



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

ИОМТ

ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧЕСКИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ
„Академик Йордан Малиновски“

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация
за присъждане на образователна и научна степен „доктор“

ФОТОАНИЗОТРОПНИ СРЕДИ ЗА ОПТИЧЕН ЗАПИС, ЧУВСТВИТЕЛНИ ВЪВ ВИДИМАТА И УЛТРАВИОЛЕТОВАТА СПЕКТРАЛНИ ОБЛАСТИ

Блага Христова Благоева

Научна специалност
Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя

Научни ръководители

проф. д-р Лиан Неделчев

проф. д-р Димана Назърова

Консултант

проф. дфн Елена Стойкова

София, 2024

Дисертацията е обсъдена и допусната до защита на заседание на Колоквиума на ИОМТ-БАН, състояло се на 07.11.2024г.

Дисертацията се състои от декларация за оригиналност, списък на основни символи и съкращения, въведение, 3 глави, заключение, основни приноси, списък на авторските публикации, използвани в дисертацията и библиография от общо 223 източника. Изложението съдържа 146 страници, 66 фигури и 12 таблици.

Защитата на дисертацията ще се състои на г. от часа в зала на блок 109 на ИОМТ-БАН на открито заседание на научно жури в състав:

Списък на основни символи и съкращения (по азбучен ред)

СИМВОЛ	ЗНАЧЕНИЕ
C	Концентрация на разтвор
d	Дебелина на образец
e	Елиптичност на поляризационната елипса
h	Височина на повърхностен релеф
I	Интензитет на лазерното лъчение
r	Стабилност на оптичния запис
Δn	Двулъчепречупване
η	Дифракционна ефективност
θ	Азимут на поляризационната елипса
λ	Дължина на вълната
τ	Време на отклик

СЪКРАЩЕНИЕ	ДЕФИНИЦИЯ
CAD-N	4-hydroxy-3-(naphthalen-1-yl diazenyl)-2H-chromen-2-one
CAD-Q	4-hydroxy-3-(quinolin-8-yl diazenyl)-2H-chromen-2-one
DR1	Disperse red 1 2-[N-ethyl-4-[(4-nitrophenyl)diazenyl]anilino]ethyl prop-2-enoate
DR13	Disperse red 13 2-[4-[(2-chloro-4-nitrophenyl)diazenyl]-N-ethylanilino]ethanol
P ₁	Полимер получен от 4-(4-hydroxy-phenylazo)benzonitrile
P ₂	Полимер получен от 4-[4-(6-hydroxy-hexyloxy)phenylazo]benzonitrile
P ₁₋₂	Полимер получен от мономерите на P ₁ и P ₂
PAZO	Poly[1-[4-(3-carboxy-4 hydroxyphenylazo)benzene sulfonamido] -1,2-ethanediyl, sodium salt]
PI-St	Полиимид на базата на стилбен
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
SB-N	2-ethyl-5-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)methyleneamino)isoindoline-1,3-dione
SB-S	5-(2-hydroxybenzylideneamino)-2-ethylisoindoline-1,3-dione
SF	Пространствена честота

Въведение: АКТУАЛНОСТ, ЦЕЛ И СТРУКТУРА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

Оптичните технологии са част от отличителните белези на нашето съвремие, което обуславя непрекъснатото им развитие в различни области и приложения. Този напредък се дължи в голяма степен на множеството изследвания и разработки на отделни елементи и устройства. Например при комуникационните мрежи, превърнали се в неразделна част от ежедневието ни, остава актуална целта да се търсят подобрения в тяхната скорост, ефективност и надеждност при обмена на информация. Свързани с тази цел са разработките на изцяло оптични превключватели, при които липсата на електрически компоненти позволява пренасочването на сигнали да се извършва с по-висока скорост и с по-нисък разход на електроенергия. Друг подобен пример са поляризационните оптични елементи, които бивайки важен компонент на различни устройства, представляват обект на засилен научен интерес. Техните приложения се простират от комуникационните системи, през технологиите за защитни знаци, за виртуална и добавена реалност, до системите за образна диагностика в медицината.

Фотоанизотропните среди са клас материали често използвани за поляризационни оптични приложения. Те включват разнообразни групи вещества, като например азобагрила и стилбени, течно-кристални и аморфни полимери. При всички тях се наблюдава фотоиндуцирана анизотропия на оптичните константи, дължаща се на обратими фотоинициирани промени в молекулното подреждане. Изследванията на фотоанизотропните среди имат основно за цел подобряване на свойствата им от една страна и от друга – усъвършенстване на оптичните елементи и устройства, за които те са предназначени.

Поставената в дисертацията цел е да се установят оптималните параметри за индуциране на двулъчепречупване и за поляризационен холографски запис във фотоанизотропни материали, чувствителни във видимата и ултравиолетовата спектрални области.

Основните задачи са:

1. Отлагане на тънки хомогенни слоеве с добро оптично качество;
2. Определяне на фотоанизотропните параметри на образците и проследяване на параметрите на запис и изтриване на двулъчепречупването Δn ;
3. Изследване на спектралната зависимост на Δn индуцирано в азополимер;
4. Получаване на оптични елементи и устройства: поляризационни дифракционни оптични елементи и оптичен превключвател;
5. Компютърно моделиране на дифракционната ефективност на повърхностни релефни решетки в азополимер.

Дисертацията включва три глави:

Първа глава съдържа кратко описание на молекулните процеси, протичащи в някои органични материали (азосъединения, стилбени и Шифови бази) под въздействие на поляризирана светлина. Посредством тези процеси във фотоанизотропните материали се индуцират линейно и кръгово двулъчепречупване. Показано е защо високите стойности на двулъчепречупването са от голямо значение при средите предназначени за оптичен запис и за разработка на оптични превключватели и поляризационни дифракционни елементи. Представени са и някои ключови изследвания на фотоанизотропията в споменатите материали.

Във Втора глава са описани характеризирането и получаването на тънки слоеве от разгледаните в дисертацията материали – азополимерите P_1 , P_{1-2} , P_2 , PAZO, полиимид на базата на стилбен PI-St, азобагрилата DR1, DR13, CAD-Q и CAD-N диспергирани в полимерна PMMA матрица, както Шифовите бази SB-S и SB-N, също диспергирани в PMMA. Приложен е метода на динамичен спекъл анализ за проследяване процеса на съхнене на азополимерни разтвори. Представени са изследвания на повърхностната топография, микроструктура и микромеханични характеристики на част от тях. Разгледани са и са сравнени фотоанизотропните параметри на материалите при облъчването им с линейно поляризирана лазерна светлина с дължина на вълната от видимата и ултравиолетовата част на спектъра.

Трета глава е посветена на записа на някои поляризационно-селективни оптични елементи и структури. Показано е образуването на супрамолекулни хирални структури, действащи като оптичен превключвател, в част от изследваните азо среди, а именно азополимерите PAZO, P_1 , P_{1-2} и P_2 , и азобагрилата DR1 и DR13. За PAZO и P_{1-2} е определено и влиянието на интензитета на лазерната светлина върху процеса на образуване на хирални структури. Също така е изследвана и сравнена обратимостта на посоката на хиралните структури в PAZO и P_{1-2} чрез промяна на знака на елиптичността на поляризацията на входното лъчение. Последните два раздела от дисертацията са посветени на дифракционните оптични елементи. Описан е записа на поляризационни холографски решетки в азополимера PAZO и е предложен метод за подобряване на поляризационните свойства на оптичен елемент, представляващ кръгово поляризационен светоделител. Накрая е представено компютърно моделиране на дифракционната ефективност на повърхностен релеф, записан в PAZO, при различни пространствени честоти, профил и височина на релефа.

Във връзка с раздела за фотоанизотропните параметри на азобагрилата е направено литературно проучване, което е обобщено в таблицата представена в приложението към дисертацията. В тази таблица са включени експериментални резултати за стойностите на двулъчепречупването, дихроизма и дифракционната ефективност на тънки слоеве от азобагрила в полимерна матрица. Чрез сравнение на тези резултати е направен избора на най-подходящите за целите на дисертацията азобагрила.

I. Първа глава

ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

Фотоанизотропните материали са вещества, поначало изотропни, при които под действието на поляризирана светлина се формира анизотропия на оптичните константи (изразяваща се в двулъчепречупване и дихроизъм) [1]. Общите механизми, чрез които протича този процес, са обратимата транс-цис изомеризация и преориентацията на специфични хромофори под въздействието на линейно поляризирана светлина [2–6]. При подготовката на образците, някои от материалите, е необходимо да бъдат смесени с полимерна матрица, която осигурява механична устойчивост на слоя и подпомага за подравняването на хромофорите [7]. Транс-цис-транс фотоизомеризацията има решаваща роля и в образуването на някои структурни изменения на фотоанизотропните материали, като например супрамолекулна хиралност и повърхностно-релефна решетка [8,9].

Азополимерите и азобагрилата имат предимство пред останалите фотоанизотропни материали по отношение на тяхната ефективност при поляризационен холографски запис [10–14]. Въпреки това някои вещества, като стилбена например, се отличават с това, че поглъщат светлина единствено от ултравиолетовата област, а това ги прави подходящи за разработка на оптични елементи, които работят в цялата видима част на спектъра. Освен търговски достъпни вещества, в Първа глава бяха разгледани и материали от групата на азо средите и стилбените, синтезирани от различни изследователски групи [5,15]. Едни от най-големите стойности на двулъчепречупването и на височината на повърхностния релеф са получени именно в такъв тип азополимери [16–18].

II. Втора глава

ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ФОТОАНИЗОТРОПНИ СРЕДИ

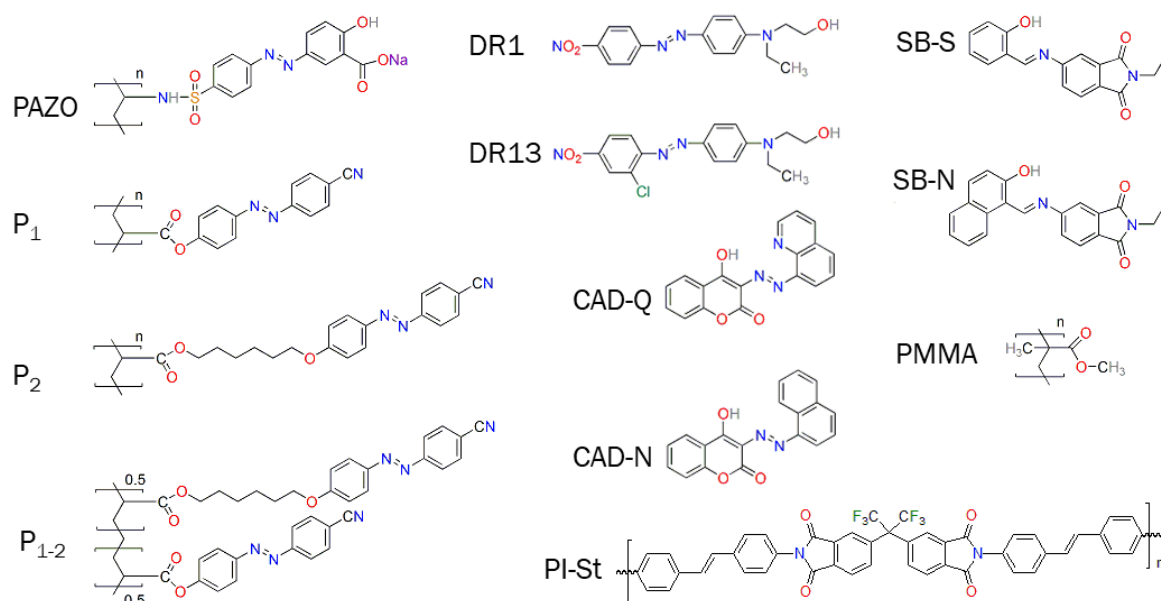
Изследванията във Втора глава се позовават на авторски публикации a1, a3, a4, a5, a9.

II.1. Химична структура и абсорбционни спектри на изследваните материали: азополимери, азобагрила в матрица РММА и други

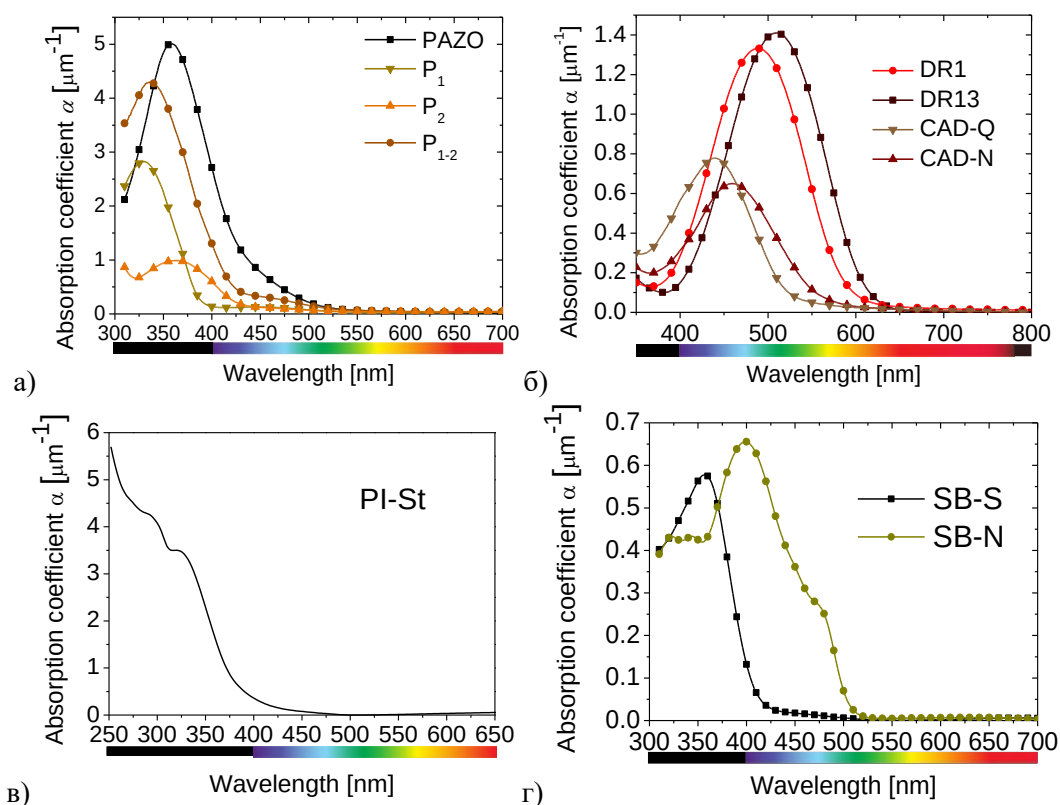
За изследване на двулъчепречупването, са използвани четири азополимера с азохромофори в страничната верига, четири азобагрила и две Шифови бази в полимерна матрица, както и полиимид на базата на стилбен. Химичните структури на изследваните вещества са представени на фигура II.1. Спектрите на пропускане $T(\lambda)$ на образците са измерени чрез спектрофотометър Varian Cary 5E-UV-VIS, а спектърът на коефициента на поглъщане $\alpha(\lambda)$ (фигура II.2) се пресмята от този на пропускане $T(\lambda)$ чрез израз

$$\alpha = -\frac{1}{d} \log(T) \quad (\text{II.1})$$

където d е дебелината на слоя.



Фиг. II.1 Химични структури на азополимерите PAZO P₁, P₁₋₂ и P₂, азобагрилата DR1, DR13, CAD-Q и CAD-N, полимера PI-St, Шифовите бази SB-S и SB-N, както и на матрицата PMMA.



Фиг. II.2 Абсорбционни спектри на изследваните вещества. Символите са поставени на всеки 15 точки от данните.

Изследваните азополимери биват аморфните PAZO, P₁ и P₁₋₂, както и един течно-кристален азополимер – P₂. Азополимерът PAZO е закупен от Sigma Aldrich, а

азополимерите P_1 , P_2 и ко-полимера P_{1-2} са синтезирани в ЦЛОЗОИ¹ към БАН по описан по-рано метод [19]. Азобагрилата са DR1 (disperse red 1), DR13 (disperse red 13), CAD-Q и CAD-N. DR1 и DR13 са закупени от Sigma Aldrich. Те са подходящи материали за индуциране на Δn при 532 nm. На тази дължина на вълната излъчва високо кохерентният лазер модел Verdi (Coherent Inc.), с който разполага лаборатория „Холография“ на ИОМТ. Другите две азобагрила CAD-Q и CAD-N са синтезирани от доц. д-р Антон Георгиев в Химикотехнологичен и металургичен университет (ХТМУ). Те са подходящи за оптичен запис при 442 nm.

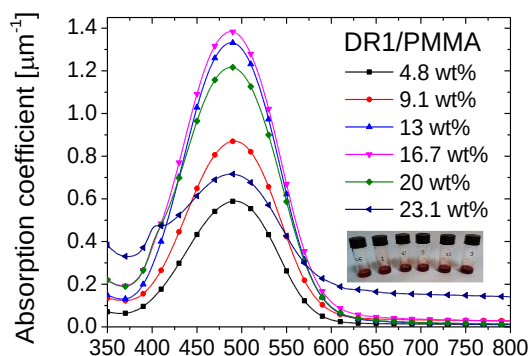
Изследвани са още полиимид на базата на стилбен (PI-St) и 2-хидрокси Шифови бази, едната от които съдържа салициден остатък (SB-S), а другата нафталинов остатък (SB-N) (веществата са синтезирани от доц. д-р Антон Георгиев в ХТМУ [20]). PI-St и SB-S са подходящи среди за запис на оптични елементи, работещи в цялата видима област. За да бъдат изследвани фотоанизотропните им свойства, азобагрилата и Шифовите бази се диспергират в полимерна матрица. Като такава е използван полимерът poly(methyl methacrylate), накратко PMMA, търговски достъпен от Sigma Aldrich. PMMA е прозрачен както за видимата светлина, така и за светлина от близкия ултравиолетов диапазон.

