

Работа выполнена на физическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

На правах рукописи

ЧЖУН Ен Сок

**ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ АНИЗОТРОПИЯ
ТОНКИХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ
МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК
ИЗ АЗОКРАСИТЕЛЯ AD-1**

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва
2006

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент Магницкий Сергей Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
доцент Чикишев Андрей Юрьевич

кандидат физико-математических наук
Иванов Анатолий Александрович

Ведущая организация: Институт химической физики
им. Н.Н. Семёнова РАН

Защита состоится «15» февраля 2007 года в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992 ГСП-2 Москва, Ленинские горы, МГУ, Корпус нелинейной оптики, аудитория им. С.А. Ахманова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «__» _____ 2007 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.31,
кандидат физ.-мат. наук, доцент

Т.М. Ильинова

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию свойств фотоиндуцированной оптической анизотропии азокрасителя AD-1 (4,4'-бис-(4-N,N-ди(п-бутил)аминофенилазо)бифенил) в различных агрегатных состояниях. Особое внимание уделено тонким твердотельным микроструктурированным пленкам, изготовленным из азокрасителя.

Актуальность темы

Явление фотоиндуцированной оптической анизотропии (линейный дихроизм и двулучепреломление) в твердых поглощающих средах, получившее название «пассивная фотоселекция» или «фотохимический эффект Вейгерта», впервые было обнаружено Вейгертом в 1919 г. в AgCl фотографических эмульсиях. Первоначально оно представляло интерес, в основном, как метод исследования механизмов и особенностей протекания разнообразных мономолекулярных фотохимических реакций в твердом теле.

Фотоиндуцированная оптическая анизотропия (ФИА) обусловлена как анизотропной структурой молекул, входящих в состав этих сред, так и анизотропной природой (поперечностью колебаний электрического вектора) даже неполяризованного, но направленного оптического излучения. Для реализации ФИА не требуется обязательной активной переориентации молекул, подвергшихся оптическому воздействию, как это имеет место, например, в прозрачных жидких средах под воздействием мощных световых полей («эффект Buckingham» – оптический аналог эффекта Керра). ФИА может проявляться и в условиях отсутствия или крайне ограниченной молекулярной трансляционной и вращательной подвижности.

Возникновение ФИА обусловлено тем, что вероятность поглощения света ϵ анизотропной молекулой пропорциональна квадрату косинуса угла θ между направлениями вектора электрического поля оптического излучения \mathbf{E} и ее дипольного момента перехода $\boldsymbol{\mu}$ на этой длине волны:

$$\epsilon = |\mathbf{E} \boldsymbol{\mu}|^2 \sim \cos^2 \theta$$

Анизотропные изменения оптических свойств твердотельной среды, подвергшейся такой фотоселекции, связаны с различными фотохимическими процессами, происходящими в возбужденном состоянии или при его безызлучательной дезактивации. Оставшиеся исходные молекулы также дают свой вклад в совокупный эффект ФИА, причем направление их преимущественной ориентации лежит в плоскости, перпендикулярной \mathbf{E} .

Оптическая анизотропия, индуцированная светом, является широко распространенным явлением, о чем свидетельствует фундаментальная работа Т. Kondo обнаружившего ФИА в 450 красителях из 1700 различных обследованных им органических соединений. Оно обнаружено в изотропных и анизотропных (кристаллических) средах органического и неорганического происхождения.

В последние три десятилетия все возрастающий интерес к явлению ФИА в твердых телах связан с возможностью его практического использования в поляризационной голографии, оптической записи, хранения и обработки информации, а также в фототехнологии производства разнообразных поляризационно-оптических элементов и устройств. Особенно возрос интерес к фотоанизотропным средам, проявляющим эффект ФИА, в связи с их использованием в качестве фотоориентантов жидких кристаллов.

Среди всех фотоанизотропных материалов особый интерес в последние годы вызывают тонкие твердотельные пленки на основе низко- и высокомолекулярных азо производных. До сих пор наибольшее внимание уделялось твердотельным полимерным пленкам, содержащим молекулы азокрасителей, а пленки, приготовленные из чистых азокрасителей, оставались вне интереса большинства научных групп.

Однако, в связи с возросшим интересом к нанофотонике, на наш взгляд, настало время взглянуть на оптические свойства таких объектов с большим вниманием. В твердотельных пленках из чистого азокрасителя взаимодействие между одинаковыми молекулами играет важную роль в отличие от полимерных сред, в которых взаимодействие между фоточувствительными элементами является слабым из-за малой концентрации, и носители в полимерах сами по себе создают локальное окружение фоточувствительного элемента. Таким образом, процессы фотоориентации в твердотельных пленках, сделанных из низкомолекулярных азокрасителей, могут значительно отличаться от процессов, имеющих место в полимерных средах, содержащих азокрасители. Нельзя не обратить внимание и на другую особенность тонких пленок на основе чистых азокрасителей – их явно выраженную доменную структуру. Наиболее привлекательным и перспективным, на наш взгляд, представляется поведение тонких твердотельных пленок азокрасителя, структура которых обладает размерами порядка нескольких сотен нанометров. В частности, если размер субмикронного домена пленки сравним с длиной волны в среде, то эффективно проявляются так называемые фотонные размерные эффекты.

