

University of Groningen

Photoresponsive behaviour of monomers and polymers containing modified azobenzene sidegroups.

Haitjema, Hendrik Jan

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1993

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Haitjema, H. J. (1993). *Photoresponsive behaviour of monomers and polymers containing modified azobenzene sidegroups*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

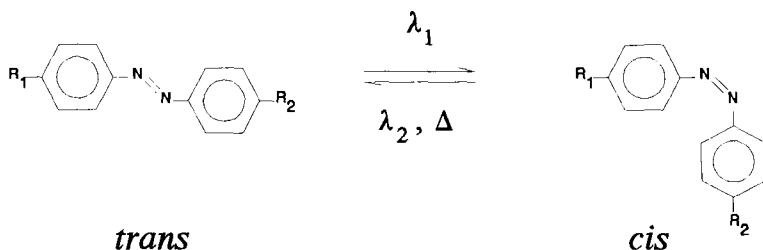
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

In dit proefschrift wordt de mogelijkheid besproken om polymeren met op azobenzeen gebaseerde zijgroepen te gebruiken in materialen voor optische data-opslag (*informatie opslag met licht*). Bij de huidige data-opslag methoden wordt zowel geschreven als gelezen met behulp van magnetische velden, waarbij een maximale informatie dichtheid van 10^7 bits per cm^2 kan worden bereikt. Bij optische data-opslag wordt de data geschreven en gelezen met laserlicht, waarbij de informatie dichtheid weliswaar afhankelijk is van het soort laserlicht, maar deze bedraagt toch minstens 10^8 bits per cm^2 , dus 10 keer zo groot. Ook zullen optische data-opslag polymeren wellicht in de komende jaren gebruikt kunnen worden in de optische computer, als vervanger van de huidige magnetische harde schijf, of bijvoorbeeld in een wisbare (herbruikbare) CD. Het is weliswaar zo dat de CD al een methode van optische data-opslag is voor muziek, en zowel CD-I (*interactive*) en CD-ROM (*read only memory*) voor informatie, maar deze informatie wordt één keer geschreven waarna het alleen nog gelezen kan worden. De apparatuur die gebruikt zal worden voor de nieuwe optische data-opslag systemen zal wellicht sterke gelijkenis vertonen met die van de CD (het aflezen kan op dezelfde manier plaatsvinden), aangezien het zeer waarschijnlijk is dat ook voor deze systemen gebruik gemaakt zal worden van optische digitale technieken.

De magnetische data-opslag materialen bestaan voornamelijk uit *anorganische* materialen, voornamelijk oxyden, welke in poedervorm op een polymere (plastic) drager zijn aangebracht. De optische data-opslag materialen zijn voornamelijk van *organische* oorsprong, d.w.z. het zijn verbindingen (moleculen) die onder invloed van licht een verandering in hun chemische structuur ondergaan die in de meeste gevallen onomkeerbaar is. Door deze verandering zullen de belichte gebieden o.a. met licht een andere interactie aangaan dan de niet bestraalde gebieden, waarbij het verschil (=data) waarneembaar wordt. Met deze organische verbindingen werden inmiddels bruikbare optische data-opslag materialen gemaakt, waarop één keer geschreven kan worden en onbeperkt gelezen (WORM = **w**rite **o**nce **r**ead **m**any times).

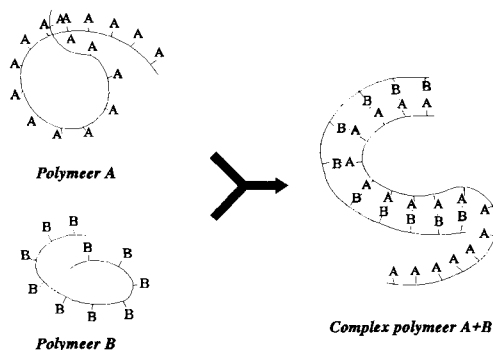
De mogelijkheden van een data-opslag materiaal worden echter pas volledig benut wanneer de opgeslagen data ook *wisbaar* is, waardoor er op het data-opslag materiaal onbeperkt geschreven en gelezen kan worden. Dit betekent voor een molecuul dat het in twee verschillende vormen voor moet komen, waartussen met twee verschillende soorten licht geschakeld kan worden, zoals in de *trans* \leftrightarrow *cis* isomerisatie van azobenzeen (fig. 1).



Figuur 1: *Trans* \leftrightarrow *cis* isomerisatie van azobenzeen, $R_1=R_2=H$.

