

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.49; 621: 373

ЗАПИСЬ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ГОЛОГРАММ В ПЛЕНКАХ ПОЛИКОМПЛЕКСА АЗОБЕНЗОЛА С КОБАЛЬТОМ

© 2008 г. Н. А. Давиденко*, доктор физ.-мат. наук; И. И. Давиденко*, доктор физ.-мат. наук;
В. А. Павлов*; А. Н. Попенака*; И. А. Савченко*, канд. хим. наук;
А. Н. Шумелюк**, канд. физ.-мат. наук

* Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина, г. Киев
E-mail: daviden@ukrpack.net

** Институт физики Национальной академии наук Украины, Украина, г. Киев

Исследована возможность записи голограмм в пленках поликомплекса 4-метакроилокси-(4'-карбокси-3'-гидрокси)-2-хлоразобензола с кобальтом при параллельной и ортогональной ориентациях поляризации световых лучей. Показано, что эти пленки могут быть использованы в качестве регистрирующих сред для поляризационной голографии. Большее время хранения голограмм в случае параллельной поляризации по сравнению со случаем ортогональной поляризации записываемых световых лучей связывается с особенностями структурной перестройки полимерной матрицы. Предполагается, что информационные характеристики исследуемых регистрирующих сред могут быть управляемыми внешними как электрическим, так и магнитным полями из-за наличия в составе полимерных пленок магнитных ионов металла.

Коды OCIS: 090.0090, 3000.34700, 090.2900, 160.5470.

Поступила в редакцию 15.10.2007.

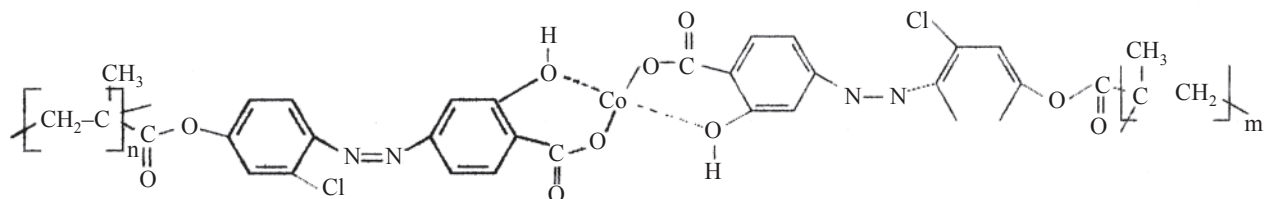
Введение

Пленки полимерных композитов с мономерами азокрасителей или содержащие химически связанные с основной полимерной цепью азобензольные боковые группы имеют оптически активные свойства, которые можно использовать для создания электрооптических модуляторов света и голографических регистрирующих сред [1–7]. Под действием линейно поляризованного света в этих пленках появляется наведенная поляризация, которая вызвана изменением концентраций транс- и цис-изомеров азобензольных групп. Этот эффект позволяет использовать рассматриваемые материалы в качестве голографических регистрирующих сред (ГРС) для поляризационной голографии [8]. Переориентация фотоиндуцированных дипольных моментов изомеров азобензольных групп под воздействием внешнего электрического или магнитного полей определяется наличием в составе пленок

ионов металлов [1, 9, 10]. Последнее указывает на то, что поликомплексы азобензола с металлами могут быть новыми ГРС, характеристики которых изменяются под воздействием внешних электрических или магнитных полей. Однако до настоящего времени не изучен вопрос о возможности записи поляризационных голограмм в пленках поликомплексов азобензола с металлами. Поэтому целью работы было исследование кинетики записи и релаксации голограмм в пленках поликомплекса азобензола с кобальтом и развитие адекватных модельных представлений о фотофизических процессах на стадии формирования и релаксации скрытого изображения.

