

Spektroskopowe zastosowania światłowodów mikrostrukturalnych

Barbara Wajnchold

Praca doktorska
wykonana pod kierunkiem
prof. dr. hab. Wojciecha Gawlika

Zakład Fotoniki
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego
Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Dziękuję Michałowi oraz rodzinie za wsparcie.

Składam serdeczne podziękowania za wielką pomoc Profesorowi Wojciechowi Gawlikowi oraz Szymonowi Pustelnemu. Dziękuję za wsparcie i przyjaźń wszystkim członkom Zakładu Fotoniki IF UJ, a w szczególności niezastąpionej Danusi Myrek bez której biurokracja stałaby się zadaniem nierozwiązywalnym. Specjalne podziękowania należą się osobom związanym z labem 081 za atmosferę i wiele radości, w tym światłowodowemu „dream teamowi”, który mocno dopingował mnie na finiszu. Jestem wdzięczna także grupie plazmowo-plazmonowej za zawsze otwarte drzwi i możliwość naukowej dyskusji, a także dziękuję bardzo wszystkim, którzy w ciągu tych kilku lat zdecydowali się włączyć w liczne dysputy dotyczące mojej rozprawy doktorskiej. Pracy tej nie byłoby w takiej postaci gdyby nie wsparcie zaprzyjaźnionych chemików: Zespołu Obrazowania Ramanowskiego oraz Pawła Miśkowca z Wydziału Chemii UJ.

Specjalne wyrazy wdzięczności należą się Ani Rygule oraz Agacie Mendys za gotowość do dyskusji na niekończącą się listę tematów naukowych związanych i niezwiązanych z tą pracą.

Spis treści

Spis treści	1
Streszczenie	3
 Wprowadzenie	 5
1 Światłowody mikrostrukturalne.....	7
1.1 Wstęp.....	7
1.2 Światłowody mikrostrukturalne nie posiadające fotonicznej przerwy wzbronionej	10
1.3 Światłowody z fotoniczną przerwą wzbronioną	13
1.4 Produkcja światłowodów mikrostrukturalnych.....	17
2 Światłowody mikrostrukturalne w zastosowaniach spektroskopowych.....	19
2.1 Spektroskopia gazów.....	19
2.2 Spektroskopia cieczy.....	22
2.3 Wypełnianie światłowodów mikrostrukturalnych	23
2.4 Charakterystyka wewnętrznej powierzchni kapilar światłowodu mikrostrukturalnego	24
 Część doświadczalna	 27
3 Światłowod z zawieszonym rdzeniem, wprowadzenie	29
3.1 Opis struktur światłowodów.....	30
3.2 Model propagacji światła	34
3.3 Przygotowanie światłowodów wypełnionych cieczami.....	39
4 Badane roztwory	45
4.1 Roztwory barwników	45
4.2 Rozpuszczalnik.....	47

5	Układ eksperymentalny i metodyka przeprowadzanych pomiarów spektroskopowych	51
5.1	Układ eksperymentalny	51
5.2	Przebieg pomiarów absorpcyjnych z użyciem światłowodów z zawieszonym rdzeniem	53
6	Pomiary spektroskopowe światłowodów ze szkła krzemionkowego.....	57
6.1	Światłowodowy wypełniony rozpuszczalnikiem.....	58
6.2	Światłowodowy wypełniony wodnym roztworem błękitu bromofenylowego	60
6.3	Światłowodowy wypełniony wodnym roztworem fenoksazyny	66
6.4	Światłowodowy wypełniony pod ciśnieniem wodnym roztworem fenoksazyny	75
6.5	Badania fluorescencyjne światłowodów wypełnionych wodnym roztworem fenoksazyny	80
6.6	Światłowodowy wypełniony roztworem fenoksazyny w innych rozpuszczalnikach	84
6.7	Podsumowanie i interpretacja pomiarów wykonanych dla szkła krzemionkowego	92
7	Pomiary spektroskopowe światłowodów wykonanych ze szkła mieszanych .	95
7.1	Światłowodowy nl32a.....	96
7.2	Światłowodowy nl16d	98
7.3	Podsumowanie pomiarów wykonanych dla szkła krzemianowych.....	101
8	Mapy fluorescencji kapilar wykonanych z różnych szkła.....	105
	Wnioski końcowe.....	111
	Dodatek A (pomiar absorpcji innych barwników).....	113
A.1	Światłowodowy wypełniony wodnym roztworem oranżu II	114
A.2	Światłowodowy wypełniony wodnym roztworem nadchloranu pirydyniowego	115
A.3	Podsumowanie pomiarów absorpcji oranżu II oraz nadchloranu pirydyniowego	116
	Dodatek B (pomiar fluorescencji- szczegóły techniczne).....	119
	Literatura	121

Streszczenie

Niniejsza praca poświęcona jest zastosowaniom światłowodów mikrostrukturalnych w spektroskopii. W szczególności rozważana jest przydatność światłowodów z zawieszonym rdzeniem w spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis cieczy. Praca ta, zrealizowana w Zakładzie Fotoniki Uniwersytetu Jagiellońskiego, jest pierwszą pracą doktorską na temat światłowodów mikrostrukturalnych w tej grupie. Zainteresowanie tą tematyką uwarunkowane było wieloletnim doświadczeniem pracowników Zakładu Fotoniki w badaniach wykorzystujących różnorodne metody spektroskopowe, a połączenie spektroskopii oraz technik światłowodowych wydawało się być atrakcyjnym z punktu widzenia potencjalnych zastosowań i rozwoju nowych metod badawczych. Należy zaznaczyć, że w czasie opisywanych w tej rozprawie badań, w grupie realizowano również inne prace doktorskie, magisterskie oraz licencjackie, które wspierały niniejszy projekt dodatkową wiedzą oraz doświadczeniem.

Zastosowanie światłowodów mikrostrukturalnych w różnych metodach spektroskopii optycznej jest atrakcyjne przede wszystkim ze względu na wydłużenie drogi optycznej, od kilku centymetrów (dla standardowej kuwety) do nawet kilku metrów. W konsekwencji możliwe jest osiągnięcie większej czułości pomiarów w stosunku do tradycyjnych metod spektroskopowych. Dodatkowym atutem jest fakt, że do wypełnienia światłowodu wystarczy mała ilość badanej cieczy, rzędu mikro- lub nawet nanolitów. Jednak przeniesienie znanych technik spektroskopowych z optyki objętościowej do optyki światłowodowej okazuje się nie być trywialne. Wraz ze zmianą skali układu optycznego do skali „mikro” istotne stają się oddziaływania, które wcześniej nie wносиły znaczących przyczynków do obserwowanych efektów. W szczególności, substancje znajdujące się w kapilarach światłowodu mikrostrukturalnego mogą adsorbować do powierzchni szkła światłowodu. Oddziaływanie to może wpływać zarówno na intensywność obserwowanej absorpcji, jak i na położenie pasm absorpcyjnych.

Zagadnienie to, będące niezwykle ważne z punktu widzenia stosowania technik absorpcyjnych w światłowodach mikrostrukturalnych, stało się główną motywacją niniejszej pracy doktorskiej. Jednocześnie w pracy tej postawiono sobie za cel odpowiedź na ogólniejsze pytanie, czy światłowody mikrostrukturalne, a w szczególności światłowody z zawieszonym rdzeniem, mogą być stosowane w analitycznych metodach spektroskopowych roztworów (spektroskopia UV-Vis).

Praca składa się z dwóch zasadniczych części: **Wprowadzenia** (rozdziały 1 i 2) oraz **Części doświadczalnej** (rozdziały od 3 do 8, wraz z dodatkami A i B). **Rozdział 1** poświęcono wprowadzeniu czytelnika w zagadnienia światłowodów mikrostrukturalnych, omówieniu ich najważniejszych cech i różnorodnych struktur oraz materiałów, z których mogą być wykonane. W **rozdziale 2** opisano techniki spektroskopowe stosowane w światłowodach mikrostrukturalnych. Szczególną uwagę zwrócono na problematykę spektroskopii cieczy oraz oddziaływań pomiędzy cieczą a szkłem światłowodu. W kolejnym rozdziale (**rozdział 3**) scharakteryzowano strukturę światłowodów z zawieszonym rdzeniem, ich właściwości modowe oraz materiałowe. Następnie (**rozdział 4**) opisano badane barwniki organiczne (błękit bromofenylowy- barwnik anionowy, fenoksazyna- barwnik kationowy) oraz rozpuszczalniki. W **rozdziale 5** przedstawiono układ eksperymentalny wraz z systematyką przeprowadzanych pomiarów. **Rozdział 6** poświęcony jest badaniom absorpcji UV-Vis roztworów błękitu bromofenylowego oraz fenoksazyny wykonanych w światłowodach mikrostrukturalnych ze szkła krzemionkowego. Pokazano, że w takich światłowodach fenoksazyna, w przeciwieństwie do błękitu bromofenylowego, wykazuje adsorpcję do powierzchni szkła, a wyniki te potwierdzono metodami fluorescencyjnymi. Sformułowano tezę, że za adsorpcję odpowiedzialny jest kationowy charakter fenoksazyny. W **rozdziale 7**, przedstawiono analogiczne pomiary absorpcyjne jak w rozdziale 6, ale wykonane dla światłowodów ze szkła krzemianowych (o składzie chemicznym różnym od składu szkła krzemionkowego). Dowiedziono, że w szczególnym typie szkła światłowodu fenoksazyna nie adsorbuje do powierzchni światłowodu. Obserwowane efekty adsorpcji fenoksazyny do powierzchni tylko niektórych szkła potwierdzono za pomocą badań fluorescencyjnych wykonanych dla kapilar o kilkukrotnie większej średnicy od średnicy kapilar badanych światłowodów (**rozdział 8**). Wyniki te zebrano i podsumowano w rozdziale **Wnioski końcowe**. Ponadto, w **dodatku A** opisano badania absorpcyjne dwóch innych barwników (kationowego i anionowego) wykonane w światłowodach ze szkła krzemionkowego. Wyniki te potwierdzają, że adsorpcji podlegają barwniki kationowe, anionowe zaś nie adsorbują do powierzchni szkła światłowodu. W **dodatku B** opisano szczegóły techniczne konfokalnego mikroskopu fluorescencyjnego używanego w eksperymentach.

Wprowadzenie

1 Światłowody mikrostrukturalne

Badania spektroskopowe w światłowodach mikrostrukturalnych to stosunkowo nowe zagadnienie z dziedziny nauki i techniki wykorzystującej światłowody posiadające wewnętrzną mikrostrukturę. Budowa tych światłowodów, materiał z jakiego są zrobione, czy ich właściwości fizyczne są kluczowe dla potencjalnych zastosowań w spektroskopii. Łatwość w modyfikacji tych parametrów powoduje, że światłowody mikrostrukturalne mogą być środowiskiem niezwykle różnorodnym pod względem właściwości. Tematyka ta przedstawiona zostanie w kolejnych podrozdziałach.

Sama technika światłowodowa i modelowanie jej procesów nie stanowią tematyki niniejszej pracy, dlatego w tym rozdziale przedstawione zostaną tylko wnioski jakościowe, istotne dla zastosowania technik światłowodowych w spektroskopii. Pozwoli to czytelnikowi na ogólne zapoznanie się z tematyką niniejszej pracy.

1.1 Wstęp

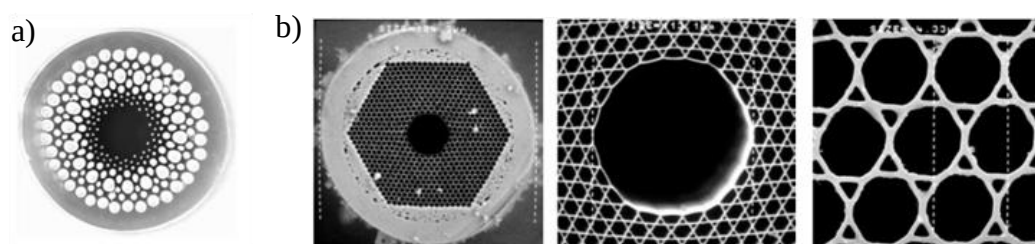
Światłowód, w ogólnym znaczeniu, to struktura pozwalająca na prowadzenie elektromagnetycznej fali świetlnej. W niniejszej pracy jako światłowód będziemy rozumieli światłowody włóknowe.

Technika światłowodowa to dobrze już rozpowszechniona, lecz wciąż żywo rozwijająca się, dziedzina nauki. Komercyjne światłowody wykorzystywane są obecnie przede wszystkim w telekomunikacji, ale korzystają z nich również i inne dziedziny, np. medycyna.

Konwencjonalne włókna światłowodowe posiadają rdzeń o współczynniku załamania światła wyższym niż płaszcz światłowodu i prowadzą falę elektromagnetyczną dzięki efektowi całkowitego wewnętrznego załamania światła. Zbudowane zazwyczaj są z odpowiednio domieszkowanego szkła lub polimeru.

Światłowodami o dodatkowych właściwościach względem światłowodów konwencjonalnych stały się światłowody mikrostrukturalne. Zaprezentowane po raz pierwszy w latach siedemdziesiątych XX wieku [1] nie znalazły wtedy szerszego zastosowania. Wzrost zainteresowania światłowodami z mikrostrukturą nastąpił dopiero w latach dziewięćdziesiątych, kiedy technologia wytwarzania światłowodów telekomunikacyjnych była już dostatecznie rozwinięta i stosowana komercyjnie [2]. Światłowody mikrostrukturalne otworzyły nowe możliwości zastosowań w telekomunikacji, sensoryce, optyce nieliniowej, fizyce laserów, medycynie i wielu dziedzinach nauki i techniki.

Światłowody mikrostrukturalne posiadają pewną charakterystyczną strukturę wzdłuż światłowodu (Rys. 1). Może to być struktura złożona zarówno z dwóch różnych materiałów, np. dwóch rodzajów szkła, jak i struktura składająca się z kapilar, wykorzystująca tym samym różnicę współczynników załamania światła w szkłe i powietrzu (lub innym materiale wypełniającym kapilary). Światłowody mikrostrukturalne wykonane mogą być ze szkła krzemionkowego, rozmaitych szkła mieszanych, a także polimerów. Jedną z największych ich zalet jest duża ilość możliwych struktur. To właśnie ta mikrostruktura determinuje sposób propagacji światła i pozwala na różnorodne jego kształtowanie



Rysunek 1. Przekrój przykładowych światłowodów mikrostrukturalnych: a) światłowod polimerowy z rdzeniem stałociałowym [3], b) światłowod krzemionkowy z rdzeniem powietrznym (ogólny widok przekroju oraz powiększenia skomplikowanej mikrostruktury) [4].

we włóknie [5]. Zmieniając bowiem materiałowe i strukturalne parametry światłowodu możemy kształtować w bardzo szerokim zakresie jego właściwości optyczne (np. zakres transmitowanych długości fal), mechaniczne (np. reakcję materiału na naprężenia) czy fizykochemiczne (np. funkcjonalizacja powierzchni do zastosowań biochemicznych). Ponadto światłowody o budowie kapilarnej pozwalają na wypełnienie pustych przestrzeni różnego rodzaju substancjami, cieczami lub gazami. Właściwość ta umożliwia rozwój nowych technik spektroskopowych, o czym mowa będzie w dalszej części tej rozprawy.

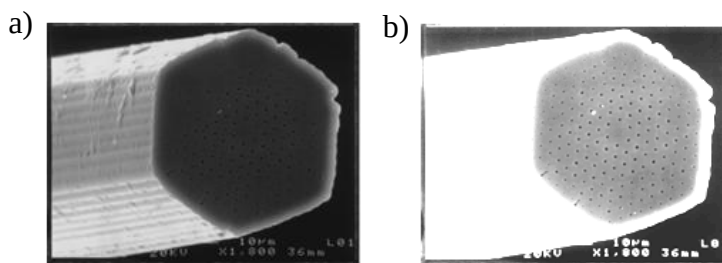
Światłowody mikrostrukturalne, MOF (z ang. *microstructured optical fibres*), nazywane w literaturze także światłowodami fonicznymi, PCF (z ang. *photonic crystal fibres*), zwyczajowo dzieli się na dwa podstawowe rodzaje. W pierwszym światło prowadzone jest w rdzeniu o wyższym współczynniku załamania światła a płaszcz ma niższy współczynnik załamania światła lub niższy zmodyfikowany współczynnik załamania światła (zdefiniowany w podrozdziale 1.2). Drugą klasą światłowodów mikrostrukturalnych są światłowody prowadzące światło w rdzeniu o niższym współczynniku załamania światła niż płaszcz. Zjawisko to zostanie opisane w podrozdziale 1.3. Ze względu na szczególne właściwości tej klasy światłowodów nazywa się je światłowodami z foniczną przerwą wzbronioną, PBGF (z ang. *photonic bandgap fibres*).

Środowisko naukowe nie stosuje jednoznacznego nazewnictwa opisywanych światłowodów. Zazwyczaj nazwa "światłowody mikrostrukturalne" jest używana zamiennie z nazwą "światłowody foniczne" w znaczeniu światłowodów posiadających pewną mikrostrukturę, niekoniecznie periodyczną. Nazwa "światłowody z foniczną przerwą wzbronioną" natomiast wskazuje jednoznacznie na strukturę periodyczną z foniczną przerwą, nazywaną również "kryształem fonicznym" [6].

1.2 Światłowody mikrostrukturalne nie posiadające fotonicznej przerwy wzbronionej

Jak już wspomniano, rozwój światłowodów mikrostrukturalnych rozpoczął się w latach dziewięćdziesiątych XX wieku. Na początku były to włókna prowadzące światło w rdzeniu za pomocą zjawiska przypominającego propagację w konwencjonalnych światłowodach telekomunikacyjnych [2].

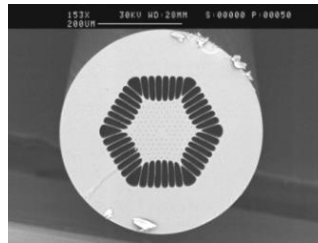
W światłowodzie przedstawionym na rysunku poniżej (Rys. 2) rdzeń światłowodu wykonany jest ze szkła krzemionkowego i otoczony jest układem kapilar. Z uwagi na złożoność struktury, trudno jest opisać propagację światła w światłowodach tego typu. Dlatego też, do opisu jego właściwości optycznych stosuje się pewne przybliżenia. Obecność powietrznych kanałów można uwzględnić poprzez wprowadzenie wielkości nazywanej zmodyfikowanym współczynnikiem załamania światła. Stanowi on uśrednienie współczynnika załamania światła w określonym obszarze. Tym samym, otrzymujemy wyższą wartość zmodyfikowanego współczynnika załamania światła dla rdzenia niż dla płaszczu. Propagacja światła odbywa się w sposób podobny do propagacji w światłowodach telekomunikacyjnych, a efekt ten jest nazywany zmodyfikowanym całkowitym wewnętrznym odbiciem [6].



Rysunek 2. a) Zdjęcie pierwszego światłowodu mikrostrukturalnego [2]. b) Zdjęcie a) z silnie zmienionym kontrastem przez Autorkę dla uwidocznienia struktury światłowodu.

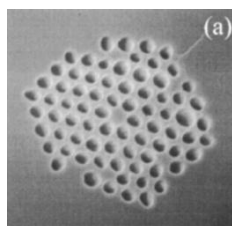
Pojęcie zmodyfikowanego współczynnika załamania światła oraz zmodyfikowanego całkowitego wewnętrznego odbicia ułatwia opis struktury, ale nie daje pełnego obrazu sposobu propagacji światła w światłowodach mikrostrukturalnych. Pomimo wielu podobieństw takich światłowodów ze światłowodami konwencjonalnymi, wykazują one inne właściwości, np. inną strukturę modową. Jedną z ciekawszych cech światłowodów typu MOF jest

możliwość prowadzenia światła w sposób jednomodowy dla bardzo dużych zakresów długości fal (ograniczony praktycznie tylko przez właściwości absorpcyjne światłowodu). W anglojęzycznej literaturze zjawisko to nazywane jest *endlessly single mode behaviour* i umożliwia jednomodową transmisję światła w światłowodach o stosunkowo dużych rdzeniach. Zjawisko jednomodowości jest kluczowe zarówno dla potencjalnych zastosowań światłowodów mikrostrukturalnych w telekomunikacji, jak i innych dziedzin światłowodowych. Z drugiej strony, duży rozmiar rdzenia umożliwia prowadzenie bardzo dużych mocy światła bez obaw o zniszczenie światłowodu. Połączenie tej cechy ze specjalną mikrostrukturą, umożliwiającą osiągnięcie bardzo dużych apertur numerycznych, pozwoliło na skonstruowanie wydajnych i stabilnych laserów dużej mocy (Rys. 3) [7].



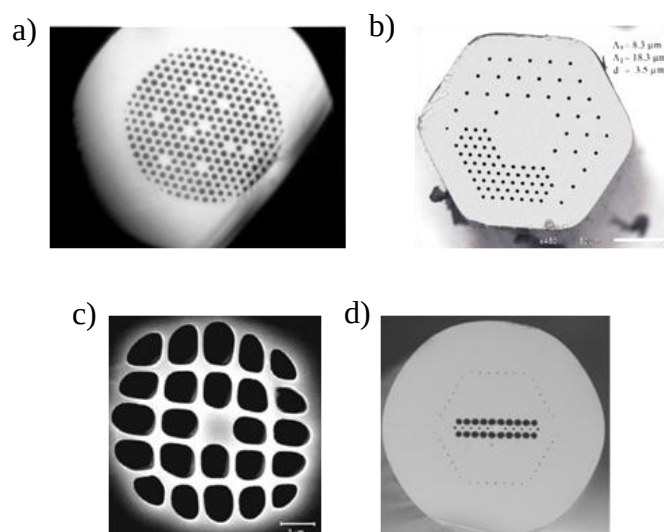
Rysunek 3. Światłowod typu *endlessly single mode fibre* stworzony na potrzeby lasera światłowodowego [7].

Inną ciekawą właściwością światłowodów mikrostrukturalnych jest możliwość generacji różnorodnych efektów nieliniowych. Dzięki dużym kontrastom między współczynnikiem załamania światła rdzenia oraz płaszczu (np. szklany rdzeń otoczony pustymi kapilarami), możliwe jest osiągnięcie dużych natężeń światła w rdzeniu o małym przekroju (o średnicy nawet poniżej $1\ \mu\text{m}$). Takie koncentracje transmitowanego pola fali świetlnej sprzyja nieliniowym zjawiskom optycznym, które silnie zależą od natężenia fali świetlnej. Dodatkowo światłowody MOF wykazują dużą elastyczność pod względem kształtowania właściwości dyspersyjnych. Dzięki temu możliwe było stworzenie materiału, w którym łatwiej niż do tej pory, wytworzono nieliniowe poszerzenie widma (generacja supercontinuum). Odkrycie to pozwoliło na komercjalizację światłowodów mikrostrukturalnych, a po raz pierwszy zaprezentowane zostało w publikacji grupy z Bell Laboratories w New Jersey [8] (Rys. 4).



Rysunek 4. Światłowód mikrostrukturalnym w którym pokazano generację supercontinuum [8].

Poprzez modyfikację mikrostruktury światłowodu, możliwa jest konstrukcja włókien o różnorodnych właściwościach, nieosiągalnych w światłowodach telekomunikacyjnych. Dla przykładu, modyfikacja struktury umożliwia znaczne zmniejszenie strat zgięciowych, czy uzyskanie dużej dwójłomności światłowodu, niezależnej praktycznie od wpływu temperatury. Co więcej, charakterystyka samej struktury nie musi opierać się na budowie tradycyjnych włókien i schematach utartych przez wiele lat w telekomunikacyjnej technice światłowodowej. Można bowiem wyciągać światłowody o wielu rdzeniach (Rys. 5 a) [9], o dwóch różnych strukturach płaszcza (Rys. 5 b) [10], geometrii kwadratowej (Rys. 5 c) [11], czy liniowej (Rys. 5 d) [12]. Nie ma przeszkód, by modyfikować samą strukturę już po wykonaniu światłowodu. Możliwe jest to np. poprzez przewężanie (taperowanie) światłowodu, nakładanie warstw wewnątrz dziur, wypełnianie dziur, wypalanie otworów, sklejanie i rozciąganie kapilar światłowodu na ciepło, czy spawanie światłowodów. Wszystko to powoduje, iż światłowody mikrostrukturalne mogą być świetną platformą do wielu różnorodnych badań, w tym badań spektroskopowych.

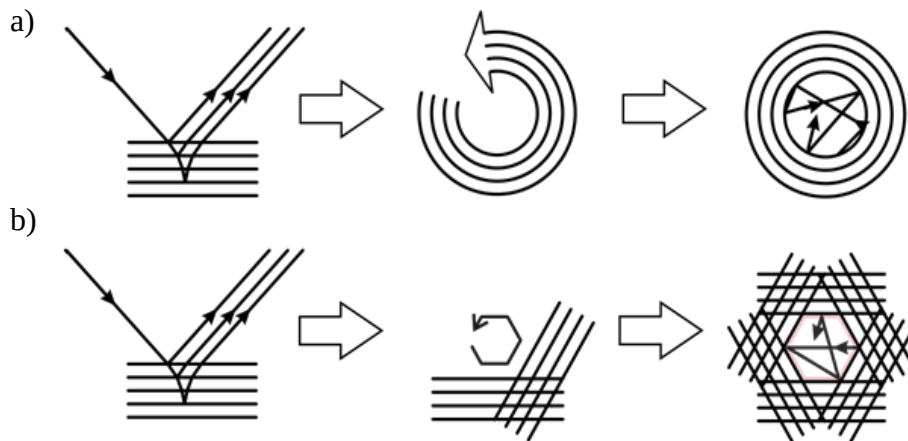


Rysunek 5. Przykłady struktur światłowodów: a) o wielu rdzeniach [9], b) dwóch różnych strukturach płaszczu [10], c) geometrii kwadratowej [11], d) geometrii liniowej [12].

1.3 Światłowodowy z fotoniczną przerwą wzbronioną

Jak już wspomniano, spośród światłowodów typu MOF szczególnie wyróżnia się grupa światłowodów prowadzących światło dzięki fotonicznej przerwie wzbronionej (PBGF). Światłowodów te nie są istotnym elementem niniejszej rozprawy jednak stanowią ważny element dziedziny światłowodów mikrostrukturalnych. Zasada ich działania zostanie tu jedynie zasygnalizowana z uwzględnieniem najważniejszych cech istotnych dla zastosowań spektroskopowych. Więcej na ten temat można znaleźć w obszernej literaturze poświęconej temu zagadnieniu [13, 14, 15, 16].

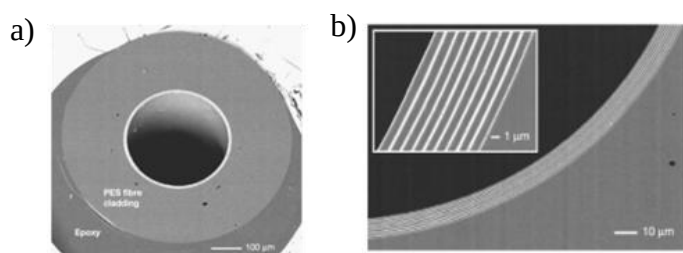
Zasadę działania światłowodu typu PBGF najlepiej wytłumaczyć zaczynając od jednowymiarowej (1D) struktury fotonicznej czyli periodycznego układu kolejnych warstw dwóch materiałów o różnych współczynnikach załamania światła (Rys. 6). Padająca na strukturę wiązka światła odbija się i załamuje na kolejnych warstwach. Odpowiednio dobierając parametry takiego układu: współczynniki załamania światła, kąt padania i długość padającej fali, możliwe jest osiągnięcie konstruktywnej interferencji i bardzo wysokiej



Rysunek 6. Schemat działania światłowodów fonicznych i ich związku z jednowymiarową strukturą foniczną. a) Struktura światłowodu Bragga powstała na skutek zrolowania 1D kryształu fonicznego. b) Struktura światłowodu PBGF powstała przez powielenie 1D kryształu fonicznego wokół sześciokrotnej osi obrotowej.

reflektancji struktury. Układ ten nazywany jest jednowymiarowym kryształem fonicznym lub zwierciadłem Bragga. Ponieważ konstruktywna interferencja zachodzi tylko dla określonych długości fali, zwierciadło Bragga działa jak filtr, który przepuszcza tylko niektóre częstotliwości, a niektóre odbija. W takim przypadku mówimy o istnieniu jednowymiarowej przerwy fonicznej.

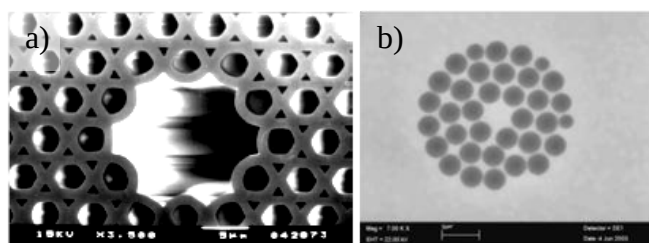
Chcąc zobrazować związek pomiędzy zwierciadłem Bragga a światłowodem fonicznym można posłużyć się pewnym uproszczonym schematem (Rys. 6). W takim przypadku, zwinięcie jednowymiarowego kryształu fonicznego (Rys. 6 a), powoduje powstanie struktury z kryształem fonicznym w poprzek. Tym samym możliwe jest uwięzienie fali elektromagnetycznej wewnątrz takiej struktury i skonstruowanie falowodu. Światłowody o takiej konstrukcji nazywane są światłowodami Bragga (Rys. 7) i prowadzą światło dzięki istnieniu jednowymiarowej przerwy fonicznej.



Rysunek 7. Światłowód Bragga [17]. a) Widok ogólny przekroju poprzecznego oraz b) powiększenie struktury fotonicznej.

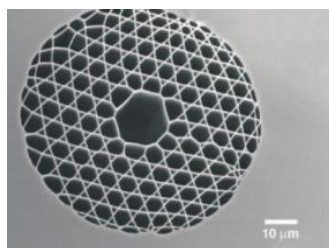
Podobny efekt otrzymamy gdy jednowymiarowy kryształ fotoniczny powielimy kilkukrotnie względem osi obrotu i rozciągniemy wzdłuż otrzymując dwuwymiarową strukturę fotoniczną (Rys. 6 b). Dobierając odpowiednio parametry struktury: średnicę dziur oraz odległość między nimi można spowodować, iż światło nie będzie propagować się w takim kryształ w wyniku istnienia dwuwymiarowej przerwy fotonicznej. Wprowadzając defekt, np. pustą przestrzeń w środku struktury, można uwięzić światło w defekcie, który będzie stanowić rdzeń światłowodu. Takie światłowody nazywamy światłowodami z fotoniczną przerwą wzbronioną (PBGF).

Ze względu na trudności techniczne przy produkcji takich światłowodów, pierwszy szklano-powietrzny światłowód PBGF prowadził światło w obszarze o wyższym współczynniku załamania światła [18]. Jednak dalszy rozwój technologii zaowocował wytworzeniem światłowodu prowadzącego światło w rdzeniu powietrznym (Rys. 8 a) [19]. Znane są również struktury cało-szklane, składające się z dwóch rodzajów szkła i nazywane światłowodami typu SOHO (z ang. *all-solid holey fibre*) (Rys. 8 b) [20].



Rysunek 8. Światłowody z fotoniczną przerwą wzbronioną: a) światłowód z rdzeniem powietrznym [19], b) światłowód dwuszkłany typu SOHO [20].

Zazwyczaj światłowody z foniczną przerwą wzbronioną transmitują światło o wąskim zakresie spektralnym. Chcąc poszerzyć zakres transmitowanych fal można użyć zmodyfikowanej struktury, nazywanej *kagome* (Rys. 9) [21]. Taki światłowód nie posiada wprawdzie fonicznej przerwy wzbronionej, ale światło jest prowadzone w rdzeniu powietrznym dzięki istnieniu pewnej struktury rezonansowej.



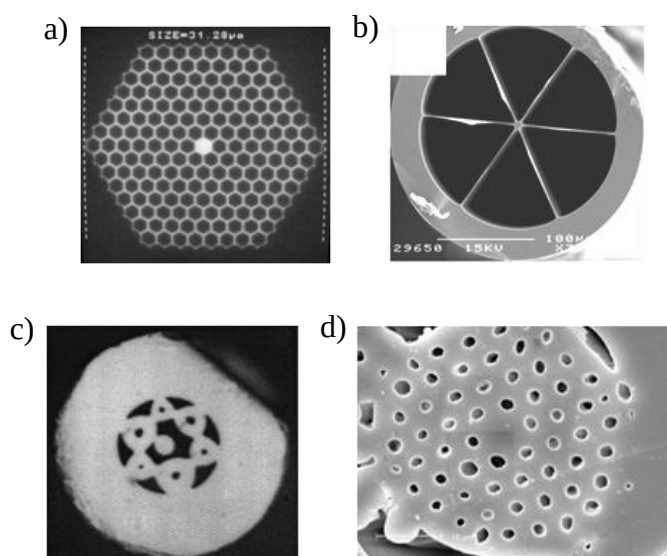
Rysunek 9. Światłowód typu *kagome* [21].

Opisywane struktury foniczne pod pewnymi względami przypominają strukturę elektronową w kryształach. Do jej opisu można posłużyć się metodami wzorowanymi na obliczeniach z dziedziny fizyki ciała stałego. W szczególności korzysta się z metody rozwiązywania zagadnienia własnego, analogicznie jak w rozważaniach kwantowo-mechanicznych, z tą różnicą, że zamiast równań Schrödingera rozważane są równania Maxwella. Tak samo jak w teorii ciała stałego, dla tych częstotliwości, które w wyniku interferencji nie są propagowane w strukturze, mówi się o istnieniu fonicznej przerwy wzbronionej. Ponieważ zależność energii rozwiązań własnych od wektora falowego również układu się w strukturę pasmową, tak więc używając nazewnictwa z teorii ciała stałego, mówi się o pasmach fonicznych. Korzystając dalej z analogii, można opisać taką strukturę pasmową za pomocą funkcji Blocha, a ogólne rozwiązanie może zostać przedstawione za pomocą zredukowanych stref Brillouina. Szczegóły takiego opisu można znaleźć w przytaczanych już wcześniej podręcznikach [14, 15, 16].

1.4 Produkcja światłowodów mikrostrukturalnych

Produkcja światłowodów mikrostrukturalnych jest osobnym zagadnieniem techniki światłowodowej. Większość tych technologii opiera się na wyciąganiu światłowodów z preformy w oparciu o wykorzystanie metod opracowanych dla światłowodów telekomunikacyjnych z wprowadzonymi modyfikacjami. Jednakże precyzyjne otrzymanie zadanej struktury, jednolitej i bez defektów wzdłuż długich odcinków światłowodu, jest trudne, a czasami wręcz niemożliwe. W szczególności bardzo czule na zmiany parametrów struktury są światłowody z fotoniczną przerwą wzbronioną. Fluktuacje parametrów struktury mogą bowiem doprowadzić do zmiany, a nawet utraty przerwy wzbronionej, a w efekcie braku transmisji w światłowodzie.

Światłowody mikrostrukturalne można wyciągać z różnorodnych materiałów, a zastosowania spektroskopowe wymagają szczególnego ich doboru [22]. Materiał należy dopasować odpowiednio do stosowanej metody pomiarowej, używanej długości fali oraz wymaganych właściwości fizykochemicznych.



Rysunek 10. Światłowody wykonane: a) z dwóch rodzajów szkieł krzemianowych [23], b) szkła tellurowego [24], c) szkła wieloskładnikowego [25], d) polimeru [26].

Najbardziej popularnym materiałem dla wytwarzania światłowodów mikrostrukturalnych jest szkło krzemionkowe, składające się z czystego tlenku

krzemu (IV). Jest ono wytrzymałe pod względem fizykochemicznym, ale wymaga zastosowania przy produkcji wysokiej temperatury (typowo ok. 2000°C). Używane są także szkła krzemianowe, będące wieloskładnikową modyfikacją szkła krzemionkowego (Rys. 10 a) [23], tellurowe, którego głównym składnikiem jest tlenek telluru (IV), (Rys. 10 b) [24] lub beztlenowe szkła chalcogenkowe (Rys. 10 c) [25]. Wymagają one niższej temperatury produkcji i mają lepsze właściwości transmisyjne w podczerwieni, ale są mniej odporne fizykochemicznie i mechanicznie w stosunku do szkła krzemionkowego. Do produkcji światłowodów stosuje się również różnorodne polimery (Rys. 10 d) [26].

