

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Φωτοχημική μελέτη φωτοχρωμικών μορίων που  
καθορίζουν την λειτουργία οπτομηχανικών  
διακοπών**

Καλύβα Μαρία

Μεταπτυχιακή Εργασία

Ηράκλειο, Νοέμβριος 2003

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

Φωτοχημική μελέτη φωτοχρωμικών μορίων που καθορίζουν την  
λειτουργία οπτομηχανικών διακοπών

Εργασία που υποβλήθηκε από την  
Καλύβα Μαρία

ως μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων  
για την απόκτηση  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Συγγραφέας:

---

Καλύβα Μαρία  
Τμήμα Φυσικής

Εισηγητική Επιτροπή:

---

κ.Κώστας Φωτάκης  
Καθηγητής, Επιβλέπων

---

κ.Σπύρος Αναστασιάδης  
Αναπληρωτής Καθηγητής, Μέλος

---

Σάββας Γεωργίου  
Ερευνητής ΙΗ.Λ.Δ. Ι.Τ.Ε., Μέλος

Ηράκλειο, Νοέμβριος 2003

Στην οικογένειά μου

## **Ευχαριστίες**

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέπων της εργασίας, κύριο Κώστα Φωτάκη, για την καθοδήγηση και την υποστήριξη κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Τον κύριο Σπύρο Αναστασιάδη, για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή της εργασίας. Τον κύριο Σάββα Γεωργίου, για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή, αλλά και για την ουσιαστική συμβολή του στη διαμόρφωση της εργασίας και της παρουσίασης.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω θερμά την κυρία Νάσια Αθανασίου, η δίχρονη συνεργασία με την οποία αποτέλεσε πηγή γνώσης και εμπειρίας. Η συνεχής καθοδήγησή της επηρέασε ουσιαστικά την εξέλιξη της εργασίας. Τους φίλους μου, Αμαλία, Αθηνά, Αντωνία, Κλειώ, Παντελή Ματίνα και Χρήστο για την αμέριστη συμπαράστασή τους, τις συμβουλές τους και την υποστήριξή τους, τις στιγμές που τους είχα ανάγκη. Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς μου, Βαγγέλη και Κατερίνα και την αδελφή μου, Βέτα. Τους χρωστώ τα πάντα.

## Περιεχόμενα

<b>Κεφάλαιο 1</b> <i>Θεωρία και Προηγούμενες μελέτες</i> .....	7
1.1) Εισαγωγή .....	7
1.2) Φωτοχρωμικά μόρια.....	8
1.3) Η έννοια του φωτοχρωμισμού.....	9
1.4) Το μόριο του Σπειροπυρανίου [1',3'-dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-11benzopyran-2,2'-(2H)-indole]].....	10
1.5) Μελέτες για το Φωτοχρωμικό μόριο του Σπειροπυρανίου (6-NO <sub>2</sub> BIPS).....	12
1.6) Παλιότερες εργασίες για αλλαγές στις διαστάσεις πολυμερικών υμενίων λόγω ισομερισμού του μορίου του Σπειροπυρανίου .....	17
1.7) Μηχανισμός του φωτοϊσομερισμού .....	20
1.7.1) Συσσωματώματα Aggregates .....	22
1.8) Επιτρεπτές μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων των μορίων.....	23
1.8.1) UV-Visible φασματοσκοπία.....	25
<b>Κεφάλαιο 2</b> <i>Πειραματική διαδικασία- Προετοιμασία δειγμάτων</i> .....	28
2.1) Τεχνική επαγόμενου από λέιζερ φθορισμού.....	28
2.2) Προετοιμασία δειγμάτων.....	32
<b>Κεφάλαιο 3</b> <i>Υπολογισμός Του Οπτικού Βάθους ΔιείσδυσηςOPD (Optical penetration depth)</i> .....	35
3.1) Νόμος Beer-Lambert.....	35
3.1.1) Υπολογισμός φωτονίων σε έναν παλμό UV laser 308 nm.....	36
3.1.2) Υπολογισμός του αριθμού των μορίων ανά μονάδα όγκου.....	37
<b>Κεφάλαιο 4</b> <i>Πειραματικά Αποτελέσματα</i> .....	39
4.1) Μετρήσεις απορρόφησης .....	39
4.2) Εκπομπή φθορισμού από πολυμερικά υμένια εμπλουτισμένα με το φωτοχρωμικό μόριο του Σπειροπυρανίου.....	41
4.2.1) ) Δημιουργία φωτοπροϊόντων μετά το τέλος κάθε παλμού σε UV-Green κύκλος ακτινοβολίας .....	41
4.2.2) Οι σταθερές μορφές της Μεροκυανίνης μέσω των οποίων συμβαίνει η διέγερση και η επιστροφή του δείγματος.....	49
4.2.3) Εξάρτηση από την πυκνότητα ενέργειας του green των σταθερών φωτοπροϊόντων της Μεροκυανίνης .....	51

4.3) Δημιουργία φωτοπροϊόντων στην διάρκεια κάθε παλμού σε UV-Green κύκλους ακτινοβολήσης.....	53
4.3.1) Εξάρτηση της εκπομπής των συσσωματωμάτων από την πυκνότητα ενέργειας των green παλμών.....	59
4.4) Παρατήρηση της αλλαγής του όγκου της πολυμερικής μήτρας σε UV-green κύκλους ακτινοβολήσης .....	62
4.4.1) Πειραματικά αποτελέσματα.....	64
<b><u>Κεφάλαιο 5</u></b> Συμπεράσματα-Συζήτηση.....	69
<b><u>Βιβλιογραφική αναφορά</u></b> .....	76

**Κεφάλαιο 1** *Θεωρία και Προηγούμενες μελέτες*1.1) Εισαγωγή

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον σε διάφορους ερευνητικούς τομείς για τη δημιουργία συστημάτων πολύ μικρών διαστάσεων, της τάξεως του μικρομέτρου ( $\mu\text{m}$ ) και του νανομέτρου ( $\text{nm}$ ), τα οποία υπόκεινται σε μηχανικές κινήσεις, τείνει να κάνει απαραίτητη την ανάπτυξη οπτικών μεθόδων για τον ακριβή χειρισμό και έλεγχο τους. Η επικείμενη αυτή ανάγκη, οδήγησε στην έρευνα νέων υλικών στα οποία προκαλούνται μηχανικές αλλαγές λόγω της αλληλεπίδρασης με φως.

Τέτοια υλικά είναι, οι μακρομοριακές πολυμερικές μήτρες στις οποίες ενσωματώνονται φωτοχρωμικά μόρια μπορούν να λειτουργήσουν ως συνθετικοί φωτο-ανιχνευτές ή ηλεκτρονικές συσκευές οι οποίες μετατρέπουν ενέργεια από την μια μορφή στην άλλη, ικανές να μιμηθούν φυσικούς φωτοαποδέκτες. Τα φωτοχρωμικά μόρια υπόκεινται σε αντιστρεπτές στερεοχημικές αναδιατάξεις μεταξύ δύο ή περισσότερων ισομερικών μορφών με ακτινοβολήση κατάλληλου μήκους κύματος. Ο ισομερισμός μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στον όγκο του πολυμερούς, το οποίο δείχνει έμμεσα ή άμεσα την απόκριση του συστήματος με το φως.

Συγκεκριμένα το αντικείμενο της έρευνας της παρούσας εργασίας είναι, πολυμερικά υποστρώματα εμπλουτισμένα με το φωτοχρωμικό μόριο του Σπειροπυρανίου. Αυτά υπόκεινται σε επαναλήψιμους μηχανικούς κύκλους, όταν ακτινοβοληθούν από παλμούς laser διάρκειας ns, καθορισμένου μήκους κύματος και ενέργειας.

Για την κατανόηση των μηχανισμών που είναι υπεύθυνοι για τις αντιστρέψιμες μηχανικές αλλαγές των πολυμερικών μητρών στις οποίες βρίσκονται ενσωματωμένα τα φωτοχρωμικά μόρια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκπομπής φθορισμού. Σκοπός είναι η συσχέτιση του μηχανικού φαινομένου με τις μετατροπές του φωτοχρωμικού μορίου το οποίο εναλλάσσεται μεταξύ ισομερικών μορφών (Σπειροπυράνιο, Μεροκυανίνες), υπό κατάλληλες συνθήκες ακτινοβολήσης. Οι

μορφές αυτές του μορίου παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες όπως είναι η διηλεκτρική σταθερά και η δομή των ατόμων τους στον χώρο.

Τα πειράματα φθορισμού έδειξαν ότι ο ισομερισμός των φωτοχρωμικών μορίων μεταξύ των μορφών του Σπειροπυρανίου και της Μεροκυανίνης μπορεί να είναι η αρχική δύναμη για τη μεταβολή του όγκου του συστήματος, αλλά η πραγματική ‘δύναμη’ που είναι υπεύθυνη για αυτή τη μεταβολή είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φωτοχρωμικών μορίων τα οποία δημιουργούν διμερή της Μεροκυανίνης ή πιο γενικά συσσωματώματα αυτής (aggregates). Επομένως, με την ακτινοβολία δημιουργούνται είτε ισομερή που αλληλεπιδρούν είτε μη αλληλεπιδρώντα ισομερή, τα οποία ελέγχουν το σχήμα και το μέγεθος των μακρομοριακών δομών.

## 1.2) Φωτοχρωμικά μόρια

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 ουσιών. 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.

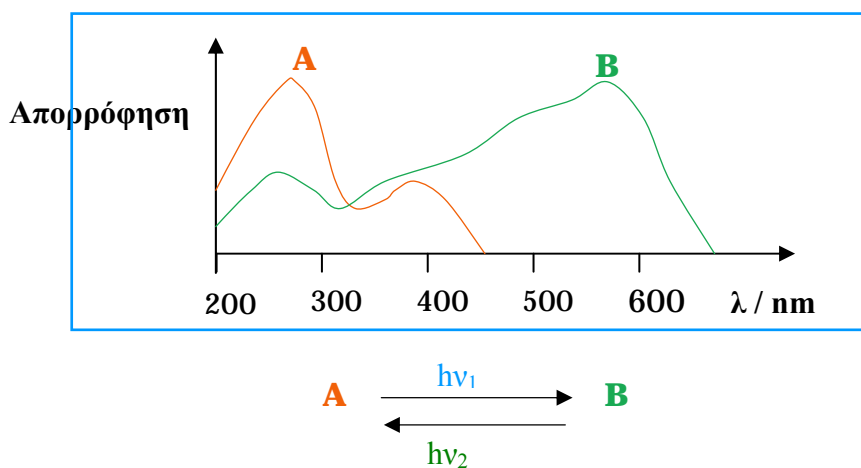
Όταν τα ηλεκτρόνια κινούνται αποκλειστικά σε εντοπισμένους χημικούς δεσμούς, που το μήκος τους δεν ξεπερνά το ενάμισι Άνγκστρομ ( $\text{\AA}$ ), οι ενέργειες του αντίστοιχου ηλεκτρονικού φάσματος πλησιάζουν την ορατή περιοχή εκ των άνω, από την μεριά του υπεριώδους. Η ύπαρξη απεντοπισμένων χημικών δεσμών 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[1].

### 1.3) Η έννοια του Φωτοχρωμισμού

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι χημικές ενώσεις οι οποίες εμφανίζουν αλλαγή στο χρώμα τους ή πιο γενικά στο φάσμα απορρόφησής τους, όταν εκτίθενται σε φως κατάλληλου μήκους κύματος. Οι ενώσεις αυτές με αντιστρεπτή διαδικασία αποκτούν το αρχικό τους χρώμα όταν εκτίθενται σε φως διαφορετικού μήκους κύματος ή αν τοποθετηθούν στο σκοτάδι. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φωτοχρωμισμός και σχηματικά δείχνεται πιο κάτω.



**Σχήμα 1:** Η αντιστρεψιμότητα είναι το κύριο κριτήριο για τον φωτοχρωμισμό

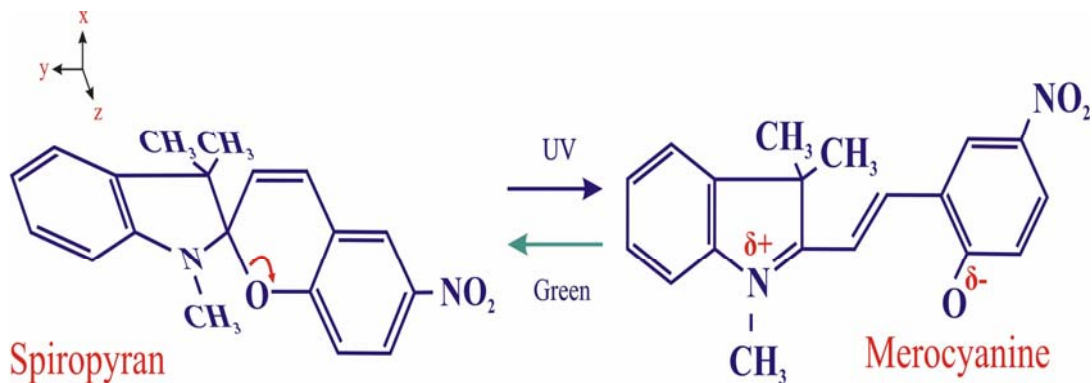
Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην ικανότητα αυτών των ουσιών να βρίσκονται σε διαφορετικές μορφές υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Για παράδειγμα στα παράγωγα του αζωβενζολίου (Azobenzene) ο φωτοχρωμισμός αφορά στον φωτοϊσομερισμό μεταξύ των cis και trans ισομερών. Στο μόριο του Σπειροπυρανίου ο

φωτοχρωμισμός οφείλεται στην μετατροπή μεταξύ της κλειστής άχρωμης μορφής (Spiro structure) και της ανοιχτής χρωματιστής μορφής (Merocyanine structure).

Τα οργανικά φωτοχρωμικά μόρια είναι γενικά άχρωμα, που σημαίνει ότι η ηλεκτρονική απορρόφηση αρχίζει από την περιοχή του υπεριώδους (<350nm), ενώ τα προϊόντα που δημιουργούνται μετά την UV ακτινοβολία παρουσιάζουν έντονη απορρόφηση στην περιοχή του ορατού (400-700nm). 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 διηλεκτρική σταθερά μπορούν επίσης να συμβούν μαζί με την αλλαγή χρώματος του μορίου κατά την φωτοχημική αντίδραση. Η αντιστρεψιμότητα είναι το κύριο κριτήριο για τον φωτοχρωτισμό[2]. Η αντίδραση προκειμένου να επανέλθουν τα μόρια στην αρχική τους κατάσταση μπορεί να είναι θερμική σε θερμοκρασίες δωματίου. 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. Η αντιστρεψιμότητα αυτών των χημικών ουσιών κάνει τα φωτοχρωμικά υλικά ελκυστικά για πρακτικές εφαρμογές. Αυτά τα φαινόμενα που παρουσιάζουν τα φωτοχρωμικά μόρια έχουν τραβήξει την προσοχή τα τελευταία χρόνια διότι έχουν μεγάλο εύρος εμπορικών εφαρμογών, όπως οφθαλμικά γυαλιά, οπτικοί διακόπτες, οπτικές μνήμες και μη γραμμικές οπτικές συσκευές.

#### 1.4) Το μόριο του Σπειροπυρανίου [1',3'-dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-11benzopyran-2,2'-(2H)-indole]]

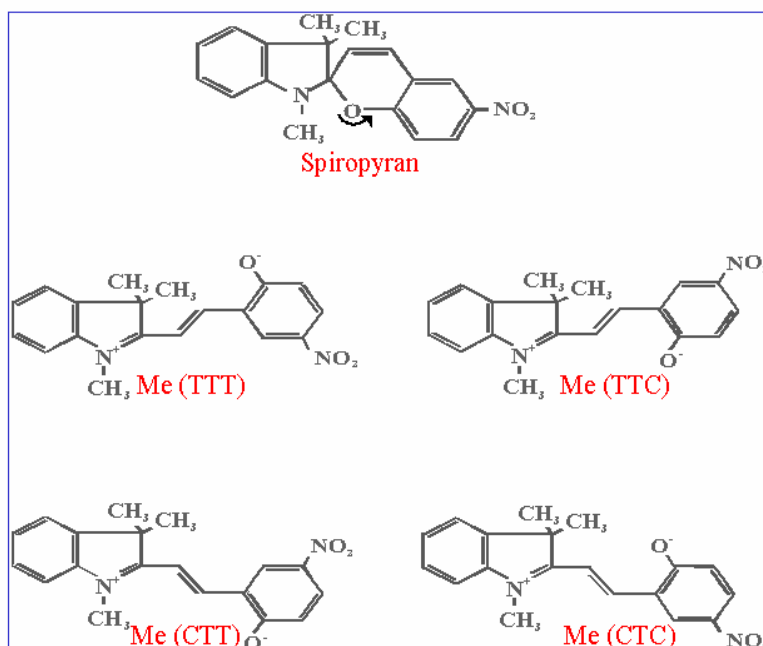
Μια από τις πιο σημαντικές κατηγορίες φωτοχρωμικών υλικών αποτελούν οι ενώσεις του Σπειροπυρανίου. Τα μόρια του Σπειροπυρανίου αποτελούνται από ένα δακτύλιο πυρανίου (pyran) και από συζευγμένες κυκλικές αλυσίδες άνθρακα οι οποίες συγκρατιούνται ορθογώνια με ένα κοινό άτομο άνθρακα (spiro-carbon) στον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



**Σχήμα 2:** Με κατάλληλη ακτινοβολία συμβαίνει αντιστρεπτή φωτοχημική διάσπαση του δεσμού C-O

Η ακτινοβολία του μορίου του Σπειροπειράνιου (Spiropyran) με υπεριώδη ακτινοβολία (UV) οδηγεί στην ηλεκτρολυτική διάσπαση του δεσμού μεταξύ του spiro ατόμου άνθρακα και του ατόμου του οξυγόνου στον δακτύλιο του πυρανίου [3]. Η στροφή ενός μέρους του μορίου στο επίπεδο που βρίσκεται το υπόλοιπο στερεί την τρισδιάστατη μορφή στο μορίου του Σπειροπυράνιου και το μετατρέπει σε μια σχεδόν δισδιάστατη μορφή τη Μεροκυανίνη (Merocyanine), όπως φαίνεται και στο σχήμα .

Δημιουργούνται τέσσερις ανοιχτές ισομερικές μορφές της Μροκυανίνης σε αναφορά με τους δύο 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 και ωρών σε θερμοκρασία δωματίου. Στις τέσσερις trans ισομερείς μορφές που έχουν ανιχνευτεί φασματοσκοπικά αντιστοιχούν και τέσσερις cis, οι οποίες όμως είναι λιγότερο σταθερές ενεργειακά και για αυτό δεν ανιχνεύονται φασματοσκοπικά. Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται το μόριο του Σπειροπυράνιου καθώς και οι τέσσερις στερεοϊσομερείς trans μορφές της Μεροκυανίνης που προαναφέρθηκαν για ενδεχόμενη σύγκρισή τους.



**Σχήμα3:** Το μόριο του Σπειροπειρανίου και οι trans μορφές της Μεροκυανίνης

Οι ανοιχτές μορφές του μορίου είναι θερμικά ασταθείς, ο χρόνος ζωής τους εξαρτάται από της ιδιότητες του διαλύτη από το μεθυλικό υποκαταστάτη και την θερμοκρασία. Στην κλειστή μορφή, όπως έχει ειπωθεί 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.

### 1.5.) Μελέτες για το Φωτοχρωμικό μόριο του Σπειροπειρανίου(6-NO<sub>2</sub> BIPS)

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

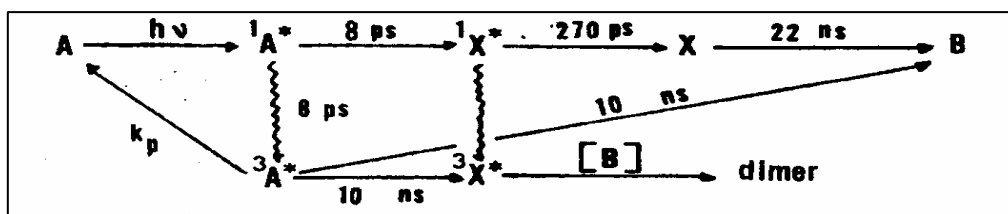
Η φωτοχημική αντίδραση του φωτοχρωμισμού (photo coloration process), μελετάται από το 1952 με τους Fischer και Hirshberg να αναφέρουν ότι η διέγερση με UV ακτινοβολία οδηγεί σε διάσπαση του δεσμού άνθρακός οξυγόνο (C-O) του μορίου. Επομένως, ενώ η αρχική διάταξη των μορίων βρισκόταν στις τρεις διαστάσεις λόγω της διάσπασης του δεσμού τα δύο μέρη του μορίου μπορούσαν να περιστραφούν το ένα ως προς το άλλο με αποτέλεσμα η διάταξη των μορίων να βρίσκεται τώρα στις δύο διαστάσεις[4].

Βάση μελετών που έχουν γίνει στα συγκεκριμένα μόρια που εξετάζουμε 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 (500-600nm) [5].

Έχει αναφερθεί ότι μια κατανομή των ισομερών μορφών των Μεροκυανινών διαμορφώνεται 10 ps μετά την διέγερση με UV ακτινοβολία της κλειστής άχρωμης μορφής. Μετά την διέγερση με UV ακτινοβολία, με θερμική αντίδραση στο σκοτάδι μετατρέπονται αντιστρεπτά στην θερμοδυναμικά πιο σταθερή μορφή του Σπειροπυρανίου. Η αργή θερμική επιστροφή των μορίων στην αρχική μορφή αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης αρκετών ισομερών της ανοιχτής μορφής. Η ύπαρξη αρκετών ισομερών μορφών της Μεροκυανίνης καθώς και ο χαρακτηρισμός τους απασχόλησε πολλές ερευνητικές ομάδες. Η ανοιχτή μορφή του μορίου αποτελείται από μία κεντρική αλυσίδα τριών ατόμων άνθρακα C. 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. Κάθε διεδρική γωνία επομένως είναι κοντά στις  $0^\circ$  ή  $180^\circ$  που αντιστοιχεί στην cis ή trans μορφή του μορίου. Συνεπώς οι πιθανές αναδιατάξεις του μορίου είναι  $2^3=8$ [6]. Με τεχνικές φωτόλυσης με παλμούς διάρκειας ps, ns και μs έχει γίνει προσπάθεια για να γίνει πιο σαφής ο περίπλοκος φωτοφυσικός και φωτοχημικός μηχανισμός του 6' NO<sub>2</sub>-BIPS

Σε διαλύματα και σε θερμοκρασία δωματίου σε μη πολικούς διαλύτες έχει παρατηρηθεί η δημιουργία ενός μετασταθούς φωτοπροϊόντος σε 8 ps. Στο μετασταθές αυτό φωτοπροϊόν οι δύο 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 300 ps η μορφή αυτή ισομερίζεται στην σταθερή μορφή trans της Μεροκυανίνης[7].

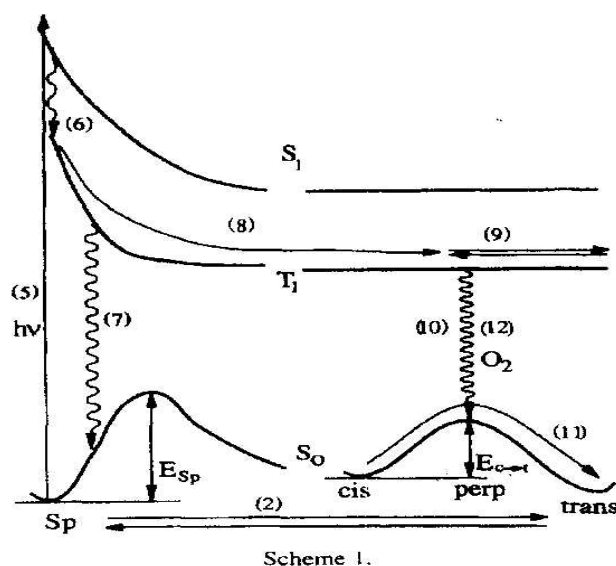
Οι Christian Lenoble και Ralph S. Becker με φασματοσκοπία απορρόφησης σε χρόνους από  $10^{-3}$ sec (ms) έως  $10^{-9}$ sec (ns) σε διαφορετικούς διαλύτες προτείνουν έναν μηχανισμό για την διαδικασία του αποχρωματισμού. Σε μη πολικούς διαλύτες έδειξαν ότι σε 8 ps δεν σχηματίζεται μόνο η ανοιχτή cis μορφή του μορίου αλλά ταυτόχρονα με την cis μορφή διεγείρονται πολλά μόρια και στην triplet διεγερμένη κατάσταση του Σπειροπυρανίου. Η triplet διεγερμένη κατάσταση του Σπειροπυρανίου έχει βρεθεί ότι, σε 10 ns με άμεσο βήμα, μετατρέπεται στην ανοιχτή σταθερή trans μορφή του μορίου. Επίσης σε 10 ns η triplet διεγερμένη κατάσταση του Σπειροπυρανίου 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 4 [8]. Όπου A η κλειστή μορφή του μορίου,  $^1A^*$  η singlet διεγερμένη κατάσταση και  $^3A^*$  η triplet διεγερμένη κατάσταση της κλειστής μορφής.  $^1X^*$  και  $^3X^*$  η singlet και η triplet διεγερμένες καταστάσεις της ανοιχτής μορφής αντίστοιχα και 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 4:** Προτεινόμενοι χρόνοι στους οποίους συμβαίνει η διαδικασία του αποχρωματισμού

Με τεχνικές φωτόλυσης με παλμούς διάρκειας ns έχει βρεθεί ότι για τις NO<sub>2</sub>-BIPS<sub>s</sub>, σε διαλύματα με διαφορετικές πολικότητες και σε θερμοκρασία δωματίου ένα cis ενδιάμεσο ισομερές και ένα trans σταθερό ισομερές είναι τα μόνα είδη που διακρίνονται φασματοσκοπικά καθώς και με παρακολούθηση της κινητικής των αντιδράσεων [9],[10],[11]. Υπάρχουν ενδείξεις ότι ο trans→cis φωτοϊσομερισμός συμβαίνει κυρίως μέσω singlet καταστάσεων. Η ρίζα NO<sub>2</sub>(nitro group) στο μέρος του βενζοπυρανίου του μορίου έχει δειχθεί ότι ενισχύει την κβαντική απόδοση για μεταβάσεις του μορίου του Σπειροπυρανίου μέσω των triplet καταστάσεων. Η μόνη ένδειξη για μεταβάσεις μέσω διεγερμένων singlet καταστάσεων του Σπειροπυρανίου σε triplet καταστάσεις ήταν η απουσία εκπομπής φθορισμού από την κλειστή μορφή του μορίου [12].

