



تطورات حديثة في أبحاث بوليمرات Armatic Azo
Recent Development in Armatic Azo Polymers Research
S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon

الخلاصة

مراجعة شاملة التزامر المقرون – المفروق (أو التزامر الهندسي *cis to trans isomerization* الكيمياء الضوئي والحراري لمجموعات azo الاروماتية ذات الترابط التساهمي في البوليمرات ونتائجها العملية كذلك بعد التطبيقات الحديثة لها. تم مناقشة آلية عمل التزامر (*isomerization*) لبوليمرات azo باختصار ومن ثم تم مناقشة التطورات الحديثة في بحوث بوليمرات azo. انها تشمل على التبلور السائل، والخواص الضوئية الغير خطية، وتجمعات الطبقة الأحادية والانكسار المزدوج وعملية *dichroism* (خروج الضوء بطولين موجيين مختلفين) المستحدثان بالضوء. بعض تحولات الطور لبوليمرات azo السائلة البلورية التي من الممكن ان تستحدث بالتفاعل الكيميائي الضوئي بواسطة تزامر مجموعات azo. الحصول على التربة الثانية من اللاخطية الضوئية في البوليمرات مع استبدال المانح والمستقبل بمجموعات azo. باستخدام تقنية Langmuir-Blodgett، يمكن بناء طبقات أحادية من بوليمر azo وتستخدم كسطح تحكم (*command surfaces*) لأفلام البلورات السائلة. الانكسار المزدوج المستحث بواسطة الضوء هو عبارة عن ظاهرة إعادة توجيه نتيجة لعملية التزامر المقرون – المفروق. كما تمت الإشارة إلى التطبيقات المستقبلية الممكنة لأجهزة عملية متنوعة مثل أجهزة العرض والمعدلات الضوئية والموجهات الضوئية والهولوجرافي والتخزين الضوئي العكسي



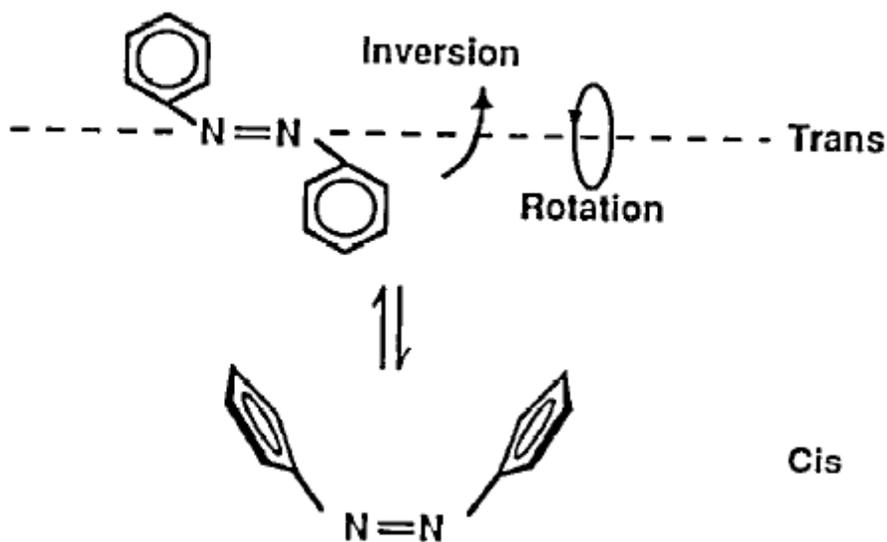
1. مقدمة

بوليمرات azo هي بوليمرات تمتلك مجموعات $-N=N-$ داخل تركيب البوليمر. وطبقا لموقع مجموعة $-N=N-$ ، يمكن تصنيفها بصورة عامة كسلسلة بوليمرات azo رئيسية وسلسلة بوليمرات azo جانبية. بالاعتماد على الوظائف الأخرى لسلسلة الأساسية للبوليمر، يمكن ان تظهر مجموعة azo الاروماتية في البوليمرات مثل البوليستر والبوليميد والبوليريس والبوليسيليكون والبوليكربونيت والبوليفوسيت والبوليسيلانيس والبوليسيلوكسين الخ. تم شرح عملية توليف (تصنيع) بعض بوليمرات azo كذلك تطبيقاتها في مراجع أخرى [1]. سنقوم بذكر عملية التوليف والبنية التركيبية لبوليمرات azo المختلفة كلما كان ذلك ضروريا.

يتزايد الاهتمام في بوليمرات azo بسبب خواصها المميزة وتطبيقاتها الهامة. تتزايد البحوث المنشورة حول بوليمرات azo بمعدل 10 بحوث في الشهر. خصوصا، أجريت العديد من الدراسات على التزامر المقرون – المفروق لمجموعات $-N=N-$ وكذلك البحوث على تزامر مركبات azo الاروماتية في محلول او في الحالة الصلبة ونشير بالخصوص إلى البحث الحديث بواسطة Rau [2]. استخدمت مشتقات azobenzene عديدة كمواد مطعمة للبوليمرات التقليدية لتكون مركب بوليمري وتغير خواصه البولمرية. في هذه الحالة، تكون التأثيرات محكومة بواسطة تركيز مطعومات azo وتوافقها مع الخليط. مؤخرا ازداد الاهتمام حول بوليمرات azo التي تمتلك مجموعات azo بروابط تساهمية داخل البوليمرات. تم دراسة تأثير خواص البوليمر على التزامر الكيميائي الضوئي والحراري بواسطة الدراسات الحركية على بوليمرات azo مختلفة ومعدل التزامر لمجموعات azo المرتبطة برابطة تساهمية في البوليمرات تعتمد على خواص البنية التركيبية لمصفوفة البوليمر [2,3].

يمكن ان تكون بوليمرات azo بلورات سائلة تمتلك خواص ضوئية غير خطية، وتظهر انكسار مزدوج و dichroism بتأثير ضوئي. هذه المراجعة تركز بالأساس على خواص خاصة بالتزامر المقرون – المفروق. التغيرات المتعلقة بالتكوين الجزيئي المستحثة بتفاعل تزامر مقرون – مفرق الكيميائي الضوئي لمجموعات azo وتأثيراتها على خواص البوليمر أو خواص محاليل البوليمر تمت مراجعتها بواسطة Kumar و Neckers في 1989 [4]. في المراجعة الحالية التفاعلي الكيميائي الضوئي للالتزامر المقرون – المفروق والتزامر المفروق – المقرون والتزامر الحراري لبوليمرات azo نوقشت بشكل مختصر. ثم تم عرض بعض تأثيرات التزامر على خواص البوليمرات. كذلك تم مناقشة التطبيقات المهمة لبوليمرات azo.

من المعروف جيدا ان مجموعة azo الاروماتية يمكن ان توجد في صورتين شكليتين، هما الشكل المفروق (trans) أو "E" من والشكل المقرون (cis) أو "Z" كما هو موضح في الشكل 1. الشكل trans هو بصفة عامة اكثر استقرارا من الشكل cis. فرق الطاقة بين الحالة الارضية لازومر cis و trans هو حوالي 50 kJ/mol في حالة azobenzene [2]. التحول الداخلي بين المفروق والمقرون (cis-trans) يمكن ان يتأثر بالضوء والحرارة. عندما يتعرض للضوء عند طول موجي محدد يتحول الشكل trans المستقر إلى شكل cis بواسطة عملية التزامر الضوئي. تحول cis إلى trans بعملية التزامر الضوئية يمكن ان تحدث ضوئيا او/ بطريقة كيميائية ضوئية.



الشكل 1. تزامر المقرون – المفروق (trans - cis) لـ azobenzene

تم دراسة هذه الظاهرة أول مرة مع جزيئات azo الصبغية في محلول أو منشورة في العديد من البوليمرات، كما شرحت حديثا [4]. هذا الموضوع مستمر في البحث والدراسة [5 – 9].

