

ФОТООКИСЛЕНИЕ АНТРАЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ АТМОСФЕРНЫМ КИСЛОРОДОМ ДЛЯ ОБЪЕМНО-ФАЗОВОЙ И РЕЛЬЕФНО-ФАЗОВОЙ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ

В.В. Могильный¹⁾, А.И. Станкевич¹⁾, Э.А. Храмцов^{1), 2)}, А.П. Шкадаревич²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, mogilny@bsu.by

²⁾Унитарное предприятие «НТЦ «ЛЭМТ» БелОМО»

ул. Макаенка 23/1, 220114 Минск, Беларусь, hramtsovea@gmail.com

Экспериментально продемонстрирована запись фазовых голограмм с помощью фотоокисления боковых антраценовых групп нового полимера с температурой стеклования около 338 К кислородом, поступающим в слой через границу с воздушной средой. Излучением He-Ne лазера ($\lambda = 633$ нм) в слоях толщиной 5-20 мкм записаны объемные голографические решетки с максимальной дифракционной эффективностью 2,5-9,5 %. Показана возможность использования механических напряжений в структуре голографических решеток в тонких слоях (0,5-0,7 мкм) для формирования периодических поверхностных фоторельефов (рельефно-фазовых голограмм). Релаксация напряжений стимулируется набуханием слоя в углеводородном растворе, при этом амплитуда фоторельефов становится сравнимой с толщиной слоя.

Ключевые слова: сенсibilизированное фотоокисление; фазовая голографическая запись; объемные фазовые и рельефно-фазовые голограммы.

PHOTOOXIDATION OF ANTHRACENE-CONTAINING POLYMERS WITH ATMOSPHERIC OXYGEN FOR VOLUME-PHASE AND RELIEF-PHASE HOLOGRAPHIC RECORDING

U.V. Mahilny¹⁾, A.I. Stankevich¹⁾, E.A. Khramtsou^{1), 2)}, A.P. Shkadarevich²⁾

¹⁾Belarusian State University,

4 Nezavisimosty 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 recording of phase holograms by photooxidation of side anthracene groups of a new polymer with a glass transition temperature of about 338 K with oxygen entering the layer through the boundary with the air medium has been experimentally demonstrated. Volumetric holographic gratings with a maximum diffraction efficiency of 2.5-9.5% are recorded by radiation of a He-Ne laser ($\lambda = 633$ nm) in layers with a thickness of 5-20 microns. It is shown that with an increase in the layer thickness, the diffraction efficiency is limited by the saturation of the increase in the modulation depth of the optical path difference. The phenomenon is associated with an increase in the radius of the photo-refraction sphere around the photosensitizer molecule with a deepening of the photoconversion of anthracene groups, which decreases the resolution of the holographic grating and its effective thickness. The possibility of using mechanical stresses in the structure of holographic gratings in thin layers (0.5-0.7 microns) for the formation of periodic surface photo-reliefs (relief-phase holograms) is shown. Relaxation of stresses is stimulated by the swelling of the layer in a hydrocarbon solvent, while the amplitude of the photo-reliefs becomes comparable to the thickness of the layer. Uniform UV irradiation of the relief structure causes photo-crosslinking of the material and stabilization of the relief.

Keywords: sensitized photo-oxidation; phase holographic recording; volumetric phase and relief-phase holograms.

