

**Δονητική και Δυναμική Σύζευξη Μορίων σε
Διαλύματα Οξικού
Μεθυλεστέρα-Αιθανόλης Μέσω Δονητικών
και Ακουστικών Φασματοσκοπιών και
Προσομοιώσεων**

Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης

Υποβληθείσα στο
Τμήμα Χημείας
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Υπό

Γεωργίου Στογιαννίδη

Μέλη Τριμελούς Επιτροπής:

Άγγελος Γ. Καλαμπούνιας, Επ. Καθηγητής – Τμήμα Χημείας (Επιβλέπων)

Αγνή Μυλωνά-Κοσμά, Καθηγήτρια – Τμήμα Χημείας

Κοσμίδης Κωνσταντίνος, Καθηγητής – Τμήμα Φυσικής

Ιωάννινα, 2019

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η μελέτη του δυαδικού συστήματος οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης. Το σύστημα μελετήθηκε χρησιμοποιώντας την υπερηχητική τεχνική *pulse-echo* για τον προσδιορισμό της ταχύτητας διάδοσης του ήχου και των παραμέτρων των διαδικασιών χαλάρωσης/αποκατάστασης στα διαλύματα, αλλά και μέσω του φαινομένου της υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας προκειμένου να μελετηθεί η δυναμική του συστήματος. Παράλληλα με τις υπερηχητικές μετρήσεις, έγινε χρήση των δονητικών φασματοσκοπικών τεχνικών *Raman* και *IR*, όπου μελετήθηκε η συμπεριφορά δύο δονήσεων του μορίου του οξικού μεθυλεστέρα. Πέραν αυτών, μια σειρά από μετρήσεις των φυσικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων παρείχε αποτελέσματα τα οποία βρίσκονται σε συμφωνία με τα υπερηχητικά και δονητικά αποτελέσματα. Τέλος, πραγματοποιήθηκε πλήθος θεωρητικών υπολογισμών (υπολογισμός θεωρητικών παραμέτρων, κβαντομηχανικοί υπολογισμοί και προσομοίωση του υπερηχητικού πειράματος), οι οποίοι έδωσαν αποτελέσματα που συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τα αντίστοιχα πειραματικά.

Οι υπερηχητικές μετρήσεις επικεντρώθηκαν στη θερμοκρασιακή εξάρτηση της υπερηχητικής χαλάρωσης για εύρος θερμοκρασιών $20 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$ και εύρος συχνοτήτων $1 - 50 \text{ MHz}$. Βρέθηκε πως στα διαλύματα που εξετάστηκαν, υπάρχει μια απλή διαδικασία χαλάρωσης/αποκατάστασης, ενώ από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση υπολογίστηκαν η ενθαλπία ενεργοποίησης και η μεταβολή της ενθαλπίας ανάμεσα στις δύο ισομερείς μορφές του μορίου του οξικού μεθυλεστέρα. Παράλληλα, κβαντομηχανικοί υπολογισμοί επιβεβαίωσαν τις πειραματικές τιμές της ενθαλπίας ενεργοποίησης και μεταβολής της ενθαλπίας με ικανοποιητική ακρίβεια.

Οι μετρήσεις των δονητικών φασματοσκοπικών τεχνικών επικεντρώθηκαν κυρίως σε δύο δονήσεις τάσης του μορίου του οξικού μεθυλεστέρα. Βρέθηκε πως για κάθε μία από τις δύο δονήσεις που μελετήθηκαν, εμφανίζονται 2 κορυφές. Η ερμηνεία που δόθηκε είναι πως εντός των διαλυμάτων εμφανίζονται να συνυπάρχουν δύο είδη μορίων οξικού μεθυλεστέρα, τα λεγόμενα «ελευθέρα», τα οποία δεν είναι παρά μόρια οξικού μεθυλεστέρα και τα «διαλυτοποιημένα», δηλαδή μόρια οξικού μεθυλεστέρα τα οποία αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα μόρια της αιθανόλης. Μελετήθηκε επίσης και η δυναμική του συστήματος και υπολογίστηκαν οι αντίστοιχοι χαρακτηριστικοί χρόνοι της διαδικασίας δονητικής αποκατάστασης (*dephasing*) για το σύνολο των διαλυμάτων. Τέλος, έγινε μέτρηση των φυσικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων. Το σύνολο των δεδομένων παρουσίασε κάποιου είδους μεταβολή κοντά στο σημείο κλάσματος όγκου $\varphi=0.6$.

Μελετήθηκε επίσης η υπερηχητικά επαγόμενη διπλοθλαστικότητα που παρουσίασαν τα διαλύματα. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την ύπαρξη μιας απλής διαδικασίας χαλάρωσης/αποκατάστασης, ενώ οι αντίστοιχοι χαρακτηριστικοί χρόνοι που οφείλονται στη διευθέτηση των μορίων παρουσίασαν μεταβολή στο ρυθμό τους κοντά στο διάλυμα με $\varphi=0.6$, σημείο μεταβολής και άλλων ιδιοτήτων. Υπολογίστηκαν επίσης δύο θεωρητικές ποσότητες, ο παράγοντας *Kirkwood* και η παράμετρος Q , οι οποίες επίσης παρουσίασαν μεταβολή των τιμών τους κοντά στο σημείο $\varphi=0.6$, παρέχοντας μια επιπλέον επιβεβαίωση των πειραματικών δεδομένων.

Ως μια μέθοδος επιβεβαίωσης των πειραματικών δεδομένων, πραγματοποιήθηκε μια σειρά από προσομοιώσεις των πειραμάτων *pulse-echo*, χρησιμοποιώντας τα σχετικά ηλεκτρικά κυκλώματα. Εισάγοντας παραμέτρους της πειραματικής διάταξης ως τιμές ορισμού στοιχείων του κυκλώματος, υπολογίστηκαν οι τιμές της ταχύτητας διάδοσης του ήχου, ο συντελεστής απόσβεσης και η χαρακτηριστική συχνότητα συντονισμού κάθε διαλύματος. Το μοντέλο προσομοίωσης της *pulse-echo* διάταξης κατάφερε να προβλέψει την τάση των πειραματικών δεδομένων ικανοποιητικά, ενώ στην περίπτωση της ταχύτητας διάδοσης του ήχου, ήταν ιδιαίτερα ακριβές και στον υπολογισμό των τιμών. Η επιτυχία υπολογισμού του μοντέλου είναι ελπιδοφόρα για τη χρήση των προσομοιώσεων συμπληρωματικά των πειραμάτων.

Abstract

In this work, we present the study of the binary methyl acetate – ethanol system. Using the ultrasonic pulse-echo technique, the speed of sound and the relaxation process parameters of the samples were calculated, while the dynamics of the system were studied using the ultrasonically induced birefringence technique. Additionally, the vibrational Raman and IR spectroscopies were employed in order to study two specific vibrations of the methyl acetate molecules. Furthermore, a series of measurements of other additional physical properties of the solutions were conducted, with the results coming to an agreement with the corresponding acoustical and vibrational findings. Finally, a series of theoretical calculations were performed (calculation of theoretical parameters, quantum-mechanical calculations and simulation of the ultrasonic pulse-echo experiment), which provided results that are close to the corresponding experimental results.

The ultrasonic measurements were mainly focused on the temperature dependence of the ultrasonic relaxation for the temperature range of $20 - 40$ °C and the frequency range of $1 - 50$ MHz. It was concluded that in the studied solutions only a single relaxation process occurs. Using the temperature dependence of the ultrasonic relaxation parameters, the activation enthalpy and the energy gap were calculated between the two isomers of the methyl acetate. Additionally, the quantum-mechanical calculations accurately confirmed the experimental energy values.

The vibrational spectroscopy study was mainly focused on two stretching modes of the methyl acetate molecule. For each stretching mode, two bands were recorded. It was suggested that there are two kinds of methyl acetate groups that coexist in the solutions, the “free” which exist in the bulk material and the “solution” molecules that interact with the ethanol molecules.

Additionally, the dynamics of the system were studied and the respective dephasing times for each solution were calculated. Finally, a series of measurements of the physical properties was performed for all the solutions. The results exhibit an analogous change below and above the 0.6 volume fraction of methyl acetate in the solutions.

The ultrasonically induced birefringence of the solutions was studied with the results confirming the existence of a single relaxation process, while the corresponding relaxation times exhibited a characteristic change below and above the 0.6 volume fraction of methyl acetate, a solution where other properties exhibit a characteristic change as well. Two theoretical quantities were calculated, the *Kirkwood* factor and the Q parameter, both of which also presented a change below and above the 0.6 volume fraction, confirming the experimental results.

In order to evaluate the experimental results, a series of simulations of the pulse-echo experiments were conducted by employing the appropriate electrical circuits. By inserting parameters describing the actual experimental setup, the values of speed of sound, the attenuation factor and the characteristic frequency of the relaxation process were calculated for every solution directly from the simulations. The simulation model was able to successfully predict the trend of the experimental results both qualitatively and quantitatively. The success of the simulation model is promising for complementary analysis of the relevant experimental results.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την καθηγήτρια κα. Αγνή Μυλωνά-Κοσμά και τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κοσμίδη για την πολύτιμη υποστήριξή τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου τόσο σε θεωρητικό όσο και σε υλικοτεχνικό επίπεδο. Ευχαριστίες προς το προσωπικό του κέντρου Laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και ειδικότερα προς τον λέκτορα Σπυρίδων Καζιάννη για τη βοήθειά τους. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, επίκουρο καθηγητή κ. Άγγελο Καλαμπούνια για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την ευκαιρία να πραγματοποιήσω την εργασία αυτή αλλά και τη συνεχή βοήθεια και καθοδήγηση σε κάθε μου βήμα.

Θερμά ευχαριστώ επίσης και τους υπόλοιπους φοιτητές του εργαστηρίου κατά τα δύο τελευταία έτη. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Παντελή Μπουραζάνη και μεταπτυχιακό φοιτητή Στέφανο Τσιγκόια για τη βοήθειά τους στα πειραματικά στάδια των σπουδών μου και στις εμπειρίες και γνώση που αποκόμισα από τη συνεργασία μου μαζί τους.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ είναι προς την οικογένειά μου, χωρίς τη βοήθεια τους δεν θα ήταν δυνατό να πραγματοποιήσω τις σπουδές μου. Έχουν το μεγαλύτερο ευχαριστώ για την πλήρη εμπιστοσύνη τους σε κάθε μου προσπάθεια και την αμέριστη υποστήριξή τους στη μέχρι τώρα πορεία μου.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή	1
--------------------	---

Κεφάλαιο 2: Θεωρητική Περιγραφή Φασματοσκοπίας Υπερήχων

2.1 Υπερηχητική Φασματοσκοπία	5
2.1.1 Απόσβεση Ηχητικών Κυμάτων	7
2.1.2 Μαθηματική Ανάλυση και Επεξεργασία	8
2.1.3 Χρόνος Χαλάρωσης Μέσω Διασποράς της Ταχύτητας του Ήχου.....	11
2.1.4 Πρωτόκολλο Ανάλυσης Πειραματικών Αποτελεσμάτων	13
2.1.5 Διαθέσιμες Πειραματικές Τεχνικές.....	15
2.1.5.1 Χαμηλές Συχνότητες (10kHz-1MHz) – Μέθοδος Αντήρησης (Reverberation Method)	16
2.1.5.2 Συχνότητες (1-10 MHz) – Μέθοδος Συντονισμού (Resonance Method).....	17
2.1.5.3 Ενδιάμεσες Συχνότητες (10-100 MHz)	18
2.1.5.4 Υψηλές Συχνότητες (100 MHz και άνω)	21
2.2 Υπερηχητικά Επαγόμενη Διπλοθλαστικότητα (Birefringence)	21
2.2.1 Εισαγωγή	22
2.2.2 Θεωρητική Περιγραφή της Υπερηχητικά Επαγόμενης Διπλοθλαστικότητας	22
2.3 Βιβλιογραφία.....	24

Κεφάλαιο 3: Θεωρητική Περιγραφή Δονητικής Φασματοσκοπίας

3.1 Εισαγωγή	27
3.2 Φασματοσκοπία Raman	27
3.2.1 Εισαγωγή.....	27
3.2.2 Αλληλεπίδραση Φωτός – Ύλης, Ελαστική και Ανελαστική Σκέδαση.....	27
3.2.3 Κανόνες Επιλογής.....	29
3.2.4 Κλασική Περιγραφή του Φαινομένου Raman	32
3.2.5 Κβαντομηχανική Περιγραφή του Φαινομένου Raman.....	34
3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance).....	37
3.3.1 Περιοχές του Υπέρυθρου Φάσματος.....	37
3.3.2 Δονήσεις Μορίου.....	38
3.3.3 Απορρόφηση και Εκπομπή Ακτινοβολίας	39
3.3.4 Αρχή Λειτουργίας Φασματοφωτόμετρων Υπερύθρου.....	41

3.3.5 Φασματοφωτόμετρα Μετασχηματισμού Fourier.....	42
3.3.6 Πλεονεκτήματα Φασματοφωτόμετρου FTIR.....	43
3.3.7 Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση A.T.R.....	44
3.4 Σύγκριση Φασματοσκοπίας Raman και Υπερύθρου	46
3.5 Βιβλιογραφία.....	47

Κεφάλαιο 4: Πειραματικές Διατάξεις

4.1 Παρασκευή Χημικών Ενώσεων.....	49
4.2 Διάταξη Υπερηχητικών Μετρήσεων.....	50
4.2.1 Εισαγωγή.....	50
4.2.2 Όργανα και Συστήματα Διάταξης.....	50
Ψηφιακή Γεννήτρια Παλμών	50
Πιεζοηλεκτρικό Στοιχείο	51
Θερμοστατούμενη Κυψελίδα.....	51
Παλμογράφος.....	52
Gel Υπερήχων	52
Φωτοανιχνευτής.....	52
Laser He-Ne.....	53
Οπτικά Στοιχεία	53
4.3 Διάταξη Φασματοσκοπίας Raman	53
4.4 Διάταξη Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Ολικής Ανάκλασης (FTIR-ATR).....	56
4.5 Βοηθητικές Μετρήσεις.....	57
4.5.1 Μετρήσεις Πυκνότητας.....	57
4.5.2 Μετρήσεις Ιξώδους.....	58

Κεφάλαιο 5: Διαμορφωτικές Αλλαγές ως Αποτέλεσμα Περιστροφής

5.1 Εισαγωγή.....	60
5.2 Διαμορφωτικές Αλλαγές ως Αποτέλεσμα Περιστροφής	61
5.2.1 Διαμορφωτικές Αλλαγές σε Μικρά Μόρια	61
5.2.2 Διαμορφωτικές Αλλαγές σε Μεγάλα Μόρια	63
5.3 Διαμορφωτικές Αλλαγές και Διαδικασίες Αποκατάστασης του Υπερήχου	65
5.4 Λεπτομέρειες Κβαντομηχανικών Υπολογισμών	66
5.5 Αποτελέσματα και Σχολιασμός.....	67
5.5.1 Αποτελέσματα Ενεργειών Κβαντομηχανικών Υπολογισμών	67
5.5.2 Ύπαρξη μιας Διαδικασίας Χαλάρωσης.....	70
5.5.3 Υπολογισμός Ενθαλπίας Ενεργοποίησης, Μεταβολής Ενθαλπίας, Ενεργειακού Φράγματος.....	73
5.5.4 Επίδραση του Μεγέθους του Συνόλου Βάσης στα Αποτελέσματα	76
5.5.5 Κβαντομηχανικοί Υπολογισμοί Ενέργειας σε Εστέρες της Μορφής R_1COOR_2	77

5.5.6 Υπερηχητική Μελέτη Διαλυμάτων Οξικού Μεθυλεστέρα – Αιθανόλης.....	81
5.5.7 Απόκλιση των Δεδομένων από την Ιδανική Συμπεριφορά. Ταχύτητα Διάδοσης του Ήχου - Λόγος R.....	82
5.6 Συμπεράσματα.....	84
5.7 Βιβλιογραφία.....	85

Κεφάλαιο 6: Δομή Συστημάτων Οξικού Μεθυλεστέρα - Αιθανόλης

6.1 Εισαγωγή.....	88
6.2 Αποτελέσματα.....	90
6.2.1 Ανάλυση Φασμάτων Raman.....	90
6.2.2 Ανάλυση Φασμάτων Υπερύθρου.....	93
6.2.3 Επίδραση Δονητικής Σύζευξης στις Φυσικές Ιδιότητες.....	99
6.2.4 Δυναμική σε Χρονική Κλίμακα ps.....	100
6.2.5 Δονητική Σύζευξη (Non-Coincidence Effect).....	105
6.3 Συμπεράσματα.....	108
6.4 Βιβλιογραφία.....	110

Κεφάλαιο 7: Υπερηχητικά Επαγόμενη Διπλοθλαστικότητα

7.1 Εισαγωγή.....	113
7.2 Μετρήσεις Διπλοθλαστικότητας.....	114
7.3 Υπερηχητικά Επαγόμενη Διπλοθλαστικότητα.....	119
7.4 Μη-Στατική Διπλοθλαστικότητα – Μεταβατικές Καταστάσεις.....	122
7.5 Συμπεράσματα.....	126
7.6 Βιβλιογραφία.....	127

Κεφάλαιο 8: Προσομοιώσεις

8.1 Εισαγωγή.....	130
8.2 Διάταξη Pulse Echo ως Ηλεκτρικό Κύκλωμα, Μοντέλο Leach.....	131
8.3 Θεωρητική Περιγραφή.....	132
8.3.1 Διάδοση του Κύματος.....	132
8.3.2 Η Απόσβεση.....	133
8.3.3 Καταστατικές Εξισώσεις Πιεζοηλεκτρικών.....	133
8.3.4 Χωρητικότητα του Πιεζοηλεκτρικού Κρυστάλλου.....	134
8.3.5 Συντελεστής Ποιότητας Q.....	135
8.3.6 Μεταβλητές Περιγραφής Ακουστικού Συστήματος.....	135
8.3.7 Σχέσεις Γραμμής Μετάδοσης.....	136
8.3.8 Ακουστικό Μέρος του Κυκλώματος.....	137
8.4 Απώλειες Πειραματικής Διάταξης.....	141
8.4.1 Υπολογισμός των Απωλειών.....	142

8.5 Αποτελέσματα.....	143
8.5.1 Αποτελέσματα Ταχύτητας Διάδοσης του Ήχου.....	143
8.5.2 Αποτελέσματα Απορρόφησης	145
8.5.3 Αποτελέσματα Προσαρμογής Καμπύλης.....	146
8.6 Συμπεράσματα.....	148
8.7 Βιβλιογραφία.....	149

Κεφάλαιο 9: Συμπεράσματα

9.1 Συμπεράσματα.....	151
-----------------------	-----

Παράρτημα Α

A.1 Πρωτόκολλο Μετρήσεων με την Τεχνική Pulse-Echo	156
A.2 Πρωτόκολλο Μετρήσεων Υπερηχητικά Επαγόμενης Διπλοθλαστικότητας	162
A.3 Πρωτόκολλο Μέτρησης Κινητικού/Δυναμικού Ιξώδους	165
A.4 Πρωτόκολλο Μέτρησης Πυκνότητας	169
A.5 Διαδικασία Προσομοίωσης (Simulation) με Χρήση του Προγράμματος Ηλεκτρικών Κυκλωμάτων LTSpice	171

Βιογραφικό Σημείωμα

Βιογραφικό Σημείωμα	176
Εκπαίδευση	176
Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά.....	177
Συμμετοχή σε Συνέδρια.....	177

1 Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή

Οι όροι κινητική ή χημική χαλάρωση/αποκατάσταση είναι στενά συνδεδεμένες με τη μελέτη πολύ ταχέων αντιδράσεων. Αυτό διότι οι περισσότερες πειραματικές τεχνικές βασίζόμενες στην αρχή της χημικής χαλάρωσης/αποκατάστασης αναπτύχθηκαν με αυτόν ακριβώς το σκοπό, τη μελέτη πολύ γρήγορων αντιδράσεων. Γενικώς, σε ένα ευρύτερο πλαίσιο, ο όρος χημική χαλάρωση/αποκατάσταση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την αυτό-επαναφορά ενός διαταραγμένου μοριακού συστήματος στη θερμική του ισορροπία. Ο χρόνος που απαιτείται για την επαναφορά αυτή ονομάζεται χρόνος χαλάρωσης/αποκατάστασης. Πλήθος κινητικών πληροφοριών μπορούν να προκύψουν από τη διαδικασία αυτή, αρχικά υπάρχει κάποιου είδους διαταραχή του συστήματος και έπειτα μέτρηση του χρόνου επαναφοράς αυτού στην ισορροπία καθώς και μέτρηση της διαδικασίας συναρτήσει του χρόνου.

Η μεγάλη επιτυχία των τεχνικών κινητικής χαλάρωσης/αποκατάστασης οφείλεται στη δυνατότητα διάφορων τεχνικών ικανών να μετρούν ρυθμούς πολύ ταχέων αντιδράσεων (συνήθως της τάξεως των μs ή και ταχύτερες). Σαφώς και είναι δυνατόν οι τεχνικές αυτές να εφαρμοστούν και σε πιο αργές αντιδράσεις.

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των τεχνικών κινητικής χαλάρωσης/αποκατάστασης είναι πως πραγματεύονται με ρυθμούς διαδικασιών σε συστήματα, που βρίσκονται κοντά στο σημείο ισορροπίας τους. Το πλεονέκτημα που προκύπτει είναι πως έτσι όλες οι εξισώσεις ρυθμού,

ανεξαρτήτως βαθμού, ανάγονται σε γραμμικές σχέσεις, διευκολύνοντας κατά πολύ τη μελέτη πολύπλοκων συστημάτων.

Οι αρχές της χημικής χαλάρωσης/αποκατάστασης καθώς και οι τεχνικές για τη μελέτη γρήγορων αντιδράσεων έχουν βρει πλήθος εφαρμογών σε συστήματα ανόργανης χημείας, όπως είναι η δημιουργία μεταλλικών συμπλεγμάτων, οι μεταφορές πρωτονίων καθώς και πλήθος βιοχημικών και βιοφυσικών διαδικασιών, οι οποίες περιλαμβάνουν πρωτεΐνες και νουκλεϊκά οξέα. Η οργανική χημεία δεν έχει υιοθετήσει αυτές τις τεχνικές, είναι όμως ξεκάθαρο πως πολλά προβλήματα θα μπορούσαν να επιλυθούν με τη μέτρηση των ρυθμών, χρησιμοποιώντας τις τεχνικές χαλάρωσης. Ίσως η μη-αποδοχή, μέχρι τώρα των συγκεκριμένων τεχνικών να οφείλεται στο γεγονός πως δεν έχει υπάρξει ακόμα ολοκληρωμένη πρόταση, η οποία να παρέχει συνολικά απαντήσεις στο πλαίσιο της οργανικής χημείας.

Στο Κεφάλαιο 2 (Θεωρητική Περιγραφή Φασματοσκοπίας Υπερήχων) δίνεται το θεωρητικό υπόβαθρο πάνω στο οποίο βασίστηκαν οι υπερηχητικές μετρήσεις του συστήματος οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης. Παρατίθενται οι βασικές αρχές της διάδοσης και απορρόφησης των υπερηχητικών κυμάτων, αναφέρεται λεπτομερώς η μαθηματική περιγραφή του κυριότερου μεγέθους των υπερηχητικών μετρήσεων, αυτό του συντελεστή απόσβεσης, καθώς και την πληροφορία που μπορεί να εξαχθεί από ένα πείραμα υπερηχητικής απορρόφησης. Γίνεται αναφορά των διαθέσιμων πειραματικών τεχνικών, ανάλογα με τη πληροφορία που απαιτείται, τους τεχνικούς περιορισμούς και τη φύση του υλικού που μελετάται. Τέλος γίνεται αναφορά στην τεχνική της υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας και στις σχέσεις και αρχές που τη διέπουν.

Στο Κεφάλαιο 3 (Θεωρητική Περιγραφή Δονητικής Φασματοσκοπίας) γίνεται μια παράθεση του θεωρητικού υποβάθρου των φασματοσκοπικών τεχνικών *Raman* και υπερύθρου. Παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της σκέδασης *Raman* μέσω της αλληλεπίδρασης μορίων-φωτονίων, οι κανόνες επιλογής για να καταγραφεί σκέδαση *Stokes* και συνεπώς να ληφθεί φάσμα *Raman*. Γίνεται αναφορά στην κλασσική περιγραφή του φαινομένου, ποια σημεία αυτή αποτυγχάνει να ερμηνεύσει και να προβλέψει καθώς και στην κβαντική περιγραφή του φαινομένου και που αυτή επιτυγχάνει έναντι της κλασσικής ερμηνείας του φαινομένου. Έπειτα παρατίθεται η περιγραφή της φασματοσκοπίας υπερύθρου, οι βασικές αρχές που τη διέπουν, καθώς και η έννοια της απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα υλικό. Γίνεται αναφορά στις διατάξεις των φασματοφωτόμετρων υπερύθρου με ιδιαίτερη έμφαση στα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού *Fourier* αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (*FTIR ATR*).

Στο Κεφάλαιο 4 (Πειραματικές Διατάξεις) δίνεται λεπτομερής καταγραφή των προδιαγραφών των χημικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη του δυαδικού συστήματος οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης, καθώς και του εξοπλισμού υπερηχητικών μετρήσεων, των δονητικών φασματοσκοπικών τεχνικών *Raman* και *ATR IR*, αλλά και του εξοπλισμού μέτρησης των φυσικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων.

Στο Κεφάλαιο 5 (Διαμορφωτικές Αλλαγές ως Αποτέλεσμα Περιστροφής) παρουσιάζεται η μελέτη της εξάρτησης της συχνότητας χαλάρωσης/αποκατάστασης από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση, με τη χρήση της φασματοσκοπίας υπερηχητικής αποκατάστασης σε διαλύματα οξικού μεθυλεστέρα - αιθανόλης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον δόθηκε στη μέτρηση των τιμών ενθαλπίας ενεργοποίησης και του ενεργειακού χάσματος μεταξύ των *cis*- και *trans*-διαμορφώσεων του καθαρού οξικού μεθυλεστέρα. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί *ab initio* και ηλεκτρονιακής πυκνότητας (*DFT*), ώστε να διερευνηθούν οι δομικές, φασματοσκοπικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες των δύο ισομερών του οξικού μεθυλεστέρα αλλά και των περιστροφών ισομερών εστέρων της μορφής R_1COOR_2 υπό κενό. Τέλος, έγινε εκτίμηση της επίδρασης των σετ συναρτήσεων και βάσης που επιλέχθηκαν στα τελικά αποτελέσματα, μεταβάλλοντας τον αριθμό των συναρτήσεων διάχυσης και πολωσιμότητας.

Στο Κεφάλαιο 6 (Δομή Συστημάτων Οξικού Μεθυλεστέρα - Αιθανόλης) παρουσιάζεται η μελέτη των τρόπων δόνησης του δυαδικού συστήματος οξικού μεθυλεστέρα - αιθανόλης με τη βοήθεια δονητικών φασματοσκοπικών τεχνικών (*Raman* - *IR*) με ιδιαίτερη έμφαση στις δονήσεις τάσης *C-C* και *C=O* του οξικού μεθυλεστέρα. Σημαντικές φασματικές μεταβολές παρατηρήθηκαν κυρίως στη δομή σε μικρή προς μεσαία κλίμακας τάξη. Μετρήθηκαν επίσης φυσικές ιδιότητες, όπως η πυκνότητα, ο δείκτης διάθλασης, το ιξώδες και η ταχύτητα διάδοσης του ήχου των διαλυμάτων. Τέλος, έγινε ανάλυση μιας σειράς πειραματικών αποτελεσμάτων με βάση διαθέσιμα θεωρητικά μοντέλα σε μια προσπάθεια προσδιορισμού της επίδρασης που έχει η διάλυση στις διαδικασίες δονητικής αποκατάστασης.

Στο Κεφάλαιο 7 (Υπερηχητικά Επαγόμενη Διπλοθλαστικότητα) παρουσιάζεται η μελέτη του φαινομένου της επαγόμενης διπλοθλαστικότητας των διαλυμάτων οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις προκειμένου να ερμηνευθεί η μη-γραμμική απόκριση του συστήματος. Μετρήθηκαν, επίσης, οι φυσικές ιδιότητες των διαλυμάτων όπως το ιξώδες, ενώ μελετήθηκε η επίδραση του ιξώδους, της συχνότητας του υπερήχου και της έντασης στο βαθμό της διπλοθλαστικότητας που παρουσίασαν τα διαλύματα. Προσδιορίστηκαν, ακόμα, οι πειραματικοί χρόνοι που αντιστοιχούν στη διαδικασία αποκατάστασης της υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας μετά την παύση του υπερήχου.

1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο 8 (Προσομοιώσεις) έγινε μια πρώτη διερεύνηση για την περιγραφή διάταξης *pulse-echo* ως ηλεκτρικό κύκλωμα και την ένταξη αυτής ως μέρος της πειραματικής διαδικασίας. Μέσω του αντίστοιχου ηλεκτρικού κυκλώματος, το οποίο βασίζεται στο μοντέλο του *Leach*, είναι δυνατός ο υπολογισμός της ταχύτητας διάδοσης του ήχου και του συντελεστή απόσβεσης του δείγματος. Επίσης, όπως ακριβώς συμβαίνει και στα ακουστικά πειράματα, είναι δυνατός ο υπολογισμός παραμέτρων της χαλάρωσης όπως το πλάτος της χαλάρωσης και η χαρακτηριστική συχνότητα. Παρά τους εγγενείς περιορισμούς που έχει ένα τέτοιο εγχείρημα, το μοντέλο καταφέρνει να αποδώσει την τάση που παρουσιάζουν οι μεταβλητές, ενώ είναι εξαιρετικά ακριβές όσο αφορά τον υπολογισμό της ταχύτητας του ήχου.

2 Θεωρητική Περιγραφή Φασματοσκοπίας Υπερήχων

2.1 Υπερηχητική Φασματοσκοπία	5
2.1.1 Απόσβεση Ηχητικών Κυμάτων	7
2.1.2 Μαθηματική Ανάλυση	8
2.1.3 Χρόνος Χαλάρωσης Μέσω Διασποράς της Ταχύτητας του Ήχου.....	11
2.1.4 Πρωτόκολλο Ανάλυσης Πειραματικών Αποτελεσμάτων	13
2.1.5 Διαθέσιμες Πειραματικές Τεχνικές.....	15
2.1.5.1 Χαμηλές Συχνότητες (10kHz-1MHz) – Μέθοδος Reverberation	16
2.1.5.2 Συχνότητες (1-10 MHz) – Resonance Method.....	17
2.1.5.3 Ενδιάμεσες Συχνότητες (10-100 MHz)	18
2.1.5.4 Υψηλές Συχνότητες (100 MHz και άνω)	21
2.2 Υπερηχητικά Επαγόμενη Διπλοθλαστικότητα	21
2.2.1 Εισαγωγή	22
2.2.2 Θεωρητική Περιγραφή Υπερηχητικά Επαγόμενης Διπλοθλαστικότητας	22
2.3 Βιβλιογραφία.....	24

2.1 Υπερηχητική Φασματοσκοπία

Οι όροι κινητική αποκατάσταση ή χημική αποκατάσταση είναι στενά συνδεδεμένες με τη μελέτη πολύ ταχέων αντιδράσεων. Αυτό διότι οι περισσότερες πειραματικές τεχνικές

Βασιζόμενες στην αρχή της χημική χαλάρωσης αναπτύχθηκαν με αυτόν ακριβώς τον σκοπό, τη μελέτη πολύ γρήγορων αντιδράσεων. Γενικώς, σε ένα ευρύτερο πλαίσιο, ο όρος χημική χαλάρωση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την αυτό-επαναφορά ενός διαταραγμένου μοριακού συστήματος στη θερμική του ισορροπία. Ο χρόνος που απαιτείται για την επαναφορά αυτή ονομάζεται χρόνος χαλάρωσης. Πλήθος κινητικών πληροφοριών μπορούν να προκύψουν από τη διαδικασία αυτή, αρχικά υπάρχει κάποιου είδους διαταραχή του συστήματος και έπειτα μέτρηση του χρόνου επαναφοράς αυτού στην ισορροπία καθώς και μέτρηση της διαδικασίας συναρτήσει του χρόνου.

Η μεγάλη επιτυχία των τεχνικών κινητικής αποκατάστασης οφείλεται στη δυνατότητα διάφορων τεχνικών ικανών να μετρούν ρυθμούς πολύ ταχέων αντιδράσεων (συνήθως της τάξεως των μs ή και ταχύτερες). Σαφώς και είναι δυνατόν οι τεχνικές αυτές να εφαρμοστούν και σε πιο αργές αντιδράσεις.

Γενικά, υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι πειραματικών προσεγγίσεων στη μελέτη της χημικής αποκατάστασης.

1. Η μεν πρώτη περιλαμβάνει απλή διαταραχή ενός χημικού συστήματος σε ισορροπία, η οποία διαταραχή προκαλείται από απότομη μεταβολή μιας εξωτερικής μεταβλητής, όπως είναι η θερμοκρασία T , η πίεση P ή η συγκέντρωση c . Εδώ, ο χρόνος χαλάρωσης υπολογίζεται μετρώντας το ρυθμό της μεταβολής συγκέντρωσης, αμέσως μετά την εφαρμογή της διαταραχής. Τέτοιες μέθοδοι είναι γνωστές ως *transient methods*, *jump methods* ή *step-function techniques* και περιγράφονται από την εξίσωση χαλάρωσης που είναι της μορφής: $x = x_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$, με τ να δηλώνεται ο χρόνος αποκατάστασης.
2. Η δεύτερη κατηγορία τεχνικών είναι γνωστή ως στατικές μέθοδοι (*stationary methods*). Εδώ, το χημικό σύστημα υποβάλλεται σε περιοδική διαταραχή, όπως για παράδειγμα ένα ηχητικό κύμα, η οποία προκαλεί διακυμάνσεις στη θερμοκρασία και την πίεση του διαλύματος ή ένα περιοδικό ηλεκτρικό πεδίο. Η αλληλεπίδραση μεταξύ της διαταραχής και του χημικού συστήματος μπορεί να οδηγήσει σε περιοδική μετατόπιση του σημείου χημικής ισορροπίας με καθυστέρηση φάσης, η οποία εξαρτάται από τη σχέση μεταξύ του χρόνου αποκατάστασης τ και της συχνότητας της περιοδικής διαταραχής f . Παράλληλα, ενέργεια απορροφάται από το σύστημα. Ο χρόνος αποκατάστασης μπορεί να προσδιοριστεί με ανάλυση της απορροφούμενης ενέργειας ή την καθυστέρηση φάσης συναρτήσει της συχνότητας.

Οι ακουστικές τεχνικές ή αλλιώς τεχνικές υπερήχων ανήκουν στην κατηγορία των στατικών τεχνικών και είναι από τις παλαιότερες από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές αποκατάστασης. Οι τεχνικές υπερήχων είναι ένα μέρος από πλήθος τεχνικών, οι οποίες

διαφέρουν σε αρκετές σημαντικές λεπτομέρειες. Κάθε τεχνική υπερήχων περιορίζεται κυρίως από το εύρος συχνοτήτων στο οποίο μπορεί να αποδώσει πληροφορία για το υπό εξέταση σύστημα. Συγκεντρωτικά, οι τεχνικές υπερήχων καλύπτουν ένα εύρος συχνοτήτων από τα 10 kHz έως περίπου τα 10 GHz, με αντίστοιχο εύρος χρόνων αποκατάστασης από 10 μs έως 10 ps [1]. Το μεγάλο εύρος συχνοτήτων και η δυνατότητα μέτρησης πολύ ταχέων χρόνων αποκατάστασης έχουν καταστήσει τις τεχνικές υπερήχων τη δεύτερη πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδο μέτρησης χρόνων αποκατάστασης μετά τη μέθοδο *temperature-jump*, θα πρέπει να σημειωθεί ωστόσο, πως οι πρώτες είναι αρκετά πιο δύσκολο να υλοποιηθούν τεχνικά από τις τελευταίες.

2.1.1 Απόσβεση Ηχητικών Κυμάτων

Τα ηχητικά κύματα διαδίδονται αδιαβατικά στο μέσο, ενώ κατά τη διάδοσή τους προκαλούν μικρές περιοδικές διαταραχές σε θερμοκρασία (χιλιοστά του βαθμού), πίεση (εκατοστά της ατμόσφαιρας) και πυκνότητα [2].

