Large photoinduced refractive index changes of a polymer containing photochromic norbornadiene groups

تغيرات كبيرة في معامل الانكسار بتأثير ضوئي للبوليمر الذي يحتوي على مجموعات من المركب العضوي نربورنادين الفوتوكروماتيك

Koichi Kinoshita and Kazuyuki Horie[a)]

Sin'ya Morino

Tadatomi Nishikubo

قمنا بتحضير بوليمر يحتوي على ملحق من المركب العضوي النوربورنادين (norbornadiene) (NBD)، P(MMA$_{0.43}$-co-GMA$_{0.57}$-PNCA)، وقياس طيف الامتصاص ومعامل الانكسار قبل وبعد عملية الايزومرية الضوئية photoisomerization لأصناف مركب النوربورنادين. حدثت تغيرات كبيرة في معامل الانكسار المستحث ضوئيا بمقدار 0.01~ عند طول موجي 632.8 nm، النطاق البعيد عن حزمة الامتصاص. كما تم الحصول على عائد كمي (quantum yield) بمقدار 0.50 لأصناف NBD بعملية كهروضوئية في هذا البوليمر. هذه القيم كافية لصناعة قنوات توجيه موجي فعالة بواسطة العملية الايزومرية الضوئية photoisomerization.

تجرى العديد من البحوث لعمل موجهات موجات ضوئية optical waveguides، ليس فقط باستخدام مواد غير عضوية بل أيضا باستخدام مواد بوليمر [1-3]. يوجد العديد من المزايا لمواد البوليمر مثل درجة عالية من المعالجة وسهولة اندماجها في مجموعات وظيفية داخل الجزيئات. هناك بحوث علمية تقوم على دراسة التغيرات في معامل الانكسار بتأثير ضوئي [4-8] لأصباغ عضوية فوتوكروماتيك، على سبيل المثال azobenzenes، وfulgides ، وdiarylethenes . التحكم في الخواص الضوئية بواسطة التفاعلات الفوتوكيميائية تعرف باسم التأثير الضوئي الفوتوني [9].

بالمقارنة مع الطرق التقليدية، الطرق المباشرة لتكوين قناة توجيه موجية من البوليمر تستخدم التفاعلات الفوتوكروميك، وهذه لها العدد من المزايا لأنه لا يوجد حاجة لاستخدام مواد مقاومة الضوء (photoresist) وعملية طباعة (etching) وكذلك لكفاءتها العالية، وتكاليفها المنخفضة. في مثل هذه الحالة تغير كبير في معامل الانكسار والنفاذية العالية كذلك الاستقرار الحراري والكيميائي كلها مطلوبة للجزيئات الصبغية.

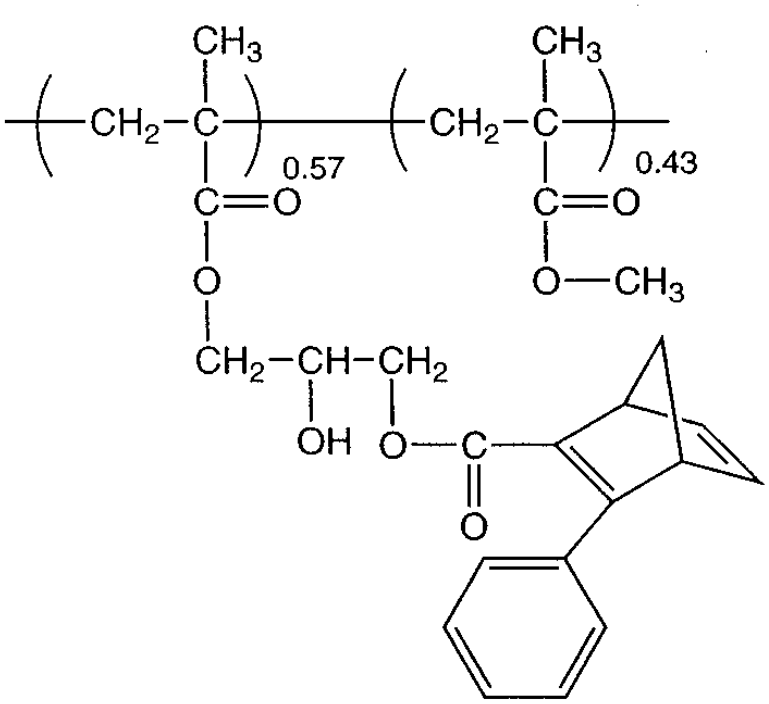
في البحث الحالي، استخدمنا مركب norbornadiene (NBD) كصبغة فوتوكروماتيك. مركب NBD مركب مشهور كصبغة فوتوكروماتيك، وفي الأعوام الأخيرة استخدمت عملية الايزومرية الضوئية لـ NBD لتحويلها إلى quadricyclane (QC) التي كان لها أهمية كبيرة في تخزين الطاقة الشمسية [10,11]. يبين NBD تغيرات كبيرة في التوزيع الإلكتروني خلال علمية الايزومرية الضوئية، بالرغم من التغيرات الصغيرة في حجم الجزيئات مع القدرة على التجمع بتركيز عالي في الفيلم، نفاذية عالية على مدى واسع من الطول الموجي بالأخص في منطقة الطيف المرئي، وإنتاج كمي عالي لعملية الايزومرية الضوئية. لقد قمنا بربط أصناف NBD في سلاسل البوليمر نظرا لسهولة تحضير الفيلم بتركيز عالي من NBD وبتماثل عالي.

