

Светоиндуцированная анизотропия показателя преломления азосодержащего полимера с жидкокристаллическими свойствами

М.С.Андреева, В.И.Шмальгаузен

Теоретически исследован процесс формирования светоиндуцированной решетки показателя преломления в азосодержащем фоточувствительном полимере с жидкокристаллическими (ЖК) свойствами. Из балансных уравнений для плотностей распределения транс- и цисизомеров азокрасителей получены уравнения для светоиндуцированных добавок к показателю преломления ЖК и аморфного полимеров. Рассчитаны частотные характеристики отклика показателя преломления на гармоническое возмущение для различных значений параметра ЖК порядка.

Ключевые слова: полимеры, жидкие кристаллы, показатель преломления, двухволновое взаимодействие, динамическая голография.

1. Введение

Азосодержащие фоточувствительные материалы [1] представляют большой интерес для использования в динамической голографии [2, 3], основанной на самодифракции когерентных световых пучков на записанной ими в нелинейной среде решетке показателя преломления. Исследование процессов перекачки энергии при двухволновом взаимодействии [4, 5] и формирования светоиндуцированной решетки показателя преломления позволяет полностью описать процесс записи динамических голограмм в нелинейном материале. Однако для каждого типа нелинейной среды существует свой механизм записи решетки, для описания которого требуется адекватная теоретическая модель. В настоящей работе рассматривается азосодержащий фоточувствительный полимер с жидкокристаллическими (ЖК) свойствами, для описания оптических свойств которого обычно используется феноменологический подход, однако он неудовлетворительно описывает некоторые режимы, реализующиеся в эксперименте [6]. Кроме того, коэффициенты феноменологического уравнения не могут быть выражены явно через микроскопические характеристики среды.

Подход, использованный в настоящей работе, позволяет преодолеть недостатки феноменологической модели. Он заключается в выводе уравнений для светоиндуцированных показателей преломления из балансных уравнений для плотностей углового распределения транс- и цисизомеров азокрасителя в азосодержащем полимере с ЖК свойствами.

2. Балансные уравнения для плотностей распределения транс- и цисизомеров

Химическое строение азосодержащего фоточувствительного гребнеобразного полимера с ЖК свойствами

М.С.Андреева, В.И.Шмальгаузен. Международный учебно-научный лазерный центр при МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119899 Москва, Воробьевы горы;
e-mail: andreeva_maria@mail.ru, shm@lado3.ilc.msu.su

Поступила в редакцию 6 мая 2003 г, после доработки – 1 июля 2003 г.

рассмотрено в [1]. Изменение его оптических свойств связано с обратимой трансцисизомеризацией азокрасителей (рис.1,а). Переход из транс- в цисформу при обычных условиях возможен только под действием света. Обратный переход возможен как под действием света, так и вследствие тепловой релаксации, характерное время которой τ_c определяется температурой и химическим строением полимера (рис.1,б). В отсутствие света ориентация азокрасителей определяется состоянием теплового равновесия, которое в случае ЖК сред имеет место в среднем поле самих молекул. Будем считать, что времена светоиндуцированных переходов много меньше времен жизни

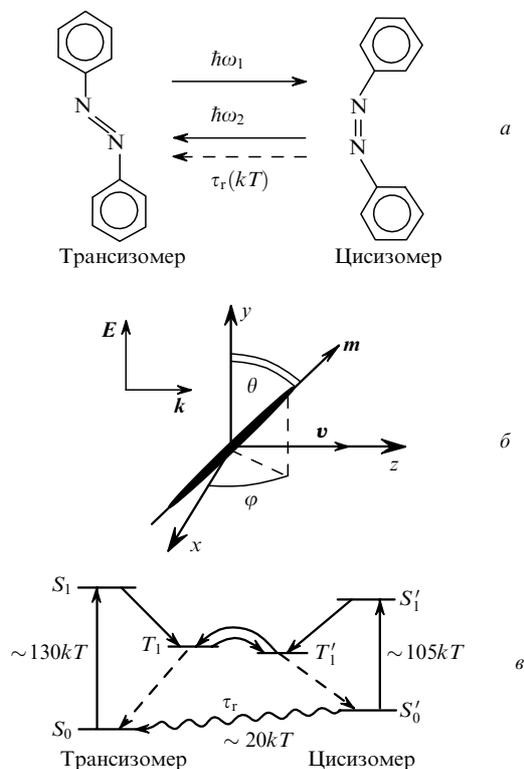


Рис.1. Схемы конфигурационных переходов азобензола (а), взаимодействия трансизомера с излучением (б) и энергетических уровней транс- и цисизомеров азосодержащего полимера (в).

