



تصنيع تشكيلات (profiles) لمعامل الانكسار في Poly (Methyl Methacrylate) باستخدام التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية

Fabrication of refractive index profiles in Poly (Methyl Methacrylate) using ultraviolet rays irradiation

Takeshi Kada, Takeyoshi Hiramatsu, Kenji Ogino, Chuang Xin Liang , Hideaki Machida, Koichi Kiso and Seizo Miyata

الخلاصة

لقد وضحنا ان معامل الانكسار لـ Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA) يزداد بالتشعيع بالأشعة فوق البنفسجية. التغير في معامل الانكسار بمقدار +1.0% كان بسبب التغير في التركيب الكيميائي الذي يشمل إزالة مجموعة carbonyl، وتبعها تشكل olefin، الذي تم تحديده بواسطة تحويل فورييه لطيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية. تشكيلات في معامل الانكسار لفيلم PMMA بسبك 15- μm لوحظ بعد التشعيع لمدة 4 ساعات. ولهذا اعتبر ان تشكيلة معامل الانكسار المترجة (GI) لـ PMMA يمكن تطبيقها على أجهزة ميكروية مثل العدسة الكروية الميكروية وموجه الموجة ذات النمط الأحادي وغيره.



1. مقدمة

حديثاً، مع تطور تكنولوجيا الاتصالات الضوئية، تم دراسة العديد من المواد من وجهة نظر تطبيقية. خواص مهمة لمواد تستخدم في تصنيع أجهزة للاتصالات الضوئية هي معامل الانكسار والنفذية والمقاومة لعوامل البيئة، والتحكم في معامل انكسار المواد هو واحد من اهم هذه العوامل.

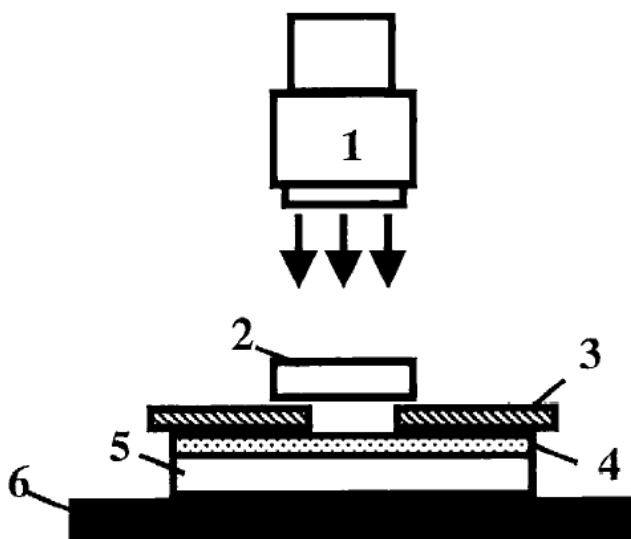
الكثير من الباحثين استخدموا التفاعلات الكيميائية الضوئية للتحكم في معاملات الانكسار [1-17]. يوجد العديد من المزايا للتفاعلات الكيميائية الضوئية، منها يمكن اقتصار التفاعل فقط للمواد المرغوب بها في منطقة التشعيع، ونماذج التشعيع الضوئي لها خطأ أقل من $1 \mu\text{m}$. هذه المواد ذات التفاعل الكيميائي الضوئي استخدمت في الهولوجرافي [1]، وأجهزة المبدال switching [8, 9]، ومحزوزة الحيود [10]، وموجهات الموجات [11, 12]، وغيره. الأجهزة التي تمتلك معامل انكسار ذو شكل متدرج (GI) في الوسط، تم دراستها بكثافة أيضاً، لان هذه الأجهزة تتغلب على العيوب التقليدية، فالنبضة الضوئية في الياف الفايرر ذو معامل الانكسار المتدرج تحافظ على شكلها خلال الانتشار، والعدسة ذات معامل الانكسار المتدرج قادرة على الغاء كل الزيغ البصري وان تمتلك انكسار كبير مع التحذب. حتى الآن، طريقة التبادل الأيوني [18-20] وطريقة بلمرة الجل [21-23] حيث يم من خلالهما انتشار المواد المطعمة في المواد المضيفة للحصول على التشكيلات المطلوبة. ولكن، نحن أول من أفاد بانه من الممكن ان نحصل على تشكيل لمعامل الانكسار في البوليمر باستخدام التفاعل الكيميائي الضوئي [24]. تعرض أفلام البوليمر نقصان في معامل الانكسار عند الوصول لمصدر ضوئي. هذه الطريقة لا تتطلب توزيع انتشار غير منتظم للمواد المطعمة، وتظهر المزايا المذكورة أعلاه للتفاعلات الكيميائية الضوئية. ولكن بعض الأجهزة مثل العدسات وموجهات الموجة تتطلب تفاعلات لزيادة معاملات انكسارها. في معظم المواد يتناقص معامل الانكسار بالتشعيع، ما عدا في حالة البلمرة الضوئية [12]. انه من الصعب على كل حال الحفاظ على استقرار الشكل المتدرج لمعامل الانكسار في الجهاز مع جزئي صغير (monomer) لان الجزيئات الصغيرة المشاركة في البلمرة الضوئية في الأغلب تتطاير.

