



## DOMAINES DES APPLICATIONS DES MATÉRIAUX PHOTOCHROMIQUES♦

**Ionica Ioniță<sup>1\*</sup>, Ana-Maria Albu<sup>2</sup>, Cristiana Rădulescu<sup>1</sup>,  
Ana-Maria Hossu<sup>1</sup>, Elena Irina Moater<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Université “Valahia” Târgoviște, Faculté des Sciences, Département de  
Chimie, Rue Unirii, no. 18-22, Târgoviste, Roumanie*

<sup>2</sup>*Université “Politehnica” București, Faculté de Chimie Industrielle, Rue  
Victoriei, no. 149, București, Roumanie*

\*Correspondance : [ioana67@gmail.com](mailto:ioana67@gmail.com)

**Abstract:** The researches developed in the last years in optics field, underline those most interesting materials for storing and processing data, the photochromic polymers. In this way, the azoic polymers show a peculiar applicative interest. When the azobenzene group is incorporated into polymeric matrix, conformational modification plays a fundamental role in the recording and preserved process.

**Keywords:** *photochromic polymer, azoic polymer, photoisomerization.*

### INTRODUCTION

L'utilisation des matériaux photochromiques pour les applications pratiques est basé sur les modifications structurelles - énergétiques induites par la radiation électromagnétique (par exemple la lumière) au niveau micromoléculaire. Un de première domaine

---

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

d'utilisation, développe par Todorov [1, 2], c'est celui-là lié de hologrammes de polarisation. Par rapport aux systèmes holographiques classiques, les systèmes à base de photochromes sont caractérisés par une efficacité plus élevée ( $> 35\%$ ). Cet aspect est explicable par l'intense niveau d'absorption, déterminé de la présence de photochromes. À cause de ça, la pénétration de la radiation à la profondeur de la pellicule est limitée.

Dans schéma 1 sont exemplifiés quelques exemples de structures polymères photochromiques, utilisés dans les applications fondées sur le phénomène d'anisotropie photoinduite, donc la biréfringence.

