

*На правах рукописи*

ШУХИНА Ксения Леонидовна

**АНАЛИЗ ЛОКАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В АЗОСОДЕРЖАЩИХ  
ПОЛИМЕРАХ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И  
ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Специальность 01.04.05 – оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Казань — 2018

Работа выполнена на кафедре оптики и нанофотоники ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель: **Фишман Александр Израилович**

доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Института физики ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Официальные оппоненты: **Чикишев Андрей Юрьевич**

доктор физико-математических наук, доцент, профессор Международного учебно-научного лазерного центра ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

**Кацюба Сергей Александрович**

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет» (МПГУ), г. Москва

Защита состоится «26» апреля 2018 г. в 15 ч. 20 мин. на заседании диссертационного совета Д.212.081.07 при ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008. г. Казань ул. Кремлевская, д. 16а, ауд. 110.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета (Казань, Кремлевская, д. 35). Электронная версия размещена на официальных сайтах ВАК при Министерстве образования и науки РФ ([vak2.ed.gov.ru](http://vak2.ed.gov.ru)) и Казанского (Приволжского) федерального университета ([krfu.ru](http://krfu.ru)).

Автореферат разослан \_\_\_\_\_

Ученый секретарь диссертационного совета:

д.ф.-м.н., профессор

Камалова Д.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В последние десятилетия не снижается интерес к исследованию полимерных материалов с введенными в них fotocувствительными группами атомов – хромофорами. Такие материалы способны изменять под действием света свои физико-химические свойства, форму и размеры. Благодаря этому полимеры, допированные или функционализированные азобензольными хромофорами, широко используются на практике в оптических устройствах для записи и хранения информации, в поляризационно-оптических элементах, в устройствах преобразования частоты, молекулярных переключателях и т.д.

В таких устройствах ключевым фактором, определяющим их применимость, является релаксационная стабильность полимерной матрицы, которая определяется локальной подвижностью полимерных цепей.

Локальная подвижность в полимерных материалах связана с релаксационными свойствами полимерной цепи – способностью полимера, выведенного из состояния равновесия, возвращаться в это состояние. Эта способность определяется совокупностью всех типов молекулярного движения возможных в полимере. Локальная подвижность в полимерах широко исследуется различными зондовыми методами, в которых используются спиновые, фотохромные, конформационные и другие зонды. В последнем из перечисленных методов выводы о локальной подвижности полимера и величине свободного объема делаются на основании исследований конформационной динамики малых молекул (зондов), внедренных в полимер. Высокая информативность колебательной спектроскопии при изучении строения и свойств молекул в сочетании с простотой экспериментальных методик делает его привлекательным при исследовании локальной подвижности в низкомолекулярных соединениях и полимерах методом конформационных зондов.

Возможности управления ориентацией хромофоров (допированных или ковалентно присоединенных к основной цепи полимера) с помощью света и регистрации оптического дихроизма по колебательным спектрам формируют

предпосылки разработки новых подходов исследования релаксационных переходов в стеклообразных светочувствительных полимерах с помощью методов колебательной спектроскопии.

Подвижность поверхностного слоя хромофорсодержащей полимерной пленки возникает при воздействии на нее сфокусированным лазерным излучением. Это позволяет управлять формой фотоиндуцированных поверхностных структур и создавать разнообразные технологические устройства на основе хромофорсодержащих полимеров. Для создания поверхностных структур с заданными свойствами необходимо понимание механизмов возникновения деформаций, в частности, причин фотоиндуцированного размягчения поверхностного слоя полимера. Эффективными методами исследования формы возникающих структур и их физических свойств являются методы зондовой микроскопии. В частности, метод сканирующей тепловой микроскопии позволяет построить температурную карту с высоким ( $< 100$  нм) пространственным разрешением.

Таким образом, расширение возможностей колебательной спектроскопии при исследовании релаксационных переходов в хромофорсодержащих полимерах, а также экспериментальное изучение природы их подвижности в сфокусированных лазерных полях, имеет важное фундаментальное и прикладное значение и является *актуальным* направлением в современной физике и материаловедении.

