

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**AZOBENZOLU SATUROŠS MOLEKULĀRAIS STIKLS
KĀ OPTISKĀ IERAKSTA MATERIĀLS**

MAĢISTRA DARBS

Autors: **Krista Klismeta**

Studenta apliecības Nr.: kk10120

Darba vadītājs: Dr. phys. Jānis Teteris

RĪGA 2015

ANOTĀCIJA

Šajā darbā tika pētīti fotoinducētie procesi azobenzolu saturošā molekulārā stiklā ar nosaukumu K-RJ-8, sintezēts Rīgas Tehniskajā universitātē.

Azobenzolu saturošiem savienojumiem raksturīga optiski ierosināma izomerizācija. Šī procesa laikā molekulas var tikt orientētas attiecībā pret ierosinošās gaismas polarizāciju. Rezultātā materiālā rodas anizotropija, kas izpaužas kā dihroisms un dubultlaušana, kā arī var tikt novērota makroskopiska masas pārbīde. Azobenzolu saturošos molekulāros stiklos orientēšanās un materiāla pārvietošanās tiek atvieglota, jo daļiņu ģeometriskā forma kavē kristalizācijas procesus.

Darbā pētītas savienojuma K-RJ-8 īpašības, kas ir perspektīvas optiskā ieraksta veikšanai, - dihroisms, dubultlaušana un masas pārbīde, kā arī veiktie eksperimenti varētu palīdzēt izprast masas pārbīdes mehānismu.

Atslēgvārdi: azo savienojumi, fotoizomerizācija, masas pārbīde, virsmas reljefs, polarizācijas hologrāfija, dihroisms, dubultlaušana

ABSTRACT

In this work photoinduced processes in azobenzene containing low-molecular weight organic glass K-RJ-8 were experimentally studied. The compound was synthesized in Riga Technical University.

Under influence of light, azo compounds experience *trans-cis* isomerization process. As a result, the moieties may align relative to the electric field vector of light. This leads to anisotropy in the material (observed as dichroism and birefringence) and also macroscopic movement of mass. The orientation process is easier in azobenzene containing molecular glasses because the geometry of the moiety prevents crystallization.

Compound K-RJ-8 exhibits good properties for an optical recording material, such as dichroism, birefringence and mass transport. Experiments done in this work may also help to understand the mass transport mechanism.

Keywords: azo compound, photoisomerisation, mass transport, surface relief, polarization holography, dichroism, birefringence.

SATURA RĀDĪTĀJS

Apzīmējumu saraksts.....	5
Ievads.....	6
1. Hologrāfiskais ieraksts	8
1.1. Hologrāfijas princips.....	8
1.2. Polarizācijas hologrāfija	10
1.3. Hologrammu veidi	12
1.4. Difrakcijas efektivitāte.....	12
2. Azobenzolu saturoši savienojumi kā optiskā ieraksta materiāli.....	14
2.1. Azobenzols un tā savienojumi	14
2.2. Fotoinducētie procesi azobenzolu saturošos savienojumos.....	15
2.2.1. Fotoinducētā anizotropija.....	15
2.2.2. Fotoinducētā masas pārbīde un tās iespējamie mehānismi	16
2.2.3. Citi fotoinducētie procesi	19
2.3. Azobenzolu saturošs molekulārais stikls K-RJ-8	20
3. Eksperimentālās metodes fotoinducēto procesu pētīšanai.....	23
3.1. Hologrāfiskais ieraksts ar dažādām ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijām....	23
3.2. Hologrāfiskais ieraksts, izmantojot papildus gaismošanu	26
3.3. Fotoinducētā dihroisma pētīšana	27
3.4. Fotoinducētās dubultlaušanas mērīšana.....	28
3.5. Fotoinducētās masas pārbīdes virziena noteikšana.....	30
3.6. Difrakcijas efektivitātes atkarība no tās mērīšanai izmantotā lāzera polarizācijas.....	32
4. Rezultāti un diskusija	33
Secinājumi	48
Pateicības.....	51
Izmantotā literatūra un avoti.....	52

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

λ – gaismas viļņa garums

P – gaismas polarizācijas virziens, kas paralēls režģa vektoram

S – gaismas polarizācijas virziens, kas perpendikulārs režģa vektoram

Λ – režģa periods

η – difrakcijas efektivitāte

T_g – materiāla stiklošanās temperatūra

n – laušanas koeficients

d – pētāmā materiāla slāņa biezums

AFM – atomspēku mikroskops (no angļu val. Atomic Force Microscope)

μm – mikrometrs (10^{-6} metri)

nm – nanometrs (10^{-9} metri)

mW – milivats (10^{-3} vati)

kJ – kilodžouls (10^3 džouli)

mol – vielas daudzuma mērvienība, kas satur $6,022 \cdot 10^{23}$ skaitu vielas daļiņu

N – ķīmiskais elements slāpeklis

C – ķīmiskais elements ogleklis

H – ķīmiskais elements ūdeņradis

Cl – ķīmiskais elements hlors

IEVADS

Azobenzolu saturošiem savienojumiem raksturīga optiski ierosināma izomerizācija. Šī procesa laikā molekulas var tikt orientētas attiecībā pret ierosinošās gaismas polarizāciju. Rezultātā materiālā rodas anizotropija, kas izpaužas kā izteikts dihiroisms un dubultlaušana. Vēl viens process, kas var tikt novērots azo savienojumos, ir fotoinducētā masas pārbīde. Šī procesa laikā notiek atgriezeniska, makroskopiska materiāla pārvietošanās mērenas intensitātes gaismas ietekmē un tiek izveidots stabils virsmas reljefs, kam nav nepieciešama ķīmiska pēcapstrāde. [1]

Fotoinducētā anizotropija azobenzolu saturošos savienojumos novērota jau 80. gados [2], bet precīzs masas pārbīdes mehānisms joprojām nav skaidrs. Procesu izpētīšana ļautu uzlabot tā efektivitāti, samazināt nepieciešamo gaismošanas laiku un dozu. Materiāliem, kam raksturīga augsta fotoinducētā dubultlaušana un efektīva masas pārbīde, praktisko pielietojumu klāsts būtu acīmredzami ļoti plašs: vairākkārtēja datu ierakstīšana un glabāšana, hologrammas (t.s. dinamiskās hologrammas), optiski regulējami filtri-difrakcijas režģi, polarizatori, viļņa plāksnītes, viļņvadi, litogrāfijā - masku un veidņu izgatavošanai, kā elektro-optiskie slēdži u.c.

Šī darba mērķis ir veikt fotoinducēto procesu – dihiroisma, dubultlaušanas, masas pārbīdes – izpēti azobenzolu saturošā molekulārā stiklā K-RJ-8, kas sintezēts Rīgas Tehniskajā universitātē. Azobenzolu saturošos molekulāros stiklos orientēšanās un materiāla pārvietošanās tiek atvieglota, jo daļiņu ģeometriskā forma kavē kristalizācijas procesu.

Izvirzītie darba uzdevumi:

- 1) veikt literatūras apskatu par darba tematiku;
- 2) izveidot eksperimentālās iekārtas – optiskās shēmas – fotoinducēto procesu pētīšanai;
- 3) novērot fotoinducēto anizotropiju (dihiroismu un dubultlaušanu);
- 4) veikt hologrāfisko ierakstu ar dažādām ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijām un uzņemt difrakcijas efektivitātes līknes;
- 5) izpētīt papildus gaismošanas hologrāfiskā ieraksta laikā ietekmi uz difrakcijas efektivitāti;
- 6) noteikt masas pārbīdes virzienu.

Darbs sastāv no ievada, četrām nodaļām ar apakšnodaļām un secinājumiem. Pirmajās divās nodaļās dots īss pārskats par hologrāfisko ierakstu un azobenzolu saturošu savienojumu īpašībām, trešajā nodaļā aprakstītas izmantotās eksperimentālās metodes, un ceturtajā nodaļā

apkopti iegūtie rezultāti un veikta to analīze. Literatūras apskats balstīts uz grāmatām, rakstu apkopojumiem un zinātniskajām publikācijām.

1. HOLOGRĀFISKAIS IERAKSTS

1.1. Hologrāfijas princips [3]

Hologrāfisko metodi 1948. gadā radīja Deniss Gabors, kā metodi viļņu fronšu rekonstruēšanai. Šai metodei ir divi posmi. Pirmais posms ir gaismas intensitātes sadalījuma, kas rodas interferējot signāla staram ar atbalsta staru, ierakstīšana divdimensionālā vidē. Otrajā posmā atbalsta stars apgaismo šo ierakstu, un tiek rekonstruēta gan sākotnējā signāla viļņu frontes amplitūda, gan arī fāze. Metodi nosauca par „hologrāfiju”, t.i., „pilno rakstīšanu”. Vēlāk Jurijs Denisjuks parādīja, ka, ja interferences ainas ierakstīšanai tiek lietota trīsdimensionāla vide jeb tilpuma materiāls, var tikt restaurēts arī signāla stara viļņa garums.

Interference tiek definēta kā divu vai vairāku viļņu superpozīcija, kas izpaužas kā šo viļņu amplitūdu saskaitīšana vai atņemšana un kuras rezultātā rodas telpā mainīga gaismas intensitāte. Hologrāfijas pamatā ir priekšmeta stara, kas iet cauri vai tiek atstarots no objekta, un atbalsta stara interference. Elektriskā lauka intensitāte lineāri polarizētā plakanā vilnī var tikt pierakstīts eksponenciālā formā:

$$\vec{E} = \vec{E}^0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (1.1.1)$$

kur E^0 – viļņa amplitūda, $\vec{k}\vec{r} - \omega t$ - viļņa fāze.

Tad divu viļņu \vec{E}_1 un \vec{E}_2 ar vienādiem viļņa garumiem interferences rezultātā iegūtā gaismas intensitāte:

$$I = (\vec{E}_1 + \vec{E}_2) \cdot (\vec{E}_1 + \vec{E}_2)^* = \quad (1.1.2)$$

$$= \vec{E}_1^0 \cdot \vec{E}_1^0 + \vec{E}_2^0 \cdot \vec{E}_2^0 + \vec{E}_1^0 \cdot \vec{E}_2^0 e^{i(\vec{k}_1\vec{r}_1 - \vec{k}_2\vec{r}_2)} + \vec{E}_1^0 \cdot \vec{E}_2^0 e^{-i(\vec{k}_1\vec{r}_1 - \vec{k}_2\vec{r}_2)} = \quad (1.1.3)$$

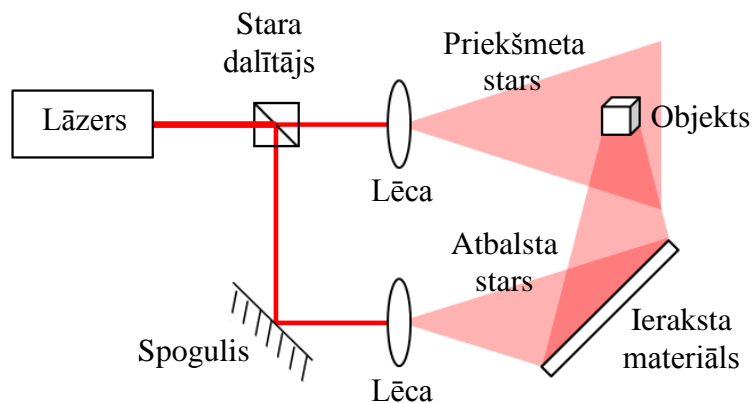
$$= \left| e^{i(\vec{k}_1\vec{r}_1 - \vec{k}_2\vec{r}_2)} + e^{-i(\vec{k}_1\vec{r}_1 - \vec{k}_2\vec{r}_2)} \right| = e^{i\delta} + e^{-i\delta} = 2\cos\delta = \quad (1.1.4)$$

$$= I_1 + I_2 + 2\vec{E}_1^0 \cdot \vec{E}_2^0 \cos\delta \quad (1.1.5)$$

kur δ – fāzu starpība starp abiem viļņiem, kas atkarīga no apskatāmā telpas punkta.

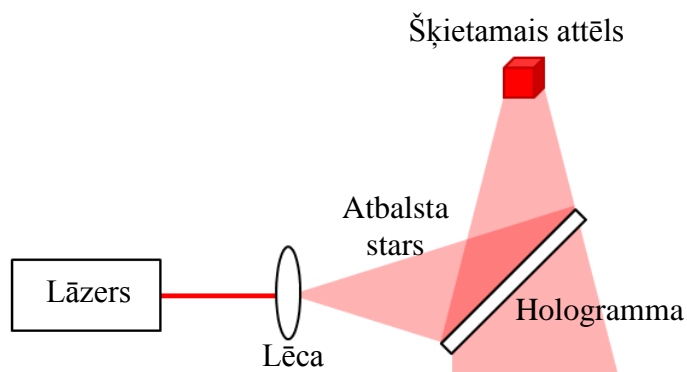
Loceklis ar kosinusu satur informāciju par fāzi. Hologrammā, atšķirībā no parastās fotogrāfijas, kas reģistrē tikai gaismas intensitāti, tiek ierakstīts arī šis loceklis. Hologramma ir difraktīvs elements priekšmeta stara rekonstruēšanai – sākotnējais priekšmeta stars tiek iegūts kā atbalsta stara difrakcijas rezultāts.

Vienkāršota hologrāfiskā shēma dota 1.1.1. attēlā.



1.1.1. att. Shēma hologrammas ierakstam

Lāzera stars tiek sadalīts divās daļās – priekšmeta un atbalsta starā, izmantojot stara dalītāju. Abi stari tiek izplesti ar lēcu palīdzību, lai maksimāli apgaismotu visu ierakstāmo objektu. Priekšmeta stars krīt uz ierakstāmo objektu un tiek izkliedēts no tā. Izkliedētā gaisma krīt uz ieraksta materiālu, kur veidojas hologramma. Priekšmeta stara rekonstruēšanai savukārt jāizmanto shēma, kas dota 1.1.2. attēlā.



1.1.2. att. Shēma šķietamā attēla rekonstrukcijai

Pēc ieraksta veikšanas un materiāla pēcapstrādes, cauri iegūtajai hologrammai tiek laists lāzera stars. Reālais un šķietamais priekšmeta attēls tiek iegūti attiecīgi kā atbalsta stara +1 un -1 kārtas difrakcijas maksimumi.

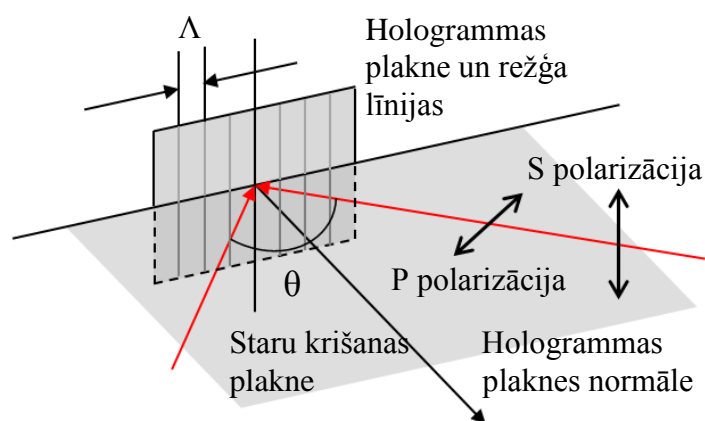
Gadījumā, ja priekšmeta stara ceļā neatrodas objekts, tiek ierakstīta tikai interferences aina, un iegūtā hologramma ir vienkārši difrakcijas režģis, kur lāzera gaisma ir radījusi kādas materiāla īpašības periodisku modulāciju. Turpmāk apskatām šādus difrakcijas režģus, kas iegūti hologrāfiskā ceļā.

1.2. Polarizācijas hologrāfija [3]

Tā kā sākotnēji hologrāfiskam ierakstam izmantotie materiāli bija jutīgi tieši uz gaismas intensitāti, tad, lai iegūtu hologrammu, lāzera staru polarizācijai nebija būtiskas nozīmes. Tika izmantoti divi vienādi lineāri polarizēti priekšmeta un atbalsta stari, jo ieraksta materiāls saglabāja informāciju tikai par tām komponentēm, kas ir savā starpā paralēlas. Informācija par ortogonālo komponenti tiek zaudēta.

Ja interferē divi lāzera stari, kuru polarizācijas nav vienādas, arī tiek iegūta interferences aina, taču vispārīgā gadījumā tiek modulēta gan gaismas intensitāte, gan gaismas polarizācija. Tāpat kā intensitātes modulācija, arī polarizācijas modulācija ir funkcija no fāzu starpības starp diviem viļņiem. To nosaka gaismas vektoriālā daba.

Šajā brīdī lietderīgi ieviest apzīmējumus dažādām lāzera staru polarizācijām. Hologrāfijā lineāru polarizāciju, kuras virziens paralēls režģa līnijām, apzīmē ar „S”, bet polarizāciju, kas perpendikulāra režģa līnijām, ar „P”. Polarizāciju, kuras virziens atrodas leņķī, apzīmē attiecībā pret S polarizāciju, piemēram, „+45°”. Cirkulāru polarizāciju apzīmē ar „RC” vai „LC”. RC un LC polarizācijas gadījumos elektriskā lauka vektors rotē pretējos virzienos. Situācija ilustrēta 1.2.1. attēlā.



1.2.1. att. Lāzera stara polarizācijas apzīmējumi hologrāfijā

Vēl arī būtu jāatzīmē, ka interferences ainas perioda Λ lielumu nosaka leņķis, kādā krustojas abi stari:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \quad (1.2.1.)$$

kur λ – ierakstošā lāzera viļņa garums, θ – leņķis starp ierakstošajiem stariem.

1.2.2. attēlā dots, kāda ir rezultējošā interferences aina (tās viens periods) atkarībā no divu interferējošo staru polarizācijas jeb to polarizācijas konfigurācijas dažiem biežāk izmantotajiem gadījumiem.

Nr.	Ierakstošo staru polarizācijas konfigurācija		Fāzu nobīde δ starp abiem interferējošiem stariem								
			0	$\frac{\pi}{4}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{3\pi}{4}$	π	$\frac{5\pi}{4}$	$\frac{3\pi}{2}$	$\frac{7\pi}{4}$	2π
1	S:S										
2	P:P										
3	+45°:+45°										
4	RC:RC										
5	S:P										
6	+45°:-45°										
7	RC:LC										

1.2.2. att. Ierakstošo staru polarizācijas konfigurācija un tam atbilstošā interferences aina plaknē, kur šie stari krustojas

Jāatzīmē, ka šīs interferences ainas ir precīzas pie maziem staru krišanas leņķiem uz virsmu, uz kuras tiek novērota interference. 1.–4. gadījumā interferējošo staru polarizācijas ir pilnībā paralēlas un tiek iegūta tikai gaismas intensitātes modulācija, bet 5.–7. gadījumā interferējošo staru polarizācijas ir pilnībā ortogonālas un tiek iegūta tikai gaismas polarizācijas modulācija, turpretī gaismas intensitāte ir konstanta (tas secināms arī no 1.1.5. formulas vektoru skalāriem reizinājumiem). Kā jau iepriekš minēts, ir acīmredzams, ka šādas interferences ainas nevar tikt fiksētas ieraksta materiālos, kas ir jutīgi tikai uz gaismas intensitāti. Tādā gadījumā ir nepieciešami materiāli, kas atšķirīgi reaģē arī uz dažādām gaismas polarizācijām. Vieni no šādiem materiāliem ir azobenzolu saturoši savienojumi.

