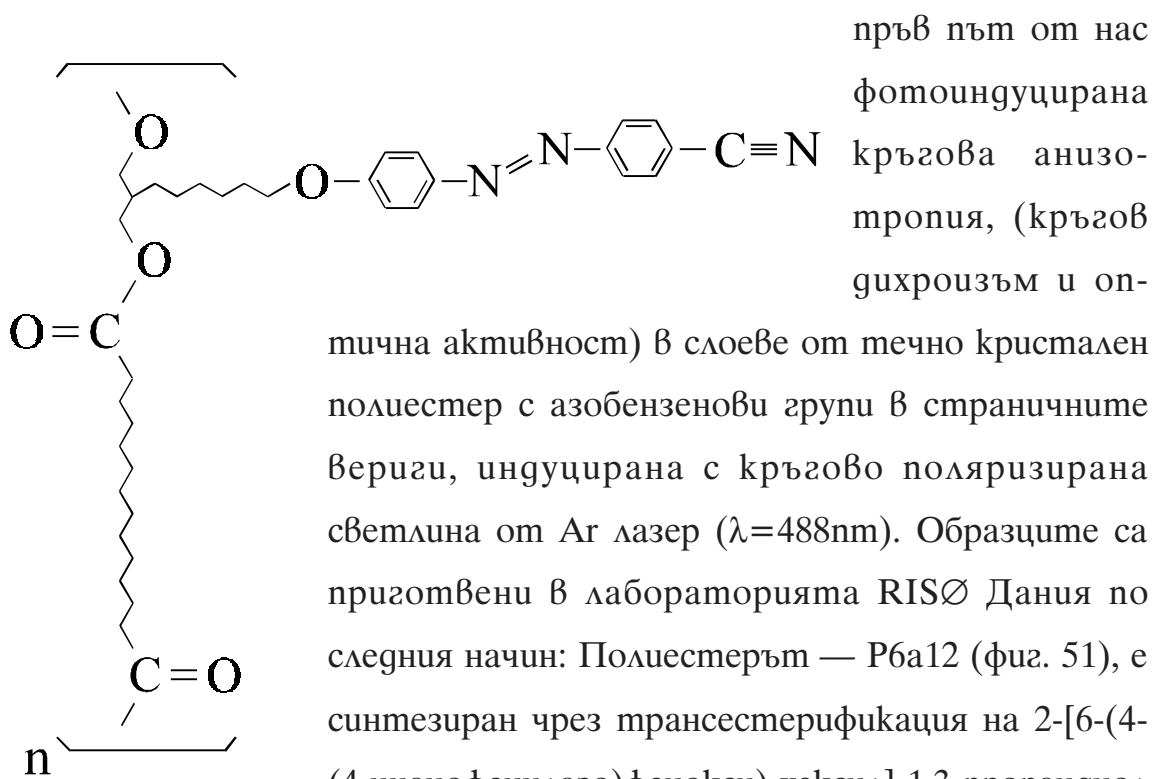


V. Изследване на фотоиндуцирана анизотропия в течни кристални полиестери с азобензенови групи в страничните вериги

V.1. Фотоиндуцирана кръгова анизотропия в течни кристални полиестери с азобензенови групи в страничните вериги

Както казахме в II.4. химичното свързване на азобагрило с полимерна матрица (кополимер) дава възможност за постигане на по-големи тегловни концентрации на багрилото. Тогава фотоиндуцираната анизотропия е по-голяма. В кополимер багрилните молекули са по-трудно подвижни, поради което индуцираните ефекти са по-трайни.

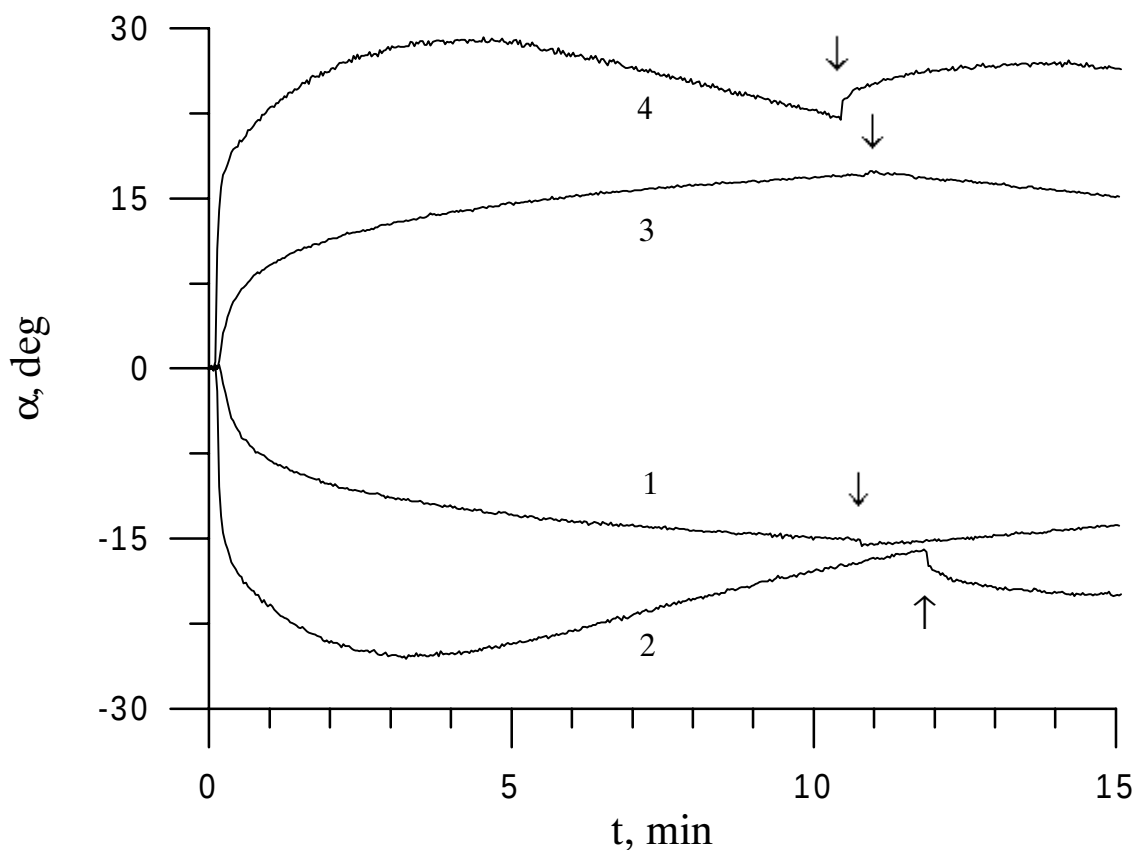
През 1990г. Какичашвили е наблюдавал кръгов дихроизъм в образци азобагрило/желатин [86]. Ефектът е много слаб и се предполага, че се дължи на желатиновата матрица. В [87] е описана среда за оптичен запис с кръгово двулъчепречупване 3×10^{-4} . Ще опишем наблюдавана за