وضحت دراسات سابقة ان جزيئات cis-azobenzene تم الحصول عليها من تحول الشكل المستوي trans الذي له شكل هندسي الكروي مع حلقات phenyl ملتوية عمودية على المستوى المحدد بـ C-N=N-C كما هو موضح في الشكل 1 [5]. المسافة بين المواقع 4 و 4' لـ trans-azobenzene هي 1.0 nm ونفس



المسافة هي 0.56 nm لـ cis-azobenzene [2]. يزداد عزم ثنائي القطب (dipole momentum) من 0.5 إلى 3.1 D من trans إلى cis. يمكن تمييز جزيئات azo الأروماتية بالطريقة الطيفية لحزم $n-\pi^*$ و $\pi-\pi^*$ في الطيف الإلكتروني. تم الكشف عن الفروقات بين الأيزوميرات cis و trans بواسطة λ_{max} لطيف الامتصاص. وعليه فإن التزامر المقرون – المفروق (cis to trans isomerization) لبعض مجموعات azo يمكن مراقبتها من خلال التغييرات في الطيف الإلكتروني.

خضعت الية التزامر لدارسات عديدة منذ 1950 [2]. اقترح في البداية ان تزامر مجموعات azo الأروماتية بالدوران حول الرابطة $-N=N-$. اقترحت الية بديلة حيث يحدث التزامر من خلال انقلاب واحد أو كلا ذرتي النيتروجين من خلال حالة انتقال sphybridized الخطي بحيث تبقى الرابطة المزدوجة (الشكل 1). بصفة عامة يمكن ان نقبل بان آلية الانقلاب تشارك في التزامر الحراري لمجموعة azo الأروماتية، وكلا الأليتين ممكنين في عملية التزامر الكيميائية الضوئية. الخلف بين الدوران مقابل الانقلاب لم يحل بعد. لقد اقترح في دراسات سابقة طاقة إضافية لإعادة ترتيب تشكيلات البوليمر تدخلت خلال عملية التزامر [10, 11]. حالياً إجراء تجارب وحسابات إضافية في هذا المجال لفهم افضل لآلية تفاعل التزامر.

من المعروف بصفة عامة ان تقريبا أي عملية تزامر في البوليمرات تتطلب ادنى حجم حر موضعي بجوار chromophore. يقدر الحجم الحر بمقدار 0.12 nm^3 وهو الضروري لعملية التزامر لـ azobenzene في البوليمرات في الحالات حيث الانقلاب هو الية التزامر [9, 10]. علاوة على ان الإنتاج الكوانتي لتزامر المقرون – المفروق يعتمد على حجم azo الصبغي، ودرجة الحرارة وعوامل أخرى. وعليه فان التفاعل الكيميائي الضوئي والتزامر الحراري لـ azo الصبغي مع أحجام مختلفة هو مجال دراسة هام للحجم الحر والمورفولوجي للبوليمرات [12, 13].

آليات التزامر الحرارية والكيميائية الضوئية لأنواع مختلفة من مركبات azo درست بعناية. النتائج من انتشار كمية صغيرة من جزيئات azo الصبغية في البوليمرات والتحلل في محاليل يمكن ان يستخدم كأساس للمقارنة لدراسة بوليمرات azo التي تمتلك مجموعات azo برابطة تكافؤية في بنية البوليمر.

طبقا لـ Rau [2] تصنف مركبات azo لثلاثة فئات تعتمد على رتبة الطاقة النسبية لحالات (n, π^*) و (π, π^*) ، هذه الفئات هي جزيئات من النوع azobenzene وجزيئات من النوع aminoazobenzene، والجزيئات من النوع pseudo-stilbens. تميز الجزيئات من النوع azobenzene بطريقة طيفية من خلال



الشدة المنخفضة للرابطة $n-\pi^*$ في المنطقة من الطيف المرئي. والشدة العالية لرابطة $\pi-\pi^*$ في منطقة الطيف فوق البنفسجي. مع هذا النوع من الجزيئات من الممكن ان يتم عزل cis لان التزامر cis-trans الحراري بطيء نسبيا. تميز الجزيئات من النوع aminoazobenzene بالطريقة الطيفية من خلال المجاور الأقرب لروابط $n-\pi^*$ و $\pi-\pi^*$ ، في حين ان الجزيئات من النوع pseudo-stilbene تمتلك حزمة $\pi-\pi^*$ بطول موجي كبير وتسلسل من حالات ($n-\pi^*$) و ($\pi-\pi^*$) معكوسة على مقياس الطاقة، والتي تشابه لـ stilbene. جزيئات من النوع aminoazobenzene و pseudo-stilbene مع مستبدلات ازوميرية سحب/دفع تعود بسرعة (خلال بضعة ملي ثانية) عند درجة حرارة الغرفة. هذه الاختلافات الهامة في حركية التزامر (cis-trans) الحراري لمجموعات azo المختلفة وهي حرجة في تفسير خواص بوليمرات azo وفي تصميم بوليمرات azo. على سبيل المثال نوعين من تخزين المعلومات الضوئية يمكن تصورهما باستخدام بوليمرات azo اما بالتزامر cis المستقر أو التزامر cis غير مستقر.

تم دراسة الية تفاعلات التزامر لـ azobenzene او مشتقات مرتبطة في السلسلة الرئيسية او مرتبطة في السلسلة الجانبية للبوليمر منذ Paik و Morawetz [10, 11] و Eisenbach [14] تبعها التزامر (cis-trans) المستحث ضوئيا والتزامر (cis-trans) المستحث حراريا بواسطة دراسة الطيف المرئي والفوق بنفسجي لاستخلاص عوامل الحركة في الكتلة الصلبة وفي المحاليل المخففة. التزامر لبوليمرات azo المطاطية تعرض معدل ثابت من الدرجة الأولى مشابه لمركبات azo المذابة بكميات قليلة في محلول مخفف. في الحالة الزجاجية، وجد ان التزامر (cis-trans) المستحث بالتفاعل الكيميائي الضوئي ابطء منه في المحلول ومن الضروري ان تكون المصفوفة مرنة بما فيه الكفاية لبدأ تفاعلات التزامر [15]. وجد معدلين للتزامر (cis-trans) الحراري اقل من درجة حرارة التحول للزجاج [16]. جزء من مجموعات azo تصل بسرعة كبيرة في حين الباقي يستمر مع معدل الرتبة الأولى العادية. مقدار الجزء الاسرع يتزايد ببطء مع درجة الحرارة وفجأة يزداد حول درجة حرارة تحول الزجاج للبوليمر. اجريت المزيد من الدراسات على عمليتي الاسترخاء بواسطة Wiesner et al باستخدام تشتت رالي الاجباري مع سائل متبلور لبعض بوليمرات azo ذات السلسلة الجانبية في الحالة الزجاجية [17]. العملية الأسرع تعود في الأساس لإعادة التوجيه للصبغة المتصلة مع المصفوفة الزجاجية. العملية البطيئة تعود إلى الاسترخاء لـ azobenzene عائدا إلى شكل trans الأصلي.

أدت هذه النتائج إلى افتراض ان التزامر مع طاقة تنشيط عالية نسبيا $E_a \sim 80 \text{ kJ/mol}$ لم تبدأ في خطوة واحدة كما فعلت في المحلول. طاقة التنشيط الكلية E_a هي عبارة عن مجموع طاقات التنشيط لدوران الصبغة



والانتقال للمجموعات المجاورة، أي انه يتم التحكم بالعملية من خلال طبيعة المجموعات المجاورة وحساسيتها للبيئة المحيطة لمجموعات azo، ولهذا فإنها تتأثر بقوة بالحجم الحر [15, 16]. ادنى حجم حر للكرة بنصف قطر 4.5 Å (حوالي 0.38 nm³) وهي قدرت لتكون مطلوبة لعملية تزامر مجموعات azobenzene في البوليمر، باعتبار ان الدوران هو الالية المسيطرة [16]. (الحسابات التي اعتمدت على الانقلاب كآلية مسيطرة أعطت حجم اصغر كما تم مناقشته من قبل).

تم حديثا توليف (تصنيع) بوليمرات azo جديدة تشمل البوليمرات المحتوية على مجموعات aliphatic azo وبوليمرات متشابكة [18-21]. وجدت عملية التزامر ممكنة لكلا النوعين من البوليمرات ولكنها تخمد بقوة عندما يكون التشابك موجودا [20]. تم دراسة التزامر (trans-cis) المستحث بالتفاعل الكيميائي الضوئي والتزامر (trans-cis) المستحث حراريا لمجموعات azo في بيئات دقيقة مختلفة، مثل محبة للماء (amphiphilic) و polyelectrolytes، في محلول غير قطبي وتحت مجالات دقيقة كاره للماء (hydrophobic) [21].