1.3. Hologrammu veidi [4]

Hologrammas var iedalīt divos veidos pēc tā, kādas īpašību izmaiņas tiek radītas tās ieraksta materiālā gaismas ietekmē. Ja krītošā gaisma maina materiāla optisko caurlaidību, tiek iegūta amplitūdas hologramma jeb amplitūdas režģis. Interferences ainu var reģistrēt arī, ja gaismas ietekmē mainās materiāla laušanas koeficients vai tā virsmas reljefs - šādas hologrammas sauc par fāzu hologrammām jeb fāzu režģiem. Pateicoties tam, ka fāzu režģiem piemīt lielāka gaismas caurlaidība, to difrakcijas efektivitāte ir daudz augstāka nekā amplitūdas režģiem.

1.4. Difrakcijas efektivitāte [5]

Hologrāfiskā ieraksta laikā difrakcijas režģa veidošanās procesam var sekot līdz, izmantojot vēl vienu lāzera staru, kas krīt uz paraugu leņķī α , un mērot tā gaismas intensitāti pirmās kārtas difrakcijas maksimuma atrašanās vietā. Šim nolasošajam lāzeram jābūt ar mazu jaudu, un tā viļņa garumam nobīdītam uz sarkano pusi, lai samazinātu iespējamu mijiedarbību ar režģa materiālu un ierakstošo lāzeru. Tādā gadījumā difrakcijas efektivitāti, kas tiek definēta kā attiecība starp pirmās kārtas difrāģētā stara intensitāti $I_1(t)$ un uz paraugu krītošā stara intensitāti $I_0(t)$, var aprakstīt ar Beseļa funkciju J_1 :

$$\eta(t) = \frac{I_1(t)}{I_0(t)} = J_1^2(\Delta\Phi(t)) \quad (1.4.1.)$$

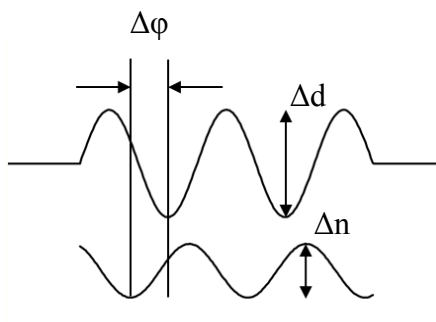
kur $\Delta\Phi(t)$ ir maksimālā fāzu nobīde, kas rodas plakanam vilnim ar viļņa garumu λ ejot cauri difrakcijas režģim.

$\Delta\Phi(t)$ nosaka fāzu nobīdes $\Delta\Phi_n(t)$ un $\Delta\Phi_d(t)$, ko rada attiecīgi tilpuma laušanas koeficienta režģis un virsmas reljefa režģis, kas veidojas ieraksta materiālā. Šeit netiek apskatīts amplitūdas režģis, kas arī var veidoties materiālā, bet kura ieguldījums difrakcijas efektivitātē ir daudzākārt mazāks kā fāzu režģu. Tā kā hologrāfiskā ieraksta laikā uz materiāla virsmas krītošā gaismas intensitāte ir sinusoidāla, lineārā tuvinājumā pieņem, ka arī iegūstamajiem tilpuma laušanas koeficienta un virsmas reljefa režģiem ir sinusa forma. Laušanas koeficients n un materiāla kārtiņas biezums d atkarībā no atrašanās vietas uz parauga x un ieraksta laika t tiek aprakstīti ar šādām funkcijām:

$$n(x, t) = n_0 + \frac{\Delta n(t)}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) \quad (1.4.2.)$$

$$d(x, t) = d_0 + \frac{\Delta d(t)}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} x + \Delta\varphi(t)\right) \quad (1.4.3.)$$

kur n_o – materiāla vidējais laušanas koeficients pie viļņa garuma λ , d_o – sākotnējais materiāla kārtiņas biezums pirms ieraksta, Λ – difrakcijas režģa periods, kas vienāds ar krītošās gaismas interferences ainas periodu (nosaka pēc 1.2.1. formulas), $\Delta n(t)/2$ – materiālā inducētā laušanas koeficienta atšķirību amplitūda, $\Delta d(t)/2$ – virsmas reljefa amplitūda, $\Delta\varphi(t)$ – fāzu nobīde starp tilpuma laušanas koeficienta režģi un virsmas reljefa režģi. Šie lielumi ilustrēti 1.4.1. attēlā.



1.4.1.att. Tilpuma laušanas koeficienta un virsmas reljefa režģi, kas veidojas materiālā hologrāfiskā ieraksta laikā

Fāzu nobīde $\Delta\varphi(t)$ starp abiem režģiem var mainīties laikā vairāku iemeslu dēļ, tas ir būtiski reālos eksperimentos. Pirmkārt, laikā var mainīties rakstošo lāzera staru intensitāte un tā var nebūt abiem stariem precīzi vienāda. Otrkārt, eksperimenta laikā var mainīties, kādā leņķī rakstošie stari krīt uz materiāla virsmu. Treškārt, ietekmi var atstāt nolasošā lāzera klātbūtne, kurš krīt uz paraugu kādā stingri nenoteiktā leņķī.

Ja ņem vērā tilpuma laušanas koeficienta režģi, virsmas reljefa režģi un to, ka starp tiem var pastāvēt laikā mainīga fāzu nobīde $\Delta\varphi(t)$, tad kopējā difrakcijas režģa radītā fāzu nobīde $\Delta\Phi(t)$ ir šāda:

$$\Delta\Phi(t) = 2\pi((\Delta n(t)d_o)^2 + ((\Delta d(t)n_{eff})^2 + 2\Delta n(t)d_o\Delta d(t)n_{eff} \cos(\Delta\varphi(t)))^{1/2}(\lambda \cos(\alpha))^{-1} \quad (1.4.4.)$$

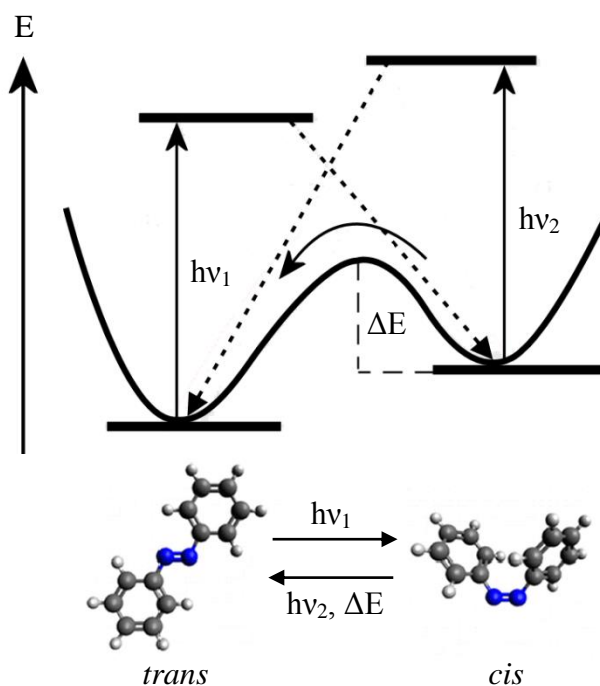
kur $n_{eff} \approx (1 + n)/2$ ir vidējais laušanas koeficients starp materiālu un gaisu (tuvinājums).

Difrakcijas efektivitātes formula $J_1^2(\Delta\Phi(t))$ veiksmīgi lietota, lai aprakstītu eksperimentālās līknes arī azobenzolu saturošos molekulārajos stiklos [6].

2. AZOBENZOLU SATUROŠI SAVIENOJUMI KĀ OPTISKĀ IERAKSTA MATERIĀLI

2.1. Azobenzols un tā savienojumi [1]

Par azobenzolu sauc divas fenil-grupas savienotas savā starpā ar azo (-N=N-) saiti. Šī molekula ir pamatā plašajai azo savienojumu klasei. Šiem savienojumiem raksturīgs stiprs absorbcijas maksimums, kura atrašanās vieta spektrā – no ultravioletā līdz redzamajam sarkanam reģionam – ir atkarīga no aizvietotājiem pie gredzeniem. Pateicoties tam, kā arī faktam, ka šīs vielas ir normālos apstākļos ķīmiski stabilas un var tikt iekļautas dažādās matricās, azo savienojumi ir raduši pielietojumu kā krāsvielas. Taču vēl plašāku interesi ir izraisījuši azobenzolam un tā savienojumiem piemītošā efektīvā un pilnīgi atgriezeniskā izomerizācija ap azo saiti. Azobenzolam un tā savienojumiem ir divi ģeometriski izomēri – termiski stabils *trans*, un metastabils *cis*. Lielākajai daļai azo savienojumu, molekulas izomerizācija no *trans* uz *cis* stāvokli var tikt optiski ierosināta, to apstarojot ar viļņa garumu, kas atbilst *trans* absorbcijas joslai. Pēc tam no *cis* stāvokļa var notikt termiska relaksācija atpakaļ uz *trans* stāvokli. Fotoizomerizācijas process notiek pikosekunžu laikā, bet termiskā relaksācija var aizņemt no milisekundēm līdz stundām – to nosaka aizvietotāji un vide, kādā atrodas molekula. Molekulu atgriezt *trans* stāvoklī no *cis* stāvokļa var arī, to apstarojot ar viļņa garumu, kas atbilst *cis* absorbcijai. Azobenzola izomēri un vienkāršota to enerģētisko stāvokļu shēma dota 2.1.1. attēlā.



2.1.1. att. Azobenzola izomēri un vienkāršota to enerģētisko stāvokļu shēma

Tā kā *trans* izomērs ir par apmēram 50 kJ/mol enerģētiski izdevīgāks nekā *cis*, un enerģijas barjera, kas izomerizācijas laikā jāpārvar, ir ar kārtu 200 kJ/mol, tad neapgaismotā paraugā lielākā daļa molekulu atrodas *trans* stāvoklī. Savukārt apgaismotā paraugā tiks sasniegts līdzsvars ar noteiktu *trans-cis* sastāvu, ko nosaka pāreja uz *cis*, termiskā relaksācija uz *trans*, kā arī iespējama pāreja no *cis* uz *trans* absorbcijas ceļā. Tā kā *trans* un *cis* absorbcijas joslas ir atšķirīgas, vielas absorbcijas spektrs ir summa no abu izomēru spektriem, un tas atkarīgs no daļiņu skaita katrā no stāvokļiem. Izomēru absorbcijas joslas var pārklāties – tādā gadījumā abus izomērus var ierosināt ar vienu viļņa garumu un var notikt nemitīga pārslēgšanās starp tiem.

Pārslēdzoties no viena izomēra uz otru, mainās vielas ķīmiskās, mehāniskās, elektroniskās un optiskās īpašības, tāpēc fotoizomerizācija var tikt izmantota, lai veidotu t.s. fotoslēdzus. Tiek arī uzskatīts, ka tā ir vēl citu būtisku fotoinducēto parādību pamatā, kas tiek apskatītas tālāk.

2.2. Fotoinducētie procesi azobenzolu saturošos savienojumos

Gaismas ietekmē var notikt pārslēgšanās starp diviem azobenzolu saturoša savienojuma ģeometriskajiem izomēriem. Šie izomēri ir telpiski stipri atšķirīgi – *cis* izomērs aizņem vairāk tilpuma nekā *trans*, kā arī tiem ir atšķirīgi dipola momenti (piemēram, azobenzolam *trans* formā nav dipola momenta, bet *cis* formā ir). Šīs atšķirības ir molekulārā mērogā ļoti lielas, tāpēc sagaidāms, ka izomerizācijas procesā izmainās pats materiāls un tā īpašības. [1]

2.2.1. Fotoinducētā anizotropija [1]

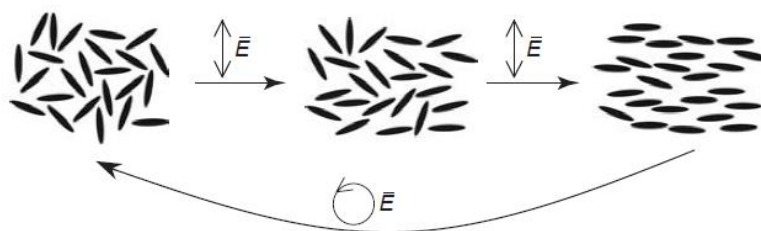
Azobenzolu saturoši savienojumi varbūtīgāk absorbē gaismu, ja tās polarizācija sakrīt ar to pārejas dipola momenta asi (nosacīti, garāko azo savienojuma molekulas asi). Varbūtība absorbēt fonu:

$$P \propto \cos^2 \phi \quad (2.1.2.1.)$$

kur ϕ – leņķis starp polarizācijas virzienu un pārejas dipola momenta asi.

Rezultātā molekulas, kas orientētas gaismas polarizācijas virzienā, absorbē, bet tās, kas orientētas tam perpendikulāri, neabsorbē. Ja materiālu apgaismo ar polarizētu starojumu, kura viļņa garums atrodas *trans* izomēra absorbcijas joslā, tad kādā sākotnējā *trans* molekulu izkārtojumā, liela daļa molekulu absorbēs un pāries *cis* formā. Pēc tam šīs molekulas atgriezīsies vairāk stabilajā *trans* formā ar jaunu, nejaušu orientāciju. Tās molekulas, kas

tagad atradīsies perpendikulāri gaismas polarizācijai, vairs neabsorbēs, neizomerizēsies un neorientēsies. Orientēšanās process azo savienojumos ilustrēts 2.2.1.1. attēlā.



2.2.1.1. att. Statistisks molekulu orientēšanās process azobenzolu saturošos savienojumos [1]

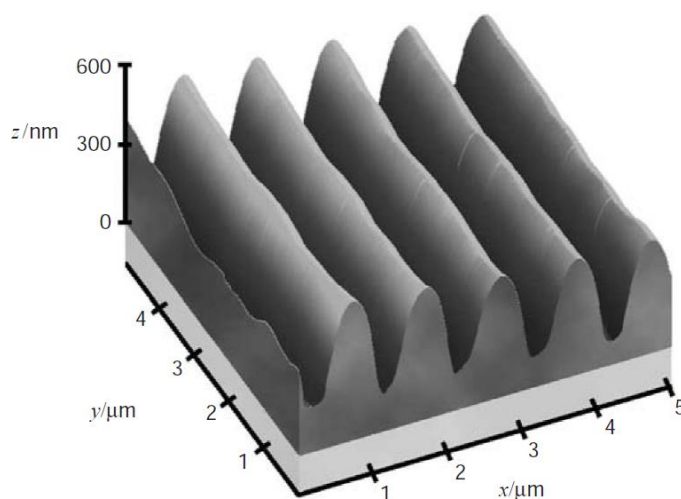
Vairāku šādu ciklu rezultātā radīsies izteikts tādu molekulu pārsvars, kas atrodas noteiktā virzienā, un materiāls būs kļuvis anizotropisks. To var novērot kā dihroismu (anizotropija absorbcijas spektrā) un dubultlaušanu (laušanas koeficienta anizotropija). Fotoinducētā dubultlaušana ir negatīva, t.i., laušanas koeficients ir lielāks virzienā, kas perpendikulārs ierosinošās gaismas polarizācijai jeb gar azo molekulas garāko asi.

Molekulu orientēšanās polarizētas gaismas ietekmē ir atgriezeniska. Nomainot gaismas polarizācijas virzienu, molekulas pārkārtosies. Cirkulāri polarizētas gaismas ietekmē molekulas iegūs nejaušas orientācijas. Jāatzīmē, ka var notikt arī molekulu orientēšanās gaismas izplatīšanās virzienā, tāpēc pilnīgi izotropisku stāvokli materiālā var iegūt tad, ja to uzsilda virs materiāla stiklošanās temperatūras T_g .

2.2.2. Fotoinducētā masas pārbīde un tās iespējamie mehānismi [7,8,9]

Masas pārbīdes parādība azobenzolu saturošos savienojumos tika atklāta 1995. gadā. Divas zinātnieku grupas [10,11] vienlaicīgi un nesaistīti pamanīja, ka azo krāsvielas Disperse Red 1 (DR1) plānajās kārtiņās var novērot makroskopiska mēroga materiāla pārvietošanos, kad paraugs tiek pakļauts gaismas interferences ainai.

Tipiskā eksperimentā divi koherenti lāzera stari, ar viļņa garumu azo savienojuma absorbcijas joslā, tiek krustoti uz parauga virsmas, kur tie interferē. Paraugs ir amorfa azo savienojuma kārtiņa (biezums 10-1000 nm), kas ar rotējošā diska metodi (angļu val. „spin coating”) uzņests uz gaismu caurlaidīga substrāta. Sinusoidālais gaismas intensitātes sadalījums rada sinusoidālu virsmas modulāciju jeb reljefa režģi. Šie režģi ir ar izmēru līdz pat simtiem nanometru, par ko var pārliecināties ar atomspēku mikroskopa (AFM) palīdzību. Tipisks šāds režģis, kas novērots ar AFM, dots 2.2.2.1. attēlā.



