

Πανεπιστήμιο Κρήτης
Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών
«Οπτική & Όραση»

ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΩΤΟΧΡΩΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Καλαφατάκης Κωνσταντίνος

Όνομα Επιβλέποντα: **Φαρσάρη Μαρία**

Ηράκλειο, Φεβρουάριος 2006

Πανεπιστήμιο Κρήτης
Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών
«Οπτική & Όραση»

ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΩΤΟΧΡΩΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Καλαφατάκης Κωνσταντίνος

Όνομα Επιβλέποντα: **Φαρσάρη Μαρία**

Η παρούσα εργασία υπεβλήθη ως μέρος των υποχρεώσεων για την απονομή του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Οπτική και Όραση» και παρουσιάστηκε στην Τριμελή Επιτροπή αποτελούμενη από τους:

1. κ. Φαρσάρη Μαρία
2. κ. Καλπούζο Κωνσταντίνο
3. κ. Παπάζογλου Δημήτριο

Ηράκλειο, Φεβρουάριος 2006

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτριά μου και επιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας κ. Φαρσάρη Μαρία, για την φιλική και έμπρακτη παρουσία της καθ' όλη την διάρκεια της συνεργασίας μας, καθώς και τον κ. David Gray για την τόσο καλή συνεργασία που είχαμε.

Ευχαριστώ τους καθηγητές μου και μέλη της τριμελούς επιτροπής κ. Καλπούζο Κωνσταντίνο και κ. Παπάζογλου Δημήτριο.

Θερμές ευχαριστίες στους φίλους και συμφοιτητές μου, Καλιτζέο Άγγελο και Κιλιντάρη Μαρίνα για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε, καθώς και στους Σκαντζάκη Μανώλη, Σπύρου Γιώργο και Παπουτσάκη Λάμπρο.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στην Ιατρό και Μεταπτυχιακή φοιτήτρια Κιαγιαδάκη Δεβώρα για την στήριξη και βοήθεια που μου πρόσφερε απλόχερα σε όλη την διάρκεια αυτής της προσπάθειας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, που με στήριξαν για μία ακόμη φορά.

Περίληψη

Η ανάπτυξη δομών σε κλίμακα της τάξης μεγέθους του μικρομέτρου και νανομέτρου, έχει δώσει το έναυσμα τα τελευταία χρόνια για περαιτέρω έρευνα στην ανάπτυξη νέων υλικών, ώστε να βελτιωθούν οι ήδη υπάρχουσες δομές. Η επικείμενη αυτή ανάγκη, οδήγησε στη έρευνα υλικών τα οποία υπόκεινται σε μηχανικές αλλαγές κατά την αλληλεπίδρασής τους με φως. Μία τέτοια κατηγορία είναι οι μακρομοριακές πολυμερικές μήτρες στις οποίες έχουν ενσωματωθεί φωτοχρωμικά μόρια.

Η παρούσα εργασία έγινε με σκοπό τη μελέτη τέτοιων υλικών. Ποιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν λεπτά υμένα πολυμερικών μητρών PEMMA, οι οποίες είχαν εμπλουτιστεί με φωτοχρωμικά μόρια σπιροπυρανίου σε διάφορες συγκεντρώσεις. Το μόριο του σπιροπυρανίου διεγείρεται όταν εκτείνεται σε υπεριώδη ακτινοβολία και αποδιεγείρεται όταν εκτείνεται σε ορατή ακτινοβολία.

Στη μελέτη αυτή, πραγματοποιήθηκε σε πρώτη φάση η λήψη των φασμάτων απορρόφησης και η εύρεση του μήκους κύματος που αντιστοιχεί στο μέγιστο της απορρόφησης για καθένα από αυτά τα λεπτά υμένα, καθώς και ο υπολογισμός του συντελεστή απορρόφησης σε αυτό το μήκος κύματος. Παρατηρήθηκε ότι, για μικρές συγκεντρώσεις του σπιροπυρανίου (λιγότερο από 10%) ο συντελεστής απορρόφησης αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του σπιροπυρανίου (SP) ενώ υπάρχει κορεσμός για μεγαλύτερες περιεκτικότητες.

Σε δεύτερη φάση, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της μεταβολής του δείκτη διάθλασης ανάμεσα στην μη διεγερμένη και στη διεγερμένη αντίστοιχα κατάσταση των λεπτών αυτών υμενίων, καθώς και ο τρόπος που μεταβάλλεται ο δείκτης διάθλασης των λεπτών αυτών υμενίων συναρτήσει της συγκέντρωσης σπιροπυρανίου μέσα στην μακρομοριακή πολυμερική μήτρα PEMMA. Η μέθοδος κυματοδηγών που αναπτύχθηκε για το σκοπό αυτό, μετράει με μεγάλη ακρίβεια τόσο τον δείκτη διάθλασης (ακρίβεια στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο) όσο και το πάχος (ακρίβεια $\sim 0,3\mu\text{m}$) των λεπτών αυτών υμενίων. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ως πηγή ακτινοβολίας λέιζερ ορατού και υπεριώθρου μήκους κύματος. Παρατηρήθηκε αύξηση στον δείκτη διάθλασης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του φωτοχρωμικού μορίου της σπιροπυρανίου μέσα στην πολυμερική μήτρα PEMMA και πριν και μετά την διέγερση των δειγμάτων μας.

Abstract

The development of structures of nanometer and micrometer size over the last few years has given rise to research into new materials, so that the present structures to be improved. This need for improvement has driven the search for new materials which go through mechanical transformation when interacting with light. The macromolecular polymeric matrices with incorporated photochromic molecules belong to this category of materials.

The present project studies the properties of such materials. In particular, thin polymeric films of PEMMA doped with the photochromic compound Spiropyran in various concentrations have been studied. The molecule of Spiropyran is transformed into Merocyanine when exposed to ultraviolet radiation and back to Spiropyran when exposed to visible radiation.

In this study, the absorption spectra of the doped films have been taken and the maximum absorption wavelength corresponding to each of these thin films has been calculated. It has been found that in small concentrations of Spiropyran (less than 10%) the absorption coefficient increases almost in linearly with the concentration of the photochromic molecule; however saturation is observed at greater concentrations.

Subsequently, the change of the refractive index between the non excited and excited state respectively of these thin films has been studied, as well as the way that refractive index is changing in terms of the concentrations of Spiropyran in polymeric film of PEMMA. The waveguiding experiment which has been set-up for this purpose measures with accuracy the refractive index (third decimal place) as well as the thickness of those thin films (accuracy $\sim 0,3\mu\text{m}$). The measurements have been carried out using visible and infrared lasers as sources of radiation. We have observed that refractive index is increasing with the increase of Spiropyran in the PEMMA.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Φωτοχρωμικά υλικά.....	1
I. Εισαγωγή.....	1
II. Σύντομη Ιστορική Ανασκόπηση.....	2
III. Φωτοχρωμισμός.....	4
III.1 Η έννοια του φωτοχρωμισμού.....	4
III.2 Φωτοχρωμικά μόρια	5
III.3 Οικογένειες οργανικών φωτοχρωμικών μειγμάτων.....	6
IV. Το μόριο του Σπιροπυρανίου.....	19
IV.1 Το μόριο του Σπιροπυρανίου [1',3'-dihydro- 1', 3', 3' -trimethyl-6-nitrospiro[2H11benzopyran2',2'(2H)indole]].....	9
IV.2 Μελέτες που αφορούν το φωτοχρωμικό μόριο της Σπιροπυράνης.....	11
V. Πολυμερικές Μήτρες.....	14

2. Μέθοδοι Μέτρησης	15
2.1. Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους–ορατού (UV–Vis Spectrophotometers)...	15
2.2. Μετρήσεις απορρόφησης - Νόμος των Beer – Lambert.....	18
2.3. Waveguiding Experiment for measure refractive index of thin film.....	20
I. Κυματοδηγός και καταστάσεις ακτινοβολίας.....	20
II. Κυματική Εξίσωση και η κατανομή πεδίου.....	29
III. Πρισματικός ζεύκτης φωτός (Prism Film Coupler).....	33
3. Πειραματική Διαδικασία – Προετοιμασία Δειγμάτων	41
3.1. Πειραματική Διαδικασία.....	41
3.2. Προετοιμασία Δειγμάτων.....	43
3.3. Πειραματικά Αποτελέσματα.....	46
3.3.1. Μετρήσεις Απορρόφησης.....	46
3.3.2. Υπολογισμός συντελεστή απορρόφησης (α).....	48
3.3.3. Μετρήσεις δείκτη διάθλασης (n) και πάχους (d) λεπτών διαφανή υμενίων πολυμερών.....	49
3.3.3.α Διαδικασία υπολογισμού της γωνίας του πρίσματος (φ).....	49
3.3.3.β Διαδικασία μέτρησης γωνίας στην οποία παρατηρούμε ρυθμό ταλάντωσης κυματοδηγού.....	51

3.3.3.γ Διαδικασία υπολογισμού του δείκτη διάθλασης (n_f) και του πάχους (f).....	53
4. Συμπεράσματα - Συζήτηση.....	60
Παράρτημα.....	63
Π.1. Κώδικας προγράμματος Mathematica.....	63
Π.2. Γλωσσάρι.....	65
Βιβλιογραφική Αναφορά.....	66

Λίστα Σχημάτων

III.1	Η θερμοδυναμική κατάσταση τύπου A μετασχηματίζεται με την ακτινοβολήση σε τύπου B.....	4
IV.1	Το μόριο του Σπιροπυρανίου.....	10
IV.1	Αντιστρεπτή φωτοχημική διάσπαση του δεσμού C – O	10
IV.1	Το μόριο του Σπιροπυρανίου και οι trans ισομερείς μορφές της Μεροκυανίνης.....	11
IV.2	Το μόριο της Μεροκυανίνης.....	12
IV.2	Προτεινόμενοι χρόνοι στους οποίους συμβαίνει η διαδικασία του αποχρωματισμού.....	14
2.1	Προσπίπτουσα,διερχόμενη και ανακλώμενη σε ένα φιλμ ακτίνα φωτός. Ενισχυτική συμβολή ή απόσβεση.....	16
2.2	Διάγραμμα απορρόφησης μια δέσμης φωτός καθώς διαδίδεται κατά μήκος υλικού.....	18
2.3	Το σύστημα συντεταγμένων που θα χρησιμοποιηθεί σε όλη την ανάλυσή μας. Το κύμα φωτός διαδίδεται μέσα στο φιλμ παράλληλα στην διεύθυνση του άξονα x.....	20
2.3	Δέσμη φωτός μέσα σε ένα οργανικό φιλμ.....	21

2.3 Πραγματική διάδοση κύματος φωτός μέσα στο φιλμ, καθώς χαράσσουμε το φιλμ και παρατηρούμε.....	21
2.3 Ρυθμοί ταλάντωσης.....	22
2.3 Το κύμα φωτός στον ρυθμός ταλάντωσης κυματοδηγού.....	24
2.3 Διάδοση zigzag μεταξύ της πάνω και κάτω επιφάνειας του φιλμ.....	25
2.3 Ακτίνες σε ένα τεταρτοκύκλιο, οι οποίες αντιπροσωπεύουν πιθανές κατευθύνσεις του κυματανύσματος B_1 , όπου κάθε κατεύθυνση αντιπροσωπεύει και ένα ρυθμό ταλάντωσης.....	28
2.3 Η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου σε: TE Waveguide mode, TE Substrate mode, TE Air mode.....	31
2.3 Πρισματικός ζεύκτης φωτός, το κύμα φωτός από την δέσμη Laser ανακλάται ολικά στην βάση του πρίσματος.....	34
2.3 Ένας πρισματικός ζεύκτης φωτός δημιουργεί ένα ρυθμό ταλάντωσης κυματοδηγού κάθε φορά.....	35
2.3 Ενέργεια φωτός μεταφέρεται από το πρίσμα στο φιλμ στην περιοχή $0 < X < 1$ και επιστρέφει.....	37
2.3 Πρισματικού ζεύκτης φωτός, ο οποίος είναι τοποθετημένος πάνω σε μια περιστρεφόμενη πλατφόρμα.....	39
2.3 Πρισματικός ζεύκτης φωτός. Μια πίεση εφαρμόζεται σε σημείο, μόλις μερικά δέκατα του χιλιοστού από την ορθή γωνία του πρίσματος.....	40
3.1 Πειραματική Διάταξη Waveguiding.....	42
3.2 Συντακτικός τύπος του πολυμερούς PEMMA.....	43
3.2 Αναλογίες SP σε PEMMA που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμά μας.....	45

3.3.1 Φάσμα απορρόφησης δείγματος 1% SP σε PEMMA.....	47
3.3.2 Συντελεστής απορρόφησης στα 548nm διαλύματος SP σε PEMMA, στην διεγερμένη κατάσταση, σε συνάρτηση της συγκέντρωσης.....	48
3.3.3 Πίνακας B – Γωνία πρίσματος.....	50
3.3.3 Σχηματική αναπαράσταση, ενός πρισματικού ζεύκτη φωτός και της δέσμης Laser η οποία προσπίπτει κάθετα στην υποτείνουσα του πρίσματος.....	51
3.3.3 Σχηματισμός ρυθμού ταλάντωσης στον κυματοδηγό, μετά την περιστροφή του συστήματος κατά γωνία (θ) ως προς την αρχική του θέση.....	52
3.3.3 Γραφικό αποτέλεσμα με χρήση του κώδικα στο Mathematica.....	56
3.3.3 Δείκτης διάθλασης δειγμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων SP σε PEMMA, στην μη διεγερμένη κατάστασή τους, με χρήση πηγής Laser $\lambda=660\text{nm}$	57
3.3.3 Δείκτης διάθλασης δειγμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων SP σε PEMMA, στην διεγερμένη και στην μη διεγερμένη κατάστασή τους, με χρήση πηγής Laser $\lambda=825\text{nm}$	58

Κεφάλαιο 1

Φωτοχρωμικά υλικά

I. Εισαγωγή

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον σε διάφορους τομείς για την δημιουργία συστημάτων πολύ μικρών διαστάσεων, της τάξης του μικρομέτρου (μm) και του νανομέτρου (nm), τα οποία υπόκεινται σε μηχανικές κινήσεις, δημιούργησε την ανάγκη ανάπτυξης οπτικών μεθόδων για τον ακριβή χειρισμό και έλεγχο τους. Η επικείμενη αυτή ανάγκη, οδήγησε στη έρευνα νέων υλικών τα οποία υπόκεινται σε μηχανικές αλλαγές κατά την αλληλεπίδρασή τους με φως.

Τα υλικά αυτά επονομαζόμενα και ως λεπτά υμένα πολυμερών, είναι κατασκευασμένα από μακρομοριακές πολυμερικές μήτρες (π.χ. PEMMA) στις οποίες έχουν ενσωματωθεί φωτοχρωμικά μόρια (π.χ. Σπιροπυράνιο), και οι οποίες μπορούν να λειτουργήσουν ως συνθετικοί φωτο-ανιχνευτές ή ηλεκτρονικές συσκευές μετατρέποντας ενέργεια από μια μορφή σε μια άλλη.

Τα *φωτοχρωμικά μόρια* υπόκεινται σε αντιστρεπτές στερεοχημικές αναδιατάξεις μεταξύ δύο ή περισσότερων ισομερικών μορφών, κατά την ακτινοβόλησή τους με φως κατάλληλου μήκους κύματος. Ο ισομερισμός τους μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στον όγκο του πολυμερούς, το οποίο δείχνει έμμεσα ή άμεσα την απόκριση του συστήματος με το φως.

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι:

A) Η λήψη φασμάτων απορρόφησης λεπτών υμενίων πριν και μετά την ακτινοβόλησή τους με υπεριώδεις ακτινοβολία (UV) και η εύρεση του μήκους κύματος που αντιστοιχεί στο μέγιστο της απορρόφησης για καθένα από αυτά τα φάσματα. Τέλος ο υπολογισμός του συντελεστή απορρόφησης για κάθε λεπτό υμένιο δεδομένης συγκέντρωσης και πάχους.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-VIS Spectrophotometer).

B) Η μελέτη της μεταβολής του δείκτη διάθλασης, ανάμεσα στην μη διεγερμένη και στη διεγερμένη αντίστοιχα κατάσταση λεπτών υμενίων, τα οποία είναι κατασκευασμένα από μακρομοριακές πολυμερικές μήτρες στις οποίες έχουν ενσωματωθεί φωτοχρωμικά μόρια

Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκε μια μέθοδος η οποία μετράει με μεγάλη ακρίβεια τόσο τον δείκτη διάθλασης (ακρίβεια στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο) όσο και το πάχος (ακρίβεια $\sim 0,3\mu\text{m}$) των λεπτών αυτών υμενίων.

II. Σύντομη Ιστορική Ανασκόπηση

Ο Fritzsche αναφέρεται το 1867 [1] στον αποχρωματισμό ενός πορτοκαλί διαλύματος (orange-colored solution) από τετρίνιο (tetracene) κατά την έκθεσή του στο φως της ημέρας και στον επαναχρωματισμό του, όταν τοποθετείται στο σκοτάδι.

Αργότερα, ο E.ter Meer το 1876 [2] παρατήρησε την αλλαγή χρώματος του potassium salt of dinitroethane σε στερεά κατάσταση (κίτρινο στο σκοτάδι και κόκκινο στο φως της ημέρας).

Ένα άλλο παράδειγμα δημοσιεύτηκε το 1881 από τον Phipson [3], ο οποίος διαπίστωσε, σε μία ζωγραφισμένη κολώνα πόρτας, να εμφανίζεται μαύρη κατά την διάρκεια της ημέρας και άσπρη κατά της διάρκεια της νύκτας (εξαιτίας λευκής χρωστικής).

Το 1899, ο Markwald μελέτησε την αντιστρεπτή μεταβολή στο χρώμα του 2,3,4,4-tetrachloronaphthalen-1(4H)-one (β -TCDHN) σε στερεά κατάσταση [4]. Αυτός πίστευε ότι αυτό ήταν ένα καθαρά φυσικό φαινόμενο και το ονόμασε “φωτοτροπία”. Ο όρος αυτός αν και χρησιμοποιήθηκε εκείνη την περίοδο, σήμερα πρέπει να αποφευχθεί διότι μοιάζει με τον όρο “φωτοτροπισμός”, που αναφέρεται σε βιολογικά φαινόμενα.

Το ενδιαφέρον για το φωτοχρωμισμό ήταν συνεχές αλλά περιορίστηκε την περίοδο 1940 – 1950, στην οποία διαφένεται μια αύξηση των μηχανικών και τεχνικών μελετών, ιδιαίτερα στις ερευνητικές ομάδες των Hirshberg και Fischer στο Ισραήλ.

Το 1950, ο Hirshberg [5] πρότεινε τον όρο «φωτοχρωμισμός» (Photochromism) από τις ελληνικές λέξεις “φως” και “χρώμα” για να περιγράψει το φαινόμενο. Αυτός είναι και ο όρος που χρησιμοποιείται έως και σήμερα. Ωστόσο αυτός ο όρος δεν περιορίζεται μόνο σε συστήματα που αλλάζουν χρώμα στο ορατό. Χρησιμοποιείται σε συστήματα που παρουσιάζουν απορρόφηση από το μακρινό υπεριώδες μέχρι το υπέρυθρο και σε πολύ γρήγορες ή πολύ αργές αντιδράσεις.

Η ανάπτυξη του πεδίου

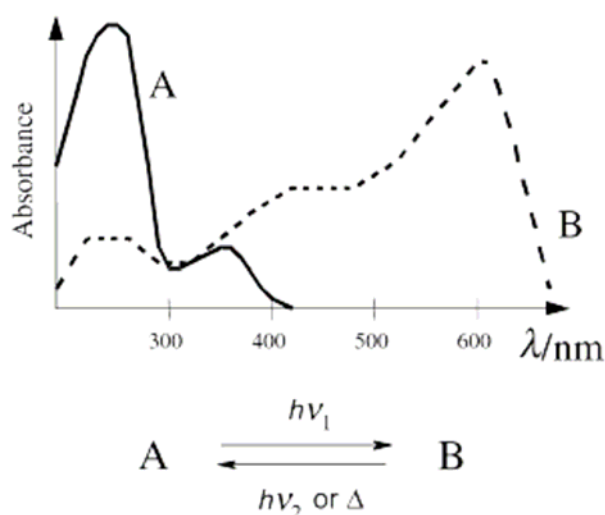
Ο φωτοχρωμισμός [6] “εξαπλώθηκε” κατά την διάρκεια της δεκαετίας του 1960, παράλληλα με την ανάπτυξη και άλλων φυσικών μεθόδων: IR, NMR, X-ray. Εκείνη την περίοδο γίνονται διαθέσιμα φωτοχρωμικά γυαλιά και επιπλέον παρακινείται η προαγωγή της έρευνας. Εφαρμογές, όπως φωτοχρωμικές μικροαπεικονιστικές διαδικασίες (PCMI), που έδειξαν την δυνατότητα συγχώνευσης 1245 σελίδων ενός βιβλίου σε επιφάνεια μόλις 6cm^2 , ήταν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες.

Στη δεκαετία του 1980 ξεκίνησε μια αναγεννημένη ενασχόληση, ουσιαστικά εξαιτίας της ανάπτυξης των ανθεκτικών παραγώγων *spirooxazine* και *chromene* (*fatigue-resistant spirooxazine* και *chromene*). Αυτά αποτέλεσαν το έναυσμα για την κατασκευή και εμφάνιση στο εμπόριο των φωτοχρωμικών οφθαλμικών φακών. Από τότε, πολλά άλλα εμπορικά συστήματα έχουν αναπτυχθεί και νέα φωτοχρωμικά συστήματα έχουν ανακαλυφθεί και εξεταστεί. Παράλληλα, αρκετά βιβλία έχουν εκδοθεί ενώ ένας χείμαρρος από άρθρα σε επιστημονικά περιοδικά έχει εμφανιστεί και πολλά διεθνείς συμπόσια με θέμα τον φωτοχρωμισμό έχουν οργανωθεί.

III. Φωτοχρωτισμός

III.1 Η έννοια του φωτοχρωτισμού

Πολλές χημικές ενώσεις παρουσιάζουν την ενδιαφέρουσα ιδιότητα, της αλλαγής στο χρώμα τους ή πιο γενικά στο φάσμα απορρόφησής τους, όταν εκτίθενται σε φως κατάλληλου μήκους κύματος (UV ή Ορατό φως). Οι ενώσεις αυτές με αντιστρεπτή διαδικασία επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση, δηλαδή αποκτούν το αρχικό τους χρώμα, όταν εκτεθούν σε φως διαφορετικού μήκους κύματος από το αρχικό ή όταν τοποθετηθούν στο σκοτάδι. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *Φωτοχρωτισμός*.



Σχήμα 1. Η θερμοδυναμική κατάσταση τύπου A μετασχηματίζεται με την ακτινοβολία σε τύπου B. Η αντίστροφη αντίδραση μπορεί να συμβεί θερμικά (Φωτοχρωτισμός τύπου T) ή φωτοχημικά (Φωτοχρωτισμός τύπου P).

Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην ικανότητα αυτών των ουσιών να βρίσκονται σε διαφορετικές μορφές υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Για παράδειγμα, στο μόριο του σπιροπυρανίου ο φωτοχρωτισμός οφείλεται στην μετατροπή μεταξύ της κλειστής άχρωμης μορφής (Spiro structure) και της ανοιχτής χρωματιστής μορφής (Merocyanine structure).