**Целью диссертационной работы** является экспериментальное изучение релаксационных переходов и их влияния на фотоиндуцированную ориентацию азополимеров методами колебательной спектроскопии, а также определение степени фотоиндуцированного нагрева поверхности тонких полимерных плёнок в световых пучках высокой интенсивности ( $\sim 1$ кВт/см<sup>2</sup>) методами зондовой микроскопии. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать локальную подвижность в эпоксиаминном полимере, функционализированном азохромофорами (ОАХФ), методом конформационных зондов.

2. Установить механизм возникновения фотоиндуцированного дихроизма в полимерах, допированных и функционализированных азобензольными хромофорами в широком интервале температур.

3. Разработать методику определения температуры вторичного релаксационного перехода в азополимерах по зависимости фотоиндуцированного ИК дихроизма от температуры.

4. Определить величину фотоиндуцированного нагрева азополимерной пленки ОАХФ, освещаемой резонансным и нерезонансным лазерным светом высокой интенсивности.

#### **Научные положения выносимые на защиту:**

1. Температура и природа вторичного релаксационного перехода в эпоксиаминных азополимерах могут быть определены по конформационной динамике малых молекул, внедренных в полимер.

2. Температура вторичного релаксационного перехода в полимерах, функционализированных азохромофорами, может быть определена по температурной зависимости величины фотоиндуцированного ИК дихроизма.

3. Нагрев азополимерной пленки при освещении сфокусированным резонансным излучением высокой интенсивности (до  $1 \text{ кВт/см}^2$ ) не влияет на размягчение поверхностного слоя пленки при создании фотоиндуцированных структур.

#### **Научная новизна:**

1. Температура и природа вторичного релаксационного перехода в азополимерах впервые определены по конформационной динамике внедренных в полимер молекул.

2. Разработана методика определения температуры вторичного релаксационного перехода в азополимерах по температурной зависимости фотоиндуцированного ИК дихроизма.

3. Впервые экспериментально получены температурные профили поверхности азополимерной пленки в перетяжке лазерного пучка с субволновым ( $< 100$  нм) разрешением. Показано, что изменение температуры поверхности не играет существенной роли при образовании фотоиндуцированных деформаций на поверхности азополимерной пленки.

**Практическая значимость работы.** Впервые показано, что при температуре вторичного релаксационного перехода возможно существенное увеличение скорости дезориентации фотоориентированных хромофорсодержащих полимеров. Это следует учитывать при их использовании в качестве устройств оптической памяти.

Разработана экспериментальная методика определения вторичного релаксационного перехода в функционализированном хромофорами полимере по температурной зависимости дихроичного отношения ИК полос поглощения хромофора. Этот подход расширяет спектр методов исследования релаксационных переходов в фоточувствительных полимерах.

Впервые с высоким пространственным разрешением экспериментально измерена температура поверхности азополимерной пленки, помещенной в лазерный пучок. Полученные результаты способствуют более глубокому пониманию механизмов образования фотоиндуцированных структур на поверхности пленки.

**Методы исследования.** В настоящей диссертационной работе использовались методы спектроскопии УФ и видимого диапазона, ИК-Фурье спектроскопии, комбинационного рассеяния света, атомно-силовой микроскопии и сканирующей тепловой микроскопии.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена использованием современного сертифицированного экспериментального оборудования, воспроизводимостью экспериментальных результатов, комплексным сочетанием разнообразных экспериментальных методов исследования с теоретическими расчетами, согласием ряда полученных результатов с данными других методов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 10 международных и 8 всероссийских конференциях: XVII – XX международная молодежная научная школа **Когерентная оптика и оптическая спектроскопия** (КФУ, Казань, 2013 – 2016 г.); XX – XXIII Всероссийская конференция **Структура и динамика молекулярных систем** (Яльчик, Йошкар-Ола, 2013 – 2016 г.); IX – XI международная научная школа **Наука и инновации** (Яльчик, Йошкар-Ола, 2014 – 2016 г.); XII Международный **Конгресс по микроскопии** (Эгер, Венгрия, 2015 г.); XIII – XV Всероссийский молодежный **Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике** (ФИАН, Самара, 2015 – 2017 г.); II Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых **Материалы и технологии XXI века** (КФУ, Казань, 2016 г.); V международная конференция **Атомистическое моделирование функциональных материалов** (Центр фотохимии РАН, Москва, 2016 г.).

