



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA – SETTORE MATERIALI

**TESI DI LAUREA IN
INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI
E DEI MATERIALI**

Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Materiali

**LENTI FOTOCROMICHE
PER OTTICA ADATTIVA**

Relatrice: Prof.ssa Giovanna Brusatin

Correlatore: Dott. Stefano Bonora

Laureanda: Giorgia Franchin

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

Indice

Introduzione	1
1. Ottica adattiva.....	3
1.1. OTTICHE ADATTIVE IN RIFLESSIONE.....	4
1.2. OTTICHE ADATTIVE IN TRASMISSIONE.....	4
1.2.1. Sistemi a cristalli liquidi (LC)	5
1.2.2. Lenti liquide.....	6
1.3. POSSIBILE UTILIZZO DI MATERIALI FOTOCROMICI IN OTTICA ADATTIVA.....	7
2. Materiali fotocromici.....	9
2.1. FOTOCROMISMO.....	9
2.2. PRINCIPALI CLASSI DI MOLECOLE FOTOCROMICHE	10
2.2.1. Azobenzeni	10
2.2.2. Spiropirani	10
2.2.3. Spirooxazine	11
2.2.4. Fulgidi.....	11
2.2.5. Diarileteni	12
2.2.5.1. Diarileteni in matrice polimerica o ibrida	13
2.2.5.1.1. Matrici polimeriche	13
2.2.5.1.2. Matrici ibride (organico-inorganiche) sol-gel	14
3. Progettazione del setup	15
3.1. CALCOLI OTTICI PER LA SELEZIONE DEL SISTEMA OTTIMALE	15
3.1.1. Lente piano concava di materiale fotocromico.....	16
3.1.2. Lente piano convessa di materiale fotocromico	17
3.1.3. Lente piano convessa di vetro (BK7) unita ad una lente piano concava di materiale fotocromico.....	18
3.2. SIMULAZIONE DEL SETUP SCELTO	20
3.2.1. Lente a focale $f_1 = 50mm$ e diametro $d = 25mm$	21
3.2.2. Lente a focale $f_1 = 30mm$ e diametro $d = 25mm$	22
3.2.3. Lente a focale $f_1 = 18mm$ e diametro $d = 9mm$	23
3.3. SCELTA DELL'APPARATO SPERIMENTALE.....	24
3.3.1. Dispositivo con lente a focale $f_1 = 50mm$	24
3.3.2. Dispositivo con lente a focale $f_1 = 30mm$	24
3.4. APERTURA DEL SISTEMA E PROFONDITÀ DI CAMPO	26

4. Realizzazione del dispositivo	27
4.1. PROVE DI SOLIDIFICAZIONE	27
4.1.1. Sintesi della matrice sol-gel	27
4.1.2. Prove di solidificazione su vetrini.....	28
4.1.3. Calcolo del volume occupato dalla soluzione.....	31
4.1.4. Realizzazione di campioni con la quantità di soluzione corretta	32
4.2. SINTESI DEL MATERIALE FOTOCROMICO.....	34
4.3. REALIZZAZIONE DEL DISPOSITIVO	34
4.4. RISULTATI E CONCLUSIONI	35
5. Test e risultati	37
5.1. CARATTERIZZAZIONE DI FOTOCROMICO E MATRICE	37
5.1.1. Caratteristiche chimiche e ottiche della molecola fotocromica	37
5.1.2. Analisi spettrografica della matrice e del composto fotocromico.....	40
5.2. SIMULAZIONI E TEST OTTICI SUL DISPOSITIVO	42
5.2.1. Risoluzione, profondità di campo e apertura del sistema in termini di Modulation Transfer Function	42
5.2.2. Simulazione del sistema ottico.....	43
5.2.3. Test ottici sul dispositivo	46
5.2.4. Confronto tra i risultati di simulazione e test	49
Conclusioni	53
Bibliografia	55

Introduzione

L'ottica adattiva (OA) si occupa di modificare le caratteristiche di un sistema ottico agendo sul fronte d'onda del fascio luminoso incidente; è in grado di correggere aberrazioni sia imputabili al sistema stesso, sia dovute a fattori esterni quali ad esempio turbolenza atmosferica o variazioni di temperatura. La sua applicazione principale è il miglioramento della qualità delle immagini, ma è utilizzata anche per il controllo e ottimizzazione dei laser e nei sistemi di controllo per comunicazioni ottiche.

Per raggiungere questi obiettivi, un sistema di ottica adattiva deve poter modificare le proprie caratteristiche in risposta ad uno stimolo esterno facilmente controllabile; per tale motivo risultano interessanti i materiali fotocromici, che modificano le loro proprietà ottiche se illuminati con opportuna lunghezza d'onda. Essi sono già utilizzati come memorie ottiche, filtri, guide d'onda o olografia, ma potrebbero essere sfruttati per realizzare dispositivi rifrattivi in regioni spettrali quali il vicino infrarosso (NIR).

Il lavoro svolto durante il tirocinio nasce proprio da quest'idea, frutto della collaborazione tra il Settore Materiali del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e il Dott. Stefano Bonora del CNR – Istituto di Fotonica e Nanotecnologie (IFN), Laboratory for UV and X-ray Optical Research (LUXOR); si vuole realizzare un semplice dispositivo di ottica adattiva operante nell'IR che sfrutti l'effetto fotocromico per variare la propria lunghezza focale.

Il materiale utilizzato consiste in una matrice ibrida organico-inorganica di (3-glicidossipropil)trimetossisilano (GPTMS) e Zirconia tetrabutossido realizzata con il metodo sol-gel, all'interno della quale è disperso un cromoforo, il 1,2-bis-(5-cloro-2-metil-3-tienil)esafluorociclopentene, sintetizzato dalla Dott.ssa Chiara Bertarelli del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta" del Politecnico di Milano. In collaborazione con il Dott. Simone Casino (Casino, 2011), tale materiale è stato caratterizzato per comprendere il processo di conversione tra le due forme; successivamente è stato progettato e realizzato un dispositivo che lo utilizzasse come lente a focale variabile e ne è stato testato l'effettivo funzionamento.

In questo elaborato si riportano i risultati ottenuti in tale ambito durante il periodo di tirocinio.

Il Capitolo 1 costituisce un'introduzione alla tecnologia dell'ottica adattiva; particolare attenzione è posta sulle diverse tipologie di dispositivi che sfruttano la variazione della lunghezza focale per migliorare la qualità delle immagini.

Nel Capitolo 2 l'attenzione si sposta sui materiali fotocromici; si definisce il processo di fotocromismo, si presentano le principali classi di molecole con tale caratteristica e se ne descrive il comportamento in matrice polimerica e ibrida organico-inorganica sol-gel.

Il Capitolo 3 rappresenta la fase progettuale del lavoro di tirocinio: si riportano le simulazioni ed i dati calcolati per svariate ipotesi di realizzazione del dispositivo, le motivazioni che hanno portato alla scelta del setup finale ed il suo dimensionamento.

Nel Capitolo 4 viene presentata la realizzazione effettiva del dispositivo: oltre al processo di sintesi di matrice e materiale fotocromico, anche in questo caso si riportano le diverse tecniche di deposizione del materiale fotocromico sperimentate prima di giungere all'imprinting finale.

Il Capitolo 5, infine, riporta i risultati dei test effettuati sul materiale e sul dispositivo. Sono stati rilevati gli spettri di assorbimento della singola matrice e del composto nella forma colorata e incolore, così come gli andamenti dell'indice di rifrazione nelle due forme. Il dispositivo è stato utilizzato davanti ad una telecamera per fotografare oggetti a diverse distanze illuminati con una lampada IR; le immagini rilevate hanno permesso di confrontare la risoluzione ottenuta dal suo utilizzo con quella del sistema simulato tramite un obiettivo a focale variabile. Ciò ha permesso di verificare l'effettivo funzionamento del dispositivo e di valutarne le possibilità di miglioramento e utilizzo in ottica adattiva.

1. Ottica adattiva

L'ottica adattiva si pone come obiettivo il miglioramento delle prestazioni di sistemi ottici. Le sue origini si ritrovano in campo astronomico, dove è volta a risolvere le aberrazioni delle immagini rilevate dai telescopi dovute alle turbolenze atmosferiche; tuttavia può essere utilizzata anche per compensare aberrazioni sistematiche dovute all'imperfezione delle componenti di un sistema ottico.

Le maggiori difficoltà in questo settore sono conoscere e correggere la distorsione del fronte d'onda luminosa in tempo reale.

In generale, un sistema a ottica adattiva è costituito da tre elementi principali: un sensore di fronte d'onda, un modulatore di fase (il componente che interagisce con il fronte d'onda aberrato) e un sistema di controllo.

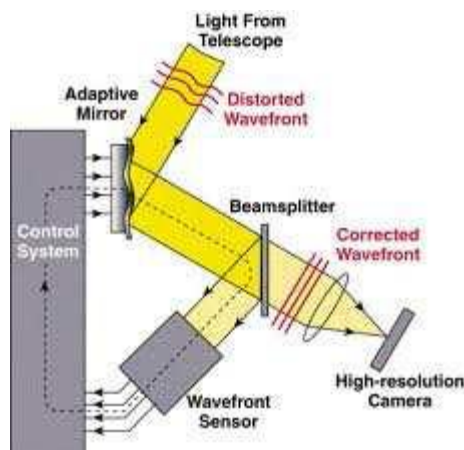


Figura 1.1. Sistema di ottica adattiva

Il principio di funzionamento è il seguente: il fascio distorto viene fatto passare sul modulatore di fase e successivamente attraverso un beam splitter; parte del fascio è così inviata al sensore di fronte d'onda e i dati ottenuti vengono elaborati da un computer che determina le deformazioni da introdurre sull'ottica per la compensazione.

L'introduzione delle deformazioni sul modulatore di fase rimuove la distorsione del fronte d'onda, che viene così focalizzato correttamente sul rivelatore.

La compensazione delle aberrazioni è ottenuta agendo sulla lunghezza del cammino ottico OPL , definito come $OPL = \int n(z)dz$ con n indice di rifrazione e Δz distanza percorsa dal fascio incidente. La differenza tra i diversi cammini ottici è correlata allo sfasamento φ dalla relazione:

$$\varphi = \frac{2\pi\Delta OPL}{\lambda} \quad (1.1)$$

Un dispositivo di questo tipo può lavorare in riflessione o in trasmissione, a seconda che il fronte d'onda corretto sia rispettivamente riflesso o trasmesso dal sistema.

1.1. OTTICHE ADATTIVE IN RIFLESSIONE:

Le ottiche adattive che lavorano in riflessione sono essenzialmente specchi deformabili (DM); permettono di correggere le aberrazioni di alto ordine e ne sono state sviluppate diverse tipologie:

- Specchi segmentati: sono costituiti da un array di specchi collocati ciascuno su un proprio attuatore che viene controllato da un sistema elettrico;
- Specchi a superficie continua: sono costituiti da un array di attuatori sopra il quale è collocata una superficie riflettente continua;
- Specchi bimorfi o PZT: sono costituiti da uno strato di materiale piezoelettrico compreso tra due elettrodi, al di sopra del quale è collocato un substrato riflettente; controllando la tensione applicata agli elettrodi è possibile provocare una contrazione o espansione del piezoelettrico e la conseguente deformazione della superficie riflettente;
- Specchi deformabili a membrana (MoEMS): utilizzano tecnologie di micromeccanica applicate ai semiconduttori.

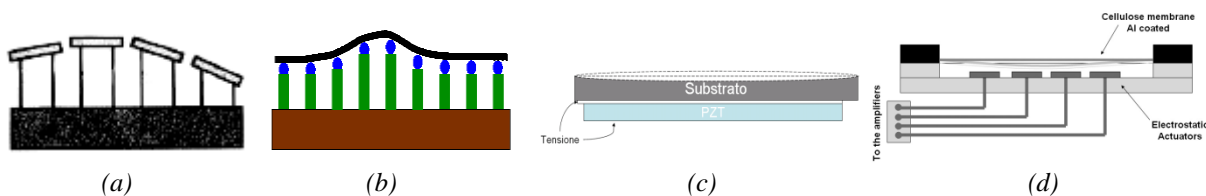


Figura 1.2. Schemi di specchi deformabili: (a) segmentati, (b) continui, (c) bimorfi, (d) MoEMS

I vantaggi dell'operare in riflessione sono le basse perdite di segnale e la possibilità di lavorare su un ampio range spettrale senza avere dispersione delle diverse lunghezze d'onda (l'angolo di riflessione non dipende infatti da λ); tuttavia tali sistemi presentano anche importanti limiti, quali la necessità di sistemi di controllo piuttosto complessi, l'utilizzo di tensioni elevate ed i costi non contenuti.

1.2. OTTICHE ADATTIVE IN TRASMISSIONE:

Le ottiche adattive che operano in trasmissione affiancano i sistemi in riflessione e sono oggetto di ricerca e di utilizzo, in quanto hanno costi molto più contenuti, sistemi di controllo più semplici e non necessitano di elevate tensioni.

La modulazione di fase può essere ottenuta in due modi: il primo, precedentemente menzionato, consiste nel variare l'indice di rifrazione n del mezzo attraversato; è il caso dei sistemi a cristalli liquidi (LC). Il secondo, più recente, consente di correggere un'immagine distorta tramite la variazione del raggio di curvatura, e di conseguenza della lunghezza focale, di vere e proprie lenti; a questo scopo sono state sviluppate diverse tipologie di lenti liquide.

1.2.1. Sistemi a cristalli liquidi (LC):

I cristalli liquidi sono materiali costituiti da molecole orientate lungo una direzione preferenziale detta direttore; da ciò deriva l'anisotropia delle loro proprietà meccaniche, elettriche, magnetiche e ottiche. I più utilizzati nei dispositivi di ottica adattiva sono i cristalli liquidi nematici, ossia in fase fluida priva di una distribuzione regolare dei centri di massa; un film di tali cristalli viene posto tra due substrati di vetro separati da uno spaziatore dielettrico dello spessore desiderato.

Opportune tecniche permettono di realizzare diversi orientamenti:

- Configurazione parallela: le molecole sono disposte parallelamente ai substrati;
- Configurazione homeotropic: le molecole sono disposte perpendicolarmente ai substrati;
- Configurazione tilted: le molecole sono disposte parallelamente ai substrati, ma ruotate di 90° lungo la direzione della cella.

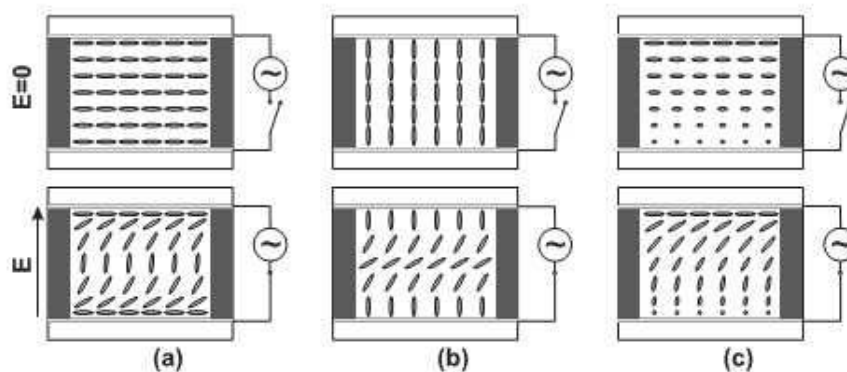


Figura 1.3. Sistemi a cristalli liquidi in configurazione: (a) parallela, (b) homeotropic, (c) tilted

L'applicazione di un campo elettrico permette di ottenere diversi effetti in funzione della configurazione e del tipo di anisotropia dielettrica dei LC: se $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$ (anisotropia positiva) le molecole tendono ad orientarsi nella direzione del campo elettrico, altrimenti (anisotropia negativa) tendono a disporsi perpendicolarmente ad esso.

Applicando un campo elettrico ad un sistema a configurazione parallela e anisotropia positiva si ottiene una re-orientazione detta *effetto S*, mentre invece in un sistema a configurazione homeotropic e anisotropia negativa si riscontra l'*effetto B*; un campo elettrico applicato ad un sistema tilted con anisotropia positiva dà luogo infine al cosiddetto *effetto twist*. Attualmente il più utilizzato è l'*effetto S* perché l'*effetto B* produce una maggiore quantità di luce diffusa.

La modulazione di fase dipende dallo spessore e dai valori di birifrangenza; valori usuali sono $\Delta n = 0.2$ e spessori inferiori a $50\mu\text{m}$ (Naumov *et al.*, 1998a,b; Ren *et al.*, 2006b).

I vantaggi dei modulatori di fase a LC sono molteplici: compattezza, semplicità dei sistemi di controllo, applicazione di bassi voltaggi e costi convenienti, anche grazie all'utilizzo di un know-how già sviluppato per la produzione di display. Restano però diverse limitazioni al loro utilizzo: funzionano soltanto con luce polarizzata e risentono fortemente della temperatura; inoltre il fatto che lavorino in trasmissione causa una perdita di efficienza dovuta all'assorbimento e un range spettrale piuttosto limitato (non sono in grado di operare nell'IR).

1.2.2. Lenti liquide:

L'utilizzo di lenti liquide per correggere immagini aberrate e distorte si fonda su diversi pregi: una compattezza ancora maggiore rispetto ai sistemi LC, il mantenimento di basse tensioni e un rischio di deterioramento davvero esiguo a causa della quasi totale assenza di parti meccaniche; per questi motivi sono sempre più utilizzate all'interno di microcamere, fotocamere per telefoni cellulari, lettori di codici a barre, lettori Blu-ray e persino endoscopi. Due sono le tecniche sviluppate per il controllo di questi dispositivi: electrowetting e pressione meccanica (Graham-Rowe, 2006).

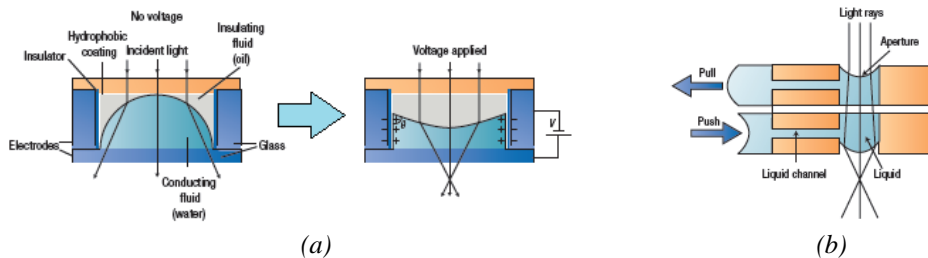


Figura 1.4. Lenti liquide controllate tramite: (a) electrowetting, (b) applicazione di pressione

I dispositivi controllati tramite electrowetting sono costituiti da due liquidi immiscibili, uno isolante (in genere olio) e uno conduttore (a base acquosa), la cui interfaccia costituisce la superficie curva della lente; i due liquidi sono contenuti entro un coating idrofobico su cui sono applicati gli elettrodi che permettono di modularne l'idrofobicità.

In assenza di campo elettrico applicato, il coating resta idrofobico e il liquido a base acquosa si distribuisce in modo da non entrare in contatto con le pareti della cella in cui è contenuto: se un raggio luminoso attraversa l'interfaccia, essa si comporta dunque come una lente divergente; in presenza di un campo elettrico applicato, il coating perde le proprie caratteristiche idrofobiche e il liquido acquoso può dunque toccare le pareti: il menisco si ricurva nella direzione opposta e agisce come una lente convergente.

Il limite di questo tipo di dispositivo è dato dalla scelta dei due liquidi, che devono essere immiscibili ma con densità e reazioni alla temperatura paragonabili.

Le lenti a pressione meccanica sono costituite da un unico liquido, la cui scelta non è più così strettamente vincolata. Tale liquido si trova in una camera con due aperture: la prima permette di aumentare o diminuire il volume del liquido all'interno della camera, mentre la seconda corrisponde alla superficie della lente; applicando una pressione controllata è possibile modificare la tensione superficiale sulla seconda apertura e dunque il suo raggio di curvatura: un aumento di pressione dà luogo ad una maggiore curvatura e ad una maggiore convergenza. La pressione può essere applicata attraverso diverse modalità: sono stati costruiti dispositivi controllati tramite un motore servo (Ren *et al.*, 2006a) o un chip microfluidico (Chen *et al.*, 2008), o ancora tramite un cristallo piezoelettrico (Schneider *et al.*, 2008); applicando una tensione al cristallo, questo si piega spingendo il liquido nella camera e aumentando la tensione superficiale. Sono state ottenute lenti a pressione con aperture fino a 5mm, maggiori rispetto a quelle ottenibili con electrowetting.

