в частности, зависят от жесткости основной цепи полимера и спейсеров, способных «прикрепления» хромофорных фрагментов [15] и пр. Поэтому иногда динамику фотоиндуцированного дихроизма и двулучепреломления описывают с помощью функции Кольрауша – Вильямса – Ваттса [25, 26], которая неявно учитывает существование непрерывного спектра характерных времен. Проявлением этого в случае азополимера P1 была зависимость подгоночного коэффициента диффузии  $D_2$  от времени облучения, при этом коэффициент  $D_1$  оставался неизменным.

Оценочные значения  $\sigma_t$  для полимеров P1 и P2 различаются незначительно (см. табл.1), что, очевидно, связано с использованием в этих полимерах одного и того же красителя. Рост компонент  $\Delta K_z(t)$  и  $\Delta K_x(t)$  сразу после включения воздействующего излучения (см. рис.2,б) соответствует, как это следует из (8), параметру  $\alpha = 0.7$ . При  $t < 70$  с изотропная часть  $\Delta K_z(t)$  превышает анизотропную, что приводит к положительным значениям  $\Delta K_z(t)$ . Максимальная концентрация цис-изомеров в полимере P2 составила 20 % (см. рис.3,б). В релаксацию транс-изомеров после выключения воздействующего излучения существенный вклад вносит распад цис-изомеров, время жизни которых для полимера P2 составило 300 с.

Немонотонная зависимость  $\Delta K_x(t)$  после включения воздействующего излучения в случае полимера P3 показана на вставке к рис.2,в и обусловлена малым значением

$\alpha$ , равным 0.02. Для удовлетворительной подгонки расчетных зависимостей к экспериментальным пришлось модифицировать модель полимерной матрицы. Мы предположили, что полимерная матрица может быть представлена в виде двух фрагментов  $\Phi$  и  $\Phi_1$ , описываемых функциями распределения  $f(\Omega, t)$  и  $f_1(\Omega, t)$ . При этом фрагмент  $\Phi$  взаимодействует непосредственно с хромофорами, а фрагмент  $\Phi_1$  – только с фрагментом  $\Phi$ . Полагая, что все взаимодействия имеют характер взаимной ориентационной диффузии, уравнение (2б) для  $f(\Omega, t)$  можно заменить уравнениями

$$\frac{\partial f(\Omega, t)}{\partial t} = D_2 \Delta_{\Omega} \left[ f(\Omega, t) - \frac{n_t(\Omega, t)}{\int n_t(\Omega, t) d\Omega} \right]$$

$$- D_3 \Delta_{\Omega} [f(\Omega, t) - f_1(\Omega, t)],$$

$$\frac{\partial f_1(\Omega, t)}{\partial t} = D_4 \Delta_{\Omega} [f_1(\Omega, t) - f(\Omega, t)].$$

Результаты подгонки для полимера P3 по этой модифицированной модели представлены на рис.2,в. Значительные расхождения между экспериментальной и расчетной зависимостями, особенно в области релаксации, связаны, по-видимому, с более сложным в случае полимера P3 механизмом взаимодействия хромофоров с матрицей, который не описывается используемой модифицированной моделью. На рис.3,в представлены модельные и вычисленные по формулам (9) с использованием экспериментальных данных зависимости коэффициентов  $\bar{T}_0(t)$  и  $\bar{T}_2(t)$ , усредненных по толщине образца. Время жизни цис-изомеров, оцененное по зависимости  $\bar{T}_0(t)$ , составило 3 с, при этом концентрация цис-изомеров для интенсивности 26 мВт/см<sup>2</sup> не превышала 1 %. Малое время жизни цис-изомеров не позволило получить оценку для параметра  $\gamma_c/\gamma_t$ .

Качественный анализ динамики поглощения для полимера P4 (см. рис.2,з) позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, отношение сечений поглощения цис- и транс-изомеров больше 0.6, поскольку вначале наблюдается рост  $\Delta K_x(t)$  и  $\Delta K_z(t)$ , как и в случае полимера P2. Во-вторых, на начальной стадии облучения изменение поглощения в основном определяется изотропной частью и появлением цис-изомеров. С ростом дозы облучения вклад в поглощение анизотропной части распределения транс-изомеров растет и увеличивается различие между поглощением пробного излучения с параллельной и перпендикулярной поляризациями.