2 Światłowody mikrostrukturalne w zastosowaniach spektroskopowych

Światłowody mikrostrukturalne, dzięki swojej specyficznej budowie, mogą służyć nie tylko do prowadzenia światła. Obecność kapilar w strukturze powoduje, że światłowód stanowi formę naczynia mogącego służyć do pomiarów spektroskopowych. Innymi słowy możliwe jest, że światłowód mikrostrukturalny będzie pełnić funkcję zarazem kuwety oraz narzędzia doprowadzającego i odprowadzającego światło. Dążenie do takiej idei łączenia ze sobą wielu rodzajów funkcjonalności zostało zaprezentowane np. w pracy grupy Skorobogatiy'ego [27]. Zaproponowano tam aby biokompatybilny i biodegradowalny mikrostrukturalny światłowód polimerowy, doprowadzał światło do badanego chorego miejsca u pacjenta, odbierał sygnał w postaci fluorescencji oraz dostarczał odpowiednie leki poprzez kapilary światłowodu.

2.1 Spektroskopia gazów

W światłowodach typu PBGF światło prowadzone jest w rdzeniu o niższym współczynniku załamania światła, najczęściej rdzeń jest po prostu kapilarą wypełnioną powietrzem. Gdy wypełnimy światłowód gazem, światło nadal prowadzone będzie w obszarze o niższym współczynniku załamania światła, a tym samym bezpośrednio w obszarze wypełnionym gazem. Taka konstrukcja układu pozwala na zwiększenie drogi oddziaływania gaz-swiatło nawet do wielu

metrów (jesteśmy ograniczeni tylko długością światłowodu i stratami w światłowodzie), przy zachowaniu dużego przekrycia gaz-światło, dając efektywnie bardzo silne oddziaływanie [28].

Właściwości te można wykorzystać w optyce nieliniowej. Okazuje się, że w światłowodach PBGF możliwe jest osiągnięcie zjawisk nieliniowych z użyciem mniejszych mocy lasera niż moce stosowane do tej pory w optyce objętościowej. Przykładem takiego zastosowania jest wymuszone rozpraszanie Ramana w wodorze [21].

Innym ciekawym spektroskopowym zastosowaniem światłowodów PBGF może być optyka nieliniowa związana z istnieniem zjawisk kwantowych w gazach. Pokazano, że dzięki wykorzystaniu światłowodów mikrostrukturalnych możliwe jest, dla stosunkowo małych mocy wiązki laserowej, otrzymanie elektromagnetycznie indukowanej przeźroczystości (EIT) w acetylenie [29, 30] lub w atomach rubidu [31]. Jednak dużym problemem w takich eksperymentach jest konieczność zachowania danego stanu kwantowego przez dłuższy czas, trudnego do osiągnięcia ze względu na częste zderzenia atomów czy cząsteczek ze ściankami. Tym samym pomimo wielu zalet eksperymentu w światłowodzie, mały rozmiar komórki gazowej jaką jest rdzeń światłowodu wpływa negatywnie na jakość sygnału. Można ten problem zminimalizować poprzez zastosowanie światłowodu z większym rdzeniem, pokrycie odpowiednim polimerem wnętrza światłowodu, czy dodanie gazu buforowego [31, 32].

Spektroskopii gazów w światłowodach mikrostrukturalnych z rdzeniem stałociągowym, nie posiadających fotonicznej przerwy wzbronionej, poświęcono wiele prac i eksperymentów wskazujących, że jest to bardzo przyszłościowa dziedzina. Pomiarów takie mogą być ciekawe ze względu na długą drogę oddziaływania światła z próbką i bardzo silny sygnał, ale także ze względu na możliwą miniaturyzację potencjalnych urządzeń spektroskopowych i bardzo małą ilość zużywanego analitu.

W takich światłowodach mikrostrukturalnych rozmiar szklanego rdzenia jest zazwyczaj porównywalny do długości prowadzonej fali. Światło częściowo propaguje się w rdzeniu, a częściowo wnika w przestrzeń kapilary w postaci fali zanikającej. Można sobie wyobrazić, że gdy wypełnimy kapilarę gazem, światło może oddziaływać z nim poprzez falę zanikającą. To ile światła propaguje się w przestrzeni kapilary a ile w rdzeniu zależy od długości propagowanej fali, wielkości i geometrii rdzenia, różnicy współczynników załamania światła rdzenia oraz wypełnienia kapilary. Konstrukcja taka pozwala na prowadzenie eksperymentów w bardzo szerokich zakresach spektralnych. Zostanie to pokazane w dalszej części pracy.

W ogólności możliwe są bardzo różne koncepcje spektroskopowych układów eksperymentalnych z zastosowaniem światłowodów mikrostrukturalnych. Układy te mogą się różnić sposobami wypełnienia. Można np. badać otwarty światłowod z ulatniającym się w czasie pomiaru gazem [33], jak i taki, gdzie cały światłowod jest w komorze gazowej [34]. Używane są różnorodne światłowod z rdzeniem stałocielowym o regularnym [35] lub przypadkowym układzie dziur [36]. Różnorodność technik spektroskopowych stosowanych w światłowodach mikrostrukturalnych jest również bardzo duża. Używano m. in. spektroskopii absorpcyjnej [37], spektroskopii Ramana [38], spektroskopii saturacyjnej [39], czy spektroskopii w polu magnetycznym [40]. Badano też różnorodne gazy, oprócz wspomnianych powyżej rubidu i acetyleny, takie jak metan [34], tlen [40], azot, dwutlenek węgla, amoniak [41], czy pary jodu [39], toluenu, acetonu lub trichloroetanu [38]. Ilość oraz bogactwo technik i użytych materiałów pokazuje, że w światłowodach mikrostrukturalnych może być wykonywana analiza gazów pomimo bardzo małych koncentracji oraz często słabych linii absorpcyjnych.

Wszystkie opisywane powyżej eksperymenty z wypełnianiem światłowodów gazami borykają się z problemami związanymi z aparaturą gazową, niewygodnymi i kosztownymi układami doprowadzającymi gaz, czy utrzymującymi odpowiednią próżnię. Zaproponowano więc zbudowanie komórek gazowych poprzez dospawanie światłowodów jednomodowych do dwóch końców wypełnionego gazem światłowodu fotonicznego. W pracach brytyjskich grup z uniwersytetów w Bath oraz Southampton zademonstrowano praktyczne możliwości wykorzystania takich komórek [42, 43]. Światłowodowe komórki gazowe nie wymagają dodatkowej aparatury próżniowej i są przez to bardziej poręczne. Sporym problemem w takich układach są jednak straty mocy prowadzonego światła na spawach, spowodowane między innymi odbiciami związanymi z dużą różnicą współczynników załamania światła na spawie.

2.2 Spektroskopia cieczy

Eksperymenty z wykorzystaniem światłowodów mikrostrukturalnych wypełnionych cieczami cieszą się zdecydowanie większą popularnością niż eksperymenty z gazami. Dzieje się tak być może z powodu prostoty oraz zdecydowanie mniejszych kosztów wymaganej aparatury. Również potencjalne zastosowania wydają się być łatwiej osiągalne.

Takie eksperymenty mogą polegać np. na pomiarze w celach sensorycznych, czyli zbadaniu analitu znajdującego się w kuwecie o większej objętości. Co więcej, kapilara może być sama w sobie formą mikroreaktora dla prowadzonych badań [44]. Ważne jest również, że z fazy ciekłej można modyfikować wewnętrzną powierzchnię kapilary światłowodu poprzez nakładanie różnego rodzaju warstw.

Badania spektroskopowe cieczy wewnątrz światłowodów mogą być przeprowadzane w światłowodach z rdzeniem o niższym współczynniku załamania światła, jak np. eksperyment zaprezentowany w pracy grupy Russella [45], w światłowodzie typu kagome. Jednak w takim przypadku należy dostosować odpowiednio współczynniki załamania światła oraz strukturę światłowodu tak, aby propagacja światła była możliwa również po wypełnieniu światłowodu. Dodatkowym problemem są zazwyczaj szerokie pasma absorpcyjne w cieczach, które nie zawsze pokrywają się z charakterystyką transmisyjną światłowodu. Stąd też eksperymenty z wykorzystaniem światłowodów wypełnionych cieczami zazwyczaj realizowane są w światłowodach z rdzeniem o wyższym współczynniku załamania światła, gdzie zakres prowadzonych długości fal jest dużo większy [46]. Również w niniejszej pracy, do badań wykorzystano światłowód z rdzeniem szklanym i trzema otaczającymi go kapilarami.

Spośród wielu technik spektroskopowych, w badaniach światłowodów typu MOF wypełnionych cieczami często używane są metody absorpcyjne. Tak jak w opisywanym w niniejszej pracy eksperymencie, można użyć spektroskopii UV-Vis nie tylko dla badań jakościowych ale także ilościowych [47]. Również stosunkowo często stosowane są techniki fluorescencyjne [48] lub powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana (SERS) [49]. Jednak opracowanie dla tych pomiarów metod ilościowych jest bardzo skomplikowane i nadal nie do końca rozwiązane.

Wykorzystywane w pomiarach spektroskopowych światłowody mają różnorodne struktury. Są to zarówno proste struktury z trzema kapilarami, jak opisywane w rozdziale 3 światłowody z zawieszonym rdzeniem, jak i bardzo

skomplikowane struktury wielu kapilar [50]. Mogą one być wykonane ze szkła krzemionkowego, bardziej wytrzymałego chemicznie i mechanicznie od innych materiałów [51]. Zaś w sytuacjach gdy istotne jest aby próbka reagowała z powierzchnią światłowodu w kontrolowany chemicznie sposób, do produkcji światłowodu często wykorzystywany jest odpowiedni polimer [52]. Światłowody typu MOF używane w spektroskopii cieczy mogą być także wykonane ze szkła wieloskładnikowych [53], mogących okazać się lepszymi od innych materiałów np. w pomiarach w dalekiej podczerwieni [11].

W światłowodach mikrostrukturalnych wypełnionych cieczami można badać czyste rozpuszczalniki oraz roztwory różnorodnych substancji. Do tej pory badano zarówno roztwory związków organicznych np. błękit metylenowy [54] jak i nieorganicznych np. chlorek niklu [47]. Przeprowadzono również pomiary spektroskopowe nanocząstek [55] oraz dużych cząsteczek biochemicznych [56]. Warto dodać, że sygnał można badać bezpośrednio od badanej substancji np. absorpcję danej substancji, a także reakcję jednego związku na obecność drugiego, np. wykrywając obecność jonów aluminium poprzez zmianę fluorescencji innego związku [57].

Jak przedstawiono powyżej, światłowody mikrostrukturalne stanowią bardzo dobre środowisko dla badań spektroskopowych cieczy. Dzięki zwiększeniu drogi oddziaływania pozwalają na badania nawet bardzo słabych efektów przy użyciu niewielkiej ilości analitu rzędu mikro- lub nawet nanolitów. Nie bez znaczenia pozostaje również możliwość miniaturyzacji układów, a także możliwość połączenia ich ze znanymi technikami światłowodowymi. Poprzez różnorodność w materiałach i strukturach mogą być one elastycznie dopasowywane do potrzeb konkretnego pomiaru pod względem właściwości transmisyjnych, fizykochemicznych i mechanicznych. Wszystko to powoduje, że warto szukać nowych rozwiązań pośród światłowodów mikrostrukturalnych.

2.3 Wypełnianie światłowodów mikrostrukturalnych

Dla eksperymentów wykorzystujących światłowody MOF wypełnione cieczami lub gazami, niezwykle istotnym elementem jest sam proces wypełnienia światłowodu. Ważną rolę odgrywa tu średnica kapilar światłowodu. Choć wypełnianie światłowodów możliwe jest w oparciu o procesy dyfuzyjne dla gazów lub efekt kapilarny dla cieczy, to metody te nie są optymalne dla dłuższych odcinków światłowodu. W takim przypadku, niezbędnym staje się użycie pompy

umożliwiającej szybsze i całkowite wypełnienie światłowodu. Pomimo tego, gdy światłowód ma pełnić rolę sensora pomiarowego dla środowiska otaczającego włókno, takie metody często nie umożliwiają wystarczająco szybkiej odpowiedzi układu. Stąd też pojawiło się bardzo wiele pomysłów na to, jak efektywniej wypełnić kapilary światłowodu. Zaproponowano między innymi wykonanie poprzecznego otworu laserem [58, 59], wytrawianie [60], mikro-wybuch [61], czy przygotowanie odpowiedniej preformy z otwartym jednym z kanałów [62, 63].

W niektórych zastosowaniach pożądanym jest wypełnienie tylko niektórych kapilar światłowodu i pozostawienie pozostałych kapilar pustych lub wypełnienie ich inną substancją. W światłowodach mikrostrukturalnych jest to możliwe np. zaklejając część kapilar przed procesem wypełnienia badaną substancją. Jest to szczególnie proste gdy kapilary mikrostruktury mają zróżnicowane średnice. Korzystając z faktu, że prędkość podciągania kapilarnego cieczy jest różna dla różnych średnic kapilar, można wypełnić światłowód klejem UV-utwardzalnym, a następnie obciąć go w taki sposób, aby niektóre z kapilar były zasklepione [64]. Innym sposobem jest zaklejenie każdej kapilary osobno utwardzając klej światłem laserowym [65]. Dzięki temu możliwe jest m. in. wypełnienie światłowodu MOF naraz kilkoma różnymi substancjami.

2.4 Charakterystyka wewnętrznej powierzchni kapilar światłowodu mikrostrukturalnego

Metody spektroskopowe wykorzystujące światłowody mikrostrukturalne wypełnione cieczami lub gazami mają nieco inną charakterystyką niż te, w których wykorzystane są tradycyjne metody optyki objętościowej. Zmieniając skalę, ze skali „makro” kuwety pomiarowej, do skali „mikro” światłowodu, należy brać pod uwagę nowe zjawiska, w szczególności oddziaływania powierzchniowe pomiędzy szkłem lub polimerem światłowodu a substancją wypełniającą.

Poniższy opis dotyczy głównie szkieł używanych w eksperymentach w niniejszej pracy (rozdział 3), czyli szkieł krzemianowych oraz szkła krzemionkowego.

Do intensywnego oddziaływania roztworu i powierzchni szkła, z którego wykonany jest światłowód, dochodzi np. podczas napełniania światłowodu badanym roztworem. Wtedy cząsteczki rozpuszczonej substancji mogą agregować w końcówce zanurzonej w badanym roztworze, nie wypełniając całego

światłowodu [51]. Pojawiające się silne oddziaływanie powierzchniowe może prowadzić do zmian kształtu i przesunięcia pasma absorpcji badanego związku, jak i lokalnych zmian stężeń, w stosunku do tych obserwowanych w standardowej kuwecie [54]. Efekt ten może być niepożądany gdy oczekujemy równomiernego wypełnienia objętości kapilary badaną substancją, z drugiej jednak strony, jak to również będzie pokazane w tej pracy, zjawisko to może być bardzo przydatnym narzędziem. Zaadsorbowane na wewnętrznej powierzchni kapilar światłowodu molekuly mogą posłużyć jako sfunkcjonalizowana powierzchnia dla dalszych badań chemicznych czy biochemicznych. Z możliwości tej można korzystać zarówno w światłowodach polimerowych, jak i szklanych. Na przykład, w światłowodach polimerowych o sfunkcjonalizowanej powierzchni kapilar badano obecność w roztworze przeciwciał znakowanych odpowiednimi fluoroforami [52]. Z kolei, funkcyjalizując powierzchnię w światłowodach ze szkła mieszanego rejestrowano obecność jonów glinu [57], a także w światłowodach krzemionkowych obecność DNA [56]. Również poprzez odpowiednie warstwy zaadsorbowane do wewnętrznej powierzchni kapilar można zmieniać fizyczne właściwości światłowodu np. poprzez pokrycie światłowodu warstwą hydrofobową [66].

Adsorpcja molekuł do powierzchni szkła światłowodu jest bezpośrednio związana z budową strukturalną i chemiczną szkła. Szkło krzemionkowe składa się z tlenku krzemu (IV) zaś szkła krzemianowe są jego modyfikacją zawierając dodatkowo inne tlenki. Podstawą struktury krzemionki są tetraedry SiO_4^{4-} łączące się ze sobą wierzchołkowym atomem tlenu. Podczas tworzenia się szkła, wiązanie Si–O zostaje rozerwane i powstaje nieuporządkowana struktura, w której pojawiają się niemostkowe atomy tlenu wiążące się tylko z jednym atomem krzemu. Dodatek tlenków innych pierwiastków może w różny sposób zmieniać taką strukturę. Możliwe jest zarówno podstawienie innego pierwiastka w miejsce atomu krzemu, tworząc sieć, jak i wpasowanie się w oczka sieci atomu nie biorącego udziału w sieciowaniu. Więcej szczegółów związanych z tematyką struktury i chemii szkła, a także właściwości powierzchni szklanej można znaleźć w literaturze [67, 68].

Istotnym faktem jest, iż w wyniku istnienia niemostkowych atomów tlenu mogą pojawić się na powierzchni szkła niesparowane elektrony. W efekcie tworzą się grupy silanolowe Si–O–H, mające charakter kwasowy $\text{Si–O}^-\text{H}^+$. Ilość elektronów, które pozostaną niesparowane lub przekształcą się w różnego typu grupy silanolowe zależy od pH środowiska wokół powierzchni [69].

Za adsorpcję wody, jak i innych związków chemicznych do powierzchni szkła odpowiedzialne są przede wszystkim dwa efekty. Pierwszy to taki, gdzie

zachodzi podstawienie za jon wodoru w grupie silanolowej, jak to zaproponowano w pracy grupy Monro [70]. W drugim mechanizmie za adsorpcję do powierzchni odpowiedzialne jest przyciąganie elektrostatyczne, jak w pracy zespołu z Danii [71]. W innej pracy grupy Monro [72], sugerowane jest, że mechanizm przyciągania elektrostatycznego do powierzchni szkła nie zależy od jego składu chemicznego. Oczywiście jest, że efekt ten nie jest tak selektywny jak wiązanie chemiczne. Jednak należy pamiętać, że ilość wiązań silanolowych na powierzchni silnie zależy od składu chemicznego tego szkła, a więc i sam proces adsorpcji do powierzchni będzie od niego zależał.

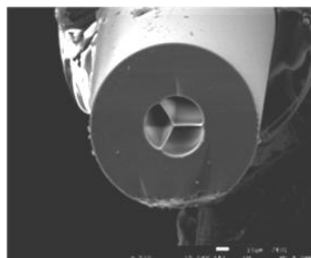
Kontrolowanie i zrozumienie fizykochemii powierzchni w światłowodach leży w interesie zarówno tych, którzy chcieliby wykorzystać adsorpcję do powierzchni w kontrolowany sposób, np. dla sfunkcjonalizowania powierzchni, jak i tych, którym adsorpcja przeszkadza w sterowaniu procesami chemicznymi i fizycznymi wewnątrz kapilary światłowodu, wypełnianiu światłowodów czy mikroprzepływach. Problem analizy zachowań fizykochemicznych różnych związków na powierzchni różnych rodzajów szkielek optycznych został poruszony np. w pracy [73]. Brakuje jednak systematycznych opracowań właściwości fizykochemicznych szkielek używanych w światłowodach. Ten brak stał się motywacją dla opisywanych w niniejszej pracy badań wpływu różnych typów oddziaływań na powierzchni kapilar szklanych światłowodów mikrostrukturalnych na widma absorpcyjne analizowanych roztworów.

Część

doświadczalna

3 Światłowod z zawieszonym rdzeniem, wprowadzenie

Jak opisano powyżej, światłowody mikrostrukturalne bardzo dobrze nadają się do badań i rozwoju nowych technik spektroskopowych. W szczególności, do badania cieczy odpowiednie wydają się światłowody o rdzeniu stałociąłowym. Światło w nich prowadzone jest nie tylko w szklanym rdzeniu, ale wnika także do kapilar w postaci fali zanikającej. Ilość światła propagowanego jako fala zanikająca silnie zależy od geometrii struktury. Najczęściej używana w takich badaniach jest mikrostruktura składająca się z trzech dużych kapilar, cienkich mostków i małego rdzenia (Rys. 11). Światłowód taki nazywany jest światłowodem z zawieszonym rdzeniem (SCF, *suspended core fibre*) lub *mercedes fibre* czy *wagon wheel fibre*. Może on prowadzić światło o bardzo szerokim zakresie długości fal, a szerokie kapilary pozwalają na stosunkowo łatwe i szybkie wypełnienie takiego światłowodu.



Rysunek 11. Przykładowy światłowód z zawieszonym rdzeniem.

Istotą opisanych w niniejszej rozprawie eksperymentów były pomiary absorpcji w światłowodach mikrostrukturalnych wypełnionych cieczami (zostanie to opisane w kolejnych rozdziałach). Dobierając właściwy światłowod dla tych pomiarów, należy zwrócić uwagę aby jego rdzeń był odpowiednio mały, a współczynnik załamania światła szkła wyższy od współczynnika załamania światła badanego roztworu, choć jednocześnie na tyle mały, aby moc światła propagującego się w kapilarach w postaci fali zanikającej była wystarczająco duża. Z drugiej strony kapilary muszą mieć odpowiednią średnicę, aby wypełnianie światłowodu było łatwe i szybkie. Pamiętać przy tym należy, że cała struktura musi charakteryzować się dostateczną wytrzymałością mechaniczną aby wytrzymać napięcie powierzchniowe cieczy oraz przyłożone ewentualne ciśnienie pompy wypełniającej.

Poniżej przedstawione zostały różne struktury światłowodów typu SCF oraz przedyskutowana ich przydatność w eksperymencie opisywanym w niniejszej pracy, zarówno pod względem właściwości propagacyjnych, jak i właściwości mechanicznych.

3.1 Opis struktur światłowodów

Jak już wspomniano wcześniej, celem opisywanej pracy było zbadanie możliwości wykorzystania światłowodów mikrostrukturalnych do spektroskopii UV-Vis cieczy. W eksperymencie badano głównie roztwory wodne barwników organicznych. Dla tych eksperymentów rozważano kilka materiałów oraz kilka struktur światłowodów typu SCF. Badane światłowody są światłowodami wyciąganymi doświadczalnie, niekomercyjnie, w Pracowni Technologii Światłowodów Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (światłowody krzemionkowe) oraz w Zakładzie Szkła Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie (światłowody ze szkła mieszanych, tj. krzemianowych oraz tellurowych). Do pomiarów spektroskopowych wybrano światłowody p2, p4, p6, nl16d oraz nl32a (oznaczenia producentów), których parametry zostały opisane w rozdziale 3.2. Selekcji światłowodów dokonano przede wszystkim na podstawie opisanych w podrozdziale 3.2 symulacji pola modowego z uwzględnieniem praktycznych aspektów związanych z wypełnianiem światłowodów roztworami, opisanymi w podrozdziale 3.3.

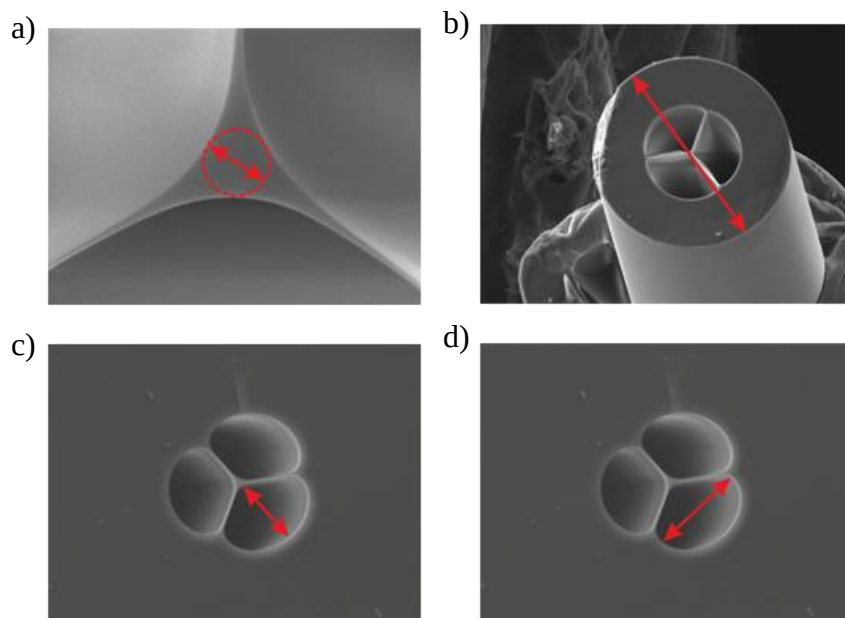
Poniżej zaprezentowane zdjęcia, wykonane techniką mikroskopii elektronowej, zrobiono w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni

im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, w Pracowni Elektronowej Mikroskopii Skaningowej. Do zdjęć użyto wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu skaningowego Jeol JSM-7500F z przystawką EDS-INCA PentaFETx3 oraz napylarki K575X Turbo Sputter Coater.

Zdjęcia wykonane techniką mikroskopii optycznej zrobiono za pomocą standardowego mikroskopu optycznego. Mikroskop wyposażony był w kamerę DCM130 Pro-Micro Scan (Oplenic) o matrycy CMOS wielkości 1,3 megapikseli.

Prezentowane światłowody różnią się między sobą właściwościami materiałowymi, np. wartością współczynnika załamania światła, stosunkowo niską dla szkła krzemionkowego, a bardzo wysoką dla szkła tellurowego. Również rozmiary struktury są bardzo zróżnicowane, średnice rdzenia wynoszą od $0,8\ \mu\text{m}$ aż do $4,4\ \mu\text{m}$ (schemat parametrów charakteryzujących daną strukturę umieszczono na Rys. 12).

Poniżej (Tab. 1) zaprezentowano zdjęcia badanych struktur światłowodów z zawieszonym rdzeniem. Zdjęcia światłowodów p2, p4, p6 oraz p7 to zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego, zaś zdjęcia światłowodów nl32a, nl32b, nl16d i nl27a to zdjęcia optyczne. W tabeli podano także podstawowe wymiary struktury oraz skład szkła.



Rysunek 12. Schemat przyjętej metody wymiarowania struktur typu SCF, a) średnicy rdzenia, b) średnicy zewnętrznej, c) krótszej przekątnej kapilary i d) dłuższej przekątnej kapilary.

Ze względu na fakt, że rdzeń opisywanych światłowodów ma geometrię w przybliżeniu trójkątną, za średnicę rdzenia przyjęto średnicę okręgu wpisanego w kształt rdzenia. Jako wymiary kapilar podano przekątną dłuższą i krótszą (Rys. 12).

Modelując strukturę modową badanych światłowodów SCF niezbędną informacją materiałową są współczynniki Sellmeiera ($B_1, B_2, B_3, C_1, C_2, C_3$), zdefiniowane dla każdego szkła. Wzór Sellmeiera opisuje współczynnik załamania światła n ośrodka, w którym propaguje się fala elektromagnetyczna o długości λ i ma postać:

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3}. \quad (3-1)$$

Światłowody p2, p4, p6 oraz p7 wykonane zostały ze szkła krzemionkowego, dla którego współczynniki Sellmeiera wynoszą: $B_1=0,6961663$, $B_2=0,4079426$, $B_3=0,8974794$, $C_1=0,0684043$, $C_2=0,1162414$, $C_3=9,896161$ [74].

Światłowody nl32a oraz nl32b wykonano ze szkła krzemianowego o współczynnikach Sellmeiera: $B_1=1,15702228$, $B_2=0,14959764$, $B_3=1,36007514$, $C_1=0,00614152$, $C_2=0,02521981$, $C_3=122,84413247$ (dane wg. Zakładu Szkła Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie).

Światłowod nl16d wykonano ze szkła krzemianowego o współczynnikach Sellmeiera: $B_1=2,01188143$, $B_2=0,54673236$, $B_3=1,39488613$, $C_1=0,01537572$, $C_2=0,06355233$, $C_3=141,65404618$ (dane wg. Zakładu Szkła Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie).

Światłowod nl27a wykonano ze szkła tellurowego o współczynnikach Sellmeiera: $B_1=2,496279646$, $B_2=0,798308166$, $B_3=1,884799964$, $C_1=0,016989945$, $C_2=0,077282066$, $C_3=162,994877658$ (dane wg. Zakładu Szkła Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie).

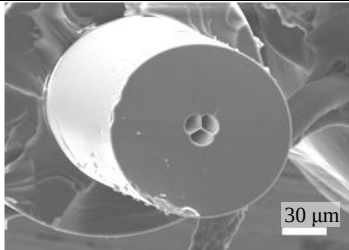
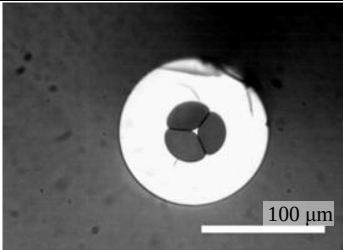
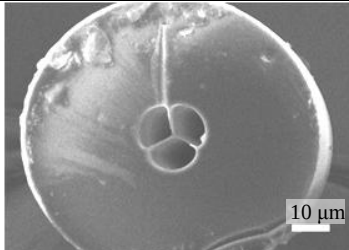
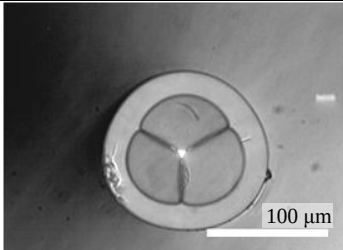
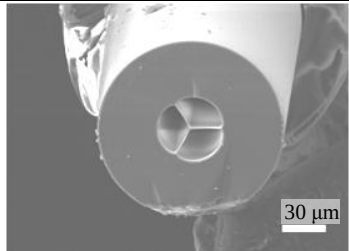
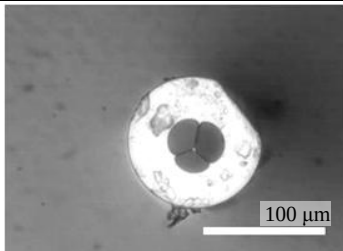
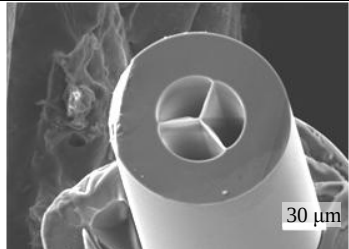
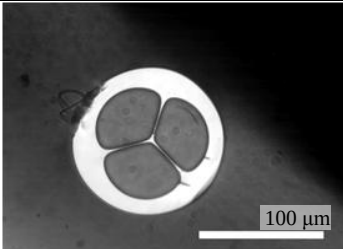
	Przyjęta nazwa	Średnica rdzenia [μm]	Średnica zewnętrzna [μm]	Wymiary kapilar [μm x μm]	Materiał		Przyjęta nazwa	Średnica rdzenia [μm]	Średnica zewnętrzna [μm]	Wymiary kapilar [μm x μm]	Materiał
	p2	1,3	123	15 x 11	Szkło krzemionkowe, skład: SiO ₂		nl32a	1,7	122	23 x 36	NC21A, skład: SiO ₂ 55,00%, B ₂ O ₃ 26,00%, Al ₂ O ₃ 1,00%, Li ₂ O 3,30%, Na ₂ O 9,50%, K ₂ O 5,50%
	p4	0,8	80	13 x 9	Szkło krzemionkowe, skład: SiO ₂		nl32b	2,6	135	47 x 71	NC21A, skład: SiO ₂ 55,00%, B ₂ O ₃ 26,00%, Al ₂ O ₃ 1,00%, Li ₂ O 3,30%, Na ₂ O 9,50%, K ₂ O 5,50%
	p6	1,2	126	35 x 23	Szkło krzemionkowe, skład: SiO ₂		nl16d	1,2	110	24 x 34	PBG08, skład: SiO ₂ 40%, PbO 30%, Ga ₂ O ₃ 13%, Bi ₂ O ₃ 10%, CdO 7%
	p7	1,1	124	48 x 30	Szkło krzemionkowe, skład: SiO ₂		nl27a	4,4	123	45 x 62	TWPNN6, skład: TeO ₂ 60,30%, WO ₃ 34,81%, Na ₂ O 1,80%, Nb ₂ O ₅ 3,09%

Tabela 1. Podstawowe parametry oraz zdjęcia światłowodów.

3.2 Model propagacji światła

W światłowodach typu SCF światło prowadzone jest w szklanym rdzeniu. Gdy średnica rdzenia jest rzędu długości prowadzonej fali, znaczna część pola modowego prowadzona jest w kapilarach w postaci fali zanikającej, która może oddziaływać z badaną substancją wypełniającą kapilary. Im większy procent pola modowego prowadzony jest w kapilarach, tym silniejsze jest oddziaływanie pomiędzy światłem a badaną substancją. To, ile światła jest prowadzone w postaci fali zanikającej, zależy od współczynników załamania światła szkła oraz substancji wypełniających kapilary, długości fali transmitowanego światła i średnicy rdzenia światłowodu [75, 76].

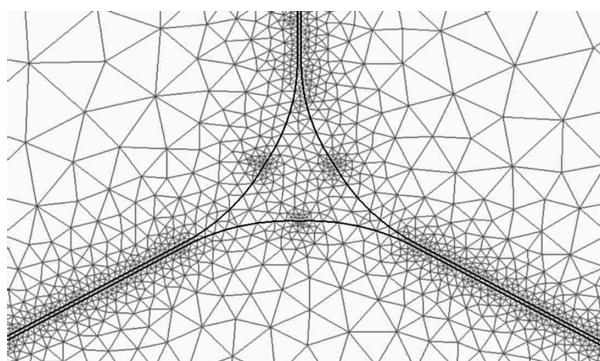
Propagację światła w światłowodzie można opisać za pomocą równań Maxwella. Jeśli założymy, że przenikalność dielektryczna materiału jest funkcją przestrzenną $\epsilon(\vec{r})$, struktura nie zmienia się w czasie, w ośrodku nie ma dodatkowych ładunków i prądów, rozważany materiał jest przezroczysty i bez dyspersji materiałowej, a natężenie światła na tyle niskie, że odpowiedź ośrodka jest liniowa, możemy zapisać równanie falowe w postaci:

$$\nabla \times \left[\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) \right] - \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H}(\vec{r}) = 0, \quad (3-2)$$

gdzie ω to częstotliwość światła, $\vec{H}(\vec{r})$ to wektor natężenia pola magnetycznego, a c to prędkość światła w próżni. Równanie to jest równaniem własnym i poprzez przyjęcie odpowiednich warunków brzegowych może posłużyć do obliczenia propagacji światła w dowolnym światłowodzie. Takie rozwiązanie struktury polega na znalezieniu kolejnych modów $\vec{H}(\vec{r})$ i odpowiadających im częstości. Metoda ta została szerzej opisana np. w podręczniku [16].

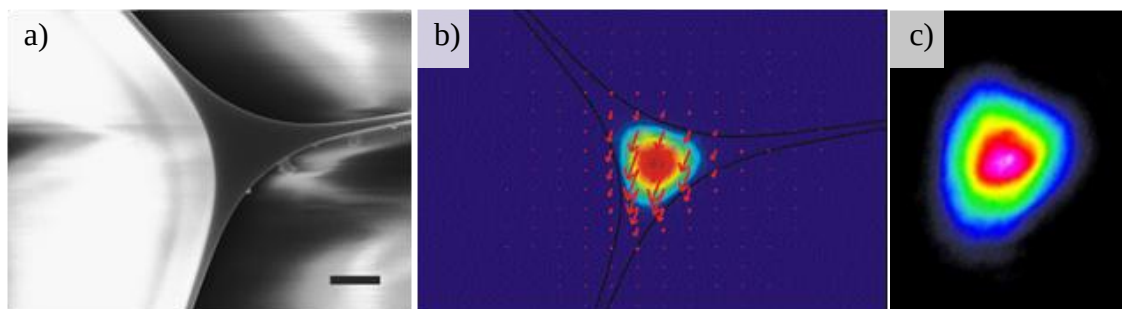
Niestety ścisłe rozwiązanie równania (3-2) jest możliwe tylko w niektórych przypadkach. Stąd też w fotonice rozwinięto wiele metod pozwalających na znalezienie przybliżonych rozwiązań równań różniczkowych. Jedną z nich jest metoda elementów skończonych, FEM (z ang. *Finite Element Method*), szeroko rozpowszechniona w wielu dziedzinach fizyki. Podstawową zaletą FEM jest możliwość uzyskania rozwiązań nawet dla bardzo skomplikowanych kształtów struktury.

W metodzie elementów skończonych równanie falowe dla zadanej struktury nie jest rozwiązane bezpośrednio. Analizowana struktura bowiem dzielona jest na mniejsze proste figury geometryczne, np. trójkąty (Rys. 13) a równanie falowe rozwiązywane jest dla każdego z małych elementów. Taka dyskretyzacja rozwiązania i zastosowane przybliżenia pozwalają na stosunkowo szybkie uzyskanie rozwiązania własnego dla całego obszaru, jednocześnie nie tracąc przy tym informacji na temat rozwiązania w dowolnym miejscu liczonej struktury. Więcej na temat metody FEM w zastosowaniu do obliczeń w fotonice można znaleźć w podręcznikach [6, 14, 77].



Rysunek 13. Przykładowy podział struktury światłowodu z zawieszonym rdzeniem na trójkątne elementy przygotowany do dalszego modelowania FEM.