De twee verschillende vormen van azobenzeen absorberen licht in verschillende mate, waarbij het verschil in absorptie het grootst is bij licht met een golflengte bij het absorptiemaximum van de *trans* vorm. Het *schakelen* met licht heet "*foto-isomerisatie*", aangegeven met λ_1 (licht bij het absorptiemaximum van *trans*, waardoor deze wordt omgezet in *cis*) en λ_2 (licht bij het absorptiemaximum van *cis*, waardoor deze wordt omgezet in *trans*). Het symbool " Δ " geeft aan, dat de *cis*-vorm ook door warmte alléén (in het donker) omgezet kan worden in de *trans*. Deze omzetting van *cis* naar *trans* wordt dan ook de *thermische isomerisatie* genoemd. In principe betekent dit dat de *cis*-vorm bij kamertemperatuur niet stabiel is, en daarom altijd na verloop van tijd weer omgezet wordt in de *trans*. De snelheid van deze omzetting hangt af van de substituenten R_1 en R_2 , de temperatuur, het oplosmiddel en het polymeer waaraan de azobenzeengroepen vastgezet zijn.

Het grote nadeel van de thermische isomerisatie is, dat data opgeslagen in de *cis*-vorm na verloop van tijd weer verdwijnt. Het is bekend, dat de thermische isomerisatie veroorzaakt wordt door bewegingen van het azobenzeen molecuul die de omzetting van *cis* naar *trans* mogelijk maken via processen die theoretisch gezien verboden zijn. Dat dit toch gebeurt, is een gevolg van de zeer grote beweeglijkheid van het azobenzeen molecuul. In principe zou de thermische isomerisatie dan wellicht onderdrukt kunnen worden, wanneer deze beweeglijkheid onderdrukt kan worden. De methode die wij daarvoor gekozen hebben, is polymeer-polymeer complexvorming. Deze complexvorming houdt in, dat men twee polymeerketens bij elkaar brengt voorzien van groepen die een specifieke interactie met elkaar aangaan (groep A met B) die zo voordelig is, dat de polymeerketens als geheel een interactie met elkaar aangaan en één systeem vormen (een *complex*, fig. 2).

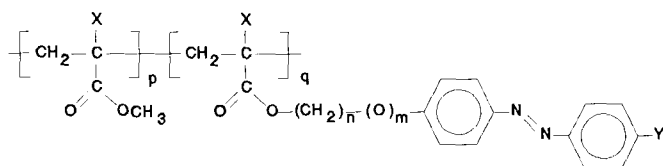


Figuur 2: Complexvorming van twee polymeren met interactie tussen zijgroepen A en B.

Het resultaat van deze complexvorming is dat de azobenzeen zijgroepen worden "ingesloten", minder bewegingsvrijheid bezitten en mogelijk hierdoor een langzamere thermische isomerisatie zullen vertonen.

Het doel van dit promotieonderzoek was om te onderzoeken hoe de thermische isomerisatie van polymeren met azobenzeen zijgroepen afhangt van de eerder genoemde factoren, en of daarna via de juiste keuze van de structuur van de azobenzeen zijgroep, de omstandigheden en het soort complex, deze thermische isomerisatie zodanig te onderdrukken is, dat de polymeren gebruikt kunnen worden als optische data opslag materialen door middel van het opslaan van data in de *cis*-vorm.

In **hoofdstuk 1** is onder andere in het kort weergegeven welke optische data-opslag systemen er inmiddels bestaan die gebruik maken van de *trans* ↔ *cis* isomerisatie van gemodificeerde azobenzenen. Daarnaast werden de fysische eigenschappen, het spectroscopisch gedrag, het isomerisatie mechanisme en de *foto-stabiliteit* (weerstand tegen ontleding onder betraling met UV-licht) van de azobenzenen besproken. Ook werd de molecuulstructuur van de te onderzoeken azobenzeenverbindingen gepresenteerd (fig. 3).



Figuur 3: Algemene structuur van de onderzochte (co)polymeren met gemodificeerde azobenzeen zijgroepen.

De "Y" groepen in de (co)polymeren met gemodificeerde azobenzeen zijgroepen zijn een zuurgroep (CO₂H), een basische groep (N(CH₃)₂), een ethylestergroep (CO₂Et) of een methoxygroep (OCH₃). Met de zure groep en de basische groep van de polymeren kan vervolgens via interactie met respectievelijk een polymere base en een polymeer zuur een complex gevormd worden. De andere twee groepen dienen als modelsystemen die niet kunnen complexeren.

