

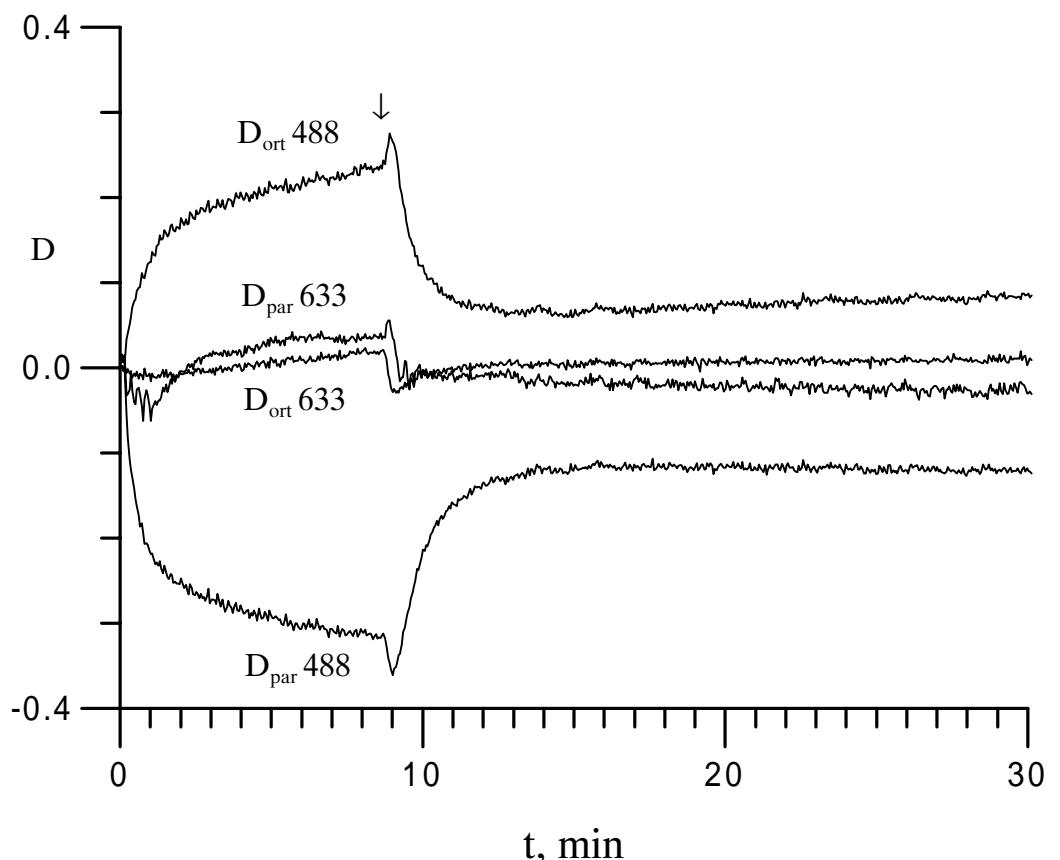
## IV. Фотоиндуцирани изменения в твърди разтвори азобагрило/полимер

### IV.1. Фотоиндуциран дихроизъм и гвулъчепречупване във филми от ПЧЖ (Протравно чисто жълто) в ПВА (Поливинилацохол).

Фотоанизотропията на азобагрилата в твърди разтвори [1,33,75,76,77] и кополимери [46,78,79,80,81] е широко изследвана поради високите стойности които има (в сравнение с други системи). Един типичен представител на дисазобагрилата е багрилото Протравно чисто жълто (ПЧЖ), фиг. 4 (стр. 18)

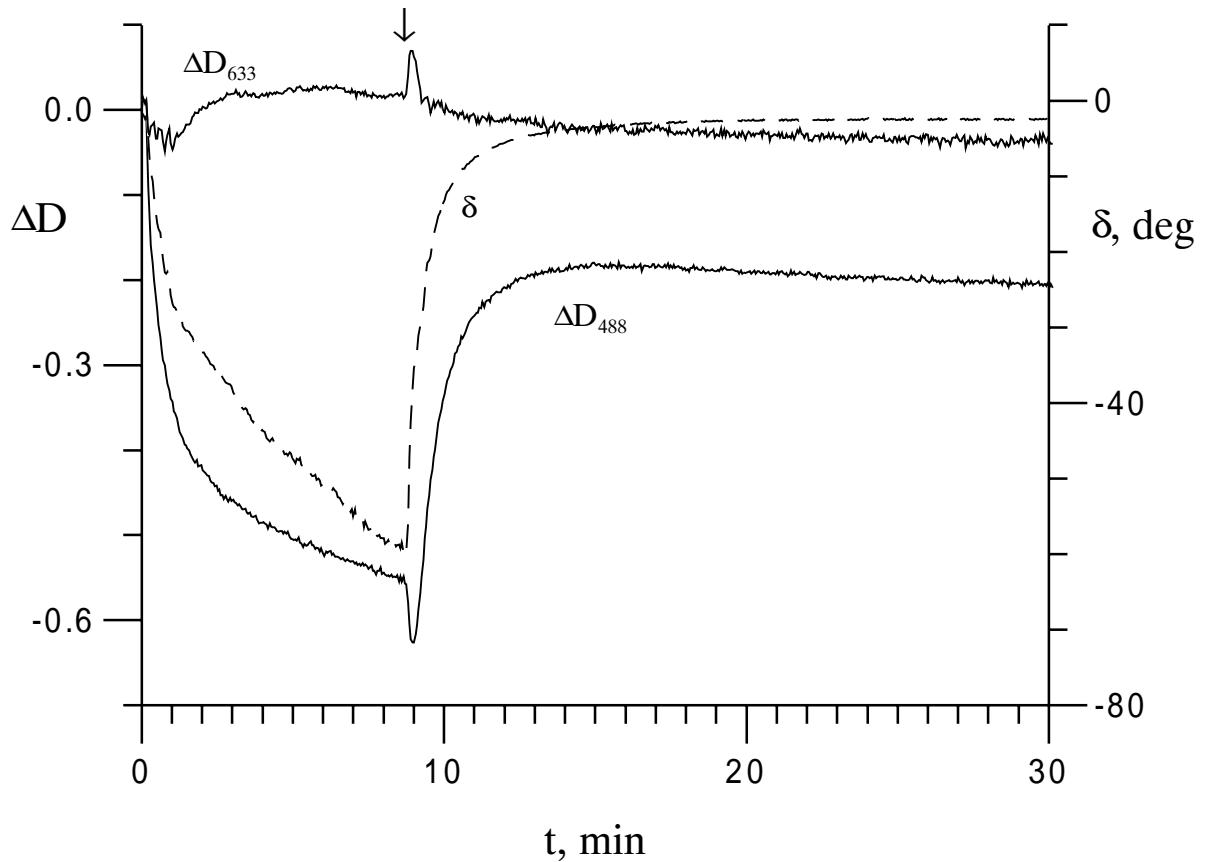
В ЦЛОЗОИ са създадени слоеве от твърд разтвор на ПЧЖ в матрица ПВА с различни концентрации на багрилото. Използвани са няколко вида ПВА (според фирмата производител): Readel, Fluka с различни молекулни тегла. Във воден разтвор на предварително накиснат ПВА се разтваря багрилото. Слоевете се поливат върху стъклени подложки. Образците съхнат в продължение на 24 часа при 20°C. За описаните по-долу изследвания използвахме образци от ПВА "Fluka" с молекулно тегло 100 000 и концентрация на багрилото 5 тегл.%. Дебелината на образците е  $\approx 50\mu\text{m}$ . Абсорбционният спектър на такива образци има максимум около 380nm. Опитната постановка, описана в II.4. позволява едновременно измерване на изменението на фотоиндуцираните в образца линейни гвулъчепречупване и дихроизъм за  $\lambda=633\text{nm}$  и дихроизъм за  $\lambda=488\text{nm}$  (фиг. 24, стр 58). 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 Ar лъч върху фотопроцеса. Счита се че He-Ne мерещ лъч не оказва влияние, защото е вън от ивиците на поглъщане на багрилото. Интензитетът на възбуджащия лъч е  $I_1=800\text{mW/cm}^2$ , а на мерещите съответно  $I_2=12\text{mW/cm}^2$ ,  $I_3=60\text{mW/cm}^2$ . Получените резултати са представени на фиг. 39 и фиг. 40. Фиг. 39 изобразява изменението на

