

01;07

## Теоретическое моделирование мертвой зоны при записи голограмм в фотополимеризуемых материалах

© Р.С. Акопян, А.В. Галстян, Т.В. Галстян

Ереванский государственный университет,  
375049 Ереван, Армения  
Центр оптики, фотоники и лазеров, Лавал университет,  
Квебек, Канада G1K 7P4  
e-mail: rhakob@www.physdep.r.am

(Поступило в Редакцию 18 июля 2003 г.)

Решением уравнений диффузии с учетом полимеризации теоретически рассмотрена динамика записи дифракционной решетки в фотополимерной пленке в присутствии жидкого кристалла. Модель объясняет время запаздывания (мертвая зона) записи решетки присутствием в материале кислородных или других примесных молекул, которые препятствуют созданию свободных радикалов. Рассчитана зависимость длительности мертвой зоны от интенсивности записывающего излучения.

### Введение

В последние годы все большее внимание исследователей привлекают фотополимерные материалы для ближней инфракрасной области в качестве удобных сред для запоминающих устройств [1–9]. Особенный интерес представляют так называемые полимерно-диспергированные жидкие кристаллы (ПДЖК) [7,10,11]. Такие среды интересны тем, что они обладают механическими свойствами полимеров и электрически контролируемой анизотропностью жидких кристаллов. Они имеют ряд преимуществ по сравнению с другими записываемыми материалами, такими как фотографические пленки, фоторезисторы, желатины и т.д. Одним из полезных свойств, которым обладают фотополимерные материалы, является возможность мониторинга записи голограммы в реальном времени. Анизотропные свойства жидкокристаллических молекул, внедренных в полимеры, позволяют управлять характеристиками уже записанной дифракционной решетки статическими электрическими полями за счет переориентации молекул жидкого кристалла [12,13]. Благодаря сильным температурным зависимостям показателей преломлений ЖК дифракционными характеристиками ПДЖК можно управлять также температурой [7]. Существует также множество работ по исследованию дифракционных и голографических элементов на основе не менее эффективных материалов фотополупроводник + ЖК [14–16].

Однако имеется множество необъясненных явлений, происходящих во время записи голограмм, в их числе наличие времени запаздывания (мертвая зона) полимеризации, зависимость дифракционной эффективности голограммы от предполимеризационной интенсивности и т.д. [2,6,17].

В настоящей работе рассматривается четырехкомпонентная система: полимер + мономер + жидкий кристалл + примесная молекула (кислород). Последний в нашей модели выступает в роли ингибитора для реакции

полимеризации. Кювета с таким раствором освещается интерференционной картиной двух плоских когерентных волн. В течение полимеризации третьим зондирующим пучком измеряется дифракционная эффективность записываемой голографической решетки. В более освещенных местах мономер полимеризуется, и в этих областях концентрация мономера уменьшается. Из менее освещенных областей мономер диффундирует в более освещенные области. Таким образом, создаются диффузионные потоки и пространственная модуляция плотности конечного полимера, а значит и коэффициента преломления. Решение диффузионного уравнения полимеризации с двумя компонентами, полимер + мономер, рассматривалось раньше [18,19]. Однако эксперименты показывают, что в течение полимеризации пространственная модуляция плотности, так же как дифракционная эффективность, начинает возрастать после некоторого предварительного освещения мономерного раствора. Время, в течение которого раствор освещается периодическим светом, но дифракционная эффективность не растет, т.е. полимеризация не идет, называется „мертвой зоной“. В данной работе мы предлагаем модель, которой можно объяснить явление мертвой зоны. Сущность эффекта состоит в том, что примесные молекулы, в нашем случае молекулы кислорода, в начальной стадии препятствуют процессу полимеризации, а после того, как концентрация таких молекул становится меньше некоторого значения, реакция полимеризации начинает идти.

