

Специализиран научен съвет
по физика на кондензираната материя при ВАК

Марио Тонев Иванов

Изследвания на фотоанизотропията
на поляризационно чувствителни
материали

АВТОРЕФЕРАТ
на
дисертация
за присъждане на научна степен
"Доктор"

София
1996

Защитата на дисертационния труд ще се състои на от часа в зала на ИФТТ, на разширено заседание на СНС по физика на кондензираната материя при ВАК. Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в библиотеката на ИФТТ.

Българска Академия на Науките
Централна Лаборатория за Оптичен Запис и
Обработка на Информацията

Марио Тонев Иванов

Изследвания на фотоанизотропията
на поляризационно чувствителни
материали

АВТОРЕФЕРАТ
на
дисертация
за присъждане на научна степен
"Доктор"

научен ръководител
ст.н.с. д-р Л. Николова

София
1996

Дисертантът работи в Централна Лаборатория за Оптичен Запис и Обработка на Информацията. Изследванията от дисертационния труд са извършени в същата лаборатория.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Научния семинар на ЦЛОЗОИ-БАН, проведен на 20 февруари 1996г. (протокол 314)

Автор: Марио Тонев Иванов
Заглавие: Изследвания на фотоанизотропията на
поляризационно чувствителни материали

Тираж: 70 бр.

Излиза от печат на:

Увод

Фотоанизотропните материали се характеризират с това, че придобиват (или си променят) анизотропия под влиянието на поляризирана светлина. Това дава принципно нови възможности при използването им за оптичен запис. При интерференция на две вълни с ортогонални поляризации отсъства амплитудна модулация, поради което със средствата на традиционната холография не може да бъде регистрирана информацията за поляризацията на обектната вълна. Използването на поляризационно чувствителни материали, позволява да запишем и тази информация. По такъв начин поляризационната холография е действително "пълнен запис" — метод за регистриране и възпроизвеждане на всички характеристики на светлинното поле. Средствата на поляризационната холография дават възможност за решаване на недостъпни допреди задачи, например по изследване на молекулните, стереохимични структури на ред вещества, задачи възникващи при хидро и аеродинамични експерименти, задачи по обработка на оптична информация в които въвеждането на допълнителния параметър, състояние на поляризация, увеличава съществено информационния капацитет на носителя [4]. Съществуват приложения за детектиране на лабораторни вибрации, за устройства за контрол и стабилизация на оптични маси, за установяване на малки, бавни транскации, ротации, температурни ефекти [2]. Поляризационната холография дава възможност за изследване на напрегнатото състояние, което е недостъпно при скаларния метод на холографска интерферометрия [4]. На основата на фотоанизотропни материали се създават нови холографски оптични елементи. Такива са например дифракционните решетки с периодично променлива анизотропия, които могат да разделят пространствено компонентите на поляризацията на падащата върху тях светлина.

ЦЕЛ на настоящата дисертация е разработване на експериментални методи за изследване на индуцирана фотоанизотропия и с тяхна помощ, намиране на подходящи среди и условия за реализация на обратим и архивен поляризационен запис, изясняване на физическите процеси, които протичат при това. За изпълнение на тази цел са дефинирани следните задачи:

1. Да се реализира фотополяриметър, с възможност за едновременно определяне на четирите параметъра на Стокс на монохроматична светлина. Да се оценят скоростните характеристики на прибора и грешката на

измерванията. На основата на фотополяриметъра, да се разработят експериментални методи за измервания в реално време на линейно и кръгово двулъчепречупване и дихроизъм и да се създаде необходимият управляващ софтуер.

2. Да се изследва фотоиндуцираната оптична анизотропия (дихроизъм и двулъчепречупване) в AgCl емулсионни слоеве, влиянието на сенсibiliзатори и на допълнителна химична обработка с цел получаване на стабилни поляризационни холографски решетки.

3. Да се изследва фотоанизотропията на твърди разтвори азобагрило/полимер и кополимер — азобагрило/течно кристален полиестер с цел изясняване на ролята на типа на възбуждащата поляризация, и типа на полимерната матрица при поляризационните взаимодействия.

Представяне на работата

Изследванията, приложени в този дисертационен труд са извършени в ЦЛОЗОИ-БАН и са докладвани в 12 публикувани и изпратени за печат научни публикации.

Структура и обем на дисертацията

Дисертацията се състои от увод, поставяне на целите, пет глави и изводи. Първа глава има обзореен характер. В глава II е разгледано устройството и характеристиките на реализирания от нас поляриметър за едновременно определяне на параметрите на Стокс на светлината, а оттам фотоиндуцираната анизотропия в материалите. В Глава III са описани изследванията ни върху фотоанизотропия на сребърно хлоридни емулсионни слоеве, като среди за необратим холографски запис. Глава IV е посветена на изследванията ни върху твърди разтвори на азобагрила в полимерна матрица — материали, подходящи за обратим поляризационен запис и особено интересни поради високите стойности на фотоанизотропията. Глава V. отразява изследванията на линейна и кръгова анизотропия в кополимерен материал (азобагрило + течнокристален полиестер)—материали, подходящи за архивен запис. В заключението са посочени основните приноси. Дисертацията съдържа 133 страници, включващи 62 фигури, 3 таблици и 102 литературни източници + 12 на автора.

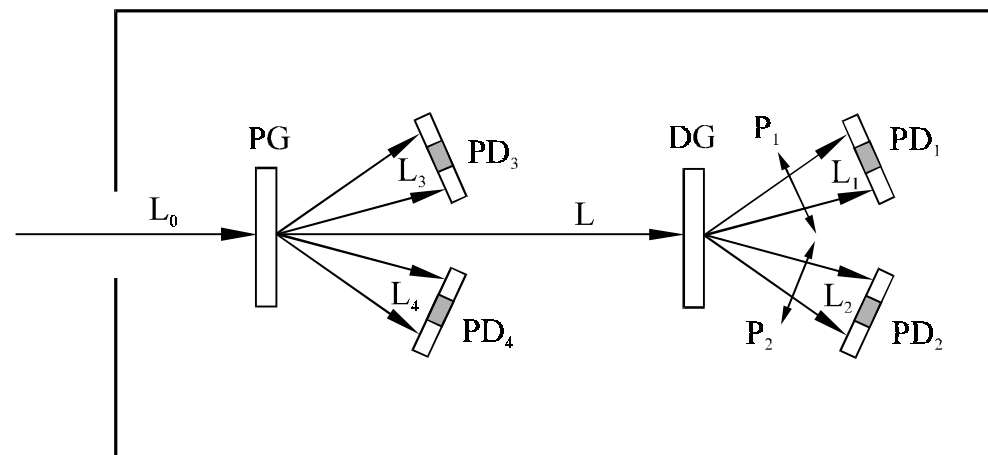
В автореферата е спазена номерацията на формулите и фигурите от дисертацията.

В обзорната **I глава** е направен преглед на основните групи фотоанизотропни материали — неорганични, течни и твърди разтвори на багрила, течни кристали и др. Посочени са специфичните предимства и характерните особености на тези материали за поляризационен оптичен запис, както и максимално постигната анизотропия и практически приложения.

II. Поляриметрични методи за измерване на фотоиндуцираната анизотропия в материалите.

Измерването на фотоиндуцираната анизотропия в материалите е непосредствено свързано с измерването на поляризацията на светлината. Когато знаем състоянието на поляризация на един лъч, наречен четящ (или пробен), преди и след преминаването му през изследвания образец, ние можем да определим анизотропните характеристики на материала — дихроизъм и двулъчепречупване. В един първоначално изотропен образец при облъчване със светлина с определен интензитет, поляризация и дължина на вълната (възбуждащ лъч) се предизвиква оптична анизотропия, която променя поляризацията на четящия лъч. Състоянието на поляризация на светлината се описва напълно от четирите параметъра на Стокс. Те са реални числа с размерност на интензитет. След кратък преглед на описаните в литературата прибори за измерване на поляризацията на светлината е разгледано устройството на разработвания от нас поляриметър за едновременно определяне на всички параметри на Стокс на светлината.

През осемдесетте години са конструирани поляриметри, [57] с една принципна новост — четирите параметъра могат да бъдат определени едновременно, чрез едновременно измерване на 4 сигнала от фотоприемници, без пренастройка и движещи се части в системата. Най-общо, връзката между измерените от фотоприемниците данни $I = (I_1, I_2, I_3, I_4)$ и вектора на Стокс се дава с матричното уравнение: $I = F \cdot S$, където F е 4×4 матрица, характеризираща свойствата на поляриметъра. Ще я наричаме апаратна матрица. На практика е необходимо експериментално определяне на F — калибриране на прибора. За целта трябва да се зададат външно четири различни известни поляризации на входния лъч, така че да се определят еднозначно 16-те елемента на F . След това се изчислява обратната матрица F^{-1} и ползвайки $S = F^{-1} \cdot I$ (8), приборът е готов за измервания.



Фиг. 13. Принципна схема на фотополяриметър с поляризационна дифракционна решетка

На фигура 13 е показана принципната схема на предложението от Тодоров и Николова [53] спектрофотополяриметър. Входният лъч L_0 попада отначало върху поляризационна дифракционна решетка PG. Лъчите, дифрактирани в $+1$ и -1 дифракционни порядъци се измерват от линейните фотоматрици PD_3 и PD_4 . Лъчът L пада върху нискочестотна дифракционна решетка DG, след което дифрактиралите от нея лъчи в $+1$ и -1 порядъци преминават през поляризаторите P_1 и P_2 , и се измерват от фотоприемници PD_1 и PD_2 . Оста на пропускане на P_1 е в равнината на падане, а оста на пропускане на P_2 е под 45° спрямо нея. PG представлява поляризационна холографска решетка — запис на интерференчната картина получена от две ортогонални кръгови поляризации (лява и дясна) във фотоанизотропен материал [65]. Тя има свойството да разделя пространствено лявата и дясна кръговополяризовани компоненти на падащата върху нея светлина. По време на работата върху дисертацията реализирахме едновълнов вариант на поляриметър съгласно горната принципна схема [a1,a9,a12]. Използвахме поляризационна решетка, произведена от нас, с пространствена честота 1000mm^{-1} и дифракционна ефективност 1.5% в спектралния диапазон $550\div 800\text{nm}$. DG е решетка, също произведена в ЦЛОЗОИ, с честота $< 300\text{mm}^{-1}$ и дифракционна ефективност $\eta = 30\%$. Използваните детектори са PIN фотодиоди, с активна площ $8 \times 8\text{mm}$. Сигналите

се подават към 12 битов (4096 нива) аналогово-цифров преобразувател (ADC). Той има 16 независими канала, което дава възможност за включване на допълнителни фотоприемници, за измерване например на отразената светлина от изследваните образци, за контрол стабилността на лазерите и др. Максималната честота на дискретизация е 20kHz. Данните постъпват в персонален компютър. Създадени са компютърни програми за събиране и обработка на данните. Към описаната конфигурация в някои от експериментите се включва и цифрово-аналогов преобразувател (DAC), което дава възможност за софтуерно управление на изпълняващи устройства, напр. фотозатвор.

