# تغيرات كبيرة في معامل الانكسار لأفلام بوليمر شفافة تحتوي على مجموعات إزالة ضوئي من مركب العضوي Diazo وAzido

# Large Photoinduced Refractive Index Changes of Transparent Polemer Films Containing Photoeliminable Diazo and Azido Groups

Seiichiro Murase and Kazuyuki Horie

**الخلاصة**

قمنا بقياس التغيرات في معامل الانكسار الناتجة عن استحثاث ضوئي لأفلام بوليمر تحتوي على العديد من المركبات، مثل مشتقات α-diazoketone ومشتقات azide وأخرى التي تحدث فقد في جزيئات النيتروجين خلال التشعيع الضوئي. أفلام PMMA تحتوي على 20 wt% من 2-diazo-1indanone (2DI) و-β azidostyrene (β-AS) أظهرت تغيرات كبيرة في معامل الانكسار بمقدار 0.015 خلال عملية التحلل الضوئي (photolysis)، مع الحفاظ على الشفافية على كامل مدى الطيف المرئي. الحقيقة هي ان التركيب الكيميائي للمكونات عند موقع α لمجموعة diazo وبالتالي تأثير الرنين لم يؤثر على التغيرات المستحثة ضوئيا في معامل الانكسار والذي يدل على مشاركة أساسية من تأثير إزالة جزيئات النيتروجين على تغيرات معامل الانكسار. مشتقات azide ما عدا لـ β-AS تبين تغيرات صغيرة في معامل الانكسار مرتبطة مع التركيب الكيميائي للنواتج الضوئية. مناقشة لتقدير الانكسار المولي ومشاركة تغيرات التركيب الإلكتروني وتغيرات في الكثافة على معامل الانكسار للأنظمة.

## مقدمة

حديثا، اتجهت الجهود البحثية نحو البوليمرات العضوية كمواد للعديد من المركبات الضوئية مثل التصوير الهولوجرافي والذاكرة الضوئية وموجهات الضوء وعناصر ضوئية أخرى للمزايا العديدة بالمقارنة مع المواد غير العضوية من ناحية عملية التصنيع والتكلفة المعقولة. للتحكم في الخواص الضوئية لأفلام البوليمر، قما باستخدام العديد من الطرق على سبيل المثال التأثيرات الضوئية الكهربية وتأُثيرات الانكسار الضوئي والتأثيرات الضوئية الغير خطية المستحثة في التعديل المؤقت في الخواص الضوئية لأفلام البوليمر. على الجانب الأخر تفاعل كيميائي ضوئي في البوليمر يعمل على تغير العديد من الخواص مثل قابلية الذوبان والامتصاص ومعامل الانكسار وهذه التعديلات ليست مؤقتة. تعديل معامل الانكسار المستحث بالتفاعل الكيميائي الضوئي يبقى بعد الإشعاع. لذلك فان التفاعل الكيميائي الضوئي المستحث لتغيرات في معامل الانكسار يمكن ان تستخدم لعمل نماذج من تغيرات معامل الانكسار في فيلم البوليمر.

نحن نعلم نوعين من التفاعلات الكيمائية الضوئية، منها العكسية والغير عكسية. عملية الايزوميرية الضوئية هي عملية عكسية ويمكن استخدامها في تسجيل الكتابة والقراءة والمسح (WRE) وفي أجهزة المبدلات (switching devices) [1-7]. المكونات المستخدمة في عملية الايزومير الضوئية هي مشتقات azoben-zene، spirobenzopyran وdiarylethene. عملية البلمرة الضوئية والقفل الضوئي (photolocking) والإزالة الضوئية (photoelimination) هي تفاعلات غير عكسية ويمكن ان تستخدم ذاكرة القراءة الهولوجرافية، وموجهات الموجة والعدسات الميكروية وعناصر ضوئية أخرى [8-12]. لهذه التطبيقات يحدث تغيرات كبيرة في معامل الانكسار في أفلام البوليمر المفضلة. الشفافية في مدى الطيف المرئي مهمة جدا. لان العلاقة بين طيف معامل الانكسار وطيف الامتصاص موضح في تحويل Kramers-Kronig [7] إلا انه من الصعب ملاحظة التغيرات الكبيرة في معامل الانكسار والشفافية في مدى واسع من الطيف المرئي في نفس الوقت. ولهذا ربما سنقوم بعمل توازن بين هذين العاملين.

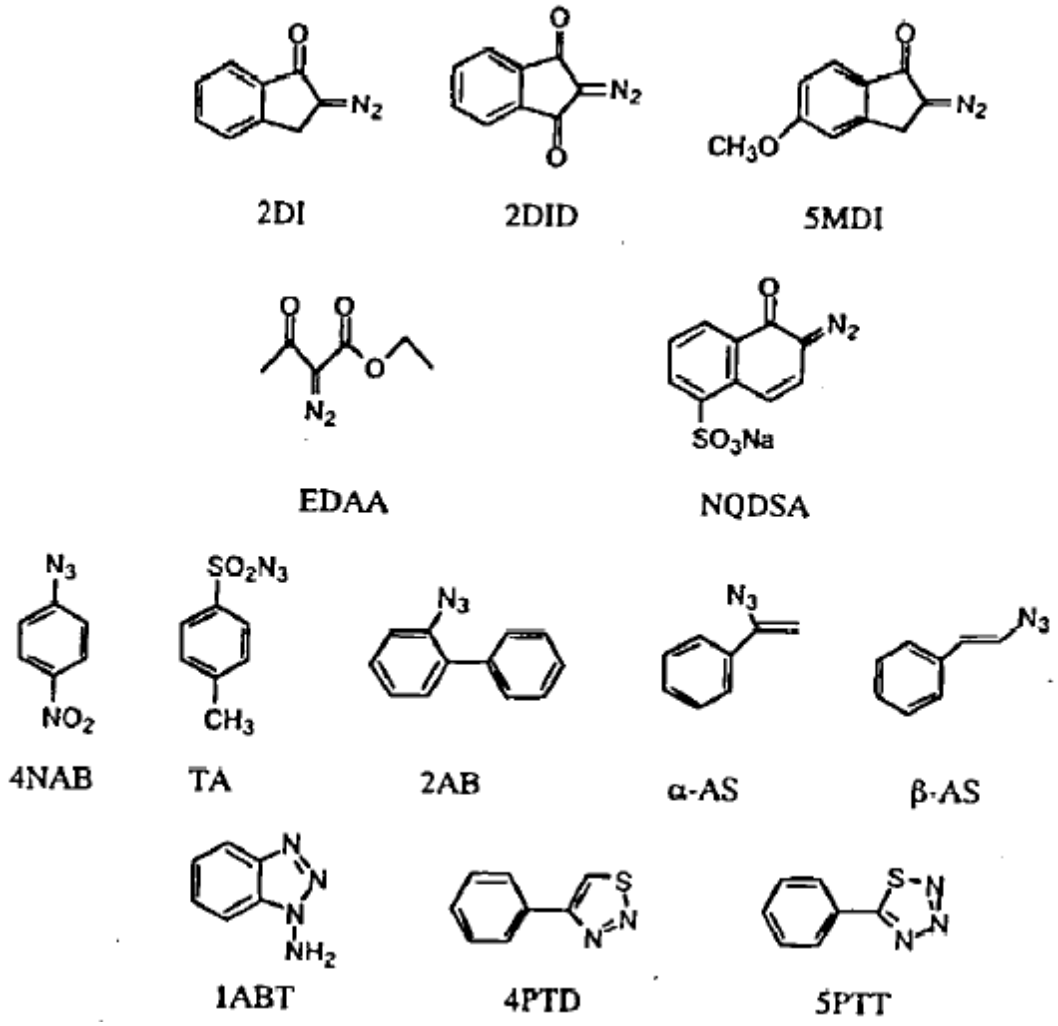
التغيرات في معامل الانكسار المستحثة ضوئية في أفلام البوليمر المطعمة بالعديد من المواد الفوتوكروميك تم الإشارة لها من قبل العديد من الباحثين. حصل Tanio وIrie [3] على تغير في معامل الانكسار بمقدار $10^{-3}$ بعملية الايزوميرية في بعض diarylethenes. ولاحظ Natansohn et al [2] تغيرات كبيرة في معامل الانكسار بمقدار $10^{-2}$ بواسطة عملية الايزوميرية لإلكترون التطعيم-الاستقبال المستبدل في مجموعات

azobenzene. على كل حال عدد من الاصباغ الفوتوكروميك تمتلك حزم امتصاص في منطقة الطيف المرئي بعد عملية التشعيع الضوئي.