W niniejszej pracy korzystano z pakietu symulacyjnego COMSOL Multiphysics 4.2a wykorzystującego do obliczeń metodę elementów skończonych. Modelowano dwuwymiarową strukturę przekroju światłowodu, a obszar modelu ograniczony był do obszaru rdzenia, jak na rysunku poniżej (Rys. 14). Obliczana struktura tworzona była na podstawie zdjęć z mikroskopu elektronowego.



Rysunek 14. a) Zdjęcie SEM światłowodu z zawieszonym rdzeniem, b) odpowiadający mu model FEM, c) zdjęcie z kamery CCD obrazujące profil natężenia światła w światłowodzie z zawieszonym rdzeniem [75]. Strzałkami oznaczono kierunek pola elektrycznego. Kolory odzwierciedlają natężenie pola, czerwony oznacza największe a granatowy/czarny kolor oznacza najmniejsze natężenie. Na zdjęciu a) czarną kreską oznaczono odcinek 1 μm , pozostałe rysunki nie są w skali.

Na rysunku powyżej przedstawiono przykładowe zdjęcie modelowanej struktury światłowodu SCF, odpowiadający jej model oraz zdjęcie z kamery typu *beam profiler* (wykonane w zakresie bliskiego pola) (Rys. 14). Stwierdzono, że propagujące się mody silnie zależą od sposobu sprzęgnięcia światła do światłowodu SCF. Problem ten nie jest ściśle związany z tematyką niniejszej pracy, jednak jest ważny z punktu widzenia spektroskopowych zastosowań światłowodów. To jak bardzo światło będzie oddziaływać z próbką umieszczoną w kapilarach światłowodu zależy bowiem od struktury modowej prowadzonego światła. Podjęto więc szereg badań na temat pobudzania kolejnych modów w strukturach typu SCF. Porównanie wyników teoretycznych przeprowadzonego modelowania pola modowego z otrzymanymi obrazami doświadczalnymi przedstawiono w pracy [75]. Natomiast praktyczne aspekty związane z obserwacją i rozwikłaniem obserwowanych rozkładów pola wychodzących ze światłowodu z zawieszonym rdzeniem zostały opisane w pracy [78]. W niniejszej rozprawie, poprzez oświetlenie czoła światłowodu wiązką światła białego, w przybliżeniu jednorodną, o średnicy większej niż średnica rdzenia, zagwarantowano w przybliżeniu taką samą strukturę modową dla wszystkich wykonanych pomiarów, co pozwoliło na powtarzalność wyników.

Znając kształt pola modowego propagującego się w danym światłowodzie można określić jaki procent mocy światła prowadzony jest w rdzeniu a jaki w kapilarach. Tym samym, jaka część pola modowego może oddziaływać z substancją, którą wypełnione są kapilary. Na podstawie modelowania można

więc wprowadzić wielkość Φ_i będącą procentem mocy światła propagującej się w postaci fali zanikającej w kapilarach w stosunku do mocy światła całego modu i . Czynniki Φ_i opisuje to, jak silnie światło oddziałuje z medium w kapilarach światłowodu, tym samym warunkuje obserwowaną absorpcję wypełnionego światłowodu.

Jak już wspomniano, światłowody z zawieszonym rdzeniem są światłowodami wielomodowymi. Do spektroskopowych metod analitycznych, niezbędnym jest więc dokładne poznanie czynnika Φ dla mocy całkowitej, na który będzie się składać wiele różnych modów z odpowiednią wagą. Niestety nie jest to zadanie proste. Na strukturę modową rzeczywistego światłowodu składa się szereg czynników, takich jak tłumienność kolejnych modów, długość fali, czy długość samego światłowodu. W niniejszej pracy na podstawie skonstruowanego modelu propagacji fali w światłowodzie SCF wyznaczono wartość Φ , będącą w rzeczywistości uśrednioną wartością dla dwóch pierwszych modów. Równocześnie obliczenia przedstawione w pracy magisterskiej Dariusza Kotasa [79] sugerują, że prawdopodobnie bardziej odpowiadający rzeczywistości jest model gdzie uwzględnione są trzy pierwsze mody. Przeprowadzone modelowanie wymaga jednak dalszej weryfikacji, stąd też w niniejszej pracy wykorzystano prostszy model, uśredniający tylko dwa pierwsze mody.

Standardowy pomiar absorpcji w kuwecie polega na porównaniu natężenia światła padającego I z natężeniem światła po przejściu przez kuwetę I_0 . Dla roztworów rozcieńczonych (takich, że absorpcja nie zależy od stężenia) oraz takich gdzie substancja rozpuszczona nie reaguje chemicznie wraz ze wzrostem stężenia, można zapisać prawo Lamberta-Beera:

$$A(\lambda) = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon(\lambda)c_m l, \quad (3-3)$$

gdzie A to absorbanca, λ długość fali, l długość kuwety, I_0 natężenie światła padającego, I natężenie światła po przejściu przez kuwetę, ε molowy współczynnik absorpcji, c_m stężenie substancji.

Chcąc mierzyć absorpcję substancji umieszczonej w kapilarach światłowodu typu SCF należy uwzględnić, iż mierzona bezpośrednio wielkością jest całkowite natężenie światła I po przejściu przez światłowód wypełniony roztworem, w stosunku do natężenia I_0 zarejestrowanego przy pustym światłowodzie. Przy czym, z substancją badaną oddziałuje tylko ułamek Φ mocy całkowitej, a pomiarowi podlega całkowite natężenie propagujące się

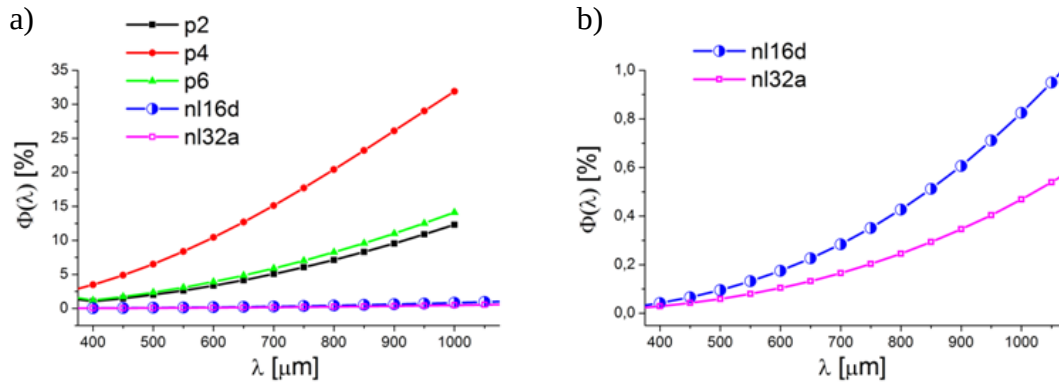
w światłowodzie. Można pokazać, że zależność mocy Φ da się bezpośrednio przełożyć na prawo Lamberta-Beera w postaci [47]:

$$A(\lambda) = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon(\lambda)c_m l \Phi(\lambda), \quad (3-4)$$

gdzie l to długość światłowodu, I_0 natężenie światła po przejściu przez pusty światłowód, I natężenie światła po przejściu przez światłowód wypełniony roztworem, ε molowy współczynnik absorpcji, c_m stężenie substancji.

Należy dodać, że zwyczajowo prawo Lamberta-Beera zdefiniowane jest dla natężenia światła. Spełnione jednak jest również dla mocy światła, wielkości którą łatwiej się posługiwać w opisie propagacji światła w światłowodach.

Na podstawie opisanego powyżej modelowania, wyznaczono zależność $\Phi(\lambda)$ dla światłowodów z zawieszonym rdzeniem wypełnionych wodą o różnych strukturach i wykonanych z różnych szkieł (Rys. 15).



Rysunek 15. a) Wymodelowana zależność Φ w funkcji długości fali prowadzonego światła w różnych światłowodach typu SCF i b) tylko w światłowodach nl16d oraz nl32a.

Z opisywanych w podrozdziale 3.1 światłowodów wybrano światłowody p2, p4, p6, nl16d oraz nl32a. Światłowody nl32b oraz p7 odrzucono ze względu na słabą wytrzymałość mechaniczną mikrostruktury, co opisano w podrozdziale 3.3, a światłowód nl27a odrzucono ze względu na wysoki współczynnik załamania szkła tellurowego, uniemożliwiający osiągnięcie odpowiednio dużego współczynnika Φ w zakresie fal widzialnych.

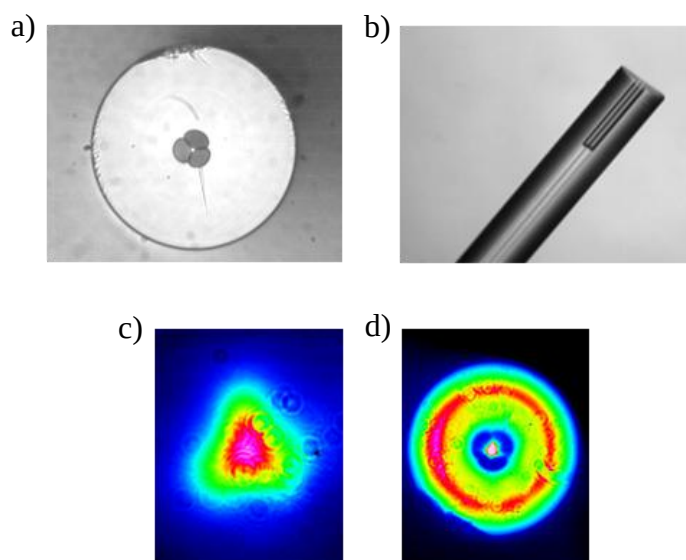
3.3 Przygotowanie światłowodów wypełnionych cieciami

Używane w eksperymencie światłowody są światłowodami wyciąganymi doświadczalnie i nie posiadają warstw pokrycia zewnętrznego typowego dla kabli telekomunikacyjnych. Mierzone włókna pochodzą z różnych ośrodków naukowych, stąd też różnią się między sobą niektórymi parametrami. Zostały wykończone albo poprzez pokrycie cienką powłoką polimerową, albo są bez pokrycia. Uwaga ta jest istotna, ponieważ brak warstwy polimeru powodował, że światłowód stawał się bardzo kruchy i aspekt ten był niezwykle istotny z punktu widzenia planowanego eksperymentu. Dodatkową trudnością był fakt, że używane w badaniach próbki są bardzo zróżnicowane pod względem średnicy zewnętrznej. Problemy te nie pozwalały na zastosowanie technik używanych w pracy ze standardowymi światłowodami telekomunikacyjnymi i wymagały korzystania z narzędzi niekonwencjonalnych.

Testowane światłowody dostarczane są w długich odcinkach i muszą być wcześniej przygotowane do pomiaru. Jeśli włókno zostało wcześniej pokryte polimerem, był on mechanicznie usuwany na obu końcach światłowodu na odcinkach ok. 1,5 cm za pomocą ostrza chirurgicznego. Następnie światłowód był czyszczony i cięty za pomocą ostrza ceramicznego lub *cleavera* z ostrzem diamentowym (Fujikura CT-30A). Poprawne ucięcie światłowodu, bez naruszenia wewnętrznej mikrostruktury, jest trudne szczególnie ze względu na kruchość mikrostruktury. Jest jednak niezbędne dla efektywnego sprzężenia światła do światłowodu. Aby mieć pewność, że używane w eksperymencie włókno nie jest uszkodzone, poprawność struktury światłowodu była każdorazowo weryfikowana pod mikroskopem. Ucięty światłowód umieszczano w specjalnym uchwycie dostosowanym do średnicy zewnętrznej światłowodu. Z racji małego rdzenia światłowodu (ok. 1-1,5 μm) stabilność włókna w uchwycie była istotna dla otrzymania powtarzalnych wyników. Zarówno poprawne ucięcie, jak i umieszczenie światłowodu w uchwycie było szczególnie trudne w przypadku światłowodów wykonanych ze szkła mieszanych ze względu na ich dużą łamliwość. Przygotowanie światłowodu do eksperymentu wymagało więc dużej wprawy i doświadczenia.

Wypełniając cieczą światłowody mikrostrukturalne posiadające cienkie i długie mostki podtrzymujące mały rdzeń należy szczególnie zwrócić uwagę na kruchość takiej mikrostruktury. Jak sprawdzono, niektóre z zaproponowanych w podrozdziale 3.1 światłowodów nie mogą być użyte w eksperymencie. O tym czy struktura światłowodu nie uległa uszkodzeniu przekonać się można

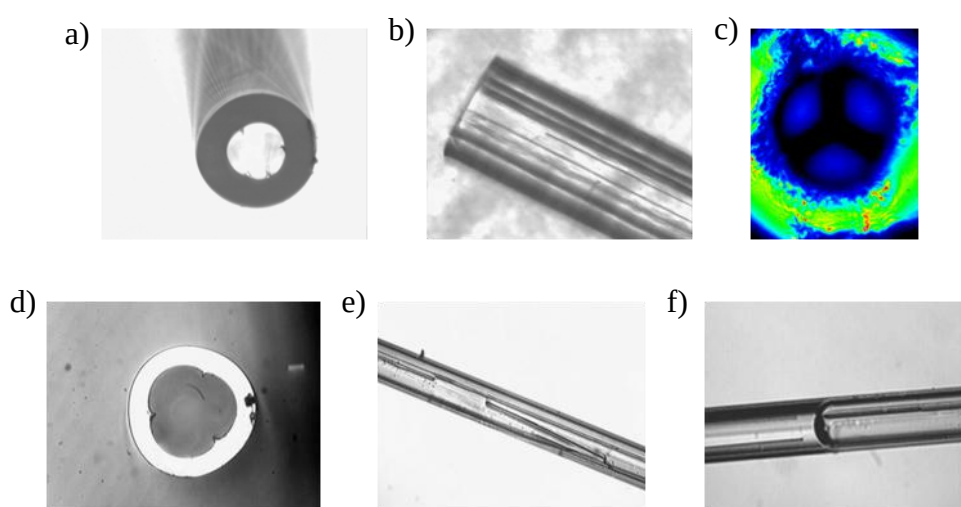
obserwując pole modowe wypełnionego światłowodu lub oglądając go pod mikroskopem (Rys. 16 i Rys. 17).



Rysunek 16. Światłowód p2 wypełniony wodą: a) zdjęcie przekroju światłowodu, widać nienaruszoną strukturę (powiększenie 400x); b) zdjęcie widoku bocznego światłowodu, widać wyraźnie dwie z trzech kapilar oraz meniski cieczy wypełniającej kapilary (powiększenie 100x); c) i d) profil natężenia światła, zdjęcie z kamery CCD kształtu prowadzonych modów światła dla dwóch różnych powiększeń pola modowego, widok samego rdzenia (c) oraz widok całego przekroju światłowodu (d) (kolory odzwierciedlają natężenie pola, czerwony oznacza największe a granatowy/czarny kolor oznacza najmniejsze natężenie).

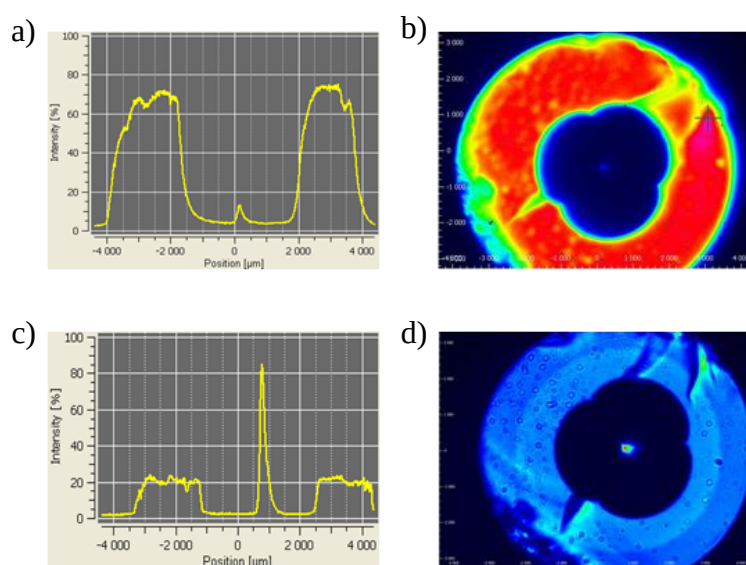
Na zdjęciu przekroju nieuszkodzonego i poprawnie wypełnionego światłowodu p2 widać nienaruszoną strukturę trzech kapilar (Rys. 16 a). Równocześnie, dzięki wyraźnie widocznym meniskom w każdej z kapilar (Rys. 16 b), widok boczny światłowodu pozwala na sprawdzenie obecności cieczy w dwóch kapilarach. Profil prowadzonego światła ma kształt quasi-trójkątnego pola modowego prowadzonego w rdzeniu (Rys. 16 c) lub, w przypadku krótkich odcinków światłowodu, gdy widoczne są również mody płaszczowe, powinien odzwierciedlać całą strukturę (Rys. 16 d) (obraz w zakresie bliskiego pola), co możemy obserwować na kamerze CCD.

Struktury światłowodów p7 oraz nl32b okazały się zbyt kruche i podczas wypełniania wodą ulegały uszkodzeniu. Na zdjęciach przekroju światłowodów prezentowanych poniżej widać, że mostki i rdzeń są połamane (Rys. 17 a i d), a światło nie jest prowadzone poprawnie w rdzeniu (Rys. 17 c) (obraz w zakresie bliskiego pola). Uszkodzenia mostków i złamania są widoczne również w widoku bocznym (Rys. 17 b i e). W przypadku takiego światłowodu widoczny jest pojedynczy menisk wody, który ma średnicę całego obszaru kapilar (Rys. 17 f).



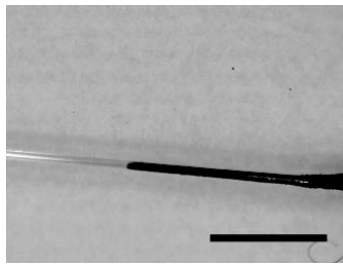
Rysunek 17. Światłowody p7 (a, b, c) oraz nl32b (d, e, f) wypełnione wodą: a) i d) zdjęcie przekroju światłowodów, widać uszkodzoną strukturę, brak tj. rdzenia i mostków (powiększenie 400x); b) i e) zdjęcie widoku bocznego światłowodu, widać połamane mostki (powiększenie 400x (b) i 100x (e)); f) menisk cieczy wypełniającej cały obszar kapilar (powiększenie 100x); c) profil natężenia światła, zdjęcie z kamery CCD kształtu prowadzonych modów światła (kolory odzwierciedlają natężenie pola, czerwony oznacza największe a granatowy/czarny kolor oznacza najmniejsze natężenie).

Jak już wspomniano, nie wszystkie światłowody były pokryte polimerową warstwą ochronną. Warstwa ta ma za zadanie zwiększyć wytrzymałość mechaniczną włókna oraz wyłumić ewentualne mody płaszczowe propagujące się w światłowodzie. Należy zwrócić uwagę, że układ doświadczalny, który zostanie opisany w rozdziale 5, był tak skonstruowany, że plamka światła sprzęganego do światłowodu SCF była większa niż średnica rdzenia, więc w efekcie, oświetlany był nie tylko rdzeń światłowodu, ale również część płaszcza. W światłowodach krzemionkowych pokrytych polimerem nie stanowiło to problemu. Użycie odcinków o długości 15-20 cm oraz zagięcie światłowodu gwarantowały prowadzenie większości mocy światła w rdzeniu. W światłowodach nie pokrytych polimerem znaczna część mocy światła prowadzona była w płaszczu otaczającym kapilary (Rys. 18 a i b). Chcąc



Rysunek 18. Profile natężenia światła prowadzonego w światłowodzie n116d, zdjęcie z kamery CCD: a) profil jednowymiarowy światłowodu bez pokrycia, b) profil dwuwymiarowy światłowodu bez pokrycia, c) profil jednowymiarowy światłowodu po nałożeniu warstwy tłumiącej mody płaszcza, d) profil dwuwymiarowy światłowodu po nałożeniu warstwy tłumiącej mody płaszcza. Kolory odzwierciedlają natężenie pola, czerwony oznacza największe a granatowy/czarny kolor oznacza najmniejsze natężenie. Skala na wykresach a) i c) jest skalą względną.

utrzymać kontrolowane warunki eksperymentu, zdecydowano się na pokrycie tych światłowodów na odcinku kilku centymetrów warstwą czarnego pigmentu o współczynniku załamania światła wyższym od współczynnika szkła (Rys. 19). Taka dodatkowa powłoka umożliwiała znaczne wytłumienie modów propagujących się w płaszczu (Rys. 18 c i d).



Rysunek 19. Zdjęcie fragmentu światłowodu nl16d z nałożoną czarną warstwą pigmentu. Odcinek 200 μm zaznaczono za pomocą czarnej kreski.

4 Badane roztwory

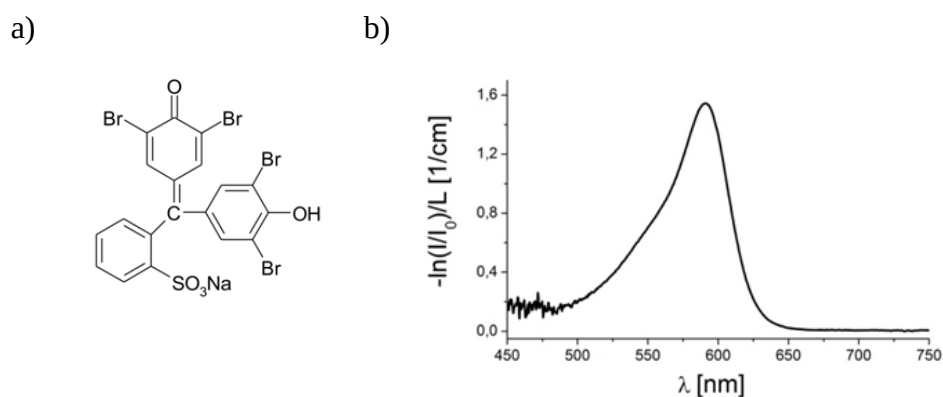
W ramach pracy prowadzone były badania widm absorpcyjnych światłowodów z zawieszonym rdzeniem wypełnionych cieczami. Były to przede wszystkim wodne roztwory barwników organicznych (błękitu bromofenyłowego, fenoksazyny). Efekty agregacji cząsteczek fenoksazyny (opisanych w rozdziale 6.3) badano również mierząc widma absorpcyjne fenoksazyny w acetonitrylu i toluenie oraz badając fluorescencję tego związku w roztworach wodnych. W tym rozdziale dokonano opisu podstawowych właściwości fizykochemicznych badanych związków, których znajomość jest niezbędna do analizy otrzymanych wyników eksperymentalnych. Dla potwierdzenia obserwowanych efektów agregacji badania te poszerzono o dwa dodatkowe barwniki (oranż II oraz nadchloranu pirydyniowy), badania te wraz z opisem barwników umieszczono w dodatku A.

Oznaczenia widm absorpcyjnych przedstawionych poniżej, są zgodne z przyjętym wcześniej nazewnictwem w rozdziale 3.2 (równanie (3-4)).

4.1 Roztwory barwników

Na potrzeby opisywanych dalej spektroskopowych badań światłowodów mikrostrukturalnych przeanalizowano właściwości kilku związków chemicznych. Poszukiwane związki miały charakteryzować się obecnością silnego pasma absorpcyjnego w okolicy 500 nm-1000 nm, co było uwarunkowane dostępnym źródłem światła w postaci lampy halogenowej. Wybrano dwa związki: błękit bromofenyłowy oraz fenoksazyna, których właściwości są istotne i reprezentatywne dla opisywanych badań.

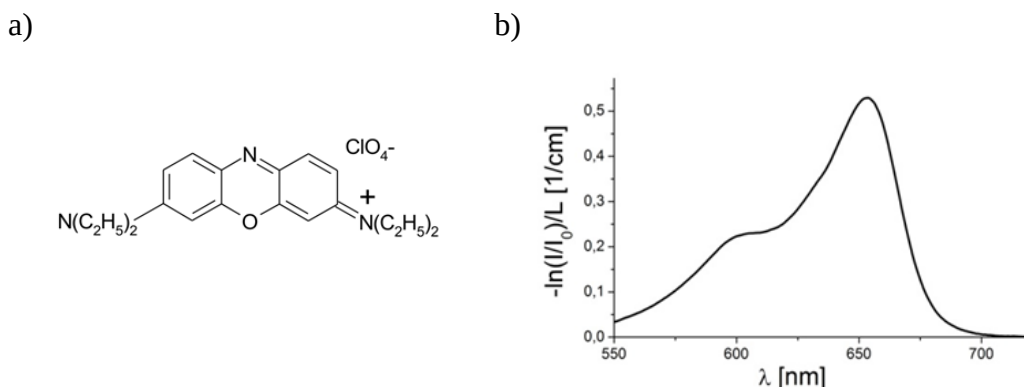
Błękit bromofenylowy to sól sodowa 3',3'',5',5''-tetrabromofenylosulfoftaleiny. Jego najczęściej używana nazwa handlowa to *bromophenol blue sodium salt*. Wzór półstrukturalny tego związku chemicznego zaprezentowany jest na rysunku 20 a. Jest to związek jonowy, który w obecności wody dysocjuje na kation sodu Na^+ i anion reszty kwasowej. Za jego barwę odpowiada część anionowa soli, stąd też w pracy tej nazywany będzie związkiem anionowym. Barwnik ten używany jest m. in. w elektroforezie. Jego widmo absorpcyjne charakteryzuje się silnym pasmem w okolicach 589 nm (Rys. 20 b) Więcej informacji na temat tego związku można znaleźć w podręcznikach na temat barwników i wskaźników chemicznych [80]. W eksperymencie używano barwnik dostarczony przez firmę Sigma-Aldrich w postaci proszku o czystości 90 %.



Rysunek 20. a) Wzór półstrukturalny błękitu bromofenylowego oraz b) przykładowe widmo absorpcyjne otrzymane w kuwecie 1 cm.

Drugim używanym w eksperymencie barwnikiem był nadchloran 3,7-bis(dietyloamino)fenoksazyny. Jego najczęściej używana nazwa handlowa to *oxazine 725 perchlorate* lub *oxazine 1*. Jego wzór półstrukturalny zaprezentowany jest na rysunku poniżej (Rys. 21 a). W tekście niniejszej pracy używana będzie skrótowa nazwa tego związku: fenoksazyna. Fenoksazyna jest związkiem jonowym, który w obecności wody dysocjuje na anion kwasu chlorowego (VII) oraz kation 3,7-bis(dietyloamino)fenoksazyny. Za jego właściwości absorpcyjne odpowiada kation soli, tym samym ze względu na swoje właściwości jonowe nazywany będzie związkiem kationowym. Widmo absorpcyjne charakteryzuje się silnym pasmem w okolicy 654 nm. Jego właściwości absorpcyjne zostały opisane m. in. w pracach [81, 82]. Związek ten jest bardzo popularnym barwnikiem

laserowym. Ze względu na właściwości swojej struktury elektronowej, umożliwiającej m. in. efekt przeniesienia ładunku, używany jest również w eksperymentach z różnorodnych dziedzin z pogranicza fizyki i chemii [83, 84, 85, 86]. W eksperymencie używano barwnik w postaci proszku wyprodukowany przez firmę Exciton.

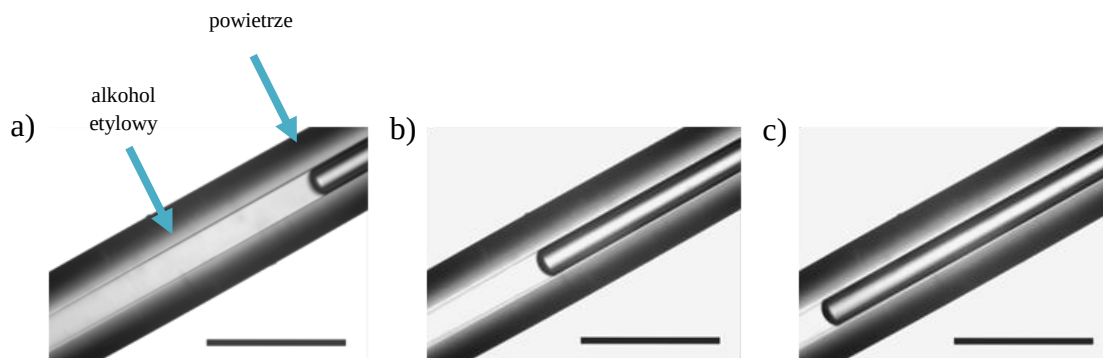


Rysunek 21. a) Wzór półstrukturalny fenoksazyny oraz b) przykładowe widmo absorpcyjne otrzymane w kuwecie 1 cm.

4.2 Rozpuszczalnik

Dobór rozpuszczalnika dla potrzeb badań absorpcyjnych barwników organicznych był uwarunkowany kilkoma czynnikami fizykochemicznymi. Przede wszystkim rozpuszczalnik ten musi rozpuszczać opisane w podrozdziale 4.1 barwniki, a jego lepkość powinna być na tyle mała by światłowód mógł być wypełniony za pomocą efektu kapilarnego. Rozpuszczalnik musiał także odznaczać się współczynnikiem załamania światła niższym niż współczynnik załamania światła szkła światłowodu. Dodatkowo widmo absorpcyjne powinno charakteryzować się brakiem silnych pasm w obszarze 500-700 nm. Ze względu na rozmiar badanego układu, ważnym czynnikiem okazała się być temperatura parowania rozpuszczalnika. Musiała ona być na tyle wysoka by pozwalała na badanie wypełnionego światłowodu o długości ok. 15-20 cm przez ok. 2 godziny bez wyparowania roztworu z kapilar, tj. bez zmiany warunków pomiarowych. Tego warunku nie spełniają np. alkohole będące łatwo dostępnym i dobrym rozpuszczalnikiem wielu barwników organicznych (proces parowania zarówno

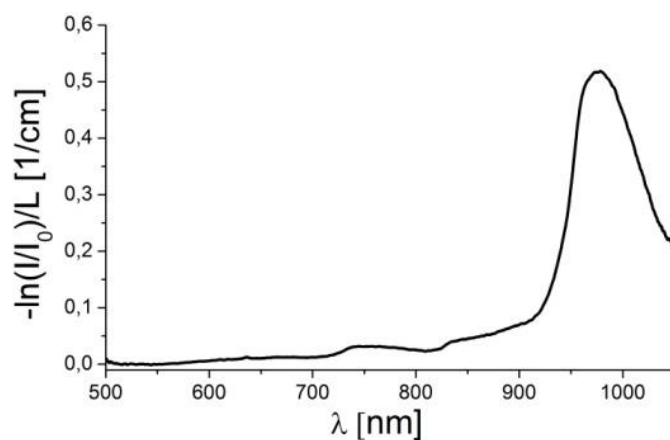
alkoholu etylowego, jak i izopropylowego był na tyle szybki, że w ciągu kilku minut zauważalnie zmniejszała się objętość roztworu w kapilarze (Rys. 22)).



Rysunek 22. Przykładowa kapilara szklana wypełniona alkoholem etylowym. Zdjęcie wykonane natychmiast po wypełnieniu a), oraz po 4 minutach b), i po 8 minutach c) od wypełnienia. Czarną kreską w prawym dolnym rogu oznaczono odcinek 500 μm .

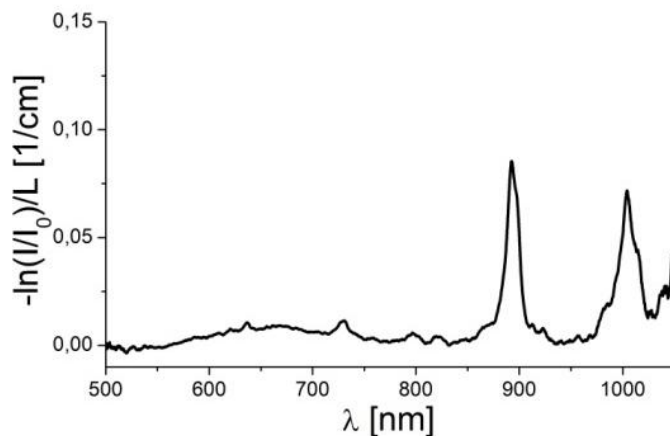
Rozpuszczalnikiem doskonale spełniającym opisane wymagania jest woda. Dość dobrze rozpuszcza używane w badaniach barwniki organiczne i posiada współczynnik załamania światła w zakresie fal widzialnych 1,34-1,33. Równocześnie charakteryzuje się dobrze znanym widmem absorpcyjnym [87]. W obszarze bliskim widzialnego najsilniejsze jest pasmo w okolicy 980 nm, które nie nakłada się z pasmami badanych barwników. W pozostałym zakresie widzialnym widmo jest lekko rosnące wraz ze wzrostem długości fal, ale stosunkowo płaskie (Rys. 23).

Do przygotowania roztworów użyto wody destylowanej.



Rysunek 23. Widmo absorpcyjne wody w kuwecie 1 cm.

W eksperymencie jako rozpuszczalnik używany był także acetonitryl (podrozdział 6.6). Charakteryzuje się on współczynnikiem załamania światła 1,34 dla długości fali 589 nm [88], a jego widmo absorpcyjne przedstawiono na rysunku poniżej (Rys. 24). Do przygotowania roztworów użyto acetonitrylu firmy POCH S. A. o czystości cz. d. a.



Rysunek 24. Widmo absorpcyjne acetonitrylu w kuwecie 1 cm.

Aby sprawdzić jak fenoksazyna zachowuje się w rozpuszczalniku o niższej stałej dielektrycznej, użyto również toluenu (podrozdział 6.6). Ma on współczynnik załamania światła o wartości 1,51-1,49 dla światła widzialnego (486 nm-706 nm) [89]. Jest to wartość nieznacznie wyższa od współczynnika załamania światła szkła krzemionkowego co implikowało bardzo słaby sygnał w pomiarze absorpcyjnym. Do przygotowania roztworów użyto toluenu firmy POCH S. A. o czystości cz. d. a.

5 Układ eksperymentalny i metodyka przeprowadzanych pomiarów spektroskopowych

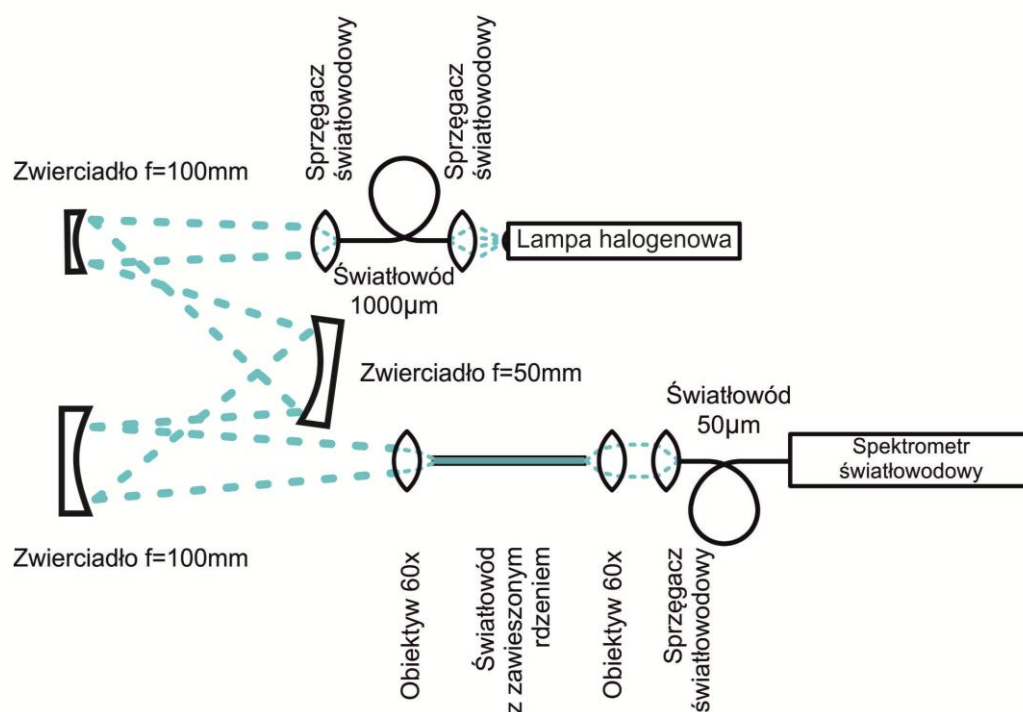
Do pomiarów spektroskopowych światłowodów mikrostrukturalnych wypełnionych cieczami wybrano spektroskopię absorpcyjną UV-Vis. Jest to dobrze znana i opisana metoda absorpcyjna, nie wymagająca bardzo rozbudowanego zaplecza sprzętowego. Do pomiarów używane były odcinki światłowodów typu SCF o długości ok. 15 cm wypełnione cieczami. Wypełnienie odbywało się przez efekt kapilarny, poprzez zanurzenie światłowodu w badanym roztworze.