### Диффузионная модель

Как правило, для ПДЖК исходный мономер подбирается так, чтоб жидкий кристалл хорошо растворялся в нем. Но между полимером, образованным вследствие полимеризации этого мономера, и жидким кристаллом имеет место фазовое разделение, и если в некотором объеме образуется полимер, то жидкий кристалл вытал-

квивается из этой области. Так как жидкий кристалл не участвует в процессе полимеризации и в довольно хорошем приближении не влияет на конечное распределение полимера, его концентрация не входит в диффузионное уравнение. Дело в том, что при малых концентрациях жидкого кристалла, а в ПДЖК рассматриваются именно малые концентрации, мономер и жидкий кристалл могут как бы занимать один и тот же объем, так как мономер и жидкий кристалл смешиваются. Иначе дело обстоит с полимером. Между полимером и жидким кристаллом имеет место фазовое разделение, они ни при каких концентрациях не могут занимать один и тот же объем. Так как подвижность жидкого кристалла во много раз больше подвижности полимера, то последний вытесняет жидкий кристалл из объема, где образовался полимер, при этом распределение полимера не терпит изменений.

Рассмотрим уравнение полимеризации под влиянием света периодически модулированной интенсивностью с учетом диффузии. Пусть  $U(\mathbf{r}, t)$  — концентрация мономера, а  $N(\mathbf{r}, t)$  — концентрация полимера. Предполагаем, что рост концентрации полимера  $N(\mathbf{r}, t)$  прямо пропорционален концентрации мономера.

$$\frac{\partial N(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = F(\mathbf{r}, t)U(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где  $F(\mathbf{r}, t)$  является коэффициентом пропорциональности, называемым „локальным порядком полимеризации“.

Пространственно-временное изменение концентрации мономера дается стандартным уравнением диффузии, но с дополнительным членом в его правой стороне, представляющим уменьшение концентрации мономера из-за полимеризации,

$$\frac{\partial U(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial N(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (2)$$

Здесь  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  — плотность потока из-за диффузии мономера

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D(\mathbf{r}, t)\nabla U(\mathbf{r}, t), \quad (3)$$

где  $D(\mathbf{r}, t)$  — локальный коэффициент диффузии.

В случае записи стандартных голограмм кювета освещается интерференционной картиной двух плоских, симметрично падающих когерентных волн, при этом распределение света будет периодическим и описывается выражением

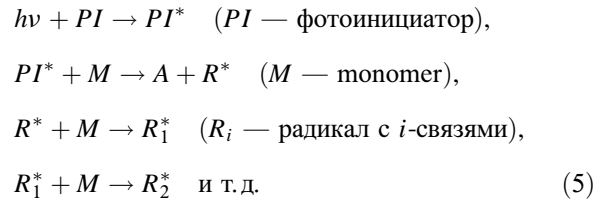
$$I(x) = I_0(1 + V \cos(Kx)),$$

где ось  $x$  направлена вдоль линии пересечения плоскости падения пучков и ПДЖК пленки;  $I_0$  — средняя интенсивность света;  $V$  — глубина модуляции;  $K = 2\pi/\Lambda$ ,  $\Lambda$  — период модуляции, который зависит от угла между падающими пучками  $\alpha$ :  $\Lambda = (\lambda/2) \sin(\alpha/2)$ .

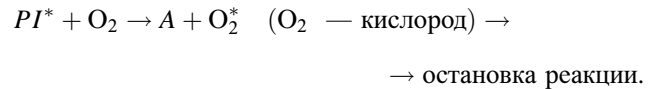
Пространственную зависимость  $F$  можно записать следующим образом:

$$F(x, t) = F_0(t)(1 + V \cos(Kx)). \quad (4)$$

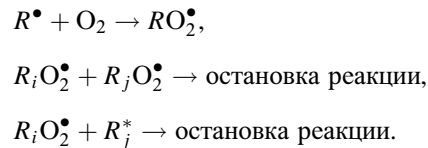
Хотелось бы обратить внимание на то, что кислород является ингибитором для процесса полимеризации. Все активированные молекулы красителя реагируют с кислородом, и реакция полимеризации идти не может, если концентрация кислорода достаточно велика. Для разъяснения роли кислорода вспомним принципиальную схему фотополимеризации



Важно заметить, что фотоинициатор только один раз участвует в реакции. После этого он превращается в А-продукт. Если в растворе присутствует кислород, то он может в начальной стадии деактивировать фотоинициатор из его возбужденного триплетного состояния. Тогда процесс образования радикалов прекращается и цепная реакция не идет [17]



Однако, если концентрация фотоинициатора достаточно велика, некоторое количество радикалов будет образовываться. Тем не менее эти радикалы будут реагировать с кислородом, приводя к реакции пероксидации



Реализация каждого из этих механизмов полимеризации или остановки полимеризации имеет свою вероятность. Если результирующая вероятность остановки реакции будет больше, чем вероятность полимеризации, то это означает, что суммарный коэффициент реакции полимеризации меньше единицы, т.е. полимеризация угасает. Когда вероятность полимеризации больше, чем вероятность остановки реакции, то результирующий коэффициент полимеризации больше единицы. Это означает, что из-за освещения светом в среде образуется больше активных радикалов, чем „погибают“ из-за кислорода и других примесей.