لقد لاحظنا ان معامل انكسار PMMA والمعروف انه بوليمر نموذجي للأجهزة الضوئية، تزداد قيمتها بالتشعيع. في هذا البحث العلمي نوضح كيف التفاعل الكيميائي الضوئي لـ PMMA يزيد معاملات الانكسار، وتراكيب التدرج في معامل الانكسار المصنعة باستخدام هذا التفاعل.

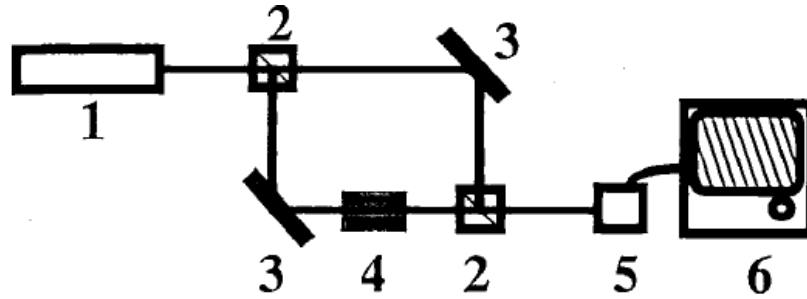
2. الجزء العملي

استخدمت PMMA (Mw=170,000 Mitsubih Rayon) بدون أي تنقية إضافية. تم إذابة 2g من البوليمر في 5ml من N,N-dimethyl fomamide (DMF) أو dichloromethane (DCM).

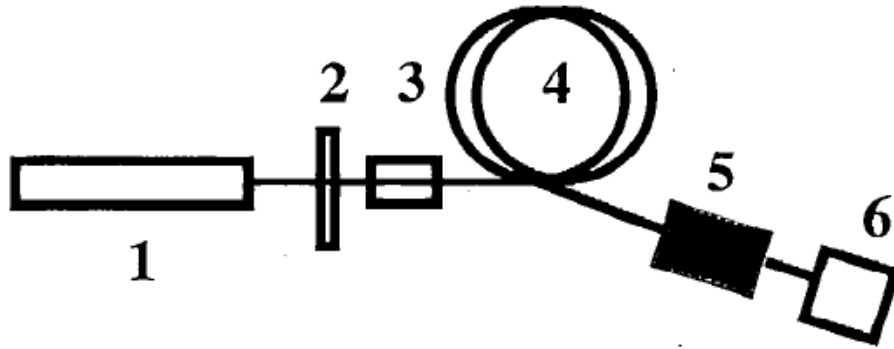
تم تحضير الأفلام لقياسات طيف الامتصاص في الأشعة فوق البنفسجية ومعامل الانكسار بالطلاء المغزلي (spin coating) للمحلول على أرضية من السليكي المنصهرة (fused silica) ($n=1.4570$) عند 632.8nm ، ومن ثم تم تجفيفهم في الفراغ عند درجة حرارة 80°C لمدة 3 أيام في الظلام. استخدم مصباح زئبق ذو ضغط عالي بقوة 250 W (SPIII-250 Ushio) كمصدر ضوئي، استخدم لتشعيع فيلم البوليمر على الأرضية. استخدم مع المصباح فلتر تداخل (F10.254.0-4 CVI Laser Corp.) وقناع polytetrafluoroethylene (PTFE) كما هو موضح في الشكل 1. اتساع نطاق الضوء النافذ من خلال الفلتر كان حوالي 10nm.



الشكل 1. تجهيز التشعيع الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية: 1 موجه ضوء الأشعة فوق البنفسجية متصل مع مصباح الزئبق، 2 فلتر تداخل عند 365 nm ، 3 قناع PTFE، 4 الفيلم على الأرضية، 5 أرضية السليكا المنصهرة، لوح حديد.



الشكل 2. تجهيز تداخل Mach-Zehnder: 1 مصدر ليزر هيليوم نيون (632.8 nm)، 2 مقسم الشعاع (beam splitter)، 3 مرآة، 4 حامل العينة، 5 كاميرا CCD، 6 شاشة.



الشكل 3. التجهيزات الضوئية لقياس فقدان النفاذ: 1 مصدر ليزر هيليوم نيون (632.8 nm)، 2 مستقطب، 3 عدسة، 4 فيبر من نوع النمط الواحد SM، 5 حامل العينة، 6 مقياس الطاقة.

