



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**  
**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ «ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ, ΣΥΝΘΕΤΩΝ,**  
**ΝΑΝΟ-ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟ-ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ»**

## **ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΑ ΜΟΝΟΜΕΡΗ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ :**

- α) ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΟΝΟΜΕΡΟΥΣ**  
**9,9-di-iso-octylfluorene C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>**  
**β) ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΜΠΟΡΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΝΑΝΤΙΜΑ ΦΙΛΟ**  
Τελειοφοίτου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**  
**Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ**  
Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2015**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διπλωματική Διατριβή, που διεξήχθη στην Ερευνητική μονάδα «Προηγμένων, σύνθετων, νανο-υλικών και νανο-τεχνολογίας» του Τομέα ΙΙΙ : «Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, πραγματεύεται την παραγωγή μονομερούς και τον χαρακτηρισμό εμπορικών πολυμερών οπτοηλεκτρονικής. Η διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την καθοδήγηση αρχικά του κ. Ι. Σιμιτζή, Ομότιμο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ και στη συνέχεια λόγω της καθυστέρησης ολοκλήρωσής της εξαιτίας προσωπικών λόγων υγείας, υπό την επίβλεψη του κ. Α. Ζουμπουλάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ι. Σιμιτζή, Ομότιμο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, που ήταν ο εξ αρχής επιβλέπων της Διπλωματικής εργασίας, για την επιλογή και ανάθεση του θέματος, τις πολύτιμες συμβουλές του, τις χρήσιμες υποδείξεις του καθώς και για το μεγάλο ενδιαφέρον που έδειξε σε όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Α. Ζουμπουλάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για τις πολύτιμες συμβουλές και για την πρόθυμη βοήθειά καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας. Η συνεχής στήριξη, η κατανόηση και η εμπιστοσύνη προς το πρόσωπό μου, τόσο σε ακαδημαϊκό όσο και σε προσωπικό επίπεδο, ήταν καταλυτικές προκειμένου να μπορέσω να φέρω εις πέρας την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω ευχαριστίες προς όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου για την πολύ καλή συνεργασία στα πλαίσια των διδακτικών και ερευνητικών δραστηριοτήτων.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου για τη στήριξη και την συμπαράστασή τους. Θα ήθελα όμως την παρούσα εργασία να την αφιερώσω στο νεότερο μέλος της οικογένειάς μας, στην ανιψιά μου Αθηνά, η ύπαρξη της οποίας αποτέλεσε και αποτελεί για μένα την μεγαλύτερη πηγή χαράς και αισιοδοξίας.

Αθήνα, Ιούλιος 2015

Ναντίμα Φίλο

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια ο κορμός της βιομηχανίας ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών αποτελούνταν από ανόργανα υλικά και κυρίως πυρίτιο. Ωστόσο, την τελευταία δεκαετία έγιναν μεγάλες ερευνητικές προσπάθειες στο τομέα των οργανικών ηλεκτρονικών προκειμένου να βρεθούν νέες τεχνικές ανάπτυξης, πρωτότυπα υλικά με προηγμένες δυνατότητες καθώς και να σχεδιαστούν διατάξεις κυρίως οπτοηλεκτρονικές, οι οποίες θα μπορούν στο μέλλον να αντικαταστήσουν τη συμβατική ηλεκτρονική τεχνολογία. Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια μελέτης της παρούσας κατάστασης στο χώρο της οπτοηλεκτρονικής και της προσαρμογής της στα νέα υλικά. Παράλληλα, μελετήθηκε η σύνθεση μονομερούς *9,9-di-iso-octylfluorene*  $C_{31}H_{42}$  που μπορεί μέσω αντιδράσεων πολυμερισμού να παράγει τελικό προϊόν με αναμενόμενες αυξημένες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες. Επίσης μελετήθηκαν εμπορικά πολυμερή ως προς τη δομή τους και την προκύπτουσα εκ' της δομής ανάπτυξη οπτικοηλεκτρονικών ιδιοτήτων.

Αναλυτικότερα στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μία συνοπτική αναφορά στα πολυμερή και στις αντιδράσεις πολυμερισμού. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην καταγραφή και στην ανάπτυξη της δομής των πολυμερών η οποία μας εισάγει στις έννοιες που είναι άμεσα συνδεδεμένες με τις ιδιότητες των πολυμερών.

Στο δεύτερο κεφάλαιο της εργασίας γίνεται αναλυτική ανάπτυξη των ηλεκτρικών αγώγιμων πολυμερών. Αρχικά, παρουσιάζεται η ταξινόμηση των υλικών ως προς την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα. Με αυτό τον τρόπο γίνεται συγκριτικά αντιληπτό στις επόμενες παραγράφους η ανάπτυξη πολυμερών υλικών με ηλεκτρικές ιδιότητες. Ειδικότερα, παρουσιάζεται η διαδικασία σύνθεσης αγώγιμων πολυμερών με χημικό πολυμερισμό και ηλεκτροπολυμερισμό. Γενικά, τα «Συζυγή Πολυμερή» είναι ημιαγώγιμα υλικά τα οποία μπορούν να υποστούν συγκεκριμένη κατεργασία με οξειδωτικές ή αναγωγικές ουσίες, κατά περίπτωση, (*doping*), και να μετατραπούν σε υλικά με μεταλλικές ιδιότητες (αγώγιμα υλικά, για το λόγο αυτό άλλωστε αποκαλούνται και «συνθετικά μέταλλα»). Οι έννοιες που αναπτύσσονται σε αυτό το κεφάλαιο μας εισάγουν ομαλά στο επόμενο κεφάλαιο της οπτοηλεκτρονικής.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται πλήρης και αναλυτική περιγραφή της θεωρίας της οπτοηλεκτρονικής. Περιγράφονται έννοιες όπως το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, η φωταύγεια και άλλα. Σημαντική βαρύτητα δόθηκε στην ανάπτυξη και ανάλυση των εφαρμογών LED και OLED που αποτελούν το σημαντικότερο πεδίο έρευνας των οργανικών οπτοηλεκτρικών. Οι οργανικοί δίοδοι OLED είναι κατασκευασμένες από ένα πολυμερές (οργανική ένωση) τοποθετημένο πάνω στα LED σαν μια λεπτή μεμβράνη. Η παραγωγή φωτός μπορεί να ταξινομηθεί σε πολλούς τύπους ανάλογα με την πηγή ενέργειας η οποία χρησιμοποιείται για να παράγει τα διεγερμένα μόρια των ενεργών υλικών.

Στο Πειραματικό Μέρος της παρούσης εργασίας αναφέρονται αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή μονομερούς *9,9-di-iso-octylfluorene*  $C_{31}H_{42}$ . Ειδικότερα, έγινε προσπάθεια παρασκευής σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο παράγεται 9-octylfluorene ενώ στο δεύτερο στάδιο της διαδικασίας λαμβάνεται το μονομερές. Παρασκευάστηκαν 11 παρτίδες (δείγματα) που όμως τελικά δεν οδήγησαν στην επιτυχή παρασκευή του μονομερούς. Αυτό αποδίδεται ίσως στον μη έλεγχο κρίσιμων παραμέτρων κατά τη διαδικασία όπως π.χ. η θερμοκρασία και σε άλλα τεχνικά προβλήματα. Το πρώτο στάδιο της παρασκευής, δηλαδή η σύνθεση του 9-octylfluorene κρίνεται ικανοποιητική βάσει των αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού NMR σε δύο δείγματα από διαφορετικές παρτίδες.

Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα FTIR για δοκιμές που έγιναν σε δείγματα των εμπορικών πολυμερών. Προσδιορίστηκαν δομικές μονάδες στα εν λόγω πολυμερή που συνδυάζονται άμεσα με τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες τους. Στο κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα δοκιμών σε δείγματα 9-octylfluorene που προέκυψαν κατά τη σύνθεση μονομερούς. Ταυτοποιήθηκαν κορυφές που αντιστοιχούν στη δομή της ένωσης, ένδειξη που μας οδηγεί στο ότι η σύνθεση του πρώτου σταδίου έγινε ικανοποιητικά. Επίσης, στο κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται αποτελέσματα δοκιμών UV σε δείγματα των εμπορικών πολυμερών. Η εικόνα των λαμβανομένων φασμάτων της μέτρησης κάνει σαφές την ικανότητα τους να απορροφούν ισχυρά σε συγκεκριμένο κυματαριθμό. Τέλος, στο κεφάλαιο 9 παρουσιάζονται τα συμπεράσματα και τυχόν προτάσεις στα πλαίσια της παρούσης εργασίας.

## ABSTRACT

The past few years, the core of the electronics and optoelectronics industry consisted of inorganic materials, and, mainly, silicon. However, the last decade, there have been many research attempts on the field of organic electronics in order to discover new development technics, original material with advanced capabilities, and to design mainly optoelectronic setups, that can replace, in the future, the conventional electronic designs. This work attempts to study the current situation in the field of optoelectronics and its adaptation to new materials. At the same time, the formation of a *9,9-di-iso-octylfluorene* $C_{31}H_{42}$  monomer was studied, that can, through polymer reactions, produce a final product with expectedly increased optoelectronic properties. Commercial polymers were also studied, with regards to their structure and the resulting from their structure development of optoelectronic properties.

More specifically, in the first chapter there is a brief reference to polymers and polymerization reactions. Particular emphasis was placed on the recording and the development of the structure of the polymers which introduces us to the concepts that are directly related to the polymers properties.

In the second chapter, the electrically conductive polymers are described in detail. Initially, the materials are classified according their electrical conductivity. In this way, in the following paragraphs, the development of the polymer materials with electrical properties is comparatively presented. Specifically the synthesis procedure of conductive polymers by chemical polymerization and electrical polymerization is reported. In general, the "Conjugated Polymers" are semiconductor materials which can undergo a specific treatment with oxidizing or reducing substances, if appropriate, (doping), and converted into materials with metallic properties (conductive materials, for this reason also known as "synthetic metals"). The concepts developed in this chapter introduce us smoothly to the next chapter of optoelectronics.

In the third chapter, the theory of optoelectronics is fully and in detail described. Concepts such as the photoelectric effect, luminescence and others are also described. Significant emphasis was placed on the development and analysis of LED and OLED applications which constitute the most important field of research in organic optoelectronics. Organic diodes

OLED are made of a polymer (organic compound) disposed over the LED as a thin film. The light production can be classified into several types depending on the source used to produce the excited molecules of the active materials.

In the experimental part of this work, the procedure followed for the preparation of the *9,9-di-iso-octylfluorene*  $C_{31}H_{42}$  monomer is in detail described. In the first part 9-octylfluorene is produced while in the second part of the procedure the monomer is derived. 11 portions were prepared (samples) that ultimately did not lead to the successful preparation of the monomer. This is perhaps due to the non-controlling critical parameters in the procedure eg the temperature and other technical problems. The first part of preparation, namely the 9-octylfluorene composition is considered successful according to the classification results NMR in two samples from different portions.

In the sixth chapter the FTIR results for tests conducted on samples of commercial polymers are presented. Structural units in these polymers that are combined directly with optoelectronic properties are identified. In the seventh chapter the results of tests on samples 9-octylfluorene arising in the monomer composition are described. Peaks corresponding to the structure of the compound were identified, an indication that the first part of the procedure was successful. In the eighth chapter UV test results on samples of commercial polymers are described. The image of the obtained spectra measurement displays their ability to absorb strongly at a certain wavenumber. Finally, in the ninth chapter the conclusions and proposals in the context of this work are presented.

Πρόλογος  
 Περίληψη  
 Abstract

## I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

<b>Κεφ. 1. ΓΕΝΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ</b>	<b>1</b>
1.1. Σημασία πολυμερών και κατηγορίες μακρομοριακών ενώσεων	1
1. 11. Σημασία πολυμερών	1
1. 12. Κατηγορίες μακρομοριακών ενώσεων	3
1.2. Σύνθεση πολυμερών : Πολυμερισμός	5
1. 21. Γενικά χαρακτηριστικά	5
1. 22. Σταδιακός πολυμερισμός	6
1. 23. Αλυσωτός πολυμερισμός	10
1. 24. Συμπολυμερισμός	13
1. 25. Τεχνικές διεξαγωγής πολυμερισμού	14
1.3. Δομή πολυμερών	16
1.31. Χημική δομή	17
1.32. Φυσική δομή	19
1.4. Ιδιότητες πολυμερών	23
1.41. Ιδιότητες διαλυμάτων πολυμερών	23
1.42. Ιδιότητες στερεάς καταστάσεως πολυμερών	24
<b>Κεφ. 2. ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ</b>	<b>27</b>
2.1. Γενική περιγραφή	27
2.2. Κατάταξη των υλικών με βάση την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους	29
2.21. Ηλεκτρικοί μονωτές	32
2.22. Ανόργανοι ημιαγωγοί	33
2.3. Σύνθεση ηλεκτρικά αγώγιμων πολυμερών	37
2.31. Χημικός πολυμερισμός	40
2.32. Ηλεκτροχημικός πολυμερισμός (ηλεκτροπολυμερισμός)	41
2.4. Ηλεκτρική αγωγή (ημι)αγώγιμων πολυμερών	44
2.41. Ντοπάρισμα	44
2.42. Μηχανισμοί αγωγής	48
2.5. Εφαρμογές οργανικών ημιαγωγών	52
<b>Κεφ. 3. ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ</b>	<b>60</b>
3.1. Γενικά περί του φωτός	60
3.11. Κυματική φύση του φωτός	64
3.12. Πηγές φωτός	70
3.13. Οπτικά στοιχεία	75
3.2. Ηλεκτρο-οπτικό φαινόμενο και υλικά	78
3.21. Φαινόμενο	78
3.22. Υλικά	90
3.3. Φωταύγεια	92
3.4. Φθορισμός – Φωσφορισμός	93

3.5. Δίοδοι εκπομπής φωτός (LED)	97
3.5.1 Υλικά LED	99
3.6 Οργανικοί δίοδοι εκπομπής φωτός (OLED)	103
3.61 Δομή των OLEDs	104
3.7 Απεικονιστές υγρών κρυστάλλων	110
<b>Κεφ. 4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ</b>	<b>117</b>
<b>II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
<b>Κεφ. 5. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟΜΕΡΟΥΣ 9,9-di-iso-octylfluorene, C<sub>31</sub>H<sub>42</sub></b>	<b>118</b>
5.1. Πρώτες ύλες	118
5.2. Πειραματική διαδικασία	119
<b>Κεφ. 6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)</b>	<b>122</b>
6.1. Εισαγωγή	122
6.2. Βασικές αρχές φασματοσκοπίας	124
6.3. Δονητική Φασματοσκοπία	125
6.31 Δονήσεις Τάσεις	126
6.32 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform–InfraRed spectroscopy, FT-IR)	128
6.4 Η αρχή λειτουργίας φασματοφωτόμετρου FTIR	129
6.41 Πλεονεκτήματα – δυνατότητες FTIR	131
6.42 Είδη δονήσεων	132
6.43 Δονήσεις Πολυατομικών Μορίων	136
6.44 Δονήσεις και συχνότητες απορρόφησης χαρακτηριστικών ομάδων	137
6.45 Ερμηνεία Φασμάτων Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας	137
6.5 Πειραματική διαδικασία	138
6.6 Αποτελέσματα και σχόλια	139
<b>Κεφ.7. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ</b>	<b>145</b>
7.1. Αρχή της μεθόδου	145
7.11 Βασική Θεωρία του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού	145
7.12 Κβαντικά ενεργειακά επίπεδα (στάθμες) spin.	148
7.13 Κλασική Περιγραφή του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού	150
7.14 Χημική Μετατόπιση στον Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό	152
7.2. Πειραματική διαδικασία	153
7.21 Φασματόμετρα και Πειραματική Διαδικασία στον Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό	153
7.22 Πειραματική διαδικασία	155
7.23 Διαλύτες για φασματοσκοπία NMR	156
7.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός	157



<b>Κεφ. 8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ \</b> <b>ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ – ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis)</b>	<b>163</b>
8.1. Αρχή της μεθόδου	163
8.2. Αποτελέσματα και σχολιασμός	170
8.2.1 Πολυμερή σε λεπτά υμένα	170
8.2.2. Φάσματα πολυμερών σε διαλύματα	173
<b>Κεφ. 9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</b>	<b>176</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>178</b>
<b>ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ</b>	<b>181</b>

# I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1. ΓΕΝΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

### 1.1. Σημασία πολυμερών και κατηγορίες μακρομοριακών ενώσεων

#### 1. 11. Σημασία πολυμερών

Ο όρος «πολυμερή» εισάγεται το 1827 από τον Johns Jakob Berzelius ως σύνθετη λέξη από τις ελληνικές λέξεις πολύ και μέρος για να δηλωθούν ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους που σχηματίζονται από τον πολυμερισμό (συνένωση) μονομερών δηλ. μορίων με μικρό μοριακό βάρος. Η συνένωση αυτή γίνεται με πολλαπλή επανάληψη των στοιχειωδών μονάδων. Τα πολυμερή αναφέρονται πολλές φορές και ως μακρομόρια ή μακρομοριακές ενώσεις δηλαδή ενώσεις που αποτελούνται από μεγάλα μόρια.

Υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός φυσικών μεγαλομορίων με τεράστια σημασία. Το άμυλο, η κυτταρίνη και οι πρωτεΐνες παίζουν πρωτεύοντα ρόλο στη διαδικασία της ζωής. Από την άλλη πλευρά το φυσικό καουτσούκ έχει μεγάλη τεχνολογική και εμπορική σημασία. Μακρομοριακές ενώσεις μπορούν να παρασκευασθούν συνθετικά (π.χ. πολυαιθυλενιο, πολυεστέρας, σιλικόνη). Η δομή των μακρομοριακών ενώσεων έχει μεγάλη σημασία για τις χαρακτηριστικές ιδιότητες που εμφανίζουν τέτοια υλικά.

Από τα πρώτα συνθετικά πολυμερή που παρασκευάστηκαν σε βιομηχανική κλίμακα ήταν το νάιλον, το 1938. Από τότε η τεχνολογία των πολυμερών αναπτύχθηκε εντυπωσιακά και σήμερα τα διάφορα πλαστικά χρησιμοποιούνται σε όλους τους τομείς της καθημερινής μας ζωής. Στην ένδυση και στα είδη οικιακής χρήσης, στην οικοδομική και στις κατασκευές, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στη ναυπηγική, στην αεροναυπηγική, στην επίπλωση, στα χρώματα, αλλά και στην ιατρική και στη φαρμακευτική, ακόμη και στον αθλητισμό. Πλεονεκτήματά τους είναι το χαμηλό κόστος παραγωγής, η εύκολη μορφοποίηση, η ποικιλία των προϊόντων και η αντοχή τους που καθιστούν τα πλαστικά πολύ χρήσιμα υλικά με ευρύτατη ποικιλία εφαρμογών, ώστε η παραγωγή και η κατανάλωσή τους να αυξάνεται συνεχώς. Η εκτεταμένη χρήση των πλαστικών δημιούργησε και πολλά προβλήματα. Το

σημαντικότερο ίσως είναι ότι μετά τη χρήση τους δεν είναι εύκολη η ανακύκλωση ή η καταστροφή τους. Παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στα σκουπίδια και αποτελούν σημαντική αιτία ρύπανσης του περιβάλλοντος. Επίσης, επειδή η πρώτη ύλη των πλαστικών είναι το πετρέλαιο, μια πολύτιμη μη ανανεώσιμη πρώτη ύλη, γίνονται μεγάλες προσπάθειες αντικατάστασης του πετρελαίου, από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως βιομάζα που προέρχεται από ξύλο, βαμβάκι, άχυρο, άμυλο, ζάχαρη και άλλα βιολογικά υλικά. Η έρευνα στον τομέα αυτό βρίσκεται σε εξέλιξη.

Παρ' όλα αυτά αναμένεται ότι τα πολυμερή θα ανταποκριθούν στις προσδοκίες μας για την κατάλληλη επίλυση νέων προβλημάτων και εφαρμογών. Μερικές περιοχές ιδιοτήτων, όπου μελλοντικά αναμένεται πλατιά χρησιμοποίηση πολυμερών υλικών είναι:

- Η ακαμψία και η ελαστικότητα με σκοπό την αντικατάσταση υλικών υψηλής αντοχής όπως για παράδειγμα τα μέταλλα.
- Η θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες με σκοπό την αντικατάσταση υλικών που εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες όπως για παράδειγμα τα μέρη ενός κινητήρα αυτοκινήτου.
- Η διαχωριστική ικανότητα ουσιών μικρού μοριακού βάρους (διεύρυνση στη χρησιμοποίηση πολυμερών με τη μορφή μεμβρανών και ιονεναλλακτικών ρητινών)
- Η ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα (με χρησιμοποίηση πολυμερών υλικών για την δημιουργία πρωτοποριακών υλικών όπως OLED).
- Οι φαρμακολογικές ιδιότητες με σκοπό την καταπολέμηση ασθενειών.

Η βιομηχανική παραγωγή των πολυμερών αποτελεί τυπική περίπτωση παραγωγής χημικών προϊόντων και συνδέεται με βασικές χημικομηχανικές γνώσεις. Η χρησιμοποίηση πολυμερών υλικών στην πράξη προϋποθέτει τη γνώση των φυσικών και τεχνικών ιδιοτήτων τους και απαιτεί την επιλογή μεθόδων για την επεξεργασία και την μορφοποίηση τους. Τα πολυμερή σε πολλές περιπτώσεις στη πράξη υποκαθιστούν μέταλλα, πράγμα το οποίο οφείλεται όχι μόνο στις εξαιρετικές ιδιότητες τους, αλλά και στην ευκολότερη επεξεργασία τους σε σύγκριση με τα μέταλλα. Η παραγωγή πολυμερών σε βιομηχανικά αναπτυσσόμενες χώρες είναι ιδιαίτερα ελκυστική.

Ως συμπέρασμα τα πολυμερή χρησιμοποιούνται κυρίως λόγω των αξιόλογων και ποικίλων ιδιοτήτων τους όπως επίσης και λόγω των δυνατοτήτων επεξεργασίας τους. Οι ιδιότητες τους μπορούν να προσαρμόζονται με σκοπό να καλύπτουν ποικίλες απαιτήσεις λειτουργικότητας. Η σταθερότητα τους έναντι της διάβρωσης και η χαμηλή τους πυκνότητα είναι ιδιότητες που τα κάνουν να ξεχωρίζουν από τα κοινά υλικά.

## **1. 12. Κατηγορίες μακρομοριακών ενώσεων**

Η ικανότητα ενός στοιχείου να σχηματίζει μακρομοριακές ενώσεις εξαρτάται από την θέση του στο περιοδικό σύστημα των στοιχείων. Τα στοιχεία της ομάδας 1 και τα στοιχεία με σθένος 1 των άλλων ομάδων (υδρογόνο και αλογόνα) δεν μπορούν να σχηματίσουν πολυμερή, καθ' όσον για να σχηματίσει ένα στοιχείο μία αλυσίδα πρέπει να έχει σθένος τουλάχιστον δύο. Όλα τα στοιχεία μπορούν να σχηματίσουν μακρομοριακές ενώσεις με αλυσίδες αποτελούμενες από το ίδιο στοιχείο (περίπτωση ομοαλυσωτών πολυμερών) ή από δύο ή περισσότερα στοιχεία (περίπτωση ετεροαλυσωτών πολυμερών). Η σταθερότητα αυτών των ενώσεων εξαρτάται από την ίσχυ των διατομικών δεσμών.

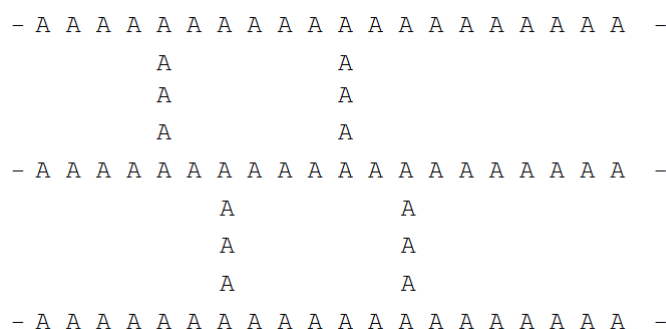
Ο ισχυρότερος δεσμός είναι μεταξύ ατόμων άνθρακα και οι ασθενέστεροι μεταξύ ατόμων οξυγόνου, καθώς και αζώτου. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι δεν μπορούν να παραχθούν μακρομοριακές ενώσεις αποκλειστικά με άτομα οξυγόνου ή αζώτου. Τα περισσότερα στοιχεία μπορούν να συμμετάσχουν στον σχηματισμό ετεροαλυσωτών πολυμερών από ότι ομοαλυσωτών πολυμερών. Επίσης οι τιμές ενέργειας μεταξύ διαφορετικών ατόμων (ετεροαλυσωτά πολυμερή) είναι υψηλότερες σε σχέση με πολλές περιπτώσεις ομοίων ατόμων (ομοαλυσωτά πολυμερή). [1]

Τα πολυμερή μπορούν να καταταγούν σε ανόργανα και σε οργανικά πολυμερή. Παρ' όλα αυτά είναι πολύ δύσκολο να γίνει ένας σαφής διαχωρισμός, καθ' όσον υπάρχουν πολλές διαφορετικές ενδιάμεσες ενώσεις μεταξύ των δύο κατηγοριών.

Ως οργανικά πολυμερή χαρακτηρίζονται τα πολυμερή άνθρακα που εκτός από τα άτομα άνθρακα περιέχουν άτομα υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, θείου και αλογόνων και μάλιστα μπορούν τα άτομα οξυγόνου, αζώτου και θείου να συμμετέχουν στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου. Στα οργανικά πολυμερή συμπεριλαμβάνονται



Επίσης η διασταυρώμενη δομή είναι ικανή να σχηματίσει ένα τρισδιάστατο δίκτυο (3D network structure) π.χ. όπως το βουλκανισμένο/ενθειομένο ελαστικό/καουτσούκ (vulcanized rubber). Τα πολυμερή με διασταυρωμένη δομή δεν ρέουν και γενικά αναπτύσσουν πολύ μεγάλη αντοχή σκληρότητας.



**Εικόνα 1.3 :** Διασταυρώμενη δομή

## 1.2. Σύνθεση πολυμερών : Πολυμερισμός

### 1. 21. Γενικά χαρακτηριστικά

Τα φυσικά πολυμερή, όπως το φυσικό ελαστικό, το μετάξι, κερατίνη, που παράγονται από φυτά κυρίως ή ζώα, μπορούν να αξιοποιηθούν κατόπιν ορισμένων διεργασιών. Δυστυχώς όμως αυτά αποτελούν ένα μέρος των επιθυμητών πολυμερών προϊόντων. Πέραν τούτου τα φυτά χρειάζονται μακρό χρονικό διάστημα για την δημιουργία και παραγωγή των φυσικών πολυμερών προϊόντων, σε αντίθεση με τις αντιδράσεις παραγωγής πολυμερών προϊόντων σε τεχνική κλίμακα που απαιτούν συνήθως μερικές ώρες. Έτσι η παραγωγή των συνθετικών πολυμερών στηρίζεται σε πρώτες ύλες που προέρχονται κυρίως από το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, καθώς επίσης και από τον ορυκτό άνθρακα και το ξύλο με τις διάφορες μορφές τους. Από τις αναφερθείσες πρώτες ύλες παράγονται εκτός των άλλων, μονομερή, τα οποία παίζουν τον ρόλο των πρώτων υλών για την μετέπειτα παραγωγή πολυμερών.

*Μονομερές* είναι μία απλή χημική ένωση από την οποία μπορεί να παραχθεί ένα πολυμερές με μία επαναλαμβανόμενη αντίδραση. Για να μπορεί μία απλή χημική

ένωση να χαρακτηριστεί ως μονομερές θα πρέπει να φέρει τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό ή δύο μονοδραστικές ομάδες, να έχει δηλαδή βαθμό δραστικότητας δύο.

*Πολυμερισμός* είναι μία επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση, με την οποία τα μόρια ενός ή και περισσοτέρων μονομερών ενώνονται προς το σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς. Βάσει του μηχανισμού και της κινητικής της αντιδράσεως οι αντιδράσεις πολυμερισμού διακρίνονται σε [1]:

1. Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού (step – reaction polymerization) στις οποίες περιλαμβάνονται οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης και πολυπροσθήκης.
2. Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού (radical chain polymerization).

### **1. 22. Σταδιακός πολυμερισμός**

Οι αντιδράσεις του σταδιακού πολυμερισμού χαρακτηρίζονται από την αντίδραση μεταξύ οποιονδήποτε μοριακών ειδών που είναι παρόντα στο μίγμα αντιδράσεως και ανεξάρτητα από το μέγεθος τους. Έτσι ένα μονομερές αντιδρά με άλλο μονομερές ή ένα αναπτυσσόμενο μόριο, καθώς επίσης και τα αναπτυσσόμενα μόρια μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους. Οι αντιδράσεις αυτές προχωρούν κατά στάδια

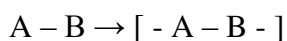
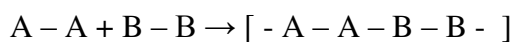
- Πολυσυμπύκνωση : Είναι μία χημική αντίδραση, κατά την οποία ο σχηματισμός των μακρομορίων γίνεται με σύνδεση διδραστικών ή πολυδραστικών μορίων (βαθμός δραστικότητας μεγαλύτερος του δύο) με απόσπαση μίας μικρού μοριακού βάρους ένωσης (π.χ. νερού ή αλκοόλης) που προέρχεται από τις δραστικές ομάδες που συμμετέχουν στην αντίδραση.
- Πολυπροσθήκη: Είναι μία χημική αντίδραση, κατά την οποία προστίθενται διδραστικές τουλάχιστον ενώσεις προς σχηματισμό μακρομορίων, χωρίς να αποσπώνται ενώσεις μικρού μοριακού βάρους. Συχνά σε κάθε στάδιο της αντίδρασης μαζί με την σύνδεση των βασικών δομικών ομάδων εμφανίζεται συγχρόνως και κάποια μετάθεση ενός ατόμου υδρογόνου.

### 1.22.1 Δραστικότητα μονομερών και δομή πολυμερών

Ως δραστικότητα ορίζεται ο αριθμός των ικανών (δραστικών) θέσεων προς αντίδραση σε ένα μόριο για τις ειδικές συνθήκες της αντιδράσεως. Η δραστικότητα μπορεί να λάβει τιμές τιμές μεγαλύτερες του μηδενός, ακόμη και κλασματικές (όταν π.χ. υπάρχουν διαφορετικά μόρια στο σύστημα), επειδή αυτή παριστά μια μέση, αντιπροσωπευτική τιμή όλων των μορίων.

Η χρησιμοποίηση διαδραστικών μονομερών οδηγεί στο σχηματισμό μη διακλαδωμένων (γραμμικών) μακρομορίων ενώ η χρησιμοποίηση πολυδραστικών μονομερών (ή διδραστικών μαζί με πολυδραστικά μονομερή) οδηγεί γενικά στο σχηματισμό πολυμερών με πλέγμα ή διακλαδώσεις. Σε ειδικές περιπτώσεις όμως μπορεί από πολυδραστικά μονομερή να παραχθούν όχι πολυμερή πλέγματος, αλλά γραμμικά πολυμερή, πράγμα που συμβαίνει, όταν προτιμούνται ενδομοριακές αντιδράσεις (π.χ. παραγωγή πολυϊμιδίων από πυρομελλιτικό ανυδρίτη και αρωματική τετραμίνη).[1]

Για το είδος του χρησιμοποιούμενου μονομερούς από σταδιακό πολυμερισμό υπάρχουν κατ' αρχήν δυο δυνατότητες: ή αντιδρούν δυο διαφορετικά μονομερή μεταξύ τους, από τα οποία το ένα φέρει αποκλειστικά το ένα είδος δραστικών ομάδων και το άλλο μονομερές φέρει αποκλειστικά το άλλο είδος (π.χ. A – A και B – B όπου A: OH, B: COOH) ή χρησιμοποιείται ένα μόνο μονομερές που περιέχει όμως δυο διαφορετικές δραστικές ομάδες (π.χ. A – B, όπως HO – R – COOH). Έτσι οι αντίστοιχες αντιδράσεις του γραμμικού σταδιακού πολυμερισμού σχηματικά θα είναι:



Και στις δύο περιπτώσεις ακολουθείται ο ίδιος μηχανισμός, κατά το οποίο κάθε ενδιάμεσο προϊόν μπορεί να αντιδράσει με κάθε άλλο ή επίσης και με το μονομερές ή τα μονομερή. Στις επί μέρους αυτές αντιδράσεις γίνεται παραδοχή για τα αντίστοιχα προϊόντα ότι αυτά έχουν την ίδια δραστικότητα (δηλ. η σταθερά ταχύτητας των επιμέρους αντιδράσεων είναι η αυτή). Κατά συνέπεια οι ελεύθερες δραστικές ομάδες



των μορίων αντιδρούν ανεξάρτητα η μια με την άλλη και έτσι η δραστηκότητά τους είναι ανεξάρτητη από το μήκος του μορίου.

Γενικά, διαπιστώνεται ότι η δραστηκότητα μιας ομάδας δεν είναι μια απόλυτη ιδιότητα, αλλά ένα σχετικό μέγεθος που εξαρτάται επίσης από το είδος των υπολοίπων αντιδρώντων ουσιών και από τις συνθήκες της αντιδράσεως.

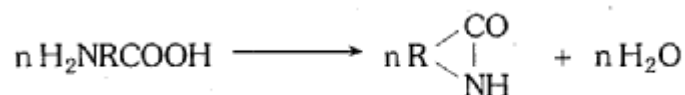
### 1.22.2 Σχηματισμός δακτυλίου ή πολυμερούς (κυκλοποίηση ή πολυμερισμός)

Ορισμένα διδραστικά μονομερή μπορούν να δώσουν εκτός από αντιδράσεις πολυμερισμού και αντιδράσεις κυκλοποιήσεως. Αυτό γίνεται κυρίως σε διδραστικά μονομερή του τύπου A - B.

α. Δυνατότητα παραγωγής πολυμερούς με διαμοριακή αντίδραση συμπτκνώσεως, π.χ.

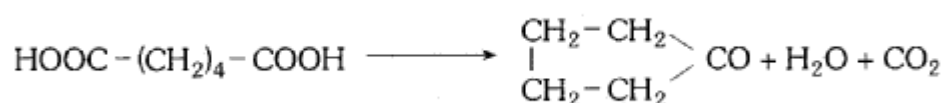


β. Δυνατότητα σχηματισμού κυκλικής ενώσεως με ενδομοριακή αντίδραση συμπτκνώσεως, π.χ.

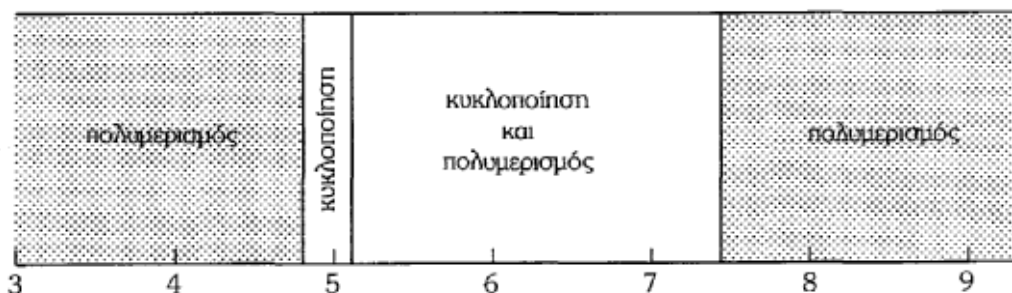


Πότε γίνεται η μια και πότε η άλλη αντίδραση ή πότε και οι δύο ταυτόχρονα, εξαρτάται από το μέγεθος του δακτυλίου που μπορεί να σχηματιστεί (ή αντίστοιχα από τον αριθμό των ομάδων που περιλαμβάνει το R), όπως εξηγείται σαφέστερα πιο κάτω.

Κυκλικές ενώσεις μπορούν επίσης να δημιουργηθούν από διδραστικά μονομερή του τύπου A - A, κυρίως με δικαρβοξυλικά οξέα που σχηματίζουν ανυδρίτες ή κετόνες.τσι π.χ. το αδιπικό οξύ μπορεί να μετατραπεί σε κυκλοπεντανόνη με μη αντιστρεπτή αντίδραση:



Γενικά, το είδος της αντιδράσεως που λαμβάνει χώρα ανάλογα με τον αριθμό των μελών του δακτυλίου φαίνεται στην εικόνα . :



μέγεθος δακτυλίου, αριθμός ατόμων (μελών) δακτυλίου

Εικόνα : Αντιδράσεις πολυμερισμού ή κυκλοποιήσεως ανάλογα με τον αριθμό των μελών του δυνατού δακτυλίου.

### 1.22.3 Παραδείγματα Σταδιακού Πολυμερισμού

Κατά το σταδιακό πολυμερισμό μπορούν μονομερή με πολύ διαφορετικές δραστικές ομάδες να αντιδράσουν κατά διαφορετικό τρόπο μεταξύ τους. Πέραν από τις θερμοδυναμικές και κινητικές προϋποθέσεις που πρέπει να ικανοποιούνται για τη διεξαγωγή αυτών των αντιδράσεων σημασία έχει και ο οργανικό - χημικός μηχανισμός τους. Ο τελευταίος σε σχέση με τα αντιδρώντα συστατικά μπορεί να είναι φύσεως πολικής, ιοντικής ή ψευδοϊοντικής, αλλά ακόμη και ριζικής (ελεύθερων ριζών).

Οι αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού όπως έχει ήδη αναφερθεί, διακρίνονται σε αντιδράσεις πολυσυμπυκνώσεως και πολυπροσθήκης, ανάλογα εάν η σύνδεση των δραστικών ομάδων προς σχηματισμό του μακρομορίου γίνεται με (ή χωρίς) απόσπαση μιας μικρού μοριακού βάρους ενώσεως (π.χ. νερού ή αλκοόλης). Σημειώνεται πάντως ότι υπάρχουν και περιπτώσεις (όπως κατά την σύνθεση πολυϊμιδίων), όπου οι αντιδράσεις πολυπροσθήκης και πολυσυμπυκνώσεως γίνονται η μία κατόπιν της άλλης.

Ανάλογα με τα σχηματιζόμενο πολυμερές μπορούν να διακριθούν κυρίως οι αντιδράσεις πολυσυμπυκνώσεως σε αντιδράσεις πολυεστεροποιήσεως,

πολυαμιδοποιήσεως κλπ. ανάλογα εάν το σχηματιζόμενο πολυμερές είναι πολυεστέρας, πολυαμίδιο κλπ.

Πέραν από την παραγωγή αυτών των πολυμερών, για πολλά από αυτά στην εφαρμογή ενδιαφέρει και η σκλήρυνση τους (cure, curing). Η τελευταία γίνεται ως αντίδραση πολυμερισμού, δηλ. για άλλα πολυμερή γίνεται με σταδιακό μηχανισμό και για άλλα με αλυσωτό μηχανισμό, σχηματιζόμενων διασταυρώσεων πλέγματος και μεταβαίνοντας από την υγρή ή παχύρρευστη αρχική κατάσταση πριν την σκλήρυνση σε στερεή κατάσταση μετά από αυτή.

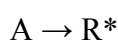
### 1.23 Αλυσωτός πολυμερισμός

Γενικά, μπορεί να λεχθεί ότι η ισορροπία πολυμερισμού αποπολυμερισμού, όπως και κάθε ισορροπία, δεν εξαρτάται από τον «δρόμο» και κατά συνέπεια ούτε από τον μηχανισμό. Προκειμένου για τις αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού έχει αυτή μόνο σημασία στους ιοντικούς και ετερογενούς καταλύσεως πολυμερισμούς, καθ' όσον κατά τον μηχανισμό ελευθέρων ριζών λόγω του μη αντιστρεπτού τερματισμού με σύγκρουση μεταξύ μακρομορίων που φέρουν ρίζα δεν μπορεί να γίνει ισορροπία. Συγκριτικά πάντως, η ισορροπία έχει μεγαλύτερη πρακτική σημασία στις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού.

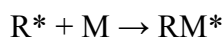
Οι αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού είναι αντιδράσεις, κατά τις οποίες σχηματίζεται το μακρομόριο με μια αλυσωτή αντίδραση (που είναι μια σειρά από στοιχειώδεις αντιδράσεις) και που οι φορείς της δραστηριότητας είναι πολύ ενεργά (δραστικά) ενδιάμεσα προϊόντα με την μορφή ριζών η ιόντων (κατιόντων η ανιόντων) η συμπλόκων ενώσεων.[1]

Κάθε αλυσωτή αντίδραση αποτελείται από τρεις τουλάχιστον αντιδράσεις δηλ. από τον σχηματισμό, την διάδοση και την καταστροφή των ενεργών ενδιάμεσων προϊόντων.

1. Η πρώτη στοιχειώδης αντίδραση, κατά την οποία από μια αρχική βαθμίδα A σχηματίζεται το ενεργό ενδιάμεσο προϊόν R\* ονομάζεται έναρξη της αντιδράσεως:

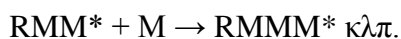
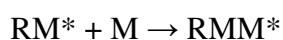


2. Η επόμενη στοιχειώδης αντίδραση, κατά την οποία στο προηγούμενο ενεργό κέντρο  $R^*$  προστίθεται μονομερές  $M$  με διατήρηση της ενεργής καταστάσεως στο ίδιο μόριο, ονομάζεται πρόοδος της αντιδράσεως:

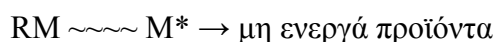


Σημειώνεται πάντως, ότι, η πρώτη προσθήκη μονομερούς εντάσσεται στην αντίδραση ενάρξεως, για διευκόλυνση στην κινητική διατύπωση του πολυμερισμού (βλ. παρακάτω).

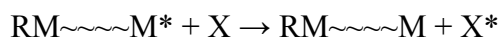
Οι προσθήκες μορίων μονομερούς συνεχίζονται με τον ίδιο τρόπο



3. Η τελευταία στοιχειώδης αντίδραση, κατά την οποία γίνεται καταστροφή του ενεργού ενδιάμεσου προϊόντος με σχηματισμό μη ενεργών ουσιών, ονομάζεται τερματισμός της αντιδράσεως.



Σημειώνεται επίσης ότι κατά την φάση 2 μπορεί η ενεργός κατάσταση να μεταφερθεί σε ένα άλλο μόριο  $X$  που υπάρχει στο σύστημα, με τρόπον ώστε το αρχικά ενεργό ενδιάμεσο προϊόν να γίνει μη ενεργό μόριο  $RM \sim \sim \sim M$  και το αρχικά μη ενεργό μόριο  $X$  να γίνει ένα ενεργό ενδιάμεσο προϊόν  $X^*$ , που ακολούθως μπορεί να υποστεί τις ίδιες αντιδράσεις όπως το  $R^*$ . Η αντίδραση αυτή ονομάζεται αντίδραση μεταφοράς:



Οι κινητικές προϋποθέσεις στην περίπτωση του αλυσωτού πολυμερισμού διαμορφώνονται:

- a) Η αντίδραση προόδου να εμφανίζεται πολύ συχνότερα από την αντίδραση τερματισμού και μεταφοράς. Το μέγεθος του μακρομορίου διαμορφώνεται από τον αριθμό των διαδοχικών αντιδράσεων προόδου με την προσθήκη κάθε φορά ενός μορίου μονομερούς. Ο αριθμός

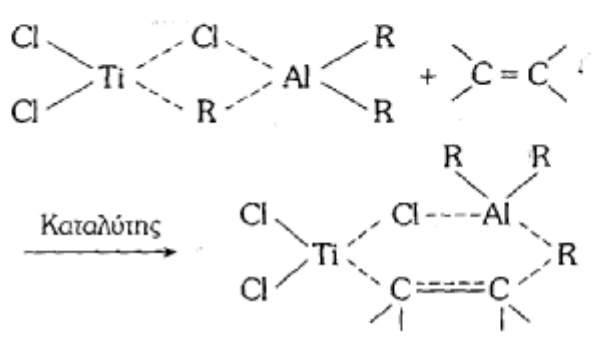
αυτός ταυτίζεται με το βαθμό πολυμερισμού  $X_n$  του σχηματιζόμενου μακρομορίου.

- b) Το μονομερές πρέπει να μπορεί να μεταφερθεί στην ενεργή κατάσταση, που είναι απαραίτητη για τη πορεία της αντιδράσεως. Από την δομή του μονομερούς εξαρτάται δια μέσον ποιός ενεργής ενδιάμεσου καταστάσεως θα γίνει η αλυσωτή αντίδραση.

Στον Πίνακα 1.1 δίδονται τα ενεργά κέντρα με βάση την ενεργή ενδιάμεση κατάσταση του αλυσωτού πολυμερισμού. Ως παράδειγμα έχει επιλεγθεί ο διπλός δεσμός άνθρακα - άνθρακα, που αποτελεί και τον σπουδαιότερο δεσμό που καλημερίζεται.

Πίνακας 1.1

Ενεργά κέντρα με βάση την ενεργή ενδιάμεση κατάσταση του αλυσωτού πολυμερισμού

A/A	Ενεργό κέντρο	Αντίδραση ενάρξεως (προσθήκη μονομερούς στο ενεργό κέντρο από τον διεγέρτη)
1	ελευθέρα ρίζα	$R\cdot + >C=C< \longrightarrow R-\overset{\cdot}{C}-\overset{\cdot}{C}$
2	κατιόν	$I^+ + >C=C< \longrightarrow I-\overset{+}{C}-\overset{+}{C}$
3	ανιόν	$\Gamma^- + >C=C< \longrightarrow \Gamma-\overset{-}{C}-\overset{-}{C}$
4	σύμπλοκο (περίπτωση καταλύτη Ziegler - Natta)	 <p style="text-align: center;">Καταλύτης</p>

## 1.24 Συμπολυμερισμός

Τα πολυμερή ανάλογα με τον αριθμό των ειδών των μονομερών μονάδων που περιέχουν, διακρίνονται σε **ομοπολυμερή** (homopolymers) όταν έχουν ένα είδος μονομερούς μονάδας και σε **συμπολυμερή** (copolymers), όταν έχουν περισσότερα είδη. Ομοπολυμερή είναι για παράδειγμα η πολυαιθυλενογλυκόλη, το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο, ενώ συμπολυμερές το πολυ(στυρένιο-μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) και γενικά τα πολυμερή που προέρχονται από περισσότερα από ένα μονομερή. Ωστόσο τα πολυμερή συμπύκνωσης που προέρχονται από τον πολυμερισμό δύο μονομερών του τύπου **a-a** και **b-b** όπως ο πολυ(αδιπικός αιθυλενεστέρας) όπου επικράτησε να θεωρούνται ως ομοπολυμερή και συμπολυμερή, αυτά που προέρχονται από περισσότερα από δύο μονομερή.:



Έτσι στην περίπτωση αυτή συμπολυμερές θεωρείται για παράδειγμα το πολυμερές που προκύπτει από το συμπολυμερισμό της αιθυλενογλυκόλης με το αδιπικό και σεβακικό οξύ.

Τα συμπολυμερή ανάλογα με την κατανομή των μονομερών μονάδων στη μακρομοριακή αλυσίδα χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:[2]

- α) Τυχαία συμπολυμερή (random copolymers) όπου η κατανομή των μονομερών μονάδων είναι τυχαία
- β) Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating copolymers) όπου οι μονομερείς μονάδες εναλλάσσονται στη μακρομοριακή αλυσίδα
- γ) Συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers). Σ' αυτά οι μακρομοριακές αλυσίδες αποτελούνται από διάφορα ομοπολυμερή τμήματα, που το καθένα δημιουργείται από την επανάληψη μιας μονομερούς μονάδας
- δ) Εμβολιασμένα συμπολυμερή (graft copolymers). Σ' αυτά οι αλυσίδες αποτελούνται από ένα βασικό κορμό που δημιουργείται από την επανάληψη μιας μονομερούς μονάδας και στον οποίο αναπτύσσονται διακλαδώσεις που δημιουργούνται από την επανάληψη μιας άλλης μονομερούς μονάδας. Οι διακλαδώσεις επομένως είναι επίσης μακρομοριακές αλυσίδες αλλά με μήκος μικρότερο από το μήκος του βασικού κορμού.

A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A|B|B|B|B|B|B|B|B|B|B|

A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A

A-B-A-B-A-B-A-B-A

A-B-A-A-A-B-B-A-B

Ο συμπολυμερισμός είναι μία αντίδραση πολυμερισμού, κατά την οποία πολυμερίζονται συγχρόνως δύο ή περισσότερα μονομερή, έτσι ώστε τα μακρομόρια του πολυμερούς προϊόντος να αποτελούνται από δομικές μονάδες όλων των ειδών των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν. Ένα τέτοιο πολυμερές προϊόν ονομάζεται συμπολυμερές. Προς αντιδιαστολή των συμπολυμερών με τα μέχρι τώρα εξετασθέντα πολυμερή, ονομάζονται αυτά και ομοπολυμερή και ο αντίστοιχος πολυμερισμός που μέχρι τώρα εξετάστηκε, ονομάζεται επίσης και ομοπολυμερισμός.

### 1.25 Τεχνικές διεξαγωγής πολυμερισμού

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι διάφορες αντιδράσεις πολυμερισμού και να αποκτήσουν τα τελικά προϊόντα τις ιδιότητες και το σχήμα, που απαιτούν οι ανάγκες, που πρόκειται να ικανοποιήσουν, η τεχνολογία των πολυμερών χρησιμοποιεί μία σειρά από βοηθητικά υλικά, τα κυριότερα από τα οποία είναι:

α) Οι διάφοροι καταλύτες, που είναι απαραίτητοι για την πραγματοποίηση πολλών αντιδράσεων πολυμερισμού, όπως είναι π.χ. το  $TiCl_4$  που χρησιμοποιείται για την παρασκευή ορισμένων πολυαιθυλενίων.

β) Τα πληρωτικά υλικά, που με το μικρό τους κόστος (πολλές φορές χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό βιομηχανικά απορρίμματα) περιορίζουν το κόστος του τελικού προϊόντος, του οποίου πολλές φορές αυξάνουν την αντοχή. Είναι δυνατό να είναι ανόργανης (π.χ. αμίαντος, τάλκης, καολίνης, κιμωλία κ.α.) ή οργανικής φύσης (π.χ. ξυλάλευρο, κυτταρίνη κ.α.)

γ) Τα χρωστικά υλικά, που χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν το επιθυμητό χρώμα στα τελικά προϊόντα. Μπορεί να είναι ανόργανης ή οργανικής φύσης και, εφόσον είναι διαλυτά στο πολυμερές, είναι δυνατό να διατηρήσουν την διαφάνειά του (αν πρόκειται βέβαια για κάποιο διαφανές πολυμερές).

δ) Οι πλαστικοποιητές : Πρόκειται για διαλύτες ή άλλα οργανικά υλικά (π.χ. αιθέρες, εστέρες, αλογονοπαράγωγα κλπ.) που προσδίδουν στα πολυμερή μεγαλύτερη πλαστικότητα, γεγονός που διευκολύνει πολύ την κατεργασία των τελικών προϊόντων.

Κατά την διεξαγωγή των αντιδράσεων πολυμερισμού πλέον επιδιώκεται μια τυποποίηση των τμημάτων των εγκαταστάσεων πολυμερισμού και η δημιουργία πολλαπλής χρησιμότητας των συσκευών διεργασιών. Η μορφή και η κατάσταση του μονομερούς και του υπολοίπου συστήματος πολυμερισμού διαφοροποιεί τις απαιτήσεις προκειμένου για την αριστοποίηση του σχεδιασμού και της λειτουργία μιας εγκατάστασης παραγωγής ενός πολυμερούς. Έτσι διακρίνονται διάφορες τεχνικές για την διεξαγωγή του πολυμερισμού με κριτήριο την κατάσταση του μονομερούς:[3]

1. Τεχνική πολυμερισμού μάζας, όπου η αντίδραση πολυμερισμού γίνεται σε μία μάζα καθαρού μονομερούς ή καθαρών μονομερών.
2. Τεχνική πολυμερισμού διαλύματος, όπου η αντίδραση πολυμερισμού γίνεται σε ένα διάλυμα του μονομερούς ή των μονομερών (με τη χρησιμοποίηση του κατάλληλου διαλύτη).
3. Τεχνική πολυμερισμού αιωρήματος, όπου ο πολυμερισμός γίνεται σε αιώρημα (συνήθως υδατικό) του μονομερούς ή των μονομερών .
4. Τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος, όπου ο πολυμερισμός του μονομερούς ή των μονομερών γίνεται με τη μορφή γαλακτώματος τους σε μία υδάτινη φάση.

Η επιλογή της πιο κατάλληλης τεχνικής πολυμερισμού εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του πολυμερισμού, όπως διαμορφώνονται για κάθε μονομερές. Τα σπουδαιότερα από αυτά τα χαρακτηριστικά είναι:

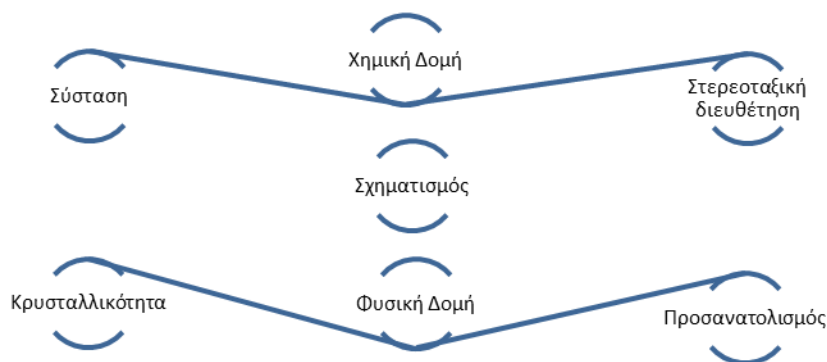
- Οι μεγάλες απαιτήσεις σε καθαρότητα για το μονομερές και για όλο το σύστημα πολυμερισμού.
- Αύξηση του ιξώδους (τόσε σε τήγμα, όσο και σε διάλυμα) της αντιδρώσης μάζας αυξανομένης της μετατροπής.
- Η απαγωγή της θερμότητας αντιδράσης, με δεδομένο ότι όλες οι αντιδράσεις πολυμερισμού είναι εξώθερμες, με συχνά υψηλό θερμοτονισμό.



- Προδιαγραφές και απαιτήσεις για την ποιότητα του πολυμερούς προϊόντος.

### 1.3 Δομή πολυμερών

Η χημική και φυσική δομή των πολυμερών περιγράφεται συγκεντρωτικά από την Σύσταση με την γενικότερη έννοια της, την Στερεοταξική διεύθυνση ή Απεικόνιση, τον Σχηματισμό ή Διαμόρφωση, τον Προσανατολισμό και την Κρυσταλλικότητα.



**Εικόνα 1.4 :** Δομή μακρομοριακής ένωσης

Η σύσταση και η στερεοταξική διεύθυνση εντάσσονται στη χημική δομή, ενώ ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα στη φυσική δομή. Ο σχηματισμός εντάσσεται τόσο στη χημική όσο και στη φυσική δομή. Έτσι η έννοια της χημικής δομής περιλαμβάνει ουσιαστικά την δόμηση του χωριστού μορίου, ενώ η φυσική δομή περιλαμβάνει τη δόμηση συγκροτημάτων μορίων. Ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα είναι μία συνέπεια του σχηματισμού, ο οποίος με τη σειρά του είναι συνέπεια της συστάσεως και στερεοταξικής διεύθυνσης των μακρομορίων.

Η χημική και φυσική δομή μαζί με την κινητικότητα των μελών της αλυσίδας και των μακρομορίων προσδιορίζουν τις ιδιότητες και τα πεδία εφαρμογών των συνθετικών και των φυσικών πολυμερών. Η χημική δομή των μακρομορίων επηρεάζει τη χημική δραστηριότητα, ενώ η φυσική δομή επηρεάζει τις ιδιότητες του κατασκευαστικού υλικού.

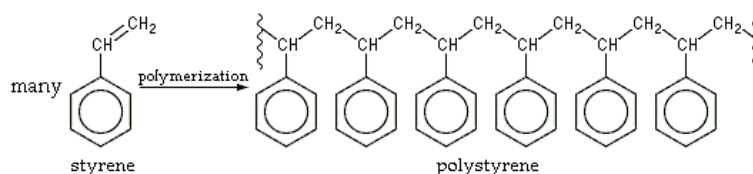
### 1.31 Χημική Δομή

Για την περιγραφή της σύστασης μακρομοριακών ενώσεων πρέπει να ληφθούν υπόψη πολύ περισσότερες παράμετροι από ότι στις ενώσεις μικρού μοριακού βάρους. Έτσι χρειάζονται: η σύσταση αυτή καθ' αυτής της αλυσίδας, των υποκαταστατών της, καθώς επίσης ενδεχόμενη σύνδεση αλυσίδων μεταξύ τους. Με τη σειρά της η σύσταση της αλυσίδας περιγράφεται από τον τύπο και την αλληλουχία των ατόμων της αλυσίδας, των δομικών μονάδων, των επαναλαμβανόμενων δομικών στοιχείων και του βαθμού πολυμερισμού. Εξ' άλλου η σύσταση των υποκαταστατών περιγράφεται από το είδος των πλευρικών ακραίων ομάδων.

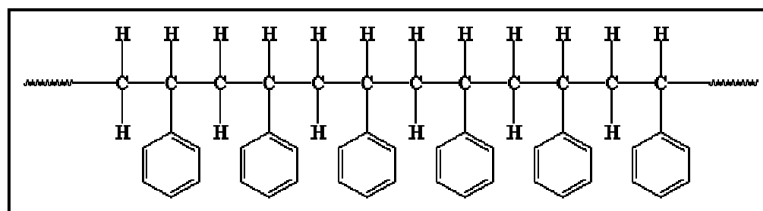
Για την στερεοταξική διευθέτηση, αυτή δίνει την διευθέτηση στο χώρο των ατόμων του μορίου. Περιγράφει την διευθέτηση στο χώρο των υποκαταστατών γύρω από ένα ορισμένο άτομο και την αλληλουχία των μικρο-στερεοταξικών διευθετήσεων μέσα στην αλυσίδα.

Η στερεοταξική διευθέτηση καθορίζει δύο είδη στερεοϊσομέρειας: στερεοτακτική κανονικότητα και οπτική ισομέρεια.

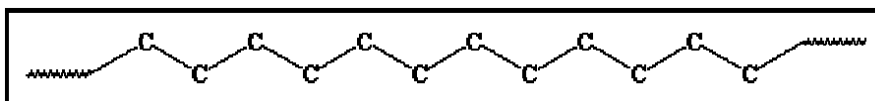
- *Στερεοταξική κανονικότητα/τακτικότητα* : Είναι ο τρόπος με τον οποίο διατάσσονται (χωρικά) οι προσαρτημένες ομάδες / υποκαταστάτες (pendant groups) στη βασική πολυμερική αλυσίδα. Εμφανίζεται στα ασύμμετρα άτομα άνθρακα της πολυμερικής αλυσίδας. Έχει ιδιαίτερη σημασία στα βινυλικά πολυμερή, που αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία βιομηχανικών πολυμερών. Στη συνέχεια, θα επιχειρηθεί σύντομη ανάλυση της έννοιας μέσω ενός τυπικού βινυλικού πολυμερούς, του πολυστυρενίου, με τύπο:



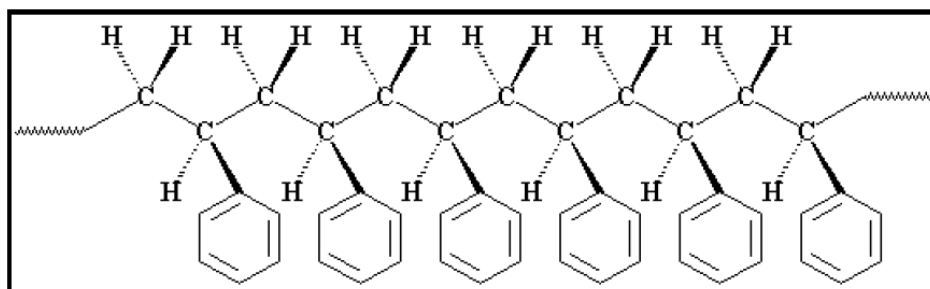
Η αναλυτική δομή της αλυσίδας πολυστυρενίου στο επίπεδο έχει ως εξής:



Στην πραγματικότητα, όμως, τα άτομα άνθρακα δεν διατάσσονται σε ευθεία γραμμή και η ανθρακαλυσίδα έχει μορφή:

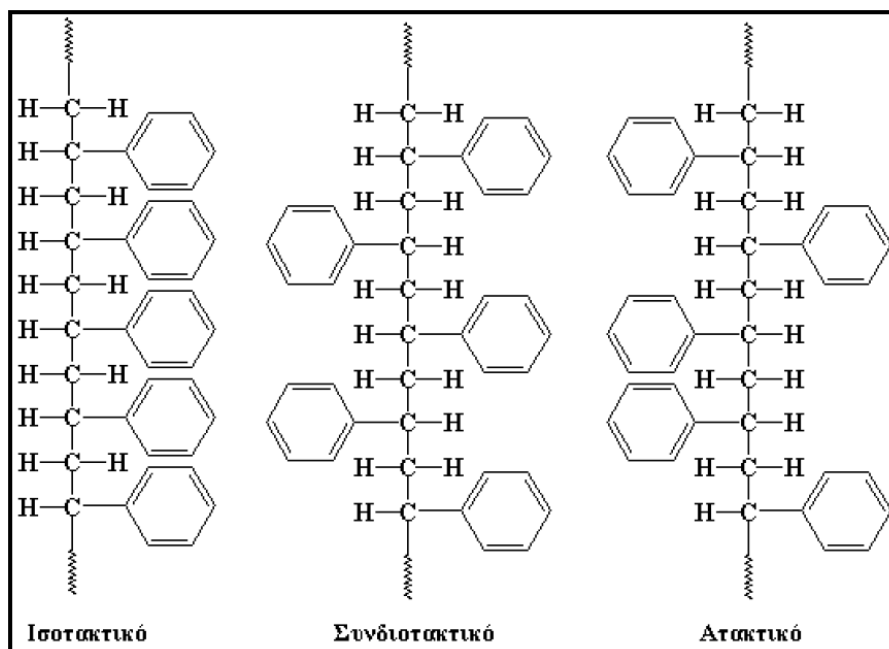


Ενώ τα άτομα υδρογόνου και οι φαινολομάδες δεν βρίσκονται υπό ορθή γωνία και τείνουν να αποκλίνουν από την αλυσίδα, δηλ. έχουν τη μορφή:



Και πάλι η εικόνα δεν είναι η πραγματική. Οι φαινολομάδες δεν βρίσκονται στην ίδια πλευρά της πολυμερικής αλυσίδας. Για να αποτυπωθεί η πραγματικότητα, πρέπει να θεωρηθεί η κάτοψη της αλυσίδας, οπότε αποκαλύπτεται ότι οι φαινολομάδες μπορεί να βρίσκονται είτε στη δεξιά είτε στην αριστερή πλευρά της αλυσίδας. Οι δυνατές περιπτώσεις σχετικής διάταξης είναι οι εξής (Εικόνα 1.5)[4]:

1. Όλες οι φαινολομάδες ευρίσκονται στην ίδια πλευρά της αλυσίδας και το πολυμερές καλείται ισοτακτικό (isotactic).
2. Οι φαινολομάδες κατέχουν κανονικά εναλλασσόμενες θέσεις και στις δύο πλευρές της αλυσίδας, το δε πολυμερές ονομάζεται συνδιοτακτικό (syndiotactic).
3. Τέλος, οι συνδεδεμένες ομάδες διατάσσονται τυχαία και στις δύο πλευρές της αλυσίδας, οπότε μιλάμε για ατακτικό (atactic) πολυμερές



**Εικόνα 1.5:** Είδη τακτικότητας

Ο σχηματισμός είναι η «γέφυρα» μεταξύ της χημικής και φυσικής δομής. Με αυτή περιγράφεται η προτιμώμενη θέση που παίρνουν τα άτομα κατά την περιστροφή στο χώρο γύρω από ένα απλό δεσμό. Σε ένα μακρομόριο υπάρχει πολύ μεγάλο πλήθος τέτοιων σχηματισμών. Η σειρά αυτών των σχηματισμών γύρω από απλούς δεσμούς προσδιορίζει τον μακροσχηματισμό δηλ. την μορφή του συνολικού μακρομορίου.

- **Οπτική Ισομέρεια:** Εμφανίζεται σε βυλικές ενώσεις όταν ο υποκαταστάτης περιέχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Τα αντίστοιχα πολυμερή είναι οπτικά ενεργά και οι οπτικές τους ιδιότητες είναι σημαντικά διαφορετικές από τις αντίστοιχες του μονομερούς του.

### 1.32 Φυσική δομή

Στη φυσική δομή ανήκουν ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα. Με τον προσανατολισμό εννοείται η προτιμώμενη διεύθυνση που παίρνουν τα μόρια ή συγκροτήματα μορίων στη στερεά κατάσταση χωρίς να διαμορφώνεται μία τάξη σε μεγαλύτερες περιοχές.

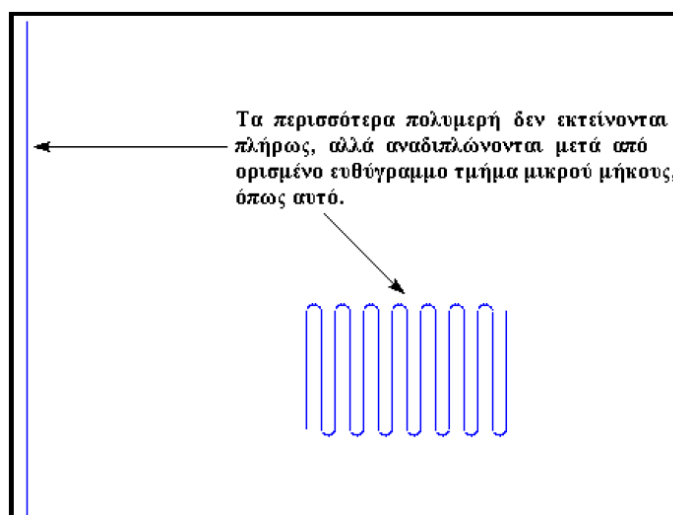
Η κρυσταλλικότητα προϋποθέτει μία τρισδιάστατη προτιμώμενη διεύθυνση των αλυσίδων, αλλά επίσης και μία αυστηρή, αμοιβαία συσχέτιση μεταξύ των κορυφών

ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Ως κορυφές του πλέγματος μπορούν να θεωρηθούν τα μέλη αλυσίδων.

Τα στερεά πολυμερή μπορεί να έχουν μπορεί να έχουν υψηλό βαθμό τάξης στη διευθέτηση των μορίων ή η τάξη αυτή να ελλείπει. Στην πρώτη περίπτωση το πολυμερές είναι κρυσταλλικό (crystalline), ενώ στη δεύτερη περίπτωση χαρακτηρίζεται ως άμορφο (amorphous).