دراسات حركة التزامر (trans-cis) لمجموعات azo أعطت مزيد من المعلومات عن البنية التركيبية والمورفولوجي وحركة القطع لبوليمرات azo [4]. على سبيل المثال، يعنون الـ azo مواقع مختلفة للبوليمرات المستخدمة كمجسات جزيئية للكشف عن توزيع الحجم الحر والعمر الفيزيائي للبوليمرات [4, 22-23]. دراسات اخرى اجريت باستخدام طرق مثل الكيمياء الكهربائية [23-26] وافادت بان دقة التحليل الحركي يمكن ان يزداد كثيرا بواسطة التعرف الكيميائي الكهربائي لبوليمرات cis. في طريقة التفاعل الكيميائي الكهربائي، تم اختزال تزامر cis بواسطة التفاعل الكيميائي الكهربائي إلى مركب hydrazine (-NH-NH-) عند جهد أنود اعلى مرتفع وهذا الاختزال اكبر من تزامر trans ومركب hydrazine الناتج تأكسد وتحول إلى تزامر trans.

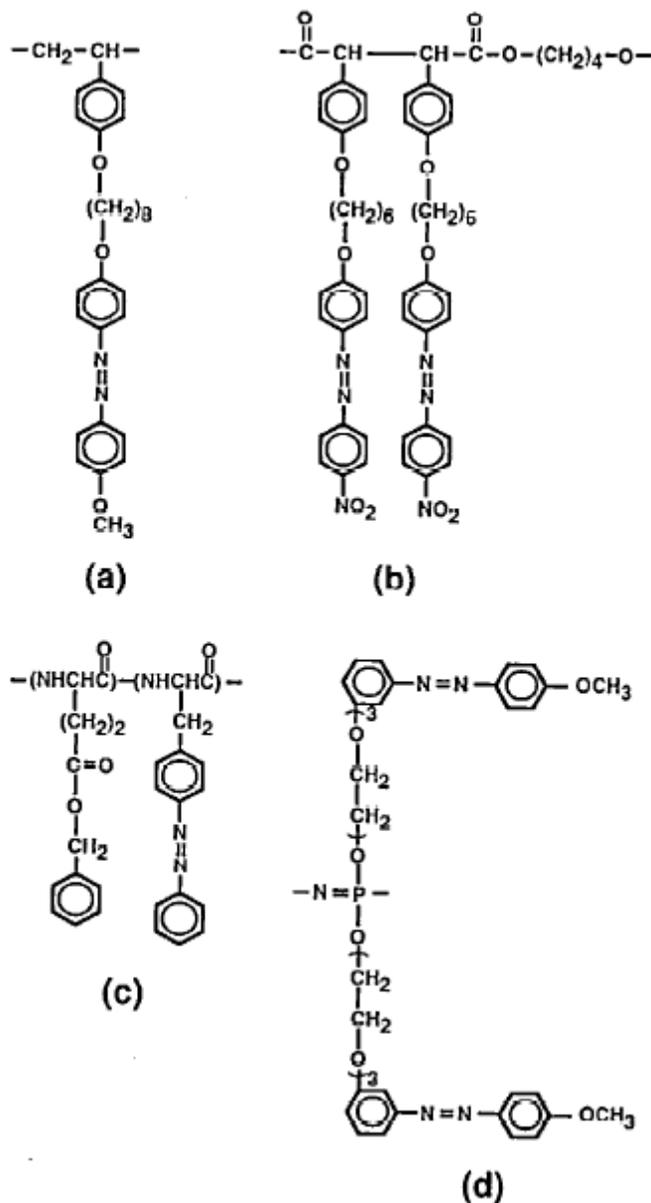
III بعض الخواص الناتجة من عملية التزامر في بوليمرات azo

الاهتمام المتزايد لدراسة البوليمرات المحتوية على مجموعات azo الاروماتية استمر بسبب لونها الشديد واستقرارها العالي للصبغة. بالإضافة إلى الخواص الميكانيكية والحرارية الجيدة ودرجة قابلية الاشتعال (Flammability) المنخفضة، والمعروفة منذ البداية [1]، فان بوليمرات azo تمتلك العديد من الخواص



المميزة. من بينها خواص السائل المتبلور و/أو الخواص الضوئية الغير خطية. كذلك تفاعلات التزامر trans-cis يصاحبها دائما تغيرات كبيرة في الخواص البوليمر مثل الطور والشكل والخواص الضوئية. تفاعلات تزامر trans-cis المستحثة ضوئيا لمجموعات azo تؤدي إلى فوتوكروميك و dichroism. معظم الخواص هذه درست حديثا وبتزايد الاهتمام بها بسبب تطبيقاتها المهمة.

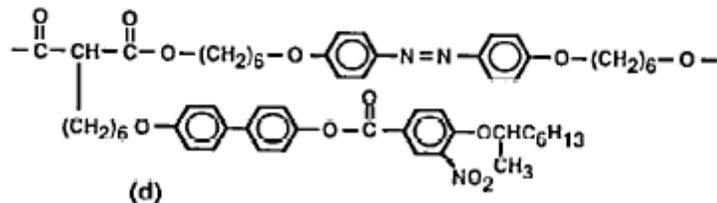
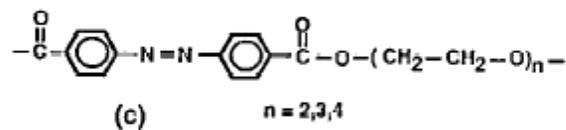
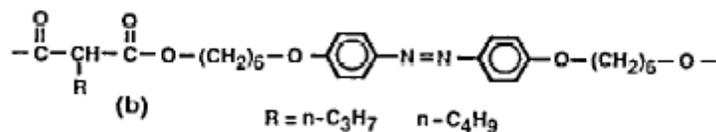
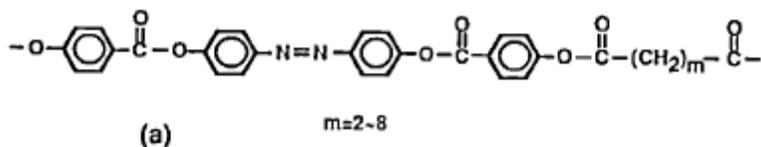
(1) بوليمرات azo السائل البلوري: تحولات في الطور مستحثة بالتفاعلات الكيميائية. السائل البلوري هي خاصية معروفة لبعض بوليمرات azo. تعتبر بوليمرات السائل البلوري مجال هام في الأبحاث العلمية لأنها تمتلك تماثل ضوئي عالي وخواص كهربية ومغناطيسية عالية. انها فئة من البوليمرات التي تحظى باهتمام متزايد لأكثر من عقد من الزمان [27, 28]. السائل البلوري للبوليمر يتطلب بصفة عامة مجموعات mesogenic (الوحدة الأساسية للسائل البلوري) صلبة وتكوينات جزيئية (conformational) حرة بما فيه الكفاية لتسمح بوحدات mesogenic لتشكل تكديسات أو مناطق مرتبة. يمكن استخدام مجموعات azo الاروماتية للحصول على وحدات الـ mesogenic. يمكن تحضير بوليمرات السائل البلوري بطريقتين. الطريقة الأولى، ربط مجموعات azo الاروماتية مع سلسلة البوليمر من خلال مجموعات توصيل مرنة لتعطي سلسلة جانبية لبوليمرات السائل البلوري. العمود الفقري للبوليمر يمكن ان يكون hydrocarbons [29-37]، [38] esters، [39] amides، و [40] phosphazenes الخ. أمثلة على أنواع مختلفة من سلسلة جانبية لبوليمرات azo السائل البلوري موضحة في الشكل 2. الطريقة الثانية هي ان مجموعات azo الاروماتية يمكن ان ترتبط مع العمود الفقري من خلال قطع spacer مرنة، في وحدات methylene، على سبيل المثال بين وحدات mesogenic. هذا يعطي السلسلة الرئيسية لبوليمرات السائل البلوري 41-45، ومن أشهر هذه المركبات التي وجدت في النشرات العلمية هو البوليستر polyesters، كما هو موضح في الشكل 3. تم حديثا توليف بوليمرات azo السائل البلوري بمعمارية تركيب جديدة.



