



تغيرات معامل الانكسار لأفلام بوليمر مطعمة مستحثة بالإزالة الضوئية  
لمركبات meso-ionic heterocyclic مع وبدون ذرة كبريت

**Refractive index changes of doped polymer films induced by  
the photoelimination of meso-ionic heterocyclic compounds  
with and without a sulfur atom**

Seiichiro Mursae, Maskia Ban and Kazuyuki Horie

الخلاصة

تم قياس تغيرات معامل الانكسار أفلام بوليمر مطعمة، باستخدام الإزالة الضوئية لمركبات meso-ionic heterocyclic. فيلم PMMA يحتوي على 30% من 3-phenyl-1,2,3,4-oxatriazole-5-thione أعطى تغير كبير في معامل الانكسار بمقدار 0.02- خلال عملية التشعيع الضوئي، عند طول موجي بعيد عن منطقة الرنين. أفلام PMMA المحتوية على مركبات meso-ionic مع ذرة كبريت في حلقة meso-ionic أظهرت تغيرات كبيرة في معامل الانكسار خلال التشعيع الضوئي، بينما أفلام PMMA المحتوية على 3-phenyl-1,2,3,4-oxatriazole-5-one التي لا تمتلك ذرات كبريت في حلقة meso-ionic أظهرت تغيرات صغيرة نسبيا في معامل الانكسار. هذا الاختلاف قد يكون بسبب وجود ذرة كبريت في حلقة meso-ionic. لقد قمنا بتقدير الانكسارات النوعية لمجموعات الإزالة، ووجدنا ان كلا من وجود ذرة كبريت وموقع ذرة الكبريت في مجموعة meso-ionic تؤثر على الانكسارات النوعية.



## 1. مقدمة

تعتبر التفاعلات الكيميائية الضوئية عملية مهمة في تصنيع أشكال (انماط مختلفة) لمعامل الانكسار في أفلام البوليمر. بالمقارنة مع العمليات الأخرى، مثل تلك التي تتضمن تأثيرات تفاعلات ضوئية وتأثيرات ضوئية غير خطية، حيث تعديل معامل الانكسار يكون صغير جدا ويحدث بشكل مؤقت، تفاعل كيميائي ضوئي يحدث تغيرات كبيرة في معامل الانكسار في فيلم البوليمر ويبقى هذا التغير بعد انتهاء التفاعل الكيميائي الضوئي. ولهذا التفاعل الكيميائي الضوئي المحدث تغيرات في معامل الانكسار في أفلام البوليمر تلقت الكثير من الانتباه لتطبيقاتها المختلفة، مثل الذاكرات الضوئية، وأجهزة المبدال، الهولوجرافي وطباعة الموجات الضوئية.

تفاعلات الكيميائية الضوئية يمكن ان تصنف لنوعين من التفاعلات، تفاعلات عكسية وتفاعلات غير عكسية. مركبات الفوتوكروميك معروفة جيدا بانها تحدث photoisomerization عكسي وقد تم دراستها بواسطة الكثير من الباحثين لتطبيقات أجهزة التسجيل قراءة وكتابة وإلغاء (WRE) [1-9]. على الجانب الأخر عملية photoisomerization والقفل الضوئي (photolocking) وتفاعلات كيميائية ضوئية غير عكوسة اخرى مستخدمة لذاكرة القراءة فقط، والهولوجرافي والعدسات الميكروية وطباعة موجة الموجة [10-13]. لهذه التطبيقات، يجب الحصول على تغيرات كبيرة في معامل الانكسار بواسطة تفاعلات كيميائية ضوئية في أفلام البوليمر ويفضل ان تكون شفافة لنطاق واسع من الطيف المرئي. مع خواص تغير كبير في معامل الانكسار والشفافية، أصبحت أنظمة البوليمر ممكنة اكثر للتطبيقات المختلفة في الأجهزة الضوئية.

معامل الانكسار  $n$  لمركب يمكن ان يرتبط بالانكسار المولي  $R$  والكتلة المولية  $M$  والكثافة  $\rho$  بمعادلة Lorentz-Lorenz المعادلة (1) [14]