لقد حصلنا حتى الان على تغيرات كبيرة في معامل الانكسار من 0.01 و 0.037 عند طول موجي 633nm بواسطة عملية الايزومرية الضوئية لمشتقات norbornadiene [13] وعملية dimerization الضوئية لفيلم poly(vinyl cinnamate) (PVCm) [14]، على التوالي، مع الحفاظ على الشفافية خلال كل منطقة الضوء المرئي. افاد Beeson et al [15] بتغيرات كبيرة في معامل الانكسار بمقدار 0.026 بواسطة عملية التبيض الضوئي (photobleaching) لـ (4-N,N-dimethylaminophenyl)-N-phenyl nitrone مطعم في فيلم (PMMA). هذه التغيرات الكبيرة في معامل الانكسار هي نتيجة للفقد في قرين π بواسطة التفاعل الضوئي المؤدي إلى تغيرات كبيرة تغير الموضع الإلكتروني. هذه قيم كبيرة جدا للتغيرات في معامل الانكسار عند أطوال موجية بعيدة عن منطقة الرنين. ولهذا فان التغيرات في معامل الانكسار والشفافية قد تكون منافسة إلى حد كبير.

لملاحظة أنية للتغير في معامل الانكسار والشفافية، فان الإزالة الضوئية لجزيئات مثل النيتروجين وثاني أكسيد الكربون تكون مهمة جدا. من المعروف جيدا ان مشتقات α-diazoketone وazide تم دراستها واستخدامها كمقاوم ضوئي (photoresists) موجب ومقاوم ضوئي سالب على التوالي عندما السابق ذكره يتحول بتفاعل كيميائي ضوئي إلى أحماض كاربوكسيلية والمركب الأخر يولد nitrenes ليتشابك مع سلسلة البوليمر [16,17]. من الممكن ان تسبب الإزالة الضوئية ليس فقط فقد في قرين π ولكن أيضا فقد في جزيئات الإزالة. هذا الفقد يؤدي إلى نقصان في كلا من الانكسار المولاري وكثافة فيلم البوليمر وبالتالي يتوقع ان يتناقص معامل انكسار لفيلم البوليمر بشكل متزايد.

في هذه الدارسة قمنا بقياس التغيرات في معامل الانكسار المستحث ضوئيا في أفلام البوليمر المحتوية على مركبات نشطة ضوئيا مثل α-diazoketone ومشتقات azide ومركبات أخرى التي تحدث فقد في جزيئات النيتروجين بواسطة التشعيع الضوئي




**الشكل 1.** التركيب الكيميائي لمجموعات الإزالة الضوئية، مشتقات α-diazoketone ومشتقات azide ومركبات أخرى.

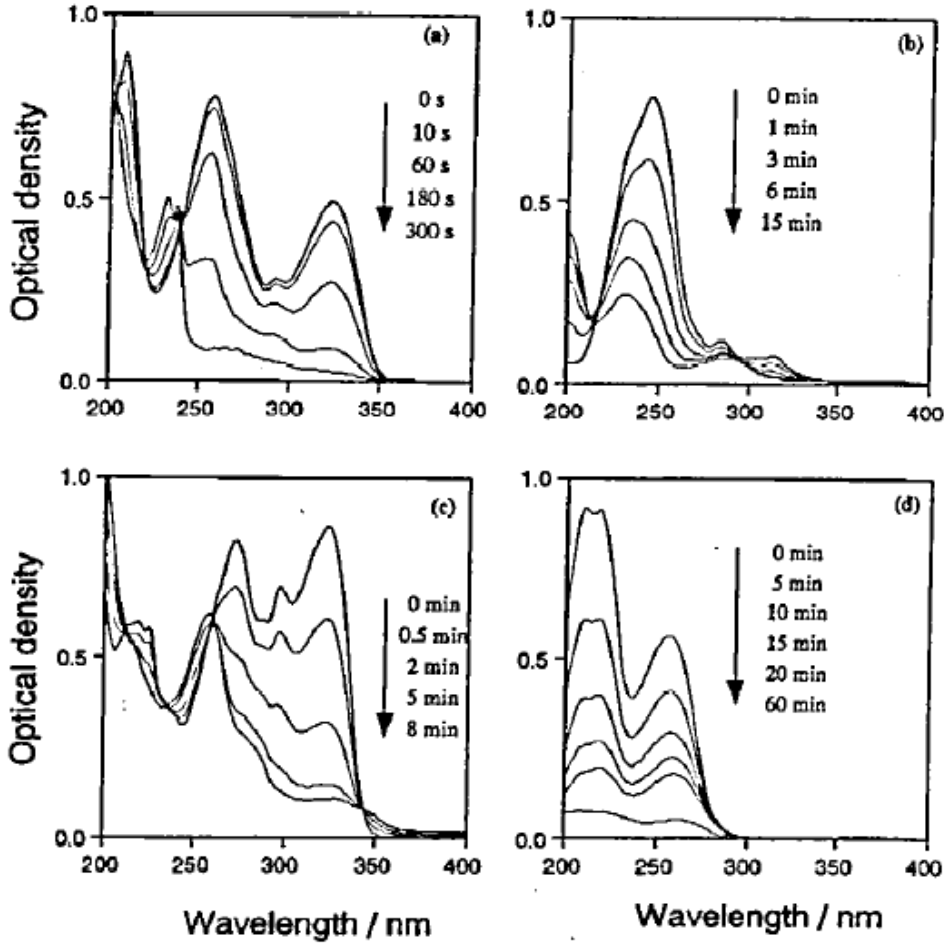
كما إننا قمنا بدراسة العلاقة بين التغيرات في معامل الانكسار والتركيب الجزيئي باستخدام الانكسار المولي كمعامل يوصل معامل الانكسار والتركيب الجزيئي.

## الجزء العملي

**المواد.** استخدمنا α-diazoketones وazides ومركبات أخرى كمواد نشطة ضوئيا. 2-Diazo-1-indanone (2DI) [18]، 2-diazo-1,3-indanedionw (2DID) [19]، 5-methoxy-1-in-danone (5MDI) [20]، ethl diazoacetoacetate (EDAA)، 1,2-naphthoquinone-2-diazide-5-sulfonic acid sodium salt (NQDSA) كمشتقات α-diazoketone و4-nitro-1-azidobenzene (4NAB) [21]، tosyl azide (TA)، 2-azidobiphenyl (2AB)، α-azidostyrene (α-AS)، β-azidostyrene (β-AS) كمشتقات azide، و1-aminobenzotriazole (1ABT) [22]، 4-phenl-1,2,3-thiadiazole (4PTD) [23]، و5-phenyl-1,2,3,4-thiatriazole (24) [24] تم توليفها (synthesized) كما هو موضح في بحوث سابقة ما عدا لـ EDAA وNQDSA. تم الحصول على EDAA وNQDSA تجاريا. التراكيب الكيميائية موضحة في الشكل 1. كمواد بوليمر استخدمنا المتوفر تجاريا PMMA بعد الترسيب. مركبات Diazo غير مستقرة حراريا وتتحلل عند درجة حرارة الغرفة. على كل حال مركبات diazo مع مجموعة carbonyl عند الموقع α لمجموعة diazo مستقرة ولا تتحلل في درجة حرارة الغرفة. مركبات Azido أيضا مستقرة بالأخص لـ phenylazides. مركبات Diazo تمتلك حاصل إنتاج عالي (ϕ ) على التحلل الضوئي. قمنا بقياس ϕ على التحلل الضوئي لمشتقات α-diazoketone في أفلام PMMA وتم الحصول على قيم عالية بـ 0.61 (2DI)، و0.96 (2DID)، و0.79 (EDAA) عند درجة حرارة الغرفة.

