

Фоторефрактивный эффект в полимерных системах

А.В.Ванников, А.Д.Гришина

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–0846

Обсужден фоторефрактивный эффект в полимерных системах, включающий формирование в результате первичной фотохимической реакции фазовой дифракционной решетки, которая пространственно смещена относительно интерференционной картины. Рассмотрены взаимодействие интерферирующих лазерных лучей с передачей энергии от одного луча к другому, особенности модуляции показателя преломления в полимерных системах с низкими и высокими температурами стеклования. Большое внимание уделено фоторефрактивным полимерам с высокой температурой стеклования, содержащим нанокристаллические J-агрегаты цианиновых красителей, которые характеризуются высокой нелинейной электрической восприимчивостью третьего порядка и обуславливают модуляцию показателя преломления за счет электрооптического эффекта Керра. Рассмотрены перспективы практического применения полимерных фоторефрактивных материалов.

Библиография — 113 ссылок.

Оглавление

I. Введение	531
II. Природа фоторефрактивного эффекта в полимерах	532
III. Сравнительный показатель качества нелинейных оптических хромофоров	537
IV. Связь фоторефрактивного эффекта с фотоэлектрическими и электронно-транспортными свойствами	540
V. Коэффициент усиления и дифракционная эффективность в фоторефрактивных полимерных системах различного состава	544
VI. Практическое использование полимерных фоторефрактивных материалов	546

I. Введение

Эффект фоторефракции (ФР) представляет собой обратимый процесс формирования под действием двух интерферирующих лазерных лучей фазовой дифракционной решетки, которая смещена в пространстве относительно светлых интерференционных полос. Смещение приводит к тому, что отраженная от такой решетки часть одного из лучей (накачивающего) совпадает по направлению и по фазе с другим (сигнальным) лучом. Интенсивность сигнала после прохождения ФР-системы увеличивается за счет добавления отраженной части накачивающего луча. Отраженная часть сигнала луча противоположна по фазе накачивающему лучу, поэтому интенсивность накачивающего луча снижается.

Фоторефрактивный эффект возникает в полимерных средах с особыми свойствами. Во-первых, они должны обладать фотоэлектрической чувствительностью, включая фотогене-

рацию носителей зарядов обоих знаков в светлых областях интерференционной картины в результате первичной фотохимической реакции; последующее разделение зарядов и транспорт. В большинстве полимерных систем электроны захватываются глубокими ловушками вблизи мест генерации в светлых областях интерференционной картины, а дырки дрейфуют под действием приложенного электрического поля E_0 в темные области до их захвата ловушками. В результате формируется периодическое поле объемного заряда E_{sc} , смещенное в пространстве относительно интерференционных полос. Во-вторых, полимерные системы должны содержать соединения (хромофоры), обладающие нелинейными оптическими свойствами второго или третьего порядка и/или анизотропией линейной поляризуемости. Нелинейными оптическими хромофорами являются дипольные молекулы органических веществ, содержащие электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Ориентационная или электронная поляризация хромофоров в периодическом поле E_{sc} обуславливает периодическую модуляцию показателя преломления, т.е. образование фазовой дифракционной решетки, максимумы которой совпадают с максимумами периодического поля E_{sc} и, следовательно, пространственно смещены относительно интерференционных полос.

Впервые фоторефракцию наблюдали в 1966 г. в неорганических кристаллах LiNbO_3 , LiTaO_3 ,¹ в 1990 г. — в органических кристаллах² и в 1991 г. — в полимерных композициях.^{3,4} Интерес к ФР в полимерных материалах, возросший в последние годы, обусловлен возможностью их использования в качестве высокоэффективных активных оптических элементов при передаче информации и регулировании когерентного излучения в различных электронно-оптических и

А.В.Ванников. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимии полимерных систем и радиационной электрохимии ИЭЛ РАН. Телефон: (095)952–3122, 952–2428, e-mail: van@elchem.ac.ru

А.Д.Гришина. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории электрохимии полимерных систем того же института. Телефон: (095)952–2428, e-mail: vanlab@online.ru
Область научных интересов авторов: химия высоких энергий, нелинейные оптические свойства полимерных донорно-акцепторных систем.

Дата поступления 23 декабря 2002 г.

оптических средствах коммуникации. Первые попытки применения полимерных ФР-материалов для получения голограмм подвижных объектов обусловлены высокими скоростями записи и стирания в таких материалах. Полимерные системы интересны также тем, что можно плавно регулировать их спектральные свойства за счет изменения строения полимеров и полимерных композитов; существуют широкие возможности их допирования; они дешевы, из них легко изготовить детали любых размеров и форм, которые будут совместимы с современными микроэлектронными и оптоэлектронными устройствами и др.

В последние годы созданы различные типы полимерных ФР-материалов: полимеры, в которых функциональные группы, а именно сенсибилизаторы, ответственные за фотоэлектрическую чувствительность, транспортные центры и нелинейные оптические хромофоры, являются звеньями основной полимерной цепи или включены в нее в виде боковых заместителей; композиты типа «гость–хозяин» (полимеры с электронно-транспортными свойствами, содержащие функциональные допанты); модифицированные (фотохимическим или иным воздействием) полимерные слои. Часто получают бифункциональные полимерные системы, в которых один и тот же фрагмент цепи или допант является одновременно и сенсибилизатором, и хромофором или транспортным центром.

При подготовке обзора авторы не стремились полностью рассмотреть большое число опубликованных работ по рассматриваемой теме, а сосредоточились на наиболее интересных с их точки зрения результатах.

II. Природа фоторефрактивного эффекта в полимерах

Наиболее информативным методом изучения ФР-эффекта является двухлучевой метод (рис. 1). В соответствии с этим методом лазерный луч сначала расщепляется на два луча, которые после отражения от зеркал пересекаются внутри полимерного слоя. Каждый из лучей характеризуется амплитудой $E_{1,2}(\omega)$ или интенсивностью $I_{1,2} \sim E_{1,2}^2$ электрической составляющей электромагнитного поля. В результате интерференции интенсивность света (I) приобретает пространственное периодическое распределение

$$\frac{I}{I_1 + I_2} = 1 + 2 \frac{(I_1 I_2)^{0.5}}{I_1 + I_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right). \quad (1)$$

Здесь x — координата по оси x , направленной перпендикулярно биссектрисе угла 2θ между лучами (рис. 2,а); Λ —

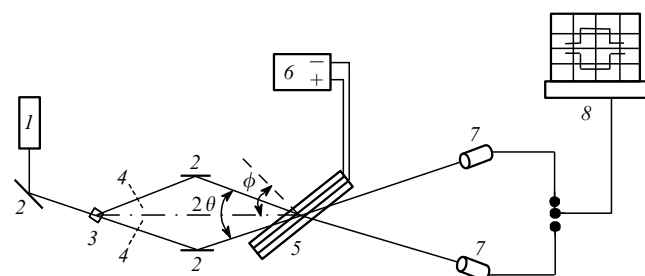


Рис. 1. Схема измерения ФР-эффекта.

1 — лазер; 2 — отражающие зеркала; 3 — светоделитель; 4 — шторки для перекрытия лучей 1 и 2; 5 — образец; 6 — источник постоянного напряжения; 7 — фотодиоды; 8 — компьютер; 2θ — угол между лучами; ϕ — угол между осью z (биссектриса угла пересечения лучей) и нормалью к поверхности образца.

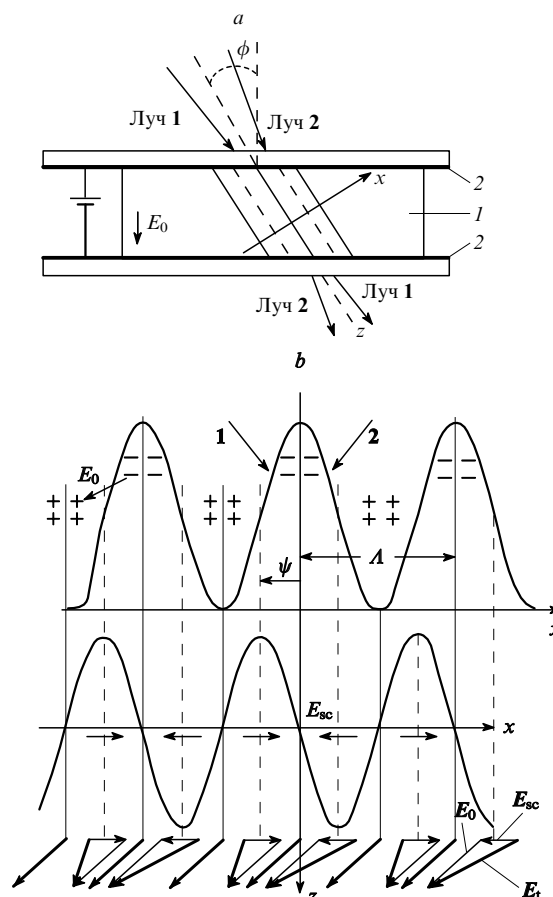


Рис. 2. Схема ячейки (а) и схема, иллюстрирующая появление ФР-эффекта в полимерных системах (б).

а: 1 — полимерный слой; 2 — электроды из прозрачной проводящей пленки $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$, нанесенной на стеклянные пластины; внутри полимерного слоя имеются области конструктивной (сплошные линии) и деструктивной (штрих) интерференции; б — интерференционная картина и фотообразование зарядов, распределение поля E_{sc} вдоль оси x и распределение общего поля $E_t = E_{sc} + E_0$ в полимерном слое (утолщенные стрелки); в светлых областях знаком «-» обозначены захваченные электроны; знаком «+» дырки, сместившиеся в поле E_0 в темные области; ψ — пространственное смещение по фазе поля E_{sc} относительно интерференционной картины; вектор E_{sc} направлен вдоль оси x , E_0 — от анода к катоду.

пространственный период (рис. 2,б) — расстояние по оси x между светлыми полосами (или полосами конструктивной интерференции, где $\cos(2\pi x/\Lambda) = 1$)

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sin \theta},$$

$\lambda = \lambda_0/n$ — оптическая длина волны в полимерной среде; λ_0 — длина волны в вакууме; n — показатель преломления среды.

В системах с фотоэлектрической чувствительностью в области конструктивной интерференции происходит фотогенерация носителей заряда. Количество генерированных зарядов пропорционально m — модуляции интенсивности света⁵

$$m = 2 \frac{(I_1 I_2)^{0.5}}{I_1 + I_2}.$$

Необходимым условием появления ФР-эффекта является значительное различие подвижностей образующихся электронов и дырок. В большинстве полимерных сред электроны гораздо менее подвижны, чем дырки. Электроны захватываются ловушками в области светлых полос, а дырки в постоянном электрическом поле E_0 смещаются в темные области (или области деструктивной интерференции, где $\cos(2\pi x/\Lambda) = -1$). В результате происходит пространственное разделение носителей заряда, и возникает периодическое электрическое поле пространственного заряда E_{sc} , направленное перпендикулярно биссектрисе угла между падающими лучами и смещенное по фазе на ψ относительно интерференционных полос (см. рис. 2, б)

$$E_{sc} = E_{sc}^0 \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda} - \psi\right). \quad (2)$$

Поле E_{sc}^0 пропорционально концентрации генерированных носителей заряда в светлых областях или, в конечном счете, модуляции интенсивности света

$$E_{sc}^0 \sim 2 \frac{(I_1 I_2)^{0.5}}{I_1 + I_2}. \quad (2a)$$

Если положительный заряд находится в центре темных областей, то максимумы E_{sc} расположены посередине между светлыми и темными полосами, т.е. смещены на $x = \Lambda/4$ или на пространственную фазу $\psi \approx \pi/2$ относительно светлых полос. Однако, как правило, этот фазовый сдвиг меньше $\pi/2$.

В композиции, содержащей хромофоры с нелинейными оптическими свойствами или с анизотропной линейной поляризуемостью, под действием поля E_{sc} формируется периодическое распределение показателя преломления. Действительно, показатель преломления связан с линейной электрической восприимчивостью единицы объема полимерной композиции ($\chi^{(1)}$) соотношением

$$n^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)}. \quad (3)$$

Электрическая восприимчивость

$$\chi^{(1)} = \frac{P(\omega)}{E(\omega)}$$

характеризует линейную поляризацию единицы объема вещества $P(\omega)$ под влиянием электрической составляющей вектора электромагнитного поля световой волны $E(\omega)$. Ниже показано, что в постоянном электрическом поле $\chi^{(1)}$ изменяется.

В нецентросимметричных хромофорах, т.е. в дипольных молекулах с электронодонорными и электроноакцепторными группами, смещение заряда под действием $E(\omega)$ в направлении от донорной к акцепторной группе превышает смещение в противоположном направлении. Если в объеме дипольные хромофоры ориентированы в одном преимущественном направлении, то вынужденное излучение ансамбля таких хромофоров имеет ангармонический характер и может быть представлено набором компонент Фурье с частотами ω , 2ω и т.д.⁶⁻⁹ Если при формировании полимерного слоя не созданы специальные условия для ориентации дипольных хромофоров, они будут распределены хаотически. Восприимчивость второго порядка описывается формулой

$$\chi^{(2)} = Nf(\omega)\beta\langle\cos^3\varphi\rangle,$$

где N — число хромофоров в единице объема; $f(\omega) = (n^2 + 2)/3$ — корреляционный фактор, связывающий внешнее электрическое поле электромагнитной волны и поле

внутри среды; β — молекулярная поляризуемость второго порядка; $\langle\cos^3\varphi\rangle$ характеризует среднее значение углов поворота дипольных моментов хромофоров относительно выбранной оси.

В центросимметричных средах, т.е. при хаотическом распределении направлений дипольных моментов N хромофоров, $\langle\cos^3\varphi\rangle = 0$ и нелинейная восприимчивость второго порядка отсутствует. Если в среде возможна вращательная диффузия хромофоров, то под действием электрического поля E_0 они приобретают преимущественную ориентацию. В полимерных системах вращательная диффузия хромофоров эффективно протекает только при температуре выше температуры стеклования (T_g), поэтому в полимерах с высокими T_g проводят предварительное ориентирование при $T_p > T_g$ под действием поляризующего электрического поля E_p . Преимущественная ориентация сохраняется при последующем охлаждении («замораживании») системы в поле E_p до температуры ниже T_g . Согласно формуле Ланжевена

$$\langle\cos^3\varphi\rangle = \frac{f(0)E_p\mu_g}{5kT},$$

где $f(0)$ — корреляционный фактор, связывающий внешнее приложенное поле E_p с полем внутри полимерного слоя,

$$f(0) = \varepsilon \frac{n^2 + 2}{2\varepsilon + n^2}$$

(ε — диэлектрическая постоянная); μ_g — дипольный момент хромофора в основном состоянии. Формула для объемной нелинейной восприимчивости второго порядка в случае полимеров с высокой T_g имеет вид

$$\chi^{(2)} = \frac{Nf(\omega)f(0)\beta E_p\mu_g}{5kT}. \quad (4)$$

При комнатной температуре хромофоры в пластифицированных полимерах (когда T_g ниже температуры измерения, равной $\sim 20^\circ\text{C}$) подвижны, и их предварительная ориентация не имеет смысла, так как после выключения E_p они вновь приобретают начальное хаотическое распределение. Восприимчивость второго порядка в таких полимерах возникает только под действием постоянного поля. Учитывая, что значение $\chi^{(2)}$ определяется суммарным полем

$$E_t = E_{sc} + E_0,$$

получаем

$$\chi^{(2)} = \frac{Nf(\omega)f(0)\beta E_t\mu_g}{5kT}. \quad (4a)$$

Распределение поля E_t (а также составляющих E_{sc} и E_0) вдоль оси x иллюстрирует рис. 2, б.

