УДК [535.18]:539.213.2

## САМОВОЗДЕЙСТВИЕ СВЕТОВЫХ ПУЧКОВ В АМОРФНОМ АЗОБЕНЗОЛЬНОМ ПОЛИМЕРЕ

А.С. Золотько<sup>1</sup>, И.А. Будаговский<sup>1</sup>, А.И. Баранов<sup>1,2</sup>, В.В. Лагунов<sup>1</sup>, М.П. Смаев<sup>1</sup>, А.А. Кузнецов<sup>1</sup>, А.Ю. Бобровский<sup>3</sup>

Экспериментально исследовано самовоздействие гауссовых мод ТЕМо1 и ТЕМо0 в слое гребнеобразного аморфного полимера с цианобифенильными и азобензольными боковыми фрагментами. Для моды ТЕМ<sub>01</sub> линейной поляризации наблюдали картину аберрационного самовоздействия в виде колец, на которые наложена система полос, обусловленная интерференцией от двух пиков интенсивности. Положение системы полос, а также картина области деформации соответствуют локальному характеру нелинейно-оптического отклика. Для циркулярно поляризованной (с эллиптичностью около 7%) гауссовой моды ТЕМ<sub>00</sub> поляризация внешнего аберрационного кольца была близка к линейной. Этот эффект обусловлен самовращением эллипса поляризации вследствие проявления нелинейности керровского типа. Характерной чертой этого эффекта в аморфном полимере является увеличение эксцентриситета эллипса (вырождение циркулярной поляризации в линейную), что вызвано светоиндуцированным изменением ориентационной функции распределения хромофоров.

**Ключевые слова:** аморфные полимеры, самовращение эллипса поляризации, гауссовы световые пучки, аберрационная дефокусировка.

*Введение.* Аберрационное самовоздействие света – яркое нелинейно-оптическое явление, заключающееся в трансформации волнового фронта воздействующего светового

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: zolotkoas@lebedev.ru.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Национальный исследовательский университет "Московский институт электронной техники", 124498 Россия, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, 1.

 $<sup>^3</sup>$  МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1.

пучка, приводящего с существенному изменению профиля интенсивности в дальней зоне дифракции. При этом могут проявляться различные оптические эффекты, например, формирование кольцевой структуры [1], вращение плоскости поляризации (нелинейная оптическая активность) [2] в НЖК, генерация оптических катастроф [3] и т. д. Наряду с методом z-сканирования (в основном, применимым только в области малых светоиндуцированных набегов фазы), аберрационное самовоздействие (проявляющееся при  $\Delta S > 2\pi$ ) является чрезвычайно эффективным методом исследования взаимодействия света с веществом. Ранее этот метод использовали, в частности, для исследования ориентационного взаимодействия света с полимерами в нематической жидкокристаллической (ЖК) фазе [4], в частности, для определения оптической нелинейности и локальности отклика. Характер взаимодействия света с такими полимерами оказался вполне аналогичен случаю низкомолекулярных нематических жидких кристаллов (НЖК). В настоящей работе сообщается о результатах экспериментального исследования ориентационного самовоздействия световых пучков с аморфными полимерами. Аморфная фаза, в отличие от жидкокристаллических фаз, изначально является оптически изотропной, что должно приводить к различиям в характере самовоздействия света.



Рис. 1: Структурная формула полимера P11, содержащего цианобифенильные (a) и азобензольные (b) боковые фрагменты.

Экспериментальные образцы и схема эксперимента.