Ако въведем коефициенти на пропорционалност k_1, k_2, k_3, k_4 и означим токовете на съответните приемници с i_1, i_2, i_3, i_4 , можем да напишем:

$$\begin{aligned} I_l &= k_3 i_3 \\ I_r &= k_4 i_4 \\ I_0 &= I_l + I_r = k_3 i_3 + k_4 i_4 \\ I_x &= k_1 i_1 & I_{+45^\circ} &= k_2 i_2 \\ I_y &= I_0 - I_x = k_3 i_3 + k_4 i_4 - k_1 i_1 & I_{-45^\circ} &= I_0 - I_{+45^\circ} = k_3 i_3 + k_4 i_4 - k_2 i_2 \end{aligned} \quad (10')$$

където $I_x, I_y, I_{+45^\circ}, I_{-45^\circ}, I_l, I_r, I_0$ са интензитетите на компонентите на светлината с линейна поляризация в x, y направление, под ъгъл $\pm 45^\circ$ спрямо x направлението, лява и дясна кръгови поляризации и общият интензитет. Ползувайки дефиницията за параметрите на Стокс (S_i), можем да ги изразим така:

$$\begin{aligned} S_0 &= I_0 = k_3 i_3 + k_4 i_4 \\ S_1 &= I_x - I_y = k_1 i_1 - (k_3 i_3 + k_4 i_4 - k_1 i_1) = 2k_1 i_1 - k_3 i_3 - k_4 i_4 \\ S_2 &= I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ} = k_2 i_2 - (k_3 i_3 + k_4 i_4 - k_2 i_2) = 2k_2 i_2 - k_3 i_3 - k_4 i_4 \\ S_3 &= I_r - I_l = k_4 i_4 - k_3 i_3 \end{aligned} \quad (10'')$$

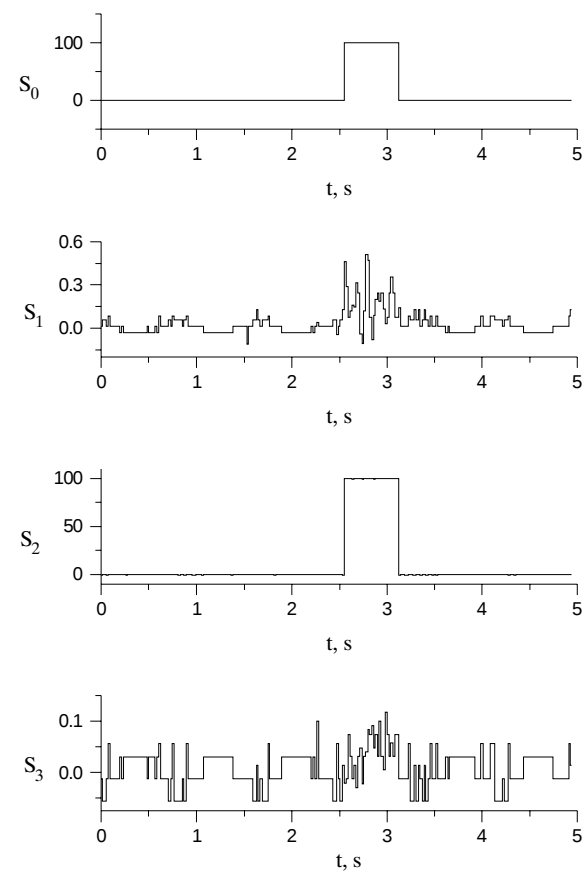
Тези изрази за параметрите на Стокс, представляват матричното уравнение (8) и следователно матрицата $\mathbf{F}^{-1}$, обратна на апаратната матрица $\mathbf{F}$, има вида:

$$\mathbf{F}^{-1} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & k_3 & k_4 \\ 2k_1 & 0 & -k_3 & -k_4 \\ 0 & 2k_2 & -k_3 & -k_4 \\ 0 & 0 & k_3 & -k_4 \end{vmatrix} \quad (11)$$

За калибриране е необходимо **само едно** измерване на четирите тока от фотодетекторите, когато в прибора попада светлина с интензитет I_0 с известна дължина на вълната и линейна поляризация с направление на трептене в хоризонталната (OXZ) равнина. Тогава $k_1 = I_0/I_1, k_2 = I_0/2I_2, k_3 = I_0/2I_3, k_4 = I_0/2I_4$ (13). Това прави прибора много удобен за работа тъй като не изисква сложни манипулации. Линейната поляризация, както е известно може да бъде зададена с по-голяма точност отколкото конкретна елиптична или кръгова поляризация. Така се получава по-голяма точност в определянето на елементите на апаратната матрица, което е важно свойство на този поляриметър.

Направена е оценка на разделителната способност на прибора по време. Тя зависи единствено от електрониката: фотодетектори, операционни усилватели след тях, аналогово-цифров преобразувател, компютър. В случая, когато е необходима максимална скорост, данните се натрупват в суров вид в оперативната памет на компютъра и еволюцията на вектора на Стокс във времето се пресмята по (8) след приключване на експеримента. В други случаи е възможно пресмятанията, а дори и графично представяне на резултатите да се извършва в реално време. Двата случая са реализирани програмно от нас. Максималната честота на дискретизация на използвания аналогово-цифров преобразувател е 20kHz и следователно минималното време за едно измерване (на 4 канала) при нас би могло да бъде $4 \times 50 \text{ms} = 0.2 \text{ms}$. На практика, поради характеристиките на използваните операционни усилватели, може да се счита, че това време е $\approx 10 \text{ms}$. В дисертацията е показана регистрираната реакция в четирите канала в отговор на правоъгълен светлинен импулс. Програмно е зададено време между отделните измервания $\Delta t = 3 \text{ms}$. Има малка разлика между времевите константи на четирите канала — в най-лошия случай фронтът на правоъгълния импулс се представя от $3\Delta t < 10 \text{ms}$. На фиг. 15 са показани измерените параметри на Стокс, в случая когато входният импулс има линейна поляризация с азимут 45° . Тя дава представа за времевата стабилност на прибора — за такова състояние на поляризация параметрите S_1 и S_3 трябва да са нули; на практика максималното отклонение е 0.5%.

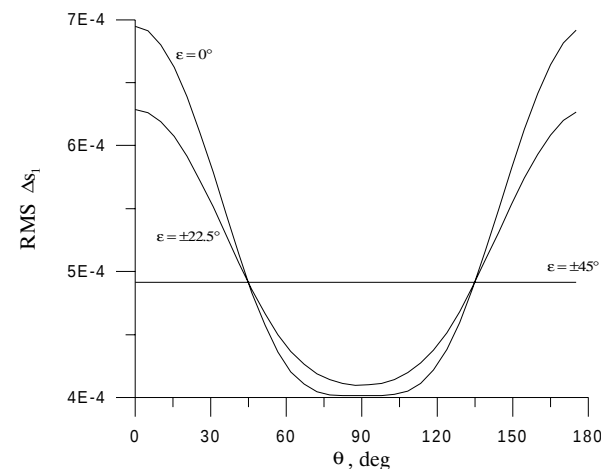
За оценка на грешката, която внася отклонение ± 1 нива на ADC в изчисленията стойности на параметрите на Стокс е приложена следната техника [66]: От ε и θ — елипсометричните параметри елиптичност и азимут се смята векторът на Стокс. За дадено ε се изчислява съответният вектор $I(\varepsilon, \theta) = I(\theta)$



Фиг. 15. Измерени стойности на параметрите на Стокс при подаване на правоъгълен импулс с линейна поляризация с азимут 45° .

ности. Фигура 16 показва RMS на Δs_1 . В дисертацията са дадени RMS и за S_2 , S_3 . Може да бъде построена графика на максималните стойности на грешките в зависимост от ϵ , когато $0 \leq \theta \leq 180^\circ$. Такава графика е показана на фиг. 19. Кривите, представящи грешките на S_1 и S_2 съвпадат и имат максимална стойност 7×10^{-4} (при $\epsilon = 0^\circ$). Приборът на Azzam и др. [66] дава 3.4 пъти по-висока стойност, а за S_3 , — 5.5 пъти по-висока (при $\epsilon = -45^\circ$). По същия начин е оценена и систематичната грешка в определянето на елементите на апаратната

според формула (7). Той се състои от четирите тока, които би регистрирал съответният прибор при измерване поляризацията на светлина с параметри ϵ и θ . При това, с някаква стъпка θ заема пълния интервал от стойности $0 \leq \theta \leq 180^\circ$. В така получените вектори $I(\theta)$ се внася пертурбация спрямо истинската стойност. След това по формула (8) се намира вектора на Стокс, в който е включена въведената грешка, $S' = F^{-1}[I_{(\epsilon, \theta)} + \Delta I]$. Пресмятат се отклоненията на нормираните ($s_i = S_i/S_0$) параметри на Стокс, $\Delta s_{(\epsilon, \theta)} = s' - s$. Те са $3^4 = 81$ съответно на различните възможни пертурбации на вектора I . Пресмята се средно-квадратичното отклонение (RMS) на тези 81 стой-

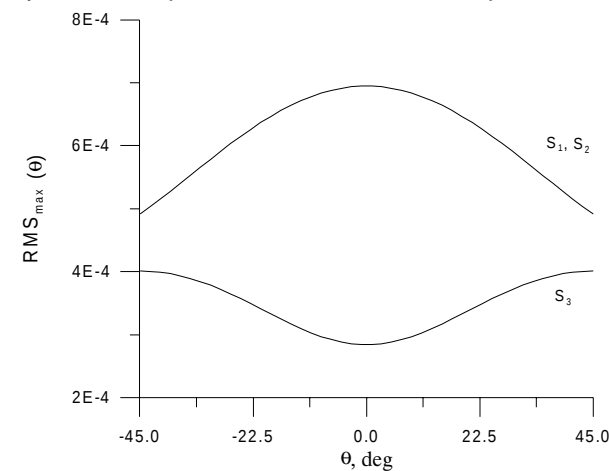


Фиг. 16. Средно квадратично отклонение на Δs_1 в зависимост от азимута θ и елиптичността ϵ .

