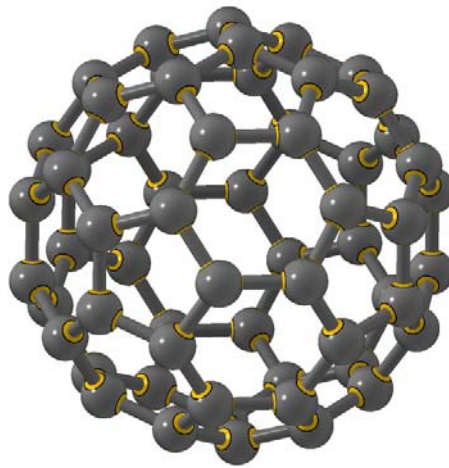


**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ
ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ - ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ**

Μελέτη μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων φουλερινών και παραγώγων τους με τη χρήση τεχνικής που στηρίζεται στο οπτικό φαινόμενο Kerr (Optical Kerr Effect).



Αναπαράσταση της δομής του C₆₀, της φουλερίνης από την οποία ξεκίνησαν όλα...

Μαυρομανωλάκης Αντώνης

Ηράκλειο 2004

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Δημήτρη Χαραλαμπίδη, χωρίς τον οποίο δεν θα μπορούσε να γίνει η εργασία αυτή. Τον Μανώλη Κουδουμά, τον Στέλιο Κουρή και την Μαίρη Κωνσταντάκη, τόσο για την συμπαράστασή τους, όσο και για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους που σημάδεψαν την εξέλιξη και τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής. Επίσης τον Κώστα Καλπούζο για το συνεχές ενδιαφέρον του και τις χρήσιμες συμβουλές του, αλλά φυσικά και τον καθηγητή Κώστα Φωτάκη για την εμπιστοσύνη του, δίνοντάς μου την ευκαιρία να εργαστώ στην ομάδα του. Τέλος θέλω να δώσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στο τεχνικό προσωπικό του ΙΤΕ, καθώς και στους φίλους και συμφοιτητές μου στο χώρο αυτό, για την συμπαράσταση που μου έδειξαν, αλλά τη φιλική ατμόσφαιρα που δημιούργησαν.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
2	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
2.1	Μη γραμμική οπτική	7
2.2	Οπτικό Φαινόμενο Kerr (ΟΚΕ)	12
2.3	Φυσικοί Μηχανισμοί	16
2.4	Φουλερίνες	18
3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	
3.1	Πειραματική Διάταξη και διαδικασία μετρήσεων.	21
3.2	Διαδικασία υπολογισμών	29
4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
4.1	C ₆₀ και ανώτερες φουλερίνες C ₇₀ , C ₇₆ , C ₈₄ .	31
4.2	Πολυμερή C ₆₀ με πολυστυρένιο σε δομή αστεριού.	42
4.3	Φουλεροπυρρολυδίνες.	49
4.4	Συμπεράσματα	58
	ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	60
	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	61

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα μη γραμμικά οπτικά υλικά, έχουν τα τελευταία χρόνια διερευνηθεί αρκετά για πιθανές εφαρμογές τους σε φωτονικές ή οπτοηλεκτρονικές διαδικασίες. Για παράδειγμα, 3^{ης} τάξης μη γραμμικά οπτικά υλικά που οδηγούν στην οπτικά ελεγχόμενη αλλαγή του δείκτη διάθλασης, είναι θεμελιώδη για την δημιουργία οπτικών διακοπών, διατάξεις απαραίτητες σε συστήματα τηλεπικοινωνιών και οπτικών υπολογιστών. Σήμερα, τα συμβατικά ηλεκτρονικά συστήματα μπορούν να δίνουν ροή πληροφορίας $15 \cdot 10^9$ bits/s ^[1]. Με δεδομένο ότι η υψηλή ταχύτητα επεξεργασίας δεδομένων είναι απαραίτητη για τεχνολογίες όπως οι τηλεπικοινωνίες και φυσικά οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, ο συνδυασμός οπτικών ινών με φωτονικούς διακόπτες θα μπορούν να επιτυγχάνουν ροή μέχρι τα 10^{12} bits/s ^[1]. Βέβαια το βασικό πρόβλημα για αυτές τις εφαρμογές είναι η εύρεση των κατάλληλων υλικών που θα αποτελέσουν την βάση τέτοιων οπτικών συστημάτων.

Τα περισσότερα από τα μη γραμμικά υλικά που χρησιμοποιούνταν μέχρι σήμερα είναι ανόργανοι κρύσταλλοι στους οποίους βασίζονται τόσο παθητικές όσο και ενεργές οπτικές συσκευές. Ως παραδείγματα μπορεί να αναφέρει κανείς τον κρύσταλλο KDP (potassium dideuterium phosphate), ο οποίος είναι πολύ διαδεδομένος για την δημιουργία 2^{ης} αρμονικής, ενώ το νιοβικό λίθιο (LiNbO₃, lithium niobate) είναι ένας κρύσταλλος με χρήση σε ηλεκτροοπτικούς διαμορφωτές στην περιοχή του κοντινού υπερύθρου ^[2], ενώ τιτανικό βάριο (BaTiO₃, barium titanate) είναι ένας κρύσταλλος που μελετάται για την χρήση του σε εφαρμογές που περιλαμβάνουν σύζευξη φάσεων. Ένα βασικό πρόβλημα στα υλικά αυτά είναι η καθαρότητά τους, καθώς διάφορες προσμίξεις μπορούν να επηρεάσουν τα χαρακτηριστικά τους όπως τον χρόνο απόκρισής τους αλλά και την μη γραμμική απόδοσή τους που εκφράζεται με την μη γραμμική επιδεκτικότητά τους. Επίσης η ανάγκη για μονοκρυσταλλικότητα καθιστά την κατασκευή τους επίπονη άρα και υψηλού κόστους.

Η ανάγκη λοιπόν περαιτέρω επέκτασης των φωτονικών εφαρμογών, οδηγεί στην ανεύρεση νέων μη γραμμικών οπτικών υλικών απλούστερων στην κατασκευή, με ικανοποιητική απόδοση και με το χαμηλότερο δυνατό κόστος. Οργανικά υλικά και ανόργανοι ημιαγωγοί αποτελούν πολλά υποσχόμενους υποψηφίους για τις φωτονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Η σημερινή εξέλιξη στους ανόργανους ημιαγωγούς για τη χρήση αυτή, βασίζεται κυρίως στην κατασκευή δομών πολλαπλών κβαντικών πηγαδιών, ενώ στα οργανικά υλικά, η έρευνα εστιάζεται κυρίως στην δημιουργία και εξέλιξη νέων υλικών. Πιθανότατα και οι δυο κλάδοι, θα συνεισφέρουν σε διάφορες εφαρμογές μη γραμμικής οπτικής, όμως τα οργανικά υλικά παρουσιάζουν ξεχωριστά πλεονεκτήματα που τα καθιστούν αρκετά ενδιαφέροντα για την περαιτέρω εξέλιξη του τομέα. Παρόλο το σχετικά μικρό κόστος τους, έχουν πολύ γρήγορους χρόνους απόκρισης, μεγάλη μη γραμμική επιδεκτικότητα μη συντονιστική, συγκρίσιμη αν όχι μεγαλύτερη από αυτή των φεροηλεκτρικών ανόργανων κρυστάλλων, μεγάλο κατώφλι καταστροφής από ακτινοβολία λέιζερ, μικρές διηλεκτρικές σταθερές και σχετικά εύκολη (ανάλογα το είδος) δημιουργία ολοκληρωμένων οπτικών συσκευών.

Στην εργασία αυτή έγινε μελέτη σχετική με οργανικά υλικά και πιο συγκεκριμένα με φουλερίνες (C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84}) καθώς και παράγωγά τους. Οι φουλερίνες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε σχέση με τις μη γραμμικές οπτικές τους ιδιότητες λόγω του ότι η τρισδιάστατη δομή κλειστού κλωβού ^[3] προσφέρει αρκετά ελεύθερα π – ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά παίζουν σημαντικό ρόλο στην μη γραμμική απόκριση των υλικών. Στην εργασία αυτή, η μελέτη και η μέτρηση των μη γραμμικών οπτικών τους παραμέτρων ($3^{η}$ τάξης μη γραμμική επιδεκτικότητα, $2^{η}$ τάξης υπερπολωσιμότητα) έγινε με χρήση του φαινομένου οπτικό φαινόμενο Kerr (**Optical Kerr Effect, OKE**), ενώ τα υλικά μελετήθηκαν σε μορφή διαλυμάτων.

Μία από τις αποτελεσματικότερες μεθόδους για την μελέτη της δυναμικής των αλληλεπιδράσεων και των διαδικασιών στις οποίες υπόκεινται μόρια σε υγρή κατάσταση, είναι η χρονικά εξαρτώμενη, μη γραμμική φασματοσκοπία λέιζερ. Οι

μελέτες αυτές έγιναν δυνατές με την εμφάνιση και την εξέλιξη συστημάτων λέιζερ πολύ στενών παλμών (της τάξεως των ps και των fs). Τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες όπως πολύ υψηλή ένταση πεδίου, μεγάλη συμφωνία, καθαρή πόλωση αλλά και μικρό χρόνο διάρκειας παλμών για την εξαγωγή πληροφορίας για την ανάλυση της δυναμικής του μοριακού συστήματος το οποίο μελετάται. Στην εργασία αυτή, η μελέτη ήταν συγκριτική, έχοντας ως υλικό αναφοράς τον διθειάνθρακα (CS_2) και έγινε με την χρήση λέιζερ υπέρ – στενών παλμών (~ 100 fs) σε μήκος κύματος $\lambda = 800\text{nm}$.

Στο επόμενο κεφάλαιο θα τεθούν οι βάσεις για τις παραμέτρους την μη γραμμικής οπτικής καθώς και το θεωρητικό υπόβαθρο στο οποίο στηρίζεται η μέθοδος ΟΚΕ. Στο 3^ο κεφάλαιο θα γίνει η περιγραφή της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε καθώς και ο τελικός φορμαλισμός που βασίστηκαν οι υπολογισμοί, ενώ στο 4^ο κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων και των υπολογισμών των παραμέτρων για τα διάφορα υλικά που μελετήθηκαν.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Μη γραμμική οπτική

Η αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου E υψηλής έντασης με ένα οποιοδήποτε μέσο, περιγράφεται από την εισαγωγή μιας πόλωσης η οποία εκτός από τον συνήθη γραμμικό όρο περιλαμβάνει μια σειρά από όρους, οι οποίοι αντιστοιχούν σε μη γραμμικές συνεισφορές

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \vec{P}^{(0)}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{(2)}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{(3)}(\vec{r}, t) + \dots \\ \vec{P} &= \vec{P}^{(l)}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{(nl)}(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad 2.1$$

όπου $\vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t)$ είναι όρος ανάλογος της n -οστής δύναμης της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου \vec{E} . Ο πρώτος όρος είναι ο γνωστός γραμμικός όρος που αναφέρεται στην κλασική οπτική. Όλες οι υπόλοιπες συνεισφορές μπορούν να συμπεριληφθούν στον μη γραμμικό όρο $\vec{P}^{(nl)}(\vec{r}, t)$.

Η μη γραμμική οπτική ασχολείται με τα διάφορα φαινόμενα τα οποία σχετίζονται από την ύπαρξη αυτού του όρου $\vec{P}^{(nl)}(\vec{r}, t)$ ο οποίος τις περισσότερες φορές περιγράφεται ικανοποιητικά από τις πολώσεις 2^{ης} και 3^{ης} τάξης, με τις συνεισφορές των υπολοίπων τάξεων να είναι αμελητέες, για σχετικά χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας.

Σε ισοτροπικά δείγματα όπως είναι τα υγρά και τα άμορφα στερεά, η συμμετρία χωρικής αναστροφής μηδενίζει τον όρο 2^{ης} τάξης όπως και όλους τους όρους άρτιας τάξης^[4]. Αποτέλεσμα είναι, ο πρώτος κυρίαρχος μη γραμμικός όρος να είναι αυτός της 3^{ης} τάξης, ο οποίος εξαρτάται από την τρίτη δύναμη του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Ο όρος αυτός είναι υπεύθυνος για μια σειρά από μη γραμμικά φαινόμενα όπως δημιουργία τρίτης αρμονικής, εξαναγκασμένη σκέδασης Raman, διφωτονική απορρόφηση και άλλα. Επίσης, στον όρο αυτό βασίζονται μη γραμμικές αλλαγές στον δείκτη διάθλασης βάση των οποίων έχουμε φαινόμενα όπως αυτόταλαντώμενη φάση (self-phase modulation),

αυτοεστίαση, αυτοπαγίδευση, οπτικός περιορισμός (optical limiting) και φυσικά το οπτικό φαινόμενο Kerr.

Ο φορμαλισμός που ακολουθεί περιγράφει μη γραμμικές οπτικές αλληλεπιδράσεις σε ισοτροπικά μέσα, στον χώρο των συχνοτήτων, γεγονός που ταιριάζει στη σχεδόν μονοχρωματική πηγή λέιζερ η οποία δημιουργεί το επαγόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Μόνο λύσεις επίπεδων κυμάτων γίνονται αποδεκτές για την απλοποίηση των λύσεων και για την εξαίρεση φαινομένων όπως η αυτοεστίαση.

Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση ηλεκτρικού δίπολου σε ένα διηλεκτρικό υλικό χωρίς ρεύματα και ελεύθερους φορείς, παίρνουμε την παρακάτω εξίσωση για την σχέση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και της επαγόμενης πόλωσης:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{d^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{dt^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{d}{dt} \vec{P}(\vec{r}, t) \quad 2.2$$

όπου $\vec{P}(\vec{r}, t)$ ο όρος όπως δίνεται από την εξίσωση 2.1 και c η ταχύτητα του φωτός.

Θεωρώντας αποδεκτές μόνο λύσεις επίπεδου κύματος μπορούμε να αλλάξουμε την περιγραφή εισάγοντας το μοναδιαίο διάνυσμα κατεύθυνσης $\vec{k} = k \cdot \hat{z}$ όπου z ο άξονας διάδοσης του πεδίου. Έτσι η εξίσωση 2.2 σε συνδυασμό με την σχέση 2.1 γίνεται:

$$\frac{d^2}{dz^2} \vec{E}(z, t) - \frac{1}{c^2} \frac{d^2}{dt^2} (\vec{E}(z, t) + 4\pi \vec{P}^{(l)}(z, t)) = \frac{4\pi}{c^2} \frac{d^2}{dt^2} \vec{P}^{(nl)}(z, t) \quad 2.3$$

Τα πραγματικά αυτά πεδία μπορούν να μετασχηματιστούν κατά Fourier οπότε ένα πεδίο $\vec{A}(z, t)$, το οποίο μπορεί να είναι οποιοδήποτε από τα $\vec{E}(z, t)$, $\vec{P}^{(l)}(z, t)$ και $\vec{P}^{(nl)}(z, t)$, γράφεται ως εξής:

$$\vec{A}(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{A}(\omega, z) \exp(ikz - i\omega t) d\omega \quad 2.4$$

όπου $\vec{A}(\omega, t)$ είναι:

$$\vec{A}(\omega, z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(z, t) \exp(-ikz + i\omega t) dt \quad 2.5$$

και $k = \frac{n(\omega) \cdot \omega}{c}$, με ω τη συχνότητα ταλάντωσης του πεδίου η οποία θεωρείται πραγματικός αριθμός και $n(\omega)$ ο γραμμικός δείκτης διάθλασης του υλικού.

Για κάθε όμως πραγματικό πεδίο \vec{A} θα πρέπει:

$$[\vec{A}(\omega, z)]^* = \vec{A}(-\omega, z) \quad 2.6$$

ενώ: $n^*(\omega) = n(\omega)$.

Επίσης θεωρείται ότι η μεταβολή στο $\vec{A}(\omega, z)$ λόγω του όρου της χωρικής φάσης $\exp(ikz)$ είναι αρκετά αργή ώστε να ισχύει:

$$\left| \frac{d^2}{dz^2} \vec{A}(\omega, z) \right| \ll \left| k \frac{d}{dz} \vec{A}(\omega, z) \right| \quad 2.7$$

Η εξάρτηση της έντασης της γραμμικής πόλωσης από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου δίνεται από την σχέση:

$$\vec{P}_i^{(l)}(\omega, z) = \chi_{ij}^{(l)}(\omega) \cdot \vec{E}_j(\omega, z) \quad 2.8$$

όπου $\chi_{ij}^{(l)}(\omega)$ ο τελεστής της πρώτης τάξης επιδεκτικότητας (γραμμικός όρος), που ορίζεται ως η σταθερά αναλογικότητας που συνδέει την γραμμική πόλωση με την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου.

Για ισοτροπικά μέσα $\chi_{ij}^{(l)}(\omega) = \chi^{(l)}(\omega) \cdot \delta_{ij}$, οπότε η 2.8 γίνεται:

$$\vec{P}_i^{(l)}(\omega, z) = \chi^{(l)}(\omega) \cdot \vec{E}(\omega, z) = \frac{n^2(\omega) - 1}{4\pi} \cdot \vec{E}(\omega, z) \quad 2.9$$

Ο γραμμικός όρος της επιδεκτικότητας παίρνει πραγματικές τιμές σε περιπτώσεις εκτός συντονισμού και ακολουθεί τον κανόνα συμμετρίας οπότε:

$$\chi_{ij}^{(l)}(\omega) = \chi_{ji}^{(l)}(\omega) \text{ και } [\chi_{ij}^{(l)}(\omega)]^* = \chi_{ij}^{(l)}(\omega).$$

Η εξίσωση λοιπόν 2.3 μπορεί να μετασχηματιστεί αντικαθιστώντας τους μετασχηματισμούς Fourier κάθε όρου πολλαπλασιάζοντας με $\exp(i\omega t)$ και ολοκληρώνοντας κατά t στο διάστημα $(-\infty, \infty)$ οπότε προκύπτει:

$$2ik \cdot \frac{d}{dz} \bar{E}(\omega, z) + \frac{\omega^2}{c^2} \cdot (\bar{E}(\omega, z) - n^2(\omega) \bar{E}(\omega, z) + 4\pi \bar{P}^{(l)}(\omega, z)) = -\frac{4\pi}{c^2} \omega^2 \bar{P}^{(nl)}(\omega, z) \quad 2.10$$

Χρησιμοποιώντας τώρα την σχέση 2.9 ο όρος στην παρένθεση μηδενίζεται απλοποιώντας την σχέση 2.10 στην ακόλουθη μη γραμμική κυματική εξίσωση στον χώρο των συχνοτήτων:

$$\frac{d}{dz} \bar{E}(\omega, z) = \frac{2\pi i \omega}{n(\omega) \cdot c} \bar{P}^{(nl)}(\omega, z) \quad 2.11$$

Ο γενικότερος ορισμός της επιδεκτικότητας 3^{ης} τάξης $\chi^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ δίνεται μέσω της εξίσωσης 2.12 που ακολουθεί, για την μη γραμμική πόλωση 3^{ης} τάξης όπου φαίνεται η κυβική εξάρτησή της από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου.

$$\bar{P}_i^{(nl)}(\omega, z) = \int_{-\infty}^{\infty} 4\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \delta(\omega - \omega_1 - \omega_2 - \omega_3) \cdot \bar{E}_j(\omega_1, z) \cdot \bar{E}_k(\omega_2, z) \cdot \bar{E}_l(\omega_3, z) \cdot \exp(i\Delta k \cdot z) d\omega_1 \cdot d\omega_2 \cdot d\omega_3 \quad 2.12$$

όπου $\Delta k = k_1 + k_2 + k_3 - k$ και $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$.

Ο πολλαπλασιασμός με το $4 = 2^{n-1}$ για την πόλωση n -οστής τάξης, είναι ένας όρος κανονικοποίησης [5].

Η εξίσωση όμως αυτή, προήλθε από την θεώρηση ότι έχουμε συνεχές φάσμα συχνοτήτων, γεγονός που καθιστά την επίλυσή της πολύπλοκη. Στις περιπτώσεις όμως, όπου η πηγή του επαγόμενου ηλεκτρικού πεδίου είναι ακτινοβολία λέιζερ, το πρόβλημα μπορεί να απλοποιηθεί θεωρώντας διακριτό φάσμα συχνοτήτων. Η θεώρηση αυτή βέβαια έχει κάποιες αποκλίσεις από την πραγματικότητα όταν το λέιζερ είναι υπέρστενων παλμών οπότε και το φάσμα των παλμών μπορεί να γίνει σημαντικό λόγω του περιορισμού της διάρκειας των παλμών. Έτσι για ένα λέιζερ

με παλμούς χρονικού εύρους 100 fs το φασματικό εύρος δεν μπορεί να είναι μικρότερο από περίπου 2 nm. Παρόλα αυτά, το συγκεκριμένο εύρος προέρχεται από το άθροισμα των διαμηκών τρόπων ταλάντωσης (modes), που συνθέτουν τον παλμό λέιζερ, άρα μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το τελικό αποτέλεσμα που προέρχεται από το άθροισμα των συνεισφορών των “modes” αυτών αποτελεί μια καλή προσέγγιση. Έτσι ένα επαγόμενο ηλεκτρικό πεδίο στον χώρο των συχνοτήτων δίνεται από την σχέση 2.13:

$$\vec{E}(\omega, z) = \frac{1}{2} \sum_r \vec{E}_r(\omega_r, z) [\delta(\omega - \omega_r) + \delta(\omega + \omega_r)] \quad 2.13$$

Το πεδίο αυτό επάγει μια μη γραμμική πόλωση που δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\vec{P}^{(nl)}(\omega, z) = \frac{1}{2} \sum_r \vec{P}^{(nl)}(\omega_r, z) \delta(\omega - \omega_r) \quad 2.14$$

Όμως μια πιο αναλυτική σχέση για το $P^{(nl)}$ μπορεί να εξαχθεί από τις σχέσεις 2.12 και 2.13, οπότε:

$$\vec{P}_i^{(nl)}(\omega, z) = \sum_r \sum_p \sum_q \chi_{ijkl}^3(\omega; \omega_r, \omega_p, \omega_q) \exp(i\Delta k \cdot z) \cdot \frac{1}{2} \vec{E}_j(\omega_r, z) \cdot \vec{E}_k(\omega_p, z) \cdot \vec{E}_l(\omega_q, z) \delta(\omega - \omega_r - \omega_p - \omega_q) \quad 2.15$$

Στις περιπτώσεις που κάποιες από τις συχνότητες είναι ίδιες και λαμβάνοντας υπόψη τους εκφυλισμούς που προέρχονται από τις μεταθέσεις των δεικτών της σχέσης 2.15 παίρνουμε ότι:

$$\vec{P}_i^{(nl)}(\omega, z) = D \cdot \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega, \omega_r, \omega_p, \omega_q) \cdot \vec{E}_j(\omega_r, z) \vec{E}_k(\omega_p, z) \vec{E}_l(\omega_q, z) \cdot \exp(i\Delta k \cdot z) \quad 2.16$$

όπου ο παράγοντας εκφυλισμού D είναι: ^[6]

$$\begin{aligned} D &= 6 + 4\delta_{rp}\delta_{rq}\delta_{pq} - 3(\delta_{rp} + \delta_{rq} + \delta_{pq}) \\ &= 6 \text{ (για } r, p, q \text{ διαφορετικά)} \end{aligned}$$

$$D = 3 \text{ (για } r = p \text{ ή } p = q \text{ ή } r = q \text{)}$$

$$= 1 \text{ (για } r = p = q \text{)}$$

Το D αντιστοιχεί στον παράγοντα 4 της σχέσης 2.12 και ουσιαστικά εκφράζει το γεγονός ότι τα παραπάνω αθροίσματα πρέπει να γίνονται μόνο για κάθε ξεχωριστό ζεύγος συχνοτήτων και όχι για κάθε μετάθεσή τους οπότε η εξίσωση 2.11 γίνεται:

$$\frac{d\vec{E}(\omega_i, z)}{dz} = \frac{2\pi\omega_i}{n(\omega_i) \cdot c} \vec{P}^{(nl)}(\omega_i, z) \quad 2.17$$

2.2 Οπτικό Φαινόμενο Kerr (ΟΚΕ)

Σ' ένα ισοτροπικό μέσο, ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο προερχόμενο από οπτική ακτινοβολία συχνότητας ω_1 και καλά καθορισμένης γραμμικής πόλωσης (pump), μπορεί να επάγει μια αλλαγή Δn στον δείκτη διάθλασης του υλικού στον άξονα της πόλωσης του πεδίου, μετατρέποντάς το σε διπλοθλαστικό. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται οπτικό φαινόμενο Kerr. Την διπλοθλαστικότητα αυτή μπορεί να παρακολουθήσει μια ασθενής δέσμη συχνότητας ω_2 (probe) η οποία έχει επίσης πολύ καλά καθορισμένη πόλωση, που σχηματίζει γωνία θ με την πόλωση της "pump" τέτοια ώστε $0^0 < \theta < 90^0$. Ως αποτέλεσμα, η διπλοθλαστικότητα του υλικού θα επάγει μια ελλειπτικότητα στην πόλωση της probe. Η ελλειπτικότητα αυτή θα είναι άμεσα συνυφασμένη με την αλλαγή Δn στον δείκτη διάθλασης. Ας ξεκινήσουμε λοιπόν από την μελέτη αυτής της διπλοθλαστικότητας. Αρχικά η περιγραφή θα αναφέρεται σε δυο συχνότητες ω_1 και ω_2 για να ξεχωρίσουμε τις εξαρτήσεις του φαινομένου από την pump και την probe δέσμη αντίστοιχα, παρόλο που τελικά και οι δυο δέσμες θα έχουν την ίδια συχνότητα ($\omega_1 = \omega_2 = \omega$).

