

R4

**Andrzej MINIEWICZ,^a Anna SOBOLEWSKA,^a Jarosław MYŚLIWIEC,^a
Stanisław BARTKIEWICZ,^a Danuta SĘK,^b Ewa SCHAB-BALCERZAK,^b
Eugenia GRABIEC,^b Francois KAJZAR^c i Stanislav NESPUREK^d**

^a Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wroclawska, 50-370 Wrocław,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27

^b Centrum Chemii Polimerów, PAN, 41-89 Zabrze, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34

^c CEA, LETI, Saclay, Francja

^d Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Heyrovský Sq. 2,
162 06 Praga, Czechy

O optycznym adresowaniu funkcjonalizowanych polimerów i ciekłych kryształów

Streszczenie

W pracy omawiane są podstawy fizyczne orientacji molekuł o prętopodobnych kształtach przy pomocy modulowanego przestrzennie pola fali świetlnej (adresowanie optyczne). Pokazujemy w jaki sposób, wykorzystując materiały fotochromowe tzw. azopolimery zawierające podłączone do łańcucha głównego pochodne azobenzenu wykazujące fotoizomeryzację typu *trans-cis*, można stworzyć materiał zdolny do trwałego lub czasowego zapisu informacji w postaci hologramu. Hologram ten to przestrzenne uporządkowanie molekuł widziane makroskopowo jako modulacja współczynnika załamania, współczynnika absorpcji czy powierzchni. Pokazujemy, iż metody optyczne zapisu informacji mogą być stosowane w szerokiej gamie fotoczułych materiałów również ciekłokrystalicznych — gdzie mechanizm zapisu bazuje na efekcie reorientacji molekuł nematyka wywołanej powierzchniowym ładunkiem generowanym światłem w polimerze foto-przewodzącym.

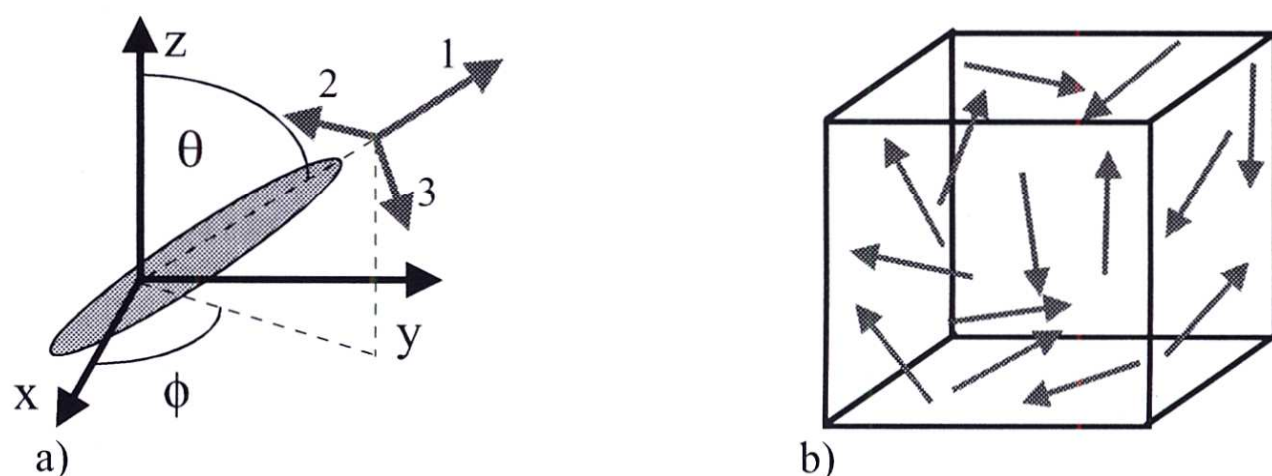
Wstęp

Współczesne metody magazynowania i przetwarzania informacji mają swoje ograniczenia co do gęstości zapisu i szybkości dostępu do danych. Panuje przekonanie, że na współczesnym etapie rozwoju największe możliwości istnieją w domenie optycznego zapisu informacji, w szczególności w sposób holograficzny. Optware Corp. [1] zademonstrował w tym roku kolinearny holograficzny system pamięciowy w postaci dysku HVD, którego pojemność jest 200 razy większa niż pojemność dysków DVD, a szybkość transferu danych jest 40-krotnie większa. Metoda holograficzna umożliwia zapisywanie w materiale

nie pojedynczych bitów informacji, lecz całych stron danych. To samo dotyczy metod logicznego przetwarzania danych. Wąskim gardłem tych technologii są i będą ograniczenia materiałowe nośnika informacji, czyli fotopolimeru. W niniejszej pracy przedstawiamy wycinek zagadnień związanych z koncepcją, tworzeniem i badaniem materiałów do holograficznego przetwarzania i magazynowania informacji.

