

FOTOMEHANSKI MATERIALI

Špela Brglez, Franc Zupanič

STROKOVNI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

POVZETEK

Fotomehanski materiali spadajo med pametne materiale. Njihova posebnost je, da pod vplivom svetlobe spremenijo svoje mehanske lastnosti. V članku so predstavljeni predvsem fotomehanski materiali, ki vsebujejo azobenzenne skupine ali azoskupine. To so skupine, sestavljene iz dveh fenilnih obročev, povezanih z dvojno dušikovo vezjo. Kadar azoskupina absorbira foton določene valovne dolžine, preide iz izomera trans v izomer cis ali obratno. S tem se vsa molekula deformira, zraven oblike pa se spremenijo tudi druge lastnosti materiala. Materiale z azoskupinami delimo na enoatomske azoplasti, amorfne azopolimere in azopolimere v obliki tekočih kristalov. V članku je opisan razvoj raziskav fotomehanskih materialov in sedanje stanje na tem področju za vse tri skupine materialov. Omenjena je tudi problematika raziskav fotomehanskega pojava pri ogljikovih nanocevkah. Na koncu so našteje možnosti uporabe fotomehanskih materialov.

Ključne besede: pametni materiali, fotomehanski pojav, azobenzen, tanke plasti, tekoči kristali

Photomechanical materials

ABSTRACT

Photomechanical materials belong to the group of smart materials. They can change their mechanical properties when exposed to light. In this paper we present mainly the photomechanical materials containing azobenzene groups or azo-groups. These groups contain two phenyl rings linked by a double nitrogen bond. When an azo-group absorbs a photon of a certain wavelength, it transforms from trans- to cis-isomer or vice versa. That way the shape of the whole molecule is deformed. Other material properties are also changed. The materials containing azogroups are classified into azomonolayers, amorphous azopolymers and liquid-crystalline azopolymers. This paper describes the progress of research in photomechanical materials, and the current state of research for all three groups of materials. The issues of the photomechanical effect in carbon nanotubes are also mentioned. At the end, possible practical applications of photomechanical materials are listed.

Keywords: intelligent materials, photomechanical effect, azobenzenes, thin layers, liquid crystals

1 UVOD

V članku opisujemo eno izmed skupin pametnih materialov – fotomehanske materiale. Ti materiali pod vplivom svetlobe spremenijo svojo obliko. Pojav je mogoče koristno uporabiti v številnih aplikacijah.

Najprej bomo nekaj besed namenili splošnim značilnostim fotomehanskih materialov ter zgodovini razvoja in uporabe pojava, nato bomo fotomehanski pojav podrobno opisali. Nato se bomo osredinili na opis različnih materialov, s katerimi ta pojav lahko dosežemo. Na koncu bomo predstavili tudi področja uporabe fotomehanskih materialov.

1.1 Splošno o fotomehanskih materialih

Iz literature lahko povzamemo, da poznamo fotomehanske materiale v širšem in ožjem pomenu. V

širšem pomenu jih definiramo kot fotomehanske materiale, ki se na svetlobo odzivajo s spremembo mehanskih lastnosti (na primer dolžine, oblike, trdnosti ...).

V tem primeru upoštevamo samo vstopne (svetloba) in izstopne (mehanska lastnost) parametre, medtem ko so lahko mehanizmi, zaradi katerih se spremenijo lastnosti, različni (**slika 1**). Tako ugotovimo, da je pri zgornji definiciji vzrok spremembe določene mehanske lastnosti sicer jasen (svetloba), mehanizem pa je pravzaprav poljuben. Nekaj različic bomo opisali v naslednjem podpoglavju.



Slika 1: Širše pojmovanje fotomehanskih materialov

1.2 Različice

1. mehanizem: fototermično segrevanje

Eden izmed možnih mehanizmov sprememb mehanskih lastnosti materiala zaradi izpostavljenosti svetlobi je fototermično segrevanje zaradi absorpcije. Temu mehanizmu so pravzaprav izpostavljeni vsi materiali, vendar mora biti material dovolj dolgo izpostavljen dovolj močnemu obsevanju (potreben čas in potrebna intenziteta obsevanja sta odvisna od obravnavanega materiala), da se pri absorpciji svetlobe material segreje in posledično deformira. Fototermično segrevanje je značilno predvsem za kolimirane žarke, na primer za laserske curke, katerih značilnost je, da imajo še zelo ozko določeno valovno dolžino. Toda pri tako ozkih pramenih fotonov se spremenijo mehanske lastnosti zelo majhnih območij. Pri izpostavljenosti velikemu številu fotonov določene valovne dolžine se lahko spremeni oblika materiala zaradi toplotnega raztezka, lahko pa tudi druge lastnosti, med njimi tudi kristalna zgradba, če v materialu potekajo fazne premene v trdnem. Materialov, ki se tako spremenijo pod vplivom svetlobe, ne prištevamo k fotomehanskim materialom, čeprav je res, da je edini vzrok njihovega preoblikovanja izpostavljenost svetlobi. Hkrati velja, da je ta mehanizem spreminjanja mehanskih lastnosti materiala z uporabo svetlobe najpogosteje uporabljen oziroma opažen v naravi.

2. mehanizem: fotostrikcija

Fotostrikcija deluje v dveh korakih. Najprej absorpcija svetlobe v materialu povzroči tok elektronov. S tem se v drugem koraku v materialu vzpostavi električno polje, to pa povzroči deformacijo opazovanega materiala. To je pravzaprav inverzni piezoelektrični pojav. Tako obravnavamo drugo skupino pametnih materialov – piezoelektrične materiale, pri katerih je vir napetosti vpadna svetloba.

3. mehanizem: sprememba oblike molekul zaradi absorpcije svetlobe – fotomehanski pojav

V nadaljevanju bomo obravnavali zgolj ta mehanizem, saj materiale, ki so sposobni takšnih transformacij, najpogosteje prištevamo k fotomehanskim materialom. V tem primeru ni povezave več pojavov, temveč gre za neposredno absorpcijo fotonov v molekuli, ki se posledično deformira. Temu mehanizmu na kratko rečemo kar fotomehanski pojav. Podrobneje ga bomo opisali v naslednjih poglavjih.

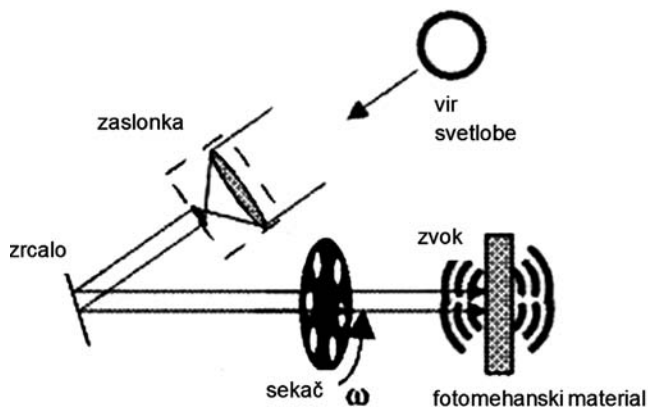
Kombinacija mehanizmov

V večini primerov delujejo vsi zgoraj naštetih mehanizmi, le da je eden od njih prevladujoč. Obstaja tudi veliko materialov, ki se odzivajo močno svetlobno odvisno, vendar te odvisnosti še ne znamo popolnoma pojasniti. Eden takšnih materialov so ogljikove nanocevke, ki jih bomo zato opisali v čisto posebnem poglavju.

2 ZGODOVINA

Za prvega, ki je sistematično preučeval fotomehanski pojav, imamo Alexandra Grahama Bella, ki si je zamislil svetlobni telefon. Ta naj bi deloval, kakor prikazuje **slika 2**.