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (1)$$

يمكن إدخال هذه المعادلة في فيلم البوليمر باستخدام متوسط الانكسار المولي  $\bar{R}$  على النحو الموضح في المعادلة (2) حيث  $x$  هي الجزء المولي للجزئي  $A$  في فيلم البوليمر  $B$  معطاه على أساس المولات



$$\bar{R} = xR_A + (1 - x)R_B \quad (2)$$

بصفة عامة، الانكسار المولي لمركب بدون الكترولونات في غير موضعها الصحيح (delocalized) موضح فقط بالجمع للانكسارات الذرية أو المجموعة الذرية. على كل حال، الانكسار المولي لمركب بالكترولونات في غير موضعها الصحيح أي في تركيب رنيني، موضح بجمع الانكسارات الذرية ومساهمة تأثيرات الرنين. ولهذا فان مركبات بدون الكترولونات في غير موضعها الصحيح تمتلك تغيرات اكبر للانكسارات المولية ومعاملات الانكسار لها كبيرة. يمكننا ان نحدث تغيرات في معامل الانكسار في فيلم البوليمر بإدخال مركب يمكنه تغير انكساره المولي و/أو كتلته المولية و/أو كثافته خلال التفاعل الكيميائي الضوئي. مركبات الفوتوكروميك تمتلك تركيب رنيني كبير وتغيرات التركيب الرنيني خلال التفاعل الكيميائي الضوئي، والتي تؤدي إلى تغيرات في الانكسار المولي وبالتالي في معامل الانكسار. التشابك الضوئي في فيلم البوليمر يحدث تغير في كثافة فيلم البوليمر، والذي يؤدي إلى زيادة في معامل الانكسار. باستخدام هذه العمليات بفعالية يمكن الحصول على تغيرات كبيرة في معامل الانكسار.

تغيرات معامل الانكسار المستحثة ضوئياً لأفلام بوليمر تحتوي على مركبات فوتوكروميك مختلفة تم دراستها بواسطة العديد من الباحثين [2-6]، وقد حصلوا على تغيرات في معامل الانكسار في المدى من  $10^{-3}$  إلى  $10^{-10}$  خلال عملية التفاعل الضوئي. ولكن أصباغ الفوتوكروميك تمتلك حزم امتصاص في منطقة الطول الموجي الكبير.

لقد حصلنا بالفعل على تغيرات كبيرة في معامل الانكسار بمقدار 0.01- و 0.037- عند 633 nm بواسطة عملية photoisomerization لمشتقات norbornadiene [15, 16]، وأيضاً بعملية photoisomerization لفيلم poly(vinyl cinnamate) (PVCm) [17]، على التوالي، مع الحفاظ على الشفافية على كل نطاق الطيف المرئي. هنا، اعتبر التغيرات الكبيرة في معامل الانكسار قد تم التوصل لها بسبب قرائن  $\pi$  الغير متموضعة في مكانها بشكل كبير للمركبات المتفاعلة ضوئياً والتي فقدت خلال التفاعلات الضوئية. بمعنى ان تناقص كبير في الانكسار المولي استحدث بالتفاعل الضوئي أدى إلى تناقص كبير في معامل الانكسار. باستخدام نفس المبدأ، [18] Beeson et al. حصل على تغيرات كبيرة في معامل الانكسار بمقدار 0.026- بالتبييض الضوئي (photobleaching) لـ (4-N,N-dimethylaminophenyl)-N-phenyl nitron المطعم في فيلم PMMA.



في بحثنا السابق [19] ادخلنا مجموعات قابلة للإزالة ضوئية (photoeliminable)، مثل مشتقات  $\alpha$ -diazoketone ومركبات azido في أفلام بوليمر. لان مجموعات القابلة للإزالة الضوئية تحرر جزيئات نيتروجين وتصاحبها فقد في تركيب الرنين لمطعم والكثافة لفيلم البوليمر يساهم بنقصان في معامل الانكسار، والذي يؤدي إلى تغيرات كبيرة في معامل الانكسار المحتوية على العديد من مشتقات  $\alpha$ -diazoketone. تغير معامل الانكسار في فيلم البوليمر المحتوي على 20 wt% من 2-diazo-1-indanone (2DI) كان - 0.015 خلال التشعيع الضوئي. في أثناء الدراسة وجدنا ان فقدان جزيئات النيتروجين من المطعومات العديدة بالأخص المطعومات بمجموعات  $N^+=N^-$  = meso-ionic، تساهم في تغيرات كبيرة في معامل الانكسار لأفلام البوليمر المطعومة خلال التشعيع الضوئي.

في الدراسة الحالية قمنا بدراسة مواد جديدة هي مركبات meso-ionic heterocyclic لعمل نماذج مختلفة من تغيرات معامل الانكسار في أفلام البوليمر لأهميتها في مجال التراكيب الإلكترونية. مركب meso-ionic 3-phenyl-1,2,3,4-oxatriazole-5-thione (3POTO) هو مركب heterocyclic ومعروف عنه انه خلال التشعيع الضوئي يحرق جزيئات ثاني أكسيد الكربون ليكون phenyl azide والذي يتحلل بدوره ضوئياً لينتج نيترين أو يتحول 3POTO إلى phenyl isocyclic (الشكل 1) [20]. في هذه الدراسة تختفي حلقات meso-ionic heterocyclic ويصاحب ذلك تغيرات كبيرة في تركيب الرنين وتغيرات كبيرة في الكتلة المولية. هذا يقترح ان كلا من الانكسار المولي وكثافة فيلم البوليمر المحتوية على مركبات meso-ionic، مثل 3POTO تتناقص خلال التشعيع الضوئي، ولهذا نتوقع تغيرات كبيرة في معامل انكسار فيلم البوليمر المحتوي على مركبات عديدة من meso-ionic خلال التشعيع الضوئي.