красителей в основных состояниях, в которых вследствие ротационной диффузии происходит переориентация красителей. В поле световой волны с интенсивностью I_0 скорости переходов транс \rightarrow цис, цис \rightarrow транс зависят от эффективных сечений поглощения изомеров σ_c , σ_t , а также от квантовых выходов процессов фотоизомеризации q_c , q_t , и имеют следующий вид: $I_0 q_t \sigma_t / \hbar \omega$ и $I_0 q_c \sigma_c / \hbar \omega$.

Пусть световой пучок падает по нормали к пленке полимера (вдоль оси z) (рис.1,б); при этом вектор электрического поля \mathbf{E} направлен вдоль оси y . Единичный вектор $\mathbf{m} = \{\sin \theta \cos \varphi, \cos \theta, \sin \theta \sin \varphi\}$ характеризует пространственную ориентацию молекулы азокрасителя, а вектор $\mathbf{v} = \{0, 0, 1\}$ – направление нематического директора ЖК полимера. Будем учитывать только среднее поле транс-изомеров, обладающих отличным от нуля дипольным моментом, вводя множитель $F(\theta, \varphi) = C_0 \exp[-U(\theta, \varphi)/kT]$, где $U(\theta, \varphi)$ – потенциал взаимодействия трансмолекул. Будем также считать, что процессы фотоизомеризации слабо влияют на ЖК свойства полимера и ориентация директора в слое определяется граничными условиями и приложенным электрическим полем [7, 8]. Тогда $F(\theta, \varphi)$ можно заменить на одночастичную функцию распределения трансизомеров, определенную в теории Майера – Заупе [9],

$$F(\theta, \varphi) = C_0 \exp[C_1 SP_2(\mathbf{v}\mathbf{m})], \quad (1)$$

где $P_2(\mathbf{v}\mathbf{m}) = P_2(\sin \theta \sin \varphi)$ – второй полином Лежандра; S – параметр ЖК порядка. Для упрощения расчетов (1) можно заменить двумя членами разложения в ряд. Такая аппроксимация [10] дает хорошее приближение для $S \leq 0.4$ и имеет следующий вид:

$$F(\theta, \varphi) \equiv 1 + 5SP_2(\mathbf{v}\mathbf{m}) = 1 - \frac{5}{2}S(1 - 3 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi). \quad (2)$$

По аналогии с [11] запишем балансные уравнения для плотностей распределения транс- и цисизомеров азокрасителя:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_t(\theta, \varphi, t)}{\partial t} = & -A(\theta)IN_t(\theta, \varphi, t) \\ & + (g_1 I + 1/\tau_c)F(\theta, \varphi)N_c(\theta, \varphi, t) + D_t \{ \nabla^2 N_t(\theta, \varphi, t) \\ & + (1/kT)\nabla[N_t(\theta, \varphi, t)\nabla U(\theta, \varphi)] \}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_c(\theta, \varphi, t)}{\partial t} = & A(\theta)IN_t(\theta, \varphi, t) \\ & - (g_1 I + 1/\tau_c)F(\theta, \varphi)N_c(\theta, \varphi, t) + D_c \nabla^2 N_c(\theta, \varphi, t), \end{aligned}$$

где $A(\theta) = (1 + \zeta^{-1} \cos^2 \theta)q_t \sigma_t^\perp / \hbar \nu$; $\zeta = \sigma_t^\perp / (\sigma_t^\parallel - \sigma_t^\perp)$; $g_1 = \sigma_c q_c / \hbar \nu$; $N_t(\theta, \varphi, t)$ и $N_c(\theta, \varphi, t)$ – нормированные на полное число частиц N_0 плотности распределения транс- и цис-изомеров соответственно; σ_c , σ_t^\parallel , σ_t^\perp – сечения поглощения цисизомеров, а также трансизомеров в параллельном и перпендикулярном электрическому вектору падающего излучения направлениях ($\sigma_t^\parallel > \sigma_t^\perp$) [11]; D_c , D_t – коэффициенты вращательной диффузии изомеров. Поляризацию падающего излучения полагаем линейной.