In **hoofdstuk 2** wordt de (co)polymerisatie van de monomeren en de karakterisering van de gevormde polymeren besproken. De synthese van de monomeren met gemodificeerde azobenzeen zijgroepen staat beschreven in appendix A. Uit de afwijkende kinetische parameters van de polymerisatie (polymeervorming) van enkele van de monomeren kon worden afgeleid, dat de monomeren waarschijnlijk aggregaten vormen ("kluitjes" monomeer). Het optreden van deze aggregatie was al enigzins af te leiden uit de matige oplosbaarheid van deze monomeren. Door variatie van de copolymeersamenstelling (verhouding tussen p en q), de spacerlengte (n en m) en de groep X (H of CH₃) konden de fysische eigenschappen in grote mate gecontroleerd worden (fig. 3).

In **hoofdstuk 3** worden de apparatuur, meetprocedures en verwerkingsstappen beschreven die gebruikt werden om de snelheidskonstante van de thermische isomerisatie te bepalen. De metingen werden verricht aan de monomeren met gemodificeerde azobenzeen zijgroepen.

Het bleek, dat de oplosmiddelen en het glaswerk zeer goed gereinigd moesten worden om zeer kleine hoeveelheden verontreinigingen te verwijderen die de thermische isomerisatie versnelden. Omdat er na intensieve bestralingen in halogeen houdende oplosmiddelen nieuwe verontreinigingen bijgevoemd werden, was het moeilijk om goed reproduceerbare metingen te verkrijgen. Door het toevoegen van een kleine hoeveelheid base (piperidine), of door in een zwak basisch oplosmiddel te meten, kon de reproduceerbaarheid echter wel bereikt worden.

Het is bekend, dat de thermische isomerisatie versneld (gekatalyseerd) kan worden door verbindingen zoals bijvoorbeeld zuren die een interactie kunnen aangaan met de niet-bindende electronenparen (lone pairs) die aanwezig zijn in de N=N (azo) binding van het azobenzeen molecuul. Voor de monomeren met een zuurgroep (CO₂H) werd dan ook een (zelfversnelling) *autokatalyse* gevonden. Ook werd in de UV-spectra opnieuw een aanwijzing gevonden voor aggregatie van monomeren: een karakteristieke verschuiving in het UV-spectrum wanneer azobenzeen moleculen elkaar sterk beïnvloeden. Voor de thermische isomerisatie van de monomeren werd een normaal gedrag gevonden (overeenkomstig de literatuur), namelijk dat een groter verschil in het electronen zuigende en stuwende karakter van de substituenten aan de azobenzeengroep (*dipolariteit*) een snellere thermische isomerisatie veroorzaakt.

De afhankelijkheid van de thermische isomerisatie van het oplosmiddel was minder duidelijk. Een afwijkend gedrag (in vergelijking met de literatuur) werd gevonden voor de monomeren die matig oplossen of aggregeren. In die gevallen werd ofwel een vertraging of een versnelling van de thermische isomerisatie gevonden, ook al werd dat op basis van de dipolariteit niet verwacht. In dat geval is de thermische isomerisatie dus sterk afhankelijk van de oplosbaarheid van de monomeren in het betreffende oplosmiddel. De halfwaardetijden (tijd waarin de helft van de hoeveelheid *cis* omgezet is in *trans*) varieerden van ongeveer maximaal een week tot minimaal 30 minuten (een factor 300 verschil), afhankelijk van de Y-groepen aan het azobenzeen molecuul en het oplosmiddel.

In **hoofdstuk 4** werden de resultaten besproken van de metingen aan de (co)polymeren die gemaakt werden met de hiervoor besproken monomeren. In het algemeen werd gevonden dat de polymeren een snellere thermische isomerisatie vertonen dan de monomeren waarvan ze gemaakt werden. Ook nu werden er aanwijzingen voor aggregatie waargenomen in de UV-spectra (verschuivingen), maar minder duidelijk dan bij de monomeren. Omdat de azobenzeengroepen in de polymeren een veel kleinere bewegingsvrijheid hebben dan de "vrije" monomeren, is de intramoleculaire interactie tussen de azobenzeengroepen minder gunstig.

De snellere thermische isomerisatie van de polymeren wordt veroorzaakt door de kleinere bewegingsvrijheid van de azobenzeen zijgroepen, waardoor een coöperatieve (=samenwerkende) interactie ontstaat. Dit kan geïllustreerd worden met de (co)polymeren met een N(CH₃)₂ groep als Y-groep, *met* en *zonder* een flexibele verbinding (*spacer*) tussen de azobenzeen zijgroep en de polymeerketen. Het bleek, dat als het gehalte aan azobenzeen zijgroepen in de copolymeren *zonder* spacer toenam (grotere q), dat de plaats van het absorptiemaximum van de *trans* naar kortere golflengten verschoof (=hogere energie), terwijl de thermische isomerisatie werd versneld. De oorzaak hiervan is de toename van de (ongunstige) interactie tussen de azobenzeen zijgroepen.