Поле E_t принимает участие в электронной поляризации молекулы так же, как и поле световой волны $E(\omega)$, поэтому выражение для объемной поляризации $P(E)$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} P(E) = & [\chi_E^{(1)}(-\omega, \omega) + \chi^{(2)}(-\omega, \omega, 0)f(0)E_t + \\ & + \chi^{(3)}(-\omega, \omega, 0, 0)f^2(0)E_t^2]f(\omega)f(-\omega)E(\omega) + \\ & + [\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) + \\ & + \chi^{(3)}(-2\omega, \omega, \omega, 0)f(0)E_t]f^2(\omega)f(-2\omega)E^2(\omega) + \\ & + \chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)f^3(\omega)f(-3\omega)E^3(\omega). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $\chi_E^{(1)}$ — линейная объемная восприимчивость в постоянном поле; $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$ — нелинейные объемные восприимчивости второго и третьего порядков; $(-\omega)$, (-2ω) и (-3ω) — частоты первой, второй и третьей гармоник вынужденного излучения ансамбля осциллирующих диполей при работе лазера на основной частоте ω .

С учетом формулы (5) электрическая восприимчивость первого порядка при наличии постоянного поля E_0 и E_{sc} равна

$$\chi^{(1)} = \chi_E^{(1)} + f(0)E_t[\chi^{(2)} + \chi^{(3)}f(0)E_t],$$

а соотношение (3) преобразуется к виду

$$n_E^2 = 1 + 4\pi[\chi_E^{(1)} + E_t(\chi^{(2)} + \chi^{(3)}E_t)]. \quad (5a)$$

(здесь и далее фактор $f(0)$ опущен).

Модуляция показателя преломления (амплитуда дифракционной решетки) определяется разностью выражений (5a) при поле E_t и (3) при поле E_0 , когда $\chi^{(1)} = \chi_0^{(1)}$,

$$\Delta n = \frac{n_E^2 - n^2}{n_E + n}.$$

В приближении $n_E + n = 2n$ имеем

$$\Delta n = \frac{2\pi}{n} [E_{sc}(\chi^{(2)} + \chi^{(3)}E_t) + \chi_E^{(1)} - \chi_0^{(1)}]. \quad (6)$$

Из этой формулы видно, что в формирование фазовой дифракционной решетки в общем случае вносят вклады три эффекта. Первый и второй эффекты (два первых слагаемых) — модуляция показателя преломления вследствие электрооптического эффекта Покейса (РЕО) и квадратичного электрооптического эффекта Керра (КЕО)

$$\Delta n_1 = \Delta n_{PEO} + \Delta n_{KEO}, \quad (7)$$

где

$$\Delta n_{PEO} = \frac{2\pi}{n} \chi^{(2)} E_{sc},$$

$$\Delta n_{KEO} = \frac{2\pi}{n} \chi^{(3)} E_{sc} E_t.$$

В известной формуле⁶ электрооптического эффекта

$$\Delta n_1 = \frac{n^3}{2} E_t(r + sE_t)$$

линейный электрооптический коэффициент Покейса r пропорционален восприимчивости $\chi^{(2)}$, а квадратичный электрооптический коэффициент Керра s связан с восприимчивостью $\chi^{(3)}$.

Оставшиеся слагаемые в формуле (6)

$$\Delta n_2 = \frac{2\pi(\chi_E^{(1)} - \chi_0^{(1)})}{n}$$

представляют собой модуляцию показателя преломления вследствие изменения ориентации дипольного хромофора в направлении поля E_t . Этот эффект характерен только для пластифицированных слоев и отсутствует в полимерных системах с высокой температурой стеклования. Модуляция показателя преломления вследствие такой ориентационной поляризации (Orientational Birefringence, OB) описывается соотношением^{10–13}

$$\Delta n_{OB} = \frac{2\pi}{n} (\chi_E^{(1)} - \chi_0^{(1)}) = \frac{2\pi}{n} N \Delta \alpha (\langle \cos^2 \varphi \rangle - \frac{1}{3}) \approx \quad (8)$$

$$\approx \frac{2\pi}{n} \frac{4Nf^2(0)f(\omega)}{45} \Delta \alpha (-\omega, \omega) \left(\frac{\mu_g E_t}{kT} \right)^2,$$

где $\Delta \alpha$ — анизотропия линейной поляризуемости

$$\Delta \alpha = \alpha_{||} - \alpha_{\perp},$$

$\alpha_{||}$ и $\alpha_{\perp}$ — молекулярные поляризуемости вдоль и перпендикулярно главной оси дипольного хромофора соответственно.

В изотропной среде $\langle \cos^2 \varphi \rangle = 1/3$, поэтому, согласно формуле (8), объемная анизотропия линейной поляризуемости в ней отсутствует. В соответствии с двухуровневой моделью поляризации¹⁴ анизотропия поляризуемости $\Delta \alpha(-\omega, \omega)$ описывается соотношением

$$\Delta \alpha(-\omega, \omega) = \Delta \alpha(0) \frac{E_{ge}^2}{E_{ge}^2 - (\hbar\omega)^2},$$

где $\Delta \alpha(0) = 2\mu_{ge}^2/E_{ge}$, μ_{ge} и E_{ge} — дипольный момент и энергия перехода из основного в возбужденное состояние соответственно. Так как ориентационная поляризация обусловлена вращательной диффузией дипольного хромофора при формировании поля E_t , то заметный вклад Δn_{OB} в модуляцию показателя преломления будет иметь место в случае жидких кристаллов или пластифицированных полимеров с низкой (близкой к комнатной) температурой стеклования.^{10, 12, 15} Формирование ориентационной дифракционной решетки было установлено в жидкокристаллических средах,^{16–18} а также в полимерных композитах.¹⁰ Для жидких кристаллов характерны наибольшие ориентационные модуляции показателя преломления вследствие сильной диэлектрической анизотропии.^{11, 13, 17–19}

Фоторефрактивный эффект в нелинейных оптических материалах определяет рассмотренная выше пространственная модуляция показателя преломления.⁴

В полимерных слоях толщиной d , отвечающих критерию

$$Q = \frac{\pi d \lambda}{\Lambda^2 n} > 1,$$

а предпочтительнее $Q > 5$ (см.¹²), при формировании дифракционной решетки возникает самодифракция лучей за счет их брегговского рассеяния (отражения). При этом луч **1** отражается в направлении луча **2**, а луч **2** — в направлении луча **1**. В геометрии, представленной на рис. 2a, отраженная часть луча **1** совпадает по фазе с лучом **2** и их сложение приводит к увеличению интенсивности выходного луча **2**, а так как отраженная часть луча **2** и луч **1** противоположны по фазе, интенсивность выходного луча **1** снижается.

Основные формулы, с помощью которых можно оценить параметры фоторефракции, такие как коэффициент двухлучевого усиления Γ , фазовый сдвиг дифракционной решетки и др., получены в результате решения взаимосвязанных уравнений Когельника.²⁰ В соответствии с этими уравнениями изменение амплитуды (или $I^{0.5}$) каждого из лучей вдоль оси z пропорционально амплитуде другого луча и модуляции показателя преломления Δn (см.^{5, 20–23})

$$\frac{\partial(I_1)^{0.5}}{\partial z} = -\left(\frac{\pi \Delta n}{\lambda}\right)(I_2)^{0.5}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial(I_2)^{0.5}}{\partial z} = -\left(\frac{\pi \Delta n}{\lambda}\right)(I_1)^{0.5}. \quad (10)$$

Основные соотношения получены для ФР в неорганических кристаллах в предположении, что $\Delta n \sim E_{sc}$.^{5, 21, 22}

В этом случае с учетом соотношений (2) и (2а) можно записать^{5, 22–28}

$$\Delta n = \Delta n_{\max} \frac{2(I_1 I_2)^{0.5}}{I_1 + I_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{A} - \psi\right).$$

Часть луча **2**, отраженная от ФР-решетки в области $\Delta n_{\max}$, приобретает направление луча **1** (угол падения равен углу отражения), т.е. распространяется в область положительных значений по оси x (см. рис. 2, *b*). Поэтому соотношение (9) можно представить в виде²²

$$\frac{\partial(I_1)^{0.5}}{\partial z} = -2\left(\frac{\pi \Delta n_{\max}}{\lambda}\right) \frac{(I_2)^{0.5}(I_1 I_2)^{0.5}}{I_1 + I_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{A} - \psi\right). \quad (9a)$$

Одновременно отраженная часть луча **1** распространяется в направлении луча **2**, т.е. в область отрицательных значений по оси x . С учетом этого формула (10) приобретает вид²²

$$\frac{\partial(I_2)^{0.5}}{\partial z} = -2\left(\frac{\pi \Delta n_{\max}}{\lambda}\right) \frac{(I_1)^{0.5}(I_1 I_2)^{0.5}}{I_1 + I_2} \cos\left(-\frac{2\pi x}{A} - \psi\right). \quad (10a)$$

В соответствии с законом сохранения энергии

$$I_1(0) + I_2(0) = \frac{I_1(z) + I_2(z)}{\exp(-\alpha z)} = \frac{I_1(L) + I_2(L)}{\exp(-\alpha L)}.$$

Здесь $I_1(z) \equiv I_1$ и $I_2(z) \equiv I_2$, $\alpha = 2.3A/d$ — коэффициент поглощения (A — оптическое поглощение на длине волны лазера, d — толщина слоя); $I_1(0)$, $I_2(0)$ и $I_1(L)$, $I_2(L)$ — интенсивности входных и выходных лучей соответственно; $L = d/\cos(\phi - \theta)$ — оптический путь луча **2** (см. рис. 2, *a*). Обозначим $I_1(0) + I_2(0) = I_0$. Для упрощения решений примем $\alpha = 0$, тогда после замены в уравнении (9а) величины I_2 на $(I_0 - I_1)$ получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial(I_1)^{0.5}}{I_1^{0.5}(I_0 - I_1)} = -2 \frac{\pi \Delta n_{\max}}{\lambda I_0} \partial z \times \\ \times \left[\cos\left(\frac{2\pi x}{A}\right) \cdot \cos \psi + \sin\left(\frac{2\pi x}{A}\right) \cdot \sin \psi \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

После аналогичной подстановки в уравнение (10а) для луча **2** ($I_1 = I_0 - I_2$) имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial(I_2)^{0.5}}{I_2^{0.5}(I_0 - I_2)} = -2 \frac{\pi \Delta n_{\max}}{\lambda I_0} \partial z \times \\ \times \left[\cos\left(\frac{2\pi x}{A}\right) \cdot \cos \psi - \sin\left(\frac{2\pi x}{A}\right) \cdot \sin \psi \right]. \end{aligned} \quad (11a)$$

Полученные соотношения (11) и (11а) несимметричны: вторые слагаемые в правых частях уравнений, отвечающие за передачу энергии от луча **1** к лучу **2**, имеют разные знаки (отрицательный для луча **1** и положительный для луча **2**).²² Коэффициент передачи энергии, или коэффициент двухлучевого усиления, можно найти, если из уравнения (11а) вычесть соотношение (11). После интегрирования этой разности при определенном x (например при $x = A/4$) получим⁵

$$\ln \frac{I_2(L)\beta}{I_1(L)} = \Gamma L, \quad (12)$$

где $\beta = I_1(0)/I_2(0)$,

$$\Gamma = \frac{4\pi \Delta n_{\max} \sin \psi}{\lambda}. \quad (12a)$$

Из уравнения (12) следует, что

$$I_1(L) = I_2(L)\beta e^{-\Gamma L}.$$

Отсюда

$$I_1(L) + I_2(L) = I_2(L)\beta e^{-\Gamma L} + I_2(L) = I_2(L)(1 + \beta e^{-\Gamma L}).$$

Вместе с тем, в соответствии с законом сохранения энергии

$$I_2(L) + I_1(L) = [I_2(0) + I_1(0)]e^{-\alpha L} = I_2(0)(1 + \beta)e^{-\alpha L},$$

т.е.

$$I_2(L)(1 + \beta e^{-\Gamma L}) = I_2(0)(1 + \beta)e^{-\alpha L}$$

или

$$\frac{I_2(L)}{I_2(0)} = \frac{(1 + \beta)e^{-\alpha L}}{1 + \beta e^{-\Gamma L}}. \quad (13)$$

Формула (13) служит для количественной оценки усиления информационного луча **2** при различных β и разных соотношениях между коэффициентами усиления Γ и поглощения α . При экспериментальной оценке коэффициента усиления измеряют фактор усиления (γ_0)

$$\gamma_0 = \frac{I_2(L)_t}{I_2(L)_{t=0}}. \quad (14)$$

Здесь величина $I_2(L)_t$ (луч **1** включен) определяется соотношением (13). При выключенном луче **1**, когда $I_1(0) = 0$, $\beta = 0$ имеет место равенство $I_2(L)_{t=0} = I_2(0)\exp(-\alpha L)$. Таким образом, формула для фактора усиления приобретает вид

$$\gamma_0 = \frac{1 + \beta}{1 + \beta \exp(-\Gamma L)}.$$

Отсюда коэффициент двухлучевого усиления Γ рассчитывают по формуле

$$\Gamma L = \ln \frac{\gamma_0 \beta}{1 + \beta - \gamma_0}. \quad (15)$$

Значение γ_0 оценивают по участку кинетической кривой, на котором фактор усиления достигает насыщения.

Таким образом, пространственное смещение фазовой дифракционной решетки относительно полос конструктивной интерференции обеспечивает усиление луча **2** за счет ослабления луча **1**. При смене полярности приложенного напряжения, т.е. при смене знака E_0 (см. рис. 2, *a*), фотогенерированные подвижные дырки распространяются в направлении, противоположном указанному на рис. 2, *b*, и дифракционная решетка оказывается смещенной на фазу ψ в сторону положительных значений по оси x

$$\Delta n = \Delta n_{\max} \left[\frac{2(I_1 I_2)^{0.5}}{I_1 + I_2} \right] \cos\left(\frac{2\pi x}{A} + \psi\right).$$

В этом случае усиливается луч **1**, а накачивающим становится луч **2**. Усиливается луч, направленный от интерференционной полосы к решетке (см. рис. 2, *a*).