Введение

Эффект фотоокисления молекул антрацена в полимерной матрице использован как основа при записи объемных голо-

грамм в материале Реоксан, разработанном в ГОИ им. С.И. Вавилова [1]. Свет, поглощаемый молекулами красителя-сенсibilизатора, вызывает образование

синглетного кислорода, благодаря переносу энергии электронного возбуждения на молекулы кислорода, которыми регистрирующий слой заранее насыщен. Диффузионно-контролируемое взаимодействие синглетного кислорода с антраценом приводит к превращению последнего в трансаннулярный пероксид с более низкой молекулярной рефракцией, что уменьшает показатель преломления материала в целом. В качестве сенсibilизаторов могут быть использованы различные красители, что позволяет варьировать область спектральной чувствительности материала в широких пределах [1]. Необходимость предварительного насыщения слоев Реоксана кислородом при высоком давлении создает определенные технические трудности при его применении, а также ограничивает время, в течение которого регистрирующие слои сохраняют фоточувствительность. Молекулы антрацена и его пероксида, формирующие дифракционную структуру, обладают в полимерной матрице подвижностью, снижающей стабильность голограммы во времени [2]. Практически прекратить поступательную диффузию частиц можно, если связать химически антраценовые структуры с макромолекулами при синтезе полимера. Если обеспечить также хорошую проницаемость полимерного слоя для атмосферного кислорода, то можно попытаться осуществить фазовую запись в объеме слоя такого полимера без предварительного насыщения его кислородом.

Фотореакции замещенных антрацена в полимерных матрицах приводят к фотопродуктам с молекулярным объемом, отличным от объема исходных молекул, что создает после экспонирования неравновесное состояние материала [3]. Термоактивируемая релаксация неравновесного материала изменяет его удельный объем, а после неоднородного облучения вызывает образование рельефа толщины.

В задачи настоящей работы входили оценка параметров объемной фазовой голографической записи в слоях нового по-

лимера с боковыми антраценовыми группами на основе фотоокисления последних атмосферным кислородом и исследование возможности формирования рельефно-фазовых голограмм на той же основе.

Эксперимент

Фоточувствительный материал - сополимер с антраценсодержащими и фотонейтральными звеньями. Последние обеспечивают температуру стеклования материала около 338 К (у Реоксана ~ 378 К). Сенсibilизатором синглетного кислорода служил краситель метиленовый синий в массовом соотношении 1:1700. Слои толщиной более 2 мкм наносились на стеклянные подложки поливом раствора полимера и сенсibilизатора. Более тонкие слои получали методом центрифугирования. Толщину слоев и высоту поверхностных рельефов определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Пропускающие голографические решетки с периодами 1-6 мкм записывали по симметричной схеме излучением He-Ne лазера с $\lambda = 633$ нм. Интенсивность каждого из лазерных пучков при голографической записи составляла около 0.5 мВт/см². Дифракционную эффективность на длине волны записи для объемных решеток вычисляли по формуле:

$$\eta = \frac{I_{-1}}{I_{-1} + I_0}, \quad (1)$$

где I_0 , I_{-1} - интенсивности пучков дифракции нулевого и -1 порядка, соответственно.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена картина трансформации длинноволновой полосы поглощения фоточувствительного слоя в процессе его облучения светодиодом с максимумом интенсивности около 650 нм. Форма полосы характерна для хромофоров с антраценовой структурой и ее деградация свидетельствует о фотопревращении антраценовых групп, сопровождающемся уменьшением системы сопряженных связей. Поглощение света в этом экспери-

менте возможно только красителем-сенситизатором, генерирующим синглетный кислород с высоким квантовым выходом. Единственно возможный канал фотопревращений антраценовых фрагментов в этих условиях – их окисление синглетным кислородом по схеме, представленной на рис. 2.

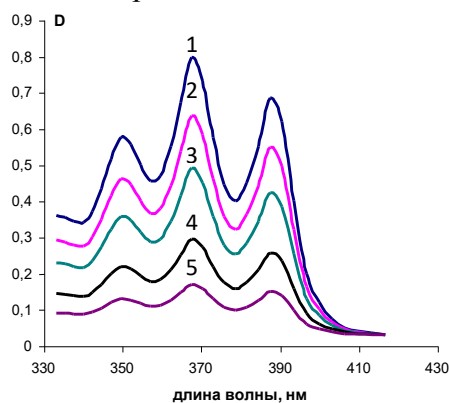


Рис. 1. Спектры поглощения антраценовых групп при светодиодном облучении в течение 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4) и 70 (5) мин