Deze conclusie wordt ondersteund door de waarneming, dat voornoemde versnelling vrijwel geheel verdwijnt wanneer er wel een spacer tussen de azobenzeen zijgroep en het polymeer aanwezig is, of wanneer er een beter oplosmiddel wordt gebruikt. In beide gevallen nemen de interacties tussen de azobenzeen zijgroepen af, en de coöperatieve interactie verdwijnt. De invloed van de dipolariteit was gelijk aan dat gevonden bij de monomeren, en de halfwaardetijden variëerden tussen maximaal 4,5 dagen tot 7 minuten, wat betekent dat nu het verschil ongeveer een factor 950 bedraagt (ruim 3 keer zo groot als voor de monomeren in hoofdstuk 3).

Toen bekend was van welke factoren de thermische isomerisatie van de monomeren en de (co)polymeren afhankelijk is, kon de invloed van complexering op de thermische isomerisatie onderzocht worden. In **hoofdstuk 5** staat beschreven wat de invloed is van de hoeveelheid polymere base toegevoegd aan monomeren en (co)polymeren met azobenzeen zijgroepen voorzien van een zure CO_2H Y-groep (*polyazozuren*).

Over het algemeen was de invloed van de (poly)basen klein. Het bleek, dat wanneer de kleinste hoeveelheid base werd toegevoegd (ook laagmoleculair, gebruikt als modelsysteem) aan de monomeren en de (co)polymeren (verhouding zuurgroep/basegroep=1), de thermische isomerisatie werd vertraagd als gevolg van de onderdrukking van de autokatalyse door de CO_2H groepen in de azobenzeen zijgroepen. Na het toevoegen van meer base werd er voor alle polyazozuur/polybase combinaties een geringe versnelling gevonden, afhankelijk van de sterkte van de base en de aard van het polyazozuur.

In **hoofdstuk 6** werd beschreven wat het effect is van het toevoegen van een polymeer zuur aan een monomeer of een (co)polymeer met azobenzeen zijgroepen voorzien van een basische $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Y-groep (*polyazobasen*). Uit de metingen beschreven in hoofdstuk 4 was al gebleken, dat de snelheidsconstante van de thermische isomerisatie van de polyazobasen 75 keer zo groot is als die van de polyazozuren. Door het toevoegen van een polyzuur werd deze snelheidsconstante nog eens 70 keer groter, voor de polyazozuren door toevoegen van een polybase 2 keer kleiner. Het maximale verschil in de snelheidsconstanten van *alle* onderzochte azopolymereen kan daarom een factor 10.000 bedragen. Voor de halfwaardetijden betekent dit, dat deze voor sommige polyazozuren meer dan een week bedraagt, en een enkele minuut voor de polyazobasen in aanwezigheid van polyzuren.

De oorzaak voor de versnelling van de thermische isomerisatie is complexvorming van het polyzuur met de $\text{N}=\text{N}$ van de azobenzeen zijgroep, en niet met de basische $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Y-groep. De aanleiding voor deze conclusie, dat de basische Y-groep niet beïnvloed wordt, is dat er in dat geval geen versnelling maar juist een vertraging zou moeten optreden, omdat de dipolariteit van de azobenzeen zijgroep dan afneemt.

De afhankelijkheid van de snelheidsconstante van de thermische isomerisatie van de concentratie polyzuur kon weergegeven worden met een S-vormige curve, wat kenmerkend is voor een coöperatief (samenwerkend) proces. Dit betekent, dat er eerst een bepaalde hoeveelheid polyzuur aanwezig moet zijn voordat er een versnelling zichtbaar werd. Hierna wordt de versnelling steeds sterker (middengedeelte van de S-curve, meer complexen gevormd) om uiteindelijk weer af te vlakken (de azobenzeengroepen zijn allemaal bezet).

Het begin van de versnelling van de thermische isomerisatie wordt waarschijnlijk

veroorzaakt door complexvorming tussen monomere/polymere azobasen en *geassocieerde* polyzuren (gebieden rijk aan polyzuur; het polyzuur lost in het gebruikte oplosmiddel relatief slecht op, de ketens gaan *associëren*). Omdat deze associaten relatief rijk zijn aan zuurgroepen, kan er een effectieve katalyse van de thermische isomerisatie plaatsvinden.

