

На правах рукописи

УДК 621.373

**УРАЕВ ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**ДИНАМИКА ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ОПТИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ  
В ПЛЕНКАХ АЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

МОСКВА - 2005

Работа выполнена на кафедре общей физики и волновых процессов физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
Шмальгаузен Виктор Иванович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
Аракелян Сергей Мартиросович

доктор физико-математических наук, профессор  
Киселев Дмитрий Федорович

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений  
имени А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС)

Защита состоится «\_\_\_» июня 2005 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992 ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, ул. Академика Хохлова, д.1, Корпус нелинейной оптики, аудитория им. С.А. Ахманова

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ

Автореферат разослан «20» мая 2005 года

Ученый секретарь диссертационного  
совета Д 501.001.31, доцент

Т.М. Ильинова

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность проблемы**

С развитием информационных технологий становится актуальным вопрос о более эффективных и выгодных способах реализации устройств обработки информации. Одним из перспективных направлений развития является переход к полностью оптическим методам обработки и хранения данных. В ряде случаев такие подходы оказываются намного эффективнее других известных средств. Практическая реализация оптических информационных систем требует развития новой элементной базы: оптических управляемых элементов и узлов, составляющих завершённые устройства.

Голографические методы обработки и хранения данных относятся к числу наиболее привлекательных и простых для практического исполнения. Теоретические основы оптической обработки информации с привлечением средств голографии хорошо развиты и обоснованы в литературе. Среди важных достоинств голографических методов следует особо подчеркнуть возможность аналоговой записи и восстановления изображений (с сохранением уровней градации “серого”), а также относительную простоту аналоговой реализации ряда математических операций над изображениями. Значительный интерес к голографической записи в последнее время связан как с появлением новых, так и с развитием технологии производства ранее известных высокочувствительных регистрирующих сред. Современные голографические материалы обладают небольшими временами оптического отклика (миллисекундный диапазон) и позволяют производить эффективную оптическую запись с использованием непрерывных лазерных пучков милливаттного и субмилливаттного диапазонов мощности.

Одним из современных направлений исследований, посвященных поиску новых типов регистрирующих материалов для задач динамической голографии, является изучение фоточувствительных реверсивных сред органического строения. Большинство новых материалов этого класса являются смесевыми или полимерными композициями функциональных фрагментов, таких как: красители, сенсibilизаторы, мезогенные группы, которые определяют оптические характеристики соединения в целом. Такие среды представляют собой смесевые композиции или чистые полимеры (сополимеры), приготовленные в виде твердых пленочных образцов либо жидких растворов. Экспериментальное исследование свойств уже известных соединений и на основании полученных данных синтез новых материалов, представляют собой весьма гибкий и

эффективный подход для получения новых сред, обладающих наилучшими голографическими характеристиками.

Органические материалы, содержащие в качестве фоточувствительных фрагментов растворенные или химически присоединенные азокрасители относятся к одним из наиболее перспективных сред для задач динамической голографии, высокоплотной записи и долговременного хранения информации. Азосодержащие соединения отличаются большим пространственным разрешением, высокой чувствительностью и стойкостью к многократно повторяющимся воздействиям. В диссертационной работе осуществляется исследование голографических характеристик пленок аморфных и холестерических азополимеров (синтезированных на химическом факультете МГУ в лаборатории профессора В.П. Шibaева) при различных внешних условиях и режимах голографической записи.

Основной чертой азосодержащих материалов является их поляризационная чувствительность. Характер возникающих в среде фотоориентационных процессов ключевым образом определяется состоянием поляризации воздействующего света. В результате светового воздействия изменяется угловое распределение молекул входящих в состав такого соединения, что приводит к возникновению эффектов светоиндуцированного двулучепреломления и дихроизма. Огромный интерес представляет использование сред подобного строения в поляризационной голографии. При голографической записи свойства формируемых в среде голограмм существенно зависят от состояния поляризации записывающих пучков. Характер дифракции считывающей волны на записанной анизотропной решетке также определяется его поляризацией. Свойство поляризационной чувствительности азосодержащих полимеров (АП) приводит к возникновению ряда эффектов, не свойственных другим типам регистрирующих сред. Особого внимания среди них заслуживает возможность оптического наведения в аморфных азополимерах геликоидальных структур (светоиндуцированной “хиральности”), возникающих при воздействии циркулярно-поляризованных пучков.

Последнее время в литературе появилось большое количество работ, посвященных развитию теоретических моделей светоиндуцированных процессов в азополимерах. Несмотря на большое число публикаций по рассматриваемой тематике, теоретические подходы к описанию процессов фотоориентации азохромофоров в составе фоточувствительного полимера остаются недостаточно развитыми. Как правило авторы не учитывают взаимодействие фотохромной и нейтральной молекулярных групп, что

является основным недостатком существующих моделей. Однако, входящие в состав сополимера азокрасители и нефоточувствительные фрагменты, как правило, обладают большим дипольным моментом, и пренебрегать межмолекулярным взаимодействием при построении теоретической модели оказывается нельзя. В диссертационной работе предлагается модель процессов фотоориентации молекул азосодержащего полимера при воздействии эллиптически-поляризованного света с учетом влияния нефотохромной полимерной матрицы.

### **Цели работы**

1. Построить теоретическую модель, описывающую динамику показателя преломления и коэффициента поглощения азосодержащего полимера при воздействии эллиптически-поляризованного света с учетом взаимодействия фотохромной и нейтральной молекулярных групп. Предложить методику получения приближенных аналитических решений динамических уравнений модели с целью качественного анализа процессов голографической записи в пленке азосодержащего полимера.
2. Экспериментально исследовать эффекты светоиндуцированного двулучепреломления и дихроизма, возникающие в азополимерах при воздействии линейно-поляризованного света. На основе экспериментальных данных определить эффективные значения молекулярных гиперполяризуемостей изомеров азокрасителя. Провести сравнение полученных теоретических и экспериментальных результатов.
3. Исследовать голографические характеристики пленочных образцов азосодержащего полимера и их зависимости от внешних условий (температуры), параметров образца (толщины пленки, коэффициента поглощения) и режимов голографической записи.
4. Предложить методику и исследовать особенности поляризационной записи и свойства поляризационных голограмм в холестерических азосодержащих соединениях, в том числе и в средах с оптически наведенной “хиральностью”. На основе предложенной теоретической модели предложить интерпретацию эффекта фотоиндуцированной “хиральности”, наводимой в аморфных образцах азополимеров при интерференции двух циркулярно-поляризованных пучков.

