



Българска академия на науките
Институт по оптически материали и технологии
“Акад. Йордан Малиновски”



АНИЗОТРОПНИ МАТЕРИАЛИ И ПРИЛОЖЕНИЕТО ИМ В ПОЛЯРИЗАЦИОННАТА ХОЛОГРАФИЯ

Проф. д-р Димана Назърова

**Публична академична лекция за заемане на длъжност професор по чл.14,
ал. 15 от Правилника за прилагане на ЗРАС на ИОМТ**



Основни направления и екип

- 1. Анизотропни хибридни органично/неорганични материали;**
доц. д-р Л. Неделчев; проф. дфн Е. Стойкова; гл. ас. д-р Н. Берберова; гл. ас. д-р Д. Костадинова, Б. Благоева и Г. Матеев;
- 2. Анизотропни полимерни материали;**
доц. д-р Л. Неделчев; проф. дфн Е. Стойкова; гл. ас. д-р Н. Берберова; Б. Благоева и Г. Матеев;
- 3. Анизотропни ново синтезирани багрила и/или системи от багрила в матрица;**
доц. д-р А. Георгиев; доц. д-р Д. Димов; гл. ас. д-р А. Стоилова и Б. Благоева;
- 4. Моделиране на оптичните характеристики на материалите и оптичния отклик на записаните дифракционни структури;**
гл. ас. д-р Н. Берберова; Б. Благоева; доц. д-р П. Шарланджиев; доц. д-р Л. Неделчев; проф. дфн Е. Стойкова;
- 5. Монте Карло моделиране на кинетиките на двулъчепречупването в азобензени**
проф. дфн Е. Стойкова; Г. Матеев; доц. д-р Л. Неделчев;
- 6. Изследване на механичните свойства на полимерите и проследяване на динамични процеси чрез динамичен спекъл анализ;**
проф. дфн Е. Стойкова; Б. Благоева; гл. ас. д-р Н. Берберова; доц. д-р Л. Неделчев;
- 7. Поляризационни методи за визуализация на промени в биологични тъкани;**
гл. ас. д-р А. Стоилова; Б. Благоева; проф. дфн Е. Стойкова; доц. д-р Л. Неделчев;



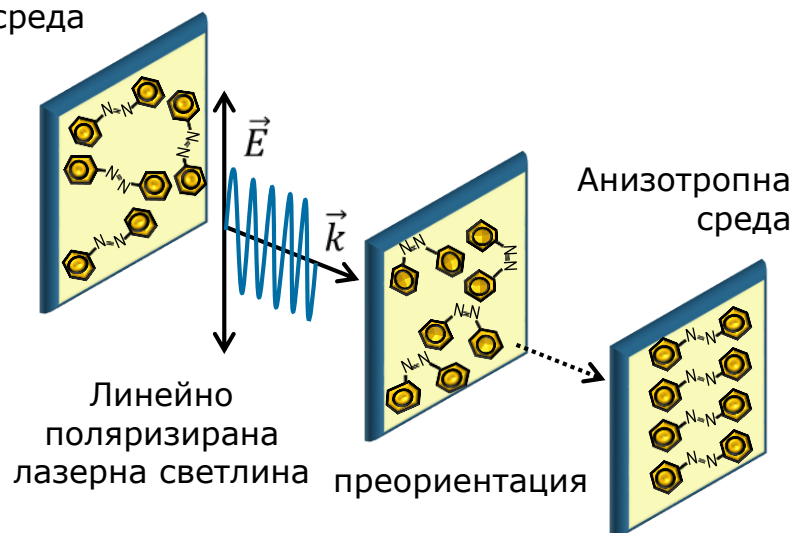
1.1. Азоматериали – Л. Николова и Т. Тодоров



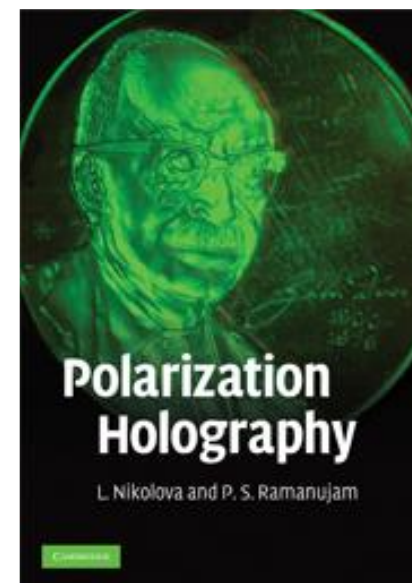
Todorov et al, Applied Optics 23, (1984)

Откритието за формирането на макроскопично линейно двулъчепречупване (Δn_{lin}) вследствие на фотоиндуцираната преориентация на азомолекулите и приложението на този ефект за поляризационната холография

Изотропна среда



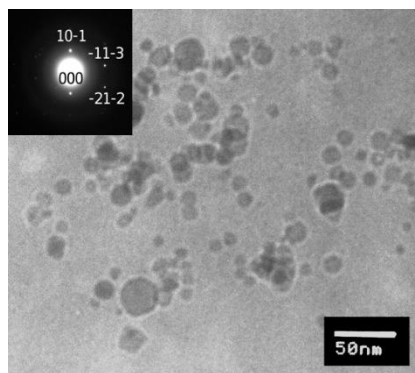
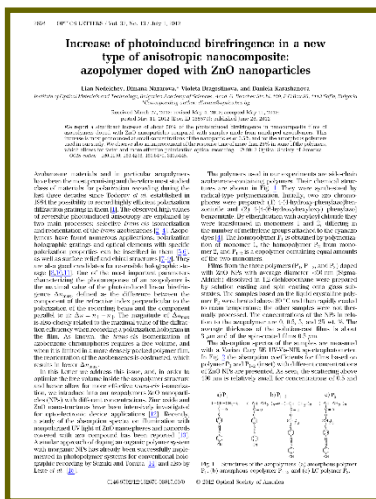
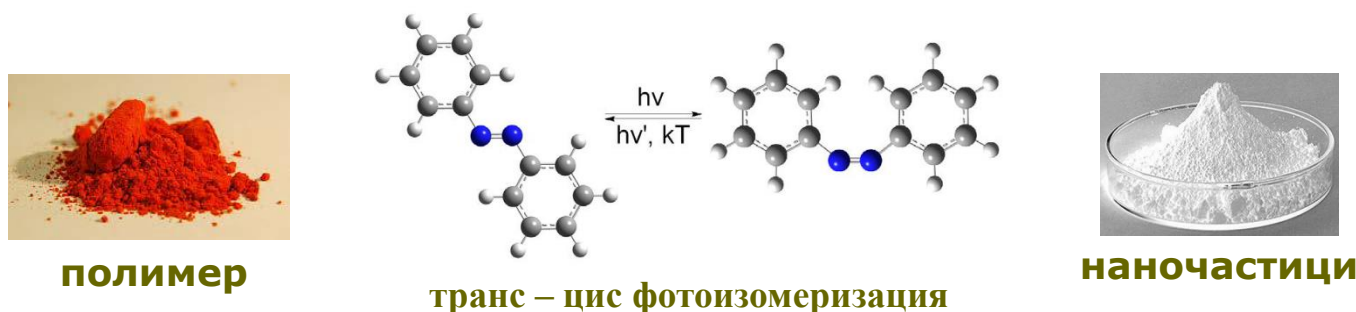
Молекулите преминават през транс-цис състояния, докато се преориентират перпендикулярно на поляризацията на светлината



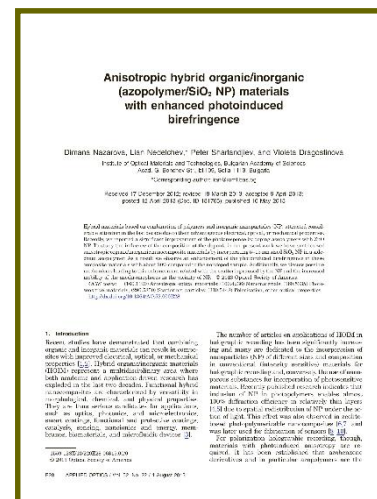
Поляризационна холография (2009)



1.2. Нанокompозитни азоматериали – идея

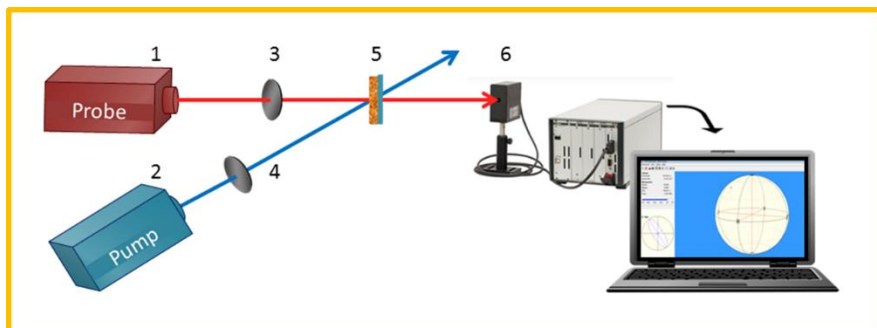


кополимер P₁₋₂ и 5%
ZnO наночастици



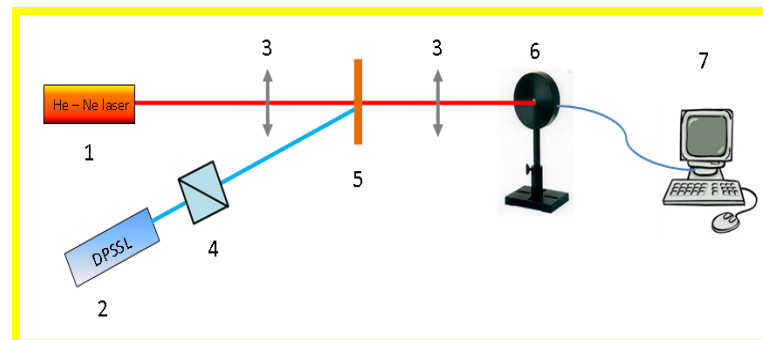


1.3.1. Основни експериментални техники за изследване на анизотропните материали: двулъчепречупване



1. Пробен лазер, 2. Напомпващ лазер,
3. Поляризатор, под 45 градуса,
4. Вертикален поляризатор, 5. Образец,
6. Поляриметър, 7. Компютър

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2\pi d} \arctan\left(\frac{S_3}{S_2}\right).$$



1. Пробен лазер, 2. Напомпващ лазер,
3. Поляризатор, 4. Призма на Глан, 5. Образец,
6. Измервател на мощност, 7. Компютър

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \sin^{-1} \sqrt{\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}}$$



1.3.2. Основни експериментални техники за изследване на анизотропните материали: поляризационен холографски запис

