

## I. Фотоанизотропни материали

### I.1. Взаимодействие на светлината с материалите.

Съществува добре развита класификация на процесите, които се извършват във фоточувствителните материали под действието на светлината. Многообразието от тези процеси в крайна сметка се свежда до промяна на следните оптични параметри на средата: показател на пречупване, коефициент на поглъщане, дебелина. За конкретен процес, обикновено е съществена промяната на един от горните параметри. В случаите, когато се менят коефициентът на поглъщане, говорим за амплитудна модулация, а когато се менят показателят на пречупване и/или дебелината, за фазова модулация [5].

Фотоанизотропните материали са специфичен вид, които от първоначално изотропно състояние, под влиянието на светлината придобиват оптична анизотропия. Анизотропията на коефициента на поглъщане се нарича дихроизъм, а анизотропията на показателя на пречупване — гвулъчепречупване (ДЛП).

Погледнато на микроскопично равнище, елементарните акти на взаимодействие на светлината с веществото е векторен. От една страна вълновият цуг има поляризация, а от друга, голямата част от молекулите имат собствена анизотропия. В крайна сметка разнообразните взаимодействия на светлината с веществото, могат да водят до изменения, които също са анизотропни. За повечето практически случаи разпределението на заряда в молекулите се разглежда като дипол. В първоначално изотропната среда тези диполи имат статистически хаотично разпределение. При облъчване с линейно поляризирана светлина, вероятността за възбуждане на дадена молекула се дава с  $p = bI_0 \cos^2\alpha$ , където  $b$  е коефициент на пропорционалност,  $I_0$  интензитетът на падащата светлина, а  $\alpha$  — ъгълът между оста на дипола и електричният вектор на светлината [5]. При достатъчна

плътност на възбуджащата светлина, по-голямата част от поглъщащите диполи, които са успоредни на електричния вектор на полето, се оказват във възбудено състояние, докато ортогоналните не са възбудени. Създава се анизотропия в пространственото разпределение на възбудените диполи. Ако при това спектрите на поглъщане на възбудените и невъзбудените молекули се различават, оптичната плътност за същата дължина на вълната, за така нареченото успоредно направление е различна от тази на ортогоналното — наблюдаваме дихроизъм. Друга причина за появя на анизотропия може да бъде електрострикцията. Възможна причина е и електрокалоричният ефект — загряване на средата в процеса на възбудждане с поляризирана светлина. В много силни полета е възможна деформация на електронния облак и тогава причината е чисто електронен ефект. Тези фотофизични процеси се характеризират с малки времена на възбудждане и бързо връщане в основното състояние: електронният ефект се развива за  $10^{-14} \div 10^{-12}$  с, ориентационният за  $10^{-12} \div 10^{-11}$  с, електрострикцията за  $10^{-8} \div 10^{-5}$  с, електрокалоричният ефект — няколко секунди [4,6]. Това се отнася и за индуцираната анизотропия, която бързо изчезва при прекратяване на възбуджащото лъчение. Фотохимичното въздействие на светлината обикновено води до промени в средата, които остават и след прекратяване на облъчването. Промените в молекулите водят до промяна на поглъщането, а селективното действие на светлината върху различно ориентирани молекули води до наблюдаваема макроанизотропия. Общото при тези фотофизични и фотохимични реакции е че първоначално изотропната среда придобива анизотропия под действието на поляризирана светлина.

Промяната на оптичните свойства на материалите при облъчване се използва за запис на информация — оптичен запис. Оптичният запис може да бъде осъществен по холографски или поточков начин. При това главните параметри, които характеризират

регистриращата среда са следните: [5]

- Светочувствителност
- Разделителна способност
- Дифракционна ефективност (за холографски запис),
- Отношение сигнал/шум
- Обратимост и съхраняемост
- Устойчивост на записа при облъчване (четене на информацията)

Според последните гла признака различаваме среди за архивна памет и среди за оперативна памет, като съответно и количествените изисквания са различни. Например за обратимите, трябва да търпят повече от  $10^6$  цикли запис–изтриване, а архивните — устойчивост на записа след  $10^8$  четения, време на съхранение над 20 години и др. По отношение на първите четири параметра, стремежът е към максимални стойности. В добавка към горните изисквания при фотоанизотропните материали, е възможността за индуциране на максимална анизотропия

Ще разгледаме фотоанизотропните материали в следния ред: неорганични среди, органични среди.

## I.2. Неорганични фотоанизотропни материали

### I.2.1. Алкално халогенидни кристали.

Основа на записа в алкално халогенидните кристали са тъй наречените цветни центрове – дефекти в кристалната структура, които се получават чрез йонизиращо лъчение или третиране с пари на алкален метал. F центровете са анионни ваканции със захванати в тях електрони (един), F' центъра е анионна дупка в която са попаднали гла електрона, M центровете са съставени от гла F, а F<sub>A</sub> центровете от едновалентен метал (катион) заместили катион от решетката и F център до него. Изброените центрове (освен F) имат анизотропна структура. Опитът е показал че те могат сравнително лесно (при

няколко  $\text{mJ/cm}^2$ ) да се ориентират от поляризираната светлина [7]. В литературата са докладвани изследвания върху кристал KCl с примес от Na, като удобен поради относително високата си чувствителност, възможността за използване на He-Ne лазер за четене и запис и за неразрушаващо четене при ниски температури. Интересното тук е, че при възбудждане  $F_A$  центърът може да заеме три възможни ориентации на собствената му ос спрямо осите на кубичната решемка. Квантовата ефективност на процеса е  $\approx 1$  при температура до 150К. М центровете могат да заемат две взаимно ортогонални положения в една от равнините {100}. Те имат две ивици на поглъщане и това се използва за безразрушаващо четене, напр. запис при  $\lambda=530\text{nm}$ , четене  $\lambda=825\text{nm}$ . Посочват се микросекундни времена на запис [7].

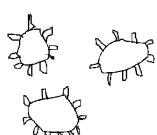
### I.2.2. Сребърно халогенидни емулсии.

Познати са от класическата фотография. Ефектът на Вайгерт е открит в 1918 година и се състои в следното: първоначално изотропен AgCl материал се облъчва с неполяризирана ултравиолетова светлина. При следващо облъчване с линейно поляризирана светлина от червения спектър средата придобива оптична анизотропия. Известно е, че първоначалното облъчване води до образуване на голям брой свободни Ag атоми (принт аут ефект). Някои автори приемат, че те се групират в елипсовидни частици с различни размери и ориентация [8]. Всяка от тях се разглежда като елементарен диполен осцилатор с определена собствена честота. При облъчване с линейно поляризирана червена светлина, частиците конто изпадат в резонанс за тази дължина на вълната, претърпяват разпад на по-малки. Това разпадане е по-силно за онези осцилатори, чиято главна ос е успоредна на поляризацията на падащата светлина. След това облъчване образецът придобива анизотропия — той е най прозрачен за светлина с дължина на вълната и поляризация като тези на индуциращия лъч. Според [9] такива

елипсовидни частици не се наблюдават. Затова пък електронно микроскопски снимки показват, че в материали на основата на AgCl се образуват верижки от почти сферични гранули сребро, които са ориентирани перпендикулярно на вектора на електричното поле на линейно поляризираната светлина с която облъчваме. Ако материалът е от AgJ — образуват се верижки, които са успоредни на поляризацията на светлината. Това е в съгласие с факта че дихроизъмът в AgCl и AgJ е с противоположен знак. Въведени са съответно и названията напречен и надлъжен ефект на Вайгерт и са предложени теоретични модели за обясняването им [9, 10]. Електронно микроскопски снимки на Ag–AgBr материали показват, че облъчването с линейно поляризирана светлина води до окрупняване на Ag гранулите, но в тяхното разпределение липсва каквато и да е анизотропия и не се наблюдава дихроизъм [11]. Редица изследвания [12] са посветени на целта за постигане на максимални стойности на фотосиндуцирания дихроизъм, чрез различни режими на обработка, прибавяне на сенсибилизатори. Изказват се предположения за съществуване на два вида фотолитични Ag частици, като по-малките са анизотропни и определят обратимия фотодихроизъм. Експерименталните резултати показват че степента на Вайгерт ефекта е свързана със скоростта на предварително почерняване — колкото по-бърз е принт–аут ефектът, толкова по-сilen е ефектът на Вайгерт. Условията за бърз принт–аут ефект са: 1) Подходящ състав на емулсията, например наличие на редукционно действащи вещества като  $\text{NaN}_3$  или  $\text{NaNO}_2$ . 2) Оптимално облъчване — малка експонация с голям интензитет. При по-бърз принт–аут ефект се образуват по-голям брой дребни Ag частици и дихроизъмът е по-голям [12]. Съществува теоретичен модел [13], описващ процесите в AgCl емулсия при принт–аут ефект породен от линейно поляризирана бяла светлина. Разглежда се разпределението на Ag частици с определени размери и елиптична форма, като в процеса на експониране се мени броя на частиците с

определен размер. Тогава израза за оптичната плътност се определя от гъва члена, единият от които намалява линейно с нарастване на експозицията и характеризира изотропното просветляване, благодарение на малките  $\lambda$  (дължина на вълната), а другият е пропорционален на втората степен на експозицията и характеризира анизотропното обезцветяване причинено от светлината с по-големи дължини на вълната. В [14] използвайки квантовата теория на фотоефекта се търси обяснение на Вайгерт ефекта, изследвайки ъгловото разпределение на фотоелектроните в зависимост от посоката и поляризацията на светлината. След това се разглежда разпределението на електроните, захванати в  $\text{AgCl}$  кристал. Уловките на електрони в обема на кристала са плитки и с малка концентрация, затова се пренебрегват и остават само тези по повърхността. Разглеждат се напречни сечения с форма на правилни (три, четири, пет) многоъгълници. Захванатите електрони по ръбове, успоредни и перпендикулярни на електричния вектор на поляризираната светлина са различен брой. В слоя така разглежданите многоъгълници са произволно завъртани и съотношението на електроните (спрямо X, Y осите на една координатна система) се мени от 5 до 1. След интегриране се получават следните съотношения: 2.5 за квадрат, 1.55 за триъгълник, 1.8 за шестъгълник. Измерените стойности са по-ниски, което се обяснява със захват на електрони в обема на кристалите, където макар и по-редки, уловките са повече на брой.

