

**Anna SOBOLEWSKA^a, Jarosław KUSTO^a, Andrzej MINIEWICZ^a,
Ewa SCHAB-BALCERZAK^b, Eugenia GRABIEC^b i Danuta SĘK^b**

^a Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wroclawska, Wroclaw, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27

^b Centrum Chemii Polimerów, Polska Akademia Nauk, Zabrze, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34

Kinetyka zapisu siatek polaryzacyjnych i natężeniowych w azo-funkcjonalizowanych poli(amido-imidach)

Streszczenie

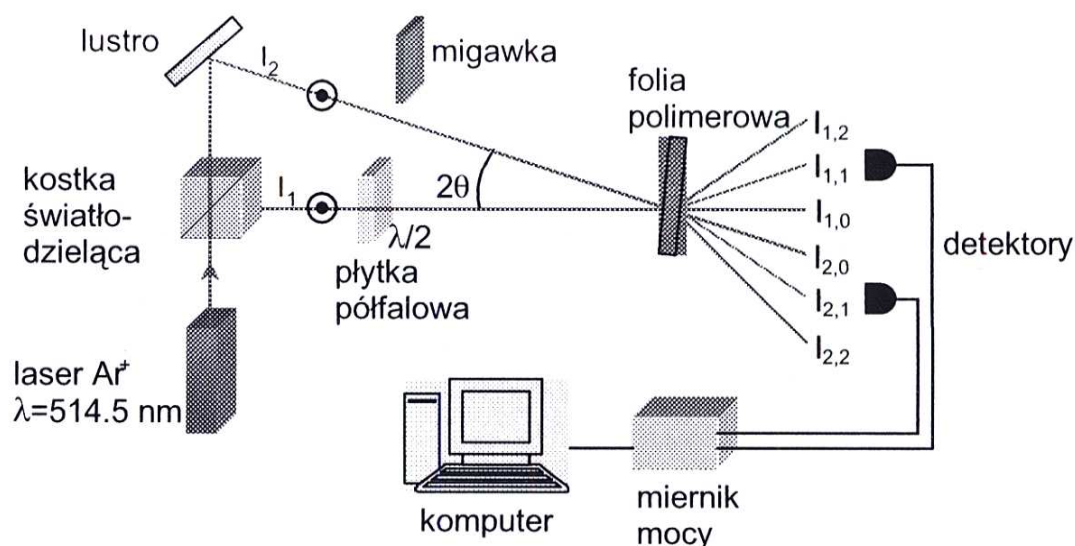
W niniejszej pracy badano wpływ różnych podstawników (-H, -CH₃, -NO₂, -OCF₃, -F, -CN) na czas wybudowywania się siatek dyfrakcyjnych w azo-funkcjonalizowanych poli(amido-imidach). Podstawniki przyłączone były w pozycji 4 pochodnej azobenzenu, przyłączonego do tego samego łańcucha polimerowego. Pomiary dynamiki zapisu siatek dyfrakcyjnych prowadzone były w eksperymencie zdegenerowanego mieszania dwóch fal z wykorzystaniem lasera Ar⁺ o długości linii 514.5 nm. Zapisu siatek dyfrakcyjnych dokonywano dla dwóch typów konfiguracji polaryzacji wiązek piszących *s-s* i *s-p*. Pokazano, że w badanych azo-polimerach tworzą się siatki reliefowe.

Wstęp

Konieczność magazynowania ogromnych ilości informacji spowodowała wzrost zainteresowania poszukiwaniem nowych materiałów do optycznego zapisu danych. Obiecującymi w tej dziedzinie są azo-funkcjonalizowane polimery fotochromowe [1-3]. Wykorzystanie zjawiska fotoindukowanej anizotropii optycznej, występującego w azo-polimerach, umożliwia zastosowanie tych materiałów w pamięciach optycznych. Oprócz zastosowania tych polimerów w holograficznych pamięciach trwałych i w holografii polaryzacyjnej, znajdują one również zastosowanie w urządzeniach fonicznych.

Opis eksperymentu i wyniki

Pomiar dynamiki zapisu siatki dyfrakcyjnej w fotoaktywnym materiale umożliwia eksperyment zdegenerowanego mieszania dwóch fal schematycznie pokazany na rys. 1.