Таким образом, вопрос о том, будет ли идти реакция фотополимеризации или нет, зависит от концентраций мономера, фотоинициатора (красителя) и кислорода. Из вышесказанного понятно, что концентрация фотоинициатора должна быть выше определенного критического значения. Но если это условие удовлетворено, то после этого судьба полимеризации не зависит от значения концентрации красителя. Поэтому в дальнейшем мы будем полагать, что концентрация красителя достаточно велика. Тогда исход полимеризации зависит от соотношения

концентраций мономера и кислорода. Примерно такая же ситуация с кислородом. Пока в растворе концентрация кислорода превышает определенный предел, полимеризация не идет вообще, т.е. порядок полимеризации  $F_0(t) = 0$ . Как только концентрация кислорода станет меньше этого предела, начнется нормальный процесс полимеризации. Найдем функцию  $F_0(t)$  в явном виде. Она завивит от таких параметров, как начальные концентрации мономера и кислорода, интенсивность освещения и т.д. Поскольку кислород уничтожает часть красителя, то критическое значение кислорода, при превышении которого реакция не идет, определяется таким условием, что концентрация (по числу молекул) кислорода должна быть равна определенной доле концентрации мономеров. Учитывая эти рассуждения, можно записать  $F_0(t)$  как явную функцию от концентрации кислорода и начальной концентрации мономера следующим образом:

$$F_0(t) = f_0 \theta \left( \frac{U^0}{i_d} - \rho(t) \right), \quad (6)$$

где  $\rho(t)$  — концентрация кислорода;  $\theta$  — ступенчатая функция;  $f_0 = kI_0$ ,  $k$  — постоянная;  $U^0$  — начальная концентрация мономера;  $i_d$  — указывает, во сколько раз концентрация кислорода должна быть меньше концентрации мономера;  $U^0/i_d$  указывает пороговую концентрацию кислорода, ниже которого полимеризация идет, назовем эту величину „темновой порог“.

Для того чтобы описать динамику изменения концентрации кислорода, сделаем следующие предположения. Так как кислород — газ и его коэффициент диффузии достаточно велик, то при освещении раствора периодическим светом концентрация кислорода остается равномерной. Количество кислорода убывает по мере освещения раствора, это убывание прямо пропорционально концентрации кислорода. Реагируя с красителем, кислород превращается в инертную компоненту, которая далее не может каким-либо образом воздействовать на процесс полимеризации. Дифференциальное уравнение для концентрации кислорода имеет следующий вид:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\beta\rho(t), \quad (7)$$

где  $\beta$  — коэффициент пропорциональности, который зависит от интенсивности света, типа и активности реагирующего красителя, температуры и т.д.

Решение этого уравнения будет  $\rho(t) = \rho_0 \exp(-\beta t)$ , где  $\rho_0$  — начальная концентрация кислорода. В итоге локальный порядок полимеризации  $F_0(t)$  примет следующий вид:

$$F_0(t) = f_0 \theta \left( \frac{U^0}{i_d} - \rho_0 \exp(-\beta t) \right). \quad (8)$$

Пространственная зависимость  $U(\mathbf{r}, t)$  и  $N(\mathbf{r}, t)$  приводится к одномерной зависимости от  $x$ -координаты, так как интенсивность света меняется только вдоль оси  $x$ .