Еще одним аспектом интереса является нелинейность возбуждения молекулярной ориентации. В частности, исследования нелинейных эффектов ориентационного упорядочивания могут позволить получить новую информацию о механизмах, которые ответственны за это явление. Ориентация азокрасителей при нелинейном поглощении является в настоящее время малоизученной областью, а число статей, посвященных этой тематике, исчисляется единицами. Нелинейная многофотонная ориентация имеет и самостоятельное прикладное значение, связанное с 3D нанофотоникой, например, с трехмерным наноструктурированием и 3-х мерной записью информации

Цели и задачи диссертационной работы

1. Экспериментальное исследование особенностей эффекта фотоиндуцированной оптической анизотропии азокрасителя AD-1 в растворе и твердотельной (полимерной) матрице
2. Разработка способов приготовления тонких микроструктурированных твердотельных пленок из азокрасителя AD-1 с размерами доменов порядка длины волны и исследование их ориентационных свойств при однофотонном поглощении линейно-поляризованного некогерентного и лазерного излучений
3. Экспериментальное исследование ориентационных свойств тонких микроструктурированных твердотельных пленок из азокрасителя AD-1 при нелинейном возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами
4. Экспериментальное исследование ориентационных свойств тонких микроструктурированных твердотельных пленок из азокрасителя AD-1 с субволновым пространственным разрешением с помощью сканирующего оптического микроскопа ближнего поля (СОМБП)

Научная новизна работы

1. Показано, что проявление эффекта ФИА в тонких твердотельных микроструктурированных пленках из азокрасителя AD-1 связано не только с дихроизмом поглощения и двулучепреломлением, но и с сильным поляризационно зависимым наведенным рассеянием.
2. Зарегистрирован эффект ФИА в тонких твердотельных микроструктурированных пленках из азокрасителя AD-1, индуцированный нелинейным поглощением лазерного излучения.

3. Обнаружен эффект поляризационно-анизотропного рассеяния в тонких твердотельных микроструктурированных пленках из азокрасителя AD-1, индуцированный нелинейным поглощением лазерного излучения.
4. С помощью сканирующего оптического микроскопа ближнего поля показано, что наблюдающееся в тонких твердотельных микроструктурированных пленках из азокрасителя AD-1 сильное поляризационно зависимое наведенное рассеяние связано с субволновой пространственной локализацией проходящего лазерного пучка внутри субмикронных доменов, образующих структуру пленки.

Научная и практическая значимость работы

Результаты исследований, выполненных в диссертационной работе показывают, что различные варианты пленок, содержащих азокраситель AD-1, могут найти применение в различных областях прикладной поляризационной оптики, в частности, в качестве «поляризационно-чувствительной фотопленки» при исследовании напряжений в нагруженных прозрачных изделиях методом фотоупругости, в фототехнологии получения функциональных поляризационно - оптических элементов (дихроичных и анизотропно-рассеивающих поляризаторов, фазовых пластин) и для оптической обработки информации, в том числе в качестве поляризационно-чувствительной среды для переписываемых средств оптической памяти с практически неограниченной реверсивностью цикла «запись-стирание-перезапись».

Обнаруженные в работе эффекты ФИА в тонких твердотельных микроструктурированных пленках из чистого азокрасителя AD-1, индуцированные нелинейным поглощением фемтосекундных лазерных импульсов могут быть использованы при разработке устройств трехмерной (3D) записи информации и при создании трехмерных поляризационно активных оптических элементов нанофотоники.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Тонкие микроструктурированные пленки из азокрасителя AD-1 толщиной от 100 до 300 нм, приготовленные методом центрифугирования при осаждении азокрасителя из растворителя (дихлорэтан, толуол, хлороформ) на стеклянную подложку, состоят из анизотропных доменов с характерными поперечными размерами от 100 нм до 2 мкм.

2. Проявление эффекта ФИА в тонких твердотельных микроструктурированных пленках из азокрасителя AD-1 связано не только с дихроизмом поглощения и двулучепреломлением, но и с сильным поляризационно зависимым наведенным рассеянием.
3. После однофотонной ориентации твердотельные микроструктурированные пленки из азокрасителя AD-1 приобретают свойства высокоэффективного поляризатора, действие которого основано на резкой зависимости величины рассеяния от поляризации проходящего лазерного излучения. Изменение мощности прошедшей без рассеяния части излучения He-Ne лазера может отличаться в 100 раз для ортогональных поляризаций.
4. Эффект ФИА в тонких твердотельных микроструктурированных пленках из азокрасителя AD-1 может быть индуцирован при облучении непрерывной последовательностью фемтосекундных лазерных импульсов (средняя мощность - 50 мВт, длина волны - 800 нм, длительность импульсов ~ 60 фс, частота следования - 80 МГц), сфокусированного в область диаметром ~ 15 мкм (пиковая интенсивность ~ 2 ГВт/см²) в течение 1 мин путем двухфотонного поглощения.
5. Зарегистрированный эффект сильного поляризационно зависимого наведенного рассеяния в тонких твердотельных микроструктурированных пленках из азокрасителя AD-1 связан с субволновой пространственной локализацией проходящего лазерного пучка внутри субмикронных доменов, образующих структуру пленки.

