

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχεδιασμός και κατασκευή πολωσιμέτρου απόσβεσης οπτικής κοιλότητας (Cavity Ring Down Polarimetry), με σκοπό τη διερεύνηση οπτικής δραστηρότητας βιομορίων αέριας κατάστασης στη περιοχή του υπεριώδους και για μετρήσεις ελλειψομετρίας σε χρόνους, της κλίμακας nanosecond

Διδακτορική διατριβή

ΚΑΡΑΪΣΚΟΥ ANNA

ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2007

Η διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Χημικής δυναμικής» του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής δομής και Λέιζερ (IHΔΛ-IESL), στο ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ITE-FORTH)

Επιβλέπων: Θεοφάνης Κιτσόπουλος

Η διατριβή παρουσιάστηκε τη Τρίτη 4 Δεκεμβρίου 2007, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, με επταμελή επιτροπή τους παρακάτω κ.κ.:

Καθηγητής : Θεοφάνης Ν. Κιτσόπουλος (επιβλέπων)

Καθηγητής : Σταύρος Κ. Φαράντος

Καθηγητής : Πάνος Παπαγιαννακόπουλος

Καθηγητής: Δημήτριος Χαραλαμπίδης

Αναπλ. Καθηγητής : Απόστολος Κ. Ρίζος

Καθηγητής : Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

Επικ. Καθηγητής : Θεόδωρος- Πέτρος Ρακιτζής

για την απόκτηση:

**Διδακτορικού Διπλώματος
στην Χημεία**

*Στους γονείς μου,
Αθανασία και Βασίλη*

Περίληψη

Με στόχο τη διερεύνηση της δυνατότητας των κυκλικών οπτικών κοιλοτήτων, να παρέχουν αποτελέσματα πολωτικού χαρακτήρα, αναπτύχθηκε ένα κυκλικό πολωσίμετρο που στηρίζεται σε αρχές φασματοσκοπίας οπτικής απόσβεσης. Το πολωσίμετρο απόσβεσης οπτικής κοιλότητας (CRDP - Cavity Ring Down Polarimetry), σηματοδοτεί την αρχή για μια νέα περίοδο μετρήσεων οπτικής ενεργότητας χειρόμορφων μορίων στην αέρια κατάσταση.

Η ικανότητα του υπό μελέτη κυκλικού πολωσιμέτρου, να υποστηρίζει με διαφορετικό τρόπο δεξιόστροφα και αριστερόστροφα κατευθυνόμενο φως, το διαφοροποιεί από παραπλήσιες τεχνικές γραμμικών κοιλοτήτων, προσδίδοντας στο πολωσίμετρο το εγγενές χαρακτηριστικό της χειρομορφίας. Η τροποποίηση αυτή, ενισχύει τη διακριτική ικανότητα των μετρήσεων κατά τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους και επιταχύνει τη διαδικασία των πειραμάτων.

Παράλληλα με την μελέτη του κυκλικού πολωσιμέτρου παρουσιάζονται, σε ανεξάρτητα κεφάλαια αυτής της διατριβής, μετρήσεις ενεργού διατομής απορρόφησης CO₂ και μετρήσεις πάχους λεπτών υμενίων fenchone.

Με χρήση της τεχνικής CRD, μετρήσαμε με μεγάλη ακρίβεια, την ενεργό διατομή απορρόφησης του CO₂, σε μια περιοχή μηκών κύματος, όπου παρουσιάζονται πειραματικές ασυμφωνίες. Οι μετρήσεις αυτές αποτελούν σημαντική συνεισφορά στη μελέτη ατμοσφαιρικών μοντέλων πλανητών, όπου το αέριο υπάρχει σε μεγάλα ποσοστά.

Στη παρούσα διατριβή, παρουσιάζεται επιπρόσθετα μια νέα τεχνική μετρήσεων ελλειψομετρίας, η οποία στηρίζεται σε αρχές πολωσιμέτρου απόσβεσης οπτικής κοιλότητας, και μέσω της οποίας γίνεται ενίσχυση στη

χρονική απόκριση μετρήσεων πάχους λεπτών υμενίων. Έτσι, ενώ οι συνήθεις μετρήσεις ελλειψομετρίας πραγματοποιούνται σε μεγάλους χρόνους της τάξης των ms και s, καταφέραμε να μετρήσουμε το πάχος υμενίων fenchone, σε κλίμακα χρόνου της τάξης των **μ s**. Μέσω της μείωσης χρονικής απόκρισης της κλασικής ελλειψομετρίας, διευρύνονται τα πεδία εφαρμογής της τεχνικής, με αποτέλεσμα να γίνεται εφικτή η μελέτη γρήγορων διαδικασιών, όπως για παράδειγμα της διαμόρφωσης δομής βιομορίων σε επιφάνειες και η παρατήρηση, σε πραγματικούς χρόνους, της αποδόμησης ενός υλικού.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Χειρομορφία και Οπτική Ενεργότητα	1
1.1 Εισαγωγή	2
1.2 Χειρομορφία.....	4
1.2.1 Ονοματολογία εναντιομερών	5
1.2.2 Ιδιότητες εναντιομερών	8
1.2.3 Τύποι χειρομορφίας.....	9
1.3 Πειραματικές μέθοδοι μέτρησης ειδικής στροφικής ικανότητας	11
1.4 Μαθηματική περιγραφή οπτικής περιστροφής.....	14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Καινοτομίες στη φασματοσκοπία απόσβεσης οπτικής κοιλότητας

2.1 Εισαγωγή	20
2.2 Δισδιάστατες τεχνικές	24
2.3 Εξάρτηση τεχνικής CR D από πόλωση φωτός	29
2.4 Μελέτη κινητικών φαινομένων σε μικρή κλίμακα χρόνου	32
2.5 Μετρήσεις σε δείγματα συμπυκνωμένης φάσης	35
2.6 Κοιλότητες βασιζόμενες σε φαινόμενα ολικής ανάκλασης	40
2.7 Μελλοντικές κατευθύνσεις	48

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Μέτρηση ενεργού διατομής απορρόφησης CO₂ με την τεχνική φασματοσκοπίας απόσβεσης οπτικής κοιλότητας

3.1 Εισαγωγή	50
3.2 Πειραματική αρχή της διάταξης κοιλότητας απόσβεσης	53
3.2.1 Ευστάθεια κοιλότητας.....	53
3.2.2 Συντονισμός και επιλεκτικότητα οπτικής κοιλότητας	54
3.2.3 Απώλειες οπτικής κοιλότητας	57
3.2.4 Ιδιοσυχνότητες κοιλότητας.....	59
3.2.5 Ευαισθησία διάταξης	64
3.3 Πειραματική διάταξη και επεξεργασία	66
3.4 Αποτελέσματα.....	75
3.5 Συμπεράσματα	81

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Σχεδιασμός και κατασκευή πολωσιμέτρου απόσβεσης οπτικής κοιλότητας για τη διερεύνηση οπτικής δραστηριότητας βιομορίων αέριας κατάστασης στη περιοχή του υπεριώδους

4.1	Εισαγωγή.....	84
4.2	Πειραματικές Αρχές.....	90
4.2.1	Πειραματική διάταξη και στοιχεία ευθυγράμμισης.....	90
4.2.2	Στοιχεία εξεταζόμενων μορίων.....	100
4.3	Γεωμετρία και αστιγματισμός κυκλικής κοιλότητας.....	105
4.4	Χαρακτηρισμός σημάτων και συσχέτιση με φασική καθυστέρηση –μέθοδος μελέτης οπτικής περιστροφής.....	110
4.5	Μαθηματική περιγραφή διάταξης μέσω πινάκων Mueller.....	120
4.6	Παράθεση αποτελεσμάτων στο μόρια: (-) fenchone και (R)-(+)-Limonene και συζήτηση	132
4.7	Συμπεράσματα.....	147

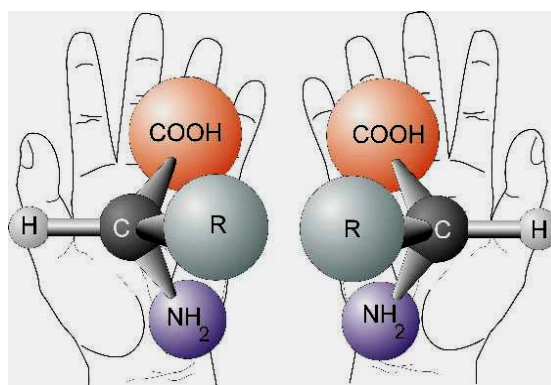
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Μετρήσεις ελλειψομετρίας σε χρόνους της κλίμακας μs

5.1	Εισαγωγή.....	156
5.2	Στοιχεία θεωρίας.....	157
5.2.1	Μέτρηση πάχους υμενίων.....	160
5.2.2	Διάταξη κλασικών πειραμάτων ελλειψομετρίας.....	161
5.3	Πειραματική διάταξη.....	163
5.4	Μετρήσεις-αποτελέσματα.....	166
5.5	Συμπεράσματα-Συζήτηση.....	172

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Χειρομορφία και Οπτική Ενεργότητα

Το επιστημονικό πεδίο μελέτης οπτικής περιστροφής μορίων υφίσταται τα τελευταία χρόνια σημαντικά βήματα προόδου. Η εξέλιξη αυτή επιφέρει σημαντικά αποτελέσματα στο καθορισμό τρισδιάστατων μοριακών δομών (διάταξη και διαμόρφωση μορίων). Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει ανασκόπηση στο φαινόμενο της περιστροφής του επιπέδου πολωμένου φωτός και θα εξηγηθούν μεγέθη και έννοιες που σχετίζονται άμεσα με την ερμηνεία της οπτικής ενεργότητας.



1.1 Εισαγωγή

Το φαινόμενο της οπτικής ενεργότητας μορίων παρατηρήθηκε αρχικά από τους Arago και Biot το 1811 και 1812 αντίστοιχα [1,2]. Ο Arago διαπίστωσε ότι το φως του ήλιου αναλυόταν σε χρώματα όταν διερχόταν από οπτικό άξονα κρυστάλλου χαλαζία, που είχε τοποθετηθεί μεταξύ διαδοχικών πολωτών με άξονες κάθετους μεταξύ τους. Ο Biot, μετά από σειρά πειραμάτων, ανακάλυψε ότι η ανάλυση αυτή στηριζόταν στην ύπαρξη δυο διακριτών φαινομένων. Το πρώτο ονομάζεται οπτική περιστροφή (optical rotation-OR) και σχετίζεται με τη περιστροφή του επιπέδου ταλάντωσης του ηλεκτρικού πεδίου πολωμένου φωτός. Το δεύτερο φαινόμενο ονομάζεται οπτική περιστροφική διασπορά (optical rotatory dispersion- ORD) και σχετίζεται με την εξάρτηση της γωνίας περιστροφής του επιπέδου πόλωσης, από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Ανακάλυψε επίσης ότι η ειδική στροφική ικανότητα α , μειώνεται με αύξηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Για την ακρίβεια διαπίστωσε ότι η οπτική περιστροφή μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα του τετραγώνου του μήκους κύματος. Το 1815 ο Biot μελετώντας το παραπάνω φαινόμενο σε διαλύματα οργανικών μιγμάτων παρατήρησε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις με αύξηση του μήκους κύματος η γωνία περιστροφής αυξανόταν, ξαφνικά έπεφτε στο μηδέν και εν συνεχεία άλλαζε πρόσημο. Η ανωμαλία αυτή εξηγήθηκε αργότερα από τον Drude μέσω της εξίσωσης

[1] Landolt H. The optical rotating power of organic substances and its application. Easton, PA: Chemical Publishing Co.; 1902

[2] Lowry TM. Optical rotatory power. New York: Dover Publications; 1964. Lakhtakia A. Selected papers on natural optical activity. Bellingham, WA:SPIE Optical engineering Press; 1990.

$a = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$, όπου λ_0 είναι το μήκος κύματος στο οποίο πραγματοποιείται ηλεκτρονική μετάβαση. Η 'ειδική στροφική ικανότητα' ή αλλιώς 'ειδική περιστροφή' $[a]$ ενός υγρού δίνεται από τον τύπο:

$$[a] = \frac{a}{l \times \rho} \quad (1.1)$$

Όπου a η μετρούμενη οπτική περιστροφή σε μοίρες, l είναι το οπτικό μήκος διάδοσης της ακτινοβολίας σε δεκάμετρα και ρ είναι η πυκνότητα του υγρού.

Για διαλύματα η ειδική στροφική ικανότητα δίνεται από τον τύπο:

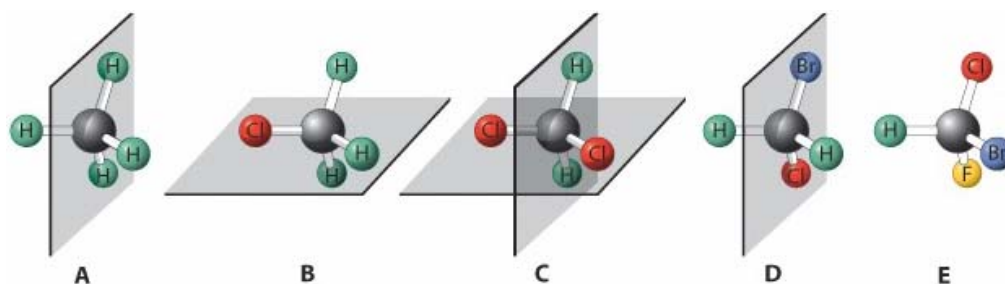
$$[a] = \frac{100 \times a}{l \times c} \quad (1.2)$$

Όπου c η επί τοις % w/w περιεκτικότητα της οπτικά ενεργής ουσίας.

Η εξάρτηση της ειδικής περιστροφής από τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία του διαλύματος, καθώς και από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας αναγνωρίστηκε από τα πρώτα πειράματα. Γι' αυτό το λόγο το μήκος κύματος (λ) και η θερμοκρασία (T) αναγράφονται κάθε φορά δίπλα στο μέγεθος που συμβολίζει τη περιστροφή ως $[a]_{\lambda}^T$. Η συγκέντρωση καθορίζεται ανεξάρτητα από τα άλλα μεγέθη. Οι μετρήσεις OR δεν περιορίζονται μόνο σε κρυστάλλους και υγρά διαλύματα, αλλά επεκτείνονται και σε μόρια στην αέρια κατάσταση (μετρώντας μέχρι πιέσεις τάσης ατμών). Ο καθορισμός της συγκέντρωσης σακχαρόζης αποτελεί τη πρώτη αναλυτική εφαρμογή της μεθόδου οπτικής περιστροφής.

1.2 Χειρομορφία

Η σύνδεση της παραπάνω μεθόδου με τον καθορισμό μοριακών δομών πραγματοποιήθηκε κάποια χρόνια αργότερα από τους Pasteur, van't Hoff, και Le Bel. Στις μέρες μας είναι πλέον γνωστό ότι τα μόρια που υποστηρίζουν οπτικές περιστροφές ανήκουν στις ομάδες συμμετρίας C_n , D_n , T, O, και I, και ονομάζονται χειρόμορφα μόρια. Γενικά ένα μόριο ονομάζεται χειρόμορφο, όταν δεν μπορεί να ταυτιστεί με την κατοπτρική του εικόνα (δεν υπάρχει κοινώς ένα επίπεδο συμμετρίας). Στο **σχήμα 1.1** απεικονίζονται τα μόρια μεθανίου (CH_4), χλωρομεθανίου (CH_3Cl), δι-χλωρομεθανίου (CH_2Cl_2) και βρωμο-χλωρο-φθορο μεθανίου ($CClBrF$) με τα επίπεδα συμμετρίας τους. Είναι προφανές ότι το τελευταίο μόριο είναι χειρόμορφο, λόγω έλλειψης της επιπέδου συμμετρίας.



Σχήμα 1.1: Μόρια α. μεθανίου, β. χλωρομεθανίου, γ. δι-χλωρομεθανίου, δ. βρωμο-χλωρο-φθορο μεθανίου

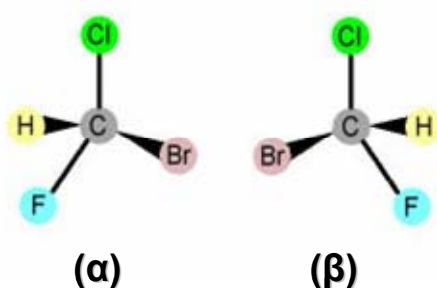
Οι δυο διαφορετικές κατοπτρικές εικόνες συνθέτουν τα εναντιομερή. Μίγμα ισόποσων εναντιομερών είναι οπτικά αδρανές (ρακεμικό μίγμα), που σημαίνει ότι δεν προκαλεί περιστροφή στο επίπεδο πόλωσης φωτός. Τα εναντιομερή έχοντας αντίθετες διαμορφώσεις προκαλούν περιστροφή στο

επίπεδο πόλωσης του φωτός ίδιου πλάτους, αλλά αντίθετης πολικότητας. Τα ανθρώπινα χέρια αποτελούν ένα παγκοσμίως γνωστό παράδειγμα χειρομορφίας, αφού παρουσιάζουν σχέση κατοπτρική και όχι πανομοιότυπη. Γι' αυτό το λόγο έχει οριστεί η αγγλική λέξη *chirality* για την ιδιότητα εκείνων των εναντιομερών, στα οποία δεν πραγματοποιείται υπέρθεση, όπως και αν αυτά προσανατολιστούν. Τα δύο εναντιομερή αναφέρονται πολλές φορές και ως οπτικά ισομερή μόρια. Η χειρομορφία ενός μορίου μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί εάν ο άνθρακας που αποτελεί το κεντρικό στοιχείο του μορίου συνδέεται με διαφορετικά άτομα, όπως φαίνεται και στο **σχήμα 1.1(δ)**. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι τα χειρόμορφα μόρια δεν είναι απαραίτητο να είναι πλήρως απαλλαγμένα από συμμετρίες, αφού μπορούν να έχουν για παράδειγμα συμμετρία περιστροφής. Ο άνθρακας ο δεσμικά συνδεδεμένος με τέσσερις διαφορετικές ομάδες, αποτελεί το στερεογονικό ή ασύμμετρο κέντρο.

1.2.1 Ονοματολογία εναντιομερών

Η σχέση που συνδέει την ακριβή διαμόρφωση των μορίων με την οπτική περιστροφή που αυτά προκαλούν, αποτελούσε μια επίπονη διαδικασία που προβλημάτιζε τους θεωρητικούς για πολλά χρόνια. Για τους επιστήμονες το σύστημα R/S (rectus/sinister) αποτελεί το πιο σημαντικό σύστημα ονοματολογίας για τη δήλωση εναντιομερών που δεν περιέχουν στο μόριό τους γλυκεραλδεύδη. Η γλυκεραλδεύδη λογίζεται ως μόριο αναφοράς, αφού είναι το πιο γνωστό χειρόμορφο βιομόριο. Στο σύστημα αυτό, κάθε κέντρο

ασυμμετρίας αναφέρεται ως R ή S, ανάλογα με το πώς κατανέμονται τα στοιχεία γύρω από αυτό. Το σύστημα ορίστηκε από τους Cahn- Ingold και Prelog [3] και βασίζεται στους ατομικούς αριθμούς των υπο-ατόμων του στερεογονικού στοιχείου. Εάν λοιπόν τα υπο-στοιχεία (εξαιρουμένου του στοιχείου που βρίσκεται πιο μακριά από τον παρατηρητή) είναι προσανατολισμένα έτσι ώστε, ο ατομικός αριθμός να μειώνεται δεξιόστροφα, το κέντρο χειρομορφίας ορίζεται ως R και το μόριο εμφανίζει στο σύνολό του θετική ειδική στροφή (ή πιο σωστά στρέφει το επίπεδο πόλωσης του φωτός προς θετική –δεξιόστροφη φορά). Εάν όμως ο ατομικός αριθμός μειώνεται αριστερόστροφα, τότε το κέντρο συμβολίζεται με S και παρουσιάζει στροφή με αρνητικό πρόσημο. Στην περίπτωση των εναντιομερών του **σχήματος 1.2** το Br έχει το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό και το μόριο είναι με τέτοιο τρόπο διαμορφωμένο, ώστε το φθόριο να βρίσκεται πίσω από τον άνθρακα. Βάσει του παραπάνω ορισμού το εναντιομερές (α) είναι S και το εναντιομερές (β) χαρακτηρίζεται R.



Σχήμα 1.2: Οπτικά ισομερή

Τα εναντιομερή μπορούν επίσης να οριστούν ανάλογα με την κατεύθυνση στην οποία στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός. Εάν το

[3] John McMurry, Οργανική χημεία, Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης

εναντιομερές περιστρέφει το επίπεδο δεξιόστροφα (όπως παρατηρούμε το φαινόμενο κατά τη διεύθυνση διάδοσης του κύματος) περιγράφεται με το συμβολισμό (+), ενώ στην αντίθετη περίπτωση χρησιμοποιείται ο συμβολισμός (-). Πολλές φορές είναι δόκιμος και ο συμβολισμός d (dextrorotatory) και l (levorotatory), για δεξιόστροφη και αριστερόστροφη περιστροφή αντίστοιχα.

Τα οπτικά ισομερή καθορίζονται επίσης με βάση τη χωρική διάταξη των ατόμων τους σε D και L. Στο σύστημα αυτό, το υπό εξέταση μόριο συνδέεται με ένα μόριο αναφοράς που δεν είναι άλλο από την γλυκεραλδεύδη. Τα δυο ισομερή της γλυκεραλδεύδης ονομάζονται D και L αντίστοιχα. Τα αμινοξέα χαρακτηρίζονται ως D αν προέρχονται από το D ισομερές της γλυκεραλδεύδης και ως L αν προέρχονται από το L εναντιομερές της. Η γλυκίνη αν και προέρχεται από τη γλυκεραλδεύδη δεν είναι χειρόμορφο μόριο, σε αντίθεση με την αλανίνη.

Ο χαρακτηρισμός D/L ή R/S δεν συνδέεται άμεσα με τον συμβολισμό (+) και (-). Δεν προσδιορίζεται δηλαδή η κατεύθυνση στροφής του φωτός από το εκάστοτε εναντιομερές. Για παράδειγμα η D- φρουκτόζη στρέφει αριστερόστροφα το φως, ενώ κανένα από τα 19 L- αμινοξέα που βρέθηκαν στις πρωτεΐνες δεν είναι dextrorotatory. Ένας μνημονικός κανόνας ορισμού μορφής ισομέρειας D και L, αποτελεί ο κανόνας 'CORN' που αναφέρεται στις χαρακτηριστικές ομάδες COOH, R, NH₂, και H, που διατάσσονται γύρω από το κεντρικό άτομο άνθρακα. Η ομάδα R αναφέρεται στη μεταβλητή αλυσίδα υδρογονανθράκων. Έτσι, εάν οι παραπάνω ομάδες διατάσσονται δεξιόστροφα γύρω από τον άνθρακα με το στοιχείο του υδρογόνου να

βρίσκεται πίσω από το κέντρο, τότε το μόριο είναι D ισομερειακής μορφής. Στην αντίθετη περίπτωση χαρακτηρίζεται ως L.

1.2.2 Ιδιότητες εναντιομερών

Τα οπτικά ισομερή μόρια παρουσιάζουν κοινές χημικές ιδιότητες, αλλά οι διαφορές τους γίνονται αισθητές παρουσία διάφορων άλλων χειρόμορφων υποστρωμάτων. Έχουν συνήθως διαφορετική γεύση και οσμή. Για παράδειγμα η D μορφή των αμινοξέων έχουν συνήθως γλυκιά γεύση, ενώ η L μορφή τους είναι άγευστη.

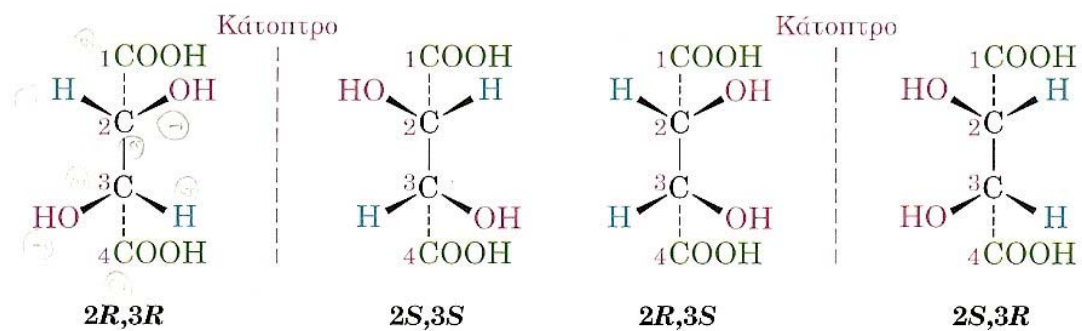
Πολλά αντιβιοτικά παρουσιάζουν επίσης επιλεκτικότητα ενεργοποίησης ανάλογα με τη μορφή των ισομερών. Η πενικιλίνη για παράδειγμα ενεργοποιείται μόνο στο πεπτιδικό δεσμό της D – αλανίνης που βρίσκεται στα κυτταρικά τοιχώματα των βακτηριδίων. Οπότε μπορεί να καταστρέψει το βακτηρίδιο, χωρίς επιπτώσεις στον άνθρωπο. Τα ένζυμα που είναι χειρόμορφα μόρια αντιδρούν διαφορετικά με τα δυο εναντιομερή ενός επίσης χειρόμορφου υποστρώματος. Συνεπώς, ενώ μπορούν να δεσμεύσουν το ένα εναντιομερές δεν μπορούν να δεσμεύσουν το άλλο.

Είναι επίσης σημαντικό να τονίσουμε τις διαφορετικές επιδράσεις που παρουσιάζουν στον ανθρώπινο οργανισμό τα οπτικά ισομερή μόρια. Έτσι ενώ το ένα εναντιομερές μπορεί να θεραπεύσει μια ασθένεια, το οπτικά ισομερές του μπορεί να αποβεί μοιραίο. Για παράδειγμα, ενώ η μια μορφή ethambutol μπορεί να θεραπεύσει τη φυματίωση, το εναντιομερές του προκαλεί τύφλωση. Επίσης στο paroxen το ένα εναντιομερές προκαλεί θεραπεία σε αρθρικά προβλήματα και το άλλο προκαλεί προβλήματα στο ήπαρ.

1.2.3 Τύποι χειρομορφίας

Η πιο συχνή μορφή χειρομορφίας είναι η σημειακή, και αναφέρεται στη περίπτωση που μελετάμε συστήματα με κέντρο αναφοράς έναν άνθρακα, γύρω από τον οποίο διατάσσονται τέσσερα διαφορετικά μεταξύ τους στοιχεία. Τα δυο εναντιομερή έχουν διαφορετική στερεοδιάταξη αναφορικά με το συγκεκριμένο κέντρο. Το κεντρικό άτομο συγκροτεί μια ομάδα, στο σύνολο της μοριακής 'οντότητας' που μπορεί να θεωρηθεί ως εστία στερεοισομέρειας. Ένα μόριο μπορεί να περιέχει πολλά κέντρα ασυμμετρίας, χωρίς όμως να είναι στο σύνολό του χειρόμορφο, εφόσον υπάρξει κάποιο στοιχείο συμμετρίας (κατοπτρικό επίπεδο, κέντρο αντιστροφής κ.τ.λ) που να συνδέει αυτά τα κέντρα. Τέτοιες ενώσεις ονομάζονται μεσο-ενώσεις (βλέπε **σχήμα 1.3**), και ένα παράδειγμα μεσο-ένωσης είναι το τρυγικό οξύ. Είναι επίσης πιθανό ένα μόριο να είναι χειρόμορφο χωρίς να έχει συγκεκριμένο σημείο χειρομορφίας. Τέτοια συστήματα είναι το BINOL και το 1,3 dichloro-allene που έχουν αξονική χειρομορφία, και το E-cyclo-octene που έχει επίπεδη χειρομορφία.

Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι τα μόρια που συνυπάρχουν με διαλύτες ή βρίσκονται στην αέρια φάση παρουσιάζουν κάποια ευελιξία και μπορούν να υιοθετήσουν πληθώρα διαφορετικών διαμορφώσεων. Αυτές οι διαμορφώσεις είναι συνήθως χειρόμορφες. Για την εκτίμηση όμως της μορφής χειρομορφίας είναι σημαντικό να έχουμε μια εικόνα της δομής του μορίου. Συνήθως δεχόμαστε τη πιο συμμετρικά πιθανή διαμόρφωση για να εξάγουμε συμπεράσματα οπτικής ισομέρειας.



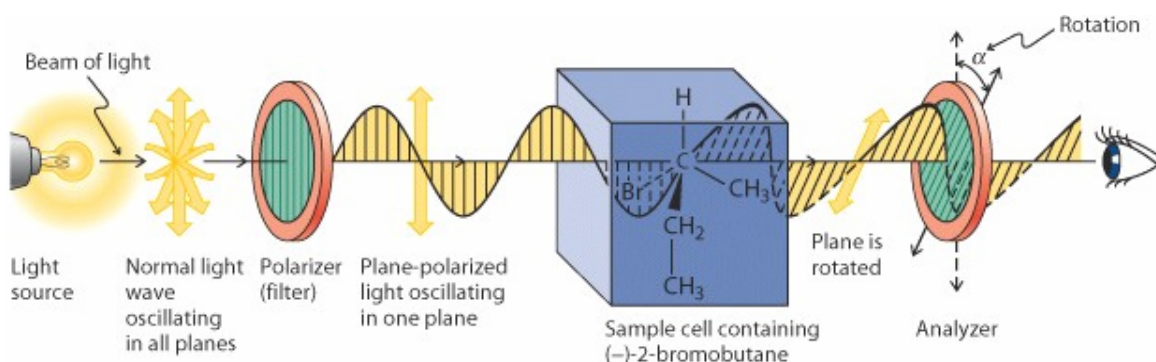
Σχήμα 1.3: Στερεοϊσομερή του τρυγικού οξέος. Το στερεοϊσομερές 2S,3R είναι μη χειρόμορφο (μεσοένωση), λόγω ύπαρξης επίπεδου συμμετρίας.

1.3 Πειραματικές μέθοδοι μέτρησης ειδικής στροφικής ικανότητας

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου μέτρησης οπτικής στροφής είναι αρκετά απλή. Η πιο συχνά εφαρμοζόμενη πειραματική διάταξη αποτελείται από δυο πολωτές, ένα θάλαμο στο οποίο τοποθετείται το δείγμα που προκαλεί τη στροφή στο επίπεδο πόλωσης φωτός, και έναν ανιχνευτή (βλέπε **σχήμα 1.4**). Αρχικά φως συγκεκριμένου μήκους κύματος πολώνεται γραμμικά με τη βοήθεια γραμμικού πολωτή που τοποθετείται στην είσοδο του θαλάμου. Στην έξοδο του θαλάμου τοποθετείται δεύτερος γραμμικός πολωτής (αναλυτής). Όταν το δείγμα είναι οπτικά αδρανές (ή ο θάλαμος είναι κενός) και ο δεύτερος πολωτής τοποθετείται με άξονα παράλληλο στον αρχικό πολωτή, φως μέγιστης έντασης προσπίπτει στον ανιχνευτή. Εάν οι άξονες των δυο πολωτών σχηματίζουν γωνία 90° τότε φως μηδενικής έντασης προσπίπτει στον ανιχνευτή. Εάν μέσα στο θάλαμο εισαχθεί οπτικά ενεργό δείγμα, προκαλείται στροφή στο επίπεδο γραμμικής πόλωσης φωτός με αποτέλεσμα να διαπερνά το δεύτερο πολωτή φως το οποίο εν συνεχεία προσπίπτει στον ανιχνευτή. Για να μετρήσουμε την ειδική στροφής $[\alpha]$, απλά περιστρέφουμε τον δεύτερο πολωτή μέχρι να μηδενιστεί το σήμα που φτάνει στον ανιχνευτή (null point). Η γωνία στροφής είναι θετική όταν ο πολωτής στρέφεται δεξιόστροφα και αρνητική όταν στρέφεται αριστερόστροφα, παρατηρώντας προς τη διεύθυνση διάδοσης του φωτός. Η ειδική στροφή παράγεται τελικά χρησιμοποιώντας τους τύπους 1.1 και 1.2.

Διάφορες εναλλαγές της παραπάνω διάταξης έχουν παρουσιαστεί κατά καιρούς με σκοπό την ευκολότερη διεκπεραίωση μετρήσεων γωνίας

στροφής. Έτσι έχουν παρουσιαστεί διατάξεις που είναι σήμερα διαθέσιμες όπως απλά πολωσίμετρα, φωτοηλεκτρικά αναλογικά πολωσίμετρα, ψηφιακά και τέλος ψηφιακά πολωσίμετρα laser. Τα πρώτα στηρίζονται στη κρίση του παρατηρητή για την εύρεση του σημείου μηδενισμού της έντασης, και στη μέτρηση στροφής μέσω κλίμακας βερνιέρου. Το σφάλμα που υπεισέρχεται στις μετρήσεις αυτές είναι της τάξης των $0.1-1^\circ$. Τα φωτοηλεκτρικά αναλογικά πολωσίμετρα δεν χρησιμοποιούνται στις μέρες μας, ενώ στα ψηφιακά πολωσίμετρα και στα ψηφιακά πολωσίμετρα laser η ένταση του φωτός καταγράφεται φωτο-ηλεκτρικά. Τα ψηφιακά πολωσίμετρα laser κατασκευάζονται από την εταιρεία PDR (Product Development Resources), και ως πηγή φωτός χρησιμοποιείται φως από διοδικό laser με μήκος κύματος στα 670 nm. Αποτελούν τα πιο ευαίσθητα πολωσίμετρα από τα ήδη αναφερθέντα αφού μπορούν να μετρήσουν γωνίες της τάξης των 25 μικρό μοιρών.



Σχήμα 1.4: Διάταξη μέτρησης οπτικής περιστροφής

Εκτός των πολωσίμετρων που είναι διαθέσιμα στο εμπόριο, διάφορες ομάδες ερευνητών έχουν εξελίξει την τεχνολογία τους για την διερεύνηση

επιπλέον παραμέτρων. Ο Yeung [4] κατασκεύασε ένα πολωσίμετρο για την ανίχνευση οπτικά ενεργών μιγμάτων κατά την εκτέλεση πειραμάτων υγρής χρωματογραφίας. Η λειτουργία της διάταξης στηρίζεται στη δημιουργία κροσσών συμβολής, όταν γραμμικά πολωμένο φως σκεδάζεται από το δείγμα που τοποθετείται σε τριχοειδή αγωγό (capillary tube). Οι κροσσοί συμβολής βρέθηκε να εξαρτώνται από το ποσοστό εναντιομερών του δείγματος. Έτσι χρησιμοποιώντας laser He-Ne και μια CCD κάμερα, ανέλυσε την οπτική ενεργότητα δειγμάτων σε χώρο 40 nL! Μια καινοτόμα διάταξη πολωσίμετρου έχει επίσης αναφερθεί από τον Mahurin [5], όπου η περιστροφή του επιπέδου του πολωμένου φωτός συντελείται κατά τη διάδοσή του σε ενεργό υλικό που βρίσκεται σε επίμηκες αγωγό. Τέλος η πιο πρόσφατη παραλλαγή πολωσιμέτρου παρουσιάστηκε από τον Vaccaro [6]. Για την τεχνική που χρησιμοποίησε κάνουμε εκτενέστερη αναφορά σε επόμενο κεφάλαιο. Εδώ αρκεί να αναφέρουμε ότι στη συγκεκριμένη διάταξη μετρήθηκε η οπτική ενεργότητα δειγμάτων στην αέρια φάση υπό αρκετά χαμηλές πιέσεις (στην περιοχή τάσης ατμών). Επίσης διαπιστώθηκε η σημαντική επίδραση που έχει ο διαλύτης, τόσο στο πλάτος όσο και στο πρόσημο της 'ειδικής στροφής' όταν αναφερόμαστε σε μετρήσεις δειγμάτων στην υγρή κατάσταση. Μια αξιοπρόσεκτη διαφοροποίηση βρέθηκε στις μετρήσεις οπτικής περιστροφής του methyloxirane. Στην υγρή κατάσταση η οπτική περιστροφή βρέθηκε αρνητική, ενώ μελετώντας το ίδιο μόριο σε συνθήκες πίεσης τάσης ατμών βρέθηκε θετική.

[4] Yeung ES, teenhoek LE, Woodruff SD, Kuo JC. Anal. Chem. 1980, 52, 1399-1402.

[5] Mahurin SM, Compton RN, Zare RN, J. Phys. Ed 1999, 76, 1234-1236.

[6] T. Miller, K. B. Wiberg and P. H. Vaccaro, J. Phys. Chem. A, 2000, 104, 5959.

1.4 Μαθηματική περιγραφή οπτικής περιστροφής.

Το 1825 ο Fresnel, χωρίς να γνωρίζει τον ακριβή μηχανισμό του φαινομένου οπτικής περιστροφής, εισήγαγε μια απλή φαινομενολογική περιγραφή του. Στο κυκλικά πολωμένο φως το διάνυσμα της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου διαγράφει κυκλική τροχιά σε σταθερό επίπεδο, κάθετο στη διεύθυνση διάδοσης του φωτός. Το κυκλικά πολωμένο φως χαρακτηρίζεται R (right handed) όταν το διάνυσμα της έντασης E στρέφεται κατά τη φορά των δεικτών του ρολογιού, ενώ στην αντίθετη περίπτωση χαρακτηρίζεται L (left handed).

Ο Fresnel διαπίστωσε ότι το γραμμικά πολωμένο φως μπορεί να θεωρηθεί ως το αποτέλεσμα συμβολής των ίσου πλάτους καταστάσεων R-L του κυκλικά πολωμένου φωτός, ενώ ο προσανατολισμός του ανύσματος της έντασης μπορεί να καθοριστεί από τη φασική διαφορά των δυο συνιστωσών. Απέδωσε λοιπόν το φαινόμενο της οπτικής περιστροφής στη διαφορετική ταχύτητα διάδοσης των συνιστωσών R και L μέσα στο οπτικά ενεργό υλικό. Το τελευταίο παρουσιάζει κυκλική διπλοθλαστικότητα, όταν εμφανίζει δυο δείκτες διάθλασης n_R και n_L , για δεξιόστροφη και για αριστερόστροφη συνιστώσα αντίστοιχα. Πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι ο δείκτης διάθλασης n ενός μέσου είναι ένας μη αρνητικός αριθμός ο οποίος χαρακτηρίζει το υλικό και καθορίζει τη ταχύτητα του φωτός στο καθορισμένο μέσο. Οι δυο κυκλικές συνιστώσες εισέρχονται στο οπτικά ενεργό δείγμα, έχοντας μεταξύ τους διαφορά φάσης μηδέν. Κατά τη διέλευσή τους από το μέσο υφίστανται η καθεμία διαφοροποίηση στη φάση με αποτέλεσμα να εξέρχονται με διαφορά φάσης $\Delta\phi$, η οποία προκαλεί στο προκύπτων γραμμικά πολωμένο φως περιστροφή. Η παραπάνω εξήγηση του φαινομένου μπορεί να αναλυθεί

μαθηματικά αθροίζοντας διανυσματικά στις συνιστώσες πολωμένου φωτός. Το δεξιόστροφα κυκλικά πολωμένο φως μπορεί να γραφεί ως [7]:

$$\vec{E}_R = E_o [\hat{i} \cos(kz - \omega t) + \hat{j} \sin(kz - \omega t)] \quad (1.3)$$

Στη παραπάνω εξίσωση E_o είναι μια σταθερά που καθορίζει το πλάτος (μέγιστη τιμή έντασης), ενώ πρέπει να σημειωθεί ότι η διεύθυνση του διανύσματος είναι χρονικά εξαρτώμενη και μεταβαλλόμενη. Ο ρυθμός περιστροφής του διανύσματος δίνεται από το μέγεθος ω που συμβολίζει τη γωνιακή ταχύτητα, ενώ z είναι η διεύθυνση διάδοσης του φωτός.

Το αριστερόστροφα κυκλικά πολωμένο φως μπορεί να γραφεί ως:

$$\vec{E}_L = E_o [\hat{i} \cos(kz - \omega t) - \hat{j} \sin(kz - \omega t)] \quad (1.4)$$

Το διανυσματικό άθροισμα των εξισώσεων 1.3 και 1.4 δίνει γραμμικά πολωμένο φως της μορφής:

$$\vec{E} = 2E_o \hat{i} \cos(kz - \omega t) \quad (1.5)$$

Τροποποιώντας τις αρχικές εξισώσεις 1.3 και 1.4 για να εξάγουμε τον παράγοντα 2 του αποτελέσματος του γραμμικού φωτός έχουμε:

$$\vec{E}_R = \frac{E_o}{2} [\hat{i} \cos(k_R z - \omega t) + \hat{j} \sin(k_R z - \omega t)] \quad (1.6)$$

και

[7] Eugene Hecht, Optics, Addison Wesley, 2002.

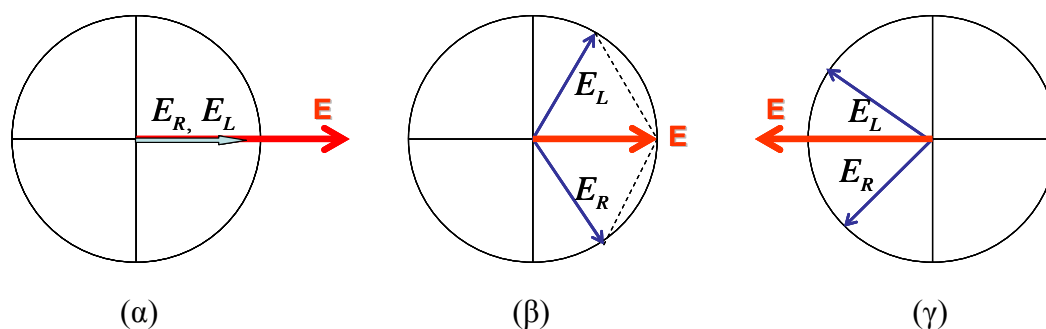
$$\vec{E}_L = \frac{E_o}{2} [\hat{i} \cos(k_L z - \omega t) - \hat{j} \sin(k_L z - \omega t)] \quad (1.7)$$

Εφόσον η γωνιακή ταχύτητα είναι σταθερή ισχύει $k_R = k_o n_R$ και $k_L = k_o n_L$. Το διανυσματικό άθροισμα των δύο συνιστωσών με τη βοήθεια τριγωνομετρικών ιδιοτήτων δίνει:

$$\vec{E} = E_o \cdot \cos\left[(k_R + k_L) \frac{z}{2} - \omega t\right] \left[\hat{i} \cos(k_R - k_L) \frac{z}{2} + \hat{j} \sin(k_R - k_L) \frac{z}{2} \right] \quad (1.8)$$

Στη θέση όπου το κύμα εισέρχεται στο δείγμα ($z=0$) θεωρούμε ότι είναι γραμμικά πολωμένο στον άξονα x όπως φαίνεται στα παραδείγματα του **σχήματος 1.5**, και αποδεικνύεται θέτοντας στον τύπο 1.8 $z=0$, με αποτέλεσμα

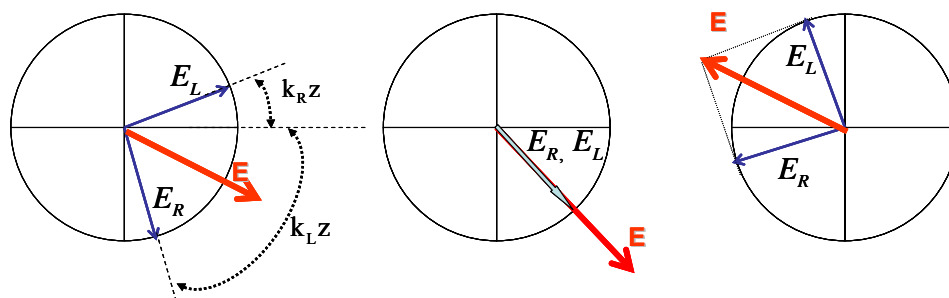
$$\vec{E} = E_o \hat{i} \cos \omega t \quad (1.9)$$



Σχήμα 1.5: Γραμμικά πολωμένο φως στον άξονα x

Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι σε κάθε σημείο της διαδρομής, οι δυο συνιστώσες έχουν την ίδια χρονική εξάρτηση, άρα βρίσκονται σε φάση. Αυτό σημαίνει ότι σε οποιοδήποτε σημείο, το αποτέλεσμα της υπέρθεσής τους δίνει

γραμμικά πολωμένο φως, όπως απεικονίζεται και στο **σχήμα 1.6**, αν και ο προσανατολισμός του διανύσματος καθορίζεται από τη διεύθυνση z .



Σχήμα 1.6: Αποτέλεσμα υπέρθεσης καταστάσεων R,L σε τυχαία θέση z .

Πέραν τούτου, εάν $k_R > k_L$ το διάνυσμα της έντασης E περιστρέφεται αριστερόστροφα, κοιτώντας κάθετα στη κατεύθυνση διάδοσης του φωτός. Στην αντίθετη περίπτωση το διάνυσμα περιστρέφεται δεξιόστροφα.

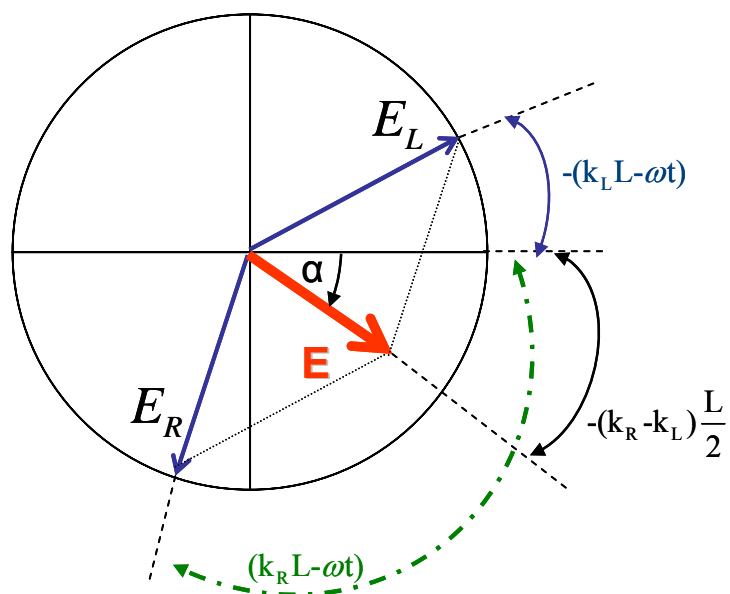
Εάν λοιπόν, σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή, τα διανύσματα του ηλεκτρικού πεδίου δεξιόστροφου και αριστερόστροφου κυκλικά πολωμένου φωτός είναι στη θέση $z=0$ παράλληλα (βλέπε 1.4.α), τότε την ίδια χρονική στιγμή οι ίδιες συνιστώσες στο σημείο $z=L$ ενός οπτικά ενεργού μέσου, θα

έχουν υποστεί στροφή σε γωνίες $\mathcal{G}_R = -\frac{2\pi cL}{\lambda\nu_R}$ και $\mathcal{G}_L = -\frac{2\pi cL}{\lambda\nu_L}$ αντίστοιχα.

Η συνολική στροφή της έντασης του τελικού πεδίου (βλέπε σχήμα 1.5) θα δίνεται από τον τύπο:

$$a = \frac{1}{2} \cdot (\mathcal{G}_R + \mathcal{G}_L) = \frac{\pi L}{\lambda_o} (n_L - n_R) \quad (1.10)$$

Εάν ισχύει $n_L > n_R$ το δείγμα θεωρείται δεξιόστροφο, ενώ στην αντίθετη περίπτωση θεωρείται αριστερόστροφο (βλέπε **σχήμα 1.7**).

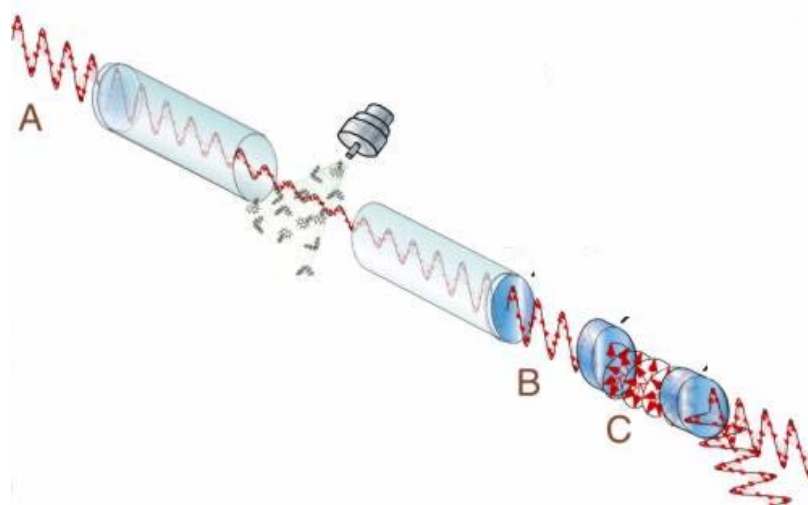


Σχήμα 1.7: Αποτέλεσμα υπέρθεσης καταστάσεων R,L στη θέση $z=L$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Καινοτομίες στη φασματοσκοπία απόσβεσης οπτικής κοιλότητας

Η φασματοσκοπία απόσβεσης οπτικής κοιλότητας που στηρίζεται στην εξασθένηση έντασης φωτός μέσα σε ευσταθείς κοιλότητες, αποτελεί μια από τις πιο ευαίσθητες τεχνικές απορρόφησης. Σε αυτή την ενότητα αναφέρονται οι ραγδαία αναπτυσσόμενες σε αριθμό παραλλαγές, της ήδη υπάρχουσας τεχνικής και καταγράφεται η δυναμικότητα των εφαρμογών τους στο τομέα της φασματοσκοπίας και των χημικών-βιολογικών αισθητήρων.



2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η φασματοσκοπία απόσβεσης οπτικής κοιλότητας (Cavity Ring Down Spectroscopy) αναπτύχθηκε αρχικά για τον χαρακτηρισμό κατόπτρων υψηλής ανακλαστικότητας [1,2]. Οι πρώτες εφαρμογές της, στις μετρήσεις μοριακών απορροφήσεων περιγράφησαν από τους O' Keefe και Deacon το 1988 [3], και τα τελευταία δέκα χρόνια έχει κατοχυρωθεί ως μια ευαίσθητη φασματοσκοπική τεχνική ανίχνευσης για πληθώρα εφαρμογών. Μια γρήγορη αναζήτηση, χρησιμοποιώντας διεθνή βάση δεδομένων αναφορών, αποκαλύπτει ένα γραμμικά αναπτυσσόμενο πεδίο δημοσιεύσεων τη τελευταία δεκαετία στη τεχνική CRD.

Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής στηρίζεται στη μέτρηση εξασθένησης έντασης φωτός μέσα σε κοιλότητες υψηλού παράγοντα F (βλέπε κεφάλαιο 2, ενότητα 3.2.2). Στις περισσότερες εφαρμογές η κοιλότητα αποτελείται από ζεύγος επιπεδόκοιλων κατόπτρων, με ανακλαστικότητα μεγαλύτερη από 0.9999. Στην πιο απλή εκδοχή της τεχνικής, παλμοί πηγής laser κατευθύνονται στη πίσω επιφάνεια τους ενός κατόπτρου και το ποσοστό φωτός που εισέρχεται στη κοιλότητα υφίσταται πολλαπλές ανακλάσεις και εστιάσεις μεταξύ των κατόπτρων. Σε κάθε ανάκλαση, σημειώνονται απώλειες κυρίως λόγω διαπερατότητας και απορρόφησης από τα κάτοπτρα ή απορρόφησης από τα αέρια μέσα στη κοιλότητα, με αποτέλεσμα την εκθετική απόσβεση της έντασης του φωτός. Η εκθετική μείωση καταγράφεται με τη βοήθεια ευαίσθητων φωτο-πολλαπλασιαστών που ανιχνεύουν τα ελάχιστα

[1] J. M. Herbelin and J. A. McKay, Appl. Opt., 1981, 20(19), 3341.