Эксперимент

Для исследований был синтезирован поликомплекс 4-метакроилокси-(4'-карбокси-3'-гидрокси)-2-хлоразобензола с кобальтом (РА-Сo):



Методика приготовления образцов ГРС описана в [2]. Толщина пленок поликомплекса 1,8–2,0 мкм. Для записи голограмм плоского волнового фронта использовали вторую гармонику излучения твердотельного Nd³⁺:YAG-лазера с диодной накачкой (CASIX LDC-1500). Соотношение интенсивностей лучей света 1:1,3. Мощность излучения лазера не превышала 100 мВт. Дифракционная эффективность η голограммы плоского волнового фронта определяли как отношение интенсивности света в -1 -м порядке дифракции к интенсивности опорного луча [11]. Измеряли зависимости η от времени t после начала и завершения экспонирования голограммы. Эти зависимости сравнивали для случаев параллельной ($E_1 \parallel E_2$) и перпендикулярной ($E_1 \perp E_2$) ориентаций электрических векторов падающих опорной E_1 и объектной E_2 световых волн. Измеряли интенсивность I_s света излучения лампы накачивания, прошедшего через поляризатор, ГРС, второй поляризатор (анализатор) при угле 90° между плоскостями поляризации поляризатора и анализатора в зависимости от угла φ поворота плоскости образца ГРС. Все измерения проводились при комнатной температуре, при которой предполагается использование рассматриваемой ГРС.

Результаты экспериментов и обсуждение

В образцах с РА–Со зарегистрированы голограммы в случае $E_1 \parallel E_2$ и $E_1 \perp E_2$. После записи голограмм происходит их релаксация и скорость релаксации скрытого изображения голограмм возрастает при облучении образцов светом (рис. 1). В случае $E_1 \parallel E_2$ величина η меньше (рис. 2), а время релаксации записанных голограмм больше по сравнению со случаем $E_1 \perp E_2$. В случае $E_1 \parallel E_2$ записанные голограммы сохраняются при комнатных температурах в течение нескольких месяцев и величина η мало изменяется даже после нагрева ГРС до температуры 80°C . Установлено, что записанные голограммы для случая $E_1 \parallel E_2$ так же, как для случая $E_1 \perp E_2$, могут быть охарактеризованы как поляризационные голограммы [8]. На рис. 3 представлен график зависимости величины I_s , нормированной к максимально достижимому значению $I_{s\text{max}}$, от угла φ , а также – фотографии участка поверхности ГРС, на котором были записаны две голограммы.

Разницу во времени релаксации записи голограмм для случаев $E_1 \parallel E_2$ и $E_1 \perp E_2$ можно пояснить различием структурной перестройки полимерной матрицы, которая происходит в пленке РА–Со при интенсивной транс-цис-изомеризации боковых азобензольных групп. Такой эффект был обнаружен

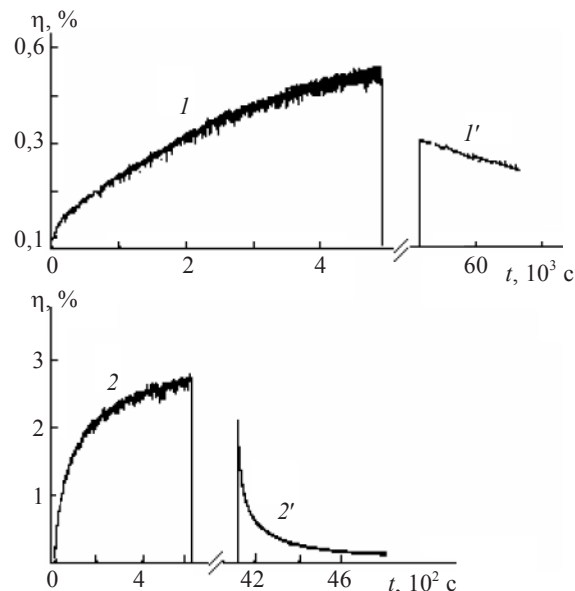


Рис. 1. Кинетика записи ($I, 2$) и релаксации ($I', 2'$) голограммы в случае $E_1 \parallel E_2$ (I, I') и $E_1 \perp E_2$ ($2, 2'$). Кривые $I', 2'$ получены с использованием опорного луча после экспонирования и хранения регистрирующей среды в темноте. Запись голограмм плоского волнового фронта была с пространственной частотой 1500 мм^{-1} .

