

576

ΚΑ

Τ.Ε.Ι. ΠΕΙΡΑΙΑ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΑΦΙΚΗΣ ΚΑΙ ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ : ΦΩΤΟΧΡΩΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

ΟΝΟΜΑ ΦΟΙΤΗΤΡΙΑΣ

ΕΛΕΝΗ ΚΟΚΑ

ΕΠΟΠΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ – Δρ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Α. ΤΣΟΥΤΣΑΙΟΣ

ΠΕΙΡΑΙΑΣ, 2012

## Περιεχόμενα

Εισαγωγή – Σκοπός Εργασίας	5
1. Κεφάλαιο 1ο : Χημικές Ενώσεις Φωτοχρωμικών Υλικών	8
1.1 Η Έννοια του Φωτοχρωμισμού και των Φωτοχρωμικών Υλικών στις Μέρες μας	8
1.2 Η Φύση των Φωτοχρωμικών Μορίων	12
1.3 Το Μόριο του Σπιροπυρανίου στα Φωτοχρωμικά Υλικά – <i>[1',3'-dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-11benzopyran-2,2'- (2H)-indole]]</i>	13
1.4 Συσσωματώματα στα Φωτοχρωμικά Υλικά	15
2. Κεφάλαιο 2ο : Υλικά και Κατηγορίες Φωτοχρωμικών Υλικών	17
3. Κεφάλαιο 3ο : Μέθοδοι Μέτρησης Φωτοχρωμικών Υλικών Μέσω Φασματοφωτομέτρων	23
3.1 Απορρόφηση Ακτινοβολίας από τα Φωτοχρωμικά Υλικά	23
3.2 Μετρήσεις Φωτοχρωμικών Υλικών	25
3.3 Περίπτωση Κυματοδηγού και Καταστάσεις Ακτινοβολίας στα Φωτοχρωμικά Υλικά	27
3.4 Γεωμετρική Οπτική και Φωτοχρωμικά Υλικά	29
3.5 Ρυθμός Ταλάντωσης Κυματοδηγού στα Φωτοχρωμικά Υλικά	30

<b>3.6 Εφαρμογές Φωτοχρωμικών Υλικών</b>	<b>32</b>
<b>Επίλογος – Συμπεράσματα</b>	<b>35</b>
<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>37</b>

## **Ευχαριστίες**

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στον Καθηγητή μου και επιβλέποντα της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας Δρ Αθανάσιο Α. Τσουτσαίο για την πολύ μεγάλη βοήθεια και στήριξή του κατά την διάρκεια της έρευνάς μου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ και συγκεκριμένα το Τμήμα Κλωστοϋφαντουργίας που μου έδωσε την δυνατότητα φοίτησης στον τομέα αυτό καθώς και όλους τους καθηγητές μου.

Τέλος, θα επιθυμούσα να αποστείλω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της οικογενείας μου αλλά και τους φίλους μου, οι οποίοι όλο αυτόν τον καιρό της προετοιμασίας της συγκεκριμένης εργασίας αλλά και έρευνας με στήριξαν σε υπέρτατο βαθμό.



## Εισαγωγή – Σκοπός Εργασίας

Αποτελεί γεγονός πως στις μέρες μας, έχει σημειωθεί ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη δημιουργία πολύ μικρών συστημάτων από πολλούς και διάφορους επαγγελματικούς τομείς. Τα συστήματα αυτά είναι διαστάσεων της τάξης του μικρόμετρου ή του νανόμετρου<sup>1</sup>. Το βασικό τους χαρακτηριστικό είναι ότι μπορούν να κάνουν κινήσεις οι οποίες αναφέρονται ως μηχανικές. Η ικανότητά τους αυτή, δημιούργησε την ανάγκη ανάπτυξης οπτικών μεθόδων προκειμένου να υπάρχει ένας ακριβής έλεγχος αλλά και σωστός χειρισμός τους. Έτσι, δημιουργήθηκαν νέα υλικά τα οποία μπορούν να λαμβάνουν μέρος σε μηχανικές αλλαγές αλλά και να αλληλεπιδρούν με το φως. Ένας άλλος ορισμός των υλικών αυτών βέβαια, αναφέρεται στα λεπτά υμένια πολυμερή που τα περιβάλλουν<sup>2</sup>.

Βάση των παραπάνω λοιπόν, θα λέγαμε πως γίνεται αρκετός λόγος για την χρήση και εφαρμογή των φωτοχρωμικών υλικών. Αυτό που αναφέρεται λοιπόν, είναι πως η κατασκευή τους αποτελείται από συγκεκριμένες μακρομοριακές μήτρες. Στις μήτρες αυτές έχουν ενσωματωθεί μόρια τα οποία χαρακτηρίζονται ως φωτοχρωμικά, όπως το σπιροπυράνιο. Το σημαντικό είναι ότι οι μήτρες αυτές μπορούν να λειτουργήσουν και σαν συνθετικοί φωτο-ανιχνευτές ή και σαν ηλεκτρονικές συσκευές με την ιδιότητα να μετατρέπουν την ενέργεια από μια μορφή σε μια άλλη<sup>3</sup>.

Θα πρέπει να σημειωθεί επίσης πως στα φωτοχρωμικά αυτά μόρια υπάρχουν κάποιες στερεοχημικές αναδιατάξεις ανάμεσα σε δυο ή περισσότερες ισομερικές μορφές. Οι αναδιατάξεις αυτές σημειώνονται κατά την ακτινοβολία τους με το φως. Αυτό που μπορεί να προκληθεί από τον ισομερισμό αυτόν είναι κάποιες

---

<sup>1</sup> Yasuo Abe, Ren Nakao, Toyokazu Horii, Satoshi Okada, Masahiro Irie *Photochemistry and Photobiology* 95 (1996)

<sup>2</sup> Delia Bernic, Elizabeth Tymczyzyn, Marta Edit Daraio and R. Martin Negri, *Photochem. And Photobiology*, 70. (1999)

<sup>3</sup> Gould P., 2002, Photonics: practically there? *Materials Today*, Vol.5, No. 9

αλλαγές στον όγκο του πολυμερούς. Οι αλλαγές όμως αυτές δείχνουν και την απόκριση του συστήματος, άμεσα ή έμμεσα στο φως.

Επιχειρώντας μια σύντομη ιστορική ανασκόπηση στη λειτουργία των φωτοχρωμικών υλικών, θα λέγαμε πως το 1867 έγινε για πρώτη φορά μια συγκεκριμένη αναφορά από τον Fritzsche, σε αποχρωματισμό διαλύματος με χρώμα πορτοκαλί σε κίτρινο και ειδικά από τη στιγμή που εκτέθηκε στον ήλιο και στον επαναχρωματισμό του από το σκοτάδι. Στη συνέχεια το 1876, παρατηρήθηκε μια αλλαγή στο χρώμα από τον Eter Meer, του potassium salt of dimithroethane σε στερεά κατάσταση<sup>4</sup>.

Χαρακτηριστικό όμως είναι και το παράδειγμα που αναφέρεται από τον Phipson το 1881, από τη στιγμή που παρατήρησε μια ζωγραφισμένη κολόνα πόρτας, την ημέρα να είναι μαύρη και το βράδυ άσπρη. Η λευκή χρωστική ουσία ήταν ο κύριος λόγος για κάτι τέτοιο. Επίσης, η συγκεκριμένη ουσία tetrachloronaphthalen έδειξε μια αλλαγή στο χρώμα, η οποία και παρατηρήθηκε από τον Mackwald το 1899. Η αλλαγή αυτή ήταν η αλλαγή του χρώματος σε στερεά κατάσταση. Αρχικά, η εξήγηση που δόθηκε ήταν ότι δεν ήταν τίποτε άλλο από ένα φυσικό φαινόμενο το οποίο ονομάσθηκε φωτοτροπία. Στις μέρες μας, ο όρος αυτός δεν ισχύει αν και τότε είχε σημαντική επιτυχία. Είναι συνώνυμος του όρου φωτοτροπισμός, ο οποίος ταυτίζεται με βιολογικά φαινόμενα.

Αντίστοιχα, θα πρέπει να σημειωθεί πως την περίοδο 1940-1950 δεν υπήρχε τόσο μεγάλο ενδιαφέρον για τον φωτοτροπισμό και όπως συνέβαινε πρωτύτερα. Στην περίοδο αυτή, παρατηρήθηκε μια αύξηση των μηχανικών και τεχνικών μελετών με ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε ερευνητικές ομάδες των Hirshberg- Fischer. Ο όρος του φωτοτροπισμού χρησιμοποιήθηκε από τον Hirshberg ο οποίος όρος έχει τις ρίζες του στις ελληνικές λέξεις φως και χρώμα. Ο συγκεκριμένος όρος χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει το γεγονός αν και δε περιορίζεται στο να

---

<sup>4</sup> Yasuo Abe, Ren Nakao, Toyokazu Horii, Satoshi Okada, Masahiro Irie *Photochemistry and Photobiology* 95 (1996)



περιγράφει συστήματα τα οποία παρουσιάζουν απορρόφηση από το μακρινό υπεριώδες μέχρι το υπέρυθρο και μάλιστα με γρήγορες αντιδράσεις<sup>5</sup>.

Θα πρέπει να σημειωθεί δε πως τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960 το φαινόμενο του φωτοτροπισμού και των φωτοχρωμικών υλικών, σημείωσε μια εξάπλωση καθώς όμως και κάποιες άλλες φυσικές μέθοδοι. Τα φωτοτροπικά γυαλιά σημείωσαν την περίοδο εκείνη σημαντική κίνηση και έγιναν άμεσα διαθέσιμα. Σημαντική και η έρευνα η οποία διενεργήθηκε πάνω σε αυτά. Διάφορες εφαρμογές αναφέρονται όπως αυτή της φωτοχρωμικής μικροαπεικονιστικής διαδικασίας η οποία και έδειξε μια συγχώνευση 1.245 σελίδων ενός βιβλίου σε μια επιφάνεια 26cm. Λόγω των ανθεκτικών παραγώγων *spiroxazih* και *chromene* και της ανάπτυξής τους την δεκαετία του 1960, ξεκίνησε μια μαντική ενασχόληση γύρω από αυτά. Έτσι λοιπόν δημιουργήθηκαν και έκαναν στο εμπόριο την εμφάνισή τους οι φωτοχρωμικοί οφθαλμικοί φακοί. Πολλά είναι επίσης τα άρθρα αλλά και τα βιβλία εκείνα όπου με τη πάροδο των χρόνων, έγιναν αναφορές στον φωτοχρωμισμό.

Βάση των παραπάνω λοιπόν, θα πρέπει να σημειωθεί πως σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας, αναφέρεται η παράθεση και ανάλυση του φαινομένου των φωτοχρωμικών υλικών και του τρόπου που εκείνα λειτουργούν στις μέρες μας. Πιο συγκεκριμένα αναλύονται τα συστατικά από τα οποία αποτελούνται τα συγκεκριμένα υλικά και με ποιους τρόπους αυτά επιδρούν, διαμορφώνοντας αντίστοιχα τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα υλικά αυτά.