Γενικά τα οργανικά φωτοχρωμικά μόρια είναι άχρωμα, που σημαίνει ότι η ηλεκτρονική απορρόφηση αρχίζει από την περιοχή του υπεριώδους (<350nm), ενώ τα προϊόντα που δημιουργούνται μετά από ακτινοβολία με UV ακτινοβολία παρουσιάζουν έντονη απορρόφηση στην περιοχή του ορατού (400nm – 700nm). Αυτή η συμπεριφορά δείχνει ότι τα απομονωμένα π-ηλεκτρόνια που υπάρχουν στα αντιδρώντα μόρια, γίνονται ισχυρά συζευγμένα στα μόρια των προϊόντων. Αλλαγές και σε άλλες μοριακές ιδιότητες, όπως η διηλεκτρική σταθερά, μπορούν επίσης να συμβούν ταυτόχρονα με την αλλαγή του χρώματος του μορίου κατά την φωτοχρωμική αντίδραση. Επίσης, το κύριο κριτήριο στο φωτοχρωμισμό είναι η αντιστρεψιμότητα των φωτοχρωμικών μορίων [7].

Η αντίδραση, προκειμένου τα μόρια να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση μετά την έκθεσή τους, μπορεί να είναι θερμική σε θερμοκρασίες δωματίου (Φωτοχρωμισμός τύπου T). Υπάρχουν όμως και φωτοχρωμικά μόρια των οποίων τα φωτοπροϊόντα είναι σταθερά με την θερμοκρασία. Σε τέτοια συστήματα η αντίδραση με την οποία το σύστημα επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση είναι φωτοχημική (Φωτοχρωμισμός τύπου P).

Η αντιστρεψιμότητα αυτών των χημικών ουσιών κάνει τα φωτοχρωμικά υλικά ελκυστικά για πρακτικές εφαρμογές. Οι ιδιότητες που παρουσιάζουν αυτά τα μόρια έχουν τραβήξει την προσοχή τα τελευταία χρόνια διότι έχουν μεγάλο εύρος εμπορικών εφαρμογών, όπως παράδειγμα στα οφθαλμικά γυαλιά.

III.2 Φωτοχρωμικά μόρια

Όλα τα φωτοχρωμικά μόρια γνωστά και ως οργανικές χρωστικές, έχουν σαν βασικό κοινό χαρακτηριστικό την αλυσίδα των ατόμων του άνθρακα με τους εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς.

Λόγω του εκτεταμένου απεντοπισμού των ηλεκτρονίων κατά μήκος της αλυσίδας, γίνεται δυνατή η απορρόφηση στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος στην οποία οφείλεται το χαρακτηριστικό χρώμα των χρωστικών.

Ένα μόριο μπορεί να απορροφήσει ενέργεια μέσω περιστροφικών, ταλαντωτικών, ή ηλεκτρονικών μεταβάσεων. Οι ενέργειες του περιστροφικού και του ταλαντωτικού φάσματος είναι σαφώς μικρότερες από τις ενέργειες των φωτονίων του ορατού φωτός (1,8 – 3,0 eV),

επομένως ο μηχανισμός που μπορεί να δώσει απορρόφηση στην ορατή περιοχή είναι οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις.

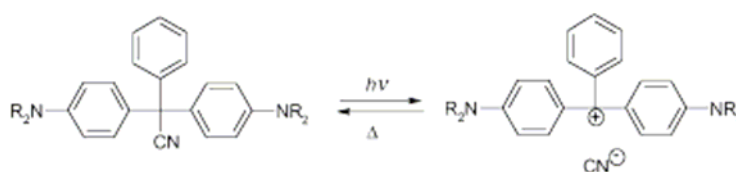
Όταν τα ηλεκτρόνια κινούνται αποκλειστικά σε εντοπισμένους δεσμούς, που το μήκος τους δεν ξεπερνά το ενάμισι Άνγκστρομ (A°) οι ενέργειες του αντίστοιχου ηλεκτρονικού φάσματος πλησιάζουν την ορατή περιοχή εκ των άνω, από την μεριά του υπεριώδους. Είναι προφανές λοιπόν, ότι για να πάρουμε ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φωτός, πρέπει να έχουμε *απεντοπισμένα ηλεκτρόνια* πράγμα που μπορεί να συμβεί σίγουρα σε μόρια με συζευγμένη ανθρακική αλυσίδα.

Βλέπουμε λοιπόν ότι η ύπαρξη *απεντοπισμένων χημικών δεσμών* είναι μια αναγκαία προϋπόθεση για την απορρόφηση στην ορατή περιοχή και επομένως η συζευγμένη ανθρακική αλυσίδα θα είναι ένα σταθερό κοινό χαρακτηριστικό όλων των έγχρωμων οργανικών ενώσεων.

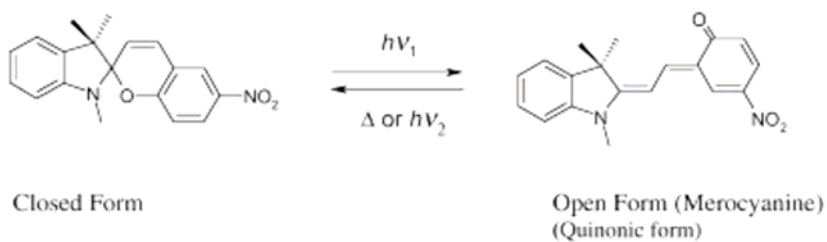
III.3 Οικογένειες οργανικών φωτοχρωμικών μειγμάτων

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται μερικές οικογένειες οργανικών φωτοχρωμικών μορίων. Αρχικά τα μόρια αυτά βρίσκονται στην κλειστή τους μορφή, ενώ μετά την διέγερσή τους με ακτινοβολία ενέργειας ($h\nu_1$) μετατρέπονται σε μια ανοικτή μορφή, όπως φαίνεται στις παρακάτω περιπτώσεις. Τα μόρια αυτά με αντιστρεπτή διαδικασία μπορούν να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση, όταν εκτεθούν σε ακτινοβολία ενέργειας ($h\nu_2$), η οποία είναι $h\nu_2 < h\nu_1$.

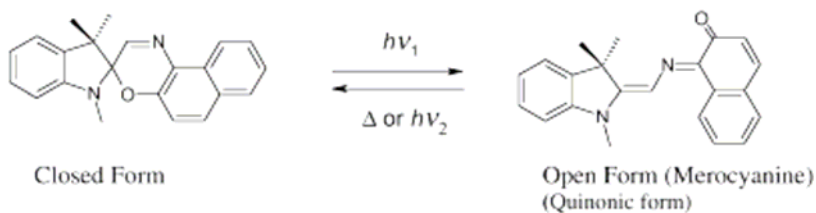
Triarylmethanes



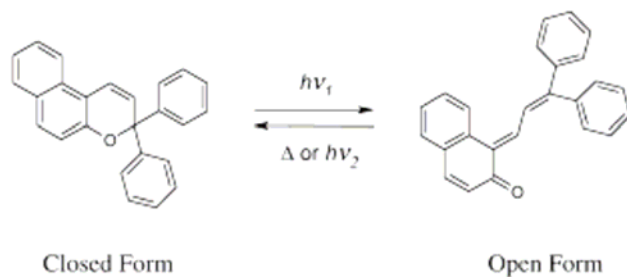
Spiroprans



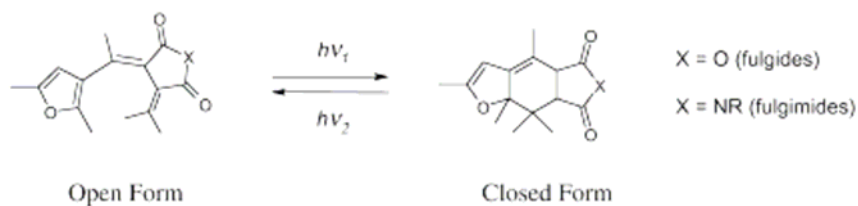
Spirooxazines



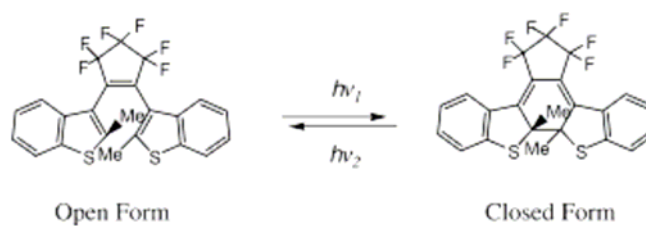
Chromenes



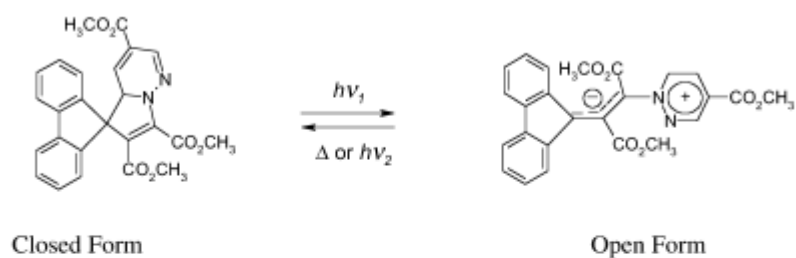
Fulgides and fulgimides



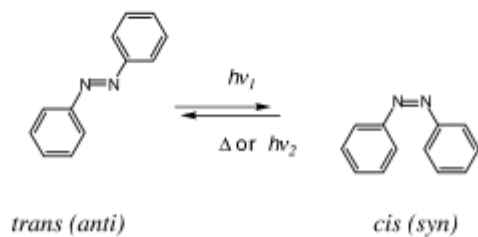
Diarylethenes and related compounds



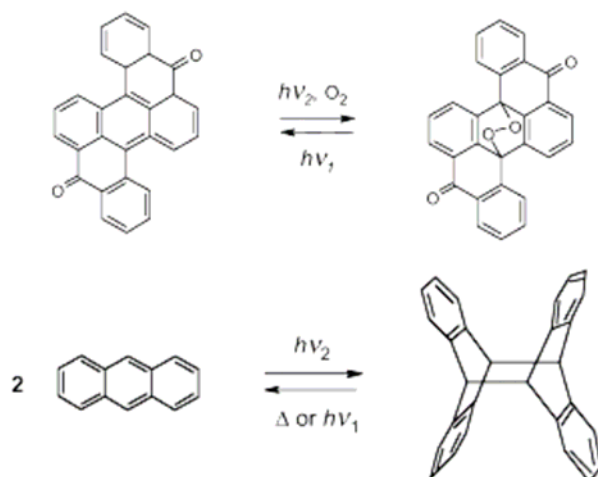
Spirodihydroindolizines



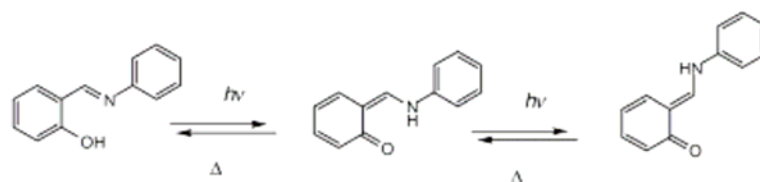
Azo compounds



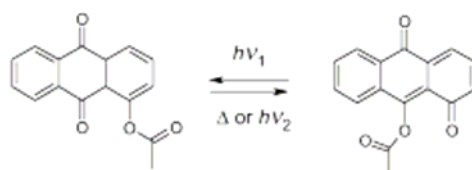
Polycyclic aromatic compounds



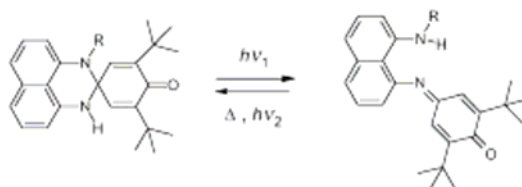
Anils and related compounds (hydrogen transfer)



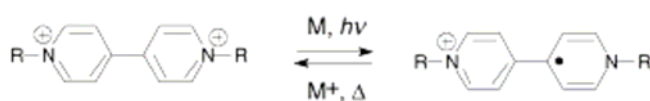
Polycyclic quinones (periaryloxyquinones)



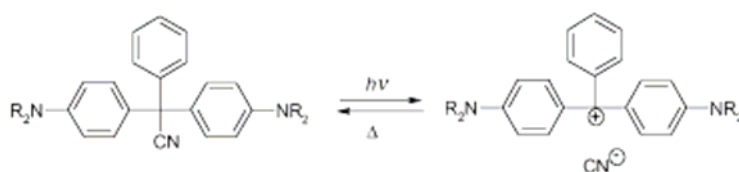
Perimidinespirocyclohexadienones



Viologens



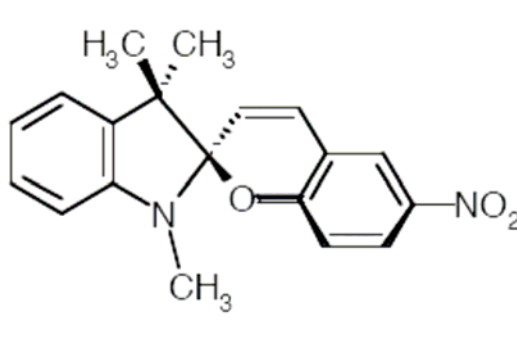
Triarylmethanes



IV. Το μόριο του Σπироπυρανίου

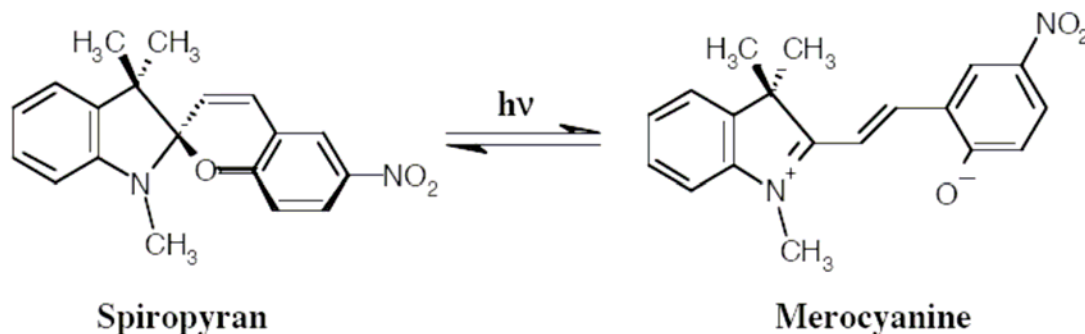
IV.1 Το μόριο του Σπироπυρανίου [1',3'-dihydro- 1', 3', 3' -trimethyl-6-nitrospiro[2H – 11benzopyran-2',2'-(2H)-indole]]

Μια από τις πιο σημαντικές κατηγορίες φωτοχρωμικών υλικών αποτελούν οι ενώσεις του Σπироπυρανίου. Τα μόρια του Σπироπυρανίου αποτελούνται από ένα δακτύλιο πυρανίου (pyran) και από συζευγμένες κυκλικές αλυσίδες άνθρακα οι οποίες συγκρατούνται ορθογώνια με κοινό άτομο άνθρακα (Spiro – carbon) στον τρισδιάστατο χώρο. Όπως φαίνεται στο σχήμα (2).



Σχήμα 2. Το μόριο του Σπироπυρανίου

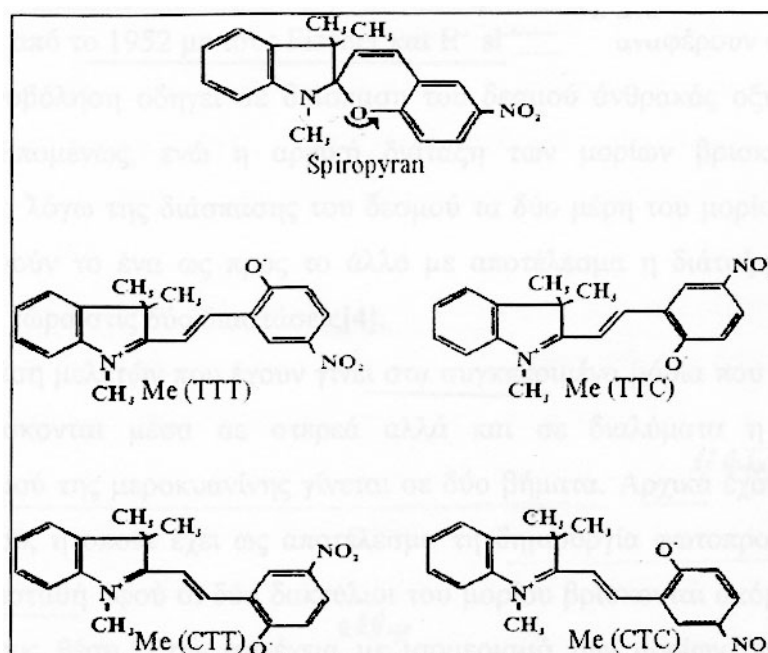
Η ακτινοβόληση του μορίου του Σπироπυρανίου με υπεριώδη ακτινοβολία (UV) οδηγεί στην ηλεκτρολυτική διάσπαση του δεσμού μεταξύ του Spiro ατόμου άνθρακα και του οξυγόνου στον δακτύλιο του πυρανίου [8]. Η στροφή ενός μέρους του μορίου στο επίπεδο που βρίσκεται το υπόλοιπο, στερεί την τρισδιάστατη μορφή στο μόριο του Σπироπυρανίου και το μετατρέπει σε μια σχεδόν δισδιάστατη μορφή της Μεροκυανίνης (Merocyanine), όπως φαίνεται στι σχήμα (3).



Σχήμα 3. Η ακτινοβόληση του μορίου του Σπироπυρανίου με UV ακτινοβολία προκαλεί μια αντιστρεπτή φωτοχημική διάσπαση του δεσμού C - O

Δημιουργούνται τέσσερις ανοιχτές ισομερικές μορφές της Μεροκυανίνης, σε αναφορά με τους διπλούς δεσμούς, οι οποίες είναι αντιστρεπτές στην αρχική μορφή. Η επιστροφή από την MC στην SP μορφή, μπορεί να συμβεί εκτός από φωτοχημικά και θερμικά σε χρονικό διάστημα λεπτών ή ωρών σε θερμοκρασία δωματίου. Στις τέσσερις trans-ισομερείς μορφές που έχουν ανιχνευτεί φασματοσκοπικά αντιστοιχούν και τέσσερις Cis-ισομερείς, οι οποίες όμως είναι λιγότερο σταθερές ενεργειακά και γιαυτό το λόγο δεν ανιχνεύονται φασματοσκοπικά. Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται το μόριο του Σπироπυρανίου καθώς και οι

τέσσερις στερεοϊσομερείς trans μορφές της Μεροκυανίνης που προαναφέρθηκαν για ενδεχόμενη σύγκρισή τους.



Σχήμα 4. Το μόριο του Σπυροπυρανίου και οι trans ισομερείς μορφές της Μεροκυανίνης

Οι ανοιχτές μορφές του μορίου της Μεροκυανίνης είναι θερμικά ασταθείς και ο χρόνος ζωής τους εξαρτάται από τις ιδιότητες του διαλύτη, από το μεθυλικό υποκαταστάτη και την θερμοκρασία.

Στην κλειστή μορφή του μορίου της Σπυροπυρανίνης, όπως έχει αναφερθεί, υπάρχουν δύο συστήματα π-ηλεκτρονίων τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με αποτέλεσμα να εμφανίζεται ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους. Στην ανοιχτή μορφή όμως, η σύζευξη του συστήματος των π-ηλεκτρονίων οδηγεί στην εμφάνιση μιας επιπλέον περιοχής απορρόφησης, στην περιοχή του ορατού, όπου η κλειστή μορφή του μορίου δεν απορροφά.

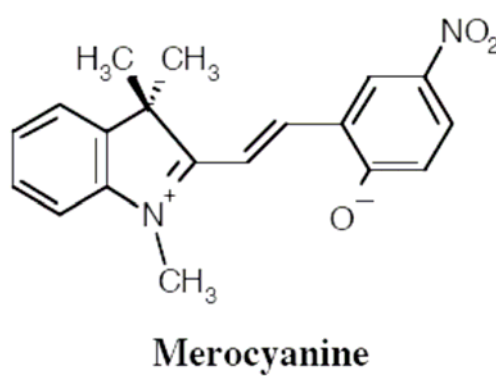
IV.2 Μελέτες που αφορούν το φωτοχρωμικό μόριο της Σπυροπυρανίνης (6'-NO₂ BIPS)

Η μελέτη του μορίου του Σπυροπυρανίου έχει ξεκινήσει από την δεκαετία του 1950 στην προσπάθεια εύρεσης νέων υλικών τα οποία έχουν πολύ μικρές διαστάσεις και πολλές εφαρμογές.

Βάση μελετών που έχουν γίνει στα συγκεκριμένα μόρια, όταν αυτά βρίσκονται μέσα σε στερεά αλλά και σε διαλύματα, η αντίδραση του σχηματισμού της Μεροκυανίνης γίνεται σε δύο βήματα. Αρχικά έχουμε τη διάσπαση του δεσμού, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία φωτοπροϊόντων τα οποία είναι μετασταθή αφού οι δύο δακτύλιοι του μορίου βρίσκονται ακόμα σε ορθογώνια μεταξύ τους θέση. Στην συνέχεια με ισομερισμό των μορίων δημιουργούνται οι μεροκυανίνες στις οποίες οι δύο δακτύλιοι βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Η ανοιγμένη μορφή του μορίου προσδίδει στο φάσμα απορρόφησης μια περιοχή στο ορατό (500nm – 600nm) [9]. Μετά την διέγερση με UV, οι ισομερείς μορφές των Μεροκυανινών με θερμική αντίδραση στο σκοτάδι μετατρέπονται αντιστρεπτά στην θερμοδυναμικά πιο σταθερή μορφή του Σπιροπυρανίου. Η αργή θερμική επιστροφή των μορίων στην αρχική μορφή του Σπιροπυρανίου, αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης αρκετών ισομερών στην ανοιχτή μορφή της Μεροκυανίνης.

Περιγραφή του μορίου της Μεροκυανίνης

Η ανοιχτή μορφή του μορίου αποτελείται από μία κεντρική αλυσίδα τριών ατόμων άνθρακα C.



Σχήμα 5. Το μόριο της Μεροκυανίνης

Κάθε γεωμετρική διάταξη της αλυσίδας μπορεί να περιγραφεί σε σχέση με τρεις διεδρικές γωνίες. Στην ηλεκτρονική θεμελιώδη κατάσταση της Μεροκυανίνης υπάρχει απεντοπισμός διπλού δεσμού μεταξύ των δεσμών των τριών ατόμων της κεντρικής αλυσίδας. Επομένως κάθε διεδρική γωνία είναι κοντά στις 0° ή 180° που αντιστοιχεί στην cis ή trans μορφή του μορίου. Συνεπώς οι πιθανές αναδιατάξεις του μορίου είναι $2^3 = 8$ [10]. Με τεχνικές

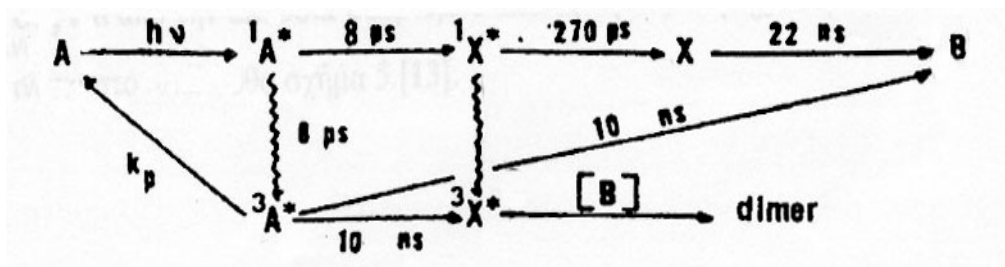
φωτόλυσης με παλμούς διάρκειας ps, ns, και ms έχει γίνει προσπάθεια για να γίνει πιο σαφής ο περίπλοκος φωτοφυσικός και φωτοχημικός μηχανισμός του 6' NO₂ – BIPS.

