

УДК [535.18]:539.213.2

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СЛОЕ ПОГЛОЩАЮЩЕГО АМОРФНОГО ПОЛИМЕРА

И. А. Будаговский, А. С. Золотько, М. П. Смаев,
А. А. Кузнецов, В. В. Лагунов

Рассчитана трансформация эллиптической поляризации в слое азобензол-содержащего аморфного полимера. Получены зависимости параметров Стокса при распространении световой волны в глубь слоя. Показано, что светоиндуцированное изменение поглощения приводит к уменьшению эллиптичности световой волны, что, в свою очередь, замедляет вращение эллипса поляризации. Полученные результаты важны для оптической записи фазовых структур в полимерах.

Ключевые слова: самовращение эллипса поляризации, аморфные полимеры, фотоиндуцированные фазовые структуры, оптическая нелинейность, дихроизм.

Введение. Эффекты взаимодействия света с аморфными и аморфизованными полимерами представляют несомненный интерес, который, с одной стороны, вызван необходимостью в понимании физико-химических процессов, ответственных за формирование светоиндуцированных анизотропных надмолекулярных структур [1–3], а с другой – привлекательностью использования записанных структур, модулирующих фазу световой волны, для получения изображений и изготовления различных оптических элементов [4].

Воздействие света на аморфные полимеры зависит от многих параметров световых пучков, в частности, от их поляризации [5, 6]. Так, для воздействующего на азобензол-содержащие полимеры циркулярно и эллиптически-поляризованного света наблюдали эффекты возникновения хиральных надмолекулярных структур [7–9], циркулярного дихроизма [10] и самовращения эллипса поляризации [11, 12]. В [11] представлена теория вращения эллипса поляризации в полимерах, не учитывающая поглощение света.

В [13] при воздействии света эллиптической поляризации, близкой к циркулярной на азобензол-содержащий гребнеобразный полимер, наряду с вращением эллипса поля-

ризации, наблюдали эффект трансформации эллиптической поляризации в линейную. Подобная трансформация проявлялась и в [14] при абберационной самодефокусировке света в этом же полимере. В [14] было высказано предположение о связи упомянутых эффектов трансформации поляризации с обратным влиянием светоиндуцированного дихроизма на распространение световой волны. В настоящей работе проведен расчет изменения эллиптичности световой волны и поворота эллипса поляризации в поглощающем полимере.

Методика расчета. Используемый нами подход основан на модификации системы уравнений для медленно меняющихся комплексных амплитуд взаимодействующих нормальных (необыкновенной и обыкновенной) волн. Эта система позволила ранее описать трансформацию поляризации светового пучка при его абберационной самофокусировке в нематическом жидком кристалле [15].

Согласно [15] уравнения для медленно меняющихся комплексных амплитуд взаимодействующих необыкновенной $A_e(z)$ и обыкновенной $A_o(z)$ волн, распространяющихся вдоль оси Z в непоглощающей анизотропной среде, имеют вид

$$\frac{dA_e}{dz} = \beta' A_o + i\kappa \Delta n A_e, \quad (1)$$

$$\frac{dA_o}{dz} = -\beta' A_e, \quad (2)$$

где $\Delta n(z)$ – разность показателей преломления необыкновенной и обыкновенной волн, $\beta(z)$ – угол между направлением поляризации необыкновенной волны и осью X , $\beta' = \frac{d\beta}{dz}$, $\kappa = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ – длина световой волны.

При взаимодействии эллиптически-поляризованного света с аморфным полимером первоначально изотропная среда становится трехосной анизотропной, причем одна из осей направлена вдоль волнового вектора. При этом имеются две перпендикулярно поляризованные (в плоскости XY) волны, аналогичные необыкновенной и обыкновенной волнам в одноосных средах. Далее будем рассматривать стационарный случай взаимодействия света и полимера и положим, что направления осей анизотропной среды, находящихся в плоскости (XY) , соответствуют осям эллипса поляризации. Будем условно называть нормальную волну, поляризация которой соответствует длинной оси эллипса поляризации, необыкновенной, а волну с перпендикулярной поляризацией – обыкновенной.