## **Научная новизна**

1. Предложена модель фотоориентации молекул азосодержащего полимера с ЖК свойствами эллиптически-поляризованным светом. В модели впервые были учтены эффекты взаимодействия хромофоров с нефоточувствительной полимерной матрицей путем введения двух скалярных параметров порядка, описывающих изменение степени упорядоченности нейтральных молекул полимера в результате фотоориентационных процессов в подсистеме азокрасителей.
2. Проведен анализ применимости методики получения приближенных аналитических выражений, описывающих светоиндуцированное изменение оптических свойств полимерного образца в зависимости от параметров воздействующего света и свойств среды.
3. Предложена методика определения эффективных значений молекулярных гиперполяризуемостей (сечений поглощения и поляризуемостей) изомеров азокрасителя в полимерной матрице. Полученные величины могут использоваться для аналитического описания оптических свойств конкретного соединения.
4. Продемонстрирована возможность мультиплексной поляризационной голографической записи в пленках аморфных азополимеров, позволяющей многократно повысить информационную емкость используемого полимерного образца. При воздействии на изначально изотропный аморфный азополимер циркулярно-поляризованными пучками обнаружен эффект селективного отражения циркулярно-поляризованного света определенного знака, характерный для холестерических соединений (обнаружен эффект фотоиндуцированной “хиральности”).

## **Практическая ценность**

1. Разработана модель светоиндуцированных процессов в азосодержащих полимерах с ЖК свойствами, позволяющая в рамках единой динамической задачи описать динамику изменения оптических характеристик полимерного образца на этапах светового воздействия и релаксации.
2. Предложена методика определения эффективных значений молекулярных гиперполяризуемостей изомеров азокрасителя (поляризуемостей и сечений поглощения) в заданной полимерной матрице. Расчет основан на разработанной теоретической модели процессов фотоориентации и экспериментальных данных по

измерению светоиндуцированного двулучепреломления и дихроизма полимерной пленки при воздействии линейно-поляризованного света.

3. Продемонстрирована возможность использования пленочных образцов исследуемого в работе соединения для высокоплотной голографической записи и долговременного хранения информации. Максимальная величина дифракционной эффективности, достигаемая в экспериментах по голографической записи превышала 80% на пространственной частоте  $\sim 1900\text{мм}^{-1}$ . Время хранения записанных голограмм при соблюдении необходимых температурных режимов может достигать нескольких лет.
4. Обнаружен эффект фотоиндуцированной “хиральности”, возникающий в азополимерах при голографической записи циркулярно-поляризованными пучками и сопровождающийся селективным отражением циркулярно-поляризованного света определенного знака. Данное свойство поляризационных голограмм этого типа позволило осуществить мультиплексную голографическую запись в пленках аморфного азополимера с поляризационным разделением каналов.
5. Предложена методика высокоплотной голографической записи в пленках аморфных азосодержащих полимеров, основанная на мультиплексной записи объемных голограмм с мультиплексированием по углу и поляризационным разделением каналов. Примененная схема записи позволяет значительно повысить информационную емкость используемого полимерного образца.

### **Защищаемые положения**

1. Развита теоретическая модель процессов фотоориентации молекул азосодержащего полимера с ЖК свойствами позволяет с приемлемой точностью описать динамику светоиндуцированного изменения показателя преломления и коэффициента поглощения полимерной пленки.
2. Предложенный подход к получению приближенных аналитических выражений, описывающих динамику оптических свойств среды, дает удовлетворительную аппроксимацию точного решения динамических уравнений модели применительно к реальным полимерным соединениям.
3. Учет влияния нефоточувствительной полимерной матрицы на фотоориентацию азокрасителей через динамику параметра порядка полимера позволяет в рамках единой динамической задачи описать как процессы записи, так и режимы хранения записанной в образце информации.

4. Голографическая запись циркулярно-поляризованным светом в изначально изотропном аморфном образце азосодержащего полимера при определенной геометрии взаимодействия пучков приводит к образованию геликоидальных структур и возникновению эффекта селективного отражения циркулярно-поляризованного света определенного знака, характерного для холестерических соединений (оптически наведенная “хиральность”).
5. Методы поляризационной голографии позволяют повысить информационную емкость пленочных образцов азосодержащих полимеров при мультиплексной записи объемных голограмм.

### **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в журналах «Квантовая электроника», «Laser Physics», «Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия», SPIE Proceedings. Основные результаты были представлены на следующих конференциях: Conference on Laser Optics «LO-2000» (St.Peterburg, 2000), Международная научная молодежная школа «Оптика-2000» (Санкт-Петербург, 2000), International Conference on Photochemistry “ICP-XX” (Moscow, 2001), Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002» (Москва, 2002), Conference on Lasers, Applications and Technologies “LAT-2002” (Moscow, 2002), III Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2003» (Санкт-Петербург, 2003), Третья Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2004» (Москва, 2004), конференция по Фундаментальным проблемам оптики “ФПО-2004” (Санкт-Петербург, 2004) и на семинарах Международного Лазерного Центра и кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

### **Структура и объем диссертационной работы**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Полный объем работы 176 страницы (141 печатных страниц), включая 39 рисунков. Библиография содержит 112 наименований, в том числе 13 научных публикаций автора.



## Личный вклад

Все использованные в диссертации результаты являются оригинальными и были получены автором лично или при его определяющем участии.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность тематики диссертации, изложены основные проблемы рассматриваемого тематического направления, приведены цели и сформулирована научная новизна работы. Проводится обзор существующих типов материалов, используемых в качестве регистрирующих сред в задачах динамической голографии, а также высокоплотной записи и долговременного хранения информации. Рассмотрены основные типы фоточувствительных органических соединений полимерного строения и проведено сравнение голографических характеристик данных образцов с другими аналогичными материалами. В завершении параграфа изложены основные недостатки существующих теоретических моделей процессов фотоориентации молекул, входящих в состав азосодержащих полимеров.

**В первой главе** диссертации предлагается теоретическая модель процессов воздействия эллиптически-поляризованного света на азосодержащие полимерные среды с нематическими ЖК свойствами. Построение модели осуществлялось с учетом взаимодействия фотохромных молекул с нефоточувствительной полимерной матрицей. Разработанный подход позволил теоретически описать фотоориентационные механизмы в азокполимерах, ответственные за долговременное хранение записанной в образце информации.