Σε διαλύματα και σε θερμοκρασίες δωματίου σε μη πολικούς διαλύτες έχει παρατηρηθεί η δημιουργία ενός μετασταθούς φωτοπροϊόντος σε ns. Στο μετασταθές αυτό φωτοπροϊόν οι δακτύλιοι του μορίου βρίσκονται σε ορθογώνια μεταξύ τους θέση παρόλο που ο δεσμός C-O έχει διασπαστεί που είναι η cis μορφή της Μεροκυανίνης. Σε 300psec η μορφή αυτή ισομερίζεται στην σταθερή μορφή trans της Μεροκυανίνης [11].

Οι Christian Lenoble και Ralph S.Becker [12] με φασματοσκοπία απορρόφησης και σε χρόνους από 10⁻³ sec(ms) έως 10⁻⁹ sec (ns) σε διάφορους διαλύτες προτείνουν έναν μηχανισμό για την διαδικασία του αποχρωματισμού.

Σε μη πολικούς διαλύτες έδειξαν ότι σε 8psec δεν σχηματίζεται μόνο η ανοιχτή cis μορφή του μορίου αλλά ταυτόχρονα με την cis μορφή διεγείρονται πολλά μόρια και στην triplet διεγερμένη κατάσταση του Σπιροπυρανίου. Η triplet διεγερμένη κατάσταση του Σπιροπυρανίου έχει βρεθεί ότι, σε χρόνο 10nsec με άμεσο βήμα, μετατρέπεται στην ανοιχτή σταθερή trans μορφή του μορίου. Επίσης σε 10nsec η triplet διεγερμένη κατάσταση του Σπιροπυρανίου οδηγεί στην triplet διεγερμένη κατάσταση της μετασταθούς cis μορφής. Τέλος, έχει δειχθεί ότι μεταξύ της διεγερμένης triplet κατάστασης της cis μορφής και της σταθερής ανοιχτής μορφής του μορίου υπάρχει πιθανότητα διμοριακής αντίδρασης. Ο προτεινόμενος μηχανισμός φαίνεται στο σχήμα 6 [12]. Όπου A η κλειστή μορφή του μορίου, ¹A* η singlet διεγερμένη κατάσταση και ³A* η triplet διεγερμένη κατάσταση της κλειστής μορφής. Αντίστοιχα ¹X* και ³X* η singlet και triplet διεγερμένες καταστάσεις της ανοιχτής μορφής. Τέλος, B η ανοιχτή μορφή του μορίου.

Σε πολικούς διαλύτες η όλη διαδικασία του αποχρωματισμού είναι πολύ πιο γρήγορη από ότι σε μη πολικούς διαλύτες.



Σχήμα 6. Προτεινόμενοι χρόνοι στους οποίους συμβαίνει η διαδικασία του αποχρωματισμού.

Οι πλειοψηφία των εργασιών για την μελέτη του μορίου του Σπιροπυρανίου που έχουν γίνει στον παρελθόν, έγιναν με σκοπό κυρίως την κατανόηση του μηχανισμού του φωτοχρωτισμού. Απασχόλησε επίσης και η εύρεση των χρόνων στους οποίους το μόριο εναλλάσσεται από την μια μορφή στην άλλη. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν περισσότερο, ήταν κυρίως φασματοσκοπία απορρόφησης (transient absorption spectroscopy) και φθορισμού (fluorescence emission spectroscopy). Στα περισσότερα πειράματα που έχουν γίνει η χρωστική είχε εισαχθεί σε διαλύματα με διαφορετικές πολικότητες. Η διέγερση γινόταν με λάμπες στο υπεριώδες αν και σε μερικές μόνο εργασίες αναφέρεται διέγερση με παλμούς laser UV ακτινοβολίας αλλά η επιστροφή γινόταν κυρίως με θερμική αντίδραση στο σκοτάδι.

V. Πολυμερικές Μήτρες

Οι μακρομοριακές πολυμερικές μήτρες έχουν πολύ μεγάλη μάζα και συνθέτονται από μεγάλο αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων. Σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις στις οποίες ένας μεγάλος αριθμός μορίων που ονομάζονται μονομερή, συνδέονται κατά σειρά δημιουργώντας μια αλυσίδα. Εάν οι μονομερείς μονάδες είναι όλες ίδιες τότε τα πολυμερή ονομάζονται ομοπολυμερή, ενώ όταν οι μονομερείς μονάδες είναι δύο ή περισσότερες διαφορετικές τότε τα πολυμερή λέγονται συμπολυμερή [13]. Στο πείραμά μας, το πολυμερές που χρησιμοποιείται είναι το πολυμερές PEMMA, το οποίο αποτελείται από δύο διαφορετικές μονομερείς ομάδες, ανήκοντας έτσι στην κατηγορία των συμπολυμερών. Ένα πολυμερές μπορεί επίσης να διακριθεί και με βάση τον τύπο αντίδρασης που λαμβάνει χώρα μεταξύ των μονομερών του κατά τον σχηματισμό του. Έτσι μπορούμε να τα διακρίνουμε σε πολυμερή προσθήκης και πολυμερή συμπύκνωσης. Το πολυμερές PEMMA ανήκει στην κατηγορία πολυμερών συμπύκνωσης, όπου οι δομικές μονάδες του έχουν ενωθεί με αντιδράσεις συμπύκνωσης, δηλαδή δύο μόρια μονομερών ενώνονται μεταξύ τους με ταυτόχρονη απόσπαση ενός τρίτου μορίου (π.χ. νερού ή αλκοόλης).

Κεφάλαιο 2

Μέθοδοι Μέτρησης

2.1. Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους–ορατού (UV–Vis Spectrophotometers)

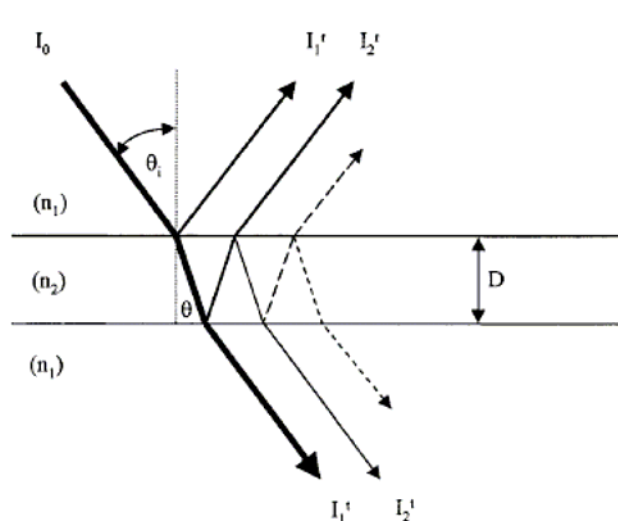
Η διαθεσιμότητα φασματοφωτομέτρων υπεριώδους – ορατού (UV–Vis Spectrophotometers) τα τελευταία χρόνια, προκάλεσε μια ενδιαφέρουσα κατάσταση, όπου κάποιος μπορεί να μετράει ταυτόχρονα την ένταση του φωτός που περνάει μέσα από ένα δείγμα για διάφορα μήκη κύματος και να επαναλαμβάνει αυτές τις μετρήσεις στη διάρκεια σχετικά μικρών χρονικών διαστημάτων. Τυπικές δυνατότητες τέτοιων οργάνων είναι, μετρήσεις απορρόφησης άνω των 900 διαφορετικών μηκών κύματος, σαρώνοντας ένα εύρος τιμών μηκών κύματος από 190 έως 1100nm με βήμα 1nm. Λαμβάνοντας μέτρηση κάθε 0,1sec και με ακρίβεια μεγαλύτερη από 0,001 μονάδες απορρόφησης (Absorbance unit).

Όλοι μας θα έχουμε δει, έστω και μια φορά, μια χρωματιστή ταινία πάνω σε μια πετρελαιοκηλίδα, η οποία επιπλέει στην επιφάνεια της θάλασσας. Η λαμπρή αυτή μπάντα από χρώματα που βλέπουμε είναι τα συστατικά του φάσματος του φωτός, και κυμαίνεται από το κόκκινο μέχρι το ιώδες. Εμείς βλέπουμε αυτή την παρεμβολή των χρωμάτων, διότι το φιλμ (π.χ. πετρελαιοκηλίδα) φωτίζεται από πολυχρωματικό φως και το πάχος του, είναι της τάξης του μήκους κύματος του φωτός που προσπίπτει πάνω του [1].

Το φως ανακλάται στην πάνω επιφάνεια του φιλμ αυτού και διατρέχει διαφορετική απόσταση, μέχρι να φτάσει στο μάτι μας, σε σχέση με το ανακλώμενο φως στην κάτω επιφάνεια του φιλμ. Το φως που φτάνει τελικά στο μάτι μας από αυτές τις δύο διαδρομές συμβάλλει είτε ενισχυτικά είτε καταστρεπτικά. Αυτή η συμβολή εξαρτάται από το μήκος κύματος, με αποτέλεσμα κάποια χρώματα να έχουν μεγάλη ένταση (και να είναι ορατά στο μάτι μας) ενώ άλλα χρώματα να απουσιάζουν από την μπάντα. Αυτό που θα δούμε τελικά, εξαρτάται από το πάχος του φιλμ και την γωνία παρατήρησης [2], [3], [4]. Το φως λοιπόν, διερχόμενο μέσω ενός διαφανούς φιλμ θα υποβάλλεται σε συμβολή και εμείς εκμεταλευόμενοι το γεγονός αυτό, μπορούμε να προσδιορίσουμε από τις κορυφές (μέγιστα) και τις κοιλίες (ελάχιστα) του φάσματος απορρόφησης, το πάχος του φιλμ (δείγματος).

Στην περίπτωση λεπτού φιλμ πάνω σε μία επιφάνεια ενός άλλου υλικού και η πάνω και η κάτω επιφάνειες του φιλμ ανακλούν το φως, με αποτέλεσμα η συνολική ανάκλαση να εξαρτάται από το άθροισμα (συμβολή) των ανακλώμενων ακτίνων από τις δύο επιφάνειες. Επιπλέον, αυτές οι ανακλάσεις μπορεί να προστεθούν (συμβάλουν) ενισχυτικά ή καταστρεπτικά. Αυτό εξαρτάται από την διαφορά φάσης που υπάρχει μεταξύ τους. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη κυματοειδή φύση του φωτός. Η διαφορά φάσης προσδιορίζεται από την διαφορά των οπτικών δρόμων (optical path length) που διατρέχουν οι δύο ανακλώμενες μέχρι να συναντηθούν (συμβάλουν).

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η προσπίπτουσα, η διερχόμενη και η ανακλώμενη σε ένα φιλμ ακτίνα φωτός.



Σχήμα 7. Προσπίπτουσα, διερχόμενη και ανακλώμενη σε ένα film ακτίνα φωτός. Εξαιτίας της διαφορετικής διαδρομής που ακολουθούν οι ακτίνες φωτός μέσα στο film, παρατηρείται ενισχυτική συμβολή ή απόσβεση.

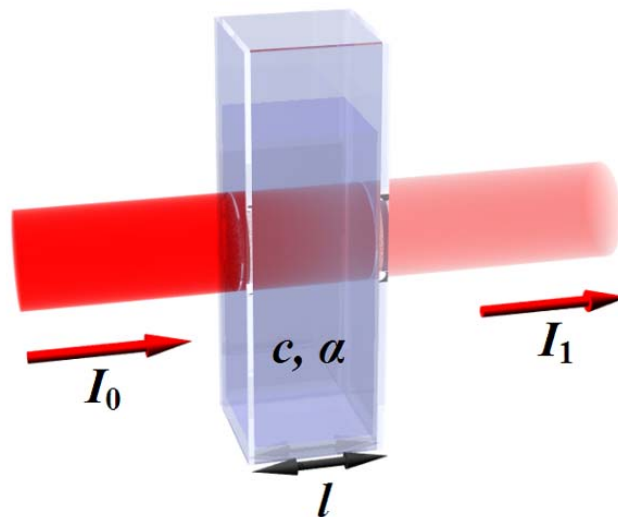
Όταν μια φωτεινή δέσμη που διαδίδεται σε ένα μέσο (υλικό), συναντήσει την διαχωριστική επιφάνεια που χωρίζει το αρχικό μέσο διάδοσης από ένα άλλο οπτικό μέσο (διαφορετικού δείκτη διάθλασης), τότε ένα μέρος της ανακλάται προς το αρχικό μέσο διάδοσης (reflected) ενώ το υπόλοιπο συνεχίζει να διαδίδεται στο δεύτερο μέσο (transmitted), εφόσον η γωνία πρόσπτωσης είναι μικρότερη από την γωνία Brewster[⊙]. Η σχετικός λόγος της ανακλώμενης και διαδιδόμενης δέσμης, καθορίζεται από την γωνία πρόσπτωσης (θ_i) και τους δείκτες διάθλασης (n_1, n_2) των δύο υλικών.

[⊙] Γωνία Brewster ή γωνία πόλωσης (θ_p): Η συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης θ_p για την οποία ισχύει: $\theta_p + \theta_t = 90^\circ$

Η συμβολή των ανακλώμενων από το film ακτίνων φωτός, είναι διαφορετική σε σχέση με την συμβολή η οποία παρατηρείται από τις διαδιδόμενες (σχήμα 7), καθώς οι ανακλώμενες (I_{1r}, I_{2r}) είναι περίπου ίδιας εντάσεως, ενώ οι διαδιδόμενες (I_{1t}, I_{2t}) έχουν διαφορετικές εντάσεις. Συνεπώς μπορούμε να παρατηρήσουμε φωτεινές μπάντες κατά την συμβολή του ανακλώμενου φωτός, αλλά όχι στη συμβολή του διαδιδόμενου φωτός, όπου το φιλμ συνήθως εμφανίζεται διαφανές [2],[3]. Η συμβολή που προκαλείται από το διπλοανακλώμενο διαδιδόμενο φως (I_{2t}) ανιχνεύεται από ένα ευαίσθητο φασματοφωτόμετρο απορρόφησης και η εξάρτηση του μήκους κύματος από αυτή την απορρόφηση είναι που εκμεταλλευόμαστε για την μέτρηση του πάχους του φιλμ.

2.2. Μετρήσεις απορρόφησης -Νόμος των Beer - Lambert

Πολλά υλικά απορροφούν υπεριώδεις (UV) ή ορατό (Vis) φώς. Όπως φαίνεται και από το σχήμα που ακολουθεί, σχήμα (8), μια δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας έντασης (I_0) αφού απορροφηθεί ένα μέρος της καθώς διέρχεται μέσα από ένα υλικό πάχους (l), εξέρχεται έχοντας ένταση πλέον (I_1).



Σχήμα 8. Διάγραμμα απορρόφησης μια δέσμης φωτός καθώς διαδίδεται κατά μήκος υλικού πάχους (l).

Σύμφωνα με τον νόμο των Beer – Lambert [5], οι εντάσεις I_0 , I_1 της παραπάνω ακτινοβολίας, θα περιγράφονται από την σχέση:

$$I_1 = I_0 e^{-A} \quad (1)$$

με $A = \alpha l$ (2)

όπου A – η απορρόφηση του υλικού [χωρίς μονάδες]

α - συντελεστής απορρόφησης του υλικού [1/cm]

l – η απόσταση που ταξιδεύει το φως μέσα στο υλικό ή πάχος δείγματος [cm]

Από την (1) λύνοντας ως προς A έχουμε:

$$A = -\log(I_1 / I_0) \quad (3)$$

αλλά η διάδοση ορίζεται ως:

$$T = I_1 / I_0 \quad (4)$$

(Προσοχή: %T = 100T)

και αφού $T + A = 1 \quad (5)$

Από τις σχέσεις (3) και (4) έχουμε: $A = -\log(T)$ ή $A = \log(1/T)$ ή $A = \log(100 / \%T)$ ή

$$A = 2 - \log(\%T) \quad (6)$$

Η σχέση (6) αξίζει να την θυμόμαστε, διότι μας επιτρέπει να υπολογίζουμε την απορρόφηση A όταν γνωρίζουμε τις τιμές της %T εκπομπής.

Από την σχέση (5) έχουμε $T + A = 1 \Leftrightarrow A = 1 - T \Leftrightarrow A = 1 - \frac{\%T}{100} \quad (7)$

Ο συνδιασμός των (5) και (4) μας δίνει και μια άλλη χρήσιμη σχέση υπολογισμού απορρόφησης:

$$A = 1 - T \Leftrightarrow A = 1 - I_1 / I_0 \Leftrightarrow A = (I_0 - I_1) / I_0 \quad (8)$$

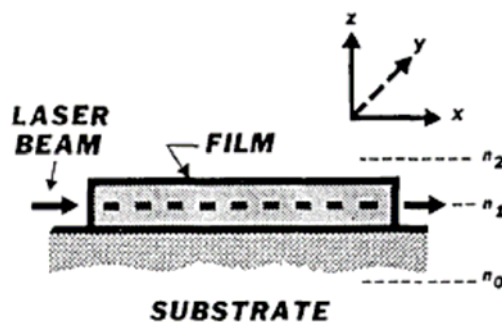
Τέλος ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού υπολογίζεται λύνοντας την σχέση (2) ως προς α,

δηλαδή: $\alpha = A / l \quad (9)$

2.3. Waveguiding Experiment for measure refractive index of thin film

I. Κυματοδηγός και καταστάσεις ακτινοβολίας

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε για την μέτρηση του δείκτη διαθλάσης είναι η μέθοδος κυματοδηγού, η οποία είναι κατάλληλη για την μέτρηση υμενίων πάχους λίγων μικρών [6]. Επειδή ένα τέτοιο υμένιο είναι πολύ λεπτό, πρέπει να στηριχθεί με κάποιο τρόπο, έτσι χρησιμοποιούμε ένα υπόστρωμα (Substrate). Θεωρούμε λοιπόν την ύπαρξη τριών μέσων: του φιλμ, του αέρα από πάνω, και ενός υποστρώματος κάτω από το φιλμ, όπως φαίνεται στο σχήμα (9) που ακολουθεί.



Σχήμα 9. Το σύστημα συντεταγμένων που θα χρησιμοποιηθεί σε όλη την ανάλυσή μας. Το κύμα φωτός διαδίδεται μέσα στο φιλμ παράλληλα στην διεύθυνση του άξονα x . Η επιφάνεια του φιλμ είναι στο επίπεδο xy και το πάχος του, στην διεύθυνση Z .

Σε ένα λεπτό φιλμ για να διατηρηθούν οι καταστάσεις διάδοσης και να δράσει αυτό ως διηλεκτρικός κυματοδηγός (dielectric waveguide) για τα κύματα φωτός, ο δείκτης διάθλασής του (n_1) πρέπει να είναι μεγαλύτερος από τον δείκτη διάθλασης του υποστρώματος (n_0) και φυσικά μεγαλύτερος από τον δείκτη διάθλασης του αέρα (n_2). Ένα τυπικό πείραμα φαίνεται στο σχήμα (10). Εδώ ολόκληρα η επιφάνεια 7,6cm X 2,5cm μικροσκοπικής πλάκας γυαλιού επικαλύπτεται με στρώμα οργανικού φιλμ.



Σχήμα 10. Δέσμη φωτός μέσα σε ένα οργανικό φιλμ. Το φιλμ χρησιμοποιείται ως διηλεκτρικός κυματοδηγός για το κύμα φωτός.



Σχήμα 11. Για ναδειχθεί ότι το κύμα φωτός πραγματικά διαδίδεται μέσα στο φιλμ, χαράσσουμε το φιλμ και παρατηρούμε ότι το φως αφού πρώτα σταματήσει στα χαραγμένα σημεία του γυαλιού, έπειτα εκπέμπεται πιο φωτεινά από τα σημεία αυτά.

Με τη χρήση μήκος κύματος $\lambda=6328\text{\AA}$ από ένα Laser Ηλίου – Νέου, ο δείκτης διάθλασης του φιλμ θα είναι $n_1=1,5301$, που είναι μεγαλύτερος από αυτόν του γυαλιού $n_0=1,5125$ και επίσης μεγαλύτερος από αυτόν του αέρα $n_2=1,00$. Μια δέσμη φωτός διαδίδεται μέσω του φιλμ από την αριστερή πλευρά προς την δεξιά πλευρά του, όπως φαίνεται στο σχήμα (10) και κατά μήκος ολόκληρου του φιλμ. Έπειτα εξέρχεται στον ελεύθερο χώρο στην δεξιά πλευρά του φιλμ.

Για να δείξουμε ότι το κύμα φωτός πραγματικά διαδίδεται μέσα στο φιλμ χαράσσουμε το φιλμ σχήμα (11). Παρατηρούμε ότι η δέσμη φωτός αφού πρώτα σταματήσει στα χαραγμένα σημεία του γυαλιού, έπειτα εκπέμπεται πιο φωτεινά, σαν να είναι αυτά κεραίες.

Μαθηματικά, το παραπάνω πρόβλημα, περιλαμβάνει την λύση των εξισώσεων του Maxwell που ικανοποιούν τις περιοριστικές συνθήκες στις διαχωριστικές επιφάνειες των φιλμ-υποστρώματος και φιλμ-αέρα. Η λύση υποδεικνύει τρεις πιθανές καταστάσεις:

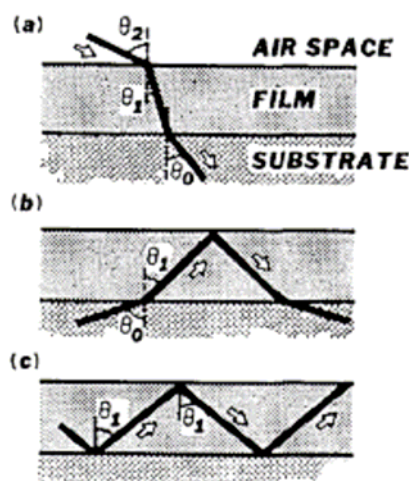
Το κύμα φωτός μπορεί να περιοριστεί και να κατευθυνθεί μόνο μέσω του φιλμ, οπότε μιλάμε για ένα ρυθμό ταλάντωσης του κυματοδηγού (*Waveguide modes*).

Το κύμα φωτός μπορεί να διαδοθεί από το φιλμ ταυτόχρονα και μέσα στον αέρα και μέσα στο υπόστρωμα οπότε μιλάμε για ένα ρυθμό ταλάντωσης (*Air modes*).

Το κύμα φωτός μπορεί να εκπεμφθεί μέσω του φιλμ μόνο μέσα στο υπόστρωμα οπότε μιλάμε για ένα ρυθμό ταλάντωσης (*Substrate modes*).

Μια απλή περιγραφή από την σκοπιά της Γεωμετρικής Οπτικής.

Οι καταστάσεις που έχουν περιγραφεί παραπάνω μπορούν να εξηγηθούν απλά και κομψά με το Νόμο του Snell για την διάθλαση και το Νόμο της Ολικής Ανάκλασης της οπτικής. Ας ονομάσουμε n_0, n_1, n_2 τους δείκτες διάθλασης και $\theta_0, \theta_1, \theta_2$ τις γωνίες μεταξύ της πορείας του φωτός και της κάθετης στην διαχωριστική επιφάνεια στο υπόστρωμα, φιλμ και στον αέρα αντίστοιχα, όπως φαίνονται στο σχήμα (12). Εδώ $n_1 > n_0 > n_2$.



Σχήμα 12.