Θεωρούμε λοιπόν ένα διχρωματικό ηλεκτρικό πεδίο όπως δίνεται από την σχέση που ακολουθεί:

$$\vec{E}(\omega, z) = \frac{1}{2} \vec{E}(\omega_1, z) [\delta(\omega - \omega_1) + \delta(\omega + \omega_1)] + \frac{1}{2} \vec{E}(\omega_2, z) [\delta(\omega - \omega_2) + \delta(\omega + \omega_2)] \quad 2.18$$

$$\text{με } |\vec{E}(\omega_1, z)| \gg |\vec{E}(\omega_2, z)|$$

Η ανισότητα αυτή ουσιαστικά δηλώνει ότι μόνο τα μη γραμμικά φαινόμενα που προέρχονται από την rump, θα έχουν ουσιαστικό ρόλο.

Έτσι για την πόλωση στη συχνότητα ω_2 θα ισχύει:

$$\vec{P}_i^{(nl)}(\omega_2, z) = D\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_2; \omega_2, \omega_1, -\omega_1) \cdot \vec{E}_j(\omega_2, z) \vec{E}_k(\omega_1, z) \vec{E}_l(-\omega_1, z) \quad 2.19$$

με $\Delta k = 0$.

Λαμβάνοντας υπόψη μας τις συμμετρίες που συνεπάγονται από την ισοτροπικότητα του υλικού και το ότι τα πεδία είναι πραγματικά, από την σχέση 2.19 προκύπτουν τρεις όροι που αντιστοιχούν στα $\chi_{1122}^{(3)}$, $\chi_{1212}^{(3)}$, και $\chi_{1221}^{(3)}$, ενώ για την πόλωση στην συχνότητα ω_1 έχουμε:

$$\vec{P}_i^{(nl)}(\omega_1, z) = 3\chi_{1111}^{(3)}(\omega_1; \omega_1, \omega_1, -\omega_1) \cdot |\vec{E}(\omega_1, z)|^2 \cdot \vec{E}_i(\omega_1, z) \quad 2.20$$

Από τις σχέσεις 2.19 και 2.20 προκύπτει ότι η μη γραμμική συνεισφορά στην πόλωση σε συχνότητα ω_2 είναι αποτέλεσμα της εξάρτησης της επιδεκτικότητας από το τετράγωνο της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου της “rump” σε συχνότητα ω_1 , γεγονός πολύ σημαντικό στην ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Είναι όμως αναγκαίο για την συνέχεια της περιγραφής, να ορίσουμε πλήρως το σύστημα συντεταγμένων μας. Έτσι πέρα από τον άξονα z που ορίστηκε ως ο άξονας διάδοσης των δεσμών, ας ορίσουμε τους άξονες x και y παράλληλα και κάθετα στο διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου της rump αντίστοιχα. Έτσι για τις δυο συχνότητες οι εντάσεις των πεδίων μπορούν να γραφτούν ως εξής:

$$\begin{aligned} \vec{E}(\omega_1, z) &= E(\omega_1, z) \cdot \hat{x} \\ &\text{και} \\ \vec{E}(\omega_2, z) &= E_x(\omega_2, z) \cdot \hat{x} + E_y(\omega_2, z) \cdot \hat{y} \end{aligned} \quad 2.21$$

Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις για τα $\vec{E}(\omega_1, z)$ και $\vec{E}(\omega_2, z)$ καθώς και $\vec{P}_i^{(nl)}(\omega_1, z)$ από τις σχέσεις 2.20 και 2.21 αντίστοιχα στην εξίσωση 2.17 προκύπτει ότι:

$$\vec{E}(\omega_1, z) = E(\omega_1, z=0) \exp[i(\delta n_x(\omega_1))\omega_1 z / c] \quad 2.22$$

με

$$\delta n_x(\omega_1) = \frac{6\pi}{n(\omega_1)} \chi_{1111}^{(3)}(\omega_1; \omega_1, \omega_1, -\omega_1) |E(\omega_1, z)|^2 \quad 2.23$$

η αυτοεπαγόμενη αλλαγή του δείκτη διάθλασης στον άξονα x.

Οι προηγούμενες λύσεις προέκυψαν με την θεώρηση ότι τόσο το $\chi_{1111}^{(3)}(\omega_1; \omega_1, \omega_1, -\omega_1)$ και το $n(\omega_1)$ παίρνουν πραγματικές τιμές έτσι ώστε το $|E(\omega_1, z)|$ να είναι σταθερό. Για το κομμάτι τώρα που αντιστοιχεί στην συχνότητα ω_2 , η μη γραμμική κυματική εξίσωση 2.17 χωρίζεται σε δυο μέρη για την διάδοση σε κάθε άξονα και έτσι προκύπτει:

$$\begin{aligned} E_x(\omega_2, z) &= E_x(\omega_2, z=0) \exp(i[\delta n_x(\omega_2)]\omega_2 z / c) \\ E_y(\omega_2, z) &= E_y(\omega_2, z=0) \exp(i[\delta n_y(\omega_2)]\omega_2 z / c) \end{aligned} \quad 2.24$$

όπου:

$$\begin{aligned} \delta n_x(\omega_2) &= \frac{12\pi}{n(\omega_2)} \chi_{1111}^{(3)}(\omega_2; \omega_2, \omega_1, -\omega_1) |E(\omega_1, z)|^2 \\ \text{και} & \\ \delta n_y(\omega_2) &= \frac{12\pi}{n(\omega_2)} \chi_{1122}^{(3)}(\omega_2; \omega_2, \omega_1, -\omega_1) |E(\omega_1, z)|^2 \end{aligned} \quad 2.25$$

Βάσει των παραπάνω μπορεί να οριστεί ο μη γραμμικός συντελεστής για τον δείκτη διάθλασης, n_2 , ως συνάρτηση των δn_x και δn_y ως εξής:

$$\delta n = \delta n_x - \delta n_y = n^2 \langle |E(z, t)|^2 \rangle \quad 2.26$$

Ο όρος $\langle |E(z,t)|^2 \rangle$ αναφέρεται στην χρονική μέση τιμή της έντασης του πεδίου για ένα μεγάλο αριθμό οπτικών κύκλων οπότε θα είναι $\langle |E(z,t)|^2 \rangle = \frac{1}{2} |E(\omega_1, z)|^2$. Για υπολογισμούς όμως που γίνονται στο χρόνο t_0 που αντιστοιχεί στο μέγιστο τη έντασης του πεδίου τότε το n_2 θα δίνεται από την σχέση:

$$\delta n = n_2 |E(\omega_1, z)|^2 = \frac{12\pi}{n(\omega_2)} |E(\omega_1, z)|^2 \cdot \left[\chi_{1212}^3(\omega_2; \omega_2, \omega_1, -\omega_1) + \chi_{1221}^3(\omega_2; \omega_2, \omega_1, -\omega_1) \right] \quad 2.27$$

λαμβάνοντας υπόψη και το γεγονός ότι: $\chi_{1111}^{(3)} = \chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)}$.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι δυο δέσμες “pump” και “probe” προέρχονται από την ίδια αρχική πηγή λέιζερ οπότε για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες είχαμε $\omega_1 = \omega_2 = \omega$. Άρα με βάση αυτό το γεγονός, προκύπτει από την σχέση 2.17 ότι:

$$n_2 = \frac{12\pi}{n_0} (\chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)}) \quad 2.28$$

όπου $\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$, $n_2 = n_2(\omega; \omega, \omega, -\omega)$ και $n_0 = n(\omega)$, ο γραμμικός δείκτης διάθλασης.

Για ένα συγκεκριμένο υλικό μπορούμε να ορίσουμε την ολική επιδεκτικότητα του ως εξής:

$$\chi^{(3)} = \chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)} \quad 2.29$$

Στις περιπτώσεις, όπως αυτές που μελετάμε, που η συχνότητα της ακτινοβολίας είναι εκτός συντονισμού και το δn είναι πολύ μικρό τότε ισχύει η προσέγγιση ^[7,8]:

$$\chi^{(3)} = \frac{2}{3} \chi_{1111}^{(3)} \quad 2.30$$

Όταν τα υλικά που μελετώνται είναι μίγματα ουσιών, όπως στην συγκεκριμένη εργασία όπου τα υλικά ήταν στην μορφή διαλυμάτων, τότε η επιδεκτικότητα του διαλύματος $\chi^{(3)}$ θα προέρχεται από το άθροισμα των επιμέρους επιδεκτικότητων του διαλύτη $\chi_\delta^{(3)}$ και της διαλυμένης ουσίας $\chi_s^{(3)}$ άρα:

$$\chi^{(3)} = \chi_\delta^{(3)} + \chi_s^{(3)} \quad 2.31$$

Επίσης, η $\chi_s^{(3)}$ εξαρτάται από την συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας, η παράμετρος που μπορεί να χαρακτηρίσει καλύτερα τις μη γραμμικές ιδιότητες ενός υλικού, είναι η υπερπολωσιμότητα 2^{ης} τάξης όπως αυτή ορίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\gamma = \frac{\chi^{(3)}}{NL} \quad 2.32$$

όπου N η μοριακή πυκνότητα της διαλυμένης ουσίας και L ο συντελεστής διόρθωσης της προσέγγισης τοπικού πεδίου (local field correction factor) ο οποίος δίνεται από την σχέση ^[4,8]:

$$L = \left(\frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^4 \quad 2.33$$

Στην περίπτωση όπου ο διαλύτης και η διαλυμένη ουσία εμφανίζουν μη γραμμική απορρόφηση, αυτό σημαίνει ότι οι παράμετροι $\chi^{(3)}$ και γ θα είναι μιγαδικοί αριθμοί και θα αποτελούνται από πραγματικά και μιγαδικά μέρη. Στην περίπτωση αυτή, το μέτρο του $\chi^{(3)}$ θα προσδιορίζεται από την ακόλουθη σχέση ^[24]:

$$|\chi^{(3)}| = \sqrt{(\text{Im} \chi_s^{(3)} + LN \gamma_s^i)^2 + (\text{Re} \chi_s^{(3)} + LN \gamma_s^r)^2} \quad 2.34$$

όπου οι δείκτες r και i υποδηλώνουν τα πραγματικά και φανταστικά μέρη αντίστοιχα.

Από τη σχέση 2.34 είναι φανερό ότι ο άμεσος υπολογισμός του $\chi^{(3)}$ σε περιπτώσεις μη γραμμικής απορρόφησης των εμπλεκόμενων υλικών, αποτελεί μια πολύπλοκη διαδικασία, η οποία όμως υπό ορισμένες συνθήκες μπορεί να απλοποιηθεί, όπως θα δούμε στη συνέχεια.

2.3 Φυσικοί Μηχανισμοί

Όταν η ακτινοβολήση των δειγμάτων γίνεται σε περιοχή εκτός συντονισμού, οι όποιες αλλαγές στον δείκτη διάθλασης μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι από τη φύση τους παραμετρικές, δηλαδή οφείλονται κυρίως σε διαταραχές της διάταξης των ηλεκτρονίων και των πυρήνων των υλικών κάτω από την επίδραση του ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου της ακτινοβολίας. Η απόκριση του υλικού όμως είναι παροδική, οπότε οι χαρακτηριστικοί χρόνοι αλλά και βαθμός της συνεισφοράς των διάφορων μηχανισμών στην απόκριση αυτή, μπορούν να διερευνηθούν με παλμούς λέιζερ χρονικής διάρκειας μικρότερης ή συγκρίσιμης με τους χρόνους απόκρισης του υλικού. Οι χρόνοι αυτοί, όπως είναι αναμενόμενο, διαφοροποιούνται ανάλογα με τον μηχανισμό που συνεισφέρει στην αλλαγή του δείκτη διάθλασης. Έτσι, η ηλεκτρική συνεισφορά έχει χρόνο απόκρισης της τάξεως των $10^{-14} - 10^{-16}$ s ^[9] στις περιπτώσεις που η συχνότητα του λέιζερ είναι εκτός συντονισμού.

Απ' την άλλη, κοντά σε συντονισμό που η αλλαγή Δn μπορεί να οφείλεται σε ανακατανομή πληθυσμών, ο χρόνος απόκρισης εξαρτάται από τους χρόνους ζωής των καταστάσεων που συμμετέχουν στην διαδικασία αυτή. Αντίθετα η συνεισφορά λόγω μοριακών ανακατανομών έχει χρόνο απόκρισης που μπορεί να ξεκινά από μερικές εκατοντάδες fs και να φτάνει τα μερικά s σε περιπτώσεις υγρών με μεγάλο ιξώδες όπου η αλλαγή στο Δn οφείλεται σε θερμικά φαινόμενα που μπορούν να επάγουν μια κατανομή στη συγκέντρωση του υλικού ^[4].

Αντίστοιχα, υπάρχουν μηχανισμοί οι οποίοι οδηγούν στη καταστροφή της επαγόμενης από το ισχυρό πεδίο, πόλωσης και προκαλούν τη χαλάρωση του

φαινομένου και τη μερική επαναφορά στην αρχική κατάσταση του υλικού. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να περιλαμβάνουν γρήγορες διαδικασίες όπως η άμεση διαταραχή στην ηλεκτρονική κατανομή των ηλεκτρονίων των μορίων (direct electronic distortion) που οφείλεται στον μη αρμονικό όρο του ισχυρού επαγόμενου πεδίου^[10]. Πιο αργές διαδικασίες μπορεί να είναι ο μοριακός επαναπροσανατολισμός σε μια άλλη ευνοϊκή κατεύθυνση, ο οποίος λαμβάνει χώρα με σταθερά χρόνου μερικά ps, ή ακόμα και η απώλεια της φάσης λόγω συγκρούσεων με γειτονικά μόρια που αλλάζουν την κίνηση του μορίου, διαδικασία η οποία γίνεται σε χρόνους των τάξεων του 0.5 ps ανάλογα με την συχνότητα των κρούσεων στο συγκεκριμένο σύστημα. Επίσης σε ορισμένες περιπτώσεις δεν πρέπει να αγνοούνται και οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις όπως μεταξύ των επαγόμενων δίπολων, ή των μορίων της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη, όπως το φαινόμενο της έγκλεισης (cage effect) των διαλυμένων μορίων από μόρια του διαλύτη.

Ο βαθμός συνεισφοράς βέβαια από κάθε μηχανισμό στην επαγόμενη διπλοθλαστικότητα αλλά και στην χαλάρωσή της καθορίζεται από το μοριακό σύστημα που εξετάζεται αλλά και από τις παραμέτρους της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται και κυρίως η διάρκεια του παλμού και η συχνότητά της. Το χρονικό προφίλ του φαινομένου μπορεί να καταγραφεί από την αλλαγή στην πόλωση της δέσμης probe σε συνάρτηση με την χρονική καθυστέρησή της σε σχέση με την δέσμη pump για καθορισμένα χρονικά διαστήματα.

2.4 Φουλερίνες

Η κυριότερη συνεισφορά στην μη γραμμικότητα των φουλερινών, που αποτελούσαν το βασικό συστατικό των υπό μελέτη δειγμάτων, είναι λόγω της ανακατανομής της ηλεκτρικής πυκνότητας στο μόριο κάτω από τις συγκεκριμένες παραμέτρους της ακτινοβολίας^[11-14]. Για τη μελέτη της συνεισφοράς αυτής προτιμάται η κλασική προσέγγιση του ταλαντωτή του, βασιζόμενου στο μοντέλο

του Lorentz προσθέτοντας ένα επιπλέον μη αρμονικό όρο στην γραμμική εξίσωση¹⁹¹. Έτσι σε ισοτροπικά μέσα η εξίσωση κίνησης των ηλεκτρονίων θα δίνεται από την σχέση:

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{r}(t) + \Gamma \frac{d}{dt} \vec{r}(t) + \omega_0^2 \vec{r}(t) + \Delta \vec{r}(t) \vec{r}(t) \vec{r}(t) = -\frac{e}{m} \vec{E}(t) \quad 2.35$$

όπου $-e$ το φορτίο του ηλεκτρονίου, ω_0 η συχνότητα μιας ηλεκτρονικής μετάβασης, Γ η φαινομενολογική σταθερά απόσβεσης και Δ είναι ο μη αρμονικός συντελεστής ο οποίος θεωρείται αρκετά μικρός ώστε να προκαλέσει μικρή διαταραχή στην γραμμική λύση του $\vec{r}(t)$, δηλαδή την αλλαγή θέσης του ηλεκτρονίου σε σχέση με αυτήν στην ισορροπία.

Εφαρμόζοντας λοιπόν θεωρία διαταραχών, προκύπτει στη λύση μια μη γραμμική επιδεκτικότητα που δίνεται από την σχέση:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = -\frac{D\Delta m}{3N^3 e^4} \chi(\omega) \chi(\omega_1) \chi(\omega_2) \chi(\omega_3) \cdot (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{il} \delta_{jk} + \delta_{ik} \delta_{jl}) \quad 2.36$$

Η σχέση αυτή όμως απλοποιείται, αφού στις περισσότερες περιπτώσεις των δειγμάτων που μελετήθηκαν, η απορρόφηση μπορεί να θεωρηθεί πολύ μικρή έως αμελητέα, δηλαδή:

$$|\omega_0^2 - \omega^2| \gg \omega \Gamma$$

οπότε η επιδεκτικότητα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, παίρνει πραγματικές τιμές.

Επίσης ο όρος $\frac{d\chi}{d\omega}$ είναι αρκετά μικρός ώστε η διασπορά να μπορεί να αγνοηθεί. Επομένως η εξίσωση 2.36 μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{\sigma}{24} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{il} \delta_{jk} + \delta_{ik} \delta_{jl}) \quad 2.37$$

$$\text{όπου } \sigma = -\frac{2\Delta m}{N^3 e^4} (\chi(\omega))^4 \quad 2.38$$

Έτσι η μη γραμμική πόλωση λόγω της «ηλεκτρονικής συνεισφοράς» θα είναι :

$$\vec{P}_{nl}(\vec{r}, t) = \frac{\sigma}{2} \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \quad 2.39$$

Το σημαντικότερο συμπέρασμα που προκύπτει από τις σχέσεις αυτές θα είναι ότι η μη γραμμική απόκριση του δείγματος θα ακολουθεί σχεδόν ταυτόχρονα το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Έτσι η ηλεκτρονική συνεισφορά στο οπτικό φαινόμενο Kerr θα ακολουθεί το χρονικό προφίλ της έντασης του επαγόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Αντίθετα, στις περιπτώσεις εκείνες που η μη γραμμική απόκριση ενός υλικού μπορεί να προέρχεται και από κινήσεις των πυρήνων ή ολόκληρων των μορίων, τότε η μη γραμμική πόλωση θα συσχετίζεται εκτός από την χρονική εξάρτηση του πεδίου, με την χρονική απόκριση του υλικού όπως δίνεται από την παρακάτω γενική σχέση:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{nl}(\vec{r}, t) = & \frac{\sigma}{2} \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot E(\vec{r}, t) \cdot E(\vec{r}, t) + \int a(t - \tau) \vec{E}(\tau) \cdot \vec{E}(\tau) \cdot d\tau \cdot \vec{E}(t) + \\ & + \int b(t - \tau) \vec{E}(\tau) \cdot \vec{E}(t) \cdot \vec{E}(\tau) \cdot d\tau \end{aligned} \quad 2.40$$

όπου α και β οι αποκρίσεις των πυρηνικών και μοριακών συνεισφορών στην μη γραμμική πόλωση.

