

07

© 1992

ДИСПЕРСИЯ ПОВОРОТА ОСИ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ  
АНИЗОТРОПИИ В ПОЛЯРИЗАЦИОННО  
ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

Ш.Д. К а к и ч а ш в и л и, С.С. П е т р о в а

В работе [1] впервые описан эффект поворота оси фотоиндукционной анизотропии. При этом в первоначально изотропной среде, облученной линейно поляризованным светом, ось фотоиндукционной анизотропии оказывается повернутой относительно направления поляризации индуцирующего излучения. В ранних работах к измерениям ориентации оси фотоиндукционной анизотропии не привлекалось внимание, так как априорно предполагалось полное совпадение индуцированной оси анизотропии с направлением поляризации индуцирующего света [2, 3].

В последнее время, согласно исследованиям нашей лаборатории, обнаружилось, что эффект поворота оси имеет место для весьма широкого класса поляризационно чувствительных сред и различных технологий их обработки.

В предлагаемой работе приводятся иллюстративные данные о зависимости угла поворота от длины волны анализирующего света для введенного в желатиновую матрицу азокрасителя „протравной чисто желтый“ [4] и галогенидосребряной мелкозернистой фотэмulsionии ВР-П [5], проявленной в водном растворе парафенилендиамина. Работа ставит целью привлечь внимание исследователей к эффекту поворота, который, по мнению авторов, несет важную информацию о фотопроцессах на элементарном уровне и структуре поглощательных осцилляторов.

Для измерений использовался модифицированный спектрофотометр СФ-18, в измерительном канале которого введен поляроид, ориентированный параллельно плоскости поляризации просвечивающего луча. Исследуемый образец фиксируется в держателе с точным лимбом и имеет возможность устанавливаться в измерительном канале перед поляроидом.

В системе засветки держатель с образцом фиксируется с точной отметкой плоскости поляризации активирующего излучения.

Согласно сенситометрической системе измерений светоиндивидуированной анизотропии, поворот оси анизотропии при использованной модификации спектрофотометра вычисляется по формуле [6]:

$$\alpha = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{I_{45} - I_{-45}}{I_{90} - I_0},$$

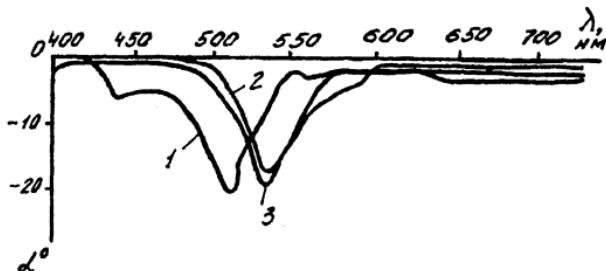


Рис. 1.

где  $I$  – значения измеренных интенсивностей при соответствующих углах ориентации образца относительно системы измерительных поляризаторов.

На рис. 1 приводятся вычисленные зависимости угла поворота от длины волны анализируемого излучения. Данные соответствуют введенному в желатиновую матрицу азокрасителю „протравной чисто-желтый”. Засветка проводилась на длине волны  $\lambda = 488.0$  нм аргонового лазера. Кривым 1, 2, 3 соответствуют энергетические плотности мощности  $22, 90, 300 \text{ Дж/см}^2$ . Сходные кривые наблюдаются при засветках на длинах волн  $441.6, 457.0, 514.5$  нм.

На рис. 2 приводятся зависимости угла поворота от длины волны анализируемого излучения заводских фотопластинок ВР-П, проявленных в 0.1 % водном растворе парафенилендиамина. Засветка проводилась на длине волны  $\lambda = 632.8$  нм Не-Ne лазера. Кривым 1, 2, 3 соответствуют энергетические плотности мощности  $0.2, 0.8, 3 \text{ Дж/см}^2$ .

Анализ кривых рис. 1 и рис. 2 свидетельствует о имеющем место повороте при совершенно различных механизмах анизотропного фотопроцесса и со специфическими ходами кривых дисперсии.

Сенситометрические измерения в перевернутых относительно измерительного луча образцах показывают, что знак поворота не менялся. Это однозначно свидетельствует о гиротропном характере эффекта поворота оси фотоиндексированной анизотропии.

В настоящее время вынести вполне определенные суждения о причинах и механизмах эффекта, его знаке и ходе кривой дисперсии не представляется возможным. С достаточной уверенностью можно, однако, утверждать, что преобладающая роль в возникновении эффекта принадлежит внутренней структуре светочувствительного центра. Роль матрицы значительно менее существенна. Так, образцы с введенными в поливиниловый спирт азокрасителями дают эффект поворота, качественно мало отличающиеся от образцов тех же красителей, введенных в желатиновую матрицу. В среде, в исходном состоянии являющейся макроскопически изотропной и негиротропной, равновероятны все пространственные ориентации центра светочувствительности. В этих условиях вероятность протекания анизотропного фотопроцесса пропорциональна  $\cos^2 \theta$ , где  $\theta$  – угол между направлением поглощательного перехода центра светочувствительности и направлением колебаний электрического вектора актиничного света.

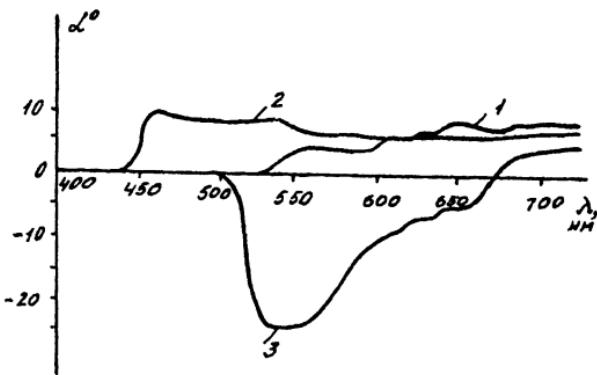


Рис. 2.

Подобный механизм должен приводить к полному совпадению ориентации светоиндуцированной оси анизотропии среды и направления колебаний индуцирующего излучения. Однако на этот механизм оказывает существенное воздействие возникающая в каждом центре светочувствительности гиротропия, что обусловлено несимметричным видом тензора поглощения этого центра. В конечном итоге среда под действием актиничного света линейной поляризации превращается в подобие гиротропного кристалла. Очевидно, что возникшая в среде анизотропия и гиротропия есть результат различного вклада вступивших и не вступивших в фотореакцию ансамблей центров светочувствительности. Возникающая при этом гиротропия свидетельствует об относительной асимметрии каждого элемента этих ансамблей. Можно также предположить, что молекулярная гиротропия присуща, по крайней мере, преобразованному под действием света центру.

В заключение отметим, что эффект поворота оси фотоиндуцированной анизотропии и ход его кривой дисперсии может нести важную информацию о фотофизических и фотохимических особенностях фотопроцессов.

#### Список литературы

- [1] Какичашвили Ш.Д. // Опт. и спектр. 1984. Т. 56. № 6. С. 977-978.
- [2] Чердынцев С.В. // ЖЭТФ. 1948. Т. 18. № 4. С. 352-359.
- [3] Феофилов П.П. // ДАН СССР. 1954. Т. 98. № 6. С. 949-954.
- [4] Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1977. 488 с.
- [5] Какичашвили Ш.Д., Шавердова В.Г. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. № 5. С. 266-269.
- [6] Какичашвили Ш.Д. Поляризационная голограммия. Л.: Наука, 1989. 142 с.