

ДИНАМИКА МАССОПЕРЕНОСА В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СРЕДЕ, ВЫЗВАННОГО ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ ПОДВИЖНОСТИ

Р. Капуто^{a}, А. В. Сухов^{b**}, Ч. Уметон^{a*}, Р. Ф. Ушаков^b*

^a *Физический факультет Университета Калабрии
87036, Аркаваката ди Ренде, Италия*

^b *Институт проблем механики Российской академии наук
117526, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 июня 2000 г.

Обсуждаются причины, ведущие к пространственному массопереносу инертных компонентов смеси, в которой происходит фотоиндуцированная пространственно-неоднородная полимеризация. Указанный массоперенос ответствен за лазерно-индуцированное формирование управляемых дифракционных решеток в полимерных композитах, содержащих жидкие кристаллы [1–4]. Предлагаемая полуфеноменологическая модель основана на предположении, что массоперенос порождается обычной фиковской диффузией, происходящей, однако, не во всем объеме образца, а лишь в областях, свободных от кластеров длинных полимерных цепей. Показано, что такое «ограничение активного объема» порождает обычную диффузию как инертных компонентов жидких кристаллов, так и реагирующих веществ и низкомолекулярных продуктов (коротких цепей), несмотря на исходную пространственную однородность концентраций в образце. Качественные предсказания модели совпадают с экспериментальными результатами [4].

PACS: 42.62.-b

1. ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия фотоиндуцированное образование пространственно-периодических решеток в содержащих жидкие кристаллы (ЖК) композитах привлекало значительный интерес (см., например, [1–3]). Причины такого интереса очевидны и состоят в основном в возможности получения дешевых голографических элементов, переключаемых (или управляемых) при помощи умеренных электрических напряжений (как правило, 10–100 В, см. [1–3]). Традиционный подход к проблеме получения таких решеток [1, 2] состоит в индуцировании пространственно-неоднородной фазовой се-

парации ЖК-компоненты смеси. Она обычно достигается путем фотоиницирования интерференционной картиной лазерного излучения подходящей частоты (сине-зеленая или ближняя УФ часть спектра) процесса полимеризации в смеси ЖК с исходными реагентами. Такой процесс, обычно называемый «лазерным лечением» («laser curing»), приводит к образованию пространственно-периодической структуры (решетки), состоящей в чередовании полос полимера с полосами полимерно-диспергированного жидкого кристалла (ПДЖК).

Хотя дифракционная эффективность таких решеток оказывается достаточно высока [2], вследствие пространственно-неоднородной структуры полос ПДЖК они, как правило, имеют достаточно высокие потери на неупорядоченное рассеяние считывающего решетку излучения. Попытки же избежать таких потерь путем уменьшения капсули-

*С. Umeton, R. Caputo, Dipartimento di Fisica, Università della Calabria, 87036, Arcavacata di Rende, CS, Italia.

**E-mail: sukhov@ipmnet.ru, sukhov@fis.unical.it

рованных капель ЖК до средних размеров, существенно меньших длины волны излучения, приводят к существенному увеличению требуемых значений напряженности управляющих электрических полей (10 В/мкм, [5]).

Однако недавно была экспериментально продемонстрирована возможность принципиально другого подхода к проблеме получения подобных решеток [4]. Именно, оказывается, что в случае, когда указанный процесс полимеризации протекает в смеси ЖК и реагентов, исходно хорошо растворимых друг в друге, оказывается возможным избежать фазовой сепарации как таковой, при этом достигается пространственная модуляция концентрации ЖК-компоненты. В случае достаточной глубины этой модуляции жидкость в ее максимумах претерпевает фазовый переход в ЖК. Таким образом, полученная решетка представляет собой не описанную выше череду полимерных и ПДЖК-полос, а, скорее, полосы однородной ориентированной ЖК-фазы, разделенные полимерными стенками [4]. Поскольку такая решетка не обнаруживает неоднородностей в пределах штриха, потери на рассеяние практически отсутствуют, а требуемое управляющее поле оказывается достаточно низким (3–8 В/мкм [4]).

Зависимости дифракционной эффективности получаемых указанным способом решеток от интенсивности лазерного излучения (т. е. от скорости реакции) и пространственного периода решетки (т. е. от характерного времени диффузии в пределах одного периода) имеют следующие основные качественные черты.

1) Зависимость дифракционной эффективности от интенсивности лазерного излучения проявляет один максимум, причем соответствующее оптимальное значения интенсивности резко возрастает с укорочением периода решетки.

2) Для каждого конкретного набора компонентов смеси существует некоторое предельное значение периода решетки, обычно порядка 0.2 мкм, при котором удается осуществить запись решетки; при более коротких пространственных периодах дифракционная эффективность крайне низка для любых интенсивностей лазерного излучения.

Целью настоящей работы является развитие модели процессов, ответственных за формирование решетки в указанных условиях, включающей рассмотрение реальных химических превращений и процессов массопереноса и способной объяснить эти качественные черты.