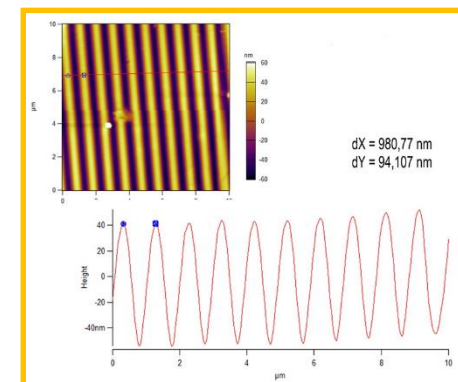
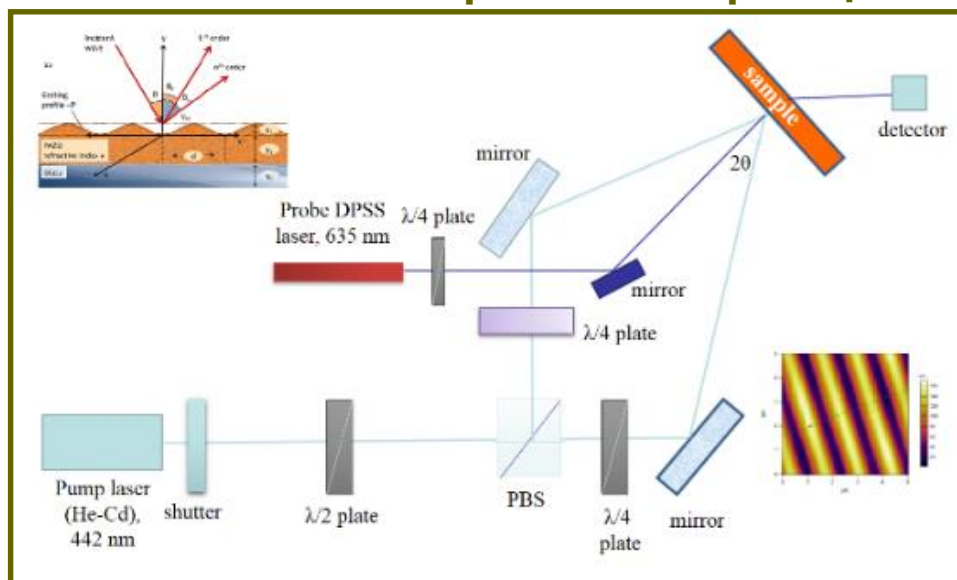


Схема за поляризационен холографски запис

E_1

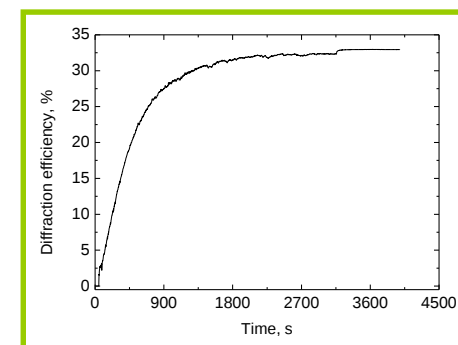
E_2

Две вълни с лява и дясна кръгови поляризации

$E = E_1 + E_2$

$2\delta =$
0
 $\frac{\pi}{4}$
 $\frac{\pi}{2}$
 $\frac{3\pi}{4}$
 π
 $\frac{5\pi}{4}$
 $\frac{3\pi}{2}$
 $\frac{7\pi}{4}$
 2π

δ – фазова разлика между двете вълни

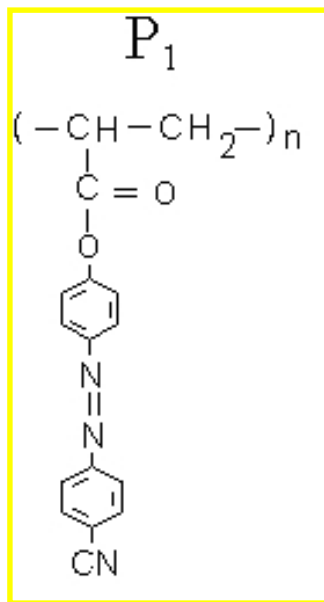


Изходната интерференчна картина е с 6 постоянен интензитет, но с променяща се линейна поляризация;

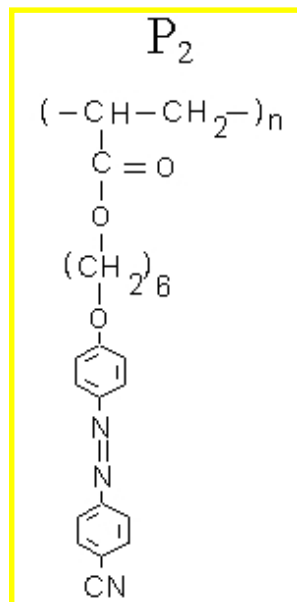


1.4.1. Основни компоненти за нанокомпозитните анизотропни материали: азополимери

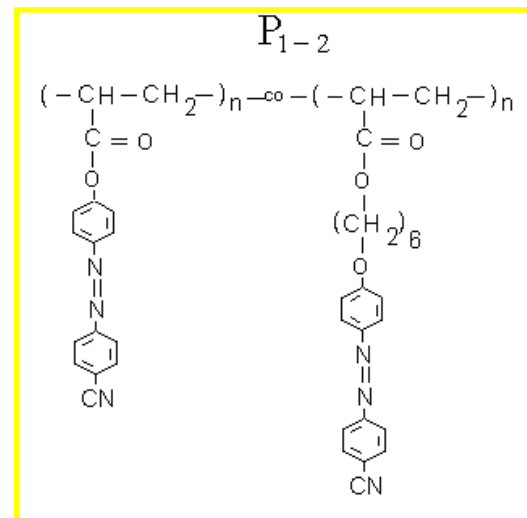
Използвани азополимери:



аморфен

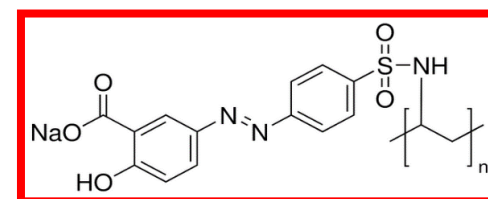


течнокристален



аморфен

PAZO (Sigma Aldrich)



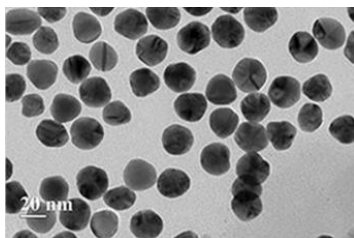
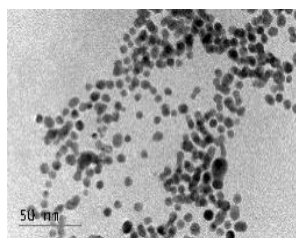
аморфен

Polymer	Molecular weight, M _w [g/mol]	Glass transition temperature, T _g [°C]
P ₁	14 600	106
P ₁₋₂	3600	102
P ₂	2050	35
PAZO	50 000	95

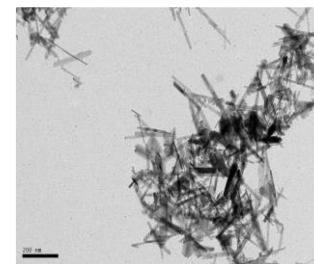
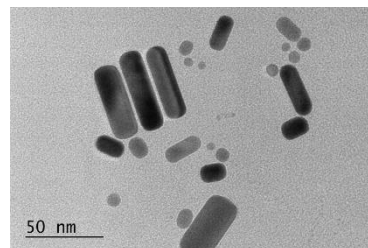


1.4.2. Основни компоненти за нанокomпозитните анизотропни материали: наночастици

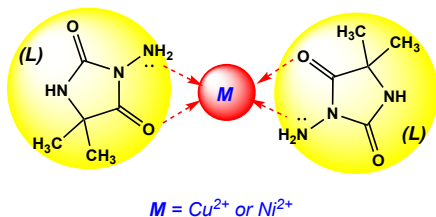
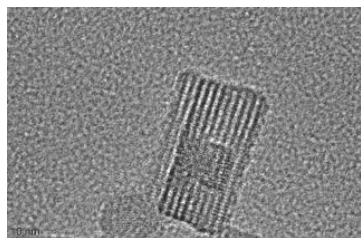
Използвани наночастици (НЧ): ZnO , TiO_2 , SiO_2 , Au , $\alpha\text{-FeO(OH)}$, зеолитни, биологично активни метални комплекси и др.



златни наносфери 10nm и 20nm

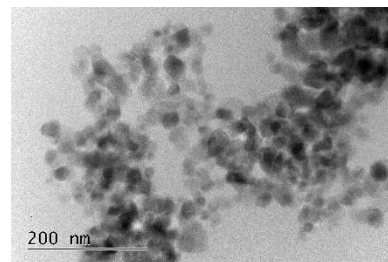


златни нанопръчици гьотитни $\alpha\text{-FeO(OH)}$ нанопръчици

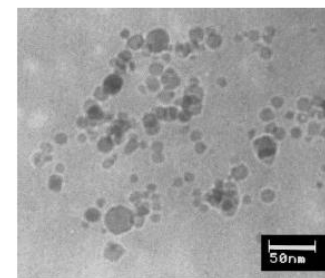


MFI (Mordenite Framework Inverted) зеолитни НЧ

биологично активни метални комплекси



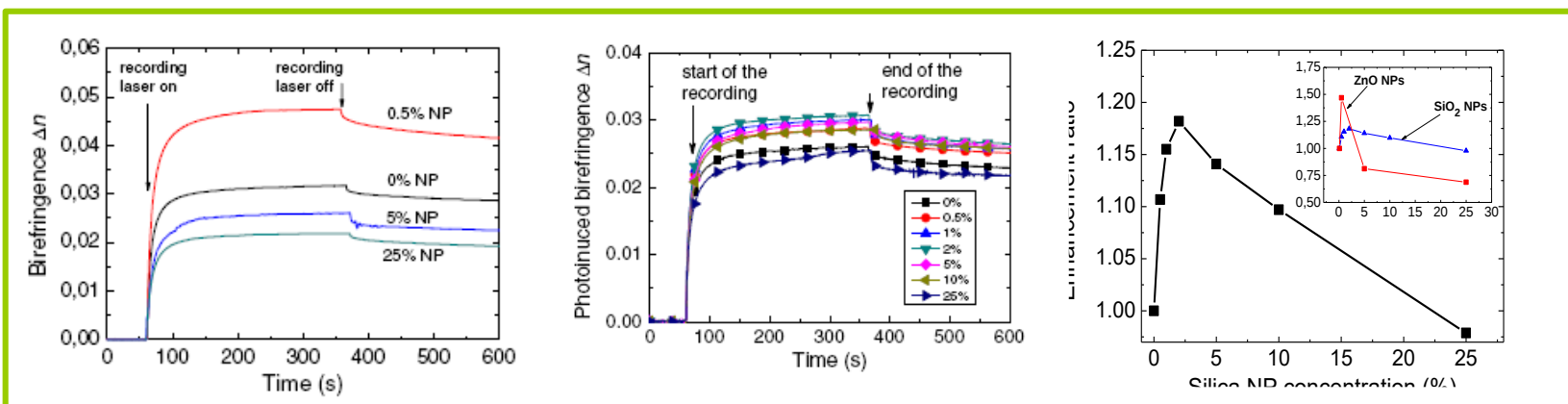
TiO_2 наночастици



ZnO наночастици

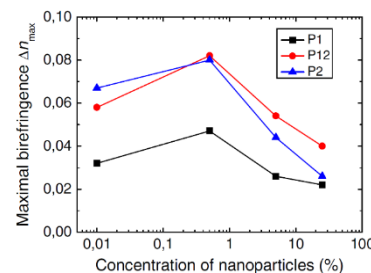


1.5.1. Анизотропни нанокомпозити. Резултати: зависимост на двулъчепречупването от концентрацията на НЧ



Азополимер P₁₋₂, + ZnO и SiO₂

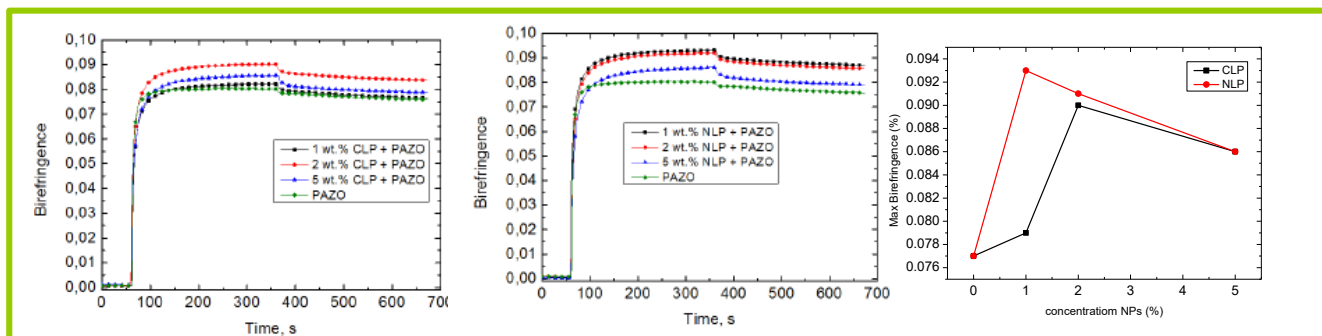
Установено е увеличение на двулъчепречупването при нанокомпозитите от азополимерна матрица и използваните наночастици.



