МОДИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ СВОЙСТВ СЛОЕВ ПОЛИМЕРА ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯМИ БОКОВЫХ АНТРАЦЕНОВЫХ ГРУПП

В.В. Могильный[1)], В.С. Степура[1)], Э.А. Храмцов[1), 2)], А.П. Шкадаревич[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, mogilny@bsu.by
[2)]*Унитарное предприятие «НТЦ «ЛЭМТ» БелОМО»,*
ул. Макаенка 23/1, Минск 220114, Беларусь, hramtsovea@gmail.com

Исследованы фотопревращения боковых антраценовых групп макромолекул в полимерном слое при прямом поглощении возбуждающего света. Установлено приблизительное равенство величины фоторефрактивного эффекта для реакций фотоокисления и фотодимеризации при однородном освещении ($\Delta n \approx -0.02$). Запись голографических решеток излучением полупроводникового лазера λ=409 нм показала, что фотоиндуцированное изменение показателя преломления хорошо воспроизводится в решеточной структуре как при наличии доступа атмосферного кислорода в слой, так и в его отсутствие. Это позволяет рассчитывать на достижение высокой дифракционной эффективности при записи объемных фазовых голограмм на основе фотодимеризации боковых антраценовых групп.

Ключевые слова: фазовая голографическая запись; антраценсодержащий полимер; фотоокисление; фотодимеризация; фоторефракция.

MODIFICATION OF THE PHASE PROPERTIES OF POLYMER LAYERS BY PHOTO-TRANSFORMATIONS OF SIDE ANTHRACENE GROUPS

U.V. Mahilny[1)], V.S. Stepura[1)], E.A. Khramtsou[1), 2)], A.P. Shkadarevich[2)]
[1)]*Belarusian State University,*
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, mogilny@bsu.by
[2)]*Unitary Enterprise "STC "LEMT" of BelOMO"*
23/1 Makaenka Str., 220114 Minsk, Belarus, hramtsovea@gmail.com

The phototransformations of the side anthracene groups of macromolecules in a polymer layer upon direct absorption of exciting light have been studied. Approximate equality of the magnitude of the photorefractive effect for the reactions of photooxidation and photodimerization under uniform illumination ($\Delta n \approx -0.02$) has been established. Recording of holographic gratings by radiation of a semiconductor laser λ = 409 nm showed that the photoinduced change in the refractive index is well reproduced in the grating structure both in the presence of atmospheric oxygen access to the layer and in its absence. This makes it possible to expect a high diffraction efficiency when recording volumetric phase holograms based on the photodimerization of side anthracene groups.

Keywords: phase holographic recording; anthracene-containing polymer; photooxidation; photodimerization; photorefraction.

Введение

Фотоокисления молекул антрацена в полимере вызывает уменьшение показателя преломления материала. Это свойство использовано в объемном голографическом материале Реоксан [1]. Фотоокисление происходит благодаря образованию синглетного кислорода при переносе энергии электронного возбуждения от красителя-сенсибилизатора к молекулам кислорода, которыми регистрирующий слой заранее насыщен. Взаимодействие синглетного кислорода с антраценом образует трансаннулярный пероксид с более низкой молекулярной рефракцией, что уменьшает показатель преломления материала. Высокая концентрация кислорода после насыщения слоя сохраняется ограниченное время, вместе с ней падает и фоточувствительность. Как сам антрацен, так и продукт его фотоокисления, обладают в полимерной матрице подвижно-

стью, снижающей стабильность голографической структуры во времени [2].

Другой известной фотореакцией антрацена и его замещенных является фотодимеризация, развивающаяся при высокой концентрации молекул в полимере (~ 1 моль·л$^{-1}$) [3]. При фотодимеризации пара антраценовых молекул объединяется в одну молекулу фотодимера с меньшей молекулярной рефракцией, чем у исходной пары, что уменьшает показатель преломления материала [4]. Подвижность молекул и в этом случае ухудшает стабильность голограмм, но отсутствие потребности в кислороде упрощает голографическую запись.

Нами предложен полимер с боковыми антраценовыми группами, в слоях которого как фоточувствительные фрагменты, так и их фотопродукты химически связаны с макромолекулами [5]. Это уменьшает их подвижность на несколько порядков. Предложенный полимер обеспечивает хорошую проницаемость полимерного слоя для атмосферного кислорода, что позволило в присутствие фотосенсибилизатора проводить в его слоях запись объемных фазовых голограмм [5]. Однако, эффективная толщина голограмм составляла около 10 мкм, что ограничивало дифракционную эффективность приблизительно 10 %. Это ограничение связано как с медленным проникновением атмосферного кислорода на большую глубину, так и с особенностями механизма фотоокисления [5]. Указанные ограничения не распространяются на оптическую запись фазовых изображений с помощью фотодимеризации и с ее помощью можно рассчитывать на существенно большую дифракционную эффективность при голографической записи.

Фотодимеризация может индуцироваться излучением, поглощаемым непосредственно антраценовыми группами (λ<415 нм). В задачи настоящей работы входили оценка параметров фазовой записи в объеме слоев полимера с боковыми антраценовыми группами под действием поглощаемого ими излучения в отсутствие и при наличии доступа в слой атмосферного кислорода.