تم تقدير التغير في معامل انكسار NBD خلال عملية الايزومرية الضوئية بحوالي 0.006 في بحثنا العلمي السابق [12] لبعض أفلام البوليمر المحتوية على مجموعات NBD.

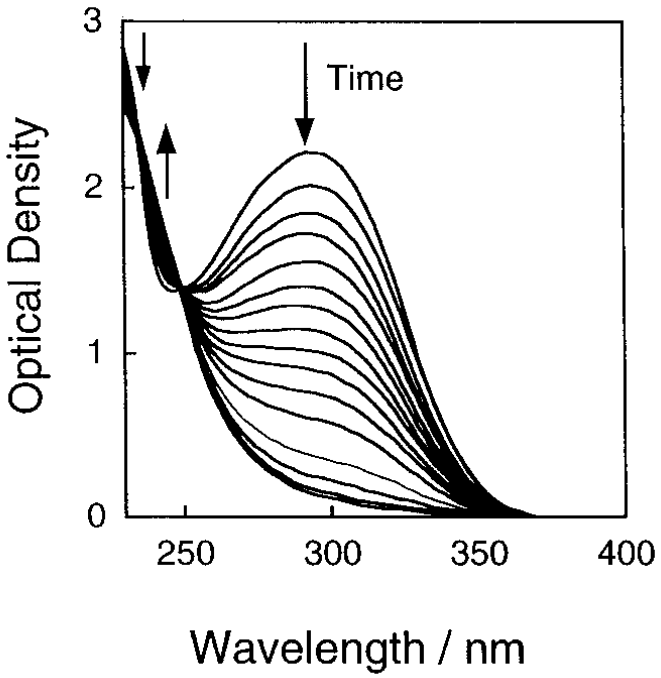
في التجارب الحالية تم تحضير NBD يحتوى على بوليمر، P($MMA_{0.43}$-co-$GMA_{0.57}$-PNCA) بواسطة الجزيئات الحرة (free-radical) من copolymerization لـ methyl methacrylate (MMA)، تبعها تفاعل نوعي إضافي لمجموعة glycidyl في البوليمر مع حمض 3-phenyl-2,5-norbornadiene-2-carboxylic (PNCA). تركيبه الكيميائي موضح في الشكل 1. هذا البوليمر بـ $M_n = 8.46\times10^4$ و $M_w/M_n = 2.10$ تحتوي على أصناف NBD في السلاسل الجانبية. طريقة تحضير البوليمر شرحت من قبل [13].

جهزت أفلام لقياسات معامل الانكسار من محلول بحوالي 10 wt% من البوليمر في الكرولوفورم باستخدام مرسبة barcorter على أرضيات من السليكا المنصهرة (fused silica) (السمك حوالي 0.8 µm). تم تجفيف الأفلام تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة الغرفة لمدة اكثر من يوم.

تم قياس التغيرات في الامتصاص لأفلام البوليمر هذه خلال عملية التشعيع الضوئي (photoirradiation) باستخدام مصباح زئبق أو بواسطة مصباح زينون بقوة 150 W بـ UV29(+UVD36A) أو بفلتر UV31. كما هو موضح في الشكل 2. الامتصاص يتناقص عند 295 و230nm ويزداد عند حوالي 242 nm في حالة عملية الايزومرية الضوئية مع نقاط ازوبيتيك (isosbectic) طول موجي محدد يكون عنده مركبين كيميائيين لهما نفس الامتصاص المولي) ترى بوضوح عند 250 و 235 nm. ومن عدم وجود امتصاص عند أطوال موجية اعلى من 370 nm نستنتج ان البوليمر يصبح شفاف في منطقة واسعة من الطول الموجي.