تم قياس شدة الضوء باستخدام مقياس الطاقة (UIT-150 Ushio) وكاشف (UVD-C254 Ushio). تم تسجيل طيف الأشعة فوق البنفسجية باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية/الأشعة المرئية/الأشعة تحت الحمراء (V-570 Jasco). تم تسجيل تحويل فورييه لطيف الأشعة تحت الحمراء لأفلام PMMA المترسبة بالطلاء المغزلي على أرضيات من NaCl بواسطة مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT/IR-600 Jasco). أجريت قياسات معامل الانكسار بطريقة الخط m (m-line) [24, 25]. تم قياس شكل (profile) معامل الانكسار لعمق اقل من $20 \mu\text{m}$ باستخدام طريقة Wentzel-Kramer-Brillouir (WKB) [26]. شكل (profile) معامل الانكسار لعمق اكثر من 0.1 mm لوحظ باستخدام تداخل Mach-Zehnder (MZC-) (80 Mizojiri Optical) كما هو موضح في الشكل 2. تم قياس الفقد في النفاذ بواسطة التجهيزات الضوئية

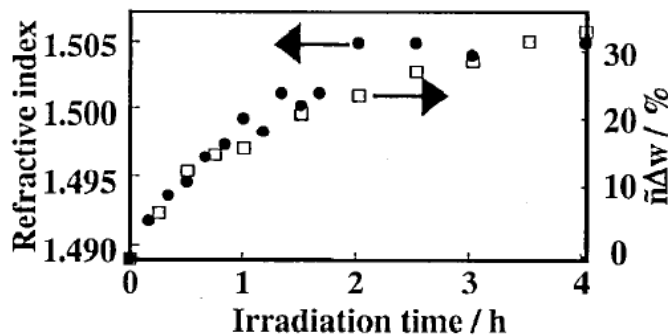


الموضحة في الشكل 3. تم تحديد الوزن الجزيئي لـ PMMA باستخدام جل التخلل اللوني (gel permeation chromatography) باستخدام tetrahydrofuran كمنظف، و polystyrene القياسي. تم مراقبة عمود التدفق باستخدام كاشف RI ذكي (830-RI Jasco).