2.2.2.1. att. Tipisks režģis, kāds izveidojas hologrāfiskā ieraksta laikā uz azobenzolu saturošu savienojumu plānajām kārtiņām [7]

Šādi režģi ir stabili un ļoti efektīvi difragē. Līdz masas pārbīdes fenomena atklāšanai augstā difrakcijas efektivitāte šādos eksperimentos tika saistīta tikai ar fotoinducēto dubultlaušanu un tilpuma laušanas koeficienta režģi, lai gan patiesībā lielāko ieguldījumu deva tieši virsmas reljefs. Virsmas reljefa veidošanās notiek istabas temperatūrā (daudz zemākā kā šo materiālu stiklošanās temperatūra T_g) un pie mērenām gaismas intensitātēm ($1-100 \text{ mW/cm}^2$) laika periodā no dažām sekundēm līdz minūtēm. Masas pārbīde ir atgriezeniska, jo kārtiņa atgūst savu sākotnējo biezumu, ja to uzsilda virs T_g , tādējādi izslēdzot materiāla ablāciju ar lāzeru. Virsmas reljefu var izdzēst arī, apgaismojot to ar citas polarizācijas lāzeru, jo masa pārvietosies uz citiem apgabaliem. Parādība novērota tikai azobenzolu saturošās krāsvielās, kam raksturīga fotoizomerizācija, tāpēc tā principā ir nepieciešamība. Tāpat arī ir nepieciešama cikliska pārslēgšanās starp abiem izomēriem. Tā parāda eksperimenti ar azo krāsvielām, kuru *trans* izomērs absorbē zilajā reģionā, bet *cis* sarkanajā - virsmas reljefs veidojās tikai, ja, veicot ierakstu ar sarkanu lāzeru, paraugs papildus tiek starots arī ar zilu lāzeru. Tāpēc visbiežāk virsmas reljefa režģu ierakstam izmanto azobenzolu saturošos savienojumus, kuriem *trans* un *cis* absorbcijas joslas pārklājas.

Drīz tika novērots, ka virsmas reljefa veidošanās ir atkarīga ne tikai no ierakstošo staru intensitātes, bet stipri atkarīga arī no to polarizācijas [12]. Dažādas ierakstošo staru polarizāciju kombinācijas dod dažāda izmēra reljefu. Virsmas reljefa režģi var tikt ierakstīti arī gadījumā, ja uz parauga virsmas tiek radīta tikai polarizācijas modulācija, un gaismas intensitāte ir konstanta – tieši ar ortogonālām ierakstošo staru polarizācijas kombinācijām $+45^\circ:-45^\circ$ un RC:LC tiek iegūti vislabākie režģi. Savukārt ar S:S un RC:RC konfigurācijām, kas rada tikai gaismas intensitātes modulāciju, tiek iegūta ļoti mazs virsmas reljefs. Tajā pašā laikā P:P konfigurācija ir daudz efektīvāka nekā S:S. Šķiet, ka masas pārbīdes notikšanai

būtiska ir elektriskā lauka intensitātes vektora komponente gaismas modulācijas, t.i., masas pārbīdes virzienā (P komponente). Jāatzīmē, ka hologrāfiskā ieraksta laikā, precīzs polarizācijas virziens un sadalījums parauga tilpumā nav zināms, jo tas mainās virsmas reljefa formas un materiāla laušanas koeficienta (dubultlaušanas) dēļ.

Masas pārbīdes parādība novērota daudzos azobenzolu saturošos savienojumos, taču tās raksturlielumi ir atkarīga no izmantoto molekulu izmēriem un sistēmas. Virsmas reljefa režģi slikti veidojas no mazām azo molekulām. Virsmas reljefa režģi efektīvāk veidojas sistēmās, kur azo molekula ir ķīmiski piesaistīta polimēra ķēdei, nevis tikai iejaukta polimēra matricā. Šī polimēra ķēde nevar būt pārāk gara, jo tas var novest pie ķēžu sapīšanās. Azobenzolu saturošās molekulas koncentrācijas palielināšana sistēmā uzlabo efektivitāti līdz noteiktam brīdim, jo pārāk liela koncentrācija var novest pie agregātu veidošanās, kā arī, paaugstinoties materiāla absorbcijai, samazinās lāzera iespiešanās dziļums un līdz ar to materiāla tilpums, kas piedalās procesā. Efektīvi virsmas reljefa režģi veidojas azobenzolu saturošos molekulārajos stiklos. Ar šķidro kristālu sistēmām iegūtie novērojumi stipri atšķiras no tiem amorfās kārtiņās. Jāatzīmē, ka precīzi pētījumi, kuru mērķis ir noskaidrot optimālo materiāla uzbūvi un sastāvu, ir ļoti sarežģīti, jo, mainot kādu vienu sistēmas parametru, neizbēgami, mainās arī citi. Piemēram, nevar palielināt molekulas aizņemto tilpumu, lai palielinātu izomerizācijai nepieciešamo brīvo tilpumu, neizmainot izomerizācijas konstantes, materiāla laušanas koeficientu, stiklošanās temperatūru u.c., kas nenoliedzami arī ir būtiski masas pārbīdes procesā.

Tālāk doti iespējamie masas pārbīdes azobenzolu saturošās amorfās kārtiņās mehānismi – to pamatideja un galvenie trūkumi eksperimentālo novērojumu skaidrošanā.

1. **Brīvā tilpuma modelis [13]** Masas pārbīdes cēlonis ir iekšējā spiediena izmaiņas fotoizomerizācijas dēļ. Iekšējā spiediena izmaiņas rodas, jo izomerizācijas procesam ir nepieciešams noteikts brīvais tilpums. Apgabalos, kur *trans-cis-trans* izomerizācija notiek intensīvi (ar lāzeri apgaismotajos apgabalos), rodas augsts iekšējais spiediens un notiek viskoelastīga materiāla plūsma uz blakusesošiem apgabaliem, kur izomerizācija notiek mazāk intensīvi un iekšējais spiediens ir zems. Ar vienādojumu viskozai plūsmai var aprakstīt virsmas reljefa veidošanos un tā atkarību no ierosinošā lāzera intensitātes, molekulas masas un parauga biezuma. Ar šo modeli arī var ņemt vērā mehāniskas izmaiņas paraugā. Šāds modelis gan slikti skaidro atkarību no gaismas polarizācijas.
2. **Elektriskā lauka gradienta radītā spēka modelis [14]** Masas pārbīdes cēlonis ir kombinācija no vielas daļiņu elektriskās uzņēmības izmaiņām gaismas ietekmē un uz parauga virsmas optiski radītā elektriskā lauka gradienta. Rezultātā molekulas ir pakļautas spēkam tikai virzienā, kas perpendikulārs režģa līnijām, savukārt, ja materiāls

tiek apgaismots tikai ar vienu staru, tad spēks ir vērsts prom no Gausa profila stara centra un sakrīt ar tā polarizācijas virzienu. Šis modelis dod masas pārbīdes cēloni un pilnībā izskaidro atkarību no polarizācijas, taču neskaidro paša procesa dinamiku. Turklāt aprēķini arī rāda, ka šajā modelī iegūtais spēks ir daudz par mazu – tas ir pat vairākas kārtas mazāks kā gravitācijas spēks, kas darbojas uz molekulām.

3. **Vidējotā lauka teorijas modelis [15]** Katra molekula atrodas citu molekulu dipolu radītā laukā, un mijiedarbība starp paralēli orientētiem dipoliem ir ar pievilkšanās dabu. Modelī tiek uzsvērta procesa atkarība no ierosinošās gaismas polarizācijas, jo tā ir pamatā dipolu orientēšanai. Šajā modelī tiek paredzēta molekulu uzkrāšanās apgaismotajos rajonos, kas ir pretrunā ar novērojumiem amorfās kārtiņās. Jāatzīmē arī, ka, ja šo mehānismu vispārina, varētu sagaidīt, ka masas pārbīdes parādību varētu novērot jebkuriem dipoliem, kas orientējas elektriskā laukā (taču tā nav).
4. **Viskozās plūsmas modelis [16]** Optiski tiek radīts sinusoidāls spēks un tik liels šī spēka gradients, ka tiek sasniegta materiāla tecēšanas robeža. Ar vienādojumu viskozai plūsmai var aprakstīt procesus materiāla tilpumā (līdz ar to atkarību no parauga biezuma) un virsmas reljefa veidošanos, kā arī atkarību no interferences ainas perioda. Šis modelis neskaidro, kāda ir sākotnējā spēka izcelsme, un īsti neņem vērā izteikto atkarību no ierosinošās gaismas polarizācijas.
5. **Difūzijas modelis [17]** Molekula fotoizomerizācijas laikā veic arī translācijas kustību (difundē) virzienā, kas paralēls ierosinošās gaismas polarizācijai. Daļiņu koncentrācija tiek aprakstīta ar difūzijas vienādojumu, un virsmas reljefs tad ir tās atšķirību dažādos apgabalos sekas. Šāds modelis ļoti labi izskaidro atkarību no polarizācijas un paredz difūziju prom no apgaismotajiem apgabaliem. Jautājums rodas tieši par translācijas kustības mehānismu, un vai ar to ir pietiekami, lai notiktu makroskopiska materiāla pārbīde.

Rezultātā, neskatoties uz to, ka ir pieejams plašs skaits dažādu eksperimentālu novērojumu, universāls masas pārbīdes modelis vēl nav izveidots. Joprojām nav atrasts masas pārbīdes cēlonis un kāda ir tā precīza saistība ar fotoizomerizāciju. Pilnīgs procesa skaidrojums visticamāk saturēs elementus no iepriekšminētajiem modeļiem.

2.2.3. Citi fotoinducētie procesi [7,8]

Apgaismojot paraugu ar lāzeru, tam tiek pievadīta enerģija, un absorbcijas rezultātā var pieaugt tā temperatūra. Aprēķini rāda, kopējais temperatūras pieaugums paraugā tipiska

eksperimenta laikā fotoinducēto procesu pētīšanai ir ar kārtu daži kelvini, kas norāda, ka termiskie efekti ir nenozīmīgi. Temperatūras gradients, kas rodas tipiska virsmas reljefa ieraksta laikā, ir ar kārtu 10^{-4} K, un tas ir daudz par maz, lai rastos kādas vērā ņemamas materiāla īpašību izmaiņas, tādējādi izslēdzot termiskos efektus kā fotoinducētās masas pārbīdes cēloni.

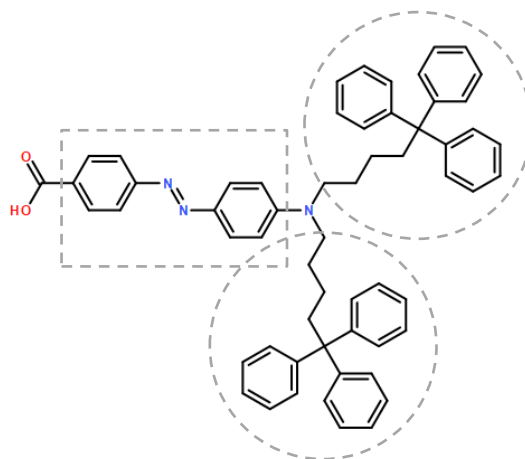
Apgaismošana ar lāzeru, var radīt izmaiņas molekulā, kā dēļ vielas absorbcija aizbīdās uz īsākiem viļņa garumiem jeb notiek fotobalināšanās. Ja veic hologrāfisko ierakstu organiskos materiālos, arī tādējādi var izveidoties hologrāfiskais režģis. Kā jau iepriekš minēts, šādus absorbcijas režģus neņem vērā, kad pētījumu objekts ir laušanas koeficienta vai kārtiņas biezuma izmaiņas.

Lai masas pārbīde varētu efektīvi notikt, svarīgs faktors ir t.s. „fotomīkstināšanās”. Fotomīkstināšanās uzlabo materiāla plūstamību temperatūrā, kas daudz zemāka par tā stiklošanās temperatūru T_g . Materiāls var tikt „mīkstināts” un tā viskozitāte samazinās atkārtotu fotoizomerizācijas ciklu laikā – ciklēšana starp abiem izomēriem rada kustību materiālā un uzlabo tā mobilitāti. Eksperimentāli par to var pārliecināties, mērot parauga, kas satur azo molekulas, padevīgumu (komplianci), kad tas tiek apgaismots ar lāzeru, kura viļņa garums vai nu izraisa, vai neizraisa izomerizāciju. Ar fotomīkstināšanos intensīvas izomerizācijas dēļ tiek pamatots arī, kāpēc nekoherents papildus starojums ieraksta laikā veicina virsmas reljefa veidošanos.

2.3. Azobenzolu saturošs molekulārais stikls K-RJ-8 [18]

Viens no galvenajiem kritērijiem dažādu savienojumu praktiskai pielietošanai fotonikā ir to stiklveida (amorfās) fāzes stabilitāte. Mazmolekulāru savienojumu spēja veidot amorfu fāzi tiek veicināta, pievienojot molekulai telpiski apjomīgus un mazkustīgus fragmentus. Rezultātā materiālā tiek kavēti kristalizācijas procesi, jo molekulas nespēj pietiekami blīvi sapakoties to sarežģītas, vāji definētās ģeometriskās formas dēļ, tādēļ rodas arī liels brīvais tilpums un ir palielināta daļiņu mobilitāte. Molekulārie stikli ir šādi amorfu fāzi veidojoši organiski savienojumi.

Šajā darbā pētīts savienojums 4-((4-(bis(5,5,5-trifenilpentil)amino)fenil)diazenil)benzoscābe, apzīmēts ar K-RJ-8. Vielu sintezējis Kaspars Traskovskis no Rīgas Tehniskās universitātes Lietišķās ķīmijas institūta. K-RJ-8 ir azobenzolu saturošs molekulārais stikls. K-RJ-8 struktūrformula dota 2.3.1. attēlā.

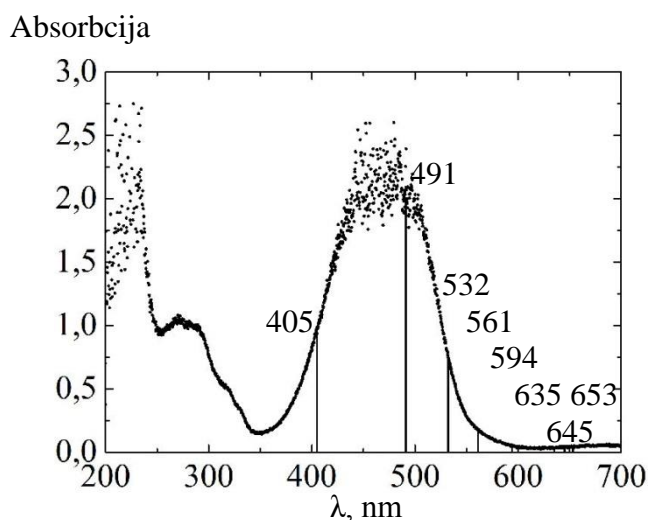


2.3.1. att. Azobenzolu saturoša molekulārā stikla K-RJ-8 struktūrformula

Azobenzola molekula - taisnstūrī, trifenilpentil grupas - apļos

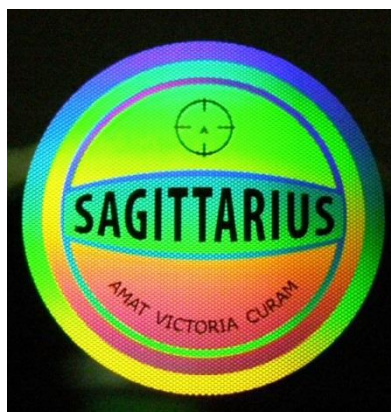
Apjomīgās, pseidosfēriskās un nepolārās trifenilpentil grupas kavē molekulu agregāciju, kā arī atvieglo orientēšanos elektriskā laukā. K-RJ-8 stiklošanās temperatūra $T_g=107^\circ\text{C}$.

Darbā tika izmantotas amorfas K-RJ-8 kārtiņas ar biezumu $0,7\ \mu\text{m}$ (ar izņēmumu dubultlaušanas mērījumiem, kam tika izmantoti plānāki paraugi ar $0,2\ \mu\text{m}$ biezumu). Paraugi tika iegūti, uznesot vielu uz stikla substrāta ar rotējošā diska metodi, kā šķīdinātājs tika izmantots hloroforms CHCl_3 . Paraugus sagatavojis Andrejs Gerbreders no Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Optiskā ieraksta laboratorijas. 2.3.2. attēlā dots K-RJ-8 absorbcijas spektrs kārtiņai uz kvarca stikla (lai varētu novērot absorbciju arī ultravioletajā diapazonā), atzīmēti šajā darbā izmantotie lāzera viļņa garumi.



2.3.2. att. Azobenzolu saturoša molekulārā stikla K-RJ-8 absorbcijas spektrs un darbā izmantotie lāzera viļņa garumi. Vielas kārtiņas biezums $0,7\ \mu\text{m}$, uzklāta uz kvarca stikla

Savienojums K-RJ-8 tiek uzskatīts par perspektīvu hologrāfiskā ieraksta materiālu, kam nav nepieciešama ķīmiskā pēcapstrāde. 2.3.3. attēlā dota t.s. pikselhologrammas, kas izveidota uz K-RJ-8 kārtiņas virsmas, fotogrāfija. Elementu virsmas reljefa izmērs ir 150-200 nm, bet periods 0,9-1,3 μm. Laiks, kas nepieciešams šādas hologrammas ar diametru 13,5 mm ierakstam, ir 15 stundas.



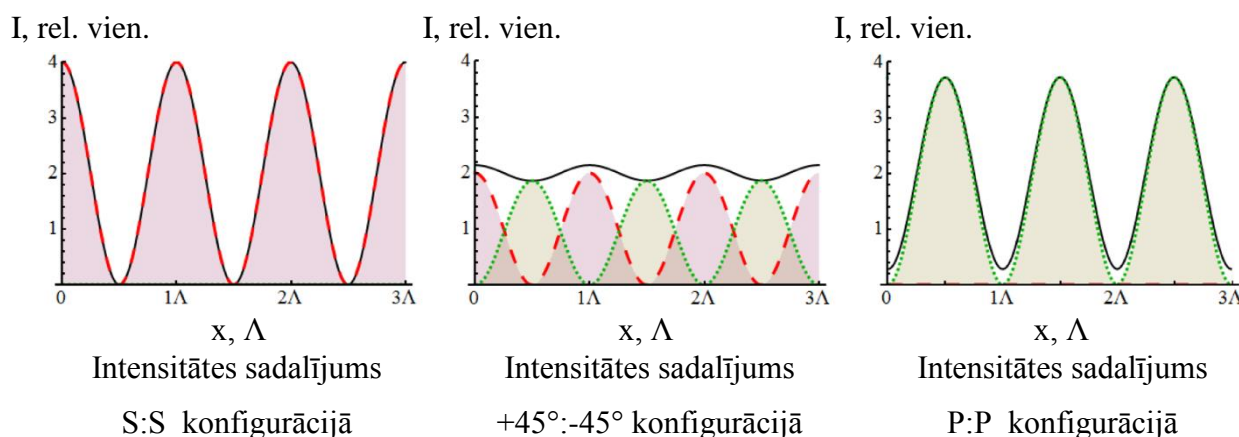
2.3.3. att. Reljefa pikselhologramma, izveidota uz azobenzolu saturoša molekulārā stikla K-RJ-8

3. EKSPERIMENTĀLĀS METODES FOTOINDUCĒTO PROCESU PĒTĪŠANAI

3. 1. Hologrāfiskais ieraksts, izmantojot dažādas ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijas

Veicot hologrāfisko ierakstu ar lāzeru ar viļņa garumu, kas atrodas pētītās vielas absorbcijas joslā, azobenzolu saturošos savienojumos augstākās difrakcijas efektivitātes vērtības tiek sasniegtas, izmantojot $+45^{\circ}$:- 45° ierakstošo staru polarizācijas konfigurāciju, efektīvs ir arī ieraksts ar P:P konfigurāciju, taču ar S:S konfigurāciju tiek iegūtas daudz mazākas vērtības vai arī difragēts stars netiek reģistrēts vispār (skat. 2. nodaļu).