В результате поглощения кванта света, молекула азокрасителя может совершить переход между двумя стабильными транс- и цис- изомерными конформациями. В общем виде схема энергетических уровней фотохромных молекул является чрезвычайно сложной, но для относительно медленных процессов ( $\sim 10^{-3}$  с) достаточно рассматривать вклад со стороны двух стабильных транс- и цис- состояний. В результате фотоизомеризации происходит изменение ориентации поглощающего перехода азокрасителя, сечения поглощения хромофора и его гиперполяризуемостей. Фотоиндуцированное изменение концентраций изомеров и их пространственной ориентации, приводит к изменению оптических свойств среды (показателя преломления и коэффициента поглощения).

Вероятность фотоизомеризационного перехода определяется характеристиками красителей в данной полимерной матрице (сечением поглощения изомера, квантовым выходом реакции транс-цис изомеризации), а также параметрами воздействующего света: интенсивностью и состоянием поляризации. В модели предполагалось, что транс-изомер имеет стержнеобразную форму и величины гиперполяризуемостей вдоль оси молекулы оказываются много больше величин соответствующих перпендикулярным направлениям. Вероятность изомеризации транс-изомера при воздействии линейно-поляризованного света пропорциональна фактору  $\sim \cos^2 \theta$  (где  $\theta$  - угол между дипольным моментом перехода молекулы и направлением поляризации света) и максимальна для молекул, ориентированных вдоль направления линейной поляризации. Оптический отклик цис-изомера считается изотропным.

В состав полимерной матрицы равноправно с азокрасителями могут входить и нефоточувствительные нейтральные фрагменты, вносящие свой вклад в оптические характеристики соединения. В результате фотоиндуцированных перестроений азокрасителей возможно структурное перестроение всей полимерной цепи. Наведенная светом анизотропия распределения молекул на уровне полимерной матрицы как правило является более долгоживущей и является основополагающим фактором при анализе процессов, отвечающих за долговременное хранение информации, записанной в пленочных образцах аморфных азополимеров.

Математическое описание динамики процессов фотоизомеризации и переориентации молекул, входящих в состав полимера, осуществляется в терминах функций плотности углового распределения. Рассматривается три независимые молекулярные группы: транс-изомеры азокрасителя, цис-изомеры азокрасителя и нейтральные молекулы полимера. В параграфе 1.7 главы 1 была получена система балансных уравнений, описывающих динамику функций распределения изомеров азокрасителей при воздействии эллиптически-поляризованного света с учетом влияния нефоточувствительной полимерной матрицы:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_t}{\partial t} = -R_t n_t + \frac{1}{4\pi} R_c (1 + 5SP_2 + \frac{1}{6} DP_2^{(2)} \cos 2\varphi) (N_0 - \int n_t d\Omega') - D_t \Delta_\Omega (n_t(t, \Omega) - n_t^0(\Omega)); \\ \frac{\partial S(t)}{\partial t} = -\frac{1}{5} \frac{U_{ht}}{kT} \frac{1}{\tau_h} (S(t) - \frac{a_{20}(t)}{5a_{00}(t)}) - 6D_h (S(t) - S_0); & \frac{\partial D(t)}{\partial t} = -\frac{1}{5} \frac{U_{ht}}{kT} \frac{1}{\tau_h} (D(t) - \frac{6a_{22}(t)}{5a_{00}(t)}) - 6D_h D(t); \\ n_c(t) = \frac{1}{4\pi} (N_0 - \int n_t(t, \Omega') d\Omega'); \end{cases} \quad (1)$$

здесь  $\Omega = (\theta, \varphi)$  - телесный угол;  $R_t = \frac{I}{\hbar\omega} \sigma_t^{\parallel} \gamma_t \left( \varepsilon + \frac{1-\varepsilon}{1+\alpha^2} \zeta(\theta, \varphi) \right)$  и  $R_c = \frac{I}{\hbar\omega} \sigma_c \gamma_c + \frac{1}{\tau_c}$  - скоростные коэффициенты, характеризующие интенсивность изомеризации;  $I$  - интенсивность воздействующего света;  $\zeta_t(\theta, \varphi) = \alpha^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \cos^2 \theta$  - фактор эллиптичности света, где  $\alpha$  - степень эллиптичности,  $\varepsilon \equiv \sigma_t^{\perp} / \sigma_t^{\parallel}$  - коэффициент асферичности транс- изомера;  $\sigma_c, \sigma_t^{\parallel}, \sigma_t^{\perp}$  - сечения поглощения цис- изомера и транс- изомера азокрасителя в направлениях вдоль и перпендикулярно оси молекулы;  $\gamma_t$  и  $\gamma_c$  - квантовые выходы реакции фотоизомеризации;  $P_2$  и  $P_2^{(2)}$  - присоединенные функции Лежандра;  $a_{20}(t)$  и  $a_{22}(t)$  - коэффициенты разложения функции  $n_t(t, \theta, \varphi)$  в ряд по сферическим функциям;  $D_t$  и  $D_f$  - коэффициенты вращательной диффузии транс- изомеров азокрасителя и молекул полимерной матрицы;  $U_{ht}$  - потенциал межмолекулярного взаимодействия;  $\tau_h$  - время релаксации полимерной матрицы. Влияние нейтральных молекул было учтено путем рассмотрения динамики изменения параметра порядка полимерной матрицы, возникающего в результате фотоориентации подсистемы азокрасителей. Воздействие поляризованного света на полимер приводит к переориентации азохромофоров, которые в свою очередь вызывают перераспределение своего молекулярного окружения, и следовательно изменение параметра порядка нематического домена. Для описания степени анизотропии распределения нейтральных молекул были введены два скалярных параметра порядка:  $S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle_N$  и  $D = \frac{1}{2} \langle P_2^{(2)}(\cos \theta) \cos 2\varphi \rangle_N$  (усреднение ведется по всем молекулам полимерной матрицы). В случае нематического ЖК полимера начальные условия динамической задачи имеют вид: для подсистемы азокрасителей  $n_t(t=0, \Omega) = \frac{1}{4\pi} (1 + 5S_0 P_2(\cos \theta))$ ,  $n_c(t=0) = 0$ , для полимерной матрицы  $S(t=0) = S_0$ ,  $D(t=0) = 0$ .