Подставляя уравнения (1), (3), (8) в (2), мы получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(x, t) \frac{\partial U(x, t)}{\partial x} \right] \\ &- f_0 \theta \left( \frac{U^0}{i_d} - \rho_0 \exp(-\beta t) \right) (1 + V \cos(Kx)) U(x, t), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N(x, t)}{\partial t} &= f_0 \theta \left( \frac{U^0}{i_d} - \rho_0 \exp(-\beta t) \right) \\ &\times (1 + V \cos(Kx)) U(x, t). \end{aligned} \quad (10)$$

Начальное условие для уравнения диффузии (9) запишется в виде  $U(x, 0) = U^0$ . Мы можем записать решение уравнения (9) в виде ряда Фурье. Учитывая, что полимеризация инициируется косинусоидальным световым полем и мы пренебрегаем диффузионными нелинейностями,  $U(x, t)$  и  $N(x, t)$  являются периодическими и четными функциями от  $x$ , следовательно, разложение Фурье этой функции содержит только члены с косинусами

$$U(x, t) = \sum_{i=0}^{\infty} U_i(t) \cos(iKx). \quad (11)$$

Аналогично разложим в ряд Фурье коэффициент диффузии  $D(x, t)$

$$D(x, t) = \sum_{i=0}^{\infty} D_i(t) \cos(iKx). \quad (12)$$

Коэффициенты Фурье  $D_i(t)$  впредь будем называть коэффициентами диффузии порядка  $i$ . Подставляя (8), (11), (12) в уравнение (9), получаем

$$\begin{aligned} &\sum_{i=0}^{\infty} \frac{dU_i(t)}{dt} \cos(iKx) \\ &= \left[ \sum_{i,j=0}^{\infty} i j K^2 D_i(t) U_j(t) \sin(iKx) \sin(jKx) \right] \\ &+ \sum_{i,j=0}^{\infty} (iK)^2 D_j(t) \cos(jKx) U_i(t) \cos(iKx) \\ &- f_0 \left( \frac{U^0}{i_d} - \rho_0 \exp(-\beta t) \right) (1 + V \cos(Kx)) \\ &\times \sum_{i=0}^{\infty} U_i(t) \cos(iKx). \end{aligned} \quad (13)$$

Разложив уравнение (13) по компонентам, сделав преобразования аналогично [18], мы получим систему дифференциальных уравнений для фурье-компонент концентрации мономера. Гармониками выше третьего порядка можно пренебречь, так как их учет приводит к поправке  $\sim 10^6$  раз меньше, чем значение компонент

до третьего члена. Будет разумно предположить, что в разложении Фурье (12) оставим только первые два члена. Это непозволительно только при диффузионных нелинейностях и фактически означает, что коэффициент диффузии повторяет профиль полимеризующего света

$$D(x, t) = D_0(t) + D_1(t) \cos(Kx). \quad (14)$$

Коэффициент диффузии убывает по мере полимеризации, так как при полимеризации способность проникновения пропадает и, согласно [18], для фурье-компонент мы получаем

$$D_0(t) = \frac{1}{2} [D_{\max}(t) + D_{\min}(t)] = D_a \exp(-\mu F_0 t) \operatorname{ch}(\alpha F_0 V t), \quad (15)$$

$$D_1(t) = \frac{1}{2} [D_{\min}(t) - D_{\max}(t)] = -D_a \exp(-\mu F_0 t) \operatorname{sh}(\alpha F_0 V t), \quad (16)$$

где  $D_a$  — начальный коэффициент диффузии,  $\mu$  — постоянная экспоненциального убывания коэффициента диффузии.

Подставив (15), (16) в уравнения для фурье-компонент концентрации мономера и сделав замену переменных  $\xi = f_0 t$  аналогично [18], получим

$$\frac{dU_0(\xi)}{d\xi} = -H(\xi)U_0(\xi) - \frac{1}{2}H(\xi)VU_1(\xi), \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{dU_1(\xi)}{d\xi} &= -H(\xi)VU_0(\xi) \\ &- [H(\xi) + R \exp(-\mu\xi) \operatorname{ch}(\mu V \xi)]U_1(\xi) \\ &- \left[ \frac{1}{2}H(\xi)V - R \exp(-\mu\xi) \operatorname{sh}(\mu V \xi) \right]U_2(\xi), \quad (18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dU_2(\xi)}{d\xi} &= -\left[ \frac{1}{2}H(\xi)V - R \exp(-\mu\xi) \operatorname{sh}(\mu V \xi) \right]U_1(\xi) \\ &- [H(\xi) + 4R \exp(-\mu\xi) \operatorname{ch}(\mu V \xi)]U_2(\xi) \\ &- \left[ \frac{1}{2}H(\xi)V - 3R \exp(-\mu\xi) \operatorname{sh}(\mu V \xi) \right]U_3(\xi), \quad (19) \end{aligned}$$

где  $R = (D_a K^2)/f_0$ ,  $H(\xi) = \theta(U^0/i_d - \rho_0 \exp(-\beta\xi)/f_0)$ .