Електронно–микроскопски снимки направени в ЦЛОЗОИ [15], показват, че след облъчването на  $\text{AgCl}$  емулсия с UV светлина, получените частици изглеждат както е показано на фиг. 1



Фиг. 1

Предполага се, че тези фотолитични “израстъци” при облъчване с линейно поляризирана светлина от червения диапазон се разрушават избирателно, като наблюдаваната анизотропия е по-голяма, когато те са по-

гребни и повече на брой. Така може да се обясни защо на електронно-микроскопски снимки направени при същите условия, AgBr емулсиите показват нищожна анизотропия — при тях се наблюдава само по един и то относително голям “израстък”, след облъчването с UV.

Тъй като Вайгерт ефектът е обратим — при завъртане поляризацията на избелващия лъч съществуващата оптична ос се разрушава и се създава нова, то интересен е въпросът за химическо фиксиране на анизотропията и реализация на постоянна памет в такива среди. Трудността идва от това, че дребните Ag частици се разтворят от традиционните фиксажи и в резултат анизотропията почти изчезва. Затова се търсят вещества, които многократно да намалят разтворимостта на Ag частиците и увеличат тази на нереагиралия AgCl.

### I.2.3. Фотохромни стъкла

Един вид фотохромни стъкла са радиационно оцветените стъкла. Образци с дебелина 5mm от силикатно стъкло се подлагат на действието на електронен сноп с енергия 5 MeV [16]. Стъклото поначало съдържа дефекти, наречени D и D', които най-общо представляват кислородни йони и еновалентни катиони. При облъчването се освобождават заряди с различен знак, които след захващане от споменатите дефекти образуват цветни центрове. Те имат характерни ивици на поглъщане чиито максимуми по дължината на вълната са съответно : Q<sub>1</sub>(3226Å) Q<sub>2</sub>(3600Å), P(4240Å), B(5000Å), T(6000Å). Под действието на светлина с дължина на вълната, съответна на тези максимуми на поглъщане, центровете се рушат. Откъснатите от тях електрони рекомбинират с дупки или други ионизирани центрове и се възстановява първоначалната прозрачност. Процесът на фотодисоциация протича с най-голяма вероятност за центровете ориентирани успоредно на поляризацията на избелващата

светлина, напр. лазер с  $\lambda=3250, 3650, 4416, 5145, 6328 \text{ \AA}$ . В крайна сметка се наблюдава макроскопична анизотропия. При  $\lambda=6328\text{\AA}$  е посочена максимална стойност за гвулъчепречупване  $\Delta n=1.6\times10^{-3}$  [4].

Другите гве основни групи fotoхромни стъкла са:

– Стъкла на основата на окиси с променлива валентност.

– Хетерофазни системи, състоящи се от дребноисперсна светочувствителна фаза, обикновено с кристален строеж в стъклена матрица. Към първата група се отнасят fotoхромни стъкла съдържащи в неголеми количества окиси на волфрам, молибден, церий, европий, ербий, итербий, неодим, празеодим и диспрозий [17]. От гледна точка на fotoанизотропия, по-интересна е втората група. Най типичен представител на хетерофазните fotoхромни стъкла са стъклата, съдържащи сребърни халогениди и най-вече  $\text{AgCl}$  [18]. Те позволяват практически неограничен брой цкли запис-триене. Както и при класическия Вайгерт ефект, първоначално се извършва осветяване с UV светлина, а после “избелващ” поляризиран сноп светлина (най-често с  $\lambda=6328\text{\AA}$ ) индуцира анизотропията. Посочват се стойности  $\Delta n=0.001$  и  $(D_{\text{par}}-D_{\text{ort}})/d = 17\text{m}^{-1}$ . Чувствителността на тези стъкла е с 2–3 порядъка по-висока от стъклата, активирани с йонизиращо лъжение [4]. Важно свойство е, че не се нуждаят от допълнителна обработка или по терминологията на оптичните дискови устройства тези стъкла са DRAW (Direct Read After Write). В един памет за такива стъкла [19], предназначени за побитов запис се посочва възможността за получаване на  $1\div500\mu\text{m}$  слой от стъкло, съдържащо кристали  $\text{Ag}-\text{AgCl}$ , не по-големи от  $200\text{\AA}$ . Посочва се разделителна способност  $2000\text{mm}^{-1}$ . Необходимата енергия на запис намалява при по-къси импулси (и помощни), при  $\lambda=633\text{nm}$  и енергия  $210\text{mJ/cm}^2$  за  $1\mu\text{s}$  се записва петно с радиус  $0.8\mu\text{m}$ . При четене средата се поставя между скръстени поляризатори, тъй че индуцираната ос да сключва  $\pm45^\circ$  с тези на поляризаторите. Чете се със същата дължина на вълната  $\lambda$ , но с по-слаб интензитет

или с друга  $\lambda=800\div1000\text{nm}$ , където са допустими по-големи мощности. Пропускането в място, където е записан бит 1 е с 2 порядъка повече отколкото там където е 0 (последното зависи от качеството на скръстените поляризатори). Интересно свойство на тази среда е, че е едновременно изтряваема и постоянна. Това означава, че винаги може да се различи както бит 1, така и изтрит бит 1 спрямо битовете които са нули. За да се изтриве бит единица, трябва да е изпълнено  $T_1=T_0$  за всяко  $\lambda$ . Това не може да се изпълни защото в петното има голям брой цветни центрове, които поглъщат и избеляват различно за различните  $\lambda$ , избрани за писане, четене или триене. Записаното веднъж петно не може да се върне в началното си състояние, макар да е изтряваемо и променяемо. То е перманентно различно от онази площ, която никога не е била записвана [20]. Тези fotoанизотропни материали се изработват лесно и в големи размери. Чувствителният слой може да се формира на определена дълбочина под повърхността на стъклото и тогава повърхностните дефекти и прашинки няма да са на фокус. Стабилни са при стайна температура и влажност. Правени са опити и за анизотропно избелване на стъкла с CdSe микрокристалчета, където с импулсен рубинов лазер при мощност  $3\div4\text{MW/cm}^2$  са постигнати  $\Delta n=8\cdot10^{-5}$ ,  $(D_{\text{par}}-D_{\text{ort}})/d=92\text{m}^{-1}$  [21]

#### I.2.4. Аморфни полупроводници.

Интензивно се изследват от 1955г. Техият брой е много голям и се увеличава още повече, ако вземем предвид възможните нестехиометрични композиции и смеси. За оптичен запис на информация, най-много са изследвани съединения от трупа As–Se–Ge и As–Te–Ge. Специално за запис на холограми основно е използван  $\text{As}_2\text{S}_3$  или  $\text{As}_2\text{Se}_3$  с добавка от халогени, телур, селен, сребро. Сред различните механизми за запис в аморфни полупроводници, включващи преходи от кристално в аморфно състояние и обратно, се предполага и механизъм при който се

осъществява преход от аморфно в аморфно състояние [7]. Такъв е вероятно механизъмът при  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Светочувствителни слоеве от  $\text{As}_2\text{S}_3$ , диспергиран в желатин са били изследвани като фотоанизотропни материали за оптичен запис. Под действието на линейно поляризиран лъч ( $\lambda=488\text{nm}$  или  $514\text{nm}$ ) от Ar лазер с интензитет  $1\text{mW/cm}^2$ , образците показват дихроизъм  $(D_{\text{par}} - D_{\text{ort}})/d = 4200\text{m}^{-1}$ . Ефектът е обратим — при завъртане на поляризацията на записващия лъч на  $90^\circ$  записа се трябва и след това да появява с обратен знак. При това енергията за триване е много по-малка от тази която е необходима за запис, например дихроизъм, индуциран за 24 минути се трябва за 20 секунди. Дифракционната ефективност на холограма, записана с две ортогонални линейни поляризации при  $\lambda=488\text{nm}$  е 0.01%. Експериментите със слоеве  $\text{As}_2\text{S}_3$ , изпарени във вакуум показват същия дихроизъм и чувствителност [22].