Restano però diversi limiti all'utilizzo di questi dispositivi; alcuni sono dovuti alla trasmissione: la dipendenza dell'indice di rifrazione dalla lunghezza d'onda causa problemi di dispersione della luce uscente, per cui risulta più difficile la correzione delle aberrazioni. Inoltre nei sistemi a componenti liquide la forza di gravità limita le aperture ad un massimo di pochi mm, che possono non bastare per la raccolta di una sufficiente quantità di luce.

1.3. POSSIBILE UTILIZZO DI MATERIALI FOTOCROMICI IN OTTICA ADATTIVA:

Ognuno tra i diversi sistemi già realizzati e precedentemente presentati presenta pregi ma anche difetti; alcuni di essi potrebbero essere risolti utilizzando materiali fotocromici. Dispositivi di questo genere risulterebbero simili ai sistemi a LC in quanto opererebbero in trasmissione e mediante la variazione del proprio indice di rifrazione, ma potrebbero verosimilmente essere utilizzati in un range spettrale nel NIR; conservano la forma acquisita tramite uno stimolo che non deve essere continuativo nel tempo, e questo permetterebbe di ottenere dispositivi privi di sistema di controllo e dunque molto più compatti.

Tali materiali sono stati analizzati per verificarne la reale possibilità di utilizzo in ottica adattiva e, a seguito di tale caratterizzazione, è stato progettato e costruito un semplice dispositivo che ne fa uso; le fasi progettuali e sperimentali sono descritte nei capitoli successivi.

2. Materiali fotocromici

La necessità fondamentale dell'ottica adattiva è lo sviluppo di materiali capaci di modificare le proprie caratteristiche in risposta ad uno stimolo esterno. Gli stimoli possono essere molteplici: variazione del Ph dell'ambiente circostante, variazione della temperatura, della concentrazione di elettroliti, applicazione di un campo elettrico o magnetico, irraggiamento luminoso.

Le risposte che i materiali *stimuli-responsive* a tali stimoli sono anch'esse di vario genere: possono variare le proprie caratteristiche chimico-fisiche (polarità, solubilità, grado di aggregazione intermolecolare), meccaniche (cambiamenti di forma per isomerizzazioni o creazione/rottura di legami) e ottiche (colore).

Di particolare interesse sono i materiali attivati da stimoli luminosi, i cosiddetti *photo-responsive*: la luce ha infatti il vantaggio di essere un segnale non invasivo, localizzabile e di facile attivazione e disattivazione; ciò permette un controllo semplice e tempi di risposta brevi.

Si tratta in genere di polimeri contenenti gruppi funzionali che variano le proprie caratteristiche se irradiati con opportuna lunghezza d'onda; a seconda della tipologia dei gruppi funzionali irradiati si ottengono diverse risposte.

Una categoria di interesse per l'ottica adattiva è costituita dai materiali fotodeformabili, polimeri con gruppi funzionali che subiscono variazioni strutturali (isomeria, apertura/chiusura di anello); essi operano sostanzialmente una conversione di energia luminosa in energia meccanica e potrebbero essere una valida alternativa agli specchi deformabili.

L'analisi effettuata durante il periodo di tirocinio riguarda una seconda categoria che presenta proprietà promettenti per l'applicazione in ottica adattiva: si tratta dei materiali fotocromici, ossia che variano le proprie caratteristiche ottiche se opportunamente irradiati.

2.1. FOTOCROMISMO:

Il fotocromismo è una trasformazione reversibile tra due specie A e B a diverso spettro di assorbimento, indotta da una radiazione luminosa; le specie A e B sono isomeri di una stessa molecola e il passaggio da una forma all'altra provoca variazioni di geometria, configurazione elettronica e proprietà ottiche.

È la reversibilità a distinguere una reazione fotocromica da una fotochimica: la reazione inversa può essere indotta per via termica (fotocromismo di tipo T) o tramite una radiazione di lunghezza d'onda diversa dalla precedenza; tale caratteristica rende possibile l'utilizzo in ottica adattiva per applicazioni in olografia e in ambito biomedico e per la realizzazione di interruttori molecolari, data storage reversibili, e infine vetri e lenti fotocromici quali il dispositivo realizzato durante il periodo di tirocinio.

Le molecole organiche che presentano proprietà fotocromiche sono svariate; si presentano di seguito le categorie più studiate e utilizzate con particolare attenzione a quella dei diarilieteni, di cui si è fatto utilizzo.

2.2. PRINCIPALI CLASSI DI MOLECOLE FOTOCROMICHE:

2.2.1. Azobenzeni:

L'azobenzene è una molecola costituita da due atomi di azoto legati tra loro e ciascuno ad un anello benzenico. La forma trans è più stabile, ma può essere convertita nella forma cis tramite irraggiamento o calore generando contrazioni e rilassamenti tipiche dei fotodeformabili, unite a nuove proprietà quali birifrangenza e dicroismo; la reazione è però estremamente sensibile all'ambiente circostante.

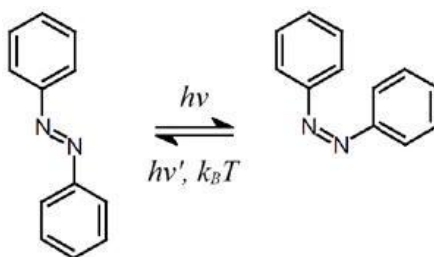


Figura 2.1. Conversione di un azobenzene

2.2.2. Spiropirani:

Nella forma chiusa, gli spiroirani sono costituiti da un 2H-pirano il cui C in posizione 2 è legato ad un altro anello in forma spiro. In questa forma risultano incolori e trasparenti alla luce visibile.

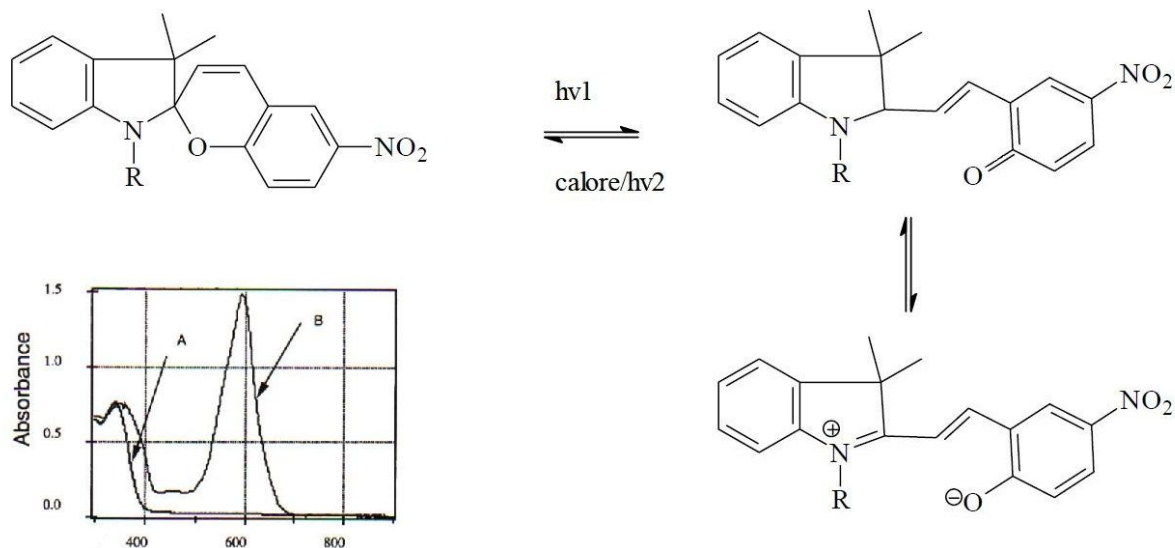


Figura 2.2. Conversione di uno spiroirano e equilibrio di risonanza della forma aperta; assorbanza delle due forme in funzione della lunghezza d'onda

Dopo irraggiamento con luce UV, si assiste alla rottura del legame $C_{\text{spiro}}-O$, all'ibridizzazione sp^2 di tale C e alla rotazione del sistema aromatico che rende la molecola planare e assorbente nel visibile.

La molecola nella forma aperta è in equilibrio con la propria forma ionica che ha una carica negativa sull'O che apparteneva all'anello pirano e una positiva sull'azoto dell'anello spiro; la stabilità della forma aperta, da cui deriva l'efficienza della reazione, dipende dal tipo di matrice.

Gli spiropirani presentano anche altri limiti che li rendono poco adatti per l'utilizzo in ottica adattiva: hanno infatti bassa resistenza a fatica, un basso salto d'indice nell'IR e reazione inversa attivabile anche termicamente, oltre al rischio di degradazione da radiazione UV.

2.2.3. Spirooxazine:

Le spirooxazine presentano una struttura analoga agli spiropirani, dai quali si differenziano per la presenza di un'oxazina al posto dell'anello pirano; l'irraggiamento con luce UV provoca in modo analogo la rottura del legame $C_{\text{spiro}}-O$ e la forma aperta presenta gli stessi problemi di stabilità.

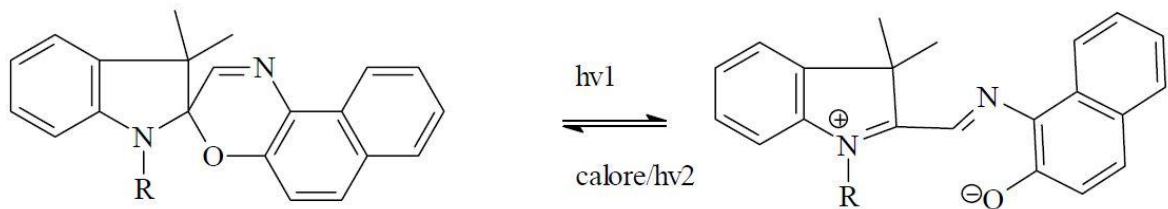


Figura 2.3. Conversione di una spirooxazina

Rispetto agli spiropirani la resistenza a fatica e alla degradazione sono migliorate, ma gli altri svantaggi non consentono comunque l'utilizzo in ottica adattiva.

2.2.4. Fulgidi:

Anche nelle fulgidi l'irraggiamento causa la rottura o la formazione di un anello; non sono però termocromici: la reazione inversa si attiva unicamente con luce visibile.

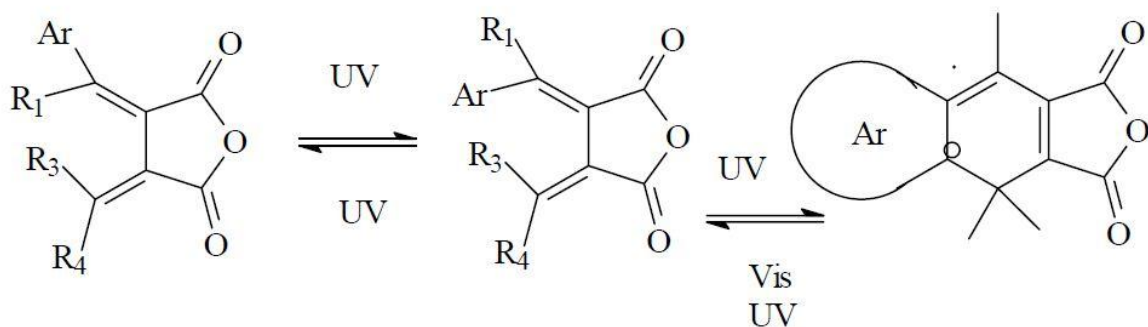


Figura 2.4. Conversione di un fulgido

Posseggono elevata resistenza a fatica e proprietà fotocromiche anche in soluzione e in matrici polimeriche, vetrose e cristalline; il loro utilizzo è però limitato dalle frequenti reazioni indesiderate cui possono dar luogo.

2.2.5. Diarileteni:

I diarileteni sono polimeri che nella forma aperta presentano due gruppi aromatici (costituiti da anelli da cui si dipartono eventuali ramificazioni) legati ad un etene; in tale forma la molecola non è planare a causa dell'ingombro sterico dei sostituenti; come conseguenza la parte centrale dell'esatriene non è legata e la delocalizzazione elettronica negli orbitali π è confinata ai singoli arili.

Se irradiata con UV la molecola è forzata ad aumentare la propria planarità e la nuvola elettronica si allarga fino a comprendere l'anello centrale, che si chiude.

Il processo di ciclizzazione causa una trasformazione da molecola incolore a colorata; la maggiore delocalizzazione elettronica è infatti responsabile dello spostamento della banda di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori.

Tra i diarileteni la molecola più semplice (priva di ramificazione) è lo stilbene, che non può essere considerato fotocromico in quanto la forma chiusa si ossida in aria rendendo la reazione irreversibile.

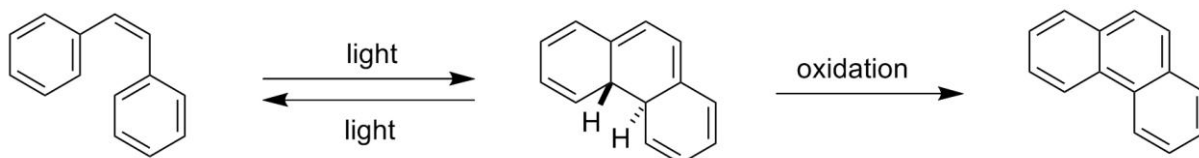


Figura 2.5. Conversione e ossidazione dello stilbene

Per evitare tale reazione indesiderata si è pensato di sostituire gli atomi di H in posizione 2 e 6 con sostituenti alchilici; i polimeri ottenuti sono dunque fotocromici, ma sono termicamente molto instabili e si riconvertono anche a temperatura ambiente a causa della maggiore stabilità data alla forma aperta dall'aromaticità. La sostituzione dei gruppi alchilici con composti eterociclici consente di contrastare tale effetto e dunque di ottenere molecole stabili anche nella forma chiusa (Dassa, 2011).

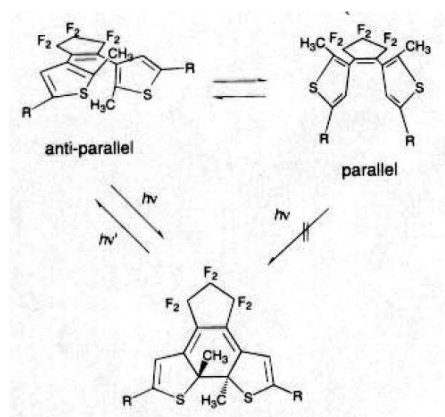


Figura 2.6. Forma aperta parallela e antiparallela e conversione di un diariletene

La forma aperta dei diarileteni può esistere in due configurazioni, parallela e antiparallela, che coesistono in rapporto 1:1; soltanto la configurazione antiparallela dà luogo a reazione reversibile, dunque la resa di conversione non può superare il 50%.

Nella forma chiusa si ha una maggiore delocalizzazione degli elettroni e dunque una maggiore polarizzabilità della molecola; da ciò deriva l'apprezzabile variazione dell'indice di rifrazione che rende i diarileteni materiali di interesse nel campo dell'ottica adattiva. Essi presentano inoltre altri vantaggi rispetto alle specie precedentemente elencate: oltre alla raggiunta stabilità termica, essi hanno buona resistenza a fatica, conservano le proprie caratteristiche fotocromiche anche in stato cristallino e soprattutto possiedono una notevole versatilità per quanto riguarda la funzionalizzazione; quest'ultima caratteristica rende possibile ottenere diversi assorbimenti nel visibile e molecole in grado di legarsi a diversi tipi di matrice. Grazie a tali caratteristiche sono già stati sviluppati dispositivi per olografie (Pariani, 2011), memorie ottiche riscrivibili e data storage 3D (lavori di Irie, 2010 e Tonelli, 2003).

2.2.5.1. Diarileteni in matrice polimerica o ibrida:

Un altro punto a favore dei diarileteni è il mantenimento delle proprietà fotocromiche anche in soluzione o in matrice; la seconda soluzione rende l'utilizzo pratico dai cromofori molto più semplice.

La variazione di indice di rifrazione dipende in questo caso sia dalla quantità di cromoforo che dal tipo di matrice, ma resta comunque apprezzabile; si deve inoltre tenere conto del fatto che in genere le trasformazioni in matrice sono più lente a causa del minor volume disponibile, della rigidità della matrice e della possibile formazione di legami fotocromico-matrice.

2.2.5.1.1. Matrici polimeriche:

Lo studio del comportamento dei fotocromici in matrice polimerica è giustificato dall'ampia gamma di polimeri che ben si prestano alle applicazioni in campo ottico (si pensi ad esempio ai PC e al PMMA, già utilizzati per la produzione di lenti).

Il cromoforo può essere semplicemente disperso nella matrice come additivo, ma in questo caso la concentrazione non può essere troppo elevata perché si rischia la formazione di aggregati. Un secondo metodo prevede la formazione di legami covalenti tra il fotocromico e la catena principale; è necessario funzionalizzare il fotocromico e si ha un peggioramento delle proprietà fotocromiche, ma si possono raggiungere concentrazioni maggiori. I cromofori possono legarsi alla matrice sia come sostituenti di un monomero (*grafted*) che come parte della catena principale (*backbone*); nel secondo caso la resa diretta è ottima, mentre perché lo sia anche quella inversa è necessario intervallare le molecole con spaziatori (Stellacci *et al.*, 1999).

2.2.5.1.2. *Matrici ibride (organico-inorganiche) sol-gel:*

Il processo sol-gel prevede la sintesi di soluzioni colloidali che costituiscono i precursori per la successiva formazione di un gel, ossia di un reticolo continuo contenente una fase liquida interconnessa, attraverso reazioni di idrolisi e successiva condensazione; le reazioni devono avvenire in ambiente acido o basico e in presenza di un co-solvente.

Le matrici sol-gel presentano diversi vantaggi che ben si accordano all'utilizzo di molecole fotocromiche. Innanzitutto sono realizzate a basse temperature, per cui il cromoforo può essere aggiunto direttamente alla soluzione iniziale e rimane intrappolato nel reticolo senza degradarsi; in secondo luogo, il cromoforo può essere funzionalizzato per formare legami covalenti con il reticolo ed aumentare dunque la concentrazione raggiungibile e il valore di Δn ; infine, sono trasparenti nel visibile e possono essere realizzate in qualunque forma, dunque molto adatte per utilizzi in campo ottico.

È stato dunque studiato il comportamento dei diarileteni in questo tipo di matrici; è emerso un generale blu-shift di circa 10nm del picco di assorbimento nel visibile, dovuto alla diversa polarità di matrice e cromoforo, e un allargamento della banda di assorbimento, dovuta invece alle disomogeneità locali che si creano attorno alle molecole di cromoforo (Levy, 1997).

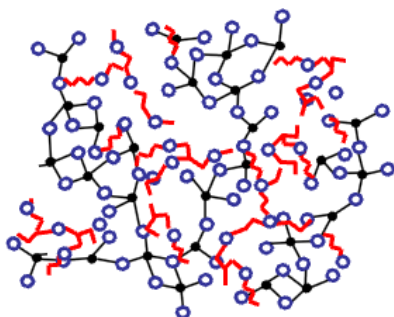


Figura 2.7. *Matrice ibrida organico-inorganica sol-gel*

3. Progettazione del setup

Dalla collaborazione tra la Prof.ssa Giovanna Brusatin del Dipartimento di Ingegneria Meccanica – Settore Materiali e il Dott. Stefano Bonora del laboratorio LUXOR è nata l'idea di utilizzare un diariletene, il 1,2-bis-[2-metil-5-(p-idrossi)fenil-3-tienil]esafluorociclopentene (sintetizzato dalla dott.ssa Chiara Bertarelli del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta” del Politecnico di Milano), per realizzare un semplice dispositivo di ottica adattiva; in collaborazione con il Dott. Simone Casino ci si è inizialmente occupati di caratterizzare il composto (disperso con concentrazione fissata all'interno di una matrice ibrida sol-gel contenente zirconio) per valutarne la reale possibilità di utilizzo in tale campo.

A seguito di tale analisi, ci si pone l'obiettivo di realizzare di un setup in grado di variare la propria lunghezza focale sfruttando le proprietà fotocromiche del diariletene in questione (che saranno presentate nel dettaglio nei capitoli successivi). Dato che si tratta di uno dei primi esperimenti in questa direzione, ci si è limitati a progettare un dispositivo a variazione di focale discreta, ovvero una conversione del materiale fotocromico da 100% specie in forma aperta a 100% specie in forma chiusa; un possibile sviluppo di tale progetto potrebbe essere la realizzazione di un dispositivo in grado di controllare la conversione del cromoforo localmente in modo da ottenere interfacce di forma variabile e variazione d'indice graduale.