(α) Όταν $\theta_1 < \sin^{-1}(n_2 / n_1)$, το κύμα φωτός όπως φαίνεται, παριστάνει *Air modes*. Σύμφωνα με την γεωμετρική οπτική, το φως που προέρχεται από το φιλμ διαθλάται και στα δύο μέσα υπόστρωμα και αέρα

(β) Καθώς αυξάνεται η θ_1 και όταν πάρει τιμές $\sin^{-1}(n_2 / n_1) < \theta_1 < \sin^{-1}(n_0 / n_1)$, το κύμα φωτός αντιπροσωπεύει *Substrate modes*. Το κύμα φωτός διαθλάται στο υπόστρωμα, αλλά ανακλάται ολικά στην διαχωριστική επιφάνεια φιλμ-αέρα.

(γ) Όταν η θ_1 αυξηθεί κι άλλο έτσι ώστε $\theta_1 > \sin^{-1}(n_0 / n_1)$, τότε το κύμα φωτός, ανακλάται ολικά και στην διαχωριστική επιφάνεια φιλμ-αέρα και στην διαχωριστική επιφάνεια φιλμ-υποστρώματος. Έτσι περιορίζεται να κινείται μέσα στο φιλμ και παριστάνει ένα *ρυθμό ταλάντωσης κυματοδηγού (Waveguide modes)*.

Από το νόμο του Snell στις δύο διαχωριστικές επιφάνειες έχουμε :

$$\sin\theta_2 / \sin \theta_1 = n_1 / n_2 \quad (1)$$

$$\sin\theta_0 / \sin \theta_1 = n_1 / n_0 \quad (2)$$

Έστω ότι αυξάνουμε την γωνία θ_1 σταδιακά ξεκινώντας από το μηδέν:

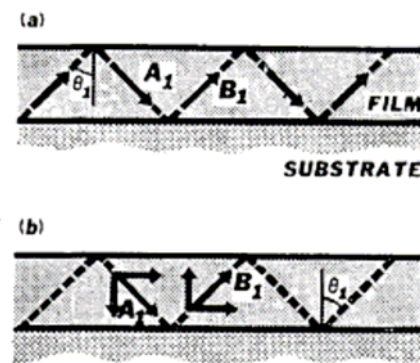
Όταν η θ_1 είναι μικρή, το κύμα φωτός για παράδειγμα, ξεκινάει από τον αέρα πάνω από το φιλμ, διαθλάται μέσα στο φιλμ και έπειτα διαθλάται ξανά μέσα στο υπόστρωμα. Σε αυτή τη περίπτωση τα κύματα διαδίδονται ελεύθερα και στα τρία μέσα (Air, Film, Substrate) και είναι αυτά τα πεδία ακτινοβολίας που γεμίζουν και τα τρία μέσα. (*Air modes*).

Καθώς η θ_1 αυξάνει και για τιμές μεγαλύτερες από την οριακή γωνία $\sin^{-1}(n_2 / n_1)$ και μικρότερες από την οριακή γωνία $\sin^{-1}(n_0/n_1)$, η εξίσωση (1) δεν επαληθεύεται (διότι $\sin\theta_2 > 1$) και αυτό μας δηλώνει ότι το κύμα φωτός θα ανακλάται ολικά στην διαχωριστική επιφάνεια των μέσων φιλμ-Αέρα. Έτσι το κύμα δεν μπορεί να διαδοθεί ελεύθερα στον αέρα και λέμε ότι η ενέργεια του φωτός μέσα στο φιλμ εκπέμπεται μόνο μέσα στο υπόστρωμα. (*Substrate modes*).

Τέλος, όταν η θ_1 είναι μεγαλύτερη από την οριακή γωνία $\sin^{-1}(n_0/n_1)$, το κύμα φωτός ανακλάται ολικά και από την πάνω και από την κάτω διαχωριστική επιφάνεια του φιλμ. Η ροή ενέργειας έτσι περιορίζεται εντός του φιλμ (*Waveguide modes*).

Ρυθμός ταλάντωσης κυματοδηγού (Waveguide modes)

Έχει ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι στον ρυθμός ταλάντωσης κυματοδηγού (*Waveguide modes*) το κύμα φωτός μέσα στο φιλμ ακολουθεί ένα Zig Zag μονοπάτι. Η ενέργεια του φωτός παγιδεύεται μέσα στο φιλμ καθώς το κύμα φωτός ανακλάται ολικά πάνω κάτω μεταξύ των δύο διαχωριστικών επιφανειών. Μπορούμε να αναπαραστήσουμε αυτή την Zig Zag κίνηση του κύματος με δύο κυματανύσματα A_1 και B_1 , Σχήμα 13(a). Στην συνέχεια αναλύουμε τα κυματανύσματα A_1 και B_1 σε μία κάθετη και μία οριζόντια συνιστώσα.



Σχήμα 13.

(a) Το Κύμα φως στον **Ρυθμός ταλάντωσης κυματοδηγού (Waveguide modes)** μπορεί να θεωρηθεί ως επίπεδο κύμα το οποίο διαδίδεται zigzag κατά μήκος του φιλμ. Το κύμα αυτό μπορεί να περιγραφεί με τα δύο κυματανύσματα A_1 και B_1 .

(b) Τα κυματανύσματα A_1 και B_1 μπορούν να αναλυθούν σε κατακόρυφες και οριζόντιες συνιστώσες. Οι οριζόντιες συνιστώσες ($k_{n1} \sin \theta_1$) προσδιορίζουν την παράλληλη προς το φιλμ ταχύτητα διάδοσης του κύματος. Οι κάθετες συνιστώσες ($\pm k_{n1} \cos \theta_1$) προσδιορίζουν την κατανομή του πεδίου κατά μήκος του πάχους του φιλμ.

Οι οριζόντιες συνιστώσες των A_1 και B_1 είναι ίσες που σημαίνει ότι: Τα κύματα διαδίδονται με σταθερή ταχύτητα σε διεύθυνση παράλληλη με αυτή του φιλμ.

Η κάθετη συνιστώσα του A_1 αναπαριστά ένα ανοδικά (προς τα πάνω) διαδιδόμενο κύμα, ενώ αυτή του B_1 ένα καθοδικά (προς τα κάτω) διαδιδόμενο κύμα.

Όταν τα ανοδικά και καθοδικά διαδιδόμενα κύματα υπερτίθενται, σχηματίζουν μια στάσιμη μορφή πεδίου κύματος κατά μήκος του πάχους του φιλμ.

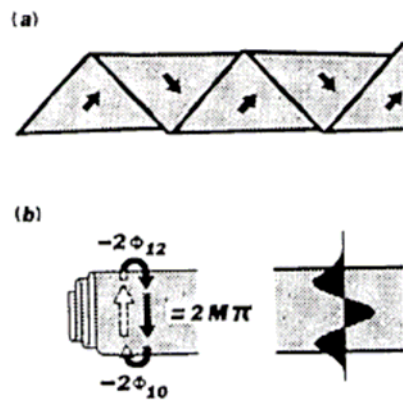
Μεταβάλλοντας την γωνία θ_1 αλλάζει η κατεύθυνση των κυματανυσμάτων A_1 και B_1 και κατ'επέκταση οι οριζόντιες και κάθετες συνιστώσες τους. Συνεπώς με αυτό τον τρόπο αλλάζουμε και το μέτρο της ταχύτητας του κύματος που διαδίδεται στη παράλληλη διεύθυνση του φιλμ και τη μορφή του στάσιμου πεδίου κύματος κατά μήκος του πάχους του φιλμ.

Επειδή συζητάμε εδώ για επίπεδη γεωμετρία, τα κύματα που περιγράψαμε παραπάνω είναι κύματα στο επίπεδο και υπάρχουν δύο ειδών: Τα Εγκάρσια Κύματα (TE waves) εάν

περιέχουν τις συνιστώσες πεδίου E_y , H_z και H_x . Τα Διαμήκη Κύματα (TM waves) εάν περιέχουν τις συνιστώσες πεδίου H_y , E_z και E_x . Εδώ x είναι η παράλληλη κατεύθυνση διάδοσης του κύματος προς στο φιλμ. Έτσι τα A_1 και B_1 που αναφέραμε παραπάνω έχουν ένα μέγεθος (μέτρο) kn_1 όπου $k=\omega/c$ και ω , c είναι η γωνιακή συχνότητα του κύματος φωτός και η ταχύτητα διάδοσης του φωτός στο κενό, αντίστοιχα.

Μελετώντας τα παραπάνω από την σκοπιά της Κυματικής Οπτικής

Τα διανύσματα A_1 και B_1 είναι οι κάθετες των μετώπων κύματος ενός απείρως εκτεταμένου επιπέδου κύματος, το οποίο διαδίδεται zigzag μεταξύ των δύο διαχωριστικών επιφανειών του φιλμ.



Σχήμα14.

(a) Στην κυματική οπτική, το κύμα φωτός σε ένα waveguide mode θεωρείται ως ένα απείρως εκτεταμένο επίπεδο κύμα το οποίο διαδίδεται zigzag μεταξύ της πάνω και κάτω επιφάνειας του φιλμ.

(b) Ένα κύμα φωτός διαδιδόμενο μέσα στο φιλμ ανακλάται ολικά και στις δύο επιφάνειες του φιλμ. Το σχήμα δείχνει ότι προκειμένου το κύμα και οι ανακλάσεις του να συνεισφέρουν στη φάση, η ολική αλλαγή φάσης για το φωτεινό κύμα που διαδίδεται κατά μήκος του πάχους του φιλμ, πάνω και κάτω σε μία κυκλική τροχιά, πρέπει να είναι ίση με $2m\pi$. Το σχήμα επίσης δείχνει ότι το κύμα φωτός προσθέτει μια αλλαγή φάσης $-2\Phi_{12}$ και $-2\Phi_{10}$ στην πάνω και κάτω επιφάνεια του φιλμ, αντίστοιχα. Αυτές οι αλλαγές φάσης καθορίζουν την κατανομή του πεδίου κατά μήκος του πάχους του φιλμ, η οποία φαίνεται στα δεξιά του σχήματος για τον $m=3$ waveguide mode.

Ας θεωρήσουμε ένα παρατηρητή που μετακινείται μαζί με το κύμα σε διεύθυνση παράλληλη με αυτή του φιλμ. Ο παρατηρητής δεν βλέπει τις οριζόντιες συνιστώσες των διανυσμάτων A_1 και B_1 . Αυτό που παρατηρεί είναι ένα επίπεδο κύμα που αναδιπλώνεται προς τα πάνω και προς τα κάτω, όπως φαίνεται στο Σχήμα 14 (b).

Οι συνθήκη επομένως για να προστεθούν σε φάση όλα αυτά τα πολλαπλώς ανακλώμενα κύματα, όπως τα βλέπει ο παρατηρητής, είναι ότι η ολική αλλαγή φάσης που υφίσταται το επίπεδο κύμα κατά την διάδοσή του σε ένα κύκλο, θα πρέπει να είναι ίση με $2m\pi$, όπου m είναι ένας ακέραιος.

Με άλλα λόγια, εάν μετά από την πρώτη ανάκλαση στην πάνω και κάτω επιφάνεια του φιλμ, η φάση από το ανακλώμενο κύμα διαφέρει από τη αρχική φάση κατά μια μικρή ποσότητα δ , η αλλαγή φάσης μετά από την πρώτη, δεύτερη, τρίτη, ανάκλαση θα είναι 2δ , 3δ , και έτσι τα κύματα από την προοδευτικά αυξανόμενη αλλαγή φάσης θα προστεθούν τελικά σε μηδέν.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 13(b) οι κάθετες συνιστώσες των A_1 και B_1 έχουν μέτρο $kn_1 \cos \theta_1$. Η αλλαγή φάσης για το επίπεδο κύμα που διασχίζει το πάχος W του φιλμ δύο φορές (πάνω και κάτω), είναι τότε $2kn_1 W \cos \theta_1$.

Επιπρόσθετα, το κύμα υφίσταται μια αλλαγή φάσης $-2\Phi_{12}$ λόγω ολικής ανάκλασης στην πάνω διαχωριστική επιφάνεια του φιλμ και μια αλλαγή φάσης $-2\Phi_{10}$ στην κάτω.

Προσθέτοντας αυτές τις συνεισφορές θα πάρουμε τελικά για να συμβάλουν ενισχυτικά τα κύματα μέσα στο φιλμ:

$$\boxed{2kn_1 W \cos \theta_1 - 2\Phi_{10} - 2\Phi_{12} = 2m\pi}, \quad (3)$$

που είναι η συνθήκη για να έχουμε *ρυθμό ταλάντωσης κυματοδηγού (Waveguide modes)*. Εδώ $m = 0, 1, 2, 3, \dots$ είναι η τάξη του ρυθμού ταλάντωσης.

Σύμφωνα με τους Born και Wolf [23] στην θεωρία της ολικής ανάκλασης,

$$\tan \Phi_{12} = (n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2)^{\frac{1}{2}} / (n_1 \cos \theta_1) \quad (4)$$

$$\tan \Phi_{10} = (n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_0^2)^{\frac{1}{2}} / (n_1 \cos \theta_1) \quad (4)$$

για τα εγκάρσια κύματα,

και

$$\tan \Phi_{12} = (n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2)^{\frac{1}{2}} / (n_2^2 n_1 \cos \theta_1) \quad (5)$$

$$\tan \Phi_{10} = (n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_0^2)^{\frac{1}{2}} / (n_0^2 n_1 \cos \theta_1) \quad (5)$$

για τα διαμήκη κύματα. Είναι ξεκάθαρο ότι παρά την Zigzag διάδοση το κύματος που περιγράφηκε παραπάνω, το κύμα σε ένα ρυθμό ταλάντωσης κυματοδηγού εμφανίζεται να διαδίδεται στην οριζόντια διεύθυνση μόνο. Η κάθετη συνιστώσα του κύματος απλά σχηματίζει ένα στάσιμο κύμα μεταξύ των δύο επιφανειών του φιλμ.

Για να αποφευχθεί σύγχυση, χρησιμοποιούμε β και ν για να δηλώσουμε την σταθερά φάσης (phase constant) και την ταχύτητα κύματος (wave velocity), τις παράλληλες στο φιλμ. Έτσι

$$\beta = kn_1 \sin \theta_1, \quad \nu = c / (k / \beta) \quad (6)$$

Μια άλλη ποσότητα που θα χρησιμοποιείται επίσης συχνά είναι ο λόγος $\frac{\beta}{k}$.

Όπως φαίνεται και από τη σχέση (6), αυτός ο λόγος είναι ίσος με το λόγο της ταχύτητα του φωτός στο κενό προς την ταχύτητα διάδοσης του κύματος μέσα στον κυματοδηγό ($\frac{c}{\nu}$).

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (4) ή (5) στην (3) βρίσκουμε ότι και η εξίσωση (3) και η εξίσωση (6) είναι μιγαδικές εξισώσεις. Ευτυχώς, η μιγαδικές συναρτήσεις περικλείουν μόνο την γωνία θ_1 . Για δεδομένα n_0, n_1, n_2 και m εύκολα μπορούμε να υπολογίσουμε το $\frac{\beta}{k}$ και το

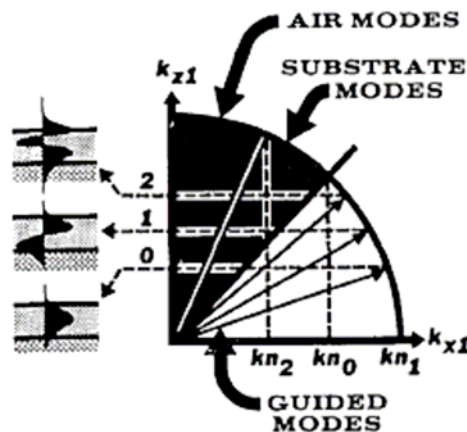
W για μια συγκεκριμένη γωνία θ_1 και έπειτα να φτιάξουμε ένα πίνακα των $\frac{\beta}{k}$ και W χρησιμοποιώντας διάφορες τιμές για την θ_1 .

Οι καμπύλες, που περιγράφουν το W συναρτήση του $\frac{\beta}{k}$ χρησιμοποιώντας το m ως παράμετρο, είναι οι χαρακτηριστικοί ρυθμοί ταλάντωσης των κυματοδηγών.

Συνοψίζοντας, κάθε ακτίνα του τεταρτοκυκλίου στο σχήμα (15) που ακολουθεί, αντιπροσωπεύει μια πιθανή κατεύθυνση για το κυμαάνυσμα B_1 που περιγράφηκε παραπάνω, όπου θ_1 είναι η προσπίπτουσα γωνία που σχηματίζεται μεταξύ του B_1 και του κάθετου άξονα. Ρυθμό ταλάντωσης κυματοδηγού έχουμε στην περιοχή όπου $\sin^{-1}(n_0/n_1) < \theta_1 < \pi/2$. Μέσα σε αυτή την περιοχή τιμών της θ_1 , υπάρχουν διακριτές κατευθύνσεις που ικανοποιούν την σχέση:

$$2kn_1W\cos\theta_1 - 2\Phi_{10} - \Phi_{12} = 2m\pi \quad (\text{Συνθήκη ρυθμού ταλάντωσης κυματοδηγού}).$$

Κάθε κατεύθυνση αντιστοιχεί και σε ένα ρυθμό ταλάντωσης του φιλμ.



Σχήμα15.

Κάθε ακτίνα στο τεταρτοκύκλιο στην δεξιά πλευρά του σχήματος, αντιπροσωπεύει και μια πιθανή κατεύθυνση του κυμαανύσματος B_1 . Στην μαύρη περιοχή του τεταρτοκυκλίου, το κυμαάνυσμα αντιπροσωπεύει Substrate ή Air mode. Στην λευκή περιοχή, κάθε κυμαάνυσμα αντιπροσωπεύει και ένα ρυθμό ταλάντωσης και μόνο ένα σύνολο διακριτών κατευθύνσεων ικανοποιούν την συνθήκη για να έχουμε ρυθμό ταλάντωσης κυματοδηγού.

Κάθε διακριτή κατεύθυνση από αυτές αντιπροσωπεύει και ένα ρυθμό ταλάντωσης και κάθε ένας ρυθμό ταλάντωσης, έχει την δικιά του κατανομή πεδίου όπως φαίνεται στην δεξιά πλευρά του σχήματος.

Η οριζόντια συνιστώσα του κυματοδιανύσματος, $kn_1\sin\theta_1$, ορίζει την παράλληλη διάδοση του κύματος στο φιλμ, ενώ η κάθετη συνιστώσα του κυματοδιανύσματος, $kn_1\cos\theta_1$, ορίζει τη στάσιμη μορφή κύματος κατά μήκος του φιλμ.

Όπως φαίνεται στην αριστερή πλευρά του σχήματος 15: Όταν $m=0$ το στάσιμο κύμα έχει ένα σχήμα όμοιο με μισής περιόδου ημιτονοειδούς κύματος, ενώ όταν $m=1$ έχει σχήμα όμοιο με μιας περιόδου ημιτονοειδούς κύματος και ούτο κάθε εξής.

Οι Air modes και Substrate modes συμβαίνουν στην περιοχή $0 < \theta_1 < \sin^{-1}(n_o/n_1)$ και καταλαμβάνουν την μαυρισμένη περιοχή του τεταρτοκυκλίου. Καθώς εμείς μεταβάλλουμε την γωνία θ_1 από 0 έως $\sin^{-1}(n_2/n_1)$ για το Air modes και από $\sin^{-1}(n_2/n_1)$ έως $\sin^{-1}(n_o/n_1)$ για το Substrate modes {σημειώστε ότι $n_2/n_1 < n_o/n_1$ }, οι αντίστοιχες γωνίες θ_0 και θ_2 σαρώνουν ολόκληρο το διάστημα των Air modes και Substrate modes. Έτσι είναι δυνατό να εκφράσουμε κάθε πεδίο ακτινοβολίας με την υπέρθεση κυμάτων που χαρακτηρίζονται από τα Air και Substrate modes.

Συνεπώς αυτό που έχουμε συζητήσει μέχρι εδώ, είναι απλά μια επέκταση των λύσεων των εξισώσεων Maxwell για τα επίπεδα κύματα, σε όλες τις δυνατές κατευθύνσεις.

II. Κυματική Εξίσωση και η κατανομή πεδίου

Έχοντας περιγράψει τους ρυθμούς (modes) διάδοσης κυμάτων φωτός απλά σε διαισθητική βάση, θα προσπαθήσουμε τώρα να εξάγουμε μαθηματικά τις καταστάσεις αυτές[14]. Για απλοποίηση, υποθέτουμε ότι το κύμα φωτός στο φιλμ είναι απείρως εκτεταμένο στην διεύθυνση y και έτσι $\frac{\partial}{\partial y} = 0$. Έστω ότι x είναι η διεύθυνση διάδοσης του κύματος παράλληλα στο φιλμ. Οι εξισώσεις Maxwell στο E_y για τα εγκάρσια κύματα (TE-modes) ή στο H_y για τα διαμήκη (TM – modes) μπορούν να απλοποιηθούν στην ακόλουθη εξίσωση:

$$\partial^2 E / \partial x^2 + \partial^2 E / \partial z^2 = -(kn_j)^2 E_j, \quad j=0,1, \text{ ή } 2, \quad (6)$$

Όπου n_j – ο δείκτης διάθλασης του μέσου j . Οι δείκτες $j = 0, 1, 2$ δηλώνουν τα μέσα υπόστρωμα (Substrate), φιλμ και αέρα αντίστοιχα. Η λύση της κυματικής εξίσωσης είναι της μορφής $\exp(ik_{xj}x) \cdot \exp(\pm ik_{zj}z)$ και αφού αντικαταστήσουμε την λύση αυτή στην εξίσωση (6) παίρνουμε:

$$k_{xj}^2 + k_{zj}^2 = (kn_j)^2 \quad (7)$$

Οι συνοριακές συνθήκες στις διαχωριστικές επιφάνειες των फिल्म – Αέρα και फिल्म-υποστρώματος, απαιτούν μια όμοια διάδοση κύματος, παράλληλα στο फिल्म, σε όλα τα μέσα που μελετώνται. Έτσι θέτουμε

$$k_{x0} = k_{x1} = k_{x2} = \beta \quad (8)$$

Άρα όλα τα πεδία θα μεταβάλλονται σε σχέση με το χρόνο και την θέση x σύμφωνα με τον όρο: $\exp(-i\omega t + i\beta x)$. Αυτός ο κοινός όρος θα παραληφθεί σε όλες τις εκφράσεις αργότερα για απλοποίηση των πράξεων.

Συνδιάζοντας τις σχέσεις (7) και (8) δημιουργούμε μια πολύ χρήσιμη σχέση:

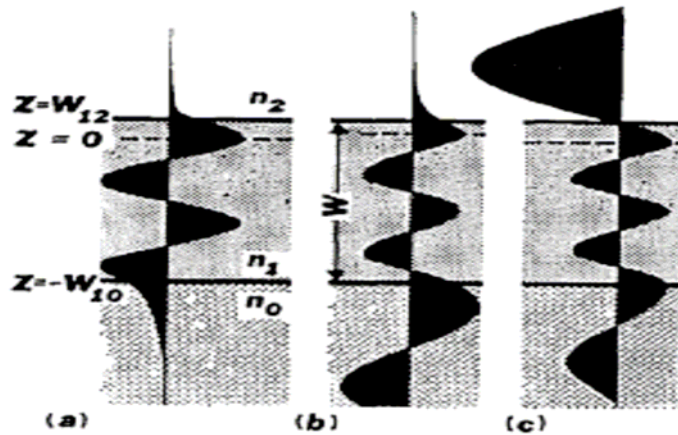
$$k_{zj} = (k^2 n_j^2 - \beta^2)^{1/2} \quad (9)$$

Στο फिल्म, τα k_{x1} και k_{z1} είναι οι οριζόντιες και οι κάθετες συνιστώσες των κυματοδιανυσμάτων A_1 και B_1 που συζητήσαμε παραπάνω και είναι αντίστοιχα $k_{x1} = \beta = kn_1 \sin \theta_1$ και $k_{z1} = kn_1 \cos \theta_1$.