На границата между органичните и неорганичните фотоанизотропни материали, трябва да споменем за силициевите полимерни слоеве. В литературата се посочва [23], че такъв слой има максимално поглъщане за  $\lambda=360\text{nm}$  и е постигнато дъвлъчепречупване  $\Delta n=0.03$ . Оптичните свойства, както и разтворимостта се променят благодарение на накъсването на полимерната верига. Зависимостта на  $\Delta n$  от мощността на възбуджащото лъчение, показва отначало нарастване (тогава се цепят веригите успоредни на поляризацията), а след една определена стойност започва да спада, защото при по-голяма мощност започват да се цепят и други, произволно ориентирани вериги.

### I.3. Органични фотоанизотропни материали

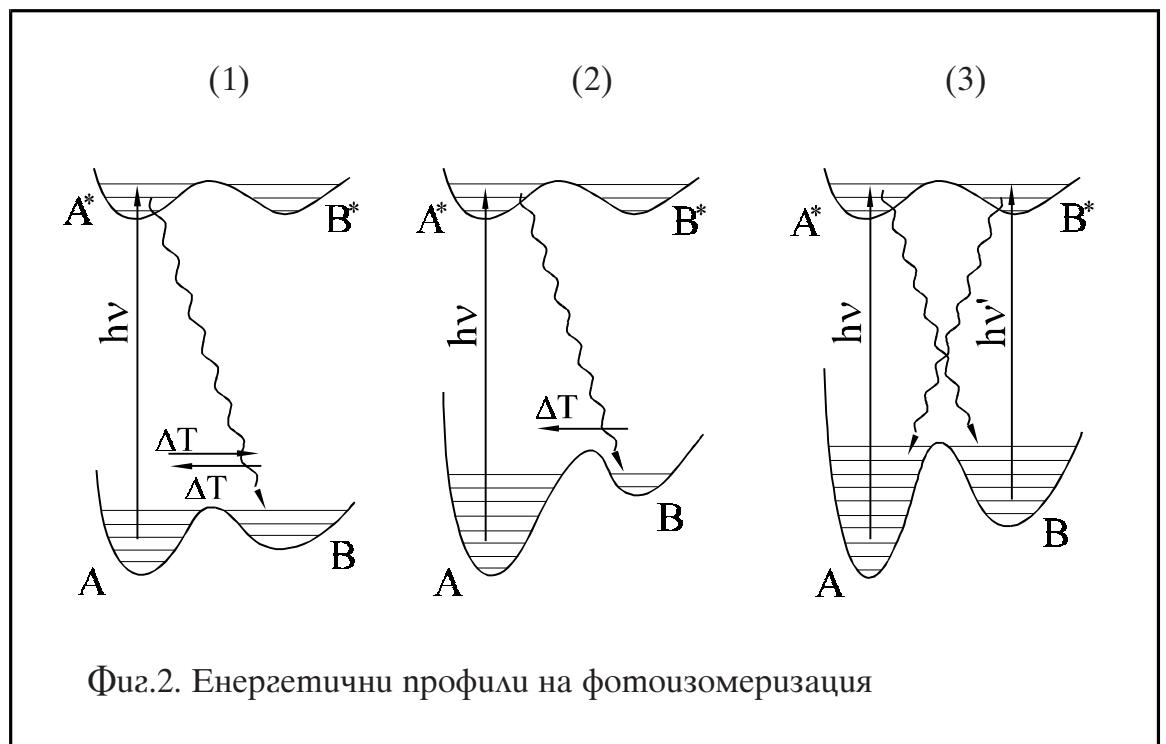
#### I.3.1. Материали на основата на органичните багрила.

Органичните фотоанизотропни материали са много разнообразни. Най-голямата и съществена група от тях са материалите на основата на органичните багрила. За първи път фотоанизотропното

обезцветяване на багрила под действие на поляризирана светлина е наблюдавано от Вайгерт [4]. Обикновено фотоанизотропните материали на основата на багрила се състоят от багрило и матрица-домакин (най-често полимерна или желатинова). Когато няма химическа връзка между матрицата-домакин и багрилото, говорим за твърд разтвор, а когато е осъществена връзка — за кополимер. Освен че осигурява механична стабилност на системата, полимерната матрица влияе и върху хода и крайните стойности на индуцираната анизотропия, както и върху нейната стабилност.

Фотохимичните процеси най-общо се разделят на фотопре-группиране, фотодисоциация, фотопренос на електрон и фотопри-съединяване. Първият тип, наречен още fotoизомеризация, са предимно обратими реакции. В зависимост от енергетичния профил на реакцията те биват 3 типа: [24]

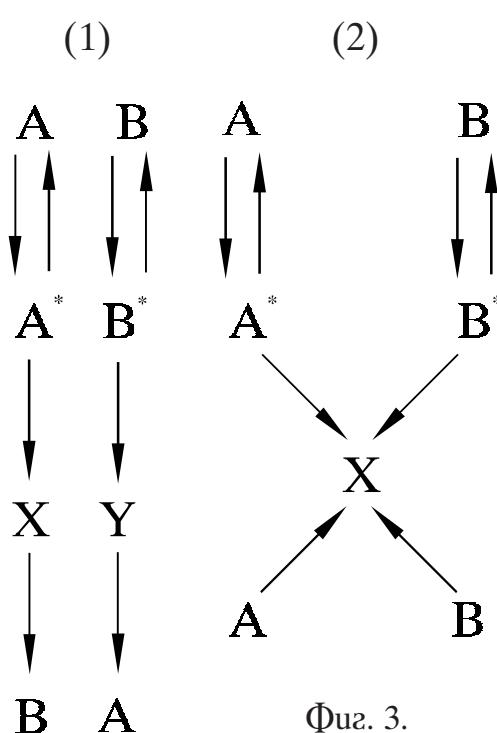
1. Потенциалната разлика между изомерите A и B е малка. Възможни са взаимни превръщания, както по термичен така и по фотохимичен път. (фиг. 2<sub>(1)</sub>)



Фиг.2. Енергетични профили на fotoизомеризация

2. Поради по-голямата разлика в потенциалната енергия на изомерите A и B, при топлинно равновесие съществува практически само A. B се получава само по фотохимичен път и лесно се връща обратно в A — топлинно или при облъчване. (фиг. 2<sub>(2)</sub>)

3. И двете реакции A→B, B→A трябва да преодоляват висока потенциална граница, при което необходимата енергия не може да се предаде във вид на топлина (фиг. 2<sub>(3)</sub>). Преходите в двете посоки могат да бъдат съвсем независими и тогава максималната сума на квантовите добиви може да достигне 2, (фиг. 3<sub>(1)</sub>)



или пък може да се образува общ промеждутъчен продукт, при което сумата от квантовите добиви не надвишава 1 (фиг. 3<sub>(2)</sub>). Към първия случай се отнасят многобройните валентни изомеризации, а транс-цис изомеризацията протичат предимно по втория начин. При това като междинен продукт се явява триплетното състояние на транс молекулите.

### Азобагрила

Характерен елемент в химическата им структура са две бензолни ядра свързани с двойна азо (азотна) връзка ( $-N=N-$ ). Дисазобагрилатата съдържат две азо групи и повече от две бензолни ядра, т.е. те имат по-тежки и по-дълги молекули от моноазобагрилатата. На основата на азобагрила се получават фотоанизотропни материали с най-високи стойности на индуцираната анизотропия. Затова те са най-много изследвани. Ще им отделим специално внимание по нататък.

### Багрила от трифенилметановата група

Базират се на съединение от типа  $(R_2N-\Phi)_3C-OH$ , т.е. три бензолни ядра ( $\Phi$ ) около един централен въглероден атом, където R е водороден атом (H) или метилова група ( $CH_3$ ). Известно време се е приемало, че те не притежават фотоанизотропни свойства [4,25], защото собствената анизотропия на молекулата е незначителна във видимия диапазон. Предварително обработените с калиев, натриев или амониев бихромат желатинови емулсии на тези багрила, обаче проявяват фотоанизотропни свойства под действие на линейно–поляризирана светлина от червения диапазон. Предполага се че обработката с бихромат води до вътрешномолекулна ионизация, а добре изразената полярна структура на светочувствителния център е най благоприятна за индуциране на анизотропия [25]. Типичен представител е Малахитово зеленото, с максимално поглъщане при 610nm. Посочват се дифракционни ефективности 3% при запис на поляризационни холограми с две ортогонални линейни поляризации [26].

### Ксантенови багрила

Те са с главни представители флуоресцеин, еозин и родамин. Те са типичен пример за триплетен фотохромизъм — под действие на светлината синглетното поглъщане (в синьо–зелено) намалява и се развива триплетно поглъщане в червения диапазон. Времето за преход зависи от интензитета на възбуждане и честотата на повторение, например за флуоресцеин в ортоборна киселина при  $\lambda=488nm$  и  $200mJ/cm^2$  насищане се получава за  $\approx 0.1$  секунда [27]. Отношението  $\Delta D_{par}/\Delta D_{ort} = -1.6$  за  $\lambda=633nm$ , а дифракционни решетки записани с две ортогонални линейни поляризации показват ефективност 0.1% за  $\lambda=633nm$ . Изследвана е фотоиндуцирана анизотропия в родамин–6Ж в полистиролна матрица. При това  $D_{par}-D_{ort} = 5 \cdot 10^{-3}$ , за средна плътност  $D = 0.8$  (при 490nm) [28].