Как будет показано ниже, особое место среди полимерных ФР-материалов занимают полимерные композиты, включающие нанокристаллические J-агрегаты цианиновых красителей (дипольные молекулы, уложенные в цепочки по типу «голова» к «хвосту»). На рис. 3 приведены кинетические кривые двухлучевого взаимодействия, измеренные для ароматического полиимида (API), содержащего J-агрегаты

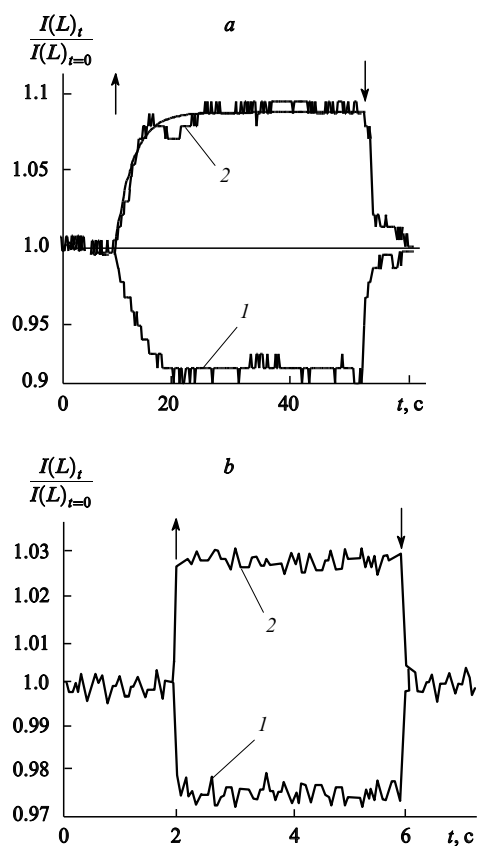
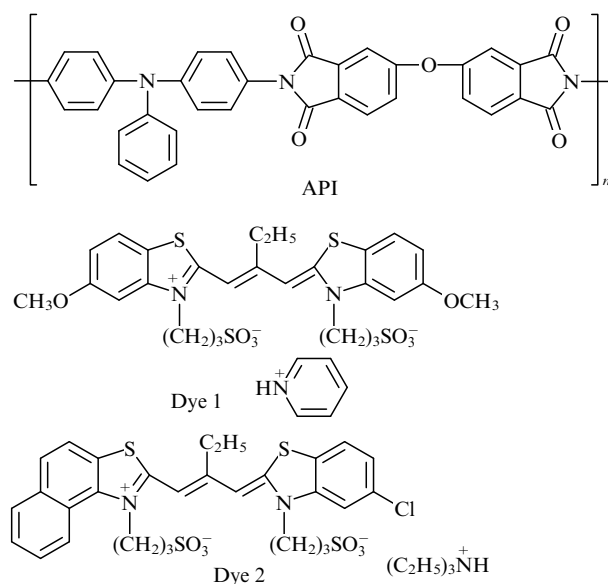


Рис. 3. Кинетические кривые двухлучевого взаимодействия в полимерном композите, состоящем из API и J-агрегатов красителей Dye 1 (a) и Dye 2 (b).^{29, 30}

Ar-Кг-лазер (647 нм), $I_1(0) = I_2(0) = 0.03 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, $E_0 = 16 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$. 1 — изменение интенсивности луча 1 при включении (стрелка направлена вверх) и выключении (стрелка направлена вниз) луча 2; 2 — изменение интенсивности луча 2 при включении (стрелка направлена вверх) и выключении (стрелка направлена вниз) луча 1.

тиакарбозианиновых красителей (Dye 1 и Dye 2 соответственно).^{29, 30}



Измерения были проведены при $\beta = I_1(0)/I_2(0) = 1$ по следующей схеме. В первом опыте измеряли интенсивность луча 1. Сначала включали луч 1. В момент $t = 0$ к образцу прикладывали поле E_0 и затем включали луч 2 (стрелка направлена вверх). Это включение приводило к снижению интенсивности луча 1 (кривая 1). Интенсивность выходного луча 1 в отсутствие луча 2 обозначена $I_1(L)_{t=0}$, а в условиях действия луча 2 — $I_1(L)_t$. После достижения насыщения луч 2 выключали (стрелка направлена вниз) и, как видно, луч 1 приобретал исходную интенсивность $I_1(L)_{t=0}$. Затем такую же последовательность операций повторяли для луча 2: сначала включали луч 2, затем прикладывали поле E_0 , измеряли $I_2(L)_{t=0}$ и включали луч 1. Это включение приводило к увеличению интенсивности луча 2, $I_2(L)_t$ (кривая 2). После выключения луча 1 интенсивность луча 2 принимала исходное значение $I_2(L)_{t=0}$. Отношение $I_2(L)_t/I_2(L)_{t=0}$ представляет собой фактор усиления γ_0 при насыщении (см. уравнение (14)). В ходе формирования модуляции показателя преломления интенсивность луча 1 снижается (накачивающий луч), а интенсивность луча 2 (сигнальный луч) возрастает почти на одну и ту же величину (см. рис. 3). Это однозначно свидетельствует о том, что записывается фазовая дифракционная решетка, которая пространственно смещена относительно интерференционной картины (см. рис. 2, b).

Основными характеристиками ФР являются коэффициент двухлучевого усиления Γ (точнее полезное, или «чистое», усиление $\Gamma - \alpha$), Δn_{max} , дифракционная эффективность η и постоянная времени отклика полимерного композита на двухлучевое воздействие τ , которая для композита из API и Dye 1 равна 3 с (см. рис. 3, a), но для API, содержащего Dye 2, меньше 20 мс — времени разрешения аппаратуры (см. рис. 3, b).

Дифракционная эффективность (%) определяется соотношением²¹

$$\eta = 100 \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n_{\text{max}} d}{\lambda \cos \theta} \right). \quad (16)$$

При экспериментальном определении дифракционной эффективности два записывающих луча создают дифракционную решетку, а с помощью третьего, считывающего луча (с интенсивностью I_3), параллельного лучу 1 (или 2), ее регистрируют. Луч 3 дифрагирует в направлении луча 2 (или 1) с интенсивностью I_{01} . При этом

$$\eta = 100 \frac{I_{01}}{I_{01} + I'_3},$$

где I'_3 — интенсивность части считывающего луча, прошедшей без отклонения сквозь слой в условиях дифракции. Особенностью ФР-сред является возможность записи динамических голограмм с $\eta \approx 100\%$ за короткое время (порядка нескольких миллисекунд).^{31–34} Заметим, что дифракционная эффективность не содержит информации о фазовом сдвиге дифракционной решетки относительно интерференционной картины. Ниже рассмотрен пример, когда в системе с фотоэлектрическими и нелинейными оптическими свойствами формируется дифракционная решетка с нулевым фазовым сдвигом.³⁴ Поэтому только при анализе кинетических кривых двухлучевого взаимодействия с усилением одного из лучей за счет ослабления другого (см. рис. 3) можно однозначно подтвердить проявление ФР-эффекта.

III. Сравнительный показатель качества нелинейных оптических хромофоров

При выборе хромофора оценивают его сравнительный показатель качества — FOM (Figure of Merit), который характеризует способность хромофора генерировать ФР-эффект.^{15, 35–41} Критериям выбора хромофоров с высоким FOM посвящен обзор¹⁵. В неорганических кристаллах ФР определяется в основном электрооптическим эффектом Покейса, поэтому сравнительной характеристикой служит FOM_{РЕО}.⁴ В полимерных средах значительный вклад в модуляцию показателя преломления могут вносить $\Delta n_{РЕО}$ и $\Delta n_{КЕО}$, а также $\Delta n_{ОВ}$. В непластифицированных полимерных системах с высокой температурой стеклования, содержащих низкомолекулярные хромофору, для которых FOM_{КЕО} мало, после их предварительного ориентирования в поле E_p модуляция Δn определяется только электрооптическим эффектом Покейса и сравнительной характеристикой служит

$$FOM_{РЕО} = \frac{\beta \mu_g}{M},$$

где M — молекулярная масса. В общем случае в модуляцию показателя преломления вносят вклады различные механизмы поляризации нелинейного оптического хромофора^{35–40}

$$[FOM] = FOM_{ОВ} + FOM_{РЕО} + FOM_{КЕО}.$$

Необходимое согласование различных вкладов поляризации в суммарный FOM приводит к тому, что в их выражения, кроме соответствующих молекулярных характеристик, входят согласующие коэффициенты, поэтому для суммарного FOM дается соотношение^{15, 16, 39, 40}

$$[FOM] = \frac{1}{M} \left[2\Delta\alpha(0) \frac{\mu_g^2}{kT} + 9\mu_g\beta(0) \right].$$

Показатель качества зависит от степени переноса заряда δ в нелинейном оптическом хромофоре.^{35–41} Действительно, такой хромофор включает электронодонорную (D) и электроакцепторную (A) группы, соединенные системой сопряженных связей $D^{+\delta}-Sp-A^{-\delta}$ (Sp — спейсор). Формулы некоторых наиболее часто используемых хромофоров приведены ниже. Известно,⁴² что степень переноса заряда определяется вкладами в основное состояние двух резонансных структур: без переноса ($D-Sp-A$) и с полным переносом заряда ($D^{+1}-Sp-A^{-1}$),

$$D^{+\delta}-Sp-A^{-\delta} = a(D-Sp-A) + b(D^{+1}-Sp-A^{-1}), \quad (17)$$

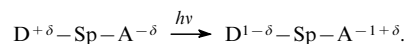
где

$$\delta = \frac{b^2}{a^2 + b^2} = c^2.$$

При подборе оптимального хромофора изучают зависимость вкладов различных FOM от параметра c^2 , или параметра смешивания (MIX), этих двух структур,^{38, 40, 41} а также от альтернирования длин связей в сопряженной молекуле,^{35, 43–46} а именно от разности Δr между средними длинами r одинарной и двойной углерод-углеродной связей, которая зависит от степени переноса заряда в хромофоре. Ориентационная поляризуемость имеет положительные значения при всех значениях Δr . Согласно данным работы,⁴⁴ для полиенов ($c^2 = 0$) длины связей равны: $r(C-C) = 1.45$, $r(C=C) = 1.34$ и $\Delta r = 0.11$ Å. При введении групп D и A по мере увеличения c^2 величина Δr уменьшается, β и молекулярная поляризуемость третьего порядка (γ) имеют положительные значения, затем при $c^2 = 0.5$ длины связей выравниваются ($\Delta r = 0$), т.е. молекулы приобретают сим-

метричное строение (цианиновый предел). При такой степени переноса заряда $\beta = 0$, а γ достигает максимального отрицательного значения. При переходе к цвиттер-ионным структурам в области $c^2 > 0.5$ значения Δr и β становятся отрицательными. Вследствие этого для данного типа хромофоров $\Delta n_{ОВ}$ и $\Delta n_{РЕО}$ имеют противоположные знаки.

При фотовозбуждении хромофора, содержащего группы D и A, в результате переноса электрона степень переноса заряда изменяется от δ до $1-\delta$ (см.⁴²)



Здесь $h\nu = E_{ge}$. Дипольные моменты хромофора в основном и возбужденном состоянии равны

$$\mu_g = e\delta r_{DA},$$

$$\mu_e = e(1-\delta)r_{DA},$$

где e — заряд электрона и r_{DA} — расстояние между группами D и A. Таким образом, разность

$$\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$$

близка к μ_e при $\delta \approx 0$, снижается до 0 в центросимметричных хромофорах, когда $\delta = 0.5$, и приобретает отрицательные значения при $\delta > 0.5$.

Изучено большое число полимерных ФР-систем типа «гость–хозяин», содержащих дипольные хромофору.^{4, 12} Как упоминалось выше, в полимерах с высокой температурой стеклования для создания в объеме необходимой преимущественной ориентации хромофоров требуется их предварительное ориентирование в постоянном поле E_p при температуре T_p , превышающей T_g на 2–20°C.⁴¹ При последующем охлаждении системы ниже T_g при наличии поляризуемого поля E_p преимущественная ориентация хромофоров «замораживается».

Заметим, что в зависимости от свойств полимерной матрицы «размораживание» вращательной диффузии может происходить в области температур значительно ниже T_g . Например, в слое из полиметилметакрилата (PMMA) с добавкой полиэтиленоксида и нелинейного оптического хромофора 4-анилино-4'-нитроазобензола (красителя DO-3) интенсивность генерированной полимерным слоем второй гармоники лазерного излучения резко возрастает после прогрева системы при 52–57°C и достигает тех же значений, что и после прогрева выше T_g (92–95°C).⁴⁷ Этот эффект обусловлен увеличением коэффициента объемного расширения полимерной смеси в области температур 52–57°C.⁴⁸

После предварительного ориентирования хромофоров в поле E_p модуляция показателя преломления обусловлена электрооптическими эффектами Покейса и Керра. Формула (7) при переходе к молекулярным поляризуемостям приобретает вид⁴¹

$$\Delta n_1 = \Delta n_{РЕО} + \Delta n_{КЕО} = \quad (18)$$

$$= \frac{2\pi}{n} \frac{N f^2(0) f(\omega) E_{sc}}{5} \left[\beta(-\omega, \omega, 0) \frac{\mu_g E_p}{kT_p} + \gamma(-\omega, \omega, 0, 0) E_0 \right],$$

где

$$\beta(-\omega, \omega, 0) = \beta(0) \frac{E_{ge}^2 [3E_{ge}^2 - (h\omega)^2]}{3[E_{ge}^2 - (h\omega)^2]^2},$$

$\omega = 2\pi/\lambda$, λ — длина волны излучения лазера при измерении ФР-эффекта, $\beta(0)$ — экстраполированный к $h\omega = 0$ статический вклад в молекулярную поляризуемость второго порядка.^{7, 16–19} В соответствии с двухуровневой моделью поляризации¹⁴ молекулярные поляризуемости определяются соотношениями

$$\beta(0) = \frac{6\mu_{ge}^2\Delta\mu}{E_{ge}^2}, \quad (19)$$

$$\gamma(0) = \frac{24(\Delta\mu^2 - \mu_{ge}^2)\mu_{ge}^2}{E_{ge}^3} + \frac{24\mu_{ge}^2\mu_{ee'}^2}{E_{ge'}E_{ge}^2},$$

где $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$, $\mu_{ee'}$ — дипольный момент перехода с первого на второй возбужденный уровень; $E_{ge'}$ — энергия перехода из основного во второе возбужденное состояние.^{43–46, 49}

С учетом представления о суммарном FOM формулу (18) можно записать в виде

$$\Delta n_l = \Delta n_{PEO} + \Delta n_{KEO} = \frac{2\pi}{n} \frac{Nf^2(0)f(\omega)E_p}{5kT_p} [\text{FOM}],$$

где

$$[\text{FOM}] = \text{FOM}_{PEO} + \text{FOM}_{KEO} = \mu_g\beta(0) + \frac{E_0kT_p}{E_p}\gamma(0), \quad (20)$$

E_0kT_p/E_p — согласующий коэффициент.

При комнатной температуре в полимерах с низкой температурой стеклования анизотропные хромофоры подвижны, и их ориентация происходит в ходе измерения ФР-эффекта в поле E_t , которое изменяется и по направлению, и по амплитуде (см. рис. 2, б). Для таких условий в уравнение (20) вводят удвоенное значение FOM_{PEO} (см.^{35, 40, 41, 45})

$$[\text{FOM}] = \text{FOM}_{PEO} + \text{FOM}_{KEO} = 2\mu_g\beta(0) + kT\gamma(0). \quad (20a)$$

Выше упоминалось, что в полимерных композитах с низкой T_g возникает модуляция показателя преломления вследствие линейной ориентационной поляризации дипольного хромофора в поле E_t . Поэтому выражение для общей (суммарной) модуляции показателя преломления по сравнению с выражением (18) должно содержать дополнительный член Δn_{OV} (см. формулу (8))

$$\begin{aligned} \Delta n &= \Delta n_{OV} + \Delta n_{PEO} + \Delta n_{KEO} = \\ &= \frac{4\pi}{n} \frac{Nf^2(0)f(\omega)E_t^2}{45kT} [\text{FOM}], \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$[\text{FOM}] = \text{FOM}_{OV} + \text{FOM}_{PEO} + \text{FOM}_{KEO},$$

$$\text{FOM}_{OV} = \frac{\Delta\alpha(0)\mu_g^2}{kT}.$$

С учетом того, что суммарная модуляция Δn имеет квадратичную зависимость от E_t , авторы работ^{15, 16, 39, 40} предположили, что образование дифракционной решетки в композитах с низкой температурой стеклования вызвано только электрооптическим эффектом Керра. При подстановке в соотношение (21) уравнения (20a) получаем

$$\begin{aligned} [\text{FOM}] &= \text{FOM}_{OV} + \text{FOM}_{PEO} + \text{FOM}_{KEO} = \\ &= \Delta\alpha(0)\frac{\mu_g^2}{kT} + 9\mu_g\beta(0) + \frac{9}{2}kT\gamma(0). \end{aligned} \quad (21a)$$

Это выражение обычно используют при сопоставлении вкладов различных механизмов поляризации в амплитуду модуляции показателя преломления.⁴¹

Для получения фоторефрактивных полимерных систем выбирают хромофоры с наибольшим суммарным FOM. Параметры, приведенные в формуле (21a), находят с помощью эллипсометрических измерений и анализа оптических и электрооптических спектров поглощения в растворах,^{15, 16, 39–41} а также в квантово-химических расчетах.^{35–38, 43–46}

1. Фоторефрактивные полимерные системы с низкой температурой стеклования

Значения FOM для типичных хромофоров, используемых при изучении ФР-эффекта, приведены в табл. 1. С помощью этих данных при подборе нелинейных оптических хромофоров для ФР-композиций на основе полимеров с высокими и низкими температурами стеклования по формулам (20) и (21a) можно оценить относительные вклады различных механизмов поляризации в формирование фазовой дифракционной решетки. Видно, что для всех хромофоров

$$\text{FOM}_{OV} \gg \text{FOM}_{PEO} + \text{FOM}_{KEO},$$

т.е. модуляция показателя преломления, а следовательно, и ФР-характеристики для полимеров с низкой T_g должны быть гораздо более высокими, чем для образцов с высокой T_g .