2. КАЧЕСТВЕННАЯ ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Прежде всего мы предполагаем, что причина для перераспределения концентрации ЖК из исходно однородного распределения состоит в обычной фиковской диффузии. Однако эта диффузия происходит не во всем объеме образца, а только в его «активной» части, которая еще не занята неподвижными полимерными кластерами (эту часть объема ниже мы называем «пассивным» объемом). В пассивном объеме имеется лишь остаточная концентрация молекул ЖК, примерно определяемая его растворимостью в соответствующем полимере. Остальные молекулы ЖК вытесняются из пассивной части объема в активную, таким образом, концентрация ЖК в активном объеме оказывается выше, чем средняя концентрация во всем объеме, и возрастает по мере роста пассивной части объема. Если теперь принять в внимание, что скорость роста пассивного объема определяется локальной интенсивностью излучения и, следовательно, неоднородна в пределах периода решетки, то оказывается, что концентрация ЖК в активном объеме промодулирована в пределах периода решетки, в отличие от средней концентрации во всем объеме, которая пока изменений не претерпела и осталась однородной. Следовательно, в активном объеме возникает обычная фиковская диффузия, стремящаяся выровнять концентрацию в активном объеме в пределах периода решетки, тем самым промодулировав среднюю концентрацию ЖК, которая и определяет локальные изменения показателя преломления среды.

Одновременно начинается диффузия молекул мономера в обратном направлении, также стремящаяся уравнивать его концентрацию в активном объеме в пределах периода решетки. Таким образом, молекулы ЖК диффундируют в области с минимальной долей пассивного объема, а молекулы мономера — наоборот.

Последний процесс допускает два возможных режима. Именно, если реакция достаточно медленна (для данного периода решетки), то диффузия мономера успевает произойти до его «гибели» в неподвижных полимерных цепях, если же реакция достаточно быстра, то диффузия мономера произойти не успевает. Мы называем эти режимы соответственно случаями «медленного лечения» и «быстрого лечения».

Здесь важно определить, какие именно продукты реакции мы относим к пассивному объему. Короткие полимерные цепи определенно подвижны и,

4) Пространственное перераспределение компонент управляется обычной фиковской диффузией, происходящей, однако, лишь в активном объеме. Равновесное распределение соответствует пространственно-однородным концентрациям подвижных компонент в активном объеме, но не однородным средним концентрациям.

5) Задействованные в реакции радикалы мы рассматриваем как неподвижные с точки зрения диффузии, что оправдано их короткими временами жизни.

6) Концентрация фотоинициатора (см. [6]) однородна и неизменна в ходе реакции. Это означает, прежде всего, что исходная концентрация инициатора C_I предполагается избыточной. Справедливость такого предположения зависит от средней по периоду длины цепи i , тем самым, от интенсивности излучения. Тем не менее в удачном эксперименте по записи решеток это предположение оправдано всегда по следующей причине. Если процесс проведен с недостатком инициатора, в полученном материале останется «сырой» мономер. Однако все используемые мономеры содержат добавки ингибиторов для предотвращения спонтанной полимеризации при хранении. Следовательно, по окончании управляемого фотоиндуцированного процесса радикалы, временно захваченные ингибитором, начнут высвобождаться, что приведет к последующей неуправляемой полимеризации (так называемому «postcuring» — «послелечение», см. [1–3]). Этот процесс, занимающий от нескольких часов до дней, неизбежно ведет к порче морфологии записанной решетки. Поэтому в реальных экспериментах всегда используются смеси с избытком инициатора. Кроме того, наше предположение подразумевает, что молекулы инициатора легко захватываются в пассивном объеме, не вытесняясь в активный. Это не так очевидно, однако есть некие основания надеяться на это ввиду малых размеров молекул инициаторов (обычно это бензофенон и его производные). В любом случае это предположение требуется для возможности аналитического исследования (см. ниже) и может быть рассмотрено как некое «нулевое приближение».

7) Наконец, мы пренебрегаем объемом, занятым радикалами и молекулами инициатора, так как их концентрации весьма низки по сравнению с M и C_N . Это допущение не носит принципиального характера, однако позволяет существенно упростить выкладки.