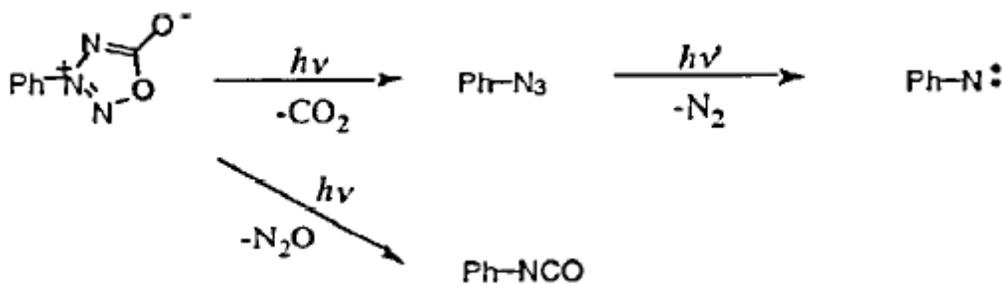
## 2. الجزء العملي

### 1.2 المواد

استخدمنا ثلاثة مركبات meso-ionic هي، 3-phenyl-oxatriazole-5-one (3POTO) و 3-phenyl-thiatriazole-5-one (3PTTO)، حيث ان الذرة الغير متجانسة (heteroatoms) في حلقة meso-ionic heterocyclic مختلفة. تم

تحضير 3POTO بعملية nitrosation لملح

phenylhydrazomethanedisulfonate أو بالاقتران لأيونات nitromethane المستبدلة بأيونات phenyldiazonium أو phenyl isocyanate. هنا قمنا بتحضير 3POTO من phenylthiosemicarbazide مع حمض nitrous على مرحلتين، بدمج كلا الطريقتين المشار لهما [21, 22]. تم تحضير كلا من 3POTT و 3PTTO كما هو موصوف في المرجع [23]. تراكيبيهم الكيميائية موضحة في الشكل 2. تم دراسة التحليل الضوئي لـ 3POTO كما هو موضح في الشكل 1 [21]. على الجانب الآخر التفاعلات الضوئية لمركبات meso-ionic المحتوية على ذرة كبريت في حلقة heterocyclic، مثل 3POTT و 3PTTO لم يشار لها هنا. في الكثير من حالات التفاعلات الضوئية لمركبات حلقة heterocyclic، التفاعل الضوئي نفسه يحدث بغض النظر اذا ما كانت ذرات حلقة heterocyclic هي أكسجين أو كبريت، لكن العملية و/أو النواتج للتفاعل الضوئي قد تختلف.



الشكل 1. خطط التفاعل الكيميائي الضوئي لـ 3POTO

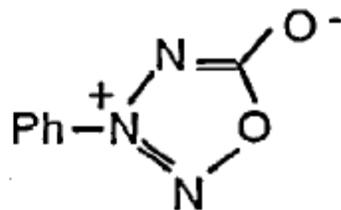
بالرغم من أننا لا نعلم حتى الآن العمليات والنواتج للتفاعل الضوئي لـ 3POTT و 3PTTO، إلا أنه تم التأكد من طيف الامتصاص ان كلا من 3POTT و 3PTTO يتعرضا لبعض تفاعلات انشقاكية متسلسلة تحت التشعيع الضوئي. لقد استخدمنا المتوفر تجاريا من PMMA بعد ترسيبها كبوليمر.



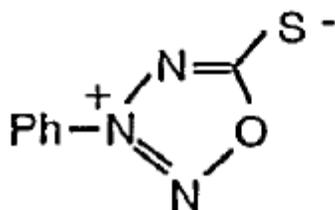
## 2.2 قياسات طيف الامتصاص ومعامل الانكسار

تم إجراء التفاعل الضوئي باستخدام مصباح زئبق 450 W عند ضغط عالي مع فلتر مناسب. تم قياس طيف الامتصاص للمركبات النشطة ضوئياً قبل وبعد التشعيع الضوئي في محاليل acetonitrile. معاملات الانكسار لأفلام البولييمر قيست بواسطة طريقة m-line [24]. استخدم الشعاع المجس (probe beam) المستخدم لقياسات معامل الانكسار هو ليزر He-Ne من النوع (LSTP-1010, Redex Electro-) (Optics) الممكن ضبط طول الموجي. تم تحضير أفلام لقياسات معامل الانكسار بسمك  $3\mu\text{m}$  بطريقة ال-barcoater [8] من محاليل بتركيز 10wt% تقريباً من فيلم PMMA يحتوي على مركبات نشطة ضوئياً عند أجزاء وزنية مختلفة للـ PMMA في methylene chloride على أرضيات من السليكا. قمنا بقياس معاملات الانكسار لأفلام البولييمر المحتوية على مركبات نشطة ضوئياً قبل وبعد التشعيع في أنماط TE عند طول موجي 632.8 nm.