Fig. 1. Absorption spectra of anthracene groups under LED irradiation for 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), and 70 (5) min

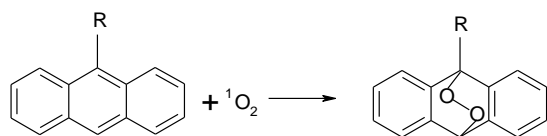


Рис. 2. Схема фотопревращения антраценовых фрагментов

Fig. 2. Scheme of phototransformation of anthracene fragments

Фотореакция резко сокращает систему сопряженных связей, смещая длинноволновую полосу поглощения в более коротковолновую УФ область. Необходимо отметить, что действие излучения с длинами волн в пределах длинноволнового поглощения антраценовых групп вызывает реакцию их фотодимеризации, в результате которой образуются химические связи между макромолекулами (сшивки). Фотосшивание образует сетчатую структуру материала, делая его механически более прочным и устойчивым к действию растворителей.

Измерение волноводных m -спектров облученных и необлученных слоев [4] показали, что при $\sim 90\%$ фотопревращении

происходит уменьшение показателя преломления на величину $\Delta n = -0,02$, т.е. наблюдается существенный фоторефрактивный эффект, достаточный для эффективной фазовой записи в объеме слоя.

На рис. 3 приведены кинетики дифракционной эффективности в процессе записи голографических решеток с периодом $d=1.15$ мкм для регистрирующих слоев различной толщины. Кинетические кривые стремятся к насыщению, уровень которого нарастает с толщиной слоя вплоть до ее значения около 20 мкм. Качественно этот эффект естественно связать с диффузией кислорода воздуха через границу слоя.

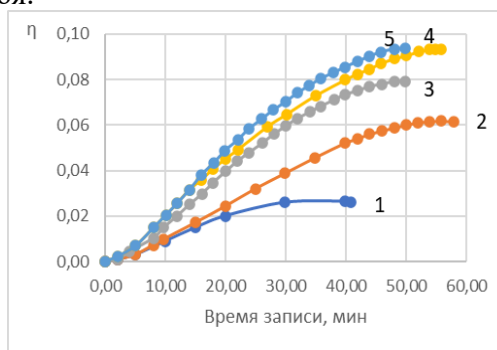


Рис. 3. Кинетики записи голографических решеток в слоях толщиной 5.4 (1); 6.4 (2); 9.8 (3); 17.6 (4); 20.0 мкм (5)

Fig. 3. Kinetics of recording of holographic gratings in layers with a thickness of 5.4 (1); 6.4 (2); 9.8 (3); 17.6 (4); 20.0 μm (5)

В структуре голографических решеток достигается разность оптических толщин $\Delta = 2\Delta n_1 l_0$ в максимумах и минимумах распределения показателя преломления, которую можно рассчитать с помощью выражения для дифракционной эффективности объемных фазовых голографических решеток:

$$\eta = \sin^2\left(\frac{\pi\Delta n_1 l_0}{\lambda \cos\theta}\right), \quad (2)$$

где Δn_1 – амплитуда модуляции показателя преломления, l_0 – толщина слоя, θ – угол падения записывающих пучков на плоскость слоя. Зависимость Δ от l_0 для максимальных дифракционных эффективностей (рис. 3) растет приблизительно до 10 мкм, затем насыщается. Такое поведение Δ позволяет сделать предположение о

формировании в более толстых слоях голографической решетки с эффективной толщиной, меньшей геометрической. Передняя граница решетки образуется фронтом фотоокисления, тогда как появление задней при толщине слоя больше 10 мкм можно связать с увеличением среднеквадратичного смещения молекул синглетного кислорода с ростом фотоконверсии до величин, сравнимых с периодом решетки. Это должно приводить к ухудшению разрешения, т.е. к постепенному стиранию области решетки со стороны поверхности слоя.