### Стилбенови багрила.

Типичен представител на стилбеновите багрила е хризофениът. Молекулата му има значителен собствен дихроизъм, а и photoхимичната реакция протича високоефективно. Измерени са следните стойности на photoиндуцирана анизотропия  $\delta=70^\circ$  (анизотропното фазово закъснение), дихроизъм —  $\Delta D=D_{\text{par}}-D_{\text{ort}}=0.7d$  ( $d$  е дебелината) при възбудждане с  $\lambda=488\text{nm}$  [4].

### I.3.2. Други органични материали.

Спиронираните са един голям клас органични photoхромни съединения, защото с помощта на сравнително прост синтез (подбор на левите и десните фрагменти на молекулата) и въвеждане на различни заместители, се получава много голяма област от photoхромни преходи и времена на живот на photoиндуцираните форми. Photoхромният ефект е в резултат на една верига от сложни структурни преобразувания, в началото на която е разкъсването на връзка в пирановото ядро. Правени са опити с триметилспиран–бензоспиран в полимерна матрица, който след предварително активиране с UV светлина се обезцветява от линейно поляризиран He–Ne, лъч  $\lambda=633\text{nm}$ . При това се индуцира предимно гвулъчепречупване и по-слабо – дихроизъм. Осветяването на същия материал с линейно поляризиран лъч с дължина на вълната  $\lambda=431\text{nm}$  индуцира дихроизъм [4].

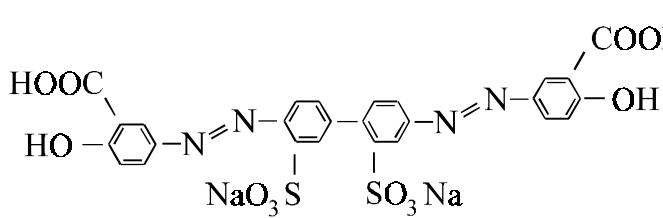
Възможно е индуциране на анизотропия в полимерни материали които са прозрачни във видимата област, ако се използва ултравиолетова светлина. При облъчване на слоеве от поливинилцинат с UV светлина [29] се извършва topoхимично свързване на близкоразположените полимерни фрагменти и следващо образуване на циклобутанови ядра. Тъй като облъчването е с поляризирана светлина, fotoциклизацията засяга предимно онези

фрагменти, чийто диполен момент съвпада с посоката на електричния вектор на светлината. Получава се гвулъчепречупване във видимата област —  $\Delta n = 1.2 \times 10^{-2}$ . Тъй като четящият лъч е с дължина на вълната извън ивицата на поглъщане, той не оказва изтриващо влияние. Цитират се тройности на записа от порядъка на години. Триене е възможно с топлина или UV светлина с поляризация, ортогонална на първоначалната.

Бактериородопсинът е вещество, което се съдържа в ретината на окото. Изследван е като фотоанизотропна среда за динамичен запис (в матрица от желатин или поливинилалкохол) [30,31]. Записани са поляризационни дифракционни решемки с ефективност 1%, гвулъчепречупването достига  $\approx 10^{-3}$ , а гихроизмът  $D_{\text{par}} - D_{\text{ort}} = 0.6$ .

#### I.4. Фотоанизотропни материали на основата на азобагрила.

Както посочихме, материалите на основата на азобагрила представляват особен интерес поради това, че в тях са регистрирани най-високи стойности на фотоиндуцирана анизотропия. Едно широко изследвано подразделение на дисазобагрилата, са проправно чисто жълтите багрила. На фиг. 4 е показана структурната формула на багрилото



Фиг. 4. Структурна формула на ПЧЖ

Проправно чисто жълто (ПЧЖ). Азобагрилата имат гве пространствени форми — транс (фиг. 5) и цис (фиг. 6) от които само транс формата е стабилна

на тъмно. Като правило, цис изомерът погъща в по-късовълновата област и има по-малък коефициент на поглъщане от транс изомера. Процесът на транс–цис изомеризация протича най-общо по следната схема: Възбудената молекула, от състояние  $S^*_{\text{транс}}$  минава през вътрешна конверсия на високото триплетно ниво  $T^*_{\text{транс}}$ . В това

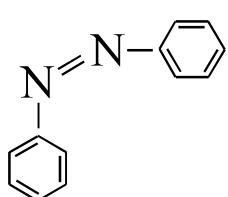
състояние гвойната връзка се отслабва дотолкова, че допуска свободно



Фиг. 5.

въртене около нея. Получава се взаимно завъртане на двете части на молекулата до състояние с минимална енергия, което води до цис конфигурация ( $T^0_{\text{цис}}$ ). От там молекулата

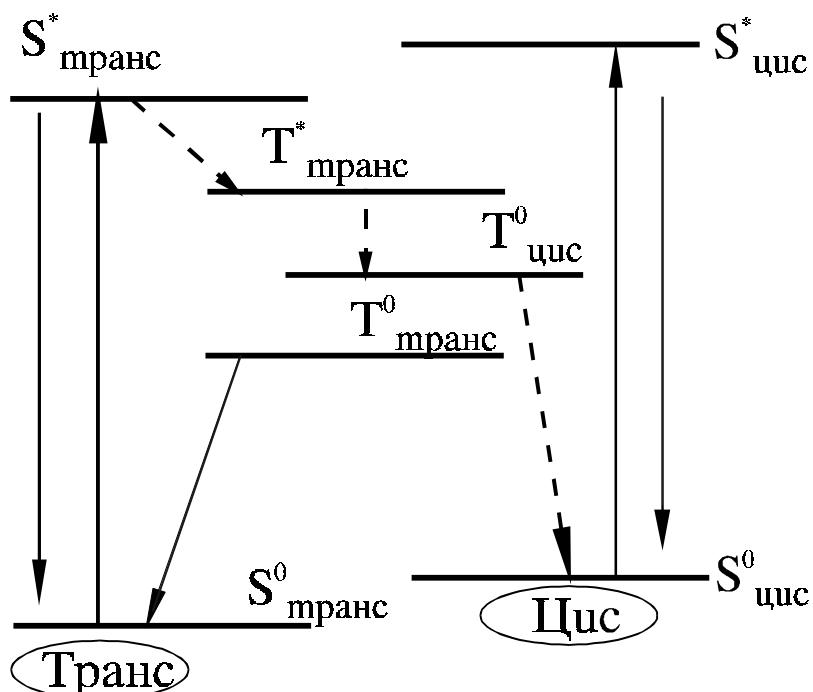
на цис изомера минава в своето устойчиво синглетно състояние чрез безизлъчвателен вибрационен преход,  $S^0_{\text{транс}} \rightarrow S^*_{\text{транс}} \rightarrow T^*_{\text{транс}} \rightarrow T^0_{\text{цис}} \rightarrow S^0_{\text{цис}}$  (фиг. 7) [32]. Обратната реакция е подобна. Поляризираната светлина действува избирателно върху транс молекулите, ориентирани успоредно на равнината на трептене на електричния вектор, като ги трансформира в цис. В макроскопичен мащаб се наблюдава по-силно просветляване за съответната поляризация.



Фиг. 6.

Поляризирана светлина действува избирателно върху транс молекулите, ориентирани успоредно на равнината на трептене на електричния вектор, като ги трансформира в цис. В макроскопичен мащаб се наблюдава по-силно просветляване за съответната поляризация.

Предполага се, че при обратния процес — цис  $\rightarrow$  транс, в зависимост от това коя част на цис молекулата са върти и коя остава на място, се получава транс молекула, която статистически може да