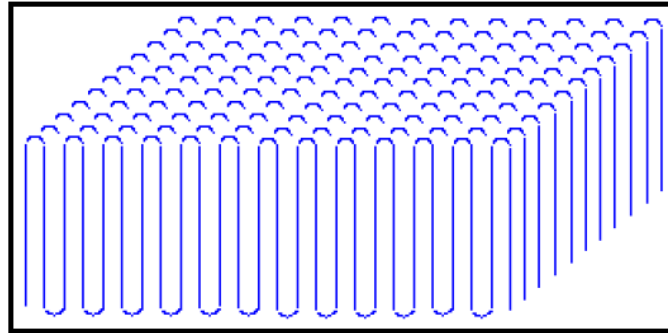
Τα πολυμερικά υλικά έχουν την τάση να εκτείνονται τελείως σε ευθεία γραμμή. Τούτο, όμως, στην πράξη δεν είναι ο κανόνας, αντίθετα, ελάχιστα μόνο πολυμερή το επιτυγχάνουν, π.χ. το λίαν υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο (UHMWPE) και ορισμένα αραμίδια (Kevlar, Nomex, κλπ.). [3]

Τα πλείστα πολυμερή εκτείνονται σε μικρό διάστημα και στη συνέχεια αναδιπλώνονται (Εικόνα 1.6)



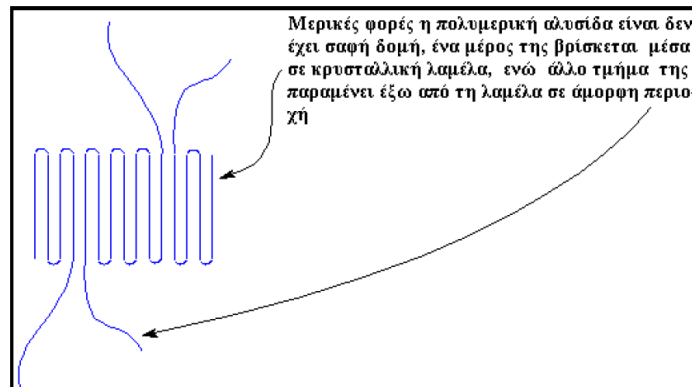
**Εικόνα 1.6** : Αναδίπλωση πολυμερικής αλυσίδας

Πέραν της ανωτέρω συμπεριφοράς τους, τα πολυμερή σχηματίζουν στοιβές τέτοιων αλυσίδων που καλούνται λαμέλες (lamella)[4] (Εικόνα 1.7)



**Εικόνα 1.7 :** Χαρακτηριστική λαμέλα πολυμερούς

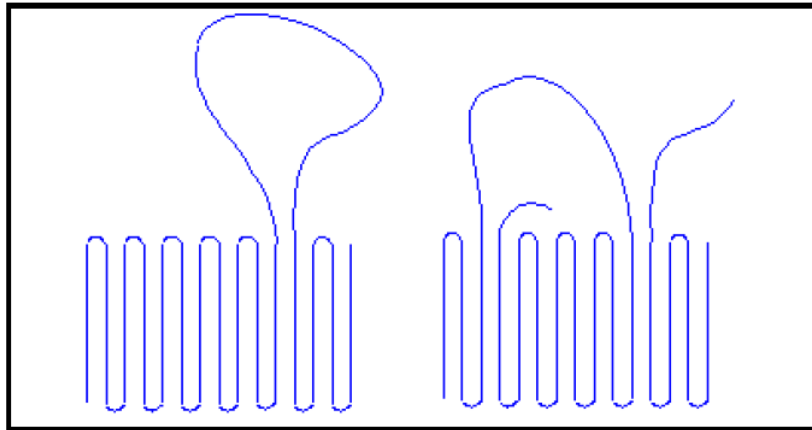
α) Αρκετές φορές ένα τμήμα της αλυσίδας μπορεί να βρίσκεται μέσα στον κρύσταλλο και ένα άλλο τμήμα της έξω από αυτόν. Στην περίπτωση αυτή, η λαμέλα παρουσιάζει μη τακτική διάταξη με τμήματα των αλυσίδων να κρέμονται έξω από αυτή σε διάφορες κατευθύνσεις (Εικόνα 1.8)



**Εικόνα 1.8:** Μοντέλο παρακείμενης επανεισόδου

(β) Είναι δυνατό, τμήματα των αλυσίδων που έχουν εξέλθει από τη λαμέλα να επανεισέρχονται σ' αυτήν, αμέσως μετά την έξοδο τους ή αφού ήδη σημαντικό μήκος τους βρίσκεται εκτός λαμέλας.

Στην πρώτη περίπτωση, η διάταξη της κρυσταλλικής πολυμερικής λαμέλας είναι γνωστή ως μοντέλο παρακείμενης επανεισόδου (adjacent re-entry model), ενώ στη δεύτερη ως μοντέλο διακόπτη (switchboard model) (Εικόνα 1.9).

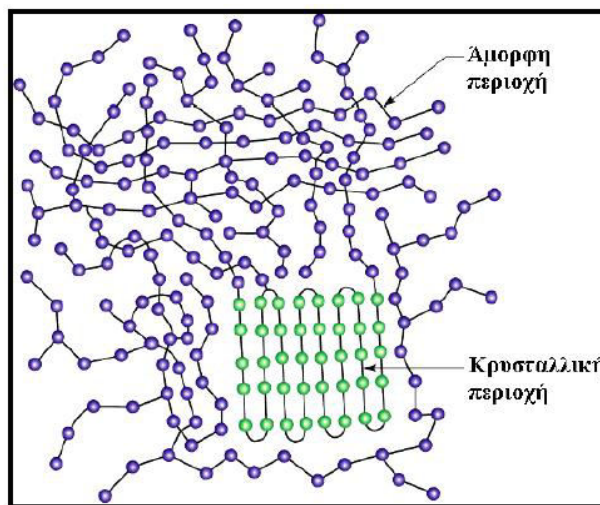


**Εικόνα 1.9 :** Μοντέλο διακόπτη

ΒΑΘΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑΣ

Τα κρυσταλλικά πολυμερή δεν είναι ποτέ ολοκρυσταλλικά. Αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Η κρυσταλλική περιοχή περικλείεται στις λαμέλες, ενώ η άμορφη περιοχή βρίσκεται έξω από αυτές Εικόνα 1.10

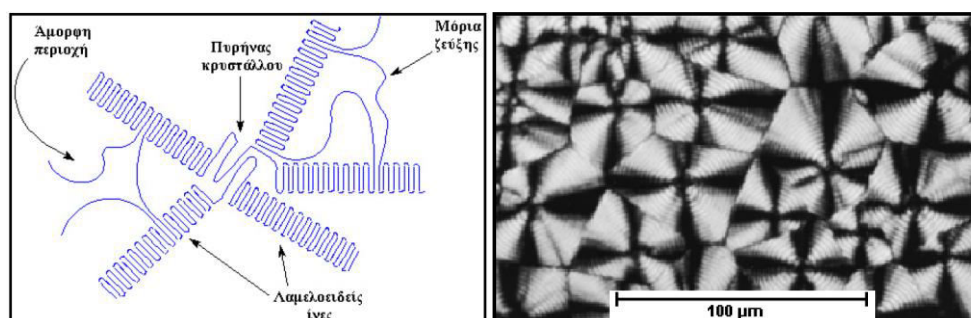
Ο βαθμός κρυσταλλικότητας εκφράζει το ποσοστό του κρυσταλλικού υλικού επί του συνόλου και προσδιορίζεται με ειδική πειραματική δοκιμή γνωστή ως differential scanning calorimetry.



**Εικόνα 1.10 :** Κρυστάλλωση πολυμερούς

Οι λαμέλες αναπτύσσονται από έναν κεντρικό πυρήνα όπως οι ακτίνες του τροχού ποδηλάτου, Εικόνα 1.11. Τα νημάτια τους αναπτύσσονται και στις τρεις διαστάσεις, με αποτέλεσμα να μοιάζουν περισσότερο με σφαίρες παρά με τροχούς, γιατί η όλη σύνθεση ονομάζεται σφαιρουλίτης (spherulite) και αποδίδεται χαρακτηριστική

μικροδομή πολυμερούς (Εικόνα 1.11) Σε δείγμα κρυσταλλικού πολυμερούς μάζας λίγων γραμμαρίων περιέχονται δισεκατομμύρια σφαιρουλιτών



**Εικόνα 1.11** : Σχηματισμός σφαιρουλίτη και μικροδομή.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μία πολυμερική αλυσίδα μπορεί να ανήκει εν μέρει σε κρυσταλλική λαμέλα και εν μέρει σε άμορφη περιοχή, αλλά υπάρχει και η περίπτωση η αλυσίδα αυτή να διασχίζει την άμορφη περιοχή και να επανασυνδέεται με άλλη λαμέλα. Οι αλυσίδες αυτές ονομάζονται μόρια ζεύξης (tie molecules).

Η κρυσταλλική δομή εξασφαλίζει πιο ανθεκτικό πολυμερές, αλλά συγχρόνως το καθιστά ψαθυρό, με αποτέλεσμα τα πολύ κρυσταλλικά πολυμερή να μην επιδεικνύουν την κλαστική συμπεριφορά πλαστικού. Οι άμορφες περιοχές συντελούν στην αύξηση της ευκαμψίας του πολυμερούς. Συνεπώς, για την παραγωγή ινών (fibers), που είναι ουσιαστικά επιμήκεις κρύσταλλοι, πρέπει να προέρχονται από πολυμερές όσο το δυνατό πιο κρυσταλλικό.

## 1.4. Ιδιότητες πολυμερών

### 1.4.1. Ιδιότητες διαλυμάτων πολυμερών

Η αλληλεπίδραση πολυμερών με υγρά χαμηλού μοριακού βάρους έχει ως αποτέλεσμα την διόγκωση (swelling) και τη διάλυση (dissolving) των πολυμερών και είναι μεγάλης πρακτικής σημασίας τόσο για την επεξεργασία των πολυμερών, όσο και κατά την διάρκεια της χρησιμοποιήσεως αντικειμένων κατασκευασμένων από αυτά. Ως σχετικά παραδείγματα αναφέρονται [1]:

- Η παραγωγή πολλών συνθετικών ινών και λεπτών φύλλων (films) γίνεται από διαλύματα



- Η διαδικασία της πλαστικοποίησης που χρησιμοποιείται στην κατασκευή αντικειμένων από πολυμερή υλικά βασίζεται στη διόγκωση των πολυμερών από τους πλαστικοποιητές
- Λάκες (lackquers), επικαλυπτικά επιφανειών και μέσα προφύσεως ή συγκολλητικά (adhesives) είναι διαλύματα πολυμερών

Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις είναι πολύ σπουδαίο για τα πολυμερή να διογκώνονται και να διαλύονται καλά σε υγρά χαμηλού μοριακού βάρους. Με τη χρησιμοποίηση τέτοιων υγρών (διαλυτών) επιτυγχάνεται αρχικά μείωση του ιξώδους, πράγμα που διευκολύνει την παραγωγική διαδικασία, ενώ ακολούθως ο διαλύτης απομακρύνεται και το πολυμερές παίρνει την επιθυμητή μορφή (π.χ. ως ίνα, λεπτό φύλλο κλπ.)

Από την άλλη πλευρά, κατά την διάρκεια της χρησιμοποίησης αντικειμένων κατασκευασμένων από πολυμερή υλικά, πολύ συχνά έρχονται σε επαφή με διάφορα υγρά (λάδι, νερό, πετρέλαιο κλπ) και σε αυτή την περίπτωση είναι πολύ σημαντικό το υλικό αυτών των αντικειμένων να μην αλληλεπιδρά με τα χρησιμοποιούμενα υγρά.

#### **1.42. Ιδιότητες στερεάς καταστάσεως πολυμερών**

##### **Θερμικές μεταπτώσεις και ιδιότητες**

Οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους με αυξανόμενη θερμοκρασία μεταβάλλουν την κατάσταση τους, έτσι ώστε στη θερμοκρασία τήξεως μεταβαίνουν κατά τρόπο ορατό από την κρυσταλλική στην υγρή κατάσταση, ενώ στη θερμοκρασία βρασμού μεταβαίνουν από την υγρή στην αέρια κατάσταση. Κάθε μία από αυτές τις μεταβάσεις θερμοδυναμικά συνοδεύεται από μία απότομη μεταβολή της ενθαλπίας ή του όγκου.

Προκειμένου για τα άμορφα πολυμερή αυτά δεν εμφανίζουν θερμοκρασία τήξεως (επειδή η τήξη προϋποθέτει την ύπαρξη κρυσταλλικού πλέγματος), ενώ αντιθέτως τα κρυσταλλικά πολυμερή έχουν θερμοκρασία (σημείο) τήξεως  $T_m$  των κρυσταλλιτών τους. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν επίσης θερμοκρασία τήξεως που οφείλεται στην κρυσταλλική περιοχή τους.

Τα άμορφα πολυμερή (καθώς και τα ημικρυσταλλικά λόγω της άμορφου περιοχής τους, όχι όμως και τα κρυσταλλικά πολυμερή) εμφανίζουν το σημείο υαλώδους

μετάπτωσης  $T_g$ . Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης συσχετίζεται με τις θερμοκρασίες μαλακοποίησης και αποψύξεως. Η θερμοκρασία μαλακοποίησης είναι εκείνη κατά την οποία για πρώτη φορά εμφανίζονται αποκλίσεις του μετρούμενου μεγέθους από την «κανονική συμπεριφορά» όταν το πολυμερές θερμαίνεται, αρχίζοντας από χαμηλές θερμοκρασίες. Με ανάλογο τρόπο η θερμοκρασία αποψύξεως ορίζεται από το αντίστροφο φαινόμενο της αποψύξεως του υλικού (δηλ. μεταβολή της θερμοκρασίας από υψηλότερες προς χαμηλότερες τιμές). Ως θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης χαρακτηρίζεται εκείνη η θερμοκρασία, κατά την οποία αμφότερα τα γραμμικά τμήματα των καμπυλών κάτω από τη θερμοκρασία μαλακοποίησης και πάνω από τη θερμοκρασία αποψύξεως τέμνονται. Κατά συνέπεια η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης βρίσκεται μεταξύ αυτών των δύο θερμοκρασιών.

Θερμικές ιδιότητες της στερεάς κατάστασης των πολυμερών αναφορικά είναι:

- Θερμοκρασιακή περιοχή χρησιμοποίησης
- Θερμική διαστολή
- Θερμική αγωγιμότητα
- Θερμοχωρητικότητα
- Ηλεκτρική αγωγιμότητα – Φωτονική αγωγιμότητα

### **Μηχανικές ιδιότητες**

Εκτός από την ιξωδοελαστική συμπεριφορά είναι επιθυμητή η γνώση της συμπεριφοράς των πολυμερών σε μεγάλες παραμορφώσεις. Ο μηχανικός σε μεγάλο βαθμό θα πρέπει να μπορεί να περιγράψει τις τελικές ιδιότητες των πολυμερών (αντοχή σε θραύση, τάση διαρροής, λαίμωση, κόπωση, κλπ.).

Συχνά ένα υλικό καθίσταται ακατάλληλο για χρήση είτε λόγω υπερβολικής παραμόρφωσης είτε λόγω θραύσης και για το λόγο αυτό τόσο η υπερβολική παραμόρφωση όσο και η θραύση αναφέρονται συνολικά ως μηχανική αστοχία.

Η απόλυτη κατανόηση της μηχανικής συμπεριφοράς των πολυμερών και ιδιαίτερα η σύνδεσή της με της δομή τους, αποτελεί ακόμα και σήμερα ένα εξαιρετικά σημαντικό

τομέα έρευνας χωρίς όμως να έχουμε καταφέρει να επιλύσουμε επαρκώς το πρόβλημα.

## 2. ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

### 2.1. Γενική περιγραφή

Όταν αναφέρεται κάποιος σε πολυμερικά υλικά συνήθως κάνει λόγο για εύκαμπτα, εύκολα επεξεργάσιμα υλικά τα οποία επιπρόσθετα λειτουργούν ως μονωτές απέναντι στον ηλεκτρισμό. Η διατύπωση αυτή χαρακτηρίζεται ως αληθής για την μεγάλη πλειοψηφία των παραπάνω υλικών. Είναι σημαντική παρόλα αυτά η ύπαρξη μιας ειδικής κατηγορίας τέτοιων υλικών, τα οποία χαρακτηρίζονται ως «Συζυγή Πολυμερή» (*Conjugated Polymers*) τα οποία εμφανίζουν τις ηλεκτρικές και θερμικές εκείνες ιδιότητες που παραδοσιακά αποδίδονται σε μέταλλα και ημιαγωγούς, ενώ διατηρούν παράλληλα τις καλές μηχανικές ιδιότητες και την ευκολία στην επεξεργασία που χαρακτηρίζουν τα «κλασσικά» πολυμερικά υλικά.

Όπως βέβαια γίνεται κατανοητό οι παραπάνω ιδιότητες καθιστούν τα υλικά αυτά ιδιαίτερα ελκυστικά για μια ευρεία σειρά εφαρμογών που αφορούν τομείς όπως: ηλεκτρομαγνητική Θωράκιση συσκευών, μπαταρίες [5] κατασκευή Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου.

Ο Όρος «Συζυγή Πολυμερή» φανερώνει μια κύρια ανθρακική αλυσίδα, για το πολυμερικό υλικό, η οποία ενέχει ακόρεστο σύστημα και πιο συγκεκριμένα ένα αυστηρά εναλλασσόμενο σύστημα απλών και διπλών δεσμών κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (δεν αποκλείεται η παρεμβολή ετεροατόμων στην παραπάνω κύρια ανθρακική αλυσίδα του πολυμερούς πχ πολυπυρρόλια, πολυθειοφαίνια κ.α, ωστόσο, και για λόγους απλότητας, γίνεται αναφορά σε ανθρακικής αλυσίδας πολυμερή χωρίς ωστόσο αυτό να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την γενικότητα των εξαγομένων συμπερασμάτων).

Γενικά τα «Συζυγή Πολυμερή» είναι ημιαγωγικά υλικά τα οποία μπορούν να υποστούν συγκεκριμένη κατεργασία με οξειδωτικές ή αναγωγικές ουσίες, κατά περίπτωση, (*doping*), και να μετατραπούν σε υλικά με μεταλλικές ιδιότητες (αγώγιμα υλικά, για το λόγο αυτό άλλωστε αποκαλούνται και «συνθετικά μέταλλα»). Η σύνθεση και η κατεργασία τους μπορεί να ρυθμιστεί με τέτοιον τρόπο ώστε το τελικό υλικό να έχει συγκεκριμένες οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, η αγωγιμότητα τους, δε, μπορεί να ρυθμιστεί μεταξύ ευρέων ορίων: από  $10-12 \Omega\text{cm}^{-1}$  μέχρι τιμές που ξεπερνούν τα  $10^5 \Omega\text{cm}^{-1}$  [5]. Τυπικά «Συζυγή Πολυμερή» περιέχουν μονομερικές μονάδες «ευθείας» ανθρακικής αλυσίδας (πολυακετυλένια) ή μονάδες με εξαμελείς

(πολυφαινυλένια) ή πενταμελείς δακτυλίους (πολυθειοφαίνια), και βέβαια όλους τους δυνατούς συνδυασμούς που μπορούν να προκύψουν. Η προσθήκη ετεροατόμων αλλά και πλευρικών αλυσίδων, στην κύρια αλυσίδα των παραπάνω πολυμερών, διευρύνει ακόμα περισσότερο την τάξη των υλικών αυτών. Τα «Συζυγή Πολυμερή» λοιπόν είναι μια ευρεία τάξη υλικών που χαρακτηρίζονται από επαναλαμβανόμενες μονάδες στις οποίες τα άτομα δεν συμμετέχουν μόνο σε  $\sigma$ -δεσμούς. Υπάρχουν για το λόγο αυτό «ελεύθερα»  $p$ -τροχιακά, ατόμων άνθρακα αλλά όχι μόνο, τα οποία αλληλεπικαλύπτονται για να δώσουν απεντοπισμένα  $\pi$ -συστήματα, στα οποία αποδίδονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες των συγκεκριμένων πολυμερικών υλικών.

Το απλούστερο μέλος της ομάδας των «Συζυγών Πολυμερών» είναι το πολυακετυλένιο, το οποίο συνίσταται από μια αλυσίδα με επαναλαμβανόμενες CH ομάδες. Στο πολυμερές αυτό κάθε άτομο άνθρακα έχει, προφανώς,  $sp^2$  υβριδισμό με τρία από τα ηλεκτρόνια σθένους του να καταλαμβάνουν τα αντίστοιχα υβριδισμένα τροχιακά ενώ το τέταρτο βρίσκεται σε  $p_z$ -ατομικό τροχιακό (κάθετο στο επίπεδο που ορίζεται από τα τρία  $sp^2$ -τροχιακά), έτσι τελικά ο γραμμικός συνδυασμός κυματοσυναρτήσεων των  $p$  τροχιακών στοιχειοθετεί ένα «εκτεταμένο»  $\pi$ -μοριακό τροχιακό ( $\pi$ -band). Για το λόγο αυτό τα ηλεκτρόνια των  $\sigma$ -δεσμών στοιχειοθετούν την κύρια αλυσίδα του μακρομορίου (και κυριαρχούν στην έκφραση των μηχανικών ιδιοτήτων του) ενώ τα  $\pi$ -ηλεκτρόνια απεντοπίζονται κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας (και «καθορίζουν» με τον τρόπο αυτό τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του πολυμερούς). Η με άλλα λόγια οι  $\sigma$ -δεσμοί συνιστούν μια πλήρως κατειλημμένη «ζώνη ενεργειακών σταθμών» (*energy band*) χαμηλής ενέργειας, η οποία χαρακτηρίζεται από μια Ενέργεια Ιονισμού (*Ionization Energy*) σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη των  $\pi$ -ηλεκτρονίων (με ένα ουσιαστικά μεγαλύτερο χάσμα ενέργειας (*band gap*) για τα  $\sigma$ -ηλεκτρόνια), με αποτέλεσμα να μην συνεισφέρουν ουσιαστικά στις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του μορίου.

Τα  $\pi$ -ηλεκτρόνια, ωστόσο, σχηματίζουν μια «ζώνη ενεργειακών σταθμών» στην οποία, σύμφωνα με τα παραπάνω, το κάθε άτομο C της πολυμερικής αλυσίδας συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο γεγονός που αβίαστα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ζώνη αυτή πρέπει να είναι ημιπληρωμένη (λόγω του εκφυλισμού του *spin*). Το επιχείρημα αυτό τελικά οδηγεί στην πρόβλεψη μιας «μεταλλικής» θεμελιώδους κατάστασης για το πολυακετυλένιο. Παρόλα αυτά η μονοδιάστατη «μεταλλική» μορφή του πολυακετυλενίου είναι ασταθής σε περιοδικές παραμορφώσεις του πλέγματος (με μήκος κύματος διπλάσιο της απόστασης C-C: *Peierl's Instability*). Για τον παραπάνω

λόγο η αλυσίδα των ισαπέχοντων ατόμων C αυθόρμητα παραμορφώνεται προς μια αλυσίδα με εναλλασσόμενα μήκη δεσμών η οποία καλείται «διμερισμένη» αλυσίδα. Στην διμερισμένη αλυσίδα γειτονικές CH ομάδες μετατοπίζονται, σε αντίθετες κατευθύνσεις, και κατά μια ποσότητα η οποία είναι πολύ μικρή σε σχέση με την απόσταση C-C. Το δε μήκος των δεσμών εναλλάσσεται μεταξύ μακρύτερων (απλών) και βραχύτερων (διπλών) δεσμών. Ο διμερισμός διπλασιάζει την περίοδο του πλέγματος και καθιστά την υψηλότερη «ζώνη ενεργειακών σταθμών» του μορίου πλήρως κατειλημμένη (*HOMO*), με αποτέλεσμα το πολυακετυλένιο να είναι ημιαγώγιμο υλικό με ενεργειακό χάσμα 1.5eV (διαφορά ενέργειας *HOMO – LUMO*) και όχι αγώγιμο με συμπεριφορά αντίστοιχη εκείνης των μετάλλων. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η εναλλαγή του μήκους των δεσμών κατά μήκος του μακρομορίου (όπως αυτή περιγράφηκε παραπάνω) κοστίζει στο μόριο ελαστική ενέργεια (με παραμόρφωση το πλέγμα έχει την τάση να οδηγηθεί σε μια κατάσταση όπου τα άτομα C της κύριας αλυσίδας ισαπέχουν), η οποία ωστόσο αντισταθμίζεται από ένα αντίστοιχο κέρδος σε ηλεκτρονιακή ενέργεια για το σύστημα. Η εξισορρόπηση των δυο παραπάνω ενεργειακών παραμέτρων οδηγεί τελικά σε ένα ενεργειακό ελάχιστο για το σύστημα το οποίο ευνοεί μια «διμερισμένη» μορφή (εναλλαγή μήκους δεσμών) με διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών δεσμών της τάξης των 0.035 Å, ποσότητα βέβαια πολύ μικρή σε σχέση με την απόσταση C-C η οποία είναι περίπου 1.4 Å. Γενικεύοντας πάντως μπορούμε να πούμε ότι τα «Συζυγή Πολυμερή» χαρακτηρίζονται από εναλλασσόμενα συστήματα δεσμών.

## 2.2 Κατάταξη των υλικών με βάση την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (*G*) είναι μια ιδιότητα μεταφοράς όπως η θερμική αγωγιμότητα και το ιζώδες των σωμάτων. Συγκεκριμένα, εκφράζει την ευκολία μεταφοράς ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου του σώματος. Είναι το αντίστροφο της ηλεκτρικής αντίστασης (*R*) και σαν μονάδες μέτρησής της χρησιμοποιούνται οι ισοδύναμες  $\Omega^{-1}$ ,  $\text{ohm}^{-1}$ , mho, siemens (*S*). Συνηθέστερα χρησιμοποιείται η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $\sigma$ ) που είναι το αντίστροφο της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης ( $\rho$ ) δηλ.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.1)$$

με μονάδες μέτρησης τις  $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ,  $\text{mho}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ,  $\text{S m}^{-1}$ .

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ορίζεται και με τη βοήθεια του γνωστού μας νόμου του Ohm. Σύμφωνα με το νόμο αυτό η σταθερή αναλογία της πυκνότητας της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος  $J$ , και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου  $\xi$  σε ένα υλικό, δεν είναι τίποτα διαφορετικό από την ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma$  που περιγράφηκε λίγο παραπάνω :

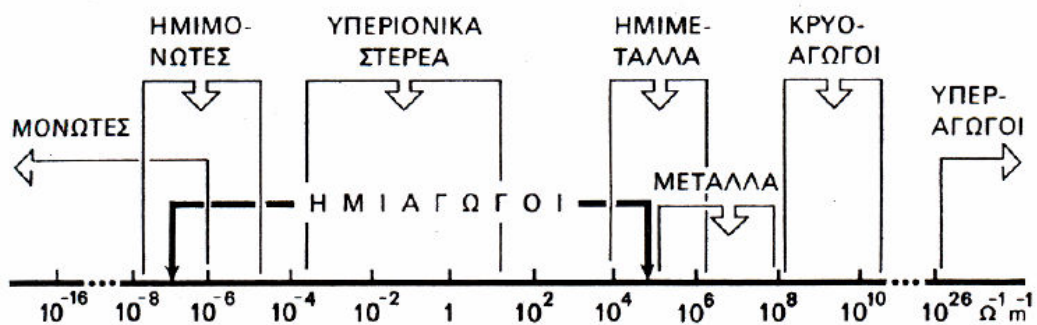
$$J = \sigma \xi \quad (2.2)$$

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι τελικά δηλαδή η ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου  $q$  που μεταφέρεται στη μονάδα του χρόνου  $t$ , κατά μήκος μιας μοναδιαίας επιφάνειας τομής του υλικού υπό την επίδραση μοναδιαίας μεταβολής δυναμικού  $dV/dx$  :

$$\sigma = \frac{\frac{dq}{dt}}{A \frac{dV}{dx}} \quad (2.3)$$

Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζεται μια κατάταξη των υλικών με βάση την ειδική ηλεκτρική τους αγωγιμότητα. Βέβαια, υπάρχουν και σημαντικές αποκλίσεις και επικαλύψεις που γίνονται ακόμα πιο σημαντικές αν ληφθεί υπόψη η επίδραση θερμοκρασίας, ακτινοβολιών και προσμίξεων στην αγωγιμότητα των σωμάτων.

Οι τρεις κυριότερες κατηγορίες υλικών σωμάτων (μονωτές, ημιαγωγοί και μέταλλα) παρουσιάζουν τεράστιες διαφορές όσον αφορά στην τιμή της ειδικής ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας  $\sigma$  στη συνηθισμένη θερμοκρασία περιβάλλοντος [2].



**Εικόνα 2.1 :** Κατάταξη των υλικών με βάση την ειδική αγωγιμότητα

Βάσει της κβαντικής φυσικής, το ηλεκτρόνιο έχει δυϊκή φύση και συμπεριφέρεται άλλοτε ως σωματίδιο και άλλοτε ως κύμα. Με βάση την πρώτη προσέγγιση, η αντίσταση μπορεί να εξηγηθεί ως το αποτέλεσμα της σύγκρουσης διερχομένων ηλεκτρονίων με άτομα του πλέγματος (drifting). Όσο περισσότερες είναι οι συγκρούσεις, τόσο μεγαλύτερη είναι και η αντίσταση. Αυτή η άποψη εξηγεί την αύξηση της αντίστασης με την αύξηση των ατελειών πλέγματος σε κρύσταλλο μετάλλου, καθώς επίσης και την παρατηρούμενη αύξηση της αντίστασης με την αύξηση της θερμοκρασίας (η θερμική ενέργεια προκαλεί την ταλάντωση των ατόμων του πλέγματος γύρω από τις θέσεις ισορροπίας, αυξάνοντας κατ' αυτό τον τρόπο την πιθανότητα σύγκρουσης με διερχόμενα ηλεκτρόνια).

Θεωρώντας το ηλεκτρόνιο ως ένα υλικό κύμα, η αντίσταση αποδίδεται στην σκέδαση (scattering) των κυμάτων από τα άτομα του πλέγματος. Η σκέδαση είναι το φαινόμενο της διασκόρπισης (dissipation) μικρών σωματιδίων ακτινοβολίας σε όλες τις διευθύνσεις. Τα άτομα απορροφούν την ενέργεια ενός προσπίπτοντος κύματος και γίνονται ταλαντωτές. Αυτοί οι ταλαντωτές με την σειρά τους επανεκπέμπουν την ενέργεια με την μορφή σφαιρικών κυμάτων. Εάν στην αλληλεπίδραση εμπλέκονται περισσότερα του ενός άτομα, πρέπει να ληφθεί υπόψη η σχέση μεταξύ των γωνιών φάσης ανάμεσα στα επιμέρους επανεκπεμπόμενα κύματα. Σε μια περιοδική κρυσταλλική δομή τα επιμέρους κύματα που βρίσκονται κατά την διεύθυνση διάδοσης είναι σε φάση και έτσι αλληλεπιδρούν προσθετικά. Ως αποτέλεσμα ένα κύμα που διέρχεται διαμέσου ενός ιδανικού κρυστάλλου (ο οποίος έχει περιοδικά διατεταγμένα τα άτομα) δεν υφίσταται καμία μεταβολή στην ένταση ή την διεύθυνση, δηλαδή τα ηλεκτρονιακά κύματα διέρχονται χωρίς παρεμπόδιση (hindrance)



(μεταβάλλεται μόνο η ταχύτητά τους). Αυτός ο μηχανισμός ονομάζεται συνεκτική σκέδαση (coherent scattering). Όμως, στην περίπτωση κατά την οποία τα κέντρα σκέδασης δεν είναι περιοδικά διατεταγμένα (λόγω προσμίξεων ατόμων, κενών, ορίων μεταξύ κόκκων, ατόμων που ταλαντώνονται θερμικά κλπ.), τα σκεδαζόμενα κύματα δεν έχουν σταθερή σχέση φάσης και το κύμα χαρακτηρίζεται ως μη συνεκτικά σκεδαζόμενο (incoherently scattered). Η ενέργεια των μη συνεκτικά σκεδαζόμενων κυμάτων είναι μικρότερη στην διεύθυνση διάδοσης, δηλαδή το κύμα χάνει ενέργεια. Αυτή η απώλεια ενέργειας εξηγεί ποιοτικά την αντίσταση. Γενικά, η κυματική θεώρηση του ηλεκτρονίου προσφέρει μια βαθύτερη αντίληψη της ηλεκτρικής αντίστασης

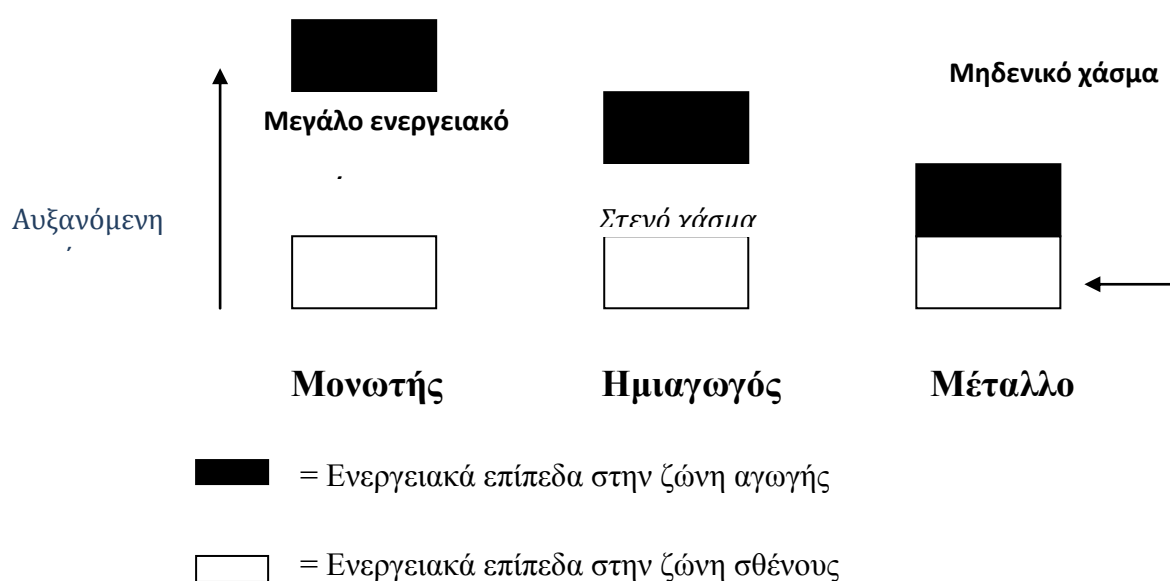
## 2.21. Ηλεκτρικοί μονωτές

Οι μονωτές παρουσιάζουν τη μικρότερη τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας η οποία και έχει εύρος μέχρι  $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Η μικρή αυτή τιμή οφείλεται στην έλλειψη ηλεκτρικών φορέων που μπορούν να μετακινηθούν υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και να καταστήσουν αγωγικό το μονωτικό σώμα. Η διαφορετικότητα στην ηλεκτρική συμπεριφορά των υλικών πηγάζει από τη διαφορετικότητα στη δομή τους. Συγκεκριμένα, είναι γνωστό ότι τα διηλεκτρικά υλικά άπειρης αντίστασης (μονωτές), είναι είτε ιοντικά στερεά, είτε ομοιοπολικά σώματα, είτε πολυμερή. Στην πρώτη περίπτωση τα ανιόντα συγκρατούν ισχυρά τα ηλεκτρόνια σθένους που έχουν λάβει από τα κατιόντα, με αποτέλεσμα οι μονωτές να έχουν σαν φορείς τα δυσκίνητα και ογκώδη ιόντα. Τα τελευταία δεν παρουσιάζουν σημαντική απόκριση στην περίπτωση επιβολής ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Στη δεύτερη περίπτωση (ομοιοπολικά και πολυμερή υλικά), υπάρχει έλλειψη φορέων που θα μπορούσαν να μετακινηθούν με την επιβολή εξωτερικού πεδίου, επειδή τα ηλεκτρόνια σθένους είναι ισχυρά συνδεδεμένα με τα άτομα που είναι ενωμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς και δεν μπορούν να απομακρυνθούν από αυτά.

## 2.22. Ανόργανοι ημιαγωγοί

### Θεωρία των ζωνών

Ένας άλλος τρόπος να παρασταθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα βασίζεται στην επέκταση της κατανομής καταστάσεων των ηλεκτρονίων και είναι γνωστή ως θεωρία των ζωνών Εικόνα 2.2. Η υψηλότερη καταλαμβανόμενη ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους, ενώ η χαμηλότερη μη καταλαμβανόμενη ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγής.

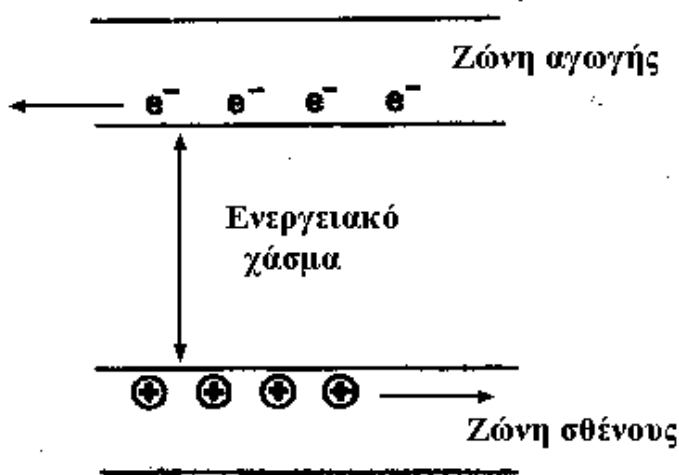


**Εικόνα 2.2 :** Θεωρία ζωνών

Ένας ημιαγωγός είναι ένα στερεό, στο οποίο η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγής είναι πλήρως κενή από ηλεκτρόνια. Το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο στη ζώνη αγωγής διαχωρίζεται από το υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο της ζώνης σθένους με μικρό μόνο χάσμα απαγορευμένου ενεργειακού επιπέδου, όπου το ενεργειακό χάσμα είναι της τάξεως των  $10^{-19}$  J. Αυτό ισοδυναμεί με το ότι τα ηλεκτρόνια σθένους δεν είναι σφικτά ενωμένα στα αντίστοιχα άτομα και μπορούν εύκολα να διεγερθούν με θερμική, ηλεκτρομαγνητική ή άλλη ενέργεια προς τη ζώνη αγωγής, όπου είναι ελεύθερα να κινηθούν δια μέσου του κρυστάλλου υπό την επίδραση του εφαρμοζόμενου δυναμικού

Η κατάσταση του μονωτή είναι παρόμοια, εκτός όμως από το ότι το ενεργειακό χάσμα είναι μεγαλύτερο και για αυτό είναι υπερβολικά δύσκολο να διεγερθούν ηλεκτρόνια προς τη ζώνη αγωγής.

Μια συνέπεια της διεγέρσεως ενός ηλεκτρονίου προς τη ζώνη αγωγής είναι ότι μια κενή θέση ή «οπή», μένει πίσω στη ζώνη σθένους. Η οπή έχει ενέργεια ίση με αυτή του ηλεκτρονίου πριν τη διέγερσή του και είναι εντοπισμένη, με την έννοια ότι η επέκτασή της στο χώρο είναι αυτή που είχε το ηλεκτρόνιο. Τα γειτονικά προς την οπή ηλεκτρόνια τείνουν να συμπληρώσουν την οπή με μετακίνησή τους, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο νέες οπές. Η φορά κίνησης των οπών είναι αντίθετη αυτής των ηλεκτρονίων. Η κίνηση των αρνητικά φορτισμένων φορέων (ηλεκτρονίων) στην μια διεύθυνση είναι ηλεκτρικά ισοδύναμη προς την κίνηση θετικά φορτισμένων φορέων στην αντίθετη κατεύθυνση. Κατά συνέπεια η οπή μπορεί να θεωρηθεί ως ένας θετικός φορέας φορτίου με φορτίο  $+e$  (ενώ ο αρνητικός φορέας είναι το ηλεκτρόνιο,  $-e$ ). Οι οπές σε ένα ηλεκτρικό πεδίο συμπεριφέρονται όπως τα θετικά φορτία. Οι οπές κινούνται στη ζώνη σθένους, ενώ τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγής (Εικόνα 2.3).



Εικόνα 2.3 : Θετικοί και αρνητικοί φορείς φορτίου

Η ημιαγώγιμη συμπεριφορά προσδιορίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγής και από τον αριθμό των οπών στη ζώνη σθένους. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές δημιουργούνται είτε με διέγερση κατά μήκος της ζώνης χάσματος, όπως περιγράφηκε προηγουμένως είτε με την εισαγωγή κατάλληλων στοιχείων μέσα στο πλέγμα [2].

Συνοψίζοντας:

- ✚ Όταν οι ζώνες είναι γεμάτες ή κενές δε συμβαίνει αγωγή. Όταν το ενεργειακό χάσμα είναι πολύ μεγάλο, τότε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η θερμική διέγερση δεν είναι αρκετή για τη μεταφορά ηλεκτρονίων δια μέσου του χάσματος στη ζώνη αγωγής. Αυτή είναι η περίπτωση του μονωτή.
- ✚ Όταν το ενεργειακό χάσμα είναι μικρό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγής δημιουργεί αγωγιμότητα. Αυτή είναι η περίπτωση του τυπικού ημιαγωγού.
- ✚ Στην περίπτωση των μετάλλων, η υψηλή αγωγιμότητα οφείλεται σε μερική κατάληψη των ζωνών (μερική πλήρωση της ζώνης αγωγής, μερικώς κενή ζώνη σθένους) ή σε μηδενικό ενεργειακό χάσμα.

Ενώ η θεωρία των ζωνών καλύπτει ικανοποιητικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων, ημιαγωγών (ανόργανων) και μονωτών, δεν καλύπτει άμεσα την περίπτωση των ηλεκτρικά αγώγιμων (οργανικών) πολυμερών. Τα τελευταία ανήκουν στους μονωτές, ενώ κατόπιν ντοπαρίσματος αποκτούν ηλεκτρική αγωγιμότητα που εμπίπτει στους ημιαγωγούς ή τους αγωγούς.

### **Στοιχειώδης Φυσική των Ημιαγωγών.**

Ο ημιαγωγός, ακόμα και σε καθαρή κατάσταση (intrinsic semiconductor) εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα, αλλά πολύ μικρή. Τέτοιοι ημιαγωγοί είναι τα στοιχεία της ομάδας IV του περιοδικού συστήματος Πυρίτιο (Si) και Γερμάνιο (Ge). Στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού, μπορεί να υπάρξει ένα ηλεκτρόνιο (e) που δεν είναι στη θέση του, γιατί χάρη σε θερμική κινητική ενέργεια ή σ' ένα φωτόνιο, ελευθερώθηκε από τον ομοιοπολικό δεσμό σθένους αφήνοντας τη θέση αυτή κενή. Την κενή αυτή θέση (έλλειψη ηλεκτρονίου) την ονομάζουμε οπή. Η οπή είναι μια θετική ανωμαλία στην ουδέτερη δομή του πλέγματος. Συμπεριφέρεται λοιπόν σαν θετικό φορτίο και δηλώνεται με το p (από το positive).

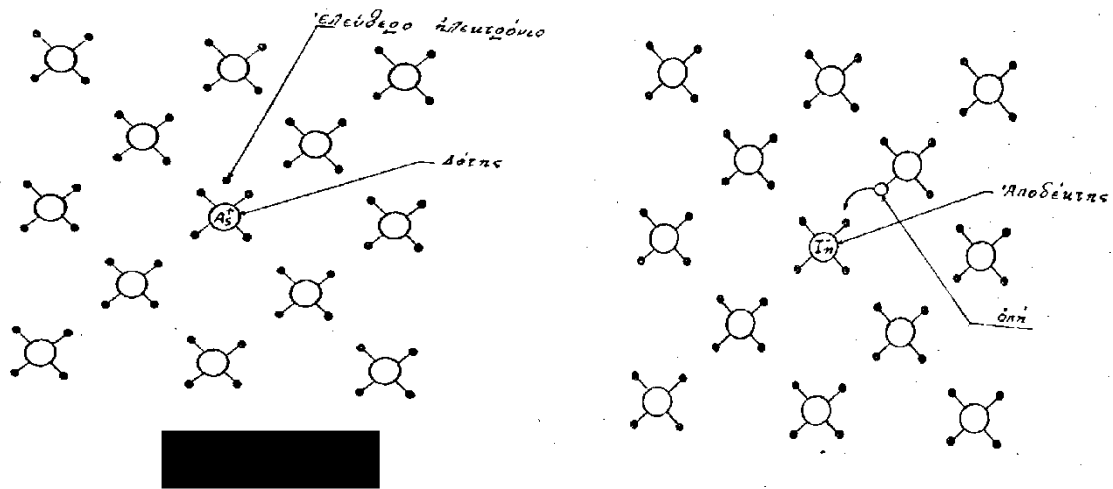
Καθώς το ελεύθερο ηλεκτρόνιο μπορεί να κινηθεί αδέσμευτο μέσα στο πλέγμα, συμβάλλει στην αγωγιμότητα του κρυστάλλου. Η οπή μπορεί να συμπληρωθεί εύκολα από ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο γιατί τα ηλεκτρόνια ταλαντεύονται γύρω από τη θέση ισορροπίας τους κι ένα από αυτά μπορεί να εγκατασταθεί στη θέση της οπής

συμπληρώνοντας τον ατελή δεσμό. Τότε βέβαια μια άλλη οπή θα εμφανισθεί στη δική του προηγούμενη θέση και είναι σαν να μετακινήθηκε η αρχική οπή. Αν τώρα εφαρμοσθεί ηλεκτρικό πεδίο θα έχουμε μετακίνηση φορτίου για δύο λόγους: από την προσανατολισμένη κίνηση των ελευθέρων ηλεκτρονίων και από την προσανατολισμένη μετατόπιση των οπών. Εύκολα βλέπουμε ότι οι δύο μετακινήσεις φορτίων γίνονται κατ' αντίθετη φορά και επομένως τόσο οι οπές όσο και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια συμβάλλουν στην αγωγιμότητα του κρυστάλλου κατά την ίδια φορά.

Οι λεγόμενοι εξωγενείς ημιαγωγοί δημιουργούνται με την διαδικασία εμπλουτισμού (doping). Η διαδικασία αυτή συνίσταται στην εισαγωγή ενός πεντασθενούς ή ενός τρισθενούς στοιχείου στον κρύσταλλο του καθαρού ημιαγωγού. Η διαδικασία εισαγωγής γίνεται είτε χημικά, είτε με εμφύτευση ιόντων (ion implantation). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ο έλεγχος της συγκέντρωσης των φορέων του ρεύματος δηλαδή της αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Η διαδικασία εμπλουτισμού δημιουργεί τους λεγόμενους ημιαγωγούς τύπου n (από το αγγλικό negative) όταν εισαχθούν πεντασθενή στοιχεία στον κρύσταλλο του καθαρού ημιαγωγού όπως Φωσφόρος (P) ή Αρσενικό (As). Τότε τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους του πεντασθενούς στοιχείου δημιουργούν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα τέσσερα του ημιαγωγού (π.χ. Si) και το πέμπτο μένει ελεύθερο να κυκλοφορεί στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού, “δίνοντας” έτσι έναν παραπάνω φορέα ηλεκτρικού αρνητικού φορτίου. Αν εισαχθούν προσμίξεις από ένα τρισθενές στοιχείο όπως το Βόριο (B), το Αλουμίνιο (Al) ή το Γάλλιο (Ga), τότε δημιουργούνται ημιαγωγοί τύπου p (από το αγγλικό positive). Στην περίπτωση αυτή, δημιουργούνται οπές με μηχανισμό ανάλογο με αυτόν που περιγράφηκε παραπάνω, αφού τώρα ένα ηλεκτρόνιο λείπει από τον τετραπλό δεσμό, αφήνοντας ένα κενό, δηλαδή έλλειψη αρνητικού φορτίου, σε θέση που περιμένει να “δεχτεί” ένα τέτοιο φορτίο (Εικόνα 2.4)

Οι ημιαγωγοί που δημιουργούνται με αυτόν τον τρόπο ονομάζονται εξωγενείς ημιαγωγοί σε αντίθεση με τους καθαρούς ημιαγωγούς (ενδογενείς). Ημιαγωγοί είναι τα στοιχεία της ομάδας IV του περιοδικού συστήματος (Si, Ge), με τον άνθρακα να έχει μια περίεργη συμπεριφορά (οι δύο κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα στην φύση είναι ο γραφίτης και το διαμάντι, που οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες είναι ιδιάζουσες). Επίσης υπάρχουν και οι ημιαγωγοί που δημιουργούνται από τις ενώσεις στοιχείων των ομάδων τρία (III) και πέντε (V) του περιοδικού συστήματος και καλούνται

ημιαγωγοί III-V, (GaAs, InP) και ημιαγωγοί που δημιουργούνται από ενώσεις στοιχείων των ομάδων δύο (II) και έξι (VI) και καλούνται ημιαγωγοί II-VI (ZnS).



Εικόνα 2.4 : Δημιουργία οπών

### 2.3. Σύνθεση ηλεκτρικά αγώγιμων πολυμερών

Όταν αναφέρεται κάποιος σε πολυμερικά υλικά συνήθως κάνει λόγο για εύκαμπτα, εύκολα επεξεργάσιμα υλικά τα οποία επιπρόσθετα λειτουργούν ως μονωτές απέναντι στον ηλεκτρισμό. Η διατύπωση αυτή χαρακτηρίζεται ως αληθής για την μεγάλη πλειοψηφία των παραπάνω υλικών. Είναι σημαντική παρόλα αυτά η ύπαρξη μιας ειδικής κατηγορίας τέτοιων υλικών, τα οποία χαρακτηρίζονται ως «Συζυγή Πολυμερή» (*Conjugated Polymers*) τα οποία εμφανίζουν τις ηλεκτρικές και θερμικές εκείνες ιδιότητες που παραδοσιακά αποδίδονται σε μέταλλα και ημιαγωγούς, ενώ διατηρούν παράλληλα τις καλές μηχανικές ιδιότητες και την ευκολία στην επεξεργασία που χαρακτηρίζουν τα «κλασικά» πολυμερικά υλικά.

Όπως βέβαια γίνεται κατανοητό οι παραπάνω ιδιότητες καθιστούν τα υλικά αυτά ιδιαίτερα ελκυστικά για μια ευρεία σειρά εφαρμογών που αφορούν τομείς όπως: ηλεκτρομαγνητική Θωράκιση συσκευών, μπαταρίες, κατασκευή Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου (*FETs: Field Effect Transistors, all Polymer FET*), Διόδων Εκπομπής Φωτός (*LEDs*).

Ο Όρος «Συζυγή Πολυμερή» φανερώνει μια κύρια ανθρακική αλυσίδα, για το πολυμερικό υλικό, η οποία ενέχει ακόρεστο σύστημα και πιο συγκεκριμένα ένα

αυστηρά εναλλασσόμενο σύστημα απλών και διπλών δεσμών κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (δεν αποκλείεται η παρεμβολή ετεροατόμων στην παραπάνω κύρια ανθρακική αλυσίδα του πολυμερούς πχ πολυπυρρόλια, πολυθειοφαίνια κ.α, ωστόσο, και για λόγους απλότητας, γίνεται αναφορά σε ανθρακικής αλυσίδας πολυμερή χωρίς ωστόσο αυτό να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την γενικότητα των εξαγομένων συμπερασμάτων).

Γενικά, τα «Συζυγή Πολυμερή» είναι ημιαγώγιμα υλικά τα οποία μπορούν να υποστούν συγκεκριμένη κατεργασία με οξειδωτικές ή αναγωγικές ουσίες, κατά περίπτωση, (*doping*), και να μετατραπούν σε υλικά με μεταλλικές ιδιότητες (αγώγιμα υλικά, για το λόγο αυτό άλλωστε αποκαλούνται και «συνθετικά μέταλλα»). Η σύνθεση και η κατεργασία τους μπορεί να ρυθμιστεί με τέτοιο τρόπο ώστε το τελικό υλικό να έχει συγκεκριμένες οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, η αγωγιμότητα τους, δε, μπορεί να ρυθμιστεί μεταξύ ευρέων ορίων: από  $10^{-12} \Omega\text{cm}^{-1}$  μέχρι τιμές που ξεπερνούν τα  $10^5 \Omega\text{cm}^{-1}$ . Τυπικά «Συζυγή Πολυμερή» περιέχουν μονομερικές μονάδες «ευθείας» ανθρακικής αλυσίδας (πολυακετυλένια) ή μονάδες με εξαμελείς (πολυφαινυλένια) ή πενταμελείς δακτυλίους (πολυθειοφαίνια), και βέβαια όλους τους δυνατούς συνδυασμούς που μπορούν να προκύψουν. Η προσθήκη ετεροατόμων αλλά και πλευρικών αλυσίδων, στην κύρια αλυσίδα των παραπάνω πολυμερών, διευρύνει ακόμα περισσότερο την τάξη των υλικών αυτών. Τα «Συζυγή Πολυμερή» λοιπόν είναι μια ευρεία τάξη υλικών που χαρακτηρίζονται από επαναλαμβανόμενες μονάδες στις οποίες τα άτομα δεν συμμετέχουν μόνο σε  $\sigma$ -δεσμούς. Υπάρχουν για το λόγο αυτό «ελεύθερα»  $p$ -τροχιακά, ατόμων άνθρακα αλλά όχι μόνο, τα οποία αλληλεπικαλύπτονται για να δώσουν απεντοπισμένα  $\pi$ -συστήματα, στα οποία αποδίδονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες των συγκεκριμένων πολυμερικών υλικών [5].

Το απλούστερο μέλος της ομάδας των «Συζυγών Πολυμερών» είναι το πολυακετυλένιο, το οποίο συνίσταται από μια αλυσίδα με επαναλαμβανόμενες CH ομάδες. Στο πολυμερές αυτό κάθε άτομο άνθρακα έχει, προφανώς,  $sp^2$  υβριδισμό με τρία από τα ηλεκτρόνια σθένους του να καταλαμβάνουν τα αντίστοιχα υβριδισμένα τροχιακά ενώ το τέταρτο βρίσκεται σε  $p_z$ -ατομικό τροχιακό (κάθετο στο επίπεδο που ορίζεται από τα τρία  $sp^2$ -τροχιακά), έτσι τελικά ο γραμμικός συνδυασμός κυματοσυναρτήσεων των  $p$  τροχιακών στοιχειοθετεί ένα «εκτεταμένο»  $\pi$ -μοριακό τροχιακό ( $\pi$ -band). Για το λόγο αυτό τα ηλεκτρόνια των  $\sigma$ -δεσμών στοιχειοθετούν την κύρια αλυσίδα του μακρομορίου (και κυριαρχούν στην έκφραση των μηχανικών ιδιοτήτων του) ενώ τα  $\pi$ -ηλεκτρόνια απεντοπίζονται κατά μήκος της πολυμερικής

αλυσίδας (και «καθορίζουν» με τον τρόπο αυτό τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του πολυμερούς). Με άλλα λόγια οι σ-δεσμοί συνιστούν μια πλήρως κατειλημμένη «ζώνη ενεργειακών σταθμών» (*energy band*) χαμηλής ενέργειας, η οποία χαρακτηρίζεται από μια Ενέργεια Ιονισμού (*Ionization Energy*) σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη των π-ηλεκτρονίων (με ένα ουσιαστικά μεγαλύτερο χάσμα ενέργειας (*band gap*) για τα σ-ηλεκτρόνια), με αποτέλεσμα να μην συνεισφέρουν ουσιαστικά στις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του μορίου.

Τα π-ηλεκτρόνια, ωστόσο, σχηματίζουν μια «ζώνη ενεργειακών σταθμών» στην οποία, σύμφωνα με τα παραπάνω, το κάθε άτομο C της πολυμερικής αλυσίδας συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο γεγονός που αβίαστα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ζώνη αυτή πρέπει να είναι ημιπληρωμένη (λόγω του εκφυλισμού του *spin*). Το επιχείρημα αυτό τελικά οδηγεί στην πρόβλεψη μιας «μεταλλικής» θεμελιώδους κατάστασης για το πολυακετυλένιο. Παρόλα αυτά η μονοδιάστατη «μεταλλική» μορφή του πολυακετυλενίου είναι ασταθής σε περιοδικές παραμορφώσεις του πλέγματος (με μήκος κύματος διπλάσιο της απόστασης C-C: *Peierl's Instability*). Για τον παραπάνω λόγο η αλυσίδα των ισαπέχοντων ατόμων C αυθόρμητα παραμορφώνεται προς μια αλυσίδα με εναλλασσόμενα μήκη δεσμών η οποία καλείται «διμερισμένη» αλυσίδα. Στην διμερισμένη αλυσίδα γειτονικές CH ομάδες μετατοπίζονται, σε αντίθετες κατευθύνσεις, και κατά μια ποσότητα η οποία είναι πολύ μικρή σε σχέση με την απόσταση C-C. Το δε μήκος των δεσμών εναλλάσσεται μεταξύ μακρύτερων (απλών) και βραχύτερων (διπλών) δεσμών. Ο διμερισμός διπλασιάζει την περίοδο του πλέγματος και καθιστά την υψηλότερη «ζώνη ενεργειακών σταθμών» του μορίου πλήρως κατειλημμένη (*HOMO*), με αποτέλεσμα το πολυακετυλένιο να είναι ημιαγώγιμο υλικό με ενεργειακό χάσμα 1.5eV (διαφορά ενέργειας *HOMO – LUMO*) και όχι αγώγιμο με συμπεριφορά αντίστοιχη εκείνης των μετάλλων. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η εναλλαγή του μήκους των δεσμών κατά μήκος του μακρομορίου (όπως αυτή περιγράφηκε παραπάνω) κοστίζει στο μόριο ελαστική ενέργεια (με παραμόρφωση το πλέγμα έχει την τάση να οδηγηθεί σε μια κατάσταση όπου τα άτομα C της κύριας αλυσίδας ισαπέχουν), η οποία ωστόσο αντισταθμίζεται από ένα αντίστοιχο κέρδος σε ηλεκτρονιακή ενέργεια για το σύστημα. Η εξισορρόπηση των δυο παραπάνω ενεργειακών παραμέτρων οδηγεί τελικά σε ένα ενεργειακό ελάχιστο για το σύστημα το οποίο ευνοεί μια «διμερισμένη» μορφή (εναλλαγή μήκους δεσμών) με διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών δεσμών της τάξης των 0.035 Å, ποσότητα βέβαια πολύ μικρή σε σχέση με την απόσταση C-C η οποία είναι περίπου



1.4 Å. Γενικεύοντας πάντως μπορούμε να πούμε ότι τα «Συζυγή Πολυμερή» χαρακτηρίζονται από εναλλασσόμενα συστήματα δεσμών.

### 2.31. Χημικός πολυμερισμός

Προκειμένου να παραχθούν συζυγή (conjugated) πολυμερή πρέπει να χρησιμοποιηθούν ως μονομερή ενώσεις με τριπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα (π.χ. ακετυλένιο) ή ενώσεις με εξαμελή (π.χ. βενζόλιο ή διφαινύλιο) ή πενταμελή (π.χ. θειοφαίνιο, πυρρόλη) αρωματικό δακτύλιο. Σε πολλές περιπτώσεις τα συζυγή πολυμερή παράγονται μέσω χημικών μεθόδων, ακολουθώντας την πορεία της οξειδωτικής σύζευξης και συμπύκνωσης των αρχικών μονομερών. Η οξειδωτική σύζευξη βασίζεται στην οξείδωση του μονομερούς κάτω από συνθήκες αντίδρασης Friedel-Crafts, ενώ η συμπύκνωση βασίζεται στην σύζευξη δι-αλογονοαρωματικών μονομερών (dihalogen-aromatics) από αναγωγικά μέσα. Διάφορες μέθοδοι χημικού πολυμερισμού περιλαμβάνουν πολυμερισμό συμπύκνωσης (δηλαδή σταδιακό πολυμερισμό) ή πολυμερισμό προσθήκης (δηλαδή αλυσωτό πολυμερισμό). Ο πολυμερισμός συμπύκνωσης λαμβάνει χώρα με ταυτόχρονη απόσπαση ενώσεων μικρού μοριακού βάρους, όπως είναι το υδροχλώριο και το νερό. Πολυμερισμός ελευθέρων ριζών, κατιοντικός και ανιοντικός πολυμερισμός είναι παραδείγματα αλυσωτού πολυμερισμού. Η χημική σύνθεση παρέχει πολλούς διαφορετικούς τρόπους παραγωγής αγωγίων πολυμερών, αλλά επίσης επιτρέπει την παραγωγή τους σε μεγάλη κλίμακα, κάτι το οποίο δεν είναι δυνατό με την ηλεκτροχημική μέθοδο. Στον παρακάτω Πίνακα 2.1 συνοψίζονται τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του χημικού πολυμερισμού των συζυγών πολυμερών έναντι του ηλεκτροπολυμερισμού. Τα πολυμερή του χημικού πολυμερισμού δεν παράγονται απευθείας στην ντοπαρισμένη κατάσταση και επομένως πρέπει μετά την παραγωγή τους να υποστούν ντοπάρισμα. Παρόλα αυτά υπάρχουν κάποιες περιπτώσεις, όπου το πολυμερές παράγεται απευθείας στην ντοπαρισμένη κατάσταση. Συγκεκριμένα, κατά την παραγωγή της πολυπυρρόλης από υδατικό διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου γίνεται ταυτόχρονα και ντοπάρισμα[6].

### Πίνακας 2-1.

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του χημικού πολυμερισμού των συζυγών πολυμερών έναντι του ηλεκτροπολυμερισμού

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Δυνατότητα παραγωγής των αγώγιμων πολυμερών σε μεγάλη κλίμακα	Δεν είναι δυνατή η παραγωγή λεπτών υμενίων
Δυνατότητα πρόσδεσης μορίων με ομοιοπολικούς δεσμούς στα πολυμερή μετά την παραγωγή τους	Το πολυμερές δεν παράγεται απευθείας στην αγώγιμη κατάσταση και πρέπει μετά την παραγωγή του να υποστεί ντοπάρισμα
Περισσότερες επιλογές για την τροποποίηση του κορμού των αγώγιμων πολυμερών με ομοιοπολικούς δεσμούς με επιλογή κατάλληλων μονομερών	Περίπλοκη διαδικασία σύνθεσης

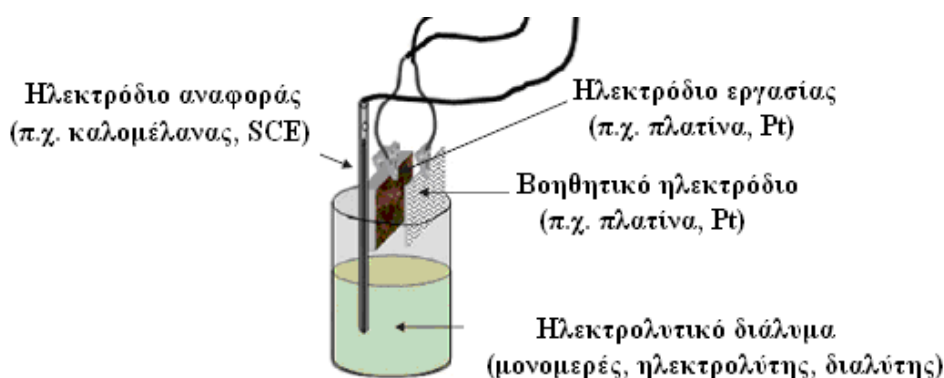
Το πολυμερές από τον χημικό πολυμερισμό παράγεται σε μορφή κόνεων ή ως κολλοειδής διασπορά. Επίσης, είναι δυνατή η χημική απόθεση του πολυμερούς πάνω σε επιφάνεια άλλου μη αγώγιμου πολυμερούς, ως επικάλυψη. Παρόλο που με το χημικό πολυμερισμό παράγονται πολυμερή μορφής κόνεων, συνήθως χαμηλότερης αγωγιμότητας σε σχέση με αυτή των αντίστοιχων από τον ηλεκτροπολυμερισμό, η χημική μέθοδος χρησιμοποιείται σε αρκετές περιπτώσεις, κυρίως λόγω της δυνατότητας παραγωγής μεγάλης ποσότητας πολυμερούς σε σχετικά μικρό χρόνο.

#### 2.32. Ηλεκτροχημικός πολυμερισμός (ηλεκτροπολυμερισμός)

Η ηλεκτροχημική σύνθεση των συζυγών πολυμερών χρονολογείται από το 1968, όταν παρασκευάστηκε μαύρο υμένιο πολυπυρρόλης πάνω σε ηλεκτρόδιο πλατίνας από υδατικό διάλυμα πυρρόλης και θειϊκού οξέος, εφαρμόζοντας οξειδωτικό δυναμικό. Γενικά, ο ηλεκτροχημικός πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ηλεκτροχημικά κελιά που περιλαμβάνουν σύστημα τριών ηλεκτροδίων, δηλαδή εργασίας, βοηθητικό (ή αντίθετο) και ηλεκτρόδιο αναφοράς, σε διάλυμα κατάλληλου διαλύτη που περιέχει το μονομερές και τον ηλεκτρολύτη, Εικόνα 2.5.

Ο ηλεκτροπολυμερισμός γενικά μπορεί να οριστεί ως μια αντίδραση πολυμερισμού με τεχνική διαλύματος ή μάζας (ηλεκτρολυτικό διάλυμα χωρίς διαλύτη του μονομερούς), η οποία διεγείρεται ηλεκτροχημικά με μία ανοδική ή καθοδική αντίδραση μεταφοράς φορτίου πάνω σε κατάλληλο ηλεκτρόδιο. Το ηλεκτρολυτικό

διάλυμα εκτός από τον ηλεκτρολύτη και το μονομερές μπορεί να περιέχει τα συστατικά ενός συστήματος διέγερσης του πολυμερισμού. Με βάση το εάν η αντίδραση μεταφοράς φορτίου διεγείρει απευθείας το μονομερές ή επιδρά σε ένα σύστημα διέγερσης, η ηλεκτροδιέγερση διαχωρίζεται σε άμεση και έμμεση. Η άμεση διέγερση αφορά την περίπτωση, όπου τα ενεργά συστατικά που διεγείρουν τον πολυμερισμό (ελεύθερες ρίζες ή ιόντα) δημιουργούνται άμεσα με μια ηλεκτροδιακή δράση. Στην περίπτωση αυτή το ίδιο το ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως οξύ ή βάση κατά Lewis, με ισχύ εξαρτώμενη από τη φύση του υλικού του ηλεκτροδίου και το δυναμικό, για δεδομένο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η έμμεση ηλεκτροδιέγερση αναφέρεται στο σχηματισμό (με ηλεκτροδιακή δράση) ενός συστατικού του χημικού συστήματος διέγερσης[6].



