ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΜΗ – ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (Pd, οξειδίων σιδήρου), ΔΙΘΕΙΟΛΕΝΙΚΩΝ
ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΚΑΙ ΦΟΥΛΛΕΡΕΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΧΑΤΖΗΚΥΡΙΑΚΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ ΚΟΥΡΗΣ
ΠΑΤΡΑ 2011

Lost in the sky

Clouds roll by and I roll with them

Arrows fly

Seas increase and then fall again

Δημοσιεύσεις

1. “Optically active spherical polyelectrolyte brushes with a nanocrystalline magnetic core” A. Bakandritsos, N. Bouropoulos, R. Zboril, K. Iliopoulos, N. Boukos, G. Chatzikyriakos, S. Couris, *Adv. Funct. Mat.*, 18, (2008).
2. “Linear and nonlinear optical properties of triphenylamine-functionalized C60: Insights from theory and experiment” R. Zalesny, O. Loboda, K. Iliopoulos, G. Chatzikyriakos, S. Couris, G. Rotas, N. Tagmatarchis, A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, (2010).
3. “Nonlinear optical properties of aqueous dispersions of ferromagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles” G. Chatzikyriakos, K. Iliopoulos, A. Bakandritsos, S. Couris *Chem. Phys. Lett.*, 493 (2010).
4. “Transient nonlinear optical response of some symmetrical nickel dithiolene complexes” P. Aloukos, G. Chatzikyriakos, I. Papagiannouli, N. Liaros, S. Couris *Chem. Phys. Lett.*, 495, (2010).
5. “Doxorubicin nanocarriers based on magnetic colloids with a bio-polyelectrolyte corona and high non-linear optical response: Synthesis, characterization, and properties” A. Bakandritsos, G. Mattheolabakis, G. Chatzikyriakos, T. Szabo, V. Tzitzios, D. Kouzoudis, S. Couris, K. Avgoustakis, *Adv. Funct. Mat.*, 21, (2011).
6. “Preparation and nonlinear optical response of novel palladium-containing micellar nanohybrids” K. Iliopoulos, G. Chatzikyriakos, M. Demetriou, T. Krasia-Christoforou, S. Couris, *Opt. Mat.*, 33, (2011).
7. “Nonlinear Optical Response of a Symmetrical Au Dithiolene Complex Under ps and ns Laser Excitation in the Infrared and in the Visible” G. Chatzikyriakos, I. Papagiannouli, S. Couris, G. C. Anyfantis and G. C. Papavassiliou, *Chem. Phys. Lett.*, 513, (2011).
8. “Size depended nonlinear optical response of Gold nanoparticles encapsulated into block copolymer micelles” G. Chatzikyriakos, K. Iliopoulos, S. Couris, A. Meristoudi, and S. Pispas.
9. “Nonlinear optical properties of water solutions of γ -Fe₂O₃ nanoparticles, under ps excitation: The role of the size of the magnetic core” G. Chatzikyriakos, A. Bakandritsos and S. Couris

10. "The role of the size, the anchoring polymer on the surface and the morphology of the Magnetic core with respect to the nonlinear optical properties of water solutions of γ -Fe₂O₃ nanoparticles" G. Chatzikyriakos, A. Bakandritsos and S. Couris
11. "Synthesis and Nonlinear Optical Properties of PbI₄ Quantum dots" G. Chatzikyriakos, I. Papagiannouli, S. Couris, E. Maratou, J. B. Koutselas.
12. "Nonlinear optical properties of Pd nanoparticles under ns excitation" G. Chatzikiriakos, M. Demetriou, T. Krasia – Christoforou and S. Couris.
13. "Micellar Nanohybrids Consisting of Well-Defined Carbazole-Containing Block Copolymers and Palladium Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Non-Linear Optical Properties" G. Chatzikiriakos, M. Demetriou, I. Papagiannouli, T. Krasia – Christoforou and S. Couris
14. "Nonlinear optical properties of Au and Ag nanoparticles embedded into hybrid-block copolymer micelles" G. Chatzikyriakos, K. Iliopoulos, S. Couris, A. Meristoudi, S. Pispas, AIP Conference Proceedings, 1288, (2010).
15. "NLO properties of a new Au-dithiolene complex" G. Chatzikyriakos, P. Aloukos, S. Couris, G. C. Anyfantis, G. C. Papavassiliou, AIP Conference Proceedings, 1288, (2010).
16. "The effect of charge transfer on the NLO response of some porphyrin-[60]fullerene dyads" V. Filidou, G. Chatzikyriakos, K. Iliopoulos, S. Couris, D. Bonifazi, AIP Conference Proceedings, 1288, (2010).

Συμμετοχές σε συνέδρια

1. “Optically active magnetic nanoparticles” G. Chatzikyriakos and S. Couris 6 – 8 May 2009, General meeting for COST action MP 0604, Aberfoyle, Scotland.
2. “NLO response of Au and Ag nanoparticles embedded into hybrid block copolymer micelles” G. Chatzikyriakos, K. Iliopoulos, S. Couris, A. Meristroudi, S. Pispas, 7 – 9 October 2010, Emerging trends and novel materials in Photonics, ICO – PHOTONICS, Delphi, Greece.
3. “Nonlinear Optical Properties of Metallic nanoparticles encapsulated into block copolymer micelles” G. Chatzikyriakos, 7 – 9 October 2010, Emerging trends and novel materials in Photonics, ICO – PHOTONICS, Delphi, Greece.
4. “Nonlinear Optical Properties of Porphyrin-[60]Fullerene dyads” V. Filidou, G. Chatzikyriakos, K. Iliopoulos, D. Bonifazi, 7 – 9 October 2010, Emerging trends and novel materials in Photonics, ICO – PHOTONICS, Delphi, Greece.
5. “Nickel and Gold Dithiolene Complexes: Nonlinear Optical Properties in the IR” G. Chatzikiriakos, P. Aloukos, S. Couris, G. C. Anyfantis, G. C. Papavassiliou, 7 – 9 October 2010, Emerging trends and novel materials in Photonics, ICO – PHOTONICS, Delphi, Greece.

ΜΕΛΗ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Στυλιανός Κουρής: Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών

Νικόλαος Βάινος: Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο
Πατρών

Αναστάσιος Γεώργας: Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών

Γεώργιος Μαρούλης: Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών

Μιχαήλ Σιγάλας: Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο
Πατρών

Ιωάννης Κούτσελας: Επίκ. Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο
Πατρών

Σπυρίδων Γιαννόπουλος: Ερευνητής Β, ΕΙΧΗΜΥΘ, Ιδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας

Ευχαριστίες

Πρώτα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή Στυλιανό Κουρή που με εμπιστεύτηκε αναθέτοντας μου την εργασία αυτή. Οι συμβουλές του και η καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της διδακτορικής διατριβής ήταν σημαντικές και με βοήθησαν να ξεπεράσω οποιαδήποτε δυσκολία και αν παρουσιάζονταν, αλλά ακόμα να κερδίσω σημαντικές γνώσεις και να ανακαλύψω τις απαντήσεις στα ερωτήματα που τίθονταν ή προέκυπταν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και στην ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου η οποία μου στάθηκε αρωγός όλα αυτά τα χρόνια. Με την αμέριστη ηθική και υλική της συμπαράσταση, χωρίς την οποία δεν θα είχε ολοκληρωθεί η εργασία αυτή. Η στήριξή της και η πίστης της σε εμένα με βοήθησε να ξεπεράσω πιο εύκολα τις δύσκολες στιγμές που παρουσιάστηκαν κατά τη διάρκεια όλων αυτών των χρόνων.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Διδάκτορα Φυσικής Κωνσταντίνο Ηλιόπουλο με τον οποίον συνεργάστηκα πολύ στενά τα πρώτα δύο χρόνια στο εργαστήριο. Ήταν ο άνθρωπος που με έκανε να νιώσω άνετα σε αυτό το νέο περιβάλλον, αλλά επίσης είχα και τη δυνατότητα εργαζόμενος μαζί του να μάθω αρκετά “μυστικά” τα οποία με βοήθησαν στη πορεία να επιλύω πιο γρήγορα τα προβλήματα που προέκυπταν όπως επίσης και να αποκτήσω την εμμονή στη λεπτομέρεια αλλά και στη σωστή επιστημονική πρακτική. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Διονύσιο Πεντάρη του Πανεπιστημίου Πατρών με τον οποίον εργαζόμασταν σε διπλανά εργαστήρια. Οι συζητήσεις μαζί του με βοήθησαν να θέσω καινούργια ερωτήματα αλλά και να δω την εργασία μου μέσα από ένα διαφορετικό πρίσμα. Τη Δρ. Αμαλία Μιχαλάκου με την οποία αν και εργαζόμασταν σε διαφορετικά θέματα η πολύτιμη εμπειρία της και οι γνώσεις της με βοήθησαν στον να εγκλιματιστώ πιο γρήγορα στο νέο περιβάλλον του εργαστηρίου.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές και υποψήφιους Διδάκτορες με τους οποίους συνενερεθήκαμε χωρικά και χρονικά και μερικοί από αυτούς συνεχίζουν να εργάζονται στον χώρο του εργαστηρίου. Τη κ. Βασιλεία Φιλίδου, τη κ. Μαίρη Καστανά, τους υποψήφιους Διδάκτορες κ. Νικόλαο Λιάρo, Ειρήνη Παπαγιαννούλη και Μαρία Κοτζαγιάννη ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τις κυρίες Μαριαλένα Ακριώτου και Μαριανέζα Χατζηπέτρου. Με όλους

τους παραπάνω συνεργάτες πραγματοποιήσαμε πολλά και κοπιαστικά πειράματα και θεωρώ ότι όλοι τους είναι πλέον αυτόνομοι στο να συνεχίσουν και να επεκτείνουν την έρευνα η οποία γίνεται από την ομάδα μας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνεργάτες μας οι οποίοι συνέθεσαν χαρακτήρισαν και μας προμήθευσαν με τα συστήματα τα οποία μελετήθηκαν και παρουσιάζονται στη παρούσα εργασία. Τον Δρ. Αριστείδη Μπακανδρίτσο για τη παρασκευή και το χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων γ- Fe_2O_3 . Επίσης τη λέκτορα κ. Θεοδώρα Κρασιά-Χριστοφόρου και την υποψήφια διδάκτορα Μαρία Δημητρίου του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Κύπρου με τις οποίες συνεργαστήκαμε πολύ στενά για τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των συστημάτων νανοσωματιδίων Pd εγκλωβισμένων σε μικκύλια συμπολυμερών. Ακόμα ευχαριστώ τις ομάδες του Δρ. Γεώργιου Παπαβασσιλείου και Δρ. Νικόλαου Ταγματάρχη για τη σύνθεση των διθειολενικών συμπλόκων και διμερών φουλλερενίων αντίστοιχα, η κατανόηση των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των οποίων βρίσκεται ακόμα σε εξέλιξη στο εργαστήριο.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της επταμελούς επιτροπής για τον χρόνο που αφιέρωσαν μελετώντας αυτή τη διδακτορική διατριβή και τις παρατηρήσεις τους που βοήθησαν σημαντικά στη βελτίωση του κειμένου και στη συνολική παρουσία αυτής.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω το Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Υψηλών Θερμοκρασιών (ΕΙΧΗΜΥΘ) και το προσωπικό του μιας και ο μεγαλύτερος όγκος των πειραμάτων της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε εκεί, για την απρόσκοπτη παροχή της υλικοτεχνικής του υποδομής.

Περίληψη

Ο όρος μη-γραμμική οπτική αντιπροσωπεύει τον κλάδο της οπτικής ο οποίος μελετά την αλληλεπίδραση της ύλης με ακτινοβολία πολύ ισχυρής έντασης. Όταν ένα υλικό εκτεθεί σε ακτινοβολία υψηλής έντασης όπως αυτή του laser, οι οπτικές του ιδιότητες αλλάζουν εξαιτίας της πόλωσης που επάγεται στα δομικά υλικά του και το αποτέλεσμα είναι η αλλαγή των οπτικών του ιδιοτήτων. Αυτό με τη σειρά του οδηγεί σε μία πληθώρα φαινομένων τα οποία μας βοηθούν στη κατανόηση της δομής του υλικού αλλά και των φυσικών μηχανισμών που κρύβονται πίσω από αυτά.

Υλικά με μεγάλες μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες είναι πολύ χρήσιμα στην έρευνα και την ανάπτυξη πολλών κλάδων της τεχνολογίας. Σαν παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί η ανάπτυξη των οπτικών και κβαντικών υπολογιστών, αλλά και τεχνολογιών οι οποίες μπορούν να βρουν εφαρμογή στις τηλεπικοινωνίες.

Στη παρούσα εργασία μελετώνται οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες υλικών με μορφή διαλυμάτων. Η διάρθρωση της εργασίας είναι ως εξής:

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μία εισαγωγή και παρουσιάζονται κάποιες βασικές έννοιες της μη-γραμμικής οπτικής. Έπειτα παρουσιάζεται ο τρόπος που μπορούν να εξαχθούν οι σχέσεις οι οποίες περιγράφουν τις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των υλικών όπως τη μη-γραμμική επιδεκτικότητα τρίτης τάξης με βάση τη κλασική Φυσική και τη κβαντομηχανική. Το κεφάλαιο κλείνει παρουσιάζοντας μερικά φαινόμενα τα οποία οφείλονται στη μη-γραμμική επιδεκτικότητα τρίτης τάξης.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, αλλά και η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εξαγωγή των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων από τα πειραματικά δεδομένα.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των συστημάτων που μελετήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου καλυμμένων με πολυμερή αλλά και ακάλυπτων όταν διεγείρονταν με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps και 4

ns και μήκη κύματος 532 nm και 1064 nm. Στόχος της μελέτης ήταν ο προσδιορισμός αν το πολυμερές που βρίσκεται αγκυροβολημένο στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου ή απουσία αυτού έχει κάποια επίδραση στις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες αυτών. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης των μικκυλιακών συστημάτων Pd για μήκη κύματος διέγερση 532 nm και 1064 nm. Η μελέτη έγινε για χρονικό εύρος παλμού laser 35 ps και 4 ns. Τα συμπολυμερή τα οποία σχημάτιζαν το μικκύλιο απέτρεπαν τη συσσώμωση των νανοσωματιδίων Pd και τη δημιουργία σταθερών κolloειδών διαλυμάτων. Τα συμπολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν επίσης δημιουργούσαν νανοδομές οι οποίες είχαν καλά ορισμένες διαστάσεις και σχήματα. Στόχος της μελέτης ήταν να διαπιστωθεί το κατά πόσο η διάσταση, το σχήμα καθώς και η αλλαγή του συμπολυμερούς επηρεάζουν τις μη-γραμμικές οπτικές των νανοδομών.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη οργανομεταλλικών ενώσεων διθειολενικών συμπλόκων. Η επίδραση των υποκαταστών του σκελετού του μορίου καθώς και του κεντρικού ατόμου της ένωσης εξετάστηκαν για παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps και μήκους κύματος 532 nm και 1064 nm. Στο έκτο και τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη δυαδικών συστημάτων φουλλερενίων δότη-αποδέκτη ηλεκτρονίων για παλμούς laser 35 ps και μήκους κύματος 532 nm. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι αυτά τα συστήματα έχουν πολύ αυξημένες μη-γραμμικές οπτικές σε σχέση με τα απλά φουλλερένια καθιστώντας τα υποψήφια για πιθανές εφαρμογές σε διατάξεις οπτικών αισθητήρων και οπτικών πυλών.

Abstract

The field of optics that examines the interaction of matter with very high intensity radiation is called nonlinear optics. When a material is exposed to radiation with high intensity such as the radiation emitted by a laser, the optical properties of the material change as a result of the induced polarization that occurs in the atoms or the molecules that constitute the material. This in turn can lead to a variety of phenomena that helps us to understand and establish relations between the structure and the physical mechanisms that take place when light interacts with matter.

Materials with large nonlinear optical properties are considered possible candidates for applications in a wide range of technology such as optical or quantum computers or even in the field of telecommunications.

In this work the nonlinear optical properties of metallic nanoparticles, organometallic molecules and fullerene derivatives is examined. The investigated systems were in form of solutions and the nonlinear optical properties were determined with the use of Z-scan and OKE techniques. The laser pulse duration was 35 ps and 4 ns, while the excitation wavelength was 532 nm and 1064 nm respectively.

In the first chapter an introduction is presented to some elements of the field of nonlinear optics. Then the derivation of the relations that describe the nonlinear optical parameters like the third order susceptibility ($\chi^{(3)}$) with the use of electromagnetic theory and quantum mechanics is presented. At the end some interesting phenomena that occur as a result of third order susceptibility are described.

The second chapter is devoted to the experimental techniques that were used to determine the nonlinear optical properties of the investigated systems that are presented in this work. The Z-scan and OKE techniques are described thoroughly as well and the process of the determination of the nonlinear optical properties from the experimental data.

In the next four chapters, experimental results are presented of the nonlinear optical properties for all the systems that were studied during this work. At the third chapter the results for γ -Fe₂O₃ nanoparticles are presented. Those systems were either covered or uncovered with polymeric

brushes, and had different sizes of the nanoparticle core. The results show that the presence or not of the polymeric brushes, as well as the size of the core has an impact on the nonlinear optical properties of those systems. In chapter four are presented the results from the investigation of the nonlinear optical properties of Pd nanoparticles encapsulated into amphiphilic block copolymer micelles. The investigation was done under 35 ps and 4 ns laser pulse duration at excitation wavelengths of 532 and 1064 nm. It is concluded that the NLO response of the systems is depending on the size of the micelle, the shape but also from the metallic load of the micelle.

In the final two chapters they are presented the results regarding the NLO properties of organometallic and fullerene derivatives molecules. In chapter five the investigation of the nonlinear optical properties of various dithiolenes complexes is presented, under 35 ps laser pulse duration at 532 and 1064 nm. The results show that the central atom attached to the molecule is playing a crucial role to the NLO response but also the number and the nature of substituents attached to the molecule. At the final chapter the determined NLO properties of some donor – acceptor fullerene derivatives are presented. The results show that functionalized fullerene derivatives have greater NLO response than neat fullerene making them promising candidates for applications in optoelectronics and all-optical switching.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή στη μη – γραμμική οπτική

1.1 Μη – γραμμική οπτική

1.1.1 Εισαγωγή σελ. 1

1.1.2 Η κυματική εξίσωση για μη – γραμμικά υλικά σελ. 3

1.1.3 Κβαντομηχανική περιγραφή της επιδεκτικότητας σελ. 5

1.1.3.1 Γραμμική επιδεκτικότητα σελ. 8

1.2 Μη – γραμμικότητες δεύτερης τάξης σελ. 9

1.2.1 Γένεση δεύτερης αρμονικής σελ. 9

1.2.2 Γένεση αθροίσματος και διαφοράς συχνοτήτων σελ. 10

1.2.3 Παραμετρική οπτική ταλάντωση σελ. 13

1.3 Μη – γραμμικότητες τρίτης τάξης

1.3.1 Πόλωση τρίτης τάξης σελ. 14

1.3.2 Γένεση τρίτης αρμονικής σελ. 14

1.3.3 Δείκτης διάθλασης εξαρτώμενος από την ένταση σελ. 15

1.3.3.1 Αυτό-εστίαση και αυτό-από-εστίαση της δέσμης σελ. 16

1.3.3.2 Ηλεκτροοπτικό φαινόμενο σελ. 16

1.4 Μίξη τεσσάρων κυμάτων (Four Wave Mixing) σελ. 18

1.4.1 Απλά συντονιστική μίξη τεσσάρων κυμάτων σελ. 19

1.5 Συνταίριασμα φάσεων (Phase Matching) σελ. 21

1.6 Διορθώσεις τοπικού πεδίου – νόμος Lorentz – Lorenz	σελ. 22
1.7 Μη – γραμμικές αποκρίσεις της ύλης	σελ. 24
Βιβλιογραφία	σελ. 27
Κεφάλαιο 2. Πειραματικές τεχνικές	
2.1 Η τεχνική Z – scan	
2.1.1 Εισαγωγή	σελ. 28
2.1.2 “Open aperture Z – scan”	σελ. 30
2.1.3 “Closed aperture Z – scan”	σελ. 31
2.1.4 “Divided Z – scan”	σελ. 39
2.1.5 Τεχνική Z – scan με Top – Hat δέσμες	σελ. 41
2.2 Η τεχνική ΟΚΕ “Optical Kerr Effect”	σελ. 46
2.2.1 Ανάλυση πειραματικών δεδομένων ΟΚΕ	σελ. 50
2.3 Μετρήσεις διαλυτών	σελ. 51
2.3.1 Μελέτη στα 532 nm	σελ. 52
2.3.2 Μελέτη στα 1064 nm	σελ. 54
Βιβλιογραφία	σελ. 56
Κεφάλαιο 3. Μη – γραμμικές οπτικές ιδιότητες γ-Fe₂O₃ νανοσωματιδίων	
3.1 Εισαγωγή	σελ. 57
3.2 Μη - γραμμική απόκριση σε ns παλμούς 532 και 1064 nm	σελ. 61
3.3 Συμπεράσματα	σελ. 67

3.4 Απόκριση σε ps παλμούς 532 και 1064 nm	σελ. 70
3.5 Συμπεράσματα	σελ. 73
Βιβλιογραφία	σελ. 76
Κεφάλαιο 4. Μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες νανοσωματιδίων Pd εγκλωβισμένα σε μικκύλια συμπολυμερών	
4.1 Εισαγωγή	σελ. 78
4.2 Μη – γραμμική οπτική απόκριση για διέγερση με παλμούς 4 ns	σελ. 80
4.3 Συμπεράσματα	σελ. 89
4.4 Μη – γραμμική οπτική απόκριση για διέγερση με παλμούς 35 ps	σελ. 92
4.5 Συμπεράσματα	σελ. 98
Βιβλιογραφία	σελ. 100
Κεφάλαιο 5. Μη – γραμμικές οπτικές ιδιότητες διθειολενικών συμπλόκων	
5.1 Εισαγωγή	σελ. 102
5.2 Απόκριση σε ps παλμούς	σελ. 103
5.3 Συμπεράσματα	σελ. 112
Βιβλιογραφία	σελ. 116
Κεφάλαιο 6. Μη – γραμμικές οπτικές ιδιότητες παραμετροποιημένων Φουλλερενίων	
6.1 Εισαγωγή	σελ. 117
6.2 Μελέτη με τη τεχνική Z – scan σε ps παλμούς	σελ. 119
6.3 Μελέτη με τη τεχνική ΟΚΕ	σελ. 127

6.4 Συμπεράσματα	σελ. 130
Βιβλιογραφία	σελ. 132
Επίλογος	σελ. 134
Μελλοντική μελέτη	σελ. 135

Κεφάλαιο 1.

1.1 Μη γραμμική οπτική

1.1.1 Εισαγωγή.

Η μη-γραμμική οπτική αποτελεί έναν κλάδο της οπτικής ο οποίος εξετάζει την αλληλεπίδραση της ύλης με πολύ ισχυρά οπτικά πεδία. Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα οφείλονται στην αλλαγή των οπτικών ιδιοτήτων της ύλης όταν αυτή εκτίθεται σε ακτινοβολία πολύ μεγάλης έντασης αλλά και στην αλληλεπίδραση των οπτικών δεσμών μεταξύ τους. Τυπικά μόνο το φως που προέρχεται από Laser είναι τόσο ισχυρό έτσι ώστε να προκαλέσει την αλλαγή των οπτικών ιδιοτήτων της ύλης σε βαθμό που μπορεί να μετρηθεί πειραματικά. Ως απαρχή του κλάδου της μη-γραμμικής οπτικής θεωρείται η ανακάλυψη της γένεσης δεύτερης αρμονικής από τον Franken[1] το 1961 όταν παρατήρησε την εκπομπή ακτινοβολίας στα 347.2 nm από έναν κρύσταλλο quartz στον οποίον είχε εστιάσει τη δέσμη από ένα ruby laser το οποίο εξέπεμπε ακτινοβολία στα 694.3 nm, λίγο καιρό μετά την κατασκευή του πρώτου laser από τον Ted Maiman το 1960[2]. Τα μη γραμμικά φαινόμενα είναι “μη-γραμμικά”, γιατί παρατηρούνται όταν η απόκριση ενός υλικού σε ένα ισχυρό οπτικό πεδίο εξαρτάται με έναν μη-γραμμικό τρόπο από την ισχύ αυτού. Ως παράδειγμα μπορούμε να αναφέρουμε τη γένεση δεύτερης αρμονικής η οποία συμβαίνει γιατί η απόκριση των ατόμων που απαρτίζουν το υλικό εξαρτάται από τη τέταρτη δύναμη του μέτρου $E(t)$, του εφαρμοζόμενου οπτικού πεδίου. Το αποτέλεσμα είναι η ένταση της ακτινοβολίας της παραγόμενης δεύτερης αρμονικής, τείνει να αυξάνει με το τετράγωνο της έντασης του εφαρμοζόμενου οπτικού πεδίου.

Για να περιγραφεί ακριβέστερα η έννοια της μη-γραμμικής οπτικής, θα πρέπει να εξετάσουμε το πως εξαρτάται η πόλωση $P(t)$ ενός συστήματος, από το μέτρο $E(t)$ ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου οπτικού πεδίου. Στην περίπτωση της γραμμικής οπτικής η πόλωση που επάγεται στα άτομα η στα μόρια ενός υλικού, μεταβάλλεται γραμμικά σε σχέση με το μέτρο του εφαρμοζόμενου πεδίου και περιγράφεται από τη σχέση:

$$P(t) = \chi^{(1)} E(t) \quad (1.1.1.1)$$

Όπου η σταθερά $\chi^{(1)}$ είναι η επιδεκτικότητα πρώτης τάξης. Στη μη-γραμμική οπτική η μακροσκοπική πόλωση που επάγεται στα άτομα ή στα μόρια εξαιτίας των μεγάλων εντάσεων της ακτινοβολίας μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά ως προς το μέτρο πεδίου $E(t)$ και περιγράφεται από τη σχέση :

$$P(t) = \chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \chi^{(4)} E^4(t) + \dots \quad (1.1.1.2)$$

Οι φυσικές ποσότητες $\chi^{(2)}$ και $\chi^{(3)}$ είναι οι μη-γραμμικές επιδεκτικότητες δεύτερας και τρίτης τάξης αντίστοιχα. Από τη σχέση (1.1.1.2) φαίνεται ότι η αλληλεπίδραση της ύλης με πολύ ισχυρά οπτικά πεδία έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση όρων στο ανάπτυγμα της μακροσκοπικής πόλωσης οι οποίοι εξαρτώνται από τη δεύτερη, τρίτη και ανώτερες δυνάμεις του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου. Κάθε όρος στο δεξί μέλος της σχέσης (1.1.1.2) μπορεί να δράσει ως πηγή νέας ακτινοβολίας της οποίας η συχνότητα είναι πολλαπλάσιο της αρχικά εφαρμοζόμενης. Για λόγους απλότητας θεωρούμε εδώ, ότι η πόλωση $P(t)$ και το μέτρο του πεδίου $E(t)$ είναι βαθμωτές ποσότητες, άρα και οι επιδεκτικότητες. Στη πραγματικότητα όμως, τα πεδία και η πόλωση είναι διανυσματικές ποσότητες, έτσι αντίστοιχα οι επιδεκτικότητες περιγράφονται από τανυστές. Η γραμμική επιδεκτικότητα $\chi^{(1)}$, είναι ένας τανυστής δεύτερης τάξης η $\chi^{(2)}$, είναι τανυστής τρίτης τάξης και η $\chi^{(3)}$, είναι τανυστής τετάρτης τάξης.

Επίσης οι μη-γραμμικές επιδεκτικότητες των υλικών, εξαρτώνται από την συχνότητα του εφαρμοζόμενου οπτικού πεδίου. Επιδεκτικότητες δεύτερης τάξης και γενικά άρτιου αριθμού δηλαδή $\chi^{(2)}$, $\chi^{(4)}$, $\chi^{(6)}$, ... έχουν μόνο μη κεντροσυμμετρικά υλικά, δηλαδή υλικά τα οποία δεν εμφανίζουν συμμετρία αναστροφής, μη γραμμικότητες περιττού αριθμού $\chi^{(3)}$, $\chi^{(5)}$, $\chi^{(7)}$, ..., έχουν όλα τα υλικά.

Κλείνοντας αυτή την εισαγωγική παράγραφο κρίνεται απαραίτητο να αναφερθούν μερικά στοιχεία για το τι είναι παραμετρικές και τη μη-παραμετρικές διαδικασίες. Με τον όρο παραμετρικές διαδικασίες περιγράφονται οι διαδικασίες εκείνες στις οποίες η αρχική και η τελική ενεργειακή κατάσταση του συστήματος είναι οι ίδιες. Έτσι, στις παραμετρικές διαδικασίες πληθυσμός μπορεί να αφαιρεθεί από τη θεμελιώδη στάθμη και να αποικίσει ένα φανταστικό ενεργειακό επίπεδο για

χρόνους που προκύπτουν από την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg $\Delta t = \hbar / \Delta E$, όπου ΔE είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του φανταστικού ενεργειακού επιπέδου και της θεμελιώδους στάθμης. Αντίθετα μη-παραμετρικές διαδικασίες έχουμε όταν υπάρχει μεταφορά πληθυσμών μεταξύ πραγματικών ενεργειακών επιπέδων. Η κυριότερη διαφορά μεταξύ παραμετρικών και μη παραμετρικών διαδικασιών είναι ότι οι παραμετρικές διαδικασίες περιγράφονται πάντα από μία πραγματική επιδεκτικότητα. Αντίθετα η επιδεκτικότητα των μη-παραμετρικών διαδικασιών είναι μιγαδική. Άλλη μία σημαντική διαφορά μεταξύ παραμετρικών και μη-παραμετρικών διαδικασιών είναι ότι στις παραμετρικές διαδικασίες η ενέργεια των φωτονίων διατηρείται πάντα, αντιθέτως η ενέργεια των φωτονίων δεν διατηρείται απαραίτητα στις μη-παραμετρικές διαδικασίες αφού ενέργεια μπορεί να προστεθεί και να αφαιρεθεί από το σύστημα. Ένα απλό παράδειγμα για να ξεχωρίσουμε τις παραμετρικές από τις μη-παραμετρικές διαδικασίες είναι ο γραμμικός δείκτης διάθλασης. Γενικά ο δείκτης διάθλασης n ενός υλικού είναι μιγαδικός αριθμός:

$$n = n_1 + in_1' \quad (1.1.1.3)$$

Ο πρώτος όρος της σχέσης (1.1.1.3) περιγράφει παραμετρικές διαδικασίες δηλαδή την ελάττωση της ταχύτητας του φωτός όταν αυτό διαδίδεται στο υλικό, ενώ ο δεύτερος όρος περιγράφει μη-παραμετρικές διαδικασίες καθώς περιγράφει την απορρόφηση του φωτός, όταν πληθυσμοί μεταφέρονται από τη θεμελιώδη στάθμη σε διεγερμένες καταστάσεις.

1.1.2 Η κυματική εξίσωση για μη-γραμμικά υλικά

Στη παράγραφο αυτή θα διατυπωθεί η κυματική εξίσωση που περιγράφει τη διάδοση του φωτός σ' ένα μη-γραμμικό υλικό. Οι εξισώσεις του Maxwell όταν ακτινοβολία διαδίδεται στην ύλη είναι:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi\tilde{\rho} \quad (1.1.2.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.1.2.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.1.2.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \tilde{\mathbf{H}} = \frac{1}{c} \frac{\partial \tilde{\mathbf{D}}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \tilde{\mathbf{J}} \quad (1.1.2.4)$$

Οι λύσεις των εξισώσεων αναζητούνται σε περιοχές του χώρου όπου δεν υπάρχουν ελεύθερα φορτία και ρεύματα, δηλαδή:

$$\tilde{\rho} = 0, \tilde{\mathbf{J}} = 0$$

Επίσης το υλικό στο οποίο διαδίδεται η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι παραμαγνητικό:

$$\tilde{\mathbf{B}} = \tilde{\mathbf{H}}$$

Όμως το υλικό είναι μη-γραμμικό, δηλαδή η ηλεκτρική μετατόπιση $\tilde{\mathbf{D}}$ συνδέεται με το ηλεκτρικό πεδίο $\tilde{\mathbf{E}}$ μέσα από τη σχέση:

$$\tilde{\mathbf{D}} = \tilde{\mathbf{E}} + 4\pi\tilde{\mathbf{P}} \quad (1.1.2.5)$$

Όπου η πόλωση $\tilde{\mathbf{P}}$ εξαρτάται μη-γραμμικά, από την ισχύ του ηλεκτρικού πεδίου $\tilde{\mathbf{E}}$ σύμφωνα με τη σχέση (1.1.1.2).

Παίρνοντας τον στροβιλισμό του στροβιλισμού του $\tilde{\mathbf{E}}$ (σχ. 1.1.2.3), χωρίζοντας τις μεταβλητές του χρόνου και του χώρου, χρησιμοποιώντας τη σχέση (1.1.2.4) και αντικαθιστώντας $\vec{\nabla} \times \tilde{\mathbf{B}} = (1/c)(\partial \tilde{\mathbf{D}} / \partial t)$ λαμβάνεται τελικά η παρακάτω εξίσωση:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \tilde{\mathbf{E}} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \tilde{\mathbf{D}} = 0 \quad (1.1.2.6)$$

Αντικαθιστώντας τη σχέση (1.1.2.5) προκύπτει τελικά η εξίσωση:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \tilde{\mathbf{E}} + \frac{\varepsilon^{(1)}(\omega_n)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \tilde{\mathbf{E}} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{P}}}{\partial t^2} \quad (1.1.2.7)$$

Αυτή είναι η πιο γενική μορφή της κυματικής εξίσωσης στη μη γραμμική οπτική και κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να απλοποιηθεί [3].

Είναι συχνά βολικό στη μη-γραμμική οπτική το διάνυσμα της πόλωσης να χωρίζεται σε γραμμικό και μη-γραμμικό μέρος:

$$\tilde{P} = \tilde{P}^{(1)} + \tilde{P}^{NL} \quad (1.1.2.8)$$

Το ίδιο ισχύει και για την ηλεκτρική μετατόπιση:

$$\tilde{D} = \tilde{D}^{(1)} + 4\pi\tilde{P}^{NL} \quad (1.1.2.9)$$

Με αντικατάσταση της σχέσης (1.1.2.9) στην εξίσωση (1.1.2.6) τελικά προκύπτει:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \tilde{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{D}^{(1)}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (1.1.2.10)$$

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα υλικό το οποίο δεν έχει απορρόφηση ούτε παρουσιάζει φαινόμενα διασποράς και είναι ισοτροπικό. Η σχέση που συνδέει την μετατόπιση με το ηλεκτρικό πεδίο σε ένα τέτοιο υλικό είναι:

$$\tilde{D}^{(1)} = \varepsilon^{(1)} \tilde{E} \quad (1.1.2.11)$$

Με αντικατάσταση της σχέσης (1.1.2.11) στην εξίσωση (1.1.2.10) προκύπτει η σχέση:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \tilde{E} + \frac{\varepsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (1.1.2.12)$$

Η εξίσωση (1.1.2.12) έχει την μορφή μιας εξαναγκασμένης (μη ομογενούς) κυματικής εξίσωσης. Βλέπουμε δηλαδή ότι η μη-γραμμική απόκριση του υλικού μέσω της μη-γραμμικής πόλωσης, έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπής ακτινοβολίας διαφορετικής συχνότητας από αυτή που προσπίπτει στο υλικό.

1.1.3 Κβαντομηχανική περιγραφή της επιδεκτικότητας

Στη παράγραφο αυτή θα δειχθεί πως με τη βοήθεια της κβαντομηχανικής και της θεωρίας διαταραχών, είναι δυνατόν να εξαχθεί η μη-γραμμική επιδεκτικότητα. Θεωρούμε ότι όλες οι ιδιότητες του ατόμου περιγράφονται από ατομικές κυματοσυναρτήσεις $\psi(\vec{r}, t)$ οι οποίες είναι λύσεις της χρονοεξαρτημένης εξίσωσης του Schrödinger.

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (1.1.3.1)$$

Η χαμιλτονιανή ισούται με:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (1.1.3.2)$$

Όπου $\hat{H}_0$ είναι η χαμιλτονιανή του ελεύθερου ατόμου και $\hat{V}(t)$ η χαμιλτονιανή αλληλεπιδράσεως η οποία περιγράφει την αλληλεπίδραση του ατόμου με το εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Σε αυτήν τη περίπτωση η χαμιλτονιανή αλληλεπίδρασης ισούται με:

$$\hat{V}(t) = -\hat{\mu} \cdot E(t) \quad (1.1.3.3)$$

Όπου $\hat{\mu} = -er(t)$ είναι ο τελεστής της ηλεκτρικής διπολικής ροπής. Το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να αναπαρασταθεί ως ένα διακριτό άθροισμα ηλεκτρικών πεδίων με θετικές και αρνητικές συχνότητες:

$$\tilde{E}(t) = \sum_p E(\omega_p) e^{-i\omega_p t} \quad (1.1.3.4)$$

Στην γενική περίπτωση όπου το άτομο είναι εκτεθειμένο σε ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο η εξίσωση του Schrödinger δεν μπορεί να λυθεί ακριβώς. Η δυσκολία αυτή αίρεται με τη βοήθεια της θεωρίας διαταραχών. Σε αυτήν τη περίπτωση η χαμιλτονιανή του συστήματος θα δίνεται από τη σχέση:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t) \quad (1.1.3.5)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις οι οποίες θα αποτελούν της εξίσωσης του Schrödinger θα είναι της μορφής:

$$\psi(r, t) = \psi^{(0)}(r, t) + \lambda \psi^{(1)}(r, t) + \lambda^2 \psi^{(2)}(r, t) + \dots \quad (1.1.3.6)$$

Με αντικατάσταση της σχέσης (1.1.3.6) στην σχέση (1.1.3.1), λαμβάνονται οι παρακάτω εξισώσεις:

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi^{(0)} \quad (1.1.3.7)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(N)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi^{(N)} + \hat{V} \psi^{(N-1)}, \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1.3.8)$$

Η εξίσωση (1.1.3.7) είναι η λύση της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο απουσία εξωτερικού πεδίου

$$\psi^{(0)}(r, t) = u_g(r) e^{-iE_g t/\hbar} \quad (1.1.3.9)$$

Ενώ οι λύσεις για το ανάπτυγμα διαταραχών θα δίνονται από τη σχέση:

$$\psi^{(N)}(r, t) = \sum_l a_l^{(N)}(t) u_l(r) e^{-i\omega_l t} \quad (1.1.3.10)$$

Όπου $a_l^{(N)}(t)$ είναι το πλάτος πιθανότητας το άτομο να βρίσκεται στη κατάσταση l τη χρονική στιγμή t . Το πλάτος πιθανότητας όταν το άτομο βρίσκεται σε μία κατάσταση m τη χρονική στιγμή t δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

$$a_m^{(N)}(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_l \int_{-\infty}^t dt' V_{ml}(t') a_l^{(N-1)}(t') e^{-i\omega_{ml}t'} \quad (1.1.3.11)$$

Όπου $V_{ml} = \langle u_m | \hat{V} | u_l \rangle$, είναι το αντίστοιχο στοιχείο πίνακα της χαμιλτονιανής αλληλεπιδράσεως.