**Публикации по теме диссертационной работы.** По материалам диссертации опубликовано 17 работ. Из них 7 статей в журналах, рекомендуемых ВАК и 10 статей в сборниках тезисов и трудах конференций.

**Личный вклад автора.** Все приведенные экспериментальные результаты были получены и обработаны лично автором или при его непосредственном участии. Численные расчеты производились так же при участии автора. Автор принимал активное участие в обсуждении результатов исследования и формулировке выводов, подготовке результатов к публикации и их апробации на научных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка авторских публикаций по теме диссертации, списка литературы, включающего 141 наименование, и приложения. Объем диссертационной работы составляет 121 страницу, включая 51 рисунок и 8 таблиц.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В §1.1 **первой** главы приводятся классификации азохромофоров и методы их введения в полимер. §1.2 посвящен описанию методов исследования локальной подвижности в полимерах, одним из которых является метод конформационных зондов, используемый в данной работе.

Подробное описание метода конформационных зондов приведено в §1.3. Суть этого метода заключается в том, что в исследуемый образец вводится небольшое количество низкомолекулярного, конформационно-неоднородного вещества (зонда), слабо взаимодействующего с полимером. Исследуя изменения конформационной динамики молекул-зондов, можно получить информацию о наноструктуре свободного объема и связанной с ним локальной подвижности макромолекул.

В §1.4 описаны свойства объекта исследования (эпоксидный полимер, функционализированный хромофорами DO3 (Disperse Orange 3) – ОАХФ (рисунок 1) [1,2]), выбранных конформационных зондов (1,2-дихлорэтан (ДХЭ) и хлорциклогексан (ХЦГ)) и экспериментальная техника.

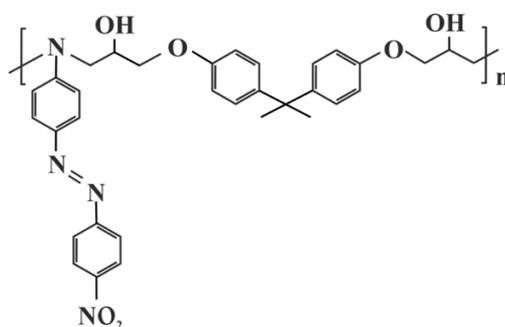


Рисунок 1. Структура молекулы ОАХФ

Экспериментальные результаты исследования конформационной динамики зондов в ОАХФ обсуждаются в §1.5. На рисунке 2 приведен характерный график температурной зависимости отношения оптических плотностей ИК полос поглощения двух конформеров ДХЭ (транс (*t*) и гош (*g*)). Наличие излома на графике указывает на замораживание конформационной динамики зонда при

температуре  $T_f$ . Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве зонда ХЦГ.

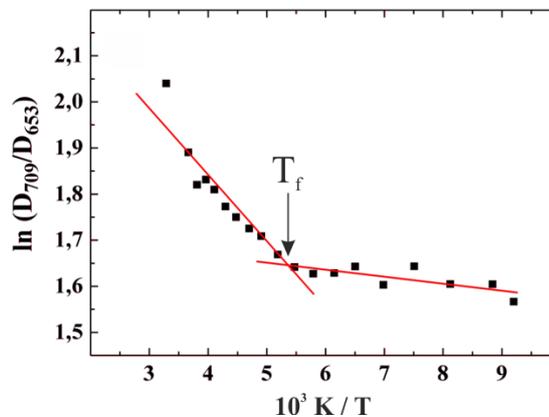


Рисунок 2. Зависимость  $\ln(D_{709}/D_{653})$  от  $T^{-1}$  полос ИК поглощения ДХЭ

Замораживание конформационных переходов в зондах означает, что при температуре  $T_f$  в ОАХФ исчезают элементы свободного объема с размером большим, чем активационный объем зонда ( $V^\ddagger$  (ДХЭ) =  $24 \text{ \AA}^3$ ,  $V^\ddagger$  (ХЦГ) <  $35 \text{ \AA}^3$ ). Температура  $T_f$  совпадает с температурой  $T_\beta$   $\beta$ -релаксационного перехода в ОАХФ, полученной методом диэлектрической спектроскопии [3]. Полученные нами данные о замораживании подвижности зондов при температуре  $T_\beta$  и сравнение активационных объемов зондов с активационными объемами структурных элементов азополимера позволяют сделать вывод, что при  $\beta$ -релаксационном переходе в ОАХФ происходит замораживание подвижности бензольных колец в основной и боковой цепях азополимера.