В рассматриваемом нами случае учтем поглощение необыкновенной и обыкновенной волн, вводя коэффициенты поглощения α_e и α_o :

$$\frac{dA_e}{dz} = \beta' A_o + i\kappa\Delta n A_e - \alpha_e A_e, \quad (3)$$

$$\frac{dA_o}{dz} = -\beta' A_e - \alpha_o A_o. \quad (4)$$

Введем параметры Стокса $S_0 = |A_e|^2 + |A_o|^2$, $S_1 = |A_e|^2 - |A_o|^2$, $S_2 = A_e A_o^* + A_e^* A_o$, $S_3 = i(A_e^* A_o - A_e A_o^*)$ и преобразуем систему (3)–(4) к виду

$$\frac{dS_0}{dz} = -(\alpha_e + \alpha_o)S_0 - (\alpha_e - \alpha_o)S_1, \quad (5)$$

$$\frac{dS_1}{dz} = -(\alpha_e - \alpha_o)S_0 - (\alpha_e + \alpha_o)S_1 + 2\beta' S_2, \quad (6)$$

$$\frac{dS_2}{dz} = -(\alpha_e + \alpha_o)S_2 - 2\beta' S_1 - \kappa\Delta n S_3, \quad (7)$$

$$\frac{dS_3}{dz} = -(\alpha_e + \alpha_o)S_3 + \kappa\Delta n S_2. \quad (8)$$

Далее учтем, что в каждой точке полимерного слоя при прохождении эллиптически-поляризованного света направления поляризации нормальных линейно-поляризованных волн соответствуют направлениям большой и малой осей эллипса поляризации. В этом случае параметр Стокса $S_2 = 0$.

Положим, что линейный дихроизм, индуцируемый эллиптически-поляризованным световым полем в первоначально изотропной среде (с коэффициентом поглощения α_{iso}), пропорционален разности квадратов модулей амплитуд нормальных волн:

$$\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_o = \frac{3}{2}\gamma(|A_e|^2 - |A_o|^2), \quad (9)$$

где $\gamma < 0$ – некоторый коэффициент пропорциональности, характеризующий меру светоиндуцированного дихроизма. Отрицательность коэффициента γ связана с тем, что в результате фотоиндуцированных транс-цис переходов в азобензол-содержащих соединениях хромофоры выстраиваются преимущественно перпендикулярно световому полю [1]. При этом коэффициенты поглощения нормальных волн равны

$$\alpha_e = \alpha_{iso} + \gamma \left(|A_e|^2 - \frac{|A_o|^2}{2} \right), \quad (10)$$

$$\alpha_o = \alpha_{iso} + \gamma \left(|A_o|^2 - \frac{|A_e|^2}{2} \right). \quad (11)$$

Величина коэффициента γ возрастает в процессе облучения полимера. При достаточно больших временах облучения γ может стремиться к постоянному значению, что будет соответствовать перераспределению всех поглощающих фрагментов.

Аналогичное (9) соотношение (с коэффициентом пропорциональности $\Gamma < 0$) запишем для светоиндуцированной оптической анизотропии

$$\Delta n = \frac{3}{2}\Gamma (|A_e|^2 - |A_o|^2). \quad (12)$$

Как и в случае коэффициента γ , отрицательность Γ связана с изменением ориентационной функции распределения поглощающих фрагментов, выстраивающихся перпендикулярно световому полю.

В указанных выше предположениях представим уравнения (5)–(8) в виде

$$\frac{dS_0}{dz} = -2\alpha_{iso}S_0 - \frac{\gamma}{2}(S_0^2 + 3S_1^2), \quad (13)$$

$$\frac{dS_1}{dz} = -2\alpha_{iso}S_1 - 2\gamma S_0S_1, \quad (14)$$

$$\frac{dS_3}{dz} = -2\alpha_{iso}S_3 - \frac{\gamma}{2}S_0S_3, \quad (15)$$

$$2\beta'S_1 + \frac{3}{2}\kappa\Gamma S_1S_3 = 0. \quad (16)$$

Введем параметры Стокса, нормированные на сумму квадратов модулей, входящих в полимерный слой нормальных падающих волн $|A|_{inc}^2 = |A_{e.inc}|^2 + |A_{o.inc}|^2 = S_0(z=0)$:

$$T_i(z) = \frac{S_i(z)}{|A|_{inc}^2}. \quad (17)$$

Величина $|A|_{inc}^2$ связана с плотностью мощности падающей световой волны p_0 соотношением

$$p_0 = \frac{cn}{8\pi}|A|_{inc}^2, \quad (18)$$

где c – скорость света, n – показатель преломления аморфного полимера. Вводя безразмерные переменные

