

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ЗАХВАТ ПОДВИЖНЫХ МОЛЕКУЛ В АНТРАЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ

Ю.В.Грицай, В.В.Могильный

Белорусский государственный университет, кафедра физической оптики

пр. Ф. Скорины, 4, Минск, 220050, Беларусь

mogilny@phys.bsu.unibel.by

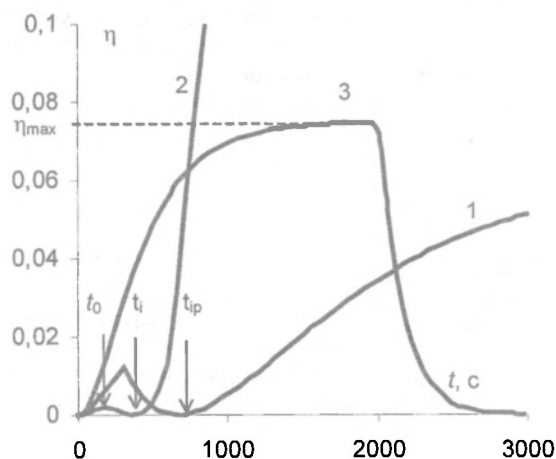
Разработаны экспериментальные методики определения коэффициента захвата подвижных низкомолекулярных примесей фотоиндуцированными дефектами, созданными фотодимеризацией в антраценсодержащих полимерных слоях. Получен набор его значений для растворов 9-антральдегида в различных полимерах в широком температурном диапазоне. Установлена высокая эффективность захвата при температурах термолита фотодимеров. Предложен качественный механизм захвата.

Введение

Взаимодействие света со стеклообразными полимерными слоями, содержащими фотодимеризующиеся производные антрацена, приводит к ряду эффектов, которые нашли применение в фазовой оптической записи [1]. К ним относятся сопровождающие фотодимеризацию монозамещенного антрацена изменение рефракции, приводящее к изменению показателя преломления слоя, а также изменение молекулярной геометрии, являющееся основой термоактивируемого образования поверхностных фоторельефов. Особо отметим явление фотоиндуцированного захвата подвижных фотонейтральных молекул (остаточного растворителя) и инициирование световым воздействием их диффузии [1, 2]. Нами было обнаружено [2, 3], что фотодимеризация производных антрацена в стеклообразных полимерных слоях создает дефекты структуры (фотопродукт + полимерное окружение), которые способны захватывать подвижные фотонейтральные молекулы остаточного растворителя. Этот эффект имеет большое значение для голографической записи, поскольку иницируемая захватом диффузия фотонейтральных молекул существенно изменяет динамику голографической записи в таких материалах, приводя к инверсии фазового контраста и усилению голограмм [3]. Кроме того, создание световым воздействием дефектов в полимерном слое придает среде сенсорные свойства ввиду высокой чувствительности свойств дефектов к температуре и внешним механическим воздействиям. Настоящая работа посвящена исследованию эффективности захвата фотонейтральных молекул фотодимерами 9-антральдегида в различном полимерном окружении.

1. Методика определения коэффициента захвата

Экспериментально захват исследовали двумя способами: по десорбции остаточного растворителя из слоев с различной степенью однородного экспонирования [1], и с помощью разработанной нами голографической методики [1, 4]. Первый способ является более простым, однако позволяет работать только с открытыми слоями большой площади (несколько см²). Этим недостатком лишен голографический способ. При формировании пропускающих голограмм (объемных или двумер-



Характерные зависимости дифракционной эффективности от времени с инверсией в постэкспозиционный период (1), в процессе записи (2), а также в условиях термолита фотодимеров (3): $t_e=300$ (1), 600 (2), 2000 с (3)

ных) диффузия фотонейтральных молекул, иницируемая их захватом, приводит к характерной кинетике дифракционной эффективности (ДЭ) (рис.). Особенностью процесса является инверсия фазового контраста голограммы (нулевое значение ДЭ в процессе экспонирования (кривая 2, точка t_i) и в постэкспозиционный период (кривая 1, точка t_{ip})). По времени инверсии согласно модели динамики фазовых голограмм [2] можно определить коэффициент захвата δ (отношение числа захваченных молекул к числу фотодимеров):

$$\delta = \frac{(2R_M - R_D)t_i}{R_S[t_i + \gamma^{-1}(\exp(-\gamma t_i) - 1)]}, \quad (1)$$

$$\delta = \frac{(2R_M - R_D)t_e}{R_S[t_e - \gamma^{-1}(\exp(\gamma t_e) - 1)\exp(-\gamma t_{ip})]}, \quad (2)$$

где R_M , R_D , R_S – молярные рефракции производного антрацена, его фотодимера и фотонейтральной примеси (растворителя), t_e – время экспонирования, $\gamma = 4\pi^2 D/d^2$. D – коэффициент диффузии растворителя, d – период голографической