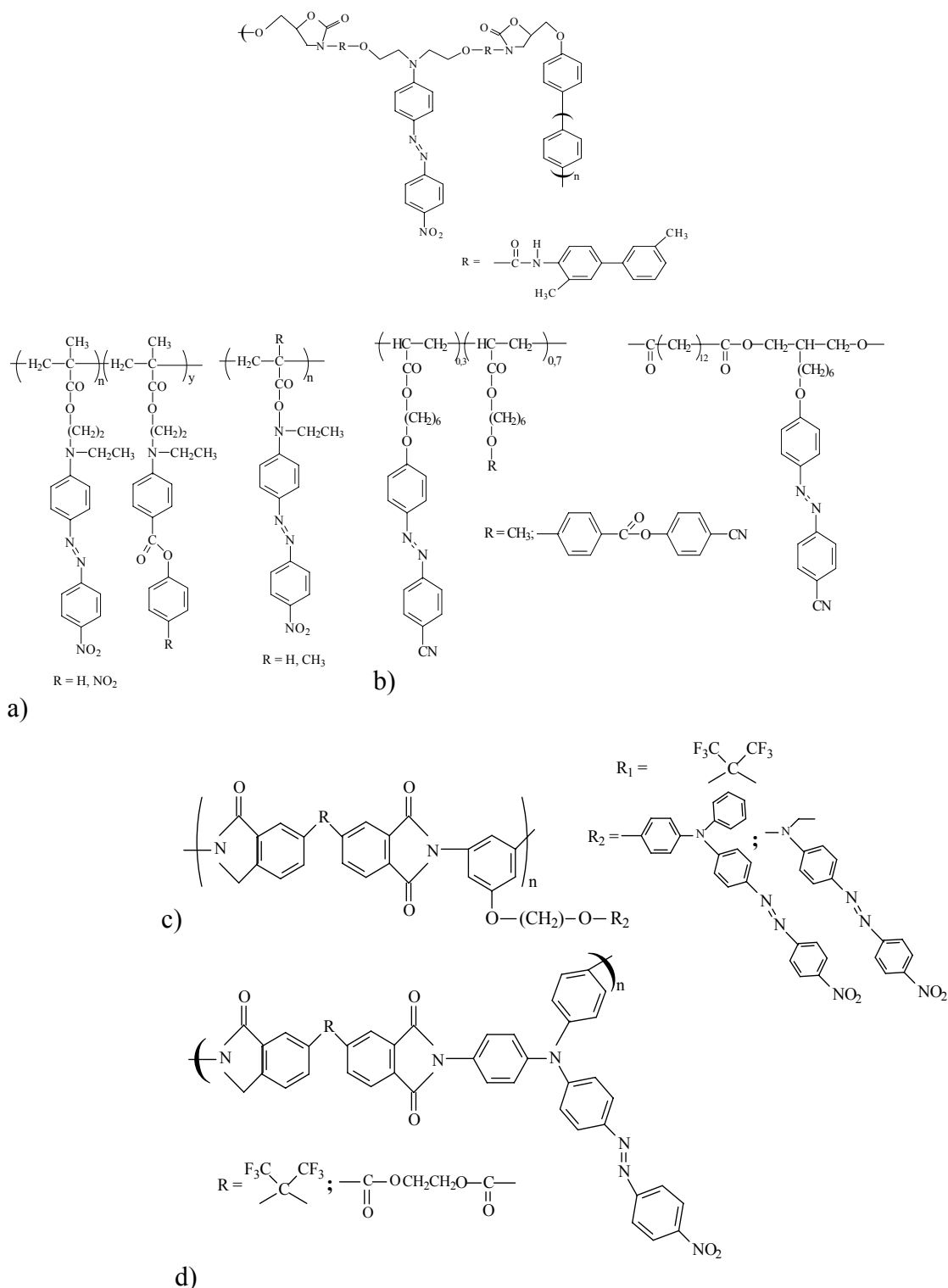
## **CRISTAUX LIQUIDES POLYMERIQUES**

Quand pour de telles applications on utilise des cristaux liquides polymériques à des séquences azoïques (schéma 2 b, c) on réalise une augmentation de l'efficacité d'enregistrement (plus que  $80\%$ ). Ça est due aux effets coopératifs d'orientation et absorption cristal liquide – photochrome [25].

Comme ça, s'ébauche l'idée d'appliquer les polymères photochromes dans l'exécution des dispositifs optiques pour stockage d'information par voie optiques. L'avantage de ces matériaux est d'une part la possibilité de réutiliser les supports, en utilisant pour effacer la photoirradiation, et d'autre part leur élevée fiabilité – les processus de photodégradation sont de très longue durée [26-33].

La photoinduction de la biréfringence, l'homogène modulation d'indice de réfraction, accompagnée par des phénomènes de „photo blanchiment” a stimulé les recherches au domaine de la synthèse et utilisation de ces matériaux pour préparer „les circuits photonique d'impression”, qui constituent l'élément à base pour la fabrication de guide d'onde à une haute efficacité [34-39]. Généralement, dans de telles applications, on préfère les systèmes composites à base de polymères dopés à des petites molécules photochromes [40-42], qui sont déterminants pour l'apparition de l'anisotropie locale. Le rôle de la matrice polymérique, dans de tels systèmes est seulement de support portant, qui par son caractère isotropique, assure l'uniformité du phénomène.

Les systèmes composites à base de photochromes (polymère amorphe//cristal liquide//photochrome et/ou polymère cristal liquide//photochrome) se constituent dans le motif principal pour la fabrication des dispositifs microélectroniques avec commutation optique [43]. Dans ce cas, les différences de conformation entre les isomères E(anti) – Z(sin), réalisent la soutenance d'alignement du mésogène, dans le même temps fonctionnant comme disruptif de la phase cristalline. La photoisomérisation a la tendance d'interrompre l'ordre de phase, et d'autre côté d'instaurer un nouvel ordre au niveau de domaines liquide cristallins [44].