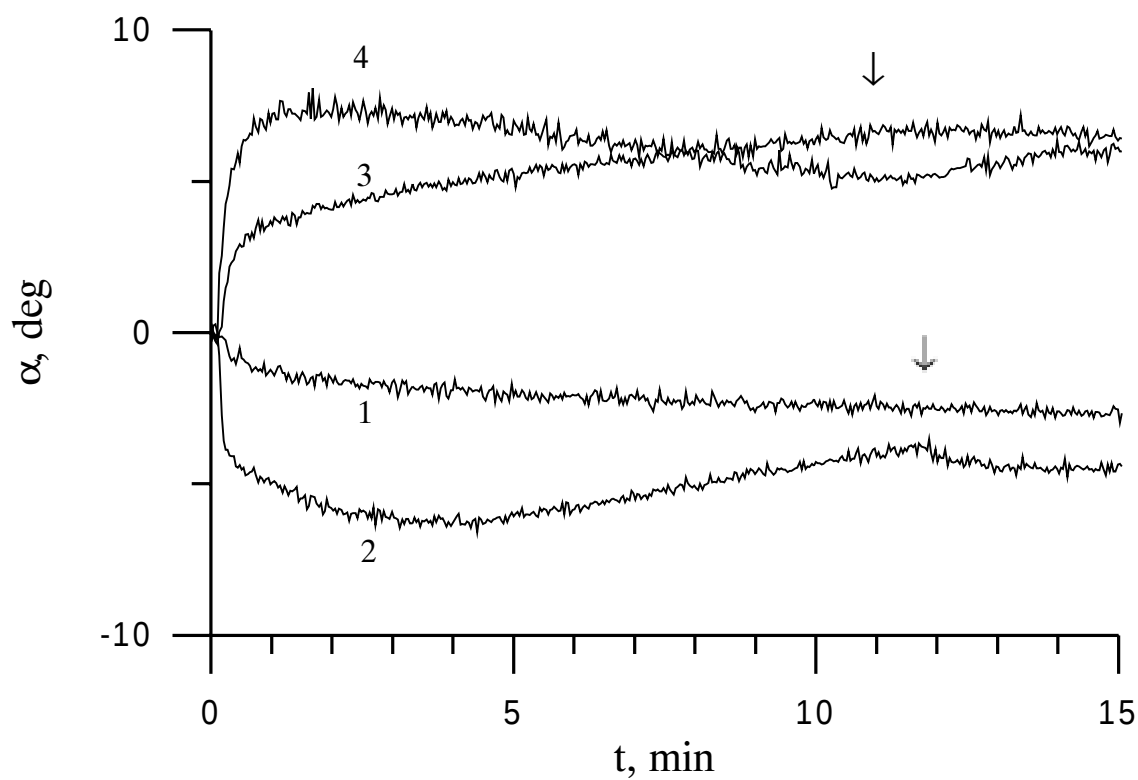
Фиг. 51

е 37000g/mol. 5mg от P6a12 се разтварят в 100 μ l хлороформ и разтвора се нанася върху стъклени подложки с диаметър 20mm. След изсушаване, отгоре се залепя микроскопско покривно стъкло, с цел предпазване на слоя. Образците имат π - π^* преход с максимум на поглъщане на 365 nm и имат течно кристални свойства при стайна температура. Дебелината на слоевете е 5 μ m. Известно е [89], че облъчването с линейно поляризирана светлина с дължина на вълната 488 nm индуцира значително линейно двулъчепречупване в такива образци.

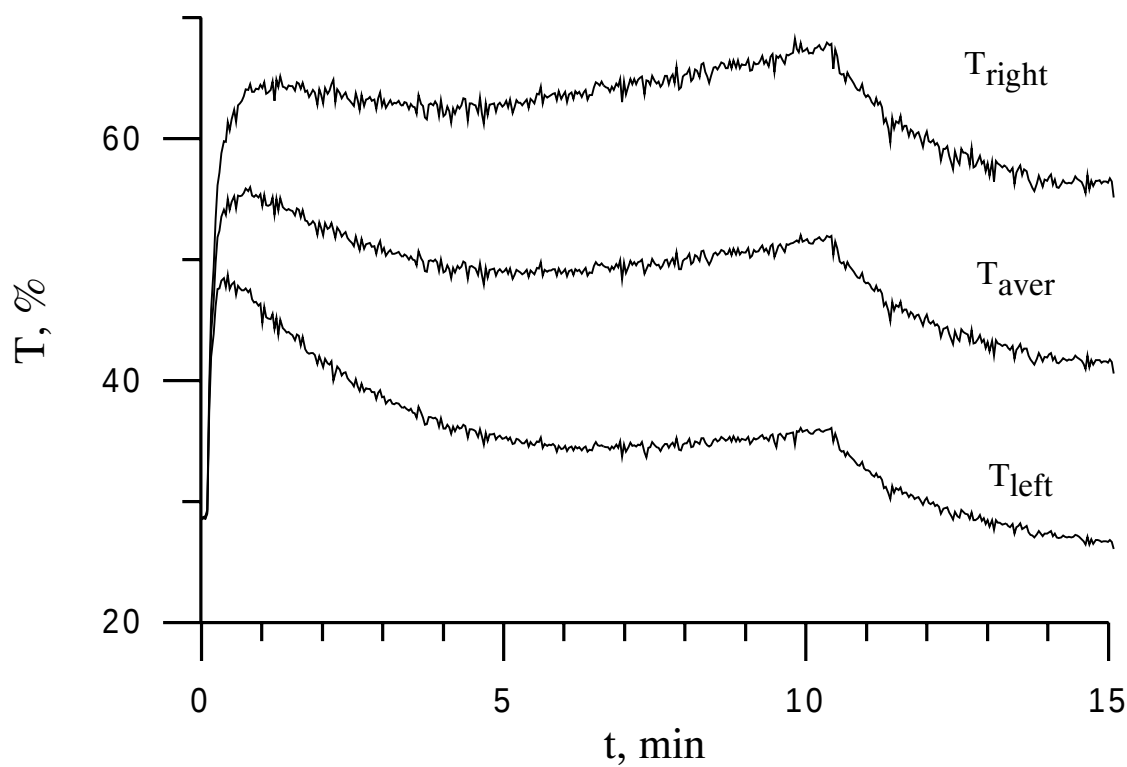
Поляриметричната схема, която сме използвали за регистриране на фотоиндуцираната кръгова анизотропия е вече разгледаната на фиг. 24. Промените в оптичните константи на образца се индуцират от Ar лазерен лъч с $\lambda = 488$ nm, кръгово поляризиран с помощта на компенсатор на Бабин-Солейл. Измерването на анизотропията на две



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 — $I=20\text{mW/cm}^2$



Фиг. 53. Въртене на поляризационния азимут на 633nm. Означенията са същите като на фиг. 52



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

дължини на вълната се осъществява по описания в IV.5, IV.6. начин.