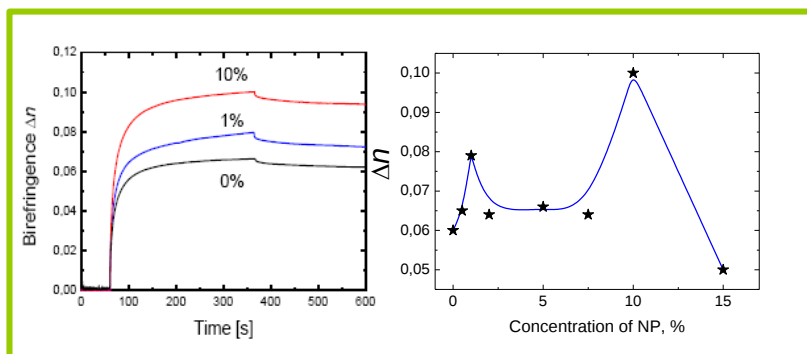
Азополимери P₁, P₁₋₂, P₂ + ZnO НЧ



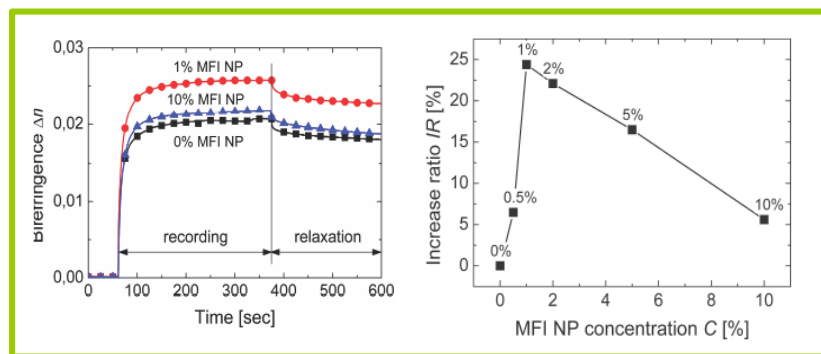
1.5.2. Анизотропни нанокompозити. Резултати: зависимост на двулъчепречупването от концентрацията на НЧ



PAZO + биоактивни метални комплекси CLP и NLP



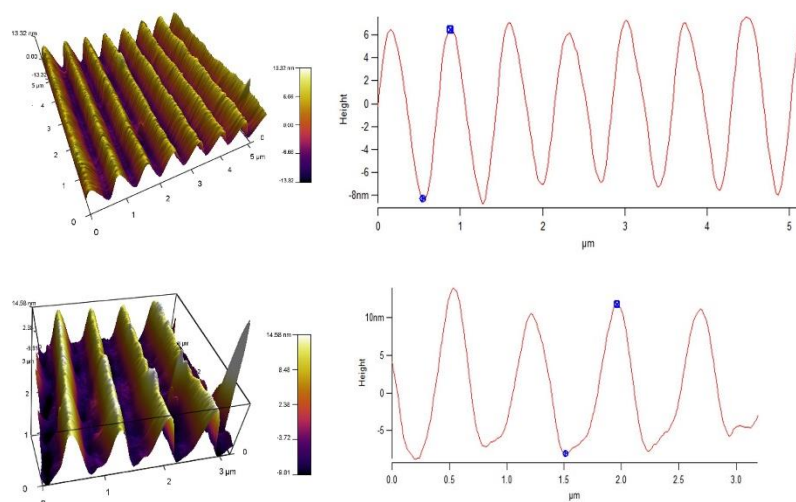
PAZO + гъотитни НЧ



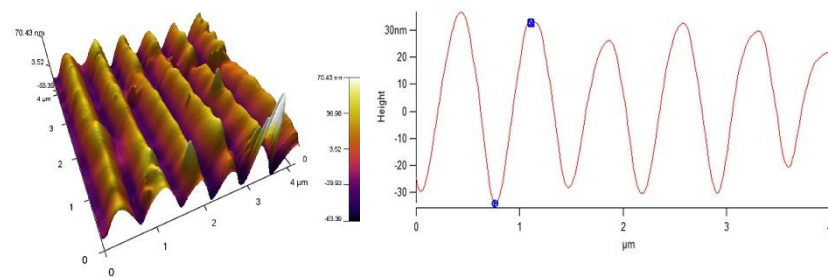
PAZO + зеолитни НЧ



1.5.3. Анизотропни нанокомпозити. Резултати: поляризационни дифракционни решетки, зависимост на повърхностния релеф от концентрацията на НЧ



PAZO + наночастици от ZnO



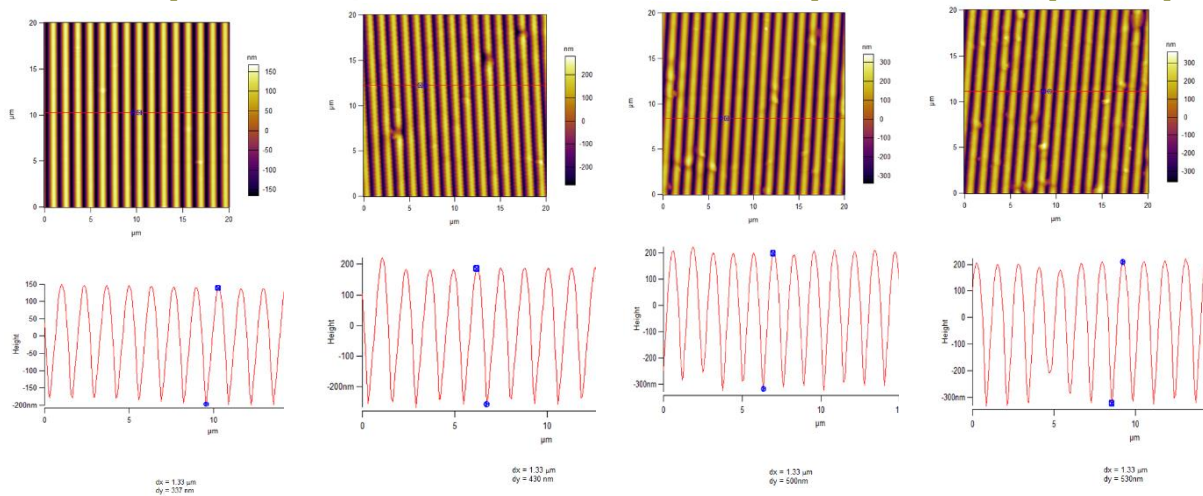
N. Berberova et al, Optical Materials 64 (2017) 212-216

При концентрациите на НЧ, където се наблюдава максимално двулъчепречупване, наблюдаваме и най-висок релеф.

Spatial frequency	ZnO NP concentration C , %	Normalized diffraction efficiency η/η_0	Surface relief height, nm	Time stability $\eta_{1000\text{ s}}/\eta_{\max}$
625 l/mm	0	1.00	15	0.78
	5	1.84	20	0.96
	10	2.00	67	0.92
1250 l/mm	0	1.00	15	0.7
	5	1.07	20	0.86
	10	1.19	24	1.04



1.5.4. Анизотропни нанокompозити. Резултати: поляризационни дифракционни решетки, зависимост на повърхностния релеф от концентрацията на НЧ



PAZO + наночастици от TiO_2

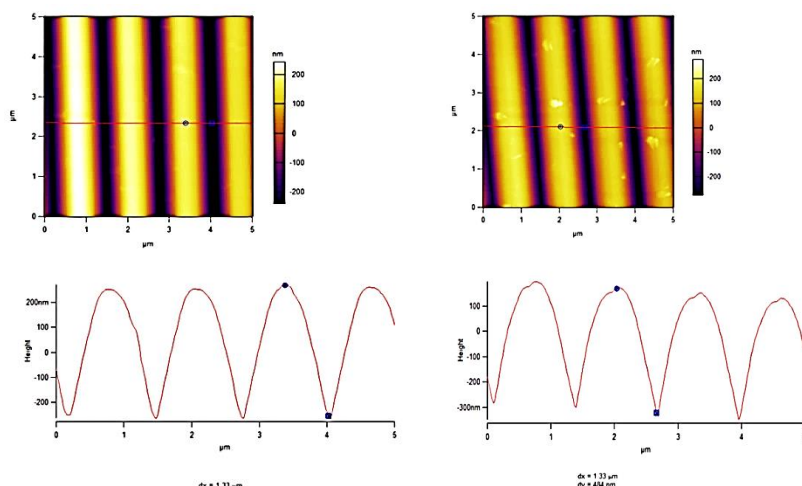
При концентрациите на НЧ, където се наблюдава максимално двулъчепречупване, наблюдаваме и най-висок релеф.

D. Nazarova et al, Optik 226 (2021) 165882

Разтворител	Концентрация на НЧ от TiO_2 C, %	Дебелина d, nm	Двулъче- пречупване Δn	Дифракционна ефективност η , %	Височина на повърхностния релеф h, nm
вода	0	490	0,0725	10,5	120
	1	480	0,076	12,6	275
	2	520	0,0753	10,5	126
	5	550	0,0693	9,1	81
метанол	0	480	0,0757	25,1	337
	1	450	0,0751	26,6	430
	2	550	0,0753	25,6	500
	3	560	0,0795	27,2	530



1.5.5. Анизотропни нанокомпозити. Резултати: поляризационни дифракционни решетки, зависимост на повърхностния релеф от концентрацията на НЧ



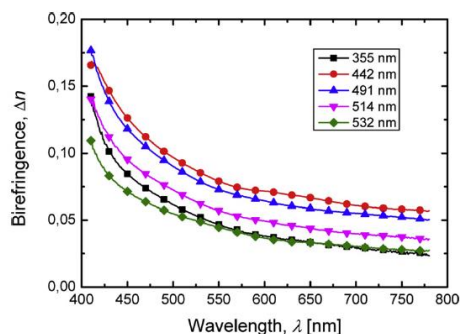
**PAZO + биоактивни метални комплекси
за 2wt.%CLP и 1wt.%NLP**

Потвърждава се както при предишните нанокомпозити, че при концентрациите на НЧ, където се наблюдава максимално двулъчепречупване, наблюдаваме и най-висок релеф.