Svetloba, ki prihaja od nekega vira, je usmerjena skozi zaslonko. Tako dobimo ožji, bolj usmerjen curek z večjo intenziteto. Curek nato potuje proti izbranemu fotomehanskemu materialu, njegovo pot pa preseka vrteča se zaslonka. To je preluknjana plošča, ki se vrti



Slika 2: Bellov svetlobni telefon [1]

okrog središča in omogoča, da fotomehanskega materiala ne doseže konstantni, ampak pulzirajoči svetlobni tok. Svetlobni pulzi vpadejo na fotomehanski material, ki začne nihati s frekvenco svetlobnih pulzov (torej s frekvenco odpiranja vrtečih se zaslonk). Kadar je frekvenca svetlobnih pulzov v slišnem območju, nastane zvok. Ideja o takšnem telefonu ni bila nadgrajevana, je pa iz nje nastalo nekaj prisluskovalnih naprav, ki izkoriščajo svetlobo, odbito od okenskih šip [1].

Konec 20. stoletja je bilo veliko naporov namenjenih raziskavam, da bi svetlobni signali prevladali nad elektronskimi. Mnogi raziskovalci še danes vidijo številne prednosti v prenašanju informacij z uporabo optike in ne elektronike, zato razvoj v tej smeri še vedno poteka. Res pa je, da je vzpon, ki ga je v zadnjih letih dosegla elektronika, težko doseči ali preseči z optičnimi napravami.

V zadnjih desetletjih vlada veliko zanimanje za izdelavo umetnih človeških udov in nasploh aktuatorjev, ki bi bili dobra alternativa klasičnim motorjem (motor z notranjim zgorevanjem, elektromotor ...). Na področju fotomehanskih materialov potekajo intenzivne raziskave na področju takšnih aktuatorjev vse od nanonivoja do večjih sistemov, kot so na primer človeške mišice. Ideja je, da bi lahko delovanje takšnega aktuatorja sprožali z uporabo svetlobe.

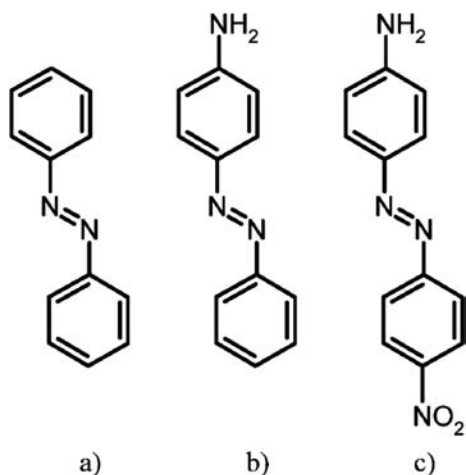
Kot lahko ugotovimo, so ideje o uporabi svetlobe kot sprožilca spremembe mehanskih lastnosti materiala prisotne že relativno dolgo časa. Živahen razvoj pa so ti materiali začeli doživljati šele v zadnjih desetletjih.

3 FOTOMEHANSKI POJAV

3.1 O azobenzenih

Kot smo omenili že v splošnem pregledu fotomehanskih materialov, se bomo v tem članku posvetili mehanizmu spremembe mehanskih lastnosti zaradi absorpcije svetlobe, ki ne zahteva nobenega vmesnega pojava. Materiali, ki zmorejo takšno transformacijo, so azobenzeni. To so aromatske spojine, v katerih staja dva fenilna obroča povezana z azovezjo ($-N=N-$). Če se na fenilna obroča vežejo različni substituenti, dobimo široko skupino različnih spojin. Nekateri primeri so prikazani na **sliki 3**. Azobenzeni lahko tvorijo tudi fazo tekočih kristalov, kar bomo podrobneje obravnavali kasneje.

Najbolj zanimiva lastnost, skupna vsem azobenzenom, je njihova absorpcija svetlobe v določenem spektralnem območju (navadno v UV-spektru ali v vidni svetlobi, v določenih primerih tudi za valovne dolžine manjše od 400 nm), ki povzroči znatno, učinkovito in povratno izomerizacijo spojine. Pri tem

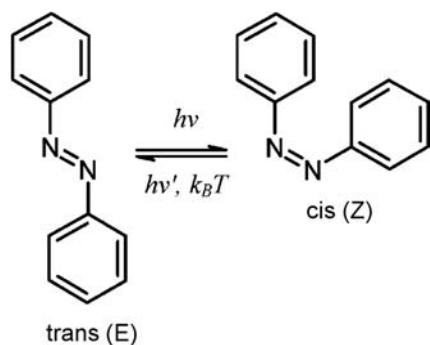


Slika 3: Primeri azobenzenov [2]: a) skupina azobenzenov; b) skupina aminoazobenzenov; c) skupina psevdostilbenov

je lahko svetloba koherentna ali nekoherentna. Azobenzeni imajo dva izomera: toplotno stabilno obliko trans- in metastabilni cis-izomer. Ob obsevanju takšnega materiala s svetlobo se del trans-izomerov pretvori v cis-izomere in ostane v tej obliki nekaj časa. To spremembo prikazuje **slika 4**.

Psevdostilbenski razred azobenzenov je posebej zanimiv, saj sta mu priključeni redukcijska in oksidacijska skupina na nasprotnih straneh molekule (**slika 3c**). Za psevdostilbene tudi velja, da se absorpcijska spektra za trans- in cis-konfiguracijo v veliki meri prekrivata. To pomeni, da se za pretvorbo iz trans- v cis-izomer uporablja svetloba enake valovne dolžine kot pri obratni pretvorbi (iz cis v trans) [2]. Pri drugih razredih azobenzenov se spektra ne ujemata v takšni meri, zato moramo za povratno izomerizacijo uporabiti drugačno svetlobo (drugo valovno dolžino). Pri tem je spekter vzbujanja od materiala do materiala drugačen.

Idealno bi bilo, da bi lahko ustvarili popolno krmiljenje med obema stanjema z uporabo svetlobe. Najprej bi trans-izomer azobenzena obsevali s svetlobo, zato bi se spremenil v cis-izomer. Spremenjena spojina bi nato obstala v tem stanju, dokler je ne bi izpostavili svetlobi ustrezne valovne dolžine, da bi se



Slika 4: Pretvorba azobenzena iz trans- v cis-izomer [2]

pretvorila nazaj v trans-izomer. Ker je cis-izomer vseh azobenzenov le metastabilen, je takšno idealno preklapljanje nemogoče, saj ne moremo doseči, da bi trans-izomer pretvorili v cis, ga pustili v tej obliki za nedoločeno obdobje (na primer nekaj desetletij ali več) in ga nato spet s svetlobo pretvorili v trans. Cis-izomer bi namreč že mnogo prej sam prešel v trans-konfiguracijo. Ta proces se zgodi pod vplivom razpolovnega časa (v katerem se stanje cis relaksira v trans) in okolice.