II.2. Методи за отлагане и характеризиране на слоевете. Изследване процеса на съхнене на азополимерни разтвори

II.2.1. Центрофужно отлагане на тънки хомогенни слоеве

Всички образци за изследванията в дисертацията са отложени центрофужно. Това е най-простият и най-често използван метод, чрез който могат да бъдат получени слоеве с високо оптично качество и висока равномерност на дебелината (d). При този метод разтворът на дадено вещество се накапва в центъра на статична или вече въртяща се подложка. Въртенето продължава до изпаряването на разтворителя, а оборотите на центрофугата са един от определящите фактори за крайната дебелина. Важна част от метода за центрофужно отлагане на тънки слоеве е избора на подходящ разтворител. Така например, за азополимерите P_1 , P_{1-2} и P_2 се използва 1,2-дихлороетан. Разтворители на PAZO са вода и метанол [21]. За разтворител на DR1, DR13, CAD-Q, CAD-N, PI-St, SB-S и SB-N, както и на PMMA матрицата е използван дихлорометан. Съществува оптимална концентрация на багрилото спрямо полимерната матрица, при която могат да се отложат слоеве с добро оптично качество при максимален коефициент на поглъщане. Такова изследване е направено с DR1. Слоевете са отложени с концентрации на азобагрилото спрямо PMMA от 4,9 wt.%, 9,1 wt.%, 13 wt.%, 16,7 wt.%, 20 wt.% и 23,1 wt.%. Техните абсорбционни спектри измерени чрез спектрофотометър Varian Cary 5E-UV-VIS, са представени на фигура II.3.

¹ Централна лаборатория по оптичен запис и обработка на информация към БАН. От 2010 г. е обединена с Централна лаборатория по фотопроекти в Институт по оптически материали и технологии.



Фиг. II.3 Спектри на коефициента на поглъщане на тънките слоеве при различни концентрации на азобагрилото DR1 спрямо полимерната матрица PMMA.

II.2.2. Измерване на дебелините на получените слоеве

Дебелините на получените чрез центрофужно отлагане слоеве, са измервани по различни методи: профилометричен, интерферометричен и спектрофотометричен. При първия метод е използван високо прецизен профилометър *Talystep* (Taylor Hobson) с 1 nm вертикална и 0,1 μm хоризонтална разделителна способност. При интерферометричния метод информацията за d се получава на базата на интерференцията от тънък слой. Използван е анализатор на тънки слоеве F20, Filmetrics. Той измерва дебелините на слоевете с точност ± 1 nm на базата на анализ на спектъра на отражение на светлина в диапазон 380–1050 nm. Спектрофотометричният метод е използван за определяне дебелината на слоеве от азополимера PAZO при изследване на Δn , което е описано по-нататък в раздел II.4. Спектърът на абсорбция $A(\lambda)$ е измерен в диапазон от 400 до 430 nm, тъй като при по-високи стойности на абсорбция точността, с която се определя d е по-висока. От друга страна областта, в която се намира максимумът на абсорбция на този азополимер не се измерва, като целта е да се избегне насищането на спектрите за слоевете с по-голяма дебелина. Дебелината d на слоя се изчислява от:

$$d = \frac{A(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \quad (\text{II.2})$$

където $\alpha(\lambda)$ е коефициентът на поглъщане, представен на фигура II.2 а).

II.2.3. Мониторинг на процеса на съхнене на азополимерни разтвори чрез метода на динамичен спекъл анализ

За да се проследи в реално време процеса на съхнене на азополимерен разтвор, е използван метода на *динамичния спекъл анализ*. Методът се основава на високата чувствителност на спекъла към микро-промени на топографията и/или на показателя на пречупване на изследвания обект.

Чрез този метод са проследени процесите на съхнене на азополимерни разтвори – 20 mg PAZO разтворен в 400 μl вода и 10 mg PAZO в 400 μl метанол, при различни температури на подложката. В изследването е използван газов He-Ne лазер ($\lambda_{\text{He-Ne}} = 633\text{nm}$). Образецът представлява подложка от микроскопско стъкло, върху което са

нанесени с помощта на пипета 10 μl от дадения разтвор. Преди да бъде нанесен разтворът, подложката се поставя върху термомасичка THMS600 (Linkam Scientific), която може с висока степен на точност да поддържа или да варира температурата на образеца при зададена скорост на загряване или охлаждане. Различните температури, при които съхнат разтворите, са 25, 30, 40 и 50°C, като съхненето на водния разтвор е изследвано и при 60°C (таблица II.1). Тези температури са избрани спрямо температурата на кипене на метанола, която е 64,7°C. За всяка от тях са записани няколко серии от 256 корелирани във времето спекъл изображения на водния разтвор.

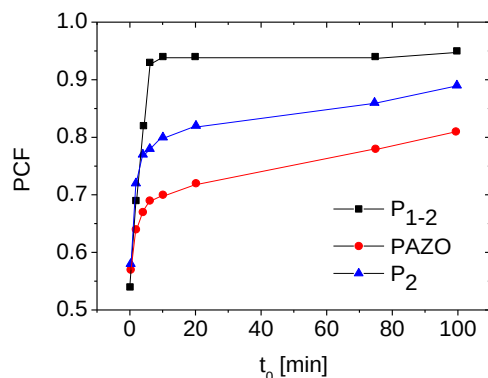
Табл. II.1 Време на съхнене на метанолов и воден разтвор на PAZO, както и изображение на оптичното качество на слоевете в зависимост от температурата, при която съхне разтворът [a9].

Температура	PAZO метанолов разтвор		PAZO воден разтвор	
	Време за съхнене	Оптично качество	Време за съхнене	Оптично качество
25°C	100 s		2400 s	
30°C	60 s		1300 s	
40°C	45 s		900 s	
50°C	25 s		700 s	
60°C	–	–	540 s	Много лошо

Времевият интервал между сериите е една минута. За метаноловия разтвор е записана по една серия от 514 изображения за всяка от температурите, тъй като процесът на съхнене протича много по-бързо отколкото на водния разтвор. Времето на експозиция за всяко изображение и за двата разтвора е 20 μs . По време на целия експеримент стайната температура се поддържа от климатична система на 25°C. Записани са последователности от N корелирани изображения, всяко за времеви период T . Времевият интервал Δt между кадрите е 250 ms. Този интервал се избира да бъде много по-кратък от продължителността на процеса на съхнене, като по този начин спекъл изображенията във всяка заснета серия са корелирани във времето. Първа стъпка от обработката на данните е във всяка точка на спекъл изображението да се формират времеви последователности от 8-битово кодирани интензитети. При втората стъпка от обработката се изгражда оценка на даден статистически параметър чрез усредняване по N стойности на интензитета или по времевия интервал $T = N\Delta t$. Развитието на процеса във времето се вижда от картите на активността, които са двуизмерни контурни карти на направените оценки. Данните се обработват посредством трансформирането им в двоични данни. От получените двоични изображения се изчислява полярната корелационна функция $\hat{P}$, чиито стойности близки до 0,9 съответстват на нулева активност и намаляват при нарастване на активността. Получените резултати показват, че с повишаване на температурата от 25°C до 50°C процесът на съхнене на двата разтвора се ускорява средно 3,7 пъти. С това ускорение на процеса обаче, при слоевете, получени от водния разтвор, се наблюдава влошаване на оптичното качество. За разлика от водния разтвор, при метаноловия с нарастване на

температурата не само нараства скоростта на съхнене, но и се подобрява оптичното качество на слоя.

Процеса на съхнене на водният разтвор на PAZO е сравнен и с разтвори на два други азополимера: 20 mg P_2 или P_{1-2} в 0,6 ml 1,2-дихлоретан (фигура II.4). Върху стъклена (BK7) подложка са нанесени 100 μ l от дадения разтвор, след което са записани няколко серии от 256 корелирани във времето спекъл изображения след 0, 2, 4, 6, 10, 20, 75 и 100 min от началото на експеримента, Δt е 250 ms, а времето на експозиция е 20 μ s.

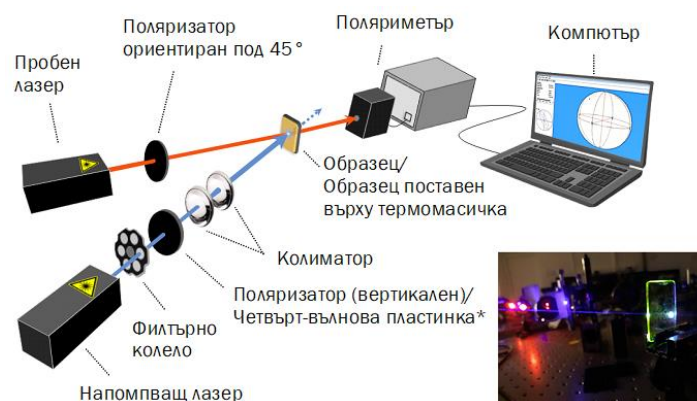


Фиг. II.4 Средна полярна корелационна функция PCF на процеса на съхнене за различни азополимерни разтвори като функция на отместването във времето (t_0) [a5].

От фигура II.4 се вижда бързо намаляване на активността в първите 5–10 min, което е последвано от по-бавна промяна. Разтворът на P_{1-2} съхне за около 10 min, след което PCF достига стойности съответстващи на нулева активност. За разлика от P_{1-2} , при PAZO и P_2 след първите 10 min продължава да се наблюдава активност, която обаче протича с по-бавни темпове за дълъг период от време. От разгледаните разтвори, водният разтвор на PAZO е с най-дълго време на съхнене.

II.3. Определяне на фотоанизотропните параметри на използваните материали

Големината на двулъчепречупването Δn (с този символ за краткост е заменен термина „фотоиндуцирано двулъчепречупване“) се определя количествено от разликата между показателите на пречупване на средата за две ортогонално поляризирани вълни, преминаващи през нея: $\Delta n = n_y - n_x$. Други фотоанизотропни параметри са: максимална стойност на двулъчепречупването – $\Delta n_{\max}$; времева стабилност на оптичния запис r , и времето на отклик τ на средата към индуциращото лъчение [22]. За индуциране на Δn са използвани лазери с различна дължина на вълната λ_{pump} : 355, 442, 444, 491, 514 и 532 nm. На фигура II.5 е представена експерименталната схема за измерване в реално време на кинетиката на Δn . Пробното лъчение е с дължина на вълната $\lambda_{\text{probe}} = 635$ nm. Лъчението преминава през поляризатор ориентиран под 45° и през образца в областта на облъчване с напompващото лъчение. След напompващия лазер се поставя филтърно колело (Thorlabs FW1), състоящо се от набор неутрални филтри с различен коефициент на пропускане, чрез които се променя интензитета на лазерното лъчение.



Фиг. II.5 Експериментална схема за измерване кинетиката на Δn .

Двулъчепречупването се определя чрез измерване на параметрите на Стокс (S_2 и S_3) на пробното лазерно лъчение чрез поляриметър PAX5710 (Thorlabs), който се намира след образеца. Стойността на Δn се пресмята чрез уравнение (II.3).

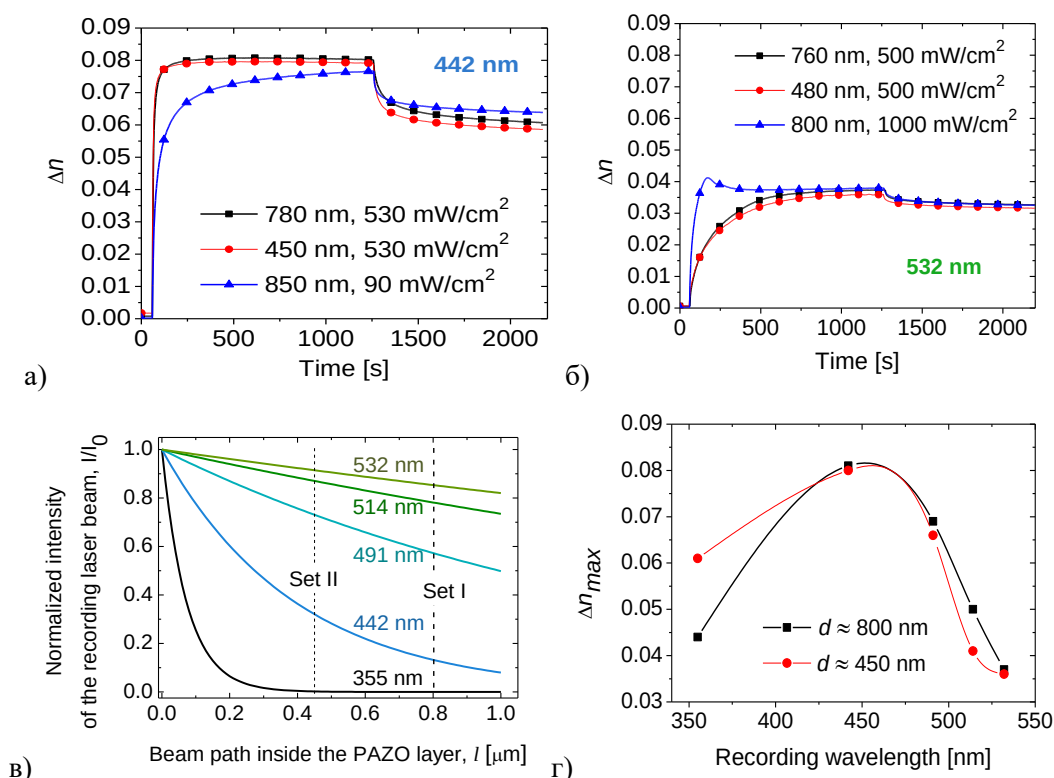
$$\Delta n = \frac{\lambda_{probe}}{2\pi d} \arctan \frac{S_3}{S_2} \quad (\text{II.3})$$

За да се изследва зависимостта на Δn от температурата [22], образецът се поставя върху термомасичка THMS600 (Linkam Scientific).

II.3.1. Параметри на фотоиндуцираното двулъчепречупване за азополимери

За да се определи зависимостта на Δn , индуцирано в PAZO, от дължината на вълната на напompващото лъчение, в изследването са използвани слоеве от две серии с различни дебелини, но с един и същи разтворител (метанол). В Серия I слоевете са отложени при концентрация на азополимера $C = 100 \text{ mg/ml}$. Дебелините на слоевете (измерени спектрофотометрично) са от 750 до 850 nm. В Серия II слоевете са отложени при $C = 60 \text{ mg/ml}$, а дебелините, измерени по същия метод, са от 400 до 470 nm. При всяко измерване на кинетиката на Δn слойт се поставя върху стойка с отвор с диаметър 5 mm. Същият държач се използва и при експерименталната схема за получаване на спектъра на Δn (виж раздел II.4). Облъчването продължава до достигане на насищане на Δn , а процесът на релаксация е с продължителност 15 минути (фигура II.6 а), б)). Намаляването на интензитета на лазерното лъчение вътре в слоя също е от определящо значение при установяване на оптималните условия за индуциране на Δn . Промяната се изчислява като се използва закона на Беер-Ламберт. Резултатите от изчислението са показани на фигура II.6 в). При облъчване на слоя с $\lambda_{pump} = 355 \text{ nm}$, попадаща в максимума на абсорбционния спектър на PAZO, почти 95% от енергията на лъчението се абсорбира в първите 200 nm на слоя. Тъй като лъчението на практика не се разпространява по-навътре в обема на слоя, то този обем остава изотропен. От друга страна при облъчване на слоя със светлина с $\lambda_{pump} = 532 \text{ nm}$ (в края на ивицата на поглъщане на PAZO) по-малко от 20% от енергията на лъчението се абсорбира при

преминаването му през слой с дебелина 1000 nm. За по-висока ефективност на записа е необходимо използването на слой с два или три пъти по-голяма дебелина.

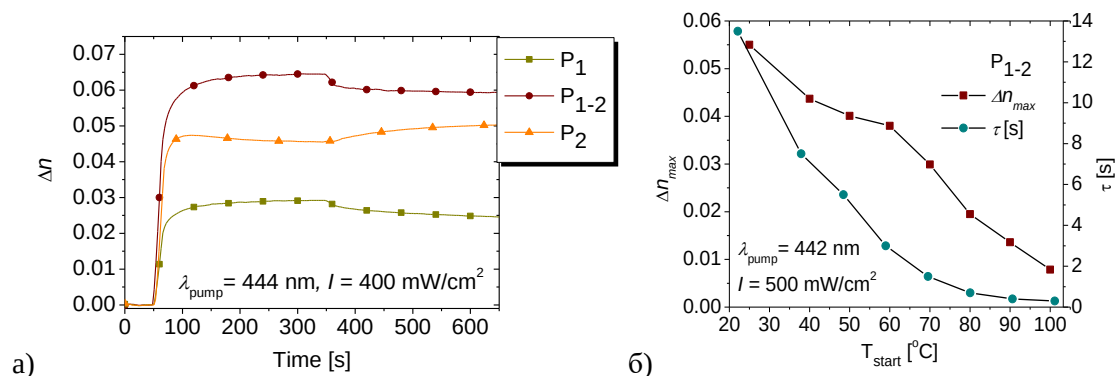


Фиг. II.6 а) и б) Кинетики на Δn индуцирано в PAZO (символите са поставени на всеки 50 точки от данните) [a4]; в) Изчисляване на интензитета на напompващото лъчение преминаващо през слой PAZO. С прекъснати линии са обозначени средните дебелини на слоевете от двете серии, които са използвани в изследването [a4]; г) Зависимост на $\Delta n_{\max}$ от дължината на вълната на напompващото лъчение [a4].