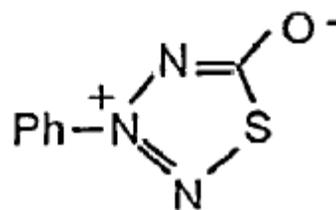
لدراسة عملية التفاعلات الضوئية لـ 3POTT و 3PTTO بالمقارنة مع 3POTO، قمنا بقياس الطيف تحت الأحمر لأفلام PMMA المحتوية على 3POTT أو 3POTO خلال عملية التشعيع الضوئي. لان التفاعل الضوئي لـ لان التفاعل الضوئي لـ POTO ينشأ من خلال phenyl azide، يجب ان تظهر قمة من مجموعة azido في phenyl azide عند حوالي  $2100\text{ cm}^{-1}$  في طيف الأشعة تحت الحمراء لفيلم PMMA المحتوي على 3POTO أثناء التشعيع الضوئي. على أساس نوع القياس، يمكننا ان نرى اذا ما كان أو لا يمكن للتفاعلات الضوئية لـ 3POTT و 3PTTO ان تنشأ خلال phenyl azide. تم إجراء التشعيع الضوئي بواسطة مصباح زئبق بقوة 450 W مع فلتر UV29 لمنع الـ phenyl azide من التشكل خلال التحلل الضوئي لمركبات meso-ionic بواسطة أشعة UV.



3POTO



3POTT



3PTTO

الشكل 2 التركيب الكيميائي لمركبات meso-ionic

### 3. النتائج والمناقشة

#### 1.3 طيف الامتصاص لمركبات meso-ionic قبل وبعد التشعيع الضوئي

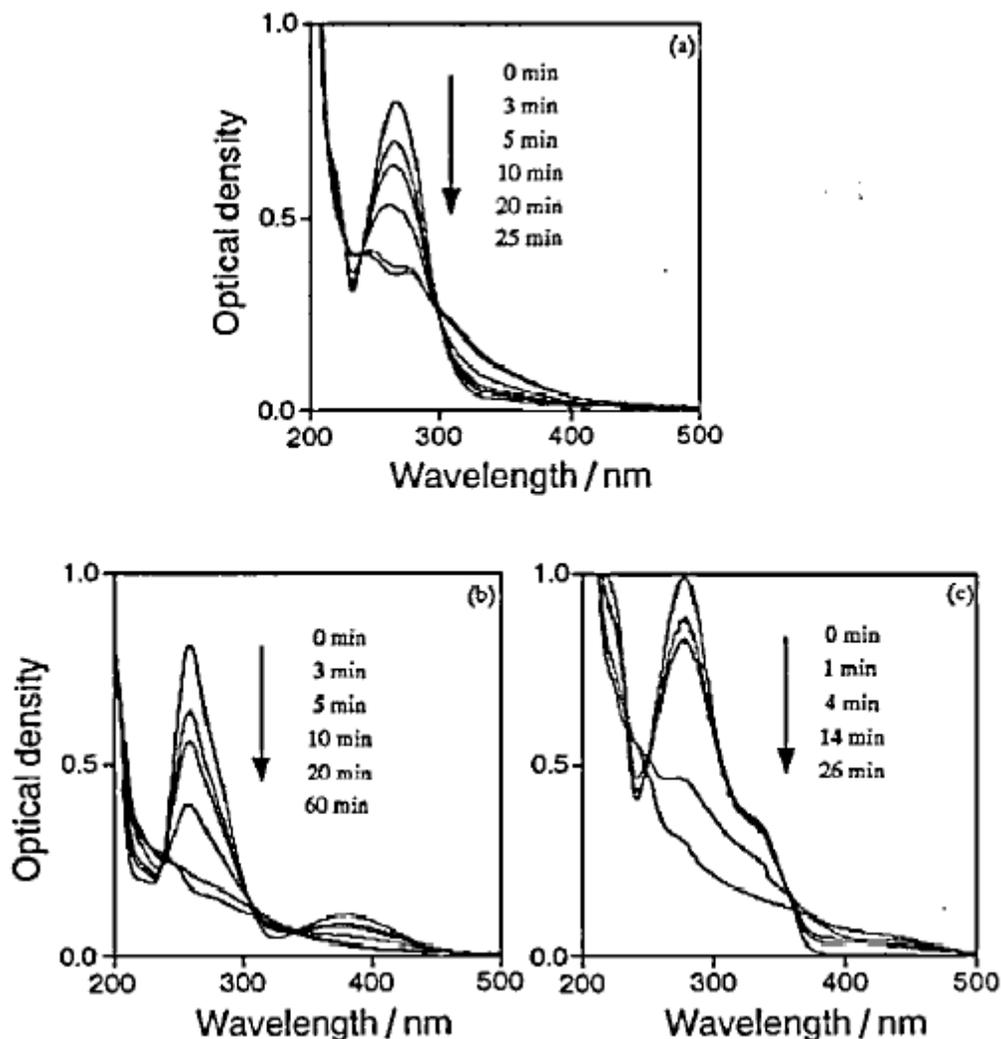
التغيرات في طيف الامتصاص لـ 3POTO و 3POTT و 3PTTO موضحة في الشكل 3. يمتلك 3POTO قمة عالية عند 365 nm ( $\epsilon=1.1 \times 10^4 \text{ Lcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )، وبعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية تناقصت قمة الامتصاص كثيرا مع زيادة الامتصاص حول 350 nm (الشكل 3(a)). لوحظت نقاط isosbectic عند 240 و 300nm. 3POTT الذي يمتلك ذرة كبريت في موقع كيتون meso-ionic، له قمة امتصاص كبيرة عند 257 nm ( $\epsilon=2.1 \times 10^4 \text{ Lcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) وقمة عريضة عند 390 nm (انظر الشكل 3(b)). بعد التشعيع الضوئي تناقص الامتصاص كثيرا، وهذا يقترح ان 3POTT يتعرض لتفاعل كيميائي ضوئي. 3PTTO مع ذرة كبريت في حلقة meso-ionic تظهر نفس السلوك في طيف الامتصاص قبل ( $\epsilon=1.0 \times 10^4 \text{ Lcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) وبعد التشعيع الضوئي (الشكل 3(c)). طيف الامتصاص لـ طيف الامتصاص