Η θεμελιώδης εξίσωση που περιγράφει τη διάδοση ενός διαμήκη ηχητικού κύματος μέσα σε υγρό, είναι η λεγόμενη εξίσωση διάδοσης κύματος. Για διακυμάνσεις πυκνότητας ρ παίρνει τη μορφή:

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = u^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

όπου ρ είναι η πίεση του ηχητικού κύματος εντός του μέσου, u η ταχύτητα του ήχου, t ο χρόνος διάδοσης και x η διανυόμενη απόσταση.

Για ημιτονοειδές κύμα, η λύση της εξίσωσης κύματος είναι:

$$\rho(x, t) = \rho_0 e^{i\omega(t - \frac{x}{u})} \quad (2.2)$$

όπου ρ_0 η ένταση του κύματος και $\omega = 2\pi f$ η γωνιακή συχνότητα.

Στην πράξη, πάντα υπάρχει μια πτώση της έντασης του κύματος, καθώς αυξάνει η απόσταση. Όπως πολλές άλλες διαδικασίες απόσβεσης (π.χ. *Νόμος του Beer*), η απόσβεση ενός ηχητικού κύματος ακολουθεί εκθετική πτώση [3]:

$$\rho(x, t) = \rho_0 e^{-ax} e^{i\omega(t - \frac{x}{u})} \quad (2.3)$$

όπου a είναι ο συντελεστής απόσβεσης (ή συντελεστής απορρόφησης) [4, 5]. Οι μονάδες του είναι $(\text{μήκος})^{-1}$, ενώ συνήθως εκφράζεται σε Np/cm . Υπάρχουν 3 κύριοι παράγοντες που συμβάλουν στην απόσβεση ενός ηχητικού κύματος (ή αλλιώς που συμβάλουν στο συντελεστή απόσβεσης a) [6]:

1. Απορρόφηση ενέργειας από μόρια του διαλύτη ως αποτέλεσμα εγκάρσιων κινήσεων, γνωστές αλλιώς και ως *viscous energy losses*
2. Απώλειες λόγω θερμότητας
3. Απορρόφηση λόγω χημικών ή φυσικών διαδικασιών χαλάρωσης. Αυτό συμβαίνει όταν η θέση ισορροπίας επηρεάζεται από μεταβολές στην πίεση ή/και τη θερμοκρασία

Οι δύο πρώτοι παράγοντες αθροίζονται στην κλασική έκφραση της απόσβεσης (a_{class}), με τον παράγοντα 1 να είναι αρκετά πιο σημαντικός του 2.

Ο τρίτος παράγοντας ονομάζεται μη-κλασική απορρόφηση ή απορρόφηση χαλάρωσης και είναι θεμελιώδους σημασίας στη μελέτη υλικών με τεχνικές υπερήχων.

Σύμφωνα με τη διατύπωση του συντελεστή απόσβεσης a , δίνεται η εντύπωση πως ο συντελεστής είναι κάποιο είδος σταθεράς που χαρακτηρίζει το σύστημα. Στην πραγματικότητα, ο συντελεστής απόσβεσης εξαρτάται από τη συχνότητα f [3]. Ειδικότερα, η κλασική έκφραση του συντελεστή απορρόφησης εξαρτάται από το τετράγωνο της συχνότητας. Αν επιπλέον επιλέξουμε να εκφράσουμε το συντελεστή απορρόφησης ως εξής: a/f^2 , ο κλασικός συντελεστής απορρόφησης θα είναι σταθερός: $a_{class}(f^2)/f^2 = \text{σταθερό}$. (είναι σύνηθες να εκφράζεται η απορρόφηση ως a/f^2).

Η διαφορά της τιμής του (πειραματικού) a/f^2 με την τιμή του a_{class} (εάν υπάρχει) οφείλεται στη χαλάρωση του σημείου ισορροπίας. Προϋπόθεση για την ύπαρξη φαινομένου χαλάρωσης είναι η παραπάνω διαφορά στις τιμές του a/f^2 .

2.1.2 Μαθηματική Ανάλυση και Επεξεργασία

Σε κάθε αλληλεπίδραση ηχητικού κύματος με υγρό υπάρχει *αδιαβατική συμπίεστικότητα* [7]. Αυτή ορίζεται ως:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_S \quad (2.4)$$

όπου S συμβολίζεται η εντροπία. Η ταχύτητα του ήχου εντός του υγρού συνδέεται άμεσα με την αδιαβατική συμπίεστικότητα κ_S μέσω της εξίσωσης:

$$u^2 = \frac{1}{\rho \kappa_S} \quad (2.5)$$

Γενικά, η αδιαβατική συμπίεστικότητα ενός υγρού είναι άθροισμα δύο όρων:

$$\kappa_S = \kappa_\infty + \kappa' \quad (2.6)$$

με κ' να είναι ο εξαρτώμενος από τη συχνότητα όρος, ο οποίος εξαφανίζεται στις πολύ υψηλές συχνότητες ($\omega \gg \tau^{-1}$) καθώς στις πολύ υψηλές συχνότητες οι μεταβολές στον όγκο που προκαλούνται από την αλλαγή του σημείου ισορροπίας δεν μπορούν να ανταποκριθούν στις διαταραχές της πίεσης. Ο όρος κ_∞ δηλώνει το όριο της συμπίεστικότητας στις πολύ υψηλές συχνότητες και συνήθως ισχύει $\kappa_\infty \gg \kappa'$.

Καθώς η χημική συνεισφορά στη συμπίεστικότητα σχετίζεται άμεσα με τη θέση της χημικής ισορροπίας, όπως αυτή εκφράζεται από τη μεταβολή της συγκέντρωσης Δc_j , το πρόβλημα ανάγεται στην εύρεση της εξάρτησης του κ' από τη συχνότητα των διακυμάνσεων της πίεσης. Η συνάρτηση με την οποία το κ' θα πρέπει να προσαρμοστεί μπορεί να οριστεί ως η χημική συνεισφορά στη συμπίεστικότητα, η οποία αποτρέπεται στις περιπτώσεις όπου το σύστημα έχει αρκετό χρόνο να προσαρμοστεί στις αλλαγές πίεσεως ($\kappa' \ll 1$), η συνεισφορά αυτή συμβολίζεται με κ^{ch} . Με: $\sigma = A/B$, έχουμε:

$$\kappa' = \sigma \kappa^{ch} = \kappa^{ch} \left(\frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (2.7)$$

Η χαλάρωση λόγω απορρόφησης ανά μήκος κύματος είναι ανάλογη του φανταστικού μέρους του κ' και δίνεται από:

$$(\alpha\lambda)^{ch} = \mu^{ch} = \frac{\pi\kappa^{ch}}{\kappa_0} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.8)$$

με κ_0 να είναι:

$$\kappa_0 = \kappa_\infty + \kappa^{ch} \approx \kappa_\infty \quad (2.9)$$

Βλέπουμε, λοιπόν, πως το μ^{ch} έχει την ίδια εξάρτηση από τη συχνότητα όπως και το σ_{im} , ενώ το μέγιστο βρίσκεται στο $\omega\tau = 1$

$$(\mu^{ch})_{max} = \pi\kappa^{ch}/2\kappa_0 \quad (2.10)$$

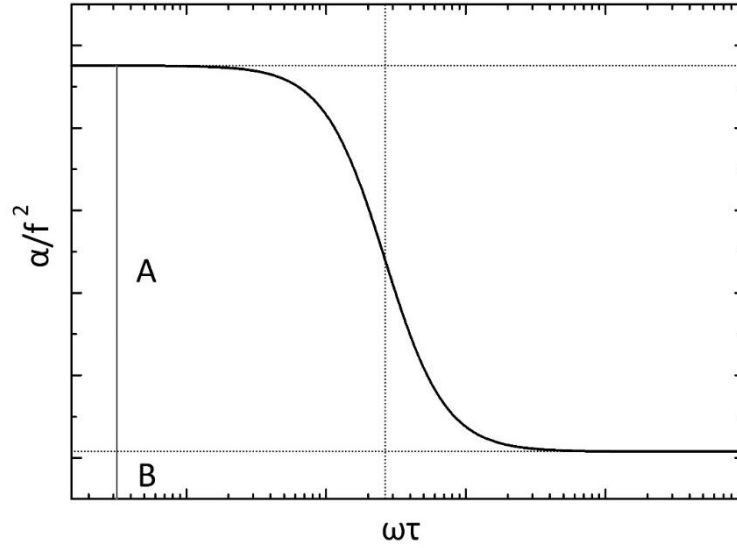
Ως εξαρτημένη μεταβλητή επιλέγεται η ποσότητα α^{ch}/f^2 , η οποία εάν πολλαπλασιαστεί με το μήκος κύματος λ ($u = \lambda f$ και $\omega = 2\pi f$) θα δώσει την *αδιάστατη απορρόφηση* μ . Οπότε, η ποσότητα α^{ch}/f^2 είναι ίση με την ποσότητα μ^{ch}/uf . Επομένως παίρνουμε:

$$\frac{\alpha^{ch}}{f^2} = \frac{2\pi^2\tau\kappa^{ch}}{u\kappa_0} \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} = A \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.11)$$

με A να είναι το *πλάτος της χαλάρωσης* ή αλλιώς η *ένταση της χαλάρωσης* (σταθερά για δεδομένες πειραματικές συνθήκες και συγκεκριμένο υγρό). Η ολική χαλάρωση του υγρού μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση [6, 8]:

$$\frac{\alpha}{f^2} = A \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} + B \quad (2.12)$$

όπου το B είναι η *απορρόφηση υποβάθρου* ($B = \alpha/f^2$ για $\omega^2\tau^2 \gg 1$) [9]. Στην τιμή του B περιλαμβάνεται η κλασική απορρόφηση, ενώ συνήθως περιλαμβάνονται και άλλα φαινόμενα που συνδέονται με τη χαλάρωση εντός του διαλύτη, όπως περιστροφικοί ισομερισμοί, αναδιευθέτηση διπόλων. Στο *Σχήμα 2.1* παρουσιάζεται τυπικό διάγραμμα $\frac{\alpha}{f^2}$ συναρτήσει του $\omega\tau$ για μια διαδικασία χαλάρωσης [9].



Σχήμα 2.1. Γραφική παράσταση του α/f^2 συναρτήσει του $\omega\tau$ (λογαριθμική κλίμακα). Διακρίνονται η ένταση χαλάρωσης A και η απορρόφηση υποβάθρου B .

2.1.3 Χρόνος Χαλάρωσης Μέσω Διασποράς της Ταχύτητας του Ήχου

Είναι επίσης δυνατό να ληφθεί πληροφορία για το χρόνο χαλάρωσης τ ενός συστήματος από την εξάρτηση της ταχύτητας του ήχου u από τη συχνότητα f [10, 11]. Η εξάρτηση της ταχύτητας του ήχου από τη συχνότητα μπορεί να παρατηρηθεί από τη σχέση της με την επίσης εξαρτώμενη από τη συχνότητα συμπιεστότητα.

$$u^2 = u_0^2 + \frac{\kappa^{ch}}{\kappa_0} u_0 u_\infty \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.13)$$

όπου u_0 η ταχύτητα σε χαμηλές συχνότητες ($\omega\tau \ll 1$) και u_∞ η ταχύτητα σε υψηλές συχνότητες ($\omega\tau \gg 1$) [5, 12]. Μέσω της:

$$(\mu^{ch})_{max} = \pi \kappa^{ch} / 2 \kappa_0 \quad (2.14)$$

είναι εμφανές πως ισχύει:

$$\frac{\kappa^{ch}}{\kappa_0} = \frac{(2\mu^{ch})_{max}}{\pi} \quad (2.15)$$

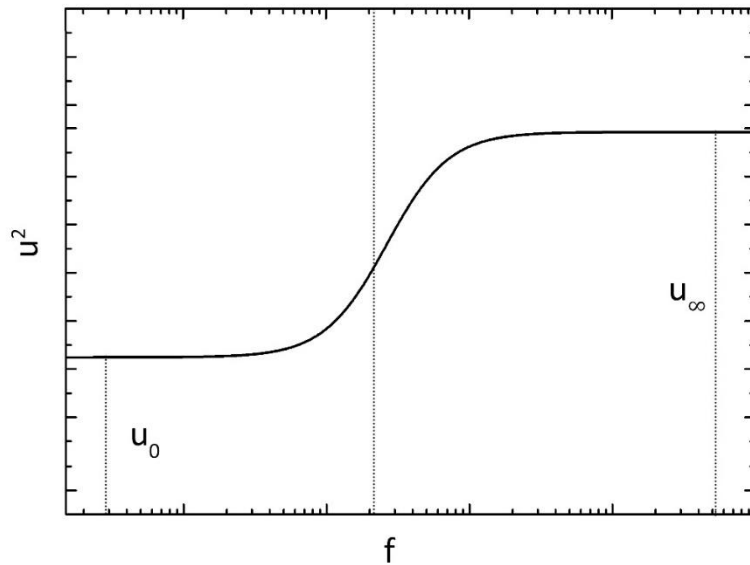
με τη σχέση (2.13) να γίνεται:

$$u^2 = u_0^2 + \frac{2}{\pi} (\mu^{ch})_{max} u_0 u_\infty \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.16)$$

Ορίζοντας την ταχύτητα ως: $u = u_0 + \Delta u$, με Δu να είναι η διακύμανση της ταχύτητας του ήχου. Η Δu είναι:

$$\Delta u = (\mu^{ch})_{max} u_0 u_\infty \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.17)$$

και πολύ μικρό ($\Delta u \ll u_0$), έχουμε τελικά: $u_\infty \approx u_0$. Από την παραπάνω σχέση, είναι δυνατό να υπολογιστεί ο χρόνος χαλάρωσης, μετρώντας τη διακύμανση της ταχύτητας. Η γραφική παράσταση $u^2 - \log(f)$ παρουσιάζεται ποιοτικά στο Σχήμα 2.2. Η μορφή του διαγράμματος είναι σιγμοειδής, ενώ για $\omega\tau = 1$ ($f = f_r$) έχουμε αλλαγή στη καμπυλότητα της γραφικής παράστασης. Στη πράξη, δεν προτιμάται αυτός ο τρόπος λόγω της δυσκολίας στην ακριβή μέτρηση που παρουσιάζει μια μικρή ποσότητα, όπως η Δu . Είναι λοιπόν σύνηθες, οι περισσότεροι υπολογισμοί να γίνονται με βάση τα δεδομένα από την απορρόφηση του ηχητικού κύματος, όπως αυτή παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 2.1 [7].



Σχήμα 2.2. Ποιοτική γραφική παράσταση του τετραγώνου της ταχύτητας u^2 συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας f . Με διακεκομμένη σημειώνεται η συχνότητα f_r ($\omega\tau=1$).

2.1.4 Πρωτόκολλο Ανάλυσης Πειραματικών Αποτελεσμάτων

Ας υποθέσουμε πως αναμένουμε διαδικασία χαλάρωσης εντός συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος. Το διάστημα αυτό θα καθορίσει την επιλογή της κατάλληλης τεχνικής υπερήχων. Η τυπική διαδικασία είναι η εξής: αρχικά προσδιορίζονται οι τιμές α/f^2 στα δύο άκρα του εύρους των δυνατών συχνοτήτων. Διακρίνονται δύο περιπτώσεις:

1. Η τιμή του α/f^2 είναι ίδια τόσο στο άκρο των χαμηλών συχνοτήτων, όσο και στο άκρο των υψηλών συχνοτήτων. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί ως απουσία φαινομένου χαλάρωσης στο δεδομένο εύρος ή ότι αν και υπάρχει διαδικασία χαλάρωσης δεν είναι παρατηρήσιμη λόγω μικρής έντασης αυτής. Στην τελευταία περίπτωση, είναι δυνατόν να παρατηρηθεί αύξηση στην ένταση με αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων στο σύστημα. Εάν και έπειτα από την αύξηση της συγκέντρωσης δεν παρατηρηθεί κάποια μεταβολή, θα πρέπει να γίνει σύγκριση της τιμής του α/f^2 με την τιμή για το διαλύτη (B). Εάν η τιμή του α/f^2 βρεθεί ίδια με την τιμή του B , θα πρέπει να γίνει αναζήτηση σε χαμηλότερες συχνότητες. Αντίστοιχα, εάν η τιμή βρεθεί διαφορετική από αυτή του B (υψηλότερη), αυτό θα πει πως έχει μετρηθεί η τιμή του A και θα πρέπει να γίνει αναζήτηση σε υψηλότερες συχνότητες. Κρίσιμη είναι η παρατήρηση πως ακόμα και εάν βρισκόμαστε στην τελευταία περίπτωση ($\alpha/f^2 = A$), είναι πιθανό να υπάρχει παραπάνω του ενός φαινομένου χαλάρωσης σε χαμηλότερες συχνότητες.
2. Η τιμή του α/f^2 είναι χαμηλότερη στις υψηλές συχνότητες από ότι στις χαμηλές. Αυτό είναι ένδειξη πως μέσα στο εύρος συχνοτήτων υπάρχει τουλάχιστον ένα φαινόμενο χαλάρωσης. Με λήψη μετρήσεων για το μεγαλύτερο δυνατό πειραματικά εύρος συχνοτήτων, είναι δυνατόν να σχηματιστεί το γράφημα $\alpha/f^2 - \log(\omega\tau)$.

Αν και μέχρι τώρα έχει γίνει αναφορά στη μεταβλητή $\omega\tau$, είναι πιο βολικό να γίνει η μετατροπή σε συχνότητα (Hz). Με τις παρακάτω σχέσεις:

$$\omega = 2\pi f \ \& \ 2\pi f_r = \tau^{-1} \quad (2.18)$$

παίρνουμε τον πολύ πιο βολικό τύπο [25, 28]:

$$\frac{\alpha}{f^2} = A \frac{1}{1 + \left(\frac{f}{f_r}\right)^2} + B \quad (2.19)$$

οπότε, το παραπάνω γράφημα παίρνει την μορφή $\alpha/f^2 - \log(f)$, η οποία είναι σιγμοειδής και το f_r προσδιορίζεται ως το σημείο αλλαγής της καμπύλης (βλ. Σχήμα 2.1).

Εάν η παραπάνω σχέση δεν προσφέρει καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, είναι πιθανό να υπάρχουν άνω της μιας διαδικασίας χαλάρωσης στο δεδομένο εύρος συχνοτήτων. Η παραπάνω σχέση παίρνει τη μορφή [9, 10]:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \sum_j A_j \frac{1}{1 + \left(\frac{f}{f_{rj}}\right)^2} + B \quad (2.20)$$

Λογικό συμπέρασμα της περίπτωσης των πολλαπλών φαινομένων χαλάρωσης είναι πως θα πρέπει να διερευνηθεί μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων, κάτι που σημαίνει ότι θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν παραπάνω της μιας τεχνικής στο νέο διευρυμένο εύρος συχνοτήτων.

Το πρόβλημα που υπάρχει σε συστήματα με πολλαπλές χαλαρώσεις, βρίσκεται όταν τιμές του f_{rj} βρίσκονται πολύ κοντά η μια στην άλλη με παρόμοιες εντάσεις, τότε θα υπάρχουν αρκετά ζεύγη $f_{rj} - A_j$ που θα προσαρμόζουν τα δεδομένα εξίσου ικανοποιητικά. Μελέτες πάνω στο ζήτημα [14] έχουν αποφανθεί πως το **κριτήριο για τον ασφαλή διαχωρισμό δύο διαφορετικών f_{rj}** είναι:

$$\tau_2/\tau_1 \geq 4 \text{ και } 0.25 \leq A_2/A_1 \leq 4 \quad (2.21)$$

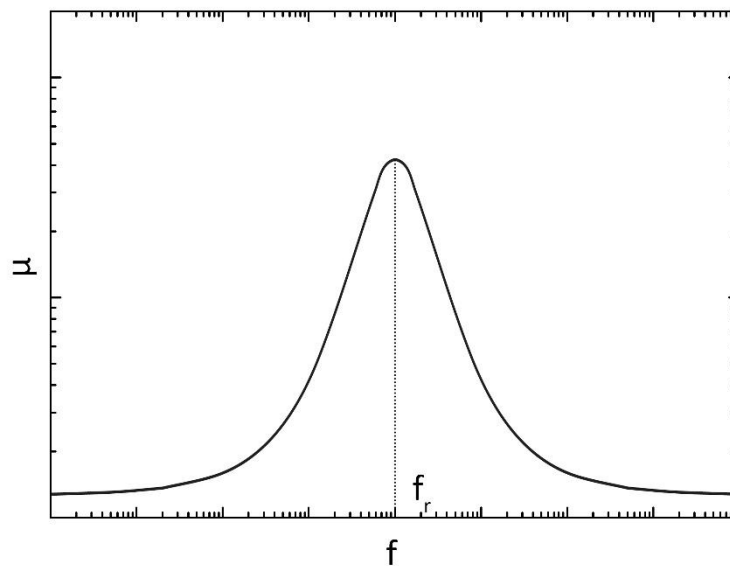
όπου τ_2/τ_1 ο λόγος των αντίστοιχων χρόνων χαλάρωσης και A_2/A_1 ο λόγος των αντίστοιχων εντάσεων. Αν ικανοποιείται το παραπάνω κριτήριο, είναι οριακά δυνατό να διακριθούν δύο γειτονικές διαδικασίες χαλάρωσης.

Εναλλακτικά, μπορεί να ακολουθηθεί παρόμοια διαδικασία όπως και προηγουμένως και να απαλειφθεί η εξάρτηση από τη συχνότητα [7]:

$$\mu^{max} = \frac{\pi \kappa^{max}}{\kappa_0} \frac{f/f_r}{1 + \left(f/f_r\right)^2} \quad (2.22)$$

Γραφική παράσταση του μ^{max} συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας $\log f$ (Σχήμα 2.3) δίνει καμπύλη της οποίας το σχήμα επηρεάζεται από τον όρο της συχνότητας, η κάθετη

θέση της προσδιορίζεται από τον όρο $\frac{\pi \kappa^{max}}{\kappa_0}$, ενώ η οριζόντια εξαρτάται από τον όρο f_r [6]. Αυτή η μορφή γραφικής αναπαράστασης επιτρέπει ευκολότερη διάκριση συγγενικών f_r , ενώ η απόσβεση μ^{max} εύκολα υπολογίζεται από το μέγιστο της καμπύλης, το οποίο παρουσιάζεται για συχνότητα f_r .



Σχήμα 2.3. Γραφική παράσταση της αδιάστατης απορρόφησης μ συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας f . Στο μέγιστο της καμπύλης (μ_{max}) αντιστοιχεί η συχνότητα f_r ($\omega\tau=1$).

2.1.5 Διαθέσιμες Πειραματικές Τεχνικές

Ο κύριος κορμός του εξοπλισμού των *ακουστικών τεχνικών* έχει να κάνει με συσκευές και όργανα σχετικά με τη δημιουργία και ανίχνευση ηχητικών κυμάτων. Αυτό επιτυγχάνεται κυρίως με τη μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας σε ηχητική ενέργεια, τέτοιες συσκευές ονομάζονται μετατροπείς. Οι *κρύσταλλοι Quartz* είναι οι πιο συχνά συναντώμενοι μετατροπείς (χωρίς αυτό να σημαίνει πως δεν χρησιμοποιούνται και άλλα υλικά), ενώ η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στον *πιεζοηλεκτρισμό* (*Jacques & Pierre Curie, 1880*). Η αρχή του πιεζοηλεκτρισμού αναφέρει πως συγκεκριμένοι κρύσταλλοι εμφανίζουν διαφορά δυναμικού στα άκρα τους υπό συνθήκες συμπίεσης. Στην παραγωγή ηχητικών (και υπερηχητικών) κυμάτων χρησιμοποιείται το ανάστροφο, δηλαδή με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα του κρυστάλλου, αυτός συμπιέζεται και εκτονώνεται δημιουργώντας τα πυκνώματα και αραιώματα στο μέσο διάδοσης, δηλαδή το ηχητικό κύμα. Το ανάστροφο του φαινομένου

χρησιμοποιείται και στη λήψη των κυμάτων και την μετατροπή τους σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο μπορεί εύκολα να εξαχθεί σε Η/Υ και να αναλυθεί.

Οι υπερηχητικές τεχνικές είναι ένα σύνολο τεχνικών, η κάθε μια κατάλληλη για διαφορετικό εύρος συχνοτήτων. Ο λόγος για την ύπαρξη αυτών αντί μιας ενοποιημένης μεθόδου είναι η *ηχητική απόσβεση*. Στην ανάλυση που έχει γίνει, η απόσβεση (ή απορρόφηση) ενός ηχητικού κύματος εξαρτάται ισχυρά από τη συχνότητα του κύματος ($\sim f^2$) [3]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα πως για δεδομένη απόσβεση ηχητικού κύματος συχνότητας 1 kHz μετά από διέλευση 1 km υλικού, απαιτούνται μόλις 1 mm υλικού για κύμα συχνότητας 1 MHz . Η απόσβεση των ηχητικών κυμάτων εισάγει διπλό περιορισμό. Στις μεν χαμηλές συχνότητες απαιτούνται τεράστιες διαδρομές του κύματος μέσα στο υλικό, στις δε υψηλές συχνότητες απαιτούνται πολύ σύντομες διαδρομές αγγίζοντας τα όρια πάχους υμενίων (φιλμς).

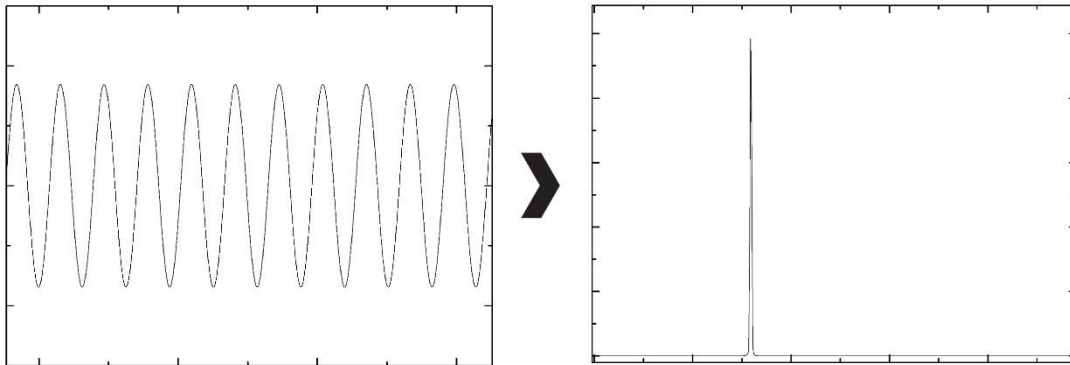
2.1.5.1 Χαμηλές Συχνότητες (10kHz-1MHz) - Μέθοδος Αντήχησης (Reverberation Method)

Σε χαμηλές συχνότητες ο *συντελεστής απόσβεσης* α είναι πολύ μικρός και απαιτείται μεγάλη διαδρομή κύματος για να παρατηρηθεί κάποια απόσβεση στο αρχικό κύμα. Μεγάλη διαδρομή μεταφράζεται σε μεγάλες δεξαμενές υγρού. Για υγρά που παράγονται σε μικρές ποσότητες ή που η παραγωγή τους είναι ακριβή, ένας χαμηλός συντελεστής απόσβεσης δημιουργεί πρόβλημα [15]. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με την τεχνική *reverberation* [16, 17]. Χρησιμοποιούνται σφαιρικές ή κυρτές επιφάνειες πιεζοηλεκτρικών ώστε να περιοριστούν κατά το δυνατόν σφάλματα μετρήσεων. Ένας τρόπος υπολογισμού του *συντελεστή απόσβεσης* α είναι μετρώντας το εύρος συχνότητας (Δf) της ημισίας ισχύος (λόγω της λογαριθμικής κλίμακας των dB , το σήμα έχει χάσει την μισή ισχύ του στα -3 dB , αυτό είναι και το επίπεδο ισχύος που λαμβάνονται οι μετρήσεις) του μετασχηματισμού *Fourier* του επιδρώντος ημιτονοειδούς κύματος (Σχήμα 2.4), όταν το σύστημα βρίσκεται σε μέγιστο συντονισμό [1]. Η σχέση που συνδέει το συντελεστή απόσβεσης με το εύρος συχνοτήτων είναι [6, 18]:

$$\alpha = \frac{\pi \Delta f}{\lambda f} \quad (2.23)$$

όπου λ το μήκος κύματος και f η συχνότητα αυτού. Παρόλες τις πολλαπλές ανακλάσεις, στις χαμηλότερες συχνότητες η συνολική απόσβεση του κύματος δεν παρουσιάζει μετρήσιμη

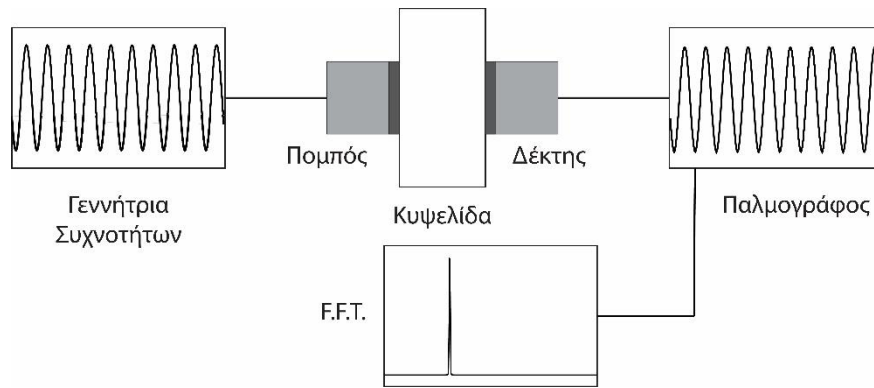
διαφορά και μεγάλες ποσότητες υγρού απαιτούνται καθιστώντας το χαμηλό άκρο των συχνοτήτων ένα απαιτητικό, από πειραματική άποψη, εύρος [11].



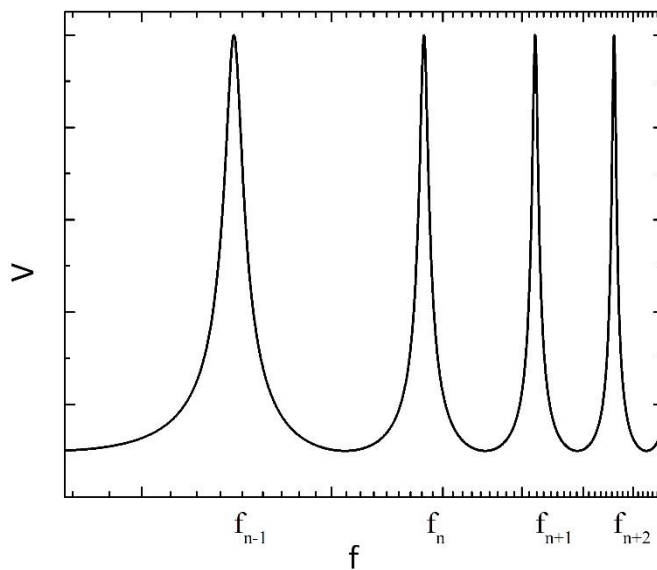
Σχήμα 2.4. Καμπύλη μετασχηματισμού Fourier έχοντας ως πηγή το αρχικό ημιτονοειδές σήμα. Ο μετασχηματισμός Fourier μετατρέπει το πεδίο των χρόνων στο πεδίο των συχνοτήτων. Στην περίπτωση ημιτονοειδούς κύματος συχνότητας f (ιδανική περίπτωση), θα μετατραπεί σε οξεία κορυφή με μέγιστο να ανταποκρίνεται στην συχνότητα f . Το εύρος Δf βρίσκεται από την διαφορά των δύο συχνοτήτων f_2-f_1 στο 0.5 του μεγίστου της ισχύος ή στο $0.7 (1/\sqrt{2})$ του μεγίστου του πλάτους της κορυφής.

2.1.5.2 Συχνότητες (1-10 MHz) – Μέθοδος Συντονισμού (Resonance Method)

Ιδιαίτερα για αυτό το εύρος συχνοτήτων έχει αναπτυχθεί η μέθοδος *resonance* (συντονισμός), η οποία επιτρέπει τη μέτρηση όγκων υγρών 40 ml ($0.2\text{-}10\text{ MHz}$) ή ακόμα και 5 ml ($1\text{-}20\text{ MHz}$), σημαντικά μικρότερων από ότι στην τεχνική *reverberation*. Η διάταξη βασίζεται σε κυλινδρική κυψελίδα με δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία στις επίπεδες πλευρές του κυλίνδρου [10, 18, 19, 20, 21]. Το ένα στοιχείο λειτουργεί αποκλειστικά ως πομπός, δημιουργώντας *συνεχή ημιτονοειδή κύματα*, τα οποία λαμβάνονται από το δεύτερο στοιχείο, εφόσον συντρέχουν προϋποθέσεις συμβολής και μετέπειτα μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα [9]. Η τεχνική χρησιμοποιεί τα στάσιμα ηχητικά κύματα που δημιουργούνται εντός της κυψελίδας για να προσδιορίσει την ταχύτητα του ήχου εντός του υλικού αλλά και την απορρόφηση του κύματος σαν συνάρτηση της συχνότητας. Ομοίως και εδώ, η μετρούμενη ποσότητα είναι το εύρος συχνοτήτων ημισίας ισχύος (Δf) των κορυφών συντονισμού (Σχήμα 2.6) [6, 13, 21]. Παρόμοια ανάλυση ακολουθείται για τον υπολογισμό του *συντελεστή απόσβεσης* α (βλ. εδάφιο 2.1.5.1 και Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.5. Πειραματική διάταξη της τεχνικής resonance. Γεννήτρια συχνοτήτων παράγει συνεχή ημιτονοειδή κύματα τα οποία διαδίδονται στο υλικό μέσω του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου-πομπού. Αφού το σήμα ληφθεί από το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο-δέκτη, εφαρμόζεται ανάλυση Fast Fourier Transform και έπειτα υπολογίζεται το εύρος συχνοτήτων.

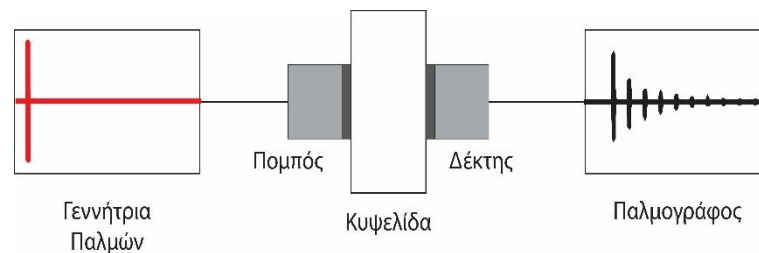


Σχήμα 2.6. Γραφική παράσταση συχνοτήτων συντονισμού σε διάταξη resonator. Οι συχνότητες στις οποίες αντιστοιχούν οι κορυφές είναι οι συχνότητες συντονισμού του συστήματος και από αυτές εξάγεται το εύρος Δf .

2.1.5.3 Ενδιάμεσες Συχνότητες (10-100 MHz)

Το πεδίο συχνοτήτων από 10 έως 100 MHz είναι το πιο βολικό για μετρήσεις απορρόφησης. Ο συντελεστής απορρόφησης α δεν είναι πολύ μικρός (όπως στις χαμηλές συχνότητες προηγουμένως) ώστε να απαιτούνται μεγάλοι όγκοι υγρού ή τεχνικές πολλαπλών ανακλάσεων [8], αλλά ούτε και πολύ μεγάλος (όπως στις υψηλές συχνότητες παρακάτω). Μετρήσεις ακριβείας (σφάλματα της τάξης του 2% ή και χαμηλότερα) είναι σχετικά εύκολο να πραγματοποιηθούν, ενώ ο απαιτούμενος εξοπλισμός είναι απλός και εύκολα προσβάσιμος. Η πιο δημοφιλής τεχνική με την πιο ευρεία χρήση είναι η τεχνική παλμού (pulse technique) [10, 11, 22, 23]. Εδώ η διάταξη είναι αρκετά απλή, ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο αναλαμβάνει τη

δημιουργία υπερηχητικών κυμάτων που αφού ταξιδέψουν στο υλικό λαμβάνονται από το δεύτερο στοιχείο για να μετατραπούν σε ηλεκτρικό σήμα. Σημαντική διαφορά σε σχέση με τη *resonance* τεχνική είναι πως εδώ δεν χρησιμοποιείται συνεχές κύμα, αλλά το ταξιδεύον κύμα είναι ένας σύντομος παλμός (της τάξης των μs) [15]. Έχοντας τα δύο σήματα (αυτό που παράγει το κύμα και αυτό που έχει ληφθεί) με σύγκριση των εντάσεων των σημάτων υπολογίζεται η απόσβεση του κύματος για δεδομένο πάχος υγρού. Πλεονέκτημα της τεχνικής *pulse* είναι η δυνατότητα μέτρησης της ταχύτητας του ήχου μέσα στο υγρό με εύκολο τρόπο, η ταχύτητα του ήχου βρίσκεται μετρώντας τη χρονική διαφορά από τη στιγμή που παράγεται ο παλμός έως τη στιγμή που λαμβάνεται για τη δεδομένη απόσταση μεταξύ των πιεζοηλεκτρικών στοιχείων. Πρόληψη θα πρέπει να ληφθεί για συχνότητες στο άνω άκρο του εύρους. Καθώς η συχνότητα αυξάνει, αυξάνει ισχυρά και η απόσβεση του κύματος μέσα στο υλικό. Η πειραματική διάταξη γίνεται πιο περίπλοκη καθώς μικραίνει η απόσταση μεταξύ των πιεζοηλεκτρικών, απαιτείται μεγαλύτερη ακρίβεια στην παραλληλότητα και πιθανόν χρήση ενδιάμεσων υλικών για την τεχνητή καθυστέρηση του κύματος (*delay lines*) [11].