الشكل 2. سلسلة جانبية لبوليمرات azo سائل بلوري [35, 58]

من أمثلة هذه المركبات الجديدة بوليمرات azo السائل البلوري المتحد، حيث تكون مجموعات azo والقطع المرنة كلاهما على السلسلة الرئيسية والسلسلة الجانبية [46]. تمتلك بوليمرات السائل البلوري خواص ميكانيكية أفضل وتمتلك قابلية للمعالجة اعلى [47]. يمكن استخدامها كعناصر ضوئية فعالة، وكوسط تحكم ضوئي، ووسط تخزين ضوئي، ووسط ضوئي غير خطي وإلخ [27, 28, 36].

تحتوي بوليمرات السائل البلوري على مجموعات azo الاروماتية و mesogenic في السلسلة الجانبية او في السلسلة الرئيسية ويوفر إمكانية تعديل حالة الترتيب باستخدام مجالات خارجية و/أو بواسطة الضوء. قام Ikeda et al بدراسة انتقالات الطور المستحدثة بالتفاعل الكيميائي الضوئي عند ثبوت درجة الحرارة لبعض بوليمرات السائل البلوري ذو السلسلة الجانبية مستخدماً مسعر و ET-IR dichroism، وميكروسكوب مستقطب الخ [30-33]. عند فحص عينة بوليمر azo سائل بلوري بواسطة ميكروسكوب مستقطب مجهد بمرحلة تسخين وتشعيع بشعاع ليزر مستقطب خطياً، يمكن استحداث بنجاح طور الانتقال nematic-to-isotropic بواسطة التزامر الضوئي لمجموعات azo في البوليمر. العملية العكسية وهي تزامر cis-trans تحدث في الظلام وتسترجع البوليمر حالة طور ال- nematic. (طور خاص بالسائل البلوري) تم دراسة البيانات الثيرموديناميكية وعوامل الترتيب لأنظمة بوليمر مختلفة مثل mopolyemers [31, 32]، و copolymer [30-33]، وبوليمر مطعم بـ azo [31-33, 48, 49].



الشكل 3. السلسلة الرئيسية لبوليمرات azo السائل البلوري



وجد ان كفاءة التفاعل الكيميائي الضوئي المتسبب في انتقال الطور عند درجة حرارة ثابتة مرتبطة مع ترتيب الاتجاه للبوليمر الأصلي وانتقال الطور nematic-to-isotropic المستحث ضوئياً عند درجة حرارة ثابتة يحدث بشكل اكثر فاعلية في الأنظمة التي تحتوي على حالة nematic ذات ترتيب اقل. يعتمد الترتيب على طول قطع spacer بين السلسلة الرئيسية ومجموعة mesogenic وعلى الوزن الجزيئي لبوليمر السائل البلوري.

يمكن فهم سلوك انتقال الطور المستحث بالتفاعل الكيميائي الضوئي عند اعتبار أشكال جزيئية مختلفة من تزامر cis و trans، كما هو موضح في الشكل 1. الشكل trans لمجموعة azo الاروماتية تعطي أشكال تشبه العصي، في حين ان شكل cis يعطي شكل منحي. أشكال trans التي تشبه العصي هي المسؤولة عن تكون طور السائل البلوري. يتشكل التزامر cis خلال التعرض للضوء وهذه الأشكال المنحنية تعمل كشوائب تشوه ترتيب الاتجاه [50].

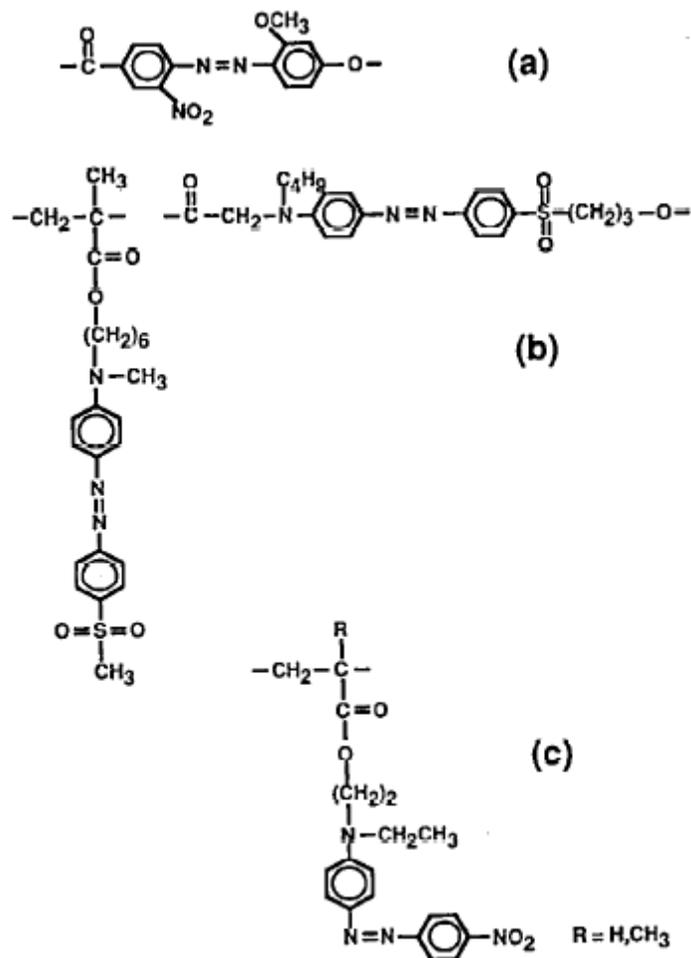
(2) الخواص الضوئية الغير خطية، مجموعة متنوعة من الأجهزة العملية تشمل المعدلات (modulators)، ومضاعفات الترددات الضوئية والمبدلات، يمكن ان تصنع من هذه المواد التي تعرض خواص ضوئية غير خطية من الدرجة الثانية [51]. في حين ان تم تطوير بلورات عضوية وغير عضوية بشفافية جيدة وحساسية (Susceptibility) غير خطية عالية، قد تكون تطبيقاتها العملية محدودة بسبب الصعوبات التي تواجه عملية التحكم في تشكيلها في الصورة المطلوبة. حل واحد لهذه المشكلة هو إدخال مواد chromophores عضوية غير خطية في تركيبات البوليمر. بوليمرات azo مناسبة لهذا الغرض.

بصفة عامة، الجزيئات العضوية bearing مجموعات إلكترون - مانح و - مستقبل مفصولة بقرين أعطت قيم كبيرة من second-ordered molecular hyperpolarizability (خاصية ضوئية غير خطية للجزيء). على كل حال، يمكن الحصول على خواص ضوئية غير خطية فعالة فقط في المواد التي تمتلك كلا من second-ordered molecular hyperpolarizability على المستوى الجزيئي وترتيب noncentrosymmetric للمادة في صورتها الكتلية. توفر أنظمة البوليمر المرتبة إمكانات جذابة للخواص الضوئية الغير خطية، وتنوع واسع وبتكلفة منخفضة. على سبيل المثال ال centrosymmetric الإحصائي لمواد chromophores يمكن ان تتشوش عندما تسحب ال chromophores الضوئية الغير خطية بواسطة مجال كهربائي من البوليمرات المرتبطة بها [51].