При анализе данных табл. 1 можно также заключить, что в полимерах с высокой T_g , для которых $[\text{FOM}]$ равен сумме FOM_{PEO} и FOM_{KEO} , основной вклад в формирование дифракционной решетки вносит электрооптический эффект Покейса, если хромофоры предварительно ориентированы в поле E_p при температуре T_p , значительно превышающей T_g . В отсутствие предварительной ориентации в полимерных системах с высокой T_g амплитуда фазовой дифракционной решетки определяется только электрооптическим коэффициентом Керра и, судя по его вкладу в суммарный FOM, ФР-характеристики, например Γ (см. формулу (12)), должны значительно уступать соответствующим характеристикам, полученным для полимерных композитов с низкой T_g .

Начиная с 1994 г. (см.¹⁰) подавляющее большинство ФР-материалов синтезировано с использованием полимеров с температурой стеклования, близкой к комнатной, главным образом на основе пластифицированного поливинилкарбазола (PVCz),^{12, 19, 31–33, 50–54} а также карбазолилзамещенных полисилоксанов (PSX-Cz)^{55–57} и полиэфиров.^{58, 59} В формировании фазовой дифракционной решетки в таких полимерных средах преимущественный вклад вносит линейная ориентационная поляризация. В условиях ориентационной поляризации скорость нарастания дифракционной эффективности определяется вращательной диффузией хромофора и характеризуется зависимостью^{60, 61}

$$\eta(t) \sim \sin^2 \left[A_1 (1 - e^{-D_1 t}) + A_2 (1 - e^{-D_2 t}) \right],$$

где

$$A_1 + A_2 = \frac{\pi}{2},$$

D_1 и D_2 — коэффициенты: $D_n = n(n+1)D$ при $n = 1$ и 2 ; D — константа скорости вращательной диффузии.

Определяющая роль пластификатора продемонстрирована на примере композитов из карбазолилзамещенного полисилоксана, 2,4,7-тринитро-9-флуоренона (TNF) и производных индола в качестве хромофора. Определяющий вклад (97%) в суммарный FOM такой системы вносит FOM_{OV} .⁵⁷ В отсутствие пластификатора данная композиция имеет $T_g = 34^\circ\text{C}$, и «чистый» коэффициент усиления $(\Gamma - \alpha)$ близок к 2 см^{-1} . При введении небольшой добавки пластификатора этилкарбазола (ECz) значение T_g снижается до 23°C , что приводит к росту $(\Gamma - \alpha)$ до 25 см^{-1} (см.⁵⁷). Стационарное значение коэффициента усиления достигается за ~ 1 с после начала двухлучевого воздействия, которое, по мнению авторов, соответствует времени переориентации нелинейных оптических хромофоров в поле E_t . В работе⁶² отмечено, что большинство полярных нелинейных оптических хромофоров образуют агрегаты, которые лишены возможности ориентироваться в приложенном поле E_0 , вследствие чего ФР-эффект ослабляется. По этой причине в молекулу хромофора вводят

Таблица 1. Значения FOM (в 10^{-46} электростатических единиц) в хромофорах различного строения.

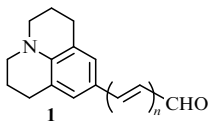
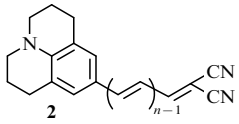
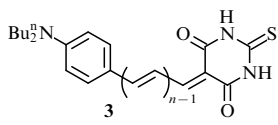
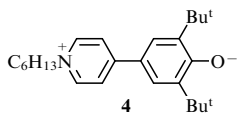
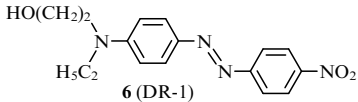
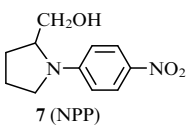
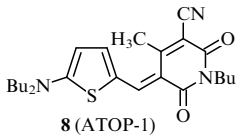
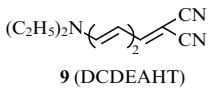
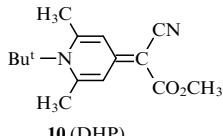
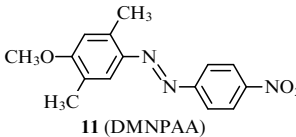
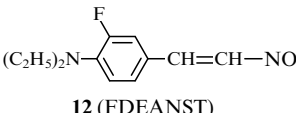
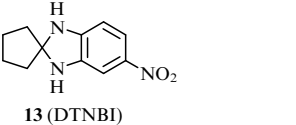
Хромофор формула	<i>n</i>	Растворитель	FOM _{PEO} (см. ^а)	FOM _{KEO} (см. ^а)	FOM _{ОВ} (см. ^а)	[FOM]	$\frac{FOM_{ОВ}}{[FOM]} 100, \%$	Ссыл- ки
	1	Диоксан	32	2.2	180	214	84	41
	2	»	50	4.5	216	270	80	41
	3	»	130	18	378	528	71.6	41
	1	»	63	4.5	576	639	90	41
	2	»	170	9	810	989	82	41
	3	»	280	41	1229	1550	79.3	41
	4	»	540	68	1548	2156	72	41
	5	»	1233	189	2341	3763	62	41
	1	»	86	-2.25	545	629	86.6	41
	1	Хлороформ	110	—	810	920	88	37
	2	Диоксан	274	9	1161	1444	80.4	41
	2	Хлороформ	295	—	1400	1695	82.6	37
	3	Диоксан	549	76.5	1305	1930	67.6	41
	3	Хлороформ	630	—	2335	2965	78.8	37
	4	Диоксан	927	184.5	1710	2821	60.6	41
	4	Хлороформ	1070	—	2920	3990	73.2	37
	5	Диоксан	1800	580	2254	4634	48.6	41
	5	Хлороформ	2190	—	3270	5460	60	37
		Трихлорметан	—	—	970	—	—	38
		Диоксан	-2.5	—	1500	—	—	38
		Тетрагидрофуран	-50	—	1640	1590	103	38
		Хлороформ	-50	—	2105	2055	102	38
		Ацетон	-100	—	2205	2105	104	38
		Диметил- сульфоксид	-170	—	3015	2845	106	38
		Метанол	-160	—	2885	2725	106	38
$(CH_3)_2N-(CH=CH)_4-CHO$	5	См. ^б	—	—	530	—	80	35
		Хлороформ	486	—	1620	2106	77	36
		»	54	—	380	435	87.4	36
		Диоксан	45	-9	2354	2390	98.5	41
$(C_2H_5)_2N-(CH=CH)_2-CN$		»	90	-4.5	1431	1516	94.4	41
		»	90	-4.5	1431	1516	94.4	41
		См. ^б	—	—	530	—	99.3	39

Таблица 1 (окончание).

Хромофор	Растворитель	FOM _{PEO} (см. ^а)	FOM _{KEO} (см. ^а)	FOM _{OB} (см. ^а)	[FOM]	FOM _{OB} [FOM] 100, %	Ссыл- ки
формула	<i>n</i>						
 11 (DMNPAA)	См. ^b	—	—	285	—	88.1	39
 12 (FDEANST)	»	—	—	357	—	75.4	39
 13 (DTNBI)	»	—	—	350		87.4	39

^а В соответствии с формулой (21а) FOM_{РЕО} = 9μ_gβ(0), FOM_{КЕО} = 9kTγ(0)/2, FOM_{ОВ} = Δα(0)μ_g²/kT. ^б Квантово-химический расчет.

боковые бутильные группы (см. табл. 1, соединение 8), препятствующие димеризации.

2. Фоторефрактивные полимерные системы с высокой температурой стеклования

На примере соединения 2 (см. табл. 1) видно, что по мере увеличения числа сопряженных связей от 1 до 5 значения FOM_{РЕО} и FOM_{КЕО} возрастают соответственно в 19.6 и 42 раза. В ацетиленовых олигомерах с числом сопряженных связей, меняющемся в диапазоне от 1 до 31, молекулярная поляризуемость третьего порядка возрастает с увеличением длины сопряжения в соответствии с зависимостью^{49, 63–65}

$$\gamma(0) = \gamma_1(0)n^{2.5 \pm 0.2}. \quad (22)$$

Известно,^{66–69} что исключительно высокую восприимчивость третьего порядка имеют J-агрегаты цианиновых красителей. Для них получена зависимость

$$\chi^{(3)} \sim n^{2.36},$$

которая в пределах ошибки измерения совпадает с соотношением (22). Для J-агрегатов красителей достигнута высокая объемная восприимчивость третьего порядка, составляющая $\chi^{(3)} \approx 2.7 \cdot 10^{-13}$ Кл·м·Дж^{−3} (ед.СИ).⁶⁶ Такое значение обусловлено коллективным электронным возбуждением молекул и делокализацией возбуждения по всей длине J-агрегата, включающего *n* сопряженных связей.^{66–69} В полимерах с высокой температурой стеклования ориентационная диффузия дипольных хромофоров ограничена, поэтому после приложения поля *E*₁ основной вклад в модуляцию показателя преломления (см. уравнения (21), (21а)) следует ожидать только от электронной поляризации третьего порядка. Именно использование J-агрегатов цианиновых красителей в качестве нелинейных оптических хромофоров позволило получить в композитах на основе ароматического полиимида с *T_g* ≈ 230°C высокие ФР-характеристики,^{29, 30} которые сравнимы с соответствующими характеристиками пластифицированных композитов на основе PVCz.

Высокие, однако на несколько порядков ниже, чем у J-агрегатов, значения $\chi^{(3)}$ имеют полидиацетилены^{49, 70–72} и полиены различного строения.⁷³

IV. Связь фоторефрактивного эффекта с фотоэлектрическими и электронно-транспортными свойствами

В зависимости от компонентного состава системы ФР-характеристики могут быть по-разному связаны со скоростью фотогенерации зарядов, с подвижностью носителей заряда или со скоростью вращательной диффузии нелинейного оптического хромофора в поле *E*₁. При получении динамических голограмм существенным фактором является высокая скорость отклика полимерного слоя на двухлучевое воздействие, поэтому, очевидно, более перспективными в этом случае должны быть полимерные системы с электронной поляризацией, а не с ориентационными эффектами, которые ограничены вращательной диффузией хромофора в матрице.

Отметим, что потенциал ионизации хромофора (*I*_D) в значительно большей степени может определять высокие значения коэффициентов двухлучевого усиления и дифракционной эффективности, чем нелинейные оптические характеристики, ответственные за FOM.^{33, 74} Это установлено на примере композита из PVCz, содержащего донорные карбазолильные группы Cz, акцептора (2,4,7-тринитро-9-флуоренилиден)малодинитрила (TNFDM) и хромофоров 14–16.

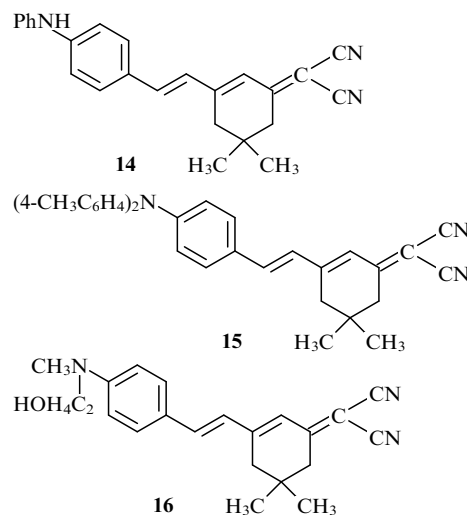


Таблица 2. Потенциалы ионизации и значения FOM хромофоров **14–16**, а также основные характеристики полимерных ФР-компози- тов из PVCz,^a TNFDM и хромофоров **14–16** при 60 В·мкм⁻¹ (см.^{33, 74}).

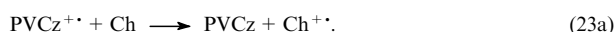
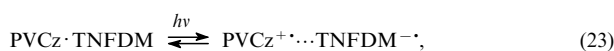
Хромофор	I_D , эВ	FOM, отн. ед.	Характеристики композитов		
			η , %	Γ , см ⁻¹	ψ , град
14	5.59	1.0	25	70	37
15	5.46	1.06	40	88	29
16	5.40	1.27	85	167	25

^a Потенциал ионизации карбазолильной группы составляет 5.90 эВ.

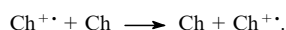
За фотоэлектрическую чувствительность в этом компо- зите ответственен донорно-акцепторный комплекс PVCz·TNFDM. Значения потенциалов ионизации карбазо- лильной группы Cz и хромофоров **14–16**, их FOM, а также основные ФР-характеристики композита приведены в табл. 2. По значениям η , измеренным в присутствии хромо- форов **14–16**, была оценена модуляция показателя преломления $\Delta n_{\max}$ по формуле (16), которую с учетом гео- метрии образца можно представить в виде соотношения^{33, 74}

$$\eta = \sin^2(586 \Delta n_{\max}).$$

С помощью измеренных коэффициентов двухлучевого усиления Γ по формулам (15) и (12а) было рассчитано произведение $\Delta n_{\max} \sin \psi$. Таким образом, при сопостав- лении η и Γ появляется возможность найти фазовый сдвиг ψ (см. табл. 2), уменьшающийся в ряду хромофоров **14–16**. Анализ измеренных значений η показал, что $\Delta n_{\max}$ возрастает в 1.6 и 2.2 раза при замене хромофора **14** на **15** и **15** на **16** соответственно. С учетом того, что при этих заменах FOM увеличивается в значительно меньшей степени (в 1.06 и 1.2 раза соответственно), авторы заключили, что значение $\Delta n_{\max}$ в основном определяется не FOM, а полем объемного заряда E_{sc} , которое тем больше, чем больше разность потен- циалов ионизации карбазолильной группы и нелинейного оптического хромофора. Было высказано предположе- ние,^{33, 74, 75} что увеличение E_{sc} обусловлено повышением квантового выхода дырок, которое может быть связано с перескоком дырки на хромофор (Ch) в ходе реакций



Перескок дырки на хромофор по реакции (23а) пре- дупреждает ее исчезновение в результате рекомбинации ион-радикальной пары по реакции (23), что и приводит к увеличению квантового выхода дырок. Молекулы акцептора TNFDM служат глубокими ловушками для электронов, поэтому они сохраняются в области светлых интерфе- ренционных полос. Хромофоры при низких концентрациях являются ловушками для дырок, но при высокой концен- трации (28.5% от массы композита) служат транспортными центрами^{33, 74, 75}



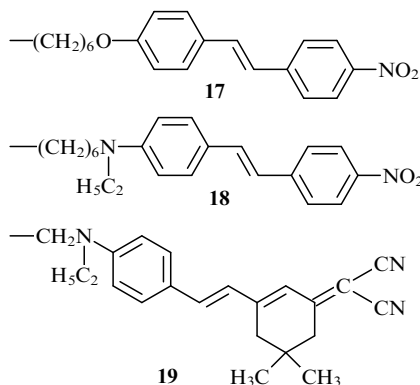
В работе⁷⁵ показано, что в композите, состоящем из PVCz, сенсибилизатора TNFDM, пластификатора ECz и нелинейного оптического хромофора, фотопроводимость и квантовый выход подвижных дырок возрастают почти на порядок при замене TNFDM на фуллерен C₆₀, что связано с соответствующим снижением вероятности рекомбинации зарядов по реакции (23).