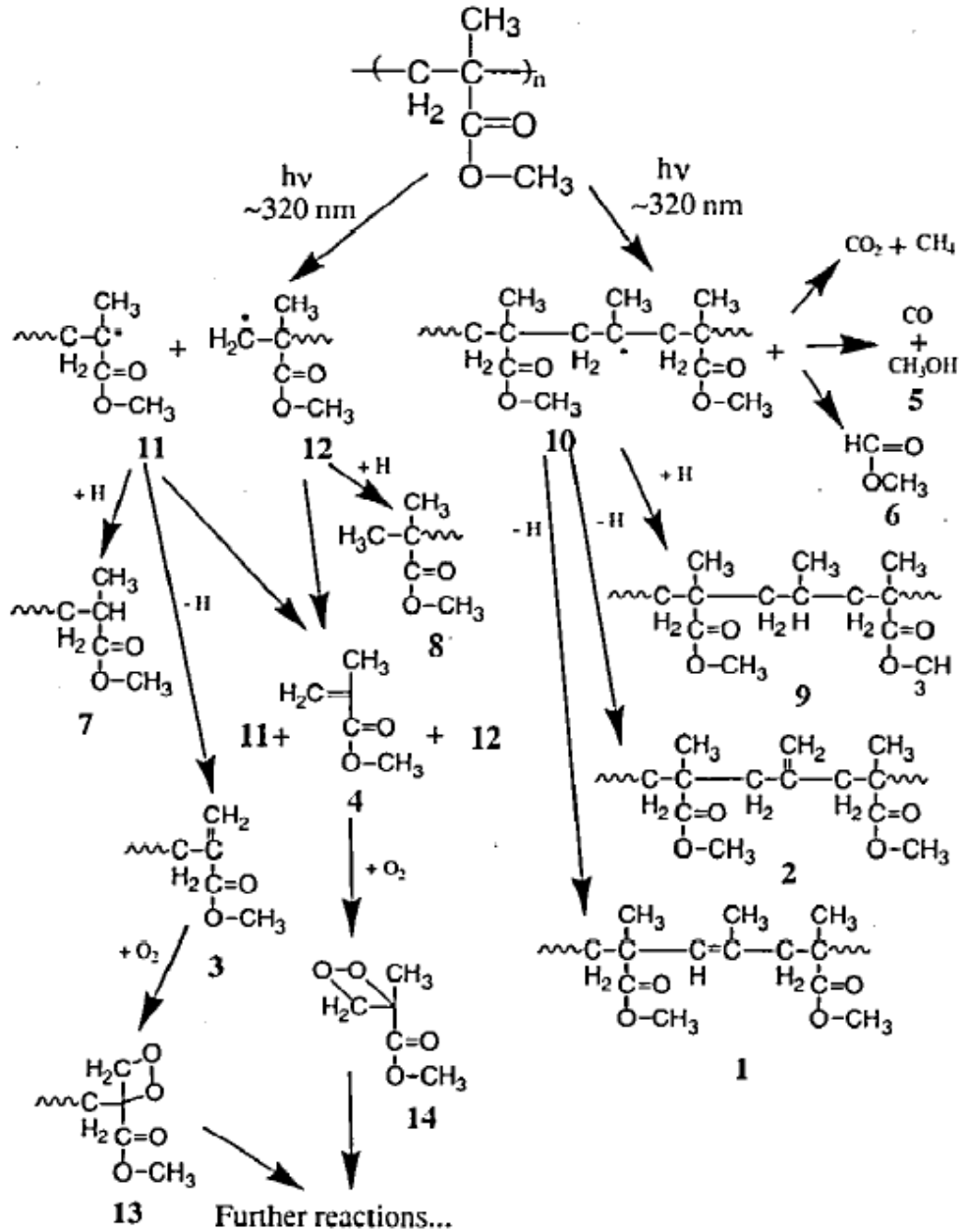
3. النتائج والمناقشة

1.3 تغير معامل الانكسار لـ PMMA

يوضح الشكل 4 معامل الانكسار وتغيرات وزن فيلم PMMA بسبك $2 \mu\text{m}$ عند التشعيع كدالة في المدة الزمنية للتشعيع. تم قياس معامل الانكسار خلال 4 ساعات من التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية بمقدار 30 mW/cm^2 عند طول موجي 254 nm . تغير في معامل الانكسار بمقدار $+1.0\%$ يعتبر تغير كبير بما فيه الكفاية للاستخدام في موجة الموجة (waveguide). كما هو موضح في الشكل 4، لوحظت علاقة بين الزيادة في معامل الانكسار وتناقص وزن الفيلم. استخدمت PMMA كمادة مقاومة ضوئية، بالاعتماد على حقيقة ان ضوء الأشعة فوق البنفسجية بطول موجي اقل من 254 nm تتحلل سلسلته الرئيسية ببطء. كما هو موضح في الشكل 5، تمت الإشارة من قبل إلى ان مجموعة ال- ester أزيلت أولاً بواسطة التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية عند طول موجي 254 nm (Norrish type I reaction)، والتفاعلات الأخرى تحدث أيضاً مثل انشقاق السلسلة الرئيسية، وإنتاج مجموعة peroxidized وغيره [27-32].



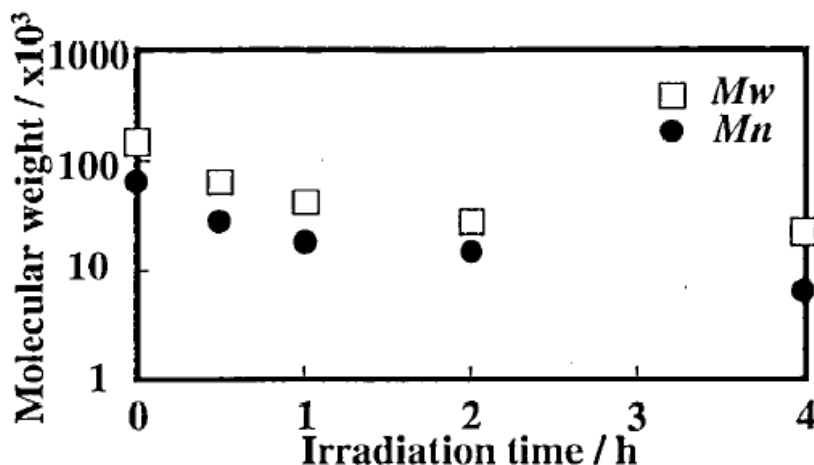
الشكل 4. معاملات الانكسار والتغير في وزن فيلم PMMA عند $2 \mu\text{m}$ كدالة في المدة الزمنية للتشعيع. الطول الموجي للأشعة 254 nm بشدة مقاديرها 30 mW/cm^2 . الدوائر السوداء تشير لمعامل الانكسار عند كل زمن تشعيع، والمربعات البيضاء تشير لـ Δw .



الشكل 5 مجموعة Esrer المزالة أولا بالتشعيع بالأشعة فوق البنفسجية عند 254 nm.

يوضح الشكل 6 الوزن الجزيئي لـ PMMA كدالة في زمن التشعيع. لـ PMMA تتناقص تدريجيا من 60,000 إلى 5,600 مع زيادة زمن التشعيع. لقد تم التأكد من حدوث انشقاق في السلسلة الرئيسية. يوضح الشكل 7 طيف FT-IR لفيلم PMMA قبل وبعد التشعيع. شدة تمدد حزمة $\text{C}=\text{O}$ في الفيلم PMMA

الأصلي عند 1750 cm^{-1} تناقصت بشكل كبير، وصاحبها اتساع في القمة مع زيادة زمن التشعيع. من الجدير بالذكر ان الامتصاص الضعيف عند 1660 cm^{-1} للتمدد الاهتزازي لـ C=C يظهر بعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية. النتيجة تؤكد ان ازالة مجموعة ester وتشكل التراكيب 4-1.