**Εικόνα 2.5 :** Σχηματική παράσταση ηλεκτροχημικού κελιού με σύστημα τριών ηλεκτροδίων

Ο ηλεκτροχημικός πολυμερισμός (ή ηλεκτροπολυμερισμός) αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την σύνθεση αγώγιμων πολυμερών υμενίων. Μέσω του χημικού πολυμερισμού τα πολυμερή παράγονται με την μορφή κόνεων, ενώ μέσω του ηλεκτροπολυμερισμού παράγονται ως υμένια πάνω στο ηλεκτρόδιο. Ο ηλεκτροχημικός πολυμερισμός επιτρέπει τον απευθείας σχηματισμό του υμενίου πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και το πάχος του υμενίου μπορεί εύκολα να ελεγχθεί μέσω του ηλεκτρικού φορτίου κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Το γεγονός της άμεσης απόθεσης του υμενίου πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Επίσης, κατά τον ηλεκτροπολυμερισμό δεν χρησιμοποιείται καταλύτης (επομένως δεν απαιτείται καθαρισμός του παραγόμενου πολυμερούς). Το σημαντικότερο όμως πλεονέκτημα του ηλεκτροπολυμερισμού είναι ότι τα υμένια παράγονται απευθείας στην οξειδωμένη (ντοπαρισμένη) κατάσταση ενσωματώνοντας τον ηλεκτρολύτη ως ιόν

αντιστάθμισης φορτίου (αυτό συμβαίνει επειδή το δυναμικό που εφαρμόζεται ώστε να λάβει χώρα η οξειδωση του μονομερούς είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο δυναμικό ντοπαρίσματος) και επομένως δεν απαιτείται κάποια επιπλέον επεξεργασία. Στον παρακάτω Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του ηλεκτροπολυμερισμού των συζυγών πολυμερών έναντι του χημικού πολυμερισμού.

Ο ηλεκτροπολυμερισμός λαμβάνει χώρα μέσω μιας πληθώρας ηλεκτροχημικών και χημικών αντιδράσεων, οι οποίες βασίζονται στη σύζευξη των ριζών-κατιόντων που παράγονται από την ηλεκτροοξειδωση του μονομερούς στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα πολυμερή λαμβάνονται είτε ως κοκκώδη υμένια είτε ως συμπαγή υμένια που μπορούν να αφαιρεθούν από το ηλεκτρόδιο διατηρώντας τη μορφή τους (ελεύθερα στεκόμενα υμένια / free standing films), ανάλογα με τις συνθήκες του πολυμερισμού και με τον βαθμό ντοπαρίσματος. Ο τελευταίος παίρνει τιμές από 0.2 έως 0.25 αντίθετα ιόντα ανά δομική μονάδα και η αγωγιμότητα των ηλεκτροχημικά παραγομένων υμενίων έχει τιμές έως και 100 S/cm. Συγκρίνοντας τα αγωγιμα πολυμερή που παράγονται με χημικό πολυμερισμό με αυτά που παράγονται με ηλεκτροπολυμερισμό, τα δεύτερα είναι περισσότερο σταθερά στις ατμοσφαιρικές επιδράσεις στην οξειδωμένη τους κατάσταση και οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους δεν μεταβάλλονται εύκολα από εξωτερικές επιδράσεις..

### Πίνακας 2.2

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ηλεκτροπολυμερισμού των συζυγών πολυμερών έναντι του χημικού πολυμερισμού

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Το πολυμερές παράγεται απευθείας στην αγωγιμη κατάσταση	Παραγωγή των αγωγιμων πολυμερών σε μικρή κλίμακα
Δυνατότητα παραγωγής λεπτών υμενίων	Δύσκολη παραλαβή του υμενίου από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου
Δυνατότητα ενσωμάτωσης διαφόρων μορίων μέσα στη μάζα του αγωγίμου πολυμερούς	Δυσκολία πρόσδεσης μορίων με ομοιοπολικούς δεσμούς στα πολυμερή μετά την παραγωγή τους
Εύκολη διαδικασία σύνθεσης	

Τα περισσότερα αγωγιμα πολυμερή μπορούν να παραχθούν ηλεκτροχημικά. Η κύρια απαίτηση είναι το αντίστοιχο μονομερές να έχει δυναμικό οξειδωσης μέσα στο εύρος

χρησιμοποίησης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (διαλύτης - ηλεκτρολύτης). Μέσω της οξειδωσης του μονομερούς δημιουργείται η ρίζα-κατιόν, η οποία αντιδρά γρηγορότερα με άλλες ρίζες-κατιόντα ή μονομερή σε σχέση με άλλα πυρηνόφιλα είδη του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και σχηματίζεται το πολυμερές. Λόγω του ότι το δυναμικό οξειδωσης των ολιγομερών είναι χαμηλότερο από αυτό του μονομερούς, το πολυμερές μπορεί να παραχθεί σε χαμηλότερο δυναμικό οξειδωσης από αυτό του μονομερούς. Παρόλο που οι ειδικές λεπτομέρειες του ηλεκτροπολυμερισμού εξαρτώνται από το είδος του μονομερούς, γενικά η βασική αρχή της μεθόδου είναι κοινή για όλα τα πολυμερή. Το μονομερές πρέπει να διαλυθεί σε ένα ηλεκτροχημικά αδρανή διαλύτη και χρησιμοποιείται ένα απλό κελί προκειμένου να πολυμεριστεί το μονομερές πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (από πλατίνα, χρυσό, ανοξείδωτο χάλυβα, γραφίτη, ίνα άνθρακα, κλπ) ποτενσιοστατικά ή γαλβανοστατικά, καθώς και υπό συνθήκες σάρωσης του δυναμικού.

Παρόλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα της ηλεκτροχημικής σύνθεσης υπάρχουν δύο σημαντικά προβλήματα της μεθόδου. Το πρώτο πρόβλημα συνδέεται με τη δυσκολία παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων πολυμερούς, λόγω των μικρών διαστάσεων του ηλεκτροδίου (αφού σε αυτή την επιφάνεια αποτίθεται το υμένιο του πολυμερούς). Ως ένα σημείο αυτό το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε με την πρόταση του Naarman για χρήση κυλινδρικών περιστρεφόμενων ηλεκτροδίων, τα οποία επιτρέπουν τη συνεχή σύνθεση υμενίων. Το δεύτερο πρόβλημα συνδέεται με τις δυσκολίες που προκύπτουν από την ευαισθησία των ιδιοτήτων του πολυμερούς (άρα και της δομής του πολυμερούς) σε μικρές μεταβολές των συνθηκών (παραμέτρων) πολυμερισμού. Βαθύτερη αιτία αποτελεί η μη πλήρης αποσαφήνιση του μηχανισμού του ηλεκτροπολυμερισμού. Τέτοιες παράμετροι μπορεί να είναι χημικές, όπως ο διαλύτης και τα αντιδρώντα (μονομερές και ηλεκτρολύτης) ή φυσικές, όπως η θερμοκρασία, το υλικό και το σχήμα του ηλεκτροδίου, η γεωμετρία του ηλεκτροχημικού κελιού, καθώς και οι ηλεκτροχημικές συνθήκες κατά τον πολυμερισμό[6].

## **2.4. Ηλεκτρική αγωγή (ημι)αγώγιμων πολυμερών**

### **2.4.1. Ντοπάρισμα**

Το σύστημα των συζυγών διπλών δεσμών επιφέρει στα πολυμερή χαμηλό δυναμικό ιονισμού, υψηλή ηλεκτρονιακή συγγένεια και οπτικές μεταπτώσεις χαμηλής

ενέργειας. Τα περισσότερα συζυγή πολυμερή στην ουδέτερη κατάστασή τους συμπεριφέρονται ως μονωτές με αγωγιμότητες περίπου  $10^{-12}$  S/cm. Η αγωγιμότητα σ εξαρτάται από την συγκέντρωση των φορέων  $n$  και από την κινητικότητά τους  $\mu$ , από τη σχέση  $\sigma = n \cdot \mu \cdot e$ , όπου  $e$  είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου. Συνεπώς, ο χαρακτήρας του μονωτή που επιδεικνύουν τα συζυγή πολυμερή, παρόλη την παρουσία των ευνοϊκών συνθηκών για υψηλή κινητικότητα των φορέων, αποδίδεται στην χαμηλή συγκέντρωση αυτών των φορέων. Η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων στα συζυγή πολυμερή επιτυγχάνεται με το ντοπάρισμα, το οποίο ονομάζεται και εμφωλιασμός ή συμπλοκοποίηση ή οξείδωση / αναγωγή. Ορισμένοι χρησιμοποιούν και τον όρο μοριακό ντοπάρισμα. Η διαδικασία του ντοπαρίσματος περιλαμβάνει την οξείδωση ή την αναγωγή των συζυγών πολυμερών μέσω ουσιών που είναι δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων, αντίστοιχα.

Από χημικής απόψεως το ντοπάρισμα είναι μία οξείδωση ή μία αναγωγή του πολυμερούς, η οποία πραγματοποιείται με ένα κατάλληλο χημικό μέσο. Κατά το ντοπάρισμα:

- Πρέπει να υπερνικηθεί το δυναμικό οξείδωσης ή το δυναμικό αναγωγής του πολυμερούς.
- Δημιουργούνται μέσω της οξείδωσης θετικές ή μέσω της αναγωγής αρνητικές καταστάσεις φορτίων στο μακρομόριο.
- Πρέπει το μέσο ντοπαρίσματος ή το αγωγίμο άλας του ηλεκτρολύτη να προμηθεύουν αντίστοιχα οξειδωτικούς ή αναγωγικούς σταθερά αντίθετα ιόντα, τα οποία να παρεμβάλλονται μεταξύ των μακρομορίων προς αντιστάθμιση των φορτίων.

Το ντοπάρισμα περιλαμβάνει την έκθεση των πολυμερών μορφής κόνεων ή υμενίων, σε ατμούς ή διαλύματα του μέσου ντοπαρίσματος ή σε ηλεκτροχημικά μέσα. Σε μερικές περιπτώσεις το πολυμερές και το μέσο ντοπαρίσματος διαλύονται στον ίδιο διαλύτη. Πολλοί δέκτες ηλεκτρονίων ( $I_2$ ,  $AsF_5$ ,  $SbF_5$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $Br_2$ ,  $IF_5$ , κλπ) έχουν χρησιμοποιηθεί για την οξείδωση των συζυγών πολυμερών [6].

Το ντοπάρισμα μπορεί να γίνει χημικά ή ηλεκτροχημικά. Με τον δεύτερο τρόπο γίνεται ταυτόχρονα μαζί με την παραγωγή του πολυμερούς, δηλαδή η παραγωγή και το ντοπάρισμα του πολυμερούς αποτελούν αντίδραση ενός βήματος. Το ανοδικό ή το καθοδικό ηλεκτροχημικό ντοπάρισμα ενός πολυμερούς με ανιόντα αλάτων ή μεταλλικά κατιόντα, αντίστοιχα, οδηγεί σε ντοπαρισμένο πολυμερές p-τύπου ή n-

τύπου, αντίστοιχα. Και στις δύο περιπτώσεις όλο το φαινόμενο του ηλεκτροχημικού ντοπαρίσματος μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω γενικές αντιδράσεις :



ανοδική αντίδραση ντοπαρίσματος (ντοπάρισμα p-τύπου)



καθοδική αντίδραση ντοπαρίσματος (ντοπάρισμα n-τύπου)

Στις παραπάνω αντιδράσεις το n συμβολίζει το βαθμό πολυμερισμού και το y ( $0 < y < 1$ ) το βαθμό των αντίθετων ιόντων (ανιόντων ή κατιόντων) ανά δομική μονάδα, που αντιστοιχεί στη μερική οξείδωση ή αναγωγή των μακρομορίων του πολυμερούς.

Μετά τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στην άνοδο (p-ντοπάρισμα) ή στην κάθοδο (n-ντοπάρισμα), ανιόντα ( $\text{A}^-$ ) ή κατιόντα ( $\text{M}^+$ ) εισάγονται μέσα στο πολυμερές, προκειμένου να αντισταθμίσουν τα θετικά ή τα αρνητικά φορτία που έχουν δημιουργηθεί από την οξείδωση ή την αναγωγή των μακρομορίων του πολυμερούς, αντίστοιχα. Το πρώτο παράδειγμα ηλεκτροχημικού ντοπαρίσματος του πολυπαραφαινυλενίου αναφέρθηκε από τους Schacklette et al. το 1982.

Χαρακτηριστικό των αγώγιμων πολυμερών είναι ότι το ντοπάρισμα είναι αντιστρεπτό φαινόμενο, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στους τυπικούς ημιαγωγούς. Δηλαδή το αγώγιμο πολυμερές μετατρέπεται σε μονωτή με εξουδετέρωση προς την αφόρτιστη κατάσταση. Αυτή η επιστροφή στην ουδέτερη κατάσταση αναφέρεται ως αντιστάθμιση (compensation). Η έκθεση ενός οξειδωτικά ντοπαρισμένου πολυμερούς σε δότη ηλεκτρονίων ή το αντίστροφο, δηλαδή ενός αναγωγικά ντοπαρισμένου πολυμερούς σε δέκτη ηλεκτρονίων, έχει ως αποτέλεσμα την εξουδετέρωση του πολυμερούς, οπότε επέρχεται η αντιστάθμιση. Η δυνατότητα που έχουν τα συζυγή πολυμερή να εναλλάσσουν τη φορτισμένη με την ουδέτερη κατάσταση και το αντίθετο, είναι η βάση για τη χρησιμοποίησή τους σε επαναφορτισμένες μπαταρίες. Η δυνατότητα προσθήκης προσμίξεων στα αγώγιμα πολυμερή οφείλεται στο ότι οι δυνάμεις μεταξύ των μακρομορίων του πολυμερούς είναι ασθενείς, γεγονός που επιτρέπει τη διάχυση των ατόμων ή των μορίων των προσμίξεων στη μάζα του πολυμερούς. Από την άλλη μεριά, οι ισχυρές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων του ίδιου μακρομορίου διασφαλίζουν τη σταθερότητα του μακρομορίου κατά τη διαδικασία της διάχυσης του μέσου ντοπαρίσματος.

Η δράση των μέσων ντοπαρίσματος διαφέρει αρκετά από αυτή των αντίστοιχων μέσων ντοπαρίσματος των ανόργανων ημιαγωγών (πυριτίου, γερμανίου κλπ), όπου προστίθενται σε αυτούς σε μικρή ποσότητα και όπου δημιουργούν ημιελεύθερα ηλεκτρόνια (n- φορείς) ή έλλειμμα ηλεκτρονίων (p- φορείς). Αντιθέτως, τα μέσα ντοπαρίσματος προστίθενται στο κατάλληλο οργανικό πολυμερές σε μεγάλη ποσότητα (μέχρι 1:1 mol/mol μέσου ντοπαρίσματος / δομική μονάδα πολυμερούς) και οδηγούν σε αντιδράσεις οξειδωσης (p-ντοπαρίσμα) ή αναγωγής (n-ντοπαρίσμα).

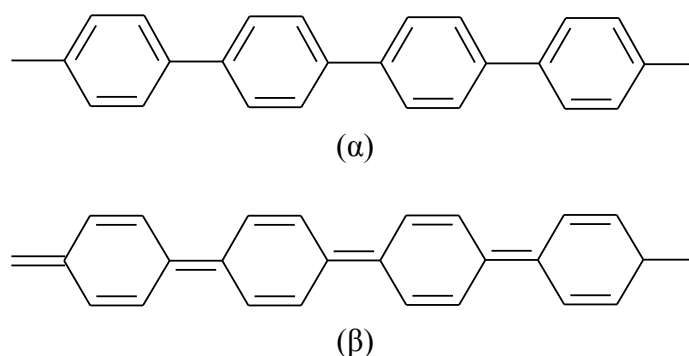
Η βασική διαφορά επομένως ανάμεσα στην προσθήκη προσμίξεων σε ένα τυπικό ημιαγωγό (όπως πυρίτιο) και σε ένα οργανικό πολυμερές είναι ότι στην πρώτη περίπτωση γίνεται αντικατάσταση ατόμων του πλέγματος του ημιαγωγού με άλλα άτομα, τα οποία έχουν διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους, ενώ οι προσμίξεις σε ένα πολυμερές δεν παίρνουν μέρος στη δομή του μακρομορίου αλλά δρουν ως οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα αποσπώντας ή προσφέροντας ηλεκτρόνια στο μακρομόριο του πολυμερούς, αντίστοιχα. Ως παράδειγμα αναφέρεται ότι ένα πολυμερές οξειδώνεται με την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου σχηματίζοντας μια ρίζα-κατιόν ή μια οπή στο μακρομόριό του, ενώ αυτό το ηλεκτρόνιο προσλαμβάνεται από το μέσο ντοπαρίσματος, που είναι δέκτης ηλεκτρονίων. Αυτή η οπή, αν με θερμική ενέργεια υπερνικήσει τη δεσμική ενέργεια Coulomb του ανιόντος δέκτη-οπής (ρίζα-κατιόν) ή παρακάμπτοντας το φορτίο Coulomb των ανιόντων, τότε κινείται στο μακρομόριο και συμμετέχει στην αγωγιμότητα του πολυμερούς.

Γενικά, το κριτήριο για να γίνει ένα πολυμερές αγωγίμο είναι η ευκολία με την οποία μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί το μακρομόριό του. Τέτοια πολυμερή είναι τα συζυγή πολυμερή, των οποίων οι π-δεσμοί μπορούν εύκολα να χάσουν ή να πάρουν ηλεκτρόνια, σχηματίζοντας ιόν, χωρίς να επηρεάζονται καθόλου οι σ-δεσμοί, οι οποίοι συγκρατούν το μακρομόριο και καθορίζουν τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς. Στις αντιδράσεις ηλεκτροπολυμερισμού οι ιδιότητες του παραγόμενου πολυμερούς, όπως η δομή, η μορφολογία της επιφάνειάς του, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς και η σταθερότητά του έναντι των ατμοσφαιρικών επιδράσεων εξαρτάται άμεσα από τη φύση του μέσου ντοπαρίσματος και από τον βαθμό ντοπαρίσματος.



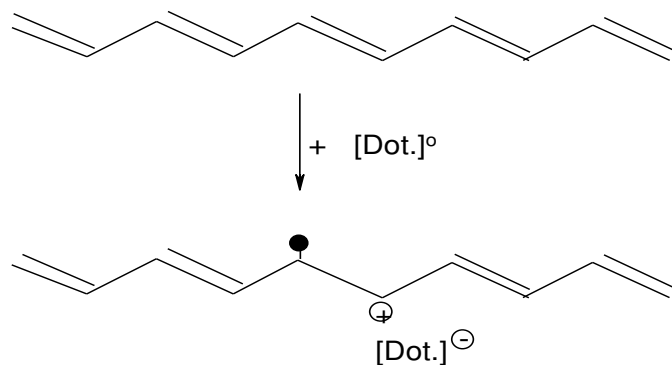
## 2.42. Μηχανισμοί αγωγής

Η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα ντοπαρισμένα συζυγή πολυμερή θεωρήθηκε αρχικά ως αποτέλεσμα της απόσπασης ηλεκτρονίων από την κορυφή της ζώνης σθένους ή της προσθήκης ηλεκτρονίων στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, κατ' αναλογία με ότι συμβαίνει στους μεταλλικούς αγωγούς. Το μοντέλο αυτό στη συνέχεια θεωρήθηκε ανεπιτυχές, αφού συνδέεται με φορείς φορτίου με ελεύθερα spin και η μετρούμενη αγωγιμότητα των ντοπαρισμένων συζυγών πολυμερών βρέθηκε πολύ μεγαλύτερη από την υπολογιζόμενη με βάση τα ελεύθερα spin [7]. Προκειμένου για τα πολυφαινυλένια, η αρωματική κατάσταση αποκτά με το ντοπάρισμα κινουειδή μορφή, η οποία ενεργειακά είναι υψηλότερα

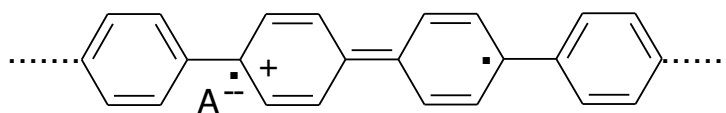


**Εικόνα 2.6:** Πολυπαραφαινυλένια : (α) αρωματική κατάσταση, (β) κινουειδής μορφή μετά από ντοπάρισμα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα τέτοιων συστημάτων οφείλεται σε μια «ενδιάμεση» κατά κάποιο τρόπο κατάσταση, δηλαδή στην δημιουργία σολιτονίων (θετικών, δηλαδή καρβοκατιόντων ή αρνητικών ιόντων, δηλαδή καρβανιόντων), περίπτωση π.χ. trans πολυακετυλενίου ή πολαρονίων, ριζικών κατιόντων, περίπτωση π.χ. πολυπαραφαινυλενίου, Εικόνα 2.7 (α), (β), αντίστοιχα. Δηλαδή, τα φορτία που δημιουργούνται με το ντοπάρισμα των πολυμερών, αποθηκεύονται σε νέες καταστάσεις, όπως σολιτόνια, πολαρόνια και διπολαρόνια, τα οποία εισάγουν πλεγματικές διαταραχές γύρω τους.



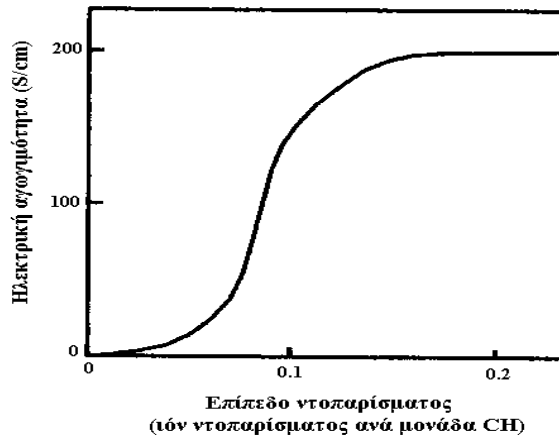
- (α) Χημική δημιουργία σολιτονίων στο πολυακετυλένιο, όπου τα  $[\text{Dot.}]^\circ$  και  $[\text{Dot.}]^-$  συμβολίζουν το μόριο του μέσου ντοπαρίσματος και το ανιόν του, αντίστοιχα



- (β) Πολαρόνιο, όπου με  $A^-$  συμβολίζεται το αντίθετο ιόν, που απομένει από το μέσο ντοπαρίσματος (όταν αυτό είναι δέκτης ηλεκτρονίων όπως στην προκειμένη περίπτωση) και που αποκτά και κατάσταση ρίζας

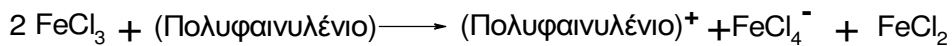
**Εικόνα 2.7 :** Δημιουργία σολιτονίου ή πολαρονίου στο trans πολυακετυλένιο και στο πολυπαραφαινυλένιο, αντίστοιχα

Παρόλο που το πολυακετυλένιο έχει αυτή την περιπλοκότητα της cis/trans ισομερείωσης στην μη ντοπαρισμένη του κατάσταση, μετατρέπεται αυτόματα στο trans ισομερές στην ντοπαρισμένη κατάσταση. Στην Εικόνα 2.8 φαίνεται η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που λαμβάνει χώρα με την έκθεση του πολυακετυλενίου σε ιώδιο (μέσο ντοπαρίσματος). Το cis πολυακετυλένιο ντοπαρισμένο με  $\text{AsF}_5$  φτάνει σε αγωγιμότητα 1000 S/cm, ενώ το trans ντοπαρισμένο με ιώδιο φτάνει σε αγωγιμότητα 350 S/cm.

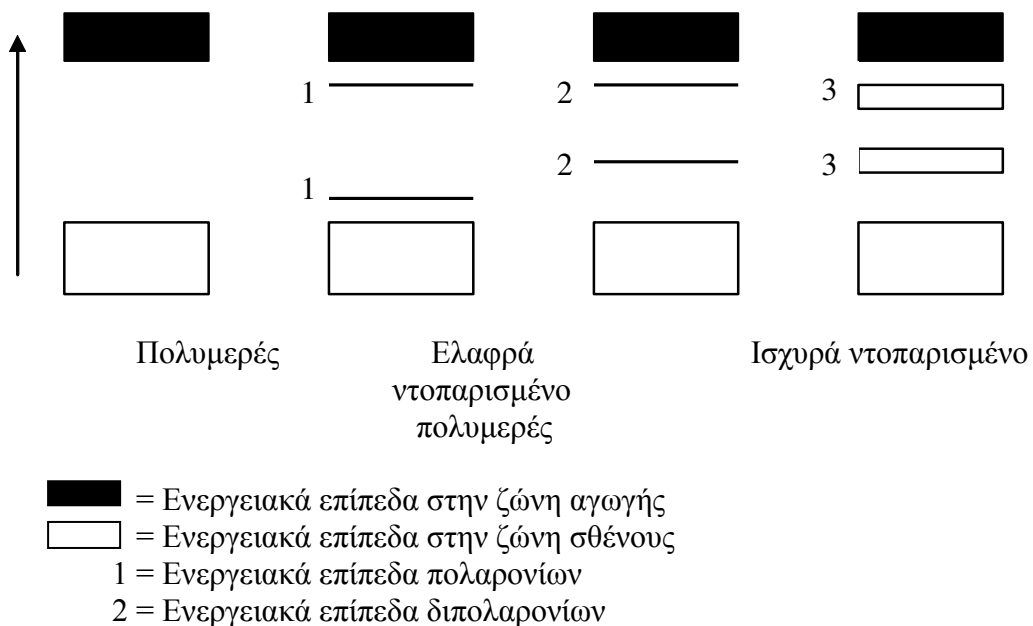


**Εικόνα 2.8 :** Τυπική μεταβολή της αγωγιμότητας συναρτήσει του επιπέδου ντοπαρίσματος του ντοπαρισμένου πολυακετυλενίου

Σχετικά με τη δημιουργία του αντίθετου ιόντος, ως παράδειγμα αναφέρεται η περίπτωση του ντοπαρίσματος του πολυπαραφαινυλενίου με τριχλωριούχο σίδηρο ( $\text{FeCl}_3$ ) από διάλυσμά του π.χ. σε ακετονιτρίλιο. Κατά το ντοπάρισμα, ο  $\text{FeCl}_3$  μετατρέπεται σε  $\text{FeCl}_4^-$  με βάση την αντίδραση :



Η θεωρία των ζωνών στην περίπτωση των αγωγίμων οργανικών πολυμερών αποκτά σχηματικά την μορφή της Εικόνας 2.9. Το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγής «γεφυρώνεται» με τα ενεργειακά επίπεδα των πολαρονίων και τις ενεργειακές ζώνες των διπολαρονίων.



### 3 = Ενεργειακές ζώνες διπολαρονίων

**Εικόνα 2.9.** Ενεργειακά επίπεδα πολαρονίων και ενεργειακές ζώνες διπολαρονίων για ντοπαρισμένα συζυγή πολυμερή [8]

Η μοριακή φύση και η έλλειψη περιοδικής τάξεως είναι οι βασικές διαφορές των πολυμερών που έχουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά από τους τυπικούς ομοιοπολικούς κρυσταλλικούς ημιαγωγούς.

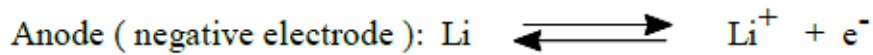
Συστήματα όπως το πολυφαινυλένιο, η πολυπυρρόλη, το πολυθειοφαίνιο, κλπ χαρακτηρίζονται από μη εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση (non-degenerate ground state), η οποία είναι αρωματική, καθώς και από μια κινουειδή μεσομερή δομή η οποία βρίσκεται σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό είναι ότι όταν τα πολυμερή με μη εκφυλισμένη κατάσταση είναι οξειδωμένα σε υψηλό βαθμό, οι φορείς του φορτίου δεν έχουν στροφορμή (spin). Για να εξηγηθούν τα φαινόμενα αγωγής των αγώγιμων πολυμερών προτάθηκε ότι, όταν ένα ηλεκτρόνιο απομακρύνεται μέσω οξείδωσης από την κορυφή της ζώνης σθένους, δημιουργείται ένα κενό (οπή ή ρίζα-κατιόν), το οποίο δεν είναι πλήρως απεντοπισμένο. Ο μερικός απεντοπισμός εκτείνεται κατά μήκος μερικών αρωματικών δακτυλίων, οι οποίοι είναι δομικά παραμορφωμένοι. Το ενεργειακό επίπεδο που συνδέεται με τη ρίζα-κατιόν αντιπροσωπεύει ένα αποσταθεροποιημένο δεσμικό τροχιακό και επομένως έχει υψηλότερη ενέργεια από ότι η ζώνη σθένους, δηλαδή η ενέργειά του είναι εντός του ενεργειακού χάσματος του πολυμερούς. Μία ρίζα-κατιόν, η οποία είναι μερικώς απεντοπισμένη κατά μήκος τμήματος του πολυμερούς, ονομάζεται πολαρόνιο και έχει στροφορμή  $\frac{1}{2}$ . Το πολαρόνιο ουσιαστικά είναι μια ρίζα-κατιόν συν μία πλεγματική διαταραχή γύρω από το φορτίο, συνεπώς έχει στροφορμή και φορτίο. Το υψηλό επίπεδο ντοπαρίσματος ενός πολυμερούς έχει ως αποτέλεσμα την αλληλεπίδραση των πολαρονίων προς σχηματισμό ενός «πλέγματος πολαρονίων» (polaron lattice) ή μιας ηλεκτρικά αγώγιμης μερικώς πληρωμένης ζώνης. Με βάση τα θεωρητικά μοντέλα από το συνδυασμό δύο πολαρονίων που βρίσκονται στο ίδιο μακρομόριο, σχηματίζεται ένα δικατιόν, το οποίο ονομάζεται διπολαρόνιο. Το τελευταίο έχει δύο φορτία συνδεδεμένα με το εντοπισμένο τμήμα του πολυμερούς, ενώ δεν έχει στροφορμή (spinless). Τα δύο ιόντα του διπολαρονίου θα πρέπει να απομονωθούν το ένα από το άλλο, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις. Έχει προταθεί ότι, προκειμένου να σταθεροποιηθούν τα πολαρόνια και τα διπολαρόνια, απαιτούνται τουλάχιστον πέντε αρωματικοί

δακτύλιοι. Η μετατροπή μεταξύ ουδέτερης κατάστασης, πολaronίων και διπολωνίων είναι αντιστρεπτή, χρησιμοποιώντας χημική ή ηλεκτροχημική οξείδωση ή αναγωγή του πολυμερούς (για p- ή n- ντοπαρισμένο πολυμερές, αντίστοιχα)[8].

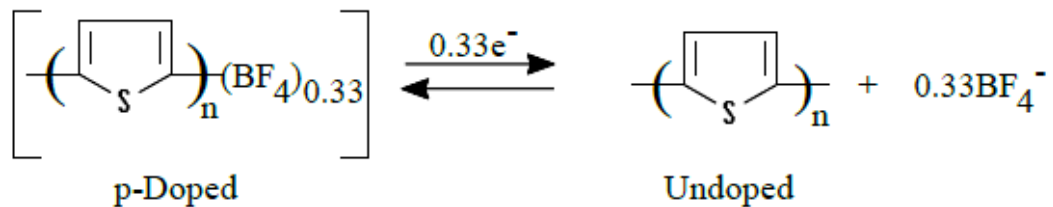
## 2.5. Εφαρμογές οργανικών ημιαγωγών

Ένας από τους τομείς που βρίσκουν εφαρμογή τα πολυθειοφαίνια ως αγωγίμα πολυμερή είναι οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες οι οποίες και εντάσσονται μεταξύ των πλέον εμπορικά διαθέσιμων προϊόντων στα οποία χρησιμοποιούνται τα υλικά αυτά. Στις διατάξεις αυτές χρησιμοποιούνται πολυθειοφαίνια (ή και παράγωγα αυτών) ως κάθοδοι. Οι άνοδοι αποτελούνται συνήθως από λίθιο ή κράματα με βάση το λίθιο, όπως για παράδειγμα το κράμα λιθίου-αλουμινίου. Έτσι, κατά την αποφόρτιση τα ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο προς την κάθοδο, μέσω ενός εξωτερικού «φορτίου», προκαλώντας την αναγωγή του Πολυμερούς (*p-doped Polymer*) προς την «ουδέτερη» κατάστασή του (*undoped state*). Τα ανιόντα από το πολυμερικό υλικό (*p-doped polymer*) μεταφέρονται στην ηλεκτρολυτική φάση. Την ίδια στιγμή, το λίθιο της ανόδου διαλύεται μέσα στον ηλεκτρολύτη δίνοντας ιόντα λιθίου.

Όταν όλο το αρχικό πολυμερικό υλικό μεταπέσει (*p-doped Polymer*) στην «ουδέτερη» κατάστασή του (*undoped state*), τότε η «μπαταρία» έχει πλήρως αποφορτιστεί. Προκειμένου να επαναφορτιστεί ένα αντίθετης πολικότητας δυναμικό εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια, κατά την διάρκεια της επαναφόρτισης το « ουδέτερο » πολυμερές, στην κάθοδο, οξειδώνεται προς την αρχική του κατάσταση (*p-doped state*) ενώ παράλληλα ανιόντα λιθίου εναποτίθενται στην άνοδο (ανάγονται) ως μεταλλικό λίθιο. Οι χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα σε μια «μπαταρία» πολυθειοφαίνιου δίνονται στο ακόλουθο σχήμα.



Cathode ( positive electrode ):



**Εικόνα 2.10.** Χημικές μεταβολές στο στοιχείο Li/Polymer

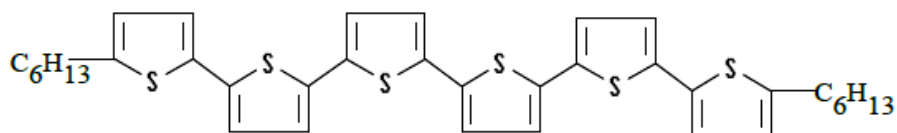
Στις παραπάνω διατάξεις ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι είτε ένα διάλυμα κατάλληλου άλατος ή στερεός πολυμερικός ηλεκτρολύτης (πχ άλατα Λιθίου/Πολυαιθυλενοξειδίο ). Το ουσιαστικό πρόβλημα που εμφανίζουν τέτοιου τύπου μπαταρίες αποδίδεται στην φτωχή απόδοση της ανόδου λιθίου κατά την διάρκεια των κύκλων επαναφόρτισης γεγονός που οδηγεί στην μείωση της «ζωής» των συγκεκριμένων διατάξεων.

Οι πλέον πρόσφατες εφαρμογές των οργανικών ημιαγώγιμων υλικών στο σύνολο τους αλλά και των πολυθειοφαινίων ειδικότερα αφορούν την χρήση τους ως ενεργά υλικά σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (*FET*) και σε διόδους εκπομπής φωτός (*LED*)[9].

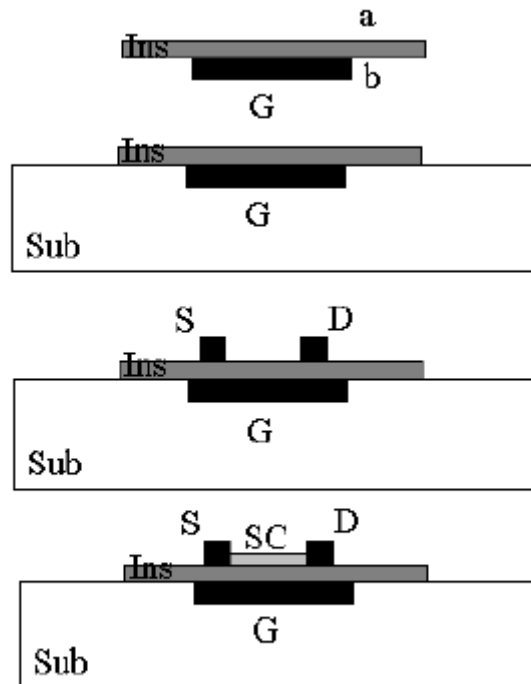
Ιδιαίτερα η έρευνα που αφορά την χρησιμοποίηση πολυμερικών υλικών σε διάφορα τμήματα της κατασκευής ενός τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, έχει να παρουσιάσει ένα αρκετά πλούσιο υλικό μέσα στην τελευταία δεκαετία, που οδηγεί τελικά στην κατασκευή και μελέτη τρανζίστορ φτιαγμένου εξολοκλήρου από πολυμερικά υλικά (*all-polymer FET*). Η κατασκευή ενός τέτοιου τρανζίστορ ανοίγει ουσιαστικά τον δρόμο προς την μαζική παραγωγή φτηνών, και με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, πλήρως «πλαστικών» ηλεκτρονικών συσκευών.

Η πρώτη ολοκληρωμένη προσπάθεια κατασκευής ενός τέτοιου τρανζίστορ πραγματοποιήθηκε με χρησιμοποίηση αποκλειστικά και μόνο τεχνικών εκτύπωσης (δεν περιλαμβάνονται σε αυτή στάδια λιθογραφίας) με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν (*FET*) να έχει μάλλον πολύ μεγάλες διαστάσεις σε σχέση με τα συμβατικής

τεχνολογίας τρανζίστορ. Αναλυτικότερα τα στάδια της κατασκευής του παραπάνω τρανζίστορ δίδονται στο ακόλουθο σχήμα (Εικόνα 2.11). Η κατασκευή του ξεκινά από την μονωτική στοιβάδα (*Ins*), (ένα στρώμα πολυαιθυλένο-τερεφθαλικού εστέρα πάχους 1.5  $\mu\text{m}$  και διαστάσεων 1015 mm) στην οποία «τυπώνεται» μέσω κατάλληλου εκμαγίου το ηλεκτρόδιο της πύλης (*Gate*), (η εκτύπωση περιλαμβάνει την απόθεση σε μια από τις επιφάνειες της μονωτικής στοιβάδας κατάλληλου μεγέθους στρώματος από αγωγή πάστα γραφίτη σε πολυμερική μήτρα). Στο αμέσως επόμενο στάδιο προστίθεται το πολυμερικό υπόστρωμα (*Sub*) της διάταξης το οποίο της προσφέρει τις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες και ταυτόχρονα εξασφαλίζει την συνοχή της (το υπόστρωμα εναποτίθεται από την πλευρά που έχει προηγουμένως δημιουργηθεί το ηλεκτρόδιο της πύλης). Τέλος, ακολουθεί η εκτύπωση των ηλεκτροδίων της πηγής (*Source*) και της καταβόθρας (*Drain*) με χρήση του ίδιου πολυμερικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε προηγουμένως για το ηλεκτρόδιο της πύλης, μέσω προφανώς κατάλληλου εκμαγείου ώστε να δημιουργηθεί παράλληλα μεταξύ αυτών χώρος κατάλληλων διαστάσεων για να δεχθεί στο τελικό στάδιο την στοιβάδα του ημιαγωγίου οργανικού υλικού (SC :  $\alpha,\omega$ -διέξυλο-εξαθειοφαίνιο)



Εικόνα 2.11:  $\alpha,\omega$ -διέξυλο-εξαθειοφαίνιο ( DH6T )



**Εικόνα 2.12 :** Τα Στάδια της Κατασκευής ενός Τρανζίστορ εξ'ολοκλήρου από Πολυμερικά Υλικά

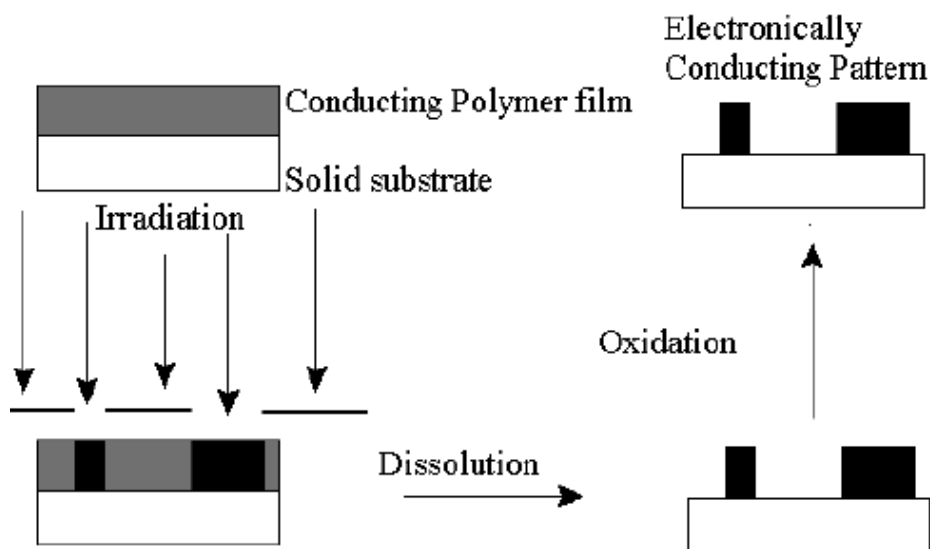
Το τρανζίστορ που δημιουργείται με την παραπάνω διαδικασία έχει προφανώς το ουσιαστικό πλεονέκτημα της πολύ καλής αντοχής απέναντι σε μια σειρά από μηχανικές καταπονήσεις και του σχετικά μειωμένου κόστους παραγωγής, αλλά από την άλλη εμφανίζει αφενός σημαντικά μεγαλύτερες διαστάσεις, όπως τονίστηκε και παραπάνω, σε σχέση με τα τρανζίστορ κρυσταλλικών ημιαγωγών όπως το *Si*, και αφετέρου ουσιαστικά μικρότερη ευκινησία φορέων (*field - effect mobility*, χαρακτηριστική τιμή για «πολυμερικό» τρανζίστορ :  $\mu FET = 610^{-2} cm^2/Vs$ , ενώ για τρανζίστορ *Si* :  $\mu FET = 10^{-1} - 1 cm^2/Vs$ ), γεγονός που συνεπάγεται μικρότερη ταχύτητα για τις αντίστοιχες διατάξεις.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η επιλογή πολυμερικών υλικών ( πολυθειοφαίνια ) ως ημιαγώγιμα οργανικά υλικά (*SC*), σε διατάξεις όπως η παραπάνω εισάγει εν' γένει νέα προβλήματα. Η επεξεργασία και μορφοποίηση των υλικών αυτών απαιτεί σύνθετες τεχνικές οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε πολλά στάδια και δεν είναι συμβατές με τις υπαρκτές τεχνικές φωτολιθογραφίας που εφαρμόζονται για τους συμβατικούς ημιαγωγούς. Ο λόγος είναι ότι τα πολυθειοφαίνια είναι, εν' γένει, αδιάλυτα στους



περισσότερους κοινούς διαλύτες και για το λόγο αυτό όχι εύκολα επεξεργάσιμα υλικά. Τελευταία γίνονται ουσιαστικές έρευνες στον τομέα αυτό με χρήση υποκατεστημένων πολυθειοφαινείων όπως τα: *poly(3-hexylthiophene)* και *poly(3-(2-(methacryloyloxy) ethyl)thiophene)*, τα οποία προφανώς εμφανίζουν σημαντικά βελτιωμένη διαλυτότητα (χειρότερο «πακετάρισμα» πολυμερικών αλυσίδων, σε σχέση με τα μη υποκατεστημένα ανάλογα, και άρα ευκολότερη προσέγγιση των πολυμερικών μορίων από τα αντίστοιχα του διαλύτη), και ανοίγουν τον δρόμο για την χρησιμοποίηση συσκευών και τεχνικών που εφαρμόζονται σε συνήθεις ανόργανους ημιαγωγούς και σε πολυμερικά υλικά.

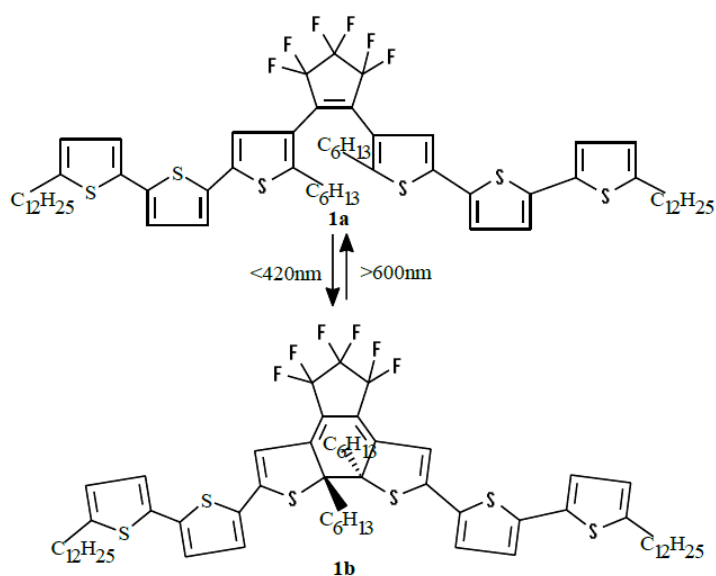
Πιο συγκεκριμένα η μελέτη της φωτοχημικής συμπεριφοράς του *poly(3-hexylthiophene)* έδειξε ότι έκθεση του υλικού αυτού σε ακτινοβολία UV υψηλής έντασης (πχ *laser He-Cd*) οδηγεί σε δικτύωση το ακτινοβολούμενο τμήμα του πολυμερικού υλικού καθιστώντας το έτσι αδιάλυτο ενώ παράλληλα το τμήμα του υλικού που δεν έχει δεχθεί την ακτινοβολία εξακολουθεί να εμφανίζει πολύ καλή διαλυτότητα. Με αυτό τον τρόπο καθίσταται δυνατή η φωτολιθογραφία αγώγιμων πολυμερών σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα



**Εικόνα 2.13 :** Φωτολιθογραφία αγώγιμων πολυμερών

Μια ακόμα εξαιρετικά ενδιαφέρουσα εφαρμογή που γνωρίζουν τα αγωγάκια πολυμερή και ειδικότερα τα πολυθειοφαινία (στην πραγματικότητα η συγκεκριμένη περίπτωση αφορά κυρίως τα ολιγομερή τους), αφορά την δυνατότητα χρησιμοποίησης των μορίων αυτών ως υποκινούμενους από το φως μοριακούς διακόπτες, δηλ. ως μόρια των οποίων οι δομή και άρα οι ηλεκτρικές και οπτικές τους ιδιότητες αλλάζουν όταν εκτεθούν σε κατάλληλης ενέργειας ακτινοβολία.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το μόριο Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>,ethylene glycol, THF/aq.Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και το οποίο αποτελεί έναν υποκινούμενο από το φως μοριακό διακόπτη ο οποίος βασίζεται σε ένα εξαμερές του θειοφαινίου. Η κεντρική φωτοχρωμική ομάδα του μορίου γεφυρώνει τις δυο αλκυλιομένες δυθειοφαινικές ομάδες των άκρων, οδηγώντας έτσι σε ένα συζυγιακό σύστημα έξι θειοφαινικών δακτυλίων στη κλειστή μορφή του μορίου, και δύο απομονωμένων τριθειοφαινίων στη ανοιχτή μορφή [10] (Εικόνα 2.14)



**Εικόνα 2.14 :** Ισορροπία μεταξύ ανοιχτής και κλειστής δομής

Η κλειστή μορφή του μορίου παρουσιάζει τρεις ταινίες απορρόφησης με τιμές για το  $\lambda_{\max}$  : 283, 401, 673 nm και η ανοιχτή δομή δύο, με  $\lambda_{\max}$  : 253 και 372 nm, έτσι η κλειστή δομή απορροφά σε μικρότερα  $\lambda$  από ότι το ίδιο το εξαθειοφαινίο (Βαθοχρωμική δράση). Ακτινοβόληση της ανοιχτής δομής (1α) με δέσμη στα 365 nm δίνει ποσοτικά, μετά από λίγα δευτερόλεπτα, την κλειστή δομή (1β). Αντίστοιχα αν η κλειστή δομή εκτεθεί σε ακτινοβολία με  $\lambda > 600$  nm, επίσης οδηγούμαστε ποσοτικά

στην δομή 1α. Ο παραπάνω κύκλος μπορεί να επαναληφθεί υπό, ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>, τουλάχιστο 10 φορές χωρίς να λάβει χώρα διάσπαση ή αλλοίωση του μορίου (Βαθochρωμική δράση). Ακτινοβόληση της ανοιχτής δομής (1α) με δέσμη στα 365 nm δίνει ποσοτικά, μετά από λίγα δευτερόλεπτα, την κλειστή δομή (1β). Αντίστοιχα, αν η κλειστή δομή εκτεθεί σε ακτινοβολία με  $\lambda > 600$  nm, επίσης οδηγούμαστε ποσοτικά στην δομή 1α. Ο παραπάνω κύκλος μπορεί να επαναληφθεί υπό, ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>, τουλάχιστο 10 φορές χωρίς να λάβει χώρα διάσπαση ή αλλοίωση του μορίου συνήθως έγχρωμα με τυπικό ενεργειακό χάσμα στην περιοχή του ορατού ( η μοριακή απορροφητικότητα ( $\epsilon$ ), των υλικών αυτών εμφανίζει αντίστοιχα τιμές της τάξης του 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>, πάνω από το ενεργειακό χάσμα, και της τάξης του 1 cm<sup>-1</sup>, κάτω από αυτό ). Το χρώμα που εμφανίζουν τα αγώγιμα πολυμερικά υλικά μπορεί να ρυθμιστεί μέσω αλλαγών στην μοριακή τους δομή. Για παράδειγμα προσθήκη ετεροατόμων (όπως: S, N, O) οδηγεί σε ουσιαστική αλλαγή του ενεργειακού χάσματος του πολυμερούς εξαιτίας της σημαντικά διαφορετικής Ηλεκτρονιακής Συγγένειας (electron affinity) που τα άτομα αυτά παρουσιάζουν. Αλλαγές επίσης, στις οπτικές ιδιότητες των παραπάνω υλικών, μπορούν να πραγματοποιηθούν, όπως έχει ήδη αναφερθεί, μέσω της διαδικασίας του doping, όπου δημιουργείται ένα καινούργιο προφίλ απορρόφησης για το πολυμερικό υλικό (εμφάνιση καινούργιων ενεργειακών σταθμών μέσα στο ενεργειακό χάσμα). Πέρα από τα προαναφερθέντα, ωστόσο, ένας ακόμα τρόπος επέμβασης στα οπτικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς φαίνεται να ανοίγει νέους ορίζοντες για τα υλικά αυτά. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ηλεκτροχημικό doping και αφορά την χρησιμοποίηση ενός ημιδιαφανούς υμενίου του πολυμερικού υλικού ως ηλεκτρόδιο (κάθοδος) σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο. Η εφαρμογή κατάλληλου δυναμικού στο παραπάνω στοιχείο οδηγεί το πολυμερικό υλικό (μέσω μιας διεργασίας doping και undoping) σε αλλαγή χρώματος, με διαφορετικά πολυμερικά υλικά να εναλλάσσονται μεταξύ διαφορετικών χρωμάτων. Για παράδειγμα τα πολυθειοφαίνια αλλάζουν χρώμα από κόκκινο σε μπλέ καθώς μεταβαίνουν από την ουδέτερη στην οξειδωμένη κατάσταση τους (1). Η παραπάνω συμπεριφορά των υλικών αυτών βρίσκει εφαρμογή σε ηλεκτροχρωμικές οθόνες.

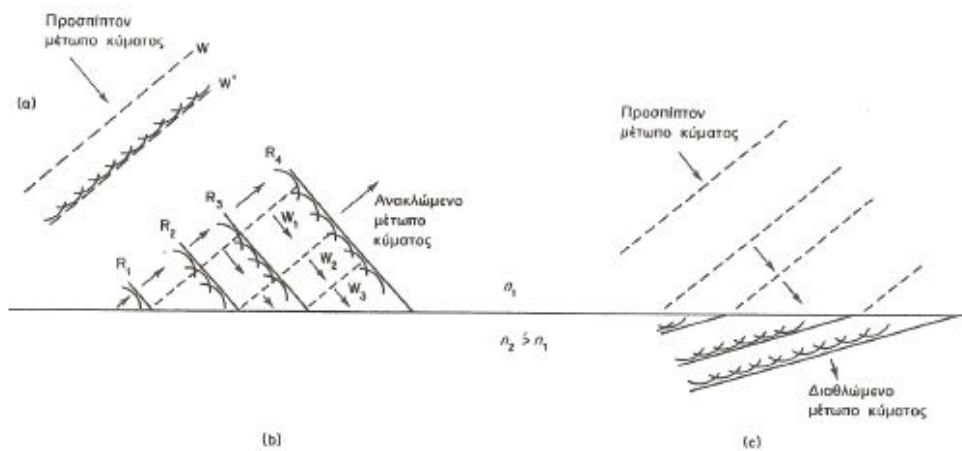
Παρόλο που τα τελευταία χρόνια ουσιαστική πρόοδος έχει πραγματοποιηθεί στο χώρο των αγώγιμων πολυμερικών υλικών υπάρχει ακόμα έντονη η πρόκληση για την ανάπτυξη πολυμερικών υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες. Έτσι, για παράδειγμα, πολυμερή που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ευκινησία φορτίων και μεγαλύτερη

πυκνότητα ρεύματος είναι επιθυμητά υλικά. Σίγουρα μέσα στα επόμενα χρόνια θα ανακαλυφθούν καινούργια υλικά μέσα από την δημιουργική χημική σύνθεση. Τα υλικά αυτά σε συνδυασμό με το γεγονός ότι γίνεται πλέον δυνατή η χημική τροποποίηση των αγώγιμων πολυμερικών υλικών οδηγώντας στην αντίστοιχη επιθυμητή ρύθμιση των ιδιοτήτων τους, θα ανοίξουν ένα ακόμα πιο ευρύ πεδίο εφαρμογών για τους οργανικούς αγωγούς. Οι αλλαγές που το γεγονός αυτό θα εισάγει στη ζωή του ανθρώπου ίσως να είναι συγκρίσιμες με εκείνες που η ανακάλυψη των συμβατικών πλαστικών, λίγες δεκαετίες πριν, είχε επιφέρει.

### 3. ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

#### 3.1 Φύση του φωτός

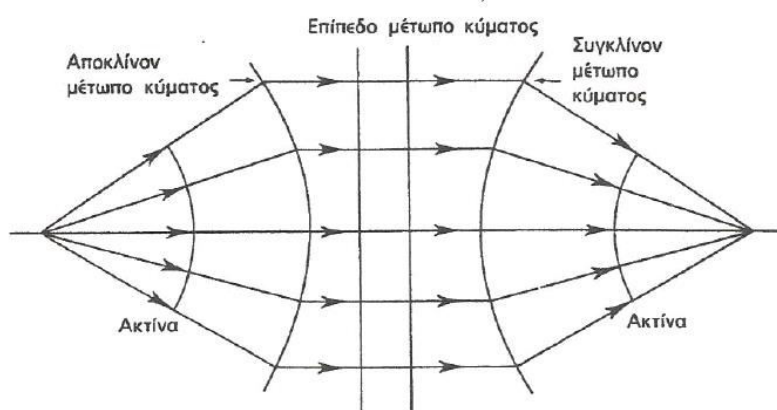
Η ηλεκτρομαγνητική κυματική φύση του φωτός εδραιώθηκε πειστικά από τον Maxwell το 1864, αλλά ήδη από το 1690 ο Huygens προσπαθούσε να συμβιβάσει κύματα με ακτίνες. Πρότεινε να παριστάνεται το φως σαν ένα μέτωπο κύματος, όπου κάθε σημείο του μετώπου αυτού λειτουργεί σαν πηγή δευτερευόντων κυμάτων, η περιβάλλουσα των οποίων γίνεται νέα θέση του μετώπου κύματος (Εικόνα 3.1). Η διάδοση του φωτός θεωρήθηκε ότι είναι η βαθμιαία εξέλιξη μίας τέτοιας διαδικασίας. Με αυτόν τον τρόπο η ανάκλαση και η διάθλαση σε μία επίπεδη επιφάνεια που διαχωρίζει δύο οπτικά μέσα μπορεί να εξηγηθεί όπως εικονίζεται στο σχήμα 3.1 (b) και (c) [11].



**Εικόνα 3.1 :** Ανάκλαση και διάθλαση δια μέσου μία επίπεδη επιφάνειας.

Η θεωρία του Huygens έδινε σαφή εξήγηση μόνο για συνεισφορές στο νέο μέτωπο κύματος ακριβώς μπροστά από σημειακή πηγή των δευτερευόντων κυμάτων. Δεν έκανε καμία πρόταση για την διάδοση προς τα πίσω, ούτε για τις συνεισφορές κατά την πλάγια προς τα εμπρός κατεύθυνση. Κάθε μία από τις παραπάνω δυσκολίες αναλύθηκε στην αυστηρότερη ανάπτυξη της θεωρίας Kirchhoff που χρησιμοποιεί το γεγονός ότι τα κύματα του φωτός είναι ταλαντώμενα.

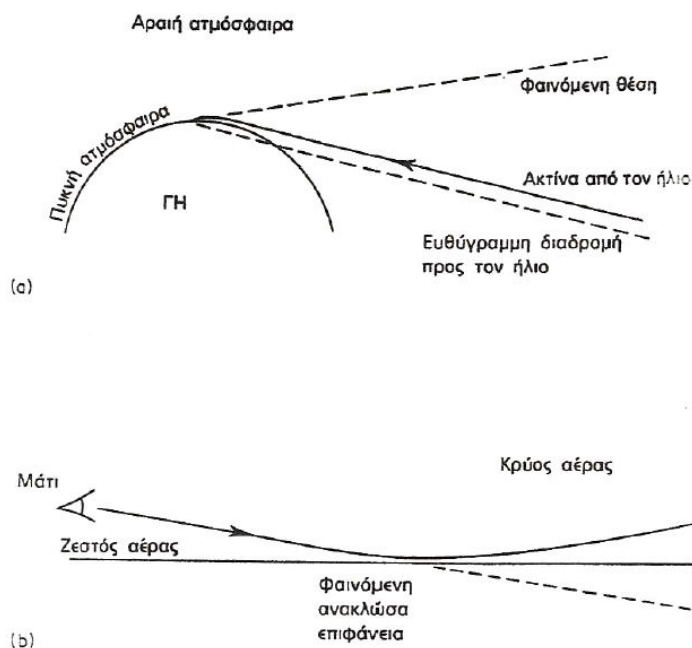
Ο τρόπος με τον οποίο οι ακτίνες μπορούν να παραστήσουν τη διάδοση μετώπων κύματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.2. όπου σφαιρικά αποκλίνοντα, επίπεδα και σφαιρικά συγκλίνοντα μέτωπα κύματος κινούνται από τα αριστερά προς τα δεξιά. Όλα τα μέρη του μετώπου κύματος (μία επιφάνεια σταθερής φάσης) χρειάζονται τον ίδιο χρόνο για να φθάσουν από την πηγή και όλα τα σημεία του μετώπου κύματος απέχουν την ίδια *οπτική απόσταση* από την πηγή. Αυτή η οπτική απόσταση πρέπει να παίρνει υπόψη τις τις αλλαγές του δείκτη διάθλασης που συναντά το μέτωπο κύματος καθώς διαδίδεται. Αν η φυσική απόσταση που διανύθηκε είναι  $x$  σε ένα οπτικό μέσο με δείκτη διάθλασης  $n$ , τότε το οπτικό μήκος που διανύθηκε στο μέσο αυτό είναι  $n \cdot x$ . Καθώς διαδίδεται από το ένα σημείο στο άλλο το φως επιλέγει μία μοναδική οπτική διαδρομή η οποία μπορεί πάντοτε να οριστεί με βάση την αρχή του Fermat.



**Εικόνα 3.2 :** Ακτινική αναπαράσταση σφαιρική συγκλινόντων, επίπεδων και σφαιρικά αποκλινόντων μετώπων κύματος [11]

Η αρχή του Fermat δηλώνει ότι το μήκος του οπτικού δρόμου έχει μία ακρότατη τιμή: η μεταβολή πρώτης τάξης ή πρώτη παράγωγος σε ένα ανάπτυγμα Taylor είναι μηδέν. Αυτό σημαίνει ότι, όταν ένας οπτικός δρόμος κείται ολόκληρος μέσα σε ένα οπτικό μέσον με σταθερό δείκτη διάθλασης, ο δρόμος είναι ευθεία γραμμή, η μικρότερη δηλαδή απόσταση μεταξύ των δύο ακραίων σημείων, και το φως πηγαίνει από το ένα σημείο στο άλλο στον ελάχιστο δυνατό χρόνο. Όταν το οπτικό μέσον έχει μεταβλητό δείκτη διάθλασης ή ο δρόμος περνά από τη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ υλικών με διαφορετικούς δείκτες διάθλασης, τότε η κατεύθυνση του δρόμου ρυθμίζεται με τέτοιο τρόπο ώστε ο χρόνος που θα κάνει το φως να καλύψει την απόσταση από το ένα ακραίο σημείο στο άλλο να είναι ο ελάχιστος. Η αρχή Fermat ονομάζεται για αυτό

μερικές φορές και αρχή του ελαχίστου χρόνου. Η Εικόνα 3.3 δίνει παράδειγμα δρόμων φωτός σε ένα οπτικό μέσον με μεταβλητό δείκτη διάθλασης. Σαν παραδείγματα όπου το φως συναντά διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ δύο οπτικών μέσων χρησιμοποιούμε την αρχή του Fermat για να αποδείξουμε τους νόμους της ανάκλασης και διάθλασης.



**Εικόνα 3.3 :** Το φως ακολουθεί τον συντομότερο οπτικό δρόμο σε ένα οπτικό μέσον με μεταβλητό δείκτη διάθλασης

Το 1864 ο Maxwell συνδύασε τις εξισώσεις του ηλεκτρομαγνητισμού σε μία γενική μορφή και έδειξε ότι οι εξισώσεις αυτές υποδεικνύουν την ύπαρξη εγκάρσιων ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων. Η ταχύτητα διάδοσης αυτών των κυμάτων στο κενό δίνεται από τη σχέση:

$$c = \sqrt{\frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}}$$

όπου  $\mu_0$  και  $\epsilon_0$  είναι η μαγνητική διαπερατότητα και η ηλεκτρική επιτρεπτότητα του κενού αντίστοιχα. Η αντικατάσταση των πειραματικά προσδιορισμένων τιμών των  $\mu_0$  και  $\epsilon_0$  δίνει μία τιμή για το  $c$  πολύ κοντά στην τιμή της ταχύτητας του φωτός στο κενό, η οποία έχει μετρηθεί ανεξάρτητα. Κατά συνέπεια ο Maxwell υποστήριξε ότι το

φως είναι ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα που έχει ταχύτητα  $c$  ίση περίπου με  $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ , συχνότητα περίπου  $5 \times 10^{14} \text{ Hz}$  και μήκος κύματος περίπου  $500 \text{ nm}$ . Η θεωρία του Maxwell υπέδειξε τη δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων (ή μηκών κύματος). Το 1887 ο Hertz πέτυχε την παραγωγή μη ορατών ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, με ένα μήκος κύματος της τάξης  $10 \text{ m}$ , εκφορτίζοντας ένα πηνίο επαγωγής μέσω ενός σπινθηριστή, δημιουργώντας έτσι ταλαντούμενα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία. Το ορατό φως και τα ερτζιανά κύματα είναι μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, το οποίο εκτείνεται περίπου σε μία περιοχή μηκών κύματος από  $1.0 \text{ pm}$  έως  $100 \text{ km}$ , όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1. Επομένως η κυματική θεωρία έγινε η αποδεκτή θεωρία του φωτός. Ωστόσο, ενώ η κυματική θεωρία εξηγεί πολλά οπτικά φαινόμενα, όπως αυτά της περίθλασης και της συμβολής, αποτυγχάνει εντελώς όταν εφαρμόζεται εκεί που ανταλλάσσεται ενέργεια, όπως για παράδειγμα στην εκπομπή και απορρόφηση φωτός στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, δηλαδή η εκπομπή ηλεκτρονίων από επιφάνειες στερεών που ακτινοβολούνται, ερμηνεύθηκε από τον Einstein το 1905. Ο Einstein υπέδειξε ότι η ενέργεια μίας φωτεινής δέσμης δεν διαχέεται ομοιόμορφα αλλά συγκεντρώνεται σε ορισμένες περιοχές που διαδίδονται σωματίδια. Αυτά τα σωματίδια ενέργειας έγιναν αργότερα γνωστά ως φωτόνια (G.N Lewis, 1926).

Ο Einstein συνέλαβε την ιδέα των φωτονίων από την εργασία του Planck πάνω στην εκπομπή φωτός από θερμά σώματα. Ο Planck βρήκε ότι οι διάφορες παρατηρήσεις υποδεικνύουν πως η φωτεινή ενέργεια εκπέμπεται σε πολλαπλάσια μίας ορισμένης ελάχιστης μονάδας ενέργειας. Το μέγεθος αυτής της μονάδας που καλείται κβάντο, εξαρτάται από την συχνότητα  $\nu$  της ακτινοβολίας και δίνεται από τη σχέση.

$$E = h \nu$$

όπου  $h$  η σταθερά του Planck. Η υπόθεση του Planck δεν απαιτεί ενέργεια να εκπέμπεται σε εντοπισμένα πακέτα και θα μπορούσε, με δυσκολία, να εναρμονίζεται με την ηλεκτρομαγνητική θεωρία. Όταν όμως ο Einstein έδειξε ότι κρινόταν απαραίτητο να υποθέσουμε την συγκέντρωση ενέργειας που ταξιδεύει στο χώρο ως σωματίδια, αποκλείστηκε μία κυματική λύση. Έτσι έχουμε επίσης μία σωματιδιακή θεωρία. Το φως φαινομενικά έχει διπλή φύση!



Οι δύο θεωρίες για το φως δεν συγκρούονται, αντίθετα είναι μάλλον συμπληρωματικές. Για τους δικούς μας σκοπούς αρκεί να δεχθούμε ότι σε πολλά πειράματα, ειδικά σε εκείνα που περιλαμβάνουν ανταλλαγή ενέργειας, η σωματιδιακή φύση του φωτός (φωτόνιο ή κβάντο) κυριαρχεί της κυματικής φύσης. Από την άλλη πλευρά, για πειράματα που περιλαμβάνουν συμβολή ή περίθλαση, όπου το φως αλληλεπιδρά με φως, επικρατεί η κυματική φύση.