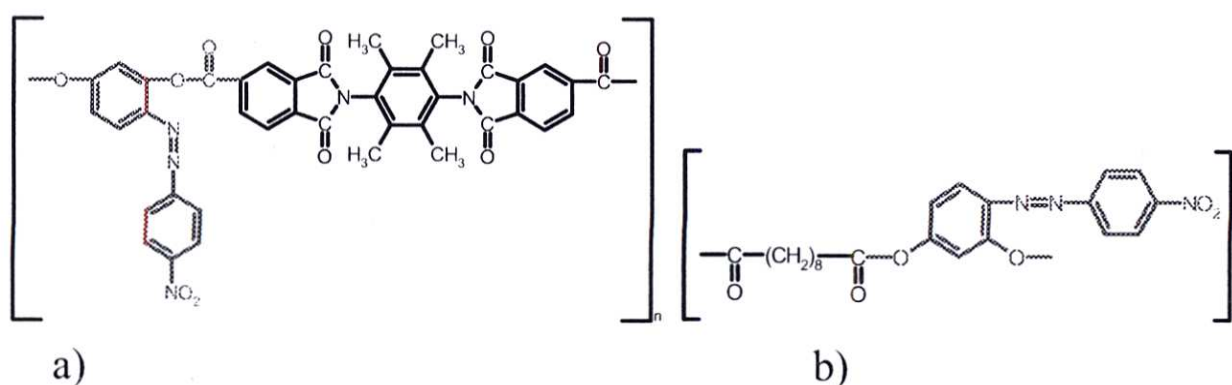
Podstawy teoretyczne indukowanej światłem anizotropii optycznej

Materiały fotochromowe mają zdolność lokalnej i odwracalnej zmiany barwy pod wpływem kwantów światła o odpowiedniej energii. Istnieje wiele rodzin molekuł o sprawdzonej bistabilności optycznej np. spiropirany, fulgidy, diaryletery, azobenzeny [2-5] czy bakteriorodopsyna [6]. Chromofory takie umieszczone w odpowiedniej matrycy (krystalicznej, szklanej, polimerowej) mogą tworzyć materiały adresowane światłem w trzech wymiarach z wykorzystaniem procesu dwukwantowej absorpcji lub w warstwach z wykorzystaniem procesu jednokwantowej absorpcji. Szczególnie intensywnie badane są pochodne azobenzenów [7-12], w których obecność grupy $N=N$ zapewnia istnienie dwóch izomerów *trans* i *cis*. Izomery te różnią się kształtem (*trans* można traktować w przybliżeniu jako molekułę liniową, a zgiętą formę *cis* jako izotropową). Przełączanie pomiędzy nimi możliwe jest przy pomocy kwantu światła. Przekrój czynny na absorpcję w przypadku *trans*-izomeru spełnia relację $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$. Również wartość momentu dipolowego μ_1 i hiperpolaryzowalności molekularnej β_{111} są znacznie większe dla formy *trans* niż formy *cis*.



Rys. 1. Schemat molekuly fotochromowej w formie *trans* wraz z układem osi (a) oraz ich izotropowy rozkład w przestrzeni opisany funkcją dystrybucji $f(\Omega)$ (b). Strzałki obrazują położenie i zwrot molekularnych dipoli elektrycznych formy *trans*

Tworząc układ funkcjonalizowanych polimerów [13-16], w których grupy azowe przyłączane są jako grupy boczne do głównego łańcucha polimerowego i mają względną swobodę rotacji, można uzyskać materiał, w którym zachodzi zjawisko fotoindukowanej anizotropii: dwójłomności $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ i dichroizmu $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$.