оптичните плътности за  $\lambda=488\text{nm}$  и  $633\text{nm}$  в направления на поляризацията, успоредни ( $D_{\text{par}}$ ) и перпендикулярни ( $D_{\text{ort}}$ ) на направлението на поляризация на възбуджащата светлина. В момента от времето, означен със стрелка, поляризацията на възбуджащия лъч е променена от линейна в кръгова. Първоначално образците са изотропни и за всички дължини на вълната имат плътности съответно  $D_{(488)}=0.76$ ,  $D_{(633)}=0.07$ . На фиг. 39 и 40 са отразени само fotoиндущите изменения в плътностите. Изменението в измерените плътности  $D_{\text{par}}$  и  $D_{\text{ort}}$  за  $\lambda=488\text{nm}$  е значително. Те имат почти еднакъв ход, но с обратен знак. Едновременно с това измененията в средната плътност и на всички дължини са нискоожни ( $\pm 0.03$ ). Установихме, че в тези образци не се индуцира кръгова анизотропия, поради което напомняк ще имаме предвид



Фиг. 39. Изменението на оптичните плътности ( $D_{\text{par}}$ ) и ( $D_{\text{ort}}$ ) за  $\lambda=488\text{nm}$  и  $633\text{nm}$  в направления на поляризацията, съответни и перпендикулярни на направлението на поляризация на възбуджащата светлина

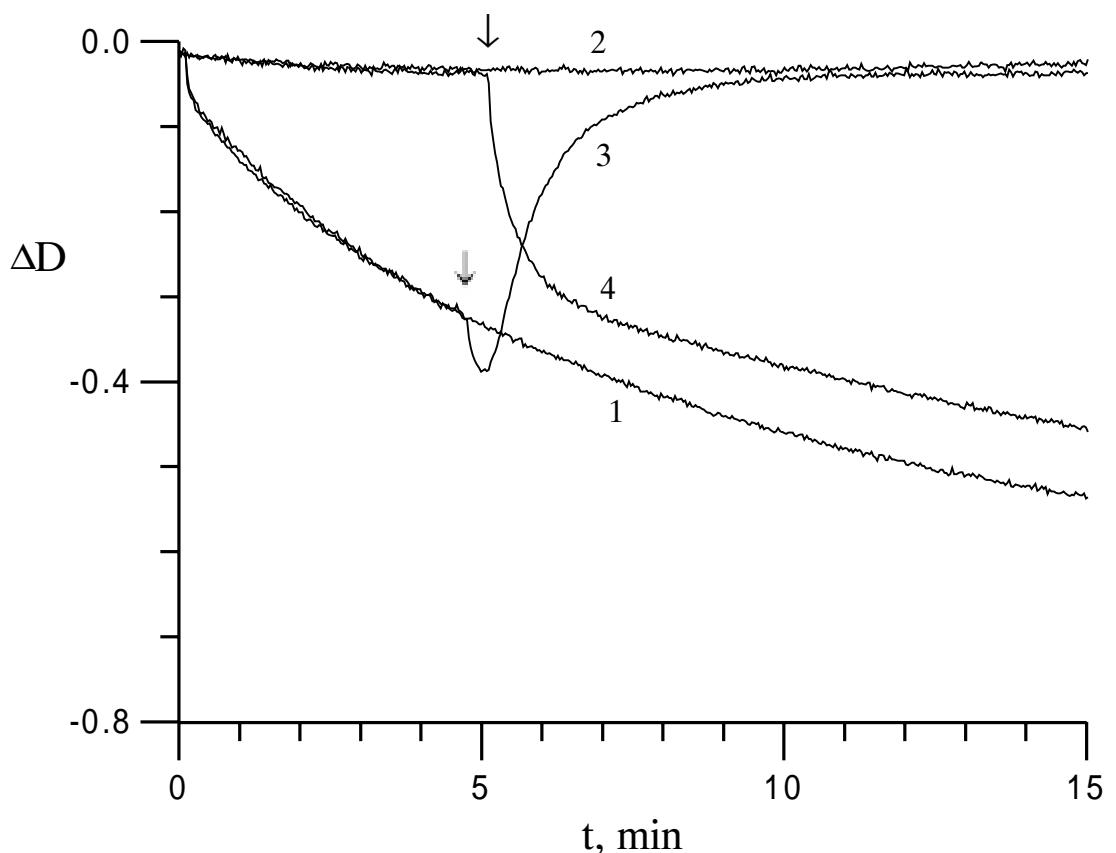
само линеен дихроизъм и гвулъчепречупване. Фиг. 40 представя изменението на дихроизма  $\Delta D = D_{\text{par}} - D_{\text{ort}}$  и анизотропното фазово закъснение, дължащо се на гвулъчепречупването  $\delta = 2\pi(n_{\text{par}} - n_{\text{ort}})d$ , където  $n_{\text{par}}$  и  $n_{\text{ort}}$  са показателите на пречупване за светлина поляризирана по и перпендикулярно на направлението на поляризация на взаимодействащата 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 възбудящ лъч (крива 1), само с кръгова поляризиран (крива 2), както 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



Фиг. 40. Изменение на дихроизма  $\Delta D$  и анизотропното фазово закъснение  $\delta$

измерванията на фотодихроизма за  $\lambda=633\text{nm}$  и на фотоиндуцираното гувулчепречупване за същите дължини на вълната корелират с показанията фотодихроизъм за  $\lambda=488\text{nm}$  по аналогичен начин на показаните на фиг. 39 и фиг. 40

За отбележване са значителните стойности на фотоиндуцирани дихроизъм ( $\Delta D$  достига до 0.6 за  $\lambda=488\text{nm}$ ), като при това измененията

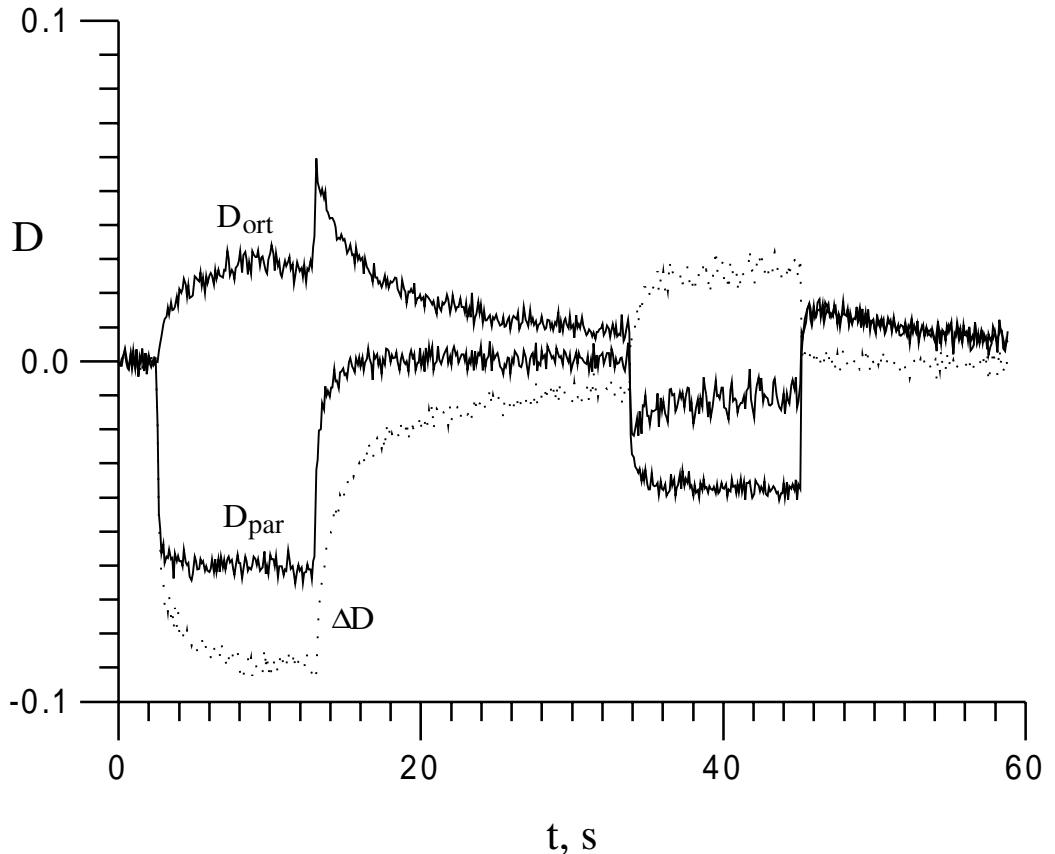


Фиг. 41. Изменение на фотодихроизма при  $\lambda=488\text{nm}$  след облъчване с линейно поляризиран лъч (1), с кръгово поляризиран (2); последователно облъчване — първо с линейна, а после с кръгова поляризация (3) и първо с кръгова, а после с линейна поляризация (4).

