

ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧЕСКИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ
„АКАД. Й. МАЛИНОВСКИ“

Автореферат
на дисертация
за присъждане на научно образователна степен „доктор“

Професионално направление: 4.1 „Физически науки“, Научна специалност:
„Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя“

**Тема: Оптични свойства и приложения на
нанокомпозитни материали на основата на азобензени**

Докторант:
Георги Емилов Матеев

Научни ръководители:

проф. д-р Димана Назърова

доц. д-р Лиан Неделчев

Научен консултант:

проф. дфн Елена Стойкова

СОФИЯ, 2022

Дисертацията е обсъдена и допусната до защита на заседание на Колоквиума на ИОМТ-БАН, състояло се на 22.02.2022 г.

Дисертацията се състои от увод и актуалност на тематиката, цел и задачи на дисертационния труд, 3 глави, заключения, основни приноси и декларация за оригиналност, списък на публикациите, включени в дисертацията, списък на използвани съкращения и библиография от общо 160 източника. Изложението съдържа 121 страници, 80 фигури и 13 таблици.

Защитата на дисертацията ще се състои на 27.05.2022 г. от 10:30 часа в Заседателната зала на блок 109 на ИОМТ-БАН на открито заседание на научно жури в състав:

Вътрешни членове:

1. доц. д-р Лиан Неделчев
2. доц. д-р Виолета Маджарова

Външни членове:

1. проф. д-р Пламен Петков – ХТМУ
2. проф. д-р Асен Пашов – ФзФ на СУ
3. проф. д-р Теменужка Йовчева – ПУ „Паисий Хилендарски“

Резервни членове:

1. доц. д-р Константин Ловчинов – ИОМТ-БАН
2. доц. д-р Иван Бодуров – ПУ „Паисий Хилендарски“

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в деловодството на ИОМТ – БАН, ул. „Акад. Г. Бончев“, бл. 109.

Списък на използваните съкращения и означения:

$\Delta\theta$ – Завъртане на азимута

Δn – Двулъчепречупване

Δn_{lin} – Линейно двулъчепречупване

Δn_{max} – Максимално двулъчепречупване

Δn_{cir} – Кръгово двулъчепречупване

Λ_g – Период на повърхностна решетка

λ – Дължина на вълната

τ – Време на отклик

DE – Дифракционна ефективност

DE_{+1} , DE_{-1} , DE_0 – Дифракционни ефективности на +1, -1 и нулевия порядък

e_{in} – Входна елиптичност

h – Височина на повърхностния релеф

CuL – съкращение за обозначаване на нанокomпозитни образци, съдържащи азополимера PAZO и дотирани с различни концентрации от биологично активни метални комплекси на основата на двукратно йонизирани **медни** йони

NiL – съкращение за обозначаване на нанокomпозитни образци, съдържащи азополимера PAZO и дотирани с различни концентрации от биологично активни метални комплекси на основата на двукратно йонизирани **никелови** йони

PAZO – аморфен азополимер, пълно наименование poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt]

НЧ – Наночастици

ПДР – поляризационна дифракционна решетка

УВОД

Проучването на свойствата на поляризационния запис, както и неговите приложения, е едно от перспективните направления в съвременната фотоника. За разлика от традиционната холография, в поляризационната холография ние регистрираме не само интензитетите и фазата на входните снопове, но и тяхната поляризация. Това изисква средата, в която е записано резултантното поле да е поляризационно чувствителна.

Има няколко причини, които правят този тип холография привлекателен обект за изследвания: Оптичните елементи, изработени чрез методите на поляризационната холография са ахроматични, т. е. могат да се използват не само за фиксирана дължина на вълната, а в широк спектрален диапазон; теоретично е възможно да се достигне 100% дифракционна ефективност; възможно е да се изработят поляризационно-зависими оптични елементи.

Целта на изследването е да се установи влиянието на внедряването на наночастици в азополимера PAZO върху фотоанизотропните му свойства и намиране на оптимални условия за подобряване на фотоанизотропния отклик, както и да се моделира процеса.

Основните задачи са:

1. Установяване на параметрите на двулъчепречупването (Δn), а също така и на дифракционната ефективност (DE) и повърхностния релеф при запис на поляризационни решетки в нанокомпозитни среди, съдържащи наночастици (НЧ) с различен химичен състав и оптични свойства:

- композити от PAZO и НЧ от титанов диоксид – изследване на влиянието на разтворителя и търсене на методи за подобряване фотоанизотропните качества на слоевете след отлагане, напр. чрез термично третиране;
- композити от PAZO и гъотитни нанопръчици – изследване на влиянието на формата на наночастиците;
- композити от PAZO и метални комплекси с биологично-активни компоненти;
- композити от PAZO и НЧ от цинков оксид – търсене на нови методи за синтезиране на нанокомпозити, напр. чрез електро разпръскване;
- композити от PAZO и златни НЧ с различни диаметри – изследване на влиянието на големината на НЧ.

2. Изследване на хиралните свойства на нанокомпозити от PAZO и НЧ от титанов диоксид.

3. Монте-Карло моделиране на процеса на фотоиндуцираното двулъчепречупване.

Структура на дисертационния труд

В първа глава е направен основен обзор на тематиката. Проследява се развитието на поляризационната холография и установяването на основните процеси, протичащи в азополимерите – индуциране на двулъчепречупване с поляризирана светлина, създаване на хирални структури, създаване на поляризационни дифракционни решетки и образуване на повърхностен релеф [1-5]. Разглежда се еволюцията на идеите и се демонстрират различните приложения, предложени през годините. Прави се също кратък преглед на нанотехнологиите – какво представляват наночастиците и различните методи за синтезиране на наночастици и на тънки нанокomпозитни слоеве. Накратко са представени и основните методи за характеризиране на различни материали на микро- и нано- ниво – атомно-силова микроскопия (AFM), сканираща електронна микроскопия (SEM), трансмисионна електронна микроскопия (TEM), рентгенова дифракция (XRD), динамично разсейване на светлината (DLS) и др.

Във втора глава са представени резултатите от проведените експерименти, свързани с линейното и кръгово двулъчепречупване (Δn_{lin} и Δn_{cir}) в азополимер-съдържащи нанокomпозити. Разглежда се отлагането на тънки нанокomпозитни слоеве от PAZO при различни концентрации от НЧ с различен химичен състав – титанов диоксид, гъотитни нанопръчици, биологично активни метални комплекси, цинков оксид, златни НЧ с размери 10, 20, 30, 40 и 50 nm. В тази глава се докладва и разработването на успешен числен алгоритъм за описване на процесите на фотоиндуцираното линейно двулъчепречупване в азополимер PAZO.

В трета глава се разглежда холографския запис на поляризационни дифракционни решетки в слоеве с НЧ от титанов диоксид, гъотитни нанопръчици, биологично активни метални комплекси и златни НЧ с различни размери. Изследва се получената дифракционна ефективност в различните порядъци и нейните параметри и височината и периода на генерирания повърхностен релеф.

В заключението са изложени направените изводи от проведените изследвания и са формулирани приносите на дисертационния труд.

Глава 1. Поляризационен запис в азоматериали и нанокомпозити (Литературен обзор).

Типичен пример за клас органични вещества, в които при облъчване със светлина се индуцира значителна анизотропия, са *азобагрилата* и *азополимерите*. Тези материали са обект на множество изследвания през последните години поради възможността да се използват като среда за поляризационен запис [1, 6-11]. Химичната структура на тези вещества се характеризира с двойна азотна връзка, свързваща две ароматни ядра.

Установено е, че азобензените хромофори притежават две пространствени конфигурации, наричани *транс* и *цис*. Енергетично погледнато *транс* формата е по-изгодната, т. е. азобензеновата група се намира с най-голяма вероятност в *транс* състояние. При облъчване със светлина от диапазона на поглъщане на полимера, обаче, е възможно азобензеновата група да премине в *цис* състояние. Наблюдава се следната последователност от процеси: $S_{trans}^0 \rightarrow S_{trans}^* \rightarrow T_{trans}^* \rightarrow T_{cis}^0 \rightarrow S_{cis}^0$.

През 1984 година за първи път е описан високоефективен ($DE > 35\%$) и в същото време обратим поляризационен холографски запис в полимерна матрица, съдържаща азобагрило – Метил–Оранж в матрица от поливинил алкохол (МО/ПВА) [1]. В тази вече класическа работа е използван аргонов лазер с дължина на вълната 488 nm, който инициира горе описаните процеси на *транс-цис-транс* изомеризация и преориентация на молекулите. При това се индуцира фотоанизотропия, отчитана с пробен лазер при $\lambda = 633$ nm. Публикуваните резултати предизвикват значителен интерес и от този момент до сега се появяват редица работи, посветени на теоретично обяснение на процесите и механизмите за индуциране на фотоанизотропия, а също така и на възможните приложения на наблюдаваните ефекти [2, 6-8, 12-14]. Изследват се Δn_{lin} , Δn_{cir} , индуцирането на повърхностен релеф и много други.

Освен обзора на фотоанизотропните свойства на азоматериалите в първа глава се разглеждат математическите апарати за описание на поляризацията на светлината [15-16], основните параметри на линейното и кръговото двулъчепречупване, експерименталните методи за измерване на Δn . Описват се също и подходите за синтез на наночастици, както и методите за отлагане и характеризиране на тънки слоеве [17-18].

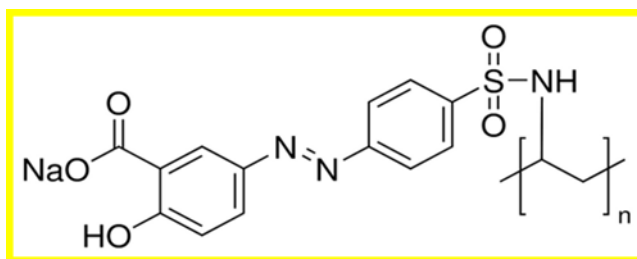
Глава 2. Фотоиндуцирано двулъчепречупване в азополимерни нанокомпозити

В тази глава се представят основните експериментални методи и получените резултати, свързани с параметрите на Δn в нанокомпозитни слоеве на основата на азополимера PAZO, дотиран с различни по химичен състав (титанов диоксид, гьотит, злато и др.), размер (между 10 и 150 nm) и форма (пръчици, сфери) НЧ. Това съответства на основната цел на дисертацията, а именно подобряване на фотоанизотропните свойства на азополимери, което се осъществява чрез внедряване на наночастици. Първо ще опиша използваните в дисертацията методи за отлагане на тънки нанокомпозитни слоеве.

2.1. Използвани методи за подготовка на слоевете.

2.1.1 Центрофужно отлагане.

Основният метод за отлагане на слоеве, използван в настоящата работа е центрофужното отлагане (spin-coating). Този метод се отличава с няколко предимства – това е бърз, удобен и достатъчно ефективен метод. Получените слоеве са с много добро оптично качество и равномерна дебелина. Не се изискват скъпи консумативи – единствено използваните изходни вещества плюс разтворител и стъклена подложка. Чрез вариране на оборотите на центрофугата, както и на концентрацията на разтвора, може да се влияе върху изходната дебелина на слоя, която би могла да е от по-малко от 50 nm до няколко микрона. Азополимерът, използван в настоящата работа, е poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzene sulfonamido] -1,2-ethanediyl, sodium salt], закупен от Sigma-Aldrich, който за краткост означаваме като PAZO. Химичната му структура е показана на Фиг. 2.1.



Фиг. 2.1. Химична структура на азополимер PAZO.

В [19] е изследвана зависимостта на дебелината на тънки слоеве от азополимер PAZO от концентрацията на разтвора при 1500 rpm. За отлагането на слоеве с определена дебелина е необходимо прецизното измерване на определено количество от полимера и разтварянето му в точно определено количество от даден разтворител. Използвани са два различни разтворителя – вода и метанол.

Добавянето на наночастици води до усложняване на процедурата по отлагане на слой. Трябва да се направи точно предварително пресмятане какви тегловни концентрации на наночастиците спрямо азополимера желаем да постигнем и при каква дебелина на слоя. Обикновено, концентрациите са между 0 и 10 wt % (тегловни процента). Процедурата за получаване на нанокомпозитни слоеве е следната: Разтваря се определено количество от полимера в даден разтворител. За по-ефективното разтваряне използваме магнитната бъркалка при 1700 rpm, като при нужда разтворът се загрява до 50-60°C. Същевременно се подготвя суспензия от същия разтворител с определено количество НЧ. За получаване на хомогенна суспензия и за избягване на агрегирането на НЧ се прилага третиране в ултразвукова вана на честота 37 kHz при стайна температура. Към разтвора на полимера се добавя част от суспензията и след хомогенизиране в ултразвукова вана получаваме изходния материал за отлагане на тънък слой върху стъклена подложка (BK7). След нанасянето на суспензията върху подложката, цялата система се центрофугира при определени обороти за определено време. По този начин се постигат всички желани изходни концентрации със задоволителна точност и се получава слой с предварително зададена дебелина.

2.1.2 Дотиране на наночастици с електроразпръскване.

Освен чрез директно центрофужно отлагане на вече готова течна нанокомпозитна суспензия, беше приложен и втори алтернативен метод за дотиране на тънък слой PAZO с НЧ – чрез технологията на електроразпръскването. В този случай първо се отлага серия тънки слоеве от азополимер PAZO без НЧ, а самите НЧ (от цинков оксид) се добавят впоследствие с инжектиране в готовите слоеве чрез електроразпръскване. Процесът на дотиране с НЧ протича при достигнати 300°C на стъклената подложка. Тук, за разлика от метода с директното центрофужно нанасяне, различните концентрации на НЧ бяха осигурени чрез различното време на електроразпръскване в диапазона от 60 s до 600 s.

2.1.3 Термично третиране на слоеве

След получаването на нанокомпозитни слоеве на базата на азополимер, дотирани с различни тегловни концентрации от НЧ, образците са готови за провеждане на оптични експерименти. Все пак е възможно преди да започнат същинските оптични експерименти, слоевете да бъдат допълнително третирани с цел да се подобрят техните оптични свойства.

Един от тези подходи е термичното третиране на слоевете. Полимерът PAZO може да бъде нагряван до около 250-300°C, преди да започнат необратими дегенеративни процеси в него [20]. Затова в отделен експеримент една серия образци, отложени от воден разтвор на PAZO и дотирани с НЧ от TiO_2 , бяха нагрявани за един час при температура 200°C. След нагряването и последващото охлаждане на образците до стайна

температура, слоевете имаха видимо променен външен вид, самият им *цвят* беше променен. Това поставя въпроса дали ще се подобри Δn след такова термично третиране и ако да, защо. В следващия раздел ще се разгледа този въпрос по-подробно.

2.1.4 Методи за характеризиране на използваните материали и тънки слоеве от нанокomпозити

В този раздел е направен преглед на основните методи, използвани в дисертацията, за характеризиране на използваните компоненти и получените тънки нанокomпозитни слоеве. Тези методи включват:

1. Измерване на спектрите на пропускане/поглъщане чрез спектрофотометър CARY05;

2. Определяне на дебелината на слоевете чрез профилометър (Talystep), уред за оптично измерване на дебелини (Filmetrics), както и на базата на спектъра на поглъщане;

3. Определяне на разпределението на НЧ в слоевете посредством трансмисионна електронна микроскопия (TEM) и сканираща електронна микроскопия (SEM);

4. Изследване на разпределението по размер на НЧ в суспензията посредством апаратура за динамично разсейване на светлината (DLS);

5. Изследване на повърхността на тънки слоеве с атомно-силова микроскопия (AFM).

2.1.5 Нанокomпозитни слоеве, използвани за оптични изследвания.

В експериментите, представени в дисертацията, са използвани общо 61 различни нанокomпозитни образци PAZO с различни НЧ. Като разтворители са ползвани вода и метанол. Образците с НЧ от TiO_2 бяха отложени с концентрации от 0 до 10 wt %. Тези образци са преминали и термична обработка – 1 час при 200°C . Образците с НЧ от гъотит имаха концентрация от 0 до 15 wt %. Образците с биологично активни метални комплекси (NiL и CuL) бяха с концентрации 0, 1, 2 и 5 wt %. Бяха изследвани и образци със златни НЧ с различни размери 10, 20, 30, 40 и 50 nm при относителни концентрации 0, 1, 2, 3, 4 и 16 а.у. (направена е оценката, че 1 а.у. отговаря приблизително на 0,015 wt %). Представени са и две серии от образци с НЧ от цинков оксид. При първата серия образци дотирането с НЧ беше получено с технологията на електроразпръскването, което варираше за отделните образци от 30 секунди до 10 минути. Във втората серия образци бе използвано центрофужно отлагане на слоеве с концентрации 0, 5 и 10 wt % НЧ. Тези образци участваха в изследванията на динамичните спектрални характеристики на Δn .