5.1 Układ eksperymentalny

W układzie eksperymentalnym (Rys. 25) zastosowano światło pochodzące ze światłowodowego oświetlacza SL1 (StellarNet). Źródłem światła w takim oświetlaczu jest żarówka halogenowa. Dodatkowo wyposażony jest on w soczewkę oraz wyjście światłowodowe typu SMA.

Światło z oświetlacza prowadzone było dalej przez światłowód wielomodowy o rdzeniu 1 mm do układu kolimującego wiązkę. Układ składający się z soczewki sprzęgacza światłowodowego, luster o ogniskowych odpowiednio 100 mm, 50 mm i 100 mm oraz obiektywu mikroskopowego 60x o aperturze numerycznej 0,85 umożliwiał wystarczające skupienie wiązki światła na czole

światłowodu z zawieszonym rdzeniem. Należy pamiętać, że światło białe pochodzące z żarówki halogenowej daje ograniczone możliwości regulacji kształtu i średnicy wiązki. Zastosowany w eksperymencie układ lusterek i soczewek miał za zadanie polepszyć sprzężenie światła do światłowodu SCF, ale nie pozwalał on na osiągnięcie wiązki światła o średnicy porównywalnej z wielkością rdzenia światłowodu SCF. W efekcie, oświetlony był nie tylko rdzeń badanego światłowodu ale także część jego płaszczka, jednak dzięki temu osiągnięto bardzo dobrą jednorodność oświetlenia rdzenia światłowodu.



Rysunek 25. Układ eksperymentalny.

Światłowód SCF umieszczono na stoliku manipulacyjnym NanoMax (Thorlabs) wyposażonym w precyzyjne śruby różnicowe. Śruby te posiadają pokrętło zgrubne o skoku śruby 500 μm i podziałce 10 μm oraz pokrętło precyzyjne o skoku śruby 50 μm i podziałce 1 μm. Dodatkowo istniała możliwość użycia zintegrowanego ze śrubami systemu piezoelektrycznych przesuwów, co umożliwiało precyzyjne i stabilne ustawienie stolika manipulacyjnego.

Następnie, światło ze światłowodu z zawieszonym rdzeniem było odprężane za pomocą obiektywu 60x o aperturze numerycznej 0,85 umieszczonego na drugim stoliku manipulacyjnym NanoMax. Za pomocą sprzęgacza światłowodowego ustawionego na przesuwie mikrometrycznym XYZ prowadzono je dalej do światłowodu wielomodowego o rdzeniu 50 μm . Światłowód prowadził zaś światło do spektrometru siatkowego AvaSpec-3648-USB2 (Avantes). Spektrometr ten dzięki detektorowi CCD o 3648 pikselach, siatce dyfrakcyjnej 300 linii/mm oraz światłowodowi 50 μm osiąga rozdzielczość 2,4 nm w zakresie od 350 nm do 1100 nm. Zmierzone widmo było rejestrowane na komputerze przez fabryczny program AvaSoft 7.4 firmy Avantes.

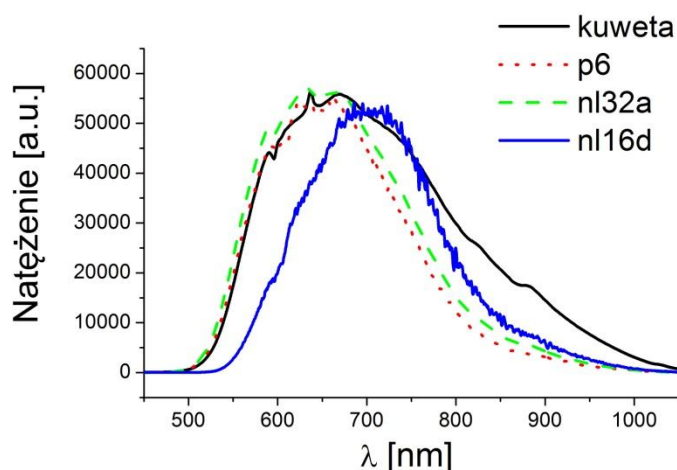
Jak już wspomniano, używane w eksperymencie źródło światła, pomimo użycia specjalnego układu skupiającego, nie pozwala na pobudzenie samego rdzenia światłowodu. Przeprowadzono więc za pomocą kamery CCD (CCD Camera Beam Profiler Thorlabs) wstępną analizę pobudzania światłowodów o różnych długościach. W toku badań stwierdzono, że dla światłowodów krzemionkowych pokrytych polimerem wystarczy użycie światłowodów o długości około 15 cm aby istotnie ograniczyć natężenie światła propagującego się w płaszczu. Natomiast światłowody niepokryte polimerem, aby zapobiec propagacji modów płaszczowych, pokrywano dodatkową warstwą czarnego pigmentu, co opisano w podrozdziale 3.3.

5.2 Przebieg pomiarów absorpcyjnych z użyciem światłowodów z zawieszonym rdzeniem

Większość pomiarów przeprowadzono według tego samego schematu (jeśli w opisywanych w kolejnych rozdziałach pomiarach istniały jakieś odstępstwa od opisywanej poniżej procedury, wyraźnie zaznaczono to w tekście).

Każdy pomiar rozpoczynano od odpowiedniego przygotowania układu. Po włączeniu lampy halogenowej i termicznym ustabilizowaniu sygnału (ok. 20 min od włączenia), sprawdzano wyjustowanie układu luster kolimującego wiązkę. Następnie umieszczano światłowód z zawieszonym rdzeniem w uchwytach stolika manipulacyjnego NanoMax. Po zgrubnym ustawieniu sprzężenia światła do światłowodu z zawieszonym rdzeniem, ustawiano układ odsprężający światło w taki sposób, aby wiązka światła za obiektywem była pozioma i równoległa pod względem rozbieżności. Tak przygotowaną wiązkę można było sprząc do światłowodu 50 μm oraz spektrometru i rozpocząć dokładne justowanie

wszystkich elementów układu tak, aby maksymalna ilość światła docierała do spektrometru. Widmo transmisji światła lampki halogenowej przez światłowody z zawieszonym rdzeniem wykonane z różnych szkieł zaprezentowano poniżej (Rys. 26).



Rysunek 26. Widma transmisji światła lampy halogenowej przez kuwetę 1 cm oraz światłowody p6, nl32a oraz nl16d. Pomiar natężenia światła jest względny, stąd też wykresy te oddają jedynie różnice w kształcie widma.

Cała procedura przeprowadzania pomiarów absorpcyjnych światłowodów z zawieszonym przebiegała następująco:

1. pomiar referencyjnego widma absorpcyjnego dla badanego roztworu w kuwecie kwarcowej 1 cm;
2. przygotowanie światłowodu o długości 13-20 cm (opisane w podrozdziale 3.3);
3. umieszczenie światłowodu w uchwytach stolików manipulacyjnych i zarejestrowanie widma światła przechodzącego przez pusty światłowód;
4. wyjęcie jednego końca światłowodu mikrostrukturalnego z układu (wyjmowany był koniec, którym wprowadzano światło, pozostawiając drugi koniec nieruchomo) i zanurzenie go w cieczy na 15 minut;
5. ponowne umieszczenie wyjętego końca światłowodu w układzie i wyjustowanie wejścia układu;
6. zarejestrowanie widma;

7. wyjęcie zanurzanego końca światłowodu z układu, ucięcie odcinka światłowodu o długości ok. 1 cm, ponowne umieszczenie światłowodu w układzie, wyjustowanie i zarejestrowanie widma;
8. po zakończeniu badań spektroskopowych, inspekcja światłowodu pod mikroskopem, sprawdzenie czy cały światłowód był wypełniony cieczą;
9. pomiar długości pozostałego odcinka i ucinanych końców światłowodu mikrostrukturalnego.

Kontrola wypełnienia (zaznaczona w punkcie 8 powyższej procedury) była bardzo istotna ponieważ kilkakrotnie zaobserwowano, że tylko część światłowodu była wypełniona. Sytuacja taka miała miejsce gdy światłowód był niewłaściwie zanurzany w kuwecie z roztworem. Słup cieczy w kapilarach był wtedy przerywany bańką powietrza blokując dalszy przepływ cieczy. Jeśli światłowód nie był w całości wypełniony, to taki pomiar odrzucano ze względu na brak możliwości dokładnego zmierzenia długości wypełnionego światłowodu, a co za tym idzie niemożliwość obliczenia drogi optycznej dla współczynnika absorpcji.

Należy zwrócić uwagę, że powyżej opisany schemat pomiarów był możliwy dzięki temu, że za obiektywem mikroskopowym sprzęgającym światło do światłowodu SCF plamka światła była w przybliżeniu jednorodna w obszarze większym od rdzenia światłowodu. Umożliwiało to wielokrotne wyjmowanie i wkładanie światłowodu do układu ze stosunkowo małym zakresem zmian warunków sprzęgania. Układ pomiarowy był bardzo wrażliwy na rozjustowanie na odcinku pomiędzy wyjściem światłowodu SCF a światłowodem spektrometru 50 μm . Wprowadzane zmiany na tym odcinku powodowały zmiany rejestrowanego widma. Nie możliwe więc było wyjęcie całego światłowodu SCF z układu w celu wypełnienia badanym roztworem czy w celu skrócenia. Takie operacje wykonywano zawsze z końcem światłowodu od strony spektrometru umieszczonym w uchwycie stolika manipulacyjnego.

6 Pomiary spektroskopowe światłowodów ze szkła krzemionkowego

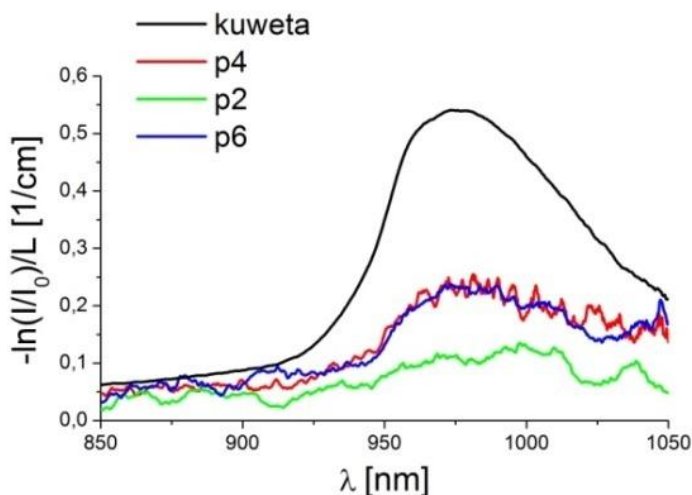
Pomiary absorpcyjne w światłowodach z zawieszonym rdzeniem przeprowadzono zgodnie ze schematem opisanym w rozdziale 5. Otrzymane w eksperymencie dane przygotowywano do dalszej analizy. Od pierwotnego widma odjęto tło oraz widmo absorpcyjne czystego rozpuszczalnika prezentowane w podrozdziale 6.1.

Jak wcześniej wspomniano, używane w badaniach światłowody były produkowane niekomercyjnie i w krótkich odcinkach. Raz wypełnione światłowody nie nadawały się do ponownego użytku ponieważ nie dało się ich wypłukać. Większą część pomiarów wykonano przy użyciu światłowodu p6 lub p4 (większość pomiarów roztworów błękitu bromofenylowego wykonano w światłowodzie p6, zaś większość pomiarów roztworów fenoksazyny wykonano w światłowodzie p4). Przy opisie danego pomiaru zaznaczono w tekście, który ze światłowodów został wykorzystany.

Część opisywanych w tym rozdziale wyników została opublikowana w pracach: [90] i [91].

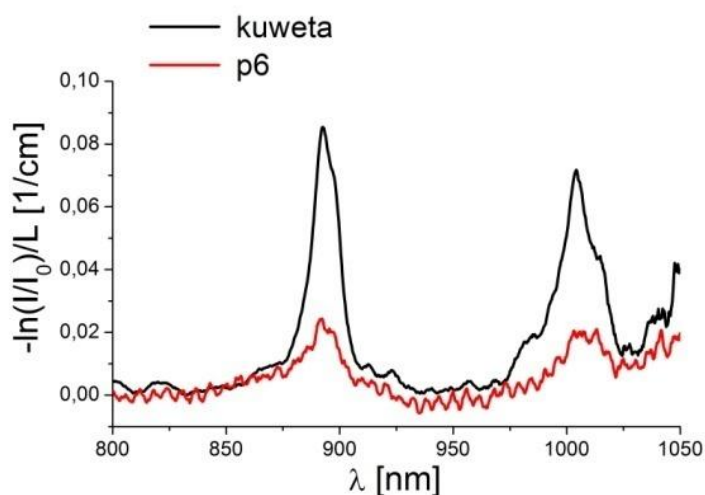
6.1 Światłowody wypełnione rozpuszczalnikiem

Rys. 27 przedstawia widma absorpcyjne światłowodów p2, p4 i p6 (zdjęcia struktur prezentowane w Tab. 1) wypełnionych wodą oraz widmo absorpcyjne wody zmierzone w kuwecie 1 cm. Wszystkie widma cechuje silne pasmo absorpcyjne przy długości fali 980 nm. Można zauważyć, że absorpcja w światłowodzie jest mniejsza niż w kuwecie, jest to spowodowane faktem, iż tylko część prowadzonych modów oddziałuje z wodą w kapilarach. Jak pokazano w rozdziale 3.2, absorpcja w światłowodzie wypełnionym cieczą jest proporcjonalna do współczynnika $\Phi(\lambda)$, zależnego od struktury modowej w danym światłowodzie. Można by się spodziewać, iż absorpcja dla struktur p4, p6 i p2 będzie odpowiednio rosła wraz z rosnącym czynnikiem $\Phi(\lambda)$ (Rys. 15) (opis struktur znajduje się w paragrafie 3.1). Okazuje się jednak, że dla światłowodu p4 o średnicy rdzenia 0,8 μm oraz dla światłowodu p6 o średnicy rdzenia 1,2 μm absorpcja jest niemal identyczna, podczas gdy dla światłowodu p2 o średnicy rdzenia 1,3 μm jest znacząco mniejsza. Wskazuje to, że przyjęty model może tylko jakościowo opisywać absorpcję w światłowodzie z zawieszonym rdzeniem, jest jednak niekompletny i może nie uwzględniać wszystkich właściwości struktury.



Rysunek 27. Widma absorpcyjne wody otrzymane w kuwecie oraz w światłowodach: p4, p2 oraz p6.

Do badań absorpcji fenoksazyny w światłowodzie p6 użyto także acetonitrylu, co będzie opisane w podrozdziale 6.6. Widmo absorpcyjne acetonitrylu w tym światłowodzie (Rys. 28) charakteryzuje się dwoma silnymi, wąskimi pasmami, jedno w okolicy 890 nm i drugie około 1000 nm. Analogicznie jak dla powyżej opisanych pomiarów z wodą, zmierzona w światłowodzie absorpcja jest mniejsza niż w kuwecie.



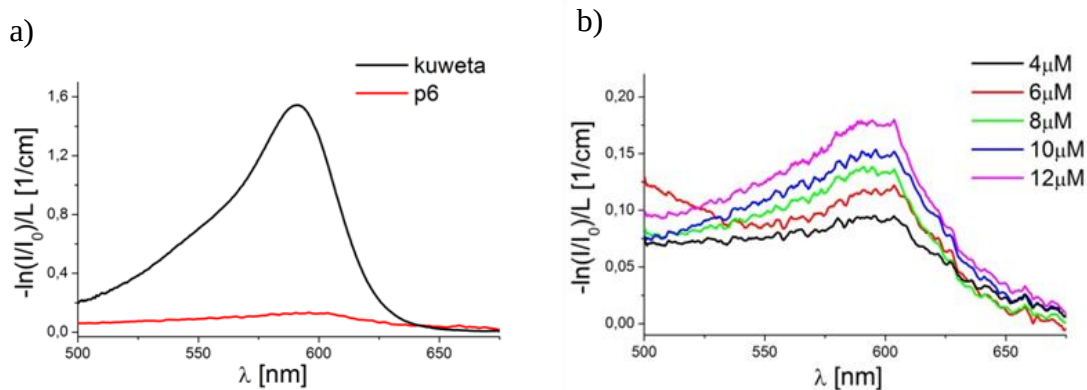
Rysunek 28. Widma absorpcyjne acetonitrylu otrzymane w kuwecie oraz w światłowodzie p6.

Przedstawione powyżej widma absorpcyjne wody oraz acetonitrylu stanowiły bazę niezbędną dla analizy widm roztworów z użyciem tych rozpuszczalników. Powyższe widma były odejmowane od każdego zmierzonego widma absorpcyjnego roztworu, przed dalszą ich interpretacją.

6.2 Światłowody wypełnione wodnym roztworem błękitu bromofenylowego

Wybrane właściwości błękitu bromofenylowego zostały opisane w rozdziale 4.1. Widma absorpcyjne wodnych roztworów tego związku charakteryzują się silnym pasmem przy 589 nm [80], które w rzeczywistości jest złożeniem dwóch blisko siebie położonych pasm.

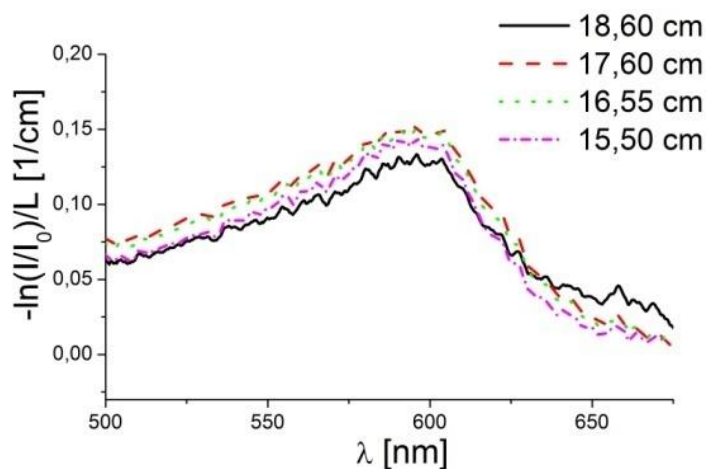
Zmierzono widma absorpcyjne światłowodów p6 wypełnionych wodnym roztworem błękitu bromofenylowego. Pomiar przeprowadzono dla różnych stężeń barwnika a następnie porównano je z wynikami otrzymanymi dla analogicznych pomiarów w kuwecie 1 cm (Rys. 29 a). Tak jak dla pomiarów światłowodów wypełnionych rozpuszczalnikami, absorpcja światłowodu SCF wypełnionego roztworem jest mniejsza od absorpcji tej substancji w kuwecie. Różnica absorpcji pomiędzy widmem w kuwecie a w światłowodzie jest jednak większa niż w przypadku np. wody. Jest to związane z tym, że intensywność absorpcji w światłowodzie jest zależna od współczynnika Φ (podrozdział 3.2). Funkcja $\Phi(\lambda)$ maleje wraz z długością fali i jej teoretyczna wartość dla światłowodu p6 przy długości fali 1000 nm wynosi 14,1 %, a dla 600 nm, gdzie znajduje się pasmo absorpcyjne błękitu bromofenylowego, tylko 3,9 %.



Rysunek 29. a) Widmo absorpcyjne wodnego roztworu błękitu bromofenylowego 10 μM w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodzie p6 (kolor czerwony). b) Widma wodnych roztworów błękitu fenylowego w światłowodzie p6 dla zakresu stężeń od 4 μM do 12 μM .

W światłowodzie p6 zmierzono widma wodnych roztworów błękitu bromofenylowego dla zakresu stężeń 4-12 μM (Rys. 29 b). Wraz ze zwiększającym się stężeniem roztworu, amplituda absorpcji rośnie. (Dla stężenia 6 μM widoczna jest pewna anomalia w krótszych długościach fal spowodowana najprawdopodobniej rozjustowaniem układu. Błąd ten pojawił się tylko dla jednego pomiaru i nie wpłynął na rozważaną część widma.)

W następnym etapie zbadano wpływ długości światłowodu na uzyskiwane widma. Poprzez stopniowe przycinanie zanurzanego w roztworze końca światłowodu sprawdzono, czy obserwowany sygnał absorpcji pochodzi z obszaru całego światłowodu, czy też z samego początku światłowodu zanurzonego w roztworze. Jak widać na rysunku 30, wraz ze skracaniem światłowodu pasmo błękitu bromofenylowego nie zanika, skąd można wnioskować, że sygnał pochodzi z całego odcinka światłowodu. Ta prawidłowość nie występuje zawsze, poniżej (rozdział 6.3) będą opisane obserwacje drastycznych odstępstw od tej zasady, wynikające z efektu agregacji barwnika w kapilarach światłowodu.



Rysunek 30. Widma absorpcyjne światłowodu p6 wypełnionego wodnym roztworem błękitu bromofenylowego o stężeniu 10 μM po skróceniu światłowodu od 18,6 cm do 15,5 cm.

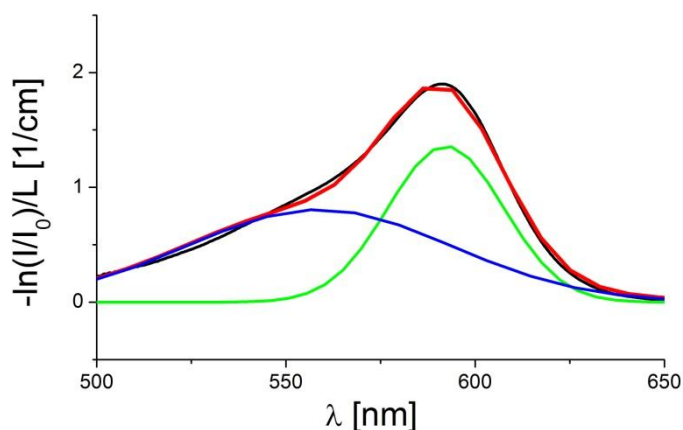
W ramach dalszej analizy otrzymanych wyników zbadano absorpcję błękitu bromofenylowego w kuwecie o długości 1 cm. Wyniki te będące pomiarami referencyjnymi dla pomiarów w światłowodzie SCF zanalizowano pod kątem spełniania prawa Lamberta-Beera (3-3). Po wykonaniu analogicznej analizy dla

pomiarów w światłowodzie i zestawieniu otrzymanych wyników można określić ich zgodność z modelem teoretycznym (równanie (3-4)). Takie porównanie miało na celu wskazać czy przyjęta metoda badania absorpcji cieczy w światłowodzie może posłużyć do analizy ilościowej badanych roztworów.

Analizę danych rozpoczęto od opracowania widm otrzymanych w kuvecie. Jak już wspomniano, widmo absorpcyjne błękitu bromofenyłowego charakteryzują dwa pasma. Do danych doświadczalnych dopasowano więc krzywe będące złożeniem dwóch profili Gaussa (Rys. 31):

$$y = A_1 \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{(x - x_1)}{w_1}\right)^2\right) + A_2 \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{(x - x_2)}{w_2}\right)^2\right), \quad (6-1)$$

gdzie A_1 , A_2 to amplitudy, w_1 , w_2 szerokości, a x_1 , x_2 położenia każdego z profili gaussowskich. Dla wielu różnych stężeń wartość szerokości profili zmieniała się nieznacznie w okolicach odpowiednio 15 nm oraz 34 nm. Za położenie pierwszego pasma przyjęto uśrednioną wartość x_1 , zaś drugiego uśrednioną wartość x_2 , wynoszące odpowiednio 592 nm i 559 nm.



Rysunek 31. Widmo absorpcyjne wodnego roztworu błękitu bromofenyłowego o stężeniu 12 μ M w kuvecie 1 cm (kolor czarny), dopasowana krzywa (6-1) (kolor czerwony) oraz jej składowe krzywe gaussowskie (kolor niebieski i zielony).

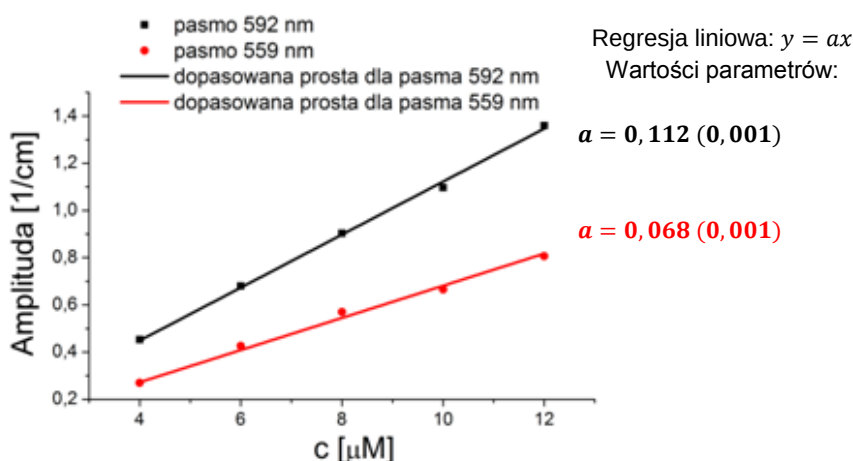
Zależności amplitud obu pasm (A_1 i A_2) od stężenia prezentowane są poniżej (Rys. 32). Do otrzymanych danych doświadczalnych zastosowano metodę regresji liniowej, otrzymując prostą o równaniu:

$$y = 0,112x \quad (6-2)$$

dla pasma 592 nm oraz prostą o równaniu:

$$y = 0,068x \quad (6-3)$$

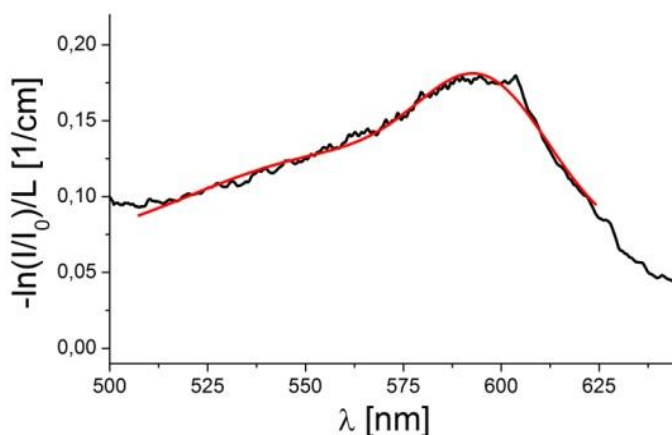
dla pasma 559 nm. Jakość dopasowania jest bardzo dobra, tym samym można powiedzieć, że otrzymane wyniki są zgodne z prawem Lamberta-Beera (równanie (3-3)) i można wnioskować, iż współczynnik absorpcji ε wynosi odpowiednio $0,112 (0,001) (\text{cmM})^{-1}$ oraz $0,066 (0,001) (\text{cmM})^{-1}$ dla pasm 592 nm i 559 nm.



Rysunek 32. Zależność absorpcji wodnego roztworu błękitu bromofenyłowego w kuwecie 1 cm od stężenia. Czarnymi kwadratami oznaczono wartości amplitudy A_1 (amplituda pasma 592 nm), czerwonymi kropkami oznaczono wartości amplitudy A_2 (amplituda pasma 559 nm). Dopasowane proste metodą regresji liniowej: kolor czarny odpowiada pasmu 592 nm, kolor czerwony pasmu 559 nm.

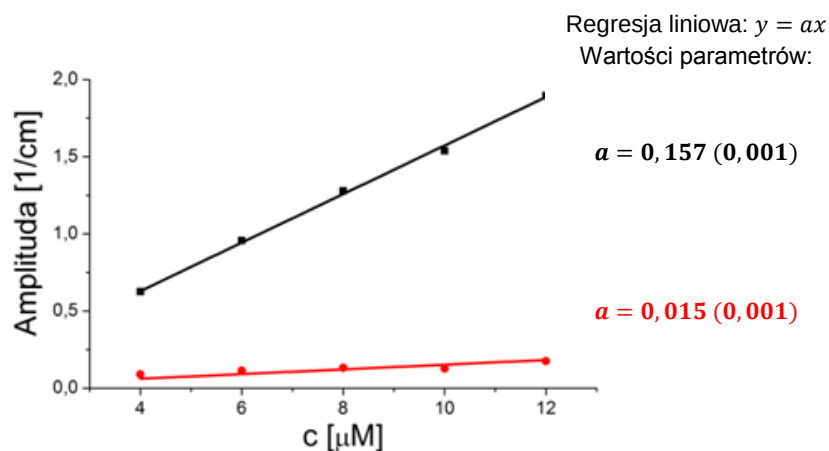
Podjęto próbę przeprowadzenia analogicznej analizy dla wyników otrzymanych w światłowodzie z zawieszonym rdzeniem (Rys. 33). Niestety na widmie absorpcyjnym błękitu bromofenyłowego w światłowodzie dwa pasma absorpcyjne są trudno rozróżnialne co bardzo utrudniło proces dopasowywania

krzywej (6-1). Duża ilość parametrów spowodowała, że rozwikłanie tych widm jest bardzo trudne, a otrzymane z dopasowanych krzywych parametry stają się mało wiarygodne.



Rysunek 33. Widmo absorpcyjne wodnego roztworu błękitu bromofenyłowego o stężeniu 12 μM w światłowodzie p6 (kolor czarny) oraz dopasowana krzywa (6-1) (kolor czerwony).

Zdecydowano się więc na zastosowanie uproszczenia i użycie amplitudy całkowitej profilu absorpcyjnego A . Wartości absorpcji dla długości fali 592 nm odczytano z wykresów otrzymanych zarówno dla kuwety jak i światłowodu p6. Zależność amplitud A od stężenia roztworu przedstawiono na wykresie (Rys. 34). Należy podkreślić, że takie podejście jest prawidłowe gdyż każdy punkt profilu absorpcyjnego powinien spełniać prawo Lamberta-Beera. Chociaż taka uproszczona analiza nie pozwala na sprawdzenie np. ewentualnych przesunięć pasm lub zmian stosunku amplitud pasm (mogących świadczyć o dodatkowych oddziaływaniach lub reakcjach chemicznych w badanym roztworze) jednak w przypadku barwników nie adsorbujących do powierzchni szkła jest całkowicie poprawna.



Rysunek 34. Zależność absorpcji wodnego roztworu błękitu bromofenyłowego w kuwecie 1 cm oraz światłowodzie p6. Czarnymi kwadratami oznaczono wartości amplitudy absorpcji w kuwecie, zaś czerwonymi kropkami oznaczono wartości amplitudy absorpcji w światłowodzie p6. Wartości amplitud zostały odczytane z wykresów. Dopasowane proste metodą regresji liniowej: kolor czarny odpowiada pomiarom w kuwecie, kolor czerwony pomiarom w światłowodzie p6.

Do danych doświadczalnych dopasowano prostą metodą regresji liniowej:

$$y = 0,157x \quad (6-4)$$

dla roztworów w kuwecie, zaś dla roztworów w światłowodzie p6:

$$y = 0,015x. \quad (6-5)$$

Zgodnie z prawem Lamberta-Beera (równanie (3-3)) współczynnik molowy absorpcji wodnych roztworów błękitu bromofenyłowego w kuwecie wynosi:

$$\varepsilon = 0,157 (0,001) (\text{cmM})^{-1},$$

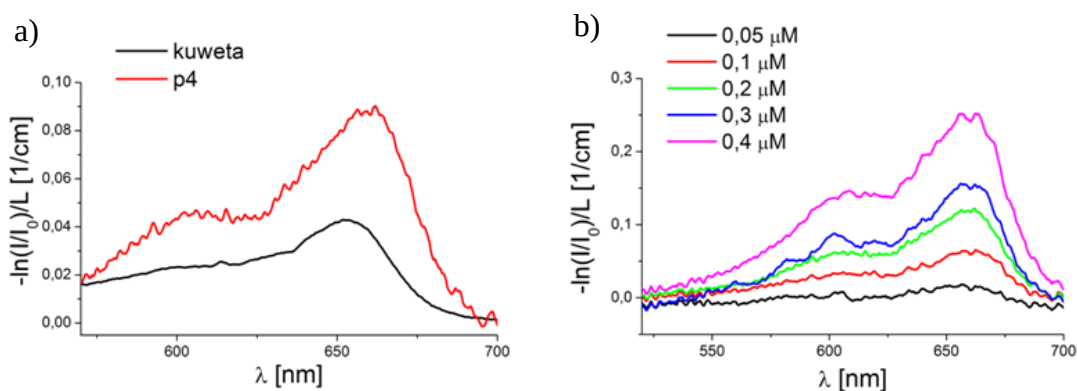
natomiast w światłowodzie p6 (równanie (3-4)) wynosi on:

$$\varepsilon\Phi = 0,015 (0,001) (\text{cmM})^{-1}.$$

Wynika stąd, że wartość Φ dla światłowodu p6 dla długości fali 592 nm (położenie maksimum widma absorpcyjnego błękitu bromofenylowego) wynosi 9,6 (0,7) %. Według obliczeń dla tej długości fali w światłowodzie p6 wartość Φ powinna wynosić 3,9 % (Rys. 15). Jak już wspomniano w podrozdziale 3.2, model nie uwzględnia jednak wszystkich elementów struktury modowej co może wpływać na niedoszacowanie parametru Φ .

6.3 Światłowody wypełnione wodnym roztworem fenoksazyny

Drugim barwnikiem badanym w światłowodach z zawieszonym rdzeniem była fenoksazyna. Krótka charakterystyka tego związku chemicznego została przedstawiona w podrozdziale 4.1. W eksperymencie zmierzono widma absorpcyjne światłowodu p4 wypełnionego wodnymi roztworami fenoksazyny o różnych stężeniach (Rys. 35). Otrzymane wyniki porównano z widmami absorpcyjnymi otrzymanymi w kuwecie.

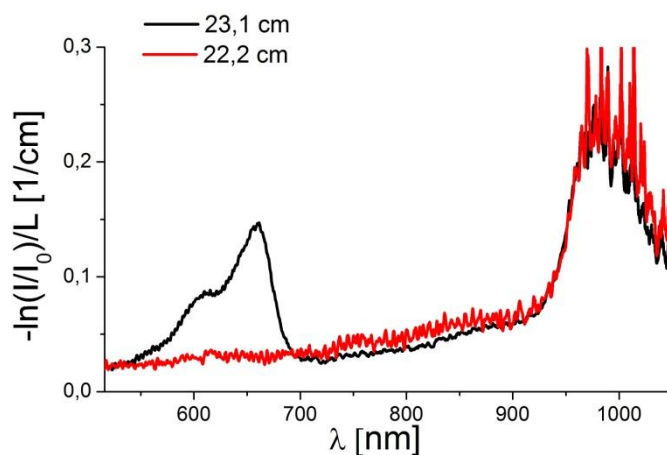


Rysunek 35. a) Widmo absorpcyjne wodnego roztworu fenoksazyny 0,2 μM w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodzie p4 (kolor czerwony). b) Widma wodnych roztworów fenoksazyny w światłowodzie p4 dla zakresu stężeń 0,05-0,3 μM . Widma są podzielone przez długość ośrodka, odpowiednio kuwety lub światłowodu.

Najbardziej zauważalną i zaskakującą zmianą w stosunku do wyników otrzymanych dla błękitu bromofenylowego jest fakt, że absorbancja w światłowodzie jest większa niż w kuwecie. W światłowodzie typu SCF pomiar absorpcji związany jest z absorpcją tylko tej części modu, która propaguje się

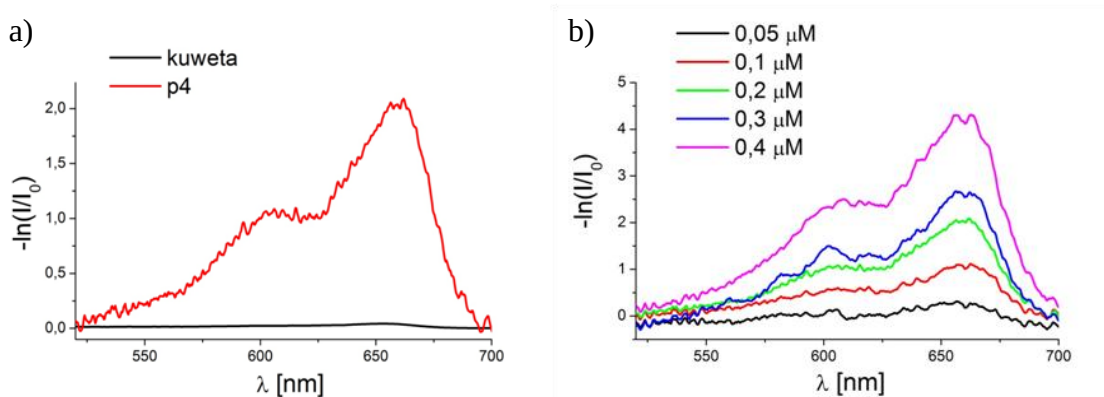
w postaci fali zanikającej, a która stanowi tylko ułamek całego rejestrowanego światła. Stąd też absorbancja podzielona przez długość ośrodka (kuwety lub światłowodu) dla danego stężenia roztworu powinna być mniejsza w światłowodzie niż w kuwecie. Tak się dzieje w przypadku opisanych w poprzednich podrozdziałach pomiarów zarówno czystych rozpuszczalników, jak i wodnego roztworu błękitu bromofenylowego (rozdział 6.1 oraz 6.2). Tymczasem dla wodnych roztworów fenoksazyny jest odwrotnie. Wynik ten sugeruje istnienie dodatkowego mechanizmu zwiększającego absorbancję w światłowodzie. Tym samym otrzymany dla roztworu fenoksazyny wynik nie może być opisany równaniem (3-4).

