

Д.Н. МАРМЫШ, В.В. МОГИЛЬНЫЙ

ДИФфуЗИОННОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ РЕШЕТОК ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В СЛОЯХ АНТРАЦЕНСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ С ДОБАВКАМИ 9-АНТРАЛЬДЕГИДА

Postexposure modification of refractive index gratings has been investigated in the layers of anthracene-containing copolymer doped with 9-anthraldehyde. Photoconnection to polymer is established to be basic way of 9-anthraldehyde photoconversion under the concentrations up to 3 mol. %. A suppression of the diffusion modification of the gratings is revealed and attributed to relaxation of photoinduced mechanical stresses.

Фотоиндуцированная диффузия во многих случаях положительно влияет на свойства фазовых голографических материалов, усиливая и стабилизируя записываемые в них голограммы [1, 2]. К числу голографических сред с диффузионным усилением относятся полимерные материалы, содержащие фотодимеризующиеся производные антрацена [3]. Образующийся при фотохимической реакции фотодимер способен связывать молекулы остаточного растворителя [4]. При пространственно неоднородном распределении фотодимера неоднородным оказывается распределение связанных и свободных молекул растворителя. Диффузия последних приводит к выравниванию их концентрации и усилению записываемых изображений. Стабильность голограмм, записанных в такой среде, определяется диффузией фотодимера и оказывается недостаточной для большинства практических применений. Диффузию фотодимера можно предотвратить, если одна из образующих его антраценовых молекул присоединена к полимерной матрице, а вторая - свободна. В этом случае можно ожидать большего усиления голограмм благодаря диффузии как свободных молекул растворителя, так и неприсоединенных молекул производных антрацена. Распределение последних после завершения диффузионной релаксации в слое может быть однородным, что позволяет рассчитывать на фиксирование усиленных голограмм некогерентным излучением [5].

В настоящей работе исследуется постэкспозиционная кинетика амплитуды модуляции фотоиндуцированных решеток показателя преломления в слоях сополимера метакрилового эфира оксиметилантрацена с бутилметакрилатом (МЭОМА-БМА), содержащих 9-антральдегид (9-АА). В этой среде при возбуждении 9-АА можно ожидать фотоприсоединения его молекул к боковым антраценовым группам сополимера и возникновения фотоиндуцированной диффузии 9-АА.

Предположим, что регистрирующая среда содержит светочувствительные молекулы, способные образовывать перекрестный фотодимер со звеньями полимерной матрицы, связывающий молекулы растворителя. Экспонирование в течение времени t_e создает в слое синусоидальные распределения концентраций присоединенных к макромолекулам фотопродуктов (перекрестных фотодимеров), антраценовых звеньев, молекул 9-АА, свободных и связанных молекул растворителя. Будем учитывать диффузию 9-АА и свободных молекул растворителя. Используем выражение, следующее из формулы Лорентц - Лоренца [3]:

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} \sum_i R_i \Delta c_i,$$

где n - показатель преломления слоя, Δc_i и R_i ($i=A, M, D, S$) - амплитуды модуляции и молярные рефракции 9-АА, антраценового звена, перекрестного фотодимера и растворителя соответственно. Решение одномерного диффузионного уравнения, описывающего деградацию распределения концентрации подвижного компонента среды с его начальным синусоидальным распределением в слое, имеет вид [6]:

$$\Delta c_i(t) = \Delta c_i(t_e) e^{-\gamma_i(t-t_e)},$$

где $\gamma_i = 4\pi^2 D_i / d^2$, D_i - коэффициент диффузии 9-АА и растворителя ($i=A, S$), d - период световой решетки. Учитывая равенство, определяемое видом фотореакции:

$$|\Delta c_{A0}| = |\Delta c_D| = |\Delta c_M|,$$

получим выражение для амплитуды модуляции показателя преломления в момент прекращения экспонирования и в постэкспозиционный период:

$$\Delta n(t \geq t_e) = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} \Delta c_{A0} \left(R_D - R_M + R_S \delta_S - R_A e^{-\gamma_A(t-t_e)} - R_S \delta_S e^{-\gamma_S(t-t_e)} \right), \quad (1)$$

где Δc_{A0} - амплитуда модуляции 9-АА в момент времени $t=t_e$, δ_S - коэффициент связывания (количество молекул растворителя, связываемых одним фотодимером), определяющийся выражением $\delta_S = \Delta c_S / \Delta c_D$.