قياسات طيف الامتصاص ومعامل الانكسار. اجري التفاعل الضوئي باستخدام مصباح زئبق عند ضغط عالي بقدرة 450 W مع فلاتر مناسبة. طيف الامتصاص للمركبات النشطة ضوئيا قبل وبعد التعرض للتشعيع الضوئي تم قياسه في محاليل acetonitrile. معاملات الانكسار لأفلام البوليمر تم قياسها باستخدام طريقة الخط m (m-line method) [7,25]. الشعاع المستخدم كمجس لقياسات معامل الانكسار هو ليزر He-Ne (LSTP-1010, Research Electro Optics). أفلام لقياسات معامل الانكسار بسمك 3 μm تم تحضيرها باستخدام طريقة barcoater [7] من محاليل 10 wt% تقريبا من PMMA تحتوي على مركبات نشطة ضوئيا مع أوزان مختلفة لـ PMMA فيmethylene chloride على أرضيات من fused silica. قمنا بقياس معاملات الانكسار لأفلام البوليمر المحتوية على مركبات نشطة ضوئيا قبل وبعد التشعيع الضوئي في نمط TE عند 632.8 nm. كما قمنا بقياس معاملات الانكسار على استقطاب TM لبعض

العينات، ولكن وجد اختلاف صغير جدا ($n_{TM}$ اكبر من $n_{TE}$ بمقدار 0.0005) في فيلم PMMA قبل وبعد التشعيع الضوئي.




**الشكل 2.** طيف الامتصاص لمشتقات α-diazoketone في محاليل acetonitrile قبل وبعد التشعيع الضوئي: (a) 2DI في محلول $5\times10^{-5}$ mol/L، (b) 2DID في محلول $1.4\times10^{-5}$ mol/L، (c) 5MDI في محلول $5.0\times10^{-5}$ mol/L، (d) EDAA في محلول $5.0\times10^{-5}$ mol/L. تبين الأسهم اتجاه التغير خلال التشعيع الضوئي. مرات التشعيع الضوئي موضحة بجانب الأسهم.

قياسات NMR للنواتج الضوئية. تم الحصول على النواتج بالتحليل الضوئي لـ 2DI و2DID والتي تم تعريفها بطيف NMR. أجريت التفاعلات الضوئية كمحاليل في methyl trimethyl acetate (MTA)

لان التركيب الكيميائي لـ MTA مشابه لـ PMMA. بعد التفاعل الضوئي، محاليل MTA تبخرت، والمتبقي تم تجفيفه تحت ضغط منخفض، وطيف NMR تم قياسه.

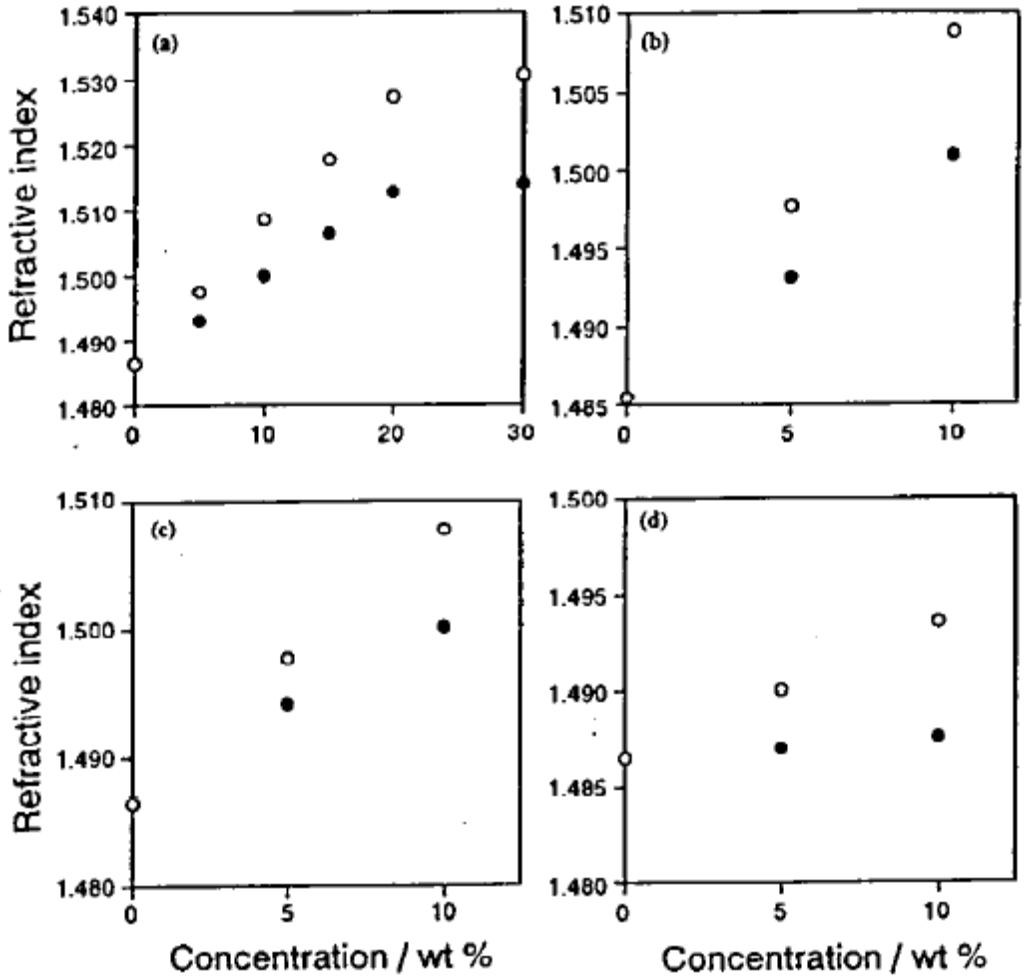
قياسات الكثافة للأفلام. كثافات أفلام PMMA تحتوي على 2DI و2DID قبل وبعد التفاعل الضوئي تم تحديده باستخدام طريقة الطفو float method. كثافة المحلول الخليط لـ cyclohexane و carbon tetrachloride موضحة في المعادلة (1) [25]، حيث ان $\rho^{25}$ هي كثافة الخليط

$$\rho^{25} = 0.32732 \times 10^{-8}C^4 - 0.24564 \times 10^{-6}C^3 + 3.5653 \times 10^{-5}C^2 + 0.37169 \times 10^{-2}C + 0.77387 \quad (1)$$

عند درجة حرارة $25^oC$ و C هي وزن جزء carbon tetrachloride في المحلول الخليط. PMMA ليست مذاب في أي من المحلولين أو في المحلول الخليط. يمكننا قياس كثافة أفلام البوليمر بتغير نسبة الخلط لهذين المحلولين.

**النتائج والمناقشة**

**تغيرات في معامل الانكسار مستحثة ضوئيا لأفلام PMMA مع مشتقات α-diazoketone.** التغيرات في طيف الامتصاص لـ 2DI, 2DID, 5MDI, EDAA قبل وبعد التشعيع الضوئي موضحة في الشكل 2. يمتلك 2DI قمم امتصاص قوية عند 325nm ($\varepsilon=1\times10^4$ L $cm^{-1}$ $mol^{-1}$) وعند 255 nm ( $\varepsilon=1.6\times10^4$ L $cm^{-1}$ $mol^{-1}$)، وبعد التشعيع بأشعة فوق بنفسجية تناقصت قمم الامتصاص بالكامل. لوحظت نقطة Isosbectic عند 240 nm. مصحوبة بتناقص في الامتصاص وتناقص في معاملات انكسار أفلام PMMA المطعمة. الشكل a3 يوضح العلاقة بين أوزان أجزاء من 2DI في أفلام PMMA ومعاملات الانكسار قبل وبعد التشعيع الضوئي.




**الشكل 3.** معاملات انكسار أفلام PMMA المحتوية على أوزان أجزاء مختلفة من مشتقات α-diazoketone قبل (الدوائر المفتوحة) وبعد 30 دقيقة من التشعيع الضوئي (الدوائر الداكنة: (a) 2DI، (b) 2DID، (c) 5MDI، (d) EDAA.

حتى 20 wt % تطعيم، معاملات الانكسار لأفلام PMMA في نسبة إلى أوزان أجزاء من 2DI في PMMA. على كل حال معامل انكسار فيلم PMMA المطعم بـ 30 wt% بـ 2DI لم يعد يظهر علاقة خطية لوزن الجزء بسبب التبلور الجزئي المتسحث بالتراكم الميكروسكوبي لجزيئات 2DI في فيلم PMMA. في النهاية لقد حصلنا على تغيرات كبيرة في معامل الانكسار 0.015- بالتشعيع الضوئي لفيلم PMMA مطعم بـ 20 wt % بـ 2DI. هذا مقدار كبير للتغير في معامل الانكسار المستحث بتفاعل كيميائي

ضوئي في منطقة الطول الموجي الغير رنيني وكافية لعمل قناة توجيه موجي. يمتلك 2DID قمة امتصاص قوية عند 245 nm ($\varepsilon=4.2\times10^{4}$ L $cm^{-1}$ $mol^{-1}$)، وبعد التشعيع حدث تناقص كبير في قمة الامتصاص كما في حالة 2DI.