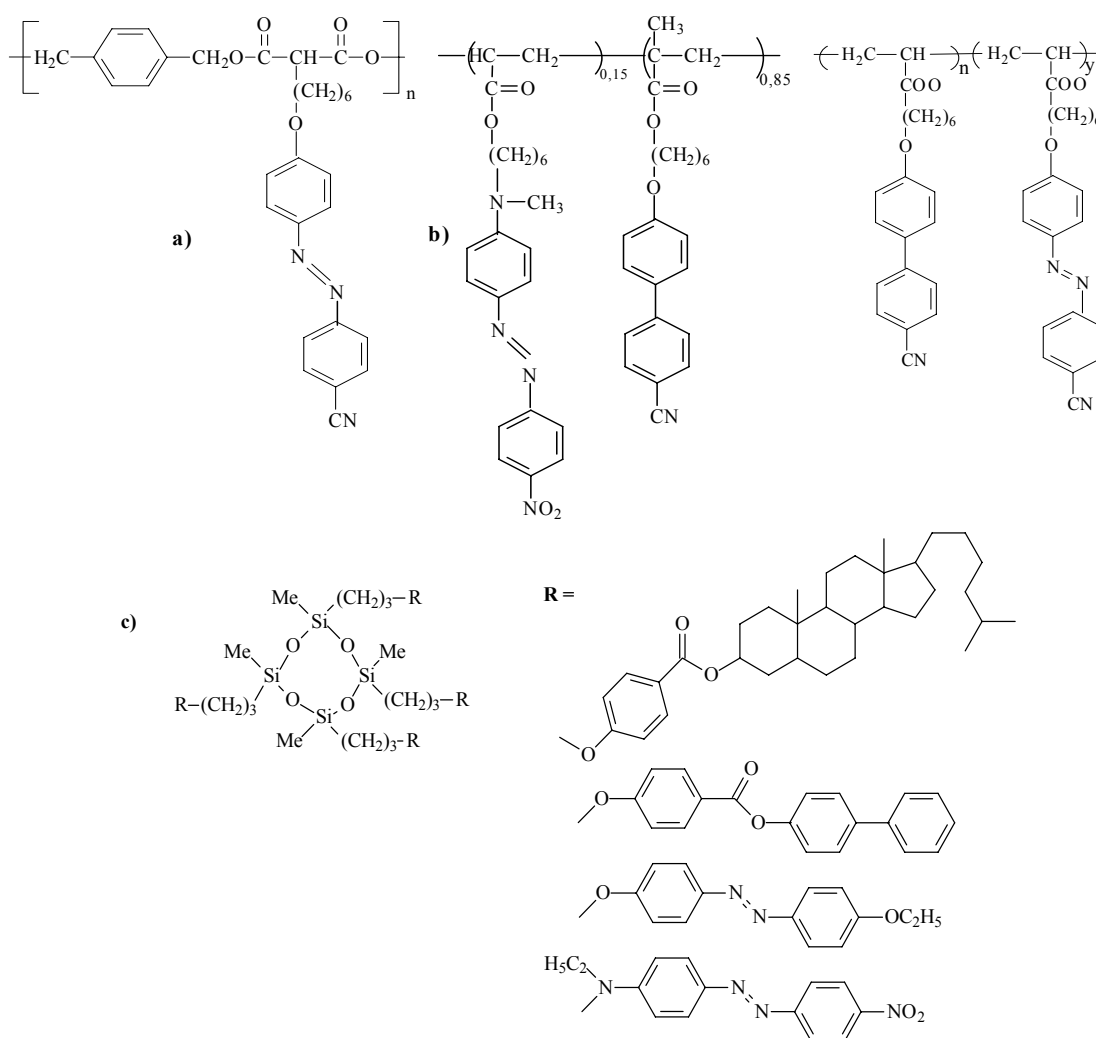


**Schéma 1.** L'exemplification de quelques structures macromoléculaires photochromes utilisé pour fabriquer des dispositifs optiques a base d'anisotropie photoinduite: a) des polymères azoïques à grandes valeurs  $T_G$  à la température ambiante [3,4,5-7; 8-21]; b) azodérivés polymériques ayant des bas valeurs  $T_G$  à la température ambiante (30-31 $^{\circ}$ C) et potentielle comportement de cristal liquide [21]; c) des structures polyesteriques liquide cristallins utilisé au domaine de stockage optique [22]; d) azopolyimides caractérise par l'anisotropie photoinduite [23-24].

Ce type de matériaux composite est appliques avec succès pour réaliser les dispositifs optiques d'étalage, comme par exemple les lentilles, les displays, etc. Le fonctionnement de ceux a comme base la transition de phase du cristal liquide, qui, en fait, signifie induction d'un ordre directionale distincte.

La discontinuité d'ordre liquide cristalline induite par la photoisomérisation de la fonction azoïque est traduite par des transitions de phase réversible et isothermes. Le schéma 2 exemplifie quelques azodérives polymériques utilisé dans la construction de dispositifs optiques à base de cristal liquides photocommande.