Για τον υπολογισμό των επιδεκτικότητων πρώτης (γραμμική), δευτέρας και τρίτης τάξεως (μη-γραμμικές), πρέπει να είναι γνωστά τα αντίστοιχα πλάτη πιθανότητας. Για τον υπολογισμό των πλατών πιθανότητας πρώτης τάξης $a_m^{(1)}(t)$, το $a_l^{(0)}(t)$ τίθεται ίσο με δ_{ij} και με τη βοήθεια των σχέσεων (1.1.3.3) και (1.1.3.4) αντικαθιστάται το $V_{ml}(t')$ με $-\sum_p \mu_{ml} \cdot E(\omega_p) \exp(-i\omega_p t')$, όπου μ_{ml} είναι η διπολική ροπή μετάβασης. Έπειτα, κατά τον υπολογισμό του ολοκληρώματος (1.1.3.11), θεωρείται ότι οι συνεισφορές από το κάτω όριο ολοκλήρωσης είναι ίσες με μηδέν. Τελικά προκύπτει ότι το πλάτος πιθανότητας πρώτης τάξης θα έχει τελικά την τιμή:

$$\alpha_m^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar} \sum_p \frac{\mu_{mg} \cdot E(\omega_p)}{\omega_{mg} - \omega_p} e^{i(\omega_{mg} - \omega_p)t} \quad (1.1.3.12)$$

Για τον προσδιορισμό του όρου δεύτερης τάξης χρησιμοποιείται πάλι το ολοκλήρωμα (1.1.3.11) και αντικαθιστώντας το $a_m^{(1)}$ από τη παραπάνω σχέση. Τελικά προκύπτει ότι το πλάτος πιθανότητας δεύτερης τάξης είναι ίσο με:

$$\alpha_n^{(2)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{pq} \sum_m \frac{[\mu_{nm} \cdot E(\omega_q)] [\mu_{mg} \cdot E(\omega_p)]}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} e^{i(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)t} \quad (1.1.3.13)$$

Με αντίστοιχη διαδικασία ο όρος τρίτης τάξης θα είναι ίσος με:

$$\alpha_v^{(3)}(t) = \frac{1}{\hbar^3} \sum_{pqr} \sum_{mn} \frac{[\mu_{vn} \cdot E(\omega_r)][\mu_{nm} \cdot E(\omega_q)][\mu_{mg} \cdot E(\omega_p)]}{(\omega_{vg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} e^{i(\omega_{vg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)t} \quad (1.1.3.14)$$

1.1.3.1 Γραμμική επιδεκτικότητα

Στη παράγραφο αυτή θα δειχθεί, πως από τα αντίστοιχα πλάτη πιθανότητας μετάβασης που προσδιορίστηκαν στη προηγούμενη παράγραφο προκύπτει η σχέση που περιγράφει την επιδεκτικότητα των υλικών.

Η μέση τιμή της ηλεκτρικής διπολικής ροπής θα δίνεται από τη σχέση:

$$\langle p \rangle = \langle \psi | \hat{\mu} | \psi \rangle \quad (1.1.3.1.1)$$

Ο πρώτος όρος του οποίου η μέση τιμή είναι διάφορη του μηδενός και συνεισφέρει στη διπολική ροπή είναι:

$$\langle p^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \hat{\mu} | \psi^{(0)} \rangle \quad (1.1.3.1.2)$$

Όπου τα $\psi^{(0)}$ και $\psi^{(1)}$, δίνονται από τις σχέσεις (1.1.3.9) και (1.1.3.10) αντίστοιχα. Με αντικατάσταση στη σχέση (1.1.3.1.2) προκύπτει:

$$\langle p^{(1)} \rangle = \frac{1}{\hbar} \sum_p \sum_m \left(\frac{\mu_{gm} [\mu_{mg} \cdot E(\omega_p)]}{\omega_{mg} - \omega_p} + \frac{[\mu_{gm} \cdot E(\omega_p)] \mu_{mg}}{\omega_{mg}^* + \omega_p} \right) e^{-i\omega_p t} \quad (1.1.3.1.3)$$

Η συνολική γραμμική πόλωση που επάγεται στο υλικό είναι ίση με $P^{(1)} = N \langle p^{(1)} \rangle$, όπου N είναι η πυκνότητα των ατόμων, έπειτα η πόλωση εκφράζεται μέσω του μιγαδικού της πλάτους

$P^{(1)} = \sum_p P^{(1)}(\omega_p) \exp(-i\omega_p t)$. Τελικά η γραμμική επιδεκτικότητα ορίζεται μέσω της σχέσης:

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_p) = \frac{N}{\hbar} \sum_m \left(\frac{\mu_{gm}^i \mu_{mg}^j}{\omega_{mg} - \omega_p} + \frac{\mu_{gm}^j \mu_{mg}^i}{\omega_{mg}^* + \omega_p} \right) \quad (1.1.3.1.4)$$

Ο πρώτος και ο δεύτερος όρος στο άθροισμα αναπαριστούν τη συντονισμένη και αντισυντονισμένη συνεισφορά στην επιδεκτικότητα. Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθείται και για τον προσδιορισμό των επιδεκτικότητων ανώτερης τάξης[3].

1.2 Μη γραμμικότητες δεύτερης τάξης

Στις παραγράφους που ακολουθούν θα παρουσιαστούν και θα περιγραφούν μερικά μη-γραμμικά φαινόμενα τα οποία οφείλονται σε υλικά για τα οποία η μη-γραμμική επιδεκτικότητα δεύτερης τάξης είναι διάφορη του μηδενός, δηλαδή δεν είναι κεντροσυμμετρικά.

1.2.1 Γένεση δεύτερης αρμονικής

Κατά τη διαδικασία του μη-γραμμικού φαινομένου της γένεσης δεύτερης αρμονικής δύο φωτόνια συχνότητας ω καταστρέφονται και ένα φωτόνιο συχνότητας 2ω δημιουργείται. Η γένεση δεύτερης αρμονικής μπορεί να περιγραφεί από το παρακάτω σχηματικό διάγραμμα.

Εικόνα 1-1. Ενεργειακό διάγραμμα φωτονίων κατά τη μη-γραμμική διαδικασία γένεσης δεύτερης αρμονικής.

Το ηλεκτρικό πεδίο μίας δέσμης laser περιγράφεται από τη σχέση:

$$\tilde{E}(t) = E e^{-i\omega t} + c.c \quad (1.2.1.1)$$

Η δέσμη έπειτα προσπίπτει σ' ένα κρύσταλλο του οποίου η επιδεκτικότητα δεύτερης τάξης είναι διάφορη του μηδενός. Τότε, η μη γραμμική πόλωση που δημιουργείται σε έναν τέτοιο κρύσταλλο, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με το πεδίο του laser, θα περιγράφεται από τη σχέση:

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)}EE^* + (\chi^{(2)}E^2e^{-2i\omega t} + c.c) \quad (1.2.1.2)$$

Η σχέση (1.2.1.2) δείχνει, ότι η πόλωση δεύτερης τάξης αποτελείται από ένα όρο με μηδενική συχνότητα (πρώτος όρος) και μία συνεισφορά με συχνότητα 2ω (δεύτερος όρος). Ο όρος αυτός σύμφωνα με την εξίσωση (1.1.2.7), μπορεί να οδηγήσει σε εκπομπή ακτινοβολίας με συχνότητα διπλάσια της προσπίπτουσας. Πρέπει να επισημανθεί ότι ο πρώτος όρος στη σχέση (1.2.1.2) δεν οδηγεί σε εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από το υλικό, γιατί η δεύτερη ολοκλήρωση ως προς το χρόνο ισούται με μηδέν. Είναι υπεύθυνος όμως για μία διαδικασία γνωστή ως οπτική ανόρθωση, κατά την οποία επάγεται στον μη-γραμμικό κρύσταλλο ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο.

Υπό κατάλληλες πειραματικές συνθήκες, η διαδικασία της γένεσης δεύτερης αρμονικής μπορεί να είναι τόσο αποτελεσματική, ώστε όλη η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συχνότητας ω , να μετατρέπεται στη δεύτερη αρμονική (2ω). Μία κοινή χρήση της γένεσης δεύτερης αρμονικής είναι η μετατροπή της θεμελιώδους συχνότητας των laser Nd:YAG με μήκος κύματος εκπομπής $\lambda=1064$ nm σε ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda=532$ nm.

1.2.2 Γένεση αθροίσματος και διαφοράς συχνοτήτων

Στη προηγούμενη παράγραφο παρουσιάστηκε η διαδικασία της γένεσης δεύτερης αρμονικής. Σε αυτή τη μη-γραμμική διαδικασία, μονοχρωματική ακτινοβολία η οποία προσπίπτει σε έναν κρύσταλλο του οποίου το $\chi^{(2)}$ είναι διάφορο του μηδενός μπορεί να οδηγήσει σε εκπομπή ακτινοβολίας η οποία έχει συχνότητα διπλάσια της αρχικής. Στη περίπτωση όμως που στον μη-γραμμικό κρύσταλλο προσπίπτουν ταυτόχρονα δύο μονοχρωματικές δέσμες διαφορετικών

συχνοτήτων, μπορούν να λάβουν χώρα νέα ενδιαφέροντα μη-γραμμικά φαινόμενα τα οποία παρουσιάζονται συνοπτικά στις παραγράφους που ακολουθούν. Στη περίπτωση στην οποία το οπτικό πεδίο που προσπίπτει σε ένα μη γραμμικό οπτικό υλικό δεύτερης τάξης αποτελείται από δύο ξεχωριστές συνιστώσες συχνοτήτων, το ηλεκτρικό πεδίο περιγράφεται από τη σχέση:

$$\tilde{E}(t) = Ee^{-i\omega_1 t} + Ee^{-i\omega_2 t} + c.c \quad (1.2.2.1)$$

και η συνεισφορά της μη γραμμικής πόλωσης θα είναι της μορφής:

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} \tilde{E}(t)^2 \quad (1.2.2.2)$$

Με αντικατάσταση της σχέσης (1.2.2.1) στη σχέση (1.2.2.2) προκύπτουν πέντε ανεξάρτητες συνιστώσες για τη μη-γραμμική πόλωση:

$$P(2\omega_1) = \chi^{(2)} E_1^2 \quad (\text{SHG } \alpha)$$

$$P(2\omega_2) = \chi^{(2)} E_2^2 \quad (\text{SHG } \beta)$$

$$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\chi^{(2)} E_1 E_2 \quad (\text{SFG } \gamma)$$

$$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\chi^{(2)} E_1 E_2^* \quad (\text{DFG } \delta)$$

$$P(0) = 2\chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) \quad (\text{OR } \epsilon)$$

Οι όροι (α) και (β) περιγράφουν τη γένεση δεύτερης αρμονικής που οφείλεται στη συχνότητα ω_1 και ω_2 αντίστοιχα, οι όροι (γ) και (δ) περιγράφουν τις μη-γραμμικές διαδικασίες της γένεσης αθροίσματος και διαφοράς συχνοτήτων οι οποίοι αναλύονται στις παραγράφους που ακολουθούν, ενώ ο όρος (ε) αναφέρεται στη διαδικασία της οπτικής ανόρθωσης η οποία παρουσιάστηκε στη προηγούμενη παράγραφο.

Το ενεργειακό διάγραμμα των φωτονίων που συμμετέχουν στη διαδικασία της γένεσης αθροίσματος συχνοτήτων παρουσιάζεται στην εικόνα 2(α).

Εικόνα 1-2. Ενεργειακό διάγραμμα φωτονίων (α) γένεση αθροίσματος συχνοτήτων, (β) γένεση διαφοράς συχνοτήτων.

Το μιγαδικό πλάτος της μη γραμμικής πόλωσης θα δίνεται από την σχέση (γ). Η μη-γραμμική διαδικασία της γένεσης αθροίσματος συχνοτήτων είναι ανάλογη με τη διαδικασία της γένεσης δεύτερης αρμονικής. Η διαφορά έγκειται στο ότι κατά τη διαδικασία της γένεσης αθροίσματος συχνοτήτων υπάρχουν δύο εισερχόμενα κύματα σε διαφορετικές συχνότητες, των οποίων δύο φωτόνια καταστρέφονται για να παραχθεί ένα φωτόνιο το οποίο θα έχει συχνότητα όση είναι το άθροισμα των συχνοτήτων των φωτονίων που καταστράφηκαν. Μία σπουδαία και χρήσιμη εφαρμογή της γένεσης αθροίσματος συχνοτήτων είναι η παραγωγή ακτινοβολίας με μεταβαλλόμενη συχνότητα στη περιοχή του υπεριώδους (UV). Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός laser που εκπέμπει σε σταθερό μήκος κύματος και ενός laser μεταβαλλόμενου μήκους κύματος τα οποία προσπίπτουν σε έναν μη-γραμμικό κρύσταλλο του οποίου το $\chi^{(2)}$ είναι διάφορο του μηδενός.

Η διαδικασία της γένεσης διαφοράς συχνοτήτων περιγράφεται από τη μη-γραμμική πόλωση της σχέσης (δ) και η γραφική αναπαράσταση της διαδικασίας παρουσιάζεται στην εικόνα 2(β). Όταν λαμβάνει χώρα αυτή η διαδικασία, η συχνότητα της παραγόμενης ακτινοβολίας είναι η διαφορά των συχνοτήτων των εισερχόμενων πεδίων. Η γένεση διαφοράς συχνοτήτων μπορεί να βρει εφαρμογή για τη παραγωγή φωτός μεταβαλλόμενης συχνότητας στο υπέρυθρο.

Από τη μέχρι τώρα περιγραφή των μη-γραμμικών φαινομένων δεύτερης τάξης φαίνεται ότι η γένεση διαφοράς συχνοτήτων και αθροίσματος συχνοτήτων είναι παρόμοιες διαδικασίες. Υπάρχει όμως μία σημαντική διαφορά, η οποία προκύπτει αν εξεταστούν πιο προσεκτικά τα ενεργειακά διαγράμματα των φωτονίων που συμμετέχουν στις διαδικασίες αυτές. Παρατηρούμε ότι η αρχή διατήρηση της ενέργειας επιβάλλει για κάθε φωτόνιο που δημιουργείται με συχνότητα ίση με τη διαφορά συχνοτήτων $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$, ένα φωτόνιο της υψηλής συχνότητας που εισέρχεται πρέπει να καταστραφεί και ένα φωτόνιο της χαμηλότερης συχνότητας πρέπει να δημιουργηθεί. Έτσι η χαμηλότερη συχνότητα εισαγωγής ενισχύεται από τη διαδικασία γένεσης διαφοράς συχνοτήτων. Για τον λόγο αυτόν η γένεση διαφοράς συχνοτήτων είναι γνωστή και ως οπτική παραμετρική ενίσχυση (Optical Parametric Amplification OPA). Ένα άτομο απορροφά ένα φωτόνιο συχνότητας ω_1 και διεγείρεται σ' ένα υψηλότερο (φανταστικό) ενεργειακό επίπεδο. Στη συνέχεια, αποδιεγείρεται μέσω διφωτονικής εκπομπής, εκπέμποντας δύο φωτόνια με συχνότητες ω_3 και ω_2 .

1.2.3 Παραμετρική Οπτική Ταλάντωση

Στη προηγούμενη παράγραφο είδαμε ότι η παρουσία ακτινοβολίας σε συχνότητα ω_2 ή ω_3 , μπορεί να οδηγήσει σε εξαναγκασμένη εκπομπή φωτονίων σ' αυτές τις συχνότητες. Αν ο μη γραμμικός κρύσταλλος τοποθετηθεί μέσα σε μία οπτική κοιλότητα, τα φωτόνια που εκπέμπονται με συχνότητες ω_2 ή ω_3 μπορούν να φτάσουν σε πολύ μεγάλο αριθμό. Μία τέτοια διάταξη ονομάζεται οπτικός παραμετρικός ταλαντωτής (Optical Parametric Oscillator). Οι διατάξεις αυτές χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ακτινοβολίας στο υπέρυθρο, όπου συχνά δεν είναι διαθέσιμες άλλες πηγές ακτινοβολίας μεταβαλλόμενης συχνότητας. Μία τέτοια διάταξη είναι μεταβλητού μήκους κύματος γιατί οποιαδήποτε συχνότητα ω_2 (μικρότερη από την ω_1) μπορεί να ικανοποιεί τη συνθήκη $\omega_2 + \omega_3 = \omega_1$ για κάποια συχνότητα ω_3 . Πρακτικά κάποιος ελέγχει την συχνότητα εξόδου, αλλάζοντας τις συνθήκες συνταιριάσματος φάσης (phase matching αναφέρεται παρακάτω). Το εφαρμοζόμενο πεδίο συχνότητας ω_1 καλείται συχνότητα άντλησης (pump frequency), η ακτινοβολία με το επιθυμητό μήκος κύματος ονομάζεται σήμα (signal) ενώ η ακτινοβολία με το ανεπιθύμητο μήκος κύματος, που παράγεται κατά τη διαδικασία αυτή, ονομάζεται idler.

1.3 Μη-γραμμικότητες τρίτης τάξης

1.3.1 Πόλωση τρίτης τάξης

Στις επόμενες παραγράφους θα περιγραφούν μερικά μη-γραμμικά φαινόμενα τα οποία οφείλονται στην επιδεκτικότητα τρίτης τάξης. Η συνεισφορά τρίτης τάξης στη μη-γραμμική πόλωση περιγράφεται από τη σχέση:

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \chi^{(3)} \tilde{E}(t)^3 \quad (1.3.1.1)$$

Στη γενική περίπτωση όπου το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο αλληλεπιδρά με το μη-γραμμικό υλικό, αποτελείται από πολλές συχνότητες, η έκφραση της $\tilde{P}^{(3)}(t)$ είναι αρκετά περίπλοκη. Για τον λόγο αυτό θα θεωρηθεί η απλή περίπτωση όπου το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι μονοχρωματικό και περιγράφεται από τη σχέση:

$$\tilde{E}(t) = E \cos \omega t \quad (1.3.1.2)$$

Η αντικατάσταση της σχέσης (1.3.1.2) στην (1.3.1.1) και η χρήση του αναπτύγματος $\cos^3 \omega t = \frac{1}{4} E^3 \cos 3\omega t + \frac{3}{4} E^3 \cos \omega t$, έχει ως αποτέλεσμα η πόλωση τρίτης τάξης να δίνεται από τη σχέση:

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \chi^{(3)} E^3 \cos 3\omega t + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E^3 \cos \omega t \quad (1.3.1.3)$$

Η σημασίες των δύο όρων που προκύπτουν στο ανάπτυγμα της πόλωσης τρίτης τάξης περιγράφονται εν συντομία παρακάτω.

1.3.2 Γένεση τρίτης αρμονικής

Ο πρώτος όρος της σχέσης (1.3.1.3) περιγράφει την απόκριση του υλικού σε συχνότητα 3ω , η οποία είναι αποτέλεσμα της εφαρμογής του εξωτερικού πεδίου. Η απόκριση αυτή του υλικού σε συχνότητα 3ω οδηγεί στη γένεση τρίτης αρμονικής όπως παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 3.

Εικόνα 1-3. Ενεργειακό διάγραμμα φωτονίων κατά τη διαδικασία της γένεσης τρίτης αρμονικής.

Σύμφωνα με το σχηματικό διάγραμμα τρία φωτόνια συχνότητας ω καταστρέφονται και ένα φωτόνιο συχνότητας 3ω δημιουργείται.

1.3.3 Δείκτης διάθλασης εξαρτώμενος από την ένταση

Ο δεύτερος όρος της σχέσης (1.3.1.3) περιγράφει μία μη-γραμμική συνεισφορά στη πόλωση σε συχνότητα ίση με τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου. Η συνεισφορά αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή του δείκτη διάθλασης που “νιώθει” το ηλεκτρομαγνητικό κύμα συχνότητας ω καθώς διαδίδεται στο μη-γραμμικό υλικό. Η αλλαγή του δείκτη διάθλασης περιγράφεται από τη σχέση:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1.3.3.1)$$

όπου n_0 είναι ο συνήθης (γραμμικός) δείκτης διάθλασης και:

$$n_2 \gamma' = \frac{12\pi^2}{n_0^2 c} \chi^{(3)} \quad (1.3.3.2)$$

είναι μία σταθερά (μη-γραμμικός δείκτης διάθλασης εξαρτώμενος από την ένταση) που χαρακτηρίζει το πόσο ισχυρή είναι η μη-γραμμική απόκριση του υλικού.

Το I είναι η ένταση του προσπίπτοντος κύματος και ισούται με: $(n_0 c / 8\pi) E^2$.

1.3.3.1 Αυτό-εστίαση και αυτό-από-εστίαση της δέσμης

Ένα φαινόμενο το οποίο μπορεί να συμβεί ως συνέπεια της αλλαγής του δείκτη διάθλασης ενός υλικού, όταν προσπίπτει σε αυτό μία δέσμη laser πολύ μεγάλης έντασης είναι η αυτό-εστίαση ή αυτό-από-εστίασης της δέσμης ή οπτικό φαινόμενο Kerr.

Το φαινόμενο της αυτό-εστίασης μπορεί να συμβεί όταν μία δέσμη laser έχει μη ομοιόμορφη εγκάρσια κατανομή και διαδίδεται σε ένα υλικό στο οποίο ο μη-γραμμικός δείκτης διάθλασης (n_2) είναι θετικός. Κάτω από αυτές τις συνθήκες το υλικό μπορεί να ενεργήσει ως συγκλίνων φακός (στην αντίθετη περίπτωση το υλικό δρα ως αποκλίνων φακός). Αυτή η διαδικασία έχει μεγάλη πρακτική σημασία γιατί η ένταση του φωτός στο σημείο που γίνεται η εστίασης της δέσμης είναι αρκετά μεγάλη και αν λάβει πολύ μεγάλες τιμές μπορεί να προκαλέσει την οπτική καταστροφή του υλικού. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας της αυτό-εστίασης της δέσμης.

Εικόνα 1-4. Σχηματικό διάγραμμα αυτό-εστίασης της δέσμης ενός laser κατά τη διέλευση της από ένα υλικό.

1.3.3.2 Ηλεκτροοπτικό φαινόμενο

Όπως αναφέρθηκε και στη προηγούμενη παράγραφο οι οπτικές ιδιότητες ενός υλικού μπορούν να μεταβληθούν όταν σε αυτό προσπέσει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πολύ μεγάλης έντασης. Ο δείκτης διάθλασης παύει να είναι γραμμικός και πλέον εξαρτάται από την ένταση του προσπίπτοντος φωτός. Η μεταβολή του δείκτη διάθλασης ενός υλικού όταν αυτό βρεθεί σε ένα συνεχές (dc) ή εναλλασσόμενο (ac) ηλεκτρικό πεδίο ονομάζεται ηλεκτροοπτικό φαινόμενο.

Αν ο δείκτης διάθλασης αναπτυχθεί σε σειρά γύρω από το $E=0$ θα έχουμε:

$$n(E) = n_0 + n_1 E + \frac{1}{2} n_2 E^2 \quad (1.3.3.2.1)$$

όπου n_0 είναι ο γραμμικός δείκτης διάθλασης και ο δεύτερος και τρίτος όρος οι οποίοι παρουσιάζουν και εξάρτηση από το ηλεκτρικό πεδίο έχουν σημαντική συνεισφορά μόνο στη περίπτωση που το ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά ισχυρό.

Σε πολλά υλικά τα οποία εκτίθενται σε ισχυρά ηλεκτρικά πεδία, ο δεύτερος όρος του αναπτύγματος είναι πολύ μεγαλύτερος σε σχέση με τον τρίτο και κυριαρχεί στο ανάπτυγμα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φαινόμενο Pockels, ή γραμμικό ηλεκτροοπτικό φαινόμενο αφού ο δεύτερος όρος εξαρτάται από τη πρώτη δύναμη του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Στη περίπτωση που το υλικό το οποίο εκτίθεται στο ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο είναι κεντροσυμμετρικό, ο δεύτερος όρος που εμφανίζεται στο ανάπτυγμα του δείκτη διάθλασης είναι ίσος με μηδέν και κυριαρχεί ο τρίτος όρος. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φαινόμενο Kerr και το αποτέλεσμα είναι ότι το υλικό γίνεται διπλοθλαστικό. Κατά αντιστοιχία με το φαινόμενο Kerr στο οπτικό φαινόμενο Kerr επάγεται πάλι διπλοθλαστικότητα στο υλικό, με τη διαφορά ότι τώρα το υλικό εκτίθεται σε συνεχώς χρονομεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο και όχι σε σταθερό.

Μία διάταξη για τη μελέτη του φαινομένου Kerr παρουσιάζεται στην εικόνα 1-5. Όπως φαίνεται ένα κελί Kerr έχει τοποθετηθεί μεταξύ δύο πολωτών των οποίων οι χαρακτηριστικοί άξονές τους είναι κάθετοι.

Εικόνα 1-5. Κελί Kerr ανάμεσα σε δύο κάθετους πολωτές.

Το κελί Kerr είναι συνήθως μία γυάλινη κυψελίδα η οποία περιέχει υγρό το οποίο όταν εκτίθεται σε ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο έχει την ιδιότητα να γίνεται διπλοθλαστικό. Στις δύο πλευρές της

κυψελίδας υπάρχουν δύο ηλεκτρόδια στα οποία εφαρμόζεται τάση (V). Στη διεύθυνση που εφαρμόζεται το ηλεκτρικό πεδίο το υλικό γίνεται διπλοθλαστικό.

Περισσότερες λεπτομέρειες για το οπτικό φαινόμενο Kerr θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο όπου θα παρουσιαστούν και οι πειραματικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων της παρούσας εργασίας.

1.4 Μίξη τεσσάρων κυμάτων (Four-Wave Mixing)

Ο όρος μίξη τεσσάρων κυμάτων αναφέρεται στη μη-γραμμική διαδικασία κατά την οποία υπάρχει αλληλεπίδραση τεσσάρων ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων. Σε αυτή τη διαδικασία, τρεις δέσμες laser χρησιμοποιούνται για να αντλήσουν οπτικά το μη-γραμμικό υλικό, και το αποτέλεσμα μεταξύ της αλληλεπίδρασης των τριών δεσμών και του μη-γραμμικού υλικού είναι η παράγωγή ενός τέταρτου ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Η μίξη τεσσάρων κυμάτων είναι και αυτή μία μη-γραμμική διαδικασία τρίτης τάξης και περιγράφεται από τη μη-γραμμική πόλωση τρίτης τάξης σχ. (1.3.3.1). Όπως προαναφέρθηκε μία μη-γραμμική διαδικασία τρίτης τάξης είναι επιτρεπτή σε όλα τα υλικά, ακόμα και αν αυτά δεν είναι κεντροσυμμετρικά. Όμως, μία μη-γραμμική διαδικασία τρίτης τάξης παρατηρείται πιο εύκολα σε υλικά τα οποία δεν έχουν μη-γραμμική επιδεκτικότητα δεύτερης τάξης ($\chi^{(2)}$), αφού η διαφορά των μέτρων των δύο επιδεκτικοτήτων καθώς και η ένταση των φαινομένων που οφείλονται σε αυτές είναι αρκετά μεγάλη $|\chi^{(2)}| \ll |\chi^{(3)}|$. Στη περίπτωση όμως κατά την οποία, μία ηλεκτρονική κατάσταση του μη-γραμμικού υλικού βρίσκεται σε συντονισμό με την ακτινοβολία ενός laser, τα μη-γραμμικά φαινόμενα τρίτης τάξης είναι εύκολα παρατηρήσιμα και μπορούν να ενισχυθούν όπως έδειξαν οι Maker και Terhune [4]. Όταν παραπάνω από ένα laser χρησιμοποιούνται για την οπτική άντληση του υλικού και αυτά βρίσκονται σε συντονισμό με διαφορετικές ηλεκτρονικές καταστάσεις του υλικού, μπορούν να διεγερθούν πολλαπλοί συντονισμοί της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης.

Η μίξη τεσσάρων κυμάτων είναι εύκολα παρατηρήσιμη σε όλα τα υλικά και έχει αρκετές ενδιαφέρουσες εφαρμογές. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διευρύνει τα μήκη εκπομπής των laser

στο υπέρυθρο και στο υπεριώδες, ενώ στην εκφυλισμένη της μορφή (όλα τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα που αντλούν οπτικά το υλικό, καθώς και αυτό που παράγεται να έχουν το ίδιο μήκος κύματος) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανακατασκευή μετώπων ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, κάτι που βρίσκει εφαρμογή στο πεδίο των προσαρμόσιμων οπτικών (adaptive optics).

Στη περίπτωση όπου εμφανίζονται συντονισμοί ηλεκτρονικών καταστάσεων με την ακτινοβολία των laser, η μίξη τεσσάρων κυμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα ισχυρό φασματοσκοπικό και αναλυτικό εργαλείο για τη μελέτη της δομής των υλικών. Ανάλογα με τον αριθμό των καταστάσεων του υλικού οι οποίες βρίσκονται σε συντονισμό με τις δέσμες που χρησιμοποιούνται για την οπτική του άντληση, η μίξη τεσσάρων κυμάτων χωρίζεται σε απλά συντονιστική όταν μία κατάσταση βρίσκεται σε συντονισμό με τη συχνότητα μίας εκ των δεσμών που χρησιμοποιούνται για την οπτική άντληση του υλικού, διπλά συντονιστική όταν δύο καταστάσεις βρίσκονται σε συντονισμό και τριπλά συντονιστική όταν τρεις καταστάσεις του υλικού βρίσκονται σε συντονισμό με τις δέσμες των laser.

1.4.1 Απλά συντονιστική μίξη τεσσάρων κυμάτων

Στη περίπτωση αυτή, τρεις δέσμες laser αντλούν οπτικά το υλικό οι οποίες έχουν συχνότητες ω_1 , ω_2 και ω_3 . Μονοί συντονισμοί της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης συμβαίνουν όταν μία από τις τρεις συχνότητες ή το αλγεβρικό άθροισμα αυτών, είναι σε συντονισμό με τη συχνότητα μετάβασης μιας ηλεκτρονικής κατάστασης του υλικού. Στην εικόνα 1-6 παρουσιάζεται η περίπτωση στην οποία η διαφορά $\omega_1 - \omega_2$ είναι σε συντονισμό με τη κατάσταση g' του υλικού.

Εικόνα 2-6. Σχηματικό διάγραμμα μίξης τεσσάρων κυμάτων με ω_1 - ω_2 σε συντονισμό με τη κατάσταση g' .

Η επιδεκτικότητα τρίτης τάξης μπορεί να γραφεί ως το άθροισμα του συντονιστικού μέρους $\chi^{(3)}_R$ και του μη-συντονιστικού μέρους $\chi^{(3)}_{NR}$.

$$\chi^{(3)} = \chi^{(3)}_{NR} + \chi^{(3)}_R \quad (1.4.1.1)$$

Στη διπλά συντονιστική μίξη τεσσάρων κυμάτων οι δύο από τρεις δέσμες άντλησης έχουν την ίδια συχνότητα. Δηλαδή η συχνότητες των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων που διεγείρουν το υλικό είναι ω_1 και ω_2 . Στη περίπτωση αυτή μπορούν να υπάρχουν δέκα πιθανές συντονιστικές καταστάσεις [5].

Όταν η μίξη τεσσάρων κυμάτων είναι τριπλά συντονιστική, υπάρχουν τρεις συχνότητες άντλησης ω_1 , ω_1' και ω_2 . Δύο σχηματικά διαγράμματα της τριπλά συντονιστικής μίξης τεσσάρων κυμάτων παρουσιάζονται στην εικόνα 1-7.

Εικόνα 3-7. Σχηματικά διαγράμματα τριπλά συντονιστικής μίξης τεσσάρων κυμάτων.

Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη θεωρία και τη πειραματική διαδικασία της μίξης τεσσάρων κυμάτων μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία [3, 5, 6].

1.5 Συνταίριασμα φάσεων “Phase matching”

Στη παράγραφο 1.2.2 όπου παρουσιάστηκαν οι μη-γραμμικές διαδικασίες της γένεσης αθροίσματος και διαφοράς συχνοτήτων, παρουσιάστηκε ο τρόπος με τον οποίο είναι δυνατόν να παραχθεί ακτινοβολία μεταβλητού μήκους κύματος στο υπέρυθρο και το υπεριώδες. Αναφέρθηκε ότι το μήκος κύματος εκπομπής μπορεί να μεταβληθεί, αλλάζοντας τη συνθήκη συνταίριασματος φάσης των δύο κυμάτων τα οποία εισέρχονται στο μη-γραμμικό κρύσταλλο.

Στη γενική περιγραφή των φαινομένων γένεσης αθροίσματος και διαφοράς συχνοτήτων το πλάτος του ηλεκτρομαγνητικού κύματος που δημιουργείται περιγράφεται από τη σχέση:

$$\frac{dA_3}{dz} = \frac{8\pi i d \omega_3^2}{k_3 c^2} A_1 A_2 e^{ik \Delta k z} \quad (1.5.1)$$

Όπου A_1 , A_2 είναι τα πλάτη των εισερχόμενων ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, A_3 είναι το πλάτος του εξερχόμενου κύματος, ω_3 είναι η συχνότητα του εξερχόμενου κύματος, d το πάχος του κρυστάλλου και k_3 το κυματάνυσμα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος που δημιουργείται. Στη σχέση (1.5.1) έχει εισαχθεί και ο όρος Δk ως:

$$\Delta k = k_1 + k_2 - k_3 \quad (1.5.2)$$

Ο οποίος καλείται αναντιστοιχία των κυματανυσμάτων (wave vector mismatch). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η προσέγγιση που παρουσιάζεται εδώ, ισχύει όταν το ποσοστό μετατροπής των εισερχόμενων κυμάτων σε εξερχόμενο κύμα από τον μη-γραμμικό κρύσταλλο δεν είναι πολύ μεγάλο. Παρατηρείται ότι για την περίπτωση στην οποία ισχύει

$$\Delta k = 0 \quad (1.5.3)$$

το πλάτος του εξερχόμενου κύματος αυξάνεται γραμμικά καθώς αυτό διαδίδεται στον άξονα z και κατά συνέπεια η έντασή του αυξάνεται με τη δεύτερη δύναμη της απόστασης διάδοσης. Η συνθήκη

(1.5.3) είναι γνωστή ως συνθήκη τέλει συνταιριάσματος φάσης (perfect phase matching condition). Όταν πληρούται αυτή η συνθήκη, το ηλεκτρομαγνητικό κύμα που παράγεται διατηρεί μία σταθερή σχέση στη φάση, σε σχέση με τη μη-γραμμική πόλωση του υλικού και είναι ικανό να εξάγει ενέργεια από τον κρύσταλλο πιο αποδοτικά. Αυτό που συμβαίνει σε μικροσκοπική κλίμακα είναι ότι όταν πληρούται η συνθήκη (1.5.3) τα ανεξάρτητα ατομικά δίπολα που απαρτίζουν τον κρύσταλλο έχουν την κατάλληλη φάση ταλάντωσης, έτσι ώστε το ηλεκτρομαγνητικό κύμα που παράγεται από το κάθε ένα ξεχωριστά να συμβάλει ενισχυτικά στη κατεύθυνση διάδοσης του παραγόμενου κύματος. Άρα για να παραχθεί ακτινοβολία μεταβλητού μήκους κύματος χρησιμοποιώντας σταθερές συχνότητες εισερχομένων κυμάτων θα πρέπει να αλλάζουμε τη συνθήκη συνταιριάσματος φάσης. Πρακτικά αυτό επιτυγχάνεται αλλάζοντας τη γωνία με την οποία προσπίπτουν στον κρύσταλλο τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα, οπότε αλλάζει και η συνθήκη συνταιριάσματος φάσης.

1.6 Διορθώσεις τοπικού πεδίου – νόμος Lorentz-Lorenz

Στα όσα έχουν παρουσιαστεί μέχρι στιγμής θεωρήθηκε ότι το ηλεκτρικό πεδίο που ενεργεί στα άτομα ή στα μόρια του μη-γραμμικού μέσου είναι το ίδιο για όλα τα στοιχεία που το συγκροτούν. Αυτό όμως δεν είναι απολύτως σωστό αφού τα άτομα ή μόρια στη πραγματικότητα δεν “νιώθουν” το μακροσκοπικό πεδίο που περιγράφεται από τις εξισώσεις του Maxwell, αλλά ένα ενεργό ηλεκτρικό πεδίο όπου είναι διαφορετικό για το κάθε άτομο γνωστό και ως πεδίο Lorentz. Με τον όρο ενεργό πεδίο, αναφέρεται το τοπικό πεδίο σε μικροσκοπική κλίμακα που “καταλαβαίνει” κάθε άτομο και προκύπτει από την υπέρθεση του εξωτερικού μακροσκοπικού πεδίου και των αλληλεπιδράσεων του ατόμου με τα γειτονικά του άτομα. Ο διαχωρισμός των δύο περιπτώσεων είναι σημαντικός, εκτός από την περίπτωση όπου το μη-γραμμικό σύστημα είναι τόσο αραιό έτσι ώστε η διηλεκτρική του σταθερά να είναι ίση με τη μονάδα.

Για να προσδιοριστεί το ενεργό πεδίο με το οποίο αλληλεπιδρά το κάθε στοιχείο του μη-γραμμικού συστήματος θα πρέπει να εξεταστεί η διπολική ενός μορίου ή ατόμου που απαρτίζει το μη-γραμμικό σύστημα. Η διπολική ροπή ενός ατόμου ή μορίου δίνεται από τον τύπο:

$$\tilde{P} = a\tilde{E}_{loc} \quad (1.6.1)$$

όπου a είναι η πολωσιμότητα του μορίου ή ατόμου και $\tilde{E}_{loc}$ είναι το τοπικό πεδίο που αλληλεπιδρά με το άτομο ή μόριο. Το τοπικό πεδίο ενός στοιχείου του συστήματος είναι η συνισταμένη όλων των πεδίων που προέρχονται από γειτονικά άτομα ή μόρια καθώς και από το εξωτερικά (μακροσκοπικό) εφαρμοζόμενο πεδίο.

