



تناقص معامل الانكسار خلال التشابك الضوئي في البوليمرات الضوئية
المناسبة للتسجيل الهولوجرافي

**Refractive index decrease during photocrosslinking in photopolymers
suitable for holographic recording**

Akira Nagata, Toru Sakaguchi, Taichi Ichihashi, Masaru Miya, Koji Ohta

الخلاصة

بوليمرات حساسة للضوء من مركبات عضوية من النوع cyclobutane وجد ان معاملات انكسارها يتناقص مع تطور التشابك الضوئي، عندما درست بطريقة موجة الموجهة (waveguide). اعتبر التناقص في معامل الانكسار نتيجة لتناقص انسجام الانكسار المولي. هذه الظاهرة لها اهمية كبيرة في التسجيل الهولوجرافي.



في التسجيل الهولوجرافي تخزن المعلومات الضوئية كأهداب تداخل في وسط الهولوجرافيك. ومعروف ان كفاءة الحيود لهولوجرام الطور (Phase holograms) اكبر من هولوجرام السعة (amplitude hologram) [1]. يصنف هولوجرام الطور لمجموعتين، المجموعة الأولى هي تعديل معامل الانكسار بحيث ان أهداب التداخل الناتجة تختلف شدة الضوء تسجل كتوزيع مكاني لمعامل انكسار الوسط المراد التسجيل عليه، المجموعة الأخرى هي نوع الهولوجرام الذي تسجل فيه أهداب التداخل كتوزيع مكاني في سمك الوسط. يستخدم Dichromated gelatin لهولوجرام المعتمد على تعديل معامل الانكسار بحيث ان تفاعلات التشابك الضوئي تستخدم لإحداث التعديل في معامل الانكسار وهي معروفة من حيث كفاءة الحيود. ولكن هذه المادة لها بعض العيوب مثل الطريقة المعقدة المطلوبة لتحضير الفيلم للتسجيل ولتنبيت الصورة الضوئية او المعلومات. الكثير من الجهود وجهت لتطوير مواد عضوية تستخدم التفاعلات الكيميائية الضوئية [2]. حتى الان طور الباحثون مواد تسجيل تحتوي على اثنين من المونومر monomers بفرق كبير في الحساسية الضوئية ومعاملات الانكسار، في محاولة لإنتاج تعديل معامل انكسار كبير [3]. في مسار البحث عن مثل هذه المواد لتعديل معامل الانكسار، اصبحنا مهتمون بتغيير معامل الانكسار المصاحب للتشابك الضوئي للبوليمرات ذات الحساسية للضوء.

بصفة عامة العلاقة التي تربط معامل انكسار المواد n والحجم المولي V ومعامل الانكسار المولي $[R]$ يمكن التعبير عنها بمعادلة لورنتز-لورنتز (Lorentz-Lorenz equation) على النحو التالي:

$$[R] = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \cdot V = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \cdot M/d = 4\pi N_A a/3 \quad (1)$$

حيث M هي الوزن الجزيئي، d هي الكثافة، و N_A هي عدد افوجادرو، و α الاستقطاب الجزيئي. بافتراض ان الانكسار المولي يمكن إعادة إنتاجه بإضافة بسيطة لمعامل الانكسار للمكونات الذرية ومعامل انكسار الرابطة refraction bond والمكونات الذرية لا تتغير خلال التفاعل، الفرق في معامل انكسار البوليمر قبل وبعد التشابك الضوئي، ينشأ أساساً من الفرق في كثافة البوليمر. على كل حال التشابك الضوئي عادة ما يتسبب في زيادة كثافة المواد وبالتالي تناقص سمك الفيلم. ولهذا التغير في السمك يلغي التغير في معامل الانكسار، وطول المسار الضوئي يتغير قليلاً لان كفاءة تسجيل الطور الهولوجرافي (holographic)