Σε συστήματα SP μορίων μέσα σε διαλύτες, η διαδικασία απορρόφησης των SP οδηγεί σε trans ισομερείς μορφές της Μεροκυανίνης(SP+hν→trans). Ένδειξη ότι η διαδικασία χρωματισμού γίνεται μέσω των triplet καταστάσεων, είναι ο καθορισμός της κβαντικής απόδοσης της triplet κατάστασης της Μεροκυανίνης( $\Phi_T$ ), καθώς και της κβαντικής απόδοσης του αποχρωματισμού( $\Phi_{sp\rightarrow t}$ ). Απόλυτες τιμές που βρέθηκαν για την απόδοση  $\Phi_T$  είναι για το κυκλοεξάνιο 0.9 και είναι η μέγιστη τιμή που έχει βρεθεί. Η απόδοση της  $\Phi_{sp\rightarrow t}$  υπολογίστηκε 0.72 για το τολουόλιο. Η κβαντική απόδοση  $\Phi_{sp\rightarrow t}$  μειώνεται με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη. Το γεγονός ότι με κατάλληλη ακτινοβολία η γρήγορη διάσπαση του δεσμού γίνεται μέσω αποδιέγερσης από την πρώτη διεγερμένη singlet κατάσταση ( $^1S^*$ ) της κλειστής μορφής του μορίου στην triplet αποδεικνύεται από τα εξής: Τις υψηλές κβαντικές αποδόσεις της διάσπασης του δεσμού και της διαδικασίας του χρωματισμού, όπως επίσης και από την απουσία φθορισμού από την ( $^1S^*$ ). Ο μηχανισμός που προτείνεται φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα 5.[13].



**Σχήμα5:** Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοδιάσπασης

Έχουν γίνει μελέτες για την παρακολούθηση της κινητικής των αντιδράσεων των φωτοχρωμικών μορίων όταν αυτά βρίσκονται μέσα σε πολυμερικές μήτρες. Οι χρόνοι στους οποίους ολοκληρώνεται η αντίδραση είναι μεγαλύτεροι από αυτούς όταν τα μόρια βρίσκονται μέσα σε διαλύματα[14]. Αναφέρουν ότι πάνω από το σημείο υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς, οι χρόνοι στους οποίους πραγματοποιείται η αντίδραση πλησιάζουν αυτούς όταν τα μόρια βρίσκονται μέσα σε διάλυμα. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι η σκληρή πολυμερική μήτρα ηρεμεί από την κατάσταση μη-ισορροπίας που έχει βρεθεί (εξαιτίας της μετατροπής των μορίων) σε πολύ μεγαλύτερους χρόνους από αυτόν που χρειάζονται τα μόρια προκειμένου να μετατραπούν από την μία μορφή στην άλλη.

Οι πλειοψηφία των εργασιών για την μελέτη του μορίου του Σπειροπυρανίου που έχει γίνει στο παρελθόν, έγινε με σκοπό κυρίως την κατανόηση του μηχανισμού του φωτοχρωμισμού. 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.

#### 1.6) Παλιότερες εργασίες για αλλαγές στις διαστάσεις πολυμερικών υμενίων λόγω ισομερισμού του μορίου του Σπειροπυρανίου

Το ερευνητικό ενδιαφέρον για τα φωτοχρωμικά μόρια ήταν συνεχές, αλλά κορυφώθηκε την περίοδο του 1940-1960 με την παράλληλη ανάπτυξη φυσικών μεθόδων όπως η φασματοσκοπία IR, NMR και UV-visible φασματοσκοπία. Η μελέτη των μορίων αυτών μέσα σε διαλύματα αποτέλεσε το έναυσμα για την περαιτέρω μελέτη και χρήση τους και στη συνέχεια επεκτάθηκε και σε αλλά συστήματα περισσότερο πολύπλοκα, όπως είναι τα *πολυμερή*. Σε προηγούμενες μελέτες που έχουν γίνει, έχει παρατηρηθεί ότι κατάλληλη ακτινοβολία αυτών των συστημάτων οδηγεί σε φωτοϊσομερισμό της χρωστικής με αποτέλεσμα την αλλαγή των διαστάσεων της πολυμερικής μήτρας που περιέχει την χρωστική. Σε διαλύματα το φαινόμενο αυτό γινόταν αντιληπτό από την αλλαγή στο ιζώδες μετά την ακτινοβολία[15],[16]. Ο Lonvrien υποστήριξε ότι φωτοχρωμικά μόρια εμπλουτισμένα σε μακρομόρια τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία μέσα σε διάλυμα μπορούν να μετασχηματιστούν σε κάποια άλλη μορφή κατά την ακτινοβολία τους με φως με αποτέλεσμα τη μετατροπή ενέργειας φωτονίων σε χημική [17].Εισήγαγε έτσι την ιδέα της ελεγχόμενης συμπεριφοράς πολυμερικών διαλυμάτων κατά τον εμπλουτισμό τους με φωτοχρωμικά μόρια.

Πειράματα για την μελέτη της φωτομηχανικής συμπεριφοράς πολυμερικών συστημάτων εμπλουτισμένων με φωτοχρωμικά μόρια [18]-[21], έγιναν εφαρμόζοντας στα δείγματα τους μια σταθερή τάση σε σταθερή θερμοκρασία και παρακολουθώντας τη μείωση του μήκους τους σε συνάρτηση του χρόνου της ακτινοβολίας. Στην

συνέχεια το δείγμα επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση στο σκοτάδι με πολύ όμως αργότερο ρυθμό. Η φωτομηχανική αυτή αλλαγή αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας και της αρχικά εφαρμοζόμενης τάσης και είναι όμως πλήρως αντιστρέψιμη ακόμα και μετά από πολλές επαναλήψεις. Η εξήγηση στο φαινόμενο δόθηκε από τον Smets ο οποίος πρότεινε ότι η συρρίκνωση του δείγματος αντιστοιχεί σε αύξηση της εντροπίας της πολυμερικής αλυσίδας λόγω της μεγαλύτερης ελαστικότητας των μορίων της μεροκυανίνης σε σχέση με αυτά του σπειροπυρανίου [21].

Στα στερεά δείγματα αυτό που παρατηρήθηκε είναι αλλαγή στις μακροσκοπικές διαστάσεις δηλαδή στον όγκο του πολυμερούς και στα μηχανικά χαρακτηριστικά του δείγματος. Η ακτινοβολήση του δείγματος γινόταν με λάμπες UV και προκειμένου να αποφευχθεί η θερμότητα από την ακτινοβολήση, πριν το δείγμα τοποθετούνταν φίλτρα απορρόφησης θερμότητας. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι αύξηση στον όγκο της πολυμερικής μήτρας μετά την ακτινοβολήση. Στην συνέχεια το δείγμα τοποθετούνταν στο σκοτάδι προκειμένου να επανέλθει στις αρχικές του διαστάσεις. Η απόκριση αυτών των συστημάτων στον κύκλο φωσ-σκοτάδι, παρατηρήθηκε ότι είναι μια διαδικασία επαναλήψιμη.

Το φωτομηχανικό φαινόμενο που προκαλείται από τα φωτοχρωμικά μόρια στην πολυμερική μήτρα, θα εισήγαγε μόνιμες παραμορφώσεις σε πλαστικά υλικά σε σχέση με τις αλλαγές σε εύκαμπτα υλικά (elastomers). Πράγματι πειράματα που έχουν γίνει σε άκαμπτα πολυμερή, δείχνουν ότι το έργο που εφαρμόζεται σε αυτά από την φωτοχρωμική μετατροπή των μορίων και αποδίδεται ως αλλαγή στις διαστάσεις της πολυμερικής μήτρας γίνεται πιο εύκολα αλλά υπάρχουν μόνιμες παραμορφώσεις. Αντίθετα, πολύ εύκαμπτα πολυμερή απορροφούν αυτό το έργο και το μηχανικό φαινόμενο παρουσιάζεται σε πολύ μικρή έκταση. Για αυτό το λόγο και ο συμπολυμερισμός άκαμπτων και πολύ εύκαμπτων πολυμερών που έχει γίνει σε παλιότερες εργασίες, οδήγησε στα καλύτερα αποτελέσματα μεταξύ απόδοσης του μηχανικού φαινομένου και των μόνιμων παραμορφώσεων στην πολυμερική μήτρα.

Έχουν γίνει επίσης πειράματα για την παρατήρηση του φωτομηχανικού φαινομένου, σε σχέση με τον τρόπο με τον οποίο ενσωματώνονται τα φωτοχρωμικά μόρια στην πολυμερική αλυσίδα. Αρχικά, παρατηρήθηκαν φωτομηχανικά φαινόμενα στην περίπτωση που τα φωτοχρωμικά μόρια διαλύονται στην πολυμερική μήτρα. Σε

τέτοιου είδους συστήματα ο Merian χρησιμοποιώντας μόρια αζωβενζολίου αναφέρει φωτομηχανική συμπεριφορά[22]. Τα δείγματα συρρικνώνονταν κατά την έκθεση τους σε ακτινοβολία και άλλαζαν το χρώμα τους, ενώ κατά την παραμονή τους στο σκοτάδι επανέρχονταν στον αρχικό τους όγκο και χρώμα, διατηρώντας παράλληλα την επαναληπτική τους ικανότητα.

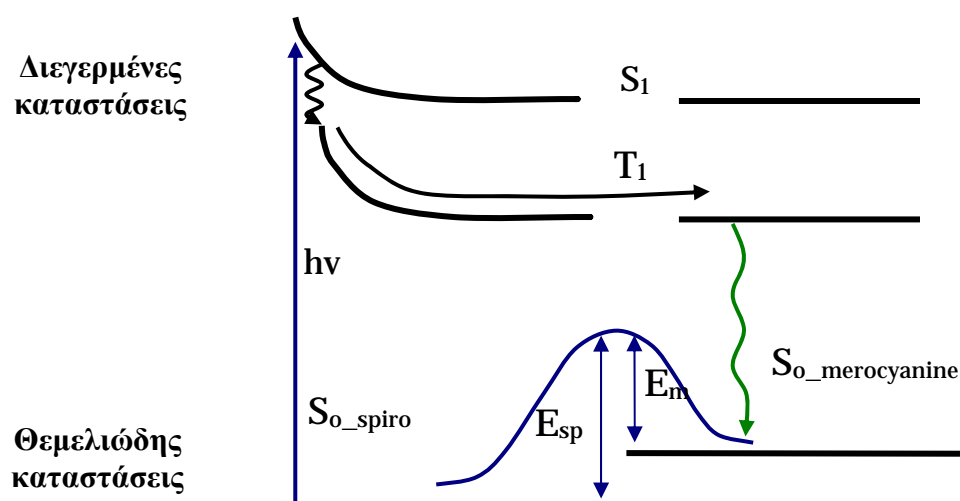
Η απόκριση του φωτομηχανικού φαινομένου έχει παρατηρηθεί ότι είναι πολύ μεγαλύτερη, σε δείγματα που τα φωτοχρωμικά μόρια ενσωματώνονται με χημικό τρόπο(cross linked) στην πολυμερική αλυσίδα, σε σχέση με δείγματα στα οποία τα φωτοχρωμικά μόρια συνυπάρχουν με το πολυμερές σε απλό διάλυμα.

Για την εξήγηση του φωτομηχανικού φαινομένου έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί[23]: Ο πρώτος μηχανισμός εξηγεί πως αν το πολυμερές αλληλεπιδρά με κάποια φωτοχρωμικά μόρια, μετά την ακτινοβολία και την μετατροπή των μορίων από την μία μορφή στην άλλη, συμβαίνει αλλαγή στις διαστάσεις του πολυμερούς επειδή αλλάζει η φύση αυτών των αλληλεπιδράσεων.

Ο δεύτερος μηχανισμός προτείνει πως μερικά φωτοχρωμικά μόρια που έχουν μεγάλη διπολική ροπή, έχουν τη τάση να προσανατολίζονται παράλληλα το ένα στο άλλο με αποτέλεσμα να δημιουργούν συμπαγής διατάξεις οι οποίες οδηγούν στην αλλαγή του όγκου του πολυμερούς. Συνεχείς μελέτες έχουν δείξει ότι πρόκειται για συνδυασμό των δύο παραπάνω μηχανισμών. Η καλύτερη απόδοση του φωτομηχανικού φαινομένου έχει παρατηρηθεί ότι οφείλεται στις στερεοηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στην πολυμερική μήτρα και τα φωτοχρωμικά μόρια καθώς και στη χωρική κατανομή των μορίων μετά τον φωτοϊσομερισμό. Παρ' όλες τις παραπάνω μελέτες ο ακριβής μηχανισμός στον οποίο οφείλονται οι αλλαγές των πολυμερικών μητρών παραμένει αδιευκρίνιστος.

### 1.7) Μηχανισμός του φωτοϊσομερισμού

Ο μηχανισμός της φωτοχημικής διάσπασης του δεσμού C-O οδηγεί ουσιαστικά το μόριο του σπειροπειρανίου από την πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονική του κατάσταση ( $S_1$ ) σε ένα από τα ισομερή της μεροκυανίνης που σχηματίζεται στη θεμελιώδη ηλεκτρονική του κατάσταση ( $S_0$ ), όπως φαίνεται στο σχήμα 6.

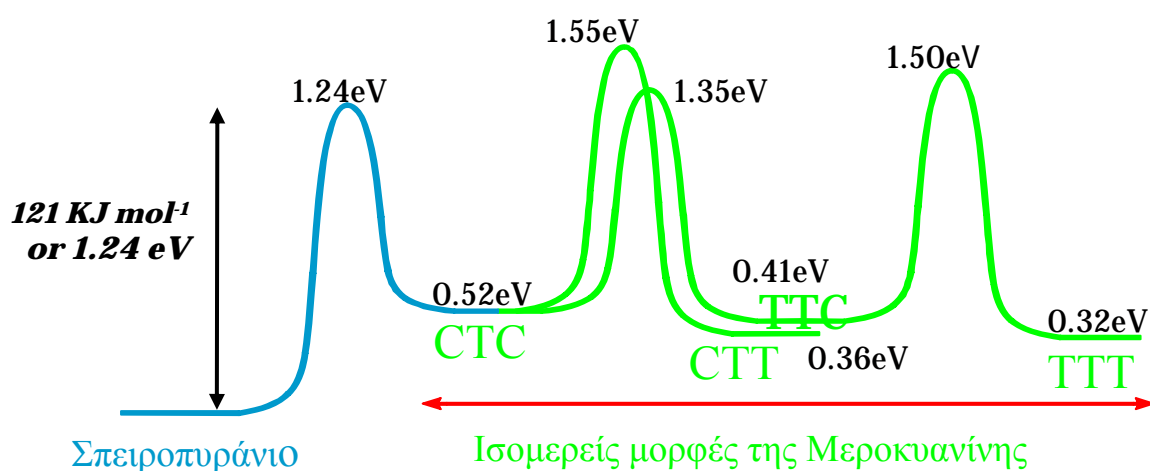


**Σχήμα6:** Προτεινόμενος μηχανισμός διάσπασης του μορίου

Η Μεροκυανίνη όπως φαίνεται και στο σχήμα έχει στο κέντρο της μια αλυσίδα από τρεις δεσμούς C-C. Στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση το μόριο εναλλάσσει μερικώς χαρακτήρα διπλού δεσμού σε κάθε δεσμό της κεντρικής αλυσίδας. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει οι τέσσερις ανοιχτές ισομερικές μορφές είναι αντιστρεπτές στην αρχική μορφή είτε με φωτοχημική διαδικασία είτε θερμικά σε θερμοκρασία δωματίου.

Ο μηχανισμός της θερμικής κυκλοποίησης, δηλαδή η επιστροφή από την ανοιχτή μορφή του μορίου στην κλειστή έχει μελετηθεί σε σχέση με τα φράγματα δυναμικού μεταξύ των μορίων κατά την διάρκεια της αναδιάταξης των ατόμων από την μια μορφή στην άλλη. Έχει υπολογιστεί ότι η Spiro-μορφή είναι πολύ πιο

σταθερή ενεργειακά από τις τέσσερις ισομερείς μορφές την Μεροκυανίνη, και ότι τα φράγματα δυναμικού από την μια μορφή στην άλλη είναι της τάξεως των  $\sim 1.5$  eV[24]. Οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ των θεμελιωδών καταστάσεων των ανοιχτών ισομερικών μορφών είναι πολύ μικρές για αυτό επιτυγχάνεται και θερμικά η μετάβαση από την μια μορφή στην άλλη όπως φαίνεται στο σχήμα 7.

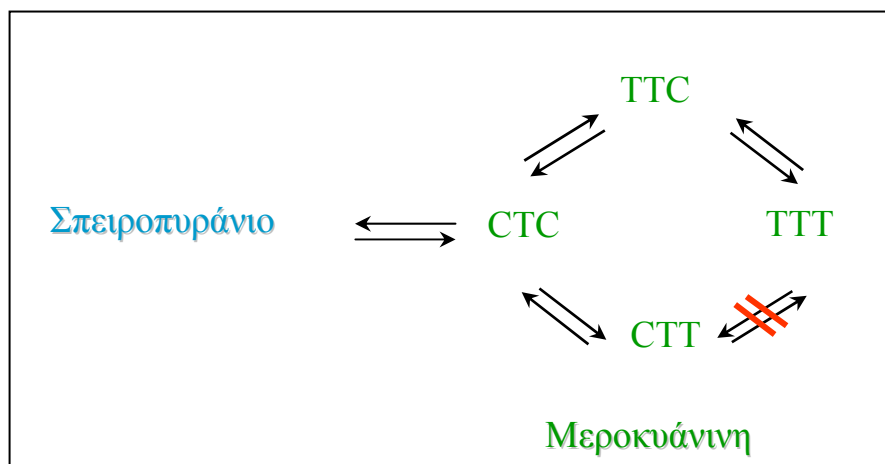


**Σχήμα 7:** Θεμελιώδεις ενεργειακές καταστάσεις του Σπειροπυρανίου και των τεσσάρων ισομερών της Μεροκυανίνης και τα μεταξύ τους ενεργειακά φράγματα

Έχει επίσης δειχθεί, ότι όλες οι μετατροπές από την μια ισομερική ανοιχτή μορφή στην άλλη είναι επιτρεπτές εκτός από την CTT στην TTT και αντίστροφα διότι εκεί υπάρχει ασυνέχεια στην καμπύλη δυναμικής ενέργειας. Όμοια ασυνέχειες στις καμπύλες δυναμικού δείχνουν ότι άμεσο βήμα για τις μετατροπές από την CTT, TTT ή TTC στην spiro ισομερική μορφή είναι απαγορευμένες. Αυτό που συμβαίνει είναι ότι οι μετατροπές για την spiro μορφή γίνονται μέσω της ισομερικής CTC μορφής. Για παράδειγμα η μετατροπή της TTC μορφής στην κλειστή spiro γίνεται σε δύο βήματα μετατρέπεται αρχικά στην CTC μορφή και στην συνέχεια αυτή στην κλειστή μορφή.

Επομένως, από τις τέσσερις ισομερικές μορφές μόνο η CTC ανοιχτή μορφή του μορίου της Μεροκυανίνης μπορεί να επιστρέψει θερμικά στην Spiro μορφή μέσω

κατάλληλης αντίδρασης. Σχηματική αναπαράσταση της κυκλικής επιστροφής των ανοιχτών μορφών στην κλειστή δείχνεται στο σχήμα 8



**Σχήμα 8:** Επιτρεπτές μετατροπές μεταξύ των ισομερών της Μεροκυανίνης

### 1.7.1) Συσσωματώματα (Aggregates)

Ο φωτοχρωμισμός του Σπειροπυρανίου περιλαμβάνει τον φωτοϊσομερισμό με κατάλληλη ακτινοβολία στο υπεριώδες από τη μη πολική μορφή του Σπειροπυρανίου στην ανοιχτή μορφή της Μεροκυανίνης η οποία παρουσιάζει διπολική ροπή. Αρχικά τα μόρια μετατρέπονται από την κλειστή μορφή του μορίου αποκλειστικά στην στερεοϊσομερή μορφή CTC. Η μετατροπή αυτή της CTC σε μια άλλη ισομερική μορφή της Μεροκυανίνης είναι μια παρεπόμενη διαδικασία. Οι ανοιχτές μορφές της Μεροκυανίνης λόγω ασθενούς κουλอมπικής έλξης όταν έρθουν κοντά, υπάρχει πιθανότητα να σχηματίσουν διμοριακές δομές καθώς και δομές

μεταξύ περισσότερων μορίων που οδηγούν σε συμπλέγματα μεγαλύτερης στοιχειομετρίας (aggregates) [25].

Στην περίπτωση που τα φωτοχρωμικά μόρια είναι ενσωματωμένα σε μια μακρομοριακή πολυμερική μήτρα, με κατάλληλη ακτινοβολή τα μόρια της Μεροκυανίνης διεγείρονται. Κατά την διάρκεια της ακτινοβολήσης αυξάνεται το ιξώδες του πολυμερούς καθώς και η κινητική ενέργεια των μορίων της Μεροκυανίνης, τα οποία έρχονται κοντά και δημιουργούν μοριακά συσσωματώματα μεταξύ των γειτονικών χρωμοφόρων ανοιχτών μορφών. Η δημιουργία των δομών αυτών έχει σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη και άλλων ηλεκτρονικών καταστάσεων εκτός από αυτές που ήδη υπάρχουν εξαιτίας των μονομερών της ανοιχτής μορφής. Οι μετρήσεις εκπομπής φθορισμού δείχνουν χαρακτηριστική εκπομπή των συσσωματωμάτων σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τα μονομερή.

Τα φάσματα φθορισμού έχουν ισχυρή εξάρτηση από το μήκος κύματος διέγερσης. Όταν διεγείρουμε με μήκος κύματος στην περιοχή του ορατού επειδή τα συσσωματώματα απορροφούν έντονα σε αυτή την περιοχή παρουσιάζουν και μεγάλη εκπομπή. Στην περίπτωση διέγερσης με διαφορετικό μήκος κύματος επειδή τα συσσωματώματα δεν απορροφούν εκεί δεν εκπέμπουν και επομένως δεν μπορούμε να τα παρατηρήσουμε [26]. Με συνεχή ακτινοβολή όταν τα μόρια επιστρέφουν στην κλειστή μορφή, η ένταση εκπομπής αυτής της χαρακτηριστικής γραμμής μειώνεται. Επομένως, η εκπομπή αυτή μειώνεται όταν μειώνεται η συγκέντρωση των μορίων στην ανοιχτή μορφή που δημιουργούν τα συσσωματώματα. Το γεγονός αυτό είναι μια απόδειξη ότι η εκπομπή της χαρακτηριστικής εκπομπής οφείλεται στην ύπαρξη των συσσωματωμάτων της Μεροκυανίνης.