В рамках перечисленных выше предположений легко устанавливаются как связь между средними

концентрациями компонентов и их же концентрациями в активном объеме (обозначенными дополнительным верхним индексом « f »), так и соответствующие соотношения для скоростей реакции и диффузионных потоков:

$$\begin{aligned} C_L^f &= C_L \frac{1}{1-Y/Z}, \\ M^f &= M \frac{1}{1-Y/Z}, \quad C_I^f = C_I. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь Z — суммарная концентрация молекул:

$$Z = C_L^0 + M^0$$

(индекс «0» относится к начальным условиям до реакции). В (1) для простоты отношение молекулярных объемов мономера (сырого или полимеризованного) и нематика принято равным единице, что близко к истине для реальных веществ. Это допущение также не принципиально, но упрощает выкладки. Выражение для диффузионного потока через единичную поверхность S (см. рис. 1) имеет вид

$$W_D = -D \left(1 - \frac{Y}{Z}\right)^{2/3} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{M}{1-Y/Z}\right). \quad (2)$$

Выражение (2) записано для мономера, но таков же вид потока для любого другого подвижного компонента. Здесь также принято во внимание, что не только активный объем, но и активная часть поверхности S изменяются с ростом Y , поэтому эффективное значение коэффициента диффузии (или подвижности) зависит от Y ; D — истинный коэффициент диффузии в активном объеме, а выражение, стоящее за ним в скобках, описывает модуляцию эффективного значения. Поскольку речь идет о диффузии в активном объеме, не содержащем длинных полимеризованных цепей, в рамках данной модели можно считать коэффициент диффузии D не зависящим от степени полимеризации. В пассивном объеме D определяется степенью поляризации и равен нулю.

Для процесса радикальной полимеризации мы используем ставшую уже классической схему (см., например, [6]):

- 1) $I + h\nu \rightarrow I^*$,
- 2) $I^* \rightarrow 2\dot{R}$,
- 3) $\dot{R} + M \xrightarrow{k_3} \dot{P}_1$,
- 4) $\dot{P}_n + M \xrightarrow{k_4^n} \dot{P}_{n+1}, 1 < n < \infty$,
- 5) $\dot{R} + \dot{R} \xrightarrow{k_5} I$,
- 6) $\dot{R} + \dot{P}_N \xrightarrow{k_6^N} D_N, 1 < N < \infty$,
- 7) $\dot{P}_N + \dot{P}_M \xrightarrow{k_6^{NM}} D_{N+M}, 1 < N + M < \infty$.

Первые две стадии описывают фотовозбуждение инициатора и его диссоциацию на управляющие радикалы (зарождение цепи), стадии 3, 4 — рост полимерных цепочек (продолжение цепи), стадии 5–7 — гибель управляющих радикалов при их рекомбинации друг с другом и полимерными цепочками (обрыв цепи). Следует отметить, что в отличие от обычных цепных реакций, конечный продукт здесь производится не на стадии продолжения цепи, а на стадии ее обрыва (реакции 6, 7).

Для аналитического исследования мы традиционно [6] полагаем константы стадий продолжения и обрыва цепи не зависящими от длины реагирующих радикальных цепочек. Безусловно, для детального предсказания результатов в случае неких конкретных реагентов это предположение не вполне удовлетворительно, особенно для реакций 5 и 7, однако оно также является традиционным при аналитическом рассмотрении. Итак, мы имеем для всех n

$$k_4 = k_3 = k_4^n,$$

для всех N, M

$$k_7 = k_5 = k_6^N = k_7^{NM}.$$

Тогда в рамках обычного приближения квазистационарных концентраций радикалов [6] можно записать

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d\dot{R}}{dt} = gWC_I - k_4\dot{R}C_M - \\ &\quad - k_7\dot{R} \left(\dot{R} + \sum_1^{\infty} \dot{P}_m \right), \\ 0 &= \frac{d\dot{P}_n}{dt} = k_4C_M (\dot{P}_{n-1} - \dot{P}_n) - \\ &\quad - k_7 \left(\dot{R} + \sum_1^{\infty} \dot{P}_m \right) \dot{P}_n, \end{aligned} \quad (3)$$

$$n = 1, \dots, \infty, \quad \text{для } n = 1 \quad P_{n-1} = P_0 \equiv \dot{R}.$$

Здесь g — эффективная константа фотоиндуцированного зарождения цепи. Просуммировав уравнения (3) и приняв во внимание, что $P_{\infty} = 0$, мы получаем для суммы концентраций радикалов

$$X = \dot{R} + \sum_1^{\infty} \dot{P}_m$$

следующее выражение:

$$gWC_I = k_7X^2 \rightarrow X = \frac{1}{k_7} \sqrt{k_7gW(x)C_I}. \quad (4)$$

Из выражения (4) видно, что X зависит лишь от параметров, значения которых в активном объеме совпадают со средними. Таким образом, используя обычное уравнение для скорости истощения мономера

$$\begin{aligned} \frac{dM_f}{dt} &= -k_4M_f \left(\dot{R} + \sum_1^{\infty} \dot{P}_n \right) = -k_4XM_f = \\ &= -\frac{k_4}{k_7} \sqrt{k_7gW(x)C_I} M_f, \end{aligned}$$

легко получить выражение для количества элементарных актов реакции с его участием в активном объеме $V - \Delta V$ (а следовательно, и во всем объеме V , изображенном на рис. 1):

$$dN_M^{ch} = -\frac{k_4}{k_7} \sqrt{k_7gWC_I} \frac{N_M}{V - \Delta V} dt(V - \Delta V).$$