Тогда коэффициент диффузионного преобразования Δn будет задаваться выражением:

$$M = \Delta n(\infty) / \Delta n(t_e) = \frac{R_D - R_M + \delta_S R_S}{R_D - R_M - R_A}. \quad (2)$$

Используя приближение аддитивности рефракции по групповым вкладам [7] и то, что молекулы антраценового звена и перекрестного фотодимера отличаются от молекул 9-АА и их фотодимера наличием группы СОН, легко показать, что в выражении (2) вместо R_M и R_D можно использовать значения R_A и рефракцию фотодимера 9-АА R_{FD} соответственно ($R_A = 62,4$, $R_{FD} = 110$ см³·моль⁻¹ [3]). Тогда получим при $\delta_S = 2$ (величина, характерная для фотодимера 9-АА [8]) в качестве оценки значение $M \approx -6$. Усиление модуляции n возникает благодаря тому, что диффузия делает распределения концентраций 9-АА и свободного растворителя однородными. Знак «минус» отражает тот факт, что в этом процессе происходит инверсия распределения n , т. е. Δn меняет знак.

Экспериментальные исследования проводились с помощью волноводной и голографической методик. Первая из них использовалась для высокопластифицированных растворителем слоев (~80 вес. % растворителя, быстрая диффузия, периоды световой решетки 300-400 мкм). Она заключается в измерении координат точек m -линий, наблюдаемых в поперечном сечении конического пучка He - Ne-лазера, отраженного от основания призмы с нанесенным на него исследуемым слоем [9-11]. Координаты точек m -линий определяются показате-

лем преломления n микрообластей слоя и изменяются вместе с ним, что позволяет по форме этих линий рассчитывать распределение n в плоскости слоя с точностью $\sim 5 \cdot 10^{-4}$. Экспонирование излучением, поглощаемым только молекулами 9-АА (лампа накаливания, светофильтр ЖС-12), проводили через прижатую к слою маску. При этом освещенность слоя менялась от нулевого до максимального значения с периодом 300-400 мкм вдоль направления m -линий, что позволяло получать кинетики Δn . Слои, в которых концентрация 9-АА составляла 3, 4 и 6 мол. %, готовились следующим образом: основание призмы поливали раствором и закрывали тонким кварцевым стеклом для предотвращения десорбции растворителя из слоя. Толщина h регистрирующих слоев составляла $10 \div 20$ мкм, в качестве растворителя использовался хлороформ.

Для более сухих слоев (~ 10 и менее вес. % растворителя, медленная диффузия, период световой решетки $1,3 \div 8,2$ мкм) применялась голографическая методика. Слои толщиной 60-90 мкм готовились методом полива раствора на подложку с последующей сушкой при 50-60 °С в течение 1-2 ч. Помимо слоев с открытой поверхностью использовались образцы с покровными слоями из тонкого стекла, закрепление которых осуществлялось припрессовыванием в течение 10 мин при температуре ПО °С. Запись голографических решеток велась излучением аргонового лазера ЛГ-106М ($\lambda=488$ нм) в попутных пучках. Слежение за дифракционной эффективностью (ДЭ) осуществлялось фотодиодом на длине волны He - Ne-лазера, на которой образцы не поглощают свет ($\lambda=633$ нм). Записанные голографические решетки считали объемными, поэтому относительные значения амплитуды модуляции показателя преломления $\Delta n_{\text{отн}}$ определяли по измеренным величинам ДЭ с помощью выражения [12]:

$$\Delta n_{\text{отн}} = \pm \frac{\arcsin \sqrt{\eta}}{\arcsin \sqrt{\eta_{\text{max}}}},$$

где η - текущее значение и η_{max} - максимальное значение ДЭ, достигаемое после инверсии; формула со знаком «-» описывает кинетику до, а со знаком «+» - после инверсии.

Коэффициент преобразования определяли из выражения:

$$M = \frac{1}{\Delta n_{\text{отн}}(t_e)},$$

где $\Delta n_{\text{отн}}(t_e)$ - относительное значение амплитуды модуляции показателя преломления в момент времени t_e .