За да се направи оценка на влиянието на d върху Δn , изследването на слоевете от двете серии за дадена дължина на вълната се извършва при еднакъв интензитет. Единствено при $\lambda_{\text{pump}} = 442$ nm и 532 nm за Серия I са проведени изследвания при различни интензитети, за да се проследи влиянието на интензитета върху кинетиката на Δn (данните са нанесени със синя крива на фигура II.6 а) и б), с черна крива са нанесени резултатите получени за слоевете от серия I, а с червена – от серия II). За слой от Серия II при облъчване на 355 nm Δn достига много по-висока максимална стойност за приблизително пет пъти по-кратко време в сравнение с параметрите на Δn в слой от Серия I (фигура II.6 г)). Поради високата абсорбция, която се наблюдава при тази дължина на вълната, само част от обема на слоя допринася за индуцирането на Δn . При 442 nm и 491 nm дебелината на слоевете не оказва влияние върху $\Delta n_{\max}$.

На фигура II.7 са представени кинетичните криви, получени при индуциране на Δn в слоеве от P₁, P₁₋₂ и P₂ чрез облъчване на 355 nm и на 444 nm. От фигура II.7 а) се вижда, че при P₂ процесът на релаксация след облъчване на 444 nm води до необичайно увеличаване на Δn , което се наблюдава и при други течно-кристални азополимери. Резултатите показват също така, че азополимерът P₁₋₂ е по-ефективна среда за

поляризационен запис спрямо P_1 и P_2 , както при 355, така и при 444 nm. При сравнение между кинетичните криви при двете дължини на вълните се вижда, че за всеки от трите азополимера са получени по-високи стойности на $\Delta n_{\max}$ и по-бърз отклик при облъчване на 444 nm. Лъчение с близка до тази дължина на вълната, а именно 442 nm ($I = 500 \text{ mW/cm}^2$), е използвано за изследване на влиянието на температурата на слой от P_{1-2} върху индуцирането на Δn . За всяко изследване образецът се поддържа при различна температура: 25, 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100°C.

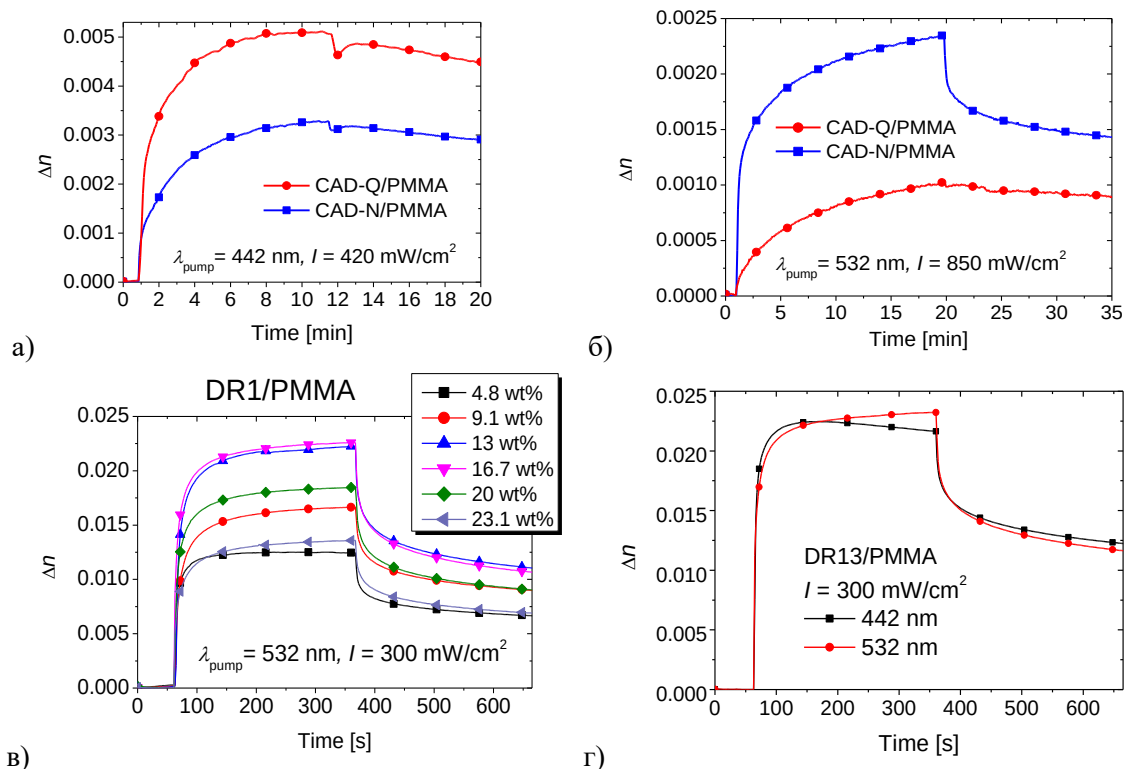


Фиг. II.7 Кинетики на Δn индуцирано в P_1 , P_{1-2} и P_2 при а) 355 nm и б) при 444 nm. Символите са поставени на всеки 30 точки от данните; в) Температурна зависимост на $\Delta n_{\max}$ и τ за азополимера P_{1-2} , както и на г) неговата времева стабилност, изразена чрез параметъра r [a3].

На фигура II.7 б) е показано по какъв начин температурата на слоя оказва влияние върху $\Delta n_{\max}$ и τ . Резултатите показват, че при 60°C стойността на $\Delta n_{\max}$ е 70% от тази при 25°C, а в същото време τ намалява четири пъти. Въпреки, че бързият отклик е желана характеристика при избора на среда за оптичен запис, все пак е по-подходящо да се индуцира Δn при стайна температура. По този начин се избягва бързия спад на $\Delta n_{\max}$, и неговата времева стабилност се запазва висока.

II.3.2. Фотоанизотропни параметри на азоагрила в матрица PMMA

За кумариновите азоагрила CAD-Q и CAD-N са изследвани параметрите на Δn при $\lambda_{\text{pump}} = 355, 442$ и 532 nm. Дебелините на слоевете са измерени с профилометър Talystep ($d_{\text{CAD-Q}} = 340 \text{ nm}$, $d_{\text{CAD-N}} = 600 \text{ nm}$). И при трите дължини на вълните фонът е измерен за 1 мин, а релаксацията е измерена за 8 мин. Записът на Δn е с продължителност около 20 мин за 355 и 532 nm, а при 442 nm е около 10 мин. Тази разлика във времената на облъчване се дължи на по-ниската чувствителност на материалите към 355 и 532 nm спрямо 442 nm. Най-високи стойности на Δn в CAD-Q и CAD-N е получено при 442 nm ($I = 420 \text{ mW/cm}^2$), като достига до насищане за около 10 мин (фигура II.8 а)). За CAD-Q $\Delta n_{\max} = 0,005$, а за CAD-N $\Delta n_{\max} = 0,003$. При 532 nm ($I = 850 \text{ mW/cm}^2$) след приблизително 20 мин облъчване Δn е с около 2 пъти по-високи стойности в CAD-N спрямо CAD-Q (фигура II.8 б)). Стабилността на Δn в CAD-N след спиране на напompващия лазер е най-ниска – 65% спрямо стабилността на записа в този материал при останалите дължини на вълните – 82% при 355 nm и 97% при 442 nm. Стабилността на записа в CAD-Q е над 90% и при трите дължини на вълните.

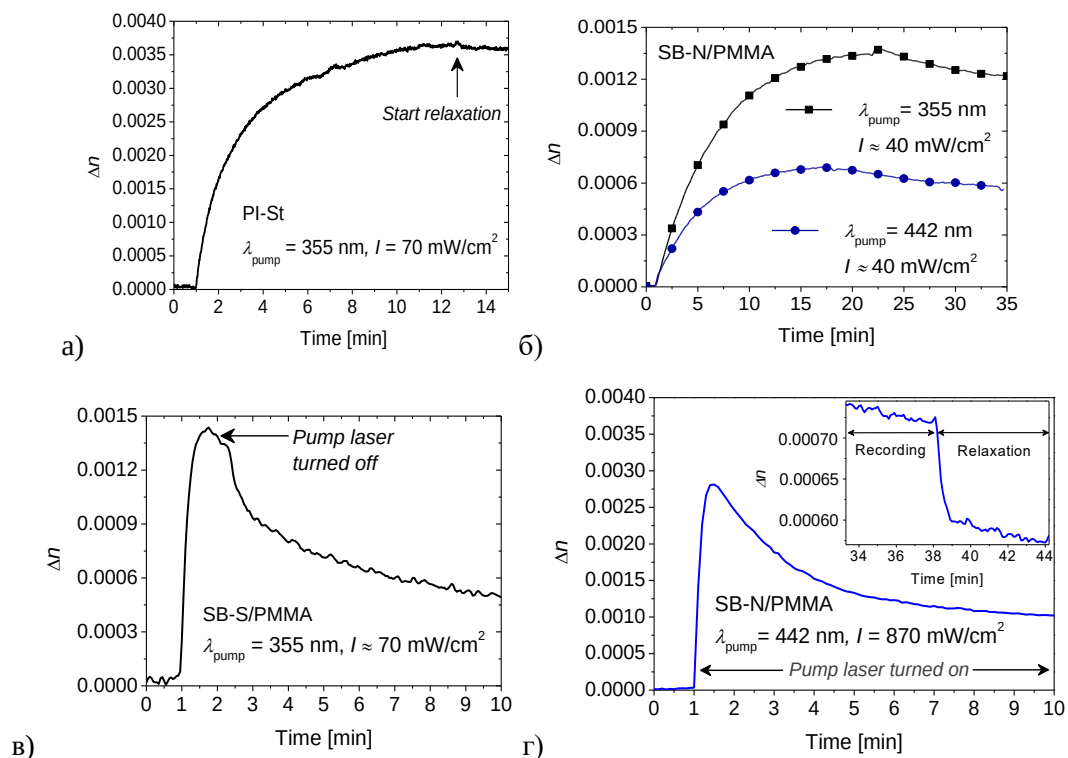


Фиг. II.8 Кинетики на Δn , индуцирано в азобагрилата а), б) CAD-Q и CAD-N; в) DR1; г) DR13 при 442 nm и 532 nm. Символите са поставени на всеки 40 точки от данните.

При 442 nm ($I = 300 \text{ mW/cm}^2$) и 532 nm ($I = 300 \text{ mW/cm}^2$) е индуцирано Δn и в други две азобагрила – DR1 и DR13 (фигура II.8 в), г)). Те имат поглъщане и на 355 nm, но по-слабо в сравнение с CAD-Q и CAD-N, за това не са изследвани при тази дължина на вълната. Дебелините на слоевете са измерени с профилометър Talystep ($d_{\text{DR1}} = 280 \div 400 \text{ nm}$, $d_{\text{DR13}} = 1340 \text{ nm}$). Двулъчепречупването в DR1 при $\lambda_{\text{pump}} = 532 \text{ nm}$ е изследвано при различни концентрации на азобагрилото спрямо полимерната матрица – от 4,8 до 23,1 wt% (фигура II.8 в)). Най-високи стойности ($\Delta n_{\text{max}} = 0,022$) са получени при концентрации 13 и 16,7 wt%. За DR13 при облъчване на 532 nm е получена стойност на Δn_{max} от 0,023 (фигура II.8 г)). При 442 nm параметрите на Δn са сходни. Резултатите при двете дължини на вълните са близки до тези на DR1, като DR13 показва малко по-бърз отклик към напompващото лъчение, въпреки че при 442 nm коефициентът му на поглъщане е по-нисък.

II.3.3. Фотоанизотропни параметри на стилбен-базиран полиимид и на Шифови бази

Стойностите на Δn за УВ чувствителните полиимид PI-St и Шифова база SB-S са сравнени при 355 nm с Шифовата база SB-N, която освен към ултравиолетова светлина, е чувствителна и към светлина от видимата област. Дебелините на полиимида и Шифовите бази са измерени с профилометър Talystep: $d_{\text{SB-S}} = 500 \text{ nm}$, $d_{\text{SB-N}} = 560 \text{ nm}$, $d_{\text{PI-St}} = 158 \text{ nm}$. Подобно на CAD-Q и CAD-N, при PI-St и SB-N откликът към напompващото лъчение е от порядъка на минути (фигура II.9 (а) и (б)).



Фиг. II.9 Кинетики на Δn , индуцирано в: а) полимерът PI-St при дължина на вълната 355 nm, б) Шифова база SB-N при 355 nm и при 442 nm (символите са поставени на всеки 50 точки от данните) [a1], в) Шифова база SB-S при 355 nm [a1] и г) SB-N при 442 nm [a1].

Най-високи максимални стойности на Δn са получени за PI-St – $\Delta n_{\text{max}} = 0,0036$, докато за SB-S и SB-N при 355 nm стойностите са съответно $\Delta n_{\text{max}} = 0,0014$ и $\Delta n_{\text{max}} = 0,0013$. Този резултат е очакван, тъй като PI-St е полимер, а при полимерите Δn и r са с по-високи стойности спрямо багрилата. За PI-St и SB-N при 355 nm стабилността е висока, като намалението на Δn_{max} е около 1% след 5 min релаксация. При SB-S за същото време това намаление е значително по-голямо – над 40% (фигура II.9 (в)). Всъщност, при SB-S Δn достига максималната си стойност в първата една минута от облъчването, след което започва да намалява преди да е започнал процеса на релаксация при изключване на напompващото лъчение. Подобна кинетична крива е получена и за SB-N при 442 nm и при $I = 870 \text{ mW/cm}^2$ (фигура II.9 (г)). В този случай спада в стойностите на Δn е проследен за по-продължителен период от време – при приблизително 10 min облъчване на 442 nm, Δn намалява с 64%. След повече от половин час, след като е започнало облъчването, напompващия лазер е спрял, за да се проследи процеса на релаксация. Резултатите показват несъществено изменение в кинетичната крива.

II.3.4. Обобщение на получените резултати за двулъчепречупването в азополимери, азабагрила, полиимид и Шифови бази

Резултатите за параметрите на двулъчепречупването (Δn_{max} , τ и r) получени от кинетичните криви на четирите азополимера – PAZO, P₁, P₁₋₂ и P₂ при различните условия, са обобщени в таблица II.2. От разгледаните условия за индуциране на Δn в PAZO, оптимални резултати се постигат при дължина на вълната $\lambda_{\text{pump}} = 442 \text{ nm}$ и

интензитет на лъчението $I = 530 \text{ mW/cm}^2$. В този случай за слоеве от двете серии Δn достига най-висока стойност – $\Delta n_{\text{max}} = 0,081$ и най-бърз отклик към лъчението $\tau = 10 \text{ s}$. При 355 nm времената на отклик за P_1 , P_{1-2} и P_2 са сходни и са в пъти по-кратки спрямо времето на отклик на PAZO. Въпреки, че стойностите на Δn_{max} са по-високи в PAZO, при P_1 и P_{1-2} се наблюдава по-висока стабилност на Δn – над 90% след 5 минути на релаксация. Сравнението на фотоанизотропните параметри на P_1 , P_{1-2} и P_2 при 444 nm с тези на PAZO при 442 nm показва, че отново за PAZO Δn_{max} е с най-високи стойности, а стабилността е по-ниска спрямо P_1 , P_{1-2} и P_2 .

Табл. II.2 Зависимост на фотоанизотропните параметри от дължината на вълната и интензитета на напompващото лъчение при слоеве PAZO с различна дебелина, както и при слоеве P_1 , P_{1-2} и P_2 [a4].

λ_{pump} [nm]	I [mW/cm ²]	d [nm]	Δn_{max}	τ [s]	$r_{15\text{min}}$ [%]
PAZO					
355	90	830	0,044	840	81,2
		470	0,061	160	78,7
442	530	780	0,081	15	75,7
		450	0,080	10	74,2
	90	850	0,077	106	83,3
491	180	810	0,069	320	87,0
		400	0,066	270	86,5
514	80	850	0,050	1560	89,4
		400	0,041	1710	88,0
532	500	760	0,037	280	87,4
		480	0,036	300	87,8
	1000	800	0,041	50	87,1
P_1					
355	50	880	0,018	33	91,6
444	400	950	0,029	27	86,2
P_{1-2}					
355	50	620	0,024	33	91,6
444	400	700	0,065	25	90,8
P_2					
355	50	650	0,007	37	57,1
444	400	950	0,047	18	106,4

Обобщение на получените резултати за Δn при азобагрила

В таблица II.3 е направено сравнение между параметрите на Δn и в четирите азобагрила. За разлика от CAD-Q и CAD-N откликът на DR1 и DR13 към

напомпващото лъчение е от порядъка на секунди, а $\Delta n_{\max}$ е с десет пъти по-големи стойности. Стабилността на Δn е по-ниска при DR1 и DR13, като само 5 min след спиране на напомпващото лъчение тя вече е под 60% от $\Delta n_{\max}$, докато при CAD-Q и CAD-N след 8 минути релаксация $\Delta n_{\max}$ намалява с едва 10%. Такава висока стабилност е по-характерна за азополимерите, но не и за азобагрилата.

Табл. II.3 Зависимост на параметрите на Δn от дължината на вълната на напомпващото лъчение при слоеве от азобагрилата CAD-Q, CAD-N, DR1 и DR13.