Здесь N_M — полное количество мономерных молекул в элементе V . То же легко переписывается в терминах средних концентраций:

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{k_4}{k_7} \sqrt{k_7gWC_I} M. \quad (5)$$

Теперь нам требуется сформулировать уравнение для динамики роста «концентрации пассивного объема» Y . Последняя представляет собой взятую от наименьшей «неподвижной» длины N_0 сумму концентраций D_N « N -меров», домноженных на соответствующие длины цепочек N :

$$Y(x, t) = \sum_{N_0}^{\infty} ND_N,$$

как описано выше. Скорость производства такого N -мера есть

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_N}{\partial t} &= \frac{k_7}{2} \sum_0^N P_m P_{N-m}, \\ \frac{P_m}{P_{m-1}} &= \frac{1}{1 + k_7X/k_4M} = q, \\ P_m &= X(1 - q)q^m. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь учтены реакции 6 и 7, путем простого взятия суммы не от $m = 1$, а от $m = 0$, причем $P_0 = R$ по определению. Отношение концентраций радикалов с двумя последовательными m является определением параметра q и легко получается из системы (3). Это отношение, хотя и зависящее от времени, не зависит от m . Поэтому P_m в любой данный момент времени образуют убывающую геометрическую прогрессию. Итак, вводя относительные концентрации компонентов

$$\sigma = C_L/Z, \quad \mu = M/Z, \quad \nu = Y/Z,$$

а также безразмерные время и координату

$$\alpha_0 \tau = t, \quad q_0 x = \xi$$

($\alpha_0 = \sqrt{gW_0C_I/k_7}$ — обратное характерное время реакции), получаем следующую систему:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial \tau} - B \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(1 - \nu)^{2/3} \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\mu}{1 - \nu} \right] + \\ + \sqrt{1 + m \sin \xi} \mu = 0, \\ \frac{\partial \nu}{\partial \tau} = \frac{G}{2} (1 + m \sin \xi) \times \\ \times \left[N_0^2 (1 - q) + N_0 (1 + q) + \frac{2q}{1 - q} \right] q^{N_0}, \\ q = \left[1 + \frac{G \sqrt{1 + m \sin \xi}}{\mu} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь

$$\begin{aligned} B = \frac{D(q_0)^2}{\alpha_0} = \frac{4\pi D \sqrt{k_7}}{\sqrt{gW_0C_I} \Lambda^2}, \\ G = \frac{k_7 \alpha_0}{k_4^2 Z} = \frac{\sqrt{k_7 g W_0 C_I}}{k_4^2 Z}. \end{aligned}$$

Начальные условия имеют вид

$$\mu(0, \xi) = \mu_0 = M_0/Z, \quad \nu(0, \xi) = 0. \quad (8)$$

Мы намеренно не включили в систему (7), (8) уравнение материального баланса для концентрации ЖК σ по следующим причинам. Во-первых, система (7), (8) является самосогласованной и может быть решена отдельно. Во-вторых, для рассмотрения временной эволюции концентрации σ необходимо рассматривать динамику производства и диффузии коротких подвижных цепей в соответствии с условием несжимаемости, что чрезвычайно усложнит задачу. С другой стороны, нам требуется найти лишь окончательное стационарное распределение $\sigma(\xi)$, которое полностью определено окончательным распределением $\nu(\xi)$ через условие однородности равновесной концентрации в активном объеме:

$$\sigma = a(1 - \nu(\xi)), \quad \int_0^1 \sigma(\xi) d\xi = \sigma_0 = C_L^0/Z. \quad (9)$$

Нормировочный интеграл в (9) нужен для определения a при данном конечном профиле $\sigma(\xi)$.

Очевидно, что нелинейная система (7), (8) не допускает аналитического интегрирования в общем случае, поэтому мы рассмотрим возможные предельные случаи.

4. ВОЗМОЖНЫЕ РЕЖИМЫ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА

Существует два основных параметра, G и B , которые управляют эволюцией распределения концентраций. Дополнительный параметр N_0 определяется неизменными свойствами данной среды, на которые не могут повлиять условия эксперимента. Он может быть использован как подгоночный параметр для данного исходного состава смеси (имеется в виду набор компонентов, но не их исходные концентрации).

Параметр G , связанный с интенсивностью излучения, управляет как скоростью образования пассивного объема, так и средней по периоду решетки длиной цепи (через начальное значение q_0). Член в квадратных скобках в выражении для q есть не что иное, как «обратная кинетическая длина цепи», т. е. отношение скоростей продолжения и обрыва цепи. Чем меньше величина этого отношения, тем больше q и, следовательно, концентрации радикалов P_m для больших m . Поэтому ни слишком малые (например, порядка 0.01) начальные значения этого параметра, ни слишком большие (например, более 10) не являются удовлетворительными по соображениям, сформулированным выше при качественном рассмотрении задачи.