Эксперимент

Слои толщиной 15-35 мкм наносились на стеклянные подложки поливом раствора полимера. Более тонкие слои получали методом центрифугирования. За фотопревращением антраценовых групп следили по интенсивности полосы их длинноволнового поглощения. Толщину слоев определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Пропускающие голографические решетки (ГР) с периодом 5.4 мкм записывали по симметричной схеме излучением полупроводникового лазера λ = 409 нм. В процессе записи измеряли интенсивность дифрагированного пучка He-Ne лазера с λ = 633 нм, считая ее равной относительной дифракционной эффективности $\eta_{отн}$.

Результаты и их обсуждение

Облучение тонких (~ 1 мкм) слоев полимера в области собственного поглощения антраценовых групп (светодиод λ_{max}=398 нм) показало, что их расходование замедляется приблизительно десятикратно при наличии покровного слоя, препятствующего проникновению кислорода воздуха через границу. Это свидетельствовало о доминирующем вкладе фотоокисления при открытой границе, которое могли сенсибилизировать только сами антраценовые группы. Измерение волноводных m-спектров облученных и необлученных слоев [6] показали, что при ~90% фотопревращении происходит уменьшение показателя преломления на величину $\Delta n \approx -0.02$ для λ = 633 нм как в присутствии, так и в отсутствие доступа кислорода. Такое совпадение свидетельствует о близости величин фоторефрактивного эффекта для реакций фотоокисления и фотодимеризации в исследуемом материале. Кинетика дифракционной эффективности (рис. 1) при записи ГР без доступа кислорода демонстрирует три максимума, которые можно интерпрети-

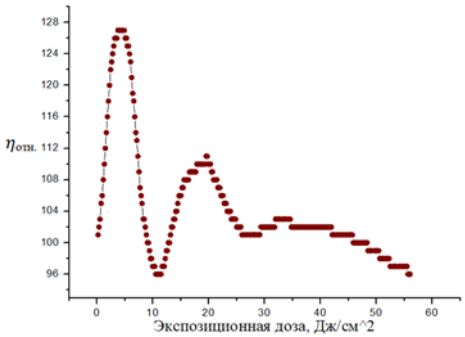

Рис.1. Кинетика относительной дифракционной эффективности при записи ГР в слое тощиной 33 мкм без доступа кислорода

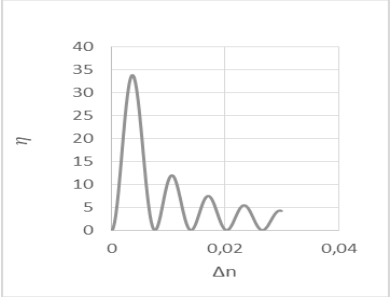

Рис. 2. Теоретическая зависимость дифракционной эффективности от Δn

ровать с помощью теоретической зависимости для тонких фазовых ГР:

$$\eta = J_1^2(\Delta\varphi) = J_1^2\left(\frac{2\pi\Delta n l_0}{\lambda}\right), \qquad (1)$$

где Δn – разница значений показателя преломления в максимумах и минимумах решеточной структуры, l_0 – толщина ГР. На рис. 2 показана теоретическая зависимость η (Δn) для ГР с толщиной, соответствующей экспериментальной. Сопоставление кривых рис. 1 и рис. 2 позволяет утверждать, что в структуре, записанной ГР, достигнута модуляция показателя преломления, приблизительно равная максимальному изменению n при однородной фотодимеризации. Уменьшить Δn могло бы сжатие полимерной сетки, образующейся при фотодимеризации, более густой в минимумах показателя преломления. В этом случае формируется противофазная решетка показателя преломления, компенсирующая действие первоначальной.

Запись ГР в слоях с открытой границей, когда вместе с фотодимеризацией происходит фотоокисление, привела к оценке Δn≈0.017. Это значение также свидетельствует о хорошем воспроизведении зависимости n от экспозиционной дозы в структуре ГР.

Заключение

Экспериментальные исследования показали, что основные фотореакции боковых антраценовых групп исследованного полимера создают приблизительно равный фоторефрактивный эффект, который хорошо воспроизводится в структуре ГР. Отсутствие необходимости в кислороде при фотодимеризации позволяет рассчитывать на высокие дифракционные эффективности при записи объемных фазовых голограмм в слоях исследованного полимера.

Библиографические ссылки

1. Лашков Г.И. Перенос энергии с участием триплетных состояний в фазовой регистрации света. *Успехи физических наук* 1986; 148(3): 539-541.
2. Вениаминов А.В., Лашков Г.И., Ратнер О.В., Шелехов Н.С., Бандюк О.В. Голографическая релаксометрия как метод исследования диффузионных процессов в полимерных регистрирующих средах. *Оптика и спектроскопия* 1986; 60(1): 142-147.
3. Лазарева А.М., Мазуренок Л.А., Могильный В.В., Станкевич А.И. Фотопревращения производных антрацена в твердых концентрированных полимерных растворах. *Химия высоких энергий* 1989; 23(5): 430-434.
4. Mogil'nyi V.V., Gritsai Yu.V. Dynamics of Holograms in a Polymer Medium Associated with Formation of Antiphase Diffraction Structure. *Optics and Spectroscopy* 1997; 83(5): 770-773.
5. Mahilny U.V., Stankevich A.I., Khramtsou E.A., Shkadarevich A.P. Volume holographic material for red spectral range based on polymer with anthracene side groups. *Journal of Applied Spectroscopy* 2021; 88(1): 146-152.
6. Могильный В.В., Манкевич Е.В., Станкевич А.И. Модификация волноводных свойств полимерного ЖК слоя при УФ облучении. В кн.: Углов В.В., редактор. Материалы 12-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом». (19-22 сентября 2017 года), г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ; 2017. С. 261-262.