بالرغم من ان قمة الطول الموجي اصغر بكثير من تلك لـ 2DI، الا ان شدة القمة اكبر بكثير. معاملات الانكسار لأفلام PMMA المطعمة بـ 2DID قبل وبعد التشعيع الضوئي (الشكل b3) هي تقريبا نفسها في 2DI. التغيرات في معامل الانكسار هي بالطبع تساوي تلك لـ 2DI. يمتلك 5MDI مجموعة methoxy عند موضع para لمجموعة carbonyl على حلقة البنزين وتمتلك حزم امتصاص اكثر شدة عند 325 nm (الشكل c2) من 2DI. معاملات الانكسار لأفلام PMMA المطعمة أيضا اكبر من تلك 2DI. وعلى كل حال تغيرات معامل الانكسار (الشكل c3) هي تقريبا مساوية لـ أو اقل من تلك لـ 2DI. لا يمتلك EDAA حلقات اروماتيك (aromatic ring) وحزم الامتصاص عند منطقة أطوال موجية اصغر بكثير (الشكل d2)، ولكن تعطي تغيرات كبيرة في معامل الانكسار في أفلام PMMA (الشكل d3). هذه تقترح ان المواد المستبدلة (مجموعات carbonyl عند α-position الخ) لا تؤثر على معاملات الانكسار وتغيرات معامل الانكسار. المقارنة في تغيرات معامل الانكسار لمشتقات α-diazoketone في أفلام PMMA ملخصة في الجدول 1. يمكننا ان نرى ان تغيرات معامل الانكسار لا تتأثر كثيرا بالمواد المستبدلة. مشتقات though naphthoquinonediazide (NQDSA) يمتلك نظام قرين π طويل ويفقد خلال التفاعل الضوئي، تغير معامل الانكسار ليس كبيرا بالمقارنة مع تلك المشتقات α-diazoketone الأخرى. من هذه النتائج، نقترح ان الفقد في جزيئات النيتروجين تساهم بشكل أساسي في التغيرات في معامل انكسار مشتقات α-diazoketone.

**جدول 1.** معاملات الانكسار وتغيرات معامل الانكسار لأفلام الـ PMMA المحتوية على مشتقات α-diazoketone مختلفة قبل وبعد التشعيع الضوئي (عند طول موجي 633 nm في النمط TE)

| | 5 wt % | | | 10 wt % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $n_b$ | $n_a$ | $-\Delta n$ | $n_b$ | $n_a$ | $-\Delta n$ |
| PMMA | 1.4865 | | | | | |
| 2DI/PMMA | 1.4976 | 1.4932 | 0.0044 | 1.5088 | 1.4999 | 0.0089 |
| 2DID/PMMA | 1.4978 | 1.4932 | 0.0046 | 1.5089 | 1.501 | 0.0078 |
| 5MDI/PMMA | 1.4987 | 1.4949 | 0.0038 | 1.5078 | 1.5002 | 0.0076 |
| EDAA/PMMA | 1.4900 | 1.4870 | 0.0030 | 1.4935 | 1.4876 | 0.0059 |
| NQDSA/PHEMA[b] | 1.5164 | 1.5109 | 0.0055 | | | |

تقدير الانكسارات المولية لـ 2DI و2DID. نحن ادخلنا الانكسار المولي كمعامل لربط خاصيتين هما، معامل الانكسار للجزيء وتركيبه الكيميائي. الانكسار المولي يصف بمعادلة لورنتز-لورنتز، المعادلة (2) [27]. حيث R هي الانكسار المولي، وn معامل الانكسار.

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

وV الحجم المولي، وM الكتلة المولية وρ هي الكثافة. لحساب الانكسارات المولية لمصفوفة البوليمر المطعمة، نقوم بتعريف متوسط الانكسار المولي $\bar{R}$ الموضح في المعادلة (3) [28]، حيث $\bar{R}$ هي متوسط الانكسار المولي

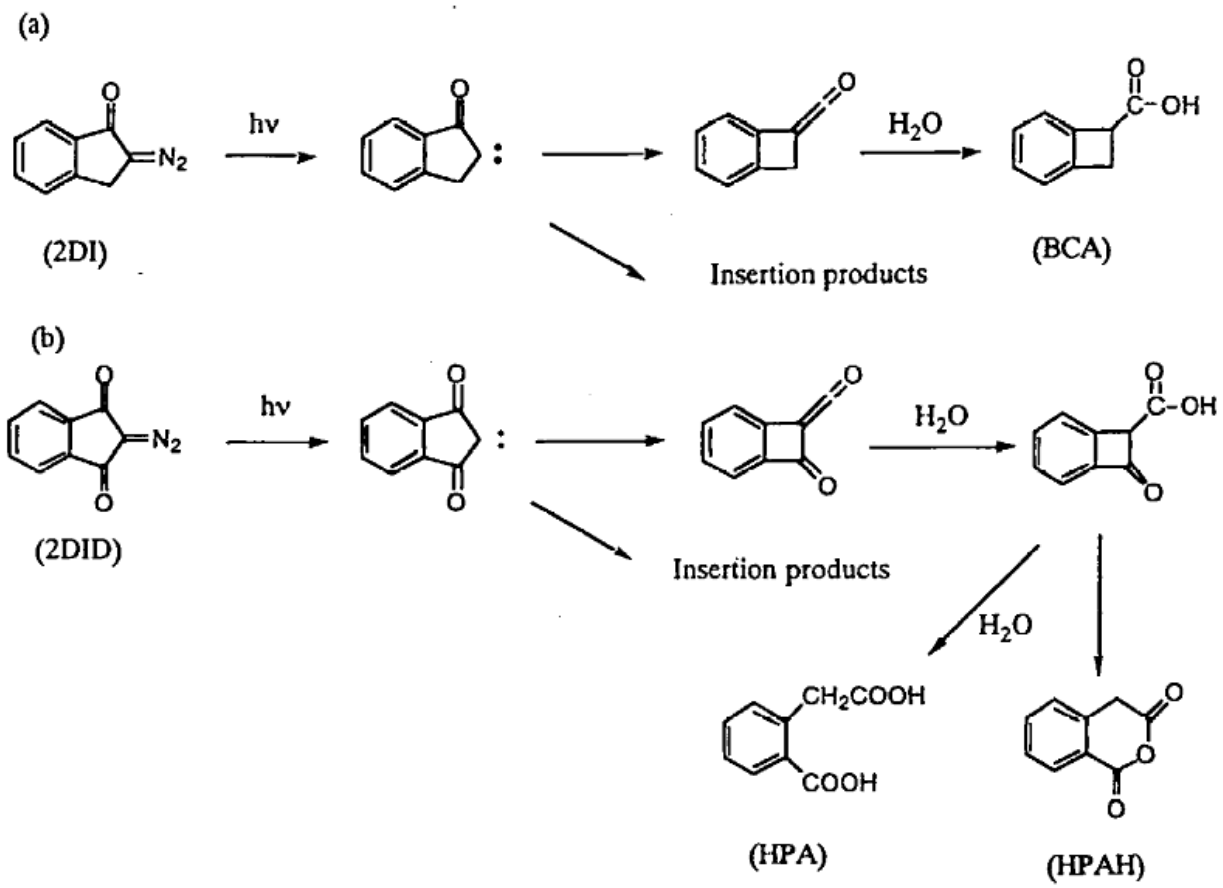
$$\bar{R} = x\, R_A + (1 - x)\, R_B \qquad (3)$$

وx، جزء المول من الجزيء A في فيلم البوليمر B المعطي في مولات قاعدة البوليمر. $\bar{R}$ يمكن أيضا ان توصف باستخدام معادلة لورنتز-لورنتز مع متوسط الكتلة المولية وكثافة فيلم البوليمر.