### 3.11 Κυματική φύση του φωτός

Το φως ως ηλεκτρομαγνητικό κύμα χαρακτηρίζεται από τον συνδυασμό ενός χρονικά μεταβαλλόμενου ηλεκτρικού ( $\mathbf{E}$ ) και ενός μαγνητικού ( $\mathbf{B}$ ) πεδίου που διαδίδονται στο χώρο. Ο Maxwell έδειξε ότι και τα δύο πεδία ικανοποιούν την ίδια μερική διαφορική εξίσωση [12]:

$$\nabla^2(\mathbf{E}, \mathbf{B}) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\mathbf{E}, \mathbf{B})$$

Η παραπάνω εξίσωση λέγεται κυματική εξίσωση. Υπεισέρχεται σε πολλά διαφορετικά είδη φυσικών φαινομένων, όπως οι μηχανικές ταλαντώσεις ενός ελατηρίου ή μίας ράβδου. Η συνέπεια της κυματικής εξίσωσης είναι ότι οι μεταβολές στα πεδία διαδίδονται στο χώρο με μία ταχύτητα  $c$ , την ταχύτητα του φωτός. Η συχνότητα ταλάντωσης των πεδίων,  $\nu$ , και το μήκος κύματος στο κενό,  $\lambda_0$ , συνδέονται με τη σχέση:

$$c = \nu \lambda_0$$

Σε οποιοδήποτε άλλο μέσο η ταχύτητα διάδοσης δίνεται από τη σχέση:

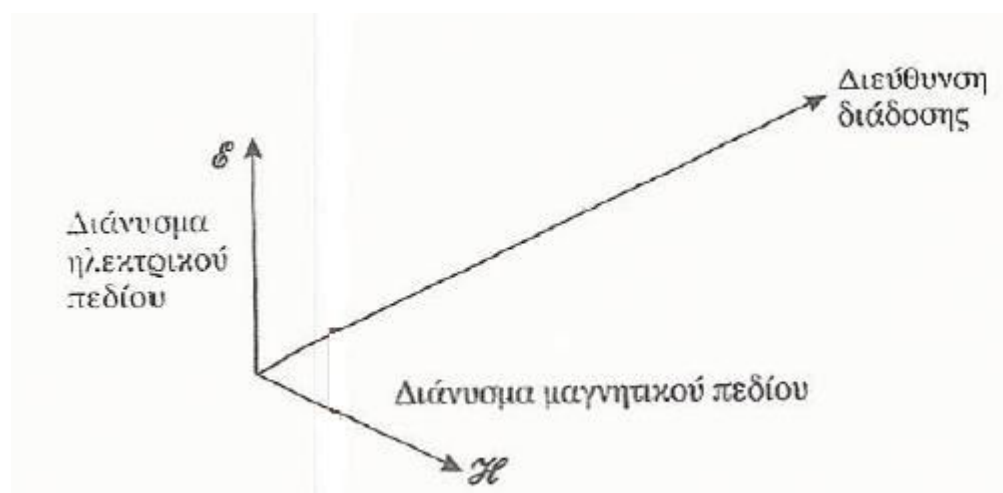
$$u = \frac{c}{n} = \nu \lambda = \nu \frac{\lambda_0}{n}$$

όπου  $n$  είναι ο δείκτης διάθλασης του μέσου και  $\lambda$  το μήκος κύματος στο μέσο (περαιτέρω θα παραλείψουμε πολλές φορές το δείκτη από το μήκος κύματος στο κενό  $\lambda_0$  για απλούστευση). Ο δείκτης διάθλασης  $n$  δίνεται από τη σχέση:

$$n = \sqrt{\mu_r \epsilon_r}$$

όπου  $\mu_r$  και  $\epsilon_r$  είναι η σχετική μαγνητική διαπερατότητα και η σχετική ηλεκτρική διαπερατότητα του μέσου αντίστοιχα.

Το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο πάλλονται κάθετα το ένα στο άλλο και κάθετα στη διεύθυνση διάδοσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.4 . Αυτό σημαίνει ότι τα φωτεινά κύματα είναι εγκάρσια κύματα. Συνήθως όταν περιγράφουμε οπτικά φαινόμενα παραλείπουμε το διάνυσμα του μαγνητικού πεδίου. Αυτό απλοποιεί μεν διαγράμματα και μαθηματικές περιγραφές, αλλά πρέπει πάντα να θυμόμαστε ότι υπάρχει επίσης μία συνιστώσα μαγνητικού πεδίου που συμπεριφέρεται παρόμοια με τη συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου.



**Εικόνα 3.4 :** Ηλεκτρομαγνητικό κύμα: το διάνυσμα του ηλεκτρικού και το μαγνητικού πεδίου πάλλονται σε επίπεδα κάθετα μεταξύ τους και κάθετα στην διεύθυνση διάδοσης.

Τα απλούστερα κύματα είναι τα ημιτονικά κύματα, τα οποία μπορούν να εκφραστούν μαθηματικά από την εξίσωση:

$$E(x, t) = E_0 \cos(\omega t - kx + \varphi)$$

όπου  $E$  είναι η τιμή του ηλεκτρικού πεδίου στο σημείο  $x$  τη χρονική στιγμή  $t$ ,  $E_0$  είναι το πλάτος του κύματος,  $\omega$  είναι η γωνιακή συχνότητα ( $\omega=2\pi\nu$ ),  $k$  είναι ο κυματαριθμός ( $k=2\pi/\lambda$ ) και  $\varphi$  η σταθερά φάσης. Ο όρος  $(\omega t - kx + \varphi)$  είναι η φάση του κύματος. Η εξίσωση ( $\cdot$ ), η οποία περιγράφει ένα τέλεια μονοχρωματικό επίπεδο κύμα άπειρης έκτασης που διαδίδεται στον άξονα  $x$ , είναι μία λύση της κυματικής εξίσωσης.

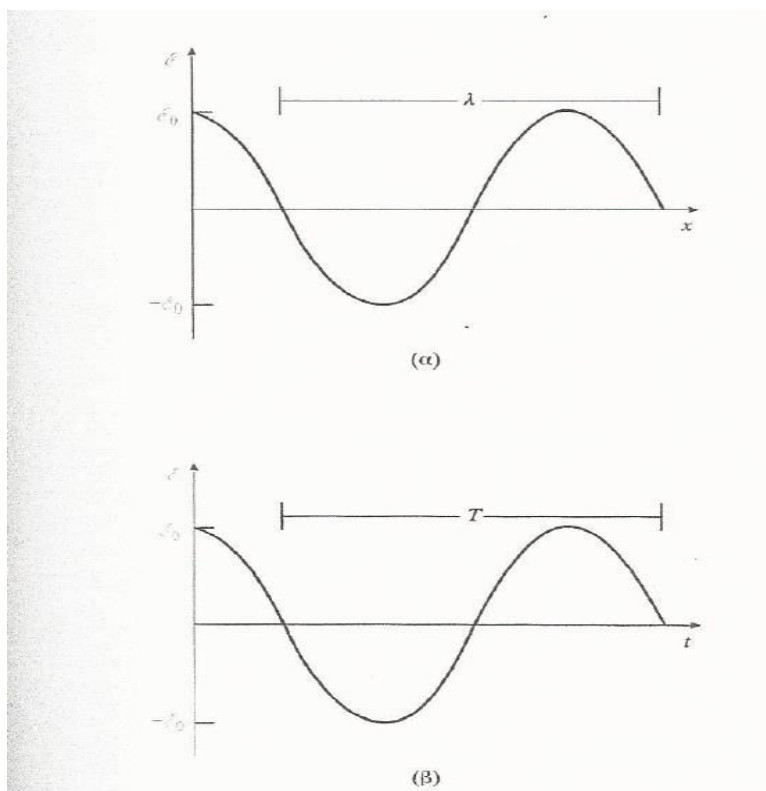
Μπορούμε να απεικονίσουμε διαγραμματικά την εξίσωση σχεδιάζοντας το  $E$  ως συνάρτηση είτε του  $x$  είτε του  $t$  όπως φαίνεται στις εικόνες (3.5 (α)), (β)) όπου θεωρήσαμε  $E=E_0$  για  $x$  και  $t$  ίσον με το μηδέν, έτσι ώστε  $\varphi=0$ . Η Εικόνα (3.5 (α)) δείχνει την μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου με την απόσταση μία δεδομένη χρονική στιγμή. Εάν θεωρήσουμε ως αντιπροσωπευτική χρονική στιγμή το  $t$  ίσον με το μηδέν, τότε η χωρική μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου δίνεται από τη σχέση:

$$E = E_0 \cos(kx)$$

Κατ' αναλογία η εικόνα (3.5 (β)) δείχνει την μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου ως συνάρτηση του χρόνου σε μία δεδομένη θέση στο χώρο. Αν θεωρήσουμε το  $x$  ίσο με το μηδέν, τότε η χρονική μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου δίνεται από τη σχέση:

$$E = E_0 \cos(\omega t)$$

Οι εξισώσεις αυτές μπορούν να γραφούν σε μία ποικιλία ισοδύναμων μορφών, αν χρησιμοποιήσει κανείς τις ήδη γνωστές σχέσεις μεταξύ των  $v$ ,  $\omega$ ,  $\lambda$ ,  $k$  και  $c$ . Σημειώνουμε επίσης ότι ο χρόνος ενός κύκλου είναι η περίοδος  $T$  ( $T= 1/v$ ).



**Εικόνα 3.5 :** Το ηλεκτρικό πεδίο ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος σχεδιασμένο ως συνάρτηση (α) της συντεταγμένης του χώρου  $x$  και (β) του χρόνου  $t$

Εάν η τιμή του  $E$  για  $x=0, t=0$  δεν είναι  $E_0$ , θα πρέπει να εισάγουμε μία αυθαίρετη σταθερή φάση  $\varphi$ .

Στα επίπεδα κύματα που περιγράφηκαν προηγουμένως, καθώς και σε άλλες μορφές κυμάτων υπάρχουν επιφάνειες σταθερής φάσης, οι οποίες αναφέρονται ως κυματικές επιφάνειες ή μέτωπα κύματος. Καθώς περνά ο χρόνος, τα μέτωπα κύματος κινούνται στο χώρο με μία ταχύτητα  $u$  που δίνεται από τη σχέση:

$$u = \frac{\omega}{k} = v\lambda$$

που λέγεται ταχύτητα φάσης[12]. Μιας και είναι αδύνατο πρακτικά να παράγει κανείς τέλεια μονοχρωματικά κύματα, συνήθως έχουμε την περίπτωση όπου μία ομάδα κυμάτων με πολύ κοντινά μήκη κύματος κινείται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η συνισταμένη τους σχηματίζει ένα πακέτο. Αυτό το πακέτο κινείται με την ταχύτητα ομάδας  $u_g$ . Ο σχολιασμός αυτού του φαινομένου βασίζεται στο συνδυασμό δύο κυμάτων με ελαφρά διαφορετικές συχνότητες που κινούνται μαζί, όπως φαίνεται στην εικόνα (.) και δείχνει ότι η ταχύτητα ομάδας δίνεται από τη σχέση:

$$u_g = \frac{\partial\omega}{\partial k}$$

Μπορούμε να γενικεύσουμε τη μαθηματική μας περιγραφή για να συμπεριλάβουμε επίπεδα κύματα που κινούνται σε αυθαίρετες κατευθύνσεις. Ένα τέτοιο κύμα μπορεί να χαρακτηριστεί από ένα κυματόνισμα  $\mathbf{k}$  όπου  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$  οπότε λαμβάνεται η εξίσωση :

$$E(x, y, z, t) = E_0 \cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi)$$

όπου  $\mathbf{r}$  είναι ένα διάνυσμα από την αρχή των αξόνων έως το σημείο  $(x, y, z)$ .

Μία εξίσου σημαντική έννοια είναι αυτή των σφαιρικών κυμάτων, τα οποία, όπως μπορούμε να φανταστούμε, δημιουργούνται από μία σημειακή φωτεινή πηγή. Εάν μία τέτοια πηγή βρίσκεται σε ένα ισότροπο μέσο, θα ακτινοβολεί ομοιόμορφα προς όλες τις κατευθύνσεις και επομένως τα μέτωπα κύματος θα είναι μία σειρά

ομόκεντρων σφαιρικών φλοιών. Μπορούμε να περιγράψουμε αυτήν την κατάσταση ως :

$$E = \frac{A}{r} \cos(\omega t - kr)$$

όπου η σταθερά  $A$  είναι γνωστή ως ένταση της πηγής. Ο παράγοντας  $1/r$  στον όρο του πλάτους υποδικνύει την μείωση του πλάτους του κύματος καθώς διαδίδεται μακριά από την πηγή. Υπάρχει ελάττωση της έντασης της ακτινοβολίας, που ακολουθεί το νόμο του αντιστρόφου τετραγώνου, μιας και η ένταση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη του τετραγώνου του πλάτους.

Η τροχιά που σχηματίζεται κάθετα στα μέτωπα κύματος ή τις επιφάνειες κύματος περιγράφεται συχνά με τον όρο φωτεινή ακτίνα και μπορούμε να θα θεωρήσουμε ότι μία φωτεινή δέσμη αποτελείται από ένα πολύ μεγάλο αριθμό τέτοιων φωτεινών ακτίνων που κινούνται στην ίδια κατεύθυνση. Κατ' αναλογία μπορούμε εύκολα να φανταστούμε τις φωτεινές ακτίνες να αποκλίνουν ομοιόμορφα προς τα έξω, σε όλες τις κατευθύνσεις, από μία σημειακή φωτεινή πηγή που βρίσκεται σε ομογενή περιοχή.

## Πόλωση

Μια απλή κυματική έκφραση για το ηλεκτρικό πεδίο φωτεινού κύματος, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι η:

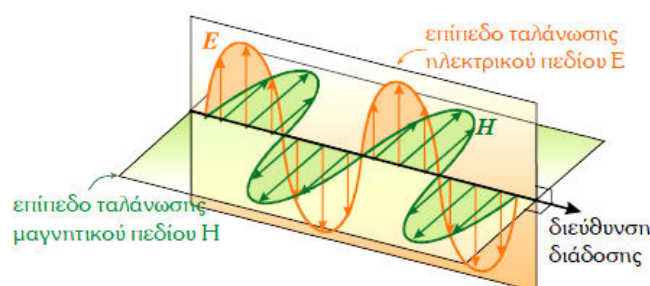
$$E(x, y, z, t) = E_0 \cos(\omega t - \mathbf{kr} + \varphi)$$

Το κύμα είναι εγκάρσιο επειδή το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου  $\mathbf{E}$  είναι κάθετο στη διεύθυνση διάδοσης. Επιπλέον, αν σε ένα κύμα αντιστοιχεί αυτή ακριβώς η έκφραση, τότε έχει όλα τα χαρακτηριστικά ενός ιδανικά αρμονικού κύματος όπως σταθερό πλάτος, επίπεδο μέτωπο κύματος, σταθερή αρχική φάση  $\varphi_0$ , είναι μη πεπερασμένο -δεν έχει αρχή ούτε τέλος-, κλπ.

Η έκφραση του κύματος αυτού είναι μια 'βολική' εξιδανίκευση: από μόνο του, ένα τέτοιο κύμα δεν υπάρχει στη φύση, και στην πραγματικότητα κάθε φωτεινό κύμα

αποτελείται από πάρα πολλά τέτοια κύματα με διαφορετικές συχνότητες, φάσεις, πλάτη, διευθύνσεις ταλάντωσης πεδίου κλπ. Αυτή όμως η εξιδανικευμένη εικόνα μας είναι πολύ χρήσιμη.

Στο συγκεκριμένο αυτό κύμα το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου,  $\mathbf{E}$ , ταλαντώνεται σταθερά παράλληλα σε μια νοητή γραμμή-άξονα κατά μήκος του διανύσματος του πλάτους  $\mathbf{E}_0$ , το κύμα αυτό δηλαδή είναι, όπως θα δούμε, γραμμικά πολωμένο. Το ίδιο ισχύει και για το μαγνητικό πεδίο: το διάνυσμά του ταλαντώνεται και αυτό παράλληλα με ένα νοητό άξονα. Οι δύο αυτοί άξονες είναι κάθετοι μεταξύ τους, και σχηματίζουν τρισσορθόγωνιο σύστημα με την -επίσης σταθερή- διεύθυνση διάδοσης. Στο εξής θα περιγράψουμε μόνο το ηλεκτρικό πεδίο· ασφαλώς, στα ίδια συμπεράσματα για την κατάσταση πόλωσης θα καταλήξουμε αν περιγράψουμε μόνο το μαγνητικό πεδίο[13].



Εικόνα 3.6: Επίπεδα ταλάντωσης μαγνητικού και ηλεκτρικού πεδίου ως προς την διεύθυνση διάδοσης

### Συμβολή και περίθλαση

Όλα τα κύματα παρουσιάζουν φαινόμενα συμβολής και περίθλασης που προκύπτουν από την υπέρθεση περισσότερων από ένα κυμάτων. Σε κάθε σημείο παρατήρησης μέσα στην εικόνα συμβολής ή περίθλασης η διαφορά φάσης μεταξύ δύο οποιωνδήποτε συνιστώντων κυμάτων με την ίδια συχνότητα θα εξαρτάται από τις διαφορετικές διαδρομές που έχουν ακολουθήσει, και το πλάτος που θα προκύψει μπορεί να είναι μεγαλύτερο ή μικρότερο από αυτό του κάθε συνιστώντος κύματος. Αν και αναφερόμαστε για διαφορετικά κύματα, τα κύματα που συνεισφέρουν στην εικόνα συμβολής και περίθλασης πρέπει τελικά να προκύπτουν από την ίδια μοναδική πηγή.

Έτσι αποφεύγονται τα φαινόμενα τυχαίων φάσεων από διαφορετικές πηγές και εξασφαλίζεται η συμφωνία. Παρ' όλα αυτά, ακόμη και μία μοναδική πηγή έχει

πεπερασμένο σχήμα και η χωρική συμφωνία του φωτός από διαφορετικά μέρη της πηγής επιβάλλει ορισμένους περιορισμούς ώστε να παρατηρηθούν φαινόμενα συμβολής.

Τα φαινόμενα συμβολή μπορούν να ταξινομηθούν με δύο τρόπους:

1. Διαίρεση μετώπου κύματος
2. Διαίρεση πλάτους

*Διαίρεση μετώπου κύματος.* Στην περίπτωση αυτή το μέτωπο κύματος από μία μοναδική πηγή περνά ταυτόχρονα από δύο ή περισσότερα ανοίγματα, το καθένα από τα οποία συνεισφέρει ένα κύμα στο σημείο υπέρθεσης. Σε κάθε άνοιγμα γίνεται και περίθλαση.

Η διαφορά μεταξύ της συμβολής και περίθλασης είναι απλώς διαφορά κλίμακας: στην οπτική περίθλαση από στενή σχισμή (ή πηγή) το άνοιγμα είναι της τάξης μεγέθους του μήκους κύματος του φωτός που υφίσταται περίθλαση. Σύμφωνα με την αρχή του Huygens κάθε σημείο του μετώπου κύματος στο επίπεδο της σχισμής μπορεί να θεωρηθεί ως πηγή δευτερευόντων κυμάτων και η ανάπτυξη του κυματικού συστήματος που έχει υποστεί περίθλαση μπορεί να προκύψει από την υπέρθεση αυτών των δευτερευόντων κυμάτων.

Στην εικόνα συμβολής που προκύπτει από δύο ή περισσότερες λεπτές σχισμές, η κάθε σχισμή μπορεί να θεωρηθεί ως πηγή ενός μόνο κύματος, έτσι ώστε ο αριθμός των συνιστωσών που υπερτίθενται στην τελική εικόνα συμβολής ισούται με το αριθμό των σχισμών (ή πηγών). Αυτό υποδεικνύει ότι η πλήρης εικόνα για περισσότερες από σχισμές θα παρουσιάζει φαινόμενα συμβολής και περίθλασης και θα δούμε ότι πράγματι αυτό συμβαίνει.

*Διαίρεση πλάτους.* Εδώ μία ακτίνα φωτός ανακλάται και διαδίδεται στην επιφάνεια που διαχωρίζει δύο οπτικά μέσα σε διαφορετικούς δείκτες διάθλασης. Οι συνιστώσες πρόσπτωσης, ανάκλασης και διάδοσης δημιουργούν διαφορετικά κύματα και ακολουθούν διαφορετικές οπτικές διαδρομές. Συμβάλλουν όταν επανασυνδυάζονται.

### **3.12 Πηγές φωτός**

Οι πηγές που αναφέρονται σε αυτήν την ενότητα είναι οι επονομαζόμενες κλασικές ή θερμικές πηγές. Ονομάζονται έτσι επειδή ακτινοβολούν ηλεκτρομαγνητική ενέργεια

σε άμεση σχέση με τη θερμοκρασία τους. Οι θερμικές πηγές μπορούν να διαιρεθούν σε δύο κατηγορίες και συγκεκριμένα στους ακτινοβολητές μέλανος σώματος και στις πηγές εκπομπής γραμμών. Οι πρώτοι είναι αδιαφανή σώματα ή θερμά πυκνά αέρια που ακτινοβολούν ουσιαστικά σε όλα τα μήκη κύματος. Οι πηγές εκπομπής γραμμών, αντιθέτως, ακτινοβολούν σε διακριτά μήκη κύματος.

### **Πηγές μέλανος σώματος.**

Η ακτινοβολία από αδιαφανή αντικείμενα και πυκνά αέρια μελετήθηκε εκτενώς στα τέλη τον 19ον αιώνα, οδηγώντας στη διατύπωση των παρακάτω εμπειρικών νόμων. Κατ' αρχήν, βρέθηκε ότι η οπτική ισχύς που ακτινοβολείται από ένα σώμα είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης της απόλυτης θερμοκρασίας,  $T$ , και μπορεί να γραφτεί ως:

$$W = \epsilon \sigma A T^4$$

όπου  $A$  είναι η επιφάνεια του σώματος και  $\sigma$  η σταθερά Stefan - Boltzmann. Η παράμετρος  $\epsilon$  καλείται συντελεστής εκπομπής, η τιμή της κυμαίνεται μεταξύ του μηδενός και της μονάδας και εξαρτάται από τη φύση της επιφάνειας του εκπέμποντας σώματος. Ο «ιδανικός» εκπομπός έχει συντελεστή εκπομπής ίσο με μονάδα και αναφέρεται ως μέλαν σώμα. Το όνομα προκύπτει από το ότι μπορεί να δειχθεί πως ένα σώμα τον οποίου ο συντελεστής εκπομπής είναι ίσος με μονάδα θα απορροφά εντελώς κάθε ακτινοβολία που προσπίπτει σε αυτό και έτσι θα φαίνεται «μαύρο». Μια προσέγγιση για έναν ιδανικό εκπομπό - μέλαν σώμα μπορεί να γίνει δημιουργώντας μια μικρή οπή σε μια κατά τα άλλα κλειστή κοιλότητα και τότε, αν η κοιλότητα διατηρείται σε μια ομοιόμορφη, σταθερή θερμοκρασία, η ακτινοβολία που εγκαταλείπει την οπή είναι ουσιαστικά αυτή ενός μέλανος σώματος. Οι περισσότερες θερμές επιφάνειες μπορούν να προσεγγίζουν μόνο το ιδανικό και επομένως έχουν τιμές συντελεστή εκπομπής μικρότερες της μονάδας[12].

Στη συνέχεια διαπιστώθηκε ότι η φασματική κατανομή της ενέργειας που εκπέμπεται σε μια ορισμένη θερμοκρασία έχει ένα καθορισμένο μέγιστο και ότι αυτό το μέγιστο μετατοπίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.6 Αυτή η μετατόπιση δίνεται από το νόμο μετατόπισης του Wien, ο οποίος εκφράζεται ως:

$$\lambda_m T = \text{σταθερό} \quad (1.39)$$



όπου  $\lambda_m$  είναι το μήκος κύματος στο οποίο η ακτινοβολούμενη ισχύς είναι μέγιστη σε μια δεδομένη θερμοκρασία  $T$ .

Η φασματική κατανομή της ακτινοβολίας μέλανος σώματος μπορεί να περιγραφεί με όρους της συνάρτησης φασματικής κατανομής της αφετικής ικανότητας,  $W(\lambda, T)$ , όπου η ισχύς που ακτινοβολείται από ένα μέλαν σώμα στη μονάδα της επιφάνειας μεταξύ των μηκών κύματος  $\lambda$  και  $\lambda + d\lambda$  δίνεται από τη  $W(\lambda, T) d\lambda$ . Ο Planck εξήγαγε την ακόλουθη λειτουργική μορφή της  $W(\lambda, T)$ :

$$W(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^3}{\lambda^5} \left( \frac{1}{\exp(hc/\lambda kT) - 1} \right)$$

Η Εικόνα 3.6 δείχνει τη μεταβολή της  $W(\lambda, T)$  με το μήκος κύματος σε έναν αριθμό διαφορετικών θερμοκρασιών.

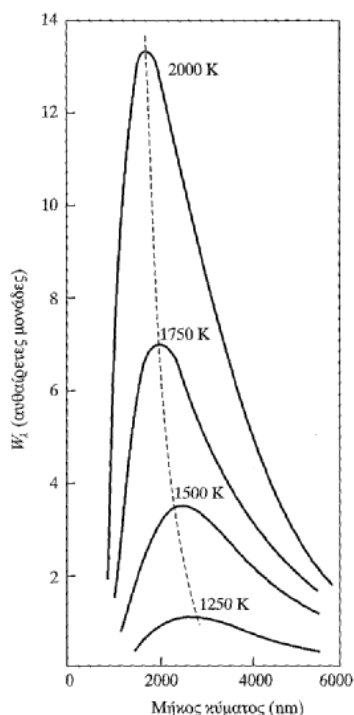
Μερικές φορές είναι χρήσιμο να θεωρούμε την κατανομή της ακτινοβολίας ως συνάρτηση της συχνότητας και όχι τον μήκος κύματος, οπότε έχουμε:

$$W(\nu, T) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \left( \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} \right) \quad (3.1)$$

Είδαμε ότι μια καλή προσέγγιση μέλανος σώματος μπορεί να υλοποιηθεί ανοίγοντας μια οπή σε μια κλειστή κοιλότητα: όσο μικρότερη είναι η οπή, τόσο πιο πολύ προσεγγίζει η εκπεμπόμενη ακτινοβολία την ακτινοβολία μέλανος σώματος. Αυτό, φυσιολογικά, οδηγεί στη θεώρηση της ακτινοβολίας μέσα σ' ένα ερμητικά κλειστό δοχείο. Εάν  $p(\nu, T) d\nu$  συμβολίζει την πυκνότητα ενέργειας μιας τέτοιας ακτινοβολίας μεταξύ των συχνοτήτων  $\nu$  και  $\nu + d\nu$ , όπου η κοιλότητα είναι σε μια θερμοκρασία  $T$ , τότε μπορεί να δειχθεί ότι:

$$p(\nu, T) = \frac{4}{c} W(\nu, T)$$

Αντικαθιστώντας την  $W(\nu, T)$  από την (3.1) βγαίνει μια άλλη μορφή της εξίσωσης του Planck.



**Εικόνα 3.6** Κατανομή της ενέργειας στο φάσμα ενός ακτινοβολητή μέλανος σώματος σε διάφορες θερμοκρασίες.

$$P(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left( \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} \right) \quad (3.2)$$

Στην εξαγωγή αυτής της εξίσωσης ο Planck θεώρησε τις πιθανές εικόνες ή τους ρυθμούς στάσιμων κυμάτων που μπορεί να υπάρχουν μέσα στην κοιλότητα και υπέθεσε ότι η ενέργεια που αντιστοιχούσε σε κάθε ρυθμό ήταν κβαντισμένη, δηλαδή ότι η ενέργεια μπορεί να υπάρχει μόνο σε ακέραια πολλαπλάσια κάποιας ελάχιστης ποσότητας ή κβάντου. Έτσι, σύμφωνα με τον Planck, η υλη μπορεί να εκπέμπει μόνο διακριτές ποσότητες ακτινοβολίας που ονομάστηκαν φωτόνια. Η επιτυχία αυτής της υπόθεσης, όπως αναφέραμε στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου, έθεσε τα θεμέλια για την ανάπτυξη της σύγχρονης κβαντικής θεωρίας.

### Πηγές εκπομπής γραμμών

Στην περίπτωση διεγερμένων αερίων στα οποία υπάρχει μικρή αλληλεπίδραση μεταξύ των επιμέρους ατόμων, ιόντων ή μορίων, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία εκπέμπεται σε επακριβώς ορισμένα μήκη κύματος. Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό πολύ εύκολα με βάση το απλό ατομικό πρότυπο του Bohr, στο οποίο θεωρείται ότι το

άτομο αποτελείται από ένα θετικό πυρήνα φορτίου  $Z$  (το  $Z$  είναι ο ατομικός αριθμός τον ατόμου) με ηλεκτρόνια μάζας  $m$  και φορτίου  $e$  σε ορισμένες «επιτρεπόμενες» δέσμιες τροχιές γύρω από αυτόν. Κάθε μια από αυτές τις τροχιές αντιστοιχεί σε ένα καλά ορισμένο ενεργειακό επίπεδο. Η ενέργεια δίνεται ως:

$$E_n = \frac{-mZ^2e^4}{8n^2h^2\varepsilon_0^2} \quad (3.3)$$

όπου  $n$  είναι ένας ακέραιος γνωστός ως ο κύριος κβαντικός αριθμός. Το εξώτατο ηλεκτρόνιο μπορεί να διεγερθεί από την κανονική ή τη θεμελιώδη στάθμη σε ανώτερες ενεργειακά τροχιές, οι οποίες κανονικά δεν είναι κατειλημμένες. Όταν ένα ηλεκτρόνιο υφίσταται μετάβαση από μια από αυτές τις διεγερμένες τροχιές (ή ενεργειακά επίπεδα) σε κατώτερη τροχιά, εκπέμπει ένα κβάντο ακτινοβολίας. Η ενέργεια τον κβάντου είναι ακριβώς η διαφορά  $\Delta E$  μεταξύ των ενεργειών της αρχικής και της τελικής τροχιάς. Έτσι η ενέργεια τον κβάντου είναι:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \Delta E \quad (3.4)$$

από την οποία, χρησιμοποιώντας την (3.3) βλέπουμε ότι:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{me^4Z^2}{8h^3\varepsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

με  $n_f$  και  $n_i$ , να είναι οι τιμές του κύριου κβαντικού αριθμού που αντιστοιχεί στην τελική και την αρχική τροχιά (ή ενεργειακά επίπεδα) που υπεισέρχονται στη μετάβαση.

Οι φασματικές γραμμές που εκπέμπονται κατ' αυτόν τον τρόπο μπορεί να έχουν ένα πολύ στενό εύρος συχνοτήτων, που αυτό σημαίνει ότι είναι κατά προσέγγιση μονοχρωματικές. Στην πράξη, εντούτοις, υπάρχουν πολλές αιτίες για φασματική διεύρυνση, η οποία αυξάνει τη διασπορά τον μήκους κύματος (ή της συχνότητας) που σχετίζεται με τα εκπεμπόμενα φωτόνια [12].

Εφόσον τα άτομα είναι σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον τους, η ενέργεια που ακτινοβολείται από έναν έντονο ακτινοβολητή γραμμών δεν μπορεί να ξεπεράσει ποτέ αυτήν ενός μέλανος σώματος στην ίδια θερμοκρασία με την πηγή εκπομπής γραμμών. Αυτό είναι αλήθεια παρά τις πολύ διαφορετικές κατανομές μήκους κύματος της εκπεμπόμενης ενέργειας των δυο πηγών, ακόμη και όταν συγκρίνουμε τις

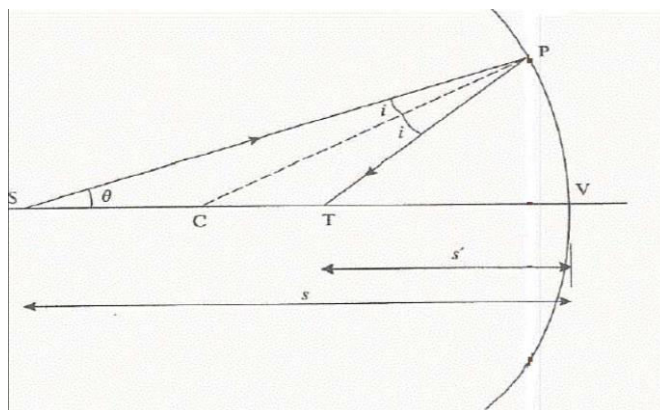
ενέργειες που εκπέμπουν ανά μονάδα περιοχής μηκών κύματος (ή τις συναρτήσεις φασματικής κατανομής της αφετικής τους ικανότητας).

### 3.13 Οπτικά Στοιχεία

Στην οπτοηλεκτρονική χρησιμοποιούνται διάφορα όπως, κάτοπτρα και φακοί. Η λειτουργία των Laser είναι απόλυτα εξαρτημένη από ένα οπτικό σύστημα που περιλαμβάνει δύο επίπεδα ή σφαιρικά κάτοπτρα, ενώ συχνά χρησιμοποιούνται φακοί για να συλλέξουν, να συγκεντρώσουν και να εστιάσουν το φως από πηγές με αποκλίνουσες δέσμες όπως πο φωτοδιόδοι εκπομπής. Κάτοπτρα, φακοί και πρίσματα χρησιμοποιούνται επίσης για το χειρισμό και την οδήγηση δεσμών ακτινοβολίας σε μία ποικιλία οπτικών/οπτοηλεκτρονικών συστημάτων.

#### Σφαιρικό κάτοπτρο

Η Εικόνα 3.7α δείχνει μία ακτίνα από μία πηγή S, στον άξονα ενός σφαιρικού κατόπτρου, σε απόσταση s από την κορυφή του V. Η ακτίνα ανακατευθύνεται από το κάτοπτρο, διερχόμενη από τον άξονα στο σημείο T, σε μια απόσταση s' από το V.



Εικόνα 3.7α: Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει τη συμπεριφορά ενός σφαιρικού κατόπτρου

Με την προϋπόθεση ότι οι ακτίνες είναι κοντά στον άξονα (δηλαδή με την προϋπόθεση ότι είναι «παραξονικές» ακτίνες) οι αποστάσεις s και s' συνδέονται με την εξίσωση:

$$\frac{1}{s} + \frac{1}{s'} = \frac{2}{r}$$

Εάν οι προσπίπτουσες ακτίνες είναι παράλληλες στον άξονα, που σημαίνει  $s=\infty$ , το είδωλο σχηματίζεται στο εστιακό σημείο F του κατόπτρου, το οποίο είναι σε απόσταση  $f$  από το V. Έτσι από την εξίσωση (.) θέτοντας  $f=2r$  έχουμε:

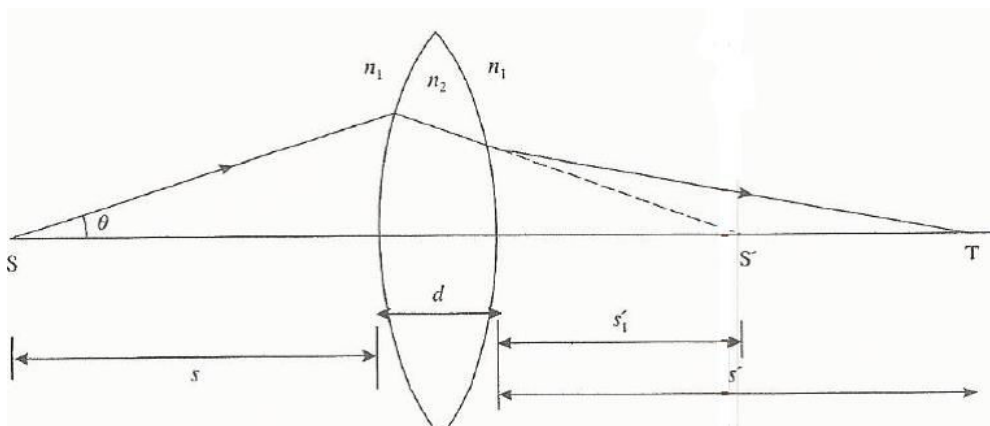
$$\frac{1}{s} + \frac{1}{s'} = \frac{2}{f} \quad (3.5)$$

Αντίστοιχα, εάν το αντικείμενο βρίσκεται στο F, το είδωλο σχηματίζεται στο άπειρο. Με άλλα λόγια, εάν μία μικρή πηγή φωτός βρίσκεται στο F, θα παραχθεί μία παράλληλη δέσμη.

Όταν εφαρμόζουμε σχέσεις όπως η (3.5), είναι αναγκαίο να υιοθετήσουμε μία σύμβαση προσήμου για τις αποστάσεις που υπεισέρχονται. Από τις διάφορες διαθέσιμες, μία βολική σύμβαση προσήμου είναι να υιοθετήσουμε τα πρόσημα που χρησιμοποιούνται στην αναλυτική γεωμετρία. Συνεπώς, οι αποστάσεις που μετριοούνται από την κορυφή είναι θετικές εάν μετριοούνται προς τα δεξιά και αρνητικές προς τα αριστερά και, αναλόγως, οι αποστάσεις που μετριοούνται πάνω και κάτω από τον άξονα είναι θετικές και αρνητικές αντίστοιχα.

### Λεπτός σφαιρικός φακός

Η Εικόνα 3.7β δείχνει τη διαδρομή μίας ακτίνας, που ξεκινά από ένα σημείο στο S σε ένα μέσο με δείκτη διάθλασης  $n_1$ , καθώς περνά από ένα απλό σφαιρικό φακό. Ο τελευταίος έχει δύο σφαιρικές επιφάνειες με ακτίνες  $r_1$  και  $r_2$  που χωρίζονται με μία απόσταση  $d$  κατά μήκος του άξονα και είναι φτιαγμένες με υλικό δείκτη διάθλασης  $n_2$ . Η ακτίνα διαθλάται καθώς διέρχεται από τις δύο επιφάνειες του φακού και ακολούθως τέμνει τον άξονα στο σημείο T.



**Εικόνα 3.7β** : Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει τη συμπεριφορά ενός διπλού κυρτού φακού

Έτσι ένα αντικείμενο ευρισκόμενο στο S θα δώσει ένα είδωλο στο T. Εάν οι αποστάσεις από τις επιφάνειες του φακού έως τα σημεία S και T είναι s και s' και το πάχος του φακού είναι αμελητέο συγκριτικά με τα s και s', τότε έχουμε:

$$\frac{n_1}{s'} - \frac{n_1}{s} = (n_2 - n_1) \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

Στις περισσότερες περιπτώσεις με πρακτική σημασία, το αντικείμενο και το είδωλο είναι στον αέρα, έτσι ώστε να μπορούμε να θέσουμε  $n=1$ . Γράφοντας  $n_2=n$  και επισημαίνοντας ότι όταν  $s' \rightarrow \infty$ ,  $s=f$ , όπου f είναι η εστιακή απόσταση (αντίστοιχα εάν  $s \rightarrow \infty$ ,  $s'=f$ ) έχουμε γενικά:

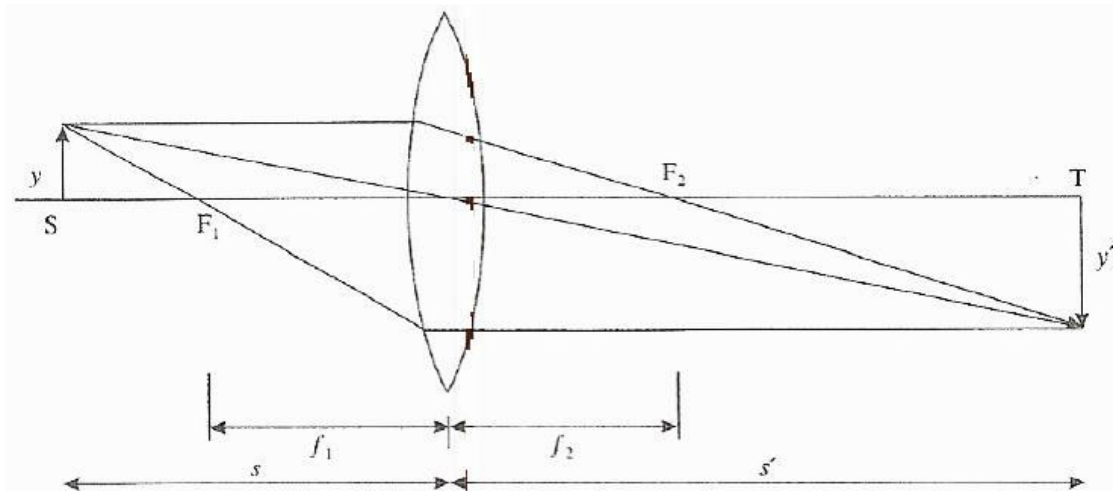
$$\frac{1}{s'} - \frac{1}{s} = \frac{1}{f'} = -\frac{1}{f} = (n - 1) \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

όπου f και f', που είναι αριθμητικά ίσα, αναφέρονται συχνά ως πρωτεύουσα και δευτερεύουσα εστιακή απόσταση αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, συχνά αναφερόμαστε απλά στην εστιακή απόσταση ενός φακού και εννοούμε την δευτερεύουσα εστιακή απόσταση. Οι εστιακές αποστάσεις των συγκλίνοντων φακών, είναι τότε θετικές, ενώs αυτές των αποκλίνοντων φακών είναι αρνητικές.

Θεωρώντας το σχηματισμό του ειδώλου ενός αντικειμένου που εκτείνεται πέραν του άξονα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.8 η εγκάρσια μεγέθυνση του φακού, m, μπορεί να αποδειχθεί ότι δίνεται από μία σχέση που ταυτίζεται με την εξίσωση :

$$m = -\frac{s'}{s} \quad (3.6)$$

Καθώς το αντικείμενο μεγαλώνει ή/ και καθώς η διάμετρος ή το άνοιγμα του φακού αυξάνει, κάποιες από τις φωτεινές ακτίνες από το αντικείμενο παραβιάζουν την «παραξονική» συνθήκη οδηγώντας σε υποβάθμιση της ποιότητας του ειδώλου. Τέτοια φαινόμενα αναφέρονται ως μονοχρωματικές εκτροπές, η πλέον συνηθισμένη μορφή των οποίων είναι η σφαιρική εκτροπή.



**Εικόνα 3.8:** Διάγραμμα που δείχνει το σχηματισμό ειδώλου στο T

Η εξίσωση (3.6) δείχνει ότι η εστιακή απόσταση εξαρτάται από το δείκτη διάθλασης του υλικού του φακού, ο οποίος με τη σειρά του είναι συνάρτηση του μήκους κύματος. Γι αυτό τα είδωλα που σχηματίζονται από απλού φακούς έχουν συχνά ένα έγχρωμο όριο εξαιτίας της χρωματικής εκτροπής. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα οπτικά στοιχεία έχουν αναπόφευκτα ένα πεπερασμένο άνοιγμα και επομένως μπορούν να συγκεντρώνουν μόνον ένα τμήμα από τα μέτωπα κύματος από το αντικείμενο. Κατά συνέπεια, θα υπάρχει πάντα μία φαινομενική απόκλιση από την ευθύγραμμη διάδοση, όταν το φως περνά μέσα από το φακό, ή άλλο διάφραγμα, έτσι ώστε τα κύματα να περιθλώνται. Η τελειότητα του ειδώλου λέμε λοιπόν ότι είναι περιθλαστικά περιορισμένη.

## 3.2 Ηλεκτροοπτικό φαινόμενο

### 3.21 Φαινόμενο

Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται κατά μήκος ενός οπτικού μέσον, η κατανομή των ηλεκτρονίων μέσα σε αυτό διαταράσσεται, έτσι ώστε η πολωσιμότητα και κατά συνέπεια ο δείκτης διάθλασης του μέσον να αλλάζουν ανισοτροπικά. Το αποτέλεσμα αυτού του ηλεκτροοπτικού φαινομένου είναι η πιθανή εισαγωγή νέων οπτικών αξόνων σε φυσικά διαθλαστικούς κρυστάλλους, όπως ο KDP, ή η μετατροπή φυσικά ισοτροπικών κρυστάλλων σε διαθλαστικούς, όπως το αρσενίδιο γαλλίου.

Η αλλαγή τον δείκτη διάθλασης ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου πεδίου μπορεί να περιγραφεί από μια εξίσωση της μορφής

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right) = r\mathcal{E} + P\mathcal{E}^2 \quad (3.7)$$

όπου  $r$  είναι ο γραμμικός ηλεκτροοπτικός συντελεστής και  $P$  είναι ο ηλεκτροοπτικός συντελεστής 4ης τάξης. Στα στερεά, η μεταβολή του δείκτη διάθλασης που σχετίζεται με το γραμμικό όρο,  $T$  είναι γνωστή ως φαινόμενο Pockels, ενώ η μεταβολή που σχετίζεται με τον όρο 2ης τάξης ονομάζεται φαινόμενο Kerr (να μη συσχετίσετε τον όρο αυτό με το μαγνητοοπτικό φαινόμενο που πήρε και αυτό το όνομά τον από τον Kerr).

Στην περίπτωση του φαινομένου Pockels, οι ακριβείς επιδράσεις του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου εξαρτώνται αστό τη δομή του κρυστάλλου και τη συμμετρία του υλικού που μελετάται. Στην περίπτωση του KDP για παράδειγμα, εάν το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοσθεί κατά μήκος της διεύθυνσης του άξονα  $z$ , τότε οι κύριοι άξονες  $x$  και  $y$  περιστρέφονται κατά  $45^\circ$  και οι νέοι πλέον κύριοι άξονες είναι οι  $x'$  και  $y'$ , οπότε οι δείκτες διάθλασης στους νέους αυτούς άξονες είναι οι εξής:

$$\begin{aligned} n_{x'} &= n_o + \frac{n_o^3}{2} r_{63} \mathcal{E}_z \\ n_{y'} &= n_o - \frac{n_o^3}{2} r_{63} \mathcal{E}_z \end{aligned} \quad (3.8)$$

Επομένως:

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right) = -\frac{2\Delta n}{n^3} = r_{63} \mathcal{E}_z \quad (3.9)$$

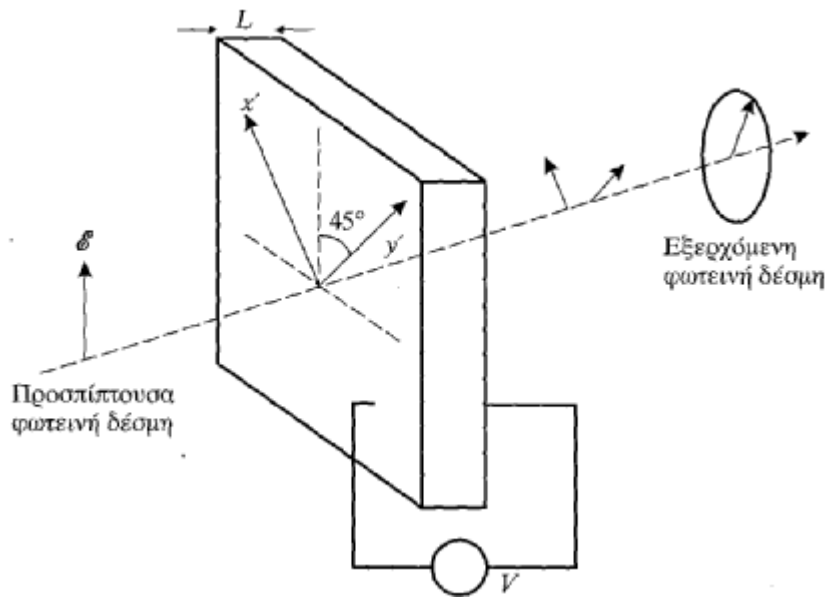
το οποίο είναι σε συμφωνία με την εξ. (3.7), υποθέτοντας ότι η σταθερά Kerr  $P$  είναι πολύ μικρή, όπου  $r_{63}$  είναι ο κατάλληλος ηλεκτροοπτικός συντελεστής για το KDP. Για λόγους ευκολίας θα αγνοήσουμε τους δείκτες στο συντελεστή  $r$ , παρόλο που θα έπρεπε να θυμόμαστε ότι ο ακριβής συντελεστής που χρησιμοποιήσαμε εξαρτάται από τη συμμετρία του κρυστάλλου και τις διευθύνσεις του εφαρμοζόμενου πεδίου και της διάδοσης της φωτεινής δέσμης.

Ας θεωρήσουμε μια δέσμη επίπεδα πολωμένου φωτός που διαδίδεται κατά τη διεύθυνση  $z$  μέσα από έναν κρύσταλλο KDP, ο άξονας πόλωσης της οποίας σχηματίζει γωνία  $45^\circ$  σε σχέση με τους νέους άξονες  $x'$  και  $y'$  (Εικόνα 3.9). Εάν το



πεδίο της προσπίπτουσας δέσμης παριστάνεται από την εξίσωση  $\epsilon = \epsilon_0 \cos(\omega t - kz)$ , τότε οι συνιστώσες του πεδίου στους άξονες  $x'$  και  $y'$  θα είναι:

$$\begin{aligned} \epsilon_{x'} &= \frac{\epsilon_0}{\sqrt{2}} \cos(\omega t - kz) \\ \epsilon_{y'} &= \frac{\epsilon_0}{\sqrt{2}} \cos(\omega t - kz) \end{aligned} \quad (3.10)$$



**Εικόνα 3.9** Μια δέσμη επίπεδα πολωμένου φωτός, που προσπίπτει σ' έναν ηλεκτροπτικό κρύσταλλο στον οποίο εφαρμόζεται τάση  $V$ , θα διαχωριστεί σε δυο συνιστώσες με πολώσεις κατά μήκος των αξόνων  $x'$  και  $y'$ , δηλαδή των επαγόμενων νέων κύριων διευθύνσεων. Η επαγόμενη διαθλαστικότητα συμβαίνει σ' ένα επίπεδο κάθετο στο εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο.

Καθόσον οι συνιστώσες του πεδίου αντιλαμβάνονται τους δείκτες διάθλασης που δίνονται από την (3.8), Θα βρίσκονται ολόενα και περισσότερο εκτός φάσης όσο διαδίδονται μέσα στον κρύσταλλο. Έτσι, εάν ο κρύσταλλος έχει πάχος  $L$ , η αλλαγή φάσης των δύο συνιστωσών θα είναι:

$$\begin{aligned} \varphi_{x'} &= \frac{2\pi}{\lambda_0} n_{x'} L \\ \varphi_{y'} &= \frac{2\pi}{\lambda_0} n_{y'} L \end{aligned}$$

Με τη χρήση των εξ. (3.8) που συσχετίζουν το δείκτη διάθλασης με το ηλεκτρικό πεδίο, έχουμε:

$$\begin{aligned}\varphi_{x'} &= \frac{2\pi}{\lambda_0} L n_o \left(1 + \frac{1}{2} m_o^2 \epsilon_z^o\right) \\ \varphi_{y'} &= \frac{2\pi}{\lambda_0} L n_o \left(1 - \frac{1}{2} m_o^2 \epsilon_z^o\right)\end{aligned}\tag{3.11}$$

που μπορεί να γραφτούν:

$$\begin{aligned}\varphi_{x'} &= \varphi_0 + \Delta\varphi \\ \varphi_{y'} &= \varphi_0 - \Delta\varphi\end{aligned}\tag{3.11α}$$

όπου:

$$\Delta\varphi = \frac{\pi}{\lambda_0} L m_o^3 \epsilon_z^o = \frac{\pi}{\lambda_0} m_o^3 V\tag{3.12}$$

Στην εξ. (3.12) έχουμε θεωρήσει το  $\epsilon_z$  ίσο με  $V/L$ , όπου  $V$  είναι η εφαρμοζόμενη τάση στον κρύσταλλο.

Η καθαρή αλλαγή φάσης, ή ολική καθυστέρηση, μεταξύ των δυο κυμάτων, που προκύπτει από την εφαρμογή της τάσης  $V$ , δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi = \varphi_{x'} - \varphi_{y'} = 2\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} m_o^3 V\tag{3.13}$$

και η εξερχόμενη φωτεινή δέσμη είναι, γενικά, ελλειπτικά πολωμένη.

Μέσω των εξ. (3.10) και (3.11) οι συνιστώσες του κύματος που εξέρχεται από τον ηλεκτροπτικό κρύσταλλο μπορεί να γραφτούν ως εξής (παραλείποντας κοινούς συντελεστές φάσης):

$$\epsilon_{x'}^o = \frac{\epsilon_0^o}{\sqrt{2}} \cos(\omega t + \Delta\varphi)\tag{3.14}$$

και

$$\mathcal{E}_y = \frac{\mathcal{E}_0}{\sqrt{2}} \cos(\omega t - \Delta\varphi) \quad (3.14a)$$

Η διαφορά φάσης  $\Delta\varphi$  για κάθε μια συνιστώσα εξαρτάται άμεσα από την εφαρμοζόμενη τάση  $V$  [εξ. (3.12)], οπότε μπορούμε να μεταβάλουμε τη διαφορά φάσης μεταβάλλοντας την τάση που εφαρμόζεται σ' ένα δεδομένο κρύσταλλο. Ας υποθέσουμε τώρα ότι εισάγουμε ένα επίπεδο πολωτικό στοιχείο μετά τον ηλεκτροπτικό κρύσταλλο, ο οπτικός άξονας του οποίου είναι κάθετος στον αντίστοιχο άξονα τον πρώτου πολωτή, που παράγει την αρχικά επίπεδα πολωμένη δέσμη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.10. Τότε, όπως μπορούμε να δούμε στην Εικόνα 3.10, οι συνιστώσες του διαδιδόμενου ηλεκτρικού πεδίου θα είναι  $-\mathcal{E}_x/\sqrt{2}$  και  $\mathcal{E}_y/\sqrt{2}$ . Επομένως, με χρήση της εξ. (3.12) μπορούμε να γράψουμε το διαδιδόμενο ηλεκτρικό πεδίο ως εξής:

$$\mathcal{E} = -\frac{\mathcal{E}_0}{2} [\cos(\omega t + \Delta\varphi) - \cos(\omega t - \Delta\varphi)]$$

ή

$$\mathcal{E} = -\mathcal{E}_0 \sin \Delta\varphi \sin \omega t$$

Έτσι, η ένταση ακτινοβολίας της διαδιδόμενης δέσμης, η οποία δίνεται από το ολοκλήρωμα της σε μια πλήρη περίοδο  $T=2\pi/\omega$ , μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$I = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \mathcal{E}^2 dt$$

ή

$$I = I_0 \sin^2 \Delta\varphi = I_0 \sin^2 (\Phi/2)$$

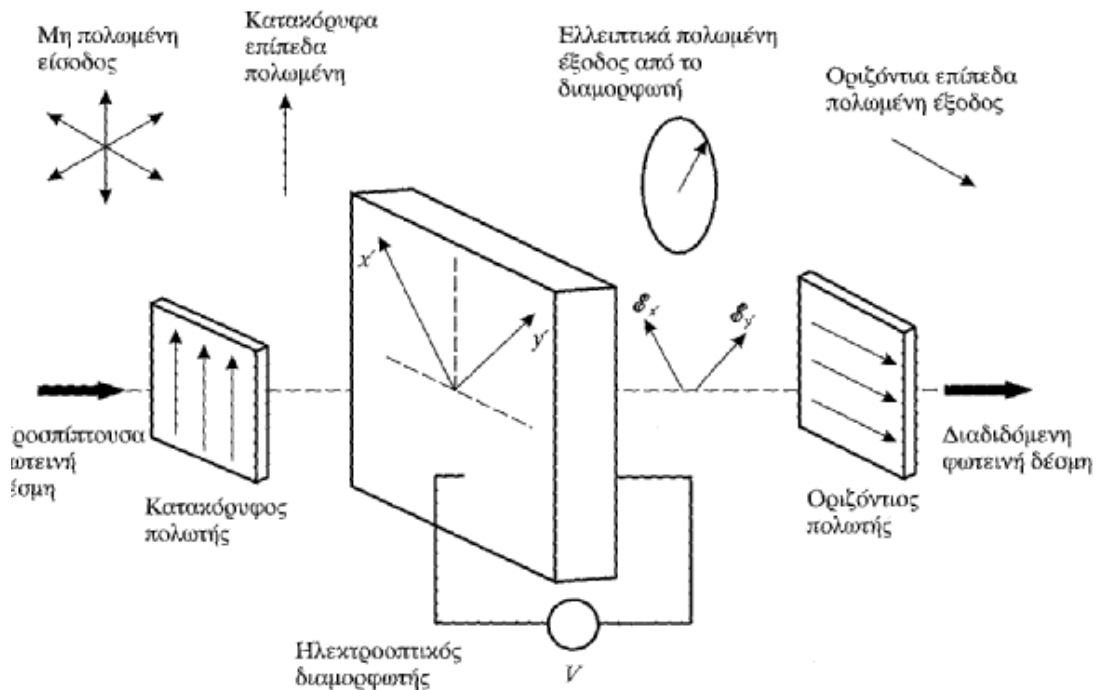
όπου  $I_0$  είναι η ένταση ακτινοβολίας της φωτεινής δέσμης που προσπίπτει στον ηλεκτροπτικό κρύσταλλο. Από τη στιγμή που η καθυστέρηση φάσης στο φαινόμενο Pockels είναι ανάλογη της εφαρμοζόμενης τάσης, από τις εξ. (3.11) και (3.13), η διαπερατότητα ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2 \left( \frac{\pi}{\lambda_0} m_0^3 V \right)$$

η οποία μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2 \left( \frac{\pi}{2} \frac{V}{V_\pi} \right) \quad (3.14)$$

Όπου  $V_\pi$  ( $= \lambda_0 / (2m_0^3)$ ) είναι η απαιτούμενη τάση για μέγιστη διαπερατότητα, δηλαδή  $I=I_0$ . Η τάση  $V_\pi$  αποκαλείται συχνά τάση  $\lambda_0/2$ , καθώς προκαλεί μια σχετική χωρική μετατόπιση κατά  $\lambda_0/2$  μεταξύ των δυο κυμάτων που είναι παράλληλα πολωμένα με τους κύριους άξονες, κάτι που ισοδυναμεί με μια καθυστέρηση φάσης ίση με  $\pi$ . Έτσι, το επίπεδο πόλωσης μιας επίπεδα πολωμένης φωτεινής δέσμης που προσπίπτει στο διαμορφωτή θα περιστραφεί κατά  $90^\circ$ , όταν εφαρμοσθεί μια τάση στο διαμορφωτή.



**Εικόνα 3.10** Διάταξη των εξαρτημάτων ενός ηλεκτροοπτικού διαμορφωτή στον οποίο ένας ηλεκτροοπτικός κρύσταλλος είναι τοποθετημένος μεταξύ δυο διασταυρωμένων πολωτών. Παρουσιάζεται επίσης η κατάσταση πόλωσης σε διάφορες θέσεις της διάταξης. Οι συνιστώσες του

διαδιδόμενου ηλεκτρικού πεδίου μετά τον οριζόντιο πολωτή είναι  $-\frac{E_x}{\sqrt{2}}$  και  $\frac{E_y}{\sqrt{2}}$ .

Βλέπουμε λοιπόν ότι η διαπερατότητα τον συστήματος που παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.10 μπορεί να μεταβληθεί με την εφαρμογή μιας τάσης κατά μήκος της διεύθυνσης διάδοσης, όπως παριστάνεται στην Εικόνα 3.11 Τα συστήματα αυτά ονομάζονται ηλεκτροπτικοί διαμορφωτές Pockels [13].

### ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1

Χαρακτηριστικά βασικών ηλεκτροπτικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτροπτικές κυψελίδες Pockels

Υλικό	Γραμμικός ηλεκτροοπτικός συντελεστής $r$ (pm V <sup>-1</sup> )	$n_o^\dagger$	$n_e^\dagger$	Σχετική ηλεκτρική επιτρεπτότητα, $\frac{1}{\epsilon} \epsilon_r$
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (KDP)	10,6	1,51	1,47	42
KD <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (KD*P)	26,4	1,51	1,47	50
AH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ADP)	8,5	1,52	1,48	12
Τελουρίδιο καδμίου (CdTe)	6,8	2,6		7,3
Τανταλικό λίθιο (LiTaO <sub>3</sub> )	30,3	2,175	2,18	43
Νιοβικό λίθιο (LiNbO <sub>3</sub> )	30,8	2,29	2,20	18
Αρσενίδιο γαλλίου (GaAs)	1,6	3,6		11,5
Θειούχος ψευδάργυρος (ZnS)	2,1	2,32		16
β-βορικό βάριο (BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )		1,67	1,56	7,4

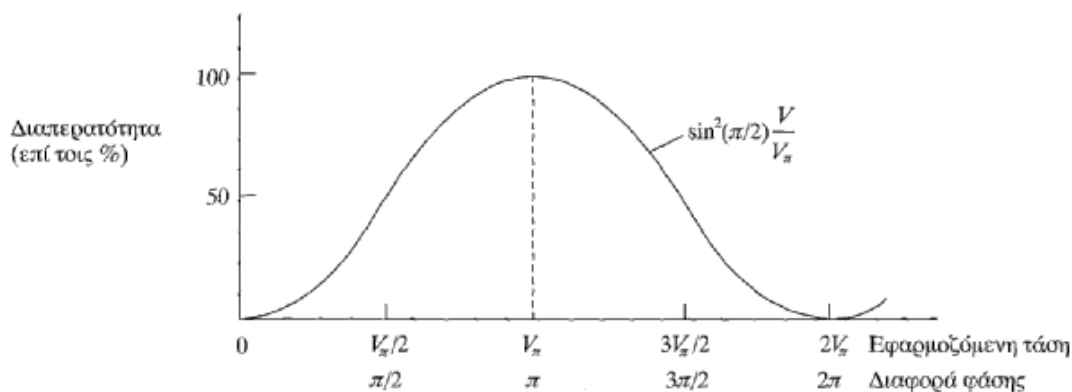
<sup>†</sup> Τιμές κοντά στο μήκος κύματος 550 nm.

<sup>‡</sup> Τιμές χαμηλής συχνότητας.

Σημείωση: Αρκετά από τα παραπάνω υλικά έχουν περισσότερους από έναν ηλεκτροπτικούς συντελεστές. Εδώ έχουμε δώσει αυτόν που χρησιμοποιείται στους διαμορφωτές Pockels

Είναι φανερό ότι η διαμόρφωση δεν είναι γραμμική. Πράγματι, από την εξ. (3.14) και για μικρές τιμές της τάσης  $V$ , η ένταση ακτινοβολίας της εξερχόμενης δέσμης είναι ανάλογη του  $V^2$ . Η αποτελεσματικότητα και η ευκολία λειτουργίας ενός διαμορφωτή Pockels μπορεί να αυξηθεί εισάγοντας ένα πλακίδιο  $\lambda/4$  στη δέσμη, ανάμεσα στον πρώτο πολωτή και το διαμορφωτή όπως παρουσιάζεται στην Εικ. 3.12(α). Αυτό εισάγει μια διαφορά φάσης  $\pi/2$  μεταξύ των δυο πολωμένων συνιστωσών, πριν από την είσοδο στον ηλεκτρικά ευαίσθητο διαμορφωτή. Έχουμε λοιπόν την επιλογή ενός σημείου  $Q$  στην καμπύλη διαπερατότητας, έτσι ώστε η διαπερατότητα να μεταβάλλεται γύρω από αυτό το σημείο, παρά γύρω από το σημείο  $0$ , όπως φαίνεται στην Εικ. 3.10(β). Η αλλαγή της διαπερατότητας στην περιοχή του σημείου  $Q$  είναι περισσότερο γραμμική σε συνάρτηση με την τάση, από ότι είναι στην αρχή των αξόνων.

Με τη χρήση του πλακιδίου  $\lambda/4$ , βλέπουμε ότι η διαφορά φάσης μεταξύ των συνιστωσών του ηλεκτρικού πεδίου είναι:



**Εικόνα 3.11** Καμπύλη διαπερατότητας για τη διάταξη τον παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.10, ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης.

$$\Phi = \frac{\pi}{2} + 2\Delta\varphi = \frac{\pi}{2} + \pi \frac{V}{V_{\pi}}$$

και ως εκ τούτου από την εξ. (3.14) έχουμε:

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2 \left( \frac{\pi}{4} + \frac{\pi V}{2 V_{\pi}} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 + \sin \frac{\pi V}{V_{\pi}} \right)$$

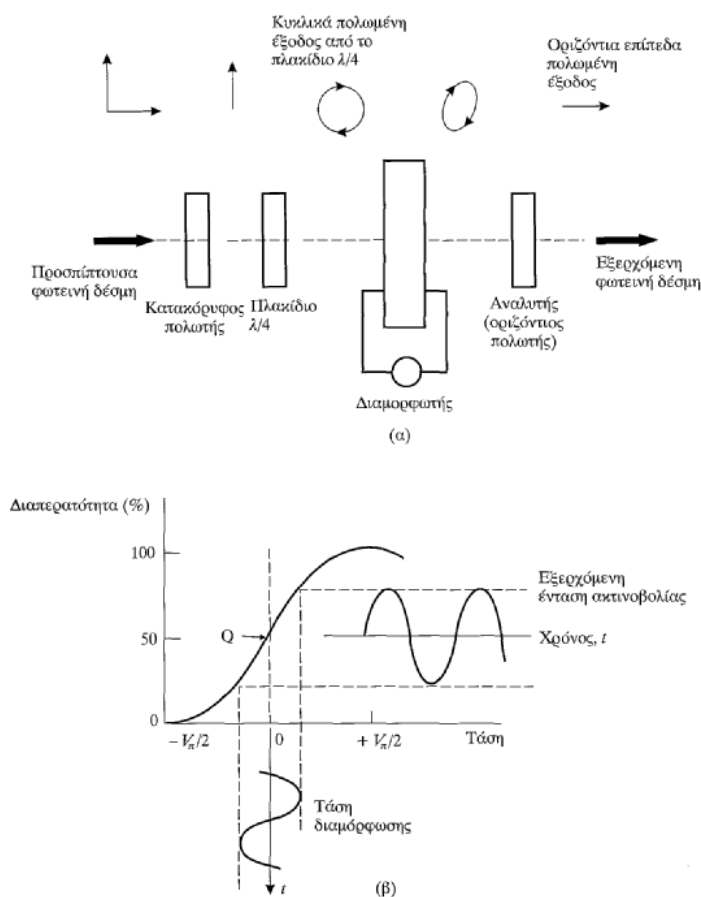
Για μικρές τιμές της εφαρμοζόμενης τάσης  $V$  (έως περίπου 5% της  $V_{\pi}$ ),  $\sin(\pi V / V_{\pi}) = \pi V / V_{\pi}$  η μεταβολή στην ένταση ακτινοβολίας είναι σχεδόν γραμμική με την τάση  $V$ . Εάν, επομένως, εφαρμοσθεί μια μικρή ημιτονικά μεταβαλλόμενη τάση πλάτους  $V_0$  και συχνότητας  $f$  στο διαμορφωτή, τότε η ένταση ακτινοβολίας της εξερχόμενης δέσμης θα μεταβάλλεται επίσης με τη συχνότητα  $f$ , όπως παριστάνεται στην Εικ. 3.10(3). Τότε θα μπορούμε να γράψουμε:

$$\frac{I}{I_0} = 0,5 + \frac{\pi V_0}{2} \sin 2\pi f t \tag{3.15}$$

όπου το  $V_0 \sin 2\pi f t = V / V_{\pi}$  θα πρέπει να είναι αρκετά μικρότερο από τη μονάδα, διαφορετικά η μεταβολή της έντασης ακτινοβολίας θα παραμορφωθεί και θα περιέχει ένα μεγάλο αριθμό από αρμονικές υψηλότερης τάξης.

Ο διαμορφωτής που περιγράφηκε προηγουμένως ονομάζεται διαμήκης ηλεκτροπτικός διαμορφωτής, εφόσον το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται κατά τη

διεύθυνση διάδοσης της δέσμης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ηλεκτροδίων μορφής μικρών δακτυλίων και στις δυο επιφάνειες τον ηλεκτροπτικού κρυστάλλου (Εικόνα. 3.13) ή με τη χρήση ημιδιαπερατών αγωγίμων υμενίων ως ηλεκτροδίων, που έχουν κατασκευασθεί με τεχνικές εξάχνωσης στην επιφάνεια των κρυστάλλων. Όμως και οι δυο αυτές τεχνικές παρουσιάζουν σαφή μειονεκτήματα. Για την αποφυγή τους, αναπτύχθηκε ένας τύπος ηλεκτροπτικού διαμορφωτή με κυλινδρικό κρύσταλλο και με γεωμετρία ηλεκτροδίων τύπου δακτυλίων. Αυτή η διάταξη, που παρουσιάζεται στην Εικόνα. 3.13(β), επιτρέπει την ομοιόμορφη διάδοση (ή πόλωση) σε όλη την ενεργό διατομή της.