Представим $N_t(\theta, \varphi, t)$ и $N_c(\theta, \varphi, t)$ в виде разложения по полиномам Лежандра, ограничиваясь присоединенным полиномом второго порядка и опуская полиномы нечетных степеней в силу физических соображений:

$$N_t = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(t) P_n(\cos \theta) + \sum_{n=2}^{\infty} a_{n2}(t) P_n^2(\cos \theta) \cos 2\varphi, \quad (4)$$

$$N_c = \sum_{n=0}^{\infty} b_n(t) P_n(\cos \theta) + \sum_{n=2}^{\infty} b_{n2}(t) P_n^2(\cos \theta) \cos 2\varphi.$$

Пусть относительное изменение показателя преломления среды $\Delta n = (2\pi/\bar{n})\Delta\chi$ (все величины нормированы на N_0), где \bar{n} – невозмущенный показатель преломления, $\Delta\chi_t$, $\Delta\chi_c$ – восприимчивости транс- и цисизомеров и $\Delta\chi = \Delta\chi_t + \Delta\chi_c$. Тогда

$$\begin{aligned} \Delta n^\parallel &= (2\pi/\bar{n})(\Delta\chi_t^\parallel + \Delta\chi_c^\parallel), \\ \Delta n_1^\perp &= (2\pi/\bar{n})(\Delta\chi_{t1}^\perp + \Delta\chi_{c1}^\perp), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\Delta n_2^\perp = (2\pi/\bar{n})(\Delta\chi_{t2}^\perp + \Delta\chi_{c2}^\perp),$$

где Δn^\parallel , Δn_1^\perp и Δn_2^\perp – изменения показателей преломления для волн, поляризованных вдоль осей y , x и z соответственно при условии, что анизотропия показателя преломления наводится волной, поляризованной вдоль оси y .

Пусть α_t^\parallel и α_t^\perp – поляризуемости трансизомеров в параллельном и перпендикулярном электрическому вектору падающего излучения направлениях; α_c – поляризуемость цисмолекул, оптические свойства которых считаются изотропными. Для рассматриваемого класса полимеров $\alpha_t^\parallel \gg \alpha_t^\perp$, поэтому в дальнейшем поляризуемостью α_t^\perp пренебрежем. Тогда восприимчивость среды, обусловленная наличием трансизомеров, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \chi_t^\parallel &= \int_{\Omega} N_t(\theta, \varphi, t) \alpha_t^\parallel \cos^2 \theta \sin \theta \, d\varphi d\theta, \\ \chi_{t1}^\perp &= \int_{\Omega} N_t(\theta, \varphi, t) \alpha_t^\parallel \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \sin \theta \, d\varphi d\theta, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\chi_{t2}^\perp = \int_{\Omega} N_t(\theta, \varphi, t) \alpha_t^\parallel \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \sin \theta \, d\varphi d\theta.$$

С учетом (4) восприимчивости можно выразить через коэффициенты Лежандра:

$$\begin{aligned} \chi_t^\parallel &= -(\alpha_t^\parallel/3)(a_0 + 0.4a_2), \\ \chi_{t1}^\perp &= -(\alpha_t^\parallel/3)(a_0 - 0.2a_2 + 1.2a_{22}), \\ \chi_{t2}^\perp &= -(\alpha_t^\parallel/3)(a_0 - 0.2a_2 - 1.2a_{22}), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\chi_c^\parallel = \chi_{c1}^\perp = \chi_{c2}^\perp = b_0 \alpha_c.$$

Как видно из (7), оптические характеристики полимера выражаются через параметры a_0 , b_0 , a_2 , a_{22} , где a_0 , b_0 – количество изомеров в транс- и циссостояниях; значения a_2 , a_{22} определяют конформационные изменения.