2.2 Схеми за измерване на линейното двулъчепречупване (Δn_{lin})

След като слоевете са отложени и охарактеризирани, следващата стъпка е индуциране и измерване на Δn_{lin} . За почти всички изследвания в дисертацията е използвана класическата схема с поляриметър. При тази схема лъчението от напмпващ лазер (в настоящия случай с $\lambda = 442$ nm, а интензитет на лъчението върху образца е 400 mW/cm^2) преминава през вертикален поляризатор преди да облъчи образца под малък ъгъл. В облъчваната област преминава и пробното лъчение (635 nm), след което попада в поляриметър, чрез който се измерват параметрите на Стокс.

Схемата с поляриметър е използвана за всички измервания в следващата секция 2.3 с изключение на измерванията на слоевете PAZO, дотирани с гъотитни НЧ и на изследванията на спектралната зависимост на Δn_{lin} (раздел 2.3.7). При експериментите с гъотитни НЧ е използвана схема с два кръстосани поляризатора преди и след образца и измерител на мощност вместо поляриметър. Като напмпващ лазер тук е използван DPSS лазер с $\lambda = 473$ nm, а като източник на пробно лъчение е използван хелий-неонов лазер ($\lambda = 632,8$ nm). Схемата за измерването на спектралната зависимост на Δn_{lin} ще бъде разгледана в съответната секция.

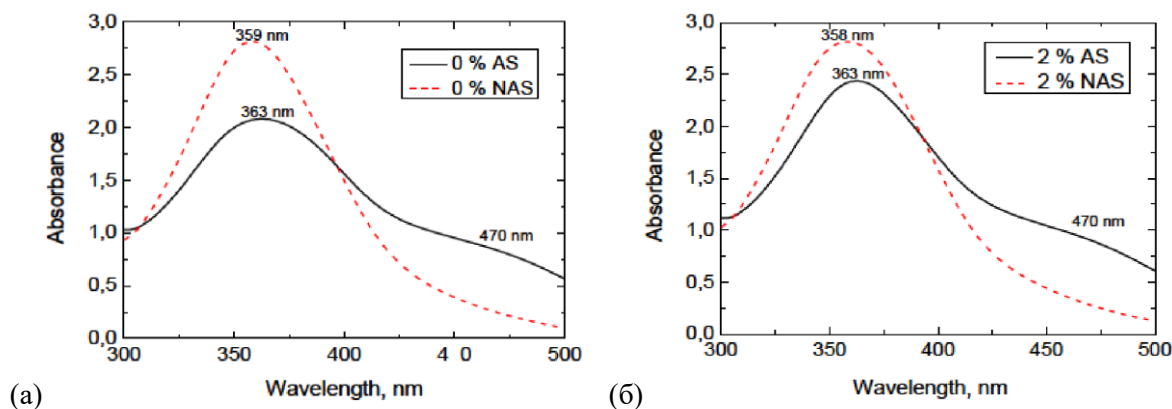
2.3 Параметри на Δn_{lin} за различните серии от нанокomпозитни образци

2.3.1 Фотоанизотропни нанокomпозити, съдържащи TiO_2 наночастици

Първите резултати за параметрите на Δn_{lin} , които ще бъдат представени, са за образци, дотирани с НЧ от TiO_2 . Мотивацията за този избор беше следната: една от хипотезите за причината за подобряване на Δn вследствие от дотирането с НЧ е поради разсейването на светлината от НЧ. То създава възможност напмпващото лъчение да достигне и до азохромофорите, ориентирани перпендикулярно на повърхността на слоя. Така те също участват в процеса на формиране на Δn , което води до увеличаване на неговата стойност. За да има разсейване е необходима по-голяма разлика в показателите на пречупване между НЧ и азополимера и такава наистина има при избраните материали (показателят на пречупване за PAZO е приблизително 1,6, докато за НЧ е приблизително 2,5). С TiO_2 НЧ бяха подготвени нанокomпозитни образци, както с употребата на разтворител вода, така и с разтворител метанол. Отделно беше проведен експеримент, както беше споменато в раздел 2.1.3 – нагряване на образци в продължение на 1 час при температура 200°C . Съответно бе определено максималното двулъчепречупване (Δn_{max}) преди и след термичната обработка.

2.3.1.1 Образци, отложени при използване на вода като разтворител

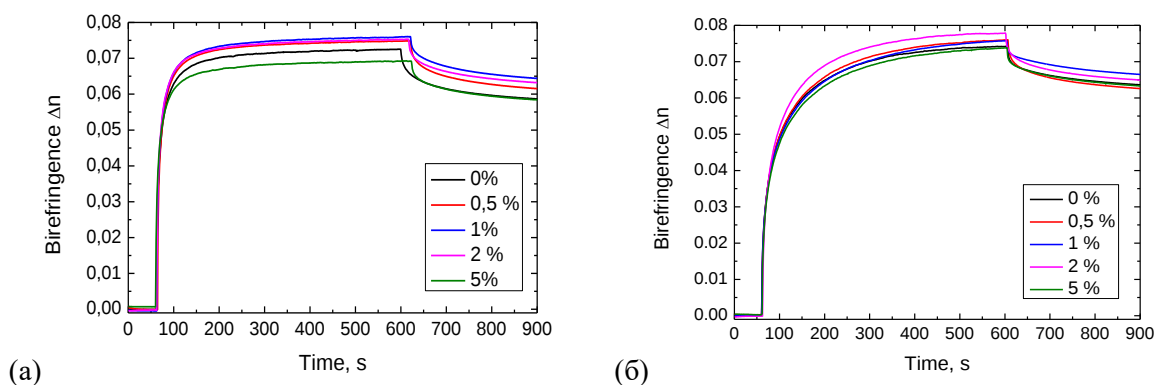
Ще разгледам първо образците отложени при използване на разтворител вода. Бяха подготвени образци с концентрации 0, 0,5, 1, 2, 5 и 10 wt % на НЧ спрямо азополимера PAZO.



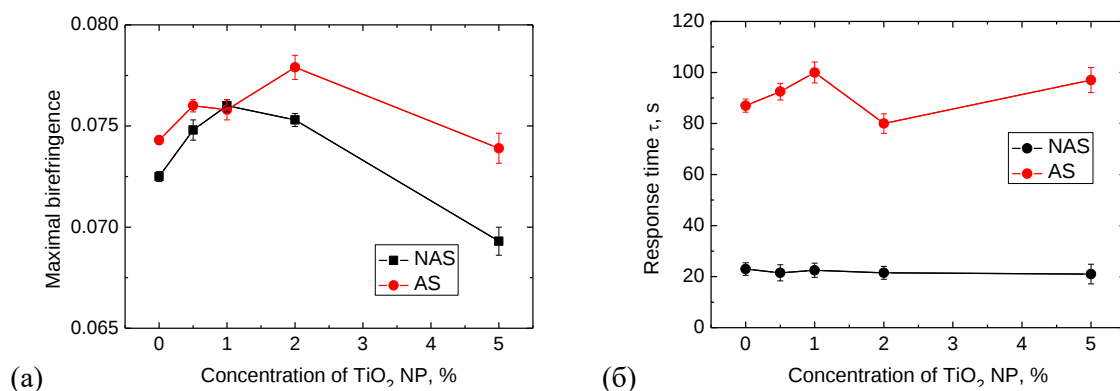
Фиг. 2.12. Спектри на поглъщане за недотиран (а) и за дотиран с 2 wt % НЧ (б) образец преди и след термична обработка. На графиките термично обработените слоеве са обозначени с AS (annealed samples), а необработените с NAS (not annealed samples).

Бе установено, че дебелините са в диапазона 450-550 nm. Спектрите на поглъщане показаха изменение преди и след термичната обработка (фиг. 2.12), както за недотирания образец, така и за образците с НЧ (батохромен и хипохромен ефекти), а на фиг. 2.13 са показани кинетиките на Δn_{lin} за всички образци (без 10 wt %, който дава значително по-ниски стойности в резултат на влошеното оптично качество) преди и след термичната обработка.

Експериментите протичат по следния начин: 1 минута измерване на фона – през образца преминава само пробното лъчение. След една минута се включва напompващият лазер и записът започва. Той трае 9 минути за всички образци, което е достатъчно за достигане на насищане. След това напompващият лазер се изключва и започва релаксацията. При релаксацията част от записа се изтрива, но по-голямата част (около 85%) се запазва.



Фиг. 2.13. Кинетики на Δn_{lin} за образците с TiO_2 наночастици (разтворител вода) преди (а) и след термичната обработка (б).



Фиг. 2.14. (а) Зависимости на Δn_{max} от концентрацията на НЧ преди (NAS) и след (AS) термична обработка. (б) Зависимости на времето на отклик (τ) от концентрацията отново преди и след термичната обработка.

Зависимостите на основните параметри на Δn_{lin} от концентрацията на НЧ са представени графично на фиг. 2.14. Анализът на резултатите води до следните изводи:

А) Наличието на НЧ води до слабо увеличение на Δn_{max} при ниски концентрации, както в случая преди, така и след термичната обработка. При по-високи концентрации оптичното качество на слоевете се влошава и това води до намаляване на резултатите. В случая с термично нетретираните образци максимумът е при 1% концентрация на НЧ, а след термичната обработка максимумът вече е при 2% концентрация.

Б) Термичното третиране води до нарастване на Δn_{lin} за всички образци.

В) В резултат от термичната обработка, τ значително се увеличава (около 4-5 пъти).

2.3.1.2 Образци, отложени при използване на метанол като разтворител

След образците, отложени с използване на разтворител вода, беше направена нова серия образци с метанол като разтворител. Бяха отложени образци с концентрация на НЧ по отношение на азополимера 0, 1, 2 и 3 wt %. Дебелините на образците са в диапазона 660-800 nm. Както и за образците, получени с разтворител вода, бяха направени измервания на Δn_{lin} преди и след термична обработка, но в този случай нагряването не доведе до промени в спектрите, както и впоследствие на стойностите на Δn_{max} . Най-високият резултат е получен при концентрация на наночастиците 3 wt %. Резултатите за Δn_{lin} тук са малко по-високи от същите резултати при образците, използващи вода като разтворител преди термичната обработка и на практика съвпадат с резултатите за същите образци след нея.

Обобщените резултати са показани в таблица 2.2. Дадени са Δn_{max} , τ и остатъчното двулъчепречупване R , изразено в проценти спрямо максималното, както за образците получени с разтворител вода, така и за

тези с разтворител метанол. С червен цвят са означени стойностите за температурно обработените слоеве.

Табл. 2.2. Обобщени резултати за параметрите на фотоиндуцираното двулъчепречупване ($\Delta n_{\max}$, τ и R) за нанокompозити с TiO_2 НЧ.

№	концентрация, wt %	разтворител	$\Delta n_{\max}$	τ , s	R , %
1	0	вода	0,0725 0,0743	23 87	81,0 85,6
2	0,5	вода	0,0748 0,0760	21,5 92,5	82,2 82,4
3	1	вода	0,0760 0,0758	22,5 100	84,7 87,7
4	2	вода	0,0753 0,0779	21,5 80	83,9 83,3
5	5	вода	0,0693 0,0739	21 97	84,3 85,7
6	10	вода	0,0620 0,0680	21 95	81,2 83,5
7	0	метанол	0,0757	8,3	81,4
8	1	метанол	0,0751	9,7	79,2
9	2	метанол	0,0753	17,0	80,5
10	3	метанол	0,0795	9,5	85,6

2.3.2 Фотоанизотропни нанокompозити, съдържащи гъотитни ($\alpha\text{-FeOOH}$) нанопръчици

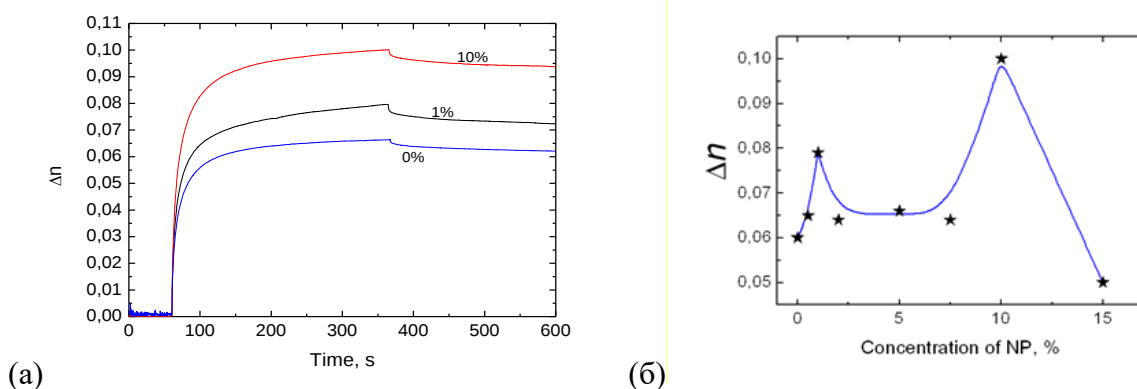
Основната идея на това изследване беше да се определи влиянието на формата на НЧ върху оптичните свойства на съдържащите ги нанокompозитни среди. Всички останали НЧ, които сме използвали в рамките на дисертацията са с форма близка до сферична. Тук за първи път използвахме нанопръчици с отношение 10:1 между двата им характерни размера (150:15 nm). Бяха отложени слоеве с концентрации 0, 0,5, 1, 2, 5, 7,5, 10 и 15 wt %. Като разтворител беше използвана дейонизирана вода и след центрофужно отлагане при 1500 rpm дебелините на всички образци дебелини бяха измерени в диапазона 400-500 nm.

За определяне на $\Delta n_{\max}$ беше използвана схема с измерител на мощност и два кръстосани поляризатора преди и след образца, ориентирани под $\pm 45^\circ$. За напompващ лазер беше използван твърдотелен лазер с $\lambda = 473$ nm, а за пробен – хелий-неонов лазер. Интензитетът на напompващото лъчение беше приблизително 400 mW/cm². Δn може да се определя в реално време като се използва формулата

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \sin^{-1} \sqrt{\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}}, \quad (2.1)$$

където с $I_{\perp}$ се означава сигналът, получен от измерителя на мощност по време на облъчването и релаксацията на образца и след като е определена преди началото на записа стойността на интензитета на пробното лъчение при успоредни поляризатори $I_{\parallel}$. Резултатите са представени на фигура 2.9(a).

При анализа на зависимостта на Δn от концентрацията на НЧ, показана на фиг. 2.17(б), за първи път до колкото на автора е известно, се наблюдава наличие на два пика. Двата пика се наблюдават при 1 и при 10 wt %, като особено чувствително е увеличението при 10 wt % – с над 50%, достигайки до $\Delta n_{\max} = 0,1$. Това необичайно поведение авторът обяснява именно с използването на НЧ с два характерни размера. Също така авторът счита, че по-големият пик на Δn е свързан с по-малкия от двата характерни размера на нанопръчиците – 15 nm, а пикът при 1 wt % с по-големия размер – 150 nm. При образца с 15 wt % вече се наблюдава влошено оптично качество и Δn намалява под стойността на недотираните образци.



Фиг. 2.17. (а) кинетики на Δn за три образца PAZO с 0, 1 и 10 wt % гъотитни нанопръчици. (б) зависимост на $\Delta n_{\max}$ от концентрацията на нанопръчиците.

2.3.3. Фотоанизотропни нанокомпозиции, съдържащи наночастици от ZnO, дотирани чрез електроразпръскване.

Бяха отложени 8 образца PAZO с дебелини в диапазона 125-180 nm. Времето за електроразпръскването за отделните образци варираше от 0 до 10 минути. Слоевете в този експеримент са по-тънки от останалите, за да се гарантира равномерно дотиране с наночастици по дебелината на слоя.

За измерването на Δn беше използвана схема с поляризатор. Анализът на данните показва, че най-високите резултати са получени за образците при 90 секунди електроразпръскване. При по-големи времена оптичното качество на слоевете се влошава и $\Delta n_{\max}$ намалява.

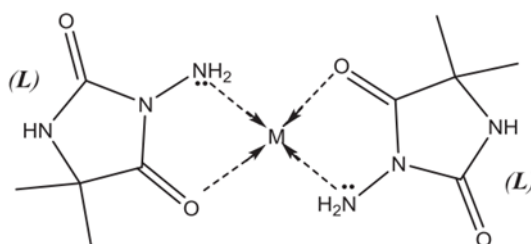
Максималната измерена стойност на Δn е 0,083, което е с над 25% увеличение спрямо недотираните образци. Резултатите са обобщени в следващата таблица.