3.1. CALCOLI OTTICI PER LA SELEZIONE DEL SISTEMA OTTIMALE:

Dalle caratterizzazioni fatte sul fotocromico e riportate nel capitolo 5 emerge che il miglior range di utilizzo di tale composto è il vicino IR: infatti a tali lunghezze d'onda l'assorbimento è minimo per entrambe le forme e il salto d'indice resta rilevante; per la progettazione e il dimensionamento del dispositivo si è dunque fatto riferimento ai valori degli indici di rifrazione dei diversi materiali coinvolti a lunghezza d'onda $\lambda = 800\text{nm}$.

Si vedano a questo proposito i grafici degli andamenti degli indici di rifrazione e dei coefficienti di estinzione delle due forme riportati nelle figure 5.2 e 5.3.

È importante in primo luogo identificare la dipendenza della lunghezza focale del dispositivo dai parametri che lo caratterizzano; per far ciò si è ricavata la lunghezza focale risultante da diversi assemblaggi e si è fatto un confronto dei risultati ottenuti.

3.1.1. Lente piano concava di materiale fotocromico:

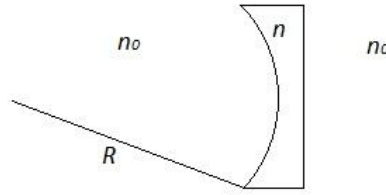


Figura 3.1. Schema di una lente piano concava di materiale fotocromico

Per semplicità si approssima il sistema ad una lente sottile, ovvero ad una lente tale che il proprio spessore sia di molto inferiore al proprio raggio di curvatura; la focale del sistema si ricava allora tramite la formula dei costruttori di lenti:

$$\frac{1}{f} = \frac{n-n_0}{n_0} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.1)$$

in cui n_0 è l'indice di rifrazione del mezzo in cui è immersa la lente (si considera n dell'aria); n è l'indice di rifrazione del composto fotocromico, che può valere $n = n_i$ (forma incolore) o $n = n_c$ (forma colorata); R_1 è il raggio di curvatura della prima superficie (da sinistra nello schema) e R_2 il raggio della seconda.

Nel caso della lente piano concava: $R_1 = -R$, $R_2 = \infty$:

$$\frac{1}{f} = \frac{n-n_0}{n_0} \left(-\frac{1}{R} \right) = -\frac{n-n_0}{n_0 R}, \quad (3.2)$$

da cui si ottiene:

$$f = -\frac{n_0 R}{n-n_0}. \quad (3.3)$$

Le focali del sistema nello stato colorato e incolore sono rispettivamente:

$$f_c = -\frac{n_0 R}{n_c-n_0}, \quad f_i = -\frac{n_0 R}{n_i-n_0} \quad (3.4)$$

da cui è possibile calcolare la differenza di focale nei due stati del dispositivo:

$$\Delta f = f_i - f_c = -n_0 R \left(\frac{1}{n_i-n_0} - \frac{1}{n_c-n_0} \right) = -n_0 R \frac{n_c-n_0-n_i+n_0}{(n_i-n_0)(n_c-n_0)} = \frac{n_0 R (n_i-n_c)}{(n_i-n_0)(n_c-n_0)}. \quad (3.5)$$

Si trascura inizialmente la dipendenza dal raggio di curvatura della lente e si considerano i valori degli indici di rifrazione per $\lambda = 800nm$:

$$n_0 = 1.00027505,$$

$$n_c = 1.53173,$$

$$n_i = 1.517369;$$

Risulta:

$$\Delta f = -0.052R. \quad (3.6)$$

3.1.2. Lente piano convessa di materiale fotocromico:

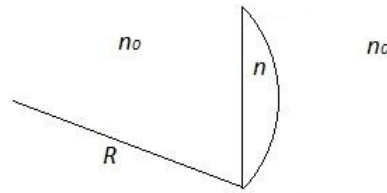


Figura 3.2. Schema di una lente piano convessa di materiale fotocromico

La focale del sistema si ricava in modo analogo al caso precedente utilizzando la formula dei costruttori di lenti:

$$\frac{1}{f} = \frac{n-n_0}{n_0} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right); \quad (3.7)$$

in questo caso però $R_1 = \infty$ e $R_2 = -R$, perciò si ottiene:

$$\frac{1}{f} = \frac{n-n_0}{n_0} \left(\frac{1}{R} \right) = \frac{n-n_0}{n_0 R}, \quad (3.8)$$

da cui si ottiene:

$$f = \frac{n_0 R}{n-n_0}. \quad (3.9)$$

Le focali del sistema nello stato colorato e incolore sono rispettivamente:

$$f_c = \frac{n_0 R}{n_c - n_0}, \quad f_i = \frac{n_0 R}{n_i - n_0} \quad (3.10)$$

da cui è possibile calcolare la differenza di focale nei due stati del dispositivo:

$$\Delta f = f_i - f_c = n_0 R \left(\frac{1}{n_i - n_0} - \frac{1}{n_c - n_0} \right) = n_0 R \frac{n_c - n_0 - n_i + n_0}{(n_i - n_0)(n_c - n_0)} = \frac{n_0 R (n_c - n_i)}{(n_i - n_0)(n_c - n_0)}. \quad (3.11)$$

La formula ottenuta è analoga a quella del caso precedentemente analizzato, ad eccezione del segno: nel caso di lente convergente infatti le lunghezze focali sono positive e l'immagine risultante è reale; resta però la stessa la variazione di focale, che per i valori degli indici di rifrazione precedentemente indicati vale:

$$\Delta f = 0.052R. \quad (3.12)$$

3.1.3. Lente piano convessa di vetro (BK7) unita ad una lente piano concava di materiale fotocromico:

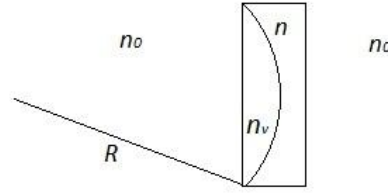


Figura 3.3. Schema di una lente piano convessa di vetro (BK7) unita ad una lente piano concava di materiale fotocromico

Per calcolare la focale di questo sistema si calcolano dapprima le focali delle singole lenti coinvolte nel setup (come se fossero immerse nel mezzo a indice n_0); la focale equivalente del sistema si calcola tramite la formula:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2}, \quad (3.13)$$

valida nel caso in cui le lenti siano a contatto tra loro.

Si calcolano dunque f_1 e f_2 , tenendo presente che $R_1 = \infty$, $R_2 = -R = R_3$, $R_4 = \infty$:

$$\frac{1}{f_1} = \frac{n_v - n_0}{n_0} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) = \frac{n_v - n_0}{n_0 R}, \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{f_2} = \frac{n - n_0}{n_0} \left(\frac{1}{R_3} - \frac{1}{R_4} \right) = -\frac{n - n_0}{n_0 R}, \quad (3.15)$$

da cui si ottiene:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} = \frac{n_v - n_0 - n + n_0}{n_0 R} = -\frac{n - n_v}{n_0 R} \quad (3.16)$$

$$\text{e dunque } f = -\frac{n_0 R}{n - n_v}. \quad (3.17)$$

La focale del sistema nella forma colorata e incolore vale rispettivamente:

$$f_c = -\frac{n_0 R}{n_c - n_v}; f_i = -\frac{n_0 R}{n_i - n_v}. \quad (3.18)$$

La variazione di focale del sistema è dunque:

$$\Delta f = f_i - f_c = -n_0 R \frac{n_c - n_v - n_i + n_v}{(n_i - n_v)(n_c - n_v)} = \frac{n_0 R (n_i - n_c)}{(n_i - n_v)(n_c - n_v)}. \quad (3.19)$$

Si sostituiscono come in precedenza i valori degli indici di rifrazione a $\lambda = 800\text{nm}$:

$$n_0 = 1.00027505,$$

$$n_c = 1.53173,$$

$$n_i = 1.517369,$$

$$n_v = 1.51078;$$

Risulta:

$$\Delta f = -104.06R. \quad (3.20)$$

Risulta evidente dai calcoli precedentemente esposti che accoppiando il composto fotocromico ad una lente con indice di rifrazione pari a quello del fotocromico, la differenza di focale nella forma colorata e incolore, a parità di raggio di curvatura della lente scelta, è molto aumentate; tale assetto permette di apprezzare le proprietà del composto fotocromico utilizzando lenti a focale corta e lavorando sul banco ottico del laboratorio.

L'andamento della variazione di focale in funzione della lunghezza d'onda è mostrato nei seguenti grafici per la lente fotocromica piano concava e per il sistema con lente di vetro e lente di fotocromico (l'andamento per la lente fotocromica piano convessa è analogo al primo, ad eccezione del segno); per semplicità e per poter effettuare un confronto si è mantenuto per entrambi raggio di curvatura $R = 1$.

Per quanto riguarda il raggio di curvatura, risulta evidente dalle formule ricavate che per tutti i dispositivi sopra elencati sia le lunghezze focali che dunque la loro differenza dipendono da esso in maniera lineare: maggiore è il raggio di curvatura delle ottiche coinvolte, maggiore sarà il valore della differenza tra le focali.

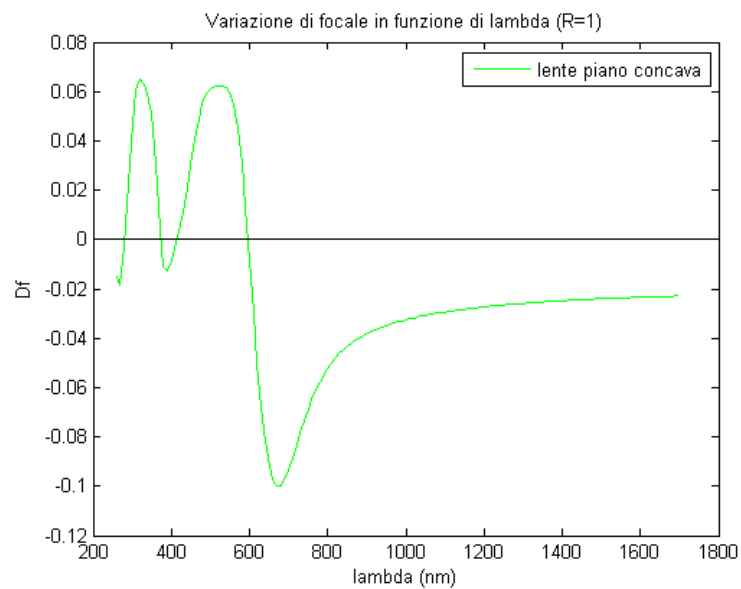


Figura 3.4. *Variazione di focale della lente piano concava di materiale fotocromico in funzione della lunghezza d'onda*

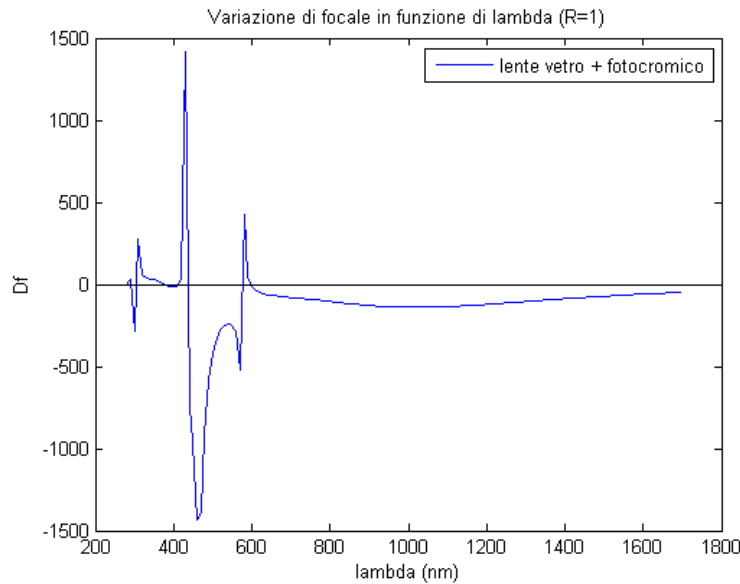


Figura 3.5. *Variazione di focale della lente piano convessa di vetro (BK7) unita alla lente piano concava di materiale fotocromico in funzione della lunghezza d'onda*

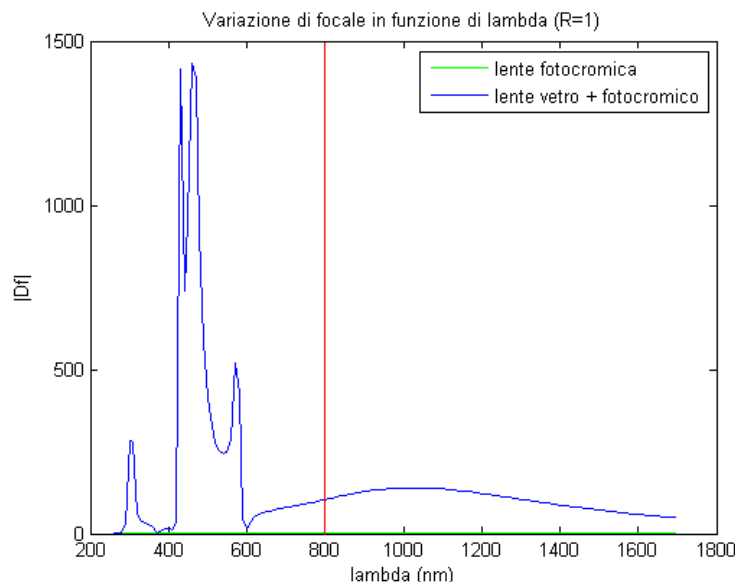


Figura 3.6. *Confronto tra le variazioni di focale dei due dispositivi in funzione della lunghezza d'onda*

3.2. SIMULAZIONE DEL SETUP SCELTO:

Una volta scelto il tipo di assetto da utilizzare per mettere più in risalto le caratteristiche fotocromiche del materiale, è stato simulato il funzionamento del dispositivo tramite il software di progettazione ottica Zemax®; le simulazioni sono state effettuate utilizzando i parametri di lenti di vetro (BK7) presenti in laboratorio, per studiare la variazione delle lunghezze focali in funzione del raggio di curvatura e per selezionare la lente dalle caratteristiche ottimali, che è stata in seguito utilizzata per la realizzazione effettiva del dispositivo. I risultati ottenuti sono stati confrontati con i valori calcolati dalle formule sopra ricavate, per verificare che la modellizzazione effettuata fosse corretta.

Il calcolo delle lunghezze focali in base alle formule precedentemente ricavate (effettuato tramite software Matlab® ha portato ai risultati sotto riportati.

3.2.1. Lente a focale $f_1 = 50\text{mm}$ e diametro $d = 25\text{mm}$:

Tabella 3.1. Lente a focale $f=50\text{mm}$ e diametro $d=25\text{mm}$

λ (μm)	n_v	n_0	n_c	n_i	R (mm)	f_c (mm)	f_i (mm)
0.8	1.51078	1.00027505	1.53173	1.517369	-25.84	-1233.75	-3922.77

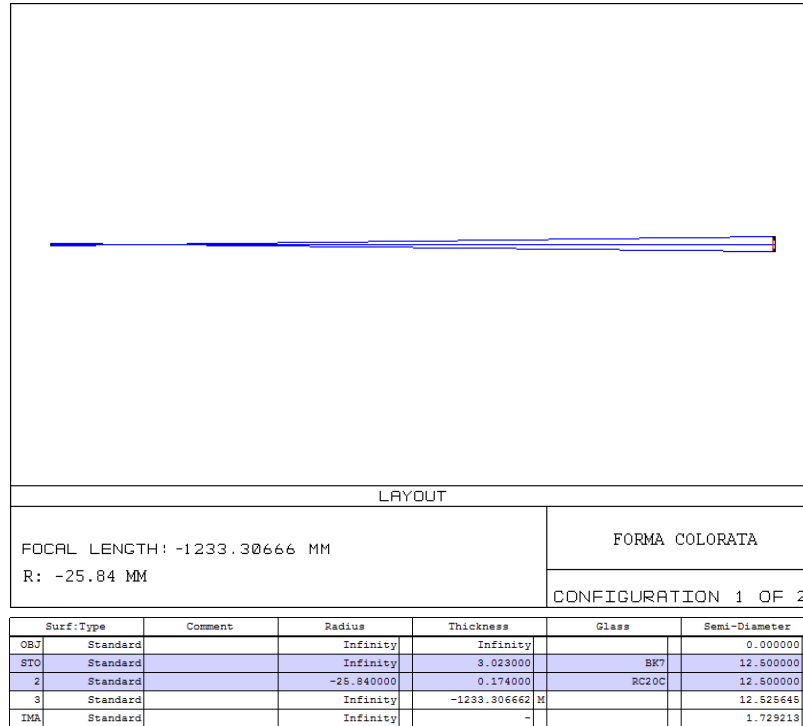


Figura 3.7. Simulazione del sistema nella forma colorata

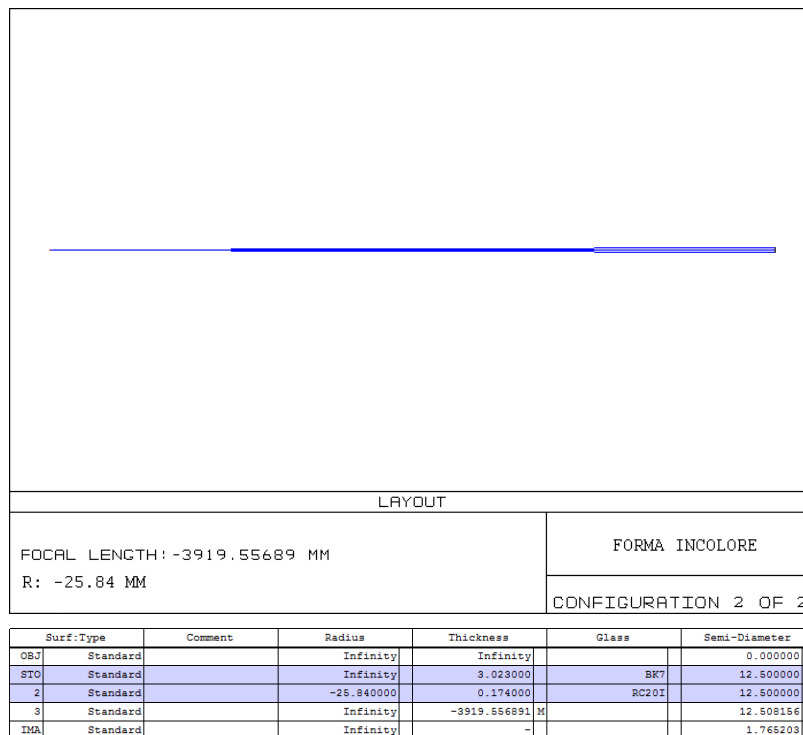


Figura 3.8. Simulazione del sistema nella forma in colore

3.2.2. Lente a focale $f_1 = 30\text{mm}$ e diametro $d = 25\text{mm}$:

Tabella 3.2. Lente a focale $f=30\text{mm}$ e diametro $d=25\text{mm}$

λ (μm)	n_v	n_0	n_c	n_i	R (mm)	f_c (mm)	f_i (mm)
0.8	1.51078	1.00027505	1.53173	1.517369	-15.5	-740.06	-2353.05