На рис. 1 приведены темновые кинетики Δn для сильно пластифицированных слоев с различной концентрацией 9-АА. Для них характерно уменьшение $|\Delta n|$ после прекращения экспонирования, инверсия и рост этой величины до максимального значения. Для образцов, содержащих более 3 мол. % 9-АА, затем происходит уменьшение Δn . Оно тем существеннее, чем выше концентрация 9-АА (рис. 1 б). Кинетика $|\Delta n|$ для образцов с содержанием 9-АА 3 мол. % хорошо ап-

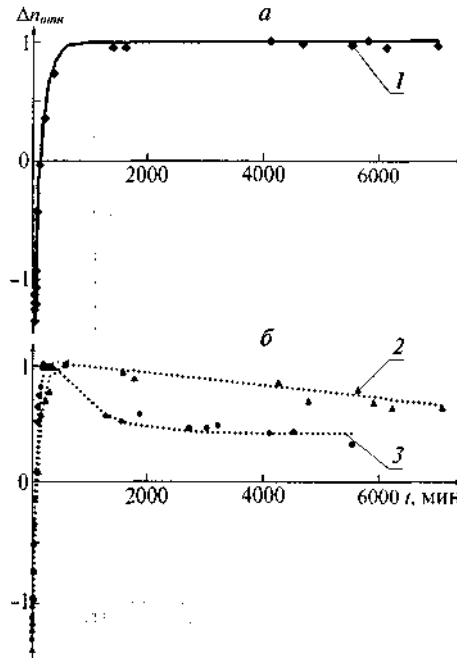


Рис. 1. Темновые кинетики относительной амплитуды модуляции показателя преломления в пластифицированных слоях ($d=335$ мкм (1, 2), 245 мкм (3); содержание 9-АА: 3 мол. % (1), 4 мол. % (2), 6 мол. % (3))

проксимируется выражением $y=y_0-A\exp[-\gamma(t-t_e)]$ (рис. 1 а, кривая 1). В подобных условиях коэффициенты диффузии 9-АА и хлороформа отличаются более чем в 10 раз [13], что приводит к явному отклонению от экспоненциальности. В рассматриваемом случае такое отклонение не наблюдается, поэтому можно с достаточным основанием предположить, что диффундирует только один компонент (либо 9-АА, либо растворитель). Для определения типа диффузанта через маску проводилось слежение за оптической плотностью образцов (Srescord M40) после их экспонирования через эту же маску и однородное экспонирование слоя после окончания процесса диффузионной модификации. Оптическая плотность на длине волны поглощения 9-АА нарастала (рис. 2), а $|\Delta n|$ при однородном экспонировании в течение времени, много большего времени записи фазового изображения, оставалась постоянной, что свидетельствует о направленной в экспонированные области диффузии 9-АА и конечном однородном его распределении в слое.

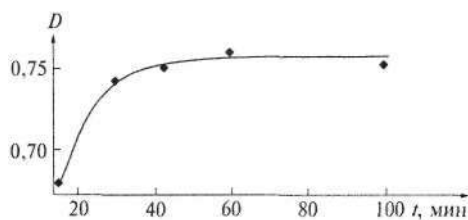


Рис. 2. Постэкспозиционная кинетика оптической плотности в экспонированных областях (4 мол. % 9-АА, $d=400$ мкм, $\lambda=24\,000$ см⁻¹)

Естественно предположить, что стирание фазового изображения в образцах с содержанием 9-АА более 3 мол. % вызывается диффузией подвижных фотодимеров, образованных двумя молекулами 9-АА. Тогда можно сделать вывод, что фотоприсоединение молекул 9-АА к антраценовым звеньям сополимера - существенно преобладающий канал фотопревращений в пластифицированных слоях при содержаниях 9-АА вплоть до 3 мол. %.