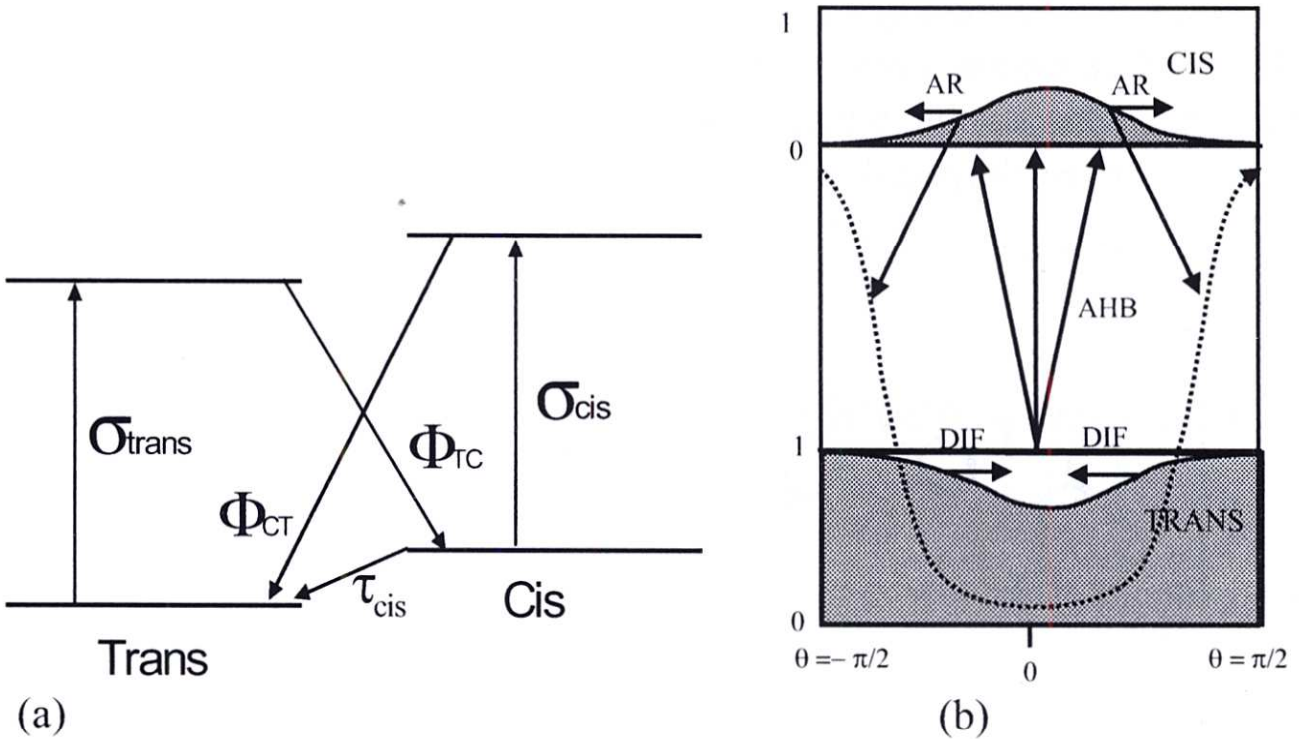
Rys. 2. Przykład badanych w niniejszej pracy azo-funkcjonalizowanych polimerów poliestroimidu i poliestru

Zakładając izotropowy charakter polimeru i izotropową funkcję dystrybucji molekuł w stanie *trans* (stan podstawowy) oświetlenie polimeru światłem spolaryzowanym w zakresie absorpcji obu form prowadzi do reorientacji molekularnej widzianej z zewnątrz jako ustawianie się długich osi molekularnych prostopadle do płaszczyzny polaryzacji padającego światła. Ten ruch w rzeczywistości dokonuje się na skutek złożonego procesu. Jego pierwszym etapem jest efekt tzw. kąтового wypalania dziur: te molekuły *trans*, których długie osie są zbliżone do kierunku polaryzacji światła z o wektorze falowym równoległym do osi *x*, ulegają wzbudzeniu do stanu *cis** i z tego stanu relaksują bądź do stanu *trans*, bądź *cis*. Następnie istotny jest proces dyfuzji kątowej, który zachodzi w populacji zarówno molekuł *trans* jak i *cis*. Szybkość tej dyfuzji (redystrybucji) decyduje o powstaniu anizotropii optycznej. Bardzo szybka redystrybucja kątowa uniemożliwia powstanie trwałej anizotropii po wyłączeniu światła (tak jest w cieczech i ciekłych kryształach), podczas gdy wolna redystrybucja (tak jest w polimerach o wysokiej temperaturze przejścia szklistego T_g) sprzyja temu procesowi. Szczegółowo mechanizm ten opisał Fischer i inni [17], a przedstawia go rysunek 3.