Фиг. 7. Транс–цис изомеризация

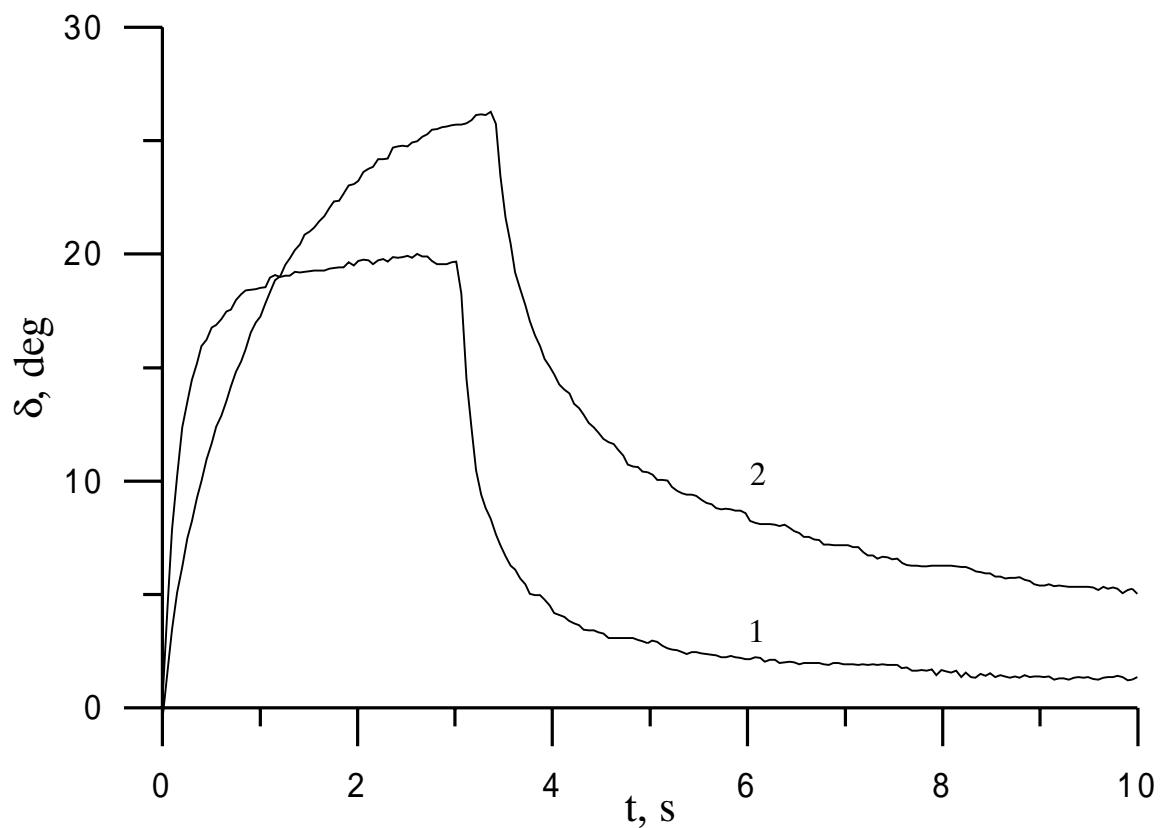
заема положение, успоредно на първоначалното, но може и да е под някакъв ъгъл [27]. В първия случай тя попада отново под действие на линейно поляризираната светлина. Този цикъл в крайна сметка води до това, че повечето

транс молекули с направление, първоначално успоредно на възбуджащата поляризация, се ориентират в ортогоналното направление. Тогава макроскопически в ортогоналната поляризация се наблюдава потъмняване [27]. Изказана е и хипотеза за съществуване на цис–цис преход в дисазобагрило, при който се получава завъртане на централната част на молекулата. При това поглъщащият осцилатор заема положение, ортогонално на първоначалното си [33].

През 60–те години [34–38] е наблюдаван обратим фотодихроизъм на някои азо багрила в течни разтвори. При това процесът на дезориентация на подредените по оптичен път молекули е в много тясна зависимост от вискозитета на разтворителя. При малък вискозитет бързо се изтрива, а при много голям — фотодихроизъмът става не обратим. Израз на това е и наблюдаваният факт, че при по-ниски температури, максималната стойност на дихроизма нараства а скоростта на нейното достигане и изтриване намаляват [35,36]. На този еман като разтворител на багрилото е използван глицерин охладен до 200К [35,36]. Течните разтвори на багрила са неудобни за холографски запис поради наличие на дифузия в течността, изискванието на високи интензитети на възбудждане и поради кратките времена на памет [27]. За пръв път в [39] е показано използване на азобагрило в полимерна матрица за целите на поляризационната холография. Изучаването на фотоанизотропните процеси в материали на основата на багрила е неотменно свързано и с изучаването на влиянието на различните матрици. Това е така, защото високите стойности на индуцирана анизотропия в багрилата, съчетано с матрица, която осигурява дълготрайност на записа, прави тези системи привлекателни за целите на поляризационната холография.

В [40] се посочва че тройността на индуцираната анизотропия в багрило ПЧЖ/желатин зависи от влажността. При по-влажна атмосфера се наблюдава по-бързо изтриване на анизотропията. Това е

характерно по принцип за хигроскопични матрици, като желатин, поливинилалкохол (ПВА), поливинилацетат (ПВАЦ). Вероятно при поглъщане на атмосферна влага тези матрици стават по-меки и по рехави в смисъл че допускат по-лесно движение на разтворените в тях багрила. Така багрите молекули релаксират по-бързо до хаотично разпределение и анизотропията изчезва. Обратно на облажняването, термичната обработка при висока температура  $60\div 120^{\circ}\text{C}$  води до уплътняване на такива матрици и до по-високи стойности и по-дълга трайност на анизотропния запис. Резултатите от измервания направени от нас могат да се видят на фиг. 8. Това е ходът на изменението на индуцираното движение в багрилото Судан IV в матрица от поливинилацетат. Крива 1 съответствува на непечен образец, крива 2 на печен 30 минути при  $120^{\circ}\text{C}$  образец. В [41] е изследвана кинетиката на фотоиндуцирана анизотропия на багрилото Протравно чисто жълто (ПЧЖ) в различни матрици — желатин,



Фиг. 8. Индуцирано движение в Судан IV / Поливинилацетат

поливинилацетат, поливинилпиролидон, етеродез. За съпоставимост на резултатите, концентрацията на съставките, оптичната плътност и експозициите са еднакви. От получените експериментални резултати се вижда, че за индуциране на гвулъчепречупване  $\Delta n = 3 \cdot 10^{-3}$  в система ПЧЖ/поливинилпиролидон е необходима експозиция  $H = 0.5 \text{ J/cm}^2$ , а за индуциране на същия ефект в ПЧЖ/желатин е необходима 8 пъти по-голяма експозиция. Подобно е съотношението и при запис на поляризационна дифракционна решемка с две ортогонални кръгови поляризации (лява и дясна), за достигане на определена дифракционна ефективност.

За целите на обратимия холографски запис са изследвани твърди разтвори на моноазобагрилата Метилово червено, Метилово оранжево [27, 42], Хризоцин, Протравно жълто 3R [2]. При това се изисква бърз запис и триене при възможно максимални стойности на индуцирана анизотропия. Метилово червеното (МЧ) е било разтворяно в матрици ПММА и ПЕМА, като в първата времето на живот на цис формата е по-крамко [27]. Това я прави по-подходяща за динамична холография. Изследвани са кинетиките на оптичната плътност  $D_{\text{par}}$  и  $D_{\text{ort}}$  на МЧ/ПММА при възбудждане с  $\text{Ar}^+$  лазер с дължина на вълната  $\lambda = 488 \text{ nm}$ . При последователно включване и изключване на възбудждането, се наблюдава все по-бързо достигане на настените стойности на оптичната плътност — отначало за 20 секунди, а след няколко цикъла — за 2 секунди. Вероятно полимерната матрица претърпява деформация под влияние на структурните превръщания на молекулите. Предполага се, че полимерната плътност около багрилните молекули намалява и следващите цикли на изомеризация търят много по-малко съпротивление от страна на матрицата. От своя страна деформацията на полимерните молекули, обяснява наблюдаваното силно гвулъчепречупване — за МЧ/ПММА  $\Delta n = 2 \times 10^{-4}$  [27],  $\Delta n = 3.8 \times 10^{-4}$  [1], за МО/ПВА  $\Delta n = 1.5 \times 10^{-3}$  [27] при  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Подобно на МЧ/ПММА,

системата МО/ПВА също показва ускоряване на процесите на запис и триене. Както споменахме по-горе, преминавайки цикъла транс→цис→транс, багрилната молекула може да се окаже завъртяна на ъгъл, различен от първоначалния. При Метилово оранжево този ъгъл е почти  $90^\circ$  [27]. Това води до силна деформация на матрицата от ПВА и оттам до цитираната висока стойност на гвулъчепречупване. Дифракционни решетки, записани с гве ортогонални кръгови поляризации (лява и дясна) имат до 35% ефективност. Записът има предимно фазов характер, тоест дължи се на голямото гвулъчепречупване. Изследвана е модулационно предавателната функция на твърди разтвори на багрилата Метилово оранжево, Хризоцин, Протравно жълто 3R в полимерни матрици. Тя представлява зависимостта на дифракционната ефективност от пространствената честота (гъстотата на дифракционната решетка) и е права линия от 500 до  $3000\text{mm}^{-1}$  [2, 42]. Описаните материали са били подлагани на голям брой цикли запис–триене и не показват умора [27, 2]. Фотоанизотропията на дисазобагрилото Протравно чисто жълто (ПЧЖ) е предмет на редица изследвания [4, 33, 40, 43]. В [43] е извършено сравнително изследване на фотоанизотропията на ПЧЖ/желатин и монозобагрило/желатин. Молекулата на изследваното монозобагрило е точно половината от симетричната молекула на ПЧЖ. Насищането на фотоанизотропията в монозобагрилото става при по-малки енергетични експозиции, отколкото ПЧЖ, а максимално достижимите стойности на фотоанизотропните параметри не надвишават половината на съответните стойности за ПЧЖ. Това е свързано от една страна с облекченото протичане на фотоизомеризациянните процеси — една по-къса молекула по-лесно се преструктурира в дадена матрица отколкото една по-дълга молекула. От друга страна, по-късата молекула има по-малка собствена анизотропия (на елементарния поглъщащ център).