[2] M. A. Kwok, J. M. Herbelin and R. H. Ueunten, Opt. Eng., 1982, 21(6), 979.

[3] A. O'Keefe and D. A. G. Deacon, Rev. Sci. Instrum., 1988, 59,2544.

ποσά έντασης φωτός, που μετά από κάθε πέρασμα εξέρχονται από το αντηχείο, μέσω του δεύτερου κατόπτρου. Η χρονική σταθερά εξασθένισης δίνεται από το τύπο:

$$\tau = \frac{d}{c(L + al)} \quad (1)$$

Όπου: d το μήκος κοιλότητας, c η ταχύτητα του φωτός, L οι απώλειες κοιλότητας απουσία δείγματος (ίσο με $1-R$ για την απλή διάταξη των δυο κατόπτρων, με R η ανακλαστικότητα των κατόπτρων), και a η σταθερά απορρόφησης του μέσου που βρίσκεται σε περιοχή μήκους l μέσα στη κοιλότητα. Όπως φαίνεται και στη σχέση (1), η σταθερά εξασθένισης εξαρτάται εκτός από τις πειραματικές συνθήκες σχεδιασμού της διάταξης (μήκος κοιλότητας και ανακλαστικότητα κατόπτρων), και από τη σταθερά απορρόφησης του αερίου. Η προσθήκη αερίου μέσα στη κοιλότητα οδηγεί σε πρόσθετες απώλειες σε κάθε πέρασμα, απόρροια της οποίας είναι η μείωση της χρονικής σταθεράς στην εκθετική απόσβεση. Εάν σαρωθεί μια περιοχή μηκών κύματος, η χρονική σταθερά εκθετικής μείωσης που καταγράφεται σε κάθε μήκος κύματος, μετασχηματίζεται σε σταθερά απορρόφησης, αποδίδοντας το φάσμα απορρόφησης του αερίου μέσα στη κοιλότητα. Το κύριο πλεονέκτημα της τεχνικής CRD έναντι τεχνικών απορρόφησης single-pass (που εξαρτώνται από την ένταση φωτός που εισέρχεται στη κοιλότητα), είναι η ανεξαρτησία της χρονικής σταθεράς απόσβεσης από τις ανά παλμό διακυμάνσεις της έντασης της πηγής. Η σταθερά απορρόφησης a σχετίζεται με την ενεργό διατομή απορρόφησης σ και την πυκνότητα πληθυσμού n του δείγματος μέσω του τύπου: $a = \sigma \cdot n$

Τα όρια ανίχνευσης απορρόφησης συγκεκριμένων αερίων κυμαίνονται συνήθως από μερικά ppm μέχρι ppb, αν και εξαρτώνται από τις ενεργές διατομές απορρόφησης στα εξεταζόμενα μήκη κύματος. Η ευαισθησία της τεχνικής αυξάνεται με αύξηση της ανακλαστικότητας των κατόπτρων, αφού αυτή η παράμετρος καθορίζει και το οπτικό μήκος διάδοσης μέσα στο δείγμα. Ωστόσο, σε παλμικές κοιλότητες απόσβεσης, η αύξηση της ανακλαστικότητας διέπεται από σημαντική μείωση του επιπέδου έντασης του ανιχνεύσιμου φωτός. Σε πολλές εφαρμογές αυτό το πρόβλημα υπερνικάται με χρήση τεχνικών CW, στις οποίες αρχικά το φως συσσωρεύεται στη κοιλότητα σε ανιχνεύσιμα επίπεδα για αρκετό χρονικό διάστημα, και εν συνεχεία η πηγή διακόπτεται για τη διεξαγωγή μέτρησης του σήματος [4,5]. Παραλλαγή της προηγούμενης τεχνικής αποτελεί η τεχνική απόσβεσης φασικής μετατόπισης [6], στην οποία ο χρόνος απόσβεσης, και κατ' επέκταση το φάσμα απορρόφησης, εξάγεται από μετρήσεις του ποσοστού μετατόπισης φάσης, που πραγματοποιείται κατά την εισαγωγή στη κοιλότητα φωτός συνεχούς πηγής- διαμορφωμένης έντασης. Η φασική μετατόπιση θ συνδέεται με το χρόνο απόσβεσης μέσω της σχέσης: $\tan\theta = \omega\tau$, όπου ω η διαμορφωμένη συχνότητα της πηγής laser. Μια εναλλαγή της μεθόδου CW στην τεχνική CRD είναι η φασματοσκοπία κοιλότητας εμπλουτισμένης απορρόφησης -CEAS [7,8]. Στη συγκεκριμένη φασματοσκοπική τεχνική η συνεχής πηγή φωτός που

[4] D. Z. Anderson, J. C. Frisch and C. S. Masser, Appl. Opt., 1984,23, 1238.

[5] D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi and F. Stoeckel, Chem. Phys. Lett., 1997, 264(3-4), 316.

[6] R. Engeln, G. von Helden, G. Berden and G. Meijer, Chem. Phys. Lett., 1996, 262, 105.

[7] B. Bakowski, L. Corner, G. Hancock, R. Kotchie, R. Peverall and G. A. D. Ritchie, Appl. Phys. B, 2002, 75(6-7), 745.

εισέρχεται στη κοιλότητα, βρίσκεται σε συντονισμό με συγκεκριμένο ρυθμό του αντηχείου, με αποτέλεσμα η ένταση φωτός που αποθηκεύεται και τελικά ενισχύεται (μέσα από πολλαπλές ανακλάσεις και εστιώσεις στο αντηχείο) να είναι ανάλογη της σταθεράς χρόνου απόσβεσης. Το φάσμα απορρόφησης εξάγεται τελικά, μέσω εξάρτησης του μήκους κύματος από την χρονική-μαθηματική ολοκλήρωση της έντασης φωτός που εξέρχεται από την κοιλότητα. Πρέπει να τονιστεί ότι η παραπάνω τεχνική επηρεάζεται αρκετά από διακυμάνσεις της ισχύος της εισερχόμενης δέσμης, αφού στηρίζεται στη μέτρηση της απόλυτης τιμής έντασης φωτός και όχι στο ρυθμό εξασθένησής του.

Τα πειράματα CRDS που αναφέρθηκαν αποτελούν μια απλή προσέγγιση για την πραγματοποίηση ευαίσθητων μετρήσεων φασμάτων απορρόφησης ή πυκνοτήτων πληθυσμού κυρίως αέριων μορίων. Παρόλο που πληθώρα εφαρμογών διεκπεραιώνονται σε μεγάλο βαθμό με χρήση μετρήσεων CRDS, το πεδίο συνεχώς αναπτύσσεται με προσθήκη παραλλαγών της κλασικής διάταξης. Σε αυτή την ενότητα καταγράφονται οι νέες εφαρμογές της τεχνικής κοιλότητας απόσβεσης και εκτιμάται η δυναμική των αναπτυσσόμενων τεχνολογιών. Για τον αναγνώστη που ενδιαφέρεται να ενημερωθεί σχετικά με τις σύνηθες εφαρμογές της τεχνικής υπάρχει πλήθος αναφορών [8, 9,10, 11, 12,13].

[8] G. Berden, R. Peeters and G. Meijer, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2000, 19(4), 565.

[9] J. J. Scherer, J. B. Paul, A. O'Keefe and R. J. Saykally, *Chem.Rev.*, 1997, 97(1), 25.

[10] M. D. Wheeler, S. M. Newman, A. J. Orr-Ewing and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, 94(3), 337.

[11] S. M. Ball and R. L. Jones, *Chem. Rev.*, 2003, 103(12), 5239, and references therein.

2.2 Broadband CRDS- διδιάστατες τεχνικές.

Τα περισσότερα single pass φασματόμετρα χρησιμοποιούν ευρέου φάσματος πηγές φωτός για ταυτόχρονες μετρήσεις σε όλα τα μήκη κύματος της εξεταζόμενης φασματικής περιοχής. Το πολυχρωματικό φως διέρχεται ταυτόχρονα από ένα θάλαμο που περιέχει το υπό εξέταση δείγμα και από ένα θάλαμο αναφοράς, υφίσταται χωρική διασπορά και ο λόγος των δυο σημάτων για κάθε μήκος κύματος, μετατρέπεται σε απορρόφηση αποδίδοντας το φάσμα. Αυτή η προσέγγιση αποδίδει αποτελέσματα σε μικρούς χρόνους και έχει μεγάλη αναλογία σήματος- θορύβου, όμως η ευαισθησία του οργάνου είναι αισθητά μειωμένη λόγω του μικρού μήκους διαδρομής μέσα στο δείγμα. Σε αντίθεση με τα παραπάνω, σ' ένα πείραμα CRD η πηγή φωτός επιλέγεται προσεκτικά ώστε το εύρος πλάτους της να είναι αισθητά μικρότερο από το εύρος της φασματικής γραμμής απορρόφησης του υπό εξέταση δείγματος. Εάν αυτό δεν ήταν εφικτό οι απώλειες μέσα στη κοιλότητα λόγω απορρόφησης θα διέφεραν στη υπό μελέτη φασματική περιοχή μηκών κύματος και το σήμα θα αποτελούσε μια πολλαπλής τάξης συνάρτηση δυσχεραίνοντας την ανάλυση των δεδομένων. Στα περισσότερα πειράματα CRDS χρησιμοποιείται αρμονική μονοχρωματική πηγή φωτός, που σαρώνεται στη περιοχή μηκών κύματος στην οποία εξετάζεται το αέριο. Με αυτό τον τρόπο οι μετρήσεις απορρόφησης αποτελούν μια διαδικασία αργή αφού καταγράφονται σε ένα μήκος κύματος τη φορά.

[12] D. B. Atkinson, *Analyst*, 2003, 128(2), 117.

[13] S. S. Brown, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 5219.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται πλήθος εφαρμογών CRDS, στις οποίες γίνεται χρήση πηγών φωτός ευρέου πλάτους, πολλές από τις οποίες περιγράφονται σε δημοσιεύσιμο άρθρο [11]. Εντούτοις σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας στην είσοδο ή έξοδο της κοιλότητας οπότε πολλά αποτελέσματα CRD δεν κατατάσσονται στην κατηγορία broadband. Μια τεχνική που κατατάσσεται στη παραπάνω κατηγορία και αξίζει να αναφερθεί, είναι η προσέγγιση CRDS μετασχηματισμού Fourier που αναπτύχθηκε από τους Engeln and Meijer [14], και στην οποία η εξερχόμενη από το αντηχείο δέσμη, διέρχεται από ένα συμβολόμετρο το οποίο αναλύει χρονικά το σήμα σε χρονική κλίμακα ίδια με αυτή του σήματος απόσβεσης. Το εξαγόμενο φάσμα δίνεται ως συνάρτηση, τόσο της διαφοράς οπτικού δρόμου των επιφανειών που αποτελούν το πλακίδιο –συμβολόμετρο, όσο και του χρόνου. Μέσω του μετασχηματισμού Fourier, παράγεται το σήμα εξασθένησης για κάθε παράθυρο συχνοτήτων. Έχει επίσης αναπτυχθεί από την ίδια ομάδα η εκδοχή της φασικής απόκλισης της μεθόδου [15].

Μια διαφορετική προσέγγιση που έχει προταθεί από τον Czyzewski [16] αναφέρεται στην διασπορά πηγής συνεχούς φωτός μέσα σε φασματογράφο μετά τη διέλευσή του από τη κοιλότητα και στην καταγραφή της εικόνας του προτύπου σε «παγωμένο» χρόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικά ελεγχόμενη (gated) CCD κάμερα. Το σήμα λαμβάνεται συγχρονίζοντας τη λειτουργία της

[14] R. Engeln and G. Meijer, *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, 67, 2708.

[15] E. Hamers, D. Schram and R. Engeln, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 365, 237.

[16] A. Czy(ewski, S. Chudzyn´ski, K. Ernst, G. Karasiz´nski, L. Kilianek, A. Pietruczuk, W. Skubiszak, T. Stacewicz, K. Stelmaszczyk, B. Koch and P. Rairoux, *Opt. Commun.*, 2001, 91, 271.

κάμερας και μεταβάλλοντας το χρόνο έκθεσης της για επαναλαμβανόμενο αριθμό παλμών. Η μέθοδος αυτή μειονεκτεί έναντι των μεθόδων CRD παλμικών πηγών στο γεγονός ότι είναι ευαίσθητη σε διακυμάνσεις της έντασης του φωτός. Σε ελάχιστες περιπτώσεις έχουν μετρηθεί ταυτόχρονα το μήκος κύματος που απορροφάται από το μόριο και ο χρόνος απόσβεσης, επιτρέποντας έτσι την ανά παλμό εξαγωγή του φάσματος. Δυο διαφορετικές, αλλά σχετικές προσεγγίσεις που αναφέρονται στη χωρική διασπορά του φωτός κατά την εξαγωγή του από την κοιλότητα έχουν επίσης περιγραφεί.

Η πρώτη προσέγγιση αναπτύχθηκε από τον Scherer [17,18], και είναι γνωστή ως φασματοσκοπική φωτογραφία κοιλότητας απόσβεσης (ringdown spectral photography). Ως πηγή χρησιμοποιήθηκε ένα laser χρωστικών στο οποίο είχε αφαιρεθεί το φράγμα περίθλασης (grating). Το φως εξερχόμενο από την κοιλότητα προσπίπτει αρχικά σε ένα περιστρεφόμενο κάτοπτρο και εν συνεχεία σε φράγμα περίθλασης και τελικά καταγράφεται σε μια δυσδιάστατη ανιχνευτική συσκευή CCD, όπως φαίνεται στο **σχήμα 2.1(α)**. Το περιστρεφόμενο κάτοπτρο προκαλεί χρονική διασπορά του φωτός, το οποίο εξερχόμενο από τη κοιλότητα σε διαφορετικούς χρόνους, προσπίπτει σε διαφορετικά σημεία στο φράγμα περίθλασης, στο οποίο και διαχωρίζεται σε μήκη κύματος κατά μήκος ενός άξονα κάθετου, στον άξονα των χρόνων. Έτσι σχηματίζεται μια δυσδιάστατη εικόνα στον ανιχνευτή με άξονες χ και ψ το χρόνο και το μήκος κύματος αντίστοιχα. Η διακριτική ικανότητα του φράγματος και της κάμερας επέτρεψαν φασματική ανάλυση της τάξης του 1.5 cm^{-1} , τιμή ικανή για τη μελέτη της περιστροφικής δομής. Η χρονική διακριτική ικανότητα

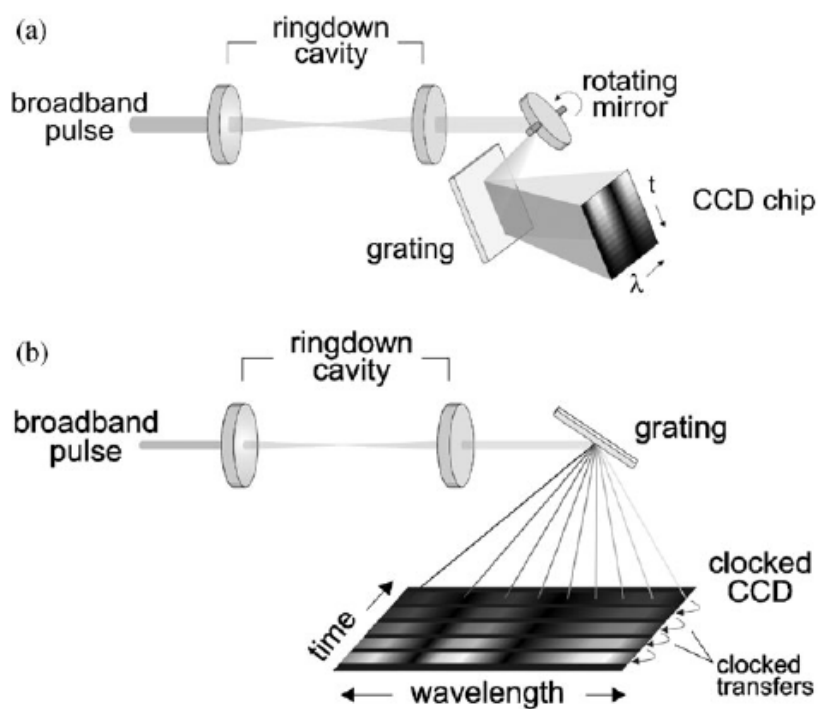
[17] J. J. Scherer, Chem. Phys. Lett., 1998, 292, 143.

[18] J. J. Scherer, J. B. Paul, H. Jiao and A. O'Keefe, Appl. Opt., 2001,40(36), 6725.

καθορίζεται από την ταχύτητα περιστροφής του κατόπτρου και από την ευαισθησία της κάμερας, αλλά ήταν σταθερή γύρω στα 40ns/pixel. Με τη τεχνική αυτή πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο προπάνιο και στο σύστημα $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-(\nu''=1,0)$ του οξυγόνου.

Στη δεύτερη τεχνική που αναπτύχθηκε από τον Ball [11,19], ένας φασματογράφος χρησιμοποιείται για τη διασπορά της πηγής συνεχούς φωτός που εξέρχεται από το θάλαμο πάνω σε μια οριζόντια περιοχή δυσδιάστατης χρονικά ρυθμιζόμενης CCD διάταξης. Η χρονικά ρυθμιζόμενη κάμερα CCD μεταφέρει κάθε 0.5 μ s, την “παγωμένη” σε καθορισμένη οριζόντια σειρά κυψελίδων εικόνα, στην επόμενη σειρά της διάταξης, ώστε η αρχική σειρά εικονοστοιχείων να είναι ελεύθερη για την επόμενη καταγραφή εικόνας. Η διάταξη φαίνεται στο **σχήμα 2.1(β)**. Η πλήρης, δυο διαστάσεων εικόνα που αναπτύσσεται με αυτό τον τρόπο περιέχει στον οριζόντιο άξονα πληροφορία μήκους κύματος και στον κατακόρυφο άξονα χρονική πληροφορία. Η τεχνική αυτή εξετάστηκε σε μετρήσεις μετάπτωσης $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-(\nu''=1,0)$ του μοριακού οξυγόνου [10] και σε ανιχνεύσεις ριζών NO_3 .

[19] S. N. Ball, I. M. Povey, E. G. Norton and R. L. Jones, Chem.Phys. Lett., 2001, 342, 113.



Σχήμα 2.1: Πειραματική διάταξη (a) φασματο-φωτογράφου απόσβεσης
(b) clocked-CCD broadband CRDS

2.3 Εξάρτηση τεχνικής CRD από πόλωση φωτός.

Οι φασματοσκοπικές μετρήσεις με χρήση μη πολωμένης πηγής φωτός αποδίδουν το συντελεστή απορρόφησης του δείγματος συναρτήσει του μήκους κύματος και συνήθως χρησιμοποιούνται για το καθορισμό δομών. Μέσω μαθηματικής ανάλυσης της πόλωσης του φωτός που εισέρχεται στη κοιλότητα και της πόλωσης του φωτός που εξέρχεται, συλλέγουμε επιπλέον πληροφορίες για την ειδική στροφική ικανότητα του δείγματος, καθώς και για απορροφήσεις εξαρτώμενες από συθήκες πόλωσης φωτός. Ο Engeln [20] συνδύασε πρώτος την τεχνική CRD με φασματοσκοπία μαγνητικής πόλωσης. Το σύστημα που χρησιμοποίησε για τα πρώτα πειράματα με τη συνδυαστική αυτή τεχνική ήταν η γραμμή $^3P_1(1)$ της γνωστής μαγνητικής διπολικής μετάβασης $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v''=1,0)$ στο μοριακό οξυγόνο. Παρουσία μαγνητικού πεδίου η θεμελιώδης στάθμη διασπάται σε τρεις στάθμες εξαιτίας φαινομένου Zeeman. Η $M_j=0$ στάθμη απορροφά φως που είναι πολωμένο κάθετο στο εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, ενώ η $M_j=\pm 1$ απορροφά φως πολωμένο παράλληλα στο πεδίο. Η εξάρτηση του ποσοστού απορρόφησης μορίου από την κατάσταση πόλωσης του φωτός με το οποίο αλληλεπιδρά, ονομάζεται διχρωσμός, λόγω του διαφορετικού τρόπου απορρόφησης της μιας από τις δυο καταστάσεις πόλωσης. Επιπλέον το επίπεδο πόλωσης του φωτός μπορεί να περιστραφεί και εξαιτίας κυκλικής μαγνητικής διπλοθλαστικότητας, όταν τα κάθετα διανύσματα πολωμένου φωτός διέρχονται από το υπό εξέταση δείγμα με διαφορετικές ταχύτητες. Με επιλογή άξονα στον οποίο εφαρμόζεται το

[20] R. Engeln, G. Berden, E. van den Berg and G. Meijer, J. Chem. Phys., 1997, 107(12), 4458.

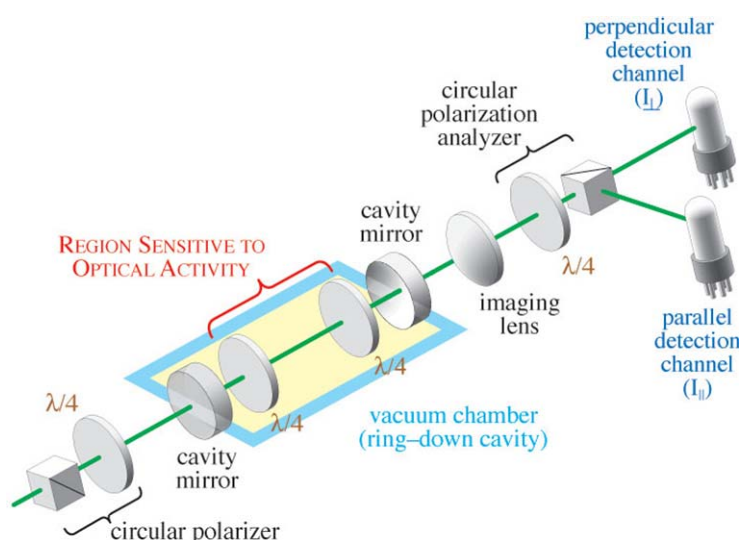
μαγνητικό πεδίο μπορούν να διαχωριστούν τα δυο φαινόμενα. Ο Engeln υπέδειξε μέσω της τεχνικής αυτής, σημαντική αύξηση στη διακριτική ικανότητα μέτρησης φαινομένων οπτικής περιστροφικής διασποράς. Μέτρησε περιστροφές πόλωσης της τάξης των 10^{-8} rad/cm και διαφορικές απορροφήσεις $\sim 3 \times 10^{-9}$ cm⁻¹. Η τεχνική φαίνεται να είναι εφαρμόσιμη και στη μελέτη μαγνητικών οπτικών περιστροφών διαφανών στερεών δειγμάτων.

Παρόλο που η έρευνα του Engeln κατευθύνεται αποκλειστικά στη μελέτη μαγνητικά επαγόμενων φαινομένων πόλωσης, η ευαισθησία που υποδεικνύει είναι αξιοζήλευτη για την μελέτη περιστροφικής διασποράς χειρόμορφων υλικών. Στη περίπτωση αυτή, η μελέτη χειρομορφίας (σε αντίθεση με τη διάταξη Engeln) είναι πολύπλοκη γιατί οποιαδήποτε μεταβολή στο επίπεδο πόλωσης φαίνεται, λόγω συμμετρίας, να ακυρώνεται μέσα από τις πολλαπλές ανακλάσεις μέσα στη κοιλότητα. Ο Vaccaro [21,22] ξεπέρασε το πρόβλημα συμμετρίας με την ανάπτυξη τεχνικής με το όνομα πολωσίμετρο απόσβεσης (CRDP). Όπως φαίνεται στο **σχήμα 2.2** η μέθοδος στηρίζεται στην εισαγωγή μέσα στη κοιλότητα δυο πλακιδίων καθυστέρησης φάσης, με τους κύριους άξονές τους ελαφρώς απευθυγραμμισμένους. Κυκλικά πολωμένο φως εισέρχεται μέσα στη κοιλότητα, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε γραμμικά πολωμένο φως μεταξύ των πλακιδίων. Το υπό εξέταση χειρόμορφο μόριο βρίσκεται μεταξύ των πλακιδίων και αλληλεπιδρά με το γραμμικά πολωμένο φως περιστρέφοντας το επίπεδο του. Το φως που εξέρχεται από τη κοιλότητα είναι κυκλικά πολωμένο και με τη βοήθεια ενός επιπλέον πλακιδίου μετατρέπεται σε γραμμικά πολωμένο, το οποίο αναλύεται

[21] T. Miller, K. B. Wiberg and P. H. Vaccaro, J. Phys. Chem. A, 2000, 104, 5959.

[22] T. Miller, K. B. Wiberg, P. H. Vaccaro, J. R. Cheeseman and M. J. Frisch, J. Opt. Soc. Am. B, 2001, 19, 125.

σε κάθετες συνιστώσες οι οποίες ανιχνεύονται με τη βοήθεια ευαίσθητων φωτοπολλαπλασιαστών. Η μέθοδος αυτή αποδεικνύεται χρήσιμη για τη μελέτη τόσο της κυκλικής διπλοθλαστικότητας, όσο και του κυκλικού διχρωισμού χειρόμορφων υλικών ακόμα και σε αέρια κατάσταση υπό χαμηλές συνθήκες πίεσης. Οι μετρήσεις που έγιναν σε μόρια όπως fenchone, camphore, α -pinene, β -pinene, cis-pinane, limonene, fenchone και propylene-oxide αποδεικνύουν τις διαφορές που υπάρχουν στις τιμές οπτικής περιστροφής μεταξύ των ίδιων μορίων στην αέρια και υγρή φάση τους. Έτσι είναι πλέον γνωστό, ότι η μελέτη διπλοθλαστικότητας και διχρωισμού μορίων στην υγρή κατάσταση επιβαρύνεται από την ύπαρξη διαλύτη που επιφέρει σημαντικές τροποποιήσεις στις καθαρές περιστροφές των μορίων.



Σχήμα 2.2: Πειραματική διάταξη πολωσιμέτρου οπτικής κοιλότητας απόσβεσης

2.4 Μελέτη κινητικών φαινομένων σε μικρή κλίμακα χρόνου.

Όπως και άλλες τεχνικές απορρόφησης έτσι και η CRD τεχνική έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί στην έρευνα κινητικής, για τη μελέτη όμως διαδικασιών που πραγματοποιούνται σε κλίμακα χρόνου πολύ μεγαλύτερη από τη σταθερά χρόνου απόσβεσης κοιλότητας. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η πυκνότητα των μορίων που επηρεάζονται παραμένει σχεδόν σταθερή κατά τη διάρκεια καταγραφής σήματος απόσβεσης, θεωρώντας το σήμα απόρροια εκθετικής συνάρτησης. Όταν η διαδικασία πραγματοποιείται σε κλίμακα χρόνου ίδια με αυτή της χρονικής σταθεράς απόσβεσης, το σήμα RD ακολουθεί ανώτερης τάξης εκθετική μείωση (πολυπλοκότερο σήμα), λόγω μεταβολής της συγκέντρωσης των μορίων που εκδηλώνουν απορρόφηση κατά τη διάρκεια ενός παλμού. Ακόμα και έτσι όμως, με την εισαγωγή μιας χρονικά μεταβαλλόμενης σταθεράς απορρόφησης $\alpha(t)$ στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων, οι μετρήσεις χρονικής ανάλυσης CRD συνιστούν υψηλής ποιότητας διερεύνηση κινητικών διαδικασιών σε μικρές κλίμακες χρόνου, με το επιπλέον πλεονέκτημα της πλήρους ανάλυσης κινητικής μέτρησης ανά παλμό.

Οι πρώτες μετρήσεις κινητικής πραγματοποιήθηκαν από τον Brown [23] ο οποίος μέτρησε τις σταθερές ταχύτητας (rate constants) των αντιδράσεων $NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$ και $OH + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3$ ανιχνεύοντας και στις δυο περιπτώσεις τις ρίζες NO_3 . Οι σταθερές ταχύτητας αντίδρασης που εξήχθησαν συμφωνούν με τις θεωρητικές τιμές. Σε άλλη εφαρμογή ο Yalin

[23] S. S. Brown, A. R. Ravishankara and H. Stark, J. Phys. Chem. A, 2000, 104, 7044.

[24] χρησιμοποίησε με επιτυχία τη τεχνική για τον έλεγχο συγκέντρωσης ιόντων N_2^+ μέσα σε παλμικό πλάσμα αζώτου σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, θέτοντας σε σύγκριση τις μετρήσεις του με αυτές που επιτυγχάνονται μέσω μελέτης ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε πλάσμα.

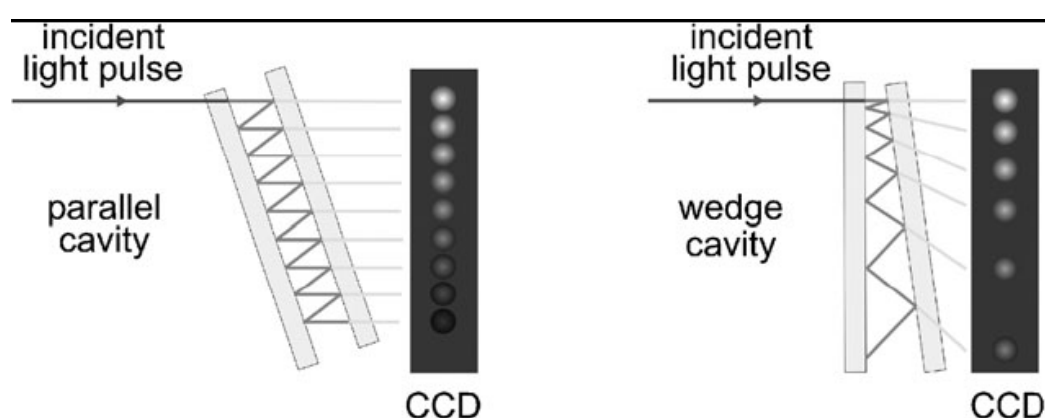
Είναι επίσης εφικτή η επέκταση των χρονικά αναλυόμενων μετρήσεων CRD στη περιοχή picosecond με χρήση femtosecond παλμών laser, πολύ μικρών κοιλοτήτων και έξυπνων ανιχνευτικών συνδυασμών. Στην απλούστερη διάταξη της τεχνικής CRD, ο Zare [25] εισήγαγε σε μια κοιλότητα διαστάσεων 139 μm (!) παλμό της τάξης των 87 fs από πηγή Ti:Sapphire, εξασφαλίζοντας χρόνους κυκλικής διαδρομής της τάξης των ~ 800 ns. Εφόσον το εύρος παλμού είναι σαφώς μικρότερο από το χρόνο μιας διαδρομής στη κοιλότητα, το RD σήμα αποτελείται από σειρά παλμών που περικλείονται σε εκθετικά φθίνουσα γραμμή. Η χρήση εκτός κοιλότητας χρονικού μικροσκοπίου θεωρήθηκε πανάκεια στην έλλειψη ανιχνευτών αρκετά γρήγορων αποκρίσεων. Έτσι το σήμα διερχόμενο από το μικροσκόπιο, μετά την έξοδο του από την κοιλότητα, διευρύνεται χρονικά κατά έναν παράγοντα 100 σε σημείο τέτοιο ώστε έκαστος παλμός να αναλύεται με χρήση απλών και διαθέσιμων ανιχνευτών. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων στηρίζεται στη σύγκριση των εντάσεων διαδοχικών παλμών, παρά στη μαθηματική προσαρμογή (fitting) όλου του σήματος εξασθένησης, επιτρέποντας την διερεύνηση της συγκέντρωσης του δείγματος σε χρόνους της τάξης του χρόνου εκθετικής μείωσης σήματος. Η πιστότητα της διάταξης εξετάστηκε

[24] A. P. Yalin, R. N. Zare, C. O. Laux and C. H. Kruger, Appl. Phys. Lett., 2002, 81(8), 1408.

[25] A. M. Shaw, R. N. Zare, C. V. Bennet and B. H. Kolner, Chem. Phys. Chem., 2001, 2(2), 118.

αρχικά σε άδεια κοιλότητα και εν συνεχεία σε κοιλότητες που περιείχαν αιθανόλη ή οργανική χρωστική διαλυμένη σε αιθανόλη.

Ο Zare έχει επίσης επεκτείνει τη μέθοδο CRD με ανάπτυξη κοιλοτήτων όπου οι διαδοχικοί παλμοί υφίστανται απόκλιση κατά τη διάδοσή τους από τον αρχικό άξονα συμμετρίας της κοιλότητας [26]. Οι χωρικά διαχωριζόμενοι παλμοί που εξέρχονται από το θάλαμο ανιχνεύονται με τη βοήθεια CCD κάμερας. Η γνώση γεωμετρίας της κοιλότητας είναι απαραίτητη για την περαιτέρω τροποποίηση του σήματος χωρικά διαχωριζόμενων παλμών σε χρονικά διαχωριζόμενων, ώστε να επαναπροσδιοριστεί το σήμα ως συνάρτηση του χρόνου. Το φαινόμενο απόκλισης παλμών μπορεί να επιτευχθεί, είτε κατευθύνοντας τους παλμούς υπό γωνία σε παράλληλη κοιλότητα επίπεδων κατόπτρων, είτε εισάγοντας τους παλμούς κάθετα σε κοιλότητες όπου τα κάτοπτρα δεν τοποθετούνται παράλληλα (wedge cavities) αλλά έχοντας κάποια κλίση το ένα από το άλλο (βλέπε **σχήμα 2.3**).



Σχήμα 2.3: Φασματοσκοπία απόκλισης CRD με χρήση κοιλοτήτων διαφορετικών γεωμετριών

[26] H. A. Rypkema, M. R. Martin and R. N. Zare, Mol. Phys., 2004, 102(14–15), 1501.

2.5 Μετρήσεις σε δείγματα συμπυκνωμένης φάσης χρησιμοποιώντας τη τεχνική CRD.

Παρόλο που η τεχνική κοιλότητας απόσβεσης αποτελεί μια πρώτης τάξης επιλογή για τη μελέτη φαινομένων απορρόφησης μορίων στην αέρια φάση, η τεχνική στο τομέα συμπυκνωμένης ύλης υστερεί, λόγω πολύ μικρών χρόνων εκθετικής απόσβεσης που επιτυγχάνονται. Ο μόνος τρόπος για την εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα υγρής κατάστασης είναι η εισαγωγή του υγρού μέσα στη κοιλότητα σε άμεση επαφή με τα κάτοπτρα, όπως και με τα μόρια στην αέρια κατάσταση. Μόνο δυο μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σε αυτό το πεδίο. Ο Hallock [27] έδειξε ότι επιλέγοντας σωστά το διαλύτη ώστε να υπερνικηθούν φαινόμενα επιπλέον σκέδασης και απορρόφησης που προέρχονται από αυτόν, μπορούν να επιτευχθούν χρόνοι απόσβεσης της τάξης των μερικών ns σε κοιλότητα όπου η απόσταση των κατόπτρων είναι 21 cm. Αυτό ανταποκρίνεται σε όριο ευαισθησίας της τάξης των 10^{-6} cm^{-1} . Εντούτοις η τιμή αυτή είναι κατά πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη αυτών που καταγράφονται για μόρια στην αέρια φάση, και επιπρόσθετα οι περιορισμοί στις οπτικές ιδιότητες των διαλυτών περιορίζουν τις εφαρμογές της τεχνικής στο πεδίο. Συγκεκριμένα, διαλύτες όπως το νερό, η μεθανόλη (CH_3OH), και η αιθανόλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) παρουσιάζουν μεγάλα ποσά απορρόφησης στα μήκη κύματος που μελετώνται τα μόρια.

[27] A. J. Hallock, E. S. F. Berman and R. N. Zare, *Anal. Chem.*, 2002, 74, 1741.

Οι πρώτες μετρήσεις σε μόρια στην υγρή κατάσταση έγιναν από τον Xu [28], οποίος τοποθέτησε μέσα στη κοιλότητα ένα ή δυο θαλάμους με το υπό εξέταση υγρό, σε γωνίες Brewster για την μείωση ανακλαστικών απωλειών κατά την διέλευση πολωμένου φωτός. Η χρήση ξεχωριστού θαλάμου μέσα στη κοιλότητα έδωσε τη δυνατότητα να τοποθετηθούν τα κάτοπτρα σε αρκετά μεγάλες αποστάσεις μεταξύ τους και έτσι να επιτευχθούν χρόνοι απόσβεσης της τάξης των 10^{-6} s. Ο Xu μέτρησε με αυτή τη μέθοδο τη πέμπτη δονητική αρμονική του δεσμού C-H στο βενζένιο, τόσο για το καθαρό δείγμα, όσο και για διάλυμα βενζενίου σε εξάνιο, και υπέδειξε διακριτική ικανότητα στη μέτρηση σταθεράς απορρόφησης της τάξης των $2-5 \cdot 10^{-7}$ cm⁻¹. Η χρήση παραθύρων Brewster σε διατάξεις, υιοθετήθηκε και σε πληθώρα άλλων πειραμάτων. Για παράδειγμα ο Zare [29] σχεδίασε μία κοιλότητα που ονομάστηκε θάλαμος γωνιακής ροής Brewster (Brewster angle flow) και που επιτρέπει στη τεχνική φασματοσκοπίας CRD να χρησιμοποιηθεί για πειράματα υγρής χρωματογραφίας (liquid chromatography). Στις πρώτες εφαρμογές της μεθόδου CRD σε κινητικές μετρήσεις φωτο-επαγόμενων αντιδράσεων σε διαλυμάτα, ο Alexander [30] καθόρισε την δευτέρας τάξης ταχύτητα αντίδρασης του NO₃ με σειρά από τερπένια.

Παρόμοιες προσεγγίσεις έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη λεπτών υμενίων και monolayers, με επικάλυψη διάφανων επιστρωμάτων με το δείγμα και εισαγωγή του στη κοιλότητα. Ο Meijer [31] έκανε μετρήσεις σε

[28] S. Xu, G. Sha and J. Xie, Rev. Sci. Instrum., 2001, 73(2), 255.

[29] K. L. Snyder and R. N. Zare, Anal. Chem., 2003, 75, 3086

[30] A. J. Alexander, Chem. Phys. Lett., 2004, 393, 138.

[31] R. Engeln, G. von Helden, A. J. A. van Fojij and G. Meijer, J. Chem. Phys., 2999, 110(5), 2942.

film C₆₀ πάχους 20-30 nm που τοποθέτησε πάνω σε υποστρώματα ZnSe και εισήγαγε στη κοιλότητα. Το υπόστρωμα ευθυγραμμίστηκε κάθετα στον άξονα διάδοσης παλμού, ώστε οι υποθάλαμοι μέσα στη κοιλότητα κατόπτρων να συνιστούν στο σύνολό τους οπτική ευστάθεια. Όσον αφορά τη χρονική απόκριση του συστήματος, είναι σημαντικό το γεγονός ότι οι ανακλάσεις στις εσωτερικές επιφάνειες επιστρέφουν στη κοιλότητα και δεν συνεισφέρουν στην συνολική μείωση ευαισθησίας λόγω ανώφελων απωλειών. Για τα παραπάνω πειράματα χρησιμοποιήθηκε υπέρυθη πηγή ελεύθερων ηλεκτρονίων κοντά στα 8.5 μm και επιτεύχθηκε όριο ευαισθησίας μονο-στιβάδων για τη μέτρηση θεμελιώδους γραμμής απορρόφησης του C₆₀. Η τεχνική χρησιμοποιήθηκε πρόσφατα από τον Logunov [32] στη μελέτη λεπτών υμενίων poly methyl methacrylate (PMMA) στα μήκη κύματος 1.3-1.5 μm και από τον Vaschenko [33] για μετρήσεις υμενίων SiO₂ και Ta₂O₅ σε υποστρώματα πυριτίου. Οι Muir και Alexander [34] πραγματοποίησαν τις πρώτες μετρήσεις λεπτών υμενίων στην περιοχή του ορατού, μελετώντας τις δομές υμενίων χρωστικών ουσιών πάνω σε υποστρώματα borosilicate. Στην περίπτωση τους χρησιμοποιήθηκε πολωμένο φως, και το υπόστρωμα τοποθετήθηκε υπό γωνία Brewster και απευθυγραμμισμένο μέσα στη κοιλότητα, για τη διατήρηση των ανακλάσεων εντός του οπτικού αντηχείου. Σε αυτή τη σύνθεση διάταξης στηρίχτηκαν και τα πειράματα των Markus και Schwettman [35] στην περιοχή του υπέρυθρου.

[32] S. L. Logunov, Appl. Optics, 2001, 40(9), 1570

[33] G. Vaschenko, Y. Godwal, C. S. Menoni, C. Montcalm, R. Blacker and D. Siegfried, Appl. Optics, 2003, 42(22), 4584.

[34] R. N. Muir and A. J. Alexander, Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, 5, 1279.

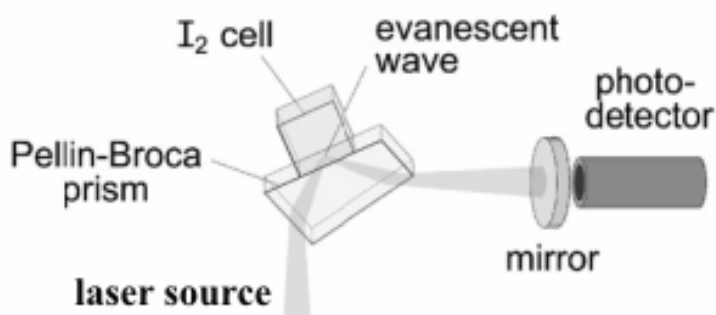
[35] G. A. Marcus and H. A. Schwettman, Appl. Opt., 2002, 41(24), 5167.

Μπορεί επιπλέον να γίνει μελέτη λεπτών υμενίων χρησιμοποιώντας ως υποστρώματα τα ίδια τα κάτοπτρα που συνιστούν τη κοιλότητα. Αυτή η διαφοροποιημένη τεχνική CRD επιτεύχθηκε από τον Kleine [36] για μετρήσεις ιωδίου στη περιοχή $16200-17200\text{ cm}^{-1}$. Ενώ η απουσία επιπλέον οπτικών διατάξεων μέσα στη κοιλότητα μειώνουν το βαθμό απωλειών λόγω σκέδασης κατά 100 φορές, η επίστρωση των κατόπτρων με το υπό μελέτη δείγμα είναι επιτρεπτή μόνο για μετρήσεις σε υμένια που δεν καταστρέφουν τις διηλεκτρικές ιδιότητες των κατόπτρων.

Στις παραπάνω περιπτώσεις μελέτης συμπυκνωμένης ύλης, το υμένιο αλληλεπιδρούσε άμεσα με το φως που παγιδευόταν στη κοιλότητα. Εναλλακτικό τρόπο μελέτης των λεπτών επιστρώσεων, αποτελεί ο σχεδιασμός και η κατασκευή διατάξεων ‘μεταβατικών’ κυμάτων (evanescent wave). Στις διατάξεις αυτές, το υπό εξέταση δείγμα αλληλεπιδρά με το ποσοστό φωτός που δεν έχει υποστεί ολική ανάκλαση, αλλά έχει ‘δραπετεύσει’ από την επιφάνεια. Η φασματοσκοπία απόσβεσης φωτός που ‘διαφεύγει’ περιγράφηκε αρχικά από τον Pipino [37], ο οποίος εισήγαγε ένα Pellin-Broca πρίσμα σε κοιλότητα δυο κατόπτρων (**σχήμα 2.4**), και τόνισε την απλότητα της μεθόδου έναντι των τεχνικών φασματοσκοπίας ηλεκτρονίων και μη γραμμικών οπτικών μεθόδων.

[36] D. Kleine, J. Lauterbach, K. Kleinermanns and P. Hering, Appl. Phys. B, 2001, 72, 249.

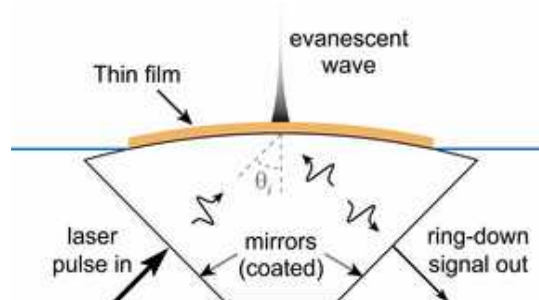
[37] A. C. R. Pipino, J. W. Hudgens and R. E. Huie, Chem. Phys. Lett., 1997, 280, 104.



Σχήμα 2.4: CRD μεταβατικού κύματος χρησιμοποιώντας ολική ανάκλαση σε επιφάνεια πρίσματος Pellin Broca

Παρόμοια προσέγγιση ακολούθησε και ο Shaw [38] για τη μελέτη εξάρτησης σταθεράς απορρόφησης από το pH, σε διεπιφάνειες πυριτίου-νερού. Σε αυτά τα πειράματα το δείγμα τοποθετήθηκε πάνω σε πρίσμα Dove και στο κέντρο της κοιλότητας δυο κατόπτρων, απορροφώντας μόνο το λιγιστό εξερχόμενο κύμα που διέφευγε από τα σημεία ολικής εσωτερικής ανάκλασης (**σχήμα 2.5**). Η παρουσία πρίσματος μέσα στη κοιλότητα μείωνε το χρόνο απόσβεσης από τα 15 μs στα 150-200 ns, χρόνοι που αναλογούν σε μετρήσεις απορρόφησης της τάξης 10^{-4} . Χρησιμοποιώντας αυτή τη τεχνική ο Shaw μέτρησε την απορρόφηση κρυσταλλικών ιόντων διαλυμάτων χλωριούχου νατρίου, καλίου και μαγνησίου σε φορτισμένο υπόστρωμα πυριτίου συναρτήσει του pH.

[38] A. M. Shaw, T. E. Hannon, R. Li and R. N. Zare, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 7070.

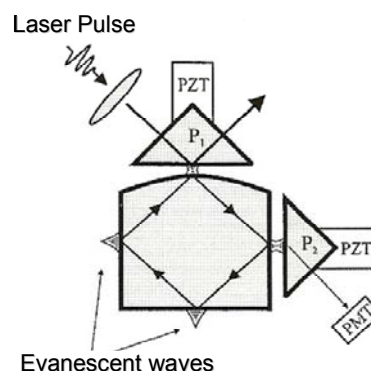


Σχήμα 2.5: CRD μεταβατικού κύματος χρησιμοποιώντας ολική ανάκλαση σε επιφάνεια πρίσματος Dove

2.6 Κοιλότητες βασιζόμενες σε φαινόμενα ολικής εσωτερικής ανάκλασης.

Τα διηλεκτρικά κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας είναι συχνά πανάκριβα, ενώ λειτουργούν σε στενή περιοχή μηκών κύματος. Οι κοιλότητες που βασίζονται σε φαινόμενα ολικής ανάκλασης έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι εφαρμόσιμες σε μεγάλες περιοχές μηκών κύματος και συνήθως χρησιμοποιούνται για μετρήσεις τόσο σε μόρια στην αέρια κατάσταση, όσο και στην υγρή κατάσταση. Επιπρόσθετα, απώλειες λόγω πόλωσης, ανάκλασης και σκέδασης που ακολουθούν τα υβρίδια κοιλοτήτων που είδαμε παραπάνω μειώνονται στο ελάχιστο.

Ο Pipino [39,40,41] επέκτεινε τη πειραματική του διάταξη σχεδιάζοντας μια μικρής διαστάσεως κοιλότητα ολικής εσωτερικής ανάκλασης. Η κοιλότητα που φαίνεται στο **σχήμα 2.6**, αποτελείται από οπτικό θάλαμο κυβικού σχήματος με μια κοίλη επιφάνεια, η οποία επανεστιάζει το φως που διαδίδεται κυκλικά στην οπτική κοιλότητα δημιουργώντας ευσταθή αντηχείο. Το φως καθοδηγείται μέσα και έξω από τη κοιλότητα με τη βοήθεια πρισμάτων. Για μήκη οπτικής διάδοσης της τάξης των 2.12 cm, οι χρόνοι απόσβεσης ήταν της τάξης των 1 μs, προσδίδοντας στη διάταξη ευαισθησία μέτρησης απορρόφησης της τάξης $10^{-7} - 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Επιπλέον η εισαγωγή φωτός με διαφορετική κατάσταση πόλωσης κάθε φορά στη μικρό-οπτική κοιλότητα, επιτρέπει στο συσχετισμό απορρόφησης του εκάστοτε μορίου, συναρτήσει συνθηκών πόλωσης της πηγής φωτός.



Σχήμα 2.6: Μικρομετρική κοιλότητα ολικής εσωτερικής ανάκλασης

Η τεχνολογία οπτικών ινών στηρίζεται στο φαινόμενο εσωτερικής ολικής ανάκλασης, γι' αυτό και δεν αποτελεί μυστήριο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας να διερευνήσει τη μελλοντική αξία της σύνθεσης τεχνολογιών οπτικών ινών, με τη τεχνική CRD. Οι Von Lerber και Sigrist [42] σχεδίασαν μια κοιλότητα γραμμικής ίνας τοποθετώντας υψηλής

[39] A. C. R. Pipino, J. W. Hudgens and R. E. Huie, Rev. Sci. Instrum., 1997, 68, 2978.

[40] A. C. R. Pipino, Phys. Rev. Lett., 1999, 83(15), 3093.

[41] A. C. R. Pipino, Appl. Opt., 2000, 39(9), 1449.

[42] T. von Lerber and M. W. Sigrist, Appl. Opt., 2002, 41(19), 3567.

ανακλαστικότητας επιστρώσεις στα δυο άκρα της. Αυτή η κοιλότητα είναι ίδια με τη κλασική διάταξη των δυο κατόπτρων, με την μόνη εξαίρεση ότι το δείγμα δεν τοποθετείται μέσα στη κοιλότητα, αλλά η ιδιότητές του μελετώνται μέσω της επίδρασης 'μεταβατικού' κύματος κοντά στην επιφάνεια του πυρήνα της ίνας. Κάμπτοντας την οπτική ίνα, ένα μικρό ποσοστό φωτός διέφευγε από τον πυρήνα, δημιουργώντας μείωση στο χρόνο οπτικής απόσβεσης. Για διαφορετικές ακτίνες καμπυλότητας της ίνας, οι απώλειες του συστήματος μεταβάλλονταν. Ο έλεγχος της πειραματικής διάταξης πραγματοποιήθηκε μέσω σύγκρισης των παραπάνω απωλειών (για διάφορες ακτίνες καμπυλότητας) με αυτές που αναφέρονταν στο αναλυτικό φυλλάδιο παρουσίασης της κατασκευαστικής εταιρείας.

Ο Vogler [43] χρησιμοποίησε ίνα διηλεκτρικής επικάλυψης, για να μετρήσει φάσμα απορρόφησης μορίου που είχε εισαχθεί μέσα στην ίνα. Η διάχυση μοριακού υδρογόνου στις οπτικές ίνες, και οι επακόλουθες αντιδράσεις, που δημιουργούν οπτικά ενεργά μόρια, στην απορρόφηση φωτός μέσα στη κοιλότητα, είναι υπεύθυνα για την σταδιακή μείωση των χαρακτηριστικών διαπερατότητας της ίνας.

Η χρήση φραγμάτων περίθλασης Bragg βελτιώνει αρκετά την ευαισθησία των κοιλοτήτων οπτικών ινών. Τα φράγματα αυτά βασίζονται στην αλλαγή του δείκτη διάθλασης στον πυρήνα της ίνας, που πραγματοποιείται ακτινοβολώντας με περιοδικό τρόπο την ίνα. Το φράγμα τυπώνεται μόνιμα στο πυρήνα και σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο, ώστε να ανακλά προκαθορισμένα μήκη κύματος. Πραγματοποιήθηκαν φασματοσκοπικές μελέτες εμβαπτίζοντας ένα τμήμα ίνας με διαλύματα γλυκερίνης σε νερό, από

[43] D. E. Vogler, M. G. Muller and M. W. Sigrist, Appl. Opt., 2003,42(27), 5413.