**Εικόνα 3.12** (α) Διάταξη των εξαρτημάτων ενός ηλεκτροπτικού διαμορφωτή Rockels που χρησιμοποιεί ένα πλακίδιο  $\lambda/4$  και (β) η προκύπτουσα διαπερατότητα ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης. Η εισαγωγή τον πλακιδίου  $\lambda/4$  έχει ως αποτέλεσμα μια διαπερατότητα 50% στην ένταση ακτινοβολίας. Στην περιοχή του σημείου Q η μεταβολή της διαπερατότητας ως συνάρτηση της τάσης είναι σχεδόν γραμμική.

Εναλλακτικά, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον εγκάρσιο τρόπο λειτουργίας, κατά τον οποίο το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι κάθετο στη διεύθυνση διάδοσης. Στην

περίπτωση αυτή τα ηλεκτρόδια τον πεδίου δεν αλληλεπιδρούν με τη δέσμη και η καθυστέρηση (ή διαφορά φάσης), που είναι ανάλογη του γινομένου του ηλεκτρικού πεδίου επί το μήκος τον κρυστάλλου, μπορεί να αυξηθεί με τη χρήση μεγαλύτερων σε μήκος κρυστάλλων. Στο διάμηκες ηλεκτροπτικό φαινόμενο η καθυστέρηση είναι ανεξάρτητη από το μήκος τον κρυστάλλου. Ας υποθέσουμε, όπως και πριν, ότι το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι κατά τη διεύθυνση τον άξονα z, ενώ η διεύθυνση διάδοσης είναι κατά μήκος τον επαγόμενου νέον κύριου άξονα y', όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.14. Τότε, εάν η προσπίπτουσα φωτεινή δέσμη είναι πολωμένη στο επίπεδο x'z σε γωνία 45° σε σχέση με το νέο κύριο άξονα x', η καθυστέρηση, είναι:

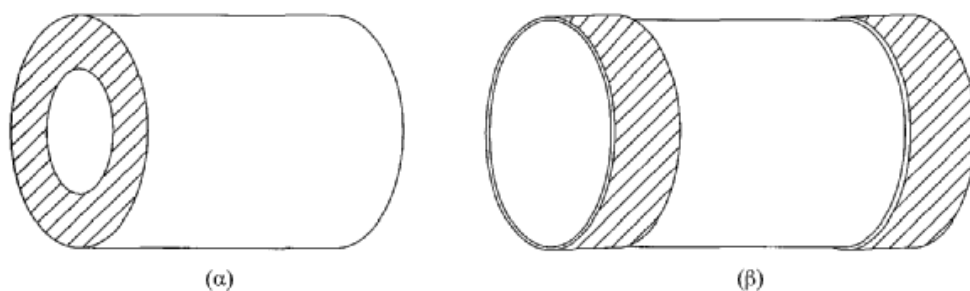
$$\begin{aligned}
 \Delta\varphi &= \varphi_{x'} - \varphi_z = \frac{2\pi}{\lambda_0} L (n_{x'} - n_z) \\
 &= \frac{2\pi}{\lambda_0} L \left( (n_o - n_e) + \frac{n_o^3}{2} r \epsilon_z^e \right) \\
 &= \frac{2\pi L}{\lambda_0} (n_o - n_e) + \frac{\pi}{\lambda_0} n_o^3 \frac{VL}{D}
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

όπου L είναι το μήκος τον κρυστάλλου, D είναι η διάσταση τον κρυστάλλου στη διεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης,  $n_o$ ,  $n_e$  είναι οι δείκτες διάθλασης για φωτεινή δέσμη πολωμένη παράλληλα με τους κύριους άξονες. Ο ανεξάρτητος από την τάση όρος θα επηρεάσει την καμπύλη διαπερατότητας της έντασης ακτινοβολίας. Η τάση  $\lambda/2$  μπορεί να μειωθεί, εάν χρησιμοποιηθεί ένας μακρύς και λεπτός κρύσταλλο. Ως εκ τούτου, η απόκριση συχνότητας εγκάρσιων κυψελίδων είναι καλύτερη από αυτήν των διαμηκών κυψελίδων, εφόσον είναι ευκολότερο να μεταβληθούν οι τώρα μικρότερες τάσεις. Παρ' όλα αυτά, οι εγκάρσιοι διαμορφωτές έχουν το μειονέκτημα της πολύ μικρής διατομής

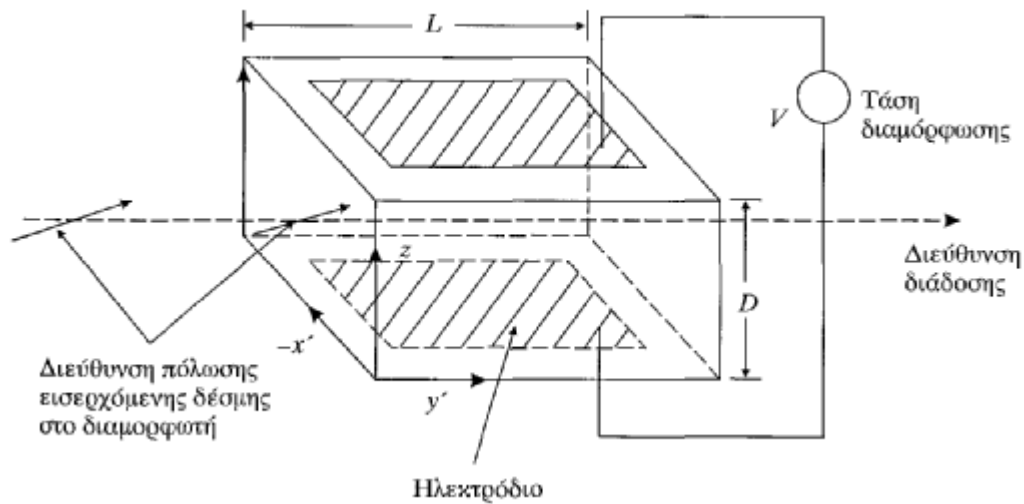
Σε πολλές πρακτικές εφαρμογές το σήμα διαμόρφωσης είναι πολύ υψηλής συχνότητας και μπορεί να έχει μεγάλο εύρος ζώνης, έτσι ώστε το ευρύ φάσμα συχνοτήτων που είναι διαθέσιμο από τις πηγές laser να μπορεί να χρησιμοποιηθεί πλήρως. Η χωρητικότητα τον διαμορφωτή και ο πεπερασμένος χρόνος μετάβασης τον φωτός μέσα από αυτόν θέτουν περιορισμούς στο εύρος ζώνης και στη μέγιστη συχνότητα διαμόρφωσης. Ας είναι C η χωρητικότητα που οφείλεται στον ηλεκτροπτικό κρύσταλλο και στα ηλεκτρόδιά του και  $R_S$  η εσωτερική αντίσταση της πηγής διαμόρφωσης. Τότε, εάν η  $R_S$  είναι μεγαλύτερη από  $(2\pi f_0 C)^{-1}$ , όπου, f είναι η



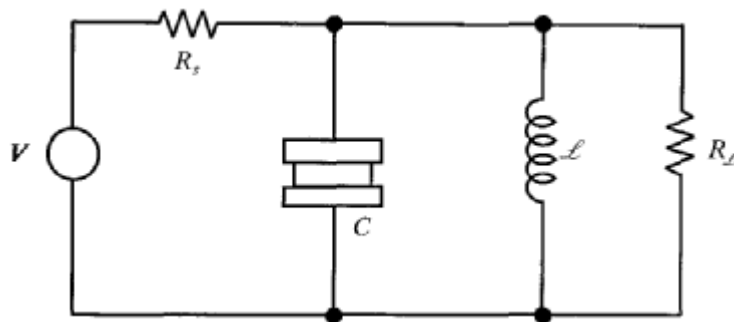
μέση συχνότητα διαμόρφωσης, η μεγαλύτερη πτώση δυναμικού θα είναι κατά μήκος της  $R_S$ . και ως εκ τούτου θα σπαταληθεί, καθόσον δεν θα συμβάλλει στην ηλεκτροπτική καθυστέρηση. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί συνδέοντας τον κρύσταλλο σ' ένα κύκλωμα συντονισμού, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.15. Η τιμή της επαγωγής  $L$  είναι τέτοια ώστε  $4\pi^2 f_0^2 = 1 / LC$ , με αποτέλεσμα στη συχνότητα συντονισμού ( $f = f_0$ ) η σύνθετη αντίσταση του κυκλώματος να είναι απλώς  $R_i$ , που έχει επιλεγθεί να είναι μεγαλύτερη από την  $R_S$  και έτσι το μεγαλύτερο μέρος της τάσης διαμόρφωσης να εμφανίζεται κατά μήκος του κρυστάλλου. Το κύκλωμα συντονισμού έχει ένα πεπερασμένο εύρος ζώνης, δηλαδή η σύνθετη αντίσταση είναι μεγάλη μόνο στην περιοχή συχνοτήτων  $\Delta f = (2\pi R_i C)^{-1}$  (επικεντρωμένη στη συχνότητα  $f_0$ ). Ως εκ τούτου, το μέγιστο εύρος ζώνης διαμόρφωσης πρέπει να είναι μικρότερο από το  $\Delta f$  ώστε το διαμορφωμένο σήμα να είναι μια πιστή αναπαράσταση της εφαρμοσμένης τάσης διαμόρφωσης.



**Εικόνα. 3.13** Διαμήκεις ηλεκτροπτικές κυψελίδες: (α) κυψελίδα με τερματικά ηλεκτρόδια σχετικά μικρής διατομής, (β) κυψελίδα με ηλεκτρόδια μορφής δακτυλίων με μεγαλύτερη διατομή. Τυπικές διαστάσεις κυψελίδων είναι: μήκος 25 mm, ακτίνα 6 mm και διάμετρος ηλεκτροδίων 8 mm.



**Εικόνα 3.14** Εγκάρσιος ηλεκτροπτικός διαμορφωτής. Το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται κάθετα στη διεύθυνση διάδοσης.



**Εικόνα 3.15** Ηλεκτροπτικός κρύσταλλος που αναπαριστάται με έναν πυκνωτή παράλληλων πλακών  $C$  που είναι συνδεδεμένος σ' ένα κύκλωμα συντονισμού.

Στην πράξη το εύρος ζώνης  $\Delta f$  ελέγχεται από τη συγκεκριμένη εφαρμογή, με αποτέλεσμα να είναι εφικτά εύρη ζώνης από  $10^8$  έως  $10^9$  Hz. Επιπλέον, εάν απαιτείται μια μέγιστη διαφορά φάσης ή καθυστέρησης, μπορούμε να υπολογίσουμε την ισχύ που χρειάζεται να εφαρμόσουμε στον κρύσταλλο. Η μέγιστη καθυστέρηση  $\Phi_m = (2\pi/\lambda_0) n_o^3 V_m$  [εξ. (3.9)] αντιστοιχεί σε μια μέγιστη τάση διαμόρφωσης  $V_m = (\epsilon_z)_m L$ . Η ισχύς  $P = V_m^2/2R_l$  που απαιτείται ώστε να ληφθεί η μέγιστη καθυστέρηση σχετίζεται ως εκ τούτων με το εύρος ζώνης διαμόρφωσης μέσω της σχέσης:

$$P = \frac{\Phi_m^2 \lambda_0^2 C 2\pi \Delta f}{2(4\pi^2 r^2 n_o^6)} \quad \text{ή} \quad P = \frac{\Phi_m^2 \lambda_0^2 A \epsilon_r \epsilon_0 \Delta f}{4\pi r^2 n_o^6 L} \quad (3.17)$$

Θεωρήσαμε τη χωρητικότητα του κρυστάλλου στη συχνότητα διαμόρφωσης  $f_0$  ίση με  $C = A\epsilon_r\epsilon_0 / L$ , όπου  $A$  είναι η διατομή τον κρυστάλλου κάθετα στη διεύθυνση διάδοσης και  $L$  το μήκος τον κρυστάλλου.

### 3.22 Υλικά

Κάθε διαφανές υλικό που δεν διαθέτει ένα κέντρο συμμετρίας παρουσιάζει ηλεκτροπτικό φαινόμενο πρώτης τάξης. Προκειμένου οι κρύσταλλοι αυτοί να είναι χρήσιμοι, πρέπει ο ηλεκτροπτικός τους συντελεστής  $r$  να έχει κάποια σημαντική τιμή, να είναι διαθέσιμοι σε λογικές διαστάσεις, να είναι καλής ποιότητας και να έχουν χαμηλό κόστος. Μερικές ιδιότητες τεχνολογικά χρήσιμων υλικών παρουσιάσθηκαν προηγουμένως στον Πίνακα 3.1.

Κρύσταλλοι από δισόξινο φωσφορικό κάλλιο και δισόξινο φωσφορικό αμμώνιο (KDP και ADP) είναι διαθέσιμοι σε μεγαλύτερες διαστάσεις, με σχετικά χαμηλό κόστος, αλλά είναι πολύ υγροσκοπικοί και ευαίσθητοι. Παρουσιάζουν επίσης αρκετά υψηλές τιμές  $V_\pi$  τάσεων  $\lambda/2$ . Παρ' όλα αυτά, εάν το υδρογόνο αντικατασταθεί από το δευτέριο (π.χ. KD\*P), οι ηλεκτροπτικές ιδιότητές τους ενισχύονται σημαντικά. Άλλα υλικά όπως το τανταλικό λίθιο και το νιοβικό λίθιο (LiTaO3 και LiNbO3) έχουν πολύ χαμηλότερες τάσεις  $\lambda/2$ , αλλά οι κρύσταλλοί τους σχετικά μεγάλων διαστάσεων είναι μάλλον ακριβοί. Το τανταλικό λίθιο και το αρσενίδιο γαλλίου χρησιμοποιούνται στην περιοχή του υπερύθρου, μεταξύ 1- 28  $\mu\text{m}$  και 1-14  $\mu\text{m}$ , αντίστοιχα.

### 3.3 Φωταύγεια

Φωταύγεια είναι ο γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την εκπομπή ακτινοβολίας από ένα στερεό όταν αυτό τροφοδοτείται με κάποια μορφή ενέργειας. Μπορούμε να ξεχωρίσουμε τους διαφόρους τύπους φωταύγειας από τον τρόπο διέγερσης. Για παράδειγμα:

Φωτοφωταύγεια: η διέγερση γίνεται με την απορρόφηση φωτονίων

Καθοδοφωταύγεια: η διέγερση γίνεται με βομβαρδισμό από κάποια δέσμη ηλεκτρονίων

Ηλεκτροφωταύγεια: η διέγερση είναι αποτέλεσμα της εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου (το οποίο μπορεί να είναι εναλλασσόμενο ή συνεχές)

Όποια και αν είναι η μορφή ενέργειας διέγερσης που εισέρχεται στο φωταυγές υλικό, η τελική φάση της διαδικασίας είναι μία ηλεκτρονιακή μετάβαση ανάμεσα σε δύο ενεργειακά επίπεδα,  $E_1$  και  $E_2$  ( $E_2 > E_1$ ), με εκπομπή ακτινοβολίας μήκους κύματος  $\lambda_0$  όπου:

$$\frac{hc}{\lambda_0} = E_2 - E_1$$

Τα επίπεδα  $E_1$  και  $E_2$  ανήκουν σε δύο διαφορετικές ομάδες ενεργειακών επιπέδων, έτσι ώστε αντί για εκπομπή ενός μήκους κύματος, παρατηρείται συνήθως μία ομάδα μήκων κύματος.

Όταν ο μηχανισμός διέγερσης σταματήσει, θα περίμενε κανείς η φωταύγεια να παραμείνει για ένα χρονικό διάστημα ίσο με το χρόνο ζωής της μετάβασης μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων  $E_1$  και  $E_2$ . Αν αυτό συμβαίνει, τότε αναφέρεται κανείς σε φθορισμό. Συχνά, όμως, η φωταύγεια διατηρείται για πολύ περισσότερο από ότι είναι αναμενόμενο, φαινόμενο που ονομάζεται φωσφορισμός. Ο φωσφορισμός συχνά αποδίδεται στην παρουσία μετασταθών (ή μεγάλου χρόνου ζωής) καταστάσεων με ενέργειες μικρότερες του  $E_2$ . Τα ηλεκτρόνια πέφτουν σε αυτές τις καταστάσεις και παραμένουν παγιδευμένα, μέχρις ότου η θερμική διέγερση τα αφήσει ελεύθερα σε κάποιο μεταγενέστερο χρόνο. Τα υλικά που εμφανίζουν φωσφορισμό είναι γνωστά ως φωσφόροι. Μιλώντας γενικά, τα φωσφορίζοντα υλικά βασίζουν τη δράση τους στην παρουσία προσμείξεων ιόντων που ονομάζονται ενεργοποιητές. Αυτοί

αντικαθιστούν κάποια από τα ιόντα του φιλοξενούντος κρυσταλλικού πλέγματος. Αν το φορτίο πάνω στα ιόντα του ενεργοποιητή δεν είναι ακριβώς ίδιο με αυτό των φιλοξενούντων ιόντων που αντικαθιστά, η ισορροπία φορτίων θα διαταραχθεί και λίγα θα μπορέσουν να εισχωρήσουν στο πλέγμα. Βελτιωμένη διαλυτότητα του ενεργοποιητή σε αυτές τις περιπτώσεις μπορεί να προκύψει από την εισαγωγή επιπλέον ατόμων προσμείξεων με διαφορετικό ιοντικό φορτίο. Αυτά είναι γνωστά ως συνεργοποιητές.

Μπορούμε να διακρίνουμε δύο βασικούς τύπους συστημάτων ενεργειακών επιπέδων. Στο πρώτο τα ενεργειακά επίπεδα είναι αυτά του ίδιου του ενεργοποιητή, ενώ στο δεύτερο είναι αυτά του φιλοξενούντος πλέγματος τροποποιημένα από την παρουσία των ιόντων του ενεργοποιητή. Αναφερόμαστε σε αυτούς του δύο τύπους ως «χαρακτηριστικό» και «μη-χαρακτηριστικό» τύπο, αντίστοιχα.

Στην χαρακτηριστική φωταύγεια, ενέργεια διέγερσης μεταφέρεται συνήθως γρήγορα (δηλαδή σε χρόνο μικρότερο από  $10^{-8}$  s) στο ιόν του ενεργοποιητή. Η διατήρηση της φωταύγειας οφείλεται τότε ολοκληρωτικά στο χρόνο ζωής του διεγερμένου επιπέδου του ενεργοποιητή. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ για τις μεταβάσεις ατομικού ηλεκτρικού διπόλου ο χρόνος αυτός είναι της τάξης του  $10^{-8}$  s, μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερος αν αυτές οι μεταβάσεις είναι απαγορευμένες. Έτσι ο φθορισμός δεν μπορεί να συνδεθεί αναμφίβολα με τη χαρακτηριστική φωταύγεια.

Σε μη-χαρακτηριστικά φωταυγή υλικά και ο ενεργοποιητής και ο συνεργοποιητής είναι συνήθως παρόντες. Αυτοί δημιουργούν ενεργειακά επίπεδα αποδέκτη και δότη στο υλικό, αν και στους φωσφόρους αυτά τα επίπεδα αναφέρονται ως παγίδες οπών και ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Η απορρόφηση ενέργειας μέσα στο στερεό δημιουργεί πλεόνασμα ζευγών ηλεκτρονίου- οπής και καθώς η πιθανότητα παγίδευσης οπής είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη από την πιθανότητα παγίδευσης ηλεκτρονίου, οι περισσότερες από το πλεόνασμα οπές σύντομα παγιδεύονται. Οποιοδήποτε ηλεκτρόνιο βρεθεί πολύ κοντά σε παγιδευμένη οπή μπορεί να ξανασυνδεθεί μαζί της και να δώσει φωταύγεια. Καθώς όμως τα ηλεκτρόνια μετακινούνται μέσα στον κρύσταλλο, μπορούν και αυτά να παγιδευθούν. Οι παγίδες ηλεκτρονίων μπορούν βέβαια να δράσουν ως κέντρα επανασύνδεσης όπου υπάρχει ικανός αριθμός ελευθέρων οπών, αλλά η διαφορά στην πιθανότητα παγίδευσης τις εμποδίζει. Αντίθετα ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να παραμείνει στην παγίδα του για κάποιο χρόνο,

προτού αφηθεί στη συνέχεια ελεύθερο με θερμική διέγερση. Μπορεί τότε να συνεχίσει και να ξαναπαγιδευθεί ή να επανασυνδεθεί με μία παγιδευμένη οπή.

Ο χρόνος που ένα ηλεκτρόνιο παραμένει σε μία παγίδα εξαρτάται από το βάθος της παγίδας κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας ( $E_c - E_d$ ) και επίσης από τη θερμοκρασία  $T$ . Γενικά βρίσκουμε ότι η πιθανότητα διαφυγής, ανά μονάδα χρόνου, μπορεί να γραφτεί με τη μορφή :

$$Q e^{-\left(\frac{E_c - E_d}{kT}\right)}$$

όπου  $Q$  είναι μία σταθερά προσεγγιστικά ίση με  $10^8 \text{ s}^{-1}$ . Έτσι για αρκετά «βαθιές» παγίδες ( δηλαδή μεγάλο  $E_c - E_d$  ) και για χαμηλές θερμοκρασίες ο χρόνος παραμονής σε μία παγίδα μπορεί να είναι συγκριτικά μεγάλος, γεγονός που θα δημιουργήσει μεγάλη διατήρηση φωταύγειας, μετά την παύση της διέγερσης. Σε μερικές περιπτώσεις αυτό μπορεί να διαρκέσει ώρες ή ακόμα και ημέρες.

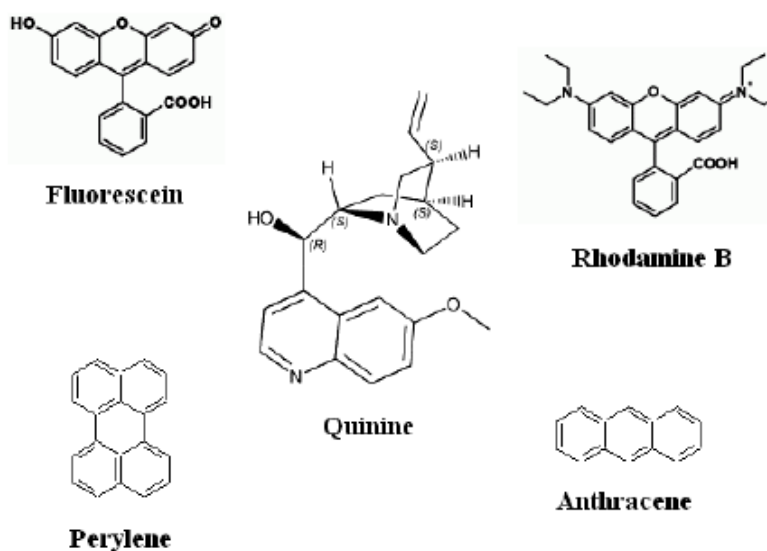
### 3.4 Φθορισμός - Φωσφορισμός

Όταν έχουμε εκπομπή φωτός που οφείλεται σε διεγερμένες καταστάσεις ενός ατόμου ή μορίου, το φαινόμενο αυτό λέγεται φωτοβολία. Υπάρχουν δύο κύρια είδη φωτοβολίας, ο φθορισμός και ο φωσφορισμός, ανάλογα με τη φύση της διεγερμένης στάθμης, αν και η διάκριση ανάμεσά τους δεν είναι πάντα ξεκάθαρη. Όταν έχουμε μία απλή (singlet) διεγερμένη στάθμη, το ηλεκτρόνιο στο διεγερμένο τροχιακό αποτελεί ζεύγος με το ηλεκτρόνιο του τροχιακού της θεμελιώδους στάθμης. Οπότε η επιστροφή στη θεμελιώδη κατάσταση είναι επιτρεπτή απ' τους κανόνες επιλογής (σύμφωνα με τους οποίους η μεταβολή του spin  $\Delta S$  πρέπει να είναι 0) και γίνεται γρήγορα με την εκπομπή ενός φωτονίου. Το φαινόμενο αυτό λέγεται φθορισμός. Οι ρυθμοί εκπομπής στην περίπτωση αυτή είναι γύρω στα  $10^8 \text{ s}^{-1}$  οπότε ο χρόνος ζωής (ο μέσος χρόνος, δηλαδή, ανάμεσα στη διέγερση και στην επιστροφή στη θεμελιώδη κατάσταση) είναι περίπου 10 ns.

Όταν τώρα έχουμε εκπομπή φωτός από μια τριπλή (triplet) διεγερμένη στάθμη το φαινόμενο ονομάζεται φωσφορισμός. Επειδή αυτού του είδους οι μεταβάσεις είναι απαγορευμένες απ' τους κανόνες επιλογής οι ρυθμοί εκπομπής είναι πολύ χαμηλοί ( $10^3 \text{ s}^{-1}$ ) και ο χρόνος ζωής του φωσφορισμού κυμαίνεται συνήθως από μερικά

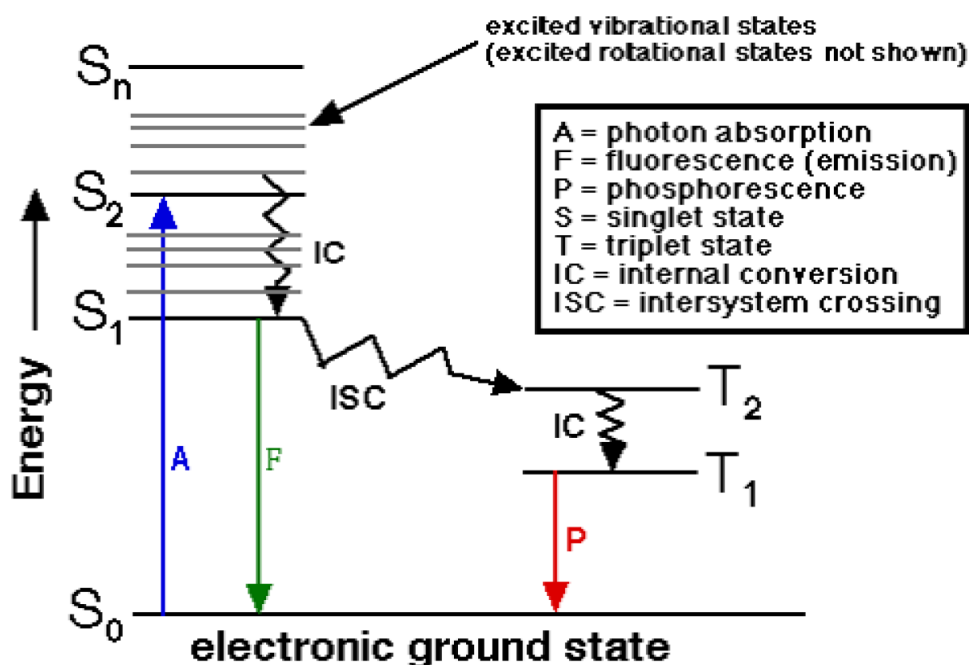
χιλιοστά του δευτερολέπτου έως μερικά δευτερόλεπτα. Σε διαλύματα που βρίσκονται σε θερμοκρασία δωματίου, ο φωσφορισμός είναι σπάνια ορατός. Αυτό επειδή υπάρχουν πολλές ανταγωνιστικές διαδικασίες αποδιέγερσης, όπως η μη ακτινοβολητική αποδιέγερση και άλλες.

Συνήθως, ο φθορισμός δημιουργείται από αρωματικά μόρια, μερικά από τα οποία φαίνονται στην Εικόνα 3.16. Ένα από τα πιο γνωστά τέτοια μόρια είναι η κινίνη, το υδατικό διάλυμα της οποίας δημιουργεί μια μπλε λάμψη όταν εκτίθεται στο ηλιακό φως. Σε υδατικό διάλυμα κινίνης έγινε και η πρώτη καταγεγραμμένη παρατήρηση φθορισμού, το 1845. Άλλα μόρια που συναντώνται στην καθημερινή ζωή είναι η Φλορεσκίνη (Fluorescein) και η Ροδαμίνη (Rhodamine). Η πράσινη ή κόκκινη λάμψη που παρατηρείται σε κάποια αντιψυκτικά υγρά οφείλεται σε ίχνη της πρώτης και της δεύτερης αντίστοιχα. Άλλα φθορίζοντα μόρια είναι η ανθρακίνη και η περιλύνη και χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση της περιβαλλοντικής μόλυνσης από έλαια.



Εικόνα 3.16 : Φθορίζοντα μόρια

Το διάγραμμα Jablonsky που δείχνει το φθορισμό, το φωσφορισμό και άλλου είδους μεταβολές στην κατάσταση ενός μορίου φαίνεται στην Εικόνα 3.17. Η θεμελιώδης, η πρώτη και η δεύτερη διεγερμένη απλή (singlet) στάθμη συμβολίζονται με  $S_0$ ,  $S_1$  και  $S_2$  αντίστοιχα.



Εικόνα 3.17: Διάγραμμα Jablonsky

Σε κάθε μία απ' αυτές το μόριο βρίσκεται σε κάποιο δονητικό επίπεδο που συμβολίζεται με 0, 1, 2 κλπ. Το διάγραμμα είναι απλουστευμένο και δεν περιλαμβάνει διεργασίες όπως η μεταφορά ενέργειας, οι επιδράσεις του διαλύτη, η μείωση του φθορισμού κλπ. Οι μεταπτώσεις ανάμεσα στις στάθμες πραγματοποιούνται σε χρόνους της τάξης των 10-15 sec, που είναι πολύ μικροί για να γίνει μια μετατόπιση του πυρήνα του μορίου (αρχή Franck – Gordon). Βλέπουμε επίσης πως έχουμε διέγερση των μορίων που βρίσκονται στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της θεμελιώδους κατάστασης. Θεωρούμε πως η διαφορά μεταξύ των ηλεκτρονικών σταθμών είναι πολύ μεγάλη και έτσι η διέγερση αυτή δεν μπορεί να γίνει θερμικά αλλά μόνο με την απορρόφηση φωτός.

Μετά την απορρόφηση του φωτός, τώρα, υπάρχουν πολλά διαφορετικά πράγματα που μπορούν να συμβούν. Συνήθως ένα μόριο διεγείρεται σε κάποιο υψηλότερο δονητικό επίπεδο είτε της  $S_1$  είτε της  $S_2$  και μετά συνήθως αποδιεγείρεται στη



χαμηλότερη δονητική στάθμη της S1. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται εσωτερική μετατροπή (internal conversion) και έχει χρόνο ζωής της τάξης των 10-12 sec ή μικρότερο. Αφού οι χρόνοι ζωής του φθορισμού είναι της τάξης των 10-8 sec, η εσωτερική μετατροπή ολοκληρώνεται πολύ πριν την εκπομπή. Έτσι, η εκπομπή του φθορισμού γίνεται απ' το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της S1. Η επιστροφή στη θεμελιώδη στάθμη γίνεται σε κάποιο απ' τα δονητικά της επίπεδα απ' όπου το μόριο αποδιεγείρεται γρήγορα φτάνοντας σε θερμοδυναμική ισορροπία. Το μόρια που βρίσκονται στην κατάσταση S1 μπορούν επίσης να υποστούν μια μεταβολή σπιν στην πρώτη triplet κατάσταση T1. Η εκπομπή αυτή απ' την T1 ονομάζεται φωσφορισμός και είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με το φθορισμό. Η μετάβαση απ' την S1 στην T1 λέγεται σταθμική διασταύρωση (intersystem crossing). Η αποδιέγερση του μορίου απ' την T1 στην S0 είναι απαγορευμένη οπότε ο ρυθμός εκπομπής απ' αυτή τη στάθμη να είναι πολύ μικρότερος απ' αυτόν για την S1. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται μερικοί χαρακτηριστικοί χρόνοι ζωής για τις παραπάνω διεργασίες.

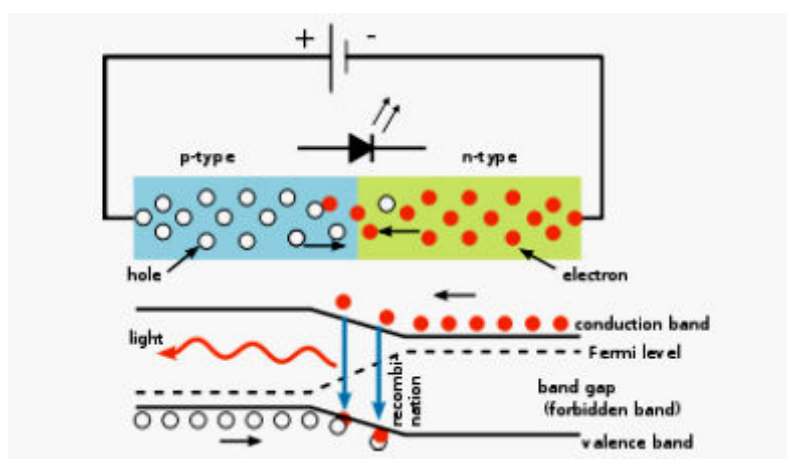
### Πίνακας 3.2

Χαρακτηριστικοί χρόνοι ζωής

Διεργασία	Χαρακτηριστικός χρόνος ζωής (sec)
Απορρόφηση	$10^{-15}$
Δονητική αποδιέγερση	$10^{-12} - 10^{-10}$
Διεγερμένη στάθμη S1	$10^{-10} - 10^{-7}$
Σταθμική διασταύρωση	$10^{-10} - 10^{-8}$
Εσωτερική μεταφορά	$10^{-11} - 10^{-9}$
Διεγερμένη στάθμη T1	$10^{-6} - 1$

### 3.5 Δίοδοι εκπομπής φωτός (LED)

Η δίοδος LED αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο μιας από τις πιο πολλά υποσχόμενες αναδυόμενες τεχνολογίες φωτισμού [14] τα ευέλικτα εξαρτήματα ημιαγωγών κατέχουν όλα τα επιθυμητά χαρακτηριστικά που μπορούν να δημιουργήσουν λαμπτήρες με στοιχεία που τόσο οι αντίστοιχοι πυρακτώσεως (βολφραμίου-αλογόνου) αλλά και οι λαμπτήρες τόξου στερούνται, ενώ είναι αρκετά αποτελεσματικοί ακόμα και όταν τροφοδοτούνται από μπαταρίες χαμηλής τάσης ή σχετικά ανέξοδα τροφοδοτικά μεταγωγής. Το χρώμα του φωτός που εκπέμπεται εξαρτάται από την χημική σύσταση του ημιαγωγίμου υλικού που χρησιμοποιείται, και μπορεί να είναι υπεριώδες, ορατό και εγγύς υπέρυθρο. Το μήκος κύματος του φωτός που εκπέμπεται και, κατά συνέπεια, το χρώμα του, εξαρτάται από το χάσμα ενέργειας των υλικών που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία της επαφής p-n. Ας δούμε όμως το πώς δύο ανόμοιοι ημιαγωγοί μπορούν να παράξουν φως όταν εφαρμόζεται μία τάση στην περιοχή συνδέσεώς τους.



**Εικόνα 3.18:** Αρχή λειτουργίας δίοδου εκπομπής φωτός

Οι επαφές p-n των δίοδων εκπομπής φωτονίων συνήθως δημιουργούνται από ένα μίγμα στοιχείων της ομάδας III και ομάδας V του περιοδικού συστήματος, όπως το γάλλιο, το αρσενικό, το φώσφορο, το ίνδιο και το αλουμίνιο. Η προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου και νιτριδίου του γαλλίου στους ημιαγωγούς αυτούς είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία των μπλε δίοδων εκπομπής φωτός, οι οποίες μπορούν να συνδυαστούν με άλλα χρώματα ή άλλες φωσφορίζουσες επιφάνειες και να παράγουν τα LED λευκού φωτός. Το θεμελιώδες κλειδί για το χειρισμό των ιδιοτήτων των LED

είναι η ηλεκτρονική φύση της συνδέσεως p-n μεταξύ δύο διαφορετικών υλικών ημιαγωγών. Όταν δύο ανόμοιοι ημιαγωγοί συντήκονται, η ροή του ρεύματος σε συνδυασμό με τα χαρακτηριστικά μήκους κύματος του εκπεμπόμενου φωτός καθορίζονται από τον ηλεκτρονικό χαρακτήρα του κάθε υλικού. Σε γενικές γραμμές, το ρεύμα θα ρέει εύκολα προς τη μια κατεύθυνση κατά μήκος της σύνδεσης, αλλά όχι προς την άλλη, που αποτελεί τη βασική διαμόρφωση διόδου. Αυτό το είδος συμπεριφοράς γίνεται καλύτερα κατανοητό από την άποψη της μετάβασης των ηλεκτρονίων και των οπών στα δύο υλικά και κατά μήκος της επαφής (Εικόνα 3.18).

Ηλεκτρόνια από τον ημιαγωγό τύπου - n κινούνται προς τον θετικά φορτισμένο ημιαγωγό (τύπου - p), ο οποίος έχει έλλειψη οπών, που επιτρέπει την "αναπήδηση" των ηλεκτρονίων από οπή σε οπή. Το αποτέλεσμα αυτής της μετανάστευσης των ηλεκτρονίων είναι η φαινόμενη κίνηση των οπών προς την αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή από το θετικά φορτισμένο ημιαγωγό προς τον αρνητικά φορτισμένο ημιαγωγό. Ηλεκτρόνια από την περιοχή τύπου- n και οπές από την περιοχή τύπου - p αλληλοεξουδετερώνονται στην περιοχή της επαφής για να σχηματίσουν έτσι την περιοχή απογύμνωσης, στην οποία δεν υπάρχουν φορείς φορτίου. Με τον τρόπο αυτό, στη νεκρή ζώνη δημιουργείται ένα στατικό φορτίο που αναστέλλει την ροή του ρεύματος, εκτός και αν εφαρμοστεί εξωτερική τάση.

Ηλεκτρόδια τοποθετούνται στις αντίθετες άκρες των ημιαγωγών pn, προκειμένου να ρυθμιστεί η διόδος μέσω της εφαρμογής μια τάσης, συνήθως 1-3V, ικανής να υπερνικήσει τα αποτελέσματα της περιοχής απογύμνωσης. Τυπικά, η περιοχή τύπου - n συνδέεται με τον αρνητικό ακροδέκτη και η περιοχή τύπου - p με το θετικό (μια συνδεσμολογία γνωστή ως ορθή πόλωση της επαφής), έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να ρέουν από το υλικό τύπου - n προς το τύπου - p και οι οπές προς την αντίθετη κατεύθυνση. Η ορθή πόλωση της επαφής έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση τη περιοχής απογύμνωσης και της κίνησης του ηλεκτρικού φορτίου κατά μήκος της διόδου, με τα ηλεκτρόνια να κινούνται προς την επαφή από το υλικό τύπου - n, ενώ οι οπές οδηγούνται προς την επαφή από το υλικό τύπου - p. Ο συνδυασμός των οπών και των ηλεκτρονίων που διαρρέει την επαφή p-n επιτρέπει τη διατήρηση ενός σταθερού συνεχούς ρεύματος κατά μήκος της διόδου, της τάξης των 1-100mA. Αν και ο έλεγχος της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων και οπών στην επαφή p-n είναι ένα θεμελιώδες στοιχείο στο σχεδιασμό όλων των διόδων ημιαγωγών, ο πρωταρχικός στόχος των LED είναι η αποδοτική παραγωγή του φωτός. Η παραγωγή του ορατού

φωτός που οφείλεται στην έγχυση φορέων φορτίου σε όλη την επαφή p-n δημιουργείται μόνο σε διόδους ημιαγωγών που έχουν ειδικές συνθέσεις υλικού, το οποίο έχει οδηγήσει στην αναζήτηση νέων συνδυασμών που διαθέτουν το απαραίτητο χάσμα μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους. Επιπλέον, η έρευνα βρίσκεται σε εξέλιξη για το σχεδιασμό αρχιτεκτονικών LED που ελαχιστοποιούν την απορρόφηση του φωτός από τα υλικά της διόδου και είναι πιο ισχυρά στη συγκέντρωση εκπομπής φωτός προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση.

### 3.5.1 Υλικά LED

Το φάσμα ακτινοβολίας που παράγεται από ένα LED είναι πολύ μικρού φάσματος. Η διεύρυνση του φάσματος αυτού μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση φωσφόρων, οι οποίοι διεγείρονται από την ακτινοβολία του LED. Έτσι, το πραγματικό χρώμα ενός LED προσδιορίζεται από το μήκος κύματος του εκπεμπόμενου φωτός, που με τη σειρά του προσδιορίζεται από την πραγματική ένωση ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται στον σχηματισμό της επαφής p-n [15]. Ως εκ τούτου, το χρώμα του φωτός που εκπέμπεται από ένα LED δεν καθορίζεται από το χρωματισμό του περιβλήματος του LED, αν και αυτό είναι ελαφρά χρωματισμένο τόσο για την ενίσχυση της φωτεινής εξόδου όσο και για να δείχνει το χρώμα του όταν δεν φωτίζεται από μια ηλεκτρική παροχή.

Το υλικό που χρησιμοποιούταν παλαιότερα στην κατασκευή των LED ήταν το GaP (φωσφορούχο γάλλιο). Με την τεχνολογία GaP ήταν δυνατή η δημιουργία μηκών κύματος από κόκκινο σε κιτρινωπό πράσινο. Το μειονέκτημα της τεχνολογίας αυτής ήταν η σημαντικά μειωμένη διάρκεια ζωής των LED σε υψηλότερες θερμοκρασίες και ρεύματα και για το λόγο αυτό το GaP δεν χρησιμοποιείται πλέον στην κατασκευή LED. Ένα άλλο υλικό, το AlGaAs (αλουμίνιο αρσενικούχο γάλλιο) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε LED για να δημιουργήσει ένα φάσμα χρωμάτων από πράσινο σε κόκκινο και ακόμη και υπέρυθη ακτινοβολία. Ωστόσο, τα LED που κατασκευάζονται με αυτό το υλικό έχουν πολύ χαμηλή απόδοση καθώς και διάρκεια ζωής και ως εκ τούτου αυτό το υλικό αυτό χρησιμοποιείται επίσης σπάνια στις μέρες μας.

Τα μειονεκτήματα αυτά ξεπεράστηκαν με την εισαγωγή του AlInGaP (Αλουμινίου ινδίου φωσφορούχο γάλλιο), ένα υλικό που είναι ικανό να αντέχει τόσο στις υψηλές θερμοκρασίες όσο και στα υψηλά ρεύματα. Αυτό το υλικό χρησιμοποιήθηκε για

πρώτη φορά για την κατασκευή των μπλε LED, αλλά είναι σε θέση να παράγει ένα ευρύ φάσμα του πράσινου και του μπλε χρώματος συμπεριλαμβανομένης και της υπεριώδους ακτινοβολίας. Όπως προαναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, ένα από τα μεγαλύτερα επιτεύγματα της τεχνολογίας LED ήταν το μπλε LED, χρώμα που ήρθε να κυριαρχήσει στην μετέπειτα ιστορία τους. Το πιο σημαντικό είναι ότι το μπλε είναι χρώμα μικρού μήκους κύματος (και άρα υψηλής ενέργειας) και βρίσκεται στο τέλος του ορατού φάσματος, επομένως κατέστη δυνατή η μετάπτωσή του σε πράσινο, κίτρινο και κόκκινο φως χρησιμοποιώντας παθητικά φωσφορίζοντα και φθορίζοντα υλικά. Τα μπλε LED χρησιμοποιούνται επίσης σε συνδυασμό με φώσφορο για να την δημιουργία λευκών LED [16].

Αναλυτικότερα παρακάτω παρουσιάζονται πληροφορίες σχετικές με τα εμπορικά υλικά LED

- Αρσενίδιο γαλλίου (GaAs) : Αυτός είναι ένας ημιαγωγός με άμεσο ενεργειακό χάσμα, με  $E_g = 1,443 \text{ eV}$  ( $\lambda_g = 860 \text{ nm}$ ). Κατάλληλες επαφές p-n μπορεί να κατασκευασθούν με την διάχυση ψευδαργύρου με κρυστάλλους GaAs n-τύπου. Η προκύπτουσα ακτινοβολία δημιουργείται από μεταβάσεις από ζώνη σε ζώνη, εντούτοις στη συνέχεια υπόκειται σε σημαντική επαναπορρόφηση. Αυτό μειώνει την απόδοση της διάταξης και μεταφέρει την κορυφή του μήκους κύματος εκπομπής στα 870 nm περίπου. Πιο αποδοτικές δίοδοι μπορούν να κατασκευασθούν χρησιμοποιώντας πυρίτιο ως πρόσμειξη, όπου ανάλογα με τις συνθήκες ανάπτυξης λαμβάνουμε p ή n υλικά. Σχηματίζονται έτσι σύνθετα επίπεδα αποδέκτη, περίπου 0,1 eV πάνω από τη ζώνη σθένους. Μεταβάσεις ανάμεσα σε αυτά και στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργούν ακτινοβολία με κορυφή μήκους κύματος περίπου 1000nm η οποία δεν υφίσταται επαναπορρόφηση.
- Φωσφίδιο γαλλίου (GaP): Αυτός είναι ένας ημιαγωγός με έμμεσο ενεργειακό χάσμα, με  $E_g = 2,26 \text{ eV}$  ( $\lambda_g = 549 \text{ nm}$ ) και έτσι μεταβάσεις από ζώνη σε ζώνη είναι σπάνιες. Στοιχεία της ομάδας V όπως το N και το Bi μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσμειξεις για βοηθήσουν σε ακτινοβολητικές μεταβάσεις. Αυτά αντικαθιστούν τα άτομα φωσφόρου και δημιουργούν κέντρα επανασύνδεσης, που ονομάζονται ισοηλεκτρονικές παγίδες. Στην περίπτωση του αζώτου, το ενεργό βάθος της παγίδας, κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας, είναι μικρο (8 meV) και η προκύπτουσα ακτινοβολία έχει

κορυφή μήκους κύματος μόνο ελαφρώς μικρότερη από το  $\lambda_g$ . Χρησιμοποιώντας αυξημένα επίπεδα προσμείξεων αζώτου και επίσης προσθέτοντας ψευδάργυρο και οξυγόνο ταυτόχρονα, αναπτύσσονται βαθύτερες παγίδες, με αποτέλεσμα μεγαλύτερα μήκη κύματος εκπομπής.

- Φωσφίδιο αρσενιδίου – γαλλίου ( $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ): Το ενεργειακό χάσμα αυτού του τριμερούς κράματος εξαρτάται από την τιμή του  $x$  και επιπλέον αλλάζει από άμεσο ενεργειακό χάσμα, όταν το  $x < 0,45$ , σε έμμεσο, όταν το  $x > 0,45$ . Χρησιμοποιώντας διόδους με το  $x = 0,4$  έχουμε ως αποτέλεσμα εκπομπή στο κόκκινο. Στο υλικό του έμμεσου ενεργειακού χάσματος μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν οι ίδιες προσμείξεις που βοηθούν την εκπομπή ακτινοβολίας στο GaP.
- Αρσενίδιο γαλλίου – αλουμινίου ( $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ ): Υψηλής απόδοσης δίοδοι, που εκπέμπουν στο κόκκινο και στο εγγύς υπέρυθρο, μπορούν να κατασκευασθούν από το υλικό αυτό. Εάν σχηματισθεί μία ετεροεπαφή μεταξύ  $n$ - τύπου  $\text{Ga}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{As}$  και  $p$ -τύπου  $\text{Ga}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{As}$ , ηλεκτρόνια που εγχέονται από το  $n$  επιφανειακό στρώμα στο  $p$  υλικό επανασυνδέονται ακτινοβολητικά μέσω των επιπέδων των αποδεκτών και έχουν ως αποτέλεσμα την εκπομπή ακτινοβολίας σε μήκος κύματος 650 nm. Αυτή μπορεί να περάσει από το επιφανειακό στρώμα, με μικρή εξασθένηση λόγω του σχετικά μεγάλου ενεργειακού χάσματος του τελευταίου.
- Νιτρίδια III- V ( $\text{GaN}$  και  $\text{AlN}$ ): Αυτά τα υλικά έχουν ενεργειακά χάσματα που αντιστοιχούν σε μήκη κύματος ακτινοβολίας από το πράσινο μέχρι και το υπεριώδες. Αρκετά προβλήματα αποθάρρυναν τη γρήγορη ανάπτυξη αυτών των υλικών. Για παράδειγμα, μέχρι σχετικά πρόσφατα υπήρχε έλλειψη κατάλληλων υλικών για τα υποστρώματα που να συνδυάζουν κατάλληλες σταθερές πλέγματος και συντελεστές θερμικής διαστολής. Ήταν επίσης δύσκολο να προστεθούν προσμείξεις στα υλικά  $p$ - τύπου. Στις αρχές του 1980 τα προβλήματα αυτά ξεπεράστηκαν, όταν βρέθηκε ότι η εναπόθεση απομονωτικών βαθμίδων επιτρέπει την ανάπτυξη πάνω σε ήδη υπάρχοντα υποστρώματα, όπως ο σάπφειρος και το καρβίδιο του πυριτίου. Επιπρόσθετα, νέες τεχνικές ανάπτυξης και ακτινοβολήσης επέτρεψαν την κατασκευή στρωμάτων  $p$ - τύπου.

- Καρβίδιο πυριτίου (SiC): Το καρβίδιο πυριτίου υπήρξε ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για πολλά χρόνια, αλλά το υψηλό σημείο τήξης του και οι συνεπακόλουθες δυσκολίες ανάπτυξής του εμπόδισαν τη χρησιμοποίησή του από νωρίς στις LED. Μπορεί να δεχθεί προσμείξεις και να δώσει και τους δύο n- και p- τύπους, και έτσι εδώ και μερικά χρόνια υπάρχουν δίοδοι που εκπέμπουν στο μπλε.

### Πίνακας 3.3

Χαρακτηριστικά των υλικών LED που χρησιμοποιούνται συχνά.

Υλικό	Πρόσμειξη	Κορυφή εκπομπής (nm)	Χρώμα	Εξωτερικές κβαντικές αποδόσεις %
GaAs	Si	910→1020	Υπέρυθρο	10
Ga <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> As	Si	879→890	Υπέρυθρο	15
GaP	Zn, O	700	Ερυθρό	4
GaAs <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub>		650	Ερυθρό	0.2
Ga <sub>0.6</sub> Al <sub>0.4</sub> As	Zn	650	Ερυθρό	15
GaAs <sub>0.35</sub> P <sub>0.65</sub>	N	632	Πορτοκαλί	0.2
GaP	N, N	590	Κίτρινο	0.1
AlInGaP		570	Κίτρινο	1
GaP	N	555	Πράσινο	0.1
Zn <sub>0.9</sub> Cd <sub>0.1</sub> Se		489	Μπλε	1.3
SiC		470	Μπλε	0.03
In <sub>0.06</sub> Ga <sub>0.94</sub> As	Zn	450	Μπλε	3.8

### 3.6 Οργανικοί δίοδοι εκπομπής φωτός (OLED)

Οι οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs) τυγχάνουν μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος παγκοσμίως, κυρίως για την εφαρμογή τους ως νέου τύπου οθονών απεικόνισης. Γερμανοί ερευνητές ανέπτυξαν μια νέα πηγή φωτός χρησιμοποιώντας Οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLED), που έχουν μεγάλη ενεργειακή απόδοση σε σχέση με τους συμπαγείς λαμπτήρες φθορισμού. Οι λαμπτήρες LED που χρησιμοποιούν LED με ημιαγωγούς από πυρίτιο προσφέρουν υψηλή απόδοση και μεγάλη διάρκεια ζωής και ήδη έχουν βρει πολλές εφαρμογές, από τα φανάρια των νέων αυτοκινήτων έως τις φωτεινές ενδείξεις διαφόρων συσκευών. Οι οργανικοί διόδους OLED είναι κατασκευασμένες από ένα πολυμερές (οργανική ένωση) τοποθετημένο πάνω στα LED σαν μια λεπτή μεμβράνη. Η παραγωγή φωτός μπορεί να ταξινομηθεί σε πολλούς τύπους ανάλογα με την πηγή ενέργειας η οποία χρησιμοποιείται για να παράγει τα διεγερμένα μόρια των ενεργών υλικών. Η παραγωγή φωτός από έναν ημιαγωγό όταν εφαρμοστεί πάνω του ηλεκτρικό πεδίο είναι γνωστή ως ηλεκτροφωταύγεια (electroluminescence), ενώ αυτή που βασίζεται στα φωτόνια σε συνθήκες περιοχής φάσματος υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας (150-1000 nm, 1-8 eV) είναι γνωστή ως φωτοφωταύγεια (photoluminescence). Μια διόδος εκπομπής φωτός (Light Emitting Diode, LED) κατασκευασμένη από ημιαγωγούς βασίζεται στο φαινόμενο της ηλεκτροφωταύγειας (electroluminescence) και εφαρμόζεται εκτεταμένα τα τελευταία τριάντα χρόνια (οπτική επικοινωνία, οθόνες απεικόνισης, οπισθοφωτισμός σε οθόνες LCD κ.ά.) [17].

Παρά το γεγονός ότι ο άνθρακας (C) ως οργανικό υλικό βρίσκεται στην IV ομάδα του περιοδικού πίνακα, θεωρούνταν μονωτής. Το 1977 ο Hideki Shirakawa ανακάλυψε τις αγώγιμες ικανότητες του άνθρακα πράγμα το οποίο οδήγησε σε ένα βραβείο Νόμπελ το 2000 και άνοιξε τον δρόμο για μια νέα εποχή ημιαγωγικών τεχνολογικών εφαρμογών. Οι πρώτοι που παρήγαγαν εκπομπή φωτός από την επίδραση της κίνησης των ηλεκτρονίων σε οργανικά υλικά ήταν στο Bernanose και το πέτυχαν με εφαρμογή υψηλής τάσης AC σε λεπτά κρυσταλλικά στρώματα (thin films). Η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα τέτοιων υλικών περιόρισε την ούτως ή άλλως μικρή παραγωγή ως ότου διατέθηκαν περισσότερα οργανικά υλικά, ειδικά τα polyacetylene, polypyrrole και polyaniline.

### **3.61 Δομή των OLEDs**

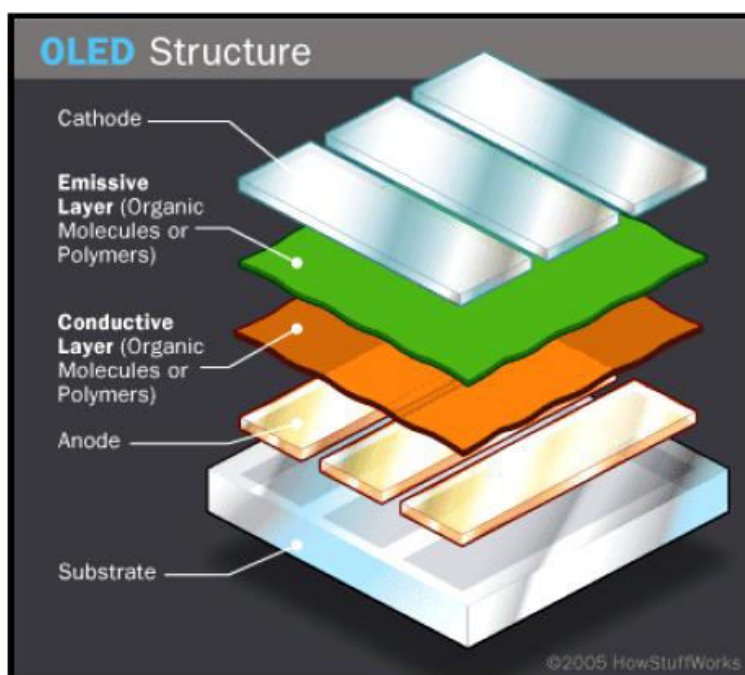


Μια συσκευή OLED αποτελείται από μια στοίβα λεπτών οργανικών στρώματων, τα οποία περικλείονται από δύο πλάκες ηλεκτροδίων: την άνοδο και την κάθοδο. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι μεταλλικό, ενώ το θετικό είναι ένα διαφανές υλικό (συνήθως οξείδιο του ινδίου και του κασσίτερου, ITO), ώστε να επιτρέπει τη διέλευση φωτός από μέσα του.

Τα οργανικά στρώματα είναι συνήθως τρία:

- στρώματα μεταφοράς οπών (HTL),
- στρώμα εκπομπής φωτός (EML) και
- στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων(ETL).

Όταν εφαρμοστεί ρεύμα στα ηλεκτρόδια, τότε εκπέμπεται φως από την Οργανική στιβάδα.



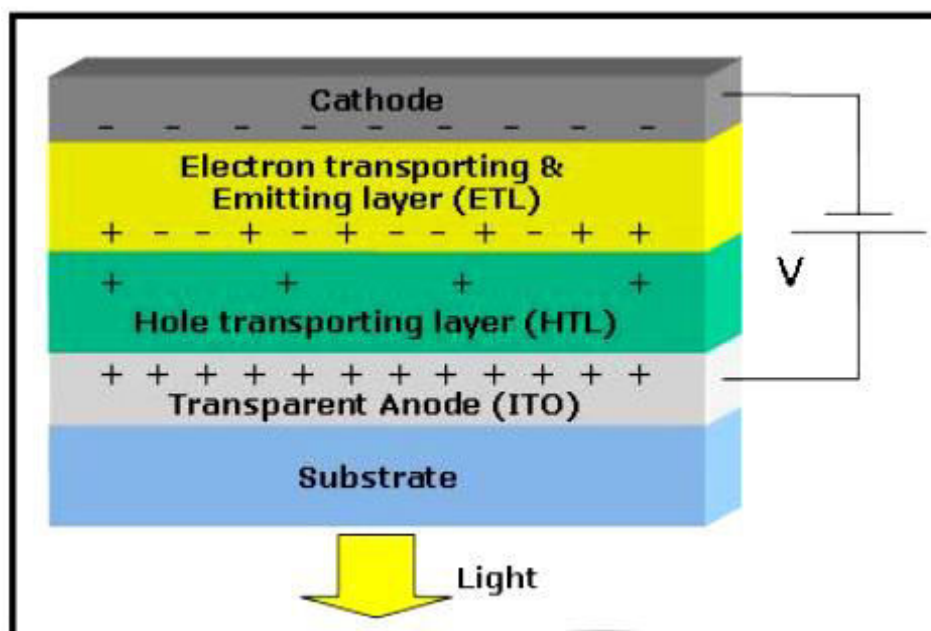
**Εικόνα 3.19:** Στρωματική δομή μίας οργανικής διόδου εκπομπής φωτός (OLED)

Αναλυτικότερα η βασική δομή ενός OLED παρουσιάζεται παρακάτω και αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα [18]:

- Υπόστρωμα: βασική του λειτουργία είναι να της παρέχει μηχανική υποστήριξη.
- Διαφανής άνοδος: αφαιρεί ηλεκτρόνια από το πεδίο αγωγής ή ισοδύναμα του εγγέει οπές όταν στα άκρα εφαρμοστεί κατάλληλη τάση. Το υλικό κατασκευής είναι ένα διαφανές αγώγιμο οξειδίο ( Transparent Conductive Oxide-TCO ). Η διαφάνεια απαιτείται για την εξασφάλιση μη απορρόφησης κλάσματος της εκπεμπόμενης από τη δομή ακτινοβολίας. Το πάχος της κυμαίνεται γύρω στα 1000nm.
- Οργανικά επίπεδα:
  - Επίπεδο αγωγής (Conducting layer): Κατασκευάζεται από οργανικά μόρια που άγουν τις οπές που εισάγει η άνοδος. Το πάχος αυτού κυμαίνεται ανάμεσα στα 5~100nm. Ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι η polyaniline.
  - Επίπεδο εκπομπής (Emmislive layer): Αποτελείται επίσης από οργανικά μόρια που άγουν ηλεκτρόνια από την κάθοδο. Πρόκειται για το επίπεδο στο οποίο λαμβάνει χώρα το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και εκπέμπεται φωτεινή δέσμη της οποίας το μήκος κύματος καθορίζεται από την ηλεκτρονική δομή του υλικού. Το πάχος κυμαίνεται ανάμεσα στα 10~100nm. Τυπικό υλικό που χρησιμοποιείται είναι η polyfluorene
- Κάθοδος: ανάλογα με τον τύπο της OLED μπορεί να είναι διαφανής ή όχι. Όταν είναι διαφανής κατασκευάζεται από ITO, ενώ όταν είναι αδιαφανής συνήθως από Al. Όσον αφορά την λειτουργία της εγγέει ηλεκτρόνια στο επίπεδο εκπομπής. Το πάχος της κυμαίνεται γύρω στα 100 nm.

Το φως είναι μια μορφή ενέργειας. Επομένως, για να εκπέμπεται φως από ένα μόριο πρέπει αυτό να απορροφήσει ενέργεια από κάποια πηγή. Όταν ένα ηλεκτρόνιο σε κάποιο μόριο απορροφήσει αρκετή ενέργεια τότε μεταβαίνει σε μια διεγερμένη κατάσταση και εν συνεχεία αποδιεγείρεται ξανά με διάφορους μηχανισμούς, ένας από τους οποίους είναι και η εκπομπή φωτός. Όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων που περιέχουν την οργανική στιβάδα, τα φορτία που εισάγονται προκαλούν γεωμετρικές ατέλειες που έχουν ως αποτέλεσμα την καταστροφή της συμμετρίας του οργανικού μορίου και την εμφάνιση χαμηλότερου ενεργειακού

χάσματος  $E_g$  μεταξύ των ταινιών σθένους και αγωγιμότητας. Οι φορείς των φορτίων μετακινούνται κατά μήκος του οργανικού μορίου και η έλξη μεταξύ των φορέων οδηγεί στην δημιουργία εξιτονίου, με πιθανότητα εκπομπής φωτός. Το εξιτόνιο βρίσκεται είτε στην απλή είτε στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση σύμφωνα με την αρχή του Pauli και θα δημιουργήσει δύο νέες ενεργειακές στάθμες εντός του ενεργειακού χάσματος. Κατά την αποδιέγερση του εξιτονίου (relaxation) θα εκλυθεί θερμότητα και φωτόνια με ενέργεια ίση με την ενεργειακή διαφορά των ενεργειακών σταθμών που αντιστοιχούν στο εξιτόνιο. Η απλή διεγερμένη κατάσταση είναι αυτή που θα έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός και σε ορισμένες περιπτώσεις και η τριπλή.



Εικόνα 3.20 : Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας των OLEDs

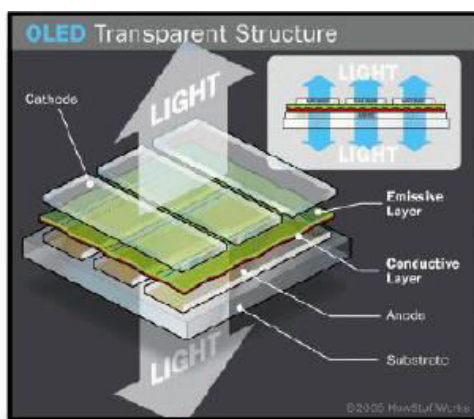
Μερικές από τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή οργανικών διόδων εκπομπής φωτός καθώς και είδη αυτών παρουσιάζονται παρακάτω [19].

**Μικρά μόρια (Small molecules):** Η παραγωγή μικρο-μορίων (small molecules display) απαιτεί την εναπόθεση εν κενό που καθιστά την συγκεκριμένη διαδικασία παραγωγής ακριβότερη από άλλες τεχνικές. Δεδομένου ότι αυτό πραγματοποιείται

σε υποστρώματα γυαλιού δεν είναι εύκαμπτα, αν και αυτός ο περιορισμός δεν είναι έμφυτος στα μικρο-μοριακά οργανικά υλικά. Ο όρος OLED παραδοσιακά αναφέρεται σε αυτόν τον τύπο συσκευής αν και μερικοί χρησιμοποιούν τον όρο SM-OLED. Τα μόρια που ευρέως χρησιμοποιούνται στα OLED περιλαμβάνουν όργανο – μεταλλικά χηλικά (π.χ. Alq<sub>3</sub>, που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη οργανική συσκευή εκπομπής φωτός) και conjugated (κλιμένα) dedrimers. Πρόσφατα ένα υβριδικό στρώμα εκπομπής φωτός αναπτύχθηκε το οποίο χρησιμοποιεί μη αγώγιμα ντοπαρισμένα πολυμερή που εκπέμπουν φως. Το πολυμερές που χρησιμοποιείται για τη παραγωγή και έχει μηχανικά πλεονεκτήματα χωρίς την ανησυχία απώλειας των οπτικών του ιδιοτήτων.

**PLED (Polymer Light Emitting Diodes):** Τα PLEDs περιλαμβάνουν ένα αγώγιμο και ένα φωτοβόλο, λόγω επίδρασης πεδίου, πολυμερές τα οποία εκπέμπουν φως όταν υποβάλλονται σε ηλεκτρικό ρεύμα. Αναπτυγμένα από το Cambridge Display Technology, είναι επίσης γνωστά και ως πολυμερή εκπέμποντος φωτός (light emitting polymers) (LEP). Χρησιμοποιούνται ως λεπτές ταινίες (thin films) για τις πλήρους φάσματος έγχρωμες απεικονίσεις και απαιτούν ένα σχετικά μικρό ποσό ενέργειας για το παραχθέν φως. Δεν απαιτείται κενό αέρος και τα υλικά μπορούν να εφαρμοστούν στο υπόστρωμα με την τεχνική απλης εκτόξευσης (inkjet). Το υπόστρωμα μπορεί να είναι εύκαμπτο όπως το PET. Έτσι τα PLED μπορούν να παραχθούν ανέξοδα. Τα χαρακτηριστικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται στα PLEDs περιλαμβάνουν παράγωγα του poly (p-phenylene vinylene) και poly (fluorine). Επίσης έχουν την δυνατότητα καθαρισμού του χρώματος του φωτός που θα εκπέμπουν ανάλογα με την αντικατάσταση των πλευρικών αλυσίδων

**TOLEDs. (Transparent organic light – emitting device):** Πρόκειται για OLEDs με διαφανή κάθοδο. Είναι κατά 70% διάφανα όταν είναι ανενεργά και όταν είναι σε λειτουργία το φως εκπέμπεται και από τις δύο πλευρές. Τα TOLEDs μπορούν να βελτιώσουν κατά πολύ την αντίθεση και καθιστούν ευκολότερη τη θέα της απεικόνισης στο φως του ήλιου.