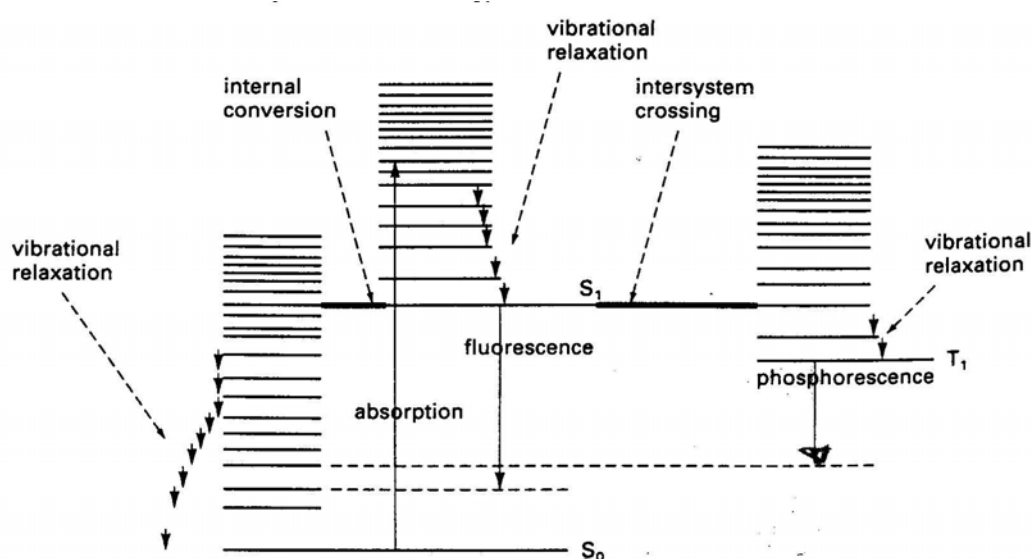
#### 1.8) Επιτρεπτές μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων των μορίων

Φθορισμός είναι η εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από διεγερμένες καταστάσεις ατόμων ή μορίων κατά την αποδιέγερση τους προς τη θεμελιώδη. Πιο συγκεκριμένα, φθορισμό (fluorescence) έχουμε κατά την μετάβαση

ηλεκτρονίων από το θεμελιώδες δονητικό επίπεδο της πρώτης διεγερμένης singlet ενεργειακής κατάστασης σε δονητικά επίπεδα της θεμελιώδους singlet κατάστασης.

Singlet ονομάζονται οι καταστάσεις στις οποίες τα σπίν των ηλεκτρονίων είναι αντιπαράλληλα, οπότε το ολικό τους σπίν είναι μηδέν και η πολλαπλότητα  $(2S+1)$  της κατάστασης είναι ένα. Ο φθορισμός όπως είπαμε είναι μια singlet-singlet μετάβαση και επιτρεπτή από τους κανόνες επιλογής που θέτει η κβαντομηχανική. Τυπικοί χρόνοι εκπομπής φθορισμού για οργανικά μόρια σε διαλύματα είναι  $10^{-9}$  sec έως  $10^{-6}$  sec.

Triplet ονομάζονται οι καταστάσεις στις οποίες τα σπίν των ηλεκτρονίων είναι παράλληλα, οπότε το ολικό τους σπίν είναι ένα και η πολλαπλότητα της κατάστασης είναι τρία. Από τις δύο καταστάσεις singlet και triplet τη χαμηλότερη ενέργεια θα την έχει η triplet γιατί σε αυτή τα ηλεκτρόνια τείνουν να κρατιούνται σε απόσταση και να έχουν έτσι μειωμένη ηλεκτροστατική άπωση. Μια μετάβαση triplet-singlet και αντίστροφα έχει πολύ μικρή πιθανότητα να συμβεί και για αυτό οι τυπικοί χρόνοι μιας τέτοιας μετάβασης κυμαίνονται από  $10^{-4}$  sec έως και μερικά δευτερόλεπτα ή λεπτά. Μια τέτοιου είδους μετάβαση ονομάζεται φωσφορισμός(phosphorescence). Οι μεταβάσεις της απορρόφησης του φθορισμού και του φωσφορισμού φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα 9.



**Σχήμα9:** Μεταβάσεις της απορρόφησης του φθορισμού και του φωσφορισμού



Η διεγερση και η αποδιέγερση των μορίων γίνεται ανάμεσα στα ταλαντωτικά επίπεδα των ηλεκτρονικών καταστάσεων. Η απορρόφηση ενέργειας για παράδειγμα διεγείρει το μόριο σε κάποιο ταλαντωτικό επίπεδο μιας διεγερμένης ηλεκτρονικής singlet κατάστασης. Η αποδιέγερση ενός μορίου προς την θεμελιώδη κατάσταση γίνεται με διάφορες διαδικασίες. Ο πιθανότερος τρόπος αποδιέγερσης είναι αυτός που ελαχιστοποιεί τον χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης. Η ταλαντωτική ενέργεια χάνεται λόγω κρούσεων με τον διαλύτη ή άλλα μόρια και το σύστημα φτάνει στο χαμηλότερο ταλαντωτικό επίπεδο της ίδιας ηλεκτρονικής κατάστασης μετά από χρόνο της τάξεως  $10^{-12}$  sec, ίσο με τον χρόνο ζωής ενός ταλαντωτικού διεγερμένου επιπέδου. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται vibrational relaxation, και είναι μη ακτινοβολιακή. Η μη ακτινοβολιακή μετάβαση του μορίου από το θεμελιώδες δονητικό επίπεδο μιας διεγερμένης singlet κατάστασης σε ένα δονητικό επίπεδο μιας χαμηλότερης ηλεκτρονικής στάθμης ονομάζεται internal conversion. Η παραπάνω διαδικασία έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να συμβεί όταν δύο ηλεκτρονικά επίπεδα είναι ενεργειακά κοντά ώστε η αλληλοεπικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων τους να είναι σημαντική. Επιπλέον, η αποδιέγερση μιας ηλεκτρονικής διεγερμένης κατάστασης μπορεί να προέρχεται από την αλληλεπίδραση και μεταφορά ενέργειας ανάμεσα σε διεγερμένα μόρια. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται external conversion. Στις μη ακτινοβολιακές ταλαντωτικές αποδιεγέρσεις η ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, το μόριο μπορεί να υποστεί το λεγόμενο intersystem crossing κατά το οποίο αντιστρέφεται η κατεύθυνση του σπίν του ενός διεγερμένου ηλεκτρονίου. Ουσιαστικά, το intersystem crossing οδηγεί στη μετάβαση του μορίου από μια διεγερμένη singlet κατάσταση σε μια triplet κατάσταση.

### 1.8.1) UV-visible φασματοσκοπία

Μια διεγερμένη κατάσταση ενός μορίου έχει περισσότερη ηλεκτρονική ενέργεια από την αντίστοιχη θεμελιώδη, καθώς επίσης και μικρό χρόνο ζωής. Η

περίσσεια ενέργειας, χάνεται σε χρόνους που εξαρτώνται από την φύση της διεγερμένης κατάστασης, το περιβάλλον του μορίου και τις πιθανές μεταβάσεις προς άλλες καταστάσεις. Το εύρος αυτών των χρόνων εκτείνεται από  $10^{-12}$  sec σε  $10^{-6}$  sec. Η ηλεκτρονική ενέργεια επίσης μπορεί να μετατραπεί σε ταλαντωτική ή περιστροφική. Δηλαδή, η ενέργεια των κινούμενων ηλεκτρονίων μετατρέπεται εν μέρη σε κινητική ενέργεια των πυρήνων. Το αποτέλεσμα είναι οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων και επομένως η μετατροπή του φωτός σε θερμότητα. Εναλλακτικά, η ταλαντωτική ενέργεια μπορεί να είναι αρκετή για να προκαλέσει αναδιατάξεις των ατόμων στο μόριο ή ακόμα και να προκαλέσει διάσπαση δεσμού. Η διάσπαση γίνεται όταν με απορρόφηση φωτός διεγείρεται ένα ηλεκτρόνιο από δεσμικό σε αντιδεσμικό τροχιακό. Ένα ηλεκτρόνιο σε αντιδεσμικό τροχιακό δημιουργεί ασθενέστερους δεσμούς, και επομένως η ενέργεια διάσπασης του μορίου να είναι πολύ μικρότερη.

Ένας τύπος φωτοχημικών αντιδράσεων που είναι γνωστές για οργανικές χρωστικές αφορά στον ισομερισμό τους κατά την ακτινοβολήση με φως κατάλληλου μήκους κύματος. Στην ηλεκτρονική διεγερμένη κατάσταση του μορίου ο διπλός δεσμός είναι ασθενέστερος από ότι στην θεμελιώδη κατάσταση, και ο ισομερισμός cis-trans είναι πολύ εύκολο να συμβεί. Σε θερμοκρασία δωματίου σε μερικά psec, ο διπλός δεσμός της cis μορφής μετατρέπεται στην μορφή trans, με γρήγορη αποδιέγερση στη θεμελιώδη κατάσταση. Η ενέργεια που έχει αποθηκευτεί στην διεγερμένη κατάσταση μετατρέπεται σε αλλαγές στη δομή των ατόμων του μορίου, στερεοϊσομερικές αλλαγές.

Μια αλλαγή στην ηλεκτρονική ενέργεια ενός μορίου απαιτεί φως στην περιοχή του ορατού (400-700nm) ή του υπεριώδους (200-400nm). Οι ενέργειες που απαιτούνται για τέτοιες ηλεκτρονικές μεταβάσεις, είναι τάξης μεγέθους της ενέργειας των δεσμών επειδή τα ηλεκτρόνια που κάνουν αυτές τις μεταβάσεις είναι ηλεκτρόνια σθένους[27]. Δηλαδή η ενέργεια του φωτός σε αυτή την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος είναι αρκετή για να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από μια δεσμικό σε ένα αντιδεσμικό τροχιακό.

Τα δεσμικά μοριακά τροχιακά που περιλαμβάνουν οι σ-δεσμοί, βρίσκονται γενικά σε χαμηλές ενέργειες. Η διέγερση συνεπώς ενός ηλεκτρονίου απαιτεί φως υψηλής ενέργειας στην περιοχή του υπεριώδους. Η ενέργεια του φωτός στην περιοχή του ορατού δεν είναι αρκετή ώστε να επηρεάσει τους σ-δεσμούς, βρίσκεται όμως στο

εύρος ενεργειών των π-ηλεκτρονίων ειδικά σε συστήματα ισχυρά συζευγμένα. Επομένως, η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (ultraviolet-visible) είναι κατάλληλη για την μελέτη συστημάτων συζευγμένων πολλαπλών δεσμών. Όπως ήδη έχουμε αναφέρει οι οργανικές ενώσεις είναι τέτοια συστήματα, δηλαδή αλυσίδες ατόμων άνθρακα που συνδέονται διαδοχικά με απλούς και διπλούς δεσμούς.

**Κεφάλαιο 2** Πειραματική Διαδικασία – Προετοιμασία δειγμάτων

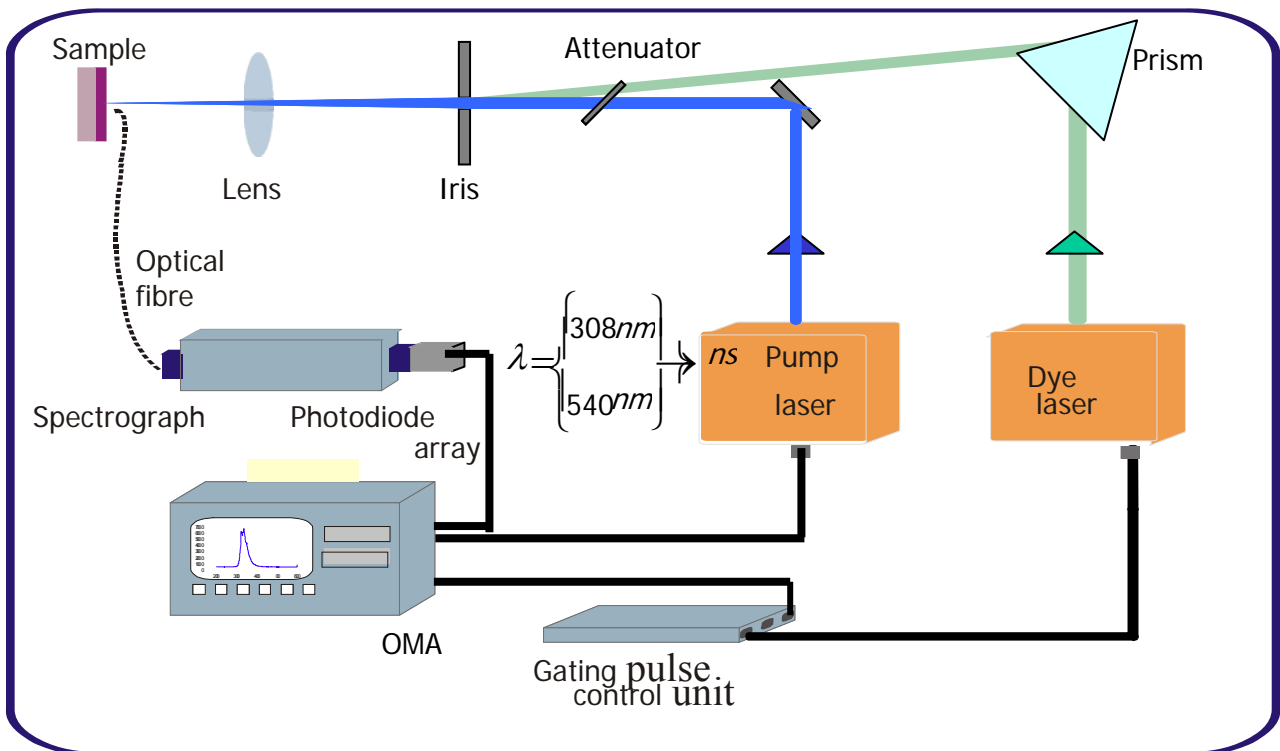
2.1) Τεχνική επαγόμενου από λέιζερ φθορισμού(LIF)

Το πρώτο laser δίνει τον ‘pump’ παλμό που προκαλεί την φωτοδιάσπαση και συνεπώς την αλλαγή του φωτοχρωμικού μορίου από την μία μορφή στην άλλη και ένα δεύτερο λέιζερ, δίνει τον ‘probe’ παλμό που προκαλεί την διέγερση φθορισμού<sup>1</sup> των παραγόμενων σταθερών φωτοπροϊόντων.

Τα βασικά τμήματα της πειραματικής διάταξης είναι τα εξής

Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκαν τα εξής λέιζερ:

- ‘Pump laser’: 1) Excimer laser (Lambda-Physik) με χρονική διάρκεια παλμού 30 ns και μήκος κύματος εκπομπής  $\lambda=308\text{nm}$
- ‘Pump laser’: 1) Dye laser (Lambda-Physik) με χρονική διάρκεια παλμού 30 ns και μήκος κύματος εκπομπής  $\lambda=540\text{nm}$
- ‘Probe laser’: 1) Excimer laser (Lambda-Physik) με χρονική διάρκεια παλμού 30 ns και μήκος κύματος εκπομπής  $\lambda=308\text{nm}$
- Οπτική ίνα για τη συλλογή φθορισμού
- Φασματογράφος φράγματος περίθλασης για την ανάλυση του φωτός
- Ανιχνευτής συστοιχίας φωτοδιόδων (photodiode array) με ενισχυτή (intensifier)
- Σύστημα πολυκαναλικού αναλυτή (Optical Multichannel Analyzer)
- Παλμογεννήτρια για την ενεργοποίηση του ενισχυτή
- Παλμογράφος
- Μικρομετρικό xy για τη μετακίνηση του δείγματος στους δυο άξονες.



**Σχήμα10:** LIF πειραματική διάταξη

Μέσω της οπτικής ίνας, η ακτινοβολία φθορισμού μεταφέρεται στη σχισμή εισόδου του φασματογράφου ( PTI Model 01-002AD, εστιακή απόσταση 0.2m), αφού περάσει από φίλτρο αποκοπής το οποίο εμποδίζει τη διέλευση ακτινοβολίας από το λέιζερ. Ο φασματογράφος διαθέτει ένα φράγμα περίθλασης (300 γραμμές /mm) το οποίο αναλύει την ακτινοβολία και την προβάλλει κατάλληλα στην έξοδο στο επίπεδο του ανιχνευτή. Στη συνέχεια, το σύστημα του οπτικού πολυκαναλικού αναλυτή (OMA) καταγράφει το φάσμα φθορισμού (με το δεδομένο φασματογράφο, φράγμα περίθλασης και ανιχνευτή, μια φασματική περιοχή με εύρος 280 nm καταγράφεται με ανάλυση 0.4nm/φωτοδιόδο). Ο ανιχνευτής αποτελείται από μια συστοιχία 1024 φωτοδιόδων (photodiode array) και είναι εφοδιασμένος με ένα σύστημα ενισχυτή MCP (microchannel plate intensifier), (EG&G PARC Model I 420UV). Το σύστημα MCP παρέχει τη δυνατότητα παλμικής λειτουργίας στον ανιχνευτή με την εφαρμογή κατάλληλου δυναμικού. Έτσι το σήμα μπορεί να

καταγραφεί για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο (το διάστημα αυτό κυμαίνεται από 20 nsec μέχρι και μερικές δεκάδες msec) και με συγκεκριμένη καθυστέρηση 200 ns σε σχέση με το παλμό διέγερσης. Αναλυτικά ο ενισχυτής (intensifier) ενεργοποιείται από μία παλμογεννήτρια υψηλής τάσης (High Voltage Pulser), η οποία με τη σειρά της ενεργοποιείται από μία φωτοδίοδο σύγχρονη με τον οπτικό παλμό του laser ή από το σήμα εξόδου (SYNCOUT) του λέιζερ που προηγείται κατά  $\sim 1\mu\text{s}$  του οπτικού παλμού. Στην έξοδο της παλμογεννήτριας, παράγεται ένας παλμός δυναμικού, με μεταβλητή χρονική καθυστέρηση ως προς τον παλμό εισόδου και με μεταβλητό χρονικό πλάτος, ο οποίος και θέτει παλμικά τον ενισχυτή σε λειτουργία.

Σημαντική παράμετρος του πειράματος αποτελεί η πυκνότητα ενέργειας της δέσμης του laser. Αυτή ρυθμίζεται κυρίως με παρεμβολή οπτικών (variable attenuators), μειωτήρα μεταβλητής ανακλαστικότητας, στην πορεία της δέσμης ή με τη μεταβολή της τάσης λειτουργίας του τροφοδοτικού του λέιζερ. Η μέτρηση της ενέργειας γίνεται με Joulemeter.

Ένας συγκλίνων αμφίκυρτος σφαιρικός φακός (quartz, εστιακή απόσταση 500nm) εστιάζει τη δέσμη στην επιφάνεια του δείγματος. Το δείγμα βρίσκεται μερικά χιλιοστά ως εκατοστά πριν την εστία της δέσμης και το εμβαδόν της ακτινοβολούμενης επιφάνειας κυμαίνεται στα  $\sim 0.2\text{mm}^2$  ανάλογα με την ενέργεια της δέσμης, έτσι ώστε να επιτυγχάνονται τιμές πυκνότητας ενέργειας από  $35\text{-}75\text{mJ}/\text{cm}^2$  για την UV(308)nm ακτινοβολία και από  $50\text{-}120\text{mJ}/\text{cm}^2$  για την ακτινοβολία στο ορατό (540)nm

Τα πειράματα φθορισμού αντικατοπτρίζουν τις διάφορες φωτοχημικές αλλαγές στο που συμβαίνουν στο υπόστρωμα. Σκοπός είναι η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο συμβαίνει αντιστρεπτή αλλαγή στον όγκο της πολυμερικής μήτρας, σε συνδυασμό με την αντιστρεπτή αλλαγή του φωτοχρωμικού μορίου με κατάλληλη ακτινοβολία. Αυτό είναι επιθυμητό για την ανάπτυξη ελεγχόμενων μικροσυστημάτων μετά από ακτινοβολία της επιφάνειας τους σε συγκεκριμένες συνθήκες ακτινοβολίας.

Το φάσμα φθορισμού είναι χαρακτηριστικό των σχηματιζόμενων ενώσεων, η ένταση φθορισμού είναι ανάλογη της ποσότητας τους που σχηματίζεται και συνεπώς επιτρέπει την ταυτοποίησή τους. Τα δείγματα ακτινοβολούνται με έναν παλμό από

μία ισχυρή δέσμη άντλησης (pump) σε διαφορετικές τιμές  $F_{\text{LASER}}$ . Για τη μέτρηση του φθορισμού χρησιμοποιείται μία δέσμη ανάλυσης (probe), η οποία έχει ακριβώς την ίδια γεωμετρία με τη δέσμη άντλησης με σταθερή και πολύ χαμηλή τιμή, ( $F_{\text{LASER}} < 3 \text{ mJ/cm}^2$ ), πυκνότητας ενέργειας ( $F_{\text{LASER}}$ ), έτσι ώστε να προκαλεί αμελητέα φωτοχημική αλλαγή στο υπόστρωμα. Για σύγκριση το φάσμα φθορισμού λαμβάνεται σε κάθε σημείο και πριν την ακτινοβολήση με τη δέσμη pump. Μεταξύ των παλμών 'pump' και 'probe' παρεμβάλλεται καθυστέρηση της κλίμακας του ~sec έτσι ώστε να καταγραφεί ο σχηματισμός των τελικών σταθερών φωτοπροϊόντων.

Η χαμηλή τιμή της πυκνότητας ενέργειας της δέσμης ανάλυσης εξασφαλίζει επίσης ότι η διέγερση των μορίων είναι μονοφωτονική. Έτσι, αποφεύγουμε προβλήματα που θα μπορούσαν να προκύψουν στην ανάλυση των αποτελεσμάτων, αν ο εκπεμπόμενος φθορισμός οφείλεται σε πολυφωτονικές διεγέρσεις. Η ανίχνευση του φθορισμού και η ανάλυση του φάσματος πραγματοποιείται με το σύστημα του οπτικού πολυκαναλικού αναλυτή (OMA).

Η συλλογή του εκπεμπόμενου φθορισμού γίνεται με μια οπτική ίνα από quartz, διαμέτρου 0.6 mm. Τοποθετούμε την ίνα σε διεύθυνση που ορίζει γωνία  $25^\circ$  με τον άξονα της δέσμης του laser και σε απόσταση ενός περίπου εκατοστού από την επιφάνεια του δείγματος. Μια τέτοια τοποθέτηση αποσκοπεί στη μέγιστη δυνατή συλλογή του φθορισμού.

Για τη λήψη των φασμάτων φθορισμού, τα οποία είναι φασματικά βαθμονομημένα, (έχει προηγηθεί βαθμονόμηση με πρότυπο φάσμα εκπομπής μιας λυχνίας Hg), το σύστημα του πολυκαναλικού αναλυτή ενεργοποιεί το λέιζερ 'probe', του οποίου το οπτικό σήμα ανιχνεύεται από τη φωτοδίοδο και παρακολουθείται με τον παλμογράφο. Το σήμα εξόδου της παλμογεννήτριας, το οποίο ενεργοποιεί τον ενισχυτή, επίσης παρακολουθείται με τον ίδιο παλμογράφο. Ο κατάλληλος συγχρονισμός των δύο αυτών σημάτων επιτρέπει την ανίχνευση του φθορισμού. Στις περισσότερες περιπτώσεις καταγράφουμε χρονικά ολοκληρωμένα φάσματα φθορισμού, οπότε ο ανιχνευτής είναι ενεργοποιημένος για χρονικό διάστημα  $\sim 1 \mu\text{s}$  το οποίο περικλείει χρονικά την εκπομπή φθορισμού που διαρκεί συνολικά λιγότερο από 500ns, καθώς οι τυπικοί χρόνοι ζωής φθορισμού των χρωμοφόρων και των φωτοπροϊόντων τους δεν υπερβαίνουν τα 100ns.

## 2.2) 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, (πάχος, ομαλή επιφάνεια, υφή), και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέρος συσκευής προκειμένου να προκαλέσει κίνηση. Η προσθήκη χρωμοφόρων ουσιών στην πολυμερική μήτρα τροποποιεί την οπτική πυκνότητα του υποστρώματος και κατά συνέπεια τον βαθμό σύζευξης της ακτινοβολίας λείζερ με αυτό.

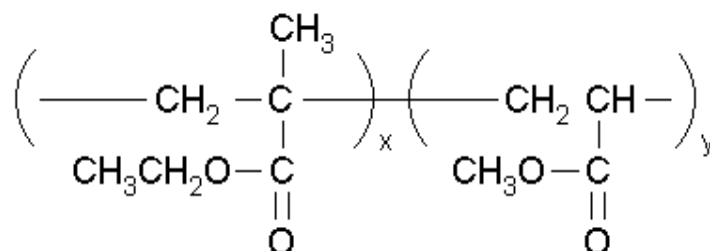
Τα πολυμερή, ή αλλιώς και μακρομόρια έχουν πολύ μεγάλη μάζα και συνθέτονται από μεγάλο αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων. Είναι δηλαδή υλικά που περιέχουν μεγάλο αριθμό δομικών μονάδων που συνδέονται με τον ίδιο τύπο δεσμού. Σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις στις οποίες ένας μεγάλος αριθμός μορίων που ονομάζονται μονομερή συνδέονται κατά σειρά, δημιουργώντας μια αλυσίδα.