Экспериментальным образцом служил тонкий слой гребнеобразного полимера P11, содержащий цианобифенильные и азофрагменты (молекулярный вес 4.7 · 10<sup>4</sup>, число азобензольных фрагментов ≈50). Структурная формула полимера приведена на рис. 1. Ячейку с образцом готовили путём плавления небольшого количества полимера между

стеклянными подложками со спейсером толщиной 25 мкм при температуре 170 °C (температура стеклования полимера составляла 77 °C). После растекания образец сначала быстро охлаждали до 120 °C и далее до комнатной температуры со скоростью 1 °/мин. Приготовленный таким образом слой полимера был аморфным и имел поглощение около 770 см<sup>-1</sup> ( $\lambda = 532$  нм). Нелинейно-оптические свойства данного полимера в качестве легирующей добавки в слой НЖК были подробно рассмотрены в [5]. Механизм ориентационной нелинейности полимеров данного класса связан с ориентационным перераспределением боковых фрагментов [6, 7]. При поглощении световых квантов происходят конформационные (транс-цис) переходы азобензольных групп с последующей релаксацией цис изомера в транс состояние с изменённой ориентацией.

<u>Ориентационное самовоздействие</u> исследовали для лазерных пучков  $TEM_{01}$  (Эрмит– Гауссова мода  $HG_{01}$ ) линейной поляризации и  $TEM_{00}$  ( $HG_{00}$ ) циркулярной поляризации. Мода  $TEM_{01}$  имеет ряд преимуществ в изучении аберрационного самовоздействия [8]. Благодаря профилю интенсивности в виде двух зеркально-симметричных зон в образце формируются две расположенные рядом области светоиндуцированной анизотропии, создающие две перекрывающиеся в дальней зоне аберрационные картины. Их интерференция создает изображение, которое позволяет оценивать степень локальности и профиль изменения показателя преломления как в полимерных [4], так и низкомолекулярных [8] жидкокристаллических средах.

Мы использовали метод одновременной регистрации аберрационной и микроскопической картин, получаемых при различной геометрии зондирующего света [9], что позволяло повысить точность определения фазовых набегов.

<u>Схема экспериментальной установки</u> представлена на рис. 2(а). Линейнополяризованное излучение непрерывного лазера (532 нм, TEM<sub>00</sub>, Torus, Laser Quantum) с помощью линзы (f = 100 мм) фокусировали на образце с полимерным слоем, радиус перетяжки по уровню интенсивности  $1/e^2$  составлял  $w_0 = 30$  мкм. Для изменения направления падающей линейной поляризации использовали двойной ромб Френеля (DFR), а для получения циркулярной поляризации – четвертьволновую пластину. Степень эллиптичности формируемого таким образом пучка составляла около 7%. Для выделения моды TEM<sub>01</sub> вместо четвертьволновой пластины устанавливали фазовый конвертор (S-пластина, LaserAnd), который превращал линейную поляризацию света в радиальную, и поляризатор.

Светоиндуцированную модификацию слоя полимера в облучаемой области регистрировали с помощью СМ OS-камеры Camera<sub>micro</sub> с режекторным фильтром (532 нм)



Рис. 2: (a) Схема экспериментальной установки (вид сверху). DFR – двойной ромб Френеля, H – направление горизонтальной поляризации, P<sub>micro</sub> и PA<sub>micro</sub> – скрещенные (под углом 45° к горизонтали) поляризаторы, PA<sub>aber</sub> – анализатор для аберрационной картины, Shutter – электромеханический затвор, LED – подсвечивающий светодиод. (b) Pacnpedeлeние экспериментально измеренной интенсивности пучков, падающих на образец, для мод TEM<sub>00</sub> и TEM<sub>01</sub>.

и анализатором  $PA_{\rm micro}$ , скрещенным относительно поляризатора  $P_{\rm micro}$  светодиодной подсветки (LED). Деформированный волновой фронт падающего пучка по мере формирования анизотропии проявлялся в виде аберрационной картины на экране Screen. Изображение аберрационной картины регистрировали камерой Camera<sub>aber</sub>, а её поляризационную структуру проверяли анализатором  $PA_{\rm aber}$ . Для управления временем экспозиции применяли электромеханический затвор (Shutter).

Анализ модифицированной области проводили с помощью поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) на базе микроскопа БиОптик CM-300 (Opto-Edu).

Результаты и обсуждение.