**Εικόνα 3.21 :** Δομή διαφανούς OLED (TOLED)

**SOLED (Stacked OLEDs, Συσσωρευμένο OLEDs):** Είναι διατάξεις που εκπέμπουν πλήρες χρώμα χρησιμοποιώντας κατακόρυφα, διαδοχικά τοποθετημένες μονοχρωματικές διαφανείς διόδους (TOLEDs). Χρησιμοποιώντας μια νέα αρχιτεκτονική εικονοκυττάρου (pixel) που βασίζεται στη συσσώρευση του κόκκινου, πράσινου και μπλέ υπό-εικονοκυττάρου (subpixel), το ένα πάνω στο άλλο αντί δίπλα-δίπλα όπως γίνεται συνήθως στα CRTs και LCDs. Έτσι βελτιώνεται η απεικόνιση καθώς και η ποιότητα πλήρους χρώματος. Το χρώμα και η λαμπρότητα κάθε στοιχείου (R-G-B) ελέγχεται με την εφαρμογή διαφορετικής τάσης. Μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι ότι λόγω της πολυπλοκότητας της δομής της, η κατασκευή της κρίνεται δύσκολη και δαπανηρή.



**Εικόνα 3.22:** Απεικόνιση δομής στρωματοποιημένης OLED(SOLED) (αριστερά) και τηλεόραση που βασίζεται στην τεχνολογία της SOLED (δεξιά)

**WHOLEDs (OLEDs λευκού χρώματος):**

Στις περισσότερες περιπτώσεις βασίζονται σε ημιαγώγιμα πολυμερή (hotpolymers) που περιέχουν δύο ή περισσότερες φωτοεκπεμπόμενες ουσίες που φθορίζουν (fluorescentprobes) ή συνηθέστερα φωσφορίζουν σε διάφορα μήκη κύματος (phosphorescentprobes). Οι WHOLEDs πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως πηγές επίπεδου φωτισμού(solid state lighting) με σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπάρχουσες λάμπες φθορισμού, όπως εύκολη εναπόθεση σε μεγάλες επίπεδες επιφάνειες, αποδοτικότερη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε φωτεινή κλπ.

**OLEDs για στερεές Πηγές Φωτισμού :** Οι λαμπτήρες πυρακτώσεως που ανακαλύφθηκαν το 1879 από τον Thomas Edison μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια κατά 95% σε θερμότητα (για την θέρμανση του πυρακτωμένου νήματος) και μόνο το 5% καταλήγει να μετατραπεί σε φως. Η δυνατότητα των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός να επιστρώνονται σε μεγάλες επίπεδες (ακόμα και εύκαμπτες) επιφάνειες τις καθιστά ιδανικές για πηγές στερεού, επίπεδου φωτισμού μεγάλης επιφάνειας. Στις επόμενες δεκαετίες οι OLEDs θα γίνουν οι φθηνότερες και αποτελεσματικότερες πηγές φωτισμού. Σε κάθε OLED έχουμε απευθείας μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε φωτεινή κι αυτό σημαίνει ότι για τις επίπεδες πηγές φωτισμού που βασίζονται σε OLEDs τα οφέλη είναι εντυπωσιακά.

### **3.7 Απεικονιστές υγρών κρυστάλλων**

Ας δούμε τώρα τον πιο σημαντικό από τους τύπους των παθητικών απεικονιστών (το μόνο τύπο στον οποίο θα αναφερθούμε πιο αναλυτικά), τους ονομαζόμενους απεικονιστές υγρών κρυστάλλων (Liquid Crystals Displays - LCD). Αυτοί έχουν καταλάβει μια εξέχουσα θέση τα τελευταία χρόνια κυρίως ως απεικονιστές για τα ψηφιακά ρολόγια και τους υπολογιστές τσέπης. Εδώ μια από τις πρωταρχικές απαιτήσεις είναι η χαμηλή κατανάλωση ισχύος, ιδιαίτερα για τα ψηφιακά ρολόγια, λόγω της αναγκαστικής χαμηλής χωρητικότητας της ενεργειακής τους πηγής. Οι LCD καταναλώνουν τη μικρότερη ισχύ από όλα τα συνήθη συστήματα απεικονιστών, γιατί δεν απαιτείται η παραγωγή φωτός. Αυτό, όπως έχουμε δει στις LED για παράδειγμα είναι μια ελάχιστη αποδοτική διαδικασία. Η καλύτερη δυνατή απόδοση είναι μόνο 10%σ περίπου. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι LCD. Αυτοί είναι (α) ο ανακλαστικός, ο οποίος απαιτεί πρόσθιο φωτισμό και (β) ο διαπερατός τύπος, ο οποίος απαιτεί οπίσθιο

φωτισμό. Οι περισσότεροι LCD ανακλαστικού τύπου χρησιμοποιούν το φωτισμό τον περιβάλλοντος με την επιπλέον πρόβλεψη ενός δευτερεύοντος φωτισμού μέσω μιας μικρής λυχνίας πυράκτωσης ή μια LED, εάν τα επίπεδα του φωτισμού τον περιβάλλοντος είναι πολύ χαμηλά. Το βασικό τμήμα όλων των διατάξεων LCD είναι ένα στοιχείο που σχηματίζεται μεταξύ δύο γυάλινων πλακιδίων, το κάθε ένα από αυτά με μια αγώγιμη επίστρωση. Το στοιχείο αυτό έχει πάχος περίπου 10 μm (μερικές, φορές και λιγότερο) και είναι γεμισμένο με το υλικό του υγρού κρυστάλλου [12].

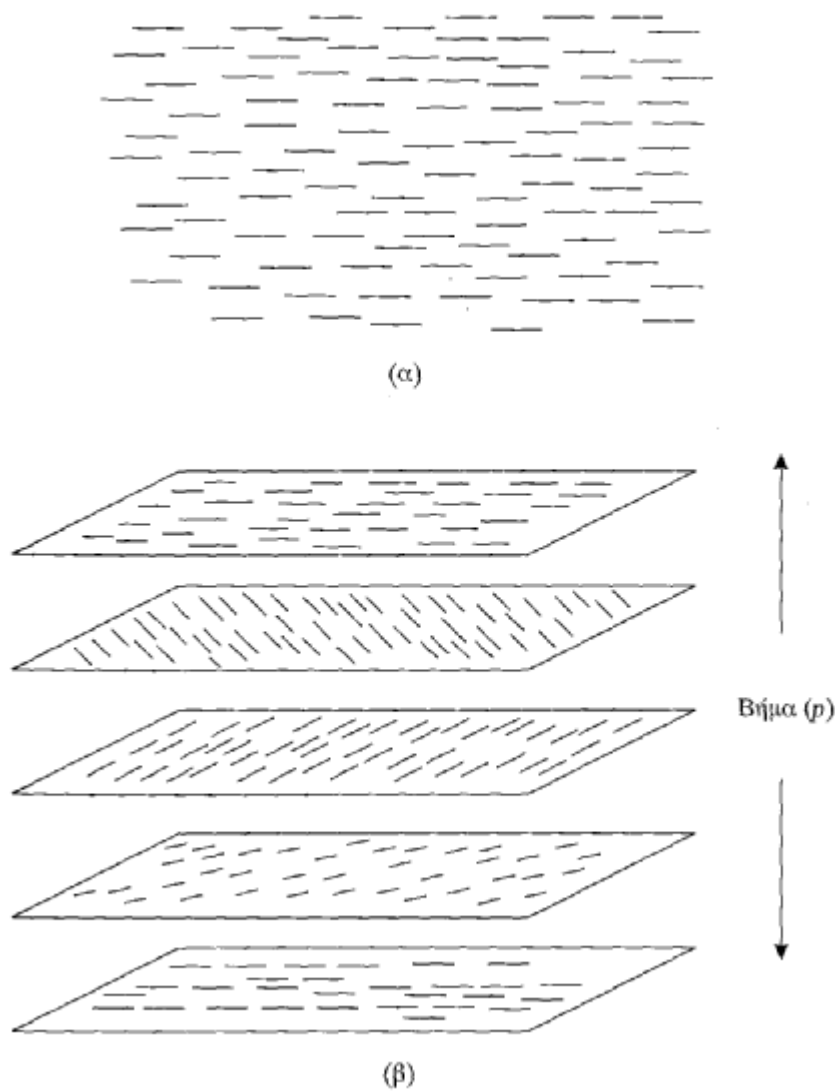
Η κατάσταση υγρού κρυστάλλου είναι μια φάση της ύλης η οποία παρουσιάζεται σ' ένα μεγάλο αριθμό οργανικών υλικών για μια περιορισμένη περιοχή θερμοκρασιών. Στο κάτω άκρο της περιοχής θερμοκρασιών, το υλικό μετατρέπεται σε κρυσταλλικό στερεό, ενώ στο πάνω άκρο μετατρέπεται σε διαφανές υγρό. Μέσα σε αυτήν την περιοχή θερμοκρασιών έχει μια γαλακτώδη κιτρινωπή εμφάνιση και συνδυάζει κάποιες από τις οπτικές ιδιότητες των στερεών με τη ρευστότητα των υγρών. Ένα βασικό χαρακτηριστικό όλων των ενώσεων των υγρών κρυστάλλων είναι η ραβδοειδής μορφή των μορίων τους. Όταν βρίσκονται στη φάση υγρού κρυστάλλου, αυτά τα μόρια μπορούν να λάβουν κάποιους προσανατολισμούς, σε σχέση το ένα με το άλλο και ως προς την επιφάνεια του υγρού κρυστάλλου. Είναι σύνηθες να περιγράφεται αυτός ο προσανατολισμός με το διάνυσμα κατεύθυνσης, δηλαδή με το μοναδιαίο διάνυσμα που δείχνει τη χρονική μέση τιμή της διεύθυνσης, τον προτιμώμενου προσανατολισμού των μορίων, σε οποιοδήποτε μικρό όγκο.

Υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι διάταξης των υγρών κρυστάλλων, οι οποίοι ονομάζονται νηματικός, χοληστερικός και σμηκτός. Μόνον οι δύο πρώτοι από αυτούς είναι σημαντικοί στις διατάξεις απεικονιστών προς το παρόν και φαίνονται στην Εικ. 3.24. Στη νηματική διάταξη τα μόρια (ή καλύτερα τα διανύσματα κατεύθυνσης) είναι ευθυγραμμισμένα παράλληλα το ένα με το άλλο, αλλά πέραν τον ότι παραμένουν παράλληλα, τα μόρια είναι ελεύθερα να κινούνται το ένα σχετικά με το άλλο, έτσι ώστε να εμφανίζουν ιδιότητες υγρού. Ένα μόριο νηματικού υγρού κρυστάλλου συνήθως αποτελείται από δυο δακτυλίους βενζολίου συνδεδεμένους σε μια κεντρική ομάδα. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι το 4-μεθοξυβενζιλιδίνιο-4-βουτυλαναλίνη (MBBA), που έχει το χημικό τύπο  $\text{CH}_3\text{-O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-C}_6\text{H}_9$ . Το MBBA

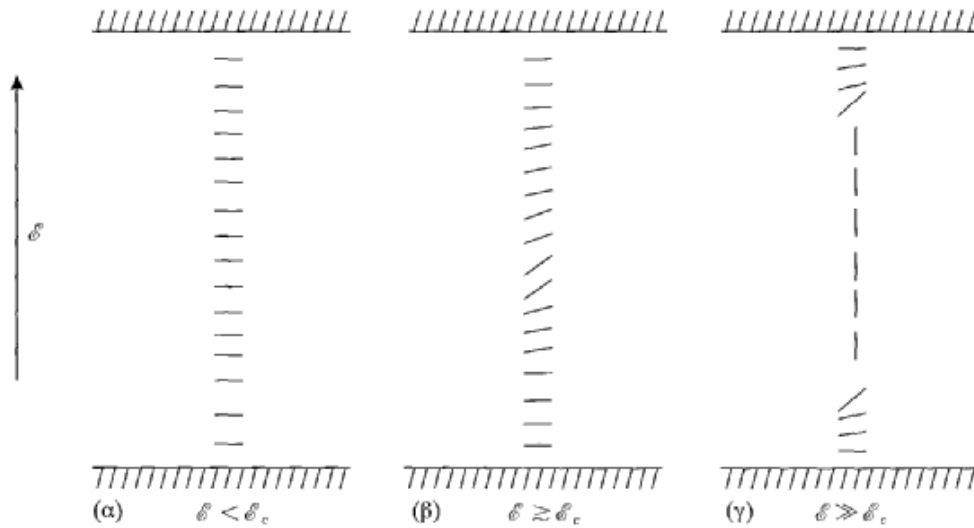
εμφανίζει συμπεριφορά υγρού κρυστάλλου στην περιοχή θερμοκρασιών από 20 °C έως 47 °C.

Στη χοληστερική διάταξη, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το υλικό είναι κατασκευασμένο από ένα μεγάλο αριθμό επιπέδων που τα καθένα έχει μια δομή νηματικού τύπου, αλλά με κάθε επίπεδο να εμφανίζει μια προοδευτική αλλαγή του διανύσματος κατεύθυνσης, σχετικά με το προηγούμενό του. Έτσι οι διευθύνσεις των διανυσμάτων κατεύθυνσης εμφανίζουν μια ελικοειδή περιστροφή μέσα στο υλικό. Η απόσταση μεταξύ των επιπέδων που έχουν την ίδια διεύθυνση των διανυσμάτων κατεύθυνσης ονομάζεται βήμα  $p$ . Οι χοληστερικοί υγροί κρύσταλλοι παρουσιάζουν μερικά ενδιαφέροντα χρωματικά φαινόμενα. Εάν, για παράδειγμα, φως μήκους κύματος  $\lambda$  προσπέσει κάθετα στα επίπεδα των διανυσμάτων κατεύθυνσης, τότε θα λάβει χώρα ανάκλαση Bragg όταν  $p = m\lambda$  ( $m$  ένας ακέραιος), αλλά όχι σε άλλες περιπτώσεις. Έτσι εάν λευκό φως πέσει πάνω σε χοληστερικό υγρό κρύσταλλο, μπορεί να εμφανισθεί έντονα χρωματισμένο. Επιπλέον, το βήμα εξαρτάται συνήθως από τη θερμοκρασία, έτσι ώστε το χρώμα τον ανακλώμενου φωτός να είναι επίσης εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία. Προφανώς αυτό μπορεί να αποτελέσει τη βάση ενός θερμομέτρου. Οι περισσότεροι όμως απεικονιστές υγρών κρυστάλλων είναι οι ονομαζόμενοι συνεστραμμένου νηματικού τύπου και θα αναλώσουμε το υπόλοιπο αυτής της ενότητας αναφερόμενοι σε αυτούς.





**Εικόνα 3.23:** Νηματική διάταξη και. (β) χοληστερική διάταξη. Στην (α) όλα τα διανύσματα κατεύθυνσης ευθυγραμμίζονται παράλληλα μεταξύ τους. Στη (β) σχηματίζεται ένας μεγάλος αριθμός επιπέδων νηματικής διάταξης, όπου εα διανύσματα κατεύθυνσης περιστρέφονται καθώς προχωρούμε κατά μήκος μιας διεύθυνσης κάθετης στα επίπεδα.



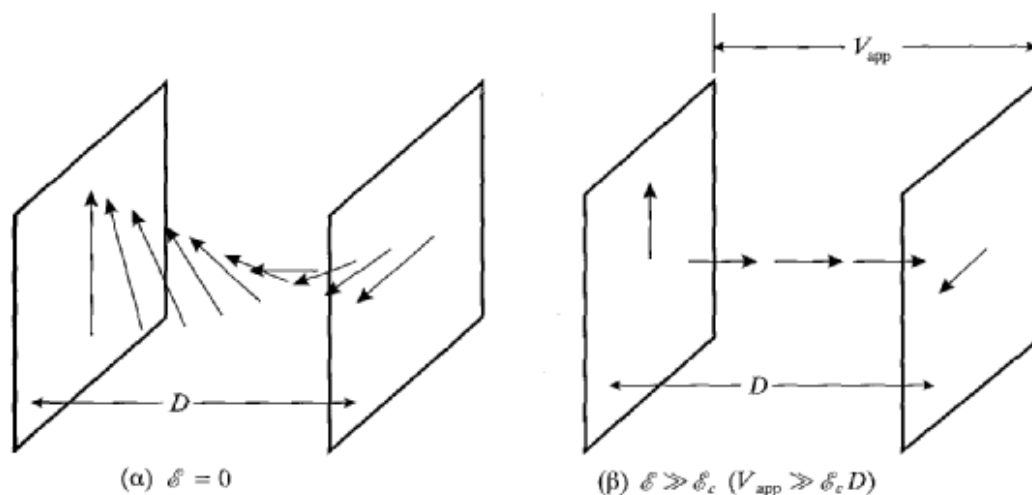
**Εικόνα. 3.24:** Συμπεριφορά των μορίων  $\sigma'$  ένα αρχικά ομογενώς διατεταγμένο υλικό υγρού κρυστάλλου, καθώς ένα αυξανόμενο ηλεκτρικό πεδίο μεγέθους  $\varepsilon$  εφαρμόζεται σε μια διεύθυνση κάθετη στη διαχωριστική επιφάνεια υγρού κρυστάλλου/ στερεού. Εάν το  $\varepsilon$  είναι μικρότερο από την κρίσιμη τιμή (4), η διάταξή τους δεν επηρεάζεται (α). Εάν  $\varepsilon \geq \varepsilon_c$ , τα μόρια που βρίσκονται πολύ μακριά από τη διαχωριστική επιφάνεια αρχίζουν να ευθυγραμμίζονται κατά μήκος της διεύθυνσης του πεδίου (β). Εάν  $\varepsilon \gg \varepsilon_c$ , -τότε τα μόρια είναι ευθυγραμμισμένα κατά μήκος της διεύθυνσης του πεδίου (γ).

Όταν ένα υλικό νηματικού υγρού κρυστάλλου βρεθεί σε επαφή με μια στερεά επιφάνεια, τα διανύσματα κατεύθυνσης συχνά ευθυγραμμίζονται ή κάθετα στην επιφάνεια (ομοιοτροπική διάταξη) ή παράλληλα στην επιφάνεια (ομογενής διάταξη). Αυτές οι δύο μορφές μπορούν να δημιουργηθούν με κατάλληλη επεξεργασία της επιφάνειας. Στην περίπτωση της ομογενούς διάταξης, αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την τριβή της επιφάνειας, μια ή δυο φορές, κατά μήκος μιας δεδομένης κατεύθυνσης με ένα μαλακό υλικό (π.χ. βαμβάκι) πριν να έρθει σε επαφή με το υλικό του υγρού κρυστάλλου. Τα διανύσματα κατεύθυνσης του υγρού κρυστάλλου προσανατολίζονται τότε παράλληλα με την κατεύθυνση της τριβής.

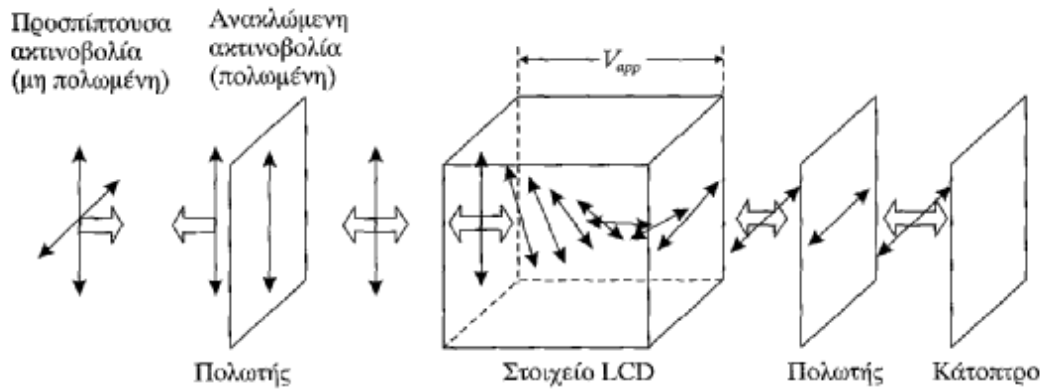
Ένα από τα πιο σημαντικά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των υλικών των υγρών κρυστάλλων είναι το ότι παρουσιάζουν διαφορετικές διηλεκτρικές σταθερές  $\varepsilon_{\parallel}$  και  $\varepsilon_{\perp}$  ανάλογα εάν το εξωτερικό πεδίο είναι παράλληλο ή κάθετο στον άξονα του μορίου. Εάν  $\varepsilon_{\parallel} > \varepsilon_{\perp}$ , αναφερόμαστε σε αυτό ως θετικό υλικό. Η εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου  $\sigma'$  ένα θετικό υλικό τείνει να κάνει τα μόρια να ευθυγραμμίζονται

κατά μήκος του ηλεκτρικού πεδίου, καθώς αυτό τείνει να ελαχιστοποιήσει την ενέργειά τους. Βλέπουμε έτσι ότι υπάρχει μια πιθανότητα αλλαγής του ομογενούς τύπου διάταξης σε ομοιοτροπικό τύπο, με την εφαρμογή πεδίου το οποίο είναι κάθετο στην επιφάνεια (θεωρώντας ένα θετικό υλικό). Αυτή η αλλαγή συμβαίνει πάνω από ένα κρίσιμο πεδίο ( $\varepsilon_c$ ) και απεικονίζεται στην Εικόνα 3.25

Ο πιο συνήθης απεικονιστής υγρού κρυστάλλου χρησιμοποιεί ένα «συνεστραμμένο νηματικό» στοιχείο. Σε αυτό, τα αντικριστά τοιχώματα του στοιχείου έχουν υποστεί επεξεργασία ώστε να προκύπτει ομογενής διάταξη στην οποία οι διευθύνσεις ευθυγράμμισης των μορίων στα τοιχώματα είναι σε ορθή γωνία μεταξύ τους. Έτσι τα μόρια υφίστανται μια περιστροφή  $90^\circ$  κατά μήκος του στοιχείου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.25 (α). Όταν μια δέσμη πολωμένου φωτός προσπίπτει στο στοιχείο, η έντονη οπτική ανισοτροπία του υγρού αναγκάζει την πόλωση να υποστεί στροφή  $90^\circ$ . Με ένα όμως σχετικά ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος του στοιχείου, η διάταξη των μορίων θα γίνει όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.25 (β) και σε αυτήν την περίπτωση οι ευθυγραμμίσεις των μορίων δεν θα επηρεάσουν την προσπίπτουσα πολωμένη φωτεινή δέσμη.



**Εικόνα 3.25:** Συμπεριφορά των μορίων σε στοιχείο υγρού κρυστάλλου πάχους  $D$  με (α) χωρίς εφαρμογή τάσης ( $\varepsilon = 0$ ) και (β) με εφαρμογή τάσης τέτοιας ώστε  $\varepsilon \gg \varepsilon_c$ . Στην πρώτη περίπτωση τα μόρια υφίστανται στροφή  $90^\circ$  κατά μήκος του στοιχείου, ενώ στη δεύτερη είναι κατά το πλείστον διατεταγμένα με τους άξονές τους παράλληλους προς το εφαρμοζόμενο πεδίο.

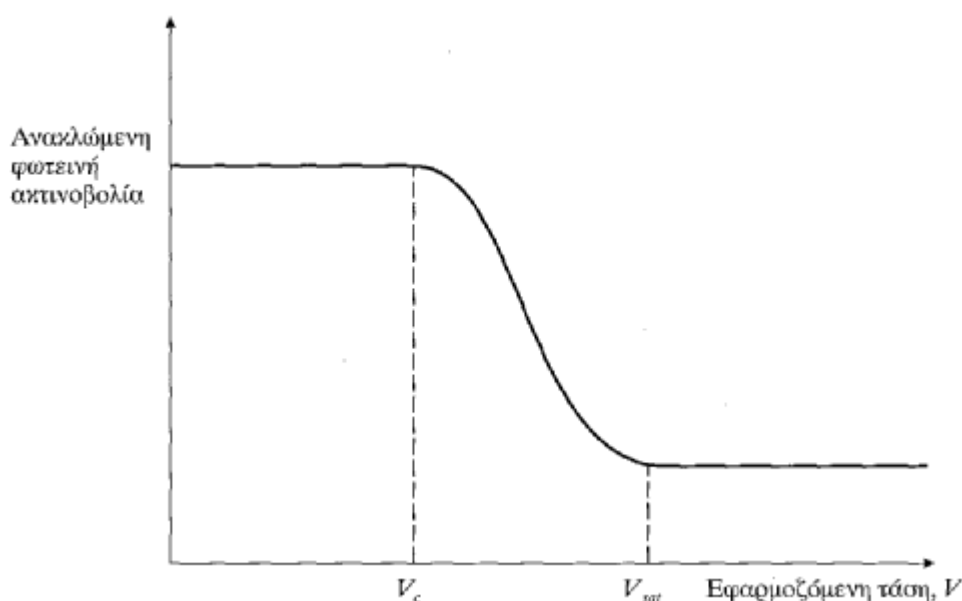


**Εικόνα 3.26:** Παρουσίαση της λειτουργίας μιας διάταξης απεικονιστή LCD.

Σε κατάσταση λειτουργίας το στοιχείο βρίσκεται ανάμεσα σε δυο τεμάχια πολωτών, των οποίων οι διευθύνσεις πόλωσης αντιστοιχούν στη διεύθυνση των διανυσμάτων κατεύθυνσης των επιφανειών τον συγκεκριμένου στοιχείου, με τις οποίες είναι γειτονικοί. Στον ανακλαστικό τύπο τοποθετείται ένα κάτοπτρο στο πίσω μέρος τον πολωτικού φύλλου. Η Εικόνα 3.26 δείχνει τη διάταξη και τον τρόπο που συμπεριφέρεται η πολωμένη δέσμη, καθώς διασχίζει το σύστημα. Χωρίς την εφαρμογή τάσης, το προσπίπτον φως είναι κατ' αρχάς πολωμένο, έπειτα έχει τη διεύθυνση πόλωσής τον στραμμένη κατά  $90^\circ$  καθώς διασχίζει το στοιχείο, στη συνέχεια περνά μέσα από το δεύτερο πολωτή και κατόπιν ανακλάται πίσω, κατά μήκος της ίδιας διαδρομής όπου επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία. Επομένως, χωρίς την εφαρμογή πεδίου, η διάταξη ανακλά την προσπίπτουσα ακτινοβολία και εμφανίζεται φωτεινή [20]. Όταν εφαρμοσθεί πεδίο, η διεύθυνση της πόλωσης του φωτός που διασχίζει το στοιχείο δεν περιστρέφεται και έτσι δεν μπορεί να περάσει μέσα από το δεύτερο πολωτή. Έτσι μόνον λίγο φως θα ανακλαστεί από τη διάταξη και αυτή θα είναι σκοτεινή.

Το ποσό τον φωτός που ανακλάται από έναν LCD ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης απεικονίζεται σχηματικά στην Εικόνα 3.27. Η ανακλαστικότητα, αρχικά σταθερή, μειώνεται γρήγορα πέρα από μια κρίσιμη τιμή τάσης  $V_c$  ( $= \epsilon_c D$ ,  $D =$  πάχος στοιχείου) και μετά γίνεται σταθερή πέραν της τάσης  $V_{sat}$ . Τυπική τιμή για τη  $V$  είναι 3 V. Η d.c. λειτουργία τείνει να μικρύνει το χρόνο ζωής της διάταξης λόγω των ηλεκτρομηχανικών αντιδράσεων που συντελούνται και έτσι χρησιμοποιούνται κατά κανόνα κυματομορφές a.c. Το στοιχείο ανταποκρίνεται στην τιμή r.m.s. της

κυματομορφής της τάσης. Συχνά, χρησιμοποιείται μια τετραγωνική κυματομορφή που έχει συχνότητα μεταξύ 25 Hz και 1 kHz.



**Εικόνα 3.27:** Ποσότητα φως ανακλώμενη από μια διάταξη υγρού κρυστάλλου ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης  $V$ . Η ανακλώμενη ακτινοβολία παραμένει σταθερή μέχρι την κρίσιμη τάση  $V_c$ . Μετά μειώνεται με την αύξηση της τάσης έως ότου ξαναγίνει σταθερή πέραν της τιμής  $V_{sat}$ .

Οι διαπερατοί απεικονιστές LCD δεν έχουν ανακλαστήρα και πρέπει να διαθέτουν φωτισμό στο πίσω μέρος τους, ωστόσο κατά τα άλλα λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο με τις ανακλαστικές διατάξεις. Έγχρωμοι απεικονιστές είναι δυνατοί με την ενσωμάτωση ενός χρωματιστού φίλτρου. Η χρήση πολωτών στο συνεστραμμένο νηματικό στοιχείο ελαττώνει σημαντικά το μέγιστο ποσό φως που μπορεί να ανακλαστεί από αυτό. Επιπλέον, η γωνία παρατήρησης περιορίζεται στις  $\pm 45^\circ$  περίπου. Μια καλύτερη αντίθεση εικόνας (κοντράστ) σε μια μεγάλη περιοχή γωνιών παρατήρησης μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση της γωνίας συ-στροφής στις  $270^\circ$ , προκειμένου να δώσει το λεγόμενο «υπερσυνεστραμμένο» απεικονιστή. Η καμπύλη ανάκλασης του φως παρουσιάζει μια πολύ πιο γρήγορη εναλλαγή από την κατάσταση «on» στην κατάσταση «off» με άλλα λόγια οι αντίστοιχες τιμές  $V$ , και  $V_{sat}$  είναι πολύ πιο κοντά μεταξύ τους από ότι στην καμπύλη στροφής των  $90^\circ$ . Ένα μειονέκτημα της συστροφής των  $270^\circ$  είναι ότι οι χρόνοι έναρξης είναι πολύ μεγαλύτεροι από αυτούς για τη συστροφή των  $90^\circ$  και το πάχος του στοιχείου πρέπει να μειωθεί για να τους αντισταθμίσει.

## 4. ΣΚΟΠΟΣ

Η ανάπτυξη των π-συζευγμένων πολυμερών αποτελεί τα τελευταία χρόνια ένα μεγάλο πεδίο έρευνας. Συγκρινόμενα με τα κλασικά ηλεκτρονικά και φωτονικά υλικά, όπως τα ανόργανα μοριακά και τα οργανικά ολιγομερή, τα π-συζευγμένα πολυμερή έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον της ανάπτυξης επιπλέον εφαρμογών που περιλαμβάνουν διόδους εκπομπής φωτός, πλαστικά lasers, τρανζίστορες, πολυμερή φωτοβολταϊκά κελιά και μη γραμμικά οπτικά υλικά (NLO). Μία από τις πιο γνωστές κατηγορίες τέτοιων πολυμερικών υλικών είναι poly (fluorine, vinylene) (PFV, PF) των οποίων οι ιδιότητες υπόσχονται υλικά με εξαιρετική θερμοσταθερότητα και φωτοσταθερότητα.

Σε αυτή την εργασία σκοπός ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του μονομερούς **9,9-di-iso-octylfluorene**. Το μονομερές 9,9-di-iso-octylfluorene μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή σε δεύτερο στάδιο π-συζευγμένων πολυμερών συνδιαζόμενο ή όχι με βινυλικές ρίζες. Η σύνθεση του μονομερούς αποτελεί κρίσιμη παράμετρος ως προς την επιτυχία των τελικών οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων που αναμένεται να αναπτυχθούν στο τελικό πολυμέρες. Η σύνθεση θα ακολουθήσει 2 στάδια και το παραχθέν μονομερές θα χαρακτηριστεί μέσω φασματοσκοπίας NMR. Η πρώτη ύλη από την οποία με κατάλληλη τεχνική 2 σταδίων παράγεται το μονομερές ήταν το **2-ethylhexyl bromide** το οποίο συνδύαζεται κατάλληλα και με άλλες χημικές ενώσεις κατά την εξέλιξη της διαδικασίας.

Παράλληλα, σκοπός της εργασίας ήταν η λήψη εμπορικών πολυμερών που αναπτύσσουν οπτικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται σε σύγχρονες εφαρμογές. Τα πολυμερή αυτά θα χαρακτηρισθούν με τις μέθοδο FTIR και UV-VIS για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων σχετικά με τις ηλεκτροαγώγιμες ιδιότητες τους καθώς και την ικανότητα απορρόφησης. Τα εμπορικά πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν :

- Poly(2,5-di(octyloxy)cyanoterephthalylidene)
- Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl)
- Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl)

## II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 5. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟΜΕΡΟΥΣ 9,9-di-iso-octylfluorene, C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>

Στα πλαίσια της παρούσης εργασίας πραγματοποιήθηκε προσπάθεια σύνθεσης του μονομερούς 9,9-di-iso-octylfluorene. Η διαδικασία της σύνθεσης στηρίχθηκε σε ανάλογες προσπάθειες που περιγράφονται στην βιβλιογραφία [21]. Η σύνθεση έγινε σε 2 στάδια:

- 1<sup>ο</sup> Στάδιο : Σύνθεση 9-octylfluorene
- 2<sup>ο</sup> Στάδιο : Σύνθεση 9,9-di-iso-octylfluorene

#### 5.1 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες διαχωρίζονται ανά στάδιο της διαδικασίας της σύνθεσης ως εξής:

1<sup>ο</sup> Στάδιο

- Fluorene
- 2-ethylhexyl bromide
- n-butyllithium (n-BuLi)
- αιθέρας
- MgSO<sub>4</sub>

2<sup>ο</sup> Στάδιο

- 9-octylfluorene
- 2-ethylhexyl bromide
- n-butyllithium (n-BuLi)
- αιθέρας
- MgSO<sub>4</sub>

## 5.2 Πειραματική Διαδικασία

Για την σύνθεση του 1<sup>ου</sup> σταδίου πραγματοποιήθηκαν 11 πειραματικές διαδικασίες δηλαδή ελήφθησαν 11 παρτίδες προϊόντος. Για την λήψη αυτών των δειγμάτων ακολουθήθηκε κάθε φορά η ίδια διαδικασία.

Αρχικώς, λαμβάνονται 2 gr Fluorene και διαλύονται σε 50 ml αιθέρα. Το διάλυμα τοποθετείται σε φιαλή η οποία τοποθετείται μέσα σε λουτρό πάγου πάνω σε πλάκα ανάδευσης. Στη συνέχεια τιτλοδοτείται το διάλυμα με διάλυμα 5 ml n-buli στάγδην και παρατηρείται αλλαγή χρώματος. Ειδικότερα με την προσθήκη του n-buli παρατηρείται αλλαγή από το αρχικώς άχρωμο προς το κίτρινο και προοδευτικά προς το πορτοκαλί και τελικά καταλήγει σε πορφυρό. Το διάλυμα που προέκυψε μετά την τιτλοδότηση αφήνεται σε ανάδευση για 1 ώρα. Αλλαγή χρωματισμού παρατηρείται στα 40 λεπτά ανάδευσης όπου το διάλυμα αποκτά σκούρο κόκκινο χρώμα. Κατά την ολοκλήρωση του σταδίου της ανάδευσης και αφού συμπληρωθούν 60 λεπτά προστίθεται στο διαλυμα 2,13 ml 2-ethylhexyl bromide. Ακολουθεί ανάδευση για 2 ώρες κατά την διάρκεια των οποίων παρατηρείται αποχρωματισμός του διαλύματος. Συγκεκριμένα, προοδευτικά και μέσα στα πρώτα 10 λεπτά μετά την προσθήκη του 2-ethylhexyl bromide το διάλυμα χάνει το σκούρο κόκκινο χρώμα του και μέχρι τα 30 λεπτά έχει πλέον λάβει χρώμα υποκίτρινο το οποίο και μέχρι την ολοκλήρωση της ανάδευσης θα παραμείνει.

Η ρύθμιση της θερμοκρασία σε όλη την παραπάνω διαδικασία έπαιξε σημαντικό ρόλο. Σημειώνεται πως η θερμοκρασία δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τους 6 °C γι αυτό και πραγματοποιείται η όλη διαδικασία εντός λουτρού με πάγο. Η προσθήκη του 2-ethylhexyl bromide είναι ένα σημείο της διαδικασίας όπου η θερμοκρασία πρέπει να ελεγχέται περισσότερο λόγω της εξώθερμης αντίδρασης που πραγματοποιείται στο εσωτερικό της φιάλης κατά την προσθήκη.

Με την ολοκλήρωση της ανάδευσης και αφού συμπληρωθούν 120 min το διάλυμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και προστίθεται νερό. Πραγματοποιούνται 3 εκπλύσεις του διαλύματος με νερό. Σε κάθε κύκλο έκπλυσης στη διαχωριστική χοάνη δημιουργούνται και διαχωρίζονται οι δύο φάσεις, συγκρατείται η οργανική φάση και η διαδικασία επαναλαμβάνεται.



Έπειτα, συγκεντρώνεται η οργανική φάση σε τριβλία και ξηραίνεται σε ξηραντήρα με MgSO<sub>4</sub> ώστε να απομακρυνθεί ο αιθέρας. Η διαδικασία της ξήρανσης μπορεί να πάρει μία ή και δύο μέρες. Το στερεό προϊόν στα τριβλία έχει υποκίτρινο χρώμα και ακολουθείται έκπλυση με αιθέρα, απομόνωση της οργανικής φάσης μέσα στα τριβλία και ξήρανση μέχρι να απομακρυνθεί ο αιθέρας. Η διαδικασία με τις εκπλύσεις του στερεού προϊόντος πραγματοποιείται και επαναλαμβάνεται περισσότερες από μία φορές ώστε να καθαριστεί το στερεό προϊόν και να γίνει όσο το δυνατόν άχρωμο. Το στερεό προϊόν αφού καθαριστεί και φτάσει χρωματικά σε ένα επιθυμητό αποτέλεσμα συλλέγεται και τοποθετείται σε φούρνο προκειμένου να φύγει τυχόν υγρασία και να μετρηθεί.

Από το σύνολο των 11 παρτίδων η 1<sup>η</sup> και η 4<sup>η</sup> παρτίδα απομονώθηκαν και οδηγήθηκαν σε διαδικασία χαρακτηρισμού μέσω NMR. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στο ΚΕΦ.7.

Τα αποτελέσματα για την 1<sup>η</sup> και 4<sup>η</sup> παρτίδα συγκεντρώθηκαν και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Η 1<sup>η</sup> Παρτίδα ζυγίστηκε 37.1 mg ενώ η 4<sup>η</sup> 29.7 mg.

### Πίνακας 5.1:

Αποτελέσματα σύνθεσης 1<sup>ο</sup> Σταδίου- Παρτίδες 1<sup>η</sup> και 4<sup>η</sup>

Αριθμός παρτίδας	Πρώτες ύλες			Προϊόν
	Fluorene (gr)	n-butyllithium (n-BuLi) (ml)	2-ethylhexyl bromide (ml)	9-octylfluorene (mg)
1η	2,0048	5	2,13	37,1
4η	2,0268	5	2,13	29,7
Υπόλοιπες μέχρι 11η	-	-	-	34,2

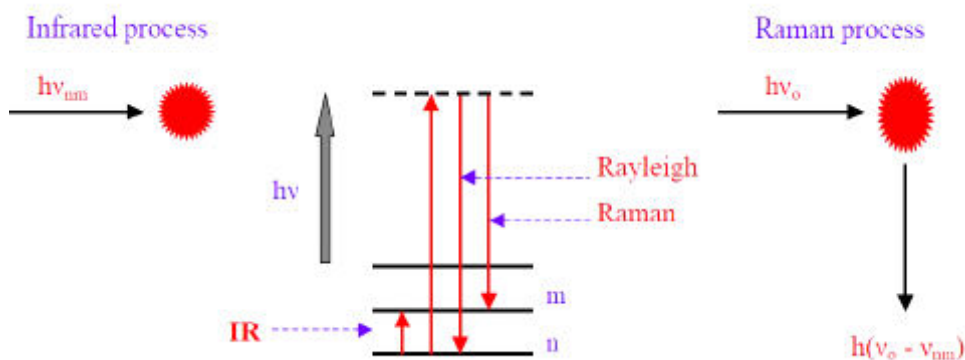
Η σύνθεση του 2<sup>ο</sup> σταδίου περιλαμβάνει ακριβώς την ίδια διαδικασία με αυτή του πρώτου σταδίου. Η διαφοροποίηση είναι πως αντί για Fluorene έχουμε το 9-octylfluorene που παράχθηκε στο 1<sup>ο</sup> στάδιο. Παρότι η διαδικασία έγινε όπως οι προδιαγραφές αναφέρουν τα αποτελέσματα που ελήφθησαν δεν ήταν τα αναμενόμενα. Στα τριβλία μετά την ξήρανση δεν παρήχθει καθόλου στερεό προϊόν.

Αυτό θα μπορούσε να ερμηνευθεί με πιθανή αύξηση της θερμοκρασίας πέραν των ορίων κατά την διάρκεια της προσθήκης του 2-ethylhexyl bromide ή κάποιας άλλης κακής τεχνικής κατά την παρασκευή.

## **6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)**

### **6.1 Εισαγωγή**

Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως, ραδιοκύματα, ακτίνες x, κλπ.) με την ύλη. Τα άτομα, που αποτελούνται από ηλεκτρικά φορτισμένους πυρήνες και ηλεκτρόνια, μπορούν και αλληλεπιδρούν με το ταλαντευόμενο ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο του φωτός και απορροφούν την ενέργεια που μεταφέρει. Ένα άτομο/μόριο διεγείρεται μόνο από φωτόνια ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας μεταξύ του διεγερμένης και του ουδέτερης κατάστασης. Με ακτινοβολία (φως) υπέρυθρων συχνοτήτων ( $10 - 12800 \text{ cm}^{-1}$ ), λόγω της χαμηλής ενέργειας του φωτονίου, μπορούν να διεγερθούν μόρια από ένα δονητικό ενεργειακό επίπεδο σε άλλο. Η ενέργεια μιας τέτοιας ακτινοβολίας ( $1 - 800 \text{ meV}$ ) είναι αρκετή, ώστε να προκαλέσει δονήσεις στα μόρια που την απορροφούν. Ωστόσο, οι περιστροφικές ενέργειες των μορίων είναι ακόμα μικρότερες από τις δονητικές, με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη ακτινοβολία να είναι ικανή να προκαλέσει παράλληλα και περιστροφικές μεταπτώσεις. Στην περίπτωση αυτή, η φασματοσκοπία ονομάζεται δονητική (vibrational spectroscopy). Οι δονητικές φασματοσκοπικές τεχνικές αποτελούν τα πιο χρήσιμα εργαλεία για την κατανόηση της φύσης των χημικών δεσμών ενός συστήματος και την μελέτη χημικών αντιδράσεων[22]. Τέτοιες τεχνικές είναι οι φασματοσκοπία FTIR και η φασματοσκοπία Raman οι οποίες είναι μη καταστροφικές ως προς το δείγμα και σχετίζονται κυρίως με μελέτες μεταβάσεων μεταξύ δονητικών και περιστροφικών επιπέδων της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης, ιόντων και μορίων.



**Εικόνα 6.1 :** Αναπαράσταση των δονητικών διαδικασιών IR και Raman

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου προκύπτει από απορρόφηση της ακτινοβολίας και μετάβαση σε ανώτερο ενεργειακό επίπεδο. Ενώ η Raman φασματοσκοπία διαφέρει από την υπέρυθη IR στο ότι η πληροφορία αποκτάται από σκέδαση φωτός. Κατά τη διαδικασία της Raman έχουμε διέγερση φωτονίων σε ένα virtual επίπεδο και μη ελαστική σκέδαση των φωτονίων κατά την αποδιέγερση (Εικόνα 6.1). Ένα ποσοστό των φωτονίων παραμένουν ενεργειακά αμετάβλητα κ επιστρέφουν στην κατώτερη ενεργειακά στάθμη (τότε έχουμε την λεγόμενη σκέδαση Rayleigh), ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό σκεδιάζονται με μεταβολή της ενέργειας τους (σκέδαση Raman). Επίσης, διαφορετικοί κανόνες επιλογής καθορίζουν τις εντάσεις των παρατηρούμενων τρόπων δόνησης. Στην υπέρυθη φασματοσκοπία έχουμε απορρόφηση όταν αλλάζει η μόνιμη διπολική ροπή του τρόπου δόνησης του μορίου, ενώ η σκέδαση Raman σχετίζεται με κανονικούς τρόπους που παράγουν αλλαγή στην πολωσιμότητα ή επαγόμενη διπολική ροπή του μορίου. Για τον λόγο αυτό συμμετρικοί τρόποι έκτασης τείνουν να είναι τα πιο έντονα χαρακτηριστικά στα φάσματα Raman και ασύμμετροι στα φάσματα IR. Αυτή η διαφορά των δύο τεχνικών καθιστά την Raman φασματοσκοπία πιο ευνοϊκή για την μελέτη βιολογικών συστημάτων καθώς υπάρχει πολύ μικρότερη φασματική παρεμβολή από τους τρόπους δόνησης των μορίων του νερού, οι οποίοι είναι τα κυρίαρχα χαρακτηριστικά στα φάσματα υπέρυθρου. Όμως οι δυο αυτές τεχνικές είναι συμπληρωματικές, διότι προκύπτουν από διαφορετική διαδικασία, και οι μεταβάσεις που επιτρέπονται στη φασματοσκοπία Raman είναι απαγορευμένες στο IR.

## 6.2 Βασικές αρχές φασματοσκοπίας

Όταν ένα μόριο αλληλεπιδρά με ηλεκτρομαγνητικό πεδίο γίνεται μεταφορά ενέργειας από το πεδίο στο μόριο όταν ικανοποιείται η συνθήκη του Bohr,  $\Delta E = h\nu$ , όπου  $\Delta E$  η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο κβαντισμένων ενεργειακών καταστάσεων του μορίου,  $h$  η σταθερά του Planck και  $\nu$  η συχνότητα της ακτινοβολίας. Κάθε ηλεκτρονιακή στάθμη υποδιαιρείται σε στάθμες ταλαντώσεων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον κβαντικό αριθμό ταλαντώσεως  $\nu$ , ενώ κάθε στάθμη ταλαντώσεως υποδιαιρείται σε στάθμες περιστροφής των οποίων η ενέργεια χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό  $J$ .

Οι ενεργειακές στάθμες λόγω περιστροφής ευρίσκονται η μία πλησίον της άλλης και επομένως μεταπτώσεις μεταξύ γειτονικών σταθμών λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές συχνότητες (ή μεγάλα μήκη κύματος). Τέτοιες μεταπτώσεις δίδουν τα φάσματα περιστροφής (rotational spectra) τα οποία μετρώνται στην περιοχή των μικροκυμάτων και άπω υπερώθρου, δηλαδή  $1\text{ cm}^{-1}$  ( $10000\ \mu\text{m}$ ) έως περίπου  $102\text{ cm}^{-1}$  ( $100\ \mu\text{m}$ ).

Υπενθυμίζεται ότι η συχνότητα,  $\nu$ , μετατρέπεται σε κυματάριθμους,  $\bar{\nu}$ , ή σε μήκος κύματος,  $\lambda$ , μέσω της σχέσης:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\bar{\nu}}$$

όπου  $c$  η ταχύτητα του φωτός. Η απόσταση μεταξύ δονητικών ενεργειακών σταθμών είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα οι σχετικές ενεργειακές μεταπτώσεις να λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερες συχνότητες (μικρότερα μήκη κύματος) απ' ότι οι μεταπτώσεις λόγω περιστροφής. Τα δονητικά φάσματα (vibrational spectra) μετρώνται συνήθως στην περιοχή  $102\text{ cm}^{-1}$  ( $102\ \mu\text{m}$ ) έως  $104\text{ cm}^{-1}$  ( $1\ \mu\text{m}$ ) (περιοχή υπερώθρου). Τέλος, η μεγάλη ενεργειακή απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών έχει ως αποτέλεσμα τα αντίστοιχα ηλεκτρονιακά φάσματα (electronic spectra) να μετρώνται στην περιοχή  $104\text{ cm}^{-1}$  ( $1\ \mu\text{m}$ ) έως  $105\text{ cm}^{-1}$  ( $0.1\ \mu\text{m}$ ) (περιοχή ορατού και υπεριώδους).

### 6.3 Δονητική Φασματοσκοπία

Ένα μόριο απορροφά IR ακτινοβολία όταν η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συμπίπτει με την ενέργεια μιας μετάβασης του μορίου μεταξύ δύο δονητικών επιπέδων της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης. Η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα μόριο καθίσταται δυνατή όταν υπάρχει αλλαγή στη διπολική ροπή που χαρακτηρίζει ένα συγκεκριμένο τρόπο δόνησης. Δηλαδή το μόριο πρέπει να περιέχει ένα δίπολο το οποίο να δονείται με συχνότητα ίση με τη συχνότητα του παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η μόνιμη διπολική ροπή δίνεται από τη σχέση:

$$\mu = e * r$$

όπου  $\mu$  η διπολική ροπή,  $e$  το φορτίο και  $r$  η απόσταση που χωρίζει τα θετικά από τα αρνητικά φορτία.

Σύμφωνα με την κλασική εικόνα, αν ένα ετεροπυρηνικό διατομικό μόριο δονείται σε μία συγκεκριμένη συχνότητα, η μοριακή διπολική ροπή επίσης ταλαντώνεται γύρω από την τιμή ισορροπίας της. Το ταλαντούμενο δίπολο απορροφά ενέργεια από το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο μόνο αν το τελευταίο ταλαντώνεται με την ίδια συχνότητα του διπόλου.

Για δονητικές κινήσεις η διπολική ροπή  $\mu$  μπορεί να γραφεί σαν ένα άθροισμα όρων:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)q + \dots$$

όπου  $\mu_0$  η μόνιμη διπολική ροπή και  $q$  η δονητική μετατόπιση η οποία ορίζεται σαν:

$$q = r - r_e$$

όπου  $r$  η διαπυρηνική απόσταση και  $r_e$  η ίδια απόσταση κατά την ισορροπία. Το ποσό της ακτινοβολίας IR που απορροφάται κατά τη διάρκεια μίας δόνησης, καθώς και η έντασή της στο λαμβανόμενο φάσμα εξαρτάται από την πιθανότητα της δονητικής μετάβασης, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από την αλλαγή της διπολικής ροπής που συνοδεύει αυτή τη μετάβαση [23]. Έχει αποδειχθεί ότι η ένταση της

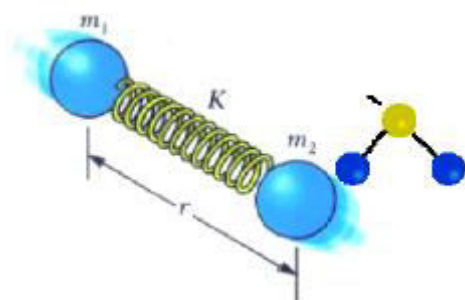
απορρόφησης στο IR είναι ανάλογη του τετραγώνου της μεταβολής της διπολικής ροπής P ως προς τη μετατόπιση q του πυρήνα, στη διάρκεια της δόνησης:

$$I_{IR} \sim \left( \frac{\partial P}{\partial q} \right)^2$$

Αυτό σημαίνει ότι μία δόνηση είναι ενεργή στο IR όταν μεταβάλλει τη διπολική ροπή.

### 6.31 Δονήσεις Τάσεις

Η θεωρία των μοριακών διεγέρσεων περιγράφεται απλά με το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή. Το σύστημα θεωρείται ότι αποτελείται από δυο σφαίρες μάζας m, συνδεδεμένες μέσω ενός αβαρούς ελατηρίου, του οποίου η τάση δίνεται από μια σταθερά k.



**Εικόνα 6.2 :** Ταλάντωση διατομικού μορίου

Σύμφωνα με το νόμο του Hooke, η συχνότητα δόνησης του ελατηρίου, δίνεται από την σχέση:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

όπου k είναι η σταθερά δύναμη, και  $\mu$  είναι η ανοιγμένη μάζα που δίνεται από την σχέση:

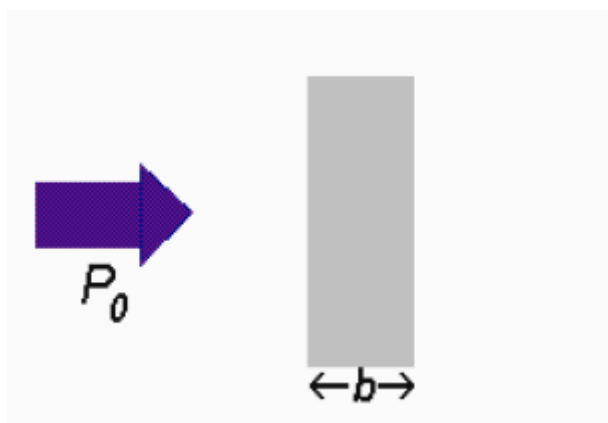
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

$m_A, m_B$  είναι οι μάζες των σφαιρών.

Επιπλέον, η ενέργεια του συστήματος, σύμφωνα με την θεωρία του κλασσικού αρμονικού ταλαντωτή δίνεται από την σχέση  $E = \frac{1}{2}kx^2$  όπου  $x$  είναι η μετατόπιση του ελατηρίου. Επειδή το  $x$  μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή, κάθε τιμή ενέργειας κατά την κλασσική άποψη είναι επιτρεπτή, συμπεράσμα, όμως, που κβαντομηχανικά δεν ευσταθεί. Έτσι, σύμφωνα με την κβαντομηχανική, η ενέργεια του συστήματος δίνεται από την σχέση:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

Όπου  $\nu$  είναι η συχνότητα δόνησης και  $n$  είναι ο κβαντικός αριθμός που παίρνει τιμές (0,1, 2, ...). Συνεπώς, η ενέργεια του κβαντομηχανικού ταλαντωτή μπορεί να είναι μόνο ακέραιο πολλαπλάσιο του  $1/2h\nu$ . Η ενέργεια με  $n=0$ ,  $E_0=1/2 h\nu$ , ονομάζεται ενέργεια μηδενικού σημείου και υπάρχει ακόμα και στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδέν γιατί είναι ανεξάρτητη από τις θερμικές κινήσεις των μορίων.



**Εικόνα 6.3** : Προσπίπτουσα ακτινοβολία σε δείγμα πάχους  $b$



### 6.32 Φασματοσκοπία υπερόθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform – InfraRed spectroscopy, FT-IR)

Στη φασματοσκοπία υπερόθρου μελετάμε την απορρόφηση υπέρυθρου φωτός από το δείγμα συναρτήσει της συχνότητας. Το μόριο απορροφά ενέργεια  $\Delta E = h\nu$  από την IR πηγή (που εκπέμπει ακτινοβολία έντασης  $I$ ) σε κάθε δονητική μετάβαση.

Η διαπερατότητα  $T$  ορίζεται:

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

Η διέλευση μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή μεταξύ του 0 και του 1 και συχνά εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό (οπότε οι τιμές που μπορεί να πάρει βρίσκονται μεταξύ του 0 και του 100%)[22]. Η απορρόφηση και η διέλευση σχετίζονται επομένως ως εξής:

$$P = P_0 e^{-ab}$$

Όπου:

$P$ : Ισχύς εξερχόμενης ακτινοβολίας μετά τη διέλευση δείγματος

$P_0$ : Ισχύς προσπίπτουσας ακτινοβολίας

$a$ : σταθερά απορρόφησης

$b$ : πάχος δείγματος

Ενώ η σχέση Απορρόφησης  $A(\%)$  –Σκέδασης  $S(\%)$  – Διαπερατότητας  $T(\%)$  – Ανάκλασης  $R(\%)$  είναι:

$$A(\%) + S(\%) + T(\%) + R(\%) = 100 (\%)$$

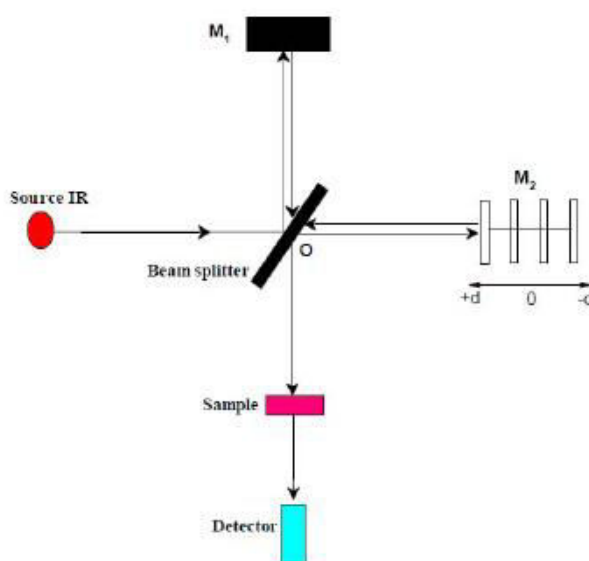
Η πλέον χρήσιμη σχέση στην φασματοφωτομετρία απορρόφησης προκύπτει από τον συνδυασμό του νόμου του Lambert (κάθε στρώμα, ίσης επιφάνειας, ενός απορροφητικού μέσου απορροφά ίσο ποσοστό της ακτινοβολίας που το διασχίζει) και του νόμου του Beer (η απορρόφηση ενός διαλύματος είναι ανάλογη προς την

συγκέντρωση της απορροφητικής ουσίας. Το φάσμα απορρόφησης και ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης σε μήκος κύματος  $\lambda$  είναι παράμετροι που χαρακτηρίζουν μοναδικά συγκεκριμένα μόρια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για ποσοτικοποίηση, όσο και για χαρακτηρισμό δειγμάτων.

#### 6.4 Η αρχή λειτουργίας φασματοφωτόμετρου FTIR

Τα δονητικά φάσματα λαμβάνονται με ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR. Αυτό έχει ως βάση λειτουργίας το συμβολόμετρο Michelson, το οποίο χρησιμοποιείται για να δημιουργηθεί ένα συμβολογράφημα. Μαθηματική επεξεργασία του συμβολογραφήματος (μετασχηματισμός Fourier) δίνει το φάσμα απορρόφησης IR. Το συμβολόμετρο (interferometer) δύο δεσμών, αρχικά σχεδίασε ο Michelson το 1891. Πολλά άλλα συμβολόμετρα δύο δεσμών έχουν σχεδιαστεί μετά απ' αυτό, τα οποία μπορεί να είναι χρήσιμα για μερικές ιδιαίτερες εφαρμογές. Ωστόσο, η αρχή λειτουργίας των συμβολόμετρων δύο δεσμών είναι παρόμοια[23].

Το συμβολόμετρο Michelson είναι μια διάταξη οπτικών που χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο δέσμες και τις επανασυνθέτει, αφού πρώτα ακολουθήσουν ξεχωριστές διαδρομές που διαφέρουν στο μήκος. Οι μεταβολές της έντασης της επαλληλίας των δύο δεσμών ακτινοβολίας, ως συνάρτηση της διαφοράς των οπτικών διαδρομών καταγράφονται από έναν ανιχνευτή.



Εικόνα 6.4 : Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης συμβολόμετρου Michelson

Όλα τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο τύπου Michelson (Εικόνα 6.4). Η πολυχρωματική IR ακτινοβολία, που εκπέμπεται από την πηγή, φθάνει στο διαχωριστή δέσμης όπου είναι φτιαγμένος από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr και το 50% της ακτινοβολίας ανακλάται και το υπόλοιπο 50% περνά από το διαχωριστή. Ο διαχωριστής είναι τοποθετημένος σε γωνία  $45^\circ$ , ως προς την προσπίπτουσα δέσμη, ώστε να είναι μέγιστες οι εντάσεις τόσο του μέρους της δέσμης που ανακλάται, όσο και εκείνου που διαπερνά. Η ακτινοβολία που παράγεται από την IR πηγή προσπίπτει στον διαχωριστή δέσμης, ο οποίος διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη αποστέλλοντας το ένα τμήμα στο κάτοπτρο M1 και το άλλο μισό στο M2. Η ανακλώμενη ακτινοβολία προσπίπτει πάνω στο σταθερό καθρέπτη, ο οποίος βρίσκεται σε απόσταση  $L$  από το διαχωριστή. Η δέσμη ανακλάται και επιστρέφει στο διαχωριστή. Το δεύτερο κλάσμα της IR ακτινοβολίας που διαπερνά τον διαχωριστή, αφού διανύσει απόσταση  $(L+d)$ , ανακλάται από τον κινούμενο καθρέπτη και επανέρχεται στον διαχωριστή. Έτσι, η διαφορά των δύο οπτικών διαδρομών είναι  $\delta=2d$ . Οι δύο ανακλώμενες δέσμες, όταν επιστρέψουν στο διαχωριστή, συμβάλλουν έχοντας διανύσει διαφορετικό οπτικό δρόμο. Με την διαδικασία αυτή, δημιουργούνται οι κροσσοί συμβολής μέσω των οποίων γίνεται η κατάλληλη επιλογή των μηκών κύματος.

Στην περίπτωση μονοχρωματικής δέσμης φωτός μήκους κύματος  $\lambda$  (αν και στην περίπτωση της φασματοφωτομετρίας FT-IR δεν χρησιμοποιείται μονοχρωματική ακτινοβολία) που εκπέμπεται από την πηγή και συνενώνεται στην πλάκα B, υπόκειται σε ενισχυτική ή καταστροφική συμβολή ανάλογα με τις αποστάσεις της πλάκας B από τα κάτοπτρα M1 και M2. Εάν οι αποστάσεις αυτές είναι ίσες ή διαφέρουν κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της μονοχρωματικής δέσμης, τότε δημιουργείται ενισχυτική συμβολή με αποτέλεσμα να τετραπλασιάζεται η ένταση. Εάν, όμως οι αποστάσεις της B από τα M1 και M2 δεν είναι ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φωτός ανακλώνται στα κάτοπτρα και επανέρχονται στην B, όπου και αλληλοεξουδετερώνονται.

Σε ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα. Κατά την έξοδο από το συμβολόμετρο έχουμε επαλληλία των διαφόρων φασματικών συνιστωσών των επιμέρους δεσμών. Το τελικό αποτέλεσμα προκύπτει από το άθροισμα των επιμέρους εντάσεων ακτινοβολίας που αντιστοιχούν σε κάθε φασματική περιοχή. Έτσι για μηδενική διαφορά οπτικού δρόμου όλες οι φασματικές

συνιστώσες είναι σε φάση και η συνολική ένταση ακτινοβολίας είναι μέγιστη. Καθώς αυξάνεται η διαφορά οπτικού δρόμου  $\Delta L$  η επαλληλία για κάθε φασματική συνιστώσα οδηγεί σε μέγιστο ή ελάχιστο ανάλογα με τον λόγο  $\Delta L/\lambda$ . Έτσι η συνολική ένταση μειώνεται ή αυξάνεται με όλο και μικρότερο πλάτος διαμόρφωσης. Μετά από μια μέγιστη διαφορά οπτικού δρόμου δεν υπάρχει πια κανένας συσχετισμός φάσης μεταξύ των διαφόρων φασματικών συνιστωσών και η συνολική ένταση είναι πια σταθερή και ανεξάρτητη από την διαφορά οπτικού δρόμου. Όπως αποδεικνύεται το πλάτος διαμόρφωσης των πολυχρωματικών κροσσών συμβολής είναι συνάρτηση ως συνάρτηση του της διαφοράς οπτικού δρόμου σχετίζεται με τον μετασχηματισμό Fourier της φασματικής κατανομής της πηγής[24].

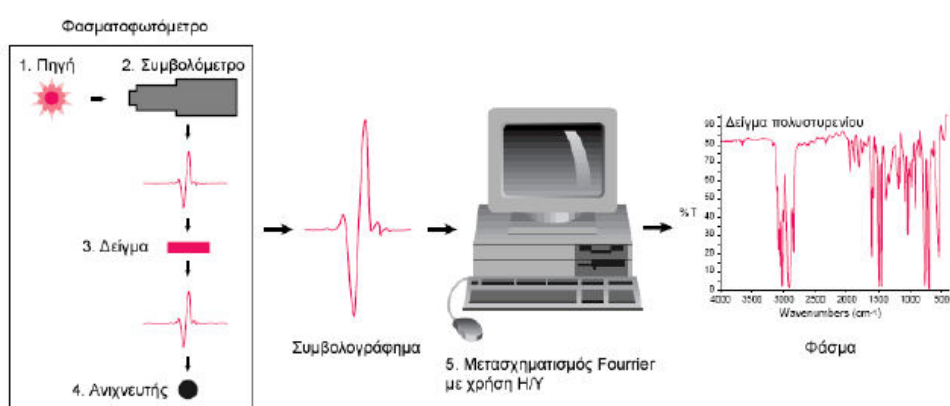
#### **6.41 Πλεονεκτήματα – δυνατότητες FTIR**

Η τεχνική αυτή του FT-IR έχει σαφή πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες τεχνικές φασματοσκοπίας. Χρησιμοποιεί το συμβολόμετρο Michelson για επιλογή μήκους κύματος και το μετασχηματισμό Fourier για τη δημιουργία του φάσματος. Κατά συνέπεια παίρνουμε φάσματα υψηλής ποιότητας. Στην τεχνική FTIR με διαβαθμισμένο πλέγμα (grating) χρησιμοποιείται ένα πλέγμα οπτικά διαβαθμισμένο για την ανάλυση της IR και την επιλογή μίας μονοχρωματικής ακτινοβολίας, το οποίο αποτελείται από μια επιφάνεια που έχει επιστρωθεί με μια λεπτή γυαλιστερή μεταλλική στοιβάδα πάνω στην οποία έχουν χαραχθεί αυλάκια.

Τα φασματοφωτόμετρα FT-IR παρουσιάζουν σαφή πλεονεκτήματα. Καταρχήν, η χρήση υπολογιστή στη φασματοσκοπία FT-IR προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων. Τούτο συνεπώς οδηγεί στην καταγραφή φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο σε μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος.

Η ύπαρξη «βιβλιοθήκης» φασμάτων υπερύθρου παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών στα επί μέρους συστατικά του και επομένως τη δυνατότητα ποιοτικής/ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος. Η μεγάλη ευαισθησία που

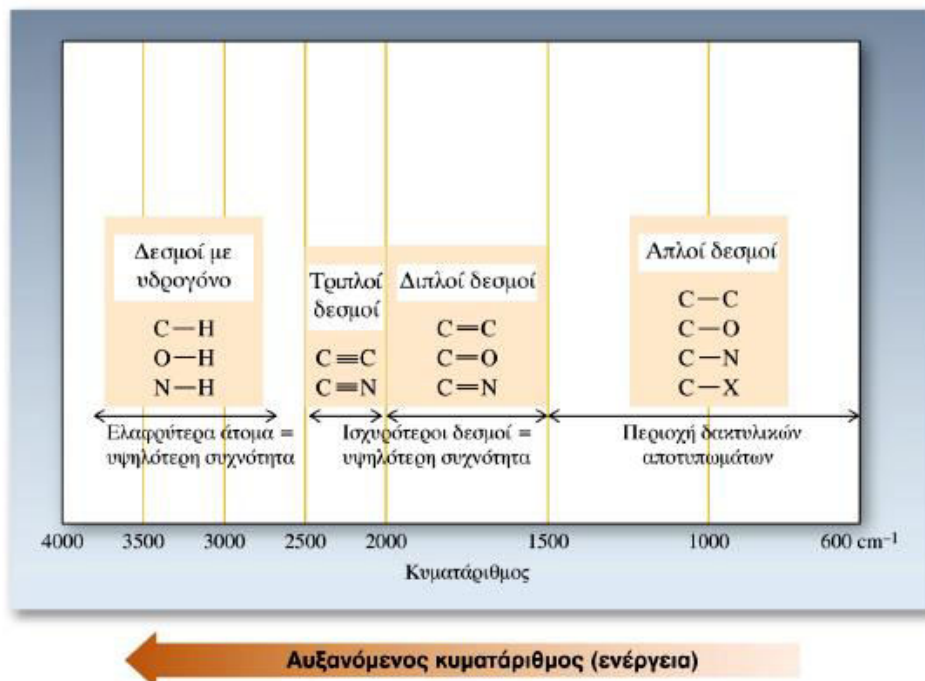
χαρακτηρίζει τη φασματοσκοπία FT-IR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτομέτρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπέρυθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H<sub>2</sub>O και το CO<sub>2</sub> του χώρου του φωτομέτρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FT-IR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου, κυρίως του συμβολομέτρου Michelson. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα, που δίνουν χαμηλής ποιότητας αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα [6].