الشكل 1. التركيب الكيميائي لـ $P(MMA_{0.43}\text{-co-}GMA_{0.57}\text{-PNCA})$



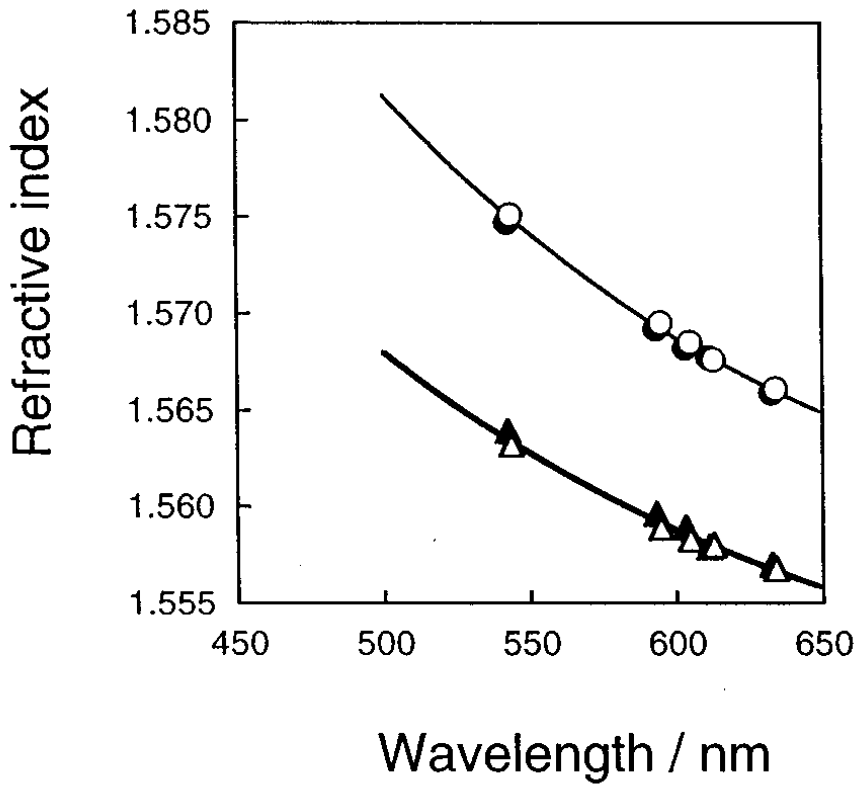
الشكل 2. طيف الامتصاص لفيلم من P(MMA$_{0.43}$-co-GMA$_{0.57}$-PNCA) بسمك 1.3-mm قبل وبعد التشعيع بمصباح زئبق عالي الضغط باستخدام UV29 زمن التشعيع هو 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240 ثانية من الأعلى إلى الأسفل عند طول موجي 295 nm.

تم تحديد الإنتاج الكمي لعملية الايزومرية الضوئية لـ NBD لأصناف QC لفيلم البوليمر عند درجة حرارة الغرفة من رسم منحنيات الرتبة الأولى لعلاقة زمن التحويل [14]. استخدم مصباح الزئبق عالي الضغط مزود بفلتر UV31 كمصدر ضوئي. تم قياس الطاقة الحرارية للضوء الساقط (Actinometers) باستخدام مقياس ضوئي (photometer) من النوع (Advantest TQ8210). تم الحصول على الإنتاج الكمي من المعادلة (1)،

$$\ln\left(\frac{T}{1-T}\right)-\ln\left(\frac{T_0}{1-T_0}\right)=2.3\times10^3 I_0\varepsilon\Phi t, \qquad (1)$$

حيث T هي النفاذية لأصناف NBD عند زمن تشعيع t، و T_0 هو النفاذية قبل التشعيع، وΦ هو الإنتاج الكمي لعملية الايزومرية الضوئية، I_0 [einstein cm^{-2} s^{-1}] هي شدة الضوء الساقط، و ε=4.8×10^3 (L mol^{-1} cm^{-1}) هي معامل الامتصاص المولي لأصناف NBD عند طول موجي 295 nm في محلول 1,4-dioxane. لوحظ خط مستقيم لنصف المرحلة الأولى من عملية الايزومرية الضوئية في فيلم البوليمر هذا، الذي منه تم الحصول على الإنتاج الكمي لعملية الايزومرية الضوئية لـ NBD وكان