Procesy porządkowania molekuł światłem wygodnie jest opisywać używając formalizmu optyki nieliniowej opisującego polaryzację materiału:

$$P_i = \varepsilon_0 (\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots) \quad (1)$$

oraz moment dipolowy molekuły chromoforu:



Rys. 3. Schemat stanów energetycznych procesu fotoizomeryzacji *trans-cis-trans* (a) oraz mechanizm powstawania osiowego uporządkowania w polimerze oświetlonym liniowo spolaryzowaną falą świetlną (b). AHB — kątowe wypalanie dziur, AR — kąтова redystrybucja molekuł *cis*, DIF — termiczna relaksacja, dyfuzja

$$\mu_i = \mu_{0i} + \alpha_{ij} F_j + \beta_{ijk} F_j F_k + \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (2)$$

W największym możliwym uproszczeniu, tj. zakładając działanie pola optycznego w kierunku z $\vec{E}(\vec{r}, t) = E(\vec{r}, t)\hat{z}$, funkcja dystrybucji molekuł dana jest znormalizowanym statystycznym rozkładem przestrzennym $f(\Omega) = f(\theta, \phi)$ ($\iint f(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = 1$). Zakładając ponadto, że chromofory mają trwały moment dipolowy skierowany wzdłuż długiej osi molekuły i ruch ładunku najsilniejszy jest również wzdłuż tej osi, dostaniemy:

$$\begin{cases} \mu_{01} \neq 0 \\ \mu_{02} = \mu_{03} = 0 \end{cases} \text{ i } \begin{cases} \alpha_{11} \neq 0 \\ \alpha_{ij} = 0 \quad \forall i, j \neq 1 \end{cases} \text{ oraz } \begin{cases} \beta_{111} \neq 0 \\ \beta_{ijk} = 0 \quad \forall i, j, k \neq 1 \end{cases} \quad (3)$$

Oszacujemy nieliniową polaryzację wyindukowaną w tym ośrodku rozpatrując składową z-tową polaryzacji:

$$P_z = N \iint (\mu_1 \cos \theta) \cdot f(\Omega) d\Omega \quad (4)$$

gdzie N oznacza liczbę molekuł chromofora na jednostkę objętości:

$$P_z = N \iint [\mu_{01} \cos \theta + \alpha_{11} f_\omega E_z \cos^2 \theta + \beta_{111} f_\omega^2 E_z^2 \cos^3 \theta] f(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi. \quad (5)$$

Założmy dla uproszczenia, że $f(\Omega) = f(\theta)$ jest wyłącznie funkcją kąta θ , wtedy:

$$\begin{aligned}
 P_{0z} &= 2\pi N\mu_{01} \int_0^\pi f(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \\
 \chi_{zz}^{(1)} &= \frac{2\pi N\alpha_{11} f_\omega}{\epsilon_0} \int_0^\pi f(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \quad . \\
 \chi_{zzz}^{(2)} &= \frac{2\pi N\beta_{111} f_\omega^2}{\epsilon_0} \int_0^\pi f(\theta) \cos^3 \theta \sin \theta d\theta
 \end{aligned} \tag{6}$$

Podatności $\chi^{(1)}$ i $\chi^{(2)}$ mogą być zoptymalizowane poprzez zwiększenie N , α i β oraz przygotowanie odpowiednich rozkładów przestrzennych molekuł w matrycy polimerowej, które zależą z kolei od temperatury, rodzaju matrycy, wolnej przestrzeni dla aktów zmian konformacyjnych i oddziaływań specyficznych między matrycą a chromoforem. W przypadku funkcji $f(\theta)$ symetrycznej względem $\pi/2$ polaryzacja P_{0z} i $\chi_{zzz}^{(2)}$ zerują się, a w przypadku asymetrycznej funkcji $f(\theta)$ wielkości te są niezerowe. Dla wyidealizowanej polaryzacji liniowej i antyrównoległego ułożenia molekuł uzyskuje się podatności optyczne w formie:

$$\begin{aligned}
 f(\theta) &= \frac{\delta(\cos \theta \pm 1)}{4\pi} \\
 \left\{ \begin{array}{l} P_{0z} = 0 \\ \chi_{el,zz}^{(1)} = \frac{Nf_\omega \alpha_{11}}{\epsilon_0} \quad . \\ \chi_{el,zzz}^{(2)} = 0 \\ \chi_{el,zzzz}^{(3)} = \frac{Nf_\omega^3 \gamma_{1111}}{\epsilon_0} \end{array} \right. \tag{7}
 \end{aligned}$$