В §2.1 – 2.2 **второй** главы описывается явление фотоселекции хромофоров (эффект Вейгерта), обсуждаются механизмы возникновения фотоиндуцированного дихроизма в азополимерах [4] и методы его детектирования. Краткий обзор методов исследования подвижности в хромофорсодержащих полимерах по спектрам поглощения приведен в §2.3.

В §2.4 описаны объекты исследования и методики анализа фотоиндуцированного дихроизма методами оптической спектроскопии в ИК, УФ и видимом диапазоне и спектроскопии КР.

§2.5 и 2.6.1 посвящены исследованию доминирующего механизма возникновения фотоиндуцированного дихроизма в полиметилметакрилате (ПММА), допированном хромофорами DO3, и в ОАХФ по оптическим спектрам УФ и видимого диапазона в интервале температур от  $-20^{\circ}\text{C}$  до температуры стеклования полимера.

Наличие изобестической точки на УФ-видимых спектрах, полученных при релаксации фотоиндуцированного дихроизма, свидетельствует о том, что основным механизмом возникновения дихроизма является накопление хромофоров в цис-форме, а ее отсутствие – о доминировании механизма фотоориентации. Показано (рисунок 3), что в ПММА, допированном хромофорами DO3, механизм появления фотоиндуцированного дихроизма зависит от температуры: при  $T < 0^{\circ}\text{C}$  возникновение дихроизма обусловлено накоплением хромофоров в цис-конформации; а при  $T > 60^{\circ}\text{C}$  доминирующим механизмом возникновения фотоиндуцированного дихроизма является фотоориентация хромофоров, возникающая благодаря многократным транс-цис-транс переходам. В области температур от 0 до  $60^{\circ}\text{C}$  оба указанных механизма дают вклад в образование фотоиндуцированного дихроизма.

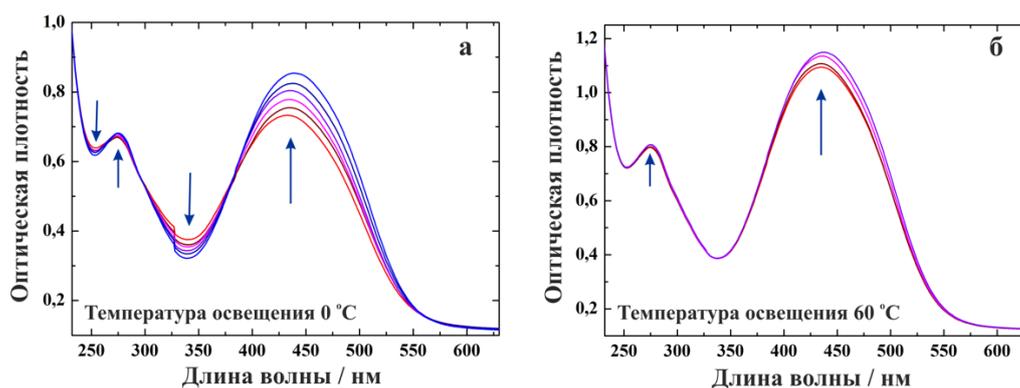


Рисунок 3. Спектры поглощения DO3:ПММА в УФ-видимом диапазоне после освещения при температурах освещения  $T_{осв} = 0^{\circ}\text{C}$  (а) и  $T_{осв} = 60^{\circ}\text{C}$  (б). Стрелки указывают направления изменений спектров со временем

Аналогичные исследования релаксации фотоиндуцированного дихроизма в ОАХФ по спектрам поглощения в УФ и видимом диапазоне показали, что

основным механизмом возникновения дихроизма при температурах  $T_{\text{осв}} > 0^\circ\text{C}$  является фотоориентация хромофоров.