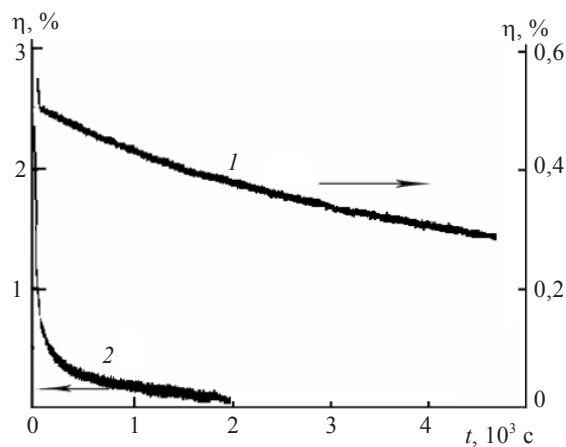


Рис. 2. Кинетика релаксации голограмм в случае $E_1 \parallel E_2$ (1) и $E_1 \perp E_2$ (2) при считывании опорным лучем. Время экспонирования $1,5 \times 10^3 \text{ с}$. Запись голограмм плоского волнового фронта была с пространственной частотой 1500 мм^{-1} .

ранее [3–7, 12–15], и считается, что именно перестройка полимерной матрицы ответственна за длительное хранение записи голограмм [15]. Для случая $E_1 \perp E_2$ перестройка соседних участков полимерной цепи происходит в противофазе, и поэтому суммарный эффект установления “долгоживущего”

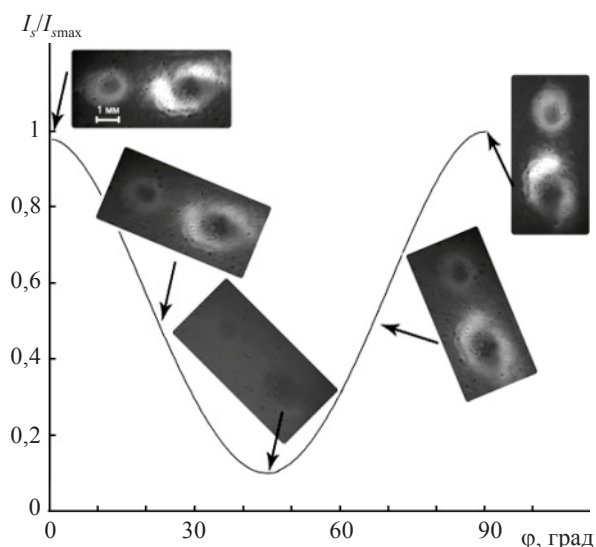


Рис. 3. График зависимости $I_s/I_{s\max}$ от угла φ и фотографии участка поверхности ГРС, на котором были записаны две голограммы, для различных значений φ .

фотоиндуцированного анизотропного состояния полимерной матрицы значительно меньше, чем в случае $E_1 \parallel E_2$. В случае $E_1 \parallel E_2$ все азобензольные группы, участвующие в фотоизомеризации, ориентируются строго в одном направлении и при этом появляется сила, действующая на основную полимерную цепь также строго в одном направлении. Так как не зарегистрирована фотолуминесценция пленок РА–Со и очень незначительна фотопроводимость подобных поликомплексов [1, 2], то можно считать, что релаксация возбужденных состояний азобензольных групп происходит в основном без участия излучательных процессов и процессов межмолекулярного переноса электрона. Поэтому при большой интенсивности света происходит передача тепловой энергии от возбужденных азобензольных групп на основную полимерную цепь, что способствует структурной перестройке этой цепи. Однако для случая $E_1 \perp E_2$ характерна большая разница концентрации фотоизомеров азобензола в максимумах и минимумах интерференционного поля, формирующегося при сложении двух световых пучков. Последнее связано с особенностями формирования скрытого изображения в поляризационно чувствительных ГРС [8, 15].