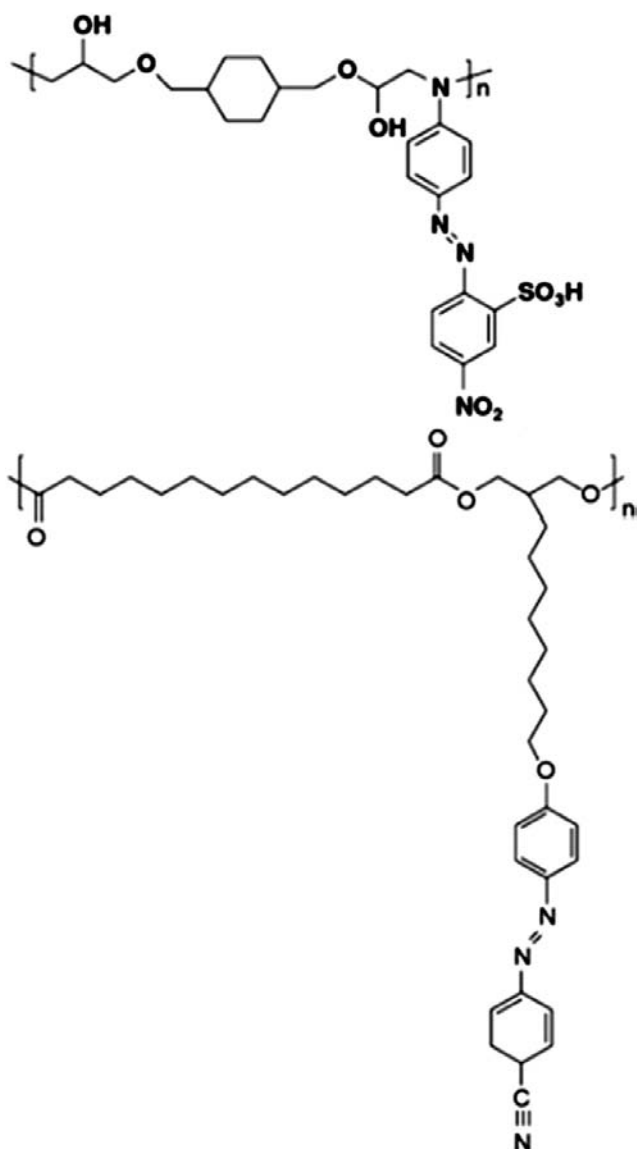
Potrebna energija za pretvorbo cis→trans je 90 kJ/mol, vendar pa je po navadi prej kot energijski pogoj izpolnjen časovni pogoj relaksacije. To pomeni, da se manj stabilni cis-izomer po določenem času pretvori v stabilnejšo trans-obliko. Čas, ki je za pretvorbo potreben, je odvisen od vrste azobenzena. Za azobenzene brez substituentov je čas razpada reda velikosti nekaj ur oziroma dni, za aminoazobenzene nekaj minut oziroma sekund, za psevdostilbene pa reda velikosti nekaj sekund oziroma milisekund [2]. Z ustreznimi postopki lahko obstojnost cis-izomera tudi podaljšamo; izmerjeni so bili celo časi do šest let.

3.2 Sistemi z azobenzeni

Azobenzenke strukture so robustne, kar omogoča, da jih lahko vežemo na mnoge različne materiale. S tem dobimo široko območje, v katerem lahko uporabljamo njihove fotomehanske lastnosti. Azoskupino lahko raztopimo v kristalni osnovi (dobimo trdno raztopino), ali jo kovalentno vežemo na polimer (dobimo amorfnost ali tekoče kristale). Na **sliki 5** sta prikazani primera vezave azoskupine na polimerni verigi. Zgoraj je prikazan amorfnost polimer z vezano azoskupino, spodaj pa polimer, ki bi lahko tvoril zgradbo tekočega kristala zaradi daljše povezave med glavno verigo polimera in azoskupino.

Ker je azoskupina dovolj nereaktivna, jo lahko vežemo na materiale z različnimi postopki, kar pa omogoča vezavo na zelo različne materiale. Znani so primeri vezave na ciklodekstrine in beljakovine [2].

Za študij fotomehanskih lastnosti azobenzenov je primerna izdelava tankih plasti teh spojin. Čeprav jih je, kot smo omenili, mogoče uporabiti tudi kot trdne raztopine, se lahko tam faza azoskupin izloči, saj so le-te v osnovi manj stabilne. Večjo stabilnost lahko dosežemo s kovalentno vezavo azoskupin na polimerno osnovo. S takšnim načinom vezave dobimo stabilen material, enostaven za obdelovanje, kar je značilnost polimerov, toda z nenavadnim odzivanjem na svetlobo, kar je značilnost azoskupine. Glavne verige, na katere navadno vežemo azoskupino, so akrilati, metakrilati, pa tudi etri, estri, uretani, zraven tega pa še polimeri, pri katerih je glavna veriga sestav-



Slika 5: Primera vključitve azoskupine v polimerni verigi [3]

ljena iz azobenzenov. Da bi dobili stabilne polimere, na katere bi z enostavnejšim postopkom vezali azoskupino, uporabimo strategijo, s katero ustvarimo ionsko vez med glavno verigo polimera in azoskupino [3].

Veliko raziskav je bilo narejenih tudi na področju azobenzenskih dendrimerov [4], ki so zelo stabilni in dobro dispergirani. Ker so umetna tvorba, je mogoče pri izdelavi takšnih spojin nadzorovati številne lastnosti, kot so topnost, temperaturna stabilnost, tvorjenje kristalov. Z dendrimerno strukturo lahko odziv materiala na svetlobo močno okrepiamo [5].

Tanke plasti azobenzenov lahko izdelamo po različnih postopkih. Najbolj splošno uporaben je postopek nanašanja z vrtenjem (angl. *spin-coating*), to je postopek tvorbe tankih plasti s centrifugiranjem, pri katerem se podlaga hitro vrti, vanjo pa kanemo polimerno raztopino. Tanko plast lahko izdelamo tudi z

izparevanjem topila ali pa s katerim od novejših postopkov.

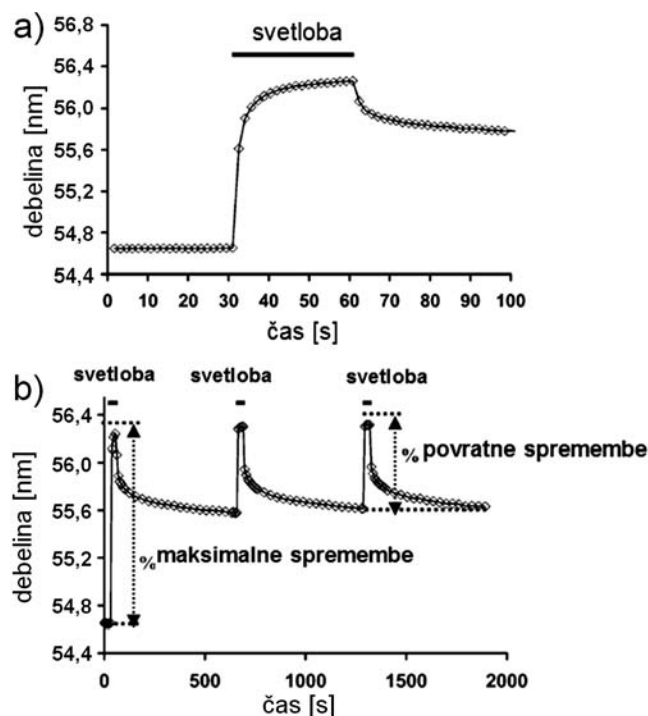
3.3 Zgradba azobenzenov in vpliv svetlobe

Z uporabo azobenzenov lahko ustvarimo preklapljanje med dvema različnima fazama z močno različnimi mehanskimi lastnostmi. Trans-izomer azobenzena je tog in anizotropen, zato ga najdemo v številnih materialih v obliki tekočih kristalov. Cis-izomer je šibka osnovna enota kristala in je zato navadno amorfen. Tako dosežemo z obsevanjem relativno urejenega trans-izomera prehod v izotropno amorfen cis-izomer, pri čemer se močno spremenijo mehanske lastnosti materiala. Takšen prehod je za material pomemben tudi, kadar je vanj vgrajeno le malo azobenzenov.