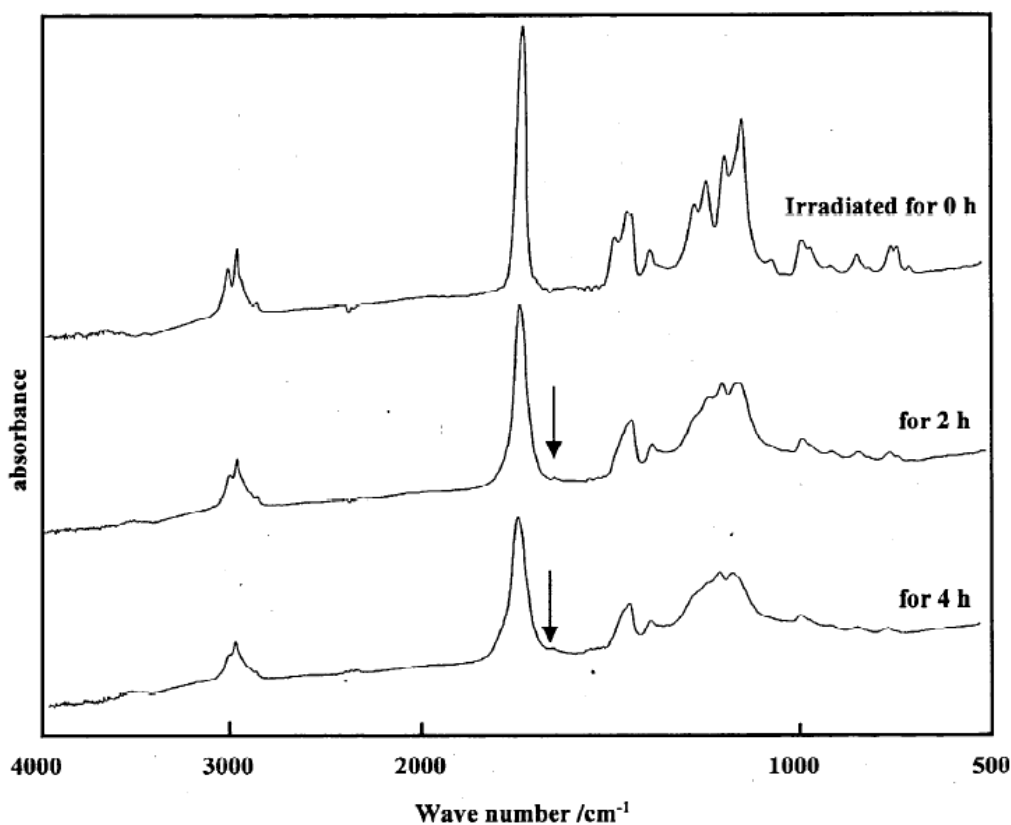
الشكل 6. الوزن الجزيئي لـ PMMA كدالة في زمن التشعيع. المربعات السوداء تشير لـ Mn والمربعات البيضاء تشير لـ Mw، الطول الموجي للشعاع المستخدم هو 254 nm وشدة التشعيع كانت 30 mW/cm^2 عند 254 nm .

لقد اعتبر ان الجزئيات المتطايرة تتشكل في عملية التحلل، على سبيل المثال CO و CO_2 و HCOOCH_3 و CH_3OH ($\text{b.p. } 65^\circ\text{C}$) و MMA ($\text{b.p. } 100^\circ\text{C}$) تبخرت. كما هو موضح في المخطط 1، يعتبر MMA بانه تشكل من خلال عملية انشقاق السلسلة الرئيسية والنواتج المتبخرة نتج من مجموعة ester المزالة والتفاعلات الأخرى.