Για τον προσδιορισμό του τοπικό πεδίο που αλληλεπιδρά με το άτομο ή μόριο που μας ενδιαφέρει θα θεωρηθεί ότι ο όγκος που αντιστοιχεί σε κάθε άτομο είναι μια σφαίρα ακτίνας R στο κέντρο της οποίας βρίσκεται το προς εξέταση άτομο[3]. Η τιμή του ηλεκτρικού πεδίου στο κέντρο της σφαίρας (χωρίς να ληφθεί υπόψη το άτομο στο κέντρο της) θα είναι ίση με μηδέν. Αυτό συμβαίνει γιατί τα πεδία των ατόμων που περικλείονται σε αυτήν αλληλοαναιρούνται μεταξύ τους. Αν αφαιρεθούν μέσα από τη σφαίρα όλα τα άλλα άτομα και μείνει μόνο το άτομο που βρίσκεται στο κέντρο της προκύπτει με απλές πράξεις οι οποίες περιγράφονται σε βιβλία ηλεκτρομαγνητισμού αποδεικνύεται ότι αυτό θα είναι ίσο με:[7, 8]:

$$\tilde{E}_{loc} = \tilde{E} + \frac{4}{3}\pi\tilde{P} \quad (1.6.2)$$

Η συνολικά επαγόμενη πόλωση στο υλικό θα είναι:

$$\tilde{P} = N\tilde{p} \quad (1.6.3)$$

όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων ή μορίων και $\tilde{p}$ είναι η διπολική ροπή του κάθε ατόμου. Από τις σχέσεις (1.6.1), (1.6.2) και (1.6.3) προκύπτει τελικά ότι η πόλωση του υλικού θα είναι τελικά:

$$\tilde{P} = Na\left(\tilde{E} + \frac{4}{3}\pi\tilde{P}\right) \quad (1.6.4)$$

Αν η πόλωση $\tilde{P}$ εκφραστεί μέσω της γραμμικής επιδεκτικότητας $\chi^{(1)}$ με τη βοήθεια της σχέσης $\tilde{P} = \chi^{(1)}\tilde{E}$ προκύπτει τελικά ότι η γραμμική επιδεκτικότητα θα ισούται με:

$$\chi^{(1)} = \frac{Na}{1 - \frac{4}{3}\pi Na} \quad (1.6.5)$$

Η σχέση (1.6.5) μπορεί επίσης να εκφραστεί μέσω της διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού $\varepsilon^{(1)} = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$ οπότε τελικά προκύπτει ότι:

$$\frac{\varepsilon^{(1)} - 1}{\varepsilon^{(1)} + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha \quad (1.6.6)$$

Η σχέση (1.6.6) είναι γνωστή και ως σχέση των Lorentz-Lorenz. Αν αντικατασταθεί το $\varepsilon^{(1)}$ με n^2 και αναδιαταχθούν οι όροι η σχέση (1.6.6) παίρνει τη μορφή:

$$\frac{n^2 + 2}{3} = \frac{1}{1 - \frac{4}{3} \pi N \alpha} \quad (1.6.7)$$

Από όπου τελικά προκύπτει ότι η γραμμική επιδεκτικότητα $\chi^{(1)}$ θα είναι:

$$\chi^{(1)} = \frac{n^2 + 2}{3} N \alpha \quad (1.6.8)$$

Και το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο που αλληλεπιδρά με το κάθε στοιχείο του συστήματος είναι ίσο με:

$$\tilde{E}_{loc} = \frac{n^2 + 2}{3} \tilde{E} \quad (1.6.9)$$

Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι η γραμμική επιδεκτικότητα του μέσου δεν είναι ίση με $N\alpha$, αλλά είναι αυξημένη κατά ένα παράγοντα $(n^2 + 2)/3$. Ο παράγοντας αυτός ονομάζεται συντελεστής διόρθωσης τοπικού πεδίου.

1.7 Μη-γραμμικές αποκρίσεις στην πόλωση της ύλης

Στη παράγραφο αυτή, θα αναφερθούν περιληπτικά οι διάφοροι μηχανισμοί οι οποίοι επιδρούν στη μη-γραμμική απόκριση της ύλης. Εν γένει ο μηχανισμός που είναι υπεύθυνος για τη μη-γραμμική απόκριση ενός υλικού εξαρτάται από τον χρόνο αλληλεπίδρασης του υλικού με το πεδίο, δηλαδή από τη χρονική διάρκεια του παλμού του laser. Για παράδειγμα η μη-γραμμική απόκριση που οφείλεται καθαρά στην πόλωση των ηλεκτρονίων του μέσου (electronic nonlinearity) είναι ο κύριος μηχανισμός όταν τη χρονική διάρκεια του παλμού είναι της τάξεως των μερικών εκατοντάδων fs ή λίγων ps. Κατά τη μεταβατική μη-γραμμικότητα (transient nonlinearity) το εύρος του παλμού είναι της τάξεως των μερικών ns και στη μη-γραμμική απόκριση συνεισφέρουν και όροι που οφείλονται

στη μεταφορά πληθυσμών σε διεγερμένες στάθμες, οι οποίοι συνήθως είναι και σημαντικά μεγαλύτεροι από τους όρους της ηλεκτρονικής πόλωσης. Οι μηχανισμοί όπως είπαμε είναι διαφορετικής φύσεως και εξαρτώνται από τον χρόνο αλληλεπίδρασης, αλλά όλοι οδηγούν στη μεταβολή του δείκτη διάθλασης και της απορρόφησης του υλικού συναρτήσει της προσπίπτουσας έντασης της ακτινοβολίας.

Η καθαρά ηλεκτρονική απόκριση οφείλεται στην παραμόρφωση και ανακατανομή του ηλεκτρονικού νέφους των ατόμων ή των μορίων του υλικού και είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός όταν το εύρος του παλμού είναι της τάξης των fs. Περιλαμβάνει πολυφωτονικές διαδικασίες και οι τυπικές τάξεις των μη-γραμμικοτήτων είναι $10^{-16} - 10^{-14}$ esu.

Όταν η διάρκεια του παλμού είναι μερικά ps τότε στη μη-γραμμική απόκριση πέρα από την ηλεκτρονική συνεισφορά μπορούν να συμμετέχουν και άλλοι μηχανισμοί όπως οι ταλαντώσεις και η περιστροφή των μορίων (orientational Kerr Effect). Σε αυτή τη περίπτωση τα μόρια τείνουν να ευθυγραμμιστούν με το προσπίπτον πεδίο του laser μεταβάλλοντας το δείκτη διάθλασης στη διεύθυνση αυτή. Ένας άλλος μηχανισμός που λαμβάνει χώρα σε αυτές τις χρονικές διάρκειες είναι η μοριακή ανακατανομή (molecular redistribution). Ο μηχανισμός αυτός οφείλεται στη χωρική ανακατανομή των μορίων τα οποία με αυτόν τον τρόπο τείνουν να ελαχιστοποιήσουν τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Η συνεισφορά της περιστροφής των μορίων στη μη-γραμμικότητα είναι σημαντική όταν τα μόρια είναι ασύμμετρα ή επιμήκη. Αντίθετα η ανακατανομή των μορίων παίζει σημαντικό ρόλο όταν τα μόρια είναι σφαιρικά. Οι τάξεις των μη-γραμμικοτήτων είναι 10^{-14} με 10^{-12} esu.

Όταν η διάρκεια του παλμού είναι μερικά ns τότε επικρατεί η μεταβατική απόκριση (transient). Αυτό συμβαίνει γιατί παλμοί τέτοιας διάρκειας προκαλούν μεταβάσεις μεταξύ ηλεκτρονικών καταστάσεων. Οι μεταβάσεις αυτές λαμβάνουν χώρα όταν υπάρχει τουλάχιστον ένα ενεργειακό επίπεδο σε συντονισμό με την ακτινοβολία του laser και η διάρκεια του παλμού είναι συγκρίσιμη με τον χρόνο ζωής της ενεργειακής στάθμης. Όταν δεν υπάρχει όμως κατάσταση σε συντονισμό με το μήκος κύματος του laser τότε το φαινόμενο της ηλεκτροσυστολής (electrostriction) επικρατεί. Ο

μηχανισμός αυτός οφείλεται στη συμπίεση του υλικού από τη μεγάλη ένταση του laser που οδηγεί σε μεταβολή της πυκνότητας και του δείκτη διάθλασης. Τυπικές τάξεις των μη-γραμμικοτήτων για ns παλμού είναι $10^{-12} - 10^{-9}$.

Τέλος για παλμούς διάρκειας αρκετών δεκάδων ns ή για CW laser επικρατούν τα θερμικά φαινόμενα στη μη-γραμμική οπτική απόκριση. Η αλληλεπίδραση του υλικού με ακτινοβολία μεγάλης χρονικής διάρκειας έχει σαν αποτέλεσμα τη τοπική υπερθέρμανση του υλικού η οποία με τη σειρά της οδηγεί στην αλλαγή των οπτικών και μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων. Δύο από τα φαινόμενα που σχετίζονται με τη μη-γραμμική απόκριση του υλικού όταν αυτή οφείλεται σε θερμικά φαινόμενα είναι η δημιουργία θερμικού φακού[9] (Thermal lensing) και το φαινόμενο Soret [10].

Βιβλιογραφία

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 118 (1961)
- [2] T. H. Maiman, *Nature*, **187**, 493 (1960)
- [3] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, First ed. Academic Press (1992)
- [4] P. D. Maker and R. W. Terhune, *Phys. Rev. A*, **137**, 801 (1965)
- [5] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, (1984)
- [6] R. L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, Second Ed., Marcel Dekker, (2003)
- [7] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Seventh ed., Cambridge University Press (1999)
- [8] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, Second Edition, Prentice-Hall, International, (1998)
- [9] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3 (1965)
- [10] H. Cabrera, E. Sira, K. Rahn and M. Garcia-Sucre, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 0511031 (2009)
- [11] P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, Wiley, (1991)
- [12] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, Wiley, (1991)

Κεφάλαιο 2.

2.1 Η τεχνική Z-scan

2.1.1 Εισαγωγή

Στις παραγράφους 1.3.3 και 1.3.3.1 του πρώτου κεφαλαίου όπου παρουσιάστηκε το οπτικό φαινόμενο Kerr, δείχθηκε ότι μία δέσμη laser η οποία δεν παρουσιάζει ομοιόμορφη εγκάρσια κατανομή μπορεί να αυτό-εστιαστεί ή αυτό-από-εστιαστεί όταν διαδίδεται σε ένα υλικό και έχει αρκετά μεγάλη ένταση. Το φαινόμενο της αυτό-εστίασης ή αυτό-από-εστίασης της δέσμης του laser, έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της φάσεως των μετώπων του ηλεκτρομαγνητικού κύματος καθώς αυτά διαδίδονται στο υλικό. Η αλλαγή αυτή μπορεί να ανιχνευθεί και μέσω αυτής να προσδιοριστεί το μέτρο του μη-γραμμικού δείκτη διάθλασης (n_2 ή γ') του υλικού. Το 1989 ο Manssor Sheik-Bahae και οι συνεργάτες του[1], ανέπτυξαν τη τεχνική Z-scan για τη μέτρηση των τρίτης τάξης μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων υλικών η οποία βασίζεται στο φαινόμενο της αυτό-εστίασης ή αυτό-απόεστίασης της δέσμης όταν αυτή διαδίδεται μέσα από το υλικό. Με τη τεχνική αυτή, μπορούν να προσδιοριστούν τόσο η μη-γραμμική διάθλαση του υλικού όσο και η μη-γραμμική απορρόφηση.

Στη τεχνική Z-scan, μία γκαουσιανή δέσμη laser εστιάζεται με τη βοήθεια ενός συγκλίνοντος φακού στο δείγμα του οποίου οι μη-γραμμικές οπτικές παράμετροί του θέλουμε να προσδιοριστούν. Το δείγμα μπορεί και κινείται σε κοντινές αποστάσεις γύρω από το εστιακό επίπεδο στον άξονα διάδοσης της δέσμης (Z-άξονας) και καθώς βρίσκεται σε διαφορετικές θέσεις να “νιώθει” και διαφορετική ένταση. Η δέσμη αφού διέλθει από το δείγμα με τη χρήση ενός διαχωριστή δέσμης (beam splitter) 50:50 χωρίζεται σε δύο μέρη και μετράται η κανονικοποιημένη διαπερατότητα του δείγματος σε δύο ξεχωριστούς πειραματικούς βραχίονες. Στον πρώτο πειραματικό βραχίονα συλλέγεται ολόκληρη η δέσμη με τη βοήθεια ενός συγκλίνοντος φακού μεγάλης διαμέτρου για να εξασφαλίζεται η συλλογή της συνολικής δέσμης. Η κανονικοποιημένη διαπερατότητα του δείγματος που μετράται στον βραχίονα αυτό, αποδεικνύεται ότι σχετίζεται με τη μη-γραμμική απορρόφηση του υλικού και ονομάζεται “Open aperture” Z-scan. Στον δεύτερο πειραματικό βραχίονα, τοποθετείται μία ίριδα σε απόσταση αρκετά μεγάλη από το δείγμα, σε συνθήκες μακρινού-πεδίου “far-field”, έτσι

ώστε να συλλέγεται μόνο ένα μικρό κεντρικό κομμάτι της δέσμης. Η κανονικοποιημένη διαπερατότητα του δείγματος που μετράται στον δεύτερο αυτό βραχίονα, αποδεικνύεται ότι σχετίζεται με τη μη-γραμμική διάθλαση του υλικού και ονομάζεται “Closed aperture ” Z-scan. Καθώς το υλικό κινείται στον Z-άξονα, συμπεριφέρεται ως φακός εξαρτώμενος από την ένταση του φωτός. Το ενεργό μήκος εστίασης θα αλλάζει καθώς θα αλλάζει και η ένταση της δέσμης. Η αλλαγή αυτή του ενεργού μήκους εστίασης αντικατοπτρίζεται ως αλλαγή της κατανομής της έντασης στην ίριδα. Με αυτόν τον τρόπο η διαπερατότητα της δέσμης μέσα από την ίριδα ως συνάρτηση της θέσης του δείγματος, εξαρτάται από το μέγεθος και το πρόσημο του n_2 . Αυτή είναι και η βάση επάνω στην οποία στηρίζεται η τεχνική Z-scan για τον προσδιορισμό του μη-γραμμικού δείκτη διάθλασης. Στην εικόνα 2-1 παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα της τεχνικής.

Εικόνα 2-1. Σχηματικό διάγραμμα της τεχνικής Z-scan. L_1 : συγκλίνων φακός, B.S. : διαχωριστής δέσμης, L_2 : συγκεντρωτικός φακός, N.D. : ουδέτερο φίλτρο, PMT : φωτοπολλαπλασιαστής, Iris: ίριδα.

Η Z-scan ως τεχνική, έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων τρίτης τάξης υλικών. Είναι μία σχετικά απλή τεχνική στην οποία χρησιμοποιείται μία δέσμη laser, και επιτρέπει τον ταυτόχρονο υπολογισμό του μεγέθους αλλά και του προσήμου τόσο της μη-γραμμικής διάθλασης, αλλά και της μη γραμμικής απορρόφησης. Εξαιτίας του γεγονότος ότι χρησιμοποιείται μόνο μία δέσμη η ευθυγράμμιση της τεχνικής είναι σχετικά εύκολη, αρκεί η δέσμη να βρίσκεται συνεχώς στο

κέντρο της ίριδας, ενώ η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων είναι σχετικά εύκολη και γρήγορη. Η Z-scan ως τεχνική είναι επίσης εξαιρετικά ευαίσθητη. Μπορεί να ξεχωρίσει αλλαγές στη φάση του κύματος της τάξεως $\lambda/300$. Μερικά από τα μειονεκτήματα της τεχνικής είναι ότι αν υπάρχουν ατέλειες στο δείγμα μπορεί να εμφανίζονται μεγάλες αυξομειώσεις στην καταγραφόμενη ένταση και έτσι να μην είναι εύκολο να γίνει η καταγραφή του σήματος το οποίο μπορεί να καλύπτεται από τον θόρυβο. Επίσης αν το δείγμα σχηματίζει γωνία με την δέσμη καθώς αυτό κινείται, τότε η ευθυγράμμιση της δέσμης μπορεί να χαθεί. Στις παραγράφους που ακολουθούν αναφέρονται περισσότερες λεπτομέρειες για τη πειραματική διαδικασία αλλά και την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων.

2.1.2 “Open aperture Z-scan”

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγική παράγραφο, η μέτρηση της διαπερατότητας που εκτελείται μέσω του πειραματικού βραχίονα της “open aperture” Z-scan σχετίζεται με τη μη-γραμμική απορρόφηση του υλικού, δηλαδή με το φανταστικό μέρος της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης και μέσω αυτής προσδιορίζεται ο συντελεστής μη-γραμμικής απορρόφησης β . Οι καμπύλες που καταγράφονται έχουν τη μορφή των καμπυλών που παρουσιάζονται στην εικόνα 2-2 και αντιστοιχούν σε αρνητική και θετική μη-γραμμική απορρόφηση.

Εικόνα 2-2. Πειραματικές καταγραφές “open aperture” Z-scan για θετικό και αρνητικό συντελεστή μη-γραμμικής απορρόφησης αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται και από την εικόνα, στη περίπτωση που το υλικό έχει αρνητική μη-γραμμική απορρόφηση εμφανίζεται ένα μέγιστο στο εστιακό επίπεδο ($z=0$) στη κανονικοποιημένη διαπερατότητα. Αντίθετα, όταν το δείγμα έχει θετική μη γραμμική απορρόφηση, εμφανίζεται ένα ελάχιστο στην κανονικοποιημένη διαπερατότητα. Στη πρώτη περίπτωση, δηλαδή όταν ο συντελεστής μη-γραμμικής απορρόφησης είναι αρνητικός ($\beta < 0$), το υλικό συμπεριφέρεται ως κορέσιμος απορροφητής “Saturable absorber, SA”, δηλαδή η απορρόφησή του ελαττώνεται καθώς αυξάνεται η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στη δεύτερη περίπτωση, κατά την οποία ο συντελεστής β είναι θετικός ($\beta > 0$), το δείγμα συμπεριφέρεται ως ανάστροφα κορέσιμος απορροφητής “Reverse Saturable Absorber, RSA”, δηλαδή η απορρόφησή του αυξάνει με την αύξηση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Και στις δύο περιπτώσεις, η μέγιστη ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας επιτυγχάνεται όταν το δείγμα βρεθεί επί του εστιακού επιπέδου της δέσμης, δηλ. για $z=0$.

Η καμπύλες που καταγράφονται στην “open aperture” Z-scan περιγράφονται από τη σχέση:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (2.1)$$

όπου η παράμετρος q_0 δίνεται από τη σχέση:

$$q_0 = \frac{\beta I_0 L_{eff}}{(1 + z^2 / z_0^2)} \quad (2.2)$$

όπου I_0 είναι η ένταση της ακτινοβολίας στο εστιακό επίπεδο, L_{eff} το ενεργό μήκος του δείγματος, z η απόσταση από το εστιακό επίπεδο, z_0 το μήκος Rayleigh και β ο συντελεστής μη γραμμικής απορρόφησης.

Η ένταση της ακτινοβολίας στο εστιακό επίπεδο δίνεται από τον τύπο:

$$I_0 = \frac{2E}{\pi w_0^2 \tau} \quad (2.3)$$

Στη σχέση (2.3), E είναι η ενέργεια του παλμού του laser, w_0 είναι η ακτίνα της δέσμης στο εστιακό επίπεδο και τ το χρονικό εύρος του παλμού του laser. Η σχέση (2.3) προσδιορίζει την ένταση ενός γκαουσιανού παλμού laser στο κέντρο όταν αυτός διέρχεται από το εστιακό επίπεδο.

Ο υπολογισμός του q_0 , και για τις δύο περιπτώσεις μη-γραμμικής απορρόφησης γίνεται μέσω του διαγράμματος που παρουσιάζεται στην εικόνα 2-3.

Εικόνα 2-3. Γραφική παράσταση της κανονικοποιημένης διαπερατότητας στο $z=0$ για την “Open aperture” Z-scan συναρτήσει του q_0 .

Εφόσον προσδιοριστεί ο συντελεστής μη-γραμμικής απορρόφησης β το φανταστικό μέρος της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης ($\text{Im}\chi^{(3)}$) θα δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Im}\chi^{(3)} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (2.4)$$

όπου n_0 ο γραμμικός δείκτης διάθλασης του υλικού, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, c η ταχύτητα του φωτός και ω η κυκλική συχνότητα της ακτινοβολίας.

2.1.3 “Closed aperture” Z-scan

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγική παράγραφο στον πειραματικό βραχίονα της “Closed aperture” η μέτρηση της διαπερατότητας του δείγματος γίνεται αφού η διερχόμενη δέσμη περάσει πρώτα από μία ίριδα η οποία έχει τοποθετηθεί σε συνθήκες μακρινού-πεδίου “far-field”. Η μέτρηση αυτή παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη μη-γραμμική διάθλαση του δείγματος και οι πειραματικές καμπύλες της κανονικοποιημένης διαπερατότητας που καταγράφονται έχουν τη μορφή των καμπυλών που παρουσιάζονται στην εικόνα 2-2, για θετικό και αρνητικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης αντίστοιχα.

Εικόνα 2-4. Θεωρητικές καμπύλες “closed aperture” Z-scan για τις περιπτώσεις θετικού και αρνητικού δείκτη διάθλασης συναρτήσει της απόστασης z του δείγματος από το εστιακό επίπεδο.

Όπως είναι εμφανές και από την εικόνα, καθώς το υλικό του οποίου οι μη-γραμμικές οπτικές παράμετροι προσδιορίζονται κινείται γύρω από το εστιακό επίπεδο της δέσμης μεταβάλλει την ένταση αυτής που φτάνει στο διάφραγμα με αποτέλεσμα να καταγράφονται καμπύλες όπως αυτές που παρουσιάζονται στην εικόνα 2-4. Στη περίπτωση που το υλικό έχει θετικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης (δηλ. η κόκκινη καμπύλη) η κανονικοποιημένη διαπερατότητα που καταγράφεται από τον ανιχνευτή παρουσιάζει ένα ελάχιστο πριν το εστιακό επίπεδο και στη συνέχεια, μετά το εστιακό επίπεδο, ένα μέγιστο. Δηλαδή εμφανίζεται μια κοιλάδα ακολουθούμενη από μία κορυφή (“valley-peak” configuration). Αντίθετα, στη περίπτωση που το δείγμα έχει αρνητικό n_2 , η κανονικοποιημένη διαπερατότητα της δέσμης παρουσιάζει ένα μέγιστο πριν το εστιακό επίπεδο και μετά το εστιακό επίπεδο εμφανίζεται ένα ελάχιστο (“peak-valley” configuration). Στην εικόνα 2-5 παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα του πώς η διάμετρος της δέσμης μεταβάλλεται, καθώς αυτή εισέρχεται από ένα μη-γραμμικό υλικό και υφίσταται το φαινόμενο της αυτό-αποεστίασης.

Εικόνα 2-5. Αλλαγή της διαμέτρου της δέσμης καθώς αυτή διέρχεται από ένα μη-γραμμικό δείγμα το οποίο κινείται στον άξονα διάδοσης της και παρουσιάζει αρνητικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης.

Και στις δύο περιπτώσεις η κανονικοποιημένη διαπερατότητα της δέσμης όταν η ίριδα βρίσκεται σε απόσταση αρκετά μεγάλη από το εστιακό επίπεδο και η μεταβολή της φάσης του μετώπου του κύματος είναι αρκετά μικρή $\Delta\Phi_0 \ll 1$ περιγράφεται από τον τύπο:

$$T(z) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (2.5)$$

Στη σχέση αυτή το x αντιστοιχεί με: $x = z / z_0$, όπου z είναι η απόσταση του δείγματος από την εστία και z_0 το μήκος Rayleigh που δίνεται από τη σχέση:

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (2.6)$$

όπου w_0 είναι η ακτίνα της δέσμης στο εστιακό επίπεδο και λ το μήκος κύματος του laser.

Εικόνα 2-6. Σχηματική αναπαράσταση γκαουσιανής δέσμης με τα χαρακτηριστικά της μεγέθη.

Η διαφορά της κανονικοποιημένης διαπερατότητας μεταξύ μεγίστου και ελαχίστου που καταγράφεται στη “closed aperture” Z-scan συνδέεται με τη μεταβολή της φάσης του κύματος μέσω της σχέσης:

$$\Delta T_{pv} = 0.406(1-S)^{0.25} \Delta\Phi_0 \quad (2.7)$$

Ο παράγοντας $(1-S)^{0.25}$ που υπεισέρχεται στη σχέση 2.7, λαμβάνει υπόψη στον υπολογισμό τη γραμμική διαπερατότητα του διαφράγματος όσον αφορά τη δέσμη laser και εξαρτάται από τη διάμετρο της ίριδας και την ακτίνα της δέσμης laser όπως διαμορφώνεται πάνω στο επίπεδο της ίριδας. Η γραμμική διαπερατότητα της ίριδας προσδιορίζεται αρκετά εύκολα, απλά μετρώντας τη διάμετρο της ίριδας με ένα μικρόμετρο και έπειτα τη διάμετρο της δέσμης όταν αυτή φτάσει σε

αυτήν. Προσδιορίζοντας τις αντίστοιχες ακτίνες με απλή αντικατάσταση στον τύπο που ακολουθεί προκύπτει η γραμμική διαπερατότητα της ίριδας.

$$S = 1 - \exp(-2r_a^2 / w_a^2) \quad (2.8)$$

όπου, r_a είναι η ακτίνα της ίριδας και w_a είναι η ακτίνα της δέσμης laser επάνω στην ίριδα.

Ο μη-γραμμικός δείκτης διάθλασης (γ' ή n_2) του υλικού του οποίου προσδιορίζονται οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες, σχετίζεται με τη μεταβολή της φάσης του κύματος μέσω της σχέσης:

$$\Delta\Phi_0 = k\gamma' I_0 L_{eff} \quad (2.9)$$

όπου k είναι ο κυματάριθμος που αντιστοιχεί στην προσπίπτουσα ακτινοβολία ($k = 2\pi/\lambda$), γ' ο μη-γραμμικός δείκτης διάθλασης, I_0 είναι η ένταση της ακτινοβολίας στο εστιακό επίπεδο (δηλ. για $z=0$) και L_{eff} είναι το ενεργό μήκος του υλικού του δείγματος το οποίο δίνεται από τη σχέση:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-a_0 L}}{a_0} \quad (2.10)$$

όπου a_0 είναι η γραμμική απορρόφηση του υλικού στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser, και L το πάχος του υλικού.

Άρα μέσω της σχέσης (2.7) γίνεται εμφανές, ότι η μεταβολή στη φάση του μετώπου του κύματος συνδέεται με τη διαφορά των ακρότατων της κανονικοποιημένης διαπερατότητας που καταγράφονται στη “closed aperture” Z-scan. Έτσι μέσω αυτής της διαφοράς, προσδιορίζεται ο μη-γραμμικός δείκτης διάθλασης γ' από τη σχέση (2.9). Αφού προσδιοριστεί ο μη-γραμμικός δείκτης διάθλασης το πραγματικό μέρος της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης θα δίνεται τότε από τη σχέση:

$$\text{Re } \chi^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c \gamma' \quad (2.11)$$

όπου n_0 είναι ο γραμμικός δείκτης διάθλασης του υλικού, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού και c η ταχύτητα του φωτός στο κενό.

Μία ακόμα πληροφορία που μπορεί να εξαχθεί από τα πειραματικά δεδομένα μιας καταγραφής “closed aperture” Z-scan σχετίζεται με την απόσταση των δύο ακροτάτων της κανονικοποιημένης

διαπερατότητας. Η απόσταση μεταξύ του μεγίστου και του ελαχίστου στον άξονα z , για μη-γραμμικότητες τρίτης τάξης, αποδεικνύεται ότι είναι σε καλή προσέγγιση ίση με $\Delta z \approx 1.7z_0$, ενώ για μη-γραμμικότητες πέμπτης τάξης είναι περίπου ίση με $1.2z_0$. Δηλαδή, η θέση στην οποία εμφανίζονται τα δύο ακρότατα της κανονικοποιημένης διαπερατότητας δεν είναι τυχαία, αλλά καθορίζονται εν πολλοίς από το μήκος Rayleigh της δέσμης laser και εν τέλει από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του συστήματος δέσμης-φακού εστίασης.

Για τον σωστό προσδιορισμό της σταθεράς μη-γραμμικής διάθλασης ενός υλικού, θα πρέπει να εμφανίζεται γραμμική εξάρτηση της διαφοράς μεγίστου-ελαχίστου που καταγράφεται στο “closed aperture” Z-scan με την προσπίπτουσα ενέργεια του παλμού του laser. Αυτό είναι ένα από τα σημαντικότερα κριτήρια της τεχνικής πέραν των άλλων που προαναφέρθηκαν το οποίο είναι απαραίτητο να ισχύει έτσι ώστε να γίνει ο σωστός προσδιορισμός των μη-γραμμικών οπτικών παραμέτρων και εξαχθούν τα σωστά συμπεράσματα όσον αφορά τις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των υλικών τα οποία εξετάζονται. Σε επόμενη παράγραφο παρουσιάζονται οι πειραματικά προσδιορισμένες τιμές των μη-γραμμικών οπτικών παραμέτρων για διάφορους διαλύτες οι οποίοι μελετήθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας, καθώς και οι καμπύλες βαθμονόμησης που προέκυψαν στις οποίες φαίνεται η γραμμική εξάρτηση που παρουσιάζει η διαφορά ελαχίστου-μεγίστου ή αλλιώς παράμετρος ΔT_{p-v} με τη προσπίπτουσα ενέργεια του παλμού του laser.

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι τύποι που παρουσιάστηκαν σε αυτή τη παράγραφο, καθώς και η διαδικασία προσδιορισμού τόσο του μη-γραμμικού δείκτη διάθλασης, αλλά και της σταθεράς μη-γραμμικής απορρόφησης ισχύουν όταν:

- 1) Η απόσταση του της ίριδας είναι πολύ μακριά από το σημείο εστίασης της δέσμης.
- 2) Το πάχος του δείγματος (L) να είναι αρκετά μικρότερο από το μήκος Rayleigh $L \ll z_0$ της δέσμης, έτσι ώστε όταν αυτή διέρχεται από το δείγμα στο εστιακό επίπεδο, η ακτίνα της να παραμένει πρακτικά σταθερή. Η προσέγγιση αυτή είναι γνωστή ως “thin sample approximation”, και αν δεν ισχύει αυτή η πειραματική συνθήκη θα πρέπει να ληφθούν

υπόψην διορθώσεις οι οποίες θα συνυπολογίζουν το γεγονός ότι το δείγμα έχει πάχος μεγαλύτερο από το μήκος Rayleigh [2].

3) Οι παλμοί του laser πρέπει να είναι χωρικά και χρονικά Gaussian.

2.1.4 “Divided aperture” Z-scan

Σε αρκετές περιπτώσεις, όταν μελετούνται οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες υλικών με τη τεχνική Z-scan η μη-γραμμική απορρόφηση μπορεί να μην είναι αμελητέα σε σχέση με τη μη-γραμμική διάθλαση του δείγματος που μελετάται. Όταν η μη-γραμμική απορρόφηση του δείγματος, είναι αμελητέα ο προσδιορισμός της σταθεράς μη-γραμμικής διάθλασης γ' γίνεται μέσω των καταγραφών της “Closed aperture” Z-scan ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε στη προηγούμενη παράγραφο. Στις περιπτώσεις όμως που η συνεισφορά της μη-γραμμικής απορρόφησης δεν είναι αμελητέα και δεν μπορεί να αγνοηθεί κατά τον προσδιορισμό των μη-γραμμικών οπτικών παραμέτρων του υλικού, τότε ο προσδιορισμός της σταθεράς γ' δεν μπορεί να γίνει μέσω των “Closed aperture” Z-scan όπως περιγράφηκε στη παράγραφο 2.1.3. Η διαφορά αυτή έγκειται στο γεγονός ότι ενώ οι καταγραφές της “Open aperture” Z-scan οφείλονται καθαρά σε φαινόμενα μη-γραμμικής απορρόφησης οι καταγραφές της “Closed aperture” Z-scan μπορεί να οφείλονται τόσο σε φαινόμενα μη-γραμμικής διάθλασης αλλά και μη-γραμμικής απορρόφησης.

Η επίδραση της μη-γραμμικής απορρόφησης στη καταγραφή της “Closed aperture” Z-scan μπορεί να αναιρεθεί, αν διαιρεθεί η καταγραφή της “Closed aperture” με τη καταγραφή της “Open aperture” οπότε προκύπτει μία νέα καμπύλη η λεγόμενη “Divided aperture” Z-scan. Η “Divided aperture” Z-scan παρουσιάζει την ίδια ακολουθία με τη “Closed aperture” Z-scan “valley-peak” ή “peak-valley” όπως και η “Closed aperture” αλλά είναι απαλλαγμένη από την επίδραση της μη-γραμμικής απορρόφησης σφάλμα που υπεισέρχεται στον προσδιορισμό του γ' είναι της τάξεως του $\pm 10\%$ σε σχέση με το αν το υλικό παρουσίαζε μόνο μη-γραμμική διάθλαση. Ο τρόπος προσδιορισμού της σταθεράς μη-γραμμικής διάθλασης γ' όταν γίνεται μέσω της “Divided aperture” είναι ίδιος με τη διαδικασία που περιγράφηκε στη παράγραφο 2.1.3. Στην εικόνα 2-7 παρουσιάζεται η διαδικασία της

αναίρεσης της επίδρασης της μη-γραμμικής διάθλασης στη καταγραφή της “Closed aperture” Z-scan και πως προκύπτει τελικά η “Divided aperture”.

Εικόνα 2-7. Διαίρεση του σήματος που καταγράφεται στη “Closed aperture” με το σήμα που καταγράφεται στην “Open aperture” για να προκύψει η “Divided aperture” Z-scan και να προσδιοριστεί το πρόσημο και το μέτρο της σταθεράς μη-γραμμικής διάθλασης.

Παρατηρείται ότι και στην “open aperture” και στη “closed aperture” Z-scan καταγράφονται ελάχιστα της κανονικοποιημένης διαπερατότητας και ότι δεν διακρίνεται αν το υλικό έχει θετικό ή αρνητικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης. Με τη διαίρεση όμως του σήματος που καταγράφεται στη “Closed aperture” με αυτό που καταγράφεται στην “Open aperture” βλέπουμε ότι στη “Divided aperture” εμφανίζεται αρκετά καθαρά ένα ελάχιστο ακολουθούμενο από ένα μέγιστο και άρα το δείγμα έχει θετικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης. Οι προϋποθέσεις που πρέπει να ισχύουν για να προσδιοριστεί η σταθερά μη-γραμμικής διάθλασης από τη “Divided aperture” είναι:

$$q_{00} \leq 1 \text{ και } \left| \frac{q_{00}}{2\Delta\Phi_0} \right| \leq 1$$

Αυτές οι δύο προϋποθέσεις σημαίνουν η μη-γραμμική απορρόφηση του υλικού πρέπει να είναι αρκετά μικρότερη από τη μη-γραμμική διάθλαση, έτσι ώστε να είναι εφικτός ο υπολογισμός της σταθεράς μη-γραμμικής διάθλασης γ' από το “divided aperture” Z-scan.

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι η διαδικασία που παρουσιάστηκε σε αυτές τις παραγράφους και αφορά την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων για τον προσδιορισμό των συντελεστών μη-γραμμικής διάθλασης και απορρόφησης ισχύει για δέσμες laser οι οποίες είναι χωρικά και χρονικά γκαουσιανής κατατομής. Σε διαφορετική περίπτωση όπως πχ όταν η δέσμη είναι Top-Hat η προσέγγιση αυτή δεν ισχύει και για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων ακολουθείται διαφορετική διαδικασία η οποία περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο.

2.1.5 Τεχνική Z-scan με δέσμες “Top-Hat”

Στις προηγούμενες παραγράφους έγινε αναφορά στη τεχνική Z-scan καθώς και στη διαδικασία ανάλυσης των πειραματικών αποτελεσμάτων για τον προσδιορισμό των μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων υλικών, για τη περίπτωση δεσμών που παρουσιάζουν γκαουσιανό χωρικό και χρονικό προφίλ. Η τεχνική Z-scan όμως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και με δέσμες laser των οποίων η χωρική κατανομή της έντασης μπορεί να μην είναι γκαουσιανή. Κατά τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας ένα μεγάλο μέρος των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός laser το οποίο εξέπεμπε παλμούς διάρκειας 4 ns των οποίων το χωρικό τους προφίλ ήταν “Top-Hat”. Η κατανομή της ενέργειας σε δέσμες “Top-Hat” είναι σταθερή σε μια διατομή της δέσμης λείζερ με αποτέλεσμα να μην υπάρχει σημαντική εξάρτηση της με την απόσταση από το κέντρο της δέσμης. Στην προκειμένη περίπτωση η δέσμη του laser παρουσίαζε το συγκεκριμένο χωρικό προφίλ κατά την έξοδο της από αυτό, είναι όμως δυνατό να προκύψουν δέσμες με χωρικό προφίλ “Top-Hat” διευρύνοντας δέσμες γκαουσιανού χωρικού προφίλ και κρατώντας ένα τμήμα τους [3, 4]. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται παραμένει η ίδια και σε αυτή την περίπτωση, η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων όμως αλλάζει σημαντικά, λόγω του ότι, όπως φάνηκε και στις προηγούμενες παραγράφους, η τεχνική Z-scan εμφανίζει πολύ έντονη εξάρτηση από το χωρικό προφίλ της δέσμης. Για λόγους συντομίας στη συνέχεια θα γίνει αναφορά μόνο σε παραμέτρους που ο ορισμός τους ή η φυσική τους σημασία παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις σε σχέση με την περίπτωση των γκαουσιανών δεσμών.

Το πλεονέκτημα στη πραγματοποίηση πειραμάτων Z-scan με χρήση δεσμών που εμφανίζουν χωρικό προφίλ “Top-Hat” είναι ότι αυξάνεται η ευαισθησία της τεχνικής κατά ένα παράγοντα περίπου 2.5 σε σχέση με τη περίπτωση στην οποία χρησιμοποιούνται γκαουσιανές δέσμες [3, 4].

Αρχικά θα παρουσιασθεί η διαδικασία της ανάλυσης που ακολουθείται για τη περίπτωση που το υπό μελέτη δείγμα δεν εμφανίζει μη γραμμική απορρόφηση [3] και στη συνέχεια θα γενικευθεί για να καλύψει και τη περίπτωση στην οποία η συνεισφορά της μη γραμμικής απορρόφησης στη μη γραμμική επιδεκτικότητα τρίτης τάξης του δείγματος είναι σημαντική [4]. Η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου στο εστιακό επίπεδο δίνεται από τη σχέση:

$$E(r, z=0) = \sqrt{\frac{\pi n_0 P}{4w_0^2}} \frac{2J_1(\pi r/w_0)}{\pi r/w_0} \quad (2.12)$$

όπου r είναι η απόσταση στη κάθετη διεύθυνση ως προς τον άξονα z , P είναι η ισχύς της δέσμης του laser και J_1 είναι η συνάρτηση Bessel πρώτης τάξης. Στην περίπτωση που το οπτικό πάχος του δείγματος είναι κατά πολύ μικρότερο από το μήκος Rayleigh τότε η κατανομή του πεδίου στην έξοδο του δείγματος δίνεται σε καλή προσέγγιση από την παρακάτω σχέση.

$$E(r, z) = E(r, z) \exp \left[ikL_{eff} \gamma |E(r, z)|^2 \right] \quad (2.13)$$

Όταν το δείγμα βρίσκεται στο εστιακό επίπεδο του φακού ($z=0$) η μη-γραμμική φασική μετατόπιση δίνεται από τη σχέση (2.8), σε συμφωνία με αυτή, όπως και στη περίπτωση των γκαουσιανών δεσμών. Θεωρώντας ότι το κυκλικό διάφραγμα που χρησιμοποιείται για την μελέτη της μη γραμμικής διάθλασης βρίσκεται σε μεγάλη απόσταση από το δείγμα (δηλ. σε συνθήκες far field) προκύπτει ότι η κατανομή του πεδίου πολύ μακριά από το δείγμα θα είναι ουσιαστικά ανάλογη του μετασχηματισμού Fourier του ηλεκτρικού πεδίου μετά την έξοδό του από το δείγμα. Σύμφωνα με τα παραπάνω οι Zhao *et. al.*[3] υπολόγισαν τη διαπερατότητα της δέσμης από το διάφραγμα η οποία φαίνεται συναρτήσει της θέσεως του δείγματος στην εικόνα 2-8. Στην ίδια εικόνα φαίνεται για συγκριτικούς λόγους και η θεωρητική καμπύλη που αντιστοιχεί σε γκαουσιανή δέσμη.