Στα άμορφα πολυμερή τα οποία δεν εμφανίζουν σημείο τήξης αποδίδεται ένα σημείο υαλώδους μετάβασης  $T_g$  (glass transition temperature) το οποίο έχει μέγιστη σημασία για τη θερμομηχανική συμπεριφορά τους. Κάτω από τη θερμοκρασία  $T_g$  τα πολυμερή εμφανίζονται ως σκληρά υαλώδη υλικά με διαστατική σταθερότητα. Στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης το μέτρο ελαστικότητας των πολυμερών μειώνεται δραματικά ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον ελαστικό χαρακτήρα του υλικού μέχρι αυτό να ρευστοποιηθεί.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας τα πολυμερή παίζουν παθητικό ρόλο και χρησιμοποιούνται σαν υποστρώματα. Το πολυμερές που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη εργασία είναι το polyethylmethacrylate-co-methylacrylate (PEMMA). Ο μοριακός του τύπος είναι ο  $[-CH_2C(CH_3)(CO_2C_2H_5)-]_x[-CH_2CH(CO_2CH_3)-]_y$  και ο συντακτικός του τύπος δείχνεται στο σχήμα 11.



## PEMMA



Σχήμα 11: Συντακτικός τύπος PEMMA

Για την προετοιμασία των δειγμάτων, αναμειγνύουμε το πολυμερές και την χρωστική σε διαλύτη τολουόλιο (toluene). Η συγκέντρωση της χρωστικής 1',3'-dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-11benzopyran-2,2'-(2H)-indole] (Aldrich) στο πολυμερές (PEMMA) (Aldrich) ήταν 5.0 % κατά βάρος. Εκτός από το PEMMA στις πειραματικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν και άλλες πολυμερικές μήτρες όπως το PS το PMMA και το PEMA. Σε όλες τις μετρήσεις στις διαφορετικές πολυμερικές μήτρες η χρωστική είναι η ίδια. Η πλειοψηφία των πειραμάτων αφορά το πολυμερές PEMMA διότι με αυτό έχουν γίνει τα πειράματα της παρατήρησης της αλλαγής του όγκου.

Μικρή ποσότητα από το διάλυμα απλώνεται με πιπέτα Pasteur πάνω σε πλακίδιο χαλαζία (quartz), το οποίο στη συνέχεια καλύπτεται με ποτήρι ζέσεως για την επίτευξη της αργής εξάτμισης του διαλύτη. Το toluene, σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση, είναι πολύ πτητικό και η γρήγορη εξάτμιση του συνεπάγεται την εμφάνιση 'ανωμαλιών' στη στερεή πια επιφάνεια του δείγματος. Επομένως, με την αργή εξάτμιση, εξασφαλίζεται η καλή οπτική ποιότητα της επιφάνειας. Το πλακίδιο quartz χρησιμεύει ως ένα χημικά αδρανές υπόστρωμα, που παρουσιάζει το επιπρόσθετο πλεονέκτημα της διαπερατότητας στα 308nm. Με την επιλογή διαπερατού υποστρώματος, εξασφαλίζουμε τη μη απορρόφηση της ακτινοβολίας, επομένως αποφεύγουμε τη συσσώρευση θερμότητας στο υπόστρωμα. Τα δείγματα που παρασκευάζονται με την παραπάνω τεχνική, (film coating), έχουν πάχος 5-100μm, ανάλογα με την περιεκτικότητα του διαλύματος σε πολυμερές (από

αραιό διάλυμα προκύπτει λεπτό φιλμ ενώ από πυκνό προκύπτει παχύ φιλμ). Το πάχος των υμενίων σε όλες τις μετρήσεις κυμαίνεται από 6-10  $\mu\text{m}$ . Η μέτρηση του πάχους των υμενίων γίνεται με προφιλόμετρο.

Κεφάλαιο 3 Υπολογισμός Του Οπτικού Βάθους Διείσδυσης OPD (Optical penetration depth)3.1) Νόμος Beer – Lambert

Για τον υπολογισμό του οπτικού βάθους διείσδυσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στο δείγμα χρησιμοποιούμε τον νόμο Beer – Lambert. Ο νόμος αυτός είναι μια γραμμική σχέση ανάμεσα στην απορρόφηση της ακτινοβολίας και στη συγκέντρωση του μέσου το οποίο απορροφά.

Για τον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης  $\alpha$ , των δειγμάτων μας χρησιμοποιούμε τις σχέσεις :

$$A = \log \frac{I_{tot}}{I_{tr}} = -\log \frac{I_{tr}}{I_{tot}} = -\log \frac{I_{tot} \cdot e^{-\alpha d}}{I_{tot}} = -\log e^{-\alpha d} = 2.303 \cdot \alpha \cdot d$$

υπολογίσαμε την απορρόφηση ενός δείγματος 5%(SP)-95%PEMMA με φασματοφωτόμετρο με πάχος  $d=1,125\mu\text{m}$ . Βρέθηκε ότι για τον πρώτο παλμό laser με fluence  $24 \text{ mJ/cm}^2$  είναι  $A_{308}=0,49$  a.u. Επομένως από την παραπάνω σχέση λύνοντας ως προς  $\alpha$  έχουμε:

$$a_{SP-PEMMA} = \frac{A}{2.303 \cdot d} = \frac{0.49}{2.59} \mu\text{m}^{-1} = 0.19 \mu\text{m}^{-1}$$

Επομένως το οπτικό βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας (OPD) με  $\lambda=308\text{nm}$  σε δείγματα 5%(SP)-95%PEMMA είναι:

$$a_{SP-PEMMA} = \frac{1}{OPD} \Rightarrow OPD = \frac{1}{a_{SP-PEMMA}} = 5.2 \mu\text{m}$$

Παρόμοιοι υπολογισμοί έχουν γίνει για δείγμα μόνο από PEMMA. Αυτό που παρατηρήσαμε ήταν ότι η απορρόφηση ήταν της τάξεως του  $10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ .

Που σημαίνει ότι στην περιοχή που απορροφάει το φωτοχρωμικό μόριο, το πολυμερές μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει αμελητέα απορρόφηση.

Με τις ίδιες συνθήκες και ίδιο δείγμα για τον πρώτο παλμό UV laser ακολουθώντας την ίδια διαδικασία υπολογίζουμε την απορρόφηση για μήκος κύματος ακτινοβολίας  $\lambda=532\text{nm}$ ,  $A_{532}=0.14$ :

$$OPD = \frac{1}{a_{SP-PEMMA}} = 17 \mu\text{m}$$

Το γεγονός ότι το δείγμα παρουσιάζει διαφορετική απορρόφηση για τα δύο μήκη κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μας αναγκάζει να προσαρμόζουμε κάθε φορά τις κατάλληλες παραμέτρους των laser (αριθμός παλμών και πυκνότητα ενέργειας) στις αντίστοιχες απορροφήσεις των δειγμάτων ώστε να πετυχαίνουμε ίδια ολική απορρόφηση ενέργειας και στα δύο μήκη κύματος. Σε περαιτέρω μετρήσεις που έχουν γίνει η απορρόφηση του δείγματος αλλάζει από παλμό σε παλμό για τα δύο μήκη κύματος ακτινοβολίας. Η προσαρμογή επομένως των συνθηκών ώστε να έχουμε παρόμοια απορρόφηση ενέργειας και στα δύο μήκη κύματος γίνεται αρκετά περίπλοκη.

### 3.1.1) Υπολογισμός φωτονίων σε ένα παλμό UV laser 308nm

Όπως υπολογίστηκε πιο πάνω το οπτικό βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας για δείγματα που περιέχουν 5% του φωτοχρωμικού μορίου σε 95% πολυμερούς PEMMA είναι 5.2 $\mu\text{m}$ . Για να υπολογίσουμε αν ο αριθμός των φωτονίων που προσπίπτει στα δείγματα είναι ικανός να μετατρέψει όλα τα μόρια του σπειροπυρανίου στην ισομερή τους μορφή, τη μεροκυανίνη από τον πρώτο παλμό θα πρέπει ο αριθμός φωτονίων που εισέρχονται στο δείγμα να είναι τουλάχιστον σε τάξη μεγέθους ίσος με τον αριθμό των φωτοχρωμικών μορίων που εμπεριέχονται στο δείγμα

Τότε μπορούμε να θεωρήσουμε και ότι το δείγμα μας είναι οπτικά λεπτό, ώστε οι μετρήσεις της έντασης της εκπομπής φθορισμού να είναι ακριβώς ανάλογες των ισομερών της Μεροκυανίνης που δημιουργούνται στο δείγμα.

Η ενέργεια των φωτονίων με μήκος κύματος ακτινοβολίας 308 nm δίνεται από τον τύπο:

$$E_{308nm} = \frac{h \cdot c}{\lambda} (eV \cdot nm \cdot nm^{-1}) = \frac{1240}{308} eV = 4 eV \quad (1)$$

Αν υποθέσουμε ότι η ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας (fluence) του laser είναι  $50 \text{ mJ cm}^{-2}$ , όπου η ενέργεια του laser είναι 50 mJ και η διάμετρος της δέσμης (spot size) είναι  $1 \text{ cm}^2$ , ο αριθμός των φωτονίων της ακτινοβολίας με μήκος κύματος 308 nm που προσπίπτουν στο δείγμα σε ένα παλμό είναι:

$$No_{of} Photons_{\text{προσπίπτουν}} = \frac{E_{laser, total}}{E_{\text{photon}, 308nm}} \left( \frac{mJ}{eV} \right) = \frac{50 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}} \left( \frac{Cb \cdot V}{Cb \cdot V} \right) = 7.81 \cdot 10^{16} \quad (2)$$

### 3.1.2) Υπολογισμός του αριθμού των μορίων ανά μονάδα όγκου

Έστω ότι το δείγμα μας αποτελείται από 5% Σπειροπυράνιο και 95% PEMMA. Αν έχουμε 100 g πολυμερούς και φωτοχρωμικού μορίου μαζί, ο αριθμός των εμπλουτισμένων μορίων στο πολυμερές υπολογίζεται ως εξής:

$$No_{of} Molecules = No_{of} moles \cdot N_A = \frac{m_{(5)}}{MW_{(5)}} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \quad (3)$$

$$= \frac{5 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}}{322} = 93.5 \cdot 10^{20}$$

Υποθέτοντας ότι η συνολική πυκνότητα του δείγματος  $\rho_{tot}$  είναι περίπου ίση με την πυκνότητα του πολυμερούς  $\rho_{PEMMA}$  ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου είναι:

$$\frac{No_{of} Molecules}{Volume} = \frac{93.5 \cdot 10^{20}}{\frac{m_{tot}}{\rho_{tot}}} = \frac{93.5 \cdot 10^{20} \cdot 1.06}{100} = 9.9 \cdot 10^{19} \frac{molecules}{cm^3} \quad (4)$$

Ο αριθμός των μορίων που εμπεριέχονται στο δείγμα έχει υπολογιστεί για όγκο  $1\text{cm}^3$ , επομένως, για να υπολογίσουμε τον αριθμό των μορίων που περιέχονται σε όγκο που αντιστοιχεί στο οπτικό βάθος διείσδυσης, κάνουμε τον υπολογισμό:

$$No_{of}Molecules = 9.9 \cdot 10^{19} \times 5,2 \cdot 10^{-4} = \left(\frac{molecules}{cm^3} \cdot cm^3\right) = 5,1 \cdot 10^{16} molecules$$

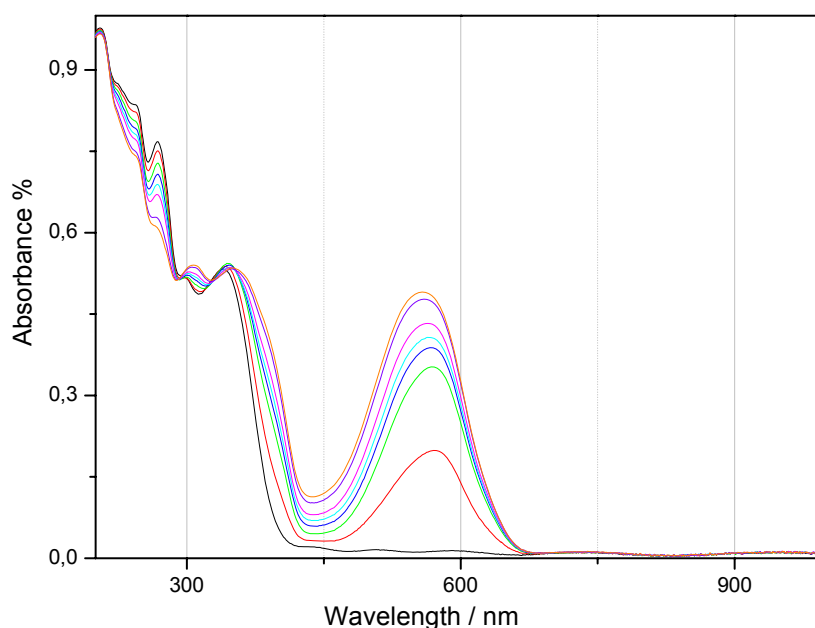
Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι στον όγκο μέσα στον οποίο απορροφάται η προσπίπτουσα ακτινοβολία στις δεδομένες συνθήκες (μήκος κύματος ακτινοβολία, fluence) υπάρχουν λιγότερα μόρια από τον αριθμό των φωτονίων που προσπίπτουν στο δείγμα. Επομένως για δεδομένο πάχος του δείγματος μπορούμε να θεωρούμε ότι από τον πρώτο παλμό όλα τα μόρια που περιέχονται σε αυτό μετατρέπονται από την μια μορφή στην άλλη. Θεωρούμε επομένως σε αυτή την περίπτωση ότι το δείγμα είναι οπτικά λεπτό(optically thin) και ότι οι μετρήσεις της έντασης της εκπομπής φθορισμού είναι ορθές

Όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπέσει στο δείγμα, η απορρόφηση της ενέργειας φθίνει εκθετικά μέχρι το οπτικό βάθος διείσδυσης στο  $1/e$  της αρχικής της τιμής. Το μεγαλύτερο ποσοστό της ενέργειας απορροφάται μέχρι το οπτικό βάθος διείσδυσης. Επομένως, θεωρούμε οπτικά λεπτό το δείγμα όταν το πάχος του είναι περίπου ίδιο με το οπτικό βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας.

**Κεφάλαιο 4 Πειραματικά Αποτελέσματα**4.1) Μετρήσεις απορρόφησης

Με την βοήθεια ενός φασματοφωτομέτρου σε οπτικά λεπτό δείγμα πάχους  $d=1.1\mu\text{m}$  πραγματοποιήσαμε μετρήσεις απορρόφησης σε διαφορετικούς παλμούς laser UV (308nm) ακτινοβολίας. Η συγκέντρωση του δείγματος ήταν 5% σε μόρια Σπειροπυρανίου και 95% σε πολυμερές PEMMA, που είναι και η συγκέντρωση που έγιναν τα περισσότερα πειράματα μας. Βαθμονομήσαμε το φασματοφωτόμετρο ώστε το εύρος των μηκών κύματος στα οποία γίνεται η μέτρηση να είναι από 200nm έως 1000nm. Η ροή ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας (fluence) στο δείγμα από την ακτινοβολία ήταν  $24\text{mJ cm}^{-2}$  και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για 1 παλμό έως και για 10 παλμούς laser UV.

Αρχικά το δείγμα χωρίς να έχει επηρεαστεί από την ακτινοβολία παρουσιάζει έντονη απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους μέχρι και τα 350 nm. Με ακτινοβολήσι του δείγματος μας με ένα παλμό UV παρατηρούμε την εμφάνιση μιας νέας και έντονης μπάντας απορρόφησης στην περιοχή του ορατού (500-600) nm, ενώ η απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους παραμένει αλλά μειώνεται ελάχιστα. Με δύο παλμούς UV ακτινοβολίας η περιοχή απορρόφησης στο ορατό αυξάνεται αρκετά και η απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους μειώνεται λίγο ακόμα. Όμοια για περισσότερους παλμούς UV η απορρόφηση στην περιοχή του ορατού συνεχώς αυξάνεται και η απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους μειώνεται κάθε φορά ελάχιστα χωρίς όμως να παρουσιάζει αισθητή μείωση. Οι μετρήσεις απορρόφησης φαίνονται στην γραφική παράσταση 12.



**Σχήμα12:** Απορρόφηση δείγματος 5%(SP) σε PEMMA με αυξανόμενους παλμούς UV

Το δείγμα μας είναι οπτικά λεπτό και θεωρητικά περιμέναμε από τον πρώτο παλμό UV όλα τα κλειστά μόρια του Σπειροπυρανίου να επηρεαστούν και να μετατραπούν στην ανοιχτή μορφή της Μεροκυανίνης που απορροφά στο ορατό. Βλέπουμε όμως ότι μετά από δύο παλμούς UV η απορρόφηση στην περιοχή του ορατού αυξάνεται. Αυτό σημαίνει ότι ο δεύτερος παλμός laser που προσπίπτει στο δείγμα βρίσκει αρκετά μόρια την κλειστή μορφή. Με περισσότερους UV παλμούς παρατηρούμε ότι η απορρόφηση στην περιοχή του ορατού μεγαλώνει σταδιακά αλλά η αύξηση κάθε φορά είναι μικρότερη.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην θεωρία με UV ακτινοβολία, η κβαντική απόδοση της μετατροπής του μορίου του Σπειροπυρανίου στην ανοιχτή του μορφή την Μεροκυανίνη σε διαλύματα είναι σε απόλυτη τιμή περίπου 0.7. Σε στερέα που είναι περίπτωση μας η απόδοση αυτή μειώνεται. Επομένως, παρόλο που το δείγμα είναι οπτικά λεπτό ο πρώτος παλμός δεν ανοίγει όλα τα μόρια και άρα ο δεύτερος παλμός βρίσκει αρκετά μόρια στην κλειστή μορφή. Συνεπώς, εξηγείται με αυτόν τον



τρόπο γιατί η απορρόφηση στην περιοχή του ορατού συνεχώς αυξάνεται μέχρι τον 10 UV παλμό.

#### 4.2) Εκπομπή φθορισμού από πολυμερικά υμένα εμπλουτισμένα με το φωτοχρωμικό μόριο του Σπειροπυρανίου

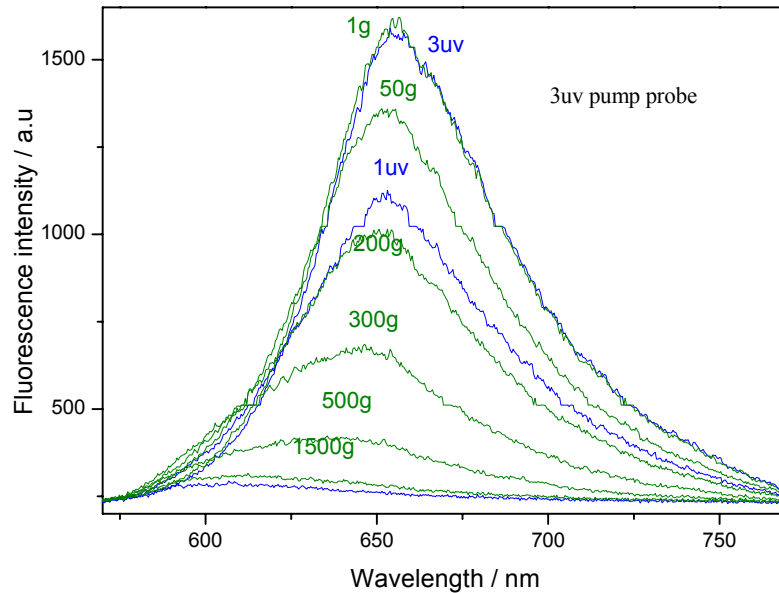
##### 4.2.1 Δημιουργία φωτοπροϊόντων μετά το τέλος κάθε παλμού σε UV-green κύκλους ακτινοβολήσης

Σύμφωνα με την τεχνική LIF και την πειραματική διάταξη που περιγράψαμε πιο πάνω, καταγράφουμε φάσματα φθορισμού από τα δείγματα μας. Τα laser που προκαλούν τις μετατροπές μεταξύ των διαφορετικών ισομερών μορφών είναι ένα XeCl excimer laser 308 nm και ένα dye laser 540 nm. Η δέσμη του UV laser και του green laser εστιάζονται ασθενώς στην ίδια περιοχή του δείγματος.

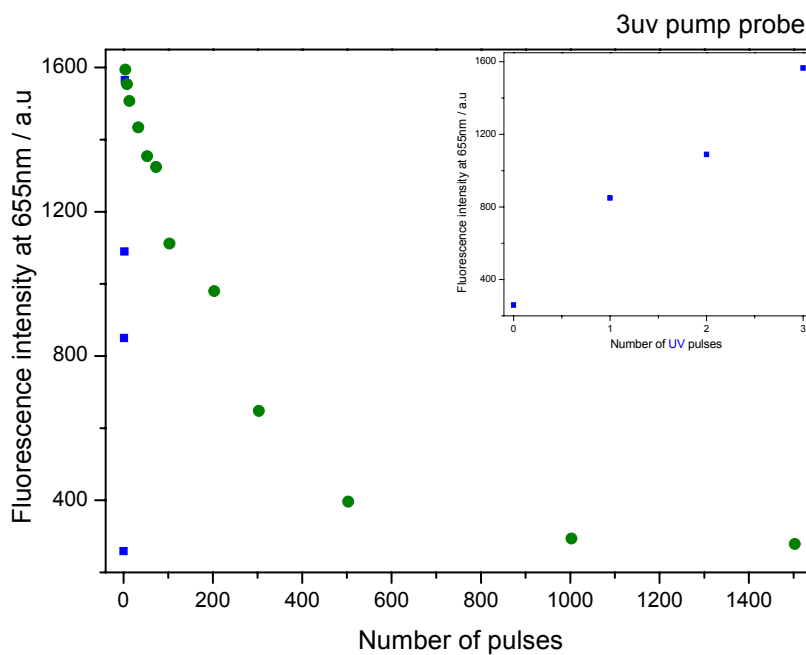
Στην αρχή διεγείρουμε τα δείγματά μας και δημιουργούμε φωτοπροϊόντα με UV παλμούς υψηλής ροής ενέργειας (high fluence) και στην συνέχεια με διαδοχικούς green παλμούς (*pump pulses*). Μετά από κάθε UV και green pump παλμό, μετά από μερικά δευτερόλεπτα ακτινοβολούμε με έναν UV χαμηλής ροής ενέργειας ( $\geq 4 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) *probe* παλμό. Εξασφαλίζουμε με αυτόν τον τρόπο ότι η δημιουργία των προϊόντων από τον *probe* παλμό είναι αμελητέα. Επομένως το φάσμα εκπομπής που προκαλείται από τον *probe* παλμό το οποίο και καταγράφουμε, προέρχεται αποκλειστικά από τα φωτοπροϊόντα που δημιουργεί ο προηγούμενος κάθε φορά pump παλμός. Το δείγμα ακτινοβολείτε με τον *probe* παλμό μερικά δευτερόλεπτα μετά το τέλος του pump παλμού, ο οποίος και προκαλεί τις φωτομηχανικές μετατροπές. Διασφαλίζεται έτσι ότι όλα τα πιθανά μετασταθή ισομερή καταλήγουν στα αντίστοιχες σταθερές μορφές τους.

Παρουσιάζονται εδώ τα φάσματα εκπομπής των σταθερών ισομερών μορφών της Μεροκυανίνης μετά από ακτινοβολήση με 3,10, και 50 αρχικών UV παλμών (308 nm) έντασης  $\sim 35 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Στην συνέχεια ακολουθεί ακτινοβολήση με green pulses

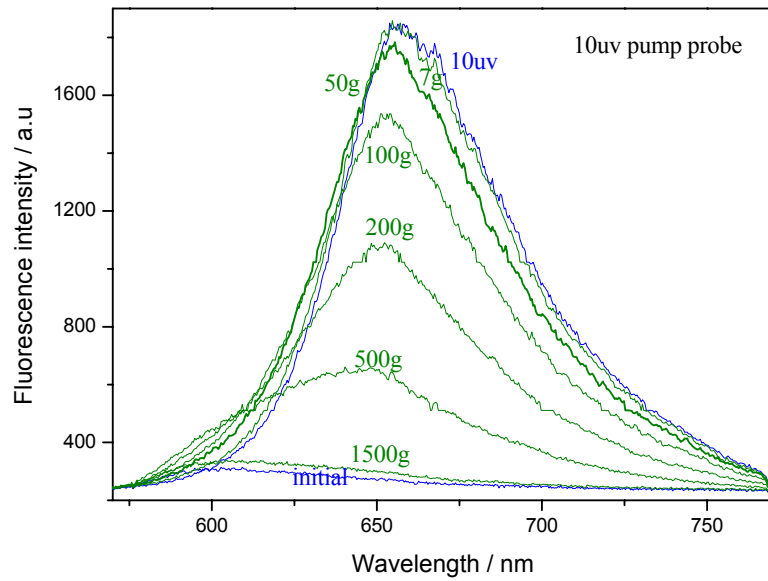
(540 nm) fluence  $\sim 75 \text{ mJ cm}^{-2}$  Τα υμένια περιέχουν 5.0% κατά βάρους της χρωστικής 6-NO<sub>2</sub>-BIPS σε PEMMA. Το πάχος των υμενίων είναι 7.0  $\mu\text{m}$  και επομένως είναι οπτικά λεπτό.



