

УДК 535.217:535.555

*А.В. ТРОФИМОВА, В.В. МОГИЛЬНЫЙ*

### **КИНЕТИКА ФОТОНАВЕДЕННОГО ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В СЛОЯХ БЕНЗАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

The photoinduced birefringence recording in the layers of benzaldehyde-containing polymers is investigated. The alternating birefringence sign and the concentration changing of it's kinetics are interpreted on the basis of the model including the effect of benzaldehyde group dimerization. A considerable influence of nonradiative electron energy transfer from single benzaldehyde units to their dimers on the kinetics shape and the birefringence is noted.

Применения полимерных материалов с фотонаведенной оптической анизотропией (ориентирующие слои для жидких кристаллов, среды для поляризационной оптической записи и др.) часто требуют высокой фото- и термостабильности записанного поляризационного изображения. Однако наиболее известные полимеры, демонстрирующие фотоанизотропию, не обеспечивают достаточной устойчивости изображений. К ним относятся полимеры азобензольного типа [1]. В них фотоанизотропия создается последовательными актами транс-цис-транс фотоизомеризации, удаляющими хромофоры от направления колебаний электрического поля световых волн. Термоизомеризация относительно легко хаотизирует образующийся ориентационно-упорядоченный ансамбль [2]. Тепловое разупорядочивание характерно и для полимеров, содержащих циннамоильные [3] и халконовые группы [4], обладающие высокой анизотропией поляризуемости. Продукт их основной фотореакции (фотодимеризации) теряет анизотропию, что при линейной поляризации излучения создает неоднородное угловое распределение непрореагировавших групп и двулучепреломление материала. И в этом случае тепловая хаотизация происходит достаточно интенсивно. Вклад фотоизомеризации в процесс записи двулучепреломления в циннамат- и халконсодержащих полимерах [5], естественно, не может ослабить тепловую деградацию фотоанизотропии.

В работах [6, 7] показано, что устойчивое двулучепреломление может быть записано в слоях полимеров, содержащих бензальдегидные группы. Фотоанизотропию этих материалов связывают с ансамблем ориентированных фотопродуктов – сшивок между макромолекулами [6], а термостабильность анизотропии – с отсутствием вращательной подвижности этих сшивок.

Очевидно, что величина наводимой анизотропии зависит от доли фоточувствительных фрагментов в макромолекулах, т. е. от их концентрации в слое. Рост последней должен ограничиваться миграцией энергии электронного возбуждения, подавляющей фотоселекцию.

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании кинетик фотоиндуцированного двулучепреломления при его записи в полимерном материале, содержащем различное количество бензальдегидных групп.

### Материал и методика

В экспериментах использовались полимеры с бензальдегидной группой в боковой цепи, подобные сополимерам *p*-винилбензальдегида [8]. Слои для записи двулучепреломления готовили следующим образом: выливали раствор материала на подложку, а затем сушили. Значения толщины полученных слоев (20÷30 мкм) измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Содержание фотоиндуцируемых бензальдегидных фрагментов варьировали в диапазоне 2÷10 мол. %.

Экспонирование образцов, помещенных в термостатируемую камеру при температуре 21 °С, осуществляли линейно поляризованным излучением ртутной лампы ДРШ-250. Поляризация при этом обеспечивалась стопой кварцевых пластинок, установленных под углом Брюстера. Освещенность в плоскости образца определяли с помощью измерителя средней мощности и энергии лазерного излучения ИМО-2Н.

Двулучепреломление измеряли одновременно с его записью зондированием полимерного слоя поляризованным излучением полупроводникового лазера с длиной волны  $\lambda = 650$  нм (рис. 1). Лазерный пучок (1) дважды проходил через экспонированный участок образца (2), отражаясь от окна камеры. После прохождения второго линейного поляризатора (4), скрещенного с первым (3), выходящий пучок регистрировался с помощью ФЭУ (5).

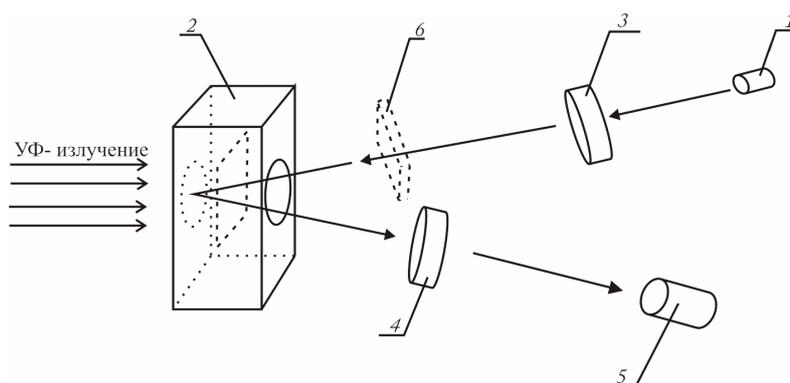


Рис. 1. Принципиальная схема измерения двулучепреломления: 1 – полупроводниковый лазер, 2 – образец в термостатируемой камере, 3, 4 – система скрещенных линейных поляризаторов, 5 – ФЭУ, 6 – фазовая пластинка