Στην κατάσταση *Waveguide modes*, από την εξίσωση (9) και από τις συνοριακές συνθήκες $\sin^{-1}(n_0/n_1) < \theta_1 < \pi/2$ βρίσκουμε ότι, $kn_0 < \beta < kn_1$, το k_{z1} είναι πραγματικό και τα k_{z0} και k_{z2} είναι φανταστικά. Άρα η κατανομή του πεδίου είναι ένα στάσιμο κύμα μέσα στο फिल्म, και ένα εκθετικό κύμα μέσα στο υπόστρωμα (Substrate) και στον αέρα, όπως φαίνεται στο σχήμα 16(a).

Στην κατάσταση *Substrate modes*, από την εξίσωση (9) και από τις συνοριακές συνθήκες $\sin^{-1}(n_2/n_1) < \theta_1 < \sin^{-1}(n_0/n_1)$ βρίσκουμε ότι k_{z0} και k_{z1} είναι πραγματικά αλλά k_{z2} είναι φανταστικό. Άρα η κατανομή του πεδίου είναι ένα στάσιμο κύμα μέσα στο फिल्म και στο υπόστρωμα (Substrate) και ένα εκθετικό στο αέρα, όπως φαίνεται στο σχήμα 16(b).

Τέλος στην κατάσταση *Air modes*, βρίσκουμε ότι $0 < \theta_1 < \sin^{-1}(n_2/n_1)$, και τα k_{z0} , k_{z1} και k_{z2} είναι όλα πραγματικά. Το πεδίο και στα τρία μέσα, είναι τώρα στάσιμα κύματα, όπως φαίνεται στο σχήμα 16(c).



Σχήμα 16. Η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου: **(α)** Σε ένα TE Waveguide mode, **(β)** Σε ένα TE Substrate mode, **(γ)** Σε ένα TE Air mode.

Είναι βολικό να συμβολίσουμε το H_z ως b_j όταν είναι πραγματικό και ως $i p_j$ όταν είναι φανταστικό. Για $n_0 \neq n_2$ που είναι η περίπτωση που μας ενδιαφέρει, όπου ο κυματοδηγός (waveguide) είναι ασύμμετρος, διαλέγουμε $z = W_{12}$ και $z = -W_{10}$ σαν την πάνω και κάτω διαχωριστική επιφάνεια του φιλμ αντίστοιχα. Έτσι το πάχος του φιλμ θα είναι:

$$W = W_{10} + W_{12} \quad (10)$$

Η κατανομή του πεδίου εξάγεται, διαλέγοντας ως $z = 0$ στη θέση όπου E_y είναι μέγιστο, για κάθε Waveguide ή Substrate ή Air mode και $E_y = 0$ για κάθε odd Air mode. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι αυτές οι θέσεις που θεωρούμε το $z = 0$, είναι διαφορετικές για διαφορετικές καταστάσεις (modes) σε κάθε ασύμμετρο κυματοδηγό. Αυτές οι επιλογές είναι απαραίτητες διότι απλοποιούνται τα μαθηματικά μας και έτσι μπορούμε να σχηματίσουμε εύκολα τις κατανομές πεδίων για τις διάφορες καταστάσεις. Για να αποφευχθεί σύγχυση, παρακάτω μελετούμε την κατανομή του E_y μόνο για εγκάρσια κύματα (TE wave).

Στη κατάσταση *Waveguide modes*, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, το κύμα παθαίνει μια αλλαγή φάσης $-2\Phi_{12}$ στην πάνω διαχωριστική επιφάνεια του φιλμ και $-2\Phi_{10}$ στην κάτω, εξαιτίας της ολικής ανάκλασης. Τα πεδία επομένως στις δύο αυτές επιφάνειες του φιλμ πρέπει να είναι $\pm A \cos\Phi_{12}$ και $\pm A \cos\Phi_{10}$ αντίστοιχα, όπου A είναι μια σταθερά. Ας πάρουμε το πεδίο στο $z = 0$ να έχει τη μέγιστη τιμή A .

Έπειτα εμείς επιλέγουμε

$$K_{z1}W_{12} = \Phi_{12} \text{ (ή } b_1 W_{12} = \Phi_{12}) \quad (11)$$

και έτσι το πεδίο στην πάνω επιφάνεια του φιλμ $z = W_{12}$ θα γίνει: $\text{Acos } \Phi_{12}$.

Ομοίως επιλέγουμε

$$b_1 W_{10} = \Phi_{10} + m\pi \quad (12)$$

και έτσι το πεδίο στην κάτω επιφάνεια του φιλμ, $z = -W_{10}$ θα γίνει:

$$\alpha) \text{Acos } \Phi_{10} \quad \text{εάν } m - \text{άρτιος}$$

$$\beta) -\text{Acos } \Phi_{10} \quad \text{εάν } m - \text{μονός.}$$

όπως φαίνεται στο σχήμα 16 (α).

Από τις (10), (11), (12) $\Leftrightarrow b_1 W = b_1 (W_{10} + W_{12}) = b_1 W_{10} + b_1 W_{12} = \Phi_{10} + \Phi_{12} + m\pi$ που ικανοποιεί την εξίσωση (3): $2kn_1 W \cos\theta_1 - 2\Phi_{10} - \Phi_{12} = 2m\pi$, αφού $b_1 = k_{z1} = kn_1 \cos\theta_1$.

Στη κατάσταση Substrate modes, ξανά υποθέτουμε ένα μέγιστο πεδίο A στο $z=0$ και επιλέγουμε $b_1 W_{12} = \Phi_{12}$ όπως φαίνεται στο σχήμα 16 (β). Το πεδίο στο $z = W_{12}$ είναι ακόμη $\text{Acos } \Phi_{12}$ και στο Αέρα είναι $\text{Acos}\Phi_{12} \exp[-p_2(z - W_{12})]$. Το πεδίο στην κάτω επιφάνεια του φιλμ είναι τότε $\text{Acos}(b_1 W_{10})$ και στην περιοχή του υποστρώματος (Substrate) είναι:

$$\frac{1}{2} A [\cos(b_1 W_{10}) - i(b_1 / b_0) \sin(b_1 W_{10})] \exp[-ib_0(|z| - W_{10})] + \text{συζυγής μιγαδικός}$$

Στη κατάσταση Air modes, τα $m = 0, 2, 4, \dots$ πρέπει να μελετηθούν χωριστά από τα $m = 1, 3, 5, \dots$. Για έναν ασύμμετρο κυματοδηγό (Waveguide) εμείς μπορούμε να επιλέξουμε το επίπεδο $z=0$ οπουδήποτε μεταξύ του $z = W_{12}$ και $z = -W_{10}$.

Για τα $m = 0, 2, 4, \dots$, το πεδίο είναι μέγιστο στο $z=0$ και τα πεδία στις δύο διαχωριστικές επιφάνειες του φιλμ είναι $\text{Acos}b_1 W_{12}$ και $\text{Acos}b_1 W_{10}$ αντίστοιχα, όπως φαίνεται και στο σχήμα 16 (c). Οι συνοριακές συνθήκες απαιτούν τα πεδία στις περιοχές των Substrate modes και Air modes να είναι της μορφής:

$$\frac{1}{2} A [\cos(b_1 W_{1j}) - i(b_1 / b_j) \sin(b_1 W_{1j})] \exp[-ib_j(|z| - W_{1j})] + \text{συζυγής μιγαδικός}$$

όπου $j = 0$ και 2 .

Για τις καταστάσεις όπου $m = 1, 3, \dots$, Το πεδίο είναι μηδέν στο $z=0$ και είναι $A \sin(b_1 W_{12})$ και $-A \sin(b_1 W_{10})$ στις διαχωριστικές επιφάνειες του φιλμ. Τα πεδία τότε στις περιοχές των Substrate modes και Air modes είναι της μορφής:

$$\pm \frac{1}{2} A [\sin(b_1 W_{1j}) - i(b_1 / b_j) \cos(b_1 W_{1j})] \exp[-ib_j (|z| - W_{1j})] + \text{συζυγής μιγαδικός}$$

όπου το (+) είναι για $j = 2$ και το (-) για $j = 0$.

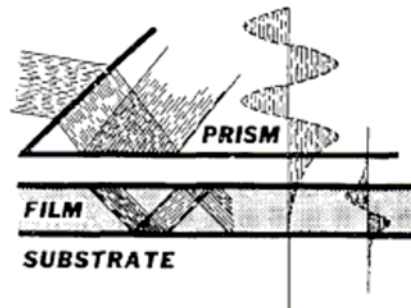
III. Πρισματικός ζεύκτης φωτός (Prism Film Coupler)

Η ανάπτυξη των ζευκτών φωτός αποτέλεσε ένα σπουδαίο βήμα για την πρόοδο στην οπτοηλεκτρονική λεπτών υμενίων. Τώρα μπορούμε να συζεύξουμε μία δέσμη Laser αποτελεσματικά, μέσα και έξω από κάθε κατασκευή λεπτού φιλμ και να φτιάξουμε οποιαδήποτε κατάσταση διάδοσης κύματος φωτός επιθυμούμε (Waveguide, Substrate ή Air modes).

Σε ένα πρισματικό ζεύκτη φωτός (Prism-Film Coupler), αυτό που γίνεται είναι να τροφοδοτούμε με μία φωτεινή δέσμη το φιλμ, από άκρη σε άκρη και σε όλη την επιφάνειά του, αποφεύγοντας με αυτό τον τρόπο το δύσκολο πρόβλημα της εστίασης της δέσμης σε ανώμαλα σημεία του φιλμ. Επειδή το φιλμ και το πρίσμα μπορεί να έχουν σύζευξη κατά μήκος αρκετών οπτικών μηκών κύματος, μπορούμε να υποθέσουμε ότι συνεχώς λαμβάνει

χώρα μια ενεργειακή μεταφορά μεταξύ αυτών, καθώς τα κύματα διαδίδονται μέσω της περιοχής σύζευξης.

Στο σχήμα (17) που ακολουθεί φαίνεται ένας πρισματικός ζεύκτη φωτός.

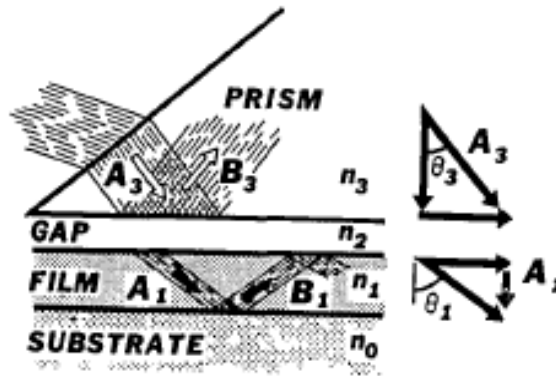


Σχήμα 17. Σε ένα πρισματικό ζεύκτη φωτός, το κύμα φωτός από την δέσμη Laser ανακλάται ολικά στην βάση του πρίσματος. Οι κατανομές πεδίων μέσα στο πρίσμα και στο φιλμ, δείχνουν ότι τα εξαφανιζόμενα πεδία (evanescent fields) υπερτίθενται στην περιοχή μεταξύ του πρίσματος και του φιλμ (gap region).

Για να μπορέσουμε να παράγουμε όλες τις καταστάσεις κυματοδήγησης μέσα στο φιλμ, θα πρέπει ο δείκτης διάθλασης του πρίσματος (n_3) να είναι μεγαλύτερος από τον δείκτη διάθλασης του φιλμ (n_1). Μια εισερχόμενη δέσμη Laser μπαίνει στο πρίσμα και ανακλάται ολικά στην βάση του. Εξαιτίας της ολικής ανάκλασης, το πεδίο μέσα στο πρίσμα θα είναι ένα στάσιμο κύμα που ακολουθεί μια συνάρτηση εκθετικής μείωσης κάτω από την βάση του πρίσματος.

Το μέρος του πεδίου που εκτείνεται κάτω από την βάση του πρίσματος ονομάζεται εξαφανιζόμενο πεδίο (**Evanescent field**), αφού μειώνεται γρήγορα καθώς απομακρύνεται από το πρίσμα [14].

Εάν παραστήσουμε το εισερχόμενο στο πρίσμα κύμα με το κυματόνυσμα A_3 όπως φαίνεται στο σχήμα (18), αυτό θα έχει μέτρο $A_3=kn_3$ και μπορεί να αναλυθεί σε μια οριζόντια συνιστώσα $kn_3\sin\theta_3$ και σε μια κάθετη $kn_3\cos\theta_3$.



Σχήμα 18. Προκειμένου να σχηματιστεί μια κατάσταση κυματοδήγησης στο φιλμ από τον πρισματικό ζεύκτη φωτός, η οριζόντια συνιστώσα του κυματόνυσματος για το κύμα μέσα στο πρίσμα, πρέπει να είναι ίση με την οριζόντια συνιστώσα του κύματος μέσα στο φιλμ. Επομένως ένας πρισματικός ζεύκτης φωτός δημιουργεί ένα ρυθμό ταλάντωσης κυματοδηγού κάθε φορά (waveguide mode) και μεταβάλλοντας την κατεύθυνση του εισερχόμενου κύματος φωτός, μπορεί να παραχθεί οποιοσδήποτε ρυθμός ταλάντωσης κυματοδηγού.

Οι συνοριακές συνθήκες του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου στη βάση του πρίσματος απαιτούν τα πεδία κάτωθεν και άνωθεν της βάσης του πρίσματος να έχουν την ίδια κυματική διάδοση στην οριζόντια κατεύθυνση. Το εξαφανιζόμενο πεδίο (Evanescent field) συνεπώς μεταβάλλεται εκθετικά συναρτήσει του x σύμφωνα με την σχέση $e^{-(ikn_3 x \sin\theta_3)}$.

Τώρα τοποθετούμε το πρίσμα πάνω στο λεπτό φιλμ, διατηρώντας ένα μικρό αλλά ομοιόμορφο κενό αέρος μεταξύ της βάσης του πρίσματος και της πάνω επιφάνειας του λεπτού φιλμ. Για αποτελεσματική σύζευξη, το κενό πρέπει να είναι της τάξης από $1/8$ έως $1/4$ του οπτικού μήκους κύματος στο κενό (vacuum optical wavelength).

Έτσι το εξαφανιζόμενο πεδίο κάτω από το πρίσμα, θα εισχωρεί μέσα στο φιλμ και θα δημιουργεί ένα νέο κύμα φωτός μέσα στο φιλμ. Αυτή την διαδικασία σύζευξης την ονομάζουμε **Optical Tunneling**.

Όπως έχουμε αναφέρει, το φιλμ έχει αρκετές καταστάσεις κυματοδήγησης. Εάν η οριζόντια συνιστώσα του κυματόνυσματος A_1 ή B_1 σε μια από τις καταστάσεις κυματοδήγησης είναι

ίση με την εισερχόμενη στο πρίσμα συνιστώσα $kn_3\sin\theta_3$, δηλαδή $kn_1\sin\theta_1=kn_3\sin\theta_3$, το κύμα θα υποστεί σύζευξη αποκλειστικά στη συγκεκριμένη κατάσταση κυματοδότησης και η δέσμη Laser θα λέμε ότι βρίσκεται σε **Synchronous direction**.

Συνεπώς είναι δυνατό να προκαλέσουμε σύζευξη ενός κύματος φωτός σε οποιαδήποτε κατάσταση κυματοδότησης, απλά διαλέγοντας μια κατάλληλη κατεύθυνση (θ_3) για την εισερχόμενη δέσμη Laser.

Όταν η δέσμη Laser είναι σε Synchronous direction, τα κύματα στο πρίσμα και στο φιλμ έχουν την ίδια οριζόντια διάδοση. Τα πεδία στις δύο απέναντι πλευρές του κενού αέρος (gap) είναι σε φάση σε κάθε σημείο κατά μήκος της κατεύθυνσης x . Όπως φαίνεται στο σχήμα (17), το πεδίο στο Waveguide mode έχει μια εκθετική «ουρά» εκτεινόμενη προς τα πάνω, πάνω από το φιλμ. Το εξαφανιζόμενο πεδίο από το πρίσμα είναι εκθετικά απλωμένο προς τα κάτω, κάτω από το πρίσμα. Αυτές οι δύο εκθετικές «ουρές» υπερτίθενται στο χώρο μεταξύ των φιλμ και πρίσματος (air gap). Τα μέρη των πεδίων που υπερτίθενται είναι κοινά στο πρίσμα και στο φιλμ και αποτελούν την σύζευξη (coupling) μεταξύ τους.

Ας ονομάσουμε a_3 και b_3 τα πλάτη των πεδίων των εισερχόμενων και ανακλώμενων κυμάτων στο πρίσμα αντίστοιχα και a_1 , b_1 τα πλάτη πεδίων των Zig Zag διαδιδόμενων κυμάτων στο ρυθμό ταλάντωσης του κυματοδηγού που δημιουργείται μέσα στο φιλμ (σχήμα 18). Τα a_1 και b_1 κύματα είχαν παρασταθεί ωρίτερα με τα κυματανύσματα A_1 και B_1 και το a_1 θα μπορούσε να θεωρηθεί ως η ανάκλαση του κύματος b_1 και αντιστρόφως, συνεπώς μπορούμε να θεωρήσουμε ότι σε κάθε θέση x ισχύει: $|a_1|=|b_1|$. Έστω ότι όλα τα πλάτη των κυμάτων κανονικοποιούνται έτσι ώστε το $a_j a_j^*$ ή $b_j b_j^*$ να είναι το διάνυσμα Poynting στην κάθετη κατεύθυνση του φιλμ, όπου $j = 1$ ή 3 . Εξαιτίας της σύζευξης (coupling) που περιγράψαμε παραπάνω, ενέργεια συνεχώς διαδίδεται από το πρίσμα στο φιλμ κατά μήκος του χώρου που έχουμε συζεύξη (coupling length) από το $x=0$.

Αφού οι εξισώσεις Maxwell είναι γραμμικές στα πλάτη πεδίου, περιμένουμε ότι το a_1 (ή b_1) θα αυξάνεται κατά την διεύθυνση x ανάλογα με το a_3 , ή το da_1/dx θα είναι ανάλογο του a_3 . Από την άλλη, καθώς η ενέργεια του κύματος μέσα στο φιλμ αυξάνεται, αυτή συνεχώς διαρέει το πρίσμα, αφού η ενεργειακή μεταφορά είναι δυνατή και στις δύο κατευθύνσεις μεταξύ του πρίσματος και του φιλμ. Έτσι θα περιμέναμε ότι da_1/dx είναι επίσης ανάλογο του $(-a_1)$. Έτσι έχουμε :

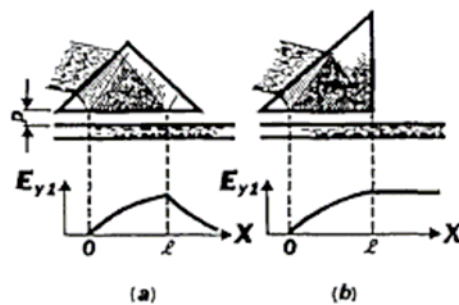
$$da_1 / dx = T\alpha_3 - S\alpha_1 \quad (10)$$

όπου T και S λέγονται σταθερές σύζευξης και εξαρτώνται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και τους δείκτες διάθλασης των μέσων.

Διερεύνηση της σχέσης (10)

Κοντά στο $x=0$ το α_1 είναι μικρό, έτσι στην σχέση (10) ο όρος $S\alpha_1$ θα είναι και αυτός μικρός. Το α_1 αυξάνει γραμμικά και ανάλογα του x ($\sim T\alpha_3 x$). Στα μεγάλα x , το α_1 καταλήγει σε μια μέγιστη τιμή (πλάτος) και έτσι ο όρος $S\alpha_1$ προσεγγίζει μια τιμή που σχεδόν ακυρώνει τον όρο $T\alpha_3$ της σχέσης (10). Άρα το $da_1/dx=0$ και τότε το α_1 λέμε ότι φτάνει σε κορεσμό. Συνεπώς το πλάτος του κύματος μέσα στο φιλμ δεν μπορεί να αυξηθεί απεριόριστα απλά και μόνο αυξάνοντας το μήκος του χώρου που έχουμε σύζευξη (coupling length).

Στο σχήμα 19(α), εμείς υποθέτουμε ότι το α_3 είναι ομοιόμορφα κατανομημένο μεταξύ του $x=0$ και $x=l$ που είναι η δεξιά και η αριστερή άκρη της εισερχόμενης δέσμης Laser στη βάση του πρίσματος. Το πλάτος α_1 αυξάνει συναρτήσει του x ως το σημείο $x=l$. Πέραν αυτού του σημείου το $\alpha_3=0$ και αντικαθιστώντας στην εξίσωση (10) θα βρούμε το α_1 να μειώνεται εκθετικά στο μηδέν σύμφωνα με e^{-Sx} .



Σχήμα 19.

- (α) Ενέργεια φωτός μεταφέρεται από το πρίσμα στο φιλμ στην περιοχή $0 < X < l$ και επιστρέφει στο πρίσμα στην περιοχή $X > l$. Επομένως, η τελική (καθαρή) ενέργεια που συγκρατείται στο φιλμ είναι μηδέν.
- (β) Χρησιμοποιώντας ένα ορθογώνιο πρίσμα, η σύζευξη μεταξύ του πρίσματος και του φιλμ διακόπτεται στην περιοχή $X > l$. Επομένως, το κύμα φωτός που έχει υποστεί σύζευξη (coupled) μέσα στο φιλμ στην περιοχή $0 < X < l$ συγκρατείται μέσα στο φιλμ και συνεχίζει να διαδίδεται μέσα στο φιλμ.

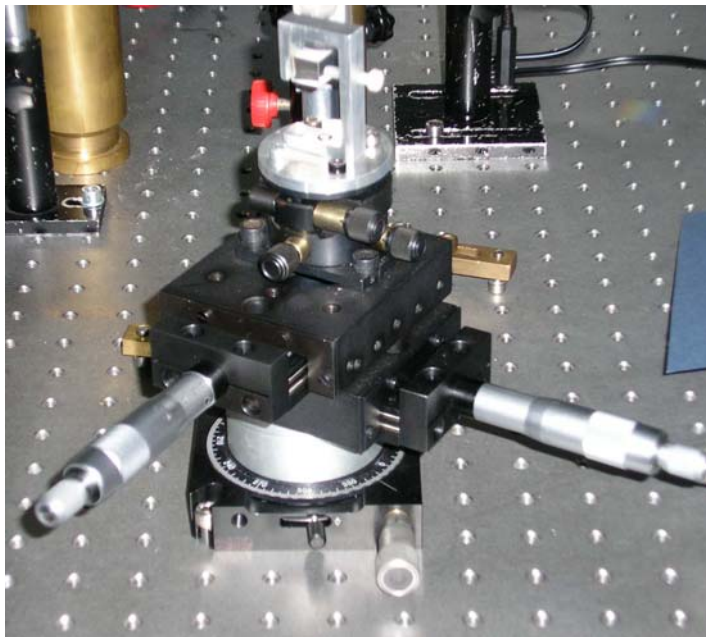
Όλη η ενέργεια που τροφοδοτήθηκε μέσα στο φιλμ μεταξύ $x=0$ και $x=l$ επιστρέφει στο πρίσμα στην περιοχή $x>l$, άρα το καθαρό ποσό ενέργειας που μεταφέρεται από το πρίσμα στο φιλμ είναι μηδέν.

Εάν το φιλμ δεν είναι τέλειο και διαχέει το φως, τότε το φαινόμενο είναι πιο σύνθετο. Πάντως άπαξ και η εισερχόμενη δέσμη Laser βρεθεί σε Synchronous direction, η ενέργειά της παθαίνει σύζευξη με μια από τις καταστάσεις κυματοδήγησης του φιλμ. Το επιστρέφον κύμα φωτός στο πρίσμα επομένως, αποτελείται από αρκετές καταστάσεις κυματοδήγησης, με καθεμιά από αυτές να βρίσκεται στην δικιά της σύγχρονη κατεύθυνση (Synchronous direction).