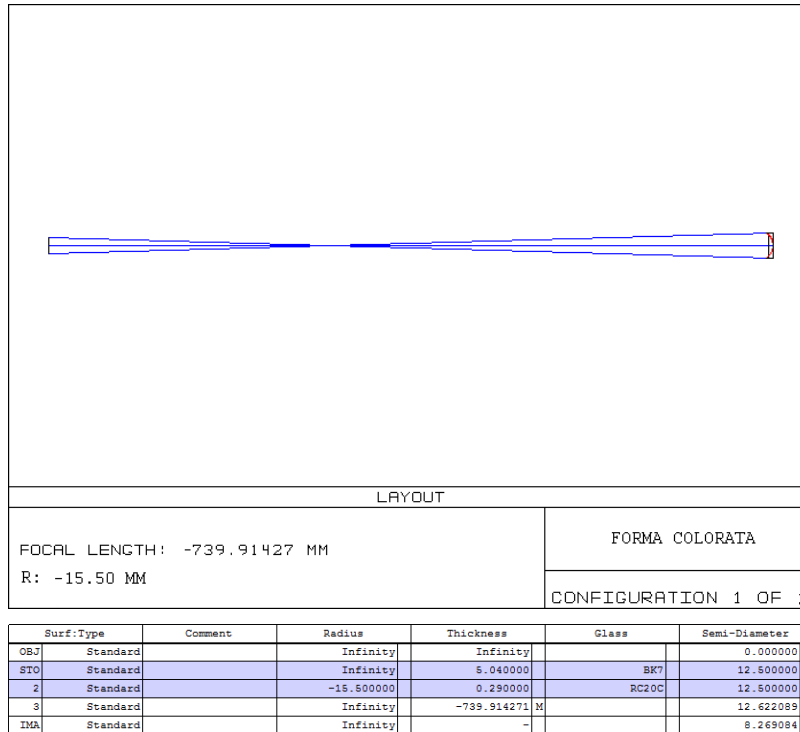


Figura 3.9. Simulazione del sistema nella forma colorata

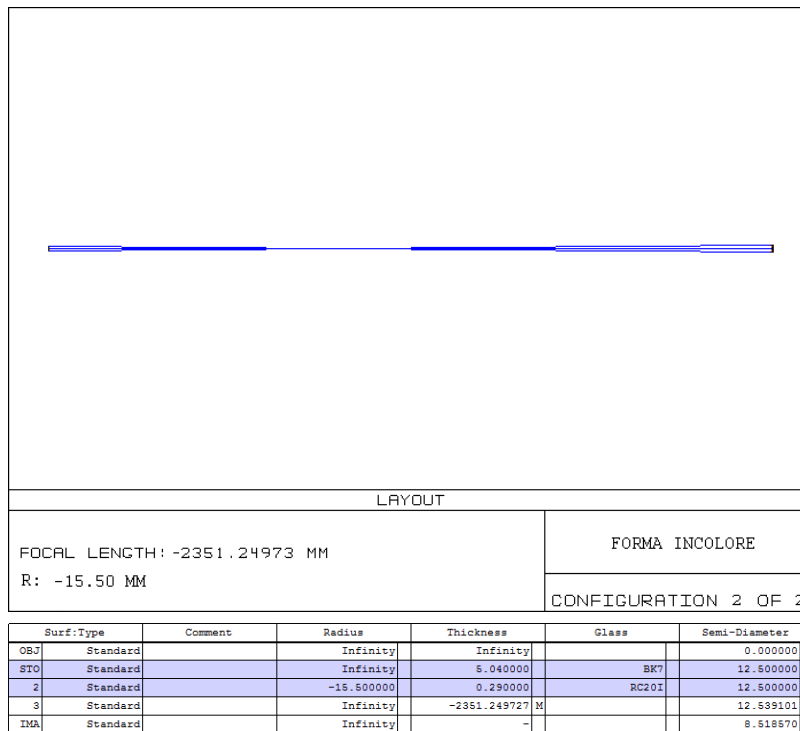


Figura 3.10. Simulazione del sistema nella forma incolore

3.2.3. Lente a focale $f_1 = 18\text{mm}$ e diametro $d = 9\text{mm}$:

Tabella 3.3. Lente a focale $f=18\text{mm}$ e diametro $d=9\text{mm}$

λ (μm)	n_v	n_0	n_c	n_i	R (mm)	f_c (mm)	f_i (mm)
0.8	1.51078	1.00027505	1.53173	1.517369	-9.32	-444.99	-1414.87

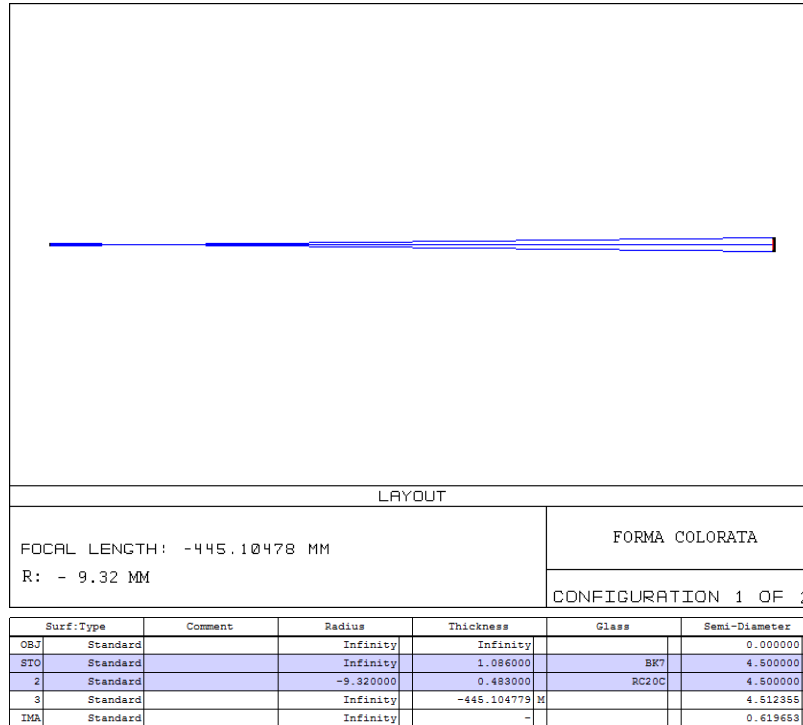


Figura 3.11. Simulazione del sistema nella forma colorata

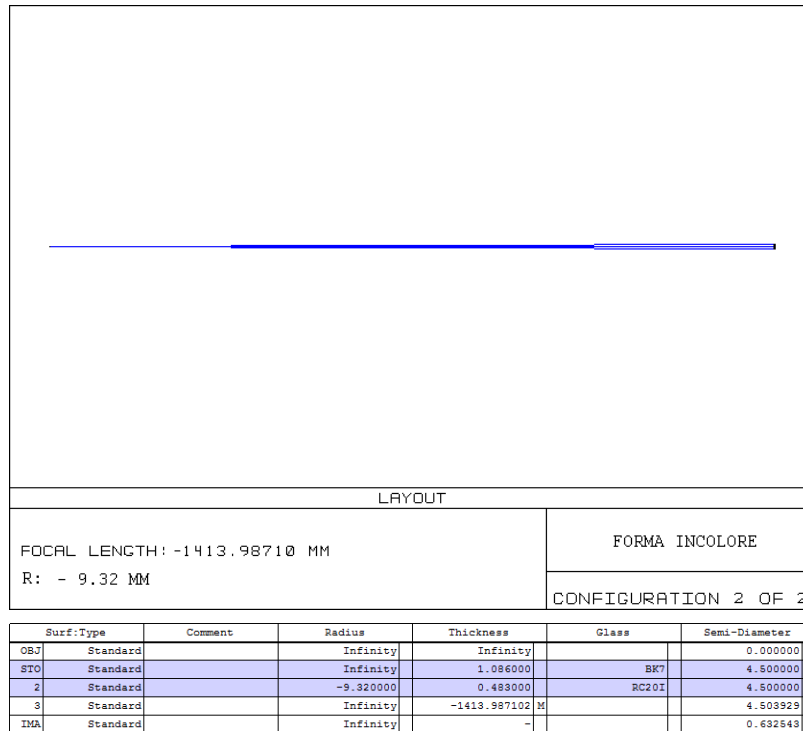


Figura 3.12. Simulazione del sistema nella forma incolore

Tutti i dispositivi simulati permettono di visualizzare differenze apprezzabili nel cambio di focale; si scarta per ora soltanto l'ultima ipotesi (lente a focale $f_1 = 18mm$ e diametro $d = 9mm$) in quanto il diametro esiguo complicherebbe la realizzazione del dispositivo.

3.3. SCELTA DELL'APPARATO SPERIMENTALE:

L'accoppiamento del materiale fotocromico con una delle lenti di vetro precedentemente descritte permette di ottenere una notevole variazione tra le lunghezze focali; tuttavia l'utilizzo di un dispositivo di questo tipo non è agevole perché le lunghezze focali risultanti sono negative, e ciò corrisponde alla formazione di immagini virtuali.

Per poter visualizzare realmente le immagini degli oggetti osservati è necessario accoppiare il dispositivo ad una seconda lente in modo da rendere positive le lunghezze focali del sistema. Per mantenere apprezzabile la variazione delle lunghezze focali anche nell'apparato finale, si è scelto di accoppiare al dispositivo una lente convergente di focale in valore assoluto uguale alla focale del dispositivo nella forma colorata.

Sono riportati di seguito i valori delle lunghezze focali corrispondenti agli apparati realizzabili per i primi due dispositivi precedentemente simulati.

3.3.1. Dispositivo con lente a focale $f_1 = 50mm$:

$$f_c = -1233.75mm; \quad (3.21)$$

$$f_i = -3922.77mm; \quad (3.22)$$

$$f = |f_c| = 1233.75mm; \quad (3.23)$$

$$f_{eqc} = \frac{ff_c}{f_c+f} = \frac{1233.75*(-1233.75)}{-1233.75+1233.75} = \infty; \quad (3.24)$$

$$f_{eqi} = \frac{ff_i}{f_i+f} = \frac{1233.75*(-3922.77)}{-3922.77+1233.75} = 1799.81mm. \quad (3.25)$$

3.3.2. Dispositivo con lente a focale $f_1 = 30mm$:

$$f_c = -740.06mm; \quad (3.26)$$

$$f_i = -2353.05mm; \quad (3.27)$$

$$f = |f_c| = 740.06mm; \quad (3.28)$$

$$f_{eqc} = \frac{ff_c}{f_c+f} = \frac{740.06*(-740.06)}{-740.06+740.06} = \infty; \quad (3.29)$$

$$f_{eqi} = \frac{ff_i}{f_i+f} = \frac{740.06*(-2353.05)}{-2353.05+740.06} = 1079.61mm. \quad (3.30)$$

Si sceglie di realizzare la seconda soluzione esposta, in quanto la focale incolore più corta permette di lavorare più agevolmente sul banco ottico e rende più evidente la variazione di focale del sistema.

Di seguito sono riportate le simulazioni con Zemax® dell'apparato appena descritto.

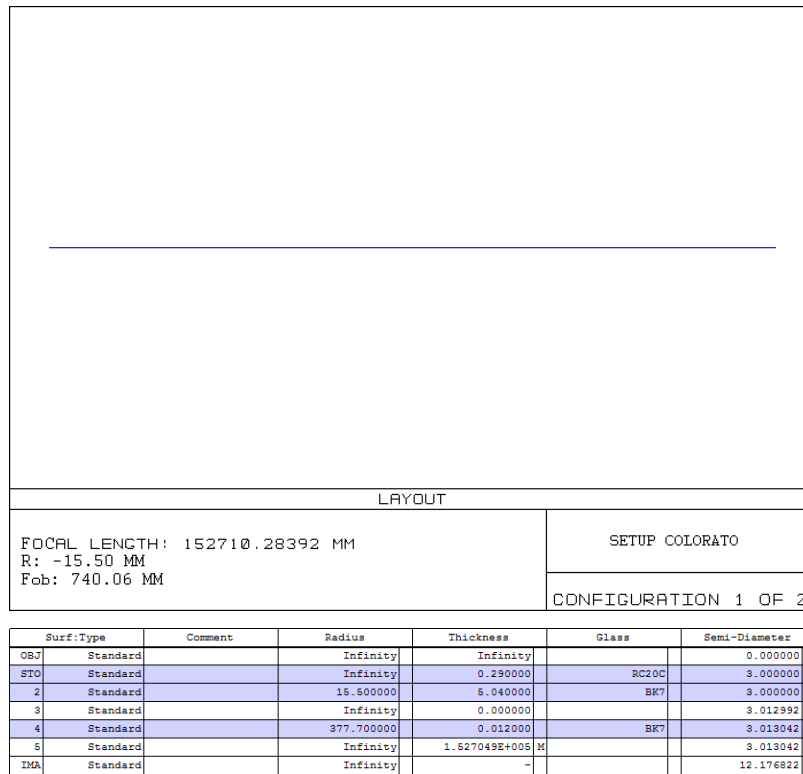


Figura 3.13. Simulazione del setup nella forma colorata

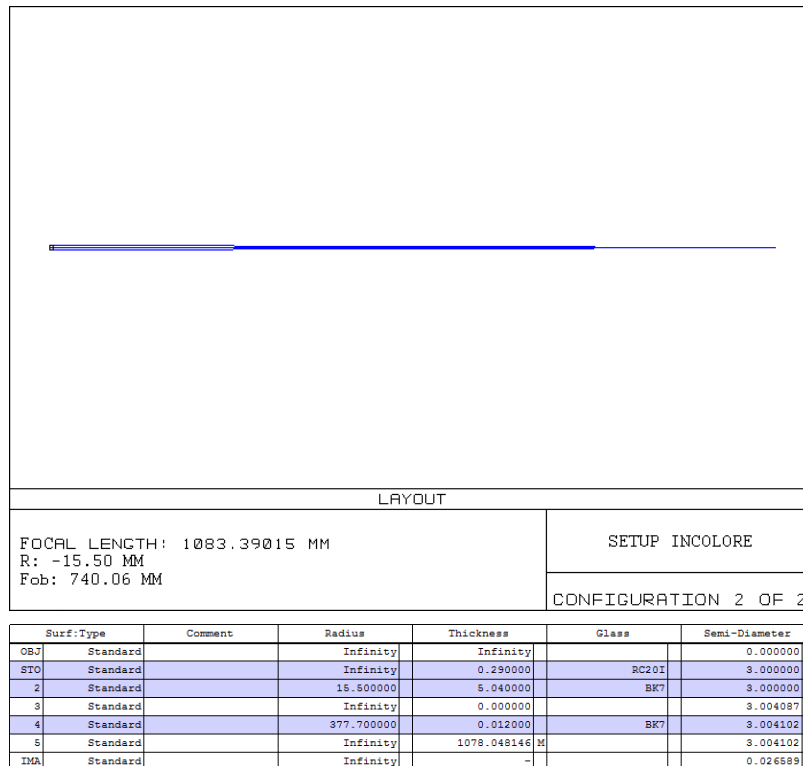


Figura 3.14. Simulazione del setup nella forma incolore

3.4. APERTURA DEL SISTEMA E PROFONDITÀ DI CAMPO:

L'apertura o iride del dispositivo determina la sezione da cui entrano nel sistema i raggi luminosi: maggiore è l'apertura, maggiore è la luminosità dell'immagine e minore è il tempo di esposizione necessario per avere un buon contrasto.

L'apertura è inoltre responsabile della profondità di campo del dispositivo, ossia della massima distanza (lungo la direzione che collega ottica e oggetto) tra due punti dell'oggetto entrambi a fuoco: minore è l'apertura, maggiore è la profondità di campo. Tale grandezza non dipende in alcun modo dall'ingrandimento del dispositivo: la sua causa è la diffrazione, dovuta alla natura ondulatoria della luce. L'ottica si comporta infatti come una qualsiasi apertura circolare e genera la figura di diffrazione nota come disco di Airy; il diametro del suo disco centrale è dato da $\delta = 2.44 \frac{\lambda}{D}$ con $D =$ diametro dell'apertura.

Il sistema è allora in grado di risolvere punti la cui distanza reciproca è maggiore del raggio del disco centrale di Airy: $d > 1.22 \frac{\lambda}{D}$.

L'ostruzione del sistema ottico determina la redistribuzione di parte della luce negli anelli esterni: per questo le dimensioni del disco centrale diminuiscono e dunque aumenta la profondità di campo (anche se si perde risoluzione).

Un'elevata profondità di campo renderebbe poco apprezzabile la variazione di focale dovuta all'effetto fotocromico: è necessario perciò determinare qual è il diametro minimo che il dispositivo deve avere per rilevare variazioni di focale apprezzabili, in modo da poter realizzare correttamente il sistema.

A questo proposito è stata effettuata una simulazione del comportamento del sistema tramite un obiettivo a focale variabile, i cui risultati sono descritti nel capitolo relativo ai risultati sperimentali; dall'analisi di tali risultati è emerso che il diametro del dispositivo da realizzare non deve essere inferiore a 6mm per ottenere variazioni di focale apprezzabili.

4. Realizzazione del dispositivo

Dalla precedente fase progettuale sono emersi i seguenti fattori di cui tener conto:

1. È necessario realizzare un accoppiamento tra il materiale fotocromico e una lente di vetro (BK7) il più possibile omogeneo e stabile;
2. Il dispositivo deve avere un diametro minimo di 6 mm;
3. Deve essere possibile convertire il cromoforo nelle proprie due forme in maniera agevole.

A tali considerazioni va aggiunto anche il fatto che la quantità di cromoforo a disposizione è limitata, e dunque è necessaria una stima precisa di quanto ne deve essere utilizzato per la realizzazione del dispositivo.

In base a tali requisiti sono state ipotizzati e testati all'interno del Settore Materiali del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e sotto la supervisione della Dott.ssa Gioia Della Giustina e della Dott.ssa Erika Zanchetta diversi metodi di deposizione e formatura del materiale fotocromico, e se ne sono analizzati i pregi e le problematiche; in questo capitolo se ne farà un breve resoconto prima di descrivere il processo effettivamente seguito per la realizzazione del dispositivo.

4.1. PROVE DI SOLIDIFICAZIONE:

4.1.1. Sintesi della matrice sol-gel:

Per effettuare le prime prove di deposizione ci si è limitati a sintetizzare la matrice del materiale fotocromico, senza aggiungere il diariletene responsabile delle proprietà fotocromiche.

Il sol-gel che si vuole utilizzare è costituito per l'80% molare da (3-glicidossipropil)trimetossisilano (GPTMS) e per il 20% molare da Zirconia tetrabutossido (80% in peso in 1-butanolo); si tratta dunque di una matrice ibrida organico-inorganica.

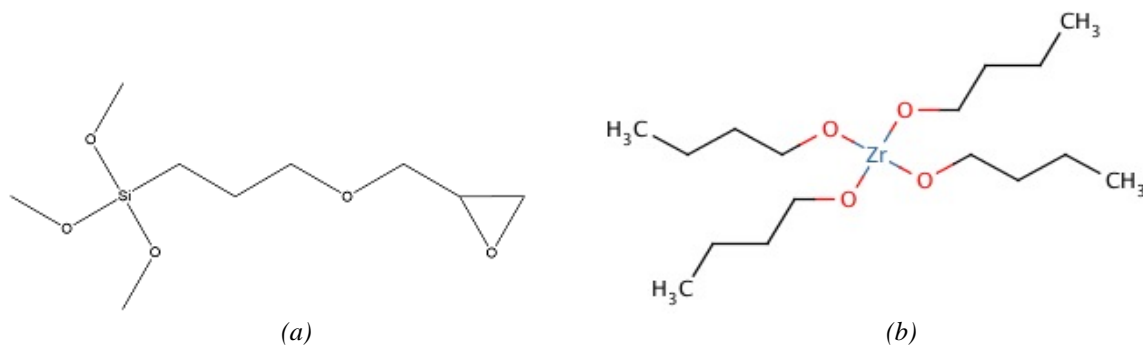


Figura 4.1. Precursori per la sintesi della matrice sol-gel: (a) GPTMS, (b) Zr-But

Le quantità sono tarate partendo da 0.01 moli di GPTMS in modo da ottenere una soluzione 150g/L di SiO₂ e ZrO₂ in metossietanolo.

Tabella 4.1. *Quantità e volumi di reagenti e solventi coinvolti nella sintesi della matrice sol-gel*

Reagente	Quantità (moli)	Quantità (g)	Volume (mL)
GPTMS	0.01	0.6 (SiO ₂)	2.209
H ₂ O bidistillata			0.220
HCl 1N			0.05
Zirconia butossido (80% wt in 1-butanol)	0.0025	0.31 (ZrO ₂)	1.143
Metossietanolo			2.45
		0.91	6.072

Per prima cosa si versa in una provetta a palloncino il GPTMS con l'H₂O bidistillata e l'HCl; è importante che la provetta sia perfettamente asciutta, in quanto i sol-gel sono estremamente sensibili all'umidità (a causa della reazione di idrolisi, passaggio essenziale per la formazione del gel). La provetta è poi lasciata in agitazione per 60 minuti.

Trascorsi i 60 minuti, alla soluzione si aggiungono il metossietanolo e la soluzione di zirconia tetrabutossido; quest'ultima dev'essere versata molto lentamente e mantenendo il contenuto della provetta in costante agitazione, perché la reazione rapida con il GPTMS porterebbe alla formazione di aggregati e alla perdita di trasparenza del sistema.

Infine, la soluzione è trattata a 80°C con riflusso per 90 minuti; si ottiene un composto trasparente, liquido e viscoso, che prende il nome di G8Z2.

Si è provato a realizzare anche soluzioni a concentrazione maggiore (180g/L e 200g/L), ma solidificano troppo velocemente e danno problemi di distribuzione omogenea del fotocromico.