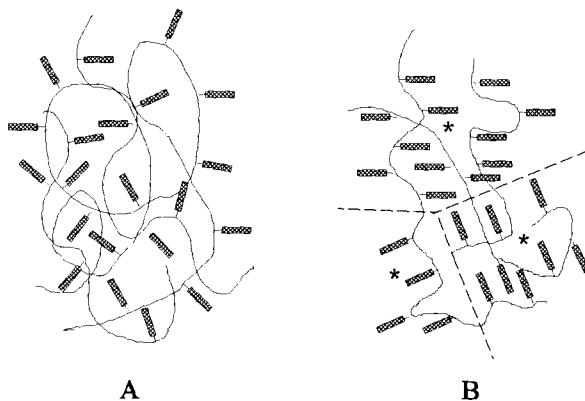
De versnelling van de thermische isomerisatie is het grootst als de complexering het sterkst is. Voor de complexering van zuurgroepen met een azobase is dat het geval wanneer beide vastzitten aan een polymeer; laagmoleculair zuur (modelsysteem voor het polyzuur) levert namelijk geen versnelling van de thermische isomerisatie op, terwijl voor een monomere azobase een veel kleinere versnelling gevonden wordt dan voor een polyazobase. Ook een lager percentage azobeen zijgroepen in de copolymeren, en een langere spacer leiden tot een verzwakking van de complexering en dus tot een kleinere versnelling van de thermische isomerisatie. Bij gebruik van een beter oplosmiddel voor het polyzuur nam de versnelling van de thermische isomerisatie ook af, wat veroorzaakt werd door de verminderde neiging van de polyzuren om te associëren.

Tenslotte werd in **hoofdstuk 7** onderzocht of de polyzuren de thermische isomerisatie van *elke* azobeen groep versnellen, dus ook de azobeen moleculen *zonder* een basische $N(CH_3)_2$ Y-groep (azobasen). Dit bleek inderdaad het geval te zijn, al was de versnelling kleiner dan die gevonden voor de azobasen. De mate van versnelling van de thermische isomerisatie leek af te hangen van de beschikbaarheid van de electronen in de $N=N$ binding in de azobeen groepen, welke groter wordt bij een toenemende dipolariteit van de azobeen groep (het grootst bij de $N(CH_3)_2$ groep). Waarschijnlijk vond er nauwelijks complexering plaats, omdat de hiervoor kenmerkende S-curve niet werd gevonden. Het was zelfs mogelijk, om de thermische isomerisatie van *polyazozuur* te versnellen door het toevoegen van polyzuur. Beide wijzen op een interactie met $N=N$ en niet met de Y-groep.

Toen bekend was op welke manieren de thermische isomerisatie van azobeen groepen verder beïnvloed kan worden, werd deze kennis toegepast op het onderzoek van de thermische isomerisatie in *dunne films* gemaakt van (co)polymeren met azobeen zijgroepen, zoals beschreven in **hoofdstuk 8**. De dikte van deze polymeerfilms is iets groter dan ongeveer anderhalf keer één tienduizendste van één millimeter ($\sim 150\text{nm}$).

De (co)polymeren met azobeen zijgroepen zijn te verdelen in twee groepen, namelijk die van de *amorfe* ("ongeordende") polymeren en de *vloeibaar-kristallijne* ("geordende") polymeren. In de amorfe polymeren hebben de azobeen zijgroepen geen sterke interactie met elkaar, waardoor de lengte-assen van deze moleculen dan ook over alle richtingen in de polymeerfilm verdeeld zijn (fig. 4, A). Als men de eigenschappen van deze polymeren bepaalt, dan zijn deze hetzelfde in alle richtingen. In de vloeibaar-kristallijne polymeren hebben de azobeen zijgroepen *wel* een interactie met elkaar, waardoor zij zich gaan ordenen tot gebiedjes waarin de lengte-assen van de azobeen zijgroepen ongeveer dezelfde kant op wijzen, ook wel "domeinen" genoemd (fig. 4, B).

Als men nu de eigenschappen van deze vloeibaar-kristallijne polymeren bepaalt dan zijn de resultaten afhankelijk van de richting waarin deze polymeren bekeken worden. Op deze manier is dus een amorf polymeer van een vloeibaar-kristallijn polymeer te onderscheiden. Het is gebleken, dat een verschil in ordening (wel of geen richtingsafhankelijke eigenschappen) ook een verschil oplevert in de thermische isomerisatie van de amorfe en



Figuur 4: Ordening van azobenzeen zijgroepen in een amorf polymeer (A) en in een vloeibaar-kristallijn polymeer (B). De gestippelde lijnen in B zijn de grenzen van de domeinen, welke zijn gemerkt met *.

de vloeibaar-kristallijne polymeren.