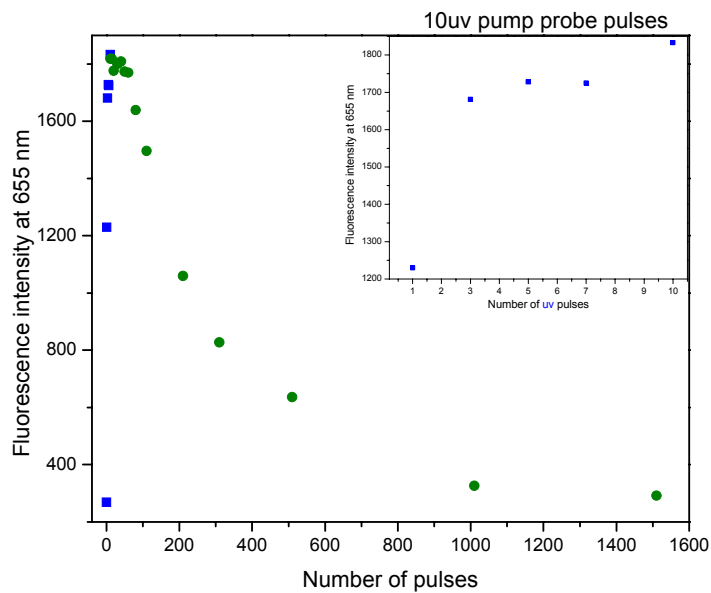
**Σχήμα13:** Φάσματα φθορισμού των σταθερών ισομερών της Μεροκυανίνης ύστερα από διέγερση με 3UV παλμούς



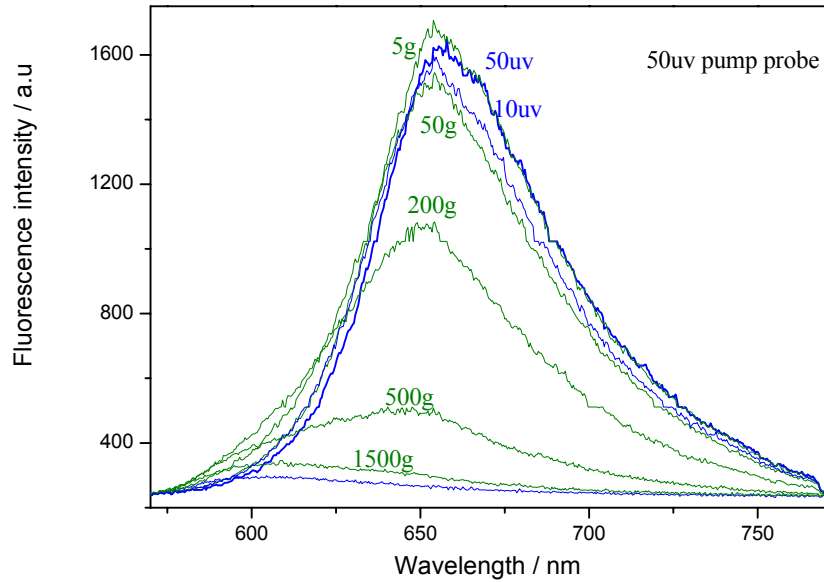
**Σχήμα14:** Ένταση του φθορισμού σε ένα μήκος κύματος για κάθε παλμό



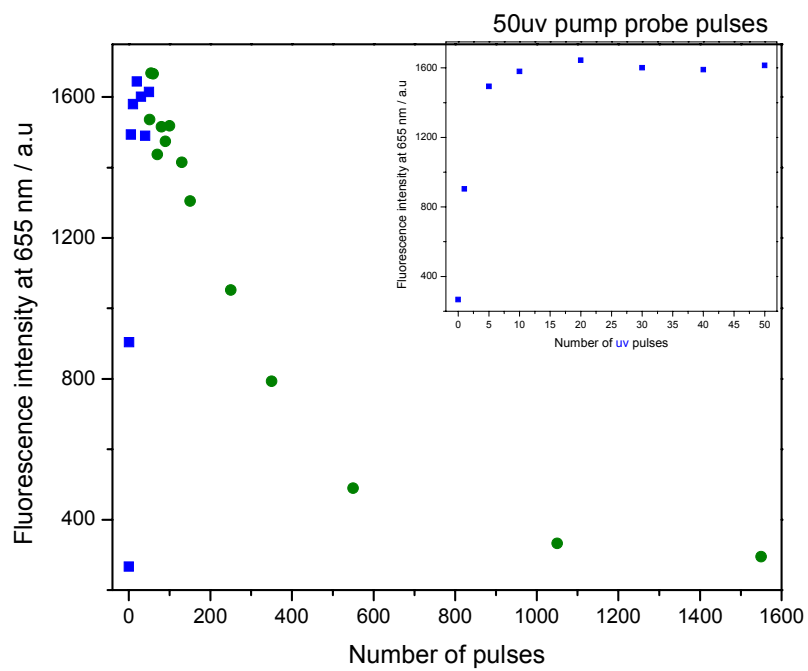
Σχήμα15: Φάσματα φθορισμού των σταθερών ισομερών της Μερκουανίνης ύστερα από διέγερση με 10UV παλμούς



Σχήμα16: Ένταση του φθορισμού σε ένα μήκος κύματος για κάθε παλμό



Σχήμα17: Φάσματα φθορισμού των σταθερών ισομερών της Μεροκυανίνης ύστερα από διέγερση με 50UV παλμούς



Σχήμα18: Ένταση του φθορισμού σε ένα μήκος κύματος για κάθε παλμό

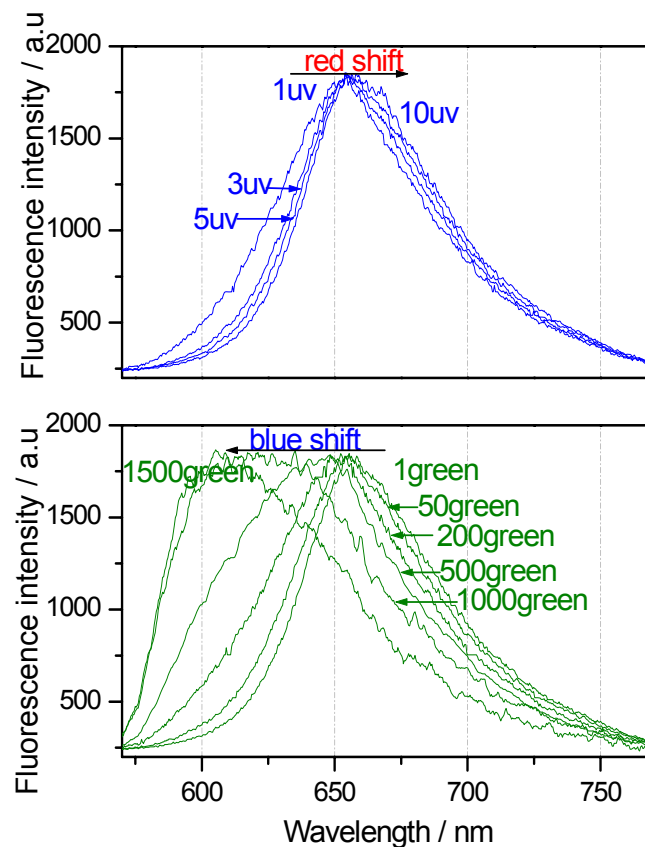
Επειδή τα μόρια που βρίσκονται εμπλουτισμένα στην πολυμερική μήτρα είναι τα μόρια του Σπειροπυρανίου τα οποία και δεν φθορίζουν, παρατηρούμε ότι με τον πρώτο χαμηλής έντασης UV παλμό δεν συλλέγουμε φθορισμό. Με ακτινοβολήση των δειγμάτων με περισσότερους UV παλμούς laser τα μόρια του Σπειροπυρανίου μετατρέπονται στα αντίστοιχα ισομερή τους μόρια της Μεροκυανίνης. Τα μόρια της Μεροκυανίνης που σχηματίζονται επιδεικνύουν ένα χαρακτηριστικό φάσμα φθορισμού. Για τον λόγο αυτό όσο αυξάνονται οι UV παλμοί αυξάνεται και η ένταση της εκπομπής φθορισμού.

Στη συνέχεια με ακτινοβολήση με green παλμούς laser οι οποίοι έπονται των UV παλμών, τα ήδη σχηματιζόμενα μόρια της Μεροκυανίνης μετατρέπονται σε άλλες στερεοϊσομερείς μορφές του μορίου και επομένως παρουσιάζουν διαφορετικό φάσμα φθορισμού. Αυτή η μετατροπή από την μια στερεοϊσομερή μορφή της Μεροκυανίνης στην άλλη γίνεται αντιληπτή από την αλλαγή στο φάσμα φθορισμού καθώς και στο γεγονός ότι τα μέγιστα της έντασης φθορισμού μετακινούνται προς μικρότερα μήκη κύματος από τους πρώτους green παλμούς laser.

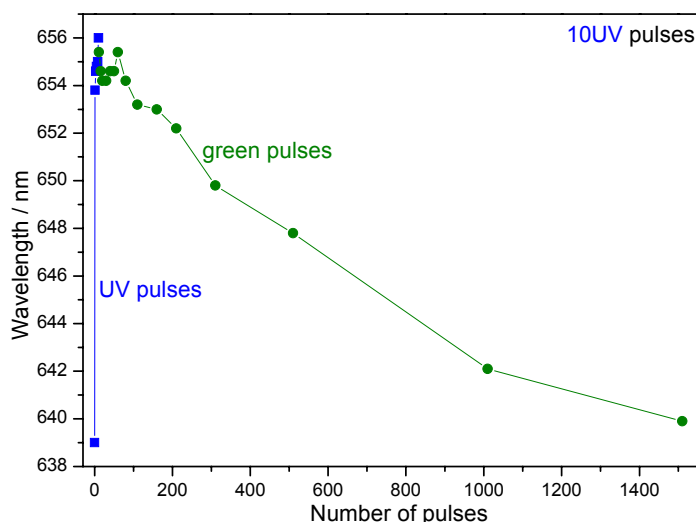
Με συνεχή ακτινοβολήση του δείγματος με περισσότερους green παλμούς laser, εκτός του ότι τα μέγιστα της έντασης φθορισμού των φασμάτων μετακινούνται ακόμη περισσότερο προς μικρότερα μήκη κύματος η ένταση τους μειώνεται αισθητά. Η μείωση αυτή είναι ενδεικτική της επιστροφής των ανοιχτών μορίων της Μεροκυανίνης στη κλειστή μορφή του μορίου του Σπειροπυρανίου δεδομένου ότι δεν φθορίζει. Μετά από 1500 παλμούς green laser το φάσμα φθορισμού έχει επιστρέψει πλήρως στην αρχική του μορφή και επομένως μπορούμε να συμπεράνουμε ότι όλα τα μόρια τα οποία βρίσκονται μέσα στην πολυμερική μήτρα έχουν μετατραπεί στην αρχική κλειστή μορφή του Σπειροπυρανίου.

Παρατηρούμε ότι με διαδοχικούς UV παλμούς δημιουργούνται φωτοπροϊόντα που εκπέμπουν σε κάθε παλμό προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, διότι τα μέγιστα της έντασης φθορισμού μετακινούνται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Μόλις ακτινοβολήσουμε με παλμούς στο ορατό από τον πρώτο κίτρινος παλμό τα μέγιστα των φασμάτων εκπομπής που καταγράφουμε μετακινούνται προς μικρότερα μήκη κύματος. Αυτό γίνεται πιο εύκολα αντιληπτό με τις εξής αναλύσεις: Στην πρώτη ανάλυση στην μέτρηση με τους αρχικούς 10 UV παλμούς κανονικοποιούμε τις εντάσεις των φασμάτων που συλλέγουμε μετά από κάθε UV παλμό στην ένταση

φθορισμού του φάσματος που συλλέγουμε μετά από τον πρώτο UV παλμό. Όμοια κανονικοποιούμε τις εντάσεις των φασμάτων που συλλέγουμε μετά από κάθε green παλμό στην ένταση φθορισμού του φάσματος που συλλέγουμε μετά από τον πρώτο green παλμό. Στην γραφική 19 φαίνεται η μετατόπιση προς μεγαλύτερα και μικρότερα μήκη κύματος των φασμάτων που συλλέγουμε αντίστοιχα με ακτινοβολία μετά από κάθε UV και green παλμό laser. Στην δεύτερη ανάλυση καταγράφουμε το μήκος κύματος στο οποίο παρουσιάζεται η μέγιστη ένταση κάθε φάσματος που συλλέγουμε αντίστοιχα με ακτινοβολία μετά από κάθε UV και green παλμό laser. Στην γραφική 19, όπου έχουμε καταγράψει τα μήκη κύματος συναρτήσει του αριθμού των παλμών δείχνουν την αντιστρεψιμότητα του δείγματος με ακτινοβολία διαδοχικά με UV και green παλμούς.



**Σχήμα19:** Μετατόπιση προς μεγαλύτερα και μικρότερα μήκη κύματος των φασμάτων που συλλέγουμε αντίστοιχα με ακτινοβολία μετά από κάθε UV και green παλμό laser



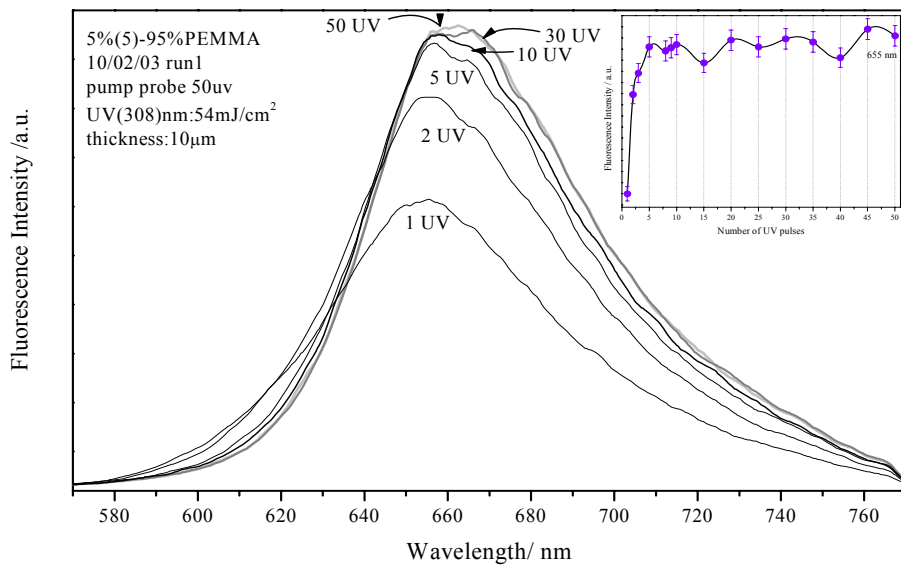
**Σχήμα20:** Μήκη κύματος της μέγιστης έντασης φθορισμού των φασμάτων που συλλέγουμε αντίστοιχα με ακτινοβολήση μετά από κάθε UV και green παλμό laser

Μετά από ακτινοβολήση του δείγματος με 1,3,5 UV παλμούς, οι green παλμοί που χρειάζονται για να αρχίσει να μειώνεται η ένταση φθορισμού των φασμάτων (επιστροφή του δείγματος) είναι αντίστοιχα περίπου 5, 25 και 40 green παλμοί. Μετά από 10,25,50 UV παλμούς, χρειάζονται και στις τρεις περιπτώσεις περίπου 50 green παλμοί για να αρχίσει η επιστροφή του δείγματος.

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει στην θεωρία αλλά είδαμε και στα πειράματα απορρόφησης η απόδοση του φωτοχρωμισμού (SP→MC) δεν είναι μονάδα. Επομένως οι αρχικοί παλμοί UV ( $\leq 5$  παλμοί) δεν μετατρέπουν όλα τα μόρια του Σπειροπυρανίου σε Μεροκυανίνες, αλλά και οι επόμενοι UV παλμοί συνεισφέρουν στην διαδικασία του φωτοχρωμισμού. Η συνεισφορά των διαδοχικών UV παλμών γίνεται αντιληπτή από την αλλαγή στο φάσμα φθορισμού καθώς και στο γεγονός ότι τα μέγιστα της έντασης φθορισμού μετακινούνται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος .

Αφού τα μόρια του Σπειροπυρανίου δεν φθορίζουν, η αύξηση της έντασης του φθορισμού υποδεικνύει την μετατροπή των μορίων στις ισομερείς μορφές της Μεροκυανίνης. Επομένως στις πιο πάνω γραφικές βλέπουμε τις σταθερές trans μορφές του μορίου, καταγράφουμε δηλαδή το φάσμα των μονομερών της MC. Η

ολοκλήρωση της διαδικασίας του φωτοχρωτισμού επιδεικνύεται με **τον κορεσμό της έντασης του φθορισμού** μετά από 10 UV παλμούς. Μόλις φτάσουμε στο πλατό, οι επόμενοι UV παλμοί (25, 50 παλμοί) μετατρέπουν τα μόρια της Μεροκυανίνης μεταξύ των στερεοϊσομερών μορφών αυτής, αφού όπως έχουμε δει στις μετρήσεις απορρόφησης τα μόρια της Μεροκυανίνης απορροφούν και στο υπεριώδες, που αποδεικνύεται από τα διαφορετικά φάσματα που συλλέγουμε, όπως φαίνεται στην γραφική 21 με ακτινοβολία με 50 UV παλμούς laser.



**Σχήμα21:** Το πλατό στην ένταση του φθορισμού μετά από τους 10 UV παλμούς αποδεικνύει την ολοκλήρωση της διαδικασίας του φωτοχρωτισμού.

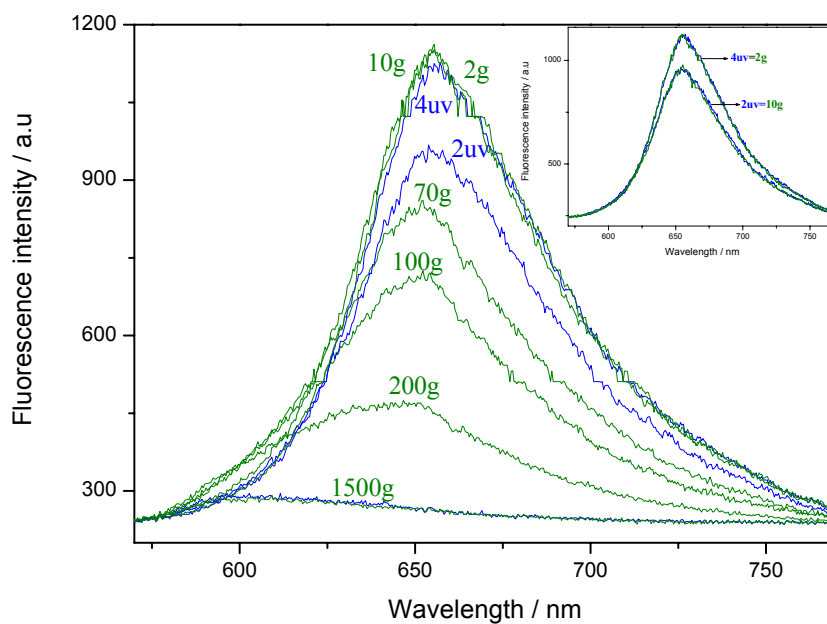
Στη συνέχεια, η ενέργεια των 2.3 eV που δίνεται στα ισομερή της Μεροκυανίνης με ακτινοβολία στα 532 nm είναι αρκετή για να υπερβεί το φράγμα δυναμικού για την επιστροφή τους στην αρχική μορφή του Σπειροπυρανίου, αλλά και την μετατροπή τους στις άλλες στερεοϊσομερείς μορφές, όπως δείχνεται και στα φάσματα. Τα ίδια πειράματα έχουν διεξαχθεί με probe green παλμό πριν από κάθε pump UV και green παλμό laser. Παρόλο που η απορρόφηση του δείγματος στο ορατό αλλάζει σημαντικά, τα αποτελέσματα της εκπομπής φθορισμού είναι παρόμοια.



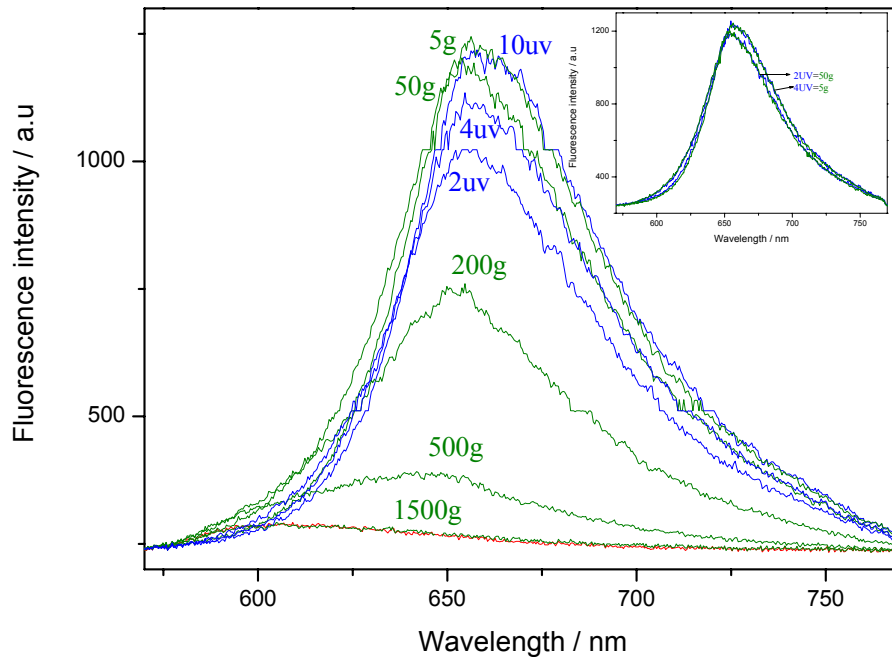
#### 4.2.2) Οι σταθερές μορφές μέσω των οποίων συμβαίνει η διέγερση και η επιστροφή του δείγματος

Με σταθερή ροή ενέργειας (fluence) UV  $50 \text{ mJ cm}^{-2}$  και green  $100 \text{ mJ cm}^{-2}$  καταγράφουμε τα φάσματα εκπομπής των σταθερών φωτοπροϊόντων από δείγμα 5% (SP) σε PEMMA, ακτινοβολώντας με 5 και 10 αρχικούς UV παλμούς σε δύο διαφορετικές μετρήσεις. Το πάχος του υμενίου είναι  $6,5 \mu\text{m}$  το οποίο και θεωρούμε οπτικά λεπτό.

Παρατηρούμε ότι στον πρώτο κύκλο UV - green που η διέγερση του δείγματος έγινε με 5 UV αρχικούς παλμούς ότι το φάσμα που καταγράψαμε μετά από 2 UV παλμούς ταυτίζεται με αυτό που καταγράψαμε μετά από 10green παλμούς. Επίσης το φάσμα που πήραμε μετά από 4 UV παλμούς είναι ίδιο με αυτό που μετά από 2 green παλμούς Όμοια στην δεύτερη μέτρηση όπου η ακτινοβολήση έγινε με 10 UV αρχικούς παλμούς, το φάσμα μετά από 2 UV παλμούς ταυτίζεται με αυτό που καταγράψαμε μετά από 50green παλμούς και το φάσμα μετά από 4 UV παλμούς είναι ίδιο με αυτό που μετά από 5 green παλμούς laser.