CAD-Q/PMMA						
λ_{pump} [nm]	I [mW/cm ²]	d [nm]	$C_{\text{багрило}}$ [wt%]	Δn_{max}	τ [s]	$r_{8\text{min}}$ [%]
355	50	340	16,7	0,0017	705	92
442	420			0,005	129	90
532	850			0,001	538	94
CAD-N/PMMA						
λ_{pump} [nm]	I [mW/cm ²]	d [nm]	$C_{\text{багрило}}$ [wt%]	Δn_{max}	τ [s]	$r_{8\text{min}}$ [%]
355	50	600	16,7	0,0013	768	82
442	420			0,003	150	97
532	850			0,0023	244	65
DR1/PMMA						
λ_{pump} [nm]	I [mW/cm ²]	d [nm]	$C_{\text{багрило}}$ [wt%]	Δn_{max}	τ [s]	$r_{5\text{min}}$ [%]
442	300	400	4,8	0,009	10	60
532	300	400	4,8	0,012	9	56
		280	9,1	0,016	23	56
		330	13	0,022	21	50
		300	16,7	0,022	18	45
		300	20	0,018	20	51
		300	23,1	0,013	22	53
DR13/PMMA						
λ_{pump} [nm]	I [mW/cm ²]	d [nm]	$C_{\text{багрило}}$ [wt%]	Δn_{max}	τ [s]	$r_{5\text{min}}$ [%]
442	300	1340	14	0,022	7	55
532				0,023	14	48

Обобщение на получените резултати за параметрите на Δn за полиимид на базата на стилбен и за 2-хидрокси Шифови бази

Резултатите за параметрите на двулъчепречупването ($\Delta n_{\max}$, τ и r) получени при различни условия от кинетичните криви на полимера PI-St, както и на Шифовите бази SB-S и SB-N, са обобщени в таблица II.4. Тъй като PI-St е полимер, сравнението на поляризационните му параметри с тези на четирите азополимера PAZO, P₁, P₁₋₂ и P₂, разгледани в подраздел II.3.1 би дало по-ясна представа за неговия потенциал като среда за оптичен запис. Това сравнение ясно показва, че при 355 nm Δn достига най-високи стойности в PAZO, а най-ниски в PI-St. Въпреки това PI-St показва най-високата

времева стабилност от петте полимера – 100% след 5 min релаксация. Освен това той е чувствителен единствено към ултравиолетова светлина. От разгледаните Шифови бази при 355 nm, SB-S и SB-N имат сходни максимални стойности на Δn . SB-N показва много висока времева стабилност от 99% след 5 min релаксация, докато при SB-S тя е 58%. Но като се вземе предвид, че слоевете, приготвени от тези две вещества биват облъчвани при приблизително равни интензитети, а коефициента на поглъщане на SB-S не е много по-висок при 355 nm спрямо SB-N, откликът на SB-S е много по-бърз спрямо SB-N.

Табл. II.4 Стойности на параметрите на Δn за слой от PI-St, SB-S [a1] и SB-N [a1] при дължина на вълната на напompващото лъчение $\lambda_{\text{pump}} = 355 \text{ nm}$ и при $\lambda_{\text{pump}} = 442 \text{ nm}$ за SB-N.

λ_{pump} [nm]	I [mW/cm ²]	d [nm]	$C_{\text{багрило}}$ [wt%]	Δn_{max}	τ [s]	$r_{5\text{min}}$ [%]
PI-St						
355	70	158		0,0036	216	100
SB-S						
355	70	500	0,1	0,0014	16	58
SB-N						
355	40	560	0,1	0,0013	444	99
442	870	560	0,1	0,0028	12	21
	40			0,0007	384	95

При сравнение на получените в ултравиолетовата област фотоанизотропни параметри на Шифовите бази с тези на разгледаните в подраздел II.3.2 азобагрила (CAD-Q и CAD-N), се вижда, че Δn достига сходни максимални стойности. Стабилността също е сходна, с изключение на SB-S, който е с най-бърз, а CAD-N – с най-бавен отклик. При 442 nm сравнението на SB-N с CAD-Q, CAD-N, DR1 и DR13 показва, че SB-N е най-малко подходящата среда за оптичен запис при тази дължина на вълната. При него Δn_{max} е с най-ниски стойности, а при най-високия получен резултат стабилността след 5 min релаксация е едва 21%.

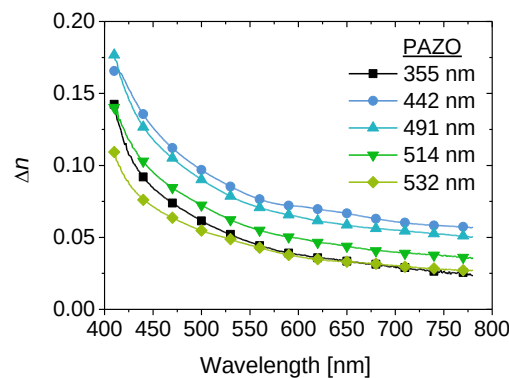
II.4. Спектрална зависимост на двулъчепречупването, индуцирано в PAZO

В този раздел от Втора глава е представена спектралната зависимост на двулъчепречупването – $\Delta n(\lambda)$ в азополимера PAZO, определена в диапазон 410 – 780 nm. За да се изчисли тази зависимост, са измерени спектрите на пропускане [23], като в спектрофотометъра (Varian Cary 5E- UV-VIS) образецът се поставя преди експозиция между: 1. Поляризатори, ориентирани успоредно един спрямо друг – спектърът на пропускане се означава като $T_{\parallel}^{\text{non-exp}}(\lambda)$; 2. Поляризатори, ориентирани перпендикулярно – $T_{\perp}^{\text{non-exp}}(\lambda)$. Този спектър се очаква да има нулеви стойности, тъй като е получен за изотропен образец, поставен между кръстосани поляризатори. Чрез измерването му обаче се отчита наличието на разсеяна светлина вътре в

спектрофотометъра, където е поставен образецът. След облъчване със съответната дължина на вълната по описания по-горе метод, образецът отново се поставя между 3. Поляризатори, ориентирани перпендикулярно – $T_{\perp}^{exp}(\lambda)$. Измерването на пропускането се прави непосредствено след облъчване, като по този начин се гарантира, че стойността на Δn , индуцирано в образца не е намаляла. Спектралната зависимост на Δn се изчислява от направените измервания чрез израз:

$$\Delta n(\lambda) = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{\frac{T_{\perp}^{exp} - T_{\perp}^{non-exp}}{T_{\parallel}^{non-exp}}} \quad (II.4)$$

На фигура II.10 е представена $\Delta n(\lambda)$ за слоеве от Серия I (виж подраздел II.3.1) при различни λ_{pump} . От фигурата се вижда, че поведението на кривите е еднакво – стойностите на Δn се увеличават за по-късите дължини на вълните.



Фиг. II.10 Спектрална зависимост на Δn , индуцирано при пет различни дължини на вълните на напompващото лъчение [a4]. Символите са поставени на всеки 30 точки от данните.

Въпреки това, Δn индуцирано при облъчване на 442 nm и 491 nm, има по-високи стойности спрямо другите дължини на вълните – над 0,05 в целия изследван диапазон. При сравнение на спектъра на $\Delta n(\lambda)$ в PAZO с кинетичните криви, се вижда, че стойностите на $\Delta n(\lambda)$ при дължина на вълната равна на λ_{probe} са близки до стойностите на $\Delta n(t)$ по време на релаксацията. Следователно чрез измерване на спектралната зависимост на двулъчепречупването може да се установи дали даден материал би бил подходящ за запис на поляризационни оптични елементи, работещи в широка спектрална област.

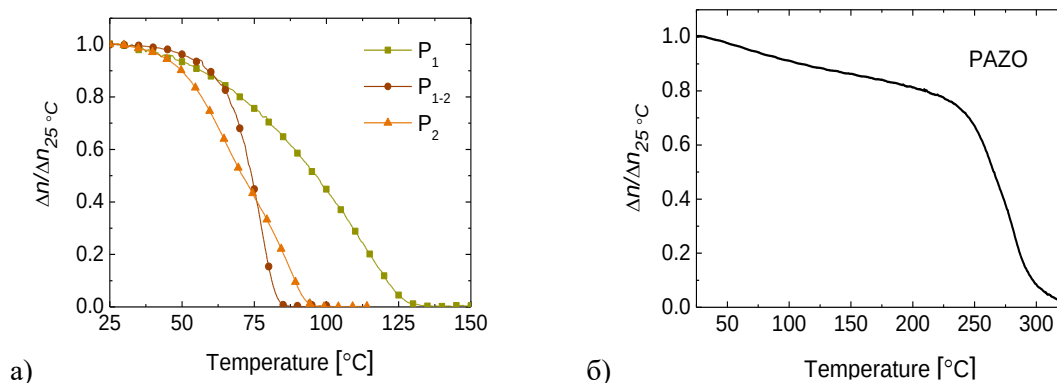
II.5. Многократен запис и изтриване на двулъчепречупването

Освен разгледаните дотук фотоанизотропни параметри, също от голяма важност за различните приложения на фотоанизотропните среди е възможността за многократен запис и изтриване на фотоиндуцираното двулъчепречупване. Процесът на изтриване може да бъде термичен или оптичен. При термичното изтриване слойът се нагрява до определена температура, при което хромофорите се ориентират по случаен начин и на макро ниво слоя става изотропен. При полимерите тази температура зависи от температурата на остъкляване, която характеризира съответното вещество. За този експеримент се използва термомасичка THMS600 (Linkam Scientific). Началната

температура, от която започва нагряването е 25°C, а скоростта на загреване е зададена на 5°C/min. Загреването продължава до момента, в който Δn е напълно изтрито. Термичното изтриване на Δn е изследвано при четирите азополимера P_1 , P_{1-2} , P_2 и PAZO. При оптичното изтриване слойът се облъчва с кръгово поляризирана или неполяризирана светлина. Тъй като в тези два случая векторът на електромагнитното поле не трепти във фиксирана равнина, за разлика от линейната поляризация, всички азохромофори поглъщат падащата светлина с равна вероятност и липсва привилегировано направление за тяхната ориентация. Възможността за многократно индуциране на Δn и оптичното му изтриване е изследвана в четирите азополимера, в азобагрилата CAD-Q и CAD-N и в Шифовите бази SB-S и SB-N. За целта вертикалният поляризатор след напompващия лазер се заменя с четвърт вълнова пластинка, която преобразува линейната поляризация на светлината в кръгова. За да се ускори експерименталния процес при изследването на многократните цикли на запис и изтриване, е съкратено времето за индуциране на Δn и времето за релаксация, тъй като тези параметри са вече разгледани в раздел II.3. В случая, при който се изследват цикли на запис и термично изтриване са повишени началната температура (30°C) и скоростта на загреване на слоя (10°C/min).

II.5.1. Термично обратима анизотропия в азополимери

На фигура II.11 са представени кривите, получени при термично изтриване на Δn в P_1 , P_{1-2} , P_2 и PAZO нормирано към стойността на Δn , измерена при 25°C. Анизотропията в първите три полимера започва да намалява при 50°C, а температурата, при която се изтрива напълно, е най-ниска за P_{1-2} – 85°C. При най-висока температура се изтрива анизотропията в P_1 – 130°C, а при P_2 – при 94°C.



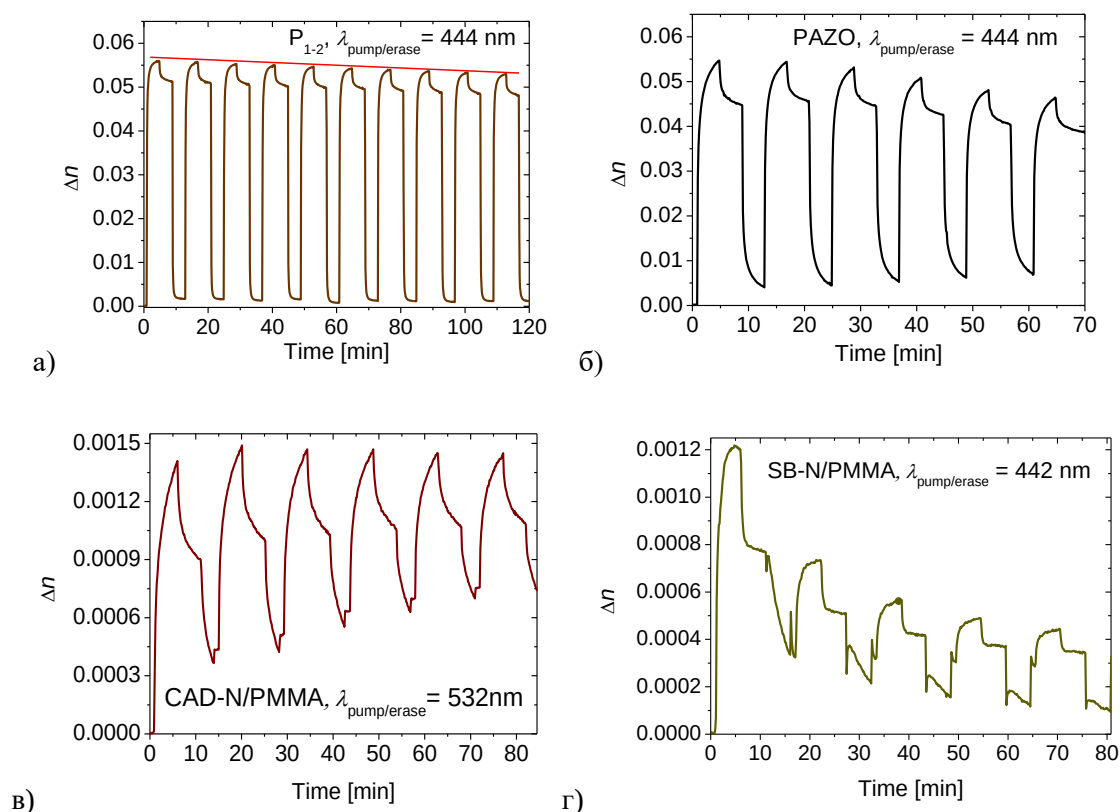
Фиг. II.11 Криви на термично изтриване, нормирани към стойността на Δn при 25°C за а) P_1 , P_{1-2} и P_2 (символите са поставени на всеки 20 точки от данните) и б) за PAZO.

Двулъчепречупването в трите образци може да се индуцира отново, а полимерите да се използват за множество цикли на запис и изтриване. От фигура II.11 б) се вижда, че температурата на изтриване за PAZO е много висока – над 300°C. Следователно този азополимер е приложим за оптични елементи и устройства, за които е необходима висока термична стабилност. От друга страна, след топлинно изтриване Δn не може да се индуцира отново в слоя, тъй като в него настъпват необратими химични промени. Това ясно показва, че полимерът PAZO е подходящ само за оптично изтриване. За

изследване на няколко последователни цикъла на запис и термично изтриване е използван азополимерът P₁₋₂, тъй като при него най-лесно се достига прагът на пълно изтриване на анизотропията. Резултатите показват, че максималната стойност на Δn остава постоянна в рамките на пет последователни цикъла на запис и термично изтриване.

II.5.2. Оптично обратима анизотропия в азополимери, азобагрила и Шифови бази

При всички изследвани азополимери Δn може да се изтрие оптично. Резултатите за два от тях – P₁₋₂ и PAZO, са показани на фигура II.12 а) и б). Те показват бърз отклик и на двата образца към различните поляризации, но след всеки цикъл $\Delta n_{\max}$ намалява. Това може да се обясни с преориентирането на част от хромофорите перпендикулярно на повърхността на образца. Възможността за оптично изтриване на Δn е изследвана и в някои азобагрила – CAD-Q и CAD-N, както и в Шифовата база SB-N. От фигура II.12 в) се вижда, че за CAD-N при 532 nm след всеки цикъл максималната за времето на облъчване стойност на Δn се запазва. Резултатите за 442 nm обаче показват спад на стойностите на $\Delta n_{\max}$ с около 20% от първия до третия цикъл.



Фиг. II.12 Цикли на индуциране и оптично изтриване на Δn при азополимерите а) P₁₋₂ и б) PAZO; при азобагрилото CAD-N в) и при Шифовата база SB-N г) [a1].

В рамките на същото изследване при 442 nm са използвани образци и от CAD-Q и SB-N. Получената за CAD-Q кинетика е подобна на тази на CAD-N (442 nm) – Δn намалява с повече от 20%, а при SB-N (фигура II.12 г)) този спад е най-силно проявен – със 70% от първия до петия цикъл.

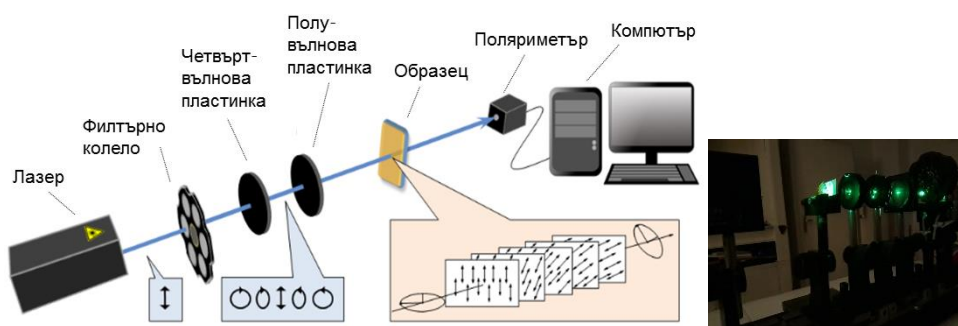
III. Трета глава

СУПРАМОЛЕКУЛНИ ХИРАЛНИ СТРУКТУРИ, ПРИЛОЖИМИ ЗА ОПТИЧНИ ПРЕВКЛЮЧВАТЕЛИ. ПОЛЯРИЗАЦИОННИ ДИФРАКЦИОННИ ОПТИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

Изследванията в Трета глава се позовават на авторските публикации а2, а6, а7, а8.

III.1. Определяне на параметрите на супрамолекулни хирални структури в азополимери и азобагрила

В оптичната схема за изследване на хиралността (фигура III.1) е използвано лазерно лъчение, което служи едновременно като възбуждащо и пробно. След лазера се поставя филтърно колело (Thorlabs FW1), за да се изследва влиянието на интензитета на лъчението върху образуването на хиралната структура. Следват четвърт вълнова пластинка (WPQ05M-445, Thorlabs), чрез която се задава елиптичността на поляризационната елипса $e_{in} = 0 \div 0,9$, както и полу-вълнова пластинка (WPH05M-445, Thorlabs), чрез която се задава азимутът на елипсата $\theta_{in} = 90^\circ$ (т.е. вертикален). След образца изходната елиптичност и изходният азимут на поляризацията на лазерното лъчение (e_{out} и θ_{out}) се измерват в реално време чрез поляриметър (PAX5710, Thorlabs).