Експерименталните резултати са показани на фиг. 52, 53 и 54. Вижда се, че кръгово поляризираният лъч с $\lambda=488\text{nm}$ индуцира значителна оптична активност в образците на 488nm и 633nm (изчислена по формули 19 и 21). На фиг. 52 е показано завъртането на азимута на линейно поляризирания четящ лъч с $\lambda=488\text{nm}$. Четирите криви са получени както следва: при възбуждане с лява кръгова поляризация, крива 1 — $I=6\text{mW/cm}^2$, крива 2 — $I=80\text{mW/cm}^2$; при възбуждане с дясна кръгова поляризация, крива 3 — $I=6\text{mW/cm}^2$, крива 4 — $I=80\text{mW/cm}^2$. На фиг. 53 е показано въртенето на поляризационния азимут на пробния лъч с $\lambda=633\text{nm}$. Знакът на въртенето зависи от поляризацията на възбуждане лява или дясна. Стойностите на α (и Δn_{cir}) са по-големи при 488 nm. Максималната стойност на α в тези експерименти е $6^\circ/\mu\text{m}$, което съответствува на кръгово двулъчепречупване $\Delta n_{\text{cir}} \approx 0.01$. ($\Delta n_{\text{cir}} = \lambda \Delta \phi / 2\pi d$, $d=5 \mu\text{m}$). 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 633 nm 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 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 $> 10^4 \text{ deg/cm}$) и кръгов дихроизъм ($\Delta D \sim 0.28$) във филми от течно кристален полиестер с азобензенови групи в страничните вериги, които са първоначално изотропни. Точният механизъм на индуциране на тази анизотропия засега не е известен.

Знаем, че става транс-цис фотоизомеризация и реориентация на азобензеновите групи. За дължина на вълната 488 nm 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 течнокристални полиестери с азобензенови групи в страничните вериги (с линейна и кръгова анизотропия).

Както вече казахме, средите за поляризационен запис на основата на азо-багрило, разтворено или химично свързано с полимер са широко изследвани, поради високите стойности на индуцирана анизотропия [36,47–49,90–99],. При всички тези системи е докладвано индуциране единствено на линейна анизотропия. Изследвани са свойствата на дифракционни решетки, записани в този тип материали (с линейна анизотропия) [52,100–102]. Тук ще направим теоретичен анализ на свойствата на холографски решетки в материали с линейна и кръгова анизотропия и ще представим резултатите от експерименти по холографски запис в течнокристален полиестер с азобензенови групи в страничните вериги.

Оптичното пропускане на гъвлъчепречупващ материал с оптична активност се дава с:

$$T = e^{iKz} \quad (46)$$

където матрицата:

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{vmatrix} n_1 & -i\Delta n_{cir} \\ i\Delta n_{cir} & n_2 \end{vmatrix} \quad (47)$$

В координатна система свързана, с оптичната ос, n_1 и n_2 са главните показатели на пречупване в отсъствие на оптична активност, $\Delta n_{cir} = (n_l - n_r)/2$, n_l и n_r са показателите на пречупване за лява и дясна кръгова поляризация. Можем да напишем (47) така:

$$E = \frac{2\pi}{\lambda} n_{av} + \Delta K; \quad \Delta K = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{vmatrix} \Delta n_{lin} & -i\Delta n_{cir} \\ i\Delta n_{cir} & -\Delta n_{lin} \end{vmatrix} \quad (48)$$

където $\Delta n_{lin} = (n_1 - n_2)/2$, $\Delta n_{av} = (n_1 + n_2)/2$.

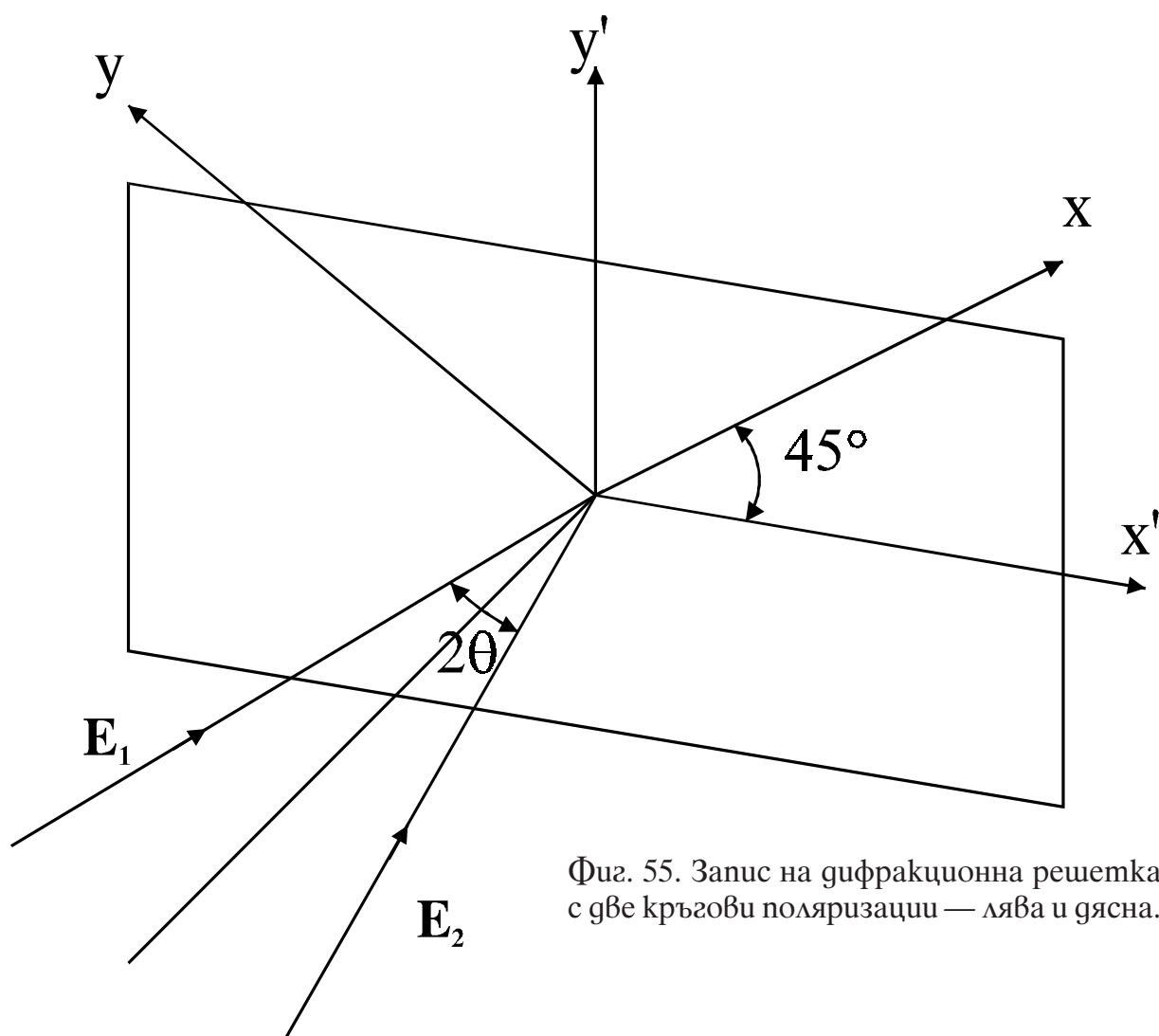
Нека средата е изотропна и облъчването с поляризирана светлина да индуцира линейна и кръгова анизотропия. Тогава за индуцираната в показателя на пречупване промяна, имаме:

$$\Delta n_{lin} = L(a^2 - b^2) = L\sqrt{S_1^2 + S_2^2} \quad (49)$$

$$\Delta n_{cir} = C(I_l - I_r) = CS_3 \quad (50)$$

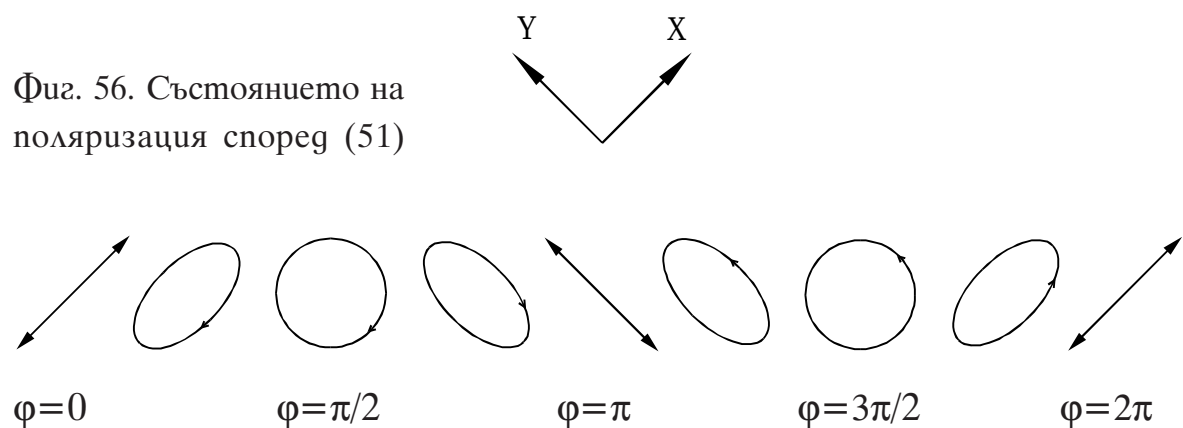
L е константа за материала, определяща линейната анизотропия, а C е константа за кръговата анизотропия, а a и b са полуосите на елипсата на поляризация, I_l и I_r са интензитетите на лявата и дясната кръгови компоненти на светлината. S_1, S_2, S_3 са параметрите на Стокс. Нека в този материал да запишем дифракционна решетка с две плоски вълни с ортогонални линейни поляризации — хоризонтална и вертикална (фиг. 55). Известно е, че в този случай резултатното поле е постоянно по интензитет и модулирано пространствено по състояние на поляризация. Ако двете вълни са с еднакви интензитети, вектора на Джонс на резултатното поле в координатна система с оси (x, y) под $\pm 45^\circ$ спрямо вертикала е :

$$E = \sqrt{I} \begin{vmatrix} \cos(\varphi / 2) \\ \sin(\varphi / 2) \end{vmatrix} \quad (51)$$



Фиг. 55. Запис на дифракционна решетка с две кръгови поляризации — лява и дясна.

където I е пълния интензитет, $\frac{\varphi}{2} = \frac{2\pi}{\lambda} x' \sin \theta$, φ е фазовата разлика между двете записващи вълни, x' е хоризонталната ос. На фиг. 56 е показана модулация на състоянието на поляризация в съответствие с



Фиг. 56. Състоянието на поляризация според (51)

формула (51). Поляризацията се променя постепенно от линейна по оста x към лява кръгова, линейна по оста y , дясна кръгова и отново линейна по x . Ако в материала е индуцирана само линейна анизотропия, полетата, осветени с кръгово поляризирана светлина остават изотропни. В общия случай се индуцира и кръгова анизотропия. Тогава лявата и дясната кръгови поляризации предизвикват различни промени в оптичните константи на материала. Можем да опишем пространствено модулираните анизотропни промени в показателя на пречупване така:

$$\Delta n_{lin} = L\sqrt{S_1^2 + S_2^2} = LI \cos \varphi \quad (52)$$

$$\Delta n_{cir} = CS_3 = CI \sin \varphi \quad (53)$$

Матрицата ΔK , съответстваща на записаната поляризационна решетка е:

$$\Delta K = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{vmatrix} \Delta n^L \cos \varphi & -i\Delta n^C \sin \varphi \\ i\Delta n^C \sin \varphi & -\Delta n^L \cos \varphi \end{vmatrix} \quad (54)$$

където $\Delta n^L = LI$ и $\Delta n^C = CI$ са амплитудите на периодично модулираните линейно и кръгово двулъчепречупване. За да анализираме дифракцията от тази решетка, трябва да пресметнем матрицата $T = \exp(i\Delta Kz)$. В общия случай:

$$T = \begin{vmatrix} \cos N + i\delta^L \cos \varphi \frac{\sin N}{N} & \delta^C \sin \varphi \frac{\sin N}{N} \\ -\delta^C \sin \varphi \frac{\sin N}{N} & \cos N - i\delta^L \cos \varphi \frac{\sin N}{N} \end{vmatrix} \quad (55)$$

където:

$$\delta^L = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n^L z, \quad \delta^C = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n^C z, \quad N = \sqrt{(\delta^L \cos \varphi)^2 + (\delta^C \sin \varphi)^2}$$

Матрицата T може да бъде опростена в следните случаи:

1. $\Delta n^C=0$; $\Delta n^L \neq 0$; т.е индуцирано е само линейно двулъчепречупване. Дифракцията на поляризационни решетки в материали от такъв тип е описана в [52]. Тя има много порядъци, интензитетите на които не зависят от поляризацията. За вълните дифрактури в ± 1 порядък решетката се държи като $\lambda/2$ пластинка с бърза ос под 45° спрямо вертикала.