مواد البوليمر الضوئية الغير خطية يمكن ان تقسم الى نظامين بالاعتماد على اذا ما كانت ال chromophores الضوئية الغير مرتبطة برابطة تساهمية مع البوليمر أو مذابة كضيف في شبكة البوليمر المضيفة. أنظمة بوليمر الضوئية الغير خطية الضيف/المضيف عادة ما تحتوي على تركيز منخفض من الضيوف بسبب درجة الذوبان المحدودة بالإضافة إلى الاستقرار الضعيف للمعاملات الغير خطية بسبب الاسترخاء الحراري لترتيب الضيف في مادة البوليمر المعالجة. ناقش Stupp et al. الزيادة في الإشارة التوافقية الثانية (second harmonic signal) والاستقرار الحراري باستخدام بوليمرات مع الداعم nematogenic كمذيب لمحلول azo الصبغي بواسطة الترتيب المستحث مغناطيسيا [52]. على كل حال ترتيب افضل هو توصيل المواد الضوئية الغير خطية النشطة برابطة تساهمية إلى أو داخل العمود الفقري للبوليمر.

باستخدام مجموعات azo الاروماتية لتزويد قرين طويل بين مجموعات المانح والمستقبل، تم تصنيع بوليمرات بسلسلة رئيسية [50,51,53,54] وبوليمرات بسلسلة جانبية [54-57] وتم فحص ودراسة خواصها الضوئية الغير خطية. أمثلة على بوليمرات azo الضوئية الغير خطية موضحة في الشكل 4. تم توليف ودراسة خواص بوليمرات مختلفة مع بوليمر داعم كعمود فقري بأنواع مختلفة مثل بوليستر [53] و polyacrylate [56,57,63]، و polyphosphazenes [51] و polysilance [74] و polysiloxanes [75].



الشكل 4. بوليمرات azo الضوئية الغير خطية [53, 55, 57].

في معظم الحالات تكون مجموعات مانحات الالكترن عبارة عن amines (-N-) أو أكسجين (-O-). مجموعات استقبال تكون cyano (-CN) أو nitro (-NO₂) أو sulfone (-SO₂-). من المعلوم من الاعتبارات النظرية والعملية ان التشكيلات المتوسعة بين المانح والمستقبل تعزز الخواص الضوئية الغير خطية. على كل حال تعقيدات مثل عدم الذوبان أو عدم الاستقرار أو عدم القدرة على معالجة البوليمر يمكن ان تحدث بإضافة وحدات قرينة إلى chromophore لكي تعمل على زيادة الفصل بين مجموعات المانح عن المستقبل [53]. يمكن الحصول على خواص السائل البلوري بتغيير المرونة حول مجموعات azo الالورماتية ال- mesogenic. لقد تمت الإشارة إلى ان بوليمرات ذات الخواص الضوئية الغير خطية مع 6 وحدات من methylene بين السلسلة الرئيسية والسلسلة الجانبية ل- azo اروماتي mesogenic تعرض خواص سائل



بلوري [56, 62, 70]. وجد انه باستخدام بعض البوليمرات المشتركة مع تراكيز مختلفة من وحدات azo ذات التركيب الغير mesogenic ووحدات بتركيب mesogenic تعزز الخواص الضوئية الغير خطية للسائل البلوري عند تعرضها لعملية استقطاب (poling) تحت نفس الظروف [70]. تعتبر بوليمرات السائل البلوري مهمة لمواد الأجهزة الضوئية الغير خطية لأنها اسهل في عملية التشكيل وتعطي نتائج افضل.

الخواص الضوئية الغير خطية للبوليمرات تحدث بعملية الاستقطاب poling وهي عملية يتم فيها تطبيق مجال كهربى عند درجة حرارة اعلى من درجة حرارة تحول الزجاج للبوليمر. بعد دقائق معدودة، مجموعات قطبية من المواد الضوئية الغير خطية تترتب تحت تأثير مجالات كهربية خارجة بسبب عزوم القطب الكهربية لها. يبرد البوليمر لدرجة حرارة اقل من درجة حرارة تحول الزجاج في وجود المجال الكهربى. يمكن إزالة المجال الكهربى، وعندها نحصل على بوليمر بخواص ضوئية غير خطية من الرتبة الثانية. عند درجة حرارة اقل من درجة حرارة تحول الزجاج لبوليمر فان حركة القطاعات لسلاسل البوليمر تتجمد وعليه فان اتجاهات مجموعات azo يمكن ان تبقى مستقرة لفترة من الزمن. في طرق بديلة، يستخدم أكسيد الكربون في أفلام بوليمر امورفس. باستخدام CO₂ في محلول بوليمر تنخفض درجة حرارة تحول الزجاج لدرجة اقل من درجة حرارة الغرفة. وعندها من الممكن ان تترتب الـ chromophore في المجال الكهربى المطبق عند درجة الحرارة المحيطة أثناء العملية. بعد عملية الاستقطاب في وجود المجال الكهربى يزال CO₂ وعندها يتجمد الاتجاه [76].

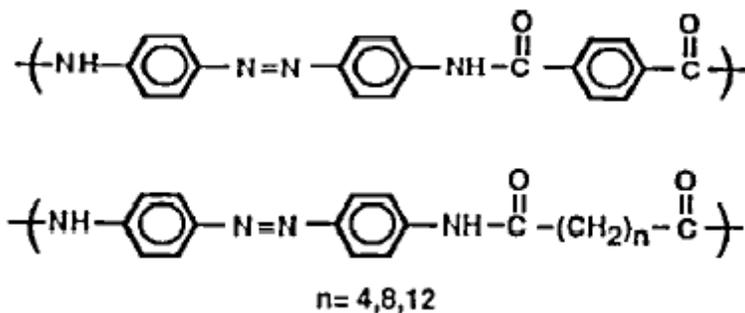
دراسات على بوليمرات ضوئية غير خطية من الرتبة الثانية تحتوي على azo chromophores كشفت عن خواص كهربية ضوئية تفوق LiNbO₃ [77]. هذه المواد تعتبر مواد واعدة للتطبيقات العملية. تمت الاستفادة بانه باستخدام شدة مجال استقطاب بمقدار 20 V/μm، و PDRIA (الشكل c4) يمكن الحصول على معامل كهربى ضوئى r₃₃ بمقدار 3 pm/V وهذا مقارنة مع مواد ضوئية غير خطية أخرى [57].

كثافة عالية من chromophore سوف تعزز زيادة الخواص الضوئية الغير خطية، ولكن مع احتمالية كبيرة لحدوث تجمعات بسبب القطبية العالية لـ chromophore اللازمة لفترة استقطاب طويلة ودرجات حرارة عالية [58]. خواص السائل البلوري لبعض بوليمرات azo تعزز كفاءة عزم الاستقطاب إعادة التوجيه عند عملية الاستقطاب. هذا يعني ان زمن عملية الاستقطاب والجهد المطبق يمكن ان يقلل لبوليمرات السائل البلوري.

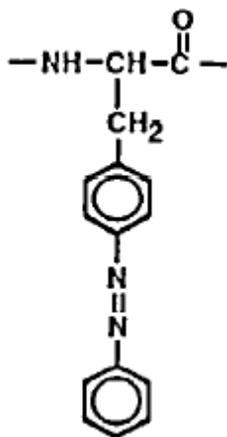
استرخاء التوجيه الناتج عن المجال الكهربائي قد يكون مشكلة في بوليمرات azo للتطبيقات الضوئية الغير خطية. لقد وجد ان الاسترخاء يحدث لبوليمر azo السلسلة الجانبية من خلال إعادة التوجيه الموضعي لل chromophores. لبوليمرات azo السلسلة الرئيسية فان كلا من التوجيه الموضعي وإعادة التوجيه لنهايات متجهات السلاسل يمكن رصدها [59, 60]. استقرار العينة المستقطبة يمكن ان يتحسن بالتشابك بين السلاسل لان التشابك بين سلاسل البوليمر يعمل على مزيد من تقييد الحركة الجزيئية للقطاعات وبالتالي يمنع إعادة توجيه الجزيئات ذات الخواص الضوئية الغير خطية المرتبة. بالإضافة إلى انه من المتوقع ان يعمل التشابك على تعزيز الاستقرار الحراري بسبب التركيب الشبكي. تم الإفادة عن هذا الأسلوب بواسطة Eich et al [78]. على كل حال، تشابك البوليمرات ليست عملية سهلة في وجود المجال الكهربائي. أنظمة البوليمرات القابلة للتشابك الضوئي او الحراري يمكن ان تستقطب أولا ومن ثم يكون التشابك حل لهذه المشكلة -[63-67].