Voor de *amorfe* polymeren bleek dat opnieuw de dipolariteit van de azobenzeen zijgroep de snelheid van de thermische isomerisatie bepaalt. De halfwaardetijd voor de terugval van *cis* naar *trans* was in het algemeen ongeveer de helft van de halfwaardetijd gevonden in oplossing. De oorzaak hiervan is dat de azobenzeengroepen meer "opgesloten" zitten in de polymeerfilm dan in oplossing, omdat de azobenzeen zijgroepen behalve met andere azobenzeen zijgroepen ook nog interacties ondergaan met andere polymeerketens, waardoor de thermische isomerisatie versneld wordt.

De versnellende werking van het toevoegen van polyzuur en de vertragende werking van polybase werd ook in de polymeerfilms gevonden bij een verhouding zuur/base groepen van 1. Het polyzuur *versnelde* de thermische isomerisatie van een polyazobase slechts met een factor vier, terwijl de polybase de thermische isomerisatie van een polyazozuur *vertraagde* met een factor twee. In oplossing werd bij dezelfde verhouding zuur/base voor de polyazozuren ongeveer dezelfde vertraging gevonden, maar bij de polyazobasen werd bij deze verhouding nog geen effect gevonden. Dit betekent dat in de polymeerfilm de interacties tussen de polymeren veel sterker zijn dan in oplossing, en samen met het "opsluiten" van de azobenzeen zijgroepen leiden tot een versnelling van de thermische isomerisatie.

Een sterke vertraging of een verhindering van de omzetting van *cis* naar *trans* door middel van complexvorming werd dus niet gevonden, wat betekent dat deze methode niet geschikt is om toegepast te kunnen worden in een optisch data-opslag systeem dat werkt op basis van data-opslag in de vorm van de *cis*. Het is echter wel mogelijk om via de nieuwe methode van *complexvorming* de thermische isomerisatie van azobenzeengroepen te beheersen, naast de al eerder bekende methoden als de keuze van substituenten, oplosmiddel en temperatuur.

De *vloeibaar-kristallijne* polymeren gedroegen zich volkomen anders dan de amorf

polymeren. Na belichting met een UV-lamp (omzetting van *trans* naar *cis*) leek er in eerste instantie een normale thermische isomerisatie op te treden, alhoewel tevens werd waargenomen dat een gedeelte van de nieuw gevormde *trans* azobenzeen groepen zich weer spontaan schenen om te zetten in de *cis* afgaand op de afname van de lichtabsorptie behorende bij de *trans*. Theoretisch is dit echter niet mogelijk.

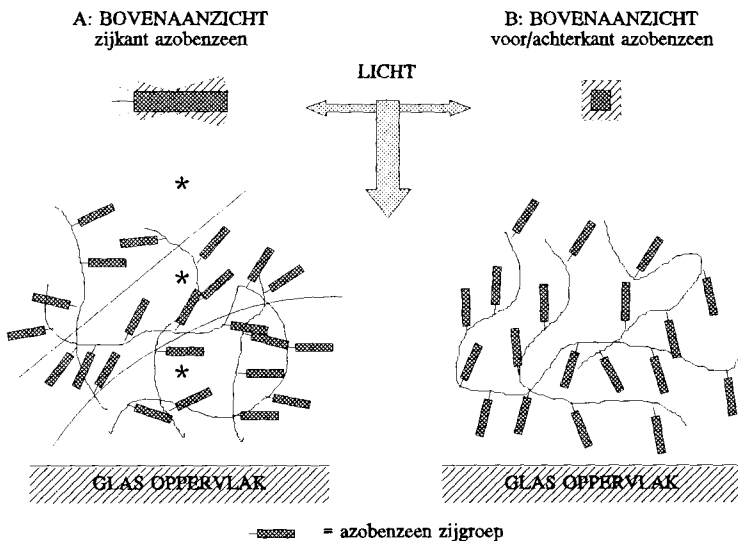
In de *schakelexperimenten* (testen van de herhaalbaarheid van de omzetting van *trans* naar *cis* en vice versa) bedoeld om de experimenten sneller te kunnen herhalen door de omzetting van *cis* naar *trans* door middel van belichting met een standaard gloeilamp van 15 Watt te versnellen, scheen het nieuw gevormde *trans* zelfs voor *meer dan de helft* weer omgezet te worden in de *cis*. Omdat bekend is dat de lichtabsorptie van azobenzeengroepen afhankelijk is van de "overlap" van het molecuul met de trillingsrichting van het invallende licht, *en* omdat een spontane omzetting van *trans* in *cis* theoretisch niet mogelijk is, vond er blijkbaar een proces plaats waarbij de azobenzeengroepen zodanig gericht werden dat de "overlap" met de trillingsrichting steeds kleiner werd waardoor de azobenzeen groepen steeds minder licht absorbeerden.