По известным функциям плотности углового распределения можно рассчитать светоиндуцированное изменение показателя преломления  $\Delta n_{ind}$  и коэффициента поглощения  $\Delta \beta_{ind}$  полимера во времени. Выделяя вклады транс- и цис- изомеров, а также нейтральных молекул, динамика показателя преломления тонкого слоя полимера принимает следующий вид:

$$\Delta n_{ind}^{\parallel,\perp}(t) = \frac{2\pi}{\bar{n}} \int_{\Omega} [n_i(t, \Omega) - n_i(0, \Omega)] (\hat{S}^{-1} \hat{\alpha}_i \hat{S})_{zz,xx} d\Omega + \frac{2\pi}{\bar{n}} \hat{\alpha}_c N_c + \Delta n_f^{\parallel,\perp} \quad (2)$$

$$\Delta n_f^{\parallel,\perp}(t) = \frac{2\pi}{\bar{n}} \int [f_i(t, \Omega) - f_i(0, \Omega)] (\hat{S}^{-1} \hat{\alpha}_f \hat{S})_{zz,xx} d\Omega$$

здесь величины  $\Delta n_{ind}^{\parallel}$  и  $\Delta n_{ind}^{\perp}$  соответствуют случаям параллельных и ортогональных направлений линейной-поляризации пробного и воздействующего пучков. В выражениях (2) введены следующие обозначения:  $\hat{\alpha}_i, \hat{\alpha}_c$  и  $\hat{\alpha}_f$  - тензоры поляризуемостей транс-изомеров, цис-изомеров азокрасителя и нефоточувствительных фрагментов соответственно;  $\hat{S}$  - матрица поворота,  $(\hat{S}^{-1} \hat{\alpha}_i \hat{S})_{zz} = \alpha_i \cos^2 \theta$ ,  $(\hat{S}^{-1} \hat{\alpha}_i \hat{S})_{xx} = \alpha_i \sin^2 \theta \sin^2 \varphi$ ;  $\bar{n}$  - средний показатель преломления полимера. Аналогичным образом находятся выражения для коэффициентов поглощения.

Уравнения (1) и (2) совместно с начальными условиями представляют собой замкнутую систему, описывающую динамику изменения показателя преломления тонкой пленки азосодержащего полимера с нематическими свойствами при воздействии эллиптически-поляризованного света с учетом влияния нефотохромной полимерной матрицы. Полученная система позволяет в рамках единой динамической задачи описать процессы фотоориентации молекул азополимера как на стадии оптической записи информации, так и на этапе ее долговременного хранения.

**Вторая глава** диссертации посвящена экспериментальному исследованию эффектов светоиндуцированного двулучепреломления и дихроизма, наводимых в аморфном азосодержащем полимере линейно-поляризованным светом. На основании полученных результатов вычисляются эффективные значения молекулярных гиперполяризуемостей изомеров азокрасителей в рассматриваемой полимерной матрице. Проводится сравнение экспериментальных данных с результатами аналитического и численного расчетов. Анализ области применимости разработанной теоретической модели и метода получения приближенных аналитических выражений для оптических характеристик полимера позволил с приемлемой точностью описать экспериментальные зависимости.

В разделах 2.1, 2.2 приведено описание экспериментальной установки и методики измерения динамики светоиндуцированной добавки к показателю преломления полимерной пленки при воздействии линейно-поляризованного света. Установка представляет собой интерферометр Маха-Цендера в одно из плеч которого вводилась

ячейка с исследуемым полимерным образцом. Приведенные в работе экспериментальные результаты были получены с использованием пленок (толщины  $L = 15$  и  $50$  мкм) полиметакрилового сополимера гребнеобразного строения *Polymer-11*, содержащего 60 мол. % оксицианоазобензольных фрагментов в боковых звеньях макромолекулы. В результате воздействия света (длины волны  $\lambda = 532$  нм), возникает локальное изменение показателя преломления среды. В плече интерферометра содержащем образец появляется дополнительный фазовый набег (пробной волны  $\lambda = 633$  нм), что приводит к сдвигу интерференционных полос на выходе. Используя специальные алгоритмы обработки интерферограмм, по смещению полос можно восстановить динамику изменения показателя преломления полимера.

В разделах 2.3-2.5 приводятся результаты экспериментального исследования эффектов светоиндуцированного двулучепреломления и дихроизма. По измеренной динамике показателя преломления и коэффициента поглощения полимерной пленки, привлекая разработанную в главе 1 теоретическую модель процессов фотоориентации, были определены эффективные значения гиперполяризуемостей изомеров азокрасителей в заданной полимерной матрице. Соответствующие значения поляризуемостей и сечений поглощения изомеров, измеренные при температуре  $T = 50^{\circ}$  составили:  $\alpha_t \cong (1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-23}$  ед.СГСЕ,  $\alpha_c \cong (4.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-24}$  ед.СГСЕ и  $\sigma_t \cong (2.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>,  $\sigma_c \cong (3.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>. В проведенных расчетах использовались соотношения (2) справедливые для тонкого слоя полимера. Для распространения полученных выражений на случай толстых пленок брались эффективные значения интенсивности света  $I_{эф} \approx 0.632I_0$  и толщины воздействия  $L_{эф} \approx \beta_0^{-1}$  (где  $\beta_0$  - коэффициент поглощения).

Полученная в главе 1 система динамических уравнений (1) не допускает точного аналитического решения, поэтому приходится пользоваться приближенными методами или численной схемой. Для сравнения экспериментальных данных с теоретическими результатами в работе были реализованы оба способа. Приближенное аналитическое решение исходной системы осуществлялось с помощью разложения искомой функции в ряд по а) степеням времени  $t$  и б) присоединенным функциям Лежандра. Первый подход оказывается эффективен при анализе начальной стадии светового воздействия (линейного участка зависимости  $\Delta n(t)$ ) и использовался при расчете эффективных значений гиперполяризуемостей азокрасителя. Второй подход позволяет с приемлемой точностью получить решение справедливое как на линейном участке, так и в насыщении. В общем

случае, количество членов разложения необходимое для достижения заданной точности аналитического решения определяется как свойствами полимера так и характеристиками воздействующего света. Проведенный численный анализ показывает, что для качественного анализа динамики оптических характеристик исследуемого полимера достаточно ограничиться членами до второго порядка, а для достаточно удовлетворительной аппроксимации экспериментального результата до четвертого порядка включительно.