В §2.6.2 с помощью поляризационной ИК-Фурье спектроскопии исследовался механизм релаксации фотоотиндуцированного дихроизма в ОАХФ. Анизотропия оптического поглощения характеризуется величиной дихроичного отношения ИК полос поглощения  $d = (D_{ZZ} - D_{ZX}) / (D_{ZZ} + 2D_{ZX})$  [5], где  $D_{ZZ}$  и  $D_{ZX}$  – оптические плотности ИК полос поглощения при параллельном и перпендикулярном направлении поляризаций излучения накачки и зондирующего ИК излучения, соответственно. Температурная зависимость дихроичного отношения, каждая точка которой получена в фотостационарном состоянии, приведена на рисунке 4 (кружки).

Для описания зависимости дихроичного отношения от температуры нами предложена следующая модель. Представим общую концентрацию хромофоров как сумму:  $n = n_{\text{ц}} + n_{\parallel} + 2n_{\perp} + n_{\parallel}^* + 2n_{\perp}^*$ , где  $n_{\text{ц}}$  – концентрация хромофоров в цис-конформации,  $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp}$  – концентрации хромофоров, ориентированных параллельно и перпендикулярно поляризации накачки, соответственно,  $n_{\parallel}^*$  и  $n_{\perp}^*$  – концентрации хромофоров, возникших в результате транс-цис-транс перехода и находящихся в окружении упруго деформированной матрицы. Механические напряжения, возникающие в полимере при ориентации хромофоров, снижают величину активационного барьера  $U_{\sigma}$  перехода ( $n_{\parallel}^*, n_{\perp}^* \rightarrow n_{\parallel}, n_{\perp}$ ).

Решая систему кинетических уравнений для фотостационарного состояния, получено уравнение для дихроичного отношения:

$$d \approx a_1 + a_2 e^{\frac{U_{\sigma}}{k_B T}}, \quad (1)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – коэффициенты,  $k_B$  – постоянная Больцмана. В предположении независимости от температуры величины  $U_{\sigma}$  теория не дает удовлетворительного описания экспериментальной кривой (рисунок 4 – сплошная линия). Зависимость  $d(T)$  может быть хорошо описана, если предположить, что  $U_{\sigma}$  зависит от температуры, существенно меняясь в области релаксационного перехода:

$$U_{\sigma}(T) = \frac{U_{\sigma 0}}{e^{(T-T_{\beta})/\Delta T_{\beta+1}}}, \quad (2)$$

$\Delta T_\beta$  – ширина температурного интервала релаксационного перехода,  $T_\beta$  – температура вторичного релаксационного перехода. Результаты моделирования представлены на рисунке 4 пунктирной линией (коэффициенты корреляции составили 0,998 и 0,999 для ИК полос поглощения 1340 и 1600  $\text{см}^{-1}$ , соответственно) Температура релаксационного перехода, определенная из этой модели, составила  $57 \pm 6$  °С и  $67 \pm 12$  °С при анализе полос 1340 и 1600  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. В пределах ошибок эта температура совпала с температурой  $\beta_1$  – релаксационного перехода в ОАХФ, полученного методом диэлектрической спектроскопии [3].

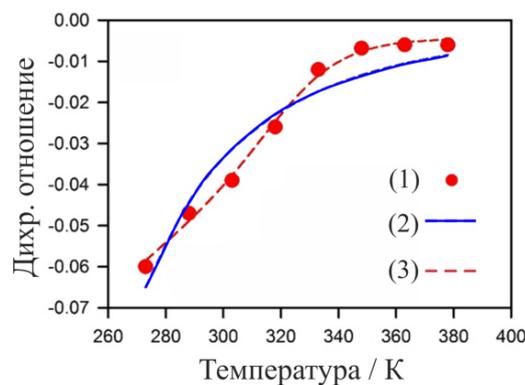


Рисунок 4. Температурная зависимость дихроичного отношения полосы 1340  $\text{см}^{-1}$  ОАХФ в фотостационарном состоянии: (1) эксперимент, (2)  $U_\sigma$  не зависит от

температуры, (3)  $U_\sigma(T) = \frac{U_{\sigma 0}}{e^{(T-T_\beta)/\Delta T_\beta + 1}}$

В §2.7 показано, что температура вторичного релаксационного перехода может быть определена из температурной зависимости дихроичного отношения ИК полос поглощения при непрерывном освещении образца.