Табл. 2.4. Обобщени резултати за достигнатото $\Delta n_{\max}$ за нанокомпозити с ZnO наночастици, добавени чрез електроразпръскване.

№	Време за електро разпръскване, s	d , nm	$\Delta n_{\max}$
1	0	125	0,066
2	60	160	0,071
3	90	160	0,083
4	120	130	0,077
5	240	170	0,051
6	360	160	0,054
7	480	170	0,045
8	600	170	0,053

2.3.4. Фотоанизотропни нанокомпозити, съдържащи биологично активни метални комплекси (БАМК)

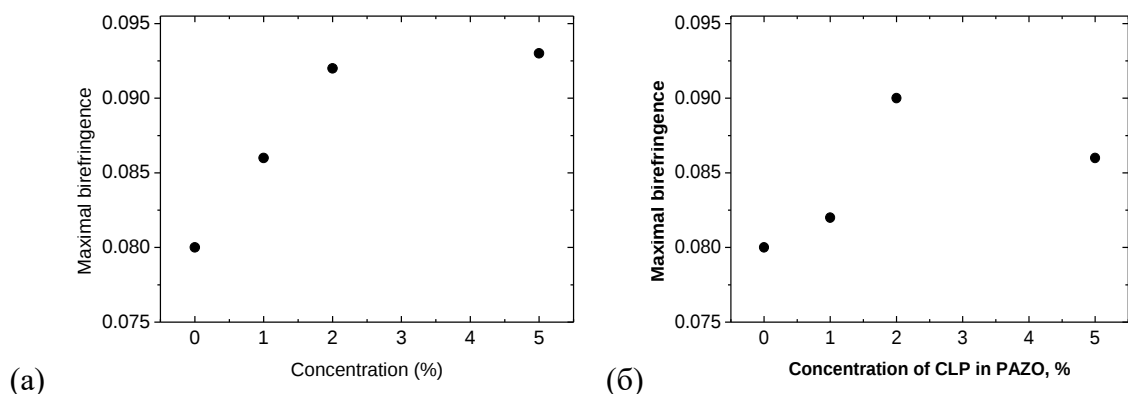
Много беше интересна мотивировката за започването на експерименти със следващите частици – биологично активни метални комплекси. Два вида от тези комплекси бяха синтезирани от колеги от ХТМУ. Структурата им е показана на фиг. 2.20, като и в двата комплекса се използват двукратно йонизирани метални йони – в единия случай никелови, а в другия случай медни. Тези йони се свързват със сложната структура, която на фигурата е означена като L. За краткост от тук нататък комплексите на основата на никелови йони ще се означават като NiL, а на основата на медните йони – CuL.



$M = Cu^{2+}$ или Ni^{2+} , $(L) = (3\text{-amino-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dione})$

Фиг. 2.20. Структура на комплексите, разгледани в настоящата секция

Идеята, с която започнах тези експерименти беше следната: да се използват нанокомпозитни системи от PAZO с тези комплекси като преносители на лекарствени агенти, които се активират по оптичен път с поляризирана светлина. Бяха отложени 7 слоя: по три слоя с различна концентрация: 1, 2 и 5 wt % както с NiL, така и с CuL, както и един слой от PAZO без частици. Като разтворител беше използван метанол, а дебелината на образците беше измерена в диапазона 650 – 800 nm.

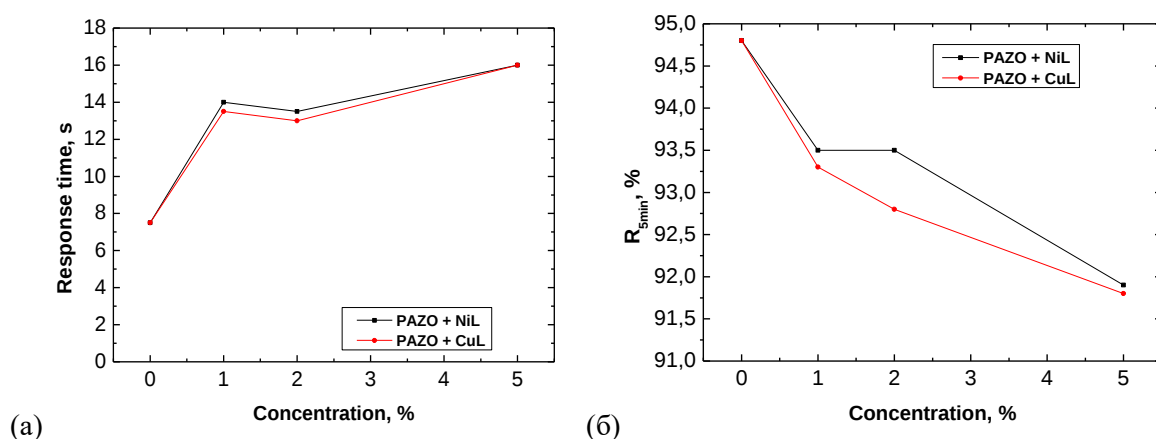


Фиг. 2.22. Зависимост на максималното двулъчепречупване (а) от концентрацията на частиците NiL в PAZO и (б) от концентрацията на частиците CuL в PAZO.

За да се провери осъществимостта на идеята за употребата на тези системи като преносители на лекарствени агенти, трябваше да се направи сравнение между спектрите на поглъщане преди и след облъчване с поляризирана светлина. Самото облъчване позволява измерване на Δn , както за всички останали серии образци. За съжаление сравняването на спектрите преди и след облъчване не показва наличие на търсената промяна, но за сметка на това беше регистрирано повишаване на Δn , както за образците NiL, така и за CuL.

Схемата за облъчването с поляризирана светлина, както и за измерването на Δn беше стандартна схема с поляриметър. На фиг. 2.22 са показани обобщените резултати за Δn_{max} в зависимост от концентрацията за образците NiL и CuL.

Както добре се вижда от графиката на фиг. 2.22, наличието на частиците води до увеличение на Δn и за всички дотирани образеца, достигайки до 0,093 при 5 wt % NiL НЧ и 0,091 при 2 wt % НЧ CuL.



Фиг. 2.24. Време на отклик (а) и остатъчно двулъчепречупване R (б) за всички образци.

На фиг. 2.24 са показани също τ и R за всички образци. Както се вижда, увеличеното Δn е свързано с по-дълго време на отклик. R е много високо за

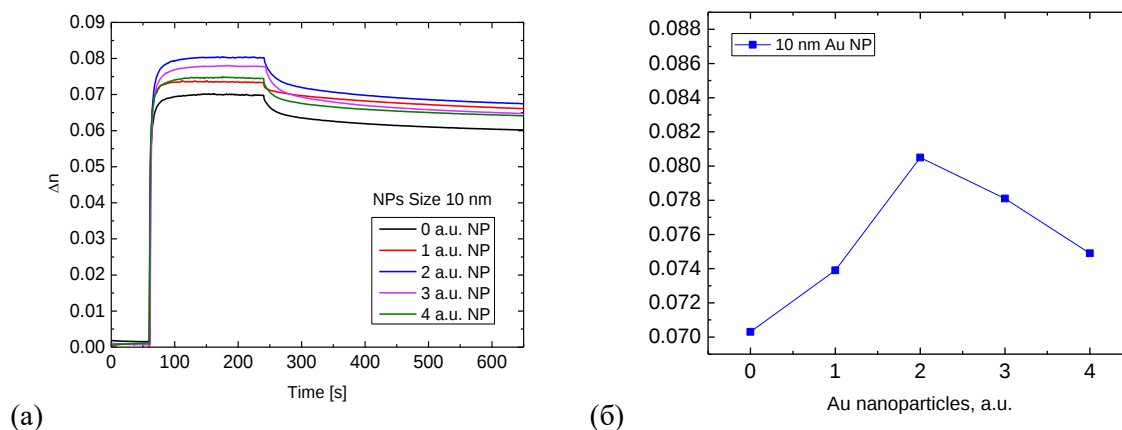
всички образци, като най-високата му стойност е за недотириания образец. Получените резултати са обобщени в Табл. 2.5.

Табл. 2.5. Обобщени резултати за параметрите на фотоиндуцираното двулъчепрекупване ($\Delta n_{\max}$, τ и R) за нанокompозити с БАМК.

№	Вид наночастици	Концентрация, wt %	$\Delta n_{\max}$	τ , s	R , %
1	NiL	1	0,086	14	93,5
2	NiL	2	0,092	13,5	93,5
3	NiL	5	0,093	16	91,9
4	-	0	0,080	7,5	94,8
5	CuL	1	0,082	13,5	93,8
6	CuL	2	0,091	13	92,8
7	CuL	5	0,086	16	91,8

2.3.5 Фотоанизотропни нанокompозити, съдържащи златни наночастици с размер 10 nm

Златните НЧ бяха използвани в обширно изследване на влиянието на големината на НЧ, което ще бъде разгледано подробно в раздел 2.3.6. Една от причините да се спра именно на златни НЧ за такова изследване беше възможността за закупуване на разнообразни по размер златни НЧ. Първата стъпка в това изследване беше отлагането на слоеве със златни НЧ с размер 10 nm. Те бяха закупени и доставени под формата на готова суспензия на основата на вода при точно определена концентрация на НЧ. Бяха отложени 5 слоя с концентрации 0, 1, 2, 3 и 4 а.у. (относителни единици). За получаване на образца с 0 а.у. НЧ 20 mg PAZO бяха разтворени в 200 μ l дейонизирана вода без добавяне на НЧ. За образца с относителна концентрация 4 а.у. бяха разтворени 20 mg PAZO директно в 200 μ l от суспензията с НЧ. По този начин този образец отговаряше на най-голямата възможна относителна концентрация, без допълнителна обработка на първоначалната суспензия. Въз основа на посочената в спецификациите на НЧ концентрация, бе пресметнато, че 1 а.у. отговаря на 0,015 wt %.

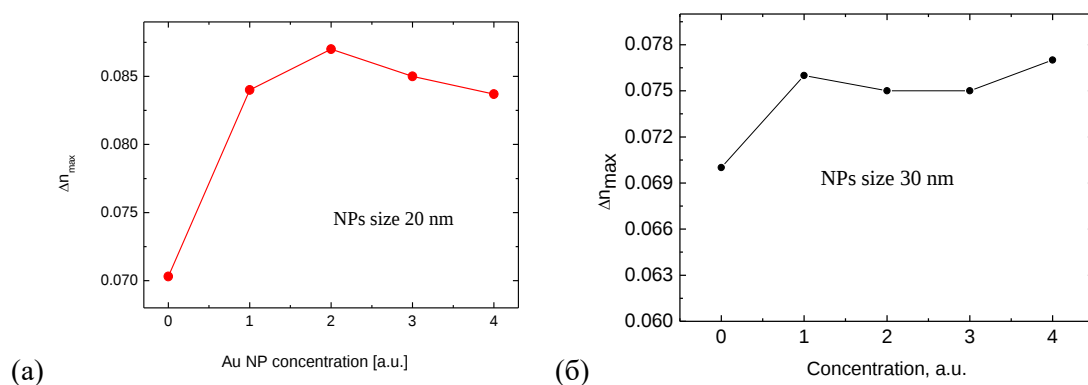


Фиг. 2.25. Кинетики на Δn за образците PAZO с Au НЧ с диаметър 10 nm (а) и графика на зависимостта на Δn от концентрацията на НЧ (б).

За измерването на Δn беше използвана схема с поляриметър. На фиг. 2.25 са показани резултатите за всички образци – кинетиките, както и получената зависимост на Δn_{lin} от концентрацията на наночастиците. Както се вижда от нея, оптималната концентрация е 2 а.у., при която Δn_{max} достига до 0,08 при 0,07 за недотирания слой. При по-големи концентрации на златните НЧ Δn започва да намалява.

2.3.6 Фотоанизотропни нанокмозити, съдържащи златни наночастици. Изследване на влиянието на големината на наночастиците

След установяването на повишение на Δn при малки концентрации със златни НЧ с размер 10 nm, беше решено да се отложат нови слоеве пак със златни НЧ, но този път с размери 20, 30, 40 и 50 nm. Във всеки от тези случаи НЧ са под формата на суспензия на основата на вода, точно както е случаят и за НЧ с размер 10 nm. Концентрациите на тези суспензии са приблизително еднакви, така че ние отложихме нови слоеве с НЧ с размери 20, 30 40 и 50 nm, следвайки същата процедура както в предната точка и получихме слоеве с концентрации 1, 2, 3 и 4 а.у.



Фиг. 2.26. Графика на зависимостта на Δn_{max} от относителната концентрация на НЧ за образците PAZO с Au НЧ с диаметър 20 nm (a) и 30 nm (б).

Резултатите от измерванията на Δn за НЧ с размер 20 и 30 nm са дадени на фиг. 2.26. Времето на запис беше 5 минути. Тук отново имаме повишение на Δn_{max} и отново при 2 а. у. имаме оптимален резултат за образците с НЧ с размер 20 nm, като този оптимален резултат е по-висок в сравнение с предния случай. Докато при НЧ с размер 10 nm Δn_{max} беше 0,08, тук то е 0,087. Същевременно при образците с НЧ с размер 30 nm Δn_{max} намалява при дадените концентрации. Макар все още да има повишение спрямо недотиран слой PAZO, максималният резултат е 0,077 и е по-нисък спрямо предните два случая. В допълнение за четирите дотирани слоя не се наблюдава изразена зависимост от концентрацията, както беше при първите два случая.

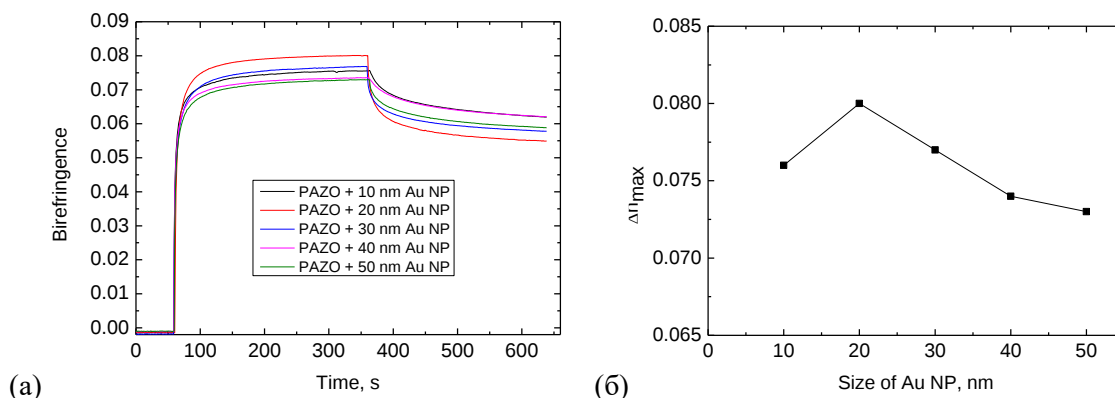
За последните два случая с НЧ с размери 40 и 50 nm се задълбочават тенденциите, наблюдавани при НЧ с размер 30 nm. Сега Δn_{max} намалява още

до 0,075 (40 nm) и 0,074 за (50 nm). Почти не се наблюдава повишение спрямо недотирания слой и на практика не се наблюдава зависимост на Δn в резултат от концентрацията на дотираните НЧ.

Този резултат би могъл да има две различни обяснения – едното обяснение е, че за по-големите НЧ дадените концентрации са твърде ниски и при повишение на концентрацията може да се появи зависимост от нея и евентуално да се намери оптимална концентрация. Второто обяснение е, че при размер на НЧ над 30 nm вече не е ефективно дотирането с НЧ, т. е. че не може да се подобрят параметрите на процеса с толкова големи частици, без значение от концентрацията.

За да се проверят тези хипотези, бяха отложени слоеве със значително по-високи концентрации от максималните до този момент – 16 а.у. За да се получат тези концентрации, единственият възможен подход е чрез изпаряване да се намали 4 пъти количеството на водата в суспензията на златните НЧ преди поливането. Приблизително 3 денонощия се оказаха необходими, за да се изпари при стайна температура достатъчно количество вода от суспензиите. На фиг. 2.29 са показани получените резултати от измерванията на Δn .