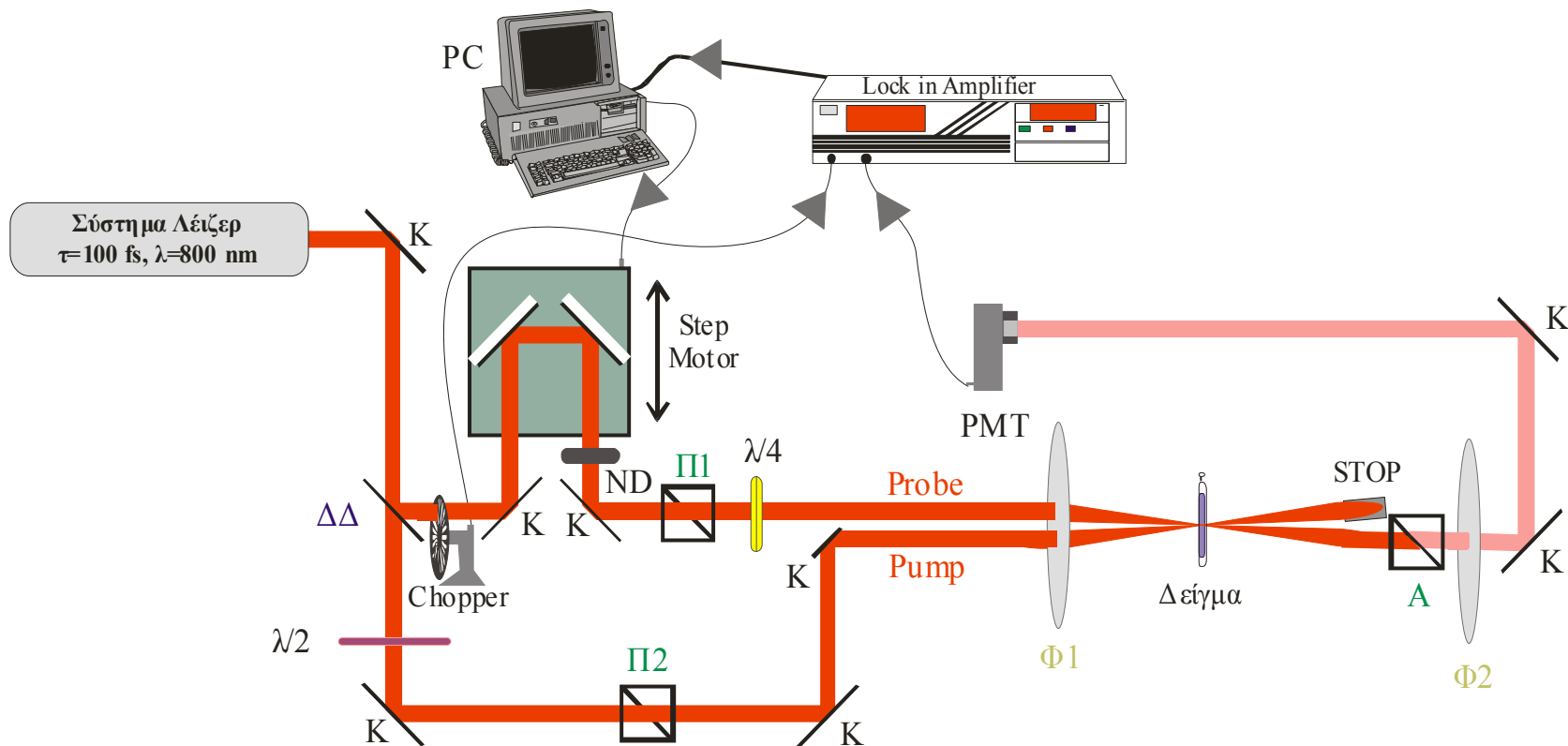
Όπως θα διαπιστωθεί και στην επόμενη παράγραφο, η μελέτη της μη γραμμικής οπτικής απόκρισης των φουλερινών θα βασίζεται στην ηλεκτρονική συνεισφορά, η οποία μάλιστα θα είναι η κυρίαρχη στο φαινόμενο Kerr. Για το λόγο αυτό η χρονική εξέλιξη του φαινομένου θα έχει δευτερεύοντα ρόλο στη μελέτη των μη γραμμικών παραμέτρων των διαφόρων υλικών, μια και οι μετρήσεις των παραμέτρων θα γίνεται στο χρονικό σημείο της μεγιστοποίησης του σήματος. Παρόλα αυτά, θα είναι ενδιαφέρον, σε ορισμένες περιπτώσεις, ο σχολιασμός και η σύγκριση της χρονικής εξέλιξης του φαινομένου Kerr, για τα διάφορα, υπό μελέτη, δείγματα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στο μέρος αυτό θα παρουσιαστεί η πειραματική διάταξη και η διαδικασία της τεχνικής rump – probe για την μελέτη του φαινομένου Kerr καθώς και οι παράμετροι που επηρεάζουν τις μετρήσεις. Επίσης, θα δοθεί ο φορμαλισμός που θα χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση των μετρήσεων και εξαγωγή των αποτελεσμάτων.

3.1 Πειραματική Διάταξη και διαδικασία μετρήσεων.

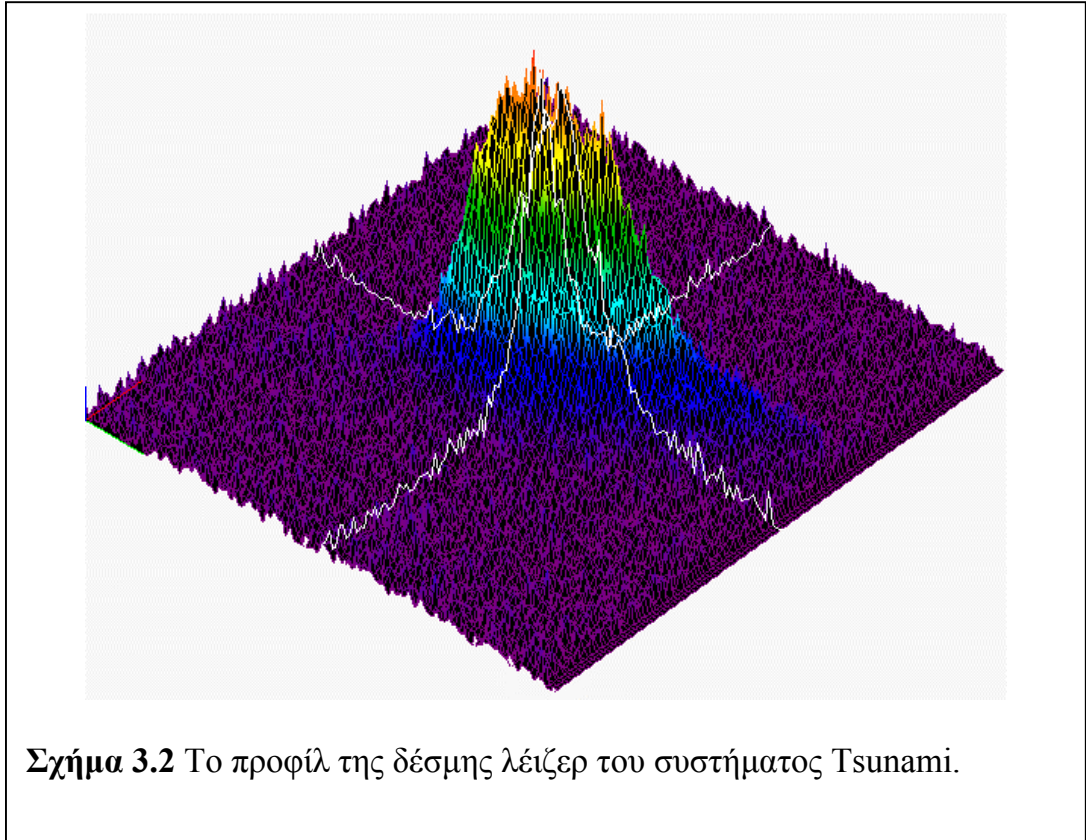
Για την μελέτη του φαινομένου Kerr και της χρονικής εξέλιξης του χρειάζεται μια οπτική διάταξη που να βασίζεται στην τεχνική “rump – probe”. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στην ύπαρξη δυο δεσμών τέτοιων ώστε η μια να δημιουργεί μια αλλαγή στο υλικό και η άλλη να «διαβάζει» αυτήν την αλλαγή. Ταυτόχρονα πρέπει να υπάρχει ένα σύστημα που θα παρακολουθεί αυτήν την αλλαγή για διάφορες τιμές της σχετικής καθυστέρησης (delay) μεταξύ των δυο δεσμών. Για το σκοπό αυτό βασική προϋπόθεση είναι η διάρκεια του παλμού λέιζερ που θα χρησιμοποιηθεί να είναι τόσο μικρή ώστε να μπορούν να διακριθούν οι μη γραμμικές αποκρίσεις που σχετίζονται με πολύ γρήγορα φαινόμενα όπως η απόκριση των ηλεκτρονίων. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτή που παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1. Το σύστημα λέιζερ είναι τύπου Ti-Sapphire (Spectra Physics, Tsunami) με εγκλείδωση ρυθμών (mode locking) το οποίο αντλείται από ένα διοδικό λέιζερ με ισχύ 5.5 W και μήκος κύματος $\lambda = 500\text{nm}$. Το αποτέλεσμα είναι να παράγονται παλμοί με διάρκεια $\tau \approx 100\text{fs}$ σε μήκος κύματος $\lambda \approx 800\text{nm}$ με επαναληψιμότητα 81 MHz. Η μέση ισχύς εξόδου μπορούσε να φτάσει τα 500 mW. Από τις παραπάνω τιμές μπορεί κανείς εύκολα να υπολογίσει ότι η τιμή για την μέση ισχύ ανά παλμό μπορεί να φτάσει και τα 62 KW, τιμή αρκετά σημαντική για παλμούς αυτής της χρονικής διάρκειας.



Σχήμα 3.1 Πειραματική Διάταξη: Φ1, Φ2: Συγκλίνοντες Φακοί , ΔΔ: Διαχωριστής Δέσμης 1/10 , Κ: Καθρέπτης
 Π1, Π2, Α: Πολωτές Glann , λ/2 , λ/4: Αντίστοιχα πλακίδια για αλλαγή της πόλωσης
 PMT (Photo Multiplier Tube): Ανιχνευτής ακτινοβολίας, ND: Οπτικό φίλτρο

Lock in Amplifier: Ενισχυτής εγκλειδωμένης συχνότητας

Η χωρική κατανομή της δέσμης λέιζερ, καταγράφηκε χρησιμοποιώντας μια κάμερα CCD και το ειδικευμένο λογισμικό «Spiricon LBA-300PC». Όπως φαίνεται από το σχήμα 3.2, η δέσμη είναι ελλειπτική με εκκεντρότητα όμως πολύ κοντά στη μονάδα.



Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1, η δέσμη μετά την έξοδό της από το λέιζερ, διαχωρίζεται σε δυο μέρη τα οποία έχουν λόγο 10 προς 1 και θα παίξουν το ρόλο των δεσμών rump και probe αντίστοιχα.

Για την καλύτερη κατανόηση της διάταξης ας εξετάσουμε την χρησιμότητα κάθε οπτικού στοιχείου. Ξεκινώντας από την δέσμη rump, μετά τον διαχωριστή δέσμης ($\Delta\Delta$) παρεμβάλλεται ένα πλακίδιο $\lambda/2$ και αμέσως μετά ένας πολωτής. Το πλακίδιο $\lambda/2$ έχει την ιδιότητα να στρέφει τον άξονα πόλωσης μιας γραμμικά πολωμένης δέσμης που διέρχεται από αυτό. Η δέσμη που εξέρχεται από το λέιζερ, είναι ήδη γραμμικά πολωμένη, επομένως με το πλακίδιο $\lambda/2$, μπορούμε να στρέψουμε την πόλωσή της κατά βούληση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, από τον

πολωτή Π2 να εξέρχεται κάθε φορά διαφορετικό ποσοστό ενέργειας. Με αυτόν τον τρόπο καταφέρνει κάποιος να επιτύχει την επιθυμητή ισχύ της δέσμης pump χωρίς να αλλάζει τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά της, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να εξετάσει την εξάρτηση του φαινομένου από την ένταση της ακτινοβολίας.

Ο πολωτής Π1, όπως οι υπόλοιποι πολωτές του πειράματος, είναι τύπου «Glann-Thomson» με αντιανακλαστική επίστρωση για μια περιοχή, γύρω από τα 800nm, με τους οποίους μπορεί να επιτευχθεί καθορισμένη γραμμική πόλωση με καθαρότητα έξι τάξεων, δηλαδή:

$$\frac{I_{\text{ανακλώμενη}}}{I_{\text{διαδιδόμενη}}} = 10^6$$

Η πορεία των δεσμών ακολουθεί την λογική ενός συμβολόμετρου «Mach-Zender». Έτσι, οι δέσμες pump και probe, μετά το διαχωρισμό τους από το ΔΔ, ακολουθούν δύο διαφορετικές διαδρομές και καταλήγουν να έχουν παράλληλη πορεία λίγο πριν εστιαστούν από το φακό Φ1 στο δείγμα με τρόπο ώστε να επικαλύπτονται χωρικά. Η απόσταση των παράλληλων δεσμών είναι περίπου 5 mm ενώ ο φακός Φ1 έχει εστιακή απόσταση 100 mm. Στο εστιακό επίπεδο οι δέσμες έχουν διάμετρο 60 μm, η οποία μετρήθηκε με τη χρήση της προαναφερθείσας CCD κάμερας. Το δείγμα είναι σε υγρή μορφή σε μια κυψελίδα από χαλαζία (quartz) στην οποία το πάχος του δείγματος είναι 1mm.

Για τον έλεγχο της χρονικής επικάλυψης των παλμών των δύο δεσμών, παρεμβάλλεται στην πορεία της probe ένα μετακινούμενο σύστημα κατόπτρων το οποίο μπορεί να αλλάξει την οπτική διαδρομή της probe, άρα και τον χρόνο άφιξης των παλμών της σε σχέση με αυτών της pump. Την μετακίνηση του συστήματος αναλαμβάνει ένα μοτέρ καθορισμένων βημάτων (step-motor, Microcontrole UE 31 PP). Το μοτέρ, το οποίο ελέγχεται από το PC, έχει βήμα 100 nm ώστε να παρέχει διακριτική ικανότητα 0.667 fs.

Μετά την εστίαση η δέσμη pump μπλοκάρεται, ενώ η probe γίνεται παράλληλη με τη χρήση του φακού Φ2 εστιακής απόστασης 200mm και κατευθύνεται στον

ανιχνευτή PMT (Photo Multiplier Tube, R 5108 της Hamamatsu) μέσω δύο κατόπτρων.

Οι άξονες πόλωσης των δύο δεσμών καθορίζονται από τους πολωτές Π1 και Π2 έτσι ώστε να σχηματίζουν γωνία 45°. Πριν όμως η probe φτάσει στον πολωτή Π1 και καθοριστεί η πόλωσή της, παρεμβάλλεται ένα οπτικό ουδέτερο φίλτρο ώστε να καθορίζεται η επιθυμητή ισχύς της probe, η οποία θα παραμένει σταθερή καθ' όλη την διάρκεια του εκάστοτε κύκλου μετρήσεων. Ο πολωτής A, ο οποίος ονομάζεται αναλυτής, έχει τον άξονά του κάθετο προς τον άξονα του Π1, ώστε χωρίς την παρουσία του δείγματος, δηλαδή όταν η γραμμική πόλωση της δέσμης δεν επηρεάζεται, να μην περνάει ακτινοβολία από τον αναλυτή, ουσιαστικά δηλαδή να μειώνεται η ισχύς της κατά έξι τάξεις μεγέθους. Έτσι, όπως θα φανεί αναλυτικότερα παρακάτω, η αλλαγή της πόλωσης που επάγεται από την παρουσία του δείγματος και φυσικά της δέσμης rump έχει ως αποτέλεσμα, ένα μέρος της δέσμης probe να διέρχεται στον αναλυτή και να καταγράφεται στον ανιχνευτή.

Επειδή τα σήματα είναι ιδιαίτερα ασθενή, η ευαισθησία της μεθόδου απαιτεί πιθανοί θόρυβοι στο σήμα του PMT, είτε είναι οπτικοί είτε ηλεκτρονικοί να φιλτράρονται ώστε το σήμα που ανιχνεύεται να προέρχεται μόνο από την δέσμη probe. Για τον λόγο αυτό η δέσμη probe, αρχικά αποκτά μια συχνότητα διαμόρφωσης της τάξεως του 1KHz από ένα μηχανικό “chopper” δηλαδή ένα περιστρεφόμενο τροχό ο οποίος διαδοχικά κόβει και αφήνει το πέρασμα της δέσμης με την συγκεκριμένη συχνότητα. Ένας ενισχυτής εγκλειδωμένης συχνότητας (Lock in amplifier, Stanford Research Systems, Model: SRB10 DSP) απομονώνει και ενισχύει το σήμα του PMT που έχει διαμορφωθεί στη συχνότητα του chopper, δηλαδή μόνο την δέσμη probe. Το σήμα εξόδου του ενισχυτή, είναι αυτό που θα ονομάσουμε σήμα ΟΚΕ, το οποίο στέλνεται στον υπολογιστή. Ο υπολογιστής καταχωρεί το σήμα και ταυτόχρονα ελέγχει το βηματικό μοτέρ. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να καταγράφει το σήμα ΟΚΕ για διάφορες τιμές της χρονικής καθυστέρησης των παλμών της rump και της probe.

Εσκεμμένα παράλειψα το πλακίδιο $\lambda/4$ που παρεμβάλλεται στην πορεία της δέσμης probe μετά τον πολωτή Π1, μια και ο ρόλος του είναι άξιος ιδιαίτερης προσοχής. Το πλακίδιο αυτό μπορεί να δώσει μια ελλειπτικότητα στην δέσμη probe ανάλογα με τον προσανατολισμό του. Ο λόγος είναι ότι το υλικό της κυψελίδας είναι διπλοθλαστικό από την φύση του, δηλαδή ο δείκτης διάθλασής του εξαρτάται από την πόλωση της διερχόμενης δέσμης, με αποτέλεσμα να προκαλεί μια ελλειπτικότητα στην πόλωση της δέσμης probe ανεξάρτητη του φαινομένου Kerr. Το μέγεθος της αλλαγής της πόλωσης εξαρτάται από τον προσανατολισμό των οπτικών αξόνων του χαλαζία σε σχέση με τον άξονα πόλωσης της probe και φυσικά δεν είναι απαραίτητο να έχουμε την ίδια αλλαγή για κάθε κυψελίδα. Υπάρχει έτσι ένας σημαντικός αστάθμητος παράγοντας που θα μπορούσε να επηρεάσει το ποσοστό της probe που περνάει τον αναλυτή, δηλαδή το σήμα ΟΚΕ. Με το πλακίδιο $\lambda/4$ μπορεί να δοθεί στην probe μια αντίθετη ελλειπτικότητα απ' αυτή που αποκτάει λόγω του χαλαζία, εξουδετερώνοντάς την. Έτσι χωρίς την παρουσία της δέσμης pump θα πρέπει να ελαχιστοποιείται μέσω του $\lambda/4$ το ποσοστό της probe που περνάει από τον αναλυτή για κάθε κυψελίδα. Το όποιο πολύ μικρό μέρος περάσει είναι ανεξάρτητο της ύπαρξης της δέσμης pump άρα και ανεξάρτητο της σχετικής καθυστέρησης των δυο παλμών, λειτουργώντας δηλαδή ως σφάλμα υπόβαθρου.

Σ' αυτό το σημείο είναι απαραίτητα να γίνουν ορισμένες παρατηρήσεις αλλά και τεχνικές σημειώσεις που αφορούν τη διάταξη του πειράματος. Πρώτ' απ' όλα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο «απόλυτος» καθορισμός της πόλωσης των δυο δεσμών παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην επιτυχή εξέλιξη του πειράματος, ειδικά για την δέσμη probe. Για τον σκοπό αυτό οι δυο δέσμες πρέπει να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, δηλαδή το ύψος τους σε σχέση με το οπτικό τραπέζι να παραμένει σταθερό καθ' όλη την πορεία τους. Ειδικά η δέσμη probe δεν πρέπει να ανακλαστεί σε καθρέπτη μετά την διέλευσή της από τον πολωτή Π1 και πριν τον αναλυτή. Ο λόγος είναι ότι οι καθρέπτες οφείλουν την ανακλαστικότητά τους σε πολλαπλές επιστροφές στην επιφάνειά τους. Όμως είναι γνωστό από τις

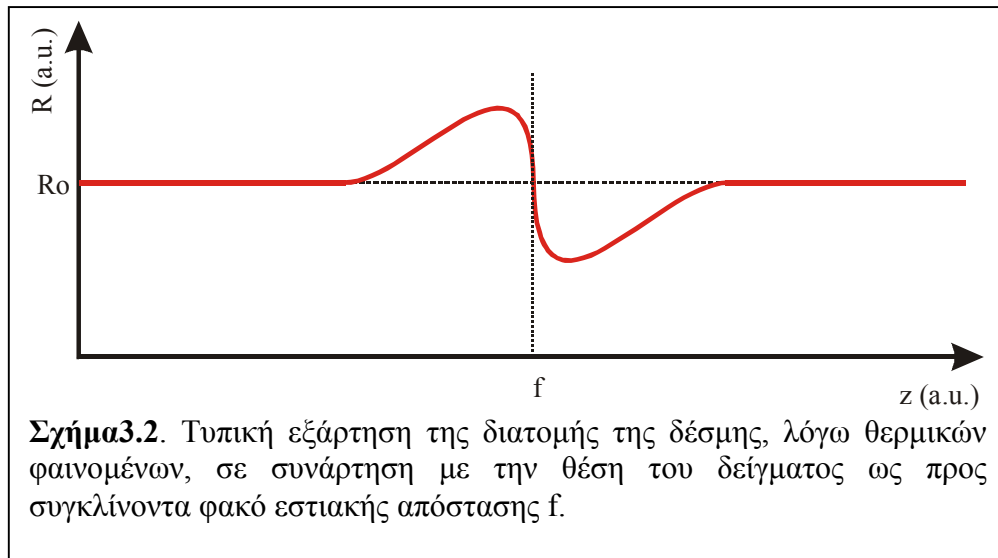
εξισώσεις Fresnel^[15], ότι το ποσοστό της ανάκλασης σε μια γωνία $\theta \neq 0^\circ$ θα είναι διαφορετική για την δέσμη με πόλωση παράλληλη στο επίπεδο ανάκλασης από ότι για κάθετη. Αυτό συνεπάγεται, αν η πόλωση της probe δεν είναι ούτε παράλληλη ούτε κάθετη στο επίπεδο ανάκλασης, οι δυο συνιστώσες της θα ανακλώνται διαφορετικά συνθέτοντας έτσι μια ανακλώμενη δέσμη με διαφορετική πόλωση απ' ότι η προσπίπτουσα. Μετά τον αναλυτή όπου η πόλωση της δέσμης δεν ενδιαφέρει αλλά μόνο η έντασή της, μπορεί να κατευθυνθεί με τους καθρέπτες στον PMT, ο οποίος βρίσκεται σε κάποια απόσταση. Η μεγάλη αυτή διαδρομή, σχετίζεται με την απαίτηση να μην φτάσει στον PMT μέρος της pump που δεν κόβεται από το beam stop και ένα σημαντικό μέρος αυτού του ποσοστού διέρχεται από τον αναλυτή. Επίσης το μέρος της probe που κόβεται από τον αναλυτή, ανακλάται σε κάθετη διεύθυνση από την πορεία της δέσμης, χτυπώντας το περίβλημά του. Η απομάκρυνση του PMT από τον αναλυτή, αποτρέπει την ανίχνευση του σκεδαζόμενου από το περίβλημα, φωτός. Αν λοιπόν ο PMT ανίχνευε αυτά τα δυο είδη οπτικού θορύβου, το μέρος που προέρχονταν από την probe θα καταγραφόταν ως θόρυβος στο σήμα από τον lock in amplifier αφού θα ακολουθούσε την διαμόρφωση του chopper. Αντίθετα, το μέρος της pump δε θα καταγράφοταν ως θόρυβος, αλλά θα μπορούσε να είναι τόσο μεγάλο ώστε να προκαλέσει κορεσμό στον PMT και έτσι ο τελευταίος να αποκλίνει από τη γραμμική απόκρισή του.