το οποίο το περίβλημα είχε απομακρυνθεί ώστε να εκτεθεί το μεταβατικό κύμα από τον πυρήνα της ίνας.

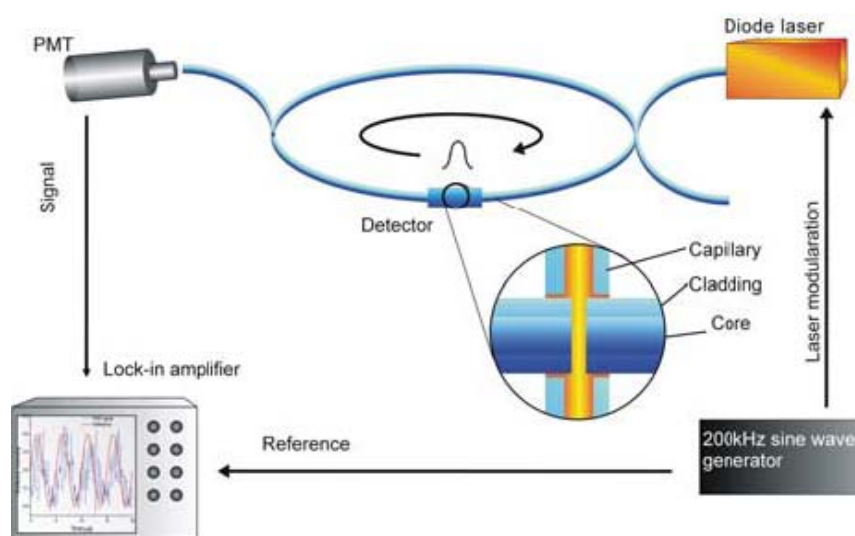
Μια από τις πολλά υποσχόμενες αναπτυσσόμενες τεχνικές, όπως παρουσιάστηκε από τον Loock [44,45,46], αποτελεί η φασματοσκοπία απόσβεσης ίνας σε σχηματισμό βρόγχου, που βασίζεται στην διάδοση του φωτός μέσα σε κλειστή κυκλική ίνα (**σχήμα 2.7**). Η διάταξη ίνας- βρόγχου διαμορφώθηκε με τη βοήθεια μεγάλου μήκους πολύ-ρυθμικής ίνας, της οποίας τα άκρα ενώνονται με μηχανικούς συγκολλητικούς συνδέσμους. Φως από παλμικό laser χρωστικών εισέρχεται στη διαμορφωμένη ίνα, υπό γωνία από πλευρικό σημείο καμπής της και εν συνεχεία από δεύτερο σημείο καμπής εξέρχεται προς ανάλυση σε φωτοπολλαπλασιαστή. Το σήμα που ανιχνεύεται ακολουθεί εκθετική εξασθένιση δευτέρας τάξης, λόγω των διαφορετικών ρυθμών απόσβεσης του φωτός στον άξονα της ίνας και στο περίβλημά της (στη πρώτη περίπτωση ο χρόνος κυμαίνεται στα 900 ns και στη δεύτερη 235 ns σε ίνα μήκους 12 m). Για τη καταγραφή φάσματος τοποθετείται ελάχιστος όγκος δείγματος μεταξύ των άκρων της ίνας. Έτσι επιτεύχθηκαν μετρήσεις, σε περιοχή 3.8 μm που αντιστοιχεί σε όγκο $\sim 7.4 \times 10^{-12}$ L, διαλυμάτων DDCI σε DMSO συναρτήσει συγκέντρωσης, με αποτελέσματα που δεν διέφεραν από τα προβλεπόμενα θεωρητικά. Ο Loock πραγματοποίησε επίσης πειράματα

[44] R. S. Brown, I. Kozin, Z. Tong, R. O. Oleschuk and H.-P. Loock, J. Chem. Phys., 2002, 117(23), 10444.

[45] Z. Tong, M. Jakubinek, A. Wright, A. Gillies and H.-P. Loock, Rev. Sci. Instrum., 2003, 74(11), 4818.

[46] M. Jakubinek, Z. Tong, S. Manzhos and H.-P. Loock, Can. J. Chem., 2004, 82, 873.

φασματοσκοπίας φασικής μετατόπισης με την προαναφερθείσα μέθοδο [47], συγκρίνοντας τη τεχνική του με την αντίστοιχη τεχνική φασματοσκοπίας απόσβεσης φασικής μετατόπισης του Engel. Στη μελέτη αυτή αναφέρονται αναλυτικά οι παράγοντες και οι διαδικασίες που επιφέρουν απώλειες, επηρεάζοντας το σήμα απόσβεσης, όπως οι ιδιότητες της οπτικής ίνας και των συνδέσεων, οι μηχανικές τάσεις στα κομβικά σημεία της ίνας, και εγκάρσιοι- διαμήκης μετατοπίσεις στα άκρα του ινώδους αγωγού. Η επίδραση μηχανικών τάσεων σε διατάξεις μετρήσεων σταθεράς χρόνου απόσβεσης, έχει επίσης ερευνηθεί από μεγάλο αριθμό ομάδων για την ανάπτυξη ευαίσθητων ανιχνευτών πίεσης.



Σχήμα 2.6: Φασματοσκοπία CRD σε κοιλότητα ίνα- βρόγχου.

[47] Z. Tong, A. Wright, T. McCormick, R. Li, R. Oleschuk and H.-P. Loock, Anal. Chem., 2004, 76, 6594.

Ο Stewart και η ομάδα του [48,49,50] ξεκίνησαν τα πρώτα πειράματα οπτικής απόσβεσης με χρήση ινωδών αγωγών, εφαρμόζοντας μια τεχνική που στηρίχτηκε στη θεωρία υπέρυθρων laser ινών, για τη μελέτη δονητικών μεταπτώσεων μορίων όπως CO, CO₂, C₂H₂, H₂S, NH₃, OH, H₂O, HI. Η πειραματική διάταξη κατασκευάστηκε από στοιχεία οπτικών ινών που αναπτύχθηκαν προς όφελος της βιομηχανίας τηλεπικοινωνιών, και περιλαμβάνουν φίλτρα μεγάλου εύρους διαπερατότητας, στοιχεία-καθοδηγητές της δέσμης στην ίνα, φίλτρο εξασθένισης έντασης φωτός, και ένα θάλαμο τεχνολογίας μικρο-οπτικής που σχεδιάστηκε από φακούς GRIN (βαθμιαίας μείωσης του δείκτη διάθλασης). Οι απώλειες λόγω θαλάμου κυμαίνονταν στο 20% ανά πέρασμα, ενώ οι επιπλέον απώλειες λόγω μηχανικών τμημάτων της διάταξης δεν επέτρεπαν αξιόλογες μετρήσεις χρόνων απόσβεσης. Ο Stewart προσπάθησε να επιλύσει το πρόβλημα εισάγοντας στην διάταξη μια εμποτισμένη με χρωστική ίνα ενισχυτή (EFFA), μια θεωρητικά πολύ έξυπνη ιδέα, που μπορεί να επιφέρει ραγδαία ενίσχυση σήματος. Δυστυχώς στο πρακτικό κομμάτι της εργασίας, ήταν ανέφικτη η επίτευξη σταθερότητας ενίσχυσης κοντά στο κατώφλι lasing της χρωστικής. Εν τέλει για τη σωστή διεκπεραίωση των πειραμάτων απαιτείται γραμμικότητα ενισχυτή (ώστε η ενίσχυση να παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια σήματος απόσβεσης) και σταθερότητα (ώστε το σήμα να μην μεταβάλλεται ανά επιτυχή διαδρομή μέσα στη διάταξη), συνθήκες που δεν είναι εύκολα πραγματοποιήσιμες.

[48] G. Stewart, K. Atherton, H. Yu and B. Culshaw, Meas. Sci. Tech., 2001, 12, 843.

[49] G. Stewart, P. Shields and B. Culshaw, Meas. Sci. Technol., 2004, 15, 1621.

[50] G. Stewart, K. Atherton and B. Culshaw, Opt. Lett., 2004, 29(5), 442.

Ο Lehmann [51] παρουσίασε επίσης την ίδια τεχνική στη περιοχή μήκους κύματος των 1530 nm υπό παλμικό και συνεχές καθεστώς. Το υπό εξέταση δείγμα δεν τοποθετήθηκε μεταξύ των άκρων της ίνας, αλλά αντιθέτως η ευαίσθητη περιοχή αποτελούνταν από μια απομονωμένη περιφέρεια ίνας που υποκινούσε την απορρόφηση κύματος που είχε διαφύγει (evanescent wave) από το υλικό. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι παρόλο που η κλασική τεχνική της απευθείας απορρόφησης δείγματος είναι κατά πολύ πιο ευαίσθητη από αυτή της evanescent τεχνικής, οι μεγάλοι χρόνοι απόσβεσης που επιτυγχάνονται μέσω μεγάλων διαδρομών της δέσμης στην ίνα αναστρέφει το πρόβλημα. Πρόσφατα ο Lehmann [52] χρησιμοποίησε το παραπάνω συνδυασμό διάταξης για την ανίχνευση μονο-κυττάρων που προσροφώνται στην επιφάνεια της μονωμένης περιοχής ίνας που χρησιμοποιείται ως περιοχή μελέτης. Για να επιτευχθεί η δέσμευση των κυττάρων η μονωμένη περιοχή επεξεργάστηκε χημικά με poly-D-lysine. Τα δεσμευμένα κύτταρα σκεδάζουν το κύμα που διαφεύγει από τη μονωμένη ίνα, μειώνοντας το παραγόμενο σήμα. Ο χρόνος που μετρήθηκε υπό συνθήκες κενής κοιλότητας ήταν 73.4 μs , ενώ έκαστο προσκολλημένο στην επιφάνεια κύτταρο πρόσδιδε μείωση στο χρόνο κατά 0.23 μs . Επιπλέον, η αλλαγή στο χρόνο απόσβεσης ήταν γραμμική για εύρος κυττάρων από 0 έως 150. Η επικάλυψη προστατευμένων ινών με δεσμευτικά αντιδραστήρια που θα είναι επιλεκτικά σε ειδικές γραμμές κυττάρων, είναι ένας τρόπος να δραστηριοποιηθεί η τεχνική στο τομέα των βιοαισθητήρων. Εάν επιτευχθούν και υψηλότεροι

[51] P. B. Tarsa, P. Rabinowitz and K. K. Lehmann, Chem. Phys. Lett., 2004, 383, 297.

[52] P. B. Tarsa, A. D. Wist, P. Rabinowitz and K. K. Lehmann, Appl.Phys. Lett., 2004, 85(19), 4523.

χρόνοι απόσβεσης μέσω βελτιστοποιήσεων στα τμήματα των οπτικών ινών, γίνεται εφικτή και η ανίχνευση ιών και πρωτεϊνών.

2.7 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΕΙΣ.

Τα τελευταία χρόνια η τεχνική CRD έχει τροποποιηθεί και διευρυνθεί σε επίπεδα όπου η μελέτη μορίων σε αέρια-υγρή-ακόμα και στερεή φάση είναι εφικτή, με ελεγχόμενη χρονική διακριτική ικανότητα της τάξης από μερικά sec έως 10^{-15} sec. Στη μελέτη μορίων αέριας κατάστασης, η τεχνική CRD αναπτύσσεται ως ανταγωνιστική μέθοδος μελέτης, έναντι τεχνικής φθορισμού επαγόμενου από Laser (LIF) και τεχνικής πολυφωτονικού ιονισμού (REMPI).

Μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος στον τομέα φασματοσκοπίας CRD που έχει αρχίσει να διερευνάται, είναι η χρήση μικρο-κοιλοτήτων βασισμένων σε φαινόμενα ολικής εσωτερικής ανάκλασης. Έχουν ήδη αρχίσει να καταγράφονται οι πρώτες μετρήσεις σημάτων CRD πολύ-ρυθμικών δεσμών που διαδίδονται κοντά σε επιφάνειες γυάλινων μικροσφαιρών [53,54]. Πρόσφατα ο Armani [55] μέτρησε χρόνο απόσβεσης 43 ns μέσα σε μικροσκοπική 100μm προεξοχή και χρόνο 30 ns σε μικροσφαιρίδια. Παρόλο που οι μετρήσεις σε μικρο-κοιλότητες δεν έχουν ακόμα χρησιμοποιηθεί για φασματοσκοπικούς σκοπούς, τέτοιες διατάξεις μπορούν μελλοντικά να συνθέσουν ποικίλους μικρο-αισθητήρες για μεγάλο εύρος εφαρμογών.

[53] NASA Technical brief NPO-21061: Microsphere and microcavity optical-absorption sensors

[54] W. von Klitzing, R. Long, V. S. Ilchenko, J. Hare and V. Lefe'vre-Sequin, New. J. Phys., 2001, 3, 14.1.

[55] D. K. Armani, T. J. Kippenberg, S. M. Spillane and K. J. Vahala, Nature, 2003, 421, 925.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Μέτρηση ενεργού διατομής απορρόφησης

CO₂ με την τεχνική φασματοσκοπίας

απόσβεσης οπτικής κοιλότητας

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η διαδικασία μέτρησης της ενεργού διατομής απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στη φασματική περιοχή μεταξύ 200 και 206 nm, με τη τεχνική κοιλότητας απόσβεσης δυο κατόπτρων. Παρόλο που η απορρόφηση του συγκεκριμένου αερίου είναι ελάχιστα μεγαλύτερη από την σκέδαση Rayleigh (η ενεργός διατομή απορρόφησης είναι $\sigma_{\text{CO}_2} \approx 10^{-25} \text{ cm}^2$), οι μετρήσεις αυτές αποτελούν σημαντική συνεισφορά στη μελέτη ατμοσφαιρικών μοντέλων Γης και άλλων πλανητών. Οι συμβατικές μέθοδοι μέτρησης της ενεργού διατομής, δεν έχουν δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα λόγω της μικρής τους διακριτικής ικανότητας. Επιπλέον, υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις αποτελεσμάτων σε μεγάλη περιοχή του φάσματος ακτινοβολίας, γεγονός που αποδεικνύει την αναγκαιότητα επανάληψης πειραματικών μετρήσεων για το συγκεκριμένο αέριο. Τα αποτελέσματα των μετρήσεών μας, καλύπτουν κενά μελέτης του υπό εξέταση συστήματος σε μήκη κύματος $\lambda < 300 \text{ nm}$, και παρουσιάζουν μεγαλύτερη ακρίβεια σε σχέση με προηγούμενες μελέτες.

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί ένα βασικό δομικό στοιχείο της γήινης ατμόσφαιρας, εξαιτίας της επίδρασης του σε ακραία καιρικά φαινόμενα όπως αυτό του θερμοκηπίου. Τα υψηλά ποσοστά συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα της πρώιμης γης, έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην παρεμπόδιση της ψύξης της [1,2]. Επίσης πλανήτες, όπως η Αφροδίτη και ο Άρης περιέχουν στην ατμόσφαιρά τους CO₂ σε πιέσεις 96 Bar και 6 mbar αντίστοιχα.

Η φωτόλυση του CO₂ είναι δυνατή σε μήκη κύματος μικρότερα από 227,5 nm που είναι και το όριο διάσπασης του. Η διαδικασία αυτή είναι δευτερεύουσας σημασίας στη γήινη ατμόσφαιρα, εξαιτίας της θωράκισης του από την απορρόφηση οξυγόνου σε μήκη κύματος μικρότερα από 200 nm (περιοχή Schumann- Runge) και μεγαλύτερα από τα 200 nm (στην περιοχή Herzberg). Το παραπάνω φαινόμενο αντιστρέφεται σε ατμόσφαιρες όπου τα ποσοστά οξυγόνου είναι μικρά σε σχέση με τα ποσοστά CO₂. Σε αυτές τις περιπτώσεις η φωτοδιάσπαση του CO₂, μέσω συνέχειας Herzberg, σε περιοχές μεγαλύτερες από τα 200 nm, προστατεύει τη διάσπαση του οξυγόνου. Σε αυτές τις ατμόσφαιρες το φαινόμενο θωράκισης του οξυγόνου, έναντι του ανεπιθύμητου CO₂, είναι ικανό να συμβεί ακόμα και αν ο συντελεστής απορρόφησης του είναι κοντά στη όριο σκέδασης Rayleigh.

Ο υπολογισμός της ενεργού διατομής απορρόφησης του CO₂ (σ_{CO_2}) κάτω από 200 nm έχει πραγματοποιηθεί από πολλές ομάδες, χωρίς ιδιαίτερες αποκλίσεις, εξαιτίας της μεγάλης τιμής του [3,4,5,6,7,8,9,10]. Πάνω από τα 200 nm, όπου ο συντελεστής απορρόφησης τείνει στο όριο του ενεργού

συντελεστή σκέδασης Rayleigh (σ_R), έχουν γίνει ελάχιστες μετρήσεις με τα αποτελέσματα αυτών να παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές. Ο Ogawa και η ομάδα του παρατήρησαν μια σημαντική ακολουθία απορρόφησης στο εύρος μηκών κύματος 200- 216 nm, βρίσκοντας τιμές σ_{CO_2} τρεις φορές μεγαλύτερες από την ενεργό διατομή σ_R χωρίς όμως να διερευνήσουν το σημείο στο οποίο ο συντελεστής αυτός πλησιάζει την οριακή τιμή σ_R . Ο Shemansky χρησιμοποιώντας αέριο άζωτο στα 253.6 nm, κατέληξε μετά από επαναληπτικά πειράματα και εκ νέου βαθμονομήσεις της πειραματικής του διάταξης, στο συμπέρασμα ότι ο συντελεστής εξάλειψης πάνω από τα 204 nm οφείλεται αποκλειστικά σε σκέδαση Rayleigh. Πρότεινε μάλιστα ότι λόγω σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, τόσο οι δικές του παρατηρήσεις όσο και οι παρατηρήσεις του Ogawa για ύπαρξη ουράς απορρόφησης πάνω από τα 204 nm, ήταν μια εσφαλμένη εκτίμηση, ενός δηλαδή πειραματικού επαναλαμβανόμενου σφάλματος (artifact). Οι DeMore και Potapoff επιβεβαίωσαν τα συμπεράσματα του Shemansky μετρώντας την ενεργό διατομή απορρόφησης στα μήκη κύματος 200- 204 nm, χρησιμοποιώντας στα πειράματά τους πιέσεις από 21.4 ως 48.7 atm. Έδειξαν ότι πάνω από τα 203 nm η απορρόφηση του CO₂ ερμηνεύεται αποκλειστικά ως σκέδαση Rayleigh. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης κοντά στα 300 K καθορίστηκε μόνο για μήκη κύματος μικρότερα από 200 nm. Εντούτοις, πειραματικά αποτελέσματα για θερμοκρασίες περίπου στα 1500 K και για μήκη μεγαλύτερα από 200 nm είναι επίσης διαθέσιμα [11].

Η φασματοσκοπία απόσβεσης οπτικής κοιλότητας (Cavity Ring Down spectroscopy- CRDS) [12,13,14,15,16] αποτελεί μια από τις πιο ευαίσθητες διαθέσιμες τεχνικές μέτρησης συντελεστών απορρόφησης σε μεγάλο εύρος

μηκών κύματος, όπου κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας ($R > 0.999$) είναι διαθέσιμα. Παρόλο που σε μήκη κύματος μικρότερα από τα 200 nm, δεν είναι εφικτή η παραγωγή κατόπτρων με ανακλαστικότητες αυτής της τάξης, η τεχνική παρουσιάζει σαφώς μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα από παρόμοιες τεχνικές απορρόφησης όπως αυτή της single pass τεχνικής [17]. Ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα της τεχνικής έναντι άλλων, είναι η ανεξαρτησία της μέτρησης από διακυμάνσεις της έντασης του παλμού laser. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στη τεχνική CRDS δεν μελετάται το συνολικό φως που εξέρχεται από την κοιλότητα, αλλά η εκθετική απόσβεση του. Αυτό μειώνει κατά πολύ το θόρυβο που εμφανίζεται συνήθως στα φάσματα απορρόφησης. Επίσης επιτυγχάνονται μήκη διαδρομών παλμού μέσα στη κοιλότητα, της τάξης των χιλιομέτρων, γεγονός που αυξάνει την ευαισθησία της τεχνικής.

Στις μετρήσεις που έγιναν, υπολογίστηκαν οι τιμές ενεργού διατομής απορρόφησης στο εύρος μηκών κύματος 200-206 nm, και στις τιμές θερμοκρασιών των 295 και 300 K.

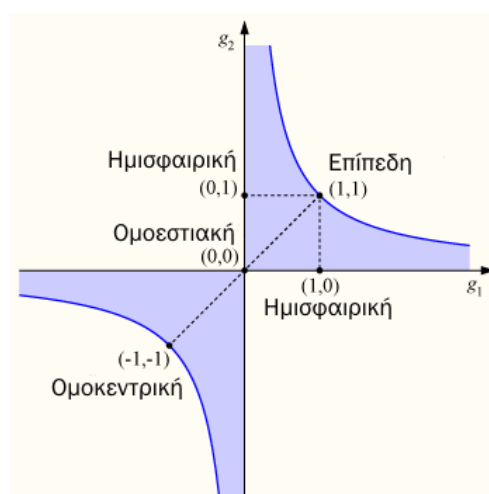
3.2 Πειραματική αρχή της διάταξης κοιλότητας απόσβεσης.

3.2.1 Ευστάθεια κοιλότητας

Πριν προχωρήσουμε στην περιγραφή της πειραματικής διάταξης είναι πολύ σημαντικό να τονίσουμε ότι ο σχεδιασμός της κοιλότητας απόσβεσης δυο κατόπτρων βασίζεται σε αρχές ανάπτυξης οπτικών αντηχείων για συστήματα laser. Παράμετροι όπως ευστάθεια κοιλότητας, περιθλαστικές απώλειες, ρυθμοί – τρόποι που μπορούν να συντονιστούν στην κοιλότητα, μέγεθος κηλίδας δέσμης και διακριτική ικανότητα, πρέπει εξ αρχής να μελετηθούν και να διερευνηθούν για την αποδοτικότερη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Το πρώτο στοιχείο που μελετάται σε μια κοιλότητα είναι η ευστάθειά της. Μια δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ανακλάται πολλαπλές φορές στα υψηλής ανακλαστικότητας κάτοπτρα που συνθέτουν τη κοιλότητα. Εάν η πορεία της ακτίνας παραμένει κοντά στον οπτικό άξονα, η κοιλότητα είναι ευσταθής, ενώ αν ξεφεύγει από τα όρια των κατόπτρων είναι ασταθής.

Η πιο γενική μορφή της σχέσης ευστάθειας εξάγεται με τη βοήθεια ανάλυσης της πορείας της δέσμης μέσα από οπτικό σύστημα δυο κατόπτρων ακτίνας



Σχήμα 3.1: Γραφική απεικόνιση ευσταθών κοιλοτήτων

καμπυλότητας r και απόστασης L και δίνεται από το τύπο $0 \leq g_1 \cdot g_2 \leq 1$ όπου

$$g_1 = 1 - \frac{L}{r_1}, \quad g_2 = 1 - \frac{L}{r_2}. \text{ Αν και η σχέση αυτή είναι πολύ απλή, η γραφική της}$$

απεικόνιση (βλέπε **σχήμα 3.1**) συγκεντρώνει όλες τις πληροφορίες για τις διαφορετικές κοιλότητες, μαζί με τις διαφορετικές περιοχές ευστάθειας. Η ευστάθεια λοιπόν, ή όχι μιας κοιλότητας καθορίζεται από τη παράμετρο g .

3.2.2 Συντονισμός και επιλεκτικότητα οπτικής κοιλότητας

Η διάδοση ακτινοβολίας μέσα από οπτικές κοιλότητες δίνει μια σειρά από φαινόμενα και παρατηρήσεις που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της κοιλότητας. Το φαινόμενο συντονισμού ακτινοβολίας – κοιλότητας θα μας απασχολήσει αρκετά, αφού πολλά φαινόμενα μεγιστοποιούνται κάτω από αυτές τις συνθήκες. Είναι επίσης σημαντικό να τονίσουμε ότι το φαινόμενο συντονισμού σε Η/Μ κύματα δεν διαφέρει από τα φαινόμενα συντονισμού σε απλά μηχανικά συστήματα. Το πρόβλημα του συντονισμού αντιμετωπίζεται απλά όταν θεωρούμε ότι η οπτική κοιλότητα έχει διαστάσεις πολύ μεγαλύτερες από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Μια παράμετρος που καθορίζει το μέτρο συντονισμού ή επιλεκτικότητας της κοιλότητας είναι ο παράγοντας ποιότητας Q . Εάν κάποια κορυφή έχει συχνότητα ν_0 τότε ο παράγοντας ποιότητας δίνεται από το τύπο :

$$Q = \frac{\nu_o}{\Delta \nu_c} = \frac{2\pi nL}{\lambda_o} \frac{\sqrt[4]{R_1 R_2}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} \quad (3.1)$$

Ο παράγοντας Q ορίζεται επίσης και ως μέτρο λεπτότητας του συντονισμού. Στον τύπο 3.1 τα R_1 , R_2 εκφράζουν τις ανακλαστικότητες των δυο κατόπτρων, το λ_o είναι το μήκος κύματος ακτινοβολίας, και L είναι η απόσταση κατόπτρων.

Για να περιγράψουμε την ικανότητα της κοιλότητας να απομονώνει συχνότητες εκτός συντονισμού, ορίζουμε τη ποσότητα F (Finesse) που δίνεται από τη σχέση:

$$F = \frac{FSR}{FWHM} = \frac{c/2nl}{\Delta \nu_c} = \frac{\pi \sqrt[4]{R_1 R_2}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} \quad (3.2)$$

Η ποσότητα F ορίζεται μέσω της ελεύθερης φασματικής περιοχής (FSR) και αποτελεί ένα μέτρο για τη στενότητα της κορυφής διέλευσης.

Άμεσα συνδεδεμένο με το παράγοντα Q και F είναι και ο χρόνος ζωής φωτονίων. Είναι εκείνη η σταθερά που περιγράφει το χρόνο που χρειάζεται μια κοιλότητα για να δημιουργήσει ή να μειώσει την ενέργειά που έχει αποθηκεύσει. Η σταθερά αυτή βρίσκεται από την εξίσωση ρυθμού μεταβολής αριθμού φωτονίων N_p . Τη χρονική στιγμή $t=0$ ο αριθμός φωτονίων είναι N_p . Μετά από μια διαδρομή που διαρκεί t_{RT} (round trip time) χάνονται $(1-R_1 R_2)N_p$ φωτόνια και επιζούν $R_1 R_2 N_p$. Ο ρυθμός μεταβολής αριθμού φωτονίων δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{N_p(t + \tau_{RT}) - N_p(t)}{\tau_{RT}} = -\frac{(1-S)N_p}{\tau_{RT}} \quad (3.3)$$

όπου S ο συντελεστής επιβίωσης ($S = R_1 R_2$) και θέτοντας τ_p το χαρακτηριστικό χρόνο ζωής φωτονίων, αυτός ισούται με:

$$\tau_p = \frac{\tau_{RT}}{(1-S)} = \frac{\tau_{RT}}{(1-R_1 R_2)} \quad (3.4)$$

Όπου με λύση παίρνουμε:

$$N_p(t) = N_p(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \quad (3.5)$$

Για να μειωθεί ο αριθμός των φωτονίων που παγιδεύονται στη κοιλότητα, στο $1/e$ της αρχικής τιμής (δηλαδή στο 36,8%) χρειαζόμαστε $(1-S)^{-1}$ διαδρομές. Η μια κυκλική διαδρομή διαρκεί χρόνο που δίνεται από τη σχέση: $\tau_{RT} = \frac{2nL}{c}$. Πρέπει να σημειώσουμε ότι αν ο δείκτης διάθλασης n περιέχει και απώλειες λόγω απορρόφησης, ο συντελεστής επιβίωσης S προσδιορίζεται από τη σχέση: $S = R_1 R_2 \exp(-2aL)$. Γενικά ο συντελεστής S περιλαμβάνει όλες τις διαδικασίες που μπορούν να μειώσουν τον αριθμό των φωτονίων.

Σε μια οπτική κοιλότητα απόσβεσης CRD αυτό που μελετάται είναι ο ρυθμός εκθετικής μείωσης της έντασης του εισερχόμενου φωτός που μπορεί να γραφτεί κατ' αντιστοιχία με τον τύπο 3.5 ως:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \quad (3.6)$$

Εάν τα κάτοπτρα έχουν ίδια ανακλαστικότητα R και ο θάλαμος RD δεν περιέχει αέριο η σταθερά χρόνου δίνεται από τον τύπο:

$$\tau = \frac{L}{c(1-R)} \quad (3.7)$$

3.2.3 Απώλειες οπτικής κοιλότητας

Οι απώλειες της κοιλότητας λόγω διαπερατότητας, σκέδασης και περίθλασης καθορίζονται κατά μεγάλο ποσοστό από την γεωμετρία των κατόπτρων, και την ανακλαστικότητά τους. Αποτέλεσμα των ατελειών ανακλαστικότητας των κατόπτρων, είναι ο πεπερασμένος αριθμός N των διαδρομών φωτός σε μια κοιλότητα. Ο αριθμός αυτός υπολογίζεται στο χρόνο που απαιτείται για να μειωθεί η ένταση στο $1/e$ της αρχικής της τιμής και δίνεται λύνοντας τη σχέση $R^{2N} = 1/e$ ως προς N . Έτσι έχουμε:

$$N = -\frac{1}{2 \ln(R)} \quad (3.8)$$

Από τον παραπάνω τύπο είναι ξεκάθαρο ότι με αύξηση της ανακλαστικότητας των κατόπτρων, αυξάνεται και ο αριθμός των διαδρομών σε μια οπτική κοιλότητα δίνοντας μήκη διαδρομών φωτός μέχρι και της τάξης

των 100 km για κοιλότητα μήκους 1m (στο παράδειγμα θεωρήθηκε $R=0.99999$, $N=50000$).

Εάν πραγματοποιηθεί σύζευξη μήκους κύματος ακτινοβολίας, με τις γραμμές απορρόφησης αερίου που εισέρχεται στη κοιλότητα, τότε θα έχουμε επιπλέον απώλειες λόγω απορρόφησης. Απόρροια του παραπάνω, είναι η αύξηση του ρυθμού εκθετικής μείωσης της έντασης του φωτός που παγιδεύεται στη κοιλότητα. Για συνθήκες απορρόφησης που σχετίζονται με το νόμο των Beer- Lambert, η απόσβεση της έντασης φωτός είναι επίσης εκθετική με χρονική εξάρτηση που δίνεται από τον τύπο:

$$I(t) = I_o \exp\left(-\frac{t}{\tau_{RT}} - act\right) \quad (3.9)$$

Όπου a είναι η σταθερά απορρόφησης σε cm^{-1} , c η ταχύτητα φωτός, και το γινόμενο ct στον εκθέτη υποδηλώνει το μήκος διαδρομής του φωτός στο υπό εξέταση αέριο.

Μια επιπλέον βασική αιτία απώλειας σε μια κοιλότητα είναι η περίθλαση. Η ενέργεια ενός ρυθμού (επεξήγηση στην επόμενη ενότητα) εκτείνεται σημαντικά στο εγκάρσιο επίπεδο, μακριά από τον οπτικό άξονα. Η πεπερασμένη διάσταση των οπτικών σε μια κοιλότητα, έχει σαν αποτέλεσμα να μην γίνεται ανάκλαση σε όλη τη διάμετρο της δέσμης, μέρος της οποίας τελικά χάνεται. Η απώλειες αυτές γίνονται εντονότερες, όταν η κοιλότητα διεγείρει εγκάρσιους ρυθμούς με υψηλούς δείκτες m_n , ενώ έχει αποδειχτεί ότι τα σφαιρικά κάτοπτρα παρουσιάζουν μικρότερες περιθλαστικές απώλειες από τα επίπεδα κάτοπτρα.

Οι απώλειες από τις πεπερασμένες διαστάσεις των κατόπτρων συναρτήσει του μήκους κύματος δίνονται μέσω του αριθμού Fresnel:

$$N_f = \frac{d^2}{2\lambda} \quad (3.10)$$

όπου d η ακτίνα του κατόπτρου. Μικρές απώλειες περίθλασης συμπίπτουν με μεγάλες τιμές του αριθμού.

3.2.4 Ιδιοσυχνότητες κοιλότητας

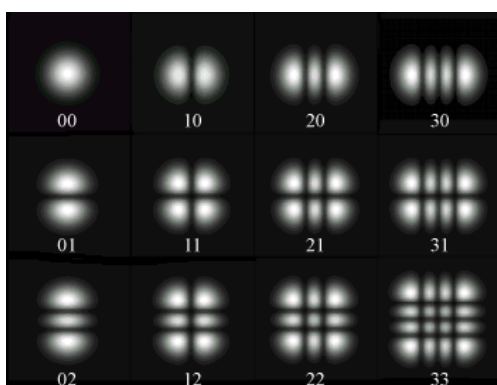
Οι διάφορες οπτικές κοιλότητες δεν υποστηρίζουν όλες τις συχνότητες δεσμών laser. Με άλλα λόγια δεν μπορούμε να διεγείρουμε όλους τους ρυθμούς που μας παρέχει ένα laser. Ως χαρακτηριστικό ρυθμό κοιλότητας ορίζουμε τη κατανομή πεδίου που επαναλαμβάνεται σε σχήμα και φάση μετά από μια διαδρομή μέσα από αυτή. Οι ρυθμοί αυτοί χωρίζονται σε διαμήκεις και εγκάρσιους. Οι διαμήκεις ρυθμοί διαφέρουν στην συχνότητα ταλάντωσης, ενώ οι εγκάρσιοι ρυθμοί (βλέπε **εικόνα 3.2(α),(β)**) διαφέρουν και στη συχνότητα ταλάντωσης και στη κατανομή πεδίου στο εγκάρσιο επίπεδο ως προς τη διεύθυνση διάδοσης του ρυθμού. Σε κάθε εγκάρσιο ρυθμό αντιστοιχεί μια σειρά από διαμήκεις τρόπους που έχουν μεν την ίδια εγκάρσια κατανομή, αλλά διαφορετική συχνότητα ταλάντωσης. Το σύνολο αυτών των ρυθμών το απεικονίζουμε με το συμβολισμό TEM_{qmn} , όπου οι δείκτες m, n περιγράφουν τις εγκάρσιες κατανομές και ο δείκτης q τη διαμήκη. Συνήθως το μήκος μιας οπτικής κοιλότητας, είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από το μήκος κύματος της

ακτινοβολίας, ώστε να υποστηρίζεται μεγάλος αριθμός διαμηκών ρυθμών, ενώ οι δείκτες για τις εγκάρσιες κατανομές mn έχουν σχετικά μικρές τιμές.

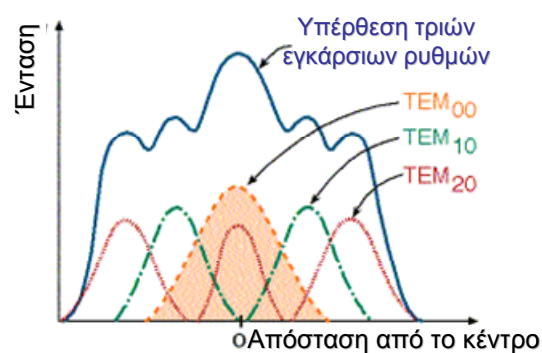
Η συχνότητα ενός τυχαίου ρυθμού $TEM_{q,m,n}$ με διαμήκη δείκτη q και εγκάρσιους δείκτες m,n δίνεται από τον τύπο:

$$V_{qmn} = \frac{c}{2L} \left[q + (m+n+1) \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{L}{\sqrt{L(2r-L)}} \right) \right] \quad (3.11)$$

Από τον παραπάνω τύπο συμπεραίνουμε ότι η απόσταση διαδοχικών διαμηκών ρυθμών δίνεται από τη σχέση $\Delta\nu = c/2L$, ενώ η απόσταση δυο εγκάρσιων ρυθμών από τη σχέση $\frac{c}{\pi L} \arctan \left\{ \frac{L}{\sqrt{L(2r-L)}} \right\}$.



(α)



(β)

Σχήμα 3.2: (α) Δομή εγκάρσιων ρυθμών, (β) σχέση έντασης -ρυθμού

Εάν η κοιλότητα δεν είναι κατάλληλα σχεδιασμένη, η ελεύθερη φασματική περιοχή ($\Delta\nu$) μπορεί να υπερβαίνει το εύρος των υπό εξέταση

φασματικών γραμμών. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το προκύπτων φάσμα δεν περιέχει τις γραμμές απορρόφησης διότι δεν εισέρχεται στη κοιλότητα η κατάλληλης συχνότητας ακτινοβολία για την διέγερση συγκεκριμένης φασματικής γραμμής [18]. Αντίστοιχα, εάν το φασματικό εύρος του laser είναι πιο στενό από την απόσταση διαδοχικών διαμηκών ρυθμών της κοιλότητας, θα παρατηρήσουμε στο σήμα απόκρισης, κορυφές που αντιστοιχούν στις συχνότητες των ρυθμών κοιλότητας.

Πλήθος δημοσιεύσεων [13,18,19,20] αναφέρονται στον τρόπο που οι χαρακτηριστικοί ρυθμοί μιας κοιλότητας επηρεάζουν στον ακριβή καθορισμό σταθερών απορρόφησης. Σε πειράματα που ο παλμός laser δεν συντονίζεται με τον ρυθμό $TEM_{0,0}$ της κοιλότητας, ή απλά δεν εισέρχεται τελείως αξονικά στη κοιλότητα, εμφανίζονται εγκάρσιοι ρυθμοί που εκτείνονται μεταξύ των διαμηκών ρυθμών ταλάντωσης. Σύμφωνα με τους Lehmann – Romanini και Hodges [18,19] ακόμα και αν ο παλμός laser έχει διάρκεια παλμών μικρότερη από το χρόνο μιας πλήρους διαδρομής στη κοιλότητα (με αποτέλεσμα το ένα άκρο του παλμού να μην επικαλύπτει το τελικό άκρο διαδιδόμενο στην ίδια διεύθυνση), θα πρέπει να υπάρχει μεταξύ laser και κοιλότητας σύζευξη συχνότητας. Ακόμα και αν οι περιορισμοί που υποβάλλουν οι διαμήκης ρυθμοί της κοιλότητας είναι σημαντικοί, διάφορες ατέλειες της κοιλότητας καθώς και η εσφαλμένη διέγερση πολλαπλών εγκάρσιων ρυθμών δημιουργούν πιο ελαστικές συνθήκες πειραμάτων. Με την προϋπόθεση ότι το φασματικό εύρος της ακτινοβολίας καλύπτει αρκετούς διαμήκης ρυθμούς κοιλότητας, τα αποτελέσματα των πειραμάτων είναι αρκετά ακριβή. Πρέπει να προσέξουμε επίσης ώστε το εύρος των φασματικών γραμμών των δειγμάτων που μελετώνται, να επικαλύπτουν έναν ή περισσότερους ρυθμούς κοιλότητας,

για να υπάρχει συνεισφορά της απορρόφησης στην απόσβεση του φωτός μέσα στη κοιλότητα.

Η διέγερση ενός Lorentzian ρυθμού κοιλότητας δίνει εκθετική απόσβεση φωτός. Η διέγερση αντιθέτως πολλαπλών εγκάρσιων ρυθμών έχει σαν αποτέλεσμα μια ανωτέρου βαθμού εκθετική εξασθένηση. Αυτό συμβαίνει διότι οι διαφορετικοί ρυθμοί έχουν διαφορετικό χρόνο απόσβεσης λόγω διαφορετικών περιθλαστικών απωλειών. Επιπλέον το φως που εξέρχεται από κοιλότητα στην οποία έχουν διεγερθεί εγκάρσιοι ρυθμοί ανώτερης τάξης, υφίσταται χρονική συμβολή εξαιτίας διακροτημάτων (beating) μεταξύ των ελάχιστα διαφορετικών ρυθμών αποδιέγερσης των διαφορετικών TEM_{mn} τρόπων. Η αστάθεια των ρυθμών (mode beating), έχει μικρότερη χρονική απόκριση από το ίδιο το σήμα εκθετικής εξασθένησης, με αποτέλεσμα να μπορεί εύκολα να φιλτραρισθεί ηλεκτρονικά, ή να μειωθεί επαρκώς μέσα από τις διαδικασίες μαθηματικής προσαρμογής αποτελεσμάτων (fitting). Αυτό σημαίνει ότι ακόμα και αν παρατηρείται πρώτης τάξης εκθετική απόσβεση σήματος, δεν σημαίνει ότι η κοιλότητα έχει διεγείρει μόνο τον ρυθμό $TEM_{0,0}$, αλλά πιθανότατα ο ανιχνευτής να έχει μικρή χρονική απόκριση.

Στις περισσότερες των περιπτώσεων, το πλάτος των ταλαντώσεων αυτών των ασταθειών είναι μικρό σε σχέση με το σήμα απόσβεσης που μελετάμε, και δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι η εξαγωγή της χρονικής εκθετικής σταθεράς είναι αποτέλεσμα προσαρμογής της καμπύλης, που περικλείει τους ρυθμούς που διεγείρονται (decay envelope). Η συλλογή όλης της εγκάρσιας τομής της δέσμης στον ανιχνευτή, μειώνει αισθητά φαινόμενα beating εγκάρσιων ρυθμών. Γι' αυτό το λόγο σε πολλά πειράματα CRD τοποθετείται πριν την ανιχνευτική συσκευή συγκλίνοντας φακός. Κάθε εγκάρσιος ρυθμός,

όπως έχουμε ήδη αναφέρει, παρουσιάζει διαφορετικό χωρικό προφίλ. Η επικάλυψη των κατόπτρων δεν παρουσιάζει πάντα ομοιόμορφη ανακλαστικότητα για το εύρος των εγκάρσιων ρυθμών, με αποτέλεσμα οι διαφορετικές απώλειες τους να δίνουν και ανώτερης τάξης εκθετικές αποσβέσεις.

Επιπλέον τρόποι για τη καταστολή των διεγέρσεων ανεπιθύμητων ρυθμών είναι είτε να γίνεται χωρική σύζευξη του laser με τον ρυθμό TEM_{0,0} της κοιλότητας (χρησιμοποιώντας τηλεσκόπια), είτε να τοποθετούνται διαφράγματα μέσα και έξω από την κοιλότητα.

Γενικά στα πειράματα CRDS αυτό που πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή πριν την έναρξη πειραμάτων, είναι κατά πρώτον η εξακρίβωση ότι το φασματικό εύρος της ακτινοβολίας είναι συγκρίσιμο, ή μεγαλύτερο από την ελεύθερη φασματική περιοχή της κοιλότητας. Κατά δεύτερον πρέπει να γίνεται έλεγχος στη φασματική γραμμή απορρόφησης του υπό εξέταση δείγματος.

3.2.5 Ευαισθησία διάταξης

Για την εύρεση ευαισθησίας της διάταξης χρησιμοποιείται συνήθως η κλασματική μείωση της έντασης ανά διαδρομή [21]:

$$\delta I = \frac{I_o - I}{I_o} \quad (3.12)$$

Για μια διαδρομή μέσα σε κοιλότητα μήκους L , ο νόμος Beer-Lambert δίνει για την απορρόφηση:

$$I = I_o \exp(-aL) \quad (3.13)$$

Για πολύ μικρές απορροφήσεις μπορούμε να τροποποιήσουμε την 3.12 σε:

$$\delta I = \frac{I_o - I}{I_o} \approx aL \quad (3.14)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφτεί και συναρτήσει της αλλαγής του ρυθμού απόσβεσης του σήματος RD, $\Delta\kappa = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_o}$ ως:

$$\delta I = \Delta\kappa \frac{L}{c} \quad (3.15)$$

Οι Zalicki και Zare [13] έδειξαν ότι για αλλαγή στο χρόνο RD $\Delta\tau = \tau_o - \tau$, εξαιτίας απορρόφησης η αντίστοιχη απορρόφηση ανά διαδρομή είναι :

$$aL = (1 - R) \frac{\Delta\tau}{\tau} \quad (3.16)$$

Οπότε η ελάχιστη ανιχνεύσιμη κλασματική απορρόφηση ανά διαδρομή μπορεί να γραφτεί ως:

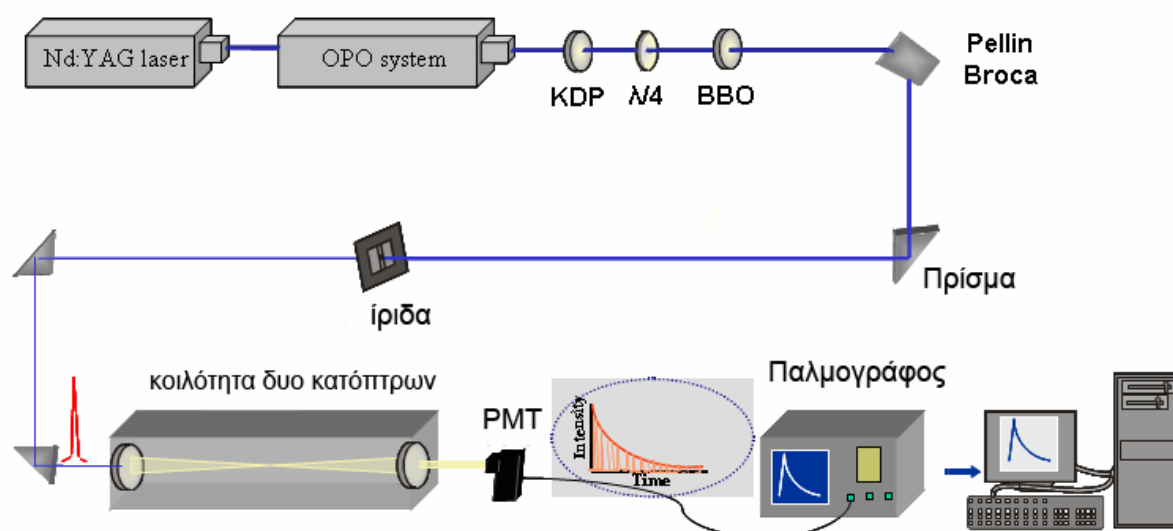
$$\delta I \approx (1 - R) \frac{\Delta \tau_{\min}}{\tau} = (1 - R) \frac{\Delta N_{\min}}{N} \quad (3.17)$$

όπου $\Delta \tau_{\min}$ η ελάχιστη ανιχνεύσιμη αλλαγή στο χρόνο απόσβεσης. Η εξίσωση έχει γραφτεί επίσης και ως συνάρτηση του ελάχιστου αριθμού διαδρομών στη κοιλότητα.

Ο Scherer [21] έχει περιγράψει λεπτομερώς τους παράγοντες εκείνους που επηρεάζουν την ευαισθησία της διάταξης, αναφέροντας χαρακτηριστικά ότι με αύξηση της ανακλαστικότητας των κατόπτρων, αυξάνεται ο χρόνος RD και κατ' επέκταση η ακρίβεια καθορισμού του πηλίκου $\frac{\Delta \tau}{\tau}$. Η ευαισθησία της μέτρησης μειώνεται με αύξηση της απορρόφησης, διότι μειώνεται ισχυρά το σήμα RD. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ευαισθησία του πειράματος είναι ο 'θόρυβος' που εισάγεται από τη πηγή laser και από τον ανιχνευτή, καθώς και η διακριτική ικανότητα των ηλεκτρονικών του ανιχνευτή. Η ευαισθησία μειώνεται επίσης και από φαινόμενα ενισχυμένης αυθόρμητης εκπομπής ASE (amplified spontaneous emission) της πηγής laser. Οι Romanini και Lehmann [22] περιέγραψαν στις μελέτες τους ένα φίλτρο καταστολής του παραπάνω φαινομένου αν και, για τα μοντέρνα συστήματα laser χρωστικών το φαινόμενο ASE συνεισφέρει μόνο κατά μικρό ποσοστό στην ένταση του laser.

3.3 Πειραματική διάταξη και επεξεργασία

Στο **σχήμα 3.3** απεικονίζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για επίτευξη των μετρήσεων. Το παλμικό φως, στα μήκη κύματος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα, παράχθηκε μέσω διαδικασίας τριπλασιασμού συχνότητας (frequency tripling) των παλμών ενός συστήματος OPO (optical parametric oscillator-Spectra Physics, 730DT10) αντλούμενο από ένα Nd: YAG laser. Για τον τριπλασιασμό συχνότητας χρησιμοποιήθηκαν μη-γραμμικοί κρύσταλλοι KDP και BBO. Η διάρκεια παλμών της δέσμης φωτός ήταν της τάξης των 5 ns, και το εύρος φάσματος παλμού κυμαινόταν στα $\approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$. Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, η ενέργεια παλμού ήταν της τάξης των 5 μJ , και η μέτρηση αυτή αναφέρεται στο φως που προσπίπτει στο κάτοπτρο εισόδου.

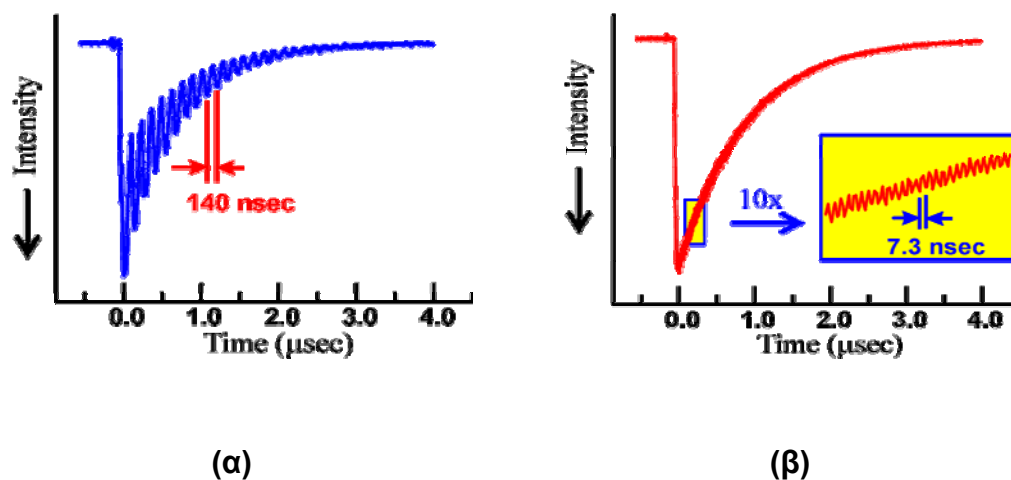


Σχήμα 3.3: Πειραματική διάταξη

Ο θάλαμος CRD κατασκευάστηκε από ανοξείδωτο ατσάλι σε κυλινδρικό σχήμα, ενώ στην είσοδο και έξοδο του θαλάμου είχαν τοποθετηθεί υψηλής ανακλαστικότητας διηλεκτρικά κοίλα κάτοπτρα. Η οπτική κοιλότητα είχε μήκος 1.35 m, ενώ η μετρούμενη ενεργός ανακλαστικότητα των κατόπτρων ήταν $R \cong 0.985$ στην περιοχή μηκών κύματος 200-210 nm. Η ακτίνα καμπυλότητάς τους ήταν 4 m, ενώ η διάμετρος τους ήταν 13.5 mm. Οι τιμές αυτές δίνουν συμμετρική οπτική κοιλότητα (βλέπε αποτελέσματα). Τα κάτοπτρα είχαν τοποθετηθεί σε θάλαμο κενού που υποστηριζόταν από μηχανική αντλία επιτρέποντας 'κενό' της τάξης των 10^{-2} Torr. Οι πιέσεις καταγράφονταν από μανόμετρο χωρητικότητας (άλλοτε μέσω ενός BKS βάρατρου, και άλλοτε μέσω ενός psi- tronix ψηφιακού μανομέτρου).