Фиг. III.1. Оптична схема за формиране и за изследване на хирални структури [а6].

Ъгълът на завъртане на азимута $\Delta\theta$ се определя от разликата между входния θ_{in} и изходния азимут θ_{out} :

$$\Delta\theta = \theta_{out} - \theta_{in} \quad (III.1)$$

Зависимостта на завъртането на азимута $\Delta\theta$ от входната елиптичност и линейното двулъчепречупване при аморфните азополимери се задава от израза [8]:

$$\Delta\theta(d) = \frac{2e_{in}\delta_{in}}{1-e_{in}^2} d = \frac{2\pi}{\lambda_{exc}} \frac{e_{in}}{1-e_{in}^2} \Delta n d \quad (III.2)$$

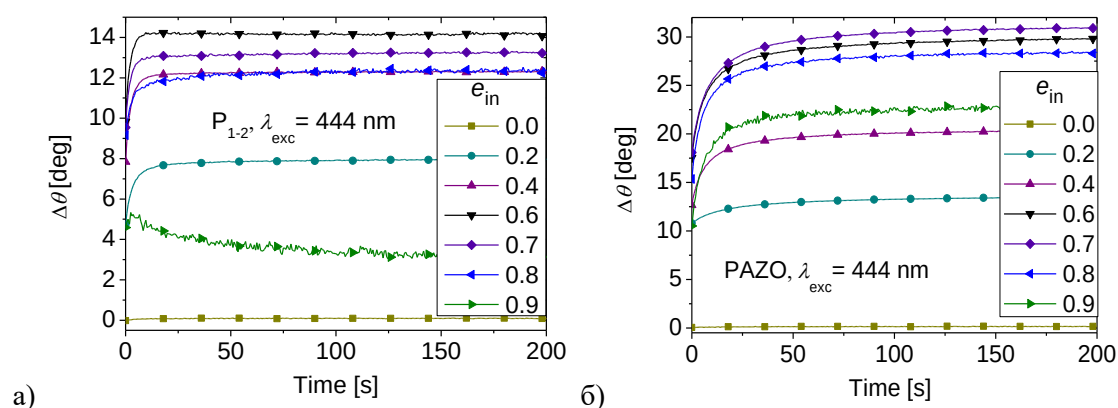
където e_{in} е елиптичността на поляризационната елипса на входното лъчение, d е дебелината на слоя и $\delta_{in} = (\pi\Delta n)/\lambda_{exc}$ е фазовата разлика. Стъпката P на фотоиндуцираната супрамолекулна хиралната структура (или *helical pitch length*) [24] се задава от:

$$P = \frac{2\pi(1-e_{in}^2)}{2e_{in}\delta_{in}} = \left(\frac{2\pi}{\Delta\theta}\right) d \quad (III.3)$$

Така описаната оптична схема се използва за всички измервания в настоящия раздел.

III.1.1. Влияние на дължината на вълната на облъчващата светлина върху образуването на хирални структури в азополимери

Образуването на хирални структури се наблюдава и при четирите азополимера PAZO, P₁, P₁₋₂ и P₂ чрез получаване в реално време на кинетиките на въртенето на азимута $\Delta\theta(t)$ при облъчване на образца с поляризирана светлина с дадена елиптичност. Дебелините на слоевете PAZO и P₁ са около 950 nm, а на слоевете P₁₋₂ и P₂ – около 650 nm, измерени чрез профилометър Talystep. На фигура III.2 са показани кинетиките на завъртане на азимута при облъчване на образца с дължина на вълната 444 nm за P₁₋₂ и PAZO. Интензитетът на лазерното лъчение върху слоевете е $I = 300 \text{ mW/cm}^2$, а времето на експозиция на всеки образец е 200 s.

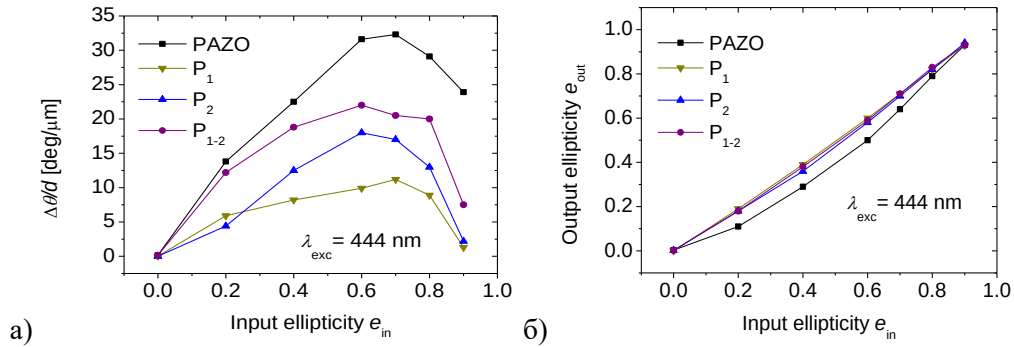


Фиг. III.2. Кинетики на завъртането на азимута при $\lambda_{\text{exc}} = 444 \text{ nm}$ и входна елиптичност от 0 до 0,9 за азополимерите а) P₁₋₂ и б) PAZO [a6]. Интензитетът на лазерното лъчение е 300 mW/cm^2 .

Символите са поставени на всеки 30 точки от данните.

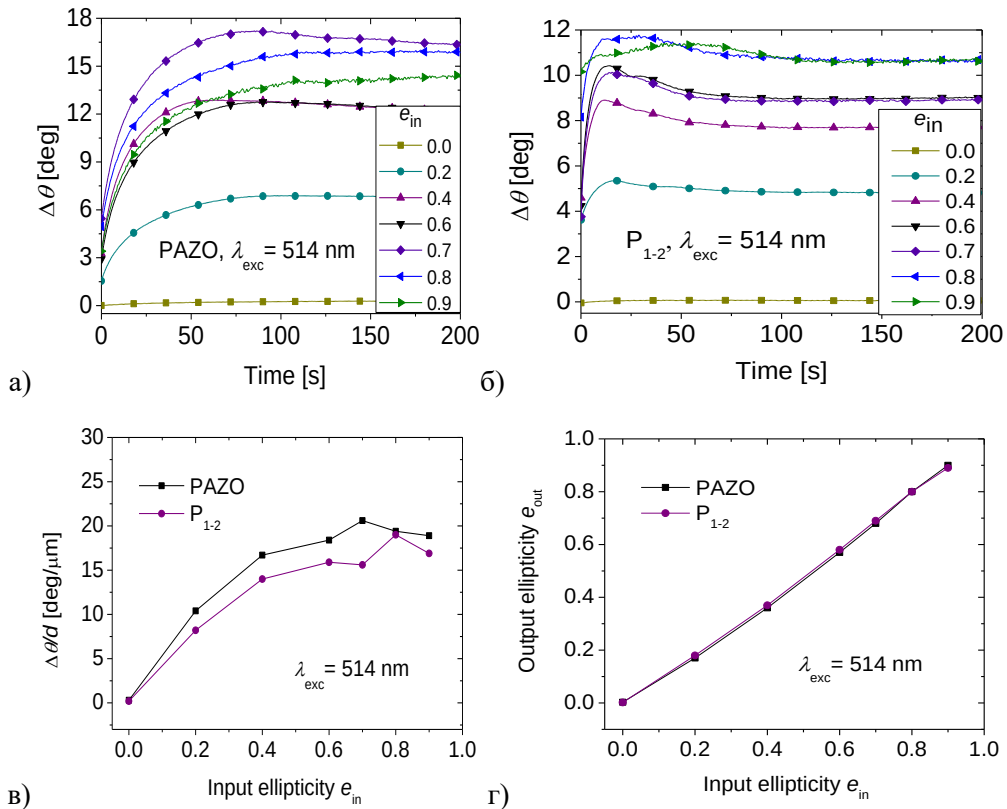
За четирите азополимера изходния азимут при $e_{\text{in}} = 0$ не се променя. В този случай поляризацията на лъчението е линейна и в образца се индуцира Δn , но не се формират хирални структури, тъй като липсва кръгова компонента. При $e_{\text{in}} = 0,9$ поляризацията е близка до кръгова. Промяната в азимута обаче е малка, а кривите са с високи нива на зашумяване, поради ниските стойности на Δn при тази елиптичност. Още една причина за зашумяването на кривите е неопределеността на азимута при поляризации, близки до кръговата. Зависимостите на завъртането на азимута от входната елиптичност за всички азополимери са показани на фигура III.3 а). Тъй като слоевете имат различни дебелини, а както се вижда от уравнение (III.2), $\Delta\theta$ е право пропорционално на дебелината на слоя d , за да се сравни хиралността в изследваните азополимери, е въведен независимия от дебелината параметър $\Delta\theta/d$. Стойностите на $\Delta\theta$ съответстват на максимума на всяка кинетична крива. От зависимостта на завъртането на азимута от входната елиптичност на лъчението, показана на фигура III.3 а) се вижда, че за всички образци най-големи стойности на $\Delta\theta/d$ и следователно на фотоиндуцираното кръгово двулъчепречупване, са получени за входна елиптичност $e_{\text{in}} = 0,6 \div 0,7$. Най-висока е стойността на $\Delta\theta/d$ при PAZO – $32^\circ/\mu\text{m}$ и при P₁₋₂ – $22^\circ/\mu\text{m}$. При P₂ завъртането е $18^\circ/\mu\text{m}$, а при P₁ ефектът е най-слаб – $11^\circ/\mu\text{m}$. Дължината на стъпката на хиралната структура, изчислена чрез

уравнение (III.3) е: за PAZO – 11 μm , за P_{1-2} – 17 μm , а за P_2 – 21 μm . Дължината на стъпката е най-висока за P_1 – 32 μm . В същото време не се наблюдава значителна промяна на изходната елиптичност спрямо входната елиптичност при образците P_1 , P_{1-2} и P_2 (фигура III.3 б)). Този резултат потвърждава резултатите, докладвани в [8] и показва, че предложеният модел и уравнение, описващи азимуталното въртене, са приложими и в настоящите експерименти.



Фиг. III.3. Зависимост на завъртането на азимута за единица дебелина а) и на изходната елиптичност б) от входната елиптичност на поляризацията на лазерното лъчение при 444 nm за изследваните азополимери [а6].

При 514 nm е изследвана хиралността в слоеве PAZO и P_{1-2} (фигура III.4).



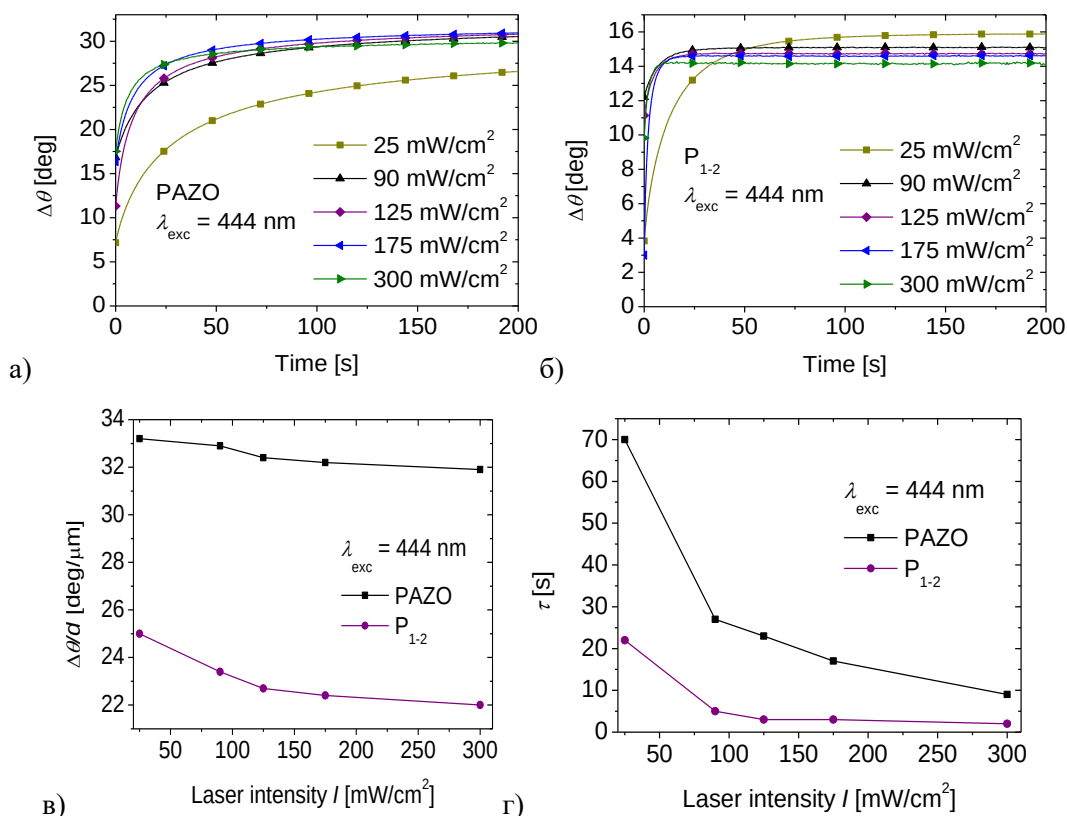
Фиг. III.4. Кинетики на завъртането на азимута при $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$ и входна елиптичност от 0 до 0,9 за азополимерите а) PAZO и б) P_{1-2} (символите са поставени на всеки 30 точки от данните). Зависимост на завъртането на азимута за единица дебелина в) и на изходната елиптичност г) от входната елиптичност за PAZO и P_{1-2} . Интензитетът на лазерното лъчение е 125 mW/cm².

Интензитетът на лазерното лъчение върху слоя е 125 mW/cm^2 . Времето на експозиция отново е 200 секунди. Както се вижда от фигура III.4 а) поведението на кинетичните криви на PAZO е сходно на това при $\lambda_{\text{exc}} = 444 \text{ nm}$. Единствено при $e_{\text{in}} = 0,7$ се наблюдава несъществен спад в стойностите на $\Delta\theta$ след първите 90 секунди облъчване. При P_{1-2} също се наблюдава подобен спад около 15% за $e_{\text{in}} = 0,2 \div 0,9$ за 15 до 30 секунди облъчване, както е показано на фигура III.4 б). Тези криви са сходни с кривата на P_2 при $\lambda_{\text{exc}} = 444 \text{ nm}$ и $e_{\text{in}} = 0,2$. Намалението в стойностите на $\Delta\theta$ е обяснено в [10] чрез масов поток от областта на образца с по-висок към областта с по-нисък интензитет на облъчващия гаусов сноп. По този начин по-малка част от азохромофорите участват във формирането на хиралност. От фигура III.4 в) се вижда, че отново при PAZO завъртането на азимута е по-голямо в сравнение с P_{1-2} , но и при двата азополимера стойността на $\Delta\theta/d$ е по-ниска спрямо стойността при 444 nm. Това се дължи на по-ниското поглъщане на азополимерите при 514 nm. За PAZO понижението от максималната стойност на $\Delta\theta/d$ ($e_{\text{in}} = 0,7$) е с около $11^\circ/\mu\text{m}$, докато при P_{1-2} ($e_{\text{in}} = 0,8$) това понижение е по-малко – с $1^\circ/\mu\text{m}$. Максималните стойности на $\Delta\theta/d$ са за PAZO – $20^\circ/\mu\text{m}$ ($e_{\text{in}} = 0,7$), и за P_{1-2} – $18^\circ/\mu\text{m}$ ($e_{\text{in}} = 0,8$). Дължината на стъпката на хиралната структура, изчислена от уравнение (III.3) за PAZO е $18 \mu\text{m}$, а за P_{1-2} – $20 \mu\text{m}$. Зависимостта на изходната от входната елиптичност в случая на $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$ е нанесена на фигура III.4 г), както за PAZO, така и за P_{1-2} . Ясно се вижда, че елиптичността остава непроменена за двата полимера. Това означава, че може да се използва апроксимацията на малкия фотоиндуциран дихроизъм [8] и да се приложи уравнение (III.2) за описание на стойностите на завъртането на азимута.

III.1.2. Влияние на интензитета на светлината върху образуването на супрамолекулни хирални структури в азополимери

За да се изследва начина, по който интензитета на лазерното лъчение оказва влияние върху образуването на хирални структури, са използвани отново азополимерите PAZO и P_{1-2} (фигура III.5). Интензитетът на лазерното лъчение ($\lambda_{\text{exc}} = 444 \text{ nm}$) се изменя от 25 до 300 mW/cm^2 . Изследването е проведено при входна елиптичност $e_{\text{in}} = 0,6$. Поведението на кинетичните криви не се различава особено при различните интензитети. Единствено при $I = 25 \text{ mW/cm}^2$ времето на облъчване на PAZO е недостатъчно да се достигне насищане на $\Delta\theta$. Времето на отклик τ на полимера към възбуждащото лъчение е дефинирано по аналогия с дефиницията на време на отклик при индуциране на Δn [22]. Получените резултати показват, че хиралните структури се формират за по-дълго време при PAZO отколкото при P_{1-2} . От подробния анализ на кинетиката на завъртане на азимута може да се извлече информация свързана с времето за реакция на образуването на хиралната структура. Това време за реакция е дадено в таблица III.1 за азополимерите PAZO и P_{1-2} при 444 nm, входна елиптичност $e_{\text{in}} = 0,6$ и различни интензитети. Промяната в интензитета на лазерното лъчение оказва влияние върху времето за формиране на хирални структури. От таблицата се вижда, че по-високият интензитет на лъчението ускорява процеса на преориентиране на азохромофорите, а също така, че в P_{1-2} този процес е по-бърз спрямо PAZO. Зависимостта на отклика на материала от интензитета вече бе разгледана в подраздел

II.3.1 на Втора глава. За най-високия интензитет на лазерния лъч, $I = 300 \text{ mW/cm}^2$, времената на отклик за PAZO и P_{1-2} са съответно 10 s и 2 s.