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την επιτυχή πορεία του πειράματος είναι η χωρική επικάλυψη των δυο δεσμών, κατά την εστίασή τους στο δείγμα. Η επικάλυψη αυτή είναι δύσκολο να επιτευχθεί εξαρχής μέσω του σήματος ΟΚΕ αφού προϋποθέτει ταυτόχρονα και χρονική επικάλυψη των δυο δεσμών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούν τα θερμικά φαινόμενα που οφείλονται στη μέση ισχύ της δέσμης λέιζερ και έχουν μεγάλο χρόνο ζωής ώστε το αποτέλεσμα τους να παραμένει σχεδόν σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια του τρένου των παλμών. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται κυρίως στην αλλαγή του δείκτη διάθλασης του διαλύματος που ακτινοβολείται λόγω της τοπικής αύξησης της θερμοκρασίας^[14,16].

Η αλλαγή αυτή ακολουθεί την χωρική κατανομή της έντασης της δέσμης λέιζερ, με αποτέλεσμα να δημιουργείται στο δείγμα ένας φακός με διάμετρο στο μέγεθος εστίασης της δέσμης. Η ισχύς του μικροφακού αυτού θα εξαρτάται από τον βαθμό εστίασης της δέσμης αφού έτσι αυξάνει η ολική έντασή της. Η διαδικασία χρήσης του φαινομένου αυτού για την επίτευξη χωρικής επικάλυψης των δυο δεσμών στην εστία έχει ως εξής:

Τοποθετείται αρχικά ως δείγμα πυκνό διάλυμα άνθρακα 70 σε τολουόλιο στο οποίο έχει παρατηρηθεί θερμικό φαινόμενο σε υψηλές τιμές μέσης ισχύος (>200mW). Ακτινοβολώντας μόνο με την δέσμη pump με αρκετά μεγάλη ισχύ, παρατηρείται η διατομή της δέσμης, μετά το δείγμα, να αυξάνεται όσο το δείγμα πλησιάζει την εστία, στην εστία να γίνεται περίπου όσο η αρχική αμέσως μετά να μειώνεται και απομακρυνόμενο από την εστία, σταδιακά να επανέρχεται στο αρχικό μέγεθός της. Η διαδικασία αυτή είναι η βάση της τεχνικής z-scan^[17,18] η οποία χρησιμοποιείται για την μελέτη ανάλογων μη γραμμικών φαινομένων.

Ένα τυπικό διάγραμμα της αλλαγής της διατομής συναρτήσει της θέσης του δείγματος γύρω από την εστία φαίνεται στο σχήμα 3.2



Πλησιάζοντας λοιπόν το δείγμα προς το εστιακό σημείο του φακού $\Phi 1$ μέχρι η ακτίνα της διατομής της δέσμης pump να γίνει μέγιστη, αφήνεται η δέσμη probe να περάσει από το δείγμα, η οποία όμως δεν έχει αρκετή ισχύ ώστε να

δημιουργήσει θερμικά φαινόμενα. Επομένως, παρατηρώντας τη διατομή της, αυτή θα αλλάξει μόνο όταν, ρυθμίζοντας την ευθυγράμμιση, περάσει από τον μικροφακό που έχει δημιουργήσει η δέσμη pump στο δείγμα, οπότε και έχει επιτευχθεί η χωρική επικάλυψη των δυο δεσμών στην εστία τους.

Στη συνέχεια, τοποθετείται στη θέση του δείγματος ένας κρύσταλλος BBO μέσω του οποίου μπορεί να δημιουργηθεί δεύτερη αρμονική από τις δύο προσπίπτουσες δέσμες. Αλλάζοντας λοιπόν, μόνο την παράμετρο της σχετικής καθυστέρησης των δυο παλμών, η γένεση δεύτερης αρμονικής υποδεικνύει ότι έχει επιτευχθεί και χρονική επικάλυψη των παλμών λείζερ

Πλέον, το σήμα ΟΚΕ μπορεί να παρατηρηθεί αν στην θέση του κρυστάλλου τοποθετηθεί το πρότυπο δείγμα αναφοράς, στην συγκεκριμένη περίπτωση CS₂, ενώ αρκούν απλές μικρορυθμίσεις στην επικάλυψη και την εστίαση των δεσμών με σκοπό την βελτιστοποίηση του σήματος.

Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής σε σχέση για παράδειγμα με την χρήση “pinhole” (πολύ μικρής οπής)^[10], είναι ότι η επικάλυψη εξετάζεται σε υλικό υγρής μορφής που βρίσκεται ακριβώς στις ίδιες κυψελίδες που βρίσκονται και τα υπό εξέταση δείγματα ώστε η εναλλαγή τους στην πορεία των δεσμών να μην επηρεάζει καθόλου τις παραμέτρους του πειράματος.

3.2 Διαδικασία υπολογισμών

Το σήμα ΟΚΕ, μπορεί να υπολογιστεί ως συνάρτηση της καθυστέρησης των δυο παλμών και της επαγόμενης μεταβολής $\Delta n(t)$ από την δέσμη pump. Αναλύοντας το ηλεκτρικό πεδίο της δέσμης probe \vec{E}_{probe} σε δυο συνιστώσες, τη μια παράλληλη και την άλλη κάθετη στην \vec{E}_{pump} , τότε στο παράλληλο κομμάτι θα επαχθεί μια επιπλέον φάση:

$$\Delta\phi(t) = \frac{L\omega}{c} \cdot \delta n(t) \quad 3.1$$

όπου $L = 1 \text{ mm}$ το πάχος του υλικού.

Λύνοντας το πρόβλημα διέλευσης της ελλειπτικά πλέον πολωμένης δέσμης probe από τον πολωτή Π2, χρησιμοποιώντας την τεχνική των πινάκων Jones ^[10,15] καταλήγει κανείς ότι η ένταση του σήματος ΟΚΕ θα δίνεται από τη σχέση ^[9]:

$$I_{ΟΚΕ}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle E_{probe}^2(t-z) \rangle \sin^2 \frac{\Delta\phi}{2} \cdot dt \quad 3.2$$

Όταν όμως το $\Delta\phi$ είναι πολύ μικρό τότε:

$$\sin^2 \frac{\Delta\phi}{2} \approx \frac{\Delta\phi^2}{4} = \frac{\pi^2 L^2}{\lambda^2} \Delta n^2 \quad 3.3$$

όπου $\lambda = 800 \text{ nm}$ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας λέιζερ.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει η δυνατότητα άμεσης σύγκρισης των αποτελεσμάτων για το n_2 και $\chi^{(3)}$ σε σχέση με κάποιο δείγμα αναφοράς. Τότε κάτω από τις ίδιες πειραματικές παραμέτρους, οι τιμές για το $\chi^{(3)}$ ενός δείγματος $\chi_s^{(3)}$ συγκεκριμένο με την αντίστοιχη τιμή του δείγματος αναφοράς $\chi_r^{(3)}$ θα δίνεται από την ακόλουθη γενική σχέση ^[19]:

$$\chi_s^{(3)} = \chi_r^{(3)} \cdot \left(\frac{I_s}{I_r} \right)^{1/2} \left(\frac{I_{r,pump}}{I_{s,pump}} \right) \frac{L_r}{L_s} \cdot \left(\frac{n_s}{n_r} \right)^2 \cdot \frac{aL_s}{\exp\left(-\frac{aL_s}{2}\right) \cdot (1 - \exp(-aL_s))} \quad 3.4$$

όπου οι δείκτες \mathbf{s} και \mathbf{r} αναφέρονται στην τιμή του όποιου μεγέθους για το εξεταζόμενο δείγμα (sample) και το πρότυπο δείγμα αναφοράς (reference), αντίστοιχα.

Έτσι το L αναφέρεται στο πάχος του ενεργού υλικού, n είναι ο γραμμικός δείκτης διάθλασης και a είναι ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης του δείγματος. Όταν η απορρόφηση είναι αμελητέα, ο τελευταίος όρος της σχέσης 3.4 μπορεί να αγνοηθεί, ενώ ισχύει: $L_s=L_r$. Για μετρήσεις λοιπόν, του σήματος ΟΚΕ με την ίδια άντληση ($I_{s,pump}=I_{r,pump}$), η σχέση 3.4 απλοποιείται στην ακόλουθη:

$$\chi_s^{(3)} = \chi_r^{(3)} \cdot \left(\frac{I_s}{I_r} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{n_s}{n_r} \right)^2$$

3.5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο μέρος αυτό, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της μη γραμμικής απόκρισης των υλικών που μελετήθηκαν καθώς και αυτά των υπολογισμών για τις μη γραμμικές παραμέτρους.

4.1 C₆₀ και ανώτερες φουλερίνες C₇₀, C₇₆, C₈₄.

Τα τελευταία χρόνια η βασική φουλερίνη (C₆₀) υπήρξε αντικείμενο πολλών ερευνών, μεγάλο μέρος των οποίων εστιάστηκαν στη μελέτη των μη γραμμικών οπτικών της ιδιοτήτων. Τα υπάρχοντα ελεύθερα π - ηλεκτρόνια στη σφαιρική δομή του λεγόμενου «κλωβού» των ανθράκων, αποτελεί ένα σημαντικό λόγο για την ισχυρή μη γραμμική απόκρισή της.

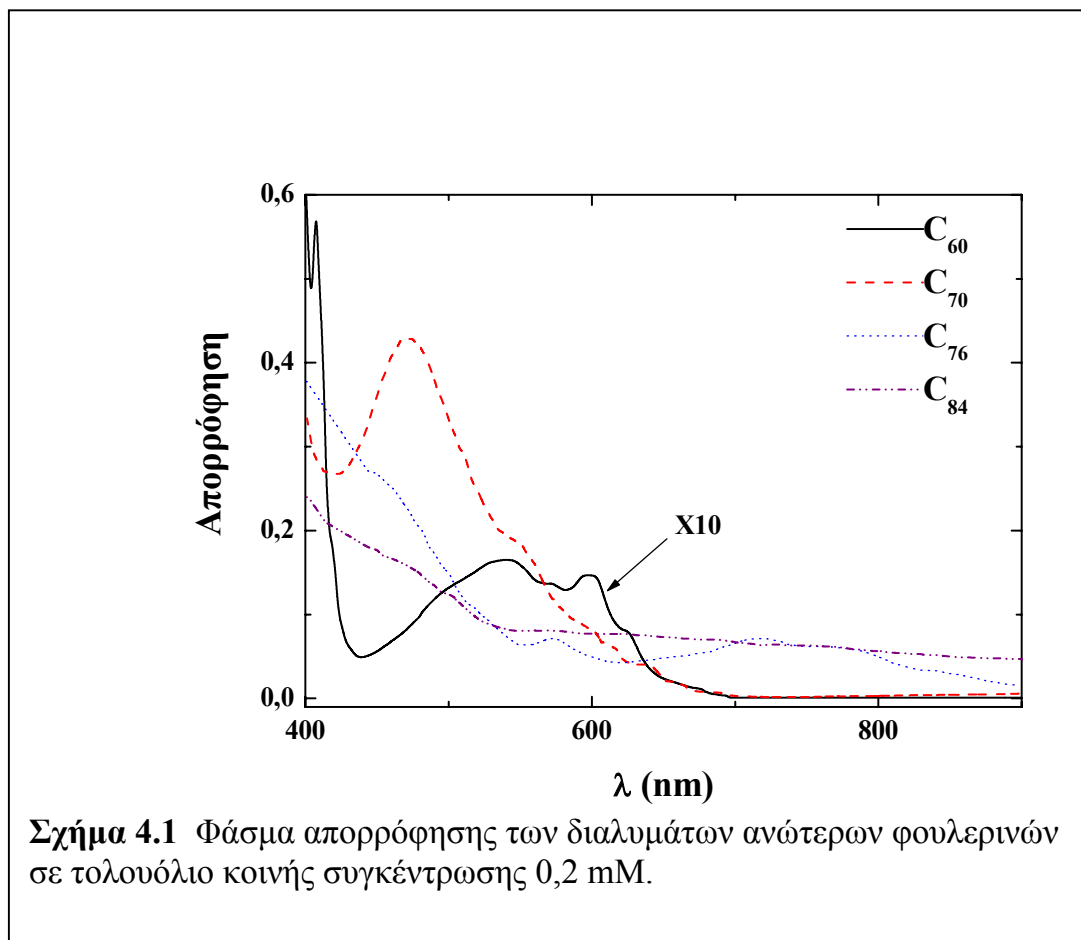
Νεώτερες θεωρητικές έρευνες ^[20,21] έδειξαν ότι στις ανώτερες φουλερίνες (C_n, n>60) η μείωση των συμμετριών μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της 3^{ης} τάξης μη γραμμικότητάς τους. Συγκεκριμένα υπολογίστηκε ^[21] ότι η στατική υπερπολωσιμότητα 2^{ης} τάξης θα έπρεπε να ήταν ανάλογη της 4^{ης} δύναμης του αριθμού των ατόμων άνθρακα στο μόριο της φουλερίνης. Ταυτόχρονα με την πρόοδο της διαδικασίας απομόνωσης μιας σειράς φουλερινών (C₆₀ – C₉₆) ^[22] άνοιξε ο δρόμος για την μελέτη τέτοιων υλικών.

Έχουν γίνει αρκετές μελέτες της μη γραμμικότητας 3^{ης} τάξης, κυρίως για τον C₆₀ αλλά και για άλλες φουλερίνες, χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές. Η ποικιλομορφία όμως των διαφόρων παραμέτρων των μετρήσεων αλλά και της μορφής των δειγμάτων, κατέστησε αρκετά δύσκολη την σύγκριση των αποτελεσμάτων. Για το λόγο αυτό στη συγκεκριμένη μελέτη, όλα τα δείγματα προετοιμάστηκαν με τον ίδιο τρόπο και οι μετρήσεις έγιναν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Ο C₆₀ (99,9% καθαρότητα) παρασκευάστηκε από την «Syncom», ενώ οι ανώτερες φουλερίνες από την «Techno Carbo». Ο C₇₀ με 99,9% καθαρότητα, ενώ

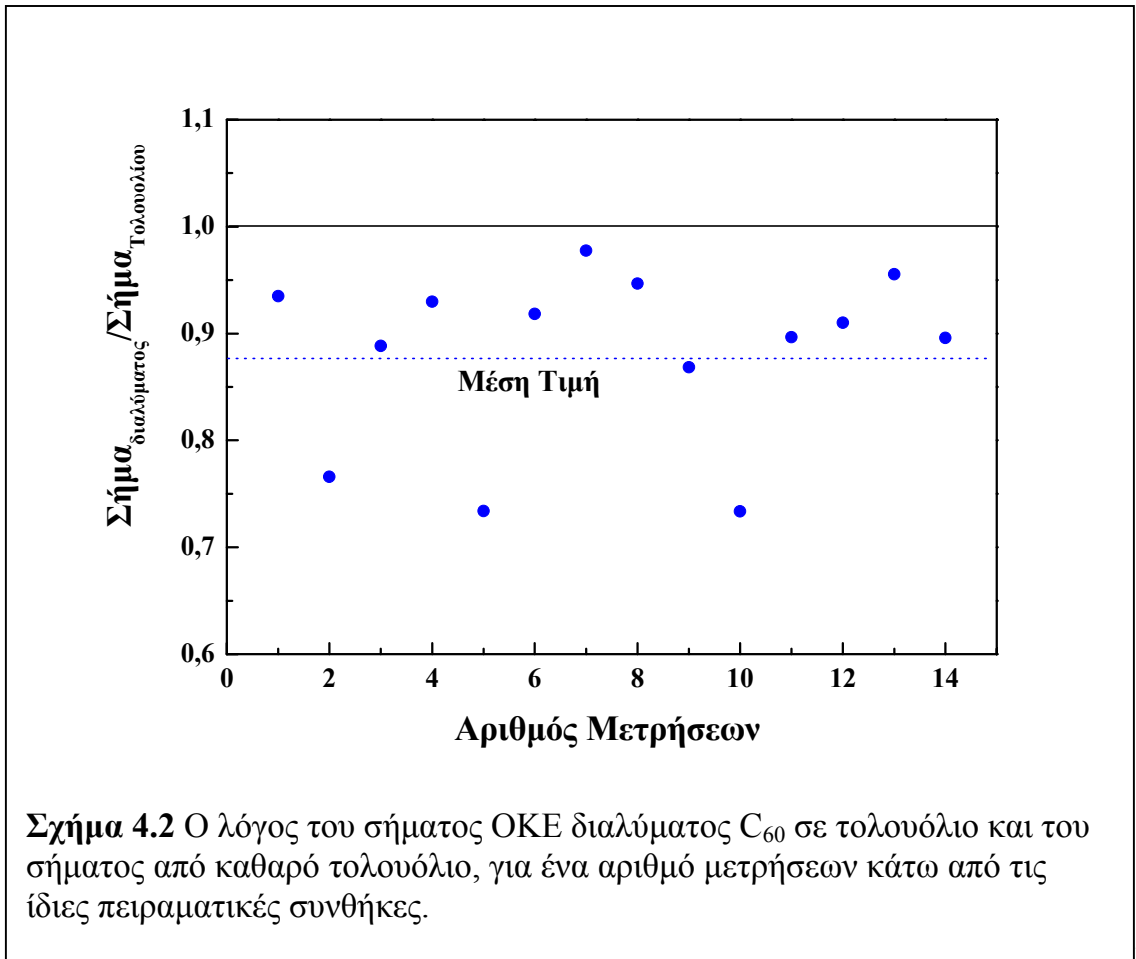
οι C_{76} και C_{84} με 99,5% με τον δεύτερο να αποτελείται από δύο ισομερή, τα D_{2d} και D_2 . Όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν προήλθαν από διάλυση των φουλερινών σε τολουόλιο (Toluene).

Οι συγκεντρώσεις που μπορούσαν να επιτευχθούν στα διαλύματα C_{60} και C_{70} ήταν αρκετά υψηλές που έφταναν, για το C_{60} , τα 3,7 mM. Αντίθετα τα διαλύματα C_{76} και C_{84} παρουσίαζαν χαμηλή διαλυτότητα, γύρω στα 0,2 mM, η οποία δεν αυξήθηκε ακόμα κι όταν χρησιμοποιήθηκε διγλωροβενζόλιο ως διαλύτης. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν από το γραμμικό φάσμα απορρόφησης των δειγμάτων που μετρήθηκαν (σχήμα 4.1) με τη χρήση ενός φασματοφωτομέτρου «Perkin Elmer». Επιπλέον, για την επιβεβαίωση της μη αλλοίωσης των υλικών, κάθε δείγμα εξεταζόταν φασματοσκοπικά πριν και μετά την ακτινοβολήση.

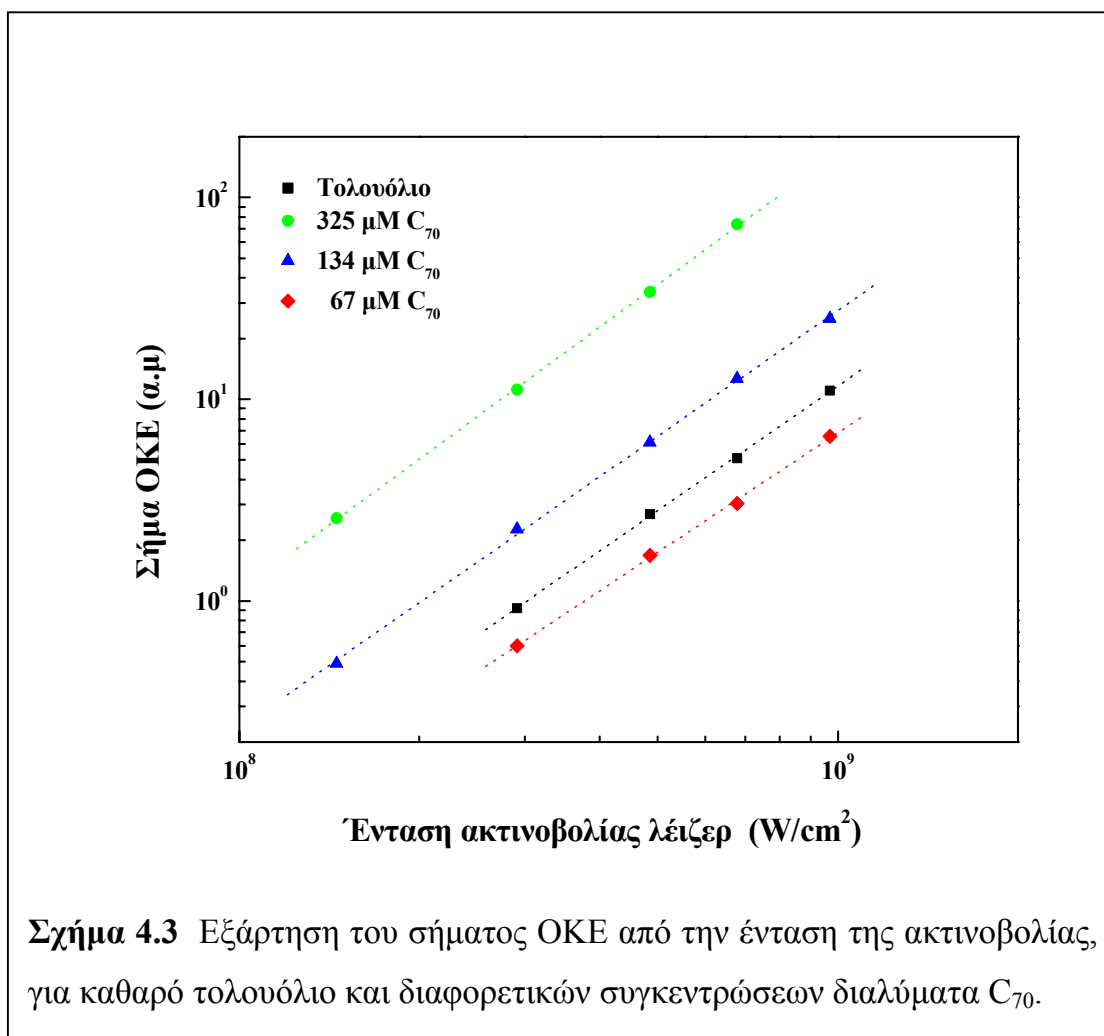


Στην μελέτη που ακολουθεί υπολογίστηκαν οι μη γραμμικοί παράμετροι των δειγμάτων n_2 , $\chi^{(3)}$ και γ , με την μέτρηση του σήματος ΟΚΕ και την χρήση των σχέσεων 2.28, 2.32 και 3.5. Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το CS_2 , για το οποίο έχει αναφερθεί^[23] ότι το n_2 έχει τιμή 3×10^{-12} esu, για σχεδόν τα ίδια χαρακτηριστικά ακτινοβολίας.

Αρχικά εξετάστηκε η μη γραμμικότητα του C_{60} , η οποία στην φασματική περιοχή των 800 nm είναι αρκετά μικρή και είναι αρκετά δύσκολο να διακριθεί από αυτήν του τολουολίου. Το σήμα ΟΚΕ ενός δείγματος συγκέντρωσης 3 mM μετρήθηκε να είναι πάντα μικρότερο από αυτό του καθαρού τολουολίου, με τη διαφορά όμως να είναι αρκετά μικρή και μέσα στο πειραματικό σφάλμα. Για τον λόγο αυτό, έγινε ένας μεγάλος αριθμός από ανεξάρτητες μετρήσεις (σχήμα 4.2) κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες και υπολογίστηκε ένα πάνω όριο για την τιμή της δεύτερης τάξης υπερπολωσιμότητας του C_{60} , που είναι: $\gamma \leq (5 \pm 3) \times 10^{-34}$ esu.