Primer takšnega prehoda je raztopina polimera z vezanimi azobenzenom v vodi. Kadar je polimer v stanju trans, je raztopina bolj viskozna, z obsevanjem z UV-svetlobo tekočokristalna zgradba razpade, postane amorfna, s tem pa se viskoznost (tekočnost) raztopine zmanjša.

3.4 Potek fotomehanskega pojava

Ko fotomehanski material prvič obsevamo s svetlobo, se pojavi ireverzibilna (nepovratna) mehanska sprememba. Če opazujemo tanko plast, se po prvem obsevanju nepovratno odebeli ali skrči, kar je odvisno



Slika 6: Potek fotomehanskega pojava [6]. Prikazan je raztezek plasti v odvisnosti od časa za: a) prvo obsevanje; b) prvo in nadaljnja obsevanja

od osnovnega polimera in od položaja azoskupine v materialu. Šele nadaljnje spremembe materiala so povratne. Na **sliki 6** prikazujemo potek fotomehanskega pojava za material PDR1A, ki se pri obsevanju razteza [6]. Na **sliki 6a** je prikazana debelina v odvisnosti od časa za prvo, nepovratno ekspanzijo, na **sliki 6b** pa je prikazan potek prve in nadaljnjih reverzibilnih obsevanj in posledičnih raztezkov. Vsako obsevanje je potekalo 30 s z laserjem gostote moči 207 mW/m^2 .

4 ZGRADBA IN ZNAČILNOSTI FOTOMEHANSKIH MATERIALOV

4.1 Lastnosti fotomehanskih materialov

Večino značilnih lastnosti smo opisali za posamezno zgradbo (oblike) materialov sprti, na tem mestu jih bomo v splošnem povzeli.

Prva lastnost je vsekakor vsebnost azospojin oziroma azoskupine. Ta daje materialu možnost fotomehanske transformacije, saj se dušikova dvojna vez v azoskupini pri transformaciji iz izomera trans v izomer cis prostorsko deformira. Ta pojav se sproži, ko dušikova vez absorbira foton. Glede na urejenost molekul v materialu potem ta transformacija povzroči skrček oziroma raztezek.

Naslednje lastnosti izhajajo iz značilnosti trans- in cis-izomerov. Trans-izomer je trden, v obliki palice, zato dajejo molekule v trans-obliki celotnemu materialu večjo togost. Cis-izomer je manj stabilen od trans-izomera in se po določenem času pretvori v trans-izomer brez dodatnih zunanjih spodbud. Molekule materiala so v cis-obliki upognjene, običajno v različne smeri, zato postane material bolj izotropen.

Pomembna je tudi ugotovitev, da je transformacija fotomehanskih materialov odvisna tudi od moči svetlobnega izvira. Z naraščanjem moči se večja tudi deformacija materiala, ko moč preseže neko kritično vrednost, pa doseže deformacija svoj maksimum in tudi ob nadaljnjem povečevanju moči izvira svetlobe deformacija ne narašča več. Tudi to izvira iz osnovnega mehanizma fotomehanske transformacije: ko povečujemo moč svetlobnega izvira, vpada na material vse več fotonov, ki jih absorbirajo azoskupine, ki se pri tem transformirajo iz izomera trans v cis oziroma obratno. Pri moči izvira, ko je fotonov dovolj, da aktivirajo spremembo vseh azoskupin, pa reakcija oziroma deformacija materiala ne napreduje več.

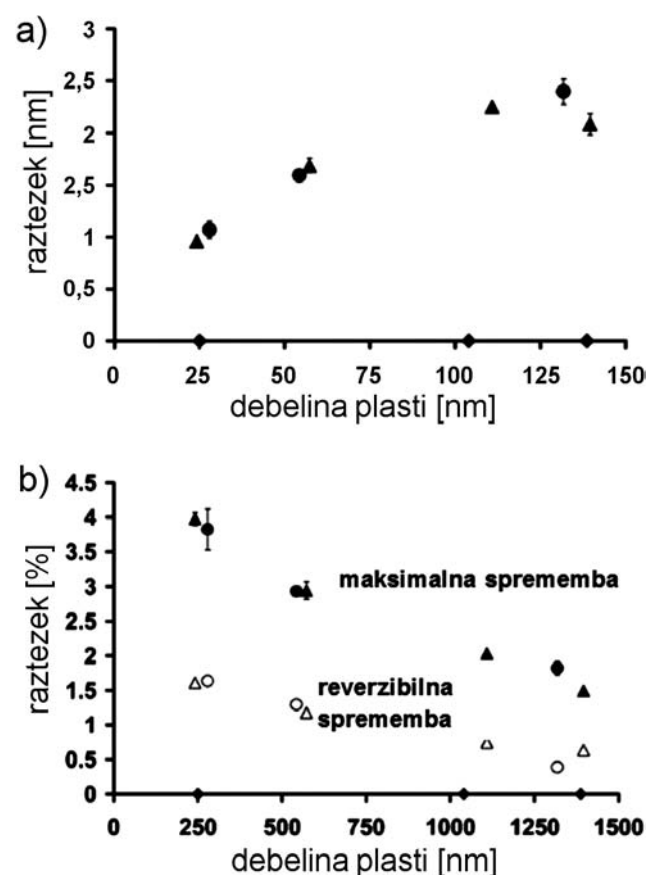
Skupna lastnost fotomehanskih materialov je tudi prva nepovratna deformacija. To pomeni, da se pri prvi izpostavljenosti svetlobi v fotomehanskem materialu pojavi deformacija, ki je ireverzibilna – ne moremo je izničiti z izpostavljanjem svetlobi katere druge valovne dolžine ali z umikom materiala v temo.

Vse naslednje deformacije zaradi izpostavljenosti svetlobi pa so reverzibilne oziroma povratne. Nekatere azospojine lahko izpostavimo še enkrat svetlobi iste valovne dolžine, da poteče povratna reakcija. Spet druge materiale umaknemo v temo, da se vzpostavi prvotno stanje. Preostale fotomehanske materiale pa obsevamo s svetlobo drugačne valovne dolžine, da poteče reakcija v obratni smeri.

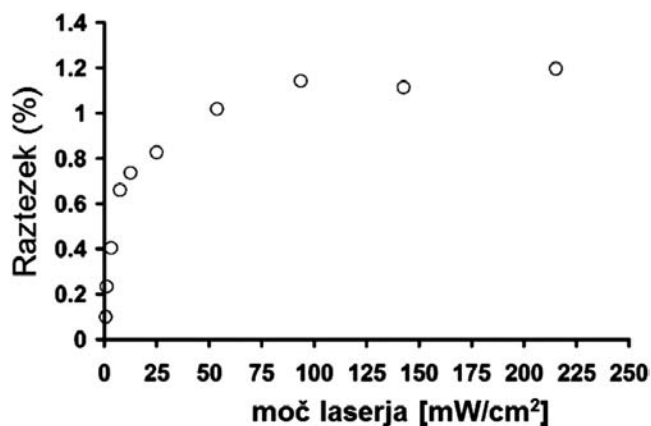
Druge lastnosti fotomehanskih materialov so različne glede na zgradbo oziroma stanje materiala. Tako ločimo enoatomske plasti azobenzenov, amorfne azopolimere in azopolimere v obliki tekočih kristalov. V nadaljevanju opisujemo vsako skupino posebej – njeno zgradbo, splošne lastnosti in nekatere opravljene raziskave, ki kažejo na posebne značilnosti.