W każdym innym przypadku funkcja $f(\theta)$ opisana jest wielomianami Legendre'a [18].

Eksperymenty tworzenia siatek dyfrakcyjnych

W naszych eksperymentach zdegenerowanego mieszania dwóch fal stosujemy naświetlanie polimeru światłem o różnych okresowych rozkładach polaryzacji, w szczególności s - s oraz s - p [13-16]. Pierwszy z nich wytwarza pole interferencyjne $I(x) = I_0(1 + m \cos(Kx))$ o okresie Λ danym relacją $K = 2\pi / \Lambda$, a drugi daje stały rozkład natężenia, ale zmienne stany polaryzacji liniowej, eliptycznej i kołowej. Indukowana anizotropia optyczna analizowana jest po-

przez obserwację dynamiki procesu samodyfrakcji bądź dyfrakcji światła na wytworzonych periodycznych strukturach o różnych wartościach podatności optycznych w funkcji periodu siatki. Wydajność dyfrakcji $\eta = I_1 / I_0$ jest w przybliżeniu proporcjonalna do kwadratu modulacji:

$$\begin{aligned}\Delta n(x) &= n_0 + \Delta n(\cos Kx + 1) \\ \Delta \alpha(x) &= \alpha_0 + \Delta \alpha(1 + \cos Kx).\end{aligned}\quad (8)$$

W azo-funkcjonalizowanych polimerach oprócz siatek fazowych i amplitudowych tworzących się w objętości polimeru obserwuje się unikalne i ciekawe zjawisko tworzenia siatek reliefowych, czyli pofalowanej powierzchni o okresie odpowiadającym okresowi prążków interferencyjnych Λ a czasami $\Lambda/2$. Stosując technikę translacji siatek [19], polegającą na mechanicznym przesuwaniu próbki tuż po naświetleniu w kierunku wektora falowego siatki i obserwacji mocy światła uginanej w oba zerowe rzędy dyfrakcji, można oszacować udziały fazowy i amplitudowy wytworzonych struktur. Dla małych amplitud modulacji i równych natężeń wiązek padających I_0 uzyskamy:

$$\begin{aligned}I_L &= I_0 \exp[-\alpha_0 d / \cos(\theta/2)] \cdot (1 - 2A \cos \phi_\alpha - 2P \sin \phi_n), \\ I_R &= I_0 \exp[-\alpha_0 d / \cos(\theta/2)] \cdot (1 - 2A \cos \phi_\alpha + 2P \sin \phi_n),\end{aligned}\quad (9)$$