Вероятность образования эффективных глубоких лову- шек для дырок тем выше, чем больше разность^{33, 74, 75}

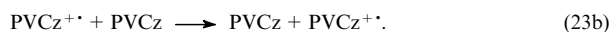
$$\Delta I_D = I_D(\text{Cz}) - I_D(\text{Ch}).$$

Поэтому снижение $I_D(\text{Ch})$ приводит к сокращению длины пробега дырки и к соответствующему уменьшению фазового сдвига ψ (см. табл. 2). Предельный случай снижения фазы ψ до нуля обнаружен для композита, включающего PVCz, TNF (акцептор) и нелинейный оптический хромофор 2-(4-нитро- фенил)-4,5-бис(4-метоксифенил)имидазол (Lophine-1) в коли- честве 33 мас.% (см.³⁴). Эффект обусловлен тем, что дырка после захвата хромофором по реакции (23а), так же как и электрон, остается неподвижной в области светлых интерфе- ренционных полос, поэтому ФР-эффект отсутствует. Изме- нение компонентного состава слоя в результате формирования ион-радикальной пары Lophine-1^{+\bullet}...TNF⁻, сопровождающегося появлением соответствующей полосы в спектре оптического поглощения, приводит к образованию амплитудной и фазовой решеток со сдвигом $\psi = 0$, так же как в случае обычной фотохимической записи голограммы.

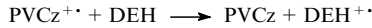
В полиметилметакрилате, включающем боковые карб- азоллилсодержащие группы и хромофоры **17–19**,



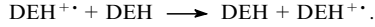
изменение T_g достигалось за счет введения различного количества жидкокристаллического пластификатора 4-C₇H₁₅C₆H₄C(O)OC₆H₄CN-4. Установлено, что с увеличе- нием разности $T_e - T_g$ (T_e — температура измерения) увели- чиваются фотопроводимость и фазовый сдвиг ψ . Сделано заключение, что рост ψ обусловлен увеличением длины про- бега дырок (до захвата их глубокими ловушками) с повыше- нием температуры. Если при постоянной температуре измерения $T_e = 21^\circ\text{C}$ увеличение разности ($T_e - T_g$) дости- галось за счет снижения T_g в результате повышения концен- трации пластификатора, то нарастание Γ происходило медленнее, чем η .⁷⁶ Это обусловлено уменьшением фазового сдвига ψ в результате снижения подвижности зарядов по мере разбавления карбазолильных транспортных центров молекулами нейтрального пластификатора. Для композита из PVCz, TNF и нелинейного оптического хромофора *N,N*- диэтил-*n*-нитроанилина (EPNA) зависимость фазового сдвига от концентрации добавки дифенилгидразона 4-(ди- этиламино)бензальдегида (DEH) сложная. Потенциал ионизации DEH несколько ниже, чем у PVCz.⁷⁷ При сопоставлении Γ и η при 633 нм найдено, что ψ в отсутствие добавки составляет 32° , снижается до 8° при введении DEH в количестве $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ мас.% и уменьшается почти до нуля при 2 мас.%, но затем возрастает и достигает 45° при введении 20 мас.% DEH. Эффект обусловлен тем, что после фотогенерации дырки, избежавшие рекомбинации по реак- ции (23), перемещаются (перескакивают) между карбазо- лильными группами в PVCz



Молекулы DEN при низких концентрациях являются ловушками для подвижных дырок



и ограничивают свободный пробег носителей заряда, но при увеличении содержания DEN до ~8 мас.% и соответствующем уменьшении среднего расстояния между соседними молекулами они обеспечивают транспорт дырок по перескоковому механизму



В композите из PVCz, TNF и нелинейного хромофора 1-(2'-этилгексилокси)-2,5-диметил-4-(4''-нитрофенилазо)бензола молекулы хромофора при низких концентрациях также являются ловушками для дырок, но отвечают за транспорт дырок в ФР-слоях, если концентрация хромофора достигает 47.5 мас.%. В этих условиях подвижность дырок, равная $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, не меняется при замене матрицы из PVCz на матрицу из полимера-диэлектрика поликарбоната.⁷⁸

Скорость образования дифракционной решетки может быть связана с квантовым выходом зарядов (φ) и временем прохождения носителем заряда (t_{tr}) расстояния $\Lambda/2\cos\phi$ соотношением

$$\frac{\partial E_{\text{sc}}}{\partial t} \sim \frac{\partial N_{\text{h}}}{\partial t} = \frac{\varphi I_0 (1 - 10^{-A}) \lambda 2 \cos \theta}{\Lambda h c} - \frac{N_{\text{h}}}{t_{\text{tr}}}, \quad (24)$$

где $\Lambda/2\cos\phi$ — расстояние от светлой интерференционной полосы до середины между светлыми областями вдоль направления поля E_0 (см. рис. 2,a); N_{h} — концентрация фотогенерированных дырок, определяющих фототок j_{ph} ; I_0 — интенсивность излучения лазера; $(1 - 10^{-A})$ — доля световой энергии, поглощенной в слое (A — оптическое поглощение); hc/λ — энергия кванта света. Формула (24) получена в предположении, что $\psi = \pi/2$, т.е. на рис. 2,b центр распределения дырок находится посередине между светлыми полосами интерференции.

В композитах, состоящих из API и J-агрегатов карбоцианиновых красителей, скорость генерации свободных носителей определяет кинетические характеристики фоторефракции, о чем свидетельствует аналогия кинетических кривых нарастания фототока (рис. 4) и кривых двухлучевого усиления (см. рис. 3).^{29,30,79,80} Ход кривой нарастания фототока, измеренной для композита, включающего API и Dye 1 (см. рис. 4,a), отвечает биэкспоненциальной зависимости

$$\frac{j_{\text{ph}} + j_{\text{d}}}{j_{\text{d}}} = 14 - 7 \exp\left(-\frac{t}{3}\right) - 6 \exp\left(-\frac{t}{45}\right)$$

с постоянными времени $\tau = 3$ и 45 с. Нарастание интенсивности $I_2(L)_t$ при двухлучевом воздействии (см. рис. 3,a) совпадает по времени с быстрой составляющей фототока

$$\frac{I_2(L)_t}{I_2(L)_{t=0}} = 1 + 0.125 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{3}\right) \right]$$

(постоянная времени $\tau = 3$ с). Дифракционная эффективность также нарастает с постоянной времени $\tau = 3$ с. Таким образом, в данных композитах скорость накопления дырок $\partial N_{\text{h}}/\partial t$ определяет постоянные времени нарастания интенсивности $I_2(L)_t$. Дополнительно об этом свидетельствует соответствие быстрого роста $I_2(L)_t/I_2(L)_{t=0}$ в композите из API и Dye 2, для которого τ меньше 20 мс (см. рис. 3,b), столь же быстрому появлению стационарного фототока в момент включения лазера (см. рис. 4,b). В этом случае скорость

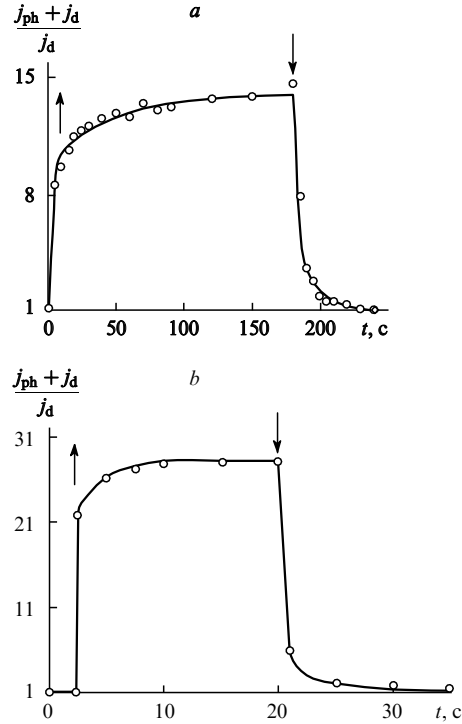


Рис. 4. Изменение отношения $(j_{\text{ph}} + j_{\text{d}})/j_{\text{d}}$ (j_{d} — темновой ток) в композитах из API и Dye 1 (a) и Dye 2 (b) при включении (стрелка направлена вверх) и выключении (стрелка направлена вниз) луча Аг-Кг-лазера (647 нм, $I_0 = 0.06 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$).^{79,80}

образования дифракционной решетки может ограничиваться подвижностью носителей заряда μ . На основании имеющихся данных о подвижности носителей заряда в близких по составу композитах $\mu \approx 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.^{81,82}), поэтому можно заключить, что время, за которое носитель заряда пролетит расстояние $\Lambda/2\cos\phi$ ($\Lambda = 1653 \text{ нм}$), равно

$$t_{\text{tr}} = \frac{\Lambda}{2E_0\mu\cos\phi}. \quad (25)$$

При $E_0 = 16 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$ время t_{tr} составляет $\sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ с}$, что гораздо меньше времени отклика $\tau = 3 \text{ с}$ при двухлучевом усилении (см. рис. 3,a).

Отметим, что при измерении фототока в условиях, когда достигается стационарное значение $(j_{\text{ph}} + j_{\text{d}})/j_{\text{d}}$, т.е. когда в уравнении (24) $\partial N_{\text{h}}/\partial t = 0$, глубокие ловушки заполнены и время жизни фотогенерированных зарядов не ограничивается их захватом. Поскольку фотопроводимость связана с фототоком соотношением

$$\sigma_{\text{ph}} = \frac{j_{\text{ph}}}{E_0} = N_{\text{h}} e \mu,$$

то формула (24) при $\partial N_{\text{h}}/\partial t = 0$ может быть представлена в форме, позволяющей оценить квантовый выход подвижных носителей заряда (эффективность фотогенерации)

$$\varphi = \frac{j_{\text{ph}} h c}{e \lambda I_0 (1 - 10^{-A})}. \quad (26)$$

Эффективность фотогенерации транспортных центров, измеренная по полевой зависимости фототока, совпала с эффективностью, оцененной по ксерографическим разрядным кривым. В последнем случае в образце отрицательный

электрод отсутствовал, и φ определяли по скорости разряда поверхностного потенциала V_0 , который появился при осаждении на свободную поверхность полимерного слоя отрицательно заряженных частиц CO_3^{2-} , образовавшихся при коронном разряде в воздухе вблизи поверхности слоя. Величину $(dV/dt)|_{V_0}$ оценивали при различных значениях V_0 по разности

$$\frac{dV}{dt}\bigg|_{V_0} = \frac{dV}{dt}\bigg|_{V_0(\text{light})} - \frac{dV}{dt}\bigg|_{V_0(\text{dark})},$$

где $(dV/dt)|_{V_0(\text{light})}$ и $(dV/dt)|_{V_0(\text{dark})}$ — начальные скорости спада поверхностного потенциала при включении света и в темноте соответственно. Ксерографический метод, в отличие от метода с использованием полевой зависимости фототока, стационарное значение которого, как отмечено выше, достигается после полного заполнения глубоких ловушек, позволяет измерить φ , когда ловушки пусты. Квантовый выход носителей заряда пропорционален начальному спаду потенциала $(dV/dt)|_{V_0}$

$$\varphi(V) = \frac{\varepsilon\varepsilon_0hc}{e\lambda I_0(1 - 10^{-A})d} \frac{dV}{dt}\bigg|_{V_0}. \quad (26a)$$

Зависимость j_{ph} от E_0 , измеренная в композитах из API и Dye 1, имеет вид^{79,80}

$$j_{\text{ph}} = a(E_0)^{3.5}, \quad (27)$$

где a — константа. В соответствии с этим соотношением фотопроводимость

$$\sigma_{\text{ph}} = \frac{j_{\text{ph}}}{E_0}$$

и фотоэлектрическая чувствительность (фотопроводимость на единицу интенсивности света)

$$S = \frac{\sigma_{\text{ph}}}{I_0}$$

зависят от поля E_0

$$\sigma_{\text{ph}} = a(E_0)^{2.5},$$

$$S = \frac{a(E_0)^{2.5}}{I_0}.$$

Полевая зависимость квантового выхода подвижных носителей заряда (см. уравнение (26)) также степенная

$$\varphi = b\varphi_0(E_0)^{3.5}. \quad (28)$$

Здесь b — константа; φ_0 — квантовый выход связанных, изолированных и термализованных электрон-дырочных пар с начальным радиусом разделения между электроном и дыркой в паре r_0 . Для оценки значений φ_0 и r_0 рассчитывали вероятность того, что заряды в электрон-дырочной паре избегают рекомбинации. Для расчетов использовали уравнение Онзагера для броуновского движения зарядов в поле E_0 с учетом их кулоновского притяжения. Поскольку измеренная полевая зависимость φ линейна в координатах $\varphi - (E_0)^{3.5}$, то применено решение уравнения Онзагера до степенной зависимости $(E_0)^4$, которое приведено в работе⁸³.

На рис. 5,а представлена зависимость квантового выхода φ подвижных носителей заряда для композита из API и Dye 1 от приложенного поля E_0 , найденного по фототоку. Экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую, рассчитан-

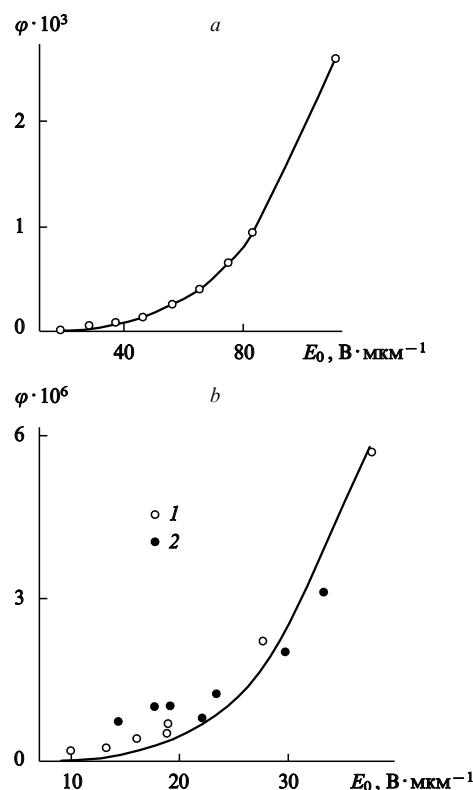


Рис. 5. Общий вид (а) и начальный участок (б) зависимости квантового выхода φ от E_0 для композита, включающего API и Dye 1.^{79,80} а: значение φ оценено по фототоку по формуле (26) (точки); б: значения φ оценены по фототоку по формуле (26) (1) и по фото-разрядным кривым по формуле (26а) (2); кривые — расчет по формуле Онзагера для $\varphi_0 = 0.2$ и $r_0 = 12 \text{ \AA}$.