4.1.2. Prove di solidificazione su vetri:

Per i primi tentativi di solidificazione la G8Z2 è stata evaporata tramite una pompa per vuoto idraulica per circa 10 minuti (ovvero fino a quando non sono più visibili bolle nel composto e tutto il solvente sembra evaporato); sono stati poi preparati tre campioni:

1. G8Z2 semplicemente versata su un vetrino;
2. G8Z2 versata all'interno di una sagoma quadrata costruita con vetri fermati da nastro adesivo;
3. G8Z2 versata all'interno di una sagoma rotonda di gomma a base di polibutene; il vantaggio rispetto alle configurazioni precedenti è dato dalla deformabilità della gomma, che permette di regolare agevolmente forma e spessore dello strato di G8Z2.

I tre campioni sono stati lasciati in forno a 40°C per una notte, fino a ottenere completa solidificazione.

L'osservazione dei campioni ad avvenuta solidificazione permette importanti considerazioni. Innanzitutto, la presenza di angoli provoca la formazione di cricche nella G8Z2; si esclude perciò l'utilizzo di sagome con spigoli vivi per la formatura della lente fotocromica. Anche la solidificazione all'interno della sagoma rotonda presenta due grossi problemi: non è possibile rimuovere la gomma senza distruggere lo strato di G8Z2, e soprattutto si assiste ad una forma di diffusione della gomma nel composto, che risulta molto più opaco rispetto agli altri due campioni. Il campione su vetrino risulta il più omogeneo, ma la bassa tensione superficiale fa sì che parte della soluzione sia fuoriuscita e che lo strato formatosi sia piuttosto sottile.

L'alternativa più valida sembra essere la creazione di una sagoma tondeggiante; si è provato allora a sostituire la gomma precedentemente utilizzata con degli anelli a base di polidimetilsilossano (PDMS); gli anelli sono stati ottenuti mescolando silicone elastomerico e reticolante (entrambi Sylgard®) in rapporto 10:1, evaporando la miscela e versandola su uno stampo d'acciaio in forno a 70°C per circa 60 minuti.

Con tali anelli sono stati preparati altri campioni, stavolta coperti anche nella parte superiore con un vetrino a orologio per simulare la curvatura della lente di vetro; il PDMS si presta molto meglio a sagomare lo strato di G2Z8 e non ne intacca la trasparenza, ma la copertura mette in evidenza un nuovo problema: l'evaporazione della G2Z8 durante il riscaldamento; essendo racchiusa in una camera senza alcuna faccia libera, infatti, il solvente rimasto in soluzione non riesce a evaporare e forma bolle e disomogeneità all'interno della lente polimerica.

Sono stati fatti diversi tentativi per cercare di ovviare a questo inconveniente; per prima cosa si è pensato di forare con un ago l'anello per creare una via di fuga per il solvente, ma i fori risultano insufficienti e le bolle persistono a formarsi, soprattutto ai bordi della lente; si è pensato allora di utilizzare anelli di diametro maggiore per far sì che l'area centrale libera da bolle fosse sufficiente per garantire l'apertura richiesta, ma non si ha a disposizione materiale fotocromico in quantità sufficiente da coprire un'area vasta e si è limitati dalle dimensioni del substrato. Un'ultima ipotesi per l'utilizzo dell'anello siliconico è stata costruire il dispositivo "alla rovescia", ovvero utilizzando la lente di vetro come substrato e posizionando l'anello al di sopra di essa; ciò avrebbe permesso di eliminare il vetrino di quarzo e di lasciar evaporare liberamente il solvente, ma la superficie risultante non sarebbe liscia e darebbe dunque problemi di diffusione della luce.

Scartata l'ipotesi dell'anello siliconico, si è provato a realizzare un campione utilizzando dei supporti (sempre in PDMS) che mantengano sollevato il vetrino a orologio, in modo che il solvente possa evaporare dai lati della camera; per regolare lo spessore della G8Z2 sul vetrino a orologio è stato posto un peso tenuto fermo da una piccola morsa. La soluzione deve essere iniettata nella camera tramite una siringa, e ciò rende la realizzazione del dispositivo impossibile nella pratica: infatti la G8Z2 è troppo viscosa per essere iniettata, ed inoltre lo scarso spazio a disposizione rende difficile riempire completamente la camera evitando fuoriuscite di materiale.

L'unica alternativa rimasta è dunque la semplice solidificazione su vetrino; per evitare la formazione di strati troppo sottili e la fuoriuscita di soluzione dal vetrino già verificatasi in precedenza, si è pensato di attendere la parziale solidificazione della G8Z2 e di appoggiare sopra in seguito il vetrino a orologio. Questa tecnica ha il vantaggio della semplicità operativa, permette al solvente di evaporare e dunque evita la formazione di bolle e disomogeneità.

I campioni realizzati in questo modo sembrano perfettamente omogenei; presentano però problemi di aderenza ad entrambi i vetrini. Per migliorare quest'ultimo aspetto si è scelto di funzionalizzare i vetrini per renderli idrofobici e dunque affini alla G8Z2; la funzionalizzazione si realizza tramite immersione dei vetrini stessi in piranha, ovvero una soluzione di acido solforico H_2SO_4 e acqua ossigenata H_2O_2 in rapporto 3:1, a circa $60^\circ C$ per 10 minuti.

4.1.3. Calcolo del volume occupato dalla soluzione:

Migliorata l'aderenza della G8Z2 ai vetri, si procede con il calcolo dei volumi precisi di soluzione da utilizzare per la realizzazione di campioni che rispettino tali dimensionamenti.

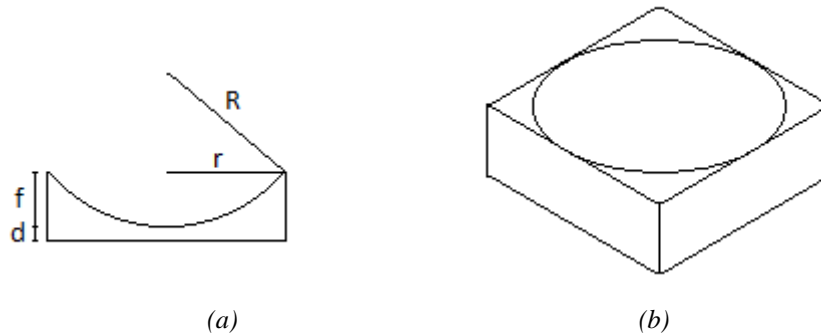


Figura 4.2. Schema della lente piano concava di materiale fotocromico (a) bidimensionale e (b) tridimensionale

L'altezza del parallelepipedo è data dalla somma della freccia della porzione di lente coinvolta e dallo spessore sottostante:

$$h = f + d = \frac{r^2}{2R} + d; \quad (4.1)$$

il volume dell'intero parallelepipedo è allora dato da:

$$V_p = 2r * 2r * h = \frac{2r^4}{R} + 4r^2d. \quad (4.2)$$

Il volume della porzione di lente contenuta nel parallelepipedo è calcolato risolvendo l'integrale:

$$V_l = \pi \int_{R-\frac{r^2}{2R}}^R (\sqrt{R^2 - x^2})^2 dx = \frac{\pi r^4}{4R} \left(1 - \frac{r^2}{6R^2}\right). \quad (4.3)$$

Il volume di soluzione necessaria è dato allora da:

$$V_{G8Z2} = V_p - V_l = \frac{2r^4}{R} + 4r^2d - \frac{\pi r^4}{4R} + \frac{\pi r^6}{24R^3} = \frac{(8-\pi)r^4}{4R} + \frac{\pi r^6}{24R^3} + 4r^2d. \quad (4.4)$$

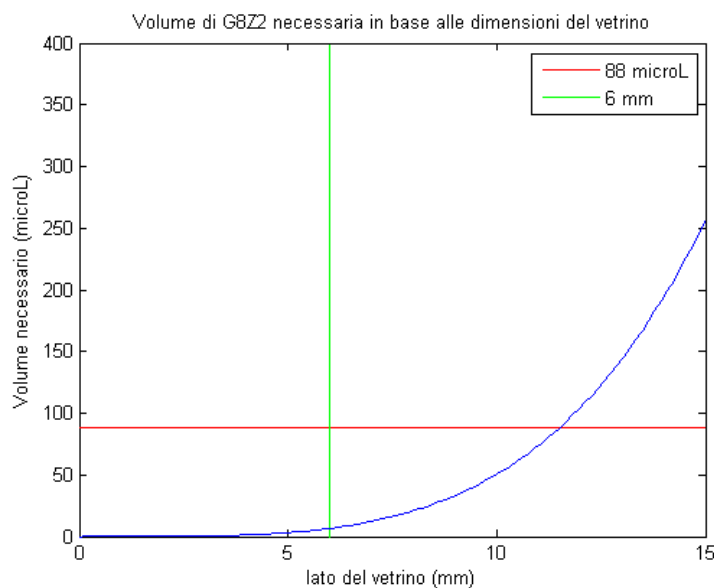
Fissati $R = 15.5mm$ e $d = 0.01mm$, è possibile calcolare il volume di G8Z2 necessario per riempire totalmente lo spazio tra lente e vetrino al variare delle dimensioni del vetrino stesso e massimizzarle tenendo conto dei limiti imposti dalla quantità di polimero fotocromico a nostra disposizione; in particolare, è possibile verificare se $88 \mu L$ (corrispondenti a $20 mg$ di fotocromico) sono sufficienti ad ottenere una lente di dimensioni compatibili con le specifiche progettuali di apertura ($r_{min} = 3mm$).

Di seguito sono riportati i valori di volume di G8Z2 necessari per dimensioni dei vetri, ed un grafico che descrive l'andamento del volume in funzione del lato del vetrino.

In base ai calcoli effettuati ci si può spingere fino a vetri di lato $l = 11mm$; in realtà bisogna tener conto della diminuzione di volume della soluzione dovuta all'evaporazione del metossietanolo e soprattutto del THF (necessario per sciogliere il cromoforo), consistente ma difficile da quantificare.

Tabella 4.2. Volumi di sol-gel necessari in funzione del lato del vetrino substrato

Lato del vetrino (mm)	6	7	8	9	10	11
Volume necessario (μL)	6.7329	12.3137	20.8445	33.235	50.5251	73.8886

**Figura 4.3.** Grafico del volume di soluzione necessario per costruire la lente fotocromica in funzione della lunghezza del lato del vetrino substrato

4.1.4. Realizzazione di campioni con la quantità di soluzione corretta:

La preparazione dei primi campioni nell'osservanza delle quantità calcolate ha evidenziato che esse sono insufficienti a riempire i volumi corrispondenti, e si è perciò deciso di realizzare il dispositivo con vetrini di lato $l = 8 \text{ mm}$ e utilizzando l'intera soluzione a disposizione, corrispondente a $88 \mu\text{L}$ di G8Z2 con l'aggiunta di $66.7 \mu\text{L}$ di tetraidrofurano (THF) per simulare gli esatti volumi in gioco quando ci sarà il cromoforo disciolto in soluzione.

È inoltre necessario scegliere accuratamente il tempo di evaporazione della soluzione tramite pompa per vuoto: un'evaporazione scarsa aumenta il rischio di superamento della tensione superficiale e di perdita di materiale, mentre una troppo massiccia rende il composto troppo viscoso e scarso per poter essere utilizzato.

I nuovi campioni vengono realizzati seguendo diversi step:

1. Funzionalizzazione di substrato e vetrino a orologio in piranha;
2. Spin coating del substrato con circa $10 \mu\text{L}$ di soluzione non evaporata (per migliorare l'aderenza);
3. Evaporazione della soluzione restante tramite pompa per vuoto per circa 8-10 minuti;
4. Deposizione di gran parte della soluzione evaporata sul substrato e permanenza di tale substrato per circa 20 minuti su piastra a 40°C ;
5. Deposizione della soluzione rimasta (circa $10 \mu\text{L}$) al centro del vetrino a orologio (anche in questo caso per migliorare l'aderenza);
6. Accoppiamento di substrato e vetrino a orologio e permanenza su piastra fino a completa solidificazione.

In caso di scarsa evaporazione si riscontra ancora la presenza di bolle; per risolvere definitivamente il problema si è deciso allora di accoppiare substrato e vetrino a orologio tramite una pressa a facce piane e parallele, così da poter evaporare molto di più la soluzione prima di procedere con l'unione delle due parti. Tale tecnica permette inoltre di controllare in modo molto più accurato l'inclinazione reciproca dei due vetri.

Nonostante la pressione applicata con la pressa sia piuttosto esigua (non si superano i 0.2kN a 45°C e per un tempo totale di 15 minuti), sorge il dubbio che essa non provochi il contatto diretto tra le superfici; per avere conferma della presenza di materiale fotocromico sull'intero substrato si è aggiunta alla soluzione della rodamina, un colorante che la rende aranciata e fosforescente.

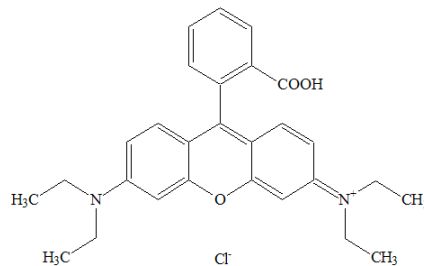


Figura 4.4. Rodamina

Grazie a questo espediente si verifica che in effetti al centro del vetrino le due superfici sono a contatto e dunque non c'è materiale fotocromico; si realizza allora il primo strato sul vetrino substrato tramite spin coating con una quantità di soluzione maggiore (circa 15 μL) e lo si scalda su piastra a 100°C per circa 10 minuti, in modo che giunga a completa solidificazione prima di procedere con la deposizione di altro materiale e con la formatura della lente. In questo modo si garantisce uno spessore minimo dell'ordine di 10 μm , e in effetti la lente appare interamente colorata.

Gli ultimi campioni vengono realizzati seguendo dunque il seguente procedimento:

1. Funzionalizzazione di substrato e vetrino a orologio in piranha;
2. Spin coating del substrato con circa 15 μL di soluzione non evaporata;
3. Riscaldamento su piastra a 100°C di tale strato per circa 10 minuti;
4. Evaporazione della soluzione restante tramite pompa per vuoto per circa 8-10 minuti;
5. Deposizione di gran parte della soluzione evaporata sul substrato e permanenza di tale substrato per oltre 30 minuti su piastra a 45°C;
6. Deposizione della soluzione rimasta (circa 10 μL) al centro del vetrino a orologio;
7. Riscaldamento su piastra a 45°C del vetrino a orologio per 8-10 minuti;
8. Accoppiamento di substrato e vetrino a orologio tramite pressa a facce piane e parallele riscaldate a 45°C, per 15 minuti e con una pressione costante di 0.1-0.2kN;
9. Riposo fino a completa solidificazione.

Il risultato è omogeneo e privo di bolle; il trascorrere del tempo evidenzia però un progressivo distacco del sol-gel dai vetrini: il problema dell'aderenza resta irrisolto e per questo si decide per la realizzazione effettiva del dispositivo di lasciare il dispositivo in pressione fino a completa solidificazione (3 giorni).

4.2. SINTESI DEL MATERIALE FOTOCROMICO:

Si prepara in primo luogo la soluzione di G8Z2 con le modalità e le quantità sopra esposte; in seguito si calcola esattamente la quantità di sol-gel necessaria per ottenere una concentrazione di cromoforo del 20% molare utilizzando 20 mg di molecola.

Tabella 4.3. *Quantità di cromoforo e volumi di soluzione corrispondenti*

$m_{\text{cromoforo}}$ (g)	$PM_{\text{cromoforo}}$ (g/mol)	$n_{\text{cromoforo}}$ (mol)	n_{totali} (mol)	$v_{\text{sol-gel}}$ (mL)
0.02	552.5572	0.000036195	0.000180977	0.08788

Si versano dunque in una provetta 88 μL di sol-gel e vi si aggiungono i 20 mg di cromoforo e 66.7 μL di THF per solubilizzarlo; si lascia infine il composto a 50°C in agitazione per una notte.

4.3. REALIZZAZIONE DEL DISPOSITIVO:

La realizzazione della lente di composto fotocromico ha seguito i passaggi precedentemente fissati; tuttavia la presenza del cromoforo in soluzione ha comportato un rallentamento nella solidificazione del composto, e dunque un dilatarsi dei tempi sopra indicati. Inoltre, il substrato utilizzato non è una lastra di vetro ma di quarzo: è necessario infatti per la conversione del sistema che esso sia almeno da una faccia trasparente alla radiazione UV, e ciò non è possibile utilizzando in entrambe le facce del vetro.

In conclusione, il dispositivo finale è stato così realizzato:

1. Funzionalizzazione di substrato di quarzo e lente di vetro (BK7) in piranha a 60°C per circa 10 minuti;
2. Spin coating del substrato con circa 15 μL di soluzione non evaporata;
3. Riscaldamento su piastra a 100°C di tale strato per 10 minuti;
4. Evaporazione della soluzione restante tramite pompa per vuoto per 8 minuti;
5. Deposizione di gran parte della soluzione evaporata sul substrato e permanenza di tale substrato per 90 minuti su piastra a 45°C;
6. Deposizione della soluzione rimasta (circa 10 μL) al centro della lente;
7. Riscaldamento su piastra a 45°C dalle lenti per 10 minuti;
8. Accoppiamento di substrato e lente tramite pressa a facce piane e parallele riscaldate a 45°C, per 15 minuti e con una pressione costante di 0.1-0.2kN;
9. Riposo in pressa fino a completa solidificazione (a temperatura ambiente e pressione inferiore a 0.1kN).

4.4. RISULTATI E CONCLUSIONI:

Il materiale fotocromico si è distribuito omogeneamente e presenta inizialmente un'ottima aderenza. La prolungata permanenza in pressa ha però probabilmente causato il contatto diretto tra lente e substrato portando alla formazione di un'area centrale del diametro di circa 1 mm priva di composto; tale area non concorrerà alla formazione delle immagini a fuoco durante i test sul dispositivo, ma non lo rende inutilizzabile.

Con il trascorrere del tempo il dispositivo si modifica e l'aderenza peggiora fino a renderlo inutilizzabile: il tempo di vita del sistema è di circa 1 mese.

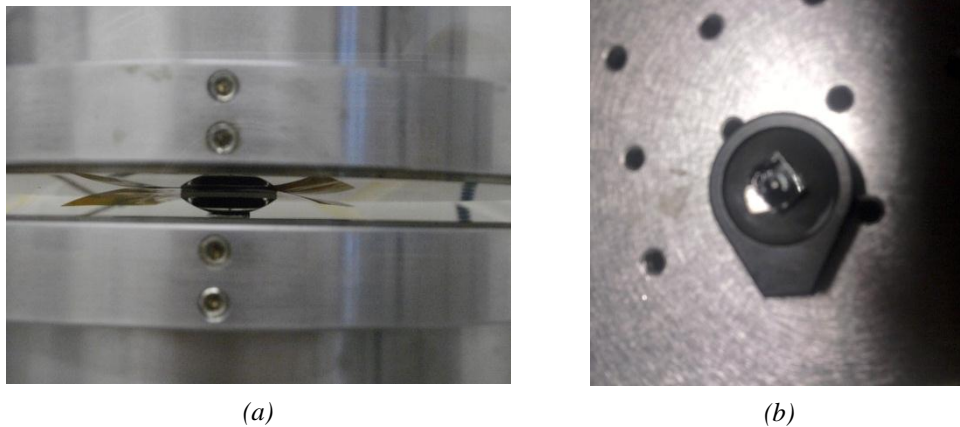


Figura 4.5. Lente fotocromica: (a) a riposo in pressa, (b) montata su holder per il test di risoluzione

5. Test e risultati

5.1. CARATTERIZZAZIONE DI FOTOCROMICO E MATRICE:

In questo paragrafo si riportano le analisi di spettrografia ed ellissometria effettuate su fotocromico e matrice per dare ragione delle caratteristiche chimico-fisiche e ottiche dei materiali utilizzati per la realizzazione del dispositivo a focale adattiva; alcune di esse sono state effettuate dalla Dott.ssa Chiara Bertarelli e dal Dott. Giovanni Dassa del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “G. Natta” del Politecnico di Milano, altre invece sono state compiute in prima persona nei laboratori del Settore Materiali del Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell’Università di Padova.

Gli spettri di assorbimento del cromoforo in matrice sono stati rilevati con uno spettrometro Jasco V570 tramite deposizione su un substrato di silicio.

Gli spettri FT-IR della matrice sono stati effettuati da uno spettrometro Nicolet FT-IR NEXUS su campioni ottenuti per spin coating su silicio.

Le misure di indice di rifrazione e coefficiente di estinzione del cromoforo sono state effettuate utilizzando un ellissometro spettroscopico V-VASE.