Το laser εισέρχεται στο θάλαμο, ευθυγραμμισμένο παράλληλα στον οπτικό άξονα που καθορίζεται από τα δυο κάτοπτρα. Το μεγαλύτερο ποσοστό έντασης φωτός ανακλάται από το κάτοπτρο εισόδου, με αποτέλεσμα μόνο ένα μικρό ποσοστό την τάξης των 0.1% να εισέρχεται στην κοιλότητα. Η δέσμη φωτός διαδίδεται μέσα από πολλαπλά διαδοχικά διαφράγματα επιτυγχάνοντας με αυτό τον τρόπο κάποιο είδος σύζευξης ρυθμού $TEM_{0,0}$ στη κοιλότητα. Η ευθυγράμμιση του φωτός εντός της κοιλότητας ακολουθεί την απλή αρχή της 'οπισθοσκέδασης'. Αυτό σημαίνει ότι κάθε ανακλώμενη ακτίνα πρέπει να ακολουθεί την διαδρομή της προσπίπτουσας, με αποτέλεσμα όλες οι ανακλώμενες ακτίνες να διαδίδονται κοντά στον οπτικό άξονα των δυο κατόπτρων και να συγκεντρώνονται στο κέντρο και των δύο κοίλων κατόπτρων. Η επαλήθευση της σωστής ευθυγράμμισης γίνεται μέσω του παλμογράφου. Ο χρόνος απόσβεσης σε βέλτιστη ευθυγράμμιση αυξάνεται, καθώς επίσης και η εικόνα του σήματος απόκρισης 'καθαρίζεται' από τυχόν

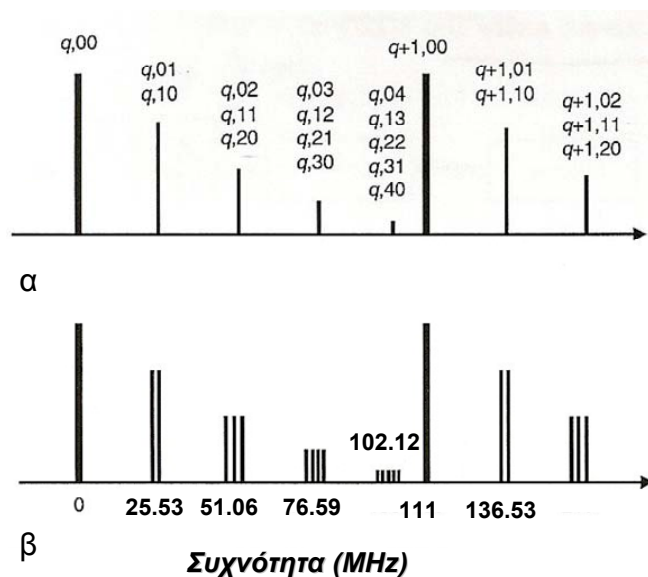
διακροτήματα ρυθμών. Στο **σχήμα 3.4** καταγράφονται ενδεικτικά εικόνες ευθυγραμμισμένης κοιλότητας και απευθυγραμμισμένης κοιλότητας όπως φαίνονται σε έναν παλμογράφο.



Σχήμα 3.4: (α) Εικόνα σήματος με απευθυγραμμισμένη κοιλότητα, και (β) εικόνα σήματος με ευθυγραμμισμένη κοιλότητα

Το γεγονός ότι οι εγκάρσιοι ρυθμοί με το ίδιο άθροισμα δεικτών ($m+n$) εμφανίζονται εκφυλισμένοι σε συχνότητα, έγκειται στη συμμετρία της κοιλότητας. Για παράδειγμα οι ρυθμοί TEM_{q01} και TEM_{q10} , έχουν ίδια συχνότητα ταλάντωσης (είναι εκφυλισμένοι), διότι οι παράμετροι που καθορίζουν τον ιδιορυθμό συχνότητας, όπως η ακτίνα καμπυλότητας και η οπτική διαδρομή, είναι ίδιες στις δυο καρτεσιανές συντεταγμένες. Έτσι αν εισαχθεί κάποια ανωμαλία στη κοιλότητα, όπως ανομοιογένεια ανακλαστικότητας κατόπτρων ή απευθυγράμμιση κοιλότητας, ο εκφυλισμός καταργείται και οι ρυθμοί με το ίδιο άθροισμα δεικτών διαχωρίζονται σε κλίμακα συχνότητας, όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.5 (b)**. Έχει αποδειχτεί [23] ότι μεταβάλλοντας την κλίση του κατόπτρου της κοιλότητας, αυξάνουμε την διαφορά συχνότητας των μη-εκφυλισμένων ρυθμών, με αποτέλεσμα το

σχηματισμό διακροτημάτων, ενώ με τέλεια ευθυγράμμιση τα διακροτήματα εξαφανίζονται.

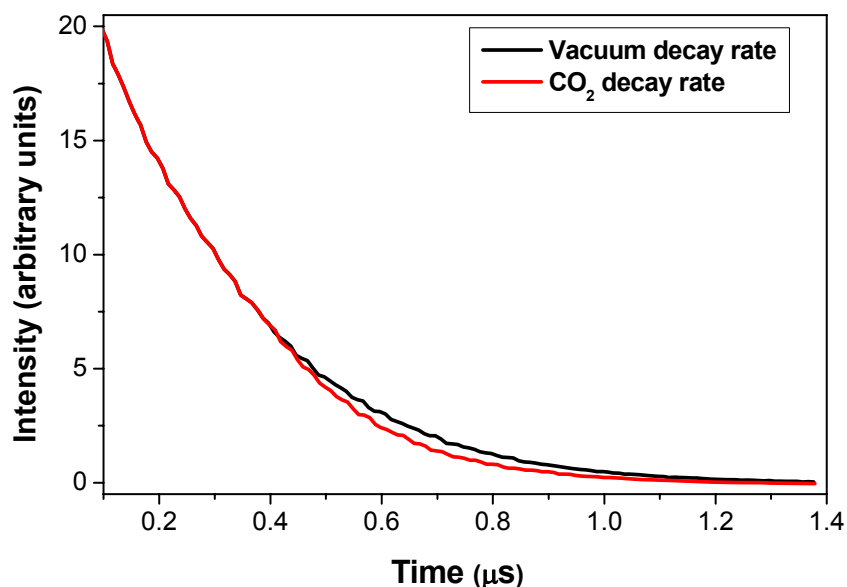


Σχήμα 3.5: Φασματική δομή ιδιορυθμών κοιλότητας για $L=1.35\text{ m}$, και $r=4\text{ m}$ (a) εκφυλισμένων ρυθμών, και (b) μη- εκφυλισμένων ρυθμών

Το φως που εξέρχεται από το δεύτερο κάτοπτρο, εστιάζεται μέσω ενός 10cm αμφίκιου φακού σε λυχνία φωτοπολλαπλασιαστή (Hamamatsu). Τα διαγράμματα απόσβεσης χρόνου ζωής φωτονίων καταγράφονται αρχικά σε ψηφιακό παλμογράφο (LeCroy) και εν συνεχεία μεταφέρονται μέσω διασύνδεσης GPIB - LABVIEW στο υπολογιστή όπου και γίνεται η περαιτέρω μελέτη τους. Για το καθορισμό του χρόνου απόσβεσης οι κυματομορφές αθροίζονται σε ένα σύνολο 100 παλμών εξαγοντας έτσι τη μέση τιμή σταθεράς χρόνου και εν συνεχεία γινόταν προσαρμογή (fitting) του αποτελέσματος σε εκθετική συνάρτηση. Ο τρόπος με τον οποίο μετασχηματίζονται οι σταθερές χρόνου ζωής σε τιμές συντελεστών

απορρόφησης ενεργού διατομής (absorption cross section) εξηγείται στην επόμενη ενότητα. Ένα παράδειγμα σήματος εκθετικής απόσβεσης RD με θάλαμο σε χαμηλό κενό και θάλαμο που περιέχει CO₂ φαίνεται στο **σχήμα 3.6**.

3.6.

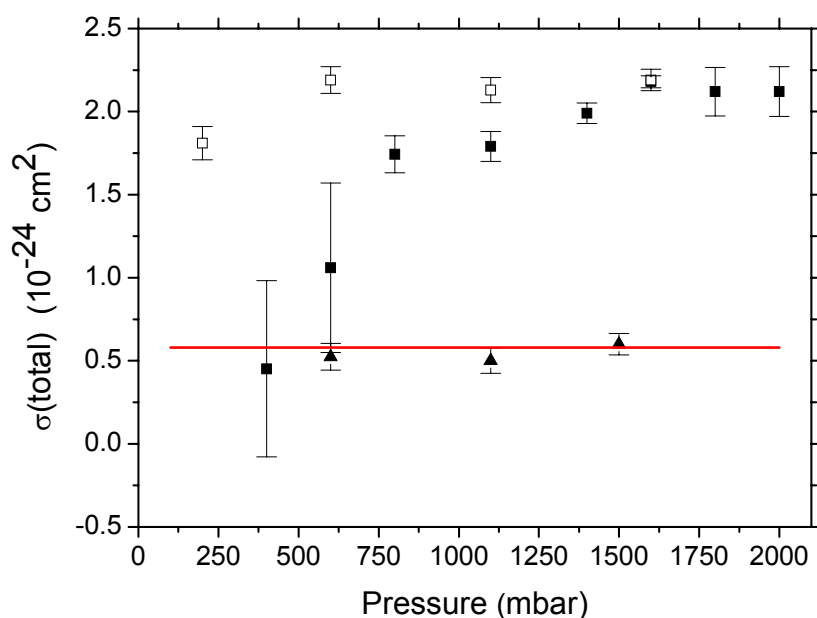


Σχήμα 3.6: Σήμα απόκρισης για θάλαμο υπό κενό ($\tau_0=254$ ns), και για θάλαμο με αέριο CO₂ σε πίεση 1.5 bar στα 373K και στα 206 nm ($\tau=212$ ns)

Οι μικρές τιμές της ενεργού διατομής απορρόφησης (σ_{CO_2}) στα μήκη κύματος που δουλέψαμε απαιτούσαν προσεκτική διαχείριση μετρήσεων ώστε να αποφευχθούν ψευδείς συνεισφορές στο σήμα, από στοιχεία που ήταν παρόντα στο σύστημα κενού. Ένα πρόβλημα που έκανε αισθητή τη παρουσία του στις μετρήσεις, ήταν ο κορεσμός του σήματος από κατάλοιπα υδρατμών που είχαν προσροφηθεί στα τοιχώματα του θαλάμου. Η εισαγωγή αερίου CO₂ δημιουργούσε ανακατανομή και μεταφορά των υδρατμών από τα μεταλλικά

τμήματα του θαλάμου, στις ευαίσθητες επιφάνειες των κατόπτρων, μειώνοντας την ενεργό ανακλαστικότητα τους και κατ' επέκταση το χρόνο απόσβεσης του σήματος. Στο **σχήμα 3.7** απεικονίζονται τα αποτελέσματα πειραμάτων στα 224 nm όπου είναι εμφανή τα προβλήματα λόγω της επικάλυψης των επιφανειών των κατόπτρων από υδρατμούς. Στο σχήμα καταγράφονται τρεις σειρές μετρήσεων συντελεστή ενεργού διατομής (στα 224 nm) συναρτήσεως της πίεσης, για δυο διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Στις δυο πρώτες μετρήσεις δεν χρησιμοποιήθηκαν παγίδες νερού, ο θάλαμος κενού δε θερμάνθηκε και τα κάτοπτρα βρίσκονταν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Τα συμπαγή τετράγωνα είναι σημεία που καταγράφηκαν καθώς αυξανόταν η πίεση του εισαγόμενου αερίου CO₂ από 200 mbar σε 2000 mbar, και φανερώνουν μια ασυνήθιστη εξάρτηση της ενεργού διατομής με τη πίεση. Οι τιμές που εξήχθησαν για την ενεργό διατομή κυμαίνονταν από $\sigma \cong 5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$ στα 200 mbar, ως $\sigma \cong 2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ για υψηλότερες τιμές πίεσης. Η μη επαναληψιμότητα του φαινομένου έγινε εμφανής κατά τη αντίστροφη διαδικασία της μείωσης δηλαδή της πίεσης από τα 2000 mbar στο πειραματικό μηδέν. Στις μετρήσεις αυτές καταγράφηκαν οι τιμές ενεργού διατομής (ελεύθερα τετράγωνα) για τις διάφορες πιέσεις αποδεικνύοντας συμπεριφορά ανεξάρτητη της πίεσης. Έτσι ο συντελεστής απορρόφησης ενεργού διατομής δείχνει μια προτίμηση στις υψηλές τιμές των 10^{-24} cm^2 ακόμα και στα 200 mbar. Συνεπώς η ύπαρξη υδρατμών και άλλων εξωγενών στοιχείων, προσδίδει στο συντελεστή απορρόφησης σταθερή, αλλά λανθασμένα μεγάλη τιμή σε περιορισμένο σύνολο τιμών πίεσης. Στη τελευταία σειρά μετρήσεων (**σχήμα 3.7**), τα σημεία των οποίων απεικονίζονται ως συμπαγή τρίγωνα, ο θάλαμος θερμάνθηκε αρκετά για την απομάκρυνση

υδρατμών με αποτέλεσμα οι μετρήσεις να δώσουν τιμές συντελεστή Rayleigh σε όλο το εύρος τιμών πίεσης του δείγματος .



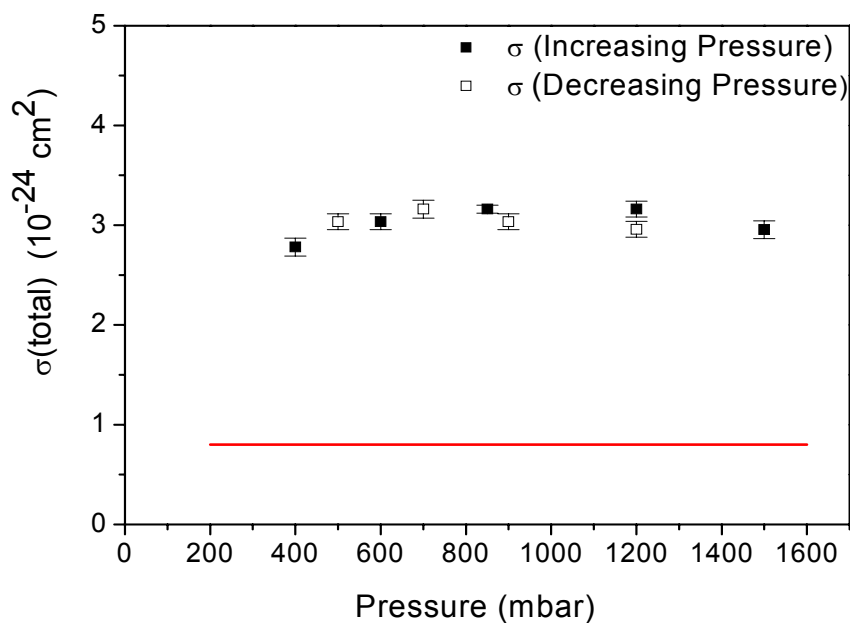
Σχήμα 3.7: Μετρήσεις ενεργού συντελεστή απορρόφησης σε θάλαμο υπό διαφορετικές συνθήκες: με υπολείμματα υδρατμών (1) αυξάνοντας πίεση (συμπαγή μαύρα τετράγωνα), (2) μειώνοντας πίεση και (3) με αφαίρεση υδρατμών (μαύρα τρίγωνα). Οι τιμές συγκρίνονται με τιμές συντελεστή Rayleigh (κόκκινη γραμμή)

Για τη βελτιστοποίηση των μετρήσεων της $\sigma(\text{CO}_2)$, ο θάλαμος θερμαινόταν στους 100°C για 12 ώρες πριν από κάθε μέτρηση, παγίδες υδρατμών χρησιμοποιήθηκαν στις εισόδους και εξόδους του θαλάμου, ενώ τα κάτοπτρα θερμαίνονταν ανεξάρτητα, στους 80°C κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Με το τρόπο αυτό, μειωνόταν αισθητά η εναπόθεση υδρατμών στις επιφάνειες των κατόπτρων και του θαλάμου, ενώ πολλές φορές

παρατηρήθηκε μια αύξηση στο χρόνο απόσβεσης, ως απόρροια της αποπροσρρόφησης του νερού από τα κάτοπτρα.

Στο **σχήμα 3.8** φαίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης του $\sigma(\text{CO}_2)$ συναρτήσει της πίεσης (τόσο κατά την αύξηση όσο και κατά τη μείωσή της), στα 203 nm, λαμβάνοντας υπόψη όλα τα προληπτικά μέτρα εξάλειψης υδρατμών νερού. Είναι σημαντικό να τονίσουμε τη σημασία απομάκρυνσης κάθε είδους ακαθαρσίας από το θάλαμο και τα κάτοπτρα για την επίτευξη αξιόπιστων μετρήσεων του $\sigma(\text{CO}_2)$.

Για την βελτιστοποίηση των μετρήσεων ακολουθήθηκαν επιπλέον βήματα, όπως η καταγραφή χρόνου RD στο θάλαμο υπό χαμηλή πίεση, τόσο πριν όσο και μετά τις μετρήσεις του $\sigma(\text{CO}_2)$. Παρακολουθώντας την επαναληψιμότητα του RD χρόνου σε κάθε μέτρηση (πριν- μετά) μπορούσαμε να εξάγουμε συμπεράσματα για την ύπαρξη υδρατμών, και για την εγκυρότητα των μετρήσεών μας, Ένας επιπλέον τρόπος εξακρίβωσης ορθότητας πειράματος, ήταν η μέτρηση του συντελεστή Rayleigh του αζώτου σε κάθε κύκλο μετρήσεων του $\sigma(\text{CO}_2)$.



Σχήμα 3.8: Μετρήσεις ενεργού συντελεστή απορρόφησης στα 203 nm σε θερμοκρασία 373K

Οι μετρήσεις τόσο του συντελεστή $\sigma(\text{CO}_2)$, όσο και του συντελεστή $\sigma(\text{N}_2)$ διεξήχθησαν σε δύο τιμές θερμοκρασιών: στα 295 K και στα 373 K. Για τις υψηλές τιμές θερμοκρασιών, ο θάλαμος διατηρήθηκε καλυμμένος με θερμαντική ταινία, ενώ μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε έξι διαφορετικές πιέσεις αερίου που κυμαίνονταν από 350- 1500 mbar.

3.4 Αποτελέσματα

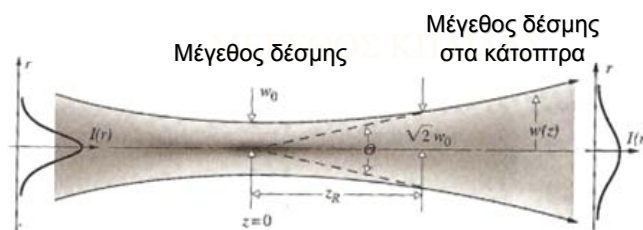
Στα 205 nm, η $1/e$ τιμή του χρόνου απόσβεσης για θάλαμο υπό κενό είναι 285 ns, που ισοδυναμεί σε ενεργή ανακλαστικότητα κατόπτρων ίση με 98,5%. Χρόνος αυτής της τάξης αντιστοιχεί σε μήκος οπτικής διαδρομής 85 m, ή αλλιώς σε $N= 35$ διαδρομές φωτός μέσα στη κοιλότητα. Με εύρος παλμού στα 0.2 cm^{-1} , περίπου 55 διαμήκως ρυθμοί της κοιλότητας καλύπτονται από το laser στα 1.35 m του θάλαμο σε κάθε παλμό.

Για τις συνθήκες του πειράματος το γινόμενο $g_1g_2= 0.44$ αποδεικνύει τη συμμετρικότητα της κοιλότητας και σύμφωνα με το **σχήμα 3.1** η τιμή βρίσκεται στην ευθεία που εκτείνεται στον διαγώνιο άξονα που βρίσκεται στο επίπεδο $g_1=g_2$. Οι διαστάσεις της δέσμης πάνω στα κάτοπτρα και στο κέντρο της κοιλότητας δίνονται από τις σχέσεις 3.18 και 3.19 αντίστοιχα:

$$w_0^2 = \left(\frac{l\lambda}{\pi} \right) \sqrt{\frac{1+g}{4(1+g)}} \quad (3.18)$$

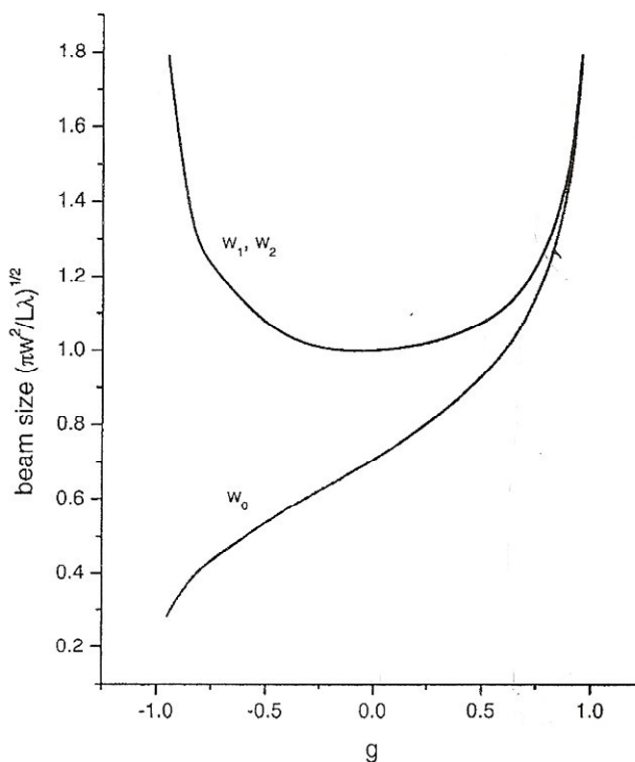
$$w_{1,2}^2 = \left(\frac{l\lambda}{\pi} \right) \sqrt{\frac{1}{1-g^2}} \quad (3.19)$$

και για τα 200 nm έχουμε $w_0= 0.309 \text{ mm}$ και $w_{1,2}=0.34 \text{ mm}$ (βλέπε **σχήμα 3.9**). Από τους παραπάνω τύπους είναι προφανές ότι



Σχήμα 3.9: Εύρος δέσμης στα διάφορα σημεία της κοιλότητας

με αύξηση του μήκους της κοιλότητας, αυξάνεται και η διάμετρος της δέσμης, ενώ με μείωση του μήκους κύματος μειώνεται. Επιπλέον με αύξηση του συντελεστή g οι τιμές w_0 και $w_{1,2}$ συγκλίνουν (βλέπε **σχήμα 3.10**). Από τις τιμές παρατηρούμε ότι η διάμετρος του φωτός πάνω στα κάτοπτρα είναι 40 φορές μικρότερη από τις διαστάσεις του κατόπτρου, γεγονός που βοηθάει αρκετά στη διαδικασία της ευθυγράμμισης. Επίσης μια τέτοια διαφοροποίηση στις διαστάσεις δέσμης και κατόπτρου, δίνει μικρές περιθλαστικές απώλειες. Έτσι χρησιμοποιώντας τη σχέση 3.10 παίρνουμε για τον αριθμό Fresnel τιμή 114 για μήκος κύματος 200nm, γεγονός που επαληθεύει τα παραπάνω.



Σχήμα 3.10: Μέγεθος δέσμης συναρτήσει του παράγοντα g

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες [24], η ευαισθησία της ευθυγράμμισης σε κλίση του κατόπτρου, είναι συνάρτηση μήκους της κοιλότητας και παράγοντα g . Έχει αποδειχτεί ότι κοιλότητες με τιμές g κοντά στα 0.5 παρουσιάζουν μικρότερη ευαισθησία σε απευθυγραμμίσεις κατόπτρου.

Η σταθερά απορρόφησης α λαμβάνεται από τις τιμές τ και τ_0 :

$$a = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (3.20)$$

και σχετίζεται με το συντελεστή απορρόφησης ενεργού διατομής μέσω της σχέσης: $\alpha = N \cdot \sigma$, όπου N ο αριθμός των μορίων ανά cm^3 . Γενικά ο συντελεστής σ είναι αποτέλεσμα δυο φαινομένων: απορρόφησης και σκέδασης Rayleigh. Η εξάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας από τον αριθμό των μορίων μπορεί να εξαχθεί μέσω νόμου ιδανικών αερίων:

$$N = N_0 \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.21)$$

όπου p , T η πίεση και η θερμοκρασία αντίστοιχα του αερίου, ενώ τα μεγέθη p_0 , T_0 αναφέρονται σε κανονικές συνθήκες.

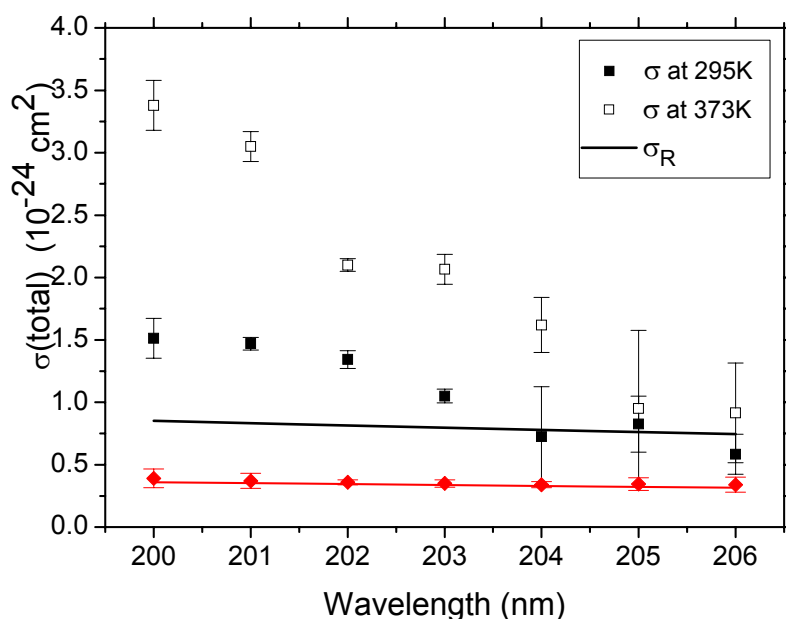
Η ελάχιστη ανιχνεύσιμη απορρόφηση σε πειράματα CRD εκφράζεται αναφορικά με την πρότυπη απόκλιση ΔT_{\min} μέσω της σχέσης 3.16. Για χρόνο ζωής της τάξης των 285 ± 3 ns στα 205 nm, έχουμε ελάχιστη ανιχνεύσιμη ποσότητα απορρόφησης της τάξης των $1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, που αντιστοιχεί σε ελάχιστη τιμή ενεργού διατομής απορρόφησης ίσης με 0.5×10^{-25} σε πίεση μιας ατμόσφαιρας. Αυτή η τιμή είναι περίπου μιας τάξης μεγέθους μικρότερη από τη τιμή $\sigma_R(\text{CO}_2)$ αποδεικνύοντας έτσι την ευαισθησία της διάταξης CRD. Τα μετρήσιμα πειραματικά σφάλματα εμφανίζονται ελάχιστα μεγαλύτερα από τα όρια που θέτονται από την υπολογίσιμη ελάχιστη ποσότητα απορρόφησης, κυρίως λόγω μικρών αποκλίσεων στην ευθυγράμμιση της κοιλότητας των κατόπτρων.

Στο **σχήμα 3.11** απεικονίζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων του $\sigma(\text{CO}_2)$ στο εύρος μηκών κύματος 200- 206 nm, στα 275 K (συμπαγή τετράγωνα) και στα 373 K (ελεύθερα τετράγωνα). Τα πειραματικά

αποτελέσματα εμφανίζονται επίσης στο *πίνακα 1*. Τόσο στο διάγραμμα όσο και στο *πίνακα* φαίνονται οι τιμές σ_R που υπολογίστηκαν μέσω της συνάρτησης [25]:

$$\sigma_R = \left(\frac{6+3\Delta}{6-7\Delta} \right) \left[A \left(1 + \frac{B}{\lambda^2} \right) \right]^2 \left(\frac{4.577 \times 10^{-21} \text{ cm}^2}{\lambda^4} \right) \quad (3.22)$$

Όπου λ το μήκος κύματος σε μm , A και B σταθερές ($A=4.39 \cdot 10^{-4}$, $B=6.4 \cdot 10^{-3}$), και $\Delta=0.0805$ ο συντελεστής αποπόλωσης.



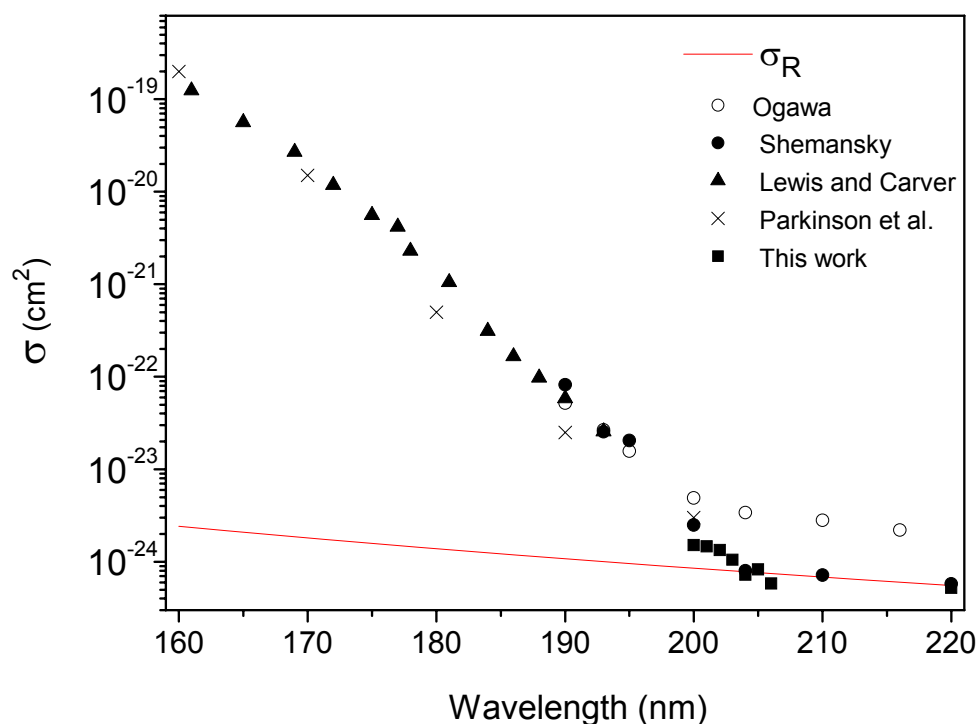
Σχήμα 3.11: Συγκεντρωτικό διάγραμμα τιμών ενεργού συντελεστή απορρόφησης του CO_2 από τα 200nm μέχρι τα 206 nm στα 295 K(συμπαγή τετράγωνα) και στα 373 K (κενά τετράγωνα). Στο διάγραμμα απεικονίζονται και οι τιμές του συντελεστή ενεργού απορρόφησης N_2 (ρόμβοι) καθώς και οι υπολογιζόμενες τιμές του συντελεστή Rayleigh (κόκκινη γραμμή)

λ (nm)	$\sigma_{295}(\times 10^{-24} \text{ cm}^2)$	$\sigma_{373}(\times 10^{-24} \text{ cm}^2)$	$\sigma_R(\times 10^{-24} \text{ cm}^2)$
200	1.51 ± 0.16	3.38 ± 0.20	0.85
201	1.47 ± 0.05	3.05 ± 0.12	0.83
202	1.34 ± 0.07	2.10 ± 0.05	0.81
203	1.05 ± 0.06	2.07 ± 0.12	0.80
204	0.73 ± 0.41	1.62 ± 0.22	0.78
205	0.83 ± 0.22	0.95 ± 0.63	0.76
206	0.58 ± 0.16	0.92 ± 0.40	0.74
210	0.66 ± 0.10	-	0.68
220	0.52 ± 0.12	-	0.55

Πίνακας 1: $\sigma_{(CO_2)}$ στα 295 K και στα 373 K, συγκρινόμενα με το συντελεστή ενεργού διατομής σκέδασης Rayleigh

Συγκεντρωτικά οι μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί για το CO₂ από τα 160 nm ως τα 220 nm φαίνονται στο **σχήμα 3.12**. Οι μετρήσεις του Ogawa για το CO₂ παρουσιάζουν μεγάλες τιμές συντελεστή ενεργού διατομής, γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί μέσω κατάλοιπων υδρατμών στην οπτική κοιλότητα, όπως έχει παρατηρηθεί και μελετηθεί στη παρούσα εργασία. Οι μετρήσιμες τιμές του σ_{CO_2} φαίνεται να έχουν ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία στο εύρος μηκών κύματος από 200- 203 nm. Η τιμή της ενεργού διατομής απορρόφησης CO₂ αυξάνει απότομα μέσω διεργασίας δονητικών

διεγέρσεων, και η παρουσία μικρού ποσοστού μορίων που καταλαμβάνουν ένα ή δυο κβάντα δόνησης είναι αρκετή για να εξηγηθεί η θερμοκρασιακή εξάρτηση. Στα 204 nm, υπάρχει ακόμα κάποιο μικρό ποσοστό απορρόφησης από το ελάχιστο δονητικά διεγερόμενο CO₂. Στα 205 nm και στα 206 nm οι μετρήσεις του $\sigma(\text{CO}_2)$ βρίσκονται στο όριο της ενεργού διατομής σκέδασης Rayleigh τόσο για θεμελιώδη όσο και για την δονητικά διεγερμένη κατάσταση του CO₂, και η θερμοκρασιακή εξάρτηση έχει ουσιαστικά εξαφανιστεί. Τέλος οι μετρήσεις του $\sigma(\text{CO}_2)$ στα 373 K συμφωνούν ποσοτικά με τις μετρήσεις των Lewis, και Carver στα μήκη κύματος κάτω των 197 nm.



Σχήμα 3.12: Σύγκριση τιμών συντελεστή $\sigma(\text{CO}_2)$ με μετρήσιμες τιμές των Ogawa, Shemansky, Lewis- Carver και Parkinson.

3.5 Συμπεράσματα

Σε αυτή την εργασία παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα μετρήσεων της ενεργού διατομής απορρόφησης του CO₂ στη φασματική περιοχή μηκών κύματος 200-206 nm. Τα αποτελέσματα αυτά υποστηρίζουν προηγούμενες μελέτες όπως αυτές του Shemansky, Demore and Potapoff, αλλά απέχουν πολύ από τα αποτελέσματα του Ogawa. Η συμβολή της παραπάνω μελέτης στη λύση των διαφόρων πειραματικών ασυμφωνιών είναι σημαντική, καθώς οι επιπτώσεις στη μελέτη φωτοχημικών μηχανισμών σε πλανητικές ατμόσφαιρες, είναι πολλές. Απαιτούνται άλλωστε ακριβείς μετρήσεις της σ_{CO_2} , τόσο για τους υπολογισμούς φωτοδιάσπασης του CO₂, όσο και για τη ποσοτική μελέτη της επίδρασης που έχει η απορρόφηση του CO₂ στους ρυθμούς διάσπασης άλλων ατμοσφαιρικών μορίων όπως του οξυγόνου (O₂) και του όζοντος (O₃).

[1] J. H. Carver, I.M. Vardavas, *Annales Geophysicae* 12, 674 (1994).

[2] J. H. Carver, I.M. Vardavas, *Annales Geophysicae* 13, 782 (1995).

[3] P.G. Wilkinson, H.L. Johnston, *J. Chem. Phys*, 18, 1440 (1950)

[4] E.C.Y. Inn, K. Watanabe, M. Zalikoff, *J. Chem. Phys*, 21, 1648 (1953).

[5] P.S. Nakata, K. Watanabe, F.M. Matsunaga, *Sci. Light* 14, 54 (1965).

[6] M. Ogawa, *J. Chem. Phys.* 54, 2550 (1971).

[7] D.E. Shemansky, *J. Chem. Phys*, 56, 1582 (1972).

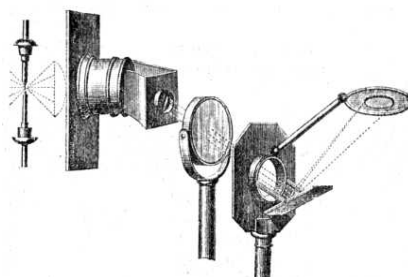
[8] W.B. DeMore, M. Potapoff, *J. Geophys. Res.* 77, 6291 (1972).

[9] B.R. Lewis, J.H. Carver, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 30, 297 (1983).

-
- [10] W.H. Parkinson, J. Rufus, K. Yoshino, Chem. Phys. 290, 251 (2003).
- [11] R.J. Jensen, R.D. Guettler, J.L. Lyman, Chem. Phys. Lett. 277, 356 (1997).
- [12] A.O'Keefe, D.A.G. Deacon, Rev. Sci. Instrum. 59, 2544 (1988).
- [13] P. Zalicki, R.N. Zare, J. Chem. Phys. 102, 2708 (1995).
- [14] J.J. Scherer, J.B. Paul, A. O'Keefe, and R.J. Saykally, Chem. Rev. 97, 1 (1997).
- [15] M.D.Wheeler, S.T.Newman, J.Orr-Ewing, M.N.R.Ashfold, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 337 (1998).
- [16] G. Berden, R. Peeters, G. Meijer, Int. Rev. Phys. Chem. 19, 565 (2000).
- [17] M. Snee, S. Hannemann, E.J. van Duijn, W. Ubachs, Opt. Lett. **29**, 1378 (2004).
- [18] K.K. Lehmann and D.Romanini, J. Chem. Phys., 105, 10263, (1996)
- [19] J.T. Hodges, J.P.Looney, R.D. van Zee, Appl. Opt.,35, 4112, (1996)
- [20] J.T. Hodges, J.P.Looney, R.D. van Zee, J. Chem. Phys.,105, 10278, (1996)
- [21] J.J. Scherer, J.B.Paul, A.O'Keefe, R.J. Saykally, Chem. Rev.,97, 25,(1997)
- [22] D.Romanini and K.K. Lehmann, J. Chem. Phys., 99, 6287, (1993)
- [23] D.H.Lee, Y. Yoon,B.Kim, J.Y.Lee, Y.S.Yoo, J.W.Hahn, Appl. Phys. B 74, 435-440, (2002)
- [24] S. Spuller, M. Linne, Appl. Opt, 41, 15, (2002)
- [25] I.M. Vardavas and J. H. Carver, Planet. Space Sci., 32, 1307 (1984).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Σχεδιασμός και κατασκευή πολωσιμέτρου απόσβεσης οπτικής κοιλότητας για τη διερεύνηση οπτικής δραστικότητας βιομορίων αέριας κατάστασης στη περιοχή του υπεριώδους



Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται αναλυτικά, η διαδικασία σχεδιασμού και εφαρμογής μιας νέας πειραματικής διάταξης, για τη μέτρηση της οπτικής ενεργότητας χειρόμορφων μορίων στην αέρια φάση. Η διάταξη στηρίζεται σε αρχές φασματοσκοπίας CRD και φέρει το όνομα 'Πολωσίμετρο απόσβεσης οπτικής κοιλότητας'. Θα αναφερθούμε αναλυτικά στη πειραματική διάταξη, και θα εξηγήσουμε διεξοδικά στοιχεία ευθυγράμμισης. Παράλληλα θα μελετήσουμε τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της οπτικής κοιλότητας, καθώς επίσης και το 'χαρακτήρα' των σημάτων απόσβεσης στον οποίο στηρίζονται οι μετρήσεις μας. Επιπρόσθετα, θα περιγράψουμε μέσω πινάκων Mueller, τη συμπεριφορά της κοιλότητας στις καταστάσεις διεξαγωγής των πειραμάτων. Τέλος εκθέτουμε τα αποτελέσματα εφαρμογής της διάταξης, σε ήδη μελετημένα χειρόμορφα μόρια για συγκριτικούς λόγους.

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χειρόμορφη φύση των μορίων και οι ιδιαιτερότητες των αλληλεπιδράσεών τους, παίζουν σημαντικό ρόλο σε ένα ευρύ φάσμα χημικών [1], και βιολογικών διαδικασιών [2]. Τα φαινόμενα κυκλικής διπλοθλαστικότητας (Circular Birefringence-CB) καθώς και κυκλικού διχρωϊσμού (Circular Dichroism-CD), που επιδεικνύουν κάποιες ουσίες, συμβάλουν στη μελέτη των στερεοχημικών διαμορφώσεών τους [3]. Η κυκλική διπλοθλαστικότητα των μορίων αναφέρεται σε εκείνη την ιδιότητά τους, να προκαλούν διαφορετική καθυστέρηση φάσης στις δυο κάθετες συνιστώσες του πολωμένου φωτός, και χαρακτηρίζεται ως διαδικασία οπτικής περιστροφής, εκτός συντονισμού. Παράλληλα ο κυκλικός διχρωϊσμός αναφέρεται στην ιδιότητα μορίων να απορροφούν με διαφορετικό τρόπο μια από τις δυο συνιστώσες πολωμένου φωτός, και χαρακτηρίζεται ως διαδικασία διαφορικής απορρόφησης συντονισμού, αφού πραγματοποιείται σε μήκη κύματος που το υπό εξέταση αέριο περιλαμβάνει ζώνες απορρόφησης.

Έχει αναγνωρισθεί εδώ και πάρα πολλά χρόνια η αντίθετη, αλλά όμοια συμπεριφορά των εναντιομερών μορίων στα φάσματα κυκλικού διχρωϊσμού και οπτικής περιστροφικής διασποράς. Ωστόσο απαιτούνται συμπληρωματικές πληροφορίες σε επίπεδο χημικών και φυσικών ιδιοτήτων, για τον ακριβή συσχετισμό των μεμονωμένων (απουσία διαλύτη) εναντιομερών με δεδομένη οπτική συμπεριφορά.

Ενώ η διαλεύκανση και η επεξήγηση μοριακών φαινομένων θεωρείται 'εύκολη υπόθεση', εξαιτίας της ραγδαίας εξέλιξης του τομέα υπολογιστικής κβαντικής χημείας [4], η θεωρητική πρόβλεψη οπτικής δραστηρότητας και ο

καθορισμός της ακριβούς δομής των μορίων παραμένει μια αξιосέβαστη πρόκληση [5,6]. Η υπάρχουσα δυσκολία του συγκεκριμένου έργου έγκειται στο γεγονός ότι η πληθώρα των πειραματικών δεδομένων που είναι διαθέσιμα για συγκρίσεις με θεωρητικούς υπολογισμούς, προέρχονται από πειράματα που πραγματοποιούνται στην υγρή φάση. Συνεπώς, οι ab initio υπολογισμοί πρέπει να λαμβάνουν υπόψη τους τόσο την οπτική απόκριση του μεμονωμένου μορίου, όσο και τις διαταραχές που προκαλούνται από τη φύση του διαλύτη στο οποίο βρίσκεται το εκάστοτε μόριο.

Παρόλο που ο Biot [7] αναφέρθηκε εκτενώς σε ποσοτικές μετρήσεις ειδικής περιστροφικής ικανότητας στην αέρια φάση (σε συνθήκες πίεσης τάσης ατμών) που προκλήθηκαν από θερμαινόμενο ρετσίνι, οι αυστηροί περιορισμοί της ανιχνευτικής διάταξης αποκλείουν την οποιαδήποτε έγκυρη διάγνωση.

Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης διαλύτη- διαλυμένης ουσίας, στην οπτική περιστροφή του μορίου, υπήρξε το αντικείμενο μελέτης πολλών πειραμάτων [8,9,10]. Ενώ η μελέτη διαλυμάτων με χρήση διαφορετικού διαλύτη κάθε φορά, μπορεί να δώσει απλά μια εκτίμηση του μεγέθους επίδρασης του στην οπτική περιστροφή της διαλυμένης ουσίας [10,11], επιπρόσθετη πληροφορία μπορεί να συλλεχθεί από διαταραχές επαγόμενες από διαλύτη, όπως ενέργειες μεταβάσεων, δονητικές εντάσεις και ιδιότητες διαφορικών απορροφήσεων [10]. Είναι γνωστό άλλωστε, ότι τα φάσματα οπτικής διασποράς, παρουσιάζουν σύνθετη δομή στο εύρος ηλεκτρονικών ζωνών απορρόφησης (Cotton effect) με χρήση διαφορετικού διαλύτη, οδηγώντας σε φασματικές φασικές μετατοπίσεις και αλλαγές εντάσεων. Είναι εμφανές, ότι η ποσοτική διασαφήνιση φαινομένων διάλυσης των

χειρόμορφων ουσιών και η κρίσιμη αποτίμηση των *ab initio* προβλέψεων, επωφελούνται στο έπακρο από μετρήσεις που διεξάγονται σε μόρια στην αέρια κατάσταση. Εφόσον η κυκλική διπλοθλαστικότητα και ο κυκλικός διχρωϊσμός αλληλοσυνδέονται μέσω της σχέσης Kronig- Kramers, η συμπεριφορά ORD και CD του υπό εξέταση μορίου μπορεί να εξαχθεί εύκολα, αρκεί οι μετρήσεις να πραγματοποιηθούν σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Οι συμπληρωματικές τεχνικές δονητικού κυκλικού διχρωϊσμού [12,13] και οπτικής δραστηριότητας Raman [13,14] πραγματοποιούνται ως επί το πλείστον σε μόρια στην υγρή κατάσταση, ενώ ένας περιορισμένος αριθμός μετρήσεων δονητικού κυκλικού διχρωϊσμού έχουν καταγραφεί στην αέρια φάση για μόρια μεγάλης πτητικότητας [15].

Το 1997 ο Engeln και οι συνεργάτες [16] του κατάφεραν επιτυχώς να δημιουργήσουν μια παραλλαγή της φασματοσκοπίας κοιλότητας απόσβεσης, που επέτρεπε στην διερεύνηση μαγνητο-οπτικής περιστροφής και μαγνητικού κυκλικού διχρωϊσμου σε μόρια στην αέρια φάση. Παρόλο που στα πειράματα επιτεύχθηκε αξιόλογη ευαισθησία μετρήσεων, μια πιο προσεκτική μελέτη των βασικών ιδιοτήτων συμμετρίας [17] που ξεχωρίζει τα μαγνητικά επαγόμενα φαινόμενα, από αυτά που επάγονται λόγω χειρομορφίας, δείχνει ότι οποιαδήποτε προσπάθεια εξέτασης έμφυτης χειρομορφίας (απαλλαγμένο από μαγνητικά πεδία) σε συμβατική διάταξη CRD, αποτυγχάνει, λόγω ακύρωσης φαινομένων πόλωσης σε κάθε κυκλική διαδρομή. Μια εφαρμόσιμη λύση γι' αυτό το πρόβλημα δόθηκε από τον Poirson [18], ο οποίος εισήγαγε σε κοιλότητα Fabry-Perot πλακίδια καθυστέρησης φάσης $\lambda/4$. Αν και πρακτικοί περιορισμοί εμπόδισαν τη διεξαγωγή ποσοτικών πληροφοριών, και επιπλέον η απαίτηση σταθεροποίησης συχνότητας φωτός εισήγαγε ανεπιθύμητες

εμπλοκές, ο τρόπος διεξαγωγής μετρήσεων ήταν παραδειγματικός για μετρήσεις οργανικών μορίων σε πίεση ίση με τη τάση ατμών, με χρήση διάταξης πολωσιμέτρου CRD.

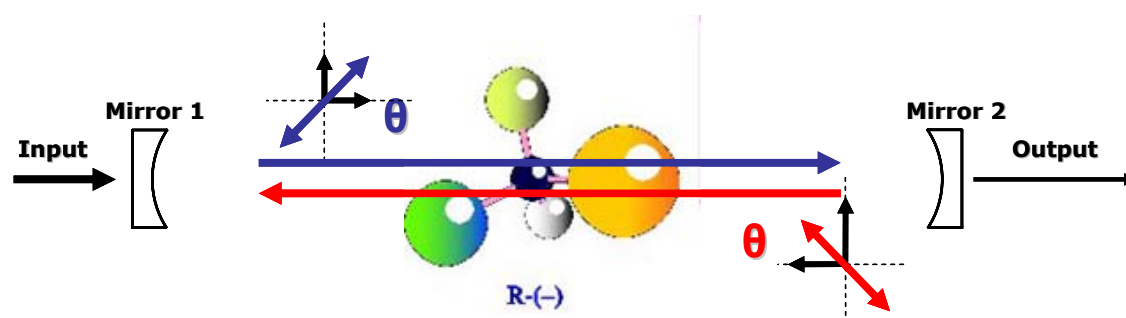
Στην παραπάνω ιδέα στηρίχθηκαν και τα πειράματα που πραγματοποίησε ο Vaccaro [19] και οι συνεργάτες του σε μόρια όπως fenchone, camphore, α -pinene, β -pinene, cis-pinane, limonene και propylene-oxide. Μέσα από τη παραπάνω μελέτη έγινε ξεκάθαρο, ότι τα αποτελέσματα οπτικής περιστροφικής διασποράς (ORD) μορίων στην αέρια φάση διαφέρουν αρκετά από τα αποτελέσματα ORD των ίδιων μορίων στην υγρή φάση, γεγονός που καθιστά ακόμα πιο σημαντική τη διερεύνηση των διαμορφώσεών τους στη αέρια κατάσταση. Η χρήση όμως οπτικών διατάξεων μέσα στη κοιλότητα, προκαλεί απώλειες λόγω πολλαπλών ανακλάσεων, σκεδάσεων και απορροφήσεων, μειώνοντας τη διακριτική ικανότητα της διάταξης και δυσχεραίνοντας με αυτό τον τρόπο τη μελέτη μικρών μορίων.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται λεπτομερώς, ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη ενός ευαίσθητου πολωσιμέτρου, για μετρήσεις οπτικής στροφικής ικανότητας βιολογικών μορίων, στηριζόμενο σε αρχές φασματοσκοπίας CRD. Η ικανότητα του υπό μελέτη 'κυκλικού' πολωσιμέτρου, να υποστηρίξει με διαφορετικό τρόπο δεξιόστροφα και αριστερόστροφα κατευθυνόμενο φως, το διαφοροποιεί από παραπλήσιες τεχνικές γραμμικών κοιλοτήτων, δίνοντας στη κοιλότητα το εγγενές χαρακτηριστικό της χειρομορφίας.

Η παρούσα διάταξη στηρίχτηκε αρχικά σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί από τον Vaccaro [19] και την ομάδα του. Αρχικός σκοπός της μελέτης είναι η ανάπτυξη πολωσιμέτρου κυκλικής κοιλότητας, που θα διατηρεί τη κατάσταση πόλωσης του εισερχόμενου φωτός και δεν θα

ακυρώνει, λόγω συμμετρίας, τη κυκλική διπλοθλαστικότητα παρουσία χειρόμορφων μορίων στο εσωτερικό της.