Апробация работы

По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ, из них 2 статьи в журналах: *Квантовая электроника* (2006) и *Laser Physics Letters* (2006); 2 статьи в трудах “The First Scientific Workshop-Presentation «Optical Micro-and Nanotechnologies (OMaN-1)»” (2002); Препринт физического факультета МГУ (2006); Тезисы “11th International Laser Physics Workshop «LPHYS’02»” (2002).

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: 11th International Laser Physics Workshop «LPHYS’02» (Bratislava, Slovakia, 2002); The First Scientific Workshop-Presentation «Optical Micro-and Nanotechnologies (OMaN-1)» (St.-Petersburg, Russia, 2002); 4-я Всероссийская Школа-Симпозиум «Динамика и структура в химии и биологии»

(Москва, Россия, 2006); *Frontiers in Optics - 90th OSA Annual Meeting* (New York, USA, 2006)

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и приложения. В конце приведен список цитируемой литературы, содержащий 140 наименований. Полный объем диссертационной работы составляет 122 страниц, включая 60 рисунков и 1 таблицу.

Личный вклад

Приведенные в диссертации экспериментальные результаты получены при непосредственном участии автора.

II. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** дано обоснование темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные направления исследований, показана актуальность рассматриваемой проблемы в контексте ее научной и практической значимости, сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Во Введении приведена также структура диссертации и кратко изложено ее содержание по главам.

В **первой главе** диссертации приведен обзор литературы по основным фотофизическим и фотохимическим свойствам азокрасителей, связанных с наведением оптической анизотропии под действием света. Кроме однофотонно наведенной анизотропии рассмотрены и немногочисленные работы, посвященные наведению анизотропии при двухфотонном возбуждении.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию эффектов фотохромизма и фотоиндуцированной анизотропии (ФИА) при однофотонном поглощении в растворах и слоях на основе азокрасителя AD-1.

§2.1 посвящен выбору объекта и методов экспериментальных исследований эффекта ФИА.

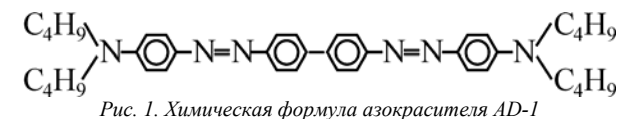


Рис. 1. Химическая формула азокрасителя AD-1

В качестве объекта исследований был выбран азокраситель AD-1 (4,4'-бис-(4-N,N-ди(п-бутил)аминофенилазо)бифенил), химическая формула которого приведена на рис. 1.

Первоначально он был синтезирован для использования в качестве дихроичного красителя в жидко-кристаллических дисплеях. В отличие от большинства азокрасителей, AD-1 имеет две азогруппы, что указывает на его потенциальную долговременную фотостабильность. Действительно, пленки, изготовленные из этого азокрасителя, сохраняют свои характеристики в неупорядоченном состоянии при комнатной температуре и естественном освещении более 20 лет. Что касается высокоупорядоченного состояния, то наблюдалось его сохранение в течение более 15 лет.

В диссертационной работе были исследованы фотохромные и фотоанизотропные свойства образцов азокрасителя AD-1, растворенного в изотропном растворителе (дихлорэтан) и в различных полимерных матрицах, а также в виде тонких (доли микрон) аморфных слоев, полученных термическим напылением в вакууме или методом центрифугирования.

Описываются методики измерения дихроизма поглощения и двулучепреломления (ДЛП) при однофотонном возбуждении. Также приведено описание экспериментальной установки для измерения в реальном масштабе времени кинетических зависимостей фотоиндуцированной анизотропии в твердых слоях (рис. 2).

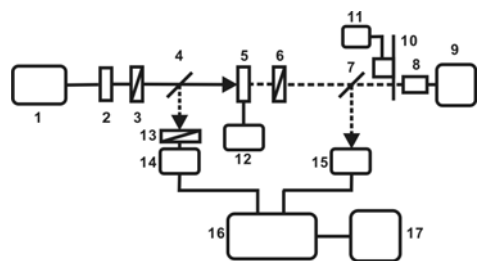


Рис. 2. Схема установки: 1-источник возбуждающего излучения (лампа ДРШ-250); 2-стеклянные светофильтры; 3, 6, 13 – Глан-Томпсон поляризаторы; 4,7- светоделительные зеркала; 5-образец; 8-монохроматор; 9- зондирующий источник излучения (He-Ne лазер); 10- модулятор; 11-двигатель; 12- термостат; 14, 15- детекторы; 16- усилитель; 17- регистрирующее устройство.