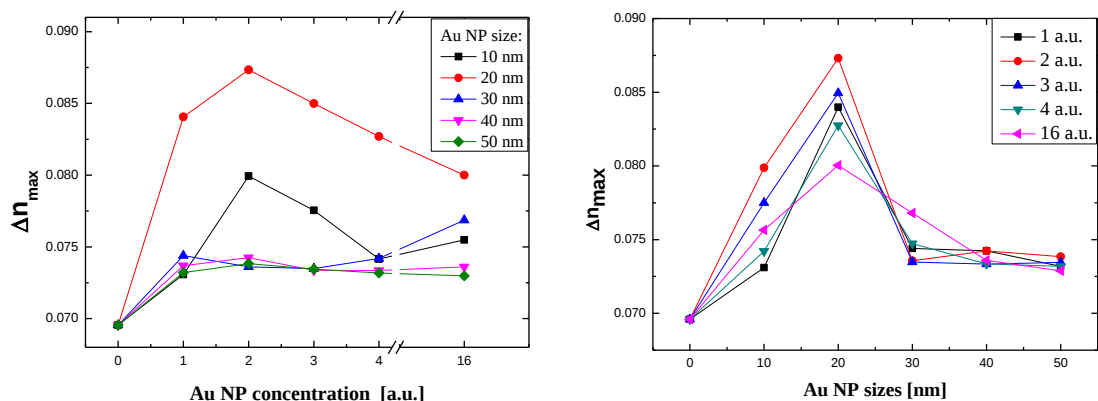
Резултатите не показват промяна спрямо данните за 30, 40 и 50 nm при по-ниските концентрации, т. е. дори при 16 а.у., при тези големина не се наблюдава силна зависимост от концентрацията. При НЧ с размер 10 nm резултатът съвпада с този за 4 а.у., т.е. след описването на силната зависимост около малките концентрации и преминаването през ясно изразения максимум при 2 а. у. се навлиза в плато, както при по-големите размери 30-50 nm.



Фиг. 2.29. а) Кинетики на Δn за образците PAZO с 16 а.у. НЧ с различен диаметър от 10 до 50 nm; б) графика на зависимостта на Δn_{max} от техния размер.

При НЧ с размер 20 nm се наблюдава максималният резултат за всички 16 а.у. слоеве – 0,08. Това е по-нисък резултат в сравнение с 4 а.у. за същия размер, т.е. тук имаме наличие на зависимост от концентрацията.

Резултатите за всички образци са систематизирани на следващите две графики.



Фиг. 2.30. Обобщени резултати за зависимостта на максималното двулъчепречупване от размера и концентрацията на златните наночастици.

Изводите, които могат да се направят, са следните:

- Оптималният размер на златните НЧ, водещ до най-голямо повишение на Δn_{lin} , съгласно получените резултати е 20 nm. Тук се отбелязва най-високата стойност на $\Delta n_{\max} = 0,087$ при концентрация на НЧ 2 wt %.

- При НЧ с размер 20 nm се наблюдава и най-силната зависимост на Δn от концентрацията.

- При НЧ с размер 10 nm има зависимост от концентрацията, но тя е по-слаба в сравнение НЧ с размер 20 nm и оптималният резултат е по-нисък.

- При НЧ с размери 30, 40 и 50 nm НЧ почти не се наблюдава зависимост на $\Delta n_{\max}$ от концентрацията.

2.3.7 Фотоанизотропни нанокомпозиции, съдържащи ZnO наночастици. Изследване на спектралната зависимост на двулъчепречупването

Изследванията продължават с анализ на спектралната зависимост на Δn за образци от чист PAZO и PAZO дотиран с 5 и с 10 wt % НЧ от ZnO. Образците бяха получени с центрофужната технология, за разлика от образците в 2.3.3. Тези изследвания се състоят от две части – зависимостта на Δn от λ на облъчващия сноп и съответно от λ на пробното лъчение. За първата част са използвани три различни диодно напompвани твърдотелни лазера – с дължини на вълната 355, 444 и 514 nm като източници на напompващо лъчение. Лазерите имаха съответно 20, 35 и 20 mW мощност. Тези различни дължини на вълната са подбрани така, че да се покрият различни участъци от спектъра на поглъщане на PAZO. При 355 nm има много високо поглъщане, докато при 514 nm се намираме в края на ивицата на поглъщане. Поглъщането при 444 nm е с междинни показатели спрямо другите λ . Поляризацията на напompващите лъчения е вертикална, а образците се слагат между кръстосани поляризатори под $\pm 45^\circ$ спрямо

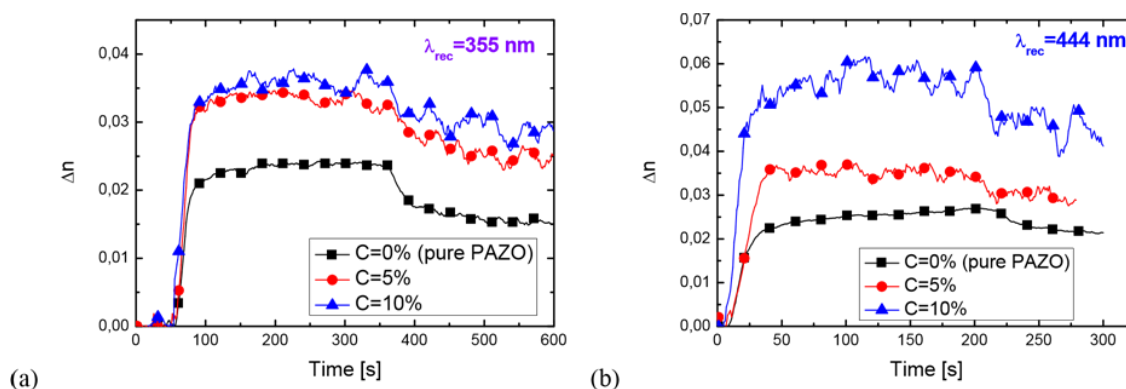
направлението на поляризацията. Самото измерване на Δn бе извършено със спектрометър едновременно за голям диапазон от дължини на вълната – от 480 до 800 nm.

Преди същинското измерване на Δn се извършва калибриране на спектрометъра, за да се определят минималното и максималното пропускане за целия интервал от дължини на вълните. Това става в режим без напompващ лазер със съответно кръстосани (за минимално пропускане) и успоредни (за максимално пропускане) поляризатори, поставени преди и след образца. След калибрирането бе измерено Δn_{lin} за три образца – без НЧ и с 5 и с 10 wt % ZnO НЧ като резултатите са пресметнати по формулата:

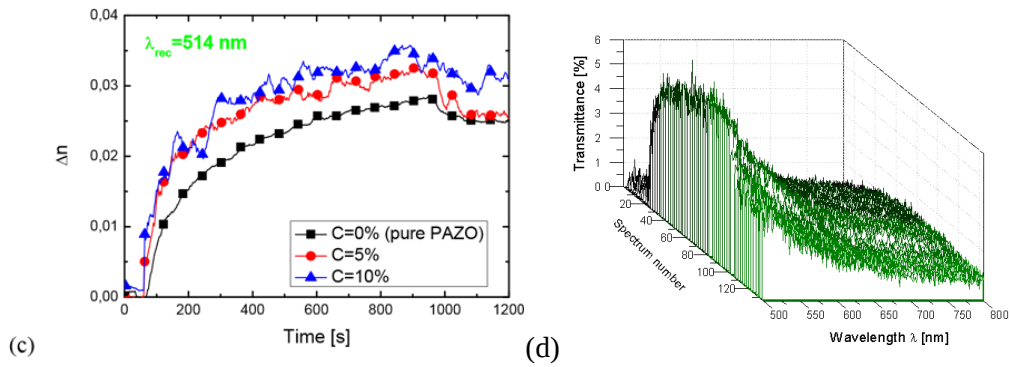
$$\Delta n(\lambda, t) = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{\frac{T(\lambda, t)[\%]}{100}}. \quad (2.2)$$

На следващата фигура са показани сеченията във времето на Δn за трите напompващи дължини на вълната и при фиксирана λ – 635 nm, равна на типичната λ на пробното лъчение, използвана в другите експерименти.

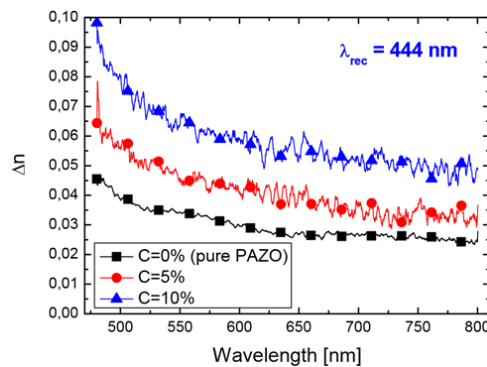
От тези времеви разрези можем да се определи приблизителното време за насищане – около 950 s. Ясно се вижда и значителното подобрене в отклика за образците, дотирани с НЧ. И при трите напompващи λ най-високите резултати се отчитат за образците с 10 wt % НЧ, а най-ниските за недотираните образци. Забелязва се също значително по-висок резултат на Δn при облъчването с лазера с междинната $\lambda = 444$ nm.



Това може да се обясни като се разгледа спектъра на поглъщане на PAZO. При 355 nm имаме толкова силно поглъщане, че лазерната светлина се поглъща близо до повърхността на образца и слабо прониква в дълбочина. При 514 nm напompващото лъчение преминава през целия образец, но много малка част от светлината се поглъща от молекулите и това инициира малко *транс-цис-транс* преходи, което също води до ниско Δn . Затова на следващата фиг. 2.33 е представено спектрално сечение на максималното Δn при използването именно на 444 nm като записваща λ .



Фиг. 2.32. Времеви „разрез“ на данните за Δn за три различни λ на напмпващия лазер: (a) 355 nm, (b) 444 nm и (c) 514 nm при фиксирана λ_{probe} на пробното лъчение – 635 nm, (d) 3D графика на зависимостта на сигнала, измерен от детектора като функция на времето и на дължината на вълната $T(\lambda, t)$.



Фиг. 2.33. Спектрално сечение на Δn за записващ лазер с $\lambda = 444$ nm.

От графиката съвсем ясно се вижда повишението на Δn за целия спектрален диапазон 480-800 nm в резултат от дотирането с НЧ. Резултатите от тези експерименти са обобщени в Табл. 2.7. Данните за Δn_{max} са взети за дължина на вълната $\lambda = 635$ nm, отговаряща на най-често използваната за пробно лъчение.

Табл. 2.7. Обобщени резултати за изследванията върху спектралната зависимост на Δn за PAZO и за нанокompозити, съдържащи ZnO НЧ. Показани са достигнатите Δn_{max} при съответните λ_{pump} за записващия лазер за трите образца.

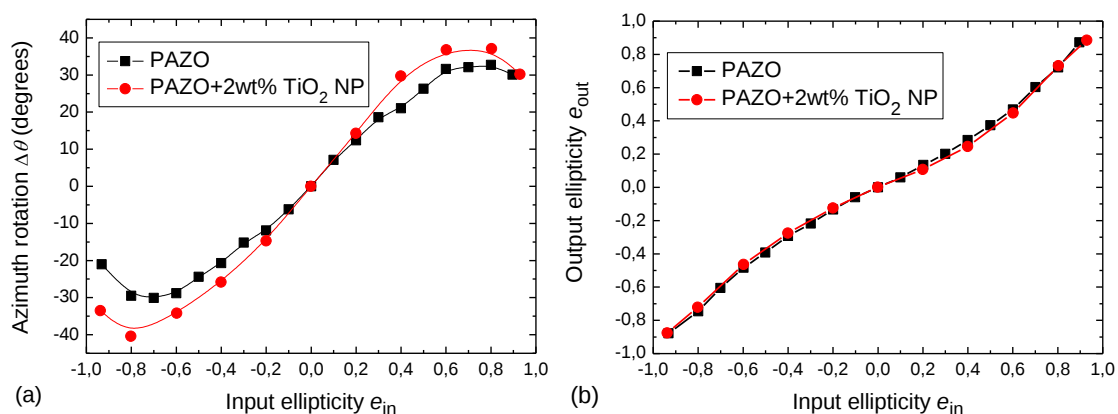
Дължина на вълната на напмпващия лазер λ_{rec}	Концентрация на ZnO НЧ	Δn_{max}
355 nm	0%	0,024
	5%	0,035
	10%	0,038
444 nm	0%	0,027
	5%	0,032
	10%	0,062
514 nm	0%	0,029
	5%	0,033
	10%	0,036

2.4. Изследвания на хиралността за фотоанизотропни нанокомпозити, съдържащи наночастици от титанов диоксид

Следващите експерименти, които ще бъдат разгледани, засягат формирането на хирални структури в тънки слоеве от азополимера PAZO и как параметрите на тези структури се влияят от дотиране с НЧ. Тези структури се образуват при облъчване на фотоанизотропни материали с елиптично поляризирана светлина като входната елиптичност е основен фактор, определящ техните параметри. Тяхното формиране на свой ред води до завъртане на азимута на входното лъчение.

Първо бяха изследвани два образца – недотиран слой и слой с 2 wt % НЧ от TiO_2 , като и двата слоя бяха отложени при използване на метанол като разтворител. НЧ са същите, които използвахме в изследването на Δn_{lin} – сферични с размер 21 nm.

Самата процедура за определянето на параметрите на хиралните структури е следната: Чрез четвърт и полуълновна пластинки се задава поляризация с желаната елиптичност на лъчение от хелий-кадмиев лазер (442 nm), с който се облъчва изследвания образец.



Фиг. 2.36. Сравнение на $\Delta\theta$ (a) и зависимостта на изходната от входната елиптичност (b) между образец PAZO без НЧ и PAZO с 2 wt % НЧ от TiO_2 .

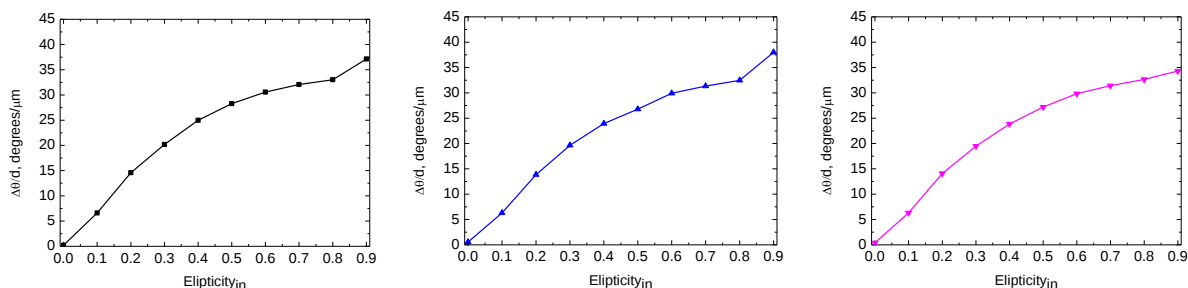
Използва се поляриметър за внимателната настройка на поляризацията на лазерното лъчение преди всяко облъчване на образца, а след това чрез измерване на параметрите на Стокс на преминалото през образца лъчение, се определя изменението на оптичните характеристики на лазерното лъчение – завъртането на азимута ($\Delta\theta$) и промяната на елиптичността. Входната елиптичност (e_{in}) се изменя от -1 (лява кръгова поляризация) до $+1$ (дясна кръгова поляризация) със стъпка 0,1, а началният азимут е вертикален за всяко едно измерване. Облъчването е с продължителност 150 секунди за всяко отделно измерване, които са достатъчни за достигане на насищане. Интензитетът на лъчението е около 450 mW/cm^2 . Тъй като тук няма измерване на фон, както при линейното Δn , защото хелий-кадмиевият лазер играе ролята едновременно и на напompващ

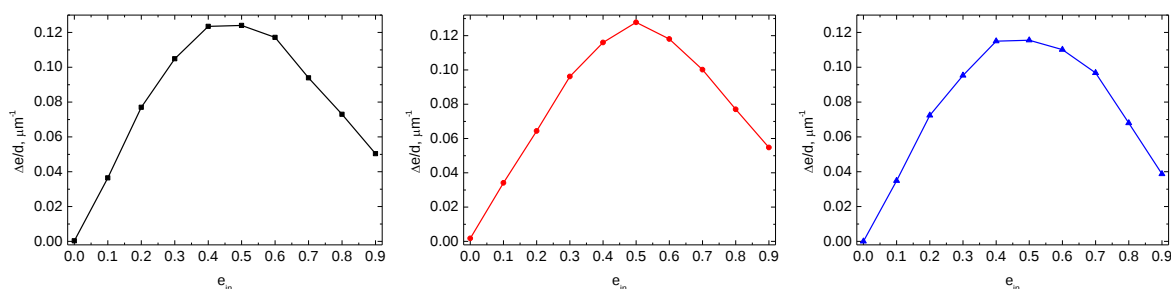
и на пробен, затова началните параметри на поляризацията се определят чрез измерване без образец.