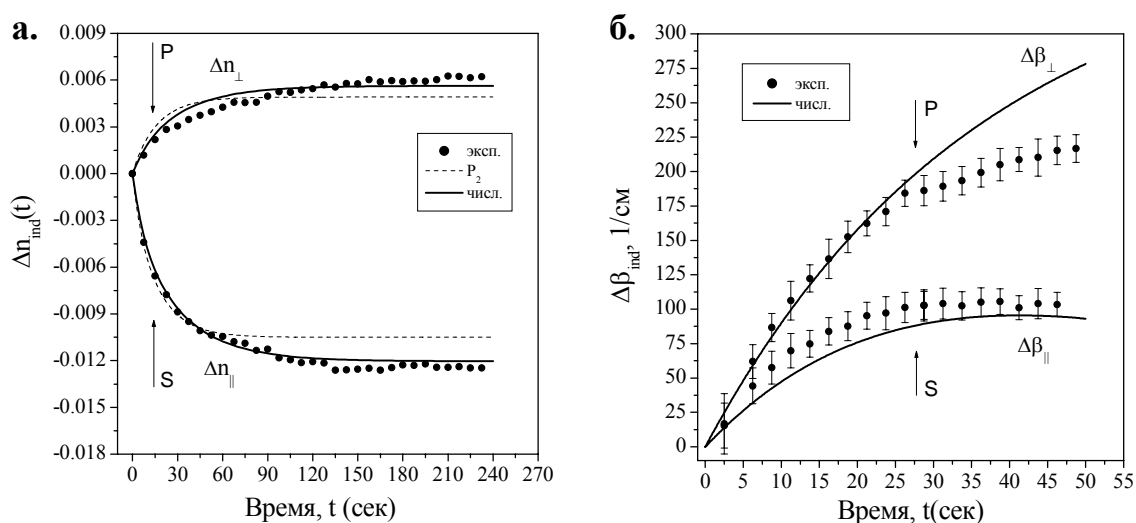


Рис.1 Динамика светоиндуцированной добавки к а) показателю преломления  $\Delta n_{ind}(t)$ , б) коэффициенту поглощения  $\Delta \beta_{ind}(t)$ . На графиках: точки – экспериментальные данные ( $I \approx 210 \text{ мВт/см}^2$  ( $\lambda = 0.532 \text{ мкм}$ ), температура образца  $T = 50^\circ$ ); сплошная линия - результат численного расчета; пунктирная линия – аналитическое решение при ограничении 2 полиномами Лежандра.

Результат экспериментального измерения динамики  $\Delta n_{ind}(t)$  и  $\Delta \beta_{ind}(t)$  представлен на рис.1, также на графиках нанесен результат аналитического и численного расчетов. Приведенные на графике две ветви зависимости соответствуют случаям параллельных ( $S$ - волна) и ортогональных ( $P$ - волна) направлений линейной поляризации воздействующего и пробного излучения. В ходе фотоизомеризационных транс-цис переходов из углового распределения транс- изомеров выбывают (“выжигаются”) преимущественно азокрасители, ориентированные вдоль направления поляризации воздействующего света. В результате обратной цис-транс фотореакции и терморелаксации, транс-изомеры перераспределяются по углам. Это приводит к уменьшению концентрации транс- изомеров, ориентированных вдоль направления поляризации воздействующего света, и следовательно к уменьшению показателя преломления. Одновременно с этим происходит увеличение количества транс-изомеров в

перпендикулярных направлениях, в результате чего  $\Delta n_{ind}^{\perp} > 0$ . Как видно из графиков, теоретический результат удовлетворительно аппроксимирует экспериментальные данные. По полученным зависимостям на основе разработанной теоретической модели проведена оценка величины коэффициента вращательной диффузии транс- изомера азокрасителя  $D_i \sim 10^{-3}$  рад<sup>2</sup>/с.

В разделе 2.8 проводится детальное теоретическое исследование процессов релаксации наведенной в полимерном образце оптической анизотропии. Получены аналитические зависимости показателя преломления пленки полимера от времени при воздействии света и соответствующая данному случаю динамика параметра порядка, характеризующая степень деформации полимерной матрицы.

**В третьей главе** диссертации представлены экспериментальные результаты по исследованию голографических характеристик пленочных образцов азосодержащих полимеров. Эксперименты осуществлялись с использованием полимерных пленок различной толщины и концентрации азокрасителей. Используя полученные данные, были определены оптимальные режимы и осуществлена многоканальная голографическая запись с мультиплексированием по углу. Поляризационная чувствительность азосодержащих сред позволила осуществить запись поляризационных голограмм при различных типах поляризации воздействующих пучков. В ходе экспериментов был обнаружен эффект наведения в аморфном образце светоиндуцированной “хиральности”, образующейся при воздействии на полимер двух циркулярно-поляризованных волн. Рассмотрены особенности голографической записи в пленке азосодержащего холестерического сополимера.

В разделе 3.1 приводится описание экспериментальной установки для исследования голографических характеристик полимерных пленок, схема которой изображена на рис.2. Запись голограмм осуществлялась излучением непрерывного YAG:Nd лазера с внутрирезонаторным удвоением частоты на длине волны  $\lambda = 532$  нм. Одновременное считывание светом He-Ne лазера ( $\lambda = 633$  нм) в режиме реального времени позволило проанализировать динамику дифракционной эффективности формируемой в образце голограммы, как на этапе ее записи, так и при последующей релаксации. Была предусмотрена возможность изменять поляризацию записывающих и считывающего пучков (возможные поляризации: линейная, правая и левая циркулярная), что дает возможность исследовать свойства поляризационных голографических решеток всех возможных типов.

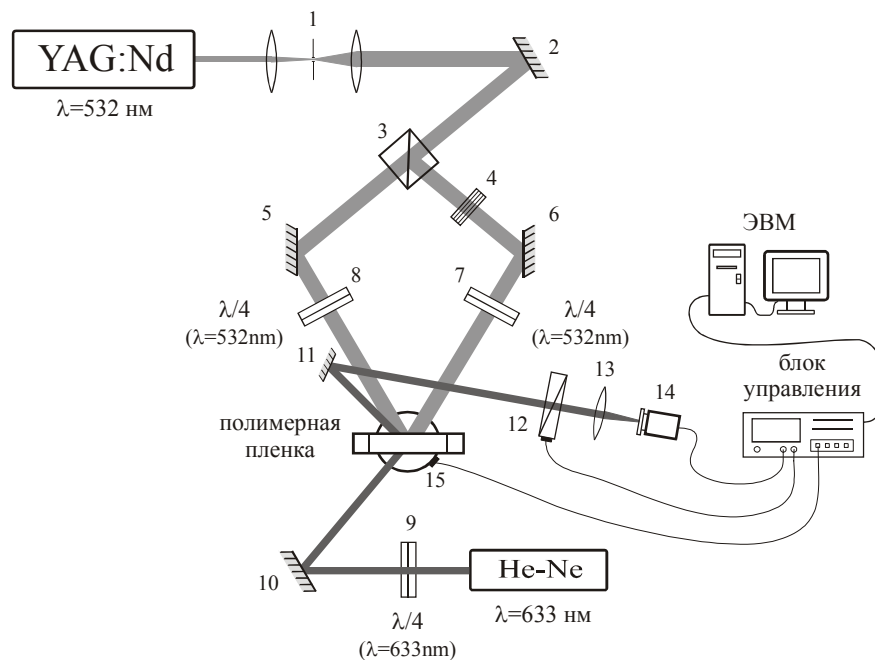


Рис.2 Экспериментальная установка для записи поляризационных голограмм. На схеме: 1 – пространственный фильтр; 2,5,6,10,11 – зеркала; 3 – неполяризующий делительный кубик; 4 – система светофильтров; 7,8,9 – фазовые пластинки; 12 – пленочный поляризатор; 13 – объектив; 14 – фотодиод; 15 – поворотный механизм.