Так как скрытое изображение представляет собой модуляцию коэффициента преломления в плоскости фоточувствительной пленки ГРС, вызванную увеличением концентрации цис-изомеров азобензольных групп в объеме этой пленки под воздействием поглощаемого света, то основной причиной

возникновения скрытого изображения в изучаемых ГРС является модуляция линейно поляризованного света. В случае $E_1 \perp E_2$ следует рассматривать модуляцию эллиптичности, а в случае $E_1 \parallel E_2$ – модуляцию интенсивности (I_1 и I_2) двух световых пучков, формирующих скрытое изображение.

Для анализа полученных результатов рассмотрим случай взаимно перпендикулярной ориентации векторов поляризации двух, возбуждающих транс-изомеризацию азобензольных групп, линейно поляризованных световых пучков $\mathbf{e}_1 = \mathbf{E}_1 \exp[-i\varepsilon_1]$ и $\mathbf{e}_2 = \mathbf{E}_2 \exp[-i\varepsilon_2]$. Разность фаз этих световых пучков, появляющаяся вдоль оси наблюдения x в плоскости образца, выражается соотношением

$$\gamma = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{4\pi}{\lambda} x \sin\theta, \quad (1)$$

где λ – длина волны возбуждающего света, θ – угол схождения световых пучков (рис. 4а), x – координата вдоль оси в плоскости образца. Поляризация суммарного светового пучка является в общем случае эллиптической [16] и описывается уравнением эллипса

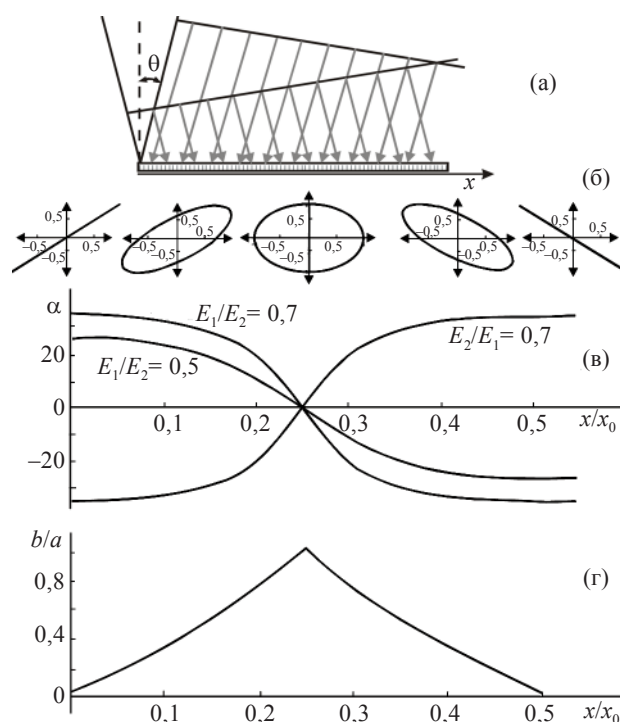


Рис. 4. Пространственное распределение эллиптичности и азимута большой оси поляризационного эллипса для случая $E_1 \perp E_2$. Пояснения см. в тексте.

$$\frac{e_1^2}{E_1^2} + \frac{e_2^2}{E_2^2} - \frac{2e_1e_2}{E_1E_2} \cos\gamma = \sin^2\gamma. \quad (2)$$

Азимут α большой оси поляризационного эллипса и эллиптичность b/a определяются соответственно соотношениями

$$\alpha = 0,5 \arctg[(\operatorname{tg} 2R)(\cos\gamma)], \quad (3)$$

$$b/a = \operatorname{tg}\beta, \quad (4)$$

где $R = \arctg(E_2/E_1)$, $\beta = 0,5 \arcsin(2R|\sin\gamma|)$.