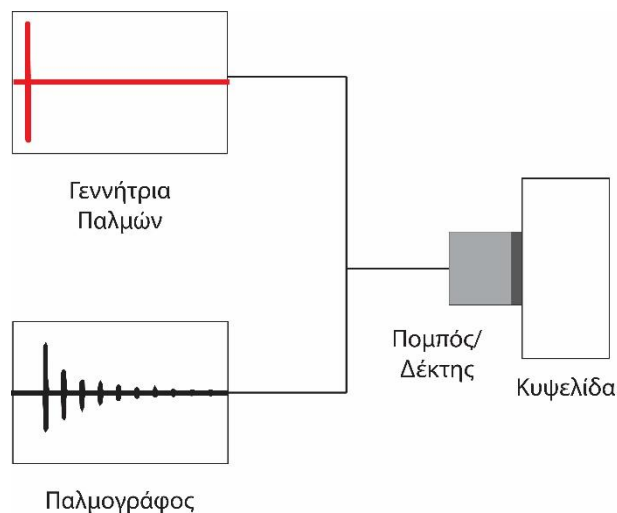
Σχήμα 2.7. Τυπική πειραματική διάταξη της τεχνικής παλμού. Το ένα εκ των δύο πιεζοηλεκτρικών στοιχείων λειτουργεί ως πομπός, ενώ το δεύτερο ως δέκτης. Μια γεννήτρια παλμών παράγει παλμούς όπου διοχετεύονται στον πομπό, ενώ ένας παλμογράφος χρησιμοποιείται για την ανάγνωση του σήματος του δέκτη.

Ο υπολογισμός του συντελεστή απόσβεσης α είναι αρκετά απλός. Σύμφωνα με τη σχέση (2.24), λαμβάνονται οι εντάσεις των σημάτων του πομπού και του δέκτη. Αν ληφθεί υπόψιν και το πάχος του υλικού (διαδρομή κύματος) τότε βρίσκεται ο συντελεστής απόσβεσης α [11, 22, 24, 25] του υλικού για δεδομένη συχνότητα.

$$\alpha = \frac{\ln \frac{V_1(x_1)}{V_2(x_2)}}{d} \quad (2.24)$$

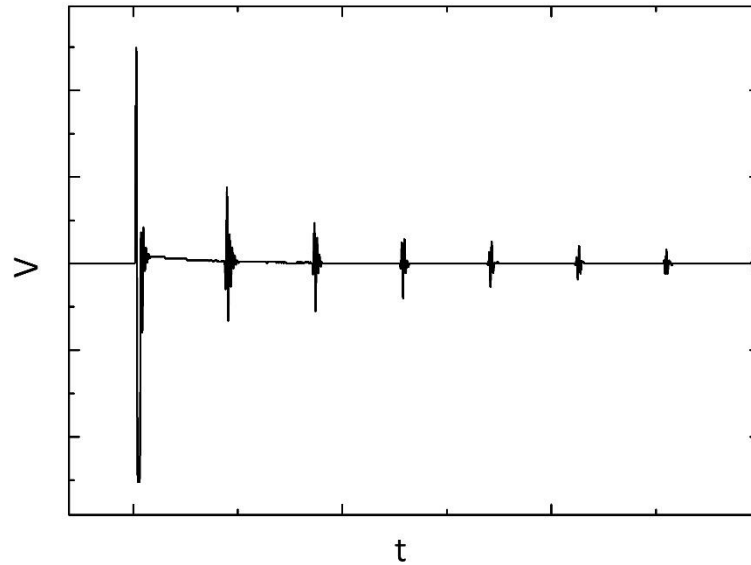
Μια παραλλαγή της τεχνικής είναι η τεχνική *pulse-echo*, κατά την οποία χρησιμοποιείται ένα μόνο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο που αναλαμβάνει το ρόλο του πομπού και του δέκτη, ταυτόχρονα [23, 26]. Το κύμα ταξιδεύει μέσα στο υγρό και ανακλάται στην πίσω πλευρά της κυψελίδας, ώστε να ληφθεί από το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο. Πέρα από τον αρχικό παλμό, είναι

δυνατή η λήψη περισσότερων ανακλάσεων, οι οποίες και ακολουθούν εκθετική πτώση, όπως άλλωστε είναι αναμενόμενο από τη θεωρία (για την αποφυγή συγχύσεων: στην ανάλυση για τον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης δεν λαμβάνονται υπόψη οι περισσότερες ανακλάσεις, παρά μόνο η πρώτη η οποία και οφείλεται στην ανάκλαση του παλμού του πομπού). Προϋπόθεση για την τεχνική είναι η παραλληλότητα επιφάνειας πιεζοηλεκτρικού-επιφάνειας ανάκλασης, ενώ μέριμνα θα πρέπει να ληφθεί για το πάχος της κυψελίδας και την επίδραση που αυτό έχει στην απόσβεση του κύματος (και ως συνέπεια τη λήψη αυτού). Είναι σημαντικό να τονιστεί πως η περίοδος επανάληψης μεταξύ των παλμών είναι αρκετά μεγάλη (της τάξης των ms ή ακόμα και των s) και έτσι δεν υπάρχει κάλυψη των εκπεμπόμενων παλμών και των ανακλώμενων.



Σχήμα 2.8. Πειραματική διάταξη της τεχνικής *pulse-echo*. Το ίδιο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο χρησιμοποιείται ως πομπός και δέκτης για μετρήσεις απορρόφησης σε ένα υλικό. Ρυθμίζοντας την περίοδο δημιουργίας των παλμών, είναι δυνατό να μελετηθούν οι εσωτερικές ανακλάσεις του αρχικού παλμού μέσα στο υλικό.

Ο τρόπος υπολογισμού του *συντελεστή απόσβεσης* α είναι όμοιος με τον τρόπο υπολογισμού στην *τεχνική παλμού* [22, 26]. Χρησιμοποιώντας τη *σχέση* (2.24), και έχοντας τις εντάσεις δύο ανακλάσεων (συνηθίζεται να λαμβάνονται οι πρώτες καθώς όσο αυξάνονται οι ανακλάσεις, τόσο μειώνεται και η έντασή τους λόγω απόσβεσης του κύματος) και το πάχος της διαδρομής του κύματος (λόγω ανάκλασης το πάχος της διαδρομής θα είναι το διπλάσιο από αυτό της *τεχνικής παλμού*), υπολογίζεται ο *συντελεστής απόσβεσης* α .



Σχήμα 2.9. Τυπικό σήμα τεχνικής *pulse-echo*. Διακρίνεται το αρχικό σήμα και οι μετέπειτα ανακλάσεις αυτού εντός του υλικού.

2.1.5.4 Υψηλές Συχνότητες (100 MHz και άνω)

Αν και θεωρητικά η τεχνική *pulse* μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετρήσεις έως και το 1 GHz, εντούτοις σπανίως γίνονται μετρήσεις σε τόσο υψηλές συχνότητες λόγω των δυσκολιών που συναντώνται στην πειραματική διαδικασία. Πέρα από το πάχος του υγρού που θα πρέπει να είναι εξαιρετικά μικρό ώστε να μην αποσβένει τελείως το κύμα, οι απαιτήσεις για παραλληλότητα αυξάνουν κατακόρυφα. Ενδεικτικά αναφέρεται πως η απόκλιση στην παραλληλότητα δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα λίγα μm για τη συχνότητα των 500 MHz [10, 27].

Για ακόμα υψηλότερες συχνότητες, χρησιμοποιείται η μέθοδος της σκέδασης Brillouin (Leon Brillouin, 1922) [27]. Εδώ τα κύματα δεν παράγονται από πιεζοηλεκτρικά στοιχεία, αλλά μέσω θερμικής διέγερσης. Για την ακρίβεια δεν χρειάζεται να παραχθεί κάποιο κύμα, τα κύματα είναι διαρκώς παρόντα και καλύπτουν ένα εύρος μηκών κύματος από το μέγεθος της κυψελίδας έως τις διατομικές αποστάσεις. Οι εντάσεις της σκέδασης Brillouin, όμως, είναι εξαιρετικά ασθενείς και απαιτείται πολύ ευαίσθητος εξοπλισμός για την ανίχνευσή τους.

2.2 Υπερηχητικά Επαγόμενη Διπλοθλαστικότητα (Birefringence)

2.2.1 Εισαγωγή

Η οπτική τεχνική, η οποία βασίζεται στο φαινόμενο *Debye-Sears* (*Peter Debye & Francis Sears, 1932*) [28, 29], επιτρέπει τη μελέτη ενός συστήματος χρησιμοποιώντας υπερηχητικά κύματα ως διέγερση ενώ η ανίχνευση γίνεται μέσω συστήματος δέσμης *laser*-φωτοανιχνευτή. Η πειραματική διάταξη (Σχήμα 2.10) αλλάζει σημαντικά όπως και η μέθοδος ανάλυσης. Στην κυψελίδα τοποθετείται πιεζοηλεκτρικό στοιχείο το οποίο παράγει υπερηχητικό κύμα, ενώ εγκάρσια αυτού διέρχεται η δέσμη *laser*. Πριν και μετά τη διέλευση της δέσμης *laser* από την κυψελίδα τοποθετούνται πολωτικά στοιχεία με τα επίπεδα πόλωσής τους να είναι εγκάρσια. Αυτό που συμβαίνει είναι πως τα δύο πολωτικά φίλτρα, των οποίων τα επίπεδα πόλωσης σχηματίζουν γωνία 90° , δεν επιτρέπουν τη διέλευση φωτός. Το υπερηχητικό κύμα δημιουργεί πυκνώματα και αραιώματα μέσα στο υγρό, ικανά ώστε να προκαλέσουν μεταβολή στον δείκτη διάθλασης του υγρού και έτσι να στραφεί το επίπεδο πόλωσης του φωτός εντός της κυψελίδας. Το επίπεδο πόλωσης, έχοντας πια στραφεί, σχηματίζει μη μηδενική γωνία με το επίπεδο πόλωσης του αναλυτή και έτσι είναι δυνατό να υπάρχει διέλευση της δέσμης του φωτός και ανίχνευσή της από κατάλληλη συσκευή (φωτοανιχνευτής γρήγορης απόκρισης).

2.2.2 Θεωρητική Περιγραφή της Υπερηχητικά Επαγόμενης Διπλοθλαστικότητας

Το φαινόμενο βασίζεται στην κατάρρευση της ισοτροπίας του υγρού με την παρουσία μιας διαταραχής (ηχητικό κύμα). Με την εφαρμογή ενός παλμού αρκετής διάρκειας, τα μόρια του υγρού εξαναγκάζονται σε συγκεκριμένη διεύθυνση, όπως ορίζει το ηχητικό κύμα. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, όλα τα μόρια του υγρού θα έχουν διευθετηθεί κατά ορισμένη κατεύθυνση. Με τη διακοπή του παλμού, τα μόρια δεν είναι εξαναγκασμένα σε ορισμένη κατεύθυνση και μέσα σε χρονικό διάστημα τ θα έχουν επιστρέψει στην αρχική κατάσταση με τυχαίους προσανατολισμούς. Η μεταβολή αυτή εκδηλώνεται μέσω της μεταβολής στο δείκτη διάθλασης και είναι αρκετά μικρή για άμεση ανίχνευση (έως Δn της τάξης του 10^{-8}). Έτσι, εισάγεται στη διάταξη το σύστημα των δύο πολωτών, ώστε να είναι δυνατή η μέτρηση αποκλειστικά της μεταβολής του δείκτη διάθλασης [30].

Για $|\beta| \ll 1$ & $|\delta| \ll 1$, η ένταση του φωτός I που θα καταγράφεται από τον ανιχνευτή θα είναι:

$$I = I_0 \left[\left(\frac{\delta}{2} \right)^2 + \beta\delta + \beta^2 \right] + I_b \quad (2.25)$$

2 Θεωρητική Περιγραφή Φασματοσκοπίας Υπερήχων

με δ να είναι η καθυστέρηση φάσης και β η γωνία εκτροπής της δέσμης. Καθώς όμως δεν υπάρχει γωνία εκτροπής β , η σχέση (2.25) γίνεται:

$$I = I_0 \left(\frac{\delta}{2}\right)^2 + I_b \quad (2.26)$$

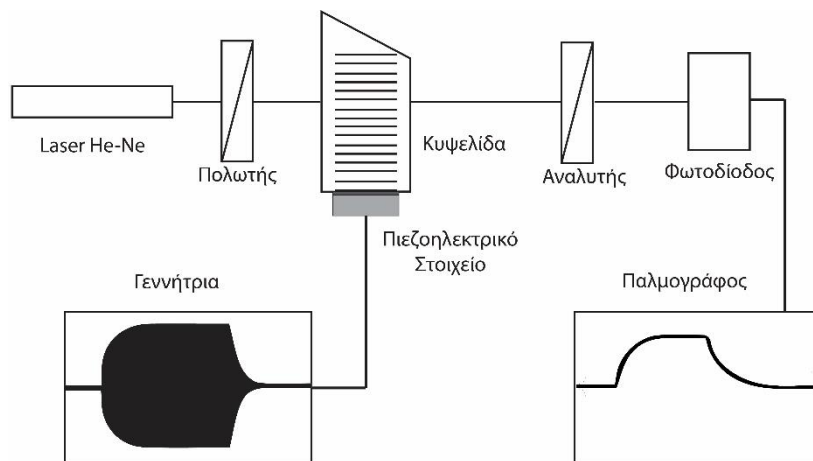
συνεπάγεται έτσι πως η καθυστέρηση φάσης δ θα είναι:

$$\delta = 2 \sqrt{\frac{I - I_b}{I_0}} \quad (2.27)$$

Τελικά, η μεταβολή στο δείκτη διάθλασης που οφείλεται στην παρουσία του ηχητικού κύματος στο υγρό θα δίνεται από:

$$\Delta n = \frac{\lambda \delta}{2\pi d} \quad (2.28)$$

με λ να είναι το μήκος κύματος της δέσμης *laser* (632,8 nm για He-Ne) και d να είναι το μήκος της κυψελίδας κατά την οπτική διεύθυνση [31, 32, 33].



Σχήμα 2.10. Πειραματική διάταξη βασισμένη στο φαινόμενο Debye-Sears. Πολωμένο φως (Laser He-Ne) διέρχεται της κυψελίδας στην οποία εφαρμόζεται ηχητικό κύμα. Μετά τη διέλευση από τον αναλυτή η οπτική δέσμη ανιχνεύεται από ένα φωτοανιχνευτή και το σήμα διοχετεύεται σε παλμογράφο.

2.3 Βιβλιογραφία

- [1] J. David, N. Cheeke, *Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves*, CRC Press (2002).
- [2] J. D. Achenbach, *Evaluation of Materials and Structures by Quantitative Ultrasonics*, Springer-Verlag Wien (1993).
- [3] J. Krautkramer, H. Krautkramer, *Ultrasonic Testing of Materials*, Springer (1990).
- [4] P. Laugier, G. Haiat (eds.), *Bone Quantitative Ultrasound*, Springer Netherlands (2011).
- [5] A. Skumiel, M. Kaczmarek, *Meas. Sci. Technol.* 4 (1993), 1440.
- [6] B. B. J., E. B. Skrodzka, *Acousto-Optics and Applications*, 127 (2015), 120.
- [7] C. F. Bernasconi, *Relaxation Kinetics*, Academic Press, (1976).
- [8] J. R. Bae, P. K. Choi, K. Takagi, *J. Acoust. Soc. Jpn.* 9 (1988), 241.
- [9] E. Wyn-Jones, *Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry*, D. Reidel Publishing Company (1974).
- [10] J. Webster (ed.), *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering* (1999).
- [11] R. Truell, C. Elbaum, B. B. Chick, *Ultrasonic Methods in Solid State Physics* (Academic Press), New York and London (1969).
- [12] J. Markham, R. T. Beyer, R. Lindsay, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951), 353.
- [13] J. R. Bae, M. H. Yi, J. K. Kim, *Journal of the Korean Physical Society*, 38 (2001), 670.
- [14] J. Rassing, H. Lassen, *Ada Chem. Scand.* 23 (1969), 1007.
- [15] K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz, *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, Academic Press (1959).
- [16] G. Kurtze, K. Tamm, *Acustica* 3 (1953), 33.
- [17] H. Kuttruff, *Ultrasonics Fundamentals and Applications*, Elsevier Applied Science (1991).
- [18] F. Eggers, K. Kustin, *Methods Enzymol.* 16 (1969), 55.
- [19] R. A. Pethrick, E. Wyn-Jones, *Ultrasonics*, 10, (1972), 228.
- [20] F. Eggers, T. Funk, *Rev. Sei. Instrum.*, 44 (1973), 969.
- [21] S. Kato, H. Nomura, Y. Miyahara, *Polymer Journal*, 11 (1979), 455.

- [22] D. J. McClements, P. Fairley, *Ultrasonics*, 29 (1991), 58.
- [23] A. Afaneh, S. Alzebeda, V. Ivchenko, A.N. Kalshnikov, *Hindawi*, 2011 (2011), 1.
- [24] D. J. McClements, P. Fairley, *Ultrasonics*, 30 (1992), 403.
- [25] R. B. Bird, S. V. Bronnikov, C. F. Curtis, S. Y. Frenkel, N. Hiramatsu, K. Matsushige, H. Okabe, V. I. Vettegren, *Statistical Mechanics Deformation Ultrasonic Spectroscopy*, Springer (1996).
- [26] *Standard Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials*, American Society for Testing Materials, (1995).
- [27] J. Stuehr, *Techniques of Chemistry* (G. G. Hammes, ed.), Vol. 5, Wiley (Interscience), New York (1973).
- [28] P. Debye, F. W. Sears, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 18 (1932), 410.
- [29] H. Kuttruff, *Ultrasonics Fundamentals and Applications*, Elsevier Applied Science (1991).
- [30] H. D. Ou-Yang, R. A. MacPhail, D. Kivelson, *Physical Review A*, 33 (1986), 611.
- [31] K. Yasuda, T. Matsuoka, S. Koda, H. Nomura, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996), 5892.
- [32] T. Matsuoka, S. Koda, H. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 (2000), 2902.
- [33] H. Nomura, T. Matsuoka, S. Koda, (J. Samios and V.A. Durov eds.), *Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations*, (2004).

3 Θεωρητική Περιγραφή Δονητικής Φασματοσκοπίας

3.1 Εισαγωγή	27
3.2 Φασματοσκοπία Raman	27
3.2.1 Εισαγωγή	27
3.2.2 Αλληλεπίδραση Φωτός - Ύλης. Ελαστική και Ανελαστική Σκέδαση	27
3.2.3 Κανόνες Επιλογής.....	29
3.2.4 Κλασσική Περιγραφή του Φαινομένου Raman	32
3.2.5 Κβαντομηχανική Περιγραφή του Φαινομένου Raman.....	34
3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance).....	37
3.3.1 Περιοχές του Υπέρυθρου Φάσματος.....	37
3.3.2 Δονήσεις Μορίου	38
3.3.3 Απορρόφηση και Εκπομπή Ακτινοβολίας	39
3.3.4 Αρχή Λειτουργίας Φασματοφωτόμετρων Υπερύθρου.....	41
3.3.5 Φασματοφωτόμετρα Μετασχηματισμού Fourier.....	42
3.3.6 Πλεονεκτήματα Φασματοφωτόμετρου FTIR.....	43
3.3.7 Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση A.T.R.....	44
3.4 Σύγκριση Φασματοσκοπίας Raman και Υπερύθρου	46
3.5 Βιβλιογραφία.....	47

3.1 Εισαγωγή

Όσο αφορά τη μελέτη μοριακών δονήσεων, δύο είναι οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται ευρύτατα, η φασματοσκοπία *Raman* και η φασματοσκοπία υπερύθρου. Η χρήση τους παρέχει ένα ευρύ φάσμα πληροφοριών, όπως η μοριακή δομή, ο ποσοτικός προσδιορισμός μιας ουσίας σε ένα δείγμα αλλά και η αναγνώριση ουσιών μέσω του χαρακτηριστικού τους φάσματος. Η εφαρμογή τους είναι ευρύτατη και συχνά οι δύο τεχνικές χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά, ελαχιστοποιώντας τους περιορισμούς και τις αδυναμίες της κάθε τεχνικής.

3.2 Φασματοσκοπία Raman

3.2.1 Εισαγωγή

Το φαινόμενο της ανελαστικής σκέδασης του φωτός παρατηρήθηκε πειραματικά για πρώτη φορά το 1928 από τους *Raman & Krishnam*, προς τιμήν της ανακάλυψής τους το φαινόμενο ονομάστηκε σκέδαση *Raman* [1]. Στα πρώτα βήματα της τεχνικής, ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε το φως του Ήλιου, εστιασμένο στο δείγμα. Με τη χρήση φακών και φίλτρων, το σκεδαζόμενο φως συλλέχθηκε και παρατηρήθηκε αποκαλύπτοντας την ύπαρξη σκεδαζόμενης ακτινοβολίας διαφορετικής συχνότητας από τη συχνότητα της προσπίπτουσας δέσμης [2].

3.2.2 Αλληλεπίδραση Φωτός – Ύλης. Ελαστική και Ανελαστική Σκέδαση

Όταν δέσμη φωτός αλληλεπιδρά με την ύλη, τα φωτόνια τα οποία αποτελούν τη δέσμη μπορούν να απορροφηθούν, να σκεδασθούν ή να μην αλληλεπιδράσουν με την ύλη διαπερνώντας τη [3]. Στην περίπτωση που η ενέργεια ενός προσπίπτοντος φωτονίου αντιστοιχεί στην ενέργεια του ενεργειακού χάσματος μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης και της διεγερμένης κατάστασης, το φωτόνιο μπορεί να απορροφηθεί, διεγείροντας το μόριο στη διεγερμένη κατάσταση, η οποία είναι ενεργειακά υψηλότερη από τη θεμελιώδη. Η διαδικασία αυτή μελετάται από τη φασματοσκοπία απορρόφησης, μετρώντας την απώλεια ενέργειας της δέσμης μετά τη διέλευση από το δείγμα. Πέραν της απορρόφησης του φωτονίου, είναι πιθανή η αλληλεπίδραση μορίου με φωτόνιο και η σκέδαση αυτού. Σε αυτή την περίπτωση δεν υπάρχει περιορισμός της ενέργειας του φωτονίου, όπως στην περίπτωση της απορρόφησης. Τα

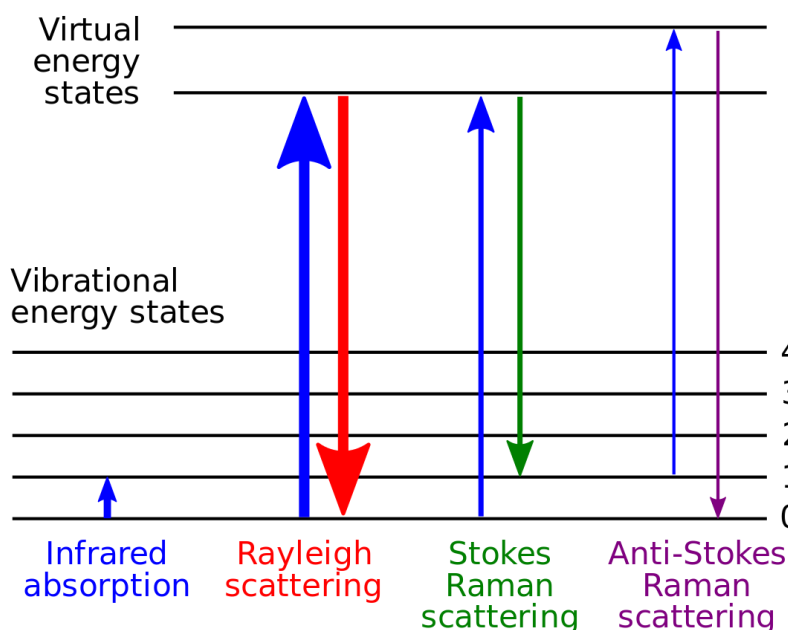
σκεδαζόμενα φωτόνια μπορούν να παρατηρηθούν υπό γωνία σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη.

Στη φασματοσκοπία *Raman*, χρησιμοποιείται μονοχρωματική δέσμη φωτός (συγκεκριμένης συχνότητας) για την αλληλεπίδραση με το δείγμα. Η δέσμη φωτός αλληλεπιδρά και παραμορφώνει (πολώνει) το νέφος ηλεκτρονίων που καλύπτουν τον πυρήνα και σχηματίζεται μια βραχύβια κατάσταση που ονομάζεται εικονική [4]. Η κατάσταση αυτή είναι ασταθής με συνέπεια το φωτόνιο να επανεκπέμπεται γρήγορα.

Εάν είναι μόνο η παραμόρφωση του νέφους ηλεκτρονίων που εμπλέκεται στη σκέδαση, τα φωτόνια θα σκεδαστούν με αμελητέες μεταβολές στη συχνότητα [4]. Στα μόρια αυτού του είδους η σκέδαση ονομάζεται σκέδαση *Rayleigh*, πρόκειται για ελαστική σκέδαση και είναι με μεγάλη διαφορά η πιο πιθανή σκέδαση. Εάν όμως επάγεται πυρηνική κίνηση κατά τη διαδικασία σκέδασης, ενέργεια θα μεταφερθεί είτε από το προσπίπτον φωτόνιο στο μόριο, είτε από το μόριο στο σκεδαζόμενο φωτόνιο. Η σκέδαση σε αυτές τις περιπτώσεις είναι ανελαστική καθώς η ενέργεια του σκεδαζόμενου φωτονίου είναι διαφορετική από αυτή του προσπίπτοντος φωτονίου κατά μια μονάδα δόνησης. Αυτού του είδους η σκέδαση ονομάζεται σκέδαση *Raman*, πρόκειται για ένα ασθενές φαινόμενο, καθώς σκεδάζεται μόλις ένα φωτόνιο για κάθε 10^6-10^8 που προσπίπτουν στο δείγμα [5]. Παρά τη μικρή πιθανότητα, χάρη στην υψηλή ισχύ των σύγχρονων *laser* και την υψηλή ευαισθησία των ψηφιακών αισθητήρων, το φαινόμενο μπορεί να καταγραφεί ικανοποιητικά.

Στο *Σχήμα 3.1* παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα για μια δόνηση. Σε θερμοκρασία δωματίου, τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στο χαμηλότερο ενεργειακά δονητικό επίπεδο. Καθώς οι εικονικές καταστάσεις δεν είναι πραγματικές καταστάσεις του μορίου παρά δημιουργούνται όταν η δέσμη *laser* αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια προκαλώντας πόλωση, η ενέργεια των καταστάσεων αυτών καθορίζεται από τη συχνότητα της πηγής *laser* που χρησιμοποιείται [6]. Η σκέδαση *Rayleigh* είναι η πιο συχνή (άρα και πιο έντονη) και όντας ελαστική σκέδαση, δεν υπάρχει μεταβολή στο ενεργειακό επίπεδο μετά το φαινόμενο. Από την άλλη η σκέδαση *Raman* περιλαμβάνει μεταφορά ενέργειας ως μη ελαστική σκέδαση (περιπτώσεις σκέδασης *Stokes* και *anti-Stokes*) με πολύ μικρότερη πιθανότητα να συμβούν και κατά συνέπεια μικρότερη ένταση. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι στατιστικά πιθανότερο να παρατηρηθεί σκέδαση *Stokes*, ενώ οι σκεδάσεις *Stokes* και *anti-Stokes* πλησιάζουν σε πιθανότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπου υπάρχει μεγαλύτερος πληθυσμός σε

διεγερμένες δονητικές καταστάσεις από ότι στη θεμελιώδη. Λόγω της διαφοράς στην έντασή τους, συνήθως πειραματικά προτιμάται η καταγραφή της Stokes σκέδασης [7].



Σχήμα 3.1 Ενεργειακό διάγραμμα της ελαστικής σκέδασης Rayleigh και της ανελαστικής σκέδασης Raman (Stokes, anti-Stokes). Επίσης παρουσιάζεται συγκριτικά η ενέργεια απορρόφησης στο υπέρυθρο.

3.2.3 Κανόνες Επιλογής

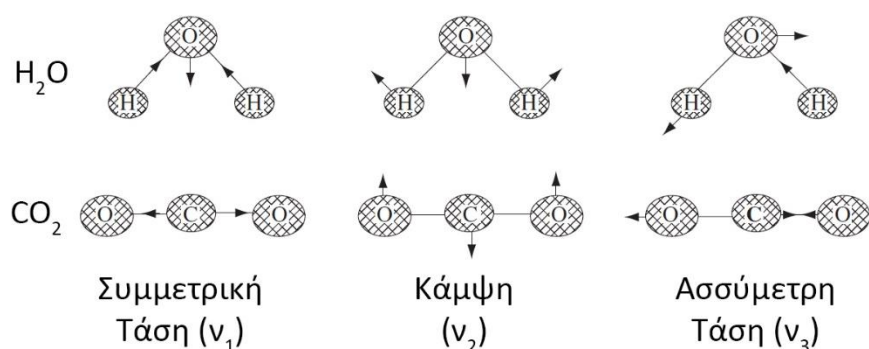
Υπάρχει ένας βασικός κανόνας επιλογής ο οποίος απαιτείται για την κατανόηση των φασμάτων Raman. Έντονη σκέδαση Raman προέρχεται από δονήσεις οι οποίες προκαλούν μεταβολή στην πολωσιμότητα του νέφους ηλεκτρονίων που περιβάλλει το μόριο [7]. Συνήθως, συμμετρικές δονήσεις προκαλούν τις μεγαλύτερες μεταβολές και αυτό εκδηλώνεται με ισχυρότερη σκέδαση και άρα μεγαλύτερη παρατηρούμενη ένταση. Πρόκειται για μια συνθήκη αντίθετη με αυτή που απαιτείται στη φασματοσκοπία υπέρυθρου (βλ. 3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου) όπου πιο ισχυρή απορρόφηση παρατηρείται από ασύμμετρες δονήσεις [7]. Υπό αυτή την οπτική, είναι συνήθης ο χαρακτηρισμός των δύο φασματοσκοπικών τεχνικών ως συμπληρωματικές, καθώς όταν χρησιμοποιούνται συνδυαστικά δίνουν μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της δομής του μορίου.

Σε ένα τυπικό φάσμα Raman, ο άξονας x αντιπροσωπεύει τη μετατόπιση στην ενέργεια από την ενέργεια της δέσμης laser, όπως αυτό προκύπτει από αφαίρεση της ενέργειας laser από τη

σκεδαζόμενη ενέργεια. Η ενέργεια αυτή δίνεται με πιο άμεσο τρόπο και μέσω της υπέρυθρης φασματοσκοπίας απορρόφησης [3]. Δίνεται σε κυματαριθμούς με μονάδα μέτρησης cm^{-1} (αν και πιο σωστά ως μετατόπιση είναι Δcm^{-1}), αν και οι κυματαριθμοί δεν είναι μονάδα μέτρησης του SI , εντούτοις η χρήση τους είναι ευρύτατα διαδεδομένη. Ο άξονας y αντιπροσωπεύει την ένταση της κάθε σκέδασης (όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, συνηθίζεται να παρουσιάζεται η σκέδαση *Stokes*). Η περιοχή ενδιαφέροντος που συναντάται πιο συχνά είναι περίπου στα $3600-200\ cm^{-1}$ καθώς εδώ παρατηρούνται τα περισσότερα χαρακτηριστικά των μορίων, σε περιπτώσεις όμως το εύρος αυτό μπορεί να επεκταθεί ανάλογα με τη φύση της ζητούμενης πληροφορίας.

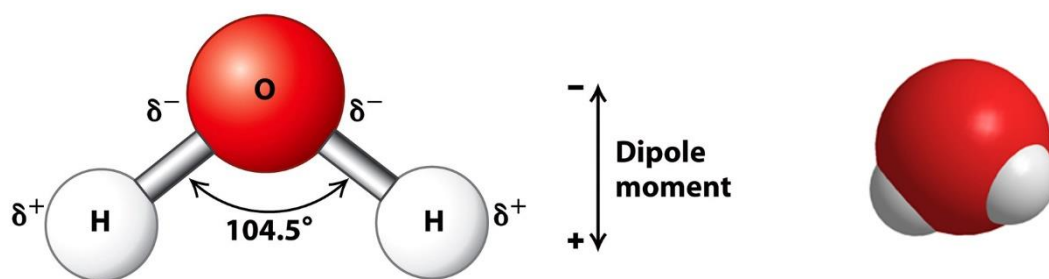
Γενικά μόριο N ατόμων, έχει διαθέσιμους $3N$ βαθμούς ελευθερίας (στο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων x, y, z). Αν θεωρήσουμε το μόριο ως “παγωμένο”, τότε το μόριο χρειάζεται 3 βαθμούς ελευθερίας για την κίνησή του στο χώρο (περιγράφοντας την κίνηση του κέντρου μάζας του μορίου). Επιπλέον, υπάρχουν άλλοι 3 βαθμοί ελευθερίας λόγω περιστροφής γύρω από τους 3 άξονες (στην περίπτωση γραμμικού μορίου οι βαθμοί ελευθερίας είναι 2 καθώς περιστροφή γύρω από τον άξονα του μορίου δεν αλλάζει το μόριο). Μένουν λοιπόν $3N-6$ (ή $3N-5$ για γραμμικά μόρια) βαθμοί ελευθερίας αποκλειστικά για δονήσεις του μορίου. Για ένα απλό διατομικό μόριο όπως το O_2 (6 βαθμοί ελευθερίας, ένας εκ των οποίων δονητικός), υπάρχει μια δόνηση τάσης (*stretch*) η οποία είναι συμμετρική, μεταβάλλει την πολωσιμότητα του μορίου και θα αποδώσει μια κορυφή στο φάσμα *Raman*.

Σε τριατομικό μόριο (όπως το μόριο του νερού H_2O ή του διοξειδίου του άνθρακα CO_2) οι αντίστοιχοι βαθμοί ελευθερίας είναι 3 (ή 4 για γραμμικό μόριο). Θεωρώντας τα άτομα ως σφαίρες και τους μεταξύ τους δεσμούς ως ελατήρια, μπορούν να παρασταθούν οι τρόποι δόνησης των μορίων. Ο νόμος του *Hooke* είναι αυτός που συνδέει τη συχνότητα δόνησης με χαρακτηριστικά των μορίων. Ισχυρότεροι δεσμοί και ελαφρύτερα άτομα μεταφράζονται σε υψηλότερη συχνότητα δόνησης, ενώ πιο ασθενείς δεσμοί και βαρύτερα άτομα χαμηλώνουν τη συχνότητα δόνησης [8]. Οι τρεις τρόποι δόνησης τριατομικού μορίου παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2, παρακάτω.



Σχήμα 3.2 Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων δόνησης των μορίων του νερού και του διοξειδίου του άνθρακα αντίστοιχα. Στην περίπτωση του διοξειδίου του άνθρακα, η δόνηση κάμψης ν_2 είναι διπλά εκφυλισμένη (σύνολο 4 δονήσεις).

Παρόλο που το μοντέλο των σφαιρών και των ελατηρίων χρησιμοποιείται ευρύτατα στην αναπαράσταση των τρόπων δόνησης των μορίων, απέχει αρκετά από την τρισδιάστατη δομή των μορίων, όπου ένα νέφος ηλεκτρονίων καλύπτει το μόριο. Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται μια αναπαράσταση ενός τέτοιου νέφους στο μόριο του νερού. Σε κάθε δόνηση του μορίου, το νέφος παραμορφώνεται μεταβάλλοντας τη διπολική ροπή του μορίου ή την πολωσιμότητά του. Ιδιαίτερα οι συμμετρικές δονήσεις τάσης, στα τριατομικά μόρια, προκαλούν μεγάλες μεταβολές στην πολωσιμότητα του μορίου με αποτέλεσμα έντονη σκέδαση *Raman*. Από την άλλη, οι δονήσεις κάμψης δεν προκαλούν αρκετή μεταβολή στην πολωσιμότητα με αποτέλεσμα ασθενείς σκεδάσεις *Raman*.