Суммируя уравнения для плотностей распределения цис- и трансизомеров, получаем

$$\frac{\partial(N_c + N_t)}{\partial t} = D_t[\nabla^2 N_t + (1/kT)\nabla(N_t \nabla U)] + D_c \nabla^2 N_c. \quad (8)$$

Из (8) видно, что имеет место закон сохранения полного числа частиц:

$$\frac{\partial(a_0 + b_0)}{\partial t} = 0. \quad (9)$$

Для стационарных значений коэффициентов Лежандра при $n > 0$ в случае аморфного полимера легко получить следующую оценку:

$$b_n \simeq -(D_t/D_c)a_n. \quad (10)$$

Экспериментально показано [12], что $D_t \gg D_c$, поэтому $b_n \ll a_n$ для всех $n > 0$. Этот факт позволяет считать распределение N_c изотропным и пренебрегать в его разложении всеми коэффициентами, кроме нулевого. Учет ЖК свойств приводит к появлению в правой части равенства (10) других коэффициентов разложения транс-изомеров, что не влияет, однако, на оценку порядка величины коэффициентов b_n .

Воспользуемся методом возмущений, представив плотности распределения цис- и транс-изомеров N_c и N_t как сумму стационарных значений N_{c0} и N_{t0} и малых нестационарных добавок \tilde{N}_c и \tilde{N}_t . Интенсивность воздействующего света I представим в виде $I = I_0(1 + m(t))$, где $I_0 m(t)$ – малая нестационарная добавка, обусловленная интерференцией взаимодействующих пучков.

Из (3) и условия $\tilde{N}_c \ll N_{c0}$ и $\tilde{N}_t \ll N_{t0}$ следует связь между N_{c0} и N_{t0} :

$$N_{t0}(\theta, \varphi) = N_{c0} F(\theta, \varphi) (g_1 I_0 + 1/\tau_c) / A(\theta) I_0. \quad (11)$$

Уравнение для нестационарной добавки к плотности распределения изомеров получим из (3) в пренебрежении членом, содержащим D_t :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{N}_t(\theta, \varphi, t)}{\partial t} = & -A(\theta) I_0 \tilde{N}_t(\theta, \varphi, t) \\ & + F(\theta, \varphi) [(g_1 I_0 + 1/\tau_c) \tilde{N}_c(t) - m(t) N_{c0}/\tau_c]. \end{aligned} \quad (12)$$

Представим \tilde{N}_t и \tilde{N}_c в виде суммы полиномов Лежандра не выше второго порядка:

$$\begin{aligned} \tilde{N}_t = & \tilde{a}_0(t) + \tilde{a}_2(t) P_2(\cos \theta) + \tilde{a}_{22}(t) P_2^2(\cos \theta) \cos 2\varphi, \\ \tilde{N}_c = & \tilde{b}_0(t). \end{aligned} \quad (13)$$

Такое ограничение оправдано тем, что, как видно из (7), оптические характеристики полимера выражаются через $\tilde{a}_0(t)$, $\tilde{b}_0(t)$, $\tilde{a}_2(t)$ и $\tilde{a}_{22}(t)$.

В силу (9) $\tilde{b}_0(t) = -\tilde{a}_0(t)$. Переходя в (12) к безразмерному времени $t' = t\zeta/I_0 g_2$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{a}_0}{dt'} = & -\left(\frac{1}{3} + \zeta + \gamma_S\right) \tilde{a}_0 - \frac{2}{15} \tilde{a}_2 - M_0 m(t'), \\ \frac{d\tilde{a}_2}{dt'} = & \gamma_S' \left[\left(-\frac{2}{3} + \frac{5}{2} S \gamma_S\right) \tilde{a}_0 - \left(\frac{11}{21} + \zeta\right) \tilde{a}_2 + \frac{5}{2} S M_0 m(t') \right], \end{aligned} \quad (14)$$

$$\frac{d\tilde{a}_{22}}{dt'} = \gamma_S' \left[\frac{5}{4} S \gamma_S \tilde{a}_0 - \left(\frac{1}{7} + \zeta\right) \tilde{a}_{22} + \frac{5}{4} S M_0 m(t') \right],$$

где $\gamma_S = (g_1 I_0 + 1/\tau_c)\zeta/(I_0 g_2)$; $\gamma_S' = 1 - \gamma_S/\Gamma'$; $g_1 = \sigma_c q_c/hv$; $g_2 = \sigma_t^\perp q_t/hv$; $\Gamma' = \gamma_S + 6D_c\zeta/(I_0 g_2)$; $M_0 = N_{c0}\zeta/(N_0 I_0 g_2 \tau_c)$. Для аморфного полимера $S = 0$ и $\tilde{a}_{22}(t') = 0$.