Εικόνα 2-8: Θεωρητικές καμπύλες “closed aperture” Z-scan για τις περιπτώσεις γκαουσιανής και “Top-Hat” δέσμης.

Για μία πιο άμεση η σύγκριση, οι δύο καμπύλες που παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα αντιστοιχούν στο ίδιο Φ_0 . Παρατηρείται ότι η διαφορά στη διαπερατότητα μεταξύ του μεγίστου και του ελαχίστου της διαπερατότητας είναι μεγαλύτερη όταν χρησιμοποιούνται “Top-Hat” δέσμες κατά ένα παράγοντα περίπου 2.5 όπως προαναφέρθηκε. Φαίνεται δηλαδή, ότι η τεχνική Z-scan είναι περισσότερο ευαίσθητη όταν χρησιμοποιούνται “Top-Hat” δέσμες. Επίσης από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται φανερό πόσο σημαντική είναι η επίδραση του προφίλ της δέσμης στη τεχνική Z-scan.

Υπό την προϋπόθεση ότι η μη γραμμική απορρόφηση είναι αμελητέα σε σχέση με τη μη γραμμική διάθλαση ο υπολογισμός της μη γραμμικής φασικής μετατόπισης μπορεί να γίνει άμεσα από την διαφορά στη διαπερατότητα μεταξύ του μεγίστου και του ελαχίστου της “closed-aperture” Z-scan μέσω της σχέσης:

$$\Phi_0 = 2.7 \tanh^{-1} \left(\frac{\Delta T_{p-v}}{2.8(1-S)^{1.14}} \right) \quad (2.14)$$

Στη συνέχεια και με γνωστό το Φ_0 μπορεί να υπολογισθεί η παράμετρος μη γραμμικής διάθλασης χρησιμοποιώντας τη σχέση (2.9).

Στην περίπτωση που στην μη γραμμική οπτική απόκριση του δείγματος υπάρχει συνεισφορά και από τη μη γραμμική διάθλαση καθώς και από τη μη γραμμική απορρόφηση, τότε η ανάλυση διαφοροποιείται για να συμπεριλάβει και τις δύο συνεισφορές. Η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου μετά το δείγμα δίνεται από την σχέση [4]:

$$E(r, z) = E(r, z) e^{-a_0 L/2} \left[1 + \Psi |E(r, z)|^2 \right]^{i\Phi_0/\Psi - 1/2} \quad (2.15)$$

Όπου:

$$\Psi = \beta I_0 L_{eff} \quad (2.16)$$

$$\Phi_0 = 2\pi\gamma' I_0 L_{eff} / \lambda \quad (2.17)$$

όπου με Ψ , Φ_0 συμβολίζεται η φασική μετατόπιση εξαιτίας της μη γραμμικής απορρόφησης και της μη γραμμικής διάθλασης αντίστοιχα. Οι υπόλοιπες παράμετροι ορίζονται με τον ίδιο τρόπο που ορίστηκαν στις προηγούμενες παραγράφους. Οι μη γραμμικές φασικές μετατοπίσεις Ψ και Φ_0 υπολογίζονται μέσω του διαγράμματος της εικόνας 2-9.

Εικόνα 2-9: Διάγραμμα το οποίο επιτρέπει τον υπολογισμό της μη γραμμικότητας στην περίπτωση που συνυπάρχουν μη γραμμική διάθλαση και μη γραμμική απορρόφηση.

Η αριστερή πλευρά του διαγράμματος δίνει το Ψ/π συναρτήσει του $T_{pv}^{(1)} = 1 - T_v^1$ όπου T_v^1 είναι η τιμή της διαπερατότητας στο ελάχιστο της “open-aperture” Z-scan. Το γράφημα αυτό καλύπτει και την περίπτωση θετικού (ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση) καθώς και αρνητικού β (κορέσιμη απορρόφηση). Αντιθέτως το Φ_0 υπολογίζεται μέσω της δεξιάς πλευράς του ίδιου διαγράμματος η οποία συσχετίζει το Ψ/π με το Φ_0/π για συγκεκριμένες τιμές του T_{pv}^0 δηλαδή της διαφοράς στη διαπερατότητα μεταξύ μεγίστου-ελαχίστου της κανονικοποιημένης διαπερατότητας της “closed-aperture” Z-scan. Το Φ_0/π προκύπτει έτσι εύκολα από το διάγραμμα αυτό γνωρίζοντας το Ψ και το T_{pv}^0 . Στη συνέχεια οι σταθερές μη-γραμμικής απορρόφησης και διάθλασης προσδιορίζονται αντίστοιχα από τις σχέσεις (2.16) και (2.17) αντίστοιχα.

2.2 Η τεχνική OKE “Optical Kerr Effect”

Μία άλλη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των μη-γραμμικών παραμέτρων τρίτης τάξης υλικών, είναι και η τεχνική OKE [6-8] “Optical Kerr Effect ή Optical Kerr Gate”. Η τεχνική αυτή για τον προσδιορισμό μη-γραμμικοτήτων τρίτης τάξης αναφέρθηκε πρώτη φορά από τους P. P. Ho και Alfano το 1979[6] και το φαινόμενο στο οποίο στηρίζεται είναι η επαγωγή διπλοθλαστικότητας σε ένα υλικό μέσω μιας ισχυρής δέσμης λέιζερ. Κατά την τεχνική αυτή χρησιμοποιούνται δύο δέσμες, μία δέσμη μεγάλης έντασης που ονομάζεται δέσμη άντλησης (“Pump beam”), της οποίας ο ρόλος είναι να επάγει διπλοθλαστικότητα στο υλικό και μία ασθενέστερη δέσμη που ονομάζεται δέσμη ανίχνευσης (“Probe beam”) η οποία “διαβάζει” την αλλαγή στον δείκτη διάθλασης που έχει προκαλέσει η δέσμη άντλησης. Η τεχνική OKE δεν προσδιορίζει με απόλυτο τρόπο τις μη-γραμμικές οπτικές παραμέτρους των υλικών σε αντίθεση με τη τεχνική Z-scan. Ο προσδιορισμός του μεγέθους καθώς και του προσήμου των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των υλικών που εξετάζονται με αυτή τη τεχνική, γίνεται ως προς κάποιο δείγμα αναφοράς του οποίου η μη-γραμμική οπτική απόκριση είναι μεγάλη και γνωστή με ακρίβεια. Συνήθως τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως δείγματα αναφοράς είναι το τολουόλιο (Toluene) και ο διθειάνθρακας (CS_2). Και για τα δύο υλικά οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες έχουν προσδιοριστεί από ανεξάρτητες ομάδες και το μέγεθος της απόκρισής τους είναι γνωστό με μεγάλη ακρίβεια.

Η δέσμη “Probe” έχει πολύ μικρή ένταση σε σχέση με τη δέσμη άντλησης (τουλάχιστον 10 φορές), έτσι δεν συνεισφέρει η ίδια στα μη-γραμμικά φαινόμενα. Για να γίνει δυνατό να προσδιοριστεί η επιδεκτικότητα τρίτης τάξης $\chi^{(3)}$ υλικών με αυτή τη τεχνική θα πρέπει να υπάρχει χωρική και χρονική επικάλυψη των δύο δεσμών. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση μίας γραμμής καθυστέρησης στον κλάδο της δέσμης ανίχνευσης (“Probe”) ο οποίος μεταβάλλει τη σχετική χρονική θέση των δύο δεσμών στο δείγμα και έτσι γίνεται δυνατή η ακριβής χρονική επικάλυψη των δύο δεσμών στο δείγμα. Οι δύο δέσμες πριν εισέλθουν στο δείγμα είναι γραμμικά πολωμένες και η σχετική γωνία που σχηματίζουν οι πολώσεις τους είναι 45° . Όταν εισέλθουν στο δείγμα η δέσμη άντλησης επάγει διπλοθλαστικότητα στο υλικό με αποτέλεσμα ο δείκτης διάθλασης του υλικού να είναι διαφορετικός στις δύο κάθετες κατευθύνσεις x και y . Η δέσμη ανίχνευσης (“Probe”) όταν

αλληλεπικαλύπτεται χωρικά και χρονικά με τη δέσμη άντλησης (“Pump”) βλέπει διαφορετικούς δείκτες διάθλασης στους δύο άξονες με αποτέλεσμα η ταχύτητα διάδοσής της να είναι διαφορετική σε αυτούς και από γραμμικά πολωμένη να γίνεται ελλειπτικά πολωμένη. Η διαφορά φάσης των δύο ορθογώνιων συνιστωσών της τότε δίνεται από τη σχέση:

$$\delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (\delta n_p - \delta n_v) L \quad (2.18)$$

όπου L είναι το μήκος του δείγματος, λ το μήκος κύματος της δέσμης του laser και δn_p , δn_v οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης στη παράλληλη και κάθετη διεύθυνση ως προς τη πόλωση της δέσμης ανίχνευσης.

Στην πράξη, το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα σε δύο πολωτές των οποίων τα χαρακτηριστικά επίπεδα είναι κάθετα (βλ. εικόνα 2-12). Με αυτό τον τρόπο, μέρος της δέσμης ανίχνευσης θα διέρχεται από τον δεύτερο πολωτή μόνο αν έχει υποστεί ελλειπτική πόλωση. Το ποσοστό της δέσμης ανίχνευσης που διέρχεται σήμα ΟΚΕ και σχετίζεται με το μέγεθος της μη-γραμμικής απόκρισης του υλικού.

Εικόνα 2-12. Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα σε δύο κάθετους πολωτές. Η δέσμη “probe” ανιχνεύεται αφού έχει γίνει ελλειπτικά πολωμένη.

Το σχηματικό διάγραμμα της τεχνικής ΟΚΕ φαίνεται στην εικόνα 2-13. Η δέσμη του laser χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη με τη χρήση ενός διαχωριστή δέσμης “beam splitter” 50:50, τα οποία στη συνέχεια χρησιμοποιούνται ως δέσμες άντλησης και ανίχνευσης αντίστοιχα. Με τη χρήση ουδέτερων

φίλτρων “neutral density filters” η ένταση της δέσμης ανίχνευσης μειώνεται και επιτυγχάνεται ο σωστός λόγος των εντάσεων των δύο δεσμών. Η ενέργεια των δύο δεσμών μετράται με τη χρήση βαθμονομημένου joulemeter και στη συνέχεια υπολογίζεται η ένταση τους στο εστιακό επίπεδο, δηλ. στο δείγμα.

Εικόνα 2-13. Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής OKE.

Οι δύο δέσμες έπειτα περνούν από δύο πολωτές Glan-Thomson οι οποίοι καθορίζουν τα σχετικά επίπεδα πόλωσης των δύο δεσμών στις 45° . Στον οπτικό δρόμο της δέσμης άντλησης τοποθετείτε επίσης ένα πλακίδιο $\lambda/2$, το οποίο επιτρέπει τη συνεχή μεταβολή της ενέργειας της δέσμης άντλησης. Η ένταση της δέσμης ανίχνευσης είναι σημαντικό να διατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος σταθερή. Στη συνέχεια, οι δύο δέσμες εστιάζονται με την βοήθεια ενός συγκλίνοντος φακού εστιακής απόστασης 20 cm στο δείγμα.

Ένα ακόμα πλεονέκτημα της τεχνικής OKE είναι ότι επιτρέπει τη μελέτη της χρονικής εξέλιξης της μη-γραμμικότητας σε αντίθεση με τη τεχνική Z-scan όπου δεν υπάρχει τέτοια δυνατότητα. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μιας διάταξης χρονικής καθυστέρησης γνωστής ως “delay line”. Αυτή αποτελείται από τέσσερα κάτοπτρα δύο εκ των οποίων μπορούν να κινούνται με τη χρήση ενός βηματικού μοτέρ όπως δείχνεται σχηματικά στο σχήμα της εικόνας 2-13. Η μεταβολή της θέσης των δύο κατόπτρων έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή του οπτικού δρόμου της δέσμης ανίχνευσης σε

σχέση με τη δέσμη άντλησης έτσι ώστε να ελέγχεται συνεχώς η χρονική επικάλυψη τους πάνω στο δείγμα.

Οι πειραματικές καταγραφές που λαμβάνονται από τη τεχνική ΟΚΕ έχουν τη μορφή που παρουσιάζεται στην εικόνα 2-14. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα όπου παριστάνεται η χρονική εξέλιξη του σήματος συναρτήσει της σχετικής χρονικής καθυστέρησης των δύο δεσμών, εμφανίζεται μέγιστο όταν η χρονική διαφορά των δύο δεσμών είναι μηδέν, ενώ όταν η χρονική καθυστέρηση είναι πολύ μεγάλη το σήμα ΟΚΕ μηδενίζεται. Η τεχνική ΟΚΕ είναι μία πολύ ευαίσθητη τεχνική. Η ευαισθησία της είναι πολύ μεγαλύτερη από την ευαισθησία της τεχνικής Z-scan και είναι γενικά καταλληλότερη για δείγματα των οποίων οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες έχουν πολύ μικρή τιμή και μικρή γραμμική απορρόφηση.

Εικόνα 2-14. Πειραματική καταγραφή ΟΚΕ.

Από την ανάλυση των σημάτων ΟΚΕ προσδιορίζονται οι μη-γραμμικές παράμετροι των υλικών σύμφωνα με τη διαδικασία που παρουσιάζεται στην επόμενη παράγραφο.

2.2.1 Ανάλυση πειραματικών δεδομένων ΟΚΕ

Τα σήματα που καταγράφονται με τη τεχνική ΟΚΕ εξαρτώνται από τη χρονική καθυστέρηση μεταξύ των παλμών των δύο δεσμών σύμφωνα με τη σχέση:

$$I(t) = \int \left\langle \left| E_{probe}(t-\tau) \right|^2 \right\rangle \sin^2 [\delta\phi(t)/2] dt \quad (2.19)$$

όπου E_{probe} είναι το ηλεκτρικό πεδίο της δέσμης ανίχνευσης και τ είναι η χρονική καθυστέρηση μεταξύ των δύο παλμών. $\delta\phi$ είναι η διαφορά των φάσεων των δύο κάθετων συνιστωσών της πόλωσης της δέσμης ανίχνευσης όταν αυτή εισέρχεται στο δείγμα (σχ. 2.17). Η διαφορά των δύο κάθετων συνιστωσών στον δείκτη διάθλασης του υλικού που επάγεται από τη δέσμη άντλησης είναι προσεγγιστικά ίση με:

$$\delta n = n_2 I_{pump} \quad (2.20)$$

Δηλαδή παρατηρείται ότι η αλλαγή του δείκτη διάθλασης στο υλικό που προκαλείται από τη δέσμη άντλησης είναι ανάλογη του μη-γραμμικού δείκτη διάθλασης n_2 και της έντασης I_{pump} της δέσμης άντλησης. Για μικρά δn και κατά συνέπεια μικρά $\delta\phi$ ο τελευταίος παράγοντας στη σχέση 2.19 μπορεί να γραφεί προσεγγιστικά ως:

$$\sin^2 [\delta\phi(t)/2] = [\delta\phi(t)/2]^2 \quad (2.21)$$

Δηλαδή η ένταση του σήματος ΟΚΕ που καταγράφεται είναι ανάλογη του τετραγώνου του δn , και επομένως ανάλογο της δεύτερης δύναμης της έντασης της δέσμης άντλησης (“Pump”). Κατά συνέπεια όταν παρασταθεί σε γραφική παράσταση με λογαριθμικούς άξονες η ένταση των σημάτων ΟΚΕ συναρτήσει της προσπίπτουσας έντασης της δέσμης άντλησης θα πρέπει αυτά να βρίσκονται θεωρητικά σε μία ευθεία που έχει κλίση ίση με 2.

Η μη-γραμμική επιδεκτικότητα του δείγματος υπολογίζεται από τη σχέση [9]:

$$\chi_s^{(3)} = \frac{a_s L_s}{e^{-a_s L_s} (1 - e^{-a_s L_s})} \left(\frac{I_s}{I_r} \right)^{1/2} \left(\frac{n_s}{n_r} \right)^2 \frac{L_r}{L_s} \chi_r^{(3)} \quad (2.22)$$

Στη παραπάνω σχέση οι δείκτες r και s αναφέρονται αντίστοιχα στο δείγμα αναφοράς (reference) και στο δείγμα του οποίου θέλουμε να προσδιορίσουμε τη μη-γραμμική απόκριση (sample). I_s και I_r είναι αντίστοιχα τα σήματα ΟΚΕ του αγνώστου δείγματος και του δείγματος αναφοράς, n_s και n_r οι αντίστοιχοι δείκτες διάθλασης και τέλος L_r και L_s τα αντίστοιχα πάχη των δειγμάτων. Ο πρώτος όρος της σχέσης 2.22 είναι ένας παράγοντας που λαμβάνει υπόψη τη διόρθωση λόγω γραμμικής απορρόφησης του δείγματος.

2.3 Μετρήσεις διαλυτών

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής έγινε και η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων μερικών οργανικών διαλυτών. Οι διαλύτες αυτοί χρησιμοποιήθηκαν για τη διάλυση υλικών των οποίων οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες έπρεπε να προσδιοριστούν, οπότε ήταν σημαντικό να είναι γνωστή η μη-γραμμική απόκρισή τους. Επίσης με βάση τις προσδιορισμένες τιμές των μη-γραμμικών οπτικών παραμέτρων των διαλυτών και συγκρίνοντας αυτές με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι δυνατόν να διαπιστωθεί αν η τεχνική Z-scan έχει βαθμονομηθεί σωστά. Πιο συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των διαλυτών τολουόλιο, τετραϋδροφουράνιο (THF), και διθειάνθρακα (CS_2), στα 532 και 1064 nm.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης που προέκυψαν από τη τεχνική Z-scan καθώς και οι πίνακες στους οποίους αναφέρονται οι συγκεντρωτικές τιμές των επιδεκτικότητων τρίτης τάξης και υπερπολωσιμότητων δεύτερης τάξης.

2.3.1 Μελέτη στα 532 nm

Οι καμπύλες βαθμονόμησης που προέκυψαν από τους διαλύτες που μελετήθηκαν στα 532 nm παρουσιάζονται στις εικόνες που ακολουθούν. Όπως είναι εμφανές υπάρχει πολύ καλή γραμμική εξάρτηση της διαφοράς μεταξύ ελαχίστου-μεγίστου (παράμετρος ΔT_{p-v}) που καταγράφεται από το “divided-aperture” Z-scan συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας του παλμού του laser για τους διαλύτες διθειάνθρακα (CS_2) και τολουολίου. Ο διαλύτης τετραϋδροφουράνιο (THF), δεν παρουσιάζει τόσο καλή γραμμική εξάρτηση εξαιτίας της μικρής μη-γραμμικής απόκρισης που έχει σε αυτό το εύρος ενεργειών στο οποίο έγινε η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών του ιδιοτήτων.

(α)

(β)

(γ)

Εικόνα 2-15. Καμπύλες βαθμονόμησης ΔT_{p-v} συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας του παλμού του laser όταν το μήκος κύματος είναι 532 nm. (α) διθειάνθρακας, (β) τολουόλιο, (γ) τετραϋδροφουράνιο.

Οι προσδιορισμένες τιμές των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των διαλυτών που μελετήθηκαν με παλμούς χρονικής διάρκειας 35 ps στα 532 nm παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες διαλυτών στα 532 nm, 35 ps

Solvent	n_0	L	NL ⁴	$\text{Re}\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹³ esu	$\text{Im}\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹³ esu	γ' 10 ⁻¹⁸ m ² /W	γ 10 ⁻³⁶ esu
Toluene	1.496	1.41	2.25×10 ²²	1.5±0.1	-	1.13±0.02	6.6±0.1
THF	1.407	1.326	2.28×10 ²²	0.303±0.032	-	0.242±0.026	1.35±0.14
CS ₂	1.628	1.412	5.64×10 ²²	6.4±0.19	-	3.8±0.11	11±0.1

Οι τιμές των μη-γραμμικών οπτικών παραμέτρων των διαλυτών που προσδιορίστηκαν όταν το μήκος κύματος διέγερσης είναι 532 nm και το χρονικό εύρος του παλμού είναι 35 ps βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Για τον διθειάνθρακα οι Sheik-Bahae et al. [1] αναφέρουν τιμή $\chi^{(3)}$ ίση με 4.3×10^{-13} esu για παλμούς χρονικού εύρους μερικών ps και μήκος κύματος 532 nm. Για το τολουόλιο η τιμή της υπερπολωσιμότητας που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι 4.55×10^{-36} esu από τους Meredith et. al. [11]. Η μελέτη έγινε με παλμούς χρονικής διάρκειας 10 ps και με τη μέθοδο της γένεσης τρίτης αρμονικής και η αναφερόμενη τιμή είναι πολύ κοντά στη τιμή που προσδιορίστηκε. Τέλος για το THF, η τιμή του $\chi^{(3)}$ που αναφέρεται στη βιβλιογραφία από τους Prasad et. al. [12] είναι ίση με 0.37×10^{-13} esu. ενώ η τιμή που προσδιορίστηκε στη παρούσα εργασία είναι ίση με 0.303×10^{-13} esu.

2.3.2 Μελέτη στα 1064 nm

Οι καμπύλες βαθμονόμησης που προέκυψαν για τους τρεις διαλύτες όταν οι μη-γραμμικές οπτικές τους ιδιότητες εξετάζονται με ακτινοβολία 1064 nm παρουσιάζονται στη παρακάτω εικόνα.

Εικόνα 2-16. Καμπύλες βαθμονόμησης ΔT_{p-v} συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας του παλμού του laser όταν το μήκος κύματος είναι 1064 nm. (α) διθειάνθρακας, (β) τολουόλιο, (γ) τετραϋδροφουράνιο.

Όπως παρατηρείται από τις καμπύλες βαθμονόμησης η παράμετρος ΔT_{p-v} συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας παλμού για όλους τους διαλύτες παρουσιάζει καλή γραμμική εξάρτηση. Αυτό, με βάση όσα είχαν αναφερθεί στις προηγούμενες παραγράφους δείχνει ότι τα πειραματικά κριτήρια της τεχνικής Z-scan έχουν ικανοποιηθεί.

Ο συγκεντρωτικός πίνακας με τις μη-γραμμικές οπτικές σταθερές των διαλυτών που μελετήθηκαν στα 1064 nm παρουσιάζεται παρακάτω.

Μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες διαλυτών στα 1064 nm

Solvent	n_0	L	NL ⁴	$\text{Re}\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹³ esu	$\text{Im}\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹³ esu	γ' 10 ⁻¹⁸ m ² /W	γ 10 ⁻³⁶ esu
Toluene	1.496	1.41	2.25×10 ²²	1.08±0.04	-	0.76±0.02	4.6±0.02
THF	1.407	1.326	2.28×10 ²²	0.185±0.038	-	0.148±0.001	0.81±0.0043
CS ₂	1.628	1.412	5.64×10 ²²	4.3±0.08	1.21±0.16	2.56±0.05	7.89±0.33

Από τα πειραματικά αποτελέσματα παρατηρείται ότι μόνο ο διθειάνθρακας εμφανίζει μη-γραμμική απορρόφηση όταν διεγείρεται με ακτινοβολία 1064 nm, Όλοι οι άλλοι διαλύτες που μελετήθηκαν βρέθηκε να έχουν μη-γραμμική διάθλαση πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από τη μη-γραμμική απορρόφηση. Τέλος το πρόσημο της μη-γραμμικής διάθλασης των διαλυτών που βρέθηκε να έχουν σε αυτό το μήκος κύματος είναι θετικό. Αποτέλεσμα που βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία. Οι τιμές των μη γραμμικών οπτικών παραμέτρων που προσδιορίστηκαν βρίσκονται και αυτές σε πολύ καλή συμφωνία με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για ίδιο μήκος κύματος και παραπλήσιο χρονικό εύρος παλμού. Οι Meredith et. al [11] αναφέρουν τιμή για την υπερπολωσιμότητα δεύτερης τάξης γ ίση με 4.4×10^{-36} esu η μέθοδος που χρησιμοποίησαν για τον προσδιορισμό των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων ήταν η γένεση τρίτης αρμονικής. Η τιμή αυτή βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τιμή που προσδιορίστηκε στη παρούσα εργασία αν λάβει κανείς υπόψη τη διαφορετική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε. Για το τολουόλιο οι Ho και Alfano [5] αναφέρουν ότι η υπερπολωσιμότητα αυτού είναι ίση με 10.44×10^{-36} esu η οποία προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της τεχνικής ΟΚΕ. Κατά τη διάρκεια όμως της διεξαγωγής των πειραμάτων οι δέσμες άντλησης και ανίχνευσης που χρησιμοποίησαν δεν είχαν το ίδιο μήκος κύματος. Πιο συγκεκριμένα η δέσμη άντλησης είχε μήκος κύματος 1064 nm, ενώ η δέσμη ανίχνευσης 532 nm. Οπότε η μεγάλη διαφορά της τιμής που αναφέρεται εδώ, με αυτήν που προσδιορίστηκε στην αναφορά [5] μπορεί να εξηγηθεί με βάση αυτό το γεγονός. Τέλος η τιμή του της μη-γραμμικής επιδεκτικότητας τρίτης τάξης του THF η οποία βρέθηκε ίση με $(0.185 \pm 0.038) \times 10^{-36}$ esu στη παρούσα εργασία είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τη τιμή που αναφέρουν οι Prasad et. al. [12] αν συνυπολογιστεί το γεγονός ότι το μήκος κύματος εδώ είναι 1064 nm, ενώ στην αναφορά [12] 620 nm.

Βιβλιογραφία

- [1] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electron. 26 (1990) 760.
- [2] P. B. Chappie, J. Staromlynska, and R. G. McDuff, J. Opt. Soc. Am. B **11**, 975- 982 (1994)
- [3] W. Zhao, P. Palffy-Muhoray, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1613
- [4] W. Zhao, P. Palffy-Muhoray, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 673.
- [5] P. P. Ho, R. R. Alfano, Phys. Rev. A 20 (1979) 2170
- [6] G. Mayer, F. Gires, C. R. Acad. Sci. 258 (1963) 2039
- [7] D. Maker, R. W. Terhune, C. W. Savage, Phys. Rev. Lett. 12 (1964) 507
- [8] E. Xenogiannopoulou, S. Couris, E. Koudoumas, N. Tagmatarchis, T. Inoue, H. Shinohara, Chem. Phys. Lett. 394 (2004) 14.
- [9] S. Couris, E. Koudoumas, A. A. Ruth, S. Leach, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 28 (1995) 4537
- [10] R. L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, Second Ed., Marcel Dekker, (2003)
- [11] G. R. Meredith, B. Buchalter, and C. Hanzlik, J. Chem. Phys., 78, 1543, (1973)
- [12] M. E. Orczyk, M. Samoc, J. Swiatkiewicz, M. Tomoaia-Cotisel, and P. N. Prasad, Appl. Phys. Lett. 60, 2837 (1992).

Κεφάλαιο 3.

Μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ νανοσωματιδίων

3.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία έτη έχουν καταβληθεί σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες για την κατανόηση των σχέσεων που συνδέουν τη συνθετική οδό, με τη μορφολογία, τη χημική τροποποίηση και τις ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Ειδικότερα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει υπάρξει για νανοσωματίδια που έχουν και μαγνητικές ιδιότητες. Το ενδιαφέρον αυτό έχει τροφοδοτηθεί από το μεγάλο εύρος εφαρμογών αυτών των συστημάτων για την παρασκευή νανο-σύνθετων υλικών [1], για την χρήση τους σαν μέσα αποθήκευσης πληροφορίας[2], για περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές [3], για μεταφορά και αποδέσμευση φαρμάκων [4], για βελτίωση της αντίθεσης κατά την απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού [5]. Επίσης μαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν να παρουσιάζουν ενδιαφέροντα φαινόμενα όπως υπερ-παραμαγνητισμό [6]. Οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες όμως, τέτοιων συστημάτων είναι σχετικά ανεξερεύνητες και ακόμα περισσότερο όσον αφορά τα νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου Fe_xO_y [7-12].

Στο πλαίσιο αυτό εντάσσεται και η παρούσα ερευνητική προσπάθεια της μελέτης της οπτικής μη-γραμμικής απόκρισης υδατικών κολλοειδών διαλυμάτων νανοσωματιδίων μαγγελίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των κολλοειδών συστημάτων μελετήθηκαν με παλμικά laser, που είχαν εύρος παλμού 4 ns και 35 ps σε δύο μήκη κύματος, στο ορατό στα 532nm και στο υπέρυθρο στα 1064 nm.

Τα συστήματα των κολλοειδών διαλυμάτων που μελετήθηκαν κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες. Νανοσωματίδια μαγγελίτη (Mag, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), τα οποία σχημάτιζαν σταθερό κολλοειδές διάλυμα, απλά με τη διάλυσή τους σε νερό, νανοσωματίδια Mag, τα οποία είχαν αγκυροβολημένες πολυμερικές αλυσίδες από το πολυμερές NaPSS (poly(sodium 4-styrene sulfonate) στην επιφάνειά τους. Στην περίπτωση αυτή, το πολυμερές χρησίμευε ως σταθεροποιητής του κολλοειδούς διαλύματος και αύξανε τη διαλυτότητα των νανοσωματιδίων στο νερό. Τέλος, μελετήθηκαν

νανοσωματίδια Mag στην επιφάνεια των οποίων βρισκόταν συνδεδεμένες πολυμερικές αλυσίδες του βίο-πολυμερούς NaCMC (sodium carboxy-methylcellulose).

Τα πρώτα συστήματα που εξετάστηκαν ήταν τα Mag-NaPSS και Mag. Στόχος της μελέτης ήταν να διαπιστωθεί αν η ύπαρξη των πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων καθώς και το μέγεθος του μεταλλικού πυρήνα επιδρούσαν στις οπτικές μη-γραμμικές ιδιότητες των συστημάτων. Στην εικόνα 1, παρουσιάζεται μία σχηματική αναπαράσταση των νανοσωματιδίων γ - Fe_2O_3 , στην οποία φαίνεται το πολυμερές να αγκυροβολεί στην επιφάνεια του πυρήνα.

Εικόνα 3-1. Γραφική αναπαράσταση των νανοσωματιδίων Fe_2O_3 που φέρουν στην επιφάνεια τους το πολυμερές NaPSS. Η διάμετρος του πυρήνα είναι 17 nm, ενώ στην επιφάνειά του αγκυροβολούν 18 πολυμερικές αλυσίδες δίνοντας στο νανοσωματίδιο ολική διάμετρο 121 nm.

Η διάμετρος των νανοσωματιδίων Mag-NaPSS προσδιορίστηκε με τη τεχνική DLS (Dynamic Light Scattering) και βρέθηκε ίση με 120 nm. Το μέγεθος του πυρήνα προσδιορίστηκε με τη χρήση TEM (Transmission Electron Microscopy) και βρέθηκε να είναι περίπου 17 nm. Στην εικόνα 2 παρουσιάζεται η χημική δομή του μονομερούς NaPSS που χρησιμοποιήθηκε.

Εικόνα 3-2. Η χημική δομή του μονομερούς poly(sodium 4-styrene sulfonate).

Περισσότερες λεπτομέρειες για την σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των συστημάτων αυτών υπάρχουν στη σχετική βιβλιογραφία [13]. Τα νανοσωματίδια Mag χωρίς την ύπαρξη κάποιου πολυμερούς συνδεδεμένου στην επιφάνειά τους βρέθηκε ότι σχημάτιζαν επίσης σταθερά υδατικά κολλοειδή διαλύματα, στα οποία ο πυρήνας είχε διάμετρο ίση με περίπου 150 nm. Το μεγάλο τους μέγεθος, οφείλεται στο ότι οι μονοκρυσταλλίτες οι οποίοι είχαν διάμετρο από 3 nm έως 8 nm δημιουργούσαν συσσωματώματα χωρίς τη παρουσία πολυμερούς, εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων Van Der Waals και του ανταγωνισμού αυτών, με τις απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονταν μέσα στο υδατικό περιβάλλον. Ως αποτέλεσμα αυτού του ανταγωνισμού, σχηματίζονταν πυρήνες νανοσωματιδίων αυτού του μεγέθους [13, 16]. Δηλαδή ο πυρήνας των νανοσωματιδίων Mag, χωρίς τη παρουσία κάποιου πολυμερούς στην επιφάνεια του είναι περίπου δέκα φορές μεγαλύτερος από τη διάμετρο του πυρήνα των νανοσωματιδίων Mag-NaPSS της πρώτης περίπτωσης. Το γεγονός αυτό αναμένεται να οδηγήσει σε αλλαγή της πυκνότητας των καταστάσεων που δημιουργούνται στην επιφάνεια του πυρήνα και κατά συνέπεια σε διαφορετική μη-γραμμική οπτική απόκριση [15].

Στη συνέχεια, μελετήθηκαν τα συστήματα Mag-NaCMC, όπου ο συνθετικός πολυμερικός ηλεκτρολύτης NaPPS που προσδένονταν ασθενέστερα στην επιφάνεια, αντικαταστάθηκε από το φυσικό πολυμερές NaCMC. Το φυσικό αυτό βιοπολυμερές, είναι ασθενέστερος ηλεκτρολύτης από το NaCMC, αλλά έχει την ιδιότητα να προσδένεται ισχυρότερα στην επιφάνεια του πυρήνα μέσω της καρβοξυλικής του ομάδας και έτσι να τροποποιεί τις φυσικές ιδιότητες των κολλοειδών υδατικών

διαλυμάτων που προκύπτουν. Ο χαρακτηρισμός της διαμέτρου του πυρήνα των νανοσωματιδίων έγινε επίσης με TEM, ενώ η συνολική διάμετρος των νανοσωματιδίων προσδιορίστηκε με την τεχνική DLS. Στην εικόνα 3, παρουσιάζεται μία χαρακτηριστική εικόνα TEM των νανοσωματιδίων Mag-NaCMC διαμέτρου 7 nm. Στην εικόνα 4 παρουσιάζεται η χημική δομή του μονομερούς NaCMC.

Εικόνα 3-3. Φωτογραφίες TEM νανοσωματιδίων Mag-NaCMC όπου η πολυμερική επικάλυψη δείχνεται με τα βέλη (α), ενώ παρατηρείται επίσης ότι τα νανοσωματίδια σχηματίζουν επίσης αλυσιδωτή δομή (β).

Εικόνα 3-4. Η χημική δομή του μονομερούς sodium carboxymethylcellulose.

Περισσότερες πληροφορίες και λεπτομέρειες σχετικά με τη σύνθεση και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των συστημάτων Mag-NaCMC μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία [16]. Οι πυρήνες των νανοσωματιδίων που προέκυψαν, μετρήθηκαν αρχικά με τη τεχνική XRD (X-ray diffraction) και η διάμετρός τους προσδιορίστηκε ότι ήταν 7 nm, 10, 14 και 19.5 nm. Ο προσδιορισμός του μεγέθους του μεταλλικού πυρήνα με τη τεχνική TEM (Transmission Electron Microscopy), η οποία είναι καταλληλότερη τεχνική για τον προσδιορισμό του μεγέθους νανοσωματιδίων έδειξε τελικά ότι τα νανοσωματίδια που παρήχθησαν ήταν χωρισμένα σε δύο ομάδες μεγεθών. Στη πρώτη ομάδα το μέγεθος του μεταλλικού πυρήνα ήταν περίπου 7-8 nm, ενώ στη δεύτερη 14-15 nm. Σκοπός της

παρούσας μελέτης ήταν να εξετασθεί η επίδραση της ύπαρξης και της αλλαγής του είδους του πολυμερούς όσον αφορά την οπτική μη-γραμμική απόκριση των συστημάτων καθώς και η επίδραση του μεγέθους του πυρήνα.

3.2 Μη γραμμική απόκριση σε ns παλμούς 532nm 1064 nm.

Στην εικόνα 5, παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis-NIR όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν για την ίδια συγκέντρωση, ώστε να διευκολύνεται η μεταξύ τους σύγκριση.

Εικόνα 3-5. Φάσματα απορρόφησης των νανοσωματιδίων (α) Mag-NaPSS, Mag και (β) Mag-NaCMC που μελετήθηκαν.

Από τη μορφή των φασμάτων αυτών και συγκρίνοντας τις εικόνες 5α και 5β προκύπτει ότι η αλλαγή του πολυμερούς (με το οποίο είναι επικαλυμμένο το νανοσωματίδιο) επιδρά στην απορρόφηση που εμφανίζουν τα συστήματα. Έτσι ώστε τα συστήματα με το πολυμερές NaCMC να εμφανίζουν σχετικά μικρότερη γραμμική απορρόφηση από τα αντίστοιχα συστήματα με το πολυμερές NaPSS (για τις ίδιες διαστάσεις πυρήνα). Σύμφωνα με την ανάλυση των φασμάτων απορρόφησης των οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) που έχει γίνει από άλλες ομάδες [8,17], είναι δυνατόν να συμβαίνουν τριών ειδών μεταβάσεις σε αυτά τα οξείδια. Οι μεταβάσεις πεδίου, μεταξύ του οξυγόνου και του Fe^{3+} που λαμβάνουν χώρα στη περιοχή των 1000 με 900 nm και στη περιοχή των 700 με 600 nm. Οι μεταβάσεις διέγερσης ζεύγους που συμβαίνουν στη περιοχή των

550-485 nm και οφείλονται στη ταυτόχρονη διέγερση μαγνητικά συζευγμένων κατιόντων Fe^{3+} τα οποία καταλαμβάνουν γειτονικές πλεγματικές θέσεις. Τέλος στη περιοχή που βρίσκεται κάτω από τα 400nm συμβαίνουν οι μεταβάσεις μεταφοράς φορτίου από το οξυγόνο στον σίδηρο. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειώσουμε ότι οι μεταβάσεις πεδίου μεταξύ του σιδήρου και του οξυγόνου δεν φαίνονται στα φάσματα απορρόφησης εξαιτίας της μικρής τους ισχύος, ενώ οι άλλοι δύο τύποι μεταβάσεων κυριαρχούν στο φάσμα απορρόφησης. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος αναμένεται μία αύξηση της μη-γραμμικής απόκρισης, όταν τα νανοσωματίδια διεγείρονται με ακτινοβολία 532 nm. Παρακάτω παρουσιάζονται μερικές χαρακτηριστικές “divided” και “open” aperture Z-scan πειραματικές καταγραφές όπως ελήφθησαν με διέγερση στα 532 nm και στα 1064 nm.

Εικόνα 3-6. Αντιπροσωπευτικές πειραματικές καταγραφές “open” aperture και “divided” Z-scans για τα συστήματα που μελετήθηκαν.