Абсолютное значение наводимого двулучепреломления рассчитывали по формуле

$$|\delta n| = \frac{\lambda}{2\pi \cdot z} \arcsin \sqrt{\frac{I_{\text{ВЫХ}}}{I_{\text{ВХ}}}}, \quad (1)$$

где  $I_{\text{ВХ}}$  и  $I_{\text{ВЫХ}}$  – интенсивность зондирующего пучка перед образцом и на фотоприемнике соответственно,  $z$  – толщина слоя. Знак двулучепреломления следует из его определения:

$$\delta n = n_{//} - n_{\perp},$$

где  $n_{//}$  и  $n_{\perp}$  – показатель преломления слоя для зондирующего пучка с плоскостью поляризации параллельной и перпендикулярной плоскости поляризации активизирующего излучения соответственно.

Для определения знака создаваемого двулучепреломления систему измерения дополняли фазовой пластинкой. До начала экспонирования  $I_{\text{ВЫХ}} > 0$  находили с помощью значения анизотропии самой пластинки. По мере записи двулучепреломления в образце наблюдали изменение  $I_{\text{ВЫХ}}$  либо в сторону увеличения ( $\delta n > 0$ ), либо в сторону уменьшения ( $\delta n < 0$ ).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 а приведены полученные в процессе экспонирования характерные кинетики наведенного двулучепреломления для слоев полимеров, содержащих 2, 5 и 10 мол. % бензальдегидных групп. Форма кривых с ростом концентрации фотоактивных фрагментов изменяется немонотонно. При наименьшем и наибольшем их содержании двулучепреломление имеет переменный знак (см. рис. 2 а, кривые 1, 3). Первоначально в слоях записывается отрицательная анизотропия, по абсолютной величине большая для материала с низкой концентрацией бензальдегидных групп. Затем  $\delta n$  становится положительным и нарастает до существенных значений уже для материала с наибольшим числом фотоактивных фрагментов. Для концентраций промежуточной величины (~5 мол. %) двулучепреломление отрицательно на протяжении всего процесса записи. Его абсолютная величина имеет максимум на начальном этапе, затем уменьшается, сохраняет свое значение на протяжении длительного времени и снова растет.

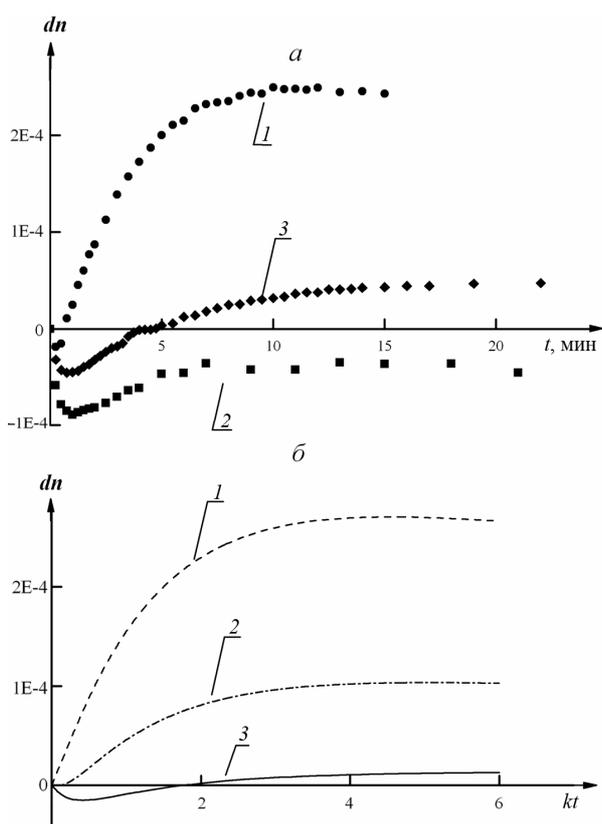


Рис. 2. Экспериментальные (а) и рассчитанные (б) кинетики двулучепреломления полимерных слоев при содержании бензальдегидных групп 10 (1), 5 (2) и 2 (3) мол. % ( $R_M=0,023$ ,  $R_A=0,045$ ,  $R_{PM}=0,022$ ,  $R_{PA}=0,047$  л/моль)