Детальное исследование процессов голографической записи и релаксации, а также статических характеристик записываемых голограмм осуществляется в разделах 3.1-3.4. В экспериментах использовались пленочные образцы аморфных азополимеров с 60мол.% содержанием азокрасителей и толщиной  $L=15, 50$  и  $500\text{мкм}$ . Величина максимальной дифракционной эффективности при оптимальных условиях записи достигала значений  $\eta_{\max} \sim 80\%$ , а голографическая чувствительность на пространственной частоте  $\Lambda \approx 1900 \text{ мм}^{-1}$  при температуре образца  $T = 45^{\circ}\text{C}$  составила  $S \approx 1 \text{ см}^2/\text{Дж}$ .

Большой динамический диапазон величины  $\Delta n_{\text{ind}}$  исследуемого соединения позволил осуществить многоканальную голографическую запись с мультиплексированием по углу, что многократно повышает предельную информационную емкость данного образца. В пленке сополимера *Polymer-11* толщины  $50\text{мкм}$  в одной области под разными углами были записаны 15 голограмм. Результат их последовательного считывания приведен на рис.3 в виде зависимости дифракционной эффективности от угла падения считывающего пучка. Каждый из пиков зависимости  $\eta(\theta)$  соответствует углу Брэгга для данной голограммы. Как видно из графика, максимум каждого дифракционного пика почти не зависит от его порядкового номера, следовательно запись проводилась на линейном участке зависимости  $\Delta n_{\text{ind}}(t)$  и межканальная корреляция соседних голограмм оказывается незначительной. Детальный анализ факторов, влияющих на информационную емкость пленочных образцов



фоточувствительных полимеров, и методика определения оптимальных условий записи изложены в разделе 3.3.

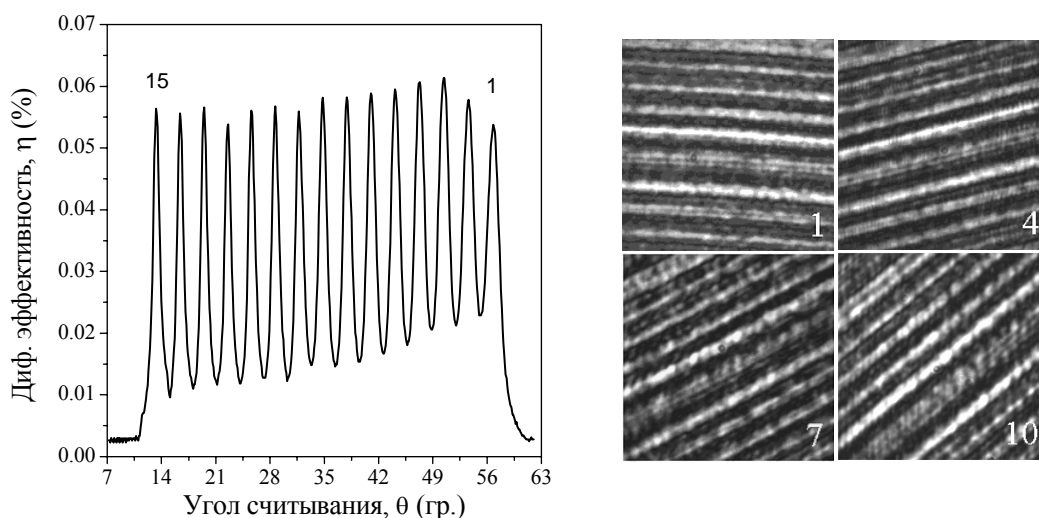


Рис.3 Запись 15 многоканальных голограмм в пленке АП Polymer-11(60%) толщины  $L = 50$  мкм: а) зависимость дифракционной эффективности от угла считывания; б) записанные изображения. Запись осуществлялась на пространственной частоте  $\Lambda^{-1} \approx 1900 \text{ мм}^{-1}$  при световой экспозиции каждой из голограмм  $80 \text{ мДж/см}^2$ .

В зависимости от поляризации записывающих пучков в полимерной пленке формируются различные рельефы показателя преломления и коэффициента поглощения. Динамика интенсивности и изменение поляризации пробного пучка, дифрагирующего на поляризационной голограмме, может иметь достаточно сложный характер. В параграфе 3.5 рассмотрены основные типы геометрии взаимодействия волн при поляризационной оптической записи, проведено исследование свойств голограмм, соответствующих каждому из рассматриваемых типов голографических решеток. Наибольший интерес представляют случаи воздействия: а) двух линейно-поляризованных в одном направлении волн; б) двух волн циркулярной поляризации одного знака.

На рис.4 представлены угловые диаграммы поляризации пучка, дифрагирующего на голограммах данных типов. Можно выделить следующие основные особенности, характерные рассматриваемым геометриям взаимодействия. При записи линейно-поляризованными пучками наблюдается эффект «поляризации» пробной волны. Независимо от состояния поляризации на входе в среду, дифрагирующий пучок оказывается линейно-поляризованным на выходе из пленки. Однако с увеличением световой экспозиции и выхода показателя преломления в насыщение этот эффект заметно уменьшается. В случае воздействия двух циркулярно-поляризованных волн одного знака в среде формируется светоиндуцированная оптическая ось, образующая спираль с осью

лежащей в плоскости падения записывающих пучков. В результате, образуется аналог хиральной среды (светоиндуцированная “хиральность”), обладающий свойством селективного отражения циркулярно-поляризованного света определенного знака. На голограмме подобного типа способна дифрагировать только волна, имеющая циркулярную поляризацию того же знака, что и записывающие. Для волны поляризованной в противоположном направлении дифракционная эффективность пренебрежимо мала.