2. $\Delta n^C \neq 0$; $\Delta n^L=0$; (индуцирано е само кръгово двулъчепречупване). Тогава $\delta^L=0$; $N=\delta^C \sin \varphi$ и за T имаме:

$$T = \begin{vmatrix} \cos(\delta^C \sin \varphi) & \sin(\delta^C \sin \varphi) \\ -\sin(\delta^C \sin \varphi) & \cos(\delta^C \sin \varphi) \end{vmatrix} \quad (56)$$

Вижда се, че има много порядъци на дифракция и съответните интензитети не зависят от поляризацията. Когато падащата светлина е линейно поляризирана, вълните дифрактури в ± 1 порядък имат линейни поляризации завъртени на 90° спрямо първоначалната.

3. $\Delta n^C = \Delta n^L \neq 0$. Тогава $\delta^L = \delta^C = \delta$; $N = \delta$ и за T получаваме:

$$T = \begin{vmatrix} \cos \delta + i \sin \delta \cos \varphi & \sin \delta \sin \varphi \\ -\sin \delta \sin \varphi & \cos \delta - i \sin \delta \cos \varphi \end{vmatrix} \quad (57)$$

В този случай имаме само ± 1 порядъци на дифракция. Ако падащата светлина е линейно поляризирана, с азимут α , интензитетът $I_{\pm 1}$ ще зависи от α така:

$$I_{\pm 1} = \frac{1}{2} I_0 \sin^2 \delta (1 \pm \sin 2\alpha) \quad (58)$$

където I_0 е интензитетът на падащата светлина, а α е измерен в координатната система на матрицата (57). Тогава $I = I_0 \sin^2 \delta$

(дифракционна ефективност до 100%) за поляризация съответстваща на тази на една от записващите вълни и $I=0$ за ортогоналната поляризация. Освен това, независимо от поляризацията на падащата светлина, едната от дифрактиралите вълни е с хоризонтална поляризация, а другата с вертикална.

В общия случай, ($\Delta n^C \neq \Delta n^L \neq 0$) поляризационните характеристики са различни от случаи 1, 2, 3. Интензитетите на дифрактиралата светлина, ще зависят от поляризацията, без да достигат нула. Ако приемем че фотоанизотропните промени са малки ($N \ll 1$), можем да направим линейно приближение — $\cos N=1$, $\sin N/N=1$ и за матрицата получаваме:

$$T = \begin{vmatrix} 1 + \delta^L \cos \varphi & \delta^C \sin \varphi \\ -\delta^C \sin \varphi & 1 - \delta^L \cos \varphi \end{vmatrix} \quad (59)$$

За векторът на Джонс, описващ дифрактиралите вълни в ± 1 порядъци получаваме:

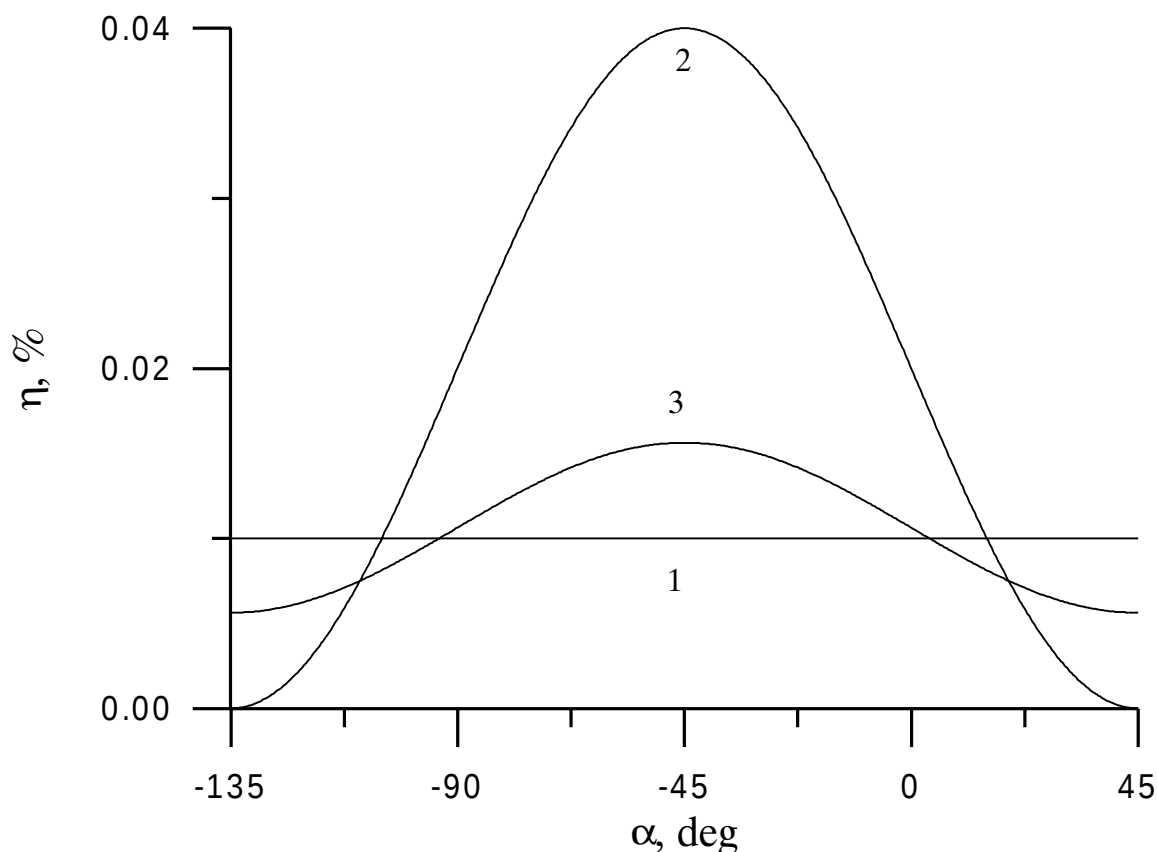
$$E_{\pm 1} = \sqrt{I_0} \begin{vmatrix} \frac{\delta^L}{2} \cos \alpha & \mp \frac{\delta^C}{2} \sin \alpha \\ \frac{\delta^C}{2} \cos \alpha & \mp \frac{\delta^L}{2} \sin \alpha \end{vmatrix} \quad (60)$$

Съответните интензитети са:

$$I_{\pm 1} = \frac{1}{4} I_0 (\delta_L^2 + \delta_C^2 - 2\delta_L \delta_C \sin 2\alpha) \quad (61)$$

При това, I е максимум когато поляризацията на падащата светлина съвпада с поляризацията на една от записващите вълни ($\alpha = -45^\circ$) и минимум за ортогоналната поляризация. Фиг. 57 показва зависимостите $\eta_{+1}(\alpha) = I_{+1}(\alpha)/I_0$ за $\delta^L=0.02$ и различни съотношения δ^C/δ^L . От (60)