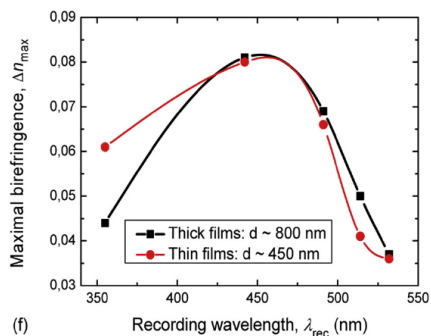
Sample	d, nm	η_{+1} , %	Normalized DE η_{+1}/η_{+1} , undoped film	Time stability η_{4000}/η_{max}	Response time, s	h, nm	Δn_{max}
Pure PAZO	640	24.3	1.00	1.65	761	321	0.080
NLP 1wt. %	570	33.0	1.18	1.40	580	586	0.093
NLP 2wt. %	570	28.6	1.36	1.21	792	515	0.091
NLP 5wt. %	670	28.9	1.19	1.38	665	562	0.086
CLP 1wt. %	700	29.8	1.23	1.34	613	484	0.079
CLP 2wt. %	565	31.1	1.30	1.29	644	557	0.091
CLP 5wt. %	515	25.6	1.05	1.56	612	552	0.086



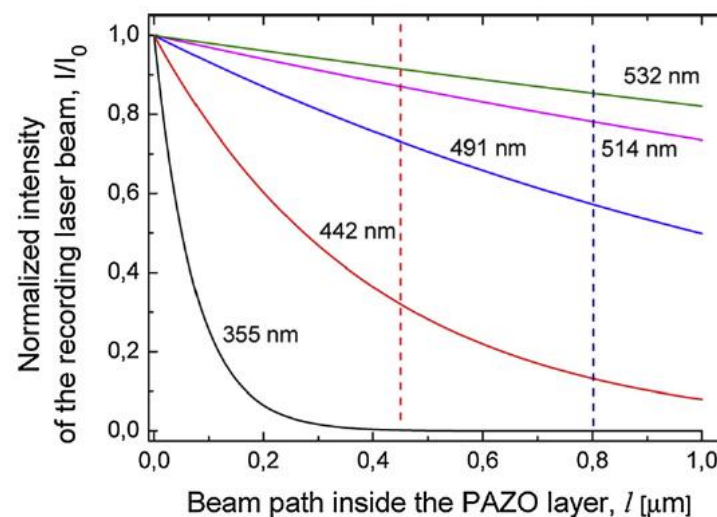
2.1. Анизотропни полимерни материали



Спектрална зависимост на двулъчепречупването на слоеве от PAZO при пет дължини на вълната на записващия лазер.



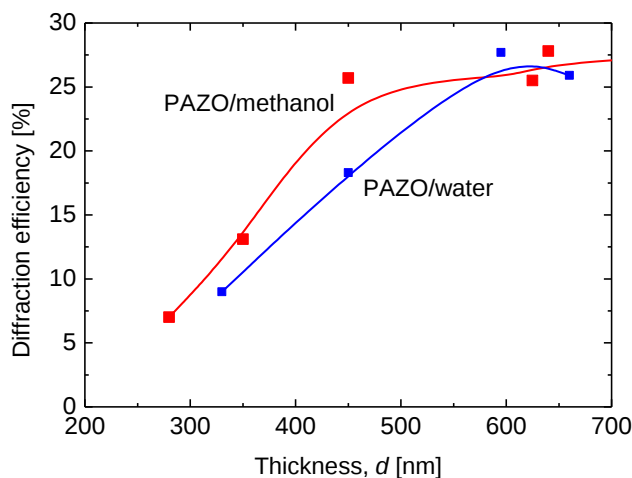
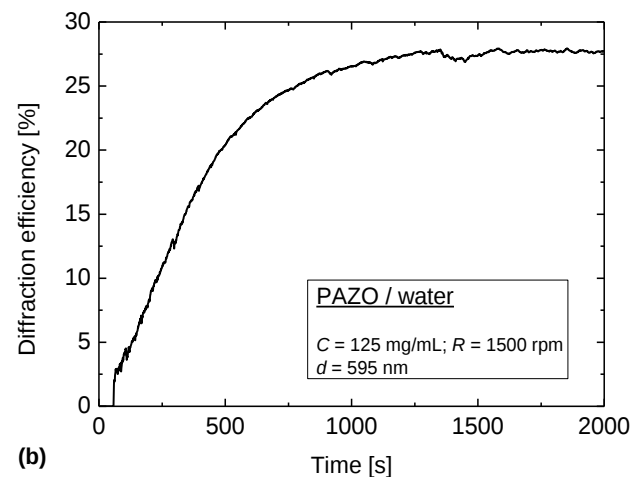
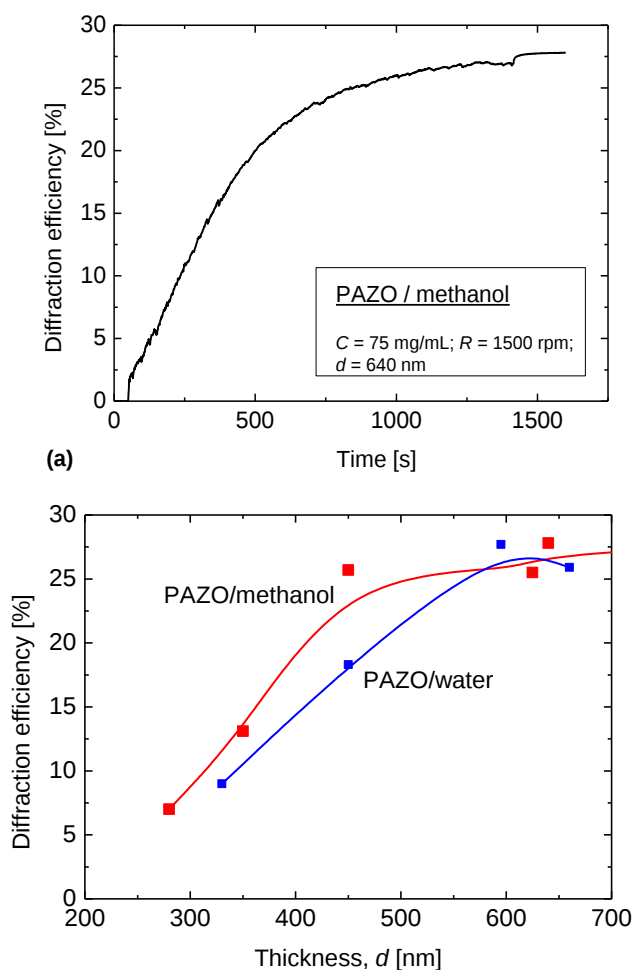
Зависимост на максималното двулъчепречупване от дължината на вълната на записващия лазер.



Посредством закона на Beer-Lambert и коефициентите на абсорбция е изчислена еволюцията на интензивността на записващия лазерен сноп, нормализирана към интензивността на предната повърхност на PAZO слоя.



2.3. Анизотропни полимерни материали. Зависимост на дифракционна ефективност от разтворителя.

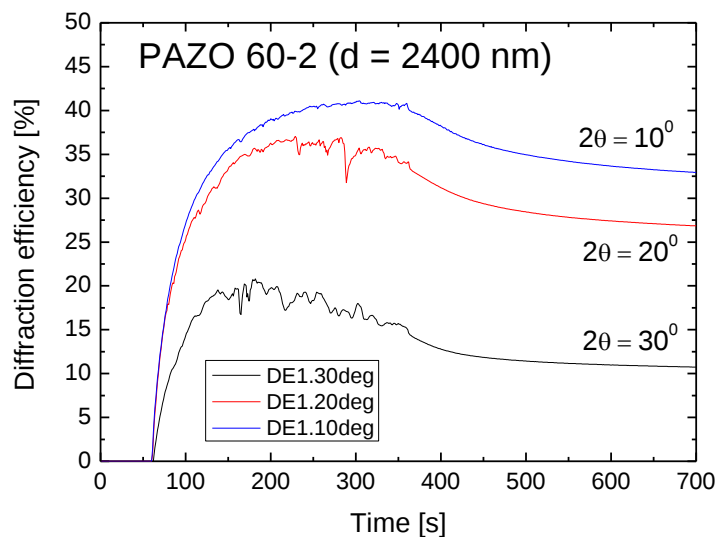


При дебелини на слоевете под 600 nm дифракционната ефективност е по-висока за слоевете от PAZO, отложени от разтвор в метанол.

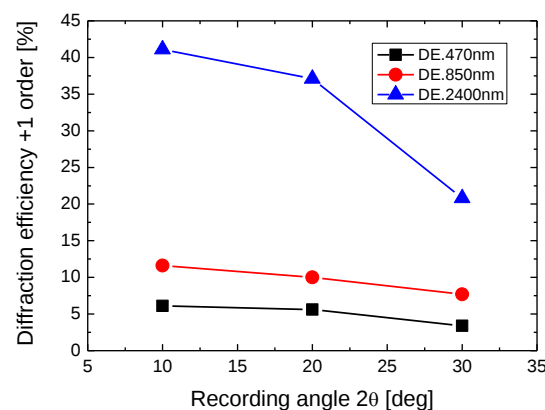
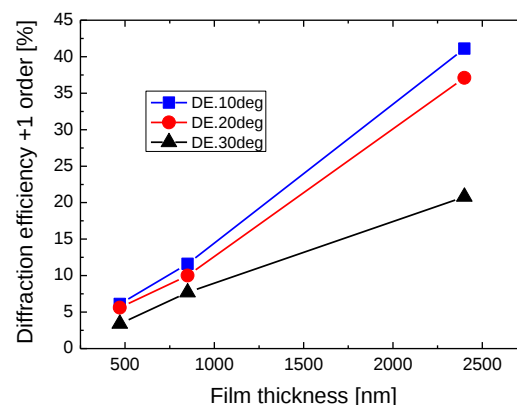


2.4.

Анизотропни полимерни материали



Дифракционната ефективност (ДЕ) се регистрира в реално време по време на процесите на запис и релаксация.

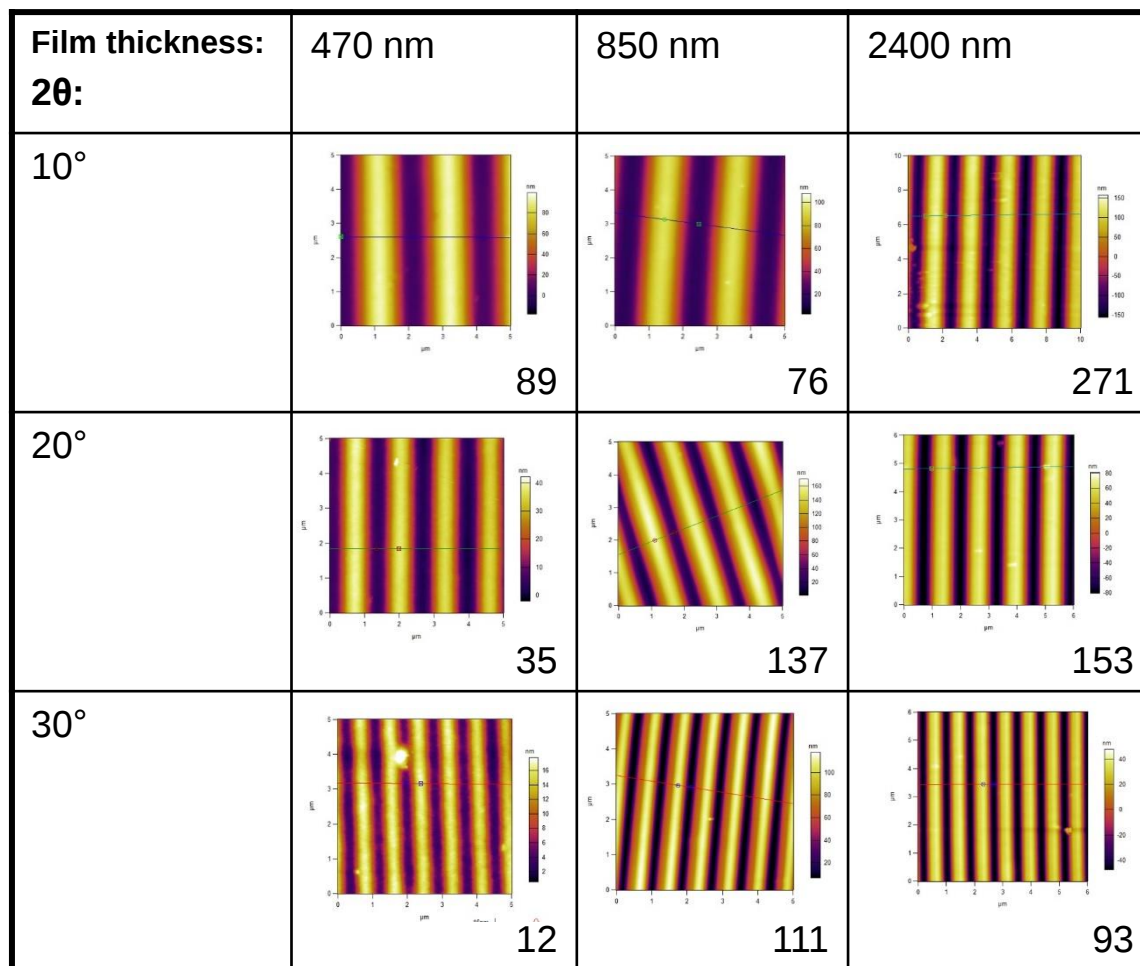




2.5.