$$u = \alpha_{iso}z \quad (19)$$

и

$$\zeta = \frac{3}{2} \frac{|\gamma| |A|_{inc}^2}{\alpha_{iso}}, \quad (20)$$

из (13)–(15) находим

$$\frac{dT_0}{du} = -2T_0 + \frac{1}{3}\zeta(T_0^2 + 3T_1^2), \quad (21)$$

$$\frac{dT_1}{du} = -2T_1 + \frac{4}{3}\zeta T_0 T_1, \quad (22)$$

$$\frac{dT_3}{du} = -2T_3 + \frac{1}{3}\zeta T_0 T_3. \quad (23)$$

Из (12) и (16) получаем уравнение для угла поворота большой оси эллипса поляризации

$$\frac{d\beta}{dz} = -\frac{\pi \Delta n S_3}{\lambda S_1}, \quad (24)$$

которое можно представить в виде

$$\frac{d\beta}{du} = \xi T_3(u), \quad (25)$$

где

$$\xi = \frac{3 \varkappa |\Gamma| |A|_{inc}^2}{4 \alpha_{iso}}. \quad (26)$$

Из соотношения (25) следует, что уменьшение эллиптичности поляризации световой волны замедляет вращение эллипса поляризации.

Подчеркнем, что рассмотренные эффекты уменьшения степени эллиптичности и его влияния на скорость поворота эллипса поляризации обусловлены светоиндуцированным изменением поглощения полимера. В прозрачной среде должно наблюдаться равномерное вращение эллипса поляризации с постоянной степенью эллиптичности.

Результаты расчета. Эллиптическую поляризацию распространяющегося в слое полимера света будем характеризовать эллиптичностью η

$$\eta(u) = \frac{|A_o|^2}{|A_e|^2} = \frac{1 - T_1(u)/\sqrt{T_1^2(u) + T_3^2(u)}}{1 + T_1(u)/\sqrt{T_1^2(u) + T_3^2(u)}}. \quad (27)$$

На рис. 1 представлены зависимости эллиптичности $\eta(u)$ от глубины проникновения световой волны в слой полимера для значений начальной эллиптичности $\eta_0 = \eta(0) = 0.97, 0.9, 0.7$ и ряда значений параметра ζ , пропорционального плотности мощности падающей световой волны. Вертикальной пунктирной линией отмечено значение $u = 385 \text{ см}^{-1} \cdot 25 \text{ мкм} = 0.96$, соответствующее экспериментальным значениям поглощения и толщины образца [14]. Значение начальной эллиптичности $\eta_0 = 0.97$ соответствует экспериментальным условиям работы [13]. Из рис. 1 видно, что по мере распространения световой волны степень эллиптичности η уменьшается. Этот эффект усиливается с увеличением плотности мощности световой волны (параметра ζ). При $\zeta = 4$ (для $\eta_0 = 0.9$) и $\zeta = 3$ (для $\eta_0 = 0.7$) степень эллиптичности после прохождения через полимерный слой с нормированной длиной $u = 1$ достигает значений $\eta < 0.2$, то есть становится весьма близкой к линейной.

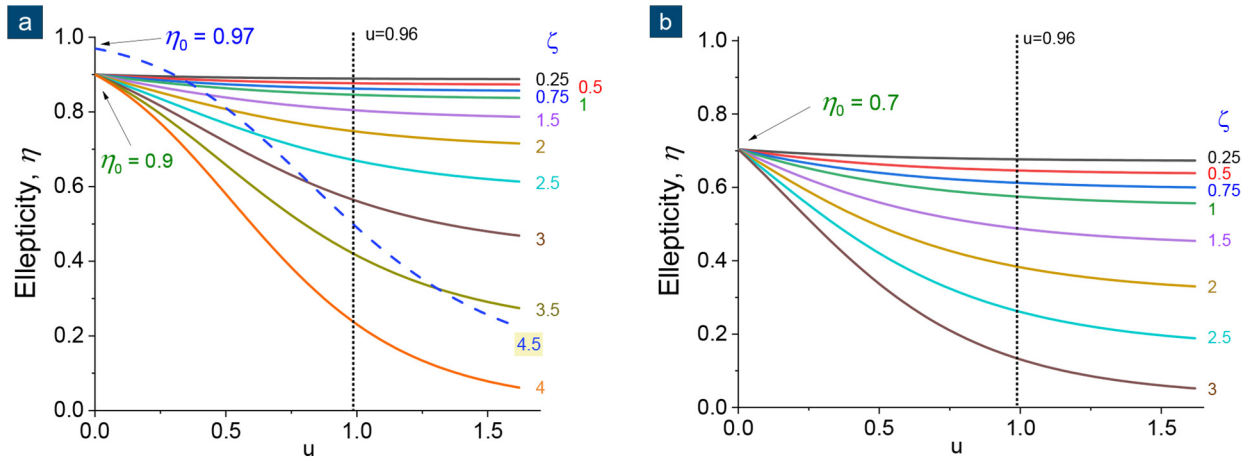


Рис. 1: Изменение степени эллиптичности η по мере распространения световой волны в слое полимера при различных значениях параметра ζ для начальной эллиптичности (a) $\eta_0 = 0.9$; 0.97 или (b) $\eta_0 = 0.7$. Пунктиром отмечено значение $u = 0.96$, соответствующее экспериментальным значениям [14].