В §2.2 рассмотрен эффект ФИА азокрасителя AD-1 в жидком растворителе и твердых полимерных растворах. Первоначально были проведены сравнительные исследования фотохромных свойств красителя в жидком растворе и в полимерной пленке. Для более детального выяснения природы формирования фотоиндуцированной анизотропии в твердотельных слоях на основе азокрасителя AD-1, была исследована кинетика циклического наведения и темновой релаксации фотоиндуцированного ДЛП этого красителя, растворенного в различных полимерных матрицах. На рис.3 приведены циклические кинетические

кривые наведения и темновой релаксации ДЛП в пленке из полистирола (ПС), при изготовлении которой в качестве растворителя использовался толуол.

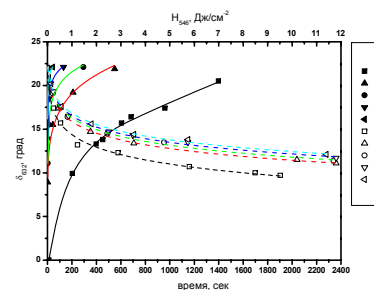


Рис. 3. Кинетика циклического наведения (кр. 1-5) и темновой релаксации (кр. 1'-5') ДЛП в пленке ПС с азокрасителем AD-1 (~0.5 вес. %, толщина слоя–15 мкм). Лампа - ДРШ-250; Длина волны активации – 546 нм; Плотность мощности $P = 4,6 \text{ мВт/см}^2$. Длина волны зондирования – 632,8 нм. Температура – 21,5 °С.

Рассмотрен также фотоиндуцированный дихроизм в твердых полимерных растворах и циклическое наведения ФИА при оптическом и термическом стирании.

§2.3 посвящен эффекту ФИА в тонких твердотельных микроструктурированных пленках из азокрасителя AD-1. Для создания тонких твердотельных микроструктурированных пленок использовался метод центрифугирования. Полученные пленки имели полидоменную структуру, зависящую от природы используемого растворителя. Пленки, полученные из хлороформа, дихлорэтана и толуола достаточно однородны, в то время как оптическое качество слоев, сформированных из гексафлуороизопропанола неудовлетворительное. Для дальнейших экспериментов использовались пленки, при изготовлении которых в качестве растворителя использовался дихлорэтан. Как оказалось, исследованные тонкие твердотельные микроструктурированные пленки из азокрасителя AD-1 в исходном состоянии организованы в виде множества микроразмерных анизотропных молекулярных доменов, оптические оси которых имеют случайную ориентацию. Следствием такой структурной организации является их достаточно сильное светорассеяние, в том числе в области прозрачности (более 600 нм).

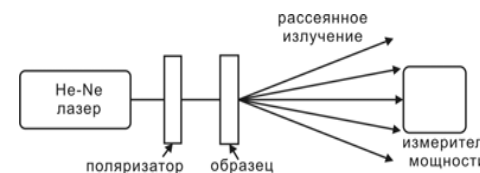


Рис. 4. Установка для измерения анизотропии светорассеяния

Измерение анизотропии рассеяния осуществлялось по схеме, представленной на рис.4. В качестве измерительного источника излучения использовался He-Ne лазер с длиной волны 632,8 нм, лежащей вне области поглощения красителя AD-1.

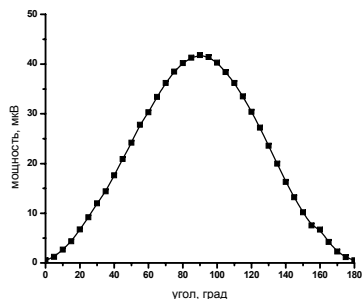


Рис. 5. Зависимость мощности прошедшего без рассеяния пучка He-Ne лазера от угла θ между его поляризацией и направлением оси анизотропии пленки

На рис. 5 приведена поляризационная диаграмма рассеяния пучка He-Ne лазера, прошедшего образец пленки красителя AD-1 после его экспонирования не фильтрованным излучением лампы ДРШ-250 на длине волны 546 нм. В результате облучения пленки поляризованным излучением наблюдается сильная наведенная поляризационная анизотропия рассеяния, причем максимальное рассеяние наблюдается для поляризации измерительного луча, прошедшего через облученную пленку, с поляризацией перпендикулярной поляризации активирующего излучения.

Полученные результаты указывают на возникновение сильной анизотропии светорассеяния в облученных аморфных пленках азокрасителя AD-1. По аналогии с параметром дихроичного отношения $N_{\text{погл}} = D_{\parallel}/D_{\perp}$, который характеризует дихроизм поглощения, можно ввести параметр поляризационной анизотропии рассеяния $N_{\text{расс}}$ как отношение интенсивностей пробного луча, прошедшего через пленку с двумя ортогональными поляризациями. В соответствии с полученными экспериментальными данными эта величина составила ~ 100 для исследуемых пленок.