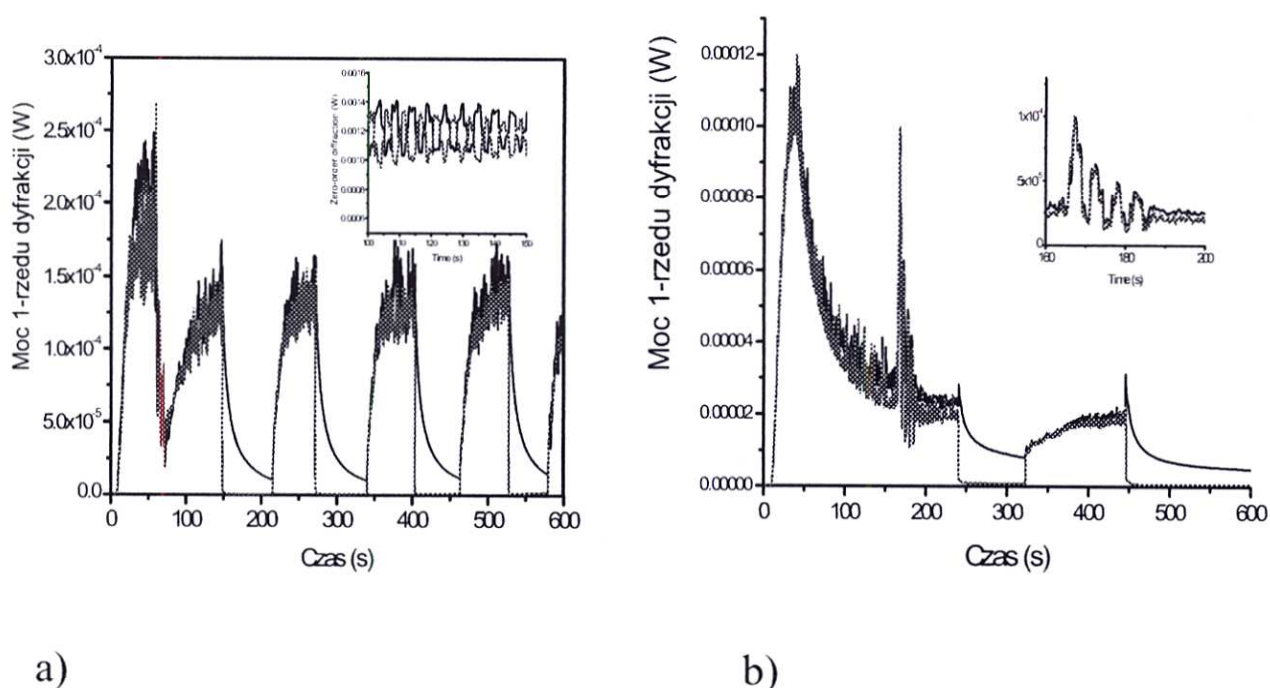
gdzie:

$$A = \Delta \alpha d / [4 \cos(\theta/2)], \quad P = \pi \Delta n / [\lambda \cos(\theta/2)] \quad (10)$$

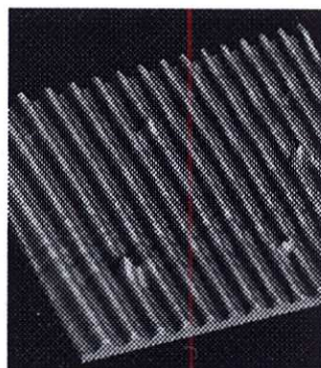
Jak można zauważyć, tworząc sumę i różnicę natężeń I_L i I_R można wyekstrahować wielkości A i P , a zatem Δn i $\Delta \alpha$ w dowolnej chwili czasu podczas zapisu bądź mazania siatek. Technika translacji siatek [20] to bardzo wydajne narzędzie do charakteryzacji materiału i obserwacji mechanizmów zapisu holograficznego. Na rysunku 4 przedstawiamy przykładowe wyniki złożonego eksperymentu zapisu siatek $s-s$ i $s-p$ światłem laserowym o długości fali 514.5 nm, translacji siatek i optycznego mazania w polimerze zawierającym ugrupowanie azowe kowalencyjnie dołączone do łańcucha głównego.

Jak można zauważyć, kinetyka zapisu i jego powtarzalność dramatycznie zależą od konfiguracji polaryzacji wiązek wejściowych. Dla siatek polaryzacyjnych $s-p$ obserwuje się znakomitą wymazywalność, a charakter siatki jest fazowy, natomiast dla siatek natężeniowych charakter siatki jest głównie amplitudowy. Podczas mazania siatki następują procesy uniemożliwiające powtórny wydajny zapis.

W wielu spośród badanych polimerów obserwowaliśmy powstawanie siatek reliefowych. Na rys. 5 przedstawiamy zdjęcie siatki reliefowej wykonane mikroskopem sił atomowych w poliamidoimidzie.



Rys. 4. Przykładowe wyniki zapisu i mazania polaryzacyjnej siatki dyfrakcyjnej przy polaryzacji *s-p* wraz z eksperymentem translacji siatki (a). Zapis, translacja i mazanie siatki napięciowej typu *s-s* w tym samym polimerze fotochromowym w identycznych warunkach eksperymentalnych



Rys. 5. Topografia powierzchni poliimidu, w którym zapisano siatkę napięciową typu *p-p*, wykonana mikroskopem sił atomowych

Amplituda modulacji powierzchni zależała od natężenia światła padającego, konfiguracji polaryzacji i wynosiła od 200 do kilku nm. Ta cecha badanych polimerów jest szczególnie istotna w wielu zastosowaniach nanotechnologicznych i fonicznych np. do tworzenia mikrolaserów [21].