Анизотропни полимерни материали

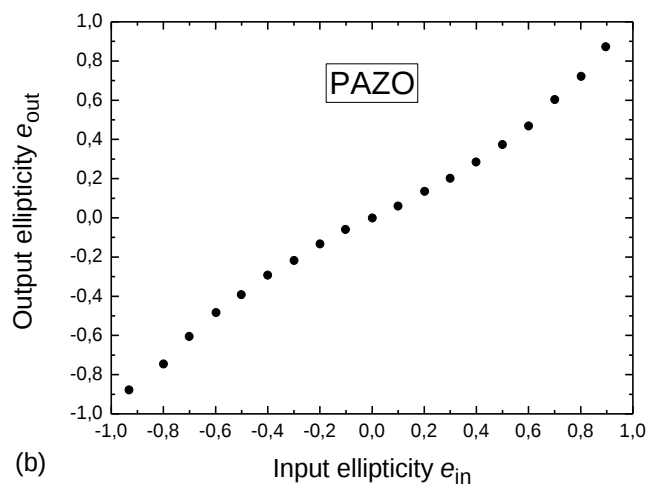
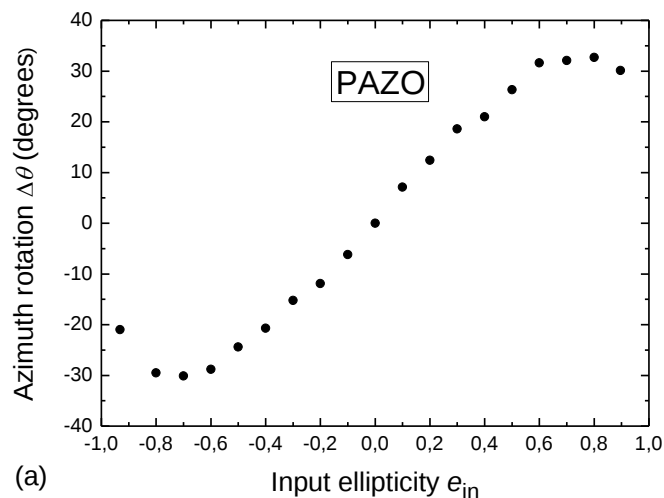
Експериментални резултати (PAZO слоеве)– AFM изображения/височина на релефа





2.6. Анизотропни полимерни материали. Хирални структури.

При облъчване на анизотропен материал с елиптично поляризирана светлина се формират хирални структури.



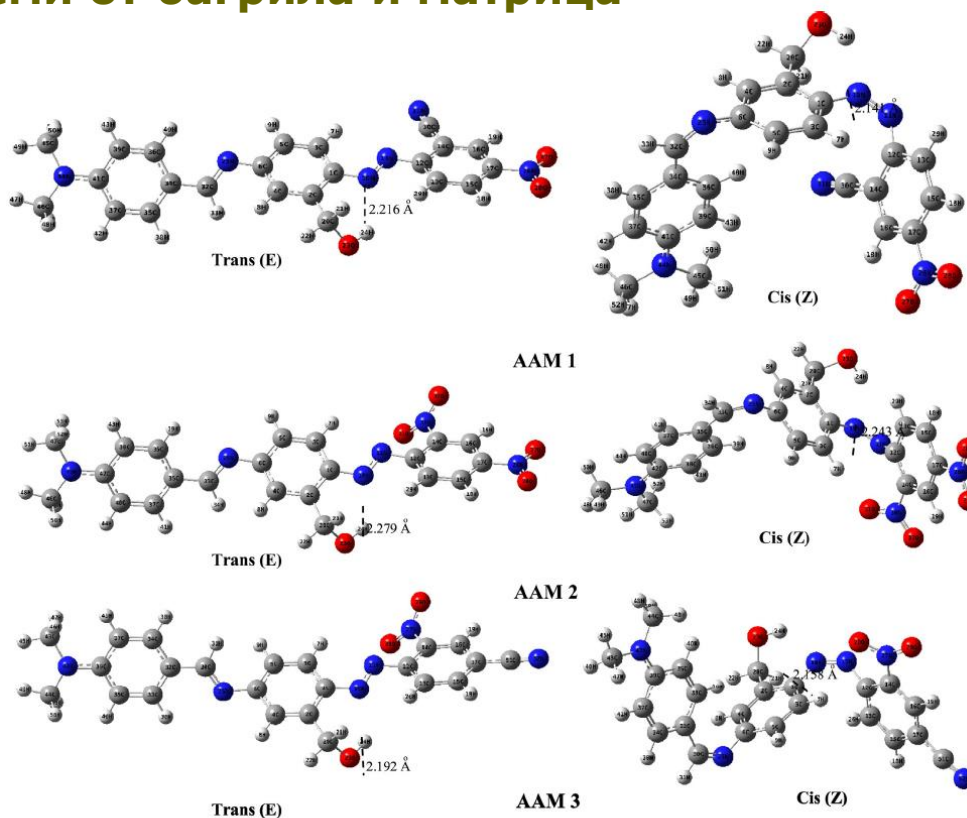
Постигнато е завъртане на азимута $\Delta\theta/d = 33^\circ/\mu\text{m}$.



3.1. Анизотропни ново синтезирани багрила и/или системи от багрила и матрица

Синтезирани са три азо Азо (1,2,3) и три азо-азометин АММ(1,2,3) багрила с цел приложение за оптичен запис.

Оптимизирана молекулна геометрия на АММ багрилата като транс (E) и цис (Z) изомери.

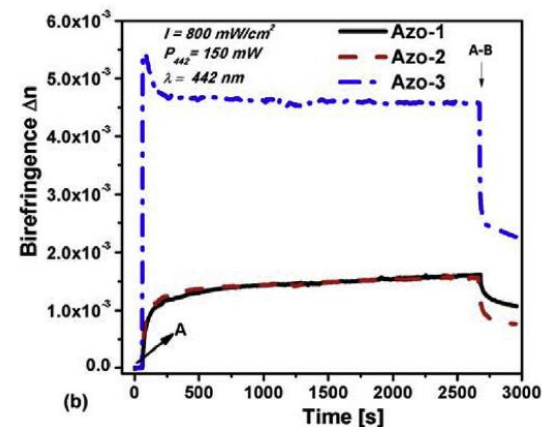
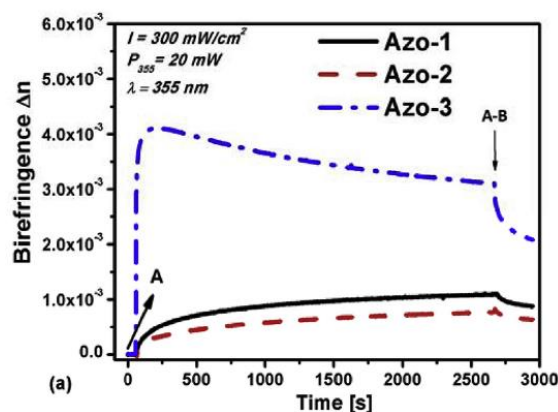




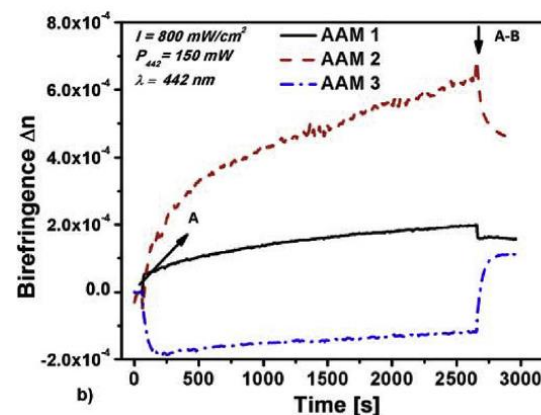
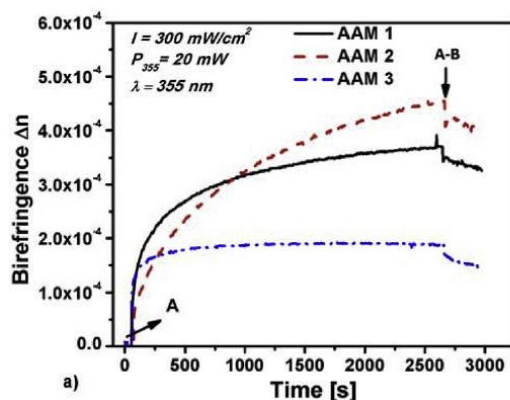
3.2.

Анизотропни ново синтезирани багрила и/или системи от багрила и матрица

Фотоиндуцирано
двулъчепречупване в тънки
слоеве от Azo 1,2,3 багрила в
матрица от PMMA, при
 $\lambda=355\text{ nm}$ (a) и $\lambda=442\text{ nm}$ (b);



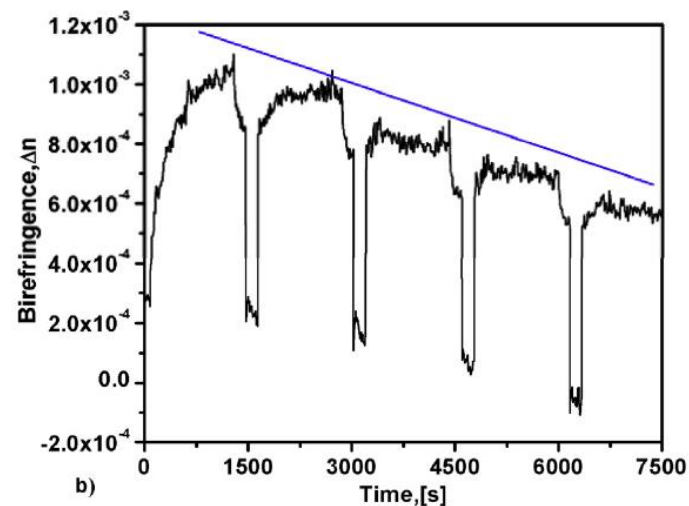
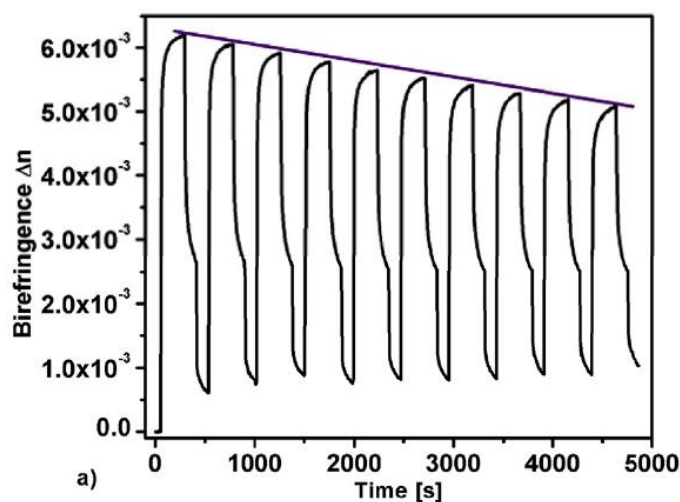
Фотоиндуцирано
двулъчепречупване в тънки
слоеве от ААМ 1,2,3 багрила в
матрица от PMMA, при
 $\lambda=355\text{ nm}$ (a) и $\lambda=442\text{ nm}$ (b);





3.3.