Επομένως εμείς παρατηρούμε μια σειρά από φωτεινές γραμμές στην δεξιά πλευρά του πρίσματος, που ονομάζονται m γραμμές [11]. Σε ένα καλό φιλμ, οι m γραμμές είναι λεπτές και αραιές.

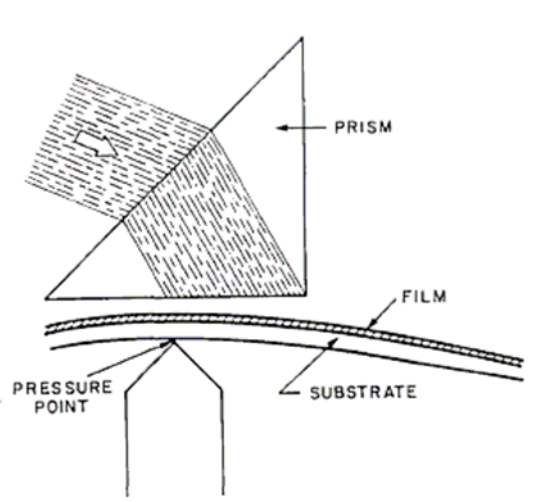
Στο σχήμα 19(b), χρησιμοποιούμε ένα ορθογώνιο πρίσμα. Η ορθή γωνία του πρίσματος βρίσκεται στη θέση $x=l$. Σε αντίθεση με την προηγούμενη περίπτωση, εδώ δεν υπάρχει σύζευξη μεταξύ του πρίσματος και του φιλμ πέραν του $x=l$. Η ενέργεια του κύματος που μπαίνει μέσα στο φιλμ μεταξύ των σημείων $x=0$ και $x=l$ διατηρείται μέσα στο φιλμ όσο το κύμα συνεχίζει να διαδίδεται πέραν του $x=l$. Επομένως για την ενέργεια σύζευξης του φωτός (coupling light energy) μέσα και έξω από το φιλμ, πάντα χρησιμοποιούμε ορθογώνιο πρίσμα και κατευθύνουμε την δεξιά άκρη της δέσμης Laser όσο το δυνατό πλησιέστερα στην ορθή γωνία του πρίσματος. Ας σημειώσουμε ότι εξαιτίας της κατεύθυνσής τους, το κύμα a_3 μέσα στο πρίσμα παθαίνει σύζευξη μόνο με το a_1 στο φιλμ και ομοίως το b_1 κύμα παθαίνει σύζευξη μόνο με το b_3 . Φυσικά το a_1 και b_1 πρέπει να αυξάνονται και να μειώνονται με το ίδιο τρόπο συναρτήση του x , αφού το ένα είναι η ανάκλαση του άλλου.

Πειραματική Διάταξη ενός Πρισματικού ζεύκτη φωτός



Σχήμα 20. Πρισματικός ζεύκτης φωτός, τοποθετημένος πάνω σε μια περιστρεφόμενη πλατφόρμα.

Στην παραπάνω εικόνα, Σχήμα (20), φαίνεται ένας Πρισματικός ζεύκτης φωτός ο οποίος είναι τοποθετημένος πάνω σε μια περιστρεφόμενη πλατφόρμα. με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε μια δέσμη Laser να μπορεί να εισέρχεται μέσα στο πρίσμα με οποιαδήποτε γωνία επιθυμούμε. Το υπό εξέταση φιλμ, τοποθετείται μεταξύ μιας κοφτερής ακίδας (knife edge) και του πρίσματος και δέχεται μια συνεχή πίεση. Η ακίδα που ασκεί την πίεση είναι περίπου 1mm (ή και λιγότερο) μακρύτερα από την ορθή γωνία του πρίσματος. Η πίεση εφαρμόζεται στην πίσω επιφάνεια του γυαλιού (ή του Quartz). Στην πράξη η πίεση αυτή κάμπτεται ελαφρώς το φιλμ δημιουργώντας ένα κενό μεταξύ της βάσης του πρίσματος και του φιλμ. Το κενό αυτό είναι μικρότερο στο σημείο πίεσης και μεγαλύτερο στην γωνία του πρίσματος, όπως φαίνεται στο σχήμα (21). Αυτό παρέχει μια πιο ισχυρή σύζευξη στο σημείο $x=1$ και μια πιο αδύνατη στο $x=0$ μεταξύ των οποίων βρίσκεται η εισερχόμενη δέσμη. Με αυτό τον τρόπο προσεγγίζουμε τις ιδανικές συνθήκες. Στην πράξη, εξασφαλίζεται ένας συντελεστής σύζευξης περίπου 60%.



Σχήμα 21. Πρισματικός ζεύκτης φωτός. Η πίεση εφαρμόζεται σε σημείο, μόλις μερικά δέκατα του χιλιοστού από την ορθή γωνία του πρίσματος. Εξαιτίας αυτής της πίεσης, το υπόστρωμα από γυαλί (ή από Quartz) λυγίζει ελαφρώς, δημιουργώντας ένα κενό μεταξύ της βάσης του πρίσματος και του φιλμ. Στο σημείο πίεσης το κενό είναι το μικρότερο δυνατό.

Συσχετίζοντας τις μετρήσιμες τιμές από τη Synchronous direction με τους θεωρητικούς υπολογισμούς από τις κατάσταση κυματοδότησης μπορεί κάποιος να προσδιορίσει τον Δείκτη Διάθλασης και το Πάχος του φιλμ [6].

Για να κατανοήσουμε και να σχηματίσουμε εύκολα μια σαφή εικόνα για τους κυματοδηγούς (waveguides) και τις καταστάσεις ακτινοβολίας (Radiation modes) χωρίς να πρέπει να εξαχθούν όλα αυτά από τις εξισώσεις Maxwell, χρησιμοποιήθηκε η θεωρία της Zig Zag διάδοσης επιπέδων κυμάτων. Χρησιμοποιήσαμε αυτή την θεωρία στο τμήμα II για να εξάγουμε τις εξισώσεις των καταστάσεων κυματοδότησης (mode equation). Αυτή η θεωρία καταλήγει να είναι μια από τις πιο χρήσιμες θεωρίες, στην ανάλυση σύνθετων οπτικών συσκευών. Στο πείραμά μας για παράδειγμα, ο Πρισματικός ζεύκτης φωτός που χρησιμοποιούμε περιλαμβάνει τέσσερα μέσα σύζευξης: το πρίσμα, τον αέρα (air gap), το film, και το υπόστρωμα (Substrate). Μια άμεση λύση των εξισώσεων Maxwell ταυτόχρονα για τέσσερα μέσα σύζευξης θα ήταν μια πολύ δύσκολη υπόθεση. Εδώ χρησιμοποιώντας την θεωρία της Zig Zag διάδοσης επιπέδων κυμάτων, έχουμε να μελετήσουμε, μόνο δύο ζευγάρια κυμάτων και κάθε ένα ζευγάρι, αποτελείται μόνο από δύο συζευγμένα κύματα.

Κεφάλαιο 3

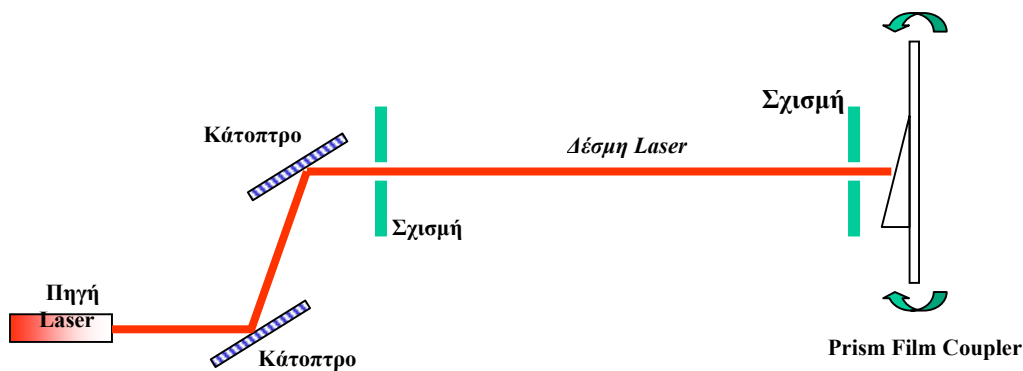
Πειραματική Διαδικασία

3.1. Πειραματική Διαδικασία

Τα βασικά τμήματα της πειραματικής μας διάταξης είναι τα εξής:

1. Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκαν τα εξής Laser :
 - Diode Laser μήκους κύματος εκπομπής $\lambda = 659,55nm \approx 660nm$ (κόκκινο)
 - Diode Laser μήκους κύματος εκπομπής $\lambda = 824,95nm \approx 825nm$ (μη ορατό)
2. Δύο καθρέπτες (Mirrors)
3. Μια περιστρεφόμενη πλατφόρμα. με ένα περιστρεφόμενο μετρητή στην βάση της
4. Ένα ορθογώνιο πρίσμα
5. Δύο διαφράγματα
6. Στηρίγματα για τους καθρέπτες και το laser

Η πειραματική μας διάταξη φαίνεται στο ακοκούθως:



Σχήμα 22. Πειραματική Διάταξη Waveguiding

Αρχικά τοποθετούμε και σταθεροποιούμε την περιστρεφόμενη βάση (βάση που φέρει το πρίσμα) πάνω στο τραπέζι. Στη συνέχεια τοποθετούμε και σταθεροποιούμε μια δεύτερη βάση πάνω στη οποία στερεώνουμε το Laser που χρησιμοποιούμε ως πηγή ακτινοβολίας. Μετράμε το ύψος της πηγής Laser να είναι το ίδιο με το ύψος του κέντρου του πρίσματος (περιοχή όπου γίνεται η σύζευξη) από το τραπέζι. Στη συνέχεια τοποθετούμε τους δύο καθρέπτες (όπως φαίνεται στο σχήμα). Ρυθμίζοντας τους καθρέπτες μπορούμε και καθοδηγούμε την δέσμη. Τέλος παρεμβάλλουμε δύο μικρές κυκλικές οπές στερεωμένες σε δύο βάσεις (στο ίδιο ύψος από το τραπέζι), την μία πολύ κοντά στην περιστρεφόμενη πλατφόρμα και την άλλη αμέσως μετά τους καθρέπτες. Σκοπός μας, κατά την ευθυγράμμιση, η δέσμη Laser ξεκινώντας από την πηγή να διαδίδεται οριζόντια προς το πρίσμα.

3.2. Προετοιμασία Δειγμάτων

Τα δείγματα που χρησιμοποιούνται σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις είναι λεπτά διαφανή υμένα πολυμερών που περιέχουν χρωμοφόρες ουσίες σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα λεπτά υμένα παρέχουν μία αρκετά σταθερή δομική βάση η οποία ελέγχεται εύκολα όσον αφορά τα δομικά μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της, (π.χ. πάχος, ομαλή επιφάνεια, υφή) [1].

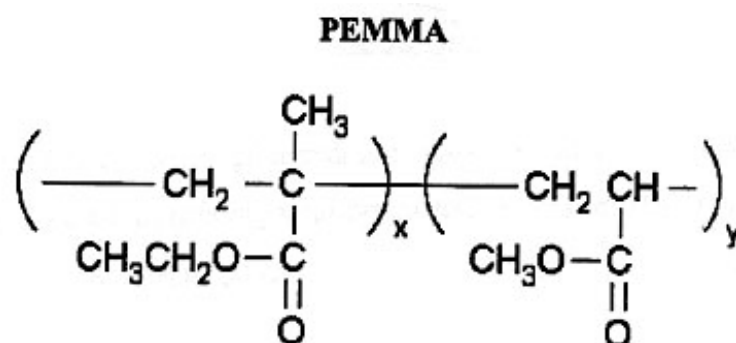
Πολυμερές

Τα πολυμερή ή αλλιώς μακρομόρια έχουν πολύ μεγάλη μάζα και συνθέτονται από μεγάλο αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων. Είναι δηλαδή υλικά που περιέχουν μεγάλο αριθμό δομικών μονάδων που συνδέονται με τον ίδιο τύπο δεσμού. Σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις στις οποίες ένας μεγάλος αριθμός μορίων που ονομάζονται μονομερή, συνδέονται κατά σειρά δημιουργώντας μια αλυσίδα. Στα πλαίσια της εργασίας μας, τα πολυμερή χρησιμοποιούνται σαν υποστρώματα. Συγκεκριμένα το πολυμερές που χρησιμοποιείται στην εργασία μας, είναι το Polyethyl methacrylate-co-methyl acrylate (PEMMA).

Ο μοριακός του τύπος είναι : $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)-]_x [-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-]_y$ και ο συντακτικός του τύπος φαίνεται στο σχήμα (23).

Cat.44, 581-9(Εταιρία: Aldrich)

Average $M_w \sim 100,00$



Σχήμα 23. Συντακτικός τύπος του πολυμερούς PEMMA

Χρωστική

Η χρωστική που χρησιμοποιείται είναι η Σπιροπιράνη (Spiropyran)

Ο μοριακός της τύπος είναι : $C_{99}H_{100}$

Cat.27, 361-9 (Εταιρία : Aldrich)

Διαλύτης

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι το τολουόλιο (Toluene)

Ο μοριακός του τύπος είναι : $C_6H_5CH_3$

1L = 0,87 Kgr

M = 92,14 gr/mol

Το πλακίδιο Quartz

Το πλακίδιο Quartz χρησιμεύει ως χημικά αδρανές υπόστρωμα, που παρουσιάζει το επιπρόσθετο πλεονέκτημα της διαπερατότητας στα 308nm. Με την επιλογή διαπερατού υποστρώματος, εξασφαλίζουμε την μη απορρόφηση της ακτινοβολίας, επομένως αποφεύγουμε τη συσσώρευση θερμότητας στο υπόστρωμα.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων, αρχικά αναμειγνύεται το πολυμερές (PEMMA) και η χρωστική (Spiropyran) σε διαλύτη (Toluene). Σε όλα τα διαλύματα που κατασκευάζουμε, χρησιμοποιείται η σταθερή ποσότητα των 0,5gr PEMMA ως πολυμερική μήτρα, η σταθερή ποσότητα των 2,5ml Toluene ως διαλύτης, και η χρωστική Σπιροπιράνη (spiropyran) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι αναλογίες των Spiropyran (SP), PEMMA και Toluene φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

SP (%)	1%	3%	5%	7%	9%	11%	13%	15%
PEMMA (%)	99%	97%	95%	93%	91%	89%	87%	85%
SP								
(gr)	0,005	0,015	0,026	0,038	0,049	0,062	0,075	0,088
PEMMA (gr)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Toluene (ml)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

Πίνακας Α. Αναλογίες SP σε PEMMA που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμά μας.

Το τελικό διάλυμα, περιτυλίγεται σε αλουμινόχαρτο και αφήνεται για αρκετό χρόνο να διαλυθεί σε θερμοκρασία δωματίου.

Μικρή ποσότητα από το διάλυμα αυτό απλώνεται με πιπέτα πάνω σε πλακίδιο από χαλαζία (Quartz), το οποίο είναι τοποθετημένο σε επιταχυντή (SPIN 150) με χαρακτηριστικά λειτουργίας: $\omega=1000$ RPM, $t = 20\text{sec}$, $a = 1000$ RPM/sec, Θερμοκρασία 80C, για χρονική διάρκεια ~1h.

Τέλος τοποθετούνται τα φιλμς-δείγματα σε «Φούρνο-κενού», σε θερμοκρασία δωματίου και σε συνθήκες κενού, παίρνοντας έτσι την τελική τους μορφή. Τα δείγματάς μας αριθμήθηκαν βάση της συγκέντρωσή τους σε σπιροπιράνη ως εξής: Δείγμα 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 9%, 11%, 13%, 15% SP in PEMMA.

Το πάχος του κάθε δείγματος που κατασκευάζεται με την παραπάνω τεχνική (Spin Coating), εξαρτάται από την περιεκτικότητα του διαλύματος σε πολυμερές (από αραιό διάλυμα προκύπτει λεπτό φιλμ ενώ από πυκνό προκύπτει παχύ φιλμ).

3.3. Πειραματικά Αποτελέσματα

3.3.1. Μετρήσεις Απορρόφησης

Με την βοήθεια ενός φασματοφωτομέτρου (Spectrophotometer) σε οπτικά λεπτά δείγματα πραγματοποιήσαμε μετρήσεις διάδοσης (%T). Συγκεκριμένα πραγματοποιήσαμε μετρήσεις διάδοσης σε δείγματα συγκέντρωσης 0%, 1% , 3%, 5%, 7%, 9%, 11%, 13%, 15% SP in PEMMA.

Οι μετρήσεις διάδοσης για τα παραπάνω δείγματα, έγιναν πριν και μετά την διέγερσή τους με ακτινοβολία Laser. Κατά την διαδικασία της διέγερσης, ακτινοβολήσαμε καθένα από τα δείγματα με ένα Tui Laser (Excimer KrF), του οποίου τα χαρακτηριστικά λειτουργίας ήταν :

$\lambda=248nm$ (UV-Υπεριώδες)

$f=40Hz$

Ακτινοβολήση με: 10 παλμούς Laser το κάθε film.

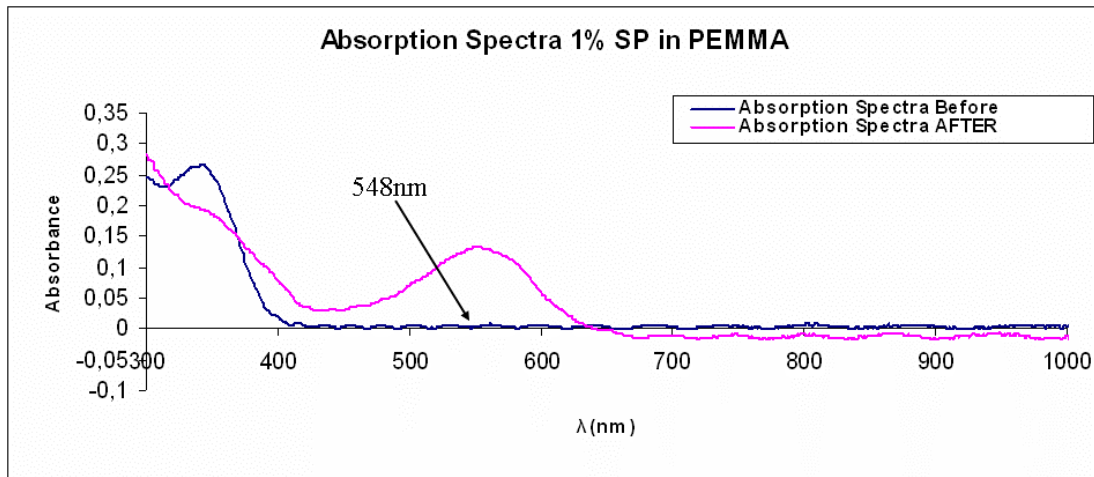
Μέγιστη Μέση Ισχύς: 10 Watt

Output: 20mJ / παλμό

Διάρκεια ακτινοβολήσης: 10ns με 60ns

Το φασματοφωτόμετρο αρχικά βαθμονομείται, χρησιμοποιώντας ως μηδέν της διάδοσης, αυτό που μετράμε όταν χρησιμοποιήσουμε ως δείγμα ένα καθαρό Quartz. Έπειτα λήφθηκε ένα φάσμα για κάθε λεπτό φιλμ μεταξύ μηκών κύματος 300nm – 1100nm.

Αφού μετασχηματίσουμε τις μετρήσεις διάδοσης (%T), με την χρήση της σχέσεως $A = 1 - \frac{\%T}{100}$ σε μετρήσεις απορρόφησης (A), κάνουμε τις γραφικές παραστάσεις της απορρόφησης συναρτήση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας (Φάσματα απορρόφησης).

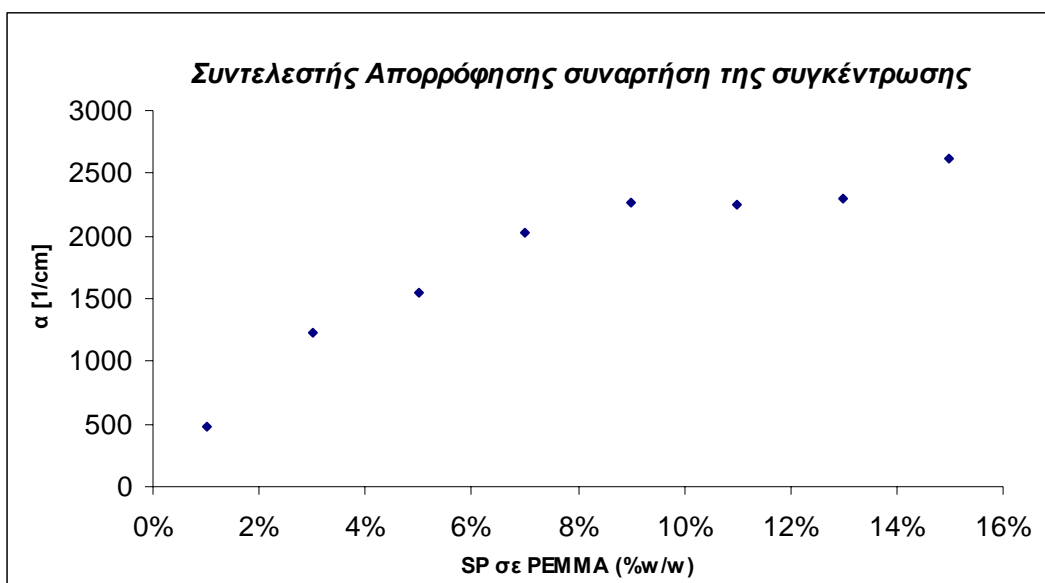


Σχήμα 24. Φάσμα απορρόφησης δείγματος 1% SP σε PEMMA

Στο παραπάνω σχήμα, φαίνεται το φάσμα απορρόφησης ενός διαλύματος συγκέντρωσης 1% SP σε PEMMA πριν και μετά την ακτινοβόλησή του με υπεριώδης ακτινοβολία $\lambda=248\text{nm}$. Στην αρχική κατάσταση (πριν την ακτινοβόληση), η απορρόφηση είναι αμελητέα για $\lambda > 400\text{nm}$. Μετά την ακτινοβόληση όμως, παρατηρούμε αύξηση της απορρόφησης στην ορατή περιοχή του φάσματος. Αυτή η νέα μάλιστα απορρόφησης με μέγιστο στα 548nm , αποδίδεται στον κλειστό δακτύλιο του ισομερούς.

3.3.2. Υπολογισμός συντελεστή απορρόφησης (α)

Βρίσκοντας από το φάσμα απορρόφησης (Δες σχήμα 24), την τιμή της μέγιστης απορρόφησης του δείγματος (A), και χρησιμοποιώντας την σχέση (9) δηλαδή: $\alpha = A / l$, υπολογίζω τον συντελεστή απορρόφησης (α) για κάθε δείγμα δεδομένης συγκέντρωσης (c) και πάχους (l). Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται στα δείγματα συγκέντρωσης 0%, 1% , 3%, 5%, 7%, 9%, 11%, 13%, 15% SP in PEMMA, πέρνωντας τελικά την παρακάτω γραφική παραστάση.