لـ 3POTT و 3PTTO قبل التشعيع تختلف عن تلك لـ 3POYO حيث ان 3POTT و 3PTTO تمتلك حزم امتصاص في مناطق الطول الموجي الكبير بسبب ذرة الكبريت في فرع meso-ionic. 3POTT يمتلك حزمة امتصاص حول 390 nm و 3PTTO يمتلك حافة امتصاص عند 350 nm، والتي لا تلاحظ في طيف امتصاص 3POTO. على الجانب الآخر، طيف الامتصاص للثلاثة مركبات تلك بعد التشعيع لا تختلف كثيرا. هذا يقترح ان النواتج الضوئية لهذه المركبات الـ meso-ionic الثلاثة 3POTT و 3POTO و 3PTTO متشابهة.

### 2.3 تغيرات معامل الانكسار لفيلم PMMA المحتوي على مركبات meso-ionic خلال التشعيع الضوئي

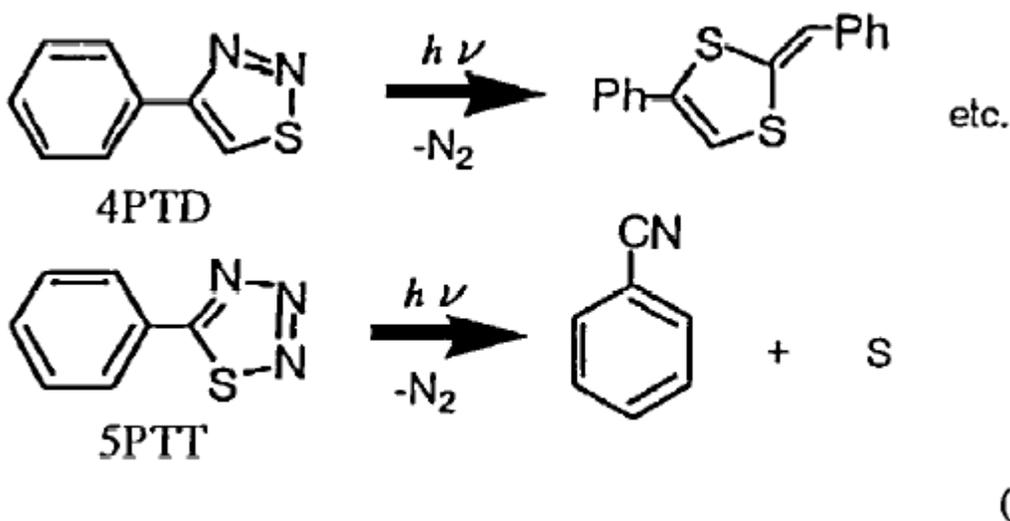
معاملات الامتصاص لأفلام PMMA المحتوية على مركبات meso-ionic مختلفة تتناقص بعد التشعيع الضوئي بسبب التناقص في الامتصاص.