Параметр B , связанный как с интенсивностью, так и с пространственным периодом решетки, управляет способностью мономера продиффундировать на масштабе периода за время реакции, т. е. управляет переключением процесса из «быстрого» режима в «медленный». «Граница» этих режимов лежит, очевидно, в окрестности $B = 1$.

Отметим еще одно обстоятельство. Выше уже говорилось, что когда параметр B велик (т. е. характерное время диффузии мало), может активизироваться диффузия радикалов, что приведет к «замыванию» решетки. Оценим соответствующее этому эффекту значение B . Для этого опять просуммируем уравнения системы (3), но полагая теперь левые части не равными нулю, а $M = M_0$ (мы рассматриваем начальный этап инициирования, на котором мономер почти не тратится). Тогда для суммы концентраций радикалов X получим

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} = k_7 X_0^2 - k_7 X^2 \rightarrow X(t) = \\ = X_0 \frac{1 - \exp(-\beta t)}{1 + \exp(-\beta t)}, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\beta = \frac{1}{2} \sqrt{k_7 g W C_I} = \frac{k_7}{2k_4} \alpha_0 \sqrt{1 + m \sin \xi},$$

$$X_0 = \sqrt{\frac{gWC_I}{k_7}}$$

— обычное выражение для стационарного значения X . Заметим, что выражение для β совпадает с выражением для обратного характерного времени реакции с точностью до большого множителя $k_7/2k_4$ ($k_7 \gg k_4$, так как реакции обрыва практически безактивационны, в то время как реакции продолжения подразумевают разрыв двойной связи). Отсюда легко заключить, что рассматриваемое время релаксации концентрации радикалов станет соизмеримо с диффузионным при

$$B = k_7/2k_4.$$

Теперь заметим, что B постоянно при постоянном значении $\Lambda^2 \sqrt{W_0}$, и представим себе, что, уменьшая Λ при сохранении оптимального значения интенсивности, мы достигли значения, например,

$$B = 10k_7/2k_4.$$

При этом радикалы активно диффундируют, препятствуя записи решетки. Чтобы выйти из положения при данном значении Λ , т. е. достичь

$$B \approx 0.1k_7/2k_4,$$

необходимо увеличить W_0 на четыре порядка, однако это противоречит требованию не слишком больших значений G (см. выше). Таким образом, комбинация условий $B < k_7/2k_4$ и $G < 10$ (примерно) приводит к следующему ограничению:

$$\Lambda \geq \sqrt{\frac{8\pi^2 D}{k_4 Z}} \approx \Lambda_C, \quad (11)$$

где Λ_C — наблюдаемое экспериментально минимально возможное значение периода решетки для данной смеси, ниже которого решетки не пишутся ни при каких интенсивностях излучения.

На рис. 2 схематически приведены области параметрической плоскости BG , соответствующие проведенному рассмотрению. Несмотря на то, что такая схема является приблизительной, она может быть полезной при выборе экспериментальных условий для записи решеток.

Перейдем теперь к рассмотрению тех предельных случаев, в которых представляется возможным аналитически решить систему (7), (8).

4.1. «Быстрый» режим

В этом случае мы полагаем $B \ll 1$, пренебрегая диффузионным членом в материальном уравнении

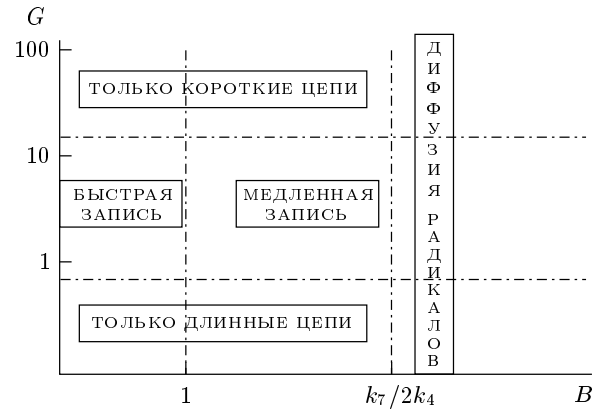


Рис. 2. Схематическая диаграмма возможных режимов записи решетки

для мономера (7). Тогда это уравнение упрощается до следующего:

$$\frac{\partial \mu}{\partial \tau} + \sqrt{1 + m \sin \xi} \mu = 0, \quad (12)$$

откуда для концентрации мономера получаем

$$\mu = \mu_0 \exp(-a\tau), \quad a = a(\xi) = \sqrt{1 + m \sin \xi}. \quad (13)$$

Теперь можно явно проинтегрировать второе уравнение (7). С учетом явного вида

$$q(\tau) = [1 + Ga \exp(a\tau)/\mu_0]^{-1}$$

его можно записать как

$$\frac{d\nu}{dq} = \frac{Ga^2}{2} \left[N_0^2 q^{N_0-1} + N_0 \frac{1+q}{1-q} q^{N_0-1} + \frac{2q^{N_0}}{(1-q)^2} \right].$$