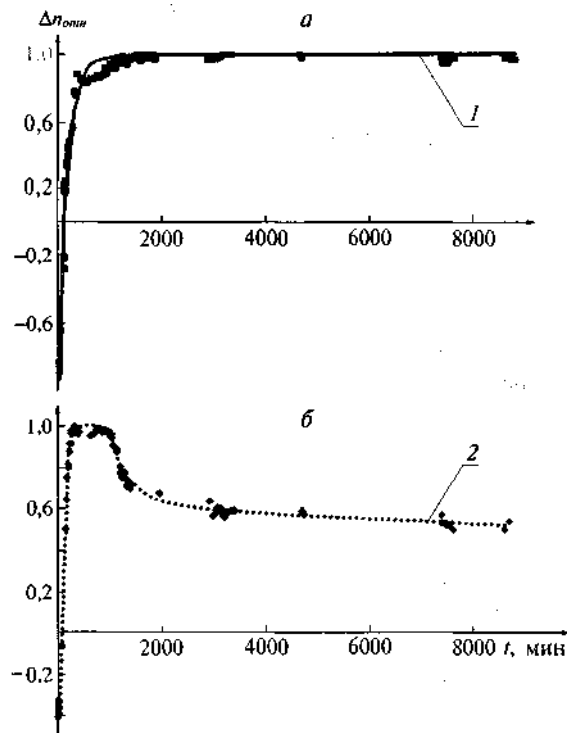


Рис. 3. Темновые кинетики относительной амплитуды модуляции показателя преломления в «сухих» слоях ($d=8,2$ мкм; содержание 9-АА: 3 мол. % (1) и 6 мол. % (2))

Типичные кинетики амплитуды модуляции показателя преломления в более сухих слоях с различной концентрацией 9-АА представлены на рис. 3. Зависимости демонстрируют те же характерные признаки, что и кривые, полученные с помощью волноводной методики для слоев с большим содержанием растворителя (см. рис. 1). Для фазовых решеток, записанных в образцах с содержанием 9-АА выше 3 мол. %, после достижения максимального значения также наблюдалось уменьшение Δn . Решетки, записанные в слоях с 3 мол. % 9-АА, демонстрируют стабильность, а кинетики Δn хорошо аппроксимируются выражением $y=y_0-A\exp[-\gamma(t-t_e)]$ (см. рис. 3 а), непосредственно следующим из (1) при $\delta_S=0$. Следует отметить, что

коэффициент преобразования M фазовых решеток, записанных в образцах с 6 мол. % 9-АА, заметно выше, чем для образцов с 3 мол. %. Это обусловлено тем, что разница концентраций 9-АА в максимумах и минимумах интерференционной картины больше при одинаковом фотопревращении для слоев с 6 мол. % 9-АА, чем содержащих 3 мол. %, так как в них при образовании одного фотодимера расходуются две молекулы 9-АА. В высокопластифицированных слоях такого различия коэффициентов преобразования не наблюдалось, видимо, из-за меньшей разницы между коэффициентами диффузии 9-АА и его фотодимера.

В наших экспериментах преобразование решеток показателя преломления для образцов с содержанием 9-АА менее 3 мол. % происходило с коэффициентами $0,7 \div 1,2$, в то время как согласно (2) даже при $\delta_S=0$ $|M|>3$. Выражение (1), с помощью которого получено (2), предполагает, что изменение локальной плотности материала вызывается лишь изменением концентрации диффундирующих частиц. Известно, однако, [14], что следствием фотодимеризации в полимерном слое становятся механические напряжения, неоднородность которых повторяет неоднородность концентрации фотодимеров. Параллельно основному диффузионному процессу может развиваться процесс релаксации этих напряжений. Можно представить по крайней мере два пути такой релаксации. Первый из них - это перенос свободного объема в направлении от минимумов освещенности (концентрации фотодимеров) к максимумам; второй - перенос молекул растворителя в противоположном направлении. Оба релаксационных процесса могут быть «синхронизированы» с диффузией 9-АА: объемы, оставленные «ушедшими» молекулами 9-АА, либо «сжимаются», вызывая преимущественную усадку материала в минимумах освещенности и расширение - в максимумах, либо заполняются молекулами растворителя. В макроскопическом масштабе эти процессы подобны диффузии элементов свободного объема и молекул растворителя с коэффициентом диффузии 9-АА, т. е. существенно не искажают многоэкспоненциальность кинетических кривых. Формально в грубом приближении такой перенос свободного объема и растворителя можно представить как движение частиц с отрицательной рефракцией $-R_{SV}$ в результате их связывания фотодимерами с коэффициентом δ_{SV} . По аналогии с (1), считая $\delta_S=0$, получим выражение:

$$\Delta n(t \geq t_e) = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} (R_D + R_M - R_{SV}\delta_{SV} - (R_A - R_{SV}\delta_{SV})e^{-\gamma_A(t-t_e)}) \Delta c_A(t_e),$$

из которого следует коэффициент преобразования:

$$M = \frac{R_D - R_M - \delta_{SV}R_{SV}}{R_D - R_M - R_A}.$$

Естественно, что отрицательное слагаемое $-R_{SV}\delta_{SV}$ уменьшает абсолютное значение M .