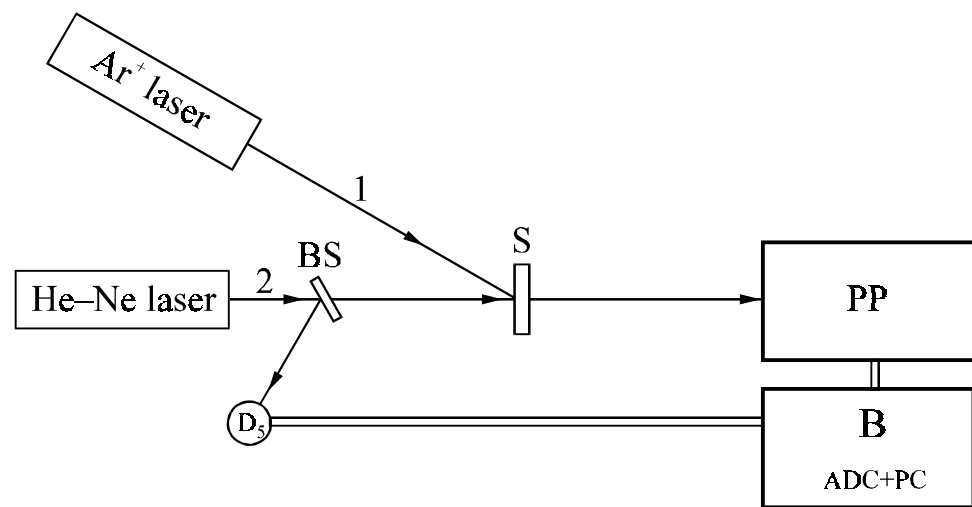
Схема на опитната постановка, която сме използвали е показана на фиг. 21. Лъч 1 служи за индуциране на фотоанизотропия и има линейна поляризация с известен азимут. Измерваният лъч, 2 също е с предварително известна линейна поляризация. След преминаването през образца S , тази поляризация търпи промяна, която се измерва от прибора през определени интервали. BS е разцепител на лъча, който изпраща част от сигнала към фотоприемника D_5 за контрол на интензитета на He-Ne лазер, PP е фотополариметър, а с В е означена като един блок системата за на-

матрица, поради грешка в калибриращата поляризация, по азимут — $\theta_c = 0.1^\circ$ и елиптичност $\epsilon_c = 1 \times 10^{-4}$. Резултатите са показани графично в дисертацията и се вижда че максималните грешки са около 5×10^{-6} за S_1 , 7×10^{-3} за S_2 , 3.5×10^{-6} за S_3 .

Едно от възможните приложения на разработения от нас фотополариметър е изследването на фотоиндуцирана оптична анизотропия в различни материали и изменението ѝ във времето.



Фиг. 19. Максималните стойности на средно квадратичното отклонение на $\Delta s_1, \Delta s_2, \Delta s_3$ в зависимост от азимута θ при различни стойности на ϵ .



Фиг. 21. Поляриметрична схема за измерване на фотоиндуцирана анизотропия в образци

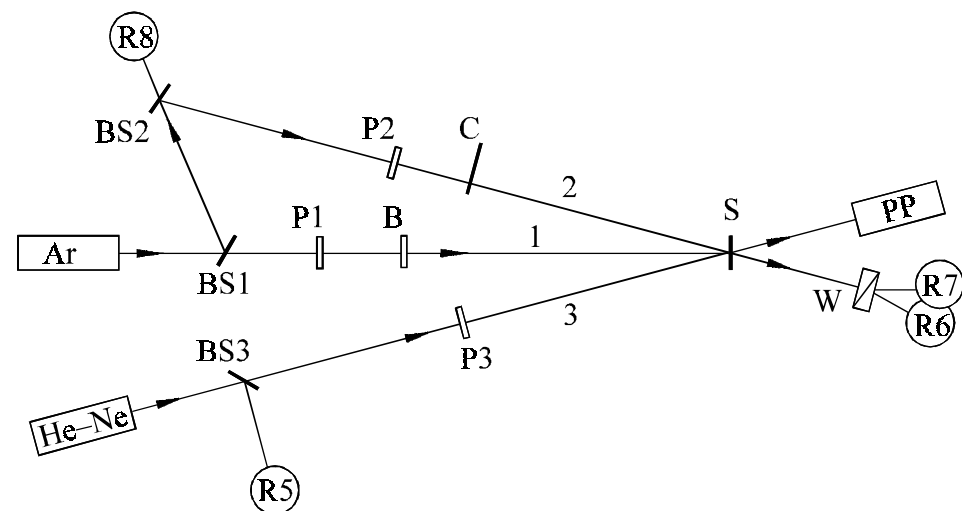
групване и обработка на данните — аналогово-цифрови преобразуватели (ADC) и персонален компютър (PC). От параметрите на Стокс, използвайки формулите [64]:

$$\Delta D = D_{par} - D_{ort} = \lg \frac{S_0 + S_1}{S_0 - S_1} \quad \text{Дихроизъм}$$

$$\Delta n = \frac{\lambda \delta}{2\pi d}; \quad \delta = \arctan \frac{S_3}{S_0} \quad \text{Двулъчепречупване} \quad (16)$$

определяме дихроизма ΔD и двулъчепречупването Δn . D_{par} , D_{ort} са оптичните плътности в направление съответно успоредно и перпендикулярно на електричния вектор на възбуждащата светлина, δ е фазовата разлика между обикновения и необикновения лъч. Разработена е и схема за едновременно измерване на фотоиндуцирани кръгово двулъчепречупване и дихроизъм в червената област на спектъра. Тя е подобна на описаната, но възбуждането се осъществява от кръгово поляризиран лъч от Ar лазер. Отново от 4-те параметъра на Стокс се определят едновременно кръговият дихроизъм и двулъчепречупването. Разработили сме и схема, която освен това мери и дихроизъм в синята област на спектъра (фиг. 24). Образецът се облъчва от линейно или

кръгово поляризиран лъч 1 от Ar^+ лазер с $\lambda=488\text{nm}$. Една част от него е отклонена чрез разцепители BS1, BS2 и след преминаване през поляризатора P2, също попада върху образца (лъч 2). След преминаване през образца този лъч попада върху призма на Воластон – W. Тя е разположена така че осите и да склочват ъгъл 45° с направлението на поляризация на лъча 2. Изходящите от нея два лъча попадат върху фотоприемници R6, R7. Лъч 3 от He-Ne (или друг с излъчване в червената област) лазер, линейно поляризиран след поляризатора P3, също попада върху образца, а след това във фотополариметъра. Направленията на поляризацията на пробните лъчи 2 и 3 склочват ъгъл 45° спрямо направлението на поляризация на лъч 1. На базата на данните от R6 и R7 се пресмята фотоиндуцираният дихроизъм (при линейна анизотропия) за $\lambda=488\text{nm}$, а от четирите параметъра на Стокс — фотоиндуцираните дихроизъм и ДЛП за $\lambda=633\text{nm}$. R5 и R8 са нормировъчни фотоприемници, чрез които се коригира евентуалната нестабилност в излъчването на лазерите. С е фотозатвор, който под управление на софтуера се отваря за 0.1сек. По такъв начин се избягва влиянието на мерещия Ar лъч върху фотопроцесите. В случаите, когато при облъчване с $\lambda=633\text{nm}$ също се предизвиква фотопроцес, такъв фотозатвор може да се постави и на пътя на He-Ne мерещ лъч. Същата постановка може



Фиг. 24. Поляриметрична схема за измерване на фотоиндуцирана анизотропия на две дължини на вълната

да се използва за измерване кинетиката на кръгова фотоанизотропия. Данните от R_g , R_r могат да се използват и за определяне на оптичната активност. От тях можем да пресметнем само S_0 и S_1 , но когато за $\lambda = 488$ няма кръгов дихроизъм то $T_l = T_r$ и можем да определим оптичната активност:

$$\alpha = \frac{\varphi_l - \varphi_r}{2} = \frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{S_1}{S_0}\right) \quad (21)$$

Реализиран е и вариант на схемата от фиг. 24, при който приемниците R6, R7 измерват не преминала, а отразената от образеца светлина. Това дава възможност за пресмятане на показателите на пречупване n_{par} и n_{ort} , съответно в направление успоредно и перпендикулярно на възбуждащата светлина, ползвайки формулите на Френел.

Освен основната програма за събиране и визуализация на данните, бяха разработени и още някои необходими програми:

- Програма, която извежда на екрана и опреснява през 0.1s текущите параметри на Стокс, азимут и елиптичност на елипсата на поляризация, малка и голяма полуос.
- Програма, която изчислява и рисува елипсата на поляризация през 0.1s. Не ни е известен друг прибор (система), който да рисува в реално време елипсата на поляризация.
- Програма, разновидност на основната, която редом със събирането на сурови данни, в реално време пресмята и рисува една от оптичните характеристики на изследвания образец, например оптичната плътност или анизотропното фазово закъснение δ . Така в хода на експеримента могат да се променят условията и веднага да се наблюдава резултата. Това е особено полезно при по-продължителни експерименти.

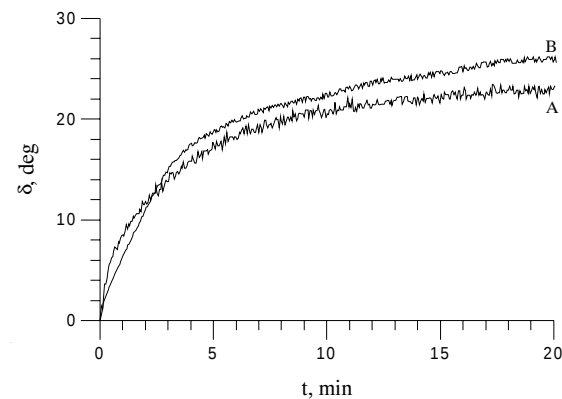
• Програма за статично измерване поляризационните оптични свойства на даден образец — δ , D_{par} , D_{ort} , ΔD , D_{av} . За кратко време осъществява 1000 измервания на параметрите и намира средната им стойност. Изчислява се нормалната дисперсия и относителната статистическа грешка в определянето на всеки параметър.

В някои от вариантите на програмите, е включено и управление на фотозатвор (посредством цифрово-аналогов преобразувател) с цел да се ограничи влиянието на измерващия лъч върху изследваните фотопроцеси.