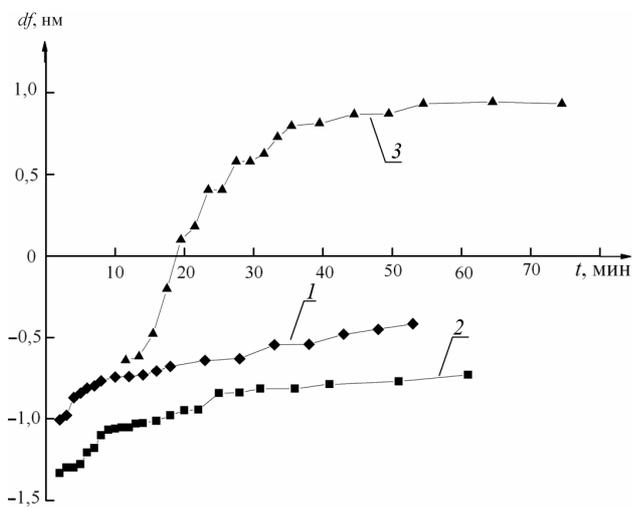


Рис. 3. Темновые кинетики двулучепреломления для слоев, содержащих 2 (1) и 5 (2, 3) мол. % бензальдегидных групп. Время экспонирования 2 (1, 2) и 10 (3) мин

представлений, можно предположить, что фотопревращения уединенных бензальдегидных групп (мономеров) и их димеров создают фотопродукты двух типов, ответственные за отрицательное и положительное двулучепреломление. Тогда рост концентрации бензальдегидных групп должен вызывать увеличение доли димеров и изменение соотношения вкладов отрицательного и положительного  $\delta n$ .

Считая, что димер образуется при расположении двух бензальдегидных фрагментов на расстоянии  $r_a \sim 1$  нм [8], долю «одиночных» звеньев и димеров в слоях исследуемых полимеров оценивали по [10]:

Постэкспозиционное темновое поведение фотоанизотропии зависит от того, на каком этапе записи прервано экспонирование. При прекращении экспонирования в области первого пика отрицательная разность хода ( $\Delta f = \delta n \cdot z$ ) затухает в течение нескольких десятков минут (см. рис. 3, кривые 1, 2) для всех исследованных полимеров. В случае материалов с промежуточной концентрацией фотоактивных групп прекращение экспонирования на более поздних этапах ведет к затуханию отрицательной анизотропии и смене ее положительной (рис. 3, кривая 3). Если при записи достигнут близкий к максимальному уровень положительной анизотропии, двулучепреломление становится стабильным и практически неизменным.

Чередование двулучепреломления различных знаков позволяет объяснить осцилляторная модель, описанная в работе [9]. Согласно ее представлениям положительное двулучепреломление в полимерном слое образуется в результате последовательных фотохимических превращений  $A \xrightarrow{h\nu} D \xrightarrow{h\nu} B$ . Промежуточная частица  $D$ , обладая наименьшей анизотропией поляризуемости, создает «задержку» в появлении положительного вклада в двулучепреломление, которое вначале может быть отрицательным. Однако такая модель не объясняет немонотонного изменения формы кинетических кривых с увеличением концентрации бензальдегидных групп.

Отрицательный пик на кинетической кривой может быть связан с наличием в слое двух разнородных молекулярных структур, подвергающихся фотопревращению и создающих фотопродукты с различной анизотропией поляризуемости. Если скорости двух фотореакций заметно отличаются друг от друга, то на кинетической кривой это может создать два максимума двулучепреломления противоположных знаков.

В работе [8] рассмотрены концентрационные изменения спектрально-кинетических характеристик фосфоресценции бензальдегидных звеньев в полимерных слоях и сделан вывод, что основная причина этого – ассоциация звеньев. Наиболее вероятно, что ассоциат имеет форму димера, в котором бензальдегидные структуры связаны диполь-дипольным взаимодействием. Исходя из этих

$$\frac{C_M}{C} = \exp[-V_a \cdot N_A \cdot C],$$

$$2C_A + C_M = C,$$
(2)

где  $C$  – общая концентрация бензальдегидных фрагментов,  $C_A$  и  $C_M$  – концентрации мономеров и димеров соответственно,  $V_a = \frac{4\pi}{3}r_a^3$ ,  $N_A$  – постоянная Авогадро. Результаты оценки концентраций для различного содержания бензальдегидных фрагментов в полимерном слое приведены в таблице.