La commutation optique et le stockage d'image sont expliqués par la transition nématique – isotrope (schéma 2).



**Schéma 2.** Azopolymères a comportement liquide cristalline utilise dans des études théoriques et applicatifs pour réalisation des dispositif optiques d'étalage: polyesters [25]; copolymères acryliques et méthacryliques [45-47]; poly tétraméthylesiloxans cyclique [27].

L'orientation d'isomère E(anti), ultérieurement a photo excitabilité, est désordonné. Cet désordre dans l'orientation peut être stabiliser à de températures inférieurs à la température de transition vitreuse du polymère. La phase nématique este refaire thermique proche de la température vitreuse [48]. Pour induire des transitions nématique – isotrope – nématique ont utilise des acrylate et leur copolymères à des séquences siloxaniques (schéma 2).

## **REALISATION DU DISPLAY AVEC DES CRISTAUX LIQUIDES**

Une nouvelle classe de matériaux spéciales à des application au domaine de la fabrication des écrans à base de cristal liquide est constituée par des matériaux ferroélectriques. Dans ce cas le processus d'isomérisation photochimique détermine l'apparition de phénomènes de commutation applicable aussi au domaine de guidage de la transmission de données.

La structure de séquences photoréfractives dans ce cas est smectique C\*, ( $S_C^*$ ). Comme conséquence, il existe au moins un centre de chiralité. Par conséquence, la commutation d'orientation au niveau des populations de cristal liquide est très facile à induire seulement par le changement de la polarité du stimulus externe.

Dans ce cas, l'illumination avec des radiation UV est commuté par l'isomérisation E(anti)–Z(sin) en position "off", en perturbant l'ordre  $S_C^*$ , tandis que les radiations du domaine visible, en induire la transition Z(sin)–E(anti), refaire la phase  $S_C^*$  [49-51].

Les phénomènes de commande à surface, au cas des composites polymères//cristal liquide, applicable au domaine de la microlithographie et fabrication des dispositifs médicaux, sont directement déterminés par les modifications internes induites par E(anti)–Z(sin)–E(anti) [52-55]. Les azodérives favorisent la disposition homéotropique du cristal liquide. Si on fait l'irradiation au niveau maximal d'absorption pour les dérivés azoïques, ceux souffrent l'isomérisation, en favorisant la disposition planaire des molécules de cristal liquide. Le phénomène est réversible en utilisant la séquence radiative préférentielle absorbée par l'isomère Z(sin).

Les principaux avantages de ces phénomènes envisagent le facile usinage du matériau pour fabriquer les dispositifs, la modulation superficielle des propriétés et la précision du contrôle modulatrice en profondeur de la pellicule [56-58]. Les courts temps d'enregistrement et aussi de réponse de ces matériaux créent la possibilité de développement d'holographie dynamique à des potentielles applications dans la cinématographie holographique [59].

Les phénomènes de non linéarité optiques (ONL) ont leur origine dans les interactions qui sont nées entre les atomes et les molécules constitutifs du matériel, sous l'action des stimuli ayant un caractère électromagnétique (champ électrique; la radiation lumineuse). Le facteur déterminant pour l'apparition de ces phénomènes est constitué d'une partie par leur propre polarisation (le champ électrique interne) et d'autre côté par la polarisation induite de stress externe, qui se compose dans un résultat vectoriel unique.

Par rapport à cette définition d'ONL et les facteurs déterminant pour apparition de tels phénomènes, l'expression analytique pour évaluer le type et l'intensité des phénomènes, est donnée par l'équation suivante, compte tenu du moment de dipôle résultant:

$$\mu = \mu_0 + \alpha E_1 + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$$

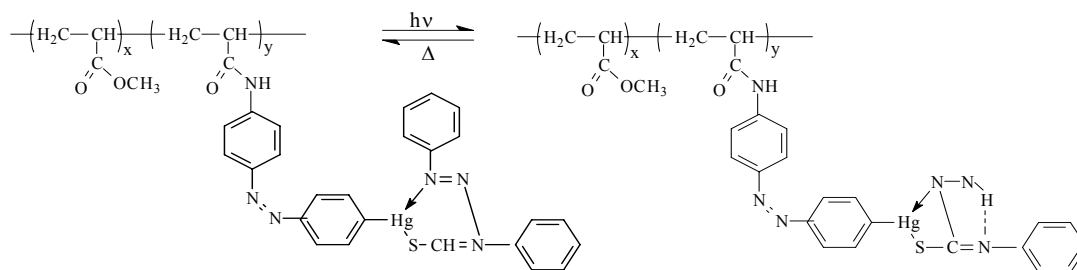
ou:  $\mu_0$  = le moment du dipôle permanent;  
 $\alpha$  = la polarisation linéaire  
 $\beta$  = l'hyperpolarisabilité de premier ordre  
 $\gamma$  = l'hyperpolarisabilité d'ordre secondaire.  
 $\alpha, \beta, \gamma$  sont, en fait, des tenseurs d'ordre 2, 3, 4.