в средната стойност на  $D$  са незначителни (в рамките на експерименталната грешка). Следователно облъчването с линейно поляризирана светлина предизвиква преподреждане на молекулите. Тъй като спектрите на поглъщане на молекулите на багрилото в транс и цис форма са много близки, само тези експерименти не позволяват да се каже дали подредените молекули са в транс или цис форма, най-

вероятно са и във времето. Основният резултат е, че при облъчването не се дължи само на подреждане на молекулите на багрилото (зашото кинетичните криви за  $\Delta D$  и  $\Delta n$  са различни). 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 подреждане на молекулите на багрилото. За подобен процес свидетелствува разликата в криви 1 и 4 на фиг. 41 — след като образецът е бил облъчен 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 подгответена 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  $\Delta n(t)$  при смяна на поляризацията на възбуджащата светлина от линейна на кръгова. Първоначално кръговата светлина рязко засилва дихроизма. Зависимостта на фотопрекия от тина на поляризация на светлината — линейна или кръгова при големи интензитети на възбудждане е разгледана понататък в IV.3 и е показано, че при един и същ интензитет, възбудждането с кръговополяризирана светлина води до по-голяма концентрация на фотопродуктите.

Смяната на полимерната матрица води до промяна на времеконстантите на процесите. На фиг. 42 е показано анизотропното изменение на оптичните плътности за система ПВА/желатин. Основната разлика спрямо предната система е, че измененията са съществено по-малки и се насищат по-бързо. Възбуджащият лъч с линейна поляризация е изключен след 10 секунди. В същия момент се наблюдава скок в изменението на  $D_{par}$  и  $D_{ort}$ . Ние предполагаме, че това



Фиг. 42. Изменение на оптичните плътности за система ПВА/желатин

се дължи на голяма населеност на триплетното състояние на багрилните молекули, чието време на живот е свързано с вида и състоянието на матрицата. Вижда се (фиг. 42), че след 15 секунди релаксация, възбудждането с кръгово поляризирана светлина индуцира дихроизъм. Това е много интересен ефект, който заслужава допълнително изследване. Трябва да се отбележи, че такава особеност се наблюдава само при сравнително високи интензитети на възбудждащата светлина. Ние считаме, че особените пукове в  $D_{\text{par}}$ ,  $D_{\text{ort}}$ ,  $\Delta D$  (фиг. 39, 40, 41) могат да се обяснят по следния начин: След като фотопроцесът е сравнително наситен след продължително облъчване с линейно поляризирана светлина, кръгвополяризираната светлина възбуджа 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 преподредена

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  $\Delta D$  и  $\Delta n$  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.

#### IV.2. Фотоиндуцирани промени в показателя на пречупване в системи азобагрило/полимер

Освен дихроизъм и двлъчепречупване, в някои азополимерни системи е наблюдавано и много силно изотропно изменение в стойността на показателя на пречупване [82]. Влиянието на вида на багрилото и матрицата върху стойностите на индуцираните промени и скоростта на процесите са изследвани от много автори и в търди разтвори — системи гост–домакин и в кополимери [48,a3,a9,a10]. Въпреки това механизъмът на взаимодействие между полимерната матрица и багрилото в процеса на фотоиндуциране на промените в показателя на пречупване не е изяснен напълно.

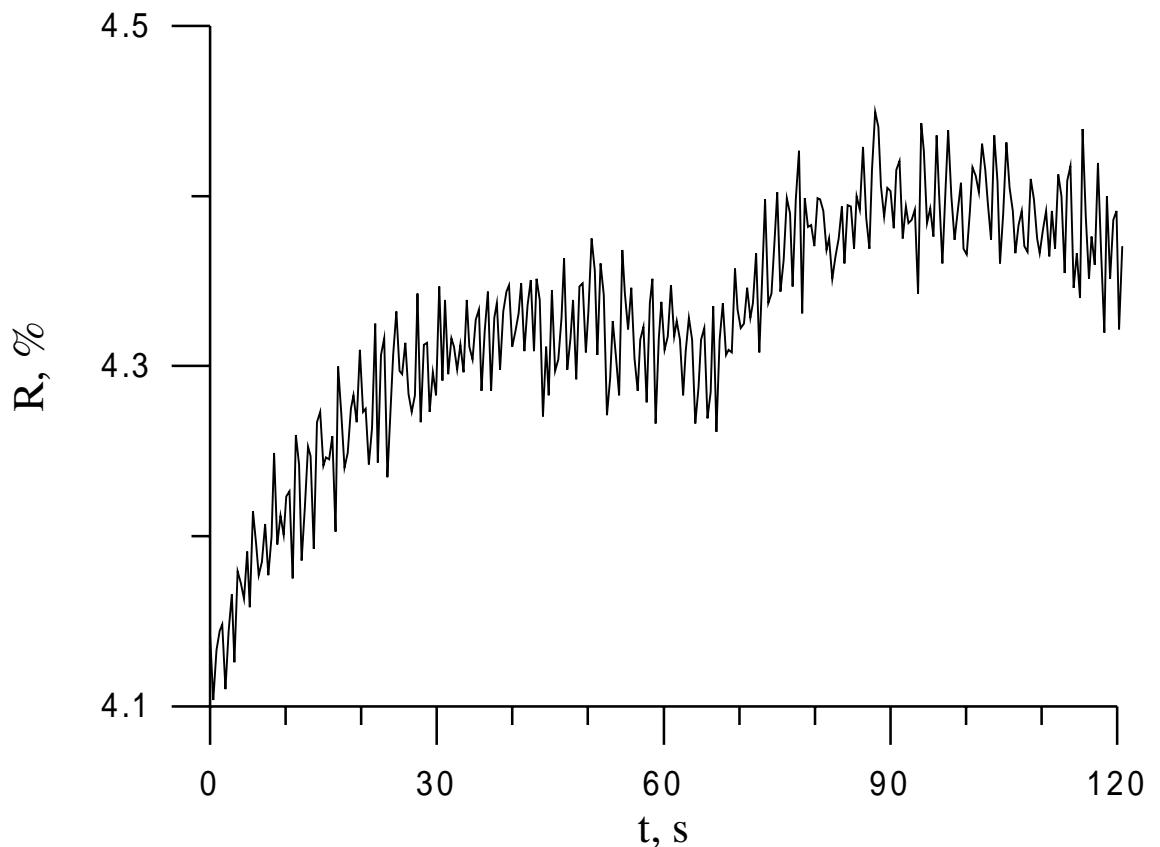
Ние сме изследвали изотропните ( $\Delta n_i$ ) и анизотропните ( $\Delta n_a$ ) фотоиндуцирани промени в показателя на пречупване в търди разтвори на азобагрила в полимер. Направили сме съпоставка между индуцираните промени в показателя на пречупване  $\Delta n_i$  и  $\Delta n_a$  и съответните дифракционни ефективности на скаларни ( $\eta_i$ ) и поляризационни ( $\eta_a$ ) дифракционни решетки.

Изследваните образци са слоеве от търди разтвори на азобагрила в полимерна матрица. Използвани са системите от гисазобагрило —

Протравно чисто жълто в поливинилацетат (ПЧЖ/ПВА), с концентрация на багрилото 5 об.% и дебелина 50 $\mu$ m, и моноазобагрилата Метилово оранжево в поливинилацетат, (МО/ПВА), 0.6об.% и Дисперсно червено 19 в полиметилметакрилат (ДЧ19/ПММА) с концентрации 0.4 об.% и дебелина 100 $\mu$ m. Получаването на слоевете е по стандартната технология, която описахме в IV.1. Концентрациите на багрилата са подобрени така, че оптичното пропускане на образците е около 10% за дължина на вълната на Ar лазер с  $\lambda=488$  nm и около 80–90 % за  $\lambda=633$ nm от He–Ne лазер.

Експерименталната постановка представлява модификация на описаната в II.4. (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  $\Delta n$  се пресмятат от измерване на коефициента на отражение R на образците за  $\lambda=488$  nm и 633 nm, чрез формулите на Френел при ъгъл на падане на измерващата светлина по-малък от  $5^\circ$ . Промените се индуцират с Ar лазер с дължина на вълната  $\lambda=488$ nm . При част от експериментите към задната повърхност на подложката на образца е прилепена, чрез имерсия, триъгълна призма. Така се отстранява влиянието на отражението от задната повърхност на подложката

На фиг. 43 е показвана промяната в отражението от предната повърхност на образец ПЧЖ/ПВА за  $\lambda=488$ nm. Интензитетът на индуциращата светлина отначало е  $20\text{mW/cm}^2$ , а след около 60 секунди е увеличен на  $600\text{mW/cm}^2$ . От кривата става ясно, че фотостационарна стойност в промяната на R се достига за около 30 секунди и при тази 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  $\lambda=488$ nm). След спиране на индуциращия сноп показателя на пречупване