Bardzo ważną obserwacją pozwalającą na zrozumienie tego mechanizmu było zbadanie, czy mierzone widmo absorpcyjne pochodzi od całej długości światłowodu, czy tylko z końca zanurzanego w roztworze. Skracając światłowód o ok. 1 cm otrzymano widma prezentowane na rysunku 36. Po ucięciu końcówki światłowodu pasmo fenoksazyny zanika, a pozostaje tylko, praktycznie niezmiennione, pasmo wody. Można więc wnioskować, że cząsteczki fenoksazyny agregują w zanurzanym w roztworze końcu światłowodu. Efekt ten wskazuje na istnienie mechanizmu, w którym cząsteczki fenoksazyny nie są transportowane wraz z wodą w głąb kapilary światłowodu i najprawdopodobniej osadzają się na ściankach światłowodu. Należy zaznaczyć, że światłowód był wypełniony cieczą na całej długości.



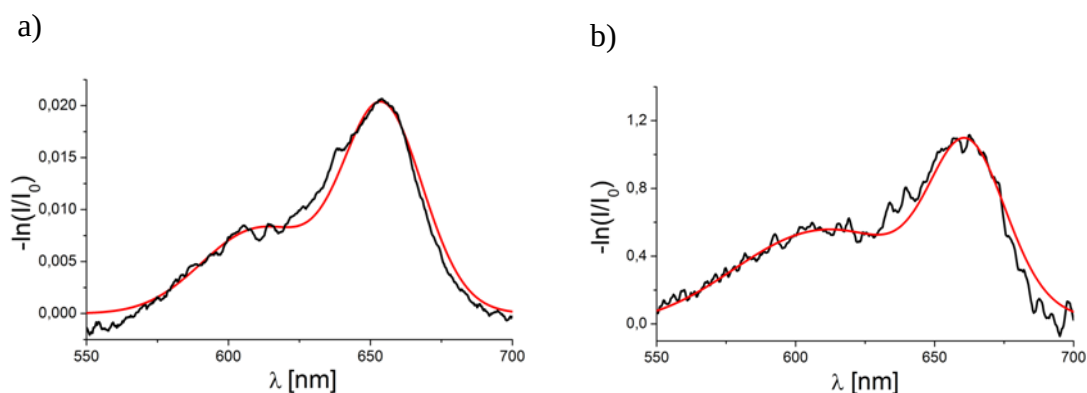
Rysunek 36. Widma absorpcyjne światłowodu p4 wypełnionego wodnym roztworem fenoksazyny o stężeniu $0,2 \mu\text{M}$ po skróceniu światłowodu od 23,1 cm do 22,2 cm. Od widm nie odjęto widma wody.

Powyższe pomiary wykazują, że cząsteczki fenoksazyny nie są obecne w całym światłowodzie, a jedynie na jego początku. Nie mamy jednak informacji, na jak długim odcinku się znajdują. Nie można więc interpretować wyników pomiarów absorpcji dla agregujących barwników w standardowy sposób. Normalizacja absorpcji w światłowodzie do długości 1 cm, otrzymywana przez podzielenie widm przez długość światłowodu (tak jak na rysunku Rys. 35), wydaje się być błędna. Dalsze opracowanie widm fenoksazyny w światłowodzie przeprowadzono więc dla widm niepodzielonych przez długość ośrodka (Rys. 37).



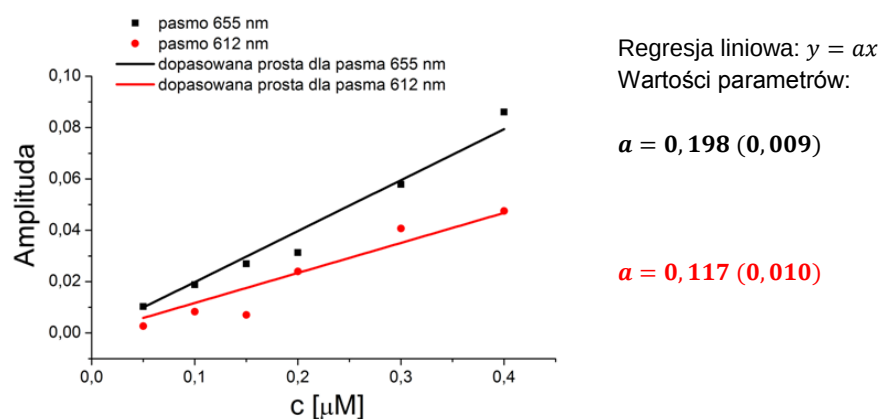
Rysunek 37. a) Widmo absorpcyjne wodnego roztworu fenoksazyny 0,2 μM w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodzie p4 (kolor czerwony). b) Widma wodnych roztworów fenoksazyny w światłowodzie p4 dla zakresu stężeń 0,05-0,3 μM . Widma nie są podzielone przez długość ośrodka, odpowiednio kuwety lub światłowodu.

Analizę wyników eksperymentalnych przeprowadzono w sposób analogiczny jak dla błękitu bromofenylowego w rozdziale 6.2. Widmo absorpcyjne fenoksazyny charakteryzują dwa wyraźne pasma, stąd też do danych eksperymentalnych zarówno w kuwecie jak i w światłowodzie dopasowano krzywą, będącą sumą dwóch krzywych gaussowskich (równanie (6-1)). Przykładowe widma oraz dopasowane krzywe przedstawiono na rysunku poniżej (Rys. 38).



Rysunek 38. a) Widmo absorpcyjne wodnego roztworu fenoksazyny 0,1 μM w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz dopasowana krzywa (6-1) (kolor czerwony). b) Widmo absorpcyjne wodnego roztworu fenoksazyny 0,1 μM w światłowodzie p4 (kolor czarny) oraz dopasowana krzywa (6-1) (kolor czerwony).

Dla widm otrzymanych w kuwecie maksimum dopasowanych profili gaussowskich położone było odpowiednio na długości fali 655 nm oraz 612 nm. Charakteryzowały się one szerokościami odpowiednio 16 nm oraz 31 nm. Zależność amplitud obu pasm (A_1 i A_2) od stężenia prezentowana jest poniżej (Rys. 39). Do otrzymanych danych doświadczalnych dopasowano proste



Rysunek 39. Zależność absorpcji wodnego roztworu fenoksazyny w kuwecie 1 cm od stężenia. Czarnymi kwadratami oznaczono wartości amplitudy A_1 (amplituda pasma 655 nm), czerwonymi kropkami oznaczono wartości amplitudy A_2 (amplituda pasma 612 nm). Dopasowane proste metodą regresji liniowej: kolor czarny odpowiada pasmu 655 nm, kolor czerwony pasmu 612 nm.

metodą regresji liniowej, otrzymując prostą o równaniu:

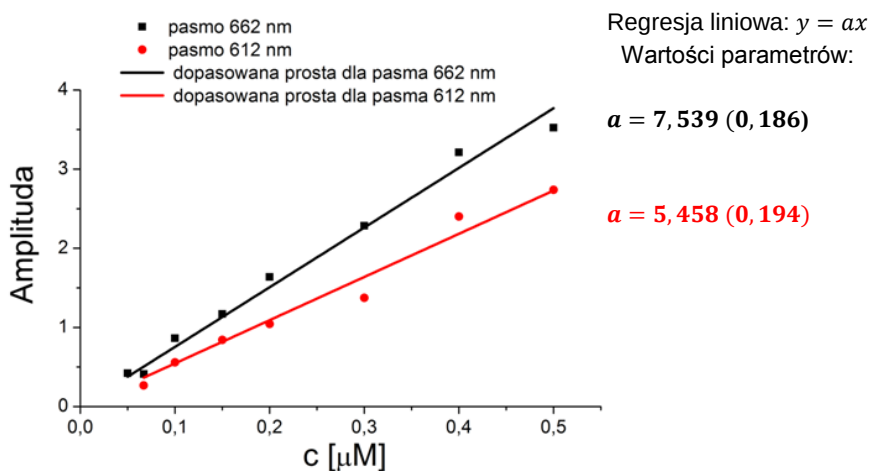
$$y = 0,198x \quad (6-6)$$

dla pasma 655 nm, a dla pasma 612 nm:

$$y = 0,117x. \quad (6-7)$$

Współczynnik absorpcji ε wynosi więc odpowiednio $0,198 (0,009) (\text{M})^{-1}$ dla pasma 655 nm oraz $0,117 (0,010) (\text{M})^{-1}$ dla pasma 612 nm.

Analogiczną analizę przeprowadzono dla widm wodnych roztworów fenoksazyny w światłowodzie. Dopasowana krzywa charakteryzowała się położeniem profili Gaussa na długości fali 662 nm i 612 nm. Szerokości profili to odpowiednio 17 nm oraz 39 nm. Zależność amplitud obu pasm (A_1 i A_2) od stężenia prezentowana jest poniżej (Rys. 40). Do otrzymanych danych



Rysunek 40. Zależność absorpcji wodnego roztworu fenoksazyny w światłowodzie p4 od stężenia. Czarnymi kwadratami oznaczono wartości amplitudy A_1 (amplituda pasma 662 nm), czerwonymi kropkami oznaczono wartości amplitudy A_2 (amplituda pasma 612 nm). Dopasowane proste metodą regresji liniowej: kolor czarny odpowiada pasmu 662 nm, kolor czerwony pasmu 612 nm.

doświadczalnych dopasowano proste metodą regresji liniowej, otrzymując prostą o równaniu:

$$y = 7,539x \quad (6-8)$$

dla pasma 662 nm, a dla pasma 612 nm:

$$y = 5,458x. \quad (6-9)$$

Współczynnik absorpcji $\varepsilon\Phi$ wynosi więc odpowiednio $7,538 (0,186) (M)^{-1}$ dla pasma 662 nm oraz $5,458 (0,194) (M)^{-1}$ dla pasma 612 nm. Dane te zebrano i porównano z danymi literaturowymi (pomiar w kuwecie) oraz danymi eksperymentalnymi otrzymanymi w kuwecie o długości 1 cm (Tab. 2).

Praca	Położenie pasma [nm]	Absorbancja	Położenie pasma [nm]	Współczynnik absorpcji/absorbancja
Ghandzadeh et. all [82]	654	$0,251 (cmM)^{-1}$	599	$0,122 (cmM)^{-1}$
kuweta	655	$0,198 (cmM)^{-1}$	612	$0,117 (cmM)^{-1}$
światłowód	662	$7,539 (M)^{-1}$	612	$5,458 (M)^{-1}$

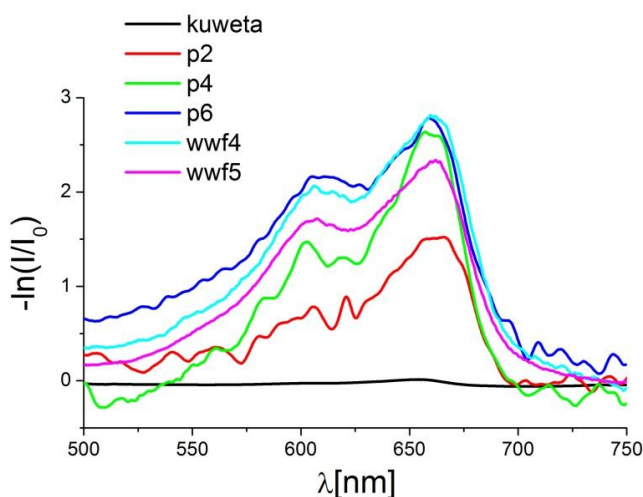
Tabela 2. Zestawienie położenia oraz absorbancji dla pasm absorpcyjnych fenoksazyny w kuwecie 1 cm oraz w światłowodzie p4.

Jak się okazuje, ani dla pomiarów w kuwecie jak i w światłowodzie p4, nie zaobserwowano odchylenia od prawa Lamberta-Beera (odpowiednio równanie (3-3 i (3-4). Pomimo agregacji fenoksazyny w światłowodzie, intensywność mierzonej absorpcji zależy liniowo od stężenia roztworu (Rys. 39 oraz Rys. 40). Współczynniki nachylenia prostych $A(c)$ są jednak wielokrotnie większe dla światłowodu niż dla pomiarów referencyjnych w kuwecie (Tab. 2). Dodatkowo, porównując otrzymane wyniki z wynikami literaturowymi, można zauważyć, że pasmo, które w kuwecie jest obserwowane na długości fali 655 nm, w światłowodzie ulega nieznacznemu przesunięciu do 662 nm [82]. Może to mieć związek z obserwowaną w światłowodzie agregacją cząsteczek fenoksazyny. Natomiast pasmo obserwowane w kuwecie przy 612 nm nie zmienia położenia choć jest przesunięte względem literaturowej wartości o 13 nm. Przyczyna tak dużej rozbieżności otrzymanych wyników z wynikami literaturowymi dla tego

pasma jest nieznana. Może być to związane z faktem, iż pasmo to jest stosunkowo szerokie i trudne do analizy.

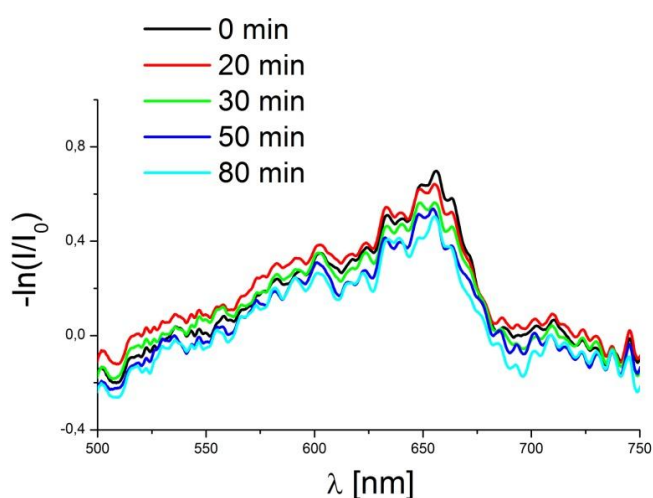
Różnice w zachowaniu się roztworów błękitu bromofenylowego i fenoksazyny spowodowały konieczność wyjaśnienia, czy wszystkie pomiary wykonano poprawnie oraz czy obserwowany efekt niezwykle dużej absorpcji, nie jest przypadkową obserwacją związaną tylko z jednym wybranym światłowodem. Zmierzono więc widmo absorpcyjne roztworu o stężeniu $0,3 \mu\text{M}$ dla wszystkich światłowodów ze szkła krzemionkowego wymienionych w podrozdziale 3.1. Tę gamę światłowodów poszerzono o dodatkowe dwa światłowody oznaczone jako ww4 i ww5. Są to również światłowody ze szkła krzemionkowego, ale zostały wyciągnięte w Institute for Photonics and Advanced Sensing, Uniwersytet w Adelaide i zostały użyte tylko w tym pomiarze.

Zmierzone widma przedstawiono na wspólnym wykresie (Rys. 41). Można zauważyć, że intensywność absorpcji w różnych światłowodach nieznacznie się zmienia. Wynika to najprawdopodobniej z kształtu mikrostruktury i wielkości rdzenia, czyli różnej struktury modowej w różnych światłowodach. Jednak można powiedzieć, że jakościowo widma te są do siebie podobne. Tym samym można wnioskować, iż wszystkie mierzone światłowody wykonane ze szkła krzemionkowego wykazują tę samą tendencję do agregacji fenoksazyny. Ponadto, opisywany efekt agregacji jest powtarzalny oraz nie jest właściwością jednego konkretnego światłowodu. Najprawdopodobniej agregacja cząsteczek fenoksazyny ma związek ze składem chemicznym oraz strukturą wewnętrzną szkła, z którego zrobione są światłowody p2, p4, p6, ww4 i ww5.



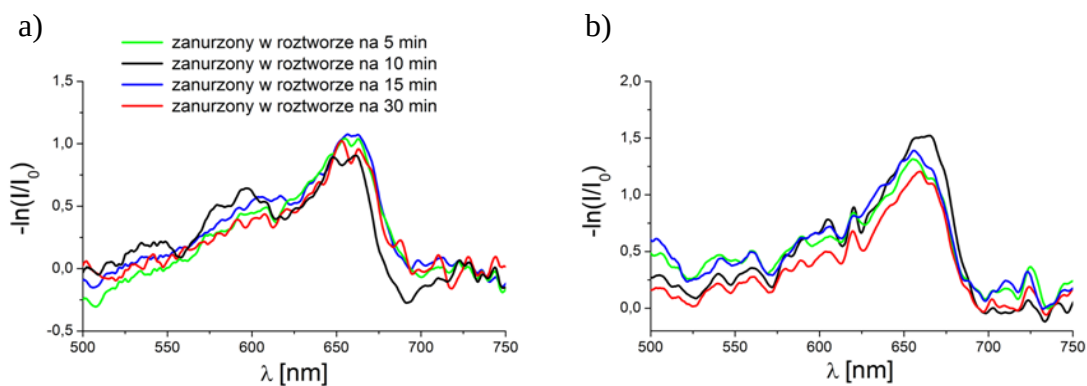
Rysunek 41. Widma wodnego roztworu fenoksazyny $0,3 \mu\text{M}$ otrzymanego w kuwecie 1 cm oraz różnych światłowodach SCF wykonanych ze szkła krzemionkowego.

W celu dalszego zbadania efektu agregacji podjęto szereg czynności mających na celu lepsze zrozumienie tego zjawiska. W pierwszej kolejności sprawdzono, czy po wypełnieniu światłowodu roztworem fenoksazyny, a następnie wyciągnięciu go z roztworu, absorpcja zmienia się w czasie. Przykładową serię takich pomiarów przedstawiono na wykresie poniżej (Rys. 42). Na prezentowanych widmach można zauważyć, iż sygnał absorpcji jest stabilny i nie zmienia się w ciągu przeszło godziny.



Rysunek 42. Widma wodnego roztworu fenoksazyny $0,07 \mu\text{M}$ w światłowodzie p4. Różnymi kolorami zaznaczono widma otrzymane po różnym czasie, który upłynął od wyciągnięcia światłowodu z roztworu.

Sprawdzono także, jak na obserwowane widma wpływa czas zanurzenia światłowodu w roztworze podczas procesu wypełniania (Rys. 43 a). Absorpcja nie zależy od czasu zanurzenia włókna w roztworze. W każdym przypadku cały światłowód był wypełniony.



Rysunek 43. a) Widma wodnego roztworu fenoksazyny $0,1 \mu\text{M}$ w światłowodzie p4. Różnymi kolorami zaznaczono widma otrzymane dla różnych czasów zanurzenia światłowodu w roztworze. b) Widma wodnego roztworu fenoksazyny $0,3 \mu\text{M}$ w światłowodzie p2. Różnymi kolorami zaznaczono widma otrzymane dla światłowodu który po wypełnieniu był wielokrotnie zanurzany w izopropanolu.

Wiedząc, że światło z lampki halogenowej nie jest skupione tylko na rdzeniu światłowodu SCF, rozważano również, czy sygnał faktycznie pochodzi z wewnętrznych ścianek kapilar. Po zanurzeniu światłowodu w roztworze fenoksazyna może osadzać się bowiem zarówno wewnątrz kapilar, jak i na zewnątrz światłowodu lub jego czole. Fenoksazyna rozpuszcza się lepiej w izopropanolu niż w wodzie, stąd też wypełniony wodnym roztworem światłowód zanurzano wielokrotnie w izopropanolu (Rys. 43 b). Nie zaobserwowano jednak żadnych zmian mierzonego widma absorpcyjnego. Fakt, że fenoksazyna odkłada się w wewnętrznej części kapilar został ostatecznie i jednoznacznie zweryfikowany za pomocą mikroskopii fluorescencyjnej, co zostanie pokazane w rozdziale 6.5.

Niektóre z prezentowanych widm (Rys. 41-Rys. 43) obarczone są dodatkowym szumem, mającym charakter wąskich pików czy też oscylacji. Jest to najczęściej związane z rozjustowywaniem się układu lub mechanicznym drganiem światłowodu prowadzącego światło do spektrometru.

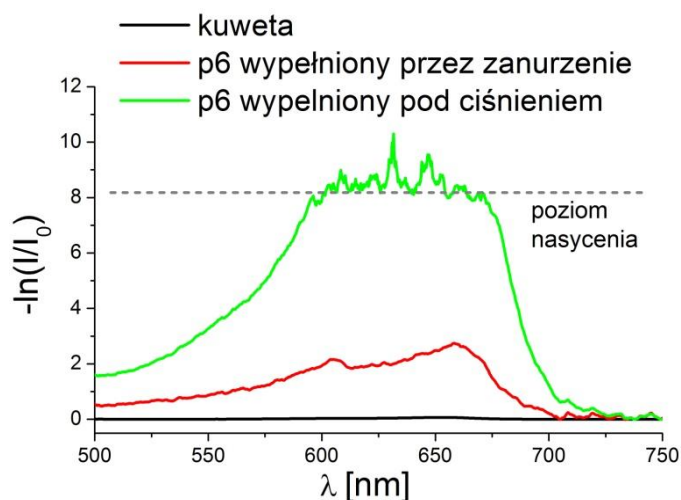
Jak pokazano w powyższych badaniach, fenoksazyna rozpuszczona w wodzie wykazuje tendencję do agregacji wewnątrz światłowodów ze szkła krzemionkowego. Efekt ten jest stabilny w czasie i powtarzalny. Zjawisko to jest charakterystyczne dla tego rodzaju szkła. Przypuszczalnie jest ono związane z tendencją przyłączania się kationów fenoksazyny do ujemnie naładowanych grup hydroksylowych obecnych na powierzchni szkła (podrozdział 2.4).

Takie fizykochemiczne właściwości powierzchni szkła krzemionkowego, w szczególności ilość zakończeń silanolowych na powierzchni, powinny zależeć od temperatury [68]. Podjęto więc próbę wygrzewania światłowodów przed wypełnieniem ich badanym roztworem. Światłowody SCF wygrzewano w piecyku opornościowym w temperaturze 200°C przez jedną godzinę oraz 175°C przez dwie godziny. Niestety po tym zabiegu światłowody stawały się niezwykle kruche i przestawały prowadzić światło, prawdopodobnie w wyniku mikrouszkodzeń. Takiej degradacji szkła przypuszczalnie można by uniknąć stosując wygrzewanie w próżni, jednak taka technika nie była dostępna w czasie przeprowadzania eksperymentu.

6.4 Światłowod wypełniony pod ciśnieniem wodnym roztworem fenoksazyny

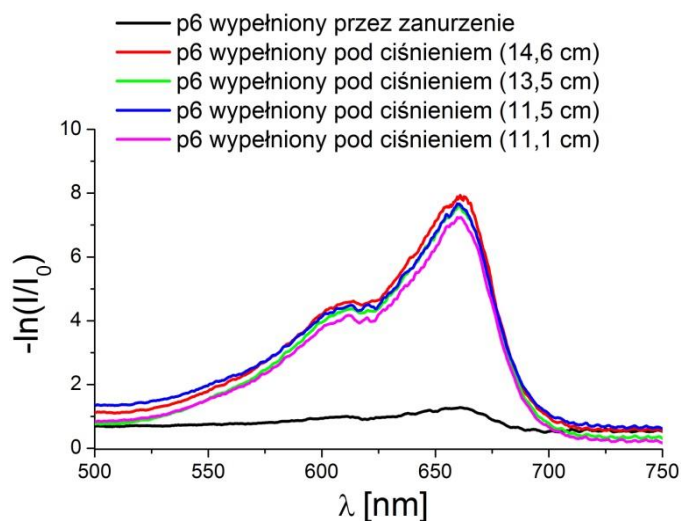
Wiedząc, że cząsteczki fenoksazyny mają tendencję do agregowania na ściankach kapilar wewnątrz światłowodu, sprawdzono jaki efekt daje wypełnienie światłowodu z zawieszonym rdzeniem z użyciem ciśnienia. Według wstępnych przewidywań, zwiększenie objętości roztworu przepływającej przez światłowod, a tym samym zwiększenie ilości przepływających cząsteczek fenoksazyny, powinno wpłynąć na otrzymywany sygnał poprzez wzrost absorpcji. Aby to potwierdzić umocowano i uszczelniono światłowod w standardowej igle strzykawki medycznej o pojemności 10 ml. Wypełnienie światłowodu, czy też przepłukiwanie go, odbywało się poprzez odpowiednie naciśnięcie tłoka przez 5 minut.

Na rysunku 44 zaprezentowane są widma absorpcyjne dla roztworu fenoksazyny o stężeniu 0,3 μM w kuwecie, w światłowodzie wypełnianym przez zanurzenie (jak w rozdziale 6.3) oraz w światłowodzie wypełnianym przez przepłukiwanie roztworem za pomocą strzykawki. Absorpcja w światłowodzie wypełnianym przez przepłukiwanie za pomocą strzykawki jest tak duża, że nastąpiło nasycenie i nie można dokładnie określić maksimum pasma absorpcyjnego. Mimo to widać, że maksimum tej absorpcji jest około 5 razy większe niż w światłowodzie wypełnionym przez zanurzenie w roztworze.



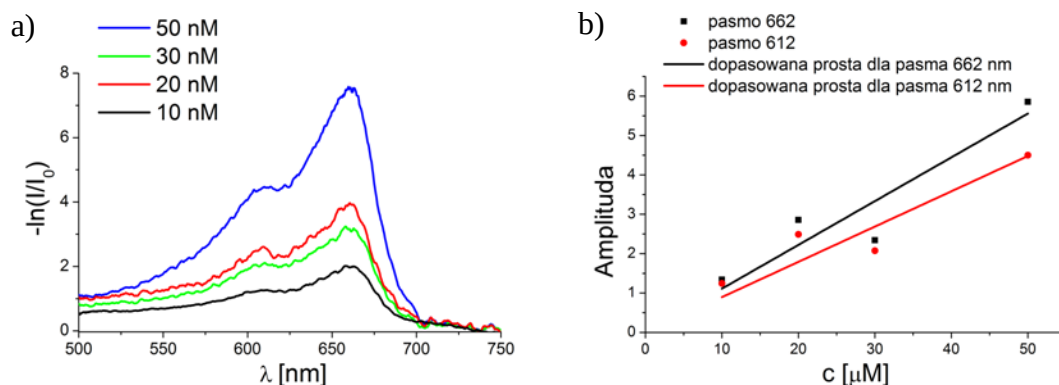
Rysunek 44. Widma wodnego roztworu fenoksazyny $0,3 \mu\text{M}$ otrzymane w: kuwecie 1 cm (kolor czarny), światłowodzie p6 wypełnionym przez zanurzenie w roztworze (kolor czerwony), światłowodzie p6 wypełnionym pod ciśnieniem za pomocą strzykawki (kolor zielony).

Ze względu na nasycenie, dokładna analiza widma otrzymanego przy przepłukiwaniu światłowodu roztworem o stężeniu $0,3 \mu\text{M}$ jest niemożliwa. Wykonano zatem pomiar ze znacznie mniejszym stężeniem 50 nM . Jednocześnie sprawdzono, jak zmienia się absorpcja przy kolejnym skracaniu światłowodu od długości $14,6 \text{ cm}$ do $11,1 \text{ cm}$ (Rys. 45). Zauważalne jest, że po ucięciu końcówki światłowodu pasmo fenoksazyny nie zanika ani też nie zmienia swojej amplitudy w znaczący sposób. Można więc wnioskować, że fenoksazyna znajduje się w światłowodzie na odcinku dłuższym niż $3,5 \text{ cm}$ (przypomnijmy, że w opisanych w poprzednim rozdziale pomiarach absorpcja zanikała już po odcięciu 1 cm).



Rysunek 45. Widmo wodnego roztworu fenoksazyny 50 nM otrzymane w światłowodzie p6 wypełnionym przez zanurzenie w roztworze (kolor czarny) oraz w światłowodzie p6 wypełnionym pod ciśnieniem za pomocą strzykawki po kolejnym skróceniu światłowodu.

Wynika z tego, że zwiększając ciśnienie cieczy podczas procesu wypełniania, zmienia się ilość cząsteczek fenoksazyny, które wpływają do kapilary, co modyfikuje rejestrowany sygnał absorpcji. W stosowanym prostym układzie z plastikową strzykawką, nie można było utrzymać takich samych warunków ciśnienia dla wszystkich pomiarów. Konsekwencją takiego stanu rzeczy jest nieregularna zmiana sygnału absorpcji ze zmianą stężenia (Rys. 46), co nie pozwala na otrzymanie informacji na temat stężenia mierzonego roztworu. Prezentowane dane analizowano w sposób analogiczny jak wykresy w podrozdziale 6.3.



Rysunek 46. a) Widma wodnych roztworów fenoksazyny w światłowodzie p6 wypełnionym pod ciśnieniem za pomocą strzykawki dla zakresu stężeń 10 nM-50 nM. b) Zależność absorpcji wodnego roztworu fenoksazyny w światłowodzie p6 od stężenia. Czarnymi kwadratami oznaczono wartości amplitudy A_1 (amplituda pasma 662 nm), czerwonymi kropkami oznaczono wartości amplitudy A_2 (amplituda pasma 612 nm). Dopasowane proste metodą regresji liniowej: kolor czarny odpowiada pasmu 662 nm, kolor czerwony pasmu 612 nm.

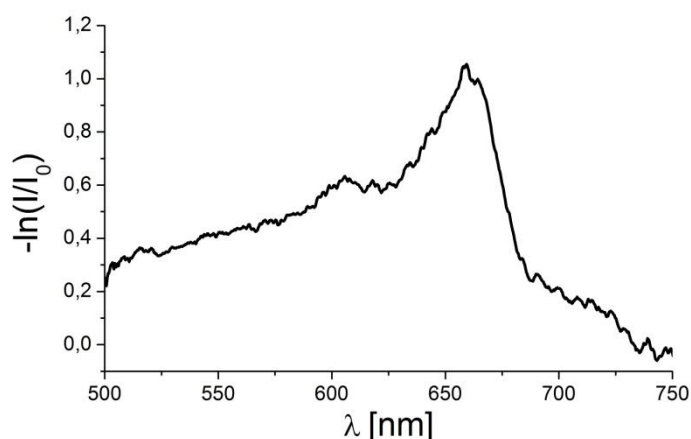
W opisywanym układzie można było zarejestrować przepływ roztworu przez światłowod jedynie na podstawie pojawiającej się na końcu światłowodu kropli cieczy. Wykluczało to możliwość dokładnego określenia ile roztworu przepłynęło przez kapilary. Byłoby to możliwe dopiero przy zastosowaniu układu pompy pozwalającej na utrzymanie identycznych warunków w kolejnych pomiarach. Mimo to, z wykonanego eksperymentu można wyciągnąć kilka ważnych wniosków jakościowych. W szczególności zauważono, że przepłukiwanie światłowodu roztworem potęguje efekt zwiększania absorpcji opisywany w rozdziale 6.3. Fakt ten można wytłumaczyć porównując ilość roztworu przepływającego przez kapilary światłowodu. Na podstawie doświadczenia oszacowano, że przez kapilary światłowodu przepłynie kilka razy więcej roztworu niż gdyby wypełnić go tylko przez zanurzenie. Oznacza to także, że wewnątrz światłowodu znajdzie się kilka razy więcej cząsteczek fenoksazyny, które mogą zostać zaadsorbowane do powierzchni coraz głębiej na ściankach kapilar światłowodu.

Rozumowanie to jest bardzo dużym uproszczeniem opisywanych procesów, w szczególności nie ma pewności że 100 % cząsteczek przepływających przez światłowod zostanie zaadsorbowanych do szkła światłowodu. Pokazuje on jednak skalę i potencjalne możliwości zastosowania tego zjawiska do badania roztworów

o małych stężeniach lub związków o niskim współczynniku absorpcji, niemożliwych do zmierzenia za pomocą standardowych metod absorpcyjnych.

Aby potwierdzić tę tezę wykonano pomiar światłowodu p6 wypełnionego wodnym roztworem fenoksazyny o stężeniu 1 nM (Rys. 47), gdzie czas przepływania światłowodu wydłużono z 5 do 200 minut. Obserwujemy wyraźne pasmo fenoksazyny, niemożliwe do zarejestrowania dla tak małego stężenia z użyciem wcześniej opisywanych metod. Dowodzi to, iż zwiększając ciśnienie lub wydłużając czas przepływania kapilar światłowodu można badać nanomolowe stężenia związków o niskim współczynniku absorpcji. Dodatkowo, wprowadzając odpowiednią kalibrację oraz modyfikacje układu pomiarowego umożliwiające dokładne zmierzenie objętości przepływającego roztworu, można zaproponować nie tylko pomiary jakościowe ale także ilościowe.

Według wiedzy autorki, dotychczas nie badano w światłowodach mikrostrukturalnych absorpcji roztworów o tak małych stężeniach.

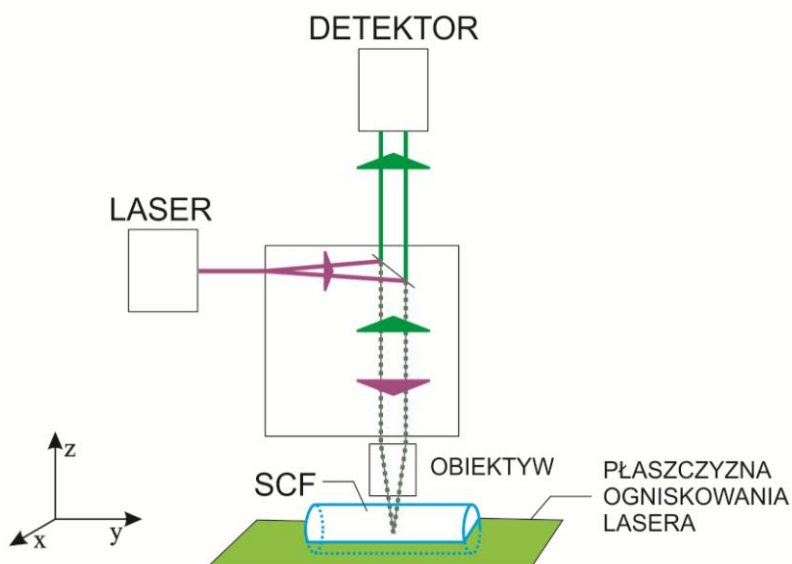


Rysunek 47. Widmo wodnego roztworu fenoksazyny 1 nM w światłowodzie p6 wypełnionym pod ciśnieniem za pomocą strzykawki przez 200 minut.

6.5 Badania fluorescencyjne światłowodów wypełnionych wodnym roztworem fenoksazyny

Opisywany w rozdziałach 6.3 i 6.4 proces agregacji fenoksazyny wymagał dalszej analizy. Przyjęta metoda spektroskopii absorpcyjnej światłowodów mikrostrukturalnych nie daje bowiem informacji z jakiego obszaru światłowodu pochodzi otrzymywane widmo absorpcyjne. Stąd też niemożliwe było jednoznaczne określenie przestrzennego rozkładu cząsteczek fenoksazyny w światłowodzie. W szczególności, w czasie prowadzenia eksperymentu pojawiło się pytanie, czy podczas zanurzania światłowodu w roztworze fenoksazyna gromadzi się wewnątrz kapilar światłowodu, czy może odkłada się np. na czole światłowodu.

Aby wyjaśnić tę kwestię podjęto próbę analizy rozkładu przestrzennego fenoksazyny w światłowodzie za pomocą konfokalnego mikroskopu fluorescencyjnego WiTec alpha 300. Badania fluorescencji wykonane zostały przez Zespół Obrazowania Ramanowskiego UJ w Jagiellońskim Centrum Badania Leków (JCET UJ). Schemat pomiaru przedstawiono poniżej (Rys. 48), natomiast dalsze szczegóły techniczne podano w dodatku B.