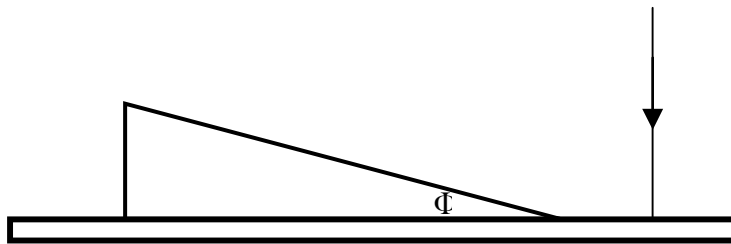
Σχήμα 25. Συντελεστής απορρόφησης στα 548nm διαλύματος SP σε PEMMA, μετά την ακτινοβόλυσή του με υπεριώδης ακτινοβολία $\lambda=248\text{nm}$, σε συνάρτηση της συγκέντρωσης.

Όπως φαίνεται στο σχήμα (25), ο συντελεστής απορρόφησης αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του SP σε PEMMA για ποσοστό κάτω από 10%, ενώ υπάρχει κορεσμός για μεγαλύτερες περιεκτικότητες.

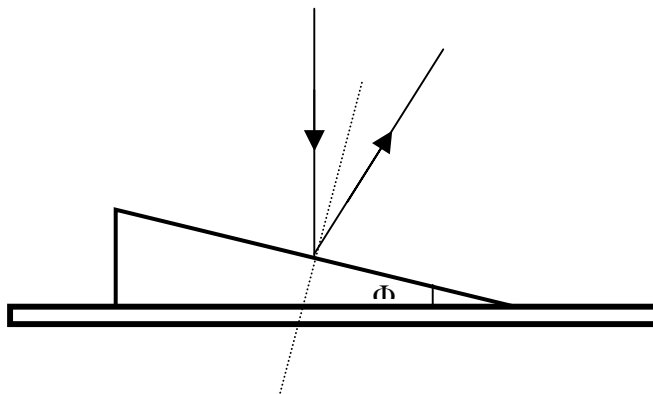
3.3.3. Μετρήσεις δεικτών διάθλασης (n) και πάχους (f) λεπτών διαφανή υμενίων πολυμερών

3.3.3.a Διαδικασία υπολογισμού της γωνίας του πρίσματος (Φ)

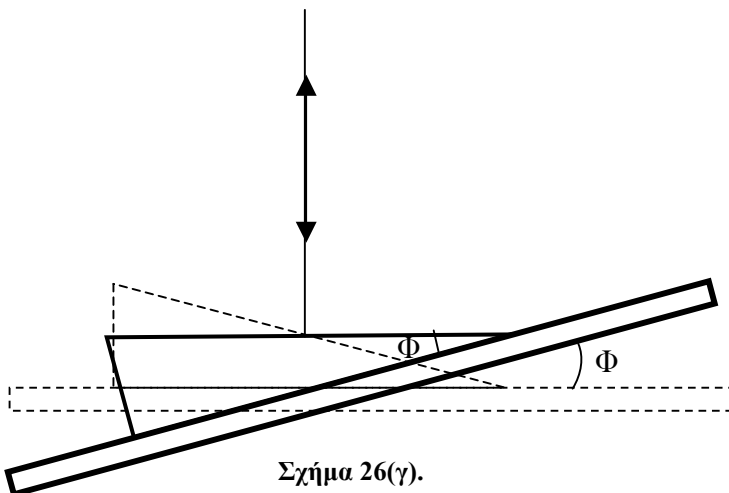
Χρησιμοποιώντας την πειραματική διάταξη Waveguiding (σχήμα 1), μπορώ να υπολογίσω την γωνία του πρίσματος (Φ). Μια δέσμη Laser (Diode Laser με $\lambda=660\text{nm}$) στέλνεται κάθετα πάνω στο φιλμ και ανακλάται, έστω σε ένα σημείο A όπως φαίνεται στο σχήμα 26(α).



Σχήμα 26(α).



Σχήμα 26(β).



Σχήμα 26(γ).

Διατηρώντας την κατεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης σταθερή, μετατοπίζω το σύστημά μου παράλληλα έως ότου το νέο σημείο πρόσπτωσης της δέσμης να είναι ένα σημείο της υποτείνουσας του φιλμ. Η ανακλώμενη από το φιλμ δέσμη, έστω τώρα ότι προσπίπτει σε ένα σημείο Β, όπως φαίνεται στο σχήμα 26(β).

Αφού στρέψω το σύστημά μου έως ότου η ανακλώμενη δέσμη να κατευθυνθεί πάνω στο αρχικό σημείο Α, μετρώ την γωνία στροφής η οποία θα είναι και η γωνία του πρίσματος (Φ), όπως φαίνεται στο σχήμα 26(γ).

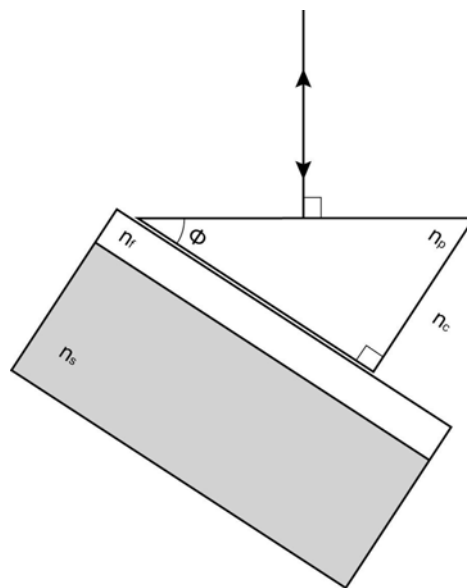
Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία για την μέτρηση της γωνίας του πρίσματος βρήκαμε ότι:

	<i>Γωνία Πρίσματος (Φ)</i>
<i>1^η Μέτρηση</i>	59°,51'
<i>2^η Μέτρηση</i>	59°,52'

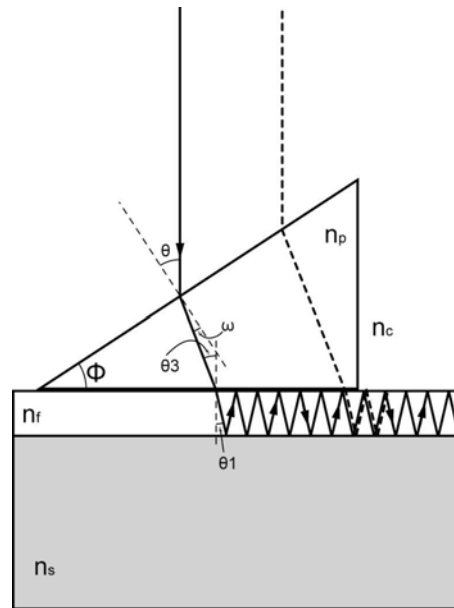
Πίνακας Β

3.3.3.β Διαδικασία μέτρησης γωνίας στην οποία παρατηρούμε ρυθμό ταλάντωσης κυματοδηγού

Αρχικά διατηρώντας την κατεύθυνση της δέσμης Laser σταθερή, περιστρέφω τον βάση πάνω στην οποία βρίσκεται ο πρισματικός ζεύκτης φωτός (Prism-Film Coupler), έως ότου να έχουμε κάθετη πρόσπτωση αυτής πάνω στην υποτεινούσα του πρίσματος (Σχήμα 27α) και μηδενίζω την ένδειξη του μετρητή της γωνίας στροφής (αρχή των μετρήσεών μου).



Σχήμα 27α. Σχηματική αναπαράσταση, ενός πρισματικού ζεύκτη φωτός και της δέσμης Laser η οποία προσπίπτει κάθετα στην υποτεινούσα του πρίσματος.



Σχήμα 27β. Σχηματισμός ρυθμού ταλάντωσης στον κυματοδηγό, μετά την περιστροφή του συστήματος κατά γωνία (θ) ως προς την αρχική του θέση.

Στη συνέχεια, όπως φαίνεται και από το σχήμα, περιστρέφω το σύστημα μέχρι να παρατηρήσω τον πρώτο ρυθμό ταλάντωσης κυματοδηγού ($m=0$) και μετρώ την γωνία στροφής του πρίσματος, η οποία αντιστοιχεί στην γωνία πρόσπτωσης (θ) της δέσμης στο πρίσμα. Συνεχίζω την διαδικασία αυτή, στρέφοντας κάθε φορά το σύστημα και μετρώντας τις αντίστοιχες γωνίες για τις οποίες παρατηρώ ρυθμούς ταλάντωσης στον κυματοδηγό.

3.3.3.γ Διαδικασία υπολογισμού του δείκτη διάθλασης (n_f) και του πάχους (f)

Όπως παρατηρούμε στο σχήμα (27β) :

$$(90^\circ - \omega) + \Phi + (90^\circ - \theta_3) = 180^\circ \Leftrightarrow \theta_3 = \Phi - \omega \quad (\text{I})$$

Όταν έχουμε διάδοση μέσα στον κυματοδηγό, μας ενδιαφέρει η συνιστώσα β που είναι παράλληλη με τον άξονα του κυματοδηγού:

$$\beta = n_f k \sin \theta_1 \quad (\text{II})$$

Χρησιμοποιώντας τον νόμο του snell στην διαχωριστική επιφάνεια πρίσματος-φίλμ:

$$\sin \theta_1 = \frac{n_p}{n_f} \sin \theta_3 \quad (\text{III})$$

και πρίσματος-αέρα: $\sin \omega = \frac{n_c}{n_p} \sin \theta \quad (\text{IV})$

και συνδυάζοντας τις σχέσεις (I), (II), (III), (IV) παίρνουμε

$$\beta = kn_p \sin(\Phi - \omega) \Leftrightarrow$$

$$\frac{\beta}{k} = n_p [\sin \Phi \cos \omega - \cos \Phi \sin \omega] \Leftrightarrow$$

$$\frac{\beta}{k} = n_p [\cos(90^\circ - \Phi) \cos \omega - \sin(90^\circ - \Phi) \sin \omega] \Leftrightarrow$$

$$\frac{\beta}{k} = n_p \cos[(90^\circ - \Phi) + \omega] \Leftrightarrow$$

$$\frac{\beta}{k} = n_p \cos[(90^\circ - \Phi) + \sin^{-1}(\frac{n_c}{n_p} \sin \theta)] \quad (\text{V})$$

Για τον υπολογισμό του δείκτη διάθλασης (n_f) και του πάχους (f) για κάθε δείγμα του πειράματός μου, χρησιμοποίησα τις παραπάνω μετρήσεις σε συνδυασμό με ένα κώδικα στο Mathematica [Π.1]. Ποιό συγκεκριμένα για τον κώδικα :

Μελετώντας χωριστά τους εγκάρσιους (TE Modes) από τους διαμήκη (TM modes) ρυθμούς [2], έχουμε:

1^ο) Αρχικά υπολογίζει μια παράμετρο a

$$a = (n_s^2 - n_c^2) / (n_f^2 - n_s^2) \quad (1)$$

η οποία μας δίνει πληροφορίες για το πόσο ασύμμετρος είναι ο κυματοδηγός μας, ή καλύτερα ποιές διαφορές υπάρχουν μεταξύ των δεικτών διάθλασης στα τρία μέσα αέρα (n_c), film (n_f) και quartz (n_s). Καθώς υποθέτουμε ότι $n_f > n_s > n_c$, το a μπορεί να πάρει τιμές από 0 όταν έχουμε τέλεια συμμετρία ($a=0$ εάν $n_s = n_c$), μέχρι άπειρο για έντονη ασυμμετρία ($a \rightarrow \infty$ εάν $n_s \neq n_c$).

2^ο) Στην συνέχεια υπολογίζει μια παράμετρο b

$$b = (N^2 - n_s^2) / (n_f^2 - n_s^2), \quad (2)$$

όπου $N = \frac{\beta}{k}$,

$\beta = n_f k \sin\theta_1$ είναι η σταθερά διάδοσης

και $k = 2\pi / \lambda$.

Το $N = \frac{\beta}{k}$ υπολογίζεται κάνοντας χρήση της σχέσεως (V) που αποδείξαμε παραπάνω. Πιο συγκεκριμένα μετρώντας την εκάστοτε γωνία πρόσπτωσης θ , για την οποία παρατηρείται ρυθμός ταλάντωσης κυματοδηγού, υπολογίζεται το αντίστοιχο N και κατ'επέκταση το αντίστοιχο b . Υποθέτωντας ότι $n_s \geq n_c$ η παράμετρος b κανονικοποιεί τις τιμές μας ώστε να πέρνουμε τιμές από 0 έως 1. Στο κατώφλι μας θα έχουμε $N = n_s$ και το b γίνεται $b=0$, ενώ πολύ μακριά από το κατώφλι έχουμε $N = n_f$ και το $b=1$.

3^ο) Στην περίπτωση των εγκάρσιων ρυθμών, οι τύποι για τις αλλαγές φάσεις που υπόκεινται οι ακτίνες κατά την ανάκλασή τους στις διαχωριστικές επιφάνειες των μέσων φιλμ-υποστρώματος και φιλμ-πρίσματος αντίστοιχα είναι:

$$\tan \Phi_s = \gamma_s / \kappa \quad (3)$$

$$\tan \Phi_c = \gamma_c / \kappa \quad (4)$$

και χρησιμοποιώντας τις σχέσεις

$$\kappa^2 = k^2(n_f^2 - N^2) \quad (5)$$

$$\gamma_s^2 = k^2(N^2 - n_s^2) \quad (6)$$

$$\gamma_c^2 = k^2(N^2 - n_c^2) \quad (7)$$

$$\text{την } V = kf(n_f^2 - n_s^2)^{1/2} \quad (8) \quad \text{και την σχέση } b = (N^2 - n_s^2)/(n_f^2 - n_s^2) \quad (2)$$

Η εξίσωση διασποράς $kf = m\pi + \Phi_s + \Phi_c$, $m=0,1,2,\dots$ μπορεί να πάρει την κανονικοποιημένη μορφή:

$$V(1-b)^{1/2} = m\pi + \tan^{-1}[b/(1-b)]^{1/2} + \tan^{-1}[(b+\alpha)/(1-b)]^{1/2} \quad (9)$$

Ο κώδικας του προγράμματος, υπολογίζει αρχικά τον όρο

$$u_1 = \tan^{-1}[b/(1-b)]^{1/2} + \tan^{-1}[(b+\alpha)/(1-b)]^{1/2}$$

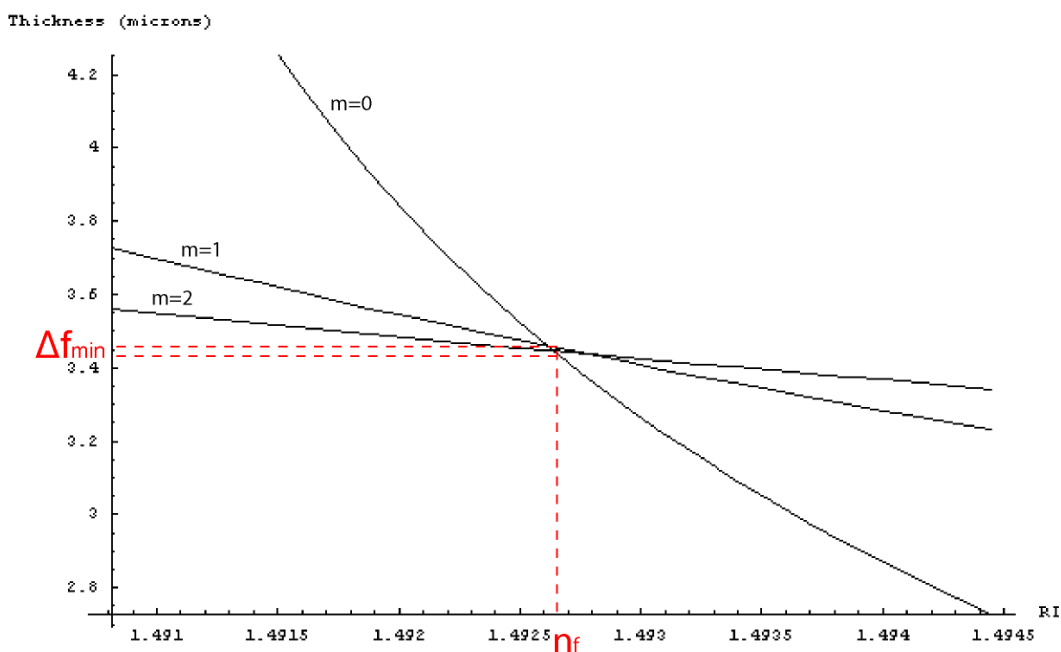
εν συνεχεία τον όρο $u_2 = u_1 + m\pi$

$$\text{και τελικά την σχέση: } V = \{m\pi + \tan^{-1}[b/(1-b)]^{1/2} + \tan^{-1}[(b+\alpha)/(1-b)]^{1/2}\} / (1-b)^{1/2} \quad (10)$$

Παρατηρούμε από την σχέση (10) ότι, για κάθε ρυθμό ταλάντωσης (για κάθε m ή καλύτερα για κάθε κατάλληλη γωνία πρόσπτωσης (θ) της δέσμης στο πρίσμα) υπολογίζει και έναν όρο V και κατ'επέκταση ένα συγκεκριμένο πάχος (f) για το δείγμα μου, όπως φαίνεται λύνοντας την σχέση $V = kf(n_f^2 - n_s^2)^{1/2}$ ως προς f , δηλαδή

$$f = \frac{V}{k(n_f^2 - n_s^2)^{1/2}}, \quad \text{όπου } k = 2\pi / \lambda \quad (11)$$

4^ο) Επειδή στην σχέση (11) δεν είναι γνωστός ο δείκτης διάθλασης του φιλμ (n_f), ο κώδικας έχει προγραμματιστεί να σαρώνει με μικρό βήμα ένα εύρος τιμών για τον δείκτη διάθλασης του φιλμ, στο οποίο εύρος υποθέτουμε πως βρίσκεται η τιμή του δείκτη διάθλασης που ψάχνουμε. Έτσι για κάθε τιμή του (n_f) το πρόγραμμα υπολογίζει και ένα αντίστοιχο πάχος f με την χρήση της σχέσης (11). Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για κάθε ρυθμό ταλάντωσης του κυματοδηγού (m), παίρνοντας έτσι καμπύλες όπως αυτές της παρακάτω γραφικής.



Σχήμα 28.

Κάθε καμπύλη αντιπροσωπεύει και μια κατάσταση κυματοδότησης (δηλαδή ένα m). Το πρόγραμμα παράλληλα με τον σχηματισμό των καμπυλών, μετράει τις διαφορές που έχουν τα υπολογιζόμενα πάχη (f) μεταξύ δύο καταστάσεων κυματοδότησης (μεταξύ δύο διαφορετικών m) σε ένα συγκεκριμένο (n_f). Τέλος καταγράφει, την ελάχιστη διαφορά μεταξύ των παχών που έχει υπολογίσει παραπάνω, καθώς και τον δείκτη διάθλασης (n_f) που αντιστοιχεί σε αυτήν την περιοχή, τα οποία αποτελούν και τα αποτελέσματα του προγράμματος για την μέτρηση του δείκτη διάθλασης (n_f) και του πάχους (f) για κάθε λεπτό διαφανές υμένιο πολυμερούς που μελετάμε.

Αποτελέσματα:

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δείγματα συγκέντρωσης 0%, 1% , 3%, 5%, 7%, 9%, 11%, 13%, 15% SP in PEMMA. Τα δείγματα αυτά μετρήθηκαν:

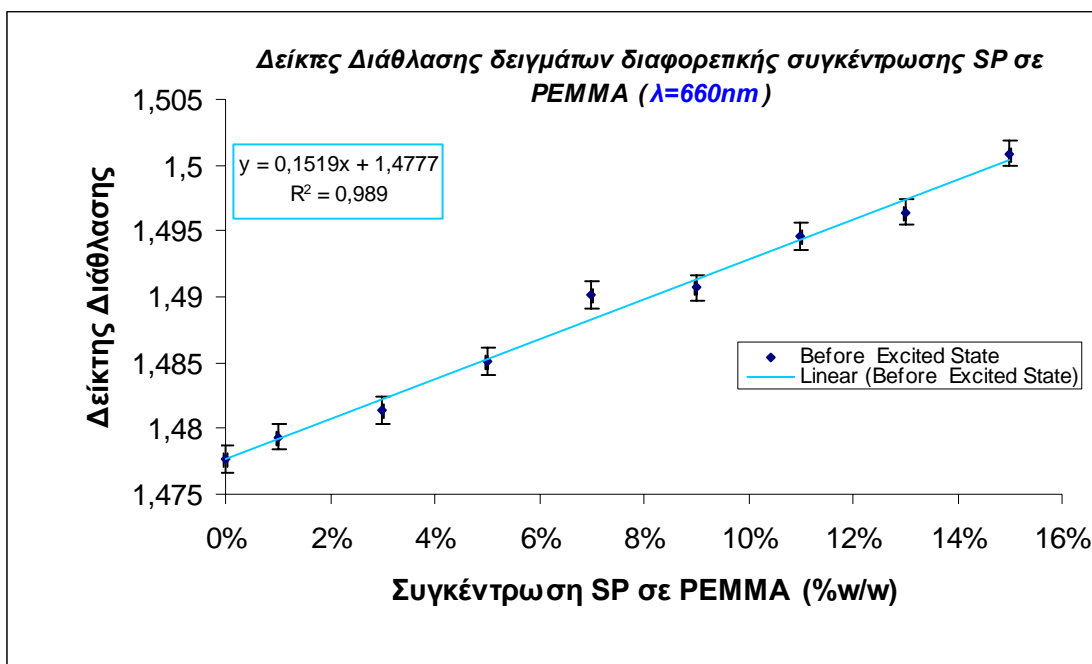
α) Πριν την διέγερσή τους, χρησιμοποιώντας (για τον σχηματισμό ρυθμού ταλάντωσης κυματοδηγού) μια πηγή Laser μήκους κύματος $\lambda=660\text{nm}$.

Μετρήσεις των δειγμάτων μας μετά την διέγερσή τους, δεν ήταν εφικτές με την χρήση Laser μήκους κύματος $\lambda=660\text{nm}$, διότι το συγκεκριμένο μήκος κύματος προκαλούσε την αποδιέγερσή τους.

β) Πριν την διέγερσή τους, χρησιμοποιώντας (για τον σχηματισμό ρυθμού ταλάντωσης κυματοδηγού) μια πηγή Laser μήκους κύματος $\lambda=825\text{nm}$.

γ) Μετά την διέγερσή τους, χρησιμοποιώντας μια πηγή Laser μήκους κύματος $\lambda=825\text{nm}$.

Τα αποτελέσματα τις παραπάνω ανάλυσης φαίνονται στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις.