се вижда, че ако азимутът на поляризацията на падащата вълна е $\alpha_{\text{in}} = 45^\circ$, то $\alpha_{\pm 1} = -45^\circ$ и обратно, ако $\alpha_{\text{in}} = -45^\circ$, то $\alpha_{\pm 1} = 45^\circ$, т.е. поляризацията на дифрактиралата вълна е ортогонална на

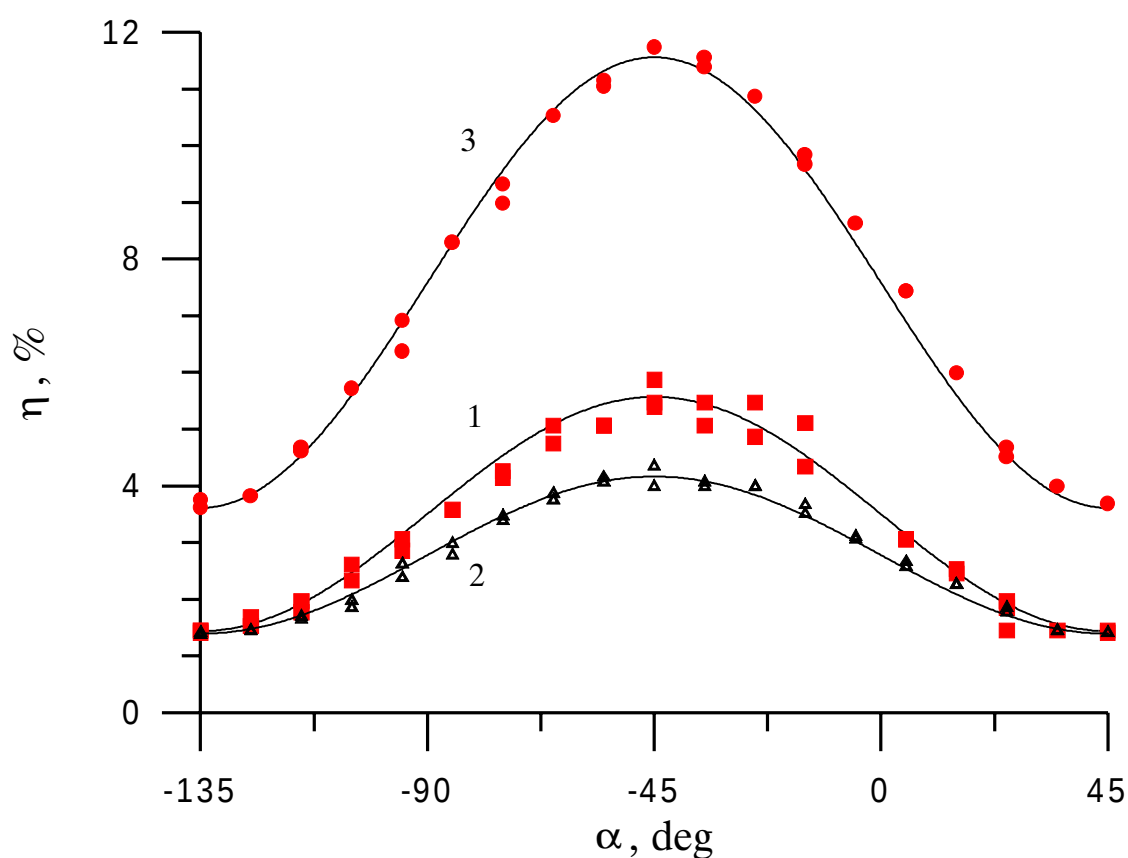


Фиг. 57. Зависимостите $\eta_{+1}(\alpha) = I_{+1}(\alpha)/I_0$ за $\delta^L=0.02$ и съотношения: $\delta^C/\delta^L=1/4$ (крива 3), $\delta^C/\delta^L=1$ (крива 2), $\delta^C/\delta^L=0$ (крива 1)

поляризацията на падащата и на директно преминалата вълна. За големи стойности на δ^C и δ^L , трябва да се вземат повече членове от развитието на $\cos N$ и $\sin N/N$ в Тейлъров ред. Следващото приближение (два члена) е: $\cos N = 1 - N^2/2$, $\sin N/N = 1 - N^2/6$. Показали сме че това по-добро приближение не променя типа на поляризационните характеристики (60) за ± 1 порядък на дифракция, а само влияе върху отношението $I_{\text{max}}/I_{\text{min}}$.

Изследваният фотоанизотропен материал, P8a12 е течнокристален полиестер, предоставен от колеги от института RISØ Дания. Средната молекулна маса на полимера е 63000g/mol. Образците са получени по технологията, описана в VI.1. с дебелина около 5μm. Ние

наблюдавахме индуциране на линейна/кръгова анизотропия в тези образци при облъчване с линейна/кръгова поляризация. Записвахме поляризационни холографски решетки с две вълни с ортогонални линейни поляризации. При това е използван Ar лазер ($\lambda = 488 \text{ nm}$), с интензитет 60 mW/cm^2 , експониране 20 min . Четящият лъч е от He-Ne лазер (633 nm) с линейна поляризация, чийто азимут може да се върти с $\lambda/2$ пластинка. Измервахме дифракционната ефективност в $+1$ порядък, $\eta_{+1} = I_{+1}/I_0$ (I_0 е интензитетът на входящия лъч) 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 различно време: t_1 — в последната минута на записа, t_2 — 60 min след записа и t_3 — 24 часа след записа. Азимутът на поляризацията е измерен в координатна система (x, y) , завъртяна на 45° спрямо равнината на записващите лъчи. Ясно се