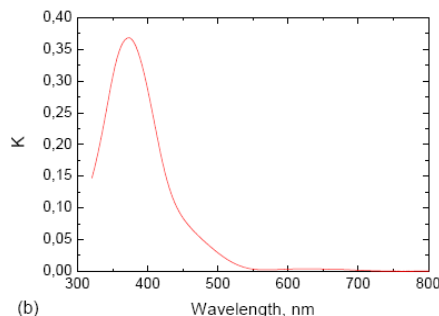
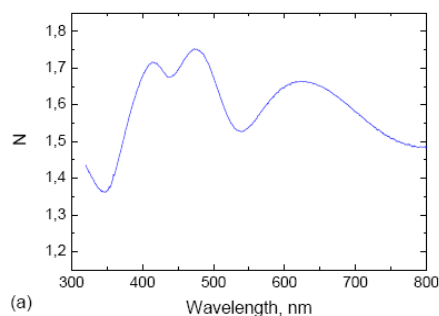
Анизотропни ново синтезирани багрила и/или системи от багрила и матрица



Многократен оптичен запис при $\lambda=442$ nm : запис с линейно поляризирана светлина и изтриване с кръгово поляризирана светлина. Тънки слоеве в PMMA матрица и (a) Azo-3 ($d=830$ nm) и (b) AAM 2 ($d=740$ nm).



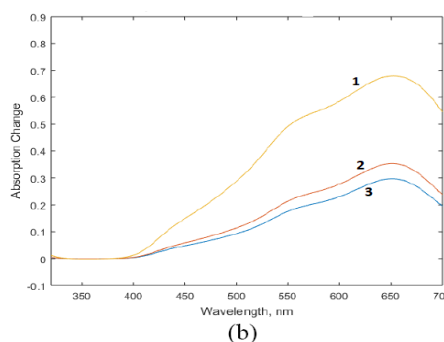
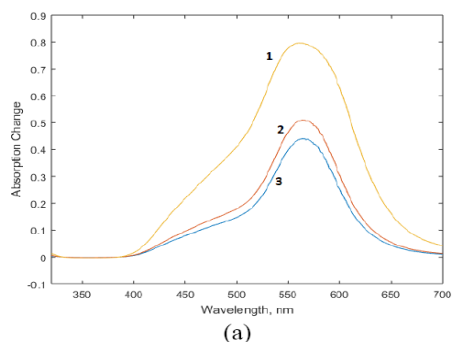
4.1. Моделиране на оптичните характеристики на материалите и оптичния отклик на записаните дифракционни структури



Определен е комплексния показател на пречупване на полимера PAZO, базирайки се на спектрофотометрични данни на пропускане и отражение и чрез производни методи по дължина на вълната за решаването на система от две нелинейни уравнения с две неизвестни – реалната и имагинерната части на показателя на пречупване.

$$N_{eff} = N_{PAZO} \frac{1 + i\pi f S(0) / k^3 v_p}{1 - i\pi f S(0) / k^3 v_p}$$

Определен е ефективния показател на пречупване на слой от PAZO и Au НЧ.



Промяна в поглъщането на нанокомпозитен слой с Au НЧ със среден радиус 10 nm (a) и 50 nm (b) и фактор на запълване 0.008 (крива 1), 0.010 (крива 2) и 0.030 (крива 3)



4.2. Моделиране на оптичните характеристики на материалите и оптичния отклик на записаните дифракционни структури

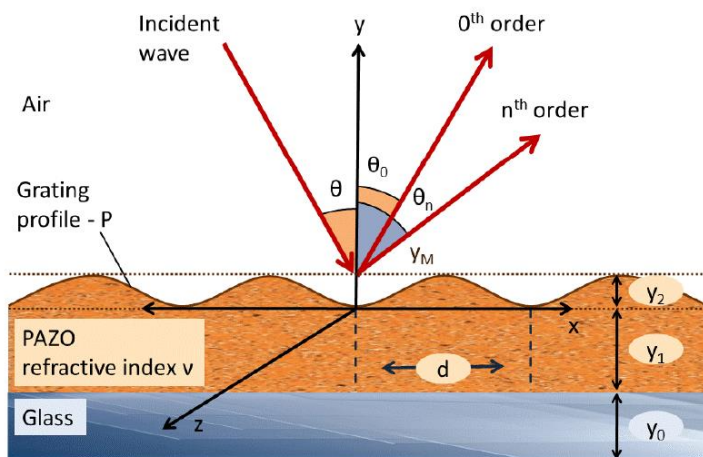
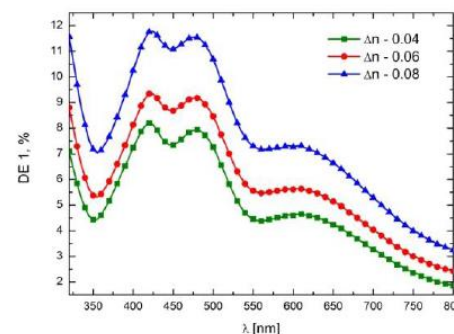
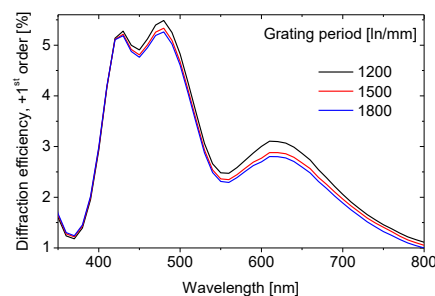


Схема на дифракционната структура, използвана в моделирането



Спектралната зависимост на изчислената дифракционна ефективност на пропускане за +1 дифракционен порядък



Спектралната зависимост на изчислената дифракционна ефективност на пропускане за +1 дифракционен порядък на релефна дифракционна решетка, формирана в PAZO за различни пространствени честоти – 1200, 1500 и 1800 ln/mm.



5.1. Монте Карло симулация на кинетиките на двулъчепречупването в азобензени

Проследява се еволюцията на ъгловото разпределение на 409 500 молекули, първоначално разпределени случайно.

Уравнения за населеностите на транс и цис състоянията (теоретично):

$$\frac{dT(\Omega)}{dt} = -\eta P_T(\Omega)T(\Omega) + \eta' \int R_{CT}^P(\Omega' \rightarrow \Omega)P_C(\Omega')C(\Omega')d\Omega' + \frac{1}{\tau_C}R_{CT}^S(\Omega' \rightarrow \Omega)C(\Omega')d\Omega' + \left(\frac{dT(\Omega')}{dt}\right)_{th}$$
$$\frac{dC(\Omega)}{dt} = \eta \int R_{TC}^P(\Omega' \rightarrow \Omega)P_T(\Omega')T(\Omega')d\Omega' - \eta'P_C(\Omega)C(\Omega) - \frac{1}{\tau_C}C(\Omega) + \left(\frac{dC(\Omega')}{dt}\right)_{th}$$

$\frac{dT(\Omega)}{dt}$ и $\frac{dC(\Omega)}{dt}$ - плътности на населеност на транс и цис молекули, ориентирани под ъгъл $\Omega(\theta, \varphi)$;

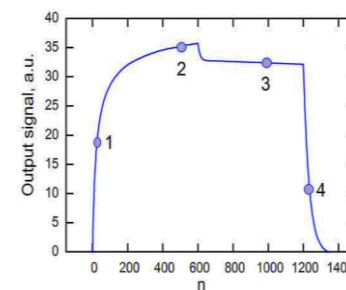
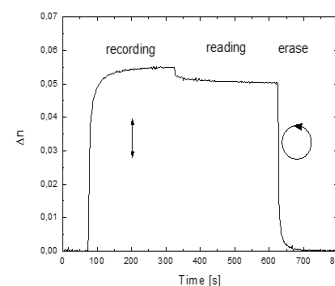
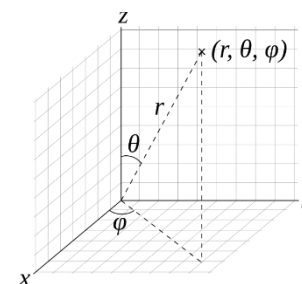
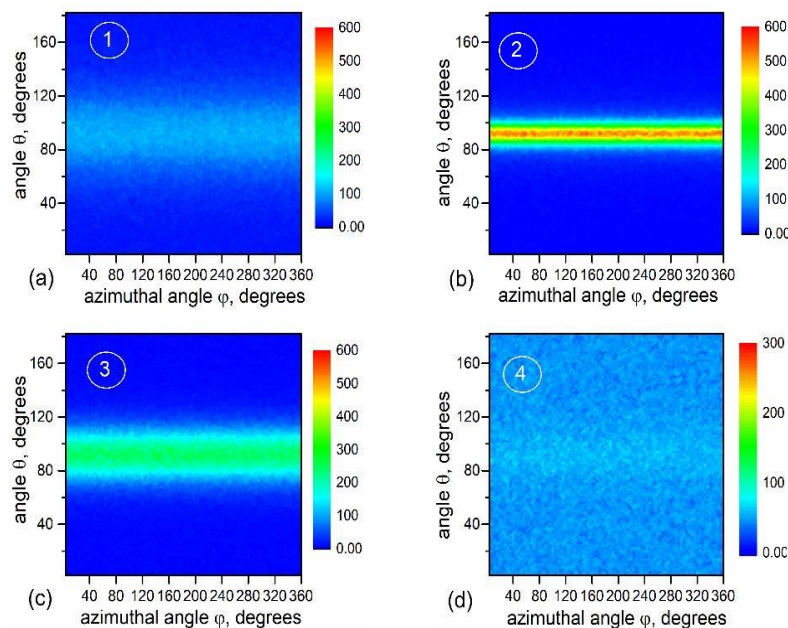
$P_{T,C}$ и η, η' - определят вероятностите за квантови добиви на преходите транс-цис и цис-транс;

τ_C - време на живот на цис състояние;

$R_{CT}^P, R_{TC}^P, R_{CT}^S$ - вероятности за преориентация $\Omega' \rightarrow \Omega$ на молекула при преход цис-транс, транс-цис и при спонтанна релаксация на цис състояние.