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

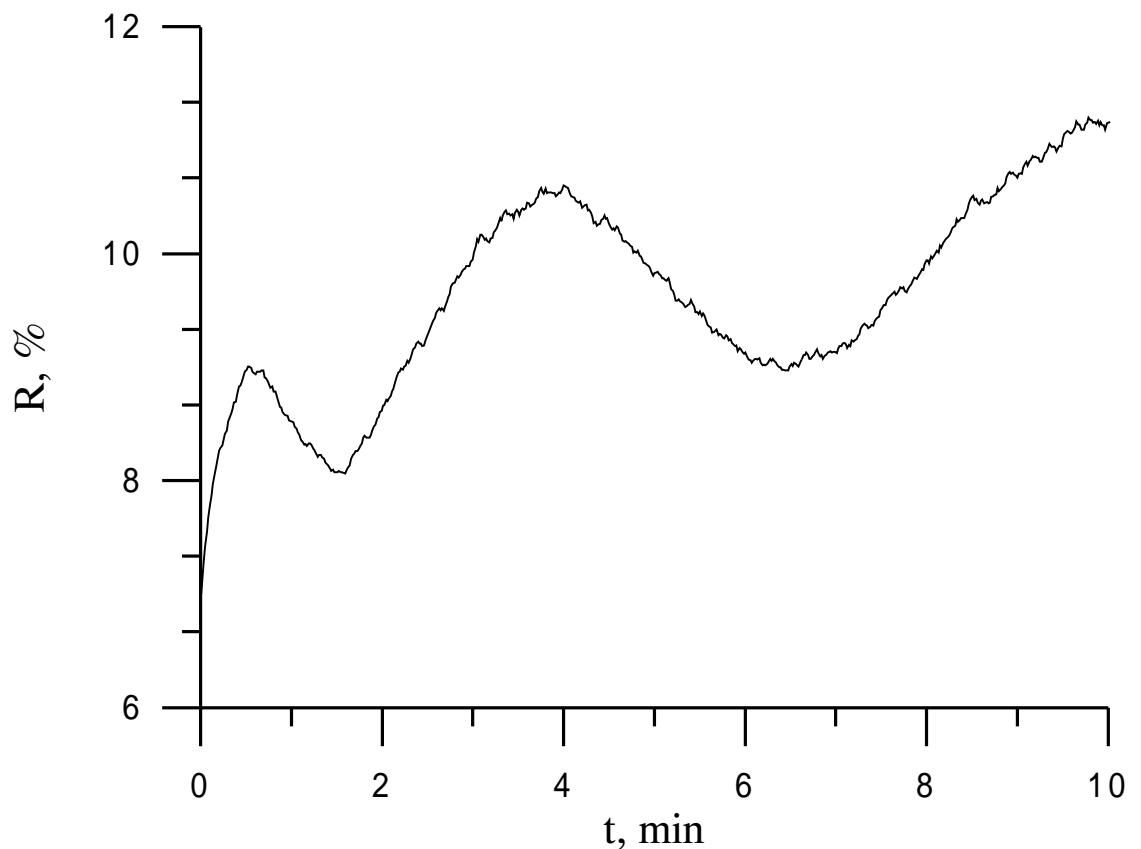
намалява и коефициентът на отражение достига първоначалната си стойност. Видът на кривите на намаляване на photoиндуцираното изменение в  $R$  след прекратяване на възбудждането зависи от интензитета и времето на облъчване и от параметрите на полимерната матрица (плътност, влажност и гр.)

На фиг. 44 е показано изменението на  $R$  при облъчване на същия образец (ПЧЖ/ПВА) с  $\lambda=488\text{nm}$  и  $I=450\text{mW/cm}^2$ , измерени на дължина на вълната  $\lambda=633\text{nm}$ . При това имерсионната прizма е отстранена. От периодичните изменения в коефициента на отражение, дължащи се на интерференцията на лъчите, отразени от предната и задната повърхност на образеца може да се определи photoиндуцираното нарастване на показателя на пречупване  $n$ :

$$\text{от } \frac{2\pi\Delta n(2d)}{\lambda} = 2\pi, \text{ имаме } \Delta n = \frac{\lambda}{2d} = \frac{633 \times 10^{-9}}{2 \times 50 \times 10^{-6}} = 6.33 \times 10^{-3} \text{ за}$$

Всеки период от кривата (дебелината е  $d=50\mu\text{m}$ ). Ако приемем, че на фиг. 44 имаме 2.5 периода, се получава  $\Delta n=0.016$ . За различните образци тази стойност варира от 0.01 до 0.03.

Изследванията на останалите две системи азобагрило/полимер — МО/ПВА и ДЧ19/ПММА, съдържащиmonoазобагрило, облъчването

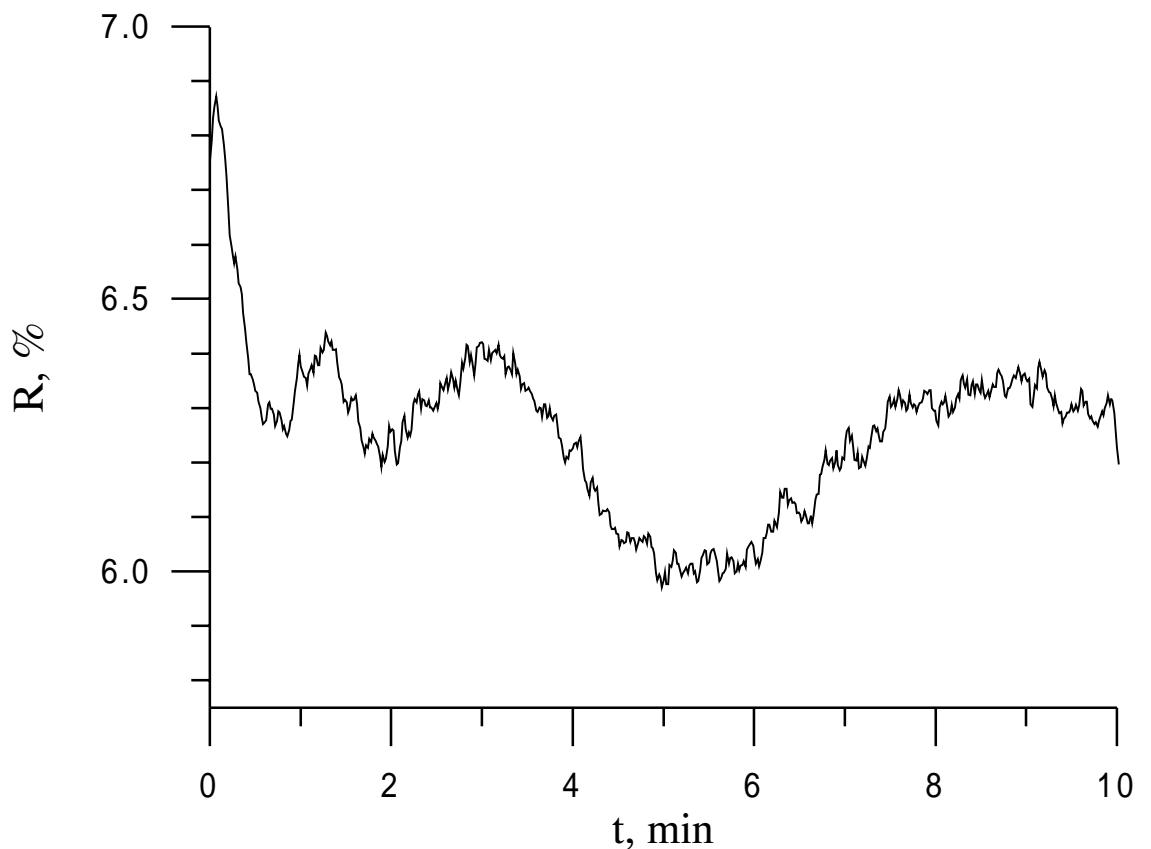


Фиг. 44. Промяна в отражението на образец ПЧЖ/ПВА за  $\lambda=633\text{nm}$ , след облъчване с Ar лазер ( $\lambda=488\text{nm}$ ).

с  $\lambda=488\text{nm}$  предизвиква обратния ефект — първоначалният показател на пречупване, оттам и коефициентът на отражение намаляват. Това се вижда на фиг. 45, където е показано изменението на коефициента на отражение при облъчване на образец МО/ПВА с  $\lambda=488\text{nm}$  с интензитет, както и при фиг. 44, равен на  $450\text{mW/cm}^2$ . Измененията в слоевете ДЧ19/ПММА са в същата посока и са по-големи. Посоката на

индуцираното изменение  $\Delta n$  при различните системи не зависи от това дали измерването е направено със светлина, поляризирана успоредно или перпендикулярно на поляризацията на възбуджащата светлина.

Всички резултати до тук касаят промяната на средния показател на пречупване. Използваната схема не дава възможност за измерване на анизотропия в показателя на пречупване — приемниците R6 и R7



Фиг. 45. Изменение на коефициента на отражение (за  $\lambda=633\text{nm}$ ) на образец МО/ПИВА при облъчване с  $\lambda=488\text{nm}$ .