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

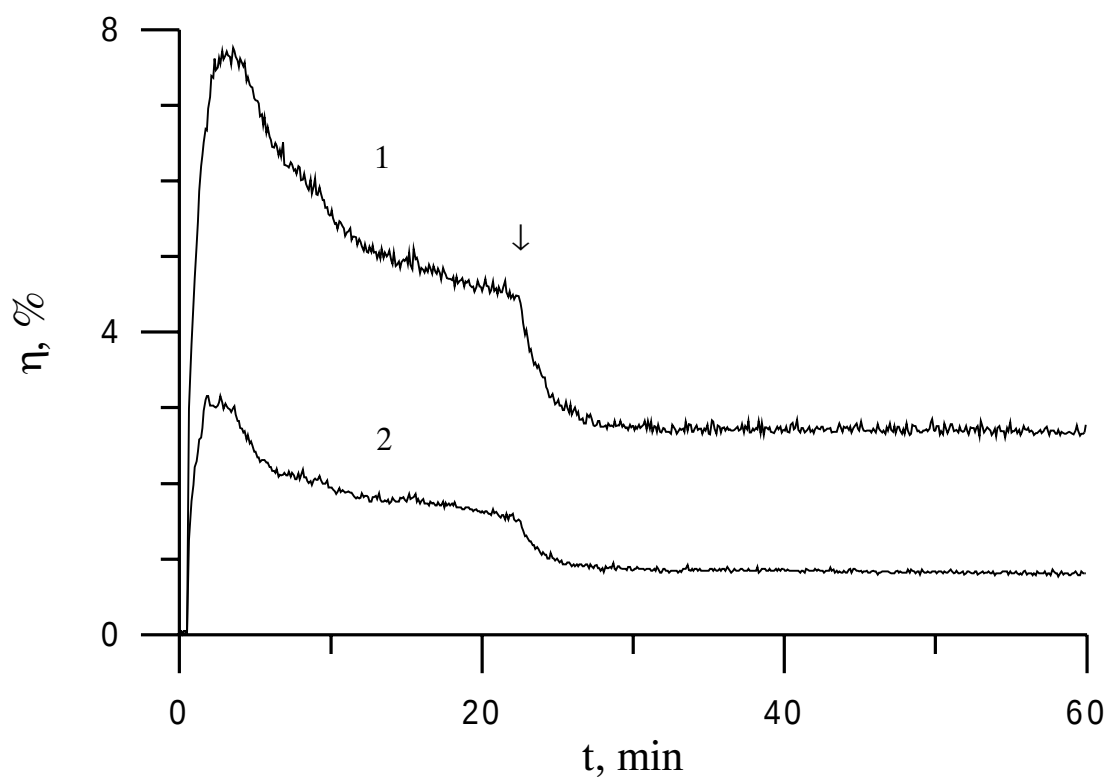
вижда поляризационната зависимост: η_{+1} е максимална за $\alpha = -45^\circ$ (хоризонтална поляризация, съвпадаща с поляризацията на един от записващите Аг лъчи) и минимална за $\alpha=45^\circ$. От тези максимум и минимум на η_{+1} ние сме определили, използвайки (61) стойностите на δ^C и δ^L при t_1 , t_2 и t_3 (виж. таблица 3).

	t_1	t_2	t_3
δ^L	0.35	0.32	0.53
δ^C	0.11	0.09	0.15

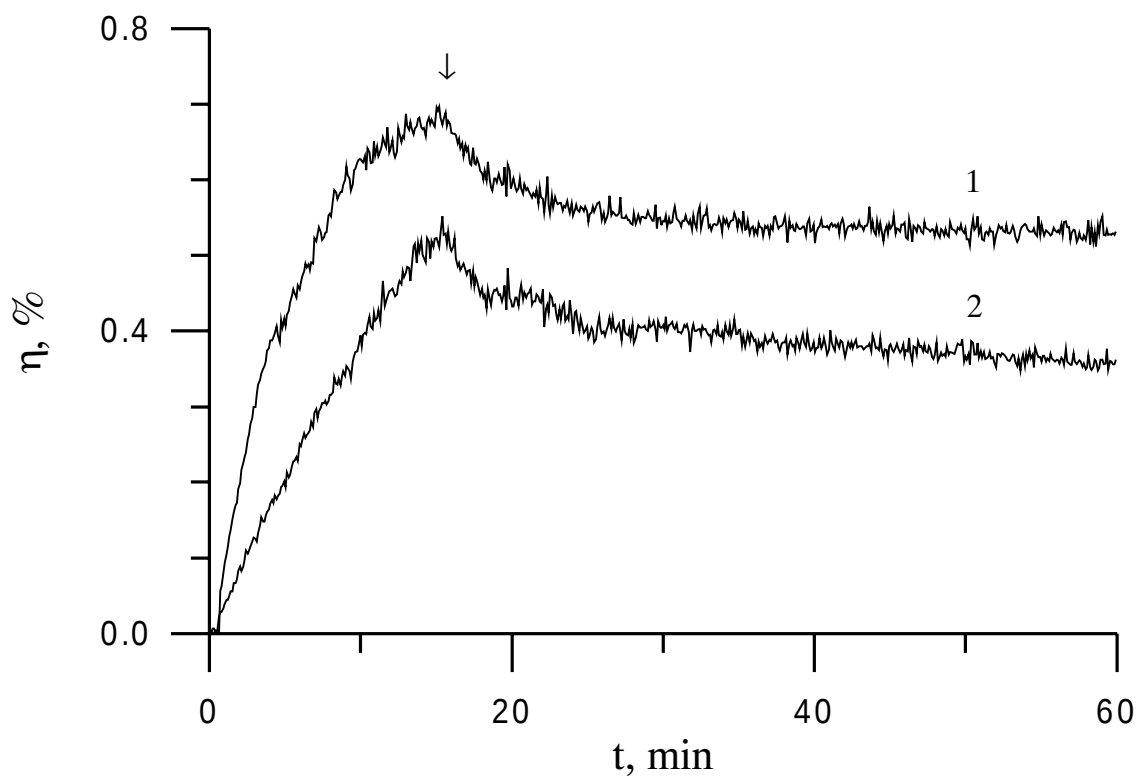
Табл. 3

Вижда се, че 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.