В §2.8 представлены результаты исследования зависимости степени деполаризации  $\rho$  линии КР 1138  $\text{см}^{-1}$  от температуры. Фотоориентированное состояние в каждой температурной точке создавалось при одинаковом времени экспозиции. Зависимость  $\rho(T)$  так же отражает наличие релаксационного перехода

в ОАХФ: при температуре  $T_{\beta_1}$  наблюдается характерный излом, который свидетельствует о возрастании тепловой дезориентации хромофоров.

**Глава 3** посвящена исследованию нагрева азополимерной пленки при создании фотоиндуцированных структур, возникающих на поверхности азополимеров [6,7]. В §3.1 в кратком литературном обзоре описываются основные механизмы возникновения поверхностных структур и обозначается проблема, связанная с отсутствием экспериментальных данных о величине фотоиндуцированного нагрева поверхности полимерной пленки.

В §3.2 описана экспериментальная техника, используемая для определения температуры нагрева хромофорсодержащих пленок с пространственным разрешением  $< 100$  нм в сильно сфокусированном лазерном пучке.

В §3.3 представлены результаты исследования лучевой прочности полимера в сильном лазерном поле с помощью спектроскопии КР. Показано, что характерным признаком появления деструктивных изменений является возникновение линии  $1130 \text{ см}^{-1}$ . Необратимые изменения в спектрах могут быть связаны с фотоокислением образца на воздухе или разрывом связи Ph-NO<sub>2</sub>. Пороговые значения интенсивности лазерного света, при которых возникает деструкция азополимерной пленки, составили  $I_n = 0,7$  и  $8 \text{ кВт/см}^2$  при воздействии излучением с  $\lambda = 532$  и  $633$  нм, соответственно.

Результаты измерения температуры поверхности полимерной пленки на стеклянной подложке в перетяжке лазерного луча с использованием модуля сканирующей тепловой микроскопии (СТеМ) приведены в §3.4. На рисунке 5 показаны температурные профили пленки ОАХФ при освещении излучением с длиной волны  $532$  (квадраты) и  $633$  нм (кружки) при интенсивностях накачки меньше пороговых значений. Кривыми 1 и 3 показаны результаты моделирования нагрева пленки с использованием осесимметричной функции источника тепла с гауссовым профилем. При освещении пленки излучением с  $\lambda = 633$  нм теоретические данные хорошо описывают экспериментальные результаты. При облучении пленки резонансным излучением с  $\lambda = 532$  нм результаты моделирования оказались сильно завышены (пунктирная линия (1) на рисунке 5).

Это может быть связано с тем, что часть хромофоров ориентируется перпендикулярно поляризации поля и перестает поглощать излучение. Чтобы учесть этот факт, введен коэффициент  $m$ , описывающий долю хромофоров, поглощающих излучение в фотостационарном состоянии. Наилучшее согласие теоретических и экспериментальных результатов достигается при  $m = 0,42$  (сплошная линия 2 на рисунке 5).

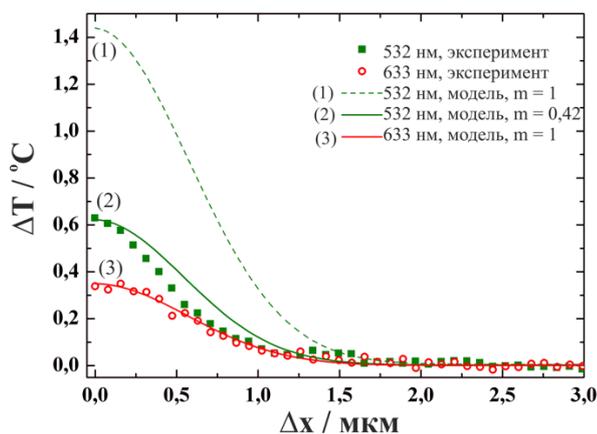


Рисунок 5. Температурный профиль пленки ОАХФ, полученный с помощью СТеМ. Квадраты:  $\lambda = 532$  нм,  $I = 630$  Вт/см<sup>2</sup>; кружки:  $\lambda = 633$  нм,  $I = 800$  Вт/см<sup>2</sup>.