كما في المعادلة 2، الانكسار المولي للمركب يحدد بواسطة معامل الانكسار والحجم المولي للمركب. بصفة عامة الانكسارات المولية للمركبات التي لا تمتلك تركيب رنيني في الجزيء توصف من خلال جمع الانكسارات الذرية. على كل حال الانكسارات المولية للمركبات التي تمتلك تركيب رنيني (على سبيل المثال الاقتران π) توصف بجمع الانكسارات الذرية ومشاركات تأثيرات الرنين. في حالة التفاعلات الضوئية، مثل photoisomerization، حيث الكتلة المولية كثافة فيلم البوليمر لا تتغير بعد التفاعل الضوئي، لذا فان

تغيرات معامل الانكسار ترتبط فقط مع تغيرات الانكسار المولي. في الحالات الاخرى من عملية photodimerization وphotoelimination (الازالة الضوئية)، فان تغيرات معامل الانكسار ترتبط ليس فقط مع تغيرات الانكسار المولي ولكن مع التغيرات في الكثافة و/أو الكتلة المولية.

لقد قمنا بتقدير الانكسارات المولية لـ 2DI و2DID. لهذا التقدير، تم قياس النواتج خلال عملية التحلل الضوئي لـ 2DI و2DID في افلام PMMA وكثافة التطعيم في افلام PMMA. مخططات التحلل الضوئي والنواتج موضحة في الشكل 4. وكما هو معروف بشكل جيد، فان مشتقات α-diazoketone تحرر جزيئات النيتروجين وتنتج carbine خلال التحلل الضوئي وتشكل بعد ذلك ketene بواسطة إعادة ترتيب Wolff لإنتاج حمض كاربوكسيل بإضافة الماء [16]. بعد التحلل الضوئي في MTA، وجد 2DI مع NMR لتكوين حمض benzocyclobutene-1carboxylic (BCA) ونواتج إقحام أخرى بنسبة 25:75.




**الشكل 4.** مخطط التفاعل الضوئي والنواتج الضوئية لـ 2DI (a) و2DID (b) في محاليل MTA.

**الجدول 2** كثافة فيلم PMMA وأفلام PMMA المحتوية على 5wt% من 2DI او 2DID قبل وبعد التشعيع الضوئي

| | density (g/cm³) | |
|---|---|---|
| | before irradiation | after irradiation |
| PMMA | 1.189 | |
| 2DI/PMMA | 1.204 | 1.201 |
| 2DID/PMMA | 1.205 | 1.208 |

**الجدول 3.** الانكسارات المولية وتغيرات الانكسار المولية لـ 2DI و2DID قبل وبعد التشعيع الضوئي

| | 2DI | 2DID |
|---|---|---|
| $R$ before irradiation (cm³/mol) | 48.29 | 47.57 |
| $R$ after irradiation (cm³/mol) | 37.97 | 36.44 |
| $-\Delta R$ (cm³/mol) | 10.31 | 11.14 |

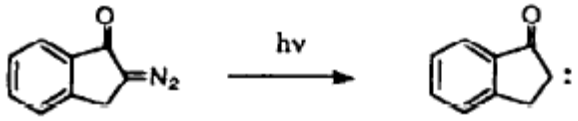
هذا متفق بشكل جيد مع القيم في المرجع [29]. تكون 2DID في MTA homophthalic acid (HPA)، وhomophthalic anhydride (HPAH)، ومنتجات أخرى تشمل نواتج الإقحام بنسبة 20:50:30. التحلل الضوئي لـ 2DID ينتج منتجات اكثر مع اضافة الماء من 2DI. هذا من الممكن ان يكون اكثر او اقل مأثرا على التغيرات في معامل الانكسار لان الفرق في مقدار اضافة الماء والذي معامل انكساره كبير جدا. يوضح الجدول 2 كثافة افلام PMMA المطعمة بـ 5 wt% من 2DI أو 2DID قبل وبعد التشعيع الضوئي. تتناقص كثافة 2DI/PMMA بعد التحلل الضوئي بسبب فقدان جزيئات النيتروجين. على الجانب الاخر تزداد كثافة 2DID/PMMA بمقدار طفيف. هذا من الممكن ان يكون بسبب مقدار الماء المضاف خلال عملية التحلل الضوئي التي تعمل على زيادة الكتلة المولية لـ 2DID وبالتالي كثافة فيلم البوليمر. هذه التغيرات في الكثافة يمكن أيضا ان تؤثر على التغيرات في معامل الانكسار لأفلام البوليمر المطعمة.

باستخدام هذه النتائج مع بعض مع المعادلة 2 والمعادلة 3 قمنا بحساب الانكسارات المولية لـ 2DI و2DID قبل وبعد التحلل الضوئي. كما هو موضح في الجدول 3، الانكسارات المولية لـ 2DI و2DID تتناقص بشكل واضح بعد التحلل الضوئي. لقد حصلنا على التغيرات في الانكسار المولي

**الجدول 4.** تغيرات الانكسار المولي وتغيرات الانكسار النوعي لمشتقات α-diazoketone خلال الإزالة الضوئية لجزيئات النيتروجين.

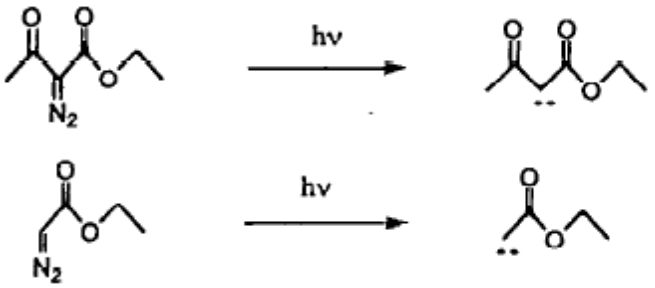
| | 2DI | 2DID | EDAA | EDA | PVCm |
|---|---|---|---|---|---|
| $-\Delta R$ (cm³/mol) | 10.31 | 11.34 | | | 5.19 |
| $-\Delta R_e$ (cm³/mol) | 11.23 | 10.65 | 9.33 | 8.55 | |
| $-\Delta r_e \times 10^2$(cm³/g) | 2.06 | 2.02 | 1.85 | 1.73 | 2.98[a] |

(ΔR) لـ 10.31- و$cm^3/mol$ 11.14- لـ 2DI و2DID على التوالي. حديثا حصلنا على تغيرات معامل انكسار كبيرة بمقدار 0.037- بواسطة عملية photodimerization لفيلم (poly(vinylcinnamate حيث ΔR كانت $cm^3/mol$ 5.19- [14]. بالمقارنة مع هذه النتيجة، من الجدير ملاحظة ان 2DI و2DID تستحث تغيرات كبيرة في الانكسار المولي خلال التحلل الضوئي، والذي يؤدي إلى تغيرات كبيرة في معاملات الانكسار. تغيرات المعامل المولي لإزالة جزيئات النيتروجين فقط (ΔR) لـ 2DI (المعادلة 4)



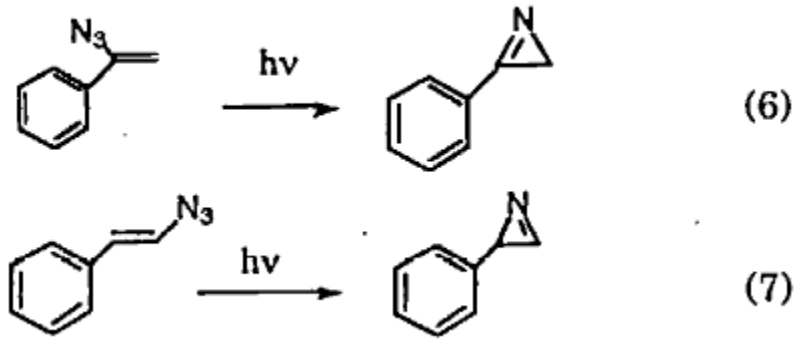

(4)

و2DID تم تقديرها أيضا بافتراض ان الـ carbenes هو الناتج الضوئي فقط. الانكسارات المولية المقابلة لـ carbenes تم حسابها بواسطة جمع الانكسارات الذرية. لقد حصلنا على $\Delta R_e$=-11.23 و 10.65- $cm^3/mol$ لـ 2DI و2DID (الجدول 4). هذه تقريبا نفس القيم لـ ΔR. كما قمنا بحساب الانكسارات المولية لمشتقات α-diazoketone التي لا تمتلك حلقات اروماتية (aromatic). تبين EDAA وEDA تغيرات كبيرة في الانكسار المولي (ΔRe) بمقدار 9.33- و$cm^3/mol$ 8.55- على التوالي، خلال فقدان جزيئات النيتروجين (المعادلة 5). هذا يشير إلى ان الفقد في جزيئات النيتروجين تساهم بقوة للتغيرات في الانكسار المولي والمستبدلات لها تأثير قليل على قيم ΔR و$\Delta R_e$. هذا اتفاق جيد مع حقيقة ان تغيرات معامل الانكسار لم تتأثر مع المستبدلات كما ذكر مسبقا.