5.1.1. Caratteristiche chimiche e ottiche della molecola fotocromica:

I diarileteni maggiormente utilizzati sono i diarilperfluorociclopenteni, sintetizzati per reazione di eliminazione tra un perfluorociclopentene con un arillitio; a tale categoria appartiene il 1,2-bis-[2-metil-5-(p-idrossi)fenil-3-tienil]esafluorociclopentene, sintetizzato dalla dott.ssa Chiara Bertarelli del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta” del Politecnico di Milano e utilizzato per la realizzazione del dispositivo.

Il composto utilizzato è stato sintetizzato partendo da 1,2-bis-(5-cloro-2-metil-3-tienil)esafluorociclopentene (0.5g, 1.14mmol) e da acido 4-idrossifenilboronico (0.554g, 2.52mmol); a seguito della purificazione per cromatografia a colonna su gel di silice si ottiene un solido blu (0.54g, 85%).

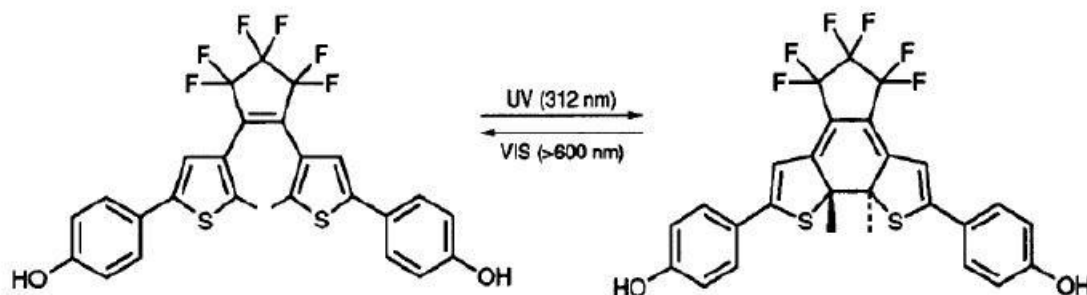


Figura 5.1. Conversione del 1,2-bis(5-cloro-2-metil-3-tienil)esafluorociclopentene

Le caratteristiche di tale molecola sono le stesse che contraddistinguono i diarileteni; l'esafluorociclopentene e i gruppi sostituenti ne modificano in parte le proprietà.

In primo luogo, la dimensione dell'anello del esafluorocicloalchene sembra influenzare la planarità dei diarileteni e il conseguente legame π lungo la molecola: minore è l'anello, maggiore la separazione tra le bande di assorbimento ma minore la stabilità termica; il esafluorociclopentene rappresenta dunque il compromesso tra stabilità termica e salto d'indice.

I gruppi fenili in posizione 5,5' causano un red-shift (spostamento a λ maggiori) del picco di assorbimento alle lunghezze d'onda tipiche del blu, dovuto alla maggiore delocalizzazione che coinvolge i gruppi terminali fenili.

Anche i gruppi ossidrilici -OH per il loro carattere elettron donatore contribuiscono al red-shift della banda di assorbimento, formando una sorta di sistema donatore-attrattore-donatore con gli atomi di fluoro del ciclopentene.

Gli indici di rifrazione n e i coefficienti di estinzione k nelle due diverse forme del cromoforo sono stati acquisiti dal Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica del Politecnico di Milano e sono alla base della progettazione del dispositivo. Di seguito si riportano i grafici che rappresentano tali andamenti.

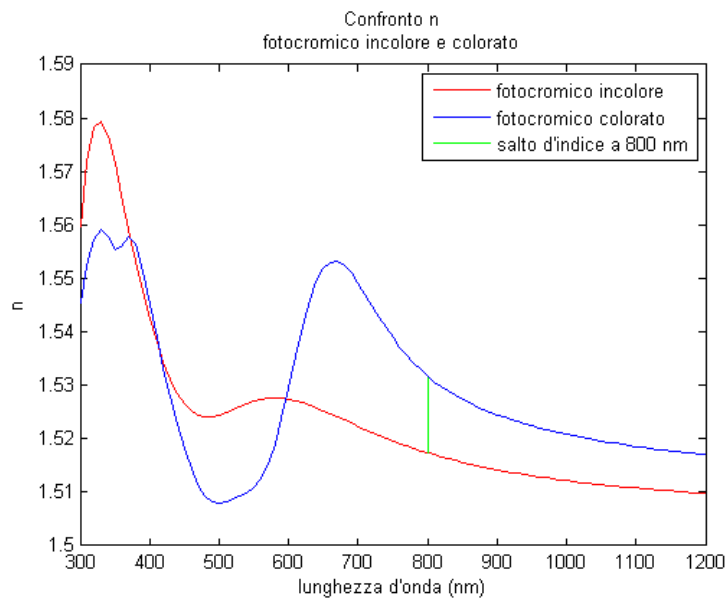


Figura 5.2. Confronto tra gli indici di rifrazione del fotocromico nella forma colorata e incolore

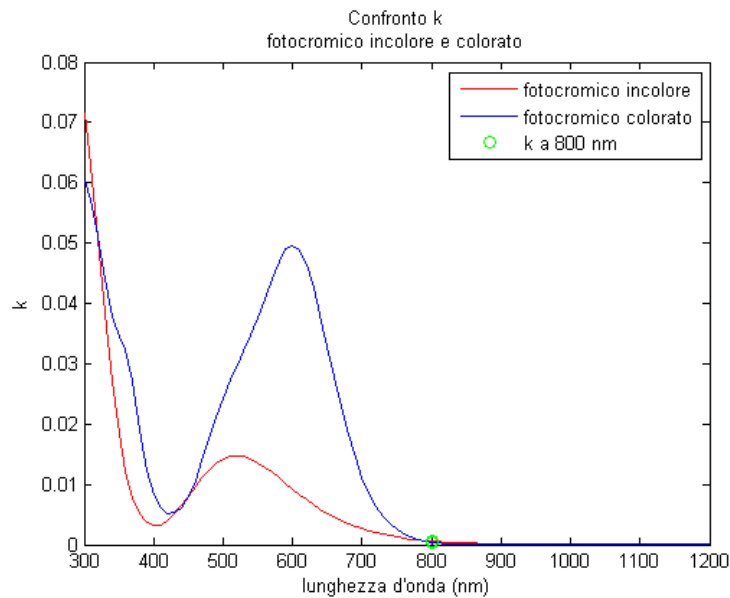


Figura 5.3. Confronto tra i coefficienti di estinzione del fotocromico nella forma incolore e nella forma colorata

I grafici riportati mostrano chiaramente perché la scelta del range di utilizzo del dispositivo sia caduta sull'IR e precisamente su $\lambda = 800\text{nm}$: a tali lunghezze d'onda infatti il salto d'indice è apprezzabile ($\Delta n = 0.0144$) anche se non è quello massimo ($\Delta n_{max} = 0.0290$ corrispondente a $\lambda = 670\text{nm}$), e la molecola fotocromica risulta trasparente in entrambe le sue forme (si vedano gli andamenti di k).

5.1.2. Analisi spettrografica della matrice e del composto fotocromico:

Parallelamente alla progettazione del dispositivo, nei laboratori del Settore Materiali del Dipartimento di Ingegneria Meccanica ci si è occupati di sintetizzare una prima esigua quantità di composto fotocromico con modalità analoghe a quelle sopra esposte; il materiale è stato utilizzato per studiare in modo più dettagliato l'influenza dell'effetto matrice e la conversione del cromoforo tramite misure in trasmissione.

Un primo campione è stato realizzato tramite spin coating di uno strato di G8Z2 priva di cromoforo su substrato di Silicio a 3000rpm per 30 secondi; le analisi effettuate su di esso sono volte a evidenziare gli effetti della temperatura e dello scorrere del tempo sulla matrice, che potrebbero modificare le proprietà fotocromiche e la stabilità del composto. Sono state effettuate tre diverse misure: la prima sul campione appena realizzato; la seconda dopo riscaldamento a 40°C per un giorno, per valutare gli effetti del calore fornito durante la sintesi e la solidificazione del composto; la terza a distanza di due settimane, per verificare se la completa solidificazione della matrice ne alterasse in qualche misura le proprietà assorbenti.

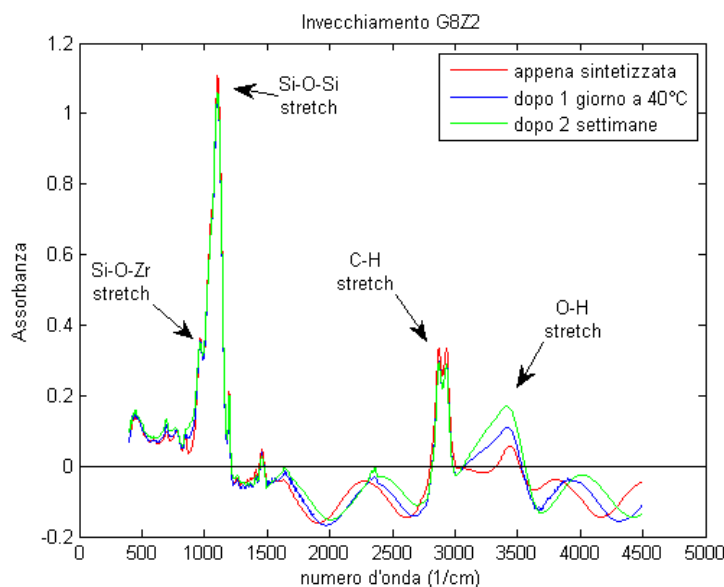


Figura 5.4. Confronto tra gli spettri di assorbimento della matrice appena sintetizzata, dopo un giorno a 40°C e dopo due settimane e individuazione dei picchi caratteristici del composto

Lo spettro di assorbimento in tutti e tre i casi evidenzia i picchi caratteristici dei legami presenti in matrice: il picco a 950 cm^{-1} è probabilmente dovuto allo stretching del legame Si-O-Zr e segnala dunque l'avvenuta reticolazione del sol-gel; l'alta banda che va circa da 1000 a 1200 cm^{-1} segnala lo stretching del legame Si-O-Si, estremamente flessibile. I picchi a 2870 e 2930 cm^{-1} corrispondono allo stretching simmetrico e asimmetrico del legame C-H del gruppo $-\text{CH}_2-$ presente nel GPTMS. Infine, la banda tra 3300 e 3600 cm^{-1} corrisponde allo stretching del legame O-H, probabilmente dovuta a non completa reticolazione della parte inorganica; essa è l'unica a variare in modo apprezzabile nelle tre rilevazioni, e ciò potrebbe

significare un progressivo degrado della parte inorganica del sol-gel e forse causare la perdita di aderenza a lente e substrato.

Un secondo campione è stato realizzato invece con il composto fotocromico sintetizzato; realizzato anch'esso per spinning (1000rpm per 20s), è stato utilizzato per effettuare misure di assorbimento nell'UV-visibile e verificare la conversione del fotocromico in matrice. È stato rilevato lo spettro di assorbimento del campione subito dopo sintesi, successivamente esposto a UV per due tempi diversi (1 e 2 minuti) e infine riconvertito; l'esposizione UV è stata effettuata con una lampada con picco di emissione a 365 nm, mentre la riconversione con un LED che emette a 660 nm (rosso) per 10 minuti.

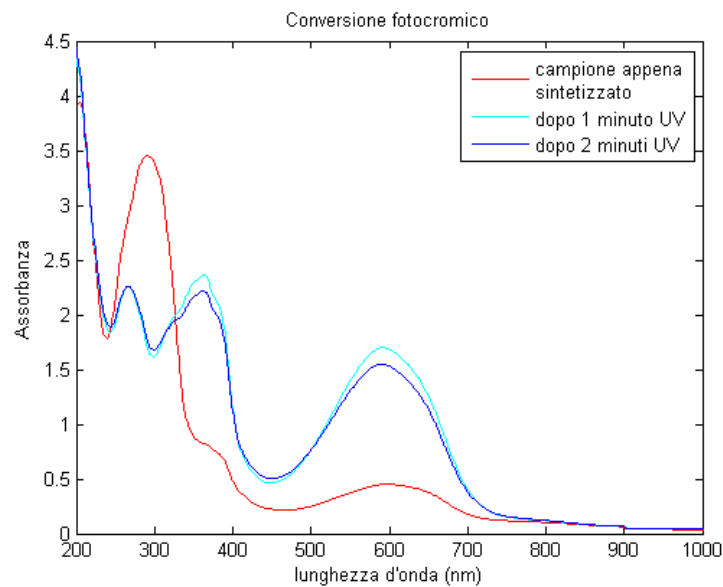


Figura 5.5. Spettro di assorbimento del campione appena sintetizzato e dopo irraggiamento UV per tempi diversi

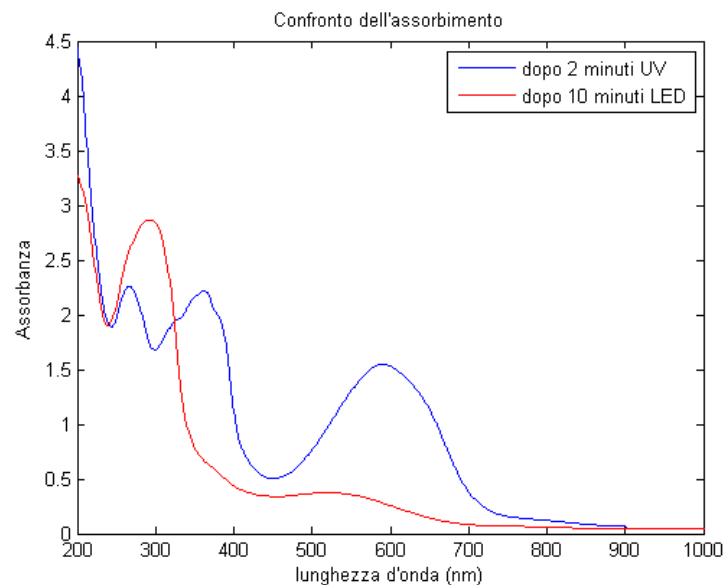


Figura 5.6. Confronto tra gli spettri di assorbimento del campione dopo irraggiamento UV e dopo riconversione tramite LED rosso

Si osserva che è sufficiente 1 minuto di esposizione a radiazione UV per ottenere completa conversione del fotocromico, così come 10 minuti di illuminazione con LED rosso rendono il materiale quasi completamente trasparente alla luce visibile; tali intervalli di tempo aumentano sensibilmente all'aumentare dello spessore dello strato da riconvertire: per avere riconversione del dispositivo realizzato è stato necessario attendere oltre 2 ore, e questo è un grosso svantaggio per una prospettiva di utilizzo in ottica adattiva.

5.2. SIMULAZIONI E TEST OTTICI SUL DISPOSITIVO:

L'ultima parte di questo elaborato riporta le simulazioni di funzionamento del dispositivo (utili in fase di progettazione per determinare ad esempio l'apertura minima accettabile per il sistema) ed i test effettuati con il dispositivo realizzato per la verifica dell'effettivo funzionamento del sistema e per rilevare eventuali problematiche o errori di progettazione.

L'ambiente e il metodo di lavoro sono analoghi per le simulazioni e per i test veri e propri: in entrambi i casi si è trattato di acquisire immagini attraverso le ottiche in esame tramite una telecamera USB collegata ad un PC; tali immagini sono poi state analizzate utilizzando un software di elaborazione di immagini (Iris®) e con il software Matlab® per ottenere informazioni sulla risoluzione e sulla messa a fuoco del sistema nelle due forme e in diverse condizioni di utilizzo.

5.2.1. Risoluzione, profondità di campo e apertura del sistema in termini di Modulation Transfer Function:

Il metodo attualmente più utilizzato per determinare la qualità di un sistema ottico è la valutazione della risoluzione del sistema stesso: maggiore è la risoluzione, migliore si presume sia il sistema. Il modo più semplice di effettuare tale valutazione consiste nell'utilizzare il sistema ottico per osservare un target composto ad esempio da una serie di barre chiare e scure alternate; dato che anche un sistema ideale è limitato dalla diffrazione, l'immagine di tale target potrebbe risultare in qualche modo distorta. Per questo, se la larghezza delle barre del target viene fatta progressivamente diminuire, si raggiungerà un limite oltre il quale le diverse barre non saranno più distinguibili: tale limite è la risoluzione del sistema, che può dunque essere espresso come frequenza spaziale (ad esempio in linee per mm).

Può essere d'aiuto per una valutazione oggettiva definire delle figure di merito applicabili all'intera frequenza operativa del sistema; un parametro molto utile in questo contesto è il contrasto o modulazione, definito da:

$$Modulation = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} ; \quad (5.1)$$

La modulazione corrisponde alla variazione dell'intensità rispetto al proprio valore medio e perciò misura quanto tali fluttuazioni sono distinguibili dallo sfondo. È importante notare che le ottiche lineari trasformano un input sinusoidale in un output altrettanto sinusoidale, che però subisce delle variazioni di frequenza (dovute all'ingrandimento del sistema), variazioni

di ampiezza o contrasto (dovute a diffrazione e aberrazioni) e sfasamenti (dovuti alle aberrazioni asimmetriche).

Si definisce allora il rapporto tra la modulazione dell'immagine e quella dell'oggetto come modulation transfer function (MTF).

Per avere una valutazione il più possibile indipendente dalle condizioni ambientali (illuminazione) e dalle aberrazioni presenti soprattutto nelle sezioni marginali delle immagini, si normalizzano le immagini di ogni singola serie di linee del target fotografato in modo da eliminare le differenze di fondo e da equiparare ogni minimo di intensità al nero puro.

La modulazione permette di confrontare agevolmente la messa a fuoco del sistema ottico nella forma colorata e incolore ad una data distanza; ha inoltre consentito in fase di progettazione di valutare la profondità di campo del sistema (tramite simulazione con obiettivo a focale variabile, presentata al paragrafo successivo) in funzione delle diverse aperture e di selezionare dunque la minima apertura accettabile per ottenere un effetto della conversione fotocromica visivamente apprezzabile.

5.2.2. Simulazione del sistema ottico:

Una volta selezionata la lente di vetro (BK7, $f = 30mm$) da utilizzare per il dispositivo, si è reso necessario effettuare una simulazione del comportamento ottico del dispositivo stesso in funzione del diametro della lente di materiale fotocromico, in modo da fissare un'apertura minima per la successiva realizzazione dell'ottica.

L'apparato sperimentale per l'utilizzo della lente fotocromica è stato descritto nei capitoli precedenti; si compone di una lente convergente di focale $f = |f_c| = 740.06mm$ accoppiata al dispositivo adattivo. Le focali equivalenti valgono $f_{eq_c} = \infty$ e $f_{eq_i} = 1079.61mm$.

Per la simulazione si utilizza un obiettivo a focale variabile su cui si fissa prima $f = f_{eq_c} = \infty$ e in seguito $f = f_{eq_i} = 1079.61mm$; vengono rilevate le immagini relative a due target posizionati alle due distanze focali e si confrontano le MTF nei due diversi stati del sistema ottico.

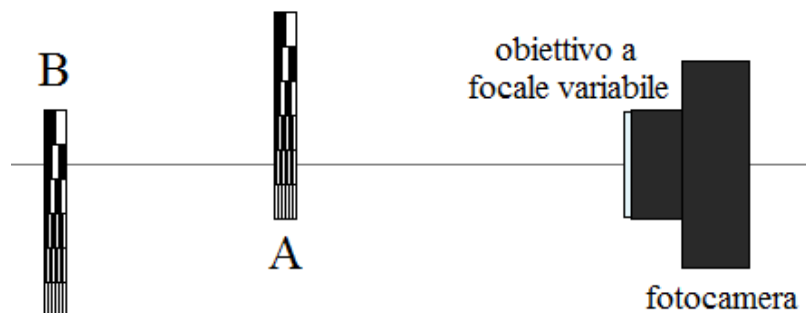


Figura 5.7. Schema del setup per la simulazione del dispositivo

L'obiettivo è provvisto di un iride che ne determina l'apertura: chiudendo il diaframma diminuisce la quantità di luce che colpisce il supporto sensibile. È possibile regolare il dispositivo su diverse aperture distribuite regolarmente su una scala di numeri f tali per cui ad ogni stop si dimezza la quantità di luce entrante: $f/1.4$, $f/2$, $f/4$, $f/8$, $f/16$. Il diametro massimo, corrispondente ad $f/1.4$, misura 16 mm ; i valori corrispondenti agli stop successivi sono rispettivamente: 11.2 mm , 5.6 mm , 2.8 mm , 1.4 mm . Diaframmi minori aumentano il tempo di esposizione ma diminuiscono l'aberrazione ottica; inoltre, come già detto, ad aperture maggiori corrispondono profondità minori, ossia porzioni di campo nitido minori.

Le operazioni sopra descritte per la simulazione del sistema vengono dunque ripetute per i diversi valori di stop del sistema: dal confronto tra le MTF nei diversi casi si ottiene il valore minimo di apertura che rispetta le richieste progettuali.