5.2. Монте Карло моделиране на кинетиките на двулъчепречупването в азобензени

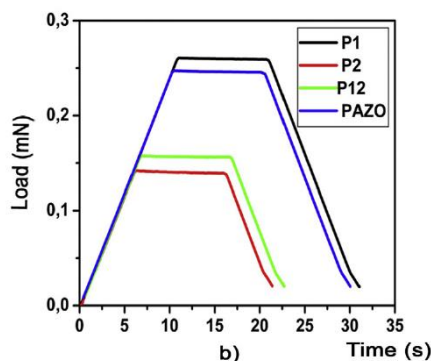
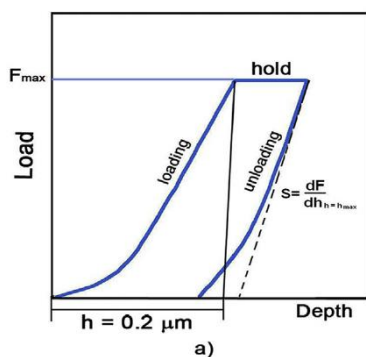


Еволюция на азимуталния ъгъл на азомолекулите. Ориентацията е спрямо направление на линейната поляризация на записващ лазер.

Сравнение на симулацията с реален експеримент: Алгоритъмът ни позволява да симулираме запис, релаксация и изтриване и е в добро съгласие с реални експериментални данни.

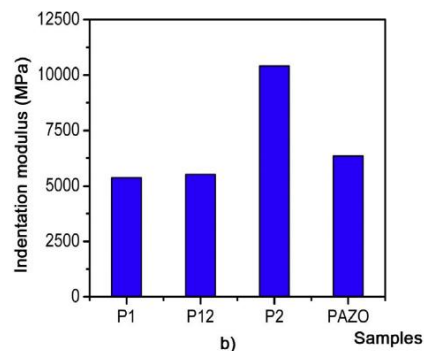
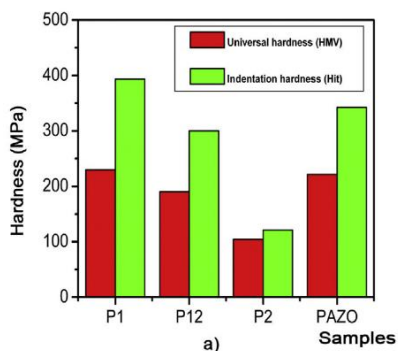


6.1. Изследване на механичните свойства на полимерите



а) индентационни криви, б) зависимост на натоварването от времето.

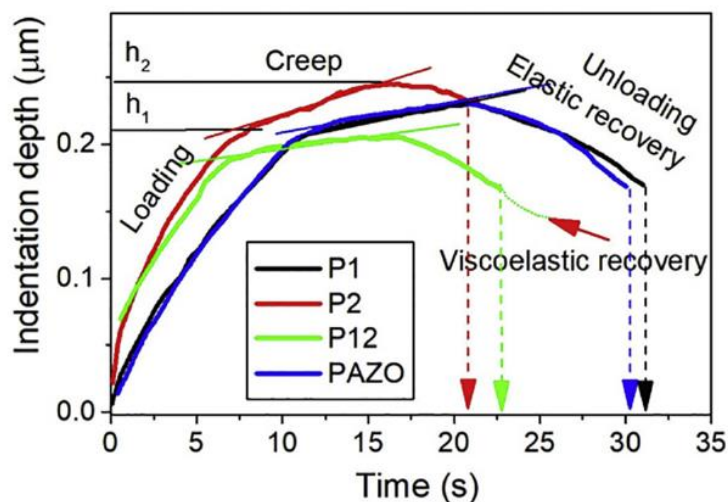
Всички тествани образци имат еластично-пластично поведение, като течнокристалния образец е най-пластичен. Той има най-малка твърдост от всички тествани образци. Тази разлика се обяснява с различната структура на азополимерите.



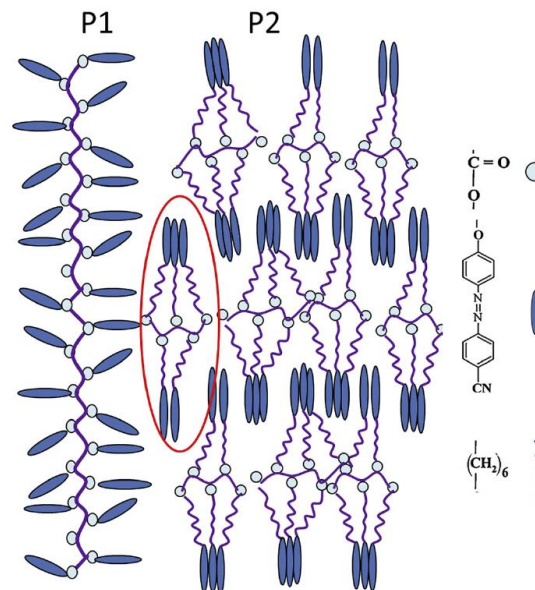
а) универсална твърдост (H_{MV}), индентационна твърдост (H_{it}) и б) еластичен индентационен модул E_{it} за тестваните образци.



6.2. Изследване на механичните свойства на полимерите



Промяна в дълбочината на вдлъбнатината по време на настоящия експеримент в режим на натоварване-задържане-разтоварване (плътни цветни линии); дълбочина на остатъчния отпечатък след отстраняване на индентора (пунктирни цветни линии);

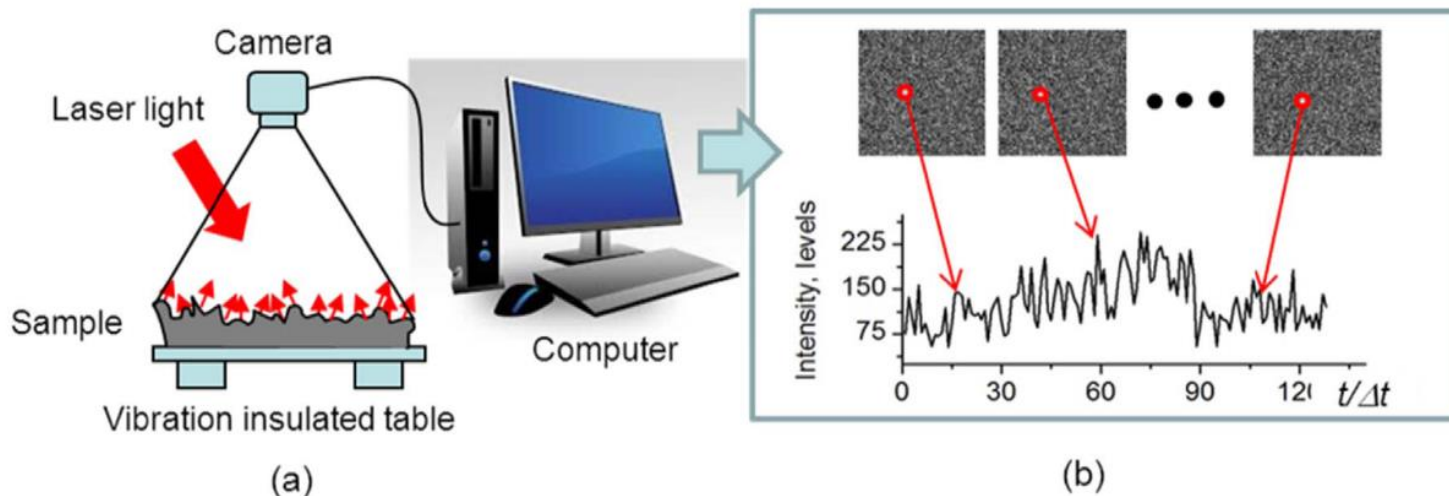


Двумерен стилизиран модел на молекулната структура на полимерите P1 и P2. С елипсата е означена една молекула на P2.

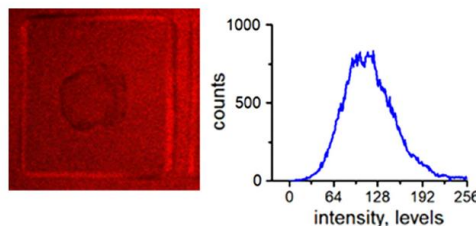


6.2. Проследяване на динамични процеси чрез динамичен спекъл анализ

Направен е мониторинг на процеса на съхнене на воден разтвор на полимер чрез динамичен спекъл анализ.



Експериментална схема за заснемане на динамичните спекъл изображения – а) и обработка на заснетите изображения – б)

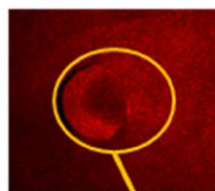


Спекъл изображение и разпределение на интензивността за полимерна капка върху стъклена подложка.

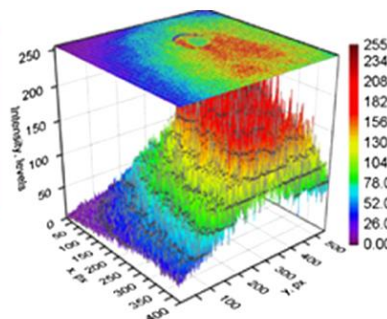


6.3. Проследяване на динамични процеси чрез динамичен спекъл анализ

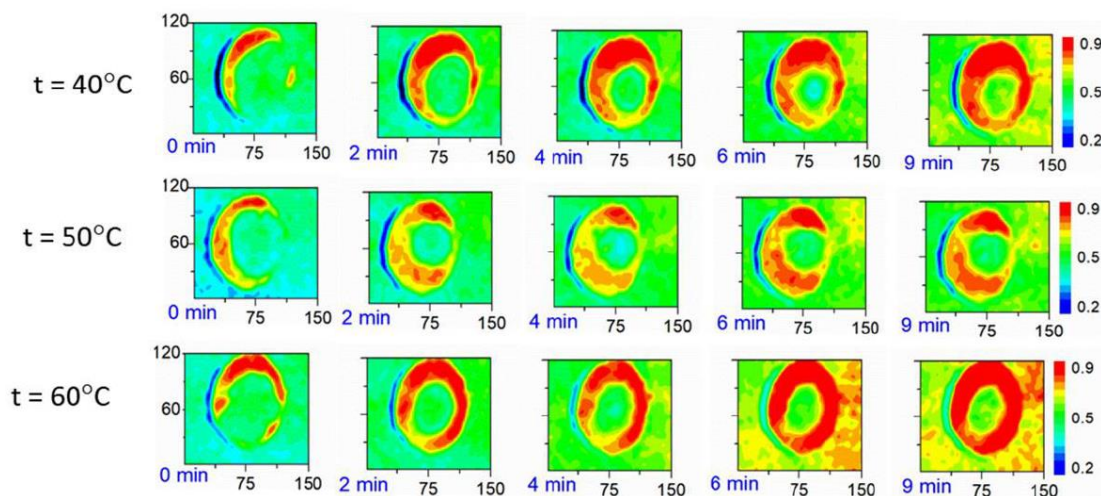
Спекъл изображение, показващо полимерна капка върху стъклена подложка, поставена върху термомасичка, осветена от He-Ne лазер.



Hot stage +
polymer droplet



3D разпределение на спекъл изображението и цветна контурна карта на интензивността.