3. Светоиндуцированные показатели преломления ЖК полимера

Обозначим $\Delta\tilde{n}^\parallel = 3\Delta n^\parallel \bar{n}/[2\pi N_0(\alpha_t^\parallel - 3\alpha_c)]$, $\Delta\tilde{n}_1^\perp = 3\Delta n_1^\perp \bar{n}/[2\pi N_0(\alpha_t^\perp - 3\alpha_c)]$, $\Delta\tilde{n}_2^\perp = 3\Delta n_2^\perp \bar{n}/[2\pi N_0(\alpha_t^\perp - 3\alpha_c)]$; тогда

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{n}^\parallel = & \tilde{a}_0 + 2\alpha_r \tilde{a}_2, \\ \Delta\tilde{n}_1^\perp = & \tilde{a}_0 - \alpha_r \tilde{a}_2 + 0.5\alpha_r \tilde{a}_{22}, \\ \Delta\tilde{n}_2^\perp = & \tilde{a}_0 - \alpha_r \tilde{a}_2 - 0.5\alpha_r \tilde{a}_{22}. \end{aligned} \quad (15)$$

В (15) вклад в формирование показателей преломления процессов изомеризации описывается членом \tilde{a}_0 , а вклад, связанный с конфигурационными изменениями, – членами, пропорциональными \tilde{a}_2 и \tilde{a}_{22} . Параметр $\alpha_r = \alpha_t/(\alpha_t^\parallel - 3\alpha_c)$ выражается через поляризуемости транс- и цис-изомеров и характеризует исследуемый материал. Учитывая численные значения α_t^\parallel и α_c [13], можно положить $\alpha_r \simeq 10$. Видно, что α_r является критическим параметром, поэтому иногда даже при малых значениях \tilde{a}_2 и \tilde{a}_{22} их вклад в формирование показателей преломления существен.

Для аморфного полимера направления $\Delta\tilde{n}_1^\perp$ и $\Delta\tilde{n}_2^\perp$ физически неразличимы, и выражения (15) имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{n}^\parallel = & \tilde{a}_0 + 2\alpha_r \tilde{a}_2, \\ \Delta\tilde{n}^\perp = & \tilde{a}_0 - \alpha_r \tilde{a}_2. \end{aligned} \quad (16)$$

Подставляя (14) в (15), получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta n^\parallel}{dt'} = & K_{11} \Delta n^\parallel + K_{12} \Delta n_1^\perp + K_{13} \Delta n_2^\perp + M_1 f(t'), \\ \frac{d\Delta n_1^\perp}{dt'} = & K_{21} \Delta n^\parallel + K_{22} \Delta n_1^\perp + K_{23} \Delta n_2^\perp + M_2 f(t'), \\ \frac{d\Delta n_2^\perp}{dt'} = & K_{31} \Delta n^\parallel + K_{32} \Delta n_1^\perp + K_{33} \Delta n_2^\perp + M_3 f(t'). \end{aligned} \quad (17)$$

Выражения для коэффициентов K_{ij} не приводятся из-за их громоздкости. Для анализа взаимодействия в полимере s-поляризованных пучков достаточно знать только Δn^\parallel .

4. Обсуждение результатов

При численном решении системы для коэффициентов Лежандра можно учесть любое число членов разложения в (4). Рассмотрим поведение a_0 , a_2 , a_4 , a_{22} и a_{42} при скачкообразном изменении интенсивности (рис.2). Из рис.2,б видно, что для полимера с ЖК свойствами скорость нарастания a_0 и a_2 имеет один порядок, чего нельзя сказать об аморфном полимере (рис.2,а). Процесс установления a_4 (рис.2,б) происходит медленнее, чем a_0 и a_2 , что в известной степени оправдывает пренебрежение высшими полиномами в (4) при рассмотрении достаточно быстрых процессов. В случае гармонической модуляции с частотой Ω удобно воспользоваться спектральным подходом.