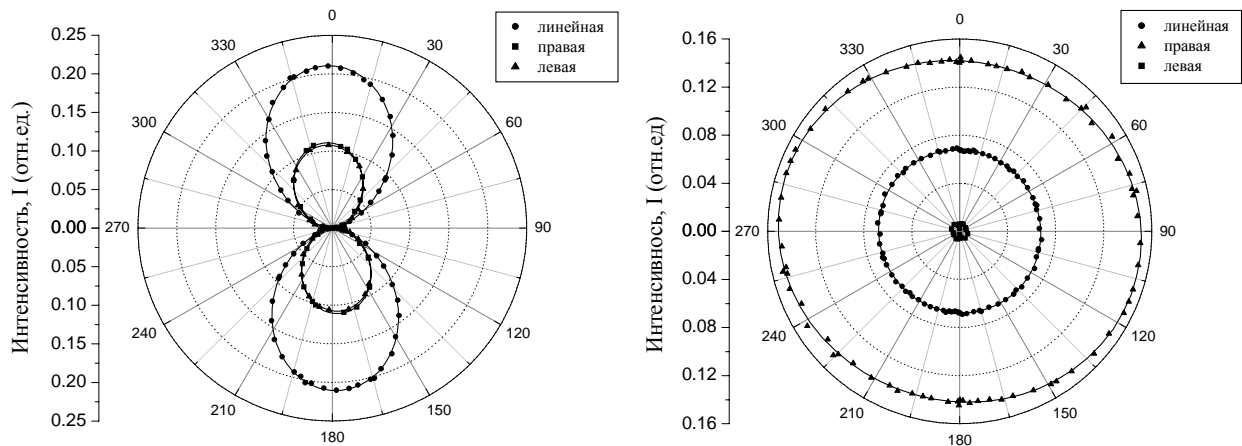


Рис.4 Угловые диаграммы поляризации пучка, дифрагирующего на голограмме, записанной в пленке полимера Polymer-11 (60%) толщины  $L = 50$  мкм а) линейно-поляризованными пучками и световой экспозицией  $\sim 16.8$  Дж/см<sup>2</sup>; б) пучками правой циркулярной поляризации и световой экспозицией  $\sim 0.35$  Дж/см<sup>2</sup> при температуре полимера  $T = 25^\circ$ .

На основе исследованных свойств поляризационных голограмм можно осуществить многоканальную голографическую запись с поляризационным разделением каналов. При последовательной записи пучками, имеющими правую и левую циркулярную поляризацию, в среде формируется комплексная голографическая решетка и каждую из голограмм в последствии можно независимо восстановить при считывании волной того же состояния поляризации, что и записывающие. Межканальная корреляция между соседними голограммами все же существует, но в условиях проведенных экспериментов она оказалась незначительной.

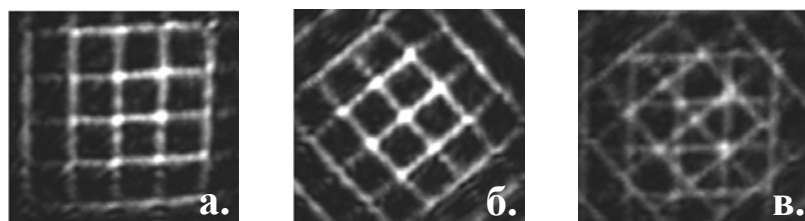


Рис.5 Восстановленные изображения при мультиплексной поляризационной записи двух голограмм пучками правой и левой циркулярной поляризации. Считывающий свет имеет поляризацию: а) правую циркулярную; б) левую циркулярную; в) линейную.

Для наглядной демонстрации поляризационного разделения каналов для рассмотренных геометрий взаимодействия пучков была осуществлена голографическая запись двух изображений двумерной решетки с пространственным периодом 2 лин/мм. Второе изображение получалось поворотом первого на угол  $45^{\circ}$ . Результат считывания записанной комплексной голограммы при различных поляризации считывающего пучка приведен на рис.5. Как видно, каждая из голограмм, записанная циркулярно-поляризованными пучками определенного знака, восстанавливается пробной волной, имеющей то же состояние поляризации.

Аналогичные рассуждения справедливы и для случая записи линейно-поляризованными пучками. Каналы записи разделяются при использовании волн, поляризованных во взаимоортогональных плоскостях. Соотношения дифракционных эффективностей при считывании голограмм данного типа (межканальная корреляция), записанных в соседних каналах, при определенных температурных режимах может достигать значений  $\eta_{\perp} / \eta_{\parallel} \sim 35$ . Использование поляризационной многоканальной записи в комбинации с возможностью мультиплексирования по углу позволяют значительно увеличить информационную емкость пленочного полимерного образца и представляют мощный инструмент для задач высокоплотной записи и долговременного хранения информации.

**В Заключении** диссертационной работы сформулированы выводы и результаты:

1. Записана система балансных уравнений для функций плотности углового распределения транс- и цис- изомеров азокрасителя, описывающие динамику фотоориентации азохромофоров с учетом влияния нефоточувствительной полимерной матрицы. На основе уравнений получены выражения для динамики оптических характеристик азосодержащих полимеров (показателя преломления и коэффициента поглощения) при воздействии эллиптически-поляризованного света. Метод получения аналитических зависимостей основан на разложении искомого решения в ряд по сферическим функциям и ограничении конечным числом членов. Численный анализ области применимости указанного метода показал, что для решения системы с удовлетворительной точностью достаточно ограничиться членами разложения до четвертого порядка включительно.
2. Для описания эффектов деформации полимерной матрицы, происходящей в результате фотоориентации азокрасителей введены два скалярных параметра порядка  $S$  и

$D$ , характеризующих анизотропию распределения молекул полимера, возникающую при воздействии эллиптически-поляризованного света. Предложенная модель взаимодействия фоточувствительной и нейтральной молекулярных подсистем полимера позволила описать процессы первичной релаксации и режима “сохранения” оптической анизотропии, наведенной в образце поляризованным светом. Данный механизм является основой долговременного хранения информации, записанной в пленочных образцах азосодержащих полимеров.

3. Предложена методика определения эффективных значений молекулярных гиперполяризуемостей изомеров азокрасителя в заданной полимерной матрице. Для случая сополимера *Polymer-11* с 60моль% содержанием азокрасителей были определены: сечение поглощения транс- изомера для излучения поляризованного вдоль оси молекулы  $\sigma_t = 2.8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ), поляризуемость  $\alpha_t = 1.5 \cdot 10^{-23}$  ед.СГСЕ ( $\lambda = 633 \text{ нм}$ ); аналогичные характеристики цис- изомеров имеют значения  $\sigma_c = 3.1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ ,  $\alpha_c = 4.5 \cdot 10^{-24}$  ед.СГСЕ. Измерения проводились при температуре среды  $T = 45^\circ$ .