III. Изследване на фотоиндуцираната анизотропия и запис на поляризационни дифракционни решетки в AgCl емулсионни слоеве

Тези среди дават възможност за необратим холографски запис и по този начин формиране на оптични елементи с интересни поляризационни свойства. Такива елементи са поляризационните холографски дифракционни решетки записани с две кръгови поляризации. Изведена е формула за дифракционната ефективност на амплитудно фазови решетки от този тип, която позволява да се оценяват достижимите ефективности ако са известни стойностите на фотоиндуцираните в използваната регистрираща среда дихроизъм и двулъчепречупване. Изследвахме слоеве от дребнозърнести AgCl емулсии, синтезирани в ЦЛОЗОИ [12]. За получаване на по-голяма фотоанизотропия емулсиите са предварително сенсibiliзирани с редуциращи вещества. Изследвахме два типа емулсионни слоеве: тип А — сенсibiliзирани с хидразин-хидрохлорид и тип В — сенсibiliзирани с NaNO_2 [a2,a8]. За част от образците емулсиите бяха допълнително сенсibiliзирани спектрално за червената част на спектъра

Бяха проведени два типа експерименти по фотоиндуциране на анизотропия в описаните образци:



Фиг. 27. Промени в анизотропното фазово закъснение δ при облъчване на предварително почернени образци с He-Ne лъч

– предварително засветяване на слоевете с UV светлина за развиване на абсорбционна ивица във видимата област и последващо облъчване с линейно поляризиран He-Ne лазерен лъч — стандартен начин за наблюдаване на Вайгерт ефект в AgCl емулсии.

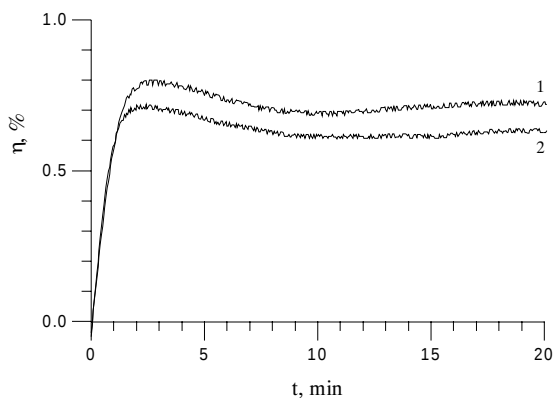
– директно облъчване с линейно поляризиран He-Ne лазерен лъч на спектрално сенсibiliзирани образци.

На фиг.27 са показани резултатите от измерване на индуцираните от линейно поляризиран He-Ne лазерен лъч изменения на анизотропната фазова

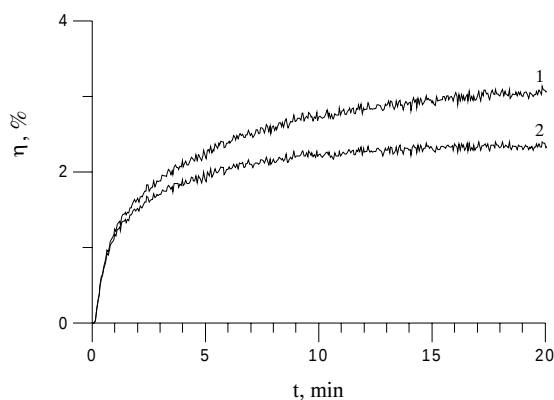
разлика $\delta=2\pi d\Delta n/\lambda$ за спектрално несенсибилизираните образци, предварително облъчени с UV светлина до насищане. В дисертацията са дадени и кривите на изменение на дихроизма и средната оптична плътност.

От тези стойности въз основа на формулите, е направена оценка на дифракционната ефективност на поляризационни решетки, които могат да се запишат в слоевете. На фиг. 33 и 34 е показано пресметнатото нарастване на дифракционната ефективност η по време на запис за двата типа (съответно А и В) емулсионни слоеве, за $\lambda=633$ nm, при запис с He-Ne лазер в спектрално несенсибилизираните емулсии след предварително облъчване на слоевете с UV- светлина. На фиг. 35 и 36 са дадени аналогичните криви, отговарящи на директен запис в спектрално сенсibiliзирани емулсии.

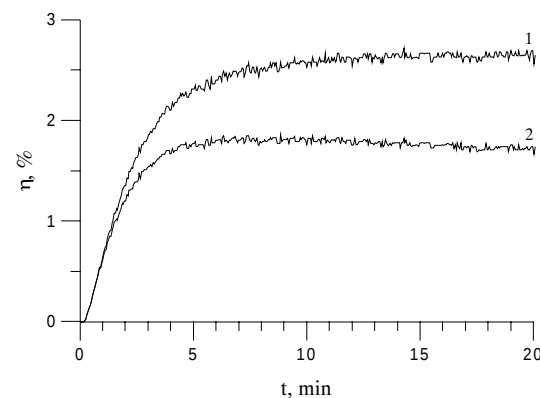
И на двете фигури кривите 1 представят пресметнатите стойности за общата дифракционна ефективност, а кривите 2 — само за амплитудната компонента на записа. Вижда се, че въпреки значителната фотоанизотропия, стойностите на η са значително по-ниски от теоретичния максимум. Това се дължи на значителното поглъщане на слоевете при сравнително малък дихроизъм (при всички об-



Фиг. 33. Зависимост на пресметнатата дифракционна ефективност от времето на запис за предварително почернени образци от тип В

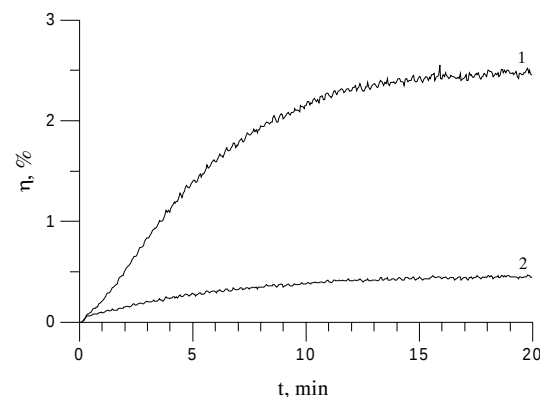


Фиг. 34. Зависимост на пресметнатата дифракционна ефективност от времето на запис за предварително почернени образци от тип А



Фиг. 35. Зависимост на пресметнатата дифракционна ефективност от времето на запис за спектрално сенсibiliзирани образци от тип А

η . Това е свързано със силното намаляване на средното поглъщане на слоевете при фиксиране. На фиг. 37 е показана зависимостта на стойностите на η , получени чрез (35) от измерените стойности на D_{av} , ΔD , δ спрямо интензитета на He-Ne лазерен лъч, при директно облъчване с поляризирана светлина в спектрално сенсibiliзирани образци. Разликата между двете криви показва,



Фиг. 36. Зависимост на пресметнатата дифракционна ефективност от времето на запис за спектрално сенсibiliзирани образци от тип В

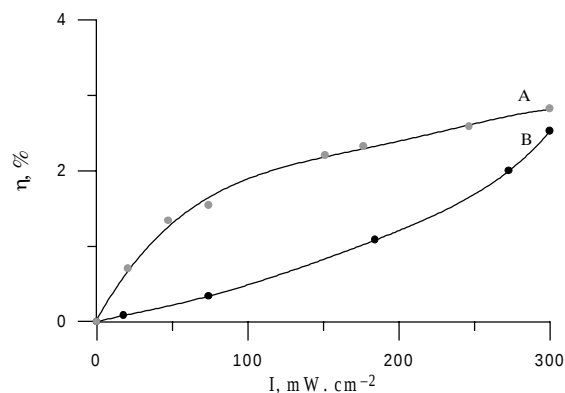
разци ΔD е съществено по-малко от D_{av}). В предварително почернените слоеве записът има предимно амплитуден характер. Същото важи и за спектрално сенсibiliзираните слоеве тип А. Съществен фазов запис има при спектрално сенсibiliзираните слоеве тип В. В дисертацията са дадени (таблица 2) стойностите на η за двата типа слоеве, изчислени от измерените стойности на D_{av} , ΔD и δ преди и след фиксиране. Фиксирането в един от случаите води и до увеличаване на

чувствителността на слоевете А е много по-голяма — при ниски интензитети на въздействащата светлина записът в тях е няколко пъти по-ефективен. При по-големите стойности на интензитета стойностите η_A и η_B се изравняват. На фиг. 38 са показани аналогичните зависимости след фиксиране на записа. Върху спектрално сенсibiliзирани емулсионни слоеве от тип А бяха записани поляризационни холографски решетки с две вълни с

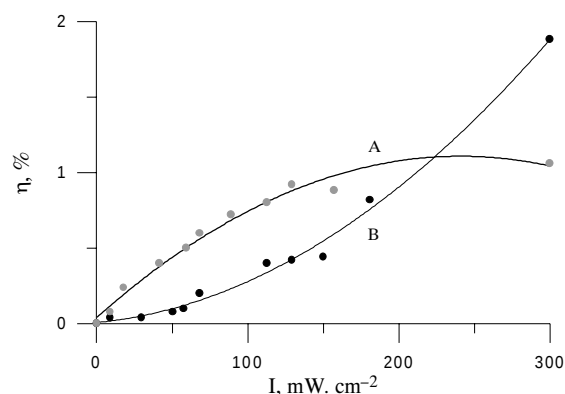
ортогонални кръгови поляризации и с $\lambda=633\text{nm}$. Пространствената честота на решетките беше изменяна от 500 до 2000mm^{-1} без да се наблюдава влияние върху ефективността на записа. След фиксиране решетките имат дифракционна ефективност 1.8% при площ 2mm^2 и 0.6% при площ 1.5cm^2 .

Намаляването на η при площните решетки е просто следствие от намаляването на плътността на енергията, ограничена от мощността на използвания He-Ne лазер. Записът на решетки върху останалите изследвани слоеве води до решетки с ефективности, съответстващи на пресметнатите. Фиксираните решетки са стабилни при облъчване със светлина и не показват изменение във времето за повече от две години. Фиксирането предизвиква намаляване на фотоиндуцираните стойности в D_{av} , ΔD , δ при всички образци. Намаляването на δ е сравнително по-слабо, по-съществено е общото избелване на слоевете и спада на дихроизма ΔD . Отношението $\Delta D/D_{av}$ също намалява, по-силно при образците тип А, отколкото в образците тип В.

От описаните резултати можем да направим извода, че е намерен начин за получаване на стабилни поляризационни холографски решетки в AgCl емулсии. По-добре е да се



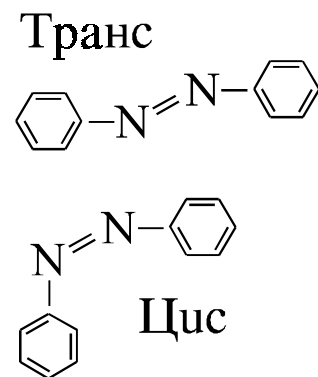
Фиг. 37. Зависимост на дифракционната ефективност от интензитета на запис в спектрално сенсibiliзирани образци (тип А и В) преди химическо фиксиране



Фиг. 38. Зависимост на дифракционната ефективност от интензитета на запис в спектрално сенсibiliзирани образци (тип А и В) след химическо фиксиране

използват спектрално сенсibiliзирани емулсии за червената област, което позволява директен запис с червена светлина, и в някои случаи се постига по-голяма ефективност на записа. По-подходящи за запис на решетки са слоевете, сенсibiliзирани с хидразин хидрохлорид (слоеве тип А). На този тип слоеве е възможно записването на решетки с по-нисък светлинен интензитет (което прави възможно създаването на решетки с по-голяма площ) и по-малко време на експониране, което е важно от гледна точка на влиянието на вибрациите по време на холографския запис.