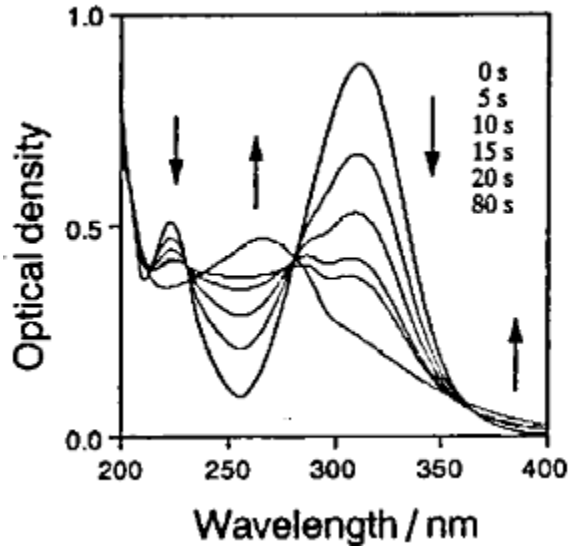



أفلام PMMA تحتوي على Azide وTriazol Analogues. مشتقات azide تحرر أيضا جزيئات النيتروجين خلال عملية التحلل الضوئي، كما تفعل مشتقات α-diazoketone، ومن ثم تشكل nitrene الذي يستحث العديد من التفاعلات الكيميائية، بشكل رئيسي احقام في رابطة C-H. مركبات aromatic azides مركبات مستقرة وتتسبب في فقدان جزيء نيتروجين وقرين-π من مجموعة azido إلى حلقة بنزين. هذا يقترح ان نتوقع تغيرات كبيرة في معامل الانكسار نتيجة لعملية التحلل الضوئي لمركبات azide. وعلى كل حال فيلم PMMA المحتوي على 5 wt% من 4NAB يبين تغيرات قليلة جدا في معامل الانكسار اقل من $10^{-3}$ بعملية التشعيع الضوئي. في حالة الـ azides الاخرى، TA و2AB حصلنا على تغيرات قليلة في معامل الانكسار (0.0007- و0.0008+ لـ 5 wt% من TA و2AB في أفلام PMMA على التوالي). هذا يمكن ان يفسر على النحو التالي: خلال عملية التحلل الضوئي، مشتقات azide في فيلم PMMA تحرر جزيئات النيتروجين، وقرين-π من مجموعة azido إلى حلقة بنزين. حتى الأن، العملية هي نفسها لحالة مشتقات α-diazoketone، لذلك يجب ان تتناقص معاملات الانكسار لأفلام البوليمر بشكل ملحوظ. على كل حال النواتج خلال علمية التحلل الضوئي لـ azides ليست نفس تلك التي في مشتقات α-diazoketone. حيث يتشكل amine باقحام nitrene في رابطة C-H. يمكن للـ amine ان يعمل على زيادة معامل انكسار فيلم البوليمر بعد التشعيع الضوئي. وفي النهاية هذه التأثيرات على التغيرات في معامل الانكسار تلقى بعضها البعض وتؤدي إلى عدم حدوث أي تغيرات تقريبا في معامل انكسار فيلم البوليمر. كل التوجهات نحو azides تم التحقق منها من خلال سلوك طيف امتصاصها. على سبيل المثال، يوضح 4NAB قمة امتصاص شديدة عند 310 nm تتناقص خلال التشعيع الضوئي كما هو موضح في الشكل 5. على نحو لا يشبه مشتقات α-diazoketone، قمم 4NAB لا تختفي تماما وعلاوة على ذلك تظهر قمم امتصاص جديدة تعود للنواتج الضوئية. للتلخيص، الامتصاص لـ azides لا يتغير بما فيه الكفاية ليؤثر على التغير في معامل الانكسار عند 633 nm، بعيدا عن قمة الامتصاص. هذا يمكن ان يفسر بواسطة تحويل Kramers-Kronig [7].

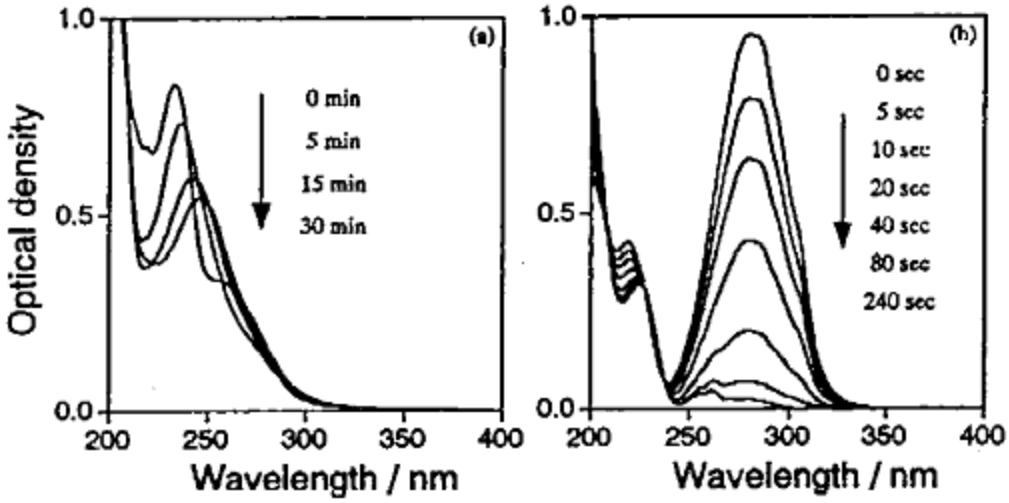
كلا من α-azidostyrene (α-AS) β-azidostrene (β-AS) هي vinyl azides ومعروف عنها إنها لا تنتج amine خلال التحلل الضوئي كما هو موضح في المعادلتين 6 و7 [30,31].



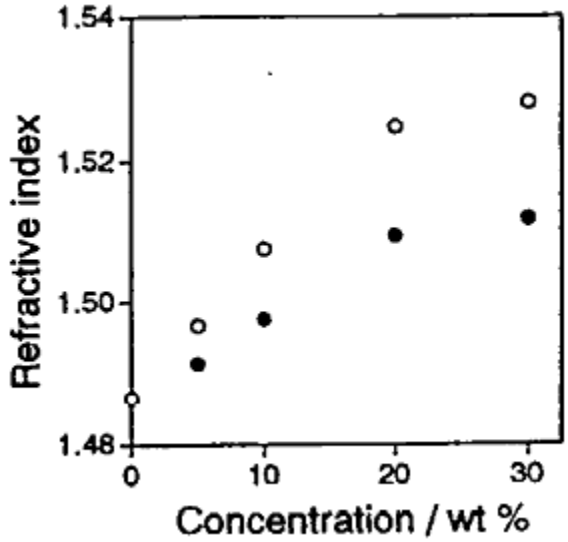

التغيرات في طيف امتصاص α-AS وβ-AS قبل وبعد التشعيع الضوئي موضحة في الشكل 6. يمكننا ان نرى اختلافات كبيرة في هذين الطيفين. يمتلك β-AS قمة امتصاص شديدة عند 280 nm ( $\varepsilon=2.7\times10^{4}$ L $cm^{-1}$ $mol^{-1}$) ويتناقص الامتصاص بالكامل بعد التشعيع.




**الشكل 5.** طيف الامتصاص لـ 4NAB في $5.0\times10^{-5}$ mol/L من محلول acetonitrile قبل وبعد التشعيع الضوئي. الأسهم تبين اتجاه التغير خلال التشعيع الضوئي. زمن التشعيع الضوئي موضح بجوار الأسهم.




**الشكل 6.** طيف الامتصاص لـ α-AS وβ-AS في محاليل acetonitrile قبل وبعد التشعيع الضوئي (a)-α AS في محلول $5.9\times10^{-5}$mol/L، (b) β-AS في محلول $3.5\times10^{-5}$mol/L. الأسهم تبين اتجاه التغير خلال التشعيع الضوئي. زمن التشعيع الضوئي موضح بجوار الأسهم.




**الشكل 7.** معاملات الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على أجزاء وزنية مختلفة من β-AS قبل (الحلقة المفتوحة) وبعد مرور 30 دقيقة من التشعيع الضوئي (الحلقات الداكنة).