**Параметры полимерных слоев с различным содержанием бензальдегидных групп**

Содержание бензальдегидных групп, мол. %	$C$ , моль/л	$C_A$ , моль/л	$P$
10	1,05	0,49	0,71
5	0,56	0,21	0,42
2	0,23	0,05	0,12

Согласно данным [11], квантовый выход фотопревращения мономеров ( $\sim 0,3$ ) существенно выше, чем димеров ( $\sim 0,04$ ). Это позволяет предположить, что за отрицательное двулучепреломление ответственны уединенные бензальдегидные группы, тогда как за положительное – их димеры. Гипотеза подтверждается разницей в устойчивости фотоанизотропии противоположных знаков. Ее можно объяснить, пользуясь представлениями, развитыми в работе [6]. Высокая устойчивость положительного двулучепреломления, по-видимому, возникает благодаря тому, что создающие его фотопродукты димеров с анизотропной рефракцией, превосходящей исходную для димера, входят в состав практически неподвижных сшивок. Относительно быструю деградацию отрицательного двулучепреломления естественно связать с тем, что отрицательную анизотропию определяют непрореагировавшие одиночные бензальдегидные группы, так как сшивки, создаваемые мономерами, имеют меньшую анизотропную рефракцию по отношению к самим мономерам.

Будем считать, что под действием линейно поляризованного излучения в оптически тонком полимерном слое проходят две мономолекулярные фотохимические реакции:  $M \xrightarrow{h\nu} PM$  и  $A \xrightarrow{h\nu} PA$ , преобразующие линейные осцилляторы  $M$  и  $A$  в параллельные им осцилляторы  $PM$  и  $PA$ . Тогда распределение осцилляторов по ориентациям в процессе экспонирования описывается функциями  $C_M(\theta, \varphi, t)$ ,  $C_A(\theta, \varphi, t)$ ,  $C_{PM}(\theta, \varphi, t)$ ,  $C_{PA}(\theta, \varphi, t)$ , которые могут быть найдены в результате решения следующей системы уравнений [6]:

$$\begin{cases} \frac{dC_M(\theta, \varphi, t)}{dt} = -k_M \cos^2 \theta \cdot C_M(\theta, \varphi, t), \\ \frac{dC_A(\theta, \varphi, t)}{dt} = -k_A \cos^2 \theta \cdot C_A(\theta, \varphi, t), \\ C_M(\theta, \varphi, t) + C_{PM}(\theta, \varphi, t) = C_M(\theta, \varphi, 0), \\ C_A(\theta, \varphi, t) + C_{PA}(\theta, \varphi, t) = C_A(\theta, \varphi, 0), \end{cases}$$
(3)

где  $k_M$  и  $k_A$  – константы скорости реакции мономеров и димеров соответственно, а  $\cos^2 \theta$  определяет вероятность поглощения осциллятором поляризованного света.

Расчет величины двулучепреломления  $\delta n = n_{//} - n_{\perp} = \Delta n_{//} - \Delta n_{\perp}$  осуществляли на основе формулы Лорентц – Лоренца согласно [12]:

$$\Delta n_{//,\perp} = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} \sum_{i=M,A,PM,PA} R_i [C_{i//,\perp}(t) - C_{i//,\perp}(0)],$$
(4)

где  $R_M, R_A, R_{PM}$  и  $R_{PA}$  – молярные рефракции частиц  $M, A, PM$  и  $PA$ ,

$$C_{i//}(t) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} C_i(\theta, \varphi, t) \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta d\varphi,$$

$$C_{i\perp}(t) = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} C_i(\theta, \varphi, t) \cdot \cos \varphi \cdot \sin^2 \theta \cdot d\theta d\varphi.$$
(5)

На рис. 2 б представлены рассчитанные по (2) – (5) зависимости величины  $\delta n$  от безразмерного параметра  $p=k_d t$  для сополимеров с различным содержанием бензальдегидных фрагментов. Отношение констант скорости фотолиза димеров и мономеров  $k_M/k_A \approx 6$  выбрано согласно данным работы [11]. Значения коэффициентов молярной рефракции  $R_M=0,023$  л/моль и  $R_A=0,045$  л/моль были рассчитаны по вкладам связей [13]. Расчетные кривые для сополимеров, содержащих 10 мол. % и 2 мол. % бензальдегидных фрагментов, качественно согласуются с экспериментальными зависимостями при определенных соотношениях между значениями рефракции исходных частиц и их фотопродуктов. При таких концентрациях существует область значений  $R_{PM}$  и  $R_{PA}$ , в которой наблюдается соответствие как формы кинетических кривых, так и порядка величины двулучепреломления (см. рис. 2 б, кривые 1, 3).