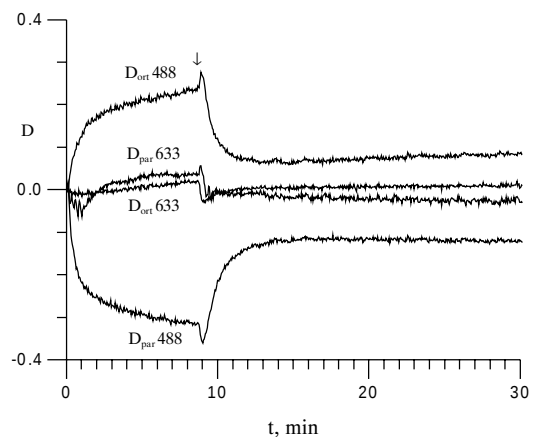
IV. Фотоиндуцирани изменения в твърди разтвори азобагрило/полимер



Фиг. 5, 6

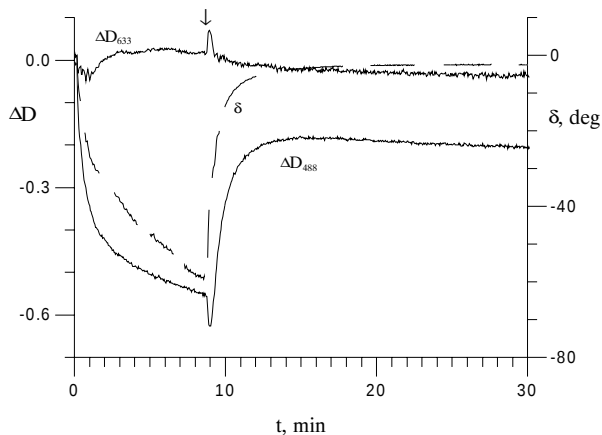
Тези материали са подходящи за обратим поляризационен запис и особено интересни поради голямата фотоанизотропия, която може да се индуцира в тях. Фотоанизотропията на азобагрилата се дължи на транс-цис изомеризация — завъртане на бензолните ядра около двойната връзка. На фиг. 5, 6 е скицирано транс и цис състояние на азобагрилна молекула. Изследвали сме един типичен представител на дисазабагрилата — багрилото Протравно чисто жълто (ПЧЖ) [а3, а10, а11]. Дебелината на образците е $50\text{ }\mu\text{m}$, а полимерната матрица — ПВА.

Използвахме опитната постановка, която позволява едновременно измерване на изменението на фотоиндуцираните в образеца линейно двулъчепречупване и дихроизъм за $\lambda=633\text{nm}$ и дихроизъм за $\lambda=488\text{nm}$ (фиг. 24). Фотозатворът С, в тези експерименти се отваря за 0.1сек., а времето между отделните измервания е 3 секунди. По такъв начин се избягва влиянието на мерещия Ag лъч върху фотопроцеса. Фиг. 39 изобразява изменението на оптичните плътности за $\lambda=488\text{nm}$ и 633nm в направления на поляризацията, успоредни (D_{par}) и перпендикулярни (D_{ort}) на направлението на поляризация на възбуждащата светлина с $\lambda=488\text{nm}$. В момента от времето, означен със стрелка, поляризацията на възбуждащия лъч е променена от линейна в кръгова. Първоначално образците са изотропни и за двете дължини



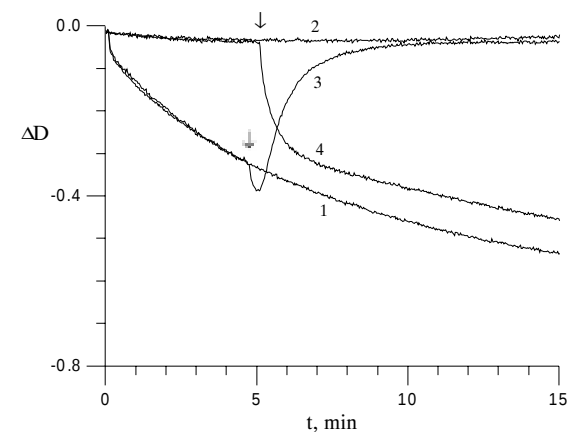
Фиг. 39. Изменението на (D_{par}) и (D_{ort}) за $\lambda=488\text{nm}$ и 633nm в направления, съответно успоредни и перпендикулярни на направлението на поляризация на възбуждащата светлина

ставя изменението на дихроизма $\Delta D = D_{\text{par}} - D_{\text{ort}}$ и анизотропното фазово закъснение, дължащо се на двулъчепречупването $\delta = 2\pi(n_{\text{par}} - n_{\text{ort}})d/\lambda$, където n_{par} и n_{ort} са показателите на пречупване за светлина поляризирана по и перпендикулярно на направлението на поляризация на въздействащата светлина, а d е дебелината на образца. На същия тип образци проведохме серия експерименти за изясняване влиянието на различно поляризирана светлина – линейна или кръгова. На фиг. 41 са показани криви на изменение на фотодихроизма при $\lambda=488\text{nm}$ при облъчване само с линейно поляризиран възбуждащ лъч (крива 1), само с кръгово поляризиран (крива 2), как-



Фиг. 40. Изменение на дихроизма ΔD и анизотропното фазово закъснение δ

на вълната имат плътности съответно $D_{(488)} = 0.76$, $D_{(633)} = 0.07$. Изменението в измерените плътности D_{par} и D_{ort} за $\lambda=488\text{nm}$ е значително. Те имат почти еднакъв ход, но с обратен знак. Измененията в средната плътност и на двете дължини са нищожни (± 0.03) Следователно облъчването с линейно поляризирана светлина предизвиква препоредждане на молекулите. Установихме, че в тези образци не се индуцира кръгова анизотропия, поради което нататък ще имаме предвид само линеен дихроизъм и двулъчепречупване. Фиг. 40 пред-



Фиг. 41. Изменение на фотодихроизма при $\lambda=488\text{nm}$ след облъчване с линейно поляризиран лъч (1), с кръгово поляризиран (2); последователно облъчване — първо с линейна, а после с кръгова поляризация (3) и първо с кръгова, а после с линейна поляризация (4).

то и с последователно облъчване — първо с линейна, а после с кръгова поляризация (крива 3) и обратното — първо с кръгова а после с линейна поляризация (крива 4). Резултатите от измерванията на фотодихроизма за $\lambda=633\text{nm}$ и на фотоиндуцираното двулъчепречупване за двете дължини на вълната корелират с показания фотодихроизъм за $\lambda=488\text{nm}$ по аналогичен начин на показания на фиг. 39 и фиг. 40

Основният резултат тук е, че двулъчепречупването не се дължи само на подредждане на молекулите на багрилото (защото кинетичните криви за ΔD и Δn са различни). Следва, че . Вероятно, по време на светлинното облъчване се извършва многократна изомеризация на молекулите от транс в цис форма обратно. При това матрицата се отдръпва и освобождава местата около въртящите се части на молекулите, тоест извършва се и някакво формиране на матрицата в съответствие с оптично индуцираното подредждане на молекулите на багрилото. За подобен процес свидетелствува разликата в криви 1 и 4 на фиг. 41 — след като образецът е бил облъчван с кръгово поляризирана светлина (която не предизвиква дихроизъм) то индуцирането на дихроизъм при облъчване с линейно поляризирана светлина е значително по-бързо. Това доказва, че след предварителното облъчване, матрицата е подготвена и оказва по-малко съпротивление за завъртането на молекулите (или на въртящите им се части). Особено интересна е разликата в кривите $\Delta D(t)$ и $\Delta n(t)$ (фиг. 40) при смяна на поляризацията на възбуждащата светлина от линейна на кръгова. Първоначално кръговата светлина засилва дихроизма. Зависимостта на фотореакциите от типа на поляризация на светлината — линейна или кръгова ще разгледаме по-нататък и ще видим, че

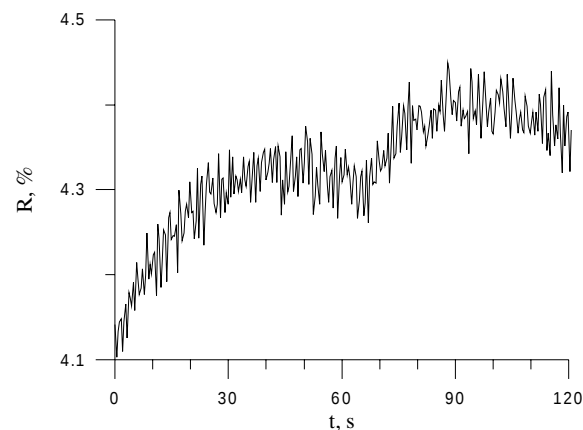
при един и същ интензитет, възбуждането с кръговополяризирана светлина води до по-голяма концентрация на фотопродуктите.

Смяната на полимерната матрица води до промяна на времеконстантите на процесите. Изследвали сме анизотропното изменение на оптичните плътности и за система ПВА/желатин. Основната разлика спрямо предната система е, че измененията са съществено по-малки и се насищат по-бързо.

Ние считаме, че особените пикове в D_{par} , D_{ort} , ΔD (фиг. 39, 40, 41) могат да се обяснят по следния начин: След като фотопроцесът е сравнително наситен след продължително облъчване с линейно поляризирана светлина, кръговополяризираната светлина възбужда нови количества от транс молекулите, които са били ориентирани така, че линейно поляризираната светлина им е действала по-слабо. От друга страна, матрицата до този момент е препоредена в съответствие с облъчващата линейно поляризирана светлина и нововъзбудените молекули заемат ориентации водещи до нарастване на дихроизма. След облъчване с кръговополяризираната светлина, тази подреденост постепенно изчезва и ΔD и Δn постепенно намаляват. Трябва да кажем че изследваната среда е много подходяща за обратим запис на информация, защото индуцирането и триенето на анизотропията, може да се осъществява практически неограничен брой цикли. При това времето на памет може да варира от секунди до дни (според нуждите), когато променяме вида на матрицата и начина на получаване на самите слоеве.