**Σχήμα22:** UV- green κύκλος ακτινοβολήσης με 5UV αρχικούς παλμούς

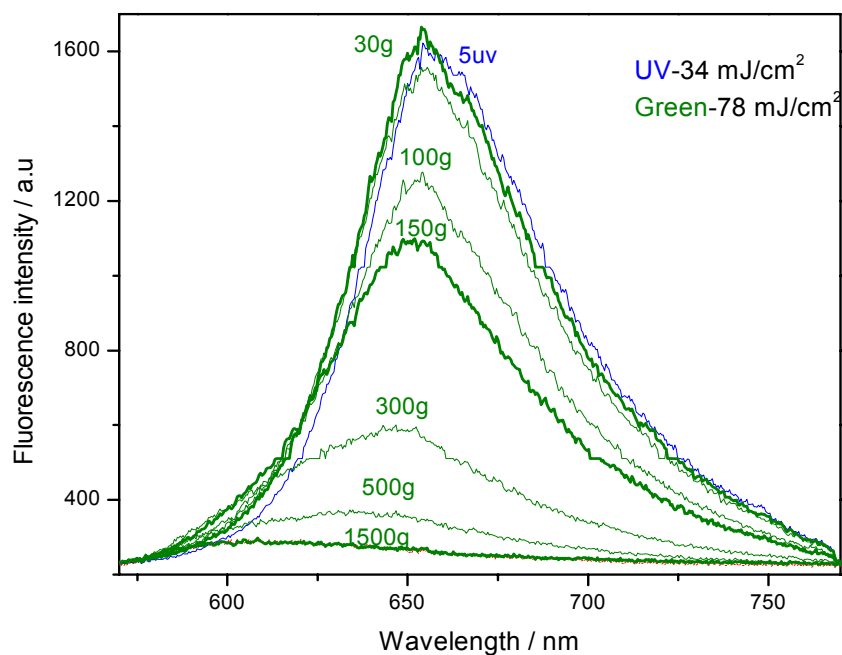


**Σχήμα23:** UV- green κύκλος ακτινοβολήσης με 10 UV αρχικούς παλμούς

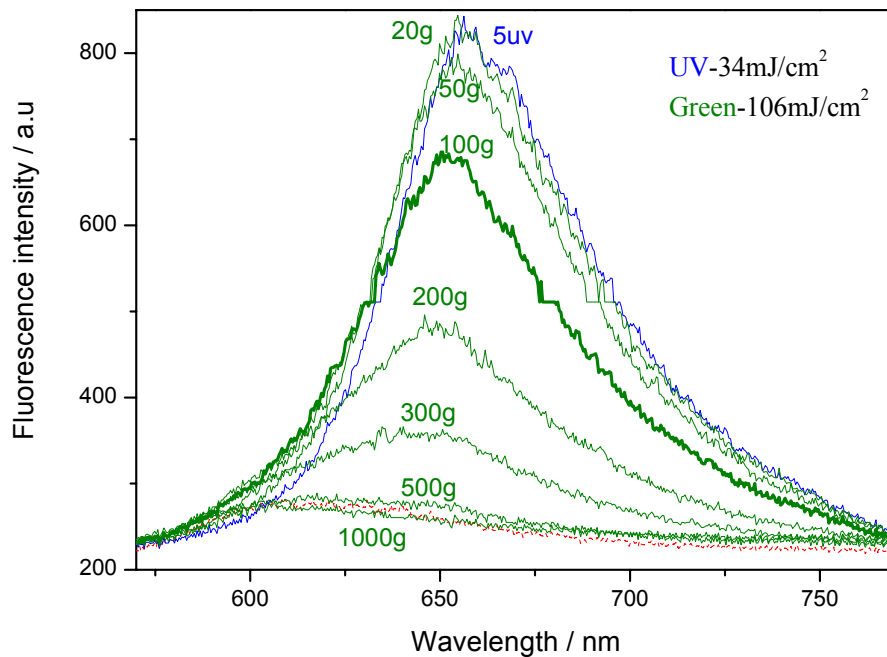
Παρατηρούμε ότι το σύστημά μας πηγαίνοντας σε μια κατάσταση με καθορισμένο αριθμό UV παλμών, (συγκεκριμένη κατανομή ισομερών μορφών της Μεροκυανίνης) μέσα σε έναν κύκλο UV-green παλμών στην επιστροφή του δείγματος μετά από ορισμένο αριθμό green παλμών το σύστημα βρίσκεται στην ίδια κατάσταση. Αυτό γίνεται φανερό επειδή σε έναν κύκλο UV-green παλμών τα φάσματα που συλλέγουμε με UV παλμούς όταν διεγείρουμε το σύστημα, είναι όμοια με αυτά που συλλέγουμε με green παλμούς όταν επιστρέφουμε το σύστημα στην αρχική του κατάσταση. Επομένως βλέπουμε ότι το σύστημα πηγαίνει και επιστρέφει από τα ίδια 'μονοπάτια' των ισομερικών μορφών της Μεροκυανίνης. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν για περισσότερους αρχικούς UV παλμούς laser καθώς επίσης και με διαφορετικά fluences για τους UV και τους green παλμούς.

#### 4.2.3) Εξάρτηση από την πυκνότητα ενέργειας του green των σταθερών φωτοπροϊόντων της Μεροκυανίνης

Καταγράφουμε τα φάσματα εκπομπής των σταθερών φωτοπροϊόντων από δείγμα 5% (SP) σε PEMMA, ακτινοβολώντας με 5 αρχικούς UV παλμούς σε δύο διαφορετικές μετρήσεις. Το πάχος του υμενίου είναι 6,5μm. Η ροή ενέργειας (fluence) του UV παραμένει σταθερή και ίση με  $34 \text{ mJ cm}^{-2}$  ενώ ο παράγοντας που αλλάζει είναι το fluence του green. Στην πρώτη περίπτωση είναι  $78 \text{ mJ cm}^{-2}$  και στην άλλη  $106 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Οι μετρήσεις δείχνονται στο πιο κάτω σχήματα



**Σχήμα24:** Σταθερά φωτοπροϊόντα που δημιουργούνται με ακτινοβόληση με fluence UV- $34 \text{ mJ cm}^{-2}$  και Green- $78 \text{ mJ cm}^{-2}$



**Σχήμα25:** Σταθερά φωτοπροϊόντα που δημιουργούνται με ακτινοβόληση με fluence UV-34 mJ cm<sup>-2</sup> και Green-106 mJ cm<sup>-2</sup>

Παρατηρούμε ότι το φάσμα που έχουμε συλλέξει μετά από 150 green παλμούς με fluence 78 mJ cm<sup>-2</sup> είναι ίδιο με το φάσμα μετά από 100 green παλμούς με fluence 106 mJ cm<sup>-2</sup>. Επομένως έχουμε δημιουργήσει τα ίδια σταθερά φωτοπροϊόντα στις δύο αυτές περιπτώσεις. Αυτό συμβαίνει για όλα τα φάσματα που έχουμε καταγράψει μετά από κάθε green παλμό και για τα δυο fluences με λόγο  $\sim 3/2$  μέχρι το τέλος και των δύο μετρήσεων. Συνεπώς η διαδικασία με την οποία το μόριο εναλλάσσει μορφή μεταξύ των ισομερικών μορφών της Μεροκυανίνης ή μετατρέπεται στην κλειστή μορφή με απορρόφηση στο ορατό είναι μια διαδικασία μονοφωτονική.

Ο λόγος των fluence των green παλμών στις δύο μετρήσεις είναι περίπου  $\sim 2/3$ . Με τους αρχικούς 5 UV παλμούς, δημιουργούμε μια συγκεκριμένη κατανομή σταθερών ισομερών μορφών της Μεροκυανίνης. Στην συνέχεια με ακτινοβόληση με green παλμούς, προκειμένου το σύστημα να βρεθεί ξανά σε ίδια κατάσταση απαιτείται ο λόγος των green παλμών να είναι αντίστοιχα  $\sim 3/2$ , δηλαδή απαιτείται όμοιος αριθμός green φωτονίων. Παρόμοιες μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί με

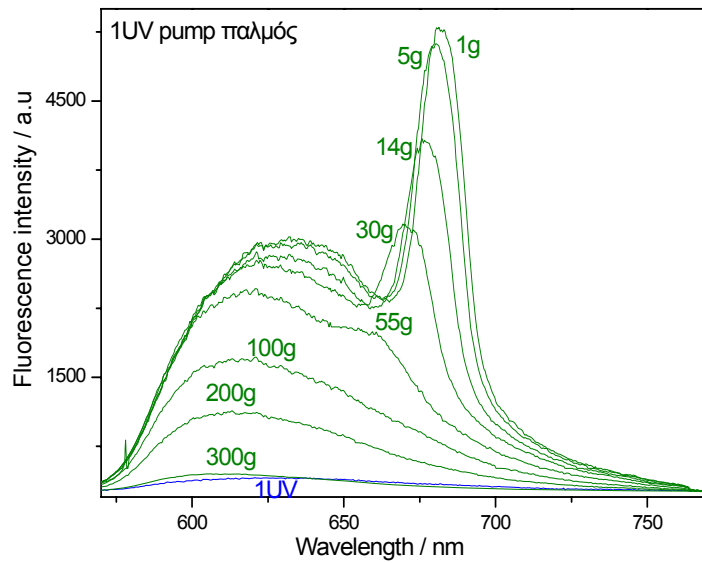
διαφορετικούς αρχικούς UV παλμούς καθώς και με διαφορετικό λόγο green fluence και τα αποτελέσματα είναι ίδια.

#### 4.3) Δημιουργία φωτοπροϊόντων στην διάρκεια κάθε παλμού σε κύκλους UV-green ακτινοβολήσης

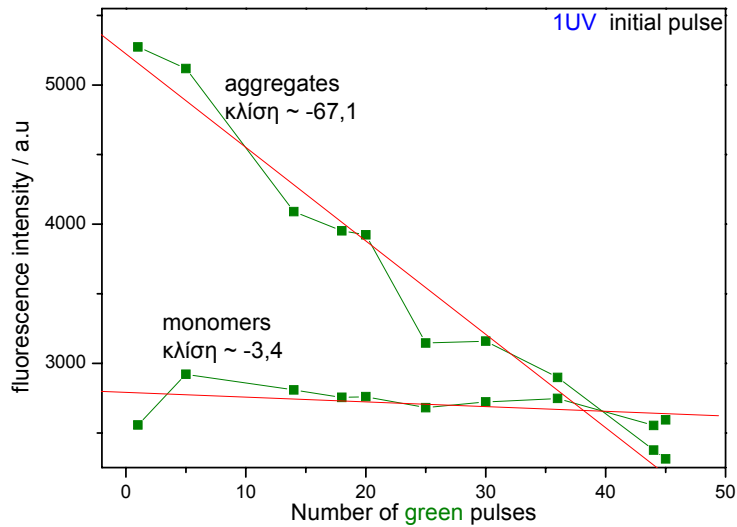
Στην προσπάθεια εξήγησης του τρόπου με τον οποίο επηρεάζεται η πολυμερική μήτρα όταν τα μόρια μετατρέπονται από την μια μορφή στην άλλη καταγράψαμε αρχικά τα σταθερά φωτοπροϊόντα μετά το τέλος του παλμού που τα δημιούργησε . Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής που συλλέγουμε κατά την διάρκεια του παλμού. Η πειραματική διαδικασία είναι ακριβώς η ίδια με αυτή που ακολουθήσαμε προκειμένου να συλλέξουμε τα φάσματα εκπομπής των σταθερών φωτοπροϊόντων.

Τα laser που προκαλούν τις μετατροπές μεταξύ των διαφορετικών ισομερών μορφών είναι ένα XeCl excimer laser 308 nm και ένα dye laser 540 nm. Η δέσμη του UV laser και του green laser εστιάζονται ασθενώς στην ίδια περιοχή του δείγματος. Στην αρχή διεγείρουμε τα δείγματά μας και δημιουργούμε φωτοπροϊόντα με UV παλμούς και στην συνέχεια με green παλμούς υψηλής ροής ενέργειας (*rump pulses*). Καταγράφουμε τα φάσματα εκπομπής που προέρχονται αποκλειστικά από τα φωτοπροϊόντα που δημιουργεί κάθε φορά ο rump παλμός μέσα στην χρονική του διάρκεια.

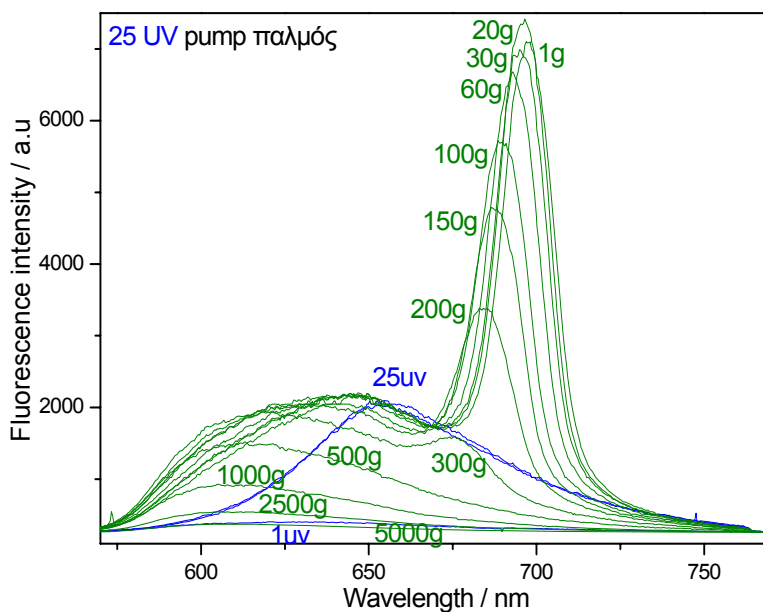
Παρουσιάζονται εδώ τα φάσματα εκπομπής όλων των φωτοπροϊόντων που σχηματίζονται μέσα σε κάθε παλμό μετά από ακτινοβολήση με 1, 5 ,10, 25, 50,100, 250 και 500 αρχικών UV παλμών (308 nm) έντασης  $\sim 50 \text{ mJ cm}^{-2}$  . Στην συνέχεια ακολουθεί ακτινοβολήση με green pulses (540 nm) fluence  $\sim 50 \text{ mJ cm}^{-2}$  . Τα υμένια περιέχουν 5.0% κατά βάρους της χρωστικής 6-NO<sub>2</sub>-BIPS σε PEMMA. Το πάχος των υμενίων είναι 7.0  $\mu\text{m}$  και επομένως είναι οπτικά λεπτό.



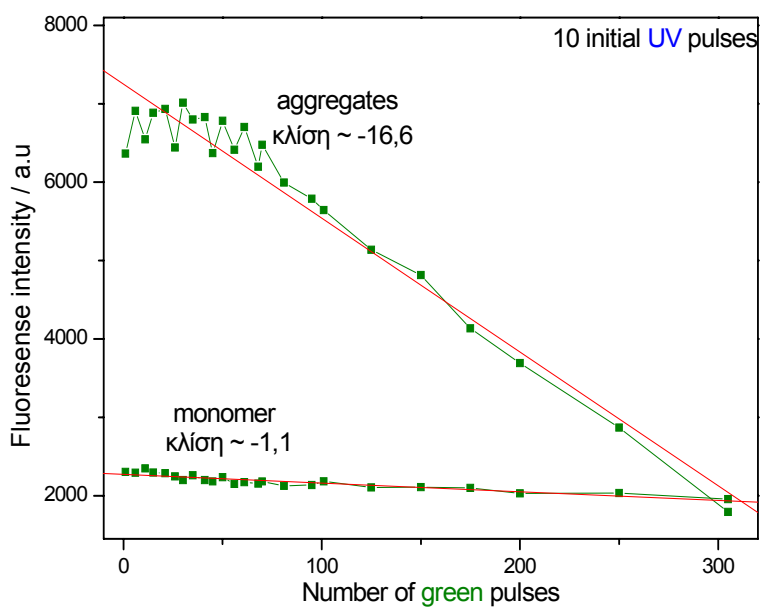
**Σχήμα26:** Εκπομπή φθορισμού των φωτοπροϊόντων που δημιουργούνται στην διάρκεια κάθε παλμού με διέγερση με 1UV παλμό



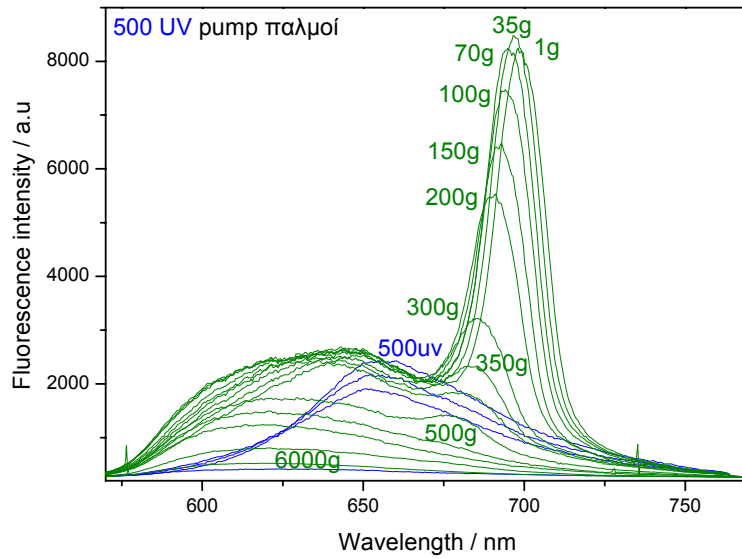
**Σχήμα27:** Ρυθμοί μείωσης της έντασης εκπομπής των μονομερών και των συσσωματωμάτων της Μερκουανίνης μετά από 25UV παλμούς



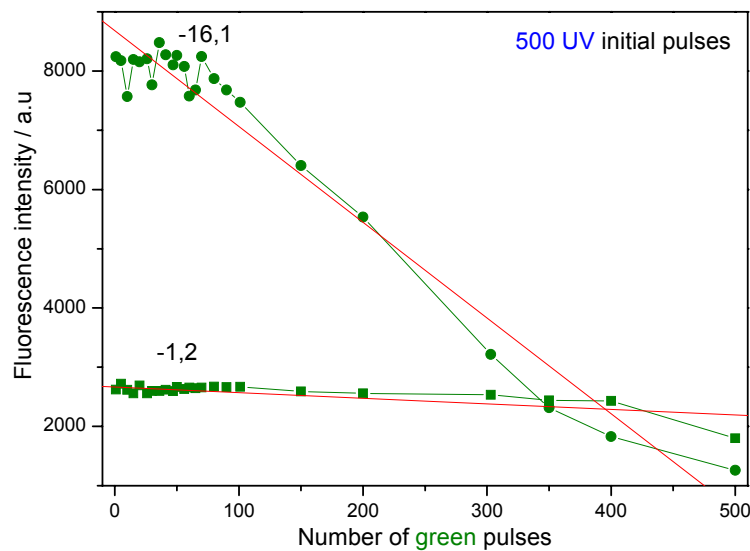
**Σχήμα28:** Εκπομπή φθορισμού των φωτοπροϊόντων που δημιουργούνται στην διάρκεια κάθε παλμού με διέγερση με 25UV παλμούς



**Σχήμα29:** Ρυθμοί μείωσης της έντασης εκπομπής των μονομερών και των συσσωματωμάτων της Μεροκυανίνης μετά από 25UV παλμούς



**Σχήμα30:** Εκπομπή φθορισμού των φωτοπροϊόντων που δημιουργούνται στην διάρκεια κάθε παλμού με διέγερση με 500UV παλμούς



**Σχήμα31:** Ρυθμοί μείωσης της έντασης εκπομπής των μονομερών και των συσσωματωμάτων της Μεροκυανίνης μετά από 500UV παλμούς



Καταγράφουμε τα φωτοπροϊόντα που σχηματίζονται μέσα στην διάρκεια του κάθε παλμού σε κύκλους UV-green παλμών με αρχικούς 1,5,10,25,50,100,250 και 500 UV παλμούς και green παλμούς ώστε το δείγμα να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση. Το υμένιο περιέχει 5%(SP) σε PEMMA και έχει πάχος 8μm. Όσοι περισσότεροι είναι οι αρχικοί UV παλμοί με τους οποίους ακτινοβολούμε το δείγμα μας τόσοι περισσότερους παλμούς στο ορατό χρειάζεται το δείγμα για να επιστρέψει. Παρατίθενται εδώ οι μετρήσεις για 1,25 και 500 αρχικούς UV παλμούς.

Όταν ακτινοβολούμε με παλμούς στο ορατό παρατηρούμε στα φάσματα που καταγράφουμε κατά την διάρκεια των παλμών μια έντονη περιοχή εκπομπής κοντά στα 700nm που δεν υφίσταται στα φάσματα των σταθερών φωτοπροϊόντων που συλλέγουμε. Με συνεχή ακτινοβολία με green παλμούς laser η ένταση αυτής της κορυφής βλέπουμε ότι μειώνεται συνεχώς μέχρι που εξαφανίζεται τελείως. Με μερικούς green παλμούς laser επιπλέον το δείγμα επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση.

Με ακτινοβολία στο υπεριώδες τα μόρια από την κλειστή τους μορφή μετατρέπονται στην ανοιχτή μορφή τους τη Μεροκυανίνη. Η ανοιχτή μορφή του μορίου όπως ήδη έχουμε πει στην θεωρία, βρίσκεται στις δύο διαστάσεις και παρουσιάζει διπολική ροπή. Στην διάρκεια των παλμών αλλάζουμε τοπικά το ιξώδες του πολυμερούς. Όταν ακτινοβολούμε με παλμούς στο ορατό, αλλάζουμε το ιξώδες της πολυμερικής μήτρας και τα μόρια της Μεροκυανίνης που έχουν δημιουργηθεί ήδη μπορούν να κινηθούν πιο εύκολα να έρθουν κοντά. Λόγω ασθενούς ηλεκτροστατικής έλξης (Coulomb) μεταξύ των μορίων της Μεροκυανίνης δημιουργούνται διμερή ή πιο γενικά συσσωματώματα (aggregates) αυτής. Από την βιβλιογραφία και από μελέτες έχουμε δει ότι τα συσσωματώματα της Μεροκυανίνης απορροφούν πολύ έντονα στην περιοχή του ορατού. Επομένως αυτή η έντονη εκπομπή που παρουσιάζεται κοντά στα 700nm το πιο πιθανό είναι ότι πρόκειται για συσσωματώματα (aggregates) της Μεροκυανίνης [29].

Παρατηρούμε όμως ότι μετά από μερικούς green παλμούς που τα μόρια αρχίζουν να επιστρέφουν στην κλειστή μορφή, ότι μειώνεται ταυτόχρονα η εκπομπή φθορισμού των ισομερών της Μεροκυανίνης αλλά και των συσσωματωμάτων. Παρόλο αυτά ο ρυθμός της μείωσης (κλίση), της εκπομπής των συσσωματωμάτων είναι υψηλότερος σε σχέση με την μείωση της εκπομπής των μονομερών περίπου μια

τάξη μεγέθους, όπως φαίνεται και στις γραφικές. Για 1 UV αρχικό παλμό η μείωση της έντασης της δεύτερης εκπομπής είναι μεγαλύτερη και πέφτει όσο αυξάνεται ο αριθμός των UV παλμών. Η κλίση με την οποία φθίνει η εκπομπή των συσσωματωμάτων σταθεροποιείται από τους 10 UV αρχικούς παλμούς και πάνω. Επειδή το δείγμα είναι οπτικά λεπτό μέχρι τους 10 UV παλμούς όλα τα μόρια έχουν ανοίξει και οι επιπλέον UV παλμοί συνεισφέρουν στην μετατροπή μεταξύ των στερεοϊσομερών μορφών. Επομένως, μετά τους 10 UV παλμούς έχει δημιουργηθεί μια σταθερή κατανομή μεταξύ των ανοιχτών ισομερών και οι παλμοί στο ορατό που απαιτούνται ώστε να επιστρέψει το δείγμα είναι περίπου ίδιοι.

Όταν τα μόρια αρχίζουν να επιστρέφουν στην κλειστή μορφή μειώνεται η συγκέντρωση των ανοιχτών μορίων που δημιουργούν τα συσσωματώματα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ένταση εκπομπής τους. Το γεγονός ότι η ένταση φθορισμού αυτής της έντονης εκπομπής μειώνεται συνεχώς μετά από ορισμένο αριθμό green παλμών μέχρι που εξαφανίζεται πλήρως πριν την ολοκλήρωση του κύκλου, είναι μια ένδειξη ότι πρόκειται για συσσωματώματα της Μεροκυανίνης. Ο λόγος που στην διάρκεια των UV παλμών αυτή η έντονη κορυφή δεν εμφανίζεται είναι ότι η απορρόφηση των συσσωματωμάτων (aggregates) της Μεροκυανίνης στο υπεριώδες είναι πολύ μικρή.

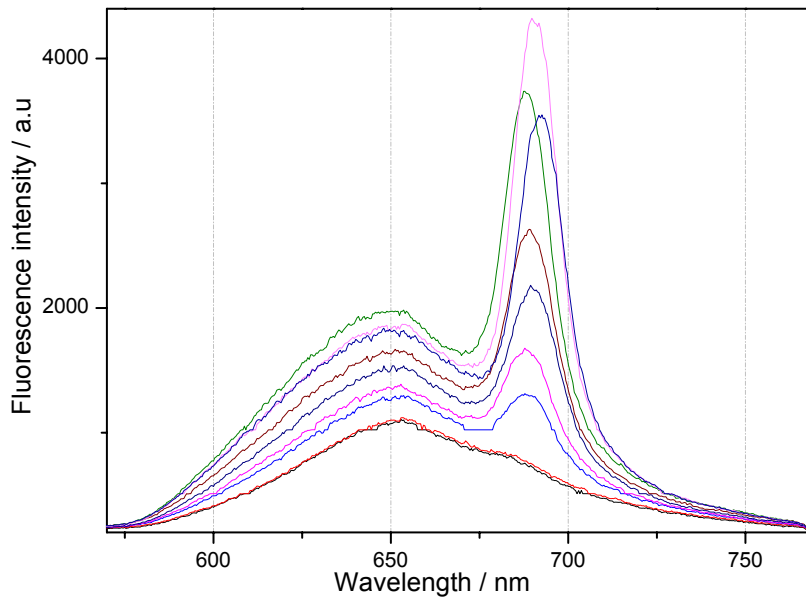
Όμοια με τα φάσματα που συλλέγουμε μετά το τέλος των παλμών, τα φάσματα που καταγράφουμε κατά την διάρκεια των παλμών, με τους αρχικούς UV παλμούς η ένταση της εκπομπής φθορισμού αυξάνεται που αποδεικνύει την μετατροπή των μορίων από την κλειστή μορφή του Σπειροπυρανίου στην ανοιχτή μορφή της Μεροκυανίνης. Στη συνέχεια με ακτινοβολία με green παλμούς laser οι οποίοι έπονται των UV παλμών, τα ήδη σχηματιζόμενα μόρια της Μεροκυανίνης μετατρέπονται σε άλλες στερεοϊσομερείς μορφές του μορίου. Αυτή η μετατροπή από την μια στερεοϊσομερή μορφή της Μεροκυανίνης στην άλλη γίνεται αντιληπτή από την αλλαγή στο φάσμα φθορισμού καθώς και στο γεγονός ότι τα μέγιστα της έντασης φθορισμού μετακινούνται προς μικρότερα μήκη κύματος από τους πρώτους green παλμούς laser.