Hologrāfiskā ieraksta laikā uz paraugu krīt divi koherenti, vienādas intensitātes stari, kuri uz parauga virsmas interferē jeb izpildās gaismas elektriskā lauka intensitātes vektora superpozīcija. Dažādas ierakstošo staru polarizāciju kombinācijas dod atšķirīgus gaismas intensitātes (elektriskā lauka intensitātes vektora moduļa kvadrāts) un polarizācijas (elektriskā lauka intensitātes vektora virziens) sadalījumus (skat. 1. nodaļu). 3.1.1. attēlā doti precīzi aprēķināti iegūstamie intensitātes sadalījumi polarizācijas konfigurācijām - S:S, $+45^{\circ}$:- 45° un P:P [19].



3.1.1. att. Intensitātes sadalījums uz parauga virsmas hologrāfiskā ieraksta laikā ar dažādām polarizācijas konfigurācijām [19] Apzīmējumi: zaļš - P polarizācija, sarkans - S polarizācija, ar tumšāko līniju - kopējā intensitāte

Grafikos uz abscisu ass dota koordināte uz parauga, interferences periodos. Uz ordinātas ass dota gaismas intensitāte, relatīvās vienībās (viena interferējošā stara intensitāte ir 1

vienība). Ar dažādām krāsām apzīmētas dažādas polarizācijas jeb elektriskā lauka intensitātes vektora komponentes. Ar "P" apzīmēta komponente, kas ir paralēla režģa vektoram un ar "S" apzīmēta tam ortogonālā komponente. Cirkulārai gaismas polarizācijai nav noteikta virziena - tas viena svārstību perioda laikā veic rotāciju par 360 grādiem.

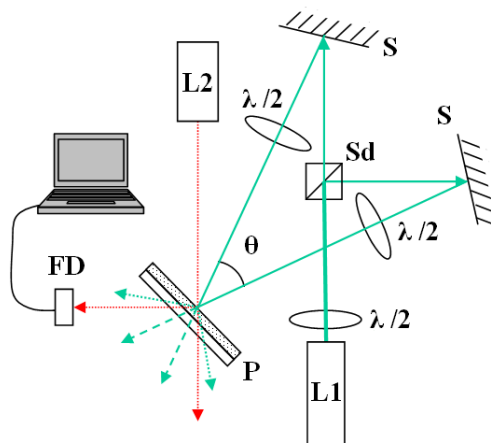
Gadījumā, kad interferē divi S polarizēti stari, uz parauga virsmas rodas "klasiska" interferences aina: grafikam ir sinusoidāla forma un gaismas intensitāte pusperioda laikā mainās no maksimālās (ja pieņem, ka viena stara intensitāte ir 1 vienība, tad maksimumā tā ir 4 vienības) līdz minimālai. Ideālas interferences gadījumā minimuma punktos paraugs netiek apgaismots vispār.

Gadījumā, kad uz parauga virsmas interferē divi P polarizēti stari, aina ir ļoti līdzīga, ar atšķirību, ka parādās gaismas polarizācijas komponente ortogonāli parauga virsmai. Iemesls tam ir fakts, ka reālā eksperimentā stari krīt uz paraugu kādā leņķī - jo lielāks leņķis, jo lielāka šī komponente. Tā kā S komponente pilnībā atrodas parauga plaknē, tad pirmajā gadījumā šāds efekts nerodas. Rezultātā mazliet samazinās uz paraugu krītošās P komponentes intensitāte, bet minimuma punktos eksistē apgaismojums ar polarizācijas virzienu, kas normāls parauga plaknei (normālajai polarizācijas komponente arī notiek interference). Tieši šīs komponentes eksistence, veicot ierakstu ar ne-S polarizētiem stariem sākotnēji tika izvirzīta kā iemesls, kāpēc virsmas reljefs tādā gadījumā veidojas efektīvāk - normālā komponente palielina to daļiņu skaitu, kam notiek fotoizomerizācija [20]. Taču kā redzams pēc aprēķiniem, šīs komponentes intensitāte ir salīdzinoši ļoti maza (konkrētajos aprēķinos izmantotas tipiskas vērtības viļņa garumam $\lambda=532$ nm un leņķim starp stariem $\theta=30,86^\circ$).

Bez S:S un P:P hologrāfiskā ieraksta polarizācijas konfigurācijām, bieži izmantota ir $+45^\circ:-45^\circ$ konfigurācija, kad ierakstošo staru polarizācijas virzieni ir savstarpēji ortogonāli. Atšķirībā no diviem iepriekš aprakstītajiem gadījumiem, šeit paraugs ir apgaismots vienmērīgi, jo summārā intensitāte ir aptuveni konstanta. Apgaismojums nav pilnībā homogēns, jo, kā jau iepriekš minēts, neliela daļa no P polarizētās gaismas attiecībā pret parauga virsmu krīt ortogonāli. $+45^\circ:-45^\circ$ konfigurācijas gadījumā uz parauga virsmas pastāv apgaismojums gan ar S, gan P polarizāciju. Interferences ainas pusperioda laikā uz parauga virsmas krītošā gaisma nomainās no pilnībā S polarizēta starojuma uz P polarizētu starojumu. Punktos, kur abu komponentu intensitāte ir vienāda, summāri tiek iegūta cirkulāra polarizācija, bet punktos, kur vienas komponentes intensitāte ir pārsvarā, tiek iegūta eliptiska polarizācija ar izstiepumu attiecīgā virzienā (skat. 1.2.2. attēlu).

Lai precīzāk izpētītu hologrāfiskā ieraksta efektivitātes atkarību no izmantotās ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijas, tika veikts eksperiments, mainot leņķi starp interferējošo staru polarizācijas virzieniem, pie nemainīgiem citiem ieraksta apstākļiem.

Izmantotā eksperimentālā iekārta - hologrāfiskā shēma - dota 3.1.2. attēlā. Ierakstam tiek izmantots 491 nm lāzers, ko pētītais savienojums K-RJ-8 stipri absorbē (skat. 2.3.2. attēlu). Izmantotais hologrāfiskā ieraksta periods bija 1 μm . Difrakcijas efektivitātes noteikšanai savukārt tiek izmantots 653 nm lāzers, ko savienojums absorbē daudz mazāk, tādējādi difragētā stara intensitāti nosaka difrakcijas režģa veidošanās, un minimāli paša parauga materiāla mijiedarbība ar to.



3.1.2. att. Hologrāfiskā shēma ierakstam ar 491 nm lāzera viļņa garumu, difrakcijas efektivitātes mērīšanai tiek izmantots 653 nm lāzers Apzīmējumi: L1 - rakstošais lāzers, L2 - lasošais lāzers, S - spogulis, FD - fotodiode (savienota ar datoru), P - paraugs, Sd - stara dalītājs, $\lambda/2$ - pusviļņa plāksnīte

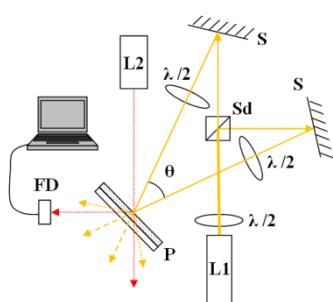
491 nm lāzera (L1) stars tiek sadalīts divos vienādas intensitātes staros, izmantojot stara dalītāju (Sd). Ar spoguļu (S) palīdzību abi stari tiek novirzīti uz paraugu (P), kur tie krustojas un interferē. 653 nm lāzera (L2) stars, ar daudz zemāku intensitāti kā ierakstošie stari, krīt uz paraugu un tiek difragēts, pirmajā difrakcijas maksimumā atrodas fotodiode (FD), kas reģistrē uz tās krītošās gaismas intensitāti. Pusviļņa plāksnītes ($\lambda/2$) tiek izmantotas, lai pagriezu katra stara polarizācijas virzienu noteiktā leņķī un tādējādi iegūtu nepieciešamo polarizācijas konfigurāciju. Eksperimentā tika izmantotas polarizācijas konfigurācijas S:S ($0^\circ:0^\circ$), $+15^\circ:-15^\circ$, $+30^\circ:-30^\circ$, $+45^\circ:-45^\circ$, $+60^\circ:-60^\circ$, $+75^\circ:-75^\circ$ un P:P ($+90^\circ:-90^\circ$). Izvēloties šādas konfigurācijas, tiek mainīts gaismas intensitātes sadalījums pa polarizācijām uz parauga virsmas. Galējos gadījumos, t. i., S:S un P:P, visa gaisma ir attiecīgi S polarizēta vai arī uz parauga virsmas S polarizācijas komponente nerodas vispār. $+45^\circ:-45^\circ$ konfigurācijas gadījumā apmēram puse gaismas intensitātes atrodas S un puse P komponentē. Pie citām izmantotajām konfigurācijām gaismas intensitātes sadalījums P un S komponentēs tiek attiecīgi mainīts - palielinot leņķi starp abu ierakstošo staru polarizācijas virzieniem, S komponentes intensitāte samazinās, bet P - pieaug.

3. 2. Hologrāfiskais ieraksts, izmantojot papildus gaismošanu

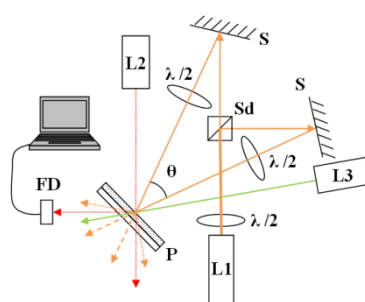
Ja uz parauga virsmas pastāv stiprs gaismas intensitātes gradients, netiek sasniegtas augstākās iegūstamās difrakcijas efektivitātes vērtības. Tas, iespējams, saistīts ar to, ka tādā gadījumā nenotiek parauga materiāla fotomikstināšanās neapgaismotajos apgabalos. To var mainīt, ja paraugu eksperimenta laikā apgaismo ar papildus nekoherentu, homogēnu starojumu.

Lai labāk novērotu izmaiņas, ko rada papildus starojuma izmantošana, ieraksts tiek veikts ar lāzeru ar viļņa garumu, ko paraugs absorbē maz vai tikpat kā neabsorbē, un papildus izmanto viļņa garumu, kuru paraugs absorbē stipri. Šajā eksperimentā tika izmantotas 3 ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijas - P:P, S:S, +45°:-45° un 3 polarizācijas papildus starojumam - P, S, cirkulāra. Izmantojot papildus lāzeru, uz parauga virsmas netiek atstāts neapgaismots apgabals. Papildus lāzera intensitāte vienāda ar viena ierakstošā stara intensitāti.

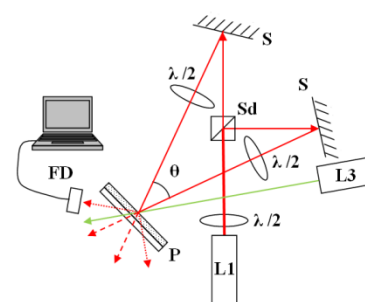
3.2.2. attēlā apkopotas šajā eksperimentā izmantotās iekārtas - hologrāfiskā ieraksta shēma un šī shēma papildināta ar vēl vienu lāzeru, kura stars tieši krīt uz paraugu.



Hologrāfiskā shēma ierakstam ar 561 nm lāzera viļņa garumu. Difrakcijas efektivitāti nosaka ar 645 nm lāzeru.



Hologrāfiskā shēma ierakstam ar 594 nm lāzera viļņa garumu, papildus starošanai izmantojot 532 nm lāzeru. Difrakcijas efektivitāti nosaka ar 653 nm lāzeru.



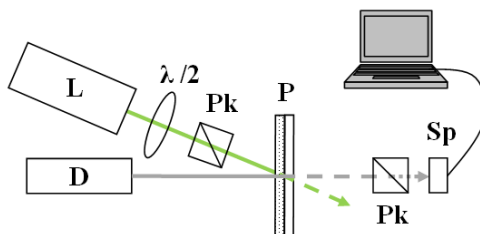
Hologrāfiskā shēma ierakstam ar 635 nm lāzera viļņa garumu, papildus starošanai izmantojot 532 nm lāzeru. Difrakcijas efektivitāti nosaka ar 635 nm lāzeru.

3.2.2. att. Eksperimentālo iekārtu shēmas papildus gaismošanas ietekmes uz hologrāfisko ierakstu pētīšanai Apzīmējumi: L1 - rakstošais lāzers, L2 - lasošais lāzers, L3 - papildus lāzers, S - spogulis, FD - fotodiode (savienota ar datoru), P - paraugs, Sd - stara dalītājs, $\lambda/2$ - pusviļņa plāksnīte

Hologrāfiskās shēmas uzbūve jau aprakstīta 3.1 apakšnodaļā. Šajā eksperimentā tika veikts ieraksts ar 3 lāzeriem ar viļņa garumiem 561 nm, 594 nm un 635 nm (L1), un salīdzināta to difrakcijas efektivitāte. Ierakstošo lāzeru viļņa garumi atrodas savienojuma K-RJ-8 absorbcijas joslas malā garo viļņu pusē. Tie noklāj intervālu, kurā absorbcija no aptuveni 1/10 no maksimālās pie 460 nm samazinās līdz parauga minimālai absorbcijai (skat. 2. nodaļu) - 561 nm viļņa garumu paraugs absorbē visvairāk, bet attiecīgi 635 nm viļņa garumu paraugs absorbē maz. Difrakcijas efektivitātes mērīšanai savukārt visos 3 gadījumos tika izmantoti lāzera (L2) viļņa garumi, ko paraugs absorbē salīdzinoši vāji - 645 nm, 653 nm un 635 nm attiecīgi. Ierakstam ar 561 nm lāzeru netiek izmantota papildus starošana, bet ierakstam ar 594 nm un 635 nm lāzeriem papildus starojumam tika izvēlēts 532 nm lāzers (L3), ko paraugs absorbē salīdzinoši stipri. Visas šajā eksperimentā izmantotās hologrāfiskās shēmas veidotas tā, ka ieraksta periods ir 1 μm .

3. 3. Fotoinducētā dihroisma pētīšana

Lielā daļā gadījumu azobenzolu saturošos materiālos ar S:S polarizācijas konfigurāciju iegūtā difrakcijas efektivitāte ir daudzkārt mazāka nekā ar P:P konfigurāciju. Tātad, ja izmantotā gaismas polarizācija ir paralēla režģa vektoram (pretēji gadījumam, kad tā ir perpendikulāra režģa vektoram), tiek novērots lielāks efekts. Tas saistāms ar fotoinducēto anizotropiju. Fotoinducēto anizotropiju var novērot parauga absorbcijas spektrā kā dihroismu. Lai novērotu fotoinducēto dihroismu savienojumā K-RJ-8, ierosinošajam lāzeram tika izmantoti 532 nm un 405 nm viļņa garumi, kurus tas stipri absorbē. Eksperimentālā iekārta dota 3.3.1. attēlā.



3.3.1. att. Eksperimentālā iekārtas shēma dihroisma pētīšanai, ierosinošā lāzera viļņa garums 532 nm vai 405 nm Apzīmējumi: L - ierosinošais lāzers, D - deitērija lampa, Pk - Glana-Teilora polarizācijas kubs, P - paraugs, Sp - spektrometrs (savienots ar datoru), $\lambda/2$ - pusviļņa plāksnīte

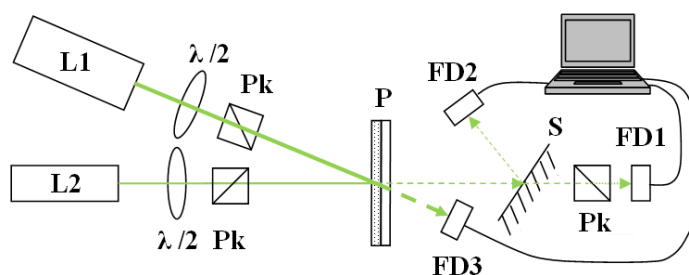
Ierosinošā lāzera (L) polarizācijas virziens tiek iestatīts, izmantojot pusviļņa plāksnīti ($\lambda/2$), polarizācija tiek uzlabota ar Glana-Teilora polarizācijas kubu (Pk). Ierosinošais lāzers

krīt uz paraugu (P), kur tas krustojas ar nolasošo staru no deitērija baltās gaismas lampas (D). Nolasošais stars tiek lineāri polarizēts ar vēl vienu polarizācijas kubu (Pk). Absorbcijas spektrs tiek reģistrēts ar Ocean Optic HR4000CG spektrometru (Sp).

Tiek uzņemts parauga absorbcijas spektrs, kad tas netiek apstarots, spektrs, paraugu apstarojot ar lāzera staru, kura polarizācija ir paralēla nolasošā stara polarizācijai, un spektrs, kad paraugu apstaro ar lāzeru, kura polarizācija ir perpendikulāra nolasošā stara polarizācijai. Savstarpējas atšķirības šajos spektros liecina par fotoinducēto dihroismu.

3. 4. Fotoinducētās dubultlaušanas mērīšana

Fotoinducētais dihroisms norāda uz optisku anizotropiju materiālā, kas tieši saistīts arī ar dubultlaušanas parādību. Eksperimentālā iekārta dubultlaušanas noteikšanai dota 3.4.1. attēlā.



3.4.1. att. Eksperimentālās iekārtas shēma dubultlaušanas mērījumiem, ierosinošā lāzera viļņa garums 532 nm vai 491 nm Apzīmējumi: L1 - ierosinošais lāzers, L2 - lasošais lāzers, Pk - Glana-

Teilora polarizācijas kubs, S - puscaurlaidīgs spoguļs, FD - fotodiode (savienota ar datoru),

P - paraugs, $\lambda/2$ - pusviļņa plāksnīte

Gan ierosinošā, gan daudz zemākas intensitātes nolasošā lāzera polarizācijas virziens tiek iestatīts ar pusviļņa plāksnītēm ($\lambda/2$), un to lineārā polarizācija tiek uzlabota ar Glana-Teilora polarizācijas kubiem (Pk). Dubultlaušanas noteikšanai nolasošā lāzera polarizācija atrodas 45 grādu leņķī pret ierosinošā lāzera polarizāciju. Abi stari krīt uz paraugu (P). Pēc iziešanas caur paraugu, neliela daļa nolasošā stara tiek atstarota no puscaurlaidīga spoguļa (S), bet caurlaistā daļa iziet cauri krustotam polarizācijas kubam (Pk). Caurlaistās un atstarotās gaismas intensitāte tiek reģistrēta ar fotodiodēm (FD1 un FD2). Vēl viena fotodiode (FD3) var tikt izmantota, lai papildus mērītu arī caurlaistās gaismas intensitāti un novērotu dihroismu.