4.2 Enoatomske azoplasti in prevleke

Enoatomske plasti azobenzenov so preproste za raziskovanje fotomehanskih lastnosti, saj so vse spremembe hitro in jasno vidne na materialu. Leta 1980 so raziskovalci dokazali, da se pri enoatomski plasti polimera, ki vključuje azobenzene v glavno verigo, pojavi skrček pri obsevanju z UV-svetlobo in raztezek v temi. Pogoj za takšen pojav je, da enoatomska plast plava na površini vode, ki je sicer prekrita z



Slika 7: Odvisnost raztezka od debeline plasti [6]: a) absolutni raztezek; b) relativni raztezek (glede na maksimalno in reverzibilno spremembo)



Slika 8: Odvisnost fotoekspanzije od moči laserja (valovna dolžina: 514 nm) [6]

zrakom (navaden primer kapljavine v standardnih razmerah). Sprememba oblike je drugačna, kadar se azobenzeni ne pojavljajo v glavni verigi, ampak na mestu povezave dveh glavnih verig (polipeptidi). Takrat se enoatomska plast upogne, upogib pa je odvisen od količine azobenzenov. Zanimivo je tudi, da je v primerih, ko so azobenzeni vezani v stranskih verigah, učinek obsevanja z UV-svetlobo obraten od učinka, ko se nahajajo v glavnih verigah – pod vplivom UV se raztezajo, v temi pa krčijo [6, 7].

Primer odziva enoatomske plasti smo prikazali že na **sliki 6**. Zdaj za isti kopolimer materiala PDR1A pogledajmo še, kako je fotoekspanzija oziroma raztezek zaradi obsevanja odvisen od debeline plasti (**slika 7**) [6]. Ugotovimo lahko, da absolutni raztezek z debelino plasti sicer raste, relativni raztezek pa z debelino pada. Različni znaki na sliki (krog, trikotnik, karo) prikazujejo različne vsebnosti PDR1A v molskih deležih: 100 %, 35 %, 5 %. Opazimo lahko, da se močnejše odmika le zelo majhna vsebnost PDR1A, pri kateri se raztezek sploh ni pojavil.

Na **sliki 8** je prikazana odvisnost med močjo laserja in raztezkom [6]. Do neke meje se raztezek z močjo povečuje, potem pa se rast zmanjša in vrednost je praktično konstantna. To pomeni, da je pri tej moči pretvorba trans v cis popolna in zato nadaljnje povečevanje moči svetlobe ni potrebno.

4.3 Amorfní azopolimeri

Prednost azopolimerov pred enoatomskimi azoplastmi je v boljših možnostih oblikovanja in tvorjenja samostoječih plasti velikosti od nekaj nanometrov do nekaj centimetrov. Raziskovanje teh makroskopsko velikih materialov se je začelo leta 1966, ko je bilo prvič opaženo krčenje najlonske niti, prekrte z azobenzeno barvo, pod vplivom svetlobe. Vendar je bil v tem primeru skrček zelo majhen (0,1 %), zaradi kompleksnosti sestave materiala je bilo težko ugotoviti

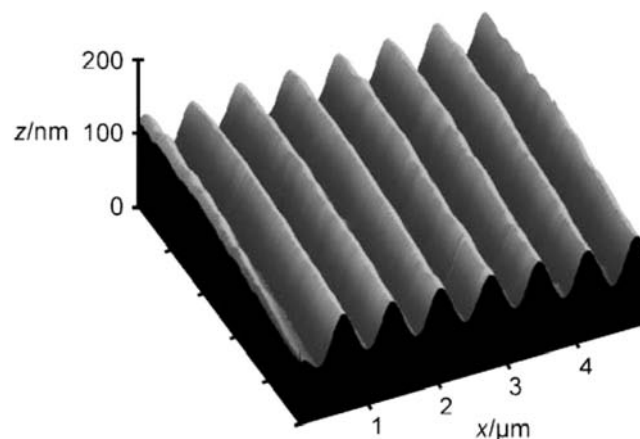
tudi vzrok skrčka. Raziskave so se nadaljevale v osemdesetih in devetdesetih letih prejšnjega stoletja, ko je bil ugotovljen skrček polimerov s povečano vsebnostjo azobenzenov (z molskim deležem 5,4 %) pod vplivom svetlobe za 1 %. Kasneje je bilo ugotovljeno tudi, da je prva sprememba, torej sprememba po prvi izpostavljenosti svetlobi, nepovratna.

Pomembno je, da je delovanje v smeri skrčka oziroma raztezka odvisno od temperature okolice. Če je presežena za material značilna temperatura, se bo ta pod vplivom svetlobe raztezal, sicer pa krčil.

Fotomehanski polimeri v obliki majhnih kroglic se pod vplivom polarizirane svetlobe spremenijo v elipsoide, pri čemer se kroglica podaljša v elipsoid v smeri polarizacije [2].

Tudi polimerni geli se pod vplivom svetlobe spremenijo, vendar je njihova sprememba počasna in majhna. Zato so raziskovalci sklenili, da geli niso najprimernejši za praktično uporabo [3]. Na splošno je sprejeto, da se praktično uporabljajo le fotomehanski materiali, pri katerih je odziv na svetlobo hiter in intenziven.

Eden takšnih je odziv azopolimerov, ki so izpostavljeni gradientu intenzitete svetlobe ali spreminjanju polarizacije svetlobe [2, 3]. Izkaže se, da na površini azopolimera nastane izrazit vzorec, ki sledi vzorcu gradientnega polja svetlobe oziroma njene polarizacije. Tako se močno spreminja površina polimera, in to pri temperaturah, mnogo nižjih od temperature steklastega prehoda T_g . Gladkost (ravnost) površine lahko zopet vzpostavimo s segrevanjem polimera na $T > T_g$. Vzorec na površini lahko induciramo na primer tako, da seštejemo dva koherentna laserska žarka in s tem dosežemo interferenčni vzorec na polimeru. S tem dobimo sinusni gradient intenzitete svetlobe, in tudi na polimeru se pokaže sinusni vzorec velikosti od nekaj nano- do nekaj mikrometrov. Zanimivo je tudi, da



Slika 9: Vzročena površina azopolimera, povzročena s sinusnim gradientom svetlobne intenzitete (slika dobljena z AFM) [2]

takšen odziv dosežemo pri zelo nizkih močeh laserja, reda velikosti 10 W/m^2 .

Intenzivnost odziva je odvisna večinoma od molekulske zgradbe azopolimera. Šibkeje zamreženi materiali manjših molekulskih mas izkazujejo večje odzive od močnejše zamreženih, težjih materialov, pri katerih je premikanje molekul tudi sicer zahtevnejše. **Slika 9** prikazuje primer sinusne površine vzorca. Posneta je bila z uporabo mikroskopa na atomsko silo. Opisani proces vzorčenja površine je najbolj učinkovit pri polimerih z molekulami srednje molekulske mase. Pri molekulah z večjo maso je v večini primerov transport snovi manj učinkovit, razen v posebnih primerih, na primer pri azopolipeptidih ($M \approx 10^5$) in pri azo-celuloznih polimerih ($M \approx 10^7$) [8].

4.4 Azopolimeri v obliki tekočih kristalov

Do sedaj smo predstavili amorfne azopolimere, azobenzenske gele in enoatomske plasti, pri katerih so bile v vseh primerih molekule izotropno, naključno orientirane in neurejene. Tako je bila deformacija, sprožena zaradi vpada svetlobe, enakomerno porazdeljena v vse smeri opazovanega vzorca. Kadar bi dosegli določeno stopnjo urejenosti molekul v določeni smeri, bi lahko dosegli mnogo večje in bolj nadzorovane deformacije.

V zadnjem času je bilo veliko raziskav opravljenih na področju tekočih kristalov elastomerov, ki imajo tako lastnosti tekočih kristalov kot tudi lastnosti, običajne za elastomere. Tekoče kristale delimo na nematske, smektične in druge, pri čemer pa se bomo osredinili le na nematske. To so tekoči kristali, pri katerih so dolge polimerne verige preprosto poravnane druga z drugo, kot prikazuje shema na **sliki 10**.