Основните резултати за завъртането на азимута и зависимостта на изходната от входната елиптичност са показани на фиг. 2.36. Както се вижда от графиките, при $e_{in} = 0$ (линейна поляризация) логично не се наблюдава хиралност. Азимутът и елиптичността остават непроменени. При увеличаване на абсолютната стойност на e_{in} , започват да се индуцират промени, като и за двата образца максималното завъртане на азимута се достига при $|e_{in}| = 0.8$, след което $\Delta\theta$ започва да намалява. Теоретично при $e_{in} = 1$ – т. е. кръгова поляризация, отново $\Delta\theta$ трябва да бъде нула, защото при облъчване с кръгово поляризирана светлина Δn_{lin} , което стои в основата на хиралните структури в аморфните азокполимери, ще бъде равно на нула. Между тези две точки азимутът се завърта на определен ъгъл, различен от нула. След отчитането на дебелините за всяка $e_{in} \neq 0, \pm 1$ се оказва, че дотирианият с НЧ образец дава по-силно завъртане спрямо недотириания. В своя максимум при дотириания образец се достига завъртане на единица дебелина от $44^\circ/\mu\text{m}$ в сравнение с $33^\circ/\mu\text{m}$ при недотириания. Трябва да се отбележи също симетрията на резултатите. От знака на e_{in} зависи знака на ъгъла на завъртане, но не и големината му. Тя зависи само от големината на абсолютната стойност на e_{in} .

Следващата стъпка в това изследване е да установим влиянието на концентрацията на НЧ върху характеристиките на хиралните структури. За тази цел подготвихме образци с различни концентрации (0, 1, 2, 3 и 5 wt %) TiO_2 НЧ при използване на разтворител вода. Бяха изследвани $\Delta\theta/d$ и промяната на елиптичността (Δe). Този път e_{in} беше варирана от 0 до 0,9, защото вече показахме, че хиралността не се влияе от знака на e_{in} .

Отново 150 s са достатъчни за достигане на насищане. На фиг. 2.38 са показани резултатите за зависимостите на $\Delta\theta/d$ за образците с от e_{in} и Δe за образци с 0, 1 и 2 wt % НЧ пак от e_{in} . За да бъдат сравними, данните са нормирани за единица дебелина на слоя.





Фиг. 2.38. На горния ред са показани зависимостите на $\Delta\theta/d$ за образци с 0, 2 и 3 wt % НЧ. На долния ред са показани промените в елиптичността за образци с 0, 1 и 2 wt % НЧ. Дебелината на слоя е отчетена във всяка една точка.

Този път максималното $\Delta\theta/d$ се достига при $e_{in} = 0,9$, докато Δe е максимална при $e_{in} = 0,5$. Дотирането с НЧ води до слабо увеличение на $\Delta\theta/d$ при малки концентрации (под 5 wt %), но максималната стойност – $38^\circ/\mu\text{m}$ е по-ниска от тази при образеца, отложен с разтворител метанол. Това отново, както и за Δn_{lin} , показва, че образците, отложени с разтворител метанол, дават по-високи резултати спрямо образците, отложени с разтворител вода. Трябва също да се отбележи, че измерените ъгли на завъртане са свързани със стойността на кръговото двулъчепречупване (Δn_{cir}).

2.5. Монте-Карло моделиране на процеса на оптичен запис

Една от поставените задачи в самото начало беше създаването на ефективен модел, който добре описва експерименталните резултати в изследваната област и първата крачка за това е създаването на ефективен модел за описание на кинетиката на Δn_{lin} при облъчване с напмпващ лазер с линейна поляризация. За създаването на такъв модел беше използван метода Монте-Карло за разработването на специален числен алгоритъм. С този числен алгоритъм се проследява еволюцията на ъгловото разпределение на 409 500 молекули, първоначално ориентирани случайно. Освен процесите на достигане на насищане на Δn и последващата му релаксация, моделът също симулира и изтриването на записа посредством кръгово поляризирана светлина. И така етапите на експеримента, през които преминава числената симулация, са три:

А) Индуциране на Δn , което в реален експеримент се измерва чрез пробно лъчение, преминало през линейен поляризатор, ориентиран под 45° спрямо поляризацията на напмпващото лъчение.

Б) Релаксация, по време на която в реален експеримент се изключва напмпващото лъчение.

В) Изтриване – с помощта на кръговополяризирано напмпващо лъчение.

За описание на сигнала на пробното лъчение в числената симулация се използва изразът:

$$S(t) \sim N_T(\theta, t) \sin \left[2 \left(\theta - \frac{\pi}{4} \right) \right]. \quad (2.3)$$

Тук с $N_T(\theta, t)$ се описва броят на транс-молекулите, ориентирани под ъгъл θ в момент от времето t . Ориентацията на оста на една единична молекула се задава с функцията $\Omega = \Omega(\theta, \varphi)$, където с θ и с φ се описват стандартните полярен и азимутален ъгли. За да се получи алгоритъм на числената симулация се използват теоретичните уравнения за населеностите на *транс* и *цис* състоянията. Те биват преобразувани в числени уравнения, които се адаптират за трите основни стъпки от симулацията – индуциране, релаксация и изтриване на Δn . Тъй като процесът е динамичен, се въвежда числената променлива t_n , която ще отразява времето. „ t_n “ се изменя от 1 до 1400 със стъпка 1 като на всяка стъпка се прави оценка на ъгловото разпределение на всички 409 500 молекули. Приемайки, че всяка стъпка отговаря на даден период от време (напр. една секунда), се получава еволюцията във времето на ъгловото разпределение. Оттук може да се оцени сигнала на пробното лъчение от горното уравнение, да се начертае числено получената крива на Δn_{lin} във времето (t_n) и накрая да се сравни резултатът с данните от реален експеримент с азополимер – PAZO.

Уравненията за населеностите на *транс* и *цис* състоянията са както следва:

$$\begin{aligned} \frac{dT(\Omega)}{dt} = & -\eta P_T(\Omega)T(\Omega) + \eta' \int R_{CT}^P(\Omega' \rightarrow \Omega)P_C(\Omega')C(\Omega')d\Omega' + \\ & \frac{1}{\tau_C} R_{CT}^S(\Omega' \rightarrow \Omega)C(\Omega')d\Omega' + \left(\frac{dT(\Omega')}{dt} \right)_{th}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

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

$\frac{dT(\Omega)}{dt}$ и $\frac{dC(\Omega)}{dt}$ са плътностите на населеност на *транс* и *цис* молекули, ориентирани на ъгъл $\Omega(\theta, \varphi)$. $P_{T,C}$ и η, η' определят вероятностите за преходите *транс-цис* и *цис-транс*. Времето на живот на *цис* състоянието се задава от τ_C . $R_{CT}^P, R_{TC}^P, R_{CT}^S$ задават вероятностите за преориентация $\Omega' \rightarrow \Omega$ на молекула съответно при преходите *цис-транс*, *транс-цис* и при спонтанна релаксация на *цис* състояние.

От така написаните аналитични уравнения получаваме следните числени уравнения:

$$T(k, l, t_n) \equiv T(k\delta\theta, l\delta\varphi, t_n dt) = T(k, l, t_n - 1) - DT(k, l) + RPC(k, l) + RSC(k, l). \\ C(k, l, t_n) \equiv C(k\delta\theta, l\delta\varphi, t_n dt) = C(k, l, t_n - 1) - DC(k, l) + RPC(k, l) - DSC(k, l). \quad (2.5)$$

Тук с DT и DC се означават броят молекули, преминаващи през *транс-цис* (съответно *цис-транс*) преходи. С DSC се означават броят молекули, които преминават от *цис* в *транс* състояние чрез спонтанна релаксация. RPC и RSC са броят преориентирани *транс* молекули след *цис-транс* преход и след спонтанна релаксация. RPC задава броят на преориентирани *цис* изомери след преход. Основните числени стъпки на симулацията са стъпките на полярния и азимуталния ъгли и стъпката по времето:

$$\delta\theta = 2^\circ, \delta\varphi = 4^\circ, dt = 1. \quad (2.6)$$

Едно от предимствата на разработения алгоритъм е способността му да работи с огромно количество 3D ориентирани молекули при малки стъпки в ъгловото разпределение. Големият брой молекули и малката стъпка позволява да очакваме добро съгласуване между симулацията и реалните експерименти.

През първия етап (запис, $t_n = 1-600$) вероятността за взаимодействие между светлината на напompващия лазер и единична азомолекула в *транс* състояние зависи силно от ъгловата ориентация на молекулата спрямо оста на вертикалната поляризация на лазерното лъчение:

$$P_T(\Omega) = \eta I \cos^2(\theta), P_C(\Omega) = \eta' I, t_n = 1 \div 600. \quad (2.7)$$

По време на втория етап (релаксация, $t_n = 601-1200$) напompващият лазер е изключен, следователно нямаме индуцирани *транс-цис* преходи:

$$P_T(\Omega) = 0, P_C(\Omega) = 0, t_n = 601 \div 1200 \quad (2.8)$$

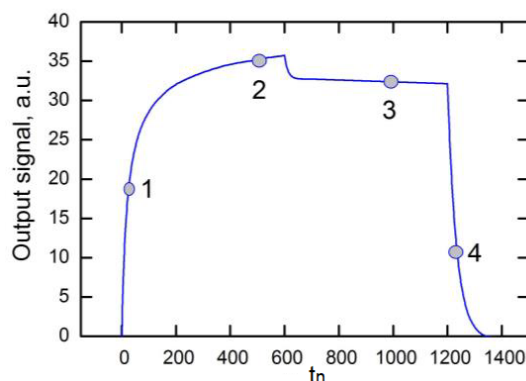
През третия етап (изтриване, $t_n = 1201-1400$) отново включваме напompващия лазер, но сега, тъй като поляризацията е кръгова, нямаме ъглови зависимости на вероятностите за преход:

$$P_T(\Omega) = \eta I_{\text{circ}}, P_C(\Omega) = \eta' I_{\text{circ}}, t_n = 1201 \div 1400. \quad (2.9)$$

След като уравненията за трите етапа на числената симулация са готови и след като е изготвен специален алгоритъм, остава да се извърши самата симулация. Както беше обяснено, симулацията дава ъгловото разпределение на всички азомолекули за всеки един момент от времето t_n – общо 1400 разпределения. От получените разпределения може да се оцени сигналът на пробното лъчение и да се построи симулационната крива на Δn (фиг. 2.39).

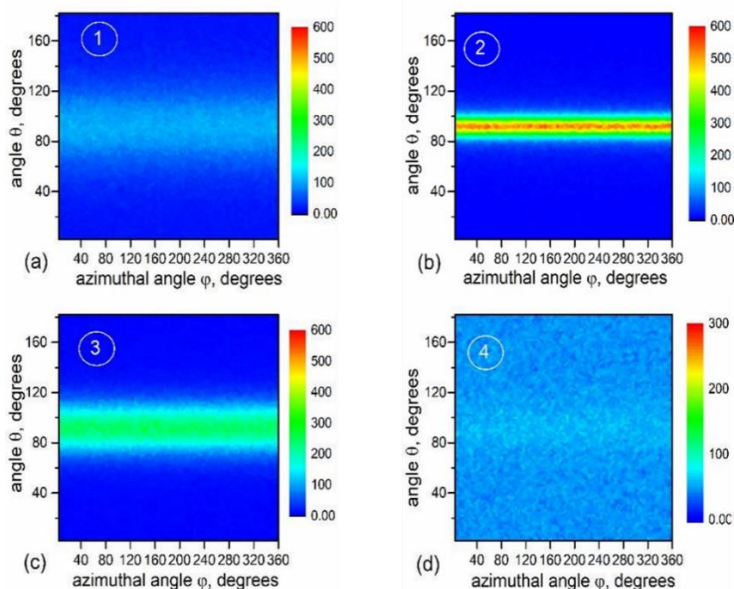
На показаната симулационна крива са избрани 4 точки, които отговарят на нарастване, насищане, релаксация и изтриване на записа.

За всяка една от тези избрани точки на фиг. 2.40 е показано ъгловото разпределение на молекулите. Както се вижда от графиките, в момента на насищане (2) има много силно ориентиране на молекулите. Почти всички са плътно групирани около „екватора“, който отговаря на полярен ъгъл 90° .



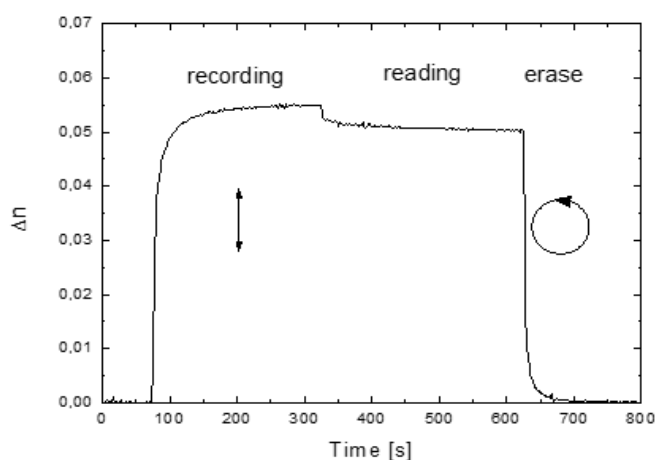
Фиг. 2.39. Симулационна крива на Δn_{lin} като функция на времето t . Отбелязани са 4 точки от цялата крива – 1, 2 3 и 4. Те отговарят на различни етапи от симулацията. 1 – начало на записа, 2 – насищане на записа, 3 – релаксация и 4 – изтриване на записа.

Това означава, че почти всички молекули са ориентирани перпендикулярно на направлението на вертикалната поляризация на напompващия лазер. За сравнение, при нарастването на сигнала (1) молекулите са започнали да се ориентират, при релаксацията ориентирането на молекулите е все още силно, но не са така плътно групирани както в момента на насищане, а в момент 4 (изтриване) молекулите вече са случайно ориентирани.



Фиг. 2.40. Ъглово разпределение за 4 различни момента от време – нарастване (1), насищане (2), релаксация (3) и изтриване (4) на записа. Чрез цвета е представен броят на молекулите с дадена ориентация за конкретния момент от времето.

На фиг. 2.41 е представен специално проведен реален експеримент с PAZO, за да се направи сравнение с числената симулация, показана на фиг. 2.31.



Фиг. 2.41. Реален запис на Δn с последващи релаксация и изтриване в слой от PAZO. Записът се осъществява с линейна вертикална поляризация, а изтриването с кръгова.

Както се вижда от фигурата, резултатът е много близък до получената чрез числена симулация крива. Това показва, че създаденият модел е в добро съгласие с реалните процеси на запис, релаксация и изтриване на Δn .

Глава 3. Холографски запис на поляризационни дифракционни решетки (ПДР) в нанокompозитни слоеве на базата на азополимери

В тази глава ще представя експерименталната методика и получените резултати, свързани с параметрите на дифракционната ефективност и генерирания повърхностен релеф в ПДР, които бяха записани в описаните в Глава 2 нанокompозитни слоеве на основата на азополимера PAZO и дотирани с TiO_2 , гъотитни, NiL, CuL и Au НЧ. Основната цел тук е да се направи сравнителен анализ на параметрите на ПДР в нанокompозитните слоеве спрямо тези, записани в недотирани образци PAZO. Използваните НЧ позволяват да се продължат изследванията на влиянието на различни по химичен състав, форма и големина НЧ вече върху ПДР, които са и едно от основните оптични приложения на азополимерите.

3.1 Оптична схема за холографски поляризационен запис

В експерименталната схема за запис на ПДР бяха използвани два лазера – хелий-кадмиев лазер ($\lambda = 442 \text{ nm}$), чрез който се извършва записът на решетката и пробен диоден лазер с $\lambda = 635 \text{ nm}$, използван за определяне на кинетиките на дифракционната ефективност в реално време. Лъчението от напompващия лазер попада върху поляризационен куб, който играе ролята на светоделител. Двата снопа, които излизат от куба, преминават

през определени оптични елементи, преди да се съберат на повърхността на образеца под ъгъл 2θ . Този ъгъл определя константата на записаната холографска решетка (Λ). Лъчението на двата записващи снопа пред образеца е с приблизително еднаква мощност – 61-65 mW. Съответно съвкупният интензитет от двата снопа върху образеца е 320 mW/cm².