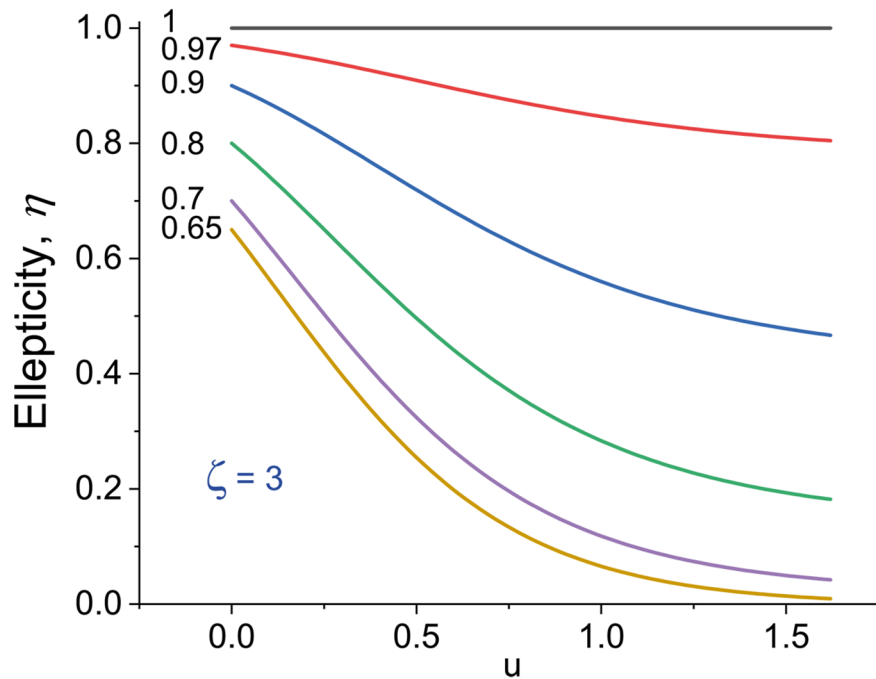


Рис. 2: Изменение степени эллиптичности η по мере распространения световой волны в слое полимера при различных значениях начальной эллиптичности [14].

Поясним, следуя [14], физический механизм изменения степени эллиптичности. При воздействии эллиптически-поляризованного света, представляющего собой суперпозицию необыкновенной и обыкновенной волн, коэффициенты поглощения этих волн α_e и α_o изменяются, так как при воздействии света хромофоры стремятся выстраиваться перпендикулярно полю, уменьшая тем самым коэффициенты поглощения. Поскольку $|A_e|^2 > |A_o|^2$, то α_e становится меньше, чем α_o . В результате компонента A_o затухает быстрее и эллиптичность уменьшается. При этом согласно (9) уменьшение эллиптичности является дополнительным фактором, способствующим росту дихроизма $\Delta\alpha = \alpha_o - \alpha_e$ и, соответственно, трансформации эллиптической поляризации в линейную.

На рис. 2 представлены зависимости эллиптичности $\eta(u)$ от глубины проникновения световой волны в слой полимера для различных значений начальной эллиптичности и фиксированном значении $\zeta = 3$ (при одинаковой плотности мощности световой волны). Как видно из рис. 2, чем меньше изначальная степень эллиптичности η_0 , тем быстрее происходит трансформация поляризации. Это, очевидно, связано с возрастанием начального дихроизма при уменьшении η_0 , что усиливает процесс трансформации эллипса поляризации.

Приведенные нами результаты расчетов описывают эффект трансформации эллипса поляризации, наблюдавшийся в [13, 14]. Для количественного сравнения расчетов с экспериментом необходимо знание коэффициента γ .