Tot onze verrassing bleek het hiervoor besproken proces ook plaats te vinden wanneer alle belichting *alleen* met de gloeilamp uitgevoerd werd. De verandering van de oriëntatie van de azobenzeen zijgroepen (gemiddelde richting van de lengte-assen van de azobenzeen groepen) kon ook experimenteel worden aangetoond. In fig. 5 is te zien, hoe de oriëntatie van de azobenzeen zijgroepen verandert tijdens de belichting met de gloeilamp van random (wanordelijk georiënteerde domeinen) naar min of meer loodrecht op het glasoppervlak. Ook is te zien, dat de overlap met de trillingsrichting van het invallende licht in geval **B** kleiner is dan in geval **A**, waardoor dan minder licht geabsorbeerd wordt.

Omdat bekend is dat de oriëntatie in vloeibaar-kristallijne polymeren ook door warmte alleen veranderd kan worden, en de *gloeilamp* behalve licht ook een kleine hoeveelheid warmte uitzendt (de naam zegt het al), werd onderzocht of de oriëntatie veranderingen ook optraden wanneer de dunne polymeerlagen een tijdje bij een temperatuur bewaard werden waarbij het polymeer een vloeibaar-kristallijne fase bezit. Dit bleek niet het geval te zijn, en de conclusie was daarom dat de verandering van de oriëntatie *alleen* plaatsvindt wanneer de gloeilamp gebruikt werd in combinatie met een vloeibaar-kristallijn polymeer.

Het verschijnsel, dat *alleen* een gewone gloeilamp voor de verandering in de oriëntatie van de azobenzeengroepen zorgt, kan als volgt uitgelegd worden. Het licht van de UV-lamp dat doorgaans gebruikt werd om de omzetting van *trans* naar *cis* teweeg te brengen, was zo gefilterd dat *alleen* de golflengte werkzaam voor voornoemde omzetting werd ontvangen. De gloeilamp zond licht uit dat zowel de *trans* naar *cis* als de *cis* naar *trans* omzetting bewerkstelligde. Dit betekent dat er gemiddeld in de tijd door de UV-lamp veel meer *cis* aangemaakt werd en geen *trans*, terwijl de gloeilamp beide aanmaakte, met als gevolg veel minder *cis*.

Bij belichting met de UV-lamp werden de interacties tussen de azobenzeen zijgroepen onderdrukt omdat de gebogen *cis* azobenzeen zijgroepen een slechte interactie met elkaar hebben, terwijl de groepen ook slecht "passen" in de vloeibaar-kristallijne ordening, zodat de vloeibaar-kristallijne fase verstoord werd. In het geval van de



Figuur 5: Verandering van de oriëntatie van de azobenzeen zijgroep voor (A) en na (B) belichting. In de "bovenaanzichten" is (vereenvoudigd) afgebeeld hoe de azobenzeen zijgroepen ten opzichte van het invallend licht gericht staan; de dun gearceerde gebieden geven de ruimte aan waarbinnen de richting van de azobenzeen zijgroepen kan variëren. De \leftrightarrow pijl aan de basis van de "licht"-pijl geeft de trillingsrichting van het licht aan. * = domein

gloeilamp is er veel minder *cis* aanwezig, en blijft de vloeibaar-kristallijne ordening waarschijnlijk grotendeels intact.

Als gevolg van de *foto-isomerisatie* van *trans* naar *cis* wordt er echter wat ruimte gemaakt voor de azobenzeen zijgroepen, welke zich hierna naar het glasoppervlak richten (*heroriënteren*). De oorzaak van dit proces is puur statistisch. Het invallende licht had een trillingsrichting evenwijdig aan het glasoppervlak, waardoor voornamelijk de azobenzeen groepen die ook min of meer evenwijdig aan het glasoppervlak gericht staan omgezet worden van *trans* naar *cis*. De azobenzeen zijgroepen die meer loodrecht op het glasoppervlak staan absorberen weinig licht, en vertonen daarom weinig omzetting van *trans* naar *cis*. Omdat het niet erg waarschijnlijk is dat na de omzetting van *cis* naar *trans* weer de oorspronkelijke oriëntatie bereikt wordt, blijven er uiteindelijk voornamelijk azobenzeen zijgroepen over die loodrecht op het glasoppervlak georiënteerd zijn. Dit proces wordt ook wel het *fotoselectie* proces genoemd.