Les molécules caractérisées par de grandes valeurs  $\beta$ , incluant dans leur structure de substituants donneur –accepteur à la liaison  $\pi$ . La p-nitroaniline est le modèle classique pour ces molécules non centro symétriques de "push – pull".

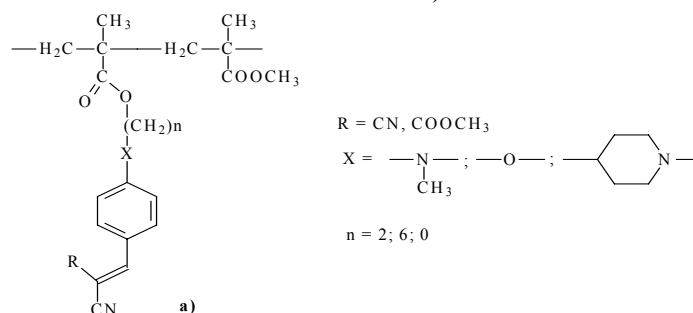
L'ingénierie moléculaire a développé, dans le dernier quart de siècle, les recherches théoriques -applicatives au domaine des matériaux caractérisés par de très grandes valeurs  $\beta$ . Ces sont réalisables en utilisant un donneur et/ou accepteur très forts, aussi que par l'extension de la conjugaison entre les substituants [60, 61]. Comme les composés photochromiques sont généralement des systèmes conjugués, ils sont caractérisés par des propriétés ONL. Si la forme isomère colorée a comme spécificité une très forte conjugaison, on attend une valeur  $\beta$  très élevée. D'autre côté, la possibilité de la commutation (switcher) entre les deux réponses ONL différentes, fait de ces matériaux, qui réalisent une combinaison de propriétés photochromiques avec les propriétés ONL, très attractifs dans l'usage du signal optique. Dans le schéma 3 sont présentées quelques structures polymériques d'origine photochrome, qui sont utilisables au domaine ONL.

Les plus intéressants et fiables structures macromoléculaires sont les photochromes polyimidiques, très simples à l'usage, en possédant une grande valeur  $T_G$  et ayant une exceptionnelle stabilité d'orientation pour le chromophore [64 - 67].

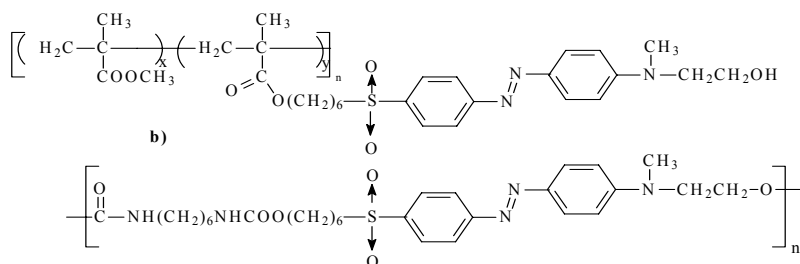
Pour l'avenir, très intéressants sont les matériaux photochromiques obtenus par le dopage du méthyle méthacrylate avec des molécules spiropyraniques/photomérocianines (schéma 4) [22, 48]. L'intérêt pour ce type de matériaux est soutenu par le synergisme de processus de photo polymérisation et diffusion thermique spontanée qui augmente l'efficacité du signal optique usiné.