Фиг. III.5 Кинетики на завъртането на азимута при $\lambda_{\text{exc}} = 444 \text{ nm}$ и различни интензитети на лазерното лъчение за азополимерите а) PAZO и б) P_{1-2} (символите са поставени на всеки 40 точки от данните). Зависимост на завъртането на азимута за единица дебелина в) и на времето на отклик на материала г) от интензитета за PAZO и P_{1-2} .

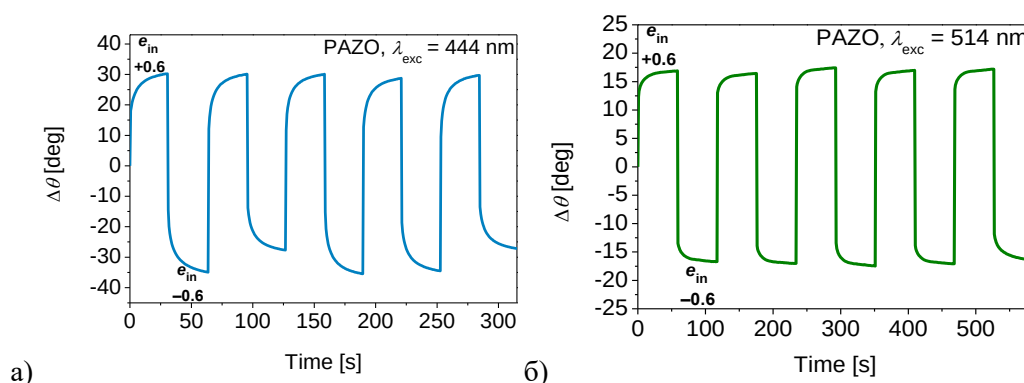
Табл. III.1 Обобщение на резултатите за завъртането на азимута $\Delta\theta$, завъртането на азимута на единица дебелина $\Delta\theta/d$, както и за времето на отклик τ , получени при облъчване на PAZO и P_{1-2} с лазерна светлина с дължина на вълната 444 nm, входна елиптичност $e_{\text{in}} = 0,6$ и различни интензитети.

I [mW/cm^2]	PAZO ($e_{\text{in}} = 0,6$)				P_{1-2} ($e_{\text{in}} = 0,6$)			
	$\Delta\theta$ [°]	d [μm]	$\Delta\theta/d$ [°/ μm]	τ [s]	$\Delta\theta$ [°]	d [μm]	$\Delta\theta/d$ [°/ μm]	τ [s]
25	28,1±0,3	0,845±0,005	33,2±0,4	75±7	15,9±0,3	0,640±0,005	25,0±0,3	23±2
90	31,2±0,3	0,950±0,005	32,9±0,4	30±3	15,1±0,3	0,645±0,005	23,4±0,3	7±1
125	31,4±0,3	0,950±0,005	32,4±0,4	23±2	14,8±0,3	0,650±0,005	22,7±0,3	5±1
175	31,4±0,3	0,975±0,005	32,2±0,4	17±2	14,6±0,3	0,650±0,005	22,4±0,3	3±0,7
300	30,1±0,3	0,945±0,005	31,9±0,4	10±1	14,2±0,3	0,645±0,005	22,0±0,3	2±0,5

От друга страна, времето на отклик на Δn за същите азополимери, същата дължина на вълната и интензитет, е съответно 26 s и 18 s (вж. таблица II.2). Това показва, че образуването на хирални структури става много по-бързо от индуцирането на Δn . Възможна причина за това е наличието на кръгово поляризирана компонента на облъчващата светлина в случая на образуване на хирални структури. По този начин се възбуждат всички хромофори за разлика от линейно поляризираната светлина, която възбужда само хромофорите, които имат компонента на диполния момент, успоредна на поляризацията на светлината. Този анализ на времето на отклик на фотоиндуцираната хиралност в сравнение с Δn би могъл да допринесе за по-нататъшно изясняване на механизма на образуване на хирални структури в първоначално ахирални фотоанизотропни среди. От резултатите представени в таблица III.1 следва, че хиралната структура може да бъде формирана чрез облъчване на азополимера с лъчение с по-висок интензитет, след което да бъде поддържана при по-нисък интензитет на лъчението.

III.1.3. Обратимост на хиралните структури в азополимери

В азополимера PAZO е изследвана възможността за промяна в посоката на въртене на хирална структура при 444 nm и при 514 nm (фигура III.6).



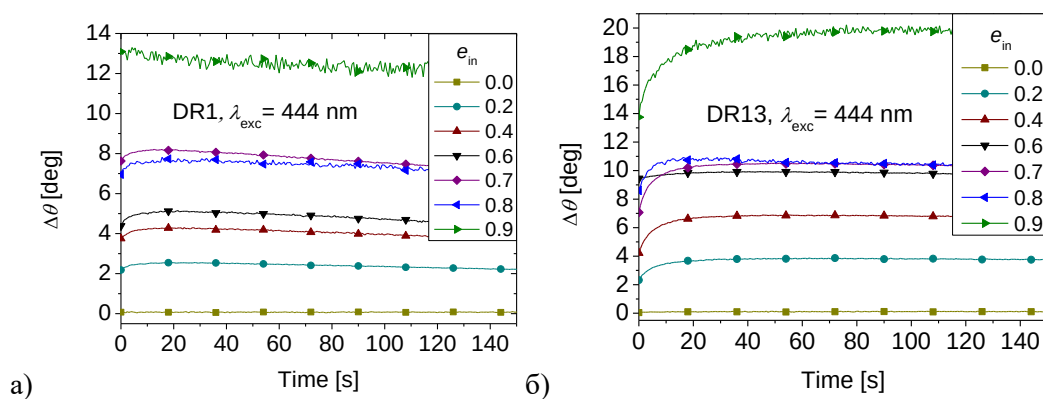
Фиг. III.6. Многократна промяна в посоката на въртене на хирална структура в PAZO при а) 444 nm и при б) 514 nm, при промяна знака на входната елиптичност от $e_{in} = +0,6$ на $e_{in} = -0,6$.

Първоначално хиралността се формира при входна елиптичност $e_{in} = +0,6$. Облъчването при 444 nm е в продължение на 30 s. При 514 nm облъчването е с продължителност около 1 min, тъй като към тази дължина на вълната PAZO е по-слабо чувствителен. След това знака на елиптичността се променя на $e_{in} = -0,6$. За всяка от двете дължини на вълните са направени пет последователни цикъла – при всеки цикъл се променя знака на e_{in} от положителен в отрицателен и обратно. Кинетиките на $\Delta\theta$ получени при двете дължини на вълните са със сходно поведение. Десетократната промяна в знака на e_{in} води до съответната промяна в знака на $\Delta\theta$, като се наблюдава относително запазване на стойностите на $\Delta\theta$. При $\lambda_{exc} = 444$ nm въртенето на азимута е около $+30^\circ$ за $e_{in} = +0,6$ и -30° за $e_{in} = -0,6$. При $\lambda_{exc} = 514$ nm въртенето на азимута е около $\pm 17^\circ$ съответно за $e_{in} = \pm 0,6$. Тъй като максималните стойности на $\Delta\theta$ не намаляват за последователните цикли, това показва, че фотоиндуцираната хиралност в

PAZO е напълно обратима и предполага възможни приложения за изцяло оптично превключване. Различните стойности на $\Delta\theta$ за $\pm e_{in}$ при всяка от двете кинетики се дължат на отклонение при задаване на входната елиптичност чрез четвърт-вълновата пластинка.

III.1.4. Определяне на параметрите на супрамолекулни хирални структури в азобагрила

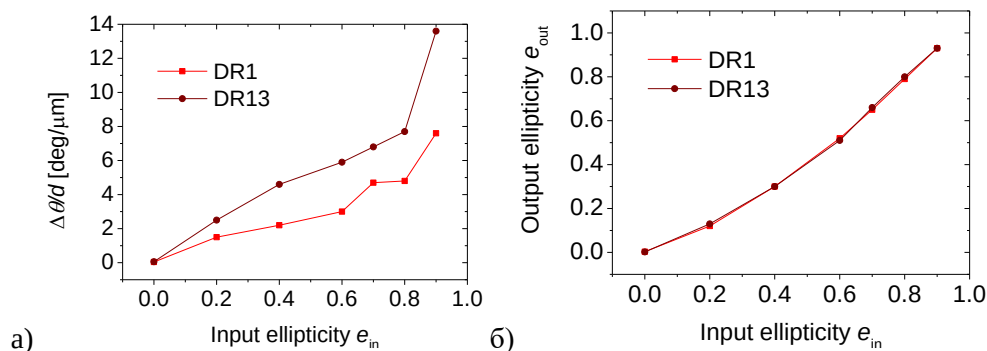
За изследване на фотоиндуцираната хиралност в азобагрилата DR1 и DR13, са използвани образци приготвени от разтвор на съответното азобагрило смесено с полимерна матрица PMMA, като концентрацията на багрилото спрямо матрицата за DR1 е 8,7 wt%, а за DR13 е 14 wt%. Средните дебелини са съответно 1760 nm (DR1) и 1540 nm (DR13), измерени чрез профилометър Talystep. Супрамолекулните хирални структури в двете азобагрила са формирани при облъчването им с лазерна светлина с дължина на вълната 444 nm ($I = 300 \text{ mW/cm}^2$), при експозиция от 150 s (фигура III.7).



Фиг. III.7 Кинетики на завъртането на азимута при $\lambda_{exc} = 444 \text{ nm}$ и входна елиптичност от 0 до 0,9 за азобагрилата а) DR1 и б) DR13. Интензитетът на лазерното лъчение е 300 mW/cm^2 .

Символите са поставени на всеки 30 точки от данните.

При DR1 за всички елиптичности от $e_{in} = 0,2$ до $e_{in} = 0,9$ се наблюдава бързо нарастване на $\Delta\theta$ за първите 20 до 30 секунди, след което се наблюдава постепенно спадане на стойностите със средно около 11%. За DR13 средната стойност на този спад е приблизително 3%. На фигура III.8 а) е показана зависимостта на $\Delta\theta/d$ от e_{in} .

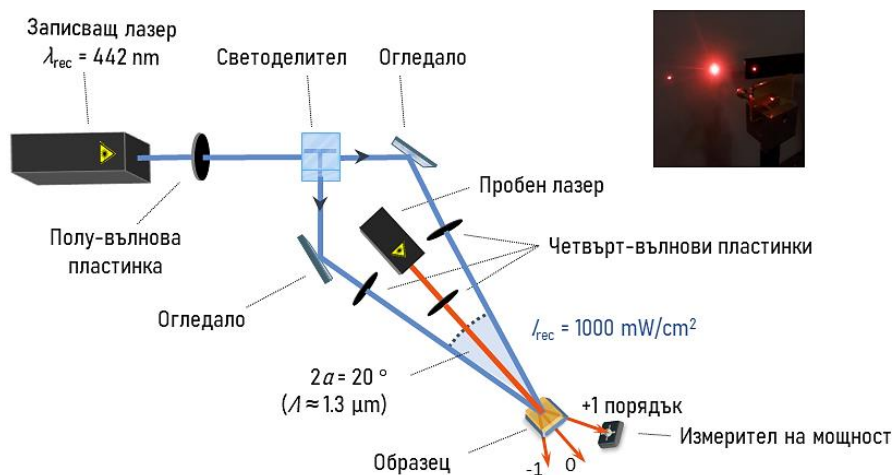


Фиг. III.8 Зависимост на завъртането на азимута за единица дебелина а) и на изходната елиптичност б) от входната елиптичност на поляризацията на лазерното лъчение при 444 nm за изследваните азобагрила.

В DR13 хиралните структури се формират по-ефективно спрямо DR1, което може би се дължи на по-голямата концентрация на азобагрило в полимерната матрица. От друга страна обаче (както бе разгледано в подраздел II.3.2) Δn при тази дължина на вълната е с по-ниски стойности за DR1. Най-високи стойности на $\Delta\theta/d$ в разглежданите азобагрила, са постигнати при $e_{in} = 0,9$, за разлика от азополимерите ($e_{in} = 0,6 \div 0,7$). Най-висока е стойността на $\Delta\theta/d$ при DR13 – $13,6^\circ/\mu m$, като тази стойности е по-висока от тази на $\Delta\theta/d$ в азополимера P₁ ($11^\circ/\mu m$). При DR1 максималната стойност на $\Delta\theta/d$ е $7,6^\circ/\mu m$. Дължината на стъпката на хиралната структура, изчислена чрез уравнение (III.3) е $48 \mu m$ за DR1 и $26 \mu m$ за DR13. Подобно на азополимерите, и при двете азобагрила не се наблюдава значителна промяна на изходната спрямо входната елиптичност (фигура III.8 б)).

III.2. Получаване на поляризационни дифракционни оптични елементи

Схемата за поляризационен холографски запис е показана на фигура III.9. В нея се използва високо кохерентен газов лазер He-Cd (*Kimmon Koha*), излъчващ при $\lambda_{rec} = 442 \text{ nm}$. Чрез поляризационен светоделител и две четвърт-вълнови пластинки в двете рамена на оптичната схема, се получават два лазерни снопа с ортогонални кръгови поляризации и равни интензитета, като общият интензитет върху образца е 1000 mW/cm^2 . Ъгълът между двата лазерни снопа, интерфериращи върху образца, е $2\alpha = 20^\circ$, което съответства на период на решетката от $\Lambda \approx 1,3 \mu m$.



Фиг. III.9 Експериментална схема за поляризационен холографски запис.

Като пробен е използван диодно-напомпван твърдотелен лазер (B&W Tek Inc.) с дължина на вълната 635 nm и зададена чрез четвърт-вълнова пластинка дясно кръгова поляризация на неговото лъчение. Пробният сноп дифрактира от образуващите се поляризационна холографска решетка в обема на азополимерния слой и от решетката на повърхността на слоя, а мощността му в $+1$ дифракционен порядък се измерва в реално време чрез измерител на мощност (PM100D, Thorlabs). Дифракционната ефективност в ± 1 порядък на решетката се определя от израза:

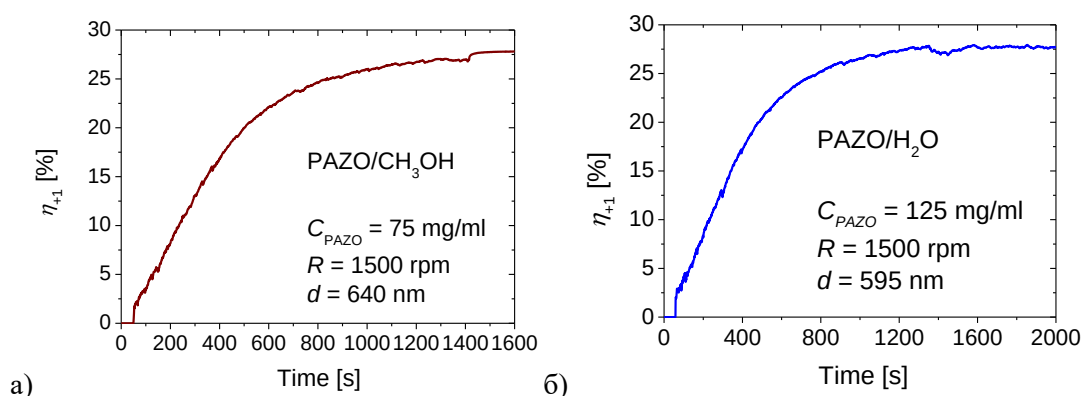
$$\eta_{\pm 1} [\%] = \frac{P_{\pm 1}}{P_0} 100 \quad (\text{III.4})$$

където P_0 – мощността на пробното лъчение падащо върху решетката, а $P_{\pm 1}$ е мощността му в ± 1 дифракционен порядък. Експерименталната схема се намира върху изолираща вибрационна маса. Етапите, при които протича поляризационния холографски запис, са същите като при изследването на Δn .

III.2.1 Запис на кръгово поляризационен светоделител в азополимерни слоеве PAZO отложени при различни разтворители

По-долу е разгледано влиянието на двата разтворителя върху свойствата на поляризационни холографски решетки и образуваните заедно с тях повърхностни релефни решетки в серия тънки слоеве PAZO с различна дебелина. Освен това е изследвано и по какъв начин дебелината на слоевете оказва влияние върху тези свойства, независимо, че тя не повлиява съществено Δn и τ , както бе показано във Втора глава. За получаването на слоеве с различна дебелина, са използвани различни концентрации C на разтворите, както и различни скорости на въртене R на центрофугата, които се задават в обороти за минута (*revolutions per minute* или rpm). Стойностите на C и R са представени по-долу в таблица III.2. Изследвани са две серии от слоеве. Първата серия е от слоеве, получени от разтвор на PAZO в метанол (PAZO/CH₃OH), $C = 25 \div 100$ mg/ml, $R = 500 \div 1500$ rpm, с дебелини в диапазон $d = 280 \div 1550$ nm. Втората серия е от слоеве, получени от разтвор на PAZO в дестилирана вода (PAZO/H₂O), $C = 75 \div 125$ mg/ml, $R = 1500$ rpm, с $d = 330 \div 660$ nm.