измервам практически еднакви стойности. Както е известно, в такива системи досега са изследвани главно фотондуцирани анизотропни изменения, дължащи се на транс-цис изомеризация [39,49]. За изследване на фотондуцираното гвулчепречупване 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 гвулчепречупване в образци от

ПЧЖ/ПВА  $n_a = n_{par} - n_{ort} = 5 \times 10^{-4}$ . Тук  $n_{par}$  и  $n_{ort}$  са показателите на пречупване съответно за светлина, поляризирана успоредно и перпендикулярно на поляризацията на възбуджащия 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 регистриращия материал и дифракционната ефективност зависи от фотондуцираното въулчепречупване. Постранствената честота на записваните решетки беше  $100\text{mm}^{-1}$ . Дифракционната ефективност беше измервана в реално време, в -1 порядък при  $\lambda = 488\text{nm}$  и с Не-Не 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 ( $\eta_i = 0.3 \div 0.4\%$ ).

Облъчването със светлина предизвиква транс-цис изомеризация на молекулите на азобагрилата и тяхното преориентиране. Макроскопически това се наблюдава като изменение на абсорбционния спектър на образците и свързаната с него промяна в показателя на пречупване, както и в появата на дихроизъм и въулчепречупване. Освен това при движението на молекулите или на части от тях се изменят размерите и формата на празните пространства в полимерната матрица. При това може да се измени плътността на матрицата и поради това да се измени и показателя на пречупване на образца. В [82] е наблюдавано изключително силно намаляване на показателя на пречупване в слоеве от кополимер ДЧ19/полиестер (до 0.3 при концентрация на багрилото 68 мегл. %). Авторите са показали, че това е свързано с изменението в абсорбционния спектър на образца и считат, че при преминаването на молекулите от транс в цис форма, те увеличават обема на въздушните кухини в матрицата, т.е. тя става по-рядка и средният показател на пречупване намалява. Ние също

наблюдавахме намаляване на  $n$  в образците, при които полимерната матрица е дотирана с моноазобагрило (МО и ДЧ).

При образците, съдържащи багрилото ПЧЖ, обаче, изменението в средния показател на пречупване е положително, т.е. нараства. Молекулите на ПЧЖ са 2 пъти по-големи от молекулите на моноазобагрилата, те съдържат 4 бензолни пръстена и 2 гвойни азовръзки, около които светлината може да предизвика пространствено завъртане. Много е вероятно при тази изомеризация и молекулата да се "свие". Възможно е при това въздушните междини в матрицата да намаляват, т.е. да нараства плътността ѝ и показателя на пречупване.

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  $\Delta n = 6 \times 10^{-3}$ . Такова несъответствие между измерените промени в при равномерно осветяване и при сравнително голяма пространствена честота на интерференчната картина ( $1000 \text{ mm}^{-1}$ ) е показана и в [82]. Това може да се обясни със сравнително големия размер на полимерните молекули и прехвърляне на възбудждането от осветените им части до неосветените, т.е. разделителната способност е ограничена. Затова големите изотропни фотоиндуцирани промени в показателя на пречупване в този тип материали могат да се използват за приложения, изискващи по-малка разделителна способност, например за канални вълноводи и др.

Стойностите на дифракционната ефективност при запис с ортогонални поляризации на двата лъча на решетки с пространствена честота до  $1000 \text{ mm}^{-1}$  обаче съответстват на измерените стойности на фотоиндуцираното двулъчепречупване. Такова съответствие е наблюдавано и преди както в аналогични системи гост–домакин, така и в кополимери [48,49]. От наличието на тази висока разделителна

способност може да се направи извода, че анизотропните промени в оптичните свойства на системите от този вид се дължат основно на фотоизомеризацията на значително по-малките молекули на азобагрилата. Обсъжданите по-горе промени в полимерната матрица се отразяват върху кинетичните параметри на фотоанизотропията.

#### IV.3. Влияние на вида на поляризация на светлината върху фотоиндуктирани процеси във фотоанизотропни материали

##### IV.3.1. Теоретичен модел.

Както вече отбелаязахме, при по-голяма част от фотофизичните и фотохимичните процеси, при облъчване с линейно поляризирана светлина се индуцира оптична анизотропия. Това се дължи на собствената анизотропия в поглъщането на участвуващите във фотопреакции центрове (молекули), които поглъщат различно в зависимост от ориентацията си. В резултат на това и промените в макроскопичните оптични константи на образеца са анизотропни. Освен приложението на тези среди за поляризационна холография и др., от наблюдаването и количествената оценка на фотоанизотропията се получава информация за структурата на молекулите, участвуващи във фотопроцеса, както и за фотопродуктите.

Ще обърнем внимание върху влиянието на вида на поляризацията на светлината върху количеството на получения продукт при фото-индуктирани процеси.

Да разгледаме система от един вид анизотропни поглъщащи центрове (молекули), чиито оси са равномерно разпределени по всички направления в пространството. Макроскопичните оптични константи на такава система са изотропни. Собствената анизотропия на молекулите се описва от тензора на тяхната поляризуемост  $\alpha_{ij}(\lambda)$ ,  $i=1,2,3$ ,  $\lambda$  е дължината на вълната, който за всяка молекула е диагонален

в собствената и координатна система. Нека само един от елементите  $\alpha_{ii}(\lambda)$ , съответствуващ на оста на молекулата, е различен от другите, м.e.  $\alpha_{11} \neq \alpha_{22} = \alpha_{33}$ . Ще означим  $\alpha_{11} = \alpha_1$   $\alpha_{22} = \alpha_2$   $\alpha_{33} = \alpha_3$ . Ще разгледаме прост фотопроцес, 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  $\tau$ . Такъв фотопроцес се описва с:

$$\frac{dN_1}{dt} = -kIN_1 + \tau N_2 \quad (37)$$

където  $N_1$  и  $N_2$  са концентрациите на молекулите в състояния 1 и 2, съответно, като  $N_1 + N_2 = N$ ,  $N$  е общата концентрация на централните участъци, участващи в процеса,  $I$  е интензитетът на въздействащата светлина, а  $k$  е коефициент, характеризиращ количественото взаимодействие на молекулите със светлината. При разглеждането тип поглъщащи осцилатори  $k$  може да се представи във вига:

$$k = C \left| \sum_i e \cdot D_i \right|^2 \quad (38)$$

където  $C$  е константа,  $|D_i|^2 = \alpha_{ii}$ ,  $e$  — единичният вектор на въздействащата светлина.

След постигане на фоторавновесие  $\frac{dN_1}{dt} = 0$ , концентрацията на молекулите в основно състояние се определя от:

$$N_1 = \frac{N}{1 + kI\tau^{-1}} \quad (39)$$

Тъй като молекулите в състояние “1” са ориентирани различно спрямо поляризацията на светлината, то компонентите на  $D_i$  са различни за всяка ориентация. Ако  $\theta$  и  $\phi$  са полярният и азимутален ъгъл, определящ направлението на оста на дадена молекула, то за нея:

$$\begin{aligned}
 D_1 &= (\cos\theta, \sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi) \sqrt{\alpha_1} \\
 D_2 &= (-\sin\theta, \cos\theta \cos\varphi, \cos\theta \sin\varphi) \sqrt{\alpha_2} \\
 D_3 &= (0, -\sin\varphi, \cos\varphi) \sqrt{\alpha_2}
 \end{aligned} \tag{40}$$

Съгласно (38) коефициентът на взаимодействието к зависи от поляризацията на светлината. Нека светлината се разпространява по направление  $\theta=0, \varphi=\pi/2$  (осма OZ). При линейна поляризация, например по осма OX,  $e = (1,0,0)$  и от (38) и (40) получаваме:

$$k(\theta, \varphi) = k^L = C(\alpha_1 \cos^2 \theta + \alpha_2 \sin^2 \theta) \tag{41}$$

При кръгова поляризация,  $e = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, i, 0)$  и за  $k$  се получава:

$$k(\theta, \varphi) = k^C = \frac{1}{2}C(\alpha_1 + \alpha_2 - (\alpha_1 - \alpha_2)\sin^2 \theta \sin^2 \varphi) \tag{42}$$

От (39), (41) и (42) могат да се получат фоторавновесните разпределения  $n_1(\theta, \varphi)$  и  $n_2(\theta, \varphi)$  в зависимост от поляризацията на светлината, предизвикана фотопроцеса. При линейна поляризация на възбуждане по направление  $\theta = \pi/2$  (осма OX):

