

ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФОТОНАВЕДЕННОЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В СЛОЯХ БЕНЗАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В.В. Могильный, А.И. Станкевич, А.В. Трофимова
Белорусский государственный университет, кафедра физической оптики,
пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, тел.+375 17 2095511, mogilny@bsu.by

Экспериментально обнаружено усиление фотонаведенного двулучепреломления под действием поляризованного и неполяризованного оптического излучения. Предложена модель эффекта усиления, основанная на предположении о росте доли недимеризованных бензальдегидных звеньев при фотопревращении материала.

Введение

Изучению фотонаведенного двулучепреломления в полимерах бензальдегидного типа был посвящен ряд работ [1-3]. Внимание авторов акцентировалось как на возможности повышения эффективности записи фотоанизотропии [2], так и на установлении общего механизма ее формирования [3]. В то же время, для успешного технологического применения бензальдегидных полимеров важно, чтобы наведенная анизотропия выдерживала многократное воздействие активирующего излучения. Цель настоящей работы – экспериментальное исследование и моделирование кинетики фотонаведенного двулучепреломления в бензальдегидных полимерах при воздействии УФ излучения.

Фотонаведенное двулучепреломление в бензальдегидных полимерах

Согласно разработанным представлениям [2] двулучепреломление в слоях бензальдегидных полимеров, наводимое линейно-поляризованным УФ излучением, представляет собой суперпозицию отрицательного и положительного вкладов, последовательно сменяющих друг друга в процессе поляризационной записи. Положительный вклад формируют анизотропные продукты взаимного фотовосстановления бензальдегидных фрагментов, находящихся в димеризованном состоянии. Уединенные бензальдегидные фрагменты взаимодействуют с другими водородсодержащими группами полимерной матрицы, образуя фотопродукт с низкой анизотропией поляризуемости и обуславливая тем самым отрицательный вклад в двулучепреломление.

Описание кинетик фотонаведенного двулучепреломления проводят на основе осцилляторной модели, изложенной в работе [1]. Согласно представлениям модели совокупности фоточувствительных молекул (одиночных и димеризованных) сопоставляют ансамбли линейных осцилляторов (M и D , соответственно). Фотопревращение представляется в виде простого замещения молекул-осцилляторов M и D осцилляторами-фотопродуктами PM и PD . Угловое распределение осцилляторов в процессе экспонирования задается функциями $C_M(\theta, \varphi, t)$, $C_D(\theta, \varphi, t)$, $C_{PM}(\theta, \varphi, t)$ и $C_{PD}(\theta, \varphi, t)$, которые могут быть найдены решением следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dC_M(\theta, \varphi, t)}{dt} = -k_M \cos^2 \theta \cdot C_M(\theta, \varphi, t) \\ \frac{dC_D(\theta, \varphi, t)}{dt} = -k_D \cos^2 \theta \cdot C_D(\theta, \varphi, t) \\ C_M(\theta, \varphi, t) + C_{PM}(\theta, \varphi, t) = C_M(\theta, \varphi, 0) \\ C_D(\theta, \varphi, t) + C_{PD}(\theta, \varphi, t) = C_D(\theta, \varphi, 0), \end{cases} \quad (1)$$

где k_M и k_D – константы скорости реакций соответствующих частиц, а $\cos^2 \theta$ определяет вероятность поглощения осциллятором поляризованного света.

Расчет величины двулучепреломления $\delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = \Delta n_{\parallel} - \Delta n_{\perp}$ осуществляется на основе формулы Лорентц-Лоренца согласно [5]:

$$\Delta n_{\parallel, \perp} = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} \sum_{i=M, D, PM, PD} R_i [C_{i\parallel, \perp}(t) - C_{i\parallel, \perp}(0)] \quad (2)$$

где R_M , R_D , R_{PM} и R_{PD} – молярные рефракции осцилляторов M , D , PM и PD ,

$$\begin{aligned} C_{i\parallel}(t) &= \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} C_i(\theta, \varphi, t) \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta d\varphi \\ C_{i\perp}(t) &= \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} C_i(\theta, \varphi, t) \cdot \cos \varphi \cdot \sin^2 \theta \cdot d\theta d\varphi. \end{aligned} \quad (3)$$

Как показывают выполненные в работе [3] оценки, при высоком содержании бензальдегидных групп (≥ 1 мол/л) в слое полимера практически все они находятся в димеризованном состоянии. Поэтому расчет по формулам (1-3) значительно упрощается за счет малости величин слагаемых для M и PM .

Воздействие УФ излучения на фотоанизотропию

В экспериментах использовались полимеры с бензальдегидной группой в боковой цепи, подобные БП-1 [2], с содержанием бензальдегидных групп ~ 1 мол/л. Методика приготовления полимерных слоев, их экспонирования поляризованным УФ излучением и измерения величины двулучепреломления (δn) подробно описана в работе [3]. На рис. 1 приведены кинетики δn при облучении полимерного слоя с фотонаведенным двулучепреломлением неполяризованным излучением (кривая 1) и излучением, поляризованным ортогонально по отношению к записывающему