С помощта на поляризационни елементи се контролира състоянието на поляризацията както на напompващите, така и на пробното лъчение. В изложените в тази глава експерименти двата записващи снопа са с взаимно ортогонални кръгови поляризации – лява и дясна. Това позволява достигането на максимално висока дифракционна ефективност. Поляризацията на пробното лъчение е лява кръгова. Броят на наблюдаваните дифракционни порядъци зависи от ъгъла 2θ . С измерител на мощност се проследява във времето мощността на +1 порядък. Измерителят е свързан към компютър и се управлява от специализиран софтуер, който позволява данните да се записват в реално време през една секунда за целия експеримент. След края на записа се измерва мощността на пробното лъчение преди образеца, която обозначаваме с $P_{incident}$, както и мощността на всеки дифракционен порядък на преминаване и отражение. Дифракционната ефективност (DE) на даден дифракционен порядък се определя с израза:

$$DE[\%] = \frac{P_{diffracted}}{P_{incident}} * 100\% \quad (3.1)$$

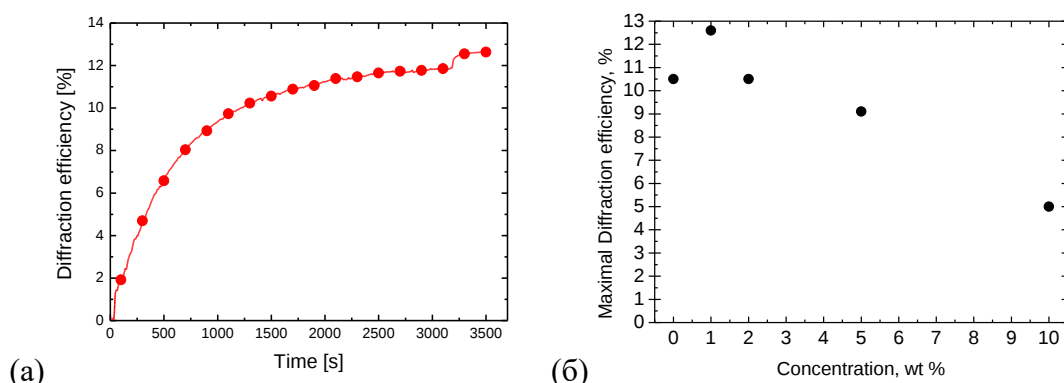
Тъй като поляризационния холографски запис е много чувствителен към вибрации са взети специални мерки те да се сведат до минимум. Цялата схема е монтирана върху оптична маса с активна виброизолация, използваща азот под налягане за намаляване на вибрациите в критичния диапазон между 3 и 50 Hz.

Експериментът по запис на ПДР протича в следната последователност: записва се фон в продължение на около 50 секунди, след което се пуска напompващото лъчение. Записът трае до достигане на насищане, след което хелий-кадмиевият лазер се изключва и релаксацията се проследява в продължение на 5 минути.

3.2 Параметри на поляризационни холографски решетки записани в нанокомпозитни образци, съдържащи TiO₂ наночастици

Първо ще бъдат разгледани свойствата на ПДР, записани в образци от азополимера PAZO, дотиран с НЧ от TiO₂. Бяха записани решетки за всички образци, отложени с разтворител вода или метанол при ъгъл $2\theta = 20^\circ$. Ще започна с анализа на резултатите за образците получени с разтворител вода. На фиг. 3.2а е показана кинетичната крива на DE в реално време на +1 порядък за образец PAZO с 1 wt % TiO₂ НЧ. Както се вижда от графиката,

за достигането на насищане са необходими между 30 минути и един час. Това е доста повече в сравнение с времето за достигане на насищане при индуциране на Δn .



Фиг. 3.2. (а) Кинетика на DE на $+1$ порядък за образец PAZO + 1 wt % НЧ от TiO_2 и ъгъл $2\theta = 20^\circ$. (б) Зависимост на максималната DE на ПДР, записани с ъгъл $2\theta = 20^\circ$ в образци PAZO с НЧ от TiO_2 , отложени с разтворител вода.

Това значително забавяне в процеса на достигане на насищане може да се обясни с процесите на пренос на вещество за индуциране на повърхностния релеф. След спиране на лазера DE слабо се повишава. При този ъгъл се наблюдават и други дифракционни порядъци: $-1, \pm 2$, както и съответните порядъци на отражение. Трябва да се отбележи, че -1 порядък има приблизително същата DE като $+1$ порядък. Останалите порядъци са със значително по-ниска DE .

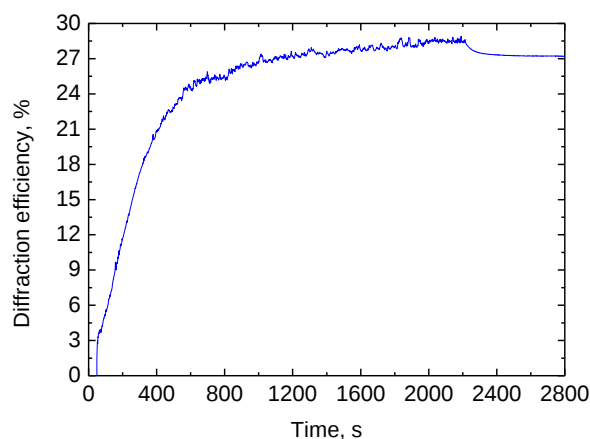
Най-високата DE е отчетена за образца с 1 wt % наночастици (фиг. 3.1б). Това добре се съгласува с факта, че именно при тази концентрация беше регистрирано и максимално Δn_{lin} за същите образци. Както беше отбелязано в предната точка, ъгълът 2θ е свързан с Λ . Теоретично

$$\Lambda = \frac{\lambda_{нл}}{2 \sin \theta}, \quad (3.2)$$

където с $\lambda_{нл}$ се отбелязва дължината на вълната за записващия лазер, в случая – 442 nm. Следователно, при $2\theta = 20^\circ$ теоретично следва, че $\Lambda = 1,27 \mu m$. Експериментално определената стойност на Λ тук е 1,33 μm , което съвпада достатъчно точно с теоретично очакваната стойност.

Най-високият релеф (h) от всички образци отново е отчетен за образца с 1 wt % наночастици – 275 nm. За сравнение, недотирият образец има 10,5% дифракционна ефективност в $+1$ порядък и $h = 120$ nm. При 2 wt % имаме $h = 126$ nm, а при 5 wt % – h достига само до 81 nm. Всички тези резултати ясно показват, че оптималната концентрация НЧ от TiO_2 при използването на разтворител вода е 1 wt %. При тази концентрация са постигнати максимални Δn_{lin} , DE и h .

Освен върху образците с разтворител вода, бяха записани ПДР при същите експериментални условия и за образците с разтворител метанол. Както беше подчертано в предната глава, тези образци дадоха по-високо Δn в сравнение с образците с разтворител вода. На следващата фигура е показана DE във времето за образца с 3 wt % НЧ.



Фиг. 3.5. Кинетика на DE на +1 порядък за образец PAZO + 3 wt % НЧ от TiO_2 с разтворител метанол при ъгъл $2\theta = 20^\circ$.

Достигната е $DE = 27,2\%$ за този образец, което е над 2 пъти по-висок резултат спрямо максималната DE за образците с разтворител вода – 12,6%. За другите три образца DE са 25,1% за недотирания и 25,6% и 26,6% за образците с 1 и съответно с 2 wt % НЧ. Тези значително по-високи резултати се дължат преди всичко на факта, че макар при отлагането на слоевете с двата различни разтворителя да сме ползвали еднакво количество от полимера, получените слоеве отложени с метанол като разтворител са значително по-дебели от тези с разтворител вода. Трябва да се отбележи също, че тук DE слабо намалява след спиране на напompващия лазер. Това е различно спрямо образците с разтворител вода.

Най-висока амплитуда на релефа h_{max} (530 nm) е измерена при образца с най-високата DE – PAZO с 3 wt % НЧ. h_{min} е за недотирания образец – 337 nm. Резултатите за DE и h са обобщени в Табл. 3.1.

Табл. 3.1. Обобщени резултати за получените максимални стойности на Δn , DE и h за фотоанизотропните нанокомпозити с титанов диоксид при използване на метанол и вода като разтворители.

Разтворител	Концентрация на НЧ TiO_2 , C, wt %	Дебелина d , nm	Двулъчепречупване Δn	Дифр. ефективност, DE , %	Повърхностен релеф, h , nm
вода	0 (недотиран)	490	0,0725	10,5	120
	1	480	0,0760	12,6	275
	2	520	0,0753	10,5	126
	5	550	0,0693	9,1	81

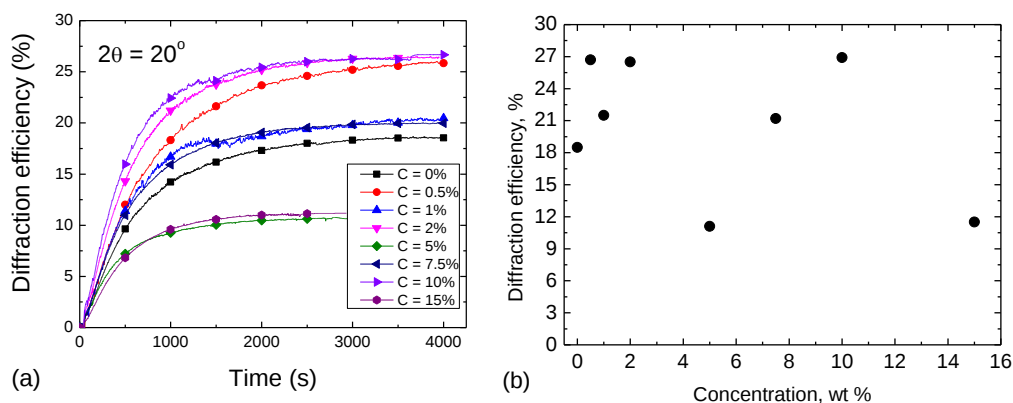
метанол	0 (недотиран)	660	0,0757	25,1	337
	1	810	0,0751	26,6	430
	2	800	0,0753	25,6	500
	3	725	0,0795	27,2	530

3.3 Параметри на ПДР записани в нанокомпозитни образци, съдържащи гъотитни наночастици

Следващата серия от образци, която се разглежда, е от азополимера PAZO, дотиран с гъотитните нанопръчици (150:15 nm). Както беше подчертано в предната глава, при изследването на Δn_{lin} в зависимост от концентрацията на НЧ се наблюдаваха два пика на нарастване – при 1 и при 10 wt %. Бяха записани ПДР при три различни ъгъла – при $2\theta = 10^\circ$, 20° и 30° .

3.3.1 Поляризационни холографски решетки, записани при $2\theta = 20^\circ$

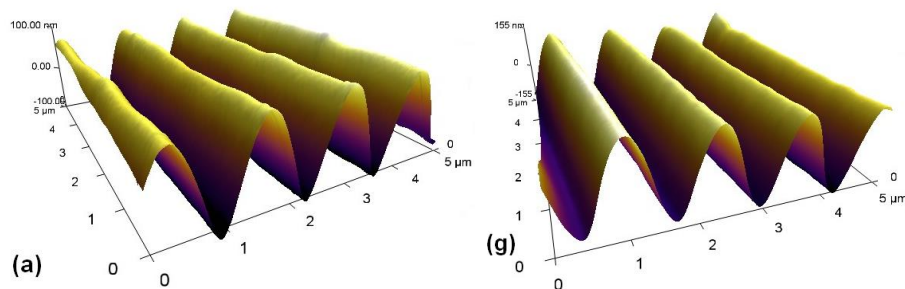
Ще разгледам първо решетките, записани при междинния ъгъл: $2\theta = 20^\circ$. На фиг. 3.7 са показани зависимостите на DE в реално време за всички образци, както и зависимостта на максималната DE от концентрацията на НЧ. Кинетиките на DE са показани до момента на спиране на напompващия лазер. По подобие на образците с НЧ от TiO_2 с разтворител вода, след релаксацията DE слабо се повишава, също така се наблюдава значително нарастване на времето за достигане на насищане в сравнение с експериментите по измерване на Δn и отново се наблюдава повече от един пик. Има повишение при ниските концентрации (0,5 и 2 wt %) и още един пик при 10 wt %.



Фиг. 3.7. (а) Кинетики на дифракционната ефективност в +1 порядък за всички образци PAZO с α -FeOOH (гъотитни) нанопръчици; (б) Зависимост на максималната DE от концентрацията на НЧ.

На фиг. 3.8 са показани AFM изображения от получените решетки с повърхностен релеф за всички образци. Експериментално определената

стойност на Λ тук е $1,29 \mu\text{m}$, което съвпада достатъчно точно с теоретично очакваната стойност $1,27 \mu\text{m}$.



Фиг. 3.8. 3D изображения на повърхностен релеф, получени с AFM за образци PAZO с различни концентрации на гъотитни нанопръчици. (a) $C = 0$ и (g) $C = 10\%$.

В Табл. 3.2 са показани резултатите от измерванията на DE и на h . Показани са стойностите за $+1$, -1 и 0 порядъци. Въведени са и нови параметри като:

TDE (%) – Total diffraction efficiency. Сумата от DE на $+1$ и -1 порядъци.

TPR (%) – Transmitted power ratio. Общата преминала мощност или $DE_{+1} + DE_{-1} + DE_0$.

$$DE_{\text{norm}} (\%) = 100 \times TDE / TPR.$$

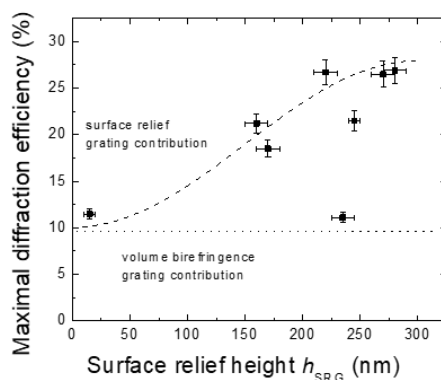
За сравнение, за параметъра TPR при ниските концентрации са достигнати над 80%. Можем да се предположи, че спадът от 20% е резултат основно от отражението на пробния сноп от повърхността на слоевете. В същото време при 10 и 15 wt % стойността на TPR спада под 70%, което се обяснява със значителното нарастване на разсейването на светлината на пробния лазер заради НЧ.

Табл. 3.2. Обобщение на получените резултати за DE и h за образците с гъотитни нанопръчици. Показани са DE на ± 1 и 0 порядък, сумата на $+1$ и -1 порядъци (TDE), стойностите на параметрите TPR и DE_{norm} .

C (%)	d (nm)	$DE_{+1\text{max}}$ (%)	DE_{+1} (%)	DE_{-1} (%)	DE_0 (%)	TDE (%)	TPR (%)	DE_{norm} (%)	h (nm)
0	450	18.5	18.2	17.1	47.2	35.3	82.5	42.8	170
0.5	460	26.7	26.5	24.8	30.1	51.3	81.4	63.0	220
1	430	21.5	21.0	19.7	42.3	40.7	83.0	49.0	245
2	470	26.5	26.3	24.5	30.7	50.8	81.5	62.3	270
5	420	11.1	10.8	9.8	58.1	20.6	78.7	26.2	235
7.5	410	21.2	20.8	19.7	36.3	40.5	76.8	52.7	160
10	400	26.9	26.6	26.4	15.6	53.0	68.6	77.3	280
15	450	11.5	11.2	10.3	48.3	21.5	69.8	30.8	15

От резултатите в таблицата ясно се вижда, че DE за $+1$ и -1 порядъци са много близки по стойност. Най-голямото намаление на DE_0 е при образца с максималното Δn – PAZO с 10 wt % НЧ (15,6 %). Тук е измерен и $h_{max} = 280$ nm. За сравнение при образца с 15 wt % НЧ релеф практически няма (15 nm).

На фиг. 3.9 е показана графика на зависимостта на максималната DE от h като опит да се оцени влиянието на релефа. Подобна зависимост е представена за първи път от Falcione et al. [21]. В тяхното изследване, обаче, двата записващи снопа имат хоризонтална поляризация. В този случай няма поляризационна модулация на интерференчното поле върху образца, а само интензитетна, при което измерената DE се дължи само на повърхностния релеф. За разлика от това, в нашия случай DE е съставена от два компонента (от обемната поляризационна и от повърхностната скаларна решетка) и дори при малка амплитуда на релефа DE не спада под 10-12%. От друга страна, ако се разгледат най-високите DE (около 27%), може да се обяснят допълнителните 15% като резултат именно от приноса на повърхностния релеф, както е показано на фиг. 3.9.