решетки. Величина γ определяется по наклону постэкспозиционного участка зависимости амплитуды модуляции показателя преломления Δn , линейного в координатах $(\ln(d\Delta n/df); f)$. Величина Δn связана с ДЭ η соотношениями [5]:

$$\eta = \sin^2(x), \quad (3)$$

$$\eta = J_1^2(2x), \quad (4)$$

где $x = \pi l \Delta n / (\lambda \cos \Theta)$, l – толщина слоя, λ – длина волны зондирующего света, Θ – угол падения пучка на голограмму, J_1 – функция Бесселя. Выражение (3) применимо для объемных голограмм, (4) – для двумерных. В некоторых случаях величину δ удобнее измерять по моменту t_0 наступления максимума ДЭ (рис., кривая 2) в процессе записи:

$$\delta = \frac{(2R_M - R_D)}{R_S [1 - \exp(-\gamma t_0)]}. \quad (5)$$

При повышении температуры до 350 К голограммы переходят в динамический режим [1], обусловленный термолизом фотодимеров (кривая 3). В этом случае величина δ находилась из уравнения, определяющего стационарное значение амплитуды модуляции показателя преломления Δn_{max} :

$$\Delta n_{max} = \frac{(\gamma^2 + 2)^2}{6n} kT [R_D - \alpha K_{1,2} + R_S \delta]. \quad (6)$$

Значение Δn_{max} рассчитывается с помощью (3), (4) по экспериментально измеряемой величине η_{max} (рис). Величина k пропорциональна амплитуде модуляции записывающего света при записи, а время жизни фотодимера τ определяли по наклону постэкспозиционного участка зависимости Δn от времени в полулогарифмических координатах [1].

II. Результаты и обсуждение

Типичные экспериментальные результаты, полученные при измерении величины δ , представлены в таблице. Анализ экспериментальных данных позволил установить следующие закономерности. В герметизированных дополнительной стеклянной подложкой слоях, где релаксация механических напряжений, очевидно, затруднена, величина δ имеет более высокие значения по сравнению со слоями с открытой поверхностью (например, в герметизированных слоях на основе полиметилметакрилата (ПММА), содержащих хлороформ, типичные значения δ при температурах 293-318 К лежат в диапазоне 1,7-3,4, тогда как в открытых слоях $\delta < 1$).

Наблюдается корреляция между величинами коэффициента захвата и диффузии молекул растворителя при постоянной температуре в виде уменьшения δ с ростом D . Сопоставление δ , полученных при различных температурах и соответствующих приблизительно одинаковым коэф-

Таблица

Коэффициенты диффузии и захвата подвижных фотонейтральных молекул фотодимерами 9-антралядегида в полимерных слоях

Условия определения	Полимерная основа	Захватываемый компонент (растворитель)	T, K	D, м ² ·с ⁻¹	δ	d, мкм	
Динамика голографических решеток	ПММА	Хлороформ	293	5,1 · 10 ⁻¹⁶	2,6	2,3	
			293	5,2 · 10 ⁻¹⁶	2,9	3,0	
			293	1,6 · 10 ⁻¹⁵	1,6	3,8	
			293	9,5 · 10 ⁻¹⁶	2,1	3,8	
			315	1,4 · 10 ⁻¹⁵	3,4	6,7	
			315	1,9 · 10 ⁻¹⁵	3,3	6,7	
			316,5	1,6 · 10 ⁻¹⁴	1,7	6,7	
			358,5	1,3 · 10 ⁻¹³	2,5	6,7	
			361	2,8 · 10 ⁻¹³	2,6	6,7	
			366,5	5,7 · 10 ⁻¹³	3,8	6,7	
	Ацетонитрил			296	-	<1,4	2,7
				296	-	<1,3	6,2
	ПБМА	Хлороформ		293	2,4 · 10 ⁻¹⁵	2,0	7,0
				293	4,8 · 10 ⁻¹⁵	1,9	7,0
Десорбция из однородного слоя	ПММА	Хлороформ	293	-	0,98	-	
			315	-	0,86	-	
			318	-	0,94	-	
	Ацетон			293	-	0,65	-
				327	-	0,82	-

* Вследствие малой величины молярной рефракции ацетонитрила ($R_S = 11,2$ см³·моль⁻¹) и коэффициента захвата модель позволяет сделать оценку только верхней границы коэффициента захвата и не позволяет определить коэффициент диффузии.

фициентам диффузии указывает на возрастание этой величины в диапазоне 293-315 К [1]. Захват сохраняется и при температурах вблизи температуры стеклования, более того, коэффициент захвата в ПММА возрастает до величин, близких к 4. По-видимому, существенную роль при захвате играет молекулярная геометрия фотопродукта, а также параметры захватываемых молекул (растворителя). Молекула фотодимера имеет характерную геометрию с четырьмя примерно равными по объему полостями [1]. Их максимальное заполнение и определяет предельное значение коэффициента захвата. Более эффективно захва-

тываются молекулы, объем которых примерно равен объему полостей (хлороформ). Рассчитанный по методике [6] объем молекулы хлороформа равен $7,35 \cdot 10^{-27}$ м³, а полости фотодимера – $9,1 \cdot 10^{-27}$ м³. Более вытянутые молекулы (ацетонитрил) имеют гораздо меньший коэффициент захвата. Другие фотореакции, приводящие к дефектообразованию и способные, подобно фотодимеризации, инициировать термоактивируемое рельефообразование (в частности, фотовосстановление ароматических кетонов, альдегидов и хинонов), практически не приводят к захвату.