<u>1. Самовоздействие моды TEM<sub>01</sub></u>. При воздействии светового пучка с линейной поляризацией на слой аморфного полимера формируется оптическая ось, направленная вдоль вектора поляризации. Эта область визуализируется при подсветке в схеме скрещенных (под углом 45° к оптической оси) поляризаторов (рис. 3(a)). Параллельно с ростом наводимой оптической анизотропии развивается аберрационная картина, имеющая вид колец, промодулированных горизонтальными полосами (рис. 3(b)), характерными для воздействия моды TEM<sub>01</sub>. Величина наводимой анизотропии растет со временем экспозиции  $\tau$ ; при  $\tau = 10$  с для картины в наклонно падающей подсветке визуализируется максимальный дополнительный фазовый набег на уровне  $\Delta S \approx 4\pi$  (т. к. количество "колец" в структурах перемежающейся яркости  $N \approx 2$ ), а для нормально падающей подсветки  $N \approx 1.6$  (рис. 3(c)). Оцененная по картинам на рис. 3(c) величина оптической нелинейности дает значение  $n_2 \approx 6.3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{Вт}$ , что на порядок выше гигантской нелинейности керровского типа прозрачных жидкокристаллических систем, но существенно ниже нелинейности легированной этим полимером прозрачной ЖКматрицы [5]. Отметим, что при больших экспозициях в схеме наклонного зондирования (более чувствительной, чем схема зондирования при нормальном падении) становится заметным отличие формы модифицированной области от профиля моды  $\text{TEM}_{01}$ , что связано с неидеальностью пучка.



Рис. 3: Динамика (a) светоиндуцированной анизотропии под действием пучка  $TEM_{01}$ (P = 150 мкBm) горизонтальной поляризации при визуализации камерой Camera<sub>micro</sub> в наклонной ( $45^{\circ}$ ) подсветке светодиодом LED и (b) трансформации соответствующей аберрационной картины; (c) ПОМ-изображения модифицированной области. Рассчитанные в локальном приближении (d) профиль фазового набега для нормально падающего зондирующего излучения и (e) соответствующая аберрационная картина. Сплошная синяя стрелка отмечает положение поляризации зондирующего света, а штриховая желтая – положение анализатора.



Рис. 4: Экспериментальная (a) и рассчитанная (b) аберрационные картины и соответствующие профили интенсивности для секущих, показанных красными отрезками. Отрезок AB отмечает расстояние, на котором пропадает контраст полос, от центра картины.

Расположение дополнительных к кольцевой структуре горизонтальных полос в аберрационной картине определяется расположением областей модификации (полосы перпендикулярны отрезку *d*, соединяющему максимумы обеих модифицированных областей). Центральная часть картины имеет сложный вид, в этой области расстояние между полосами не постоянно для секущей, проходящей через центр аберрационной картины (рис. 4). Для секущей вне центральной зоны полосы эквидистантны (с точностью до нескольких процентов) и расстояние между ними фактически не меняется при изменении набега фазы (по мере роста наводимой анизотропии). Угловой размер полос должен соответствовать расстоянию между областями [8]

$$\delta \theta = \lambda/d. \tag{1}$$

Значение этого углового размера, рассчитанное по (1),  $\delta\theta = 0.022$  рад, что в пределах экспериментальной ошибки совпадает со значением, определенным по аберрационной картине,  $\delta\theta_{aber} = 0.023$  рад. Как показано в работе [8], при выраженной нелокальности отклика полосы могут быть не эквидистантными, искривленными и локализоваться только в центре аберрационной картины. Это связано с размытием профиля фазы, включая сглаживание провала в центре модифицированной области, характерного для распределения интенсивности моды TEM<sub>01</sub>. Вид полос в нашей картине свидетельствует о соответствии профиля фазы профилю интенсивности, то есть говорит о локальности наблюдаемого эффекта воздействия света.

Проведенный нами расчет аберрационной картины в случае локального приближения, когда профиль фазового набега (рис. 3(d)) за счет формирования оптической оси повторяет профиль интенсивности моды  $\text{TEM}_{01}$  (рис. 2(b)), показывает, что полосы модулируют всё видимое изображение аберрационной картины (рис. 3(e)), что хорошо согласуется с экспериментом (рис. 3(b)).