Общо свойство на фотоанизотропните материали на основата на багрила разтворени в полимерна матрица, редом с високата анизотропия е самоизтрядането ѝ — след прекратяване на светлинното възбудждане, за секунди до минути, се извършва релаксация до първоначалното изотропно състояние. Забавянето на този процес може да се прави по различни начини. Най-простият е — предварителна обработка на материала, обикновено термична [39]. При това се получава уплътняване на матрицата-домакин и по-трудно движение на багрилните молекули. При този метод няма нова химична реакция и записът е квази-постоянен — просто е забавена релаксацията, но в крайна сметка тя се наблюдава самоизтрядане. Когато багрилните молекули са химически свързани с полимерните, говорим за кополимер, тогава след прекратяване на възбудждането, релаксацията до първоначалното изотропно състояние е затруднена. Още по-ефективно фиксиране се получава ако полимерната молекула притежава активни групи, които в процеса на оптично възбудждане се свързват помежду си — получават се напречни връзки.

Както споменахме, системата МО/ПВА е добра за динамичен запис, защото има висока фотоанизотропия,  $\Delta n > 10^{-3}$  и бързо самоизтрядане — около 30 секунди. Когато такива образци са предварително “печени” при  $80^{\circ}\text{C}$  за 30 минути, индуцираното (за 30 секунди) движение, след изключване на възбудждането спада с около 50% и остава почти постоянно в продължение на дни. В термично обработени образци при холографски запис с две линейни ортогонални поляризации дифракционната ефективност на дължина на вълната  $\lambda = 488\text{nm}$  е малка — 0.1%, поради поглъщането. На  $633\text{nm}$ , където записът е почти само фазов достига 20%. След спиране на записващите лъчи ( $\lambda = 488\text{nm}$ ) дифракционната ефективност спада до 7–8% и остава практически непроменена в продължение на 24 часа.

Един кополимер е изследван в [44] —monoазобагрилото Дисперсно

червено 19 (ДЧ19) е химически свързано с полиестер. Относително тежките багрилни молекули се свързват, като странични “израстъци” на полимерната верига. Така е постигната голяма тегловна концентрация на багрилото — 68%. При облъчване с  $\lambda=405\text{nm}$  показателят на пречупване  $\Delta n$  намалява с повече от 0.3 (за  $633\text{nm}$ ). Наблюдава се също и просветляване на средата в целия видим диапазон от дължини на вълната. Същите автори са изследвали и подобно багрило в ПММА, където  $\Delta n=3.8\times 10^{-4}$  (за концентр. 0.5% тегл.). Прави се извода че отношението  $\Delta n/\text{концентрация}$  е приблизително същото. Наблюданото избелване се свързва с транс–цис изомеризация, тъй като цис изомера погъща много по-малко на дължината на вълната на възбуджащия лъч. Дебелината на слоевете ( $78\text{nm} \pm 1.2\text{nm}$ ) при облъчване първо се увеличава. Авторите обясняват това с предположението че цис изомерът заема по-голямо молекулно пространство. При понататъшно облъчване на образца, обемът/дебелината намалява — създават се нови връзки в полимера (cross linking – кръстосано свързване), което се доказва с намалената гори нулева разтворимост в разтворителя, който е използван при първоначалното полагане на слоевете. Записани са изотропни дифракционни решетки с период  $1\mu\text{m}$  и  $2\mu\text{m}$  (чрез маска) върху  $118\text{nm}$  дебел филм. Дифракционната ефективност е 0.2% и не се е променила над 1000 часа. Ако багрилото е разтворено в полиметилметакрилат (ПММА), т.е не е създадена ковалентна връзка между тях, нелинейните ефекти изчезват от 1 секунда до няколко часа. В [45] авторите показват големи фотоанизотропни изменения в същата система. При облъчване с  $\lambda=488\text{nm}$  линейно поляризиран лъч се индуцира устойчиво гвулчепречупване  $\Delta n=n_e-n_o>0.21$  (за  $633\text{nm}$ ) и  $\Delta n>0.14$  (за  $850\text{nm}$ ). Тези стойности са стабилни 3 месеца на тъмно при стайна температура. Важно условие за тази стабилност е индуцираното образуване на

напречни връзки, което възпрепятствува движението на страничните групи (въртенето около ввойната връзка  $-N=N-$ ). Стабилно вулчепречупване, в продължение на месеци е наблюдавано и в кополимер от Дисперсно червено 1 и ПММА [46]. За индуциране е използван  $Ar^+$  лазер  $\lambda=514.5\text{nm}$ . 60% от максималната стойност на вулчепречупване се постига за 1 секунда облъчване. Изтриването става с кръговополяризирана светлина за 0.5 секунди (с интензитет като на записа), след което средата е готова за нов запис.

Използването на смеси от течни кристали и азобагрила е една обещаваща идея доколкото, от една страна течно кристалните молекули имат собствена анизотропия и от друга, те имат склонност да запазват определено подредено състояние, като по този начин възпрепятстват самоизтриването на фотоанизотропията. Смес от течен кристал и багрилото Метилово червено [47] се поставя между стъклени пластинки разположени на  $100\mu\text{m}$  една от друга. При облъчване с линейно поляризирана светлина, започва транс–цис изомеризация и нареждане на багрилните молекули. Втория елемент във формирането на холографския запис е подреждането на течноクリсталните молекули успоредно на багрилните. За да е стабилен записът, или багрилните или течноクリсталните молекули трябва да се захванат в новото си положение за стените на стъклената пластинка. Ако повърхностите са покрити с ПММА или полиимиd това захващане е по-силно (дифр. ефективност е по-трайна), ако са непокрити (чисто стъкло) или покрити с ПВА, захващането е значително по-слабо. Кополимер от течноクリстален полиестер и моноазобагрило е описан от Ramanujam [48]. Той е с по-голямо молекулно тегло и има по-добри механични качества — може да се полага като самостоятелен филм върху една повърхност. При запис с успоредни поляризации е постигната дифракционна ефективност 5%, а при ортогонални — 30%. Авторите посочват, че тези решетки са стабилни на светло и при стайна

температура в продължение на месеци. Изтриване е възможно при загряване 80°C за 2 минути. Това е среда за постоянно и същевременно изтриваем запис. Разделителната способност е над 2500mm<sup>-1</sup>.

Теоретично разглеждане на фотоанизотропните процеси в материали на основата на азо багрила е направено от Dumont и съавтори [49–51]. Теоретичният модел е подкрепен с експериментални резултати от Дисперсно червено в ПММА. Разгледани са три процеса, които протичат едновременно във фотоанизотропната среда при облъчване с поляризирана светлина. 1. Ъглово селективно избелване на транс състоянието, 2. Ориентационно преразпределение, 3. Ориентационна релаксация. Тъй като поглъщането на цис молекулите във видимия диапазон е малко, за опростяване на разглежданятията то се пренебрегва. Транс молекулата е почти едноосна и с добро приближение тензорът на поляризуемост има само една ненулева компонента —  $\alpha_z$ , в направление, успоредно на диполния момент  $\mu$  на молекулата. Всички анизотропни ефекти, наблюдавани в такъв образец се обясняват от ъгловото разпределение на диполния момент на транс молекулите. В декартова координатна система {1,2,3} ще разгледаме разпределение симетрично относно оста 3. Тогава ъгловото разпределение на молекулите се дава единствено с ъгъла  $\theta$  между диполния момент и оста 3 и може да се представи в базис от полиноми на Лъжандър:

$$n_T(\theta, \phi) = \frac{N_T}{4\pi} \sum (2I+1) A_I P_I(\cos \theta) \quad (1)$$

$$\chi_{33}^{(1)} = \frac{1}{3} N_T \alpha_z (1 + 2 A_2) \quad \chi_{11}^{(1)} = \frac{1}{3} N_T \alpha_z (1 - A_2) \quad (2)$$

$N_T$  е плътността на молекулите в транс състояние,  $\chi_{11}=\chi_{22}$  и  $\chi_{33}$  са компонентите на тензора на поляризуемост от първи ред в разглежданата координатна система. Поради симетрията, имаме  $n_T(\theta, \phi)=n_T(\theta)$ , където  $\phi$  е азимуталният ъгъл. Оптичното възбуждане води до селективно намаляване на концентрацията на транс