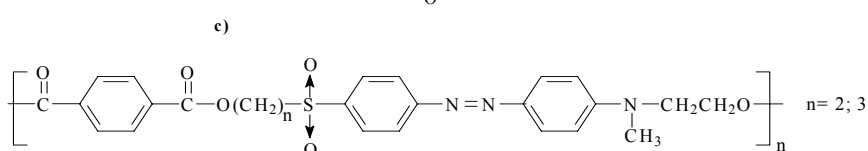
a)



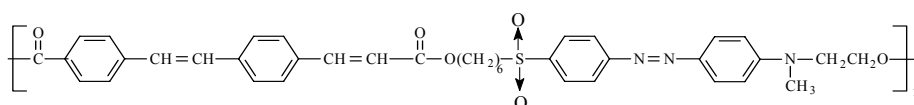
a)



b)



c)



c)

**Schéma 3.** Des structures polymères photochromes utilise dans l'usage du signal optique a doublement de fréquence [62 - 63]

## CONCLUSIONS

La métastabilité énergétique d'isomère Z(sin) a le rôle déterminant si du point de vue théorique aussi q'application pratique, pour l'apparition des phénomènes photoinduites dans les polymères azoïques.

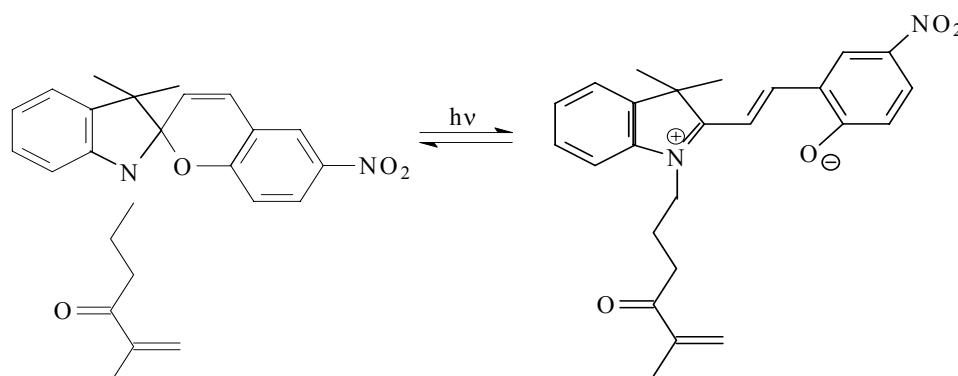
Pour des applications qui sont basé sur la modulation d'alignement de molécules du cristal liquide ont utilisant toujours des matériaux caractérisé par une grande stabilité temporelle d'isomère Z(sin) (holographie, stockage de données par voie optique) tandis que pour les systèmes opérationnelles à base de biréfringence optique et dichroïsme, ont utilisera que des structures a une très rapide réversibilité d'isomères Z(sin) E(anti).

A base de développement de modèles théorique utilisé à l'interprétation de la dynamique d'orientation photoinduite, pour le cas de molécules azobenzénique il existe deux mécanismes complémentaires d'expliquer le processus de photoisomérisation.

L'utilisation des matériaux photochromiques dans les applications pratiques est fondée sur les modifications structurales – énergétiques induites par la radiation lumineuse au niveau micromoléculaires.

De telle manière a été ébauché l'application des ces matériaux pour la fabrication des dispositifs optique de stockage d'information. L'avantage de ceux est donné par la possibilité de ré - enregistrement aussi que leurs grande fiabilité.

Les systèmes composites avec de photochromes sont les matériaux à base pour fabrication de dispositifs microélectroniques avec la commutation optiques.



**Schéma 4.** L'activation photochimique de processus ONL secondaire basé sur l'agrégation de mero cianine

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Todorov, T., Nikolova, L., Tomova, N.: *Appl. Opt.*, **1984**, 23, 4588.
2. Eich, M., Wendorff, J.H., Reck, B., Ringdorf, H.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1987**, 8, 59.
3. Ho, M.-S., Natansohn, A., Rochon, P.: *Macromolecules*, **1996**, 29, 44.
4. Loucif-Saïbi, R., Nakatani, K., Delaire, J.A., Dumont, M., Sekkat, Z.: *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 229.
5. Dumont, M., Sekkat, Z., Loucif-Saïbi, R., Nakatani, K., Delaire, J.A.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.*, B **1993**, 5, 395.
6. Sekkat, S., Dumont, M. : *Synth. Met.*, **1993**, 54, 373.