يساوي 0.50 عند درجة حرارة الغرفة في الفيلم. هذه القيمة كبيرة جدا بالمقارنة مع الأصباغ الفوتوكروميك الأخرى. تم قياس معاملات الانكسار لـ NBD المحتوية على البوليمر قبل وبعد عملية الايزومرية الضوئية باستخدام طريقة الخط m (m-line) [15]. المصدر الضوئي المستخدم للقياس هو ليزر He-Ne قابل لضبط طوله الموجي (LSTP-1010, Research Electro Optics). التفاصيل المتعلقة بالتجهيزات العملية وصفت من قبل [7,16]. النتائج موضحة في الشكل 3. قمنا بقياس زوايا الازدواج في الاتجاهات TE و TM عند كل طول موجي (632.8, 612.0, 604.0, 594.0, 543.0 nm)، وتم الحصول على السمك ومعامل الانكسار في الاتجاه العمودي (n_{TE}) والموازي (n_{TM}) لسمك الفيلم بواسطة ملائمتهم (fitting) لأكثر من أربعة أنماط عند كل طول موجي. من الشكل 3، اثبت ان هذا الفيلم يمتلك انكسار مزدوج (birefringence)، وتم حساب معامل انكسار لفيلم موحد الخواص (isotropic) من المعادلة (2)،



الشكل 3. اعتماد معامل الانكسار على الطول الموجي قبل (الحلقة) وبعد (المثلث) 3 دقائق من التشعيع في فيلم P(MMA$_{0.43}$-co-GMA$_{0.57}$-PNCA). الرموز المفتوحة هي لـ n_{TE} والرموز الداكنة لـ n_{TM}، منحنيات الملائمة طبقا للمعادلة (3).

$$n = \frac{2n_{TE} + n_{TM}}{3}, \qquad (2)$$

حيث n هي معامل انكسار الفيلم موحد الخواص (isotropic). الخطوط في الشكل 3 هي ملائمة القيم العملية بواسطة المعادلة (3).

$$n(\lambda)^2 = A + \frac{B}{\lambda^2}, \qquad (3)$$

حيث $n(\lambda)$ هي معامل الانكسار عند الطول الموجي، λ، و A و B ثوابت. المعادلة (3) هي شكل مبسط من تشتت معامل الانكسار في منطقة التشتت العادية (normal dispersion). القيم المقاسة تلائم بشكل جيد الخط المستقيم. بمقارنة معاملات الانكسار المقاسة قبل وبعد التشعيع، نلاحظ بوضوح ان هذا الفيلم البوليمري يعطي تغيرات كبيرة في معامل الانكسار قدرها 0.092 (n = 1.5750 إلى n = 1.5568) عند طول موجي 632.8 nm و 0.0115 (n = 1.5750 إلى n = 1.5634) عند طول موجي 543.0 nm. هذه القيم كبيرة جدا لتغيرات معامل الانكسار المستحثة بواسطة الايزومرية الضوئية، وتجدر الإشارة إلى ان هذه القيم تم الحصول عليها في طول موجي ليس في منطقة الرنين. هذه القيم توضح انه بالإمكان عمل موجهات موجة تستخدم عملية الايزومرية الضوئية في NBD المحتوية على بوليمر.

في الخلاصة، قمنا بقياس التغيرات في معامل الانكسار المستحثة بواسطة عملية الايزومرية الضوئية لأصناف NBD في فيلم P(MMA$_{0.43}$-co-GMA$_{0.57}$-PNCA) وإنتاجها الكمي. الإنتاج الكمي للايزومرية الضوئية لها كان 0.50، والذي يعتبر عالي جدا. التغيرات في معامل الانكسار أيضا كبيرة جدا، حوالي 0.01 في النطاق البعيد عن حزمة الامتصاص. هذه القيم تبين ان NBD المحتوية على البوليمر هي مواد مناسبة لتغير فعال في معامل الانكسار بواسطة عملية الايزومرية الضوئية ولها تطبيقات مهمة في الأجهزة البصرية على سبيل المثال قنوات موجهات الموجية وأجهزة المفاتيح الضوئية.