Από τη μορφή των καταγραφών Z-scans που παρουσιάζονται, γίνεται φανερό ότι όταν το μήκος κύματος στο οποίο γίνεται η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων είναι τα 532 nm όλα τα συστήματα έχουν αρνητικό μη γραμμικό δείκτη διάθλασης. Το χαρακτηριστικό μέγιστο ακολουθούμενο από ένα ελάχιστο που καταγράφεται για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν υποδηλώνει ότι σε υψηλές εντάσεις ακτινοβολίας τα συστήματα δρουν σαν αποκλίνοντες φακοί. Όταν η διέγερση των δειγμάτων γίνεται στα 1064 nm παρατηρείται ότι τα συστήματα Mag και Mag-NaPSS εμφανίζουν αμφότερα θετικό μη γραμμικό δείκτη διάθλασης, αφού στις αντίστοιχες καταγραφές των “divided Z-scan” εμφανίζεται ένα ελάχιστο ακολουθούμενο από ένα μέγιστο. Αυτό σημαίνει ότι τα νανοσωματίδια των οξειδίων του σιδήρου προκαλούν την αυτοεστίαση της δέσμης του laser για αυτό το μήκος κύματος. Τα συστήματα Mag-NaCMC σε αντίθεση με τα Mag και τα Mag-NaPSS βρέθηκαν να εμφανίζουν αρνητικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης και στα δύο μήκη κύματος διέγερσης που εξετάστηκαν οι μη-γραμμικές οπτικές τους ιδιότητες (δηλ. στα 532 και 1064 nm αντίστοιχα).

Η μη-γραμμική απορρόφηση των υπό μελέτη συστημάτων νανοσωματιδίων προσδιορίστηκε από τις αντίστοιχες καταγραφές των “open-aperture” Z-scans οι οποίες παρουσιάζονται και αυτές στην εικόνα 6. Έτσι, για τα συστήματα Mag-NaPSS βρέθηκε ότι όταν διεγείρονταν στα 532 nm παρουσιάζουν κορέσιμη απορρόφηση, ενώ για διέγερση στο υπέρυθρο, στα 1064 nm, εμφάνιζαν ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση. Αντίστοιχα, τα συστήματα Mag βρέθηκαν να εμφανίζουν, από τις σχετικές καταγραφές “open-aperture”, ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση και στα δύο μήκη κύματος διέγερσης. Τέλος, τα συστήματα νανοσωματιδίων Mag-NaCMC δεν παρουσίαζαν καθόλου μη-γραμμική απορρόφηση και στα δύο μήκη κύματος διέγερσης που μελετήθηκαν. Οι έντονες διαφορές στη μη-γραμμική απόκριση παρόμοιων συστημάτων αφού ο πυρήνας τους αποτελείται από το ίδιο υλικό ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), αλλά διαφέροντας προς την ύπαρξη ή την μη ύπαρξη πολυμερούς το οποίο είναι αγκυροβολημένο στην επιφάνεια των πυρήνων, αποτελεί μία ισχυρή ένδειξη ότι οι μη-γραμμικές ιδιότητες τέτοιων συστημάτων μπορούν να μεταβληθούν, ανάλογα με το υλικό που επιλέγεται να για να προσδεθεί στην επιφάνεια του νανοκρυσταλλικού πυρήνα.

Στην εικόνα 7, παρουσιάζονται τα διαγράμματα ΔT_{p-v} όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν.

Εικόνα 3-7. Διαγράμματα μεταβολής της παραμέτρου ΔT_{p-v} συναρτήσει της ενέργειας διέγερσης της δέσμης laser για τα συστήματα νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ που μελετήθηκαν. Με παλμούς χρονικής διάρκειας 4 ns.

Από την μεταβολή της παραμέτρου ΔT_{p-v} συναρτήσει της ενέργειας διέγερσης της δέσμης laser που δείχνεται στις γραφικές παραστάσεις της εικόνας 7, γίνεται προφανής η γραμμική συσχέτιση των δύο παραμέτρων, γεγονός που αποδεικνύει την ποιότητα των πειραματικών μετρήσεων και ότι τα πειραματικά προαπαιτούμενα εφαρμογής της τεχνικής Z-scan ικανοποιούνται με ιδιαίτερη επιτυχία.

Στο σημείο αυτό, πρέπει να σημειωθεί ότι παρόμοιες μετρήσεις, στο ίδιο εύρος ενεργειών διέγερσης, έγιναν και για τα δύο πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για επικάλυψη των νανοσωματιδίων του οξειδίου του σιδήρου, όσο και για τον διαλύτη (απιονισμένο H_2O), ώστε να διαπιστωθεί αν είχαν κάποια συνεισφορά στην οπτική μη-γραμμική απόκριση των κolloειδών συστημάτων που μελετήθηκαν. Σε κάθε περίπτωση δεν ανιχνεύτηκε συνεισφορά από τα πολυμερή ή/και τον διαλύτη στη οπτική μη-γραμμική απόκριση των συστημάτων, γεγονός που αποδεικνύει ότι ότι μετρήθηκε οφειλόταν αποκλειστικά στην απόκριση του εγκιβωτισμένου νανοσωματιδίου του οξειδίου του σιδήρου.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τα κolloειδή υδατικά διαλύματα των φερρομαγνητικών υλικών Mag-NaPSS, των Mag και των Mag-NaCMC που μελετήθηκαν.

Πίνακας 1. Μη γραμμικές οπτικές παράμετροι Mag-NaPSS

532 nm, 4ns										
Mag-NaPSS					Mag					
Conc. (% wt/v)	Re $\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹² esu	Im $\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹² esu	$\chi^{(3)}/\alpha_0$ 10 ⁻¹² esu×cm	n ₂ 10 ⁻¹⁷ m ² /W	Conc. (% wt/v)	Re $\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹² esu	Im $\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹² esu	$\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹² esu	$\chi^{(3)}/\alpha_0$ 10 ⁻¹² esu×cm	n ₂ 10 ⁻¹⁷ m ² /W
0.052	-5.4±1.6	-3.6±0.6	6.5±1.3	4.7±1.4	0.052	-0.94±0.53	-0.5±0.2	1.06±0.56	0.09±0.05	-0.84±0.47
0.036	-4.5±1.7	-2.8±0.5	5.3±1.4	3.9±1.5	0.036	-0.91±0.52	-0.22±0.07	0.94±0.52	0.12±0.07	-0.81±0.46
0.028	-3.6±1.3	-1.8±0.6	4.0±1.2	3.1±1.1	0.028	-0.63±0.24	-0.2±0.6	0.66±0.34	0.1±0.05	-0.56±0.21

1064 nm, 4ns										
Mag-NaPSS					Mag					
Conc. (%wt/v)	Re $\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹² esu	Im $\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹² esu	$\chi^{(3)}/\alpha_0$ 10 ⁻¹² esu×cm	n ₂ 10 ⁻¹⁷ m ² /W	Conc. (%wt/v)	Re $\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹² esu	Im $\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹² esu	$\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹² esu	$\chi^{(3)}/\alpha_0$ 10 ⁻¹² esu×cm	n ₂ 10 ⁻¹⁷ m ² /W
0.038	4.7±0.1	0.3±0.02	4.7±0.1	4.1±0.1	0.036	0.37±0.09	-0.15±0.04	0.4±0.1	-	0.33±0.08
0.018	3.1±0.9	0.2±0.04	3.1±0.9	2.7±0.8	0.028	0.25±0.03	-0.24±0.04	0.34±0.05	-	0.25±0.03

Πίνακας 2. Μη γραμμικές οπτικές παράμετροι Mag-NaCMC

Mag-NaCMC, 4 ns												
532 nm						1064 nm						
D nm	Conc. (% wt/v)	Reχ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	Imχ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	χ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	χ ⁽³⁾ /a ₀ 10 ⁻¹² esu×cm	n ₂ 10 ⁻¹⁷ m ² /W	Conc. (% wt/v)	Reχ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	Imχ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	χ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	χ ⁽³⁾ /a ₀ 10 ⁻¹² esu×cm	n ₂ 10 ⁻¹⁷ m ² /W
7	0.053	-4.8±1.1	-	4.8±1.1	1.7±0.4	-4.2±1.0	0.084	-1.2±0.2	-	1.2±0.2	-	-1.1±0.1
	0.0265	-3.0±0.7	-	3.0±0.7	1.9±0.4	-2.6±0.6	0.06	-0.9±0.2	-	0.9±0.2	-	-0.8±0.2
	0.0114	-2.8±0.2	-	2.8±0.2	4.8±0.3	-2.4±0.17	0.052	-0.8±0.1	-	0.8±0.1	-	-0.7±0.1
10	0.053	-4.6±0.6	-	4.6±0.6	1.4±0.2	-4.0±0.5	0.09	-1.2±0.2	-	1.2±0.2	-	-1.1±0.2
	0.0265	-3.0±0.4	-	3.0±0.4	2.2±0.3	-2.6±0.4	0.06	-0.9±0.1	-	0.9±0.1	-	-0.8±0.07
	0.0114	-2.4±0.5	-	2.4±0.5	2.3±0.5	-2.1±0.4	0.052	-0.8±0.1	-	0.8±0.1	-	-0.7±0.1
14	0.053	-4.6±0.5	-	4.6±0.5	1.4±0.2	-4.0±0.5						
	0.0265	-3.5±0.2	-	3.5±0.2	2.2±0.1	-3.1±0.2						
	0.0114	-2.1±0.3	-	2.1±0.3	3.6±0.5	-1.8±0.2						

3.3 Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 παρατηρείται ότι δείγματα με παρόμοιες συγκεντρώσεις των συστημάτων Mag-NaPSS βρέθηκαν να έχουν παραπλήσιες τιμές της τρίτης τάξης επιδεκτικότητας $\chi^{(3)}$ στα 532 nm και στα 1064 nm, αν και η μη-γραμμική διάθλαση που εμφάνισαν έχει αντίθετο πρόσημο και στις δύο περιπτώσεις. Επίσης η μη-γραμμική απορρόφηση των συστημάτων αυτών βρέθηκε να είναι περίπου μία τάξη μεγέθους μικρότερη για διέγερση στα 1064 nm από ότι στα 532 nm, ενώ σε αντιστοιχία με τη μη-γραμμική διάθλαση και η μη-γραμμική απορρόφηση αλλάζει πρόσημο όταν το μήκος κύματος διέγερσης αλλάζει.

Επίσης από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 παρατηρείται ότι η μη-γραμμική οπτική απόκριση των νανοσωματιδίων Mag, τα οποία δεν έχουν κάποιο πολυμερές συνδεδεμένο στην επιφάνεια του μεταλλικού πυρήνα για παραπλήσιες συγκεντρώσεις είναι δύο φορές μικρότερη στο υπέρυθρο (1064 nm) από ότι στο ορατό (532 nm). Σε σύγκριση με τα συστήματα Mag-NaPSS τα ακάλυπτα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου Mag έχουν έξι φορές μικρότερη μη-γραμμική απόκριση στο ορατό και δέκα φορές στο υπέρυθρο αντίστοιχα. Το φαινόμενο αυτό, δηλαδή τα ακάλυπτα νανοσωματίδια να εμφανίζουν μικρότερη μη-γραμμική απόκριση από τα αντίστοιχα νανοσωματίδια τα οποία επικαλύπτονται με κάποιο πολυμερές έχει παρατηρηθεί και από τους Guo et. al. [10]. Αναφέρουν ότι ακάλυπτα νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ νανοκρυσταλλινών βρέθηκαν να έχουν δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη μη-γραμμική οπτική απόκριση από τα αντίστοιχα νανοσωματίδια τα οποία είχαν επικάλυψη πολυμερούς. Οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των ακάλυπτων και καλυμμένων με πολυμερές νανοσωματιδίων [10] εξετάστηκαν με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 10 ns και μήκους κύματος 532 nm. Τέλος στα νανοσωματίδια Mag μόνο η μη-γραμμική διάθλαση γίνεται θετική όταν διεγείρονται με 1064 nm, ενώ η μη-γραμμική απορρόφηση παραμένει αρνητική. Η εικόνα 8 συνοψίζει όλα τα συμπεράσματα που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Εικόνα 3-8. Διαγράμματα $\text{Re}\chi^{(3)}$ και $\text{Im}\chi^{(3)}$ συναρτήσει της συγκέντρωσης για τα συστήματα Mag-NaPSS και Mag, όπου φαίνεται η διαφορετική συμπεριφορά όταν το μήκος κύματος άντλησης αλλάζει από 532 nm σε 1064 nm.

Οι τιμές των προσδιορισμένων μη-γραμμικών οπτικών παραμέτρων των συστημάτων Mag-NaCMC παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Είναι εμφανές ότι για όλα τα συστήματα ανεξάρτητα από τη διάμετρο του μεταλλικού πυρήνα η μη-γραμμική τους οπτική απόκριση δεν διαφοροποιείται σημαντικά και για τα δύο μήκη κύματος διέγερσης. Ακόμα, σε αντιδιαστολή με τα συστήματα Mag και Mag-NaPSS τα συστήματα νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου Mag-NaCMC δεν βρέθηκε να έχουν μη-γραμμική απορρόφηση στο ορατό ή στο υπέρυθρο. Άλλη μία παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι η μη-γραμμική απόκριση των Mag-NaCMC στο υπέρυθρο είναι τέσσερις φορές μικρότερη από ότι στο ορατό για παραπλήσιες συγκεντρώσεις. Κάτι το οποίο δεν είχε παρατηρηθεί για στα νανοσωματίδια Mag-NaPSS των οποίων η απόκριση ήταν παραπλήσια και για τα δύο μήκη κύματος. Τέλος σε αντίθεση με τα συστήματα Mag-NaPSS και Mag, τα νανοσωματίδια Mag-NaCMC δεν εμφάνισαν αντίστοιχη αλλαγή προσήμου της μη-γραμμικής οπτικής διάθλασης όταν αλλάζει το μήκος κύματος διέγερσης.

Τα παραπάνω συμπεράσματα φαίνεται να συνηγορούν στην άποψη ότι το πολυμερές που χρησιμοποιείτε για την επιφανειακή κάλυψη των νανοσωματιδίων έχει σημαντικό ρόλο όσον αφορά τη οπτική μη-γραμμική απόκριση των νανοσωματιδίων. Χαρακτηριστικά, διάφορες ομάδες που έχουν μελετήσει παρόμοια συστήματα αναφέρουν σημαντικές διαφορές ως προς το μέτρο της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης [7-11], ανάλογα με το αν υπάρχει επικάλυψη ή όχι με κάποιο

πολυμερές των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Οι X. Ai et al. [7] αναφέρουν, σημαντική ενίσχυση της απόκρισης α - Fe_2O_3 και γ - Fe_2O_3 νανοσωματιδίων όταν αυτά επικαλύπτονται με κάποιο πολυμερές. Κάτι το οποίο παρατηρήθηκε και στη παρούσα εργασία. Η ενίσχυση της απόκρισης των καλυμμένων νανοσωματιδίων είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους. Εν γένει το αρνητικό πρόσημο του μη-γραμμικού δείκτη διάθλασης το οποίο βρέθηκε και στη παρούσα εργασία για τα συστήματα που μελετήθηκαν, αποδίδεται συνήθως σε θερμικά φαινόμενα [18, 19]. Αυτό όμως μπορεί να μην είναι απολύτως σωστό αφού η ένταση των θερμικών φαινομένων εξαρτάται από τη γραμμική απορρόφηση, τη διάρκεια του παλμού και τη θερμοχωρητικότητα του διαλύτη στον οποίο βρίσκονται τα νανοσωματίδια [20]. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ο ρυθμός επανάληψης του laser ελαττώθηκε στο 1 Hz για να διαπιστωθεί αν τα φαινόμενα που παρατηρήθηκαν οφείλονταν σε θερμικά φαινόμενα. Όμως δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή στην απόκριση όλων των συστημάτων, οπότε θεωρήθηκε ότι τα θερμικά φαινόμενα δεν συνεισέφεραν στη παρατηρούμενη μη-γραμμική απόκριση. Η πιθανότερη εξήγηση είναι η αλλαγή της πυκνότητας των ενεργειακών καταστάσεων [15] που δημιουργούνται στην επιφάνεια του πυρήνα του νανοσωματιδίου, όταν αυτή αλληλεπιδρά με κάποιο πολυμερές. Τα διαγράμματα των $\chi^{(3)}$ με τη συγκέντρωση για τα Mag-NaCMC παρουσιάζονται στην εικόνα 3-9.

Εικόνα 3-9. (α) Μεταβολή της τρίτης τάξης επιδεκτικότητας $\chi^{(3)}$ με την συγκέντρωση για τα συστήματα Mag-NaCMC που μελετήθηκαν για διέγερση στα 532 nm, (β) Μεταβολή της τρίτης τάξης επιδεκτικότητας $\chi^{(3)}$ με την συγκέντρωση για τα συστήματα Mag-NaCMC που μελετήθηκαν για διέγερση στα 1064 nm.

3.4 Απόκριση σε ps παλμούς 532 nm και 1064 nm

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η οπτική μη-γραμμική απόκριση των προαναφερθέντων συστημάτων με την ίδια πειραματική τεχνική, για διέγερση στα ίδια μήκη κύματος, με παλμούς laser διάρκειας 35 ps. Και στην περίπτωση αυτή, η μελέτη αποσκοπούσε αφ' ενός μεν στη μέτρηση της οπτικής μη γραμμικής απόκριση των συστημάτων, αλλά και στην διερεύνηση της σχέσης της απόκρισης αυτής με τον τύπο της πολυμερικής επικάλυψης και του μεγέθους των πυρήνα των νανოსωματιδίων. Ο υπολογισμός της μη γραμμικής διάθλασης έγινε από τις κλίσεις των διαγραμμάτων ΔT_{p-v} συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας παλμού και τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω για όλα τα συστήματα.

Εικόνα 3-10. Διαγράμματα μεταβολής της παραμέτρου ΔT_{p-v} συναρτήσει της ενέργειας διέγερσης της δέσμης laser για τα συστήματα νανოსωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ που μελετήθηκαν. Με παλμούς χρονικής διάρκειας 35 ps.

Όπως φαίνεται και από τις γραφικές παραστάσεις της εικόνας 10, υπάρχει πολύ καλή γραμμική εξάρτηση της παραμέτρου ΔT_{p-v} συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας της δέσμης laser, γεγονός που αποδεικνύει επιπλέον ότι οι συνθήκες εκτέλεσης των πειραμάτων ήταν επιτυχείς. Για λόγους ελέγχου της πειραματικής διάταξης αλλά και για την βαθμονόμηση της όλης πειραματικής διαδικασίας μετρήθηκε η μη-γραμμική απόκριση του τολουολίου, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί σαν υλικό αναφοράς και του οποίου η μη-γραμμική απόκριση έχει μετρηθεί από πολλές ομάδες και είναι γνωστή με μεγάλη ακρίβεια. Οι τιμές της υπερπολωσιμότητας που προσδιορίστηκαν για αυτό στα 532 και 1064 nm είναι 6.6×10^{-36} και 4.8×10^{-36} esu, με αντίστοιχες τιμές επιδεκτικότητας τρίτης τάξης

$(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-13}$ esu και $(1.08 \pm 0.04) \times 10^{-13}$ τιμές που βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφία για το ίδιο εύρος παλμού και μήκους κύματος [21].

Τέλος μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν όταν διεγείρονται στο ορατό (532 nm) έχουν αρνητικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης, ενώ όταν το μήκος κύματος διέγερσης βρίσκεται στο υπέρυθρο (1064 nm) ο μη-γραμμικός δείκτης διάθλασης αλλάζει πρόσημο και γίνεται θετικός.

Εικόνα 3-11. “Divided” apertures Z-scan για τα νανοσωματίδια Mag-NaCMC διαμέτρου 7 nm (a) 532 nm, (b) 1064 nm.

Πρέπει να σημειωθεί ότι επανειλημμένες μετρήσεις στα 532 nm έγιναν και για τα συστήματα Mag-NaPSS και Mag, αλλά δεν παρατηρήθηκε κάποια μη-γραμμική απόκριση από αυτά τα συστήματα.

Τα αποτελέσματα για τα συστήματα που μελετήθηκαν με παλμούς χρονικού εύρους 35 ps παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Μη γραμμικές οπτικές παράμετροι Mag-NaCMC

Mag-NaCMC, 35 ps									
D nm	532 nm					1064 nm			
	Conc. (% wt/v)	Reχ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	χ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	χ ⁽³⁾ /α ₀ 10 ⁻¹² esu×cm	n ₂₈ 10 ⁻¹⁸ m ² /W	Conc. (% wt/v)	Reχ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	Imχ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	χ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu
7	0.053	-2.25±0.15	2.25±0.15	0.81±0.05	-1.98±0.13	0.084	0.53±0.02	-	0.53±0.02
	0.0223	-1.14±0.10	1.14±0.10	0.88±0.08	-1.00±0.09	0.06	0.35±0.03	-	0.35±0.03
	0.0128	-0.65±0.05	0.65±0.05	1.01±0.08	-0.54±0.05	0.052	0.23±0.01	-	0.23±0.01
	0.053	-2.58±0.33	2.58±0.33	0.78±0.10	-2.27±0.29	0.09	0.27±0.02	-	0.27±0.02
10	0.024	-1.41±0.12	1.41±0.12	1.02±0.08	-1.24±0.10				
	0.016	-0.65±0.05	0.65±0.05	0.62±0.04	-0.57±0.04	0.052	0.16±0.01	-	0.16±0.01
	0.053	-1.38±0.107	1.38±0.10	0.43±0.033	-1.22±0.094	0.053	0.28±0.01	-	0.28±0.01
	0.0265	-0.894±0.05	0.894±0.05	0.55±0.03	-0.78±0.05	0.0265	0.11±0.002	-	0.11±0.002
19.5	0.0114	-0.586±0.01	0.586±0.01	1.02±0.01	-0.51±0.04	0.0114	0.09±0.005	-	0.09±0.005
	0.053	-1.45±0.1	1.45±0.1	0.22±0.15	-1.28±0.09				
	0.026	-0.62±0.02	0.62±0.02	0.21±0.01	-0.55±0.02				
	0.016	-0.29±0.03	0.29±0.03	0.17±0.02	-0.26±0.03				

3.5 Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που περιγράφηκαν στα προηγούμενα, οι κυριότερες επισημάνσεις είναι: ι) τα νανოსωματίδια του οξειδίου του σιδήρου με ή χωρίς πολυμερική επικάλυψη δεν παρουσιάζουν μη-γραμμική απορρόφηση σε κανένα από τα δύο μήκη κύματος διέγερσης και για το εύρος των ενεργειών, που μελετήθηκαν. ιι) Η μη γραμμική διάθλαση των συστημάτων για διέγερση στα 532 nm βρέθηκε να είναι αρνητικού προσήμου, ενώ για διέγερση στα 1064 nm βρέθηκε να είναι θετική. ιιι) Η απόκριση των συστημάτων για διέγερση στο ορατό (στα 532 nm) βρέθηκε να είναι πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτήν για διέγερση στα 1064 nm. ιiv) Από τις παρούσες μετρήσεις φαίνεται ότι η αύξηση του μεγέθους του πυρήνα των νανოსωματιδίων έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της μη γραμμικής τους απόκρισης ειδικότερα για διέγερση στα 532 nm, όπως φαίνεται στις γραφικές παραστάσεις της εικόνας 12(α), όπου παρουσιάζεται η μεταβολή της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης $\chi^{(3)}$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των νανοςωματιδίων στο διάλυμα. Όπως βρέθηκε μάλιστα, οι τιμές της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης είναι αρκετά κοντά για τα νανοςωματίδια διαμέτρου 7 και 10 nm, και για αυτά με διάμετρο πυρήνα 14 και 19.5 nm αντίστοιχα. Νεώτερες και περισσότερο λεπτομερείς μετρήσεις TEM, έδειξαν, ότι οι κατανομές των διαμέτρων των νανοςωματιδίων που είχαν αρχικά θεωρηθεί να έχουν διαμέτρους 7 και 10 nm και 14 και 19.5 nm, είναι αρκετά ευρείες και δεν επιτρέπουν τέτοια διαφοροποίηση. Το εκ των υστέρων αυτό αποτέλεσμα είναι σε πλήρη συμφωνία και επιβεβαιώνει πλήρως τις παρούσες πειραματικές μετρήσεις, οι οποίες δείχνουν ουσιαστικά δύο μόνο μεγέθη νανοςωματιδίων και όχι τέσσερα διαφορετικά μεγέθη. Αντίθετα, όταν τα νανοςωματίδια διεγέρθηκαν στα 1064 nm δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική εξάρτηση της μη-γραμμικής τους απόκρισης από το μέγεθος τους, αν και αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός της μικρής σχετικά διασποράς των μετρημένων τιμών και στην έλλειψη μεγαλύτερης πειραματικής ευαισθησίας (διακριτικότητας).

Εικόνα 3-12. (α) Μεταβολή της τρίτης τάξης επιδεκτικότητας $\chi^{(3)}$ με την συγκέντρωση για τα συστήματα Mag-NaCMC που μελετήθηκαν για διέγερση στα 532 nm, (β) 1064 nm.

Οι οπτικές και μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης για πολλές ερευνητικές ομάδες. Οι Singh et. al. [12] μελέτησαν τις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ νανοσωματιδίων τα οποία σχημάτιζαν σταθερά κολλοειδή διαλύματα σε τολουόλιο. Η απόκριση των νανοσωματιδίων που μετρήθηκε όταν αυτά διεγείρονταν με παλμούς χρονικής διάρκειας 30 ps και μήκος κύματος 532 nm βρέθηκε να είναι διπλάσια από την απόκριση του καθαρού τολουολίου. Η σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αποκαλύπτει ότι υπάρχει μία πολύ καλή συμφωνία ως προς το προσδιορισμένο μέτρο της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης, αφού το $\chi^{(3)}$ των νανοσωματιδίων που προσδιορίστηκε εδώ είναι και αυτό περίπου διπλάσιο από του καθαρού τολουολίου τουλάχιστον για τη περίπτωση των νανοσωματιδίων των οποίων ο πυρήνας είχε διάμετρο 7 και 10 nm. Αν και ο μη-γραμμικός δείκτης διάθλασης βρέθηκε να έχει θετικό πρόσημο από τους Singh et. al. [12], η μη-γραμμική απορρόφηση των συστημάτων που μελέτησαν βρέθηκε να είναι αμελητέα σε σχέση με τη γραμμική απορρόφηση το οποίο βρίσκεται και αυτό σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που αναφέρονται εδώ.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η διάμετρος του πυρήνα καθώς και το πάχος των νανοσωματιδίων, επιδρά σε σημαντικό βαθμό στις οπτικές τους ιδιότητες [22, 23]. Συγκεκριμένα έχει βρεθεί ότι καθώς το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και κατ' επέκταση η διάμετρος του πυρήνα αυξάνεται, η ενέργεια που απαιτείται έτσι ώστε ένα ηλεκτρόνιο να βρεθεί από τον πυρήνα του νανοσωματιδίου, στην επικάλυψη ελαττώνεται, ενώ το ενεργειακό εύρος της μετάβασης αυξάνεται. Επίσης πρέπει να σημειωθεί η σημαντική διαφορά που παρατηρείται στην μη-γραμμική

οπτική απόκριση των συστημάτων Mag-NaCMC σε σχέση με τα Mag-NaPSS και Mag. Τα δύο τελευταία συστήματα μελετήθηκαν και αυτά με διέγερση 35 ps παλμών αλλά δεν βρέθηκε να έχουν κάποιο μετρήσιμο σήμα τουλάχιστον στο εύρος των ενεργειών στις οποίες μελετήθηκαν. Το εύρημα αυτό καταδεικνύει τον σημαντικό ρόλο που διαδραματίζει το οργανικό πολυμερές που χρησιμοποιείται ως επικάλυψη, στις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των οξειδίων του σιδήρου. Η αύξηση αυτή της μη-γραμμικής απόκρισης πιθανότατα οφείλεται στις αυξημένες δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ επιφάνειας πυρήνα-πολυμερούς όταν το NaPSS αντικαθίστανται από το NaCMC το οποίο προσδένεται ισχυρότερα στην επιφάνεια του πυρήνα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η πυκνότητα των επιφανειακών καταστάσεων που δημιουργούνται στην επιφάνεια του πυρήνα του νανοσωματιδίου[16] από την αλληλεπίδραση αυτού και του πολυμερούς και έτσι η οπτική μη-γραμμική απόκριση των συστημάτων να αυξάνεται.

Βιβλιογραφία

- [1] A.A. Novakova, V.Y. Lanchinskaya, A.V. Volkov, T.S. Gendler, T.Y. Kiseleva, M.A. Moskvina, S.B. Zezin, J. Magn. Magn. Mater., 354, 258, (2003)
- [2] H. Ditlbacher, J.R. Krenn, B. Lamprecht, A. Leitner, F.R. Aussenegg, Opt. Lett. 25, 563, (2000)
- [3] W.X. Zhang, C.B. Wang, H.L. Lien, Catal. Today, 40, 387, (1998)
- [4] A.K. Gupta, M. Gupta, Biomaterials, 26, 3995, (2005)
- [5] L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy, J.L. Jeune, P. Jallet, J. Colloid Interface Sci., 212, 474, (1999)
- [6] J.K. Vassiliou, V. Mehrotra, M.W. Russell, E.P. Giannelis, R.D. McMichael, R.D. Shull, R.F. Ziolo, J. Appl. Phys. 73, 5109, (1993)
- [7] X. Ai et al., J. Luminescence, 60-61, 364, (1994)
- [8] T. Hashimoto, T. Yamada, T. Yoko, J. Appl. Phys. 80, 3184, (1996)
- [9] B. Yu, C. Zhu, F. Gan, X. Wu, G. Zhang, G. Tang, W. Chen, Opt. Mat. 8, 249, (1997)
- [10] L. Guo, Z. Wu, T. Liu, S. Yang, Phys. E, 8, 199, (2000)
- [11] W. Wang, G. Yang, Z. Chen, Y. Zhou, H. Lu, G. Yang, J. Opt. Soc. Am. B, 20, 1342, (2003)
- [12] C. P. Singh, K. S. Bindra, G. M. Bhalerao, S. M. Oak, Optics Express, 16, 8440, (2008)
- [13] A. Bakandritsos, N. Bouropoulos, R. Zboril, K. Iliopoulos, N. Boukos, G. Chatzikyriakos, S. Couris, *Adv. Funct. Mater.*, 18, 1694, (2008).
- [14] Bakandritsos, A., Psarras, G.C., Boukos, N., *Langmuir*, 24, 11489, (2008)
- [15] Chatzikyriakos, G., Iliopoulos, K., Bakandritsos, A., Couris, S., *Chem. Phys. Lett.*, 493, 314, (2010)
- [16] A. Bakandritsos, G. Mattheolabakis, G. Chatzikyriakos, T. Szabo, D. Kouzoudis, S. Couris, K. Avgoustakis accepted in *Advanced Functional Materials*.
- [17] D.M. Sherman, T.D. Waite, Am. Mineral., 70, 1262, (1985)

- [18] J. P. Gordon, R. C.C. Leite, , R. R. Moore,,S. P. S. Porto, J. R. Whinnery, *J. App.Phys.*, 36, 3, (1965)
- [19] H. Cabrera, E. Sira, K. Rahn, and M. García-Sucre, *Appl. Phys. Lett.* 94, 051103 (2009)
- [20] M. Sheik Bahae, A.A. Said, T. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, *J. Quantum Electron.*, 26, 760, (1990)
- [21] *Handbook of laser science and technology*, Vol III, Optical materials: Part 1, M. J. Weber, CRC Press.
- [22] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 79, 5566 (1983)
- [23] M. V. Kharlamova, N. A. Sapoletova, A. A. Eliseev, I. P. Suzdalev, Yu. V. Maksimov, A. V. Lukashin, and Yu. D. Tretyakov, *Doklady Chem.*, 415, 176, (2007)

Κεφάλαιο 4.

Μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες νανοσωματιδίων Pd εγκλωβισμένα σε μικκύλια συμπολυμερών.

4.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια ο κλάδος των συνθετικών πολυμερών έχει εισέλθει δυναμικά στο πεδίο της σχεδίασης και παραγωγής υβριδικών υλικών αποτελούμενα από το συνδυασμό οργανικών(πολυμερών) και ανόργανων(μεταλλικά νανοσωματίδια) υλικών. Στόχος είναι ο βέλτιστος συνδυασμός των ιδιοτήτων που έχουν ξεχωριστά οι δύο αυτές κατηγορίες υλικών[1], με απώτερο σκοπό τη παρασκευή νέων υλικών τα οποία θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλούς τομείς της Επιστήμης αλλά και της καθημερινής ζωής, μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η κατάλυση[2], ο καθαρισμός των υδάτων[3], η αποθήκευση πληροφορίας[4], εφαρμογές στη βιοφαρμακευτική[5], καθώς και στις τηλεπικοινωνίες και την οπτοηλεκτρονική[6].

Η δυνατότητα της αυτό-οργάνωσης των υβριδικών αυτών υλικών δημιουργώντας καλά οργανωμένες δομές όπως λ.χ. σφαίρα, παραλληλόγραμμο, κύβος κλπ, αναμένεται να διευρύνει ακόμη περισσότερο τις δυνατότητες για νέα προηγμένα υλικά με καινούριες ιδιότητες, αφού με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να επιβάλουμε περιοδικότητα π.χ. των ατόμων ενός μετάλλου σε καλά οργανωμένες νανοδομές[7]. Η περισσότερο υποσχόμενη ομάδα οργανικών μορίων για τη παρασκευή τέτοιων υβριδικών υλικών είναι η οικογένεια των αμφίφυλων συμπολυμερών. Αυτά τα μόρια αποτελούνται συνήθως από μία υδρόφιλη και μία υδρόφοβη ομάδα και μπορούν να δημιουργούν ποικίλες αυτοοργανωμένες νανοδομές όταν βρεθούν στο κατάλληλο περιβάλλον.

Επιπλέον στα ανωτέρω, θα μπορούσε να αναφερθεί ότι οι μοναδικές ιδιότητες των μεταλλικών νανοσωματιδίων που οφείλονται στο μικρό τους μέγεθος καθώς και στον μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο τον οποίο εμφανίζουν, αναμένεται να οδηγήσει σε αύξηση του ερευνητικού ενδιαφέροντος σε αρκετούς τομείς όπως είναι η Χημεία, η Φυσική και η νανοτεχνολογία. Συγκεκριμένα οι ηλεκτρονικές και οπτικές τους ιδιότητες ερευνώνται διεξοδικά γιατί πιστεύεται ότι τέτοια υλικά μπορούν να βρουν εφαρμογή σε οπτοηλεκτρονικές και φωτονικές διατάξεις. Αυτό είχε

Κεφάλαιο 4. Μη-Γραμμικές οπτικές ιδιότητες νανοσωματιδίων Pd σε μικκύλια συμπολυμερών σαν αποτέλεσμα τα τελευταία χρόνια να υπάρξει μία άνθηση όσον αφορά την έρευνα των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων μεταλλικών νανοσωματιδίων, η οποία όμως επικεντρώθηκε κυρίως στα ευγενή μέταλλα[8-10]. Η μελέτη όμως των οπτικών και μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων μεταλλικών νανοσωματιδίων από στοιχεία μετάπτωσης κέντρισε το ερευνητικό ενδιαφέρον μόλις πρόσφατα[7]. Ανάμεσα σε αυτά ανήκουν και τα νανοσωματίδια παλαδίου (Pd(0)). Αυτά συγκεντρώνουν αρκετό ενδιαφέρον από ερευνητική σκοπιά καθώς αναμένεται να συνδυάσουν τις καταλυτικές [11] και μαγνητικές ιδιότητές τους[12] με τις μη-γραμμικές του οπτικές ιδιότητες οι οποίες είναι σχετικά ανεξερευνήτες[13-15].

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες κolloειδών διαλυμάτων νανοσωματιδίων Pd εγκλωβισμένων σε μικκύλια συμπολυμερών. Ο στόχος ήταν ο συσχετισμός των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των μεταλλικών νανοσωματιδίων με το μέγεθος, τη μορφολογία του μικκυλίου καθώς και με τον στοιχειομετρικό λόγο συμπολυμερούς προς μέταλλο. Οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων μελετήθηκαν για δύο μήκη κύματος διέγερσης, στα 532 και 1064nm, ενώ το χρονικό εύρος των παλμών διέγερσης ήταν 4 ns και 35 ps. Τα υβριδικά συστήματα που μελετήθηκαν με ns παλμούς και στα δύο μήκη κύματος αποτελούνταν από το συμπολυμερές LauMA_x-b-AEMA_y όπου το LauMA(Lauril methacrylate) σχημάτιζε τη κορώνα του μικκυλίου, ενώ το AEMA(Acetoacrylic acid), δημιουργούσε τον πυρήνα, στον οποίον βρίσκονταν εγκλωβισμένα τα νανοσωματίδια Pd. Τα συστήματα αυτά σχημάτιζαν σταθερά διαλύματα σε n-Hexane. Τα μικκυλιακά συστήματα που μελετήθηκαν με ps παλμούς αποτελούνταν από το συμπολυμερές 2-(N-carbazolyl) ethyl methacrylate-b-2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate (CzEMA_x-b-AEMA_y). Το CzEMA αποτελούσε τη κορώνα του μικκυλίου και το AEMA εγκλώβιζε τα μεταλλικά νανοσωματίδια Pd. Τα συστήματα αυτά σχημάτιζαν σταθερά κolloειδή διαλύματα όταν διαλύονταν σε THF.

4.2 Μη-γραμμική Οπτική απόκριση για διέγερση με παλμούς 4 ns

Η παρασκευή και τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων Pd(0) μέσα στα πολυμερικά μικκύλια έγινε μέσω μία σύνθετης αντίδρασης μεταξύ των αντιδραστηρίων $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ και του συμπολυμερούς $\text{LauMA}_x\text{-b-AEMA}_y$. Το μονομερές Lauryl methacrylate (LauMA), είναι ένα μονομερές μακριάς αλκυλικής αλυσίδας και κατά συνέπεια είναι διαλυτό σε μη πολικούς διαλύτες όπως το n-Hexane. Το AEMA είναι ένα μονομερές το οποίο έχει μεγάλη πολικότητα και λόγω της ιδιότητας αυτής είναι δυνατόν να προσδένεται με το μέταλλο και να το κρατά εγκλωβισμένο στον πυρήνα του μικκυλίου. Έτσι τα μικκύλια που σχηματίστηκαν είχαν ως κορώνα το LauMA, ενώ στο εσωτερικό του μικκυλίου βρίσκεται το AEMA το οποίο ήταν προσδεδεμένο με το Pd. Ανάλογα με τον αριθμό των δομικών μονάδων που χρησιμοποιούνται από το κάθε μονομερές για τη παρασκευή του συμπολυμερούς $\text{LauMA}_x\text{-b-AEMA}_y$ όπου x και y ο αριθμός των δομικών μονάδων, τα μικκύλια που προκύπτουν έχουν διαφορετικό μέγεθος και διαφορετική μορφολογία. Συνολικά παρασκευάστηκαν τέσσερα διαφορετικά συστήματα στα οποία ο αριθμός των δομικών μονάδων κάθε μονομερούς ήταν διαφορετικός. Η υδροδυναμική διάμετρος των υβριδικών συστημάτων μετρήθηκε με τη τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός (Dynamic Light Scattering DLS), ενώ ο προσδιορισμός του αριθμού των δομικών μονάδων που χρησιμοποιήθηκαν από το κάθε μονομερές για να προκύψουν τα διαφορετικά συμπολυμερή έγινε μέσω NMR (Nuclear Magnetic Resonance). Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα από τις μετρήσεις DLS.