Shēmu var pārveidot gadījumam, ja dubultlaušana tiek gan inducēta, gan mērīta ar vienu un to pašu lāzeru. Izmantotā lāzera staru sadala divos staros, no kuriem viens ir daudzkārt

(100 un vairāk reižu) stiprāks nekā otrs - vājāko tad izmanto par nolasošo staru. Tādā gadījumā jāizvēlas lāzers ar īsu koherences garumu un nolasošais stars jāatsedz tikai uz mērījuma izdarīšanas brīdi, lai novērstu iespēju, ka abi stari varētu mijiedarboties uz parauga virsmas un to polarizācija varētu tikt mainīta.

Gadījumā, ja paraugā nav izteiktas anizotropijas, aiz krustotiem polarizatoriem netiek reģistrēts nolasošais stars. Savukārt, ja paraugā rodas dubultlaušana, t. i., virzienā, kas sakrīt ar ierosinošā lāzera polarizāciju, un perpendikulāri tam gaismas laušanas koeficients atšķiras, nolasošā stara polarizācija, tam ejot caur paraugu, tiek pagriezta un aiz krustotiem polarizatoriem parādās signāls. Lai ņemtu vērā šī signāla stipruma izmaiņas arī dēļ absorbcijas mainīšanās eksperimenta laikā (dihroisms, nomelnošanās, balināšanās), shēmā tiek lietots puscaurlaidīgais spogulis. Formula dubultlaušanas Δn aprēķināšanai šādai eksperimentālajai iekārtai:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \left(\sqrt{\frac{I(t)}{I_{max}(t)}} \right) \quad (3.4.1.)$$

kur λ - viļņa garums, pie kura tiek noteikta dubultlaušana, d - parauga biezums, $I(t)$ - gaismas intensitāte aiz krustotiem polarizatoriem, $I_{max}(t)$ - gaismas intensitāte aiz paralēliem polarizatoriem.

Koriģēšanai izmanto formulu:

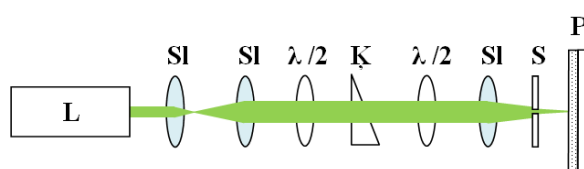
$$I_{max}(t) = I_{0 \max} \frac{I_{atst}(t)}{I_{0 atst}} \quad (3.4.2.)$$

kur $I_{0 \max}$ - gaismas intensitāte aiz paralēliem polarizatoriem, noteikta pirms uz paraugu iedarbojas ierosinošais lāzers, $I_{atst}(t)$ - gaismas, kas atstarojas no puscaurlaidīgā spoguļa, intensitāte, $I_{0 atst}$ - gaismas, kas atstarojas no puscaurlaidīgā spoguļa, intensitāte pirms uz paraugu iedarbojas ierosinošais lāzers.

Precīzam Δn aprēķinam 3.4.1. formulā jābūt zināmam materiāla biezumam d , kam piemīt dubultlaušana. Tāpēc dubultlaušanas mērījumiem izmanto plānākus paraugus, lai tiktu garantēts, ka fotoinducētās izmaiņas tiek radītas visā parauga tilpumā, nevis tikai uz tā virsmas, jo gaismas iespiešanās dziļums ir mazs augstās absorbcijas dēļ.

3. 5. Fotoinducētās masas pārbīdes virziena noteikšana

Kā zināms, augstas difrakcijas efektivitātes vērtības tiek sasniegtas ar hologrāfiskā ieraksta konfigurāciju $+45^{\circ}:-45^{\circ}$, kad parauga apgaismojums ir homogēns, tādējādi arī izslēdzot iespēju, ka masas pārbīde notiek tieši starp apgaismotiem un neapgaismotiem apgabaliem. Lai tādā gadījumā noteiktu masas pārbīdes virzienu, tiek izveidota eksperimentālā iekārta, kas uz parauga virsmas rada tādu pašu gaismas sadalījumu kā hologrāfiskā ieraksta laikā ar ierakstošo staru polarizācijas konfigurāciju $+45^{\circ}:-45^{\circ}$, taču tas tiek panākts, izmantojot tikai vienu lāzera staru, nevis divu staru interferenci. Eksperimentālās iekārtas shēma dota 3.5.1. attēlā.

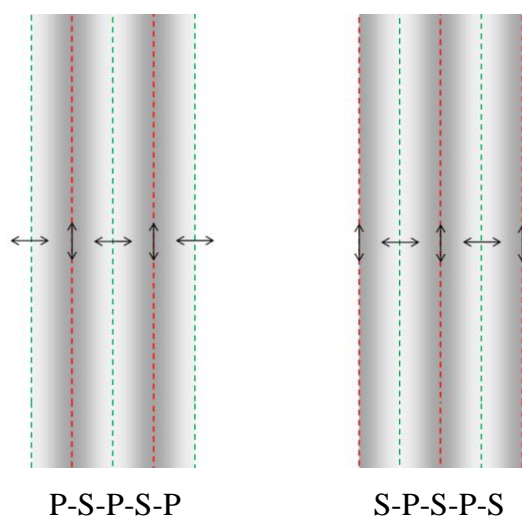


3.5.1. att. Eksperimentālās iekārtas shēma masas pārbīdes virziena noteikšanai, ierosinotā lāzera viļņa garums 532 nm Apzīmējumi: L - ierosinošais lāzers, SI - savācējlēca, Q - dubultlauzēja materiāla ķīlis, P - paraugs, $\lambda/2$ - pusviļņa plāksnīte, S - sprauga

Savācējlēcas (SI) izpleš lāzera (L) staru pēc teleskopa principa. Dubultlauzēja materiāla ķīlis (Q) atrodas starp divām pusviļņa plāksnītēm ($\lambda/2$). Pirmā pusviļņa plāksnīte pagriež gaismas polarizācijas virzienu 45 grādu leņķī attiecībā pret dubultlauzēja materiāla optisko asi. Tā kā stars ir telpiski izplests, tad, atkarībā no tā, cik biežam materiālam gaisma konkrētā punktā iet cauri, polarizācijas virziens tiek griezts par atšķirīgiem lielumiem. Salāgojot stara diametru un ķīļa slīpumu, iespējams iegūt polarizācijas modulāciju ar nepieciešamo periodu. Otrā pusviļņa plāksnīte pagriež polarizācijas virzienu visos stara punktos par vienu lielumu – tā nepieciešama, lai iegūtu tādu polarizācijas sadalījumu, kāds rodas hologrāfiskā ieraksta laikā ar $+45^{\circ}:-45^{\circ}$ konfigurāciju. Ar savācējlēcu (SI) staru atkal fokusē, bet ar spraugas (S) palīdzību no apgaismotā laukuma izdala tikai noteiktu daļu. Atkarībā no parauga (P) atrašanās vietas iekārtā, var mainīt iegūstamā perioda lielumu. Ar šādu eksperimentālo iekārtu iegūstamie gaismas modulācijas periodi ir lielāki nekā ar hologrāfisko shēmu, taču tas ļauj salīdzinoši vienkārši nomērīt iegūtos virsmas veidojumus ar profilometru. Eksperimentiem šajā darbā tika izmantots $34 \mu\text{m}$ periods.

Tas, ka tiek izmantots viens stars, ar spraugas palīdzību ļauj vienkārši izdalīt tikai dažus gaismas modulācijas periodus. Tādā veidā var precīzi zināt, kāda gaismas polarizācija krīt uz paraugu katrā tā punktā eksperimenta laikā. Eksperimenta laikā uz parauga tiek apgaismots

taisnstūrveida laukums, kura īsākā mala sastāv aptuveni no 2 modulācijas periodiem. Viennozīmīgu rezultātu iegūšanai, tika izmantotas 2 iekārtas konfigurācijas. Polarizācijas sadalījums apgaismotajā laukumā šīm abām konfigurācijām dots 3.5.2. attēlā.

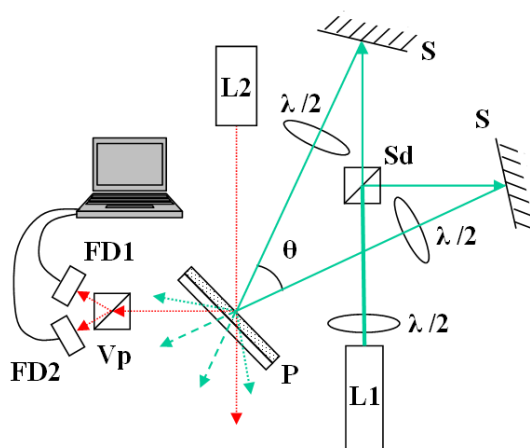


3.5.2. att. **Izmantotās iekārtas konfigurācijas** Atbilst sadalījumam, kas tiek iegūts ar $+45^\circ$:- 45° ierakstošo staru polarizācijas konfigurāciju hologrāfiskā ierakstā. Apzīmējumi: zaļš - P polarizācija, sarkans - S polarizācija

Izmantotie sadalījumi viens no otra atšķiras ar to, kāda gaismas polarizācija ir apgaismotā laukuma centrā, no tā arī konfigurācijas apzīmējums "S-P-S-P-S" vai "P-S-P-S-P". Pēc parauga apgaismošanas apgaismotās virsmas profilu nosaka ar Veeco Dektak 150 virsmas profilometru, un pēc reljefa formas nosaka, kādā virzienā notiek masas pārbīdes process.

3. 6. Difrakcijas efektivitātes atkarība no tās mērīšanai izmantotā lāzera polarizācijas

Par hologrāfiskā ieraksta laikā materiālā notiekošajiem procesiem informāciju var dot arī difrakcijas efektivitātes atkarība no tā, kāda ir tās uzņemšanai izmantotā lāzera polarizācija. Lai ieraksta laikā salīdzinātu difrakcijas efektivitāti S un P polarizētiem stariem, tiek izmantota eksperimentālā iekārta, kuras shēma dota 3.6.1. attēlā.



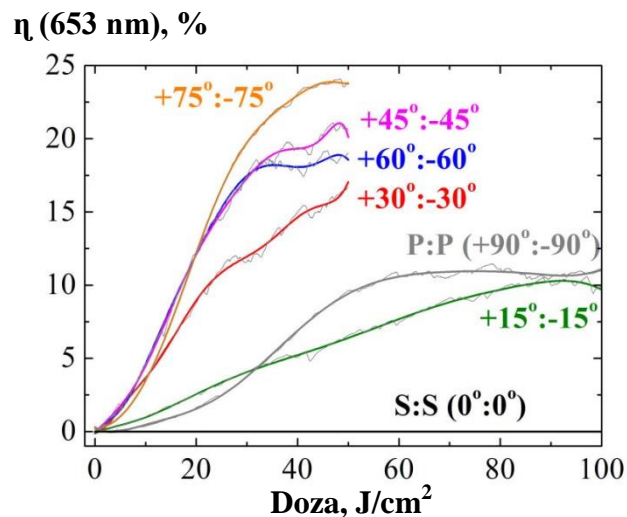
3.6.1. att. Hologrāfiskā shēma ierakstam ar 491 nm lāzera viļņa garumu, difrakcijas efektivitātes mērīšanai tiek izmantots 653 nm lāzers Apzīmējumi: L1 - rakstošais lāzers, L2 - lasošais lāzers, S - spogulis, FD - fotodiode (savienota ar datoru), P - paraugs, Sd - stara dalītājs, $\lambda/2$ - pusviļņa plāksnīte, Vp – Volastona prizma

Jau iepriekš (3.1. apakšnodaļā) aprakstītā hologrāfiskā ieraksta shēma tiek papildināta ar Volastona prizmu (Vp). Volastona prizma sadala uz to krītošo gaismas staru divos ortogonāli lineāri polarizētos staros, šajā gadījumā ar polarizācijām S un P. Pēc tam, kad šie stari ir telpiski atdalīti, katra intensitāti var nomērīt (FD1 un FD2). Difrakcijas efektivitātes mērīšanai izmantotā lāzera polarizācijas virziens atrodas 45 grādos, lai Volastona prizma sākotnējo gaismas intensitāti pārdalītu aptuveni uz pusēm.

4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

Lai salīdzinātu pie kādas polarizācijas konfigurācijas (leņķa starp ierakstošo staru polarizācijas virzieniem) hologrāfiskais ieraksts ar 491 nm lāzeru savienojumā K-RJ-8 notiek efektīvāk, tika izmantots lielums $\text{tg}\alpha$. Šī lieluma mērvienība ir $\% / (\text{J}/\text{cm}^2)$ un tas raksturo ātrumu - cik strauji aug difrakcijas efektivitātes vērtība atkarībā no saņemtās dozas (J/cm^2). Tas ir viens no hologrāfiskā ieraksta parametriem, ar kuru var raksturot materiāla jutību. Lielums $\text{tg}\alpha$ tiek iegūts, izvēloties difrakcijas efektivitātes līknei aptuveni lineāru posmu un nosakot tā virziena koeficientu. Eksperimentā izmantotā ierakstošo staru intensitāte $I_1=I_2=0,18 \text{ W}/\text{cm}^2$. Difrakcijas efektivitātes mērīšanai izmantotā 653 nm lāzera polarizācija bija P. Saņemtā doza tiek aprēķināta, krītošo staru intensitāti sareizinot ar laiku, eksperimenta laiks - līdz 5 minūtēm.

4.1. attēlā dotas difrakcijas efektivitātes līknes katrai izmantotajai polarizācijas konfigurācijai. Ieraksts pārtraukts, kad difrakcijas efektivitāte tuvojas maksimumam - kad vērtība sāk augt salīdzinoši lēzeni.



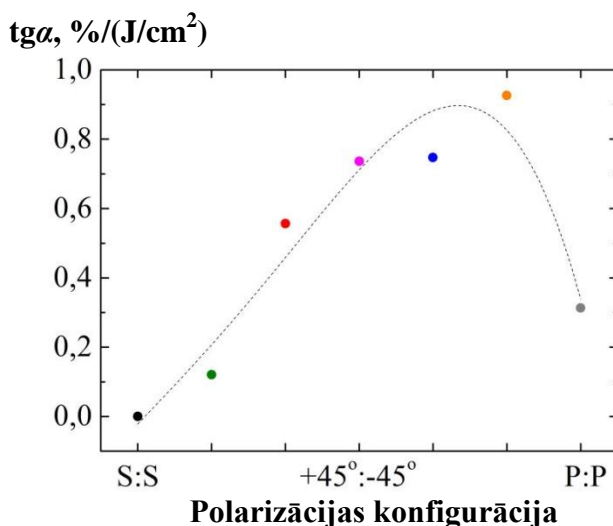
4.1. att. 653 nm lāzera difrakcijas efektivitātes līknes ierakstam ar 491 nm lāzeru, izmantojot dažādas ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijas

4.1. tabulā apkopotas $\text{tg}\alpha$ vērtības pētītajām polarizācijas konfigurācijām.

Efektivitāte (raksturota ar lielumu $tg\alpha$) ierakstam ar 491 nm lāzeru dažādām ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijām

Polarizācijas konfigurācija	Leņķis, grādos, starp ierakstošo staru polarizācijas virzieniem	$tg\alpha$, %/(J/cm ²)
S:S (0°:0°)	0	0
+15°:-15°	30	0,12
+30°:-30°	60	0,56
+45°:-45°	90	0,74
+60°:-60°	120	0,75
+75°:-75°	150	0,93
P:P (+90°:-90°)	180	0,31

4.2. attēlā grafiski attēlotas $tg\alpha$ vērtības atkarībā no leņķa starp ierakstošo staru polarizācijas virzieniem katrai polarizācijas konfigurācijai. Cauri punktiem izvilka vadlīnija, ne aproksimācija ar kādu zināmu formulu.



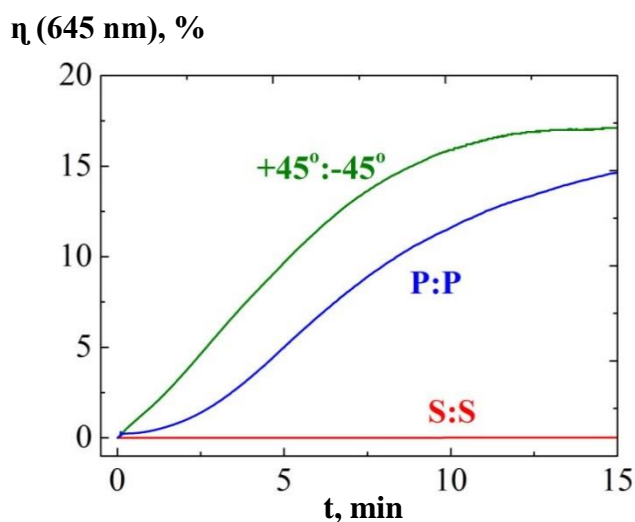
4.2. att. Grafiski attēlota efektivitāte (raksturota ar lielumu $tg\alpha$) ierakstam ar 491 nm lāzeru dažādām ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijām

Novērojama stipra ieraksta efektivitātes atkarība no izmantotās ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijas. Iegūtā sakarība ir ar maksimumu, kas nobīdīts uz P:P konfigurācijas pusi. No grafika var spriest, ka ierakstam būtiska ir tieši P polarizācijas komponente, jo S:S polarizācijas konfigurācija, kuras gadījumā uz parauga virsmas pastāv

tikai "S" polarizēta gaisma, nerada hologrāfisko režģi. Savukārt pie visām pārējām polarizācijas konfigurācijām, kuru gadījumā uz parauga virsmas pastāv arī periodisks "P" komponentes sadalījums, tiek reģistrēts difragētais stars. Tajā pašā laikā augstākā efektivitāte tiek sasniegta ar $+45^\circ:-45^\circ$, $+60^\circ:-60^\circ$ un $+75^\circ:-75^\circ$ konfigurācijām, nevis ar "tīru" P:P. To varētu skaidrot šādi. „Tīras” P:P konfigurācijas gadījumā uz parauga virsmas pastāv periodisks intensitātes sadalījums - paraugs interferences minimumos netiek apgaismots un to tuvumā tiek apgaismots vāji. Taču ar trīs iepriekšminētajām konfigurācijām, kad ierakstošo staru polarizācijas virzieni atrodas attiecīgi 90, 120 un 150 grādu leņķī, tiek panākts, ka pastāv modulēta gaisma ar P polarizāciju un vēl papildus gaismas intensitāte ar S polarizāciju. S komponente nenodrošina masas pārbīdi, taču gaismas ietekmē tāpat notiek t.s. fotomīkstināšanās. Tādējādi masas pārbīdes process, kas dod lielāko ieguldījumu gaismas difrakcijā, var notikt efektīvāk, jo, samazinoties materiāla viskozitātei, tas, visticamāk, arī labāk pakļaujas pārvietošanai.