В итоге получаем выражение для конечного распределения ν в виде

$$\nu_\infty = \frac{\mu_0}{2} q_0^{N_0-1} (N_0 + q_0 + 1 - N_0 q_0), \quad (14)$$

$$q(\tau = 0) = q_0, \quad q(\infty) = 0.$$

В случае достаточно малой интенсивности излучения ($G/\mu_0 \ll 1$)

$$\nu_\infty \simeq \mu_0 \left[1 - (N_0 - 1) \frac{Ga}{\mu_0} \right].$$

Таким образом, в соответствии с проведенным выше качественным рассмотрением, модуляция концентрации мономеров $Y(x)$ оказывается слабой при малых интенсивностях излучения. В случае больших интенсивностей ($G/\mu_0 \gg 1$) модуляция также мала из-за малой величины самой концентрации $Y(x)$:

$$\nu_\infty \simeq \frac{\mu_0}{2} (N_0 - 1) \left(\frac{\mu_0}{Ga} \right)^{N_0-1}.$$

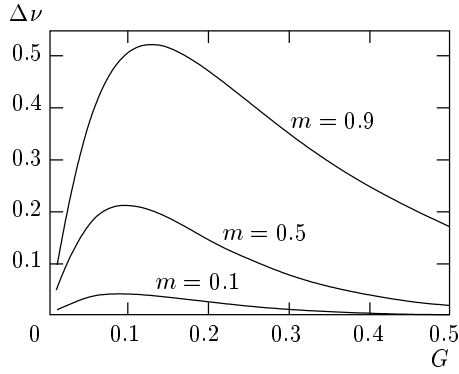


Рис. 3. Зависимость амплитуды модуляции концентрации $\Delta\nu$ от безразмерной интенсивности G для «быстрого» режима. Исходная концентрация мономера $\mu_0 = 0.5$. Представлены кривые для трех значений контраста интерференционной картины m

На рис. 3 приведены зависимости амплитуды модуляции концентрации $\Delta\nu$ от параметра G при $\mu_0 = 0.5$ (типичное экспериментальное значение [4]) и $N_0 = 10$ (на наш взгляд, это реалистичное значение для потери подвижности полимерной цепью), вычисленные по формуле

$$\Delta\nu = \frac{\nu_{max} - \mu_{min}}{2} = \nu_{\infty}(G, \mu_0, a = \sqrt{1+m}) - \nu_{\infty}(G, \mu_0, a = \sqrt{1-m}). \quad (15)$$

Строго говоря, дифракционная эффективность K полученной решетки определяется не этой амплитудой. Реально определяющий дифракционную эффективность параметр — это величина первой пространственной фурье-компоненты ν_{sin} :

$$\nu_{sin} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \nu(\xi) \sin \xi d\xi,$$

$$K \simeq \sin^2 \left(\frac{\pi(n_L - n_M)\nu_{sin}L}{\lambda} \right).$$

Здесь n_L, n_M — показатели преломления, соответственно, чистых нематика и мономера. Однако соответствующие интегралы не берутся аналитически, в то время как формула (15) достаточно верно отражает качественный вид зависимости $K(G)$.

Таким образом, мы видим, что качественные выводы для «быстрого» режима удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами.

В рамках настоящей работы мы не будем проводить дальнейшую детализацию полученных результатов, поскольку количественное сравнение с экспе-

риментальными данными требует как более детальных расчетов зависимостей $\nu_{\infty}(G, B, \mu_0, m)$, так и большого объема дополнительных экспериментальных измерений.

4.2. «Медленный» режим

К сожалению, аналитическое рассмотрение (т. е. непосредственное решение системы (7)) этого режима в общем случае провести не удастся. Мы рассмотрим простейший случай для выяснения качественного характера влияния диффузии на результирующую дифракционную эффективность решетки (см. качественное рассмотрение выше). Такое рассмотрение возможно лишь в рамках теории возмущений. Именно, мы полагаем

$$B \ll 1, \quad \mu = \mu_F + \mu_1, \quad \nu = \nu_F + \nu_1,$$

индекс « F » относится к решению для «быстрого» режима ($B = 0$), а $\mu_1, \nu_1 = O(B)$ — поправки первого порядка теории возмущений. Линеаризуя систему (7) по μ_1, ν_1 и B , легко получить следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_1}{\partial \tau} + a(\xi)\mu_1 &= \hat{D}(\mu_F), \\ \frac{\partial \nu_1}{\partial \tau} &= \left. \frac{\delta F}{\delta \mu} \right|_{\mu_F} \mu_1 = f(\mu_F)\mu_1. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь \hat{D} — диффузионный оператор из первого уравнения (7), действующий на решения $\mu(\tau, \xi)$ и $\nu(\tau, \xi)$ в случае «быстрого» режима, F обозначает правую часть второго уравнения (7). Общий вид решения системы (16) очевиден:

$$\nu_1 = \int_0^{\tau} d\tau_1 f(\mu_F) \exp(-a\tau_1) \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \hat{D}(\mu_F) \exp(\tau_2).$$