---

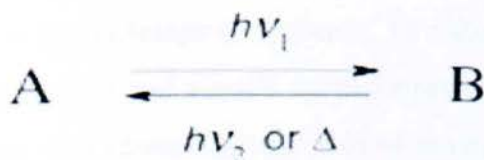
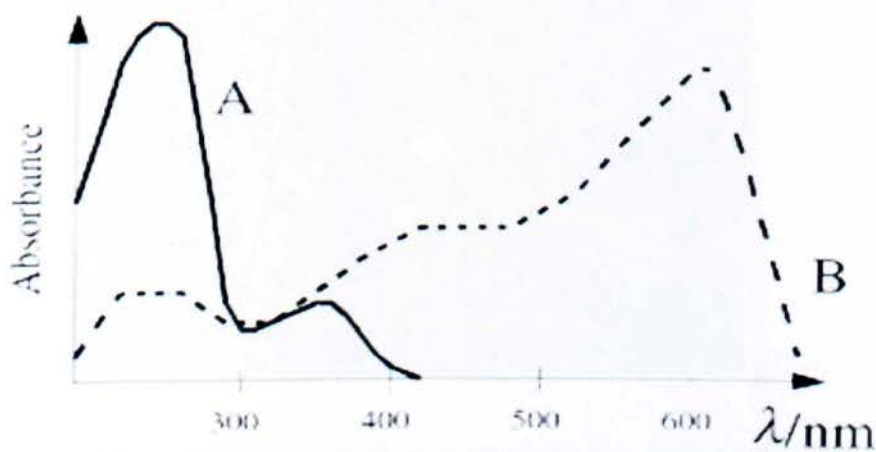
<sup>5</sup> Delia Bernic, Elizabeth Tymczykyn, Marta Edit Daraio and R. Martin Negri, *Photochem. And Photobiology*, 70. (1999)

# 1. Κεφάλαιο 1ο : Χημικές Ενώσεις Φωτοχρωμικών Υλικών

## 1.1 Η Έννοια του Φωτοχρωτισμού και των Φωτοχρωμικών Υλικών

Αποτελεί γεγονός πως η αλλαγή στο χρώμα κάποιων συγκεκριμένων χημικών ουσιών, συνιστά από μόνο του ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό αυτών και γενικότερα το φαινόμενο που ταυτίζεται με το φάσμα της απορρόφησής τους από τη στιγμή που αυτές εκτίθενται στο φως με το κατάλληλο μήκος κύματος<sup>6</sup>. Θα πρέπει να σημειωθεί σχετικά πως η παρουσία της αρχικής τους κατάστασης γίνεται αντιληπτή όταν οι ενώσεις αυτές δέχονται μια διαδικασία η οποία χαρακτηρίζεται ως αντιστρεπτή. Έτσι μπορούν και αποκτούν το αρχικό τους χρώμα λόγω της έκθεσής τους στο φως ή στο σκότος. Η συγκεκριμένη αυτή διαδικασία ονομάζεται Φωτοχρωτισμός<sup>7</sup>.

Σχήμα Νο.1 – Διαδικασία Μέτρησης Φωτοχρωτισμού



<sup>6</sup> Delia Bernic, Elizabeth Tymczyzyn, Marta Edit Daraio and R. Martin Negri, *Photochem. And Photobiology*, 70. (1999)

<sup>7</sup> Yasuo Abe, Ren Nakao, Toyokazu Horii, Satoshi Okada, Masahiro Irie *Photochemistry and Photobiology* 95 (1996)



Θα πρέπει να σημειωθεί επίσης πως η εμφάνιση διαφορετικών μορφών σε χρώματα κάτω από κατάλληλες συνθήκες, είναι και ο λόγος που οι ουσίες αυτές συμπεριφέρονται με αυτόν τον συγκεκριμένο τρόπο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα το μόριο του σπιρανίου, το οποίο και συμπεριφέρεται ανάλογα από τη μετατροπή κλειστής άχρωμης μορφής και της ανοικτής χρωματιστής μορφής. Τα φωτοχρωμικά οργανικά μόρια είναι άχρωμα. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι από την περίοδο της υπεριώδους αρχίζει η ηλεκτρονική απορρόφηση. Εκείνα τα προϊόντα τα οποία έπειτα από ακτινοβολία UV δείχνουν μια έντονη απορρόφηση στην περιοχή του ορατού. Μέσα από την συμπεριφορά αυτή φαίνεται ότι τα απομονωμένα ηλεκτρόνια είναι ισχυρά συζευγμένα στα μόρια των προϊόντων<sup>8</sup>.



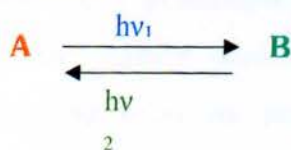
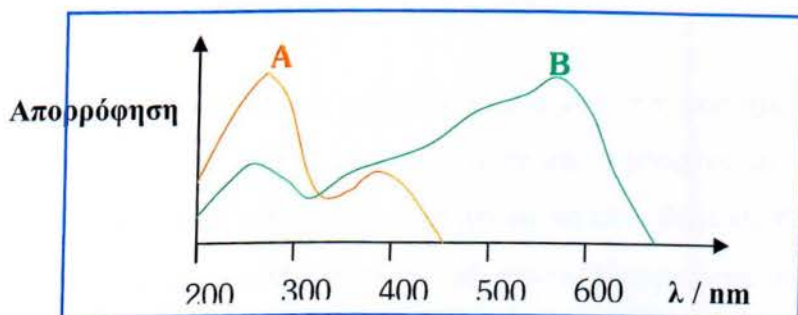
Ταυτόχρονα όμως είναι δυνατό να γίνουν και κάποιες αλλαγές σε μοριακές ιδιότητες σαν αυτή της διηλεκτρικής σταθεράς. Οι αλλαγές αυτές διεξάγονται μαζί με την αλλαγή χρώματος του μορίου. Η αντιστρεψιμότητα των φωτοχρωμικών μορίων επίσης είναι και το βασικό χαρακτηριστικό στο φωτοχρωμισμό. Η αντίδρασή τους είναι θερμική προκειμένου να έλθουν στην αρχική τους κατάσταση, μετά την έκθεσή τους και πάντα σε θερμοκρασία δωματίου. Κάποια όμως συστήματα διατηρούν μια σταθερή θερμοκρασία. Τα φωτοχρωμικά υλικά είναι ιδιαίτερα

<sup>8</sup> Gould P., 2002, Photonics: practically there? Materials Today, Vol.5, No. 9

ελκυστικά λόγω της αντιστρεψιμότητας. Τα τελευταία χρόνια οι ιδιότητες των μορίων έχουν γίνει επίκεντρο πολλών εφαρμογών σαν αυτή των οφθαλμικών γυαλιών<sup>9</sup>.



Έχει δοθεί ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον στις χημικές ενώσεις οι οποίες παρουσιάζουν μια αλλαγή στο χρώμα τους ή και στο φάσμα απορρόφησής τους από τη στιγμή που εκτίθενται στο φως και που ουσιαστικά αναφέρονται στα φωτοχρωμικά υλικά. Φυσικά όμως, πάντα στο κατάλληλο μήκος κύματος. Το αρχικό χρώμα των ενώσεων αυτών μπορεί να επανέλθει αν υπάρξει μια αντιστρεπτική διαδικασία από τη στιγμή που εκτίθενται στο φως ή στο σκοτάδι. Αυτή η διαδικασία είναι ουσιαστικά ο φωτοχρωτισμός και ο οποίος χαρακτηρίζει τα φωτοχρωμικά υλικά<sup>10</sup>.



<sup>9</sup> Delia Bernic, Elizabeth Tymczyzyn, Marta Edit Daraio and R. Martin Negri, *Photochem. And Photobiology*, 70. (1999)

<sup>10</sup> Yasuo Abe, Ren Nakao, Toyokazu Horii, Satoshi Okada, Masahiro Irie *Photochemistry and Photobiology* 95 (1996)



## **Σχήμα Νο.2 -Διαδικασία Μέτρησης Φωτοχρωμισμού και Απορρόφησης Χρωμάτων από Δύο Υλικά**

Θα πρέπει να σημειωθεί επίσης ο βασικός λόγος για τον οποίο συμβαίνει η διαδικασία του φωτοχρωμισμού και της λειτουργίας των φωτοχρωμικών υλικών, όπου είναι η ικανότητα των ουσιών οι οποίες βρίσκονται σε διαφορετικές μορφές εντός αυτών, αν εκτεθούν σε συγκεκριμένες συνθήκες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το παράγωγο του αζωβενζολίου όπου η διαδικασία του φωτοχρωμισμού ταυτίζεται με τον φωτοϊσομερισμό ανάμεσα σε στοιχεία cis και trans ισομερών. Όσον αφορά το μόριο του Σπιροπυρανίου, η διαδικασία του φωτοχρωμισμού οφείλεται σε μια μετατροπή που αφορά τη κλειστή άχρωμη μορφή και την ανοικτή χρωματιστή μορφή<sup>11</sup>.

Άχρωμα αντίστοιχα χαρακτηρίζονται τα οργανικά φωτοχρωμικά μόρια. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι η περιοχή από την οποία αρχίζει η απορρόφηση είναι αυτή της υπεριώδους. Όσα προϊόντα δημιουργούνται από την UV ακτινοβολία δείχνουν μια έντονη απορρόφηση στην ορατή περιοχή. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι τα απομονωμένα π-ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται στα αντιδρώντα μόρια είναι όλο και πιο δυνατά συζευγμένα στα μόρια των προϊόντων. Επίσης είναι πιθανό να συμβούν και κάποιες αλλαγές όπως αυτή της διηλεκτρικής σταθεράς, ταυτόχρονα με την αλλαγή χρώματος του μορίου.

Το βασικό χαρακτηριστικό του φωτοχρωμισμού στα φωτοχρωμικά υλικά είναι η αντιστρεψιμότητα. Από τη στιγμή όπου τα μόρια μπορούν να επανέλθουν ξανά στη φυσιολογική τους κατάσταση, αυτή μπορεί να είναι θερμική. Κάποια όμως φωτοχρωμικά μόρια είναι σταθερά σε ότι αφορά τη θερμοκρασία. Η αντίδραση αυτών προκειμένου να επανέλθουν στη φυσιολογική τους θέση, είναι αυτή της φωτοχημικής. Χαρακτηριστική τέλος, είναι η ικανότητα αντιστρεψιμότητας των χημικών ουσιών αυτών η οποία τα κάνει και πιο ελκυστικά για πρακτικές

---

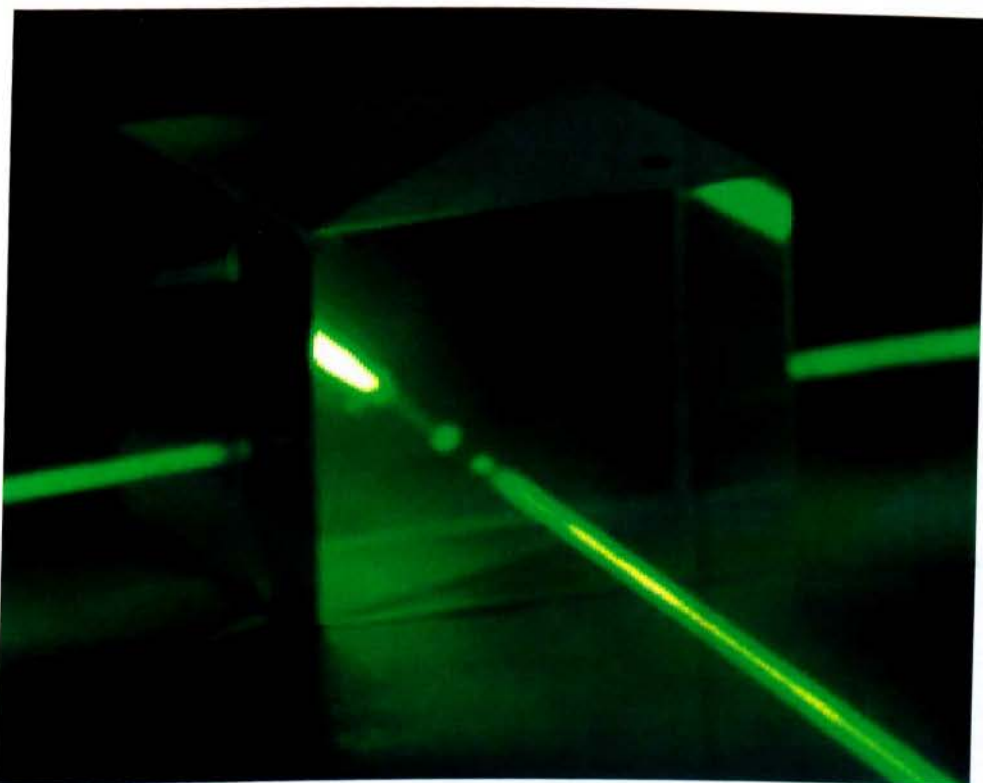
<sup>11</sup> Delia Bernic, Elizabeth Tymczynyn, Marta Edit Daraio and R. Martin Negri, *Photochem. And Photobiology*, 70. (1999)



εφαρμογές. Εφαρμογές όπως των οφθαλμικών γυαλιών, οπτικοί διακόπτες, οπτικές μνήμες και μη γραμμικές οπτικές συσκευές.