ную по уравнению Онзагера при $\varphi_0 = 0.2$ и $r_0 = 12 \text{ \AA}$. На рис. 5,б видно, что экспериментальные значения φ , оцененные по фототоку (см. уравнение (26)) и ксерографическим методом (см. уравнение (26а)) практически совпадают. Совпадение обусловлено тем, что при обоих методах измерения захват глубокими ловушками не ограничивает время жизни фотогенерированных зарядов, поскольку, как упоминалось выше, в первом случае они полностью заполнены, а во втором — пусты и время измерения меньше времени захвата носителей заряда ловушками. Отметим, что автор работы⁸⁴, используя теорию Онзагера, нашел связь между r_0 и показателем степени m в соотношении

$$\varphi = b\varphi_0(E_0)^m$$

при $\varepsilon = 3$ и $T = 23^\circ\text{C}$. Он также установил, что если расстояние между зарядами составляет $\sim 12\text{--}13 \text{ \AA}$, то $m = 3.5$. Таким образом, в работах^{79,80} значение r_0 при таком показателе m совпадает с рассчитанной величиной.

Подробный анализ работ по фотогенерации и транспорту зарядов в полимерных системах можно найти в ряде монографий (см., например,^{85,86}).

Линейная зависимость φ от приложенного поля получена для ФР-слоев из полисилоксана с боковыми карбазолильными группами (PSCz), допированного тринитрофлуореном и хромофорами FDEANST или DTNBI.⁸⁷ В этих слоях подвижность дырок $\sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $E_0 = 16 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$. Оценка по формуле (25) показала, что время пролета расстояния $L/(2\cos\phi)$ составляет 1–2 мс. Это время почти в 100 раз меньше измеренного времени

нарастания интенсивности сигнального луча.⁸⁸ По-видимому, и в данной полимерной системе скорость фотогенерации зарядов определяет скорость записи дифракционной решетки.

Подвижность носителей заряда в ФР-композитах, состоящих из полистирольной матрицы, нелинейного оптического хромофора 2,2-диметил-4-(4-нитрофенилазо)фенола и различных низкомолекулярных транспортных добавок снижается более чем на 2 порядка при увеличении дипольного момента добавки от 1 до 4 Д.⁸⁸ Наибольшая подвижность ($4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) при $16 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$ получена для транспорта дырок (использован 1,1-бис(ди-4-толиламинофенил)-циклогексан); наименьшая ($2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) — для транспорта электронов по молекулам 1,1'-диоксо-2-(4-метилфенил)-6-фенил-4-(дицианометилиден)тиопирана. Такое изменение подвижности соответствует увеличению времени t_{tr} от 1 до 200 мс; в последнем случае транспорт зарядов может ограничивать скорость записи дифракционной решетки. Для определения стадии, ограничивающей скорость записи, были измерены кинетические кривые нарастания дифракционной эффективности в системе, состоящей из PVCz, TNF и DMNPAА при высокой концентрации пластификатора этилкарбазола ($T_g = 10^\circ \text{C}$) в различных условиях записи.⁸⁹ Величина $\eta = 0.85 \eta_{\max}$ достигалась за 73.2 с, если сначала включали два луча, а затем поле E_0 , и за время 2.18–5.54 с, если поле E_0 было включено за 30 мин до включения двух лучей. Такое сокращение времени отклика авторы связали с тем, что хромофоры, предварительно ориентированные в поле E_0 , только немного переориентируются по мере увеличения E_{sc} и эта переориентация происходит значительно быстрее, чем переориентация из хаотического состояния.

Зависимость $j_{ph} \sim E_0^m$, соответствующая теории Онзагера, маскируется в присутствии ионных компонентов. Действительно, в отличие от рассмотренных выше систем, в полифениленвиниле, в основную цепь которого включены сенсибилизаторы — три(бипиридил)рутениевые комплексы $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ и фрагменты, содержащие нелинейные оптические хромофоры ($T_g = 16^\circ \text{C}$), фототок сначала растет с увеличением E_0 , а в области $E_0 > 40 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$ его рост существенно замедляется.⁹⁰ В этой области коэффициент двухлучевого усиления и дифракционная эффективность достигают насыщения и становятся равными $\Gamma = 25 \text{ см}^{-1}$ и $\eta = 0.5\%$. Авторы объяснили это особенностями переориентирования диполя $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ в поле E_t . С увеличением E_t происходит перемещение аниона PF_6^- относительно катиона, и направление дипольного момента этой ионной группы меняется. Диполь создает внутреннее локальное электрическое поле. Чем больше E_0 , тем лучше выстраивается этот диполь вдоль E_t и тем сильнее его внутреннее локальное поле. Направление локального поля противоположно направлению E_t , поэтому рост эффективного поля E'_t , формирующего дифракционную решетку, ограничен.⁹⁰

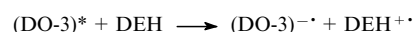
V. Коэффициент усиления и дифракционная эффективность в фоторефрактивных полимерных системах различного состава

Основные характеристики полимерных ФР-систем, разработанных в последние годы, приведены в табл. 3. Для представленных композитов коэффициенты двухлучевого усиления были измерены как при равной интенсивности действующих лучей (в формуле (15) $\beta = I_1(0)/I_2(0) = 1$), так и при $\beta > 1$ во избежание «истощения» накачивающего луча.

На примере композитов из PVCz и TNF, содержащих хромофоры *N,N*-диэтил-*n*-нитроанилин или 4-(гексилокси)-нитробензол, показано,⁹¹ что в ФР-слоях коэффициент двухлучевого усиления не зависит от β и близок соответственно к

10 или 3 см^{-1} в диапазоне изменения β от 0.8 до 81. Очень слабая зависимость Γ от β (возрастание Γ от 5 до 10 см^{-1} при увеличении β от 1 до ~ 500) установлена для неорганических кристаллов.⁵

В настоящее время интенсивно разрабатывают и всесторонне исследуют ФР-материалы с низкой (близкой к комнатной или ниже) температурой стеклования. Снижения T_g удалось добиться за счет введения пластификатора. В таких композитах дифракционная решетка формируется в результате ориентационной поляризации хромофоров в поле E_t .^{10, 12, 31–33, 52, 56, 62, 73, 74, 76, 87, 92–105} Композиты, приведенные в табл. 3 (кроме композита № 14, имеющего трифениламинные транспортные группы в основной цепи¹⁰⁰) включают полимеры, такие как PVCz, полисилоксаны или полиакрилаты с карбазолильными транспортными группами в боковых цепях. В таких системах после фотопереноса электрона по реакции типа (23) происходят перескоки дырок из области светлых интерференционных полос в темные области в поле E_0 (см. рис. 2, б). В качестве сенсибилизатора применяют фуллерен C_{60} , а также комплекс с переносом заряда между донорной карбазолильной группой полимера и акцепторами TNF или его производным TNFDM. Композиты, включающие в качестве сенсибилизатора фуллерен C_{60} , характеризуются высокими квантовыми выходами зарядов, так как затруднена рекомбинационная стадия в реакции (23) из-за значительного пространственного разделения зарядов вследствие делокализации электрона на объемной молекуле C_{60} .¹⁰³ В композите № 12 обнаружено формирование одновременно ФР-решетки и локальной фотохимической дифракционной решетки.⁹⁹ Формирование фотохимической решетки обусловлено тем, что одновременно с процессом типа (23) происходит передача энергии от триплетно-возбужденного фуллерена на нелинейный оптический хромофор. Возбужденный хромофор вступает в реакцию [2 + 2]-циклоприсоединения с невозбужденным хромофором, формируя фотохимическую фазовую дифракционную решетку, не смещенную по фазе относительно светлых интерференционных полос. Одновременное образование двух решеток установлено также в композите из нейтрального полимера PMMA, DEN и нелинейного оптического хромофора — красителя DO-3.¹⁰⁴ При фотовозбуждении красителя под действием лазерного излучения (514 нм) в результате фотопереноса электрона, захвата электрона акцепторной группой красителя (NO_2^-) и образования подвижной дырки $\text{DEN}^{+ \cdot}$



возникает фототок и модуляция показателя преломления.

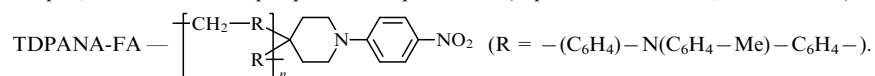
Значение γ_0 при напряженности внешнего поля $8 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$ составляет 1.065. На ФР-эффект накладывается эффект обратимого возрастания интенсивности обоих лучей на 12%. Последний обусловлен *транс-цис*-фотоизомеризацией ароматического азосоединения, которая, как известно,¹⁰⁵ сопровождается почти семикратным снижением коэффициента поглощения хромофора DO-3.

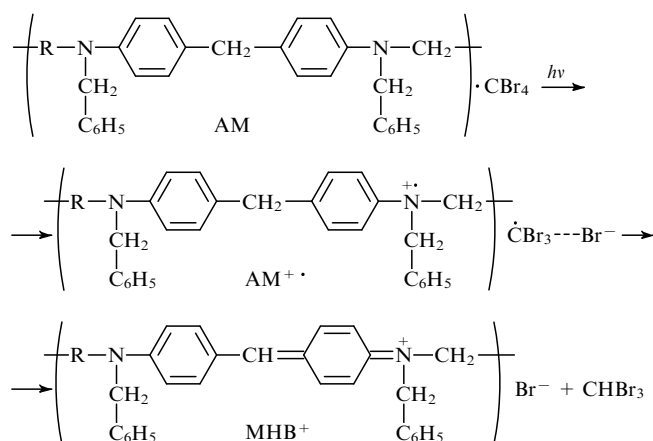
Однокомпонентный полимерный ФР-слой был получен фотохимическим модифицированием (PM) полигидроксисилоксана (РНАЕ) (см. табл. 3, соединение № 22).^{106–109} Фотохимическому модифицированию подвергались слои, состоящие из РНАЕ с донорными аминогруппами (АМ) в основной цепи и акцептора СВг₄. Аминогруппа и СВг₄ формируют светочувствительные комплексы с переносом заряда с оптическим поглощением в области 330–500 нм. Под действием света в этой области в результате фотопереноса заряда образуются хромофоры типа гидрола Михлера (MHB^{+}).

Таблица 3. Основные характеристики полимерных ФР-композитов, включающих полимер, сенситизатор, пластификатор и хромофор.

№	Полимер	Сенсибилизатор	Пластификатор	Хромофор	β	$T_g, ^\circ\text{C}$	d , мкм	λ , нм	α , см^{-1}	E_0 , В · мкм $^{-1}$	Γ , см^{-1}	Δn , 10^3	τ_e , с	η , %	$(\Gamma - \alpha)$, см^{-1}	Ссылки
1	PVCz	TNF	ECz	11	1, 3	21	105	675	13	90	220	5.5	—	86	207	12, 31
2	PVCz	C ₆₀	BBP	PDCST	1	28	75	676	12	120	200	—	0.05	—	188	32, 94, 95
3	PVCz	TNF		BDMNPAB	1	20	100	633	~13	92.4	195	4.3	~3	15	182	52
4	PSX-Cz	TNF		11	1	25	40	670	—	80	220	10	5	60	~220	56
5	PVCz	TNF	ECz	11	1	20	105	675	—	60	—	1.2	~3	86	—	96
6	PVCz	TNFDM	ECz	DHADC-MPN	1	20	105	830	—	59	—	1.5	~3	74	—	96
7	PVCz	TNF	ECz	11 + 8	100	21	105	790	15	60	140	2	2	85	125	62
8	PVCz	C ₆₀	BBP	DCST	37	28	135	676	9	50	60	—	0.057	—	51	93
9	PSX-Cz ^a				1	43	100	676	5.4	40	22	—	2.8	—	16.6	97
10	PVCz	C ₆₀	TCP	APSS	1	20	180–195	488, 514	48, 33	65	63, 110	—	~3	—	15, 37	98
								633	8		51	—	~3	—	43	98
11	PVCz	C ₆₀	BBP	AODCST	1	20	100	647	9	100	235	1.3	0.05	—	226	51, 53
		C ₆₀	BBP	AODCST	2000	20	260	647	~26	77	166	—	0.033	—	140	92
12	PVCz	C ₆₀	BBP	Lemke-e	1	26	75	675	—	82	156	1.3	1	50	~156	99
13	PVCz	C ₆₀	TCP	7	1	20	100	633	3.3	80	107	0.6	0.35	15.5	104	100
14	TDPANA-FA	C ₆₀	TCP	—	1	20	100	633	4.7	80	36.1	—	0.004	—	31.4	100
15	PVCz	TNFDM	ECz	MHADC-MPN	1	21	125	780	13	60	167	1.6	0.72	86	154	73
16	PVCz	TNFDM	ECz	14	1	21	102	780	—	60	70	0.9	—	25	~70	33, 74
		TNFDM	ECz	15	1	21	102	780	—	60	88	1.4	—	40	~88	33, 74
		TNFDM	ECz	16	1	21	102	780	—	60	167	3.1	—	85	~167	33, 74
17	PSX-Cz	TNFDM		4	1	25	105	633	42	33.3	72	—	~600	—	30	38
18	PSX-Cz	TNF		12	1	30	100	676	33	80	130	—	~0.5	—	97	87
		TNF		13	1	28	150		20		80	—		—	60	87
19	PSX-Cz	TNF		DB-IP-DC	1	27	100	633	—	30	—	3	~10	92	—	101
20	CPA	TNF	ECz		1	20	100	633	—	92.4	93	0.5	—	12	~93	102
21	PMMA-Cz	TNFDM	ЖК	17	1	15	125	780	—	48	70	—	—	—	~70	76
			(20 мас. %)	18, 19	1	10	125	780	—	48	35	—	—	—	~35	76
22	PM PHAE	MHB ⁺	MHB ⁺		1	74	19.4		66	26	189	—	19	—	117	106–109
23	API	J-агрегаты	Dye 1		1	230	5	514	362	16	480	5	3	2.3	118	29, 30
		J-агрегаты	Dye 1		1	230	5	647	37	123	398	—	2.5	—	361	80
		J-агрегаты	Dye 2		1	230	4	633	75	50	218	4	0.02	3	143	80

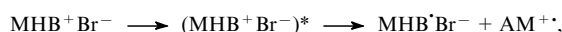
^a С боковыми хромофорными группами. **Примечание.** Приняты следующие обозначения: BBP — бутилбензилфталат; PDCST — 4-пиперидинодицианостирол; BDMNPAB — 1-*n*-бутоксидицианостирол; DCST — дицианостирол; APSS — 4-[*N*-(2-гидроксиэтил)-*N*-метиламино]-4'-(6-нитрофенилазо)бензол; DHADC-MPN — 2-*N,N*-дигексиламино-7-дицианометилиден-3,4,5,6,10-пентагидронафталин; TCP — трикрезилфосфат; AODCST — аминодиоктилдицианостирол; Lemke-e — (3-{2-[4-(*N,N*-диэтиламино)фенил]винил}-5,5-диметилциклогекс-2-енилиден)малондинитрил; MHADC-MPN — *N,N*-метилгексиламино-7-дицианометилиден-3,4,5,6,10-пентагидронафталин; DB-IP-DC — {3-[(*E*)-2-дибутиламиновинил]-5,5-диметилциклогекс-2-енилиден}малондинитрил; CPA — сополимер карбазолил-акрилата и 1-(акрилоксиэтилокси-2,5-диметил-4-(нитрофенилазо)бензола);



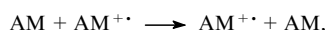


Здесь R — гидроксифирный фрагмент, ответственный за адгезию и другие свойства.