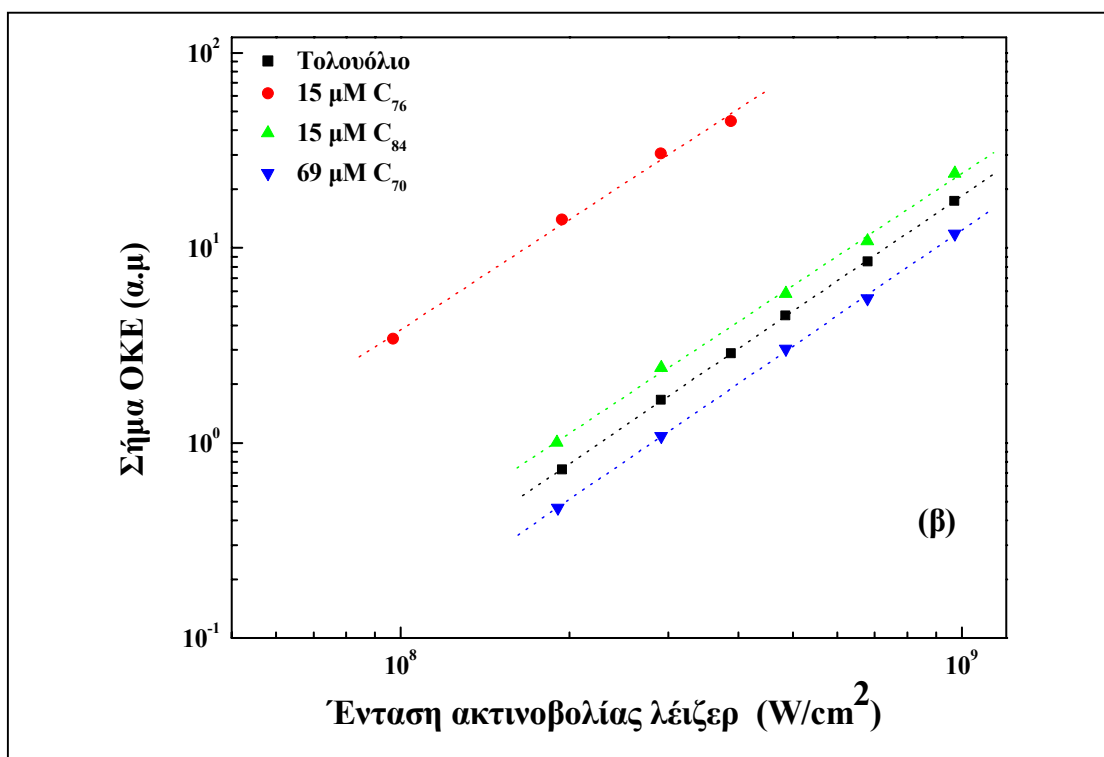
Σε αντίθεση με το C_{60} , ο C_{70} παρουσιάζει αρκετά μεγάλη μη γραμμικότητα κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Στο διάγραμμα του σχήματος 4.3 παρουσιάζεται η εξάρτηση του σήματος ΟΚΕ από την ένταση της ακτινοβολίας για διαφορετικές συγκεντρώσεις. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα αυτό, το σήμα ΟΚΕ του C_{70} , ακόμα και για αρκετά χαμηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές του



C_{60} , ξεχωρίζει αισθητά απ' αυτό του τολουολίου. Το σήμα σε όλες τις περιπτώσεις έχει, όπως αναμενόταν, 2^{ns} τάξης εξάρτηση από την ένταση και δεν παρουσιάζει κορεσμό για όλο το εύρος των εντάσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Για την μικρότερη συγκέντρωση, το σήμα ΟΚΕ του διαλύματος C_{70} είναι μικρότερο από αυτό του καθαρού τολουολίου ενώ στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι

υψηλότερο. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι ο C_{70} και το τολουόλιο παρουσιάζουν ηλεκτρονική μη γραμμικότητα διαφορετικού πρόσημου, αφού στην περίπτωση αυτή το ολικό $\chi^{(3)}$ θα είναι η διαφορά των τιμών του C_{70} και του τολουολίου. Αντίστοιχα, το αποτέλεσμα είναι, στα διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης C_{70} , να υπερισχύει το τολουόλιο ενώ στις υψηλότερες συγκεντρώσεις να συμβαίνει το αντίστροφο. Γνωρίζοντας ότι για ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού και κοντινού υπέρυθρου, η 3^{15} τάξης επιδεκτικότητα του τολουολίου είναι θετική, συμπεραίνεται ότι το $\text{Re} \chi^{(3)}$ του C_{70} έχει αρνητικό πρόσημο.

Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν για τα C_{76} και C_{84} αν και οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που απαιτήθηκαν για υπερβούν την μη γραμμικότητα του διαλύτη ήταν ακόμη χαμηλότερες. Συγκεκριμένα, σε συγκεντρώσεις $9 \mu\text{M}$ και $14 \mu\text{M}$ για το C_{76} και C_{84} αντίστοιχα, το σήμα ΟΚΕ των διαλυμάτων υπερέβη αυτό του τολουολίου. Στο διάγραμμα του σχήματος 4.4 παρουσιάζεται η εξάρτηση του σήματος ΟΚΕ από την μέση ένταση της



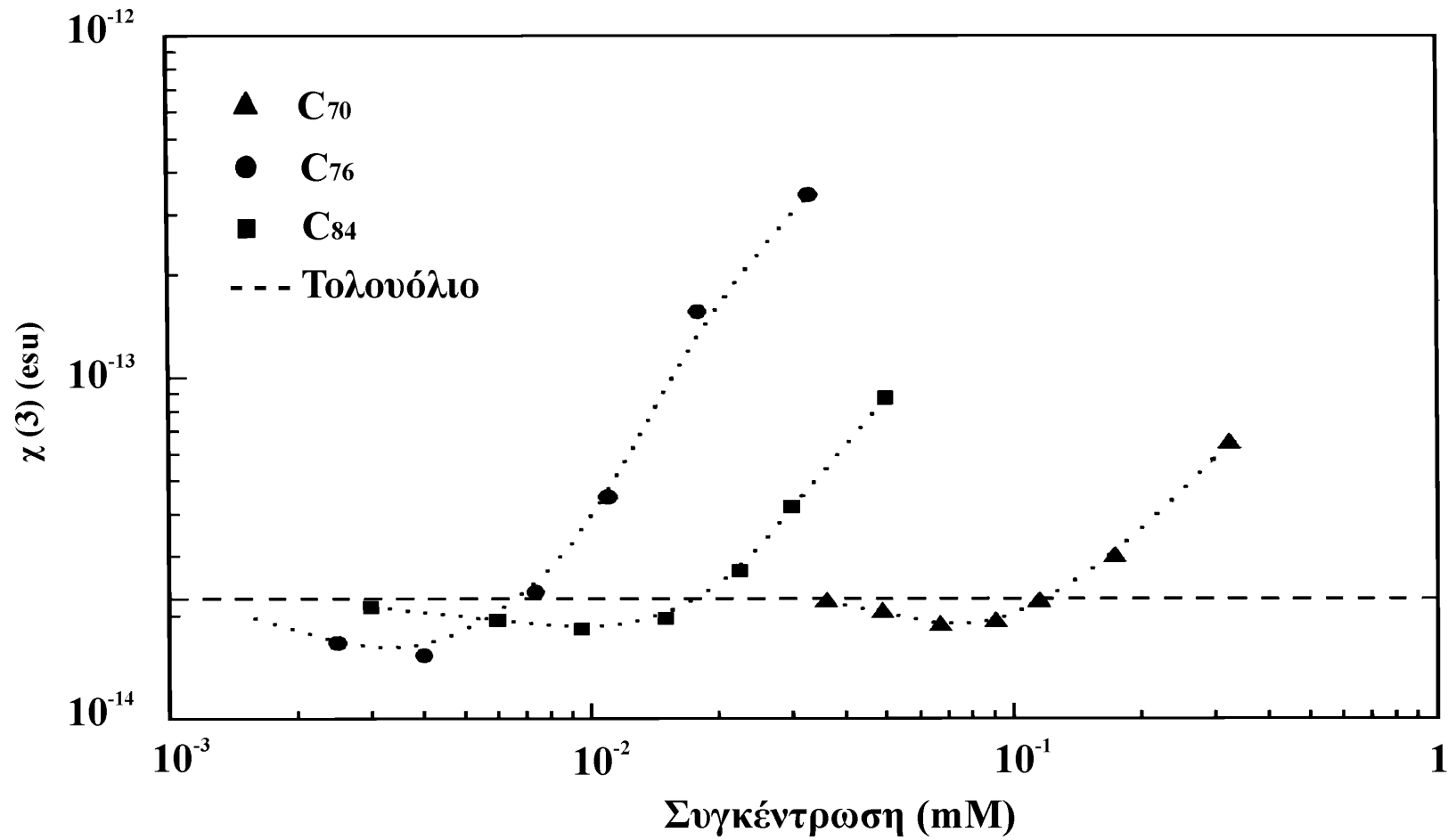
Σχήμα 4.4 Εξάρτηση του σήματος ΟΚΕ από την ένταση της ακτινοβολίας, για καθαρό τολουόλιο και διαλυμάτων των ανώτερων φουλερινών.

ακτινοβολίας, για τα διαλύματα ανώτερων φουλερινών και του καθαρού τολουολίου. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το σήμα του C_{76} είναι αρκετά μεγαλύτερο από αυτό του C_{84} , για την ίδια συγκέντρωση των 15 μM , ενώ και τα δύο διαλύματα παρουσιάζουν υψηλότερη μη γραμμικότητα από το καθαρό τολουόλιο. Αντίθετα, ο C_{70} , παρουσίαζε το ασθενέστερο σήμα αφού χρειάζεται περίπου τέσσερις φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση από τον C_{84} ώστε να παρατηρηθεί διαφοροποίηση από τον καθαρό διαλύτη. Σε κάθε περίπτωση, είναι φανερό ότι η μη γραμμικότητα των ανώτερων φουλερινών είναι μεγαλύτερη από αυτή του C_{60} με μια γενική τάση να αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα στον κλωβό, εκτός από την περίπτωση του C_{76} που θα συζητηθεί αργότερα.

Όσον αφορά στην υπερπολωσιμότητα 2^{ns} τάξης, αυτή μπορεί να υπολογιστεί από την 3^{ns} τάξης επιδεκτικότητα $\chi^{(3)}$ των διαλυμάτων σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών, με το κατώφλι να είναι η τιμή του διαλύτη, παρουσιάζονται στο διάγραμμα του σχήματος 4.5 στο οποίο οι καμπύλες εμφανίζουν ελάχιστα για όλα τα διαλύματα των φουλερινών. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο μια και όπως έχει αναφερθεί, ο διαλύτης και η διαλυμένη ουσία παρουσιάζουν μη γραμμικότητα διαφορετικού πρόσημου. Η διακύμανση στην τιμή της συγκέντρωσης που παρουσιάζεται το ελάχιστο για τα διαφορετικά είδη φουλερινών, δηλώνει την μη γραμμική απόκριση για κάθε δείγμα. Στο ελάχιστο, η μοριακή πυκνότητα των φουλερινών είναι τέτοια ώστε να εξουδετερώνονται τα πραγματικά μέρη του $\chi^{(3)}$ της διαλυμένης ουσίας και του τολουολίου και να το ελάχιστο στην τιμή να προέρχεται από τα φασματικά μέρη του $\chi^{(3)}$ της διαλυμένης ουσίας (αν έχει) και του διαλύτη, αλλά και το σφάλμα της μέτρησης. Χρησιμοποιώντας τη σχέση 2.34 για την τιμή του ελαχίστου, όπου $\text{Re } \chi^{(3)} = -\text{LN } \gamma'_s$, υπολογίζεται η τιμή του γ για τις ανώτερες φουλερίνες σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του τολουολίου.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1 μαζί με την προσεγγιστική τιμή για τον C_{60} . Στη διαδικασία αυτή^[24] μπορούν να παραληφθούν οι

διορθωτικοί παράγοντες που αφορούν στη γραμμική απορρόφηση των υλικών, αφού ακόμα και για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις των δειγμάτων C₇₆ και C₈₄ με τις μεγαλύτερες τιμές απορρόφησης, η διόρθωση που προκύπτει είναι μικρότερη από 5%. Οι φουλερίνες C₆₀ και C₇₀ δεν φαίνεται να έχουν μεγάλη απορρόφηση στα 800 nm, με αποτέλεσμα να μην είναι αναγκαία η διόρθωση στην τιμή του γ.

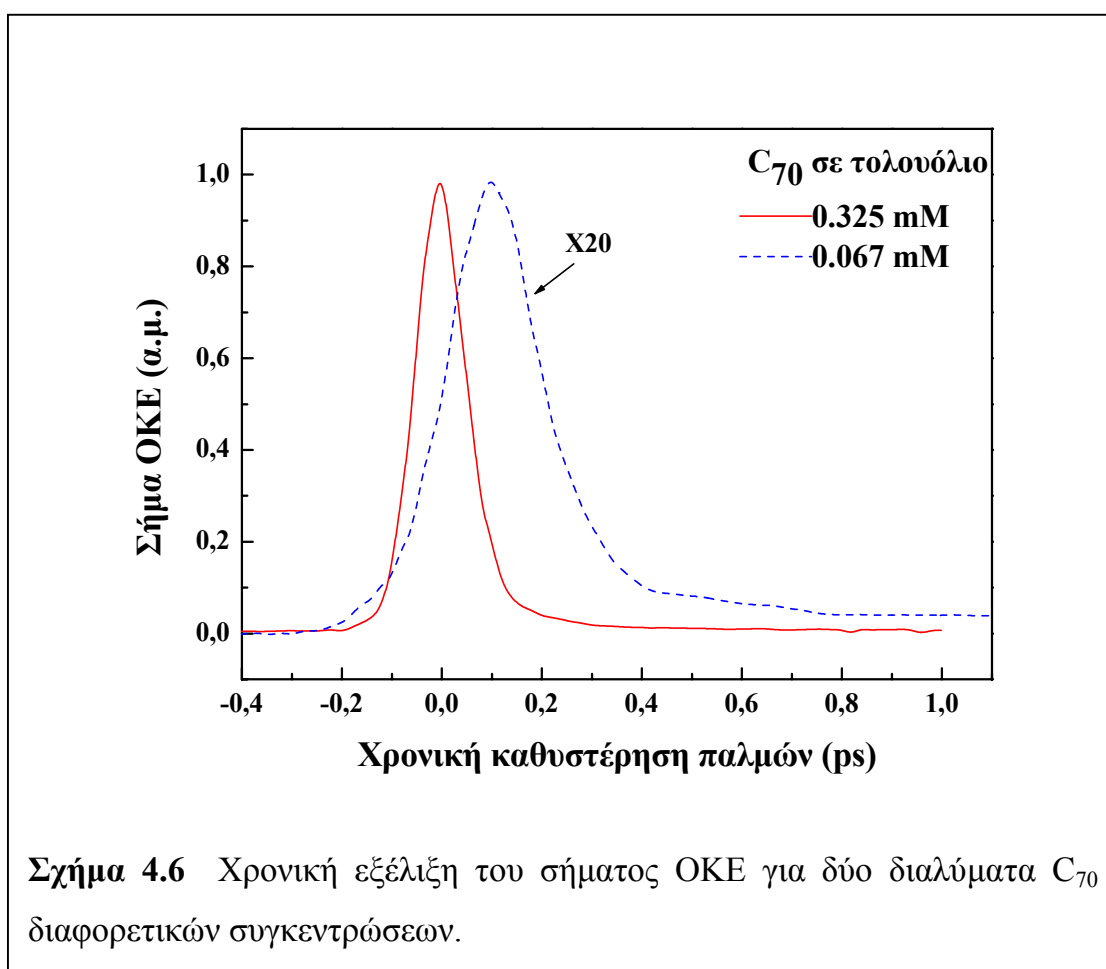


Σχήμα 4.5 Εξάρτηση της 3^{ης} τάξης επιδεικτικότητας $\chi^{(3)}$ από την συγκέντρωση των διαλυμάτων των ανώτερων φουλερινών. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην τιμή του $\chi^{(3)}$ για το καθαρό τολουόλιο.

Πίνακας 4.1 Σύγκριση των τιμών της υπερπολωσιμότητας 2^{ης} τάξης γ των ανώτερων φουλερινών και του C₆₀.

Δείγμα	C ₆₀	C ₇₀	C ₇₆	C ₈₄
γ ($\times 10^{-30}$ esu)	<0.0005	0.14	2.35	0.99

Όσον αφορά τώρα στην χρονική εξέλιξη του σήματος ΟΚΕ, η απόκριση των ανώτερων φουλερινών δείχνει να είναι τόσο γρήγορη όσο και ο παλμός λέιζερ.



Παρατηρώντας το διάγραμμα του σχήματος 4.6, το διάλυμα υψηλότερης συγκέντρωσης C₇₀ παρουσιάζει πολύ γρήγορη απόκριση σε σχέση με αυτή της χαμηλότερης συγκέντρωσης όπου προφανώς ο ρόλος του διαλύτη είναι πολύ σημαντικός.

Καταγράφοντας παρόμοια συμπεριφορά και για τα διαλύματα C₇₆, C₈₄ και ηπιότερη αλλά υπαρκτή για τον C₆₀, συμπεραίνεται ότι για τις συγκεκριμένες

παραμέτρους διέγερσης, η γρήγορη ηλεκτρονική μη γραμμικότητα κυριαρχεί στην οπτική απόκριση των φουλερινών που μελετήθηκαν. Αντίθετα, το τολουόλιο παρουσιάζει μια χρονική καθυστέρηση στην ανάπτυξη αλλά και χαλάρωση του φαινομένου που οφείλεται στην συμμετοχή των πυρηνικών συνιστωσών στην επαγόμενη πολωσιμότητα, με αποτέλεσμα το σήμα ΟΚΕ να αργεί να «σβήσει» και να εμφανίζεται αυτή η «ουρά» στο διάγραμμα 4.6.

Σχετικά τώρα με την συμπεριφορά που καταγράφηκε, πολλοί παράγοντες μπορούν να παίζουν ρόλο στη διαμόρφωση της τιμής του γ σε συνάρτηση με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα κάθε φουλερίνης, όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 4.1. Τρία χαρακτηριστικά των φουλερινών θεωρείται ότι μπορούν να συσχετίζονται με τις φυσικές τους ιδιότητες που είναι:

- 1) Η μοριακή συμμετρία.
- 2) Οι μοριακές τους διαστάσεις.
- 3) Η αρωματικότητα.

Η μοριακή συμμετρία, όμως είναι ένας παράγοντας που διαφοροποιεί την τιμή του γ μόνο για τα ισομερή συγκεκριμένης φουλερίνης C_n . Η αλλαγή στη συμμετρία, συνεπάγεται την γεωμετρική αναδιάταξη των πενταγώνων και εξαγώνων που σχηματίζουν τα άτομα άνθρακα στη φουλερίνη. Με την αλλαγή αυτή λοιπόν, επηρεάζονται οι ηλεκτρονικές κατανομές, οι ηλεκτρονικές στάθμες, καθώς και οι πιθανότητες των οπτικών μεταβάσεων, με αποτέλεσμα να διαφοροποιείται η τιμή του γ . Θεωρούμε όμως ότι στην σύγκριση των τιμών του γ για φουλερίνες διαφορετικού n , η συμμετρία, από μόνη της, δεν μπορεί να καθορίσει τις τιμές του γ .

Οι μοριακές διαστάσεις μπορούν να εκφραστούν ως συνάρτηση του μήκους του μορίου, όπως έχει γίνει για γραμμικά δομημένα μόρια, ή ως συνάρτηση της επιφάνειας για μόρια με αρωματική δομή^[25]. Στις φουλερίνες, η δομή του σφαιρικού κλωβού θέτει τον μοριακό όγκο ως κύρια παράμετρο συσχέτισης με το μέγεθος του μορίου, όπως συμβαίνει γενικά σε ανάλογες τρισδιάστατες δομές. Γνωρίζοντας ότι η 2^{ns} τάξης υπερπλωσιμότητα μπορεί να περιγραφεί συναρτήσει των γραμμικών πολωσιμοτήτων της θεμελιώδους και των

διεγερμένων μοριακών σταθμών^[26], είναι σημαντικό να διαπιστωθεί αν η πολωσιμότητα σχετίζεται με τον μοριακό όγκο. Σίγουρα η πολωσιμότητα μιας αγωγίμης σφαίρας είναι ανάλογη του όγκου της και η εξίσωση Clausius – Mossotti αποτελεί έκφραση στην οποία η γραμμική πολωσιμότητα α_0 είναι ανάλογη του μοριακού όγκου^[27]. Όμως, έχει δειχθεί^[28] ότι μόνη της η παράμετρος αυτή δεν αποτελεί ένα σημαίνοντα παράγοντα που μπορεί να διαμορφώσει την πολωσιμότητα. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ο μοριακός όγκος δεν μπορεί να αποτελέσει από μόνη της μια απλή παράμετρο προσδιορισμού της 2^{ης} τάξης υπερπολωσιμότητας των φουλερινών.

Τέλος όσον αφορά στην αρωματικότητα, είναι ένας παράγοντας που σίγουρα εξαρτάται από το μέγεθος των φουλερινών μια και ο αριθμός των ατόμων άνθρακα καθορίζει και το πλήθος των π-ηλεκτρονίων. Παρ' όλ' αυτά, το μέγεθος σύζευξης εξαρτάται από τον βαθμό «πυραμιδοποίησης» των ατόμων άνθρακα, δηλαδή το βαθμό καμπυλότητας της φουλερίνης, μια και όσο μεγαλύτερη είναι η γωνία της πυραμίδας τόσο μεγαλύτερη είναι και η τάση που θα ασκείται στο σκελετό του μορίου^[29]. Οι μαγνητικές ιδιότητες του ρεύματος των δακτυλίων των π-ηλεκτρονίων, θεωρείται συχνά ως δείκτης αρωματικότητας, παρόλο που η διαβάθμιση του αρωματικού χαρακτήρα παρουσιάζει προβλήματα^[29]. Έτσι η διαφοροποίηση της τάσης να αυξάνεται το γ με την αύξηση του n , μετρώντας πειραματικά ένα μέγιστο στην τιμή του γ για τον C_{76} , υποδεικνύει ότι η αρωματικότητα δεν μπορεί να αποτελέσει έναν μοναδικό παράγοντα στον προσδιορισμό του γ .

Παρατηρούμε λοιπόν ότι η εξήγηση της συμπεριφοράς των φουλερινών δεν είναι απλή, ενώ τα πράγματα γίνονται πιο δύσκολα αν ληφθεί υπόψη ένας επιπλέον παράγοντας, που μέχρι τώρα παραλήφθηκε και είναι η πιθανότητα ύπαρξης συντονισμού με ένα ή δύο φωτόνια. Το διάγραμμα του σχήματος 4.1 δείχνει ότι η διαδικασία συντονισμού μπορεί να συμβεί με ένα φωτόνιο για τις φουλερίνες C_{76} και C_{84} , σε αντίθεση με τις C_{60} και C_{70} όπου αποκλείεται. Η μεγαλύτερη τιμή του γ για το C_{70} σε σχέση με το C_{60} μπορεί να έχει σχέση από τη μία με την ύπαρξη περιοχών μικρότερης καμπυλότητας στον C_{70} και από την άλλη σε ένα πιο ισχυρό συντονισμό στην απορρόφηση δύο φωτονίων σε

στάθμες των 3.1 eV. Η ενεργός διατομή για απορρόφηση ενός φωτονίου στον C_{76} είναι μεγαλύτερη από τον C_{84} (σχήμα 4.1) που μπορεί να δικαιολογήσει την απόκλιση του C_{76} από τον κανόνα αύξησης του γ με την αύξηση του n για διαφορετικές φουλερίνες C_n .