Направили сме изследвания на изотропните (Δn_i) и анизотропните (Δn_a) фотоиндуцирани промени в показателя на пречупване в твърди разтвори на азобагрила в полимер — (ПЧЖ/ПВА), (МО/ПВА), (ДЧ19/ПММА) [а4]. Експерименталната постановка представлява модификация на описаната в началото (фиг. 24), като призмата W и приемниците R6, R7 се поставят на пътя на отразената (не преминалата) от образца светлина. Промените в показателя на пречупване Δn се пресмятат от измерване на коефициента на отражение R на образците за $\lambda = 488 \text{ nm}$ и 633 nm , чрез формулите на Френел при ъгъл на падане на измерващата светлина по-малък от 5° . Промените се индуцират с Ar лазер с дължина на вълната $\lambda = 488 \text{ nm}$.

На фиг. 43 е показана промяната в отражението от предната повърхност на образец ПЧЖ/ПВА за $\lambda = 488 \text{ nm}$. Интензитетът на индуциращата светлина отначало е 20 mW/cm^2 , а след около 60 секунди е увеличен на 600 mW/cm^2 . От



Фиг. 43. Промяна в отражението на образец ПЧЖ/ПВА за $\lambda = 488 \text{ nm}$, след облъчване с Ar лазер ($\lambda = 488 \text{ nm}$).

кривата става ясно, че фотостационарна стойност в промяната на R се достига за около 30 секунди и при двата интензитета на възбуждане, при това трийсеткратно увеличение на интензитета довежда само до 20–30% нарастване на коефициента на отражение. Фотостационарното нарастване на показателя на пречупване, пресметнато от този експеримент, е $\Delta n \approx 0.02$ (за $\lambda = 488 \text{ nm}$). След спиране на индуциращия сноп

показателя на пречупване намалява и коефициентът на отражение достига първоначалната си стойност.

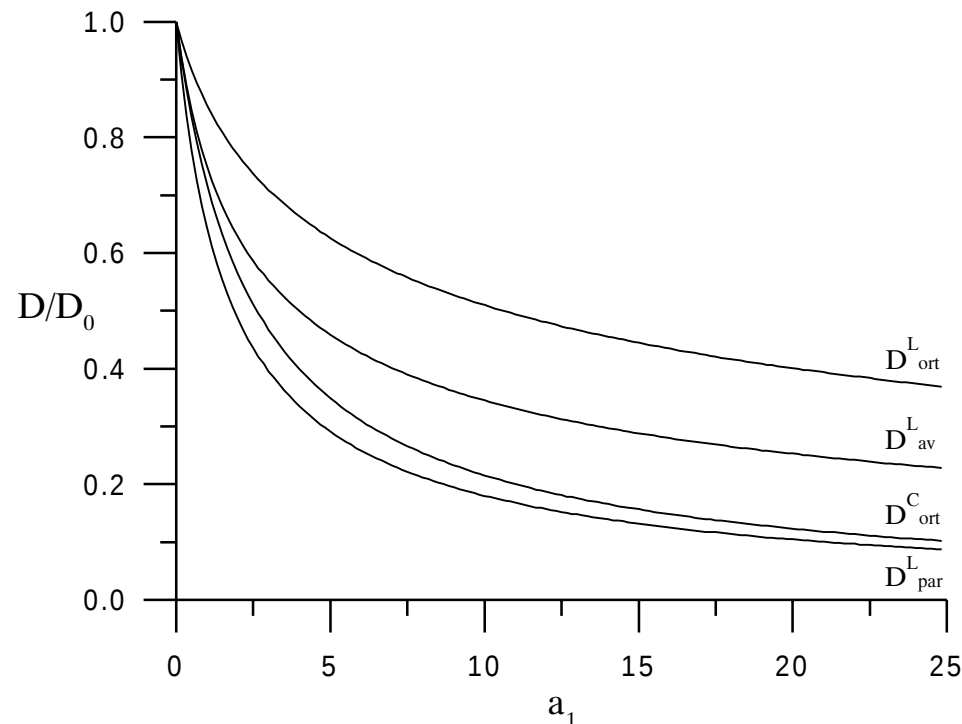
Изследванията на останалите две системи азобагрило/полимер — МО/ПВА и ДЧ19/ПММА, съдържащи моноазобагрило, облъчването с $\lambda = 488 \text{ nm}$ предизвиква обратния ефект — първоначалният показател на пречупване, оттам и коефициентът на отражение намаляват. Посоката на индуцираното изменение Δn при различните системи не зависи от това дали измерването е направено със светлина, поляризирана успоредно или перпендикулярно на поляризацията на възбуждащата светлина.

Всички резултати до тук касаят промяната на изотропния показател на пречупване. Използваната схема не дава възможност за измерване на анизотропия в показателя на пречупване — приемниците R6 и R7 измерват практически еднакви стойности. За изследване на фотоиндуцираното двулъчепречупване в същите образци, облъчвахме с линейно поляризиран Ar лазерен лъч и по стандартната методика със скръстени поляризатори определихме за $\lambda = 633 \text{ nm}$ (извън абсорбционната ивица) индуцираното двулъчепречупване в образци от ПЧЖ/ПВА $n_a = n_{\text{par}} - n_{\text{ort}} = 5 \times 10^{-4}$. Тук n_{par} и n_{ort} са показателите на пречупване съответно за светлина, поляризирана успоредно и перпендикулярно на поляризацията на възбуждащия сноп.

В същите образци бяха записвани холографски решетки с две плоски вълни при успоредни и при ортогонални поляризации на записващите вълни. Холографският запис във втория случай се дължи на поляризационната чувствителност на регистрирания материал и дифракционната ефективност зависи от фотоиндуцираното двулъчепречупване. Пространствената честота на записваните решетки беше 100mm^{-1} . Дифракционната ефективност беше измервана в реално време, в -1 порядък при $\lambda = 488\text{nm}$ и с He-Ne лазер (под ъгъл на Бряг). Дифракционната ефективност на поляризационните решетки ($\eta_a = 0.6\% \div 1\%$) се оказа по-висока от ефективността на скаларните решетки ($\eta_i = 0.3 \div 0.4\%$).

От проведените експерименти по записване на скаларни холографски решетки се вижда, че дифракционната им ефективност е далеч по-малка от очакваната за наблюдаваните от нас промени в показателя на пречупване. Това може да се обясни със сравнително големия размер на полимерните молекули и прехвърляне на възбуждането от осветените им части до неосветените, т.е. разделителната способност е ограничена. Стойностите на дифракционната ефективност при запис с ортогонални поляризации на двата лъча на решетки с пространствена честота до 1000mm^{-1} обаче съответстват на измерените стойности на фотоиндуцираното двулъчепречупване. Следователно анизотропните промени в оптичните свойства на системите от този вид се дължат основно на фотоизомеризацията на значително по-малките молекули на азобагрилата. Промените в полимерната матрица се отразяват само върху кинетичните параметри на фотоанизотропията.

По-нататък в дисертацията е разгледан опростен теоретичен модел с цел изясняване влиянието на вида на поляризацията на светлината върху количеството на получения продукт при фотоиндуцирани процеси [а7]. Разгледана е система от един вид анизотропни поглъщащи центрове, чиито оси, първоначално са равномерно разпределени по направления. Разгледан е фотопроект, при който молекулите могат да бъдат в 2 състояния — основно „1“ и второ състояние „2“, в което те преминават след светлинното възбуждане и което има време на живот τ . Получени са фоторавновесните разпределения $n_1(\theta, \varphi)$ и $n_2(\theta, \varphi)$ в зависимост от поляризацията на светлината, предизвикала фотопроект. Чрез интегриране по всички направления сме пресметнали общата равновесна концентрация и сме показали, че съществуват значителни



Фиг. 49. Оптична плътност при възбуждане с линейно поляризирана светлина и четене с линейно поляризирана със същия D^L_{par} или перпендикулярен азимут D^L_{ort} . При възбуждане с кръговополяризирана светлина, оптичната плътност не зависи от поляризацията на четящия лъч (D^C)

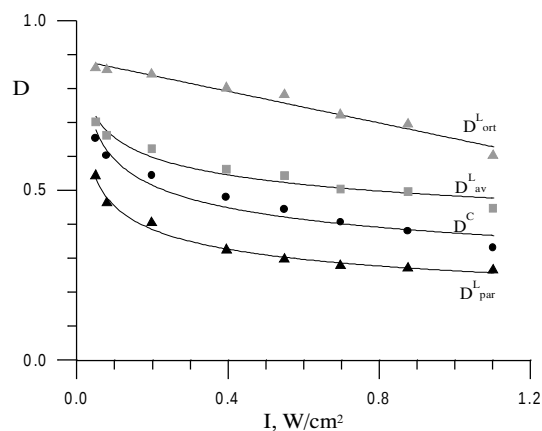
разлики при облъчване с линейно поляризирана светлина и при облъчване с кръгово поляризирана светлина. Пресметнато е и фоторавновесното оптично поглъщане D^L и D^C в двата случая. При възбуждане с линейно поляризирана светлина, фоторавновесната оптична плътност е най-малка при линейна поляризация, с направление, успоредно на направлението на поляризацията на светлината, индуцирала фотопроект (D^L_{par}) и е най-голяма за ортогоналната линейна поляризация (D^L_{ort}). На фиг. 49 са показани зависимостите D^L_{par} , D^L_{ort} и D^L_{av} от a_1 (параметър пропорционален на интензитета и обратно пропорционален на времето на живот), както и фоторавновесната оптична плътност D^C , получена след облъчване с кръгово поляризирана светлина. Вижда се, че $D^C < D^L_{av}$. За потвърждение на тези очаквания, използвахме образец от

флуоресцеин в матрица ортоборна киселина. Измерихме индуцирана оптична плътност при $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ — $D_{av}^L = 0.087$ и $D^C = 0.097$ при възбуждане с линейна и кръгова светлина съответно. На тази дължина на вълната поглъщат само молекулите флуоресцеин в триплетно състояние — т.е. в съгласие с резултата от теоретичното разглеждане се получават повече молекули в състояние „2“ при възбуждане със светлина с кръгова поляризация с ($N_2^C > N_2^L$). Зависимостта на фотоиндуцираното изменение на средната оптична плътност в абсорбционната ивица, свързана със състояние „1“ на молекулите от вида на поляризацията на възбуждащата светлина също беше наблюдавана експериментално. Измерени бяха измененията в оптичната плътност на слоеве от твърд разтвор на азобагрило МЧ/ПММА за $\lambda = 488 \text{ nm}$, при облъчване с линейна и кръгово поляризирана

светлина със същата дължина на вълната, която е близо до абсорбционния максимум на багрилото. За дължини на вълните от максимума на ивицата на поглъщане, транс молекулите имат много силен дихроизъм и може да се разглеждат като прост линейен дипол. Така транс-цис изомеризацията, протичаща с молекулите на азобагрилата може приблизително да се опише с моделния фотопроект, на базата на който са изчислени зависимостите, показани на фиг. 49. На фиг. 50

са показани интензитетните зависимости на фоторавновесните стойности на D_{par}^L , D_{ort}^L , D_{av}^L и D^C за образец МЧ/ПММА.