7. Jones, P., Darcy, P., Attard, G.S., Jones, W.J., Williams, G.: *Mol. Phys.*, **1989**, **67**, 1053.
  8. Natansohn, A., Xie, S., Rochon, P.: *Macromolecules*, **1992**, **25**, 5531.
  9. Natansohn, A., Rochon, P., Pezolet, M., Audet, P., Brown, D., To, S.: *Macromolecules*, **1994**, **27**, 2580.
  10. Brown, D., Natansohn, A., Rochon, P.: *Macromolecules*, **1995**, **28**, 6116.
  11. Natansohn, A., Rochon, P., Ho, M.S., Barrett, C.: *Macromolecules*, **1995**, **28**, 4179.
  12. Ho, M.S., Natansohn, A., Rochon, P.: *Macromolecules*, **1995**, **28**, 6124.
  13. Meng, X., Natansohn, A., Barrett, C., Rochon, P.: *Macromolecules*, **1996**, **29**, 946.
  14. Couture, J.J., Lessard, R.A.: *Appl. Opt.*, **1988**, **27**, 3368.
  15. Meng, X., Natansohn, A., Rochon, P.: *Polymer*, **1997**, **38**, 2677.
  16. Sekkat, S., Morichere, D., Dumont, M., Loucif-Saibi, R., Delaire, J.A.: *J. Appl. Phys.*, **1992**, **71**, 1543.
  17. Dumont, M., Froc, G., Hosotte, S.: *Nonlinear Opt.*, **1995**, **2**, 937.
  18. Blanche, P.A., Lemaire, P.C., Maertens, C., Dubois, P., Jérôme, R.: *Opt. Commun*, **1997**, **139**, 92.
  19. Sekkat, Z., Büchel, M., Orendi, H., Menzel, H., Knoll, W.: *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, **220**, 487.
  20. Sekkat, Z., Wood, J., Knoll, W.: *Phys. Chem.* **1995**, **99**, 17226.
  21. Wiesner, U., Antonietti, M., Boeffel, C., Spiess, H.W.: *Makromol. Chem.*, **1990**, **191**, 2133.
  22. Hvilsted, S., Andruzzi, F., Ramanujam, P.S.: *Opt. Lett.*, **1992**, **17**, 1234.
  23. Sekkat, Z., Prêtre, P., Knoesen, A., Volksen, W., Lee, V.Y., Miller, R.D., Wood, J., Knoll, W.: *J. Opt. Soc. Am. B*, **1998**, **15**, 401.
  24. Ruslim, C., Ichimura, K.: *Adv. Mater.*, **2001**, **13**, 37.
  25. Bieringer, T., Wuttke, R., Haarer, D., Gebner, U., Rübner, J.: *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, **196**, 1375; Rochon, P., Gosselin, J., Natansohn, A., Xie, S.: *Appl. Phys. Lett.* **1992**, **60**, 4.
  26. Petri, A., Kummer, S., Anneser, H., Feiner, F., Bräuchle, C.: *Phys. Chem.*, **1993**, **97**, 1281.
  27. Han, Y.K., Kim, D.Y., Kim, Y.H.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, **254**, 445.
  28. Zilker, S.J., Bleringer, T., Haarer, D., Stein, R.S., Van Egmond, J.W., Kostromine, S.G., *Adv. Mater.*, **1998**, **10**, 855.
  29. Eichmans, J., Bieringer, T., Kostromine, S., Berneth, H., Thoma, R.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, **38**, 1835.
  30. Zilker, S.J., Huber, M.R., Bieringer, T., Haarer, D.: *Appl. Phys. B*, **1999**, **68**, 893.
  31. Couture, J.J., Lessard, R.A.: *Appl. Opt.*, **1988**, **27**, 3368.
  32. Nikolova, L., Todorov, T., Ivanov, M., Andruzzi, F., Hvilsted, S., Ramanujam, P.S.: *Opt. Mater*, Amsterdam, **1996**, **35**, 3835.
  33. Shi, Y., Steier, W. H., Yu, L., Chen, M., Dalton, L.: *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, **66**, 667.
  34. Teng, C.C., Mortazavi, M.A., Boughourian, G.K.: *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, **66**, 667.
  35. Diemeer, M.B., Suyten, F.M.M., Trommel, E.S., McDonach, A., Copeland, J.M., Jenneskens, L.W., Horsthuis, W.H.G.: *Electron Lett.*, **1990**, **26**, 379.
-