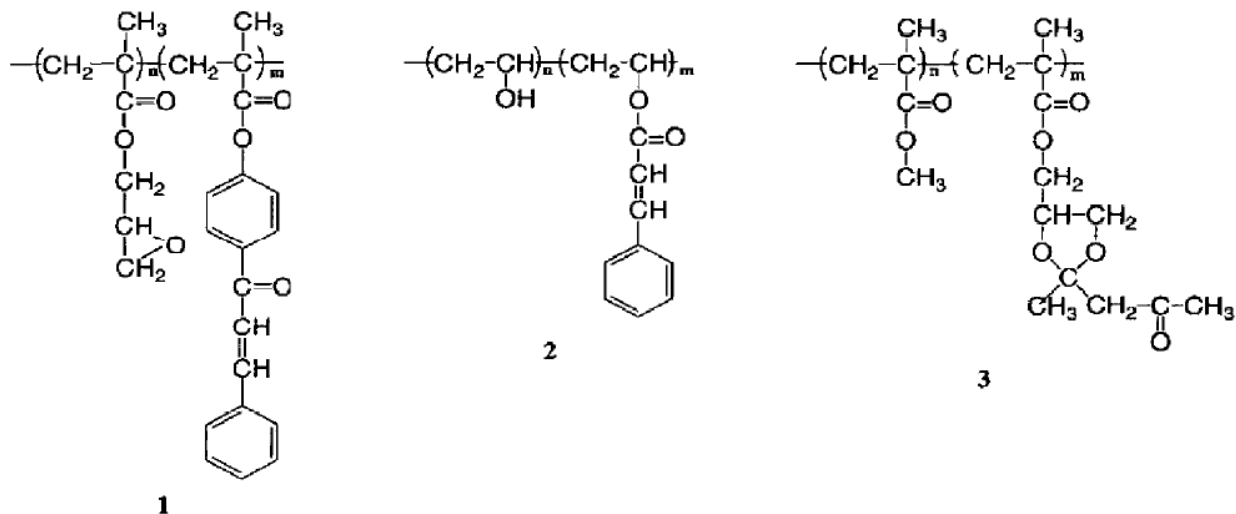


(phase) مرتبط مباشرة مع فرق المسار الضوئي الناتج من حاصل ضرب سمك الفيلم في معامل انكسار المواد.

لتسجيل هولوجرافي بكفاءة عالية فانه من المرغوب به ان يتم تغير سمك الفيلم أو معامل الانكسار. لإنتاج تغيرات كبيرة في معامل الانكسار خلال تفاعل التشابك الضوئي، أنظمة بتغير كبير في المشاركة من معامل انكسار الارتباط إلى معامل الانكسار المولي الكلي يعتبر من افضل الأنظمة فعالية. لهذا الغرض، نحتاج لنظام حيث يكون التغيرات كبيرة في الاستقطاب الجزيئي يحدث خلال التفاعل الضوئي. ولهذا اخترنا تفاعل تشكل حلقة cyclobutane بين سلاسل البوليمر وفحص التغير في السمك ومعامل الانكسار مع التشابك الضوئي للأفلام البوليمر الرقيقة التي تمتلك سلاسل جانبية حساسة للضوء.

الجزء العملي

ثلاثة أنواع من البوليمر استخدمت في الدراسة الحالية-poly[4'-methacryloyloxychal-cone-ca- (مركب methacrylate) (glycidyl methacrylate) (ARG; chalcone حوالي 30 mol% (1) تم الحصول عليها من شركة Sampo Chemical Co., Ltd و poly[(vinyl cinnamate)-co-(vinyl alcohol)] و poly([2- و Sampo Chemical Co., Ltd (2) (77 mol% حوالي SPR cinnamoyl) methyl-2-(2-oxopropyl)-1,3-dioxolan-4-yl]methl methacrylatc}-co-(methyl methacrylate)) (OPM-MMA; 1,3-dioxolanyl) methacrylate حوالي 10 mol% (3) تم توليفه في المختبر [4]، والذي هو بوليمر من نوع المنشطر ضوئيا (photocleavage) ويستخدم كمادة مرجعية.



البوليمرات التي لها التراكيب 1 و 2 و 3 تمتلك حزم امتصاص واسعة حول الطول الموجي 310nm^5 و 320nm^6 و 285nm^4 على التوالي في منطقة الفوق بنفسجية. هذه البوليمرات تعرف بانها تتشابك عند تعرضها للضوء في مدى من الطول الموجي يقابل حزم الامتصاص.