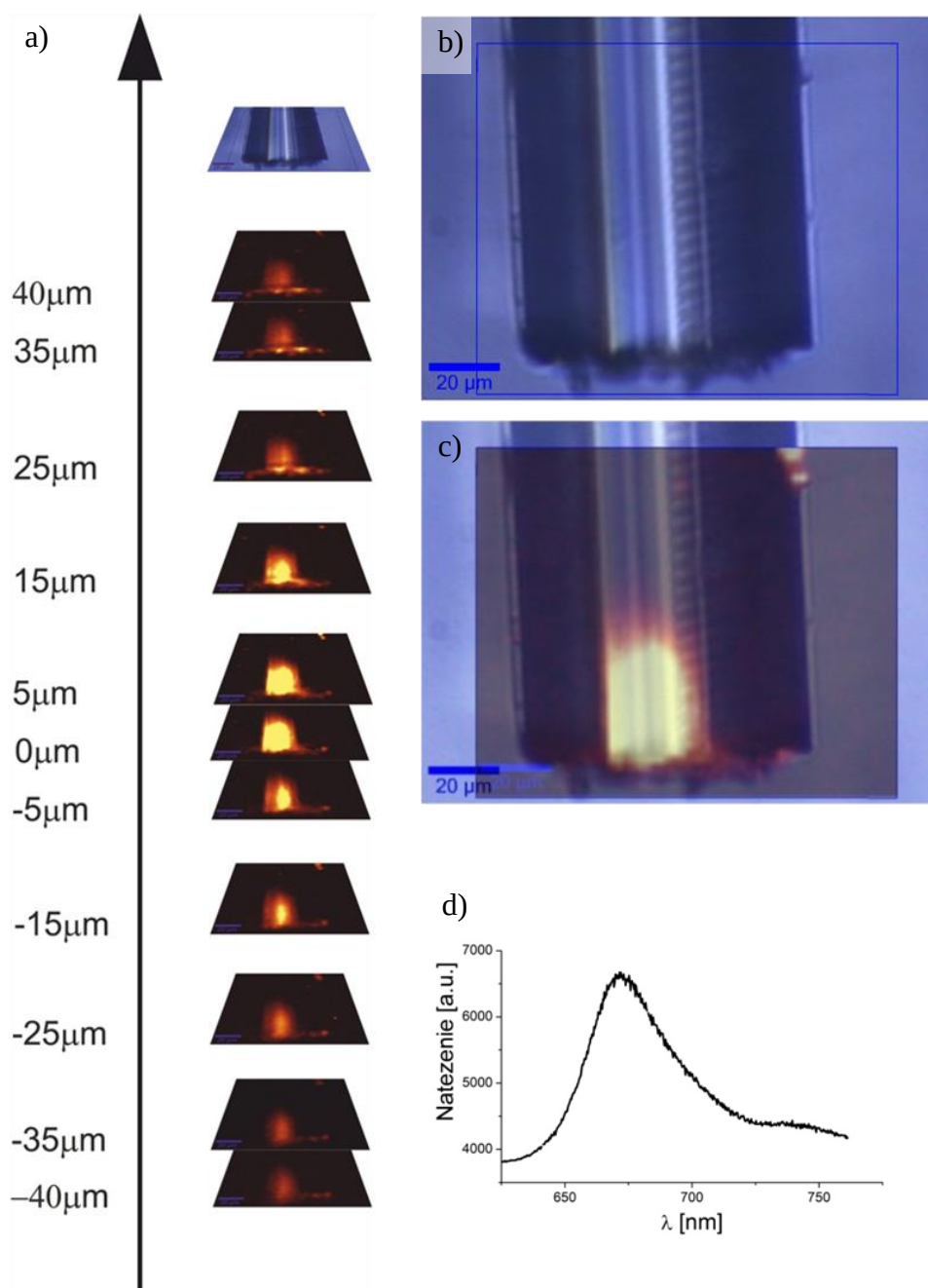


Rysunek 48. Schemat konfokalnego pomiaru fluorescencji światłowodu SCF.

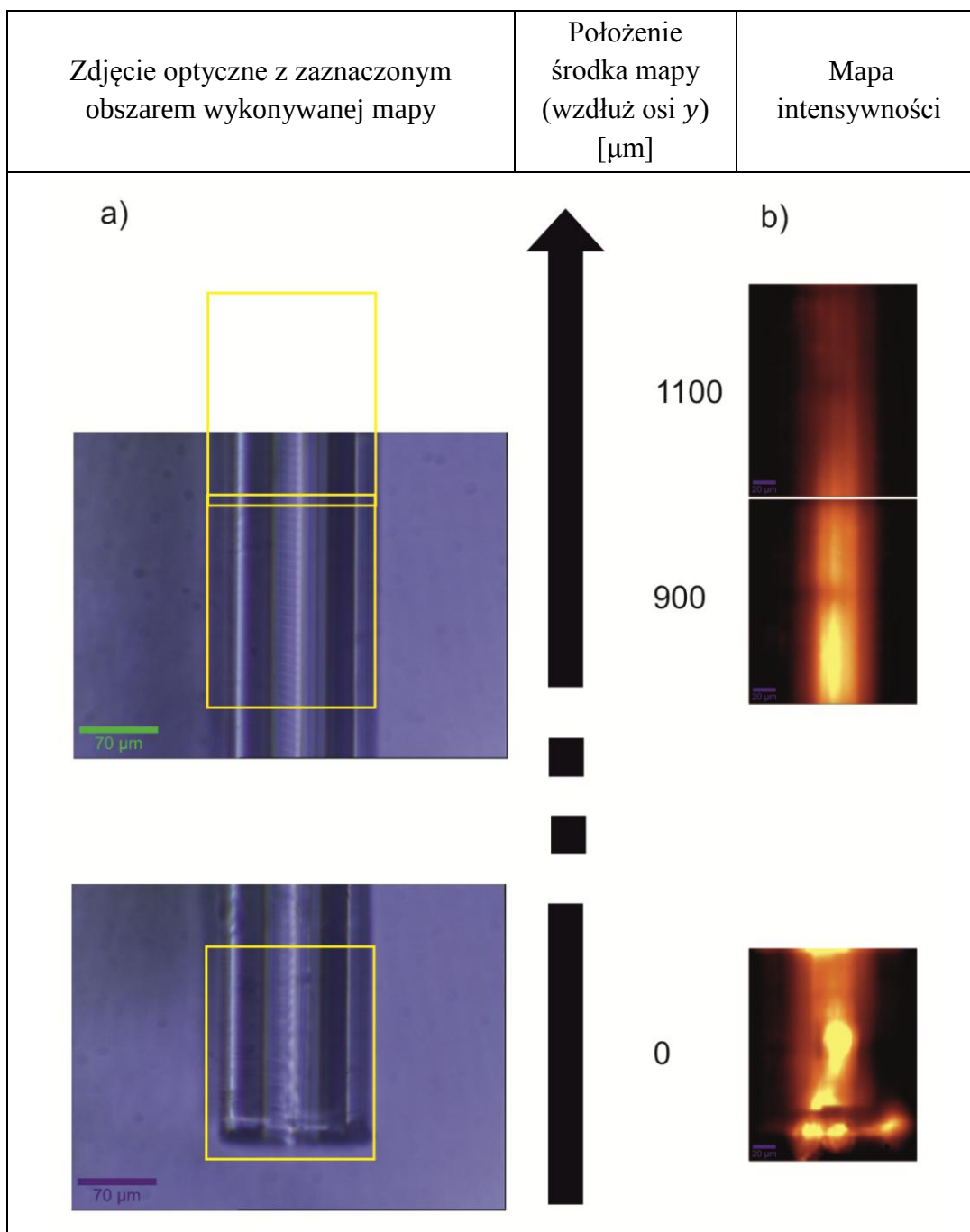
Widmo fluorescencji fenoksazyny otrzymano przez wzbudzenie laserem o długości fali 532 nm. Charakteryzuje się ono dwoma pasmami, pierwszym położonym około 670 nm oraz drugim przy długości fali około 735 nm (Rys. 49 d).

Wykonano serię map fluorescencji światłowodu p4 (Rys. 49). Światłowód był wypełniony wodnym roztworem fenoksazyny o stężeniu $0,2\ \mu\text{M}$ przez zanurzenie w roztworze. Mapy wykonano w różnych położeniach konfokalnych (kierunek z na rysunku powyżej Rys. 48), dając tym samym obraz przekroju światłowodu na różnych poziomach (Rys. 49 a). Intensywność fluorescencji jest największa dla centralnej części światłowodu, w miejscu gdzie mostki światłowodu schodzą się tworząc rdzeń ($z = 0$). Gdy $z \neq 0$ fluorescencja słabnie symetrycznie dla $\pm z$. Można jednoznacznie stwierdzić, że fluorescencja pochodzi tylko z obszaru kapilar światłowodu. Jest to szczególnie dobrze widoczne w porównaniu mapy fluorescencji z obrazem optycznym (Rys. 49 b i c). Co więcej, cząsteczki fenoksazyny osadzone wewnątrz kapilar agregują na odcinku pierwszych kilkudziesięciu mikrometrów, co jest obserwowane jako silny sygnał fluorescencji w kapilarach światłowodu.

Wykonano także mapy fluorescencji dla światłowodów p6 wypełnionych roztworami fenoksazyny o stężeniach $0,1\ \mu\text{M}$, $0,2\ \mu\text{M}$ oraz $0,3\ \mu\text{M}$. Fluorescencja była mierzona zazwyczaj na odcinku 0-1,5 mm (Rys. 50). Po tym odcinku sygnał fluorescencji zanikał. Przedstawiono tylko przykładowy wynik dla jednego stężenia roztworu ($0,1\ \mu\text{M}$) ponieważ nie zaobserwowano żadnej regularności związanej ze zmianą stężenia. Prawdopodobnie jest to związane z małym zakresem stężeń oraz małą próbą statystyczną przeprowadzonych pomiarów.



Rysunek 49. Mapa fluorescencji końca światłowodu p4 wypełnionego wodnym roztworem fenoksazyny o stężeniu $0,2 \mu\text{M}$. Jaśniejszy kolor oznacza większą intensywność fluorescencji. a) Przykładowe zdjęcie optyczne oraz mapy intensywności fluorescencji fenoksazyny zbierane dla różnej płaszczyzny ogniskowania lasera (z). b) Zdjęcie optyczne badanego fragmentu światłowodu SCF dla $z = 0$. c) Mapa intensywności fluorescencji wykonana dla $z = 0$ nałożona na zdjęcie optyczne. d) Przykładowe widmo fluorescencji fenoksazyny.



Rysunek 50. Mapa fluorescencji końca światłowodu p6 wypełnionego wodnym roztworem fenoksazyny o stężeniu $0,1 \mu\text{M}$. a) Zdjęcia optyczne obszaru wykonywanej mapy (oznaczono żółtą ramką) b) Mapy intensywności fluorescencji fenoksazyny zbierane dla tej samej płaszczyzny ogniskowania lasera ($z = 0$) dla stolika manipulacyjnego przesuwanego wzdłuż światłowodu (wzdłuż kierunku y). Jaśniejszy kolor oznacza większą intensywność fluorescencji.

Opisywane powyżej wyniki mają charakter wstępnych pomiarów jakościowych. Aby móc wyciągnąć szersze wnioski dotyczące np. ilości i dokładnego rozkładu przestrzennego osadzonych cząsteczek fenoksazyny, należałoby przeprowadzić dodatkowe systematyczne pomiary. Wykraczało to jednak znacznie poza zakres tej rozprawy.

Mimo swojego wstępnego i jakościowego charakteru, opisane wyniki jednoznacznie dowodzą agregacji barwnika kationowego, jakim jest fenoksazyna, wewnątrz kapilar światłowodów mikrostrukturalnych. Według wiedzy autorki, efekty te nie były dotychczas badane w światłowodach mikrostrukturalnych.

6.6 Światłowod wypełniony roztworem fenoksazyny w innych rozpuszczalnikach

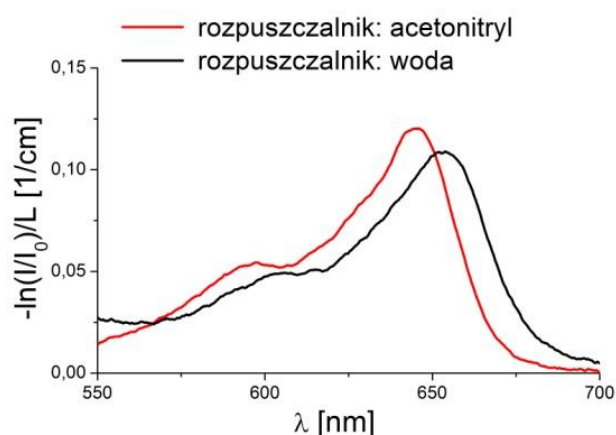
W podrozdziale 2.4 opisano podstawowe właściwości powierzchni szkła krzemionkowego. W szczególności, z literatury [70, 71] wynika, iż istnieją dwa podstawowe mechanizmy przyłączania cząsteczek przez powierzchnię szkła. W pierwszym przypadku dochodzi do podstawienia kationu wodoru w grupie silanolowej, w drugim zaś cząsteczki łączą się z powierzchnią poprzez przyciąganie elektrostatyczne. Nie wiadomo, który z mechanizmów jest przeważający w opisywanych w rozdziałach 6.2 i 6.3 eksperymentach. Przeprowadzone badania wskazują, że agregacji ulegają kationowe barwniki, takie jak fenoksazyna, w przeciwieństwie do barwników anionowych, takich jak błękit bromofenylowy. To specyficzne zachowanie dla kationowego i anionowego charakteru barwnika jest spowodowane budową jonową tych związków organicznych.

Opisywane pomiary były wykonywane z użyciem wody jako rozpuszczalnika. Nasuwa to pytanie czy dysocjacja cząsteczek barwnika jest niezbędna dla agregacji fenoksazyny w światłowodach wykonanych ze szkła krzemionkowego.

Proces dysocjacji, pozwalający na występowanie jonów w roztworze, jest uzależniony nie tylko od właściwości jonowych samej cząsteczki. Istotne są także właściwości otoczenia tej cząsteczki, czyli rodzaj rozpuszczalnika. W szczególności, im wyższa stała dielektryczna rozpuszczalnika, tym łatwiej zachodzi dysocjacja. Stała dielektryczna wody jest wysoka, wynosi $\epsilon_r = 78,5$. Można więc wnioskować, że cząsteczki fenoksazyny w wodzie ulegają całkowitej

dysocjacji. Chcąc zbadać jaki wpływ na zjawisko agregacji ma zdysocjowana forma fenoksazyny, podjęto próbę zbadania agregacji fenoksazyny rozpuszczonej w rozpuszczalnikach o niższej stałej dielektrycznej. Pomiary wykonano w acetonitrylu $\epsilon_r = 38,8$ oraz toluenie $\epsilon_r = 2,4$ [92], w których dysocjacja fenoksazyny nie zachodzi, lub zachodzi w mniejszym stopniu niż w wodzie.

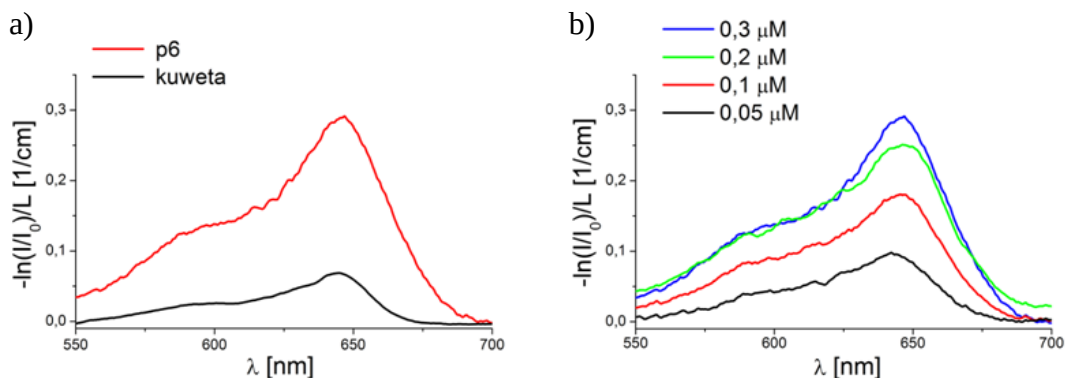
Widmo roztworu fenoksazyny w acetonitrylu mierzone w kuwecie charakteryzuje się dwoma pasmami, które są nieco przesunięte w stronę krótszych długości fali, w stosunku do widma roztworu wodnego (Rys. 51).



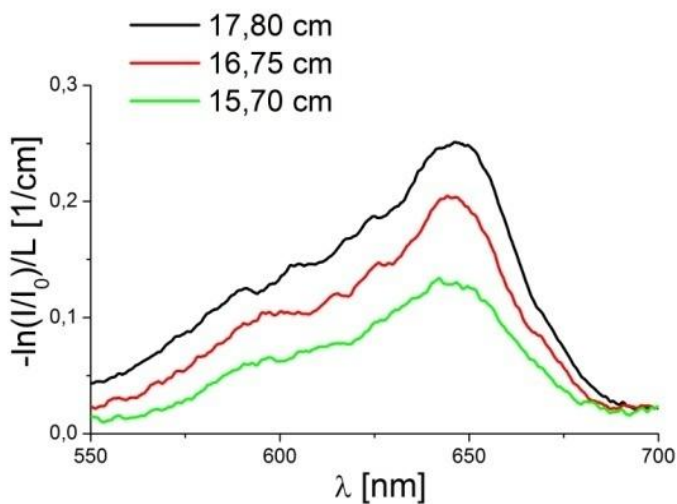
Rysunek 51. Widma absorpcyjne roztworu fenoksazyny w acetonitrylu (kolor czerwony) oraz w wodzie (kolor czarny) o stężeniu $0,4 \mu\text{M}$ w kuwecie 1 cm.

Wykonano pomiary absorpcji roztworów fenoksazyny w światłowodzie p6 dla zakresu stężeń od $0,05 \mu\text{M}$ do $0,3 \mu\text{M}$ (Rys. 52 b). Podobnie jak dla pomiarów roztworów wodnych fenoksazyny, obserwowana absorpcja w światłowodzie jest silniejsza niż ta w kuwecie (Rys. 52 a). Sugeruje to istnienie efektu agregacji cząsteczek fenoksazyny wewnątrz kapilar światłowodu. Jednak agregacja ta cechuje się nieco innymi właściwościami, w porównaniu do zjawiska obserwowanego dla roztworów wodnych. Jak przedstawiono w rozdziale 6.3, fenoksazyna w roztworach wodnych ma tendencję do agregowania w kapilarach na bardzo krótkich odcinkach. Dla stężeń z zakresu $0,05 \mu\text{M}$ - $0,3 \mu\text{M}$, odcinki te są poniżej 1 cm, a jak sprawdzono za pomocą mikroskopii fluorescencyjnej, jest to zazwyczaj ok. 1,5 mm (rozdział 6.5). Fenoksazyna rozpuszczona w acetonitrylu zaś, jest obecna na zdecydowanie dłuższych odcinkach (Rys. 53). Podzielona przez długość światłowodu absorpcja maleje wraz ze zmniejszającą się długością

światłowodu. Można stąd wnioskować, że prawdopodobnie cząsteczki fenoksazyny nie są rozłożone równomiernie wzdłuż światłowodu, ale wykazują pewien gradient koncentracji.

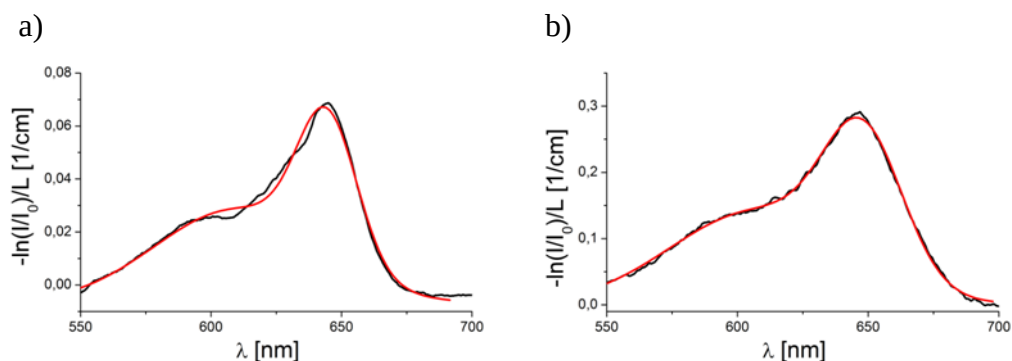


Rysunek 52. a) Widmo absorpcyjne roztworu fenoksazyny w acetonitrylu o stężeniu 0,3 μM w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodzie p6 (kolor czerwony). b) Widma roztworów fenoksazyny w acetonitrylu w światłowodzie p6 dla zakresu stężeń 0,05-0,3 μM .



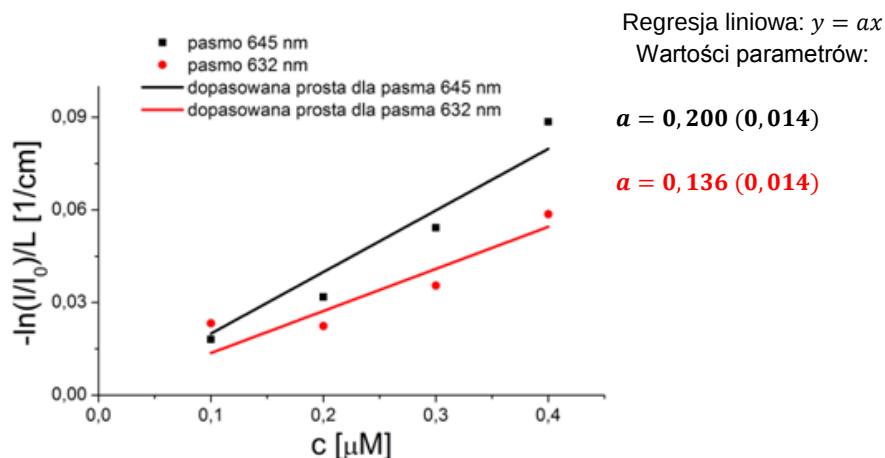
Rysunek 53. Widma absorpcyjne światłowodu p6 wypełnionego roztworem fenoksazyny w acetonitrylu o stężeniu 0,2 μM po skróceniu światłowodu od 17,8 cm do 15,7 cm.

Analizę wyników eksperymentalnych przeprowadzono w sposób analogiczny jak dla roztworów wodnych fenoksazyny w podrozdziale 6.3. Do krzywych eksperymentalnych dopasowano krzywą będącą sumą dwóch krzywych gaussowskich (równanie (6-1)) (Rys. 54).



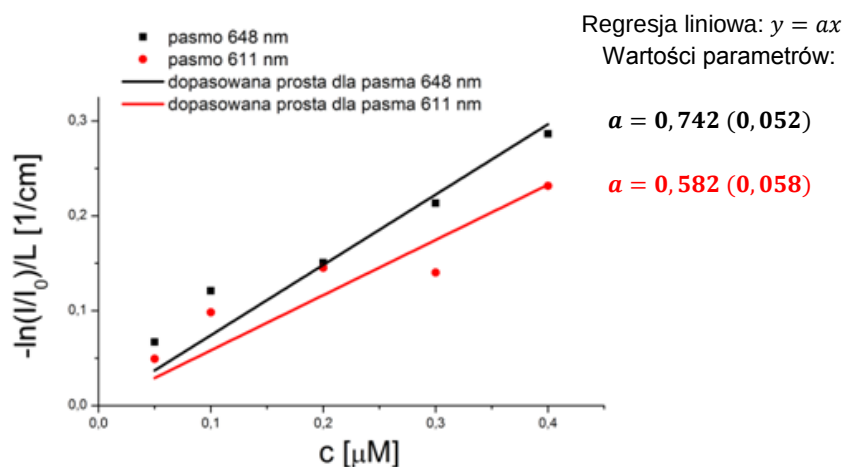
Rysunek 54. a) Widmo absorpcyjne roztworu fenoksazyny w acetonitrylu o stężeniu 0,3 μM w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz dopasowana krzywa o wzorze (6-1) (kolor czerwony). b) Widmo absorpcyjne roztworu fenoksazyny w acetonitrylu o stężeniu 0,3 μM w światłowodzie p6 (kolor czarny) oraz dopasowana krzywa o wzorze (6-1) (kolor czerwony).

Krzywe dopasowane do danych eksperymentalnych otrzymanych w kuwecie były sumą dwóch profili gaussowskich, których średnie położenie było 645 nm i 632 nm, a szerokość 11 nm oraz 33 nm. Zależność amplitud obu pasm od stężenia przedstawiono na wykresie poniżej (Rys. 55) wraz z wartościami współczynników dopasowanych prostych. Na podstawie prawa Lamberta-Beera (równanie (3-3)) można powiedzieć, iż współczynnik absorpcji ϵ dla fenoksazyny rozpuszczonej w acetonitrylu wynosi odpowiednio 0,200 (0,014) $(\text{cmM})^{-1}$ dla pasma 645 nm oraz 0,136 (0,014) $(\text{cmM})^{-1}$ dla pasma 632 nm.



Rysunek 55. Zależność absorpcji od stężenia roztworu fenoksazyny w acetonitrylu w kuwecie 1 cm. Czarnymi kwadratami oznaczono wartości amplitudy A_1 (amplituda pasma 645 nm), czerwonymi kropkami oznaczono wartości amplitudy A_2 (amplituda pasma 632 nm). Do danych doświadczalnych dopasowano proste metodą regresji liniowej (kolor czarny odpowiada pasmu 645 nm, kolor czerwony pasmu 632 nm).

Średnie położenie profili Gaussa składających się na krzywe dopasowane do widm roztworu fenoksazyny w światłowodzie p6 wynosiło 648 nm oraz 611 nm, natomiast ich szerokości odpowiednio 14 nm oraz 34 nm. Zależność amplitud obu pasm od stężenia przedstawiono na wykresie poniżej (Rys. 56) wraz z wartościami współczynników dopasowanych prostych. Tym samym można wnioskować, że współczynniki absorpcji $\epsilon\Phi$ wynosiły odpowiednio $0,742 (0,052) (\text{cmM})^{-1}$ dla pasma 647,5 nm oraz $0,582 (0,058) (\text{cmM})^{-1}$ dla pasma 610,6 nm.



Rysunek 56. Zależność absorpcji od stężenia dla roztworu fenoksazyny w acetonitrylu w światłowodzie p6. Czarnymi kwadratami oznaczono wartości amplitudy A_1 (amplituda pasma 648 nm), czerwonymi kropkami oznaczono wartości amplitudy A_2 (amplituda pasma 611 nm). Do danych doświadczalnych dopasowano proste metodą regresji liniowej (kolor czarny odpowiada pasmu 648 nm, kolor czerwony pasmu 611 nm).

Zwiększenie sygnału absorpcji względem pomiarów w kuwecie świadczy o agregacji fenoksazyny w światłowodzie, dodatkowo można zaobserwować lekkie odchylenie od dopasowanych prostych (Rys. 56). Jednak aby mieć pewność, czy obserwowany efekt jest powtarzającą się tendencją, należałoby wykonać podobny pomiar dla większego zakresu stężeń.

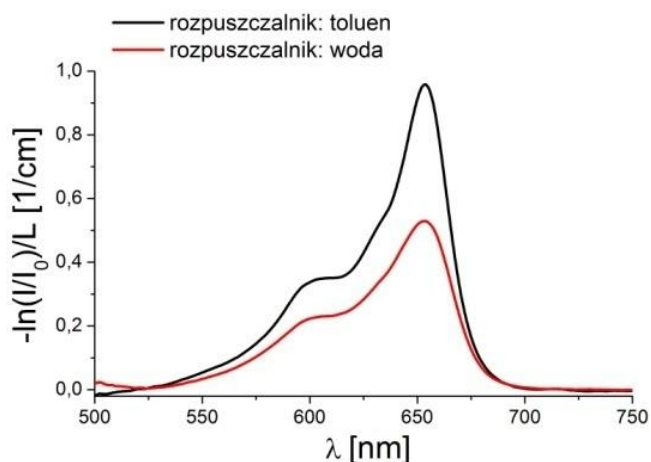
Porównując dane otrzymane w kuwecie oraz w światłowodzie p6 wykorzystano współczynnik absorpcji podzielony przez długość kuwety lub światłowodu (Tab. 3). W takim zestawieniu zauważalny jest około dwukrotny wzrost współczynnika absorpcji w światłowodzie w stosunku do kuwety. Chcąc jednak skonfrontować otrzymane wyniki pomiarów z acetonitrylem jako rozpuszczalnikiem, z tymi gdzie rozpuszczalnikiem była woda, użyto absorbancji nie uwzględniającej długości światłowodu. Przy takim porównaniu absorbancja fenoksazyny rozpuszczonej w acetonitrylu jest większa o około 30% w stosunku do absorbancji w wodzie.

	Położenie pasma [nm]	Współczynnik absorpcji/ absorbancja	Położenie pasma [nm]	Współczynnik absorpcji/ absorbancja
rozpuszczalnik: acetonitryl				
kuweta	645	$0,200 \text{ (cmM)}^{-1}$	632	$0,136 \text{ (cmM)}^{-1}$
światłowód p6	648	$0,742 \text{ (cmM)}^{-1}$	611	$0,582 \text{ (cmM)}^{-1}$
światłowód p6	648	$12,763 \text{ (M)}^{-1}$	611	$10,108 \text{ (M)}^{-1}$
rozpuszczalnik: woda				
kuweta	655	$0,198 \text{ (cmM)}^{-1}$	612	$0,117 \text{ (cmM)}^{-1}$
światłowód p4	662	$7,539 \text{ (M)}^{-1}$	612	$5,458 \text{ (M)}^{-1}$

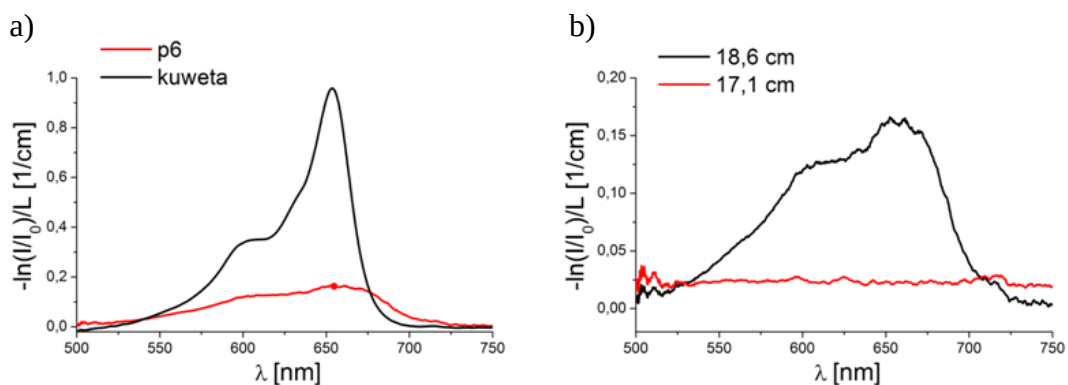
Tabela 3. Zestawienie położenia oraz absorbancji dla pasm absorpcyjnych fenoksazyny rozpuszczonej w wodzie oraz acetonitrylu dla pomiarów wykonanych w kuwecie 1 cm oraz w światłowodach p4 oraz p6.

Jak pokazuje powyższe doświadczenie, zmiana rozpuszczalnika z wody na acetonitryl zmieniła proces adsorpcji cząsteczek fenoksazyny do powierzchni światłowodu. Spróbowano także użycia rozpuszczalnika o jeszcze niższej stałej dielektrycznej - toluenu. Rozpuszczalnik ten bardzo słabo rozpuszcza związki jonowe takie jak fenoksazyna. Stąd też, nie mając dostępu do wagi analitycznej o bardzo dużej precyzji, nie było możliwości przygotowania roztworu o konkretnym stężeniu. Sporządzono więc roztwór nasycony. Dodatkowym utrudnieniem w pracy z toluenem jest współczynnik załamania światła, który jest nieznacznie wyższy od współczynnika załamania szkła krzemionkowego. Powodowało to bardzo duże osłabienie sygnału transmitowanego przez szklany światłowód SCF.

Widmo absorpcyjne fenoksazyny w toluenie jest bardzo podobne do widma fenoksazyny rozpuszczonej w wodzie (Rys. 57). Nasyconym roztworem fenoksazyny wypełniono światłowód p6. Absorpcja w światłowodzie podzielona odpowiednio przez długość światłowodu jest mniejsza od absorpcji w kuwecie 1 cm (Rys. 58 a). Jednocześnie skracając światłowód o 1,5 cm zauważono zanik pasma fenoksazyny (Rys. 58 b).



Rysunek 57. Widma absorpcyjne roztworu fenoksazyny w kuwecie 1 cm: w wodzie o stężeniu 2 μM (kolor czerwony) oraz nasyconego roztworu w toluenie (kolor czarny).



Rysunek 58. a) Widmo absorpcyjne nasyconego roztworu fenoksazyny w toluenie w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodzie p6 (kolor czerwony). b) Widma absorpcyjne światłowodu p6 wypełnionego nasyconym roztworem fenoksazyny w toluenie po skróceniu światłowodu od 18,6 cm do 17,1 cm.

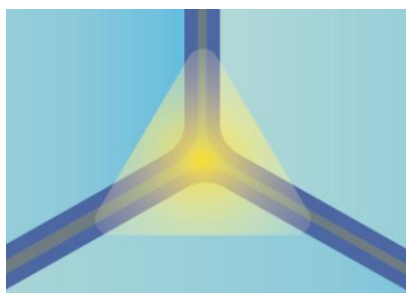
Powyższe obserwacje dotyczące agregacji fenoksazyny rozpuszczonej w acetonitrylu oraz toluenie wskazują na wysoki stopień skomplikowania procesów zachodzących na powierzchni szkła światłowodu. Nie można wysnuć prostych wniosków, np. że agregacja odbywa się tylko poprzez przyciąganie kationów do powierzchni szkła. Okazuje się bowiem, że agregacja zachodzi zarówno w środowisku w pełni zdysocjowanym, jak i niezdysojowanym lub zdysocjowanym częściowo. Ma ona nieznacznie inny charakter w każdym z tych

trzech przypadków, gdzie rozpuszczalnikiem była woda, acetonitryl i toluen. Dodatkowo, w przypadku toluenu, trudno jest postawić jednoznaczną diagnozę na temat zachowania się cząsteczek fenoksazyny ze względu na zmianę właściwości falowodowych światłowodu wypełnionego tym rozpuszczalnikiem.

6.7 Podsumowanie i interpretacja pomiarów wykonanych dla szkła krzemionkowego

Jak pokazano w niniejszym rozdziale, światłowody wykonane ze szkła krzemionkowego zachowują się zupełnie różnie w stosunku do cząsteczek kationowych (np. fenoksazyna) i anionowych (np. błękit bromofenyłowy). Cząsteczki anionowe nie wykazują zjawiska agregacji, a przedstawione wyniki zgadzają się z założonym prawem Lamberta-Beera (równanie (3-4)) dla światłowodów mikrostrukturalnych o szklanym rdzeniu.

Cząsteczki kationowe wykazują tendencję do adsorpcji na powierzchni szkła. Ponieważ pomiar jest oparty na efekcie fali zanikającej, to można powiedzieć, że obserwujemy tylko obszar bardzo blisko powierzchni szkła. Na rysunku poniżej przedstawiono schematycznie przekrój światłowodu wraz z warstwą zaadsorbowanych do powierzchni szkła cząsteczek fenoksazyny (Rys. 59).



Rysunek 59. Model światłowodu z zawieszonym rdzeniem ze szkła krzemionkowego wypełnionego wodnym roztworem fenoksazyny. Schematycznie zaznaczono pole świetlne kolorem żółtym, szkło światłowodu kolorem szarym, roztwór jasnym kolorem niebieskim oraz zaadsorbowane do szkła cząsteczki fenoksazyny ciemnym niebieskim.

Gdy stężenie cząsteczek fenoksazyny jest większe przy powierzchni niż w innych obszarach kapilary, obserwujemy zwiększenie sygnału absorpcji

względem sygnału w kuwecie. Zjawisko to nie jest uwzględnione w równaniu (3-4), ale wykazuje podobne zachowanie liniowo rosnącej absorpcji względem rosnącego stężenia (równania (6-8) i (6-9)). W dodatku A niniejszej pracy zostanie pokazane, że agregacja związków kationowych i brak agregacji dla związków anionowych zachodzi także dla innych barwników organicznych.

Potwierdzono, że agregacja cząsteczek fenoksazyny wewnątrz kapilar światłowodu jest zjawiskiem stosunkowo stabilnym i powtarzalnym. Nie jest to efekt jednostkowy, charakterystyczny dla jednego wybranego światłowodu, ale najprawdopodobniej dla wszystkich światłowodów wykonanych ze szkła krzemionkowego.

Za pomocą mikroskopii fluorescencyjnej jednoznacznie pokazano, że dla wybranego zakresu stężeń fenoksazyna rozpuszczona w wodzie odkłada się na odcinku nie dłuższym niż 1,5 mm od czoła światłowodu. Dokładny mechanizm tego zjawiska pozostaje nieznany. Użycie jako rozpuszczalników toluenu i acetonitrylu zamiast wody pokazało, że zmiana rozpuszczalnika wpływa na ten proces, ale nie niweluje go całkowicie.

Analizując powyższe eksperymenty w kontekście stosowania światłowodów mikrostrukturalnych w technikach spektroskopowych, można stwierdzić, iż dla cząsteczek anionowych faktycznie możliwe jest realizowanie pomiarów jakościowych jak i ilościowych. Znając funkcję Φ i długość światłowodu możemy z widma absorpcyjnego dowiedzieć się ile badanej substancji było w roztworze pierwotnym. Natomiast w przypadku cząsteczek kationowych możliwa jest analiza jakościowa, zaś analiza ilościowa wymagałaby odpowiedniej kalibracji. Możemy bowiem sobie wyobrazić, że utrzymując te same warunki doświadczenia i znając wcześniej wyznaczaną prostą zależności absorbancji od stężenia, tak jak otrzymane proste (6-8) i (6-9), możemy dowiedzieć się jakie stężenie fenoksazyny było w badanym roztworze.