## 1.2 Η Φύση των Φωτοχρωμικών Μορίων

Τα φωτοχρωμικά μόρια είναι γνωστά στις μέρες μας ως οργανικές χρωστικές και το βασικό τους χαρακτηριστικό είναι η αλυσίδα ατόμων του άνθρακα, η οποία διαθέτει εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς<sup>12</sup>. Η απορρόφηση στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος είναι δυνατή, από τον εκτεταμένο απεντοπισμό των ηλεκτρονίων στο μήκος της αλυσίδας. Ενέργεια μπορεί να απορροφηθεί από ένα μόριο μέσα από περιστροφικές, ταλαντωτικές και ηλεκτρονικές μεταβάσεις. Οι ενέργειες όμως αυτές είναι μικρότερες από αυτές τις ενέργειες των φωτονίων<sup>13</sup>.



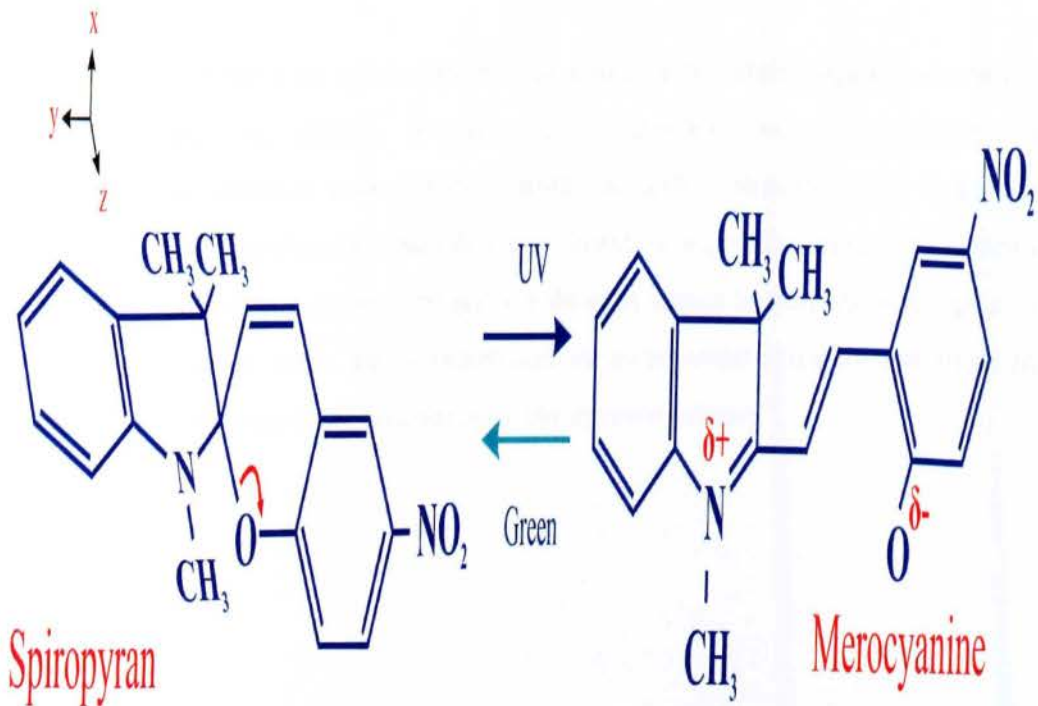
<sup>12</sup> Yasuo Abe, Ren Nakao, Toyokazu Horii, Satoshi Okada, Masahiro Irie *Photochemistry and Photobiology* 95 (1996)

<sup>13</sup> A.Athanassiou, K.Lakiotaki, M.kalyva, S.Georgiou, and C.Fotakis *Laser-Controlled Molecular Actuators*, *Laser Physics* 4 (2003)

Έτσι ο μηχανισμός ο οποίος δίνει και την απορρόφηση είναι περίπου ίσος με ενάμισι Άνγκστρομ. Βασική προϋπόθεση για την απορρόφηση στην ορατή περιοχή είναι η ύπαρξη απεντοπισμένων χημικών δεσμών. Άρα κοινό και σταθερό χαρακτηριστικό όλων των έγχρωμων χημικών ενώσεων είναι η συζευγμένη ανθρακική αλυσίδα.

### 1.3 Το Μόριο του Σπιροπυρανίου στα Φωτοχρωμικά Υλικά - [1',3'-dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro [2H-11benzopyran-2,2'-(2H)-indole]]

Είναι μια από τις πιο σημαντικές κατηγορίες σε ότι έχει να κάνει με φωτοχρωμικά υλικά. Ένα δακτύλιο σπιρανίου και συζευγμένες κυκλικές ενώσεις άνθρακα αποτελούν τα μέρη του. Οι συζευγμένες ενώσεις άνθρακα συγκρατούνται ορθογώνια από ένα κοινό άτομο άνθρακα. Σε τρισδιάστατο όμως χώρο.



Σχήμα Νο.3 – Χημικές Ενώσεις Σπιροπυρανίου και Μεροκυανίνης

Αναφορικά με την χημική ένωση Σπιροπυρανίου στα φωτοχρωμικά υλικά, θα πρέπει να σημειωθεί πως σε ηλεκτρολυτική διάσπαση, οδηγεί η ακτινοβολή του σπιρανίου με την υπεριώδη ακτινοβολία<sup>14</sup>. Η ηλεκτρολυτική διάσπαση αναφέρεται στο δεσμό του *spiro* ατόμου άνθρακα και του ατόμου του οξυγόνου στον δακτύλιο του σπιρανίου. Η τρισδιάστατη μορφή στο μόριο του Σπιροπυρανίου στερείται από τη στροφή ενός μέρους του μορίου στο επίπεδο που βρίσκεται. Παράλληλα το μετατρέπει σε μια δισδιάστατη μορφή της Μεροκυανίνης. Στη φάση αυτή, δημιουργούνται τέσσερις ισομερικές μορφές αυτής σε σχέση με του διπλού δεσμού που είναι αντιστρεπτές. Πέρα από φωτοχημικά και θερμικά μπορεί να γίνει η επιστροφή από MC σε SP. Το χρονικό αυτό διάστημα της αλλαγής μπορεί να είναι λεπτών ή ωρών. Τέσσερις *cis* αντιστοιχούν στα 4 *trans* ισομερείς μορφές, κάτι το οποίο έχει ανιχνευθεί φασματοσκοπικά. Οι *cis* αυτές είναι λιγότερο ενεργειακές και δεν είναι εύκολο να ανιχνευθούν φασματοσκοπικά.

Θα πρέπει τέλος να σημειωθεί πως ως θερμικά ασταθείς, χαρακτηρίζονται οι ανοικτές μορφές του μορίου. Ο χρόνος τους εξαρτάται από τις ιδιότητες του διαλύτη από το μεθυλικό υποκαταστάτη αλλά και από τη θερμοκρασία. Υπάρχουν δύο συστήματα π-ηλεκτρονίων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, στην κλειστή μορφή. Έτσι σαν αποτέλεσμα υπάρχει μια δυνατή απορρόφηση στη περιοχή του υπεριώδους. Υπάρχει όμως και η περίπτωση να εμφανισθεί μια επιπλέον περιοχή απορρόφησης στην περιοχή του ορατού, στην ανοικτή μορφή<sup>15</sup>.

---

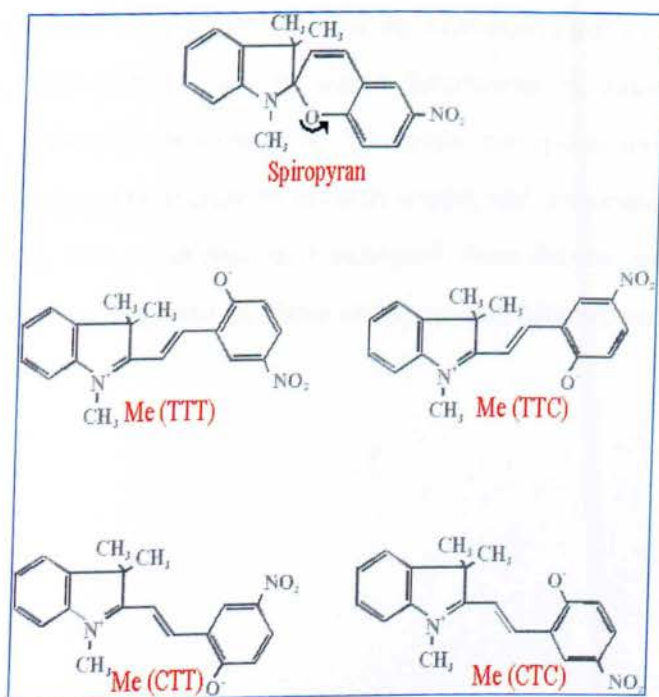
<sup>14</sup> Gould P., 2002, Photonics: practically there? *Materials Today*, Vol.5, No. 9

<sup>15</sup> Yasuo Abe, Ren Nakao, Toyokazu Horii, Satoshi Okada, Masahiro Irie *Photochemistry and Photobiology* 95 (1996)



#### 1.4 Συσσωματώματα στα Φωτοχρωμικά Υλικά

Ο φωτοϊσομερισμός περιλαμβάνεται στον φωτοχρωτισμό του Σπιροπυρανίου. Φυσικά αν υπάρχει η κατάλληλη ακτινοβολία στο υπεριώδες από τη μη πολική μορφή αυτού στην ανοικτή μορφή της Μεροκυανίνης. Στην πρώτη φάση τα μόρια μετατρέπονται σε στεροϊσομερική μορφή από κλειστή μορφή του μορίου. Η μορφή αυτή είναι η CTC. Σαν παρεπόμενη διαδικασία χαρακτηρίζεται η μετατροπή αυτής της CTC σε κάποια άλλη ισομερική μορφή της Μεροκυανίνης. Ο λόγος είναι ασθενής κολουμπική έλξη σε κοντινή επαφή. Τότε σχηματίζονται διμοριακές δομές και δομές<sup>16</sup>.