36. Beeson, K.W., Horn, K. A., Yardley, J.T.: *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, **58**, 1955.
  37. Lee, S.S., Garner, S., Steier, W.H., Shin, S.Y.: *Appl. Opt.*, **1999**, **38**, 530.
  38. Watanabe, O., Tsuchimori, M., Okada, A.: *J. Mater. Chem.*, **1996**, **6**, 1487.
  39. Ivanov, M., Todorov, T., Nikolova, L., Tomova, N., Dragostinova, V.: *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, **66**, 2174.
  40. Tanio, N., Irie, M.: a) *Jpn. Appl. Phys.*, **1994**, **33**, 1550; b) **1994**, **33**, 3942; c) *J. Photochem. Photobiol., A*; **1996**, 95265.
  41. Boilot, J.P., Biteau, J., Chaput, F., Gacoin, T., Brun, A., Darracq, B., Georges, P., Lévy, Y.: *Pure Appl. Opt.*, **1998**, **7**, 169.
  42. Yamane, H., Kikuchi, H., Kajiyama, T.: *Polymer*, **1999**, **40**, 4777.
  43. Natansohn, A., Rochon, P., Gosselin, J., Xie, S.: *Macromolecules*, **1992**, **25**, 2268.
  44. Wiesner, U., Reynolds, N., Boeffel, C., Spiess, H.W.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1992**, **92**, 403.
  45. Hasegawa, M., Yamamoto, T., Kanayawa, A., Shiono, T. Ikeda, T.: *Chem. Mater.*, **1999**, **11**, 2764.
  46. Hasegawa, M., Yamamoto, T., Kanayawa, A., Shiono, T. Ikeda, T.: *Chem. Mater.*, **1999**, **11**, 675.
  47. Ikeda, T., Tsmtsumi, O.: *Science*, **1995**, **268**, 1873.
  48. Ficher, B., Thieme, C., Ficher, T.M., Kremer, F., Oge, T., Zentel, R.: *Liq. Cryst.*, **1997**, **22**, 65.
  49. Seki, T., Sekizawa, H., Morino, S., Ichimura, K.: *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**, 5313.
  50. Noel, S., Batalla, E., Rochon, P.: *J. Mater. Res.*, **1996**, **11**, 865.
  51. Ye, Y.H., Badilescu, S., Truong, V.V., Rochon, P., Natansohn, A.: *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **79**, 872.
  52. Wu, P., Zou, B., Wu, X., Xu, J., Gong, X., Zhang, G. Tang, G., Chen, W.: *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **70**, 1224.
  53. Wu, P., Zou, B., Wu, X., Xu, J., Gong, X., Zhang, G. Tang, G., Chen, W.: *Appl. Phys. Rev. B*, **1998**, **57**, 3874.
  54. Wu, P., Rao, D.V.G.L.N., Kimball, B.R., Nakashima, M., DeCristofano, B.S.: *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **78**, 1189.
  55. Ramanujam, P.S., Hvilsted, S., Andruzzi, F.: *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, **62**, 1041.
  56. Kanis, D.R., Ratner, M.A., Marks, T.J.: *Chem. Rev.*, **1994**, **94**, 195.
  57. Harris, F.W, Li, F., Lin, S.H., Chen, J.C., Cheng, S.Z.D.: *Macromol. Symp.*, **1997**, **122**, 33.
  58. Lee, J.L., Lee, M.H., Han, S.G., Kim, H.Y., Ahn, J.H., Lee, E.M., Won, Y.H.: *J. Polym. Sci., A*, **1998**, **26**, 301.
  59. Chauvin, J., Nakatani, K., Delaire, J.A.: *SPIE Proc.*, **1997**, 2998, 205.
  60. Hosotte, S., Dumont, M., *Synth. Met.*, **1996**, **81**, 125-127.
  61. Katz, H.E., Singer, K.D., Sohn, J.E., Dirk, C.W., King, L.A., Gordon, H.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**, 6561.
  62. Delaire, J.A., Atassi, Y., Loucif-Socibi, R., Nakatani, K.: *Nonlinear Opt.*, **1995**, **2**, 317.
  63. Nakatani, K., Atassi, Y., Delaire, J.A., Guglielmetti, R.: *Nonlinear Opt.*, **1994**, **8**, 33.
  64. Ioniță, I., Tărăbășanu-Mihăilă, C., Rusen, E., Rădulescu, C., Hossu, A.M., Moater, E.I.: *Revista de Materiale Plastice*, **2005**, **42(2)**, 196-199.
-