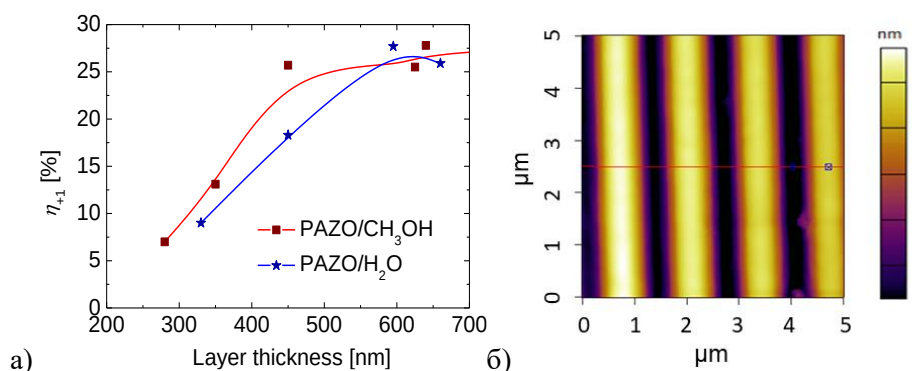
Всички образци са отложени центрофужно. Времето за центрофугиране е 30 s. Дебелините им са измерени чрез оптичния анализатор на тънки слоеве (Filmetrics F20). На фигура III.10 са представени две от получените кинетики на η при слоеве PAZO от воден и метанолов разтвор, като това са най-високите получени стойности на η за всяка една от двете серии. Най-висока η за серията PAZO/CH₃OH – 27,8%, е получена в слой с дебелина 640 nm, а за PAZO/H₂O – 27,7%, е в слой с дебелина 595 nm. Времето на отклик за PAZO/CH₃OH е $\tau = 560$ s, а за PAZO/H₂O то е $\tau = 520$ s.



Фиг. III.10 Кинетики на η в +1 дифракционен порядък за а) PAZO/CH₃OH и б) PAZO/H₂O [a7].

Зависимостта на максималната дифракционна ефективност от дебелината на слоевете PAZO/CH₃OH и PAZO/H₂O, е представена на фигура III.11 а). За да бъдат представени по-добре тези зависимости, са начертани сплайн криви през точките от експерименталните данни. На фигура III.11 б) са показани АСМ изображения на релефа

на повърхностните решетки за слоеве от двете серии с най-голямата получена височина. Височината h на повърхностния релеф се дефинира като вертикалното разстояние между най-високата и най-ниската точка на топографската решетка.



Фиг. III.11 а) Зависимост на дифракционната ефективност в +1 порядък от дебелината на слоеве отложени от PAZO воден и метанолов разтвор; б) Изображение, получено чрез АСМ, на повърхностна релефна решетка образувана на повърхността на тънък слой PAZO/CH₃OH с дебелина $d = 625$ nm и височина на релефа $h = 528$ nm; [a7].

За PAZO/H₂O тази височина е $h = 465$ nm и е получена в слоя с най-висока дифракционна ефективност. В PAZO / CH₃OH повърхностната релефна решетка има значителна височина $h = 528$ nm спрямо дебелината на слоя, която е $d = 625$ nm. Параметрите на поляризационните и на повърхностните релефни решетки, образувани в слоеве от PAZO, отложени от метанолов и воден разтвор, са обобщени в таблица III.2.

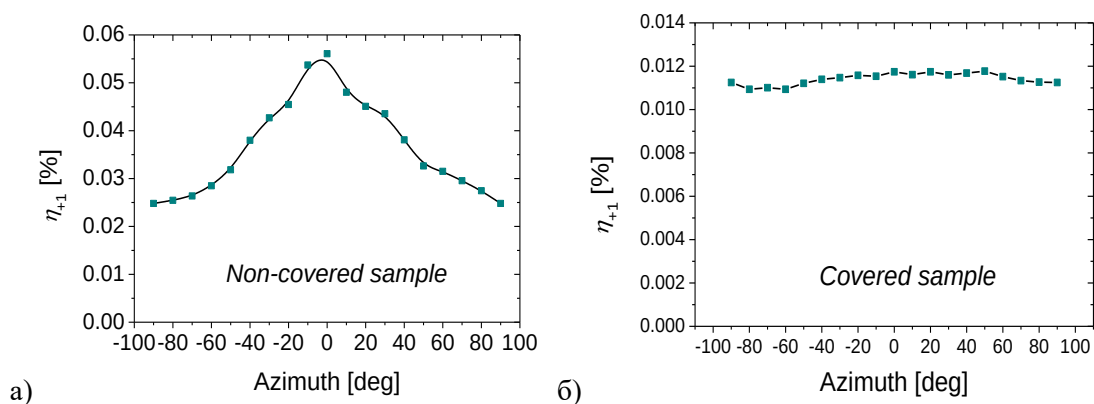
Табл. III.2 Обобщение на получените параметри – дифракционна ефективност в +1 порядък η_{+1} и височина на релефа h на повърхностни релефни решетки, формирани в отложени при различни условия азополимерни слоеве [a7].

PAZO/CH ₃ OH					
№	C [mg/ml]	R [rpm]	d [nm]	η_{+1} [%]	h [nm]
1	25	500	280	7,0	175
2	50	700	350	13,1	–
3	50	600	450	25,7	169
4	50	500	625	25,5	528
5	75	1500	640	27,8	321
6	100	1400	1550	27,8	–
PAZO/H ₂ O					
№	C [mg/ml]	R [rpm]	d [nm]	η_{+1} [%]	h [nm]
7	75	1500	330	9,0	–
8	100	1500	450	18,3	–
9	125	1500	595	27,7	465
10	125	1500	660	25,9	139

Резултатите показват, че η в PAZO/CH₃OH слоевете е по-висока в сравнение с тези отложени от воден разтвор за слоеве с дебелина под 600 nm. При слоевете PAZO/CH₃OH с дебелини между 640 nm и 1550 nm не се наблюдава значително изменение в стойностите на η . Следователно това е максималната дифракционна ефективност, която би могла да бъде получена при тази настройка на оптичната схема.

III.2.2 Подобряване на поляризационните параметри на кръгово поляризационен светоделител

Целта на представения по-долу експеримент, е да се постигне подобряване на поляризационните параметри на кръгово поляризационен светоделител чрез потискане образуването на релефна решетка. Изследвани са два образца. *Първи (непокрит) образец*: тънък слой PAZO отложен центрофужно върху стъклена (BK7) подложка. Дебелината на слоя е 450 ± 10 nm. Използваният разтворител е метанол. *Втори (покрит) образец*: приготвен по идентичен на първия образец начин и следователно със същата дебелина. В този случай обаче, след изпарението на разтворителя върху слоя се нанася ethyl 2-суаноacrylate, който играе ролята на оптически прозрачен адхезив, а върху него се поставя микроскопско стъкло. Изборът на ethyl 2-суаноacrylate е направен въз основа на неговия показател на пречупване – 1,4391, който е близък до средния за PAZO от 1,6 [25]. Очакванията са адхезива и микроскопското стъкло да потиснат образуването на релеф върху повърхността на слоя. Освен това микроскопското стъкло ще предпазва фоточувствителния слой от външни въздействия. Всеки от двата образца се облъчва за време от 500 s. Височината на релефа при непокрытия слой, определена чрез АСМ, е значителна спрямо дебелината на слоя – повече от 300 nm. След записа образците се изследват при линейна поляризация на пробното лъчение, като азимутът θ бива променян в диапазон от -90° до $+90^\circ$. Това се прави, за да се установи дали успешно е потиснато образуването на релеф при покрития образец, тъй като в случая на поляризационна решетка записана при ортогонални кръгови поляризации, η няма да зависи от θ на пробното лъчение [1]. На фигура III.12 а) обаче ясно се вижда, че за непокрытата решетка такава зависимост съществува. Освен това вариацията на η е значителна: $(\eta_{\max} - \eta_{\min})/\eta_{\text{av}} = 86\%$.



Фиг. III.12 Зависимост на дифракционната ефективност в +1 порядък на поляризационна холографска решетка от азимута на линейно поляризираното пробно лазерно лъчение при: (а) непокрыт и (б) покрит образец [a8].

За покритата решетка (фигура III.12 б)) вариацията на дифракционната ефективност е едва 7,4% или повече от 10 пъти по-ниска.

III.3. Компютърно моделиране на дифракционната ефективност на повърхностни релефни решетки в PAZO при различни пространствени честоти, височина и форма на релефа

По-долу са представени данни от компютърно моделиране на дифракционни структури в PAZO. Моделирането е извършено с компютърен софтуер GSolver Version 5.2 на *Grating Solver Development Company*², който работи с RCWA (rigorous coupled wave analysis) алгоритъм. Моделирането е извършено в случай на нормално падане към дифракционната структурата на неполяризирана светлина с дължина на вълната от 320 до 800 nm. Светлината преминава последователно през три среди с различни показатели на пречупване: въздух, азополимер PAZO и BK7 стъкло. Всички разглеждания в раздел III.3 са направени за случая на преминаваща през структурата светлина. Дебелината на немодулирания слой е обозначен с d . Височината на решетката е обозначена с h , а с $\Lambda = 1/SF$ – нейния период, където SF [ln/mm] е пространствената честота. Падащата светлина дифрактира от решетката между оста y , перпендикулярна на профила и оста x , успоредна на него (z е оста на инвариантност на решетката). Ъгълът на дифракция е α_n , като връзката между α_n и Λ се задава от:

$$\sin \alpha = n \frac{\lambda}{\Lambda} \quad (\text{III.3})$$

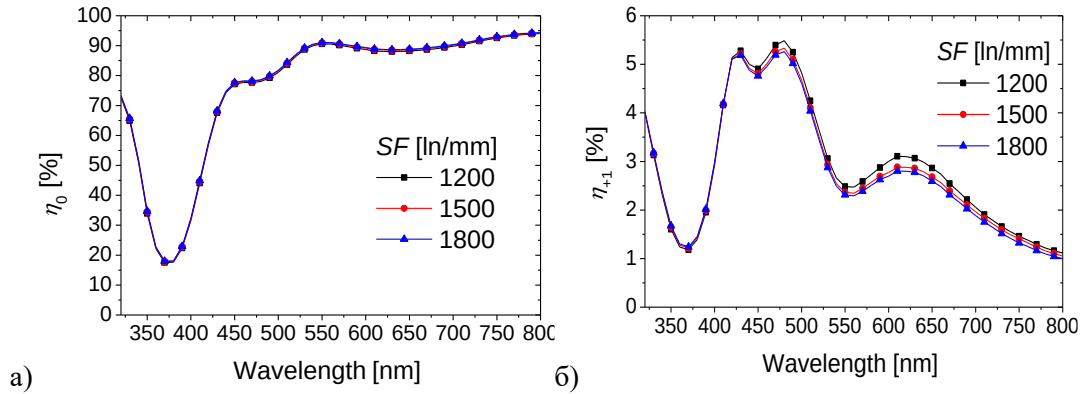
където с n е обозначен съответния дифракционен порядък. По-долу е разгледано влиянието върху η в $0^{\text{ев}}$ и $+1^{\text{ви}}$ порядък на различни параметри на повърхностната решетка. Тези параметри са следните:

- пространствена честота: 1200, 1500 и 1800 ln/mm;
- профил на релефа: наклонен триъгълен и синусоидален;
- височина на повърхностния релеф: 100, 200, 300 и 400 nm.

Целта е да се намерят оптималните условия за получаване на максимална η в този азополимер чрез задаване на различни параметри на решетката. На фигура III.13 са показани резултатите от моделирането на спектралната зависимост на η на повърхностна решетка със синусоидален профил и различни пространствени честоти ($SF = 1200, 1500, 1800$ ln/mm) при зададени $h = 100$ nm и $d = 300$ nm. В $+1^{\text{ви}}$ дифракционен порядък най-високите получени стойности на η са в областта от 400 до 700 nm и за трите разглеждани пространствени честоти. От 415 до 800 nm η е най-висока за $SF = 1200$ ln/mm и най-ниска при $SF = 1800$ ln/mm. Този резултат е в съгласие с експерименталните данни, получени от научната група от лаборатория „Холография“ на ИОМТ при изследване на поляризационни холографски решетки с повърхностен релеф, записани при различни ъгли между записващите вълни ($2\alpha = 10^\circ, 20^\circ$ и 30° ,

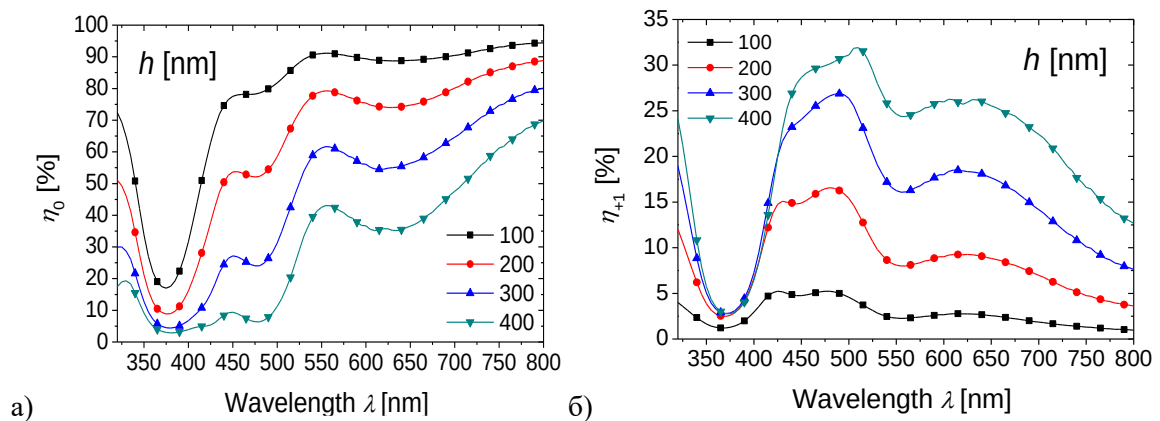
² <http://gsolver.com/>

които отговарят на пространствени честоти $SF \approx 500, 800$ и 1200 ln/mm) [26]. Измерена е η_{+1} на падащо нормално към образца лазерно лъчение с дължина на вълната $\lambda_{\text{probe}} = 635 \text{ nm}$ и дясна кръгова поляризация. При този експеримент най-висока η е получена за $2\alpha = 10^\circ$, т.е. за най-ниската разглеждана пространствена честота. Намалението в стойностите на η , което се наблюдава в ултравиолетовата и част от видимата област при тези и при представените по-долу резултати, се дължи на поглъщането на PAZO в тази част на спектъра (вж. фигура II.2 от Втора глава).



Фиг. III.13 Спектрална зависимост на η на повърхностна релефна решетка със синусоидален профил, образувана в PAZO при фиксирани параметри: $h = 100 \text{ nm}$, $d = 300 \text{ nm}$ и за различни пространствени честоти – $SF = 1200, 1500$ и 1800 ln/mm : а) за нулев порядък и б) за $+1^{\text{ви}}$ дифракционен порядък [a2]. Символите са поставени на всеки 2 точки от данните.

В следващата стъпка от моделирането е анализирано влиянието на профила на релефа върху η . Разгледаните профили са триъгълен и синусоидален при зададени $h = 100 \text{ nm}$, $SF = 500 \text{ ln/mm}$ и $d = 300 \text{ nm}$. Резултатите от моделирането показват несъществено изменение в стойностите на η при двата профила – по-малко от 1% за $0^{\text{вия}}$ и $+1^{\text{ви}}$ порядъци. В последната стъпка от численото моделиране е изследвана зависимостта на η от височината на повърхностния релеф (фигура III.14).



Фиг. III.14 Спектрална зависимост на дифракционната ефективност на повърхностно релефна решетка със синусоидален профил, образувана в PAZO, при фиксирани параметри $SF = 500 \text{ ln/mm}$, $d = 300 \text{ nm}$ и за височини на релефа от 100 до 400 nm: а) за нулев порядък и б) за $+1^{\text{ви}}$ дифракционен порядък [a2]. Символите са поставени на всеки 5 точки от данните.

Изчислението е направено при четири различни височини на релефа ($h = 100, 200, 300$ и 400 nm) и при фиксирани параметри $d = 300$ nm, $SF = 500$ ln/mm и синусоидален профил на релефа. Резултатите показват, че с увеличаването на височината на релефа се увеличава количеството светлинна енергия, което се разпределя от нулевия към по-високите порядъци. В $+1^{ви}$ порядък и при $\lambda = 550$ nm, η_{+1} нараства повече от десет пъти при релеф с височина $h = 400$ nm спрямо η_{+1} при $h = 100$ nm. В $0^{евия}$ порядък при същата дължина на вълната η_0 е два пъти по-ниска за $h = 400$ nm спрямо $h = 100$ nm. При това до дължина на вълната 500 nm се наблюдава насищане – за $h = 400$ nm η_0 е под 10%. Следователно при по-голяма височина на релефа би се очаквало незначително нарастване на η_{+1} .

Параметрите на разгледаните в настоящото моделиране дифракционни решетки с повърхностен релеф отговарят на параметрите на решетките, записани върху повърхността на слоеве PAZO с дебелини 450 nm и 640 nm, представени в таблица III.2 по-горе. Експериментално измерената чрез пробен лазер с $\lambda_{probe} = 635$ nm η_{+1} е 25,7% за случая, когато $h = 169$ nm и 27,8% за $h = 321$ nm. Чрез моделирането, при същата дължина на вълната, е получена η_{+1} със стойности 9,2% за релеф с $h = 200$ nm и 18,2% за $h = 300$ nm. По-високата стойност на η_{+1} получена при експерименталното изследване се дължи на образуваната в обема на слоя поляризационна решетка. Резултатите от настоящото моделиране показват, че с увеличаване на височината на релефа, по-голяма част от измерената η се дължи на повърхностната релефна решетка.

Заклучение

Намирането на материали с подходящи параметри е първата стъпка при разработките в областта на оптичните технологии. Следващата стъпка е да се намерят условията, при които тези параметри да бъдат оптимизирани, така че да се осигури максимално висока ефективност на отделните елементи и устройства.