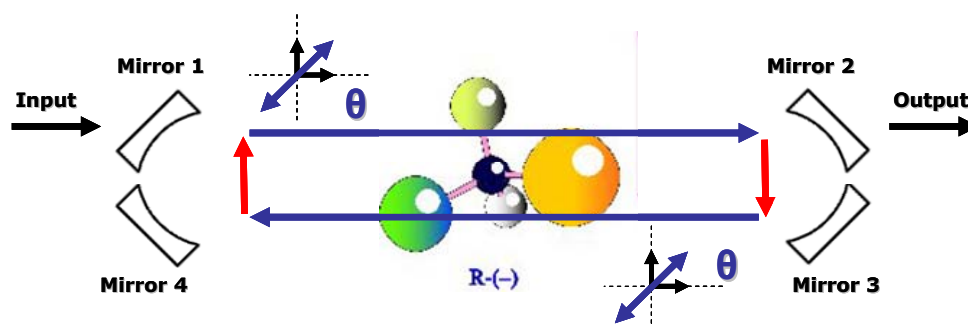
Ο μόνος προφανής τρόπος να δημιουργηθεί οπτική κοιλότητα, που δεν θα καταργεί την οπτική περιστροφή του μορίου σε κάθε πλήρη διαδρομή, είναι η χρήση κυκλικής (ορθογώνιας στη παρούσα φάση) γεωμετρίας στα κάτοπτρα. Στη γραμμική κοιλότητα το γραμμικά πολωμένο φως υφίσταται, σε μια πλήρη διαδρομή, αντίθετες στροφές αναφορικά με τον εργαστηριακό άξονα. Έτσι, ενώ οι όποιες γραμμικές ανισοτροπίες (λόγω ατελειών των κατόπτρων και των πολωτικών στοιχείων της κοιλότητας) προστίθενται, η κυκλική διπλοθλαστικότητα που εισάγεται από το μόριο αναιρείται (**σχήμα 4.1**).



Σχήμα 4.1: Γραμμική κοιλότητα μελέτης οπτικής δραστικότητας μορίων. Σε αυτή τη διάταξη οι γραμμικές διπλοθλαστικότητες προστίθενται ($\theta+\theta$), ενώ η κυκλική διπλοθλαστικότητα λόγω μορίου καταργείται ($\theta-\theta$)

Στη κοιλότητα που αναπτύσσεται σε αυτό το κεφάλαιο χρησιμοποιούνται τέσσερα κάτοπτρα, και το γραμμικά πολωμένο φως αλληλεπιδρά με το μόριο μετά από ζυγό αριθμό ανακλάσεων σε αυτά. Κάθε ανάκλαση σε κάτοπτρο, προσδίδει στο φως διαφορά φάσης π , οπότε μετά

από δύο ανακλάσεις το φως επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση (αποκτώντας διαφορά φάσης 2π). Με αυτό το τρόπο το φως αλληλεπιδρά με το υπό εξέταση μόριο, χωρίς να έχει μεταβληθεί η αρχική κατάσταση πόλωσής του. (σχήμα 4.2).

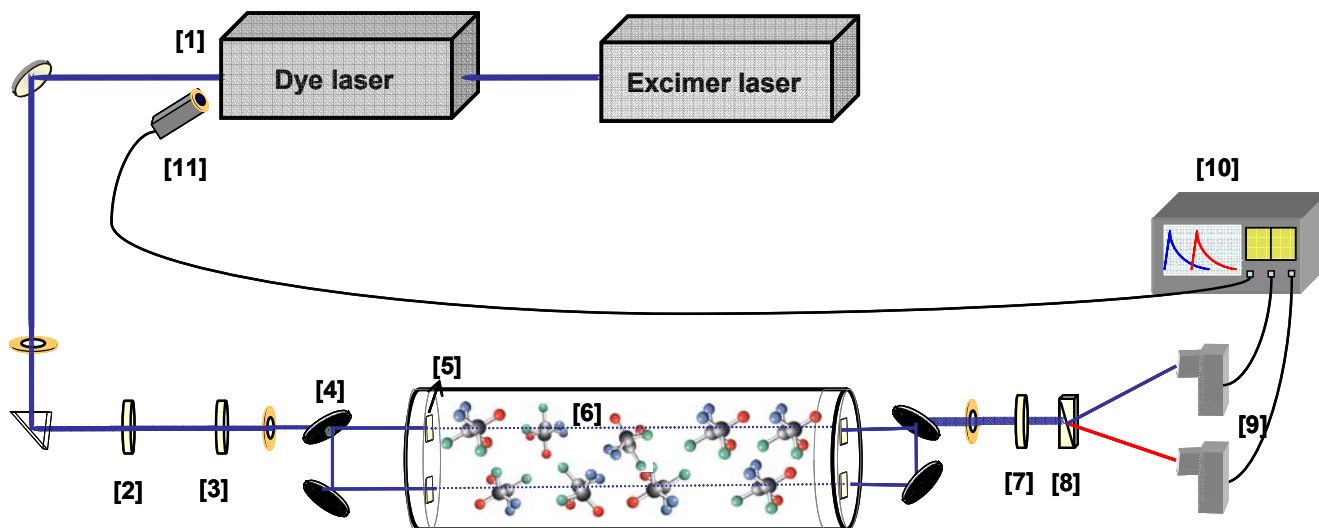


Σχήμα 4.2: Κυκλική κοιλότητα μελέτης οπτικής δραστικότητας μορίων. Σε αυτή η κυκλική διπλοθλαστικότητα λόγω μορίου προστίθεται $(\theta+\theta)$

Στις επόμενες ενότητες αναφέρονται εκτενώς οι λεπτομέρειες σχεδιασμού της κυκλικής κοιλότητας, οι μαθηματικές-πειραματικές αρχές που διέπουν τη παρούσα διάταξη και τα αποτελέσματα εφαρμογής της σε χειρόμορφα μόρια.

4.2 Πειραματικές αρχές

4.2.1 Πειραματική διάταξη και στοιχεία ευθυγράμμισης



Σχήμα 4.3: Πειραματική διάταξη

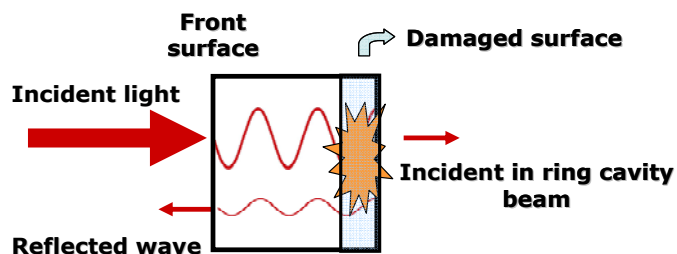
- (1) πηγή παλμικού φωτός παραγόμενο από laser χρωστικών
- (2) πλακίδιο καθυστέρησης φάσης λ
- (3) πολωτής Glan – Taylor
- (4) κάτοπτρα οπτικής κοιλότητας
- (5) παράθυρα anti-reflection
- (6) θάλαμος με το υπό εξέταση αέριο
- (7) πολωτής – ανιχνευτής
- (8) πρίσμα Wollaston
- (9) φωτοπολλαπλασιαστής PMT
- (10) παλμογράφος
- (11) φωτοδίοδος

Στο **σχήμα 4.3** παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη με την οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ελέγχου οπτικής περιστροφής, σε μήκη κύματος, όπου τα υπό εξέταση βιολογικά μόρια δεν παρουσιάζουν απορρόφηση. Η επιλογή του συγκεκριμένου μήκους κύματος, έγινε με σκοπό να συγκριθούν τα αποτελέσματα οπτικής περιστροφής που εξάγονται με τη νέα μέθοδο CRDP, με αυτά που έχουν προηγηθεί στα ίδια μόρια και στο ίδιο μήκος κύματος με παραπλήσιες μεθόδους.

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε παλμική πηγή φωτός, που παραγόταν από laser τύπου χρωστικών (Lambda Physik LPD3000; bandwidth 0.035 cm^{-1}), αντλούμενο από σύστημα Nd:YAG (Lambda Physik LPX 300). Το διάλυμα χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή μηκών κύματος στο φάσμα των 355-370 nm, ήταν το LC-3590 DMQ σε συγκέντρωση 0.23 M, με διαλύτες τη μεθανόλη ή τη διοξάνη. Η διοξάνη χρησιμοποιήθηκε στο μεγαλύτερο αριθμό πειραμάτων, λόγω μεγαλύτερου χρόνου ζωής και αυξημένης απόδοσης όσον αφορά την παραγομένη ενέργεια.

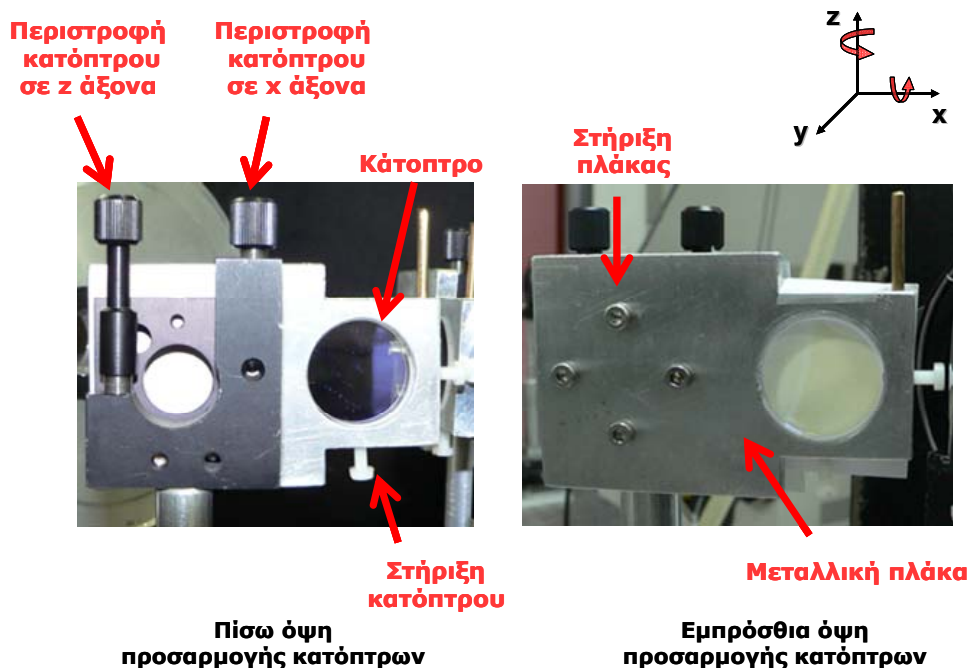
Η ενέργεια του παλμού laser κυμαινόταν από 2 – 5 mJ. Ο έλεγχος της ενέργειας ήταν επιτακτική ανάγκη, όχι μόνο για λόγους επίγνωσης της κλίμακας ενέργειας που χρησιμοποιείται, αλλά κυρίως για τη προστασία των οπτικών της κοιλότητας τα οποία ήταν πολύ ευαίσθητα σε ενέργειες ακόμα και των 6 mJ. Με αύξηση της έντασης του φωτός καταστρέφεται η διηλεκτρική επίστρωση των κατόπτρων, εξαιτίας ενισχυτικής συμβολής μεταξύ της εισερχόμενης και της ανακλώμενης δέσμης στη πίσω επιφάνεια του κατόπτρου (βλέπε **σχήμα 4.4**). Απόρροια της ενισχυτικής συμβολής, είναι η

αύξηση της έντασης του φωτός στην πίσω επιφάνεια του κατόπτρου ως και 44%, και η ματαίωση σχεδίων για πειράματα CRD!



Σχήμα 4.4: Ενισχυτική συμβολή σε κάτοπτρο της κοιλότητας

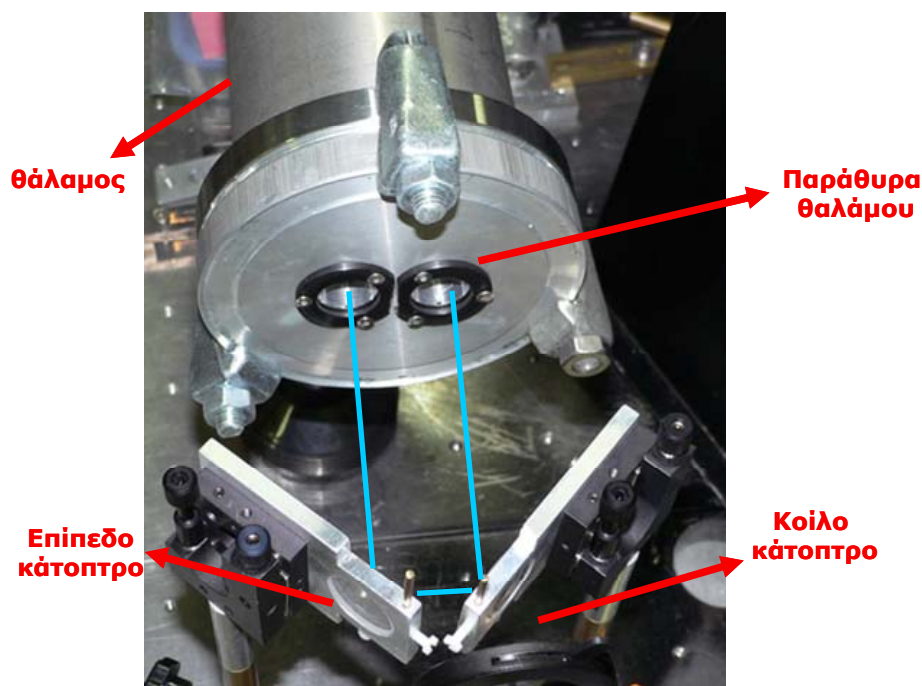
Η δέσμη φωτός μετά την έξοδό της από το σύστημα laser, κατευθύνεται με τη βοήθεια κατόπτρου και πρίσματος, μέσα στη κοιλότητα (4) και στο θάλαμο κενού (6). Η ευθυγράμμιση της οπτικής κοιλότητας επιτυγχάνεται αρχικά, χωρίς την ύπαρξη του θαλάμου και των άλλων πολωτικών στοιχείων που ορίζουν τελικά τη πειραματικά διάταξη. Η οπτική κοιλότητα αποτελείται από τέσσερα κάτοπτρα (5) (Laseroptik) δυο επίπεδα και δυο επιπεδόκοιλα, με τα τελευταία να έχουν ακτίνα καμπυλότητας $r = -6m$. Η διάμετρος και το πάχος τους είναι 25 mm και 6,35 mm αντίστοιχα, ενώ είναι ειδικά σχεδιασμένα για βέλτιστη ανάκλαση πολωμένου φωτός στις 45° . Τα κάτοπτρα εισήχθησαν σε κατάλληλα διαμορφωμένες μεταλλικές πλάκες, οι οποίες με τη σειρά τους είχαν εφαρμοστεί σε ειδικές βάσεις, για να είναι εφικτή η περιστροφή τους σε δυο άξονες (βλέπε **εικόνα 4.5**). Τα κάτοπτρα μπορούσαν επιπλέον να μετακινηθούν στους άξονες x-y. Η απόσταση των κατόπτρων, καθώς και η ακριβής διαμόρφωση της οπτικής κοιλότητας, διευκρινίζονται στην επόμενη ενότητα.



Εικόνα 4.5: Στήριξη κατόπτρων οπτικής κοιλότητας

Μετά τη τοποθέτηση των κατόπτρων, στηριζόμενοι σε αρχές γεωμετρικής οπτικής, γινόταν βελτιστοποίηση της ευθυγράμμισης με έλεγχο του χρόνου RD του σήματος που καταγραφόταν σε ψηφιακό παλμογράφο (Lecroy 9310A, bandwidth 400 MHz). Ο κυλινδρικός θάλαμος (μήκους 140 cm) τοποθετείται μετά το πέρας της ευθυγράμμισης, κεντραρισμένος στο επίπεδο που οριζόταν από τη τροχιά που διέγραφε το φως, μετά από τις πολλαπλές ανακλάσεις στα κάτοπτρα. Ο θάλαμος σφραγιζόταν με δυο φλάντζες ISO 100, στις οποίες είχαν δημιουργηθεί δυο οπές, ώστε το φως να εισέρχεται και να εξέρχεται από αυτόν. Η άντληση του θαλάμου γινόταν μέσω μηχανικής αντλίας Leybold, με ταχύτητα άντλησης $\sim 30 \text{ m}^3/\text{h}$, η οποία υποστήριζε κενό της τάξης των $\sim 10^{-3} \text{ mbar}$. Στη αντλία είχε επίσης χρησιμοποιηθεί παγίδα υδρατμών, για τη βέλτιστη λειτουργίας της.

Στις οπές τοποθετήθηκαν κυκλικά παράθυρα (Laseroptik) fused silica (SiO_2), με anti-reflection επιστρώσεις στο φάσμα μηκών κύματος 355- 365 nm, ώστε να περιοριστούν οι ανακλαστικές απώλειες, καθώς και οι απώλειες λόγω απορρόφησης. Η διάμετρος των παραθύρων ήταν 2.5 cm και το πάχος τους ήταν μόλις 1.5 mm. Η στεγανοποίηση του θαλάμου στη περιοχή των παραθύρων, ολοκληρωνόταν με χρήση δακτυλίων (o-rings) και μεταλλικών στηριγμάτων που υποβοηθούσαν στην ομοιόμορφη εφαρμογή τους στις φλάντζες (**εικόνα 4.6**).



Εικόνα 4.6: Απεικόνιση παραθύρων και κατόπτρων της διάταξης

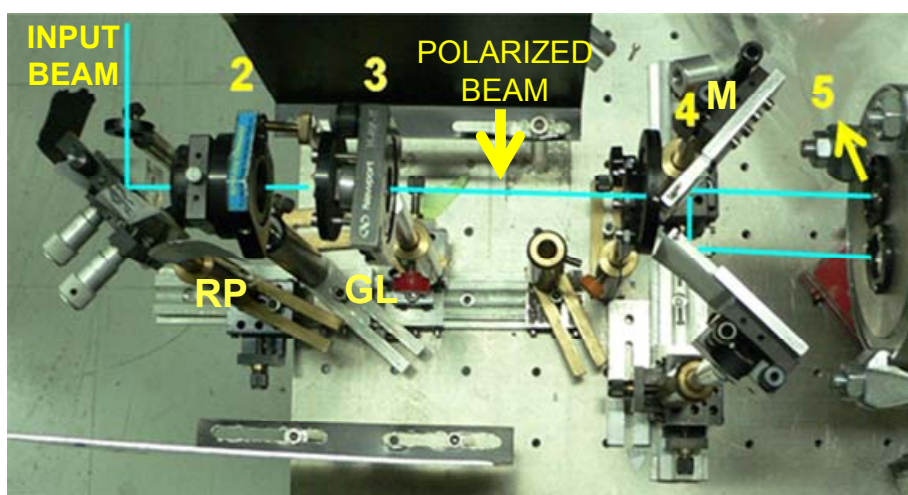
Κατά τη τοποθέτηση του θαλάμου με τα παράθυρα, παρατηρήθηκε πτώση στο χρόνο RD της κοιλότητας, που προσδίδεται σε μικρές ατέλειες των παραθύρων. Η τοποθέτησή τους έγινε σταδιακά, με συχνό έλεγχο του

σήματος στο παλμογράφο. Οι μεταβολές στη μορφή των σημάτων RD με την είσοδο των παραθύρων, αποδίδονται στις μικρές μετατοπίσεις που υφίσταται η δέσμη κατά το πέρασμά της από αυτά, καθώς και σε φαινόμενα γραμμικής διπλοθλαστικότητας εξαιτίας ανομοιόμορφης προσαρμογής τους, στους δακτυλίους στεγανοποίησης. Οι μετατοπίσεις είναι μικρές, αλλά ικανές να αλλάξουν τη τροχιά της δέσμης η οποία υφίσταται επιπλέον, τις διαδοχικές ανακλάσεις από τα κάτοπτρα. Επιπρόσθετα η ύπαρξή τους, συνηγορεί στην πλασματική καθετότητα των παραθύρων στην εισερχόμενη δέσμη. Αυτό είναι φυσιολογικό, μια και η προσαρμογή τους επηρεάζεται από αστάθμητους παράγοντες, όπως είναι τα χαρακτηριστικά-δομές των ελαστικών δακτυλίων, ο τρόπος-ρυθμός άντλησης του θαλάμου, και ίσως η ατελώς ευθυγραμμισμένη τοποθέτηση του θαλάμου στο οπτικό τραπέζι.

Η πρώτη ευθυγράμμιση της κοιλότητας και των παραθύρων πραγματοποιήθηκε απουσία πολωτικών στοιχείων, αφού σε πρώτο επίπεδο μας ενδιέφερε η δημιουργία ενός ικανοποιητικού σήματος RD ανεξαρτήτου πόλωσης. Τα επόμενα βήματα ευθυγράμμισης αφορούσαν στην εισαγωγή και ανάλυση ενός καθορισμένου από άποψη πόλωσης φωτός, και εξέτασης του βαθμού διατήρησής του από τη κοιλότητα.

Ο καθορισμός της κατάστασης πόλωσης της εισερχόμενης δέσμης γινόταν με τη βοήθεια ενός παραθύρου Brewster που ήταν τοποθετημένο στην είσοδο της οπτικής κοιλότητας. Ένα πλακίδιο καθυστέρησης φάσης 0-λ τοποθετημένο στις 22.5° (2), όριζε γραμμική πόλωση στις 45° . Σε ακολουθία με το πλακίδιο τοποθετήθηκε πολωτής Glan –Taylor (3), με τον οποίο καθοριζόταν η συνιστώσα πόλωσης που εισερχόταν στη κοιλότητα (**εικόνα 4.7**). Στην έξοδο της κοιλότητας τοποθετήθηκε δεύτερος πολωτής (7), με τον

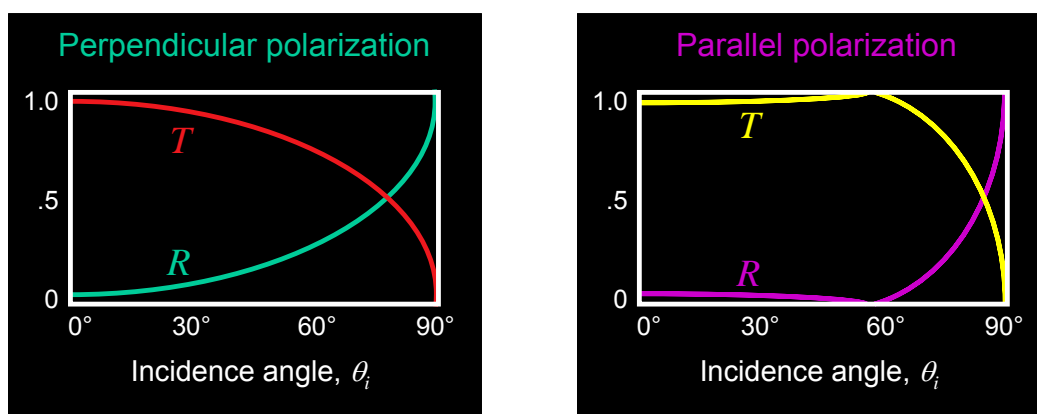
οποίο γινόταν ο έλεγχος της εξερχόμενης, από τη κοιλότητα, πόλωσης φωτός. Σε πρώτο επίπεδο μελέτης της κατάστασης πόλωσης, τοποθετώντας τους δυο πολωτές με άξονες κάθετους μεταξύ τους, θα πρέπει το σήμα να εξαφανίζεται, για να είναι εφικτή η διατήρηση των δυο πολώσεων στη κοιλότητα.



Εικόνα 4.7: Απεικόνιση πολωτικών στοιχείων διάταξης στην είσοδο της κοιλότητας

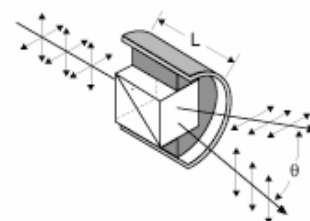
Το φαινόμενο που παρατηρήθηκε κατά τη πειραματική διαδικασία, ήταν η μεγάλη διαφορά στην εισαγόμενη ένταση των συνιστωσών πόλωσης 's' και 'p'. Η ευθυγράμμιση της p συνιστώσας μέσα στη κοιλότητα ήταν εφικτή, λόγω μεγάλης έντασης των ανακλώμενων ακτινών, σε αντίθεση με τη συνιστώσα 's'. Η εξήγηση τελικά ήταν απλή. Η εισερχόμενη δέσμη συναντά πρώτα τη πίσω επιφάνεια του κατόπτρου. Προσπίπτει δηλαδή, σε δι-επιφάνεια που χωρίζει τον αέρα από το απλό γυαλί. Σύμφωνα όμως με τους νόμους Fresnel, η διαπερατότητα στη 'p' συνιστώσα για γωνία πρόσπτωσης 45° , είναι

μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της 's' συνιστώσας κατά συνέπεια και η ένταση της ακτινοβολίας που τίθεται στη δοκιμασία των πολλαπλών ανακλάσεων (βλέπε **σχήμα 4.8**). Δεν πρέπει άλλωστε να παραβλέπουμε το γεγονός, ότι η ευθυγράμμιση μέσα στη κοιλότητα πραγματοποιείται σε συνθήκες απόλυτου σκότους, ώστε να είναι εφικτή η ορατότητα όσο το δυνατόν περισσότερων ανακλάσεων. Ο στόχος κατά τη διαδικασία της ευθυγράμμισης, είναι ο προσανατολισμός της πληθώρας των ανακλάσεων στο κέντρο (όσο αυτό είναι εφικτό) όλων των κατόπτρων. Η τελική 'πινελιά' ευθυγράμμισης επιτυγχάνεται με έλεγχο του σήματος στον παλμογράφο.



Σχήμα 4.8: Διαπερατότητα και ανακλαστικότητα των δυο πολώσεων

Στη περίπτωση που η ευθυγράμμιση της συνιστώσας πόλωσης φωτός έχει επιτυχώς διεκπεραιωθεί, ακολουθεί το στάδιο της 'διάσπασής' της κατά την έξοδό της από τη κοιλότητα. Για το λόγο αυτό ο αναλυτής τοποθετείται σε γωνία $\theta=45^\circ$ και προστίθεται σε



Εικόνα 4.9: Πρίσμα Wollaston

ακολουθία ένα πρίσμα Wollaston (8), το οποίο διαχωρίζει τις δυο συνιστώσες σε γωνία $\theta=20^\circ$ (βλέπε **εικόνα 4.9**).

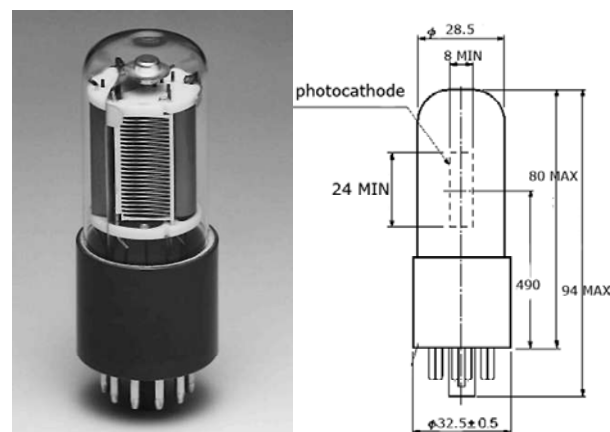
Εν συνεχεία, οι δυο συνιστώσες προσπίπτουν στις καθόδους δυο όμοιων, πλευρικής ενεργής επιφάνειας φωτοπολλαπλασιαστών (9), χρόνου απόκρισης 2.2 ns (Hamamatsu 1P28) με εφαρμοζόμενη τάση στα 300- 500 V.

Τα χαρακτηριστικά των φωτοπολλαπλασιαστών διακρίνονται στο **σχήμα 4.10**. Τα προκύπτον ηλεκτρικά σήματα (που συνιστούν τις δυο συνιστώσες πόλωσης φωτός) αποτυπώνονται στα δυο ξεχωριστά κανάλια του ψηφιακού παλμογράφου.

Ο συγχρονισμός των ανιχνευτών με τη παλμική πηγή laser, πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια φωτοδιόδου (11). Τα σήματα μεταφέρονται μέσω διασύνδεσης GPIB

- LABVIEW στον υπολογιστή, όπου

και γίνεται η περαιτέρω ανάλυσή τους με χρήση λογισμικού Labview. Ο καθορισμός των τιμών σύζευξης παλμογράφου και ανιχνευτών (volts/div, χρόνος αναμονής, ηλεκτρική σύζευξη κ.α), του χρόνου αναμονής για τη καταγραφή μέτρησης, και του αριθμού επαναλήψεων που καταγράφονται σε κάθε σετ, καθορίζονται με τη βοήθεια του λογισμικού. Το παράθυρο συγχρονισμού των ηλεκτρονικών στοιχείων της διάταξης, καθώς και επεξεργασίας των παραγόμενων σημάτων φαίνεται στο **σχήμα 4.11**. Το



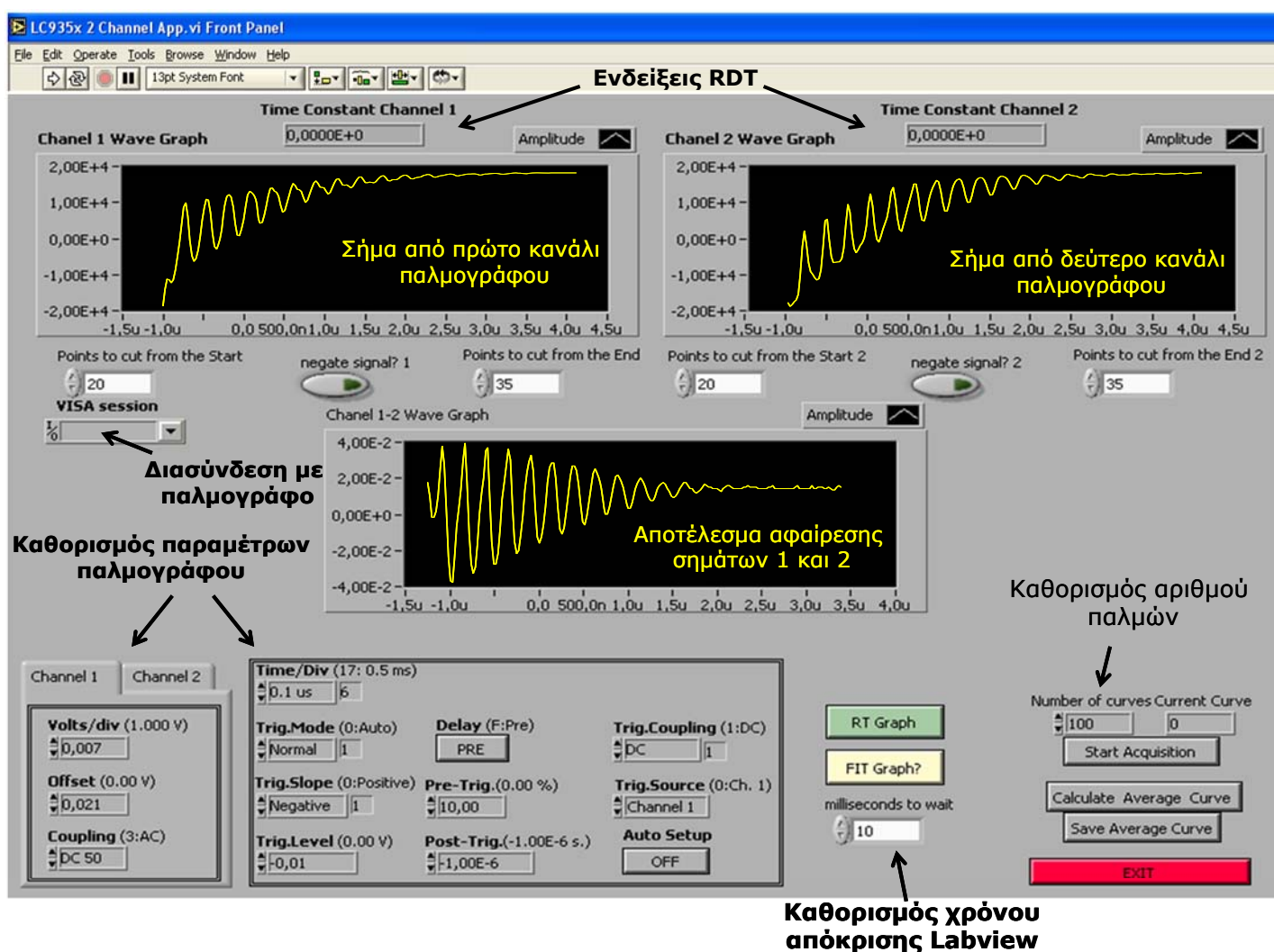
CHARACTERISTICS (at 25°C)

	Parameter	Min.	Typ.	Max.	Unit
Anode Sensitivity	Luminous (2856K)	20	400	—	A/lm
	Radiant at 400nm	—	4.8×10^5	—	A/W
Cathode Sensitivity	Luminous (2856K)	25	40	—	$\mu\text{A/lm}$
	Radiant at 400nm	—	48	—	mA/W
	Quantum Efficiency at 340nm	—	21	—	%
Gain		—	1.0×10^7	—	—
Anode Dark Current (after 30 minute)		—	5	50	nA
Time Response	Anode Pulse Rise Time	—	2.2	—	ns
	Electron Transit Time	—	22	—	ns

Σχήμα 4.10: Χαρακτηριστικά φωτοπολλαπλασιαστών

λογισμικό δίνει τη δυνατότητα αποκοπής ανεπιθύμητων τμημάτων των σημάτων, ενώ η προσαρμογή τους (fitting) βασίζεται στη συνάρτηση νεπέριου λογαριθμού $\ln(x)$. Η σταθερά χρόνου απόσβεσης (τ), υπολογίζεται μέσω γραμμικής προσαρμογής του τελικού σήματος, εξάγοντας αρχικά τη κλίση της ευθείας του διαγράμματος (λογαριθμική κατακόρυφη κλίμακα) και τελώντας

$$\text{την πράξη } \frac{1}{\text{slope } \ln(x)} .$$

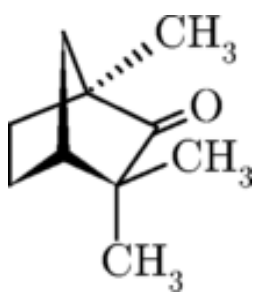


Σχήμα 4.11: Παράθυρο επεξεργασίας σημάτων, μέσω προγράμματος Labview

4.2.2 Στοιχεία εξεταζόμενων μορίων

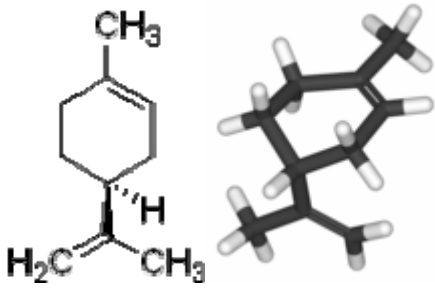
Για την επικύρωση λειτουργίας της παραπάνω διάταξης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις οπτικής περιστροφής σε οργανικά μόρια που έχουν ήδη μελετηθεί. Δεδομένου ότι σε πρώτη φάση δεν ενδιέφερε η ταυτόχρονη μέτρηση κυκλικής διαφορικής απορρόφησης, επιλέχθηκαν (από τη πληθώρα μεμονωμένων μορίων που παρουσιάζουν χειρομορφία και είναι εύκολα προσβάσιμα) μόρια που δεν παρουσιάζουν απορρόφηση στα 355 ± 10 nm. Επιπλέον κριτήρια επιλογής των μορίων αυτών, είναι η μεγάλη ειδική στροφική ικανότητα που επιδεικνύουν στα 355-365 nm, η ανοχή τους σε συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας της τάξης των 100°C , καθώς και η τιμή απόκτησής τους, δεδομένου ότι χρησιμοποιείται μεγάλη ποσότητα αυτών μέχρι να σταθεροποιηθεί η λειτουργία της διάταξης και να 'τυποποιηθεί' η διαδικασία μετρήσεων. Τα μόρια που χρησιμοποιήθηκαν φέρουν τα ονόματα (R)- (-) Fenchone (Fluka 42600) και το (R) –(+) Limonene (Fluka 62118).

Το Fenchone είναι μια φυσική οργανική ένωση που ταξινομείται στη κατηγορία των μονο-τερπενίων και των κετονών. Τα μονοτερπένια αποτελούνται από δυο ισοπρένια (2-μέθυλ-1,3βουταδιένιο). Είναι ένα άχρωμο υγρό, με λιπαρή υφή, ενώ έχει παρόμοια δομή και άρωμα με τη γνωστή μας καμφορά. Αποτελεί συστατικό αιθέριων ελαίων, και χρησιμοποιείται επίσης σε τροφές προσδίδοντας αρωματικών ιδιότητες. Τα γενικά χαρακτηριστικά του μορίου καταγράφονται στο παρακάτω πίνακα (**πίνακας 4.1**).

	
Χημική ονομασία	1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one
Συνώνυμα	dextro-1,3,3-trimethyl-2-norbornanone dextro-1,3,3-trimethyl-2-norcamphanone dextro-2-fenchone (1S)-1,3,3-trimethyl bicyclo(2.2.1)heptan-2-one trimethyl bicyclo-2-heptanone (+)-fenchone (1R)-1,3,3-trimethyl bicyclo(2.2.1)heptan-2-one
Μοριακός τύπος	C ₁₀ H ₁₆ O
Μοριακή μάζα	152.23 g/mol
Πυκνότητα	0.948 g/cm ³
Σημείο τήξης	6.1 °C
Σημείο βρασμού	193.5 °C
Δείκτης διάθλασης	1.45800 - 1.46200 @ 20.00 °C.
Διαλυτό σε	Αλκοόλες
Αδιάλυτο σε	Νερό

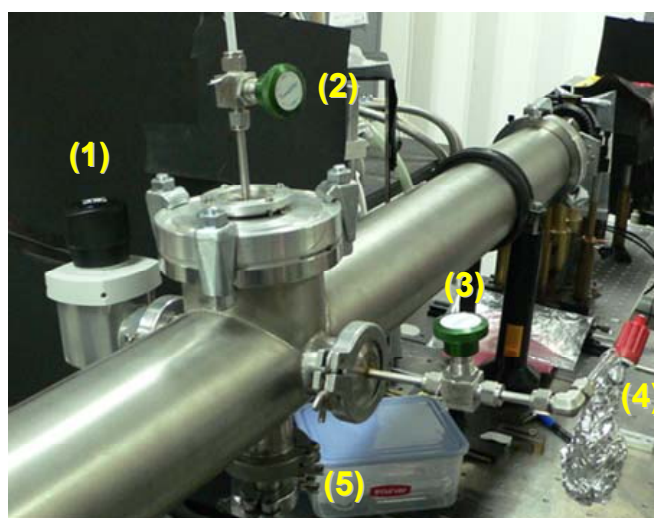
Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά fenchone

Το Limonene είναι ένας υδρογονάνθρακας που ανήκει στη κατηγορία των τερπενίων. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα του μορίου είναι η έντονη οσμή πορτοκαλιού. Το όνομα προέρχεται από το γνωστό μας λεμόνι. Το αδρανές ουδέτερο παράγωγο του ονομάζεται dipentene και δημιουργείται με θέρμανση στους 300° C. Το d εναντιομερές του μορίου, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφών ως αρωματικό. Το limonene είναι ένα σχετικά σταθερό τερπένιο, το οποίο με οξείδωση δίνει το carvone και το carveol, και μπορεί επίσης να παραχθεί εργαστηριακά από το genaryl pyrophosphate. Στο παρακάτω πίνακα (**πίνακας 4.2**) φαίνονται μερικά χαρακτηριστικά του μορίου:

	
Χημική ονομασία	1-methyl-4-prop-1-en-2-yl-cyclohexene
Συνώνυμα	4-isopropenyl-1-methylcyclohexene Racemic: DL-limonene; dipentene
Μοριακός τύπος	C ₁₀ H ₁₆
Μοριακή μάζα	136.24 g/mol
Σημείο τήξης	-95.2 °C
Σημείο βρασμού	176 °C
Πυκνότητα	0.8411 g/cm ³
Δείκτης διάθλασης	1.4730

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά limonene

Τα διαλύματα των δυο μορίων τοποθετούνται σε γυάλινες φιάλες, όπου οι βαλβίδες εισαγωγής-εξαγωγής του δείγματος περιέχουν ασφάλειες o-ring, και κλείνονται με τεφλόν. Οι φιάλες προσαρμόζονται στο κυλινδρικό θάλαμο με χρήση swageloks και προσαρμοστικών σωλήνων. Στο **σχήμα 4.12** παρουσιάζεται το κεντρικό τμήμα του θαλάμου, στο οποίο συνδέονται τόσο η αντλία που υποστηρίζει το κενό, όσο και ο μετρητής πίεσης, και οι βαλβίδες εισαγωγής μορίου και αζώτου.



Σχήμα 4.12: (1) βαλβίδα άντλησης θαλάμου, (2) βαλβίδα εισαγωγής αζώτου, (3) βαλβίδα εισαγωγής αερίου, (4) φιάλη διατήρησης χειρόμορφων μορίων υγρής μορφής, (5) σύνδεσμος θαλάμου με μανόμετρο

Ο έλεγχος της πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου γινόταν με χρήση εργοστασιακά βαθμονομημένων αισθητήρων (Thermovac TR211) της εταιρείας Leybold, ενώ οι τιμές αναγράφονταν στη ψηφιακή οθόνη ενός ρυθμιστή (TM20 Thermovac) της ίδιας εταιρείας. Πριν την εισαγωγή του αερίου στο θάλαμο, το διάλυμα υποβαλλόταν στη διαδικασία freeze-pump-

thaw, ώστε να απομακρυνθούν ανεπιθύμητα για τη μελέτη στοιχεία. Οι πιέσεις των μορίων κυμαίνονταν από 0.5 ως 2 Torr, που αποτελεί και την τάση ατμών των συγκεκριμένων μορίων. Λόγω μεγάλων διαμοριακών δυνάμεων, η τάση ατμών (~πίεση που ασκούν οι ατμοί του υγρού όταν το υγρό και οι ατμοί βρίσκονται σε ισορροπία) στη θερμοκρασία δωματίου ήταν πολύ χαμηλή. Το γεγονός αυτό δεν επέτρεπε τη μέτρηση οπτικής περιστροφής σε μεγάλη περιοχή πιέσεων. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί θεωρητικά σε αύξηση τάσης ατμών (λόγω αύξησης μέσης κινητικής ενέργειας μορίων και κατ' επέκταση του ποσοστού των μορίων που μεταβαίνουν από την υγρή στην αέρια κατάσταση), αλλά πειραματικά δημιουργούσε προβλήματα επιστρώσεων στα παράθυρα του θαλάμου. Λόγω της διαφορετικής θερμοκρασίας των 'ψυχρών' παραθύρων και των 'θερμών' μορίων του αερίου, η υγροποίηση των τελευταίων προκάλούσε επικαλύψεις στα παράθυρα και κατά συνέπεια απώλεια σήματος. Η ταυτόχρονη θέρμανση των παραθύρων για την επίτευξη θερμοκρασιακής ισορροπίας και αποφυγής επικαλύψεων, δεν είχε αποτέλεσμα.

Σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητο να τονίσουμε ένα επιπλέον, πολύ απαραίτητο στοιχείο ευθυγράμμισης. Η βέλτιστη τοποθέτηση των παραθύρων στο θάλαμο εξεταζόταν, όχι μόνο μέσω ελέγχου του σήματος RD, αλλά και μέσω εισαγωγής μεγάλης πίεσης αερίου αζώτου στο θάλαμο. Εάν το άζωτο μετατόπιζε τα παράθυρα λόγω άσκησης πίεσης, ο παλμογράφος 'μαρτυρούσε' το φαινόμενο, απεικονίζοντας μετατόπιση και στο σήμα. Διατηρώντας τη πίεση του αζώτου σταθερή, γινόταν επαναπροσδιορισμός θέσης παραθύρων, μέχρι το σημείο μηδενικής μετατόπισης σήματος.

4.3 Γεωμετρία και αστιγματισμός κυκλικής κοιλότητας

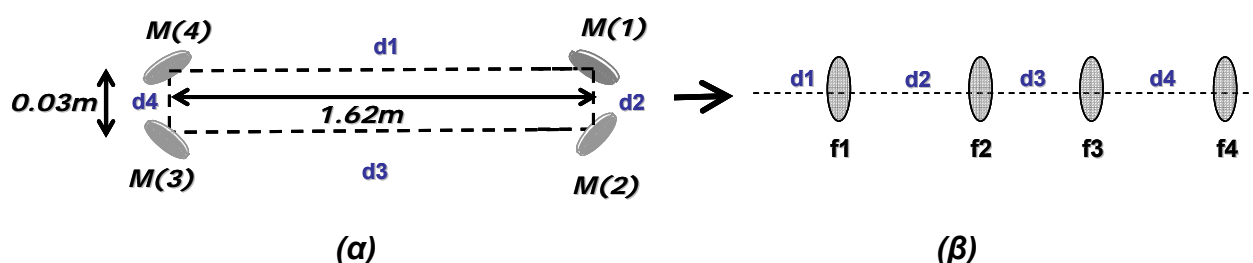
Η δυσκολία της ευθυγράμμισης της κυκλικής οπτικής κοιλότητας εξαρτάται αρκετά από τον τρόπο τοποθέτησης των κατόπτρων στο χώρο. Οι πιθανότητες διευθέτησης είναι πολλές, όμως είναι σημαντικό να μην ξεχνάμε ότι κάθε κοιλότητα είτε ευθύγραμμη, είτε κυκλική πρέπει να διέπεται από κανόνες γεωμετρικής οπτικής. Το πρώτο στάδιο σχεδιασμού της κοιλότητας σχετίζεται με τον έλεγχο ευστάθειας και αστιγματισμού της. Σε αυτό το σημείο είναι χρήσιμο να τονίσουμε ότι οι παραπάνω παράμετροι δεν καθορίζουν την κατάσταση πόλωσης των συνιστωσών του φωτός μέσα στη κοιλότητα, αλλά ελέγχουν σε μεγάλο βαθμό (όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο), το μέτρο συντονισμού ή επιλεκτικότητας της κοιλότητας. Αυτό έχει ως επακόλουθο να επηρεάζεται άμεσα και ο χαρακτηριστικός χρόνος κυκλικής απόσβεσης του φωτός, σημαντικός παράγοντας εξαγωγής κρίσιμων αποτελεσμάτων.

Η οπτική κοιλότητα των πειραμάτων κυκλικής διπλοθλαστικότητας, αποτελείται από δυο κοίλα κάτοπτρα ακτίνας καμπυλότητας $R=6\text{m}$ και δυο επίπεδα κάτοπτρα, τοποθετημένα σε γωνία 45° ως προς επίπεδο που καθορίζεται από τη κάθετη στο κάτοπτρο ευθεία και την προσπίπτουσα ακτίνα. Η γωνία τοποθέτησης των κατόπτρων δεν επηρεάζει τόσο την ευστάθειά της, αλλά η ύπαρξη κοίλων κατόπτρων υπό γωνία προκαλεί φαινόμενα αστιγματισμού, δύσκολα αποφεύξιμα. Σύμφωνα με τον Li [20] η ύπαρξη μεγάλης ακτίνας καμπυλότητας κατόπτρων και η μικρή μεταξύ τους απόσταση προκαλεί μικρό αστιγματισμό, καθώς και μικρότερη ευαισθησία

στην ευθυγράμμιση της κοιλότητας. Με αύξηση της γωνίας πρόσπτωσης στα κάτοπτρα, ο αστιγματισμός της κοιλότητας αυξάνεται αισθητά.

Στη παρούσα πειραματική διάταξη είναι απαραίτητα, τόσο η μεγάλη απόσταση των κατόπτρων, για την επίτευξη μεγαλύτερων χρόνων ζωής φωτονίων, όσο και η διατήρηση των κατόπτρων στις 45° , που παρουσιάζουν και τη βέλτιστη ανακλαστικότητα. Υπό αυτές τις συνθήκες είναι σαφές, ότι ο αστιγματισμός θα αποτελεί χαρακτηριστικό της κοιλότητας. Μια μαθηματική όμως περιγραφή της κοιλότητας με χρήση πινάκων ABCD, είναι απαραίτητη για την υπόδειξη της καλύτερης δυνατής τοποθέτησης των κατόπτρων και την επίτευξη μικρότερου δυνατού αστιγματισμού.

Για τη μελέτη ιδιοτήτων της κοιλότητας έχει χρησιμοποιηθεί η τελική διάταξη του πειράματος όπως φαίνεται στο **σχήμα 4.13**, ενώ ανάλυση έχει πραγματοποιηθεί για όλες τις πιθανές τοποθετήσεις των κατόπτρων.



Σχήμα 4.13: (α) Διάταξη κατόπτρων και (β) ισοδύναμο διάγραμμα φακών

Κάθε τμήμα της κοιλότητας μπορεί να περιγραφεί πλήρως από την απόσταση d_n και την εστιακή απόσταση $f_n=R_n/2$, όπου R_n η ακτίνα καμπυλότητας του αντίστοιχου κατόπτρου του αντηχείου. Κάθε κομμάτι λοιπόν που απαρτίζει τη κοιλότητα περιγράφεται από το πίνακα:

$$M_n = \begin{pmatrix} 1 & d_n \\ -\frac{1}{f_n} & 1 - \frac{d_n}{f_n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & a_n x R_1 \\ -\frac{2}{\beta_n R_1} & 1 - \frac{2a_n}{\beta_n} x \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

$$\text{Όπου } x = \frac{d_1}{R_1}, \quad \alpha_n = \frac{d_n}{d_1}, \quad \beta_n = \frac{R_n}{R_1}.$$

Ο πίνακας ABCD που αντιπροσωπεύει το σύνολο της κοιλότητας είναι της μορφής:

$$\begin{pmatrix} A_1 & B_1 \\ C_1 & D_1 \end{pmatrix} = M_{total}^1 = M_n \cdot M_{n-1} \cdots M_1 \quad (4.2)$$

Εφόσον η δέσμη κατευθύνεται υπό γωνία πάνω στα κοίλα κάτοπτρα, πρέπει να λάβουμε υπόψη μας φαινόμενα αστιγματισμού, και να αντικαταστήσουμε στις παραμέτρους f_n τις αντίστοιχες τιμές για τις εστιακές αποστάσεις στο εφαπτόμενο (tangential) και κάθετο (sagittal) επίπεδο. Δηλαδή:

$$f_{nT} = \frac{R_n}{2} \cos \frac{\theta}{2} = -3 \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (4.3)$$

$$f_{nS} = \frac{R_n}{2 \cos \frac{\theta}{2}} = -3\sqrt{2} \quad (4.4)$$

Ο συνολικός πίνακας για το εφαπτόμενο και το κάθετο επίπεδο δίνονται τελικά από τους πίνακες:

$$M_{totalT} = \begin{pmatrix} 1.8170 & 4.6406 \\ 1.3077 & 3.8862 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

$$M_{totalS} = \begin{pmatrix} 1.4036 & 3.9694 \\ 0.5638 & 2.3020 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Βάσει θεωρίας πινάκων η παραπάνω διάταξη είναι ευσταθής, εάν καλύπτεται η προϋπόθεση: $A+D < 2$. Η παρούσα κοιλότητα θεωρείται δεύτερης τάξης [21] και εξαιτίας συμμετρίας παρουσιάζει δυο εύρη κηλίδων (beam waist), που βρίσκονται στα συμμετρικά σημεία $d_1/2$ και $d_2/2$. Οι διαστάσεις της δέσμης είναι διαφορετικές στα δυο κάθετα επίπεδα και δίνονται από την σχέση 4.7 σε συνδυασμό με τις σχέσεις 4.5 για το εφαπτόμενο επίπεδο και 4.6 για το κάθετο επίπεδο [22]:

$$w_0^1 = \frac{\lambda}{2\pi|C|} \sqrt{4 - (A_1 + D_1)^2} \quad (4.7)$$

Η ακριβής θέση της κηλίδας δίνεται από τη σχέση 4.8 και αναφέρεται στην απόσταση από το σημείο έναρξης 1:

$$z_1 = \frac{A_1 - D_1}{2C_1} \quad (4.8)$$

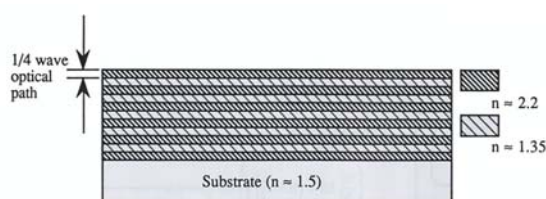
Με εφαρμογή τιμών στις σχέσεις 4.7 και 4.8 παίρνουμε τελικά για το εύρος της δέσμης στα 355nm στο εφαπτόμενο επίπεδο τη τιμή: $w_{0T} = 0.23 \mu\text{m}$ και για το κάθετο επίπεδο τη τιμή: $w_{0S} = 0.313 \mu\text{m}$. Η θέση τους βρίσκεται στα -0.79m και

-1.255 m αντίστοιχα. Οι αρνητικές τιμές υποδηλώνουν ότι οι κηλίδες βρίσκονται δεξιά του σημείου εκκίνησης.