Основният резултат от описаните теоретични и експериментални изследвания е установяването и наблюдаването на влиянието на типа на поляризация (линейна или кръгова) върху количеството на продукта, получен при протичането на фотопроекти. Такива различия съществуват винаги, когато поглъщащите светлината центрове притежават собствена анизотропия и



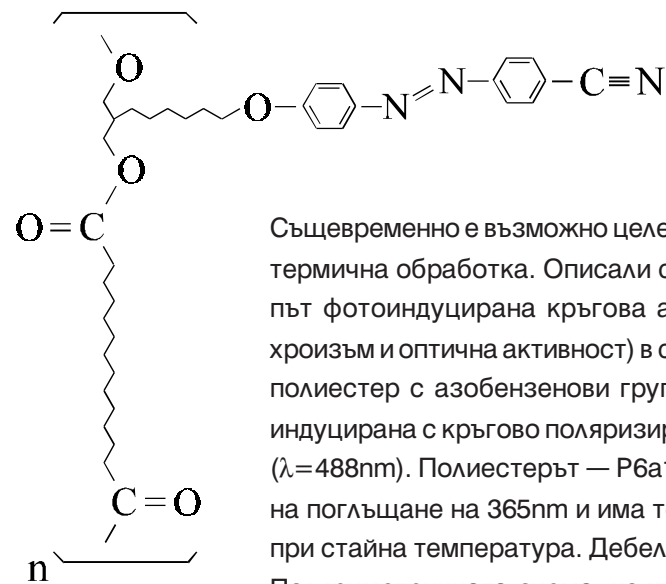
Фиг. 50. Измерени интензитетни зависимости на фоторавновесните стойности на D_{par}^L , D_{ort}^L , D_{av}^L и D^C за образец МЧ/ПММА.

тяхната концентрация се променя забележимо с протичането на фотопроект. Резултат от това е и получаването на различни средни стойности на оптичните константи на облъчвани образци със светлина, с кръгова или линейна поляризация. Заслужава да се отбележи, че получаването на различна концентрация на фотопродукта от вида на поляризацията — линейна (без значение от посоката ѝ) или кръгова довежда и до един страничен ефект при поляризационен запис на холографски решетки, осъществяван с два ортогонални линейни светлинни снопа, а именно, едновременно запис и на скаларна решетка с удвоена честота. Това се дължи на вида на резултантното поле при взаимодействието на такива светлинни снопове — за един период на решетката при еднакъв интензитет светлината променя поляризацията си от линейна до кръгова два пъти.

V. Изследване на фотоиндуцирана анизотропия в течно кристални полиестери с азобензенови групи в страничните вериги

Изследвали сме линейна и кръгова анизотропия в кополимерен материал (азобагрило + течнокристален полиестер) [а6]. Тези материали са подходящи

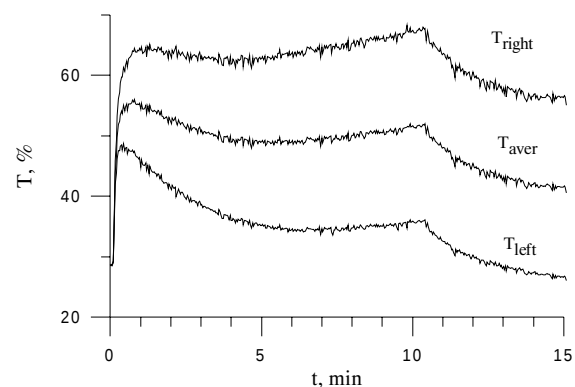
за архивен запис, защото индуцираната анизотропия има големи стойности и не се саморазрушава при стайна температура.



Фиг. 51

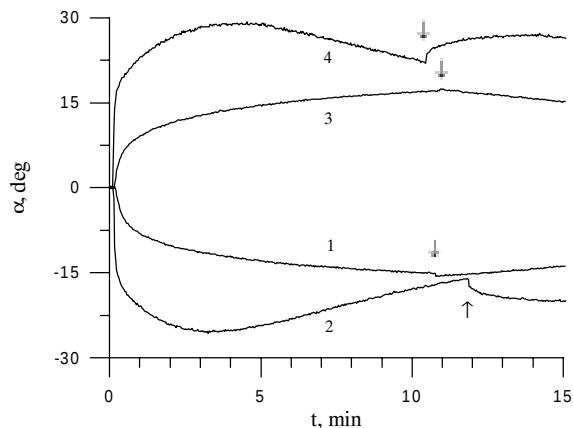
Същевременно е възможно целенасочено изтриване чрез термична обработка. Описали сме наблюдавана за пръв път фотоиндуцирана кръгова анизотропия, (кръгов дихроизъм и оптична активност) в слоеве от течно кристален полиестер с азобензенови групи в страничните вериги, индуцирана с кръгово поляризирана светлина от Ar лазер ($\lambda = 488 \text{ nm}$). Полиестерът — P6a12 (фиг. 51) има максимум на поглъщане на 365 nm и има течно кристални свойства при стайна температура. Дебелината на слоевете е $5 \mu\text{m}$. Поляриметричната схема, която сме използвали е вече разгледаната на фиг. 24. На фиг. 52 се вижда, че кръгово

поляризиращият лъч с $\lambda=488\text{nm}$ индуцира силна оптична активност (α) в образците. Знакът на въртенето зависи от поляризацията на възбуждане лява или дясна. Стойностите на α (и Δn_{cir}) са по-големи при 488nm . Максималната стойност на α в тези експерименти е $6^\circ/\mu\text{m}$, което съответства на кръгово двулъчепречупване $\Delta n_{\text{cir}} \approx 0.01$. ($d=5\mu\text{m}$). След изключване на възбуждането, индуцираната оптична активност спада малко за първите минути след което остава стабилна в продължение на месеци. Фиг. 54 показва промяната в оптичното пропускане на 633nm за лява и дясна кръгово поляризирана светлина. Вижда се, че е индуцирана значителна кръгова анизотропия и в пропускането. Тъй като не сме установили поляризационна зависимост за



Фиг. 54. Изменение на оптичното пропускане на образца за дясно и ляво кръгово поляризирана светлина на 633nm .

разсейването или отражението от слоя, ние считаме че тази анизотропия се дължи на фотоиндуциран кръгов дихроизъм. Той също остава стабилен в продължение на месеци. Трябва да отбележим, че за пръв път е наблюдавано фотоиндуциране на такова голямо кръгово двулъчепречупване $\Delta n_{\text{cir}}=10^{-2}$ (оптична активност припл. 10^4 deg/cm) и кръгов дихроизъм ($\Delta D \sim 0.28$) във

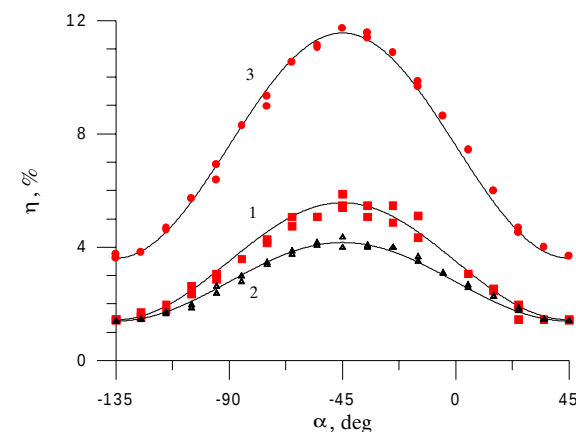


Фиг. 52. Въртене на поляризационния азимут на 488nm (линейно поляризиран пробен лъч) индуцирано с кръгово поляризиран Ar лъч. Възбуждане с лява кръгова поляризация: 1 — $I=6\text{mW/cm}^2$, 2 — $I=20\text{mW/cm}^2$; възбуждане с дясна кръгова поляризация: 3 — $I=6\text{mW/cm}^2$, 4 — $I=20\text{mW/cm}^2$

филми от течно кристален полиестер с азобензенови групи в страничните вериги, които са първоначално изотропни. Знаем, че става транс-цис фотоизомеризация и реориентация на азобензеновите групи. За дължина на вълната 488nm и двете форми — транс и цис поглъщат светлината. Ние предполагаем, че облъчването с кръгово поляризирана светлина инициира фотоенантиомеризация на азобензеновите групи (и целите странични вериги) чрез обратима транс-цис изомеризация. Предполагаме, че този процес предизвиква физични промени и в течнокристалната структура на образците, което усилва ефекта на фотохимичната реакция.

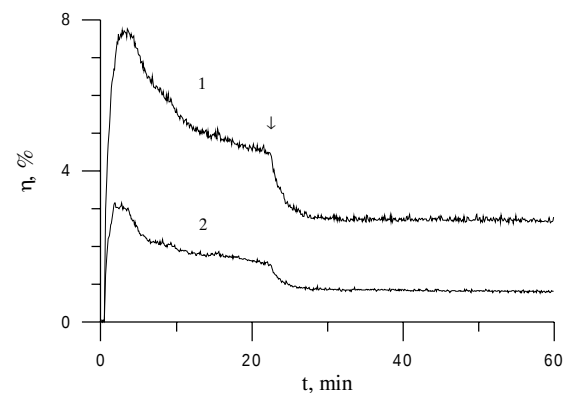
V.2. Поляризационни холографски решетки, записани в течно кристални полиестери с азобензенови групи в страничните вериги (с линейна и кръгова анизотропия)

Имайки предвид измерената голяма кръгова анизотропия, е направен теоретичен анализ на свойствата на холографски решетки в материали с линейна и кръгова анизотропия записани с две вълни с ортогонални линейни поляризации [a5]. Осъществени са експерименти по холографски запис на посочените решетки в този течно кристален полиестер с азобензенови групи в страничните вериги. Измервахме дифракционната ефективност в +1 порядък,



Фиг. 58. Експериментална крива $\eta_{+1}(\alpha)$ измерена в: t_1 — в последната минута на записа, t_2 — 60 min след записа и t_3 — 24 часа след записа

и зависимостта ѝ от азимута на входящата поляризация α , по време на запис и след изключване на записващите лъчи от Ar лазер. На фиг. 58 е показана експерименталната крива $\eta_{+1}(\alpha)$ измерена в последната минута на записа, 60 min след записа и 24 часа след записа. Азимутът на поляризацията е измерен в координатна система (x,y), завъртяна на 45° спрямо равнината на записващите лъчи. Ясно се вижда поляризационната зависи-



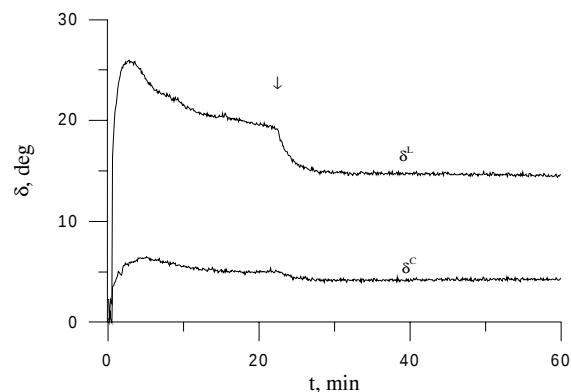
Фиг. 59. Изменението на $\eta_{\max}(t)$ и $\eta_{\min}(t)$ измерени в реално време за интензитет на запис: 60 mW/cm^2

мост: η_{+1} е максимална за $\alpha = -45^\circ$ (хоризонтална поляризация, съвпадаща с поляризацията на един от записващите Ag лъчи) и минимална за $\alpha = 45^\circ$. От тези максимум и минимум на η_{+1} сме определили, използвайки изведените от нас формули стойностите на δ^C и δ^L при t_1 , t_2 и t_3 . δ^C и δ^L (т.е. Δn^C и Δn^L), след слабо намаляване в първите минути на записа, нарастват значително в следващите 24 часа. Нарастването на Δn^L е по-

голямо — съотношението δ^L/δ^C се променя от 3 до 3.5.