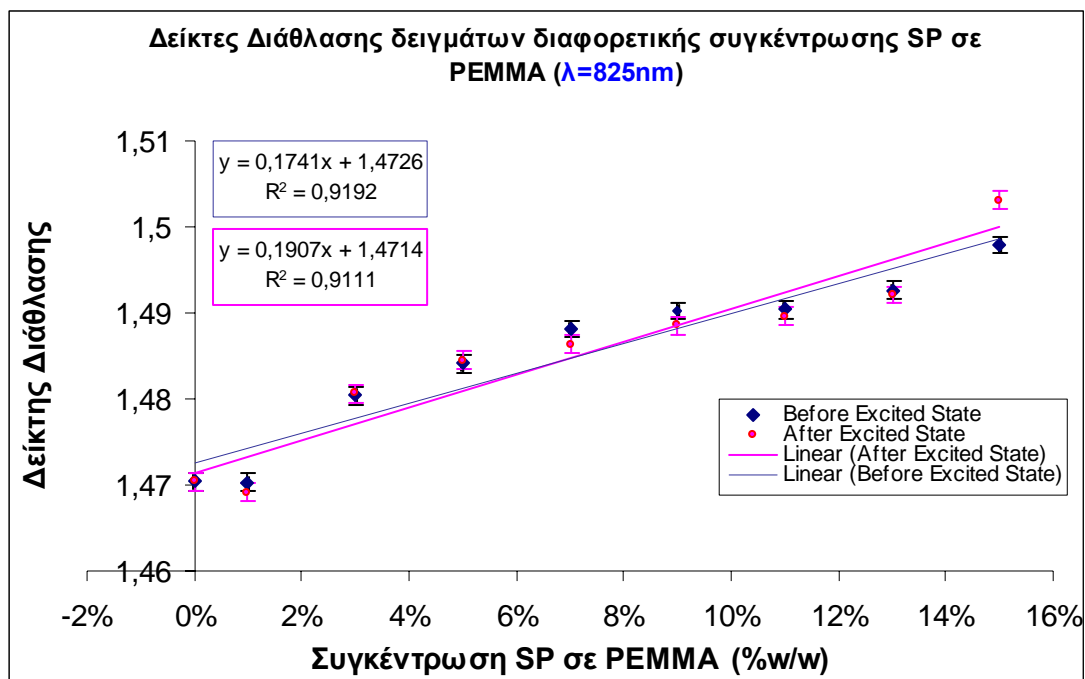


Σχήμα 29. Δείκτες διάθλασης δειγμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων SP σε PEMMA, στην μη διεγερμένη κατάσταση τους, χρησιμοποιώντας (για τον σχηματισμό ρυθμού ταλάντωσης κυματοδηγού) μια πηγή Laser μήκους κύματος $\lambda=660\text{nm}$.

Όπως προαναφέραμε, έγινε προσπάθεια πραγματοποίησης του πειράματός μας με χρήση Laser μήκους κύματος $\lambda=660\text{nm}$ ως πηγής ακτινοβολίας, τόσο πριν όσο και μετά την διέγερση των δειγμάτων μας.

Αρχικά, στη μη διεγερμένη κατάσταση των δειγμάτων μας, το πείραμα έδωσε αποτελέσματα. Παρατηρώντας το σχήμα (29), ο δείκτης διάθλασης αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του SP σε PEMMA. Αυτό το συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και στην περίπτωση χρησιμοποίησης ως πηγή ακτινοβολίας Laser μήκους κύματος $\lambda=825\text{nm}$, γραφική παράσταση σχήματος (30), όπου και εδώ φαίνεται αυτή η τάση.

Στην διεγερμένη κατάσταση των δειγμάτων μας, η χρήση Laser μήκους κύματος $\lambda=660\text{nm}$ προκαλούσε την αποδιέγερσή τους και συνεπώς δεν ήταν εφικτή η μελέτη τους. Γι'αυτό τον λόγο, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και δεύτερη φορά χρησιμοποιώντας αυτή την φορά ένα άλλο Laser μήκους κύματος $\lambda=825\text{nm}$ ως πηγή ακτινοβολίας, το οποίο δεν αλληλεπιδρούσε με τα διεγερμένα δείγματά μας.



Σχήμα 30. Δείκτες διάθλασης δειγμάτων, διαφορετικών συγκεντρώσεων SP σε PEMMA, στην διεγερμένη και στην μη διεγερμένη κατάστασή τους, χρησιμοποιώντας (για τον σχηματισμό ρυθμού ταλάντωσης κυματοδηγού) μια πηγή Laser μήκους κύματος $\lambda=825\text{nm}$.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν ξανά τόσο πριν όσο και μετά την διέγερση των δειγμάτων μας με Laser μήκους κύματος $\lambda=825\text{nm}$. Όπως φαίνεται στο σχήμα (30) και σε αυτές τις περιπτώσεις, ο

δείκτης διάθλασης αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του SP σε PEMMA τόσο πριν όσο και μετά την διέγερση των φειγμάτων μας.

Οι κλίσεις των δύο ευθειών (πριν την διέγερση: slope = 0,1741 και μετά: slope = 0,1907), οι οποίες ευθείες προσεγγίζουν (Linear Regression) τα πειραματικά δεδομένα μας, σχήμα (30), δείχνουν ότι υπάρχει διαφορά, έστω και μικρή, μεταξύ των δεικτών διάθλασης των δειγμάτων μας πριν και μετά την διέγερσή τους. Παρόλα αυτά δεν μπορούμε να εξάγουμε ένα ασφαλές συμπέρασμα όσον αφορά το παραπάνω. Μπορεί η γραμμική προσέγγιση των δεδομένα μας και στις δύο περιπτώσεις να είναι πολύ καλή ($R^2=0,9192$ για τα δείγματα πριν την διέγερση και $R^2=0,9111$ μετά) αλλά και στις δύο περιπτώσεις είναι εκτός των ορίων σφάλματος των σημείων μας.

Η ύπαρξη μικρών σφαλμάτων στις μετρήσεις μου σε συνδιασμό με κάποιο πιθανό λάθος σε ορισμένα από τα δείγματά μας, κατά την διαδικασία ζύγισης των συστατικών τους, ίσως να είναι η πιθανή αιτία που η γραμμική προσέγγιση των δεδομένα μας και στις δύο περιπτώσεις βρίσκεται εκτός των ορίων σφάλματος των σημείων μας.

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα – Συζήτηση

Οι αντιδράσεις των φωτοχρωμικών μορίων μελετώνται συστηματικά τα τελευταία χρόνια εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων τους, όπως η ικανότητά τους να μετατρέπονται αντιστρεπτά μεταξύ δύο ισομερών μορφών οι οποίες απορροφούν σε διαφορετικές περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Στην παρούσα εργασία μελετήσαμε ως νέα και πρωτότυπα υλικά, στρώματα πολυμερούς, εμπλουτισμένα με το φωτοχρωμικό μόριο του σπироπυρανίου.

Συγκεκριμένα, με την ακτινοβολία των υλικών αυτών με κατάλληλους παλμούς Laser μήκους κύματος $\lambda=248\text{nm}$ (υπεριώδη ακτινοβολία), τα φωτόνια των παλμών απορροφούνται από τα φωτοχρωμικά μόρια του σπироπυρανίου (SP), με αποτέλεσμα την φωτοχημική διάσπαση των δεσμών ατόμων άνθρακα με τα άτομα οξυγόνου στα μόρια του σπироπυρανίου, την στροφή ενός μέρους των μορίων τους και την μετατροπή τους σε μια σχεδόν δισδιάστατη μορφή, αυτή των μορίων της μεροκυανίνης (MC). Όλες οι μηχανικές αλλαγές στα συστήματα αυτά, συμβαίνουν μέσα στη διάρκεια του κάθε παλμού. Μετά το τέλος του παλμού, που το σύστημα ηρεμεί και σχηματίζονται τα τελικά φωτοπροϊόντα, δεν επηρεάζεται περισσότερο η πολυμερική αλυσίδα. Μετά το τέλος κάθε παλμού η θερμοκρασία του δείγματος μειώνεται, η πολυμερική μήτρα 'παγώνει' απότομα και επομένως διατηρεί την αλλαγή που υπέστη κατά την διάρκεια του παλμού.

Στο πρώτο μέρος του πειράματός μας, κάνοντας χρήση ενός φασματοφωτομέτρου, λάβαμε τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων μας (λεπτά υμένα πολυμερών που περιέχουν την χρωμοφόρα ουσία σπιροπυράνη σε διάφορες συγκεντρώσεις) πριν και μετά την διέγερσή τους. Υπολογίσαμε τον συντελεστή απορρόφησης (α) για κάθε δείγμα χωριστά βασιζόμενοι στον νόμο των Beer – Lambert, και πήραμε τελικά μια γραφική παραστάση του συντελεστή απορρόφησης (α) συναρτήση της συγκέντρωσης φωτοχρωμικών μορίων (Σχήμα 25). Από την γραφική παράσταση αυτή, παρατηρούμε ότι ο συντελεστής απορρόφησης (α) αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του SP σε PEMMA για ποσοστό κάτω από 10%, ενώ υπάρχει κορεσμός για μεγαλύτερες περιεκτικότητες.

Στο δεύτερο μέρος του πειράματός μας, αναπτύξαμε μια μέθοδο υπολογισμού του δείκτη διάθλασης (Waveguiding Experiment for measure refractive index of thin film). Η μέθοδος αυτή, μετράει με μεγάλη ακρίβεια τόσο τον δείκτη διάθλασης (ακρίβεια στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο) όσο και το πάχος (ακρίβεια $\sim 0,3\mu\text{m}$) των λεπτών αυτών υμενίων πολυμερών.

Για την πραγματοποίηση της παραπάνω μεθόδου: Αρχικά μετρήσαμε την γωνία (Φ) του πρίσματος η οποία είναι απαραίτητη στον υπολογισμό των ρυθμών ταλάντωσης κυματοδηγού, μετρήθηκε δύο φορές και μάλιστα και οι δύο μετρήσεις ήταν πάρα πολύ κοντά η μία στην άλλη. Έπειτα μετρήσαμε τις διάφορες γωνίες πρόσπτωσης της ακτινοβολίας Laser πάνω στην υποτείνουσα του πρίσματος για τις οποίες παρατηρούνται ρυθμοί ταλάντωσης κυματοδηγού (waveguide modes) και χρησιμοποιώντας αυτές τις μετρήσεις σε συνδιασμό με έναν κώδικα γραμμένο στο Mathematica, μπορέσαμε να υπολογίσουμε τον δείκτη διάθλασης (n_f) καθώς και το πάχος (f) κάθε δείγματος του πειράματός μας, τόσο πριν όσο και μετά την διέγερσή του. Ο στόχος μας ήταν, να μελετήσουμε με ποιό τρόπο μεταβάλλεται ο δείκτης διάθλασης του κάθε δείγματος, πριν και μετά την διέγερσή του με παλμούς Laser μήκους κύματος $\lambda=248\text{nm}$ (υπεριώδη ακτινοβολία). Ο δεύτερος στόχος μας ήταν, να μελετήσουμε πως μεταβάλλεται ο δείκτης διάθλασης (n_f) σε σχέση με την αύξηση της συγκέντρωσης του σπιροπυρανίου μέσα στην μακρομοριακή πολυμερική μήτρα (PEMMA).

Έγινε προσπάθεια πραγματοποίησης του πειράματός μας με χρήση Laser μήκους κύματος $\lambda=660\text{nm}$ ως πηγής ακτινοβολίας, τόσο πριν όσο και μετά την διέγερση των δειγμάτων μας. Αρχικά στη μη διεγερμένη κατάσταση των δειγμάτων μας, το πείραμα έδωσε αποτελέσματα. Όμως στην διεγερμένη κατάστασή τους, η χρήση Laser μήκους κύματος $\lambda=660\text{nm}$ προκάλεσε την αποδιέγερσή τους (και συνεπώς δεν ήταν εφικτή η μελέτη τους στην διεγερμένη κατάσταση). Γι'αυτό τον λόγο, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και δεύτερη φορά χρησιμοποιώντας αυτή την φορά ένα άλλο Laser

μήκους κύματος $\lambda=825\text{nm}$ ως πηγή ακτινοβολίας το οποίο δεν αλληλεπιδρούσε με τα διεγερμένα δείγματά μας.

Οι μετρήσεις έδειξαν ότι ο δείκτης διάθλασης αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του SP σε PEMMA στην περίπτωση των μη διεγερμένων δειγμάτων μας. Αυτό το συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και στην περίπτωση χρησιμοποίησης ως πηγή ακτινοβολίας Laser μήκους κύματος $\lambda=825\text{nm}$, όπου και εδώ φαίνεται αυτή η τάση.

Επίσης, οι μετρήσεις έδειξαν ότι ο δείκτης διάθλασης αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του SP σε PEMMA και στην περίπτωση που τα δείγματά μας βρίσκονται στη μη διεγερμένη κατάσταση, αλλά και όταν αυτά είναι διεγερμένα.

Οι κλίσεις των δύο ευθειών οι οποίες ευθείες προσεγγίζουν τα πειραματικά δεδομένα μας, δείχνουν ότι υπάρχει διαφορά, έστω και μικρή, μεταξύ των δεικτών διάθλασης των δειγμάτων μας πριν και μετά την διέγερσή τους. Παρόλα αυτά δεν μπορούμε να εξάγουμε ένα ασφαλές συμπέρασμα όσον αφορά το παραπάνω. Παρόλο που η γραμμική προσέγγιση των δεδομένα μας είναι πολύ καλή, και στις δύο περιπτώσεις είναι εκτός των ορίων σφάλματος των σημείων μας.

Το εύρος της γωνίας που παρατηρήσαμε ένα συγκεκριμένο ρυθμών ταλάντωσης του κυματοδηγού (π.χ. $m=0$), ιδιαίτερα στην περίπτωση χρήσης ως πηγή ακτινοβολίας Laser μήκους κύματος $\lambda=825\text{nm}$ ήταν αρκετά μεγάλο. Ο ίδιος ρυθμός ταλάντωσης του κυματοδηγού μπορούσε να παρατηρηθεί για ένα συνεχές φάσμα τιμών της γωνίας πρόσπτωσης (θ). Αυτό είχε ως αποτέλεσμα σε κάθε δείγμα, για ένα συγκεκριμένο ρυθμό ταλάντωσης, να επιλέγουμε κάπως αυθαίρετα μια γωνία (θ) μέσα από αυτό το εύρος τιμών. Ένας ρυθμός ταλάντωσης δεν μπορούσε να περιγραφεί από μία μοναδική διακριτή τιμή γωνίας (θ). Έτσι δεν είχαμε ακρίβεια στην μέτρηση της κατάλληλης γωνίας (θ) όπου παρατηρείται ένας συγκεκριμένος ρυθμός ταλάντωσης.

Παράρτημα

Π.1. Κώδικας προγράμματος *Mathematica* που χρησιμοποίησα στο πείραμά μου.

```
(*****
  Adapted from
  Roman E. Maeder: Programming in Mathematica,
  Second Edition, Addison-Wesley, 1991.
  *****)

(* set up the package context, included any imports *)

BeginPackage["MyPackages`Slabv3`"]

Needs["Statistics`DescriptiveStatistics`"] (* read in any hidden imports \\\*)

(* usage messages for the exported functions and the context itself *)

Skeleton::usage = "Skeleton.m is a package for slab waveguide analysis."

betaF::usage = "betaF[Angles,nc,np,prism angle]=mode indices ."

teModes::usage = " teModes[mode indices, ns, nc, lambda]=ri and thickness "

tmModes::usage=" tmModes[mode indices, ns, nc, lambda]=ri and thickness "

Begin["Private`"] (* begin the private context *)

te[modeIndex_List,nf_,ns_,nc_,k_] :=
Module[{a,b,i1,i2,n,v},
  a=(ns^2-nc^2)/(nf^2-ns^2);
  b=(modeIndex^2-ns^2)/(nf^2-ns^2);
  i1=ArcTan[Sqrt[b/(1-b)]] + ArcTan[Sqrt[(b+a)/(1-b)]];
  i2=Table[i1[[n]]+(n-1) Pi, {n,Length[i1]}];
  v=i2/Sqrt[1-b];
  v/(k Sqrt[nf^2 - ns^2])
]

tm[modeIndex_List,nf_,ns_,nc_,k_] :=
Module[{a,b,d,qs,i1,i2,n,v},
  qs=modeIndex^2/nf^2 + modeIndex^2/ns^2 - 1;
  a=nf^4/nc^4 * (ns^2-nc^2)/(nf^2-ns^2);
  b=(modeIndex^2-ns^2)/(nf^2-ns^2)*(nf^2)/(qs*ns^2);
  d=(1-ns^2)/nf^2 * (1-nc^2)/nf^2;
  i1=ArcTan[Sqrt[b/(1-b)]]+ArcTan[Sqrt[(b+a*(1-b*d))/(1-b)]];

```

```

i2=Table[i1[[n]] + (n-1) Pi, {n,Length[i1]}];
v=i2/(Sqrt[qs]*nf/ns*Sqrt[1-b]);
v/(k Sqrt[nf^2-ns^2])
]

betaF[theta_List,nc_,np_,phi_] :=
np Cos[90 Degree - phi Degree + ArcSin[nc Sin[
theta Degree]/np]]/nc/N

teModes[modeIndex_List,ns_,nc_,lambda_] :=
Module[{k,ri,filmIndex,dummy},
k=2 Pi/lambda;
ri=NMinimize[Variance[te[modeIndex,nf,ns,nc,k]],
{nf,modeIndex[[1]]+1 10^(-5),modeIndex[[1]]+1 10^(-3)}];
filmIndex=nf/.ri[[2,1]];
Plot[Evaluate[te[modeIndex,x,ns,nc,k] 1 10^6],
{x,modeIndex[[1]]+(filmIndex-modeIndex[[1]])/2,
filmIndex+(filmIndex-modeIndex[[1]])/2},
AxesLabel -> {"RI", "Thickness (microns)"},
AxesOrigin -> {modeIndex[[1]]+(filmIndex-modeIndex[[1]])/2,
te[modeIndex,filmIndex+(filmIndex-modeIndex[[1]])/2,
ns,nc,k][[1]]*1 10^6}
];
Print["Thickness = ",N[Mean[te[modeIndex,
filmIndex,ns,nc,k]],3]];
Print["Refractive index = ",N[filmIndex,6]];
]

tmModes[modeIndex_List,ns_,nc_,lambda_] :=
Module[{k,ri,filmIndex,dummy},
k=2 Pi/lambda;
ri=NMinimize[Variance[tm[modeIndex,nf,ns,nc,k]],
{nf,modeIndex[[1]]+1 10^(-5),modeIndex[[1]]+1 10^(-3)}];
filmIndex=nf/.ri[[2,1]];
Plot[Evaluate[tm[modeIndex,x,ns,nc,k] 1 10^6],
{x,modeIndex[[1]]+(filmIndex-modeIndex[[1]])/2,
filmIndex+(filmIndex-modeIndex[[1]])/2},
AxesLabel -> {"RI", "Thickness (microns)"},
AxesOrigin -> {modeIndex[[1]]+(filmIndex-modeIndex[[1]])/2,
tm[modeIndex,filmIndex+(filmIndex-modeIndex[[1]])/2,
ns,nc,k][[1]]*1 10^6}
];
Print["Thickness = ",N[Mean[tm[modeIndex,
filmIndex,ns,nc,k]],3]];
Print["Refractive index = ",N[filmIndex,6]];
]

End[] (* end the private context *)

Protect[ betaF,teModes,tmModes ] (* protect exported symbols *)

EndPackage[] (* end the package context *)

```

Π.2. Γλωσσάρι

Waveguide mode = Ρυθμός ταλάντωσης κυματοδηγού

Singlet καταστάσεις = Οι καταστάσεις στις οποίες τα σπιν των ηλεκτρονίων είναι αντιπαράλληλα, οπότε το ολικό τους σπιν είναι μηδέν και η πολλαπλότητα $(2S+1)$ είναι 1.

Triplet καταστάσεις = Οι καταστάσεις στις οποίες τα σπιν των ηλεκτρονίων είναι παράλληλα, οπότε το ολικό τους σπιν είναι ένα και η πολλαπλότητα $(2S+1)$ είναι 3.

*Από τις δύο καταστάσεις Singlet και Triplet τη χαμηλότερη ενέργεια θα την έχει η Triplet γιατί σε αυτήν τα ηλεκτρόνια τείνουν να κρατιούνται σε απόσταση και να έχουν έτσι μειωμένη ηλεκτροστατική άπωση.

Φωτοχρωμικά μείγματα (Photochromic compound) = λέμε τα χημικά στοιχεία που παρουσιάζουν φωτοχρωμικές ιδιότητες.

Πολικά μόρια = τα μόρια στα οποία τα φορτία τους είναι ασύμμετρα κατανεμημένα, οπότε σε μια περιοχή θα υπάρχει περίσσεια αρνητικού και στην άλλη περίσσεια θετικού φορτίου. (μόρια που είναι σε υγρή ή στερεή κατάσταση).

Μη πολικά μόρια = τα μόρια στα οποία τα φορτία τους είναι συμμετρικά κατανεμημένα. (μόρια σε αέρια κατάσταση).

Ηλεκτρόνια π = τα ηλεκτρόνια σθένους που φτιάχνουν ένα χημικό δεσμό τύπου π.

Συζευγμένη ανθρακική αλυσίδα = Ενώσεις του άνθρακα στις οποίες τα άτομα του άνθρακα αποτελούν μια αλυσίδα με εναλλάξ απλούς και διπλούς δεσμούς.

Βιβλιογραφική Αναφορά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΦΩΤΟΧΡΩΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

- [1] J.Fritzsche. *Comptes Rendus Acad.Sci.* , Paris,69,1035 (1867)
- [2] E.ter Meer. *Ann.Chem.*181, 1 (1876)
- [3] (a)T.L.Phipson. *Chem.News* 43,283(1881); (b)J.B.Orr.*Chem.News.*44, 12(1881)
- [4] W.Markwald.*Z. Phys.Chem.*30, 140 (1899)
- [5] Y.Hirshberg.*Compt.Rend.Acad.Sci.*, Paris, 231, 903 (1950)
- [6] Henri Bouas-Laurent and Heinz Durr, “Organic Photochromism”, *Pure Appl.Chem*, Vol.73,No 4, pp.639-665, (2001) IUPAC
- [7] Takakazu Nakabayashi, Nobuyuki Nishi and Hirochika Sakuragi, *Science Progress*, 84(2) 137-156 (2001)
- [8] Fisher, E., Hirshberg, *Y.J. Chemical Society* 4522 (1952)
- [9] Photochromism in Spiropyrans. Part VII [1] Emission Spectra of the Colored Form of Photochromic Spiropyrans, C.Balny, P.Douzou, T.Bercovici, E.Fischer, *Mol Photochem.* 1(2) 225-233 (1969)

- [10] Photomechanical Ring-Opening Reaction of Indolinospiropyrans by Subpicosecond Transient Absorption, Niko P. Ernsting and Thomar Arthen Engeland, *The Journal of physical Chemistry* 95 (1991)
- [11] Ultra fast formation of transient in Spiropyran Photochromism, S.Akrysanov, M.Valimof, *Chemical Physics Letters* 91, 77-80 (1982)
- [12] Christian Lenoble and Ralph S.Becker, “Photophysics, Photochemistry, Kinetics, and Mechanism of the photochromism of 6 Nitroindolinospiran”, *J.Phys.Chem*, 90, p.62-65, (1986)
- [13] Ebbing and Gammon, “Γενική χημεία”, σελ. 1064-1066, Εκδ. Τραβλός, (2002)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

- [1]Perkampus, H.-H. *Encyclopedia of Spectroscopy*, VCH: New York, pp 283-288, (1995)
- [2]Vasicek, A. *Optics of Thin Films*, North Holland: Amsterdam, Chapter 3, (1960)
- [3]Heavens, O. S. *Optics Properties of Thin Films*, Dover: New York, (1965)
- [4]Princen, H. M. Mason, S.G.J. *Colloid Sci.* (1965) 20,
- [5]<http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorial/molspec/beers1.htm>
- [6]P.K.Tien, “Light Waves in Thin Films and Integrated Optics”, *Applied Optics.*, vol 10, No 11, pp.2395-2412, (1971)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

- [1]Καλύβα Μαρία, “Φωτοχημική μελέτη φωτοχρωμικών μορίων που καθορίζουν την λειτουργία οπτομηχανικών διακοπών”, (2003)
- [2]H. Kogelnik and V. Ramaswamy, “Scaling Rules for Thin – Film Optical Waveguides”, *Applied Optics*, Vol.13, No.8, pp.1857 – 1862, (1974)



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΕΑΕΚ



ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ
ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



Η ΠΑΙΔΕΙΑ ΣΤΗΝ ΚΟΡΥΦΗ
Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Εκπαίδευσης και Αρχικής
Επαγγελματικής Κατάρτισης