Αξίζει να αναφέρουμε ότι μέσω μαθηματικής ανάλυσης έχει παρατηρηθεί ότι κάθε άλλη διάταξη κατόπτρων επιφέρει μεγαλύτερη αστάθεια από την προαναφερθείσα, ενώ σε επίπεδο αστιγματισμού δέσμης οι τιμές των πινάκων διαφέρουν ελάχιστα.

4.4 Χαρακτηρισμός σημάτων και συσχέτιση με φασική καθυστέρηση - μέθοδος μελέτης οπτικής περιστροφής

Η ανάκλαση που υφίσταται το φως σε διεπιφάνειες διηλεκτρικών μέσων, όταν δεν προσπίπτει κάθετα σε αυτές, αποτελεί ανισοτροπική διαδικασία σύμφωνα με τους νόμους του Fresnel [23]. Κατά συνέπεια οι συντελεστές ανάκλασης πολυστρωματικών διηλεκτρικών κατόπτρων διαφέρουν για τη p (παράλληλη στο επίπεδο πρόσπτωσης) και s (κάθετη στο επίπεδο πρόσπτωσης) πόλωση φωτός. Τα κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας (που χρησιμοποιούνται σε πειράματα CRDS) αποτελούνται από εναλλασσόμενες διηλεκτρικές επιστρώσεις υλικών χαμηλού- υψηλού δείκτη διάθλασης, ενώ το οπτικό τους μήκος ισούται το $\frac{1}{4}$ του μήκους κύματος (βλέπε **σχήμα 4.14**). Γενικά, για τους συντελεστές ανάκλασης ισχύει η σχέση $r_s > r_p$, ενώ για μήκη κύματος κοντά στο σημείο βέλτιστης ανάκλασης, οι συντελεστές τείνουν στο 1, όταν ο αριθμός των επιστρώσεων αυξάνεται.



Σχήμα 4.14: Κάτοπτρα διατάξεως CRDP

Στη δημιουργία της οπτικής κοιλότητας, η γνώση της φασικής καθυστέρησης φ που εισάγεται από τα κάτοπτρα, όταν αυτά τοποθετούνται υπό γωνίες στη εισερχόμενη δέσμη φωτός, είναι καίρια για τον έλεγχο της

συμπεριφοράς της κοιλότητας στις διαφορετικές συνθήκες πόλωσης του φωτός. Στη διαδικασία κατασκευής του πολωσιμέτρου οπτικής απόσβεσης, μια σημαντική παράμετρος που έπρεπε να διερευνηθεί, για τη βέλτιστη λειτουργία του, αποτελούν τα σημεία μηδενικής καθυστέρησης. Αυτά τα σημεία αντιστοιχούν σε μήκη κύματος που οι επιστρώσεις των κατόπτρων λειτουργούν ως τέλεια $\lambda/4$ πλακίδια, και στη περίπτωση μας αυτό θεωρητικά (σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά της εταιρείας) πραγματοποιείται στα 355 nm. Πέρα όμως από το μήκος κύματος, και η ευθυγράμμιση επηρεάζει αρκετά το σημείο αυτό, καθώς επίσης και παράμετροι όπως η υπερβολική συμπίεση των κατόπτρων και των παραθύρων στις βάσεις στήριξης τους. Οι τελευταίοι δυο παράμετροι προσθέτουν στα πειραματικά δεδομένα φαινόμενα γραμμικής διπλοθλαστικότητας, που προστίθενται στη κυκλική που μελετάται, με αποτέλεσμα το σημείο στο οποίο η φάση μηδενίζεται να μετατοπίζεται σε άλλα μήκη κύματος.

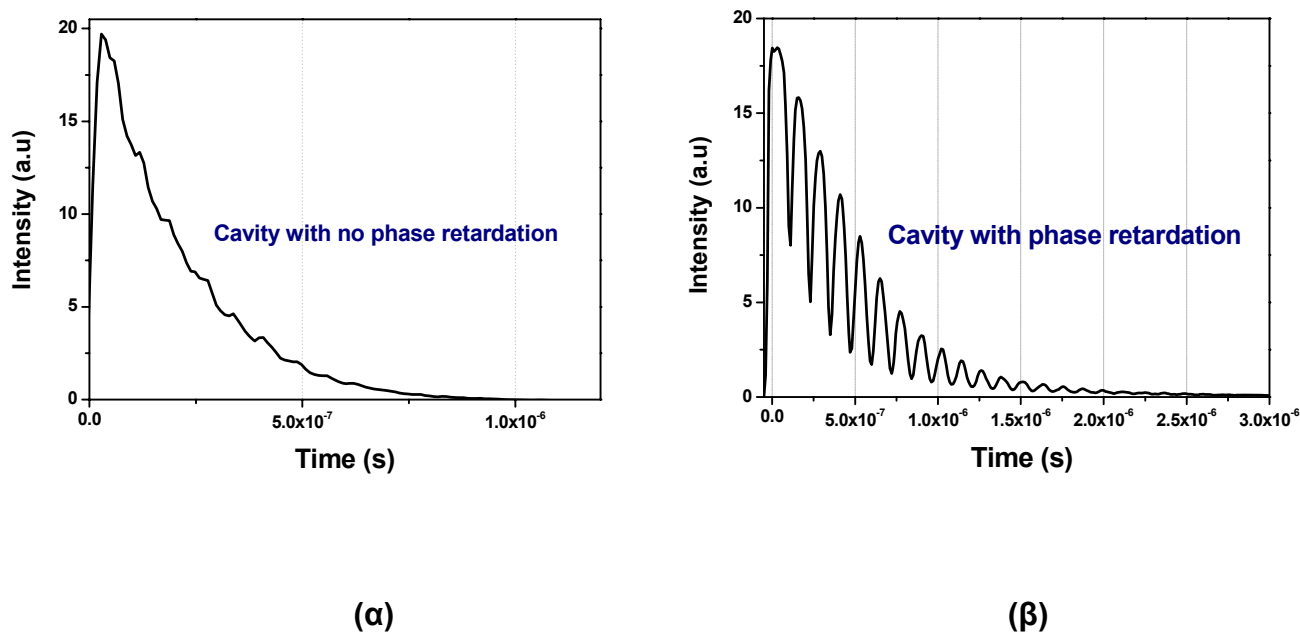
Η διερεύνηση του σημείου μηδενικής φάσης είναι μια σχετικά εύκολη υπόθεση. Στη διάρκεια της ευθυγράμμισης, η απόσβεση του σήματος που καταγράφεται στον παλμογράφο, παρέχει πληροφορίες τόσο για το χρόνο ζωής των φωτονίων μέσα στη κοιλότητα για τις δυο καταστάσεις πόλωσης, όσο και για τη φασική καθυστέρηση που εισάγει η κοιλότητα χωρίς τη παρουσία κάποιου χειρόμορφου υλικού μέσα σε αυτή.

Αρχικά εισάγουμε στη κοιλότητα και τις δυο ιδιοκαταστάσεις πόλωσης s- p και παρατηρούμε ότι διεγείρονται ανεξάρτητα η μία από την άλλη. Κάθε ιδιοκατάσταση υφίσταται φασική μετατόπιση, μετά από διαδοχικές ανακλάσεις πάνω στα κάτοπτρα, και οι οποίες μετατοπίσεις προστίθενται, επηρεάζοντας τη κατάσταση πόλωσης του εξερχόμενου φωτός. Τοποθετώντας τον αναλυτή

στις 45° , μπορούμε να αναλύσουμε το εξερχόμενο φως, λαμβάνοντας για την ανιχνεύσιμη ένταση του φωτός μετά από χρόνο t [24]:

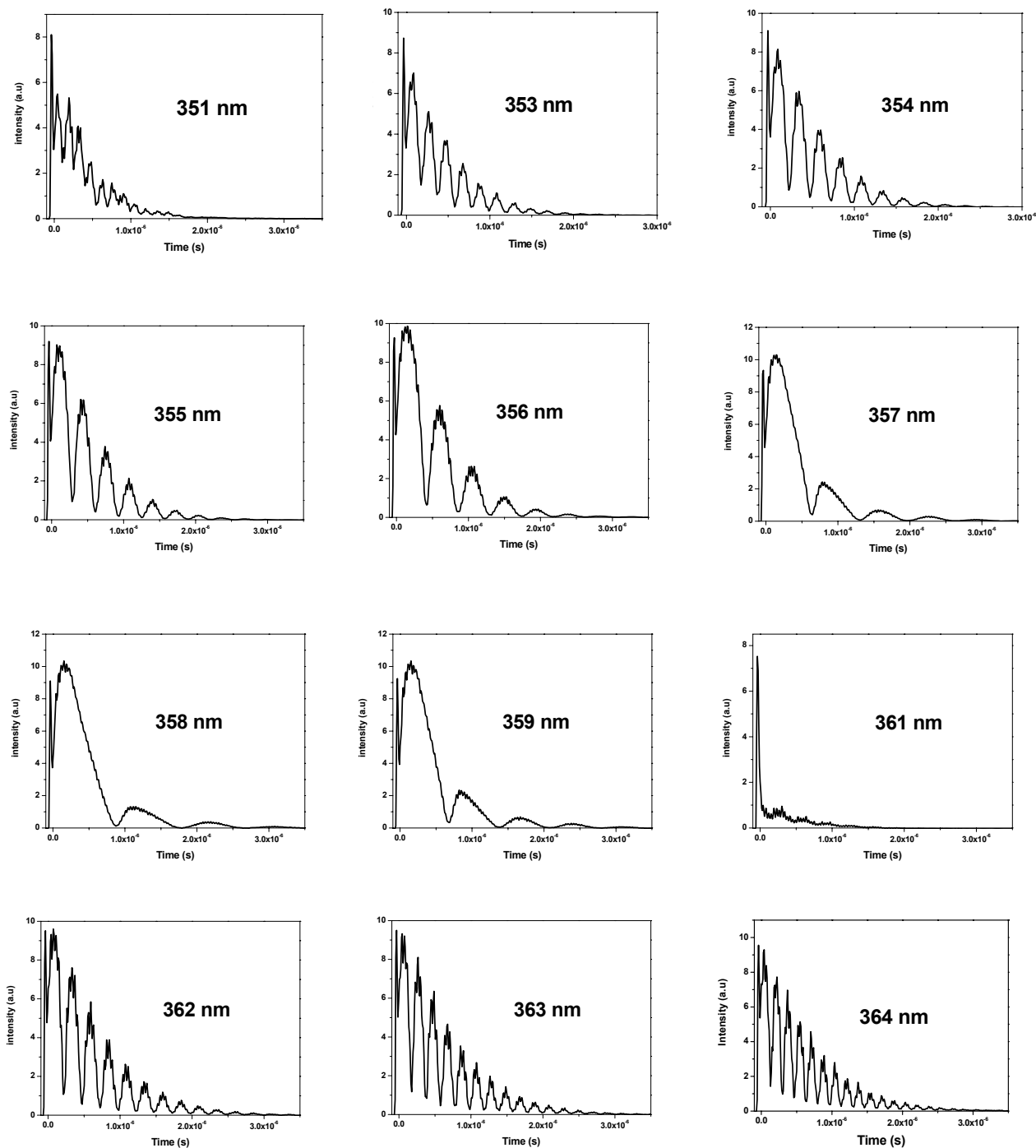
$$I(t) = \frac{I(0)}{4} \left\{ \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) + \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \pm 2 \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_s}\right)\frac{t}{2}\right] \cos\left(\frac{\phi t c}{2L}\right) \right\} \quad (4.9)$$

Όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός, τ_p και τ_s οι χρόνοι απόσβεσης για τις ιδοκαταστάσεις πόλωσης, L το μήκος της κοιλότητας. Όπως φαίνεται από την εξίσωση 4.9 κατά τη διάρκεια την πολλαπλών κυκλικών διαδρομών του εισερχόμενου φωτός, η πόλωση μετασχηματίζεται από γραμμική στις 45° σε γραμμική στις -45° περιοδικά, με περίοδο που σχετίζεται άμεσα με τη φασική καθυστέρηση. Από πρακτικής απόψεως, η ύπαρξη ή όχι φασικής καθυστέρησης, συνδέεται με την ύπαρξη ή όχι κυμάνσεων στα δυο σήματα χρονικής απόσβεσης. Στα σημεία ύπαρξης φάσης τα σήματα παρουσιάζουν την εικόνα του **σχήματος 4.15(β)**, ενώ στην αντίθετη περίπτωση το σήμα δεν παρουσιάζει διακυμάνσεις (βλέπε **σχήμα 4.15(α)**).



Σχήμα 4.15: Σήματα εκθετικής απόσβεσης για (α) μηδενική καθυστέρηση φάσης και για (β) μη μηδενική καθυστέρηση φάσης

Στο **σχήμα 4.16** καταγράφονται κάποια τυπικά αποτελέσματα για διαφορετικές τιμές μήκους κύματος γύρω από τα 355 nm. Για κάθε μήκος κύματος μπορούν να εξαχθούν αποτελέσματα φάσης, με μέτρηση περιόδου ταλάντωσης του κάθε σήματος (μέτρηση χρόνου δυο διαδοχικών κορυφών).



Σχήμα 4.16: Αποτελέσματα εκθετικής απόσβεσης σε διάφορα μήκη κύματος.

Παρατηρώντας τα παραπάνω αποτελέσματα βλέπουμε ότι το null point (σημείο μηδενικής φάσης), δεν βρίσκεται τελικά στα 355 nm. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες. Κύριος παράγοντας είναι η γραμμική διπλοθλαστικότητα που εισάγεται στο πείραμα λόγω σύσφιξης κατόπτρων και παραθύρων. Επιπλέον, ακόμα και μια μικρή απευθυγράμμιση συστήματος που οφείλεται σε μηχανικές δονήσεις από τις αντλίες κενού, επιφέρει αποκλίσεις στα ευαίσθητα πολωτικά στοιχεία του πειράματος και στη θέση των κατόπτρων, με αποτέλεσμα την εισαγωγή φάσης, μετά από πολλαπλές ανακλάσεις. Τέλος, επειδή η πηγή φωτός προέρχεται από σύστημα laser χρωστικών, η ανακριβής τοποθέτηση του τελικού κατόπτρου της κοιλότητας laser, τροποποιεί το μήκος κύματος που εξέρχεται, με αποτέλεσμα η εγγραφόμενη τιμή του μήκους κύματος στο κοντρόλ να απέχει από την πραγματική τιμή κατά τουλάχιστον ± 0.5 nm.

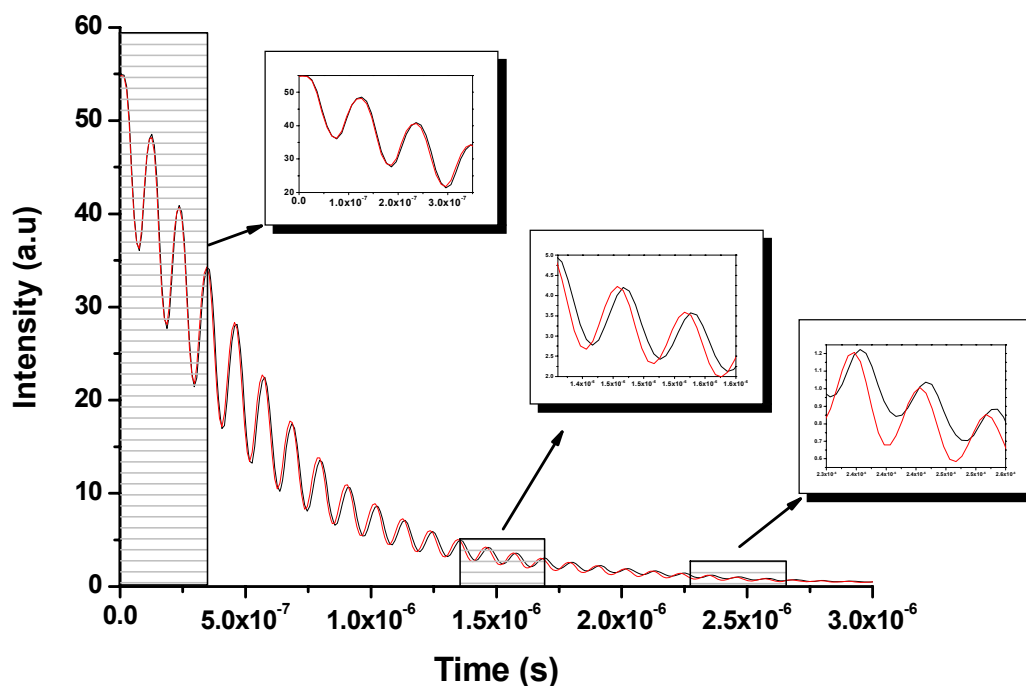
Η αρχική ιδέα μελέτης οπτικής περιστροφής μορίων με τη διάταξη CRDP στηριζόταν αρχικά στη στάσιμη, ή αλλιώς null point προσέγγιση ($\varphi=0$, ή αλλιώς $\omega=0$). Στη περίπτωση αυτή, και κάτω από ιδανικές συνθήκες, το ένα κανάλι στο παλμογράφο (που αναφέρεται στη μια πόλωση) δίνει σήμα εκθετικής εξασθένησης στο οποίο δεν εμφανίζονται κορυφές (βλέπε **σχήμα 4.15 (α)**), ενώ το δεύτερο κανάλι που αναφέρεται στη συμπληρωματική συνιστώσα πόλωσης δεν εμφανίζει καθόλου σήμα. Θεωρητικά, με εισαγωγή του χειρόμορφου αερίου το πρώτο κανάλι πρέπει να παραμένει ανεπηρέαστο, ενώ το δεύτερο κανάλι να εμφανίζει κάποια απόκριση στο σήμα του. Πρακτικά αυτό ήταν αδύνατο. Το σήμα για την s πόλωση είχε πολύ μικρή ένταση συγκριτικά με το σήμα της p πόλωσης. Η προσπάθεια αντιστάθμισης της έντασης, με αύξηση της τάσης του φωτοπολλαπλασιαστή που ανίχνευε την 's'

συνιστώσα, δεν είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα, αφού η κορυφή που εμφανιζόταν στο σήμα και αντιστοιχούσε στα πρώτα περάσματα του φωτός από τη κοιλότητα ήταν αρκετά μεγάλη σε ένταση, ώστε να δημιουργεί κατακόρυφη μετατόπιση ολόκληρου του σήματος, επηρεάζοντας το τελικό αποτέλεσμα.

Το πρόβλημα αυτό οδήγησε σε αλλαγή προσεγγιστικής μεθόδου για τη μελέτη γωνίας περιστροφής. Η ιδέα βρίσκεται στη δημιουργία σημάτων όπου παρουσιάζονται 'διαμορφώσεις' με την εικόνα των διαδοχικών κορυφών. Στη δημιουργία δηλαδή κυμάνσεων στα δυο κανάλια που ανταποκρίνονται στις 'κάθετες' πολώσεις. Οι κυμάνσεις αυτές αποσβένουν εκθετικά και έχουν περίοδο ταλάντωσης πολύ μικρότερο από το χρόνο εκθετικής εξασθένησης του σήματος, αλλά μεγαλύτερο από τη διάρκεια μιας κυκλικής διαδρομής στη κοιλότητα. Η παρουσία χειρόμορφου αερίου στη κοιλότητα επιφέρει μετατόπιση των κυμάνσεων, η οποία είναι πιο εμφανής σε μεγάλους χρόνους, όπως φαίνεται στο **σχήμα 4.17**. Στο σχήμα αυτό παρουσιάζεται το ένα από τα δύο σήματα, αφού το συμπληρωματικό κάθετο σήμα εμφανίζει πανομοιότυπες κυμάνσεις της ίδιας συχνότητας ταλάντωσης, αλλά μετατοπισμένο κατά $\pi/2$ ή αλλιώς σε χρονική κλίμακα κατά $T/4$. Η ευθυγράμμιση της κοιλότητας δεν διαφέρει πολύ από αυτή που ακολουθήθηκε στη πρώτη μέθοδο και εξηγήθηκε σε προηγούμενη ενότητα.

Το φως που εισέρχεται στη κοιλότητα επιλέγεται γραμμικά πολωμένο σε γωνία 45° . Ο αναλυτής βρίσκεται και αυτός στην ίδια γωνία, οπότε ουσιαστικά επιφέρει μόνο αλλαγή στο πλάτος των κορυφών εξαιτίας απορροφήσεων. Ο αναλυτής τοποθετείται αρχικά στις 45° και η εξίσωση των δυο σημάτων επιτυγχάνεται με τον πολωτή και το πλακίδιο καθυστέρησης

φάσης που βρίσκονται στην είσοδο της κοιλότητας. Η εξίσωση των σημάτων γίνεται και σε συνδυασμό με αλλαγές στις τάσεις των PMT's, αφού δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι η μια κάθετη πόλωση υπερέχει σε ένταση της άλλης.



Σχήμα 4.17: Σήματα εκθετικής απόσβεσης. Είναι εμφανής η μετατόπιση κορυφών σε μεγάλους χρόνους εξαιτίας εισαγωγής αερίου.

Σε πολλές περιπτώσεις η παραπάνω διαδικασία ήταν αρκετά επίπονη. Γι' αυτό και σε πολλά πειράματα ακολουθήθηκε εναλλακτική ευθυγράμμιση που επέφερε όμως τα ίδια αποτέλεσμα όσον αφορά την εξερχόμενη πόλωση. Σε αυτή τη διαδικασία η εισερχόμενη δέσμη επιλέγεται να είναι πολωμένη κάθετα στο επίπεδο πρόσπτωσης (πόλωση 's'). Έτσι γίνεται βελτιστοποίηση της κοιλότητας στη πόλωση που είναι πιο ευαίσθητη, από άποψη έντασης, προσπαθώντας να μηδενίσουμε το σήμα στο κανάλι της συμπληρωματικής

πόλωσης. Ο αναλυτής εν συνεχεία τοποθετείται σε γωνία όπου έχουμε την καλύτερη εξίσωση σημάτων στα δυο κανάλια. Σε όλες τις περιπτώσεις ευθυγράμμισης πολωτικών στοιχείων, είναι πολύ σημαντικό να διατηρείται η γεωμετρία των κατόπτρων σταθερή, ώστε οι αλλαγές να υπεισέρχονται μόνο από τα πολωτικά στοιχεία που βρίσκονται έξω από την κοιλότητα. Η επιπλέον βελτιστοποίηση της διάταξης γίνεται με μετακίνηση κατόπτρων στους δυο άξονες. Επειδή στόχος της παρούσας διαδικασίας είναι η δημιουργία κυμάνσεων στα σήματα, η μελέτη οπτικής περιστροφής πραγματοποιείται μακριά από το μήκος κύματος μηδενικής φασικής μετατόπισης. Στα μήκη κύματος όπου η κοιλότητα έχει μηδενική φασική απόκριση, αρκεί να απευθυγραμμίσουμε λίγο τα κάτοπτρα για την απολαβή διαμορφώσεων στα σήματα. Εν τούτοις έχει παρατηρηθεί ότι μεγαλύτερος αριθμός κυμάνσεων επιτυγχάνεται με συνδυασμό μικρής απόκλισης κατόπτρων από την επιθυμητή θέση και μετατόπισης μήκους κύματος.

Δεν πρέπει να παραλείπουμε τις βασικές αρχές που διέπουν το συγκεκριμένο πείραμα. Μεγάλοι χρόνοι απόσβεσης, συμπίπτουν με μεγαλύτερη οπτική διαδρομή της δέσμης, άρα και με μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα. Στη παρούσα φάση, σκοπός ήταν η επίτευξη *κορυφών* σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερους χρόνους, αφού εκεί 'κρύβεται' η πληροφορία της οπτικής περιστροφής.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που αποτυπώνονται στο **σχήμα 4.16**, οι κυμάνσεις στα σήματα απόσβεσης είναι εμφανείς σε πολλά μήκη κύματος. Βάσει όμως των παραπάνω κριτηρίων, το επιθυμητό μήκος κύματος είναι τα 364 nm, όπου οι διαμορφώσεις είναι πιο πυκνές. Η διερεύνηση του επιθυμητού μήκους κύματος διαφέρει από πείραμα σε πείραμα, αφού

αλλάζουν οι πειραματικές συνθήκες (ευθυγράμμιση laser χρωστικών, ευθυγράμμιση κατόπτρων και εξωτερικών στοιχείων πόλωσης). Οπότε η παραπάνω διαδικασία πρέπει να ακολουθείται σε κάθε πείραμα. Άλλωστε οι πειραματικές τιμές της γωνίας περιστροφής δεν διαφέρουν αισθητά μέσα σε φάσμα μηκών κύματος ± 10 nm.

Από κάθε σήμα στο παλμογράφο μπορεί να εξαχθεί η πληροφορία της γωνιακής συχνότητας που χαρακτηρίζει την εκάστοτε ταλάντωση-κύμανση, μέσω κατάλληλης προσαρμογής στην εκθετικά αποσβενυόμενη καμπύλη. Η οπτική περιστροφή του μορίου μπορεί να βρεθεί εύκολα, υπολογίζοντας τη διαφορά γωνιακής συχνότητας των ταλαντώσεων για θάλαμο υπό κενό (ω_0) και για θάλαμο με αέριο (ω). Η προσέγγιση των *διακυμάνσεων* αποδεικνύεται πανάκεια, αφού τυχόν μηχανικοί θόρυβοι του συστήματος δεν επιφέρουν αλλαγές στη μετρήσιμη γωνιακή συχνότητα των ταλαντώσεων του σήματος και κατά συνέπεια στη μετρούμενη οπτική περιστροφή.

4.5 Μαθηματική περιγραφή διάταξης μέσω πινάκων Mueller [25].

Στη μαθηματική προσέγγιση Mueller τα εγκάρσια χαρακτηριστικά της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας καθορίζονται μέσω των διανυσμάτων Stokes που αποτελούνται από τέσσερις συνιστώσες που σχετίζονται με τη ένταση της ακτινοβολίας στις διάφορες συνθήκες πόλωσης. Οι συνιστώσες χαρακτηρίζονται με τα γράμματα I, Q, U, και V. Η πρώτη συνιστώσα δηλώνει την ολική ένταση του πεδίου, ενώ οι υπόλοιπες συνιστώσες αποτελούν καρτεσιανές προβολές ενός τρισδιάστατου διανύσματος το οποίο χαρτογραφεί την κατάσταση πόλωσης του φωτός σε συγκεκριμένες επιφάνειες της σφαίρας Poincare [27]. Η συνιστώσα Q καθορίζει τη διαφορά εντάσεων μεταξύ γραμμικών συνιστωσών πόλωσης κάθετων μεταξύ τους, ενώ η συνιστώσα U καθορίζει τη διαφορά εντάσεων μεταξύ γραμμικά πολωμένων συνιστωσών προσανατολισμένων σε γωνίες 45° και -45° αντίστοιχα. Τέλος η τελευταία συνιστώσα ορίζει τη διαφορά εντάσεων μεταξύ δεξιόστροφου και αριστερόστροφου κυκλικά πολωμένου φωτός. Σύμφωνα με τον Shurcliff [27] τα παραπάνω στοιχεία μπορούν να γραφτούν συναρτήσει πλάτους έντασης ως εξής:

$$I = A_x^2 + A_y^2$$

$$Q = A_x^2 - A_y^2$$

$$U = 2A_x A_y \cos \Delta$$

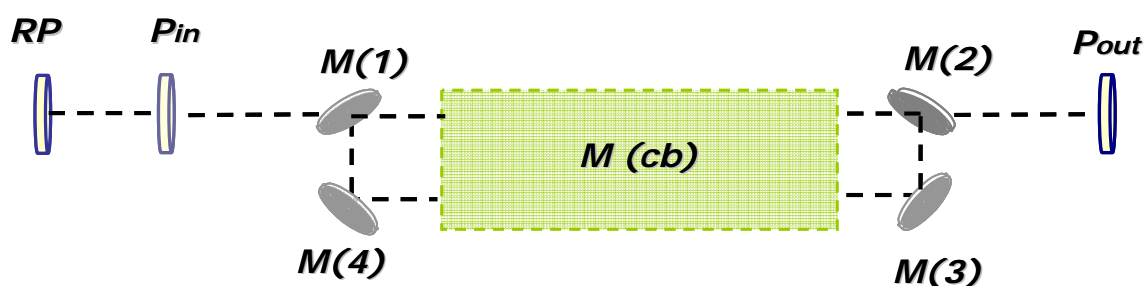
$$V = 2A_x A_y \sin \Delta$$

(4. 10)

Όπου Δ η διαφορά φάσης των γραμμικά πολωμένων συνιστωσών.

Η τελική μορφή της κατάστασης πόλωσης του φωτός που εξέρχεται από τη κοιλότητα, υπολογίζεται υποβάλλοντας το αρχικό διάνυσμα πόλωσης της ακτινοβολίας σε μια ακολουθία μετασχηματισμών, εξαιτίας της διέλευσης της δέσμης από τα οπτικά στοιχεία που συνιστούν τη διάταξη. Οι ιδιότητες πόλωσης, που ενέχει κάθε στοιχείο της διάταξης, ενσωματώνονται στους αντίστοιχους 4×4 Mueller πίνακες. Η διαδικασία μελέτης συμπύπτει με την προσέγγιση που ακολουθείται στους πίνακες ABCD, μόνο που στη παρούσα φάση δεν λαμβάνονται υπόψη αλλαγές στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δέσμης. Είναι δεδομένο άλλωστε ότι τα στοιχεία αστιγματισμού και γενικότερα γεωμετρίας της κοιλότητας δεν συνδέονται με τη πόλωση, που διατηρεί ή όχι μια οπτική κοιλότητα.

Η αρχική σκέψη ανάπτυξης ορθογώνιου πολωσιμέτρου στηριζόταν στη κατάλληλη διαμόρφωση των κατόπτρων ώστε να διατηρείται, χωρίς να καταργείται, η κατάσταση πόλωσης που εισέρχεται σε αυτή, χωρίς να απαιτείται η προσθήκη πολωτικών στοιχείων στο εσωτερικό της, που προκαλούν απώλειες λόγω ανάκλασης και απορρόφησης μειώνοντας έτσι την ευαισθησία του πειράματος. Το κύριο τμήμα της διάταξης που μελετήθηκε σε αυτή την ενότητα φαίνεται στην **σχήμα 4.18**.



Σχήμα 4.18: Οπτική διάταξη

Τα κάτοπτρα της κοιλότητας συμπεριφέρονται σαν πλακίδια καθυστέρησης φάσης δ , τα οποία έχουν τοποθετηθεί σε γωνίες $\theta = \pm 45^\circ$ στο επίπεδο πρόπτωσης φωτός. Στην ανάλυση που ακολουθεί θεωρήσαμε δ το άθροισμα των φάσεων που εισάγονται από κάτοπτρα και παράθυρα. Θεωρώντας, στη γενική περίπτωση, ανακλαστικότητα R ($0 \leq R \leq 1$) παίρνουμε για τους πίνακες Mueller των κατόπτρων:

$$\text{Mirror}(\theta, \delta) = R \times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\theta + \sin^2 2\theta \cos \delta & \cos 2\theta \sin 2\theta (1 - \cos \delta) & -\sin 2\theta \sin \delta \\ 0 & \cos 2\theta \sin 2\theta (1 - \cos \delta) & \sin^2 2\theta + \cos^2 2\theta \cos \delta & \cos 2\theta \sin \delta \\ 0 & \sin 2\theta \sin \delta & -\cos 2\theta \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

Για τα κάτοπτρα-παράθυρα ισχύει λοιπόν ο πίνακας:

$$M = R \times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \delta & 0 & -\sin \delta \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \sin \delta & 0 & \cos \delta \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

Ο πολωτής στην είσοδο της κοιλότητας γράφεται με μορφή πίνακα ως:

$$P = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \cos 2\theta & \cos^2 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & \sin^2 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

Ο πίνακας που εκφράζει τη κοιλότητα συνολικά δίνεται από το γινόμενο των τεσσάρων πινάκων των κατόπτρων και έχουμε:

$$\text{Cavity} = \text{Mirror}(3) \times \text{Mirror}(4) \times \text{Mirror}(2) \times \text{Mirror}(1)$$

$$= \mathbf{R}^4 \times \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

Όπου:

$$M_{11} = 1$$

$$M_{12} = M_{13} = M_{14} = M_{21} = M_{31} = M_{41} = M_{23} = M_{32} = M_{34} = M_{43} = 0$$

$$M_{22} = (\cos^2 \delta - \sin^2 \delta)^2 - 4 \cos^2 \delta \sin^2 \delta$$

$$M_{24} = -4(\cos^2 \delta - \sin^2 \delta) \cos \delta \sin \delta \quad (4.15)$$

$$M_{42} = 4(\cos^2 \delta - \sin^2 \delta) \cos \delta \sin \delta$$

$$M_{44} = (\cos^2 \delta - \sin^2 \delta)^2 - 4 \cos^2 \delta \sin^2 \delta$$

Η έναρξη της διαδρομής όπως φαίνεται και στην εξίσωση 4.14 υπολογίζεται από κάτοπτρο 2. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να λάβουμε υπόψη μας στη μαθηματική ανάλυση την επιπλέον διέλευση του φωτός μέσα από το κάτοπτρο 1, όπου στη περίπτωση αυτή θεωρείται πλακίδιο καθυστέρησης

φάσης δ με $\theta = -45^\circ$. Οπότε το δ αντιστοιχεί στο άθροισμα δυο φάσεων. Ισχύει δηλαδή:

$$Mirror(1) = R \times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \delta & 0 & \sin \delta \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -\sin \delta & 0 & \cos \delta \end{bmatrix} \quad (4. 16)$$

Ο συνολικός μετασχηματισμός που υφίσταται το φως κατά την διέλευση του από τα οπτικά στοιχεία της διάταξης για μια διαδρομή δίνεται από το γινόμενο των πινάκων:

$$M_{total} = Cavity \times Mirror(1) \times P_{in} \times RP \quad (4. 17)$$

Τα στοιχεία P και RP ρυθμίζουν τη κατάσταση πόλωσης του φωτός που εισέρχεται μέσα στη κοιλότητα. Στην ιδανική περίπτωση του κάθετα πολωμένου φωτός το γινόμενο τους αντιστοιχεί στον πίνακα:

$$P \times RP = \frac{1}{2} \times \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4. 18)$$

Έτσι καταλήγουμε ότι η κατάσταση πόλωσης του εξερχόμενου από τη κοιλότητα φως θα χαρακτηρίζεται από έναν πίνακα της μορφής:

$$M_{total} = \frac{R^5}{2} \times \begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & -4\sin^2\delta \cos^3\delta + 4\sin^4\delta \cos\delta - \cos^3\delta + \sin^2\delta \cos\delta + 4\sin^2\delta \cos^3\delta & & & \\ & & 0 & & \\ & & & & \\ & -2\cos^4\delta \sin\delta + 2\sin^3\delta \cos^2\delta + \sin\delta \cos^2\delta - \sin^3\delta - 4\sin^3\delta \cos^2\delta & & & \end{bmatrix}$$

(4. 19)

Για την εξαγωγή του παραπάνω πίνακα υποθέσαμε ότι όλα τα κάτοπτρα εισάγουν την ίδια καθυστέρηση φάσης δ και ότι η πόλωση του εισερχόμενου φωτός είναι τέλεια κάθετη ($'s'$). Από το πίνακα 4.19 παρατηρούμε ότι στην ιδανική περίπτωση που τα κάτοπτρα δεν εισάγουν φάση κατά την ανάκλαση, ο πίνακας παίρνει την μορφή:

$$M_{total} = \frac{R^5}{2} \times \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ που αντιστοιχεί σε κατακόρυφο γραμμικά πολωμένο φως}$$

με ένταση $\frac{R^5}{2}$. Αυτό σημαίνει ότι το εξαγόμενο φως διατηρεί την πόλωση του με μείωση όμως στο πλάτος της έντασης. Στη συνθήκη που μελετήθηκε η ανακλαστικότητα συμπίπτει με αυτή της $'s'$ πόλωσης και κυμαίνεται βάσει πειραματικών μετρήσεων στη τιμή 0.996. Εάν θεωρήσουμε ότι κάθε κάτοπτρο συμβάλει σε καθυστέρηση φάσης ίση με 2° , το αποτέλεσμα παίρνει τη μορφή του πίνακα:

$$M_{total} = \frac{R^5}{2} \times \begin{bmatrix} 1 \\ -0.996 \\ 0 \\ -0.035 \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

Με αντιστοιχία των τιμών του πίνακα 4.20 και των εξισώσεων 4.10, παρατηρούμε ότι η συνολική φάση που προσθέτει η κοιλότητα, σε μια διαδρομή φωτός, με δ κατόπτρων 2° είναι $\Delta=23^\circ$.

Όλες οι παραπάνω εξισώσεις που είδαμε αναφέρονται στο θεωρητικό σχεδιασμό πολωσιμέτρου χωρίς την επίδραση του χειρόμορφου αερίου. Για τη μελέτη των φαινομένων που εισάγονται με παρεμβολή αερίου στο θάλαμο, πρέπει να συμπεριληφθούν κάποιες εξισώσεις που αναφέρονται στην κυκλική διπλοθλαστικότητα του μορίου. Εφόσον το παραπάνω φαινόμενο προκαλεί περιστροφή του γραμμικά πολωμένου φωτός, η επίδραση του μπορεί να περιγραφεί με ένα χωρικό μετασχηματισμό στο επίπεδο x-y (θεωρώντας ως άξονα διάδοσης τον z). Το αέριο εισάγεται σε θάλαμο που έχει μήκος μικρότερο από την απόσταση των κατόπτρων και ίση με 1.4 m. Ο πίνακας που προσδιορίζει το μετασχηματισμό πόλωσης λόγω κυκλικής διπλοθλαστικότητας αερίου δίνεται ως:

$$M_{cb}(\phi, l) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\phi l & -\sin 2\phi l & 0 \\ 0 & \sin 2\phi l & \cos 2\phi l & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.21)$$

Όπου l το μήκος του θαλάμου και ϕ η γωνία στροφής ή αλλιώς η διαφορά που εισάγεται στη δεξιόστροφη και αριστερόστροφη συνιστώσα φωτός από το αέριο.

Με εισαγωγή αερίου ο πίνακας που δίνει το μετασχηματισμό της πόλωσης του φωτός στη κοιλότητα θα δίνεται από γινόμενο των πινάκων:

$$CavityCB = Mirror(3) \times M_{cb} \times Mirror(4) \times Mirror(1) \times M_{cb} \times Mirror(2)$$

(4. 22)

Με πράξεις καταλήγουμε σε ένα 4×4 πίνακα με τα παρακάτω στοιχεία, όπου ο παράγοντας 2ϕ έχει αντικατασταθεί με το 3ϕ :

$$M' = R^4 \times \begin{bmatrix} M'_{11} & M'_{12} & M'_{13} & M'_{14} \\ M'_{21} & M'_{22} & M'_{23} & M'_{24} \\ M'_{31} & M'_{32} & M'_{33} & M'_{34} \\ M'_{41} & M'_{42} & M'_{43} & M'_{44} \end{bmatrix}$$

Με:

$$M'_{11} = 1$$

$$M'_{12} = M'_{13} = M'_{14} = M'_{21} = M'_{31} = M'_{41} = 0$$

$$M'_{22} = -\cos^3 \delta \cos^2 3\phi + \sin^2 \delta \cos \delta \cos^2 3\phi - 2 \sin^2 \delta \cos \delta \cos 3\phi + \sin^2 3\phi \cos^2 \delta$$

$$M'_{23} = -\sin 3\phi \cos 3\phi \cos^3 \delta + \sin^2 \delta \sin 3\phi \cos 3\phi \cos \delta - 2 \sin 3\phi \cos \delta \sin \delta - \sin 3\phi \cos \delta \cos 3\phi$$

$$M'_{24} = -\cos^2 3\phi \cos^4 \delta + \sin^2 \delta \cos^2 3\phi \cos^2 \delta - 2 \sin^2 \delta \cos^2 \delta \cos 3\phi + \sin^2 3\phi \cos \delta \sin \delta - 2 \cos^3 \delta \sin \delta \cos 3\phi + \sin \delta \cos^3 \delta - \sin^3 \delta \cos \delta$$

$$M'_{32} = (\cos^2 \delta - \sin^2 \delta) \sin 3\phi \cos 3\phi \cos \delta + \cos 3\phi \sin 3\phi \cos \delta$$

$$M'_{33} = -\sin^2 3\phi \cos^2 \delta + \sin^3 3\phi \sin^2 3\phi \sin^2 \delta + \cos^2 3\phi$$

$$M'_{34} = -\sin 3\phi \cos 3\phi \cos^3 \delta + \sin^2 \delta \cos \delta \sin 3\phi \cos 3\phi - \sin 3\phi \cos 3\phi \sin \delta - 2 \sin \delta \cos^2 \delta \sin 3\phi$$

$$M'_{42} = -2 \sin \delta \cos \delta \sin 3\phi \cos 3\phi \cos \delta + \sin^2 3\phi \sin \delta \cos \delta$$

$$M'_{43} = 2 \sin^2 3\phi \sin \delta \cos \delta + \cos 3\phi \sin 3\phi \sin \delta$$

$$M'_{44} = 2 \sin \delta \cos^2 \delta \sin 3\phi \cos 3\phi - \sin^2 3\phi \sin^2 \delta - 2 \sin^2 \delta \cos^2 \delta \cos 3\phi + \cos^4 \delta - \sin^2 \delta \cos^2 \delta$$

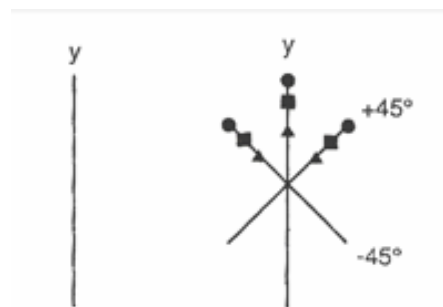
Ο συνολικός μετασχηματισμός της πόλωσης του φωτός μετά τη διέλευση του από τα εξωτερικά πολωτικά στοιχεία και τη κοιλότητα με το αέριο δίνεται από το γινόμενο:

$M'_{\text{τελικό}} = \text{CavityCB} \times \text{Mcb} \times \text{Mirror}(1) \times P_{in} \times RP$ και έχουμε τον πίνακα:

$$M_{\text{total}} = \frac{R^5}{2} \times \begin{bmatrix} 1 \\ \cos 3\phi \cos \delta [-\cos^3 \delta \cos^2 3\phi + \sin^2 \delta \cos \delta \cos^2 3\phi - 2 \sin^2 \delta \cos \delta \cos 3\phi + \sin^2 3\phi \cos^2 \delta] \\ [(\cos^2 \delta - \sin^2 \delta) \sin 3\phi \cos 3\phi \cos \delta + \cos 3\phi \sin 3\phi \cos \delta] \cos 3\phi \cos \delta \\ -[-2 \sin \delta \cos \delta \sin 3\phi \cos 3\phi \cos \delta + \sin^2 3\phi \sin \delta \cos \delta] \cos 3\phi \cos \delta \end{bmatrix}$$

(4. 23)

Συνεχίζοντας τη θεωρητική προσέγγιση του πειράματος, και σαν τελικό βήμα, αρκεί να προσθέσουμε τον πίνακα του αναλυτή για την εξαγωγή των τελικών εντάσεων που καταγράφονται στα δυο κανάλια του παλμογράφου. Στη πειραματική διαδικασία ο αναλυτής βρίσκεται σε γωνία 45° , ώστε να 'διασπάσει' τη y συνιστώσα πόλωσης σε άθροισμα δυο συνιστωσών που βρίσκονται σε γωνίες $\pm 45^\circ$, όπως φαίνεται στο **σχήμα 4.19**. Οπότε η εικόνα που βλέπουμε στον παλμογράφο αντιστοιχεί σε δυο καταστάσεις πόλωσης που μεταφράζονται με τους πίνακες 4.24 και 4.25, αν υψώσουμε όλα τα στοιχεία στη N -οστή δύναμη που αντιστοιχεί στα N περάσματα της δέσμης μέσα από τη κοιλότητα. Οι εντάσεις στα δυο κανάλια ισοδυναμούν με τα στοιχεία M_{11} των πινάκων. :



Σχήμα 4.19: Συνιστώσα πόλωσης y

$$M_{total_{45^\circ}} = \frac{R^{5N}}{4} \times \begin{bmatrix} 1 + [(\cos^2 \delta - \sin^2 \delta) \sin 3\phi \cos 3\phi \cos \delta + \cos 3\phi \sin 3\phi \cos \delta] \cos 3\phi \cos \delta & 0 \\ 0 & 1 + [(\cos^2 \delta - \sin^2 \delta) \sin 3\phi \cos 3\phi \cos \delta + \cos 3\phi \sin 3\phi \cos \delta] \cos 3\phi \cos \delta \end{bmatrix}^N \quad (4.24)$$

$$M_{total_{(-45^\circ)}} = \frac{R^{5N}}{4} \times \begin{bmatrix} 1 - [(\cos^2 \delta - \sin^2 \delta) \sin 3\phi \cos 3\phi \cos \delta + \cos 3\phi \sin 3\phi \cos \delta] \cos 3\phi \cos \delta & 0 \\ 0 & [(\cos^2 \delta - \sin^2 \delta) \sin 3\phi \cos 3\phi \cos \delta + \cos 3\phi \sin 3\phi \cos \delta] \cos 3\phi \cos \delta - 1 \end{bmatrix}^N \quad (4.25)$$

Στις εξισώσεις– πίνακες που εξήχθησαν δεν είναι ευθέως αναγνωρίσιμη η ύπαρξη της χρονικής εξάρτησης των σημάτων. Στα CRD πειράματα όμως, η ποσοτικοποίηση των εκθετικά αποσβενυόμενων σημάτων μέσω χρονικής προσέγγισης είναι καθοριστική και αναγκαία. Αρκεί να υπενθυμίσουμε ότι ο χαρακτηριστικός χρόνος ζωής σε μια κοιλότητα κυκλικής

απόσβεσης δίνεται από το τύπο $\tau = \frac{L}{c|\ln R|}$ (όπου L η απόσταση των

κατόπτρων), ενώ η περίοδος μιας κυκλικής διαδρομής δίνεται από τη

μαθηματική έκφραση: $t_{rt} = \frac{2L}{c}$. Με συνδυασμό των δυο παραπάνω

εξισώσεων καταλήγουμε σε μια έκφραση της ανακλαστικότητας των κατόπτρων συναρτήσει των δυο χαρακτηριστικών χρόνων, που είναι της

μορφής: $R = \exp\left[-\left(\frac{L}{c}\right)\tau\right] = \exp\left(-\frac{t_{rt}}{2\tau}\right)$. Κατά συνέπεια ο παράγοντας R^{5N}

που εμφανίζεται στους τελικούς πίνακες συμπεριλαμβάνει την προσδοκούμενη χρονική συμπεριφορά της διάταξης του πολωσιμέτρου αφού:

$$R^{5N} = \exp\left(-\frac{5Nt_{rt}}{2\tau}\right).$$

Τα σήματα RD, όπως έχει προαναφερθεί, παρουσιάζουν χρονικές κυμάνσεις που προέρχονται από τη σταδιακή περιστροφή των κάθετων συνιστωσών του πολωμένου φωτός. Η ύπαρξη χειρόμορφου αερίου μέσα στη κοιλότητα, οδηγεί σε μετατόπιση των κυμάνσεων που μεταφράζεται σε μετατόπιση συχνότητας σε σχέση με την αρχική συχνότητα ταλαντώσεων, που παρουσιάζει η κοιλότητα και δίνεται από την εξίσωση:

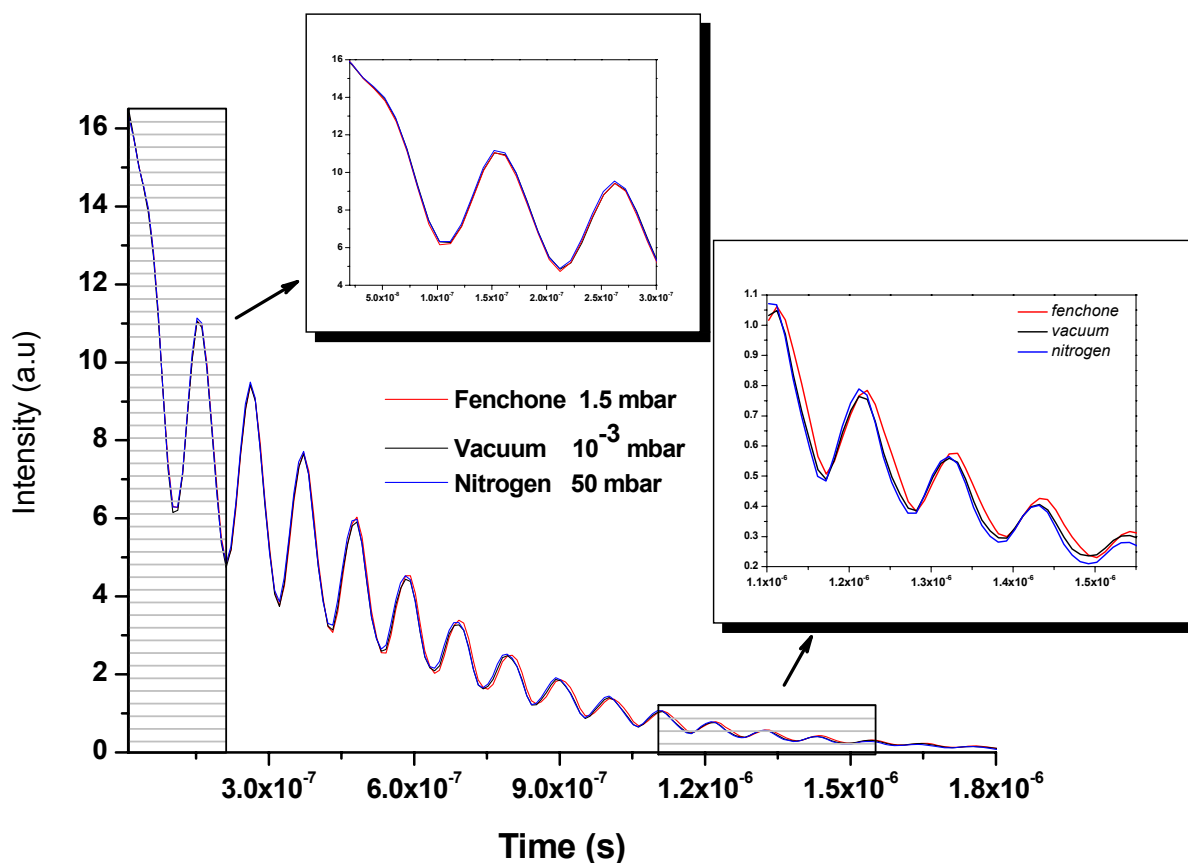
$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = [\alpha + \varphi(l)] \frac{c}{L} - \alpha \frac{c}{L} = \varphi \cdot l \cdot \frac{c}{L} \quad (4.26)$$

όπου L είναι το μήκος της οπτικής κοιλότητας, l το μήκος του θαλάμου στο οποίο βρίσκεται το υπό μελέτη αέριο, α η γωνία στροφής πόλωσης που εισάγεται από την κοιλότητα και φ η γωνία στροφής της πόλωσης εξαιτίας εισαγωγής του αερίου στη κοιλότητα. Οι γωνίες στροφής μετρώνται σε rad/m. Όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση 4.26, η διαφορά της γωνιακής συχνότητας μεταξύ κυμάτων θαλάμου με αέριο (ω) και θαλάμου χωρίς αέριο (ω_0) παρέχει έναν άμεσο τρόπο μέτρησης κυκλικής διπλοθλαστικότητας του αερίου δείγματος. Οι όποιες απορροφήσεις εμφανίζονται στη πειραματική διαδικασία από τα διάφορα οπτικά στοιχεία της διάταξης, μεταφράζονται στο σήμα ως μειώσεις στα ύψη των κυμάτων και όχι στη γωνιακή συχνότητα.