По виду зависимостей коэффициентов поглощения от времени трудно оценить концентрацию цис-изомеров на этапе освещения, однако роль этих изомеров проявляется на этапе релаксации, после выключения освещения. Для этого азополимера время жизни цис-изомеров является определяющим для процесса релаксации и составляет  $\sim 3000$  с. После выключения освещения и распада цис-изомеров изотропная часть оптической плотности должна стать такой же, как и до светового воздействия. Это мы и наблюдали экспериментально, измерив поглощение излучения с параллельной и ортогональной поляризациями спустя двое суток. При этом у образца осталась незначительная наведенная анизотропия поглощения. Отметим еще одну особенность динамики поглощения для полимера P4. В исходном состоянии наблюдалась незначительная анизотропия образца:  $K_z(0) \neq$

$K_x(0)$ . Эта начальная анизотропия проявила себя в том, что при  $t < 50$  с зависимость  $\Delta K_z(t) = K_z(t) - K_z(0)$  идет выше зависимости  $\Delta K_x(t)$ .

Оценка сечения поглощения транс-изомеров  $\sigma_t$  для полимера P4, полученная из измерения поглощения неосвещенного образца, приведена в табл.1. Предварительные оценки ( $\alpha = 13.4$  и  $\gamma_t = 0.02$ ) были получены по начальному участку зависимостей  $\Delta K_z(t)$  и  $\Delta K_x(t)$  с использованием формулы (7) при  $\xi = 1$ . Отметим, что в формуле (7) не учитывается начальная оптическая анизотропия, которая имела в нашем образце. Для предварительной оценки отношения  $a_c/a_t$  использовалась экспоненциальная аппроксимация экспериментально измеренной изотропной части изменения оптической плотности в предположении, что время жизни цис-изомеров достаточно велико и его влиянием на получаемую оценку можно пренебречь.

Найденные предварительные оценки использовались в качестве исходных в процессе подгонки при моделировании системы (4). Результаты подгонки представлены на рис.2,2, 3,2 и в табл.1. При моделировании мы учли начальную анизотропию образца, положив  $T_2(0) = F_2(0) = 0.07$ . Время распада цис-изомеров, оцененное по кривой релаксации, составило 3000 с. Относительная концентрация цис-изомеров за время облучения  $t = 300$  с практически достигает максимального значения 1.5 % (см. рис.3,2). Малая доля цис-изомеров обусловлена большой скоростью цис-транс-изомеризации в сравнении со скоростью транс-цис-изомеризации ( $a_c/a_t = 20$ ) и слабо зависит от времени жизни цис-изомеров ( $(a_t I_0 \tau)^{-1} = 0.1$ ). Полученное хорошее согласие экспериментальных и расчетных зависимостей для полимера P4 (см. рис.2,2 и 3,2) связано, по-видимому, с относительно слабым влиянием полимерной матрицы при рассматриваемых дозах облучения.

Данные, представленные в табл.1 для полимеров P1 и P2, в основном близки к результатам работ [17, 24, 27, 28]. Так, для квантового выхода  $\gamma_t$  процесса транс-цис-изомеризации и отношения  $\gamma_c/\gamma_t$  получены следующие значения:  $\gamma_t = 0.2 - 0.36$  [28] и 0.23 [27],  $\gamma_c/\gamma_t = 2$  [24, 28]. Наибольшее расхождение наблюдается для отношения сечений поглощения:  $\sigma_c/\sigma_t = 2.0$  [4], 2.8 ( $\lambda = 450$  нм) и 2.1 ( $\lambda = 488$  нм) [24]. По-видимому, это расхождение, как и различие величин  $\gamma_c/\gamma_t$ , обусловлено различием структур азокрасителей. В полимерах P1 и P2 краситель – оксицианоазобензол, а приведенные в [17, 24, 27, 28] данные относятся к азобензолу. Кроме того, результаты, представленные в табл.1, соответствуют  $\lambda = 532$  нм, в то время как согласно [24, 28] отношение  $\sigma_c/\sigma_t$  уменьшается с увеличением длины волны. Это может служить объяснением того, что для полимеров P1 и P2 были получены значения  $\sigma_c/\sigma_t < 1$  (см. табл.1).

Различие времен жизни цис-изомера, а также параметров  $\gamma_t$  для полимеров P1 и P2 связано, по-видимому, с разной структурой азополимеров. Как было указано выше, полимер P1 – смесь красителя и PMMA. В полимере P2 краситель входит в состав сополимера, что затрудняет как переход из транс- в цис-форму, так и обратный переход.