**الشكل 3.** طيف الامتصاص لمركبات meso-ionic في acetonitrile قبل وبعد التشعيع الضوئي: (a) 3POT (b) 3POTT (c) 3PTTO في محلول  $8.0 \times 10^{-5}$  mol/L في محلول  $8.0 \times 10^{-5}$  mol/L في محلول  $8.0 \times 10^{-5}$  mol/L. الأسمم تشير لاتجاه التغير خلال التشعيع الضوئي. الفترات الزمنية للتشعيع الضوئي موضحة بجوار الأسمم.

معاملات الانكسار والتغيرات في معامل انكسار أفلام PMMA المحتوية على 5wt% من مركبات meso-ionic موضحة في الجدول I. أفلام PMMA المحتوية على 5wt% من مركبات meso-ionic مع ذرة كبريت، و 3POTT و 3PTTO تظهر تغيرات كبيرة في معامل الانكسار 0.00040- و 0.0032- خلال

التشعيع الضوئي، على التوالي، في حين ان أفلام PMMA المحتوية على 3POTO 5wt% التي لا تمتلك ذرة كبريت أظهرت تغيرات صغيرة في معامل الانكسار بمقدار 0.0015- خلال التشعيع الضوئي. الاختلاف في تغيرات معامل الانكسار تعود إلى الاختلاف في ذرات هيترو heteroatoms في حلقة meso-ionic، والتي لها انكسار مولي كبير، في فرع meso-ionic ولهذا، تغيرات معامل الانكسار لـ 3POTT و 3PTTO اكبر من تلك في 3POTO خلال التشعيع الضوئي. في بحث سابق لنا [19]، قمنا بقياس تغيرات معامل الانكسار خلال التشعيع الضوئي لأفلام PMMA المحتوية على مركبات hetrocyclic مع ذرة كبريت في حلقة hetrocyclic، 4-phenly-1,2,3-thiadiazole (4PTD) و-5 hetrocyclic phenyl-1,2,3,4-thiatriazole (5PTT) (المعادلة (3)).



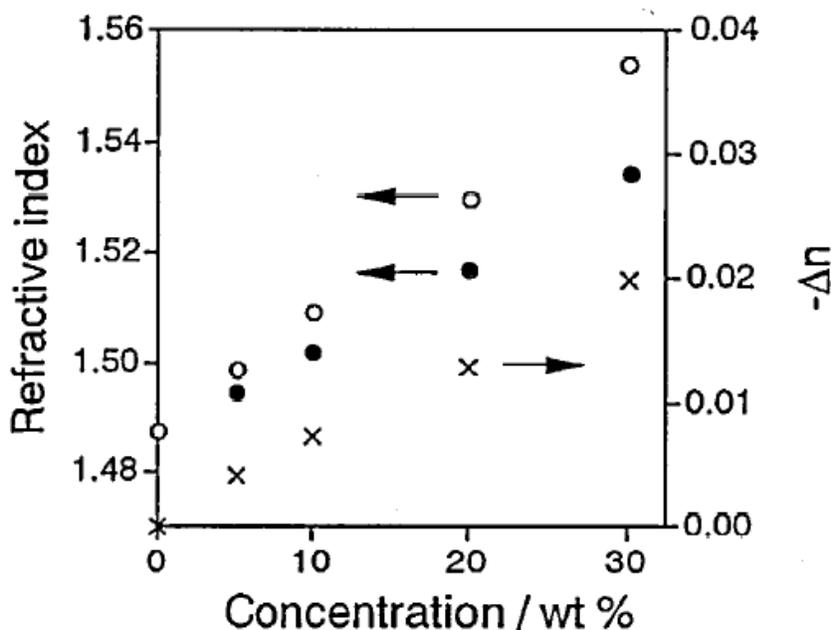
تغيرات معامل الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على 5wt% من 4PTD و 5PTT كانت 0.0014- و 0.0015 على التوالي، هذه القيم صغيرة جدا كما هو في حالة 3POTO. هذا يقترح ان ليس وجود ذرة الكبريت ولكن وجود ذرة الكبريت في فرع meso-ionic hetrocyclic هو العامل المهم للتغيرات في معامل الانكسار. بمعنى انه يمكن الحصول على تغيرات في معامل الانكسار بإدخال مركبات تمتلك مجموعات meso-ionic نشطة ضوئيا مع ذرة كبريت في أفلام البولييمر.