Rys. 1. Schemat układu do zdegenerowanego mieszania dwóch fal

Spolaryzowana liniowo wiązka laserowa ulega podziałowi na kostce światłodzielącej na dwie wiązki o jednakowych natężeniach i polaryzacjach światła. Wiązki te krzyżują się pod kątem 2θ , który określa period Λ powstałego wzoru interferencyjnego:

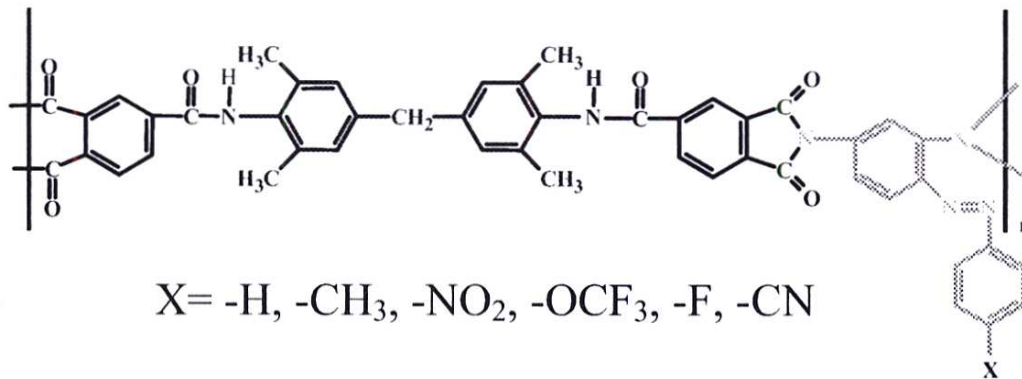
$$\Lambda = \lambda / 2 \sin \theta.$$

Interferencja dwóch spolaryzowanych wiązek laserowych prowadzi do powstania modulacji natężenia światła lub modulacji wypadkowego stanu polaryzacji światła. Powstała modulacja przekłada się w fotoaktywnym materiale na modulację współczynnika załamania światła i/lub współczynnika absorpcji. Powstaje siatka dyfrakcyjna prowadząca do samodyfrakcji światła. Pomiar mocy wiązki ugiętej w pierwszy rząd dyfrakcji w funkcji czasu umożliwia obserwację dynamiki zapisu siatek dyfrakcyjnych oraz pomiar wydajności dyfrakcji.

W przeprowadzonych badaniach dokonywano zapisu siatek dla dwóch typów konfiguracji polaryzacji wiązek laserowych. Pierwsza z nich to polaryzacja typu *s-s*, gdzie dwie wiązki mają równoległe względem siebie polaryzacje prostopadłe do płaszczyzny wyznaczonej przez te wiązki. Wynikiem ich interferencji jest powstanie modulacji natężenia światła prowadzące do powstania siatki natężeniowej. Drugi typ konfiguracji to polaryzacja typu *s-p*, w której płaszczyzny polaryzacji obu wiązek są ortogonalne względem siebie, a wynikiem ich interferencji jest periodyczna modulacja stanów polaryzacji światła, przy braku przestrzennej modulacji natężenia światła. Taki typ zapisu generuje siatkę polaryzacyjną.

Badanymi materiałami były azo-funkcjonalizowane poli(amido-imidy) o wzorze strukturalnym pokazanym na rys. 2. Badane polimery różniły się podstawnikami przyłączanymi w pozycji 4 pochodnej azobenzenu.

Wszystkie pomiary dynamiki wybudowywania się siatek dyfrakcyjnych wykonano w jednakowych warunkach. Moce wiązek piszących siatkę wynosiły