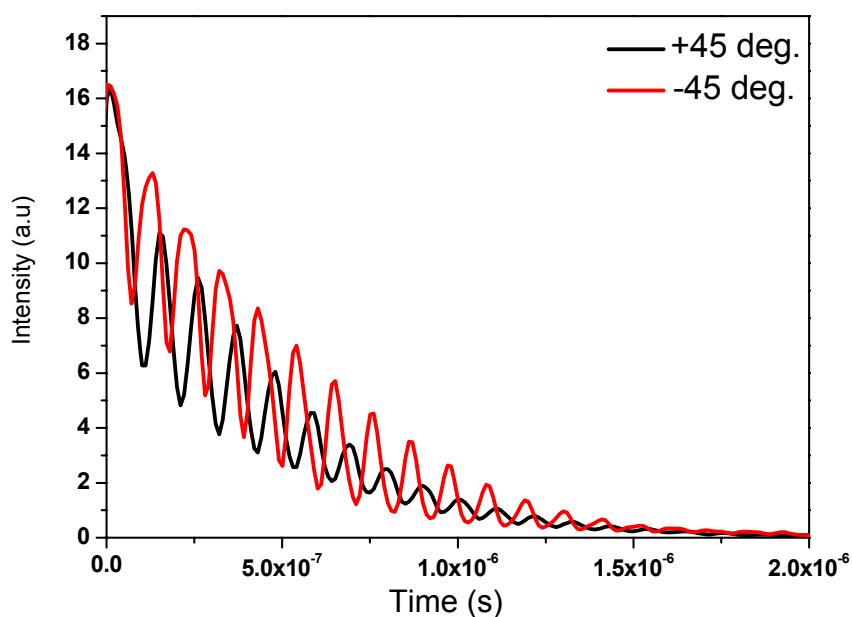
4.6 Παράθεση αποτελεσμάτων στα μόρια: (-)-Fenchone και (R) -(+)- Limonene και συζήτηση

Πριν τη διαδικασία εξαγωγής σημάτων στα οποία στηρίζεται η μελέτη ειδικής στροφικής ικανότητας, γινόταν εισαγωγή αζώτου στο θάλαμο για τον έλεγχο σωστής διεκπεραίωσης μετρήσεων. Η ένδειξη μετατόπισης σημάτων, με ύπαρξη μη χειρόμορφου μορίου στο θάλαμο, θα ήταν φυσικά μια ισχυρότατη επισήμανση λανθασμένης αντιμετώπισης της πειραματικής διαδικασίας. Με την εισαγωγή στο θάλαμο αέριου αζώτου σε αρκετά μεγάλες πιέσεις, μπορούσαμε εύκολα να διαπιστώσουμε τόσο, για το αν υπήρχε μετατόπιση παραθύρων (απόρροια του οποίου θα ήταν η εξαγωγή μη γραμμικών-μεταβαλλόμενων αποτελεσμάτων), όσο και για το αν υπήρχε ψευδής ένδειξη οπτικής περιστροφής. Η απόλυτη ταύτιση των σημάτων απόσβεσης σε θάλαμο υπό κενό και σε θάλαμο με άζωτο, καταδεικνυε τις κατάλληλες πειραματικές συνθήκες για τη περαιτέρω μελέτη του φαινομένου οπτικής δραστηριότητας. Στο **σχήμα 4.20** παρουσιάζεται το σήμα εκθετικής απόσβεσης για τρεις καταστάσεις πίεσης στο θάλαμο. Στο διάγραμμα αυτό, είναι εμφανής η ομοιότητα των σημάτων αζώτου - κενού, καθώς και η διαφοροποίηση που επέρχεται στο σήμα (σε μεγάλους χρόνους) με εισαγωγή χειρόμορφου μορίου στο θάλαμο. Στο **σχήμα 4.21** παρουσιάζονται τα σήματα απόσβεσης του μορίου Fenchone που εισήχθη στη κοιλότητα σε συνθήκες τάσης ατμών, όπως καταγράφηκαν στα δυο κανάλια του παλμογράφου. Είναι εμφανής η συμπληρωματικότητα των δυο σημάτων. Η διαφορά φάσης τους είναι 90° με αποτέλεσμα οι κορυφές των σημάτων να παρουσιάζουν χρονική διαφορά T/4.

Σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητο να υπενθυμιστεί ότι στο θάλαμο εισέρχεται γραμμικά πολωμένο φως κάθετο στο επίπεδο διάδοσης, το οποίο με χρήση πρίσματος αναλύεται σε δυο συνιστώσες κάθετες μεταξύ τους, οι οποίες καταγράφονται στα δυο κανάλια με την ονομασία +45 deg., και -45 deg.



Σχήμα 4.20: Σήματα εκθετικής απόσβεσης για αέριο άζωτο, αέριο fenchone και για θάλαμο υπό κενό



**Σχήμα 4.21: Συμπληρωματικά σήματα απόσβεσης
fenchone σε τάση ατμών**

Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 4.3**) παρουσιάζονται οι συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος.

Μήκος κύματος διεξαγωγής πειραμάτων	365nm
Ενέργεια στην έξοδο του laser χρωστικών	0.8 mJoule
Γωνία πολωτή εισόδου	180°
Γωνία ανιχνευτή	45°
Γωνία πρίσματος Wollaston	47°
Αριθμός παλμών ανά μέτρηση	300
Συχνότητα παλμών	10 Hz
Τάση φωτο-πολλαπλασιαστών	≈ 350 Volt

Πίνακας 4.3: Πειραματικές συνθήκες

Στο **σχήμα 4.22** παρουσιάζονται τα σήματα απόσβεσης για θάλαμο υπό κενό, για θάλαμο παρουσία fenchone και τέλος για θάλαμο υπό καθεστώς πίεσης αζώτου. Η ανάλυση των σημάτων στηρίχθηκε στη μετατροπή της εμπειρικής μη-γραμμικής ανάπτυξης ελαχίστων τετραγώνων, των χρονικά αναλυόμενων σημάτων έντασης, σε μια συναρτησιακή λειτουργική φόρμα που προτείνεται μέσα από την θεωρητική προσομοίωση πολωσιμέτρου, όπως παρουσιάζεται στη δημοσίευση [19]. Συγκεντρώνοντας όλους τους παράγοντες εξασθένησης του σήματος στην ενεργό τιμή χρονικής απόκρισης της κοιλότητας τ , καταλήγουμε σε μια κατάλληλη παραμετρική έκφραση για το κάθετο διαμορφωμένο σήμα της μορφής:

$$I = P_1 \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{P_2} \right)^{P_6} \right] \cdot [\sin^2 (P_3 \cdot t + P_4) + P_5 \cdot t + P_7] \quad (4.27)$$

Όπου η κάθε παράμετρος συμβολίζει:

P_1 → ολικό πλάτος του σήματος,

P_2 → χρόνος εκθετικής απόσβεσης (τ)

P_3 → καθορίζει τη τιμή της γωνιακής συχνότητας

P_4 → γενική μετατόπιση φάσης

P_5 , → χρονο-εξαρτώμενη παράμετρος ομαλοποίησης σήματος

P_6 → παράμετρος καθορισμού της ποιότητας εκθετικής μορφής σήματος

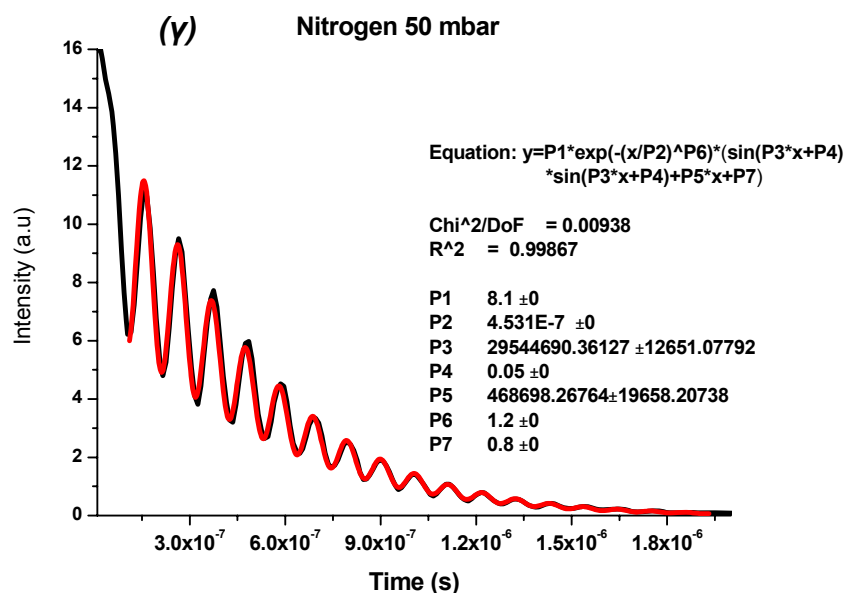
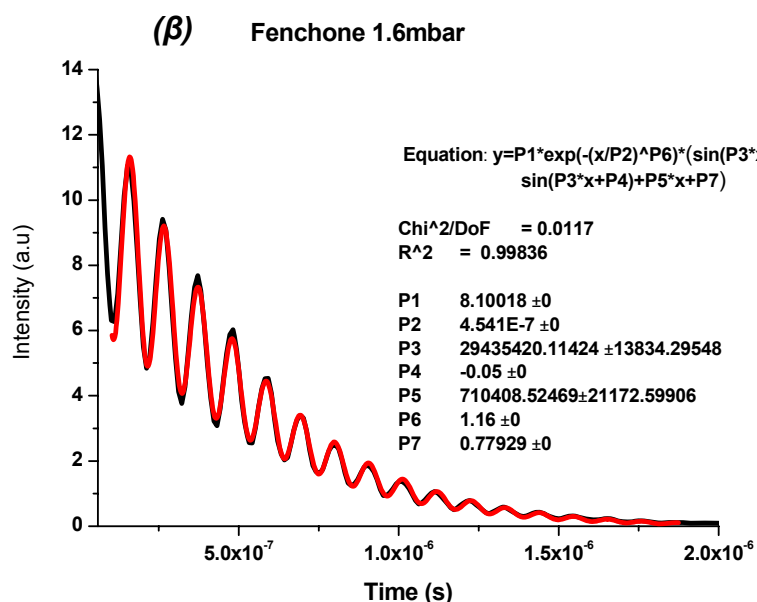
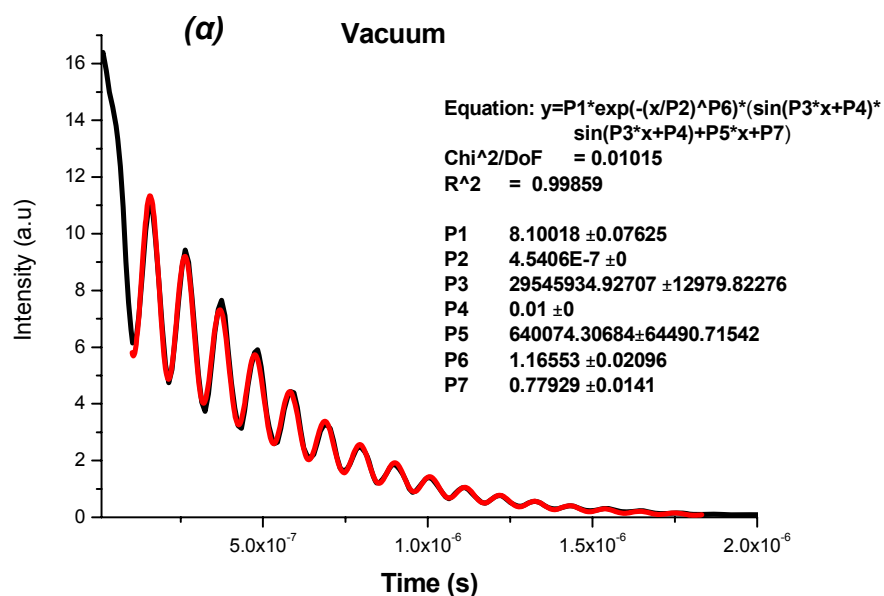
P_7 → εκφράζει γενικές ατέλειες συστήματος, και ρυθμίζει το ύψος διαμορφώσεων των σημάτων.

Αντίστοιχα διαγράμματα, εξάγονται για κάθε τιμή πίεσης του fenchone μέχρι το ανώτερο σημείο που αντιστοιχεί στη τάση ατμών του. Στο **σχήμα 4.23** παρουσιάζονται οι τιμές της γωνιακής συχνότητας ω (παράγοντας P_3) για τιμές πίεσης fenchone μέχρι τη τιμή που αντιστοιχεί στη τάση ατμών του. Από το διάγραμμα αυτό παρατηρείται μια πτώση στις τιμές της γωνιακής συχνότητας με αύξηση της πίεσης και άρα της πυκνότητας πληθυσμού του fenchone, σε σχέση με τη τιμή του ω που αντιστοιχεί σε θάλαμο υπό χαμηλή πίεση (πειραματικό κενό).

Από τις τιμές της γωνιακής συχνότητας μπορούμε άμεσα να εξάγουμε την επαγόμενη, από κυκλική διπλοθλαστικότητα γωνία στροφής του μορίου λύνοντας την εξίσωση **4.26**, ως προς ϕ . Έτσι λοιπόν καταλήγουμε στην εξίσωση:

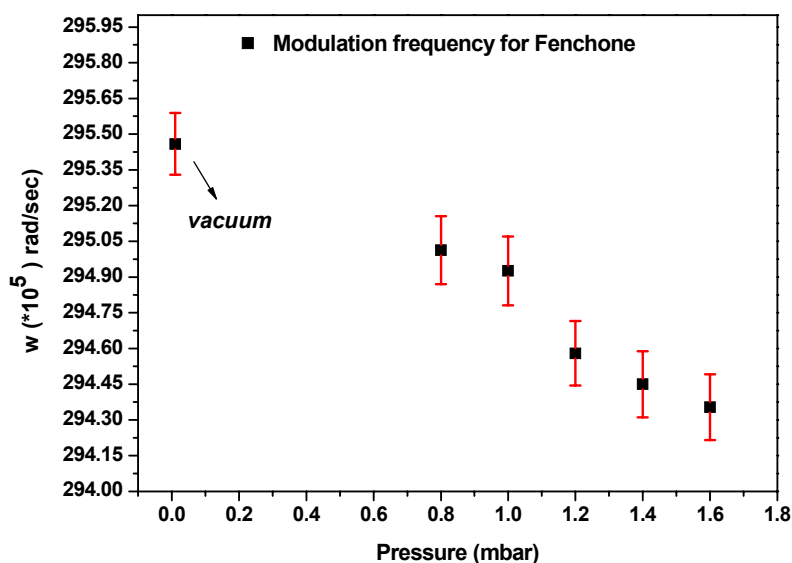
$$\phi = \Delta\omega \cdot \Delta t = \frac{\Delta\omega}{c \left(\frac{l}{L} \right)} \quad (4.28)$$

Όπου $\Delta\omega$ η διαφορά των συχνοτήτων ταλάντωσης που παρατηρούνται σε θάλαμο υπό κενό, και σε θάλαμο με χειρόμορφο αέριο. Ο παρανομαστής αντιστοιχεί, για το συγκεκριμένο θάλαμο, στη τιμή $2.55 \cdot 10^{-8}$. Η τιμές της οπτικής περιστροφής, συναρτήσει της πίεσης για το αέριο fenchone φαίνονται στο **σχήμα 4.24**.

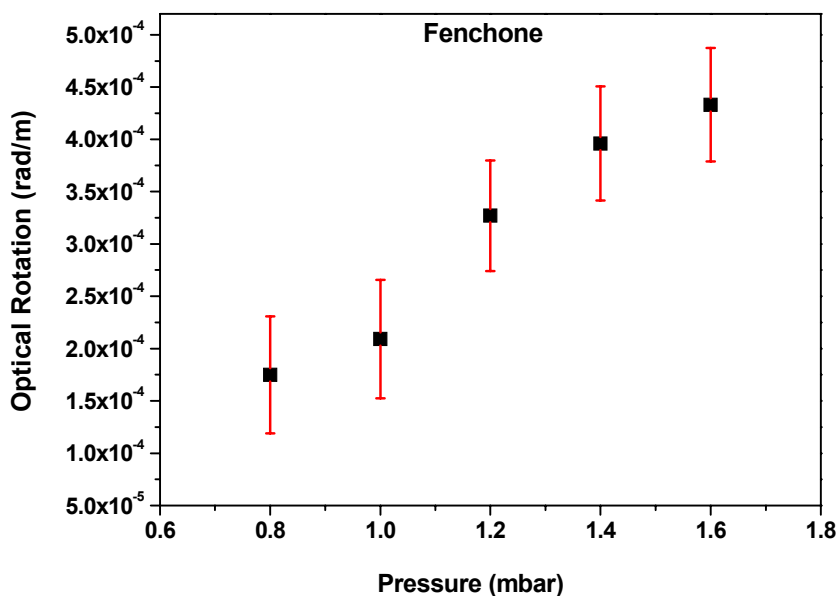


Σχήμα 4.22:

Σήματα εκθετικής απόσβεσης για (α) θάλαμο υπό κενό, (β) θάλαμο με αέριο fenchone σε τάση ατμών και (γ) θάλαμο με αέριο άζωτο σε μεγάλη πίεση. Στα διαγράμματα καταγράφονται επίσης και οι τιμές προσαρμογής των σημάτων καθώς και το αποτέλεσμα αυτών (διαγράμματα με κόκκινο χρώμα)



Σχήμα 4.23: Γωνιακή συχνότητα ταλάντωσης συναρτήσει πίεσης για το fenchone. Η αρχική τιμή αντιπροσωπεύει συνθήκες πίεσης 10^{-3} mbar (πειραματικό κενό)



Σχήμα 4.24: Διάγραμμα οπτικής περιστροφής fenchone συναρτήσει πίεσης. Οι τιμές ανά πίεση προκύπτουν από την εξίσωση 4.28.

Γνωρίζοντας την τιμή της οπτικής περιστροφής φ , και την πυκνότητα πληθυσμού των μορίων μπορούμε άμεσα να εξάγουμε τη τιμή της αντίστοιχης ειδικής στροφικής ικανότητας για δεδομένο μήκος κύματος με μονάδα

μέτρησης $\frac{\text{deg}}{\text{dm} \cdot \left(\frac{\text{gr}}{\text{ml}}\right)}$ και συμβολισμό $[a]_{\lambda}^T$. Συγκεκριμένα βρίσκουμε

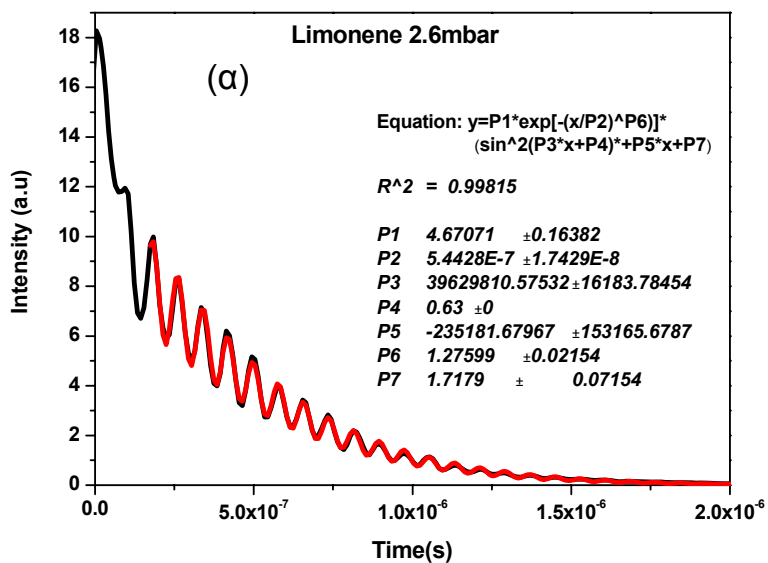
$$[a]_{\lambda}^T = \frac{\varphi}{\rho} \quad (4.29)$$

όπου ρ η πυκνότητα του δείγματος, η οποία μπορεί να εξαχθεί από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων:

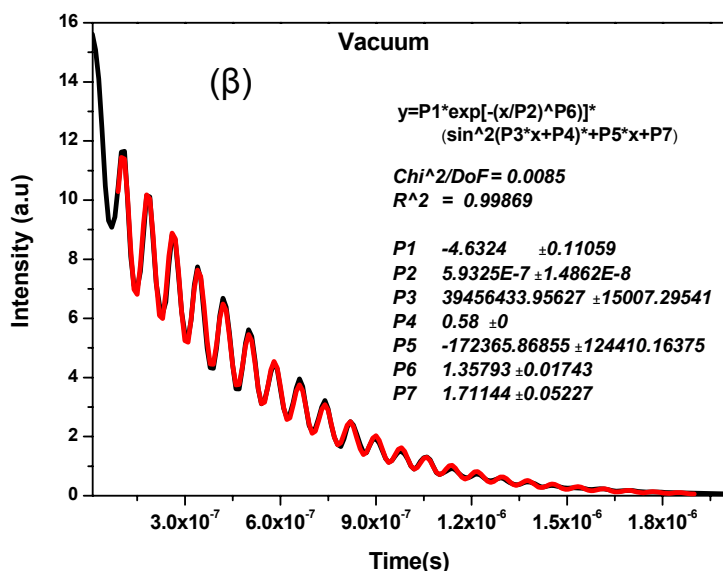
$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{m}{M_r} \frac{RT}{V} \Rightarrow \rho = \frac{PM_r}{RT} \quad (4.30)$$

Αντικαθιστώντας λοιπόν στις εξισώσεις 4.29 και 4.30 τις αντίστοιχες τιμές της οπτικής περιστροφής (σε deg/dm) και της πυκνότητας του μορίου (σε gr/mL) εξάγουμε την τιμή της ειδικής περιστροφής του **fenchone** που είναι **$[a] = 178 \pm 25 \text{ deg/dm} \cdot \text{gr/ml}$** .

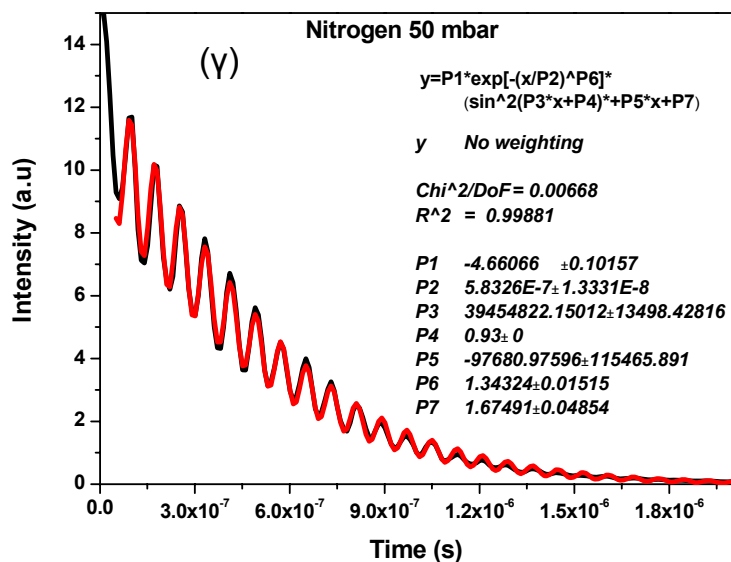
Η ίδια πειραματική διαδικασία ακολουθείται και για το μόριο Limonene. Στη περίπτωση αυτή, λόγω του μικρότερου μοριακού βάρους του μορίου, η τάση ατμών είναι μεγαλύτερη και ίση με 2.6 mbar. Στο **σχήμα 4.25** παραθέτονται τρία χαρακτηριστικά διαγράμματα εκθετικής απόσβεσης με καταγραφή των τιμών προσαρμογής, ενώ στα **σχήματα 4.26- 4.27** εμφανίζονται η γραμμική εξάρτηση της γωνιακής συχνότητας των σημάτων, και η γωνία στροφής συναρτήσει της πίεσης αντίστοιχα.

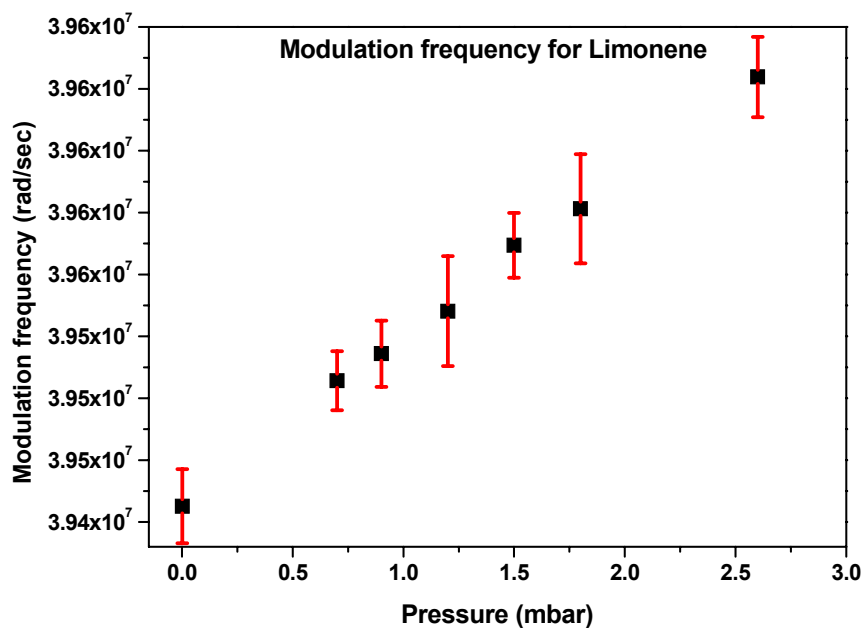


Σχήμα 4.25

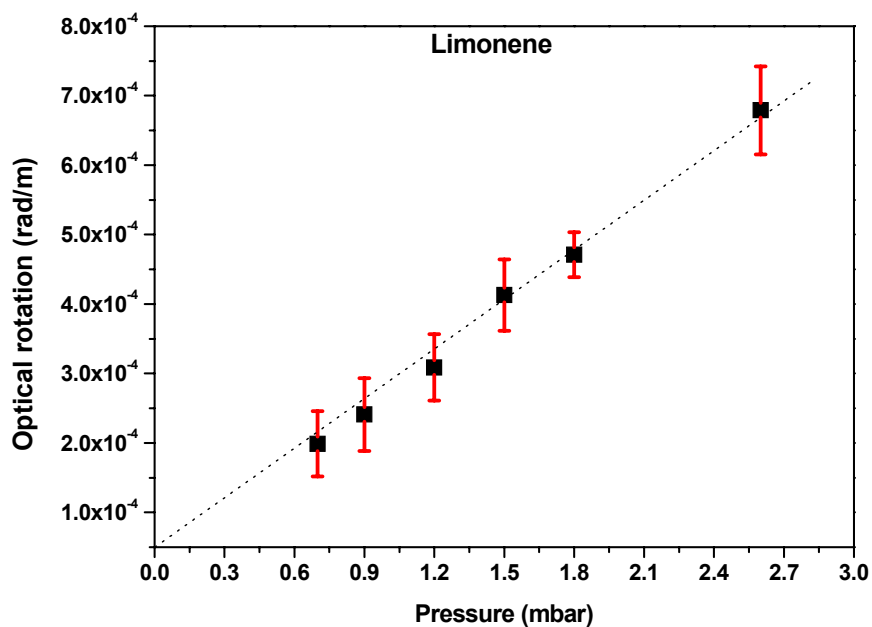


Σήματα εκθετικής απόσβεσης για (α)θάλαμο με αέριο limonene σε τάση ατμών (β)θάλαμο υπό κενό, και (γ)θάλαμο με αέριο άζωτο σε μεγάλη πίεση. Στα διαγράμματα καταγράφονται επίσης και οι τιμές προσαρμογής των σημάτων καθώς και το αποτέλεσμα αυτών (διαγράμματα με κόκκινο χρώμα)





Σχήμα 4.26: Γωνιακή συχνότητα ταλάντωσης συναρτήσει πίεσης για το *limonene*. Η αρχική τιμή αντιπροσωπεύει συνθήκες πίεσης 10^{-3} mbar (πειραματικό κενό)



Σχήμα 4.27: Διάγραμμα οπτικής περιστροφής *Limone* συναρτήσει πίεσης

Αντικαθιστώντας στις εξισώσεις 4.29 και 4.30 τις αντίστοιχες τιμές της οπτικής περιστροφής (σε deg/dm) και της πυκνότητας του μορίου (σε gr/mL) εξάγουμε την τιμή της ειδικής περιστροφής του **Limonene** που είναι $[\alpha] = 291 \pm 9.45 \text{ deg/dm} \cdot \text{gr/ml}$.

Στα **σχήματα 4.23 και 4.26** παρουσιάζονται οι τιμές γωνιακής στροφής των μορίων σε συνάρτηση με τη πίεση. Είναι εμφανής, και στα δυο διαγράμματα, η γραμμική αύξηση του φ συναρτήσει της πυκνότητας πληθυσμού των χειρόμορφων μορίων. Γραμμική προσαρμογή και στα δυο διαγράμματα δίνει για θάλαμο, απουσία μορίου, την αναμενόμενη τιμή $\varphi=0$ για τα 365 nm. Αυτή η ανάλυση επιβεβαιώνει περίτρανα τη μονωμένη φύση των μορίων που ευθύνονται για τη μετρούμενη οπτική δραστηριότητα.

Στον **πίνακα 4.4** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα οπτικής δραστηριότητας των μορίων limonene και fenchone όπως βρέθηκαν στη παρούσα εργασία, καθώς και οι τιμές που έχουν εξαχθεί από άλλες μελέτες, τόσο σε αέρια, όσο και στην υγρή κατάσταση.

Παρατηρούμε από μία πρώτη σύγκριση ότι οι τιμές οπτικής δραστηριότητας στη αέρια κατάσταση δεν διαφέρουν. Αυτό που πρέπει να τονιστεί, είναι ο τρόπος εξαγωγής πρόσημου στροφής στη παρούσα πειραματική διάταξη. Αν και στα μόρια που μελετήθηκαν η φορά στροφής ήταν ήδη γνωστή, είναι αναγκαίο να εξάγουμε ένα εμπειρικό τρόπο ανάγνωσης της φορά, ώστε η διάταξη να βρίσκει φυσικά εφαρμογή και σε άγνωστα βιολογικά μόρια. Αν λοιπόν προσέξουμε περισσότερο τα διαγράμματα γωνιακών συχνοτήτων για τα δύο μόρια, θα παρατηρήσουμε ότι ενώ στο fenchone η γωνιακή συχνότητα μειώνεται με αύξηση της πίεσης, στο limonene η γωνιακή συχνότητα αυξάνεται. Οι αυξομειώσεις αυτές μπορούν να

συσχετιστούν και με τη φορά στροφής του φωτός από το μόριο, λαμβάνοντας ως σημείο αναφοράς τη μελέτη που έχει πραγματοποιηθεί από τους Muller et, al [19], καθώς και τη στροφή που έχει οριστεί από θεωρητικές προσεγγίσεις. Αν παρατηρήσουμε λοιπόν τις τιμές, το limonene έχει θετική περιστροφή που στη πειραματική μας διάταξη μπορεί να ερμηνευτεί ως αύξηση της γωνιακής συχνότητας. Αντίθετα το fenchone στρέφεται αντίθετα και έχει αρνητική τιμή ειδικής στροφής. Στη διάταξη μας αυτό μεταφράζεται ως μείωση γωνιακής συχνότητας, με αύξηση της πυκνότητας πληθυσμού. Ως ανακεφαλαίωση λοιπόν, μπορούμε να πούμε ότι στη διάταξη που αναπτύχθηκε στη παρούσα εργασία, μπορεί να εξαχθεί και ποιοτικά η γωνία στροφής του εκάστοτε μορίου. Έτσι, αν η εισαγωγή χειρόμορφου μορίου στο θάλαμο, δημιουργεί αύξηση της περιόδου ταλάντωσης, το μόριο στρέφει το επίπεδο ταλάντωσης του γραμμικά πολωμένου φωτός αριστερόστροφα, ενώ στην αντίθετη περίπτωση στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός δεξιόστροφα.

<i>Χειρόμορφα Μόρια</i>	<i>Specific rotation (deg/dm*gr/ml)</i>		
	CRDP Παρούσα εργασία $[a]_{365nm}^{25^\circ C}$	<i>Muller T, et. Al</i> $[a]_{355nm}^{25^\circ C}$	Cyclohexane Solution phase $[a]_{355nm}^{25^\circ C}$
(R)-(-)-Fenchone	178±25 (purity ≥96%)	-180,3±9.3 (purity ≥98%)	-157.8
(R)-(+)- Limonene	291 ± 9.45 (purity ≥99%)	304.2±11.1 (purity ≥97%)	416.9

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα οπτικής δραστηριότητας μορίων. Στο πίνακα παρουσιάζεται επίσης η εναντιομερική καθαρότητα των υπό μελέτη δειγμάτων.

Στον **πίνακα 4.4** καταγράφονται επίσης οι τιμές οπτικής στροφικής ικανότητας που εξήχθησαν μέσω κοινών πολωσιμέτρων, όπου τα χειρόμορφα μόρια βρίσκονται σε διαλύματα κυκλοεξανίου. Όσον αφορά το μόριο fenchone οι τιμές στη στροφική ισχύ δεν διαφέρουν πολύ, ενώ στο limonene η τιμή ειδικής στροφής είναι ~ 37% υψηλότερη στην υγρή κατάσταση, αντικατοπτρίζοντας με αυτό τον τρόπο τις ουσιαστικές διαφορές που εισάγονται στις μετρήσεις, με εισαγωγή του μορίου σε διαλύματα, εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων διαλύτη-διαλυμένης ουσίας. Η ελεύθερη περιστροφή της ομάδας του ισοπροπενυλίου στο μόριο του limonene, έχει σαν αποτέλεσμα

την ύπαρξη πληθώρας ενεργειακών ελαχίστων, στη θεμελιώδη κατάσταση όπου η καθεμιά δίνει ανεξάρτητη απόκριση σε μετρήσεις οπτικών περιστροφών. Κατά συνέπεια, οι επαγόμενες από το διαλύτη τροποποιήσεις του δυναμικού στρέψης της ομάδας του ισοπροπενυλίου, και κατά συνέπεια των διαμορφώσεων των δομών του μορίου, καθώς και η ανακατανομή των σχετικών θερμικών πληθυσμών, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την παρατηρούμενη οπτική δραστηριότητα του μορίου. Είναι τελικά σημαντικό να πραγματοποιηθούν *ab initio* μετρήσεις των ενεργειών ισορροπίας και οπτικών περιστροφών που επιδεικνύουν οι ανεξάρτητες διαμορφώσεις του μορίου *limonene*, για την διαλεύκανση της φύσης των φαινομένων διάλυσης. Στα μόρια που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία, οι διαφορές στην οπτική στροφή για τις δύο καταστάσεις (υγρή-αέρια), περιορίζονται μόνο στο μέτρο και όχι στη γωνία στροφής. Υπάρχουν μόρια, όπως για παράδειγμα, το οξειδίο του προπυλενίου, το οποίο ενώ παρουσιάζει αρνητική στροφή όταν είναι διαλυμένο σε κυκλοεξάνιο, παρουσιάζει θετική στροφή στη αέρια κατάσταση. Αυτό είναι ενδεικτικό των αλλαγών στην οπτική στροφή που πραγματοποιούνται εξαιτίας διάλυσης μορίων, και της σπουδαιότητας διεξαγωγής πειραμάτων μεμονωμένων τελικά μορίων.

Οι τιμές γωνιακής συχνότητας που εξάγονται από τα διαγράμματα εκθετικής απόσβεσης σε θάλαμο υπό πειραματικό κενό, δίνουν μια εικόνα της συνολικής καθυστέρησης φάσης που εισάγεται στο πείραμα από τα στοιχεία που συνιστούν την κοιλότητα. Στη θεωρητική προσέγγιση που πραγματοποιήθηκε στην ενότητα 4.5 του κεφαλαίου, είδαμε ότι τα παράθυρα σε συνδυασμό με τα κάτοπτρα εισάγουν φάση, λόγω γραμμικής διπλοθλαστικότητας. Ενώ λοιπόν, δεν μπορούμε να γνωρίζουμε τη

καθυστέρηση φάσης που εισάγει ανεξάρτητα το κάθε στοιχείο, μπορούμε μέσω ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων να γνωρίζουμε το συνολικό αποτέλεσμα τους. Στηριζόμενοι στις πειραματικές τιμές της γωνιακής συχνότητας για θάλαμο υπό κενό, παρατηρούμε ότι στις συνθήκες μέτρησης οπτικής δραστηριότητας του fenchone, η φάση που εισήγαγε η κοιλότητα σε μια διαδρομή φωτός ($t = 1,1 \cdot 10^{-8}$ sec), ήταν ίση με $18,63^\circ$. Στις συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα μέτρησης οπτικής δραστηριότητας του limonene, η φάση που εισήχθη ήταν ίση με $24,8^\circ$. Η διαφορά φάσης στις δυο συνθήκες πειράματος, οφείλεται φυσικά στη διαφορετική ευθυγράμμιση της κοιλότητας. Η διαφορά εντούτοις δεν είναι μεγάλη, και σε συνδυασμό με την ανάλυση που έχει προηγηθεί, μπορούμε να στηρίξουμε την άποψη ότι το κάθε στοιχείο εισάγει καθυστέρηση φάσης της τάξης των $\sim 2^\circ$.

4.7 Συμπεράσματα-Συζήτηση

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάστηκαν λεπτομερώς τα στάδια ανάπτυξης και εφαρμογής μια νέας πειραματικής διάταξης, για την εξέταση οπτικής δραστικότητας βιομορίων στην αέρια κατάσταση. Σκοπός της παρούσας εργασίας, ήταν η ανάπτυξη ενός πολωσιμέτρου απόσβεσης οπτικής κοιλότητας, που θα μελετά με μεγάλη ευαισθησία την ειδική στροφική ικανότητα μορίων απουσία διαλύτη, καθώς και η διερεύνηση της δυνατότητας των κυκλικών κοιλοτήτων να παρέχουν αποτελέσματα πολωτικού χαρακτήρα.

Το πολωσίμετρο που αναπτύχθηκε αποτελείται από τέσσερα κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας τα οποία τοποθετούνται σε γωνία 45° ως προς το επίπεδο πρόσπτωσης του φωτός. Τα πειράματα απέδειξαν, ότι η οπτική κυκλική κοιλότητα, διατηρεί το προσανατολισμό του επιπέδου ταλάντωσης του ηλεκτρικού πεδίου πολωμένου φωτός, ενώ ταυτόχρονα δεν παρουσιάζει το μειονέκτημα των γραμμικών κοιλοτήτων, να αναιρεί δηλαδή φαινόμενα στροφής επιπέδου πόλωσης, εξαιτίας διπλοθλαστικότητας, λόγω συμμετρίας.

Με τη διάταξη αυτή, μετρήσαμε την ειδική στροφική ικανότητα $[a]_\lambda^T$ των μορίων fenchone και limonene σε θερμοκρασίες δωματίου, και στο μήκος κύματος των 365nm το οποίο απέχει πολύ από γνωστές ηλεκτρονιακές διεγέρσεις, λόγω απορρόφησης. Οι τιμές που εξήχθησαν βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες στα συγκεκριμένα μόρια, τόσο ποσοτικά (μέτρο στροφής), όσο και ποιοτικά (γωνία στροφής). Η ικανότητα της συγκεκριμένης κυκλικής κοιλότητας, να διακρίνει τη στροφή πόλωσης που επάγεται από κυκλική διπλοθλαστικότητα, έχει ευαισθησία στην αλλαγή

γωνίας, της τάξης των $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ rad/cm}$. Πρέπει να τονίσουμε ότι η ευαισθησία ορίζεται και από τη ποιότητα κατασκευής των οπτικών στοιχείων της διάταξης (κάτοπτρα –παράθυρα). Στα μήκη κύματος κοντά στο υπεριώδες, τα οπτικά εμφανίζουν φαινόμενα σκέδασης και ανάκλασης, που είναι κατά 16 φορές μεγαλύτερα από αυτά που παρουσιάζουν τα οπτικά που κατασκευάζονται στο υπέρυθρο. Οπότε σε αυτά τα μήκη κύματος, οι απώλειες λόγω σκέδασης μειώνουν αισθητά τη διακριτική ικανότητα της διάταξης.

Το παρόν πολωσίμετρο υπέδειξε φαινόμενα εγγενούς χειρομορφίας, που το χρίζουν ικανό να δίνει με μεγάλη ακρίβεια και σε μικρό χρόνο αποτελέσματα οπτικών περιστροφών. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με εισαγωγή στη κυκλική κοιλότητα δυο δεσμών φωτός, που θα διαδίδονται προς αντίθετες κατευθύνσεις (δεξιόστροφη και αριστερόστροφη κίνηση), επιτρέποντας την άμεση εξαγωγή της γωνίας στροφής. Η τροποποίηση αυτή, επιτρέπει ενίσχυση της ευαισθησίας κατά τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους και επιταχύνει τη διαδικασία των πειραμάτων.

Η ικανότητα της μεθόδου να ανιχνεύει και να αναλύει πολύ μικρές ποσότητες χειρόμορων υλικών, ανοίγει το δρόμο για πληθώρα εφαρμογών. Το χαρακτηριστικό αυτό, δημιουργεί τη δυνατότητα ελέγχου οπτικής περιστροφής ακόμα και ασταθών μορίων, όπως είναι το limonene που εξετάσαμε. Πρέπει να αναφέρουμε, ότι πληθώρα εργασιών αναφέρονται στο μονοτερπένιο αυτό, εξαιτίας του ρόλου που παίζει στη δημιουργία ‘φυσικής’ ατμοσφαιρικής ρύπανσης [26,27] και της αμυντικής συμπεριφοράς που επιδεικνύει σε χορτοφάγα θηλαστικά [28] και έντομα [29].

Η διακριτική ικανότητα της διάταξης μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά με τοποθέτηση των κατόπτρων που ορίζουν την οπτική κοιλότητα, σε θάλαμο

κενού. Τα κάτοπτρα στη παρούσα διάταξη βρίσκονται εκτεθειμένα στο περιβάλλον του εργαστηρίου, όπου οι μεταβολές θερμοκρασίας, η υγρασία και οι ανεπιθύμητες ουσίες που επικάθονται στην επιφάνειά τους, επηρεάζουν αισθητά την απόδοσή τους. Ένας τρόπος να επιτευχθεί αυτό, είναι η κατασκευή πρόσθετων κυλινδρικών θαλάμων, που θα ενσωματώνονται μεν στη κύρια κοιλότητα που εισάγεται το αέριο, αλλά δεν θα έρχονται σε επαφή με αυτό. Η επαφή του αερίου με τα κάτοπτρα, δημιουργεί επιστρώσεις που αλλοιώνουν τη μελέτη οπτικής περιστροφής, αν και ανοίγουν νέους ορίζοντες σε μετρήσεις ελλειψομετρίας σε μικρούς χρόνους, όπως αναλύουμε στο επόμενο κεφάλαιο. Οι πρόσθετοι θάλαμοι θα πρέπει να σχεδιαστούν έτσι, ώστε τα κάτοπτρα να έχουν τουλάχιστον δυο βαθμούς ελευθερίας στη κίνησή τους.

Με κατάλληλες τροποποιήσεις στη παρούσα διάταξη, μπορούν επίσης να επιτευχθούν μετρήσεις χρονικά εξαρτώμενου κυκλικού διχρωϊσμού, σε διαλύματα μακρομορίων βιολογικής και φαρμακευτικής σημασίας. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει εφικτή η μελέτη, σε πραγματικούς χρόνους, της διαδικασίας αναδίπλωσης των πρωτεϊνών, προσδιορίζοντας έτσι τρισδιάστατες δομές. Τα σήματα κυκλικού διχρωϊσμού (CD) είναι συνήθως πολύ μικρά, με αποτέλεσμα να απαιτούνται μεγάλοι πειραματικοί χρόνοι για την εξαγωγή αποτελεσμάτων. Μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής μπορεί να γίνει ενίσχυση του σήματος CD, και να μετρηθεί το σήμα σε χρόνο μs, που είναι και ο χρόνος ζωής των φωτονίων στη κοιλότητα. Οι μετρήσεις αυτές μπορούν να επιτευχθούν με τοποθέτηση κατάλληλου κελιού (όπου θα βρίσκεται το βιομόριο σε υγρή κατάσταση) μέσα στη κοιλότητα, με

επιστρώσεις που θα επιτρέπουν μεγάλο ποσοστό φωτός να διέρχεται από αυτό.

Μια επιπλέον εφαρμογή της διάταξης, είναι η μέτρηση των μαγνητικών ιδιοτήτων μαγνητικών clusters στην αέρια κατάσταση. Οι μαγνητικές αυτές συστάδες αποτελούν τις μικρότερες μαγνητικές μονάδες, και υπόσχονται πολλά σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, αποτελώντας τη βάση για τη δημιουργία μικρών μαγνητικών περιοχών, για την αποθήκευση μεγάλης πυκνότητας πληροφοριών. Με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε στο παρόν κεφάλαιο, μπορούν να στηριχτούν μετρήσεις μαγνητικών ροπών των συστοιχιών, εισάγοντας μαγνητικό πεδίο στη κοιλότητα και ερευνώντας τον προσανατολισμό των δεσμών τους, μέσω αλληλεπίδρασης με πολωμένο φως.

-
- [1] Gaffield, W. *Stud. Nat. Prod. Chem.* 1990, 7, 3. Crossley, R. *Tetrahedron* 1992, 48, 8155. Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of Organic Compounds*; Wiley: New York, 1994. Bentley, R. *Perspect. Biol. Med.* 1995, 38, 188. Trigg'le, D. J. *Drug Discovery Today* 1997, 2, 138. Bonner, W. A. *EXS* 1998, 85.. 159. Mislow, K. *Top. Stereochem.* 1999, 22,1.
- [2] Sijyer, L. *Biochemistry*. W. H. Freeman: New York, 1995
- [3] Sneath, G. *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*; Heyden: London, 1967. Nakanishi, K.; Berova, N.; Woody, R. *Circular Dichroism: Principles and Applications*; VCH: New York, 1994. Fasman, G. D. *Circular Dichroism and the Conformational Analysis of Biomolecules*; Plenum Press: New York, 1996. Rodger, A.; Norden, B. *Circular Dichroism and Linear Dichroism*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1997.
- [4] Hehre, W. J.; Radon, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.
- [5] Kondru, R. K.; Chen, C. H.-T.; Curran, D. P.; Beratan, D. N.; Wipf, P. *Tetrahedron* 1999, 10, 4143. Kondru, R. K.; Wipf, P.; Beratan, D. N. *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 6603.
- [6] Cheeseman, J. R.; Frisch, M. J.; Devlin, F. J.; Stephens, P. J. *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 1039.
- [7] Biot, J.-B. *Mem. Acad. Sci.* 1817, 2, 114.
- [8] Aslanyan, V. M.; Minasyan, D. M. *Proceedings of Tepl. Dvizhenie Mol. Mezhmolekulyarnoe Vzaimodeistvie Zhidk. Rastvorakh, Mater. Mezh-vuz.*

Nauch. Konf., 2nd, USSR, 1966. Vuks, M. F., Ed.; Gos. Univ.: Samajjdand, USSR, 1969.

[9] Mukhedkar, A. J. J. Chem. Phys. 1960, 35, 2133. Coulombeau, C-NRassjit, A. Bull. Soc. Chim. Fr. 1966,12,3752. Voisin, D.; Gastambide, B. BullSoc. Chim. Fr. 1971, 7, 2643. Soczewinski, E.; Markowski, W. Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska, Sect. D 1973, 28, 9. Wozniak, S.; Linder, B. Chem. Phys. 1981, 63,377. Vul'fson, S. G.; Nikolaev, V. F. Zh. Obshch. Khim. 1983, 53, 1153. Gottarelli, G.; Osipov, M. A.; Spada, G. P. J. Phys. Chem. 1991, 95, 3879. Sanda, F.; Nakamura, M.; Endo, T. Chem. Lett. 1997,2, 175. Langeveld-Voss, B. M. W.; Christiaans, M.P.T Janssen,R.A.J.; Meijer,E.W.Macromolecules 1998. 31. 6702

[10]Reichardt, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry;VCH:Weinheim,Germany,1988

[11]Kumata, Y.; Furukawa, J.; Fueno, T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1970, 43, 3920.

[12] Keiderling, T. A. Appl. Spectrosc. Rev. 1981, 17, 189. Nafie, L. A. Adv. Infrared Raman Spectrosc. 1984, 1], 49. Polavarapu, P. L. Vib. Spectrosc'Struct. 1984,13, 103. Stephens, P. I Lowe, M. A. Annu. Rev. Phys. Chem. 1985, 36, 213. Keiderling, T. A. Nature 1986, 322, 851. Freedman, T. B.; Nafie, L. A. Top. Stereochem. 1987, 17, 113.

[13]Nafie, L. A. Annu. Rev. Phys. Chem. 1997, 48, 357.

[14]Barron, L. D. Ace. Chem. Res. 1980, 13, 90. Barron, L. D. Vib. Spectrosc. Struct. 1989, 17B, 343. Barron, L. D.; Hecht, L. Biomolecular Spectroscopy;

Wiley: Chichester, U.K., 1993; Part B, Vol. 21. Barron, L. D.; Hecht, L.; Bell, A. F. Appl. Spectrosc. 1996, 50, 619.

[15] Polavarapu, P. L.; Michalska, D. F. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 6190.

Cianciosi, S. J.; Spencer, K. M.; Freedman, T. B.; Nafie, L. A.; Baldwin, J. E.

J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1913. Freedman, T. B.; Spencer, K. M.;

McCarthy, C; Cianciosi, S. J.; Baldwin, J. E.; Nafie, L. A.; Moore, J. A.;

Schwab, J. M. Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 1989, 1145, 111. Freedman, T.

B.; Spencer, K. M.; Ragunathan, R; Nafie, L. A. Can. J. Chem. 1991, 69,

1619.

[16] Engeln, R.; Berden, G.; van den Berg, E.; Meijer, G. J. Chem. Phys. 1997,

107, 4458.

[17] Sakurai, J. J. Modern Quantum Mechanics; Addison-Wesley: Reading,

MA, 1994.

[18] Poirson, J.; Vallet, M.; Bretenaker, F.; Le Floch, A.; Thepot, J.-Y. Anal.

Chem. 1998, 70, 4636.

[19] Muller, T.; Wiberg, K. B.; Vaccaro, P. H.; Cheeseman, J. R.; Frisch, M. J. J.