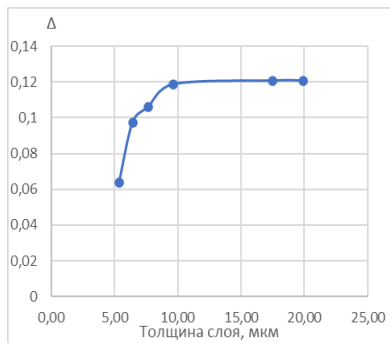


Рис. 4. Изменение разности оптических толщин в максимумах и минимумах решеточных структур с изменением толщины слоя

Fig. 4. Change in the difference in optical thicknesses at the maxima and minima of grating structures with a change in the layer thickness

Очевидно, этой же причиной можно объяснить и кинетику записи голографических решеток с выходом дифракционной эффективности на постоянный уровень. Величины $2\Delta n_1$, рассчитанные по значениям Δ из рис. 4 для $l_0 = 10$ мкм (предполагаемая эффективная толщина решетки), лежат вблизи значения 0.012, т.е. достигают 60% максимально возможного значения $\Delta n = -0.02$.

При записи объемных голографических решеток на поверхности слоев возникал фоторельеф, проявлявшийся в дифракции отраженного лазерного пучка. Причиной появления фоторельефа, по-видимому, было увеличение объемов молекулярных структур после их фотопревращения и связанные с этим механические напряжения в окружающем материале. Релаксация этих напряжений путем деформации об-

лученного материала способна приводить к образованию поверхностных фоторельефов [3]. Их практическое значение в связи с незначительной амплитудой и существенной толщиной слоев невелико.

Мы попытались увеличить амплитуду рельефа, облегчив релаксацию напряжений в результате набухания решеток, записанных в слоях толщиной $l_0 \approx 0.5-0.7$ мкм, в углеводородном растворителе. На рис. 5 приведена интерференционная картина, наблюдавшаяся после такой обработки в окуляре микроинтерферометра МИИ-4.

Поскольку растворения материала при жидкостной обработке не происходит, наиболее вероятная причина рельефообразования – деформация неоднородно облученного материала. Предположительно, она стимулируется переводом полимерного материала в высокоэластичное состояние при его набухании. В деформировании определенную роль может играть пространственная модуляция степени набухания материала, определяемая глубиной его превращения в фотопродукты с иными физико-химическими свойствами. Эта роль вряд ли определяющая, поскольку сформированный рельеф достаточно устойчив и после испарения растворителя.

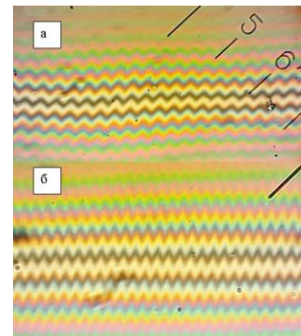


Рис. 5. Интерференционная картина в окуляре МИИ-4 для проявленных углеводородным растворителем голографических решеток с периодом 6.3 (а) и 2.8 (б) мкм в тонких слоях.

Fig. 5. Interference pattern in the МИИ-4 eyepiece for holographic gratings developed by a hydrocarbon solvent with a period of 6.3 (a) and 2.8 (b) microns in thin layers

Данные рис. 5 показывают, что относительная высота фоторельефов, созданных

описанным способом, достигает уже десятков процентов по сравнению с долями процентов для рельефов, формирующихся на поверхности толстых слоев без жидкостной обработки. Подобное рельефообразование, стимулированное набуханием материала, наблюдалось нами для тонких слоев полимеров с бензальдегидными боковыми группами [5]. В этом случае фотовосстановление бензальдегидных групп приводило к образованию сшивок между макромолекулами, т.е. результатом фотореакций было фотосшивание полимера.