Σχήμα 3.3 Σχηματική αναπαράσταση του μορίου του νερού. Εμφανίζεται η γεωμετρία των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο, καθώς και η μορφή του μορίου κατά Van der Waals αναπαράσταση.

Παρά την ευκολία που παρουσιάζει αυτού του είδους η ανάλυση σε μικρά μόρια, είναι αρκετά πιο δύσκολο να εφαρμοστεί σε μεγαλύτερα και πιο περίπλοκα μόρια. Σε πιο περίπλοκα μόρια χρησιμοποιούνται θεωρητικοί υπολογισμοί όπως προκύπτουν από τη Θεωρία Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (*Density Functional Theory*) (*DFT*), όπου τα αποτελέσματα προσεγγίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια την πραγματικότητα. Συνήθως αυτό που γίνεται είναι η

απλοποίηση του προβλήματος με το να χωρίζεται το μόριο σε έναν αριθμό “θραυσμάτων” με κοινά χαρακτηριστικά τα οποία μπορούν έπειτα να συσχετισθούν με περισσότερα μόρια [9].

3.2.4 Κλασσική Περιγραφή του Φαινομένου Raman

Ο διαχωρισμός των κυματοσυναρτήσεων δόνησης-περιστροφής (*vibronic*) μπορεί να γίνει με χρήση της προσέγγισης *Born-Oppenheimer* (αδιαβατική προσέγγιση), εφόσον πληρούνται οι προϋποθέσεις του *Placzek* [5, 6]. Οι προϋποθέσεις αυτές είναι οι ακόλουθες:

- Η θεμελιώδης ηλεκτρονιακή κατάσταση του μορίου δεν είναι εκφυλισμένη.
- Η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας υπερβαίνει κατά πολύ τη συχνότητα των μετατοπίσεων *Raman* ($\nu_o \gg \nu_M$). Συγχρόνως η ν_o πρέπει να είναι μικρή σε σύγκριση με οποιαδήποτε συχνότητα ηλεκτρονιακής απορρόφησης του μορίου ($\nu_o \ll \nu_e$).

Στην περαιτέρω μαθηματική επεξεργασία, παραλείπονται κατ’ αρχήν οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις και στη συνέχεια οι κυματοσυναρτήσεις περιστροφής-δόνησης (*rotovibrational*) εξετάζονται με διαχωρισμό των περιστροφικών κινήσεων από τις δονητικές. Οι συνιστώσες του τανυστή πολωσιμότητας, στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση, αναπτύσσονται σε μια σειρά *Taylor* ως προς τις πυρηνικές μετατοπίσεις. Στη θεωρία πολωσιμότητας του *Placzek* παρακάμπτεται η δυσκολία του αθροίσματος ως προς τις διεγερμένες καταστάσεις της θεωρίας διαταραχών και εστιάζει στην εξάρτηση της πολωσιμότητας από την πυρηνική συντεταγμένη.

Όταν προσπίπτουσα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πολύ υψηλής συχνότητας ν_o προσπίπτει σε μόριο τα ηλεκτρόνια του τείνουν να κινηθούν με την παλλόμενη ηλεκτρική συνιστώσα E της ακτινοβολίας και επάγεται στο μόριο ταλαντούμενη ηλεκτρική διπολική ροπή, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (3.1)$$

όπου η σταθερά αναλογίας α είναι ο τανυστής ηλεκτρονιακής πολωσιμότητας του μορίου. Το μέγεθος και η διεύθυνση της επαγόμενης διπολικής ροπής μ_{ind} , εξαρτάται από την πόλωση των προσπιπτόντων φωτονίων και την εγγενή πολωσιμότητα του μορίου, η οποία είναι ένα μέτρο

3 Θεωρητική Περιγραφή Δονητικής Φασματοσκοπίας

της «ελαστικότητας» σε παραμόρφωση του ηλεκτρονικού νέφους του μορίου. Η παραπάνω εξίσωση γράφεται υπό μορφή πινάκων στη μορφή:

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου της διεγείρουσας ακτινοβολίας μεταβάλλεται με συχνότητα ν_0 :

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.3)$$

Η κλασική ηλεκτρομαγνητική θεωρία προβλέπει ότι κάθε ταλαντούμενο ηλεκτρικό δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία της ίδιας συχνότητας ν_0 , όπως οι ταλαντώσεις. Επομένως όταν σε ένα μόριο επάγεται διπολική ροπή, η οποία πάλλεται με συχνότητα ν_0 , θα εκπέμπεται ακτινοβολία με την ίδια συχνότητα (σκέδαση *Rayleigh*). Αν συγχρόνως το μόριο δονείται (έκταση, συμπίεση ή και κάμψη των δεσμών), τότε κατά τη διάρκεια της δόνησης κ και οι έλξεις *Coulomb* των ηλεκτρονίων σθένους από τους πυρήνες θα μεταβάλλονται με την συχνότητα της δόνησης ν_κ . Επομένως και η ηλεκτρονιακή πολωσιμότητα του μορίου θα μεταβάλλεται με την ίδια συχνότητα ν_κ . Η κανονική συντεταγμένη Q_κ (πυρηνική μετατόπιση) της δόνησης κ δίνεται από την έκφραση:

$$Q_\kappa = A_\kappa \cos(2\pi\nu_\kappa t) \quad (3.4)$$

όπου A_κ είναι το πλάτος της δόνησης.

Στην περίπτωση, όπου η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου της διεγείρουσας ακτινοβολίας δεν είναι πολύ μεγάλη, η πολωσιμότητα δίνεται από την έκφραση:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_\kappa}\right)_0 Q_\kappa \quad (3.5)$$

όπου α_o είναι ο ταυστής πολωσιμότητας στην θέση ισορροπίας (μια μη διαταραγμένη κατάσταση) και $(\partial\alpha/\partial Q_\kappa)_o$ είναι ο ρυθμός μεταβολής της πολωσιμότητας α καθώς μεταβάλλεται η κανονική συντεταγμένη Q_κ επίσης στη θέση ισορροπίας.

Ο συνδυασμός των σχέσεων (3.1) και (3.3) έως (3.5) δίνει τη σχέση:

$$\mu_{ind} = \alpha_o E_o \cos(2\pi\nu_o t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_\kappa}\right)_o A_\kappa E_o [\cos 2\pi(\nu_o - \nu_\kappa) t + \cos 2\pi(\nu_o + \nu_\kappa) t] \quad (3.6)$$

Η εξίσωση αυτή προσδιορίζει την επαγόμενη διπολική ροπή ενός μορίου, στο οποίο επιδρά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας ν_o , και το οποίο δονείται με συχνότητα ν_κ . Ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης αντιπροσωπεύει ένα ταλαντούμενο δίπολο, το οποίο ακτινοβολεί στη συχνότητα ν_o , ίδια με τη συχνότητα του διεγείροντος φωτός (σκέδαση *Rayleigh*). Ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί σε σκέδαση *Raman* με συχνότητες $\nu_o - \nu_\kappa$ (*Stokes*) και $\nu_o + \nu_\kappa$ (*anti-Stokes*). Είναι φανερό από την εν λόγω εξίσωση ότι για να είναι η δόνηση κ ενεργή στο *Raman*, πρέπει η μεταβολή της πολωσιμότητας (στη θέση ισορροπίας) κατά τη διάρκεια της δόνησης κ , να είναι διάφορη του μηδενός, δηλαδή $(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_\kappa})_o \neq 0$. Η ένταση της κορυφής *Raman* είναι ανάλογη με το τετράγωνο αυτής της μεταβολής, δηλαδή $I \sim \left[\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_\kappa}\right)_o\right]^2$. Οι διαφορετικοί πληθυσμοί των θεμελιωδών και των διεγερμένων καταστάσεων δόνησης δεν έχουν ληφθεί υπόψη και αυτό συνεπάγεται ίση ένταση των κορυφών *Raman* στην περιοχή *Stokes* και στην περιοχή *anti-Stokes*. Η κβαντομηχανική ερμηνεία του φαινομένου *Raman* λαμβάνει υπόψη το θέμα αυτό και ερμηνεύει τα πειραματικά αποτελέσματα ικανοποιητικά.

3.2.5 Κβαντομηχανική Περιγραφή του Φαινομένου Raman

Όταν γραμμικά πολωμένο φως συχνότητας ν_o και εντάσεως I_o , το οποίο βρίσκεται αρχικά σε δονητική-ηλεκτρονιακή κατάσταση m (*vibronic state*) το φέρει σε μια δονητική ηλεκτρονιακή κατάσταση n , ταυτόχρονα σκεδάζεται φως συχνότητας $\nu_o - \nu_{mn}$ ($\nu_{mn} = \nu_n - \nu_m$). Η ολική ένταση του σκεδαζόμενου φωτός, υπό στερεά γωνία 4π , μετά από υπολογισμό του μέσου όρου για όλους τους προσανατολισμούς του μορίου, είναι [6]:

$$I_{mn} = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4} I_0 (\nu_0 - \nu_{mn})^4 \sum_{J,K} |(\alpha_{JK})_{mn}|^2 \quad (3.7)$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός στο κενό και $(\alpha_{JK})_{mn}$ η JK συνιστώσα του τανυστή πολωσιμότητας ($J, K = x, y, z$) για τη μετάπτωση $m \rightarrow n$. Οι εντάσεις των γραμμών *Raman* καθορίζονται από την τέταρτη δύναμη της συχνότητας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και από το τετράγωνο της μεταβολής της πολωσιμότητας κατά τη διάρκεια της μετάπτωσης αυτής.

Ο *Placzek* [5] στη θεωρία του για τις εντάσεις των γραμμών *Raman*, τροποποίησε τη σχέση διασποράς των *Kramers-Heisenberg-Dirac* για τη σκέδαση [7, 8]. Πρόκειται για ένα κβαντομηχανικό κανόνα αθροίσματος, ως προς τις «δυνάμεις» («*virtual*») δονητικές-ηλεκτρονιακές καταστάσεις e , μέσω θεωρίας διαταραχών δεύτερης τάξεως. Το JK στοιχείο της μήτρας του τανυστή πολωσιμότητας για τη μετάπτωση $m \rightarrow n$, είναι [5, 6, 9]:

$$\begin{aligned} (\alpha_{JK})_{mn} &= \int \Psi_n^* a_{JK} \Psi_m d\tau = \langle n | \alpha_{JK} | m \rangle \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_e \left[\frac{M(K)_{em} M(J)_{ne}}{\nu_e - \nu_m - \nu_0} + \frac{M(J)_{em} M(K)_{ne}}{\nu_e - \nu_n + \nu_0} \right] \end{aligned} \quad (3.8)$$

όπου Ψ_m, Ψ_n οι δονητικές-ηλεκτρονιακές (*vibronic*) κυματοσυναρτήσεις των καταστάσεων m, n και e μια ενδιάμεση κατάσταση του μορίου. Η ηλεκτρική διπολική ροπή της μετάπτωσης $e \rightarrow m$ κατά τη διεύθυνση K είναι:

$$M(K)_{em} = \langle m | \mu_K | e \rangle \quad (3.9)$$

όπου μ_K η συνιστώσα του τελεστή διπολικής ροπής στην K διεύθυνση.

Η πολωσιμότητα του μορίου εξαρτάται από τη συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας ν_0 , μέσω των παρονομαστών $(\nu_e - \nu_m - \nu_0)$ και $(\nu_e - \nu_n + \nu_0)$. Στο σύνηθες φαινόμενο *Raman* ($\nu_0 \ll \nu_e$), το α_{JK} είναι ανεξάρτητο του ν_0 , και η σκεδαζόμενη ένταση εξαρτάται μόνο από τις αρχικές και

τελικές καταστάσεις. Τότε περιγράφεται σε μια πολύ καλή προσέγγιση από τη θεωρία πολωσιμότητας δεσμού του *Placzek*.

Όταν η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας πλησιάζει τη συχνότητα μιας ηλεκτρονιακής μετάπτωσης του μορίου ($\nu_o \rightarrow \nu_e$), τότε η πολωσιμότητα α_{JK} υπόκειται σε αύξηση προσυντονισμού, μέσω του πρώτου όρου της σχέσης (2.10) και λαμβάνει χώρα το φαινόμενο *Raman* προσυντονισμού (*Pre-Resonance Raman*). Όταν η ν_o συμπίπτει ή βρίσκεται μέσα σε μια ζώνη ηλεκτρονιακής απορρόφησης του μορίου ν_e ($\nu_e - \nu_o \rightarrow 0$), τότε ένα στοιχείο του αθροίσματος της σχέσης (3.8), το οποίο αντιστοιχεί στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση συντονισμού, υπερισχύει όλων των άλλων και λαμβάνει χώρα το φαινόμενο *Raman* συντονισμού (*Resonance Raman*). Η α_{JK} εξαρτάται σαφώς από τη συχνότητα ν_o . Κατά το φαινόμενο *Raman* προσυντονισμού και *Raman* συντονισμού, η ένταση κάποιων γραμμών *Raman* αυξάνεται κατά τάξεις μεγέθους. Υπάρχει λοιπόν σχέση ανάμεσα στη σκέδαση *Raman* και τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις.

Το φαινόμενο *Raman* συντονισμού χαρακτηρίζεται από μια προφανή κατάρριψη των κανόνων επιλογής του αρμονικού ταλαντωτή, εφόσον υπερτονικές εμφανίζονται με εντάσεις συγκρίσιμες με αυτές των θεμελιωδών δονήσεων [10, 11].

Ο παρονομαστής ($\nu_e - \nu_m - \nu_o$), ο οποίος εμφανίζεται στα φαινόμενα *Raman* προσυντονισμού και συντονισμού, δεν απειρίζεται κατόπιν εισαγωγής του όρου απόσβεσης Γ_e [12]:

$$(\alpha_{JK})_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_e \left[\frac{M(K)_{em} M(J)_{ne}}{\nu_e - \nu_m - \nu_o + i\Gamma_e} + \frac{M(J)_{em} M(K)_{ne}}{\nu_e - \nu_n + \nu_o + i\Gamma_e} \right] \quad (3.10)$$

Η σταθερά απόσβεσης Γ_e είναι ένα μέτρο του εύρους ζώνης (*bandwidth*) της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης και αντιπροσωπεύει τον πεπερασμένο χρόνο ζωής και την «οξεία μορφή» της ενδιάμεσης κατάστασης [11].

Η σχέση (3.8), η οποία εκφράζει τη σχέση διασποράς, δεν διευκρινίζει τη φύση της αρχικής και τελικής κατάστασης του μορίου και δε δίνει πληροφορία σχετικά με το ποιες δονήσεις αυξάνονται λόγω του φαινομένου του συντονισμού.

Η κβαντομηχανική ερμηνεία του φαινομένου *Raman* από τον *Placzek* δίνει, σχετικά με το λόγο των εντάσεων των κορυφών *Raman Stokes* και *anti-Stokes*, τη σχέση [5, 13]:

$$\frac{I_{aS}}{I_S} = \frac{(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_\kappa)^4}{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_\kappa)^4} \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_\kappa}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

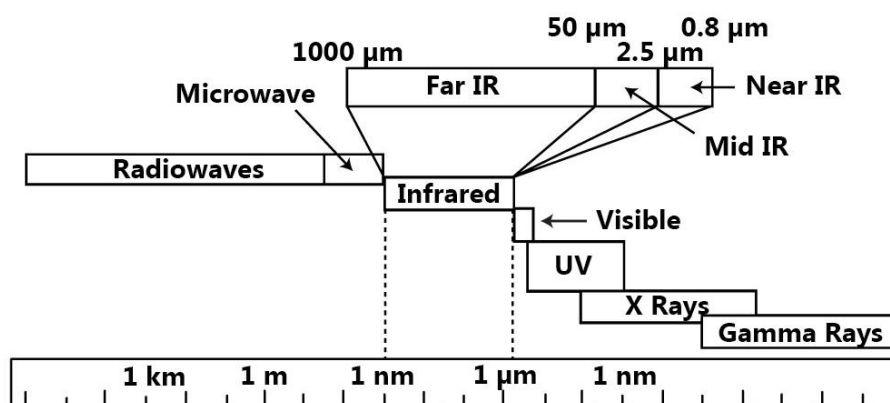
όπου οι συχνότητες εκφράζονται σε κυματαριθμούς (cm^{-1}). Η σχέση αυτή ερμηνεύει ακριβώς τις παρατηρούμενες εντάσεις στα φάσματα.

3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance)

3.3.1 Περιοχές του Υπέρυθρου Φάσματος

Σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία Raman, η οποία χρησιμοποιεί το ορατό μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, η φασματοσκοπία υπερύθρου χρησιμοποιεί το υπέρυθρο μέρος του φάσματος (περίπου από $0,78\mu m$ έως $1000\mu m$), όπως υποδηλώνει και το όνομά της. Αναλόγως τα φαινόμενα που συμβαίνουν και αντίστοιχα την πληροφορία που λαμβάνεται από αυτά, το φάσμα του υπερύθρου χωρίζεται σε τρεις περιοχές, όπως φαίνονται και στο Σχήμα 3.4 [10]:

1. Εγγύς Υπέρυθρο (*Near IR*) με εύρος από τα $0,78 \mu m$ έως και τα $2,5 \mu m$ (13.000 έως 4.000 cm^{-1}), όπου μελετώνται οι υπερτονικές και αρμονικές δονήσεις ή οι δονήσεις συνδυασμού. Στα πλεονεκτήματα συγκαταλέγεται η ταχύτητα και η ευκολία της μέτρησης καθώς απαιτείται ελάχιστη προετοιμασία δείγματος.
2. Μέσο Υπέρυθρο (*Mid IR*) με εύρος από τα $2,5 \mu m$ έως και τα $50 \mu m$ (4.000 έως 200 cm^{-1}), όπου και παρατηρούνται βασικές μεταβολές στις δονήσεις των μορίων λόγω απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας.
3. Άπω Υπέρυθρο (*Far IR*) με εύρος από τα $50 \mu m$ έως και τα $1000 \mu m$ (200 έως 10 cm^{-1}), όπου είναι δυνατό να ληφθεί πληροφορία για τις μοριακές περιστροφές, τις δονήσεις βαρέων ατόμων (ατομικού αριθμού μεγαλύτερου από 19) καθώς και του κρυσταλλικού πλέγματος, ενώ τεχνικά είναι απαραίτητη η χρήση ειδικών οπτικών υλικών και πηγών.



Σχήμα 3.4 Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Διακρίνονται οι τρεις περιοχές ενδιαφέροντος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

3.3.2 Δονήσεις Μορίου

Γενικά το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου είναι αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο του μορίου. Πιο συγκεκριμένα, εάν η συχνότητα δόνησης του μορίου είναι ίση με τη συχνότητα του φωτονίου που προσπίπτει στο μόριο, τότε το μόριο θα απορροφήσει το φωτόνιο. Για να ισχύει αυτό, είναι απαραίτητο να ικανοποιούνται κάποιες συνθήκες οι οποίες είναι αλλιώς γνωστές και ως κανόνες επιλογής [11].

Κάθε άτομο έχει τρεις βαθμούς ελευθερίας, οι οποίοι αντιστοιχούν σε κίνηση πάνω στο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων (x, y, z) . Μόριο που αποτελείται από N άτομα, θα έχει $3N$ βαθμούς ελευθερίας. Από αυτούς τους βαθμούς ελευθερίας, οι 3 αντιστοιχούν στην κίνηση ολόκληρου του μορίου στον χώρο, ενώ άλλοι 3 περιγράφουν την περιστροφή του μορίου (2 στην περίπτωση γραμμικού μορίου). Οπότε, μένουν $3N-6$ (ή $N-5$ για γραμμικό μόριο) βαθμοί ελευθερίας θεμελιωδών δονήσεων του μορίου. Από τον αριθμό αυτόν των δονήσεων, μόνο αυτές που μεταβάλλουν τη διπολική ροπή του μορίου θα είναι ενεργές στο υπέρυθρο. Δύο είναι οι κύριες κατηγορίες δονήσεων, τάσης (*stretching*) και κάμψης (*bending*). Όταν το μόριο απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία, η απορροφούμενη ενέργεια μετατρέπεται σε κάποιου είδους δόνηση. Θα πρέπει να σημειωθεί ωστόσο, πως είναι σύνηθες η δόνηση να συνοδεύεται και από περιστροφή, ο συνδυασμός των οποίων παράγει ευρύτερες καμπύλες απορρόφησης ξεφεύγοντας από τις οξείες κορυφές απορρόφησης.

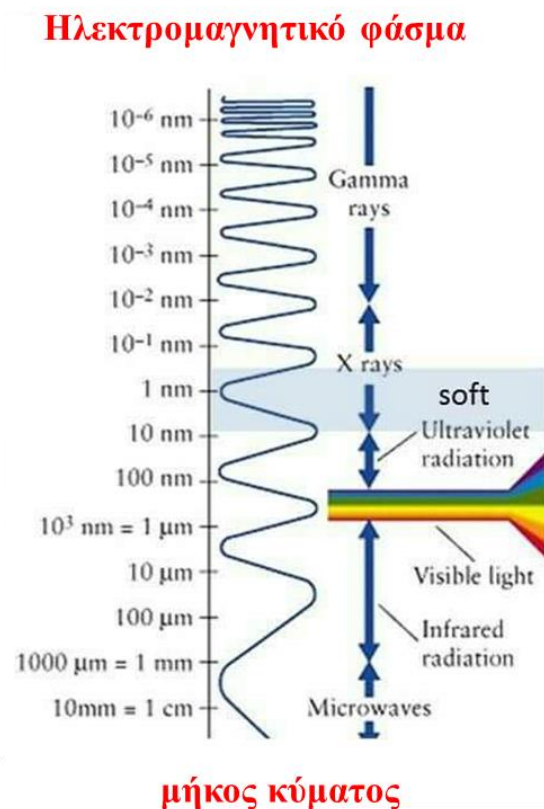
3.3.3 Απορρόφηση και Εκπομπή Ακτινοβολίας

Κατά την αλληλεπίδραση ύλης και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι δυνατόν να έχουμε απορρόφηση, εκπομπή ή σκέδαση της ακτινοβολίας. Η ενέργεια $h\nu$ του φωτονίου που εκπέμπεται ή απορροφάται και κατά συνέπεια η συχνότητα ν της εκπεμπόμενης ή απορροφούμενης ακτινοβολίας δίνεται από τη συνθήκη:

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (3.12)$$

με το αντίστοιχο μήκος κύματος $\lambda = c / \nu$ και τον κυματάριθμο $\nu = \nu / c$ με μονάδες cm^{-1} .

Το παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζει το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα με τις αντίστοιχες περιοχές μήκους κύματος.



Σχήμα 3.5. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και οι αντίστοιχες περιοχές μηκών κύματος.

Η ένταση της απορροφούμενης ακτινοβολίας από ένα δείγμα μεταβάλλεται με το μήκος l του δείγματος σύμφωνα με το γνωστό νόμο *Lambert-Beer*:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\varepsilon[M]l \quad (3.13)$$

όπου I_0 είναι η προσπίπτουσα ένταση, I είναι η ένταση μετά τη διέλευση από το δείγμα μήκους l και $[M]$ είναι η γραμμομοριακή συγκέντρωση του απορροφώντος συστατικού. Η ποσότητα ε είναι ο γραμμομοριακός συντελεστής απορρόφησης που εξαρτάται από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και μεγιστοποιείται με την αύξηση της έντασης της απορρόφησης. Οι διαστάσεις είναι $l/(\text{συγκέντρωση} \times \text{μήκος})$. Το αδιάστατο γινόμενο $A = \varepsilon[M]l$ καλείται απορροφητικότητα (*absorbance*) του δείγματος σε αντιδιαστολή με την απορρόφηση (*absorption*) και ο λόγος I/I_0 είναι η διαπερατότητα T (*transmittance*), έτσι ώστε:

$$\log T = -A \quad (3.14)$$

Ο νόμος *Lambert-Beer* συνεπάγεται ότι η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που διέρχεται μέσω ενός υλικού σε ορισμένο μήκος κύματος μειώνεται εκθετικά με την πυκνότητα του υλικού και τη συγκέντρωση. Η μέγιστη τιμή του γραμμομοριακού συντελεστή απορρόφησης ε_{max} δείχνει συνήθως την ένταση μιας μετάπτωσης. Επειδή πάντως οι καμπύλες απορρόφησης γενικά διαχέονται σε μία ευρεία περιοχή συχνοτήτων, ο ολοκληρωμένος συντελεστής απορρόφησης ε είναι προτιμότερο μέγεθος για την ένδειξη έντασης της μετάπτωσης και αντιστοιχεί στο εμβαδόν κάτω από μία καμπύλη απορρόφησης:

$$\varepsilon = \int \varepsilon(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} \quad (3.15)$$

Στην περίπτωση που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ο νόμος των *Lambert-Beer* για τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης μιας ουσίας, θα πρέπει να διαπιστωθούν και να ελαχιστοποιηθούν ενδεχόμενα σφάλματα λόγω διαφόρων παραμέτρων. Οι βασικότερες παράμετροι περιλαμβάνουν: (1) τον ενδεχόμενο φθορισμό της ουσίας, (2) τη σκέδαση της ακτινοβολίας, (3) τη μη-μονοχρωματικότητα της ακτινοβολίας (*stray light*), (4) την επίδραση

του πλάτους της σχισμής του φασματοφωτομέτρου, (4) την ύπαρξη προσμίξεων που μπορεί να απορροφούν στην ίδια συχνότητα και (5) τη μεταβολή της συγκέντρωσης της ουσίας και τη μετατόπιση των φασματικών χαρακτηριστικών της απορροφούσας ουσίας λόγω της ύπαρξης κάποιου διαλύτη ή λόγω της μεταβολής της θερμοκρασίας του δείγματος.

Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι στην ακτινοβολία αποδίδεται σε ορισμένες περιπτώσεις η σωματιδιακή φύση και σε άλλες περιπτώσεις η κυματική φύση. Λόγω της διττής φύσης του φωτός, μπορεί να επικρατεί άλλοτε η σωματιδιακή και άλλοτε η κυματική φύση, ποτέ όμως και οι δύο φύσεις μαζί.

3.3.4 Αρχή Λειτουργίας Φασματοφωτόμετρων Υπερύθρου

Η βασική διάταξη ενός φασματοφωτόμετρου υπερύθρου αποτελείται από: την *πηγή υπερύθρων*, το *μονοχρωμάτορα* και τον *ανιχνευτή*.

Η πιο κοινή πηγή φωτός για φασματοφωτόμετρα υπερύθρου είναι ένα αδρανές στερεό το οποίο θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία εκπέμποντας ένα συνεχές μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (συμπεριλαμβανόμενου και του υπέρυθρου μέρους).

Ο μονοχρωμάτορας είναι μια συσκευή η οποία απομονώνει μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μιας πηγής. Μπορεί να ρυθμιστεί, ώστε να περιορίσει το φάσμα στο επιθυμητό εύρος συχνοτήτων ή μήκους κύματος. Το παραπάνω επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας διατάξεις με πρίσματα ή φράγματα περίθλασης σε συνδυασμό με ίριδες, κάτοπτρα και φίλτρα.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία υπερύθρου: *θερμικοί* και *φωτονικοί* ανιχνευτές.

Οι θερμικοί συμπεριλαμβάνουν θερμοστοιχεία, θερμίστορ και πνευματικές συσκευές (*Golay*). Λειτουργούν μετρώντας τη θερμότητα που παράγεται από την υπέρυθη ακτινοβολία. Κάθε ανιχνευτής μπορεί να μετρήσει διαφορετικές φυσικές ιδιότητες: διαφορά δυναμικού του θερμοστοιχείου, ηλεκτρική αντίσταση (*θερμίστορ*), διαστολή αερίου (*Golay*).

Από την άλλη οι φωτονικοί ανιχνευτές βασίζονται στην αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με ημιαγώγιμο υλικό. Ηλεκτρόνια στο υλικό του ανιχνευτή διεγείρονται από την αλληλεπίδρασή τους με την ακτινοβολία, έτσι δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού που μπορεί να μετρηθεί.

Οι θερμικοί ανιχνευτές παρουσιάζουν γραμμική απόκριση για μεγάλο εύρος συχνοτήτων, έχουν όμως μικρότερους χρόνους απόκρισης και χαμηλότερη ευαισθησία από τους φωτονικούς ανιχνευτές.

3.3.5 Φασματοφωτόμετρα Μετασχηματισμού Fourier

Τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού *Fourier* έχουν σχεδόν επικρατήσει σήμερα σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές, με την επιτυχία τους να οφείλεται στην αυξημένη ταχύτητα μετρήσεων και βελτιωμένη ευαισθησία που παρουσιάζουν. Η διαφορά προέρχεται από το γεγονός πως δεν γίνεται ανάλυση κάθε συχνότητας του φάσματος ξεχωριστά, παρά πως όλες οι συχνότητες λαμβάνονται και αναλύονται ταυτόχρονα μέσω μετασχηματισμού *Fourier* [12].

Τα κύρια εξαρτήματα ενός φασματοφωτόμετρου *FTIR* είναι: η πηγή, το συμβολόμετρο και ο ανιχνευτής.

Ίδιου τύπου πηγή βρίσκουμε σε αυτές τις διατάξεις, ωστόσο δεν είναι σπάνιο να υπάρχει σύστημα υγρής ψύξης στην πηγή αποτρέποντας τη δημιουργία υψηλών θερμοκρασιών στη διάταξη.

Στα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού *Fourier* εισάγεται η διάταξη του συμβολόμετρου, κάτι που φέρνει ριζικές αλλαγές σε σχέση με το απλό φασματοφωτόμετρο *IR*. Ο μονοχρωμάτορας αντικαθίσταται από ένα συμβολόμετρο, το οποίο δημιουργεί δύο δέσμες φωτός με συγκεκριμένη διαφορά στην οπτική διαδρομή τους, οι οποίες αφού επανασυνδυαστούν δημιουργούν ένα σήμα συμβολής των δύο ως συνάρτηση της διαφοράς της οπτικής διαδρομής και το οποίο λαμβάνεται από τον ανιχνευτή.

Ο πιο κοινός τύπος συμβολόμετρου είναι το συμβολόμετρο *Michelson* [13]. Το απαρτίζουν ένα κινούμενο κάτοπτρο, ένα σταθερό κάτοπτρο και ένας διαχωριστής δέσμης. Ο διαχωριστής δέσμης είναι ένα ημιδιαπερατό οπτικό στοιχείο το οποίο διαχωρίζει την προσπίπτουσα δέσμη σε δύο κάθετες μεταξύ τους δέσμες. Τα δύο κάτοπτρα είναι κάθετα μεταξύ τους και πάνω σε αυτά προσπίπτουν οι δύο διαχωρισμένες δέσμες, μια δέσμη σε κάθε κάτοπτρο. Οι δέσμες αφού ανακλαστούν από τα κάτοπτρα θα επανασυνδυαστούν στο διαχωριστή και ακολουθώντας την αντίστροφη πορεία, θα επανασυνδυαστούν και θα ληφθούν από τον ανιχνευτή. Στην περίπτωση που η διαδρομή της δέσμης από το διαχωριστή προς το κινούμενο κάτοπτρο και πάλι πίσω είναι διαφορετική από την αντίστοιχη για το σταθερό κάτοπτρο, τότε ο επανασυνδυασμός των δεσμών θα δημιουργήσει φαινόμενο συμβολής στον ανιχνευτή. Στη διάταξη όπου χρησιμοποιείται στα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου, η επανασυνδυασμένη δέσμη διέρχεται του δείγματος προτού φτάσει στον ανιχνευτή.

Ας θεωρήσουμε ιδανική περίπτωση μονοχρωματικής δέσμης, με τον ανιχνευτή ευαίσθητο στη συγκεκριμένη συχνότητα. Κάθε μεταβολή στη θέση του κινούμενου κατόπτρου έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή στην οπτική διαδρομή της αντίστοιχης δέσμης. Αν η οπτική διαδρομή

του κινούμενου κατόπτρου είναι η ίδια με αυτή του σταθερού κατόπτρου, τότε οι δύο δέσμες βρίσκονται σε φάση δημιουργώντας ενισχυτική συμβολή, ενώ ο ανιχνευτής λαμβάνει το σήμα με μέγιστη απόκριση. Μετακινώντας το κινούμενο κάτοπτρο κατά απόσταση $\lambda/4$, η οπτική διαδρομή μεταβάλλεται κατά $2\lambda/4$ (ή $\lambda/2$ μιας και είναι διαχωριστής δέσμης-κάτοπτρο-διαχωριστής δέσμης) δημιουργώντας διαφορά φάσης 180° , έχοντας έτσι καταστρεπτική συμβολή στον ανιχνευτή. Μεταβαίνοντας από διακριτά βήματα σε μια συνεχή κίνηση του κατόπτρου, η ένταση που λαμβάνει ο ανιχνευτής ακολουθεί μια ημιτονοειδή συνάρτηση με τα μέγιστα να είναι τα σημεία με μηδενική διαφορά φάσης και τα ελάχιστα να είναι τα σημεία με διαφορά φάσης 180° . Έχοντας την απόκριση αυτή ως αναφορά, εάν το δείγμα απορροφά σε συγκεκριμένη συχνότητα, αυτό θα είναι εμφανές στο φάσμα ως μια μείωση στην ένταση.

Αν η μέθοδος αυτή επεκταθεί και σε άλλες συχνότητες, η απόκριση θα είναι αρκετά πιο περίπλοκη. Η πληροφορία των φασμάτων αυτών εκτείνεται σε όλο το εύρος του υπερύθρου στην οποία ο ανιχνευτής παρουσιάζει ευαισθησία. Μια μαθηματική διαδικασία, ο μετασχηματισμός *Fourier*, εφαρμόζεται ώστε να μετατρέψει το φάσμα αυτό (διάγραμμα έντασης ως προς χρόνο, πεδίο των χρόνων) στο σύνηθες φάσμα υπερύθρου (ένταση ως προς συχνότητα, πεδίο των συχνοτήτων). Λόγω ενσωμάτωσης του μετασχηματισμού *Fourier* στην παραγωγή του τελικού φάσματος απορρόφησης, έχει δοθεί στην τεχνική το αντίστοιχο όνομα.

Στα *FTIR* φασματοφωτόμετρα, χρησιμοποιούνται διαφορετικού τύπου ανιχνευτές, κυρίως λόγω της ανάγκης για πολύ πιο ταχείες μετρήσεις, απαίτηση που οι ανιχνευτές που αναφέρθηκαν προηγουμένως (θερμικοί και φωτονικοί) δεν τηρούν. Δύο είναι οι τύποι ανιχνευτών, οι *DTGS* (*Deuterated Triglycine Sulfate*) και οι *MCT* (*Mercury Cadmium Telluride*). Οι ανιχνευτές τύπου *DTGS* επιτυγχάνουν ταχείς χρόνους απόκρισης λόγω της ικανότητάς τους να μετρούν τη διαφορά στη θερμοκρασία παρά να κάνουν μέτρηση της θερμοκρασίας. Οι *MCT* ανιχνευτές είναι φωτονικοί ανιχνευτές που βασίζονται στην κβαντική φύση της ακτινοβολίας για τις μετρήσεις τους, επιτυγχάνοντας έτσι πολύ ταχείες αποκρίσεις. Γενικά είναι ταχύτεροι και πιο ευαίσθητοι από τους *DTGS* ανιχνευτές, απαιτούν όμως ψύξη υγρού αζώτου για τη λειτουργία τους, ενώ οι *DTGS* ανιχνευτές μπορούν να λειτουργήσουν και σε θερμοκρασία δωματίου.

3.3.6 Πλεονεκτήματα Φασματοφωτόμετρου FTIR

- Αυξημένη ταχύτητα και ευαισθησία (*Felgett Advantage*). Λόγω του κινούμενου κατόπτρου είναι δυνατή η σάρωση του πλήρους εύρους των συχνοτήτων μέτρησης ταυτόχρονα. Φασματοφωτόμετρο *FTIR* μπορεί να επιτύχει ίδιο λόγο σήματος προς

θόρυβο (*S/N ratio*) με ένα απλό φασματοφωτόμετρο *IR* σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα (*1sec* ή και λιγότερο σε σύγκριση με *10-15 min*). Γενικά, ο λόγος σήματος προς θόρυβο είναι ανάλογος με το τετράγωνο του συνολικού αριθμού των μετρήσεων. Οπότε ένα σύστημα *FTIR* επιτυγχάνει ταχύτερους χρόνους μέτρησης, ενώ με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις αυξάνεται η ευαισθησία του οργάνου μειώνοντας το λόγο σήματος/θορύβου.