Opt. Soc. Am. B 2002, 19, 125

[20] Kenneth K. Li., Appl. Opt., 21, 5, 1982

[21] Haim Abitan., Torben Skettrup., J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 7, 7-20, 2005

[22] Skettrup T et., al., Appl. Opt, 39, 24, 2000

[23] M. Born and E. Wolf, Principles of Optics, 3rd ed., Pergamon, New York,

1965, Chap.1, p.40

[24] Jacob D., Appl. Opt., 33, 15, 1994

-
- [25]Kliger D., Lewis J.W., Polarized Light in Optics and spectroscopy, Academic Press, Inc.
- [26]Fuentes, J. D.; Wang, D.; Neumann, H. H.; Gillespie, T. J.; Den Hartog, G.; Dann, T. F. J. Atmos. Chem. 1996, 25, 67.
- [27]Corchnoy, S. B.; Arey, J.; Atkinson, R. Atmos. Environ. Part B 1992, 26, 339. Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change; Wiley: New York, 1998.
- [28]Duncan, A. J.; Hartley, S. E.; Iason, G. R. Can. J. Zool. 1994, 72, 1715.
- [29]Cates, R. G.; Redak, R. A. Natural Resistance of Plants to Pests: Roles of Allelochemicals; ACS Symp. Ser. 296; American Chemical Society: Washington, DC, 1986; p 106. Ross, D. W.; Birgersson, G.; Espelie, K. E.; Berisford, C. W. Can. J. Bot. 1995, 73, 21.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Μετρήσεις ελλειψομετρίας σε χρόνους της κλίμακας μs.

Η ελλειψομετρία αποτελεί μια αποτελεσματική τεχνική μελέτης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων λεπτών επιστρώσεων, με εφαρμογές σε επιστημονικά πεδία, που ποικίλουν από τη μικροηλεκτρονική μέχρι τη μοριακή βιολογία. Η μελέτη μεταβολής της κατάστασης πόλωσης του φωτός, λόγω ανάκλασης από επιφάνειες, διασαφηνίζει με απλό τρόπο βασικές φυσικές παραμέτρους των επιστρώσεων. Έτσι μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για τη μορφολογία, το πάχος, τη κρυσταλλική δομή, τη χημική σύνθεση και την ηλεκτρική αγωγιμότητα των επιφανειών. Συγκεκριμένα το πάχος των υμενίων μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, και κυμαίνεται από μερικά angstrom μέχρι μερικά μικρόμετρα. Παρόλο που η τεχνική είναι ακριβής, οι μετρήσεις ελλειψομετρίας πραγματοποιούνται σε χρονικές κλίμακες της τάξης των ms- s, περιορίζοντας τη μέθοδο σε μετρήσεις αργών διαδικασιών ή διαδικασιών ισορροπίας, ενώ σε γρήγορες μεταβολές η έρευνα εντοπίζεται μόνο στην αρχική και τελική κατάσταση. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται μια νέα τεχνική ελλειψομετρίας, που στηρίζεται σε αρχές απόσβεσης οπτικής κοιλότητας, και δίνει τη δυνατότητα μετρήσεων με κλίμακα χρόνου της τάξης των μs.

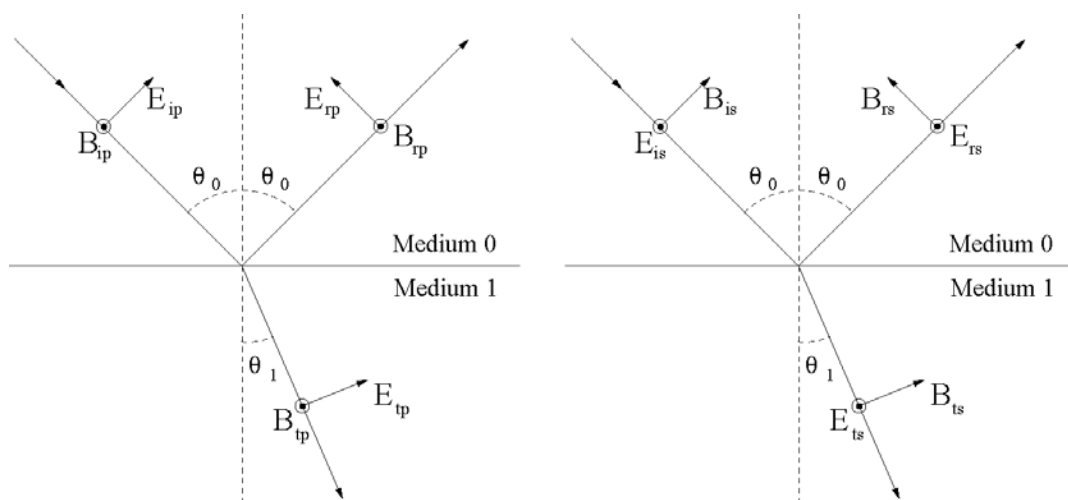
5.1 Εισαγωγή

Στη τεχνική ελλειψομετρίας [1,2,3], διερευνάται το πηλίκο πλατών των συντελεστών ανάκλασης για τις δύο καταστάσεις πόλωσης φωτός ($\tan\psi$), καθώς και η διαφορά φάσης αυτών (Δ) μετά από αλληλεπίδραση του φωτός με το υπό εξέταση υλικό. Από αυτούς τους συντελεστές μπορούμε να εξάγουμε τον ολικό δείκτη διάθλασης του υλικού. Πραγματοποιώντας μετρήσεις σε ένα εύρος μηκών κύματος [4], ή γωνιών [5], ερευνούμε με απόλυτο τρόπο ακόμα και σύνθετες επιφάνειες. Συγκεκριμένα, μετρήσεις σε υποστρώματα με επικάλυψη πολλαπλών υμενίων, οι οπτικές σταθερές τόσο των λεπτών επιφανειών, όσο και του υποστρώματος μπορούν να προσδιοριστούν με ακρίβεια και με μη καταστρεπτικό για το δείγμα τρόπο. Όμως για το καθολικό καθορισμό των ιδιοτήτων των δειγμάτων είναι αναγκαίο να πραγματοποιηθούν μετρήσεις ελλειψομετρίας μεγαλύτερης ακρίβειας, και να αναπτυχθούν διατάξεις που θα επιτρέψουν τις μετρήσεις σε μικρότερους χρόνους.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλύσουμε τον τρόπο διεξαγωγής πειραμάτων ελλειψομετρίας, μετρώντας το πάχος λεπτού υμενίου fenchone σε κλίμακα χρόνου ns, στηριζόμενοι σε αρχές πολωσιμέτρου απόσβεσης οπτικής κοιλότητας.

5.2 Στοιχεία θεωρίας

Στη τεχνική ελλειψομετρίας αναλύονται τα σχετικά πλάτη και οι φάσεις των συντελεστών ανάκλασης των δυο κάθετα πολωμένων συνιστωσών φωτός. Στο **σχήμα 5.1** παρουσιάζονται τα δυο ηλεκτρομαγνητικά πεδία πριν και μετά την ανάκλαση σε δι-επιφάνεια για τις συνιστώσες s και p πολωμένου φωτός



Σχήμα 5.1: Ανάκλαση σε δι-επιφάνεια για τις συνιστώσες s,p

Οι γωνίες πρόσπτωσης και ανάκλασης προσδιορίζονται από το νόμο του Snell:

$$N_o \sin \theta_o = N_1 \sin \theta_1 \quad (5.1)$$

Όπου N ο δείκτης διάθλασης. Για τα διηλεκτρικά είναι ένας πραγματικός αριθμός, ενώ για τα περισσότερα υλικά έχει τη μιγαδική μορφή:

$$N = n - ik \quad (5.2)$$

Το πραγματικό μέρος n , του δείκτη διάθλασης καθορίζει τη φασική ταχύτητα του φωτός στο υλικό, ενώ το φανταστικό μέρος καθορίζει το ρυθμό μείωσης της έντασης φωτός και συνδέεται άμεσα με την απορρόφηση του υλικού.

Συσχετίζοντας τη κάθετη και την εφαπτομενική συνιστώσα πεδίου μέσω συνοριακών συνθηκών και εφαρμόζοντας τις εξισώσεις Maxwell, καταλήγουμε στις σχέσεις Fresnel για τους συντελεστές ανάκλασης, της παράλληλης και κάθετης συνιστώσας φωτός αντίστοιχα.

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = r_p = \frac{N_1 \cos \theta_o - N_o \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_o + N_o \cos \theta_1} \quad (5.3)$$

$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = r_s = \frac{N_o \cos \theta_o - N_1 \cos \theta_1}{N_o \cos \theta_o + N_1 \cos \theta_1} \quad (5.4)$$

Είναι χρήσιμο επιπλέον να μελετήσουμε το πλάτος και τη φάση του κάθε συντελεστή ανάκλασης ανεξάρτητα. Έτσι έχουμε:

$$r_p = |r_p| e^{i\delta_{r_p}} \quad (5.5)$$

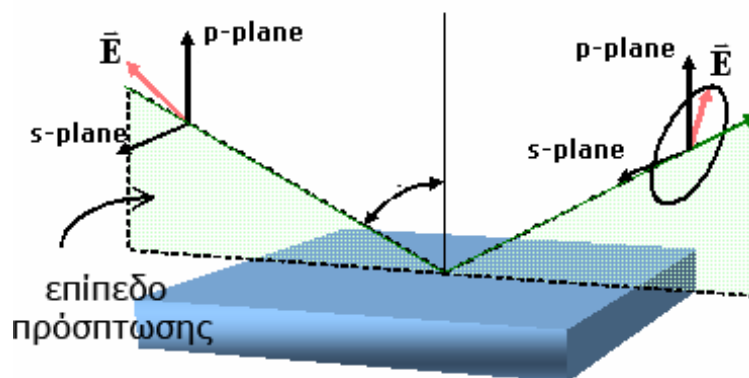
$$r_s = |r_s| e^{i\delta_{r_s}} \quad (5.6)$$

Στις μετρήσεις ελλειψομετρίας, όπως προαναφέραμε, μετρώνται τα σχετικά πλάτη και οι φάσεις των μιγαδικών συντελεστών ανάκλασης, μέσω των κάτωθι σχέσεων:

$$\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (5.7)$$

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (5.8)$$

Για γωνίες πρόσπτωσης φωτός διάφορες των 0° και 90° ισχύει $r_p < r_s$, οπότε $\tan \psi < 1$. Για ένα διηλεκτρικό ο συντελεστής ανάκλασης για τη παράλληλη συνιστώσα είναι μηδέν ($r_p = 0$), σε γωνία πρόσπτωσης ίση με τη γωνία Brewster. Στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 5.2) απεικονίζεται η μετατροπή ενός γραμμικά πολωμένου φωτός, σε ελλειπτικά πολωμένο μετά από ανάκλαση. Η δημιουργία ελλειπτικά πολωμένου φωτός, οφείλεται στη διαφορετική φασική καθυστέρηση που υφίστανται οι κάθετες συνιστώσες φωτός.



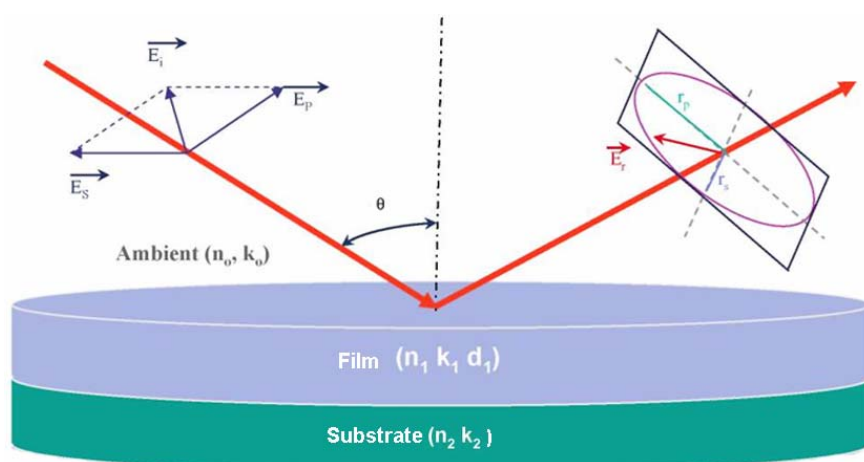
Σχήμα 5.2: Παραγωγή ελλειπτικά πολωμένου φωτός

Ο δείκτης διάθλασης ενός μέσου μπορεί να εξαχθεί (εάν φυσικά γνωρίζουμε το δείκτη διάθλασης του μέσου 0) από τις ελλειψομετρικές παραμέτρους και τη γωνία πρόσπτωσης μέσω του τύπου [1]:

$$N_1 = N_o \tan \theta_o \sqrt{1 - \frac{4 \tan \psi \exp i\Delta}{(1 + \tan \psi \exp i\Delta)^2} \sin^2 \theta_o} \quad (5.9)$$

5.2.1 Μέτρηση πάχους υμενίων

Η εξαγωγή πάχους λεπτών υμενίων μέσω της τεχνικής ελλειφομετρίας, πραγματοποιείται μέσω της επακόλουθης θεώρησης (βλέπε και **σχήμα 5.3**). Έστω υπόστρωμα με δείκτη διάθλασης N_2 , το οποίο έχει επικαλυφθεί με λεπτό υμένιο πάχους d_1 και δείκτη διάθλασης N_1 .



Σχήμα 5.3: Ανάκλαση φωτός σε υμένιο (1) τοποθετημένο σε υπόστρωμα (2)

Από το νόμο του Snell παίρνουμε:

$$N_o \sin \theta_o = N_1 \sin \theta_1 = N_2 \sin \theta_2 \quad (5.10)$$

Οι συντελεστές ανάκλασης για το δείγμα δίνονται από τους τύπους [1]:

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{-i2\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{-i2\beta}} \quad (5.11)$$

$$R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{-i2\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{-i2\beta}} \quad (5.12)$$

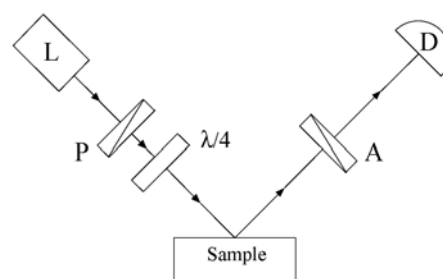
Όπου

$$\beta = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} N_1 \cos \theta_1 \quad (5.13)$$

Οι εκφράσεις r_{abc} αναφέρονται στους συντελεστές ανάκλασης για την διεπιφάνεια a-b και για c πολωμένο φως, και δίνονται από τους τύπους Fresnel (5.3) και (5.4). Οι ελλειψομετρικές γωνίες είναι λοιπόν συναρτήσεις του πάχους των υμενίων, καθώς και των δεικτών διάθλασης των υποστρωμάτων και των λεπτών επιφανειών. Εάν οι μετρήσεις πραγματοποιηθούν σε εύρος μηκών κύματος και γωνιών μπορούν να προσδιοριστούν όλες οι φυσικές παράμετροι του δείγματος.

5.2.2 Διάταξη κλασικών πειραμάτων ελλειψομετρίας

Στο **σχήμα 5.4** απεικονίζεται ένα τυπικό ελλειψόμετρο. Μια δέσμη φωτός (L) πριν την ανάκλαση της σε επιφάνεια, διέρχεται από ένα πολωτή (P) και ένα πλακίδιο $\lambda/4$. Το ανακλώμενο φως διέρχεται από έναν αναλυτή (A) και ανιχνεύεται από ένα φωτοπολλαπλασιαστή (D). Περιστρέφοντας το

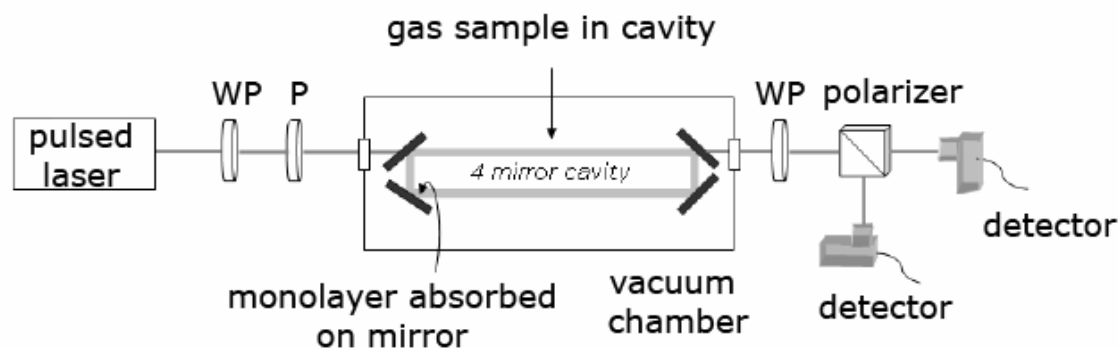


Σχήμα 5.4 Διάταξη μελέτης ελλειψομετρίας

πολωτή και το πλακίδιο καθυστέρησης φάσης τροποποιείται και η κατάσταση πόλωσης της προσπίπτουσας δέσμης. Οι παράμετροι ελλειψομετρίας εξάγονται μέσω μαθηματικών μοντέλων από τις ανιχνεύσιμες εντάσεις.

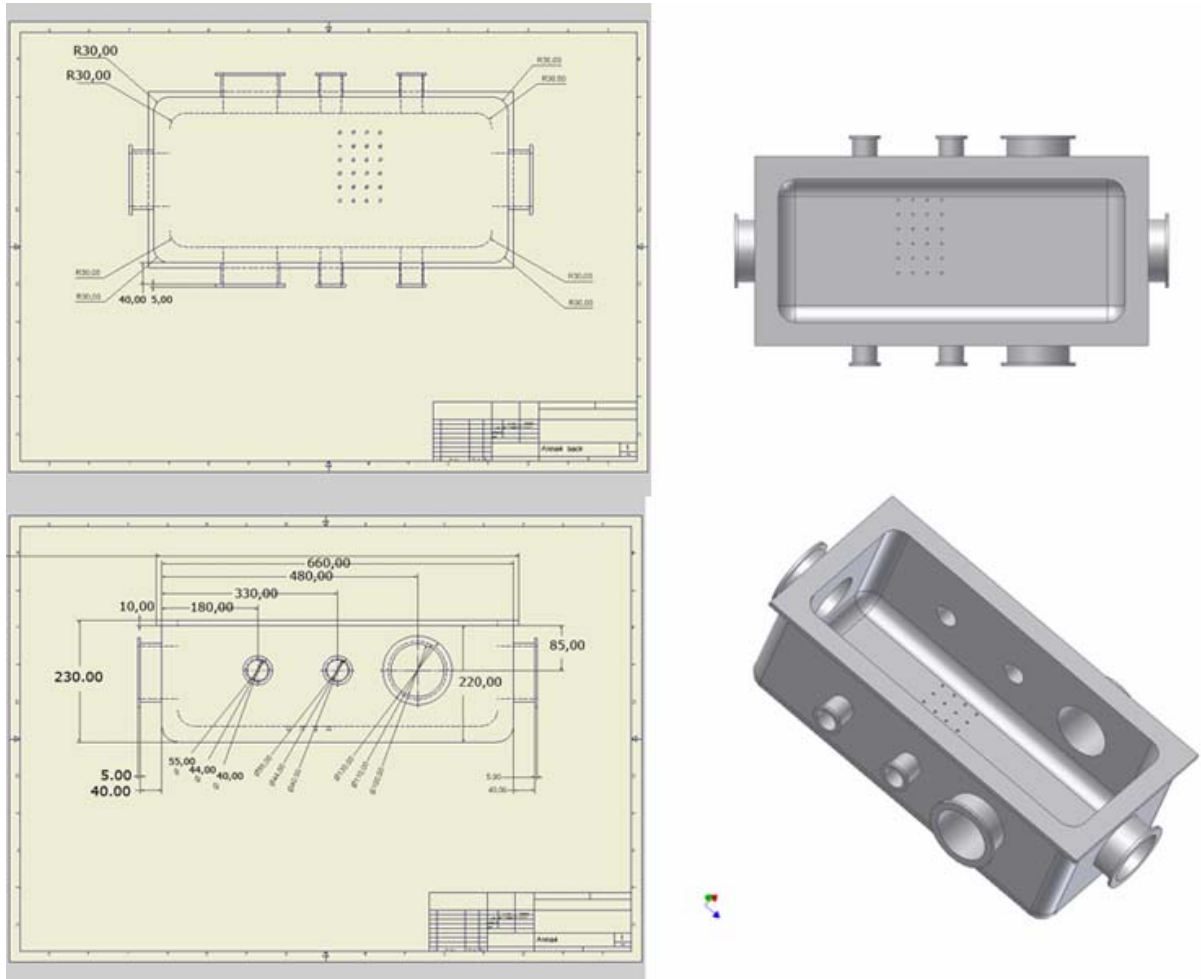
5.3 Πειραματική διάταξη

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση παραμέτρων ελλειψομετρίας σε λεπτά υμένια φαίνεται στο **σχήμα 5.5**. Η διαμόρφωση του επιπέδου ταλάντωσης του ηλεκτρικού πεδίου του πολωμένου φωτός, πραγματοποιείται στην είσοδο της κοιλότητας με χρήση πλακιδίου καθυστέρησης φάσης (WP) και ενός πολωτή (P). Στην έξοδο της κοιλότητας τοποθετείται ένα ακόμα πλακίδιο καθυστέρησης φάσης και ένα πρίσμα wollaston για την ανάλυση του εξερχόμενου φωτός σε κάθετες συνιστώσες. Η διάταξη αυτή δεν διαφέρει από τη διάταξη που μελετήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, και με την οποία μετρήθηκε η οπτική στροφική ικανότητα χειρόμορφων μορίων, αφού άλλωστε αυτός ήταν και ο αρχικός σκοπός. Ο τρόπος ευθυγράμμισης της οπτικής κοιλότητας, καθώς και των πολωτικών στοιχείων που βρίσκονται έξω από την κοιλότητα, είναι πανομοιότυπος με αυτόν που μελετήσαμε στο κεφάλαιο 4. Γι' αυτό το λόγο, σε αυτή την ενότητα δεν θα επεκταθούμε στη πειραματική ανάλυση, αλλά θα σταθούμε στις διαφοροποιήσεις που κάνουν εφικτή τη μέτρηση του πάχους λεπτών υμενίων fenchone.



Σχήμα 5.5: Πειραματική διάταξη

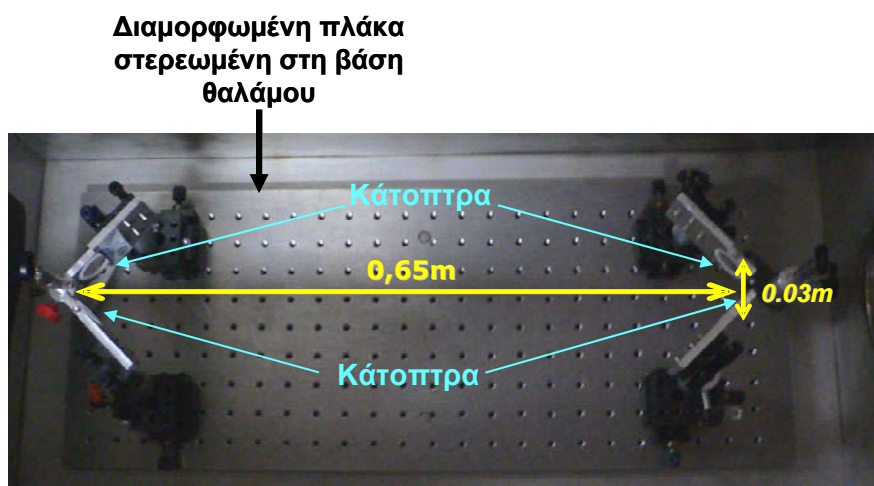
Η πρώτη τροποποίηση στη διάταξη πραγματοποιήθηκε στο σχήμα της κοιλότητας. Έτσι ο κυλινδρικός θάλαμος μετατρέπεται σε ορθογώνιο θάλαμο με διαστάσεις που καταγράφονται στο **σχήμα 5.6**.



Σχήμα 5.6: Διαστάσεις και σχήμα θαλάμου

Η ιδέα κατασκευής ορθογώνιου θαλάμου, στηρίχτηκε στην ανάγκη τοποθέτησης των κατόπτρων στο εσωτερικό του, με απαραίτητο στοιχείο την ελεύθερη μετακίνησή τους σε δύο άξονες. Στη βάση του θαλάμου υπήρχε διαμορφωμένη πλάκα, στην οποία ενσωματώθηκαν τα υποστηρίγματα των

κατόπτρων. Τα κάτοπτρα τοποθετήθηκαν στις 45° δημιουργώντας κυκλική κοιλότητα, ενώ οι αποστάσεις τους διευκρινίζονται στο **σχήμα 5.7**. Η μικρή απόσταση των κατόπτρων δεν επέτρεπε μεγάλο χρόνο ζωής φωτονίων στη κοιλότητα, με αποτέλεσμα οι χρόνοι απόσβεσης να κυμαίνονται στα 500-700 ns. Η κατασκευή όμως, μεγαλύτερου θαλάμου αυτού του σχήματος, θα ήταν εκτός από υπερβολική και μη πρακτική. Ένα πρόβλημα που εμφανίστηκε κατά τη διαδικασία ευθυγράμμισης της παρούσας κοιλότητας, ήταν η τροποποίηση της ευθυγράμμισης μετά από κάθε άντληση του θαλάμου. Κατά την άντληση του θαλάμου, λόγω διαφοράς πιέσεων, τα τοιχώματά του παραμορφώνονταν και κατά συνέπεια τα κάτοπτρα απευθυγραμμίζονταν. Το πρόβλημα αυτό διευθετήθηκε, τροποποιώντας το καπάκι του θαλάμου, ώστε η ευθυγράμμιση δύο εκ των τεσσάρων κατόπτρων, να πραγματοποιείται ακόμα και με κλειστό θάλαμο.



Εικόνα 5.7: Απόσταση κατόπτρων στη κοιλότητα

5.4 Αποτελέσματα

Οι πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής πειράματος καταγράφονται στο **πίνακα**

5.1

Μήκος κύματος διεξαγωγής πειραμάτων	355nm
Ενέργεια στην είσοδο της κοιλότητας ν	1.2 mJoule
Γωνία πολωτή εισόδου	180°
Γωνία ανιχνευτή	45°
Γωνία πρίσματος Wollaston	47°
Αριθμός παλμών ανά μέτρηση	2000
Συχνότητα παλμών	10 Hz
Τάση φωτο-πολλαπλασιαστών	≈ 450 Volt
Dye solution	LC-3590 DMQ
Παλμογράφος	Lecroy 9310A, bandwidth 400 MHz
Υπο εξέταση μόριο	Fenchone (n=1.45800 - 1.46200)

Πίνακα 5.1. Πειραματικές συνθήκες

Τα σήματα κυκλικής απόσβεσης παρουσιάζουν χρονικές κυμάνσεις που προέρχονται από τη σταδιακή περιστροφή του επιπέδου ταλάντωσης του ηλεκτρικού πεδίου του πολωμένου φωτός. Η εισαγωγή μορίου fenchone σε τάση ατμών μέσα στη κοιλότητα, οδήγησε σε μετατόπιση των κυμάνσεων αυτών, που μεταφράζεται σε μετατόπιση συχνότητας σε σχέση με την αρχική συχνότητα ταλαντώσεων. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε σε επικάλυψη των

κατόπτρων της κοιλότητας με fenchone. Τα κάτοπτρα είναι τοποθετημένα στις 45° , με αποτέλεσμα η όποια επικάλυψη σε αυτά να επηρεάζει τη φάση των συνιστωσών s-p του πολωμένου φωτός. Γνωρίζοντας λοιπόν, αυτή τη διαφορά φάσης, τους δείκτες διάθλασης των επιστρώσεων των κατόπτρων και του μορίου, μπορούμε να εξάγουμε το πάχος του υμενίου fenchone που δημιουργήθηκε στα κάτοπτρα, μέσω μοντελοποίησης φαινομένου και στηριζόμενοι στη γενική θεώρηση που αναφέρθηκε στην ενότητα 4.2.1.

Η ανάλυση των σημάτων στηρίχθηκε στη μετατροπή της εμπειρικής μη-γραμμικής ανάπτυξης ελαχίστων τετραγώνων, των χρονικά αναλυόμενων σημάτων έντασης, σε μια συναρτησιακή λειτουργική φόρμα που προτείνεται μέσα από την θεωρητική προσομοίωση πολωσιμέτρου, όπως παρουσιάζεται στη δημοσίευση [6]. Συγκεντρώνοντας όλους τους παράγοντες εξασθένησης του σήματος, στην ενεργό τιμή χρονικής απόκρισης της κοιλότητας (τ), καταλήγουμε σε μια κατάλληλη παραμετρική έκφραση για το σήμα εκθετικής απόσβεσης (βλέπε και εξίσωση 4.27):

$$I = P_1 \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{P_2} \right)^{P_6} \right] \cdot [\sin^2 (P_3 \cdot t + P_4) + P_5 \cdot t + P_7 + P_8 \cdot t^2] \quad (5.14)$$

όπου η κάθε παράμετρος συμβολίζει:

$P_1 \rightarrow$ ολικό πλάτος του σήματος,

$P_2 \rightarrow$ χρόνος εκθετικής απόσβεσης (τ)

$P_3 \rightarrow$ καθορίζει τη τιμή της γωνιακής συχνότητας

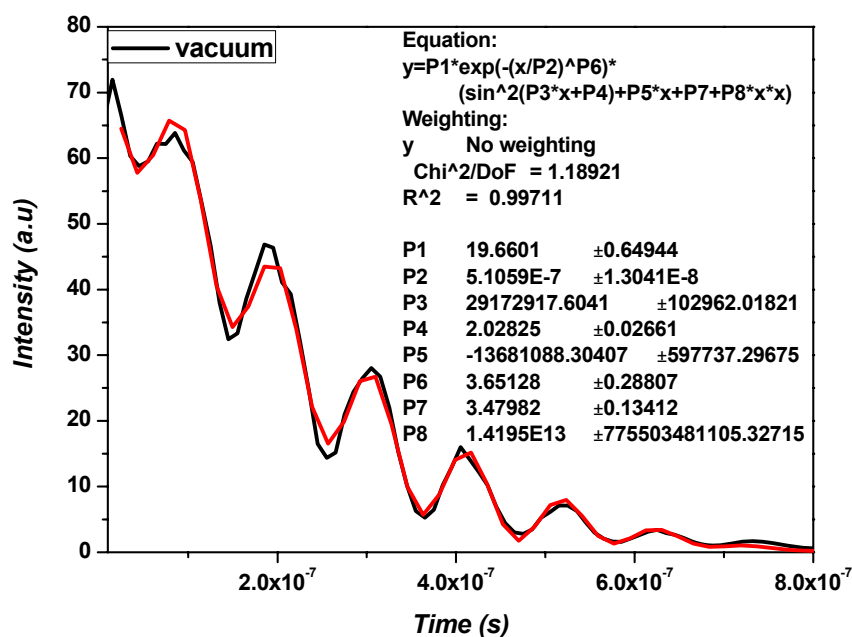
P_4 → γενική μετατόπιση φάσης

P_5, P_8 → χρονο-εξαρτώμενες μεταβλητές ομαλοποίησης σήματος

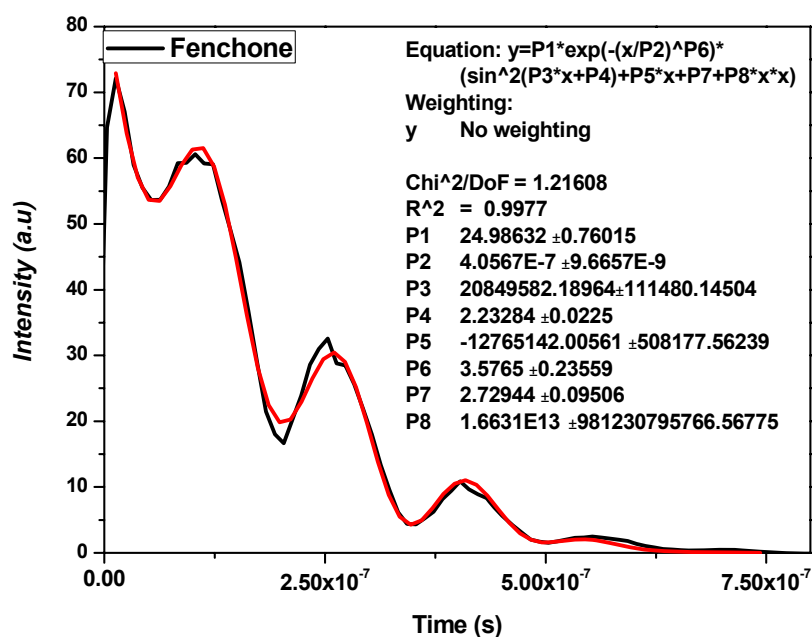
P_6 → παράμετρος καθορισμού της ποιότητας εκθετικής μορφής σήματος

P_7 → εκφράζει γενικές ατέλειες συστήματος, και ρυθμίζει το ύψος διαμορφώσεων των σημάτων.

Τα σήματα εκθετικής απόσβεσης, καθώς και η ανάλυση αυτών, σε χαμηλή πίεση και σε πίεση fenchone φαίνονται στα **σχήματα 5.8 και 5.9** αντίστοιχα.



Σχήμα 5.8: Σήμα εκθετικής απόσβεσης s συνιστώσας στο κενό.



Σχήμα 5.9: Σήμα εκθετικής απόσβεσης s συνιστώσας σε θάλαμο με *fenchone*.

Η διαφορά σημάτων s - r για τις δυο συνθήκες πίεσης θαλάμου, υπόκεινται σε ανάλυση της μορφής **5.15**.

$$I = P_1 \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{P_2}\right)^{P_6}\right] \cdot [\cos(P_3 \cdot t + P_4) + P_6] \quad (5.15)$$

όπου η κάθε παράμετρος συμβολίζει:

$P_1 \rightarrow$ ολικό πλάτος του σήματος,

$P_2 \rightarrow$ χρόνος εκθετικής απόσβεσης (τ)

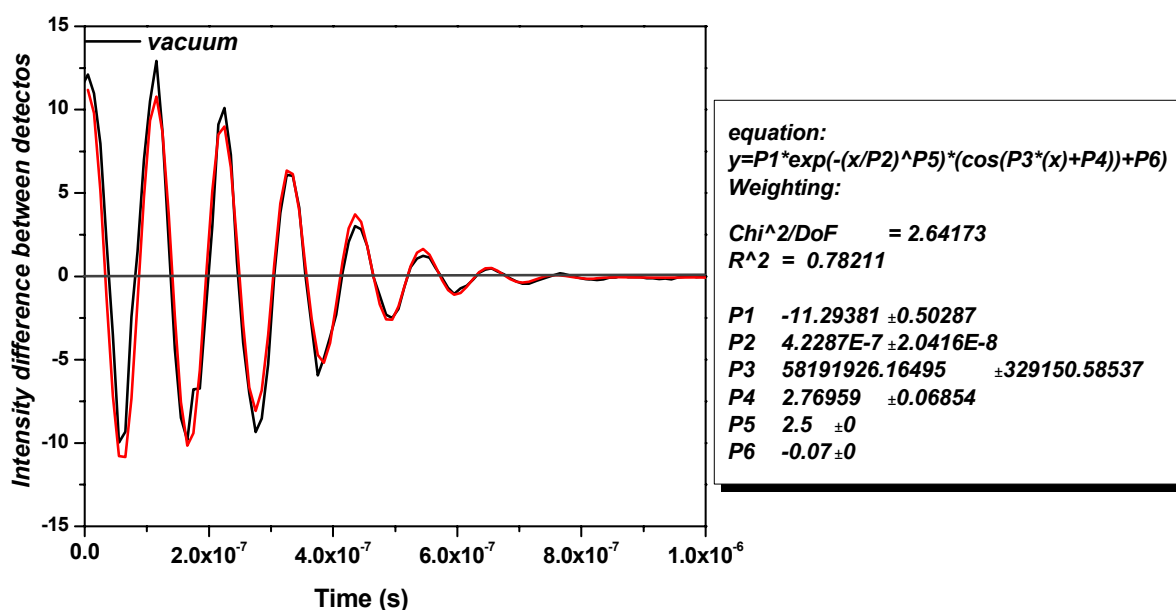
P_3 → καθορίζει τη τιμή της γωνιακής συχνότητας

P_4 → γενική μετατόπιση φάσης

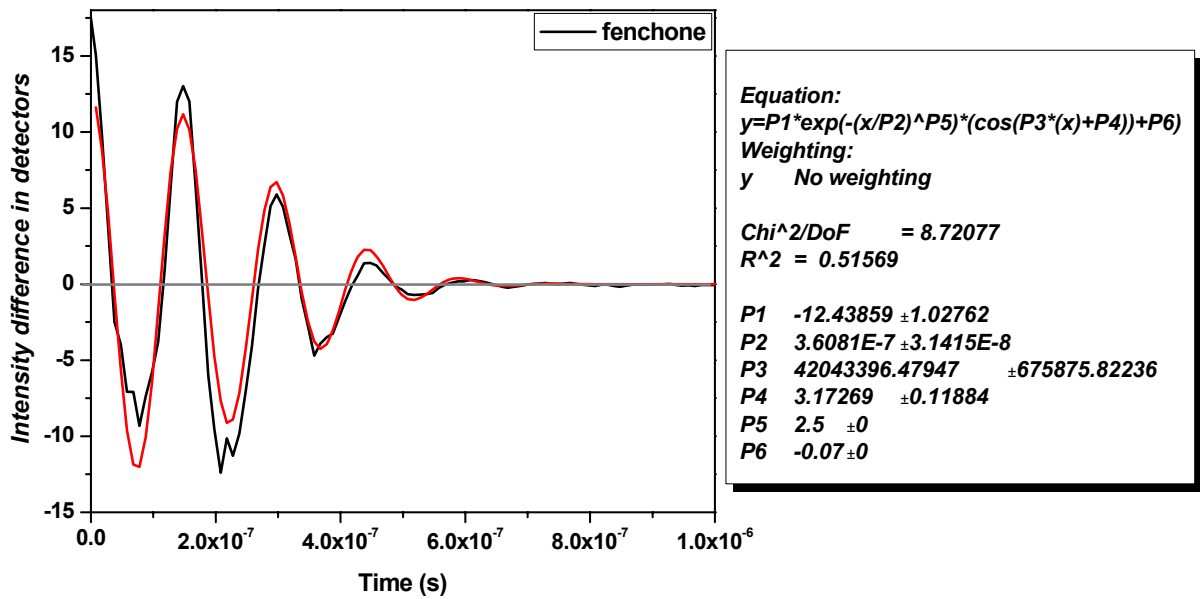
P_5 → ομαλοποίηση εκθετικού σήματος

P_6 → καθορισμός ύψους διαμορφώσεων των σημάτων

Στα **σχήματα 5.10 και 5.11** παρουσιάζονται τα σήματα τη διαφοράς των δυο εκθετικών αποσβέσεων των κάθετων συνιστωσών πολωμένου φωτός, για θάλαμο χαμηλού κενού και για θάλαμο με αέριο fenchone στη πίεση τάσης ατμών.



Σχήμα 5.10: Σήμα διαφοράς εκθετικών αποσβέσεων s-p στο κενό.



Σχήμα 5.11: Σήμα διαφοράς εκθετικών αποσβέσεων s-p σε θάλαμο με αέριο fenchone

Ο χρόνος μιας πλήρους διαδρομής του φωτός στη κοιλότητα ισούται με 4.5 ns, που αντιστοιχεί σε χρόνο 1.125ns/bounce. Από τα διαγράμματα μπορούμε να εξάγουμε τις περιόδους των διαμορφώσεων για θάλαμο υπό κενό και για θάλαμο με fenchone, και είναι αντίστοιχα 109,5 ns και 153 ns. Ο αριθμός των αναπήδησεων του φωτός ανά κάτοπτρο μπορεί να υπολογιστεί από το τύπο: $N = \frac{T}{t_{rt}}$ και αντιστοιχεί για το μεν κενό στον αριθμό 97 και για θάλαμο με το υπό μελέτη αέριο στον αριθμό 136. Γνωρίζοντας ότι σε χρόνο μιας περιόδου το φως στρέφεται κατά 360°, τότε σε κάθε αναπήδηση, το επίπεδο ταλάντωσης του φωτός στρέφεται στο κενό κατά 3.71° και εξαιτίας επιστροφών fenchone στα κάτοπτρα, κατά 2.65°. Η διαφορά των φάσεων

μεταξύ των συνιστωσών s-p του φωτός, για τις δυο συνθήκες θαλάμου, αντιστοιχεί στη τιμή $1.06^\circ/\text{bounce}$. Με κατάλληλη θεωρητική προσομοίωση πειράματος, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα, ότι η παραπάνω φασική μετατόπιση αντιστοιχεί σε πάχος δείγματος, ίσο με 1 nm.

5.5 Συμπεράσματα- συζήτηση

Η κλειστή κυκλική κοιλότητα αναπτύχθηκε αρχικά, με σκοπό τις μετρήσεις οπτικών περιστροφών βιομορίων. Παρόλο που η πειραματική διάταξη αποδείχτηκε ανεπαρκής για μετρήσεις οπτικής ενεργότητας, παρείχε πλήθος πληροφοριών για τη σωστότερη αντιμετώπιση τέτοιων μετρήσεων (βλέπε κεφάλαιο 4) και επιπλέον υπέδειξε πρωτοφανή τρόπο μέτρησης πάχους υμενίων, στη χρονική κλίμακα των μs! Οι συνήθεις μετρήσεις ελλειψομετρίας πραγματοποιούνται σε χρονικές κλίμακες της τάξης των ms-s, με αποτέλεσμα πληθώρα φαινομένων να μην έχουν ερευνηθεί σε βάθος.

Η παρούσα μελέτη υποδεικνύει μία νέα μέθοδο ελλειψομετρίας μέσω απόσβεσης οπτικής κοιλότητας, που επιτρέπει τη διερεύνηση πάχους λεπτών υμενίων, ενισχύοντας τη χρονική διακριτική ικανότητα των μετρήσεων. Η ενίσχυση της χρονικής ευαισθησίας της κλασικής μεθόδου ελλειψομετρίας επιτρέπει τη παρατήρηση σε πραγματικούς χρόνους της αποδόμησης ενός υλικού, της διαμόρφωσης δομής βιομορίων σε επιφάνειες, καθώς και της διαδικασίας ανάπτυξης πολυμερών.

-
- [1] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, 1977: Ellipsometry And Polarized Light North-Holland Publishing Company.
- [2] Alexandre Rothen, 1945: The Ellipsometer, an Apparatus to Measure Thicknesses of thin Surface Films The Review of Scientific Instruments, Vol 16, No 2 26–30.
- [3] D. E. Aspnes, 2004: Expanding horizons new developments in ellipsometry and polarimetry Thin Solid Films, Vol 455–456 3–13.
- [4] K. Vedam, 1998: Spectroscopic ellipsometry: a historical overview Thin Solid Films, Vol 313–314 1–9.
- [5] T. E. Jenkins, 1999: Multiple-angle-of-incidence ellipsometry Journal of Physics D: Applied Physics, Vol 32, No 9 R45–R56.
- [6] Muller, T.; Wiberg, K. B.; Vaccaro, P. H.; Cheeseman, J. R.; Frisch, M.J.J. Opt. Soc. Am. B 2002,19,125

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου Θεοφάνη Κιτσόπουλο για την ηθική του υποστήριξη και την βοήθειά του στην διεκπεραίωση της διατριβής.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον Πέτρο Ρακιτζή για τις πολύτιμες συμβουλές του και για την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, καθώς και τον κ. Μιχάλη Βελεγράκη για την συμπαράστασή του.

Για την οικονομική υποστήριξη και το τεχνολογικό εξοπλισμό ευχαριστώ το Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ (Ι.Η.Δ.Λ.) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (Ι.Τ.Ε.) και την Ελληνική γραμματεία Τεχνολογίας και Έρευνας καθώς μεγάλο μέρος της χρηματοδότησης έγινε από πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ. Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης που μου έδωσε την δυνατότητα εκπόνησης του διδακτορικού, την Επταμελή επιτροπή που δέχτηκε να με κρίνει, καθώς και τον Διευθυντή του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ καθηγητή Κ. Φωτάκη.

Οφείλω ένα θερμό ευχαριστώ στην ομάδα του Μηχανουργείου του Ι.Η.Δ.Λ.: κ.Μιχάλη, κ.Μιχάλη, κ.Μάκη , κ.Νίκο, κ.Δημήτρη, για την προθυμία τους και την άριστη υλοποίηση των μηχανολογικών σχεδίων. Για την πολύτιμη βοήθειά τους ευχαριστώ την ομάδα των Ηλεκτρονικών του Ι.Η.Δ.Λ., τους τεχνικούς Αποστόλη Εγγλέζη και Γιάννη Λαμπράκη, καθώς και τα παιδιά της υπολογιστικής υποστήριξης Άκη Στυσιανό και Γιώργο Παπαϊωάννου για την άμεση εξυπηρέτηση. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον Δρ. Βασίλη Παπαδάκη για την ανάπτυξη του προγράμματος Labview, καθώς και τα παιδιά της γραμματείας Ρίτσα, Μάγδα και Μανώλη της ομάδας laser για την συνεργασία τους.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Πέτρο Σαμαρτζή για την υπομονή του και τον Δρ. Luis Rubio Lago για όλες τις φορές που χρειάστηκε να 'λερώσει' τα χέρια του με διοξάνη.

Ευχαριστώ τα παιδιά με τα οποία μοιράστηκα κατά καιρούς το γραφείο, και κυρίως την Λιάνα, τον Γιάννη, τον Γιάννη και τον Γιώργο. Το Γιώργο Δ. και την Ειρήνη Λ. για την βοήθειά τους, και την φιλία τους καθώς και τα κορίτσια Μαρία, Αντωνία, και Δέσποινα για τις όμορφες στιγμές που μοιραστήκαμε.

Θερμά ευχαριστώ τη παιδική μου φίλη Μαρία Καρκανάκη για την αλήθεια της και τη συμπαράστασή της. Ευχαριστώ τον Μανώλη για τις εικόνες, την μουσική, το ταξίδι.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Αθανασία και Βασίλη για την αγάπη τους, και την ανεξάντλητη υπομονή τους.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Επίθετο: **Καραϊσκού**

Όνομα: **Άννα**

Ημερ. Γέννησης: 16 Φεβρουαρίου 1978

Διεύθυνση μόνιμης κατοικίας: Αβέρωφ 14, ΤΚ: 71201, Ηράκλειο Κρήτης

Τηλ: 2810- 242986, 2810-313980, 6974369674

e-mail: akara@iesl.forth.gr

ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΕΣ ΣΠΟΥΔΕΣ

3/2003-12/2007 **Διδακτορικό δίπλωμα (Δ.Δ), Σχολή Θετικών και τεχνολογικών Επιστημών**

Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ελλάδα

Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (Ι.Τ.Ε.)

Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (Ι.Η.Δ.Λ.)

Τίτλος Διατριβής: Σχεδιασμός και κατασκευή

πολωσιμέτρου απόσβεσης οπτικής κοιλότητας (Cavity Ring Down Polarimetry), με σκοπό τη διερεύνηση οπτικής δραστηριότητας βιομορίων αέριας κατάστασης στη περιοχή του υπεριώδους και για μετρήσεις ελλειψομετρίας σε χρόνους, της κλίμακας nanosecond'

2/2001-2/2003 **Μεταπτυχιακό Δίπλωμα (ΜΔΕ), Εφαρμοσμένη Μοριακή Φασματοσκοπία**

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ελλάδα

Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (Ι.Τ.Ε.),

Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (Ι.Η.Δ.Λ.)

Τίτλος Διατριβής: “Ανάπτυξη βιολογικών μικροσυστοιχιών με τη μέθοδο Απευθείας Μεταφοράς με Laser και Μελέτη του Μηχανισμού μεταφοράς”

9/1995- 9/2000 Πτυχίο Σχολής Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Φυσική, Τμήμα Φυσικής Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, (βαθμός πτυχίου: Λίαν Καλώς)

ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

9/2000- 9/2001 Υποτροφία Μεταπτυχιακών σπουδών “Εφαρμοσμένης Μοριακής Φασματοσκοπίας” Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

6/2000-7/ 2000 13ος Κύκλος Θερινού Σχολείου Προχωρημένης Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

6/1999-7/1999 12ος Κύκλος Θερινού Σχολείου Προχωρημένης Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- ✓ Φασματοσκοπία μάζας χρόνου - πτήσης (TOF)
- ✓ Μικρομηχανική με laser
- ✓ Ανάπτυξη μικροδομών με τη μέθοδο Laser Induced Forward Transfer (LIFT)
- ✓ Απεικόνιση δυναμικής πλάσματος με τη μέθοδο Schlieren.

- ✓ Πειράματα pump-probe
- ✓ Φασματοσκοπία Cavity Ring Down
- ✓ Τεχνολογία κενού
- ✓ Οπτική Laser

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ

- 9/2003- 5/2004** Καθηγήτρια Ωρομίσθια Φυσικός,
5^ο Ενιαίο Λύκειο Ηρακλείου, Διεύθυνση δευτεροβάθμιας
εκπαίδευσης Ν. Ηρακλείου
- 9/2002-** Καθηγήτρια φυσικής σε τμήματα γυμνασίου - λυκείου σε
φροντιστήριο μέσης εκπαίδευσης

ΓΕΝΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ

Χρήση λογισμικού: windows Office, Origin, Adobe Photoshop, Matlab

Ξένες γλώσσες: Αγγλικά (Cambridge First Certificate)

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

1. "Shadowgraphic imaging of the sub-ps Laser Induced Forward Transfer process", D. G. Papazoglou, **A. Karaiskou**, I. Zergioti, C. Fotakis, Applied Physics Letters, **81**, 9, 1594, (2002).
2. "Laser microprinting of InOx active optical structures and time resolved imaging of the transfer process", I. Zergioti, D. G. Papazoglou, **A. Karaiskou**, N. A. Vainos, C. Fotakis, Applied Surface Science, **197**, 868, (2002).

3. "A comparative schlieren imaging study between ns and sub-ps laser transfer of Cr", I. Zergioti, D. Papazoglou, **A. Karaiskou**, C. Fotakis, E. Gamaly, A. Rode, Applied Surface Science, **208-209**, 177, (2003).
4. "Microfabrication of biomaterials by the sub-ps laser induced forward transfer process", **A. Karaiskou**, I. Zergioti, C. Fotakis, E. Kapsetaki, D. Kafetzopoulos, Applied Surface Science, **208-209**, 245, (2003).
5. "Absolute absorption cross-section measurements of CO₂ in the ultraviolet from 200 to 206 nm at 295 and 373K." **A Karaiskou**, Vallance C, Papadakis V, Vardavas IM, Rakitzis TP, Chemical Physics Letters, **400**, (1-3), 30, (2004)
6. "Femtosecond laser microprinting of Biomaterials", I. Zergioti, **A. Karaiskou**, D. G. Papazoglou, C. Fotakis, E. Kapsetaki, D. Kafetzopoulos, Applied Physics Letters, **86**, 163902, (2005)
7. "Time resolved schlieren study of sub- picosecond and nanosecond laser transfer of biomaterials", I. Zergioti, **A. Karaiskou**, D. G. Papazoglou, C. Fotakis, E. Kapsetaki, D. Kafetzopoulos, Applied Surface Science, **247**, 584, (2005)

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. "Microfabrication of Biomaterials by the sub-ps Laser Induced Forward Transfer process", **A. Karaiskou**, I. Zergioti, D. Papazoglou, C. Fotakis, E. Kapsetaki, D. Kafetzopoulos, poster presentation, D symposium, E-MRS spring meeting 2002, 18-21 June 2002.
2. "Time resolved imaging studies of the Laser microprinting", I. Zergioti, D. Papazoglou, **A. Karaiskou**, C. Fotakis, poster presentation Gordon Research

Conference 2002 meeting on Laser Interactions with Materials, 21-26 July, Proctor Academy, Andover NH.

3. “Microprinting of biomaterials patterns by ultrashort lasers”, **A. Karaiskou**, I. Zergioti, D. Kafetzopoulos, C. Fotakis, poster presentation Gordon Research Conference 2002 meeting on Laser Interactions with Materials, 21-26 July, Proctor Academy, Andover NH.

4. “Absolute absorption cross-section measurements via CRD spectroscopy “, **A. Karaiskou**, C. Vallance, V. Papadakis, I.M. Vardavas, T.P. Rakitzis, poster presentation XXI International Symposium on Molecular Beams, ISMB, Χερσόνησος, Κρήτη, Ελλάδα, 2005.