مجموعات azo الاروماتية في البوليمرات يمكن ان يعاد توجيهها بواسطة ضوء مستقطب، وهذا ما سوف نقوم بمناقشته بالتفصيل في الجزء التالي. يمكن ان تجرى عملية الاستقطاب بواسطة إعادة توجيه كيميائي ضوئي للجزيئات في وجود مجال كهربائي بدون تسخين لدرجة حرارة اعلى من T_g للبوليمرات [79]. تكون درجة التوجيه مستقرة عند درجة حرارة اقل من T_g .

توجيه قطبي لبوليمرات azo يمكن أيضا ان تنجز بواسطة طرق Langmuir-Blodgett، بحيث ان طبقات جزيئية أحادية عند الحد الفاصل بين الهواء والماء تتحول ميكانيكيا إلى أرضية صلبة [81, 80]. هذه التقنية تسمح لل chromophore بان يترتب بدون عملية استقطاب.



الشكل 5، السلسلة الرئيسية لبوليميد azo [4].



الشكل 6، سلسلة جانبية لبوليميد azo [83].

فيلم متعدد الطبقات من بوليمر PMMA و DRIA تم الحصول عليه بواسطة الترسيب الأفقي وقد أعطى Susceptibility من الرتبة الثانية بمقدار 9.8 pm/V [81]. كذلك استقرار التركيب القطبي يمكن ان يعزز بواسطة جزيئات chemisorption العكوسة من المحاليل المتجانسة. هناك اهتمام مستمر في تطوير طريقة LB واكتشاف استخداماتها لصناعة مواد عملية لأجهزة ضوئية غير خطية [60].

(3) تحكم ضوئي في تغيرات الخاصية العكوسة: بوليمرات azo مع تزامر cis مستقرة نسبياً.

تلعب تفاعلات الكيمياء الضوئية لمجموعات azo دوراً هاماً في التحكم في خواص بوليمرات azo. تزامر cis لمجموعات azo الأروماتية بدون amino او بدائل دفع-سحب تمتلك استقرار حراري جيد [2]. لبوليمرات مع مجموعات azo تزامر cis مستقر، يمكن ان تخزن الطاقة الضوئية كتغيرات في التركيب الكيميائي للـ chromophore. بسبب الاختلافات في التركيب والخواص لتزامرات cis و trans لمجموعات azo، فان خواص البوليمر يمكن ان تتغير بعملية التزامر.

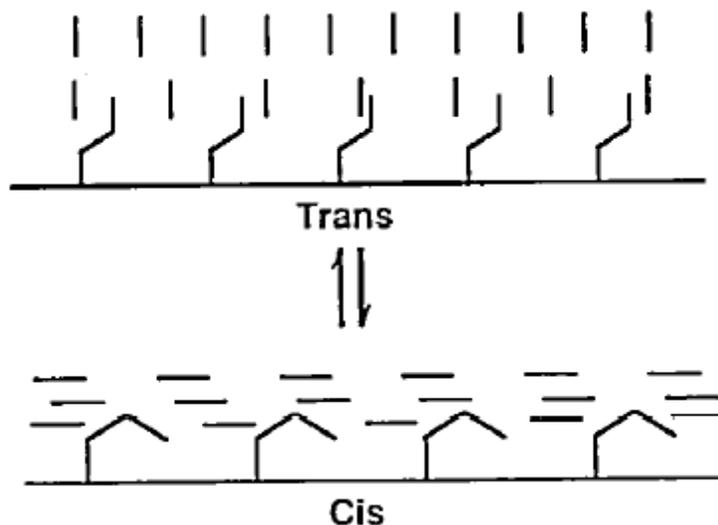
معظم الدراسات على التغيرات في الشكل تضمن البوليمرات النشطة ضوئياً، على سبيل المثال، azo يحتوي على polypeptides أو polyamides الموضح في الشكلين 5 و 6 [4, 82-85]. يعود التغير في الشكل عند التشعيع بالضوء إلى التفاعل بين azo chromophore والمراكز النشطة ضوئياً في السلسلة الرئيسية للـ



polypeptides. بشكل متزامن مع التغييرات في الشكل حدوث تغييرات في العديد من الخواص الفيزيائية للبوليمر كذلك خواص محاليل البوليمر، مثل اللزوجة [4, 86] والذوبان [4, 87, 88] والخواص الميكانيكية [89] والنشاط البيولوجي [90] ومعامل الانكسار [91]. هذه التأثيرات على عملية تزامر trans-cis تم مناقشتها بواسطة Rabek وتمت مراجعتها بواسطة Kumar و Neckers [3, 4]. إنها مفيدة في التحكم بخواص البوليمر، وتنظيم عمليات البيولوجية للنباتات. التحكم في رطوبة السطح والامتصاص و pH والموصلية وخواص الأغشية وقد بذلت الكثير من الجهود لإيجاد تطبيقات عملية لها [4, 18, 92].

استخدمت تقنية Langmuir-Blodgett-Kuhn (LB أو LBK) حديثا لدراسة بوليمرات azo مع تزامر cis المستقر حراريا [93-111]. إنها واحدة من اقوى الأدوات لبناء أفلام عضوية رقيقة بحيث تتجمع الجزيئات بشكل مناسب. تزود دراسات LB لأفلام بوليمرات azo بمعلومات على البنية التركيبية للتزامر الضوئي عند مستوى جزيئي. وجد ان البوليمرات التي تحتوي على مجموعات جانبية من amphiphilic تشكل طبقات أحادية مستقرة عند الحد الفاصل بين الهواء والماء وأغشية ثنائية الطبقات في الوسط المائي. استخدمت هذه الطبقات الأحادية لمراقبة تشكل polyion المعقد، وتظهر تغير في التركيب للفيلم بواسطة تزامر cis-trans، وتزود بمصدر مجال كهربائي في فيلم LB وتشير إلى قابلية الامتزاج الجزيئي في الطبقات الأحادية المختلطة [111].

التحول الكيميائي الضوئي للجزيئات قد يستحث تغير هائل في التركيب للنظام الجزيئي المرتب المجاور. عامل Ichimura et al. السطح بسائل بلوري باستخدام بوليمرات أحادية الطبقات من ال- azo ذات السلسلة الجانبية [93-100]. تكونت خلية السائل البلوري من خلال وضع السائل البلوري بين شريحتين من الزجاج. تم تعديل شريحة الزجاج بواسطة عملية Silylation (عملية إدخال مجموعة silyl لجزئي) مع كواشف تمتلك وحدات فوتوكروميك او بواسطة الترسيب بالطلاء المغزلي لأغشية LB لبوليمرات azo [97-100]. لقد وجدوا تغييرات في ترتيب السائل البلوري تحت سيطرة التزامر الضوئي لمجموعات azobenzene كما هو موضح في الشكل 7. يحدث التزامر trans-cis لمجموعات azo عند التعرض لأشعة فوق بنفسجية، ويستحث تزامر cis-trans بواسطة الضوء المرئي. الحث والتعديل لترتيب جزيئات السائل البلوري تم باستخدام ضوء فوق بنفسجي خطي الاستقطاب [97].



الشكل 7. تغيرات عكوسة لترتيب السائل البلوري مستحثة بواسطة التزامر الضوئي للسلسلة الجانبية لبوليمرات azo [100-94].

الحقيقة بان وحدتين azobenzene تجلب حوالي 15000 جزيء سائل بلوري لتغير الاتجاه ويمكن ان تستخدم كمكبر فعال للمعلومات الضوئية. الأسطح المعدلة ببوليمرات azo أحادية الطبقات يشار لها بأسطح التحكم (command surfaces) وقد تم دراستها من وجهة نظر عملية لتركيب شاشات من السائل البلوري وأجهزة تسجيل.

كفاءة اسطح التحكم تتأثر بشدة بعوامل عديدة منها البنية الجزيئية لـ azobenzene والمساحة المشغولة لكل مجموعة azo على سطح الارضية، وسمك الخلية وعدد دورات التكرار [99, 100]. ترتبط هذه الظاهرة بحركة المشتركة لمجموعة azo وجزيئات السائل البلوري المجاورة. من الضروري الحصول على معرفة إضافية باليات الترتيب على المستوى الجزيئي عند الحد الفاصل بين السائل البلوري وطبقة الفوتوكروميك وذلك لكي يتم التعرف على خصائص هذه الظاهرة.