Азокрасители, входящие в состав исследуемых полимеров, имеют две характерные области поглощения, связанные с электронными переходами  $\pi - \pi^*$  и  $n - \pi^*$  [17, 27]. Поглощение в области  $\pi - \pi^*$ -перехода как минимум на порядок превышает поглощение в области  $n - \pi^*$ -

перехода. В полимерах P1, P2 область  $\pi - \pi^*$ -перехода соответствует  $\lambda = 320 - 360$  нм (транс-изомер) и  $\sim 200$  нм (цис-изомер) [27], а область  $n - \pi^*$ -перехода отвечает  $\lambda = 440 - 460$  нм (для цис- и транс-изомеров эта область одинакова). В полимерах P3, P4, которые относятся к классу аминоказобензолов, ситуация несколько иная. Здесь все зависит от степени полярности заместителя X [17]. Если заместитель неполярный, например водород H или метил  $\text{CH}_3$ , то спектр поглощения азокрасителя будет близок к спектру красителя в полимерах P1 и P2. При увеличении степени полярности заместителя X область  $\pi - \pi^*$ -перехода смещается в длинноволновую область и при X =  $\text{NO}_2$  (максимальная степень полярности) перекрывает область  $n - \pi^*$ -перехода. Полоса поглощения при этом может занимать область  $\lambda = 460 - 500$  нм [25]. Степень полярности заместителя существенного влияния на спектральные характеристики цис-изомера в области  $n - \pi^*$ -перехода не оказывает [29]. Этим и объясняется столь малое значение  $\sigma_c/\sigma_t$  для полимера P3 по сравнению с другими исследуемыми полимерами, т. к. для него длина волны возбуждающего излучения  $\lambda = 532$  нм соответствует  $n - \pi^*$ -переходу в цис-изомере и  $\pi - \pi^*$ -переходу в транс-изомере.

Полученные оценки для времени жизни цис-изомера  $\tau_c$  (см. табл.1) соответствуют данным, опубликованным в работе [30] и обзоре [17]. Согласно [17] время жизни  $\tau_c$ , как и спектральные характеристики поглощения, существенным образом зависит от степени полярности заместителя X в азокрасителе. Если заместитель неполярный, то цис-изомер может обладать очень большим временем жизни (до десятков суток [30]). При полярном заместителе (полимер P3) время жизни  $\tau_c$  значительно меньше (от миллисекунд в растворе до нескольких секунд в полимерной пленке [17]). Азокрасители, входящие в состав полимеров P1 и P2, хотя и относятся к классу азобензолов, содержат полярный заместитель (цианогруппа CN по степени полярности занимает промежуточное положение между  $\text{NO}_2$  и  $\text{CH}_3$ ). По-видимому, этим и объясняется то, что значения  $\tau_c$  для полимеров P1 и P2 больше, чем для P3, и меньше, чем для P4 (см. табл.1).

Значения квантового выхода процесса транс-цис-изомеризации  $\gamma_t$  для полимеров P3 и P4, представленные в табл.1, близки к результатам работы [4]. Квантовый выход  $\gamma_t$  для полимеров P1 и P2 существенно больше, чем для P3 и P4. По-видимому, это связано с наличием аминокгруппы в составе азокрасителей полимеров P3 и P4.

В полимере P4 доля транс-изомеров, принимающих участие в процессах транс-цис-изомеризации, оказалась наибольшей ( $\xi = 0.6$ ). Это служит косвенным подтверждением того, что в процессе транс-цис-изомеризации существенную роль, наряду со стерическим фактором (критический свободный объем [4, 25]), играет также диполь-дипольное взаимодействие молекул азокрасителя [31].

#### 4. Заключение

В настоящей работе предложена модель фотоориентации в азополимерах, в которой взаимодействие хромофоров с полимерной матрицей описывается в рамках взаимной ориентационной диффузии. Показано, что для четырех типов аморфных азополимеров модель удовлетворительно описывает динамику оптически индуцированной анизотропии поглощения как в процессе светового воздействия, так и на стадии релаксации, после вы-



ключения воздействия. Установлено, что только часть транс-изомеров азополимера, обладающих достаточным свободным объемом, участвует в процессе транс-цис-изомеризации и дает вклад в формирование оптически индуцированного дихроизма.