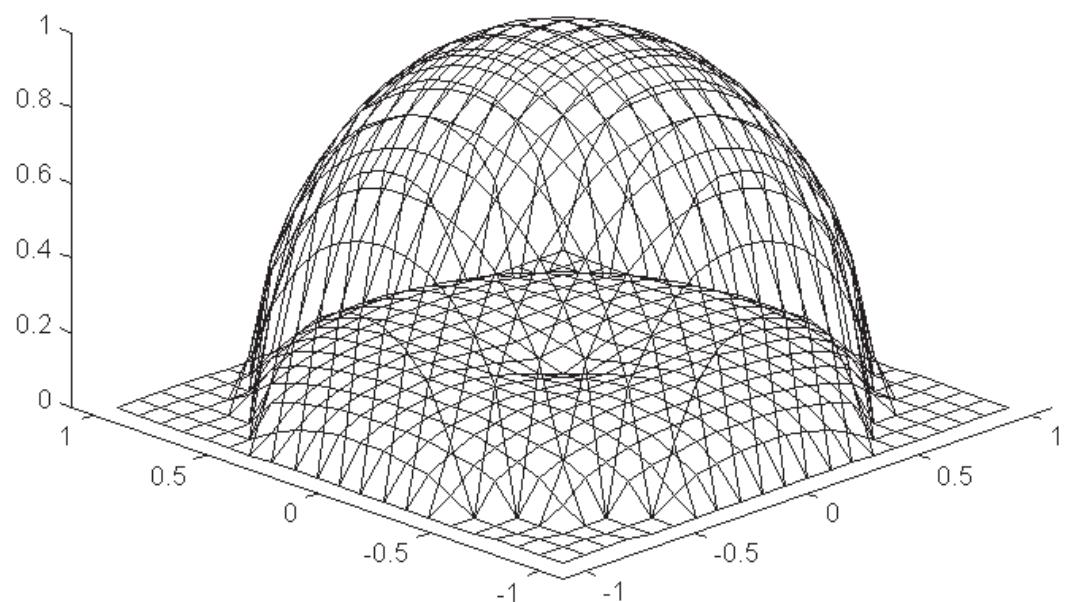
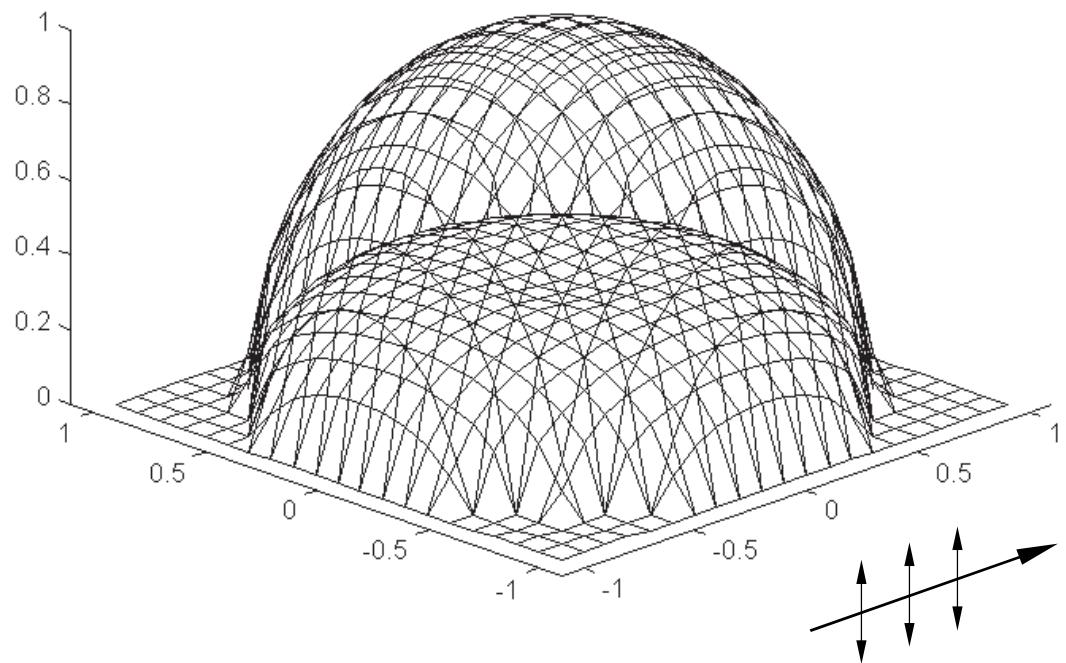
$$n_1^L(\theta, \varphi) = \frac{n_0(\theta, \varphi)}{1 + (\alpha_1 \cos^2 \theta + \alpha_2 \sin^2 \theta)IC\tau^{-1}} \tag{43}$$

а при кръгова поляризация:

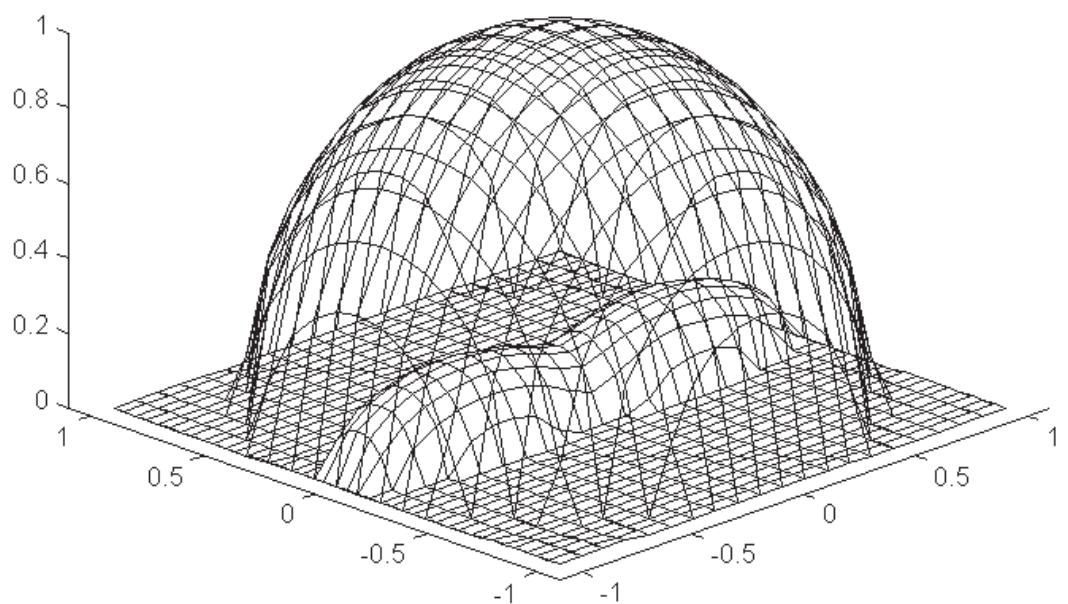
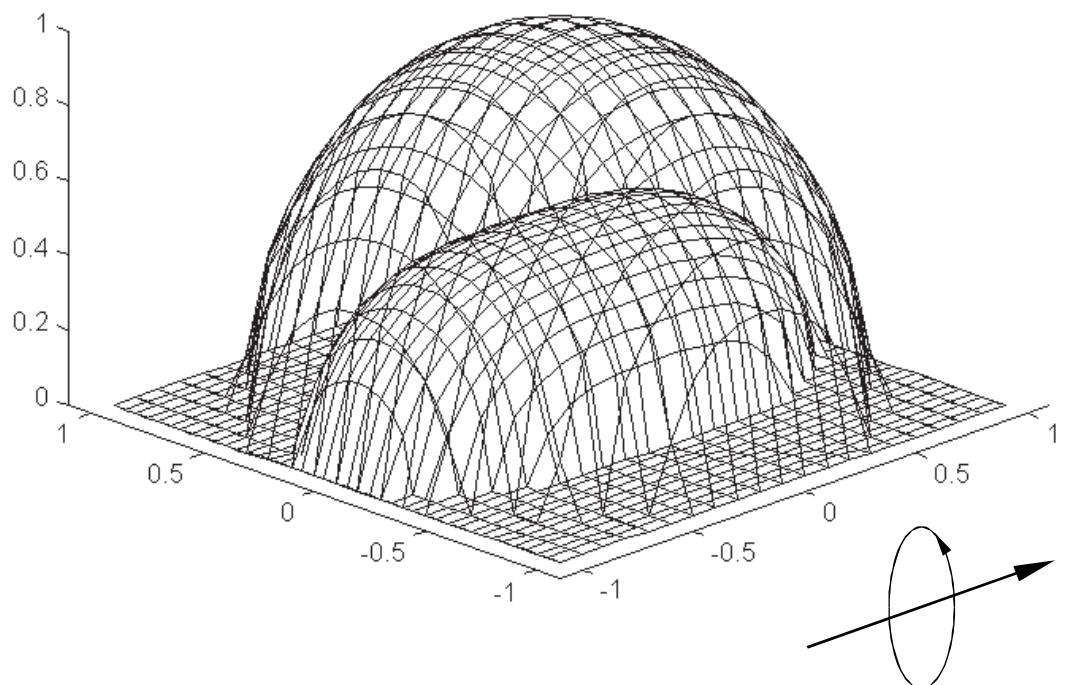
$$n_1^C(\theta, \varphi) = \frac{n_0(\theta, \varphi)}{1 + \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 - (\alpha_1 - \alpha_2)\sin^2 \theta \sin^2 \varphi)IC\tau^{-1}} \tag{44}$$