Παρουσιάζονται όμως και αρκετές διαφορές στα φάσματα εκπομπής που συλλέγουμε στην διάρκεια του κάθε παλμού σε σχέση με αυτά που συλλέγουμε μετά το τέλος του κάθε παλμού. Αρχικά παρατηρούμε ότι τα φάσματα εκπομπής που

συλλέγουμε στην διάρκεια του κάθε παλμού είναι πολύ πιο φαρδιά στο ίδιο φασματικό εύρος από ότι τα φάσματα εκπομπής που καταγράφουμε μετά το τέλος του κάθε παλμού. Το πιο πιθανό είναι ότι στην διάρκεια του παλμού καταγράφουμε εκτός από την εκπομπή των σταθερών φωτοπροϊόντων και την εκπομπή των μετασταθών προϊόντων που σχηματίζονται στην διάρκεια του παλμού και επομένως τα φάσματα αυτά να παρουσιάζονται πιο φαρδιά. Μετά το τέλος του παλμού τα μετασταθή φωτοπροϊόντα μεταπίπτουν στις αντίστοιχες σταθερές μορφές με αποτέλεσμα τα φάσματα που συλλέγουμε να παρουσιάζονται λιγότερο φαρδιά.

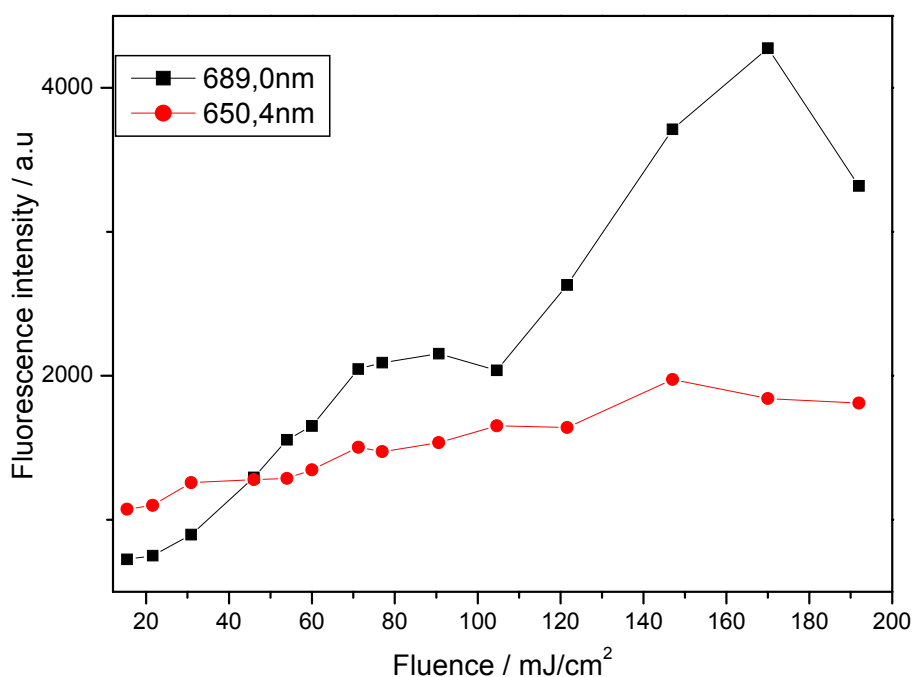
#### 4.3.1) Εξάρτηση της εκπομπής των συσσωματωμάτων από το την πυκνότητα ενέργειας των green παλμών

Προκειμένου να εξακριβώσουμε την σχέση μεταξύ της δημιουργίας αυτών των χημικών ειδών και του fluence του green, διεξάγουμε το εξής πείραμα. Σε δείγμα που περιέχει 5% (SP) σε PEMMA, ακτινοβολούμε με 3 αρχικούς UV παλμούς και καταγράφουμε το φάσμα εκπομπής φθορισμού του 1 green παλμού. Η μέτρηση γίνεται κάθε φορά σε διαφορετικό σημείο του δείγματος. Η ροή ενέργειας (fluence) του UV παραμένει σταθερή και ίση με  $50 \text{ mJ cm}^{-2}$  ενώ το fluence του green κυμαίνεται από 16 έως  $192 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Το πάχος του υμενίου είναι είναι πολύ μικρό και το δείγμα θεωρείται οπτικά λεπτό. Στην γραφική παράσταση 32 παρατίθεται το πειραματικό αποτέλεσμα.



**Σχήμα32:** Εκπομπή φθορισμού του 1 green παλμού με διαφορετικά fluences μετά από ίδιες συνθήκες ακτινοβολήσης στο υπεριώδες

Όπως φαίνεται και από την γραφική παράσταση παρουσιάζονται δύο περιοχές εκπομπής. Καταγράφουμε την ένταση εκπομπής κοντά στο μέγιστο της μιας περιοχής στα 650 nm που αποδίδεται στα μονομερή καθώς και τα μέγιστα της έντασης της δεύτερης περιοχής κοντά στα 689 nm που αποδίδεται στα συσσωματώματα (aggregates). Οι εντάσεις της εκπομπής φθορισμού των δύο αυτών μηκών κύματος σε συνάρτηση με τα fluences των green παλμών φαίνεται στο σχήμα 33.



**Σχήμα33:** Ένταση εκπομπής φθορισμού στα 650 nm και στα 689 nm σε συνάρτηση με το fluence του green παλμού

Όταν το fluence του green παλμού είναι χαμηλό παρατηρούμε μόνο την περιοχή εκπομπής γύρω από τα 650 nm ενώ η δεύτερη κορυφή στα 689 nm δεν εμφανίζεται σχεδόν καθόλου. Όσο αυξάνουμε το fluence του green παλμού, βλέπουμε ότι αυξάνεται και η ένταση εκπομπής της δεύτερης περιοχής. Ενώ η ένταση της εκπομπής όσο αυξάνεται το fluence του green παλμού στα 689 nm αυξάνεται συνεχώς, η ένταση της εκπομπής στα 650 nm αυξάνεται πολύ λίγο και μπορούμε να την θεωρήσουμε σχεδόν σταθερή.

Στην διάρκεια του green παλμού τάξεως μερικών ns, εκτός από την μετατροπή των μορίων της Μεροκυανίνης σε άλλα σταθερά ισομερή δημιουργούνται ταυτόχρονα συσσωματώματα αυτής που απορροφούν στο ορατό και εκπέμπουν σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η εκπομπή των συσσωματωμάτων δεν είναι μια στενή γραμμή αλλά παρουσιάζει κάποιο εύρος επειδή υπάρχουν τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές της ανοιχτής μορφής και επομένως αρκετοί πιθανοί συνδυασμοί αυτών.

Όπως έχουμε αναφέρει ήδη η ακτινοβολία στο υπεριώδες μετατρέπει τα μόρια από την κλειστή μορφή του Σπειροπυρανίου στην ανοιχτή μορφή της Μεροκυανίνης. Με τους τρεις UV παλμούς ουσιαστικά οδηγούμε το σύστημα σε μια συγκεκριμένη κατανομή των ανοιχτών μορφών του μορίου. Επομένως ο αριθμός των δομών των συσσωματωμάτων(aggregates) περιορίζεται από την κατανομή των ανοιχτών μορφών που έχει ήδη δημιουργηθεί. Παρατηρούμε ότι στην διάρκεια του παλμού όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των green φωτονίων τόσο μεγαλύτερη είναι και η ένταση εκπομπής των συσσωματωμάτων της Μεροκυανίνης. Με το μικρότερο αριθμό green φωτονίων η εκπομπή τους είναι σχεδόν ανύπαρκτη, ενώ η εκπομπή των μονομερών είναι περίπου ίδια με αυτή που παρατηρούμε όταν έχουμε μεγάλο fluence. Αυτό δείχνει ότι κατά την διάρκεια του παλμού που αλλάζει το ιζώδες του πολυμερούς, τα μόρια της Μεροκυανίνης έρχονται κοντά δημιουργούν διμερή ή πιο γενικά συσσωματώματα αυτής αλλά τα παρατηρούμε μόνο όταν απορροφήσουν φωτόνια στο ορατό, ακριβώς επειδή στην περιοχή αυτή παρουσιάζουν έντονη απορρόφηση.

#### 4.4) Παρατήρηση της αλλαγής του όγκου της πολυμερικής μήτρας σε UV-green κύκλους ακτινοβολίας

Πειράματα τα οποία έχουν γίνει αρχικά στο εργαστήριο αφορούν στη δημιουργία μηχανισμών κίνησης σε στρώματα πολυμερούς, εμπλουτισμένα με το φωτοχρωμικό μόριο του Σπειροπυρανίου(actuators). Για να προκαλέσουμε αλλαγές στις διαστάσεις του δείγματος χρησιμοποιούμε δύο διαφορετικά laser. Το πρώτο είναι ένα XeCl laser με χρονική διάρκεια παλμού 30 ns και μήκος κύματος εκπομπής  $\lambda=308\text{nm}$  και χρησιμοποιείται για τις μετατροπές από την spirocyan μορφή του μορίου στην ανοιχτή merocyanine μορφή. Το δεύτερο είναι ένα Nd:YAG laser με

χρονική διάρκεια παλμού 5 ns και μήκος κύματος εκπομπής  $\lambda=532\text{nm}$ . Οι σχηματιζόμενες Μεροκυανίνες παρουσιάζουν πολύ μεγάλη απορρόφηση σε αυτό το μήκος κύματος με αποτέλεσμα την επιστροφή του δείγματος στην αρχική του κατάσταση.

Σε αυτά τα πειράματα το πάχος του υμενίου(film) κυμαίνεται από 80-200 $\mu\text{m}$ . Η επιφάνεια του υμενίου είναι  $2.0 \times 3.0\text{mm}^2$  και στερεώνεται σε μια βάση από το ένα άκρο της ενώ το άλλο άκρο είναι ελεύθερο. Οι δέσμες του laser εστιάζονται, ώστε όλη η επιφάνεια του υμενίου να ακτινοβολείται ομοιόμορφα. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία απορροφάται από τα πάνω υποστρώματα του film ( $\leq 10\mu\text{m}$ ), ενώ τα υπόλοιπα παραμένουν ανεπηρέαστα. Οι αλλαγές στις διαστάσεις των υποστρωμάτων που έχουν επηρεαστεί κατά την ακτινοβολήση οφείλονται στις γεωμετρικές αλλαγές στη δομή των φωτοχρωμικών μορίων που βρίσκονται εμπλουτισμένα σε αυτά. Τα εναπομείναντα ανεπηρέαστα από την ακτινοβολήση υποστρώματα παρασύρονται από τα υποστρώματα στα οποία έχει γίνει αλλαγή, με αποτέλεσμα μια συνολική κάμψη του υμενίου.

Το γεγονός ότι τα υμένια κάμπτονται παρατηρείται με την καταγραφή του φωτός ενός cw He-Ne laser, το οποίο ανακλάται από την πίσω επιφάνεια του δείγματος. Η διεύθυνση της ανακλώμενης δέσμης δείχνει την διεύθυνση της συστολής του όγκου της πολυμερικής μήτρας. Η διάμετρος του spot του He-Ne laser είναι 0,5mm και προσπίπτει στην άκρη του δείγματος που είναι ελεύθερη σε γωνία  $\sim 10\text{-}20^\circ$  προς την κάθετη επιφάνειά του. Με μια video camera καταγράφουμε την κίνηση της ανακλώμενης δέσμης σε μια βαθμονομημένη επιφάνεια κατά την διάρκεια της διαδοχικής ακτινοβολήσης με τα δύο laser. Η βαθμονομημένη επιφάνεια τοποθετείται πίσω από το δείγμα μερικά εκατοστά μακριά.

Η αντιστρεπτή κίνηση αυτών των πολυμερικών συστημάτων προκαλείται κατά την ακτινοβολήση τους με UV και green παλμούς laser. Κατά την διάρκεια ενός UV-green κύκλου ακτινοβολήσης οι διαστάσεις της πολυμερικής μήτρας αλλάζουν αντιστρεπτά, μέσα στο πάχος του υμενίου όπου το φως απορροφάται. Αυτές οι αλλαγές στον όγκο του δείγματος, προκαλούν αντιστρεπτή κάμψη του υμενίου. Ένας κύκλος ακτινοβολήσης τελειώνει όταν η μηχανική κίνηση του υμενίου σταματά και έχει επιστρέψει στην αρχική του θέση. Σε κάθε δείγμα πραγματοποιούνται αρκετοί κύκλοι ακτινοβολήσης για την παρατήρηση της

επαναληψιμότητας των μηχανικών κύκλων σε κάθε ένα από αυτά. Η καταγραφή της κίνησης της ανακλώμενης δέσμης του He-Ne laser από το ελεύθερο άκρο του υμενίου αποδεικνύει ότι οι αλλαγές στις διαστάσεις των δειγμάτων που προκαλούνται οπτικά είναι αντιστρεπτές[28].

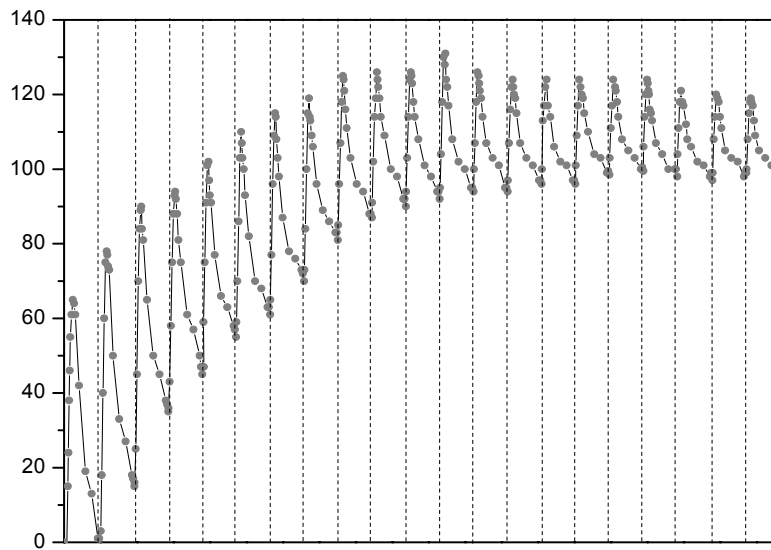
#### 4.4.1) Πειραματικά αποτελέσματα

Παρατίθενται εδώ δύο από τα πιο βασικά πειράματα τα οποία και δείχνουν την μηχανική κίνηση του υμενίου καθώς και την επαναληψιμότητα του φαινομένου. Η εξήγηση του τρόπου με τον οποίο γίνεται η αλλαγή στις διαστάσεις της πολυμερικής μήτρας συνδέεται άμεσα με τα πειράματα εκπομπής φθορισμού από τα υμένα.

Στο πρώτο πείραμα στην γραφική δείχνονται 21 επαναλήψεις του οπτομηχανικού κύκλου σε ένα υμένιο που περιέχει 5%(SP) σε PEMMA και έχει πάχος περίπου 80  $\mu\text{m}$ . Ο κάθε κύκλος ακτινοβολίας περιλαμβάνει 10 UV παλμούς με fluence 35  $\text{mJ cm}^{-2}$  και 200 green παλμούς laser με fluence 75  $\text{mJ cm}^{-2}$ . Περαιτέρω ακτινοβολία με green παλμούς laser δεν προκαλεί αλλαγές στις διαστάσεις του δείγματος. Η διεύθυνση της ανακλώμενης δέσμης του laser He-Ne δείχνει ότι το υπόστρωμα του υμενίου που επηρεάζεται από την ακτινοβολία συστέλεται. Στο τέλος του κάθε κύκλου το δείγμα ηρεμεί είτε πριν την αρχική του θέση είτε πολύ κοντά σε αυτή.

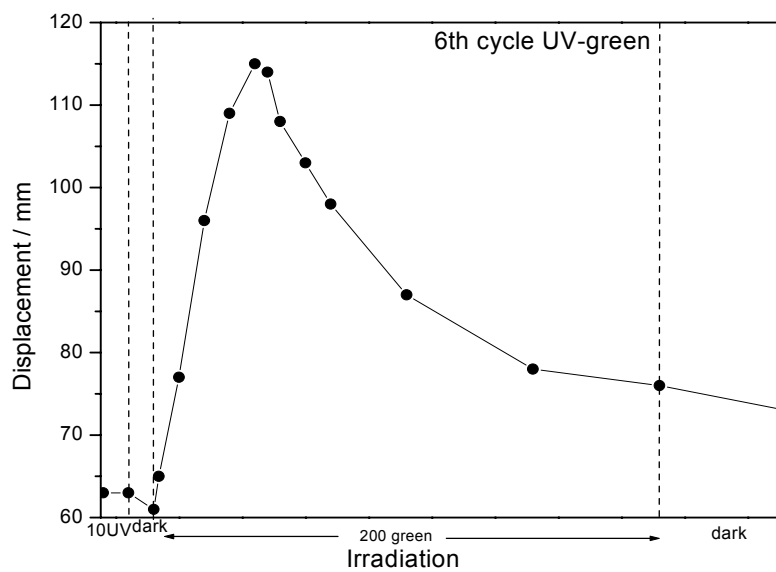
Καθώς οι κύκλοι ακτινοβολίας επαναλαμβάνονται στο υμένιο παρατηρείται μια 'κόπωση'(fatigue) στην απόδοση των μηχανικών κύκλων, που φαίνεται από την μείωση της μέγιστης μετατόπισης της ανακλώμενης δέσμης. Αυτό φαίνεται επίσης και από το γεγονός ότι το δείγμα δεν επιστρέφει στην αρχική του θέση. Μετά από τους πρώτους 9 με 10 κύκλους ακτινοβολίας η μετατόπιση φαίνεται να φτάνει σε πλατό. Σε αυτό το σημείο το μηχανικό φαινόμενο γίνεται πλήρως αντιστρεπτό, όπως φαίνεται και στην γραφική παράσταση.





**Σχήμα34:** Διαδοχικοί κύκλοι μετατόπισης της δέσμης του laser He-Ne που δείχνουν την συστολή του υμενίου, σε διαδοχικούς UV και visible παλμούς laser

Στο σχήμα 35 παρατίθεται ο έκτος από τους 21 κύκλους ακτινοβολίας UV-visible. Παρατηρούμε ότι το πολυμερικό υμένιο κάμπτεται σχεδόν αποκλειστικά με ακτινοβολία με green παλμούς laser. Οι προηγούμενοι UV παλμοί προκαλούν πολύ μικρή κάμψη στο υμένιο και επομένως η ανακλώμενη δέσμη είναι σχεδόν ακίνητη.

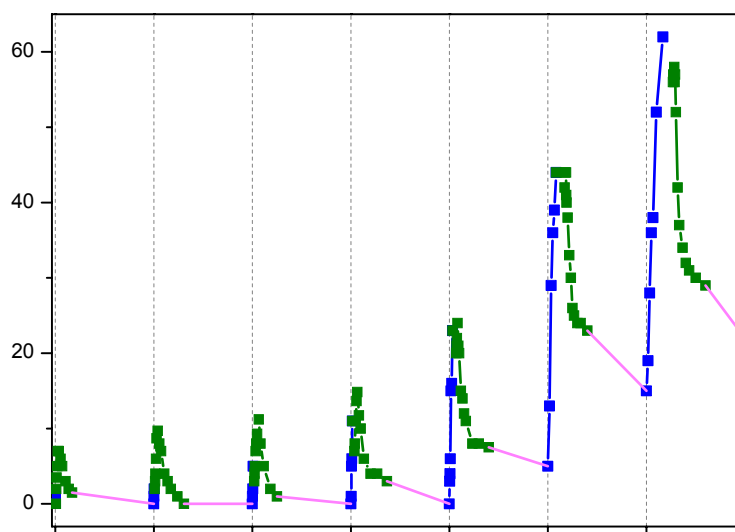


**Σχήμα35:** Έκτος κύκλος ακτινοβολίας UV-visible

Όταν τα δείγματα ακτινοβοληθούν μόνο με green παλμούς laser χωρίς καθόλου αρχικούς UV παλμούς δεν παρατηρείται καθόλου κίνηση. Επομένως οι αρχικοί UV παλμοί που είναι υπεύθυνοι για την μετατροπή των μορίων από την κλειστή μορφή του Σπειροπυρανίου στην ανοιχτή της Μεροκυανίνης, δεν συνεισφέρουν σημαντικά στις αλλαγές των διαστάσεων της πολυμερικής μήτρας. Η παρατηρούμενη συστολή του δείγματος με ακτινοβολία με παλμούς στο ορατό μπορεί να αποδοθεί στις εναλλαγές των μορίων της Μεροκυανίνης από την μία ανοιχτή ισομερή μορφή στην άλλη μέσω απορρόφησης των φωτονίων.

Στο συγκεκριμένο πείραμα, η ενέργεια των 2.3 eV που δίνεται στα ισομερή της Μεροκυανίνης με ακτινοβολία στα 532 nm είναι αρκετή ώστε να υπερβούν το φράγμα δυναμικού για την μετατροπή τους στην μορφή του Σπειροπυρανίου καθώς και να μετατραπούν στις άλλες στερεοϊσομερείς μορφές της Μεροκυανίνης. Μπορούμε επομένως να συμπεράνουμε ότι η κύρια διαδικασία στην οποία οφείλεται η μείωση του όγκου του υμενίου, είναι η απορρόφηση των φωτονίων του ορατού από τα ισομερή της Μεροκυανίνης, που έχουν δημιουργηθεί από τους αρχικούς UV παλμούς και η ακόλουθη μετατροπή τους σε άλλα σταθερά ισομερή της Μεροκυανίνης.

Στο δεύτερο πείραμα στο σχήμα 36 φαίνεται η μετατόπιση της δέσμης του He-Ne laser από πολυμερικό υμένιο που περιέχει 5%(SP) σε PEMMA και έχει πάχος περίπου 200  $\mu\text{m}$ . Η διεύθυνση της ανακλώμενης δέσμης δείχνει την διεύθυνση της συστολής του όγκου της πολυμερικής μήτρας. Σε όλους τους κύκλους UV-visible το fluence και των δύο laser παραμένει σταθερό και ίσο με 50  $\text{mJ cm}^{-2}$ . Αυτό που αλλάζει είναι ο αρχικός αριθμός των UV παλμών. Παρατηρούμε ότι με σταθερό fluence και αλλάζοντας τον αριθμό των UV παλμών, η κάμψη του υμενίου αυξάνεται όσο αυξάνουμε τον αριθμό των παλμών.



**Σχήμα36:** Παρατήρηση της αλλαγής του όγκου της πολυμερικής μήτρας με αυξανόμενο αριθμό UV παλμών

Παρατηρούμε ότι στον πρώτο οπτομηχανικό κύκλο μετά από ακτινοβολία με 1 UV παλμό το δείγμα δεν κάμπτεται σχεδόν καθόλου. Δεν υπάρχει δηλαδή εμφανής αλλαγή όγκου στην πολυμερική μήτρα. Επομένως, οι αλλαγές στις διαστάσεις της πολυμερικής μήτρας δεν συνδέονται άμεσα με την διαδικασία αποχρωματισμού μετατροπή από την κλειστή μορφή του μορίου στην ανοιχτή (SP→MC). Παρόλο αυτά όμως όταν το υμένιο ακτινοβοληθεί με green παλμούς laser μετά από αυτόν τον 1 UV παλμό, υπάρχουν εμφανής αλλαγές στις διαστάσεις της πολυμερικής μήτρας. Οι green παλμοί είναι υπεύθυνοι για τις μετατροπές μεταξύ των στερεοϊσομερών μορφών της Μεροκυανίνης καθώς και για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μεταξύ των ισομερών της ανοιχτής μορφής μπορεί να είναι είτε διπόλου-διπόλου και να δημιουργούν διμερή είτε αλληλεπιδράσεις περισσότερων μορίων και να δημιουργούν συμπλέγματα μεγαλύτερης στοιχειομετρίας. Τα συσσωματώματα της Μεροκυανίνης έχουν χαρακτηριστική εκπομπή σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τα ισομερή αυτής. Με συνεχή ακτινοβολία στο ορατό, το πολυμερές επανέρχεται στις αρχικές διαστάσεις που είχε πριν την ακτινοβολία.