Di seguito si riportano le immagini rilevate per $f/4$, apertura selezionata per la determinazione dell'ampiezza minima.

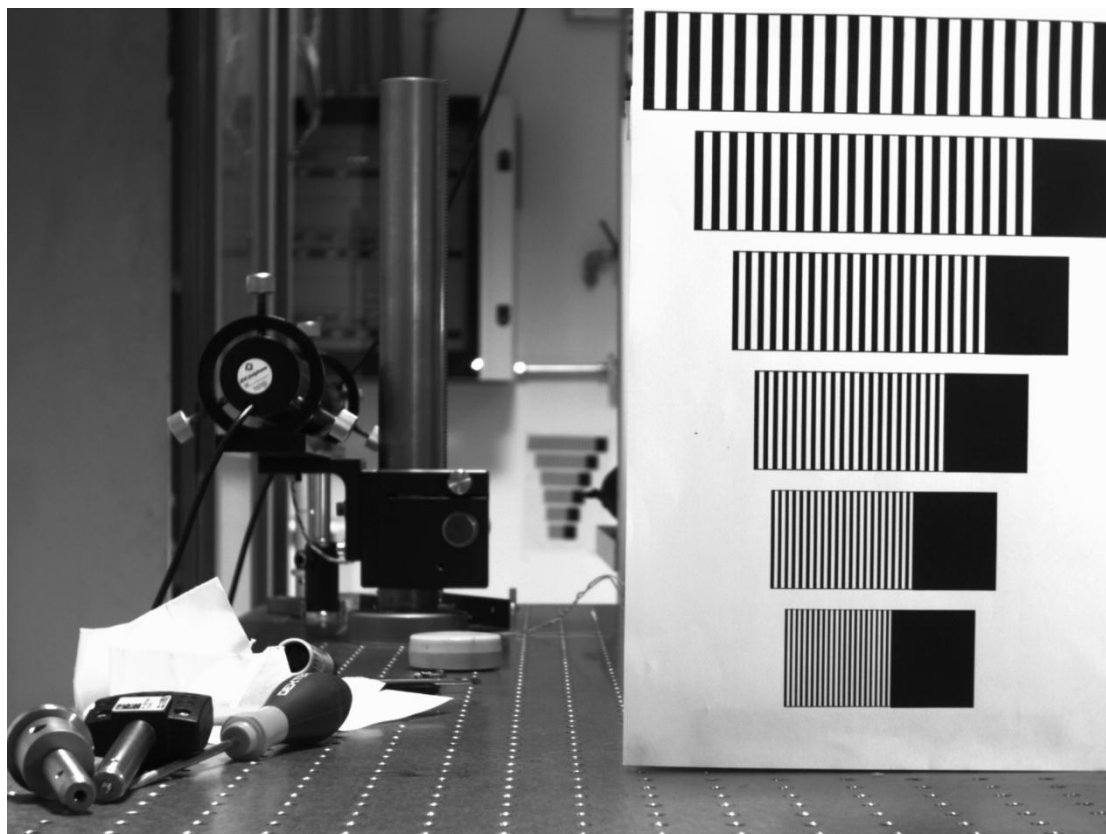


Figura 5.8. *Simulazione del sistema nella forma incolore*



Figura 5.9. *Simulazione del sistema nella forma colorata*

5.2.3. Test ottici sul dispositivo:

Una volta realizzato il dispositivo, esso è stato inserito nel setup progettato per verificarne l'effettivo funzionamento e per effettuare un'analisi della risoluzione analoga a quella precedentemente simulata.

Il dispositivo è stato dunque montato su di un post holder e posizionato davanti all'obiettivo a focale variabile; quest'ultimo funge in questo caso da lente fissa di focale $f = |f_c| = 740.06\text{mm}$. Dato che la lente di vetro che compone il dispositivo ha diametro molto maggiore rispetto all'area effettivamente ricoperta di materiale fotocromico, per evitare che i bordi causino scattering si è schermata la lente sul retro con un cartoncino nero forato in corrispondenza della lente fotocromica; esso funge da aperture stop del sistema. Per verificare l'utilizzo del sistema nel range IR è stato utilizzato un filtro che scherma completamente la luce visibile, posto subito prima dell'obiettivo, e una lampada a infrarossi per illuminare i target posti alle due distanze focali.

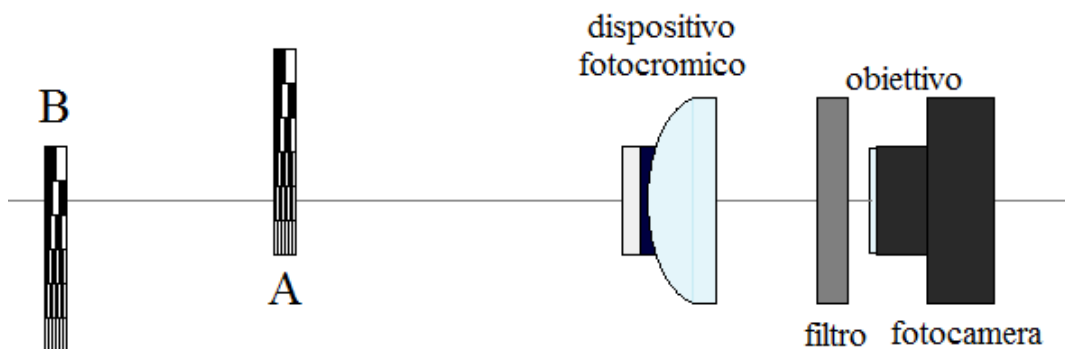


Figura 5.10. Schema dell'apparato sperimentale

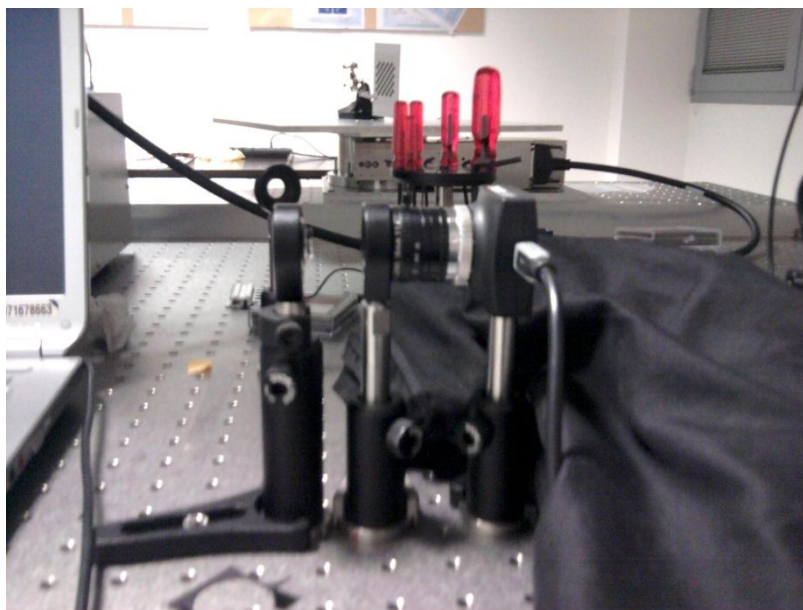
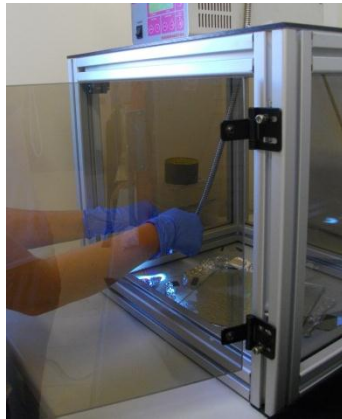


Figura 5.11. Apparato sperimentale.

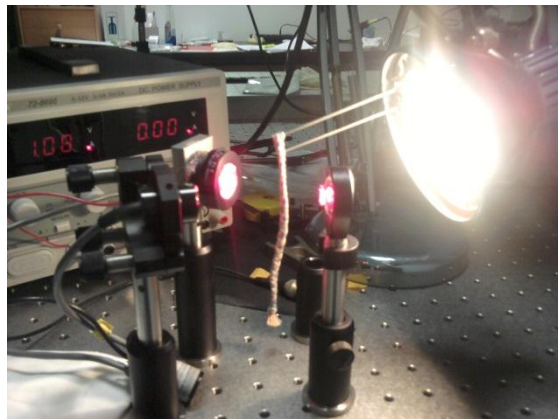
Da sinistra: dispositivo fotocromico, filtro, obiettivo, fotocamera

Non è possibile rilevare immagini che contengano entrambi i target, e ciò per due motivi: innanzitutto la lampada IR non riesce a illuminare contemporaneamente due zone così lontane; in secondo luogo l'apertura del sistema è insufficiente a tale scopo.

La conversione del sistema dalla forma incolore alla forma colorata si ottiene tramite irraggiamento con una lampada UV (picco a 365 nm) e richiede pochi minuti, mentre la riconversione alla forma colorata richiede l'utilizzo simultaneo di un LED rosso (emissione a 660 nm), di un laser He-Ne a bassa potenza e di due lampade a incandescenza e necessita comunque di circa 2 ore.



(a)



(b)

Figura 5.12. (a) conversione e (b) riconversione del dispositivo nelle due forme

Di seguito si riportano le immagini rilevate; la risoluzione appare in generale molto inferiore a quella ideale precedentemente oggetto di simulazione, ma è in ogni caso chiaramente visibile l'effetto fotocromico di variazione della focale.

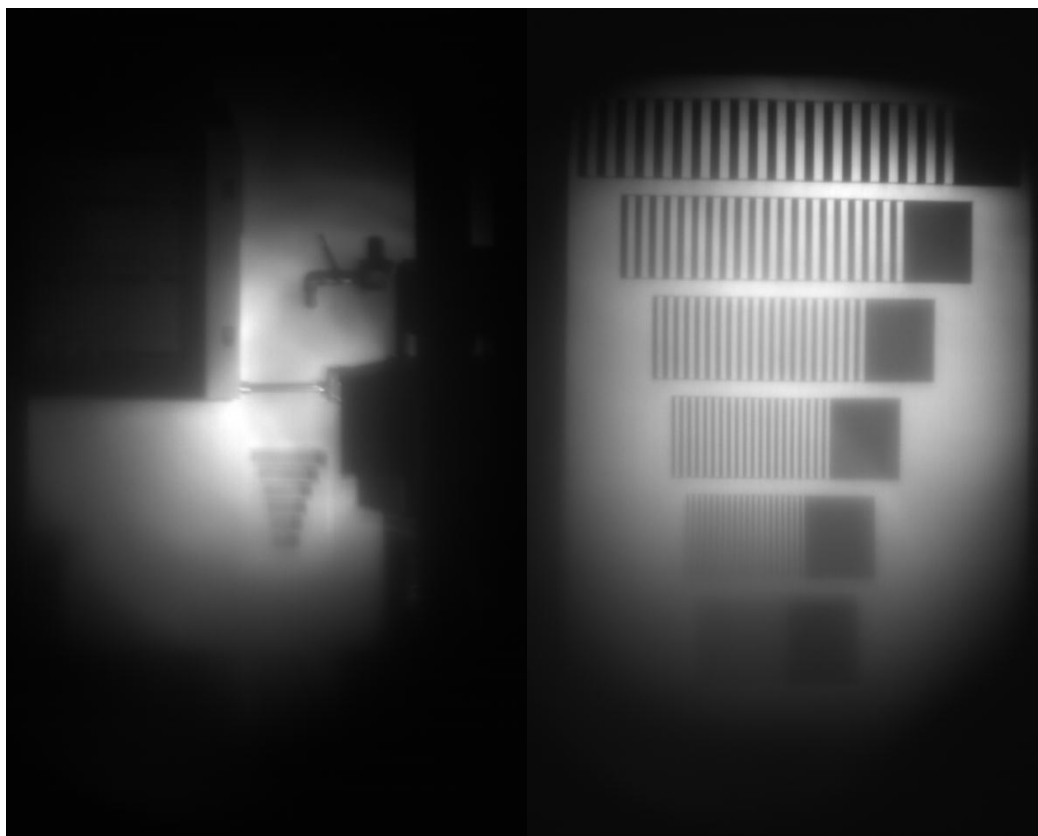


Figura 5.13. *Fotografie dei target con sistema nella forma incolore*



Figura 5.14. *Fotografie dei target con sistema nella forma colorata*

5.2.4. Confronto tra i risultati di simulazione e test:

Si riportano di seguito le immagini normalizzate dei target fotografati durante la simulazione e durante il test effettivo; da esse sono stati ricavati i grafici dell'andamento della MTF in funzione del numero di linee per mm.

Per quanto riguarda la simulazione del dispositivo, si evidenzia una variazione teorica della messa a fuoco del sistema chiaramente visibile, soprattutto per quanto riguarda il target a distanza $f = 1079.61m$.

Il confronto tra i grafici mostra un sostanziale peggioramento della risoluzione delle immagini nel caso reale, soprattutto per quanto riguarda il target vicino e le barre a frequenza spaziale minore; la minore nitidezza delle immagini è verosimilmente dovuta ai difetti di fabbricazione del dispositivo, dunque al foro centrale e alla cattiva aderenza del materiale fotocromico.

Risulta in ogni caso evidente anche nelle immagini reali l'effetto di differente messa a fuoco dovuto alla presenza del materiale fotocromico.

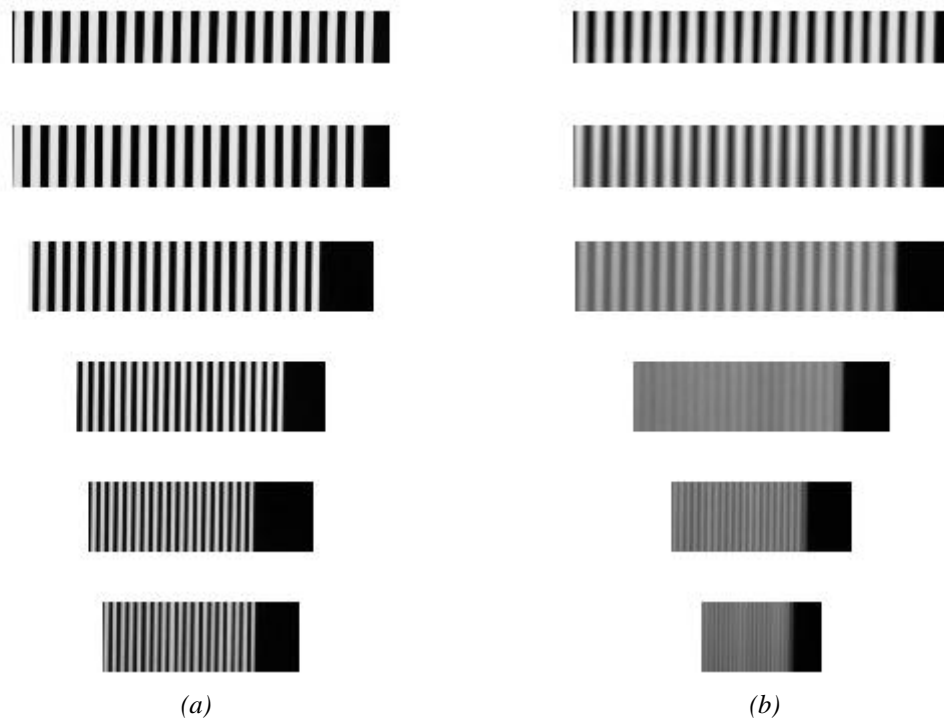


Figura 5.15. Immagini normalizzate del target A fotografato attraverso il dispositivo a (a) f_{eq_i} e (b) f_{eq_c}

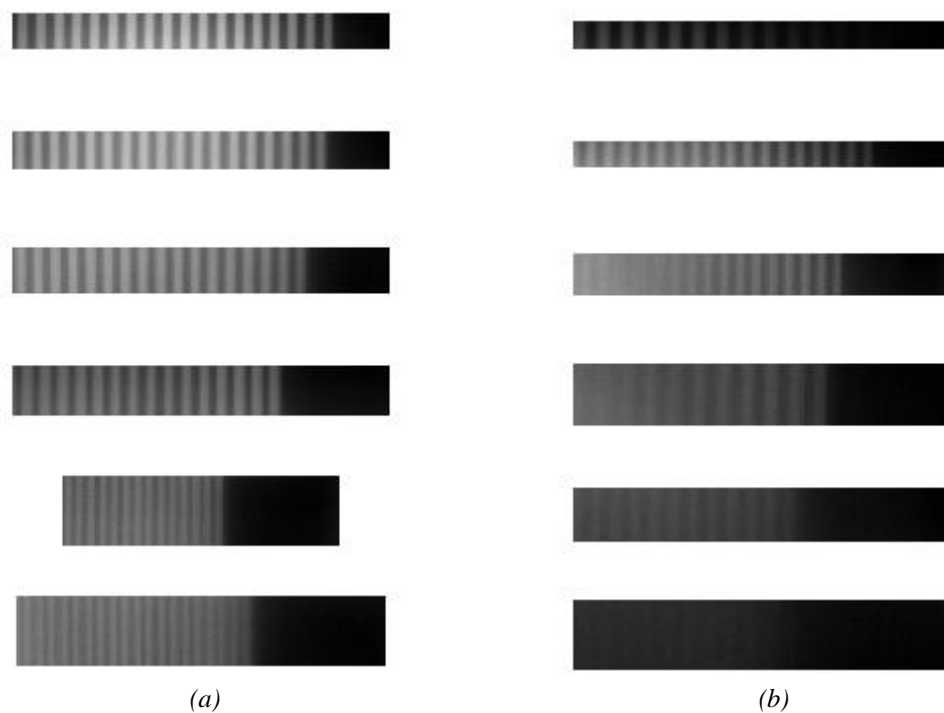


Figura 5.16. Immagini normalizzate del target A fotografato attraverso il dispositivo (a) in colore e (b) colorato

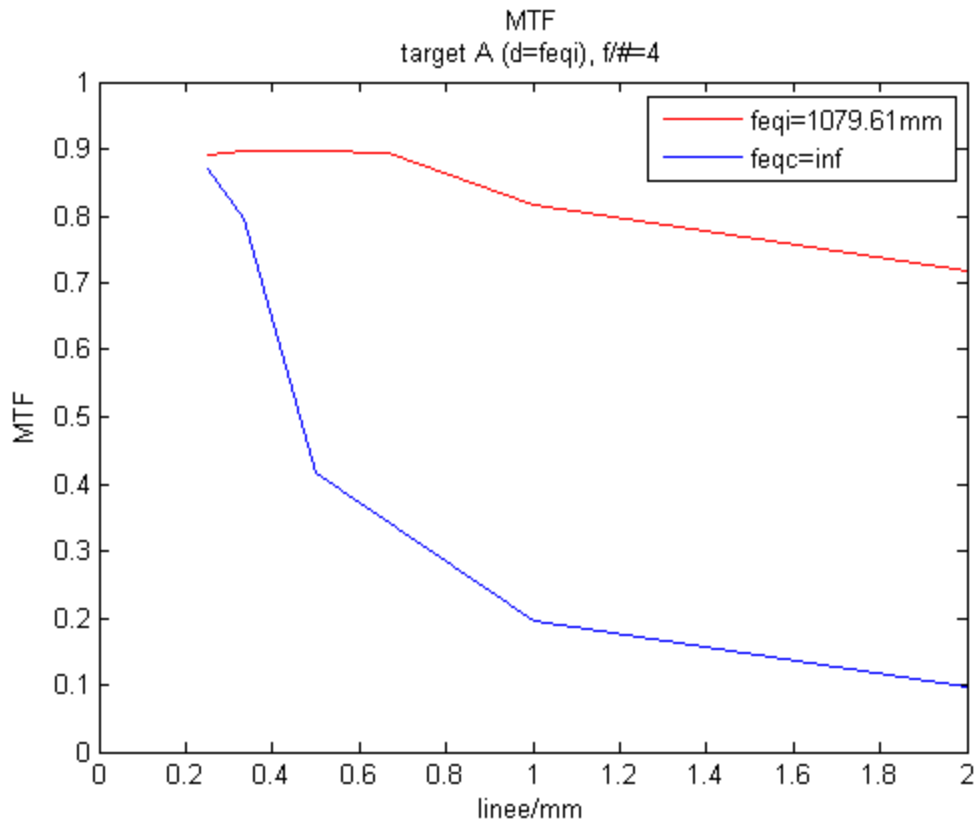


Figura 5.17. Andamento delle MTF per il target A fotografato attraverso l'obiettivo alle due lunghezze focali