Детально механизм захвата не исследован. Можно предложить достаточно обоснованную качественную модель [1]. В результате деформации полимерного окружения при увеличении эффективного объема молекулярного включения создается неоднородное поле механических напряжений. По-видимому, ему соответствует распределение потенциальной энергии фотонейтральной молекулы растворителя с максимумом на некотором расстоянии от фотодимера. В результате возникает своеобразный «запирающий» слой, удерживающий захваченную молекулу вблизи фотодимера.

В пользу развитой модели свидетельствует меньшая эффективность захвата в негерметизированных слоях, когда механические напряжения могут релаксировать за счет рельефообразования [3]. Вполне естественной также выглядит отмеченная корреляция между D и δ в рамках модели. Считая основным фактором, определяющим эти параметры, среднюю плотность материала, следует ожидать при ее возрастании падения коэффициента диффузии, но увеличения модуля упругости, т.е. увеличения энергии механических напряжений и, соответственно, высоты потенциального барьера. Температурный рост δ с этой точки зрения парадоксален, но является надежно установленным экспериментальным фактом. Объяснить это явление можно в рамках предположения об изменении с температурой вероятностей занятия фотонейтральными молекулами полостей фотодимера. Колебание значений δ вблизи величины 2 при температурах 293–323 К обусловлено, вероятно, тем, что в данных усло-

виях фотонейтральным подвижным молекулам доступны только две более открытые полости из четырех. Рост температуры приводит к повышению вероятности занятия фотонейтральными молекулами остальных полостей вследствие роста подвижности полимерных фрагментов. Модель захвата подтверждается также возрастанием δ с понижением температуры стеклования полимерной матрицы (в негерметизированном слое полибутилметакрилата (ПБМА), имеющего температуру стеклования 293 К, при температурах 290–300 К $\delta \approx 2$). Рост δ с увеличением пластичности материала обнаружен также в неоднородно деформированных слоях [7].

Заключение

Фотодимеризация производных антрацена в полимерном слое приводит к созданию центров, способных захватывать подвижные фотохимически нейтральные молекулы и инициировать диффузию незахваченных. Диффузия, приводя к динамике записываемых фазовых голографических решеток, открывает возможность голографического исследования явления. Разработаны голографические методики измерения коэффициента захвата. Получен набор его значений и обнаружена высокая чувствительность к температуре и состоянию полимерного материала. Предложена качественная модель явления.

Список литературы

1. Грицай Ю.В. Процессы формирования фазовых рельефов в полимерных слоях, содержащих фотодимеризующиеся производные антрацена: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 – Минск, 2000. – 128 с.
2. Могильный В.В., Грицай Ю.В. // Опт. и спектр. – 1997. – Т. 83, № 5. – С. 832.
3. Могильный В.В., Грицай Ю.В. // Письма в ЖТФ. – 1995. – Т. 21, № 24. – С. 66.
4. Могильный В.В., Грицай Ю.В. // Лазерная физика и спектроскопия: Труды III Международной конференции, г. Гродно. – Мн., 1997. – Т. 2. – С. 324.
5. Шварц К.К. Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. – Рига: Зинатне, 1986. – 232 с.
6. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Китайгородский А.И. // ВМС. – 1970. – Т. 12А, № 3. – С. 494.
7. Mogilny V.V., Gritsai Y.V. // Proceed. SPIE. – 1997. – Vol. 3402. – P.100.

PHOTOINDUCED CAPTURE OF MOBILE MOLECULES IN ANTHRACENE-CONTAINING POLYMERIC LAYERS

Yu.V.Gritsai, U.V.Mahilny

Belarusian State University, physical optics division, F. Scoriny av., 4, Minsk, 220050, Belarus
mogilny@phys.bsu.unibel.by

Photodimerization of anthracene derivatives in a polymeric layer results in creation of centers, capable to trapping of photochemically neutral and mobile molecules (residual solvent) and to initiate a diffusion of non-trapped molecules. The diffusion leads to dynamics of recorded phase holographic gratings and opens an opportunity of holographic research of the phenomenon.

Holographic technique of capture coefficient (trapped molecules number ratio to photodimer's number) measurement under photodimers stability and thermolysis is developed. Set of the capture coefficient values is received in the case of photodimerization of 9-anthraldehyde in the matrix on the basis of poly(methylmethacrylate) and poly(butyl-methacrylate) for different solvents in a temperature range from 293 up to 373 K. An increase of the capture coefficient is found out at increasing temperature, reducing diffusion coefficient and vitrification temperature of polymeric matrix. Abnormally sharp growth of the capture coefficient is marked near to photodimer's thermolysis temperature. It is established that the capture process is defined by a change of molecular geometry and volume at photodimerization. Qualitative model of the capture is offered. It is based on the assumption of "lock-in" of solvent molecules by a potential barrier created by polymeric environment.

The phenomena of the capture and photodiffusion can be used in dynamic holography and sensor systems.