На рис. 4б показана пространственная структура светового поля, являющегося суперпозицией двух линейно поляризованных световых пучков с взаимно перпендикулярными ориентациями поляризации и с различными соотношениями интенсивностей. Координата x нормирована на пространственный период. Как видно из этого рисунка, поляризация суммарного светового пучка изменяется вдоль выбранной координаты в плоскости образца от линейной через эллиптическую до циркулярной и обратно – к линейной, но с другим углом ориентации. При этом изменяется азимут ориентации большой оси поляризационного эллипса α (рис. 4в) и эллиптичность b/a (рис. 4г). Азимут α зависит от отношения амплитуд линейно поляризованных составляющих суммарного светового поля, тогда как эллиптичность не зависит от этого отношения.

В случае $E_1 \parallel E_2$ поляризация суммарного светового пучка однородна по поверхности образца. Рассмотрим пространственную структуру светового поля, представляющего собой суперпозицию двух линейно поляризованных световых пучков с $E_1 \parallel E_2$ и интенсивностями I_1, I_2 . В этом случае, как и при сложении световых пучков с $E_1 \perp E_2$, разность фаз γ линейно поляризованных составляющих описывается соотношением (1), а распределение интенсивности суммарного светового поля на поверхности образца определяется как

$$I = E_1^2 + E_2^2 + 2E_1E_2 \cos\gamma. \quad (5)$$

На рис. 5 представлена расчетная зависимость коэффициента модуляции интенсивности суммарного светового поля на поверхности образца от соотношения амплитуд складывающихся линейно поляризованных компонентов. Поляризация суммарного пучка линейна и параллельна поляризации составляющих компонентов. Однако коэффициент модуляции интенсивностей без строгого соблюдения условия $I_1 = I_2$ и абсолютной когерентности световых пучков меньше 1. Последнее уменьшает разницу концентраций цис-изомеров азобензольных групп вдоль оси x в регистрирующих средах на основе пленок PA-Co и, как следствие, уменьшает величину η .

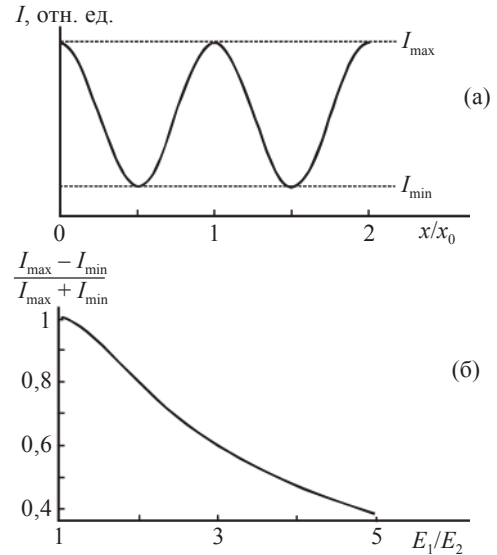


Рис. 5. Распределение интенсивности света по поверхности образца (а) и зависимость коэффициента модуляции интенсивности света на поверхности образца от соотношения амплитуд линейно поляризованных компонентов для случая $E_1 \parallel E_2$ (б).