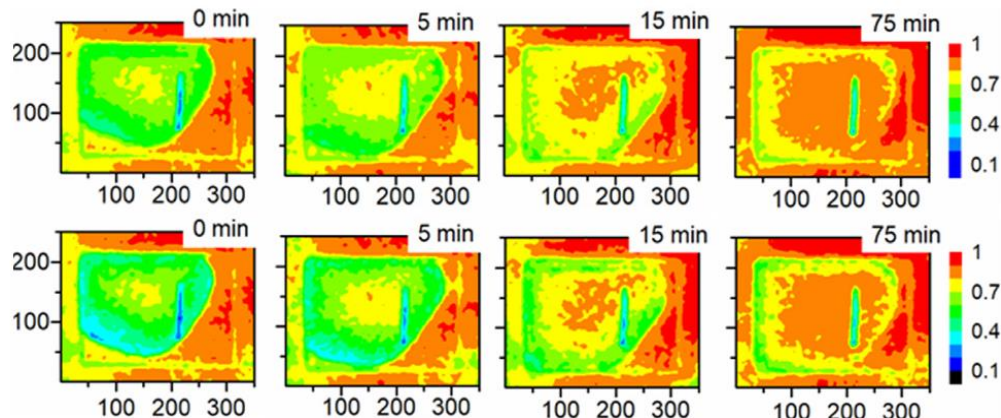


Карти на активността за воден разтвор на PAZO, като 2D разпределение на полярната корелационна функция (PCF) при различни температури и увеличаващо се времево изместване от началото на съхненето; Нулева активност съответства на стойност на PCF равна на 0.9.



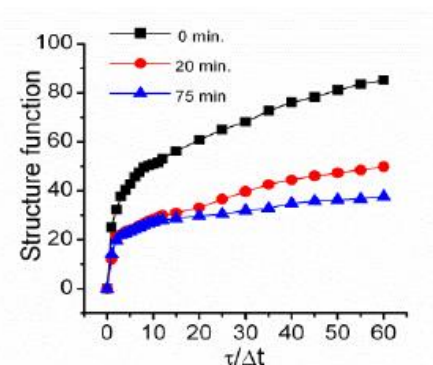
6.3. Проследяване на динамични процеси чрез динамичен спекъл анализ

За статистическо описание на наблюдаваните образци, ние използваме оценка на времевата структурна функция.



2D разпределение на полярна корелационна функция (PCF) при $r=15\Delta t$ (горен ред) и $r=30\Delta t$ (долен ред), при $N=256$ за полимерна капка върху стъклена подложка

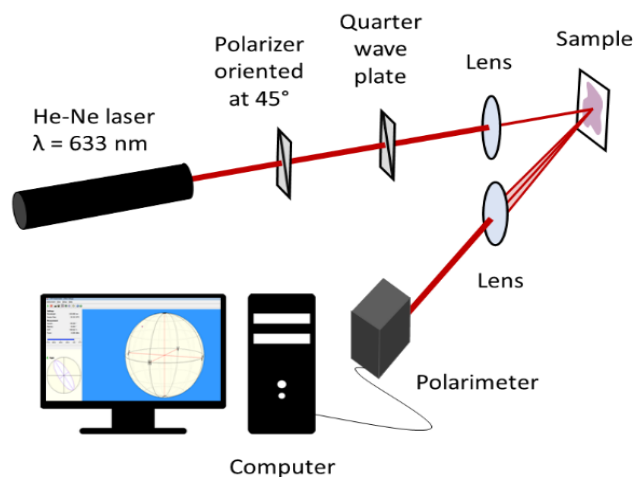
Времева структурна функция на флуктуациите на интензивността в центъра на капка от воден разтвор на PAZO за три времена.



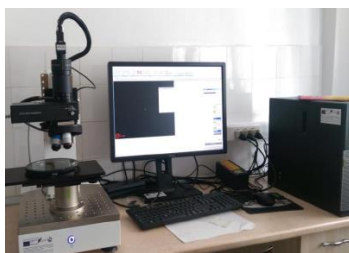
Получените двумерни карти на активностите на структурната функция за различни времена, показват ефективността на динамичния спекъл анализ за мониторинг на процеса на съхнене на воден разтвор на полимер.



7.1. Поляризационни методи за визуализация на промени в биологични тъкани



Оптическа схема за тъканна поляриметрия



Zeta 20 оптичен микроскоп

$$\theta = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{S_2}{S_1} \right)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sin^{-1} \left(\frac{S_3}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}} \right)$$

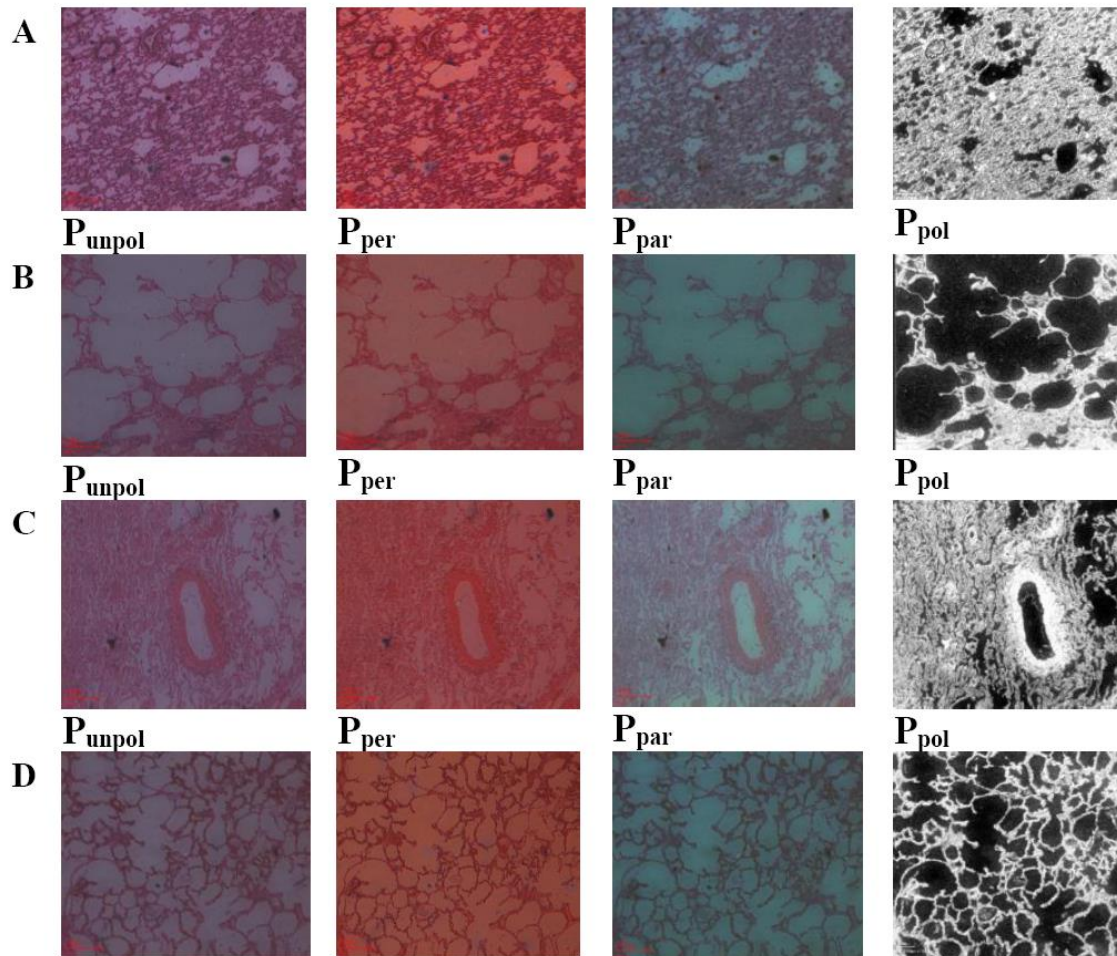
$$DOP = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0}$$

S_0, S_1, S_2, S_3 са параметрите на Стокс. θ е азимут, ε ъгъл на елиптичност, DOP е степента на поляризация.

$$P_{pol} = \frac{P_{par} - P_{per}}{P_{par} + P_{per}}$$



7.2. Поляризационни методи за визуализация на промени в биологични тъкани



А) нормална белодробна тъкан;

патологични промени в белодробна
тъкан причинени от:

В) антракоза,

С) туберкулоза,

Д) грипна пневмония.

неполяризирана светлина (P_{unpol})
светлина поляризирана на 90° (P_{per})
светлина поляризирана на 180° (P_{par})
реконструираното изображение (P_{pol})

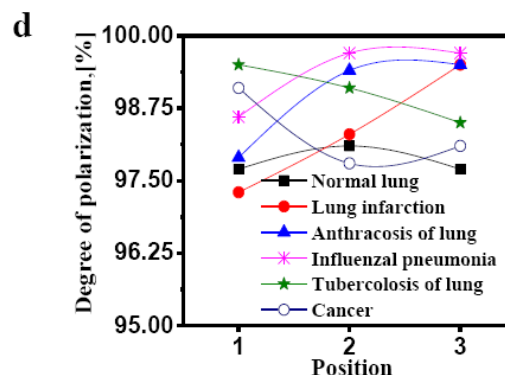
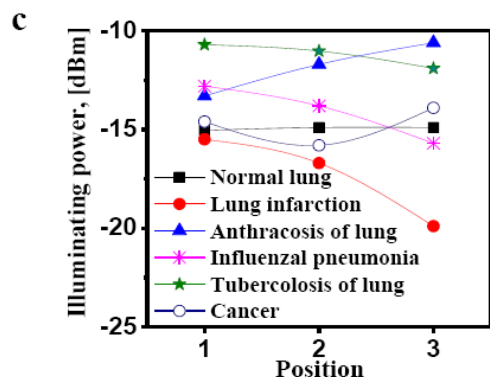
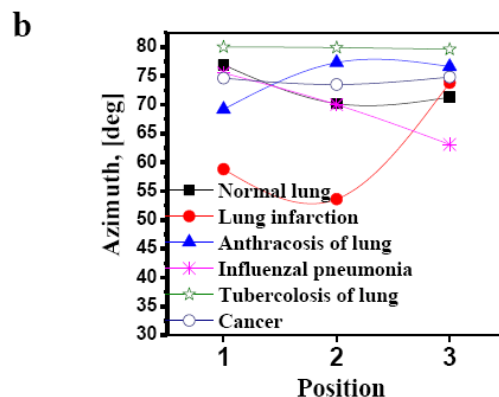
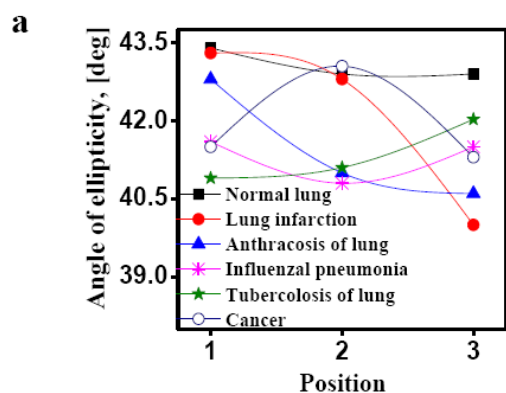
Дифузните алвеоларни увреждания,
некротичните епителни клетки,
хиперхроматичните ядра, наличието
на грануломи, антракотичните
пигменти и отложеният колаген са
по-ясно идентифицирани при
реконструираните изображения .



7.3. Поляризационни методи за визуализация на промени в биологични тъкани: поляриметрични измервания

Експериментални резултати от тъканно поляриметричните изследвания:

а) ъгъл на елиптичност; б) азимут; в) осветяваща мощност; д) степен на поляризация.



- а) при патологичните тъкани има по-голяма промяна в ъгъла на елиптичност след взаимодействие със светлината
- б) стойностите за всички образци са положителни и са между 52° и 80°.
- в) образците с патологии, освен един, разсейват по малко падащата светлина, тоест те са по-хомогенни, а мощността на лазерния лъч намалява по-малко отколкото при здравата тъкан.
- д) нормалната тъкан деполяризира светлината по-силно от образците с патологии.



Българска академия на науките
Институт по оптически материали и технологии
“Акад. Йордан Малиновски”



БЛАГОДАРЯ на всички колеги за упоритата работа!

БЛАГОДАРЯ за вниманието!