Στους επόμενους κύκλους που παρατίθενται στην γραφική, όπου ο αριθμός των UV παλμών είναι μεγαλύτερος, βλέπουμε ότι μηχανική κίνηση προκαλείται και με τους UV παλμούς. Στην περίπτωση αυτή τα UV φωτόνια είναι υπεύθυνα εκτός από την διαδικασία αποχρωματισμού για τις μετατροπές μεταξύ των ανοιχτών μορφών του μορίου καθώς και για τον σχηματισμό συσσωματωμάτων. Οι green παλμοί που έπονται της ακτινοβολήσης με UV παλμούς επιφέρουν τις μετατροπές μεταξύ των ισομερών μορφών της Μεροκυανίνης αλλά και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ισομερών μορφών της Μεροκυανίνης και επομένως ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων έχουν άμεση σχέση με τις αλλαγές στις διαστάσεις της πολυμερικής μήτρας.

**Κεφάλαιο 5** Συζήτηση - Συμπεράσματα

Η ανάπτυξη δομών σε κλίμακα της τάξης μεγέθους μικρομέτρου και νανομέτρου, έχει σημειώσει σημαντική πρόοδο τα τελευταία χρόνια και επομένως δίνει το έναυσμα για περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη. Για τον λόγο αυτό νέα υλικά και τεχνικές με τις οποίες προκαλείται κίνηση πρέπει να προταθούν για να βελτιωθούν οι ήδη υπάρχουσες συσκευές και να δημιουργηθούν νέες. Μέχρι τώρα η δημιουργία μηχανισμών κίνησης μικρό-νανοδομών σε επίπεδο μικροκλίμακας (micro actuators), έχει οδηγήσει σε μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα γνωστά ως mems, με κατάλληλη συνδεσμολογία μεταξύ των δομών αυτών. Η κίνηση στα συστήματα αυτά προκαλείται από τη μετατροπή ηλεκτρικής σε μηχανική ενέργεια. Μια εναλλακτική και πολλά υποσχόμενη μέθοδος είναι η πρόκληση κίνησης τέτοιων μικροσυστημάτων με την χρήση δεσμών laser. Η χρήση ακτινοβολίας laser προκειμένου να προκληθεί κίνηση σε τρισδιάστατες μικροδομές έχει ήδη παρατηρηθεί, αλλά η κίνηση στην περίπτωση αυτή οφείλεται στην θερμική διαστολή των δομών αυτών[29].

Στην παρούσα εργασία μελετήσαμε ως νέα και πρωτότυπα υλικά, στρώματα πολυμερούς, εμπλουτισμένα με το φωτοχρωμικό μόριο του Σπειροπυρανίου. Συγκεκριμένα, με ακτινοβολία με παλμούς laser κατάλληλων μηκών κύματος στο πολυμερικό υμένιο συμβαίνει αντιστρεπτή μηχανική κίνηση (κάμψη του υμενίου). Τα φωτόνια των παλμών των lasers απορροφούνται από τα φωτοχρωμικά μόρια τα οποία βρίσκονται μέσα στο πολυμερές τα οποία και μετατρέπονται στις αντίστοιχες ισομερικές μορφές τους. Οι μετατροπές καθώς και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ισομερών μορφών προκαλούν την συνολική μηχανική κίνηση στην μακρομοριακή δομή. Στην παρούσα εργασία επομένως η ενέργεια του φωτός που απορροφάται από τα φωτοχρωμικά μόρια που βρίσκονται μέσα στο πολυμερές, προκαλεί την κίνηση ουσιαστικά από τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε μηχανική. Εκμεταλλευόμαστε γνωστές ιδιότητες των laser όπως η μονοχρωματικότητα, η κατευθυντικότητα, η συμφωνία, αλλά και το γεγονός ότι επιτυγχάνουν μεγάλες εντάσεις με μικρή χρονική διάρκεια παλμού και μας δίνεται η δυνατότητα ανάπτυξης τέτοιων συστημάτων για τη χρήση τους στη νανοκλίμακα

Οι αντιδράσεις των φωτοχρωμικών μορίων μελετώνται συστηματικά τα τελευταία χρόνια εξαιτίας των μοναδικών οπτικών ιδιοτήτων τους, όπως η ικανότητα τους να μετατρέπονται αντιστρεπτά μεταξύ δυο ισομερών μορφών οι οποίες απορροφούν σε διαφορετικές περιοχές του φάσματος. Η μετατροπή μεταξύ των ισομερικών μορφών συμβαίνει με ακτινοβολία με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να εφαρμοστούν σε εύρος εφαρμογών, όπως οπτικοί διακόπτες, ολογραφική καταγραφή και σε συσκευές για τρισδιάστατη αποθήκευση δεδομένων. Το φωτοχρωμικό μόριο που χρησιμοποιούμε εμείς έχει συντακτικό τύπο 1',3'-dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-11benzopyran-2,2'-(2H)-indole] και το οποίο είναι διάφανο στην ορατή περιοχή του φάσματος. Με ακτινοβολία στο υπεριώδες, μετατρέπεται στις ισομερικές μορφές του τις Μεροκυανίνες, μέσω της φωτοχημικής διάσπασης του δεσμού C-O. Το μόριο της Μεροκυανίνης υφίσταται σε τέσσερις διαφορετικές σταθερές στερεοϊσομερείς μορφές που απορροφούν στο ορατό. Με ακτινοβολία στο ορατό τα μόρια της Μεροκυανίνης με αντιστρεπτή διαδικασία μετατρέπονται στην μορφή του Σπειροπυρανίου.

Το Σπειροπυρανίο και η Μεροκυανίνη παρουσιάζουν διαφορετικές γεωμετρικές δομές οι οποίες και εναλλάσσονται αντιστρεπτά κατά την μετατροπή του μορίου από την μια μορφή στην άλλη. Στην παρούσα εργασία προσπαθούμε να εξηγήσουμε με ποιόν τρόπο επηρεάζει την αλλαγή στον όγκο της πολυμερικής μήτρας που ήδη έχουμε παρατηρήσει [30, 31, 32], αυτή η ιδιότητα των φωτοχρωμικών μορίων που βρίσκονται ενσωματωμένα στο πολυμερές. Αυτό που συμβαίνει είναι αντιστρεπτή κάμψη του υμενίου με ακτινοβολία με διαδοχικούς UV και green παλμούς laser, λόγω των γεωμετρικών αλλαγών στην δομή των φωτοχρωμικών μορίων. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιούμε μετρήσεις εκπομπής φθορισμού από τα ίδια δείγματα, πολυμερικά υμένια στα οποία βρίσκονται εμπλουτισμένα τα μόρια του Σπειροπυρανίου με ακτινοβολία με διαδοχικούς UV και green παλμούς laser. Προσπαθούμε συνεπώς να συσχετίσουμε την δημιουργία των φωτοπροϊόντων που παρακολουθούμε με τα φάσματα φθορισμού με τις οπτομηχανικές κινήσεις του πολυμερούς κατά την ακτινοβολή τους, προκειμένου να καθοριστεί ο τρόπος λειτουργίας των πρωτότυπων αυτών οπτομηχανικών διακοπών.

Έχουμε παρατηρήσει ότι οι αλλαγές του όγκου στην πολυμερική μήτρα που οδηγούν στην κάμψη του υμενίου, είναι μόνιμες μετά από κάθε παλμό σε έναν κύκλο UV-green παλμών. Για τον λόγο αυτό στις μετρήσεις εκπομπής φθορισμού αρχικά συλλέγουμε τα φάσματα των σταθερών φωτοπροϊόντων που δημιουργούνται μετά από κάθε παλμό του κύκλου UV-green παλμών. Οι παράμετροι των lasers, αριθμοί παλμών και fluences, στα δύο πειράματα της παρατήρησης της μηχανικής κίνησης και της εκπομπής φθορισμού είναι όμοιες. Άμεση συσχέτιση του αριθμού των παλμών των δύο πειραμάτων στους κύκλους UV-green δεν είναι εφικτή διότι στην πρώτη περίπτωση το δείγμα είναι οπτικά παχύ ενώ στην δεύτερη οπτικά λεπτό, έμμεσα όμως μας δίνεται η δυνατότητα να αντιληφθούμε ποια διαδικασία προκαλεί την κίνηση.

Τα φάσματα που συλλέγουμε μετά το τέλος κάθε παλμού ενός κύκλου UV-green παλμών laser, με έναν πολύ χαμηλής ενέργειας UV παλμό είναι η εκπομπή των σταθερών στερεοϊσομερών, αφού μετά το τέλος του κάθε παλμού όλες οι φωτοχημικές διαδικασίες έχουν ολοκληρωθεί. Τα μόρια του Σπειροπυρανίου που βρίσκονται αρχικά μέσα στην πολυμερική μήτρα δεν φθορίζουν, και επομένως η αύξηση της έντασης του φθορισμού των φασμάτων που συλλέγουμε με αυξανόμενους UV παλμούς υποδεικνύει την μετατροπή των μορίων στις αντίστοιχες ισομερείς μορφές της Μεροκυανίνης, οι οποίες επιδεικνύουν ένα χαρακτηριστικό φάσμα φθορισμού. Σε αναφορά με τους τρεις διπλούς δεσμούς της Μεροκυανίνης, υπάρχουν οχτώ στερεοϊσομερείς μορφές τέσσερις cis και τέσσερις trans. Οι trans είναι οι πιο σταθερές μορφές της Μεροκυανίνης και επομένως αυτές καταγράφουμε μετά το τέλος των παλμών. Με τους UV παλμούς, τα μέγιστα των φασμάτων εκπομπής μετακινούνται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, ενώ με τους green παλμούς τα μέγιστα των φασμάτων εκπομπής μετακινούνται προς μικρότερα μήκη κύματος. Παρατηρούμε ότι το σύστημά μας πηγαίνοντας σε μια κατάσταση με καθορισμένο αριθμό UV παλμών, (συγκεκριμένη κατανομή ισομερών μορφών της Μεροκυανίνης) μέσα σε έναν κύκλο UV-green παλμών στην επιστροφή του δείγματος μετά από ορισμένο αριθμό green παλμών το σύστημα βρίσκεται στην ίδια κατάσταση, επειδή τα φάσματα που συλλέγουμε είναι ίδια. Επομένως το σύστημα με διέγερση με κατάλληλο μήκος κύματος περνάει μέσω των σταθερών trans μορφών της

Μεροκυανίνης, που έχει υπολογιστεί και με ημιεμπειρικές μεθόδους όπως είδαμε στην θεωρία, .

Η παρατήρηση της αλλαγής του όγκου της πολυμερικής μήτρας γίνεται με την παρατήρηση της ανακλώμενης δέσμης του He-Ne από τη μια άκρη του υμενίου, η κίνηση της οποίας δείχνει την συστολή του όγκου της πολυμερικής μήτρας κατά την ακτινοβόληση της επιφάνειας του υμενίου με UV και green παλμούς laser. Με ακτινοβόληση του υμενίου με 1 UV παλμό η δέσμή του του He-Ne δεν κινείται καθόλου που σημαίνει ότι δεν υπάρχουν εμφανείς αλλαγές στις διαστάσεις της πολυμερικής μήτρας. Στην συνέχεια με ακτινοβόληση με διαδοχικούς green παλμούς laser παρατηρούμε ότι πραγματοποιείται όλη η κίνηση του υμενίου, δηλαδή η συστολή του και η επαναφορά του στις αρχικές του διαστάσεις. Τα φωτόνια του πρώτου UV παλμού είναι υπεύθυνα για την διάσπαση του δεσμού C-O στα μόρια του Σπειροπυρανίου και επομένως για την μετατροπή τους στις ισομερείς μορφές της Μεροκυανίνης (SP→MC). Η απόδοση του φωτοχρωμισμού (SP→MC) είναι στην περίπτωση μας περίπου  $\sim 0.7$ . Οι green παλμοί laser είναι υπεύθυνοι για τις μετατροπές μεταξύ των ισομερών μορφών της Μεροκυανίνης και την επιστροφή τους στην κλειστή μορφή του Σπειροπυρανίου. Επομένως οι αλλαγές στις διαστάσεις της πολυμερικής μήτρας δεν συνδέονται άμεσα, με την διαδικασία του φωτοχρωμισμού. Η κίνηση του υμενίου οφείλεται αποκλειστικά στις εναλλαγές μεταξύ των μορίων της Μεροκυανίνης από την μία ανοιχτή ισομερή μορφή στην άλλη μέσω απορρόφησης των φωτονίων.

Αφού ο πρώτος UV παλμός δεν μετατρέπει όλα τα μόρια από την κλειστή μορφή στην ανοιχτή μορφή της Μεροκυανίνης, και οι επόμενοι UV παλμοί συνεισφέρουν επίσης στην διαδικασία του φωτοχρωμισμού. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας του φωτοχρωμισμού επιδεικνύεται από το πλατό στην ένταση φθορισμού. Μόλις η ένταση φθορισμού φτάσει σε πλατό οι επόμενοι UV παλμοί χρησιμεύουν για την μετατροπή μεταξύ των στερεοϊσομερών μορφών της Μεροκυανίνης οι οποίες απορροφούν και στο υπεριώδες. Αυτός είναι και ο λόγος που με περισσότερους UV παλμούς παρατηρούμε κίνηση από το υμένιο και με τους UV παλμούς . Στην περίπτωση αυτή τα UV φωτόνια είναι υπεύθυνα εκτός από την διαδικασία φωτοχρωμισμού και για τις μετατροπές μεταξύ των ισομερών μορφών της Μεροκυανίνης.



Παρατηρήσαμε στα πειράματα εκπομπής φθορισμού που τα δείγματά μας είναι οπτικά λεπτά, ότι η πλήρης επιστροφή τους απαιτεί πολλούς περισσότερους green παλμούς laser σε σχέση με τους green παλμούς που χρειάζεται το οπτικά παχύ υμένιο προκειμένου να επανέλθει στις αρχικές του διαστάσεις. Στην προσπάθεια εξήγησης αυτού του αποτελέσματος καταγράψαμε τα φάσματα φθορισμού των φωτοπροϊόντων που δημιουργούνται στην διάρκεια κάθε παλμού. Τα φάσματα αυτά είναι πολύ πιο φαρδιά γιατί περιέχουν και τις cis μετασταθείς μορφές της Μεροκυανίνης αλλά υπάρχει και μια χαρακτηριστική περιοχή εκπομπής στα 700 nm, η οποία και χάνεται μετά το τέλος του παλμού όπως φαίνεται και από τα φάσματα εκπομπής των σταθερών φωτοπροϊόντων. Η εκπομπή οφείλεται στην δημιουργία συσσωματωμάτων μεταξύ των ανοιχτών μορφών της Μεροκυανίνης. Έχει προταθεί η περίπτωση διμοριακής αντίδρασης μεταξύ των cis και trans μορφών του μορίου. Μετά το τέλος του παλμού οι cis μορφές μετατρέπονται στις αντίστοιχες trans και επομένως είναι λογικό κατά την μετατροπή να καταστρέφονται οι δομές αυτές που έχουν δημιουργηθεί.

Η ανοιχτή μορφή της Μεροκυανίνης όπως ήδη έχουμε πει στην θεωρία, βρίσκεται στις δύο διαστάσεις και παρουσιάζει διπολική ροπή. Στην διάρκεια των παλμών εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στο υμένιο, αλλάζει τοπικά το ιξώδες του πολυμερούς, και τα μόρια της Μεροκυανίνης που έχουν δημιουργηθεί ήδη μπορούν να κινηθούν πιο εύκολα και να έρθουν κοντά. Λόγω ασθενούς ηλεκτροστατικής (Coulomb) έλξης μεταξύ των μορίων της Μεροκυανίνης δημιουργούνται συσσωματώματα (aggregates) αυτής, διμερή ή πιο γενικά συμπλέγματα μεγαλύτερης στοιχειομετρίας. Από την βιβλιογραφία και από μελέτες έχουμε δει ότι τα συσσωματώματα της Μεροκυανίνης απορροφούν πολύ έντονα στην περιοχή του ορατού και επομένως εκπέμπουν, ενώ δεν απορροφούν καθόλου στο υπεριώδες όπως φαίνεται και από τα φάσματα εκπομπής που συλλέγουμε στην διάρκεια των UV πλάνων.

Με λίγους παλμούς UV (< 10 παλμούς), οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την μετατροπή από την κλειστή μορφή του μορίου στην ανοιχτή, δεν παρατηρούμε σχεδόν καθόλου αλλαγές στις διαστάσεις της πολυμερικής μήτρας. Οι αλλαγές στις διαστάσεις της μήτρας συμβαίνουν με τους green παλμούς laser που έπονται, οι οποίοι εκτός από τις εναλλαγές μεταξύ των ανοιχτών μορφών της Μεροκυανίνης

είναι υπεύθυνοι και για τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Με πολλούς παλμούς UV (> 10 παλμούς), παρατηρούμε αλλαγές στις διαστάσεις του πολυμερούς και με τους UV παλμούς. Στην περίπτωση αυτή τα UV φωτόνια εκτός από την διαδικασία φωτοχρωμισμού είναι υπεύθυνα επίσης και για τις μετατροπές και για τις αλληλεπιδράσεις, μεταξύ των ανοιχτών μορφών της Μεροκυανίνης. Όμοια οι green παλμοί είναι υπεύθυνοι για τις εναλλαγές μεταξύ των ανοιχτών μορφών της Μεροκυανίνης και για τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις, που οδηγούν στην δημιουργία συσσωματωμάτων. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της Μεροκυανίνης και επομένως ο σχηματισμός συσσωματωμάτων συνδέεται άμεσα με τις αλλαγές στις διαστάσεις της πολυμερικής μήτρας.

Παρατηρούμε όμως ότι μετά από μερικούς green παλμούς, που τα μόρια αρχίζουν να επιστρέφουν στην κλειστή μορφή, ότι μειώνεται ταυτόχρονα με την εκπομπή φθορισμού των ισομερών της Μεροκυανίνης και η εκπομπή των συσσωματωμάτων αυτής. Παρόλο αυτά ο ρυθμός της μείωσης (κλίση), της εκπομπής των συσσωματωμάτων είναι υψηλότερος σε σχέση με την μείωση της εκπομπής των μονομερών περίπου μια τάξη μεγέθους. Στους κύκλους ακτινοβολήσης UV-green στα υμένια για την παρατήρηση της συστολής του όγκου, το οπτικά παχύ υμένιο επανέρχεται στις αρχικές του διαστάσεις σε πολύ λιγότερους green παλμούς από ότι χρειάζεται το οπτικά λεπτό δείγμα ώστε να επανέλθει πλήρως στα πειράματα εκπομπής φθορισμού. Επομένως ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων της Μεροκυανίνης στην πολυμερική μήτρα είναι μια κρίσιμη παράμετρος για τις αλλαγές των διαστάσεών της. Εξηγεί επίσης και την παρατηρούμενη συστολή του όγκου διότι καθώς τα μόρια της Μεροκυανίνης έρχονται κοντά για να σχηματίσουν τα συσσωματώματα επιτρέπουν στις μακρομοριακές αλυσίδες της πολυμερικής αλυσίδας να πλησιάσουν η μια την άλλη με αποτέλεσμα την συνολική συστολή του υμενίου.

Όλες οι μηχανικές αλλαγές στα συστήματα αυτά, πολυμερικά υμένια στα οποία βρίσκονται εμπλουτισμένα τα φωτοχρωμικά μόρια συμβαίνουν μέσα στη διάρκεια του κάθε παλμού όταν δηλαδή συμβαίνουν οι δομικές αλλαγές και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ισομερών των φωτοχρωμικών μορίων. 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 συνέβη κατά την διάρκεια του παλμού. Επομένως η συνολική αλλαγή στις διαστάσεις αυτών των συστημάτων, αποδίδεται στις τάσεις που προκαλούνται στο πολυμερές λόγω των δομικών αλλαγών και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ισομερών των φωτοχρωμικών μορίων. Οι μετατροπές και οι αλληλεπιδράσεις των φωτοχρωμικών μορίων ουσιαστικά εξαναγκάζουν τα γειτονικά τους άτομα στη μήτρα να κινηθούν και επομένως η συστολή του όγκου συμβαίνει εξαιτίας της διαμόρφωση καινούργιας διάταξης των μορίων στην πολυμερική μήτρα.

## **Βιβλιογραφική αναφορά**

- [1] Κβαντομηχανική III, Στ. Τραχανάς
- [2] Takakazu Nakabayashi, Nobuyuki Nishi and Hirochika Sakuragi, Science Progress 84(2) (2001) 137-156
- [3] Fisher, E., Hirshberg, Y.J. Chemical Society 4522 (1952)
- [4] Fisher, E. Hirshberg, Y.J. Chem. Soc. 4522 (1952)
- [5] 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) (1969) 225-233
- [6] Photomechanical Ring-Opening Reaction of Indolinospiropyrans by Subpicosecond Transient Absorption Niko P. Ernsting and Thomas Arthen Engeland The Journal of Physical Chemistry 95 (1991)
- [7] Ultra fast formation of transients in Spiropyran Photochromism S. Akrysanov M. Valimov Chemical Physics letters 91 (1982) 77-80
- [8] Photophysics, Photochemistry, Kinetics, and Mechanism of the Photochromism of 6-Nitroindolinospiropyran Christian Lenoble and Ralph S. Becker J. Phys. Chem 90 (1986) 62-65
- [9] Gorner, et al. : Chem. Phys. Lett. 260 (1996) 59
- [10] Chibisov, A. K., Gorner, H. : J. Phys. Chem. A, 101(24) (1997) 4305-4312
- [11] A. K. Chibisov, H. Gorner, : J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 101 (1997) 261
- [12] Photoprocesses in spiropyran-derived merocyanines: singlet versus triplet pathway Helmut Gorner, Levon S. Atabekyan, Alexander K. Chibisov Chem. Phys. Lett. 260 (1996) 59-64
- [13] Photomechanical ring opening in nitrospiropyrans: triplet pathway and the role of singlet molecular oxygen Helmut Gorner Chemical Physics Letters 282 (1998) 381-390

- [14] Novel kinetic model in Amorphous Polymers.Spiropyran-Merocyanine System Revisited Marcia Levitus, Marcio Talhavani, R.Martin Nrgri, Teresa Dib ZambonAtvars and Pedro F. Aramendia J.Physics.Chem 101(1997) 7680-7686
- [15] Khun W., Kunzle, O., Katchalsky. A.: Bull.Soc.Chim.Belge 57, 421 (1948)
- [16] Katchalsky. A., Kunzle, O., Khun W., : J. Polym.Sci. 5, 283 (1950)
- [17] Irie, M. et al.:J.Polym. Sci. Polym. Lett. 17 (1979) 29
- [18] Smets, G., Braeken, J., Irie, M.: Pure Appl. Chem, 50, (1978) 845
- [19] Smets, G., Evens, G.: Pure Appl. Chem. Suppl. Macromol. Chem. 8 (1973) 375
- [20] Smets, G.: Pure Appl. 30 (1972) 1
- [21] Smets, G., De Brauwe.: Pure Appl. Chem. 39 (1974) 225
- [22] Husy, H., Merian, E., Schetty, G.: Textile Res. J. 39 (1969) 94
- [23] Eduardo A.Gonzalez-De Los Santos, Ma. Josefina Lozano-Gonzalez, Antony F.Johnson, Applied Polymer Science 71 (1999) 267-272
- [24] Yasuo Abe, Ren Nakao, Toyokazu Horii, Satoshi Okada, Masahiro Irie Photochemistry and Photobiology 95 (1996) 209-214
- [25] Karel E. Drabe, Steven de Boer and Douwe A. Wiersma Chem.Phys.Lett, 177 (1991)
- [26] Delia Bernic, Elizabeth Tymczyzyn, Marta Edit Daraio and R. Martin Negri, Photochem. And Photobiology , 70. (1999)
- [27] Introduction to Organic Chemisty, Andrew Streitwieser, Clayton H. Heathcock, Edward M. Kosower
- [28] A.Athanassiou, K.Lakiotaki, M.kalyva, S.Georgiou, and C.Fotakis Laser-Controlled Molecular Actuators, Laser Physics 4 (2003) 664-668
- [29] Olaf Lehmann and Michael Stuke, Science, 270, (1995) 1644-1646
- [30] A.Athanassiou, K.Lakiotaki, M.Kalyva, S.Georgiou, C.Fotakis, Las. Phys., **13, 664, 2003**
- [31] A.Athanassiou, M.Kalyva, K.Lakiotaki, S.Georgiou, C.Fotakis, SPIE
- [32] A.Athanassiou, M.Kalyva, K.Lakiotaki, S.Georgiou, C.Fotakis Rev.Adv.Mat.(to appear)