В конце этого параграфа дается краткое описание некоторых применений азокрасителя AD-1 в полимерных пленках.

В **третьей главе** представлены результаты исследования фотоориентации молекул азокрасителя AD-1 в тонких твердотельных микроструктурированных пленках из азокрасителя AD-1 при нелинейном поглощении фемтосекундных лазерных импульсов.

В §3.1 описана экспериментальная установка для исследования нелинейно оптических эффектов в тонких пленках с пространственным разрешением, ограниченным дифракционным пределом и методики измерений. Схема установки представлена на рис. 6.

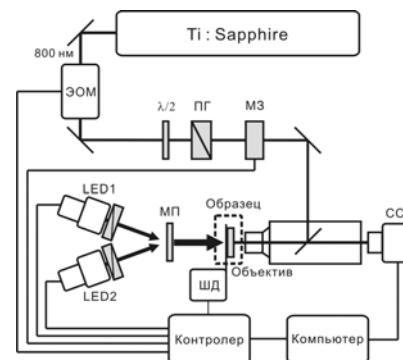


Рис. 6. Схема экспериментальной установки: Ti:Sapphire – фемтосекундный Ti:Sapphire лазер, ЭОМ – электрооптический модулятор; $\lambda/2$ – пластинка $\lambda/2$; ПГ – призма Глана; Shutter – механический затвор; ШД – трехмерная подвижка с шаговыми двигателями; LED 1,2 – светодиодные матрицы, МП – матовая пластинка, CCD – CCD-камера.

В §3.2 представлены экспериментальные результаты по наведенному дихроизму в микроструктурированных пленках из азокрасителя AD-1 при возбуждении последовательностью фемтосекундных импульсов. Для активации использовалось линейно поляризованное фемтосекундное (длительность импульсов ~ 60 фс, энергия $\sim 0,6$ нДж, частота повторения 80 МГц) излучение лазера на титанате сапфира с длиной волны 800 нм, сфокусированное на поверхность пленки в пятно диаметром около 15 мкм. Для зондирования использовались светодиодные матрицы (длина волны 450-470 нм), снабженные пленочными поляроидами.

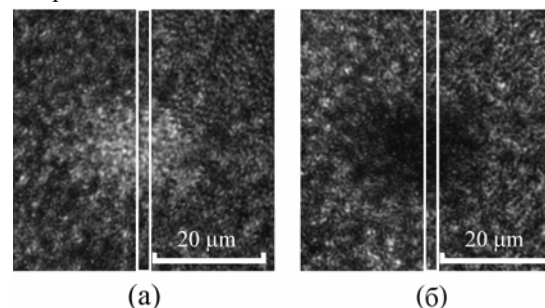


Рис. 7. Фотографии поверхности образца, полученные после воздействия фемтосекундного излучения накачки.
а) поляризации накачки и зондирования совпадают;
б) поляризации накачки и зондирования ортогональны.

После экспонирования образца в течение 1 мин. непрерывным излучением (50 мВт) никаких изменений оптических свойств пленки не наблюдалось. При облучении пленки при тех же параметрах в фемтосекундном режиме, наблюдаются заметные анизотропные изменения ее оптических свойств (рис. 7. а,б).

На рис.8. показан профиль изменения оптической плотности образца вблизи области воздействия. В центре пучка оптическая плотность для зондирующего излучения с перпендикулярной накачке поляризацией увеличилась на 0,4 (соответствующее изменение интенсивности – в 2,5 раза), а с параллельной – уменьшилась на такую же величину. Профили изменения оптической плотно-

сти в вертикальном направлении (Y), показанные на рис. 8 получены путем построчного усреднения пространственного распределения изменения оптической плотности в узкой вертикальной полоске, выделенной на фотографиях белым прямоугольником.

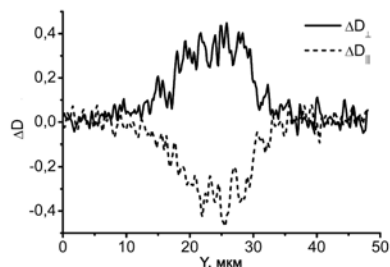


Рис. 8. Пространственные сечения изменений оптической плотности (ΔD) образца.

Субмикронные пленки из азокрасителя AD-1 показали высокую нелинейно-оптическую чувствительность. Облучение пленки фемтосекундным лазерным излучением с пиковой интенсивностью ~ 2 ГВт/см² в течение одной минуты (полная плотность энергии ~ 800 кДж/см²) привело к сильному поляризационному дихроизму поглощения: дихроичное отношение составило ~ 5 . Полученные изменения оптических плотностей для двух ортогональных поляризаций свидетельствуют о существенном вкладе в наблюдаемый дихроизм пространственной переориентации молекул, в отличие от селективного фотохимического обесцвечивания и ориентационного выжигания провалов, в основном наблюдаемых в предыдущих работах.