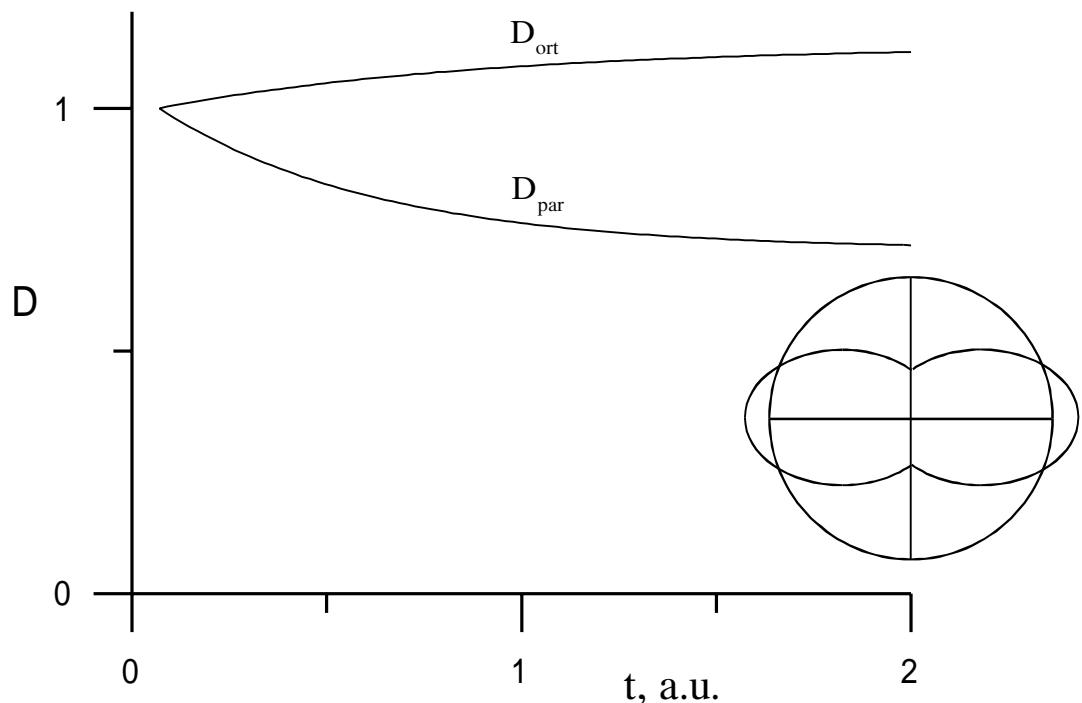
молекулите, паралелни на поляризацията на лъча, т.е. намалява  $N_T$ . Авторите наричат този процес ъглово селективно избелване на транс състоянието. Промените в  $N_T$  са показател за превръщанията между цис и транс състоянието. Когато се спре оптичното възбудждане, се извършва бърза термична релаксация цис  $\rightarrow$  транс, но наблюдаваният дихроизъм се запазва много по-дълго време. Това показва, че ориентацията на молекулите се променя по време на фотоизомеризацияния процес [49]. Този процес е наречен ориентационно преразпределение. Негов конкурент е процесът на термична ориентационна релаксация. Формално, еволюцията на ъгловото разпределение в транс и цис състоянието е описана така:

$$\frac{d}{dt} n_T(\Omega) = -I \cos^2 \theta n_T(\Omega) + \frac{1}{\tau_c} \int R_{CT}(\Omega' \rightarrow \Omega) n_C(\Omega') d\Omega' - n_T(\Omega) \int D_T(\Omega \rightarrow \Omega') d\Omega' + \int D_T(\Omega' \rightarrow \Omega) n_T(\Omega') d\Omega' \quad (3)$$

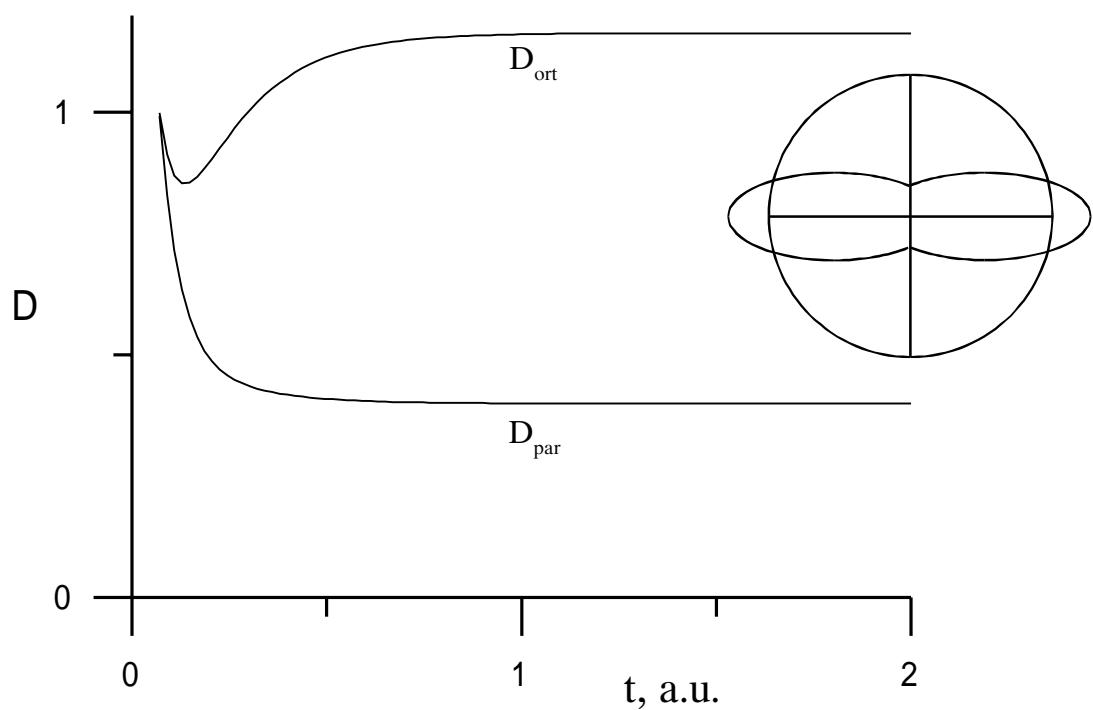
$$\frac{d}{dt} n_C(\Omega) = -\frac{1}{\tau_c} n_C(\Omega) + I \int P_{TC}(\Omega' \rightarrow \Omega) n_T(\Omega') \cos^2 \theta' d\Omega' - n_C(\Omega) \int D_C(\Omega \rightarrow \Omega') d\Omega' + \int D_C(\Omega' \rightarrow \Omega) n_C(\Omega') d\Omega' \quad (4)$$

Вероятността всяка молекула да претърпи транс–цис изомеризация е  $\sigma_T I_p \Phi_{TC} \cos^2 \theta$ , където  $\sigma_T$  е сечението на поглъщане (то е пропорционално на  $\alpha_z$ ),  $I_p$  е интензитетът на възбуджащия лъч, а  $\Phi_{TC}$  — квантовият добив на фотоизомеризацията. По-горе за краткост е означено:  $I = \sigma_T I_p \Phi_{TC}$ .  $n_T(\Omega)$  е броят транс (цис) молекули ориентирани в пространствения ъгъл  $d\Omega$  около направлението  $\Omega = \{\theta, \phi\}$ ,  $\tau_c$  е времето на живот на цис състоянието,  $P_{TC}(\Omega' \rightarrow \Omega)$  и  $R_{CT}(\Omega' \rightarrow \Omega)$  са вероятностите молекулата да се завърти от  $\Omega'$  до  $\Omega$  по време на транс–цис или цис–транс прехода (ъглово преразпределение).  $D_T(\Omega' \rightarrow \Omega)$  и  $D_C(\Omega' \rightarrow \Omega)$  са вероятностите за единица време молекулата да се върне спонтанно от  $\Omega'$  до  $\Omega$  (ъглова релаксация). Този общ формализъм се