- Ύπαρξη εσωτερικού *laser* αναφοράς (*Connes advantage*). Σε πολλά συστήματα *FTIR* υπάρχει *laser He-Ne* ως εσωτερική αναφορά το οποίο χρησιμοποιείται για αυτόματο *calibration* με ακρίβεια καλύτερη των 0.01 cm^{-1} . Αυτό εξαλείφει την ανάγκη για εξωτερική βαθμονόμηση.
- Απλούστερη μηχανική διάταξη. Το μόνο κινούμενο μέρος είναι το σύστημα του κινούμενου κατόπτρου. Λιγότερα κινούμενα μέρη σημαίνει λιγότερη φθορά και χαμηλότερες πιθανότητες αποτυχίας των εξαρτημάτων. Αυτό κάνει τα φασματοφωτόμετρα *FTIR* μηχανικά αξιόπιστα σε βάθος χρόνου.
- Περιβάλλον φωτισμός και εκπομπή από το δείγμα αποκλείονται. Το περιθλασίμετρο εντός του *FTIR* διαμορφώνει (*modulate*) όλες τις συχνότητες που παράγει. Έτσι, μη-διαμορφωμένες συχνότητες, όπως αυτές που προέρχονται από περιβάλλοντα φωτισμό ή από φωταύγεια του δείγματος, δεν λαμβάνονται υπόψιν.
- Αυξημένες δυνατότητες με τη χρήση *H/Y*. Τα σύγχρονα συστήματα *FTIR* ενσωματώνουν *H/Y* ή προφέρουν εύκολη σύνδεση. Είναι έτσι δυνατή μια σειρά από λειτουργίες, όπως η επεξεργασία των φασμάτων, διόρθωση γραμμής βάσης (*baseline correction*), εξομάλυνση σήματος (*smoothing*), ολοκλήρωση, ενώ πολύ σημαντική είναι και η δυνατότητα διαχείρισης και εξαγωγής των δεδομένων [14].

3.3.7 Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση *A.T.R.*

Είναι δυνατό να ληφθούν τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου από υγρά, στερεά ή αέρια δείγματα. Ωστόσο, αρκετά υλικά είναι αδιαφανή στο υπέρυθρο και θα πρέπει να διαλυθούν σε διαφανείς στο υπέρυθρο διαλύτες, ώστε να ληφθούν τα φάσματά τους. Διαφορετικά, είναι δυνατό να ληφθούν τα φάσματα ανάκλασης απευθείας από τα αδιαφανή δείγματα. Με τη μορφή ενός εναλλάξιμου εξαρτήματος, συσκευή *FTIR* μπορεί να μετατραπεί, ώστε να λαμβάνει φάσματα ανάκλασης. Η τεχνική *ATR* είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στις περιπτώσεις όπου το δείγμα είναι είτε παχύ, είτε παρουσιάζει έντονη απορρόφηση, τέτοια υλικά μπορούν να είναι φιλμς,

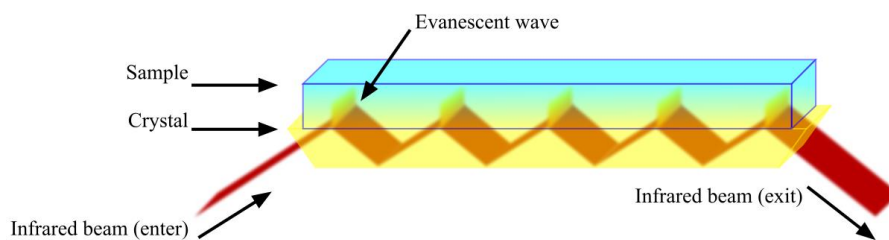
επιστρώσεις, κονιορτοποιημένα δείγματα σε μορφή σκόνης, πολυμερή, ρητίνες και υδατικά διαλύματα [15].

Η τεχνική βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής ανάκλασης, το οποίο συμβαίνει όταν μια δέσμη φωτός εισάγεται σε μέσο χαμηλότερης πυκνότητας (χαμηλότερος δείκτης διάθλασης) προερχόμενο από μέσο υψηλότερης πυκνότητας (μεγαλύτερος δείκτης διάθλασης). Όσο μεγαλύτερη είναι η γωνία πρόσπτωσης, τόσο αυξάνει και το ποσοστό της δέσμης το οποίο ανακλάται. Το ποσοστό αυτό θα συνεχίσει να αυξάνει έως ότου η γωνία πρόσπτωσης να πάρει μια συγκεκριμένη τιμή (κρίσιμη γωνία, θ_{crit}) από όπου όλες οι προσπίπτουσες δέσμες θα ανακλώνται πλήρως. Η εσωτερική ολική ανάκλαση της ακτινοβολίας στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο μέσων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φθίνοντος κύματος (*evanescent wave*), το οποίο διεισδύει σε μικρή απόσταση (5-20 μm) στο μέσο με το χαμηλότερο δείκτη διάθλασης (δείγμα) και εξασθενεί (αποσβένει) στις περιοχές του υπέρυθρου όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια. Η ένταση του κύματος αυτού μειώνεται εκθετικά με την απόσταση από την επιφάνεια του κρυστάλλου σύμφωνα με τη σχέση:

$$I_{ev} = I_0 e^{-\frac{z}{d}} \quad (3.16)$$

όπου z η απόσταση κάθετα στη διοπτική επιφάνεια, I_0 η ένταση στο σημείο $z=0$ και d το βάθος διείσδυσης.

Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε διαφανή στο υπέρυθρο κρύσταλλο (πυκνότερο μέσο, μεγαλύτερος δείκτης διάθλασης) συνήθως γερμανίου, σεληνιούχου ψευδάργυρου (*ZnSe*), *KRS-5* (βρωμιούχου θαλίου – ιωδιούχου θαλίου) ή διαμαντιού. Η δέσμη υπέρυθρου εισέρχεται από τη μία πλευρά του κρυστάλλου και ανακλάται ολικώς εντός του κρυστάλλου, με τον αριθμό των ανακλάσεων και του πάχους διείσδυσης της δέσμης να εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης. Ένα φάσμα μπορεί να προκύψει μέσω της αλληλεπίδρασης του φθίνοντος κύματος με το δείγμα. Όταν ένα υλικό τοποθετηθεί σε επαφή με τον κρύσταλλο, το φθίνον κύμα θα απορροφηθεί από το δείγμα και η έντασή του θα εξασθενήσει στις περιοχές όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια με αποτέλεσμα η ανάκλαση να έχει χαμηλότερη ένταση. Η μέτρηση και καταγραφή της αποσβένουσας ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος παράγει το φάσμα υπέρυθρου.



Σχήμα 3.6. Γραφική αναπαράσταση της τεχνικής ATR. Η εισερχόμενη δέσμη υφίσταται πολλαπλές ανακλάσεις ανάμεσα στο δείγμα και στον κρύσταλλο, ενώ μετράται η εξερχόμενη δέσμη για τον υπολογισμό της απορρόφησης του δείγματος.

Τεχνικά, η *ATR-FTIR* φασματοσκοπία αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μη-καταστρεπτικές και ευέλικτες μεθόδους, η οποία προσφέρει φάσματα υψηλής ποιότητας για ένα μεγάλο εύρος υλικών. Βασικό πλεονέκτημα είναι πως δεν απαιτείται επεξεργασία του δείγματος παρά μόνο η επαφή του με τον κρύσταλλο. Για το σκοπό αυτό, συνήθως χρησιμοποιείται εξάρτημα που διασφαλίζει την κατάλληλη επαφή δείγματος-κρυστάλλου.

3.4 Σύγκριση Φασματοσκοπίας Raman και Υπερύθρου

Παρά το γεγονός ότι και οι δύο φασματοσκοπίες *IR* και *Raman* δίνουν τις ίδιες ή συμπληρωματικές πληροφορίες σχετικά με τις συχνότητες των δονήσεων σε ένα μόριο, εμφανίζονται ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ξεχωριστά για κάθε φασματοσκοπία, τα οποία θα αναφερθούν στη συνέχεια.

1. Οι κανόνες επιλογής είναι εντελώς διαφορετικοί στις φασματοσκοπίες *Raman* και *IR*. Ορισμένες δονήσεις είναι ενεργές μόνο στο *Raman* (*Raman-active*), άλλες δονήσεις είναι ενεργές μόνο στο *IR* (*IR-active*), κάποιες είναι ενεργές και στις δύο (*Raman & IR active*), ενώ κάποιες άλλες δεν είναι ενεργές σε καμία φασματοσκοπία από τις δύο (*Raman & IR inactive*).
2. Μερικές δονήσεις είναι ενδογενώς ασθενείς στα φάσματα *IR* και ισχυρές στα φάσματα *Raman*. Γενικά, οι δονήσεις είναι ισχυρές στο *Raman* όταν ο δεσμός είναι ομοιοπολικός και ισχυρός στο *IR* όταν ο δεσμός είναι ιοντικός. Η ένταση της σκέδασης *Raman* αυξάνεται όσο μεγαλώνει η μεταβολή του τελεστή της πολωσιμότητας. Επιπλέον, οι δονήσεις κάμψης (*bending vibrations*) είναι γενικά πιο ασθενείς στα φάσματα *Raman* από τις δονήσεις τάνυσης (*stretching vibrations*).
3. Οι τιμές του λόγου αποπόλωσης (*depolarization ratio*) που υπολογίζονται από τα φάσματα *Raman* μας δίνουν πληροφορίες σχετικά με τη συμμετρία των κανονικών τρόπων δόνησης σε ένα διάλυμα. Αντίστοιχη πληροφορία δεν μπορεί να ληφθεί από τα φάσματα *IR* διαλυμάτων, όπου τα μόρια είναι τυχαία προσανατολισμένα.

4. Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο *Raman* συντονισμού (*resonance Raman effect*), είναι δυνατόν να ενισχυθούν επιλεκτικά ορισμένες δονήσεις μιας συγκεκριμένης χρωμοφόρας ομάδας ενός μορίου. Αυτό είναι εξαιρετικά χρήσιμο σε μελέτες μεγάλων βιολογικών μορίων που περιέχουν τέτοιες χρωμοφόρες ομάδες.
5. Η δέσμη του *laser* έχει διάμετρο περίπου $1-2\text{ mm}$, οπότε απαιτείται μόνο μια πολύ μικρή περιοχή του δείγματος για τη λήψη του φάσματος *Raman*. Αυτό είναι μεγάλο πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας *Raman* σε σχέση με τη συμβατική φασματοσκοπία *IR* στις περιπτώσεις όπου το υπό εξέταση δείγμα είναι διαθέσιμο σε πολύ μικρή ποσότητα, όπως οι μελέτες που χρησιμοποιούνται.
6. Επειδή το νερό είναι ασθενής σκεδαστής στο *Raman*, είναι δυνατή η λήψη των φασμάτων *Raman* υδατικών διαλυμάτων χωρίς να υπάρχει ισχυρή συνεισφορά από τις δονήσεις του νερού. Επομένως, η φασματοσκοπία *Raman* είναι ένα ισχυρό εργαλείο στη μελέτη βιολογικών υλικών σε υδατικά. Το αντίθετο ισχύει για τη φασματοσκοπία *IR*, όπου η απορρόφηση του νερού είναι πολύ ισχυρή και δυσχεραίνει τη μελέτη υδατικών διαλυμάτων.

3.5 Βιβλιογραφία

- [1] C.V. Raman, *Indian J. Phys.*, 2 (1927), 387.
- [2] Harris & Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Dover Publications (1989).
- [3] D. A. Skoog, J. F. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Brooks Cole (2006).
- [4] P. J. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy – Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier (2011).
- [5] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill (1977).
- [6] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy*, Wiley & Sons (2005).
- [7] C. N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill (1983).
- [8] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier (2003).
- [9] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1989).
- [10] T. Theophanides, *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*, InTech (2012).

- [11] P. Atkins & J. de Paula, Elements of Physical Chemistry, W. H. Freeman and Company New York (2009).
- [12] L. A. Amand, C. J. Tullin, The Theory Behind FTIR Analysis, Department of Energy Conversion, Goteborg, Sweden.
- [13] A. Michelson, E. Morley, American Journal of Science, 34 (1887), 333.
- [14] P. Griffiths, J. A. de Hasseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, Wiley – Blackwell (2007).
- [15] N. J. Harrick, Internal Reflection Spectroscopy, Wiley & Sons (1967).

4 Πειραματικές Διατάξεις

4.1 Παρασκευή Χημικών Ενώσεων.....	49
4.2 Διάταξη Υπερηχητικών Μετρήσεων.....	50
4.2.1 Εισαγωγή.....	50
4.2.2 Όργανα και Συστήματα Διάταξης.....	50
Ψηφιακή Γεννήτρια Παλμών.....	50
Πιεζοηλεκτρικό Στοιχείο.....	51
Θερμοστατούμενη Κυψελίδα.....	51
Παλμογράφος.....	52
Gel Υπερήχων.....	52
Φωτοανιχνευτής.....	52
Laser He-Ne.....	53
Οπτικά Στοιχεία.....	53
4.3 Διάταξη Φασματοσκοπίας Raman.....	53
4.4 Διάταξη Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Ολικής Ανάκλασης (FTIR-ATR).....	56
4.5 Βοηθητικές Μετρήσεις.....	57
4.5.1 Μετρήσεις Πυκνότητας.....	57
4.5.2 Μετρήσεις Ιξώδους.....	58

4.1 Παρασκευή Χημικών Ενώσεων

Για τις ανάγκες των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκαν Οξικός Μεθυλεστέρας υψηλής καθαρότητας (99.8%) (*Penta Chemical Industry*) και Αιθανόλη καθαρότητας 99% (*Merck*)

χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Προετοιμάστηκαν διαλύματα οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη με τις συνήθεις διαδικασίες, παρασκευάζοντας έτσι διαλύματα κλάσματος όγκου οξικού μεθυλεστέρα/αιθανόλης από 0 έως 1 με βήμα 0.1. Όλες οι φασματοσκοπικές μετρήσεις καθώς και οι μετρήσεις των φυσικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκαν στους 20 °C.

4.2 Διάταξη Υπερηχητικών Μετρήσεων

4.2.1 Εισαγωγή

Η υπερηχητική μελέτη του χρόνου χαλάρωσης υγρών διαλυμάτων απαιτεί μικρό αριθμό επιμέρους διατάξεων/υποσυστημάτων, τα οποία είναι εύκολα προσβάσιμα και σχετικά χαμηλού κόστους, καθιστώντας τις σχετικές τεχνικές από τις πιο δημοφιλείς για μελέτες χαλάρωσης. Η πιο απλή τεχνικά από αυτές είναι η τεχνική παλμού (*pulse-echo technique*), η οποία απαιτεί τη δημιουργία παλμών (γεννήτρια παλμών), διάδοση στο μέσο (πιεζοηλεκτρικό στοιχείο και κυψελίδα) και ανάγνωση (παλμογράφος) του πλέον αποσβενόμενου, μετά τη διάδοσή του στο μέσο, παλμού.

Επιπλέον, η τεχνική της υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας επιτρέπει τη μελέτη της κινητικής των μορίων του δείγματος κάνοντας χρήση του μηχανικού κύματος (υπέρηχος) και του ηλεκτρομαγνητικού κύματος (δέσμη *laser*). Η τεχνική παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία μετρήσεων ενώ επιτρέπει ένα μεγάλο εύρος υλικών να μελετηθούν (όπως υλικά υψηλού συντελεστή απόσβεσης).

4.2.2 Όργανα και Συστήματα Διάταξης

Ψηφιακή Γεννήτρια Παλμών

Χρησιμοποιήθηκε ψηφιακή γεννήτρια παλμών υψηλής ακρίβειας στη συχνότητα, με δυνατότητα παραγωγής ενός πλήθους κυματομορφών (ημιτονοδές, τριγωνικό, τετραγωνικό, *gaussian*) και τη διαμόρφωσή τους σε παλμούς ξεκινώντας από ένα μήκος κύματος. Ανάλογα το προς μελέτη υλικό (γεωμετρία, μήκος και μέγεθος μορίων), η διάρκεια του πακέτου παλμών θα πρέπει να μπορεί να ρυθμίζεται κατάλληλα. Μόρια με μικρότερες διαστάσεις και σχήμα που είναι κατά προσέγγιση σφαιρικό χρειάζεται πακέτο παλμών μικρότερης διάρκειας από ότι υλικό

με μόρια «αλυσίδες» και μεγαλύτερων διαστάσεων. Ιδιαίτερα χρήσιμες είναι οι δυνατότητες ακριβούς ρύθμισης της συχνότητας, της περιόδου επανάληψης του πακέτου καθώς και η δυνατότητα επιλογής ενός αριθμού διαφορετικών μορφών κυμάτων. Η γεννήτρια που χρησιμοποιήθηκε ήταν από την εταιρία *TTi*, μοντέλο *TGP3151* με ένα κανάλι εξόδου και συχνότητα έως *50 MHz*.

Πιεζοηλεκτρικό Στοιχείο

Αλλιώς γνωστός και ως υπερηχητικός μετατροπέας (*ultrasonic transducer*), αναλαμβάνει τη μετατροπή ηλεκτρικού σήματος σε ηχητικό κύμα. Η λειτουργία του είναι αμφίδρομη, κάτι που σημαίνει πως χωρίς κάποια μετατροπή, το ίδιο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο μπορεί να μετατρέπει ηλεκτρικό σήμα σε ηχητικό κύμα, αλλά και να μετατρέπει κάθε ηχητικό κύμα που λαμβάνει στο αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα. Για την απλούστερη των τεχνικών (τεχνική *pulse-echo*), απαιτείται μόνο ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, καθώς το ίδιο στοιχείο χρησιμεύει ως πομπός, αλλά και ως δέκτης. Σε τεχνικές τύπου *transmission*, χρησιμοποιούνται δύο στοιχεία, ένα αποκλειστικά για εκπομπή και ένα αποκλειστικά για λήψη. Αναλόγως την εφαρμογή και το υλικό προς μελέτη, το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο θα πρέπει να είναι σε θέση να ανταποκριθεί στο εύρος των συχνοτήτων ενδιαφέροντος με ικανοποιητική απόκριση. Εάν το εύρος είναι αρκετά εκτεταμένο, δεν είναι σπάνιο να χρησιμοποιηθούν άνω του ενός στοιχεία, το καθένα με διαφορετικό εύρος συχνοτήτων. Στο πλαίσιο των μετρήσεων που εκτελέστηκαν για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν πολλαπλά στοιχεία *Olympus*, (*V111* κεντρικής συχνότητας *10 MHz*, *V106* κεντρικής συχνότητας *2.25 MHz*, *DHC709* κεντρικής συχνότητας *5 MHz*) συνολικού εύρους συχνοτήτων που άγγιζαν τα *50 MHz* (*500 kHz-50 MHz*).

Θερμοστατούμενη Κυψελίδα

Η υπερηχητική μελέτη υγρών δειγμάτων μπορεί να γίνει με δύο τρόπους, είτε εσωτερικώς με εμβαπτιζόμενα τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία στο υπό μελέτη δείγμα, είτε εξωτερικώς με περιορισμό του δείγματος σε κυψελίδα και επαφή του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου σε αυτή. Ο εξωτερικός τρόπος μέτρησης επιλέχθηκε καθώς απαιτεί αρκετά μικρότερους όγκους υγρού (μερικά *ml*). Προϋποθέσεις επιλογής κυψελίδας είναι ο μικρός όγκος δείγματος (χρήσιμο σε περιπτώσεις περιορισμένου δείγματος), η αντοχή σε πιθανά υγρά δείγματα και διαλύτες (οξέα, βάσεις, οργανικοί διαλύτες), η δυνατότητα θερμοστάτησης της κυψελίδας και κατά συνέπεια ο έλεγχος της θερμοκρασίας του δείγματος, η αντοχή της κυψελίδας σε θερμοκρασιακές μεταβολές και η κατά όσο το δυνατόν μικρότερη επίδραση στις μετρήσεις. Για τους παραπάνω

λόγους επιλέχθηκε κυψελίδα χαλαζία (*quartz*) όγκου *1.5 ml*. Η θερμοστάτηση επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας εξωτερικό σύστημα κυκλοφορίας με ακρίβεια στη ρύθμιση της θερμοκρασίας ± 0.1 °C.

Παλμογράφος

Ο παλμογράφος αποτελεί ίσως το πιο σημαντικό σύστημα στη διάταξη, είναι ένα είδος «κέντρου ελέγχου» υπεύθυνος για τη μετατροπή ηχητικών κυμάτων σε ηλεκτρικά σήματα και από εκεί σε αριθμούς. Είναι απαραίτητος για να ρυθμιστούν και να μετρηθούν με ακρίβεια οι επιθυμητές ιδιότητες του παραγόμενου παλμού που παράγονται από τη γεννήτρια καθώς και να γίνει η ανάγνωση και μετατροπή του σήματος που διέρχεται του δείγματος σε ψηφιακό αρχείο για την επεξεργασία του σε Η/Υ. Η λειτουργία αυτή είναι ιδιαίτερη σημαντική καθώς οι δυνατότητες χειρισμού των δεδομένων αυξάνονται σημαντικά σε σχέση με έναν αναλογικό παλμογράφο. Σημαντική είναι επίσης η δυνατότητα υψηλής δειγματοληψίας (*sampling*) καθώς και του *Fast Fourier Transform (F.F.T.)* χωρίς την ανάγκη εξωτερικών συστημάτων. Ο παλμογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας *Tektronix*, μοντέλο *TBS 1202B-EDU* δυνατότητας υποστήριξης 2 καναλιών και μέγιστης συχνότητας *200 MHz*.

Gel Υπερήχων

Είναι πολύ σημαντικό να διασφαλιστεί η απρόσκοπτη διάδοση του ηχητικού κύματος από τον πομπό στο δέκτη. Η διάδοση αυτή επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία υλικών χαμηλής ακουστικής εμπέδησης στην ακουστική διαδρομή, πρακτικά το υλικό αυτό είναι ο αέρας (και φυσαλίδες αέρα εντός των υγρών). Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί κάποιο μέσο διάδοσης μεταξύ του πιεζοηλεκτρικού και της κυψελίδας προκειμένου να εξασφαλιστεί η βέλτιστη δυνατή μετάδοση του ηχητικού κύματος. Έχουν αναπτυχθεί εμπορικές λύσεις, ενώ έχουν αναφερθεί και κοινά υλικά για το σκοπό αυτό (γράσο, γλυκερίνη, μέλι) κυρίως για να ανταποκριθούν στις δυσκολίες που παρουσιάζονται στις υψηλές θερμοκρασίες. Για το εύρος θερμοκρασιών που ενδιέφερε (*10-50 °C*) χρησιμοποιήθηκε κοινή ιατρική υπερηχογραφική γέλη (*gel*) καθώς κρίθηκε αξιόπιστη και επαρκής.

Φωτοανιχνευτής

Απαραίτητη συσκευή για την ανάγνωση της δέσμης *laser* αφού διέλθει του δείγματος. Καθώς οι χρόνοι προς μελέτη είναι αρκετά σύντομοι σε διάρκεια (από μερικά *ms* έως και λίγα *μs*), είναι κρίσιμο η διακριτική ικανότητα του φωτοανιχνευτή να είναι επαρκής για το υλικό προς μελέτη (μικρότερα και σφαιρικότερα μόρια θα έχουν συντομότερους χρόνους). Για τις ανάγκες των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ο φωτοανιχνευτής *Melles Griot Universal Optical Power Meter 13PDC001* μέγιστης συχνότητας ανανέωσης *50 kHz*.

Laser He-Ne

Το μέσο της ανίχνευσης της διέγερσης εντός του υλικού. Δέσμη μονοχρωματικού φωτός είναι απαραίτητη προκειμένου να μελετηθούν οι αλλαγές που προκαλεί το ηχητικό κύμα εντός του υλικού. Ο πιο διαδεδομένος, προσιτός τρόπος είναι με τη χρήση ενός *laser* αερίου *He-Ne Siemens LGK 7672 (5 mW, 632.8 nm)*.

Οπτικά Στοιχεία

Ανάλογα τη διάταξη, μέχρι δύο πολωτικά φίλτρα και ένας αναλυτής $\lambda/4$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Τα πολωτικά φίλτρα τοποθετούνται κάθετα ή με κάποια μικρή γωνία μεταξύ τους (5° - 15°). Στις διατάξεις όπου χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, ο αναλυτής τοποθετείται συνήθως μετά το δείγμα.

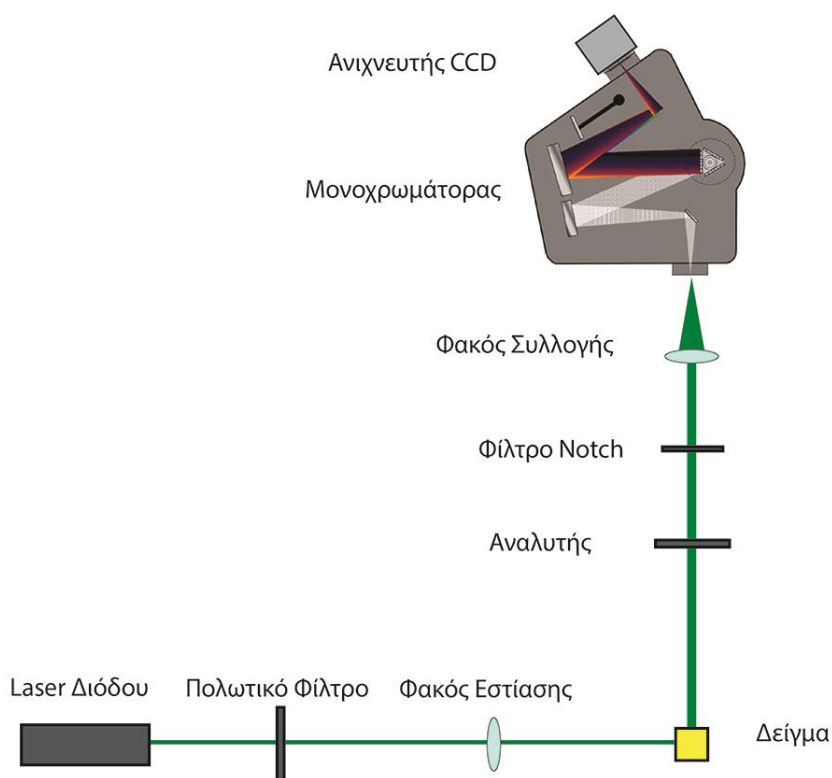
4.3 Διάταξη Φασματοσκοπίας Raman

Από τις πρώτες επιλογές της πειραματικής διάταξης είναι η επιλογή του κατάλληλου *laser* για τη διέγερση του δείγματος. Καθώς μονοχρωματική δέσμη απαιτείται, η επιλογή ενός ποιοτικού *laser* με στενό εύρος είναι απαραίτητη. Υπάρχουν δύο διαφορετικές διατάξεις για ανίχνευση σκέδασης *Raman*, σκέδαση σε γωνία 90° και σκέδαση σε γωνία 180° , αμφότερες είναι αποτελεσματικές. Στην περίπτωση των 90° , η δέσμη *laser* αφού προσπέσει στο δείγμα ανιχνεύεται σε γωνία 90° από την προσπίπτουσα δέσμη. Καθώς το σκεδαζόμενο φως σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις, περισσότερο φως συλλέγεται όταν αυτό λαμβάνεται σε μεγαλύτερη επιφάνεια, έτσι μεγαλύτεροι φακοί είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται για τη συλλογή του σκεδαζόμενου φωτός.

Απαραίτητη προϋπόθεση για τη μελέτη της σκέδασης *Raman* είναι ο αποκλεισμός της κατά πολύ πιο έντονης σκέδασης *Rayleigh*. Η ένταση της σκέδασης *Rayleigh*, όντας πολύ πιο ισχυρή

από αυτή της σκέδασης *Raman*, μπορεί να κορέσει τον ψηφιακό αισθητήρα με αποτέλεσμα τη μη-ανίχνευση της ασθενούς έντασης *Raman*. Οι συσκευές κατάλληλες για το διαχωρισμό αυτό ονομάζονται μονοχρωμάτορες και η λειτουργία τους είναι η απομόνωση του εύρους της σκέδασης *Raman* από τις υπόλοιπες συνεισφορές που λαμβάνονται. Πειραματικά χρησιμοποιούνται ένας, δύο ή τρεις μονοχρωμάτορες για τον επιτυχή διαχωρισμό του φάσματος. Ο ρόλος του πρώτου μονοχρωμάτορα είναι κυρίως ο διαχωρισμός του εύρους σκέδασης *Raman* από τις άλλες συνεισφορές ακτινοβολίας, ενώ ο δεύτερος μονοχρωμάτορας χρησιμοποιείται για την ανάλυση και διαχωρισμό των επιμέρους κορυφών. Πέραν του συστήματος των μονοχρωμάτων χρησιμοποιούνται ειδικά φίλτρα, τα οποία ως σκοπό έχουν την αποκοπή ενός εύρους του φάσματος. Τα φίλτρα αυτά ονομάζονται *notch* και η χρήση τους είναι ευρύτατα διαδεδομένη τα τελευταία χρόνια. Συνήθως ένα *notch* φίλτρο το οποίο απορροφά σε ένα εύρος 200 cm^{-1} θεωρείται ικανοποιητικό, ενώ στα πλεονεκτήματά τους συγκαταλέγεται η ευελιξία που προσφέρουν καθώς είναι δυνατή η προσθήκη ή αφαίρεσή τους από τη διάταξη οποιαδήποτε στιγμή. Παρά την ευκολία στη χρήση τους, δεν αντικαθιστούν ένα μονοχρωμάτορα, το σύνηθες είναι η συμπληρωματική χρήση τους στις σύγχρονες διατάξεις σκέδασης *Raman*.

Το σκεδαζόμενο φως, αφού διέλθει από το *notch* φίλτρο, συλλέγεται στο μονοχρωμάτορα όπου και γίνεται ο διαχωρισμός του ανάλογα την ενέργεια που διαθέτει και έπειτα προσπίπτει στον αισθητήρα *CCD* για την ανάγνωσή του. Παρά τη σχετικά χαμηλή ευαισθησία των αισθητήρων *CCD*, το γεγονός πως είναι δυνατή η σωρευτική καταγραφή για χρονικό διάστημα, επιτρέπει την ικανοποιητική ανίχνευση των ασθενών εντάσεων σκέδασης που μελετώνται.



Εικόνα 4.1 Σχηματική αναπαράσταση τυπικής διάταξης σκέδασης Raman. Διακρίνονται το λέιζερ, τα πολωτικά φίλτρα, το δείγμα, οι απαραίτητοι φακοί για την εστίαση της δέσμης και τη συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, το φίλτρο notch για την αποκοπή της ελαστικής σκέδασης, ο μονός μονοχρωμάτορας για την ανάλυση του σκεδαζόμενου φωτός και τέλος ο ανιχνευτής CCD για την καταγραφή του φάσματος.

Τα φάσματα Raman ελήφθησαν χρησιμοποιώντας γραμμικά πολωμένο συνεχές laser διόδου (*Excelsior series, Spectra-Physics*) στα 532 nm αφού έχει διέλθει πρωτίστως από φίλτρο notch για να αποκοπεί η σκέδαση Rayleigh. Επιλέχθηκε φίλτρο notch ώστε να επιτραπούν μετρήσεις κοντά στη γραμμή διέγερσης. Η ισχύς της δέσμης laser ρυθμίστηκε κάτω από τα 50 mW για την αποφυγή θέρμανσης των δειγμάτων κατά τη μέτρηση. Τα φάσματα Raman καταγράφηκαν σε γωνία σκέδασης 90° χρησιμοποιώντας σύστημα φακών 90mm και 150mm σε συνδυασμό με μονοχρωμάτορα (*IHR-320 JY, ISA-Horiba group*), ενώ ο αισθητήρας CCD ψύχθηκε στους -70°C . Η ανάλυση τέθηκε στα $1,5\text{ cm}^{-1}$ και διατηρήθηκε σταθερή σε όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Αμφότερες οι πολωμένες (VV: οριζόντια πολωμένη προσπίπτουσα δέσμη και οριζόντια ανάλυση σκεδαζόμενης δέσμης) και αποπολωμένες (VH: οριζόντια πολωμένη προσπίπτουσα δέσμη και κάθετη ανάλυση σκεδαζόμενης δέσμης) γεωμετρίες καταγράφηκαν. Οι πολώσεις επιτεύχθηκαν με τη χρήση πολωτών Glan και Glan-Thompson με συντελεστές αποκοπής καλύτερους από 10^{-6} και 10^{-7} , αντίστοιχα. Η θερμοκρασία του δείγματος ήταν ελεγχόμενη με ακρίβεια μεγαλύτερη του $\pm 1^\circ\text{C}$ για όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η διαδικασία βαθμονόμησης με τη βοήθεια δείγματος CCl_4 επαναλήφθηκε τακτικά, ώστε να γίνεται έλεγχος των πολώσεων και να διορθωθούν τυχόν αποκλίσεις του μονοχρωμάτορα. Για

την επίτευξη υψηλού λόγου σήματος-θορύβου χρησιμοποιήθηκε μεγάλος αριθμός δειγματοληψίας, με τον αντίστοιχο χρόνο να είναι μερικά λεπτά αναλόγως το δείγμα. Προκειμένου να συγκριθούν επακριβώς τα φασματικά χαρακτηριστικά σε διαφορετικές θερμοκρασίες, εφαρμόστηκε διαδικασία κανονικοποίησης των δεδομένων διαιρώντας κάθε φάσμα με τη συνολική ολοκληρωμένη επιφάνεια του αντίστοιχου φάσματος, διαδικασία ευρέως αποδεκτή. Με τον τρόπο αυτό, η επιφάνεια υπό του φάσματος είναι μονάδα και αποφεύγεται η ανάγκη για περαιτέρω διορθώσεις, όπως πυκνότητας και δείκτη διάθλασης. Οι μετρήσεις εντάσεων *Raman* ήταν δυνατές με σφάλματα μικρότερα του 2%.

4.4 Διάταξη Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Ολικής Ανάκλασης (FTIR-ATR)

Τα φάσματα υπέρυθρου πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το φασματογράφο *Alpha* (*Bruker*) στην περιοχή $500-4000\text{ cm}^{-1}$. Στη συσκευή προσαρμόστηκε το εξάρτημα *ATR* με κρυστάλλο *ZnSe*. Πρόκειται για μια παράλληλη πλάκα με την άνω επιφάνειά της εκτεθειμένη. Ο αριθμός των ανακλάσεων στην κάθε επιφάνεια του κρυστάλλου εξαρτάται από το μήκος και το πάχος του κρυστάλλου καθώς και από τη γωνία πρόσπτωσης. Συνήθως, το βάθος διείσδυσης στο δείγμα είναι έως τα $5-20\ \mu\text{m}$. Γενικά, το βάθος διείσδυσης είναι συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης και του δείκτη διάθλασης. Η φασματική ανάλυση κατά τη διάρκεια των μετρήσεων ορίστηκε στα 2 cm^{-1} . Τα φάσματα συλλέχθηκαν χρησιμοποιώντας μερικές σταγόνες από κάθε δείγμα. Μετά την κάθε μέτρηση ο κρύσταλλος *ZnSe* καθαρίστηκε προσεκτικά με υψηλής καθαρότητας ισοπροπανόλη, ενώ ελεγχόταν τακτικά ώστε να διασφαλιστεί πως δεν έχει παραμείνει υπόλειμμα από προηγούμενο δείγμα πάνω στην επιφάνεια του κρυστάλλου.



Σχήμα 4.2 Ο φασματογράφος υπερόθρου (FTIR). Μοντέλο Alpha της εταιρείας Bruker, με προσαρμοσμένο το εξάρτημα ολικής ανάκλασης (ATR) ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη φασμάτων υπερόθρου των δειγμάτων.

4.5 Βοηθητικές Μετρήσεις

Πέραν των υπερηχητικών και φασματοσκοπικών μετρήσεων, ήταν απαραίτητος και ένας αριθμός συμπληρωματικών φυσικοχημικών μετρήσεων (μέτρηση ιξώδους διαλυμάτων, μέτρηση πυκνότητας διαλυμάτων).