където,  $n_0(\theta, \varphi)$  е първоначалното разпределение на молекулите. Въз основа на формулите (43) и (44) е представено графично разпределението на погъщащите центрове (линейни диполи) при две различни стойности на параметъра  $a_1 = IC\tau^{-1}\alpha_1$ . На фиг. 46 е дадено  $n_1(\theta, \varphi)$  след облъчване с линейно поляризирана светлина, а на фиг. 47 след облъчване с кръгово поляризирана. Навсякъде е дадено за сравнение и началното разпределение  $n_0(\theta, \varphi)$  — сфера

Чрез интегриране на (43) и (44) по всички направления пресметнахме

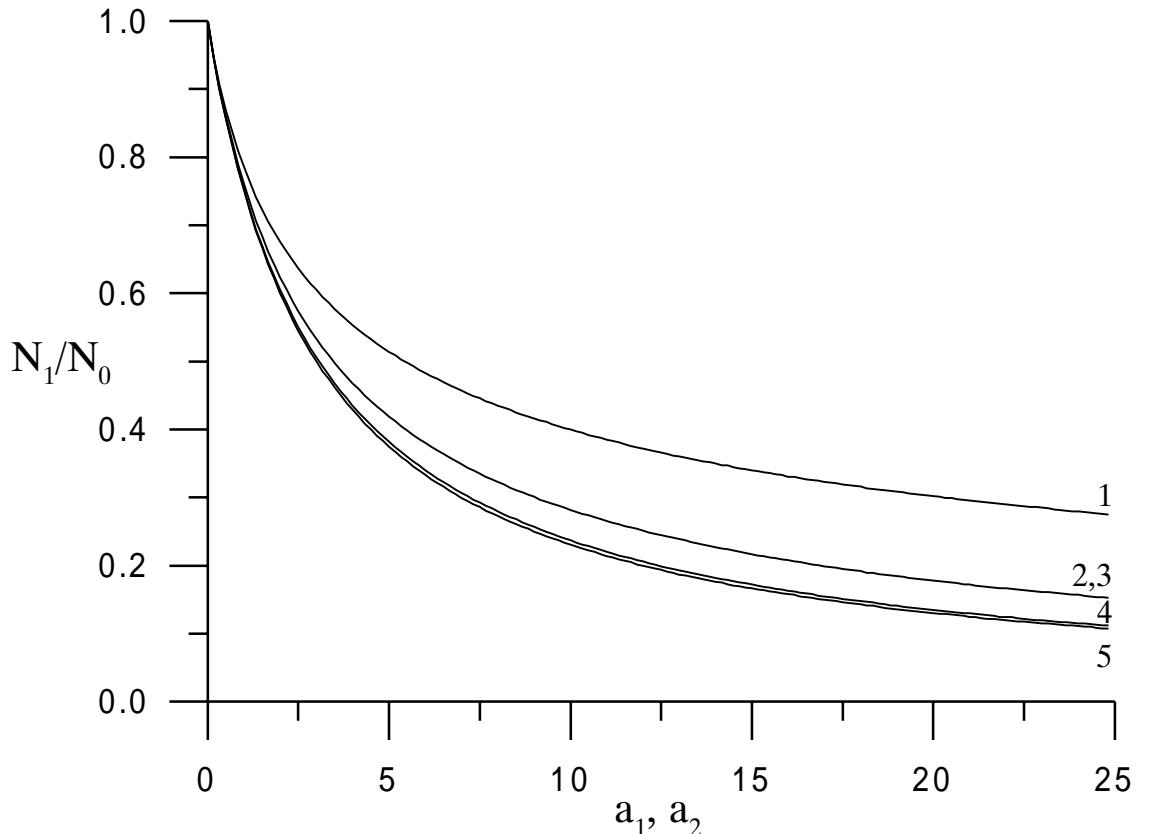


Фиг. 46. Разпределение на поглъщащите центрове  $n_1(\theta, \varphi)$  (линейни диполи) при  $a_1=2$  (горе) и  $a_1=10$  (долу) след облъчване с линейно поляризирана светлина. За сравнение е гадено началното разпределение  $n_0(\theta, \varphi)$  — сфера. Със стрелки са означени посоката на разпространение и поляризацията на светлината.



Фиг. 47. Разпределение на поглъщащите центрове  $n_1(\theta, \phi)$  (линейни диполи) при  $a_1=2$  (горе) и  $a_1=10$  (долу) след обльчване с кръгово поляризирана светлина. За сравнение е дадено началното разпределение  $n_0(\theta, \phi)$  — сфера. Със стрелки са означени посоката на разпространение и поляризацията на светлината.

общата равновесна концентрация  $N_1$ , (а също и  $N_2 = N - N_1$ ) в случаите, когато възбуджащата светлина е линейно или кръгово поляризирана. На фиг. 48 са показани нормираните зависимости на  $N_1/N_0$  от стойностите на  $a_1 = IC\tau^{-1}\alpha_1$  ( $a_2=0$ ) или  $a_2 = IC\tau^{-1}\alpha_2$  ( $a_1=0$ ). Може да се види, че съществуват значителни разлики между равновесната



Фиг. 48.

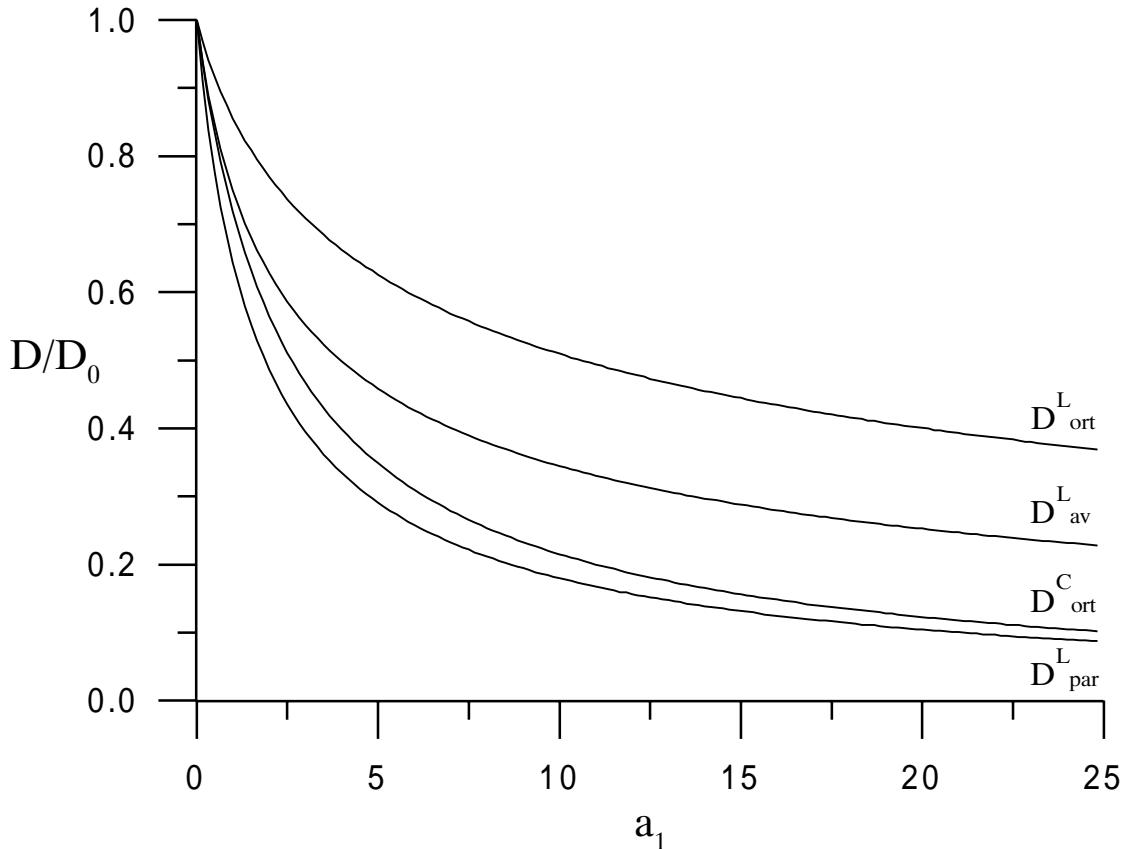
концентрация  $N_1^L$  достигната след облъчване с линейно поляризирана светлина и концентрацията  $N_1^C$  при облъчване с кръгово поляризирана светлина. За случая  $\alpha_2 < \alpha_1$ ,  $N_1^C < N_1^L$  като разликата е най-голяма при  $\alpha_2 = 0$ . (криби 1 и 2 на фиг. 48) При  $\alpha_2 > \alpha_1$  разликите  $N_1^L - N_1^C$  са по-малки (криби 3 и 4 показват  $N_1^L$  и  $N_1^C$  за  $\alpha_1=0$ ). При всички пресмятания е приемано, че началното разпределение  $n_0(\theta, \phi)$  на осите на молекулите е равномерно по всички направления. Кривата 2, получена за случая на облъчване на центрове с  $\alpha_2 = 0$  (линейни диполи), с кръгово поляризирана светлина и кривата 3, получени при облъчване на центрове с  $\alpha_1 = 0$  с