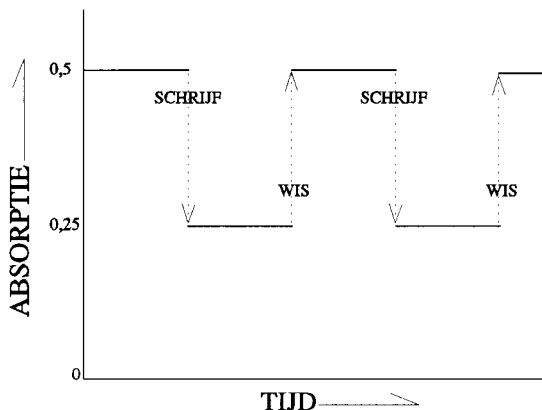
De oriëntatie van azobenzeen zijgroepen in een amorf polymeer kan in principe ook beïnvloed worden met het fotoselectie proces, alhoewel dit echter niet werd waargenomen. Waarschijnlijk zorgt de interactie tussen de azobenzeen zijgroepen in de vloeibaar-kristallijne polymeren (niet aanwezig bij de amorphe polymeren) ervoor dat gedurende de verandering van de oriëntatie van een aantal azobenzeen zijgroepen de rest

wordt "meegetrokken", waardoor het oriëntatieproces efficiënter wordt. Om hetzelfde effect te kunnen bereiken bij de amorfe polymeren als bij de vloeibaar-kristallijne polymeren, zal wellicht vele malen langer belicht moeten worden.

Uiteindelijk is dus de gemiddelde richting van de lengte-assen van de *trans* azobenzeen zijgroepen veranderd van wanordelijk naar min of meer loodrecht op het glasoppervlak. De snelheid van de verandering van de oriëntatie lijkt afhankelijk te zijn van het aantal keren dat de *trans* naar *cis* en *cis* naar *trans* omzetting plaatsvindt, wat betekent dat deze kan worden verhoogd wanneer de lichtintensiteit toeneemt.

De verandering in de oriëntatie is langdurig, maar kan simpel verwijderd (gewist) worden door tot een temperatuur te verhitten waarbij de vloeibaar-kristallijne ordening verdwijnt, en daarna snel weer af te koelen. Na deze bewerking zijn de lengte-assen van de azobenzeen zijgroepen weer wanordelijk gericht ten opzichte van het glasoppervlak, wat betekent dat de begintoestand weer is bereikt (fig. 5, A).

Wat we nu bereikt hebben, is een systeem waarin de lichtabsorptie van een dunne polymeerfilm naar believen met licht ingesteld kan worden (tussen 0,5 en 0,25), terwijl de aangebrachte verandering langdurig is: oftewel data-opslag. In fig. 6 is een voorbeeld weergegeven van een serie van schrijf- en wis-experimenten met een vloeibaar-kristallijn polymeer.



Figuur 6: Schrijf-wis cyclus voor een vloeibaar-kristallijn polymeer met azobenzeen zijgroepen. Er wordt geschreven met licht, gewist met warmte.

In principe is het dus mogelijk om in dit polymeer data op te slaan door middel van belichting met een gewone lamp, waarna de data weer gelezen kan worden bij een veel lagere lichtintensiteit. Omdat te verwachten is dat lamplicht (en zonlicht?) in het absorptiegebied van de azobenzeen zijgroepen een omzetting teweeg brengt, zal waarschijnlijk de opgeslagen data na enige tijd vervagen, afhankelijk van de lichtintensiteit die gebruikt wordt bij het lezen (de onbeschreven gebieden worden "beschreven" met het

leeslicht). Dit zou ook betekenen, dat het data-opslag materiaal in het donker bewaard zou moeten worden.

Omdat de ordening van de azobenzeenzijgroepen in de *beschreven* en de *onbeschreven* gedeelten van de polymeerfilm verschillend is, zal invallend licht op een verschillende manier gebroken (van richting veranderd) of verstrooid worden. Indien dit met licht *buiten* het *gehele* lichtabsorptiegebied van de azobenzeen zijgroepen plaatsvindt, wordt het mogelijk dat in dat geval de opgeslagen data gelezen kan worden zonder dat er enige verandering in de orientatie optreedt, zodat de data een veel langere levensduur heeft.

Alhoewel er nog veel onderzoek gedaan zal moeten worden aan deze vloeibaar-kristallijne polymeren met azobenzeen zijgroepen, is het duidelijk dat zij veelbelovend zijn met betrekking tot hun gebruik als data-opslag materiaal, vooral ook omdat het principe van de data-opslag (schijnbaar) uitblinkt in eenvoud.