Вертикальная расходимость картины значительно превышает горизонтальную. При этом часть полос (за точкой В на рис. 4) как в эксперименте, так и в расчете имеет очень малую интенсивность. Высокая вертикальная расходимость, вид и расположение полос по всему видимому изображению интерференционной картины позволяют заключить, что для рассматриваемого полимерного образца действительно выполняется локальное приближение.

Как следует из выражения (1), при локальности отклика можно удобным образом определять размер лазерного пучка по шагу полос:  $w_0 = \lambda/(\sqrt{2}\delta\theta_{\exp})$ . Оцененный размер пучка соответствует величине, определенной в эксперименте с помощью профилометра.

Зависимость величины фазового набега, оцененного с помощью моделирования аберрационной картины, от времени  $\tau$  показывает, что до момента насыщения ( $\tau < 4$  с на рис. 3(a),(b)) показатель преломления изменяется достаточно линейно со скоростью около  $-4 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Максимальное изменение показателя преломления достигается при времени более 10 с и составляет  $\delta n = \frac{\delta S}{2\pi} \cdot \frac{\lambda}{L} \approx 0.03$ .

2. Самовоздействие пучка  $TEM_{00}$  циркулярной поляризации. В отличие от воздействия линейно-поляризованного излучения, которое формирует анизотропную область с оптической осью вдоль направления вектора поляризации, в случае циркулярно-поляризованного пучка достаточно малой интенсивности оптическая ось индуцируется, в основном, вдоль оси пучка. В скрещенных поляризаторах такая область мало отличается от фона и значительно темнее, чем область воздействия линейно-поляризованного пучка с теми же параметрами размера перетяжки и мощности (рис. 5(a) и первый столбец рис. 5(b)). При увеличении мощности пучка область модификации становится заметной, что говорит о появлении оптической оси в плоскости слоя полимера, и при

P = 670 мкВт величина фазового набега достигает  $S_{\rm circ} \approx 2\pi$ , что сравнимо с набегом для линейного-поляризованного пучка мощностью P = 80 мкВт.



Рис. 5: Изображения области, полученные с помощью ПОМ после модификации под действием (a) линейно- и (b) циркулярно-поляризованного лазерного пучка  $TEM_{00}$ ( $\tau = 2$  с) для различных поляризаций и значений мощности. Сплошная синяя стрелка отмечает положение поляризации зондирующего света, штриховая желтая – положение анализатора.

Отличительным свойством самовоздействия циркулярно-поляризованного пучка является изменение поляризации аберрационной картины вблизи границы внешнего кольца (рис. 6(a),(6)). При определенном положении анализатора  $PA_{aber}$  происходит полное гашение, что свидетельствует о линейности поляризации в этой области. Изображение модифицированной области в скрещенных поляризаторах (рис. 6(e)) представляет собой систему концентрических колец, каждое из которых соответствует приобретаемому между обыкновенной и необыкновенной волнами набегу фазы, равному  $2\pi$ . В параллельных поляризаторах кольца смещаются (рис. 6(c)), а также становятся заметными радиально направленные линии, которые могут свидетельствовать о массопереносе вследствие градиента температуры или изменения плотности полимера вследствие транс-цис изомеризации. В области деформации, наблюдаемой без анализатора, также можно заметить низкоконтрастную кольцевую структуру (рис. 6(d)), что может быть проявлением дихроизма.

Формирование анизотропных структур под действием света эллиптической поляризации, близкой к циркулярной, а также сильная трансформация поляризации (уменьшение степени эллиптичности и поворот эллипса поляризации) наблюдались ранее при взаимодействии широкого светового пучка с этим же полимером P11 [10]. Авторы [10] связывали эти эффекты с передачей полимеру момента импульса света при возникновении светоиндуцированной анизотропии. Мы полагаем, что наблюдаемые в поле цирку-



Рис. 6: Модификация слоя полимера под действием циркулярно-поляризованного лазерного пучка  $TEM_{00}$  мощностью P = 50 мкВт. (a), (b) Изображения аберрационной картины в дальней зоне в момент времени  $\tau = 13$  s, полученные при быстром (< 0.2 s) повороте поляризатора  $PA_{aber}$  на 20°. (c)–(e) Изображения области модификации, полученные с помощью поляризационного микроскопа после 80 с облучения при нормальном падении зондирующего света и (c) параллельных поляризаторах, (d) без анализатора и (e) в скрещенных поляризаторах. Сплошная синяя стрелка отмечает положение поляризации зондирующего света, а штриховая желтая – положение анализатора.