Заключение

Из полученных результатов следует, что пленки поликомплексов азобензола с металлами могут быть использованы для записи и длительного хранения поляризационных голограмм. Кинетика записи и стирания голограмм под действием линейно поляризованного света, соотношение величины η для случаев $E_1 \perp E_2$ и $E_1 \parallel E_2$ такие же, как и для полимерных регистрирующих сред без координированных ионов металлов. Это означает, что наличие координированных ионов металлов в составе голографических регистрирующих сред не влияет существенно на основные механизмы формирования и релаксации скрытого голографического изображения. Для длительного хранения поляризационных голограмм предпочтительным является условие $E_1 \parallel E_2$, при котором формируется оптическая анизотропия из-за перестройки ориентации полимерных цепей. В случае записи голограмм при $E_1 \perp E_2$ не появляется анизотропия ориентации полимерных цепей и характерное время релаксации записи определяется обратными цис-транс-переходами азобензольных групп. Наличие координированных магнитных ионов металлов может быть еще одним преимуществом регистрирующих сред для поляризационной голографии с целью увеличения плотности записи ввиду возможности управления световыми пучками с помощью внешнего электрического или магнитного поля [1, 2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А., Попенка А.Н., Яндюк А.Н. Оптические, электро- и фотофизические свойства пленок поликомплексов производных азобензола с кобальтом // *Опт. и спектр.* 2006. Т. 101. № 6. С. 966–973.
2. Давиденко Н.А., Савченко И.А., Давиденко И.И., Попенка А.Н., Шумелюк А.Н., Бедарев В.А. Запись голограмм и электрооптический эффект в полимерах и поликомплексах производных азобензола с кобальтом // *ЖТФ.* 2007. Т. 77. № 4. С. 60–64.
3. Uraev D.V., Shmalhausen V.I., Simonov A.N., Shibaev V.P., Stakhanov A.I. Photoreversible holographic recording in azo-dye-containing polymer films // *Proc. SPIE.* 2003. V. 5135. P. 142–150.
4. Simonov A.N., Uraev D.V., Shibaev V.P., Kostromin S.G. Photoreversible optical data recording in films of amorphous azo dye-containing polymers // *Quantum Electronics.* 2002. V. 32. № 2. P. 143–147.
5. Simonov A.N., Uraev D.V., Kostromin S.G., Shibaev V.P., Stakhanov A.I. Polarization-controlled optical recording in the films of azocontaining amorphous polymers // *Laser Physics.* 2002. V. 12. P. 1294–1299.
6. Петрова С.С., Шавердова В.Г. Фотоанизотропная композиция с расширенным спектральным диапазоном анизотропии // *ЖТФ.* 2004. Т. 74. № 6. С. 123–125.
7. Ono H., Kowatari N., Kawatsuki N. Study on dynamics of laser-induced birefringence in azo dye doped polymer films // *Opt. Mater.* 2000. V. 15. P. 33–39.
8. Какчаивили Ш.Д. Поляризационная голография. Л.: Наука, 1989. 142 с.
9. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. Электро- и фотофизические свойства пленок поликомплекса азобензола с кобальтом // *Химия высоких энергий.* 2007. Т. 41. № 1. С. 41–46.
10. Помогайло А.Д., Джардималиев Г.И. Успехи и проблемы фронтальной полимеризации металлосодержащих мономеров // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 2004. Т. 46. № 3. С. 437–453.
11. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. М.: Мир, 1973. 686 с.
12. Ураев Д.В. Динамика поляризационно-оптической записи в пленках азосодержащих полимеров // Автореф. канд. дис. М.: МГУ, 2005. 22 с.
13. Freiberg S., Lagugne-Labarthe F., Rochon P., Natansohn A. Synthesis and characterization of a series of azobenzene-containing side-chain liquid crystalline polymers // *Macromolecules.* 2003. V. 36. P. 2680–2688.
14. Cojocariu C., Rochon P. Thermotropic side-chain liquid crystalline copolymers containing both mono- and bisazobenzene mesogens: synthesis and properties // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 9526–9538.
15. Ono H., Kawatsuki N. Polarization holographic device using photoreactive polymer liquid crystals // *Advances in Technology of Materials and Materials Processing.* 2005. V. 7. № 1. P. 9–16.
16. Шерклифф У. Поляризованный свет. М.: Мир, 1965. 264 с.