4.5.1 Μετρήσεις Πυκνότητας

Για τη μέτρηση της πυκνότητας των διαλυμάτων, χρησιμοποιήθηκε το πυκνόμετρο *Mettler/Paar DMA 40*. Η συσκευή δεν μετρά την πυκνότητα του δείγματος παρά το «βάρος» αυτού εντός του σωλήνα μέτρησης εντός της. Ο υπολογισμός της πυκνότητας του δείγματος προκύπτει μετά από μέτρηση των πυκνοτήτων και των βαρών του αέρα και του νερού (βλ. *Παράρτημα Α – Μέτρηση Πυκνότητας*). Το σύστημα μέτρησης αποτελείται από το σωλήνα μέτρησης σχήματος *U*, εντός του οποίου τοποθετείται το δείγμα, ενώ διαθέτει και δυνατότητα σύνδεσης με λουτρό θερμοστάτησης (βλ. 4.5.2 *Μετρήσεις Ιξώδους*).

4.5.2 Μετρήσεις Ιξώδους

Για τη μέτρηση του ιξώδους των διαλυμάτων (κινητικό και δυναμικό), χρησιμοποιήθηκε το αυτόματο ιξωδόμετρο της *Schott Gerate (AVS 310)*. Το σύστημα αποτελείται από το σύστημα θερμοστάτισης (λουτρό χωρητικότητας 20L, σύστημα θέρμανσης-κυκλοφορίας, εξωτερικό σύστημα ψύξης), τον αυτόματο καταγραφέα χρόνου ροής, την εμβαπτιζόμενη βάση και τον σωλήνα *Micro Ubelhode* χωρητικότητας 3ml και σταθεράς $K=0,01$. Με το σύστημα αυτό επιτυγχάνεται θερμοστάτιση με ακρίβεια ± 0.1 °C. Το εύρος των θερμοκρασιών ξεκινά από περίπου -25 °C έως +50 °C ανάλογα με το υγρό που χρησιμοποιείται στο σύστημα θέρμανσης ή ψύξης του δείγματος εντός της κυψελίδας.

Ακολουθώντας τις οδηγίες του κατασκευαστή (ακρίβεια στη θερμοστάτιση, ακρίβεια στη μέτρηση της θερμοκρασίας, ακρίβεια στην απόκλιση κλίσης του συστήματος, επαρκής χρόνος θερμοκρασιακής ισορροπίας, πολλαπλές μετρήσεις), επιτεύχθηκαν ακριβείς μετρήσεις κινητικού ιξώδους με αβεβαιότητα μικρότερης του 1%. Το δυναμικό ιξώδες των διαλυμάτων προκύπτει από πολλαπλασιασμό του κινητικού ιξώδους με την πυκνότητα του διαλύματος, κατά την παρακάτω σχέση:

$$n = \rho \nu \quad (4.1)$$

με n να είναι το δυναμικό ιξώδες, ρ η πυκνότητα και ν το μετρούμενο κινητικό ιξώδες.

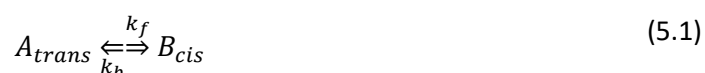
5 Διαμορφωτικές Αλλαγές ως Αποτέλεσμα Περιστροφής

5.1 Εισαγωγή	60
5.2 Διαμορφωτικές Αλλαγές ως Αποτέλεσμα Περιστροφής	61
5.2.1 Διαμορφωτικές Αλλαγές σε Μικρά Μόρια	61
5.2.2 Διαμορφωτικές Αλλαγές σε Μεγάλα Μόρια	63
5.3 Διαμορφωτικές Αλλαγές και Διαδικασίες Αποκατάστασης του Υπερήχου	65
5.4 Λεπτομέρειες Κβαντομηχανικών Υπολογισμών	66
5.5 Αποτελέσματα και Σχολιασμός	67
5.5.1 Αποτελέσματα Ενεργειών Κβαντομηχανικών Υπολογισμών	67
5.5.2 Ύπαρξη μιας Διαδικασίας Χαλάρωσης.....	70
5.5.3 Υπολογισμός Ενθαλπίας Ενεργοποίησης, Μεταβολής Ενθαλπίας, Ενεργειακού Φράγματος.....	73
5.5.4 Επίδραση του Μεγέθους του Συνόλου Βάσης στα Αποτελέσματα	76
5.5.5 Κβαντομηχανικοί Υπολογισμοί Ενέργειας σε Εστέρες της Μορφής R_1COOR_2	77
5.5.6 Υπερηχητική Μελέτη Διαλυμάτων Οξικού Μεθυλεστέρα – Αιθανόλης	81
5.5.7 Απόκλιση των Δεδομένων από την Ιδανική Συμπεριφορά. Ταχύτητα Διάδοσης του Ήχου - Λόγος R	82
5.6 Συμπεράσματα.....	84
5.7 Βιβλιογραφία.....	85

5.1 Εισαγωγή

Η σημασία της διαμόρφωσης ενός μορίου είναι γνωστή εδώ και χρόνια [1, 2]. Η δραστηριότητα, η σταθερότητα και οι φυσικές ιδιότητες ενός μορίου συσχετίζονται έντονα με τη διαμόρφωσή του [1, 2]. Εξαιτίας των παραπάνω συσχετίσεων, η διαμορφωτική ανάλυση κατατάσσεται ανάμεσα στις πιο σημαντικές για την οργανική στερεοχημεία, τη χημεία πολυμερών και τη βιοχημεία [3]. Η φασματοσκοπία υπερηχητικής χαλάρωσης ανήκει στην κατηγορία των στατικών τεχνικών χαλάρωσης, ενώ έχει βρει εφαρμογές στον προσδιορισμό των ενεργειών που σχετίζονται με διαμορφωτικές αλλαγές σε οργανικά υγρά, διαλύματα πολυμερών και βιοχημικά συστήματα [4-8]. Μετρήσεις συχνότητας και έντασης στην περιοχή των MHz , αποκαλύπτουν διαφορετικών ειδών διαδικασίες χαλάρωσης σχετικές με τη μοριακή ισομέρεια, ενώ φανερώνεται η παρουσία ισχυρών φαινομένων χαλάρωσης στην περιοχή συχνοτήτων άνω των $50 MHz$, περιοχή όπου μόνο η τεχνική *pulse echo* έχει την απαιτούμενη ακρίβεια και αξιοπιστία [9].

Στη μοριακή ισομέρεια, τα μόρια μπορούν να καταλάβουν δύο ή περισσότερα εσωτερικά ενεργειακά επίπεδα. Με εφαρμογή του ηχητικού πεδίου, η διάδοση του κύματος διαταράσσει την κατανομή ισορροπίας των μορίων στα επίπεδα αυτά. Σε σχετικά χαμηλή συχνότητα υπερήχων, παρατηρείται μια χρονική καθυστέρηση ανάμεσα σε δύο διαδοχικά κύματα, ο χρόνος αυτός είναι αρκετός ώστε να προκληθεί μεταφορά ενέργειας από το ηχητικό κύμα στους βαθμούς ελευθερίας των μορίων. Αυξάνοντας τη συχνότητα του υπερήχου, παρατηρείται μια καθυστέρηση στο χρόνο για μεταβολές ανάμεσα στην αποκατάσταση της εσωτερικής ισορροπίας και στη μεταβολή της θερμοκρασίας και πίεσης που δημιουργεί το ηχητικό κύμα. Το φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί πειραματικά ως ένα μέγιστο σε διάγραμμα απορρόφησης-συχνότητας, που αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική συχνότητα f_r . Η ισορροπία μεταξύ των *cis*- και *trans*- ισομερών εκφράζεται ως:



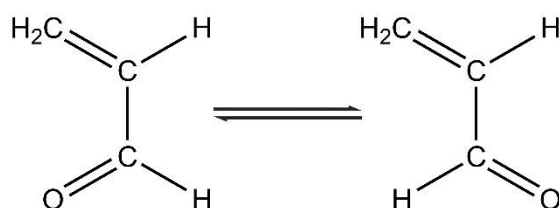
όπου ως B συμβολίζεται η υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Η υπερηχητική απορρόφηση ανά μήκος κύματος (λόγος α/f^2) ως συνάρτηση της συχνότητας, παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις σταθερές της αντίδρασης και για τις δύο κατευθύνσεις (k_f , k_b), τα ενεργειακά φράγματα και τις

διαφορές στην ενέργεια μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων. Γνωρίζοντας τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της χαρακτηριστικής συχνότητας f_r , μπορεί να υπολογιστεί το ενεργειακό φράγμα, ενώ η θερμοκρασιακή εξάρτηση της μέγιστης τιμής μ (μ_{max}) παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας.

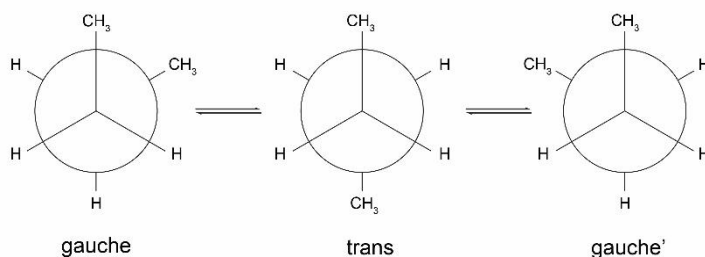
5.2 Διαμορφωτικές Αλλαγές ως Αποτέλεσμα Περιστροφής

5.2.1 Διαμορφωτικές Αλλαγές σε Μικρά Μόρια

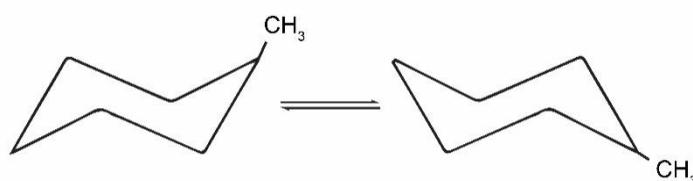
Διαμορφωτικές αλλαγές σε μικρά μόρια ως αποτέλεσμα περιστροφής γύρω από απλούς δεσμούς έχουν μελετηθεί σε πλήθος συστημάτων. Παραδείγματα σχετίζονται με τον ισομερισμό των α,β -ακόρεστων αλδευδών [10], π.χ.



υποκατεστημένες βινυλικές ενώσεις [11], καρβοξυλικοί εστέρες [12], περιστροφικοί ισομερισμοί n -αλκανίων [13],



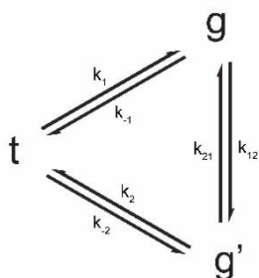
υποκατεστημένα αλκάνια [12, 14] και τρικυκλαμίνη [15] και αλληλομετατροπές ισομερών *chair forms* παραγώγων κυκλοεξανίου [13, 16, 17], π.χ.



και ετεροκυκλικά συστήματα, όπως το 2-αλκύλιο-1,3-διοξάνιο [18].

Τα παραπάνω συστήματα μπορούν εν γένει να αναπαρασταθούν ως αντιδράσεις $A \rightleftharpoons B$ που σημαίνει πως οι μετρήσεις του χρόνου χαλάρωσης ($\tau^{-1} = k_1 + k_{-1}$) θα πρέπει να συμπληρωθούν από έναν προσδιορισμό ισορροπίας εάν οι ξεχωριστές σταθερές χαλάρωσης χρειάζεται να υπολογιστούν.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση του περιστροφικού ισομερισμού των αλκανίων. Υπάρχουν δύο χρόνοι χαλάρωσης, ενώ η διαδικασία μπορεί να γραφεί ως εξής:

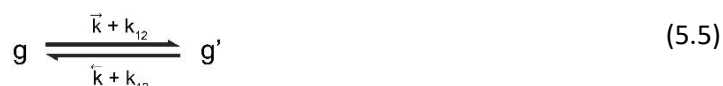


Μιας και τα g και g' είναι εναντιομερή και ως συνέπεια ισοδύναμα από άποψη αντιδραστικότητας έχουμε $k_2=k_1$, $k_{-1}=k_{-1}$ και $k_{12}=k_{21}$. Ενώ οι αντίστοιχοι χρόνοι χαλάρωσης είναι:

$$\frac{1}{\tau_1} = 2k_1 + k_{-1} \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = k_{-1} + 2k_{12} \quad (5.3)$$

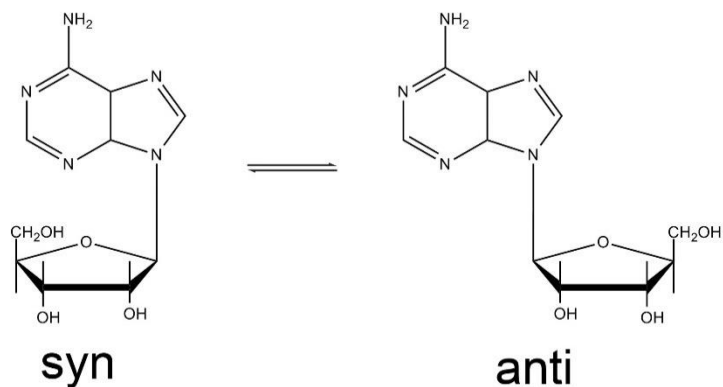
Οι δύο κανονικές αντιδράσεις είναι:



με $\vec{k} = \tilde{k} = 0.5k_{-1}$.

Λόγω της ισότητας των g , g' ο όγκος της αντίδρασης και ενθαλπία της αντίδρασης για τη δεύτερη κανονική αντίδραση είναι μηδέν, κάτι που σημαίνει πως το πλάτος της χαλάρωσης σε πείραμα υπερήχων θα είναι επίσης μηδενικό.

Ένα παράδειγμα διαμορφωτικών αλλαγών είναι ο *syn* - *anti* ισομερισμός νουκλεοσίδων πουρίνης, όπως η αδενοσίνη [18], για την οποία ισχύει $\tau^{-1} = k_1 + k_{-1} = 2.5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου και εντός υδατικού διαλύματος.



Σε εργασία των *Hemmes et al* [19], χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις πλάτους χαλάρωσης διαφορετικών θερμοκρασιών, ώστε να εκτιμηθεί η σταθερά ισορροπίας, κάτι το οποίο επέτρεψε να υπολογιστούν ξεχωριστά οι σταθερές k_1 και k_{-1} με λόγο $k_1/k_{-1} = 3.6$ σε 25°C .

5.2.2 Διαμορφωτικές Αλλαγές σε Μεγάλα Μόρια

Μελέτες υπερήχων σε πολυπεπίδια έχουν ερμηνευθεί χρησιμοποιώντας τη θεωρία του *Schwarz* [20], η οποία προβλέπει πως για μακρές αλυσίδες ο μέσος χρόνος χαλάρωσης θα δίνεται ως:

$$\frac{1}{\tau^*} = k_F [(s - 1)^2 + 4\sigma] \quad (5.6)$$

με k_F να είναι ο ρυθμός δημιουργίας ή μετατροπής ελικοειδών μονάδων, s το στατιστικό βάρος για κάθε ελικοειδή μονάδα ακολουθούμενη από άλλη ελικοειδή μονάδα και σ το αντίστοιχο στατιστικό βάρος για κάθε σπειροειδή μονάδα ακολουθούμενη από ελικοειδή μονάδα. Η παραπάνω σχέση προβλέπει πως στο μέσο της μετάβασης ($s = 1$) ο χρόνος τ^* βρίσκεται σε μέγιστο το οποίο είναι:

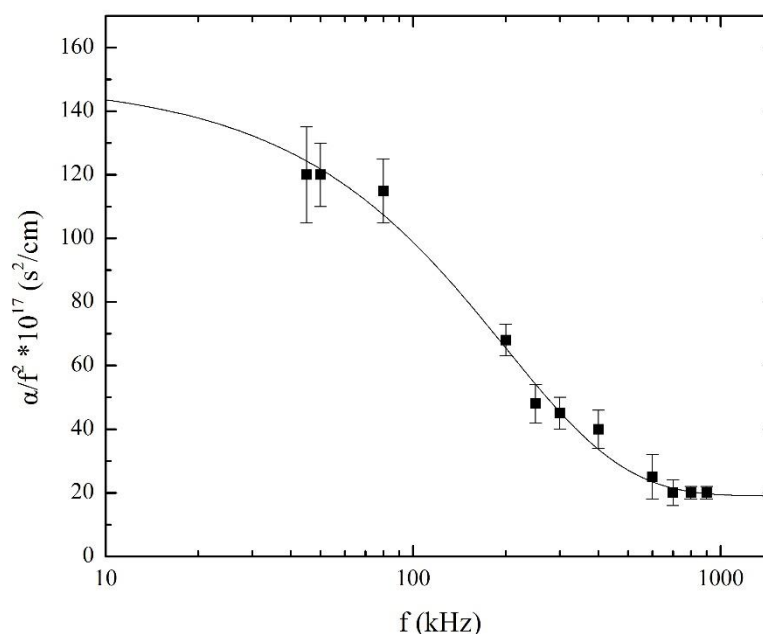
$$\tau^* = (4\sigma k_F)^{-1} \quad (5.7)$$

Σε πείραμα χαλάρωσης χρησιμοποιώντας *transient* τεχνική, ο προσδιορισμός του τ^* είναι αρκετά απλός (από την κλίση εφαπτομένης ευθείας πάνω στην καμπύλη χαλάρωσης για χρόνο $t = 0$) ανεξάρτητα από το εάν φάσμα χαλάρωσης είναι ευρύ ή περιορισμένο. Σε πειράματα χαλάρωσης χρησιμοποιώντας τεχνικές υπερήχων, η καμπύλη χαλάρωσης γίνεται περίπλοκη για ευρύ φάσμα χαλάρωσης με συνέπεια να εισάγεται δυσκολία στον προσδιορισμό του χρόνου τ^* . Αντιθέτως, για περιορισμένο εύρος φάσματος χαλάρωσης η αντίστοιχη κατάσταση είναι αρκετά απλούστερη. Η συνεισφορά λόγω χαλάρωσης στην απορρόφηση στο $\mu = \alpha l$, για την περίπτωση ελικοειδούς μετάβασης δίνεται από [21]:

$$\mu^{ch} = \pi \frac{\rho u^2 (\Delta V)^2}{RT} s \frac{\partial \theta}{\partial s} c_0 \frac{2\omega\tau^*}{1 + \omega^2\tau^{*2}} \quad (5.8)$$

με θ να είναι γωνία στροφής της έλικας. Συμπεραίνεται πως η καμπύλη χαλάρωσης θα έχει την ίδια μορφή όπως θα είχε εάν υπήρχε μια μόνο διαδικασία χαλάρωσης ($\tau = \tau^*$).

Μελέτες ακουστικής απορρόφησης έχουν όντως δείξει πως το φάσμα χαλάρωσης θα πρέπει να είναι περιορισμένο. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, η καμπύλη χαλάρωσης για το πολυ-L-γλουταμικό οξύ [22] είναι αρκετά κοντά στην αντίστοιχη μιας διαδικασίας χαλάρωσης.



Σχήμα 5.1. Η καμπύλη χαλάρωσης του πολυ-L-γλουταμικού οξέος όπως αυτή προκύπτει από το διάγραμμα $\alpha/f^2 = f(f)$.

Η ελικοειδής μορφή (*helicity*) ενός πολυπεπτιδίου ελέγχεται εύκολα από το *pH* καθώς η ελικοειδής δομή προέρχεται κυρίως από δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα σε πρωτονιωμένες

καρβοξυλικές ομάδες και άζωτο. Έτσι αυξάνοντας το pH , μειώνεται η ελικοειδής μορφή. Μελέτες κινητικής έχουν δείξει ότι ο χρόνος τ^* παρουσιάζει μέγιστο για την τιμή του pH , η οποία αντιστοιχεί στο μέσο της μετάβασης. Τέτοια παραδείγματα είναι τα *poly-L-glutamic acid* [22, 23, 24], *poly-L-ornithine* [25] και *poly-L-lysine* [26].

Μέσω της $\tau^* = (4\sigma k_F)^{-1}$, η σταθερά k_F μπορεί συνήθως να υπολογιστεί μιας και ο παράγοντας σ είναι διαθέσιμος από τις μελέτες ισορροπίας. Δημοσιευμένα αποτελέσματα [26, 19] αναφέρουν τιμές της k_F στα $10^9 M^{-1}s^{-1}$, ή ακόμα μεγαλύτερες με τιμές άνω της $10^{10} M^{-1}s^{-1}$, αποτελέσματα τα οποία υποδεικνύουν πως η αύξηση είναι ελεγχόμενη μέσω της διάχυσης. Άλλες αναφορές [22] κάνουν λόγο για μικρότερες τιμές και συγκεκριμένα μικρότερες της $10^8 M^{-1}s^{-1}$. Μετρήσεις με διαφορετικές τεχνικές [20, 27] έχουν αναφέρει τόσο υψηλές τιμές, όσο και χαμηλές.

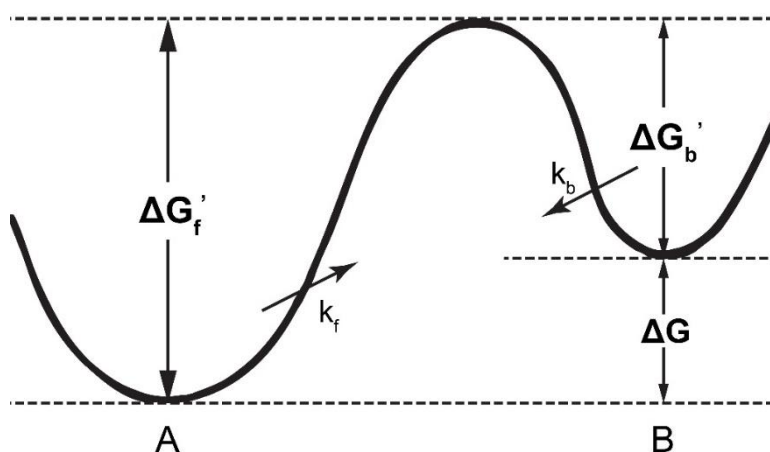
Τέλος, να αναφερθεί πως έχουν γίνει απόπειρες για την ερμηνεία των επιπτώσεων χαλάρωσης σε ελικοειδείς μεταβάσεις [28, 20, 29, 30]. Αναφέρεται πως μεταφορές πρωτονίων μπορεί να οδηγήσουν σε παρόμοια εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης από το pH και πιθανόν να ευθύνονται για την παρατηρούμενη χαλάρωση. Άλλες μελέτες [31] αναφέρουν πως μετρήσεις πλατών χαλάρωσης με υπερήχους σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH είναι ικανές να διαχωρίσουν την ελικοειδή συνεισφορά από τη συνεισφορά άλλων διαδικασιών.

5.3 Διαμορφωτικές Αλλαγές και Διαδικασίες Αποκατάστασης του Υπερήχου

Στην περίπτωση που τα μόρια μπορούν να καταλάβουν δύο ή περισσότερα εσωτερικά επίπεδα ενέργειας, η κατανομή ισορροπίας των μορίων μεταξύ αυτών των επιπέδων διαταράσσεται από το πέρασμα ενός ηχητικού κύματος. Σε επαρκώς χαμηλές ηχητικές συχνότητες, το σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα μεταξύ διαδοχικών κύκλων επιτρέπει αρκετό χρόνο για μεταφορά ενέργειας από το υπερηχητικό κύμα στους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας. Καθώς αυξάνεται η συχνότητα των υπερήχων, παρατηρείται χρονική καθυστέρηση μεταξύ της μεταβολής της θερμοκρασίας και της πίεσης στο κύμα και της αποκατάστασης της εσωτερικής ισορροπίας. Αυτό οδηγεί στο μέγιστο στην υπερηχητική απορρόφηση ανά μήκος κύματος και σε μείωση του λόγου a/f^2 . Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων για μια ισορροπία δύο σταδίων (*trans*-ισομερές και *cis*-ισομερές):



στην οποία B είναι η υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Μελέτες υγρών με υπερηχητικά διαμήκη κύματα [32, 33, 34] παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις σταθερές των αντιδράσεων με πορείες προς τα εμπρός και προς τα πίσω (k_f , k_b), τα φράγματα ενέργειας (ΔG_b) και τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ενεργειακών επιπέδων (ΔG). Αυτές οι ποσότητες υπολογίζονται από τη μεταβολή της απορρόφησης ανά μήκος κύματος μ με τη συχνότητα και τη θερμοκρασία. Σε δεδομένη θερμοκρασία, το μ έχει μέγιστη τιμή σε μια χαρακτηριστική συχνότητα f_r . Από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του f_r , μπορεί να βρεθεί το φράγμα ενέργειας, ενώ η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της μέγιστης τιμής του μ , δηλαδή του μ_{max} , αποδίδει τη διαφορά ελεύθερης ενέργειας.



Σχήμα 5.2. Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων για ισορροπία δύο σταδίων (A: *trans*, B: *cis*).

5.4 Λεπτομέρειες Κβαντομηχανικών Υπολογισμών

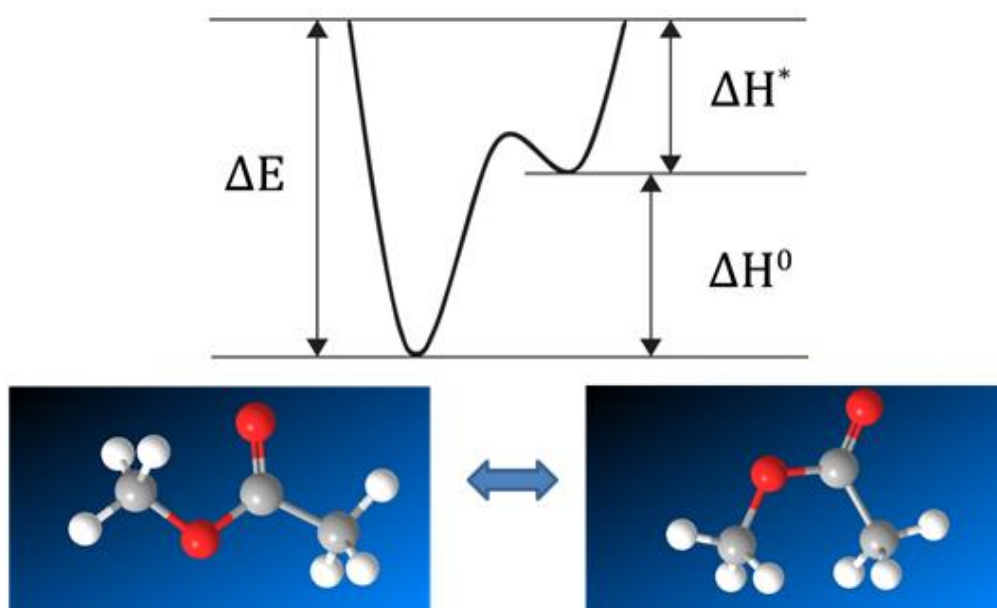
Έγινε χρήση υπολογισμών από βασικές αρχές (μέθοδος *ab initio*) και της θεωρίας ηλεκτρονιακής πυκνότητας (*DFT*) για την εύρεση των δομικών, φασματοσκοπικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των δύο διαμορφώσεων (*cis*, *trans*) του οξικού μεθυλεστέρα καθώς και της περιστροφής *cis-trans* συγκεκριμένων εστέρων γενικής μορφής R_1COOR_2 για διάφορες τιμές R_1 και R_2 υπό κενό. Η γεωμετρία του συστήματος που μελετήθηκε βελτιστοποιήθηκε (*optimized*) στο επίπεδο θεωρίας *MP2* με το σετ βάσης *6-311++G(d,p)*. Προκειμένου να εξετασθεί ποια ήταν η επίδραση των σετ συναρτήσεων και βάσης στα αποτελέσματα, χρησιμοποιήθηκαν τα σετ συναρτήσεων *DFT/B3LYP* [35, 36], *PBE0* [37], *MP2* [38, 39] και *MP4(SDTQ)* [40] με *6-31G(d)*, *6-31+G(d)*, *6-31+G(d,p)*, *6-311+G(d,p)*, *6-311++G(d,p)*,

συμπεριλαμβάνοντας όλα τα ηλεκτρόνια του εκάστοτε σετ βάσης, ώστε να προσδιοριστούν τα αποτελέσματα της μεταβολής των συναρτήσεων διάχυσης και πολωσιμότητας των υπολογισμένων τιμών. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα *Gaussian 09* [41].

5.5 Αποτελέσματα και Σχολιασμός

5.5.1 Αποτελέσματα Ενεργειών Κβαντομηχανικών Υπολογισμών

Ο οξικός μεθυλεστέρας σε υγρή φάση παρουσιάζει υπερηχητική χαλάρωση, η οποία προκαλείται από τη διαταραχή της ισορροπίας μεταξύ των *trans*- και *cis*- ισομερών. Οι δύο διαμορφώσεις (*trans*-, *cis*-) και τα σχετικά ενεργειακά επίπεδά τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3.



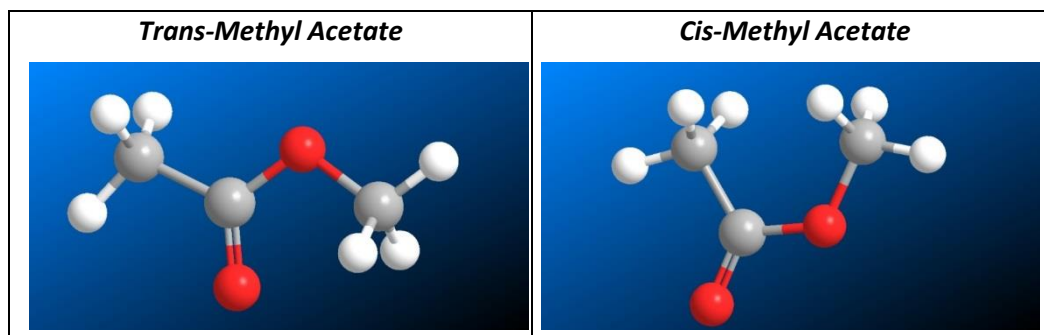
Σχήμα 5.3. Το ενεργειακό επίπεδο του μορίου του οξικού μεθυλεστέρα καθώς και οι δύο διαμορφώσεις του (αριστερά: ισομερές *trans*-, δεξιά: ισομερές *cis*-). Διακρίνονται επίσης τα δύο ενεργειακά επίπεδα με το χαμηλότερο ενεργειακά να αντιστοιχεί στο *trans*- ισομερές. Με ΔH^* συμβολίζεται η ενθαλπία ενεργοποίησης, με ΔH^0 η μεταβολή της ενθαλπίας, ενώ $\Delta E = \Delta H^* + \Delta H^0$ είναι το ολικό ενεργειακό φράγμα.

Αρχικώς οι δομές των δύο ισομερών του οξικού μεθυλεστέρα βελτιστοποιήθηκαν (*optimized*) χωρίς κάποιον περιορισμό στη συμμετρία (συμμετρία C_1) και εκτελέστηκαν αναλυτικοί υπολογισμοί των συχνοτήτων δόνησης (*vibrational frequencies*) προκειμένου να επιβεβαιωθεί πως οι βελτιστοποιημένες δομές αποτελούν τοπικό ελάχιστο. Στο Σχήμα 5.3

παρουσιάζονται οι δύο βελτιστοποιημένες δομές των ισομερών σύμφωνα με τα αποτελέσματα του σετ βάσης $MP2/6-311++G(d,p)$.

Επιπλέον, το ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης ισομερισμού χτίστηκε λαμβάνοντας υπόψιν: 1) το άθροισμα των ηλεκτρονιακών ενεργειών και της ενέργειας μηδενικού σημείου 2) το άθροισμα των ηλεκτρονιακών και θερμικών ενεργειών (ΔE), όπως αυτό φαίνεται στον Πίνακα 1. Στον ίδιο πίνακα επίσης παρουσιάζονται οι υπολογισμένες τιμές για τα σύνολα βάσεων που μελετήθηκαν.

Πίνακας 1. Το ολικό ενεργειακό φράγμα των διαμορφώσεων του οξικού μεθυλεστέρα, όπως υπολογίστηκε στην αέρια φάση χρησιμοποιώντας σετ βάσης διαφορετικού μεγέθους με διαφορετικά θεωρητικά επίπεδα. Εξετάστηκε επίσης ποια η επίδραση των διαφόρων συναρτήσεων διάχυσης και πολωσιμότητας στα τελικά αποτελέσματα.



a/n	Level of Theory	Type of Energy	$\Delta E(kcal/mol)$
1	B3LYP/ 6-31G(d)	Hartree Fock	7.81673896
2	B3LYP/ 6-31+G(d)	Hartree Fock	7.86598155
3	B3LYP/ 6-31+G(d,p)	Hartree Fock	7.8652367
4	B3LYP/ 6-311+G(d,p)	Hartree Fock	7.97282328
5	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	Hartree Fock	7.97973594
6	PBE0/ 6-31G(d)	Hartree Fock	7.10335296
7	PBE0/ 6-31+G(d)	Hartree Fock	7.18972469
8	PBE0/ 6-31+G(d,p)	Hartree Fock	7.1843532
9	PBE0/ 6-311+G(d,p)	Hartree Fock	7.28321615
10	PBE0/ 6-311++G(d,p)	Hartree Fock	7.29379848
11	MP2/ 6-31G(d) incl. all e-	Hartree Fock	9.52300705
12		MP2	8.83113648
13	MP2/ 6-31+G(d) incl. all e-	Hartree Fock	9.48407946
14		MP2	8.6783378
15	MP2/ 6-31+G(d,p) incl. all e-	Hartree Fock	9.5175132
16		MP2	8.55804413

5 Διαμορφωτικές Αλλαγές ως Αποτέλεσμα Περιστροφής

17	MP2/ 6-311+G(d,p) incl. all e-	Hartree Fock	9.51303968
18		MP2	8.392758
19	MP2/ 6-311++G(d,p) incl. all e-	Hartree Fock	9.52550642
20		MP2	8.41277557
21	MP4(SDTQ)/ 6-31G(d) incl. all e-	Hartree Fock	9.52300705
22		MP2	8.83113648
23		MP3	8.72113398
24		MP4D	8.67419623
25		MP4DQ	8.77509984
26		MP4SDQ	8.69534332
27		MP4SDTQ	8.5935612
28	MP4(SDTQ)/ 6-31+G(d) incl. all e-	Hartree Fock	9.48407946
29		MP2	8.6783378
30		MP3	8.62041862
31		MP4D	8.56927656
32		MP4DQ	8.67607876
33		MP4SDQ	8.58703509
34		MP4SDTQ	8.45852105
35	MP4(SDTQ)/ 6-31+G(d,p) incl. all e-	Hartree Fock	9.5175132
36		MP2	8.55804413
37		MP3	8.50075247
38		MP4D	8.45011241
39		MP4DQ	8.56896281
40		MP4SDQ	8.47803661
41		MP4SDTQ	8.33659585
42	MP4(SDTQ)/ 6-311+G(d,p) incl. all e-	Hartree Fock	9.51303968
43		MP2	8.392758
44		MP3	8.34261995
45		MP4D	8.29656071
46		MP4DQ	8.42287848
47		MP4SDQ	8.32881473
48		MP4SDTQ	8.17181173
49	MP4(SDTQ)/ 6-311++G(d,p) incl. all e-	Hartree Fock	9.52550642
50		MP2	8.41277557
51		MP3	8.36596332
52		MP4D	8.31940208
53		MP4DQ	8.44496683
54		MP4SDQ	8.35171884
55		MP4SDTQ	8.19716313

Ο τρόπος με τον οποίον ένα σύνολο βάσης μεγαλώνει είναι αυξάνοντας τον αριθμό των συναρτήσεων βάσης ανά άτομο. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1, οι υπολογισμένες τιμές ΔE αυξάνονται όσο μεγαλώνει το σύνολο βάσης, ανεξάρτητα από τη συνάρτηση που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Με βάση αυτό, θεωρήθηκε πως τα τελικά αποτελέσματα που προέρχονται από μεγαλύτερα σετ βάσης είναι και τα πιο ακριβή. Η προσθήκη των συναρτήσεων διάχυσης (επιτρέποντας τα τροχιακά να καταλάβουν μεγαλύτερες χωρικές περιοχές), επίσης οδηγεί σε αύξηση της ΔE . Η προσθήκη όμως των συναρτήσεων πολωσιμότητας οδηγεί από τη μια σε αύξηση της ΔE για μικρότερα σετ βάσης (*B3LYP*, *PBE0*), ενώ για μεγαλύτερα (*MP2*, *MP4(SDTQ)*) παρατηρείται μείωση της ΔE . Το τελικό συμπέρασμα που προκύπτει από το σύνολο των υπολογισμών είναι πως το *trans* ισομερές είναι το θερμοδυναμικώς προτιμότερο.