лярной поляризации эффекты могут быть интерпретированы как проявление хорошо известного нелинейно-оптического эффекта самовращения эллипса поляризации [11]. Рассмотрим эту возможность подробнее.

Введем систему координат, оси X и Y которой параллельны полимерному слою, а ось Z ему перпендикулярна (рис. 1). Согласно [12] угол  $\psi$ , образуемый полуосью эллипса поляризации с осью X, определяется соотношением

$$\operatorname{tg}(2\psi) = \frac{2\operatorname{Re}\left(\frac{E_y}{E_x}\right)}{1 - \left|\frac{E_y}{E_x}\right|^2},\tag{2}$$

где  $E_x, E_y$  – компоненты комплексной амплитуды светового поля. Положим

$$E_x = ae^{iS_x},$$
  

$$E_y = be^{iS_y},$$
(3)

38

где  $a = |E_x|, b = |E_y|, S_x, S_y$  – амплитуды и фазы компонент комплексных амплитуд, для определенности будем считать a > b. Тогда из (1) находим

$$tg(2\psi) = \frac{2ab}{a^2 - b^2}\cos(\Delta S),\tag{4}$$

где

$$\Delta S = S_x - S_y \tag{5}$$

– разность фаз между компонентами. Пусть на слой полимера падает свет эллиптической поляризации с направлениями осей, параллельными X и Y. Для определенности примем  $\Delta S = \pi/2$ . При распространении световой волны в слое полимера он становится анизотропным. Разность показателей преломления для x- и y-компонент представим в виде  $\delta n = n_2(a^2 - b^2)$ . Тогда, после прохождения некоторого малого расстояния  $\delta z$  в слое полимера разность фаз между компонентами становится равной

$$\Delta S = \frac{\pi}{2} + \delta S,$$
  
$$\delta S = k n_2 (a^2 - b^2) \delta z.$$
 (6)

При малых значениях  $\delta S$  из (4) находим

$$\frac{d\psi}{dz} = kn_2ab\tag{7}$$

или

$$\frac{d\psi}{dz} = \frac{kn_2|E|^2\sin(2\gamma)}{2},\tag{8}$$

где угол  $\gamma$  определяется соотношением

$$tg\gamma = \frac{b}{a}.$$
(9)

Для поляризации, близкой к циркулярной,  $\sin(2\gamma) \approx 1$ . Тогда из (7) определяем расстояние  $\Lambda$ , на котором эллипс поляризации поворачивается на угол 180°

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\delta n},\tag{10}$$

где

$$\delta n = n_2 |E|^2. \tag{11}$$

Полагая  $\delta n \approx 0.03$ , находим  $\Lambda = 18 \,\mu m$ , т.е. нелинейность полимера достаточна для значительного поворота эллипса поляризации на толщине слоя. Отметим, что эффект самовращения эллипса поляризации в области прозрачности полимерных слоёв наблюдали ранее, в частности, в [13, 14].

39

Как в [10], так и в настоящей работе, при распространении эллиптическиполяризованного света в полимерном слое степень эллиптичности существенно уменьшалась. Этот эффект можно объяснить следующим образом. Эллиптическиполяризованный свет можно представить как суперпозицию двух сдвинутых на  $\frac{\pi}{2}$  ортогональных компонент. При этом, из-за ориентационного перераспределения хромофоров в световом поле, коэффициент поглощения для компоненты поля *b*, направленной вдоль малой оси эллипса поляризации, должен быть больше, чем для компоненты *a*, направленной вдоль большой оси. В результате, при распространении света степень эллиптичности будет увеличиваться (угол  $\gamma$  будет уменьшаться). Такое увеличение, в свою очередь, будет приводить к дополнительному возрастанию дихроизма и, соответственно, еще большей эллиптичности (уменьшению угла  $\gamma$ ).