Πίνακας 1. Υδροδυναμικές διαμέτροι προσδιορισμένες μέσω DLS για τη σειρά των παρασκευασμένων συμπολυμερών LauMA_x-*b*-AEMA_y διαλυμένων σε n-hexane (a) διάμετρος χωρίς Pd στον πυρήνα. (b) Με παρουσία Pd στον πυρήνα έπειτα από αναγωγή του ιόντος Pd²⁺ μονοένυδρη υδραζίνη.

	Exper. Structure[a]	LauMA ₅₀ - <i>b</i> - AEMA ₉	LauMA ₇₅ - <i>b</i> - AEMA ₄₆	LauMA ₁₂₀ - <i>b</i> -AEMA ₆₇	LauMA ₂₇₇ - <i>b</i> - AEMA ₈₁
a no Pd	D _H theor. (nm)	30	61	94	180
	D _H exper. (nm)	17	37	56	181
b Pd (0)	D _H exper. (nm)	13	21	36	143

[a] προσδιορισμένη μέσω ¹H NMR, LauMA = lauryl methacrylate, AEMA = 2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate.

Από τον πίνακα 1, βλέπουμε ότι καθώς ο αριθμός των δομικών μονάδων των δύο συμπολυμερών αυξάνει, αυξάνεται και το μέγεθος του σχηματιζόμενου μικκυλίου. Ειδικότερα, το μέγεθος του μικκυλίου εξαρτάται σε μεγαλύτερο βαθμό από τον αριθμό των δομικών μονάδων AEMA που χρησιμοποιούνται, έτσι τη μικρότερη υδροδυναμική διάμετρο βρέθηκε να την έχει το σύστημα LauMA₅₀-*b*-AEMA₉, ίση με 13 nm και τη μεγαλύτερη το σύστημα LauMA₂₇₇-*b*-AEMA₈₁ ίση με 140 nm. Για λόγους πληρότητας, στον πίνακα 1, παρατίθενται και οι τιμές της υδροδυναμικής διαμέτρου που προκύπτουν από θεωρητικούς υπολογισμούς, αλλά και της πειραματικά προσδιοριζόμενης διαμέτρου, όταν στο εσωτερικό του μικκυλίου δεν υπάρχει Pd. Στην εικόνα 4-1(α) και 4-1(β) παρουσιάζεται η χημική δομή του συμπολυμερούς καθώς και ο τρόπος με τον οποίο προσδένεται στο μέταλλο.

Εικόνα 4-1. (α) Χημική δομή του συμπολυμερούς $\text{LauMA}_x\text{-b-AEMA}_y$. (β) Χημική διαδικασία μέσω της οποίας προσδένεται το συμπολυμερές με το μέταλλο για τη δημιουργία του υβριδικού συστήματος.

Η μορφολογία των υβριδικών συστημάτων που προέκυψαν διευκρινίστηκε με τη χρήση μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy AFM). Στην εικόνα 4-2 παρουσιάζονται εικόνες AFM από τα συστήματα $\text{LauMA}_{120}\text{-b-AEMA}_{67}/\text{Pd}$ και $\text{LauMA}_{277}\text{-b-AEMA}_{81}/\text{Pd}$ όπου φαίνεται η διαφορά στη μορφολογία του μικκυλίου όταν ο λόγος των δύο μονομερών αλλάζει.

Εικόνα 4-2. (α) Εικόνα AFM των συστημάτων $\text{LauMA}_{120}\text{-b-AEMA}_{67}/\text{Pd}$ (η εικόνα λήφθηκε έπειτα από spin coating αραιού διαλύματος σε υπόστρωμα μίκας). Διακρίνεται το ελλειψοειδές σχήμα των μικκυλίων. (β) Αντίστοιχα, για το σύστημα $\text{LauMA}_{277}\text{-b-AEMA}_{81}/\text{Pd}$ (διακρίνεται το σφαιρικό σχήμα των μικκυλίων).

Από τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας των μικκυλίων με το AFM βρέθηκε ότι τα συστήματα LauMA₇₅-b-AEMA₄₆/Pd και LauMA₁₂₀-b-AEMA₆₇/Pd εμφάνιζαν ελλειπτικό σχήμα, ενώ τα συστήματα LauMA₅₀-b-AEMA₉/Pd και LauMA₂₇₇-b-AEMA₈₁/Pd ήταν περισσότερο σφαιρικά. Το διαφορετικό σχήμα των μικκυλίων σε μερικές περιπτώσεις είναι αναμενόμενο αφού είναι γνωστό ότι ο λόγος των δομικών μονάδων των μονομερών επηρεάζει το σχήμα του συστήματος που προκύπτει[16]. Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των συμπολυμερών καθώς και των υβριδικών συστημάτων μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία [17-19].

Η διερεύνηση των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των υβριδικών συστημάτων σε ns παλμούς έγινε με τη χρήση της τεχνικής Z-scan[20]. Το laser που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα Q-switched Nd:YAG με ρυθμό επανάληψης 10 Hz το οποίο εξέπεμπε ακτινοβολία σε μήκη κύματος 532 nm και 1064 nm χρονικής διάρκειας FWHM 4 ns. Στην εικόνα 4-3, παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των μικκυλιακών συστημάτων που μελετήθηκαν για την ίδια συγκέντρωση μεταλλικού Pd μέσα στον πυρήνα του μικκυλίου.

Εικόνα 4-3. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis-NIR των υβριδικών συστημάτων LauMA_x-b-AEMA_y/Pd. Η συγκέντρωση αναφέρεται στο περιεχόμενο στο μικκύλιο Pd.

Από την εικόνα 4-3, παρατηρούμε ότι η απορρόφηση όλων των συστημάτων εμφανίζει εκθετικού τύπου αύξηση από το υπέρυθρο προς το υπεριώδες. Μια αξιοσημείωτη παρατήρηση είναι η απουσία εμφάνισης επιφανειακού πλασμονίου (SPR, Surface Plasmon Resonance) σε αντίθεση με αυτό που συμβαίνει για τα νανοσωματίδια π.χ. των ευγενών μετάλλων [21]. Η παρουσία ή μη επιφανειακού πλασμονίου είναι ένα σημαντικό στοιχείο γενικά στο βαθμό που είναι δυνατόν να οδηγήσει σε συντονιστική αύξηση της μη-γραμμικής απόκρισης όταν η διέγερση γίνεται κοντά στην φασματική περιοχή του επιφανειακού πλασμονίου. Ειδικότερα, όσον αφορά τη θέση του επιφανειακού πλασμονίου των νανοσωματιδίων Pd η βιβλιογραφία αναφέρει συγκεχυμένες πληροφορίες, αφού σε αυτήν αναφέρεται μία ευρεία περιοχή στην οποία μπορεί να εμφανιστεί και τα όρια στα οποία μπορεί να εμφανίζεται εκτείνονται από τα 200 έως τα 600 nm[22, 23]. Πιο συγκεκριμένα έχει αναφερθεί [22], ότι το μέγεθος και το σχήμα παίζουν σημαντικότερο ρόλο στην ακριβή θέση αλλά και στο εύρος του επιφανειακού πλασμονίου το οποίο μπορεί να εμφανιστεί στην περιοχή μεταξύ 350 και 650 nm. Σε μία άλλη εργασία[23] αναφέρεται ότι το επιφανειακό πλασμόνιο αναμένεται να βρίσκεται στην περιοχή των 200 με 300 nm για σφαιρικά νανοσωματίδια Pd διαμέτρων 6.2 με 18.5 nm.

Για τον χαρακτηρισμό των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των συστημάτων $\text{LauMA}_x\text{-b-AEMA}_y/\text{Pd}$, παρασκευάστηκαν αρκετά διαλύματα σε n-Hexane από το κάθε σύστημα με διαφορετικές συγκεντρώσεις σε Pd. Τα υβριδικά υλικά μελετήθηκαν σε ένα ευρύ φάσμα ενεργειών διέγερσης με αποτέλεσμα τη συλλογή αρκετών δεδομένων ως προς τη μη-γραμμική διάθλαση και απορρόφηση των συστημάτων. Στην εικόνα 4-4 (α) και (β) παρουσιάζονται δύο χαρακτηριστικές καταγραφές Z-scan για τα συστήματα $\text{LauMA}_{50}\text{-b-AEMA}_9/\text{Pd}$ και $\text{LauMA}_{120}\text{-b-AEMA}_{67}/\text{Pd}$ διεγερμένων με παλμούς 4 ns στα 532 nm.

Εικόνα 4-4. (α) “Closed” και “open-aperture” Z-scans συστημάτων LauMA₅₀-b-AEMA₉/Pd διεγερόμενων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 4 ns στα 532 nm για ενέργεια παλμού 4 μJ. (β) “Closed” και “open-aperture” Z-scans συστημάτων LauMA₁₂₀-b-AEMA₆₇/Pd για το ίδιο μήκος κύματος και διάρκεια παλμού και προσπίπτουσα ενέργεια 3.52 μJ.

Όπως φαίνεται και από την εικόνα 4-4 όλα τα προς διερεύνηση συστήματα βρέθηκαν να έχουν αρνητικό δείκτη διάθλασης για διέγερση με παλμούς 4 ns στα 532 nm αφού η καταγραφή της “Closed-aperture” Z-scan είχε τη μορφή «peak-valley». Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε για διέγερση στο υπέρυθρο, στα 1064 nm. Όσον αφορά τη μη-γραμμική απορρόφηση, τα μόνα συστήματα που βρέθηκε να παρουσιάζουν μη-γραμμική απορρόφηση ήταν τα συστήματα LauMA₇₅-b-AEMA₄₆/Pd και LauMA₁₂₀-b-AEMA₆₇/Pd, και αυτή μόνο για διέγερση στο ορατό, και η οποία ήταν ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση. Τα υβριδικά συστήματα LauMA₅₀-b-AEMA₉/Pd και LauMA₂₇₇-b-AEMA₈₁/Pd δεν εμφάνισαν κάποιο μετρίσιμο σήμα στις καταγραφές “open-aperture” για το εύρος των ενεργειών στο οποίο μελετήθηκαν. Το γεγονός αυτό είναι μία ισχυρή ένδειξη ότι η μορφολογία των συστημάτων παίζει ρόλο στη μη-γραμμική απόκριση μιας και τα συστήματα που βρέθηκε να έχουν μη-γραμμική απορρόφηση είναι αυτά που έχουν ελλειψοειδές σχήμα, ενώ τα σφαιρικά μικκύλια βρέθηκαν να εμφανίζουν μόνο μη-γραμμική διάθλαση. Επιπλέον μετρήσεις, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, έγιναν τόσο για τα συμπολυμερή (τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τον εγκλωβισμό των νανοσωματιδίων Pd), όσο και για τον διαλύτη (δηλ. το n-Hexane), αλλά δεν παρατηρήθηκε κάποια μετρήσιμη μη γραμμική απόκριση από αυτά. Στην εικόνα 4-5 παρουσιάζονται

Κεφάλαιο 4. Μη-Γραμμικές οπτικές ιδιότητες νανοδομημάτων Pd σε μικκύλια συμπολυμερών
τα διαγράμματα της παραμέτρου ΔT_{pr} όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν, για διέγερση στα
532 και 1064 nm.

Εικόνα 4-5. Μεταβολή της παραμέτρου ΔT_{pr} συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας διέγερσης, για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν στα 532 (α), (γ), (ε), (ζ) και 1064 nm (β), (δ), (ς), (η) αντίστοιχα.

Οι γραφικές παραστάσεις των ΔT_{pv} συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας εμφανίζουν καλή γραμμική εξάρτηση το οποίο σημαίνει ότι τα συστήματά μας δεν έχουν οδηγηθεί σε κορεσμό της μη-γραμμικής τους απόκρισης. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα όλων των υβριδικών συστημάτων που μελετήθηκαν με ns παλμούς στα 532 και 1064 nm.

Πίνακας 2. Μη γραμμικές οπτικές παράμετροι LauMA_x-b-AEMA_y/Pd

	532 nm, 4ns						1064 nm, 4ns					
	Conc. (mM Pd)	Reχ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	Imχ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	χ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	χ ⁽³⁾ /α ₀ 10 ⁻¹² esu×cm	n ₂ 10 ⁻¹⁷ m ² /W	Conc. (mM Pd)	Reχ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	Imχ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	χ ⁽³⁾ 10 ⁻¹² esu	χ ⁽³⁾ /α ₀ 10 ⁻¹² esu×cm	n ₂ 10 ⁻¹⁷ m ² /W
LauMA ₅₀ - b-AEMA ₉	0.3	-2.4±0.4	-	2.4±0.4	26±4.4	-1.71±0.3	1.18	-15.1±2.0	-	15.1±2.0	-	-12.5±1.6
	0.27	-1.5±0.1	-	1.5±0.1	-	-1.05±0.09	0.58	-9.5±0.9	-	9.5±0.9	-	-7.9±0.7
	0.185	-1.47±0.1	-	1.47±0.1	-	-1.03±0.07	0.26	-8.8±2.8	-	8.8±2.8	-	-7.3±2.3
LauMA ₇₅ - b-AEMA ₄₆	3.2	-1.67±0.28	0.53±0.24	1.75±0.36	0.167±0.03	-1.39±0.23	2.4	-17.1±4.2	-	17.1±4.2	-	-15±4
	1.6	-0.77±0.02	0.24±0.06	0.8±0.063	0.15±0.01	-0.64±0.02	0.8	-6.1±0.4	-	-6.1±0.4	-	-5.1±0.3
LauMA ₁₂₀ - b-AEMA ₆₇	3	-1.55±0.25	0.53±0.09	1.63±0.07	0.12±0.005	-1.29±0.21	1	-11.0±0.7	-	11.0±0.7	-	-9.1±0.6
	1.5	-0.91±0.11	0.18±0.01	0.92±0.11	0.13±0.016	-0.76±0.09	0.6	-5.0±0.8	-	5.0±0.8	-	-4.2±0.7
LauMA ₂₇₇ - b-AEMA ₈₁	1.695	-6.4±1.23	-	6.4±1.23	0.6±0.11	-4.51±0.86	2.23	-9.4±0.9	-	9.4±0.9	-	-7.8±0.8
	1.52	-6.2±0.64	-	6.2±0.64	0.65±0.06	-4.39±0.45	1.09	-5.1±0.6	-	5.1±0.6	-	-4.3±0.5
	1.035	-3.89±0.87	-	3.89±0.87	0.66±0.15	-2.74±0.61	0.74	-4.2±1.4	-	4.2±1.4	-	-3.5±1.2
	0.6	-2.19±0.44	-	2.19±0.44	1.15±0.23	-1.54±0.31	0.54	-3.5±1.0	-	3.5±1.0	-	-3.0±0.8
	0.57	-1.81±0.43	-	1.81±0.43	1.81±0.43	-1.31±0.3						

4.3 Συμπεράσματα

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν βρέθηκαν να έχουν αρνητικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης όταν αντλούνται με παλμούς laser διάρκειας 4 ns σε μήκη κύματος 532 και 1064 nm. Μη-γραμμική απορρόφηση βρέθηκαν να έχουν μόνο δύο από τα τέσσερα συστήματα που μελετήθηκαν και μάλιστα αυτά που είχαν ελλειψοειδές σχήμα. Ένα στοιχείο που ισχυροποιεί ακόμα περισσότερο το γεγονός ότι η μορφολογία του μικκυλίου παίζει σημαντικό ρόλο στη μη-γραμμική απόκριση αυτών των συστημάτων όταν αυτά διεγείρονται με παλμούς 4 ns στα 532 nm, παρουσιάζεται στην εικόνα 4-6(α). Όπως είναι εμφανές από τη γραφική παράσταση στην οποία παρουσιάζεται η επιδεκτικότητα τρίτης τάξης $\chi^{(3)}$ συναρτήσει της συγκέντρωσης του Pd στο διάλυμα τα συστήματα που βρέθηκε από τις μετρήσεις AFM να έχουν σφαιρικό σχήμα, δηλαδή τα LauMA₅₀-b-AEMA₉/Pd και LauMA₂₇₇-b-AEMA₈₁/Pd παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη απόκριση σε σχέση με τα συστήματα LauMA₇₅-b-AEMA₄₆/Pd και LauMA₁₂₀-b-AEMA₆₇/Pd τα οποία έχουν ελλειψοειδές σχήμα. Το εύρημα αυτό αποδεικνύει ότι οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες στο ορατό μπορούν να τροποποιηθούν αλλάζοντας το σχήμα του μικκυλίου.

Εικόνα 4-6. Διαγράμματα $\chi^{(3)}$ συναρτήσει της συγκέντρωσης για τα μικκυλιακά συστήματα LauMA_x-b-AEMA_y/Pd όταν διεγείρονται με παλμούς 4 ns (α) 532 nm (β) 1064 nm.

Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι το σχήμα αλλά και το μέγεθος του μικκυλίου επιδρούν σημαντικά στο μέγεθος της μη-γραμμικής απόκρισης όταν το μήκος κύματος διέγερσης

Κεφάλαιο 4. Μη-Γραμμικές οπτικές ιδιότητες νανοσωματιδίων Pd σε μικκύλια συμπολυμερών βρίσκεται στο ορατό (532 nm). Άλλο ένα σημαντικό εύρημα είναι ότι το μέγεθος της μη-γραμμικότητας των υβριδικών συστημάτων που μετράται όταν αυτά διεγείρονται στα 1064 nm είναι περίπου μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στα 532 nm. Τη μεγαλύτερη αύξηση παρουσίασαν τα συστήματα LauMA₇₅-b-AEMA₄₆/Pd και LauMA₁₂₀-b-AEMA₆₇/Pd τα οποία έχουν ελλειψοειδές σχήμα με 12 και 15 φορές μεγαλύτερη απόκριση για παραπλήσιες συγκεντρώσεις όταν διεγείρονται στα 1064 nm, ενώ τα LauMA₅₀-b-AEMA₉/Pd και LauMA₂₇₇-b-AEMA₈₁/Pd τα οποία έχουν σφαιρικό σχήμα παρουσίασαν αύξηση της απόκρισής τους κατά 4 και 2 φορές περίπου όταν διεγείρονται με παλμούς 4 ns στα 1064 nm. Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί μία επιπλέον ένδειξη ότι η μορφολογία του μικκυλίου επιδρά σημαντικά στις μη-γραμμικές οπτικές του ιδιότητες.

Τα αποτελέσματα σχετικά με τις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων Pd είναι αρκετά περιορισμένα στη διεθνή βιβλιογραφία. Έτσι, έχουν αναφερθεί αποτελέσματα για τις μη-γραμμικές ιδιότητες τους κυρίως για διέγερση με ps και fs παλμούς [13-24]. Για διέγερση με παλμούς διάρκειας ns, έχει περιοριστεί κυρίως στον οπτικό περιορισμό των νανοσωματιδίων Pd [15, 25-27]. Η παρούσα μελέτη είναι η πρώτη συστηματική μελέτη τέτοιων συστημάτων όπου παρουσιάζονται αποτελέσματα σχετικά με τη μη-γραμμική διάθλαση και απορρόφηση νανοσωματιδίων Pd με διέγερση ns παλμών. Η μελέτη του οπτικού περιορισμού με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 8 ns και μήκους κύματος 532 nm [15] νανοσωματιδίων Pd τα οποία βρίσκονταν ντοπαρισμένα σε γυάλινη μήτρα, έδειξε ότι η μη-γραμμική απορρόφηση των νανοσωματιδίων είναι θετική (RSA) οπότε τέτοια υλικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως οπτικοί περιοριστές. Οι Pan et al. [27] στην εργασία τους αναφέρουν ότι νανοςύρματα Pd εμφανίζουν RSA όταν διεγείρονται στα 532 και 1064 nm με παλμούς χρονικής διάρκειας 7 ns, ο υπεύθυνος μηχανισμός για την ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση ήταν η μη-γραμμική σκέδαση της ακτινοβολίας από τα νανοςύρματα. Οι J.B. Spicer et. al. [25] μελέτησαν την ικανότητα οπτικού περιορισμού νανοσωματιδίων Pd όταν διεγείρονται με παλμούς 8 ns στα 1064 nm. Τα ευρήματά τους συμφωνούν με τα αποτελέσματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τα νανοσωματίδια Pd όταν αυτά διεγείρονται με ns παλμούς. Και σε αυτή τη περίπτωση τα συστήματα που μελετήθηκαν εμφάνιζαν ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση. Στη προκειμένη περίπτωση όμως, ο μηχανισμός που είναι

Κεφάλαιο 4. Μη-Γραμμικές οπτικές ιδιότητες νανοσωματιδίων Pd σε μικκύλια συμπολυμερών υπεύθυνος για την εμφάνιση της μη-γραμμικής απορρόφησης είναι η δημιουργία πλάσματος στο διάλυμα εξαιτίας της μεγάλης έντασης και χρονικής διάρκειας των παλμών.

4.4 Μη-γραμμική Οπτική απόκριση για διέγερση με παλμούς 35 ps

Η οπτική μη-γραμμική απόκριση των συστημάτων $\text{LauMA}_x\text{-b-AEMA}_y/\text{Pd}$ για διέγερση με 35 ps παλμούς laser είχε μελετηθεί παλιότερα από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου [18, 19]. Οι προσδιορισμένες τιμές των μη-γραμμικών οπτικών παραμέτρων όμως ήταν αρκετά μικρές. Το εύρημα αυτό, ώθησε την ομάδα σε μία νέα ερευνητική κατεύθυνση κατά την οποία θα διερευνούνταν αν η αλλαγή του συμπολυμερούς έχει κάποια επίδραση στις οπτικές μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των μικκυλιακών συστημάτων. Τα νέα μικκυλιακά συστήματα Pd που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν με παλμούς laser χρονικού εύρους 35 ps και σε μήκη κύματος διέγερσης 532 και 1064 nm. Αποτελούνταν από το συμπολυμερές του τύπου $\text{poly}(2\text{-(N-carbazolyl ethyl methacrylate)-block-poly}(2\text{-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate})$ ($\text{CbzEMA}_x\text{-b-AEMA}_y$). Το τμήμα CbzEMA_x σχημάτιζε την κορώνα του μικκυλίου ενώ το τμήμα AEMA_y τον πυρήνα αυτού, στον οποίον βρισκόντουσαν εγκλωβισμένα τα νανοσωματίδια Pd. Τα μικκυλιακά συστήματα αυτά σχημάτιζαν σταθερά διαλύματα σε τετραϋδροφουράνιο (THF).

Συνολικά παρασκευάστηκαν δύο είδη συμπολυμερών στα οποία ο αριθμός των δομικών μονάδων $2\text{-(N-carbazolyl ethyl methacrylate)}$ και $2\text{-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate}$ διέφεραν ενώ τα συστήματα που παρασκευάστηκαν είχαν και διαφορετικές στοιχειομετρικές αναλογίες συμπολυμερούς προς μέταλλο. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα συστήματα $\text{CzEMA}_{82}\text{-b-AEMA}_{47}/\text{Pd}$ και $\text{CzEMA}_{104}\text{-b-AEMA}_{44}/\text{Pd}$ με γραμμομοριακές αναλογίες συμπολυμερούς (συγκεκριμένα ομάδες AEMA) προς μέταλλο 1:1 και 2:1. Σκοπός της μελέτης ήταν αφενός να διαπιστωθεί αν η αλλαγή της χημικής σύστασης του συμπολυμερούς επηρεάζει τις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες, κάτι το οποίο θα προέκυπτε μέσα από τη σύγκριση με τα συστήματα $\text{LauMA}_x\text{-b-AEMA}_y/\text{Pd}$ τα οποία είχαν μελετηθεί με ps παλμούς στο παρελθόν, και αφετέρου αν ο λόγος συμπολυμερούς προς μέταλλο έχει κάποια επίδραση σε αυτές. Στην εικόνα 4-7 παρουσιάζεται η χημική δομή του αδρομερούς συμπολυμερούς $\text{CzEMA}_x\text{-b-AEMA}_y$.

Εικόνα 4-7. Χημική δομή του αδρομερούς συμπολυμερούς $\text{CzEMA}_x\text{-b-AEMA}_y$.

Η υδροδυναμική ακτίνα των νέων υβριδικών συστημάτων προσδιορίστηκε από μετρήσεις Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS). Αυτή βρέθηκε να είναι παρόμοια για όλα τα συστήματα και ίση με 90 nm περίπου. Στην εικόνα 4-8 παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα της χημικής διαδικασίας μέσω της οποίας γίνεται η σύνθεση των συστημάτων.

Εικόνα 4-8. Σχηματική αναπαράσταση της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε κατά τη παρασκευή των υβριδικών συστημάτων $\text{CbzEMA}_x\text{-b-AEMA}_y/\text{Pd}^0$.

Στην εικόνα 4-9 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης για όλα τα προς διερεύνηση συστήματα για την ίδια συγκέντρωση μεταλλικού Pd στο διάλυμα. Η μορφή των φασμάτων είναι παρόμοια με αυτήν των συστημάτων $\text{LauMA}_x\text{-b-AEMA}_y/\text{Pd}$ που είχαν μελετηθεί με διέγερση παλμών 4 ns. Και σε αυτή τη περίπτωση παρουσιάζεται μία μονοτονική αύξηση της γραμμικής απορρόφησης προς το υπεριώδες. Η απορρόφηση του πολυμερούς ξεκινάει στα 350 nm περίπου και έτσι δεν αναμένεται να έχει μετρήσιμη μη-γραμμική οπτική απόκριση στα μήκη κύματος στα οποία έγινε η διερεύνηση των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των μικκυλιακών συστημάτων $\text{CbzEMA}_x\text{-b-AEMA}_y/\text{Pd}$.

Εικόνα 4-9. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis-NIR των συστημάτων που μελετήθηκαν για συνολική συγκέντρωση Pd στο διάλυμα ίση με 0.63 mM.

Η εικόνα 4-9 αποκαλύπτει ότι στα μικκυλιακά συστήματα Pd η γραμμική απορρόφηση είναι ανεξάρτητη από τον λόγο πολυμερούς προς Πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση μεταλλικού Pd είναι η ίδια για όλα τα φάσματα τα οποία παρουσιάζονται στην εικόνα 4-9. Οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των νέων υβριδικών συστημάτων μελετήθηκαν με παλμούς laser χρονικού εύρους 35 ps στα 532 nm και στα 1064 nm. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα ΔT_{pv} συναρτήσει της ενέργειας τα οποία προέκυψαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και για τα δύο μήκη κύματος στα οποία έγινε η μελέτη των οπτικών μη-γραμμικών ιδιοτήτων. Βάσει αυτών των διαγραμμάτων έγινε και ο υπολογισμός της σταθεράς μη-γραμμικής διάθλασης γ' .

Εικόνα 4-10. Μεταβολή της παραμέτρου ΔT_{p-v} συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας διέγερσης, για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν στα 532 (α), (γ), και 1064 nm (β), (δ) αντίστοιχα.

Τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στην εικόνα 4-10 αποκαλύπτουν ότι υπάρχει πολύ καλή γραμμική εξάρτηση της παραμέτρου ΔT_{p-v} συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας του παλμού του laser. Αυτό είναι μία πολύ ισχυρή ένδειξη ότι τα πειραματικά κριτήρια της τεχνικής Z-scan έχουν ικανοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό. Επίσης τα διαγράμματα της εικόνας 4-10 αποκαλύπτουν ότι ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε (THF) για την παρασκευή των κολλοειδών διαλυμάτων συνεισφέρει σημαντικά στη μη-γραμμική απόκριση και στα δύο μήκη κύματος στα οποία εξετάστηκαν οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες. Άρα για τον υπολογισμό της σταθεράς μη-γραμμικής διάθλασης γ' των μικκυλιακών συστημάτων Pd έπρεπε να ληφθεί υπόψη. Οι τιμές της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης που προσδιορίστηκαν για το THF είναι $(2.7 \pm 0.3) \times 10^{-14}$ esu για τα 532 nm και $(1.87 \pm 0.1) \times 10^{-14}$ esu για τα 1064 nm αντίστοιχα τιμές που βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία[28] για τον συγκεκριμένο διαλύτη. Από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων βρέθηκε ότι όλα τα συστήματα και στα δύο μήκη κύματος που έγινε η διερεύνηση των

Κεφάλαιο 4. Μη-Γραμμικές οπτικές ιδιότητες νανοσωματιδίων Pd σε μικκύλια συμπολυμερών μη-γραμμικών οπτικών τους ιδιοτήτων είχαν θετική μη-γραμμική διάθλαση και θετική μη-γραμμική απορρόφηση. Χαρακτηριστικά “Divided” και “Open” apertures Z-scans από τα συστήματα $\text{CzEMA}_{82}\text{-b-AEMA}_{47}/\text{Pd}$ 1:1 όταν διεγείρονται με ακτινοβολία 532 nm παρουσιάζονται στην εικόνα 4-11.

Εικόνα 4-11. (α) “Divided” Z-scans, (β) “Open” Z-scans.

Όπως παρουσιάζεται και από την εικόνα 4-11, η διαφορά μεταξύ μεγίστου ελαχίστου που καταγράφεται στο “Divided Z-scan” aperture των διαλυμάτων των μικκυλιακών συστημάτων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν του καθαρού διαλύτη. Για τον υπολογισμό όμως της σταθεράς μη-γραμμικής διάθλασης γ' η οποία οφείλεται αποκλειστικά στα μικκυλιακά συστήματα Pd η συνεισφορά του διαλύτη έπρεπε να ληφθεί υπόψη. Αντιθέτως ο διαλύτης δεν συνεισφέρει καθόλου στη μετρούμενη μη-γραμμική απορρόφηση οπότε δεν χρειάστηκε να ληφθεί υπ'όψην κατά τον υπολογισμό της σταθεράς μη-γραμμικής απορρόφησης β . Πρέπει να επισημανθεί ότι μετρήσεις και στα δύο μήκη κύματος έγιναν και για τους δύο τύπους συμπολυμερών αλλά δεν βρέθηκε να έχουν κάποια συνεισφορά στην προσδιοριζόμενη μη-γραμμικότητα και στα δύο μήκη κύματος στα οποία εξετάστηκαν. Στον πίνακα 3, παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τα μικκυλιακά συστήματα Pd που μελετήθηκαν με διέγερση παλμών laser χρονικού εύρους 35 ps.

Πίνακας 3. Μη γραμμικές οπτικές παράμετροι CbzEMA_x-b-AEMA_y/Pd

	532 nm, 35ps						1064 nm, 35ps					
	Conc. mM/L Pd	Re $\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹⁴ esu	Im $\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹⁴ esu	$\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹⁴ esu	χ''/α_0 10 ⁻¹⁴ esu×cm	n ₂ 10 ⁻¹⁹ m ² /W	Conc. mM/L Pd	Re $\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹⁴ esu	Im $\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹⁴ esu	$\chi^{(3)}$ 10 ⁻¹⁴ esu	χ''/α_0 10 ⁻¹⁴ esu×cm	n ₂ 10 ⁻¹⁹ m ² /W
CzEMA ₈₂ -b-AEMA ₄₇ /Pd 1:1	1.89	14.7±1.4	6.5±0.9	16.1±1.6	1.9±0.2	11.8±1.1	6.48	4.9±0.02	8.2±1.6	9.5±1.6	1.9±0.3	3.9±0.02
	1.31	7.36±0.39	4.17±1.1	8.45±1.1	1.7±0.2	5.9±0.3	4.53	2.4±0.3	4.0±1.0	4.6±1.0	4.0±0.8	1.9±0.2
	0.64	-	2.2±0.5	2.2±0.5	0.9±0.2	-	2.82	2.0±0.2	3.9±0.7	4.4±0.7	2.2±0.3	1.6±0.1
							2.26	0.75±0.1	2.9±0.3	2.9±0.3	2.9±0.3	0.6±0.08
CzEMA ₈₂ -b-AEMA ₄₇ /Pd 2:1	2.97	7.7±2.1	10.8±2.1	13.2±3.0	1.2±0.1	7.5±1.6	4.17	1.9±0.2	5.0±0.4	5.3±0.5	2.2±0.2	1.5±0.2
	2.45	6.8±1.4	5.8±1.4	8.6±2.0	1.2±0.3	5.8±0.9	2.46	0.8±0.1	3.8±0.7	3.9±0.7	2.4±0.4	0.7±0.06
	1.33	4.7±1.1	4.1±0.8	6.2±1.4	-	4.3±0.7	1.49	0.2±0.1	2.6±0.4	2.6±0.4	1.7±0.3	0.17±0.07
CzEMA ₁₀₄ -b-AEMA ₄₄ /Pd 1:1	0.92	22.7±4.36	-	22.7±4.36	3.72±0.71	18.13±3.5	2.7	0.7±0.2	5.1±0.7	5.2±0.7	1.9±0.2	0.5±0.2
	0.63	8.7±1.5	-	8.7±1.5	3.64±0.62	6.93±1.2	1.57	0.27±0.1	3.8±0.5	3.8±0.5	2.1±0.4	0.2±0.1
	0.3	4.0±0.3	-	4.0±0.3	-	3.2±0.3	1.08	-	2.4±0.1	2.4±0.1	1.8±0.3	-
							0.71	-	1.9±0.1	1.9±0.1	1.9±0.1	-
CzEMA ₁₀₄ -b-AEMA ₄₄ /Pd 2:1	3.25	3.8±1.1	8.5±1.9	9.3±2.2	1.45±0.27	3.31±0.87	4.096	1.2±0.1	6.1±0.9	6.2±0.9	2.43±0.33	1.0±0.07
	1.95	2.9±0.9	5.0±1.4	5.8±1.7	1.73±0.6	2.0±0.62	1.68	0.4±0.1	2.4±0.3	2.4±0.4	1.8±0.3	0.4±0.1
	1.57	2.3±0.4	4.3±0.8	2.9±1.3	1.8±0.8	1.5±0.3	1.3	0.04±0.01	2.1±0.6	2.1±0.6	2.7±0.75	0.03±0.1
							0.794	-	1.3±0.4	1.3±0.4	-	-
THF		2.7±0.3		2.7±0.3		2.1±0.2		1.8±0.1		1.8±0.1		1.48±5×10 ⁻³

4.5 Συμπεράσματα

Από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον πίνακα 3, παρατηρείται ότι όλα τα συστήματα $\text{pCzEMA}_x\text{-b-pAEMA}_y/\text{Pd}$ όταν διεγείρονται στο ορατό (532 nm) έχουν θετικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης δηλαδή η δέσμη του laser αυτοεστιάζεται και θετική μη-γραμμική απορρόφηση, άρα τα μικκυλιακά συστήματα Pd μπορούν να δράσουν ως οπτικοί περιοριστές. Επίσης τα υβριδικά συστήματα $\text{CzEMA}_{104}\text{-b-AEMA}_{44}/\text{Pd}$ 1:1 παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απόκριση από όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν σε αυτό το μήκος κύματος όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στην εικόνα 4-13(α). Όλα τα υπόλοιπα μικκυλιακά συστήματα φαίνεται να έχουν παραπλήσια απόκριση όταν διεγείρονται με ακτινοβολία laser μήκους κύματος 532 nm και χρονικού εύρους 35 ps. Όταν οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των συστημάτων εξετάζονται στο υπέρυθρο (1064 nm), επίσης όλα τα μικκυλιακά συστήματα έχουν θετική μη-γραμμική διάθλαση και θετική μη-γραμμική απορρόφηση. Η μη-γραμμική διάθλαση των συστημάτων στο υπέρυθρο είναι περίπου μία τάξη μεγέθους μικρότερη από ότι στα 532 nm, ενώ το μέτρο της μη-γραμμικής απορρόφησης παραμένει πρακτικά σταθερό. Στην εικόνα 4-13(β) παρουσιάζονται τα διαγράμματα της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης όλων των μικκυλιακών συστημάτων που μελετήθηκαν συναρτήσει της συγκέντρωσης του μεταλλικού Pd στο διάλυμα.

Εικόνα 4-13. Διαγράμματα $\chi^{(3)}$ συναρτήσει της συγκέντρωσης για τα μικκυλιακά συστήματα $\text{CzEMA}_x\text{-b-AEMA}_y/\text{Pd}$ όταν διεγείρονται με παλμούς 35 ps (α) 532 nm (β) 1064 nm.

Η εικόνα 4-13(β) αποκαλύπτει επίσης ότι όταν τα νανোসωματίδια διεγείρονται με ακτινοβολία 1064 nm, δεν έχουν παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές όσον αφορά το μέτρο της προσδιορισμένης μη-γραμμικότητας.

Τέλος τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι ο στοιχειομετρικός λόγος συμπολυμερούς προς μέταλλο δεν διαδραματίζει κάποιο ρόλο στη μη-γραμμική απόκριση των υβριδικών συστημάτων και στα δύο μήκη κύματος στα οποία γίνεται η διερεύνηση αυτής.

Σε αρκετές εργασίες όπου μελετώνται οι μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες νανোসωματιδίων Pd [13, 18, 19] αναφέρεται ότι παρουσιάζουν θετικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης όταν οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες προσδιορίζονται με παλμούς laser χρονικού εύρους μερικών ps. Επίσης η ίδια συμπεριφορά ισχύει και όταν οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες νανোসωματιδίων Pd εξετάζονται στα 1064 nm. Και σε αυτή τη περίπτωση αναφέρεται ότι τα νανোসωματίδια Pd έχουν θετικό δείκτη διάθλασης και θετική μη-γραμμική απορρόφηση[18, 19]. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται μόνο μία περίπτωση από τους R.A. Ganeev et. al. [24] στην οποία, νανোসωματίδια Pd όταν εξετάζονται με παλμούς laser χρονικού εύρους 50 ps στα 1064 nm έχουν αρνητικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης.

Η σύγκριση των συστημάτων $\text{CzEMA}_x\text{-b-AEMA}_y/\text{Pd}$ που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία με τα μικκυλιακά συστήματα $\text{LauMA}_x\text{-b-AEMA}_y/\text{Pd}$ που είχαν μελετηθεί παλιότερα από τη πειραματική ομάδα του εργαστηρίου δείχνει ότι τα νέα συστήματα εμφανίζουν ενίσχυση της μη-γραμμικής τους απόκρισης περίπου κατά μία τάξη μεγέθους όταν διεγείρονται με ακτινοβολία στο ορατό (532 nm). Αντιθέτως το μέγεθος της απόκρισης των δύο κλάσεων μικκυλιακών συστημάτων είναι παραπλήσια όταν διεγείρονται με ακτινοβολία 1064 nm. Φαίνεται, να υπάρχει μία πρώτη ένδειξη ότι αναλόγως με το συμπολυμερές που θα επιλεγεί για τον εγκλωβισμό των νανোসωματιδίων Pd μπορούν να επηρεαστούν τόσο οι οπτικές μη-γραμμικές ιδιότητες αλλά και το μέγεθος της μη-γραμμικής απόκρισης των μικκυλιακών συστημάτων που προκύπτουν.