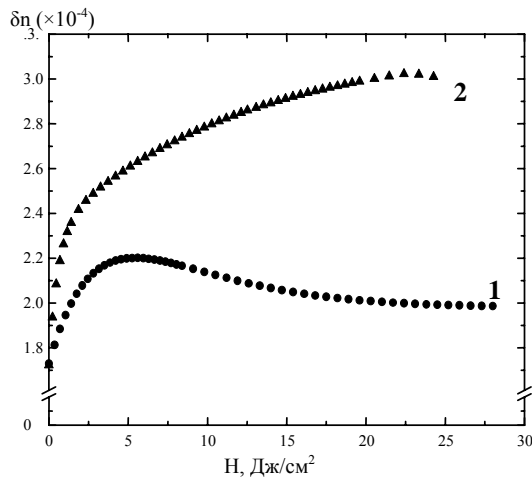


Рис. 1. Экспериментальные кинетики фотонаведенного двулучепреломления при неполяризованном (1) и ортогонально поляризованном (2) УФ облучении после записи

излучению (кривая 2). Как видно, в обоих случаях наблюдается усиление фотоанизотропии, причем этот эффект существеннее при ортогонально поляризованном облучении (рис. 1, кривая 2).

В рамках расчетной модели (1)-(3) воздействие неполяризованного или ортогонально поляризованного УФ излучения должно вести стиранию записанного двулучепреломления из-за превращения димеров D в анизотропный фотопродукт PD .

Нетривиальный рост двулучепреломления при постэкспонировании может быть объяснен, если предположить, что в слое полимера в ходе фотореакции растет доля уединенных бензальдегидных фрагментов. Это кажется вполне вероятным, поскольку при фотопревращениях в полимере общая концентрация фоточувствительных молекул уменьшается и равновесие мономер-димер должно сдвигаться в сторону мономеров. Фотопревращения мономеров, создающих, согласно модели, отрицательный вклад в δn , уменьшают абсолютную величину этого вклада, т.е. усиливают суммарное двулучепреломление.

Моделирование кинетики фотонаведенного двулучепреломления в полимерном слое при экспонировании после записи проводилось по приведенной выше схеме на основании уравнений (1)-(3), при этом система (1) была модифицирована следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dC_M(\theta, \varphi, \tau)}{d\tau} = -k_M \cdot p_{n,p} \cdot C_M(\theta, \varphi, \tau) \\ \frac{dC_D(\theta, \varphi, \tau)}{d\tau} = -k_A \cdot p_{n,p} \cdot C_D(\theta, \varphi, \tau) \\ C_M(\tau) + C_{PM}(\tau) = C_M(t_1) \\ C_D(\tau) + C_{PD}(\tau) = C_D(t_1) \end{cases} \quad (4),$$

OPTICAL RADIATION INFLUENCE ON THE PHOTOINDUCED BIREFRINGENCE IN THE LAYERS OF BENZALDEHYDE POLYMERS

Uladzimir Mahilny, Aliaksandr Stankevich, Alexandra Trofimova
Belarusian State University, physical optics department, Nesavisimosti av., 4, Minsk, 220030,
Phone: +375-17-209-55-11, mogilny@bsu.by

The amplification of photoinduced birefringence under polarized and nonpolarized radiation is experimentally revealed. The model of amplification effect based on the assumption of increase of the nondimerized benzaldehyde units is proposed.

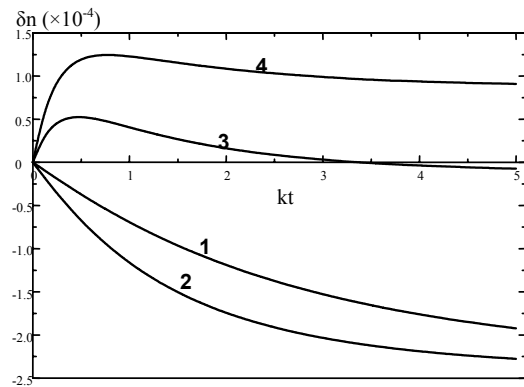


Рис. 2. Расчетные кинетики фотонаведенного двулучепреломления при неполяризованном (1,3) и ортогонально поляризованном (2,4) УФ облучении после записи при $C_M : C_D = 1:15$ (1,2) и $C_M : C_D = 2:1$ (3,4)

где τ – время облучения неполяризованным светом, t_1 – продолжительность «первоначальной» поляризационной записи. Множители

$$p_n = \frac{1}{2} (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi) \text{ и } p_p = \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi$$

определяют вероятность поглощения осциллятором естественного и поляризованного излучения, соответственно.

Как показывают выполненные по формуле (1) оценки [3], к моменту времени t_1 концентрация димеров превышает концентрацию мономеров примерно в 15 раз. При таком соотношении концентраций кинетика двулучепреломления при постфотоллизе демонстрирует падение величины δn (рис. 2, кривые 1,2). Однако, по мере изменения соотношения концентраций в пользу мономеров возникает нарастание δn (для кривых 3,4 на рис. 2).

Заключение

Таким образом, экспериментально обнаруженный эффект роста фотонаведенного двулучепреломления при дополнительном воздействии оптического излучения объясняется механизмом, основанным на фотопревращении уединенных бензальдегидных фрагментов, доля которых существенно увеличивается в процессе поляризационной записи.

Список литературы

1. Могильный В.В., Станкевич А.И. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы.V Международной конференции. - Мн., 2003. - Ч.1. - С.179.
2. Могильный В.В., Трофимова А.В., Станкевич А.И. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы.VIII Международной конференции. - Мн., 2009. - Ч.1. - С.340.
3. Трофимова А.В., Могильный В.В. // Вестник БГУ. – 2008. – Сер.1. – С. 18.