Σχήμα Νο.4 – Χημικές Ενώσεις Συσσωματωμάτων

Θα πρέπει να σημειωθεί επίσης πως οι δομές αυτές αφορούν πολλά μόρια τα οποία οδηγούν σε σύμπλεγμα μεγάλης στοιχειομετρίας στα φωτοχρωμικά υλικά. Τα μόρια της Μεροκυανίνης διεγείρονται από τη στιγμή που τα φωτοχρωμικά μόρια

<sup>16</sup> Yasuo Abe, Ren Nakao, Toyokazu Horii, Satoshi Okada, Masahiro Irie *Photochemistry and Photobiology* 95 (1996)

είναι ενσωματωμένα σε μια μακρομοριακή πολυμερική μήτρα. Σημειώνεται αύξηση του ιξώδους του πολυμερούς αν η κινητική ενέργεια των μορίων της Μεροκυανίνης δημιουργούν συσσωματώματα σε γειτονικά χρωμοφόρα ανοικτών μορφών<sup>17</sup>. Έτσι από αυτή τη δημιουργία υπάρχουν και κάποιες άλλες ηλεκτρονικές καταστάσεις. Η χαρακτηριστική εκπομπή συσσωματωμάτων φαίνεται από τις μετρήσεις εκπομπής φθορισμού. Τα μήκη κύματος είναι μεγαλύτερα σε σχέση με τα μονομερή. Δυνατή όμως εξάρτηση έχει το φάσμα φθορισμού από το μήκος κύματος διέγερσης. Ιδιαίτερα μεγάλη εκπομπή παρουσιάζεται αν υπάρξει διέγερση με μήκος κύματος στην περιοχή του ορατού. Ο λόγος είναι ότι τα συσσωματώματα απορροφούν έντονα σε αυτή την περιοχή<sup>18</sup>.

Αν τέλος υπάρχει διέγερση σε διαφορετικό μήκος κύματος, τότε δεν υπάρχει μεγάλη απορρόφηση και σαν αποτέλεσμα τα συσσωματώματα δεν φαίνονται. Αν γίνει συνεχής ακτινοβολία και τα μόρια βρίσκονται σε κλειστή μορφή τότε μειώνεται και η ένταση της εκπομπής. Με αυτόν τον τρόπο από τη στιγμή που μειώνεται η συγκέντρωση μορίων σε ανοικτή μορφή από την οποία προέρχονται τα συσσωματώματα, τότε μειώνεται και η εκπομπή. Αυτό δείχνει και ότι η εκπομπή οφείλεται στα συσσωματώματα τα οποία υπάρχουν στη Μεροκυανίνη.

---

<sup>17</sup> Delia Bernic, Elizabeth Tymczyzyn, Marta Edit Daraio and R. Martin Negri, *Photochem. And Photobiology*, 70. (1999)

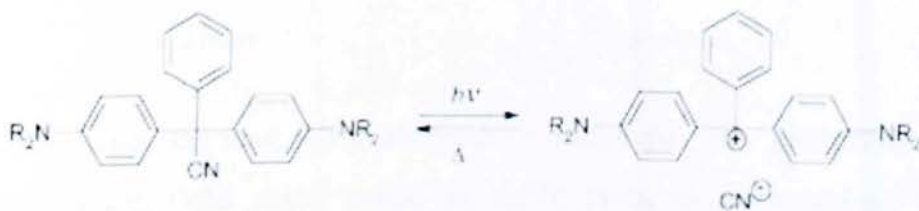
<sup>18</sup> Yasuo Abe, Ren Nakao, Toyokazu Horii, Satoshi Okada, Masahiro Irie *Photochemistry and Photobiology* 95 (1996)

## 2. Κεφάλαιο 2ο : Υλικά και Κατηγορίες Φωτοχρωμικών Υλικών

### Κατηγορίες Φωτοχρωμικών Υλικών Αναλόγως Φωτοχρωμικών Μορίων

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται σχετικά, κάποιες από τις «οικογένειες» των οργανικών φωτοχρωμικών μορίων και τα οποία βρίσκουν εφαρμογή στις μέρες μας<sup>19</sup>. Αρχικά, τα μόρια αυτά βρίσκονται στην «κλειστή» τους μορφή, ενώ μετά την διέγερσή τους με ακτινοβολία ενέργειας ( $h\nu_1$ ) μετατρέπονται σε μια «ανοικτή» μορφή, όπως φαίνεται στις παρακάτω περιπτώσεις. Τα μόρια αυτά με αντιστρεπτή διαδικασία μπορούν να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση, όταν εκτεθούν σε ακτινοβολία ενέργειας ( $h\nu_2$ ), η οποία είναι  $h\nu_2 < h\nu_1$ . Οι «οικογένειες» λοιπόν αυτές των μορίων, παρουσιάζονται ως εξής<sup>20</sup>

#### Triarylmethanes



Το Triphenylmethane, ή τριφαινυλοφωσφορικό μεθάνιο, είναι ο υδρογονάνθρακας με τον τύπο  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ . Αυτό το άχρωμο στερεό είναι διαλυτό στους nonpolar οργανικούς διαλύτες και όχι στο νερό. Το Triphenylmethane περιέχεται στο βασικό σκελετό πολλών συνθετικών χρωστικών ουσιών που ονομάζονται βαφές triarylmethane, πολλοί από αυτούς είναι δείκτες pH, και κάποια εμφανίζουν

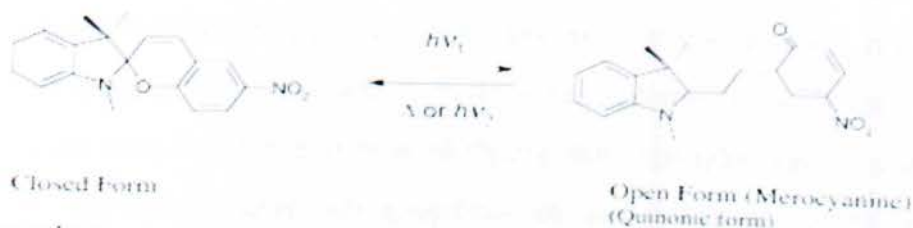
<sup>19</sup> Delia Bernic, Elizabeth Tymczykyn, Marta Edit Daraio and R. Martin Negri, *Photochem. And Photobiology*, 70. (1999)

<sup>20</sup> Gould P., 2002, Photonics: practically there? *Materials Today*, Vol.5, No. 9

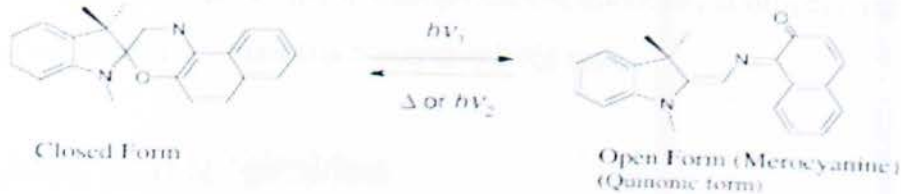


φθορισμό. Μια ομάδα trityl στην οργανική χημεία είναι μια triphenylmethyl Ph<sub>3</sub>C ομάδα, π.χ. triphenylmethyl χλωριούχο - trityl χλωριούχο.

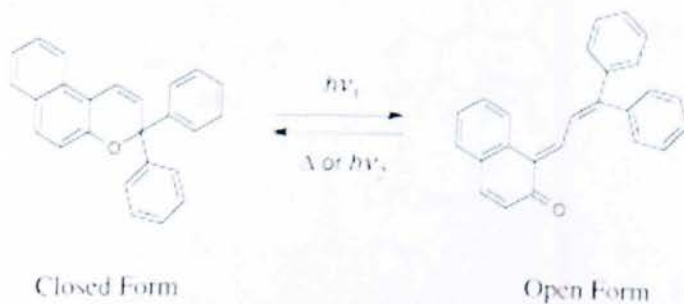
### Spiroyrans



### Spirooxazines



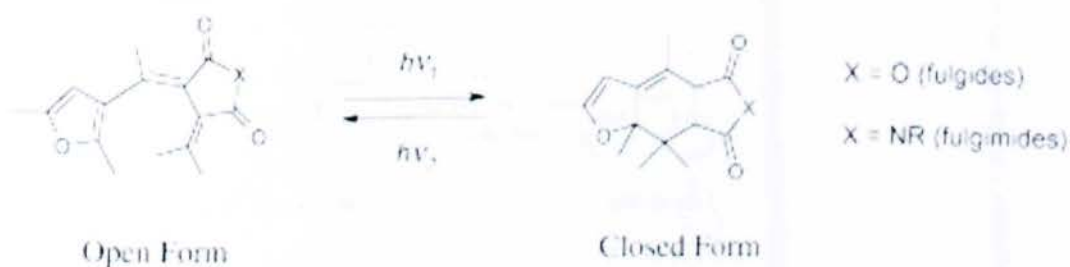
### Chromenes



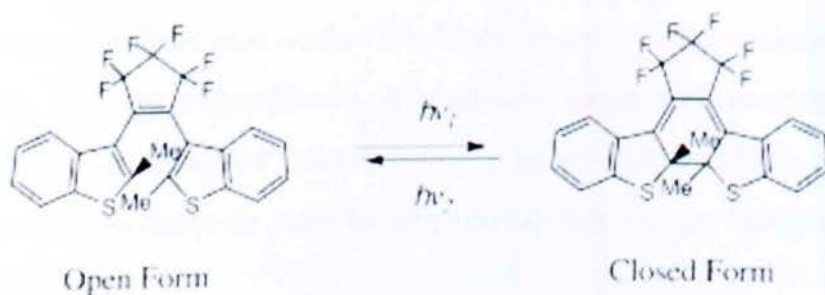
Από τις παλαιότερες και ίσως πιο διαδεδομένες οικογένειες των photochromes είναι οι spiroyrans. Πολύ στενή σχέση με αυτές έχουν οι spirooxazines. Για παράδειγμα, η μορφή του Spiro oxazine είναι ένα άχρωμο Leuco βαφής. Το συζευγμένο σύστημα της oxazine και ενός άλλου αρωματικού τμήματος του μορίου χωρίζεται από  $sp^3$  υβριδοποιημένου "Spiro" διοξειδίου του άνθρακα. Μετά την ακτινοβολήση με υπεριώδες φως, ο δεσμός μεταξύ του Spiro-άνθρακα και τα διαλύματα oxazine, το δαχτυλίδι ανοίγει, η Spiro άνθρακα επιτυγχάνει  $sp^2$  υβριδισμό και γίνεται επίπεδη, η ομάδα των αρωματικών περιστρέφεται, ευθυγραμμίζει τα π-τροχιακά του με το υπόλοιπο του μορίου, και ένα συζευγμένο σύστημα σχηματίζεται με την ικανότητα να απορροφά φωτόνια του ορατού φωτός, και ως εκ τούτου εμφανίζονται πολύχρωμα. Όταν η πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας έχει αφαιρεθεί, τα μόρια σταδιακά παραμένουν στην βάση τους, οι δεσμοί

άνθρακα-οξυγόνου μετατρέπονται, οι ελικοειδείς-άνθρακες γίνονται με  $sp^3$  υβριδισμό και πάλι, και το μόριο επιστρέφει στην άχρωμη κατάσταση. Αυτή η κατηγορία photochromes ιδίως είναι θερμοδυναμικά ασταθή σε μια φόρμα και δεν επανέρχονται στη σταθερή μορφή στο σκοτάδι, εκτός αν ψύχονται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η διάρκεια ζωής τους μπορεί επίσης να επηρεαστεί από την έκθεσή τους σε υπεριώδες φως. Όπως και οι περισσότερες οργανικές χρωστικές ουσίες, έτσι και αυτή είναι ευαίσθητη στην υποβάθμιση από το οξυγόνο και τις ελεύθερες ρίζες. Με την ενσωμάτωση των χρωμάτων σε μια πολυμερή μήτρα, με την προσθήκη ενός σταθεροποιητή, ή παρέχοντας ένα εμπόδιο για οξυγόνο και χημικά, ή και με άλλα μέσα παρατείνεται η διάρκεια ζωής τους.