За да регистрираме изменението на δ^L и δ^C по време на записа и след него, ние сме установили поляризацията на He-Ne лъч да бъде с азимут 45° и сме разделили +1 порядък на дифракция с призма на Воластон. След нея се получават лъчи с хоризонтална и вертикална поляризация. Така те съответствуват на минималните и максималните стойности от кривите $\eta(\alpha)$ на фиг. 58.

Фиг. 59 показват кривите $\eta_{\max}(t)$ и $\eta_{\min}(t)$ измерени в реално време за интензитет на запис: 60 mW/cm^2 . Тъй като максимумите и минимумите на дифракционната ефективност са еднозначно свързани със стойностите на фотоиндуцираните линейно (Δn_{lin}) и кръгово (Δn_{cir}) двулъчепречупване, поляризацията холография може да се използва за измерване на Δn_{lin} и Δn_{cir} в реално време. От стойностите на



Фиг. 61. Еволюцията на линейното и кръгово двулъчепречупване, $\delta^L(t)$ и $\delta^C(t)$ пресметнати от данните на фиг. 59.

$\eta_{\max}(t)$ и $\eta_{\min}(t)$ можем да намерим, пак според нашите формули изменението на $\delta^L(t)$ и $\delta^C(t)$ (фиг. 61). По такъв начин ние предлагаме един съществено нов холографски метод за едновременно измерване на Δn_{lin} и Δn_{cir} при еднакви условия и интензитет. Максималните стойности на линейното и кръгово двулъчепречупване, получени при тези експерименти (с дебелина на филмите $5 \mu\text{m}$) са 2×10^{-2} и 4×10^{-3} .

Изводи

Основните резултати от дисертацията са следните:

1. Реализирана е уникален прибор за едновременно определяне на четирите параметъра на Стокс S_i ($i=0,1,2,3$) на монохроматична ($550 \div 800 \text{ nm}$) светлина. Приборът има следните предимства:

— Опростено и бързо калибриране. Необходимо е формиране само на една и то линейна поляризация, систематичните грешки от което са по-малки и са оценени.

— Оценената статистическа грешка при измерване на S_i е няколко пъти по-малка от тази на аналогичните прибори описани в литературата.

— За първи път такъв прибор е използван за измерване в реално време на фотоиндуцирани анизотропни изменения в оптичните константи на материали и за първи път е докладвано изследване на скоростта на измерване.

2. Разработен е метод и е създаден експериментален стенд за едновременно измерване на линейно двулъчепречупване и дихроизъм (за две дължини на вълната) в реално време. Възможно е изследване на кинетиката на фотоиндуцирани процеси със стъпка на времето 0.01 секунди. Написани са компютърни програми за добив и обработка на данните от експеримента и съхранение в удобен вид.

3. Разработен е метод и е създаден експериментален стенд за измерване на кръгови двулъчепречупване и дихроизъм в реално време.

4. Разработен е оригинален холографски метод за едновременно измерване на фотоиндуцирана линейна и кръгова анизотропия.

5. Изследван е процесът на фотоиндуциране на оптична анизотропия (дихроизъм и двулъчепречупване) и влиянието на спектрални и химични сенсibiliзатори в разработвани в ЦЛОЗОИ AgCl емулсионни слоеве. За първи

път са получени стабилни поляризационни холографски решетки, които след фиксиране са устойчиви при облъчване със светлина и не показват изменение за повече от две години. Показана е възможността за директен запис с червена светлина, при което в някои случаи се постига по-голяма ефективност на записа.

6. Изследвана е фотоанизотропията на системи азобагрило/полимер получени в ЦЛОЗОИ.

—Показано е, в опростен теоретичен модел, че видът на поляризация на светлината (кръгова или линейна) влияе върху количеството на фотопродукта на фотоиндуцирани процеси и на изменението на средните стойности на оптичните константи. Това е демонстрирано и експериментално в слоеве от Метилово червено/ПММА за високи интензитети на възбуждане.

—В системата ПЧЖ/ПВА, където фотоиндуцираното двулъчепречупване има най-големи стойности, е показана ролята на полимерната матрица във фотопроцесите.

—Показано е, че в системите ПЧЖ/ПВА, МО/ПВА, ДЧ19/ПММА освен двулъчепречупване, се индуцира и голямо изменение на средния показател на пречупване — $\Delta n_i \approx 0.1$. За първата система $\Delta n_i > 0$, а за останалите две системи — $\Delta n_i < 0$.

7. При изследванията на фотоанизотропията на течен кристален полиестер с азобензенови групи в страничните вериги (предоставен от колеги от RISO, Дания), за пръв път е наблюдаван (по два метода разработени от нас) процес на фотоиндуциране на голяма кръгова анизотропия. Получената стойност на фотоиндуциран кръгов дихроизъм при 633nm е 0.3, а максималната стойност на кръговото двулъчепречупване Δn_{cir} е 10^{-2} , което е с два порядъка повече от докладваното досега в литературата.

Списък на публикациите на автора използвани в дисертацията

Публикации в научни списания:

- a1.** L. Nikolova, M. Ivanov, T. Todorov, S. Stoyanov, Spectrophotopolarimeter: A simplified version for real time measurement at selected wavelengths, Bulgarian Journal of Physics, **90** (No 3-4), 46 (1993)
- a2.** L. Nikolova, T. Petrova, M. Ivanov, T. Todorov, E. Nacheva, Polarization holographic gratings and their realization in AgCl emulsions, Journal of Modern Optics, **39** (No 9), 1953, (1992)
- a3.** M. Ivanov, L. Nikolova, T. Todorov, N. Tomova, V. Dragostinova, Photoinduced dichroism and birefringence in films of mordant pure yellow/polyvinylalcohol: simultaneous real time investigations at two wavelengths, Optical and Quantum Electronics, **26**, 1013 (1994)
- a4.** M. Ivanov, T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, V. Dragostinova, Photoinduced changes in the refractive index of azo-dye/polymer systems, Applied Physics Letters, **66** (No 16), 1254 (1995)
- a5.** L. Nikolova, T. Todorov, M. Ivanov, F. Andruzzi, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, Polarization holographic gratings in materials with linear and circular anisotropy, *пругето за публикуване в Applied Optics*
- a6.** L. Nikolova, T. Todorov, M. Ivanov, F. Andruzzi, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, Photoinduced linear and circular anisotropy in layers of liquid crystalline polyester, *изпратено за публикуване в Optics Materials*
- a7.** L. Nikolova, T. Todorov, M. Ivanov, Influence of the type of light polarization on photoinduced trans-cis isomerization in rigid dye/ systems, *изпратено за публикуване в Modern Optics*

Публикации в сборници от научни конференции

- a8.** L. Nikolova, T. Petrova, M. Ivanov, T. Todorov, Investigations on the Weigert effect in AgCl emulsions, Proceedings of international conference on materials science and technology 20-23. Oct. 1993 Sofia, Ed. M. Balkanski.
- a9.** M. Ivanov, T. Todorov, L. Nikolova, Real time polarimetric measurement of light induced anisotropy of materials optical constants, Proceedings of international conference on materials science and technology 20-23. Oct. 1993 Sofia, Ed. M. Balkanski.
- a10.** T. Todorov, L. Nikolova, M. Ivanov, N. Tomova, V. Dragostinova, Photoinduced dichroism and birefringence in azo-dye polymer materials, Proceedings of international conference on materials science and technology 20-23. Oct. 1993 Sofia, Ed. M. Balkanski.
- a11.** M. Ivanov, L. Nikolova, T. Todorov, N. Tomova, Photoinduced dichroism and birefringence in azo-dye polymer materials, proceedings of the 8th ISCMP Varna 1994
- a12.** M. Ivanov, L. Nikolova, T. Todorov, Spectrophotopolarimeter. A simplified version for real time measurement at selected wavelengths, *изпратено за публикуване в SPIE*.

Литература цитирана в автореферата

2. Jean J. A. Couture, Appl. Opt., **30**, 2852 (1991)
4. Ш. Д. Какучашвили, Поляризациянная голография, Ленинград (1989)
12. Ts. Petrova, N. Pangelova, L. Nikolova, T. Todorov, Journal of imaging science, **29** No6, 238 (1985)
57. R. M. Azzam, Opt. Acta **29**, 685 (1982)
58. R. M. A. Azzam, Optics Letters, **10**, 309 (1985)
59. R. M. A. Azzam, K. A. Giardina, JOSA A, **10**, 1190 (1993)
60. K. Brudzewski, Journal of modern optics, **38**, 889 (1991)
61. R. M. A. Azzam, I. M. Elminyaw, A. M. El-Saba, JOSA A, **5**, 681, (1988)
62. R. M. A. Azzam, E. Masetti, I. M. Elminyaw, F. G. Grosz, Rev. Sci. Instrum. **59**, 84 (1988)
63. L. Nikolova, T. Todorov, P. Sharlandjiev, S. Stoyanov, SPIE, **280**, 1183, (1990)
64. L. Nikolova, T. Todorov, P. Sharlandjiev, S. Stoyanov, Appl. Opt., **31**, 6698, (1992)
65. N. Pangelova, T. Petrova, L. Nikolova, T. Todorov, SPIE, **1183**, 278 (1990)
66. R. M. A. Azzam, Ali G. Lopez, Rev. Sci. Instrum., **61**, 2063 (1990)