Экспериментальная кинетика двулучепреломления слоев полимеров средней концентрации (~5 мол. %) не соответствует расчетам. Положительные значения  $\delta n$ , величина которых должна расти согласно расчетам (см. рис. 2 б, кривая 2), не регистрируются в эксперименте (рис. 2 а, кривая 2). Эту особенность в рамках принятой модели можно интерпретировать как уменьшение вклада в анизотропию со стороны фотопродуктов, образуемых димерами бензальдегидных групп. Такое падение положительной составляющей  $\delta n$  естественно рассматривать как следствие ослабления фотоселекции димеров при возбуждении. Хорошо известная причина ориентационной хаотизации ансамблей электронно-возбужденных частиц в твердой фазе – это их возбуждение посредством безызлучательного переноса энергии. Возбуждение димеров бензальдегидных групп обменно-резонансным переносом энергии от мономеров выступает в качестве одного из существенных фотопроцессов в материалах, подобных рассматриваемым в настоящей работе [8]. Долю возбужденных мономеров  $P$ , передающих свою энергию димерам, можно оценить по формуле Перрена [14]:

$$P = 1 - \exp[-V_a \cdot N_A \cdot C_A]. \quad (6)$$

Для 2 мол. % значение  $P$  невелико (см. таблицу), т. е. момеры и димеры возбуждаются в основном независимо прямым поглощением активирующего излучения. Хотя для 10 мол. %  $P=0,71$ , возбуждение димеров преимущественно прямое и в этом случае, так как их концентрация многократно превосходит концентрацию мономеров. Для средних содержаний бензальдегидных групп значительны как концентрации мономеров, так и доля энергии их возбуждения, переносимая к димерам (см. таблицу), т. е. реализуются условия для понижения анизотропии ансамбля возбужденных димеров. Это и проявляется в снижении вклада положительного двулучепреломления, которое, однако, можно наблюдать после темновой деградации отрицательного двулучепреломления (рис. 3, кривая 3).

Анализ результатов показывает, что знакопеременная кинетика фотонаведенного двулучепреломления может быть объяснена образованием димеров бензальдегидных групп. Их фотопродукты создают устойчивую положительную фотоанизотропию материала за счет включения в состав сшивок. Возбуждение димеров происходит как прямым поглощением излучения, так и переносом энергии от мономеров, что снижает положительный вклад в двулучепреломление при сравнимых концентрациях одиночных и димеризованных бензальдегидных групп в слое.

1. Hwang U., You S., Kim J. // J. Kor. Phys. Soc. 2005. Vol. 46. P. S218.
2. Neversa U., Juniora D., Giacometti J. et al. // Mat. Res. 2003. Vol. 6. № 3. P. 409.
3. Sung S., Cho K., Nah H., Park J. // Polymer. 2006. Vol. 47. P. 2314.
4. Choi D., Cha Y. // Bull. Korean Chem. Soc. 2002. Vol. 23. № 3. P. 469.
5. Rusu E., Comanita E., Airinei A., Rusu G. // Ir. Polymer J. 1998. Vol. 7. № 3. P. 157.
6. Могильный В.В., Станкевич А.И. // Материалы V Междунар. конф. ВИТТ: в 2 ч. 2003. Ч. 1. С. 179.
7. Могильный В.В., Трофимова А.В., Станкевич А.И. // Материалы VI Междунар. конф. ВИТТ. Мн., 2005. С. 246.
8. Зятыков И.П., Могильный В.В. // ЖПС. 1984. Т. 41. № 3. С. 466.
9. Трофимова А.В. // Сб. тез. респ. конф. ФКС-XIV. Гродно, 2006. С. 249.
10. Knoester J., Van Himbergen J.E. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86. P. 3571.
11. Зятыков И.П., Казаков Н.П., Могильный В.В. Оптические свойства и особенности фотопроцессов в слоях сополимеров п-винилбензальдегида. Препринт № 250, Ин-т физики АН БССР. Мн., 1981. С. 31.
12. Могильный В.В. Полимерные фоторегистрирующие материалы и их применение: Курс лекций. Мн., 2003. С. 81.
13. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 199.
14. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977. С. 160.

Поступила в редакцию 06.11.07.

*Александра Владимировна Трофимова* – аспирант кафедры физической оптики.

*Владимир Васильевич Могильный* – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической оптики.