На рис.3 представлены частотные зависимости установившихся коэффициентов a_0 , a_2 и a_{22} для типичных значений параметров полимера, где $\Omega' = \Omega I_0 g_2/\zeta$ – безразмерная частота модуляции. Из рис.3,б видно, что поведение a_0 , a_2 и a_{22} различно, поэтому весовые параметры α_r и ζ , характеризующие конкретную среду, сильно влияют на частотные характеристики показателей преломления. В случае аморфного полимера для доста-

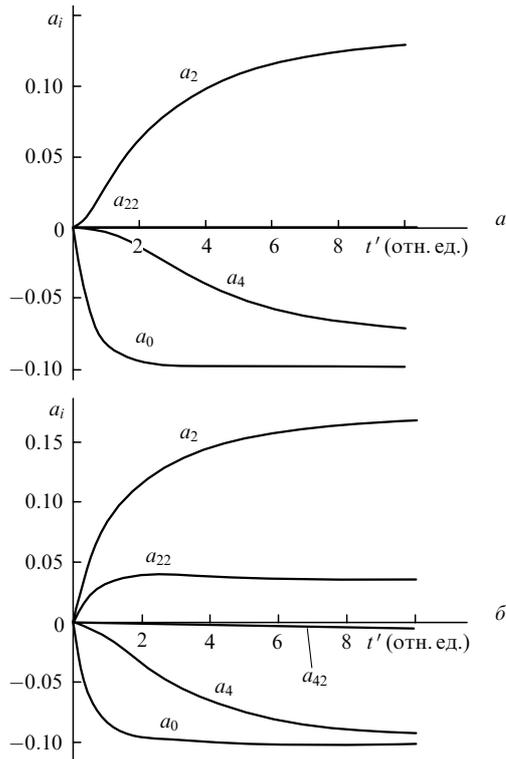


Рис.2. Временные зависимости амплитуд коэффициентов разложения по полиномам Лежандра для аморфного полимера (а) и для полимера с ЖК свойствами (б) при $\zeta = 0.1$, $\alpha_r = 3$, $\gamma_S = 1.76$.

точно высоких частот модуляции вклад, обусловленный процессами изомеризации, становится преобладающим. Тогда система (16) становится аналогичной феноменологическому уравнению для Δn^{\parallel} .

Кривые релаксации при феноменологическом подходе описываются экспоненциальной зависимостью, в то время как система (16) описывает релаксацию двумя экспонентами с различными постоянными времени (в случае аморфного полимера) и тремя экспонентами (в случае ЖК полимера).

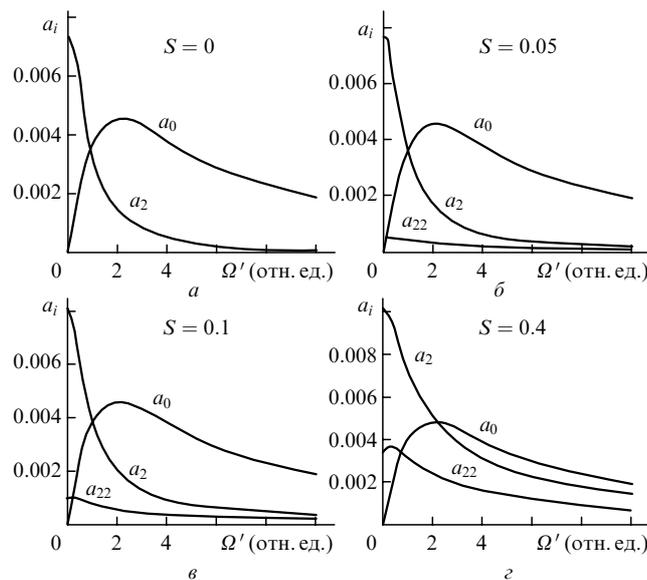


Рис.3. Частотные зависимости амплитуд коэффициентов разложения по полиномам Лежандра для разных значений параметра порядка S при $\zeta = 0.1$, $\alpha_r = 10$, $\gamma_S = 1.76$, $\gamma'_S = 0.99$.