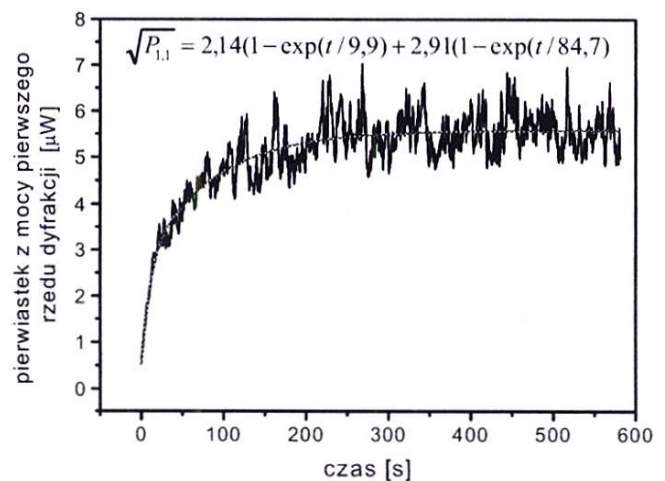
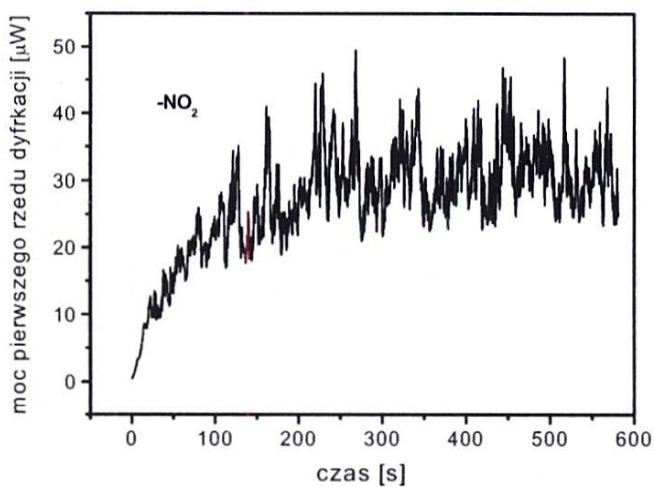


Rys. 2. Struktura chemiczna badanych poli(amido-imidów)

$P_1 = P_2 = 12.5 \text{ mW}$, co odpowiada natężeniu $I_1 = I_2 = 700 \text{ mW/cm}^2$. Kąt przecięcia wiązek θ wyznaczał period powstałej siatki $\Lambda = 5.9 \mu\text{m}$. Pomiar dynamiki zapisu siatek prowadzono do momentu nasycenia. Z uzyskanych w eksperymencie krzywych wzrostu mocy światła ugiętego w pierwsze rzędy dyfrakcji w funkcji czasu wyciągnięto pierwiastek, ponieważ wydajność dyfrakcji η jest proporcjonalna do kwadratu fotoindukowanej zmiany współczynnika załamania Δn i/lub współczynnika absorpcji $\Delta\alpha$ zgodnie ze wzorem:

$$\eta = \frac{I_{1,1}}{I_0} = |J_1(\Delta\phi)|^2,$$

gdzie J_1 jest funkcją Bessela 1-ego rzędu, a $\Delta\phi = \frac{\pi\Delta nd}{\lambda}$ i/lub $\Delta\phi = \frac{\Delta\alpha d}{4}$.



Rys. 3. Kinetyka zapisu siatki dyfrakcyjnej: krzywa wzrostu mocy 1-rzędu dyfrakcji (a); przybliżenie funkcją dwueksponencjalną pierwiastka z mocy wiązki ugiętej w 1-rząd (b) w poli(amido-imidzie) z przyłączoną grupą $-\text{NO}_2$

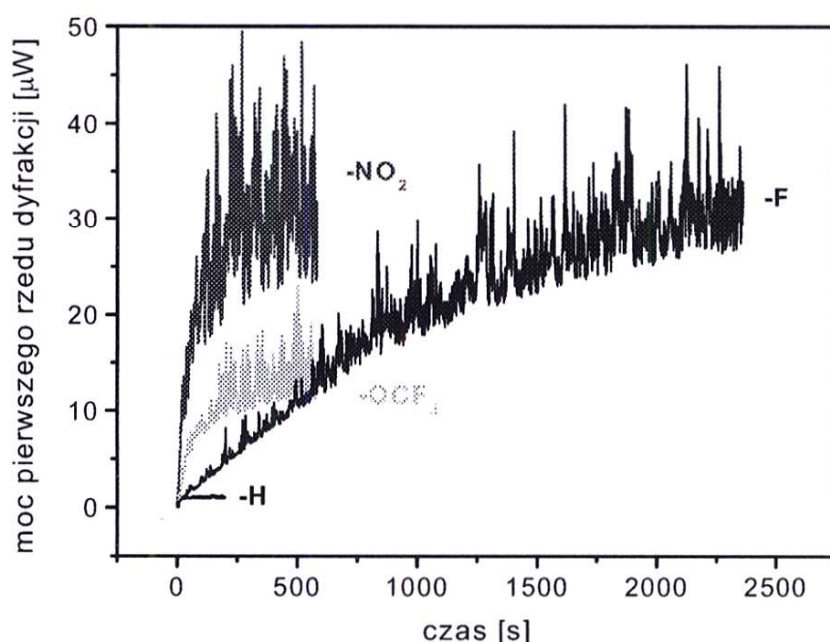
Kształt krzywej pierwiastka z mocy wiązki ugiętej w 1-rząd w funkcji czasu aproksymowano funkcją dwueksponencjalną:

$$\sqrt{P_{1,1}(t)} = A_1(1 - \exp(-t/\tau_1)) + A_2(1 - \exp(-t/\tau_2)),$$

gdzie τ_1 i τ_2 są stałymi czasowymi dwóch procesów wybudowania się siatki dyfrakcyjnej [4].

Przykładowa krzywa kinetyki zapisu siatki dyfrakcyjnej uzyskana w wyniku eksperymentu oraz funkcja aproksymująca pokazane są na rys. 3.

Rysunek 4 przedstawia przykładowe wykresy dynamiki zapisu siatek natężeniowych w poli(amido-imidach) podstawionych grupami -H, -OCF₃, -F, -NO₂.



Rys. 4. Wykresy dynamiki zapisu siatek natężeniowych w poli(amido-imidach) podstawionych grupami -H, -OCF₃, -F, -NO₂

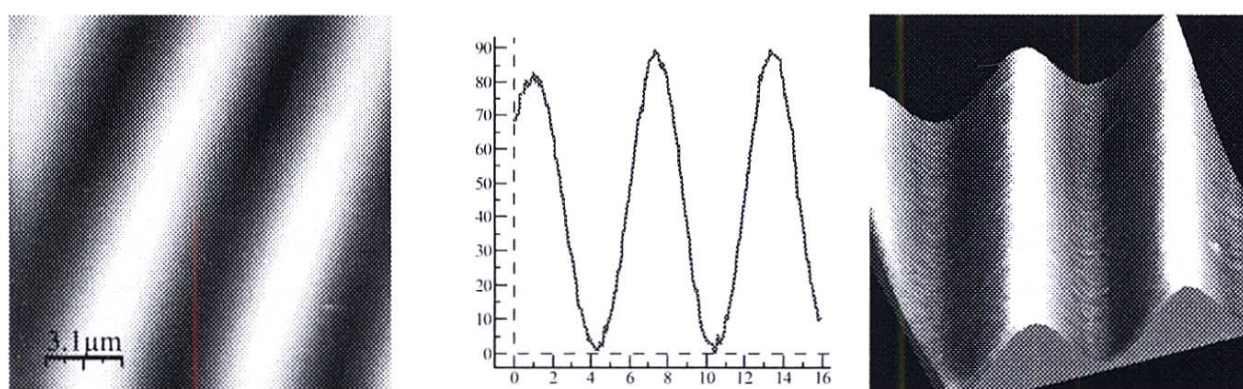
Uzyskane w wyniku fitowania stałe czasowe dynamiki zapisu siatek natężeniowych i polaryzacyjnych dla wszystkich badanych w tej pracy azo-funkcjonalizowanych polimerów są zestawione w tabeli 1. Najszybsze zapisy siatek dyfrakcyjnych, zarówno dla zapisu natężeniowego i polaryzacyjnego, zaobserwowano dla poli(amido-imidów) podstawionych grupami niepolarnymi -H, -CH₃. Najdłuższe czasy potrzebne do zapisania siatki dyfrakcyjnej wykazywały azo-polimery z podstawionymi silnie polarnymi grupami -F, -CN. Przeprowadzone badania pokazują, że polarność podstawnika przyłączonego w pozycji 4 pochodnej azobenzenu wpływa na kinetykę zapisu siatek dyfrakcyjnych w badanych azo-polimerach. Im podstawnik jest bardziej polarny, tym czas potrzebny do zapisania siatki jest dłuższy. Silne polarne podstawniki polaryzują wiązanie -N=N- w pochodnej azobenzenu, powodując usztywnienie wiązania. Wpływa to na szybkość reakcji izomeryzacji *trans-cis*, która statystycznie zachodzi wolniej. Rodzaj podstawnika wpływa na wywołane światłem reorientacje molekularne [5]. Na czas zapisu siatek wpływa również typ konfiguracji polaryzacji wiązek wejściowych. Czas wybudowywania się

siatek dla polaryzacji *s-p* jest dłuższy, co można tłumaczyć niższą lokalną temperaturą polimeru.