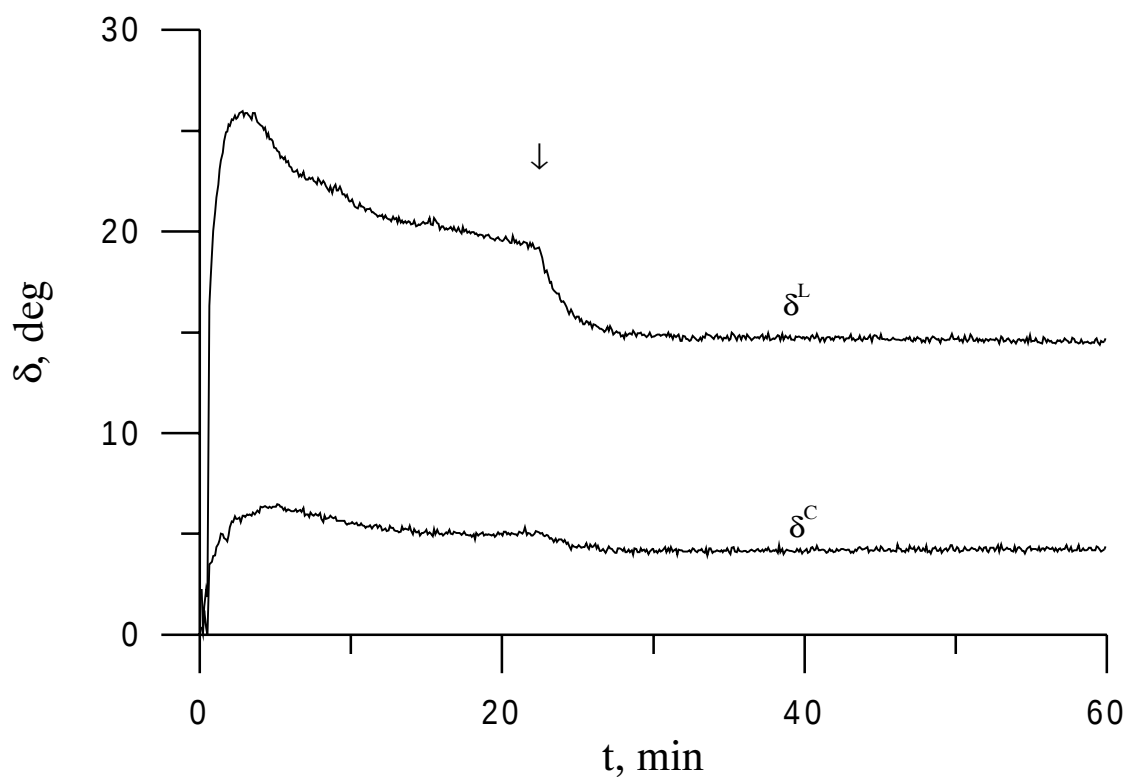
За да регистрираме изменението на δ^L и δ^C по време на записа и след него, ние сме установили поляризацията на He–Ne лъч да бъде с азимут 45° и сме разделили +1 порядък на дифракция с призма на Воластон. След нея се получават лъчи с хоризонтална и вертикална поляризация. Така те съответствуват на минималните и максималните стойности от кривите $\eta(\alpha)$ на фиг. 58. Интензитетите на тези лъчи са: $I_\eta = k\eta_{\max} I_0/2$ и $I_v = k\eta_{\min} I_0/2$, като k зависи от загубите в призмата на Воластон. Фиг.59 и 60 показват кривите $\eta_{\max}(t)$ и $\eta_{\min}(t)$ измерени в реално време за два различни интензитета на запис: 60mW/cm^2 and 8mW/cm^2 . От стойностите на $\eta_{\max}(t)$ и $\eta_{\min}(t)$ можем да намерим, използвайки (61), кривите $\delta^L(t)$ и $\delta^C(t)$. Така използвайки поляризационен холографски запис с две вълни с ортогонални линейни поляризации, можем да получим еволюцията на линейното и кръгово двулъчепречупване, които са индуцирани едновременно. Резултатите са показани на Фиг. 61 и 62.



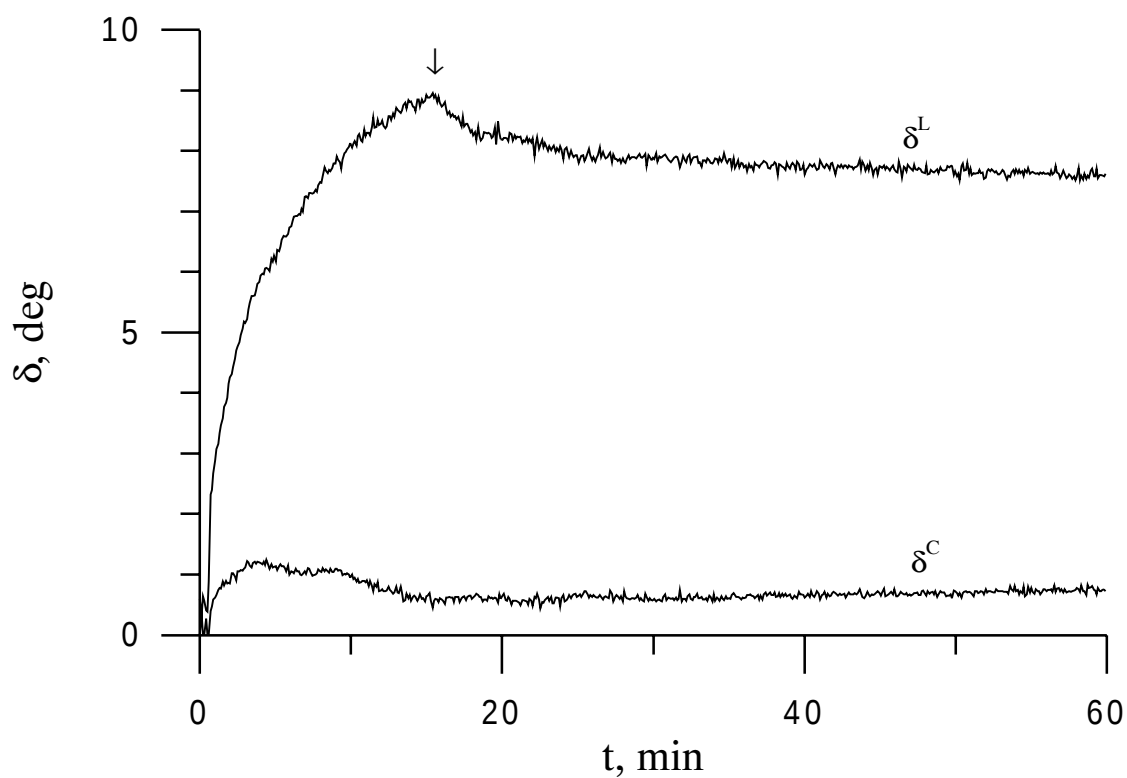
Фиг. 59. Изменението на $\eta_{\max}(t)$ и $\eta_{\min}(t)$ измерени в реално време за интензитет на запис: 60mW/cm^2



Фиг. 60. Изменението на $\eta_{\max}(t)$ и $\eta_{\min}(t)$ измерени в реално време за интензитет на запис: 8mW/cm^2



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



Фиг. 62. Еволюцията на линейното и кръгово двулъчепречупване, $\delta^L(t)$ и $\delta^C(t)$ пресметнати от данните на фиг. 60.

Ясно се вижда, че кинетичните криви за $\delta^L(t)$ и $\delta^C(t)$ са различни, т.е. вероятно те са свързани с различни фотопроцеси. При това съотношението $\delta^L(t)/\delta^C(t)$ зависи от интензитета на запис. По-голямо кръгово двулъчепречупване се получава при по-голям 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} .

Можем да се обобщим следното: Направен е теоретичен анализ на дифракцията на поляризационна холографска решетка записана с две вълни с ортогонални линейни поляризации в материали, които имат линейна и кръгова фотоанизотропия. Теорията предсказва интересни поляризационни свойства на решетките. Интензитетите на ± 1 порядъци на дифракция, зависят от поляризацията на падащата светлина. Ние наблюдавахме тази особеност чрез записване на поляризационни решетки във слоеве от течен кристален полиестер с азобензенови групи в страничните вериги. Тъй като максимумите и минимумите на дифракционната ефективност са еднозначно свързани със стойностите на фотоиндуцираните линейно (Δn_{lin}) и кръгово (Δn_{cir}) двулъчепречупване, поляризационната холография може да се използва за измерване на Δn_{lin} и Δn_{cir} в реално време. По такъв начин ние предлагаме един съществено нов холографски метод за едновременно измерване на Δn_{lin} и Δn_{cir} при еднакви условия и интензитет.