Pri segrevanju nematskih tekočih kristalov dobimo vse večjo izotropijo. Ko presežemo temperaturo faznega prehoda nematska faza-izotropna faza, so osnovni gradniki kristalov povsem naključno orientirani in razporejeni v prostoru. Pri tem faznem pre-



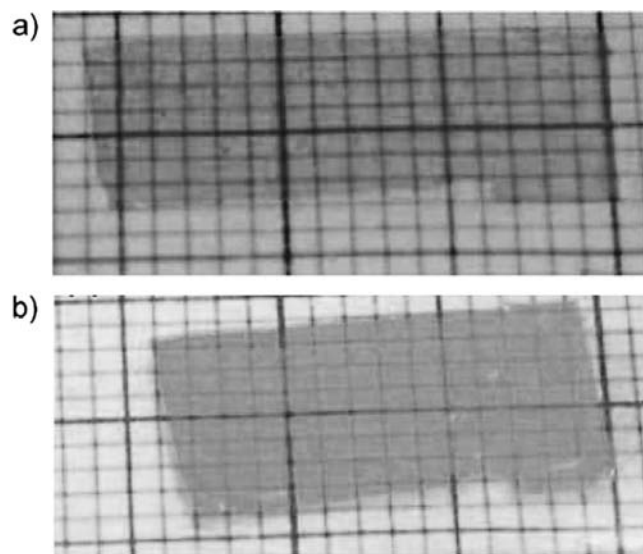
Slika 10: Shematski prikaz nematskih tekočih kristalov

hodu se vzorec tekočega kristala elastomera skrči, če pa temperaturo znižamo pod temperaturo faznega prehoda, pa se vzorec spet raztegne. Ta sprememba prostornine je lahko zelo velika. Kadar v elastomer vključimo azobenzene, ki so odzivni na svetlobo, lahko to fazno spremembo dosežemo brez spremembe temperature, torej izotermno, z obsevanjem z UV-svetlobo [3].

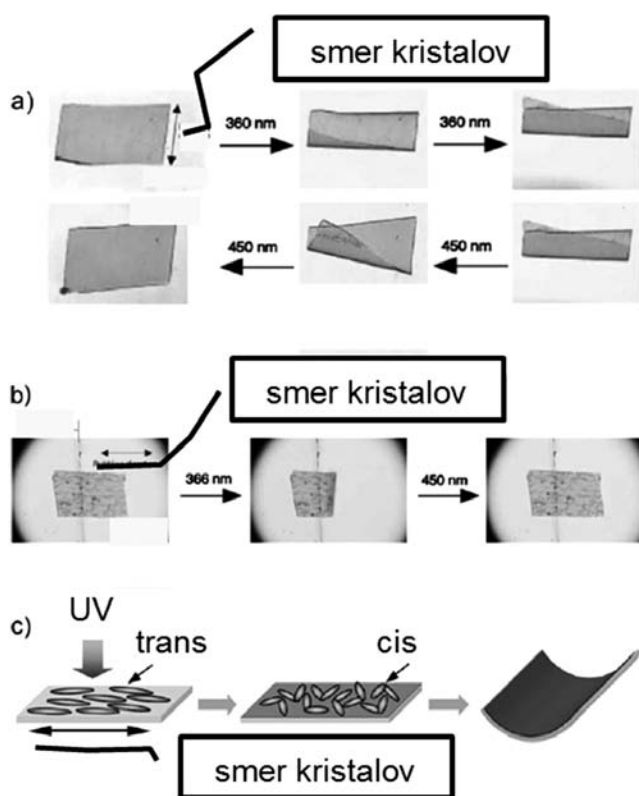
Dobra učinkovitost fazne spremembe izhaja iz kooperativnega gibanja tekočih kristalov. Ob sproženi spremembi orientacije majhnega števila molekul, namreč, spremenijo orientacijo tudi preostale. Takšen način gibanja omogoča relativno velike spremembe z malo vložene energije, saj moramo s svetlobo doseči le malo molekul (1 %), da spremenimo položaj vseh molekul v sistemu, zato se velik odziv na svetlobo doseže že pri majhnih vsebnostih azobenzenov v materialu.

Trans-oblika azobenzenov je toga in ima obliko palice. S tem je faza stabilnejša kot pri cis-obliki, kjer so molekule upognjene, s tem pa je urejenost sistema manjša. Zato je temperatura izotropnega faznega prehoda pri obliki cis T_{cc} nižja kot pri obliki trans T_{ct} . Kadar material obsevamo pri temperaturi $T_{cc} < T < T_{ct}$, se z akumulacijo deleža izomera cis temperatura izotropnega faznega prehoda materiala T_c znižuje. Ko dosežemo stanje $T_c < T$, postane material izotropen [2].

Številne raziskave so pokazale, da boljši odziv dobimo z uporabo azobenzenskih kopolimerov, kjer je azobenzenska skupina vezana v verige, kot z dopiranimi polimeri, kjer je azobenzenska skupina raztopljena v polimerni verigi, saj se pri slednjih izloči faza, ki vsebuje azoskupino, pri večjih vsebnostih azobenzena [2, 3].



Slika 11: Skrček plasti tekočih kristalov elastomerov [2]: a) osnovni vzorec; b) vzorec po prehodu trans-cis

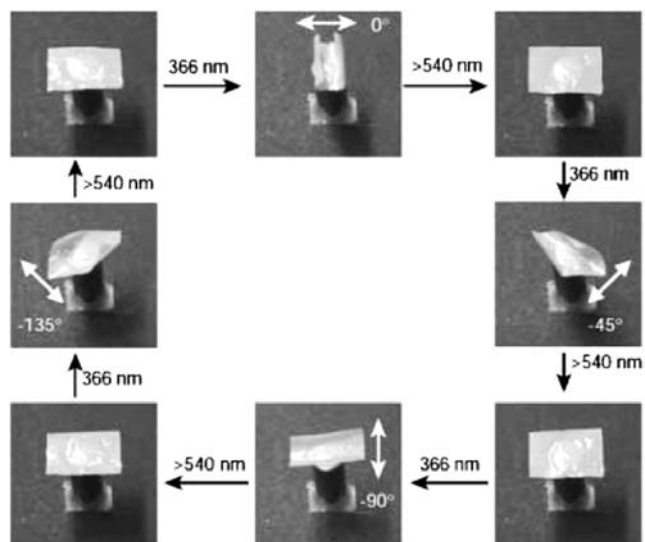


Slika 12: Upogibanje in ravnanje plasti tekočih kristalov elastomerov pod vplivom svetlobe [2]: a) upogibanje in ravnanje plasti; b) upogibanje in ravnanje za 90° obrnjenega filtra; c) teoretični prikaz

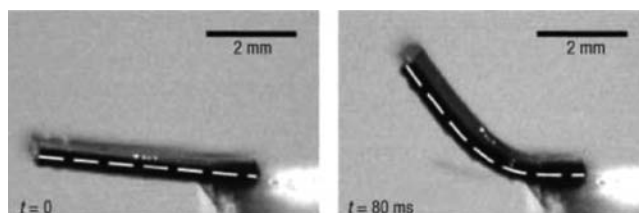
Kot smo omenili, se pri faznem prehodu nematicnost-izotropija tekoči kristali elastomerov krčijo v smeri polimernih verig, pri povratnem prehodu pa ekspanzirajo. Pri tekočih kristalih elastomerov je bil z azobenzenom na mestih križnih povezav med kristali dosežen 20-odstotni skrček pri faznem prehodu trans-cis.