Фотоокисление антраценовых групп, рассматриваемое в настоящей работе, не вызывает фотосшивания. Результаты наших экспериментов показали, что стимуляция образования фоторельефов при набухании полимерных слоев в жидкости, не способной их растворить, возможна без образования полимерной сетки. В то же время после того, как рельеф сформирован, однородное облучение светом, поглощаемым непосредственно антраценовыми хромофорами ($\lambda \approx 330-405$ нм), ведет к фотосшиванию без деградации фоторельефа и может быть использовано для его стабилизации и упрочнения.

Заключение

Проведенные эксперименты показали, что новый полимер с боковыми антраценовыми группами при сенсibilизации красителем метиленовым синим демонстрирует свойства фазового голографического материала, чувствительного в красной области спектра. Фазовый отклик создается на основе фотоокисления антраценовых структур кислородом воздуха, диффундирующим через границу слоя, и проявляется в виде уменьшения показателя преломления материала и образования на поверхности слоя фоторельефа, особенно эффективного при стимуляции процесса набуханием слоя в углеводородном растворителе.

Библиографические ссылки

1. Лашков Г.И. Перенос энергии с участием триплетных состояний в фазовой регистрации света.

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. Mogil'nyi V.V., Gritsai Yu.V., Kovalev S.V. Periodic surface photoreliefs in glassy and hyperelastic polymers. *Technical physics* 1999; 44(8): 941-944.
4. Могильный В.В., Манкевич Е.В., Станкевич А.И. Модификация волноводных свойств полимерного ЖК слоя при УФ облучении. В кн.: Углов В.В., редактор. Матер. 12-й Межд. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом». (19-22 сентября 2017 г.), Минск. Минск: Изд.центр БГУ; 2017. С. 261-262.
5. Могильный В.В., Станкевич А.И. Фотосшивание полимеров для ориентации жидких кристаллов и формирования периодических рельефов высокого разрешения. В кн.: Углов В.В., ред. Матер. 13-й Межд. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом». (30 сентября-3 октября 2019 г.), Минск. Минск: БГУ; 2019. С. 280-283.

References

1. Lashkov G.I. Perenos jenerгии s uchastiem tripletnyh sostojanij v fazovoj registracii sveta [Energy transfer with the participation of triplet states in the phase detection of light] *Uspehi fizicheskikh nauk* 1986; 148(3): 539-541. (In Russian).
2. Veniaminov A.V., Lashkov G.I., Ratner O.V., Shelekhov N.S., Bandjuk O.V. Golograficheskaja relaksometrija kak metod issledovanija diffuzionnyh processov v polimernyh registrirujushhih sredah [Holographic relaxometry as a method for studying diffusion processes in polymer recording media], *Optika i spektroskopija* 1986; 60(1): 142-147. (In Russian).
3. Mogil'nyi V.V., Gritsai Yu.V., Kovalev S.V. Periodic surface photoreliefs in glassy and hyperelastic polymers. *Technical physics* 1999; 44(8): 941-944.
4. Mahilny U., Mankevich K., Stankevich A. Modifikacija volnovodnyh svojstv polimernogo ZhK sloja pri UF obluchenii [Modification of waveguide properties of a polymer LC layer under UV irradiation] In b.: Uglov V.V., *Mater. 12th Int. Conf. «Vzaimodejstvie izluchenij s tverdyim telom»*. (September 19-22, 2017) Minsk. Minsk: Publishing Center of BSU, 261-262. (In Russian).
5. Mahilny U.V., Stankevich A.I. Fotosshivanie polimerov dlja orientacii zhidkih kristallov i formirovanija periodicheskikh rel'efov vysokogo razreshenija [Photocrosslinking of polymers for liquid crystal alignment and formation of high-resolution periodic reliefs] In b.: Uglov V.V., *Materials of the 13th International Conference «Vzaimodejstvie izluchenij s tverdyim telom»* Minsk. Minsk: BSU (September 30-October 3, 2019), 280-283. (In Russian).