Концентрация полимера в момент  $\xi$  описывается выражением

$$N(x, \xi) = \int_0^\xi F(x, \xi')U(x, \xi')d\xi'. \quad (20)$$

Подставим (4), (8), (11) в уравнение (20). Представим  $N(x, \xi)$  как сумму его гармоник. С точки зрения дифракции нас интересуют только первые два члена разложения, так как, во-первых, высшие гармоники в разложении  $N(x, \xi)$  малы и, кроме того, углы Брэгга для решеток с периодами  $2K$ ,  $3K$  и т.д. отличны от угла Брэгга для решетки с периодом  $K$  [20], а во время

мониторинга не регистрируется наличие решеток более высоких порядков

$$N(x, t) = N_0(t) + N_1(t) \cos(Kx). \quad (21)$$

Для фурье-коэффициентов получим

$$\begin{aligned} N_0(\xi) &= \int_0^\xi \theta\left(\frac{U^0}{i_d} - \rho_0 \exp\left(-\frac{\beta}{f_0}\xi'\right)\right) \\ &\times \left[ U_0(\xi') + \frac{1}{2}VU_1(\xi') \right] d\xi', \quad (22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_1(\xi) &= \int_0^\xi \theta\left(\frac{U^0}{i_d} - \rho_0 \exp\left(-\frac{\beta}{f_0}\xi'\right)\right) \\ &\times \left[ VU_0(\xi') + U_1(\xi') + \frac{1}{2}VU_2(\xi') \right] d\xi'. \quad (23) \end{aligned}$$

Теперь поговорим о распределении жидкого кристалла. Выше уже говорилось о том, что между полимером и жидким кристаллом есть фазовое разделение, и если в некотором объеме образовался полимер, то он выталкивает жидкий кристалл из этой области, так как жидкий кристалл более подвижен, чем полимер. Как уже выяснено выше, в освещенных местах концентрация полимера больше, чем в неосвещенных, соответственно концентрация жидкого кристалла будет меньше в освещенных местах. Пусть  $L(x, t)$  — концентрация жидкого кристалла, а  $c$  — отношение средней концентрации жидкого кристалла к средней концентрации полимера  $c = L_0/N_0$ . В первом приближении можно предположить, что модуляция концентрации жидкого кристалла аналогично его среднему значению в  $c$  раз меньше модуляции концентрации полимера ( $c = L_1/N_1$ ). Следовательно, концентрацию жидкого кристалла в момент  $\xi$  и в точке  $x$  можно записать так:

$$L(x, \xi) = I_0 - I_1 \cos(Kx) = \frac{N_1}{c} - \frac{N_2}{c} \cos(Kx). \quad (24)$$

Зная концентрации полимера, мономера и жидкого кристалла, можно найти распределение коэффициента преломления. Согласно формуле Лоренц–Лоренца, коэффициент преломления среды определяется плотностью, молярным весом и молярным коэффициентом преломления, тогда имеет место следующее соотношение

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\varphi}{M} n_{\text{mol}}, \quad (25)$$

где  $\varphi$  — плотность,  $M$  — молярный вес,  $n_{\text{mol}}$  — молярный коэффициент преломления.

Согласно [19], из формулы (25) следует

$$\begin{aligned} n_1 &\sim U_1 \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} + N_1 \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} - L_1 \frac{n_{LC}^2 - 1}{n_{LC}^2 + 2} \\ &= U_1 \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} + N_1 \left( \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} - c \frac{n_{LC}^2 - 1}{n_{LC}^2 + 2} \right), \quad (26) \end{aligned}$$

где  $n_1$  — модуляция коэффициента преломления,  $n_m$  — коэффициент преломления мономера,  $n_p$  — коэффициент преломления полимера,  $n_{LC}$  — коэффициент преломления жидкого кристалла; последняя величина, естественно, анизотропная и зависит от поляризации падающего света.