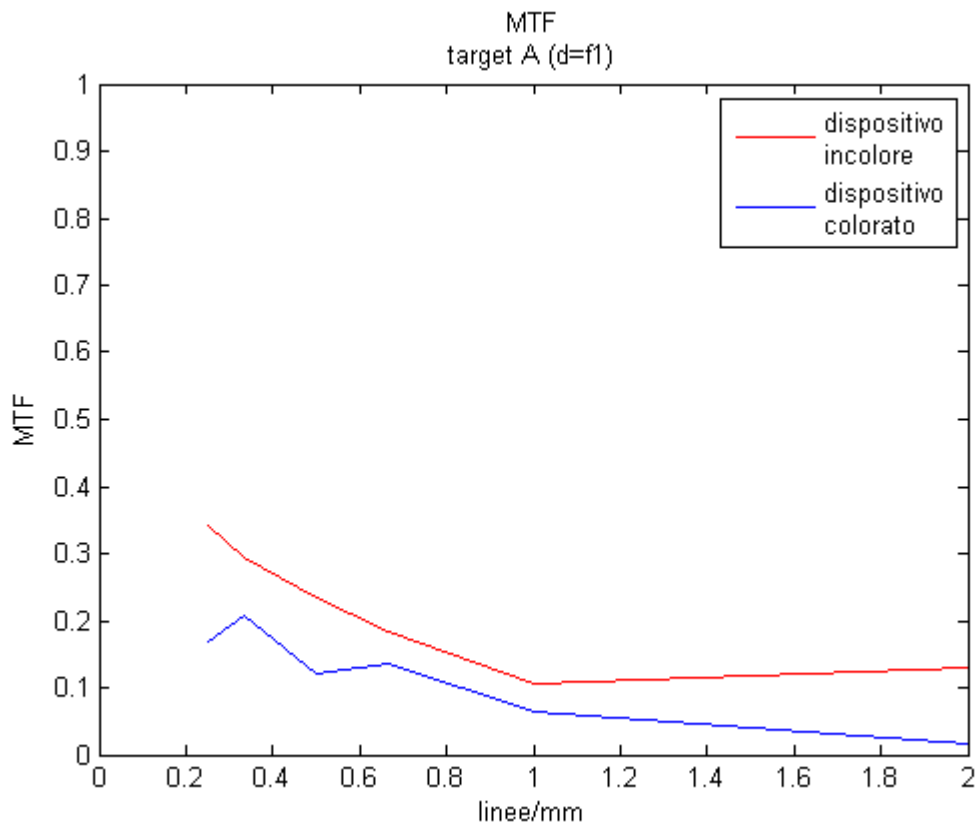


Figura 5.18. Andamento delle MTF per il target A fotografato attraverso il dispositivo incolore e colorato

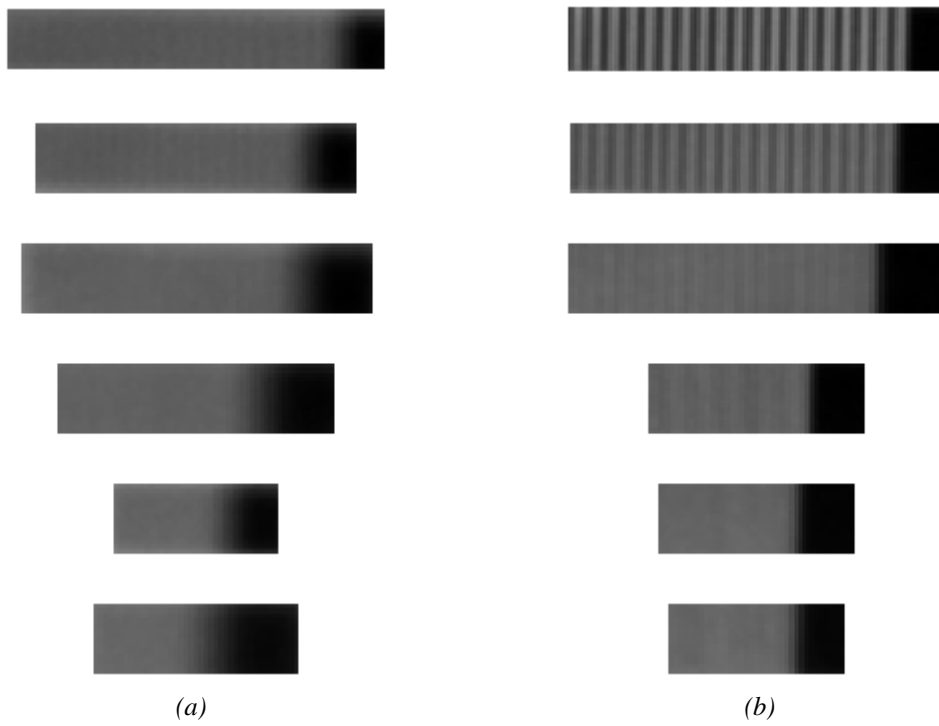


Figura 5.19. Immagini normalizzate del target *B* fotografato attraverso il dispositivo a (a) f_{eq_i} e (b) f_{eq_c}

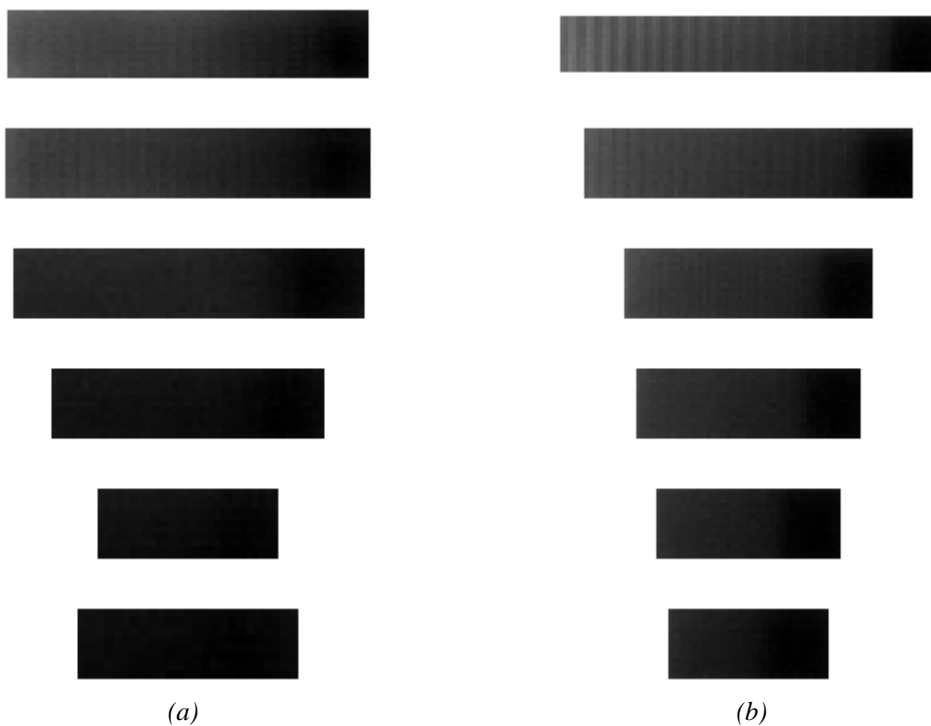


Figura 5.20. Immagini normalizzate del target *B* fotografato attraverso il dispositivo (a) incolore e (b) colorato

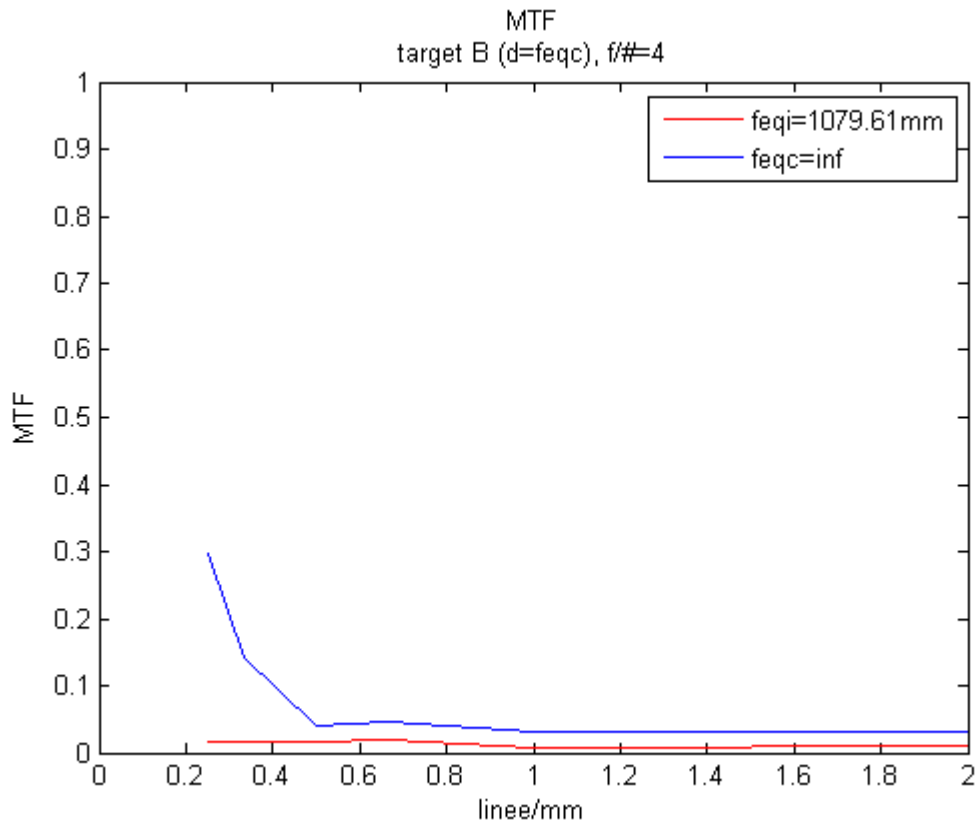


Figura 5.21. Andamento delle MTF per il target A fotografato attraverso l'obiettivo alle due lunghezze focali

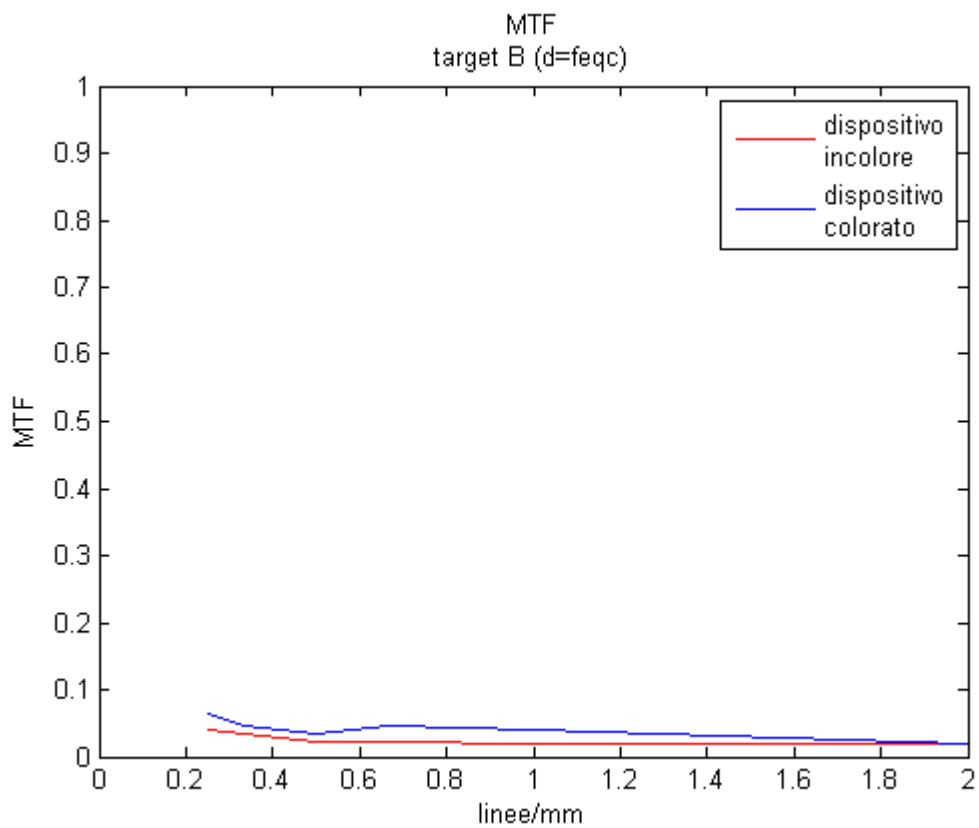


Figura 5.22. Andamento delle MTF per il target A fotografato attraverso il dispositivo incolore e colorato

Conclusioni

L'idea di impiegare materiali fotocromici in ottica adattiva è nata dalla collaborazione tra il Settore Materiali del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e il Dott. Stefano Bonora del Laboratorio LUXOR.

Il materiale sintetizzato ed utilizzato è costituito da una matrice ibrida sol-gel a base di GPTMS e Zirconia tetrabutossido, nella quale è disperso il cromoforo 1,2-bis-(5-cloro-2-metil-3-tienil)esafluorociclopentene. Esso esiste in due forme (colorata e incolore) convertibili tramite irraggiamento con lunghezza d'onda nell'UV o nel visibile; la conversione causa una variazione dello spettro di assorbimento e dell'indice di rifrazione del materiale realizzato, e ciò lo rende interessante per applicazioni in ottica adattiva.

A tale scopo è stato progettato un dispositivo in grado di variare la propria lunghezza focale sfruttando l'effetto fotocromico; l'analisi di diversi setup ha portato alla scelta di accoppiare ad una lente piano convessa di vetro (BK7) una lente piano concava di materiale fotocromico; utilizzando una lente a focale $f = 30\text{mm}$, si ottiene un dispositivo la cui focale passa da $f_c = -740.06\text{ mm}$ per il cromoforo colorato a $f_i = -2353.05\text{ mm}$ per la molecola incolore.

In fase progettuale ha trovato spazio anche una simulazione del sistema finale con un obiettivo a focale e apertura variabili e al rilevamento delle immagini attraverso tale obiettivo nelle modalità sotto esposte. L'analisi delle immagini ha portato all'individuazione dell'apertura minima perché l'eccessiva profondità di campo non mascheri l'effetto fotocromico rendendo il dispositivo poco efficace; è stata inoltre valutata la risoluzione del sistema nel caso di apertura pari a 6 mm per un successivo confronto con i dati reali.

Il dispositivo è stato realizzato grazie a imprinting tramite una pressa a facce piane e parallele della lente di materiale fotocromico sulla lente di vetro; è stato utilizzato un substrato di quarzo per ottenere una superficie piana liscia e permettere l'irraggiamento UV (schermato dal vetro comune).

Nella fase finale del lavoro di tirocinio, il dispositivo realizzato è stato testato su banco ottico nel range dell'IR per verificare la correttezza dei dati progettuali e per rilevare eventuali problematiche.

L'apparato sperimentale si compone di un obiettivo a focale $f = |f_c| = 740.06\text{ mm}$ montato su una telecamera USB e accoppiato al dispositivo fotocromico; le focali equivalenti del sistema risultano $f_{eq_c} = \infty$ e $f_{eq_i} = 1079.61\text{ mm}$. A tali distanze ($d_c > 6000\text{mm}$ per f_{eq_c}) sono stati posti due target identici, costituiti da diverse serie di linee bianche e nere di spessore decrescente; essi sono stati fotografati attraverso il dispositivo colorato e incolore per valutare la variazione di focale e la risoluzione delle immagini.

Durante il lavoro di tirocinio si è dunque effettivamente realizzato un dispositivo di ottica adattiva che sfrutta l'effetto fotocromico di una molecola diariletica e si sono riscontrati molti dei vantaggi precedentemente ipotizzati. La lente fotocromica infatti opera nel campo dell'IR, non coperto dai dispositivi a cristalli liquidi; è facilmente controllabile tramite stimoli luminosi esterni e conserva la forma datale senza bisogno di un sistema di controllo integrato, perciò è estremamente compatta; infine, la variazione di focale ottenuta è considerevole ($\Delta f > 1 m$) e l'effetto fotocromico è di conseguenza decisamente apprezzabile.

Restano in ogni caso aperte alcune questioni; in primo luogo, la risoluzione reale del sistema è molto inferiore a quella simulata, e ciò è visibile in particolar modo sul target più vicino: in condizioni di messa a fuoco su di esso la MTF è inferiore a 0.5 anche per le linee maggiormente distanziate. Il deterioramento delle immagini (identificabile come una sfocatura diffusa sui target) è verosimilmente dovuto ai difetti di realizzazione del dispositivo; si tratta di bolle e disomogeneità residue dovute all'evaporazione del solvente, ma soprattutto della scarsa e sempre peggiore aderenza del materiale fotocromico al substrato e alla lente, che causa diffusione della luce incidente in diverse direzioni.

Un altro aspetto da migliorare è il tempo di conversione necessario per il passaggio da forma colorata a forma incolore: sono state necessarie circa 2 ore per ottenere la conversione della parte centrale della lente (una corona di spessore pari a circa 1 mm non è stata neppure convertita completamente).

Problemi di aderenza non si sono mai verificati nella realizzazione di film del materiale fotocromico tra vetri ad opera del Dott. Simone Casino; il loro spessore pari a circa 17 μm permette inoltre tempi di conversione molto minori (circa 15 minuti); si suppone perciò che tali aspetti siano imputabili alla stessa causa, ovvero all'eccessiva curvatura della superficie della lente (raggio di curvatura corto): esso è responsabile del maggiore spessore dello strato fotocromico e sembra influire in modo considerevole sull'aderenza.

Un'opportunità di ricerca futura potrebbe orientarsi al miglioramento di tali aspetti mediante un aumento del raggio di curvatura: si otterrebbero infatti spessori, tempi di conversione e problemi di aderenza minori.

Un'evoluzione interessante del progetto potrebbe consistere nel controllo della conversione del cromoforo a livello locale: ciò permetterebbe di disegnare all'interno della lente superfici in grado di correggere le aberrazioni di specifici fronti d'onda.

Bibliografia

- Casino S. (2011). Materiali Fotocromici E Fotosensibili Per Ottica Adattiva. *Tesi di Laurea Magistrale in Scienza dei Materiali*, Università degli Studi di Padova
- Chen J., W. Wang, J. Fang, K. Varahramyan (2004). Variable-Focusing Microlens With Microfluidic Chip. *J. Micromech. Microeng.*, **14**, 675–680
- Dassa G. (2011). Design Of Photochromic Dithienylperfluoroethenes For Optical Memories. *Ph. D. Thesis*, Politecnico di Milano
- Graham-Rowe D. (2006). Liquid Lenses Make A Splash. *Nature Photonics*, Settembre
- Irie M. (2010). Photochromism Of Diarylethene Molecules And Crystals. *Proc. Jpn. Acad.*, Ser. B **86**, 472-483
- Levy D. (1997). Photocromic Sol-Gel Materials. *Chem. Mater.*, **9**, 2666-2670
- Naumov A. F., P. N. Lebedev, G. Vdovin (1998). Multichannel Liquid-Crystal-Based Wave-Front Corrector With Modal Influence Functions. *Optics Letters*, Vol. **23**, N° **19**, 1550-1552
- Naumov A. F., M. Yu. Loktev, S. Branch, P. N. Lebedev, I. R. Guralnik, G. Vdovin (1998). Liquid-Crystal Adaptive Lenses With Modal Control. *Optics Letters*, Vol. **23**, N° **13**, 991-994
- Pariani S. (2011). Materiali Organici Per Applicazioni Ottiche. *Ph. D. Thesis*, Politecnico di Milano
- Ren H., D. Fox, P. A. Anderson, B. Wu, S. Wu (2006). Tunable-focus liquid lens controlled using a servo motor. *Optics Express*, Vol. **14**, N° **18**
- Ren H., Y. Lin, S. Wu (2006). Adaptive Lens Using Liquid Crystal Concentration Redistribution. *Applied Physics Letters*, **88**, 191116
- Schneider F., D. Eberhard, D. Strohmeier, C. Müller, U. Wallrabe (2008). Adaptive Fluidic PDMS-Lens With Integrated Piezoelectric Actuator. Presentato a *MEMS*, Tucson, AZ, USA, 13-17 Gennaio
- Stellacci F., C. Bertarelli, F. Toscano, M. C. Gallazzi, G. Zotti, G. Zerbi (1999). A High Quantum Yield Diarylethene-Backbone Photochromic Polymer. *Adv. Mater.*, **11**, N° **4**
- Tonelli T. (2003). Materiali Organici Per Il Data Storage: Metodi, Sviluppi, Applicazioni. *Tesina per il corso di Chimica Supramolecolare II*, Università degli Studi di Milano – Bicocca