## Fulgides and fulgimides



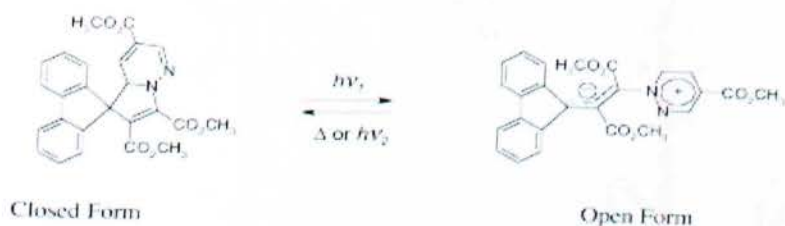
## Diarylethenes and related compounds



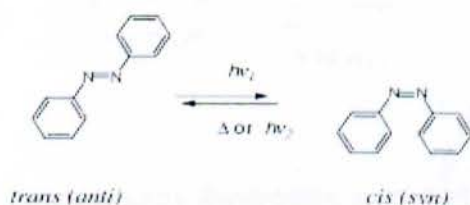
Τα "diarylethenes" έγιναν για πρώτη φορά από την Irie και έχουν αποκτήσει έντονο ενδιαφέρον, κυρίως λόγω της υψηλής σταθερότητας των θερμοδυναμικών τους ιδιοτήτων. Λειτουργούν με μια 6-π ηλεκτροκυκλική αντίδραση, η θερμική αναλογία τους είναι αδύνατη λόγω των στερεικών εμποδίων. Οι αγνές βαφές φωτοχρωμικού

έχουν συνήθως την εμφάνιση μιας κρυσταλλικής σκόνης, και προκειμένου να επιτευχθεί η αλλαγή του χρώματος, συνήθως πρέπει να διαλυθεί σε ένα διαλύτη ή να κατανεμηθεί σε κατάλληλο πρίσμα. Ωστόσο, ορισμένα diarylethenes έχουν τόσο μικρή αλλαγή σχήματος από ισομερισμό που μπορούν να μετατραπούν ενώ παραμένουν σε κρυσταλλική μορφή.

### Spirodihydroindolizines



### Azo compounds



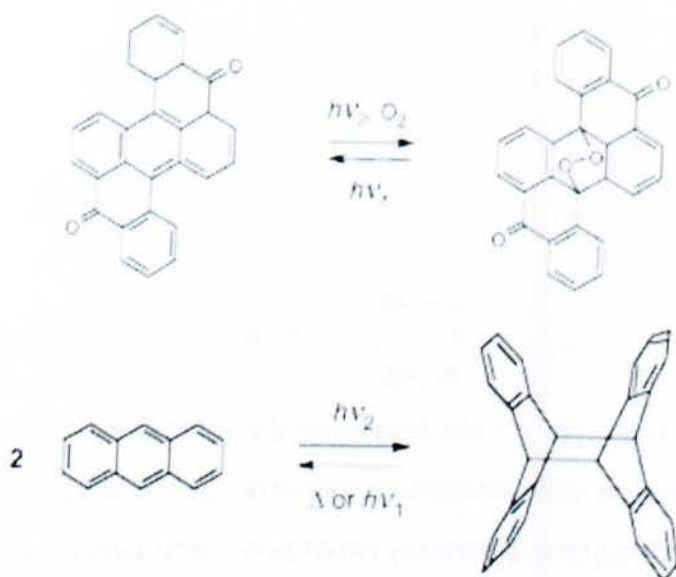
Οι ιδιότητες του photophysical φωτοχρωμικού spirodihydro-indolizines (DHI) με rodand δομές μπορεί να συντονιστεί με επιλεκτικό δεσμό κατιόντων. Τα σύμπλοκα των αλκαλικών ιόντων μετάλλου, από την DHI, προκαλούν αλλαγές στις ηλεκτρονικές καταστάσεις των μορίων υποδοχής, οι οποίες είναι εμφανείς στις αλλαγές στα φάσματα απορρόφησης. Δύο μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για να αξιολογηθούν τα δεδομένα τιτλοδότησης. Το Benesi-Hildebrand και η άμεση εφαρμογή της εξίσωσης με παρατήρηση τουλάχιστον της μη γραμμικής ανάλυσης τετραγώνων.

Η φωτοχρωμική *trans*-*cis* ισομερίωση της azobenzenes έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε μοριακούς διακόπτες, συχνά εκμεταλλευόμενη την αλλαγή του σχήματος κατά τον ισομερισμό για την παραγωγή ενός υπερμοριακού αποτελέσματος. Ειδικότερα, στα azobenzenes έχουν ενσωματωθεί αιθέρες έχοντας δώσει εναλλασσόμενους υποδοχείς και μονοστρώματα τα οποία μπορούν να

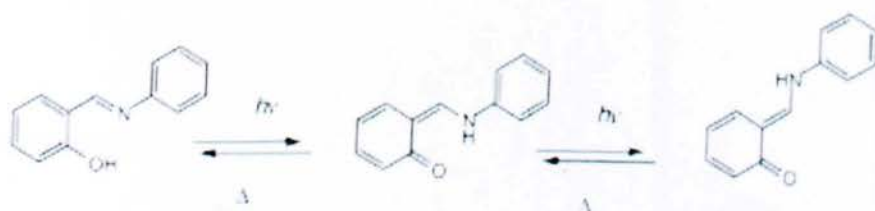


προσφέρουν φως με ελεγχόμενες αλλαγές αναλόγως με τις ιδιότητες της επιφάνειας.

### Polycyclic aromatic compounds

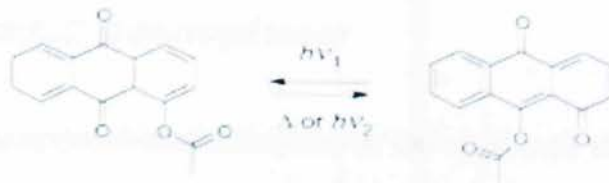


### Anils and related compounds (hydrogen transfer)



Οι πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις, είναι χημικές ενώσεις που περιέχουν τουλάχιστον τρεις αρωματικούς δακτυλίους που μπορεί να περιλαμβάνουν ετεροάτομα όπως N, O, και S και υποκατάστατα. Τυπικές ενώσεις αρωματικών υδρογονανθράκων είναι η corrin.

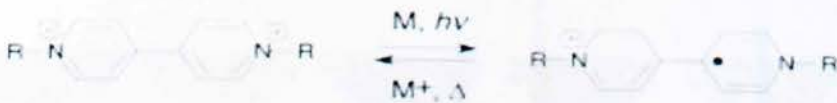
### Polycyclic quinones (periaryloxyquinones)



### Perimidinespirocyclohexadienones



### Viologens



Τα Viologens είναι τοξικά παράγωγα bipyridinium του 4,4'-bipyridyl. Το όνομά τους οφείλεται στο γεγονός ότι αυτή η κατηγορία ενώσεων εύκολα μειώνεται στο ριζικό κατιόν, η οποία είναι έντονα μπλε. Ίσως το πιο γνωστό είναι το paraquat βιολογόν, το οποίο είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα στον κόσμο.

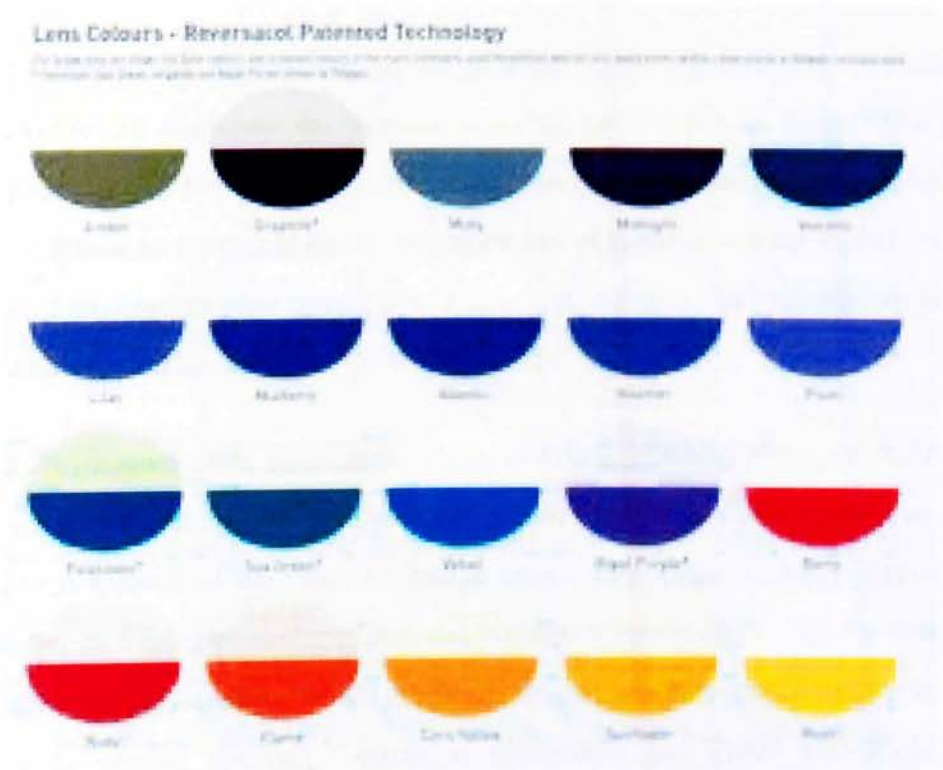
### Triarylmethanes



Οι βαφές Triarylmethane είναι συνθετικές οργανικές ενώσεις που περιέχουν triphenylmethane. Όπως οι βαφές, οι ενώσεις αυτές απαρτίζονται από έντονα χρώματα. Πολλές από αυτές τις βαφές υποβάλλονται σε αντιδράσεις για την αντιμετώπιση οξέος και βάσης, και έτσι χρησιμεύουν ως δείκτες του pH.

### 3. Κεφάλαιο 3ο : Μέθοδοι Μέτρησης Φωτοχρωμικών Υλικών Μέσω Φασματοφωτομέτρων

#### 3.1 Απορρόφηση Ακτινοβολίας από τα Φωτοχρωμικά Υλικά



Τα φωτοχρωμικά υλικά απορροφούν ακτινοβολούμενη ενέργεια που προκαλεί μια αναστρέψιμη αλλαγή του μοναδικού χημικού δείγματος μεταξύ δύο διαφορετικών καταστάσεων ενέργειας, όπου και οι δύο έχουν διαφορετικά φάσματα απορροφητικότητας. Τα φωτοχρωμικά υλικά απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ενέργεια στην υπεριώδη περιοχή για να παραχθεί μια εσωτερική μεταβολή της ιδιότητας<sup>21</sup>.