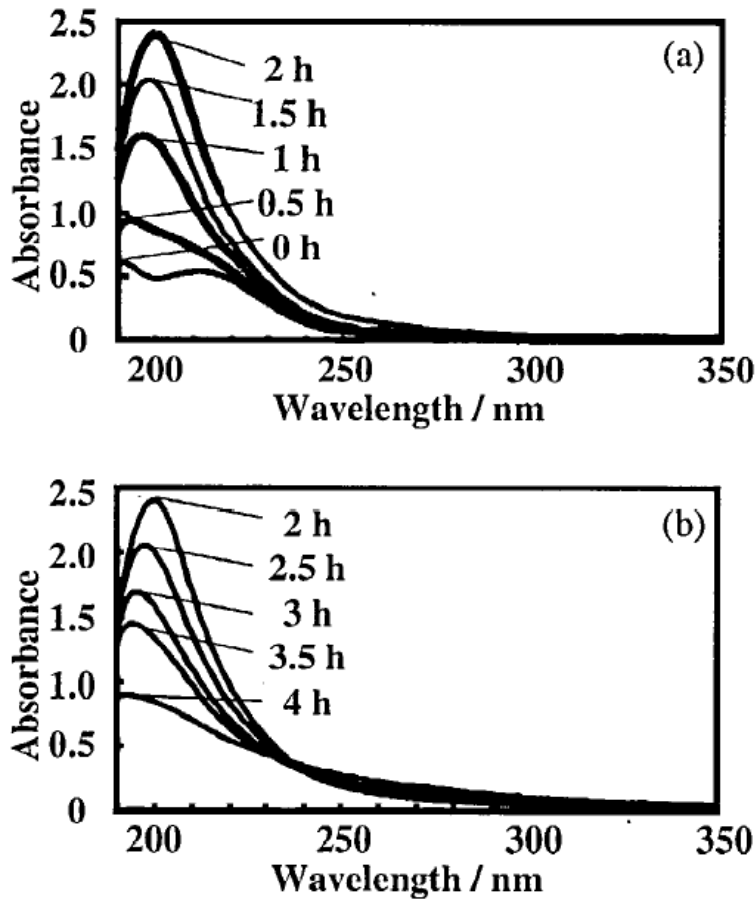
يوضح الشكل 8(a) والشكل 8(b) طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لفيلم بعد التشعيع (-2h; 0-2h a; 4h). ازداد الامتصاص عند 200 nm في أول ساعتين، وتظهر قمة في الساعتين التاليتين. الامتصاص عند حوالي 200 nm يعتمد على انتقالات $\pi-\pi^*$ لحزم C=C. طبقا لتقديرات امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لـ 1-14 والتي تم تحديدها بواسطة طريقة تداخل Zerner intermediate neglect differential (ZINDO) لحسابات الكيمياء الكوانتية، التراكيب مع الامتصاص من $195-220\text{ nm}$ كانت فقط 4-1.

التراكيب 1 و 2 امتلكت قمة امتصاص عظمى عند 195-205 nm والتراكيب 3 و 4 امتلكت امتصاص عند 205-215 nm. الشدة المتوقعة لانتقالات $\pi-\pi^*$ المعتمدة على مجموعات carbonyl اقل بكثير من تلك المذكورة أعلاه لانتقالات $\pi-\pi^*$.

بالحكم من اعتماد على الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية فان العمليات الكيميائية الضوئية التالي تم الاهتمام بها. امتصاص ضعيف عند 254 nm و 308 nm بسبب مجموعة ester ($\pi-\pi^*$) مثل التركيب 3 والذي هو أساسا يوجد كمجموعة نهاية ناتجة عن عملية تطافر (disproportionation) في البلمرة، وتفعيل التفاعلات مثل ازالة مجموعة ester وانشقاق السلسلة الرئيسية.



الشكل 7. طيف FT-IR عند كل فترة تشعيع زمنية. الطول الموجي لشعاع التشعيع هو 254 nm، وشدة التشعيع هي $30\text{mW}/\text{cm}^2$ عند طول موجي 254nm. الامتصاص الرئيسي لـ PMMA هو على النحو التالي: $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ و 1750 cm^{-1} والناتجة عن اهتزاز ال- ester. و $2850-3000\text{cm}^{-1}$ الناتجة عن اهتزازات C-H لـ $-\text{CH}_2-$ ، و $>\text{C}=\text{CH}_2$ ، $>\text{C}=\text{CH}-$ ، و $>\text{C}-\text{CH}_3$ وهكذا. و $700-1000\text{ cm}^{-1}$ الناتجة عن اهتزازات $>\text{C}=\text{CH}_2$ ، $>\text{C}=\text{CH}-$ وهكذا



الشكل 8. (a) طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لـ PMMA عند كل فترة تشعيع زمنية من 0 إلى ساعتين، (b) طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لـ PMMA عند كل فترة تشعيع زمنية من 2 إلى 4 ساعات

هذه التفاعلات عملت على زيادة الامتصاص حول 200 nm، كما هو موضح في الشكل 8(a). في المرحلة الثانية (من 2 إلى 4 ساعات)، وكما التراكيب 1-3 تزداد كثيرا في العدد، وازالة مجموعة ester لوحدات متكررة بجوار الروابط C=C تزداد بالتدريج. ازالة مجموعة ester التالية سوف ينتج تركيب قرين- π في السلسلة الرئيسية، والتي لها امتصاص قوي عند طول موجي اكبر من 237 nm، طبقا لقاعدة Woodward. ولهذا فان الامتصاص عند 237 nm او طول موجي اكبر منه يزداد أيضا مع نقطة isosbestic (النقطة التي عندها يكون لمركبين لهما نفس الامتصاص المولي) في الشكل 8(b).