Pred kratkim je bil prikazan tudi skrček tanke plasti elastomera s tekočimi kristali, pri čemer so bile polimerne verige poravnane z daljšo stranico tanke plasti elastomera. Tako je bil dobljen skrček velikosti 18 %; prikazan je na **sliki 11**.

Pri tekočih kristalih elastomerov pa se ne pojavljajo le skrčki in raztezki v eni ali dveh dimenzijah. Številni avtorji so dokazali tudi tridimenzionalno upogibanje vzorca ob izpostavljenosti svetlobi [3]. **Slika 12** prikazuje odzivanje plasti tekočih kristalov elastomerov pri izpostavljenosti UV-svetlobi in ravnanje pri izpostavljenosti vidni svetlobi. Na **slikah 12a** in **b** je razvidno, da je os, okrog katere se plast upogiba, odvisna od usmerjenosti kristalov, saj je na **slikah 12b** prikazan vzorec, zavrten za 90° glede na primer **slike 12a**. Prav tako vidimo, da se v vseh primerih vzorec upogiba proti izviro svetlobe. Na **slikah 12c** je shematsko prikazana razlaga teh pojavov.



Slika 13: Vpliv polarizacije svetlobe na smer upogiba [2]



Slika 14: Upogib tekočih kristalov elastomera z raztopljenimi azobenzenom [2]

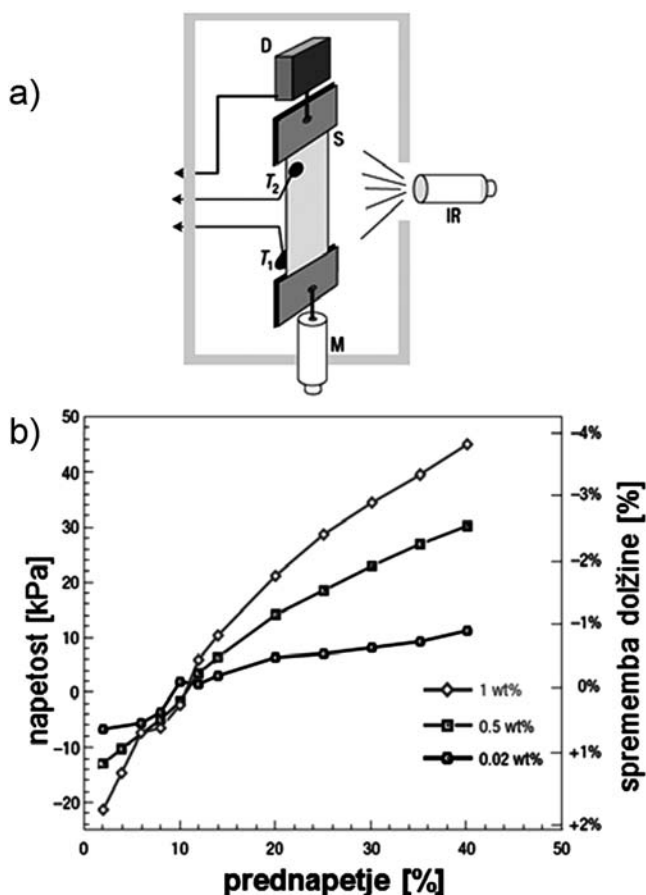
Razlog, da se v tridimenzijem primeru plast upogiba in ne krči, je v tem, da fotone v večini absorbirajo azobenzenne skupine na površini materiala. Tako na površini poteka prehod trans-cis in s tem krčenje. Po drugi strani ostane večina azoskupin v notranjosti materiala v trans-obliki. Ker je zgornja, svetlobi izpostavljena površina zdaj tako manjša od preostalih plasti, se material skrči, smer krčenja pa je proti viru svetlobe.

Poglejmo še, kako na upogibanje vpliva polarizacija vpadne svetlobe. **S slike 13** je razvidno, da je smer upogiba vzporedna smeri polarizacije, kar pomeni, da lahko s pravilno izbiro polarizacije natančno določimo smer upogiba vzorca.

Na podobnem vzorcu, v katerem je bil azobenzen raztopljen v tekočih kristalih elastomera, pa so raziskovalci opazovali upogibanje zaradi neenakomernega obsevanja. Z ozkim curkom laserja so posvetili na vzorec, ki je ležal na vodi. Pri tem se je ta upognil za približno 60° (**slika 14**) in »odplaval«.

V nekaterih primerih uporabe azobenzenov s tekočimi kristali elastomerov so dosegli tlake, povzročene z obsevanjem vzorca, tudi 220 kPa, kar je primerljivo s pritiski človeških mišic (okrog 300 kPa) [2].

Opazovali so tudi kompozitne strukture [9]. V enem primeru (**slika 15**) je bil raziskan vzorec tekočih



Slika 15: Odvisnost skrčka materiala od prednapetja [9]: a) merilni sistem za merjenje skrčka prednapetih ogljikovih nanocevk v matrici; b) spreminjanje napetosti v nanocevkah oziroma dolžine nanocevk v odvisnosti od prednapetja in masnega deleža nanocevk v matrici elastomera

kristalov elastomera z vstavljenimi večstenskimi ogljikovimi nanocevkami. Raziskovalci so opazovali odnos med prednapetjem in skrčkom oziroma napetostjo vzorca. Merilni sistem je prikazan na **sliki 15** zgoraj. Opazimo lahko, da z večjim prednapetjem in večjim masnim deležem nanocevk relativni skrček oziroma napetost v materialu močno narašča.

4.5 Ogljikove nanocevk

Kot smo omenili že v splošnem pregledu mehanizmov, po katerih poteka sprememba lastnosti materiala zaradi svetlobe, so eden izmed materialov, ki se močno spreminja s svetlobo, tudi ogljikove nanocevk. Te močno spremenijo dolžino, ko so izpostavljene svetlobi valovnih dolžin pod 400 nm [9, 10]. Vendar pa je njihovo svetlobno odvisnost zahtevno pojasniti z enim samim mehanizmom. Zato raziskovalci verjamejo, da je odziv odvisen od več pojavov: od elastičnega raztezka, elektrostatike, toplotnega raztezka in drugih. Ovrgli so namreč, da bi bil lahko vzrok takšnega odziva le eden izmed naštetih mogočih mehanizmov.

Prav zaradi te nejasnosti glede mehanizma spremembe mehanskih lastnosti v tem članku ogljikovih nanocevk nismo posebej podrobno opisovali. Predstavili smo le primer, ko so bile cevke zalite v matrico tekočih kristalov elastomera.

5 UPORABA FOTOMEHANSKIH MATERIALOV

Uporaba fotomehanskih materialov je še na ravni laboratorijskih raziskav. Medtem ko je za azopolimerne materiale fizikalni princip delovanja že relativno dobro pojasnjen, je za druge fotomehanske materiale, na primer ogljikove nanocevk, potrebnih še precej raziskav za razvoj učinkovite teorije o delovanju. Prav zaradi takšnih začetniških preprek fotomehanskih materialov na trgu danes skoraj še ni mogoče najti.

Raziskave, ki prav v zadnjih letih in desetletjih zelo intenzivno potekajo, pa vodijo v razvoj senzorjev, aktuatorjev, dozirnikov zdravil in umetnih mišic z uporabo fotomehanskih materialov.

Želja po vseoptičnem (*all-optical*) regulatorskem sistemu tli v raziskovalcih že vse od prvih idej na prelomu 19. stoletja (Alexander Graham Bell) [1]. Kasneje, z vzponom elektronike, je postajala ta želja vse močnejša, pa tudi vse bolj oddaljena, saj je elektronika prevzemala vsa pomembna regulatorska mesta, raziskovalne ter kapitalne kapacitete. Hkrati takrat še ni bilo pravih idej, kako razviti prenos informacij in moči s svetlobo. Prav to bi lahko dosegli danes z uporabo fotomehanskih materialov v senzorjih in aktuatorjih. Če bi povezali oboje z optičnimi vlakni, bi bilo omrežje popolno.