линейно поляризирана светлина, съвпадат напълно. Кривата 5 демонстрира намаляването на фоторавновесната концентрация  $N_1$  при  $\alpha_1 = \alpha_2$ , т.е. когато  $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33}$ . При такива изотропно поглъщащи центрове видът на поляризацията на фотоиндущата светлина не влияе на хода на фотопроцеса, и в случая  $N_1^C = N_1^L$ . Трябва да се отбележи, че при изотропно поглъщащи центрове стойността на фоторавновесната концентрация е винаги по-ниска при еднакви други условия — интензитет на индуциращата светлина и време на живот на центровете в състояние “2”. Познавайки разпределенията (43) и (44) могат да се пресметнат и съответните разлики във фоторавновесното оптично поглъщане  $D^L$  и  $D^C$  в двата случая.

$$D = const \times \int N_1(\theta, \phi) \left| \sum_i e \cdot D_i \right|^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (45)$$

Предполагаме, че поглъщането в областта на абсорбционния спектър на молекулите в състояние “1” е свързано само с  $N_1$ . За случая на разпределение (43), т.е. при възбудждане с линейно поляризирана светлина, фоторавновесната оптична плътност на образеца зависи от поляризацията на измерващия лъч. Тя е най-малка при линейна поляризация, с направление, успоредно на направлението на поляризацията на светлината, индуцирала фотопроцеса ( $D_{par}^L$ ) и е най-голяма за ортогоналната линейна поляризация ( $D_{ort}^L$ ). При линейна поляризация под  $45^\circ$  или кръгова поляризация на измерващия лъч

средната оптична плътност е:  $D_{av}^L = \frac{D_{par}^L + D_{ort}^L}{2}$ . На фиг. 49 са показвани зависимостите  $D_{par}^L$ ,  $D_{ort}^L$ , и  $D_{av}^L$  от  $a_1$ , при  $\alpha_2 = 0$ , както и аналогичната зависимост на фоторавновесната оптична плътност  $D^C$ , съответстваща на разпределение (44), получена след облъчване с кръгово поляризирана светлина ( $D^C$  не зависи от поляризацията на измерващия лъч). Може да се види, че  $D^C < D_{av}^L$ . Двете стойности се



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

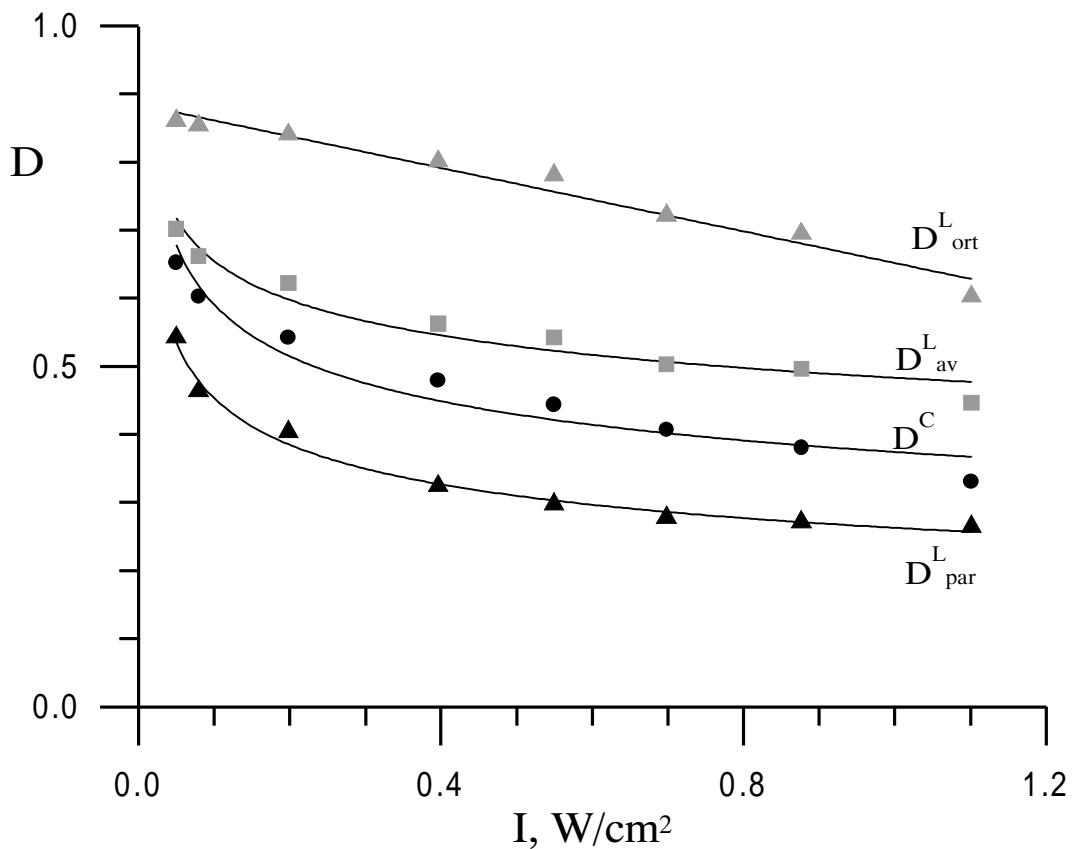
различават все повече при увеличаване на стойностите на  $a_1$ , т.е. при по-големите I и по-големите  $\tau$ . При много големи стойности на a,  $D^C$  се доближава до  $D_{par}^L$ , което е обяснимо при все по-силното избелване на образеца.

#### IV.3.2. Експериментално потвърждение.

За потвърждение на получените съгласно (43) и (44) различия в концентрациите на поглъщащите молекули в основно състояние при облъчване с линейна ( $N_1^L$ ) и кръгова поляризация ( $N_1^C$ ), а оттам и на концентрацията на молекулите на фотопродукта  $N_2^L$  и  $N_2^C$  използвахме образец от флуоресцен в матрица ортоборна киселина, [83,84]. В такъв образец при възбуждане със светлина от абсорбционната

ивица на флуоресцеина ( $\lambda_{\text{max}} \approx 450 \text{ nm}$ ) се осъществява преход на молекулите му от основно синглетно (S) състояние в триплетно (T). Образува се широка T ивица в цялата видима област. За индуциране на този S – T преход сме използвали Ar лазер с  $\lambda = 488 \text{ nm}$  с интензитет  $1 \text{ W/cm}^2$ . При измерване на индуцираната оптична плътност при  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  получихме  $D_{\text{av}}^L = 0,087$  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” (триплетно) 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 (Метилово червено) в 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 линеен дипол ( $\alpha_2 = 0$ ) [85]. Така транс–цис изомеризацията, протичаща с молекулите на азобагрилата може приблизително да се опише с моделния фотопроцес, на базата на който са изчислени зависимостите, показани на фиг. 49. На фиг. 50 са показани интензитетните зависимости на фоторавновесните стойности на  $D_{\text{par}}^L$ ,  $D_{\text{ort}}^L$ ,  $D_{\text{av}}^L$  и  $D^C$  за образец МЧ/ПММА, аналогичен на изследваните преги [75]. Силната анизотропия на молекулите на багрилото позволява ясно да се демонстрират различията в средната оптична плътност при облъчване с линейно и кръгово поляризирана възбуждаща светлина.

Основният резултат от описаните теоретични и експериментални



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

изследвания е установяването и наблюдаването на влиянието на типа на поляризация (линейна или кръгова) върху количеството на продукта, получен при протичането на фотопроцеси. Такива различия съществуват винаги, когато поглъщащите светлината центрове притежават собствена анизотропия и тяхната концентрация се променя забележимо с протичането на фотопроцеса. 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, едновременен

запис и на скаларна решемка с удвоена честота. Това се дължи на вида на резултантното поле при взаимодействието на такива светлинни сполове — за един период на решемката при еднакъв интензитет светлината променя поляризацията си от линейна до кръгова два пъти. Записът на решемка с удвоена честота е наблюдавана от Solano и Lessard [26] през 1985 г. в слоеве от багрило/желатин, както и от нас в системи азобагрило/полимер и в сребърно халогенидни емулсионни слоеве. Ефектът на удвояване на честотата на записваните поляризационни решемки е един допълнителен чувствителен метод за получаване на информация за механизмите на голям брой фотопроцеси, а също и за структурата на участвуващите в тях центрове.