Tabela 1. Stałe czasowe wybudowywania się siatek dyfrakcyjnych w badanych poli(amido-imidach) oraz wydajność dyfrakcji

Poli(amido-imid)	<i>s-s</i>			<i>s-p</i>		
	τ_1 [s]	τ_2 [s]	η [%]	τ_1 [s]	τ_2 [s]	η [%]
-H	<1	8	0,008	2	52	0,12
-CH ₃	-	78	0,01	2	99	0,08
-NO ₂	10	85	0,25	10	185	0,14
-OCF ₃	20	188	0,11	15	265	0,06
- F	33	736	0,24	61	1827	0,20
- CN	120	1027	0,03	11	617	0,09

Unikalną właściwością azo-funkcjonalizowanych polimerów fotochromowych jest możliwość tworzenia się siatek reliefowych [6]. Powstałe pofalowanie powierzchni warstwy polimeru jest wynikiem makroskopowej migracji łańcucha polimerowego, do którego jest kowalennie przyłączona grupa chromoforowa zawierająca wiązanie azowe. Źródłem tej migracji jest ucieczka grup chromoforowych, z obszarów jasnych do ciemnych, zachodząca na skutek wielokrotnych cykli reakcji fotoizomeryzacji typu *trans-cis-trans*. Badany poli(amido-imid) z podstawioną grupą -NO₂ tworzy siatki reliefowe. Na rys. 5 pokazano



Rys. 5. Siatka reliefowa występująca w poli(amido-imidzie) z grupą -NO₂

zdjęcie siatki reliefowej wykonane za pomocą mikroskopu sił atomowych. Zaproponowano wiele mechanizmów próbujących wyjaśnić to zjawisko m.in. opartych o tłumaczenie gradientem pola elektrycznego, gradientem przenikalności elektrycznej, gradientem ciśnienia, gradientem koncentracji, uśrednionego pola, efektami termicznymi [7]. Do tej pory nie zaproponowano jednego, uniwersalnego mechanizmu, który wyjaśniałby wszystkie aspekty tworzenia się siatek powierzchniowych.

Podsumowanie

W przeprowadzonych badaniach pokazano, że na kinetykę zapisu siatek natężeniowych i polaryzacyjnych w poli(amido-imidach) wpływa podstawnik przyłączony w pozycji 4 pochodnej azobenzenu. Polimer z grupą chromoforową zawierającą podstawnik niepolarny charakteryzuje się względnie szybkim czasem zapisu siatek w porównaniu z polimerem, w którym chromofor zawiera podstawnik silnie polarny. Ponadto pokazano, że poli(amido-imid) z przyłączoną grupą $-\text{NO}_2$ tworzy siatki reliefowe.

Podziękowania

Część pracy została wykonana w ramach programu MNIł współpracy polsko-francuskiej POLONIUM 2004.

Literatura

1. Hagen, R., Bieringer, T., *Adv. Mater.*, **13**, 1805 (2001).
2. Delaire, J.A., Nakatani, K., *Chem. Rev.*, **100**, 1817 (2000).
3. Huang, T., Wagner, K., *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, 282 (1996).
4. Pawlik, G., Mitus, A.C., Miniewicz, A., Kajzar, F. *J. Chem. Phys.*, **119**, 6789 (2001).
5. Yaroshchuk, O.V, Dumont, M., Zakrevskyy, Y.A., Bidna, T.V., Lindau, J., *J. Phys. Chem.*, **108**, 4647 (2004).
6. Viswanathan, N.K., Kim, D.Y., Bian, S., Williams, J., Liu, W., Li, L., Samuelson, L., Kumar, J.J., Tripathy, S.K., *J. Mater. Chem.*, **34**, 1941 (1999).
7. Yager, K.G, Barrett, Ch.J., *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **5**, 487 (2001).