Ανάλογα με την τυχαία ενέργεια, το υλικό εναλλάσσεται μεταξύ των αντανακλαστικά και απορροφητικά επίλεκτων μερών του ορατού φάσματος. Το

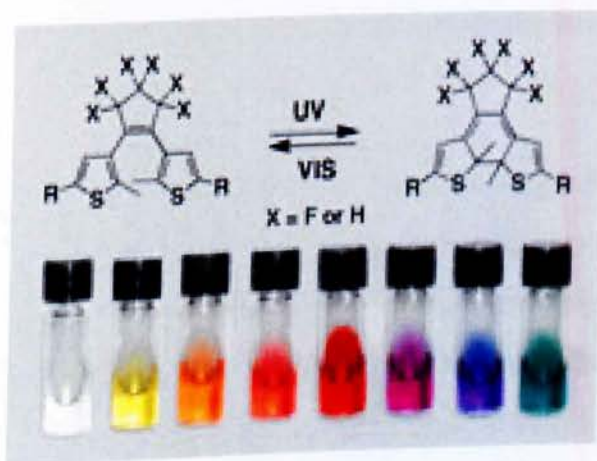
<sup>21</sup> Gould P., 2002, Photonics: practically there? Materials Today, Vol.5, No. 9



μόριο που χρησιμοποιείται για τις φωτοχρωμικές βαφές εμφανίζεται άχρωμο στην μη-ενεργοποιημένη μορφή του. Όταν εκτίθεται σε φωτόνια ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος, η μοριακή δομή μετατρέπεται σε μια διεγερμένη κατάσταση, και έτσι ξεκινά να αντικατοπτρίζει σε μεγαλύτερα μήκη κύματος στο ορατό φάσμα. Όταν φεύγει η υπεριώδης πηγή (UV), το μόριο θα επανέλθει στην αρχική του κατάσταση.

Μία αντιπροσωπευτική φωτοχρωμική μεμβράνη, για παράδειγμα, μπορεί να είναι αναγκαστικά διαφανής και άχρωμη μέχρι να εκτεθεί στο φως του ήλιου, όταν η μεμβράνη ξεκινά επιλεκτικά να αντικατοπτρίζει ή να μεταδίδει συγκεκριμένα μήκη κύματος (όπως το διαφανές μπλε). Η έντασή του εξαρτάται από την ευθύτητα της έκθεσης. Επανέρχεται στην αρχική του άχρωμη κατάσταση στο σκοτάδι, όταν δεν υπάρχει το φως του ήλιου<sup>22</sup>.

Τα φωτοχρωμικά υλικά χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Τα βλέπουμε να χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ πεδίο καταναλωτικών προϊόντων, όπως τα γυαλιά ηλίου που αλλάζουν το χρώμα τους. Στην αρχιτεκτονική, έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες επεξεργασίες παραθύρων ή προσόψεων, όχι πάντοτε με μεγάλη επιτυχία, προκειμένου να ελέγχουν την ηλιακή ωφέλεια και να μειώσουν την αντηλία. Σε γενικές γραμμές, αυτές οι εφαρμογές δεν έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικές λόγω της βραδύτητας της αντίδρασης και των προβλημάτων ως προς το κέρδος της θερμότητας<sup>23</sup>.



<sup>22</sup> Takakazu Nakabayashi, Nobuyuki Nishi and Hirochika Sakuragi, *Science Progress* 84 (2) (2001)

<sup>23</sup> Takakazu Nakabayashi, Nobuyuki Nishi and Hirochika Sakuragi, *Science Progress* 84 (2) (2001)

### 3.2 Μετρήσεις Φωτοχρωμικών Υλικών

Αποτελεί γεγονός πως τα τελευταία χρόνια, η διαθεσιμότητα φασματοφωτομέτρων υπεριώδους – ορατού δημιουργεί μια κατάσταση με ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Έτσι λοιπόν είναι εύκολο για κάποιον να μετρήσει την ένταση του φωτός μαζί με την επανάληψη αυτών των μετρήσεων σε μικρά σχετικά χρονικά διαστήματα και ιδιαίτερα στα φωτοχρωμικά υλικά. Η ένταση του φωτός που μετράται, αφορά αυτήν η οποία περνά μέσα από ένα δείγμα που σχετίζεται με ποικίλα μήκη κύματος στα φωτοχρωμικά υλικά. Αναφορικά, τέτοια τυπικά παραδείγματα οργάνων που εκτελούν τέτοιες μετρήσεις είναι οι μετρήσεις απορρόφησης πάνω από 900 διαφορετικά μήκη κύματος και το πιο σημαντικό είναι ότι μπορούν να σαρώνουν μήκη κύματος από 190 μέχρι και 0,001 nm με βήμα 1nm<sup>24</sup>.

Είναι σε όλους μας ορατό έστω και για μια φορά μια χρωματιστή ταινία, η οποία βρίσκεται σε μια πετρελαιοκηλίδα να επιπλέει στη θάλασσα. Η ποικιλία χρωμάτων πάνω σε αυτή είναι κάτι το εντυπωσιακό και δεν είναι τίποτε άλλο παρά τα συστατικά του φάσματος φωτός. Τα χρώματα αυτά μπορεί να είναι από το ιώδες μέχρι το κόκκινο. Ο λόγος που σε εμάς είναι ορατή η παρεμβολή αυτών των χρωμάτων, είναι ότι το φιλμ φωτίζεται από το πολυχρωματικό φως και το πάχος του και είναι της τάξης μήκους κύματος του φωτός το οποίο προσπίπτει σε αυτό. Η απόσταση την οποία διατρέχει το φως το οποίο αντανακλάται πάνω στο φιλμ είναι διαφορετική.

Πάντα όμως σε σχέση με το φως το οποίο αντανακλάται κάτω από αυτό το φιλμ. Σαν τελικό αποτέλεσμα το φως το οποίο είναι ορατό σε εμάς από αυτές τις διαδρομές είναι και αυτό που συμβάλλει ενισχυτικά ή και καταστρεπτικά. Ανάλογα με το μήκος κύματος είναι και η συμβολή αυτή. Έτσι με αυτόν τον τρόπο κάποια από αυτά τα χρώματα που είναι ορατά σε εμάς είναι πιο έντονα και κάποια άλλα που ίσως δεν τα φαίνονται είναι πιο ασθενή και απουσιάζουν από τη μπάντα.

---

<sup>24</sup> Gould P., 2002, Photonics: practically there? Materials Today, Vol.5, No. 9



Τελικά το αποτέλεσμα που είναι ορατό έχει απόλυτη σχέση με το πάχος του φιλμ και από τη γωνία παρατήρησης 2,3,4. Επίσης σαν αποτέλεσμα το φως το οποίο διέρχεται από ένα διαφανές φιλμ υπόκειται σε συμβολή<sup>25</sup>.

Με αυτόν τον τρόπο λοιπόν ο καθένας που το παρατηρεί μπορεί και να προσδιορίσει από τις κορυφές και τις κοιλιές του φάσματος απορρόφησης, το πόσο παχύ είναι το φιλμ που χρησιμοποιείται στα φωτοχρωμικά υλικά ή μόρια. Αν το φιλμ είναι λεπτό και βρίσκεται σε μια επιφάνεια ενός άλλου υλικού ή και κάτω από αυτό, τότε και οι δυο επιφάνειες αντανακλούν σε αυτό. Έτσι η όλη αντανάκλαση έχει απόλυτη σχέση με το άθροισμα των ανακλώμενων ακτινών. Είναι επίσης δυνατό αυτές οι ανακλάσεις να προστεθούν είτε ενισχυτικά είτε καταστροφικά ανάλογα με τη διαφορά της φάσης η οποία υπάρχει ανάμεσα σε αυτά. Λόγω της κυματοειδής φύσης του φωτός εξηγείται και το παραπάνω φαινόμενο.

Από τη διαφορά των οπτικών δρόμων εξηγείται και προσδιορίζεται η διαφορά φάσης. Οι οπτικοί δρόμοι είναι εκείνοι τους οποίους διατρέχουν οι δυο ανακλώμενες μέχρι να συναντηθούν.

Θα πρέπει να σημειωθεί σχετικά πως αν μια φωτεινή δέσμη συναντήσει τη διαχωριστική επιφάνεια η οποία χωρίζει το αρχικό μέσο διάδοσης από ένα άλλο οπτικό μέσο, τότε αυτό που συμβαίνει είναι ότι το ένα μέρος από αυτή αντανακλάται απέναντι στο αρχικό μέσο διάδοσης και το άλλο διαδίδεται στο δεύτερο μέσο. Μόνο όμως αν η γωνία πρόσπτωσης είναι μικρότερη από τη γωνία Brewster. Εννοείται ότι η παραπάνω φωτεινή δέσμη είναι εκείνη η οποία διαδίδεται σε ένα μέσο. Η γωνία πρόσπτωσης είναι και αυτή η οποία ορίζει το σχετικό λόγο της ανακλώμενης και διαδιδόμενης δέσμης. Επίσης ορίζονται και από τους δείκτες διάθλασης των δυο υλικών<sup>26</sup>.

Σε σχέση με τη συμβολή που παρατηρείται από τις διαδιδόμενες ακτίνες φωτός, είναι διαφορετική και η συμβολή των ανακλώμενων από το φιλμ ακτίνων φωτός. Κάτι που ισχύει, αφού οι ανακλώμενες έχουν την ίδια ένταση και οι

---

<sup>25</sup> Gould P., 2002, Photonics: practically there? Materials Today, Vol.5, No. 9

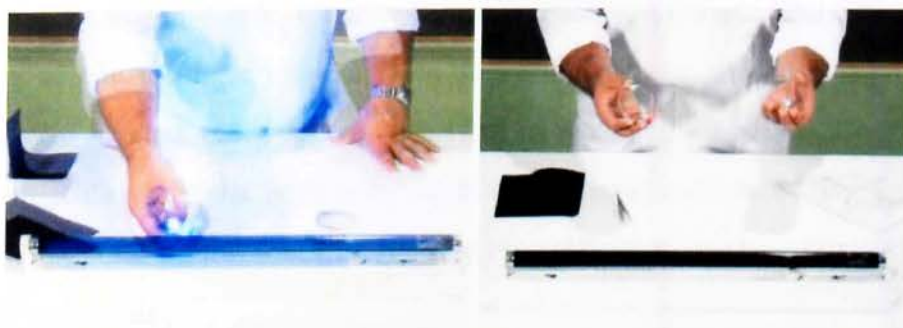
<sup>26</sup> Gould P., 2002, Photonics: practically there? Materials Today, Vol.5, No. 9



διαδιδόμενες διαφορετικές εντάσεις. Κατά αυτό τον τρόπο οι φωτεινές μπάντες είναι ορατές στο γυμνό μάτι κατά τη διάρκεια συμβολής ανακλώμενου φωτός. Δε συμβαίνει όμως το ίδιο με τη συμβολή του διαδιδόμενου φωτός στα φωτοχρωμικά υλικά, αφού το φιλμ είναι διαφανές. Από ένα ευαίσθητο φασματοφωτόμετρο απορρόφησης μπορεί να ανιχνευθεί η συμβολή η οποία δημιουργείται από το διπλοανακλώμενο διαδιδόμενο φως. Η εξάρτηση του μήκους κύματος πάλι εξαρτάται από την απορρόφηση και εμείς αυτή εκμεταλλευόμαστε προκειμένου να γίνει η μέτρηση του πάχους του φιλμ<sup>27</sup>.