السبب في لماذا يتغير معامل الانكسار لـ PMMA بعد تعرضه للتشعيع موضح في معادلة Lorenz-Lorentz على النحو التالي:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha, \quad (1)$$

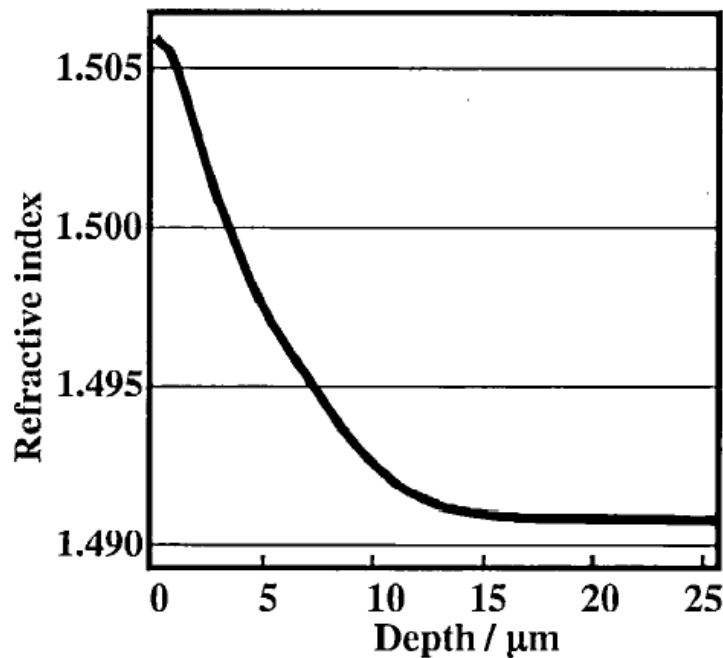
حيث n و N ، و α هي معامل الانكسار وكثافة عدد الجزيئات والاستقطاب الخطي على التوالي. الاستقطاب الخطي α يعتمد على حالة نظام القرين. كثافة عدد الجزيئات N يتغير بالتحلل والبلمرة وهكذا. في حالة البوليمر فان الوحدة المتكررة المونومير (monomer) تعتبر كجزيء. على سبيل المثال تزداد الكثافة العددية بعملية البلمرة، لان المسافة بين الوحدات المتكررة المتصلة بروابط تساهمية تصبح اقصر مما ينتج عنه زيادة في الكثافة العددية. تقلل عملية ازالة مجموعة ester متوسط حجم وحدات التكرار، والتي تعتبر من احد الأسباب لزيادة معامل الانكسار. نستنتج من الشكلين 4 و 7(b) ان التغير لـ N كان المسيطر في حالة PMMA بسبب ارتباط تغير معامل الانكسار مع وزن الفيلم، ولم يكن هناك اعتماد بين زيادة تراكيب قرينة- π ومعامل الانكسار.

2.3 تصنيع تشكيل لمعامل الانكسار باستخدام PMMA

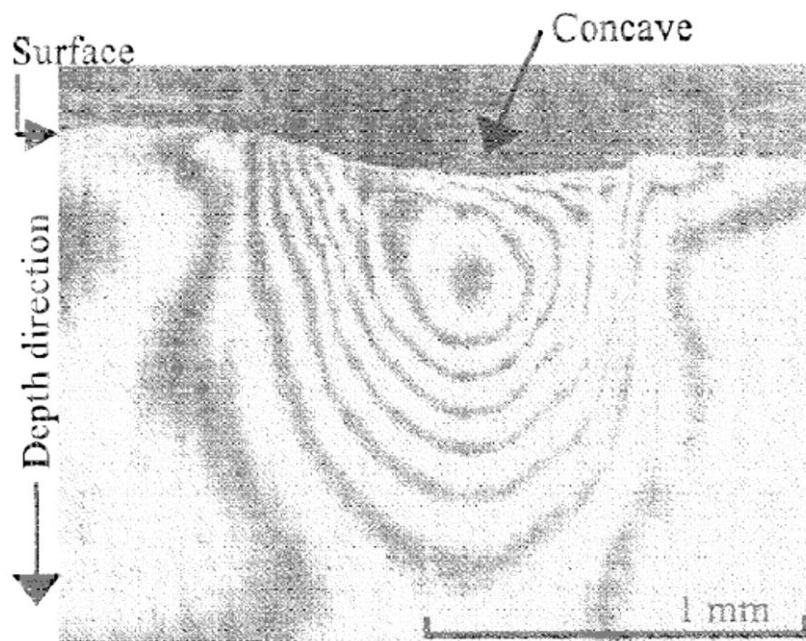
الـ PMMA معروفة بانها مادة عضوية ضوئية، لأنها تمتلك شفافية عالية وسهولة التحضير. تطبق الـ PMMA في تصنيع العدسات وموجهات الأمواج. اذا كان بالإمكان تصنيع PMMA للحصول على شكل مفضل لمعامل الانكسار فان تطبيقاتها سوف تتوسع.