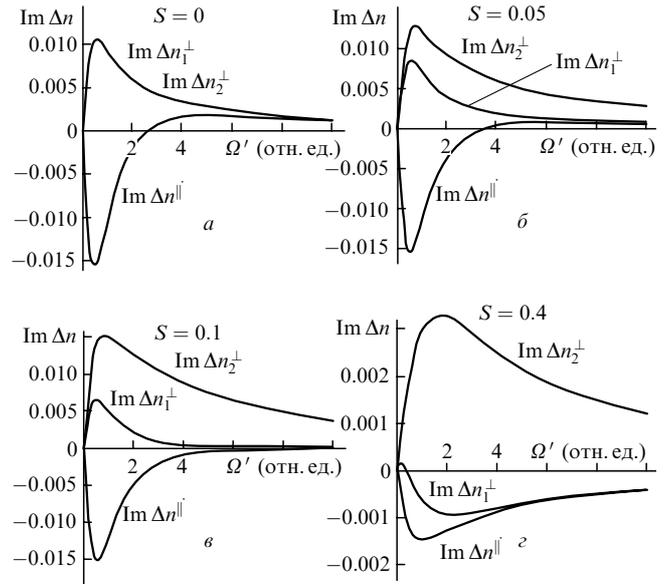


Рис.4. Частотные зависимости мнимых частей светоиндуцированных показателей преломления для разных значений параметра порядка S при $\zeta = 0.1$, $\alpha_r = 10$, $\gamma_S = 1.76$, $\gamma'_S = 0.99$.

Заметим, что показатели преломления зависят от большего числа параметров, нежели коэффициенты Лежандра, т. к. являются их линейными комбинациями. Поэтому поведение частотных характеристик показателей преломления сложнее, чем коэффициентов. Для решения задачи энергообмена [14] достаточно знать зависимости мнимых частей Δn^{\parallel} , Δn_1^{\perp} и Δn_2^{\perp} от частоты (рис.4); характер этих зависимостей определяется значением параметра порядка S. Из рис.4 видно, что наиболее эффективное взаимодействие имеет место на некоторой характерной частоте (0.5–1 по безразмерной шкале частот). Для малых S зависимости существенно не изменяются, однако с приближением к максимальному (в рамках нашей модели) значению $S = 0.4$ характеристики показателя преломления Δn_1^{\perp} претерпевают качественные изменения.

Работа поддержана грантом РФФИ № 02-02-16721.

1. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A. In: *Polymers as electro-optical and photooptical active media* (Berlin: Springer-Verlag, 1996, p. 37).
2. Винецкий В.Л., Кухтарев Н.В., Соскин М.С. *Квантовая электроника*, **4**, 420 (1977).
3. Volodin V.L., Sandalphon, Meerholz K. *Opt. Eng.*, **34**, 2213 (1995).
4. Князьков А.В., Кожевников Н.М., Кузьминов Б.С. *ЖТФ*, **54**, 1337 (1984).
5. Винецкий В.Л., Кухтарев Н.В., Семенец Т.И. *Квантовая электроника*, **8**, 1 (1981).
6. Симонов А.Н., Андреева М.С., Шмальгаузен В.И., Шibaев В.П. *Квантовая электроника*, **31**, 599 (2001).
7. Де Жен П. *Физика жидких кристаллов* (М.: Мир, 1977).
8. Пикин С.А. *Структурные превращения в жидких кристаллах* (М.: Наука, 1981).
9. Maier W., Saure A.Z. *Naturforsch.*, **15a**, 287 (1960).
10. Золотко А.С., Китаева В.Ф., Терсков Д.Б. *ЖЭТФ*, **106**, 1722 (1994).
11. Dumont M., Froc G., Hosotte S. *Nonlinear Opt.*, **9**, 327 (1995).
12. Vorobiev A.Kh. In: *Book of Abstracts ICP-XX* (Russia, poster PP289 2001).
13. Симонов А.Н., Ураев Д.В., Шibaев В.П., Костромин С.Г. *Квантовая электроника*, **32**, 143 (2002).
14. Андреева М.С., Шмальгаузен В.И. *Изв. РАН*, **66**, 1145 (2002).