### **3.3 Περίπτωση Κυματοδηγού και Καταστάσεις Ακτινοβολίας στα**

#### **Φωτοχρωμικά Υλικά**



Η μέθοδος του κυματοδηγού είναι η μέθοδος αυτή η οποία αναπτύχθηκε προκειμένου να μετρηθεί ο δείκτης διάθλασης στα φωτοχρωμικά υλικά. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για την μέτρηση υμενίων πάχους κάπως πιο μικρών. Από τη στιγμή που το πάχος αυτών των υμενίων είναι λεπτό θα πρέπει να έχει και κάποιο στήριγμα με τέτοιο τρόπο ώστε να στηρίζεται. Για αυτό ακριβώς και χρησιμοποιείται ένα υπόστρωμα. Άρα λοιπόν υπάρχουν τρία μέσα :

<sup>27</sup> Takakazu Nakabayashi, Nobuyuki Nishi and Hirochika Sakuragi, *Science Progress* 84 (2) (2001)

- Του φιλμ
- Του αέρα από πάνω
- Ένα υπόστρωμα κάτω από το φιλμ

Προκειμένου να διατηρηθούν οι καταστάσεις διάδοσης σε ένα φιλμ λεπτό και να μπορεί να ενεργήσει ο διηλεκτρικός κυματοδηγός για τα κύματα φωτός, θα πρέπει ο δείκτης διάθλασής του να είναι πιο μεγάλος από το δείκτη διάθλασης του υποστρώματος. Επίσης, θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος από το δείκτη διάθλασης του αέρα. Στην κατάσταση αυτή η επιφάνεια, είναι μια μικροσκοπική πλάκα γυαλιού η οποία καλύπτεται από στρώμα οργανικού φιλμ.

Επίσης, η χρήση κύματος  $\lambda=6328\text{\AA}$  από ένα laser Ηλίου –Νέου, ο δείκτης διάθλασης θα είναι  $n_1= 1,5301$  ο οποίος είναι και μικρότερος από του γυαλιού  $n_0=1,5125$  αλλά και μεγαλύτερος από του αέρα  $n_2= 1,00$ . Μέσα από το φιλμ διαδίδεται μια δέσμη φωτός και συγκεκριμένα από την αριστερή του πλευρά και διαχέεται σε όλο το μήκος του φιλμ. Στη συνέχεια εξέρχεται στον ελεύθερο χώρο από τη δεξιά πλευρά του φιλμ. Προκειμένου να φανεί το κύμα φωτός το οποίο διαδίδεται μέσα στο φιλμ χράσσεται το φιλμ. Στο σημείο αυτό φαίνεται πως η δέσμη φωτός πριν σταματήσει στα χαραγμένα σημεία του γυαλιού εκπέμπει στα σκοτεινά σαν κεραίες.

Στο παραπάνω φαινόμενο αναφέρεται η εξίσωση του Maxwell, η οποία όπως και οι υπόλοιπες εξισώσεις ικανοποιούν τις περιοριστικές συνθήκες σε διαχωριστικές επιφάνειες των φιλμ-υποστρώματος ή του φιλμ-αέρα. Οι καταστάσεις οι οποίες προκύπτουν είναι τρεις :

- Το κύμα φωτός στα φωτοχρωμικά υλικά μπορεί να κατευθυνθεί αφού περιορισθεί μέσα στο φιλμ όπου και γίνεται λόγος ρυθμού ταλάντωσης κυματοδηγού
- Το κύμα φωτός στα φωτοχρωμικά υλικά μπορεί να διαδοθεί από το φιλμ μαζί με και μέσα στον αέρα αλλά και στο υπόστρωμα. Τότε γίνεται λόγος για ρυθμό ταλάντωσης



- Το κύμα φωτός στα φωτοχρωμικά υλικά μπορεί να εκπεμφθεί μέσα από το φιλμ αλλά μόνο στο υπόστρωμα και γίνεται λόγος για ρυθμό ταλάντωσης .

### 3.4 Γεωμετρική Οπτική και Φωτοχρωμικά Υλικά

Μέσα από τον νόμο του Snell εξηγούνται οι παραπάνω καταστάσεις οι οποίες αφορούν τον νόμο της ολικής ανάκλασης και της διάθλασης της οπτικής στα φωτοχρωμικά υλικά. Αν  $n_0, n_1, n_2$  είναι οι δείκτες διάθλασης και  $\theta_0, \theta_1, \theta_2$  οι γωνίες ανάμεσα στην πορεία του φωτός και της κάθετης που υπάρχουν στη διαχωριστική επιφάνεια στο υπόστρωμα του φιλμ και στον αέρα αντίστοιχα. Έτσι λοιπόν,

- Α. όταν  $\theta_1 > \sin^{-1}(n_2/n_1)$  τότε το κύμα φωτός παριστάνει air mode. Το φως το οποίο προέρχεται από το φιλμ και σύμφωνα με τη γεωμετρική οπτική , διαθλάται από τα δυο μέσα υπόστρωμα και αέρα
- Β. Καθώς αυξάνεται η  $\theta_1$  και οι τιμές που θα έχει θα είναι  $\sin^{-1}(n_2/n_1) < \theta_1 < \sin^{-1}(n_0/n_1)$ . Τότε το κύμα φωτός θα αντιπροσωπεύει Substrate modes.
- Γ. Αν η  $\theta_1$  αυξηθεί τόσο ώστε  $\theta_1 > \sin^{-1}(n_0/n_1)$  τότε το κύμα φωτός ανακλάται ολικά στη διαχωριστική επιφάνεια φιλμ-αέρα αλλά και στη διαχωριστική επιφάνεια φιλμ-υποστρώματος. Υπάρχει δηλαδή περιορισμός τότε μέσα στο φιλμ και παριστάνει ένα ρυθμό ταλάντωσης κυματοδηγού .

Από το νόμο του Snell προκύπτει :

- $\sin \theta_2 / \sin \theta_1 = n_1 / n_2$
- $\sin \theta_0 / \sin \theta_1 = n_1 / n_0$

Αν αυξηθεί η γωνία  $\theta_1$  σταδιακά με αρχή το 0 τότε :

Αν η  $\theta_1$  είναι μικρή και το κύμα φωτός ξεκινά από τον αέρα και πάνω από το φιλμ τότε διαθλάται και μέσα στο φιλμ και στη συνέχεια διαθλάται πάλι μέσα στο υπόστρωμα. Στην περίπτωση αυτή διαδίδονται ελεύθερα τα κύματα και στα τρία



μέσα. Τα πεδία ακτινοβολίας είναι αυτά που γεμίζουν και τα τρία μέσα. Αν η  $\theta_1$  αυξάνει για μεγαλύτερες τιμές από την οριακή γωνία  $\sin^{-1}(n_2/n_1)$  και μικρότερες από την οριακή γωνία  $\sin^{-1}(n_0/n_1)$  δεν επαληθεύεται η εξίσωση κάτι που σημαίνει ότι το κύμα φωτός θα αντανακλάται ολικά στη διαχωριστική επιφάνεια των φιλμ - αέρα. Επίσης το κύμα δεν είναι δυνατό να διαδοθεί ελεύθερα στον αέρα και η ενέργεια φωτός τότε στο φιλμ εκπέμπεται μόνο στο υπόστρωμα. Αν η  $\theta_1$  είναι μεγαλύτερη από την οριακή γωνία  $\sin^{-1}(n_0/n_1)$  τότε το κύμα φωτός ανακλάται ολικά και από την πάνω και από την κάτω διαχωριστική επιφάνεια του φιλμ.

### 3.5 Ρυθμός Ταλάντωσης Κυματοδηγού στα Φωτοχρωμικά Υλικά

Παρουσιάζει ενδιαφέρον ότι η κίνηση στο κυματοδηγό ρυθμού ταλάντωσης του κύματος φωτός στο φιλμ είναι zig zag. Μέσα στο φιλμ στα φωτοχρωμικά υλικά παγιδεύεται η ενέργεια του φωτός αφού το κύμα φωτός ανακλάται ολικά πάνω κάτω μεταξύ των διαχωριστικών επιφανειών. Η κίνηση αυτή μπορεί να αναπαρασταθεί με δυο κυματόνυματα  $A_1$  και  $B_1$ . Αργότερα γίνεται ανάλυση αυτών σε μια κάθετη και οριζόντια συνιστώσα<sup>28</sup>. Έτσι λοιπόν,

- Α. Σαν επίπεδο κύμα το οποίο διαδίδεται σαν zig zag μπορεί να θεωρηθεί το κύμα φωτός στον Ρυθμό Ταλάντωσης κυματοδηγού
- Β. Τα κυματόνυματα μπορούν να αναλυθούν σε κατακόρυφες και οριζόντιες συνιστώσες. Οι οριζόντιες είναι αυτές που προσδιορίζουν την παράλληλη προς το φιλμ ταχύτητα διάδοσης του κύματος. Οι κάθετες προσδιορίζουν την κατανομή του πεδίου κατά μήκος του πάχους του φιλμ.

Από τη στιγμή που οι συνιστώσες των  $A_1$  και  $B_1$  είναι ίσες σημαίνει ότι τα κύματα διαδίδονται σε σταθερή ταχύτητα και σε διεύθυνση παράλληλη με του φιλμ. Η αναπαράσταση του ανοδικού κύματος γίνεται με την κάθετη συνιστώσα και η  $B_1$  αναπαριστά το προς τα κάτω διαδιδόμενο κύμα. Μια στάσιμη μορφή πεδίου

<sup>28</sup> Gould P., 2002, Photonics: practically there? Materials Today, Vol.5, No. 9

κύματος κατά μήκος του πάχους του φιλμ σχηματίζεται από τα ανοδικά κύματα και τα καθοδικά τα οποία υπερτίθενται. Αν αλλάξει η γωνία  $\theta_1$  των A1 και B1 τότε αλλάζει και η συνιστώσα τους. Επομένως με αυτόν τον τρόπο αλλάζει και το μέτρο ταχύτητας του κύματος που προχωρά στη διεύθυνση του φιλμ.

Λόγω της επίπεδης γεωμετρίας τα κύματα που περιγράφονται πιο πάνω είναι αυτά στο επίπεδο και είναι δυο ειδών :

- Τα εγκάρσια
- Τα διαμήκη

Στα πρώτα οι συνιστώσες του πεδίου  $E_y$ ,  $H_z$ ,  $H_x$ . Στα διαμήκη κύματα οι συνιστώσες είναι  $H_y$ ,  $E_z$ ,  $E_x$ . Η  $X$  είναι παράλληλη κατεύθυνση διάδοσης κύματος προς το φιλμ. Έτσι τα A1, B1 έχουν ένα μέγεθος  $k_{n1}$  όπου αυτό είναι  $k=w/cv$  γωνιακή συχνότητα κύματος φωτός και η ταχύτητα διάδοσης φωτός στο κενό. Μελετώντας τα παραπάνω από τη σκοπιά της κυματικής οπτικής, προκύπτει ότι οι κάθετες A1, B1 είναι αυτές των μετώπων κύματος σε ένα άπειρο εκτεταμένο επίπεδο κύμα με zig zag κίνηση στις διαχωριστικές επιφάνειες του φιλμ. Από τα στοιχεία λοιπόν αυτά προκύπτει, ότι<sup>29</sup>

- A. Το κύμα φωτός σε ένα waveguide είναι απείρως εκτεταμένο επίπεδο κύμα που διαδίδεται με κίνηση zig zag.
- B. Το κύμα φωτός μέσα στο φιλμ αντανακλάται ολικά στις δυο επιφάνειες του φιλμ. Μέσα από το σχήμα φαίνεται ότι για να συνεισφέρουν στη φάση το κύμα και οι ανακλάσεις του θα πρέπει η ολική αλλαγή φάσης του φωτεινού κύματος σε κυκλική τροχιά να είναι ίση με  $2\pi$ .

---

<sup>29</sup> Gould P., 2002, Photonics: practically there? Materials Today, Vol.5, No. 9



### 3.6 Εφαρμογές φωτοχρωμικών υλικών

#### ➤ Γυαλιά ηλίου

Μια από τις πιο διάσημες αναστρέψιμες φωτοχρωμικές εφαρμογές είναι το χρώμα το οποίο αλλάζει τους φακούς στα γυαλιά ηλίου. Ο μεγαλύτερος περιορισμός στη χρήση της τεχνολογίας PC είναι ότι τα υλικά δεν μπορούν να γίνουν αρκετά σταθερά ώστε να αντέχουν χιλιάδες ώρες υπαίθρια έκθεση έτσι ώστε μακροπρόθεσμα στις υπαίθριες εφαρμογές να μπορούν να χρησιμοποιούνται τέτοια υλικά.