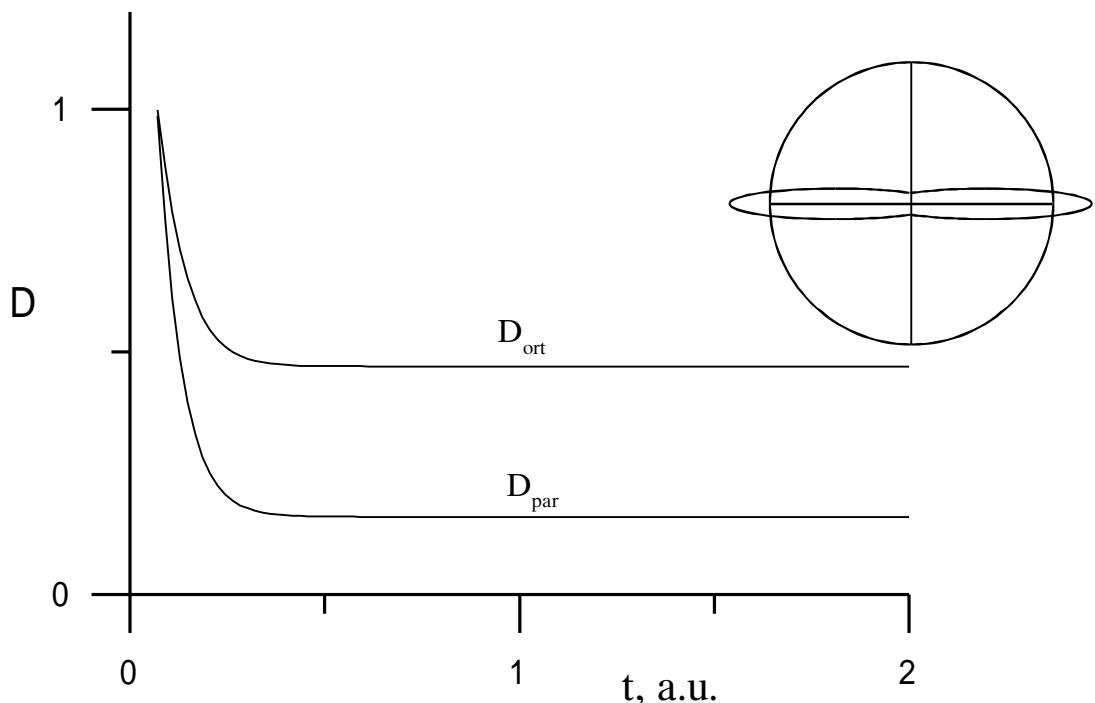
опростява, ако се предположи, че процесите на преразпределение и релаксация са изотропни, т.е. те зависят само от ъгъла  $\alpha$  между направленията  $\Omega'$  и  $\Omega$ , но не от първоначалното направление, нито от азимута на завъртането. Тогава горните две уравнения могат да бъдат представени в базис от полиноми на Лъжандър. Направени са някои опростяващи допускания: авторите са пренебрежнали полиномите от втори ред нагоре и са приели, че при преразпределението, напълно се губи първоначалната ориентация, т.е.  $R_{CT,l}=0$  за  $l \neq 0$ . Системата е решена числено и са дадени графики илюстриращи изменението на нормираните оптични плътности в направление, успоредно и перпендикулярно на поляризацията на възбуджащия лъч. Оптичните плътности са пропорционални на имагинерните части на съответните компоненти на тензора на поляризуемост:  $D_{par} \propto \text{Im}(\chi_{33}^{(1)})$ ,  $D_{ort} \propto \text{Im}(\chi_{11}^{(1)})$ . На фиг. 9,10,11 са дадени изчислените изменения на нормираните плътности  $D_{par}$  и  $D_{ort}$  при “слаб”, “среден” и “силен” интензитет на възбудждане. На графиките в полярни координати е показано ъгловото разпределение на транс молекулите при съответните интензитети. Окръжността изобразява първоначалното изотропно разпределение. При много слаб интензитет, фиг. 9, популацията на цис състоянието е пренебрежима, а на транс състоянието, почти постоянна и в даден момент от обльчването  $\Delta n_{ort} = -\Delta n_{par}/2 > 0$ ,  $\Delta D_{ort} = -\Delta D_{par}/2 > 0$ . При никакъв “среден” интензитет, фиг. 10, се вижда, че населеността на транс състоянието намалява, а на цис състоянието вече не е пренебрежима. Тогава  $\Delta D_{ort}$  заема никаква стойност в зависимост от конкуренцията между селективното ъглово избелване на транс състоянието и ориентационното преразпределение. Във всеки случай при включване на възбудждането, отначало започва избелването ( $\Delta D_{ort}$  винаги започва с намаляване). По-късно процесът на ъглово преразпределение наредка все повече молекули в направление перпендикулярно на поляризацията, в резултат  $D_{ort}$  нараства и се насища



Фиг. 9. Изменение на оптичните плътности при облъчване със “слаб” интензитет. На полярната диаграма — разпределение на транс молекулите по направления.



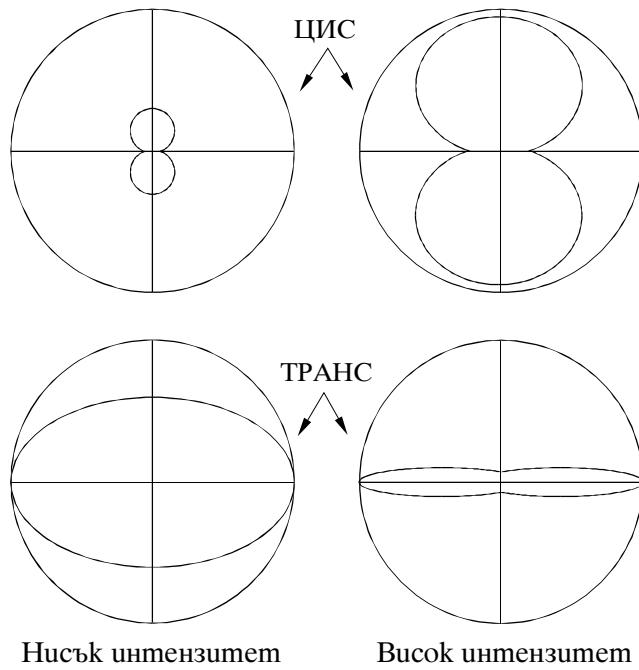
Фиг. 10. Изменение на оптичните плътности при облъчване със “среден” интензитет. На полярната диаграма — разпределение на транс молекулите по направления.



Фиг. 11. Изменение на оптичните плътности при облъчване със “силен” интензитет. На полярната диаграма — разпределение на транс молекулите по направления.

при някаква стойност. При големи интензитети, фиг. 11, се получава голямо избелване както за успоредното, така и за ортогоналното направление и анизотропията е по-малка. Кинетиките на оптичните плътности са изчислени при различни времена на релаксация и се съгласуват добре с експерименталните данни за твърд разтвор ДЧ1/ПММА и кополимер от същите съставки. При кополимера е взето 100 пъти по-голямо време на релаксация.

Разгледан е опростен модел, където съществува само първият процес, т.е. транс молекулите не се въртят по време на оптичното възбудждане. На фиг. 12 са дадени разпределенията (в полярни координати) на транс и цис молекулите по направления при “нисък” и “висок” интензитет. Те не пресичат сферата на изотропно разпределение, защото няма преориентация. Получава се  $\Delta n_e = 3\Delta n_o$  при възбудждане с линейна поляризация. Авторите обясняват, че самостоятелно погледнат този модел е нереалистичен. В почти всички експерименти е налице и някакво завъртане на молекулите.



Фиг. 12. Разпределение на транс и цис молекулите по направления в модел без преориентация.

Завъртането става при някоя или всички от следните стъпки: оптично възбудждане от транс до цис, престой в цис състояние (дифузия поради по-малкия размер), термична релаксация до транс състояние. Крайният резултат е един и същ и само внимателното изучаване на спектъра на поглъщане на цис изомера може да даде повече информация за конкретния механизъм.

### I.5. Приложения на фотоанизотропните материали.

Способността на фотоанизотропните материали да придобиват анизотропия под действието на линейно–поляризирана светлина и да записват по този начин поляризационни холограми има ред приложения. Едно приложение е за изучаване на напрегнатото и напрегнато–деформирано състояние на различни обекти, конструкции [4,6]. Напрегнатото състояние се сравнява с изходното чрез двойно експониране на една поляризационна холограма, подобно на двуекспозиционната холографска интерферометрия. При това имаме възможност за изследване на напрегнатото състояние, което е недостъпно при скаларния метод на холографска интерферометрия. Поляризационно–холографският метод позволява да се покаже чисто напрегнатото състояние на дифузни обекти, чрез оптическо изваждане на изотропния фон от полето на обекта. Създадени са нови оптични

елементи, напр. при запис на дифракционна решемка с две ортогонални кръгови поляризации (лява и дясна). Получава се дифракционна решемка с пространствена модулация на направлението на оста на анизотропията. Тя има свойството да разлага поляризацията на падащата светлина в ортогонален кръгов базис  $\theta \pm$  порядъци [16,52] и би могло да се използва в уреди за анализ на поляризацията [53]. Филм с няколко μm дебелина е достатъчен за направа на  $\lambda/4$  пластинки за близки ИЧ диапазон [45]. Модулиране на светлината във вълновод, благодарение на индуцирано дъвлъчепречупване (ДЛП) е показано в [1]. Образците са от азобагрилото Метилово червено разтворено в матрица ПММА — плоски вълноводи 5cm × 5cm × 5mm. Дъвлъчепречупването е  $3.8 \times 10^{-4}$  и се достига за 1 секунда при облъчване с  $\lambda=488\text{nm}$ , интензитет  $30\text{mW/cm}^2$ . В среди с по-устойчива памет е възможно получаване на канални вълноводи с определени свойства [45]. Разгледани са приложения за детектиране на лабораторни вибрации, за устройства за контрол и стабилизация на оптични маси, за установяване на малки, бавни трансляции, ротации, температурни ефекти [2]. Оптичната обработка на изображения в реално време е друго важно приложение. Показано е събиране и изважддане на образи, обръщане на контрастта на изображението, използвайки AgCl материал [13, 54], както и с твърд разтвор багрило/полимер [55]. Използването на фотоанизотропен материал като работна среда на оптичен корелатор има преимущество пред средите със скален отклик. Поставянето на скръстени поляризатори на входа и изхода на такъв корелатор, повишава съотношението сигнал/шум защото филтрира ненужните постоянни съставки (фона) [3]. Ако се работи в насищания участък на характеристичната крива се получава допълнително усилване на контурите на обекта което подобрява значително разпознаването, на обектите [3].

Важно е да отбележим значението на фотоанизотропните

материали и поляризационната холография в системите за оптична памет (холографски или побитови). Приложение за обратим и необратим запис на оптични дискове е показано в [29]. Докато в скаларната холограма регистрира само амплитудата и фазата на светлинното поле, във фотоанизотропен материал може да се запише поляризационна холограма. В нея са регистрирани всички характеристики на светлинното поле, вкл. поляризацията. Това означава че такива материали притежават по-голям информационен капацитет и ще бъдат обект на новите технологии [4]. Изучаването на процесите водещи до фотоиндуцирана анизотропия дава възможност за търсене и получаване на нови среди за оптичен запис и е много перспективна задача.