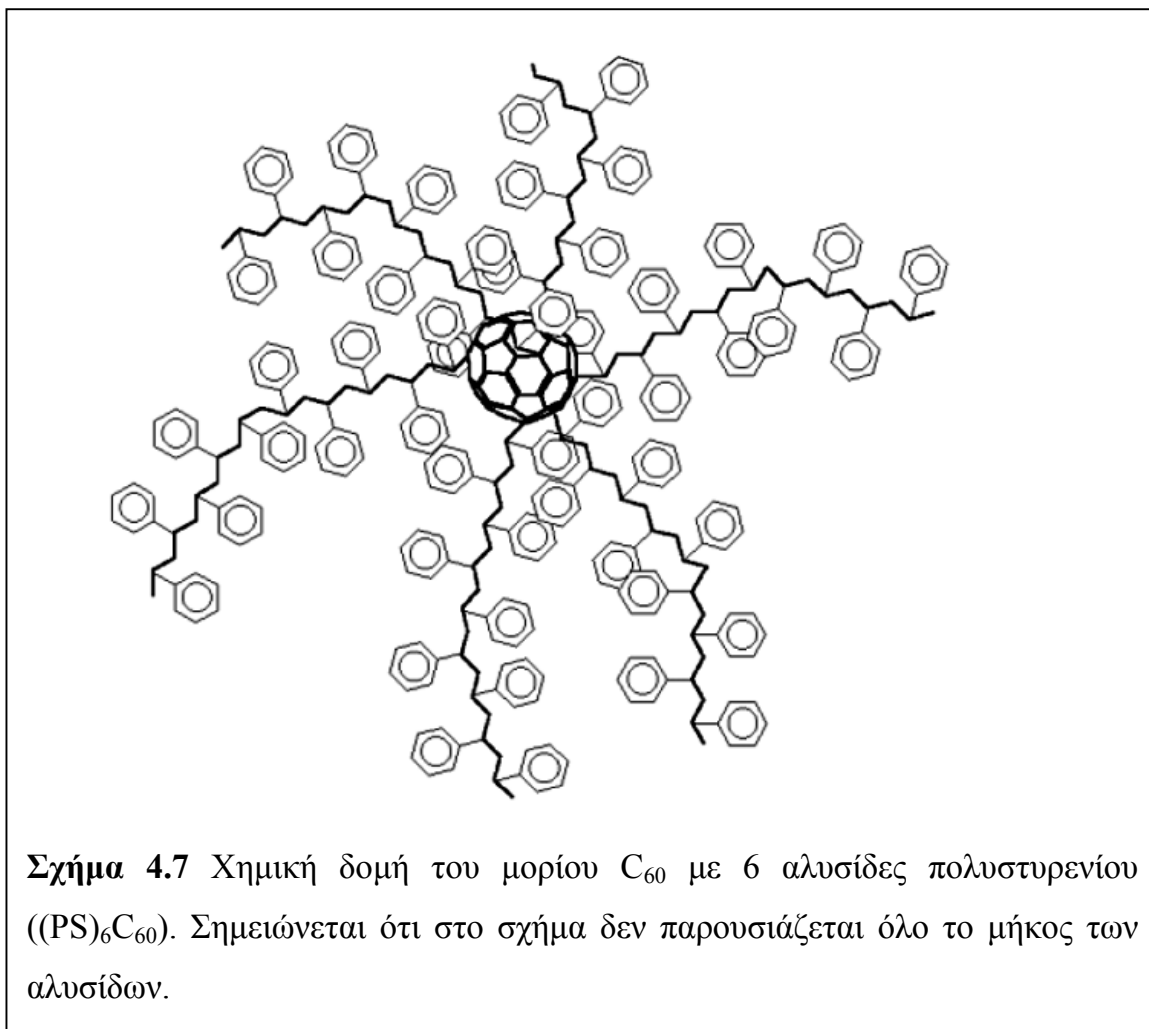
Βέβαια, πρέπει να σχολιαστεί και το αρνητικό πρόσημο στην τιμή του γ που βρέθηκε σε όλες τις υπό μελέτη φουλερίνες. Οι Nakano και Yamaguchi ^[26] μελέτησαν τις φυσικές ιδιότητες των φουλερινών που συμμετέχουν στη διαμόρφωση τόσο του μεγέθους όσο και του πρόσημου της τιμής του γ . Χρησιμοποίησαν λοιπόν τρεις ομάδες ιδεατών διαδικασιών διέγερσης ώστε να περιγράψουν το γ ως συνάρτηση των πολωσιμοτήτων της θεμελιώδους και των διεγερμένων σταθμών. Θεωρώντας ταυτόχρονα σημαντικούς παράγοντες την πυκνότητα των διεγερμένων σταθμών καθώς και τα δίπολα μετάβασης μεταξύ τους, δείχνουν ότι τα μόρια με κέντρο συμμετρίας έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να παρουσιάσουν γ με αρνητικό πρόσημο σε αντίθεση με αυτά χωρίς.

Στην συγκεκριμένη μελέτη, το C_{60} (I_h) και το D_{2h} ισομερές του C_{84} είναι κεντροσυμμετρικά, σε αντίθεση με τα C_{70} (D_{5h}), C_{76} (D_2) και C_{84} (D_2) που δεν έχουν κέντρο συμμετρίας, ενώ όλα τα είδη παρουσιάζουν υψηλή πυκνότητα διεγερμένων σταθμών. Επίσης, σύμφωνα με το μοντέλο Nakano και Yamaguchi οι C_{60} και C_{70} μπορούν να αναλυθούν σε δομές πυκνά συνδεδεμένων δακτυλίων, οι οποίες μπορούν να παρουσιάσουν υψηλή πολωσιμότητα και αρνητικές τιμές γ .

Συμπερασματικά μπορεί να πει κανείς ότι οι παράγοντες που συζητήθηκαν για την εξήγηση της συμπεριφοράς του γ , αδυνατούν να στηρίξουν, μέχρι σήμερα, ένα θεωρητικό μοντέλο που θα μπορούσε να αναπαράγει τις παρατηρούμενες πειραματικά τιμές του γ και την εξάρτησή τους από το μέγεθος των φουλερινών. Αυτό οφείλεται εν μέρει στην αγνόηση φαινομένων συντονισμού στις θεωρητικές μελέτες, αλλά κυρίως στην ανεπαρκή περιγραφή των διεγερμένων ηλεκτρονικών σταθμών από τα θεωρητικά μοντέλα. Από την άλλη, το μοντέλο Nakano και Yamaguchi μπορεί να δικαιολογήσει την εύρεση αρνητικού πρόσημου για την τιμή της 2^{n5} τάξης υπερπλωσιμότητας γ .

4.2 Πολυμερή C₆₀ με πολυστυρένιο σε δομή αστεριού.

Οι ηλεκτροφιλικές ιδιότητες των φουλερινών αλλά και οι ισχυρές διαμοριακές τους αλληλεπιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την πενιχρή, γενικά, διαλυτότητά τους σε οργανικούς διαλύτες αλλά και να οδηγήσουν σε συσσωματώματα μορίων, άρα σε εμφάνιση χαρακτηριστικών ιδιοτήτων στερεού, οι οποίες διαφέρουν από αυτές που εμφανίζονται σε απομονωμένα μόρια. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να επάγει διαφοροποιήσεις στην μη γραμμική απόκριση των φουλερινών αλλά και παραγώγων τους, αλλάζοντας την γεωμετρία των νεφών των μη εντοπισμένων



π-ηλεκτρονίων.

Για να αποφευχθεί το φαινόμενο αυτό και να μπορέσουν να επιτευχθούν μεγαλύτερες τιμές διαλυτότητας, έχουν προταθεί διάφορες διαδικασίες σύνθεσης παραγώγων που δεν επιτρέπουν την κοντινή επικοινωνία των

κλωβών των φουλερινών και μία από αυτές βασίζεται στην ενσωμάτωση πολυμερικών δομών στον κλωβό της φουλερίνης^[30,31]. Συγκεκριμένα, η φουλερίνη αποτελεί τον πυρήνα μορίου σε μορφή αστεριού (star polymer), με έναν αριθμό αλυσίδων ανιονικών πολυμερών να έχουν ενσωματωθεί σ' αυτόν. Δημιουργούνται έτσι ισοτροπικά τρισδιάστατα παράγωγά τους, στα οποία οι πολυμερικές αυτές αλυσίδες εμποδίζουν την προσέγγιση των κλωβών τους, αυξάνοντας έτσι τη διαλυτότητά τους αλλά και εμποδίζοντας το φαινόμενο της συσσωμάτωσης.

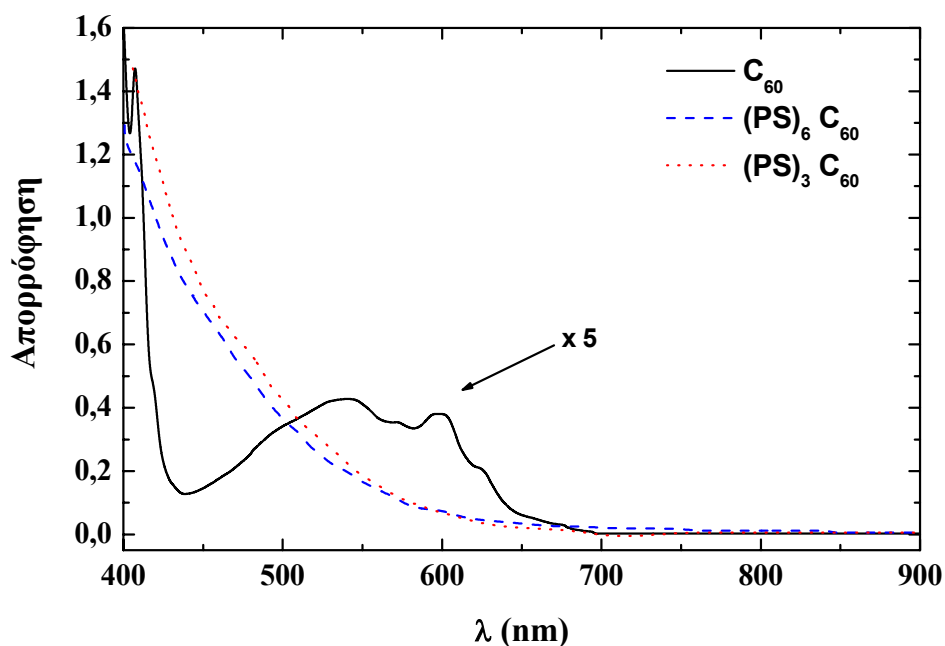
Η προετοιμασία των δειγμάτων που μελετήθηκαν έγινε στο ινστιτούτο 'Charls Sadron, Strasbourg, France' και βασίζεται στην ενσωμάτωση ανιονικών αλυσίδων πολυστυρενίου ($PS^- Li^+$) σε διπλό δεσμό του κλωβού της φουλερίνης C_{60} . Η μέθοδος επιτρέπει την μόσχευση μέχρι και 6 αλυσίδων PS, σχεδόν ίσου μήκους. Επιπλέον, τόσο το μήκος όσο και το πλήθος των αλυσίδων αυτών, μπορεί εύκολα να ελεγχθεί.

Τα συγκεκριμένα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν μίγματα καθαρού πολυστυρενίου (PS) με πολυμερικά παράγωγα C_{60} με 3 και 6 αλυσίδες (σχήμα 4.7) διαφορετικών μηκών. Το μήκος των αλυσίδων εκφράζεται μέσω του μοριακού τους βάρους (MB), ενώ σε κάθε ξεχωριστό δείγμα και τα 3 ή τα 6 χέρια έχουν το ίδιο μήκος. Όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 4.2 τα δείγματα με 6 χέρια ($(PS)_6 C_{60}$) που μελετήθηκαν είχαν χέρια με δύο διαφορετικά μοριακά βάρη, ενώ το δείγμα με 3 χέρια ($(PS)_3 C_{60}$) ήταν συγκεκριμένου MB.

Πίνακας 4.2 Χημική σύσταση των πολυμερικών δειγμάτων C_{60}

Δείγματα	MB του κάθε χεριού πολυστυρενίου
20% PS + 80% $(PS)_6 C_{60}$	900
32% PS + 68% $(PS)_6 C_{60}$	17800
15% PS + 85% $(PS)_3 C_{60}$	4800

Τα μίγματα προετοιμάστηκαν σε μορφή διαλυμάτων σε τολουόλιο, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 0.2 έως 6.5 mM ενώ για την απαραίτητη σύγκριση, φτιάχτηκαν διαλύματα καθαρού αφενός C_{60} και αφετέρου PS. Τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων καταγράφηκαν πριν και μετά την

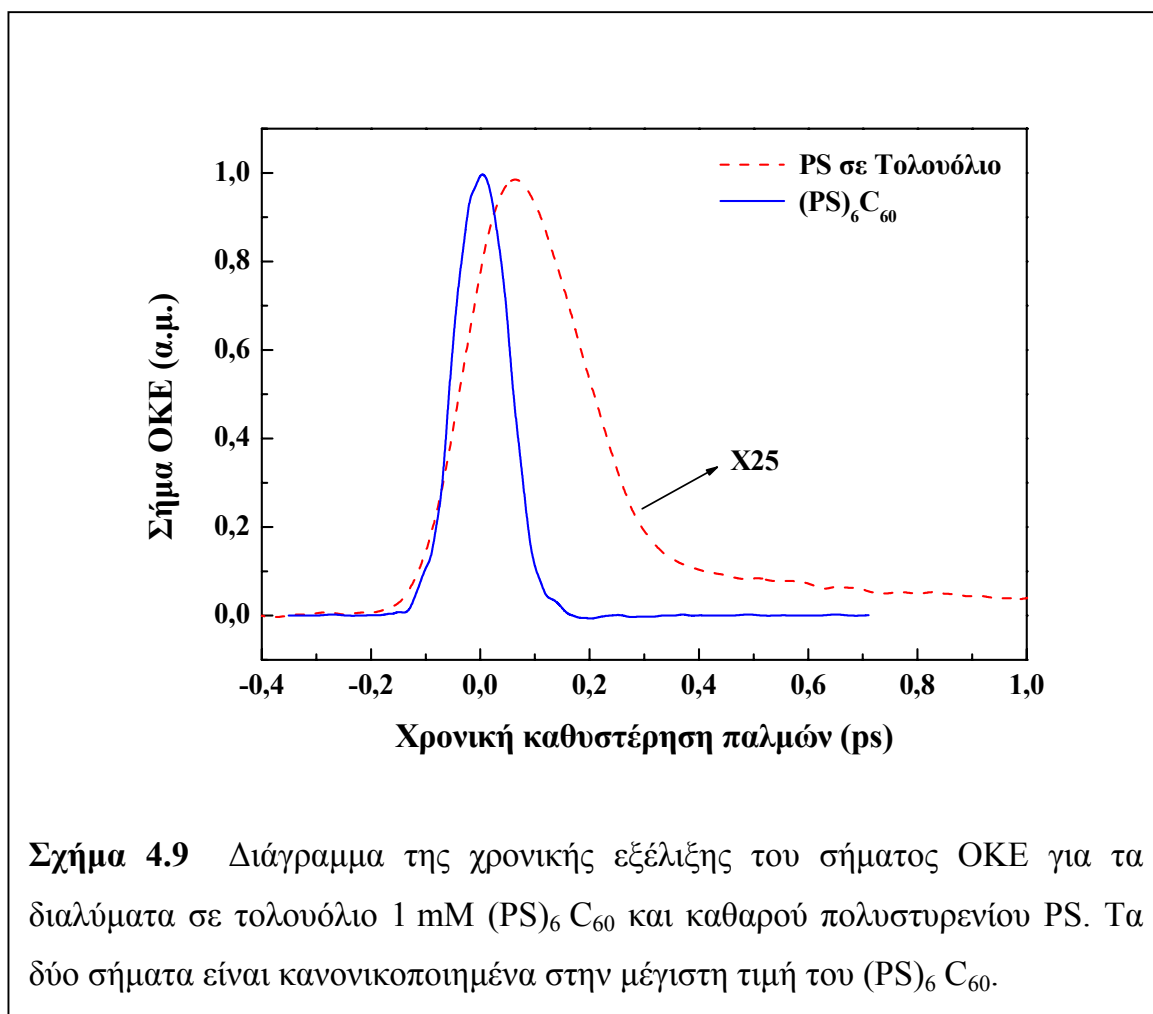


Σχήμα 4.8 Φάσμα απορρόφησης των διαλυμάτων $(PS)_6 C_{60}$ (MB: 17800), $(PS)_3 C_{60}$ (MB:4800) και καθαρού C_{60} σε τολουόλιο.

ακτινοβολία, για την επιβεβαίωση της μη φωτοκαταστροφής των υλικών, όπως συνέβη και για τις ανώτερες φουλερίνες. Στα φάσματα αυτά (σχήμα 4.8) δεν παρατηρήθηκε απορρόφηση στην περιοχή των 800 nm, με αποτέλεσμα η καταγεγραμμένη μη γραμμική απόκριση των δειγμάτων να σχετίζεται μόνο με φαινόμενα εκτός συντονισμού.

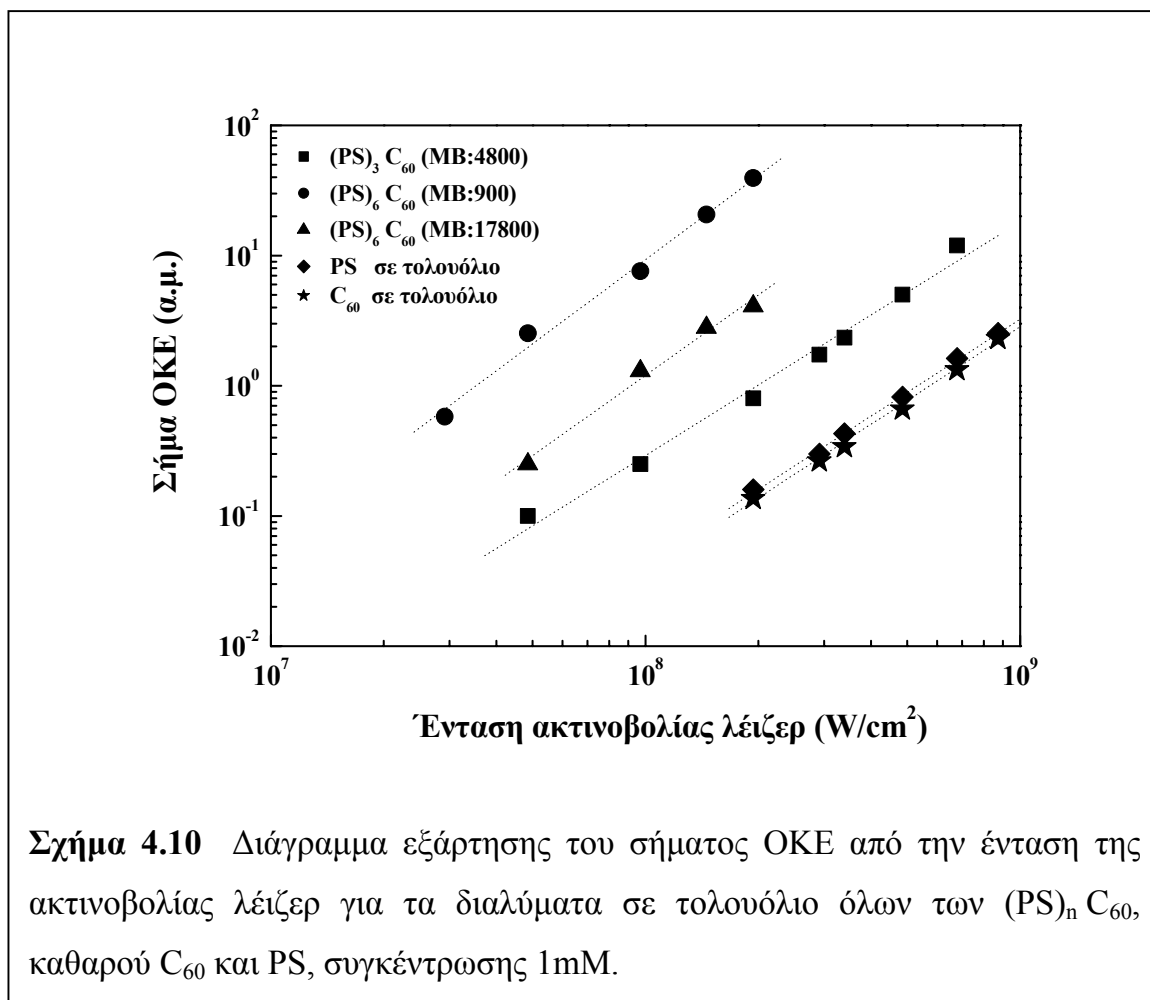
Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη του σήματος ΟΚΕ για διάλυμα $(PS)_6 C_{60}$ (MB:17800) συγκέντρωσης 1mM σε σύγκριση με διάλυμα καθαρού PS σε τολουόλιο. Το διάλυμα PS βρέθηκε να εμφανίζει πανομοιότυπη μη γραμμική συμπεριφορά με αυτήν του καθαρού τολουολίου, γεγονός που υποδεικνύει ότι το PS δεν συνεισφέρει καθόλου στην μη γραμμική

συμπεριφορά των δειγμάτων. Αντίθετα, το πολυμερικό παράγωγο του C_{60} εμφανίζει ισχυρή μη γραμμικότητα, η οποία είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτήν τόσο του τολουολίου, όσο και του αμιγούς C_{60} όπως παρουσιάστηκε στην παράγραφο 4.1. Επίσης, η απόκριση είναι σχεδόν τόσο γρήγορη όσο και ο παλμός λέιζερ, οπότε και η συνεισφορά πυρηνικών συνιστωσών μπορεί να



θεωρηθεί αμελητέα. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα υπόλοιπα δείγματα $(PS)_n C_{60}$ εκτός από τα διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων όπου η συνεισφορά του τολουολίου ήταν σημαντική και επηρέαζε την χρονική εξέλιξη του σήματος ΟΚΕ.