Выясним, какова ориентация молекул жидкого кристалла. Как мы уже знаем, во время полимеризации имеют место диффузионные потоки по направлению оси  $x$ . Известно, что молекулы жидкого кристалла очень чувствительны к гидродинамическим течениям. Они ориентируются преимущественно по направлению потока. Образуется жидкокристаллическая анизотропная решетка, при этом директор жидкого кристалла ориентирован по направлению оси  $x$  [21]. Таким образом, если поляризация зондирующего пучка будет перпендикулярна плоскости падения ( $s$ -поляризация), то диэлектрическая проницаемость жидкого кристалла будет  $\epsilon_{\perp}$  и не будет зависеть от угла падения. При поляризации в плоскости падения ( $p$ -поляризация) диэлектрическая проницаемость жидкого кристалла будет зависеть от угла падения ( $\epsilon^{-1}\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{\parallel}\sin^2\theta + \epsilon_{\perp}\cos^2\theta$ ), где  $\theta$  — угол между направлением распространения пучка и нормалью к поверхности.

## Численные результаты

Решая уравнения (17)–(19), (22)–(23) численными методами на персональном компьютере с применением программы „Mathematica 4.0“, получим фурье-компоненты концентраций мономера  $U(\mathbf{r}, t)$  и полимера  $N(\mathbf{r}, t)$ . На рис. 1 приведены кривые фурье-компонент  $U_0(\xi)$ ,  $U_1(\xi)$ ,  $U_2(\xi)$  со следующими параметрами  $V = 1$ ,  $\beta = 10$ ,  $R = 5$ ,  $\rho_0 = 1$ ,  $i_d = 10$  (т.е. мы принимаем, что, для того чтобы началась реакция, концентрация кислорода или других ингибиторных примесей должна быть на порядок меньше начальной концентрации мономера). На рис. 2 представлены компоненты концентрации по-

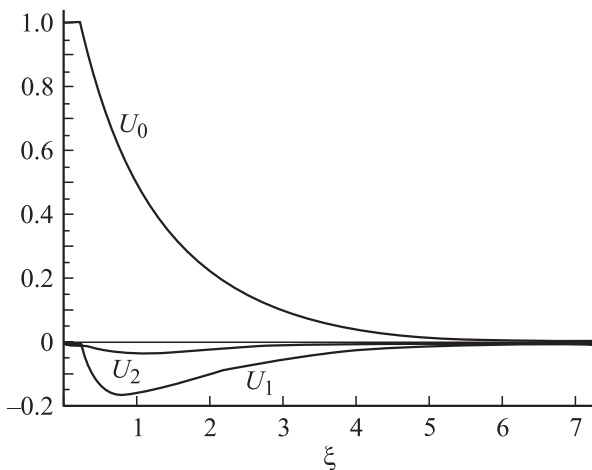


Рис. 1. Зависимость фурье-компонент  $U_0(\xi)$ ,  $U_1(\xi)$ ,  $U_2(\xi)$  от  $\xi$  ( $V = 1$ ,  $\beta = 10$ ,  $R = 5$ ,  $\rho_0 = 1$ ,  $i_d = 10$ ,  $U^0 = 100$ ).

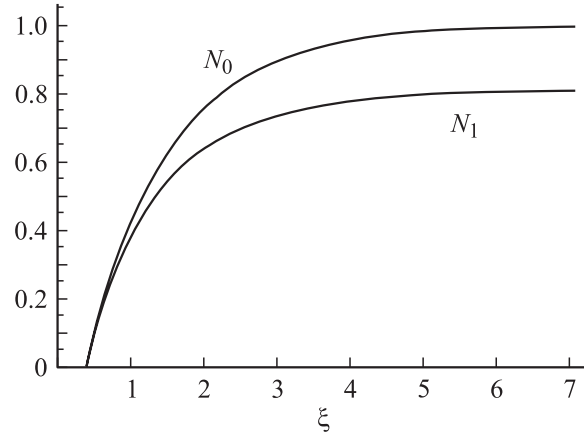


Рис. 2. Зависимость фурье-компонент концентрации полимера  $N_0(\xi)$ ,  $N_1(\xi)$  от  $\xi$  ( $V = 1$ ,  $\beta = 10$ ,  $R = 5$ ,  $\rho_0 = 1$ ,  $i_d = 10$ ,  $U^0 = 100$ ).