Сплошными и пунктирной линиями обозначены результаты моделирования

Очевидно, что незначительный нагрев пленки в сфокусированном пучке резонансного излучения не может оказать существенного влияния на размягчение азополимера при формировании поверхностных структур.

В **заключении** приведены основные результаты и выводы:

1. При температуре  $\beta$ -релаксационного перехода замораживаются конформационные переходы в молекулах-зондах ДХЭ и ХЦГ, внедренных в ОАХФ. При этой температуре прекращается вращательная подвижность бензольных колец в основной и боковой цепях азополимера.
2. Определены механизмы возникновения фотоиндуцированного дихроизма в полимерах, допированных и функционализированных хромофорами DO3. В системе DO3:ПММА при температуре  $T < 0^\circ\text{C}$  дихроизм возникает преимущественно вследствие накопления молекул DO3 в цис-

конформации; при  $T > 60$  °С доминирующим механизмом возникновения фотоиндуцированного дихроизма является фотоориентация молекул DO3. В ОАХФ доминирующим механизмом возникновения дихроизма во всем исследованном диапазоне температур ( $0^\circ\text{C} < T < 130^\circ\text{C}$ ) является фотоориентация хромофоров.

3. Разработаны методики определения температуры вторичного релаксационного перехода в полимерах, функционализированных хромофорами, по изменению величины фотоиндуцированного дихроизма с температурой.
4. Установлено, что при резонансном облучении фотоиндуцированный нагрев азополимерной пленки, находящейся на стеклянной подложке, в перетяжке лазерного луча не превышает  $0,6$  °С при интенсивностях излучения  $\sim 1$  кВт/см<sup>2</sup>. Фотоиндуцированный нагрев не вызывает размягчения поверхностного слоя при образовании обратимых фотоиндуцированных поверхностных деформаций.

### **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Статьи в рецензируемых журналах:

A1. FTIR investigation of molecular mobility in glassy epoxy-amine oligomers with azo-chromophores / K.L. Nefedyeva, A.I. Fishman, M.Y. Balakina, T.A. Vakhonina // Journal of physics: Conference Series. – 2013. – Vol. 478, №. 1. – P. 012023.

A2. TERS microscopy as a probe for visualizing the orientation of chromophores embedded in the glassy polymers / K.L. Nefedyeva, S.S. Kharintsev, A.I. Fishman and M.Kh. Salakhov // Journal of physics: Conference Series. – 2014. – Vol. 560. – P. 012004.

A3. Исследование фотоиндуцированного нагрева азо-полимерной пленки с помощью сканирующей тепловой микроскопии / К.Л. Нефедьева, С.С. Харинцев, А.И. Фишман, А.Б. Ремизов // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т.18, № 17. – С. 17-19.

А4. Фото-ориентация азокрасителя в стеклообразном полимере с помощью оптического электро-полинга / С.С. Харинцев, А.М. Алексеев, К.Л. Нефедьева, А.И. Фишман, Е.А. Филиппова // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2015. – №10. – С.23-36.

А5. Нефедьева, К.Л. Исследование деформаций и нагрева азо-полимерной пленки в лазерном луче с помощью сканирующей зондовой микроскопии / К.Л. Нефедьева, С.С. Харинцев, А.И. Фишман // Физическое образование в вузах. – 2016. – Т.22, №1. – С. 152-158.

А6. Шухина, К.Л. Исследование локальной подвижности азо-полимеров по колебательным спектрам хромофоров / Шухина К.Л., Фишман А.И., Харинцев С.С. // Фотоника – 2017. – Т. 62, №2. – С. 56-61.

А7. Effect of secondary relaxation transitions on photo-induced anisotropy in glassy azobenzene-functionalized polymers / Kharintsev S.S., Shukhina K.L., Fishman A.I., Saikin S.K. // Journal of Materials Chemistry C – 2017. – Vol. 5. – P. 6828-6833.