لقد حاولنا تحضير PMMA للحصول على شكل معامل انكسار باستخدام تفاعل كيميائي ضوئي للـ PMMA. شريحة من PMMA بسمك 1mm تم تصنيعها بطريقة الضغط الساخن. يوضح الشكل 9 شكل معامل الانكسار بالقرب من سطح PMMA متعرض للتشعيع. تحت التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية، فان شكل معامل الانكسار الذي حصلنا عليه في اتجاه السمك. بعد التشعيع لمدة 4 ساعات بضوء طول له الموجي 254 nm وشدته 30 mW/cm^2 فان اقصى تغير كان 1% وسمك التشكل الذي حصلنا عليه كان $15 \mu\text{m}$. هذه النتيجة تشير إلى ان هذا التفاعل يمكن ان يطبق على الأجهزة الضوئية الميكروية مثل العدسات الميكروية وموجه الموجة لتشغيل بنمط أحادي.

بعد ذلك كتلة من PMMA بحجم $15 \times 30 \times 3 \text{ mm}^3$ تم تصنيعها بطريقة الصب في قالب (molding). تم تسليط ضوء أشعة فوق بنفسجية بقوة 23 mW/cm^2 بطول موجي 254 nm على الكتلة لمدة 24 ساعة من خلال قناع ضوئي بمساحة تشعيع $15 \times 1 \text{ mm}^2$. وضعت الكتلة بعد التشعيع في مقياس التداخل Mach-Zehnder كما في الشكل 2، وسلط عليها شعاع ليزر بطول موجي 632.8 nm على الطرف الجانبي. يوضح الشكل 10 نماذج التداخل في مساحة مقطع كتلة PMMA. لوحظ ان السطح المشعع مقعر بسبب التآكل. ازداد الامتصاص بالتدرج لان تفاعلات PMMA تنتج تراكيب قرين- π عند تعرضها للتشعيع. ولهذا فقد اعتبر ان التفاعلات تتسبب في تسارع انشقاق السلسلة الرئيسية على السطح بالقرب من المصدر الضوئي. لهذا تشكل شكل معامل الانكسار تحت المنطقة المقعرة، اكبر تغير في معامل الانكسار 0.03% كان صغيرا جدا. فقد النفاذ لهذه العينة مع معامل الانكسار كان 0.32 dB/cm عند طول موجي 632.8 nm .



الشكل 9. شكل معامل الانكسار في اتجاه سمك شريحة PMMA الناتج بواسطة التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية لمدة 24 ساعة. الطول الموجي لشعاع التشعيع 254 nm . وشدة التشعيع كانت 30 mW/cm^2 عند 254 nm



الشكل 10. صورة فوتوجرافية لنماذج التداخل من خلال كتلة PMMA من خلال مقطع عرضي بعد التشعيع بطاقة مقدارها 23mW/cm^2 لمدة 24 ساعة. الطول الموجي للتشعيع كان 254 nm .

لان الفقد في العينة عندما لم يكن هناك شكل لمعامل الانكسار بحدود 0.25dB/cm ، فان الفقد ازداد قليلا. على كل حال الفقد 0.25dB/cm اكبر بكثير من الفقد الطبيعي لـ PMMA، والذي هو حوالي 100dB/km . اذا كانت العينات سوف تصنع بفقد منخفض فان الفقد للعينة بشكل لمعامل الانكسار سوف يتناقص أيضا. هذه النتائج تشير إلى ان الزيادة في معامل الانكسار سوف تطبق على الأجهزة الضوئية بحجم اكبر من $100\ \mu\text{m}$ وليس أجهزة ضوئية ميكورية.

4. الاستنتاج

ضوء في منطقة الأشعة فوق البنفسجية طوله الموجي 254nm تم استخدامه لتشعيع PMMA لمدة 120 دقيقة، ولوحظ زيادة في معامل الانكسار بمقدار 1.0% . الاختلاف كان كبيرا بما فيه الكفاية لتصنيع موجات موجة. كما انه تمت الإشارة إلى ان الزيادة في معامل الانكسار لـ PMMA كان بسبب التغيرات التركيبية بما



فيها انشقاق السلسلة الرئيسية، وازالة مجموعة ester وتكون وحدات propylene وolefinic، والذي تأكد بطيف FT-IR وUV. ببدء التفاعلات، ازداد الامتصاص عند أطوال موجية اكبر من 237nm. ولقد اعتبر ان هذه ظاهرة تسرع التفاعلات بالقرب من سطح الفيلم، والذي كان مقعرا بسبب التخلل للـ PMMA بعد التشعيع لمدة 24 ساعة. على الجانب الآخر، تم تصنيع شكل لمعامل انكسار داخل عمق 15 μm بعد التشعيع لمدة 4 ساعات. لهذا فانه اعتبر ان شكل متدرج لمعامل الانكسار في الـ PMMA يمكن ان يطبق على الأجهزة الميكروية مثل العدسات الكروية والميكروية وموجهات الموجة لتشغيل أحادي النمط وهكذا.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

2012-1-6

www.trgma.com