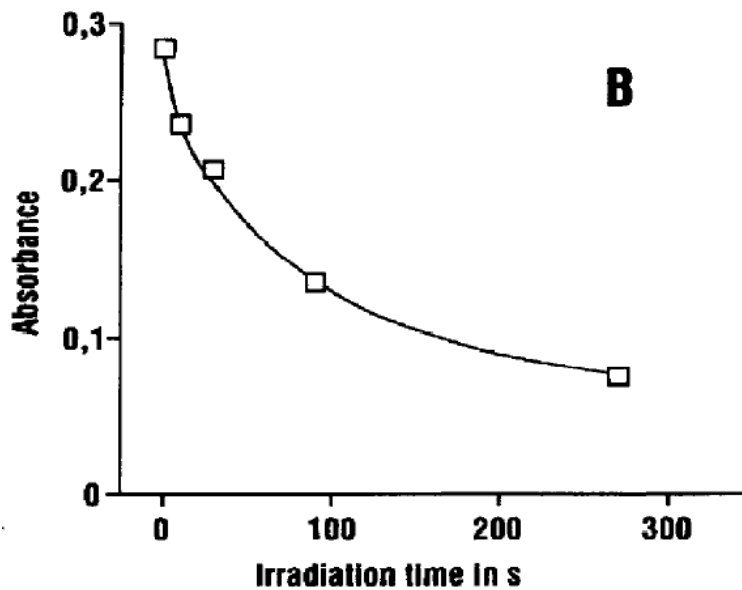
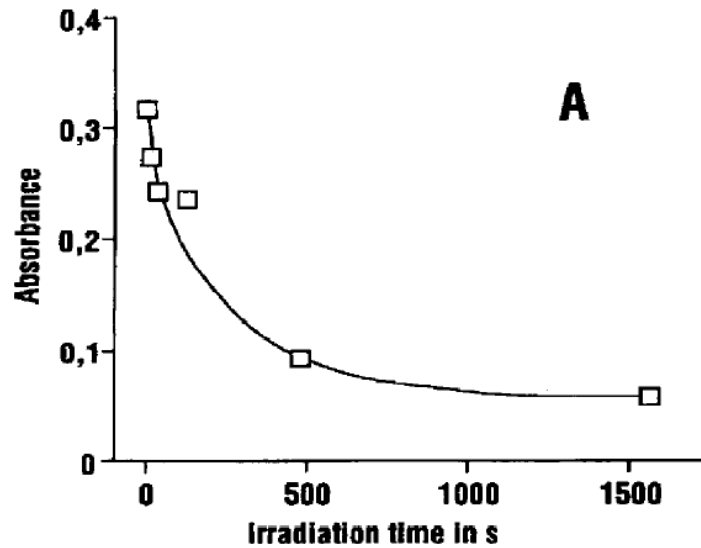
أفلام البوليمر الرقيقة المستخدمة تحضر بطريقة سكب محلول البوليمر على شرائح من الكوارتز، وتجفف في ضغط منخفض. سمك الأفلام المستخدمة كانت في مدى 2 إلى $6\mu\text{m}$.

تم قياس سماكة الأفلام ومعاملات انكسارها باستخدام طريقة prism coupling waveguide [7]. عند طول موجي 514.5 nm تم الحصول عليه من ليزر Ar^+ . تفاعلات التشابك في الفيلم أجريت بتعريض الأفلام لمصباح زئبق عند ضغط عالي جدا تم الحصول عليه من UIS-251H من شركة Ushio electric Co., Ltd. تغيير سمك الفيلم ومعامل الانكسار تم قياسه بعد فترات زمنية محددة لنفس العينة. للبوليمرات 1 و 2 تم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء لها لمراقبة عملية التشابك الضوئي أثناء حدوثها. استخدم مقياس الطيف Nicolet 60 SX FT-IR لقياسات الطيف تحت الأحمر.

البوليمرات الحساسة للضوء 1 و2 تمتلك تركيب cinnamoyl وتتشابك لتشكل تركيب حلقي cyclobutane بتفاعل photodimerization للروابط المزدوجة C=C في الحالة الصلبة [5,6,8]. ولهذا فان تطور عملية photodimerization يمكن مراقبته من خلال اختفاء الروابط المزدوجة C=C. خصائص حزم الامتصاص في منطقة الأشعة تحت الحمراء لروابط C=C يمكن ان توجد عند 1335 و 1329 cm^{-1} في الطيف للبوليمرات 1 و 2 على التوالي. الشكلين a1 و b1 يوضحان التغير في الامتصاص للروابط المميزة في الطيف تحت الأحمر من أفلام ARG و SPR على التوالي مع زمن التشعيع، مما يشير إلى تناقص في تركيز الروابط المزدوجة C=C مع فترة التشعيع الضوئي.

الشكلين a2 و b2 يوضحان التغير في سمك الفيلم ومعامل الانكسار لأفلام ARG و SPR على التوالي، مع الفترة الزمنية للتشعيع الضوئي. كلا الفلمين يعرضان تناقص في السمك يترابط مع التناقص في تركيز الروابط المزدوجة C=C كما هو موضح في الشكل 1. من الواضح ان التناقص في السمك يعود إلى الزيادة في الكثافة المصاحبة للتشابك الضوئي في هذه البوليمرات. لوحظ أيضا تناقص في معامل الانكسار متزامن مع تطور التشابك الضوئي لكلا البوليمرين. وعلى الجانب الأخر لفيلم OPM-MMA والذي هو من البوليمر من النوع المنشطر ضوئيا ببنية تركيبية 1,3-dioxolanyl وجد ان السمك يتناقص ومعامل الانكسار يزداد كما هو موضح في الشكل 3.