**Εικόνα 6.6 :** Διαδικασία λειτουργίας φασματομέτρου

## 6.42 Είδη δονήσεων

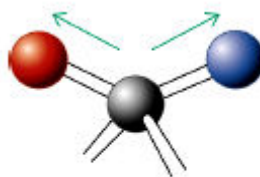
Η υπέρυθη φασματοσκοπία όπως ήδη αναφέρθηκε βασίζεται στην απορρόφηση ενέργειας από οργανικές ενώσεις καθώς προσπίπτει σε αυτές υπέρυθη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα την ταλάντωση των ατόμων των μορίων τους. Μια οργανική ένωση είναι δυνατόν να απορροφά σε ένα ή περισσότερα μήκη κύματος (αντίστοιχα κυματαριθμούς) της περιοχής του υπέρυθρου, ανάλογα με τους δυνατούς, διαφορετικούς τρόπους ταλάντωσης των ατόμων της.



**Εικόνα 6.7:** Κατανομή δεσμών στο φάσμα

**Δονήσεις τάσης:**

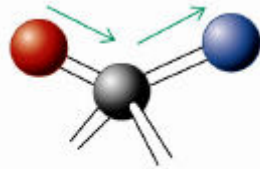
Είναι αυτές κατά τις οποίες τα συνδεδεμένα άτομα πάλλονται μεταβάλλοντας την μεταξύ τους απόσταση, χωρίς όμως να αλλάζουν τον άξονα ή τις γωνίες του δεσμού.



Συμμετρική δόνηση τάσης  
(και τα δύο εξωτερικά άτομα  
κινούνται προς ή μακριά  
από το κέντρο)

**Ασύμμετρη δόνηση τάσης:**

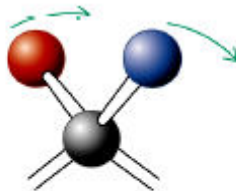
Η ασύμμετρη δόνηση τάσης δημιουργείται καθώς ένα άτομο κινείται προς το κέντρο το άλλο απομακρύνεται.



Ασύμμετρη δόνηση τάσης

**Παλλόμενη δόνηση (ασύμμετρη δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου, *wagging vibrations*):**

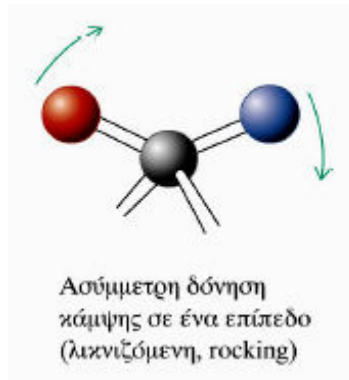
Δημιουργούνται όταν μια μη γραμμική ομάδα τριών ατόμων πάλλεται μέσα στο επίπεδο που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δεσμούς.



Ασύμμετρη δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου

♦ **Δονήσεις αιώρησης (*rocking vibrations*),**

Δημιουργούνται όταν μια μη γραμμική ομάδα τριών ατόμων πάλλεται εκτός του επιπέδου που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δεσμούς.



♦ **Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations)**

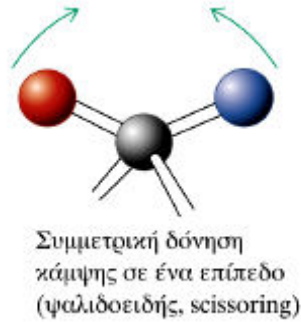
Δημιουργούνται όταν μια μη γραμμική ομάδα τριών ατόμων περιστρέφεται γύρω από τον δεσμό που την συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου .



♦ **Δονήσεις ψαλιδισμού (scissoring vibrations) ή παραμόρφωσης (deformation vibrations)**

Δημιουργούνται όταν δύο μη συνδεόμενα άτομα κινούνται μπρος-πίσω και προς την μεταξύ τους διεύθυνση.





### 6.43 Δονήσεις Πολυατομικών Μορίων

Στα πολυατομικά μόρια το φάσμα IR γίνεται πιο πολύπλοκο λόγω της επίδρασης των συχνοτήτων δόνησης και περιστροφής του μορίου στις διάφορες περιοχές απορρόφησης. Ωστόσο, η μελέτη των φασμάτων τους είναι η προέκταση των θεωρητικών συμπερασμάτων των φασμάτων των απλών μορίων. Εάν φανταστούμε ένα μόριο με  $N$  άτομα, τότε η θέση κάθε ατόμου στο χώρο καθορίζεται από τις τρεις ισότιμες συντεταγμένες  $x$ ,  $y$  και  $z$ . Ο ολικός αριθμός των τιμών των συντεταγμένων είναι  $3N$ , δηλαδή το μόριο έχει  $3N$  βαθμούς ελευθερίας (degrees of freedom) κινήσεων στο χώρο. Εάν ορισθούν οι τρεις συντεταγμένες τότε σημαίνει ότι έχουν ορισθεί το μήκος των δεσμών και οι μεταξύ τους γωνίες. Έτσι, το μόριο είναι ελεύθερο να κινηθεί στον τρισδιάστατο χώρο χωρίς αλλαγή του σχήματός του. Ο ερευνητής μπορεί να αναφερθεί σε μια τέτοια κίνηση γνωρίζοντας τη θέση του κέντρου βάρους του μορίου σε σχέση με τις τρεις συντεταγμένες. Η κίνηση του μορίου χρησιμοποιεί 3 από τους  $3N$  βαθμούς ελευθερίας, αφήνοντας  $3N-3$  αχρησιμοποίητους. Σε γενικές γραμμές, το ίδιο μπορεί να θεωρηθεί και για την περιστροφή ενός μη γραμμικού μορίου όταν αναλυθεί στα συστατικά μέρη των τριών καθέτων αξόνων συμμετρίας. Ο καθορισμός των αξόνων αυτών απαιτεί άλλους τρεις βαθμούς ελευθερίας, έτσι το μόριο έχει τελικά  $3N-6$  βαθμούς ελευθερίας στη διάθεσή του για να κινηθεί στο χώρο. Για ένα μη γραμμικό μόριο με  $N$  άτομα μπορούν να υπάρξουν  $3N-6$  διαφορετικές δονήσεις, ενώ για ένα γραμμικό μόριο, που δεν υπάρχει περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού, οι βαθμοί ελευθερίας είναι  $3N-5$  [22].

#### 6.44 Δονήσεις και συχνότητες απορρόφησης χαρακτηριστικών ομάδων

Οι δονήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων ενός μορίου είναι ανεξάρτητες της υπόλοιπης δομής του και συνήθως εμφανίζονται σε περιοχές του υπέρυθρου φάσματος όπου δεν απορροφούν οι δονήσεις σκελετού. Η συνηθισμένη περιοχή χαρακτηριστικών απορροφήσεων είναι μεταξύ  $4000\text{ cm}^{-1}$  και  $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ . Για παράδειγμα, η ομάδα μεθύλιο  $\text{—CH}_3$ , δίνει χαρακτηριστική απορρόφηση της συμμετρικής τάσης του δεσμού  $\text{C—H}$  στην περιοχή  $2850\text{-}2890\text{ cm}^{-1}$ , της ασύμμετρης στην περιοχή  $2940\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ , της συμμετρικής παραμόρφωσης του μορίου (με το άνοιγμα των γωνιών των ατόμων υδρογόνου) και της ασύμμετρης παραμόρφωσης, περίπου στα  $1470\text{ cm}^{-1}$ . Υπάρχουν αρκετές χαρακτηριστικές ομάδες οργανικών ενώσεων που, όπως η ομάδα μεθύλιο, απορροφούν σε συγκεκριμένη περιοχή ανεξάρτητα του υπόλοιπου μορίου (π.χ.  $\text{OH}$ ,  $\text{C=O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C=S}$ ,  $\text{NH}_2$ , κλπ). Άλλα παραδείγματα θα μπορούσαν να είναι: η καρβονυλο-ομάδα ( $\text{C=O}$ ) που παρουσιάζει μία ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή  $1600\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ , ανάλογα με τη δομή του υπόλοιπου μορίου, η θειονυλο-ομάδα ( $\text{C=S}$ ) που εμφανίζει μία ταινία απορρόφησης στα  $1100\text{ cm}^{-1}$ , και η ομάδα  $\text{—SH}$  που παρουσιάζει χαρακτηριστική απορρόφηση στα  $2580\text{ cm}^{-1}$ .

#### 6.45 Ερμηνεία Φασμάτων Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας

Η ερμηνεία φασμάτων IR δεν είναι εύκολη εργασία αλλά απαιτεί πρακτική εξάσκηση. Απαιτείται μεγάλη εμπειρία και πειραματισμός για την επεξήγηση των διαφόρων ταινιών απορρόφησης, ακόμη και απλών οργανικών ενώσεων. Επίσης, υπάρχει πληθώρα βιβλιογραφίας και πινάκων για τις βασικές απορροφήσεις των σπουδαιότερων οργανικών ενώσεων. Για την ερμηνεία των φασμάτων IR πρέπει να πάρουμε υπόψη μας τα παρακάτω σημεία:

(α) Οι απορροφήσεις χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή  $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ .

(β) Οι απορροφήσεις σκελετού εμφανίζονται στην περιοχή κάτω των  $1500\text{ cm}^{-1}$  (περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων), αλλά η ακριβής εκτίμησή τους είναι πιο δύσκολη.

(γ) Οι χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν μία ή περισσότερες απορροφήσεις, που εξαρτώνται από τη φύση και τη θέση τους στο μόριο.

(δ) Πολλές χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν ασθενείς απορροφήσεις που είναι δύσκολο να διακριθούν.

(ε) Σύγκριση των φασμάτων αγνώστων ενώσεων (με ορισμένες ενδείξεις ως προς τη δομή τους) με φάσματα γνωστών ενώσεων, μπορούν να δώσουν θετικά αποτελέσματα για την πιστοποίησή τους. Θεωρητικά, τα δύο φάσματα πρέπει να είναι παρόμοια.

(στ) Οι πίνακες IR με τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις (δραστικών ομάδων και σκελετού) οργανικών ενώσεων είναι συντεταγμένοι με τις γενικές εκτιμήσεις των περιοχών που απορροφούν από την επιστημονική βιβλιογραφία.

(ζ) Οι απορροφήσεις ταινιών ή γραμμών ή κορυφών (bands, lines, peaks) διακρίνονται ανάλογα με την έντασή τους σε ισχυρές (strong, s), μέτριες (medium, m), ασθενείς (weak, w) και πλατιές (broad, br). Η σύγκριση αυτή είναι ποιοτική και πρέπει να γίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης, χρόνου σάρωσης κ.λπ.[25].

## 6.5 Πειραματική διαδικασία

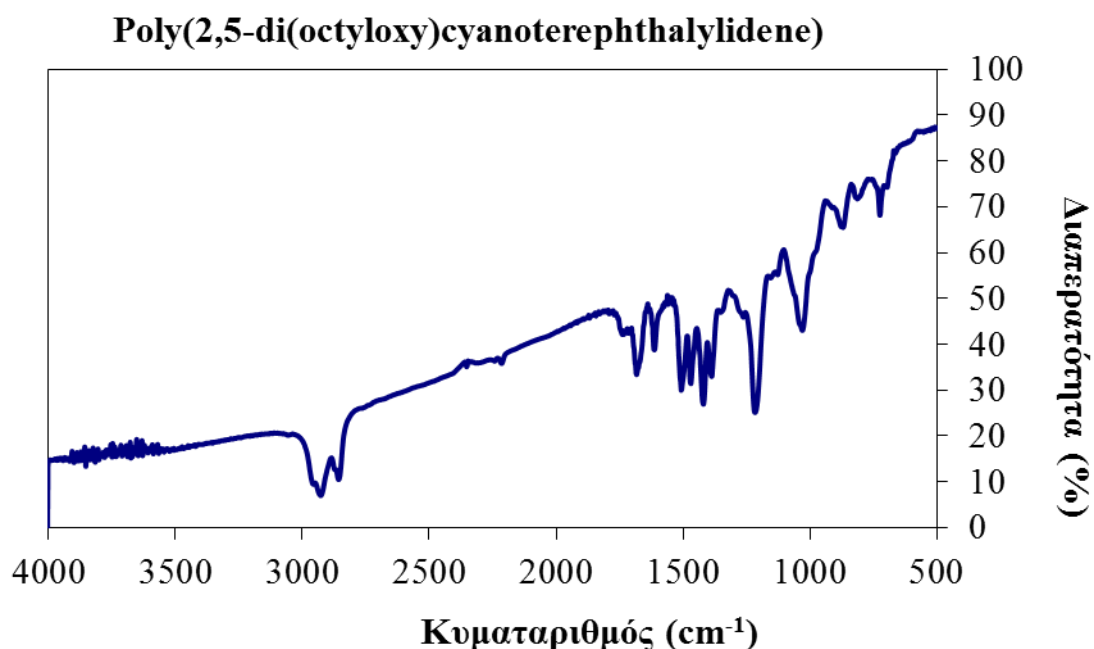
Η τεχνική που εφαρμόζεται για την μέτρηση του φάσματος υπερύθρου ενός υλικού εξαρτάται από την φυσική κατάσταση του δείγματος, η οποία και καθορίζει τον τρόπο αλληλεπίδρασης της δέσμης υπερύθρου με το δείγμα. Η πλέον διαδεδομένη και εύχρηστη τεχνική είναι η τεχνική της διαπερατότητας η οποία χρησιμοποιείται όταν το δείγμα μπορεί να παρασκευαστεί υπό μορφή λεπτού φιλμ (π.χ. πολυμερή υλικά), ή να διασπαρεί υπό μορφή κόνεως σε ένα αδρανές μέσο. Στην φασματική περιοχή του μέσου υπερύθρου ( $400\text{ cm}^{-1}$  έως  $5,000\text{ cm}^{-1}$ ) κατάλληλα υλικά διασποράς είναι τα αλογονούχα άλατα των αλκαλίων (π.χ. KBr, NaCl, CsI), τα οποία δεν απορροφούν στην περιοχή αυτή, είναι σχετικά αδρανή και παρουσιάζουν μικρή υγροσκοπικότητα. Όλα τα FTIR φάσματα που ελήφθησαν σε αυτήν την εργασία έγιναν από δισκία του υλικού αραιωμένου με βρωμιούχο κάλιο, KBr (KBr pressed tablet technique). Σε ειδικό γουδί από αχάτη το πολυμερές δείγμα (περίπου 2 mg) κονιοποιείται και ακολουθώς αναμιγνύεται με σκόνη KBr (περίπου 100-200 mg) και ομογενοποιείται. Κατόπιν, το μίγμα μεταφέρεται σε ειδικό καλούπι και πρεσάρεται με κατάλληλη πρέσα για περίπου 1 min με δύναμη 8-10 τόνων υπό κενό προς παρασκευή του

τελικού δισκίου. Το KBr πρέπει να είναι άνυδρο και για το λόγο αυτό πρέπει να ξηραίνεται στους 110 °C πριν από τη χρησιμοποίησή του.

## 6.6 Αποτελέσματα και σχόλια

### *Poly(2,5-di(octyloxy)cyanoterephthalylidene)*

Το φάσμα FTIR του εμπορικού πολυμερούς Poly(2,5-di(octyloxy)cyanoterephthalylidene) παρουσιάζεται στην εικόνα 6.8. Η μορφή του διαγράμματος επιτρέπει τον προσδιορισμό των κυριότερων κορυφών για την συγκεκριμένη ευαισθησία του φάσματος. Η μεγαλύτερη κορυφή εντοπίζεται σε κυματαριθμό 1218  $\text{cm}^{-1}$ . Στην συνέχεια και με χρήση βιβλιογραφικών δεδομένων στον Πίνακα 6.1 γίνεται αντιστοίχιση των κυριότερων κορυφών του φάσματος με τις χαρακτηριστικές ομάδες και τους κυματαριθμούς απορρόφησης τους.



**Εικόνα 6.8:** Φάσμα FTIR του εμπορικού πολυμέρους Poly(2,5-di(octyloxy)cyanoterephthalylidene)

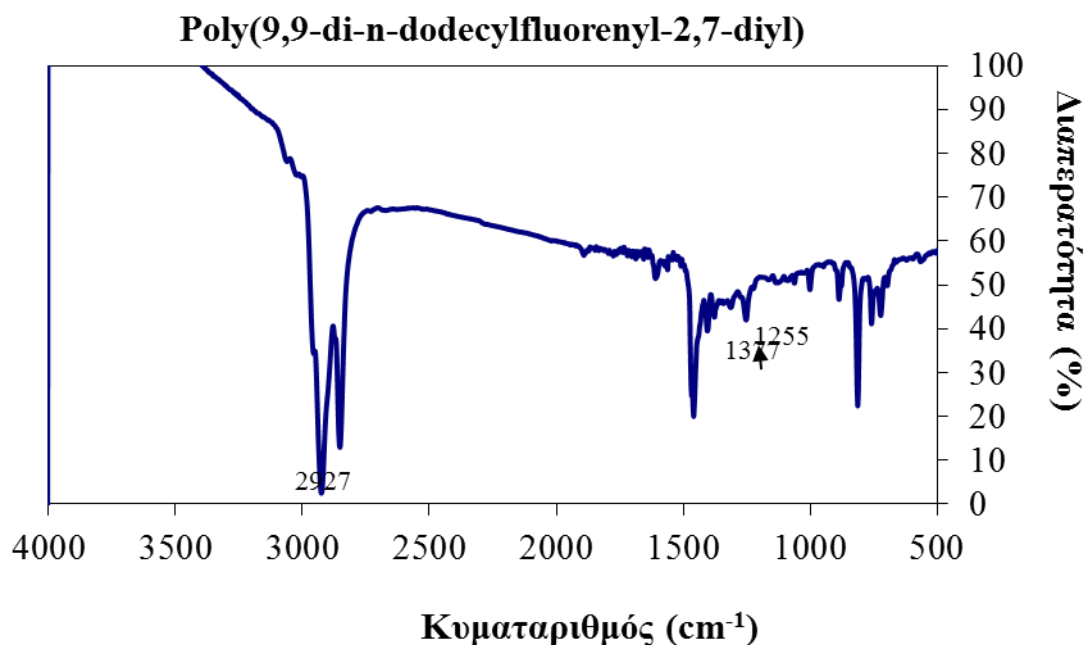
**Πίνακας 6.1 :**

Χαρακτηριστικές ομάδες και οι αντίστοιχοι κυματαριθμοί απορρόφησης του εμπορικού πολυμερούς Poly(2,5-di(octylloxy)cyanoterephthalylidene)

Χαρακτηριστική ομάδα	Κυματαριθμός απορρόφησης (cm <sup>-1</sup> )	Κυματαριθμός κορυφών δείγματος (cm <sup>-1</sup> )
C-H δονήσεις τάσης στο βενζολικό δακτύλιο	3030	n
>CH <sub>2</sub> δονήσεις τάσης, αλειφατικά τμήματα, κυκλικά και γραμμικά	2980 -2950	2931
	2890 -2850	2858
C≡N δονήσεις τάσης, νιτρίλια	2240	2220
C=O δονήσεις τάσης, εστέρες, κορεσμένα αλκοφατικά τμήματα	1740-1710	1740
C=C εκτός συζυγίας	1670	1683
C=C δονήσεις τάσης στο επίπεδο «in plane» του αρωματικού δακτυλίου	1600	1614
	1560	1500
C-C δονήσεις κάμψης στον αρωματικό δακτύλιο	1480	1470
	1400	1390
CH <sub>2</sub> αλειφατικά τμήματα, κυκλικά και γραμμικά	1440-1420	1422
C-H ασύμμετρες δονήσεις κάμψης σε ένα επίπεδο	1378	n
C-H ασύμμετρες δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου (wag)	1240	1218
C-O δονήσεις τάσης, καρβοξυλικά οξέα, αλκοόλες, εστέρες	1250-1150	
C-H δονήσεις κάμψης «in plane»	1094-1000	1035
C-H δονήσεις κάμψης «out of plane», χαρακτηριστική των μεμονωμένων H στον αρωματικό δακτύλιο	876	879
C-H δονήσεις κάμψης «out of plane» δύο γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο	806	821
CH <sub>2</sub> αλειφατικά τμήματα, κυκλικά και γραμμικά	722	725
C-H δονήσεις παραμόρφωσης «out of plane» στον αρωματικό δακτύλιο	695	705

### *Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl)*

Το φάσμα FTIR του εμπορικού πολυμερούς Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl) παρουσιάζεται στην εικόνα (6.9). Η μορφή του διαγράμματος επιτρέπει τον προσδιορισμό των κυριότερων κορυφών για την συγκεκριμένη ευαισθησία του φάσματος. Η μεγαλύτερη κορυφή εντοπίζεται σε κυματαριθμό 1218  $\text{cm}^{-1}$ . Στην συνέχεια και με χρήση βιβλιογραφικών δεδομένων στον Πίνακα (6.2.) γίνεται αντιστοίχιση των κυριότερων κορυφών του φάσματος με τις χαρακτηριστικές ομάδες και τους κυματαριθμούς απορρόφησης τους.



**Εικόνα 6.9:** Φάσμα FTIR του εμπορικού πολυμέρους Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl)

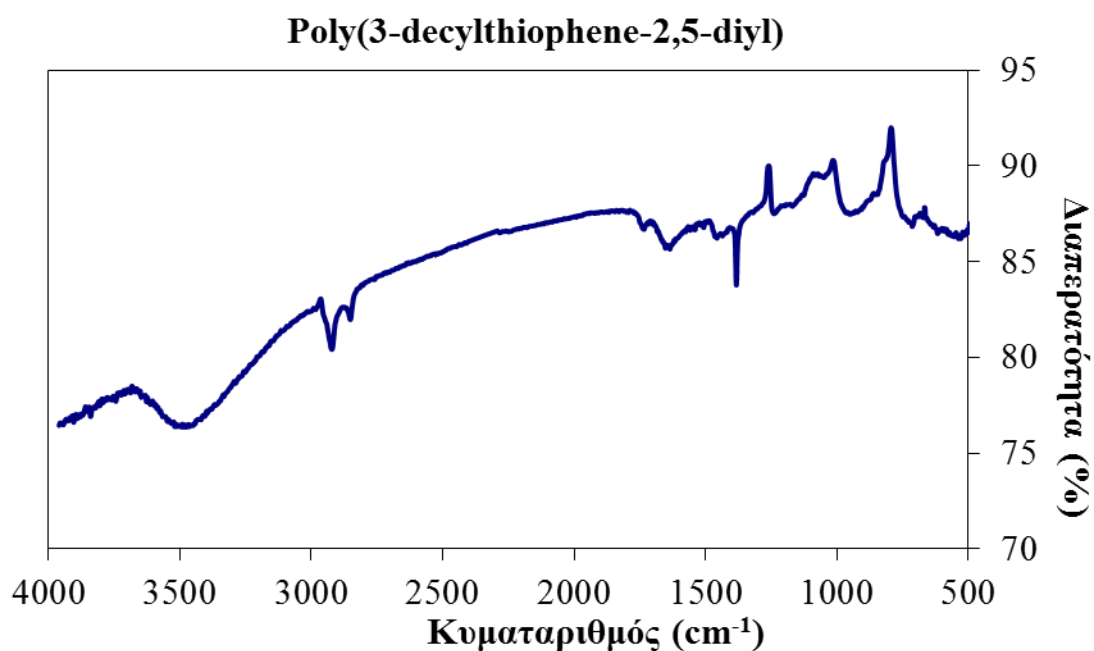
### Πίνακας 6.2 :

Χαρακτηριστικές ομάδες και οι αντίστοιχοι κυματαριθμοί απορρόφησης του εμπορικού πολυμερούς Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl)

Χαρακτηριστική ομάδα	Κυματαριθμός απορρόφησης (cm <sup>-1</sup> )	Κυματαριθμός κορυφών δείγματος (cm <sup>-1</sup> )
C-H δονήσεις τάσης στο βενζολικό δακτύλιο	3030	n
>CH <sub>2</sub> δονήσεις τάσης, αλειφατικά τμήματα, κυκλικά και γραμμικά	2980 -2950	2927
	2890 -2850	2852
C≡N δονήσεις τάσης, νιτρίλια	2240	n
C=O δονήσεις τάσης, εστέρες, κορεσμένα αλκοφατικά τμήματα	1740-1710	n
C=C εκτός συζυγίας	1670	n
C=C δονήσεις τάσης στο επίπεδο «in plane» του αρωματικού δακτυλίου	1600	1610
	1560	1560
C-C δονήσεις κάμψης στον αρωματικό δακτύλιο	1480	1460
	1400	1403
CH <sub>2</sub> αλειφατικά τμήματα, κυκλικά και γραμμικά	1440-1420	Ευρεία κορυφή 1508 - 1019
C-H ασύμμετρες δονήσεις κάμψης σε ένα επίπεδο	1378	1376
C-H ασύμμετρες δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου (wag)	1240	n
C-O δονήσεις τάσης, καρβοξυλικά οξέα, αλκοόλες, εστέρες	1250-1150	
C-H δονήσεις κάμψης «in plane»	1094-1000	1093 1064 1002
C-H δονήσεις κάμψης «out of plane», χαρακτηριστική των μεμονωμένων H στον αρωματικό δακτύλιο	876	887
C-H δονήσεις κάμψης «out of plane» δύο γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο	806	811
C-H δονήσεις κάμψης 4 ή 5 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο	765	757
CH <sub>2</sub> αλειφατικά τμήματα, κυκλικά και γραμμικά	722	723
C-H δονήσεις παραμόρφωσης «out of plane» στον αρωματικό δακτύλιο	695	698

### Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl)

Το φάσμα FTIR του εμπορικού πολυμερούς Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl) παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.10. Παρατηρείται μία σχετική αστάθεια στη μορφή του γεγονός που ερμηνεύεται πιθανά από σφάλμα στην διαδικασία διεξαγωγής της μέτρησης. Εντοπισμός κορυφών είναι γίνεται στο εύρος του φάσματος χωρίς όμως να είναι ξεκάθαρη η παρατήρηση μίας κύριας κορυφής. Η προσαρμογή των εν λόγω κορυφών στις χαρακτηριστικές ομάδες γίνεται στον Πίνακα 6.3.



Εικόνα 6.10 : Φάσμα FTIR του εμπορικού πολυμέρους Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl)



**Πίνακας 6.3:**

Χαρακτηριστικές ομάδες και οι αντίστοιχοι κυματαριθμοί απορρόφησης του εμπορικού πολυμερούς Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl)

Χαρακτηριστική ομάδα	Κυματαριθμός απορρόφησης (cm <sup>-1</sup> )	Κυματαριθμός κορυφών δείγματος (cm <sup>-1</sup> )
O-H δονήσεις τάσεις (αλκοόλες)	3200 - 3640	3496 ευρεία κορυφή
C-H δονήσεις τάσης στο βενζολικό δακτύλιο	3030	n
>CH <sub>2</sub> δονήσεις τάσης, αλειφατικά τμήματα, κυκλικά και γραμμικά	2980 -2950	n
	2890 -2850	2916
C≡N δονήσεις τάσης, νιτρίλια	2240	n
C=O δονήσεις τάσης, εστέρες, κορεσμένα αλκοφατικά τμήματα	1740-1710	n
C=C εκτός συζυγίας	1670	n
N-H δονήσεις κάμψης	1650-1580	1632
C=C δονήσεις τάσης στο επίπεδο «in plane» του αρωματικού δακτύλιου	1600	n
	1560	n
C-C δονήσεις κάμψης στον αρωματικό δακτύλιο	1480	n
	1400	n
CH <sub>2</sub> αλειφατικά τμήματα, κυκλικά και γραμμικά	1440-1420	n
C-H ασύμμετρες δονήσεις κάμψης σε ένα επίπεδο	1378	1385
C-H ασύμμετρες δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου (wag)	1240	1255
C-O δονήσεις τάσης, καρβοξυλικά οξέα, αλκοόλες, εστέρες	1250-1150	
C-H δονήσεις κάμψης «in plane»	1094-1000	1012
C-H δονήσεις κάμψης «out of plane», χαρακτηριστική των μεμονωμένων H στον αρωματικό δακτύλιο	876	n
C-H δονήσεις κάμψης «out of plane» δύο γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο	806	n
C-H δονήσεις κάμψης 4 ή 5 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο	765	785
CH <sub>2</sub> αλειφατικά τμήματα, κυκλικά και γραμμικά	722	n
C-H δονήσεις παραμόρφωσης «out of plane» στον αρωματικό δακτύλιο	695	n

## **7. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ**

### **7.1. Αρχή της μεθόδου**

Οι περισσότερες φασματοσκοπικές μέθοδοι βασίζονται στην επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας διαφόρου μήκους κύματος σε ένα υλικό και στην καταγραφή της απορροφημένης ακτινοβολίας σαν συνάρτηση του μήκους κύματος.

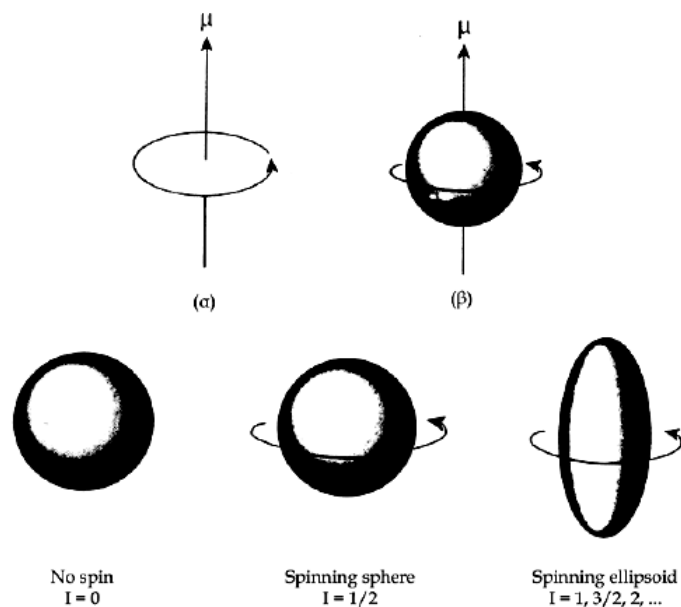
Τα πρώτα επιτυχή πειράματα Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) έγιναν το 1945 από τον Bloch και τους συνεργάτες του (Hansen, Packard) στο πανεπιστήμιο Stanford της Καλιφόρνιας και τον Purcell της Μασαχουσέτης. Η τεχνική του NMR αναγνωρίστηκε σύντομα ως μία από τις πιο σημαντικές φασματοσκοπικές τεχνικές για την πιστοποίηση της δομής χημικών ενώσεων (Βραβείο Νόμπελ για τους παραπάνω επιστήμονες το 1952). Η Οργανική Χημεία, ιδιαίτερα, βρέθηκε σημαντικά ωφελημένη από τη νέα τεχνική γιατί οι πυρήνες  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  κλπ, βρίσκονται στην πλειοψηφία των οργανικών ενώσεων και παρουσιάζουν το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Η ανάπτυξη της Φασματοσκοπίας NMR με Παλμική Τεχνική Μετασχηματισμού Fourier (Pulse Fourier Transform NMR, FT-NMR) τις τελευταίες δεκαετίες και η εφαρμογή της τεχνικής του NMR στην ιατρική, διέδρυναν σε πολλούς κλάδους της επιστήμης τη χρησιμότητα της τεχνικής NMR και καθιστούν ακόμη πιο σημαντική τη σημασία της.

### **7.11 Βασική Θεωρία του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού**

Ο πυρήνας των ατόμων παρουσιάζει δύο φαινόμενα: το πυρηνικό spin (nuclear spin) και τη στροφορμή (angular momentum) που είναι το αποτέλεσμα της περιστροφής του γύρω από τον άξονα. Το πυρηνικό spin είναι η συνιστώσα των spin των πρωτονίων και των νετρονίων του πυρήνα. Αποτέλεσμα του πυρηνικού spin είναι η μαγνητική ροπή ( $\mu$ ) του πυρήνα, γιατί ένα περιστρεφόμενο σωματίδιο αποτελεί ένα κυκλικό ηλεκτρικό ρεύμα που δημιουργεί ένα μαγνητικό δίπολο, δηλαδή το

φορτισμένο σωματίδιο συμπεριφέρεται σαν ένας μικροσκοπικός μαγνήτης που είναι τοποθετημένος κατά τον άξονα του spin.

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική, το spin ενός φορτισμένου σωματιδίου, όπως είναι ο πυρήνας των ατόμων, είναι η εσωτερική στροφορμή του, δηλαδή το τμήμα εκείνο της στροφορμής που υφίσταται ακόμη και όταν το σωματίδιο αδρανεί, διαχωρίζεται έτσι από το άλλο τμήμα της στροφορμής, την τροχιακή στροφορμή, που οφείλεται στην περιφορά του σωματιδίου σε μια τροχιά. Η ολική στροφορμή ενός σωματιδίου είναι το άθροισμα του spin και της τροχιακής στροφορμής [22].



**Εικόνα 7.1 :** α) Φορτίο περιστρεφόμενο σε κυκλική τροχιά και άνυσμα μαγνητικής ροπής, (β) πυρήνας που περιστρέφεται, (γ), (δ) και (ε) πυρήνες σφαιρικός και ελλειψοειδής και διαφορετικά πυρηνικά spin.

Σύμφωνα με τις γενικές αρχές της κβαντομηχανικής, το μέγιστο της τιμής της στροφορμής ενός σωματιδίου πρέπει να είναι ένας ακέραιος αριθμός ή το  $\frac{1}{2}$  ακέραιου αριθμού της τροποποιημένης σταθεράς του Planck  $\hbar$  ( $h/2\pi$ ). Έτσι, το πυρηνικό spin μπορεί να πάρει τις τιμές  $0, \frac{1}{2}, 1, 1 + \frac{1}{2}, 2, \dots$  κ.λπ, σε μονάδες  $\hbar = h/2\pi$ . Η τιμή του spin ενός πυρήνα εξαρτάται από το μαζικό και ατομικό του αριθμό. Όταν ο μαζικός του αριθμός είναι περιττός (1, 3, 5, κλπ) και ο ατομικός αριθμός περιττός ή άρτιος τότε το spin (I) έχει τιμές  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ . Όταν είναι και οι δύο αριθμοί άρτιοι τότε

το spin είναι μηδέν. Όταν ο μαζικός αριθμός είναι άρτιος και ο ατομικός περιττός τότε το spin έχει τιμές 1, 2, 3,... . Έτσι, οι πυρήνες  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , κ.λπ έχουν  $I=1/2$ , ενώ οι πυρήνες  $^2\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ , και  $^{32}\text{S}$  με άρτιο μαζικό αριθμό και περιττό ατομικό αριθμό έχουν spin (I) μηδέν.

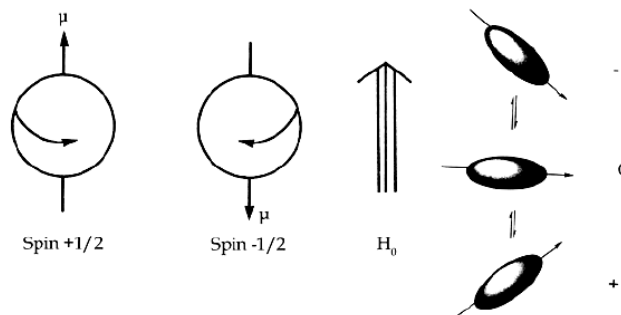
Όπως προαναφέρθηκε, οι πυρήνες είναι θετικά φορτισμένα σωματίδια (+) και εξαιτίας της περιστροφής τους γύρω από τον εαυτό τους συμπεριφέρονται ως μαγνητικά δίπολα. Η πυρηνική μαγνητική ροπή τους ( $\mu$ ) (nuclear magnetic moment) δίνεται από την εξίσωση:

$$\mu = \frac{\gamma I h}{2\pi} \quad (7.1)$$

όπου  $\gamma$  είναι μια σταθερά αναλογίας που καλείται μαγνητογυρικός λόγος (magnetogyric ratio) και είναι σταθερή ποσότητα για κάθε πυρήνα. Η εξίσωση 6.1 γράφεται επίσης ως:

$$\mu = \gamma p \quad (7.2)$$

όπου  $p = \frac{I h}{2\pi}$  η στροφορμή. Σημειώσουμε ότι το σύμβολο I αναφέρεται στο spin ενός πυρήνα και η στροφορμή σύμφωνα με τη κβαντομηχανική, είναι σε μονάδες  $\hbar = h/2\pi$  της τιμής του spin ενός πυρήνα.

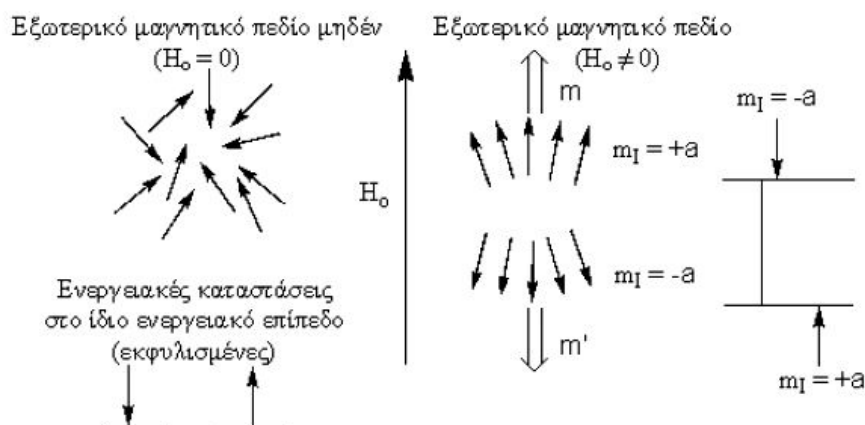


**Εικόνα 7.2:** Επιτρεπόμενοι προσανατολισμοί του spin με τιμές  $I \pm 1/2$  του ατόμου του υδρογόνου σε σχέση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ( $H_0$ ). Επιτρεπόμενοι προσανατολισμοί του spin για  $I = 1$  (-1, 0, +1).

Εκτός μαγνητικού πεδίου η συμπεριφορά του πυρήνα από ενεργειακή πλευρά είναι εντελώς διαφορετική από ότι όταν βρεθεί μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Όταν βρεθούν μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο οι πυρήνες συμπεριφέρονται ως μικροσκοπικοί μαγνήτες και προσανατολίζονται ανάλογα με το άνυσμα των μαγνητικών γραμμών. Σύμφωνα με τους κανόνες της κβαντομηχανικής το άνυσμα της πυρηνικής μαγνητικής ροπής ( $\mu$ ) επιτρέπει να πάρει μόνο ορισμένες κατευθύνσεις σε σχέση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Ανάλογα με το spin του, ένας πυρήνας μπορεί να πάρει μόνο  $2I+1$  επιτρεπόμενους προσανατολισμούς. Οι τιμές αυτές εκφράζονται με τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό του spin ( $m_I$ ) (magnetic quantum number of spin). Ο  $m_I$  μπορεί να έχει τιμές  $-I, -I+1, \dots, I-2, I-1, I$ . Δηλαδή, ένας πυρήνας με spin  $I=3/2$  έχει τέσσερις τιμές ( $2 \times 3/2 + 1 = 4$ ):  $m_I = -3/2, -1/2, +1/2$  και  $+3/2$ , ενώ, για παράδειγμα, πυρήνας με spin  $I=1/2$  έχει μόνο δύο τιμές  $m_I = -1/2, +1/2$ .

### 7.12 Κβαντικά ενεργειακά επίπεδα (στάθμες) spin.

Όταν οι πυρήνες βρεθούν μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο τα ανύσματα της μαγνητικής τους ροπής προσανατολίζονται, αν και δεν ευθυγραμμίζονται απόλυτα με τις γραμμές του μαγνητικού πεδίου, όσο ισχυρό και αν είναι. Οι πυρήνες με θετικό  $m_I$  προσανατολίζονται προς την κατεύθυνση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και κατά συνέπεια βρίσκονται σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση (ή στάθμη), ενώ οι πυρήνες με αρνητικό  $m_I$  προσανατολίζονται προς αντίθετη κατεύθυνση των μαγνητικών γραμμών και βρίσκονται σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση.



**Εικόνα 7.3 :** Ενεργειακά spin χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και μέσα σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο

Η ενέργεια των πυρήνων μετά την επίδραση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου είναι ανάλογη της μαγνητικής ροπής ( $\mu$ ) και της ισχύος του μαγνητικού πεδίου ( $H_0$ ), δηλαδή  $E \propto \mu H_0$ .

Ο κβαντομηχανικός κανόνας επιλογής στον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό είναι ότι, οι μεταβάσεις από τη μία ενεργειακή στάθμη σε μία άλλη πρέπει να συνοδεύονται με μεταβολή του  $m_I$  κατά μία ολόκληρη μονάδα, δηλαδή  $\Delta m_I = \pm 1$ . Η μεταβολή ενέργειας είναι [26]:

$$\Delta E = -\frac{\gamma h}{2\pi} H_0 \quad (7.3)$$

όπου  $m_I = 1$ ,  $H_0$  η ένταση του μαγνητικού πεδίου (με μονάδες στο CGS Gauss και στο SI Tesla όπου  $1 \text{ Tesla} = 10^4 \text{ G}$ ),  $\mu$  η πυρηνική μαγνητική ροπή (με μονάδες στο CGS erg/Gauss και στο SI Ampere/m<sup>2</sup>) και  $\gamma$  ο μαγνητογυρικός λόγος (με μονάδες στο CGS Gauss/s και στο SI radian/Tesla x s). Για μία ενεργειακή μετάβαση από μία στάθμη σε μία γειτονική απαιτείται ενέργεια (από χαμηλότερη σε υψηλότερη στάθμη) που μπορεί να απορροφηθεί από μία δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (με την οποία βαπτίζουμε το δείγμα μας) η ακτινοβολία εκπέμπεται για πτώση από υψηλή ενεργειακή στάθμη σε χαμηλότερη. Η συχνότητα της ακτινοβολίας δίνεται από την εξίσωση 7.4 :

$$\Delta E = h\nu = \frac{\gamma h}{2\pi} H_0 \rightarrow \nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (7.4)$$

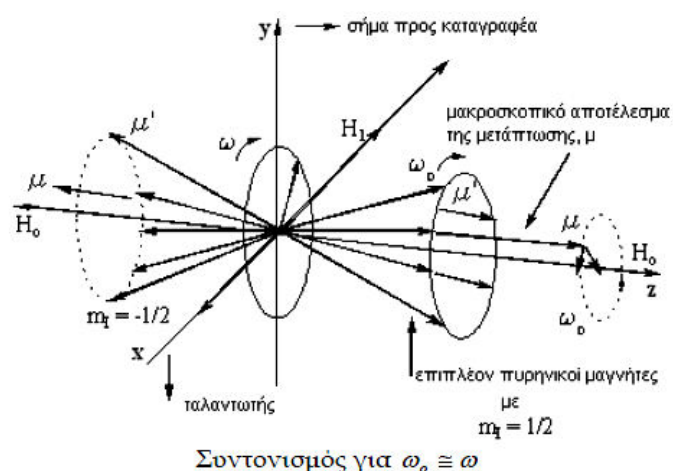
Από την εξίσωση φαίνεται ότι η συχνότητα της ακτινοβολίας (εκπεμπόμενη ή απορροφούμενη) είναι ανάλογη του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Η σχέση αυτή είναι βασική για τη φασματοσκοπία NMR. Σημαίνει ότι μπορούν να ληφθούν φάσματα πυρήνων με διαφορετικό μαγνητογυρικό λόγο ( $\gamma$ ), αλλάζοντας την ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ( $H_0$ ) ή τη συχνότητα ( $\nu$ ) της ακτινοβολίας με την οποία βομβαρδίζεται το δείγμα. Στα σημερινά φασματοφωτόμετρα NMR χρησιμοποιούνται μαγνήτες έντασης  $10 - 10^4$  Gauss που απαιτούν συχνότητες

διέγερσης, για τους περισσότερους πυρήνες ατόμων που εξετάζονται, στην περιοχή 5 – 400 Hz.

### 7.13 Κλασική Περιγραφή του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Για τη μελέτη της μαγνητικής ροπής ενός πυρήνα, που προκύπτει από την ιδιοπεριστροφή του μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κλασική περιγραφή των μεταβατικών φαινομένων και των διεργασιών ανταλλαγής. Με την κβαντική περιγραφή μπορούν να εξηγηθούν η χημική μετατόπιση (chemical shift) και η σύζευξη spin (spin couplings), στα οποία υπεισέρχονται οι έννοιες των κβαντικών ενεργειακών καταστάσεων. Εάν υπάρχει μαγνητικό πεδίο  $H_0$  (τυπικό παράδειγμα 10000 – 25000 Gauss) και ένας πυρήνας με μαγνητική ροπή  $\mu$ , του οποίου το spin και το πεδίο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας,  $H_1$ , προκαλεί τις μεταβάσεις μεταξύ των κβαντικών ενεργειακών σταθμών.

Η μαγνητική ροπή  $\mu$ , του πυρήνα βρίσκεται κατά μία γωνία  $\theta$  σε σχέση με την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου  $H_0$ . Η επίδραση του  $H_0$  στη  $\mu$ , παράγει ροπή στρέψης που τείνει να δώσει κλίση στο άνυσμα της  $\mu$  προς την κατεύθυνση του  $H_0$ . Επειδή ο πυρήνας περιστρέφεται γύρω από τον εαυτό του δε μπορεί να μεταβάλει τη γωνία  $\theta$ , αλλά το άνυσμα της μαγνητικής ροπής υπόκειται σε μετάπτωση (precess) γύρω από το μαγνητικό πεδίο.



**Εικόνα 7.4:** Εφαρμογή του μαγνητικού  $H_0$  και ηλεκτρομαγνητικού  $H_1$  πεδίου σε ένα πυρήνα με  $I=1/2$ .

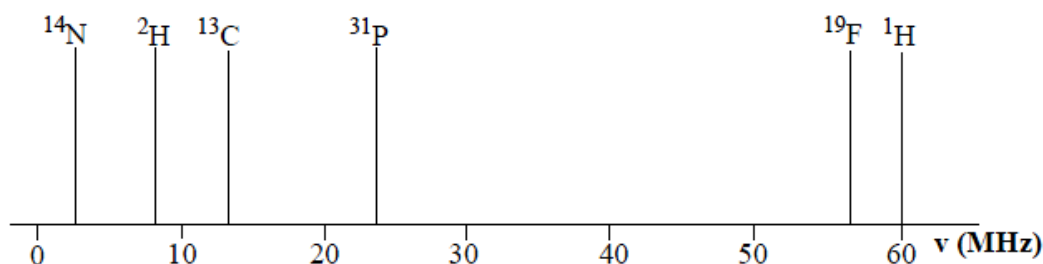
Η πυρηνική μαγνητική ροπή υπόκειται σε μετάπτωση γύρω από το  $H_0$  με συχνότητα:

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (7.5)$$

Η εξίσωση 7.5 καλείται εξίσωση Larmor. Η συχνότητα περιφοράς κατά τη μετάπτωση καλείται συχνότητα μετάπτωσης Larmor, και είναι ανάλογη του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου  $H_0$  και του γυρομαγνητικού λόγου  $\gamma$  του πυρήνα. Εάν εφαρμοσθεί ένα δεύτερο, μικρότερο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο  $H_1$ , κάθετο προς το  $H_0$  με συχνότητα  $\nu_0$ , τότε το άνυσμα της μαγνητικής ροπής  $\mu$  που βρίσκεται μεταξύ των δύο επιπέδων θα αλλάζει γωνία  $\theta$  κατά  $\Delta\theta$ . Η αλλαγή της γωνίας  $\theta$  προκαλεί την απορρόφηση ενέργειας από το πεδίο  $H_1$  του συστήματος των πυρηνικών spin. Η ενέργεια του συστήματος spin εξαρτάται από τη γωνία  $\theta$ . Εάν το  $H_1$  έχει συχνότητα διαφορετική της  $\nu_0$  τότε βρίσκεται σε διαφορετική φάση με τη συχνότητα περιφοράς της  $\mu$ , δηλαδή της συχνότητας Larmor, και το σύστημα δεν απορροφά ενέργεια. Φαίνεται λοιπόν ότι η απορρόφηση ενέργειας είναι ένα φαινόμενο συντονισμού, που συνδυάζεται κβαντικά με τη φυσική πυρηνική συχνότητα της μετάπτωσης  $\nu_0$ . Στην πράξη, με την τεχνική NMR βαπτίζεται το δείγμα, που έχει ήδη προσανατολισμένα μερικώς τα spin των πυρήνων από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, σε ένα γραμμικά πολωμένο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο (που παράγεται με το πέρασμα του ηλεκτρικού ρεύματος συχνότητας  $\nu$  μέσα από ένα πηνίο). Όταν η συχνότητα  $H_1$  συντονίζεται με τη συχνότητα μετάπτωσης Larmor του συγκεκριμένου πυρήνα, τότε συμβαίνει απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και εμφάνιση των φασματικών γραμμών NMR.

Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι συνήθως 10–25 KGauss. Οι συχνότητες Larmor σε τέτοια πεδία είναι, για τους περισσότερους πυρήνες, στην 10<sup>9</sup> περιοχή ραδιοσυχνοτήτων, μερικά Megahertz (1 MHz = 10<sup>6</sup> Hz, όπου 1 Hz = cps : ένας κύκλος ανά δευτερόλεπτο). Οι τιμές της  $\nu_0$  για  $H_0=14100G$  των πιο σημαντικών πυρήνων στην Οργανική Χημεία είναι:





**Εικόνα 7.5 :** Συχνότητες συντονισμού

Κατά την καταγραφή του φάσματος NMR, σαρώνεται το δείγμα με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μιας περιοχής συχνοτήτων, ενώ διατηρείται σταθερό το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Ωστόσο, μπορεί να γίνει και το αντίθετο, δηλαδή να διατηρηθεί σταθερή η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και να μεταβληθεί το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

#### 7.14 Χημική Μετατόπιση στον Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό.

Η μελέτη των πυρήνων NMR είναι δυνατή από μια χαρακτηριστική παράμετρο των χημικών ουσιών που εκφράζει απόλυτα τη δομή του μορίου του δείγματος και καλείται χημική μετατόπιση (chemical shift). Όταν ένα μόριο που περιέχει τον παρατηρούμενο πυρήνα τοποθετηθεί μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια του μορίου “θωρακίζουν” τους πυρήνες από το εξωτερικό πεδίο. Έτσι, το προκαλούμενο μαγνητικό πεδίο στον πυρήνα, που δίνεται από την εξίσωση 7.4, είναι η διαφορά του εφαρμοζόμενου πεδίου και του πεδίου του δείγματος, που καλείται πυρηνική θωράκιση (nuclear shielding)[26]. Η διαφορά αυτή είναι ανάλογη του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Η χημική μετατόπιση λοιπόν ορίζεται ως πυρηνική θωράκιση διαιρεμένη από το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο:

$$\delta = \frac{H_{\text{εφαρμ}} - H_{\text{δειγμ}}}{H_{\text{εφαρμ}}} 10^6 \text{ ppm} \quad (7.6)$$

όπου  $H_{\text{εφαρμ}}$  καλείται και μαγνητικό πεδίο αναφοράς (reference) και  $H_{\text{δειγμ}}$  το μαγνητικό πεδίο που προκαλείται γύρω από τον πυρήνα λόγω της θωράκισης (sample or induced field).

Το πεδίο γύρω από τον πυρήνα είναι ανάλογο του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου και δίνεται από την εξίσωση:

$$H_{\text{δειγμ}} = \sigma H_{\text{εφαρμ}} \quad (7.7)$$

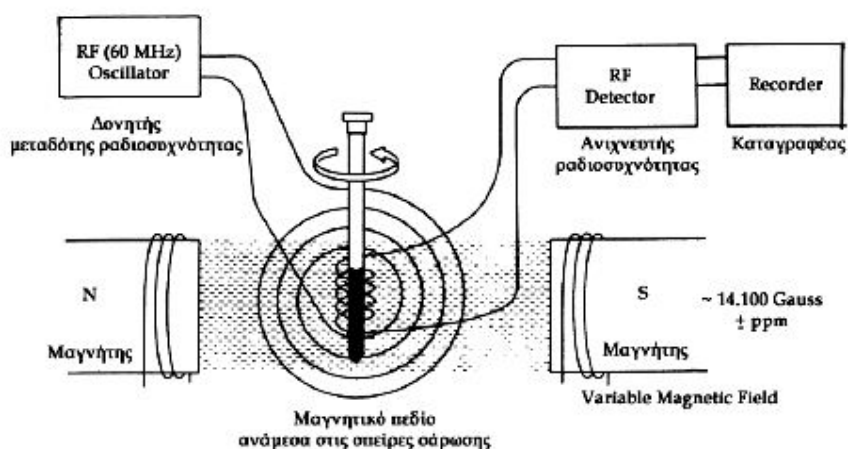
όπου  $\sigma$  είναι ο συντελεστής θωράκισης (shielding or screening factor). Έτσι, το αποτελεσματικό μαγνητικό πεδίο (effective) στον πυρήνα είναι η διαφορά  $H_{\text{εφαρμ}} - H_{\text{δειγμ}}$

$$H_{\text{αποτελ}} = H_{\text{εφαρμ}} - H_{\text{δείγμ}} \quad (7.8)$$

## 7.2. Πειραματική διαδικασία

### 7.21 Φασματόμετρα και Πειραματική Διαδικασία στον Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό.

Τα φασματόμετρα NMR που χρησιμοποιούνται σήμερα δύο ειδών: τα συνεχούς κύματος (CW, continuous wave) και τα φασματόμετρα παλμικής τεχνικής μετασχηματισμού Fourier (FT-NMR, Pulse Fourier Transform Spectrometer). Τα βασικά συστατικά για όλα τα φασματόμετρα υψηλής διαχωριστικής ικανότητας (High-resolution NMR) στον NMR είναι πηγή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή ραδιοσυχνοτήτων (RF) με την οποία βομβαρδίζεται το δείγμα και ένας ισχυρός μαγνήτης που πρέπει να έχει μεγάλο βαθμό σταθερότητας και ομοιογένειας (αντικατάσταση με υπεραγωγίμους)[27].



Εικόνα 7.6 : Φασματόμετρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Το δείγμα υπό μορφή διαλύματος σε κατάλληλο δευτεριωμένο διαλύτη μεταφέρεται με ένα μικρό σιφώνιο σε ένα γυάλινο σωλήνα NMR (διάμετρος 5 mm) με ομοιογενή τοιχώματα και τοποθετείται σε ένα μεταλλικό κάθετο σωλήνα που βρίσκεται μεταξύ των πόλων του μαγνήτη. Η ακτινοβολία ραδιοσυχνότητας (RF) εκπέμπεται από ένα πηνίο που είναι περιτυλιγμένο γύρω από το δείγμα και μετά την απορρόφηση ενέργειας καταγράφει το ίδιο το σήμα (single-coil spectrometer) ή από άλλο πηνίο (cross-coil spectrometer). Για να επιτευχθεί συντονισμός, η ακτινοβολία ραδιοσυχνότητας μεταβάλλεται σιγά-σιγά κατά τη σάρωση. Το σήμα της απορρόφησης RF συλλαμβάνεται από τον ανιχνευτή, ενισχύεται και καταγράφεται. Το φασματογραφικό χαρτί NMR είναι ειδικά βαθμολογημένο (precalibrated recorded charts) και η καταγραφή του φάσματος γίνεται αφού προηγουμένως ρυθμιστεί το 'μηδέν' με μία ουσία αναφοράς, συνήθως το τετραμεθυλοπυρίτιο (tetramethylsilane, TMS).

Η σταθερότητα και η ομοιογένεια του μαγνήτη και της πηγής ραδιοσυχνότητας είναι σημαντικοί παράγοντες για την υψηλή διαχωριστική ικανότητα του οργάνου. Διαχωριστική ικανότητα 0,5 Hz σε όργανο 60 MHz, δηλαδή 1/108, ήταν συνηθισμένη στα παλαιά φασματόμετρα NMR. Επειδή όμως πρέπει να διατηρηθεί η ικανότητα αυτή σε όλο το μήκος του δείγματος για αυτό ο γυάλινος σωλήνας περιστρέφεται με τη βοήθεια ρεύματος αέρα.

Ο μόνιμος μαγνήτης ή ηλεκτρομαγνήτης μπορεί να φτάσει τα 25 KGauss, αλλά με υπεραγώγιμα πηνία (σε χαμηλές θερμοκρασίες) μπορούν να επιτευχθούν ισχυρότερα μαγνητικά πεδία. Για φάσματα  $^1\text{H}$  NMR τα παλαιά όργανα λειτουργούσαν σε 60, 80, 90, 100 MHz, ενώ με υπεραγώγιμα πηνία αρχίζουν από 200, 300, 360 και πρόσφατα 500 ή και 800 MHz. Παλαιότερα η ομοιογένεια επιτυγχάνονταν με μαγνήτες που οι πόλοι τους είχαν διάμετρο 20cm και καλά γυαλισμένες επιφάνειες. Επίσης χρησιμοποιούνταν ειδικά ηλεκτρικά δευτερεύοντα πηνία γύρω από το μαγνήτη, μέσα από τα οποία περνούσαν ασθενή ηλεκτρικά ρεύματα που διόρθωναν τις εκτροπές από την ομοιογένεια. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του μαγνήτη παράγεται θερμότητα, για αυτό απαιτείται θερμοστάτης με σύστημα ψύξης.

Οι διάφοροι πυρήνες μπορούν να μελετηθούν με το ίδιο όργανο (πολυπυρηνικά NMR, multinuclear NMR) με απλή αλλαγή του κρυσταλλικού ταλαντωτή που

παράγει συγκεκριμένη ραδιοσυχνότητα (συνήθως για υδρογόνο, φθόριο και φώσφορο).

## 7.22 Πειραματική διαδικασία

Το δείγμα διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη και τοποθετείται σε γυάλινο σωλήνα NMR (μήκος 15 cm και διάμετρο 0,5 cm) μαζί με 2-3 σταγόνες ουσίας αναφοράς (TMS ή DSS) και τοποθετείται στην κατάλληλη υποδοχή μεταξύ των πόλων του μαγνήτη (απόσταση πόλων 2-3 cm) και περιστρέφεται με ~30 στροφές/s (για υψηλότερη διακριτική ικανότητα 100- 200c/s). Παλαιότερα το δείγμα σαρώνονταν και ρυθμίζονταν η θέση του φασματογραφικού χαρτιού με βάση το σήμα της ουσίας αναφοράς (για το TMS είναι  $\delta=0$ ) που καλείται εσωτερικό σήμα κλειδώματος (internal locking signal). Στα νέα μηχανήματα NMR με υπεραγωγίσιμους μαγνήτες και H/Y η απορρόφηση του διαλύτη εισάγεται ηλεκτρονικά και το χαρτί βαθμολογείται αυτόματα. Κατά την καταγραφή του φάσματος, η πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας βαπτίζει το δείγμα με RF (π.χ. παλαιά στα 60 MHz), ενώ το μαγνητικό πεδίο έχει ρυθμισθεί στα 1,4 Tesla και μεταβάλλεται σιγά-σιγά (σάρωση) με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος που παράγεται από τη γεννήτρια σάρωσης-πεδίου (fieldsweep generator) και τροφοδοτείται από τα δευτερεύοντα πηνία γύρω από τους πόλους. Το φάσμα στην περίπτωση αυτή καλείται φάσμα σάρωσης-πεδίου (field-sweep spectrum), ενώ στην περίπτωση που μεταβάλλεται η ακτινοβολία ραδιοσυχνοτήτων καλείται φάσμα σάρωσης-συχνότητας (frequency-sweepspectrum). Η δεύτερη περίπτωση είναι πιο δύσκολη, αλλά ευνοεί πειράματα διπλής συχνότητας. Κατά τη σάρωση, κάθε πυρήνας του δείγματος (π.χ. πρωτόνιο) φέρεται στο στάδιο του συντονισμού, απορροφά ενέργεια από τον ταλαντωτή της ακτινοβολίας RF και καθώς ο πυρήνας επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση, η εκπεμπόμενη ενέργεια συγκεντρώνεται από το πηνίο του ανιχνευτή (που βρίσκεται τυλιγμένος γύρω από το δείγμα) ενισχύεται και καταγράφεται. Η ποσότητα του δείγματος είναι συνήθως 10-20 mg για  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  και  $^{31}\text{P}$  σε 0,5ml διαλύτη και ο χρόνος σάρωσης είναι 5min. Για άλλους πυρήνες με μικρότερη φυσική αφθονία, όπως ο  $^{13}\text{C}$  (φ.α. 1.108%) απαιτούνται δείγματα με πάνω από 100 mg. Ωστόσο, το δείγμα δεν καταστρέφεται και μετά την εξάτμιση του διαλύτη μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί. Στα φασματόμετρα FT-NMR που είναι πολύ ευαίσθητα (με περισσότερες σαρώσεις) ποσότητα 1-10 mg για φάσματα  $^1\text{H}$  είναι αρκετή.

### 7.23 Διαλύτες για φασματοσκοπία NMR.

Για τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR χρησιμοποιούνται δευτεριωμένοι (98-99%) διαλύτες που δεν παρουσιάζουν ταινίες απορρόφησης πρωτονίου. Τέτοιοι διαλύτες είναι:  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , ακετόνη πλήρως δευτεριωμένη  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  ή ακετόνη- $d_6$ , βενζόλιο  $\text{C}_6\text{D}_6$ , διμεθυλοσουλφοξείδιο δευτεριωμένο  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , μεθανόλη δευτεριωμένη  $\text{CD}_3\text{OD}$ , δευτεριωμένο νερό  $\text{D}_2\text{O}$  κ.λπ.

Επίσης, χρησιμοποιούνται διαλύτες που δεν είναι δευτεριωμένοι, όπως:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{BrCl}$ , κυκλοεξάνιο  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , διοξάνιο  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , βινυλοχλωρίδιο  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ , νιτροβενζόλιο  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  κ.λπ., με γνωστές απορροφήσεις.

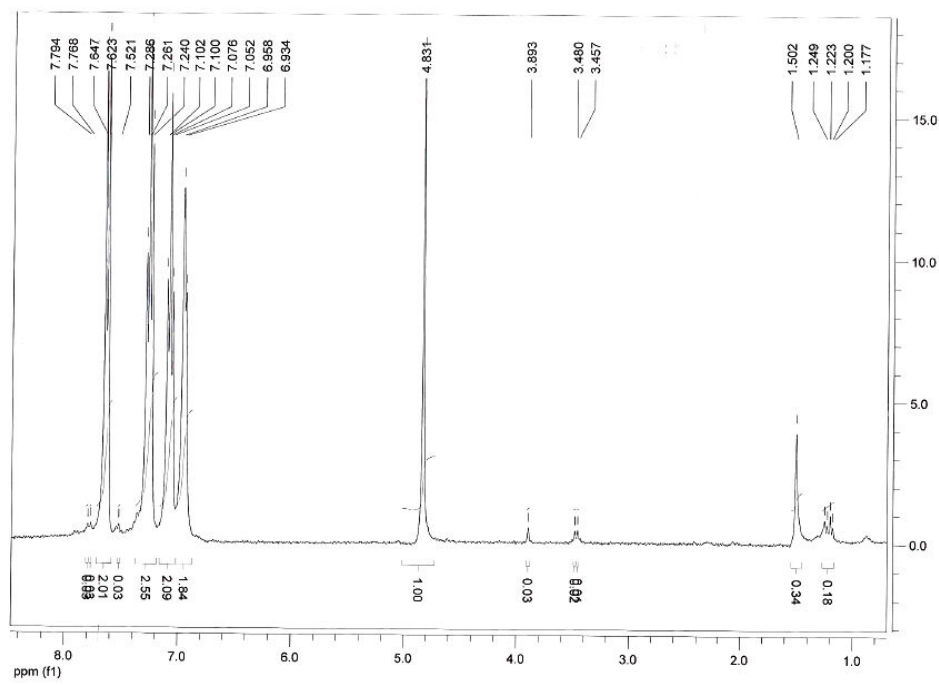
Για χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται: διγλωρομεθάνιο, ακετόνη, μεθανόλη, βινυλοχλωρίδιο και μίγμα τετραϋδροφουρανίου (THF) και διθειάνθρακα (για θερμοκρασίες  $< 150^\circ\text{C}$ ). Στις υψηλές θερμοκρασίες το δείγμα σφραγίζεται ερμητικά σε αμπούλες ή ειδικούς σωλήνες.

### 7.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός

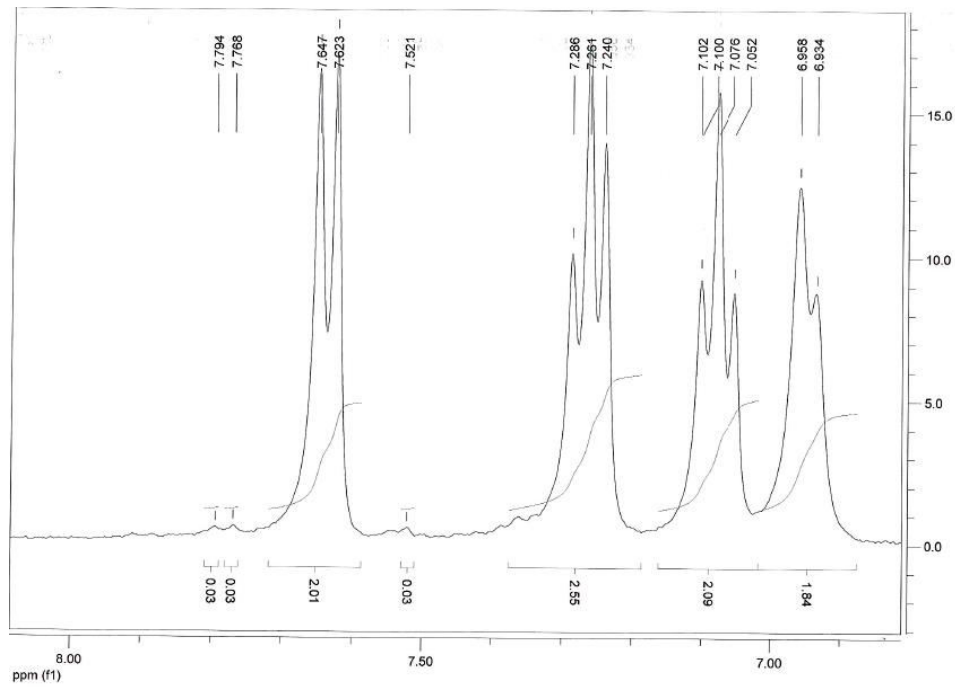
Από τα δείγματα του μονομερούς κατά το πρώτο στάδιο ελήφθησαν δύο παρτίδες. Οι παρτίδες αυτές ήταν η 1<sup>η</sup> και η 4<sup>η</sup> (Κεφ.5). Οι παρτίδες αυτές οδηγήθηκαν σε χαρακτηρισμό μέσω NMR <sup>1</sup>H. Ελήφθησαν τα φάσματα των δύο παρτίδων τα όποια και παρατίθενται στα παρακάτω διαγράμματα.