Приведенные в таблице данные показывают, что величины коэффициента преобразования M и произведения $R_{SV}\delta_{SV}$ незначительно реагируют на изменение коэффициента диффузии почти на 5 порядков, т. е. при весьма существенных вариациях доли остаточного растворителя. Это обстоятельство может быть связано с наличием двух релаксационных механизмов, каждый из которых способен компенсировать снижение влияния другого. Рост содержания растворителя может ослаблять воздействие переноса свободного объема, но усиливать влияние своего собственного переноса и наоборот.

В целом причиной относительно слабого преобразования решеток показателя преломления следует считать увеличенный объем фотодимера по сравнению с объемом пары молекул, из которой он возникает. Это обстоятельство в первую очередь определяет возникновение механических напряжений и предполагаемые релаксационные процессы, следовательно, ограничивает величину коэффициента преобразования решеток.

Параметры записи и преобразования фазовых изображений

Экспериментальный метод	C, мол. %	t_e , с	d, мкм	D, м ² с ⁻¹	M	$R_{SV}^{\delta_{SV}}$, см ³ ·моль ⁻¹
m-Линии	3	335	350	$3,5 \cdot 10^{-13}$	-0,7	37,2
	4	335	300	—	-0,7	—
	6	245	400	—	-0,7	—
Голографические решетки (образцы с покровным слоем)	3	180	1,3	$6,6 \cdot 10^{-18}$	-0,9	34,3
	3	240	1,3	$6,6 \cdot 10^{-18}$	-1,0	32,8
	6	120	1,3	—	-1,4	—
	6	180	1,3	—	-1,7	—
Голографические решетки (образцы без покровного слоя)	3	165	8,2	$1,5 \cdot 10^{-16}$	-1,1	31,3
	3	330	8,2	$2,0 \cdot 10^{-16}$	-1,2	29,8
	6	50	8,2	—	-2,4	—
	6	60	8,2	—	-2,2	—

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что материалы рассмотренного типа, базирующиеся на присоединении антраценовых молекул к полимерной основе посредством реакции фотодимеризации, не формируют стабильных фазовых голограмм с коэффициентом постэкспозиционного усиления, существенно превышающего 1. Однако они обеспечивают инверсию голограмм, что может быть использовано при обработке голографических изображений. Существенное же усиление может быть достигнуто в режиме записи скрытого изображения [15].

1. Вениаминов А.В., Седунов Ю.Н., Попов А.П., Бандюк О.В. // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 81. № 4. С. 676.
2. Veniaminov A., Bartsch E. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2002. Vol. 4. № 4. P. 387.
3. Могильный В.В., Грицай Ю.В. // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. № 5. С. 832.
4. Mogilny V.V., Gritsai Y.V. // Proceed. SPIE. 1996. Vol. 2896. P. 125.
5. Андреева О.В., Бандюк О.В., Парамонов А.А. и др. // Опт. журн. 2000. Т. 67. № 12. С. 27.
6. Кошляков Н.С., Глинер Э.Б., Смирнов М.М. Основные дифференциальные уравнения математической физики. М., 1962. С. 531.
7. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976.
8. Грицай Ю.В., Могильный В.В. // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 6. С. 997.
9. Мармыш Д. Н. // Тезисы докладов XI Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов «Физика конденсированного состояния», Гродно, 23-25 апр. 2003 г., Беларусь. Гродно, 2003. С. 147.
10. Ding T., Garmire E. // Appl. Opt. 1983. Vol. 22. № 20. P. 3177.
11. Monneret S., Huquet-Chantome P., Flory F. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2002. Vol. 2. № 3. P. 188.
12. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. М., 1973. С. 687.
13. Грицай Ю.В., Могильный В. В. // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 95. № 3. С. 520.
14. Могильный В.В., Грицай Ю. В. // Письма в журн. техн. физ. 1995. Т. 21. №24. С. 66.
15. Могильный В.В., Грицай Ю. В. // Там же. 2001. Т. 27. № 2. С. 42.

Поступила в редакцию 20.09.2004.

Денис Николаевич Мармыш - аспирант кафедры физической оптики.
Владимир Васильевич Могильный - доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической оптики.