Принимая во внимание, что

$$\nu_{1\infty} = \int_0^{\infty} d\tau \frac{\partial F}{\partial \tau} \int_0^{\tau} d\tau_1 \hat{D}(\mu_F(\tau_1)) \frac{1}{a\mu_F(\tau_1)},$$

получаем для конечной модуляции

$$f(\mu_F) \exp(-a\tau) = \left. \frac{\delta F}{\delta \mu} \right|_{\mu_F} \frac{d\mu_F}{d\tau} \frac{1}{a\mu_0}.$$

Интегрирование этого выражения по частям дает (с учетом явного вида $F(\mu_F) = \partial\nu_F/\partial\tau$ и $F(\infty) = 0$):

$$\nu_{1\infty} = \int_0^{\infty} d\tau \frac{\partial \nu_F}{d\tau} \frac{\hat{D}(\mu_F)}{a\mu_F}. \quad (17)$$

Из-за сложного вида $\hat{D}(\mu_F)$ может оказаться невозможным аналитически вычислить интеграл (17) в общем случае. Однако, например, при больших интенсивностях ($G/\mu_0 \gg 1$) q оказывается малым ($q \ll 1$) с самого начала процесса, поэтому $\nu_\infty \ll \mu_0$. В этом случае выражение для $\hat{D}(\mu_F)$ существенно упрощается:

$$\hat{D}(\mu_F) \approx B \left[\left(\tau \frac{\partial a}{\partial \xi} \right)^2 - \tau \frac{\partial^2 a}{\partial \xi^2} \right],$$

тогда

$$\begin{aligned} \nu_{1\infty} = & -\frac{1}{a} \frac{\partial^2 a}{\partial \xi^2} \int_0^\infty \frac{\partial \nu_F}{\partial \tau} \tau d\tau + \\ & + \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial \xi} \right)^2 \int_0^\infty \frac{\partial \nu_F}{\partial \tau} \tau^2 d\tau. \end{aligned} \quad (18)$$

Подставив в (18) явный вид $\partial \nu_F / \partial \tau$, легко получить

$$\frac{\nu_{F\infty}}{\nu_{1\infty}} \simeq -\frac{B}{N_0 a^2} \frac{\partial^2 a}{\partial \xi^2}. \quad (19)$$

Второй из интегралов (18) является величиной порядка $1/N_0$ по сравнению с первым, поэтому при записи выражения (19) мы его опустили.

Допустим теперь, что глубина модуляции интерференционной картины мала, $m \ll 1$. В таком случае соответствующие фурье-компоненты легко рассчитываются:

$$\begin{aligned} (\nu_{F\infty})_{sin} & \simeq (N_0^2 - 1) \frac{\mu_0 m}{4} \left(\frac{\mu_0}{G} \right)^{N_0 - 1}, \\ (\nu_{1\infty})_{sin} & \simeq -\frac{B}{N_0} (\nu_{F\infty})_{sin}. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь индекс «sin» означает первую пространственную фурье-компоненту величины, стоящей перед ним в скобках.

Таким образом, мы приходим к выводу (конечно, не вполне строгому ввиду множественности сделанных допущений), что «включение» диффузии мономера при приближении к «медленному» режиму приводит к уменьшению дифракционной эффективности решетки (различные знаки $(\nu_{F\infty})_{sin}$ и $(\nu_{1\infty})_{sin}$ в (20)).

Перейдем к результатам численных расчетов для произвольных значений m и B .

4.3. Численное моделирование процесса

Численное решение системы (7), (8) проводилось для близких к экспериментальным значениям исходной концентрации мономера $\mu_0 = 0.5-0.9$ и глубины

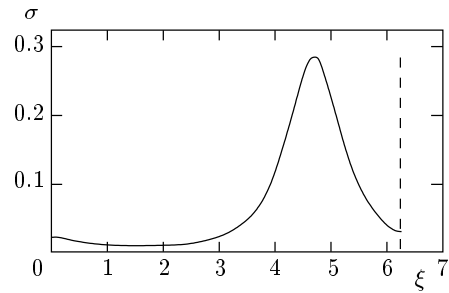


Рис. 4. Типичный профиль $\sigma(\xi)$ — результат численного решения системы (7), (8)