Тезисы и материалы конференций:

А8. Исследование конформационной подвижности 1,2-дихлорэтана и хлорциклогексана в стеклообразных эпоксиаминных олигомерах с азохромофорами методом ИК-Фурье спектроскопии / К.Л. Нефедьева, А.И. Фишман, Т.А. Вахонина, М.Ю. Балакина // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: сборник статей. – Казань: Казанский университет, 2013. – С. 152 -155.

А9. Исследование релаксационных переходов в стеклообразных эпоксиаминных полимерах методами ИК-Фурье спектроскопии / К.Л. Нефедьева, А.И. Фишман, Т.А. Вахонина, М.Ю. Балакина // Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2013. – С. 97.

А10. Ориентация нелинейно-оптических хромофоров в сильно-сфокусированном лазерном поле / К.Л. Нефедьева, С.С. Харинцев, А.И. Фишман, М.Х. Салахов // Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2014. – С. 165.

A11. Влияние тепловых эффектов на формирование фотоиндуцированных деформаций в азополимерных пленках / К.Л. Нефедьева, С.С. Харинцев, А.И. Фишман, М.Х. Салахов // Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. – С. 81.

A12. Thermal effects on photo-induced surface deformations in azo-benzene polymer thin films / K.L. Nefedyeva, S.S. Kharintsev, A.I. Fishman, M.Kh. Salakhov // 12<sup>th</sup> Multinational Congress on Microscopy: abstracts. – Eger, Hungary, 2015. – P. 571-572.

A13. Нефедьева, К.Л. Исследование температуры азо-полимерной пленки в перетяжке лазерного луча с помощью сканирующей тепловой микроскопии / К.Л. Нефедьева, С.С. Харинцев, А.И. Фишман // XIII Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике: сборник конкурсных докладов. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. Лебедева Российской академии наук, 2015. – С. 135-141.

A14. Нефедьева К.Л. Исследование локальной подвижности в фотоориентированных азо-полимерных пленках методами колебательной спектроскопии / Нефедьева К.Л., Фишман А.И. // XX Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем": сборник тезисов. – Москва: ИФХЭ РАН, 2016. – С. 94.

A15. Шухина К.Л. Изучение локальной подвижности полимеров по колебательным спектрам фотохромных зондов / Шухина К.Л., Фишман А.И. // II Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века»: сборник тезисов, Казань: КФУ, 2016. – С. 364.

A16. Шухина К.Л. Исследование локальной подвижности азо-полимеров по колебательным спектрам хромофоров / Шухина К.Л., Фишман А.И., Харинцев С.С. // XIV Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике: сборник трудов конференции 8-12 ноября 2016. - Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, – 2016. – С.148-154.

A17. Шухина К.Л. Исследование механизмов возникновения фотоиндуцированного дихроизма в азосодержащих полимерных пленках / Шухина К.Л., Фишман А.И., Харинцев С.С. // XV Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике: сборник трудов конференции 14-18 ноября 2017. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, – 2017. – С.210-216.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Second-order nonlinear optical response of the epoxy-based thin films with azo-chromophores / T.A. Vakhonina, S.M. Sharipova, N.V. Ivanova, O.D. Fominykh et al // Proc. of SPIE. – 2011. – Vol. 7993. – P. 799307.
2. Nonlinear-optical properties of epoxyamine-based thin films / T.A. Vakhonina et al // Mendeleev Commun. – 2011. – Vol.21, № 2. – P. 75-76.
3. Dielectric spectroscopy and molecular dynamics of epoxy oligomers with covalently bonded nonlinear optical chromophores / N.A. Nikonorova et al // Chem. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 552. – P. 114-121.
4. Sekkat, Z. Photoreactive Organic Thin Films / Z. Sekkat, W. Knoll // Academic Press: Amsterdam, 2002. – 560 p.
5. Воробьев А.Х. Экспериментальные методы химии высоких энергий / А.Х. Воробьев; под общ. ред. М.Я. Мельникова. – М.: Изд-во МГУ, 2009. – 824 с.
6. Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films / S. Bian, J.M. Williams, D.Y. Kim, L. Li et al // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 86, № 8. – P. 4498-4508.
7. Rochon, P. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films / P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 66, № 2. – P.36-138.