Co więcej, jak pokazano w rozdziale 6.4, wykorzystując efekt agregacji fenoksazyny, poprzez wypełnienie światłowodów pod ciśnieniem, można zmierzyć widma absorpcji roztworów o bardzo małych stężeniach, lub związków o bardzo małym współczynniku absorpcji. Można mieć nadzieję na doprowadzenie w przyszłości do zastosowania tej techniki w pomiarach nie tylko jakościowych ale także ilościowych.

7 Pomiarym spektroskopowe światłowodów wykonanych ze szkieł mieszanych

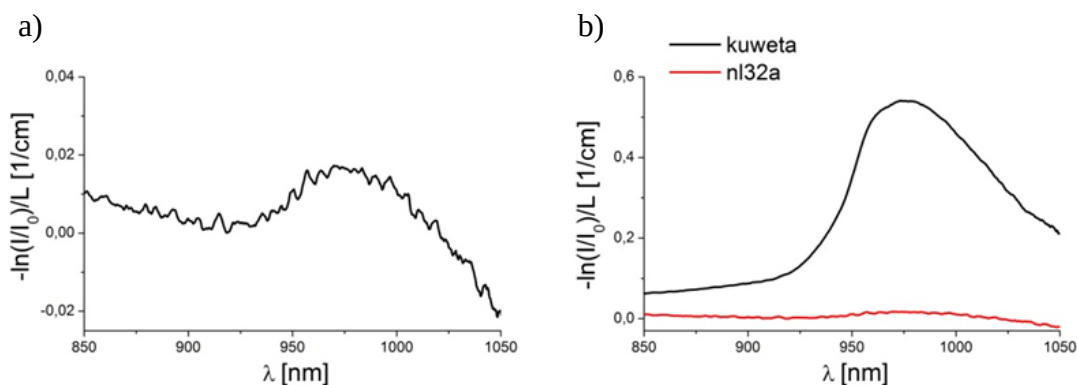
Opisane w rozdziale 6 badania w światłowodach mikrostrukturalnych wykonanych ze szkła krzemionkowego pozwalają wnioskować, że obserwowany efekt agregacji fenoksazyny jest właściwością materiałową, zależną od fizykochemicznych zjawisk na powierzchni szkła. Szkła krzemianowe oprócz tlenku krzemu (IV) zawierają także inne tlenki (podrozdział 2.4). Wydaje się, że zmiana składu chemicznego szkła może pozwolić na zmianę obserwowanych efektów powierzchniowych. Nie jest to jednak oczywiste, jak już wspomniano w podrozdziale 2.4, sugeruje się czasem, że adsorpcja do powierzchni szkła związków o budowie jonowej nie zależy silnie od składu chemicznego szkła światłowodu [72].

Aby sprawdzić czy zmiana składu chemicznego szkła wpływa na agregację barwników organicznych w kapilarach światłowodu, wykonano pomiary w światłowodach ze szkieł krzemianowych analogiczne jak dla światłowodów krzemionkowych (rozdział 6). Do pomiarów użyto opisane w rozdziale 3.1 światłowody: nl32a (szkło NC21A, skład: SiO₂ 55%, B₂O₃ 26%, Al₂O₃ 1%, Li₂O 3,3%, Na₂O 9,5%, K₂O 5,5%) oraz nl16d (szkło PBG08, skład: SiO₂ 40%, PbO 30%, Ga₂O₃ 13%, Bi₂O₃ 10%, CdO 7%).

Te przedstawione poniżej badania miały charakter rozpoznawczy, a więc ich opis oraz analiza są wyłącznie jakościowe.

7.1 Światłowod nl32a

Opisane poniżej pomiary absorpcji w światłowodach krzemianowych wykonano dla roztworów wodnych. Eksperyment rozpoczęto od zmierzenia widma absorpcyjnego światłowodu nl32a wypełnionego samym rozpuszczalnikiem, tj. wodą (Rys. 60). Porównując absorpcję w kuwecie oraz w światłowodzie zauważalna jest znacznie mniejsza absorpcja w światłowodzie niż w kuwecie. Różnica ta jest większa niż dla światłowodów krzemionkowych (Rys. 27). Światłowod nl32a charakteryzuje się bowiem większą średnicą rdzenia oraz większym współczynnikiem załamania światła szkła, a co za tym idzie mniejszym współczynnikiem Φ (Rys. 15) w porównaniu do używanych w rozdziale 6 światłowodów krzemionkowych. Uzyskujemy więc potwierdzenie opisanego wcześniej efektu związanego z zasięgiem fali zanikającej.

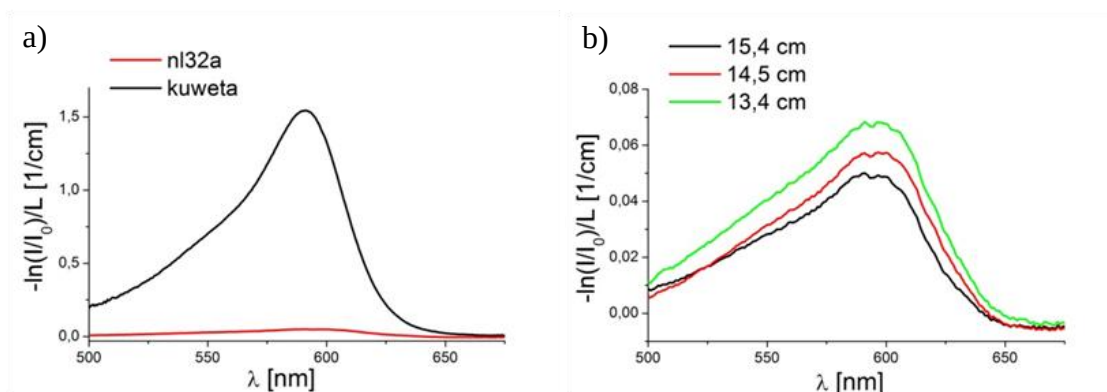


Rysunek 60. a) Widmo absorpcyjne wody otrzymane w światłowodzie nl32a. b) Porównanie widma absorpcyjnego wody w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodzie nl32a (kolor czerwony).

Zauważalne jest także, że w okolicy pasma wody absorpcja w światłowodzie wydaje się przyjmować wartości ujemne. Jest to oczywiście artefakt związany z nieprawidłowo wykonanym pomiarem. Otóż światłowod nl32a jest niepokryty lakierem, a przy tym wykonany z bardzo kruchego szkła. Zmusza to do stosowania bardzo słabych sił przy mocowaniu w uchwycie stolika mikrometrycznego i może prowadzić do pewnego rozjustowania układu optycznego w wyniku przesunięcia drugiego końca światłowodu w czasie

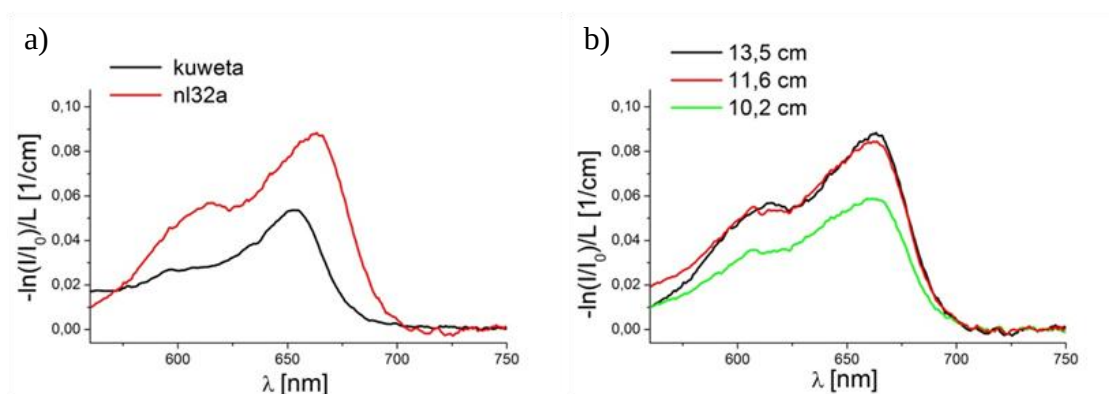
wypełniania wodą. Ze względu na użycie soczewek w układzie sprzęgania światła do spektrometru, aberracja chromatyczna powoduje lekką pochyłość widma w kierunku dłuższych długości fali. Efekt ten w przypadku światłowodu nl32a był bardzo trudny do wyeliminowania.

Wykonano pomiar absorpcji światłowodu nl32a wypełnionego wodnym roztworem błękitu bromofenylowego o stężeniu $10\ \mu\text{M}$ (Rys. 61). Podobnie jak dla widma absorpcyjnego wody, absorpcja zmierzona w światłowodzie jest mniejsza niż w kuwecie. Skracając światłowód od długości 15,4 cm do 13,4 cm absorpcja nie zmienia się w znaczący sposób (Rys. 61 b). Jakościowo można stwierdzić, że wynik ten nie różni się od wyniku otrzymanego dla światłowodów ze szkła krzemionkowego (podrozdział 6.2).



Rysunek 61. a) Widmo absorpcyjne wodnego roztworu błękitu bromofenylowego o stężeniu $10\ \mu\text{M}$ w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodzie nl32a (kolor czerwony). b) Widma absorpcyjne światłowodu nl32a wypełnionego wodnym roztworem błękitu bromofenylowego o stężeniu $10\ \mu\text{M}$ po skróceniu światłowodu od 15,4 cm do 13,4 cm.

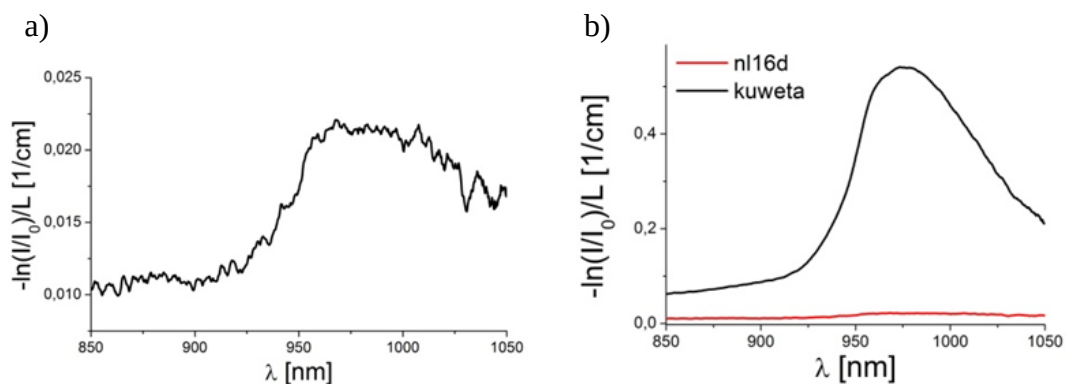
Zmierzono widmo absorpcyjne światłowodu nl32a wypełnionego wodnym roztworem fenoksazyny o stężeniu $0,3 \mu\text{M}$ (Rys. 62). Można zauważyć, że podobnie jak było to obserwowane w światłowodach krzemionkowych, absorpcja w światłowodzie nl32a jest większa niż w kuwecie. Z kolei skracając światłowód od 13,5 cm do 10,2 cm obserwuje się, że pasmo fenoksazyny nie zanika, można zauważyć tylko niewielki spadek absorpcji.



Rysunek 62. a) Widmo absorpcyjne wodnego roztworu fenoksazyny o stężeniu $0,3 \mu\text{M}$ w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodzie nl32a (kolor czerwony). b) Widma absorpcyjne światłowodu nl32a wypełnionego wodnym roztworem fenoksazyny o stężeniu $0,3 \mu\text{M}$ po skróceniu światłowodu od 13,5 cm do 10,2 cm.

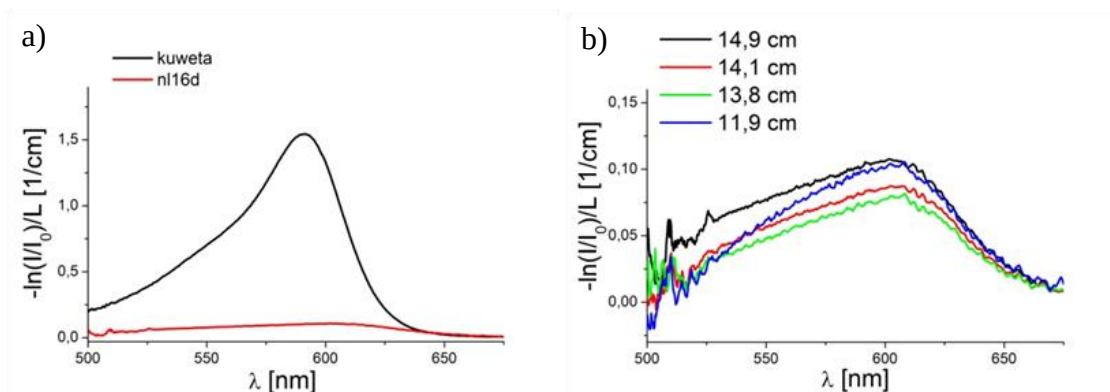
7.2 Światłowód nl16d

Podobnie jak w przypadku innych światłowodów, pomiary absorpcyjne dla światłowodu nl16d rozpoczęto od zmierzenia absorpcji światłowodu wypełnionego wodą (Rys. 63). Ze względu na parametry struktury tego światłowodu oraz właściwości materiałowe szkła PBG08, współczynnik Φ dla tego światłowodu jest bardzo mały, wynosi poniżej 1% (Rys. 15). Stąd też absorpcja wody w światłowodzie nl16d jest znacznie mniejsza niż w kuwecie 1 cm. Mała wartość absorpcji powoduje też zwiększenie wpływu rozjustowania układu na pomiary. Na widmach obserwowane jest to najczęściej jako dodatkowa pochyłość widma oraz szybsze lub wolniejsze opadanie brzegów konturu pasma. Jak już wspomniano w poprzednim podrozdziale, efekt ten był niemożliwy do wyeliminowania ze względu na kruchość i sztywność włókna.



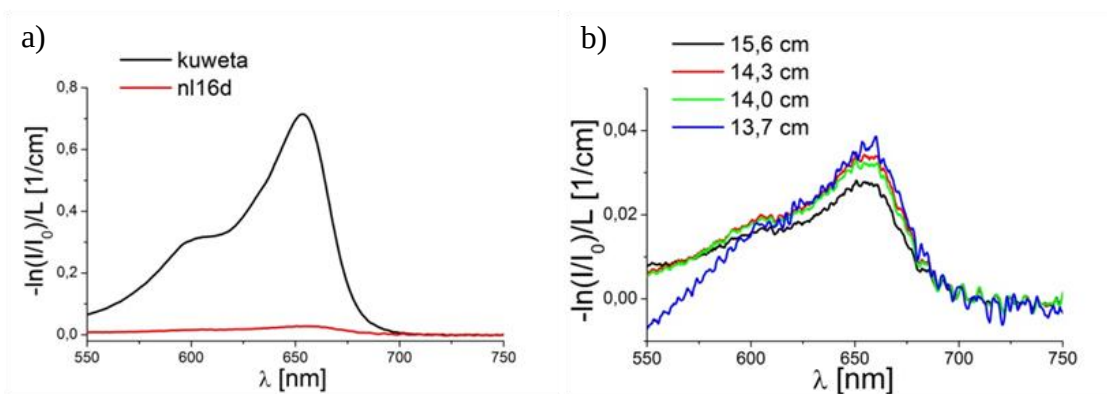
Rysunek 63. Widma absorpcyjne wody otrzymane w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodzie nl16d (kolor czerwony).

Mimo tych trudności zmierzono widmo absorpcyjne tego światłowodu wypełnionego wodnym roztworem błękitu bromofenyłowego o stężeniu $10 \mu\text{M}$ (Rys. 64). Tak jak dla pomiarów czystego rozpuszczalnika, tak i dla roztworu błękitu bromofenyłowego, absorpcja w światłowodzie jest mniejsza niż absorpcja w kuwecie. Potwierdzono także, iż po skróceniu światłowodu od 14,9 cm do 11,9 cm pasmo błękitu bromofenyłowego nie zanika.



Rysunek 64. a) Widmo absorpcyjne wodnego roztworu błękitu bromofenyłowego o stężeniu $10 \mu\text{M}$ w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodzie nl16d (kolor czerwony). b) Widma absorpcyjne światłowodu nl16d wypełnionego wodnym roztworem błękitu bromofenyłowego o stężeniu $10 \mu\text{M}$ po skróceniu światłowodu od 14,9 cm do 11,9 cm.

Zbadano również absorpcję wodnego roztworu fenoksazyny o stężeniu $4\text{ }\mu\text{M}$ w światłowodzie nl16d (Rys. 65). W porównaniu z absorpcją tego roztworu zmierzoną w kuwecie, absorpcja otrzymana dla światłowodu jest znacznie mniejsza. Ten jakościowy wynik jest podobny do obserwacji zarejestrowanych dla czystych rozpuszczalników oraz dla błękitu bromofenyłowego. Jednocześnie odbiega od obserwacji dla roztworów fenoksazyny zmierzonych w światłowodach krzemionkowych i w światłowodzie nl32a. Sprawdzono także, iż skracanie światłowodu od długości 15,6 cm do 13,7 cm nie powoduje zanikania pasma absorpcyjnego fenoksazyny (Rys. 65 b).

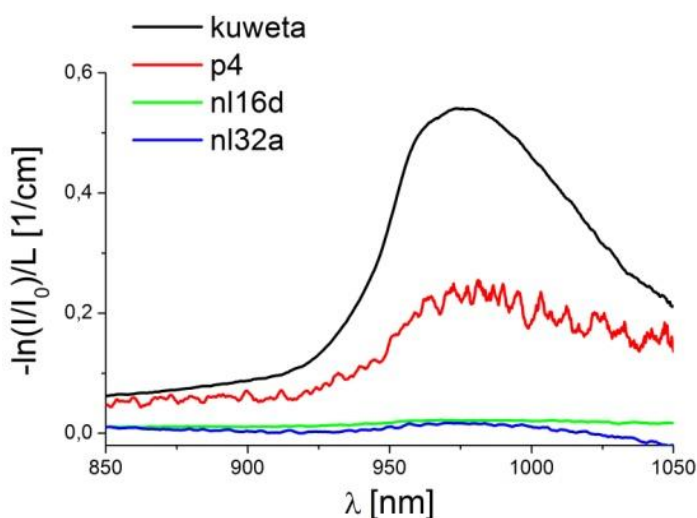


Rysunek 65. a) Widmo absorpcyjne wodnego roztworu fenoksazyny o stężeniu $4\text{ }\mu\text{M}$ w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodzie nl16d (kolor czerwony). b) Widma absorpcyjne światłowodu nl16d wypełnionego wodnym roztworem fenoksazyny o stężeniu $4\text{ }\mu\text{M}$ po skróceniu światłowodu od 15,6 cm do 13,7 cm.

Tym samym można powiedzieć, że w szkłe PBG08 najprawdopodobniej nie zachodzi efekt agregacji fenoksazyny w kapilarach światłowodu i adsorpcji cząsteczek do powierzchni szkła. Wynik ten został potwierdzony badaniami fluorescencyjnymi kapilar wykonanych ze szkła PBG08, opisanymi w rozdziale 8.

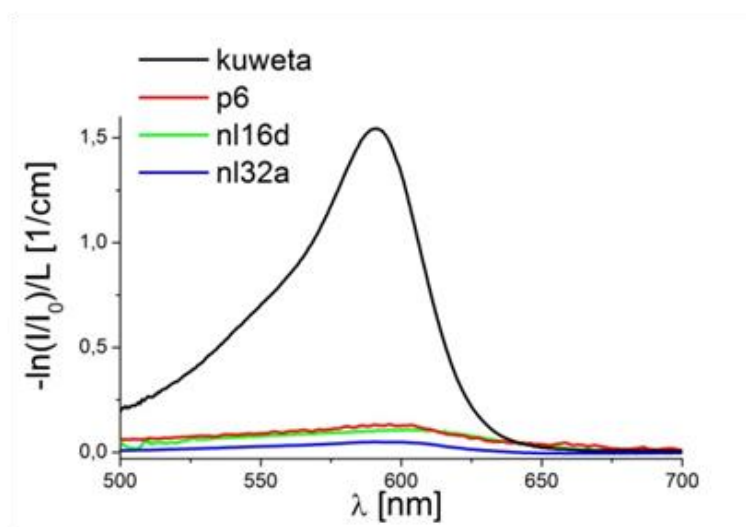
7.3 Podsumowanie pomiarów wykonanych dla szkieł krzemianowych

Poniżej zaprezentowano widma absorpcyjne wody (Rys. 66), wodnego roztworu błękitu bromofenylowego o stężeniu $10\ \mu\text{M}$ (Rys. 67) oraz wodnego roztworu fenoksazyny o stężeniu $0,3\ \mu\text{M}$ (Rys. 68) wykonane w kuwecie oraz światłowodach SCF wykonanych z różnych materiałów.

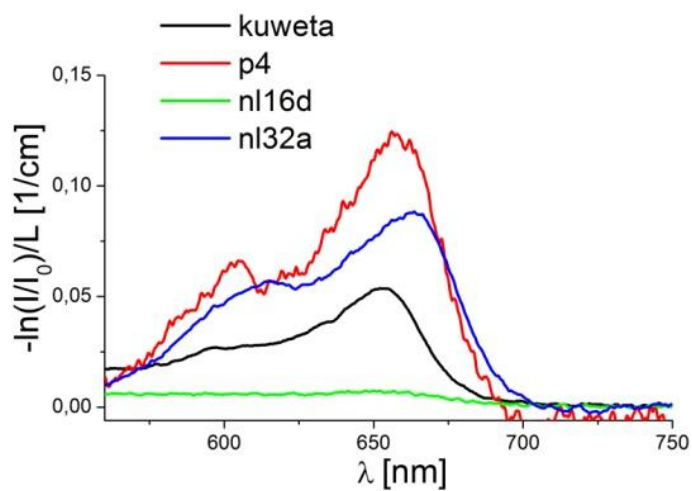


Rysunek 66. Widma absorpcyjne wody otrzymane w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodach p4 (kolor czerwony), nl16d (kolor zielony) i nl32a (kolor niebieski).

Można stwierdzić, że światłowód nl32a wykonany ze szkła NC21A wykazuje bardzo podobne zachowanie jak opisywane w rozdziale 6 światłowody wykonane ze szkła krzemionkowego. Anionowe cząsteczki błękitu bromofenylowego nie wykazują agregacji, natomiast kationowe cząsteczki fenoksazyny wykazują adsorpcję do powierzchni szkła (widać bowiem zwiększenie absorbancji związane z przebywaniem większej ilości cząsteczek fenoksazyny w okolicach ścianek światłowodu). Nie jest natomiast obserwowane zanikanie pasm fenoksazyny po ucięciu końcówki światłowodu, skąd można wnioskować, że cząsteczki barwnika znajdują się w światłowodzie na odcinku dłuższym niż 3,3 cm. Charakterystyka tego zjawiska przypomina więc zachowanie cząsteczek fenoksazyny w światłowodzie krzemionkowym, gdy jako rozpuszczalnika użyto acetonitrylu (podrozdział 6.6).



Rysunek 67. Widma absorpcyjne wodnego roztworu błękitu bromofenyłowego o stężeniu $10\ \mu\text{M}$, otrzymane w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodach p6 (kolor czerwony), nl16d (kolor zielony) i nl32a (kolor niebieski).



Rysunek 68. Widma absorpcyjne wodnego roztworu fenoksazyny o stężeniu $0,3\ \mu\text{M}$, otrzymane w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodach p4 (kolor czerwony), nl16d (kolor zielony) i nl32a (kolor niebieski).

Z kolei wyniki otrzymane dla światłowodu nl16d ze szkła PBG08 okazują się być zupełnie inne od tych otrzymanych dla szkła krzemionkowego i szkła NC21A. Jak już wspomniano, adsorpcja cząsteczek fenoksazyny do powierzchni szkła, obserwowana dla światłowodów wykonanych ze szkła krzemionkowego i światłowodu nl32a, zwiększa znacznie obserwowaną absorpcję fenoksazyny (barwnika kationowego). Dla światłowodów nl16d nie zaobserwowano takiego efektu. Oczywiście jest, że różnice w absorpcji w różnych światłowodach są związane także z różną geometrią oraz współczynnikiem załamania światła (rozdział 3). Jednak dysproporcje w absorpcji są zbyt duże by można je było wytłumaczyć wyłącznie inną geometrią struktury modowej.

Podsumowując, pomimo że zarówno szkło PBG08, tak jak szkło NC21A, jest szkłem krzemianowym, nie zaobserwowano agregacji zarówno cząsteczek błękitu bromofenyloвого ani fenoksazyny. Pomiary te sugerują, że skład lub struktura szkła NC21A uniemożliwiają adsorpcję cząsteczek fenoksazyny do powierzchni. Obserwacje te potwierdzono za pomocą mikroskopii fluorescencyjnej i przedstawiono w rozdziale 8.

8 Mapy fluorescencji kapilar wykonanych z różnych szkieł

Badania absorpcji barwników organicznych w światłowodach z zawieszonym rdzeniem przedstawione w rozdziałach 6 i 7 wykazują, że barwniki kationowe, takie jak fenoksazyna, mogą adsorbować do powierzchni niektórych szkieł. Efekt ten może powodować lokalne zwiększenie absorpcji fenoksazyny. Może także przyczyniać się do nierównomiernego rozmieszczenia cząsteczek barwnika na całej długości światłowodu. Wynik ten obserwowany jest dla światłowodów wykonanych ze szkła krzemionkowego lub szkła NC21A. Dla światłowodów nl16d wykonanych ze szkła PBG08 nie zaobserwowano ani efektu agregacji ani zwiększenia absorpcji fenoksazyny w światłowodzie względem widm w kuwecie. Najprawdopodobniej jest to związane z brakiem adsorpcji cząsteczek fenoksazyny do powierzchni światłowodu nl16d.

W celu potwierdzenia powyższych wniosków podjęto próbę bezpośredniej obserwacji lokalnego zwiększenia koncentracji cząsteczek fenoksazyny przy ściankach szkła. W tym celu wykonano mapy fluorescencji kapilar wykonanych z różnych szkieł wypełnionych wodnym roztworem fenoksazyny o stężeniu $0,3 \mu\text{M}$. Kapilary wykonano w Zakładzie Szkieł Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Parametry kapilar oraz ich zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu optycznego umieszczono w tabeli 4.

Rozważając opisane w rozdziale 7 badania światłowodów wykonanych ze szkieł krzemianowych, szczególnie ciekawym wydaje się, że szkło PBG08, pod względem fizykochemii powierzchni, zachowuje się zupełnie inaczej od szkła NC21A. Powstała hipoteza, że tlenkiem wchodzącym w skład szkła, a odpowiedzialnym za tak różne oddziaływania może być tlenek ołowiu. Stąd też zdecydowano się na zbadanie dodatkowo kapilary wykonanej ze szkła PBS57A zawierającego 74,24 % tlenku ołowiu (II).

Poniżej prezentowane mapy fluorescencji wykonano za pomocą mikroskopu WiTec alpha 300 (opisanego w dodatku B). Zdjęcia optyczne oraz mapy fluorescencji wykonywano w rzucie bocznym, analogicznie jak pomiary fluorescencji światłowodów krzemionkowych (podrozdział 6.5). Płaszczyzna zbierania obrazu ustawiona była na środek kapilary ($z = 0$). Wyniki dla kolejnych kapilar przedstawiono w zestawieniu ze zdjęciami optycznymi, poprzez nałożenie map na zdjęcia (Rys. 69-Rys. 72).

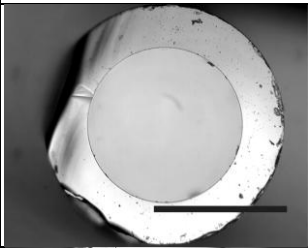
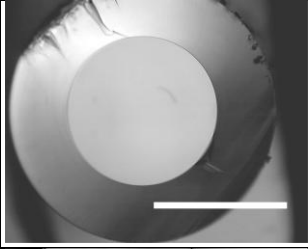
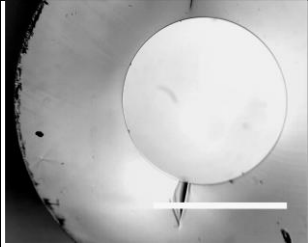
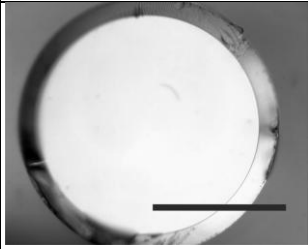
Zdjęcie	Materiał	Średnica zewnętrzna [μm]	Grubość ścianki [μm]	Średnica wewnętrzna [μm]
	Szkło krzemionkowe, skład: SiO_2	900	160	580
	NC21A, skład: SiO_2 55,00%, B_2O_3 26,00%, Al_2O_3 1,00%, Li_2O 3,30%, Na_2O 9,50%, K_2O 5,50%	1000	220	560
	PBG08, skład: SiO_2 40%, PbO 30%, Ga_2O_3 13%, Bi_2O_3 10%, CdO 7%	1430	410	610
	PBS57A, skład: SiO_2 24,00%, PbO 74,20%, Al_2O_3 0,50%, Na_2O 0,40%, K_2O 0,60%, As_2O_3 0,50%	990	75	840

Tabela 4. Podstawowe parametry kapilar oraz ich zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu optycznego. Odcinek 500 μm zaznaczono za pomocą białej lub czarnej kreski w prawym dolnym rogu każdego ze zdjęć.

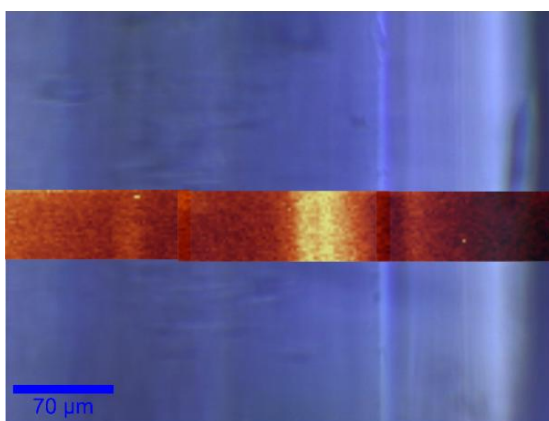
a)



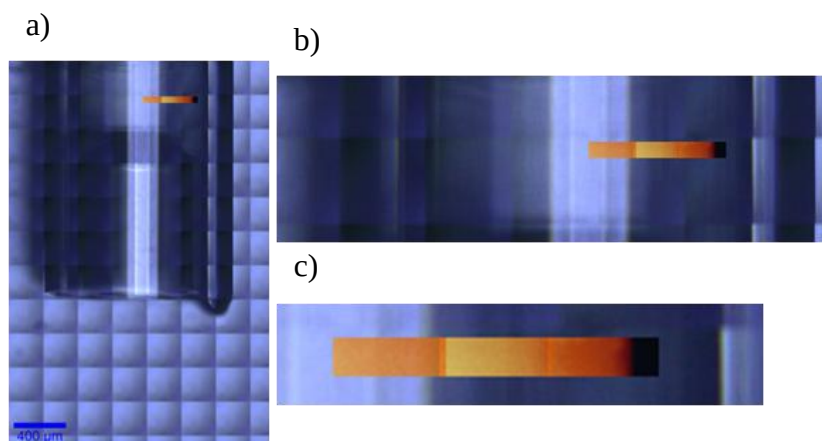
b)



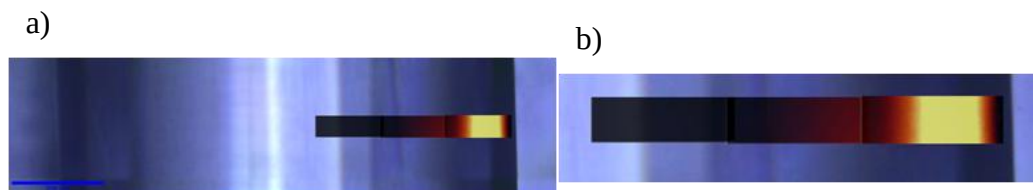
Rysunek 69. a) Zdjęcie optyczne w rzucie bocznym kapilary wykonanej ze szkła krzemionkowego wypełnionej wodnym roztworem fenoksazyny oraz nałożona mapa fluorescencji odpowiadająca wybranemu obszarowi (jaśniejszy kolor oznacza większą intensywność fluorescencji). Odcinek 200 μm zaznaczono za pomocą niebieskiej kreski w lewym dolnym rogu. b) Powiększony wybrany obszar zdjęcia a).



Rysunek 70. a) Zdjęcie optyczne w rzucie bocznym kapilary wykonanej ze szkła NC21A wypełnionej wodnym roztworem fenoksazyny oraz nałożona mapa fluorescencji odpowiadająca wybranemu obszarowi (jaśniejszy kolor oznacza większą intensywność fluorescencji). Odcinek 70 μm zaznaczono za pomocą niebieskiej kreski w lewym dolnym rogu.



Rysunek 71. a) Zdjęcie optyczne w rzucie bocznym kapilary wykonanej ze szkła PBG08 wypełnionej wodnym roztworem fenoksazyny oraz nałożona mapa fluorescencji odpowiadająca wybranemu obszarowi (jaśniejszy kolor oznacza większą intensywność fluorescencji). Odcinek 400 μm zaznaczono za pomocą niebieskiej kreski w lewym dolnym rogu. b) i c) Powiększony wybrany obszar zdjęcia a).



Rysunek 72. a) Zdjęcie optyczne w rzucie bocznym kapilary wykonanej ze szkła PBS57A wypełnionej wodnym roztworem fenoksazyny oraz nałożona mapa fluorescencji odpowiadająca wybranemu obszarowi (jaśniejszy kolor oznacza większą intensywność fluorescencji). Odcinek 200 μm zaznaczono za pomocą niebieskiej kreski w lewym dolnym rogu. b) Powiększony wybrany obszar zdjęcia a).

Analizując zaprezentowane powyżej mapy fluorescencji, zauważalne jest, że w kapilarach wykonanych ze szkła krzemionkowego oraz szkła NC21A i PBS57A intensywność fluorescencji blisko ścianki kapilary jest znacząco większa niż w pozostałej części objętościowej roztworu. Świadczy to o tym, że w roztworze wypełniającym kapilary stężenie fenoksazyny jest lokalnie zwiększone w pobliżu powierzchni szkła. W szkłe PBG08 efekt ten nie jest obserwowany, a intensywność fluorescencji blisko ścianek jest bardzo podobna do intensywności w objętości roztworu. Najprawdopodobniej, cząsteczki fenoksazyny wypełniają przestrzeń kapilary w sposób bardziej jednorodny niż to

się dzieje w innych szklach, przez co efekt agregacji przy ścianie jest słabszy lub nie występuje.

Obserwacje te potwierdzają wnioski wyciągnięte dla eksperymentów wykonanych w światłowodach. Ponadto adsorpcja cząsteczek fenoksazyny do powierzchni szkła PBS57A nie potwierdza przypuszczeń, że tlenek ołowiu (II) obecny w szkłe PBG08 może być czynnikiem odpowiedzialnym za tak szczególne właściwości fizykochemiczne tego szkła. Można stąd wnioskować, iż agregacja cząsteczek fenoksazyny jest cechą charakterystyczną dla składu danego szkła, a nie jedynie dla światłowodów.

Pod względem składu, szkło z jakiego wykonane są kapilary jest identyczne do tego szkła, z którego zrobione są światłowody. Podczas wyciągania światłowody poddawane są jednak dodatkowej obróbce termicznej. W konsekwencji takie same szkła, ale o innej historii, mogą się różnić pod względem strukturalnym.

Prezentowane zdjęcia optyczne oraz mapy fluorescencji są złożeniem wielu zdjęć i wielu map. Niestety, specyfika układu powodowała, że pomiar był powtarzalny tylko do pewnego stopnia. Stąd też pojedyncze zdjęcia i mapy złożone w jedną dużą całość charakteryzują się nieco różną kolorystyką i kontrastem, szczególnie widocznymi na granicy kolejnych zdjęć. Nie wpływa to jednak na jakościowe wnioski z eksperymentu.

Wnioski końcowe

Światłowody mikrostrukturalne mogą być bardzo ciekawym środowiskiem dla badań spektroskopowych. Dzięki długiej drodze oddziaływania światła z badanym materiałem możliwe jest osiągnięcie czułości pomiarów absorpcyjnych większych od tradycyjnych pomiarów spektroskopowych w standardowych kuwetach. Co więcej, do pomiaru wystarcza bardzo mała ilość substancji. Pomimo stosunkowo prostej idei pomiarów światłowodów wypełnionych gazami lub cieczami, przeniesienie pomiarów z dziedziny optyki objętościowej do optyki światłowodowej nie jest ani proste, ani oczywiste. Pojawiają się bowiem dodatkowe aspekty związane przede wszystkim z drastycznym zmniejszeniem skali układu pomiarowego.