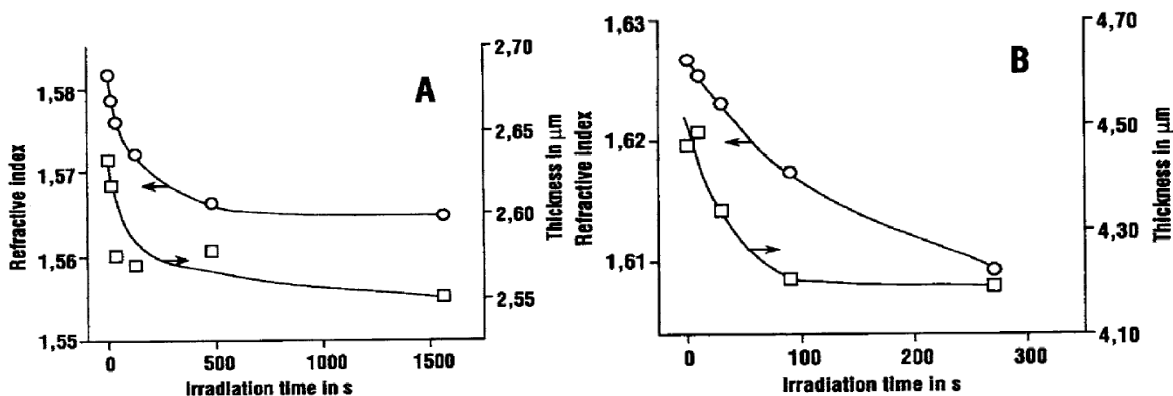
هنا نناقش التغيرات في معامل الانكسار المصاحب للتشابك بين المجموعات الوظيفية الحساسة للضوء للبوليمرات ذات التركيب cinnamoyl ARG و SPR. يمكن حساب الانكسار الجزيئي تقريبا من خلال افتراض الانكسارات الجزيئية للمكونات الذرية وإضافة المشاركات من مناطق الربط. ولكن في حالة المركبات العضوية القرينة مع الروابط المزدوجة C=C و/أو C=O، فان قياس الانكسار الجزيئي غالبا ما يعطي قيم اكبر من القيم المحسوبة. لكي نشرح هذه الظاهرة قمنا بتقديم مبدأ كلاسيكي ولكنه مفيد يعرف باسم exaltation [9]. في هذه الحالة يعرف الـ exaltation بالفرق بين قيم الانكسارات الجزيئية المحسوبة والتي وجدت فعليا. بصفة عامة تحدث exaltation بقوة في الأنظمة التي تمتلك تراكيب قرينة طويلة. بمعنى المواد القرينة عادة ما تمتلك معاملات انكسار كبيرة اكثر من الغير قرينة نفسها.



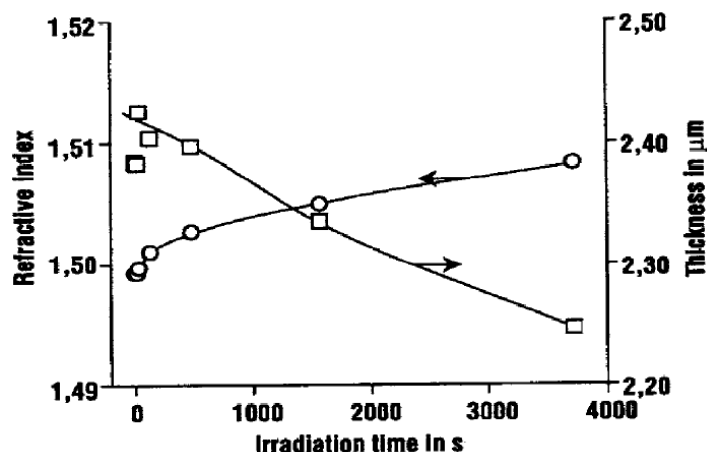
الشكل 1 تغيرات الامتصاص لروابط 1335 و 1329 cm^{-1} في الطيف تحت الاحمر مع زمن تشعيع في ضوء فوق بنفسجي لـ (A) $\text{poly}[4'-\text{methacryloyl-oxychalcone-co}-(\text{glycidl methacrylate})]$ و (B) $\text{poly}[(\text{vinyl cinnamate})-\text{co}(\text{vinyl alcohol})]$ (SPR) و (ARG)