Lai pārbaudītu iepriekšējos apgalvojumus, tiek veikts hologrāfiskais ieraksts ar dažādām ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijām, bet papildus paraugu gaismojot ar vēl vienu lāzeru ar noteiktu polarizāciju. Šajā eksperimentā tiek salīdzināta sasniegtā difrakcijas efektivitāte pēc 15 minūšu eksperimenta (pieņemot, ka līkņu forma ir līdzīga, t.i., minētajā laikā netiek sasniegts maksimums, pēc kuras efektivitāte jau sāk samazināties). Kopējā uz paraugu krītošā gaismas intensitāte visos gadījumos bija $0,43 \text{ W/cm}^2$.

Vispirms tiek veikts eksperiments ar 645 nm ierakstošo lāzeru. Lai gan šis viļņa garums atrodas tālu no vielas absorbcijas maksimuma, ieraksts notiek salīdzinoši efektīvi (4.3. attēls). Difrakcijas efektivitātes mērīšanai izmantotā 645 nm lāzera polarizācija bija P.



4. 3. att. 645 nm lāzera difrakcijas efektivitātes līknes ierakstam ar 561 nm lāzeru, izmantojot dažādas ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijas

Arī šajā eksperimentā visaugstākā difrakcijas efektivitāte (17%) tiek sasniegta ar $+45^{\circ}:-45^{\circ}$ polarizācijas konfigurāciju, tuvu tam (15%) ir arī ieraksts ar P:P, bet ar S:S vērtība ir daudzkārt mazāka (0,02%). No šiem rezultātiem tiek secināts, ka arī ar ierakstošā lāzera viļņa garumu, kas tiek salīdzinoši vāji absorbēts, var tikt veikts efektīvs ieraksts. Bet tā kā šī eksperimenta būtība ir novērot uzlabojumu gadījumā, kad ieraksts bez papildus lāzera ir mazefektīvs, kā nākošais tiek izmantots 594 nm lāzers, kura viļņa garumu savienojums K-RJ-8 absorbē vēl mazāk kā 561 nm. Difrakcijas efektivitātes līkņu forma ir līdzīga kā 4.3. attēlā un to pēc skaita daudz, tāpēc rezultāti apkopoti 4.2. tabulā. Difrakcijas efektivitātes mērīšanai izmantotā 653 nm lāzera polarizācija bija P.

4.2. tabula

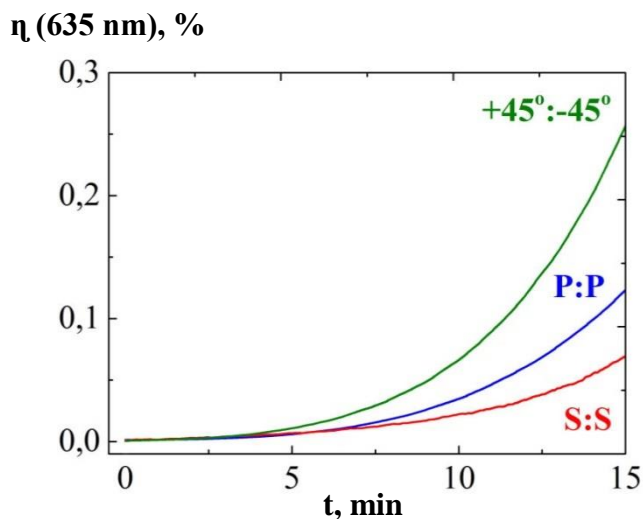
653 nm lāzera difrakcijas efektivitātes vērtības (procentos) pēc 15 minūšu ieraksta dažādām ierakstošā (594 nm) un papildus (532 nm) lāzera polarizācijām

Ierakstošā lāzera polarizācija (594 nm) Papildus lāzera polarizācija (532 nm)	S:S	P:P	$+45^{\circ}:-45^{\circ}$
-	0,01	0,25	0,23
S	0,02	0,57	0,29
P	1,65	2,00	3,10
C	0,03	2,00	1,21

Ieraksts ar 594 nm lāzeru bez papildus gaismošanas ir ar salīdzinoši ļoti zemu difrakcijas efektivitāti. Papildus gaismošana ar 532 nm lāzeru efektivitāti palielina visos gadījumos, kas varētu būt skaidrojams ar to, ka materiālā tādā gadījumā intensīvāk notiek fotoinducētie procesi. Ir novērojama arī atkarība no 532 nm lāzera polarizācijas.

Tabulā redzams, ka efektīvākais ieraksts notiek gadījumā, ja uz parauga virsmas eksistē P polarizācijas komponente. Vislielākais uzlabojums pie visām 3 ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijām iegūstams, ja papildus lāzers ir ar P polarizāciju. Efektīvs ir ieraksts ar P:P polarizācijas konfigurāciju, izmantojot dažādas papildus lāzera polarizācijas. $+45^{\circ}:-45^{\circ}$ polarizācijas konfigurācijas gadījumā uz parauga jau pastāv gan P, gan S polarizēta gaisma, papildus gaismošana pastiprina efektu. Uzlabota tiek efektivitāte pat pie S:S ierakstošos staru polarizācijas konfigurāciju. Šie novērojumi apstiprina apgalvojumu, ka P komponente ir būtiska efektīvam ierakstam.

Tika mēģināts veikt hologrāfisko ierakstu arī ar 635 nm lāzeru, ko paraugs tikpat kā neabsorbē. Kā jau sagaidāms, netika novērots difragētais stars ne ar vienu no izmantotajām ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijām: S:S, P:P un +45°:-45°. Tā kā iepriekšējā eksperimentā (ieraksts ar 594 nm) lielākais difrakcijas efektivitātes uzlabojums ar papildus starošanu tika iegūts, ja 532 nm lāzers bija ar P polarizāciju, ieraksts ar 635 nm tika atkārtots, papildus gaismošanai izmantojot tikai P polarizētu 532 nm. Tādā gadījumā tik reģistrēts difragētais stars, difrakcijas efektivitātes līknes dotas 4.4. attēlā.



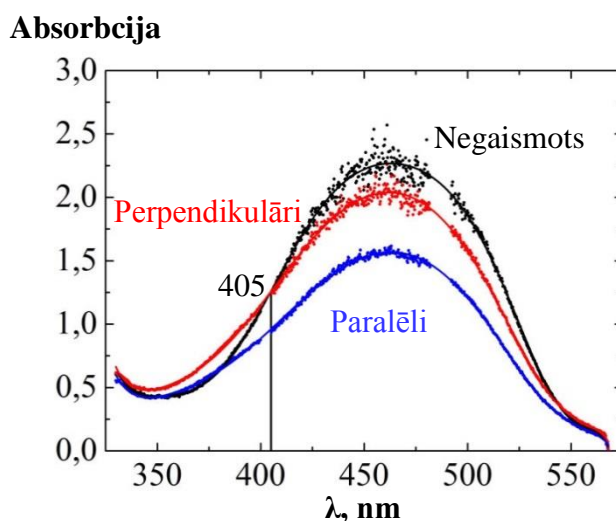
4. 4. att. Difrakcijas efektivitātes līknes ierakstam 635 nm lāzeru, izmantojot dažādas ierakstošo staru polarizācijas konfigurācijas

Difrakcijas efektivitāte aug salīdzinoši lēni, taču pēc 15 minūtēm tika iegūtas vērtības 0,26% ar +45°:-45° konfigurāciju, 0,12% ar P:P un 0,06% ar S:S. Jāatzīmē, ka difrakcijas efektivitātes vērtība var būt atkarīga no tās mērīšanai izmantotā lāzera polarizācijas, un šajā eksperimentā tā tika mērīta ar ierakstošo lāzeru, kura polarizācija tika mainīta.

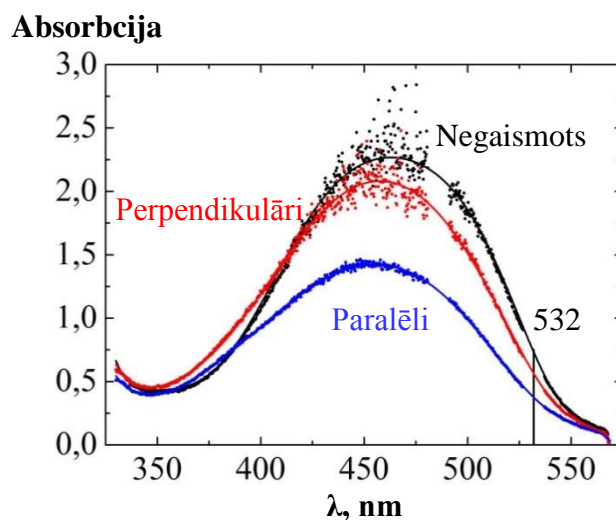
Parauga papildus gaismošana, veicot hologrāfiskā ierakstu ar lāzeru, ko paraugs absorbē pat ļoti vāji, var ievērojami uzlabot difrakcijas efektivitāti, taču iegūstamās vērtības tik un tā ir daudzkārt mazākas kā, ja ierakstam tiktu izmantots lāzers, ko paraugs absorbē stipri. Domājams, tas saistīts ar parauga papildus fotomīkstināšanu un intensīvāku fotoinducēto procesu norisi.

Iepriekš apskatītie eksperimenti rāda, ka efektīvam hologrāfiskam ierakstam ir nepieciešama P polarizācijas komponente. Izteiktā procesa atkarība no gaismas elektriskā lauka intensitātes vektora virziena liek pētīt fotoinducēto anizotropiju materiālā. Tika veikti eksperimenti dihroisma un dubultlaušanas noteikšanai. Izmantotā ierosinošā lāzera intensitāte bija 0,07 W/cm², kas ir samērojama ar hologrāfiskā ieraksta laikā izmantoto.

Dihroisma pētījumiem K-RJ-8 paraugs tika gaismots ar 405 nm vai 532 nm lāzeru. Pētīts redzamās gaismas diapazons no 325 līdz 575 nm, ierosinošo lāzeru viļņu garumi atzīmēti atbilstošajos spektros. Eksperimentāli izmantotās vielas kārtiņas biezums bija 0,7 μm . Iegūtie spektri doti 4.5. attēlā un 4.6. attēlā.



4.5. att. Absorbances spektri negaismotam paraugam un kad paraugs tiek gaismots ar 405 nm lāzeru, kura polarizācija perpendikulāra vai paralēla nolasošā stara polarizācijai



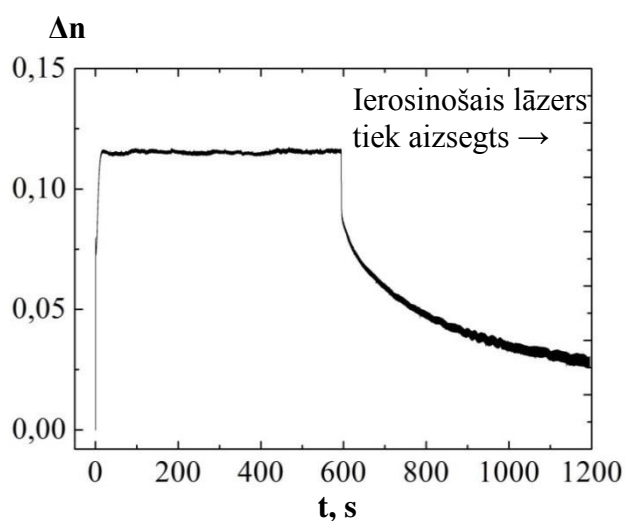
4.6. att. Absorbances spektri negaismotam paraugam un kad paraugs tiek gaismots ar 532 nm lāzeru, kura polarizācija perpendikulāra vai paralēla nolasošā stara polarizācijai

Vispirms tika uzņemts parauga absorbances spektrs, kad tas netiek gaismots. Pēc tam paraugs tiek gaismots ar lineāri polarizētu 405 nm vai 532 nm lāzeru. Lāzera polarizācija ir perpendikulāra vai paralēla nolasošā stara (baltās gaismas) polarizācijai. Pēc dažām sekundēm, kamēr paraugs tiek gaismots, tiek uzņemts absorbances spektrs. Absorbances

spektros redzams izteikts dihiroisms – paraugs absorbē stiprāk virzienā, kas perpendikulārs ierosinošās gaismas polarizācijai. Starpība starp absorbciju perpendikulārā un paralēlā virzienā pie absorbcijas maksimuma (ap 460 nm) konkrētā biezuma paraugam ir ap 0,50, ja ierosināšanai izmanto 405 nm lāzeru, un ap 0,65, ja ierosināšanai izmanto 532 nm lāzeru. Šī parādība tiek skaidrota ar fotoizomerizācijas procesu azobenzolu saturošos savienojumos. Negaismotā paraugā vairums vielas daļiņu atrodas termiski stabilā *trans* izomēra formā, un tās ir ieņēmušas nejaušu orientāciju cita pret citu. Paraugu gaismojot ar lāzera viļņa garumu, ko *trans* izomērs absorbē, daļai molekulu var notikt pāreja termiski nestabilajā *cis* izomērā un pēc tam atpakaļ uz *trans*. Vairākkārtējas šādas izomerizācijas rezultātā notiek *trans* molekulu orientēšanās tā, ka ierosinošās gaismas polarizācijai paralēlā virzienā absorbcija ir mazāka kā tam perpendikulārā virzienā. Parauga absorbcijas samazināšanās abos gadījumos, salīdzinot ar negaismotu paraugu, var būt saistāma ar to, ka pie gaismošanas daļa molekulu pāriet *cis* izomērā, kas absorbē citā viļņu garumu diapazonā, kā arī var notikt molekulu orientēšanās ierosinošās gaismas izplatīšanās virzienā. Atšķirības starp 4.5. attēla absorbcijas līknēm un 4.6. attēla absorbcijas līknēm skaidrojamas ar izomerizācijas procesa atkarību no izmantotā lāzera viļņa garuma.

Paraugā gaismas ietekmē rodas anizotropija – molekulas ir ieņēmušas noteiktu izkārtojumu, un tādā gadījumā materiālā var pastāvēt dubultlaušana. Šajā eksperimentā dubultlaušana tika ierosināta ar 532 nm vai 491 nm lāzeru un mērīta pie ierosinošā lāzera viļņa garuma. Izmantots 0,2 μm biezs paraugs.

4.7. attēlā dota dubultlaušana pie viļņa garuma 532 nm, ja anizotropiju paraugā ierosina ar 532 nm lāzeru.



4.7. att. Dubultlaušanas vērtība paraugā pie 532 nm viļņa garuma atkarībā no parauga gaismošanas ilguma ar lineāri polarizētu 532 nm lāzeru

Grafikā redzams, ka dubultlaušana strauji sasniedz piesātinājumu – molekulu orientēšanās notiek pirmajās sekundēs (kā jau bija novērojams dihroisma eksperimentā). Tiek sasniegta dubultlaušanas vērtība $\Delta n = 0,12$, kas ir stabila, kamēr ir ieslēgts ierosinošais lāzers. Pēc ierosinošā lāzera izslēgšanas dubultlaušana krīt, kas saistāms ar vielas daļiņu relaksēšanu uz nejaušu orientāciju paraugā.

Dubultlaušanas mērījumi ar 491 nm viļņa garumu tika veikti nolasošo staru atsedzot tikai uz mērījuma izdarīšanas brīdi, jo eksperimentā izmantots viens lāzers gan dubultlaušanas ierosināšanai, gan nolasīšanai. Rezultātā šeit tiek dota tikai vērtība, kad reģistrētais signāls kļuvis konstants, tā ir $\Delta n = 0,18 \pm 0,02$ (kļūda rodas, jo tiek ņemta vērā punktu izkliede ap reģistrēto signāla vērtību).

Dubultlaušanas eksperimentā ar 491 nm lāzeru tika uzņemta arī ierosinošā stara caurlaidības līkne, kas aptuveni ļauj novērtēt arī dihroismu. Iegūtās vērtības dotas 4.3. tabulā.

4.3. tabula

Caurleidības un absorbcijas vērtības pie 491 nm viļņa garuma, attiecībā pret ierosinošā 491 nm lāzera polarizāciju

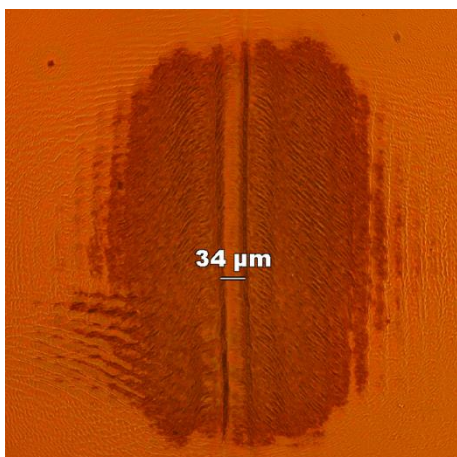
Ierosinošā un nolasošā stara polarizācijas novietojums	Caurleidība, %	Absorbcija
Negaismots	5	1,3
Paralēli	23	0,6
45° grādos	16	0,8
Perpendikulāri	6	1,2
Dihroisms $A_{\perp} - A_{\parallel}$		0,6

Absorbcija perpendikulārā virzienā pret ierosinošā lāzera polarizāciju tika novērtēta, izdarot pieņēmumu, ka absorbcija mainās pa elipsi, kur absorbcija perpendikulārā un paralēlā virzienā atbilst lielajai un mazajai pusasij. Pēc šāda tuvinājuma iegūtās vērtības ir ticamas, salīdzinot tās ar dihroisma mērījumiem ar 405 un 532 nm lāzeriem.

Arī izmantojot 491 nm lāzeru, tika novērota gan dubultlaušanas, gan dihroisma strauja samazināšanās pēc ierosinošā lāzera izslēgšanas.