Заключение.

Воздействие световых пучков на аморфный полимер с азобензольными фрагментами характеризуется высокой степенью локальности отклика, т. е. распределение фазы повторяет распределение интенсивности падающего света. Это иллюстрируется рядом особенностей аберрационной картины для пучка моды  $\text{TEM}_{01}$ , такими как большая вертикальная расходимость, эквидистантность и положение полос. Аберрационная картина позволяет определять как величину нелинейности, так и размер пучка. Для исследованного полимера P11 величина  $n_2 \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{Bt}.$ 

Воздействие пучка TEM<sub>00</sub> с поляризацией, близкой к циркулярной, формирует зону анизотропии, приводящую к вращению плоскости поляризации света в аберрационной картине и конверсии эллиптической поляризации в линейную. Этот эффект связан с самовращением эллипса поляризации и возникновением светоиндуцированного дихроизма.

Метод аберрационного самовоздействия света в полимерных системах является удобным инструментом исследования наведенной оптической анизотропии, величины оптической нелинейности и локальности отклика.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00427, https://rscf.ru/project/23-22-00427/.

Авторы благодарны Костромину С. Г. за синтез полимера Р11.

## ЛИТЕРАТУРА

 A. Zolot'ko, I. Budagovsky, V. Ochkin, et al., Molecular Crystals and Liquid Crystals 488(1), 265 (2008). https://doi.org/10.1080/15421400802241126.

40

- [2] А. С. Золотько, В. Ф. Китаева, Н. Кроо и др., ЖЭТФ **83**(4), 1368 (1982). http://jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e\_056\_04\_0786.pdf.
- [3] И. Будаговский, А. Золотъко, М. Смаев, М. Барник, Журнал экспериментальной и теоретической физики 138(1), 150 (2010). https://doi.org/10.1134/ s1063776110070137.
- [4] I. Budagovsky, A. Kuznetsov, S. Shvetsov, et al., Journal of Molecular Liquids 276, 275 (2019). https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.113.
- [5] И. А. Будаговский, А. С. Золотько, В. Н. Очкин и др., ЖЭТФ 133(1), 204 (2008). https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9916520.
- [6] J.A. Delaire, K. Nakatani, Chemical Reviews 100(5), 1817 (2000). DOI: 10.1021/ cr980078m.
- [7] V. Shibaev, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials 45(3-4), 307 (2000). DOI: 10.1080/00914030008035048.
- [8] И. А. Будаговский, А. С. Золотько, А. А. Кузнецов и др., Краткие сообщения по физике ФИАН, 47(5), 36 (2020). https://doi.org/10.3103/s1068335620050024.
- I. Budagovsky, A. Kuznetsov, S. Shvetsov, et al., Microscopy and Microanalysis 29(5), ozad0791639 (2023). https://doi.org/10.1093/micmic/ozad079.
- G. Cipparrone, P. Pagliusi, C. Provenzano, V. P. Shibaev, Macromolecules 41(16), 5992 (2008). https://doi.org/10.1021/ma801030b.
- [11] И. Р. Шен, Принципы нелинейной оптики (М., Наука, Физматлит, 1989).
- [12] Р. Аззам, Н. Башара, Эллипсометрия и поляризованный свет (М., Мир, 1981).
- [13] L. Nikolova, L. Nedelchev, T. Todorov, et al., Applied Physics Letters 77(5), 657 (2000). https://doi.org/10.1063/1.127076.
- [14] L. Nedelchev, A. Matharu, L. Nikolova, et al., Molecular Crystals and Liquid Crystals 375(1), 563 (2002). https://doi.org/10.1080/10587250210600.

Поступила в редакцию 11 декабря 2023 г.

После доработки 1 февраля 2024 г.

Принята к публикации 2 февраля 2024 г.