Из экспериментальных результатов по записи фазовых структур модой ТЕМ₀₁, приведенных в [14], можно определить коэффициент n_2 , связывающий индуцированную оптическую анизотропию и плотность мощности световой волны p ($\Delta n = n_2 p$), $n_2 = 12.6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{см}^2}{\text{Вт}}$. Это значение n_2 соответствует коэффициенту $\Gamma = 1.5 \cdot 10^6 \frac{\text{см}^3}{\text{Дж}}$. Плотность мощности в эксперименте по самодефокусировке гауссова пучка составляла $3.5 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$, при этом $|A|^2 = 2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3}$. Полагая $\eta_0 = 0.8$ и $\zeta = 3.5$ (при этом осуществляется эффективная конверсия эллиптической поляризации в линейную) и используя численное решение уравнения (25), находим угол поворота 35° , что по порядку величины соответствует экспериментальному значению 20° , наблюдавшемуся при дефокусировке светового пучка. Одной из причин различия может быть ослабление поля при отклонении световых лучей при дефокусировке.

Таким образом, развитая простая модель распространения световой волны в аморфном полимерном слое адекватно описывает трансформацию эллиптической поляризации в линейную и вращение эллипса поляризации. Для количественного сравнения тео-

рии с экспериментом необходимы независимые измерения коэффициентов γ и Γ . Отметим, что адекватность предположений, использованных в расчетах – применимость соотношений (9) и (12), отсутствие памяти при оптической записи анизотропных структур, – может зависеть от свойств используемых полимеров.

Заключение. Предложена модель распространения эллиптически-поляризованной световой волны в аморфном полимере, учитывающая воздействие света на поглощение и возникновение оптической анизотропии. Показано, что при распространении света в полимерном слое, наряду с вращением эллипса поляризации, происходит трансформация эллиптической поляризации в линейную.

Полученные результаты представляют интерес для оптической записи надмолекулярной структуры в аморфных полимерах, а также для определения параметров, характеризующих воздействие света на полимер.

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. A. Delaire, K. Nakatani, Chem. Rev. **100**(5), 1817 (2000). <https://doi.org/10.1021/cr980078m>.
- [2] M. Saphiannikova, V. Toshchevnikov, N. Tverdokhlebov, Soft Matter **20**(12), 2688 (2024). <https://doi.org/10.1039/D4SM00104D>.
- [3] V. P. Shibaev, A. Y. Bobrovsky, Russian Chemical Reviews **86**(11), 1024 (2017). <https://doi.org/10.1070/RCR4747>.
- [4] Y. Zhao, T. Ikeda, *Smart light-responsive materials: azobenzene-containing polymers and liquid crystals* (John Wiley & Sons, 2009).
- [5] K. G. Yager, C. J. Barrett, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **182**(3), 250 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.021>.
- [6] I. Budagovsky, M. Smayev, A. Baranov, et al., Opt. Mater. **155**, 115823 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115823>.
- [7] S.-W. Choi, S. Kawauchi, N.Y. Ha, H. Takezoe, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**(28), 3671 (2007). <https://doi.org/10.1039/B702835K>.
- [8] L. Nedelchev, L. Nikolova, T. Todorov, et al., Journal of Optics A: Pure and Applied Optics **3**(4), 304 (2001). <https://doi.org/10.1088/1464-4258/3/4/313>.

- [9] G. Iftime, F. L. Labarhet, A. Natansohn, P. Rochon, *JACS* **122**(51), 12646 (2000).
<https://doi.org/10.1021/ja001244m>.
- [10] L. Nikolova, T. Todorov, M. Ivanov, et al., *Opt. Mater.* **8**(4), 255 (1997).
[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(97\)00046-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(97)00046-3).
- [11] L. Nikolova, L. Nedelchev, T. Todorov, et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**(5), 657 (2000).
<https://doi.org/10.1063/1.127076>.
- [12] L. Nedelchev, A. Matharu, L. Nikolova, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **375**(1), 563 (2002). <https://doi.org/10.1080/10587250210600>.
- [13] G. Cipparrone, P. Pagliusi, C. Provenzano, V. P. Shibaev, *Macromolecules* **41**(16), 5992 (2008). <https://doi.org/10.1021/ma801030b>.
- [14] A. S. Zolot'ko, I. A. Budagovsky, A. I. Baranov, et al., *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* **51**(2), 62 (2024). <https://doi.org/10.3103/S1068335623602157>.
- [15] А. С. Золот'ко, В. Ф. Китаева, Н. Кроо и др., *ЖЭТФ* **83**(4), 1368 (1982).

Поступила в редакцию 2 ноября 2024 г.

После доработки 6 ноября 2024 г.

Принята к публикации 7 ноября 2024 г.