Η ταχύτητα μετατροπής των βαφών φωτοχρωμισμού είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην ακαμψία του περιβάλλοντος γύρω από τη χρωστική ουσία. Ως αποτέλεσμα, θα στραφούν πιο γρήγορα σε λύση και βραδύτερα στο άκαμπτο περιβάλλον όπως ένας πολυμερισμένος φακός. Το 2005 αναφέρθηκε ότι συνδέοντας ευέλικτα πολυμερή σε χαμηλή θερμοκρασία μετάπτωσης (για παράδειγμα σιλοξάνες ή πολυσιλοξάνες (ακρυλικού βουτυλίου)) με τις βαφές τους επιτρέπουν να αλλάξουν πολύ πιο γρήγορα σε ένα άκαμπτο φακό. Ορισμένα spirooxazines με σιλοξάνη πολυμερή είναι επισυναπτόμενα με διακόπτη για γρήγορες ταχύτητες ακόμη και αν βρίσκονται σε άκαμπτη μήτρα του φακού.



**LENSES ARE CLEAR WHEN INDOORS  
OR AT NIGHT AND AUTOMATICALLY  
DARKEN TO A SUNGLASS TINT WHEN  
EXPOSED TO SUNLIGHT.**



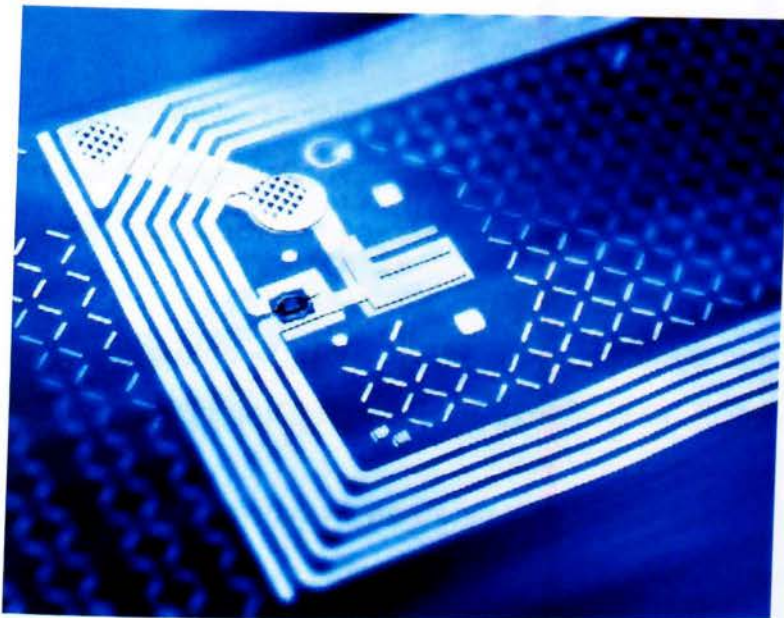
## ➤ Υπερμοριακή Χημεία

Οι μονάδες φωτοχρωμικών έχουν επεξεργαστεί εκτενώς στην υπερμοριακή χημεία. Η ικανότητά τους να δώσουν μια ελαφριά ελεγχόμενη αναστρέψιμη αλλαγή σχήματος σημαίνει ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δημιουργήσουν ή να σπάσουν ένα μοριακό μοτίβο αναγνώρισης, ή να προκαλέσουν μια επακόλουθη αλλαγή του σχήματος στο περιβάλλον τους. Έτσι, οι μονάδες φωτοχρωτισμού έχει αποδειχθεί ότι είναι συστατικά των μοριακών διακοπών. Η σύζευξη των μονάδων φωτοχρωτισμού στα ένζυμα ή συμπράγοντες ενζύμων παρέχουν ακόμη τη δυνατότητα να μετατρέψουν τα ένζυμα σε αναστρέψιμα "on" και "off", μεταβάλλοντας το σχήμα ή τον προσανατολισμό τους κατά τέτοιο τρόπο ώστε οι λειτουργίες τους να είναι είτε «εργασίας» ή «σπασμένα».



## ➤ Αποθήκευση δεδομένων

Η δυνατότητα χρήσης ενώσεων φωτοχρωτισμού για την αποθήκευση δεδομένων προτάθηκε για πρώτη φορά το 1956 από τον Yehuda Hirshberg. Από τότε, έχουν γίνει πολλές έρευνες από διάφορες ακαδημαϊκές και εμπορικές ομάδες, ιδίως στον τομέα των 3D οπτικών μέσων αποθήκευσης δεδομένων, τα οποία υπόσχονται δίσκους που μπορούν να κρατήσουν ένα terabyte δεδομένων. Αρχικά, τα προβλήματα με θερμικές αντιδράσεις και με καταστροφική ανάγνωση πήγαν πιο πίσω τις μελέτες αυτές, αλλά πιο πρόσφατα και πιο σταθερά συστήματα έχουν αναπτυχθεί.



### ➤ **Είδη νεωτερισμού**

Τα αναστρέψιμα φωτοχρωμικά επίσης βρίσκονται σε εφαρμογές όπως παιχνίδια, καλλυντικά, είδη ένδυσης και βιομηχανικές εφαρμογές. Εάν είναι απαραίτητο, μπορούν να κατασκευαστούν για να αλλάζουν μεταξύ των επιθυμητών χρωμάτων σε συνδυασμό , με μόνιμη χρωστική ουσία.

## Επίλογος – Συμπεράσματα

Βάση των παραπάνω λοιπόν, θα πρέπει να σημειωθεί πως σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας, αναφέρεται η παράθεση και ανάλυση του φαινομένου των φωτοχρωμικών υλικών και του τρόπου που εκείνα λειτουργούν στις μέρες μας. Πιο συγκεκριμένα αναλύονται τα συστατικά από τα οποία αποτελούνται τα συγκεκριμένα υλικά και με ποιους τρόπους αυτά επιδρούν, διαμορφώνοντας αντίστοιχα τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα υλικά αυτά.

Αποτελεί γεγονός πως η αλλαγή στο χρώμα κάποιων συγκεκριμένων χημικών ουσιών, συνιστά από μόνο του ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό αυτών και γενικότερα το φαινόμενο που ταυτίζεται με το φάσμα της απορρόφησής τους από τη στιγμή που αυτές εκτίθενται στο φως με το κατάλληλο μήκος κύματος<sup>30</sup>.

Θα πρέπει να σημειωθεί σχετικά πως η παρουσία της αρχικής τους κατάστασης γίνεται αντιληπτή όταν οι ενώσεις αυτές δέχονται μια διαδικασία η οποία χαρακτηρίζεται ως αντιστρεπτή. Έτσι μπορούν και αποκτούν το αρχικό τους χρώμα λόγω της έκθεσής τους στο φως ή στο σκότος. Η συγκεκριμένη αυτή διαδικασία ονομάζεται Φωτοχρωμισμός. Τα φωτοχρωμικά μόρια είναι γνωστά στις μέρες μας ως οργανικές χρωστικές και το βασικό τους χαρακτηριστικό είναι η αλυσίδα ατόμων του άνθρακα, η οποία διαθέτει εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς<sup>31</sup>.

Η απορρόφηση στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος είναι δυνατή, από τον εκτεταμένο απεντοπισμό των ηλεκτρονίων στο μήκος της αλυσίδας. Ενέργεια μπορεί να απορροφηθεί από ένα μόριο μέσα από

---

<sup>30</sup> Delia Bernic, Elizabeth Tymczykyn, Marta Edit Daraio and R. Martin Negri, *Photochem. And Photobiology*, 70. (1999)

<sup>31</sup> Yasuo Abe, Ren Nakao, Toyokazu Horii, Satoshi Okada, Masahiro Irie *Photochemistry and Photobiology* 95 (1996)



περιστροφικές, ταλαντωτικές και ηλεκτρονικές μεταβάσεις. Οι ενέργειες όμως αυτές είναι μικρότερες από αυτές τις ενέργειες των φωτονίων<sup>32</sup>.

---

<sup>32</sup> A.Athanassiou, K.Lakiotaki, M.kalyva, S.Georgiou, and C.Fotakis *Laser-Controlled Molecular Actuators*, Laser Physics 4 (2003)

## Βιβλιογραφία

- Αποστολάτου, Τ. (2007). «Οικολογικά ρούχα: η τάση που γίνεται μόδα». Περιοδικό body & mind
- Takakazu Nakabayashi, Nobuyuki Nishi and Hirochika Sakuragi, *Science Progress* 84 (2) (2001)
- Yasuo Abe, Ren Nakao, Toyokazu Horii, Satoshi Okada, Masahiro Irie *Photochemistry and Photobiology* 95 (1996)
- Delia Bernic, Elizabeth Tymczykyn, Marta Edit Daraio and R. Martin Negri, *Photochem. And Photobiology*, 70. (1999)
- A. Athanassiou, K. Lakiotaki, M. Kalyva, S. Georgiou, and C. Fotakis *Laser-Controlled Molecular Actuators*, *Laser Physics* 4 (2003)
- Van Langenhove L., Hertleer C., 2004, Smart clothing: a new life, *International Journal of Clothing Science and Technology*, Vol. 16, No. 1/2
- Jung S., Lauterbach C., Strasser M., Weber W., 2003, Enabling Technologies for Disappearing Electronics in Smart Textiles, *IEEE International Solid-State Circuits Conference*, Vol. 1
- Gould P., 2003, Textiles gain intelligence, *Materials Today*, Vol. 6, No. 10
- Gould P., 2002, Photonics: practically there? *Materials Today*, Vol. 5, No. 9
- Tao X., Tanga L., Du W., Choy C., 2000, Internal strain measurement by fiber Bragg grating sensors in textile composites, *Composites Science and Technology*, Vol. 60
- Kima B., Koncara V., Devauxa E., Dufourb C., Viallierc P., 2004, Electrical and morphological properties of PP and PET conductive polymer fibers, *Synthetic Metals*, Vol. 146, No. 2
- Mann S., 1997, Smart Clothing: The Wearable Computer and WearCam, *Personal and Ubiquitous Computing*, Vol. 1, No. 1
- Gopalsamy C., Park S., Rajamanickam R., Jayaraman S., 1999, The Wearable Motherboard: The First Generation Adaptive and Responsive Textile Structures (ARTS) for Medical Applications, *Virtual Reality*, Vol. 4, No. 3

- Finger S., Terk M., Subrahmanian E., Kasabach C., Prinz F., Siewiorek D. P., Smailagic A., Stivoric J., Weiss L., 1996, Rapid Design and Manufacture of Wearable Computers, Communications of the ACM, Vol. 39, No. 2.
- Mann S., 1996, 'Smart Clothing': Wearable Multimedia Computing and 'Personal Imaging' to Restore the Technological Balance Between People and Their Environments, Proceedings of the fourth ACM international conference on Multimedia
- Burchard B., Jung S., 2001, Devices, Software, their Applications and Requirements for Wearable Electronics, International Conference on Consumer Electronics.
- De Rossi D., Carpi F., Lorussi F., Mazzoldi A., Scilingo E. P., Tognetti A., 2005, Electroactive fabric for distributed, conformable and interactive systems, AUTEX Research Journal
- Donovan J., 2007, Wearable Computers Morph from Geek to Chic, Portable Design
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Photochromism>