Βιβλιογραφία

- [1] A. Sanyal, T. B. Norsten and V. Rotello, in *Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology*, Editor V. Rotello, Springer 2004, Ch. 8.
- [2] C. Muller, M. G. Nijkamp, D. Vogt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 20, 4011, (2005)
- [3] N. Savage, M. S. Diallo, *J. Nanopart. Res.*, 7, 331, (2005)
- [4] Pyun, *J. Polym. Rev.*, 47, 231, (2007)
- [5] L. A. Harris, J. D. Goff, A. Y. Carmichael, J. S. Riffle, J. J. Harburn, T. G. St. Pierre, M. Saunders, *Chem. Mater.*, 15, 1367, (2003)
- [6] D. M. Schaadt, B. Feng, E. T. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 0631061, (2005)
- [7] R. B. Grubbs, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 43, 4323, (2005)
- [8] R. A. Ganeev, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 7, 717, (2005)
- [9] E. Xenogiannopoulou, K. Iliopoulos, S. Couris, T. Karakouz, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *Adv. Funct. Mater.*, 18, 1281, (2008)
- [10] E. Xenogiannopoulou, P. Aloukos, S. Couris, E. Kaminska, A. Piotrowska, E. Dynowska, *Opt. Commun.*, 275, 217, (2007)
- [11] D. Astruc, *Inorg. Chem.*, 46, 1884, (2007)
- [12] B. Sampedro, A. Hernando, *Phys. Stat. Sol.*, 12, 3670, (2004)
- [13] R. A. Ganeev, M. Suzuki, M. Baba, M. Ichihara, H. Kuroda, *J. Appl. Phys.*, 103, 063102, (2008)
- [14] J. Ebothe, I. V. Kityk, G. Chang, M. Oyama, K. J. Plucinski, *Physica E*, 35, 121, (2006)
- [15] H. Zeng, Y. Yang, X. Jiang, G. Chen, J. Qiu, F. Gan, *J. Cryst. Growth*, 280, 516, (2005)
- [16] T. Smart, H. Lomas, M. Massignani, M. V. Flores-Merino, L. Ruiz Perez, and G. Battaglia, *Nanotoday*, 3, (2008)
- [17] M. Demetriou, T. Krasia-Christoforou, *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.*, 46, 5442, (2008)
- [18] PhD Kosta
- [19] K. Iliopoulos, G. Chatzikyriakos, M. Demetriou, T. Krasia Christoforou and S. Couris, *Opt. Mat.* 33, 1342, (2011)

- [20] M. Sheik Bahae, A.A. Said, T. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, J. Quantum Electron., 26, 760, (1990)
- [21] K. Iliopoulos, D. Athanasiou, A. Meristoudi, N. Vainos, S. Pispas, S. Couris, *Phys. Stat. Sol. (A)*, 205, 2635, (2008)
- [22] S. Xiao-shuang, W. Guan-zhong, H. Xun, Z. Wei, *Chin.J. Chem. Phys.*, 22, 4, (2009)
- [23] H. Pei-Feng and C. Kai-Ming, *Nanotechnology* 15, (2004) 1059, (2004)
- [24] R.A. Ganeev, G.S. Boltaev, R.I. Tugushev, T. Usmanov, *Appl. Phys. B*, 100, 571, (2010)
- [25] J.B. Spicer, K.C. See, D. Zhang, Y. Katsumi, J. Brupbacher, T.G. Vargo, *Chem. Phys. Lett.*, 445, 246, (2007)
- [26] Y. Gao¹, Y. Song, Y. Li, Y. Wang, H. Liu, D. Zhu, *Appl. Phys. B* 76, 761, (2003)
- [27] H. Pan, W. Chen, Y. Ping Feng, and W. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 223106, (2006)
- [28] R. L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, Second Ed., Marcel Dekker, (2003)

Κεφάλαιο 5.

Μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες διθειολενικών συμπλόκων

5.1 Εισαγωγή

Τα διθειολενικά σύμπλοκα (dithiolene complexes) ή απλά διθειολένια ανήκουν στη κατηγορία των οργανομεταλλικών ενώσεων ή συμπλόκων (organometallic complexes). Τα διθειολένια αποτελούνται από ένα κεντρικό άτομο μετάλλου το οποίο συνήθως ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης (Ni, Pd, Pt, Zn, και Au) στο οποίο βρίσκονται προσδεδεμένοι δύο πενταμελείς δακτύλιοι στους οποίους δύο άτομα άνθρακα έχουν αντικατασταθεί από δύο άτομα θείου και τα οποία είναι χημικά συνδεδεμένα με το άτομο του μετάλλου.

Τα σύμπλοκα διθειολενίων-μετάλλων έχουν υπάρξει αντικείμενο έντονης ερευνητικής μελέτης τις τελευταίες δεκαετίες. Ο κύριος λόγος μελέτης αυτών των οργανικών μορίων είναι οι ενδιαφέρουσες φυσικοχημικές ιδιότητες που διαθέτουν. Υπάρχει μία πληθώρα εφαρμογών αυτών των χημικών ενώσεων σε πεδία αρκετά διαφορετικά μεταξύ τους όπως, αγωγιμότητα και υπεραγωγιμότητα [1] και βιοχημεία[2]. Οι ηλεκτρικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες των διθειολενίων οφείλονται στον μεγάλο βαθμό απεντοπισμού του ηλεκτρονικού νέφους το οποίο καλύπτει ολόκληρο το μόριο καθώς και στο γεγονός ότι ως μόρια έχουν επίπεδη γεωμετρία. Ως επιπρόσθετο στα παραπάνω οι πολλές καταστάσεις οξείδωσης που έχουν, καθώς και η αποδοτική και εύκολη μεταφορά φορτίου μεταξύ του κεντρικού ατόμου (μετάλλου) και του υπόλοιπου μορίου είναι οι λόγοι για τους οποίους αυτά τα μόρια είναι ανάμεσα στους πιο δημοφιλείς υποψήφιους για εφαρμογές ως οργανικοί αγωγοί, μαγνητικά υλικά και ως οπτικοί ανιχνευτές.

Τα φάσματα απορρόφησης των διθειολενίων χαρακτηρίζονται από ισχυρές ταινίες απορρόφησης οι οποίες βρίσκονται συνήθως εντοπισμένες στο υπέρυθρο ($\pi-\pi^*$ μεταβάσεις), ενώ στο υπεριώδες μέρος του φάσματος αρχίζουν να εμφανίζονται ταινίες απορρόφησης που οφείλονται σε ηλεκτρονικές μεταβάσεις ανώτερων ηλεκτρονικών καταστάσεων του μορίου, ή ταινίες που οφείλονται στη μεταφορά φορτίου από το κεντρικό μέταλλο στον σκελετό του μορίου. Ανάμεσα σε αυτή τη περιοχή υπάρχει ένα μεγάλο οπτικό παράθυρο στο οποίο παρουσιάζουν ελάχιστη ή σχεδόν

καθόλου γραμμική απορρόφηση, έτσι αυτά τα μόρια θεωρούνται σε πολύ μεγάλο βαθμό κατάλληλα για εφαρμογές οπτικού περιορισμού. Το φάσμα απορρόφησης καθώς και η θέση στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της κύριας ταινίας απορρόφησης ($\pi-\pi^*$) μπορούν με ευκολία να καθοριστούν στο επιθυμητό για την εφαρμογή μήκος κύματος, κατά τη διάρκεια της σύνθεσης του μορίου επιλέγοντας τους κατάλληλους υποκαταστάτες του σκελετού του μορίου καθώς και το κεντρικό μέταλλο. Στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες δύο διθειολενικών συμπλόκων. Ενός στο οποίο το κεντρικό άτομο είναι ένα άτομο χρυσού ($\text{Au}(\text{dpdt})_2$) και ενός στο οποίο επιλέχθηκε το Ni ($\text{Ni}(\text{pddt})_2$) ως το μέταλλο στο οποίο προσδένεται ο υπόλοιπος σκελετός του μορίου. Στην εικόνα 5-1, παρουσιάζεται η χημική δομή που μπορεί να έχουν γενικά διάφορες οργανομεταλλικές ενώσεις αυτού του τύπου. Οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των συμπλόκων μελετήθηκαν στο ορατό (532 nm) και στο υπέρυθρο (1064 nm) με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps.

Εικόνα 5-1. Όπου Μ είναι (Ni, Pd, Pt, Au, ...), Q₁-Q₄ ανεξάρτητα μπορεί να είναι το καθένα (S, Te, Se), X¹-X⁴ μπορεί να είναι ανεξάρτητα το καθένα μία δισθενής ομάδα που αποτελείται από 1 έως 125 άτομα άνθρακα, m₁-m₄ μπορούν να είναι ανεξάρτητα 0 ή 1 και W₁-W₄ μπορούν να είναι ανεξάρτητα υδρογόνο, ανυδρίτης καρβοξυλικού οξέως, χλωρίδιο ανυδρίτη καρβοξυλικού οξέως, σουλφονικό οξύ, ή σουλφονικό χλωρίδιο με την προϋπόθεση να μην είναι τα W₁-W₄ όλα υδρογόνα.

5.2 Απόκριση σε ps παλμούς

Οι περισσότερες πειραματικές μελέτες της μη-γραμμικής απόκρισης των διθειολενίων αφορούν κυρίως τον οπτικό περιορισμό [3-6], και τον χαρακτηρισμό των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων τους [3-10]. Η επίδραση της συμμετρίας ή της ασυμμετρίας των διθειολενίων, η έκταση της συζυγίας, ο απεντοπισμός του ηλεκτρονικού τους φορτίου κλπ δεν έχουν μελετηθεί συστηματικά. Αν και κάποιοι από αυτούς τους παράγοντες έχουν μελετηθεί θεωρητικά για μη-γραμμικότητες δεύτερης

και τρίτης τάξης [11, 12], εντούτοις είναι ελάχιστες οι πειραματικές μελέτες τους [13]. Ακόμα η επίδραση του κεντρικού ατόμου στις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες δεν έχει μελετηθεί αρκετά αφού το μεγαλύτερο μέρος αφορά διθειολενία στα οποία το κεντρικό άτομο είναι Ni ή Cu [3-5, 7, 8]. Για το λόγο αυτό στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δύο διαφορετικά διθειολενικά σύμπλοκα τα οποία διέφεραν ως προς τους υποκαταστάτες του κεντρικού μορίου, καθώς και στο κεντρικό άτομο που βρισκόταν στον πυρήνα του μορίου. Για τον λόγο αυτόν χαρακτηρίστηκαν πλήρως οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των μορίων κάτω από ps διέγερση laser.

Η χημική δομή των διθειολενικών συμπλόκων των οποίων μελετήθηκε η μη-γραμμική οπτική απόκριση φαίνεται στην εικόνα 5-2. Τα διθειολενικά σύμπλοκα κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων βρίσκονταν σε μορφή διαλυμάτων, το διθειολενικό σύμπλοκο $\text{Au}(\text{dpedt})_2$ ήταν ευδιάλυτο σε διθειάνθρακα (CS_2), ενώ σύμπλοκο $\text{Ni}(\text{pddt})_2$ σχημάτιζε σταθερά διαλύματα σε διμέθυλοφορμαμίδη (DMF).

(α)

(β)

Εικόνα 5-2. Χημική δομή των μελετώμενων διθειολενικών συμπλόκων. (α) $\text{Au}(\text{dpedt})_2$, (β) $\text{Ni}(\text{pddt})_2$

Στην εικόνα 5-1(α), ο υποκαταστάτης Ph σημαίνει ότι σε αυτή τη θέση υπάρχει φαινολικός δακτύλιος. Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή το φάσμα απορρόφησης των μορίων αυτών επηρεάζεται έντονα από τους υποκαταστάτες του κεντρικού σκελετού του μορίου οι οποίοι έχουν επίδραση στον βαθμό απεντοπισμού του ηλεκτρονικού νέφους, καθώς και από το κεντρικό άτομο

του μετάλλου που χρησιμοποιείται και συμμετέχει ενεργά στη διαδικασία μεταφοράς φορτίου από αυτό, προς τον σκελετό του μορίου. Δύο χαρακτηριστικά φάσματα στα οποία φαίνεται η επίδραση που έχουν οι διαφορετικοί υποκαταστάτες και τα διαφορετικά κεντρικά άτομα μετάλλου, των μορίων που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στην εικόνα 3. Τα μήκη κύματος στα οποία μελετήθηκαν οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες αναπαριστώνται από τα αντίστοιχα βέλη. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται μερικά χαρακτηριστικά των οργανομεταλλικών ενώσεων που μελετήθηκαν. Περισσότερες πληροφορίες για τη σύνθεση και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των μορίων που μελετήθηκαν αναφέρονται στη βιβλιογραφία [14, 15].

Εικόνα 5-3. Φάσματα απορρόφησης των διθειολενικών συμπλόκων που μελετήθηκαν με ps παλμούς στα 532 nm και 1064 nm.

Πίνακας1. Τα μήκη κύματος $\lambda_{\max}$ που εμφανίζουν μέγιστο απορρόφησης καθώς και ο συντελεστής εξάλειψης (ϵ) των διθειολενίων που μελετήθηκαν.

Sample	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ ($L \times M^{-1} \times cm^{-1}$)
Au(dpdt) ₂	1485	50219
	596	3326
Ni(pddt) ₂	940	6719.17

Το φάσμα απορρόφησης για το μόριο Au(dpdt)₂ εμφανίζει μία μεγάλη ταινία απορρόφησης $\pi-\pi^*$ με μέγιστο στα 1485 nm, ενώ η αντίστοιχη ταινία του Ni(pddt)₂ παρουσιάζει μέγιστο στα 1037 nm. Επίσης φαίνεται και το οπτικό παράθυρο που παρουσιάζουν αυτές οι οργανομεταλλικές ενώσεις σε μία μεγάλη περιοχή του ορατού φάσματος. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι το μήκος κύματος των 1064 nm στο οποίο γίνεται η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των μορίων βρίσκεται πρακτικά σε συντονισμό με τη ταινία του Ni(pddt)₂, ενώ σε σχέση με τη ταινία του Au(dpdt)₂ βρίσκεται πολύ μακριά από αυτήν. Το γεγονός αυτό αναμένεται να έχει άμεση επίδραση στο μέγεθος της μη-γραμμικής απόκρισης των δύο μορίων [16]. Στην εικόνα 5-4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ΔT_{pv} των διθειολενίων που μελετήθηκαν και για τα δύο μήκη κύματος στα οποία έγινε η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων τους.

Εικόνα 5-4. Μεταβολή του ΔT_{p-v} συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας (α) Au(dpdt)₂ 1064 nm, (β) Au(dpdt)₂ 532 nm, (γ) Ni(pddt)₂ 1064 nm, (δ) Ni(pddt)₂ 532 nm.

Από την εικόνα 5-4 (α) και 5-4(β) βλέπουμε ότι στη περίπτωση του διθειολενικού συμπλόκου Au(dpdt)₂ ο διαλύτης (CS₂) έχει σημαντική συνεισφορά στη μη-γραμμικότητα και στα δύο μήκη κύματος όπου γίνεται η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων. Άρα για τον σωστό υπολογισμό των μη-γραμμικών οπτικών παραμέτρων του διθειολενικού συμπλόκου, η συνεισφορά που προέρχεται από τον διαλύτη θα πρέπει να αφαιρεθεί και έτσι να υπολογιστεί η σταθερά μη-γραμμικής διάθλασης (γ') που προέρχεται αποκλειστικά από το διθειολενικό σύμπλοκο. Αντίθετα στη περίπτωση του μορίου Ni(pddt)₂ ο διαλύτης DMF που χρησιμοποιήθηκε δεν συνεισφέρει καθόλου στη μη-γραμμική απόκριση και στα δύο μήκη κύματος που έγινε η μελέτη. Άρα δεν

χρειάζεται να ληφθεί υπόψη και έτσι η παρατηρούμενη μη-γραμμική οπτική απόκριση οφείλεται καθαρά στην οργανομεταλλική ένωση. Από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν από την μελέτη στα 532 nm και 1064 nm, βρέθηκε ότι το σύμπλοκο $\text{Au}(\text{dpdt})_2$ είχε θετικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης και στα δύο μήκη κύματος στα οποία έγινε η μελέτη. Αντίθετα το διθειολενίο $\text{Ni}(\text{pddt})_2$ είχε αρνητικό δείκτη διάθλασης και απορρόφηση στα 1064 nm, ενώ στα 532 nm βρέθηκε να έχει θετικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης και θετική μη-γραμμική απορρόφηση. Τα διαφορετικά αποτελέσματα ανάμεσα στα δύο διθειολενικά σύμπλοκα μας δείχνουν πόσο έντονα επιδρούν τα συντονιστικά φαινόμενα στις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των μορίων [16]. Στις εικόνες 5-5 και 5-6 παρουσιάζονται μερικά χαρακτηριστικά Z-scans από τα συστήματα που μελετήθηκαν όπου συνοψίζονται τα συμπεράσματα που αναφέρθηκαν παραπάνω και για τα δύο μήκη κύματος διέγερσης.

Εικόνα 5-5. “Divided” και “Open” apertures Z-scans της οργανομεταλλικής ένωσης $\text{Au}(\text{dpdt})_2$ (α) και (β) 1064 nm, (γ) και (δ) 532 nm.

Στην εικόνα 5-5 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά Z-scans του διθειολενίου $\text{Au}(\text{dpdt})_2$ τα οποία λήφθηκαν κατά τη διάρκεια της μελέτης των μη-γραμμικών οπτικών του ιδιοτήτων με

διέγερση παλμών laser χρονικού εύρους 35 ps. Παρατηρείται ότι η διαμόρφωση της κανονικοποιημένης διαπερατότητας η οποία καταγράφεται στη “Divided” Z-scan, είναι πολύ μεγαλύτερη στη περίπτωση του διαλύματος του διθειολενικού σε σχέση με αυτήν που καταγράφεται για τον καθαρό διαλύτη CS₂ όταν η μελέτη γίνεται σε μήκος κύματος 1064 nm. Αντιθέτως όταν το μήκος κύματος διέγερσης είναι 532 nm, η διαμόρφωση της κανονικοποιημένης διαπερατότητας της “Divided” Z-scan είναι μικρότερη για την περίπτωση των διαλυμάτων και μεγαλύτερη για το CS₂. Τα αποτελέσματα αυτά αντανακλώνται και στις εικόνες 5-4 (α) και (β) όπου παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα ΔT_{pv} συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας του παλμού του laser. Το γεγονός ότι στη περίπτωση της μελέτης στα 532 nm ο διαλύτης προκαλεί μεγαλύτερη διαμόρφωση της κανονικοποιημένης διαπερατότητας που καταγράφεται στη “Divided” Z-scan δεν σημαίνει απαραίτητα ότι τα διαλύματα των διθειολενικών συμπλόκων έχουν μικρότερη μη-γραμμική διάθλαση. Όπως προαναφέρθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο κατά τον υπολογισμό της σταθεράς μη-γραμμικής διάθλασης γ' υπεισέρχεται και ο παράγοντας L_{eff} . Ο παράγοντας αυτός λαμβάνει υπόψη την επίδραση της γραμμικής απορρόφησης του δείγματος και την αναιρεί. Έτσι τελικά οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των υλικών που προσδιορίζονται είναι απαλλαγμένες από τη γραμμική απορρόφηση και προσδιορίζονται επακριβώς οι οπτικές μη-γραμμικές ιδιότητες. Έτσι, τελικά προκύπτει ότι οι συντελεστές μη-γραμμικής διάθλασης των διαλυμάτων των διθειολενικών συμπλόκων έχουν μεγαλύτερη τιμή από αυτήν του καθαρού διαλύτη, άρα τελικά τα διθειολενικά σύμπλοκα έχουν και στα 532 nm θετικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης. Όσον αφορά τη μη-γραμμική απορρόφηση των συστημάτων βλέπουμε ότι όταν η μελέτη γίνεται στο υπέρυθρο ο διαλύτης και τα διαλύματα που μελετώνται παρουσιάζουν σημαντική μη-γραμμική απορρόφηση. Τα αντίστοιχα Z-scans των διαλυμάτων για την ίδια προσπίπτουσα ενέργεια παλμού παρουσιάζουν μεγαλύτερη μη-γραμμική απορρόφηση, άρα σε αντιστοιχία με τα παραπάνω το διθειολενίο Au(dpdt)₂ έχει θετική μη-γραμμική απορρόφηση. Όταν τα διαλύματα και ο διαλύτης εξετάζονται στα 532 nm δεν εμφανίζουν κάποιο μετρήσιμο σήμα ως προς τη μη-γραμμική απορρόφηση όπως φαίνεται και από την εικόνα 5(δ). Το εύρημα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με άλλες μελέτες [6, 7, 14] που αναφέρονται στις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες διθειολενίων στο ορατό.

Εικόνα 5-5. Χαρακτηριστικές καταγραφές Z- scans για το διθειολενίο Ni(pddt)_2 όταν μελετάται με παλμούς laser 35 ps. (α) 1064 nm, (β) 532 nm.

Όπως βλέπουμε και από την εικόνα 5-6 τα συντονιστικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα όταν η μελέτη γίνεται στα 1064 nm (εικ. 5-6 (α)) έχουν σαν αποτέλεσμα η μη-γραμμική απόκριση του διθειολενίου Ni(pddt)_2 να έχει εντελώς αντίθετη συμπεριφορά από τη μη-γραμμική οπτική απόκριση που μετράται στα 532 nm (εικ. 5-6 (β))[16]. Στα 1064 nm παρατηρείται ότι το διθειολενικό σύμπλοκο έχει αρνητικό δείκτη διάθλασης και κορέσιμη μη-γραμμική απορρόφηση (SA), ενώ στα 532 nm έχει θετικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης και ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση (RSA). Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των υπολογισμένων μη-γραμμικών παραμέτρων των οργανομεταλλικών ενώσεων που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στους πίνακες 2 και 3.

Πίνακας 2. Μη γραμμικές οπτικές παράμετροι Διθειολενικών συμπλόκων

532 nm, 35 ps										1064 nm, 35 ps														
Conc. (mM /L)					Reχ ⁽³⁾ 10 ⁻¹³ esu					Imχ ⁽³⁾ 10 ⁻¹³ esu					χ ^{(3)′/α₀} 10 ⁻¹³ esu×cm					n ₂ 10 ⁻¹⁸ m ² /W				
Au(dpdt) ₂					1.64	0.95±0.32	-	-	0.95±0.32	0.08±0.03	0.56±0.19	3.63	3.65±0.26	0.79±0.57	3.73±0.62	0.77±0.13	2.17±0.155							
					1.21	0.84±0.27	-	-	0.84±0.27	0.096±0.03	0.5±0.16	2.5	2.15±0.48	0.3±0.17	2.17±0.5	0.52±0.12	1.28±0.284							
					0.81	0.27±0.22	-	-	0.27±0.22	0.044±0.03	0.16±0.13	1.58	1.46±0.27	0.02±0.32	1.46±0.42	0.48±0.14	0.87±0.164							
												0.86	0.35±0.2	-	0.35±0.2	0.25±0.17	0.21±0.145							
Ni(pddt) ₂					5.62	1.63±0.063	1.89±0.46	2.5±0.6	0.34±0.08	1.26±0.05	5.62	-52.5±1.4	-22.4±4.9	57±5.1	2±0.18	-40.5±1.1								
					3.33	0.88±0.057	1.14±0.19	1.44±0.19	0.32±0.04	0.68±0.04	3.33	-25.1±6.2	-12.1±4.1	27.8±7.4	1.72±0.4	-19.39±4.9								
					1.07	0.605±0.03	0.41±0.12	0.73±0.12	0.27±0.04	0.46±0.02	1.9	-13±0.6	-8.5±2.8	15.9±2.8	1.68±0.3	-10.1±0.4								

Πίνακας 3. Υπερπολοσιμότητες δεύτερης τάξης Διθειολενικών συμπλόκων

532 nm, 35 ps													1064 nm, 35 ps												
Conc. (mM /L)	Reγ 10 ⁻³¹ esu	Imγ 10 ⁻³¹ esu	γ 10 ⁻³¹ esu	<Reγ> 10 ⁻³¹ esu	<Imγ> 10 ⁻³¹ esu	<γ> 10 ⁻³¹ esu	Au(dpdt) ₂						Ni(pddt) ₂												
1.64	0.16±0.05	-	0.16±0.05				3.63	0.29±0.002	0.63±0.45	0.3±0.045															
1.21	0.2±0.06	-	0.2±0.06				2.5	0.25±0.005	0.33±0.19	0.25±0.02															
0.81	0.1±0.07	-	0.1±0.07	0.15±0.06	-	0.15±0.06	1.58	0.26±0.005	0.03±0.58	0.27±0.58	0.03±0.003	0.23±0.1													
							0.86	0.12±0.008	-	0.12±0.001															
5.62	0.14±0.01	0.17±0.04	0.22±0.01	0.15±0.01	0.17±0.04	0.23±0.04	5.62	-4.7±0.12	-2.0±0.43	5.1±0.44															
3.33	0.13±0.01	0.17±0.03	0.22±0.03	0.15±0.01	0.17±0.04	0.23±0.04	3.33	-3.8±0.9	-1.8±0.63	4.2±1.1															
1.07	0.2±0.01	0.19±0.05	0.27±0.05				1.9	-3.4±0.17	-2.2±0.7	4.0±0.7															

5.3 Συμπεράσματα

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης διαφορετικών χημικών μονάδων στον σκελετό των διθειολενικών συμπλόκων (αλλαγή κεντρικού μετάλλου, υποκαταστατών) στις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες και προσδιορίστηκαν οι μη-γραμμικές οπτικές παράμετροι τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει ισχυρή εξάρτηση των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων από συντονιστικά φαινόμενα όταν η μελέτη γίνεται στα 1064 nm, ενώ όταν η μελέτη γίνεται στα 532 nm η απόκριση των δύο συστημάτων είναι παρόμοια.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν ελάχιστες αναφορές για τις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες διθειολενικών συμπλόκων στα οποία το κεντρικό μέταλλο είναι ένα άτομο Au [9, 10]. Αντίστοιχα συστήματα με αυτά της παρούσας εργασίας ($\text{Au}(\text{dpedt})_2$) έχουν μελετηθεί με τη τεχνική ΟΚΕ [9] σε μήκος κύματος 830 nm και παλμούς χρονικής διάρκειας 100 fs και έχουν υπολογιστεί οι τιμές της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης ($\chi^{(3)}$) και υπερπολωσιμότητας δεύτερης τάξης (γ). Οι τιμές του $\chi^{(3)}$ που αναφέρονται σε αυτή την εργασία για τρία διθειολενικά σύμπλοκα χρυσού που μελετήθηκαν κυμαίνονται από 0.52×10^{-13} έως 1×10^{-13} esu, ενώ η προσδιορισμένες υπερπολωσιμότητες μεταξύ 0.16×10^{-31} έως 0.23×10^{-31} esu σε πολύ καλή συμφωνία με τις τιμές που αναφέρονται στη παρούσα εργασία για το διθειολενικό σύμπλοκο ($\text{Au}(\text{dpedt})_2$) 0.95×10^{-13} esu και 0.15×10^{-13} esu για την επιδεκτικότητα τρίτης τάξης ($\chi^{(3)}$) και υπερπολωσιμότητα δεύτερης τάξης αντίστοιχα (γ). Το εύρημα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρατηρούμενη μη-γραμμικότητα των συστημάτων $\text{Au}(\text{dpedt})_2$ είναι καθαρά ηλεκτρονικής φύσεως και δεν λαμβάνουν χώρα άλλα φαινόμενα που να επιδρούν στη μη-γραμμική οπτική απόκριση.

Οι Fan et. al. [10], μελέτησαν τις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες αλάτων διθειολενικών συμπλόκων Au και οργανικών ενώσεων με παλμούς χρονικής διάρκειας 20 ps στα 1064 nm. Τα αποτελέσματα τους δείχνουν ότι ο μη-γραμμικός δείκτης διάθλασης έχει αρνητικό πρόσημο, ενώ η μη γραμμική απορρόφηση των συστημάτων είναι αμελητέα σε αυτό το μήκος κύματος. Αν εξαιρεθεί το αρνητικό πρόσημο που αναφέρουν οι συγγραφείς, οι τιμές του μη-γραμμικού δείκτη διάθλασης n_2 , $-0.95 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ που αναφέρουν βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με την τιμή (0.87 ± 0.164)

$\times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ που προσδιορίστηκε για το σύμπλοκο $\text{Au}(\text{dpedt})_2$ στη παρούσα εργασία. Οι αντίστοιχες τιμές του $\chi^{(3)}$ και της υπερπολωσιμότητας δεύτερης τάξης που αναφέρουν $4.58 \times 10^{-13} \text{ esu}$ και $2.65 \times 10^{-30} \text{ esu}$ είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται της παρούσας εργασίας.

Στην αναφορά [6] μελετήθηκε ο οπτικός περιορισμός ενός διθειολενικού συμπλόκου στο οποίο το κεντρικό άτομο ήταν ψευδάργυρος (Zn) με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps που συμπίπτει με το χρονικό εύρος των παλμών που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία και 12 ns σε μήκος κύματος 532 nm. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στην περίπτωση των 35 ps δεν παρατηρήθηκε μη γραμμική απορρόφηση από το διθειολενικό σύμπλοκο αποτέλεσμα που βρίσκεται σε συμφωνία με τη παρούσα εργασία, ενώ οι συγγραφείς αναφέρουν ότι μόνο στη περίπτωση των 12 ns το σύμπλοκο παρουσίαζε δυνατότητα δράσης οπτικού περιορισμού. Η μελέτη των φασμάτων απορρόφησης των διεγερμένων singlet και triplet καταστάσεων όπως αναφέρεται, έδειξε ότι οι singlet καταστάσεις έχουν μεγαλύτερη ενεργό διατομή απορρόφησης από την θεμελιώδη στάθμη και απέδωσαν την μη-εμφάνιση ανάστροφα κορέσιμης απορρόφησης στο μεγάλο χρόνο που απαιτείται για να γίνει το intersystem crossing [6] όταν το διθειολένιο αντλείται με παλμούς χρονικής διάρκειας 35 ps στα 532 nm.

Στην εργασία από τους Winter et al. [7] όπου μελετήθηκε η ικανότητα οπτικού περιορισμού διθειολενίων Ni με παλμούς χρονικής διάρκειας 100 ps στα 1064 nm, αναφέρεται ότι τα σύμπλοκα που μελετηθήκαν παρουσίασαν ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση. Η ταινία $\pi-\pi^*$ των οργανομεταλλικών ενώσεων που αναφέρονται στην [7] παρουσίαζε μέγιστο στα 750 με 800 nm περίπου, δηλαδή βρισκόταν εκτός συντονισμού όπως και στη περίπτωση των συστημάτων $\text{Au}(\text{dpedt})_2$. Το αποτέλεσμα αυτό, εκτός του ότι είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα αυτής της εργασίας, δείχνει ότι όταν η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων γίνεται στο υπέρυθρο και η ταινία $\pi-\pi^*$ είναι εκτός συντονισμού από το μήκος κύματος διέγερσης, τα διθειολένια εμφανίζουν ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση.

Οι αναφορές για τις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες διθειολενικών συμπλόκων Ni όταν αυτά διεγείρονται με ps παλμούς είναι αρκετά πιο εκτεταμένη. Το ενδιαφέρον και σε αυτή τη περίπτωση

έχει εστιαστεί στον οπτικό περιορισμό αυτών των συστημάτων [3-5, 7, 8] σε αυτό το χρονικό παράθυρο, ενώ οι αναφορές για τη μη-γραμμική διάθλαση τέτοιων ενώσεων είναι σαφώς περιορισμένες [7, 10, 14]. Οι συγγραφείς συγκλίνουν στο γεγονός ότι όταν τα μήκος κύματος στο οποίο γίνεται η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων είναι στο υπέρυθρο και η ταινία $\pi-\pi^*$ είναι σε συντονισμό ή σχεδόν σε συντονισμό με το μήκος κύματος άντλησης τα διθειολένια έχουν κορέσιμη απορρόφηση [3, 10, 14, 16]. Οι συγγραφείς αποδίδουν αυτήν σε μεταβάσεις μεταξύ της θεμελιώδους στάθμης S_0 και της πρώτης διεγερμένης singlet κατάστασης S_1 . Ο μηχανισμός αυτός που είναι υπεύθυνος για την εμφάνιση SA σε αυτό το μήκος κύματος αναφέρεται με μεγάλη λεπτομέρεια σε αρκετές εργασίες [3, 4, 6] συνοπτικά αναφέρεται εδώ, ότι κατά τη διάρκεια της μελέτης τα μόρια διεγείρονται στην πρώτη singlet ηλεκτρονική κατάσταση και έπειτα απορροφώντας επιπλέον φωτόνια μπορούν να διεγερθούν σε ακόμα υψηλότερες καταστάσεις. Όταν η ενεργός διατομή απορρόφησης της θεμελιώδους κατάστασης είναι μεγαλύτερη από την ενεργό διατομή απορρόφησης των διεγερμένων singlet καταστάσεων τότε εμφανίζεται κορέσιμη απορρόφηση. Αυτό συμβαίνει γιατί καθώς η προσπίπτουσα ένταση της ακτινοβολίας αυξάνει, όλο και λιγότερα μόρια βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, αφού τα περισσότερα έχουν ήδη απορροφήσει φωτόνια και έχουν διεγερθεί σε ανώτερες singlet καταστάσεις. Αντιθέτως, όταν η ενεργός διατομή απορρόφησης των διεγερμένων singlet καταστάσεων είναι μεγαλύτερη από αυτήν της θεμελιώδους τότε το μόριο παρουσιάζει ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση. Αυτό συμβαίνει γιατί καθώς η ένταση της ακτινοβολίας αυξάνει τα ήδη διεγερμένα μόρια συνεχίζουν να απορροφούν την ακτινοβολία αφού η ενεργός διατομή απορρόφησης των διεγερμένων singlet καταστάσεων είναι μεγαλύτερη από αυτήν της θεμελιώδους με αποτέλεσμα να διεγείρονται σε ακόμα υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Το μοντέλο των πέντε επιπέδων που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [6] και χρησιμοποιείται εκτενώς για τη περιγραφή του φαινομένου της ανάστροφα κορέσιμης απορρόφησης, δεν μπορεί να βρει εφαρμογή στη περίπτωση που το εύρος του παλμού του laser είναι διάρκειας μερικών ps. Ο χρόνος που χρειάζεται για να γίνει το intersystem crossing στο μόριο και να αρχίζουν να πληθύνονται οι καταστάσεις triplet είναι μερικά ns [4], χρόνος πολύ μεγαλύτερος από το εύρος του παλμού. Άρα σε τόσο μικρούς χρόνους οι singlet καταστάσεις είναι αυτές που διαδραματίζουν τον σημαντικότερο ρόλο στη μη-γραμμική απορρόφηση [3].

Όταν η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων γίνεται στα 532 nm η βιβλιογραφία αναφέρει ότι η μη-γραμμική απορρόφηση των διθειολενικών συμπλόκων Ni είναι θετική (RSA)[4, 5, 14]. Άρα με βάση όσα προαναφέρθηκαν η ενεργός διατομή απορρόφησης των διεγερμένων καταστάσεων για αυτό το μήκος κύματος είναι μεγαλύτερη από την ενεργό διατομή της θεμελιώδους στάθμης και έτσι τα σύμπλοκα εμφανίζουν ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση.

Οι τιμές που προσδιορίστηκαν για τις μη-γραμμικές οπτικές παραμέτρους του διθειολενίου $\text{Ni}(\text{pddt})_2$ σε αυτή την εργασία είναι γενικά σε καλή συμφωνία με τις τιμές που αναφέρονται από άλλους ερευνητές για παρόμοια συστήματα.

Βιβλιογραφία

- [1] P. Cassoux, *Coord. Chem. Rev.*, 185, 213, (1999)
- [2] J. P. McNamara, J. A. Joule, I. H. Hillier and C. D. Garner, *Chem. Commun.*, 177, (2005)
- [3] W.F. Guo, X.B. Sun, J. Sun, X.Q. Wang, G.H. Zhang, Q. Ren, D. Xu, *Chem. Phys. Lett.*, 435, 65, (2007)
- [4] W.L. Tan, W. Ji, J.L. Zuo, J.F. Bai, X.Z. You, J.H. Lim, S. Yang, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, *Appl. Phys. B*, 70, 809, (2000)
- [5] J. F. Bai, J. L. Zuo, W. L. Tan, W. Ji, Z. Shen, H. K. Fun, K. Chinnakali, I. Razak, X. Z. You and C. M. Che, *J. Mater. Chem.*, 9, 2419, (1999)
- [6] Z. Sun, M. Tong, H. Zeng, L. Ding, Z. Wang, Z. Xu, J. Dai, G. Bian, *Chem. Phys. Lett.*, 342, 323, (2001)
- [7] C. S. Winter, C. A. S. Hill, and A. E. Underhill, *Appl. Phys. Lett.* 58
- [8] C. Yang, J. Qin, J. Sib, Y. Wang, P. Yeb, Y. Li, *Synth. Met.*, 102, (1999)
- [9] W. Shu-Feng, H. Wen-Tao, L. Chu-Ling, Y. Hong, G. Qi-Huang, T. Kobayashi, T. Takeyama, M. Horikiri and Y. F. Miura, *Chinese Phys.* 12, 305
- [10] H. L. Fan, Q. Ren, X. Q. Wang, T. B. Li, J. Sun, G. H. Zhang, D. Xu, G. Yu, Z. H. Sun, *Natural Science* 1, 136, (2009)
- [11] F. Meyers, J. L. Bredas and J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 2914, (1992)
- [12] L. Serrano-Andrés, A. Avramopoulos, J. Li, P. Labéguerie, D. Bégue, V. Kellö and M. G. Papadopoulos, *J. Chem. Phys.* 131, 134312 (2009)
- [13] Z. Dai, X. Yue, B. Peng, Q. Yang, X. Liu, P. Ye, *Chem. Phys. Lett.* 317, 9, (2000)
- [14] G. Soras, N. Psaroudakis, G. A. Mousdis, M. J. Manos, A. J. Tasiopoulos, P. Aloukos, S. Couris, P. Labeguerie, J. Lipinski, A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos, *Chem. Phys.* 372, 33
- [15] G. C. Papavassiliou, G. C. Anyfantis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, N. Ioannidis, V. Petrouleas, P. Paraskevopoulou, *Polyhedron*, 28, 3368
- [16] Π. Αλούκος, Διδακτορική διατριβή “Μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων φουλλερενίων, παραγώγων φουλλερενίων και διθειολενικών συμπλόκων” Πανεπιστήμιο Πατρών, (2006)

Κεφάλαιο 6.

Μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες παραμετροποιημένων φουλλερενίων

6.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία έτη υπάρχει ένα έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για τις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες φουλλερενίων και φουλλερενικών παραγώγων. Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων παραμετροποιημένων φουλλερενίων. Με τον όρο “παραμετροποιημένο” εννοούμε ότι στο φουλλερένιο βρίσκεται προσδεδεμένη μία χημική ομάδα ή ένωση, το αποτέλεσμα της οποίας είναι η αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του φουλλερενίου. Τα μόρια αυτά αναφέρονται στη βιβλιογραφία και ως δυαδικά (dyads). Στη παρούσα εργασία συγκεκριμένα, εξετάστηκαν οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες δυαδικών συστημάτων χρωμοφόρων-φουλλερενίων, τα προς μελέτη μόρια απαρτίζονταν από το χρωμοφόρο τριφαινυλαμίνη (TPhA) και το φουλλερένιο C[60]. Τα δυαδικά συστήματα χρωμοφόρων-φουλλερενίων, παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον γιατί παρουσιάζουν μεγάλη κβαντική απόδοση κατά τη φωτοεπαγόμενη μεταφορά φορτίου η οποία λαμβάνει μέρος από την ομάδα που έχει χρησιμοποιηθεί για τη παραμετροποίηση του φουλλερενίου, προς το φουλλερένιο. Το χρονικό εύρος στο οποίο μπορεί να συμβεί η μεταφορά φορτίου όταν το σύστημα διεγείρεται από ακτινοβολία είναι της τάξεως των μερικών fs, για την αντίστροφη διαδικασία δηλαδή τη μεταφορά φορτίου από το φουλλερένιο προς την ομάδα που έχει χρησιμοποιηθεί για τη παραμετροποίηση απαιτεί χρόνους πολύ μεγαλύτερης διάρκειας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει αναπτυχθεί για τον σχεδιασμό αποδοτικών συσκευών που θα μπορούν να δεσμεύουν το φως και θα χρησιμοποιούνται ως φωτοβολταϊκά στοιχεία. Έτσι πολλά παράγωγα φουλλερενίων έχουν μελετηθεί κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας [1-4] ως πιθανά υλικά κατασκευής φωτοβολταϊκών συστημάτων. Επίσης υπάρχει αρκετό ερευνητικό ενδιαφέρον για τα δυαδικά συστήματα φουλλερενίων-χρωμοφόρων ως προς τις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες [5-8] και πιθανές εφαρμογές σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Για τους λόγους αυτούς, οι φυσικοχημικές ιδιότητες δυαδικών συστημάτων φουλλερενίων έχουν ερευνηθεί εκτενώς [9-13].

Υλικά που βασίζονται στη τριφαινυλαμίνη, είναι γνωστά ως εξαιρετοι μεταφορείς οπών και βρίσκουν εφαρμογή σε συσκευές που βασίζονται στο φαινόμενο της ηλεκτροφωταύγειας [14-16]. Επίσης φιλμ τριφαινυλαμίνης έχουν χρησιμοποιηθεί σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs) [17], ακόμα επειδή οι τρεις δακτύλιοι της TPhA δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο η τριφαινυλαμίνη θεωρείται ένα ως ένα τρισδιάστατο σύστημα. Επίσης η TPhA όταν συνδυαστεί με ένα υλικό το οποίο έχει εκτεταμένη ηλεκτρονική συζυγία και μπορεί εύκολα να δέχεται ή να δίνει ηλεκτρόνια (φουλλερένιο), μπορεί να οδηγήσει στη παραγωγή υλικών με προχωρημένη μοριακή αρχιτεκτονική, ισοτροπικές οπτικές ιδιότητες καθώς και σε υλικά τα οποία έχουν την ικανότητα μεταφοράς φορτίου.

Για τους λόγους αυτούς, μελετήθηκαν οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των δυαδικών συστημάτων TPhA-C[60]. Η τριφαινυλαμίνη έχει τον ρόλο του δότη του ηλεκτρονίου, το C[60] τον ρόλο του αποδέκτη, ενώ έχει μεγάλη μη-γραμμικότητα εξαιτίας του μεγάλου συζυγιακού και απεντοπισμένου ηλεκτρονικού του νέφους [18, 19]. Οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των δυαδικών συστημάτων μελετήθηκαν με τη τεχνική Z-scan [20] με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps στα 532 nm. Έτσι έγινε δυνατόν να προσδιοριστεί η μη-γραμμική διάθλαση και απορρόφηση των συστημάτων καθώς και το πρόσημο αυτών. Επίσης κάποιες διερευνητικές μελέτες έγιναν και με τη τεχνική OKE [21] στο ίδιο μήκος κύματος και εύρος παλμού και οι οποίες παρουσιάζονται εδώ. Πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση των παραμετροποιημένων φουλλερενίων που παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο βρίσκονται στη βιβλιογραφία [22], ενώ η βιβλιογραφία σχετικά με τις μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες των φουλλερενίων και των παραγώγων τους είναι αρκετά εκτεταμένη [23-27].

6.2 Μελέτη με τη τεχνική Z-scan σε ps παλμούς

Για τις ανάγκες του χαρακτηρισμού των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των TPhA-C[60] συστημάτων, παρασκευάστηκαν διαλύματα σε τολουόλιο με διάφορες συγκεντρώσεις των δυαδικών συστημάτων, έτσι ώστε να υπάρχει πλήρης εικόνα της μεταβολής της μη-γραμμικότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης. Στην εικόνα 6-1 παρουσιάζονται οι χημικές δομές των μορίων που μελετήθηκαν ενώ στην εικόνα 6-2 τα φάσματα απορρόφησης των τεσσάρων συστημάτων που μελετήθηκαν.

Εικόνα 6-1. Χημική δομή των φουλλερενικών παραγώγων (α) Gr114, (β) Gr184, (γ) Gr103, (δ) Gr182.

Εικόνα 6-2. Φάσματα απορρόφησης των μελετώμενων φουλλερενικών παραγώγων.

Η εικόνα 6-1, αποκαλύπτει ότι τα δυαδικά συστήματα Gr114 και 184 καθώς και τα Gr 103 και 182 έχουν παρόμοια χημική δομή. Πιο συγκεκριμένα στα Gr103, 184 η τριφαινυλαμίνη συνδέεται μέσω ενός πυρρολιδινικού δακτυλίου στο φουλλερένιο, ενώ στα Gr103 και 182 η τριφαινυλαμίνη συνδέεται μέσω δύο δακτυλίων πυρρολιδίνης στον σκελετό του C[60]. Τέλος στα φουλλερενικά παράγωγα Gr114 και 103 το μεθύλιο που συνδέεται με το άζωτο στο δακτύλιο της πυρρολιδίνης έχει αντικατασταθεί και τη θέση του έχει πάρει μία αιθερική αλυσίδα η οποία καταλήγει στην ομάδα NHBoC η οποία συντελεί στην αύξηση της διαλυτότητας των μορίων στο τολουόλιο. Τα φάσματα απορρόφησης της εικόνας 6-2 αντικατοπτρίζουν το γεγονός ότι η διαφορετική θέση πρόσδεσης καθώς και ο τρόπος πρόσδεσης της TPhA στο φουλλερένιο έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων των παραγώγων φουλλερενίων αφού για τα Gr114 και 184 η χαρακτηριστική κορυφή εμφανίζεται στα 433 nm, ενώ για τα Gr103 και 182 εμφανίζεται στα 426 nm. Στον πίνακα 1 παρουσιάζεται το χαρακτηριστικό μήκος κύματος στο οποίο εμφανίζεται η κορυφή καθώς και ο συντελεστής εξάλειψης στο ίδιο μήκος κύματος για τα συστήματα που μελετήθηκαν.

Πίνακας 1. Οπτικές παράμετροι παραμετροποιημένων φουλλερενίων.

Sample	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ ($L \times M^{-1} \times cm^{-1}$)
Gr114	433	3769.71
Gr184	433	3499.67
Gr103	426	4754.51
Gr182	426	4481.61

Η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των δυαδικών συστημάτων έγινε σε ένα μεγάλο εύρος προσπίπτουσών ενεργειών του παλμού του laser, έτσι ώστε να διερευνηθεί πλήρως η μη γραμμική διάθλαση και απορρόφηση των συστημάτων. Ταυτόχρονα καταγράφονταν και η συνεισφορά από τον διαλύτη. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το τολουόλιο, το οποίο χρησίμευσε και για τη βαθμονόμηση της πειραματικής διάταξης αφού έχει γνωστή και αρκετά μεγάλη μη-γραμμικότητα. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων έτσι ώστε να μην οδηγηθεί σε κορεσμό η απόκριση του τολουολίου ή των φουλλερενικών παραγώγων που μελετήθηκαν. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να οδηγήσει στην εξαγωγή λάθος συμπερασμάτων όσον αφορά στο μέγεθος, αλλά και στο πρόσημο της μη-γραμμικότητας. Στην εικόνα 6-3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ΔT_{p-y} συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας παλμού των δυαδικών συστημάτων που μελετήθηκαν.

Εικόνα 6-3. Διαγράμματα ΔT_{p-v} συναρτήσει της προσπίπτουσας ενέργειας παλμού όλων των μορίων που μελετήθηκαν.

Από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων βρέθηκε ότι τα διμερή συστήματα είχαν αρνητικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης, αφού η διαφορά μεταξύ μεγίστου-ελαχίστου που καταγράφηκε στο “Divided” Z-scan ήταν συστηματικά μικρότερη από την αντίστοιχη διαφορά που καταγράφονταν για το τολουόλιο για την ίδια προσπίπτουσα ενέργεια. Για το διμερές Gr114 ωστόσο δεν έγινε ικανό να προσδιοριστεί ο μη-γραμμικός δείκτης διάθλασης. Οι καταγραφές των “Divided” Z-scan των διαλυμάτων για αυτό το φουλλερενικό παράγωγο δεν ξεχώριζαν αρκετά από τις αντίστοιχες καταγραφές του τολουολίου όπως φαίνεται και από την εικόνα 6-3(α). Έτσι δεν ήταν ασφαλές να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα τουλάχιστον όσον αφορά τη μη-γραμμική διάθλαση για αυτό το διμερές. Όλα τα παράγωγα των φουλλερενίων που μελετήθηκαν βρέθηκαν να έχουν ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση. Ο διαλύτης σε αυτό το εύρος των ενεργειών δεν βρέθηκε να έχει κάποια συνεισφορά στη μη-γραμμική απορρόφηση. Άρα η παρατηρούμενη μη-γραμμική απορρόφηση οφείλεται αποκλειστικά στα παράγωγα των φουλλερενίων. Στην εικόνα 6-4, παρουσιάζονται μερικά χαρακτηριστικά Z-scans από το φουλλερενικό παράγωγο Gr184 που λήφθηκαν για προσπίπτουσα ενέργεια παλμού laser 3.8 μJ .

Εικόνα 6-4. “Divided” (α) και “Open” (β) Z-scan καταγραφές του μορίου Gr184 για προσπίπτουσα ενέργεια παλμού 3.8 μJ , που αντιστοιχεί σε ένταση 21.3 GW/cm^2 .

Ακόμα πρέπει να αναφερθεί ότι από την ομάδα μας είχαν μελετηθεί παλιότερα και οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των αντίστοιχων τριαδικών συστημάτων Gr74 και Gr102. Η χημική δομή των μορίων αυτών παρουσιάζεται στην εικόνα 6-5. Σκοπός της μελέτης ήταν να διαπιστωθεί αν η πρόσθεση ενός ακόμα μορίου C[60] στο παράγωγο του φουλλερενίου έχει κάποια σημαντική επίδραση στην μη-γραμμική απόκριση των συστημάτων.

Εικόνα 6-5. Χημική δομή των φουλλερενικών παραγώγων (α) Gr74 (β) Gr102.

Η εικόνα 6-5 δείχνει ότι η τριφαινυλαμίνη στα τριαδικά συστήματα Gr74 και Gr102 συνδέεται με τα δύο φουλλερένια C[60] μέσω δύο πυρρολιδινικών δακτυλίων.

Στον πίνακα 2, παρουσιάζονται όλες οι πειραματικά προσδιορισμένες τιμές των μη-γραμμικών οπτικών παραμέτρων καθώς και οι τιμές των υπερπολωσιμότητων δεύτερης τάξης που προσδιορίστηκαν για τα τέσσερα δυαδικά συστήματα που μελετήθηκαν

Πίνακας 2. Μη γραμμικές οπτικές παράμετροι παραμετροποιημένων φουλλερενίων

Z-scan, 532 nm, 35 ps

	Conc. (mM/L)	$\text{Re}\chi^{(3)}$ 10^{-13} esu	$\text{Im}\chi^{(3)}$ 10^{-13} esu	$\chi^{(3)}$ 10^{-13} esu	$\chi^{(3)}/\alpha_0$ 10^{-13} esu $\times$ cm	n_2 10^{-18} m ² /W	$\text{Re}\gamma$ 10^{-32} esu	$\text{Im}\gamma$ 10^{-32} Esu	γ 10^{-32} esu	$\langle\gamma\rangle$ 10^{-32} esu
Gr103	1.2	-0.27 $\pm$ 0.08	1.24 $\pm$ 0.50	1.27 $\pm$ 0.5	0.31 $\pm$ 0.10	-0.19 $\pm$ 0.05	-0.9 $\pm$ 0.3	4.2 $\pm$ 1.7	4.4 $\pm$ 1.7	
	0.82	-0.5 $\pm$ 0.08	0.74 $\pm$ 0.13	0.89 $\pm$ 0.15	0.33 $\pm$ 0.05	-0.35 $\pm$ 0.05	-2.5 $\pm$ 0.4	3.7 $\pm$ 0.6	4.5 $\pm$ 0.8	
	0.6	-0.49 $\pm$ 0.13	0.45 $\pm$ 0.08	0.66 $\pm$ 0.15	0.34 $\pm$ 0.08	-0.34 $\pm$ 0.07	-3.4 $\pm$ 0.9	3.1 $\pm$ 0.5	4.6 $\pm$ 1.0	4.83 $\pm$ 0.67
	0.33	-0.24 $\pm$ 0.16	0.41 $\pm$ 0.02	0.47 $\pm$ 0.16	0.5 $\pm$ 0.16	-0.17 $\pm$ 0.10	-3.0 $\pm$ 2.0	5.1 $\pm$ 0.2	5.85 $\pm$ 2.0	
Gr114	1.5	-	1.24 $\pm$ 0.65	1.24 $\pm$ 0.65	0.29 $\pm$ 0.15	-	-	3.50 $\pm$ 0.5	3.50 $\pm$ 0.5	
	0.94	-	1.05 $\pm$ 0.53	1.05 $\pm$ 0.54	0.42 $\pm$ 0.21	-	-	4.68 $\pm$ 0.4	4.68 $\pm$ 0.4	
	0.66	-	0.80 $\pm$ 0.4	0.80 $\pm$ 0.40	0.46 $\pm$ 0.23	-	-	5.63 $\pm$ 0.5	5.63 $\pm$ 0.5	4.9 $\pm$ 1.04
	0.33	-	0.45 $\pm$ 0.22	0.45 $\pm$ 0.20	0.61 $\pm$ 0.33	-	-	5.78 $\pm$ 0.2	5.78 $\pm$ 0.2	
Gr184	1.24	-0.25 $\pm$ 0.04	0.61 $\pm$ 0.07	0.66 $\pm$ 0.08	0.19 $\pm$ 0.02	-0.18 $\pm$ 0.03	-0.84 $\pm$ 0.13	2.06 $\pm$ 0.23	2.22 $\pm$ 0.27	
	0.94	-0.22 $\pm$ 0.06	0.55 $\pm$ 0.05	0.59 $\pm$ 0.08	0.21 $\pm$ 0.03	-0.16 $\pm$ 0.05	-0.97 $\pm$ 0.26	2.46 $\pm$ 0.35	2.62 $\pm$ 0.35	2.6 $\pm$ 0.3
	0.78	-0.22 $\pm$ 0.02	0.43 $\pm$ 0.05	0.48 $\pm$ 0.05	0.22 $\pm$ 0.02	-0.15 $\pm$ 0.02	-1.17 $\pm$ 0.1	2.37 $\pm$ 0.26	2.60 $\pm$ 0.28	
	0.47	-0.13 $\pm$ 0.05	0.30 $\pm$ 0.05	0.33 $\pm$ 0.07	0.24 $\pm$ 0.05	-0.09 $\pm$ 0.05	-1.15 $\pm$ 0.44	2.7 $\pm$ 0.44	2.94 $\pm$ 0.62	
Gr182	0.27	-0.14 $\pm$ 0.04	0.24 $\pm$ 0.05	0.28 $\pm$ 0.06	0.2 $\pm$ 0.04	-0.10 $\pm$ 0.03	-2.18 $\pm$ 0.60	3.80 $\pm$ 0.70	4.30 $\pm$ 0.90	3.87 $\pm$ 0.6
	0.22	-0.11 $\pm$ 0.02	0.147 $\pm$ 0.02	0.18 $\pm$ 0.03	0.13 $\pm$ 0.02	-0.13 $\pm$ 0.02	-2.10 $\pm$ 0.40	2.80 $\pm$ 0.40	3.45 $\pm$ 0.60	
C[60]							-	2.8 $\pm$ 0.1	2.8 $\pm$ 0.1	2.8 $\pm$ 0.1

Στον πίνακα 2, εκτός από τις προσδιορισμένες τιμές των φουλλερενικών παραγώγων έχουν συμπεριληφθεί επίσης και οι μη-γραμμικές οπτικές παράμετροι του φουλλερενίου C₆₀ [22, 24, 25] για μία άμεση σύγκριση μεταξύ των παραμέτρων των παραμετροποιημένων φουλλερενίων και του καθαρού C₆₀. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι όλα τα παράγωγα φουλλερενίων έχουν σημαντική μη-γραμμική διάθλαση πλην του παραγώγου Gr114 για το οποίο δεν έγινε δυνατόν να προσδιοριστεί αυτή. Το καθαρό C[60] είναι γνωστό ότι έχει μη-γραμμική διάθλαση πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερη από την μη-γραμμική απορρόφηση όταν η διέγερση γίνεται με παλμούς laser χρονικού εύρους μερικών ps.

Η μη-γραμμική απορρόφηση των συστημάτων Gr103 και Gr112 είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από του C[60], αντιθέτως τα δυαδικά συστήματα Gr184 και Gr182 έχουν παραπλήσια απόκριση ως προς τη μη-γραμμική απορρόφηση με το καθαρό C[60]. Έτσι φαίνεται ότι η παραμετροποίηση του φουλλερενίου με την τριφαινυλαμίνη οδηγεί σε αύξηση των μη-γραμμικών οπτικών παραμέτρων η οποία οφείλεται στη ταχύτατη μεταφορά φορτίου που συντελείται μεταξύ TPhA και C[60]. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι η αντικατάσταση του μεθυλίου στον πυρρολιδινικό δακτύλιο από την αιθερική αλυσίδα οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των παραγώγων.

Τα αντίστοιχα τριαδικά συστήματα βρέθηκαν να έχουν μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη μη-γραμμική οπτική απόκριση όταν διεγείρονται με παλμούς laser μήκους κύματος 532 nm και χρονικού εύρους 35 ps, ενώ η μη-γραμμική διάθλαση των συστημάτων βρέθηκε να είναι θετική σε αντίθεση με τα δυαδικά συστήματα που μελετήθηκαν. Τα αποτελέσματα των προσδιορισμένων μη-γραμμικών οπτικών παραμέτρων παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Μη γραμμικές οπτικές παράμετροι παραμετροποιημένων φουλλερενίων

	Re γ (10 ⁻³² esu)	Im γ (10 ⁻³² esu)	γ (10 ⁻³² esu)
Gr 102	12.9±3.0	18.2±1.3	20.1±3.3
Gr 74	6.9±1.1	15.9±2.1	17.2±2.3
C ₆₀	-	3.5±0.6	3.5±0.6

6.3 Μελέτη με τη τεχνική ΟΚΕ

Τα διμερή αφού μελετήθηκαν με τη τεχνική Z-scan, η οποία επέτρεψε τον προσδιορισμό τόσο του πραγματικού όσο και φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης ($\chi^{(3)}$), αλλά και των αντίστοιχων τιμών της υπερπολωσιμότητας δεύτερης τάξης (γ) μελετήθηκαν και με τη τεχνική ΟΚΕ. Σκοπός αυτής της διερεύνησης ήταν να βρεθεί το κατά πόσο συμφωνούν οι τιμές των οπτικών παραμέτρων που προκύπτουν από τις δύο διαφορετικές τεχνικές, αλλά και ο μηχανισμός στον οποίο οφείλεται η μη-γραμμικότητα, αφού με τη τεχνική ΟΚΕ μπορεί να διαπιστωθεί αν η παρατηρούμενη μη-γραμμικότητα οφείλεται σε καθαρά ηλεκτρονική συνεισφορά ή αν συμμετέχουν και άλλα φαινόμενα σε αυτήν.

Για τη βαθμονόμηση της τεχνικής χρησιμοποιήθηκαν ο διθειάνθρακας (CS_2) και τολουόλιο, των οποίων το μέγεθος της μη γραμμικότητας είναι γνωστό με αρκετά μεγάλη ακρίβεια. Η τεχνική ΟΚΕ επίσης είναι μία συγκριτική τεχνική, που προσδιορίζει το μέτρο της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης σε σχέση με κάποιο υλικό του οποίου η μη-γραμμικότητα είναι γνωστή. Έτσι ως υλικό με βάση το οποίο προσδιορίστηκαν οι μη γραμμικές οπτικές παράμετροι των δυαδικών συστημάτων χρησιμοποιήθηκε το τολουόλιο το οποίο είναι ταυτόχρονα και ο διαλύτης των διμερών. Στην εικόνα 6-5 παρουσιάζονται πειραματικές καταγραφές ΟΚΕ του τολουολίου και του δυαδικού συστήματος Gr103 για την ίδια προσπίπτουσα ένταση της δέσμης.

Εικόνα 6-5. Καταγραφές ΟΚΕ για το τολουόλιο (κόκκινο) και το μόριο GR103 (μαύρο) για ενέργεια άντλησης 1.65 μJ , και έντασης 9.26 GW/cm^2

Όπως δείχνει και η εικόνα τα σήματα που καταγράφονται για το τολουόλιο και το διάλυμα του δυαδικού συστήματος έχουν το ίδιο χρονικό εύρος. Το χρονικό προφίλ των σημάτων ακολουθεί το χρονικό προφίλ της αυτό-συσχέτισης του παλμού του laser, ενώ δεν παρουσιάζει καμία ουρά κατά την απόσβεση του σήματος. Αυτό σημαίνει ότι η κύρια συνεισφορά στη μη γραμμικότητα τρίτης τάξης προέρχεται από τη διαταραχή του ηλεκτρονικού νέφους, του οποίου η απόκρισή του είναι πολύ πιο γρήγορη από το εύρος του παλμού.

Στην εικόνα 6-6 παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των σημάτων ΟΚΕ που καταγράφηκαν συναρτήσει της προσπίπτουσας έντασης της δέσμης άντλησης σε λογαριθμικά διαγράμματα.

Εικόνα 6-6. Λογαριθμικά διαγράμματα σημάτων OKE συναρτήσει της ενέργειας άντλησης. (α) Gr103, (β) Gr114, (γ) Gr184.

Για το φουλλερενικό παράγωγο Gr182 δεν κατέσται δυνατόν να προσδιοριστούν με τη τεχνική OKE οι μη γραμμικές του οπτικές παράμετροι, γιατί παρουσίαζε χαμηλό λόγο σήματος προς θόρυβο. Εξαιτίας του γεγονότος ότι ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το τολουόλιο το οποίο είναι ταυτόχρονα και ο διαλύτης των διμερών, είναι εφικτό να υπάρχει και ένας έμμεσος προσδιορισμός του προσήμου της μη-γραμμικής διάθλασης των συστημάτων. Στην εικόνα 6-6 όπου παρουσιάζεται η ένταση του καταγραφόμενου σήματος OKE συναρτήσει της προσπίπτουσας έντασης παλμού φαίνεται ότι όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν είχαν σήματα OKE μικρότερα από τα αντίστοιχα σήματα του τολουολίου. Αυτή είναι μία ένδειξη ότι τα δυαδικά συστήματα έχουν αρνητικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης [28, 29] κάτι το οποίο είχε βρεθεί και με τη τεχνική Z-scan. Έτσι, έγινε δυνατό να προσδιοριστεί ότι και το διμερές Gr114 έχει αρνητικό μη-γραμμικό δείκτη διάθλασης, κάτι το οποίο δεν είχε γίνει δυνατόν με τη τεχνική Z-scan και δείχνει την πολύ μεγαλύτερη ευαισθησία της τεχνικής OKE.

Οι ευθείες στην εικόνα 6-6 αντιστοιχούν στις βέλτιστες με βάση την αρχή των ελαχίστων τετραγώνων και έχουν κλίση για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν καθώς και για το τολουόλιο περίπου ίση με δύο. Αυτό σημαίνει ότι τα πειραματικά κριτήρια της τεχνικής OKE ικανοποιούνται αφού το σήμα που καταγράφεται εξαρτάται από τη δεύτερη δύναμη της προσπίπτουσας έντασης του laser. Τα αποτελέσματα των προσδιορισμένων υπερπολωσιμοτήτων δεύτερης τάξης που

υπολογίστηκαν, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης ($\chi^{(3)}$) παρουσιάζονται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Μη γραμμικές οπτικές παράμετροι παραμετροποιημένων φουλλερενίων					
ΟΚΕ, 532 nm, 35 ps					
Sample	Conc. (mM /L)	$\chi^{(3)}_{\text{solution}}$ 10^{-13} esu	$\chi^{(3)}_{\text{solute}}$ 10^{-13} esu	$\chi^{(3)}/a_0$ 10^{-13} esu×cm	$\langle\gamma\rangle$ 10^{-32} esu
Gr103	0.58	1.00±0.08	0.50±0.08	0.24±0.04	3.86±0.06
	0.31	1.09±0.07	0.41±0.07	0.33±0.05	5.50±0.10
Gr114	0.35	0.98±0.07	0.52±0.07	0.49±0.07	6.20±0.90
Gr184	1.08	0.92±0.09	0.57±0.09	0.19±0.03	2.20±0.34
	0.61	1.08±0.09	0.42±0.09	0.23±0.05	2.86±0.60

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των δυαδικών συστημάτων με τη τεχνική ΟΚΕ, δείχνουν μία πολύ καλή συμφωνία με τις τιμές που προσδιορίστηκαν με τη τεχνική Z-scan και οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Επίσης και από τη τεχνική ΟΚΕ προκύπτει ότι τα δυαδικά συστήματα που μελετήθηκαν έχουν αυξημένη απόκριση σε σχέση με το καθαρό C[60]. Δυστυχώς για το μόριο Gr182 δεν κατέστη δυνατόν να προσδιοριστούν οι μη-γραμμικές οπτικές παράμετροι, γιατί παρουσίαζε χαμηλό λόγο σήματος προς θόρυβο όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Η διερεύνηση συνεχίζεται όμως έτσι ώστε να αποκτηθεί μία πιο πλήρης εικόνα για την απόκριση των μορίων με τη τεχνική ΟΚΕ.

6.4 Συμπεράσματα

Οι μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες των δυαδικών συστημάτων TphA –C[60] μελετήθηκαν με τη τεχνική Z-scan και προσδιορίστηκαν τόσο το πραγματικό μέρος της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης $\text{Re}\chi^{(3)}$, όσο και το φανταστικό $\text{Im}\chi^{(3)}$. Με τη τεχνική ΟΚΕ έγινε η διερεύνηση της φύσεως της μη-γραμμικής απόκρισης και παρουσιάζονται μερικά πρώτα αποτελέσματα όσον αφορά τη σύγκριση των δύο τεχνικών στον υπολογισμό των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων.

- Τα αποτελέσματα από τις δύο τεχνικές είναι σε πολύ καλή συμφωνία μεταξύ τους. Αφού και οι δύο τεχνικές δίνουν παραπλήσιες τιμές για την υπερπολωσιμότητα δεύτερης τάξης των συστημάτων όταν η μελέτη γίνεται με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps και μήκους κύματος 532 nm.

- Η τεχνική ΟΚΕ επέτρεψε τον προσδιορισμό του προσήμου της μη-γραμμικής διάθλασης του δυαδικού συστήματος Gr114, το οποίο βρέθηκε να είναι αρνητικό κάτι το οποίο δεν είχε γίνει εφικτό με τη τεχνική Z-scan. Το εύρημα αυτό αναδεικνύει την εξαιρετική ευαισθησία της τεχνικής ΟΚΕ έναντι της Z-scan.
- Από τις πειραματικές καταγραφές ΟΚΕ προσδιορίστηκε ότι η μη-γραμμικότητα είναι καθαρά ηλεκτρονικής φύσεως και δεν οφείλεται σε άλλους μηχανισμούς όπως αναπροσανατολισμός των μορίων ή θερμικά φαινόμενα.
- Τέλος βρέθηκε ότι η παραμετροποίηση των μορίων οδηγεί σε αύξηση της μη-γραμμικής απόκρισης σε σχέση με το καθαρό C[60], αφού εκτός από μη-γραμμική απορρόφηση τα φουλλερενικά παράγωγα παρουσιάζουν και μη-γραμμική διάθλαση. Ακόμα η αντικατάσταση του μεθυλίου, από την αιθερική αλυσίδα οδηγεί πέρα από αύξηση της διαλυτότητας των μορίων και σε μεγάλη αύξηση της μη-γραμμικής απόκρισης.

Τα αποτελέσματα αυτά, βρίσκονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία όπου αναφέρεται ότι η παραμετροποίηση των φουλλερενίων με μία ομάδα η οποία έχει την ιδιότητα να δρα ως δότης φορτίου και το φουλλερένιο ως αποδέκτης παρουσιάζουν μεγαλύτερη μη-γραμμική απόκριση σε σχέση με τα καθαρά φουλλερένια[8, 30].

Βιβλιογραφία

- [1] E. Peeters, P. van Hal, J. Knol, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen and R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B*, 104, 10174, (2000).
- [2] F. D'Souza, S. Gadde, A. L. Schumacher, M. E. Zandler, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki and O. Ito, *J. Phys. Chem. C*, 111, 11123, (2007).
- [3] T. Fukuda, S. Masuda and N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 5472, (2007).
- [4] K. Kaunisto, V. Chukharev, N. V. Tkachenko and H. Lemmetyinen, *Chem. Phys. Lett.*, 460, 241, (2008).
- [5] E. Koudoumas, M. Konstantaki, A. Mavromanolakis, S. Couris, M. Fanti, F. Zerbetto, K. Kordatos and M. Prato, *Chem.–Eur. J.*, 9, 1529, (2003).
- [6] P. A. Padmawar, J. E. Rogers, G. S. He, L. Y. Chiang, L.-S. Tan, T. Canteenwala, Q. Zheng, J. E. Slagle, D. G. McLean, P. A. Fleitz and P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, 18, 4065, (2006).
- [7] J. Tanihara, K. Ogawa and Y. Kobuke, *J. Photochem. Photobiol., A*, 178, 140, (2006).
- [8] E. Xenogiannopoulou, M. Medved, K. Iliopoulos, S. Couris, M. G. Papadopoulos, D. Bonifazi, C. Sooambar, A. Mateo-Alonso and M. Prato, *ChemPhysChem*, 8, 1056, (2007).
- [9] M. Rae, F. Perez-Balderas, C. Baleizaño, A. Fedorov, J. A. S. Cavaleiro, A. C. Tome' and M. N. Berberan Santos, *J. Phys. Chem. B*, 110, 12809, (2006).
- [10] M. J. Brites, C. Santos, S. Nascimento, B. Gigante, H. Luftmann, A. Fedorov and M. N. Berberan-Santos, *New J. Chem.*, 30, 1036, (2006).
- [11] I. D. Petsalakis, N. Tagmatarchis and G. Theodorakopoulos, *J. Phys. Chem. C*, 111, 14139, (2007).
- [12] E. F. Sheka, *Int. J. Quantum Chem.*, 107, 2361, (2007).
- [13] T. L. J. Toivonen and T. I. Hukka, *J. Phys. Chem. A*, 111, 4821, (2007).
- [14] H.-P. Zeng, T. Wang, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki and O. Ito, *J. Phys. Chem. A*, 109, 4713, (2005).
- [15] A. S. D. Sandanayaka, Y. Taguri, Y. Araki, T. Ishi-I, S. Mataka and O. Ito, *J. Phys. Chem. B*, 109, 22502, (2005).
- [16] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, 15, 75, (2005).
- [17] T. Krieg, A. Petr, G. Barkleit and L. Dunsch, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 3639, (1999).

- [18] S. Couris, E. Koudoumas, A. A. Ruth and S. Leach, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 28, 4537, (1995).
- [19] D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, 321, (2000).
- [20] M. Sheik-Bahae, A. Said, T. Wei, D. Hagan and E. V. Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.*, 26, 760, (1990).
- [21] P.P. Ho, R.R. Alfano, *Phys. Rev. A* 20, 2170, (1979).
- [22] R. Zalesny, O. Loboda, K. Iliopoulos, G. Chatzikyriakos, S. Couris, G. Rotas, N. Tagmatarchis, A. Avramopoulos and M. G. Papadopoulos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 373, (2010).
- [23] Ε. Ξενογιαννοπούλου, Διδακτορική διατριβή “Μελέτη της μη γραμμικής οπτικής απόκρισης Φουλλερενίων, παραγώγων τους και λεπτών υμενίων νανοσωματιδίων” Πανεπιστήμιο Πατρών, 2006.
- [24] Π. Αλούκος, Διδακτορική διατριβή “Μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων φουλλερενίων, παραγώγων φουλλερενίων και διθειολενικών συμπλόκων “ Πανεπιστήμιο Πατρών, 2006.
- [25] Κ. Ηλιόπουλος, Διαδακτορική διατριβή “Μελέτη της μη γραμμικής οπτικής απόκρισης Φουλλερενικών Παραγώγων και νανοσωματιδίων για εφαρμογές σε διατάξεις οπτικών αισθητήρων”, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2008
- [26] Xenogiannopoulou, E., Aloukos, P., Couris, S., *Chem. Phys. Lett.*, 432, 497, (2006).
- [27] Mountrichas, G., Pispas, S., Xenogiannopoulou, E., Aloukos, P., Couris, S., *J. Phys. Chem. B*, 111, 4315, (2007).
- [28] E. Koudoumas, M. Konstantaki, A. Mavromanolakis, X. Michaut, S. Couris, S. Leach, *J. Phys. B*, 34, 4983, (2001).
- [29] M.J. Weber, *Handbook of Laser Science and Technology*, vol. III, CRC Press, 1986, Part 1, p. 263.
- [30] M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Bre´das, J. E. Ehrlich, J.-Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Ro’ ckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X.-L. Wu and C. Xu, *Science*, 281, 1653, (1998).

Επίλογος

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν και προσδιορίστηκαν οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες μεταλλικών νανοσωματιδίων, οργανομεταλλικών ενώσεων και χημικά τροποποιημένων φουλλερενίων με τις πειραματικές τεχνικές ΟΚΕ και Z-scan. Στόχος της εργασίας ήταν η συσχέτιση των δομικών/μορφολογικών παραμέτρων των μελετούμενων συστημάτων με τις μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες αυτών.

Αρχικά παρουσιάστηκε η μελέτη νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου. Η μελέτη των οπτικών μη-γραμμικών ιδιοτήτων έγινε για διέγερση 35 ps και 4 ns σε αντίστοιχα μήκη κύματος 532 nm και 1064 nm. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει κάποια συσχέτιση μεταξύ των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων και του μεγέθους του πυρήνα του νανοσωματιδίου, αλλά και του πολυμερούς που χρησιμοποιείται για την επικάλυψη των πυρήνων.

Η μελέτη των οπτικών μη-γραμμικών ιδιοτήτων μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd εγκλωβισμένων σε μικκύλια συμπολυμερών φανέρωσε ότι και σε αυτή τη περίπτωση οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων μπορούν να ενισχυθούν, αλλάζοντας το συμπολυμερές το οποίο χρησιμοποιείται για το σχηματισμό των μικκυλίων και τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων στο διάλυμα.

Στη συνέχεια παρουσιάστηκαν οι μη – γραμμικές οπτικές ιδιότητες διθειολενικών συμπλόκων. Το κεντρικό άτομο που χρησιμοποιείται Ni ή Au καθώς και οι διάφοροι υποκαταστάτες βρέθηκε ότι επιδρούν έντονα τόσο στις γραμμικές οπτικές ιδιότητες των συστημάτων όσο και στις μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες των οργανομεταλλικών ενώσεων αυτών.

Τέλος η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων χημικά τροποποιημένων φουλλερενίων έδειξε ότι η προσθήκη μίας ομάδας που έχει την ιδιότητα να προσδίδει ηλεκτρόνια στο φουλλερένιο μπορεί να αυξήσει σε μεγάλο βαθμό την απόκρισή του σε σχέση με το απλό φουλλερένιο.

Μελλοντική μελέτη

Η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων υλικών με πιθανές εφαρμογές στη φωτονική και σε άλλους τομείς της τεχνολογίας αποτελεί έναν κλάδο της επιστήμης ο οποίος αναμένεται να συνεχίσει να μεγαλώνει κατά τα επόμενα χρόνια. Αυτό προκύπτει από την πληθώρα νέων υλικών που ανακαλύπτονται και των οποίων οι μη-γραμμικές τους οπτικές ιδιότητες είναι ανεξερεύνητες.

Στο άμεσο μέλλον πρόκειται να μελετηθούν από την ομάδα μας οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες διμεταλλικών νανοσωματιδίων χρυσού και αργύρου. Οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες νανοσωματιδίων χρυσού και αργύρου είχαν μελετηθεί παλιότερα από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου εκτενώς. Το ενδιαφέρον που παρουσιάζουν τα νέα υλικά αυτά έγκειται στο γεγονός ότι συνδυάζουν τις ιδιότητες δύο διαφορετικών μετάλλων. Επίσης οι μη-γραμμικές οπτικές τους ιδιότητες είναι σχεδόν άγνωστες.

Η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων κβαντικών τελείων και ψηφιδών πρόκειται να αποτελέσει ακόμα ένα ενεργό πεδίο έρευνας για την πειραματική μας ομάδα. Οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες κβαντικών τελείων PbI_x είχαν μελετηθεί παλιότερα από την ομάδα μας. Όμως πρέπει να συνεχιστεί η έρευνα καθώς το πλήθος των υλικών είναι πολύ μεγάλο και οι μη γραμμικές τους οπτικές δεν έχουν διερευνηθεί σε βάθος. Οι εφαρμογές που μπορούν να βρουν τα υλικά αυτά, στο πεδίο των τηλεπικοινωνιών είναι πολλές και έχουν αρκετό επιστημονικό αλλά και οικονομικό ενδιαφέρον.

Τέλος οι προσπάθειες για τη κατανόηση των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων μεταλλικών νανοσωματιδίων θα συνεχιστούν. Στην παρούσα εργασία φάνηκαν οι πρώτες ενδείξεις ότι η αλληλεπίδραση του μεταλλικού πυρήνα με το συμπολυμερές που χρησιμοποιείτε για την σταθεροποίηση του μετάλλου στο διάλυμα στην περίπτωση των νανοσωματιδίων Pd έχει επίδραση στις μη – γραμμικές οπτικές ιδιότητες και μπορεί να τις ενισχύσει. Κάτι αντίστοιχο φάνηκε και στην περίπτωση των νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου. Η ύπαρξη ή όχι του πολυηλεκτρολύτη αλλά και ο τύπος του φάνηκε να έχει σημαντική επίδραση στη μη-γραμμική οπτική απόκριση των νανοσωματιδίων. Το φαινόμενο αυτό πρέπει να διερευνηθεί περισσότερο έτσι ώστε να καθοριστεί αν υπάρχει κάποια συστηματική εξάρτηση των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων

από τον πολυηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται ως επιφανειοδραστική ουσία. Κάτι τέτοιο αναμένετε να οδηγήσει σε υλικά στα οποία θα μπορούμε να καθορίσουμε με ευκολία το μέγεθος αλλά και τις ιδιότητες της μη-γραμμικής τους απόκρισης.