يوضح الجدول 1 الكثافات ومعاملات الانكسار والانكسارات الجزيئية لمركبين الممثلين بتراكيب cinnamoyl والمقابلة لمركبات مشبعة بتراكيب hydrocinnamoyl في الحالة السائلة. مركبات cinnamoyl تمتلك معاملات انكسار عالية وتوضح exaltation الخاصة بها قيم اعلى حوالي 4.0 cm^3 ، في حين مركبات hydrocinnamoyl المشبع تمتلك معاملات انكسار اقل والقيم exaltation المقابلة لها في 0 cm^3 تقريبا. نت هذه الملاحظات اعتبرنا ان البوليمرات مع تراكيب cinnamoyl تتناقص قيم exaltation بسبب تدمير التراكيب القرينة مع phenyl ومجموعات carbonyl وتشكل حلقات cyclobutane من خلال عملية dimeriazation للروابط المزدوجة C=C لتراكيب cinnamoyl. التناقص في معامل الانكسار بسبب تشكل الحلقات هو بالتالي كافي لابعاد المشاركة من الزيادة في الكثافة الناتجة من التشابك.

بالمقابل للبوليمرات بحلقات 1,3-dioxolanyl الحساسة ضوئيا، الحلقة تكون منشطرة ضوئيا لتولد راديكالات. هذه الراديكالات تتفاعل كهيدروجين مساعد للكشف عن الزيادة في التشابك [10]. لبوليمر OPM-MMA التشابك الضوئي يجب ان تشارك فقط في الزيادة في الكثافة وزيادة معاملات الانكسار كما هو موضح في الشكل 3.



الشكل 2 التغيرات في سمك الفيلم ومعامل الانكسار مع زمن التشعيع بضوء فوق بنفسجي لـ (A) ARG و (B) SPR



الشكل 3 تغيرات سمك الفيلم ومعامل الانكسار مع زمن التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية لـ OPM-MMA والتي تمتلك مجموعة 1,3-dioxolanyl في السلسلة الجانبية.

جدول 1 الكثافات ومعاملات الانكسار والأوزان الجزيئية والانكسارات الجزيئية لمركبات بتركيب cinnamoyl ومركبات hydrocinnamoyl المشبعة المقابلة.

Compounds	d_4^{20} g/cm ³	n_D^{20}	Mole- cular weight	Molar refraction [R] in cm ³		Exal- tation in cm ³
				obs.	calc. ^{a)}	
ethyl <i>trans</i> -cinnamate	1,0490 ^{b)}	1,55982 ^{b)}	176,22	54,30	50,69	+3,61
ethyl 3-phenylpropionate	1,0147 ^{c)}	1,49542 ^{c)}	178,23	51,26	51,18	+0,08
<i>trans</i> -cinnamaldehyde	1,0497 ^{d)}	1,61949 ^{d)}	132,16	44,20	39,80	+4,40
3-phenylpropionaldehyde	1,019 ^{e)}	1,5230 ^{c)}	134,18	40,23	40,28	-0,05

- a) Calculated for the atomic refractions of A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.* 1833 (1948).
 b) *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie* 9, 581 (1926).
 c) *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie* 9, 511 (1926).
 d) *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie* 7, 348 (1925).
 e) Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemicals 780 (1994–1995).



وكما ذكر من قبل، اختلاف المسار الضوئي، والذي هو الفرق في حاصل ضرب معامل الانكسار في سمك الفيلم، هو أساسي لكفاءة الحيود للتسجيل الهولوجرافي من نوع الطور. في البوليمرات بتركيب cinnamoyl، فإن التناقص في كلا من معامل الانكسار وسمك الفيلم يساهمان في نفس الوقت في النقصان في طول المسار الضوئي. هذا السلوك جذاب لتسجيل الهولوجرافي من نوع الطور الذي يستخدم فرق المسار الضوئي. لأن فرق المسار الضوئي بين الأجزاء المشععة ضوئياً والأجزاء التي لم يصلها الضوء هي أجزاء في المية من طول المسار الأصلي، فإن تطبيق هذه الآلية من المتوقع أن تساهم في تحسين كفاءة التسجيل الهولوجرافي. كلا من G و SPR قد فحصتا هنا وطورت كمواد مقاومة للضوء وذات حساسية للضوء فوق البنفسجي. ويعتقد أن البوليمرات حساسة للضوء المرئي حيث اليات التفاعل الضوئي مشابهة لتلك البوليمرات بطرق تثبيت مناسبة لمثل المجموعات الحساسة ضوئياً فإن محتوياتها مناسبة كمواد للتسجيل الهولوجرافي في المستقبل

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

2011-12-8

www.trgma.com