5.5.2 Ύπαρξη μιας Διαδικασίας Χαλάρωσης

Η εξάρτηση της συχνότητας από την υπερηχητική απορρόφηση, στον οξικό μεθυλεστέρα, εκφράζεται από τον λόγο a/f^2 και περιγράφεται από την εξίσωση απλής χαλάρωσης *Debye* [42]:

$$\frac{a}{f^2} = \frac{A}{1 + \left(\frac{f}{f_r}\right)^2} + B, \quad \omega = 2\pi f_r \quad (5.10)$$

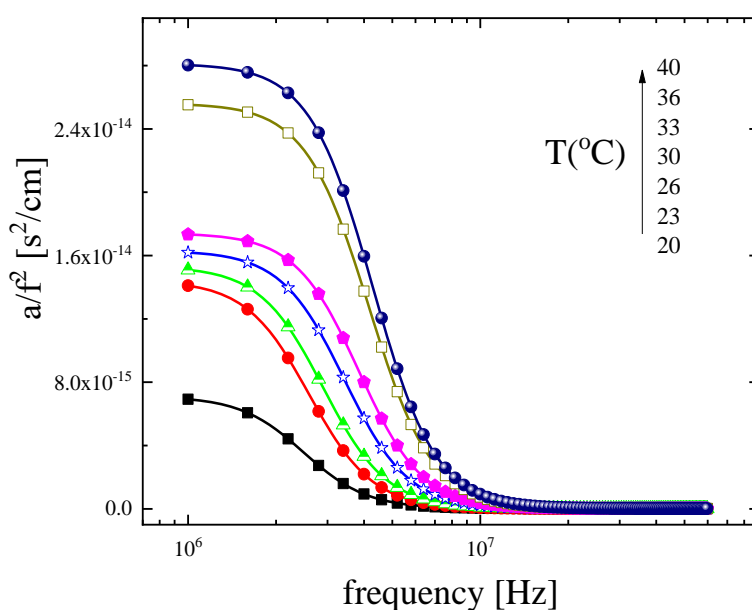
όπου a και A ο συντελεστής απορρόφησης και το πλάτος της χαλάρωσης αντίστοιχα. Η συνεισφορά της κλασικής απορρόφησης από άλλες πηγές, όπως η δονητική χαλάρωση και η ιξωδοθερμική απορρόφηση (*viscothermal absorption*), περιγράφεται συνολικά μέσω της σταθεράς B , ενώ f_r είναι η χαρακτηριστική συχνότητα χαλάρωσης του υλικού. Η σχέση μεταξύ της χαρακτηριστικής συχνότητας f_r και του αντίστοιχου χρόνου χαλάρωσης τ' είναι:

$$f_r = \frac{1}{2\pi\tau'} \quad (5.11)$$

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα σε διάγραμμα a/f^2 - συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες στις οποίες εξετάστηκαν (20, 23, 26, 30, 33, 36, 40 °C). Οι καμπύλες του Σχήματος 5.4 εκφράζουν τις καμπύλες χαλάρωσης, όπως αυτές προκύπτουν από τη σχέση (5.10). Οι τιμές των A , B , f_r προέκυψαν από την ελαχιστοποίηση του λόγου:

$$\left[\left(\frac{\alpha}{f^2} \right)_{exp.} - \left(\frac{\alpha}{f^2} \right)_{calc.} \right]^2 / \left(\frac{\alpha}{f^2} \right)_{exp.} \quad (5.12)$$

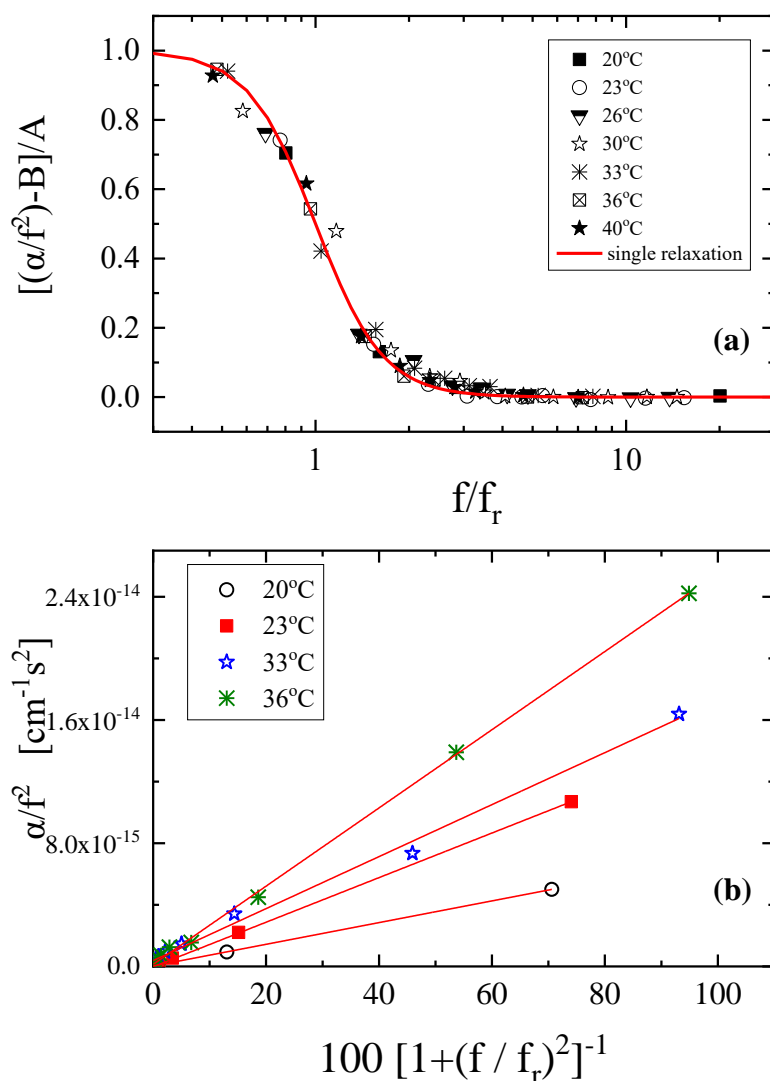
Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μείωση της υπερηχητικής απορρόφησης του οξικού μεθυλεστέρα (μείωση του λόγου α/f^2) όσο αυξάνεται η συχνότητα, για το εύρος των θερμοκρασιών που μελετήθηκαν. Η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική των διαδικασιών χαλάρωσης, ενώ η χαρακτηριστική συχνότητα της απλής χαλάρωσης βρέθηκε να βρίσκεται στην περιοχή των μερικών MHz.



Σχήμα 5.4. Ανηγγμένη απορρόφηση (α/f^2) για τον οξικό μεθυλεστέρα σε υγρή φάση. Οι συνεχείς γραμμές αναπαριστούν τις καμπύλες χαλάρωσης για κάθε θερμοκρασία. Παρατηρείται μείωση της υπερηχητικής απορρόφησης η οποία προκαλείται από την αύξηση της συχνότητας για όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, όπως και αναμένεται σε διαδικασία υπερηχητικής χαλάρωσης.

Κανονικοποιώντας τη γραφική παράσταση του Σχήματος 5.4 και στους δύο άξονες, για όλες τις θερμοκρασίες, δημιουργώντας δηλαδή γράφημα της ποσότητας $[(\alpha/f^2) - B]/A$ ως προς (f/f_r) , όπως αυτό φαίνεται στο Σχήμα 5.5(a), παρατηρείται η σύγκλιση όλων των πειραματικών δεδομένων πάνω στην ίδια καμπύλη (στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος). Η παραπάνω συμπεριφορά των δεδομένων αποτελεί ένδειξη ύπαρξης μιας και μοναδικής διαδικασίας χαλάρωσης, η οποία αποδίδεται στην περιστροφή του μορίου γύρω από το δεσμό της μεθοξυλομάδας C-O. Απεναντίας, δεν παρατηρείται περιστροφή γύρω από το δεσμό καρβοξυλομάδας C-O.

Με παρόμοιο τρόπο δημιουργήθηκε και το Σχήμα 5.5(b), όπου παριστάνεται η ποσότητα α/f^2 συναρτήσει της ποσότητας $\left[1 + \left(\frac{f}{f_r}\right)^2\right]^{-1}$. Για σύστημα που παρουσιάζει μια διαδικασία χαλάρωσης, όπως αναμένεται για τα συστήματα που μελετήθηκαν, κάθε ευθεία αντιπροσωπεύει και μια διαφορετική θερμοκρασία. Στο γράφημα σχεδιάστηκαν αντιπροσωπευτικά οι ευθείες που αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες 20, 23, 33 και 36 °C. Οι καμπύλες που προέκυψαν είναι γραμμικές, επιβεβαίωση της υπόθεσης πως υπάρχει μια και μοναδική διαδικασία χαλάρωσης.



Σχήμα 5.5. (a) Γραφική παράσταση $[(\alpha/f^2)-B]/A$ ως προς (f/f_r) για όλες τις θερμοκρασίες. Οι ποσότητες α/f^2 και f/f_r έχουν κανονικοποιηθεί στη μονάδα. Η σύγκλιση των δεδομένων πάνω σε καμπύλη τύπου Debye, αποτελεί ένδειξη μιας και μοναδικής διαδικασίας χαλάρωσης στο σύστημα. (b) Γραφική παράσταση του α/f^2 ως προς $\left[1 + \left(\frac{f}{f_r}\right)^2\right]^{-1}$. Η γραμμική συμπεριφορά που παρατηρείται ενισχύει το συμπέρασμα πως τα συστήματα που μελετήθηκαν παρουσιάζουν μία διαδικασία χαλάρωσης.

5.5.3 Υπολογισμός Ενθαλπίας Ενεργοποίησης, Μεταβολής Ενθαλπίας, Ενεργειακού Φράγματος

Από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της χαρακτηριστικής συχνότητας f_r καθώς και του πλάτους της χαλάρωσης A , είναι δυνατός ο υπολογισμός όχι μόνο της ενθαλπίας ενεργοποίησης αλλά και της αντίστοιχης μεταβολής της ενθαλπίας ΔH^0 ανάμεσα στα δύο ισομερή του οξικού μεθυλεστέρα.

Το πλάτος της χαλάρωσης A μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση [42, 43]:

$$A = \pi \left(\frac{u}{u_0} \right)^2 \frac{(\gamma - 1)}{f_r u} \frac{C'}{C_p - C'} \quad (5.13)$$

με u να είναι η ταχύτητα διάδοσης του ήχου στο δείγμα, u_0 η ταχύτητα του ήχου της χαμηλότερης συχνότητας, γ ο λόγος των ειδικών θερμοτήτων, C_p η σταθερά πίεσης και C' η συνιστώσα της ειδικής θερμότητας που εμφανίζει φαινόμενα χαλάρωσης/αποκατάστασης, η οποία σχετίζεται με τη συνεισφορά στην ειδική θερμότητα λόγω της παρουσίας των δύο ισομερών του οξικού μεθυλεστέρα.

Θεωρώντας πως πρόκειται για αντίδραση πρώτης τάξης, ο χρόνος χαλάρωσης του συστήματος δίνεται από:

$$\tau = (k_{12} + k_{21})^{-1} \quad (5.14)$$

όπου k_{12} και k_{21} είναι οι αντίστοιχες σταθερές ισορροπίας. Η ενθαλπία ενεργοποίησης, για την πλειοψηφία των περιπτώσεων, είναι αρκετά μεγάλη ($\Delta G_{12} \gg \Delta G_{21}$) οπότε θα είναι $k_{21} \gg k_{12}$, με το χρόνο χαλάρωσης να παίρνει τη μορφή:

$$\tau' \cong k_{21}^{-1} \quad (5.15)$$

Αν ληφθεί εξίσωση τύπου *Eyring* για το ρυθμό:

$$k_{21} = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad (5.16)$$

με k_b και h να είναι οι σταθερές *Boltzmann* και *Planck* αντίστοιχα, ΔH^* η ενθαλπία ενεργοποίησης της υψηλότερα ενεργειακά κατάστασης και ΔS^* η αντίστοιχη εντροπία ενεργοποίησης. Η χαρακτηριστική συχνότητα f_r σχετίζεται με τις θερμοδυναμικές παραμέτρους της χαλάρωσης μέσω της σχέσης:

$$f_r = \left(\frac{k_B T}{2\pi h}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad (5.17)$$

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της χαρακτηριστικής συχνότητας μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ενθαλπία ενεργοποίησης ΔH^* μεταξύ των *cis*- και *trans*- ισομερών. Στο Σχήμα 5.6(a) παρουσιάζεται το γράφημα της ποσότητας $\ln(f_r/T)$ ως προς $1/T$. Η γραμμικότητα που παρουσιάζεται στο γράφημα, είναι ένδειξη πως η κινητική της διαδικασίας ισοροπίας αποτελεί τυπική αντίδραση πρώτης τάξης με $k_{21} \gg k_{12}$. Η κλίση της ευθείας που προκύπτει επιτρέπει τον υπολογισμό της ενθαλπίας ΔH^* , η οποία απαιτείται για τη μετατροπή του μορίου από *trans*- σε *cis*-, με περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού C-O και βρέθηκε ίση με $\Delta H^* = 4.97 \text{ kcal/mol}$.

Η μέγιστη απορρόφηση ανά μήκος κύματος δίνεται από την εξίσωση [42, 43]:

$$\mu_{max} = A f_r \frac{u}{2} = \frac{\pi C' (\gamma - 1) u^2}{2(C_p - C') u_0^2} \quad (5.18)$$

Για διαδικασίες ισομέρειας, η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH^0 σχετίζεται με τη συνιστώσα της ειδικής θερμότητας C' μέσω της σχέσης [43]:

$$\frac{C'}{R} = \frac{\Delta H^0}{RT} \left[\frac{\Delta H^0}{RT} - \left(\frac{dP}{dT} \right)_s \frac{\Delta V^0}{R} \right] \Phi \quad (5.19)$$

όπου ΔV^0 είναι η μεταβολή του όγκου μεταξύ των αρχικών και τελικών καταστάσεων, ενώ ο παράγοντας Φ δίνεται από:

$$\Phi = \frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2} = \exp\left(\frac{-\frac{\Delta F}{RT}}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right)}\right) \quad (5.20)$$

όπου x_1 και x_2 οι συναρτήσεις των ισομερών στις καταστάσεις 1 και 2 αντίστοιχα. Αν δεν υπάρχει μεταβολή στον όγκο μεταξύ των δύο ισομερών μορφών, θα είναι $\Delta V^0=0$ και για $\Delta F \gg RT$, η σχέση (5.19) παίρνει τη μορφή:

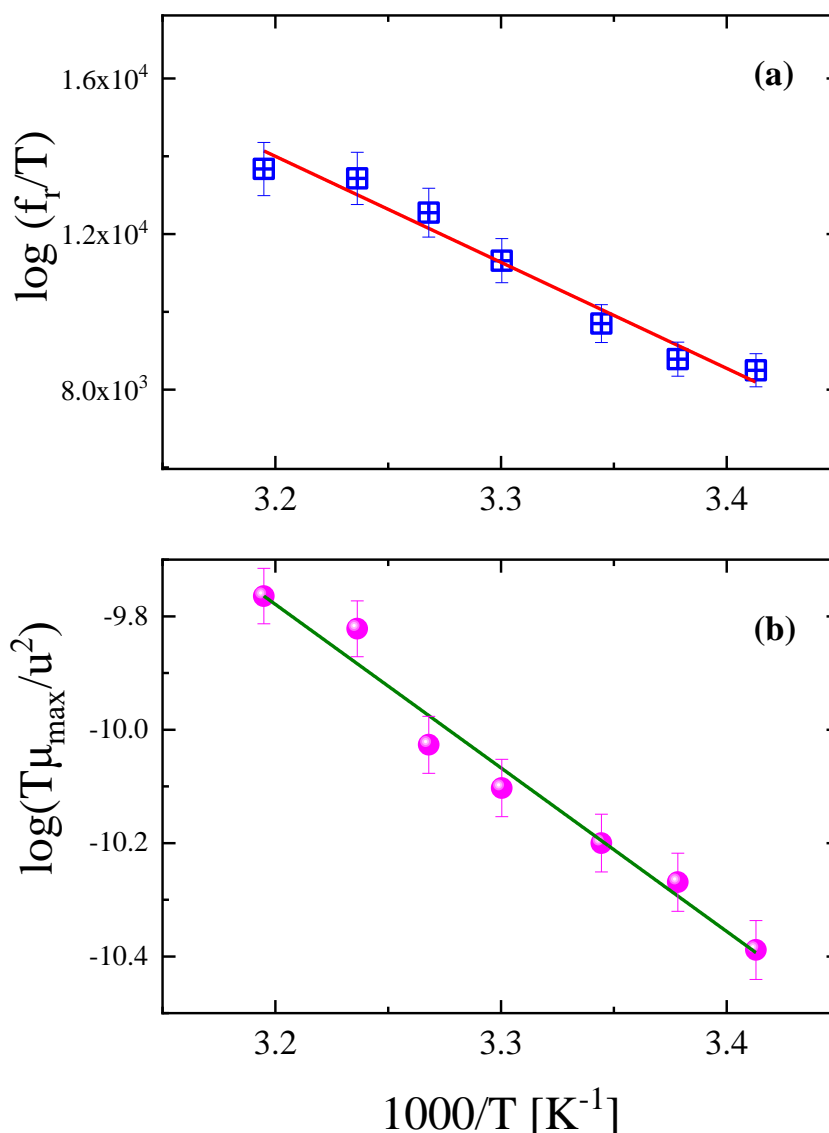
$$\frac{C'}{R} = \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right) \left[\left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right)^2 - \left(\frac{dP}{dT}\right)_s \frac{\Delta H^0 \Delta V^0}{R^2 T} \right] \quad (5.21)$$

Έτσι, η μέγιστη απορρόφηση ανά μήκος κύματος γίνεται:

$$\mu_{max} = \frac{\pi(\gamma - 1)u^2}{2(C_p - C')u_0^2} \left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \quad (5.22)$$

Από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του πλάτους της χαλάρωσης A , είναι δυνατό να υπολογιστεί η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH^0 μεταξύ των δύο ισομερών μορφών. Για το εύρος των θερμοκρασιών που μελετήθηκαν, οι ΔH^0 και ΔS^0 θεωρήθηκαν ως μη-εξαρτώμενες από μεταβολές της θερμοκρασίας. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της μ_{max} εκφράζεται κατά το μεγαλύτερο μέρος της από τον εκθετικό παράγοντα $\exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right)$. Στο Σχήμα 5.6(b) δίνεται γραφική παράσταση του $\log(T\mu_{max}/u^2)$ ως προς $1/T$. Η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH^0 μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την τιμή της κλίσης της ευθείας και με τη βοήθεια της σχέσης (5.22) βρέθηκε ίση με $\Delta H^0 = 5.72 \text{ kcal/mol}$. Από τη γραμμική συμπεριφορά που παρουσιάζουν τα δεδομένα του Σχήματος 5.6(b), επιβεβαιώνεται η αρχική θεώρηση πως ΔH^0 και ΔS^0 είναι θερμοκρασιακά ανεξάρτητες μεταβλητές.

Το ολικό ενεργειακό φράγμα υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψιν τις ανωτέρω τιμές της ενθαλπίας ενεργοποίησης ΔH^* και μεταβολής της ενθαλπίας ΔH^0 μεταξύ των ισομερών *cis*- και *trans*-: $\Delta E = \Delta H^* + \Delta H^0 = 4.97 + 5.72 = 10.69 \text{ kcal/mol}$.



Σχήμα 5.6. (a) Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των συχνότητων χαλάρωσης για οξικό μεθυλεστέρα στην υγρή φάση. Η ενθαλπία ΔH^* που απαιτείται για τη μετατροπή από *trans*- σε *cis*- προσδιορίζεται από την κλίση της ευθείας και βρέθηκε ίση με $\Delta H^*=4.97 \text{ kcal/mol}$. (b) Γραφική παράσταση της ποσότητας $\log(T\mu_{\max}/u^2)$ ως προς $1/T$ για τον οξικό μεθυλεστέρα. Η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH^0 μεταξύ των δύο ισομερών μπορεί να υπολογιστεί από τη κλίση της θερμοκρασιακά εξαρτώμενων πλατών της χαλάρωσης. Βρέθηκε πως $\Delta H^0=5.72 \text{ kcal/mol}$.

5.5.4 Επίδραση του Μεγέθους του Συνόλου Βάσης στα Αποτελέσματα

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι υπολογισμοί που εκτελέστηκαν, επιβεβαιώνουν τη σχετική σταθερότητα του *trans*- ισομερούς έναντι του *cis*- ισομερούς. Λαμβάνοντας υπόψιν το ενεργειακό φράγμα (Πίνακας 1), οι υπολογισμένες τιμές αποτελούν μια καλή προσέγγιση των

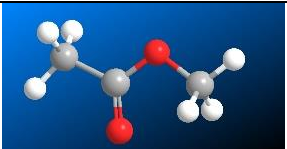
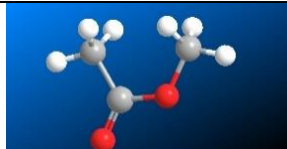
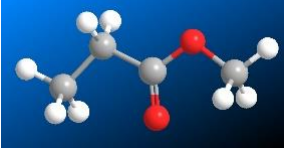

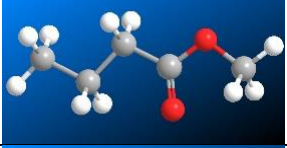
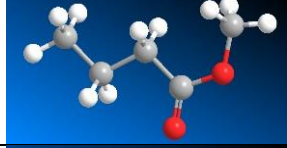
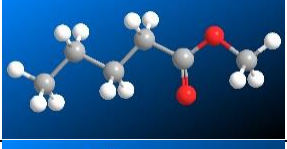
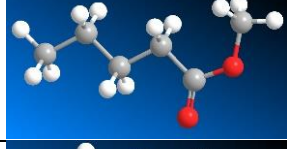
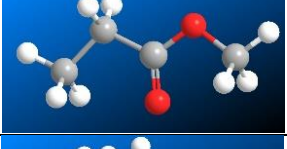
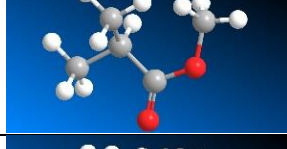
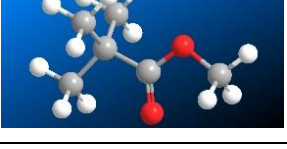
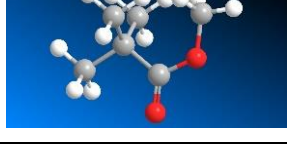
πειραματικών αποτελεσμάτων, για μεγάλο μέγεθος του σετ βάσεως ή/και με την προσθήκη συναρτήσεων διάχυσης. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει την υπόθεση πως ακριβέστερα δεδομένα λαμβάνονται με αύξηση του μεγέθους του σετ βάσης. Ειδικότερα, οι θεωρίες $MP2/6-311++G(d,p)$ (Πίνακας 1, γραμμή 19) και $MP4(SDTQ)/6-311++G(d,p)$ (Πίνακας 1, γραμμή 49), έδωσαν τις υψηλότερες τιμές ($9.52550642 \text{ kcal/mol}$), οι οποίες είναι ακριβώς οι ίδιες και στις δύο περιπτώσεις, ενώ βρίσκονται αρκετά κοντά στην πειραματική τιμή του ενεργειακού φράγματος ($\Delta E=10.69 \text{ kcal/mol}$). Η απόκλιση μεταξύ πειραματικής και υπολογιστικής τιμής θεωρείται εύλογη αν ληφθεί υπόψιν πως οι υπολογισμοί εκτελέστηκαν υπό κενό.

5.5.5 Κβαντομηχανικοί Υπολογισμοί Ενέργειας σε Εστέρες της Μορφής R_1COOR_2

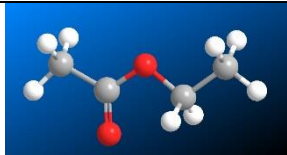
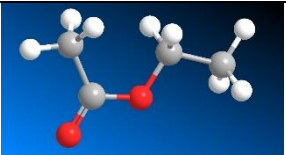
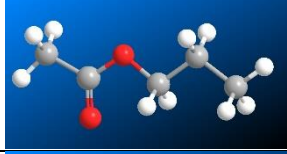
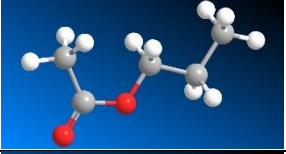
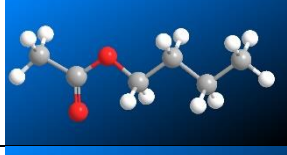
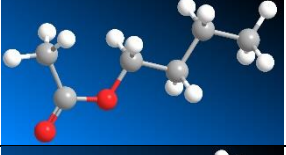
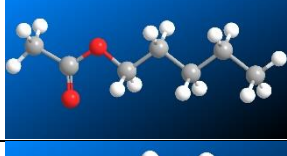
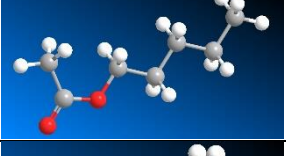
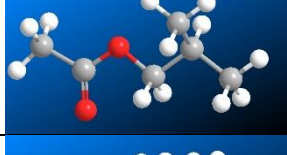
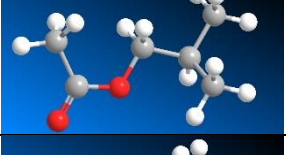
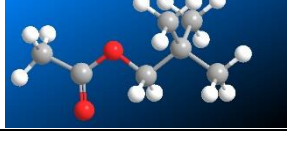
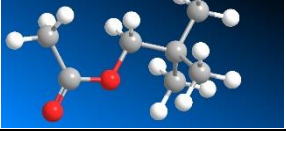
Θα ήταν επίσης χρήσιμη να γίνει και μια σύγκριση του ενεργειακού φράγματος ΔE , το οποίο αντιπροσωπεύει την περιστροφή *cis-trans* συγκεκριμένων εστέρων της μορφής R_1COOR_2 . Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι βάσεις $B3LYP/6-311++G(d,p)$ και $MP2/6-311++G(d,p)$, σε τρεις διαφορετικές περιπτώσεις: διατηρώντας σταθερό το R_2 ενώ αυξάνει το R_1 , διατηρώντας σταθερό το R_1 ενώ αυξάνει το R_2 , ταυτόχρονη αύξηση των R_1, R_2 . Για κάθε μία περίπτωση τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών προκύπτουν τέσσερα κύρια σημεία ενδιαφέροντος. i) Το ενεργειακό φράγμα των R_1COOCH_3 εστέρων μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων R_1 άνθρακα. ii) Το ενεργειακό φράγμα επίσης μειώνεται στους CH_3COOR_2 εστέρες με αύξηση του αριθμού των R_2 άνθρακα. iii) Παρατηρήθηκαν υψηλότερες τιμές ΔE στους R_1COOCH_3 εστέρες από ότι στους CH_3COOR_2 εστέρες. iv) Διακλάδωση στα R_1 ή/και R_2 επιφέρει αύξηση του αντίστοιχου ενεργειακού φράγματος. Τα παραπάνω ευρήματα θεωρούνται εύλογα εάν θεωρηθεί ένας χαρακτήρας μερικού διπλού δεσμού για τον απλό δεσμό $C-O$ εις βάρος του γειτονικού διπλού δεσμού $C=O$ στους εστέρες με γενικό τύπο R_1COOR_2 . Η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο γειτονικών δεσμών αποτρέπει την περιστροφή γύρω από τον $C-O$ δεσμό με παράλληλη αύξηση του ενεργειακού φράγματος για την αντίστοιχη μετατροπή. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών είναι συμπληρωματικά παλαιότερων πειραματικών εργασιών προκειμένου να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα [4, 44, 45].

5 Διαμορφωτικές Αλλαγές ως Αποτέλεσμα Περιστροφής

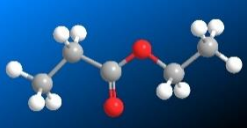
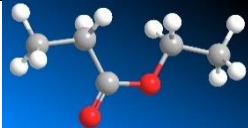
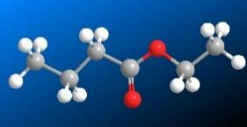

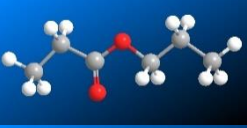
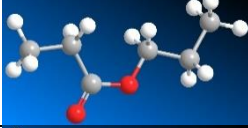
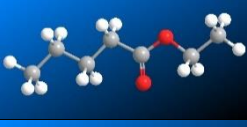
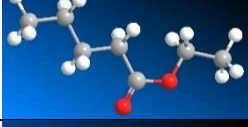
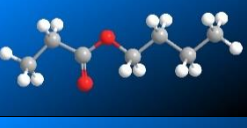
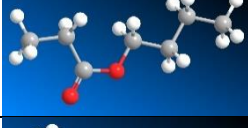
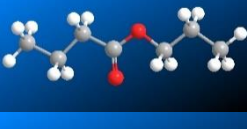
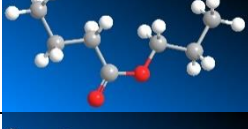
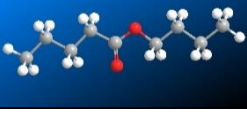
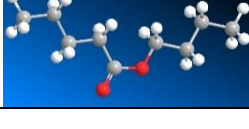
Πίνακας 2. Το ολικό ενεργειακό φράγμα των εστέρων της μορφής R_1COOR_2 που εξετάστηκαν. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στην αέρια φάση χρησιμοποιώντας τις βάσεις B3LYP/6-311++G(d,p) και MP2/6-311++G(d,p) για τρεις διαφορετικές περιπτώσεις, διατηρώντας σταθερό το R_2 ενώ αυξάνει το R_1 , διατηρώντας σταθερό το R_1 ενώ αυξάνει το R_2 , ταυτόχρονη αύξηση των R_1 , R_2 .

a/n	Compound (R_1 ascending / R_2 constant)	Trans-Conformer	Cis-Conformer	Level of Theory	Type of Energy	ΔE (kcal/mol)
1	$R_1=CH_3-$, $R_2=-CH_3$ (MethylAcetate)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.97973594 9.52550642 8.41277557
2	$R_1=CH_3CH_2-$, $R_2=-CH_3$ (MethylPropylEster)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.98738654 9.32730864 8.4493594
3	$R_1=CH_3CH_2CH_2-$, $R_2=-CH_3$ (MethylButylEster)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.9538775 9.55220822 8.21460791
4	$R_1=CH_3CH_2CH_2CH_2-$, $R_2=-CH_3$ (MethylPentylEster)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.95224598 9.5598011 8.21391765
5	$R_1=(CH_3)_2CH-$, $R_2=-CH_3$ (Methyl-(Methyl)PropylEster)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	8.97728356 10.63704751 9.05145524
6	$R_1=(CH_3)_3C-$, $R_2=-CH_3$ (MethylIsoPropylEster)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	14.28595541 16.8830938 15.01361601

5 Διαμορφωτικές Αλλαγές ως Αποτέλεσμα Περιστροφής

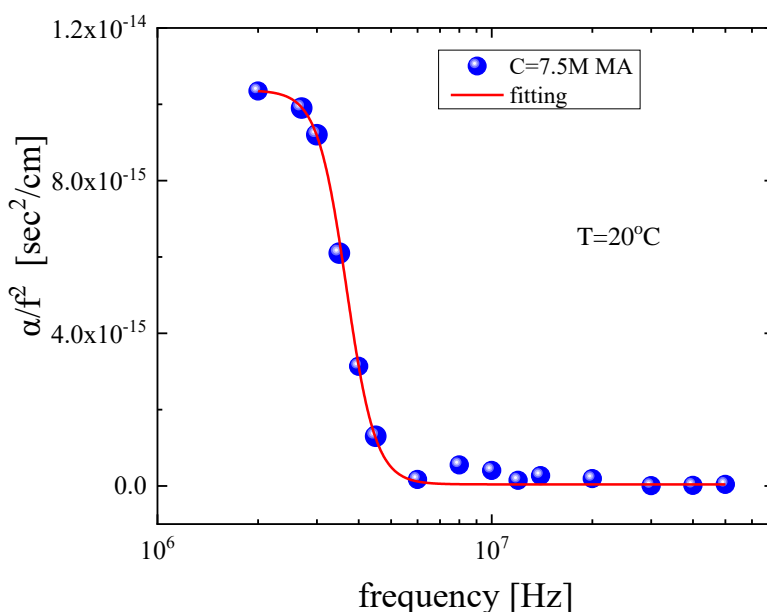
a/n	Compound (R ₁ constant/R ₂ ascending)	Trans-Conformer	Cis-Conformer	Level of Theory	Type of Energy	ΔE(kcal/mol)
1	R ₁ =CH ₃ -, R ₂ =-CH ₂ CH ₃ (Ethyl Acetate)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.60479369 9.11031568 7.95099096
2	R ₁ =CH ₃ -, R ₂ =-CH ₂ CH ₂ CH ₃ (Propyl Acetate)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.51763255 9.02309179 7.85548393
3	R ₁ =CH ₃ -, R ₂ =-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (Butyl Acetate)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.49880725 9.02158577 7.87506225
4	R ₁ =CH ₃ -, R ₂ =-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (Pentyl Acetate)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	6.64288361 7.99548142 7.39043627
5	R ₁ =CH ₃ -, R ₂ =-CH ₂ CH(CH ₃) ₂ (Methyl Propyl Acetate)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.27961801 8.78074743 7.61050403
6	R ₁ =CH ₃ -, R ₂ =-CH ₂ C(CH ₃) ₃ (Iso Propyl Acetate)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.11847344 8.63842816 7.46705525

5 Διαμορφωτικές Αλλαγές ως Αποτέλεσμα Περιστροφής

a/n	Compound (R ₁ ascending/R ₂ ascending)	Trans-Conformer	Cis-Conformer	Level of Theory	Type of Energy	ΔE(kcal/mol)
1	R ₁ =CH ₃ CH ₂ -, R ₂ =-CH ₂ CH ₃ (Ethyl Propyl Ester)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.62386999 9.25363897 7.88503966
2	R ₁ =CH ₃ CH ₂ CH ₂ -, R ₂ =-CH ₂ CH ₃ (Ethyl Butyl Ester)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.57730875 9.21441959 7.76405573
3	R ₁ =CH ₃ CH ₂ -, R ₂ =-CH ₂ CH ₂ CH ₃ (Propyl Propyl Ester)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.52917873 9.15022532 7.75006226
4	R ₁ =CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -, R ₂ =-CH ₂ CH ₃ (Ethyl Pentyl Ester)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.60485644 9.21285082 7.76480874
5	R ₁ =CH ₃ CH ₂ -, R ₂ =-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (Butyl Propyl Ester)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.53507733 9.14062442 7.75188203
6	R ₁ =CH ₃ CH ₂ CH ₂ -, R ₂ =-CH ₂ CH ₂ CH ₃ (Propyl Butyl Ester)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.48832783 9.09638496 7.62167371
7	R ₁ =CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -, R ₂ =-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (Butyl Pentyl Ester)			B3LYP_6-311G++(d,p) MP2_6-311++G(d,p)	Hartree Fock Hartree Fock MP2	7.46435695 9.10084028 7.60473094

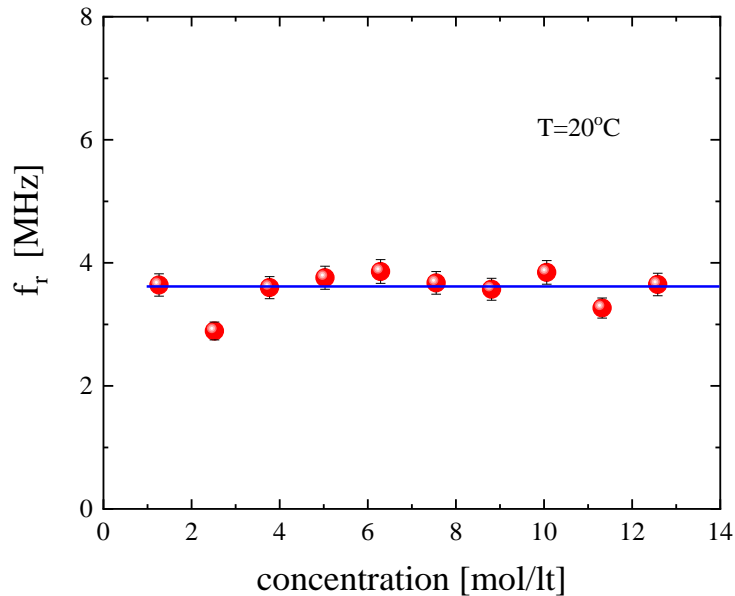
5.5.6 Υπερηχητική Μελέτη Διαλυμάτων Οξικού Μεθυλεστέρα – Αιθανόλης

Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα ανηγμένης απορρόφησης για το διάλυμα κλάσματος όγκου $\varphi=0.6$ οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης στους $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η συνεχής γραμμή αναπαριστά την καμπύλη χαλάρωσης για το ανωτέρω διάλυμα. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζουν και οι υπόλοιπες συγκεντρώσεις διαλυμάτων που εξετάστηκαν, υποστηρίζοντας την υπόθεση πως στο εύρος συχνοτήτων που εξετάστηκε υπάρχει μια διαδικασία υπερηχητικής χαλάρωσης.