Wypełniając światłowody MOF cieczami należy pamiętać, że ze względu na rozmiar „mikro” struktury pełniącej funkcję kuwety, bardzo istotne stają się wszelkie oddziaływania powierzchniowe. Planując eksperyment należy brać więc pod uwagę nie tylko właściwości optyczne badanych materiałów ale także właściwości fizykochemiczne szkła światłowodu, rozpuszczalnika oraz substancji rozpuszczonej.

Uwzględniając te czynniki, w niniejszej rozprawie podjęto systematyczne badania możliwości rozwoju spektroskopii absorpcyjnej światłowodów mikrostrukturalnych wypełnionych wodnymi roztworami barwników organicznych. Pomiary absorpcyjne zostały uzupełnione badaniami fluorescencyjnymi, zarówno światłowodów jak i kapilar wypełnionych roztworami.

Ze względu na budowę jonową używanych barwników możemy podzielić je na dwie różne grupy: barwniki kationowe oraz barwniki anionowe. W niniejszej pracy pokazano, że te dwie grupy związków wykazują odrębne zachowanie pod względem oddziaływania fizykochemicznego ze szkłem. W szczególności, cząsteczki związków kationowych mogą adsorbować do powierzchni szkła, a co za tym idzie agregować w zanurzonym w badanym roztworze końcu światłowodu.

Taką agregację zaobserwowano dla cząsteczek fenoksazyny w światłowodach i kapilarach wykonanych ze szkła krzemionkowego, szkła NC21A i PBS57A. Dla cząsteczek anionowych natomiast nie zaobserwowano agregacji w żadnych z tych szkieł. Ciekawy wyjątek stanowi światłowód i kapilara wykonane ze szkła PBG08, gdzie ani cząsteczki fenoksazyny ani błękitu bromofenyloвого nie wykazują agregacji.

Sprawdzono również, że obserwacje te spełnione są nie tylko dla fenoksazyny oraz błękitu bromofenyloвого. Jakościowe badania poszerzono o roztwory oranżu II (barwnika anionowego) oraz nadchloranu pirydyniowego (barwnika kationowego). Wyniki te przedstawiono w dodatku A.

Oceniając czy światłowody mikrostrukturalne mogą być stosowane w analitycznych metodach spektroskopowych, można stwierdzić, iż dla badań ilościowych należy używać materiałów, w których agregacja nie występuje. Z drugiej zaś strony, układ w którym pojawia się agregacja stwarza szanse na jakościowe pomiary roztworów o bardzo małych stężeniach lub związków o bardzo małych współczynnikach absorpcji ze względu na znaczne zwiększenie absorbancji. Pomiary ilościowe w takim układzie mogłyby być możliwe po uprzedniej kalibracji i dokładnym scharakteryzowaniu warunków pomiarów. Ten kierunek rozwoju, choć trudny, wydaje się bardzo obiecujący ze względu na możliwość osiągnięcia bardzo dużej czułości analitycznej.

Pytaniami, na które nie udało się odpowiedzieć w niniejszej pracy pozostaje dokładny opis procesu adsorpcji fenoksazyny do powierzchni szkła oraz jego zależność od używanego rozpuszczalnika. Nie znaleziono także odpowiedzi na pytanie, jaki czynnik chemiczny lub strukturalny szkła PBG08 uniemożliwia adsorpcję fenoksazyny do powierzchni tego szkła.

Opisywane obserwacje mają znaczenie nie tylko dla ewentualnych sensorycznych zastosowań światłowodów mikrostrukturalnych, ale także ze względu na potencjalne zastosowania światłowodów w układach mikroprzepływowych czy w układach wykorzystujących funkcjonalizację powierzchni.

Dodatek A (pomiar absorpcji innych barwników)

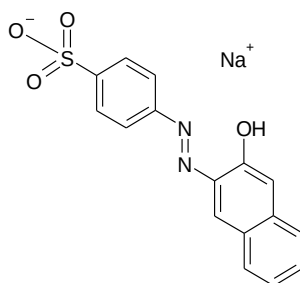
Badania absorpcyjne światłowodów krzemionkowych wypełnionych wodnymi roztworami barwników organicznych (rozdział 6) wskazują na specyficzne zachowanie w stosunku do barwników kationowych i anionowych. W szczególności, w podrozdziale 6.2 pokazano na przykładzie roztworu błękitu bromofenylowego, że cząsteczki barwników anionowych nie adsorbują do powierzchni szkła. Zupełnie przeciwnie zachowują się barwniki kationowe (podrozdział 6.3), takie jak fenoksazyna. Chcąc sprawdzić czy badane efekty agregacji nie są związane z chemiczną budową tylko tych dwóch wybranych barwników podjęto próbę dodatkowych eksperymentów z innymi barwnikami.

Poszukiwano barwników organicznych o budowie jonowej ale o innej strukturze niż używane wcześniej związki. Wybranymi związkami są oranż II oraz nadchloran pirydyniowy. Niestety pasma absorpcyjne obu związków są położone w okolicy 500 nm, gdzie używane w eksperymencie źródło światła ma bardzo słabą emisję. Stąd też, poniższe widma prezentowane są jedynie w celu analizy jakościowej. Dla potrzeb analizy ilościowej należałoby powtórzyć poniższy eksperyment używając bardziej odpowiedniego spektralnie źródła światła.

Prezentowane poniżej wyniki wykonano w sposób analogiczny jak pomiary prezentowane w rozdziale 6.

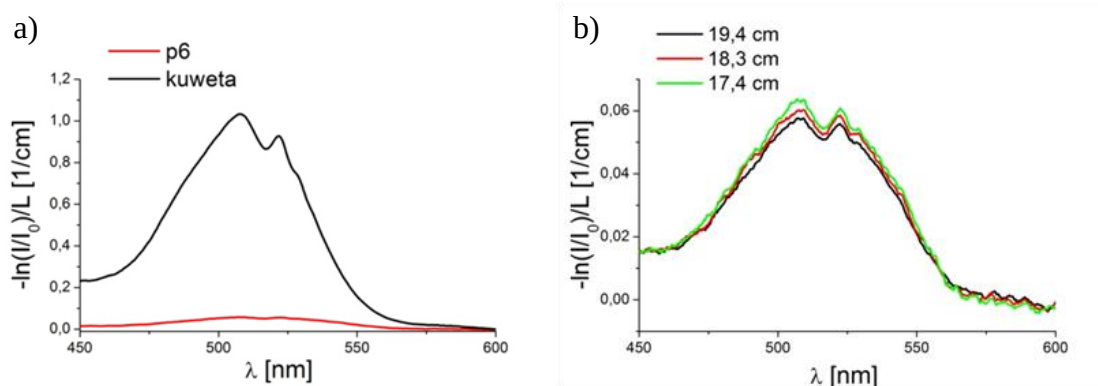
A.1 Światłowody wypełnione wodnym roztworem oranżu II

Jako barwnik anionowy wybrano oranż II, sól sodową kwasu 4-(2-hydroksy-1-naftylazo) benzenosulfonowego. Jego wzór półstrukturalny prezentowany jest poniżej (Rys. 73). Związek ten charakteryzuje się budową jonową a za absorpcję w zakresie światła widzialnego w roztworze odpowiada część anionowa cząsteczki. Widmo absorpcyjne oranżu II odznacza się pasmem położonym około 500 nm [93]. Badany roztwór przygotowano z proszku otrzymanego w syntezie w Katedrze Chemii Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie.



Rysunek 73. Wzór półstrukturalny oranżu II.

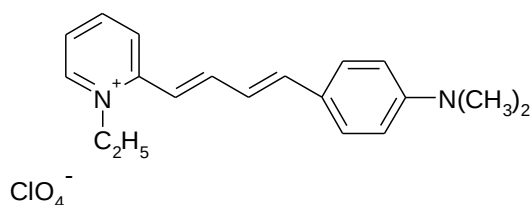
Wykonano pomiar absorpcji światłowodu p6 wypełnionego wodnym roztworem oranżu II o stężeniu 100 μM . Wynik ten porównano z widmem otrzymanym dla tego samego roztworu w kuwecie 1 cm (Rys. 74). Można zauważyć, że absorpcja w kuwecie jest większa od absorpcji w światłowodzie p6. Skracając światłowód od długości 19,4 cm do 17,4 cm nie zaobserwowano istotnych zmian w absorpcji. Obserwacje te są zbieżne z wynikiem otrzymanym dla pomiarów wodnych roztworów błękitu bromofenyłowego w światłowodzie p6 (rozdział 6.2). Tym samym możemy wnioskować, że cząsteczki oranżu II nie są adsorbowane do powierzchni szkła krzemionkowego i cała długość kapilar światłowodu jest jednorodnie wypełniona cząsteczkami rozpuszczonymi w roztworze.



Rysunek 74. a) Widmo absorpcyjne wodnego roztworu oranżu II o stężeniu $100\ \mu\text{M}$ w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodzie p6 (kolor czerwony). b) Widma absorpcyjne światłowodu p6 wypełnionego wodnym roztworem oranżu II o stężeniu $100\ \mu\text{M}$ po skróceniu światłowodu od 19,4 cm do 17,4 cm.

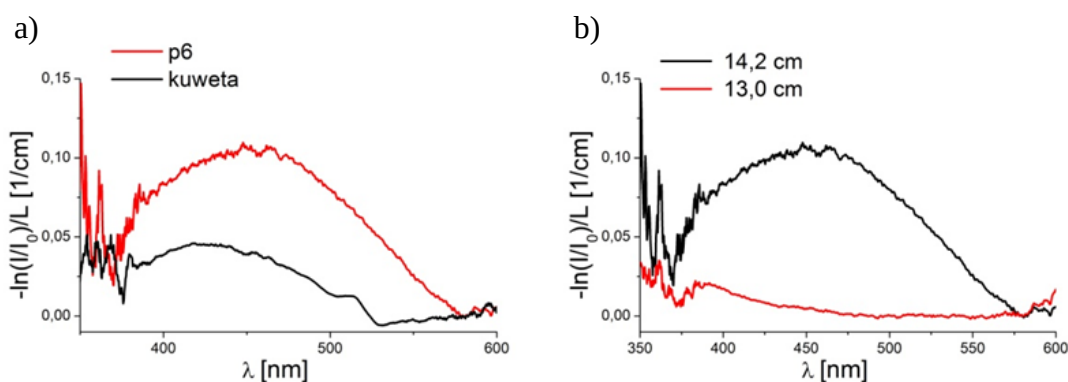
A.2 Światłowody wypełnione wodnym roztworem nadchloranu pirydyniowego

Barwnikiem o charakterze kationowym wybranym do eksperymentu był nadchloran 1-etylo-2-(4-(p-dimetyloamino-fenylo)-1,3-butadienylo)pirydyniowy (Rys. 75). Jego najczęściej używane nazwy handlowe to *Pyridine 1* lub *LDS 698*. Dla wygody, w tekście niniejszej pracy używana dla tego związku jest skrótowa nazwa nadchloran pirydyniowy. Jego widmo absorpcyjne charakteryzuje się silnym pasmem położonym około 450 nm [94]. Użyty w eksperymencie roztwór przygotowano z barwnika w postaci proszku pochodzącego z firmy Radiant Dye Laser.



Rysunek 75. Wzór półstrukturalny nadchloranu pirydyniowego.

Zmierzono widmo absorpcyjne wodnego roztworu nadchloranu pirydyniowego o stężeniu $1\text{ }\mu\text{M}$ w kuwecie oraz w światłowodzie p6 (Rys. 76). Jak widać absorpcja w światłowodzie jest większa niż w kuwecie. Dodatkowo zauważono że, skracając światłowod od długości 14,2 cm do 13,0 cm, pasmo absorpcyjne nadchloranu pirydyniowego zanika. Spostrzeżenia te są bardzo podobne do obserwacji prezentowanych w podrozdziale 6.3 dla wodnych roztworów fenoksazyny. Stąd można wnioskować, że cząsteczki nadchloranu pirydyniowego, tak jak fenoksazyna, adsorbują do powierzchni szkła krzemionkowego.



Rysunek 76. a) Widmo absorpcyjne wodnego roztworu nadchloranu pirydyniowego o stężeniu $1\text{ }\mu\text{M}$ w kuwecie 1 cm (kolor czarny) oraz w światłowodzie p6 (kolor czerwony). b) Widma absorpcyjne światłowodu p6 wypełnionego wodnym roztworem nadchloranu pirydyniowego o stężeniu $1\text{ }\mu\text{M}$ po skróceniu światłowodu od 14,2 cm do 13,0 cm.

A.3 Podsumowanie pomiarów absorpcji oranżu II oraz nadchloranu pirydyniowego

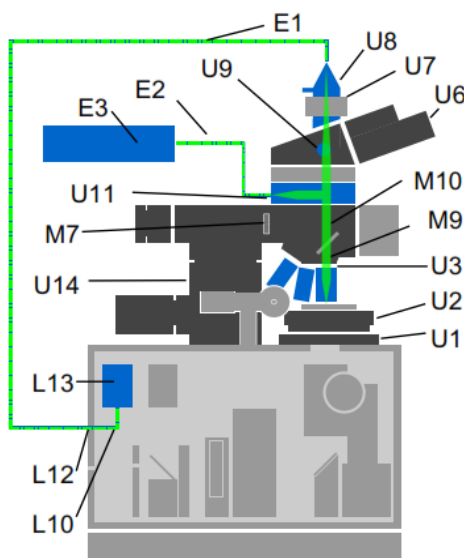
W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki pomiarów absorpcji wodnych roztworów barwników w światłowodzie p6. Wybrany barwnikiem anionowym był oranż II, zaś kationowym nadchloran pirydyniowy. Porównanie widm absorpcji dla oranżu II w kuwecie oraz w światłowodzie sugeruje, iż podobnie jak dla błękitu bromofenyłowego, cząsteczki barwnika nie są adsorbowane do powierzchni szkła. Odwrotnie zaś jest dla nadchloranu

pirydyniowego, gdzie widma absorpcyjne wskazują na proces adsorpcji cząsteczek barwnika do powierzchni szkła krzemionkowego i agregacji w końcówce światłowodu.

Zaprezentowane wyniki potwierdzają przedstawione w rozdziale 6 wnioski, że adsorpcja do powierzchni szkła obserwowana w światłowodach wykonanych ze szkła krzemionkowego jest cechą całej grupy związków kationowych. Dla związków anionowych zaś adsorpcja nie zachodzi. Oczywistym jest, że nadal jest to bardzo wybiórcze badanie tylko czterech barwników, jednak bardzo zróżnicowanych między sobą pod względem chemicznym. Trudno więc z całą pewnością uogólnić powyższą tezę na wszystkie barwniki organiczne, ale opisywane obserwacje wydają się wskazywać na istnienie czytelnej zależności dla barwników o budowie jonowej.

Dodatek B (pomiar fluorescencji- szczegóły techniczne)

Badania fluorescencji fenoksazyny wykonane zostały przez Zespół Obrazowania Ramanowskiego UJ w Jagiellońskim Centrum Badania Leków (JCET UJ) za pomocą mikroskopu fluorescencyjnego WiTec alpha. Wzbudzenie fluorescencji odbywało się laserem Nd:YAG 532 nm sprzężonym do światłowodu. Pomiar realizowany był w konfiguracji konfokalnej mikroskopu (Rys. 77).



Rysunek 77. Schemat mikroskopu WiTec alpha. Kolorem zielonym bieg wiązki światła od lasera E3, przez światłowód E2, sprzęgacz światłowodowy U11, obiektyw U3 do próbki umieszczonej na stoliku U2, a dalej przez obiektyw U3 do sprzęgacza światłowodowego U8, światłowodu E1 oraz detektora CCD L13. Pozostałymi numerami oznaczono inne elementy mikroskopu, których opis jest nieistotny z punktu widzenia przeprowadzonych badań. Źródło: [95].

W eksperymencie światło fluorescencji zbierane było przez obiektyw Nikon 20x CFI Plan Fluor ELWD o aperturze numerycznej 0,45 i odległości pracy 2,9 mm, który dla długości fali 532 nm gwarantował rozdzielczość przestrzenną 0,3 μm w płaszczyźnie xy stolika manipulacyjnego oraz 0,5 μm w kierunku pionowym z . Następnie światło przez światłowód dostawało się do obszaru detekcji, gdzie siatka dyfrakcyjna 300 lin/mm oraz detektor CCD chłodzony do temperatury -59°C umożliwiały na osiągnięcie rozdzielczości spektralnej ok. 0,25 nm. Prezentowane w niniejszej pracy mapy wykonywane były z krokiem 2 μm .

Literatura

- 1 P. Kaiser, H. Astle, *Low-loss single-material fibers made from pure silica*, Bell Syst.
- 2 J. Knight, T. Birks, P. Russell, D. Atkin, *All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding*, Opt. Lett., **21**, 1547 (1996)
- 3 G. Barton, M. van Eijkelenborg, G. Henry, M. Large, J. Zagari, *Fabrication of microstructured polymer optical fibres*, Opt. Fiber Technol., **10**, 325 (2004)
- 4 D. Pysz, R. Stępień, I. Kujawa, R. Kasztelan, T. Martynkien, F. Berghmans, H. Thienpont, R. Buczyński, *Development of silicate hollow core photonic crystal fiber*, Photonics Lett. Pol., **2**, 7 (2010)
- 5 P. Russel, *Photonic crystal fibers*, Science, **299**, 358 (2003)
- 6 F. Zolla, G. Renversez, A. Nicolet, B. Kuhlmeier, S. Guenneau, D. Felbacq, A. Argyros, S. Leon-Saval, *Foundations of photonic crystal fibres* (2nd Edition), Imperial College Press, 2012
- 7 J. Limpert, T. Schreiber, S. Nolte, H. Zellmer, A. Tünnermann, R. Iliew, F. Lederer, J. Broeng, G. Vienne, A. Petersson, C. Jakobsen, *High-power air-clad large-mode-area photonic crystal fiber laser*, Opt. Express, **11**, 818 (2003)
- 8 J. Ranka, R. Windeler, A. Stentz, *Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm*, Opt. Lett., **25**, 25 (2000)
- 9 J. Klimek, J. Wojcik, K. Skorupski, P. Mergo, *Energy transfer between cores in multicore holey fibers*, Proc. of SPIE, **6608**, 66080F (2007)
- 10 M. Napierała, T. Nasilowski, E. Bereś-Pawlik, P. Mergo, F. Berghmans, H. Thienpont, *Large-mode-area photonic crystal fiber with double lattice constant structure and low bending loss*, Opt. Express, **19**, 22628 (2011)
- 11 R. Buczyński, *Photonic crystal fibers*, Acta Phys. Pol., A., **106**, 141 (2004)
- 12 T. Tenderenda, K. Skorupski, M. Makara, G. Statkiewicz-Barabach, P. Mergo, P. Marc, L. R. Jaroszewicz, T. Nasilowski, *Highly birefringent dual-mode*

-
- microstructured fiber with enhanced polarimetric strain sensitivity of the second order mode*, Opt. Express, **20**, 26996 (2012)
- 13 F. Benabid, P. Roberts, F. Couny, P. Light, *Light and gas confinement in hollow-core photonic crystal fibre based photonic microcells*, Journal of the European Optical Society - Rapid publications, **4**, 09004 (2009)
- 14 F. Zolla, G. Renversez, A. Nicolet, B. Kuhlmei, S. Guenneau, D. Felbacq, *Foundations of photonic crystal fibres* (1st Edition), Imperial College Press, 2005
- 15 M. Skorobogatiy, J. Yang, *Fundamentals of photonic crystal guiding*, Cambridge University Press, 2009
- 16 J. Joannopoulos, S. Johnson, J. Winn, R. Meade, *Photonic crystals molding the flow of light* (2nd Edition), Princeton University Press, 2008
- 17 B. Temelkuran, S. Hart, G. Benoit, J. Joannopoulos, Y. Fink, *Wavelength-scalable hollow optical fibres with large photonic bandgaps for CO₂ laser transmission*, Nature, **420**, 650 (2002)
- 18 J. Knight, J. Broeng, T. Birks, P. Russell, *Photonic band gap guidance in optical fibers*, Science, **282**, 1476 (1998)
- 19 R. Cregan, B. Mangan, J. Knight, T. Birks, P. Russell, P. Roberts, D. Allan, *Single-mode photonic band gap guidance of light in air*, Science, **285**, 1537 (1999)
- 20 X. Feng, T. M. Monroe, P. Petropoulos, V. Finazzi, D. Hewak, *Solid microstructured optical fiber*, Opt. Express, **11**, 2225 (2003)
- 21 F. Benabid, J. Knight, G. Antonopoulos, P. Russell, *Stimulated Raman scattering in hydrogen-filled hollow-core photonic crystal fiber*, Science, **298**, 399 (2002)
- 22 T. Monroe, H. Ebendorff-Heidepriem, *Progress in microstructured optical fibers*, Annu. Rev. Mater. Res., **36**, 467 (2006)
- 23 R. Buczyński, J. Pniewski, D. Pysz, R. Stepien, R. Kasztelan, A. Filipkowski, A. Waddie, M. Taghizadeh, I. Kujawa, *Dispersion management in soft glass all-solid photonic crystal fibres*, Opto-Electron. Rev., **20**, 207 (2012)
- 24 V. Ravi Kanth Kumar, A. George, J. Knight, P. Russell, *Tellurite photonic crystal fiber*, Opt. Express, **11**, 2641 (2003)
- 25 T. Monroe, Y. West, D.W. Hewak, N. Broderick, D. Richardson, *Chalcogenide holey fibres*, Electron. Lett., **36**, 1998 (2000)
- 26 M. van Eijkelenborg, M. Large, A. Argyros, J. Zagari, S. Manos, N. Issa, I. Bassett, S. Fleming, R. McPhedran, C. de Sterke, N. Nicorovici, *Microstructured polymer optical fibre*, Opt. Express, **9**, 319 (2001)

-
- 27 A. Dupuis, N. Guo, Y. Gao, N. Godbout, S. Lacroix, C. Dubois, M. Skorobogatiy, *Prospective for biodegradable microstructured optical fibers*, Opt. Letters, **32**, 109 (2007)
 - 28 F. Benabid, *Hollow-core photonic bandgap fibre: new light guidance for new science and technology*, Phil. Trans. R. Soc. A, **364**, 1849 (2006)
 - 29 F. Benabid, P. Light, F. Couny, P. Russell, *Electromagnetically-induced transparency grid in acetylene-filled hollow-core PCF*, Opt. Express, **13**, 5694 (2006)
 - 30 S. Ghosh, J. Sharping, D. Ouzounov, A. Gaeta, *Resonant optical interactions with molecules confined in photonic band-gap fibers*, Phys. Rev. Lett., **94**, 093902 (2005)
 - 31 S. Ghosh, A. Bhagwat, C. Kyle Renshaw, S. Goh, A. Gaeta, *Low-light-level optical interactions with rubidium vapor in a photonic band-gap fiber*, Phys. Rev. Lett., **97**, 023603 (2006)
 - 32 V. Venkataraman, P. Londero, A. Bhagwat, A. Slepko, A. Gaeta, *All-optical modulation of four-wave mixing in an Rb-filled photonic bandgap fiber*, Opt. Lett. **35**, 2287 (2010)
 - 33 Y. Hoo, W. Jin, H. Ho, D. Wang, *Evanescent-wave gas sensing using microstructure fiber*, Opt. Eng., **41**, 8 (2002)
 - 34 A. Cubillas, J. Lazaro, O. Conde, M. Petrovich, J. Lopez-Higuera, *Gas sensor based on photonic crystal fibres in the $2\nu_3$ and $2\nu_2+2\nu_3$ vibrational bands of methane*, Sensors, **9**, 6261 (2009)
 - 35 A. Webb, F. Poletti, D. Richardson, J. Sahu, *Suspended-core holey fiber for evanescent-field sensing*, Opt. Eng., **46**, 010503 (2007)
 - 36 G. Pickrell, W. Peng, A. Wang, *Random-hole optical fiber evanescent-wave gas sensing*, Opt. Lett., **29**, 1476 (2004)
 - 37 T. Ritari, J. Tuominen, H. Ludvigsen, J. Petersen, T. Sørensen, T. Hansen, H. Simonsen, *Gas sensing using air-guiding photonic bandgap fibers*, Opt. Express, **12**, 4080 (2004)
 - 38 X. Yang, A. Chang, B. Chen, C. Gu, T. Bond, *High sensitivity gas sensing by Raman spectroscopy in photonic crystal fiber*, Sensor. Actuat. B: Chem., **176**, 64 (2013)
 - 39 A. Lurie, P. Light, J. Anstie, T. Stace, P. Abbott, F. Benabid, A. Luiten, *Saturation spectroscopy of iodine in hollow-core optical fiber*, Opt. Express, **20**, 11906 (2012)
 - 40 F. Englich, M. Grabka, D. Lancaster, T. Monro, *Magnetic field interaction with guided light for detection of an active gaseous medium within an optical fiber*, Opt. Express, **21**, 2491 (2013)

-
- 41 J. Petersen, J. Hald, *Microwave optical double resonance spectroscopy of ammonia in a hollow-core fiber*, Opt. Express, **18**, 7955 (2010)
- 42 F. Benabid, F. Couny, J. Knight, T. Birks, P. Russell, *Compact, stable and efficient all-fibre gas cells using hollow-core photonic crystal fibres*, Nature, **434**, 488 (2005)
- 43 E. Austin, A. van Brakel, M. Petrovich, D. Richardson, *Fibre optical sensor for C₂H₂ gas using gas-filled photonic bandgap fibre reference cell*, Sensor. Actuat. B: Chem., **139**, 30 (2009)
- 44 J. Chen, T. Euser, N. Farrer, P. Sadler, M. Scharrer, P. Russell, *Photochemistry in photonic crystal fiber nanoreactors*, Chem. Eur. J., **16**, 5607 (2010)
- 45 A. Cubillas, M. Schmidt, B. Etzold, M. Scharrer, N. Taccardi, T. Euser, P. Wasserscheid, P. Russell, *Ultra-low concentration monitoring of catalytic reactions in photonic crystal fiber*, Chem. Eur. J., **18**, 1586 (2012)
- 46 J. Fini, *Microstructure fibres for optical sensing in gases and liquids*, Meas. Sci. Technol., **15**, 1120 (2004)
- 47 T. Euser, J. Chen, M. Scharrer, P. Russell, N. Farrer, P. Sadler, *Quantitative broadband chemical sensing in air-suspended solid-core fibers*, J. Appl. Phys., **103**, 103108 (2008)
- 48 M. Myaing, J. Ye, T. Norris, T. Thomas, J. Baker, Jr., W. Wadsworth, G. Bouwmans, J. Knight, P. Russell, *Enhanced two-photon biosensing with double-clad photonic crystal fibers*, Opt. Lett., **28**, 1224 (2003)
- 49 H. Yan, J. Liu, C. Yang, G. Jin, C. Gu, L. Hou, *Novel index-guided photonic crystal fiber surface-enhanced Raman scattering probe*, Opt. Express, **16**, 8300 (2008)
- 50 S. Konorov, A. Zheltikov, M. Scalora, *Photonic-crystal fiber as a multifunctional optical sensor and sample collector*, Opt. Express, **13**, 3454 (2005)
- 51 J. Jensen, L. Pedersen, P. Hoiby, L. Nielsen, T. Hansen, J. Folkenberg, J. Riishede, D. Noordegraaf, K. Nielsen, A. Carlsen, A. Bjarklev, *Photonic crystal fiber based evanescent-wave sensor for detection of biomolecules in aqueous solutions*, Opt. Lett., **29**, 1974 (2004)
- 52 J. Jensen, P. Hoiby, G. Emilianov, O. Bang, L. Pedersen, A. Bjarklev, *Selective detection of antibodies in microstructured polymer optical fibers*, Opt. Express, **13**, 5883 (2005)
- 53 E. Schartner, H. Ebendorff-Heidepriem, S. Warren-Smith, R. White, T. Monroe, *Driving down the detection limit in microstructured fiber-based chemical dip sensors*, Sensors, **11**, 2961 (2011)

-
- 54 C. Cordeiro, M. Franco, G. Chesini, E. Barretto, R. Lwin, C. Brito Cruz, M. Large, *Microstructured-core optical fibre for evanescent sensing applications*, Opt. Express, **14**, 13056 (2006)
- 55 E. Schartner, D. Jin, H. Ebendorff-Heidepriem, J. Piper, Z. Lu, T. Monroe, *Lanthanide upconversion within microstructured optical fibers: improved detection limits for sensing and the demonstration of a new tool for nanocrystal characterization*, Nanoscale, **4**, 7448 (2012)
- 56 L. Nguyen, S. Warren-Smith, A. Cooper, T. Monroe, *Molecular beacons immobilized within suspended core optical fiber for specific DNA detection*, Opt. Express, **20**, 29378 (2012)
- 57 S. Warren-Smith, S. Heng, H. Ebendorff-Heidepriem, A. Abell, T. Monroe, *Fluorescence-based aluminum ion sensing using a surface-functionalized microstructured optical fiber*, Langmuir, **27**, 5680 (2011)
- 58 C. Hensley, D. Broaddus, C. Schaffer, A. Gaeta, *Photonic band-gap fiber gas cell fabricated using femtosecond micromachining*, Opt. Express, **15**, 6690 (2007)
- 59 A. van Brakel, E. Austin, C. Grivas, M. Petrovich, D. Richardson, *Photonic bandgap fiber optical correlation spectroscopy gas sensor*, Proc. SPIE, **7004** (2008)
- 60 H. Ho, Y. Hoo, W. Jin, J. Ju, D. Wang, R. Windeler, Q. Li, *Optimizing microstructured optical fibers for evanescent wave gas sensing*, Sensor. Actuat. B: Chem., **122**, 289 (2007)
- 61 C. Cordeiro, E. dos Santos, C. Brito Cruz, C. de Matos, D. Ferreira, *Lateral access to the holes of photonic crystal fibers selective filling and sensing applications*, Opt. Express, **14**, 8403 (2006)
- 62 R. Kostecki, H. Ebendorff-Heidepriem, C. Davis, G. McAdam, S. Warren-Smith, T. Monroe, *Silica exposed-core microstructured optical fibers*, Opt. Mater. Express, **2**, 1538 (2012)
- 63 F. Cox, R. Lwin, M. Large, C. Cordeiro, *Opening up optical fibres*, Opt. Express, **15**, 11843 (2007)
- 64 Y. Huang, Y. Xu, A. Yariv, *Fabrication of functional microstructured optical fibers through a selective-filling technique*, Appl. Phys. Lett., **85**, 5182 (2004)
- 65 M. Vieweg, T. Gissibl, S. Pricking, B. Kuhlmeier, D. Wu, B. Eggleton, H. Giessen, *Ultrafast nonlinear optofluidics in selectively liquid-filled photonic crystal fibers*, Opt. Express, **18**, 25232 (2010)
- 66 L. Xiao, T. Birks, W. Loh, *Hydrophobic photonic crystal fibers*, Opt. Lett., **36**, 4662 (2011)

-
- 67 W. Vogel, *Glass Chemistry* (2-nd Edition), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994
- 68 E. Vansant, P. Van Der Voort, K. Vrancken, Editors, *Characterization and chemical modification of the silica surface*, Studies in Surface Science and Catalysis 93, Elsevier Science, 1995
- 69 W. Hau, D. Trau, N. Sucher, M. Wong, Y. Zohar, *Surface-chemistry technology for microfluidics*, J. Micromech. Microeng., **13**, 272 (2003)
- 70 J. Debs, H. Ebendorff-Heidepriem, J. Quinton, T. Monroe, *A fundamental study into the surface functionalization of soft glass microstructured optical fibers via silane coupling agents*, J. Lightwave Technol., **27**, 576 (2009)
- 71 L. Rindorf, J. Jensen, M. Dufva, L. Pedersen, P. Hoiby, O. Bang, *Photonic crystal fiber long-period gratings for biochemical sensing*, Opt. Express, **14**, 8224 (2006)
- 72 T. Monroe, S. Warren-Smith, E. Schartner, A. François, S. Heng, H. Ebendorff-Heidepriem, S. Afshar V, *Sensing with suspended-core optical fibers*, Opt. Fiber Technol., **16**, 343 (2010)
- 73 T. Foo, A. François, H. Ebendorff-Heidepriem, C. Sumby, T. Monroe, *Comparison of surface functionalization techniques on silica and soft glasses for optical fibre sensing applications*, ACOOLS ACOFT 09 Conference, Adelaide (2009)
- 74 <http://www.refractiveindex.info>
- 75 M. Grabka, B. Wajnchold, S. Pustelny, W. Gawlik, K. Skorupski, P. Mergo, *Experimental and theoretical study of light propagation in suspended-core optical fiber*, Acta Phys. Pol. A, **118**, 1127 (2010)
- 76 T. Pustelny, M. Grabka, *Numerical investigation of the photonic-crystal fibres with suspended core*, Acta Phys. Pol. A, **116**, 385 (2009)
- 77 K. Kawano, T. Kioth, *Introduction to Optical Waveguide Analysis: Solving Maxwell's Equation and the Schrödinger Equation*, A Wiley-Interscience Publication, 2001
- 78 M. Grabka, S. Pustelny, B. Wajnchold, W. Gawlik, P. Mergo, *Evolution of the diffraction pattern during the transition from the near-field toward the far-field region*, Bull. Pol. Acad. Sci., Tech. Sci., **59**, 389 (2011)
- 79 D. Kotas, *Spektroskopia w materiałach fotonicznych - światłowodach mikrostrukturalnych*, praca magisterska, Zakład Fotoniki, Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, 2013
- 80 F. Green, *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*, Aldrich Chem Co Library, 1990

-
- 81 A. Ghanadzadeh, H. Tajalli, P. Zirack, J. Shirdel, *On the photo-physical behavior and electro-optical effect of oxazine dyes in anisotropic host*, Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros., **60**, 2925 (2004)
- 82 A. Ghanadzadeh, A. Zeini, A. Kashef, M. Moghadam, *Concentration effect on the absorption spectra of oxazine1 and methylene blue in aqueous and alcoholic solutions*, J. Mol. Liq., **138**, 100 (2008)
- 83 C. Ye, J. Wang, L. Shi, D. Lo, *Polarization and threshold energy variation of distributed feedback lasing of oxazine dye in zirconia waveguides and in solutions*, Appl. Phys. B, **78**, 189 (2004)
- 84 A. Kongkanand, P. Kamat, *Electron storage in single wall carbon nanotubes. Fermi level equilibration in semiconductor-SWCNT suspensions*, ACS Nano, **1**, 13 (2007)
- 85 M. Berberan-Santos, P. Choppinet, A. Fedorov, L. Jullien, B. Valeur, *Multichromophoric cyclodextrins. 8. Dynamics of homo- and heterotransfer of excitation energy in inclusion complexes with fluorescent dyes*, J. Am. Chem. Soc., **122**, 11876 (2000)
- 86 C. Seebacher, C. Hellriegel, C. Bräuchle, M. Ganschow, D. Wöhrle, *Orientational behavior of single molecules in molecular sieves: A study of oxazine dyes in ALPO4-5 crystals*, J. Phys. Chem. B, **107**, 5445 (2003)
- 87 L. Kou, D. Labrie, P. Chylek, *Refractive indices of water and ice in the 0.65- to 2.5- μ m spectral range*, Appl. Opt., **32**, 3531 (1993)
- 88 H. Shekaari, S. Mousavi, *Volumetric properties of ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium methyl sulfate + molecular solvents at T = (298.15–328.15) K*, Fluid Phase Equilib., **291**, 201 (2010)
- 89 M. Debenham, G. Dew, *The refractive index of toluene in the visible spectral region*, J. Phys. E: Sci. Instrum., **14**, 544 (1981)
- 90 B. Wajnchold, A. Umińska, M. Grabka, D. Kotas, S. Pustelny, W. Gawlik, *Suspended-core optical fibres for organic dye absorption spectroscopy*, Proc. of SPIE, **8794**, 87941B (2013)
- 91 B. Wajnchold, M. Grabka, S. Pustelny, W. Gawlik, P. Mergo, *Photonic sensor of liquids based on suspended-core fibres*, Proc. of SPIE, **8426**, 84261M (2012)
- 92 A. Basiński i inni, kol. red.: O. Achmatowicz i inni, *Kalendarz chemiczny. Cz. 1, Ogólna, działy: informacyjny, ogólny, fizyko-chemiczny, własności związków nieorganicznych, własności związków organicznych i analityczny*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, 1954

-
- 93 O. Thomas, C. Burgess, *UV-visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry 27, Elsevier Science, 2007
- 94 U. Brackmann, *Lambdachrome Laser Dyes* (3rd Edition), Lambda Physik AG, 2000
- 95 Manual *WiTec alpha Confocal Microscopy*, <http://www.witec.de>