Продемонстрирована возможность получения по измерению динамики оптически индуцированного дихроизма оценок оптических параметров азополимеров и параметров взаимной диффузии, описывающих взаимодействие транс-изомеров с полимерной матрицей. Найденные оценки оптических параметров (сечений поглощения и квантовых выходов транс- и цис-изомеров, времени жизни цис-изомеров) для исследованных азополимеров согласуются с результатами опубликованных ранее работ.

Авторы выражают благодарность Ю.А.Румянцеву за участие в создании экспериментальной установки, а также А.И.Стаханову, С.Г.Костромину и Е.Рубнеру за предоставленные образцы полимеров.

1. Sekkat Z., Dumont M. *Appl. Phys. B*, **54**, 486 (1992).
2. Sekkat Z., Dumont M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1774**, 188 (1992).
3. Sekkat Z., Knoll W. *J. Opt. Soc. Am. B*, **12** (10), 1855 (1995).
4. Sekkat Z., Yasumatsu D., Kawata S. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12407 (2002).
5. Пономарев Ю.В., Иванов С.А., Румянцев Ю.А., Громченко А.А. *Квантовая электроника*, **39**, 46 (2009).
6. Pedersen T.G., Michael P.M. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2470 (1997).
7. Pedersen T.G., Johansen P.M., Holme N.C.R., Ramanujam P.S., Hvilsted S. *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 1120 (1998).
8. Бакланова Е.А., Ураев Д.В., Шмальгаузен В.И. *Вестник Моск. ун-та. Сер. 3. Физика, астрономия*, **1**, 20 (2005).
9. Sajti S., Kerekes A., Barabas M., Lorincz E., Hvilsted S., Ramanujam P.S. *Opt. Commun.*, **194**, 435 (2001).
10. Kiselev A.D. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 13417 (2002).
11. Yaroshchuk O.V., Kiselev A.D., Zakrevskyy Yu., Bidna T., Kelly J., Chien L.C., Lindau J. *Phys. Rev. E*, **68**, 011803 (2003).
12. Huang T., Wagner K.H. *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, 282 (1996).
13. Nikolova L., Mardovsky P., Tomova N., Dragostinova V., Vateva N. *J. Mod. Optics*, **35**, 1789 (1988).
14. Pedersen T.G., Ramanujan P.S., Johansen P.M. *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 2721 (1998).
15. *Жидкокристаллические полимеры с боковыми мезогенными группами*. Под ред. К.Макардл (М.: Мир, 1992).
16. Шибаев В.П., Костромин С.Г., Иванов С.А. *Высокомолекулярные соединения А*, **39**, 43 (1997).
17. Delare J.A., Nakatani K. *Chem. Rev.*, **100** (5), 1817 (2000).
18. Mita I., Horie K., Hirao K. *Macromolecules*, **22**, 558 (1989).
19. Ho M.S., Natansohn A., Rochon P. *Macromolecules*, **28**, 6124 (1995).
20. Chigrinov V.G., Kozenkov V.M., Kwork H.S., in *Optical Applications of Liquid Crystals*. Ed. by L.Licari (Bristol-Philadelphia, Institute of Physics Publ., 2003, p. 201).
21. Chigrinov V., Pikin S., Verevochnikov A., Kozenkov V., Khazimullin M., Ho J., Huang D.D., Kwork H.S. *Phys. Rev. E*, **69**, 061713 (2004).
22. Стаханов А.И. *Канд. дис.* (М., МГУ, 1999).
23. Freiberg S., Lagugne-Labarthe F., Rochon P., Natansohn A. *Macromolecules*, **36**, 2680 (2003).
24. Buffeteau T., Lagugne-Labarthe F., Pezolet M., Sourisseau C. *Macromolecules*, **34**, 7514 (2001).
25. Ho M.S., Natansohn A., Rochon P. *Macromolecules*, **29**, 44 (1996).
26. Buffeteau T., Natansohn A., Rochon P., Pezolet M., Sourisseau C. *Macromolecules*, **31**, 7312 (1998).
27. Tamai N., Miyasaka H. *Chem. Rev.*, **100**, 1875 (2000).
28. Zimmerman G., Chow L., Paik V. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3528 (1958).
29. Shonholff M., Mertesdorf M., Losche M. *J. Phys. Chem.*, **100**, 7558 (1996).
30. Ramanujam P.S., Hvilsted S., Zebger I., Siesler H.W. *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 445 (1995).
31. Барматов Е.Б., Медведев А.В., Иванов С.А. *Журн. прикладной химии*, **77**, 612 (2004).