После удаления CBr₄ из слоя при нагревании экспонированные участки полимерного слоя состоят из РНАЕ, в основную цепь которого введены сопряженные фрагменты типа MNB⁺ Br[−], поглощающие свет в области 560–700 нм. Такой фрагмент обуславливает фотоэлектрическую чувствительность РМ РНАЕ,¹¹⁰ а также нелинейные оптические свойства второго порядка.¹¹¹ При записи ФР-дифракционной решетки двумя лучами Ag–Kг-лазера (λ = 647 нм) следствием фотозвуждения MNB⁺ Br[−] в области светлых интерференционных полос становится фотоперенос



сопровождающийся захватом электронов (MNB⁺ Br[−]) и образованием подвижных дырок



которые в поле E₀ смещаются и захватываются ловушками в темных областях. При этом формируется поле пространственного заряда E_{sc}.

Слои РМ РНАЕ под действием импульсов Nd–YAG-лазера (λ = 1064 нм) генерируют вторую гармонику (532 нм).¹¹¹ Это обусловлено тем, что в соединениях типа Ch⁺ X[−] внешний анион X[−] вызывает смещение электронной плотности в катионном фрагменте.⁴³ При этом появляется дипольный момент, который взаимодействует с полем E₀. Данным взаимодействием обусловлено появление преимущественной ориентации дипольных моментов катионов MNB⁺ в объеме полимерного слоя, а следовательно, и объемной восприимчивости χ⁽²⁾. Объемные восприимчивости второго и третьего порядков обеспечивают модуляцию показателя преломления

$$\Delta n_1 = \Delta n_{\text{PEO}} + \Delta n_{\text{KEO}} = \frac{2\pi E_{\text{sc}} (\chi^{(2)} + \chi^{(3)} E_t)}{n}.$$

Катион MNB⁺ может подвергаться ориентационной поляризуемости, несмотря на то, что в РМ РНАЕ этот нелинейный оптический хромофор является фрагментом полимерной цепи и его диффузионное движение ограничено. Поляризуемость возможна в результате взаимодействия катиона с подвижным анионом Br[−], который, смещаясь относительно катиона при формировании поля E_t, изменяет направление дипольного момента, наведенного им в катионе MNB⁺, и таким образом обеспечивает вклад Δn_{ОВ} в модуляцию показателя преломления.

Особенность РМ РНАЕ заключается в том, что транспортные центры, а также образующиеся при экспонировании

фотогенерационные и нелинейные оптические фрагменты служат звеньями основной цепи, поэтому значительно снижена вероятность образования димеров, которые являются глубокими ловушками для дырок. Кроме того, как отмечалось выше, компенсация дипольных моментов при димеризации низкомолекулярных хромофоров приводит к снижению ориентационной поляризуемости.⁶²

В табл. 3 приведены основные характеристики полимерного ФР-материала из API, имеющего высокую температуру стеклования (T_g = 230°C), и нанокристаллических J-агрегатов карбоцианиновых красителей. В полимерной матрице J-агрегаты образуют centrosymmetricную структуру, которая, как упоминалось выше, обладает исключительно высокой восприимчивостью третьего порядка,⁶⁶ и модуляция показателя преломления определяется электрооптическим эффектом Керра Δn_{KEO} (см. уравнение (7)). Поэтому, в отличие от большинства приведенных в табл. 3 полимерных композитов, в этом случае не требуется предварительной ориентации J-агрегатов в электрическом поле, а также нет необходимости использовать вязкие полимеры с низкой температурой стеклования. Как видно из табл. 3, полимерный ФР-материал с J-агрегатами имеет большой коэффициент двухлучевого усиления, при этом «чистый» коэффициент усиления имеет рекордное значение, равное 361 см^{−1}.

VI. Практическое использование полимерных фоторефрактивных материалов

В течение многих лет органические, в частности полимерные, материалы считались неэффективными, нестабильными и недостаточно чистыми для использования в электронике и фотонике, поэтому основное внимание уделялось неорганическим кристаллическим и аморфным полупроводникам и диэлектрикам. Однако успехи, достигнутые в последние 20 лет в области изучения и синтеза новых органических соединений, коренным образом изменили ситуацию. Достаточно сказать, что в настоящее время 90% фоторецепторов в копирующих аппаратах, лазерных принтерах, цифровых печатных машинах изготавливаются из органических полимерных материалов. Более того, новые полимеры, органические соединения и материалы на их основе, проявляющие фотоэлектрические и оптические свойства, рассматриваются как весьма перспективные для использования в электролюминесцентных устройствах, преобразователях солнечной энергии и пр.

Такие характеристики полимерных ФР-материалов, как высокие значения фотоэлектрической чувствительности, коэффициента двухлучевого усиления, модуляции показателя преломления, дифракционной эффективности и короткие (миллисекундный диапазон) времена записи голограмм, а также возможность многократной записи и стирания голограмм в реальном масштабе времени делают эти материалы перспективными для применения в фотонике. Так, получена запись динамических голограмм с дифракционной эффективностью, близкой к 100% (стирание голограмм осуществляется засветкой всего слоя в полосе поглощения фотогенератора), продемонстрирован уникальный эффект усиления сигнальных лазерных лучей, разработаны способ детектирования ультразвуковых колебаний различных сред с использованием лазерного излучения,⁹³ метод хранения цифровой информации, запоминаемой при использовании одно- и двухфотонного возбуждения полимерного ФР-материала.¹¹² Интересно подробнее остановиться на перспективах применения этих материалов в повседневной жизни, выходящих за рамки собственно фотоники.

Одной из актуальных проблем является защита товаров и документов от фальсификации. Широко используемая в настоящее время голографическая защита потеряла свои

защитные функции ввиду легкости копирования голограмм. В работе¹¹³ предложен фоторефрактивный способ установления подлинности объектов различной природы, основанный на свойстве полимерных ФР-материалов записывать динамические голограммы. На защищаемый объект наносят прозрачную метку площадью 25 мм² и толщиной 1–2 мкм, состоящую из матрицы, которая включает большое число элементов (пикселей). Линейные размеры элементов составляют несколько десятков микрометров. Фотолитографическим или другим способом они наносятся в заданном порядке (или случайным образом) на основу метки и отличаются от нее значением показателя преломления. На простом оптическом лазерном устройстве-корреляторе метку с секретным кодом сравнивают с контрольным образцом, закодированным точно таким же образом, как и проверяемая метка. В качестве основного элемента этого устройства используют полимерный ФР-слой (состав слоя см. в табл. 3, № 1). Сначала при взаимодействии накачивающего и сигнального лучей на полимере записывается фоторефрактивная фазовая голограмма защитной метки, которая служит голографическим фильтром. Затем через слой с противоположной стороны направляют лазерный луч, прошедший через контрольную метку. Он дифрагирует в направлении накачивающего луча. При совпадении в полимерном ФР-слое изображений матриц защитной и контрольной меток интенсивность дифрагированного луча резко возрастает. Достоинствами предложенной системы являются низкая стоимость, практическая невозможность копирования информации, записанной на защитной метке, получение результата в реальном масштабе времени (~1 с), однозначность ответа при проверке (даже если 90% записанной на защитной метке информации стерто), возможность использования миниатюрного полупроводникового диодного лазера для записи динамических голограмм.

Эффект обмена энергией между интерферирующими лучами в полимерных ФР-слоях используют для усиления изображения видеофильмов.⁹² Применение стандартной оптической схемы с накачивающим и сигнальным лучами (соотношение интенсивностей $\beta = 2000$, интенсивность сигнального луча 0.5 Вт·см⁻²), интерферирующими в полимерном ФР-слое, позволяет усиливать изображение на отдельных кадрах в 37 раз при приложенном к слою поле $E_0 = 77$ В·мкм⁻¹. Время экспонирования кадра лазерным лучом определяется временем достижения максимального усиления при формировании фазовой голограммы в ФР-слое (состав слоя см. в табл. 3, № 11) и составляет 33 мс, что практически совпадает с временем засветки одного кадра при просмотре видеофильма. При смене полярности внешнего поля, приложенного к полимерному ФР-слою, энергия от сигнального луча передается накачивающему лучу. Это позволяет реализовать визуализацию только движущихся частей изображения, передающегося лазерным лучом. Действительно, изображение неподвижных объектов формируется в ФР-слое голограмму, в результате этого энергия от сигнального луча передается накачивающему, и энергии, остающейся в накачивающем луче после выхода из ФР-слоя, недостаточно, чтобы изображение было видимым. Изображение частей, движущихся со скоростью большей, чем скорость образования голограммы, не успевает сформировать голограмму, оттока энергии из сигнального луча не происходит, и движущиеся части хорошо видны на приемном экране. Очевидно, что варьируя каким-либо способом скорость записи голограммы в ФР-слое, можно менять значение скорости, начиная с которой движущиеся части изображения становятся видимыми.

В работе⁹⁶ предложен фоторефрактивный метод медицинской диагностики. Известно, что биологические ткани сильно рассеивают излучение во всем оптическом диапазоне

и в то же время слабо поглощают излучение в ближней ИК-области от 700 до 900 нм. Следовательно, для диагностики тканей необходимо отделить рассеянное излучение от регулярного (не рассеянного) излучения, несущего полезную информацию о поглощающих центрах в диагностируемом органе или участке ткани. Кроме того, материал для записи динамических голограмм должен быть чувствителен в ближнем ИК-диапазоне. Эта проблема решается с помощью полимерного ФР-материала (состав см. в табл. 3, № 6). Используется задержка рассеянного излучения (за счет удлинения оптического пути в рассеивающей среде) по отношению к регулярному в сигнальном луче. В качестве источника ИК-излучения был взят импульсный фемтосекундный лазер Ti:сапфир ($\lambda = 830$ нм) или полупроводниковый лазерный диод, генерирующий стационарный низкокогерентный луч. Голограмма формируется только при взаимодействии регулярной части сигнального луча и накачивающего луча. В случае импульсного лазера задержанное рассеянное излучение достигает ФР-слоя после того, как импульс накачивающего луча закончился, при стационарном лазере взаимодействуют когерентные участки регулярного и накачивающего лучей, а задержанное рассеянное излучение попадает на ФР-слой одновременно с некогерентной частью сигнального луча. В обоих случаях голограмма образуется только при взаимодействии когерентных участков сигнального и накачивающего лучей. Восстановление голограммы производится зондирующим лазерным лучом, направленным навстречу накачивающему лучу, по стандартной оптической схеме.

Во всех рассмотренных примерах использованы ФР-полимеры с низкой температурой стеклования. Полимерные ФР-системы, наряду с отмеченными выше положительными свойствами, имеют один принципиальный недостаток, препятствующий их широкому промышленному использованию, а именно относительно небольшое время сохранения стабильных фоторефрактивных параметров, которое составляет ~6 месяцев при комнатной температуре даже в условиях защиты от внешней среды.¹¹³ Это обусловлено кристаллизацией хромофора и фазовым разделением в слое. Выходом из данной ситуации является переход к полимерным системам с высокой температурой стеклования. При этом, конечно, теряется эффект ориентации дипольных хромофоров в модулированном поле объемного заряда, который приводит к дополнительному увеличению Δn . Поэтому необходим поиск полимерных систем с высокими значениями нелинейной восприимчивости. Одно из перспективных направлений — использование в полимерных ФР-системах хромофоров с высокой восприимчивостью третьего порядка. Например, в работах^{29, 30, 80} были использованы J-агрегаты карбоцианиновых красителей. Как отмечалось, J-агрегаты при синтезе ФР-материала образуют центросимметричную структуру, которая обладает исключительно высокой восприимчивостью третьего порядка $\chi^{(3)}$. Поэтому не требуется ориентации J-агрегатов в электрическом поле, являющейся необходимой операцией в случае ФР-полимеров с линейной ориентационной поляризуемостью и нелинейностью второго порядка. Модуляция показателя преломления Δn определяется электрооптическим эффектом Керра и пропорциональна $E^2 \chi^{(3)}$, следовательно, нет необходимости использовать полимеры с низкой температурой стеклования.

Кроме того, электронная природа оптической нелинейности позволяет рассчитывать на существенное укорочение времени записи динамических голограмм, которое в данном случае не связано с ориентационным движением объемных хромофоров. Следует также отметить, что карбоцианиновые красители в зависимости от строения имеют поглощение во всем видимом диапазоне и в ближней ИК-области спектра. Их J-агрегаты являются нанокристаллическими частицами и поглощают электромагнитное излучение на длинах волн,

которые на 100–300 нм больше, чем длины волн поглощения мономерных молекул соответствующего красителя. Таким образом, в принципе длинноволновый предел чувствительности полимерных ФР-материалов может достигать значения 1550 нм. На этой длине волны работает оптоволоконная связь, что значительно расширяет область практического использования таких материалов. В качестве хромофоров могут быть использованы также олигомерные триацетиленовые и диацетиленовые соединения, имеющие, как отмечалось выше, высокую восприимчивость третьего порядка.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 2207) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-33052).