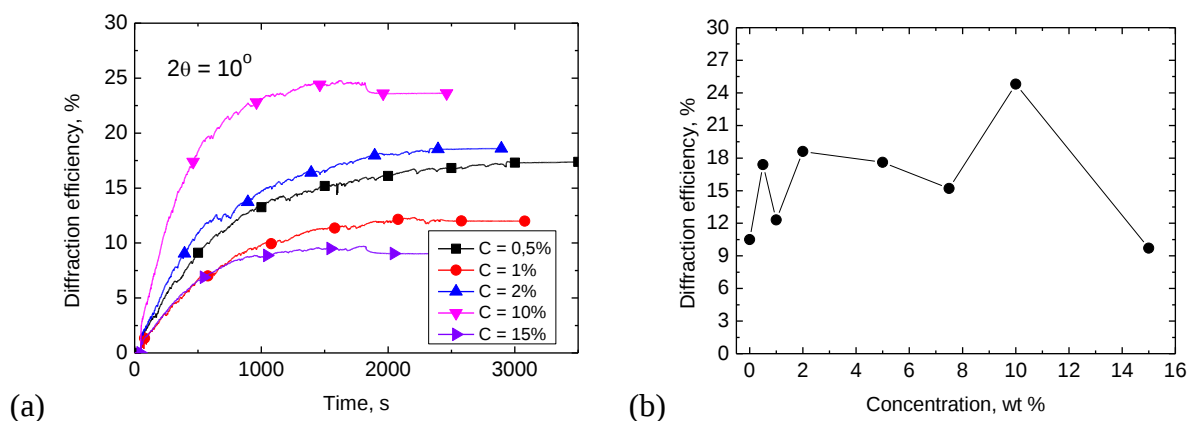
Фиг. 3.9. Зависимост на максималната DE от h .

Като цяло, прави впечатление доброто качество на релефните решетки, за което може да се съди от направените AFM изображения. Наблюдава се добро съвпадение между теоретични и експериментални данни за Λ , както и липсата на големи видими дефекти или вариации на параметрите в рамките на няколко периода от решетката.

3.3.2 Поляризационни холографски решетки, записани при $2\theta = 10^\circ$

Тук ще разгледам параметрите на ПДР, получени при ъгъл между записващите снопове $2\theta = 10^\circ$. При тази стойност на 2θ теоретичните очаквания за Λ са около $2,5 \mu\text{m}$. На фиг. 3.10 са показани кинетиките на DE на $+1$ порядък за част от образците, както и зависимостта на максималната DE от концентрацията на НЧ.

Анализът показва, че DE_{max} е постигната при образца с 10 wt % НЧ, като тя е над два пъти по-висока от тази при недотирания с НЧ образец! При 1 wt % НЧ отново има локален минимум на DE , което повтаря резултата от поляризационните записи при $2\theta = 20^\circ$. Стойностите на DE_0 , DE_{+1} и DE_{-1} при ъгъл на запис $2\theta = 10^\circ$ са обобщени в Табл. 3.3.



Фиг. 3.10. (а) Кинетики на DE на +1 порядък за образци PAZO с α -FeOOH (гъотитни) нанопръчици при $2\theta = 10^\circ$. (б) Зависимост на максималната DE от концентрацията на НЧ.

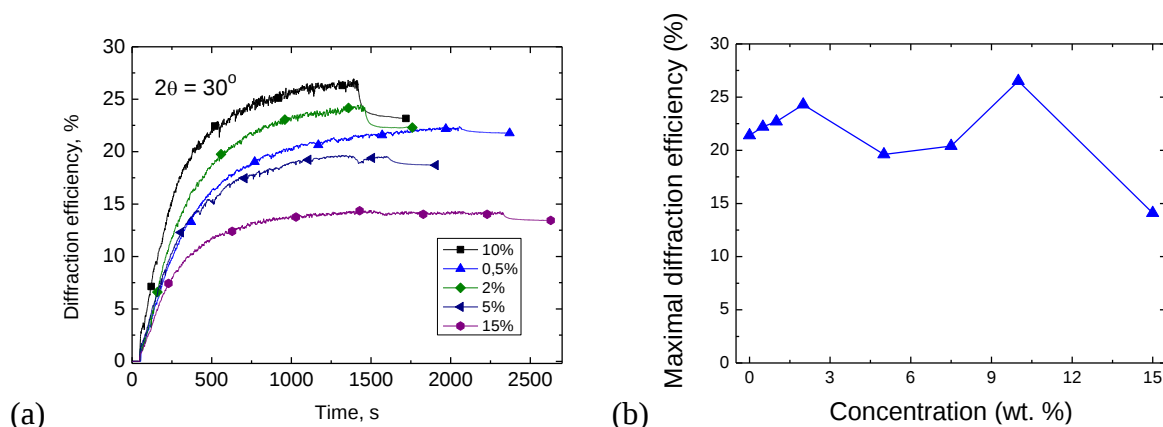
Тук отново стойностите на DE на +1 и -1 порядъци са близки. При 10 wt % регистрираме почти 50% обща DE за двата първи порядъка, докато нулевият порядък намалява до 17,2%.

Табл. 3.3. Стойности на DE в зависимост от концентрацията на НЧ за +1, -1 и 0 порядъци при ъгъл на запис 10° за образците с гъотитни НЧ.

C (%)	DE_{+1} (%)	DE_{-1} (%)	DE_0 (%)
0	17.0	16.9	47.2
0,5	17,7	17,4	43,6
1	11,6	12	56,8
2	18,8	18,6	40,2
5	17,2	18,3	40,6
7,5	15,2	15,5	43,2
10	25,6	23,6	17,2
15	9,2	9,0	51,1

3.3.3 Поляризационни холографски решетки, записани при $2\theta = 30^\circ$

Накрая ще разгледам и ПДР, записани в образците с гъотитни НЧ при ъгъл на запис $2\theta = 30^\circ$. При тази стойност на 2θ се очакват решетки с период Λ около 860 nm. На фиг. 3.11 са представени кинетиките на DE за +1 порядък за част от образците, както и зависимостта на максималната DE от концентрацията на НЧ.



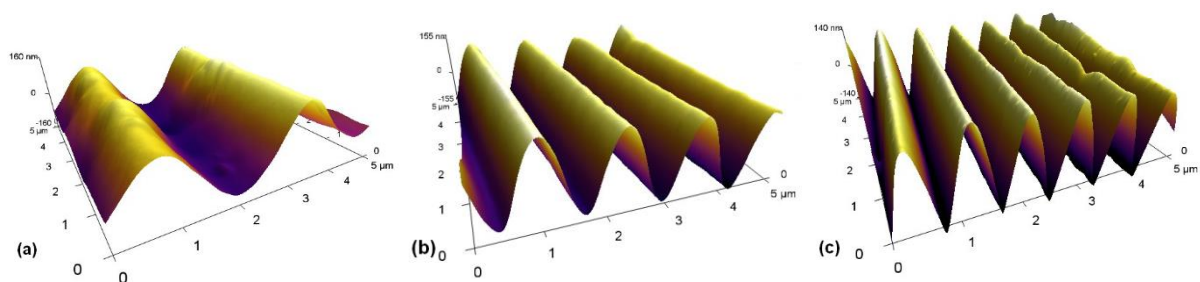
Фиг. 3.11. (а) Кинетики DE на +1 порядък за образци PAZO с α -FeOOH (гъотитни) НЧ като функции на времето при $2\theta = 30^\circ$. (б) Зависимост на максималната DE от концентрацията на НЧ.

При този ъгъл на запис за всички кинетики се отчита спад на DE след изключване на напompващия лазер. Отново най-високата DE (26,5%) е регистрирана за образца с 10 wt % НЧ. При този ъгъл на запис се наблюдава зависимост (фиг. 3.11б), която е много сходна със зависимостта на Δn_{max} от концентрацията, и по-точно наличие на два пика – голям пик при 10 wt % и втори по-малък пик за малките концентрации при 2 wt %. Сравнение между DE за +1 порядък преди (DE_{+1max}) и след релаксация (DE_{rel}) е направено в Табл. 3.4.

Табл. 3.4. Резултати за образците с гъотитни НЧ при ъгъл на запис 30° . Дадени са стойностите на Δn_{max} , максималната и остатъчната DE след 5 минути релаксация.

С (%)	DE_{+1max} (%)	DE_{rel} (%)	Δn_{max}
0	21,4	17,9	0,060
0,5	22,2	20,1	0,064
1	22,7	17,9	0,079
2	24,3	19,3	0,065
5	19,6	17,9	0,071
7,5	20,4	17,9	0,064
10	26,5	19,6	0,100
15	14,1	10,5	0,046

На следващата фигура е представено сравнение между повърхностните решетки за образца с най-високи стойности на DE – този съдържащ 10 wt % гъотитни НЧ – при трите различни ъгъла на запис.



Фиг. 3.12. 3D AFM изображения на повърхностния релеф за образца с концентрация на НЧ 10 % при ъгли на запис (a) $2\theta = 10^\circ$, (b) $2\theta = 20^\circ$, и (c) $2\theta = 30^\circ$.

Тези изображения и доброто съвпадение между теоретични очаквания и експериментални резултати за Λ , както и високите DE – 25-27 % показват, че използваната схема може да послужи ефективно за направата на поляризационни елементи с предварително желана топография. От получените резултати можем да направим следните изводи:

А) Потвърждава се резултатът от измерването на Δn , че образецът с 10 wt % НЧ е с оптимална концентрация. Най-високите DE са постигнати именно с този образец като нарастването на DE спрямо недотирания образец достига два пъти.

Б) При $2\theta = 20^\circ$ и 30° се наблюдават два ясно изразени пика на нарастване на DE – при 10 wt % и при ниски концентрации. При $2\theta = 10^\circ$ се наблюдава пик при 10 wt %, докато при ниските концентрации пикът не е ясно оформен.

В) Наблюдава се зависимост на поведението при релаксация от Λ , а при $2\theta = 10^\circ$ и от концентрацията на наночастиците.

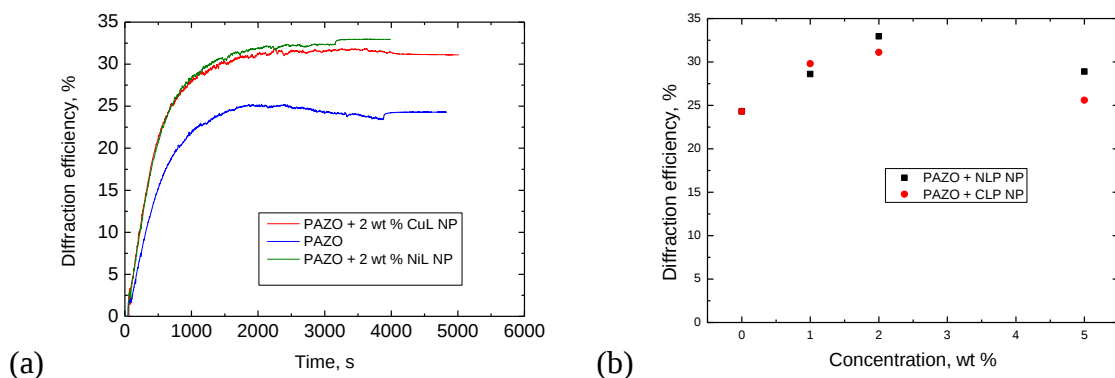
Г) Варирайки ъгъла на запис, може да се получат решетки с повърхностен релеф с Λ между 0,85 и 2,5 μm .

3.4 Параметри на ПДР записани в нанокomпозитни образци, съдържащи биологично активни метални нанокomплекси

Химичната структура на биологично активните метални комплекси (CuL и NiL), както и параметрите на Δn в нанокomпозитни слоеве, в които те са дотирани в азополимера PAZO бяха подробно разгледани в Глава 2, раздел 2.3.4. Сега ще разгледам резултатите, получени при записа на ПДР в тези образци при ъгли на запис $2\theta = 20^\circ$ и 30° .

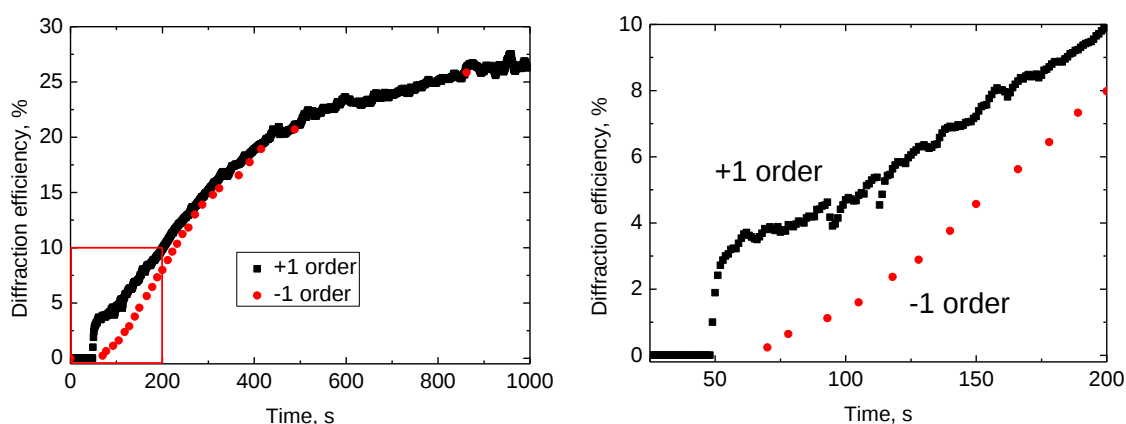
3.4.1 Поляризационни холографски решетки, записани при $2\theta = 20^\circ$

На фиг. 3.13 са показани измерените кинетики на DE за три от слоевете – недотирания и по един от слоевете с частиците CuL и NiL, които дават най-висока DE . В дясно са показани и зависимостите на DE_{max} от концентрацията на частиците за двата случая.



Фиг. 3.13. (a) Кинетики на DE за +1 порядък за три образца – недотиран PAZO, PAZO с 2 wt % CuL и PAZO с 2 wt % NiL НЧ при $2\theta = 20^\circ$. (b) Зависимост на DE_{max} от концентрацията на НЧ.

Именно при тези образци бяха измерени най-високите DE в настоящата работа – 33% за образца с 2 wt % NiL частици и 31,1% за образца с 2 wt % CuL. Нулевият порядък на преминаване за дотирания образец е около 15% (срещу 32,7% за недотирания). На фиг. 3.14 са сравнени кинетиките на DE_{+1} и DE_{-1} за образца PAZO с 5 wt % NiL наночастици. Това сравнение дава много важна информация за разликата във времената, необходими за формиране на обемната и повърхностната решетка.



Фиг. 3.14. Сравнение между еволюцията на DE_{+1} (в черно) и DE_{-1} (в червено) порядък за образец PAZO + 5 wt % NiL частици при $2\theta = 20^\circ$. Ограденият с червено участък в началото на записа на лявата графика е показан увеличен вдясно.

Съгласно теорията на поляризационната холография [7], принос за DE в -1 порядък има *само* повърхностната решетка. Както се вижда от графиката, този порядък нараства много бавно, за време от порядъка на стотици секунди. Това показва, че формирането на повърхностната решетка отнема значително време, тъй като е свързано с пренос на маса на макро ниво. От друга страна, сигналът измерен в +1 порядък, е резултат както от обемната, така и от повърхностната решетка. В началото, обаче, приносът на повърхностната решетка е незначителен, т.е. измереният сигнал в +1

порядък се дължи *изцяло* на обемната решетка. Тогава рязкото нарастване на DE в +1 порядък показва, че обемната поляризационна решетка се формира за време от порядъка на десетина секунди. Това време е близко до това, необходимо за индуциране на Δn в нанокompозитите на базата на азополимера PAZO.

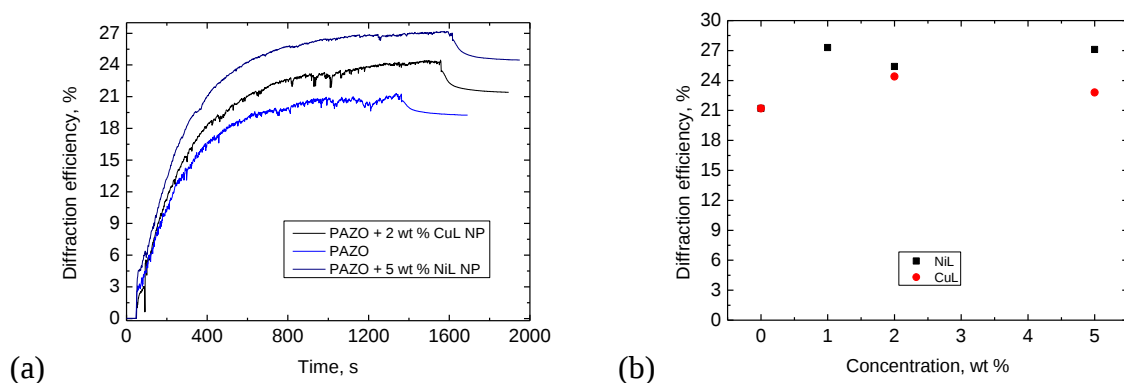
Табл. 3.5. Обобщени резултати за образците с БАМК. Дадени са стойностите на дебелината, максималното Δn , DE и h при ъгъл на запис 20° .