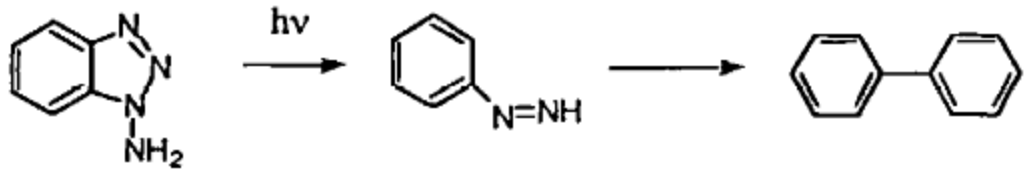
على جانب اخر، α-AS يمتلك قمة قوية عند 233 nm ($\varepsilon=1.5\times10^4$ L $cm^{-1}$ $mol^{-1}$)، وبعد التشعيع لم تتناقص قمة الامتصاص بشكل كبير ولكنها أزيحت إلى أطوال موجية اكبر. السلوك في طيف الامتصاص لـ α-AS وβ-AS يشابه مركبات azido وdiazo على التوالي. معاملات الانكسار لفيلم PMMA المطعم أوزان متنوعة من β-AS قبل وبعد التشعيع موضحة في الشكل 7. كلما أصبحت أوزان β-AS اعلى فان العلاقة بين معاملات الانكسار وأوزان β-AS تصبح خطية كما هو في حالة 2DI. التغيرات في معامل الانكسار لفيلم PMMA المطعم بـ 5 و% wt 20 من β-AS هي 0.0054- و0.015 على التوالي، والتي تقريبا نفسها او اكبر قليلا من 2DI. على الجانب الأخر فيلم PMMA المطعم بـ 10 wt% من α-AS يظهر تغيرات صغيرة في معامل الانكسار بمقدار 0.0015-، والتي هي متوقعة من طيف الامتصاص (الجدول 5).

**الجدول 5.** معاملات الانكسار والتغيرات في معامل الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على 10 wt% من Vinyl Azides قبل وبعد التشعيع الضوئي (عند 633 nm في نمط TE)

| | α-azidostyrene/PMMA | β-azidostyrene/PMMA |
|---|---|---|
| $n$ before irradiation | 1.5057 | 1.5076 |
| $n$ after irradiation | 1.5042 | 1.4978 |
| $-\Delta n$ | 0.0015 | 0.0098 |

هذه الاختلافات في معامل الانكسار بين α-AS وβ-AS هي نتيجة للاختلافات في التركيب الإلكتروني لكلا من قبل وبعد التشعيع، أي ان التركيب الإلكتروني قبل تشعيع β-AS يظهر اقتران اكبر من α-AS والتركيب الإلكتروني بعد تشعيع β-AS يعطي قرين اصغر من α-AS.

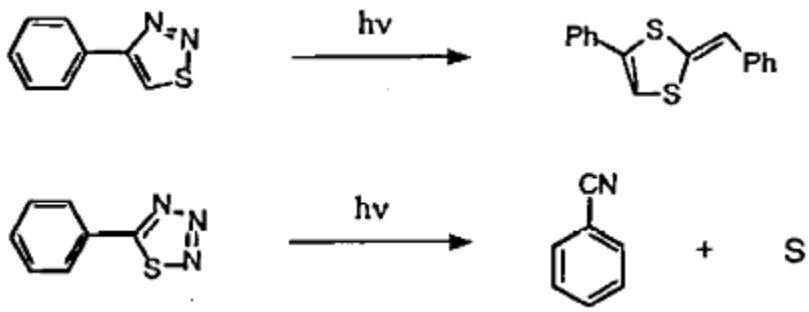
تفقد جزيئين نيتروجين خلال التحلل الضوئي لـ 1ABT، كما هو موضح في المعادلة 8. جزيء نيتروجين واحد يفقد في عملية التحلل الضوئي والأخر يفقد حراريا [32].




(8)

في العملية، يكون التغير درجة عدم التموضع لإلكترونات-π مصحوبا بفقدان جزيئين نيتروجين. لذلك فإننا نتوقع ان معاملات الانكسار لفيلم البوليمر المحتوي على 1ABT يتغير بعض الشيء. في الحقيقة، أفلام PMMA المطعمة بـ 5 wt% بـ 1ABT تظهر تغيرات كبيرة في معامل الانكسار بمقدار 0.0045- خلال التحلل الضوئي. هذه القيمة هي نفسها كما في 2DI وكبيرة جدا للتغير في معامل الانكسار تحت تأثير ضوئي في المنطقة الغير رنينية.

تعطي 4PTD و5PTT ثلاثة وأربعة ذرات هيترو متلامسة في خمسة حلقات أرومتيك، على التوالي. يحرروا جزيئات نيتروجين وتختفي حلقات الأتوماتيك خلال التحلل الضوئي كما هو موضح في الشكل 9 [33,34]. ولهذا ادخلنا هذه المركبات في أفلام البوليمر، متوقعين ان تحدث تغير كبير في معامل الانكسار أثناء التحلل الضوئي.




(9)

على كل حال أفلام PMMA المحتوية على 5 wt % من 4PTD و5PTT أظهرت تغيرات صغيرة في معامل الانكسار بمقدار 0.0014- و0.0015- خلال التحلل الضوئي على التوالي. هذه النتائج من الممكن ان تفسر من خلال ان المركبات الناتجة أثناء التحلل الضوئي تمتلك انكسارات مولية كبيرة بالمقارنة مع حالة مشتقات α-diazoketone والتي تتغلب على التناقص في معاملات الانكسار في أفلام PMMA بعد التشعيع الضوئي، وبالتالي تصبح التغيرات في معامل الانكسار صغيرة نسبيا. هذه النتائج تقترح ان المواد التي تعطي زيادة في إنتاج انكسارات مولية كبيرة بعد التحلل الضوئي ليست مناسبة لعمل تغيرات في معامل الانكسار كبيرة.

**العوامل المؤثرة على تغيرات معامل الانكسار المستحثة ضوئيا.** التغيرات في معامل الانكسار في أفلام البوليمر المطعمة التي تحدث تحت تأثير الإزالة الضوئية لجزء من المواد المطعمة مثل مشتقات α-diazoketone، لا تتأثر كثيرا بمستبدلات المطعمات التي تعمل على تغير التركيب الرنيني للمواد المطعمة ولكنها تتأثر بقوة بفقدان جزيئات النيتروجين من الفيلم. الفقد في جزيئات النيتروجين يعمل على تقليل الانكسارات المولية للمركبات النشطة ضوئيا وتقليل كثافة فيلم البوليمر، مما ينتج عنه تناقص كبير في معامل انكسار فيلم البوليمر. هذا التناقص في كلا من الانكسارات المولية للمواد المطعمة وكثافة فيلم البوليمر يساهم في تناقص معامل الانكسار في فيلم البوليمر. في حالة التفاعل الضوئي مثل عملية الـ photoisomerization، حيث لا يتغير سمك فيلم البوليمر قبل وبعد التشعيع الضوئي، والحجم المولي لفيلم البوليمر لا يتغير أيضا، لذلك فان التغيرات في معامل الانكسار تقابل مباشرة للتغيرات في الانكسار المولي كما هو موضح في المعادلة 2. حيث ان الانكسار المولي هو حاصل جمع الانكسارات الذرية، فان تغيرات معمل الانكسار ترتبط مع تغيرات التركيب الإلكتروني للمركبات النشطة ضوئيا. بمعنى ان التغيرات في معامل الانكسار لفيلم البوليمر يوصف فقط بالتغيرات في التركيب الإلكتروني، بالأخص عدم التموضع الالكتروني للمركبات النشطة ضوئيا. بالمقابل لحالة الـ photoisomerization فان عملية الإزالة الضوئية (photoelemination) تعطي زيادة للتغيرات في سمك فيلم البوليمر. تحت تأثير التحلل الضوئي تتحرر جزيئات النيتروجين من فيلم البوليمر وبعض جزيئات النيتروجين قد تخرج خارج فيلم البوليمر، مما تترك خلفها فجوات في فيلم البوليمر. هه الفجوات لا يجب ان تبقى كما هي ولكن يجب ان تمتلء بدرجة محددة بسلاسل البوليمر يتبعها تناقص في سمك فيلم البوليمر. كثافة فيلم البوليمر لا تتناقص بتناسب مع التغير في متوسط الكتلة المولية لفيلم البوليمر، لذلك يتناقص الحجم المولي. وعليه فان الفقد في جزيئات النيتروجين خلال التحلل الضوئي يحدث عدة تأثيرات على تناقص معامل انكسار فيلم البوليمر.