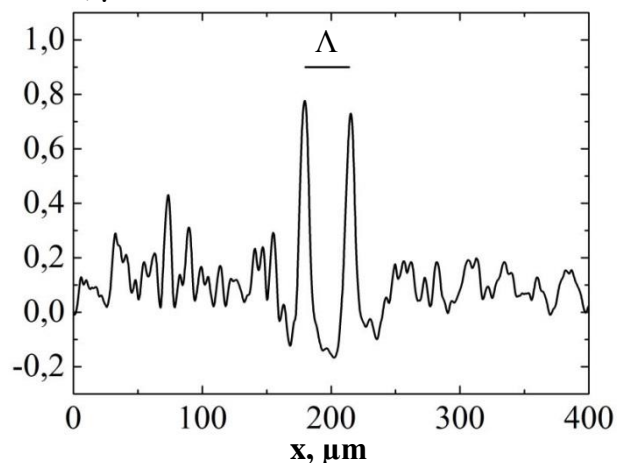
Hologrāfiskā ieraksta laikā vielas daļiņas orientējas atkarībā no tā, kāda polarizācija krīt uz paraugu konkrētajā rajonā. Pēc tam notiek masas pārbīde no viena rajona uz otru. Lai noteiktu masas pārbīdes virzienu, tika izveidota speciāla eksperimentālā iekārta. K-RJ-8 paraugs tiek gaismots iekārtā 1 stundu ar 532 nm lāzeru ar intensitāti 8 W/cm^2 . Pēc tam tika uzņemts radušos virsmas veidojumu attēls ar optisko mikroskopu, un perpendikulāri objekta garākai asij izmērīts to profils. Eksperimentā izmantotais gaismas modulācijas periods $\Lambda = 34$

μm . 4.8. attēls un 4.9. attēls atbilst iekārtas konfigurācijai P-S-P-S-P, un 4.10. attēls un 4.11. attēls atbilst iekārtas konfigurācijai S-P-S-P-S (optiskie attēli uzņemti ar NIKON ECLIPSE L150 optisko mikroskopu)

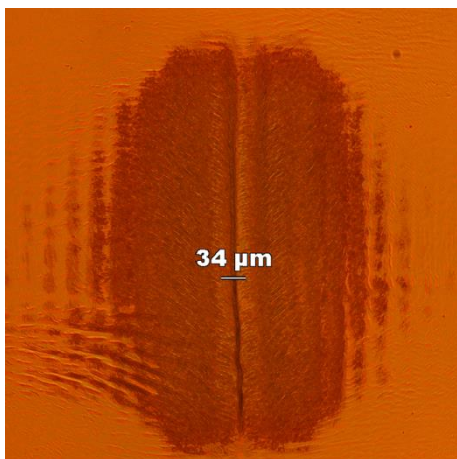


4.9. att. Virsmas reljefa, kas izveidojies, paraugu gaismojot ar iekārtas konfigurāciju „P-S-P-S-P”, optiskais attēls

Profils, μm

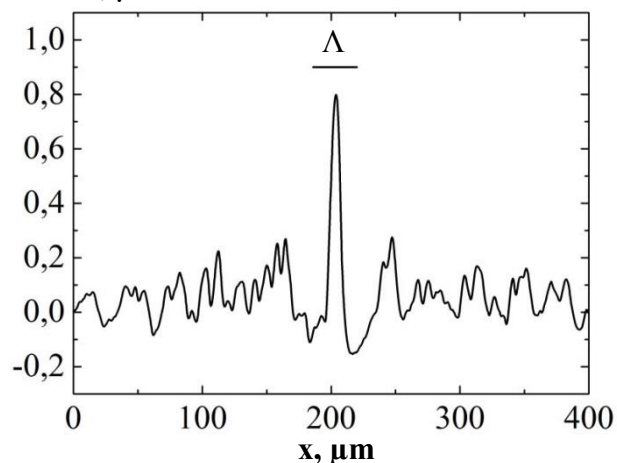


4.10. att. Virsmas reljefa, kas izveidojies, paraugu gaismojot ar iekārtas konfigurāciju „P-S-P-S-P”, profils



4.11. att. Virsmas reljefa, kas izveidojies, paraugu gaismojot ar iekārtas konfigurāciju „S-P-S-P-S”, optiskais attēls

Profils, μm



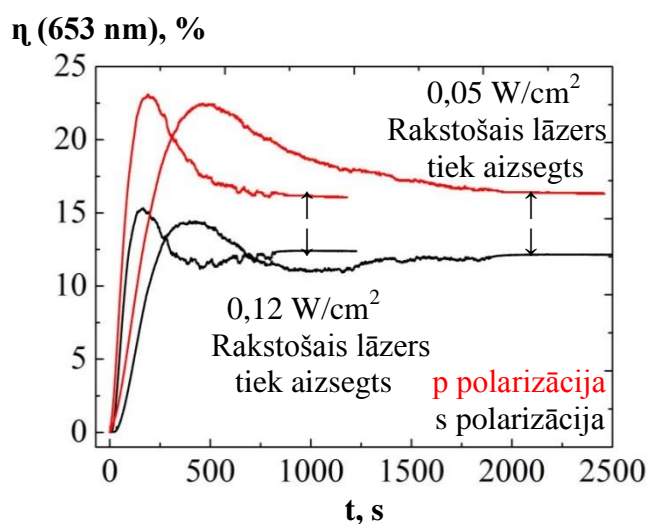
4.12. att. Virsmas reljefa, kas izveidojies, paraugu gaismojot ar iekārtas konfigurāciju „S-P-S-P-S”, profils

1. gadījumā izveidojas divi augsti pīķi ar bedri starp tiem, 2. gadījumā izveidojies viens augsts pīķis un tā abās pusēs bedres. Attālums attiecīgi starp pīķiem un bedrēm sakrīt ar eksperimentam izmantotā perioda lielumu. Iegūtais reljefs Δd ir ap 1 mikronu. Ir notikusi makroskopiska materiāla pārvietošanās. Tā kā ir zināms, kāds polarizācijas sadalījums kritis

uz apgaismoto laukumu eksperimenta laikā, tad var noteikt masas pārbīdes virzienu. Pīķis izveidojas vietā, kur bijusi S polarizācija, materiāls turp migrējis no rajoniem, kas gaismoti ar P polarizāciju, atstājot tur nelielas bedres. Acīmredzot hologrāfiskā ieraksta laikā ar $+45^\circ$:- 45° konfigurāciju azobenzolu saturošā molekulārā stiklā K-RJ-8 materiāls pārvietojas prom no rajoniem, kas tiek gaismoti ar P polarizētu lāzera starojumu, uz rajoniem, kas tiek gaismoti ar S polarizētu starojumu, kur notiek arī materiāla izplešanās. Šāds rezultāts sakrīt arī ar citiem novērojumiem azobenzolu saturošos savienojumos – eksperimentiem ar masku [21], spraugu [22], kā arī ar šo pašu metodi [23].

Pie secinājumu izdarīšanas apskatīta apgaismotā laukuma vidusdaļa, jo, pirmkārt, lāzera stars centrālā daļā ir intensīvāks, un, otrkārt, uz spraugas malām notiek gaismas difrakcija, kas varētu mainīt gaismas intensitātes sadalījumu.

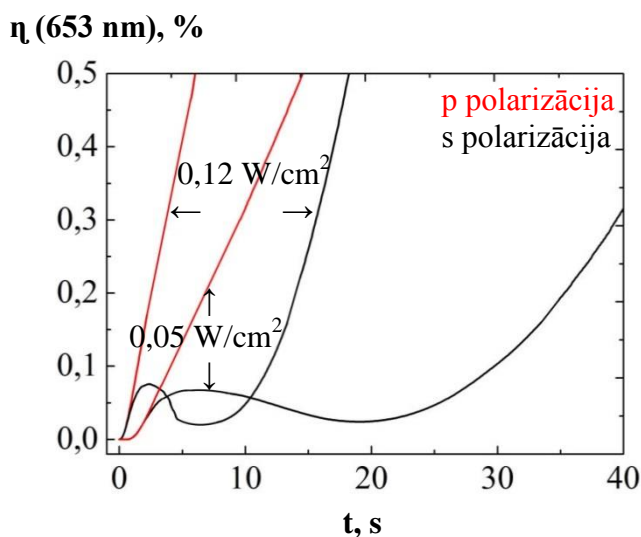
Hologrāfiskā ieraksta laikā var veidoties virsmas reljefa režģis, kā arī t.s. polarizācijas hologramma, kad materiālā periodiski mainās laušanas koeficients. Par procesiem, kas notiek materiālā, informāciju dod difrakcijas efektivitātes līknes. Jau tika minēts, ka difrakcijas efektivitātes vērtība var būt atkarīga no tās mērīšanai izmantotā lāzera polarizācijas. Šajā eksperimentā hologrāfiskā ieraksta laikā ar 491 nm lāzeru un $+45^\circ$:- 45° polarizācijas konfigurāciju tika uzņemta difrakcijas efektivitātes līkne reizē gan S, gan P polarizētam staram. Tas darīts, izmantojot Volastona prizmu, kas 45 grādos polarizētu 653 nm lāzera staru difrakcijas efektivitātes mērīšanai sadalīja vertikālā (S) un horizontālā (P) komponentē. Tika veikti ieraksti ar divām 491 nm lāzera staru intensitātēm: $I_1=I_2=0,05 \text{ W/cm}^2$ un $I_1=I_2=0,12 \text{ W/cm}^2$. Difrakcijas efektivitātes līknes dotas 4.11. attēlā.



4.11. att. 653 nm lāzera difrakcijas efektivitātes līknes ierakstam ar 491 nm lāzeru un $+45^\circ$:- 45° polarizācijas konfigurāciju divām dažādām intensitātēm, uzņemtas gan P, gan S polarizētam staram

Ar abām intensitātēm iegūstamās difrakcijas efektivitātes vērtības ir tuvas, taču maksimālā difrakcijas efektivitāte tiek sasniegta straujāk pie lielākas rakstošo staru intensitātes. Ieraksts tiek veikts līdz piesātinājumam – kad difrakcijas efektivitātes vērtība laikā mainās maz, iespējams, nedaudz oscilē. Pēc rakstošā lāzera aizsegšanas difrakcijas efektivitātes vērtības saglabājas, kas norāda, ka iegūtais difrakcijas režģis ir stabils. Iegūtais virsmas reljefs tika izmērīts ar Veeco AFM CP-II atomspēku mikroskopu. Reljefa dziļums, pie piesātinājuma sasniegšanas, ierakstam ar $0,05 \text{ W/cm}^2$ tika iegūts $\Delta d_{max} = 0,62 \text{ }\mu\text{m}$, bet ierakstam ar $0,12 \text{ W/cm}^2$ nedaudz vairāk $\Delta d_{max} = 0,67 \text{ }\mu\text{m}$.

Salīdzinot difrakcijas efektivitātes līknes dažādām mērīšanai izmantotā lāzera polarizācijām, redzamas atšķirības. Ja pievērš uzmanību ieraksta sākumam, redzams, ka ar S polarizētu staru tiek iegūts salīdzinoši ļoti mazs (zem 0,1%) difrakcijas efektivitātes maksimums pašās pirmajās sekundēs, taču tas netiek novērots ar P polarizētu staru (4.12. attēls). Tā kā šāda grafiku forma tiek novērota abām izmantotajām intensitātēm, tad šī varētu būt raksturīga parādība, kas saistīta ar kvalitatīviem procesiem materiālā.



4.12. att. 653 nm lāzera difrakcijas efektivitātes līknes ierakstam ar 491 nm lāzeru un $+45^\circ$ - -45° polarizācijas konfigurāciju divām dažādām intensitātēm, uzņemtas gan P, gan S polarizētam staram – ieraksta sākums

Eksperimentāli iegūto difrakcijas līkņu analīzei tiek izmantota darba 1.4. nodaļā apskatītā formula:

$$\eta(t) = J_1^2 \left\{ 2\pi \left((\Delta n(t) d_0)^2 + ((\Delta d(t) n_{eff})^2 + 2\Delta n(t) d_0 \Delta d(t) n_{eff} \cos(\Delta \varphi(t)))^{1/2} (\lambda \cos(\alpha))^{-1} \right) \right\} \quad (4.1.)$$

Tiek pieņemts, ka lielumi $\Delta n(t)$, $\Delta d(t)$ un $\Delta \varphi(t)$, kas raksturo materiālā notiekošos procesus, laikā mainās eksponenciāli:

$$\Delta n(t) = \Delta n_{max} [1 - \exp(-t/\tau_1)] \quad (4.2.)$$

$$\Delta d(t) = \Delta d_{max} [1 - \exp(-t/\tau_2)] \quad (4.3.)$$

$$\Delta \varphi(t) = \Delta \varphi_{max} [1 - \exp(-t/\tau_3)] + \Delta \varphi_0 \quad (4.4.)$$

kur τ_1 , τ_2 un τ_3 ir attiecīgās laika konstantes.

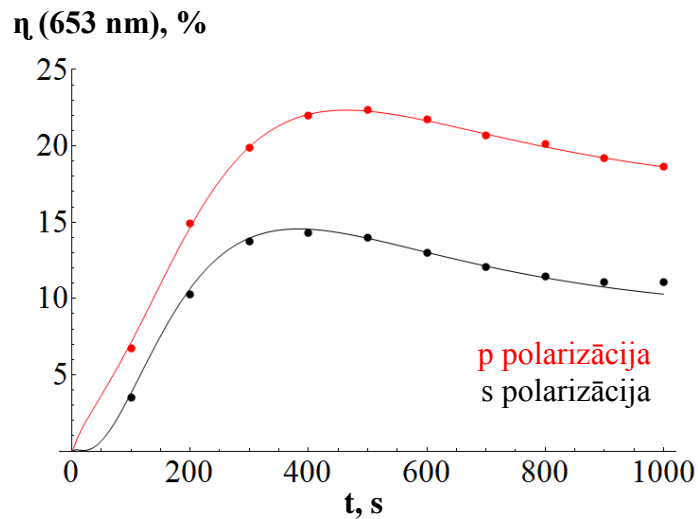
Neapgaismotā paraugā sākotnēji nav nedz dubultlaušanas Δn , nedz reljefa Δd , taču ir nepieciešams lielums $\Delta \varphi_0$, kas raksturo tilpuma laušanas koeficienta režģa nobīdi pret virsmas reljefa režģi, kad tie sāk veidoties materiālā. Lielumi Δn_{max} , Δd_{max} , n_{eff} , d_0 tiek izmērīti eksperimentāli vai arī tiek novērtēti, izejot no zināmām vērtībām. Piemēram, Δn_{max} pie 491 nm viļņa garuma šajā darbā tika noteikts ap 0,18, taču difrakcijas efektivitātes mērīšanai tiek izmantots 653 nm lāzers, un pie šī viļņa garuma dubultlaušana tiek novērtēts zem 0,1. Pārējie parametri tiek piemeklēti, lai iegūtu vislabāko atbilstību eksperimentālajiem punktiem. Koeficients A tiek ieviests, lai ņemtu vērā atstarošanos un absorbciju. Parametriem $\Delta \varphi_{max}$, $\Delta \varphi_0$, A un τ_3 ir pieļauta atkarība no difrakcijas efektivitātes mērīšanai izmantotā stara polarizācijas. Darbā dots modelēšanas rezultāts gaismas intensitātei $0,05 \text{ W/cm}^2$. Modelim izmantotās parametru vērtības apkopotas 4.4. tabulā.

4.4. tabula

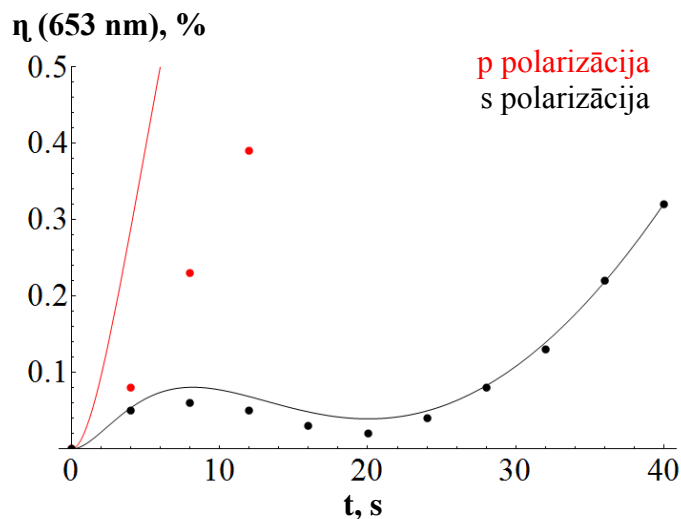
653 nm lāzera difrakcijas efektivitātes līkņu modelēšanai izmantotie parametri ierakstam ar 491 nm lāzeru ($I_1=I_2=0,05 \text{ W/cm}^2$) un $+45^\circ:-45^\circ$ polarizācijas konfigurāciju

Parametrs	Vērtība, lai iegūtu sakritību ar P polarizētu staru	Vērtība, lai iegūtu sakritību ar S polarizētu staru
Δn_{max}	0,08	
$\Delta d_{max}, \mu\text{m}$	0,6	
n_{eff}	1,3	
$d_0, \mu\text{m}$	0,7	
$\lambda, \mu\text{m}$	0,653	
$\alpha, ^\circ$	30	
τ_1, s	5	
τ_2, s	330	
τ_3, s	80	115
$\Delta \varphi_{max}, \text{rad}$	2,2	2
A	0,66	0,43
φ_0, rad	0	π

Modelētie grafiki izveidoti ar programmu Wolfram Mathematica, tie doti 4.13. un 4.14. attēlā, eksperimentālie dati attēloti ar punktiem.



4.13. att. Modelis 653 nm lāzera difrakcijas efektivitātes līknēm ierakstam ar 491 nm lāzeru ($I_1=I_2=0,05 \text{ W/cm}^2$) un $+45^\circ:-45^\circ$ polarizācijas konfigurāciju. Eksperimentālie dati doti ar punktiem.