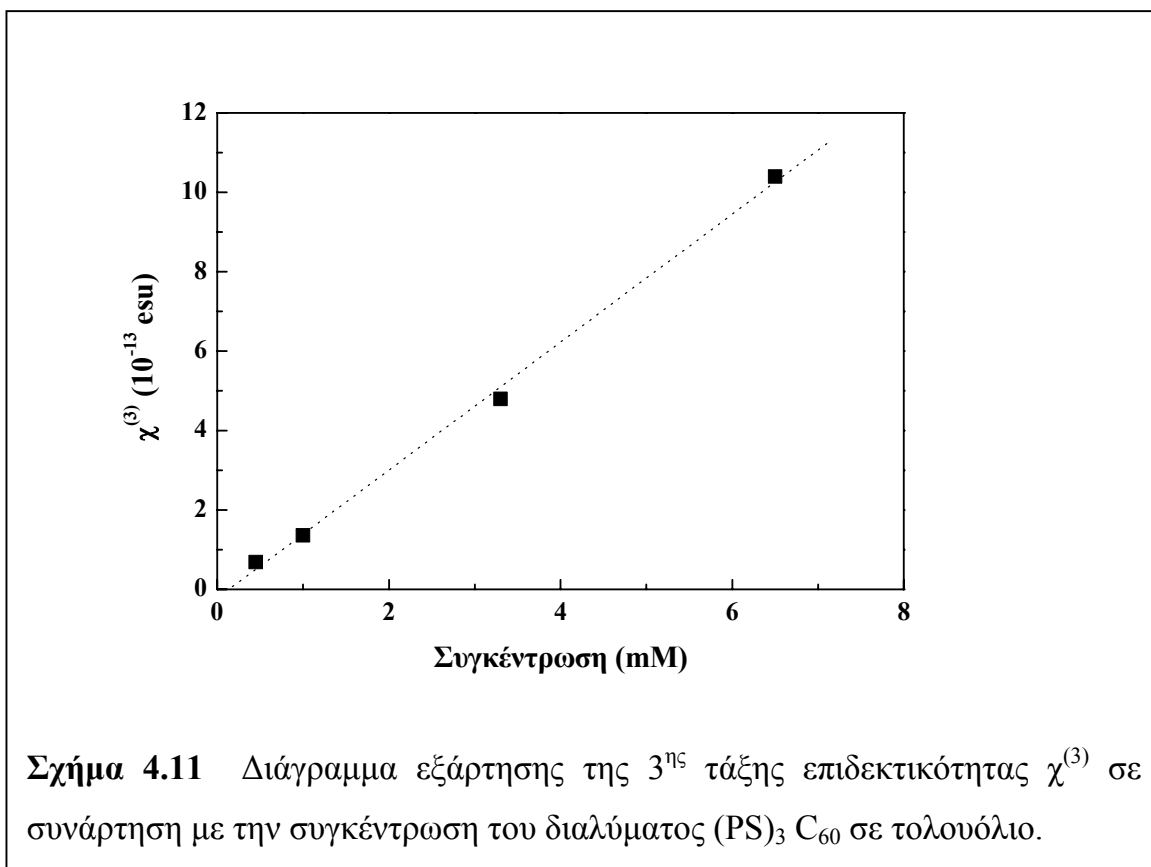
Για την σύγκριση της απόκρισης των τριών δειγμάτων, καταγράφηκε το σήμα ΟΚΕ διαλυμάτων ίδιας συγκέντρωσης (1mM) αλλά και των C₆₀ και PS, σε συνάρτηση με την ένταση της ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα, που



Σχήμα 4.10 Διάγραμμα εξάρτησης του σήματος ΟΚΕ από την ένταση της ακτινοβολίας λέιζερ για τα διαλύματα σε τολουόλιο όλων των (PS)_n C₆₀, καθαρού C₆₀ και PS, συγκέντρωσης 1mM.

παρουσιάζονται στο διάγραμμα του σχήματος 4.10, δείχνουν ότι και τα τρία είδη πολυμερικού C₆₀ εμφανίζουν ισχυρότερο σήμα ΟΚΕ από το τολουόλιο και τον αμιγή C₆₀. Το (PS)₆ C₆₀ (MB:900) παρουσιάζει το μεγαλύτερο σήμα, σχεδόν δύο τάξεις μεγαλύτερο από αυτό του τολουολίου. Αντίθετα το δείγμα με τα τρία χέρια (PS)₃ C₆₀ είχε το μικρότερο σήμα μεταξύ των τριών, υπό μελέτη, δειγμάτων. Ένα πρώτο συμπέρασμα που καταλήγει κανείς είναι ότι όσο περισσότερα χέρια πολυστυρενίου έχει το μόριο, τόσο μεγαλύτερη είναι η μη γραμμική απόκρισή του, ενώ για μόρια «αστεριού» με τον ίδιο αριθμό αλυσίδων, η απόκριση είναι μεγαλύτερη σ' αυτό με χέρια μικρότερου μοριακού βάρους.

Η 3^{ης} τάξης επιδεκτικότητα $\chi^{(3)}$ των δειγμάτων υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας ξανά ως υλικό αναφοράς το CS₂. Στο σχήμα 4.11 παρουσιάζεται το διάγραμμα του $\chi^{(3)}$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος (PS)₃ C₆₀, πάντα σε τολουόλιο. Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται η



γραμμική εξάρτηση του $\chi^{(3)}$ από την συγκέντρωση, για την οποία πρέπει να σημειωθεί ότι φτάνει τα 6.5 mM, τιμή σχεδόν διπλάσια από τη μέγιστη που μπόρεσε να επιτευχθεί για το διάλυμα αμιγούς C₆₀ στον ίδιο διαλύτη.

Οι υπολογισμένες τιμές της 2^{ης} τάξης υπερπολωσιμότητας των τριών δειγμάτων (πίνακας 4.3), αντανακλούν τους συσχετισμούς της μη γραμμικότητας των δειγμάτων, όπως αυτοί εμφανίζονται στο σχήμα 4.10.

Πίνακας 4.3 Παρουσίαση των τιμών της 2^{ης} τάξης υπερπολωσιμότητας γ των παραγώγων (PS)_n C₆₀ σε σύγκριση με αυτή του αμιγούς C₆₀.

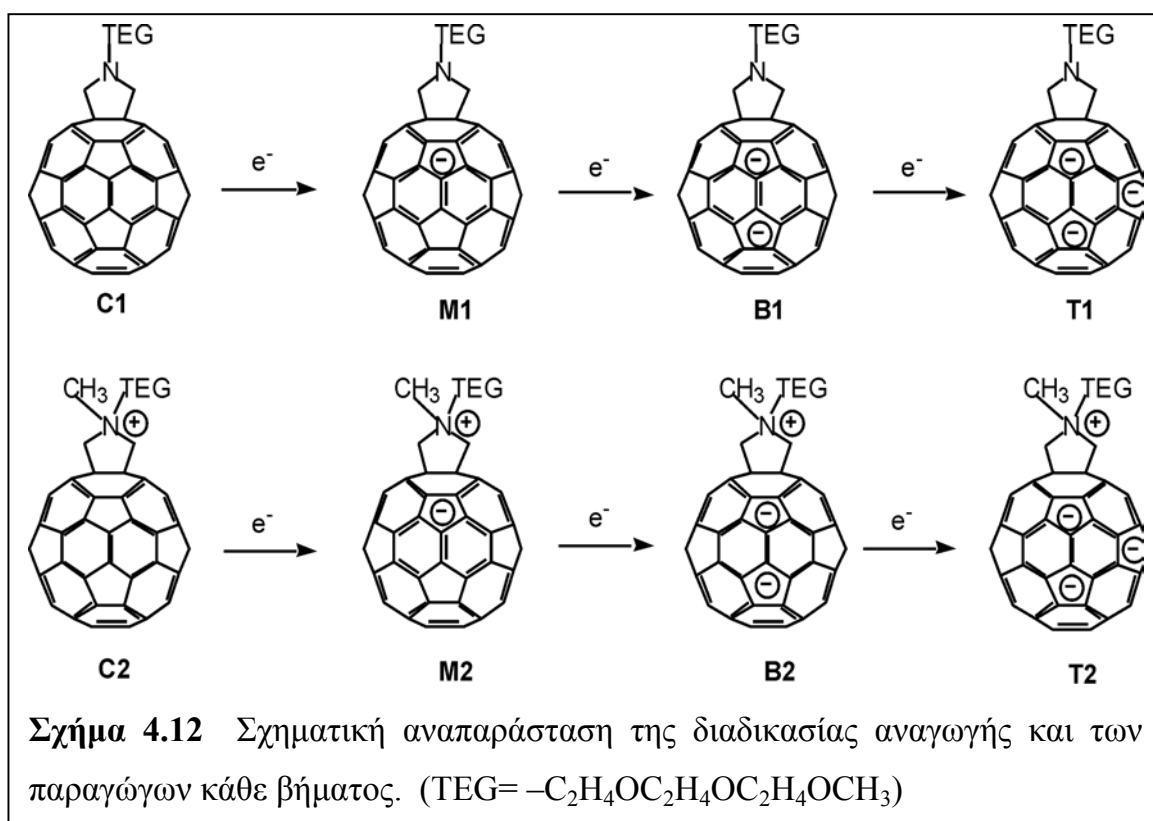
Δείγμα	γ (10 ⁻³² esu)
(PS) ₆ C ₆₀ (MB _{αλυσίδας} :900)	24

(PS) ₆ C ₆₀ (MB _{αλυσίδας} :17800)	8.8
(PS) ₃ C ₆₀ (MB _{αλυσίδας} :4800)	6.6
C ₆₀	<0.05

Προκύπτει λοιπόν το συμπέρασμα ότι η προσθήκη στο μόριο C₆₀ αλυσίδων πολυστυρενίου προσέδωσε στα παράγωγα αυτά δυο σημαντικά πλεονεκτήματα. Αφενός η μη γραμμική τους απόκριση αυξήθηκε έως και πάνω από δύο τάξεις μεγέθους σε σχέση με αυτήν του αμιγούς C₆₀ και αφετέρου η διαλυτότητά τους σχεδόν διπλασιάστηκε. Η εξάρτηση της συμπεριφοράς τους αυτής από τον αριθμό αλλά και του μήκους των προσκολλημένων αλυσίδων, αφήνει ερωτήματα αλλά και υποσχέσεις για τη μελλοντική εξέλιξη ανάλογων παραγώγων με ακόμα πιο βελτιωμένες ιδιότητες.

4.3 Φουλεροπυρρολιδίνες.

Στο μέρος αυτό παρουσιάζεται η μελέτη της μη γραμμικής οπτικής συμπεριφοράς υλικών που είναι παράγωγα του C_{60} αλλά διαφορετικής χημικής σύστασης από τα πολυμερικά παράγωγα της προηγούμενης παραγράφου. Είναι οι φουλεροπυρρολιδίνες και τα άλατα αυτών, καθώς και παράγωγα που προήλθαν από την αναγωγή των δύο παραπάνω ενώσεων. Όλες οι μορφές των υλικών παρουσιάζονται στο σχήμα 4.12 στο οποίο αναπαριστάται η διαδικασία

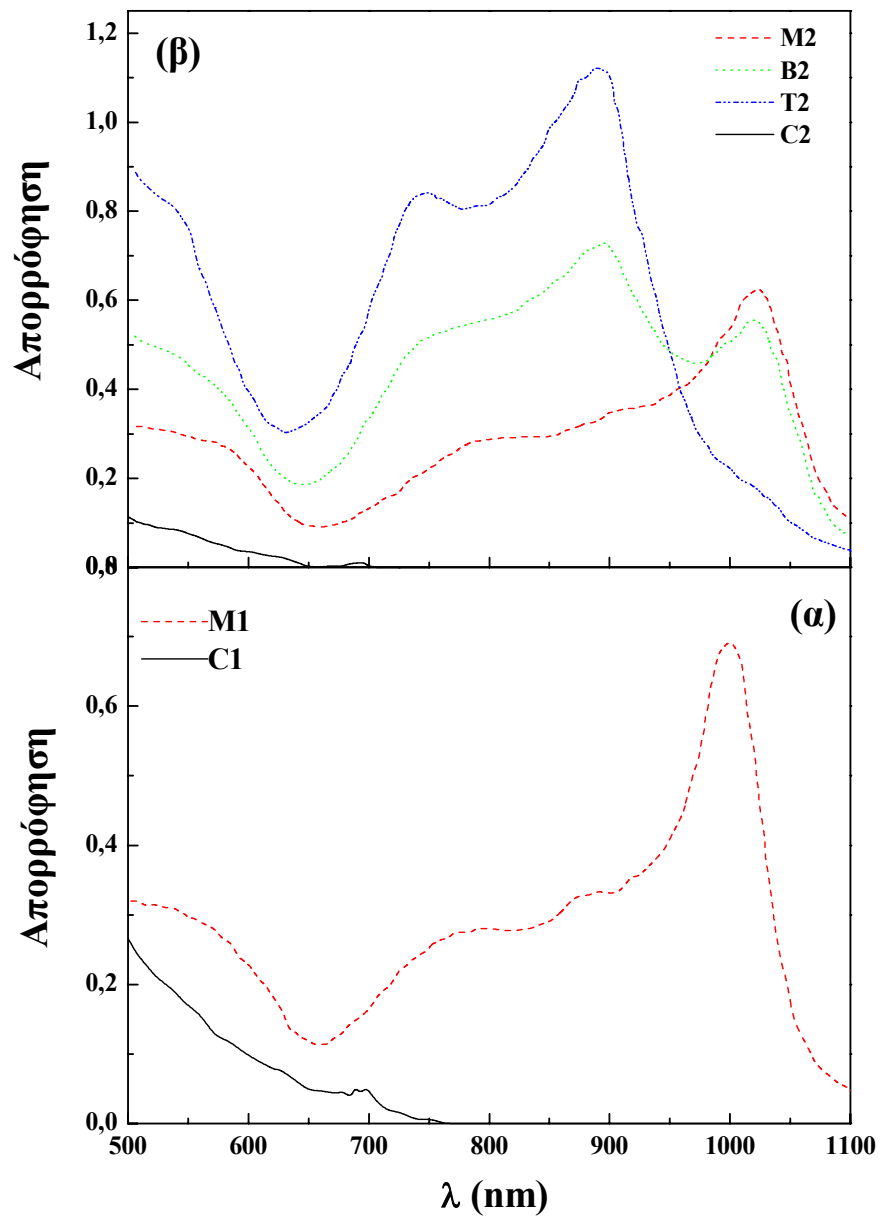


αναγωγής.

Οι φουλεροπυρρολιδίνες συντίθενται μέσω 1,3 διπολικής κυκλοπροσθήκης των υλιδίων των αζωμεθινών στο C_{60} . Ανάλογα με τη διάρκεια της αντίδρασης λαμβάνονται είτε το προϊόν μονής προσθήκης, που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία (ένωση C1) ή οκτώ ισομερή διπλής προσθήκης. Στη συνέχεια, η αντίδραση της φουλεροπυρρολιδίνης με περίσσεια μέθυλοϊωδιδίου παράγει το άλατι του φουλεροπυρρολιδινίου (N-μέθυλο φουλεροπυρρολιδινοϊωδίδιο) (ένωση C2). Οι ενώσεις C1 και C2 μπορούν να αναχθούν με Rb. Η απλή αναγωγή υποδεικνύεται με το M, η διπλή με το B και η τριπλή με το T. Η απλή

αναγόμενη μορφή της φουλεροπυρρολιδίνης M1 είναι μία ανιονική ρίζα, ενώ η αντίστοιχη του άλατος φουλεροπυρρολιδινίου M2 είναι μια ουδέτερη ρίζα. Η διπλά αναγόμενη μορφή της φουλεροπυρρολιδίνης B1 είναι ένα διανιόν κ.ο.κ. Οι ενώσεις C1 και C2 παρασκευάστηκαν στην Ιταλία ακολουθώντας συνθετικές μεθόδους που έχουν περιγραφεί από τους Prato M. και Kordatos K. [32,33]. Το Rb (99.9%) και το άνυδρο βενζονιτρίλιο αγοράστηκαν από την Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Οι αναγόμενες μορφές των ενώσεων C1 και C2 παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την ακόλουθη μέθοδο.

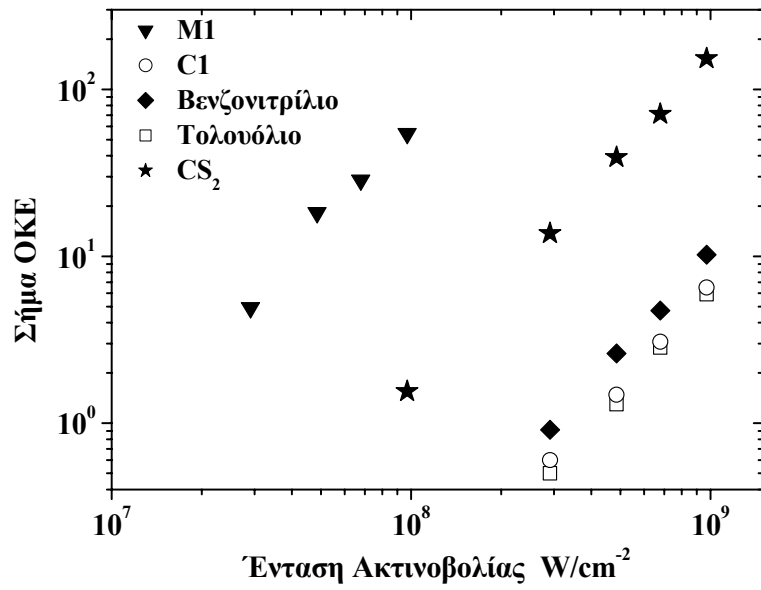
Στοιχειομετρικά ποσά Rb και ενώσεων C1 και C2, αντίστοιχα, εισήχθηκαν μέσα σε φιάλες που περιείχαν άνυδρο βενζονιτρίλιο (5 ml) και τα μίγματα αφέθηκαν να αναμιχθούν όλη τη νύχτα σε θερμοκρασία δωματίου. Η διαδικασία αυτή έγινε σε θάλαμο ελεγχόμενου περιβάλλοντος (glovebox) στο εργαστήριο χημείας στερεής κατάστασης του ΙΤΕ. Μετά το τέλος των αντιδράσεων, τα χρώματα άλλαξαν από σκούρο καφέ που ήταν το χρώμα των ενώσεων C1 και C2 σε σκούρο καφέ-πράσινο στις περιπτώσεις των προϊόντων απλής και διπλής αναγωγής και σε σκούρο κόκκινο στο προϊόν τριπλής αναγωγής. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις ήταν τολουόλιο για την ένωση C1, DMSO (διμέθυλο-σουλφοξείδιο) για την ένωση C2 και βενζονιτρίλιο στις αναγόμενες μορφές, ενώ οι αρχικές συγκεντρώσεις όλων των διαλυμάτων ήταν 1 mM. Λόγω της μεγάλης ευπάθειας των δειγμάτων, η τοποθέτηση των διαλυμάτων τους στις κυψελίδες γινόταν μέσα στον απομονωμένο θάλαμο, ενώ οι πειραματικές μετρήσεις γίνονταν αμέσως μετά την παρασκευή τους για την αποφυγή οποιασδήποτε χημικής αλλοίωσής τους. Για την επιβεβαίωση της ακεραιότητας των δειγμάτων, όπως άλλωστε συνέβη και στα προηγούμενα υπό μελέτη υλικά, καταγράφηκαν τα φάσματα απορρόφησής τους, πριν και μετά την ακτινοβόλησή τους.



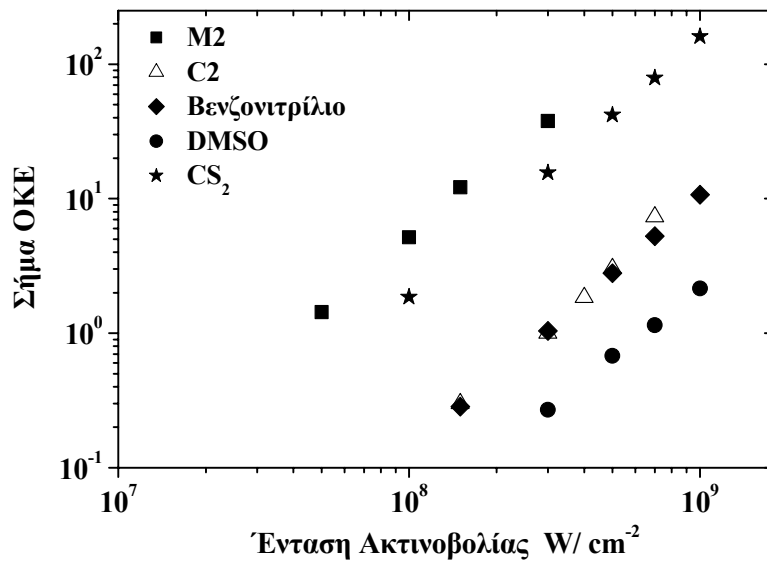
Σχήμα 4.13 Φάσματα απορρόφησης των αναγόμενων παραγώγων της φουλεροπυρρολιδίνης (α) και του άλατος φουλεροπυρρολιδινίου (β).

Παρατηρώντας τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων στο σχήμα 4.13, μπορεί να πιστοποιηθεί η ύπαρξη ή μη των έξι αναγόμενων προϊόντων, σε σχέση με την προσθήκη μίας, δύο ή τριών χημικά ισοδύναμων ποσοτήτων Rb στα διαλύματα των μητρικών ενώσεων C1 και C2. Η εμφάνιση έντονων κορυφών απορρόφησης μετά την πρόσθεση του πρώτου χημικού ισοδύναμου Rb στο C1, πιστοποιεί την διαφοροποίησή του από τη μητρική ένωση, παρουσιάζοντας μάλιστα μια κορυφή στα 1000 nm γεγονός σύμφωνο με την βιβλιογραφία ^[34]. Η επιπλέον πρόσθεση Rb δεν διαφοροποίησε το φάσμα, δείχνοντας ότι είτε τα φάσματα των B1 και T1 δεν είναι τόσο έντονα όσο του M1, είτε ότι οι μορφές αυτές δεν δημιουργούνται. Από την άλλη, τα αναγόμενα προϊόντα του C2 παρουσιάζουν ελαφρώς διαφορετική συμπεριφορά. Μετά την πρώτη αναγωγή εμφανίζεται μια κορυφή στο αντίστοιχο φάσμα στα 1020nm (Σχήμα 4.12 β) γεγονός αναμενόμενο ^[34]. Η πρόσθεση ενός επιπλέον ισοδύναμου Rb προκαλεί την εμφάνιση μιας νέας κορυφής στα 890nm ταυτόχρονα με την πρώτη. Τέλος η πρόσθεση ενός ακόμα ισοδύναμου Rb επάγει την εμφάνιση και τρίτης κορυφής στα 720nm χωρίς να μειώνεται η κορυφή στα 890nm ενώ η πρώτη στα 1020nm να τείνει να εξαφανιστεί. Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει ότι στα διαλύματα πιθανόν να συνυπάρχουν τα τρία προϊόντα της αναγωγής σε κάποιο ποσοστό. Παρόλα αυτά, για χάρη απλότητας, θα συνεχίσει να ακολουθείται η ονοματολογία τους M2, B2, T2 κλπ.

Σε σχέση τώρα με τις μη γραμμικές παραμέτρους, η ύπαρξη σημαντικής αλλά και ποικίλης απορρόφησης στα 800nm καθιστά τον υπολογισμό των μη γραμμικών παραμέτρων δύσκολο λόγω της ύπαρξης ισχυρού μιγαδικού μέρους. Για τον λόγο αυτό, ο μη γραμμικός δείκτης διάθλασης n_2 επιλέχθηκε ως η πιο κατάλληλη παράμετρος για την κατάδειξη, αλλά και την σύγκριση της μη γραμμικής συμπεριφοράς των δειγμάτων.