للتبسيط، سوف نعرف الانكسار النوعي specific refraction (r) كما هو معطى في المعادلة 10. باستخدام r يمكن ان نصف

$$r = \frac{R}{M} \quad r \cdot \rho = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \qquad (10)$$

التغيرات في معامل الانكسار فقط بالتغيرات في r والكثافة ρ. قيمة r ترتبط مع التركيب الإلكتروني للمركبات، وبالتالي يمكن ان نقسم المشاركة للتغيرات في معامل الانكسار على معاملين مستقلين هما Δr وΔρ والتي تعطي التغيرات في التركيب الإلكتروني وفي كثافة فيلم البوليمر على التوالي. هنا قمنا بحساب الانكسارات النوعية لمشتقات α-diazoketone خلال الإزالة الضوئية لجزيئات النيتروجين ($\Delta r_e=(R/M)_{after}-(R/M)_{before}$). كما هو موضح في الجدول 4، كل مشتقات α-diazoketone تمتلك تقريبا نفس قيم Δr كما هو في الحالة ΔR و$\Delta R_e$، ولها قيم اصغر قليلا لـ $\Delta r_e$ من PVCm. هذا مختلفة عن الحالة ΔR و$\Delta R_e$ حيث ان مشتقات α-diazoketone تمتلك قيم ΔR اكبر من PVCm. لان ΔR و$\Delta R_e$ تشمل مشاركة التغيرات في الكتلة المولية، فان ΔR و$\Delta R_e$ لا تمثل التغيرات في التركيب الإلكتروني خلال التحلل الضوئي. $\Delta R_e$ هي القيمة التي نقص عندها تأثير تغيرات الكتلة المولية، لذلك فهي تمثل التغيرات في التركيب الإلكتروني خلال فقد جزيئات النيتروجين. ونتيجة لذلك فان التغيرات في التركيب الإلكتروني لمشتقات α-diazoketone خلال الإزالة الضوئية لجزيئات النيتروجين تكون مقارنة مع أو اقل بقليل من تلك في PVCm خلال عملية photodimerization.

فيلم PMMA يحتوي على 2DI يبين تغيرات في الكثافة خلال التشعيع الضوئي، والذي مع التغيرات في التركيب الإلكتروني، يساهم في تغيرات كبيرة في معامل الانكسار. عند هذه النقطة، 2DI مختلفة عن حالة PVCm حيث ΔR و Δρ تعطي تأثيرات باتجاهين متعاكسين، يلغي التغيرات في معامل الانكسار.

مساهمة تغيرات ΔR و Δρ في معامل الانكسار يمكن وصفه بشكل منفصل كما في المعادلة 11.

$$\Delta\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) = \Delta(r\cdot\rho) \cong \rho(\Delta r) + r(\Delta\rho) \qquad (11)$$

لقد قدمنا هذه المعادلة لفيلم PMMA المحتوية على 2DI باستخدام متوسط الانكسار النوعي، $\bar{r}$ للفيلم وتغيراتها $\Delta\bar{r}$ خلال التحلل الضوئي في مكان r وΔr على التوالي، بالاعتماد على المعادلة 3 مع الكثافة ρ للفيلم مساهمة تغيرات التركيب الإلكتروني والكثافة في تغيرات معامل الانكسار تم تقديره للتحلل الضوئي لفيلم PMMA بـ 5 wt% باستخدام القيم $\Delta\bar{r} = 12.86 \times 10^{-3}\mathrm{cm^3/g}$، و$\bar{r} = -0.249\mathrm{cm^3/g}$. النتائج هي $\rho(\Delta\bar{r})=-3.44\times10^{-3}$، و$\bar{r}(\Delta\rho)=-7.46\times10^{-4}$، والتي تقترح ان المساهمة الاكبر من $\Delta\bar{r}$،

بمعنى ان التغيرات في التركيب الإلكتروني لتغيرات في معامل الانكسار لفيلم PMMA المحتوي على 5 wt% من 2DI.

افلام PMMA المحتوية على 5 wt% من 1ATB أظهرت سلسلة من تغيرات معامل الانكسار على النحو التالي:

$$n_b\,(1.4957) \xrightarrow{h\nu} n_a\,(1.4912) \xrightarrow{T_g} n_a \text{ after annealing } (1.4919)$$

بعد التحلل الضوئي، فيلم PMMA المحتوي على 5 wt% من 1ABT تم معالجته حرارية لدرجة حرارة اعلى من درجة حرارة الانتقال في الزجاج Tg مما نتج عنه زيادة صغيرة في معامل الانكسار. هذا يشير إلى ان كثافة فيلم PMMA المحتوية على 1ABT بعد التشعيع الضوئي اقل قليلا من قبل التشعيع الضوئي. بالتسخين الى درجة حرارة اعلى من Tg تحررت حركة براونية ميكورية لسلاسل البوليمر مع زيادة في كثافة فيلم البوليمر لقيمة قبل التشعيع الضوئي، وعليه ازداد معامل انكسار فيلم البوليمر. على كل حال هذه الزيادة ($\Delta n=0.0007$) صغيرة بالمقارنة مع التيغرات في معامل الانكسار خلال التحلل الضوئي ($\Delta n=-0.0045$). هذه متفقة بشكل جيد مع حالة 2DI. ونتيجة لذلك فان مساهمة $\Delta r$ والتي هي بالاساس مرتبطة مع التغيرات في التركيب الإلكتروني، للتغيرات في معامل الانكسار الكلي (80% و85% في حالة 2DI و 1ABT في فيلم PMMA على التوالي) لتكون اكبر بكثير من $\Delta\rho$.

**الاستنتاج**

قمنا بقياس معاملات الانكسار قبل وبعد التشعيع الضوئي لأفلام PMMA المحتوية على مركبات عدة تحرر جزيئات النيتروجين خلال عملية التحلل الضوئي. لقد حصلنا على تغيرات في معامل الانكسار بمقدار 0.015 بالتحلل الضوئي لفيلم PMMA المحتوي على 20 wt% من 2DI. هذه تغير كبير في معامل الانكسار مستحث بالتفاعل الكيميائي الضوئي، وهذا البوليمر شفاف على كامل مدى الطيف المرئي. تبين 2DI إنتاج كوانتي عالي للتفاعل الضوئي ($\phi=0.61$) في فيلم PMMA ومستقرة عند درجة حرارة الغرفة.

هذه النتائج تقترح إمكانية استخدام الإزالة الضوئي في 2DI ومشتقات α-diazoketone لعمل نماذج تغير مختلفة لمعامل الانكسار.

تغيرات معامل الانكسار لمشتقات α-diazoketone هي نفسها بغض النظر عن نوع المستبدلات حتى في حالة عدم التموضع الإلكتروني العالي. هذا يقترح ان تحرير جزيئات نيتروجين يساهم بشكل أساسي في التغيرات في معامل الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على مشتقات α-diazoketone. على الجانب الأخر الـ azides ومركبات أخرى ما عدا β-AS و1ABT تظهر تغيرات صغيرة فقط في معامل الانكسار في افلام PMMA خلال التحلل الضوئي. هذا يعود إلى طبيعة النواتج أثناء التحلل الضوئي والتي تمتلك انكسارات مولية كبيرة وتتسبب في زيادة معامل انكسار فيلم البوليمر بعد التشعيع الضوئي.

التغيرات في الانكسار المولية لـ 2DI و2DID خلال التحلل الضوئي كبيرة جدا وقد تكون السبب في تغيرات كبيرة في معامل انكسار أفلام PMMA. بحساب الانكسار النوعية للعديد من مشتقات α-diazoketone يمكننا ان نرى تأثير حقيقي ورئيسي للتغيرات في التركيب الإلكتروني على تغيرات معامل الانكسار منفصلة عن تغيرات الكثافة. النتائج الحالية تقترح انه يمكننا ان نحصل على تغيرات كبيرة في معامل انكسار فيلم البوليمر بالإزالة الضوئية للمواد المطعمة والتي تتسبب في تغيرات كبيرة في التركيب الإلكتروني من خلال تحرير الجزيئات التي ازيلت.

**تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة**

**2011-12-17**

www.trgma.com