وضح Knoll et al. ان استخدام أفلام LB لبوليمرات السلسلة الجانبية azo السائل البلوري في تخزين البيانات بطريقة ضوئية عكسية [101-104]. تتم الكتابة من خلال تزامر trans-cis وتخزن المعلومات الضوئية كتغيرات في معامل الانكسار عندما يسيطر تزامر cis. بالتشعيع بضوء مرئي تتحول أفلام LB من



تراكيب متماثلة إلى تراكيب غير متماثلة وتعرض انكسار مزدوج و dichorism بمقدار $\Delta n=0.21$ [110]. وجدت تزامرات cis مستقرة لأكثر من ثلاثة أشهر والدقة التحليلية الجانبية أفضل من $4 \mu m$.

من الجدير بالذكر ان التزامر الضوئي العكسي لمشتقات azobenzene يمكن ان تقيد في حالة افلام LB النقية [108-110]. البوليمرات المشتركة مع نسبة محددة من مجموعات azo الجانبية تستخدم في معظم الحالات. تحدث عملية التزامر الضوئي الغير عكسية في البوليمرات المتجانسة وذلك بسبب الطاقة العالية لإعادة تكديس الجزيئات في الطبقات الأحادية.

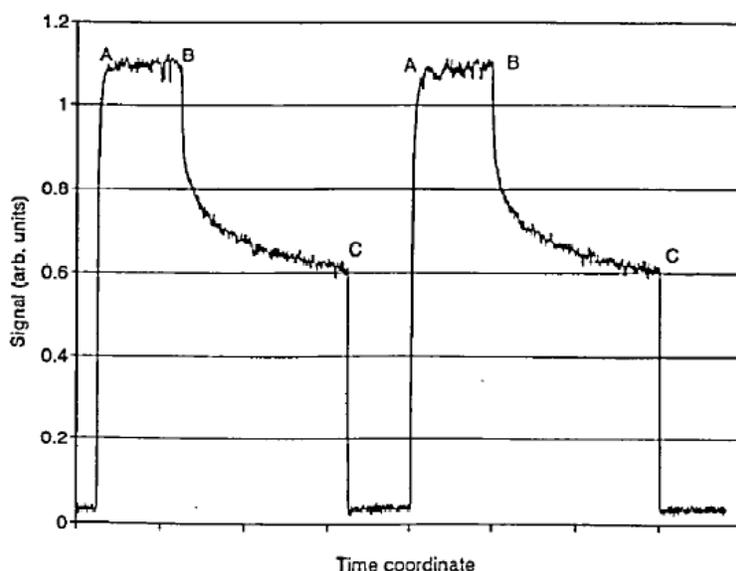
(4) إحداث وإزالة الانكسار المزدوج و dichorism ضوئيا. أصبحت البحوث على أنظمة التخزين الضوئي موضوع مهم علميا وصناعيا. تم تطوير بوليمرات بحساسية ضوئية عالية وكثافة تخزين كبيرة وتبديل قصير وزمن وصول قصير وعكوسة وبنسبة إشارة إلى ضجيج عالية بعد دورات عديدة من الكتابة والمسح وذلك للاستخدامات كأوساط للتسجيل الضوئي. وجد ان بوليمرات azo هي تلك المواد. هذه يمكن ان تستخدم في أقراص ذاكرة ضوئية قابلة للمسح وكذلك اشطره تسجيل كما في مواد تخزين المعلومات الهولوجرافية القابلة للمسح. والمجسات الضوئية المستخدمة على نطاق واسع من درجات الحرارة.

تم اقتراح إمكانية استخدام أنظمة بوليمرات تحتوي على جزيئات azo كوسط تسجيل ضوئي في العام 1983 من خلال أصباغ azo (الميثيل الأحمر والميثيل البرتقالي) منتشر في مصفوفة بوليمر (poly(vinyl alcohol) [112, 113]). عندما تشع أنظمة البوليمر بشعاع ليزر مستقطب خطيا بطول موجي 488 nm (قريب من قمة امتصاص صبغة azo)، يزداد النفاذ الضوئي للضوء المستقطب على امتداد اتجاه الاستقطاب لضوء الكتابة والضوء العمودي على اتجاه ضوء الكتابة يتناقص [112]. يحدث الانكسار المزدوج و dichroism. على كل حال التماثل الضوئي (anisotropy) المستحث بالضوء يمكن فقط يستمر لفترة زمنية قصيرة حتى عندما تكون المادة في الظلام.

منذ ان وضع Wendorff خواص التخزين الضوئي العكسي لبعض البلورات السائلة لأفلام بوليمر azo في العام 1987 [114]، اصبح هناك اهتمام متزايد في هذا المجال [115-123]. لقد تم الإفادة بان التماثل الضوئي (anisotropy) يمكن ان يحدث بالتشعيع بشعاع ليزر ذو استقطاب خطي. التزامر لمجموعات azo تؤثر على اتجاه السائل البلوري مما يعطي زيادة في إعادة التوجيه لمجموعات mesogenic. يمكن التحكم بترتيب التوجيه باستخدام طرق طيفية.

يحتوي بوليمر متجانس على p-nitroazobenzene مرتبط كسلسلة جانبية في البوليمر من خلال ذرة أكسجين وفواصل من 6 وحدات ميثيلين استخدمت في الدراسات الولية (الشكل a2) [114]. أمثلة أخرى للسائل البلوري من بوليمرات azo هي polyacrylates تحتوي على نفس مجموعات azo الجانبية كما هو موضح في الشكل b2. توفر الفواصل مرونة وتسمح بحركة مجموعات mesogenic azo الاروماتية حول نفسها لتعيد التوجيه وتشكل طور سائل بلوري. بوليمرات مشتركة للسائل البلوري مع مجموعات جانبية حساسة للضوء وغير حساسة استخدمت أيضا في هذه الدراسات. تحتوي طرق الكتابة للخطوة الأولى لتوجيه فيلم السائل البلوري بواسطة مجال خارجي يتبعه تشعيع بضوء ليزر مستقطب في حالة السائل البلوري أو في الحالة الزجاجية. لقد لوحظ ان المحور الضوئي لبوليمر السائل البلوري المسبق التوجيه يتغير لاتجاه عمودي على اتجاه ضوء الليزر.

دراسة بعض البوليمرات المشتركة التي تحتوي على مجموعات azo ومجموعات mesogenic اخرى بينت ان اعادة التوجيه لمجموعات azobenzene تتأثر فعليا بمجموعات mesogenic المجاورة الغير حساسة للضوء اما فوق او تحت درجة حرارة تحول الزجاج [117, 123]. هذا بسبب الحركة المشتركة للمجموعات المتجاورة. اعادة التوجيه للسائل البلوري الغير chromophores يمكن ان يتم بواسطة تشعيع الليزر في الحالة السائلة للبوليمرات المشتركة او بواسطة حك السطح بقماش من النايلون [124, 125].



الشكل 8. تتابع الكتابة والمسح على بوليمر azo امورفس: (A) شعاع الكتابة يعمل (B) شعاع الكتابة مغلق، (C) شعاع المسح يعمل



على كل حال تمت الإفادة بان إعادة التوجيه لمجموعات azobenzene لم تتأثر بالمجموعات المتجاورة عندما يكون الفيلم عند درجة حرارة اقل من T_g . عرفت هذه الظاهرة باسم العنونة الجزيئية (molecular addressing) [117]. الدليل العملي في البحوث العلمية الحديثة تقترح ان إعادة التوجيه من المحتمل ان تحدث عند درجة حرارة اقل من T_g أيضا [123-126].

كل السوائل البلورية من بوليمرات azo تمتلك درجات تحول زجاجي اعلى قليلا من درجة حرارة الغرفة بسبب الحاجة إلى المرونة. بالأساس، كلما كانت درجة حرارة تحول الزجاج للبوليمر اعلى ، كلما كان استقرار الكتابة اكبر عند درجة حرارة الغرفة عندما تكون هذه اقل بكثير من درجات حرارة تحول الزجاج [127, 128]. هذا يمكن ان نراه بوضوح بإجراء تجربة التوجيه عند درجات حرارة مختلفة لسلسلة من البوليمرات مع درجات حرارة تحول زجاج مختلفة [126].