модуляции интерференционной картины $m = 0.9$ (в реальных экспериментах m практически было равно единице, однако такой контраст картины «плох» для численных методов из-за особенностей в точках с нулевой интенсивностью). Для численного решения системы уравнений использовались явная и неявная четырехточечные схемы. Типичный результирующий профиль $\sigma(\xi)$ представлен на рис. 4. Как и следовало ожидать, он существенно несинусоидален, поэтому в дальнейшем мы будем оперировать амплитудой F и фазой φ первой фурье-компоненты этого профиля. Именно указанная амплитуда ответственна за дифракционную эффективность решетки, а фаза описывает возможный пространственный сдвиг решетки показателя преломления относительно интерференционной картины. Результаты в виде зависимостей амплитуды F и фазы φ от параметра B при различных значениях параметра G представлены на рис. 5. В соответствии с предварительными выводами предыдущего раздела зависимость $F(B)$ оказалась убывающей. Особо отметим, что убывание тем более резкое, чем больше значение параметра G . Сравним кривые, соответствующие $G = 0.1$ и $G = 0.2$ на рис. 5а. Они пересекаются при $B \approx 2$. Отсюда можно сделать следующий качественный вывод: если при малых B (длинные периоды решетки) из двух интенсивностей (соответствующих двум приведенным значениям G) с точки зрения дифракционной эффективности предпочтительней окажется меньшая, то при больших B — большая. Этот вывод соответствует упомянутому выше экспериментальным результатам о росте оптимальной интенсивности при укорочении периода решетки.

Что касается зависимости $\varphi(B)$, то ненулевые значения направленного фазового сдвига решетки относительно интерференционной картины выглядят из общих соображений несколько странно, поскольку исходная постановка задачи была симмет-

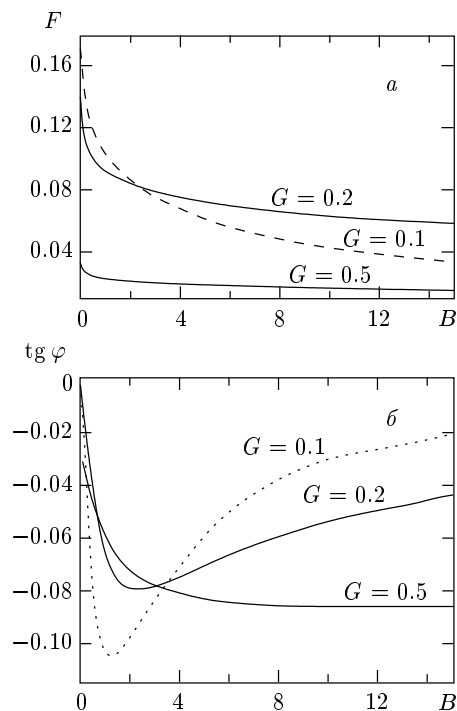


Рис. 5. Зависимости амплитуды F (а) и фазы φ (б) от параметра B при различных значениях параметра G

рична и не содержала полярных осей. Однако следует иметь ввиду, во-первых, существенную нелинейность системы (7), (8), устойчивость которой еще предстоит исследовать, а во-вторых, экспериментальные результаты [7] по наблюдению направленного энергообмена записывающих волн в процессе полимеризации. Такой энергообмен, как известно, характерен для фоторефракции (см., например, [8]) и возможен лишь в случае ненулевых φ . Так что качественные физические причины ненулевых сдвигов решетки на сегодня не ясны, и этот вопрос нуждается в дополнительном исследовании.

5. ВЫВОДЫ

Таким образом, можно констатировать, что предложенная модель объемно ограниченной диффузии качественно адекватна наблюдаемым результатам. Первичное аналитическое рассмотрение выявляет способность указанной модели объяснять все основ-

ные качественные черты нетривиальных экспериментальных зависимостей дифракционной эффективности, получаемых в ЖК-содержащих полимерных композитах, от интенсивности записывающего излучения и периода решетки.

В настоящее время проводится дальнейшее количественное сопоставление предсказаний модели с экспериментальными результатами, требующее дополнительных измерений и расчетов. Следует отметить, что описанная модель основана на реальной кинетике молекулярных превращений и массопереноса и практически не содержит абстрактных подгоночных параметров. Тем самым она может быть эффективно использована не только для объяснения полученных результатов, но и для предсказания оптимальных условий записи решеток в конкретных материалах.

Авторы признательны Д. Дука, В. Лазареву, С. Нерсияну и Г. Чиппароне за полезные обсуждения. Работа была поддержана Европейским фондом регионального развития в рамках проекта «Progetto Sud INFM», подпроект FESR-UME.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, and T. J. Bunning, *Chem. Mater.* **5**, 1533 (1993).
2. R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, and L. V. Natarajan, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1074 (1994).
3. R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, T. J. Bunning, and W. W. Adams, *J. Nonlinear-Opt. Phys. & Materials* **5**, 89 (1996).
4. R. Caputo, A. V. Sukhov, and C. Umeton, *J. Molec. Mat.* **12**, 192 (1999).
5. P. S. Drzaich, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific Publishers, Singapore (1995).
6. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (1987), p. 717.
7. A. V. Sukhov, N. V. Tabirian, and C. Umeton, private communication.
8. P. Gunter and J. P. Huignard, *Photorefractive Materials and Their Applications*, Springer Verlag, Berlin (1989).