Литература

1. A.Ashkin, G.D.Boyd, J.M.Dziedzic, R.G.Smith, A.A.Ballman, J.J.Levinstein, K.Nassau. *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 72 (1966)
2. K.Sutter, J.Hulliger, P.Günter. *Solid State Commun.*, **74**, 867 (1990)
3. S.Ducharme, J.C.Scott, R.J.Twieg, W.E.Moerner. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1846 (1991)
4. W.E.Moerner, S.M.Silence. *Chem. Rev.*, **94**, 127 (1994)
5. N.V.Kukhtarev, V.B.Markov, S.G.Odulov, M.S.Soskin, V.L.Vinetskii. *Ferroelectrics*, **22**, 949 (1979)
6. D.M.Burland, R.D.Miller, C.A.Walsh. *Chem. Rev.*, **94**, 31 (1994)
7. D.R.Kanis, M.A.Ratner, T.J.Marks. *Chem. Rev.*, **94**, 195 (1994)
8. А.В.Ванников, А.Д.Гришина, Р.В.Рихвальский, А.Т.Пономаренко. *Успехи химии*, **67**, 507 (1998)
9. A.Dhinojwala, G.K.Wong, J.M.Torkelson. *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 1549 (1994)
10. W.E.Moerner, S.M.Silence, F.Hache, G.C.Bjorklund. *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 320 (1994)
11. I.C.Khoo, H.Li, Y.Liang. *Opt. Lett.*, **19**, 1723 (1994)
12. B.Kippelen, K.Meerholz, N.Peyghambarian. In *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. (Eds H.S.Nalwa, S.Miyata). CRC Press, Boca Raton, FL, 1997. P. 465
13. H.Ono, I.Saito, N.Kawatsuki. *Appl. Phys. B*, **66**, 527 (1998)
14. J.L.Oudar, D.S.Chemla. *J. Chem. Phys.*, **66**, 2664 (1977)
15. F.Würthner, R.Wortmann, K.Meerholz. *Chemphyschem.*, **3**, 17 (2002)
16. R.Wortmann, C.Poga, R.J.Twieg, C.Geletnky, C.R.Moylan, P.M.Lundquist, R.G.DeVoe, P.M.Cotts, H.Horn, J.E.Rice, D.M.Burland. *J. Chem. Phys.*, **105**, 10637 (1996)
17. Е.В.Руденко, А.В.Суков. *Письма в ЖЭТФ*, **59**, 133 (1994)
18. Е.В.Руденко, А.В.Суков. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **105**, 1624 (1994)
19. I.C.Khoo. *IEEE J. Quantum Electron.*, **32**, 525 (1996)
20. H.Kogelnik. *Bell Syst. Tech. J.*, **48**, 2909 (1969)
21. D.L.Staebler, J.J.Amodei. *J. Appl. Phys.*, **43**, 1042 (1972)
22. J.P.Huignard, A.Marrakchi. *Opt. Commun.*, **38**, 249 (1981)
23. В.Л.Винецкий, Н.В.Кухтарев. *Динамическая голография*. Наукова думка, Киев, 1983
24. М.П.Петров, С.И.Степанов, А.В.Хоменко. *Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике*. Наука, Санкт-Петербург, 1992
25. P.Yeh. *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*. Wiley, New York, 1993
26. D.D.Nolte. In *Photorefractive Effects and Materials*. (Ed. D.D.Nolte). Kluwer Academic, London, 1995. P. 1
27. K.Buse. *Appl. Phys. B*, **64**, 273 (1997)
28. Y.Guo, L.Liu, Y.Liu, C.Zhou. *Opt. Commun.*, **180**, 153 (2000)
29. А.В.Ванников, А.Д.Гришина, Б.И.Шапиро, Л.Я.Перешивко, Т.В.Кривенко, В.В.Савельев, В.И.Берендаев, Р.В.Рихвальский. *Nonlinear Opt.*, **29**, 7 (2002)
30. А.В.Ванников, А.Д.Гришина, Б.И.Шапиро, Л.Я.Перешивко, Т.В.Кривенко, В.В.Савельев, В.И.Берендаев, Р.В.Рихвальский. *Химия высоких энергий*, **36**, 430 (2002)
31. K.Meerholz, B.L.Volodin, Sandalphon, B.Kippelen, N.Peyghambarian. *Nature (London)*, **371**, 497 (1994)
32. A.Grunnet-Jepsen, C.L.Thompson, R.J.Twieg, W.E.Moerner. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1515 (1997)
33. D.Van Steenwinckel, E.Hendrickx, K.Van Den Broeck, C.Samyn, A.Persoons. *Nonlinear Opt.*, **25**, 219 (2000)
34. S.M.Silence, M.C.J.M.Donckers, C.A.Walsh, D.M.Burland, W.E.Moerner. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 712 (1994)
35. B.Kippelen, F.Meyer, N.Peyghambarian, S.R.Marder. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4559 (1997)
36. A.Fort, J.Muller, O.Cregut, J.P.Vola, M.Barzoukas. *Opt. Mater.*, **9**, 271 (1998)
37. A.Fort, J.Muller, L.Mager. *Chem. Phys.*, **243**, 115 (1999)
38. A.Fort, L.Mager, J.Muller, C.Combellias, G.Mathey, A.Thiebault. *Opt. Mater.*, **12**, 339 (1999)
39. C.R.Moylan, R.Wortmann, R.J.Twieg, I.-H.McComb. *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 929 (1998)
40. R.Wortmann, C.Glania, P.Krämer, K.Lukaszuk, R.Matschiner, R.J.Twieg, F.You. *Chem. Phys.*, **245**, 107 (1999)
41. M.Barzoukas, M.Blanchard-Desce. *J. Chem. Phys.*, **112**, 2036 (2000)
42. R.S.Mulliken, W.B.Person. *Molecular Complexes*. Wiley, London, 1969
43. C.B.Gorman, S.R.Marder. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **90**, 11297 (1993)
44. S.R.Marder, J.W.Perry, G.Bourhill, C.B.Gorman, B.G.Tiemann, K.Mansour. *Science*, **261**, 186 (1993)
45. G.Bourhill, J.-L.Brédas, L.-T.Cheng, S.R.Marder, F.Meyers, J.W.Perry, B.G.Tiemann. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2619 (1994)
46. F.Meyers, S.R.Marder, B.M.Pierce, J.-L.Brédas. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10703 (1994)
47. A.D.Grishina, L.Ya.Pereshivko, T.V.Krivenko, V.V.Savel'ev, J.Vernel, R.W.Rychwalski, A.V.Vannikov. *Polymer*, **42**, 4837 (2001)
48. M.J.Kubat, J.Vernel, R.W.Rychwalski, J.Kubat. *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1261 (1998)
49. J.-L.Brédas, C.Adant, P.Tackx, A.Persoons, B.M.Pierce. *Chem. Rev.*, **94**, 243 (1994)
50. A.Grunnet-Jepsen, C.L.Thompson, R.J.Twieg, W.E.Moerner. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1515 (1997)
51. D.Wright, M.A.Diaz-Garcia, J.D.Casperson, M.De Clue, W.E.Moerner, R.Twieg. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1490 (1997)
52. F.Wang, Z.Chen, Q.Gong, Y.Chen, H.Chen. *Appl. Phys. B*, **67**, 207 (1998)
53. M.A.Diaz-Garcia, D.Wright, J.D.Casperson, B.Smith, E.Glazer, W.E.Moerner, L.I.Sukhomlinova, R.J.Twieg. *Nonlinear Opt.*, **25**, 189 (2000)
54. F.Würthner, S.Yao, J.Schilling, R.Wortmann, M.Redl-Abshiro, E.Mecher, F.Gallego-Gomez, K.Meerholz. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2810 (2001)
55. J.Wolff, S.Schlöter, U.Hofmann, D.Haarer, S.J.Zilker. *J. Opt. Soc. Am. B*, **16**, 1080 (1999)
56. S.Schlöter, U.Hofmann, P.Struhriegel, H.-M.Schmidt, D.Haarer. *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 2473 (1998)
57. N.Kim, H.Chun, W.S.Jahng, S.D.Song, D.-H.Shin, M.Joo. *Nonlinear Opt.*, **25**, 67 (2000)
58. J.Sohn, S.Y.Park, H.Moon, J.Mun, C.S.Yoon. *React. Funct. Polym.*, **45**, 109 (2000)
59. S.Schlöter, U.Hofmann, K.Hoechstetter, G.Bäumel, D.E.Ewert, C.-D.Eisenbach. *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 2561 (1998)
60. R.Bittner, C.Bräuchle, K.Meerholz. *Appl. Opt.*, **37**, 2843 (1998)
61. D.J.Binks, K.Khand, D.P.West. *J. Opt. Soc. Am. B*, **18**, 308 (2001)
62. K.Meerholz, Y.De Nardin, R.Bittner, R.Wortmann, F.Würthner. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 4 (1998)
63. U.Gubler, Ch.Bossard, P.Günter, M.Y.Balakina, J.Cornil, J.L.Brédas, R.E.Martin, F.Diederich. *Opt. Lett.*, **24**, 1599 (1999)
64. M.G.Kusyk. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1218 (2000)
65. M.G.Kusyk. *Opt. Lett.*, **25**, 1183 (2000)
66. В.В.Шелковников, Р.В.Марков, А.И.Плеханов, А.Э.Симанчук, З.М.Иванова. *Химия высоких энергий*, **36**, 295 (2002)
67. R.Gadonas. In *J-Aggregates*. (Ed. T.Kobayashi). World Scientific, Singapore, 1996. P. 181

68. K.Misawa, T.Kobayashi. In *J-Aggregates*. (Ed. T.Kobayashi). World Scientific, Singapore, 1996. P. 41
69. J.Knoester. *Chem. Phys. Lett.*, **203**, 373 (1993)
70. М.Шотт, Г.Вайнер. В кн. *Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов*. Т. 2. (Под ред. Д.Шелма, Ж.Зисс). Мир, Москва, 1989. Гл. 10
71. Ф.Кайзар, Ж.Мессье. В кн. *Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов*. Т. 2. (Под ред. Д.Шелма, Ж.Зисс). Мир, Москва, 1989. Гл. 11
72. Г.Картер, Ю.Чен, М.Рабнер, Д.Сэндман, М.Такур, С.Трипати. В кн. *Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов*. Т. 2. (Под ред. Д.Шелма, Ж.Зисс). Мир, Москва, 1989. Гл. 12
73. I.Ledoux, I.D.W.Samuel, J.Zyss, S.N.Yaliraki, F.J.Schattenmann, R.R.Schrock, R.J.Silbey. *Chem. Phys.*, **245**, 1 (1999)
74. D.Van Steenwinckel, E.Hendrickx, A.Persoons, K.Van den Broeck, C.Samyn. *J. Chem. Phys.*, **112**, 11030 (2000)
75. E.Hendrickx, Y.Zhang, K.B.Ferrio, J.A.Herlocker, J.Anderson, N.R.Armstrong, E.A.Mash, A.P.Persoons, N.Peyghambarian, B.Kippelen. *J. Mater. Chem.*, **9**, 2251 (1999)
76. D.Van Steenwinckel, E.Hendrickx, C.Samyn, C.Engel, A.Persoons. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2692 (2000)
77. G.G.Malliaras, V.V.Krasnikov, H.J.Bolink, G.Hadzioannou. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1038 (1995)
78. D.P.West, M.D.Rahn, C.Im, N.Bässler. *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 407 (2001)
79. А.Д.Гришина, Л.Я.Перешивко, Т.В.Кривенко, Б.И.Шапиро, А.В.Ванников. *Химия высоких энергий*, **37**, 204 (2003)
80. A.V.Vannikov, A.D.Grishina, B.I.Shapiro, L.Ya.Pereshivko, T.V.Krivenko, V.V.Savelyev, V.I.Berendyaev, R.W.Rychwalski. *Chem. Phys.*, **287**, 261 (2003)
81. A.R.Tameev, A.A.Kozlov, E.I.Mal'tsev, D.A.Lypenko, V.V.Bobinkin, A.V.Vannikov. *Org. Light-Emitting Mater. Devices IV, Proc. SPIE*, **4105**, 443 (2001)
82. Л.П.Казакова, Е.Л.Александрова, А.В.Чернышев. *Физика и техника полупроводников*, **35**, 695 (2001)
83. A.Mozumder. *J. Chem. Phys.*, **60**, 4300 (1974)
84. P.J.Melz. *J. Chem. Phys.*, **57**, 1694 (1972)
85. P.M.Borsenberger, D.S.Weiss. *Organic Photoreceptor for Xerography*. Marcel Dekker, New York, 1998
86. M.Pope, C.E.Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, Oxford; New York, 1999
87. S.Wu, F.Zeng, F.Li, J.Li. *React. Funct. Polym.*, **46**, 225 (2001)
88. A.Gooneseckera, S.Ducharme. *J. Appl. Phys.*, **85**, 6506 (1999)
89. E.Mecher, R.Bittner, C.Bräuchle, K.Meerholz. *Synth. Met.*, **102**, 993 (1999)
90. L.Wang, Q.Wang, L.Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2546 (1998)
91. G.G.Malliaras. Ph.D. Thesis. Groningen University, Groningen, Nederland, 1995
92. A.Gooneseckera, D.Wright, W.E.Moerner. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3358 (2000)
93. M.B.Klein, G.D.Bacher, A.Grunnet-Jepsen, D.Wright, W.E.Moerner. *Opt. Commun.*, **162**, 79 (1999)
94. A.Grunnet-Jepsen, C.L.Tompson, R.I.Twieg, W.E.Moerner. *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 901 (1998)
95. A.Grunnet-Jepsen, C.L.Tompson, W.E.Moerner. *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 905 (1998)
96. B.Kippelen, S.R.Marder, E.Hendrickx, J.L.Maldonado, G.Guillemin, B.L.Volodin, D.D.Steele, Y.Enami, Sandalphon, Y.J.Yao, J.F.Wang, H.Röckel, L.Erskine, N.Peyghambarian. *Science*, **279**, 54 (1998)
97. M.S.Bratcher, M.S.DeClue, A.Grunnet-Jepsen, D.Wright, B.R.Smith, W.E.Moerner, S.Siegel. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9680 (1998)
98. K.-S.Kim, Y.Cui, B.Swedek, N.Cheng, P.N.Prasad. *Nonlinear Opt.*, **20**, 331 (1999)
99. S.J.Struts, L.M.Hayden. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2749 (1999)
100. S.-H.Park, K.Ogino, H.Sato. *Synth. Met.*, **113**, 135 (2000)
101. W.-J.Joo, N.-J.Kim, H.Chun, I.K.Moon, N.Kim. *Polymer*, **42**, 9863 (2001)
102. Y.Chen, Y.He, F.Wang, H.Chen, Q.Gong. *Polymer*, **42**, 1101 (2001)
103. Д.В.Конярев, Р.И.Любовская. *Успехи химии*, **68**, 23 (1999)
104. А.В.Ванников, А.Д.Гришина, Л.Я.Перешивко, Т.В.Кривенко, В.В.Савельев, Л.И.Костенко, Р.В.Рихвальский. *Высокомолекулярные соединения*, **43A**, 977 (2001)
105. S.Yu.Grenkin, B.V.Bol'shakov. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 1753 (1999)
106. A.V.Vannikov, A.D.Grishina, L.Ya.Pereshivko, T.V.Krivenko, R.W.Rychwalski. *Nonlinear Opt.*, **28**, 107 (2001)
107. A.V.Vannikov, A.D.Grishina, L.Ya.Pereshivko, T.V.Krivenko, V.V.Savelyev, L.I.Kostenko, R.W.Rychwalski. *Opt. Memory Neural Networks*, **10**, 147 (2001)
108. А.В.Ванников, А.Д.Гришина, Л.Я.Перешивко, Т.В.Кривенко, В.В.Савельев, Л.И.Костенко, Р.В.Рихвальский. *Химия высоких энергий*, **36**, 44 (2002)
109. A.V.Vannikov, A.D.Grishina, L.Ya.Pereshivko, T.V.Krivenko, V.V.Savelyev, L.I.Kostenko, R.W.Rychwalski. *J. Photochem. Photobiol., A*, **150**, 187 (2002)
110. А.В.Ванников. *Журн. научн. прикл. фотографии*, **40** (2), 75 (1995)
111. А.Д.Гришина, Л.Я.Перешивко, Т.В.Кривенко, В.В.Савельев, Л.И.Костенко, А.В.Аникеев, А.В.Ванников. *Химия высоких энергий*, **33**, 117 (1999)
112. D.Day, M.Gu, A.Smallridge. *Opt. Lett.*, **24**, 948 (1999)
113. B.L.Volodin, B.Kippelen, K.Meereholz, B.Javidi, N.Peyghambarian. *Nature (London)* **383**, 58 (1996)

PHOTOREFRACTIVE EFFECT IN POLYMER SYSTEMS

A.V.Vannikov, A.D.Grishina

A.N.Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-0846

The photorefractive effect in polymeric systems including the formation, upon a primary photochemical reaction, of a diffraction phase grating shifted in space relative to the fringe pattern is discussed. The interaction of interfering laser beams with energy transfer from one beam to the other and modulation of the refractive index in polymeric systems with low and high glass transition temperatures are considered. Considerable attention is devoted to photorefractive polymers with high glass transition temperatures containing nanocrystalline J-aggregates of cyanine dyes, which are characterised by a high non-linear third-order photoelectric susceptibility and induce modulation of the refractive index due to the electrooptic Kerr effect. The prospects for application of polymeric photorefractive materials are outlined.

Bibliography — 113 references.

Received 23rd December 2002