Приводятся кинетики ориентации азокрасителя AD-1 в тонких твердотельных микроструктурированных пленках для ортогональных поляризаций зондирующего излучения (рис.9)

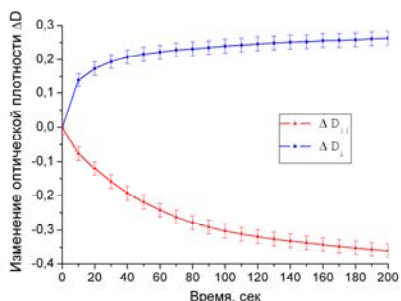


Рис. 9. Типичная кинетика ориентации красителя AD-1 в аморфной пленке: кружки - поляризация зондирующего излучения перпендикулярна поляризации активирующего излучения; треугольники - параллельна

Отсутствие изменений оптической плотности при воздействии излучения того же лазера на титанате сапфира работающего в непрерывном режиме доказывает нелинейность наблюдаемого эффекта. Определенная из кинетических кривых просветления для различных мощностей записывающего излучения

скорость просветления квадратично зависит от мощности записывающего излучения (рис. 10).

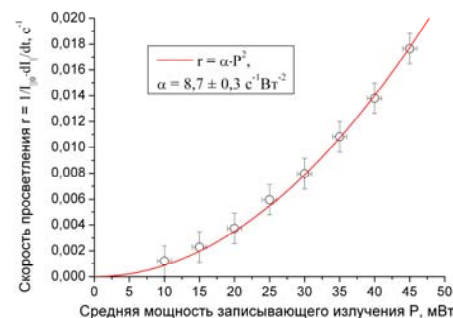


Рис. 10. Зависимость скорости просветления тонкой твердотельной микроструктурированной пленки из азокрасителя AD-1 от средней мощности фемтосекундного излучения лазера на титанате сапфира

Таким образом, порядок нелинейности процесса ориентации равен двум.

В конце параграфа приведены кинетики цикла двухфотонной ориентации и последующей переориентации микроструктурированных пленок из азокрасителя AD-1 полученные путем поворота плоскости поляризации активирующего излучения на 90°

В §3.3 сообщается о регистрации, наряду с дихроизмом поглощения, эффекта возникновения поляризационной анизотропии рассеяния в тонких твердотельных микроструктурированных пленках из азокрасителя AD-1 при иницировании ориентации нелинейным поглощением поляризованного лазерного излучения.

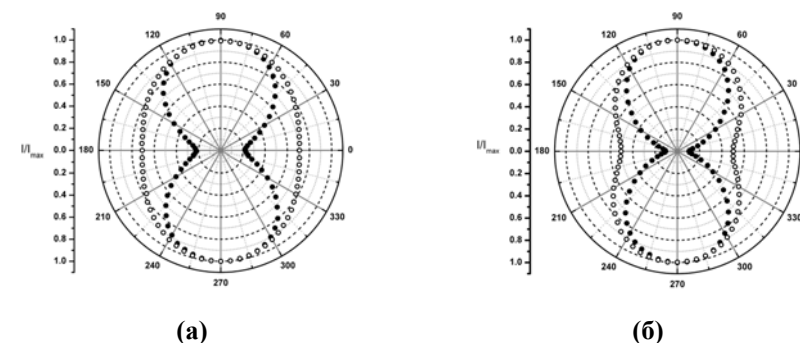


Рис.11. Двухфотонно-индуцированная поляризационная анизотропия рассеяния. Поляризационная диаграмма, полученная в синем и красном свете (выколотые и покрашенные кружки соответственно), ориентированного состояния тонкой твердотельной пленки из азокрасителя AD-1 толщиной 230 нм: (а) $NA=0.7$, (б) $NA=0.2$

Изменяя угол между поляризациями зондирующего излучения и накачки, было обнаружено, что исследуемая облучаемая область проявляет эффект возникновения поляризационной анизотропии рассеяния. Для регистрации этого эффекта измерялась зависимость интенсивности зондирующего излучения,

проходящего через облучаемую область и затем собираемого микрообъективом, от угла между направлениями поляризаций накачки и зондирующего излучений. Соответствующие зависимости для двух микрообъективов с $NA=0.7$ и $NA=0.2$ представлены на рис.11, из которых видно наличие поляризационного дихроизма на двух длинах волн.