Jak do tej pory nie udało się nam uzyskać materiałów fotochromowych, których właściwości holograficzne byłyby konkurencyjne do właściwości hybrydowego panelu ciekłokrystalicznego składającego się z cienkiej warstwy foto-przewodzącego polimeru i warstwy planarnego nematyka [22-24]. W tym ostatnim materiale zapis hologramów czysto fazowych jest na tyle dynamiczny i szybki, iż można realizować holograficzne ruchome obrazy poprzez rzutowanie z rzutnika hologramów cyfrowych i ich rekonstrukcję światłem laserowym [24].

Autorzy dziękują za wsparcie finansowe MNiI w ramach grantu 4 T08A 035 23 i programu polsko-francuskiego POLONIUM 2004.

Literatura

1. <http://www.optware.co.jp>.
2. Berkovic, G., Krongauz V., Weiss V., *Chemical Reviews*, **100(5)**, 1741 (2000).
3. Yokoyama, Y., *Chemical Reviews*, **100(5)**, 1717 (2000).
4. Irie, M., *Chemical Reviews*, **100(5)**, 1685 (2000).
5. Delaire J.A., Nakatani, K., *Chemical Reviews*, **100(5)**, 1817 (2000).
6. Hampp, N., *Chemical Reviews*, **100(5)**, 1755 (2000).
7. Iftime, G., Natansohn, A., Rochon, P., *Macromol.*, **25**, 365 (2002).
8. Nathanson, A., Rochon, P., *Adv. Mater.*, **11**, 1387 (1999).
9. Fischer, M., El Osman, A., Blanche, P.-A., Dumont, M., *Synthetic Metals*, **115**, 139 (2000).
10. Natansohn, A., Rochon, P., *Chem. Rev.*, **102**, 4139 (2002).
11. Tripathy, S.K., Kim, D.-Y., Li, L., Kumar, J., *Chem. Tech*, **34**, 34 (1998).
12. Yager, K.G., Barrett, Ch.J., *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **5**, 487 (2001).
13. Sek, D., Schab-Balcerzak, E., Solyga, M., Miniewicz, A., *Synthetic Metals*, **127**, 89 (2002).
14. Sek, D., Grabiec, E., Miniewicz, A., *Polymer Journal (Japan)*, **35** (10), 749 (2003).
15. Schab-Balcerzak, E., Grabiec, E., Sęk, D., Miniewicz, A., *Polymer Journal*, **35** (11), 851 (2003).
16. Schab-Balcerzak, E., Janeczek, H., Kaczmarczyk, B., Bednarski, H., Sek, D., Miniewicz, A., *Polymer*, **45**, 2483 (2004).
17. Fischer, M., El Osman, A., Blanche, P.-A., Dumont, M., *Synthetic Metals*, **115**, 139 (2000).
18. Dumont, M., El Osman, A., *Chem. Phys.* **245**, 437 (1999).
19. Sutter, K., Guenter, P., *J. Opt. Soc. Am. B.* **7**, 2274 (1990).
20. Taunaumang, H., Solyga, M., Tija, M.O., Miniewicz, A., *Thin Solid Films*, **461/2**, 316 (2004).
21. Rocha, L., Dumarcher, V., Denis, C., Raimond, P., Fiorini, C., Nunzi, J-M., *J. Appl. Phys.* **89**, 3067 (2001).
22. Bartkiewicz, S., Miniewicz, A., Sahraoui, B. and Kajzar, F., *Appl. Phys. Lett.*, **81**(20), 3705 (2002).
23. Komorowska, K., Miniewicz, A., Parka, J., Kajzar, F., *J. Appl. Phys.*, **92**(10), 5635 (2002).
24. Miniewicz, A., Bartkiewicz, S., Mysliwiec, J., Komorowska, K., Sobolewska, A., Gryga, L., Kajzar, F., Sek, D., Grabiec, E., Mitus, A.C., Pawlik, G., *Nonlinear Optics, Quantum Optics*, **31**, 297 (2004).