лимера. Согласно формуле (24), находим распределение концентрации жидкого кристалла, т.е. его фурье-компоненты  $L_0$ ,  $L_1$ . По формуле (26) находим модуляцию коэффициента преломления для ПДЖК композиции. Согласно теории связанных волн Когельника [20], дифракционную эффективность голографической решетки для сравнения с экспериментом можно рассчитать по следующей формуле:

$$\eta = \sin^2\left(\frac{\pi\Delta n d}{\lambda \cos\theta}\right), \quad (27)$$

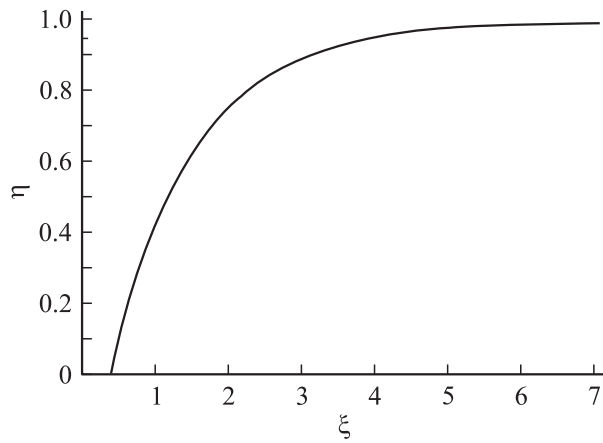
где  $d$  — толщина решетки,  $\lambda$  — длина волны света,  $\Delta n$  — модуляция коэффициента преломления,  $\theta$  — угол Брэгга.

Теорию связанных волн для анизотропного случая обобщил Монтемезани [22], но при падении луча под углом Брэгга можно просто рассчитать  $\Delta n$  для конкретной поляризации. В нашем случае все величины, кроме  $\Delta n$ , не зависят от времени, поэтому с точностью до постоянной мы можем построить временную зависимость дифракционной эффективности в течение полимеризации. На рис. 3 приведена временная зависимость дифракционной эффективности в течение полимеризации с точностью до постоянной, нормированной на единицу. Видно, что дифракционная эффективность начинает возрастать после некоторого предварительного освещения мономерного раствора.

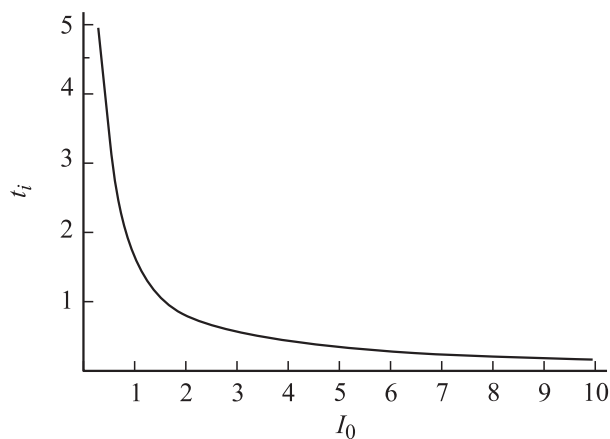
Рассмотрим зависимость продолжительности мертвой зоны от интенсивности излучения. Фактически момент начала полимеризации  $t_i$  определяется условием

$$\frac{U^0}{i_d} - \rho_0 \exp(-\beta t_i) = 0. \quad (28)$$

При достаточно большой концентрации красителя, а мы уже делали такое предположение, каждый фотон, попадая в среду, обязательно активирует одну молекулу фотоинициатора, что приводит к дезактивации одной



**Рис. 3.** Зависимость дифракционной эффективности от  $\xi$  в течение полимеризации с точностью до постоянной, нормированной на единицу.



**Рис. 4.** Кривая зависимости длительности мертвой зоны  $t_i$  от средней интенсивности полимеризующего света  $I_0$  ( $k' = 1$ ,  $\rho_0 = 1$ ,  $i_d = 10$ ,  $U^0 = 100$ ).