Как правило, в экспериментах с азокрасителями регистрируются два типа оптической анизотропии: дихроизм поглощения и двулучепреломления. Из описания схемы измерения следует, что наблюдаемые оптическая анизотропия в эксперименте не относится ни к одному из указанных типов. Представленные на рис.11 результаты показывают анизотропию как для синей, так и для красной длины волны. Между тем наш образец не должен поглощать красный свет, т.к. спектр образца AD-1 в растворе не имеет поглощения в красной области. Таким образом, наблюдаемый дихроизм не может быть объяснен дихроизмом поглощения. Он также не может быть двулучепреломлением, так как в схеме зондирования использовался только один поляризатор. Следовательно, наиболее естественно было бы считать эту анизотропию поляризационным анизотропным рассеянием. Для подтверждения отсутствия поглощения пленкой красного света была осуществлена фокусировка сначала непрерывного зеленого (540 нм), а затем красного (632 нм) лазерных излучений в пятно диаметром 20 мкм на поверхность образца. По регистрации тепловых эффектов было показано, что коэффициент поглощения пленки для красного света более чем в 100 раз меньше, чем для зеленого. Таким образом, было подтверждено, что наблюдаемый в нашем случае анизотропия не связана с поглощением или двулучепреломлением, а обусловлен рассеянием. Еще одним подтверждением этому является увеличение анизотропии при уменьшении числовой апертуры объектива (это можно увидеть из сравнения зависимостей, показанных на рис.11). Полагая, что для красного света анизотропия обусловлена рассеянием, а для синего – одновременно поглощением и рассеянием, мы ожидаем, что поведение регистрируемого сигнала будет похожем на то, которое представлено на рисунках. Действительно, чем меньше значение NA объектива, тем большая часть сигнала от рассеяния собирается объективом, приводя к большему влиянию анизотропии.

В **четвертой главе** приведены результаты экспериментального исследования ориентационных свойств тонких микроструктурированных твердотельных пленок из азокрасителя AD-1 с субволновым пространственным разрешением с помощью сканирующего оптического микроскопа ближнего поля (СОМБП).

В §4.1 описана конструкция СОМБП в конфигурации сканирования зондом.

В §4.2 приведены результаты измерения доменной структуры тонких твердотельных микроструктурированных пленок из азокрасителя AD-1. Представлено изображение структуры тонкой твердотельной микроструктурированной пленки из азокрасителя AD-1, полученное с помощью СОМБП в топографической моде. Пленка имеет ярко выраженную доменную структуру, представляющую собой хаотично расположенные анизотропные домены с характерными размерами от 100 нм до 2 мкм.

Также приводится изображение пленки, полученное с помощью атомно-силового микроскопа, после воздействия фемтосекундного лазерного излучения. Зарегистрировано, что при дозе облучения, превышающей пороговую, наблюдается перестройка доменной структуры пленки.

На рис. 12. представлены топографические (а) и оптические (б) изображения одного и того же участка пленки с высоким пространственным разрешением, что позволило провести сравнение пространственного профиля пленки с распределением светового поля. На оптическом изображении более светлые области соответствуют более высоким интенсивностям света.

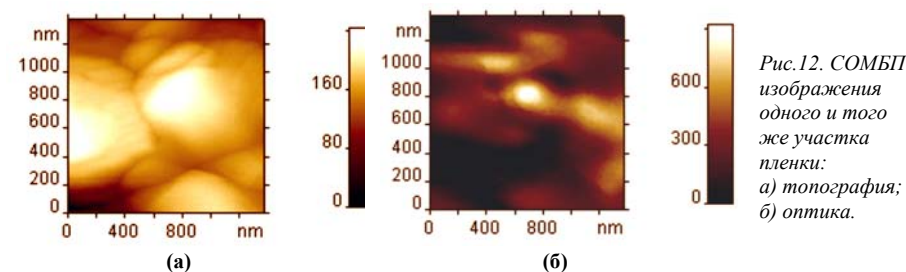


Рис.12. СОМБП изображения изображения одного и того же участка пленки: а) топография; б) оптика.

Из полученных результатов видно, что пространственная локализация света значительно более высокая, чем характерные размеры изменения пространственного профиля пленки. Обсуждается, что наиболее вероятной причиной такого распределения светового поля по поверхности пленки являются «фотонные размерные эффекты» (наиболее хорошо известным проявлением «фотонных размерных эффектов» являются оптические свойства фотонных кристаллов), проявляющиеся в данном случае в сильной субволновой пространственной локализации светового поля внутри доменов. Делается вывод, что наиболее вероятным механизмом обнаруженного эффективного поляризационно зависимого наведенного рассеяния в тонких микроструктурированных

пленках является сильная внутридоменная субволновая пространственная локализация проходящего лазерного излучения.

В **Заключении** перечислены основные результаты диссертационной работы:

1. Определены условия изготовления тонких твердотельных микроструктурированных пленок из азокрасителя AD-1 (4,4'-бис-(4-N,N-ди(п-бутил)аминофенилазо)бифенил). Показана возможность управления доменной структурой пленок с помощью выбора растворителя при изготовлении пленок методом центрифугирования путем осаждения красителя из раствора. При использовании дихлорэтана, толуола и хлороформа в качестве растворителей пленка состоит из анизотропных случайно ориентированных доменов с размерами от 100 нм до 2 мкм.
2. Впервые обнаружен и количественно измерен эффект фотоиндуцированной оптической анизотропии в микроструктурированных пленках из азокрасителя AD-1 при двухфотонном поглощении. При воздействии поляризованного лазерного излучения фемтосекундной длительности (средняя мощность - 50 мВт, длина волны - 800 нм, длительность импульсов ~ 60 фс, частота следования - 80 МГц), сфокусированного в область диаметром ~ 15 мкм (пиковая интенсивность ~ 2 ГВт/см²) в течение 1 мин в центре пучка оптическая плотность для зондирующего излучения с перпендикулярной накачке поляризацией увеличилась на 0,4 (соответствующее изменение интенсивности – в 2,5 раза), а с параллельной – уменьшилась на такую же величину. Полученные изменения оптических плотностей для двух ортогональных поляризаций свидетельствуют о существенном вкладе в наблюдаемый дихроизм пространственной переориентации молекул, в отличие от селективного фотохимического обесцвечивания и ориентационного выжигания провалов, в основном наблюдаемых в предыдущих работах.
3. Проведены комплексные исследования фотохромных и фотоанизотропных свойств азокрасителя AD-1 при однофотонном поглощении, находившегося в различных агрегатных состояниях: в виде изотропных слоев в жидкой (органический растворитель) или твердотельной (полимерной) матрице. Показано, что эластичные (с присутствием остатков растворителя) полимерные слои азокрасителя AD-1 проявляют эффект фотоиндуцированной оптической анизотропии (дихроизм поглощения и двулучепреломление), связанный как с обратимой фотохимической изомеризацией (известный как «пассивная фотохимическая угловая селекция» в поляризованном све-

те или «эффект Вейгерта»), так и с активной переориентацией и упорядоченностью молекул самого хромофора и его ближайшего окружения. В твердых полимерных растворах данного красителя предельное значение фотоиндуцированного параметра ориентационного порядка ~ 0,3. Для аморфных слоев зарегистрирована высокая цикличность переориентации. При стирании током не наблюдалось ухудшений ориентационных свойств пленки даже после 43-го цикла переориентации.

4. Впервые обнаружен и исследован эффект поляризационно-анизотропного рассеяния в микроструктурированных твердотельных пленках азокрасителя AD-1 при однофотонном поглощении линейно поляризованного излучения и двухфотонном поглощении фемтосекундных лазерных импульсов. При однофотонной ориентации зарегистрирована сильная поляризационная анизотропия рассеяния: достигнуто 100 кратное отношение интенсивностей рассеяния для перпендикулярных поляризаций зондирующего лазерного пучка.
5. С помощью СОМБП исследованы микроструктурированные пленки из азокрасителя AD-1 в топографической и оптической модах. Показано, что причиной сильного дихроизма рассеяния в микроструктурированных пленках из азокрасителя AD1, являются «фотонные размерные эффекты», проявляющиеся в сильной пространственной локализации светового поля внутри доменов.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Джанг Я.С. (Чжун Ен Сок), Козенков В.М., Магницкий С.А., Нагорский Н.М., *Фотоориентация молекул азокрасителя в тонкой твердотельной пленке при нелинейном возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами* // Квантовая электроника, т. 36, № 11, сс. 1056-1057 (2006).
2. Джанг Я.С. (Чжун Ен Сок), Козенков В.М., Магницкий С.А., Нагорский Н.М., *Фотохромные и фотоанизотропные свойства азокрасителя AD-1 в различных агрегатных состояниях* // Препринт физического факультета МГУ, № 12/2006, сс. 1-43 (2006)
3. Dubrovkin A.M., Jung Yongseok (Чжун Ен Сок), Kozenkov V.M., Magnitskii S.A., Nagorskiy N.M., *Nonlinear induced polarization dependent scattering in*

solid state azo-dye films // Laser Physics Letters, DOI: 10.1002/lapl.200610114 (2006)

4. Ezhov A.A., Luhovitzkii B.I., Magnitskii S.A., Muzychenko D.A., Panov V.I., Jung Youngseok (Чжун Ен СоК), Toursynov J.S., *Multimode module-type scanning near-field optical microscope for the diagnostics of nanostructures* // Proceedings of The First Scientific Workshop-Presentation «Optical Micro- and Nanotechnologies» (OMaN – 1), St. Peterburg, Russia, June 17 – 18, 2002, pp. 16 – 27
5. Bashevoy M.V., Ezhov A.A., Magnitskii S.A., Muzychenko D.A., Panov V.I., Jung Youngseok (Чжун Ен СоК), Tarasishin A.V., Toursynov J. S., *3D modeling of scanning near-field optical microscopy* // Proceedings of The First Scientific Workshop-Presentation «Optical Micro- and Nanotechnologies» (OMaN – 1), St. Peterburg, Russia, June 17 – 18, 2002, pp. 32 – 40
6. Bashevoy M.V., Ejev A.A., Jung Yongseok (Чжун Ен СоК), Magnitskii S.A., Muzychenko D.A., Panov V.I., Tarasishin A.V., Toursynov J.S., *Modular scanning near-field optical microscope and 3d numerical modeling of NSOM* // Abstracts of 11th Int. Laser Physics Workshop (LPHYS'02), Bratislava, Slovakia, July 1 – 5, 2002, p. 256