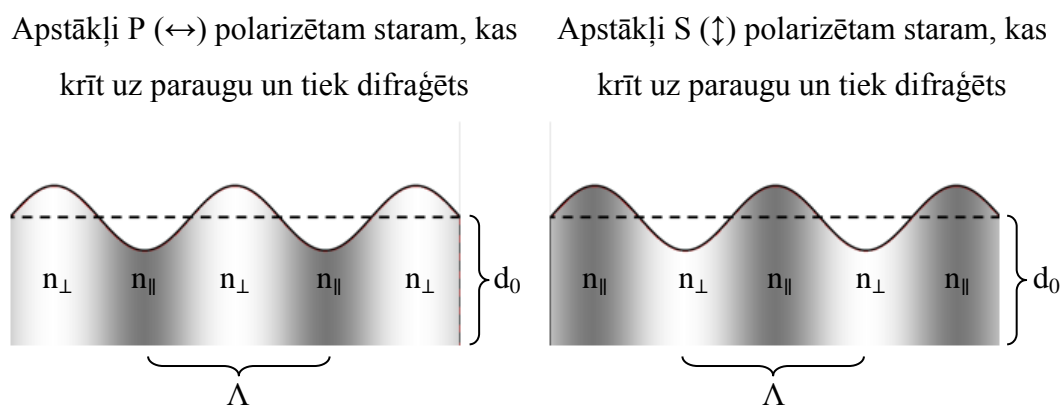


4.14. att. Modelis 653 nm lāzera difrakcijas efektivitātes līknēm ierakstam ar 491 nm lāzeru ($I_1=I_2=0,05 \text{ W/cm}^2$) un $+45^\circ:-45^\circ$ polarizācijas konfigurāciju – ieraksta sākums. Eksperimentālie dati doti ar punktiem

Eksperimentālie dati un modelis sakrīt labi, bet ne pilnībā, un tam var būt vairāki iemesli. Pirmkārt, visi funkcijas parametri tika piemeklēti iterāciju ceļā „ar roku”, cenšoties pieturēties pie reālistiskām vērtībām. Otrkārt, procesi, kam raksturīga piesātināšanās (laušanas koeficients, reljefa dziļums, fāzu nobīde), iespējams, nav aprakstāmi ar vienkāršu eksponentfunkciju, bet gan būtu nepieciešama, piemēram, dubultā eksponente vai vēl papildus funkcijas, kas raksturotu kādus citus materiālā notiekošus un saistītus procesus. Treškārt, eksperimentā izmantotais vielas paraugs var būt ar nehomogenitātēm (agregātiem,

nevienmērīgs u.tml.), tāpēc, it īpaši ieraksta sākumā, kad reljefa dziļums ir mazs, izveidotais difrakcijas režģis var nebūt ar ideālu sinusa formu un tikai daļa gaismas tiek novirzīta uz difrakcijas maksimuma vietu. Ceturtkārt, jāņem vērā, ka teorētiskajā formulā ir veikti tuvinājumi, piemēram, pieņēmums, ka fotoinducēto procesu lielums ir lineāri atkarīgs no saņemtās gaismas dozas u.c.

Tiek novērots, ka difrakcijas efektivitātes līknei nelielais maksimums pirmajās sekundēs izveidojas gadījumā, ja η funkcijā konstante $\Delta\varphi_0$ ir ap π . Nozīme tam ir šāda. Azobenzolu saturošu molekulāro stiklu K-RJ-8 gaismojot ar polarizētu lāzera starojumu ar viļņa garumu, ko šis savienojums absorbē, materiālā tiek inducēta laušanas koeficienta anizotropija. Apzīmēsim laušanas koeficientu virzienā, kas paralēls ierosinošās gaismas polarizācijai, ar n_{\parallel} un virzienā, kas tam perpendikulārs ar n_{\perp} . Ja tiek veikts ieraksts ar $+45^{\circ}$:- 45° polarizācijas konfigurāciju, uz parauga virsmas pastāv periodisks gaismas intensitātes sadalījums, kad viena pusperioda laikā gaismas polarizācijas virziens nomainās no P uz tam perpendikulāro S polarizāciju. Paraugā tādējādi rodas periodiskas laušanas koeficienta izmaiņas jeb tilpuma laušanas koeficienta režģis un, kā zināms, veidojas arī virsmas reljefa režģis. 4.15. attēlā ilustratīvi attēlota situācija materiālā hologrāfiskā ieraksta laikā krītošam S un P polarizētam staram.



4.15. att. Materiālā inducētās laušanas koeficienta izmaiņas un masas pārbīde hologrāfiskā ieraksta laikā ar $+45^{\circ}$:- 45° polarizācijas konfigurāciju uz paraugu krītošam P un S polarizētam staram.

Ja nelielais maksimums ieraksta sākumā eksperimentāli tiek novērots S, nevis P polarizētam staram, var secināt, ka tādā gadījumā tilpuma laušanas koeficienta režģis ir pretfāzē jeb nobīdīts par pusperiodu attiecībā pret virsmas reljefa režģi. Saskaņā ar 4.15. attēlu iegūst, ka $n_{\perp} > n_{\parallel}$.

Savienojumā K-RJ-8 tika mērīta dubultlaušana Δn , kur $\Delta n = |n_{\parallel} - n_{\perp}|$, taču ar šādu eksperimentālo iekārtu (aprakstīta 3.4. nodaļā) nevar noteikt dubultlaušanas zīmi. Uzņemot difrakcijas efektivitātes līknes ar Volastona prizmu un veicot šo līkņu analīzi ar teorētiska modeļa palīdzību, tika iegūts, ka laušanas koeficients ierosinošās gaismas polarizācijai perpendikulārā virzienā ir lielāks nekā tam paralēlā virzienā ($n_{\perp} > n_{\parallel}$). Tātad K-RJ-8 piemīt negatīva fotoinducētā dubultlaušana, kā jau sagaidāms azobenzolu saturošā savienojumā.

Viens no eksperimentiem, kas netika apskatīts šajā darbā, bet, kas varētu dot būtisku informāciju par virsmas spēku nozīmi masas pārbīdes procesā, ir reljefa veidošanās atkarība no gaismas modulācijas (hologrāfiskā ieraksta) perioda. Vēl viens interesants eksperiments ir iegūstamā virsmas reljefa izmērs atkarībā no ierakstam izmantotā lāzera viļņa garuma, šādā eksperimentā iespējams novērot izomēru absorbcijas joslu pārklāšanās reģionu – teorētiski pie šiem viļņa garumiem ieraksts būtu visefektīvākais.

Materiāls K-RJ-8, nenoliedzami, ir ar efektīvam optiskam ierakstam piemērotām īpašībām, taču precīzas mērīto lielumu vērtības tomēr var atrasties kaut kāda intervāla robežās, kas atkarīgas gan no eksperimentālās iekārtas, gan arī vielas parauga kvalitātes, un kuru korekti novērtēt ir grūti. Lai uzlabotu rezultātu ticamību, difrakcijas efektivitātes līknes tika uzņemta vairākas reizes pie vienādiem apstākļiem un par tuvākajām patiesām uzskatītas augstākās sasniedzamās vērtības. Savukārt rezultātu fizikālo interpretāciju apgrūtina tas, ka darba tematika atrodas dažādu fizikas disciplīnu – mehānikas, elektromagnētisma, optikas u.c. – saskares vietā un ka pats pētījumu objekts ir amorfa, organiska viela.

SECINĀJUMI

1. Azobenzolu saturošam molekulārajam stiklam K-RJ-8 raksturīga fotoinducētā anizotropija, ko var novērot kā dihroismu un negatīvu dubultlaušanu ($\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} < 0$). Šī parādība tiek skaidrota ar molekulu pagriešanos attiecībā pret gaismas polarizācijas virzienu fotoizomerizācijas procesā.
2. Augstā dubultlaušana ($\Delta n \sim 0,18$), efektīvais hologrāfiskais ieraksts (difrakcijas efektivitāte virs 20%) un masas pārbīde (Δd līdz 1 mikronam) rāda, ka savienojums K-RJ-8 ir piemērots optiskā ieraksta veikšanai redzamās gaismas diapazonā.
3. Virsmas reljefa režģu ierakstam azobenzolu saturošā molekulārajā stiklā K-RJ-8 ir nepieciešama ierakstošās gaismas elektriskā lauka intensitātes vektora modulācija ar komponenti, kas perpendikulāra režģa līnijām uz parauga virsmas - P polarizēta komponente. Ieraksta laikā materiāls pārvietojas prom no tiem rajoniem, kas apgaismoti ar P polarizētu gaismu.
4. Efektīvam hologrāfiskajam ierakstam un masas pārbīdes procesam būtiska ir materiāla fotomīkstināšana, ko var pastiprināt, izmantojot ortogonāli polarizētus ierakstošos starus (piemēram, $+45^{\circ}$:- 45° polarizācijas konfigurāciju) un papildus gaismošanu no cita lāzera.

Darbā apskatītie rezultāti prezentēti šādās konferencēs:

1. "Developments in Optics and Communications" 11. zinātniskajā konferencē 2015. gada 8.-10. aprīlī, Rīgā, Latvijā, ar mutisko referātu „Azobenzene containing molecular glass as an optical recording material”, autori: K. Klismeta, J. Teteris
2. Cietvielu fizikas institūta 31. zinātniskajā konferencē 2015. gada 24.-26. februārī, Rīgā, Latvijā, ar mutisko referātu „Fotoinducētā anizotropija azobenzolu saturošā molekulārajā stiklā”, autori: K. Klismeta, J. Teteris.
3. "Functional materials and Nanotechnologies" 9. zinātniskajā konferencē 2014. gada 29. septembrī - 2. oktobrī, Rīgā, Latvijā, ar stenda referātu „Recording of Surface Relief in Azobenzene Containing Low Molecular Weight Organic Glasses”, autori: K. Klismeta, J. Teteris
4. "Advanced Optical Materials and Devices" 8. zinātniskajā konferencē 2014. gada 25.-27. augustā, Rīgā, Latvijā, ar stenda referātu "Photoinduced mass transport and birefringence in azobenzene containing low molecular weight organic glasses", autori: K. Klismeta, J. Teteris

Daļa darba rezultātu publicēti:

1. K Klismeta, J Teteris Recording of Surface Relief in Azobenzene Containing Low Molecular Weight Organic Glasses 2015 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 77 012019

Citas publikācijas:

1. K Klismeta, J Teteris and J Aleksejeva Photoinduced mass transport in azo compounds 2013 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 49 012036
2. K Klismeta, J Teteris The photoinduced birefringence and mass transport in azo compound K-D-2 J. Phys.: Conf. Ser. (in press)

ES patenta pieteikums:

1. J.Teteris, E.Potanina, K.Klismeta „Method and optical system for Surface Structuring of Amorphous Substances via the Polatization Direction Modulated Light Field”

Cita dalība konferencēs, prezentējot rezultātus par fotoinducētiem procesiem azobenzolu saturošos materiālos:

1. "International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications" 6. zinātniskajā konferencē 2014. gada 27. jūlijā - 1. augustā, Līdā, Anglijā, ar stenda referātu "The photoinduced birefringence and mass transport in azo compound K-D-2", autori: K. Klismeta, J. Teteris.
2. "Developments in Optics and Communications" 10. zinātniskajā konferencē 2014. gada 9.-12. aprīlī, Rīgā, Latvijā, ar mutisko referātu "The photoinduced birefringence and recording of surface relief gratings in azo compound W-75", autori: K. Klismeta, J. Teteris.
3. Cietvielu fizikas institūta 30. zinātniskajā konferencē 2014. gada 19.-21. februārī, Rīgā, Latvijā, ar mutisko referātu "Fotoinducētā masas pārbīde un dubultlaušana azo savienojumā W-75", autori: K. Klismeta, J. Teteris.
4. "Advanced Materials and Technologies" 15. zinātniskajā konferencē-skolā 2013. gada 27.-31. augustā, Palangā, Lietuvā, ar stenda referātu "The Direction of Photoinduced Mass Transport in Azobenzene Containing Compounds", autori: K. Klismeta, J. Teteris, J. Aleksejeva.
5. "Amorphous and Nanostructured Chalcogenides" 6. zinātniskajā konferencē 2013. gada 24.-28. jūnijā, Brašovā, Rumānijā, ar stenda referātu "Mass transport in azobenzene containing compounds induced by polarized light", autori: K. Klismeta, J. Teteris.
6. "Functional materials and Nanotechnologies" 8. zinātniskajā konferencē 2013. gada 21.-24. aprīlī, Tartu, Igaunijā, ar stenda referātu „Photoinduced mass transport in azobenzene containing compounds”, autori: K. Klismeta, J. Teteris, J. Aleksejeva.

7. "Developments in Optics and Communications" 9. zinātniskajā konferencē 2013. gada 10.-12. aprīlī, Rīgā, Latvijā, ar mutisko referātu „The dependence on light polarization of photoinduced mass transport's direction in organic and inorganic photochromic materials”, autori: K. Klismeta, J. Teteris.
8. Cietvielu fizikas institūta 29. zinātniskajā konferencē 2013. gada 20.-22. februārī, Rīgā, Latvijā, ar mutisko referātu „Fotoinducētās masas pārvietošanās virziena atkarība no gaismas polarizācijas organiskos un neorganiskos fotohromos materiālos”, autori: K. Klismeta, J. Teteris.
9. "Advanced Materials and Technologies" 14. zinātniskajā konferencē-skolā 2012. gada 27.-31. augustā, Palangā, Lietuvā, ar stenda referātu "Optical Properties of Azorubine and Polymer Systems", autori: K. Klismeta, J. Teteris, J. Aleksejeva.
10. "Developments in Optics and Communications" 8. zinātniskajā konferencē 2012. gada 12.-14. aprīlī, Rīgā, Latvijā, ar stenda referātu "Optical properties of azorubine and gelatine system", autori: K. Klismeta, J. Teteris, J. Aleksejeva.
11. Cietvielu fizikas institūta 28. zinātniskajā konferencē 2012. gada 8.-10. februārī, Rīgā, Latvijā, ar stenda referātu "Azo-krāsvielu un želatīna sistēmas optiskās īpašības", autori: K. Klismeta, J. Teteris.

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību savam darba vadītājam Jānim Teterim, kolēģiem Uģim Gertneram, Mārai Reinfeldei un Andrejam Gerbrederam, kā arī Organisko materiālu laboratorijas darbiniekiem par palīdzību šī maģistra darba tapšanā, un Kasparam Traskovskim par darbā izmantotās vielas sintēzi.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

1. **Yager, K. G., Barrett, C. J.** Azobenzene polymers for photonic applications. **In:** *Smart light-responsive materials*. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2009, p. 1-46.
2. **Todorov, T., Tomova, N., Nikolova, L.** High-sensitivity material with reversible photo-induced anisotropy. *Opt. Commun.*, 1983, Vol. 47, No. 2, p. 123-126
3. **Nikolova, L., Ramanujam, P. S.** *Polarization Holography*. New York: Cambridge University Press, 2009. p. 24-30.
4. **Švarcs, O., Ozols, A.** *Hologrāfija-revolūcija optikā*. Rīga: Zinātne, 1975. 51., 68. lpp.
5. **Sobolewska, A., Miniewicz, A.** Analysis of the kinetics of diffraction efficiency during the holographic recording in azobenzene functionalized polymers. *J. Phys. Chem. B*, 2007, Vol. 111, No. 7, p. 1536-1544.
6. **Audorff, H., Walker, R., Kador, L., Schmidt, H.-W.** Holographic studies of azobenzene-containing low-molecular-weight organic glasses. *Proc. of SPIE*, 2009, Vol. 7233, No. 72330O, p. 1-12.
7. **Yager, K. G., Barrett, C. J.** Amorphous azobenzene polymers for light-induced surface patterning. **In:** *Smart light-responsive materials*. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2009, p. 145-175.
8. **Natansohn, A., Rochon, P.** Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers. *Chem. Rev.*, 2002, Vol. 102, No. 11, p. 4139-4175.
9. **Oliveira, O. N. Jr., Li, L., Kumar, J., Tripathy, S. K.** Surface-relief gratings on azobenzene-containing films **In:** *Photoreactive organic thin films* San Diego, California: Elsevier Science, 2002, p. 429-486.
10. **Rochon, P., Batalla, E., Natansohn, A.** Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, Vol. 66, No. 2, p. 136-138.
11. **Kim, D. Y., Tripathy, S. K., Li, L., Kumar, J.** Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, Vol. 66, No. 10, p. 1166-1168.
12. **Jiang, X. L., Li, L., Kumar, J., Kim, D. Y., Shivshankar, V., Tripathy, S. K.** Polarization dependent recordings of surface relief gratings on azobenzene containing polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, Vol. 68, No. 19, p. 2618-2620.
13. **Barrett, C. J., Natansohn, A. L., Rochon, P. L.** Mechanism of optically inscribed high efficiency diffraction gratings in azo polymer films. *Phys. Chem.*, 1996, Vol. 100, p. 8836-8842.

14. **Ashkin, A., Dziedzic, J. M., Bjorkholm, J. E., Chu, S.** Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles. *Opt. Lett.*, 1986, Vol. 11, p. 288-290.
15. **Pedersen, T. G., Johansen, P. M., Holme, N. C. R., Ramanujam, P. S.** Mean-field theory of photoinduced formation of surface reliefs in side-chain azobenzene polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, Vol. 80, p. 89-92.
16. **Sumaru, K., Yamanaka, T., Fukuda, T., Matsuda, H.** Photoinduced surface relief gratings on azopolymer films: Analysis by a fluid mechanics model. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, Vol. 75, p. 1878-1880.
17. **Lefin, P., Fiorini, C., Nunzi, J. M.** Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo-dyes. *Optical Materials*, 1998, Vol. 9, p. 323-328.
18. **Gerbreders, A., Bulanovs, A., Mikelsons, J., Traskovskis, K., Potanina, E., Vembris, A., Teteris, J.** Photoinduced mass transport in low molecular organic glasses and its practical application in holography. *J. Non. Cryst. Solids*, 2015, Vol. 421, p. 48-53.
19. **Gertners, U., Teteris, J.** Light intensity and its polarization relation to the photo-induced mass movement in thin layers of chalcogenide vitreous semiconductors. *J. Optoelectron. Adv. Mat.*, 2011 Vol. 13, No. 11-12, 1462-1466.
20. **Kim, D.Y., Li, L., Jiang, X.L., Shivshankar, V., Kumar, J., Tripathy, S.K.** Polarized Laser induced holographic surface relief gratings on polymer films. *Macromolecules*, 1995, Vol. 28, No. 26, p. 8835-8839.
21. **Holme, N. C. R., Nikolova, L., Hvilsted, S., Rasmussen, P. H., Berg, R. H., Ramanujam, P. S.** Optically induced surface relief phenomena in azobenzene polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, Vol. 66, No. 2, p. 136-138.
22. **Teteris, J., Gertners, U.** Optical field-induced surface relief formation on chalcogenide and azo-benzene polymer films. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2012, No. 38, p. 1-6
23. **K. Klismeta, J. Teteris, J. Aleksejeva** Photoinduced mass transport in azo compounds. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2013, No. 49, p. 1-4.

Maģistra darbs „Azobenzolu saturošs molekulārais stikls kā optiskā ieraksta materiāls”
izstrādāts LU Cietvielu fizikas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie
informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____
paraksts paraksta atšifrējums

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Darba vadītājs/a: _____ (personīgais paraksts), datums

Recenzents/e: _____

Darbs iesniegts Fizikas un matemātikas fakultātē ____ . ____ . 2015. gada _____

Dekāna pilnvarotā persona: vecākā metodiķe Dzintra Holsta _____
paraksts

Darbs aizstāvēts Fizikas maģistra gala pārbaudījumu komisijas sēdē
____.____. 2015. protokols Nr. _____

Komisijas sekretārs: _____
Vārds, uzvārds paraksts