4. Экспериментально исследована динамика дифракционной эффективности голограммы  $\eta(t)$  в процессе записи и последующей релаксации, в зависимости от температурного режима образца. При записи в пленках полимера *Polymer-11* (60%) максимально достижимая величина дифракционной эффективности голограмм превышала 80%. Эксперименты проводились с использованием образцов различной толщины и процентного содержания азокрасителей. Угловая селективность голограмм в образцах толщиной 15 и 50мкм на пространственной частоте  $\Lambda^{-1} \approx 1200 \text{ мм}^{-1}$  составила  $\Delta\theta \sim 3.6^\circ$  и  $\Delta\theta \sim 2.2^\circ$  соответственно. В пленке сополимера с низким содержанием азокрасителей 0.5мол.% и толщиной 500мкм, достигнута угловая селективность  $\Delta\theta \sim 0.14^\circ$ .

5. Продемонстрирована многоканальная голографическая запись с мультиплексированием по углу, позволяющая многократно повысить информационную емкость используемого полимерного образца. В пленке полимера *Polymer-11* (60%) толщины 50мкм были записаны 15 мультиплексных голограмм. Дифракционная эффективность каждой голограммы практически не зависела от ее порядкового номера, что говорит о неполном использовании динамического диапазона величины  $\Delta n$  среды. При таких условиях взаимное влияние соседних мультиплексных голограмм пренебрежимо мало.

6. Проведено экспериментальное исследование свойств поляризационных голограмм различного типа. В работе показано, что при записи линейно-поляризованным светом в образце формируется голографическая решетка на которой способна дифрагировать только волна, имеющая то же состояние поляризации, что и записывающие. Дифракционная эффективность для пучков, поляризованных в ортогональном направлении оказывается значительно меньше. В условиях проведенных экспериментов с использованием пленок аморфного сополимера *Polymer-11* (60%), отношение  $\eta_{\parallel}/\eta_{\perp}$  при определенных температурных режимах достигало значений  $\sim 35$ .

7. Экспериментально исследован эффект светоиндуцированной “хиральности”, возникающий в азополимерах при голографической записи пучками циркулярной поляризации одного знака. При данной геометрии взаимодействия воздействующих пучков в полимере формируется спираль светоиндуцированной оптической оси, возникающей в результате эффектов “выжигания дыры” и переориентации азокрасителей. Образуется аналог хиральной среды, обладающей свойством селективного отражения циркулярно-поляризованного света определенного знака, характерным для холестериков. Дифракцию на голограмме подобного типа испытывает только волна, имеющая циркулярную поляризацию того же знака, что и записывающие пучки.

8. При голографической записи линейно-поляризованным светом в пленке холестерического сополимера *PetAzoCh30* на длине волны  $\lambda = 532$  нм при соблюдении условия селективного отражения обнаружен эффект светоиндуцированной “хиральности” с образованием спирали с шагом равным периоду, записываемой в образце голографической решетки.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. A.N. Simonov, D.V. Uraev, V.P. Shibaev и S.G. Kostromin, *Photoreversible optical data recording in films of amorphous azo dye-containing polymers*// Quantum Electronics, v.32, 2, p.143 (2002).
2. A.N. Simonov, D.V. Uraev, S.G. Kostromin, V.P. Shibaev and A.I. Stakhanov, *Polarization-controlled optical recording in the films of azocontaining amorphous polymers*// Laser Physics, v.12. p.1294 (2002).
3. D.V. Uraev, V.I. Shmalhausen, A.N. Simonov, V.P. Shibaev, A.I. Stakhanov, *Photoreversible holographic recording in azo-dye-containing polymer films*// Proc.SPIE, vol. 5135, p.142-150 (2003).

4. Е.А. Бакланова, Д.В. Ураев, В.И. Шмальгаузен, *Динамика поляризационной голографической записи в пленках азосодержащих полимеров*// Вестник Московского Университета, Серия 3, Физика. Астрономия, с.20-26 (2005).
5. Simonov A.N., Larichev A.V., Uraev D.V. and Shibaev V.P., *Anisotropic holograms in the films of azo-containing liquid-crystalline polymer*, Xth Conference on Laser Optics (LO-2000), Technical program, St.-Peterburg, 2000, p.71.
6. Ураев Д.В., Симонов А.Н., *Исследование голографических свойств аморфного азосодержащего полимера*, Международная научная молодежная школа "Оптика-2000", Сборник трудов, Санкт-Петербург, Россия, 2000, с.92.
7. Simonov A.N., Uraev D.V., Shibaev V.P. and Kostromin S.G., *High-density holographic recording in azocontaining amorphous polymer*, International Conference on Photochemistry (ICP-XX), Book of abstracts, Moscow, Russia, 2001, p.556.
8. Ураев Д.В., Симонов А.Н., *Фотореверсивные свойства аморфных азосодержащих полимерных соединений*, Вторая международная конференция молодых ученых и специалистов (Оптика-2001), Сборник трудов, Санкт-Петербург, Россия, 2001, с.201.
9. Ураев Д.В., Шмальгаузен В.И., Симонов А.Н., *Фотореверсивная оптическая запись в пленочных образцах аморфного азосодержащего полимера*, Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2002", секция "Физика", сборник с.80.
10. Uraev D.V., Simonov A.N., Shmalgausen V.I., Shibaev V.P., *Photoreversible holographic recording in azo dye containing polymer films*, Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT-2002), June 22-27, 2002, Technical digest p.201.
11. Ураев Д.В., Шмальгаузен В.И., Бобровский А.Ю., Шibaев В.П., *Динамика оптической записи в пленках холестерических жидкокристаллических полимеров*. III Международная конференция молодых ученых и специалистов "Оптика-2003", сборник трудов, Санкт-Петербург, Россия 2003, с.227.
12. D.V. Uraev, V.I. Shmalhausen, V.P. Shibaev, A.Yu. Bobrovsky, *Polarization-optical properties of azo-containing polymer film samples*, Third all-Russian Kargin conference "Polymers-2004", book of abstracts, Moscow, Russia, 2004.
13. Д.В. Ураев, В.И. Шмальгаузен, *Взаимодействие поляризованного света с пленкой азосодержащего полимера обладающего жидкокристаллическими свойствами*, Третья международная конференция "Фундаментальные проблемы оптики" (ФПО-2004), Сборник трудов, Санкт-Петербург, Россия 2004, с. 230.