Образец	d, nm	Δn	DE, %	h, nm
PAZO	660	0,080	24,3	320
PAZO + 1 wt % NLP NP	775	0,086	28,6	585
PAZO + 2 wt % NLP NP	730	0,092	33,0	515
PAZO + 5 wt % NLP NP	780	0,093	28,9	560
PAZO + 1 wt % CLP NP	805	0,082	29,8	485
PAZO + 2 wt % CLP NP	740	0,090	31,1	555
PAZO + 5 wt % CLP NP	650	0,086	25,6	550

В горната таблица са систематизирани резултатите от експериментите в тази точка. DE_{max} е отчетена за образца с 2 wt % NiL частици – 33%, което е увеличение с 36% спрямо недотирания слой. За недотирания слой h е 320 nm, докато за слоевете с частици NiL h достига до 585 nm (83% увеличение) и 555 nm за образците с частици CuL (73% увеличение). Най-високите стойности на Δn , DE и h за двете серии образци (NiL и CuL) са дадени с удебелен шрифт.

3.4.2 Поляризационни холографски решетки, записани при $2\theta = 30^\circ$

Както поляризационните записи при $2\theta = 20^\circ$ дадоха изобщо най-високите резултати за DE от всички изследвани образци при този ъгъл, така и при $2\theta = 30^\circ$ отново при образците NiL и CuL бяха отчетени най-високите DE . На фиг. 3.16 са показани кинетиките на DE за недотирания образец PAZO, както и по един образец с частици NiL и съответно CuL, които дават най-висока DE в +1 порядък. Прави впечатление, че както и при записите на слоевете PAZO, дотирани с гъотитни наночастици, при $2\theta = 20^\circ$ DE слабо се увеличава при релаксация, докато при $2\theta = 30^\circ$ слабо намалява.



Фиг. 3.16. (а) Кинетики на DE_{+1} порядък за три образца – недотиран PAZO, PAZO с 2 wt % CuL и PAZO с 5 wt % NiL НЧ при $2\theta = 30^\circ$. (б) Зависимост на максималната DE от концентрацията на НЧ.

3.5 Параметри на поляризационни холографски решетки записани в нанокомпозитни образци, съдържащи златни наночастици

За слоевете PAZO, дотирани със златни НЧ бяха записани ПДР при $2\theta = 20^\circ$ и $2\theta = 30^\circ$. На следващата таблица са показани обобщените резултати за DE за образците с 16 а.у. златни НЧ за всички размери от 10 до 50 nm. Както се вижда от нея и при двата ъгъла на запис се наблюдава увеличение на максималната DE за слоевете със златни НЧ в сравнение с недотираните слоеве. Подобно увеличение за азополимерни тънки слоеве, дотирани със златни НЧ се докладва от Yang et al. [22], но при значително по-ниски стойности на достигнатата DE – само 0,3% в сравнение с постигнатите от нас 28,6%.

Табл. 3.6. Обобщени резултати за параметрите на DE за образците с 16 а.у. златни НЧ при ъгли на запис 20° и 30° .

Ъгъл на запис 2θ [°]	Диаметър на златните НЧ [nm]	Дебелина на слоя d [nm]	Максимална дифракционна ефективност DE_{max} [%]	Време на отклик τ_{DE} [s]	Стабилност на записа r_{DE} [%]	Височина на повърхностния релеф h_{SRG} [nm]
20°	недотиран	450	25,4	890	106	330
	10	450	28,6	610	104	360
	20	435	26,8	620	105	
	30	420	26,2	600	106	
	40	430	25,2	720	106	340
	50	435	27,5	650	105	
30°	недотиран	450	15,3	444	104	
	10	450	16,5	300	103	130
	20	435	17,4	380	102	140
	30	420	17,2	320	101	140
	40	430	17,4	450	103	110
	50	435	17	440	103	110

От резултатите може да се направят следните изводи:

- Дотирането с НЧ води до увеличение на DE .
- Решетките, записани при ъгъл между сноповете $2\theta = 20^\circ$ са със значително по-високи DE и височина на повърхностния релеф в сравнение с решетките, записани при $2\theta = 30^\circ$.
- Отново се забелязва, че при $2\theta = 20^\circ$ след спирането на лазера DE слабо се увеличава, а не намалява.
- Както се вижда и от предишния раздел, времето на отклик за запис на ПДР е многократно по-голямо от времето на отклик за индуциране на Δn .

Увеличението на Δn и на DE в нанокompозитните слоеве в сравнение с недотираните слоеве може да се обясни с два различни механизма – заради разсейването от НЧ [23], което спомага за ориентирането на азохромофорите, разположени перпендикулярно на равнината на слоя и заради увеличаването на свободния обем в тънките слоеве [21, 24]. Разсейването на светлината зависи силно от размера на НЧ, т. е. по-големите НЧ предизвикват много по-силно разсейване. Но резултатите в тази работа показват, че пикът на Δn_{max} е за слоевете с НЧ с размер 20 nm. От друга страна, увеличението на свободния обем е по-значително при НЧ с по-малки размери, поради по-голямото отношение повърхност/обем. Отчитайки получените резултати, авторът на настоящата дисертация достига до извода, че увеличението на свободния обем в нанокompозитните слоеве е механизмът, който има по-голям принос за увеличението на фотоанизотропния отклик в сравнение с разсейването на светлината от НЧ.

4. Заключение

Въз основа на множеството проведени изследвания на параметрите на Δn и на DE на ПДР в широка гама фотоанизотропни нанокompозити на базата на азополимера PAZO, дотиран с различни по химичен състав, форма и размер НЧ, може да се направят следните основни изводи и заключения:

- Демонстрирано е влиянието на разтворителя в процеса на отлагане на нанокompозитни слоеве.
- Показана е уникална зависимост на Δn от концентрацията при използването на нанопръчици от гъотит с размери 15:150 nm, а именно наблюдават се два пика на увеличение – при ниски концентрации около 1 wt % НЧ и при концентрация 10 wt %.
- Показано е съществуването на оптимален размер за използваните НЧ в нанокompозитните слоеве.
- Достигната е стойност на $\Delta n_{max} = 0,1$ при образец PAZO, дотиран с 10 wt % гъотитни НЧ.

- Достигната е максимална стойност на завъртането на азимута $44^\circ/\mu m$ за нанокomпозит PAZO с 2 wt % НЧ от титанов диоксид при употреба на метанол като разтворител.
- Достигната е 33% *DE* за образец PAZO с 2 wt % NiL НЧ при $2\theta = 20^\circ$ и 27,3% за PAZO с 5 wt % NiL НЧ при $2\theta = 30^\circ$.
- Разработен е числен алгоритъм на базата на метода Монте Карло, който успешно описва поведението на PAZO при процеса на фотоиндуциране на Δn_{lin} .
- Показано е експериментално, че повърхностната решетка се образува значително по-бавно в сравнение с обемната поляризационна решетка. Времето на отклик на двулъчепречупването $\tau_{\Delta n}$ във всички експерименти по определянето на Δn е от порядъка на десетки секунди, докато времето на отклик при запис на ПДР е от порядъка на стотици секунди, което се дължи именно на по-бавното нарастване на повърхностния релеф.

Основни приноси на дисертацията

- Установени са оптималните концентрации от наночастици за достигане на максимално двулъчепречупване във фотоанизотропни нанокompозити, съдържащи азополимера PAZO и различни по химичен състав наночастици – TiO_2 , гьотит, ZnO , Au , биологично активни метални комплекси на основата на Cu^{2+} и Ni^{2+} . Показана е уникалната форма на зависимостта на максималното двулъчепречупване за нанокompозитите с гьотитни нанопръчици и наличието на два пика, което ние обясняваме със специфичната форма на нанопръчиците и наличието на два характерни размера. Достигнато е максимално увеличение от почти 70% на двулъчепречупването при дотиране на PAZO с 10 wt % гьотит спрямо недотиран образец. При нанокompозитите с наночастици от ZnO за първи път, доколкото ни е известно, се изследват динамично спектралните зависимости на двулъчепречупването.
- Определени са параметрите на фотоиндуцираните хирални структури в нанокompозити от PAZO и наночастици от титанов диоксид в зависимост от използвания при отлагането разтворител (вода/метанол), както и от концентрацията на наночастиците.
- Показани са зависимостите на максималната дифракционна ефективност и параметрите на индуцирания повърхностен релеф от концентрацията на наночастиците при поляризационен холографски запис в нанокompозитни слоеве. За първи път, доколкото ни е известно, се изследват свойствата на дифракционни решетки в зависимост от концентрацията **и големината** на наночастици (Au). Изказва се хипотезата за влиянието на създадения от наночастиците свободен обем в полимера като основен механизъм за подобряване на оптичните свойства на нанокompозитите и на записаните в тях поляризационни дифракционните решетки.
- Разработен е ефективен числен модел за описание на поведението на PAZO при процеса на фотоиндуцирано двулъчепречупване. Моделът включва последователната симулация на запис, достигане на насищане, релаксация и изтриване на записа с кръгова поляризация и тази симулация е сравнена с данни от реални експерименти с PAZO като е показано отличното съвпадение между теория и експеримент.

Списък на публикациите, използвани в дисертацията:

- A1. E. Stoykova, G. Mateev, B. Blagoeva, L. Nedelchev and D. Nazarova, “Monte-Carlo simulation of the birefringence kinetics in azobenzene-containing materials”, Journal of Physics: Conference Series **992**, 012020 (6pp) (2018). **(SJR 2018: 0.221, Q4)**
- A2. G. Mateev, D. Nazarova and L. Nedelchev, „Increase of the Photoinduced Birefringence in Azopolymer Films Doped with TiO₂ Nanoparticles“, Journal of Physics and Technology **3**, 18-21 (2019).
- A3. G. Mateev, L. Nedelchev, A. Georgiev and D. Nazarova, “Improvement of the photoinduced birefringence in azopolymer PAZO doped with TiO₂ nanoparticles via thermal treatment”, Open Material Sciences **5**, 19-23 (2019).
- A4. G. Mateev, A. Stoilova, D. Nazarova, L. Nedelchev, P. Todorov, S. Georgieva, Y. Trifonova and V. Lilova, “Photoinduced birefringence in PAZO polymer nanocomposite films with embedded particles of biologically active metal complexe” Journal of Chemical Technology and Metallurgy **54**, 1123-1127 (2019). **(SJR 2019: 0.19, Q3)**
- A5. D. Nazarova, L. Nedelchev, E. Stoykova, B. Blagoeva, G. Mateev, D. Karashanova, B. Georgieva and D. Kostadinova, “Photoinduced birefringence in azopolymer doped with Au nanoparticles”, Journal of Physics: Conference Series **1310**, 012018 (6pp) (2019). **(SJR 2019: 0.227, Q4)**
- A6. D. Nazarova, G. Mateev, L. Nedelchev, E. Stoykova, B. Blagoeva, N. Berberova, K. Hong and J. Park “Polarization holographic gratings with enhanced parameters recorded in azopolymer based nanocomposite materials”, Optik - International Journal for Light and Electron Optics **226**, 165882 (11pp) (2020). **(IF 2020: 2.443, Q2)**

До момента (януари 2022) са забелязани шест независими цитирания на посочените по-горе публикации.

Литература:

1. T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova, "Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence", *Appl. Opt.* 23, 4309-4312 (1984).
2. L. Nikolova, T. Todorov, M. Ivanov, F. Andruzzi, S. Hvilsted, and P. S. Ramanujam, "Polarization holographic gratings in side-chain azobenzene polyesters with linear and circular photoanisotropy", *Appl. Opt.* 35, 3835 (1996).
3. L. Nikolova, L. Nedelchev, T. Todorov, Tz. Petrova, N. Tomova, V. Dragostinova, P. S. Ramanujam, and S. Hvilsted, "Self-induced light polarization rotation in azobenzene-containing polymers," *Appl. Phys. Lett.* 77, 657–659 (2000).
4. P. Rochon, E. Batalla and A. Natansohn, "Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films", *Appl. Phys. Lett* 66, 136-138 (1995).
5. D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li and J. Kumar, "Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films", *Applied Physics Letters*, 66, 1166-1168 (1995).
6. A. Natansohn and P. Rochon, "Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers" *Chem. Rev.* 102, 4139 (2002).
7. L. Nikolova and P. S. Ramanujam, *Polarization Holography*, Cambridge: Cambridge University Press (2009).
8. X. Wang, *Azo Polymers: Synthesis, Functions and Applications*, Berlin: Springer-Verlag (2017).
9. L. Kang, H. Liu, S. Fu, X. Li, N. Li, J. Wu, X. Wang, X. Zhang and J. Li, "Updatable colorful display of vector hologram in azo-poly (9-vinylcarbazole)-TiO₂ nanocomposite films", *Journal of Appl. Polym. Sci.* 136, 48537 (2019).
10. Y. Liu, S. Liang, C. Yuan, A. Best, M. Kappl, K. Koynov, H. Butt and S. Wu, "Fabrication of anticounterfeiting nanocomposites with multiple security features via integration of a photoresponsive polymer and upconverting nanoparticles", *Adv. Funct. Mater.*, 2103908 (2021).
11. C. Tian, K.-C. Zhou, Y.-F. Lu, J.-J. Li, Y. Yao, X.-F. Tao, Q.-X. Zhuang, Y.-F. Xie and S.-L. Lin, „Hyperbranched azopolymer with quadruple responsibility", *Chinese Journal of Polymer Science* 39, 1169–1176 (2021).
12. S. K. Tripathy, N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, S. Bian, L. Li and J. Kumar, "Polarization Dependent Holographic Write, Read and Erasure of Surface Relief Gratings on Azo-polymer Films", *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Multiphoton and Light Driven Multielectron processes in organics: New Phenomena, Materials and Applications*, Springer, 421-436 (2000).
13. G. Martinez-Ponce, Ts. 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.* 6, 324 (2004).

14. A. Emoto, E. Uchida, and T. Fukuda, "Optical and physical applications of photocontrollable materials: Azobenzene-containing and liquid crystalline polymers," *Polymers* 4, 150-186 (2012).
15. M. Born and E. Wolf, *Principles of optics*, 7th edition, Cambridge: Cambridge University Press (1999)
16. R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, Amsterdam: North-Holland (1977).
17. A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, and S. Thomas, *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, in *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites.*, Woodhead publishing, 121-139 (2018).
18. S. Horikoshi and N. Serpone. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH Verlag (2013).
19. L. Nedelchev, D. Nazarova, G. Mateev and N. Berberova, "Birefringence induced in azopolymer (PAZO) flms with different thickness", *Proceedings of SPIE* 9447, 944711-3 2015.
20. D. Nazarova, L. Nedelchev, D. Ivanov, B. Blagoeva, N. Berberova, E. Stoykova, G. Mateev and D. Kostadinova, "Laser induced optically and thermally reversible birefringence in azopolymers", *Proceedings of SPIE* 10226, 1022608 (2017).
21. R. Falcione, M. V. Roldan, N. Pellegri, S. Goyanes, S. A. Ledesma, M. G. Capeluto, M.G. "Increase of SRG modulation depth in azopolymers-nanoparticles hybrid materials", *Opt. Mater.* 115, 111015 (2021).
22. Y. Yang, C. Wang, Y. Wang, Y. Pan, H. Li and R. Xia, "Enhanced diffraction efficiency of polarization holographic gratings in Au nanoparticles-doped methyl orange film", *Opt.Eng.* 56 (11) (2017).
23. D. Nazarova, L. Nedelchev, P. Sharlandjiev and V. Dragostinova, "Anisotropic hybrid organic/inorganic (azopolymer/SiO₂ NP) materials with enhanced photoinduced birefringence", *Applied Optics* 52, E28-E33 (2013).
24. J. Zhou, J. Yang, Y. Sun, D. Zhang, J. Shen, Q. Zhang and K. Wang, "Effect of silver nanoparticles on photo-induced reorientation of azo groups in polymer films", *Thin Solid Films* 515, 7242–7246 (2007).