يوضح الشكل 4 العلاقة بين الأجزاء الوزنية لـ 3POTT في أفلام PMMA ومعاملات الانكسار او تغيرات معامل الانكسار لأفلام PMMA قبل وبعد التشعيع الضوئي. العينات التي تحتوي على wt% كبيرة من 3POTT تم تشعيها لمدة زمنية أطول لإكمال التغير في معامل الانكسار. حتى 30wt% تطعيم، كانت معاملات الانكسار وتغيرات معامل الانكسار لأفلام PMMA قبل وبعد التشعيع الضوئي متناسب مع الأجزاء

الوزنية لـ 3POTT في PMMA. هذه الخلاصة تقترح ان 3POTT يعرض درجة ذوبان عالية في PMMA. مركبات نشطة ضوئيا مثل 2DI و  $\beta$ -azidostyrene ( $\beta$ -AS) تعرض درجة ذوبان جيدة للـ PMMA ولكن

**الجدول I.** معاملات الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على 5wt% من مركبات meso-ionic قبل وبعد التشعيع الضوئي (عند طول موجي 633nm في نمط TE).

	3POTO	3POTT	3PTTO
$n$ before irradiation	1.4945	1.4985	1.4977
$n$ after irradiation	1.4930	1.4945	1.4945
$-\Delta n$	0.0015	0.0040	0.0032



**الشكل 4.** معاملات الانكسار (○, ●) وتغيرات معامل الانكسار (x) لأفلام PMMA المحتوية على اجزاء وزنية مختلفة من 3POTT قبل (○) وبعد (●) التشعيع الضوئي. فترة التشعيع كانت ساعة (5, 10 wt%)، ساعتين (20wt%) وثلاثة ساعات (30wt%)



معاملات الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على أكثر من 20wt% من 2DI أو  $\beta$ -AS لم تعد تظهر علاقة خطية مع الأجزاء الوزنية، وهذا من المحتمل ان يكون بسبب التبلور الجزئي المستحدث بواسطة التراكم الميكروسكوبي للمطعمات في أفلام PMMA [19]. بالمقارنة مع هذه النتائج 3POTT يظهر ذوبان عالي للـ PMMA ويمكننا لهذا ان نحصل على تغيرات كبيرة في معامل الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على 3POTT خلال التشعيع الضوئي لأنه يمكننا ان ندخل 3POTT بأجزاء وزنية كبيرة لأفلام PMMA مع بقاء الحصول على أفلام PMMA بجودة عالية. وفي النهاية يمكننا ان نحصل على تغير كبير في معامل الانكسار بمقدار 0.2- في فيلم PMMA محتوي على 30wt% من 3POTT خلال التشعيع الضوئي.

عملية التفاعلات الضوئي لـ 3POTT و 3PTTO كشفت من خلال قياسات الطيف تحت الأحمر خلال التشعيع الضوئي وتبين انها ليست من خلال phenyl azide. فيلم PMMA المحتوي على 3POTO اظهر قمة من مجموعة azide عند  $2100 \text{ cm}^{-1}$ . يحرر 3POTO ثاني أكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ ) خلال التشعيع الضوئي ويشكل phenyl azide. اذا حرر 3POTT و 3PTTO ثاني أكسيد الكبريت ( $\text{COS}$ ) خلال التشعيع الضوئي، فانه من الممكن ان يشتكل phenyl azide خلال التشعيع الضوئي وقمة azide يجب ان تظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء. هذه النتائج تقترح ان التشعيع الضوئي لـ 3POTT و 3PTTO يمكن تنشأ من خلال عملية مختلفة عن 3POTO. هذا يمكن ان يؤثر على تغيرات معامل الانكسار لأفلام PMMA.

### 3.3 تأثيرات جزيئات الإزالة على تغيرات معامل الانكسار

الانكسار المولي والذي يرتبط مع معامل الانكسار بواسطة معادلة Lorentz-Lorenz، هو عامل مؤثر متصل بخاصيتين هما، معامل الانكسار وتركيبه الكيميائي، كما ذكر سابقا. تغيرات الانكسار المولي والتي سوف تصف التغيرات في التركيب الإلكتروني لمركبات نشطة ضوئيا، تكون مرتبطة مع التغيرات في معامل الانكسار خلال التشعيع الضوئي. ولكن في حالة الإزالة الضوئية حيث الكتلة المولية للمركب النشط ضوئيا يتغير، فان التغيرات في الانكسار المولي لا يمكن ان يصف التغيرات في معامل الانكسار لفيلم البوليمر المحتوي على مركبات نشطة ضوئيا بشكل دقيق لان تغيرات الانكسار المولي تشمل تأثير التغيرات في الكتلة.