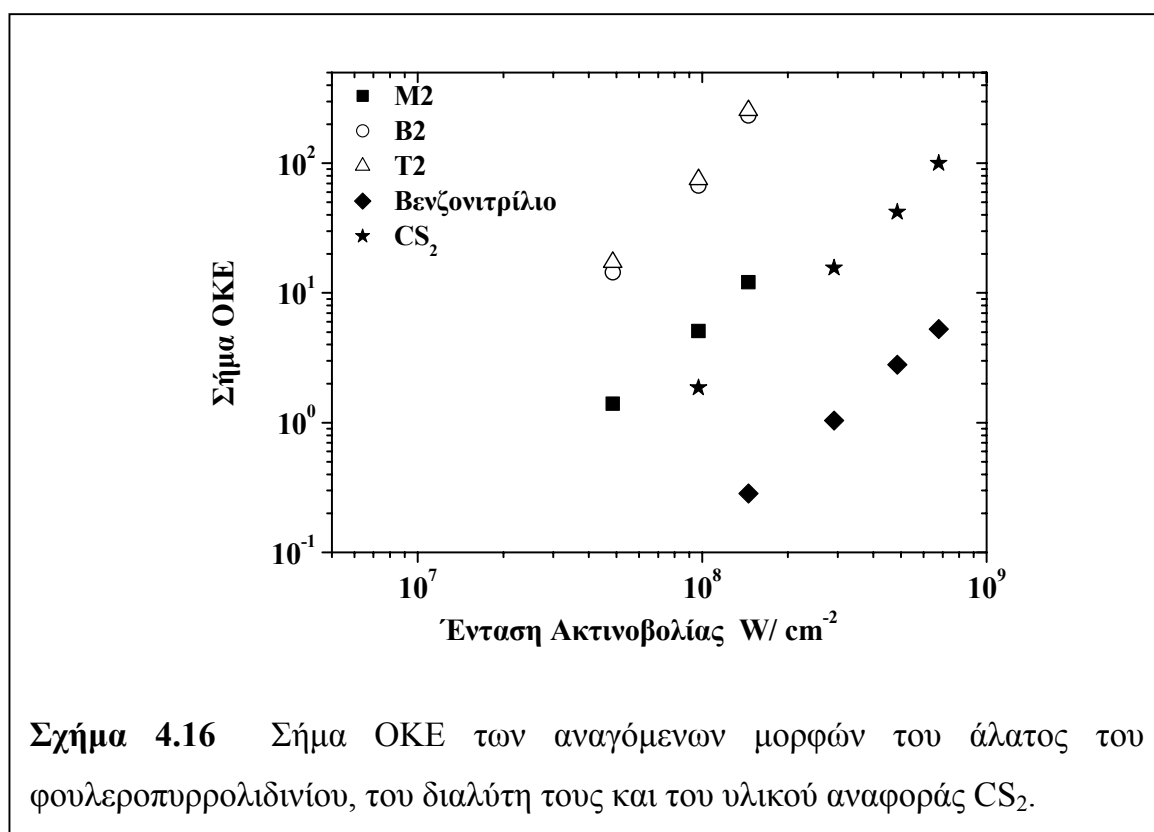


Σχήμα 4.14 Σήμα ΟΚΕ της φουλεροπυρρολυδίνης, της απλά αναγόμενης μορφής της, των διαλυτών τους και του υλικού αναφοράς CS₂.



Σχήμα 4.15 Σήμα ΟΚΕ του άλατος του φουλεροπυρρολιδινίου, της απλά αναγόμενης μορφής του, των διαλυτών τους και του υλικού αναφοράς CS₂.

Οι μετρήσεις του σήματος ΟΚΕ των διαλυμάτων έγιναν σε συγκεντρώσεις 1 mM για τα C1 και C2 ενώ σε αρκετά χαμηλότερη συγκέντρωση 0,05 mM για τα αναγόμενα προϊόντα τους, με τους προαναφερθέντες διαλύτες. Στο διάγραμμα του σχήματος 4.14 παρουσιάζεται η εξάρτηση του σήματος ΟΚΕ από την ένταση της ακτινοβολίας για τα C1 και M1, τους διαλύτες τους τολουόλιο και βενζονιτρίλιο, καθώς και το υλικό αναφοράς που είναι το CS₂.



Παρατηρώντας το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι η απόκριση του C1 είναι πολύ μικρότερη από αυτή των διαλυτών και παρόμοια με αυτήν του C₆₀, όπως αυτή μετρήθηκε στις προηγούμενες παραγράφους. Συγκεκριμένα, η τιμή του n₂ για το C1 υπολογίζεται σε 0.55x10⁻¹³ esu. Από την άλλη, το σήμα ΟΚΕ του M1 παρουσιάζεται σημαντικά ισχυρότερο, σε συγκέντρωση 20 φορές μικρότερη από αυτήν του C1 και το n₂ να υπολογίζεται σε 3.52x10⁻¹⁰ esu, δηλαδή 6400 φορές μεγαλύτερη από την μητρική ένωση, λαμβάνοντας υπόψη και τη διαφορά συγκέντρωσης. Τα υπόλοιπα αναγόμενα δείγματα B1 και T1 εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά με το M1 και για το λόγο αυτό δεν συμπεριλήφθησαν στο διάγραμμα, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι είτε η επίδρασή τους είναι πολύ μικρή είτε ότι δεν δημιουργήθηκαν.

Το αντίστοιχο αλάτι του φουλεροπυρρολινιδίου C2, εμφανίζει, σε σχέση με το C1, σημαντική αύξηση στη μη γραμμική συμπεριφορά του, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.15, με το n_2 να υπολογίζεται περίπου 14 φορές μεγαλύτερο από αυτό του C1. Με την αναγωγή όμως του C2, η τιμή του n_2 για το M2 υπολογίζεται 1.00×10^{-10} esu, δηλαδή 3.5 φορές μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή του M1 και περίπου 130 φορές υψηλότερη του C2, δηλαδή και πάλι η αναγωγή έδωσε προϊόν με αυξημένη μη γραμμικότητα.

Όσον αφορά στα υπόλοιπα προϊόντα αναγωγής του C2, η μη γραμμική τους απόκριση παρουσιάζεται για σύγκριση στο διάγραμμα του σχήματος 4.16. Τα διπλά και τριπλά αναγόμενα παράγωγα B2 και T2 εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με την τιμή του n_2 να υπολογίζεται 3.2×10^{-10} esu, τιμή σημαντικά μεγαλύτερη από αυτήν του M2. Όλες οι τιμές του n_2 για τα διάφορα δείγματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4 Υπολογισμένη τιμή του μη γραμμικού δείκτη διάθλασης n_2 για τα εξεταζόμενα δείγματα.

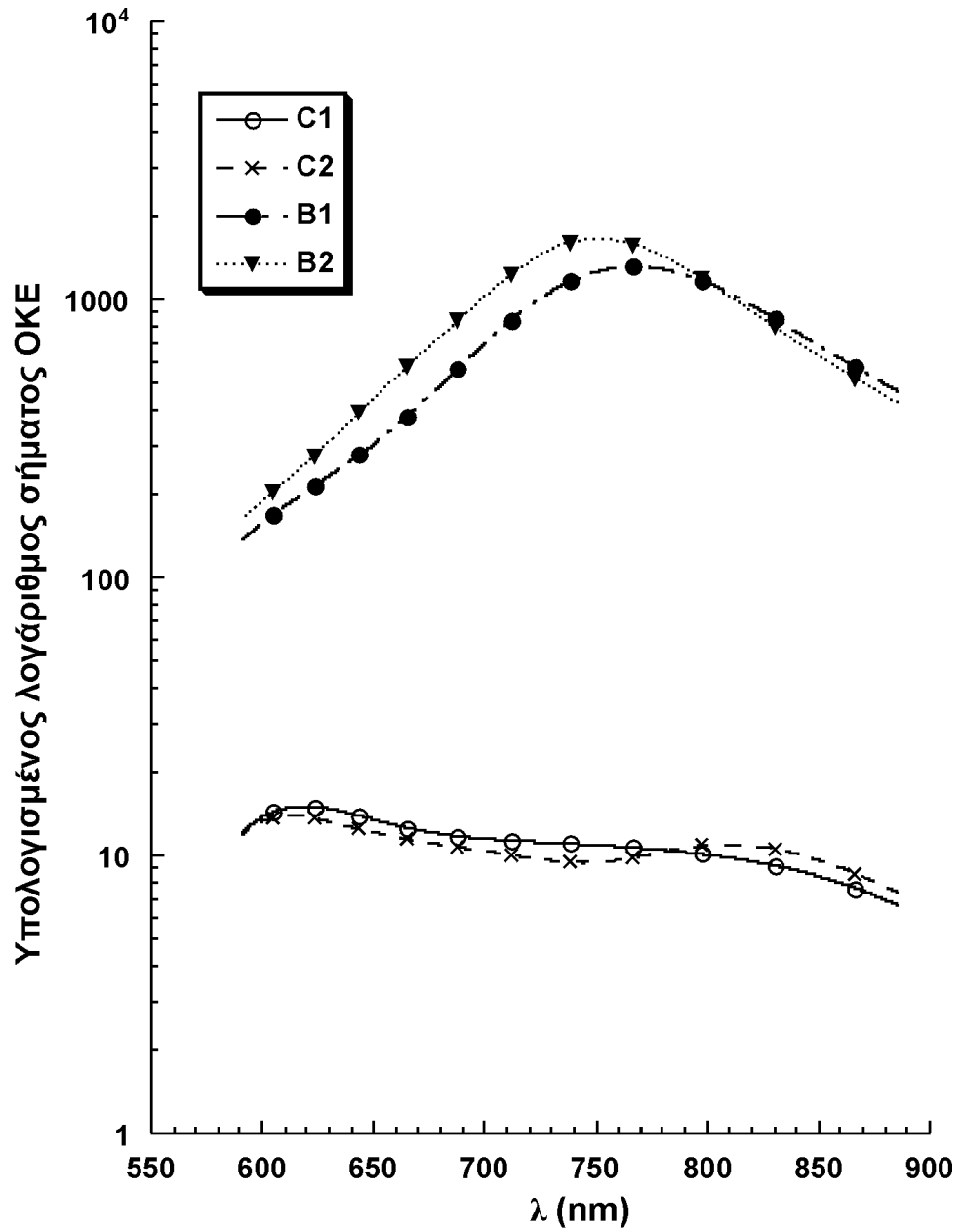
Υλικό	C1	M1	C2	M2	B2	T2
n_2 (10^{-10} esu)	0.00055	3.52	0.0077	1.00	3.20	3.20

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί το ότι η χρήση διαφορετικών διαλυτών για τα διάφορα δείγματα δεν φαίνεται να επηρεάζει τα αποτελέσματα, μια και η μη γραμμική τους συνεισφορά στη συνολική τιμή του n_2 για το κάθε διάλυμα μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα (εκτός ίσως από αυτήν του C1 και του τολουολίου) όπως διακρίνει κανείς στα διαγράμματα των σχημάτων 4.14, 4.15 και 4.16.

Παρατηρείται λοιπόν ότι όλα τα προϊόντα αναγωγής τόσο του φουλεροπυρρολινιδίου όσο και του αλατός του, παρουσιάζουν σημαντική αύξηση στη μη γραμμικότητα σε σχέση με τα μητρικά τους, η οποία μπορεί να φτάσει και τις τρεις τάξεις μεγέθους. Το γεγονός αυτό, το οποίο δεν είναι σύνηθες, μπορεί να ερμηνευτεί εν μέρει με βάση τη διαφοροποίηση που

παρουσιάζουν τα φάσματα απορρόφησης των εξεταζόμενων υλικών. Οι μπάντες απορρόφησης που εμφανίζονται μετά την αναγωγή, στην περιοχή των 800 nm, μπορεί να είναι σχετικά μικρές, αλλά αρκετά σημαντικές ώστε η μη γραμμική συμπεριφορά των συγκεκριμένων δειγμάτων να θεωρείται ότι ενισχύεται σημαντικά από φαινόμενα συντονισμού. Ακόμα και η σχετική διαφοροποίηση του σήματος ΟΚΕ μεταξύ των B2, T2 και του M2 μπορεί να δικαιολογηθεί από την αύξηση του συντελεστή απορρόφησης των δύο πρώτων στην επίμαχη φασματική περιοχή. Βέβαια, τα δείγματα B2 και T2, ενώ παρουσιάζουν διαφορετική γραμμική απορρόφηση, εντούτοις εμφανίζουν την ίδια μη γραμμική συμπεριφορά, γεγονός που υποδεικνύει ότι η γραμμική απορρόφηση των δειγμάτων είναι σημαντικός παράγοντας, αλλά δεν αρκεί για την ερμηνεία της μη γραμμικής συμπεριφοράς των δειγμάτων.

Συμπληρωματικά πρέπει να αναφερθεί ότι έγινε θεωρητική μελέτη από τους M. Fantì και F. Zerbetto^[35] για τον υπολογισμό του σήματος ΟΚΕ των C1 και C2 σε σύγκριση με τα διπλά αναγόμενα παράγωγά τους B1 και B2 στην φασματική περιοχή μεταξύ 550 και 900 nm. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα του σχήματος 4.17, στο οποίο παρατηρείται το σήμα ΟΚΕ των B1 και B2 να είναι υψηλότερο κατά τρεις τάξεις μεγέθους από τις αντίστοιχες μητρικές ενώσεις τους, αποτέλεσμα που έρχεται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Επίσης, οι υπολογισμοί δείχνουν ότι στην περιοχή των 800 nm όπου έγιναν οι μετρήσεις, το σήμα ΟΚΕ μεγιστοποιείται παρουσιάζοντας μάλιστα σχετικά ομαλή διακύμανση σε σχέση με το μήκος κύματος. Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει ότι αποκλείεται η ύπαρξη απότομων ψευδοσυντονισμών στην συγκεκριμένη φασματική περιοχή.



Σχήμα 4.17 Διασπορά του υπολογισμένου, θεωρητικά, σήματος ΟΚΕ.

4.4 Συμπεράσματα.

Από τη μελέτη αυτή προκύπτουν ενδιαφέροντα συμπεράσματα για την μη γραμμική οπτική συμπεριφορά φουλερινών με διαφορετικό αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριό τους αλλά και παραγώγων της βασικής φουλερίνης, του C_{60} .

Η τρίτης τάξης μη γραμμικότητα του C_{60} και των ανώτερων φουλερινών C_{70} , C_{76} και C_{84} , τείνει να αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα, με εξαίρεση τον C_{76} που εμφανίζει μεγαλύτερη απόκριση από ότι αναμενόταν. Ταυτόχρονα, σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, η $2^{η}$ τάξης υπερπολωσιμότητα γ βρέθηκε να έχει αρνητικό πρόσημο.

Για την εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής, τέσσερις παράγοντες λήφθηκαν υπόψη: η μοριακή συμμετρία, η αρωματικότητα, οι μοριακές διαστάσεις και η συνεισφορές λόγω φαινομένων συντονισμού. Η φύση αλλά και ο βαθμός συνεισφοράς των παραγόντων αυτών οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι μέχρι σήμερα θεωρητικοί υπολογισμοί αδυνατούν να αναπαράγουν τις παρατηρούμενες τιμές των μη γραμμικών οπτικών παραμέτρων και την εξάρτησή τους από το μέγεθος των φουλερινών. Αυτό δεν οφείλεται μόνο στην αγνόηση των φαινομένων συντονισμού αλλά και στην ανεπάρκεια γνώσης σε σχέση με τις διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις των φουλερινών. Παρόλο που για το αρνητικό πρόσημο του γ , το μοντέλο των Nakano και Yamaguchi φαίνεται να δίνει μια ικανοποιητική εξήγηση, απαιτούνται περαιτέρω θεωρητικές μελέτες για την ερμηνεία της μη γραμμικής απόκρισης των διαφόρων ανώτερων φουλερινών.

Επίσης, η τροποποίηση των φουλερινών και συγκεκριμένα του C_{60} , με την ενσωμάτωση σ' αυτόν διαφόρων χημικών ενώσεων, οδήγησε σε αρκετά ενδιαφέροντα αποτελέσματα.

Η προσθήκη τριών ή έξι αλυσίδων πολυστυρενίου με διαφορετικά μήκη, προκάλεσε σε όλες τις περιπτώσεις δραματική αύξηση της μη γραμμικής απόκρισης του C_{60} , με την $2^{η}$ τάξης υπερπολωσιμότητα να αυξάνεται μέχρι και πάνω από δύο τάξεις μεγέθους. Οι διάφορες παραλλαγές της προσθήκης, έδειξαν ότι επηρεάζουν την μη γραμμική απόκριση των μορίων, όταν αλλάζει

τόσο το μοριακό βάρος των αλυσίδων πολυστυρενίου όσο και το πλήθος τους. Πάντως, τη μέγιστη τιμή του γ , που έφτασε τα 24×10^{-31} esu, την επέδειξε το $(PS)_6C_{60}$ με το μικρότερο μοριακό βάρος. Πέρα από τη μη γραμμική συμπεριφορά, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση (σχεδόν διπλασιασμός) στη διαλυτότητα του C_{60} με την πολυμερική μορφή του αστεριού, από ότι στην καθαρή του μορφή, με τον ίδιο διαλύτη. Οι δύο αυτοί παράμετροι, σε συνδυασμό με την απουσία μη γραμμικής συνεισφοράς του καθαρού πολυστυρενίου, ενισχύουν την άποψη ότι η συγκεκριμένη πολυμερική δομή μειώνει τις δυνάμεις συνοχής των μορίων της φουλερίνης και εμποδίζει τη συσσωμάτωσή τους, οδηγώντας σε αύξηση τόσο της διαλυτότητας όσο και της μη γραμμικής τους απόκρισης. Παραμένει όμως αναγκαία η συνέχιση της μελέτης τέτοιου είδους πολυμερικών υλικών, με μεγαλύτερη ποικιλία αλυσίδων PS, μια και οι διαφοροποιήσεις που παρουσιάστηκαν στην απόκριση για τα διάφορα δείγματα, αφήνουν αρκετές υποσχέσεις για την μελλοντική τους εξέλιξη.

Σημαντικά αποτελέσματα όμως προέκυψαν και από το άλλο είδος παραγώγων του C_{60} που μελετήθηκαν. Παρόλο που οι φουλεροπυρρολυδίνες και τα άλατά τους παρουσιάζουν παρόμοια μη γραμμική συμπεριφορά με τη μητρική φουλερίνη C_{60} , οι αναγόμενες μορφές τους εμφανίζουν σημαντική αύξηση του σήματος ΟΚΕ που φτάνει τις τρεις τάξεις μεγέθους, απόκριση που φαίνεται να ενισχύεται από φαινόμενα συντονισμού που εμφανίζονται στις τελευταίες. Η αξιοσημείωτη αυτή μη γραμμική τους απόκριση, σε συνδυασμό με τη σχετικά χαμηλή τους απορρόφηση, τις αναδεικνύει σε αρκετά ενδιαφέροντα υλικά που αξίζουν συστηματική μελέτη για την περαιτέρω ανάδειξη των μη γραμμικών τους ιδιοτήτων.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής έχουν δημοσιευτεί στα ακόλουθα διεθνή περιοδικά:

1. E. Koudoumas, M Konstantaki, **A Mavromanolakis**, et al. “Transient and instantaneous third-order nonlinear optical response of C₆₀ and the higher fullerenes C₇₀, C₇₆ and C₈₄” J. phys. B: At. Mol. Opt. Phys, **34**, pp4983-4996, 2001.
2. E. Koudoumas, M Konstantaki, **A Mavromanolakis**, et al, “Ultrafast nonlinear optical response of C₆₀ –polystyrene star polymers” Chem. Phys. Let, **335**, pp533-538, (2001).
3. E. Koudoumas, M Konstantaki, **A Mavromanolakis**, et al, “Large enhancement of the nonlinear optical response of reduced fullerene derivatives” Chem. Eur. J, **9**, pp1529-1534, (2003).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Hinton, H. S. IEEE Spectrum February, pp42, (1992)
2. J. L. Bredas et al., Chemical Review, **94**, pp243 – 278, (1994)
3. H. W. Kroto et al., Nature, **318**, pp162, (1985)
4. Y. R. Shen, “The principles of nonlinear optics”, Wiley, New York, (1984)
5. L. Flytzanis, Quantum Electronics, **1**, pp9 – 207, (1975)
6. P. D. Maker and R. W. Terhune, Physical Review, **137**, ppA801–818, (1965)
7. D. A. Kleinman, Physical Review, **126**, pp1977, (1962)
8. Congfang Wang et al., Applied Physics B, **64**, pp45 – 48, (1977)
9. P. P. Ho and R. R. Alfano, Physical Review A, **20**, pp2170 – 2187, (1979)
10. C. Kalpouzos, Femtosecond laser – Induced Kerr responses in Liquid CS₂ and CS₂: alkane mixtures, Ph.D. Thesis, University of Toronto, (1987)
11. Jianliang Li et al., Chemical Physics Letters, **288**, pp175 – 178, (1998)
12. M. F. Yung, K. Y. Wong, Applied Physics B, **66**, pp585 – 588, (1998)
13. Tieqiao Zhang et al., Chemical Physics Letters, **301**, pp343 – 346, (1999)
14. Fengqing Sun et al., Physical Review B, **51**, pp4614 – 4617, (1995)
15. Hecht. E., Optics, Addison – Wesley, U.S.A., (1998)
16. Marvin J. Weber, Handbook of laser science and technology Vol. III Optical Materials: Part 1, CRC Press, Florida, (1986)
17. Mansoon Sheik – Bahae et al., Journal of Quantum electronics, **26**, pp760 - 769, (1990)
18. S. Couris et al., Journal Physics B, Atomic Molecular Optical Physics, **28**, pp4537 – 4554, (1995)

19. Martink. Cassterens et al., Journal of Chemical Physics, **92**, pp2019 – 2024, (1990)
20. C.E. Moore et al., Journal of Physical Chemistry **100**, pp4685, (1996)
21. M. Fanti, et al. Journal of Chemical Physics **107**, pp5072, (1997)
22. Kikuchi K. et al., Chemical Physics letters **335**, pp 177-180, (1992).
23. Monoshima K, Taiji M. and Kobayashi T. Optical letters **16**, pp1683-1685, (1991).
24. Couris. S. et al., Journal of Physics B **29**, pp5033-5041, (1996).
25. Thomas R. J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2**, pp 2137-2140, (1994).
26. Nakano M. And Yamaguchi K. Chem. Phys. Lett. **206**, pp285-292, (1993).
27. Jackson J. D. Classical Electrodynamics, Wiley, New York, 1975.
28. Brick T, Murray J.S. and Politzer P.J. Chem. Phys. **98**, pp4305-4306, (1993).
29. Haddon R.C. and Pasquarello A. Phys. Rev. B **50**, pp16459-16463, (1994).
30. Ederle Y, Mathis C. Macromolecules **30**, pp2543, (1997).
31. Janot J.M. et al. Chem. Phys. Lett. **302**, pp103, (1999).
32. Prato M, Maggini M, Acc. Chem. Res. **31**, pp519-526, (1998)
33. Kordatos K. et al. Org. Chem. **66**, pp 2802-2808, (2001)
34. Carano M. et al. J. Mater. Chem. **10**, pp269-274, (2000)
35. Koudoumas E. et al. Chem. Eur. J. **9**, pp1529-1534, (2003)