В дисертацията са разгледани различни среди, чувствителни във видимата и в ултравиолетовата спектрални области. Това са азополимерите P_1 , P_{1-2} , P_2 , PAZO, полиимид на базата на стилбен PI-St, азобагрилата DR1, DR13, CAD-Q и CAD-N, както и Шифовите бази SB-S и SB-N. За матрица на азобагрилата и Шифовите бази служи PMMA. Изследвани са фотоанизотропните свойства на всички тези материали, като първоначално бяха проведени експерименти с цел получаване на слоеве с добро оптично качество. В тази връзка беше приложен успешно метода на динамичен спекъл анализ за проследяване процеса на съхнене на разтвори на азополимерите PAZO, P_{1-2} и P_2 . За PAZO бяха използвани два разтворителя – вода и метанол и температура на подложката в диапазон от 25°C до 60°C. Чрез този метод в бъдеще може да бъде разгледано и влиянието на други фактори като влажност, налягане или скорост на отлагане на разтвора.

Важно свойство на материалите предназначени за оптичен запис и поляризационна холография, е възможността за многократни цикли на запис и изтриване на информация. В дисертацията е показана възможността за многократни цикли на индуциране и оптично изтриване на двулъчепречупването в P_{1-2} , PAZO, CAD-Q, CAD-N и SB-N. При всички изследвани материали се наблюдава намаляване на максималната стойност на Δn (достигната за 5 min запис) при всеки цикъл, с изключение на азобагрилото CAD-N (шест цикъла при $\lambda_{\text{pump}} = 532 \text{ nm}$). За индуцирането на двулъчепречупване в *guest-host* системите важна роля имат както параметрите на напompващото лъчение, така и различни характеристики на образца като например вид на полимерната матрица и концентрацията на азобагрилото дотирано в нея. В дисертацията е представен експеримент свързан с оптимизирането на съотношението на DR1 спрямо матрицата PMMA. При 532 nm и оптимална концентрация от около 13 wt% и 16,7 wt%, е постигната Δn_{max} от 0,022 – доста по-висока от докладваната досега в литературата. Много близки по стойност до фотоанизотропните параметри на DR1, са получените за DR13. Именно за тези две среди бяха постигнати най-добри резултати за Δn_{max} и τ спрямо другите две азобагрила, а също и спрямо Шифовите бази и полиимида. Отстъпват единствено по стабилност на записа. Повишаването на стабилността при DR1 и DR13 е задача на бъдещите експерименти с тези вещества. Интересът към SB-S е по отношение на спектралните ѝ характеристики – тя е УВ чувствителен материал, прозрачен за видимата светлина. Освен SB-S, в дисертацията беше изследвана и друга среда с подобен абсорбционен спектър. Това е полимерът PI-St. Резултатите при облъчването му при 355 nm показаха доста по-ниска стойност на Δn_{max} спрямо PAZO, но по-бърз отклик към лъчението.

Сравнението на фотоанизотропните параметри на всички изследвани среди открии PAZO като най-подходящ за експериментите свързани с поляризационен холографски запис. Изследванията върху супрамолекулната хиралност в азополимерите и азобагрилата затвърдиха този избор. В същото време е показано, че образуваните в тези среди хирални структури могат да действат като изцяло оптичен превключвател, тъй като посоката на хиралната структура се променя при смяна на знака на елиптичността на въздействащата светлина. По този начин беше изпълнена първата стъпка от разработката на оптични елементи – избора на материал. Поляризационният холографски запис е осъществен при оптималните условия за индуциране на анизотропия в PAZO. Във Втора глава бе установена оптималната дължина на вълната за оптичен запис в този азополимер, а именно 442 nm, от изследваните пет – 355, 442, 491, 514 и 532 nm. При тази дължина на вълната е достигната стойност на Δn от 0,081. Освен това изследването на спектралната зависимост на Δn в PAZO показва, че той може да бъде използван за запис на поляризационни дифракционни елементи, работещи в широк спектрален диапазон.

Следващите задачи бяха свързани с оптимизиране на някои условия за получаване на тънки слоеве PAZO предназначени за поляризационен холографски запис, а именно вид разтворител и дебелина на образците. Така е постигната експериментално 27,8% дифракционна ефективност в +1 порядък на поляризационна решетка записана в PAZO. Беше получена повърхностна релефна решетка със значителна височина спрямо дебелината на слоя: 528 nm за слой с дебелина 625 nm. Предложен бе и метод за подобряване на поляризационните свойства на оптичен елемент, представляващ кръгово поляризационен светоделител. Този метод е лесен за изпълнение и би могъл да бъде използван при конструирането на спектрален поляриметър с приложение в оптиката и медицината. Накрая са представени данни от моделирането на дифракционната ефективност на повърхностни релефни решетки в PAZO чрез компютърния софтуер GSolver. Разгледано е влиянието на различни пространствени честоти, височина и форма на релефа. За първите две характеристики на повърхностните решетки вече имаше налични експериментални резултати. Чрез данните от компютърното моделиране тези резултати бяха потвърдени. Разглеждането обаче на третата характеристика – формата на релефа, трудно може да се осъществи по експериментален път. При такива случаи използването на надеждни методи за компютърен анализ е от съществено значение.

Резултатите в дисертацията показаха ролята на отделните фактори при индуциране на двулъчепречупване и при поляризационен холографски запис в различни по вид фотоанизотропни среди. Оптимизирането на условията на всеки етап от разработката на оптични елементи на базата на тези среди – от процесите на отлагане на слоевете до записа на елементите, е от голямо значение за тяхната висока ефективност и надеждност. Това показва приноса на описаните тук изследвания към развитието на особено важната за нашето съвремие област на оптичните технологии.

Основни приноси на дисертацията

1. За първи път е докладвана спектралната зависимост на двулъчепречупването индуцирано в азополимера PAZO. Изследването показва, че този азополимер може да се използва за запис на поляризационни дифракционни елементи, работещи в широк спектрален диапазон. Оптимизирани са параметрите на двулъчепречупването в част от изследваните фотоанизотропни среди. Установена е оптималната концентрация на азобагрилото DR1 спрямо PMMA матрицата, при която е постигната по-висока максимална стойност на двулъчепречупването спрямо докладваната досега в литературата. Също така е установена оптималната дължина на вълната за оптичен запис в PAZO, а именно 442 nm, от изследваните пет – 355, 442, 491, 514 и 532 nm. Успешно е индуцирано и двулъчепречупване при 355 nm (ултравиолетов диапазон) в различни среди: полимерите PAZO и PI-St, азобагрилата CAD-Q и CAD-N, както и Шифовите бази SB-S и SB-N. Това изследване показва потенциала на тези материали като среди за разработка на оптични елементи, работещи в цялата видима област.
2. Предложен е метод за подобряване на поляризационните свойства на оптичен елемент, представляващ кръгово поляризационен светоделител. Методът се състои в нанасяне върху повърхността на слой PAZO на прозрачен адхезив и поставяне върху тях на микроскопско стъкло, като по този начин успешно се потиска процеса на образуване на повърхностен релеф. Кръгово поляризационният светоделител с подобрени свойства би могъл да бъде използван при конструирането на спектрален поляриметър.
3. Установено е влиянието на вида разтворител (вода и метанол) на PAZO върху оптичното качество на получените от разтворите слоеве и върху параметрите на повърхностни релефни решетки записани в този азополимер. Получена е повърхностна релефна решетка в PAZO при разтворител метанол, със значителна височина от 528 nm спрямо дебелината на слоя, която е 625 nm. В същото време прилагането на динамичен спекъл анализ за проследяване процеса на съхнене на разтворите показва, че слоевете, получени от метанолов разтвор са с много по-добро оптично качество от тези, получени от воден разтвор.
4. Успешно са образувани супрамолекулни хирални структури в азополимерите PAZO и P₁₋₂, които могат да действат като изцяло оптичен превключвател, тъй като е експериментално показано, че посоката на хиралната структура се променя при смяна на знака на елиптичността на въздействащата светлина.

Списък на авторските публикации, използвани в дисертацията

- a1. **B. Blagoeva**, A. Stoilova, D. Dimov, D. Yordanov, D. Nazarova, A. Georgiev, L. Antonov, "Tautomeric influence on the photoinduced birefringence of 4-substituted phthalimide 2-hydroxy Schiff bases in PMMA matrix", *Photochemical and Photobiological Sciences* 20, 687–697 (2021), **SJR:0.737, JCR-IF (Web of Science):3.982, Q2**, <https://doi.org/10.1007/s43630-021-00056-4>
- a2. **B. Blagoeva**, N. Berberova, D. Nazarova, L. Nedelchev, G. Mateev, E. Stoykova, E. Otsetova-Dudin, P. Sharlandjiev, "Modelling of the diffraction efficiency of surface relief gratings with varying spatial frequencies, height and shape of the relief", *Journal of Physics: Conference Series* 1859, 012003, 5 pp. (2021), **SJR:0.23**, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1859/1/012003>
- a3. **B. Blagoeva**, G. Mateev, D. Nazarova, L. Nedelchev, "Temperature dependence of photoinduced birefringence in thin azopolymer films", *Journal of Physics and Technology* 3 (1), 3–7 (2019), <http://jpt.uni-plovdiv.bg/wp-content/uploads/2019/04/Blagoeva-J.-Phys.-Technol.-3-2019-3-7.pdf>
- a4. L. Nedelchev, D. Ivanov, **B. Blagoeva**, D. Nazarova, "Optical anisotropy induced at five different wavelengths in azopolymer thin films: Kinetics and spectral dependence", *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 376, 1–6 (2019), **ISI IF:2.891, SJR: 0.624, Q1**, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.009>
- a5. R. Harizanova, V. Gaydarov, G. Zamfirova, E. Stoykova, D. Nazarova, **B. Blagoeva**, L. Nedelchev, "Probing of the mechanical properties and monitoring of the drying process of azopolymer thin films for optical recording", *Thin Solid Films* 687, 137441, 8 pp. (2019), **ISI IF:1.888, SJR: 0.513, Q2**, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137441>
- a6. **B. Blagoeva**, L. Nedelchev, D. Nazarova, N. Berberova-Buhova, E. Stoykova, J. Park, "Chiral structures induced by elliptically polarized light in amorphous and liquid crystalline azopolymers", *OSA Imaging and Applied Optics Congress, OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2021), paper DM6E.7* (2021), <https://doi.org/10.1364/DH.2021.DM6E.7>
- a7. **B. Blagoeva**, L. Nedelchev, G. Mateev, E. Stoykova, D. Nazarova, "Diffraction efficiency of polarization holographic gratings recorded in azopolymer thin films coated using different solvents", *Proc. SPIE* 11367, 113671G, 6 pp (2020), **SJR (Scopus):0.24** <https://doi.org/10.1117/12.2555756>
- a8. L. Nedelchev, **B. Blagoeva**, G. Mateev, D. Nazarova, E. Stoykova, "Polarization holographic gratings with improved polarization properties", *OSA Technical Digest, Imaging and Applied Optics Congress*, ISBN:978-1-943580-77-4, paper JTh2A.19 (2020), <https://doi.org/10.1364/3D.2020.JTh2A.19>
- a9. E. Stoykova, **B. Blagoeva**, L. Nedelchev, D. Nazarova, "Temperature dependence of the drying process in polymer solutions observed by dynamic speckle detection", *Proc. SPIE* 11207, Fourth International Conference on Applications of Optics and Photonics, 112071S (2019), **SJR (Scopus):0.24**, <https://doi.org/10.1117/12.2527432>

До момента (Ноември 2024г.) са забелязани 14 независими цитирания на посочените по-горе публикации.

Библиография

1. L. Nikolova and P.S. Ramanujam, *Polarization holography*, Cambridge: Cambridge University Press (2009).
2. T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova, "Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence", *Appl. Opt.* 23 (23), 4309–4312 (1984).
3. Y. Kawabe and K. Okoshi, "Discrimination of photo-induced isomerization and molecular reorientation processes in azobenzene derivative doped in a polymer", *Opt. Mater. Express* 8 (2), 332–341 (2018).
4. F. L. Tambosco, C. Révora, G. F. Volonnino, S. Goyanes, M. G. Capeluto, and S. Ledesma, "Optimization of azopolymer films for optical memory applications by using ethylene glycol as a free-volume generator", *Opt. Pura Apl.* 56 (2), 51149 (2023).
5. A. Szukalski, K. A. Haupa, A. Adamow, Y. Cheret, R. Hue, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui, D. Pisignano, J. Mysliwiec, and A. Camposeo, "Photoactivated refractive index anisotropy in fluorescent thiophene derivatives", *J. Phys. Chem. C* 124 (46), 25465–25472 (2020).
6. N. Kawatsuki, H. Matsushita, T. Washio, J. Kozuki, M. Kondo, T. Sasaki, and H. Ono, "Photoinduced orientation of photoresponsive polymers with N-benzylideneaniline derivative side groups", *Macromolecules* 47 (1), 324–332 (2014).
7. B. Derkowska-Zielinska, A. Kozanecka-Szmigiel, D. Chomicki, V. Smokal, Y. Kawabe, and O. Krupka, "Effect of 2-methylthiazole group on photoinduced birefringence of thiazole-azo dye host–guest systems at different wavelengths of irradiation", *Molecules* 27 (19), 6655 (2022).
8. L. Nikolova, L. Nedelchev, T. Todorov, T. Petrova, N. Tomova, V. Dragostinova, P. S. Ramanujam, and S. Hvilsted, "Self-induced light polarization rotation in azobenzene-containing polymers", *Appl. Phys. Lett.* 77 (5), 657–659 (2000).
9. N. C. R. Holme, L. Nikolova, P. S. Ramanujam, and S. Hvilsted, "An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polyester", *Appl. Phys. Lett.* 70 (12), 1518–1520 (1997).
10. V. M. Ovdenko, D. O. Komarenko, S. O. Lisniak, A. V. Ronkovych, V. V. Multian, and V. Ya Gayvoronsky, "The substituent effect on CW laser beam self-action manifestation under UV irradiation of azo-azomethine PMMA composites thin films", *Opt. Mater.* 138, 113735 (2023).
11. W. Shen, H. Zhang, Z. Miao, and Z. Ye, "Recent progress in functional dye-doped liquid crystal devices", *Adv. Funct. Mater.* 33 (6), 2210664 (2023).
12. Z. Ghorbanishiadeh, B. Zhou, M. Sheibani Karkhaneh, R. Oehler, and M. G. Kuzyk, "Effect of Disperse Red 1 Azobenzene Dye Doping and Annealing on the Thermomechanical and Photomechanical Properties of PMMA Fibers", *Appl. Sci.* 12 (16), 7991 (2022).
13. S. Bagatur, M. Schlesag, and T. Fuhrmann-Lieker, "Polarization dependent photoinduced supramolecular chirality in high-performance azo materials", *Molecules* 26 (10), 2842 (2021).
14. Y. Wu, M. Xing, Y. Ding, Z. Lin, and M. Zhang, "Photoinduced anisotropy of DR13/PMMA thin films upon irradiation at various wavelengths", *Chem. Phys. Lett.* 743, 137163 (2020).
15. H. Yahyaei, S. Shahab, M. Sheikhi, L. Filippovich, H. A. Almodarresiyeh, R. Kumar, E. Dikumar, M. Y. Borzehandani, and R. Alnajjar, "Anisotropy (optical, electrical and thermal conductivity) in thin polarizing films for UV/Vis regions of spectrum: Experimental and theoretical investigations", *Spectrochim. Acta Part A* 192, 343–360 (2018).

16. S. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R. Stein, J. van Egmond, and S. Kostromine, "Holographic data storage in amorphous polymers", *Adv. Mater.* 10 (11), 855–859 (1998).
17. A. Natansohn, P. Rochon, M. Pezolet, P. Audet, D. Brown, and S. To, "Azo polymers for reversible optical storage. 4. Cooperative motion of rigid groups in semicrystalline polymers", *Macromolecules* 27 (9), 2580–2585 (1994).
18. R. Hagen and T. Bieringer, "Photoaddressable polymers for optical data storage", *Adv. Mater.* 13 (23), 1805–1810 (2001).
19. G. Martinez-Ponce, T. Petrova, N. Tomova, V. Dragostinova, T. Todorov, and L. Nikolova, "Investigations on photoinduced processes in a series of azobenzene-containing side-chain polymers", *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 6 (4), 324–329 (2004).
20. D. Yordanov, V. Deneva, A. Georgiev, A. Crochet, K. M. Fromm, and L. Antonov, "Indirect solvent assisted tautomerism in 4-substituted phthalimide 2-hydroxy-Schiff bases", *Spectrochim. Acta A* 237, 118416 (2020).
21. L. Nedelchev, G. Mateev, A. Otsetova, D. Nazarova, and E. Stoykova "Optimization of deposition of thin photoanisotropic films for holographic data storage", *Int. J. Inf. Theories Appl.* 25 (3), 245–254 (2018).
22. L. Nedelchev, A. S. Matharu, S. Hvilsted, and P. S. Ramanujam, "Photoinduced anisotropy in a family of amorphous azobenzene polyesters for optical storage", *Appl. Opt.* 42 (29), 5918–27 (2003).
23. L. Nedelchev, D. Nazarova, and P. Petrova, "Large photoinduced birefringence observed over a wide spectral range in an amorphous azopolymer", *Bulg. Chem. Commun.* 45 (B), 133–136 (2013).
24. L. Nedelchev, L. Nikolova, T. Todorov, T. Petrova, N. Tomova, V. Dragostinova, P. S. Ramanujam, and S. Hvilsted, "Light propagation through photoinduced chiral structures in azobenzene-containing polymers", *J. Opt. A* 3, 304–310 (2001).
25. N. Berberova, P. Sharlandjiev, A. Stoilova, L. Nedelchev, D. Nazarova, and B. Blagoeva, "Optical constants of azopolymer PAZO thin films in the spectral range 320 – 800 nm", *J. Phys.: Conf. Ser.* 992 , 012019 (2018).
26. L. Nedelchev, D. Ivanov, N. Berberova, V. Strijkova, and D. Nazarova, "Polarization holographic gratings with high diffraction efficiency recorded in azopolymer PAZO", *Opt. Quant. Electron.* 50, 212 (2018).