تم تصنيع بعض بوليمرات azo الامورفس بدرجات حرارة تحول عالية واختبرت حديثا لعمليات التخزين الضوئية العكسية [127-129]. يمكن الحصول على درجات حرارة تحول زجاج عالية باستخدام فواصل قصيرة او بدون فواصل بين السلسلة الرئيسية ومجموعة azo الجانبية. هذا أدى إلى زيادة كبيرة في استقرار مواد الكتابة. وعليه فقد اثبت ان السائل البلوري ليس شرط ضروريا للمادة لكي تعرض خواص تخزين ضوئية عكسية. الكتابة باستخدام ضوء ليزر مستقطب بطول موجي يعادل حزمة الامتصاص لمجموعة azo يمكن ان تتم عند درجة حرارة الغرفة في الحالة الزجاجية. يمكن مراقبة الانكسار المزدوج بواسطة شعاع ضوئي طوله الموجي بعيد عن منطقة امتصاص بوليمر azo. المعلومات المكتوبة يمكن ان تسمح اما بتسخين البوليمر اعلى من درجة حرارة تحول الزجاج أو بواسطة التشعيع بضوء ذو استقطاب دائري. الشكل 8 يوضح عملية تتابع كتابة ومسح تم الحصول عليها بقياس الانكسار المزدوج المستحث لنفاذ للعيينة الموضوعة بين مستقطبين متقاطعين [129]. الزمن اللازم للوصول لحالة التشبع تعتمد على معاملات قليلة مثل سمك العينة ونوع مجموعات azo. اقل زمن كان 10 ms تم الحصول عليه في مختبراتنا.

من الجدير الإشارة له ان انكسار مزدوج كبير نتج في بعض الحالات عندما كانت الكتابة على بوليمرات تحتوي على azo متبلور [65, 66, 110]. هذا من المحتمل ان يحدث بسبب تعرض mesogens الغير نشطة ضوئيا لإعادة توجيهه بتوافق مع azo mesogens [110, 130]. تأثير المشاركة تتأثر بقوة بنكدس mesogens. على الجانب الآخر، يزداد الزمن لعملية تخزين بشكل كبير لان الحركة المشتركة اقل بكثير من إعادة توجيهه النشطة بالتفاعل الكيميائي الضوئي لمجموعات azo.



الليزر المستحث لانكسار ضوئي مزدوج و dichroism هو نتيجة لاعادة التوجيه الجزيئي المستحث. الآلية المقترحة لليزر المستحث لظاهرة التوجيه ترتبط مع عمليات تزامر trans-cis-trans لمجموعات azo في البوليمرات. استخدمت انظمة بوليمر azo مختلفة لدراسة الآلية [117, 128]. تعريض مجموعة azo لضوء بطول موجي قريب من الامتصاص يستحدث عملية تزامر trans-cis للمجموعة. مجموعة azo سوف تكون خاملة للاثارة الكيميائية الضوئية بواسطة شعاع الليزر اذا كان اتجاهها عموديا على اتجاه الاستقطاب، لان معدل التحول الكيميائي الضوئي لـ trans-cis يمكن ان يوصف بالحد $I \cos^2(\varphi)$ ، بحيث ان I تتناسب طرديا مع شدة شعاع الليزر و φ هي الزاوية بين اتجاه azobenzene واتجاه استقطاب الليزر [128]. مع شعاع الليزر المستقطب والمجموعات موازية لاتجاه استقطاب شعاع الضوء فانها تمتلك اعلى احتمالية لعملية التزامر. التزامر cis-trans المثار حراريا يكون تلقائي ومجموعات trans azo يمكن ان تكون في أي اتجاه. لكن هذه المجموعات بمركبات موازية لاتجاه الاستقطاب للضوء القادم سوف تتعرض بشكل مستمر لعملية التزامر trans-cis-trans بينما مجموعات azo التي تكون عمودية على اتجاه شعاع الليزر المستقطب عند نهاية واحدة من عمليات تزامر cis-trans سوف تبقى في هذا الموقع، لانهم لا يمكن ان يعاد تنشيطها عندما $\cos^2(\varphi)=0$. الحالة النهائية للمادة هو الحالة مع زيادة في مجموعات azo العمودية على اتجاه الليزر المستقطب [127]. باستخدام ضوء ذو استقطاب دائري، فان ترتيب التوجيه يختل بسبب عمليات التزامر trans-cis-trans العشوائية.

ظاهرة الانكسار المزدوج المستحثة ضوئيا في بوليمرات azo تم دراستها في تطبيقات مثل الهولوجرافي المستقطب ومحزوزة حيود الانكسار المزدوج والمبدلات الضوئية [68, 110, 112, 113]. أفاد Dalton et al. بانكسار مزدوج كبير بالاستحثات الضوئي في البوليستر المحتوي على 19 red منتشر على السلسلة الجانبية [68, 69]. لقد شرحوا هذا كانه استرخاء للحالة المثارة لتزامر trans الى الحالة الأرضية للتزامر cis. هذه هي الحالة الوحيدة التي ذكرت في البحوث العلمية لتزامر cis مستقر نسبيا لنوع pseudo-stilbene مع مستبدلات azobenzene سحب – دفع [2]. يدعى الباحث بان تزامر cis تشكل ومنع من التحول لتزامر trans بدرجة عالية من التشابك. تم مناقشة تطبيقات عديدة مثل تصنيع قنوات موجات موجة ومركبات ضوئية متكاملة. يمكن التحكم باتجاه المحور الضوئي بواسطة تغير اتجاه شعاع الكتابة المستقطب، ومقدار الانكسار المزدوج بواسطة جرعة طاقة شعاع الكتابة، الخ. من الجدير ذكره على كل حال ان وجود تزامر cis غير ضروري لتشكيل قناة موجات موجة [79].



يمكن إنجاز الكتابة – المسح بشكل عكوسي لعدة مرات بدون إحداث تغييرات كبيرة. في حالة الكتابة بشعاع ليزر ذو طاقة كبيرة، حدث تبيض للعينة. هذا من المحتمل نتيجة لزيادة عدد مجموعات azo المتوجة على امتداد اتجاه انتشار الشعاع (أي عموديا على سطح الفيلم). هذه المجموعات لم تعد تشارك في امتصاص الضوء. يمكن التخلص من تأثير التبيض هذا بتسخين العينة لدرجة حرارة أعلى من Tg واستعادة عشوائية الاتجاه. وعليه فإن هذه عملية اضمحلال عكسية. الاضمحلال الغير عكسي اكثر تعقيدا، ويبدو انه يعتمد على الطاقة الكلية الممتصة عند نقطة معينة [129, 130]. دراسات سابقة كشفت بان معدل الاضمحلال الضوئي يرتبط عكسيا مع معدل التفاعل الحراري cis-trans [6]. كيمياء تفاعل الاضمحلال الضوئي لأصباغ azo في البوليمرات تم مراجعتها بواسطة Griffiths [132].

IV. الاستنتاج

منذ اكتشاف أصباغ azo في العام 1863، وجدت لها مجموعة كبيرة من الخواص. في السنوات الحديثة طورت تطبيقات جديدة لأصباغ azo مما زاد من استخداماتها على كونها أصباغ ملونة. بالارتباط مع بوليمرات مختلفة تم دراسة خواص اكثر لتطبيقات عملية كما جاء في هذه المراجعة العلمية. الدمج بين مجموعة من الخواص المميزة لبوليمرات azo تقدم إمكانيات لوظائف متعددة لهذه المواد وإمكانيات عملية للاستخدام المجالات الكهربائية والضوئية وفي تسجيل الصور.

وصفت بوليمرات azo في هذه المراجعة العلمية بانها تمثل مجال جديد للبوليمرات. ويأمل ان تساعد البحوث في المستقبل ان تجلب دراسات نظرية وتطبيقات عملية.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

2012-1-4

www.trgma.com