الجدول II. الانكسار النوعي لمجموعات ester القابلة للإزالة الضوئية مع وبدون كبريت في حلقات meso-ionic.

	-COO-	-CSO-	-CSO-
Specific refraction (cm <sup>3</sup> /g)	0.141	0.247	0.209

ولهذا قمنا بإدخال الانكسار النوعي  $r$  ( $r = R/M$ ) بدلا من الانكسار المولي  $R$  كما هو موضح في المعادلة (4) [19].

$$r \cdot \rho = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (4)$$

لان الانكسار النوعي يزيل مشاركة التغير في الكتلة المولية إلى التغير في الانكسار المولي، فان التغير في الانكسار النوعي  $\Delta r$  يمكن ان يصف بدقة التغيرات في التركيب الإلكتروني للمركب النشط ضوئيا. باستخدام المعامل  $r$  قمنا بمناقشة تأثير جزيئات الإزالة على التغيرات في معامل الانكسار. ثلاثة مركبات نشطة ضوئيا هي 3POTO و 3POTT و 3PTTO هي مركبات meso-ionic hetrocyclic باستبدال بمجموعة phenyl عند موقع 3 والاختلافات فقط هي ذرات الهيترو في تركيب الشبيه ب- ester، -CO<sup>-</sup>-O- و -CS<sup>-</sup>-O- و -CO<sup>-</sup>-S- على التوالي. باعتبار مجموعات ester المؤينة كثلاثة مجموعات ester هي -COO<sup>-</sup> و -COS- و -CSO- يمكن ان نحسب مشاركة الفقد في مجموعات ester هذه من حلقات meso-ionic للانكسارات النوعية باستخدام مجموع الانكسارات الذرية. الانكسارات النوعية لمجموعات ester هذه موضحة في الجدول II.

الانكسارات النوعية لمجموعات ester المحتوية على ذرة كبريت هي اكبر من تلك -COO- وهذا يقترح ان ذرة الكبريت تشارك اكثر في الانكسار النوعي من ذرة الأكسجين. هذه النتيجة متوافقة بشكل جيد مع تغيرات معامل الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على مركبات meso-ionic. الانكسار النوعي ل- -CSO- اكبر من -COS- وهذا يؤدي معامل انكسار كبير قبل التشعيع الضوئي وتغيرات كبيرة في معاملات الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على 3POTT اكثر من 3PTTO. هذا يقترح ان موضع ذرة الكبريت في حلقة meso-ionic هو أيضا عامل مهم لتغير معامل الانكسار. ولهذا فان الاختلافات في الانكسارات النوعية



لمجموعة ester تساهم بشكل كبير في تغيرات معامل الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على مركبات meso-ionic. التغيرات الكلية في معامل الانكسار خلال التفاعل الضوئي يمكن الحصول عليها بتجميع التأثيرات المتعددة مثل فقد جزيئات الإزالة بانكسارات نوعية كبيرة وفقد في التركيب الرنيني وتناقص كثافة أفلام PMMA.

#### 4. الاستنتاج

قمنا بقياس تغيرات معامل الانكسار في أفلام PMMA المحتوية على مجموعات قابلة للإزالة الضوئية مع حلقات meso-ionic hetrocyclic خلال التشعيع الضوئي. أفلام البوليمر المحتوية على 3POTT أو 3PTTO والتي تمتلك ذرة كبريت في حلقة meso-ionic تظهر تناقص كبير في معامل الانكسار أثناء التشعيع الضوئي، في حين ان فيلم البوليمر المحتوي على 3POTO والذي لا يمتلك ذرة كبريت في حلقة meso-ionic يظهر تغير صغير في معامل الانكسار. هذا من الممكن ان يشرح بوجود ذرة الكبريت في حلقة meso-ionic. يمكننا ان نحصل على تغير في معامل الانكسار بمقدار 0.02- بالتشعيع بضوء فوق بنفسجي لأفلام PMMA محتوية على 30wt% من 3POTT.

الانكسارات النوعية للجزيئات المزيلة قدرت باستخدام التجميع للانكسارات الذرية. الانكسارات النوعية لمجموعات ester مع ذرة كبريت تبين ان لها انكسارات نوعية كبيرة بالمقارنة مع تلك التي لا تحتوي على ذرة كبريت، وهذا يؤدي إلى اختلافات في تغيرات معامل الانكسار. وجدنا ان موقع ذرة الكبريت في مركب meso-ionic يرتبط مع الانكسارات النوعية والتغيرات في معامل الانكسار.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

2011-12-30

[www.trgma.com](http://www.trgma.com)

[www.trgma.com](http://www.trgma.com)