#### Φάσμα NMR 9-octylfluorene - 1<sup>η</sup> Παρτίδα

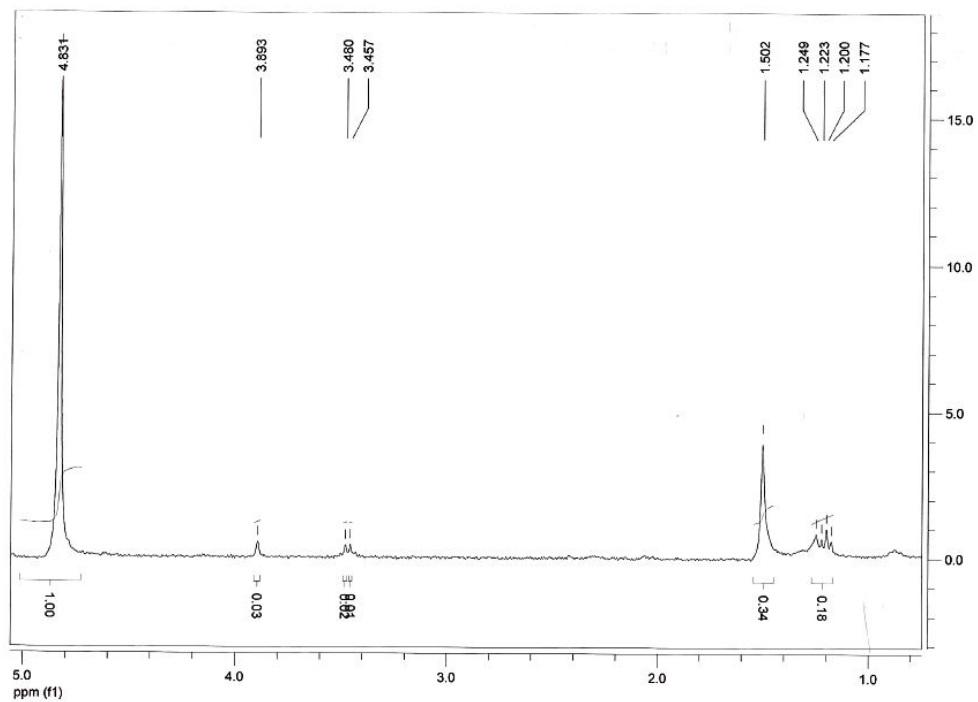
Το φάσμα παρουσιάζεται σε τρία διαγράμματα ώστε να καλύπτεται συνολικά όλο το εύρος των τιμών δ με αναλυτικότερο τρόπο.



Διάγραμμα 7.1 : Φάσμα NMR 9-octylfluorene., 1.0 ~ 8.0 ppm, 1<sup>η</sup> Παρτίδα



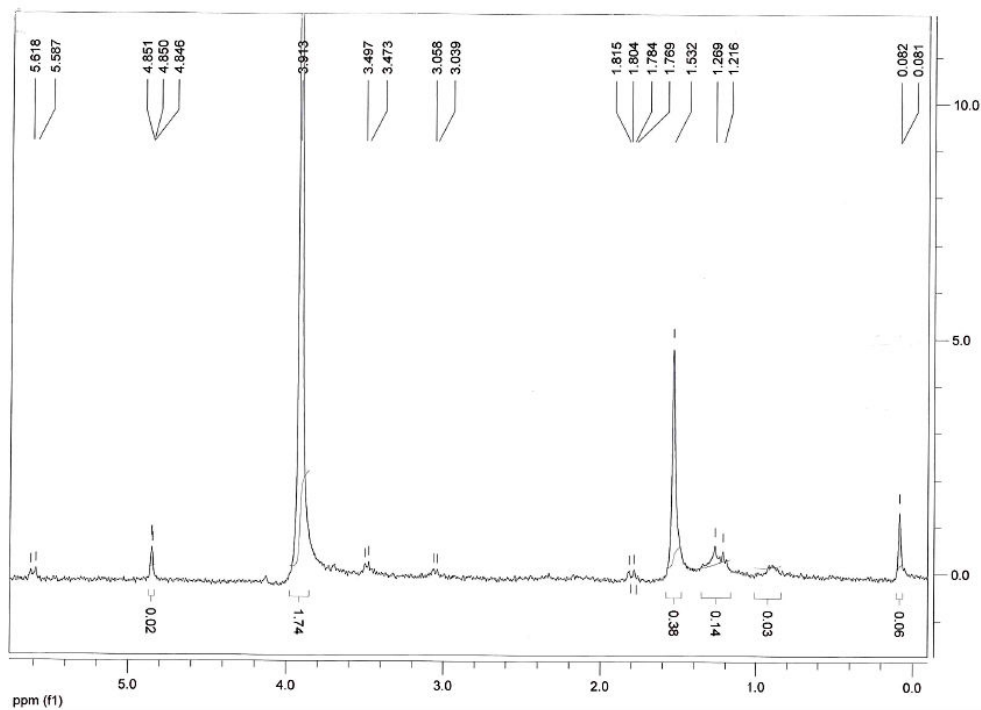
**Διάγραμμα 7.2 :** Φάσμα NMR 9-octylfluorene., 7 ~ 8 ppm, 1<sup>η</sup> Παρτίδα



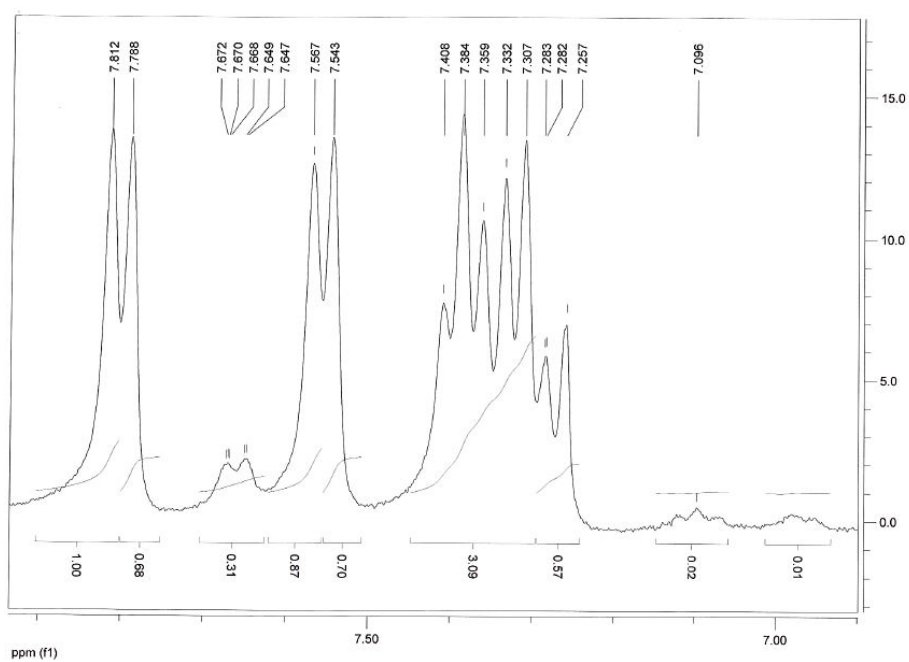
**Διάγραμμα 7.3 :** Φάσμα NMR 9-octylfluorene., 1 ~ 5 ppm, 1<sup>η</sup> Παρτίδα

### Φάσμα NMR 9-octylfluorene - 4<sup>η</sup> Παρτίδα

Το φάσμα παρουσιάζεται σε τρία διαγράμματα ώστε να καλύπτεται συνολικά όλο το εύρος των τιμών δ με αναλυτικότερο τρόπο.

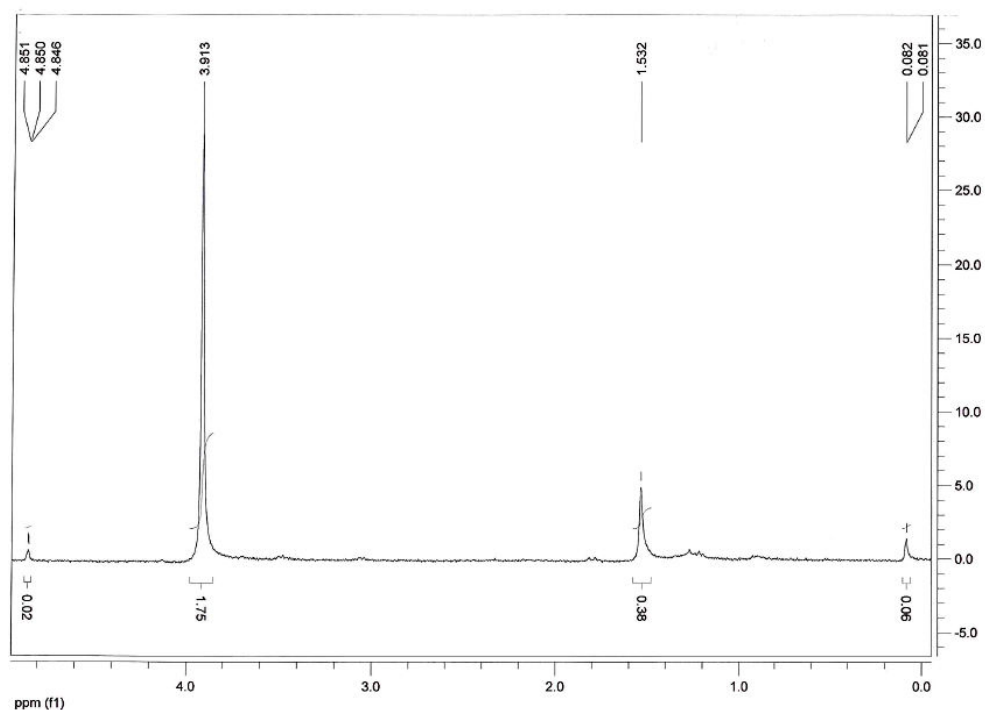


### Διάγραμμα 7.4 : Φάσμα NMR 9-octylfluorene., 10 ~ 50 ppm, 4<sup>η</sup> Παρτίδα



### Διάγραμμα 7.5 : Φάσμα NMR 9-octylfluorene., 7 ~ 8 ppm, 4<sup>η</sup> Παρτίδα

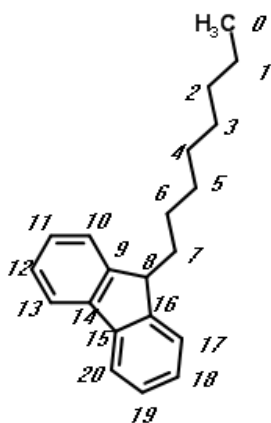




**Διάγραμμα 7.5 :** Φάσμα NMR 9-octylfluorene., 0 ~ 5 ppm, 4<sup>η</sup> Παρτίδα

### Σχολιασμός

Στα φάσματα των δύο παρτίδων που μελετήθηκαν καταγράφηκαν κορυφές σε ένα εύρος τιμών  $\delta$  που ήταν μεταξύ 0 ~80 ppm. Για την μελέτη των κορυφών έγινε κατ'αρχήν αρίθμηση των ατόμων άνθρακα στο συντακτικό τύπο της ένωσης όπως φαίνεται στη εικόνα 7.7



**Εικόνα 7.7 :** Αρίθμηση ατόμων άνθρακα βάση του οποίου έγινε ο χαρακτηρισμός NMR

Τα παρατηρούμενα φάσματα παρουσιάζουν μετατόπιση σε μικρές τιμές δ. Η ταυτοποίηση των ατόμων άνθρακα για την Παρτίδα 1 είναι η εξής:

**Πίνακας 7.1 :**

Ταυτοποίηση των κυριότερων κορυφών για το δείγμα της 1<sup>η</sup> Παρτίδας

Αριθμός ατόμου άνθρακα	Χημική μετατόπιση (ppm)
19	6.934
12	6.958
13	7.100
20	7.102
11	7.052
18	7.076
10	7.240
16	7.264
8	4.831
1	1.502
2	1.249
3	1.20
4	1.277
5	1.223

Άτομα άνθρακα που δεν ταυτοποιήθηκαν είναι ο άνθρακας του μεθυλίου (αριθμός 0) για τον οποίο τα 3 άτομα H δίνουν ταινίες φάσματος σε χαμηλές χημικές μετατοπίσεις και οι άνθρακες με αριθμούς 9, 16 οι οποίοι δεν αντιστοιχούν σε άτομα H. Οι χημικές μετατοπίσεις που ανήκουν στους άνθρακες των δακτυλίων όπως αναμενόταν βρίσκονται σε υψηλότερες χημικές μετατοπίσεις γύρω από τις τιμές 7 ppm. Το δείγμα της ένωσης που αντιστοιχεί στην 1<sup>η</sup> Παρτίδα φαίνεται να έχει σε μεγάλο βαθμό ταύτιση με το 9-octylfluorene γεγονός που προσδιορίζει την επιτυχία της σύνθεσης.

Η ταυτοποίηση για την 4<sup>η</sup> Παρτίδα σε χαμηλές τιμές δ παρουσιάζεται στο Πίνακα 7.2. Εδώ το φάσμα ήταν λεπτομερέστερο σχετικά με τις χαμηλές τιμές των χημικών μετατοπίσεων (Διάγραμμα 7.5) ώστε να μας επιτρέψει την ταυτοποίηση και της μεθυλικής στο άκρο του μορίου. Στις υψηλότερες τιμές των χημικών μετατοπίσεων εντοπίζονται και πάλι τα άτομα άνθρακα που ανήκουν στους άνθρακες των δακτυλίων.

**Πίνακας 7.2 :**

Ταυτοποίηση των κυριότερων κορυφών για το δείγμα της 4<sup>ης</sup> Παρτίδας

Αριθμός ατόμου άνθρακα	Χημική μετατόπιση (ppm)
8	3.913
1	1.532
2	1.216
3	1.269
4	1.277
5	1.223
0	0.082
0	0.081

Ο χαρακτηρισμός του δείγματος και για την 4<sup>η</sup> Παρτίδα ήταν ικανοποιητικός, γεγονός που κατέδειξε ότι το πρώτο στάδιο για την σύνθεση του μονομερούς έγινε επιτυχώς. Η σύγκριση των ταινιών του φάσματος που ελήφθη και του προτύπου φάσματος για το 9-octylfluorene έγινε με τη χρήση προσομοιωτή nmr ο οποίος αποδίδει ιδανικά το φάσμα για κάθε ένωση. Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε προσομοιωτής που παρέχεται από την ιστοσελίδα <http://www.nmrdb.org/> [29].

## 8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ – ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis)

### 8.1 Αρχή της μεθόδου

Οι απορροφήσεις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή υπεριώδους (Ultra Violet, UV) και ορατού (Visible, VIS) τμήματος του φάσματος είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονική δομή των μορίων. Στο είδος αυτό φασματοσκοπίας τα εξωτερικά ηλεκτρόνια είναι εκείνα, που με την ανύψωση ή πτώση από τη μια τροχιά σε μια άλλη, προκαλούν απορρόφηση ενέργειας σε διακεκριμένες, κβαντωμένες ποσότητες. Οι αλλαγές της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας του μορίου μιας χημικής ένωσης προκαλούν μεταβολές της διπολικής ροπής του, και ακριβώς αυτή η μεταβολή είναι υπεύθυνη για την αλληλεπίδραση του χημικού μορίου και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η περιοχή υπεριώδους είναι μεταξύ 10 και 380 nm μήκους κύματος και η περιοχή ορατού μεταξύ 380 και 780 nm.

#### Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Πολυατομικών Μορίων

Η μελέτη πολυατομικών μορίων στην περιοχή UV-VIS γίνεται συνήθως σε υγρή ή στερεή κατάσταση. Στην περίπτωση αυτή η λεπτή υφή του φάσματος, λόγω δονητικής και περιστροφικής κίνησης, δεν εμφανίζεται. Ωστόσο η θέση και η ένταση, κυρίως των ευρύτερων ταινιών απορρόφησης που οφείλονται στις ηλεκτρονικές μεταβάσεις από τη μία ενεργειακή στάθμη σε μία άλλη είναι πολύ χαρακτηριστικές των διαφόρων ομάδων των οργανικών ενώσεων. Αυτό συμβαίνει γιατί η συχνότητα δόνησης των διαφόρων ομάδων ατόμων στο μόριο των οργανικών ενώσεων είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη φύση του υπόλοιπου μορίου (όπως το μήκος και η ενέργεια διάστασης των δεσμών) αλλά εξαρτάται από την ηλεκτρονική δομή των δεσμών[22].

Στις φασματοσκοπικές μεθόδους UV-VIS οι θέσεις των ταινιών απορρόφησης δίνονται ως μήκος κύματος (wavelength) στο σημείο της μέγιστης απορρόφησης,  $\lambda_{\max}$ , σε μονάδες Angstrom ( $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$ ) ή σε νανόμετρα ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ), που είναι η πιο συνηθισμένη μονάδα.

Για πρακτικούς λόγους το φάσμα χωρίζεται σε 3 περιοχές:

(α) την ορατή περιοχή (VIS) μεταξύ μηκών κύματος 400-750 nm (ή 4000-7500 Å ή 25000-13300 cm<sup>-1</sup> κυματαριθμούς).

(β) την κυρίως υπεριώδη περιοχή (near UV) μεταξύ 200-400 nm (ή 2000-4000 Å ή 50000-25000 cm<sup>-1</sup> κυματαριθμούς) .

(γ) την άπω υπεριώδη περιοχή (far UV) κάτω των 200 nm ( ή 2000Å ή άνω των 50000 cm<sup>-1</sup> κυματαριθμούς).

Η τελευταία είναι περιοχή απορρόφησης του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και τα φάσματα μπορούν να ληφθούν μόνο μετά την εκκένωση του φασματόμετρου με αντλία κενού.

Η ένταση των ηλεκτρονικών απορροφήσεων δίνεται από την κλασική εξίσωση των Beer-Lambert-Bouguer:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

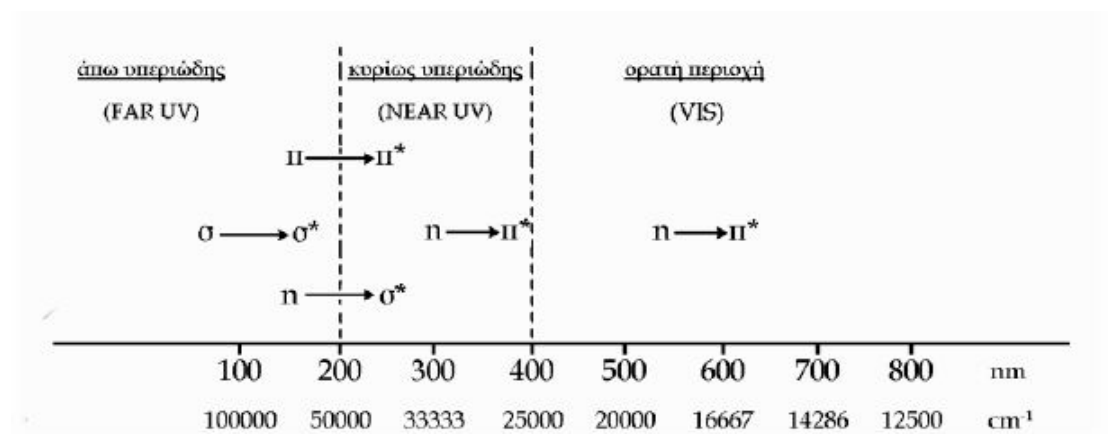
όπου c είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα, l είναι το πάχος της κυψελίδας στην οποία τοποθετούμε το δείγμα, I<sub>0</sub> είναι η ένταση του προσπίπτοντος φωτός που διαπερνά το δείγμα ( ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται), ε είναι ο συντελεστής απόσβεσης (extinction coefficient) που κυμαίνεται από 5·10<sup>5</sup> για ισχυρές ταινίες απορρόφησης μέχρι 1 για τις πιο ασθενείς.

### **Κατηγορίες Ηλεκτρονίων και Μεταβάσεις στα Διάφορα Ενεργειακά Επίπεδα**

Για την πλειοψηφία των οργανικών μορίων τα ηλεκτρόνια κατατάσσονται σε 3 κατηγορίες: τα σ-ηλεκτρόνια, τα π-ηλεκτρόνια και τα n- ηλεκτρόνια ή μη δεσμικά (non bonding) που δεν παίρνουν μέρους σε δεσμούς και συγκρατούνται ασθενέστερα, ώστε να μπορούν να υποστούν μεταβάσεις. Τα σ-ηλεκτρόνια είναι πιο σταθερά, προσκολλημένα στους πυρήνες και απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια για να μεταβούν σε άλλα ενεργειακά επίπεδα, ενώ για τα π- και τα n- ηλεκτρόνια απαιτείται μικρότερη ενέργεια. Συνήθως, αλλά όχι πάντοτε, τα n- απαιτούν μικρότερη ενέργεια από τα π- ηλεκτρόνια. Η ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων

ανταποκρίνεται στην εμφάνιση απορροφήσεων στην περιοχή UV και VIS. Έτσι η μετάβαση  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (από ένα δεσμικό  $\sigma$ - ηλεκτρόνιο σε ένα μη δεσμικό  $\sigma^*$ - ηλεκτρόνιο) απαιτεί ενέργεια της οποίας το μήκος κύματος πέφτει στην άπω υπεριώδη περιοχή, οι μεταβάσεις  $\pi \rightarrow \pi^*$  και  $n \rightarrow n^*$  εμφανίζονται στη διαχωριστική γραμμή της άπω UV και κυρίως UV και η μετάβαση  $n \rightarrow \pi^*$  στην υπεριώδη και ορατή περιοχή.

Οι παρακάτω γενικοί κανόνες για τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις παρουσιάζονται στην Εικόνα 8.1



**Εικόνα 8.1 :** Ηλεκτρονικές μεταβάσεις στην UV-VIS φασματοσκοπία

Όπως φαίνεται, οι πιο ενδιαφέρουσες απορροφήσεις είναι για τις μεταβάσεις  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  και  $n \rightarrow \pi^*$ . Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, που έχουν μόνο  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  μεταβάσεις, δίνουν απορροφήσεις στην άπω UV, που είναι μικρής πρακτικής σημασίας από αναλυτικής πλευράς, όπως το  $\text{CH}_4$  και το  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  που απορροφούν στα 122 και 135 nm αντίστοιχα. Η εισαγωγή ομάδας που περιέχει μη δεσμικά ηλεκτρόνια, όπως για παράδειγμα η ομάδα  $\text{NH}_2$ , επιτρέπει επιπλέον τη μετάβαση  $n \rightarrow \sigma^*$  και ως αποτέλεσμα τείνει να αυξήσει το μήκος κύματος της μετάβασης  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Έτσι, στην ένωση  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  η  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  μετάβαση εμφανίζεται στα 170 nm και η  $n \rightarrow \sigma^*$  στα 213 nm. Για αυτό το λόγο οι ακόρεστες οργανικές ενώσεις δίνουν τα πιο ποικίλα και ενδιαφέροντα UV-VIS φάσματα. Το φαινόμενο αυτό θα παρουσιασθεί παρακάτω με την έννοια της χρωμοφόρου ομάδας. Εάν μελετήσουμε απομονωμένους διπλούς ή τριπλούς δεσμούς σε ένα οργανικό μόριο, θα δούμε ότι ο πιο σημαντικός παράγοντας για τη θέση της απορρόφησης είναι η φύση των ατόμων στους δεσμούς. Για παράδειγμα, οι  $\pi \rightarrow \pi^*$  μεταβάσεις εμφανίζονται στην άπω UV περιοχή χωρίς μεγάλες

διακυμάνσεις. Για τους δεσμούς  $C=C$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $C=O$  και  $C=N$  οι απορροφήσεις εμφανίζονται στα 170, 170, 166 και 190 nm αντίστοιχα), ενώ οι μεταβάσεις  $n \rightarrow \pi^*$  ποικίλουν σημαντικά σε μήκος κύματος. Για τους δεσμούς  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $-N=N-$  και  $C=S$  εμφανίζονται στα 280, 300, 350 και 500 nm αντίστοιχα. Η διαφορά στην απορρόφηση είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι τα  $n$ - ηλεκτρόνια δεν παίρνουν μέρος στους δεσμούς και η ισχύς με την οποία συγκρατούνται από τον πυρήνα είναι καθοριστική και ανάλογα με το είδος του στοιχείου (O, N ή S)[30]. Ωστόσο υπάρχει και μία μικρή μεταβολή της απορρόφησης λόγω επίδρασης του διπλανού ατόμου (και μερικά του υπολοίπου μορίου με το οποίο είναι ενωμένο) στον διπλό ή τριπλό δεσμό. Για παράδειγμα, η ακετόνη  $(CH_3)_2CO$  και η κυκλοεξανόνη  $C_5H_{10}CO$  παρουσιάζουν  $\lambda_{max}$  στα 272 και 290 nm αντίστοιχα. Επίσης άλλοι υποκαταστάτες, όπως τα αλογόνα, επιδρούν στην εμφάνιση του  $\lambda_{max}$  σε μεγαλύτερο μήκος κύματος. Όλα αυτά δείχνουν ότι τα φάσματα UV-VIS μπορούν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή των οργανικών ενώσεων και των διαφόρων υποκαταστατών στο μόριο τους.

Επίσης σημαντικές αλλαγές στα φάσματα UV-VIS προκαλούνται με την παρουσία δύο η περισσότερων διπλών δεσμών στα οργανικά μόρια. Εάν οι δεσμοί είναι συζυγείς, δηλαδή εναλλασσόμενοι με απλούς δεσμούς, π.χ.,  $C=C=C=C$  τότε οι μεταβάσεις  $\pi \rightarrow \pi^*$  και  $n \rightarrow \pi^*$  ενισχύονται σε μεγάλο βαθμό και οι απορροφήσεις τους παρουσιάζονται σε μεγαλύτερο μήκος κύματος. Η διαφορά είναι μεγαλύτερη Η ύπαρξη συζυγιακών διπλών δεσμών σε μια οργανική ένωση έχει ως αποτέλεσμα μία ισχυρή μετάβαση  $\pi \rightarrow \pi^*$ , που μετακινεί την απορρόφηση στην κυρίως UV περιοχή. Για αυτό και η υπεριώδης φασματοσκοπία είναι εξαιρετικά χρήσιμη στη μελέτη τέτοιων συστημάτων. Στην περίπτωση της *p*-βενζοκινόνης η απορρόφηση μετατοπίζεται στη μπλε περιοχή του ορατού φάσματος (435 nm) για αυτό και η ένωση είναι κίτρινη (συμπληρωματικό χρώμα) στο φως. Το χρώμα στις οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους οφείλεται συνήθως στην ύπαρξη συζυγιακών διπλών δεσμών που απορροφούν στην ορατή περιοχή. Η εφαρμογή των πρακτικών αυτών παρατηρήσεων βοήθησε σημαντικά στην ανάπτυξη της βιομηχανίας συνθετικών οργανικών χρωμάτων. [31].

## Χρωμοφόρες Ομάδες στις Οργανικές Ενώσεις

Αν και οι απορροφήσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας προκαλούνται από τη διέγερση των ηλεκτρονίων από τη θεμελιώδη σε διεγερμένες καταστάσεις, οι πυρήνες που συγκρατούν τα ηλεκτρόνια των δεσμών παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται. Η ποσότητα ενέργειας μιας μετάβασης και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται είναι χαρακτηριστική ιδιότητα των ατόμων μιας ομάδας και όχι μόνο των ηλεκτρονίων των δεσμών. Η ομάδα των ατόμων που συμβάλλει σε μια τέτοια απορρόφηση καλείται χρωμοφόρος ομάδα (chromophore). Αλλαγές στη δομή των ατόμων της χρωμοφόρου ομάδας προκαλεί μεταβολή της ενέργειας που απορροφάται και φυσικά της έντασης της απορρόφησης. Αν και είναι δύσκολο να προβλεφθούν οι μεταβολές στην απορρόφηση από τις αλλαγές των ατόμων, ωστόσο μπορούν να εφαρμοσθούν απλοί κανόνες χρησιμοποιώντας την πειραματική εμπειρία από μεγάλη ποικιλία φασμάτων οργανικών ενώσεων. Απλές χρωμοφόρες ομάδες με διπλούς και τριπλούς δεσμούς, όπως  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$ ,  $C=O$ ,  $N=N$  κ.λπ, υπόκεινται σε ενεργειακές μεταβάσεις  $\pi \rightarrow \pi^*$  που απορροφούν σε μικρά μήκη κύματος της UV περιοχής. Άλλες ομάδες, όπως  $OH$ ,  $OR$  ( $R=αλκύλιο$ ),  $NH_2$ ,  $SH$  και τα αλογόνα, έχουν ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά (μη δεσμικά) συγκρατούνται χαλαρά από τους πυρήνες και μπορούν να υποστούν μεταβάσεις σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, δηλαδή άνω των 190 nm. Τέτοιες ομάδες καλούνται αυξόχρωμες (auxochromes) και με την παρουσία τους στις οργανικές ενώσεις επιδρούν στην απορρόφηση της κύριας χρωμοφόρου ομάδας, αυξάνοντας την ένταση και συχνά το μήκος κύματος της απορρόφησης.

Χρωμοφόρος ομάδα	Μετάβαση	$\lambda_{max}$ (nm)	Χρωμοφόρος ομάδα	Μετάβαση	$\lambda_{max}$ (nm)
$R-OH$	$n \rightarrow \sigma^*$	180	$R-NO_2$	$n \rightarrow \pi^*$	271
$R-O-R$	$n \rightarrow \sigma^*$	180	$R-CHO$	$\pi \rightarrow \pi^*$	190
$R-NH_2$	$n \rightarrow \sigma^*$	190	$R-CHO$	$n \rightarrow \pi$	290
$R-SH$	$n \rightarrow \sigma^*$	210	$R_2C=O$	$\pi \rightarrow \pi^*$	180
$R_2C=CR_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	$R_2C=O$	$n \rightarrow \pi^*$	280
$R-C\equiv C-R$	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	$RCOOH$	$n \rightarrow \pi^*$	205
$R-C\equiv N$	$n \rightarrow \pi^*$	160	$RCOOR'$	$n \rightarrow \pi^*$	205
$R-N=N-R$	$n \rightarrow \pi^*$	340	$RCONH_2$	$n \rightarrow \pi^*$	210



**Εικόνα 8.2:** Πίνακας με τις σημαντικότερες κατηγορίες χρωμοφόρων ομάδων

### **Επίδραση του Διαλύτη στο Μήκος Κύματος της Απορρόφησης**

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος για τη λήψη φασμάτων UV-VIS είναι να παρασκευασθεί ένα διάλυμα ουσίας σε κατάλληλο διαλύτη που δεν απορροφά στην ίδια θέση με την ουσία που μελετάται. Η παρουσία όμως του διαλύτη επηρεάζει ελαφρά στη θέση της μέγιστης απορρόφησης. Σύμφωνα με την Αρχή Franck–Condon, μια ηλεκτρονική μετάβαση γίνεται τόσο γρήγορα ώστε η ενδοατομική απόσταση σε ένα μόριο να παραμένει σχεδόν σταθερή κατά τη διάρκεια της μετάβασης. Ωστόσο τα ηλεκτρόνια της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη μπορούν να αναδιοργανωθούν με αποτέλεσμα στις περισσότερες μεταβάσεις, όπως στην περίπτωση της  $\pi \rightarrow \pi^*$ , να δημιουργείται μια διεγερμένη κατάσταση που είναι πιο πολική από τη θεμελιώδη. Η αλληλεπίδραση δίπολο-δίπολο μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και διαλύτη έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ενέργειας της διεγερμένης κατάστασης. Έτσι είναι συνηθισμένο να παρατηρούνται μεγαλύτερα  $\lambda_{\max}$  σε διαλύματα αιθανόλης από ότι σε διαλύματα εξανίου (μη πολικός διαλύτης). Έχει βρεθεί πειραματικά ότι υπάρχει μετατόπιση προς τα μεγαλύτερα μήκη κύματος της τάξης των 10-20 nm σε διαλύματα αιθανόλης, σε σχέση με τα διαλύματα εξανίου. Η μετατόπιση αυτή είναι γνωστή ως ερυθρή μετατόπιση (red shift). Αντίθετα, η μετάβαση  $n \rightarrow \pi^*$  στις κετόνες (από το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του οξυγόνου) δείχνει μικρή επίδραση του διαλύτη στη μέγιστη απορρόφηση ( $\lambda_{\max}$ ) προς χαμηλότερα μήκη κύματος. Η επίδραση του διαλύτη στην περίπτωση αυτή εξηγείται από τη μικρότερη πιθανότητα στη δημιουργία δεσμών-υδρογόνου με την καρβονυλική ομάδα στην διεγερμένη κατάσταση σε σχέση με τη θεμελιώδη. Για παράδειγμα, σε διάλυμα εξανίου το  $\lambda_{\max}$  της ακετόνης είναι στα 279 nm, ενώ σε υδατικό διάλυμα στα 264,5 nm. Η μετατόπιση αυτή της απορρόφησης προς μικρότερα μήκη κύματος καλείται κυανή μετατόπιση (blue shift).

### **Διαλύτες για Φασματοσκοπία UV-VIS**

Βασικό κριτήριο ενός καλού διαλύτη για φάσματα UV-VIS είναι να μην απορροφά στην ίδια θέση με τη διαλυμένη ουσία. Συνήθως οι διαλύτες που δεν έχουν συζυγιακούς διπλούς δεσμούς είναι οι πιο κατάλληλοι. Οι πιο κοινοί διαλύτες είναι: το νερό, 95% αιθανόλη ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) και το κανονικό - εξάνιο ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ), που δεν απορροφούν στην περιοχή του υπεριώδους των περισσότερων οργανικών

ενώσεων. Άλλοι διαλύτες που χρησιμοποιούνται συχνά είναι: το ακετονιτρίλιο (190 nm), το χλωροφόρμιο (240 nm), το κυκλοεξάνιο (195 nm, κύρια απορρόφηση), το 1,4-διοξάνιο (215 nm), η μεθανόλη (205 nm), το ισοοκτάνιο (195 nm) κλπ. Η διαφορά μεταξύ πολικών και μη πολικών διαλυτών είναι ότι οι πολικοί διαλύτες δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου με τη διαλυμένη ουσία και εξασθενίζουν την λεπτή υφή του φάσματος, ενώ με τους πολικούς διαλύτες η λεπτή υφή παραμένει, όπως στο φάσμα της ουσίας σε αέρια κατάσταση. Παράδειγμα το φάσμα της φαινόλης σε αιθανόλη (πολικός διαλύτης) και ισοοκτάνιο (μη πολικός) [32].

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθούν 4 βασικοί όροι που χρησιμοποιούνται στην ορολογία της φασματοσκοπίας UV-VIS.

(α) βαθυχρωμική μετατόπιση ή ερυθρή μετατόπιση (bathochromic shift, red shift) όταν υπάρχει μετατόπιση μιας απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (προς το ερυθρό χρώμα του ορατού).

(β) υποχρωμική μετατόπιση ή μπλε μετατόπιση (hypochromic shift, blue shift) όταν μια απορρόφηση μετατοπίζεται προς μικρότερα μήκη κύματος (προς την πλευρά του μπλε χρώματος).

(γ) υπερχρωμικό φαινόμενο (hyperchromic effect) όταν προκαλείται αύξηση της έντασης της απορρόφησης.

(δ) υποχρωμικό φαινόμενο (hypochromic effect) όταν προκαλείται μείωση της έντασης μιας απορρόφησης.

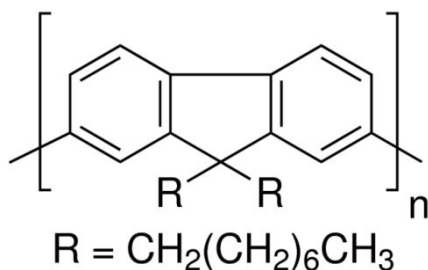
## **8.2 Αποτελέσματα σχολιασμός**

### **8.2.1 Πολυμερή σε λεπτά υμένια**

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα φάσματα UV-VIS των εμπορικών πολυμερών που προέκυψαν από λεπτά φιλμ αντίστοιχων δειγμάτων. Η μορφή των καμπυλών που προέκυψε σε κάθε ένα από αυτά τα δείγματα είναι χαρακτηριστική για τον προσδιορισμό του μήκους κύματος μέγιστης απορρόφησης και ανάλογη του είδους και της δομής των πολυμερών.

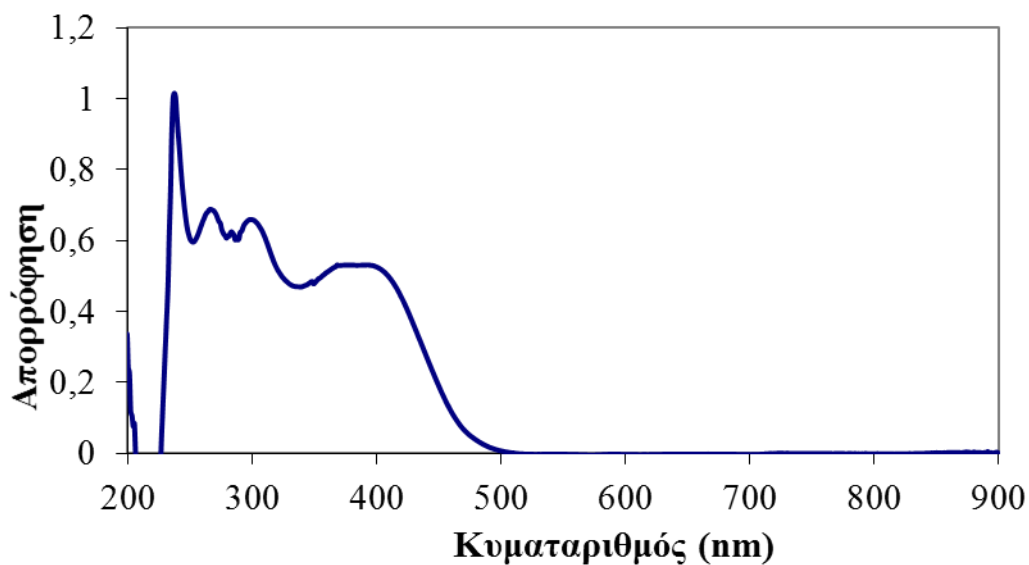
### *Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl)*

Στη Διάγραμμα 8.1 παρουσιάζεται το φάσμα του Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl)



Η μορφή του γραφήματος παρουσιάζει μέγιστα σε χαμηλά μήκη κύματος στην περιοχή του κυρίως υπερύθρου με  $\lambda_{\text{max}} = 238 \text{ nm}$ . Χαρακτηριστική είναι η μορφή τους φάσματος με 4 κορυφές.

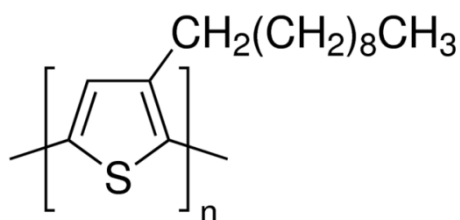
Η αναμενόμενη απορρόφηση για το πολυμερές συγκρινόμενη με αυτή που μετρήσαμε είναι μεγαλύτερη, ειδικότερα αναφέρεται πως  $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$  (<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich>). Η ερμηνεία του φάσματος του Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl) γίνεται ανάλογα με τα διφαινύλια. Η εισαγωγή υποκαταστατών σε ορθο-θέση προκαλεί αύξηση της γωνίας μεταξύ των δύο δακτυλίων με αποτέλεσμα να μειώνεται η ηλεκτρονική ρευστότητα μεταξύ των συζυγιακών διπλών δεσμών (καλύτερη συζυγία όταν οι δακτύλιοι βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο).



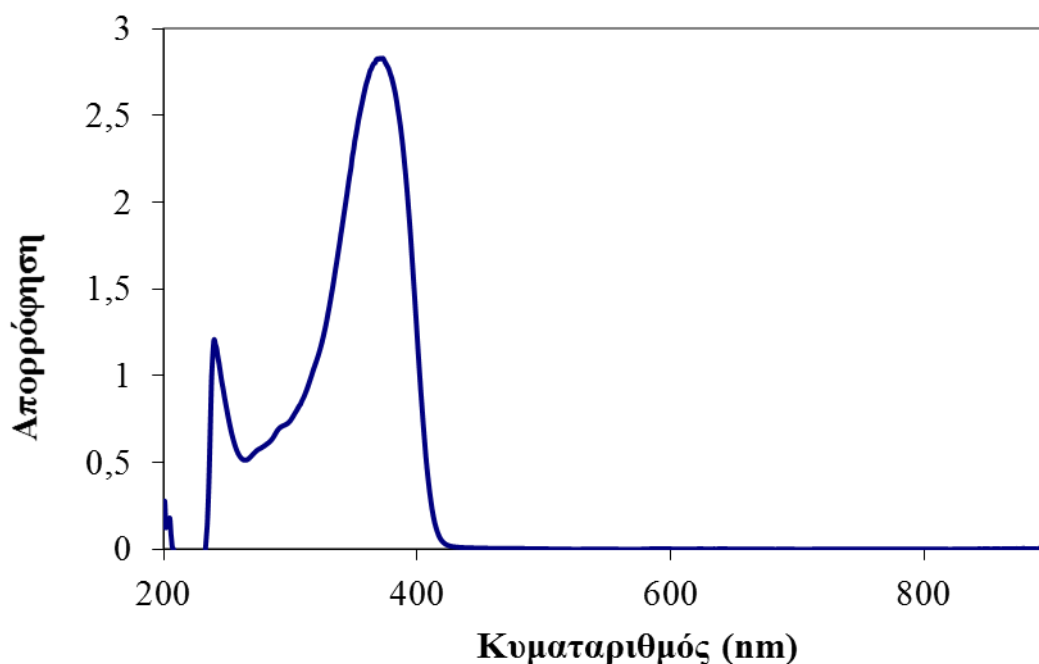
**Διάγραμμα 8.1 :** Φάσμα UV-VIS για το Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl) σε λεπτό φιλμ

### *Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl)*

Στο Διάγραμμα 8.2 παρουσιάζεται το φάσμα του Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl).



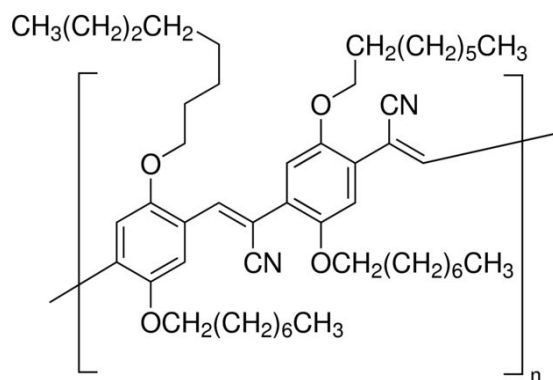
Η μορφή του γραφήματος παρουσιάζει σαφές μέγιστο σε μήκος κύματος στα όρια της περιοχής του κυρίως υπερώθρου με  $\lambda_{\max} = 380 \text{ nm}$  και υψηλή απορρόφηση (υπερχρωμικό φαινόμενο). Επίσης παρατηρείται μία μικρότερη ακόμα κορυφή με  $\lambda_{\max} = 243 \text{ nm}$ . Η ετεροκυκλική δομική μονάδα του πολυμερούς προσδίδει υψηλή απορρόφηση αφού η ρίζα του θειοφαινίου απορροφά και αυτή σε υψηλές τιμές  $\lambda$ . Η παρατηρούμενη απορρόφηση είναι υψηλή ανάλογη των οπτικών ιδιοτήτων του πολυμερούς.



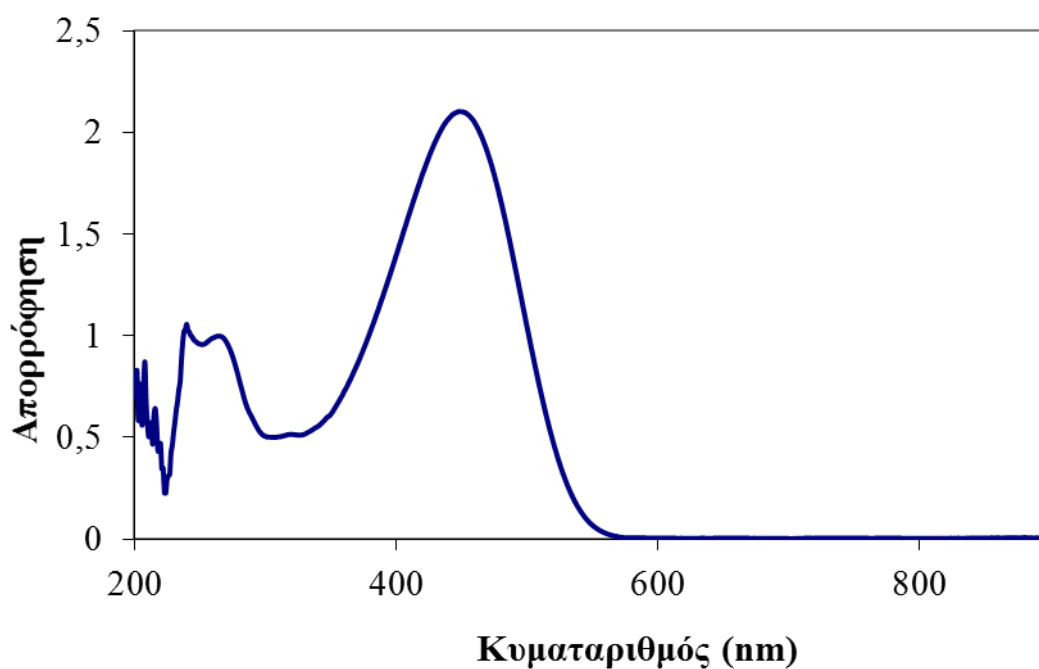
**Διάγραμμα 8.2:** Φάσμα UV-VIS για το Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl) σε λεπτό φιλμ

***Poly(2,5-di(octyloxy)cyanoterephthalylidene)***

Στο Διάγραμμα 8.3 παρουσιάζεται το φάσμα του Poly(2,5-di(octyloxy)cyanoterephthalylidene).



Η μορφή του γραφήματος παρουσιάζει μέγιστο σε μήκος κύματος στην περιοχή του ορατού με  $\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$ . Η ένταση της απορρόφησης είναι σχετικά αυξημένη (2.027 στο  $\lambda_{\max}$ ). Η δομή του πολυμερούς με μία σύνθετη επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα που περιέχει κυκλικούς δαχτυλίους καθώς και στοιχεία όπως το CN οδηγούν αναμενόμενα σε υψηλή απορρόφηση την περιοχή του ορατού. Παρατηρούνται και μικρότερης ισχύος κορυφές απορρόφησης σε χαμηλότερα μήκη κύματος ανάλογα των ομάδων που περιέχει η δομή.



**Διάγραμμα 8.3:** Φάσμα UV-VIS για το Poly(2,5-di(octyloxy)cyanoterephthalylidene) σε λεπτό φιλμ

## 8.22 Φάσματα πολυμερών σε διαλύματα

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα φάσματα UV-VIS για τα εμπορικά πολυμερή σε διάλυμα. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το χλωροφόρμιο και το THF (τετραυδροφουράνιο, Tetrahydrofuran). Κρίσιμη παράμετρος για την λήψη ενός ικανοποιητικού φάσματος ήταν η συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα. Έγιναν δοκιμές για κάθε πολυμερές σε διάφορες συγκεντρώσεις τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται συνολικά στο παράρτημα. Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται τα φάσματα που αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις που έδωσαν σαφή αποτελέσματα.

### ***Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl)***

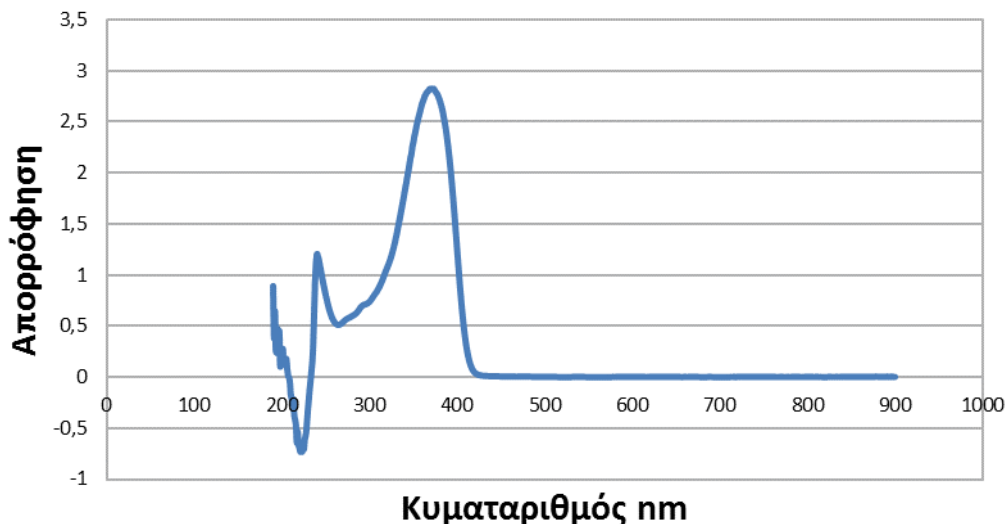
Στο Διάγραμμα 8.4 παρουσιάζεται το φάσμα Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl) σε διάλυμα THF και σε συγκέντρωση 0,05 mg/ml. Οι κορυφές παρουσιάζονται στο ορατό φάσμα με  $\lambda_{\max} = 655 \text{ nm}$ .



**Διάγραμμα 8.4:** Φάσμα UV-VIS για το Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl) σε διάλυμα THF

### ***Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl)***

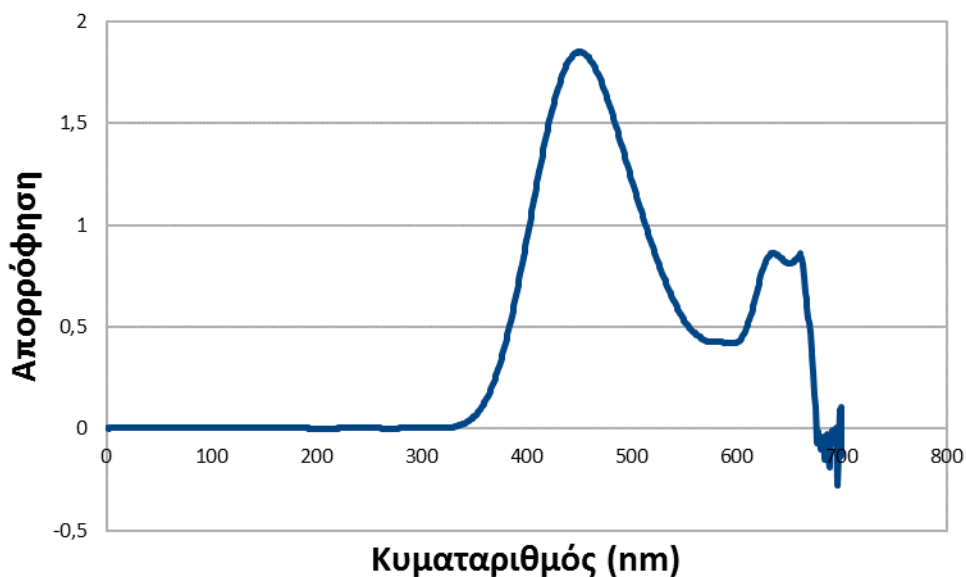
Στην Διάγραμμα 8.5 παρουσιάζεται το φάσμα UV-VIS για το Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl) σε διάλυμα του πολυμερούς σε χλωροφόρμιο και συγκέντρωση 0.05 mg/ml. Η κορυφή με μέγιστη απορρόφηση παρουσιάζεται σε  $\lambda_{\max} = 364 \text{ nm}$  με σχετικά μεγάλη ένταση (2,8).



**Διάγραμμα 8.5 :** Φάσμα UV-VIS για το Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl) σε διάλυμα χλωροφορμίου

***Poly(2,5-di(octyloxy)cyanoterephthalylidene)***

Στο Διάγραμμα 8.6 παρουσιάζεται το φάσμα UV-VIS για το Poly(2,5-di(octyloxy)cyanoterephthalylidene) σε διάλυμα του πολυμερούς σε THF και σε συγκέντρωση 0,1 mg/ml. Εντοπίζεται κορυφή με μέγιστη απορρόφηση για  $\lambda_{\max} = 444$  nm.



**Διάγραμμα 8.6:** Φάσμα UV-VIS για το Poly(2,5-di(octyloxy)cyanoterephthalylidene) σε διάλυμα THF.



## 9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

1. Τα π-συζευγμένα πολυμερή αποτελούν μία καινοτόμα ιδέα για την ανάπτυξη και εφαρμογή υλικών με εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση ανέδειξε την ικανότητα των πολυμερών αυτών σε συσκευές OLED
2. Η εργαστηριακή σύνθεση του τελικού μονομερούς (2<sup>ο</sup> στάδιο) δεν κατέστη δυνατή. Προβλήματα με την διαδικασία πιθανότατα δεν επέτρεψαν την σύνθεση. Η θερμοκρασία ως κρίσιμη παράμετρος κατά την διεργασία θα πρέπει να ελέγχεται εντατικά με θερμόμετρο καθ' όλη την διάρκεια της διαδικασίας της σύνθεσης.
3. Κατά το πρώτο στάδιο της σύνθεσης του μονομερούς παρασκευάστηκε 9-octylfluorene η σύνθεση του οποίου έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ειδικότερα παρασκευάστηκε στερεό 9-octylfluorene σε 11 παρτίδες που οδηγήθηκε σε μελέτη μέσω NMR. Τα αποτελέσματα του φάσματος NMR ταυτοποίησαν τους άνθρακες και του δεσμούς που αναπτύχθηκαν στο 9-octylfluorene.
4. Η μελέτη των εμπορικών πολυμερών Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl), Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl), Poly(2,5-di(octyloxy)cyanoterephthalylidene), έγινε σε συνδυασμό με δοκιμές σε FTIR και UV-vis. Ελήφθησαν τα αντίστοιχα φάσματα τα οποία ήταν ανάλογα της δομής τους. Τα φάσματα UV-vis κατέδειξαν την ικανότητα κάθε ενός από τα εμπορικά πολυμερή να απορροφά έντονα την μονοχρωματική ακτινοβολία σε υψηλά μήκη κύματος. Ειδικότερα τα μέγιστα μήκη κύματος απορρόφησης για μέτρηση σε λεπτά υμένια πολυμερούς ήταν :

- Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl):  $\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$
- Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl)  $\lambda_{\max} = 380 \text{ nm}$
- Poly(2,5-di(octyloxy)cyanoterephthalylidene)  $\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$

Ακόμα υψηλότερα μήκη κύματος απορρόφησης καταγράφηκαν στα φάσματα μέτρησης σε διαλύματα:

- Poly(9,9-di-n-dodecylfluorenyl-2,7-diyl):  $\lambda_{\max} = 655 \text{ nm}$
- Poly(3-decylthiophene-2,5-diyl)  $\lambda_{\max} = 364 \text{ nm}$

- Poly(2,5-di(octyloxy)cyanoterephthalylidene)  $\lambda_{\max} = 444 \text{ nm}$

Σε κάθε περίπτωση η δομή του πολυμερούς είναι αυτή που καθιστά την απορρόφηση έντονη. Στα διαλύματα παρατηρούνται κορυφές που αντιστοιχούν και σε επιμέρους ομάδες όπως αυτές διαλύονται στην υγρή φάση.

5. Η μελέτη των διαγραμμάτων FTIR των εμπορικών πολυμερών ταυτοποίησε τις βασικότερες δομικές μονάδες τους. Το είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα και η ικανότητα τους να διεγείρονται με συγκεκριμένο τρόπο κατά την δοκιμή οδηγούν στην ταυτοποίηση. Οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες είναι συμβατές για τα εμπορικά πολυμερή που με μελετήσαμε με τα φάσματα FTIR που ελήφθησαν.
6. Είναι απαραίτητη η περαιτέρω μελέτη των συζευγμένων πολυμερών. Θα ήταν σκόπιμο να μελετηθεί η σύνθεση 9,9-di-iso-octylfluorene το οποίο θα μπορούσε σε δεύτερο στάδιο να οδηγήσει στην σύνθεση πολυμερούς με εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των εμπορικών πολυμερών της παρούσης εργασίας με αντίστοιχα αποτελέσματα που θα μπορούσαν να ληφθούν από πολυμερές που θα προέκυπτε από το 9,9-di-iso-octylfluorene θα μπορούσε να αποτελέσουν κριτήριο αξιολόγησης της σύνθεσης.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ι.Χρ. Σιμιτζής Πολυμερή, , Αθήνα 1994
2. Γ.Π Καραγιαννίδης, Ε.Δ. Σιδερίδου ,Τεχνολογία Πολυμερών, Εκδόσεις Ζήτη, 2009
3. Polymer Chemistry, CRC, Press, 2nd Edition
4. Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών, Κ. Παναγιώτου, Εκδόσεις Σιμώνη – Χατζηπάνου, 2000
5. G. Karanikolopoulos, Conductive Polymers: A new class of Electronic Conductors – Polythiofenes and their applications, Chimica Chronica, 2002
6. Δ. Στ. Τριάντου, Ι. Σιμιτζής, Ηλεκτρικά Αγώγιμα Συμπολημερή βάσει Πολυφαινυλενίων, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2008
7. Π. Δάλλας, Χαρακτηρισμός και ιδιότητες αγώγιμων πολυμερών και νανοσύνθετων υλικών από μαγνητικά νανοσωματίδια και οργανικές πολυμερείς ενώσεις, Διδακτορική Διατριβή, ΕΚΠΑ 2008
8. Γ. Χ. Χαϊδόγιαννος, Ολιγομερικά Κρυσταλλικά Υλικά για Εφαρμογές σε Οργανικές Διατάξεις Τρανζιστορ Επίδραση Πεδίου, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2007
9. Baker, G.L. (1988) In: Bowden, M.J., Turner, S.R. (eds) Electronic and Photonic Applications of Polymers. Adv. Chem. Ser. 218, ACS, Washington DC.
10. J.Simitzis, L. Zoumpoulakis, S.Soulis, “Effect of the composition and the polyesterification catalysts on optical properties of cured polyesters”, Polymer International, 51, (2002), 297-307
11. H.J. Pain, Φυσική των ταλαντώσεων και των κυμάτων, Εκδόσεις Συμμετρία, 1997
12. J. Wilson, J. Hawkes, Οπτοηλεκτρονική : μια εισαγωγή, Τρίτη έκδοση, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π.
13. Α. Σεραφετινίδης, Εισαγωγή στην Οπτοηλεκτρονική, Εκδ. Συμμετρία, Αθήνα 1989.
14. T. B. Gines and M. W. Davidson, “Light-Emitting Diode Operation”, National High Magnetic Field Laboratory, The Florida State

- University, Florida, <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/tutorials/leddiagram/indexflash.htm>]
15. Wayne Storr, "The Light Emitting Diode", Basic Electronics Tutorials, [http://www.electronics-tutorials.ws/diode/diode\\_8.html](http://www.electronics-tutorials.ws/diode/diode_8.html)
  16. Philips N.V., "Light Emitting Diodes - LEDs", Internet Courses, [http://www.lighting.philips.com/pwc\\_li/main/connect/Lighting\\_University/internet-courses/LEDs/led-lamps.html](http://www.lighting.philips.com/pwc_li/main/connect/Lighting_University/internet-courses/LEDs/led-lamps.html)
  17. Jian Liu, Pure white OLED based on an organic small molecule: 2,6-Di(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)pyridine, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 149, pp 48–53, 2015
  18. J. Woon, Park Large-area OLED lighting panels and their applications, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2013
  19. D.-H. Lee, J.S. Choi, H. Chae, C.-H. Chung, S.M. Cho, Screen-printed white OLED based on polystyrene as a host polymer, *Current Applied Physics*, Volume 9, Issue 1, pp 161-164, 2009
  20. M. E. Becker, Display-metrology for liquid-crystal-television-screens, *Displays*, Volume 26, Issues 4–5, pp 197-207, 2005
  21. Nan Yu, Rui Zhu, Synthesis and Characterization of Poly(fluorene vinylene) Copolymers Containing Thielylene – Vinylene Units, 2007
  22. Α. Βαλαβανίδης, Βασικές Αρχές της Μοριακής Φασματοσκοπίας και εφαρμογές στην Οργανική Χημεία, Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα, 2008
  23. R. Bhargava, Shi-Qing Wang, J. L. Koenig, FTIR Microspectroscopy of Polymeric Systems, *Adv. Polym. Science*, 2003
  24. Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης, «Αρχές ενόργανης ανάλυσης», (5η έκδ.), Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα, 2002, σελ.356-358, 446-450 (Μετάφραση από: "Principles of instrumental analysis", D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 1998).
  25. P. C. Lacaze, S. Aeiyaich, J. C. Lacroix, Poly(p-phenylenes): Preparation Techniques and Properties, in "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", ed by Nalwa HS. J. Wiley, Chichester, 1997, pp. 205- 270.
  26. H. Garcia a, A. S. Barros Characterization of dextrin hydrogels by FTIR spectroscopy and solid state NMR spectroscopy, *European Polymer Journal*, 2008

27. A. Spyros, Characterization of Unsaturated Polyester and Alkyd Resins Using One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy, 2009
28. R. A. Scott, B. A. Cowan, NMR Spectroscopy and Free Volume Analysis of the Effect of Copolymer Composition on the Swelling Kinetics and Chain Dynamics of Highly Crosslinked Copolymers of Acrylic Acid with PEG-Containing Multiacrylates, 1999
29. Institute of Chemical Sciences and Engineering ISIC, <http://www.nmrdb.org/>
30. T. Li, C. Zhou, M. Jiang, UV absorption spectra of polystyrene, Polymer Bulletin, 1991
31. G. Oreskia, D. Tscharnutera, G.M. Wallnerb, Determination of solar optical properties of transparent polymer films using UV/vis spectroscopy, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010
32. P. Rapta, A. Petr, L. Dunsch, Conducting polymers at electrode surfaces as studied by in situ ESR/UV-Vis-NIR spectroscopy, Synthetic Metals, Volume 119, Issues 1–3, pp 409-41015, 2001

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Όνομα: **Ναντίμα**

Επώνυμο: **Φίλο**

Ημερ. Γέννησης: 02/12/1985

Τόπος γέννησης: Μαρούσι

Διεύθυνση: Σεβαστείας 72, Ν.Φιλαδέλφεια 14121

Τηλέφωνο: 2102759285 (κατοικίας), 6936162735 (κιν.),

E-mail: nadimafilo@gmail.com

**-Μάιος 2003:** Συμμετοχή στο πρόγραμμα Euroscola που διοργανώνει το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο στο Στρασβούργο. Για την συμμετοχή διεξήχθη διαγωνισμός ανάμεσα σε παιδιά από τα σχολεία της Αττικής.

**-Ιούνιος 2003:** Αποφοίτηση από το Λεόντειο Λύκειο Πατησίων με βαθμό απολυτηρίου **19**.

**-Σεπτέμβριος 2003:** Εισαγωγή στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στην τριακοστή (33<sup>η</sup>) θέση.

**-Φεβρουάριος 2006:** Εργασία στον ΟΤΕ στην υπηρεσία του 131 για 8 μήνες.

**-Οκτώβριος 2007:** Έναρξη πρακτικής άσκησης στην εταιρεία Sara Lee Hellas Μ.Ε.Π.Ε. για έξι εβδομάδες.

**-Μάιος 2008:** Εργασία στην εταιρεία Sara Lee Hellas Μ.Ε.Π.Ε. ως Quality Assurance Assistant ως και το τέλος του Μαΐου 2011

**-Ιούνιος 2011:** Εργασία στην εταιρεία Ελαΐς – Unilever Hellas Α.Ε. ως R&D Technical Management Assistant μέχρι τώρα.

- Πολύ καλή γνώση αγγλικών και γαλλικών
- Πολύ καλή γνώση υπολογιστή
- Παράδοση μαθημάτων (Γαλλικών, Χημείας, Μαθηματικών) σε μαθητές Γυμνασίου.

### **Σεμινάρια**

ISO 9001:2008 IA / Εσωτερικοί Επιθεωρητές Συστημάτων Ποιότητας – Πιστοποίηση IRCA

PROJECT MANAGEMENT με παρουσίαση του Microsoft Project

Handling Workplace Pressure

PROBLEM SOLVING & DECISION MAKING

Project Risk Management Awareness (Web Based Course)

Managing the change (Web Based Course)

Η πρακτική εφαρμογή του κανονισμού CLP

### **ΣΥΝΕΔΡΙΑ**

Παρακολούθηση στα εξής συνέδρια:

2-6 Οκτωβρίου 2005 στο Ηράκλειο Κρήτης: 4th International conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications

3-5 Νοεμβρίου 2006 στην Πάτρα: 6ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών

29-31 Μαρτίου 2007 στην Αθήνα: 2ο Πανελλήνιο Συνέδριο «Βιοτεχνολογία και Τεχνολογία Τροφίμων»

31 Απριλίου-2 Μαΐου 2007 στην Αθήνα: 6ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής

30 Νοεμβρίου-1 Δεκεμβρίου: 2η Διημερίδα της Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών, με θέμα «1. Διεπιφάνεια Βιοϋλικών-Ιστών (μεσόφωση), 2. Υδροξυαπατίτης»

## **ΕΡΓΑΣΙΕΣ**

- Διάβρωση και προστασία υλικών, «Προστασία και Επιμεταλλώσεις»
- «Ανάλυση του Συστήματος Περιβαλλοντικής Διαχείρισης ISO 14001 στις τσιμεντοβιομηχανίες Ελλάδος (TITAN, ΗΡΑΚΛΗΣ, ΧΑΛΥΨ) στις οποίες εφαρμόζεται»
- «Η Πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την Ατμοσφαιρική Ρύπανση»
- «Εφαρμογές Βιοϋλικών: Stents»
- «Νανοδομές και Νανοϋλικά: Markets for Nanomaterials – Model Technology Transfer – is there a Nano Risk»
- Εκπονείται διπλωματική εργασία με επιβλέποντα τον κ. Ζουμπουλάκη με θέμα: «ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΑ ΜΟΝΟΜΕΡΗ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ: α) ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΟΝΟΜΕΡΟΥΣ 9,9-di-iso-octylfluorene C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>, β) ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΜΠΟΡΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ».

## **ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ**

Μουσική (πτυχίο στο πιάνο), λογοτεχνία κ.α.