молекулы кислорода и, так как интенсивность света прямо пропорциональна числу фотонов, следовательно, коэффициент  $\beta$  пропорционален средней интенсивности излучения  $\beta = k'I_0$ , где  $k'$  — постоянная. Так как коэффициент диффузии кислорода велик, кислород не чувствует модуляцию света. Решая уравнение (28) относительно  $t_i$ , получим

$$t_i = -\frac{\ln(U^0/(i_d\rho_0))}{k'I_0}. \quad (29)$$

На рис. 4 показана зависимость длительности мертвой зоны от средней интенсивности полимеризующего света. Очевидно, что при нулевой интенсивности полимеризация вообще не будет идти, а при очень большой интенсивности длительность мертвой зоны стремится к нулю. В конце отметим, что кривые на рис. 3 и 4 качественно согласуются с имеющимися экспериментальными результатами (см., например, [2,6,17]).

## Выводы и обсуждения

Таким образом, мы предлагаем модель для объяснения явления мертвой зоны. В рамках этой модели предполагается, что отсутствуют диффузионные нелинейности и коэффициент полимеризации прямо пропорционален интенсивности света, которым освещается фотополимер. Полимеризация фотополимера идет по следующей схеме: краситель поглощает фотон и активируется, затем эта активность передается мономеру и начинается цепная реакция полимеризации. Появление мертвой зоны объясняется наличием кислорода в среде полимеризации, который забирает активность у возбужденных молекул красителя, и мономер не активируется. После того как концентрация кислорода уменьшается, краситель начинает активировать мономер и, как следствие этого, начинает идти реакция. В рамках этой модели мы также рассчитали продолжительность мертвой зоны в зависимости от интенсивности записывающего излучения. Результаты, полученные в рамках этой модели, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами других работ [2,6,17].

Исследования, представленные в настоящей работе, были возможны, в частности, благодаря гранту CRDF (№ AP2-2302-UE-02).

## Список литературы

- [1] Pilot P., Boiko Y., Galstian T.V. // SPIE. 1999. Vol. 3635. P. 143–150.
- [2] Banyasz I. // Opt. Commun. 2000. Vol. 181. P. 215–221.
- [3] Pilot P., Galstian T.V. // ICAPT'2000. Proc. SPIE. 2000. Vol. 4987. P. 1302–1309.
- [4] Bouguin F., Galstian T.V. // SPIE. Santa Fe, New Mexico. 2001. Vol. 4342. P. 492–501.
- [5] Galstian T., Tork A. // United States Patent. June 4. 2002. 6.398.981.
- [6] Nagtegaele P., Galstian T.V. // Synthetic Metals. 2002. Vol. 127. P. 85–87.
- [7] Кануто Р., Сухов А.В., Уметон Ч. и др. // ЖЭТФ. 2000. Т. 118. Вып. 6 (12). С. 1474–1383.
- [8] Денисюк Ю.Н., Ганжерми Н.М., Черных Д.Ф. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 9. С. 25–30.
- [9] Ганжерми Н.М., Денисюк Ю.Н., Конол С.П. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 16. С. 22–29.
- [10] Sutherland R.L., Tondiglia V.P., Natarajan L.V. et al. // Opt. Lett. 1995. Vol. 20. P. 1325–1327.
- [11] Duca D., Sukhov A.V., Umeton C. // Liquid Crystals. 1999. Vol. 26.6. P. 931–937.
- [12] Sutherland R.L., Tondiglia V.P., Natarajan L.V. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64. P. 1074–1076.
- [13] Natarajan L.V., Sutherland R.L., Tondiglia V.P. et al. // Opt. Phys. & Mater. 1996. Vol. 5. P. 89–94.
- [14] Иванова Н.Л., Чайка А.Н., Онохов А.П. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 3. С. 1–5.
- [15] Чайка А.Н., Владимиров Ф.Л. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 4. С. 9–13.

- [16] *Иванова Н.Л., Онохов А.П., Чайка А.Н.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 15. С. 57–61.
- [17] *Galstian T.V., Harbour S., Akopyan R.S.* // Optical materials. In press.
- [18] *Zhao G., Morouli P.* // J. Mod. Opt. 1994. Vol. 41. P. 1929–1939.
- [19] *Aubrecht I., Miler M., Koudela I.* // J. Mod. Opt. 1998. Vol. 45. P. 1465–1477.
- [20] *Kogelnik H.* // Bell Syst. Tech. J. 1969. Vol. 48. P. 2909–2947.
- [21] *Galstian T.V., Harbour S., Akopyan R.S.* et al. // JOSA A. In press.
- [22] *Montemezzani G., Zgonik M.* // Phys. Rev. E. 1997. Vol. 55.1. P. 1035–1047.