Sedaj veliko število raziskovalcev po svetu preučuje možnosti za takšne informacijsko-pogonske sisteme. Del raziskav, ki je najbolj pereč, pa so prav fotomehanski materiali in njihove lastnosti. V prihodnosti bo treba raziskati še mnogo parametrov, ki vplivajo na fotomehanski pojav in izdelati materiale, ki bodo ustrezali vsem zahtevam za opravljanje nalog, hkrati pa bodo cenovno ugodni za proizvodnjo. Vedeti moramo, da ni dovolj le raziskati fotomehanske lastnosti materiala – zraven teh je za uporabnost materiala treba poznati tudi vse druge pomembne lastnosti (trdnostne, magnetne, električne ...).

Fotomehanski materiali pa so posebej zanimivi tudi za uporabo v medicini. Na eni strani obstaja težnja po dozirnikih zdravil, sproženih z uporabo svetlobe. Ideja je, da iz (amorfnih) azopolimerov tvorimo vezikle (mešičke), v katerih je zdravilo. Ko so razmere ugodne (ustrezna svetloba), se vezikel razpre in zdravilo steče v obtok. Na tem področju je treba raziskati predvsem biokompatibilnost potencialno uporabnih (polimernih) materialov. Tudi v tej smeri že poteka veliko raziskav.

Omenimo še umetne ude, ki naj bi jih raziskovali predvsem iz azopolimerov v obliki tekočih kristalov.

Ti namreč izkazujejo možnost izredno velikih deformacij, sproženih z relativno malo energije. Kot smo že zapisali, fotomehanska sprememba določenega deleža molekul povzroči deformacijo celotnega materiala, kar pa odziv na svetlobo močno ojača. Prav tako smo povedali, da je bila v določenih kombinacijah materialov že izmerjena sila (kot posledica deformacije), primerljiva s silo človeških mišic. Tudi na tem področju je uporaba materialov še v zgodnjih fazah razvoja. Ko bodo raziskovalci preučili fotomehanski del, bo tudi tukaj treba doseči biokompatibilnost materialov.

Pri vseh primerih mogoče uporabe pa lahko vidimo, da bo najprej potrebna še raziskava delovanja na makroskopskem nivoju, saj je bil do sedaj fotomehanski pojav preučevan v večini primerov na izredno majhnih, tankih vzorcih. Pri nano- in mikro tehnologiji, bodo takšni vzorci morda zadostovali, za uporabo na makroskopski ravni pa verjetno prenos ugotovitev z mikroskopskega nivoja ne bo linearen, zato bo potrebno veliko večino raziskav ponoviti še za večje vzorce. To velja posebej za umetne ude in učinkovite aktuatorje večjih razsežnosti. Kot primer uporabe večjih mas azomaterialov bi bila stegenska mišica človeka ali pa kateri izmed večjih ventilov, uravnavan s svetlobo.

6 SKLEP

V članku smo ugotovili, da so pravzaprav vsi materiali na neki način fotomehanski – z zadostnim obsevanjem lahko namreč dosežemo, da se material segreje, s tem pa povzročimo toplotno raztezanje materiala. Med fotomehanske bi lahko prišeli tudi piezoelektrične materiale, saj vpad svetlobe na material inducira tok elektronov, ta pa nato povzroči piezoelektrični efekt, to je deformacijo materiala zaradi električne napetosti. Celoten pojav imenujemo fotostrikcija. Seveda velja tudi, da kombinacija naštetih mehanizmov prav tako povzroča deformacijo materiala, kar lahko opazujemo na primer pri ogljikovih nanocevkah.

Pri raziskavi smo se osredinili na materiale, katerih odziv na svetlobo ni odvisen od kakšnega drugega pojava (od prenosa toplote ali piezoelektričnega efekta). To so tako imenovani azobenzeni, sestavljeni iz dveh fenilnih obročev in azoskupine (dvojne dušikove vezi), ki obroča povezuje. Na skupino so lahko vezani še drugi radikali, lahko pa je celotna skupina vezana v verigo katerega izmed polimerov.

Fotomehanski pojav pri azoskupini deluje tako, da dušikova vez absorbira foton, pri čemer poteka izomerna transformacija iz oblike trans v cis oziroma obratno. Vsak od izomerov ima zelo različne lastnosti, zato so takšni materiali lahko primerni za stikala, senzorje in podobno. Pojav je reverzibilen (razen za prvo obsevanje) in za različne materiale različno močan.

Azopolimere najdemo v treh različnih oblikah, ki značilno vplivajo na fotomehanski pojav. Enoatomske plasti so zelo tanke in jih navadno preiskujemo plavajoče na vodni površini. Pod pramenom svetlobe se upogibajo, krčijo ali širijo, odvisno od polimerne matrice, v katerem se nahajajo. Primerni so predvsem za osnovne raziskave fotomehanskega pojava in za raziskovanje možnosti uporabe v nanosistemi.

Amorfni azopolimeri so prav tako še v fazi intenzivnih raziskav. To so polimeri, ki vsebujejo azoskupine in ne izkazujejo urejenosti. Raziskovalci so ugotovili pomembno dejstvo, da se pri obsevanju s svetlobo na površini amorfnih azopolimerov pojavijo do nekaj sto nanometrov veliki vzorci, ki sledijo gradientu svetlobne intenzivnosti. Prav tako je pomembna ugotovitev, da se kroglasti amorfni azopolimeri pod vplivom polarizirane svetlobe spremenijo v elipsoide, podaljšane v osi polarizacije.

Oblika azopolimerov, ki je za sedaj najboljša možnost nadaljnjega razvoja, pa so azopolimeri v obliki tekočih kristalov. Pri teh je bilo na mikroskopskem nivoju že izpeljanih nekaj raziskav, ki kažejo na velike prostorninske deformacije pri majhnih obsevanjih. Iz tega izhaja, da je smotrno raziskave nadaljevati in ugotoviti, ali je mogoče takšne materiale uporabljati tudi za umetne ude ali druge močnejše aktuatorje.

7 LITERATURA

- [1] NLO Source, The Nonlinear Optics Web Site: Overview of Photomechanics, www.nlosource.com/OverviewofPhotomechanics.html, zadnjič dostopano: 26. 12. 2012
- [2] C. J. Barrett, J.-I. Mamiya, K. G. Yager, T. Ikeda, *Soft Matter*, 3 (2007), 1205–1320
- [3] M. Shahinpoor, H.-J. Schneider, *Intelligent Materials*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2008
- [4] S. Reven, *Dendritski polimerni nosilci za izboljšanje vodotopnosti težko topnih zdravilnih učinkovin*, Doktorska disertacija, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za farmacijo, 2012
- [5] K. G. Yager, O. M. Tanchak, C. Godbout, H. Fritzsche, C. J. Barrett, *Macromolecules*, 39 (2006), 9311–9319
- [6] O. M. Tanchak, C. J. Barrett, *Macromolecules* 38 (2005), 10566–10570
- [7] K. M. Lee, T. J. White, *Polymers*, 3 (2011), 1447–1457
- [8] K. G. Yager, C. J. Barrett, *Macromolecules*, 39 (2006), 9320–9326
- [9] S. V. Ahir, E. M. Terentjev, *Nature materials*, 4 (2005), 491–495
- [10] S. Lu, S. Ahir, V. Velasco, B. King, *Journal of Micro-Nano Mechanics*, 5 (2009), 29–41