Σχήμα 5.7. Αντιπροσωπευτική γραφική παράσταση της ανηγμένης υπερηχητικής απορρόφησης για συγκέντρωση $C=7.5\text{ M}$ οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη στους $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η συνεχής γραμμή παρουσιάζει την καμπύλη χαλάρωσης για τις δεδομένες συνθήκες. Η απορρόφηση που οφείλεται στο διαλύτη (αιθανόλη) είναι ανεξάρτητη της συχνότητας στην περιοχή συχνοτήτων που εξετάζεται και έχει αφαιρεθεί από τα δεδομένα, με το τελικό αποτέλεσμα να είναι αποκλειστικά η συνεισφορά του οξικού μεθυλεστέρα.

Για το υπολογισμό των παραμέτρων χαλάρωσης στα διαλύματα που μελετήθηκαν, επιλέχθηκε η ίδια διαδικασία προσαρμογής καμπύλης όπως και παραπάνω, βλ. σχέση (7.2). Οι χαρακτηριστικές συχνότητες κάθε διαλύματος f_r που προέκυψαν, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.8, για θερμοκρασία $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Τα αποτελέσματα φανερώνουν πως η χαρακτηριστική συχνότητα f_r είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης, αποτέλεσμα το οποίο στηρίζει την υπόθεση πως η χαλάρωση που παρατηρείται σχετίζεται με την ισορροπία μεταξύ των διαφορετικών ισομερών του μορίου του οξικού μεθυλεστέρα. Από την άλλη, το πλάτος της απορρόφησης (A) δεν παρουσιάζει περαιτέρω μεταβολή για τα διαλύματα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οξικού μεθυλεστέρα, πιθανόν λόγω αποκλίσεων από την ιδανική συμπεριφορά.



Σχήμα 5.8. Η εξάρτηση από τη συγκέντρωση του διαλύματος της χαρακτηριστικής συχνότητας f_r στους 20°C .

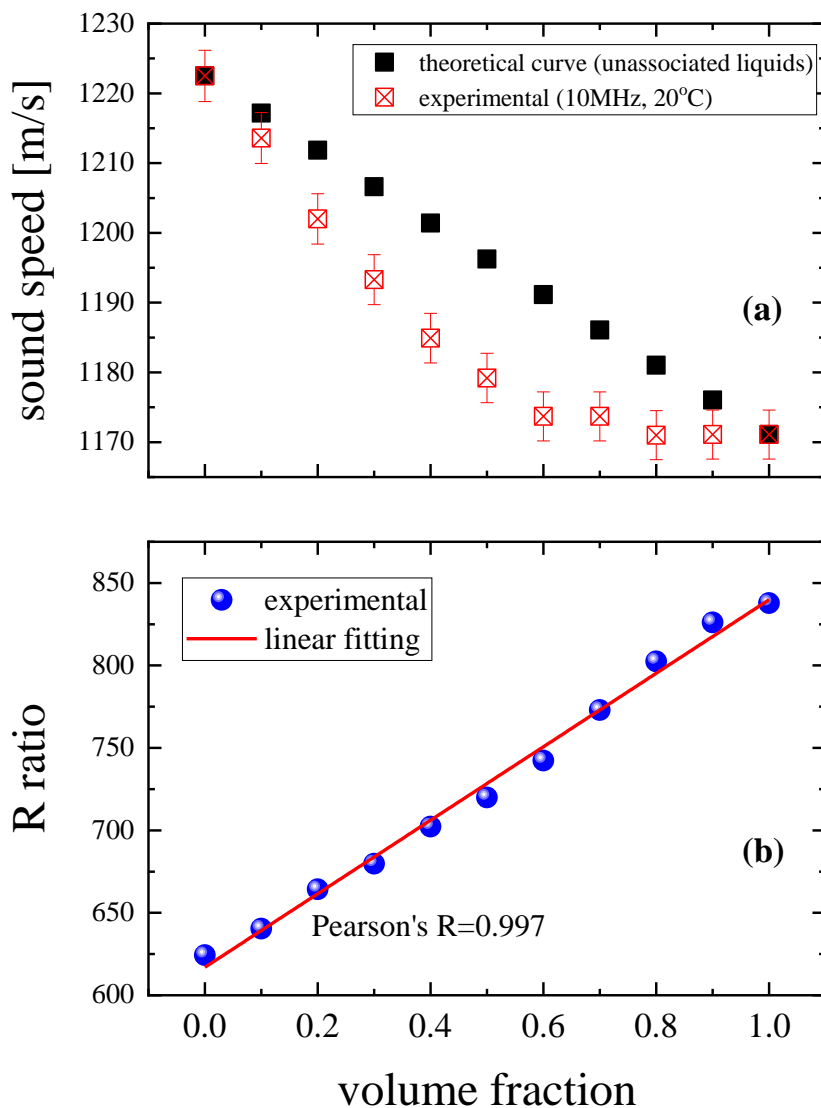
Η απόκλιση των διαλυμάτων από την ιδανική συμπεριφορά εξαρτάται ισχυρώς από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του οξικού μεθυλεστέρα και της αιθανόλης. Μια πιο ολοκληρωμένη κατανόηση της συμπεριφοράς της ταχύτητας διάδοσης του ήχου εντός δυαδικών συστημάτων υγρών, μπορεί να προέλθει από μια πιο ολοκληρωμένη γνώση των αλληλεπιδράσεων αυτών, καθώς η δημιουργία ή καταστροφή των μοριακών συσχετίσεων προκαλείται από μεταβολές της συγκέντρωσης οι οποίες προκαλούν άμεσα μεταβολή στην ταχύτητα του ήχου. Σε ιδανικό δυαδικό σύστημα, κάθε ουσία διατηρεί το δικό της ειδικό όγκο και ως συνέπεια, ο ειδικός όγκος του διαλύματος αποτελεί ένα συνδυασμό των συνεισφορών των δύο ουσιών. Με άλλα λόγια, τα μόρια της πρώτης ουσίας δεν επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία των μορίων της δεύτερης ουσίας.

5.5.7 Απόκλιση των Δεδομένων από την Ιδανική Συμπεριφορά. Ταχύτητα Διάδοσης του Ήχου - Λόγος R

Η ταχύτητα διάδοσης του ήχου σε υγρό διάλυμα είναι συνάρτηση των ταχυτήτων του ήχου εντός των δύο ουσιών που αποτελούν το διάλυμα:

$$u_s = \frac{1}{\frac{\varphi}{u_{s,methyl\ acetate}} + \frac{1-\varphi}{u_{s,ethanol}}} \quad (5.23)$$

με φ να είναι το κλάσμα όγκου του εκάστοτε διαλύματος και u_s την ταχύτητα του ήχου σε οξικό μεθυλεστέρα και σε αιθανόλη, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 5.9(a) παρουσιάζονται τόσο η θεωρητική όσο και η πειραματική τιμή της ταχύτητας του ήχου ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου του εκάστοτε διαλύματος. Οι θεωρητικές τιμές προέκυψαν από τη σχέση (5.23).



Σχήμα 5.9. (a) Πειραματικές και θεωρητικές τιμές της ταχύτητας διάδοσης του ήχου εντός των διαλυμάτων οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης ως προς το κλάσμα όγκου κάθε διαλύματος. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 20 °C και για υπερηχητική συχνότητα 10 MHz. (b) Οι υπολογισμένες τιμές του λόγου R βάσει πειραματικών μεγεθών χρησιμοποιώντας την σχέση (5.24).

Συγκρίνοντας θεωρητικές και πειραματικές τιμές παρατηρείται ξεκάθαρη απόκλιση, ιδίως στα ενδιάμεσα διαλύματα, αποτέλεσμα που καταδεικνύει τη μη-ιδανική συμπεριφορά του δυαδικού συστήματος οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης.

Πλέον αυτού, διερευνήθηκε και μια εμπειρική συσχέτιση μεταξύ της υπερηχητικής ταχύτητας και του μοριακού όγκου μέσω του λόγου R [46, 47]:

$$R = u_s^{1/3} \frac{MW}{\rho} \quad (5.24)$$

με u_s να είναι η υπερηχητική ταχύτητα εντός του διαλύματος, MW ο μοριακός όγκος και ρ η πυκνότητα του διαλύματος. Για μη-συσχετιζόμενα (*un-associated*) υγρά, ο λόγος R είναι σταθερός, ενώ για ισχυρώς συσχετιζόμενα (*associated*) υγρά, ο λόγος R παρουσιάζει μονότονη γραμμική αύξηση. Οι πειραματικά υπολογισμένες τιμές του R για όλα τα διαλύματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.9(b). Η μονότονη γραμμική αύξηση που παρατηρείται υποστηρίζει την υπόθεση πως στα διαλύματα οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης που μελετήθηκαν, υπάρχει συσχέτιση των δύο ουσιών.

5.6 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η υπερηχητική χαλάρωση του δυαδικού συστήματος οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης, συναρτήσεως της θερμοκρασίας, για ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων και συχνοτήτων με τη μέθοδο *pulse-echo*. Η υπερηχητική απορρόφηση και η αντίστοιχη χαρακτηριστική συχνότητα υπολογίστηκαν ως συνάρτηση της θερμοκρασίας υπό ισοβαρείς συνθήκες. Επιπλέον, κβαντομηχανικοί υπολογισμοί *ab initio* και *DFT* υπό κενό, έδωσαν πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες των δύο ισομερών του μορίου του οξικού μεθυλεστέρα (*cis-* και *trans-*) καθώς και των περιστροφών *cis-* και *trans-* εστέρων γενικής μορφής R_1COOR_2 , επίσης υπό κενό. Τέλος έγινε μια εκτίμηση της επίδρασης των σετ συναρτήσεων και βάσης στα τελικά αποτελέσματα, με μεταβολή του αριθμού των συναρτήσεων διάχυσης και πολωσιμότητας.

Το σύνολο των πειραματικών και υπολογιστικών δεδομένων καθώς και ο συνδυασμός των δύο οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Αποκαλύπτεται πως στο σύστημα υπάρχει μια μοναδική διαδικασία χαλάρωσης.
2. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της χαρακτηριστικής συχνότητας και της υπερηχητικής απορρόφησης παρείχε τις τιμές για την ενθαλπία ενεργοποίησης και τη μεταβολή της

ενθαλπίας ανάμεσα στα ισομερή *cis-trans*, $\Delta H^* = 4.97 \text{ kcal/mol}$ και $\Delta H^0 = 5.72 \text{ kcal/mol}$, αντίστοιχα.

3. Οι υπολογισμοί επιβεβαίωσαν τη σχετική σταθερότητα του *trans*- ισομερούς έναντι του *cis*- ισομερούς.
4. Οι υπολογισμένες τιμές του ενεργειακού φράγματος προσεγγίζουν ικανοποιητικά τις αντίστοιχες πειραματικές για μεγάλο αριθμό σετ βάσης ή/και με την προσθήκη συναρτήσεων διάχυσης.
5. Η ανωτέρω παρατήρηση επιβεβαίωσε την υπόθεση πως ακριβέστερα αποτελέσματα λαμβάνονται όσο αυξάνεται ο αριθμός του σετ βάσης.
6. Η υψηλότερη τιμή ενεργειακού φράγματος βρέθηκε να είναι ίση με $\Delta E = 9.52550642 \text{ kcal/mol}$ και υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τις θεωρίες *MP2/6-311++G(d,p)* και *MP4(SDTQ)/6-311++G(d,p)*, φτάνοντας ικανοποιητικά κοντά στην αντίστοιχη πειραματική τιμή ($\Delta E_{\text{experimental}} = 10.69 \text{ kcal/mol}$).
7. Το ενεργειακό φράγμα για τους εστέρες που μελετήθηκαν, μειώθηκε με αύξηση του αριθμού των ατόμων στα R_1 και R_2 .
8. Οι $R_1\text{COOCH}_3$ εστέρες παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές ΔE από τις αντίστοιχες των CH_3COOR_2 εστέρινη, με τη διακλάδωση σε R_1 ή/και R_2 να προκαλεί αύξηση του αντίστοιχου ενεργειακού φράγματος.
9. Η απόκλιση των διαλυμάτων από την ιδανική συμπεριφορά σχολιάστηκε λαμβάνοντας υπόψιν τη δημιουργία ή καταστροφή μοριακών συσχετίσεων με μεταβολές στη συγκέντρωση, οι οποίες αποτυπώνονται άμεσα στη ταχύτητα του ήχου αλλά και σε άλλες εμπειρικές συσχετίσεις (λόγος R).

5.7 Βιβλιογραφία

- [1] O. Hassel, Topics in Stereochemistry, 6 (1971) 11. (English translation of the Tidsskr. Kjem. Bergvesen Met, 3 (1943) 32.)
- [2] D. H. R. Barton, Experienta, 6 (1950) 316.
- [3] P. Bruice, Organic Chemistry, 6th Edition, Pearson, 2011.
- [4] J.-R. Bae, M.-H. Yi, J.-K. Lim, J. Korean Phys. Soc. 38 (2001) 670.
- [5] J.-R. Bae, M.-H. Yi, J. Korean Phys. Soc., 41 (2002) 171.
- [6] B. B. J. Linde, E. B. Skrodzka, Acta Physica Polonica A, 127 (2015) 120.
- [7] U. Kaatze, Acoustics, 35 (2010) 715.

- [8] Y. H. Lee, H. C. Kwon, J. M. Kim, *Ultrasonic Spectroscopy: Applications in Condensed Matter Physics and Materials Science*, Cambridge University Press: Cambridge, 2017.
- [9] T. Norisuye, S. Sasa, K. Takeda, M. Kohyama, Q. Tran-Cong-Miyata, *Ultrasonics*, 51 (2011) 215.
- [10] M. S. de Groot, J. Lamb, *Proc. Roy. Soc. London* 243A, 84 (1957).
- [11] E. Wyn-Jones, K. R. Crook, W. J. Orville-Thomas, *Advan. Mol. Relax. Proc.*, 4 (1972), 193.
- [12] E. Wyn-Jones, W. J. Orville-Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, 64 (1968), 2907.
- [13] J. E. Piercy, M. G. S. Rao, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967), 3957.
- [14] R. A. Pethrick, E. Wyn-Jones, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968), 5349.
- [15] E. L. Heasell, J. Lamb, *Proc. Roy. Soc. London*, 237A (1956), 233.
- [16] J. Lamb, J. Sherwood, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955), 1674.
- [17] J. E. Piercy, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 33 (1961), 198.
- [18] L. M. Rhodes, P. R. Schimmel, *Biochemistry*, 10 (1971), 4426.
- [19] P. R. Hemmes, L. Oppenheimer, F. Jordan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974), 6023.
- [20] J. Lang, G. Tondre, and R. Zana, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971), 374.
- [21] G. Schwarz, *J. Mol. Biol.*, 11 (1965), 64.
- [22] A. D. Barksdale and J. E. Stuehr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972), 3334.
- [23] T. K. Saksena, B. Michels, R. Zana, *J. Chim. Phys. Physiochem. Biol.*, 65 (1968), 597.
- [24] R. Zana, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972), 3646.
- [25] G. G. Hammes, P. B. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969), 1812.
- [26] R. Parker, L. J. Slutsky, K. Applegate, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968), 3177.
- [27] T. Yasunaga, Y. Tsuji, T. Sano, and H. Takenaka, in "Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry", (E. Wyn-Jones, ed.), Reidel, Dordrecht-Holland (1975), 493.
- [28] R. Zana and J. Lang, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970), 2734.
- [29] R. Zana and G. Tondre, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972), 1737.
- [30] R. Zana, in "Chemical and Biological Application of Relaxation Spectrometry" (E. Wyn-Jones, ed.), p. 487. Reidel, Dordrecht-Holland, (1975).
- [31] M. Hussey and P. D. Edmonds, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971), 4012.
- [32] B. B. J., E. B. Skrodzka, *Acousto-Optics and Applications*, 127 (2015), 120.

- [33] J. R. Bae, M. H. Yi, J. K. Kim, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 38, No. 6 (2001).
- [34] J. R. Bae, P. K. Choi, K. Takagi, *J. Acoust. Soc. Jpn.*, 9 (1988), 5.
- [35] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [36] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098.
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 16533.
- [38] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, 166 (1990) 281.
- [39] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, 166 (1990) 275.
- [40] K. Raghavachari, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.*, 14 (1978) 91.
- [41] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [42] E. Zorebski, M. Zorebski, *J. Phys. Chem. B*, 118 (2014), 5934.
- [43] D. Ensminger, L. J. Bond, *Ultrasonics: Fundamentals, Technologies, and Applications*, Third Edition, CRC Press: New York, 2011.
- [44] W. M. Slie, T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963), 1538.
- [45] J. E. Piercy, S. V. Subrahmanyam, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965), 1475.
- [46] M. R. Rao, *J. Chem. Phys.*, 9 (1941), 682.
- [47] G. Natta, M. Baccaredda, *Atti Accad. Lincei Roma*, 4 (1948), 360.

6 Δομή Συστημάτων Οξικού Μεθυλεστέρα - Αιθανόλης

6.1 Εισαγωγή.....	88
6.2 Αποτελέσματα.....	90
6.2.1 Ανάλυση Φασμάτων Raman.....	90
6.2.2 Ανάλυση Φασμάτων Υπερύθρου.....	93
6.2.3 Επίδραση Δονητικής Σύζευξης στις Φυσικές Ιδιότητες.....	99
6.2.4 Δυναμική σε Χρονική Κλίμακα ps.....	100
6.2.5 Δονητική Σύζευξη (Non-Coincidence Effect).....	105
6.3 Συμπεράσματα.....	108
6.4 Βιβλιογραφία.....	110

6.1 Εισαγωγή

Εδώ και χρόνια, πλήθος εργασιών πάνω σε δεσμούς υδρογόνου οργανικών συστημάτων με πολικούς και μη-πολικούς διαλύτες αναφέρονται στα καρβονυλικά συστήματα [1]. Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στα συστήματα αυτά, παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της σχέσης μεταξύ αλληλεπιδράσεων επαγόμενων διπόλων και των πιθανών ισομερών των μορίων της διαλυμένης ουσίας σε διαλύτες. Το ερευνητικό ενδιαφέρον πάνω σε αυτά τα συστήματα, δίνει τη δυνατότητα για την αξιολόγηση των αντίστοιχων θεωρητικών μοντέλων, τα οποία έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες σε πεδία, όπως η φυσικοχημεία, η

βιοχημεία, η κρυσταλλική και η υπερμοριακή μηχανική [2-3]. Διαδικασίες διάχυσης των μοριακών υγρών είναι υψηλής σημασίας τεχνολογικά, ιδίως όταν αυτές πραγματοποιούνται εντός ενός περιορισμένου περιβάλλοντος, όπως συμβαίνει π.χ. σε χημικές, πετροχημικές και καταλυτικές διαδικασίες, σε διαχωρισμούς μεμβρανών, σε κατασκευή οπτικών διακοπών, κ.α. [4-5].

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές *Raman* και *IR* (δονητική φασματοσκοπία) αποτελούν ένα ισχυρό εργαλείο στη μελέτη των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων ιόντος-ιόντος και ιόντος-διαλύτη στην υγρή κατάσταση [6]. Ειδικότερα, η φασματοσκοπία *Raman* μπορεί να συνεισφέρει στην κατανόηση των μοριακών αλληλεπιδράσεων μέσω της αλλαγής των φασματικών χαρακτηριστικών που προκαλούνται από την αλλαγή του τοπικού περιβάλλοντος πλησίον των μορίων της διαλυμένης ουσίας. Η μορφή του φάσματος μιας δόνησης, μπορεί να επηρεαστεί από διακυμάνσεις της συγκέντρωσης και αλλαγές των μορίων διαλύτη, διαλυμένης ουσίας και μορίων διαλύτη με τα μόρια της διαλυμένης ουσίας.

Παρά τη χρησιμότητα που προσφέρει η ανάλυση των φασματικών ροπών, των φασματικών προφίλ (εύρη, εντάσεις και μετατοπίσεις) και των χαρακτηριστικών πόλωσης στο πεδίο των συχνοτήτων, η μελέτη των αντίστοιχων συναρτήσεων στο πεδίο των χρόνων είναι μια εξαιρετικά χρήσιμη μέθοδος ανάλυσης, η οποία επιτρέπει την κατανόηση των διαδικασιών χαλάρωσης/αποκατάστασης στα υγρά [7]. Η ανάλυση της συνάρτησης συσχέτισης επιτρέπει τον υπολογισμό των χρόνων χαλάρωσης, ο οποίος σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να συσχετισθεί με ακριβείς μηχανισμούς δυναμικής και μακροσκοπικές ιδιότητες [7-10]. Η προσέγγιση αυτή έχει εφαρμοστεί επιτυχώς σε υγρά [11-12], τήγματα αλάτων [13] και στη συμπυκνωμένη ύλη [14].

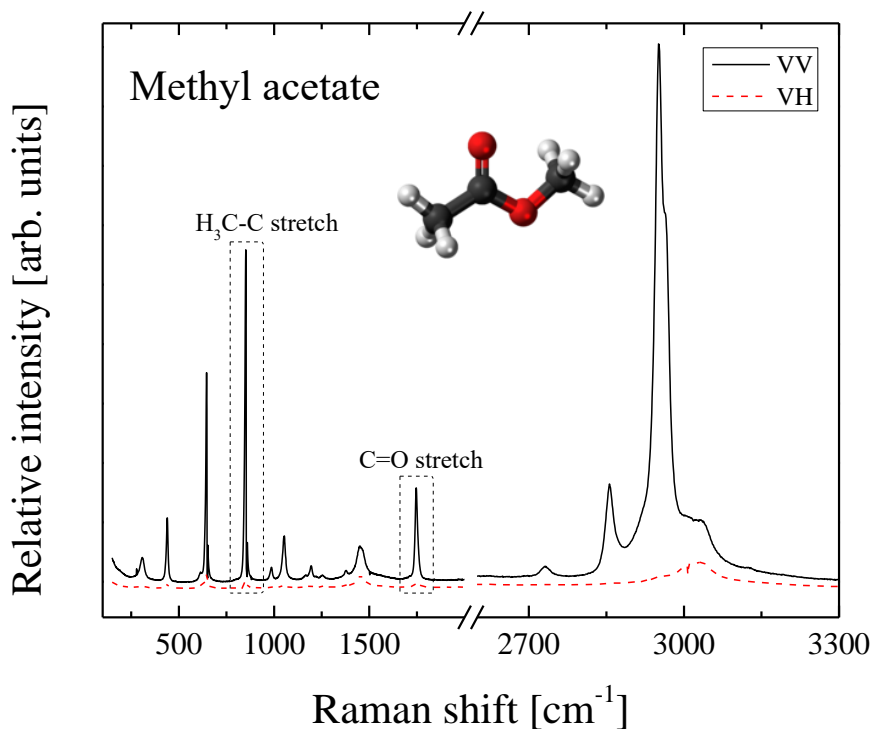
Το *Raman non-coincident effect (NCE)* έχει αποδειχθεί μια ευαίσθητη μέθοδος ανάλυσης για τον προσδιορισμό των αλληλεπιδράσεων διαλυμένης ουσίας-διαλύτη καθώς και των διαμοριακών δυνάμεων σε διαλύματα. [15-16]. Η τιμή του *NCE* προσδιορίζεται μέσω της σχέσης $\Delta\nu_{NCE} = \nu_{anisotropic} - \nu_{isotropic}$, όπου $\nu_{isotropic}$ και $\nu_{anisotropic}$ οι συχνότητες που αντιστοιχούν στις ισοτροπικές και ανισοτροπικές συνιστώσες των κορυφών *Raman*, αντίστοιχα. Το *NCE*

συσχετίζεται με το διαχωρισμό των μη-εκφυλισμένων δονητικών επιπέδων λόγω αλληλεπιδράσεων επαγόμενου διπόλου – επαγόμενου διπόλου, οι οποίες συμβαίνουν υπό την παρουσία περιστροφικών κινήσεων μικρού εύρους των μοριακών διπόλων σε τάξη μικρής ή ενδιάμεσης κλίμακας [17-19].

6.2 Αποτελέσματα

6.2.1 Ανάλυση Φασμάτων Raman

Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζονται τα πολωμένα (VV) και αποπολωμένα (VH) φάσματα Raman του καθαρού οξικού μεθυλεστέρα στους 20 °C μαζί με σχηματική αναπαράσταση του μορίου του οξικού μεθυλεστέρα. Η περιοχή 2000-2600 cm^{-1} έχει παραληφθεί καθώς το φάσμα δεν παρουσιάζει κάποιο ιδιαίτερο φασματικό χαρακτηριστικό. Σε πλαίσια έχουν τονισθεί οι περιοχές ενδιαφέροντος. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του δεσμού H_3C-C και εμφανίζεται με χαμηλότερη ένταση κοντά στην περιοχή των 860 cm^{-1} . Η δεύτερη κορυφή εμφανίζεται κοντά στους 1750 cm^{-1} και αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού $C=O$ του οξικού μεθυλεστέρα με ακόμα χαμηλότερη ένταση. Τέλος, με τη μεγαλύτερη ένταση, παρατηρείται κορυφή κοντά στους 2950 cm^{-1} και αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $C-H$. Το σύνολο των παρατηρούμενων κορυφών Raman και οι αντιστοιχισή τους δίνεται στον Πίνακα 1, στο τέλος του κεφαλαίου [24-28].

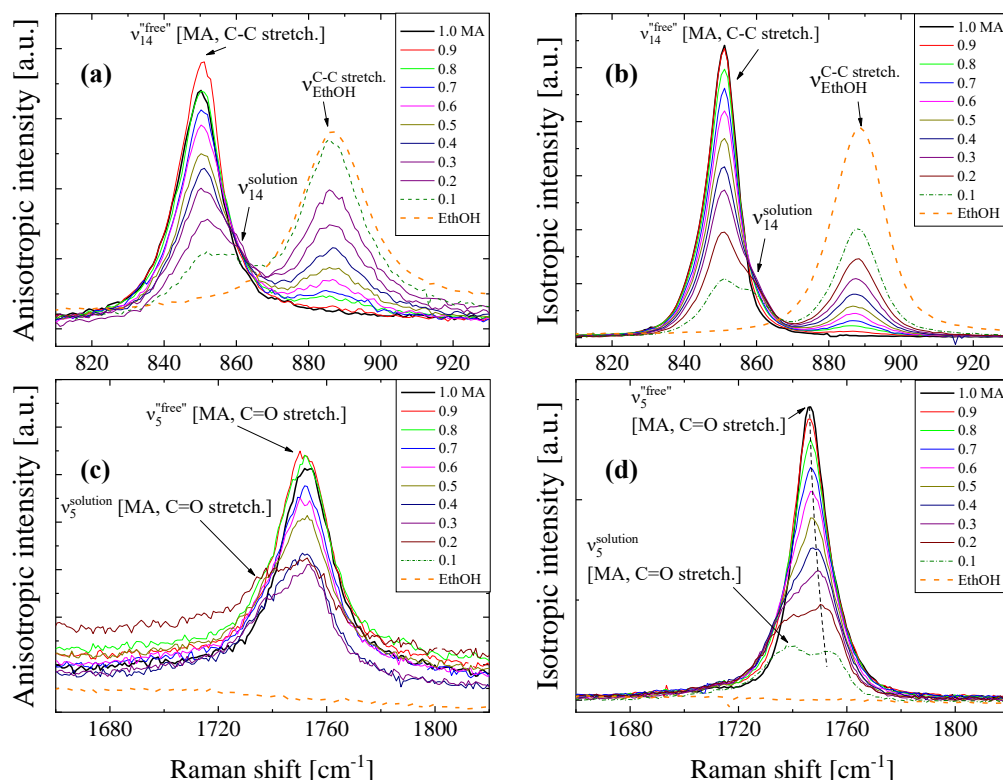


Σχήμα 6.1. Το φάσμα Raman (πολωμένο VV, αποπολωμένο VH) του οξικού μεθυλεστέρα στους 20°C. Σε πλαίσια τονίζονται οι κορυφές στις οποίες επικεντρώθηκε η ανάλυση. Επίσης παρουσιάζεται σχηματικά το μόριο του οξικού μεθυλεστέρα.

Προκειμένου να απομονωθούν τα αμιγώς δονητικά χαρακτηριστικά, θα πρέπει να υπολογιστεί η ιστροπική αναπαράσταση του φάσματος, όπου τα μη-διαγώνια στοιχεία (ανιστροπικό φάσμα) διαχωρίζονται από τα διαγώνια στοιχεία του τανυστή Raman (ισότροπο φάσμα), μέσω των σχέσεων:

$$I_{iso}(\nu) = I_{VV}(\nu) - \frac{4}{3}I_{VH}(\nu) \text{ και } I_{aniso}(\nu) = I_{VH}(\nu) \quad (6.1)$$

όπου $I_{VV}(\nu)$ και $I_{VH}(\nu)$ είναι οι πειραματικά μετρούμενες εντάσεις Raman, οι οποίες αντιστοιχούν στις πολωμένες (VV) και αποπολωμένες (VH) διαμορφώσεις, ενώ ν είναι η συχνότητα σε κυματαριθμούς. Η δονητική χαλάρωση προκαλεί διεύρυνση της ιστροπικής έντασης, ενώ αμφότερες κινήσεις επαναδιευθέτησης και δονητική χαλάρωση του μορίου, διευρύνουν την ανιστροπική ένταση.



Σχήμα 6.2. Η εξάρτηση από τη συγκέντρωση των ανισοτροπικών (a) και ισοτροπικών (b) φασμάτων Raman του οξικού μεθυλεστέρα στην περιοχή τάσης του δεσμού C-C ($810\text{-}930\text{ cm}^{-1}$). Η εξάρτηση από τη συγκέντρωση των ανισοτροπικών (c) και ισοτροπικών (d) φασμάτων Raman στην περιοχή τάσης του δεσμού C=O του οξικού μεθυλεστέρα ($1660\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$). Οι αριθμοί στο πλαίσιο δηλώνουν το αντίστοιχο κλάσμα όγκου οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη.

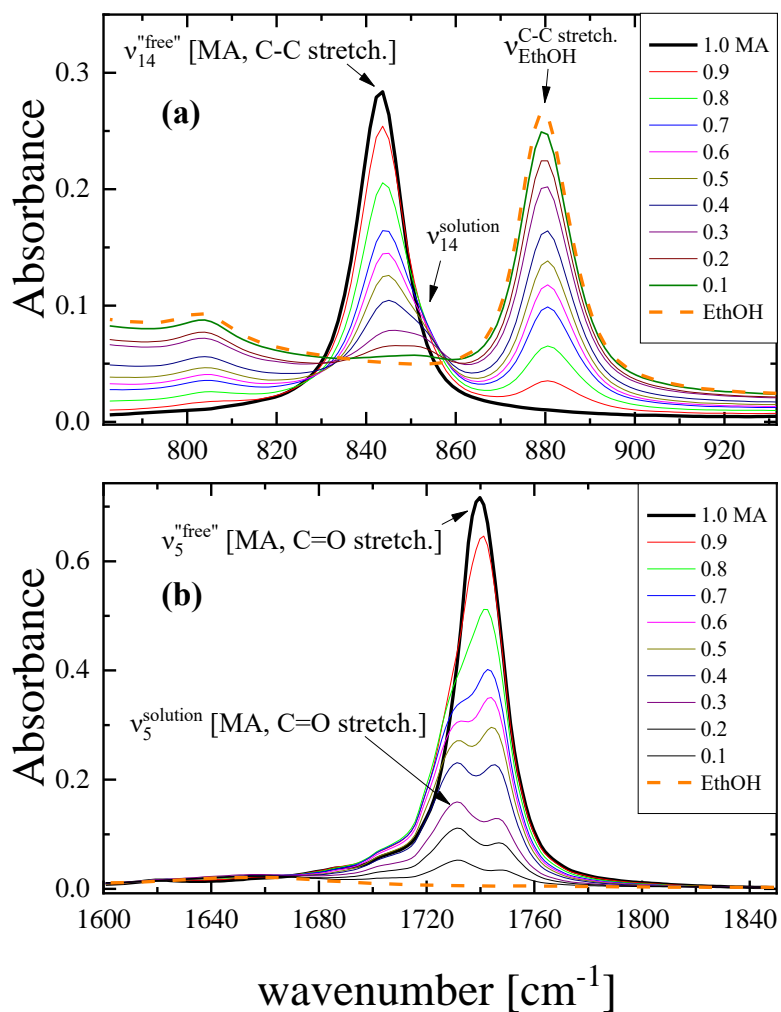
Κύριες περιοχές ενδιαφέροντος είναι οι $810\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ και $1660\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$, οι οποίες αντιστοιχούν στις τάσεις των δεσμών C-C και C=O αντίστοιχα. Όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 6.2(a) και 6.2(b), τόσο το ισοτροπικό όσο και το ανισοτροπικό φάσμα παρουσιάζουν δύο έντονες κορυφές, ειδικότερα η κορυφή ν_{14} αποδίδεται στην τάση του δεσμού C-C του μορίου του οξικού μεθυλεστέρα, ενώ η κορυφή σε υψηλότερη συχνότητα αποδίδεται στο μόριο της αιθανόλης και συγκεκριμένα στη δόνηση τάσης του δεσμού C-C. Όλες οι κορυφές έχουν υψηλό βαθμό πόλωσης και οι εντάσεις τους μεταβάλλονται κατά αρκετές τάξεις μεγέθους στις ισοτροπικές και ανισοτροπικές αναπαραστάσεις τους. Η κορυφή τάσης του δεσμού C-C της αιθανόλης αυξάνει σε ένταση καθώς αυξάνει η ποσότητα της αιθανόλης στα διαλύματα, όπως και είναι αναμενόμενο. Όσο αφορά την κορυφή (ν_{14}), η οποία αποδίδεται στο διάλυμα του καθαρού οξικού μεθυλεστέρα, αυτή είναι ασύμμετρη στην πλευρά των υψηλών συχνοτήτων. Καθώς ο οξικός μεθυλεστέρας διαλύεται σε αιθανόλη, μια νέα, λιγότερο έντονη κορυφή εμφανίζεται στην περιοχή των 860 cm^{-1} ως παραπλήσια της κορυφής τάσης του δεσμού C-C του οξικού μεθυλεστέρα, με την έντασή της να αυξάνεται καθώς αυξάνεται η διάλυση. Η ερμηνεία που προτείνεται είναι πως οι δύο αυτές κορυφές είναι ένδειξη δύο διαφορετικών ομάδων μορίων οξικού μεθυλεστέρα, οι οποίες συνυπάρχουν στο διάλυμα. Η πρώτη ομάδα προέρχεται από τον

οξικό μεθυλεστέρα και περιγράφεται ως «ελεύθερη», ενώ η δεύτερη, περιγράφεται ως «διαλυτοποιημένη» και εμφανίζεται μόνο σε διαλύματα, σε αυτή την περίπτωση διαλύματα οξικού μεθυλεστέρα - αιθανόλης.

Μόνο η τάση του δεσμού $C=O$ επηρεάζεται σημαντικά από τη διάλυση όπως αυτό είναι εμφανές από τα Σχήματα 6.2(c) και 6.2(d), αντίστοιχα. Κατά τη διάλυση του οξικού μεθυλεστέρα στην αιθανόλη, μια νέα λιγότερο ισχυρή κορυφή εμφανίζεται πλησίον της κορυφής τάσης $C=O$ του οξικού μεθυλεστέρα στην πλευρά των χαμηλών συχνοτήτων, ενώ η έντασή της αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο λόγος διάλυσης (αύξηση συγκέντρωσης αιθανόλης στα διαλύματα). Μόρια αιθανόλης πιθανόν «προσκολλώνται» στην καρβονυλική ομάδα του οξικού μεθυλεστέρα, καθώς η κορυφή τάσης του δεσμού $C=O$ παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από τη διάλυση. Στην περιοχή $1660-1820\text{ cm}^{-1}$ η κορυφή τάσης του δεσμού $C=O$ κυριαρχεί στο φάσμα. Εκτός των κορυφών $C-C$ και $C=O$, οι υπόλοιποι τρόποι δόνησης του Σχήματος 6.1, δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες φασματικές μεταβολές κατά τη διάλυση.

6.2.2 Ανάλυση Φασμάτων Υπερύθρου

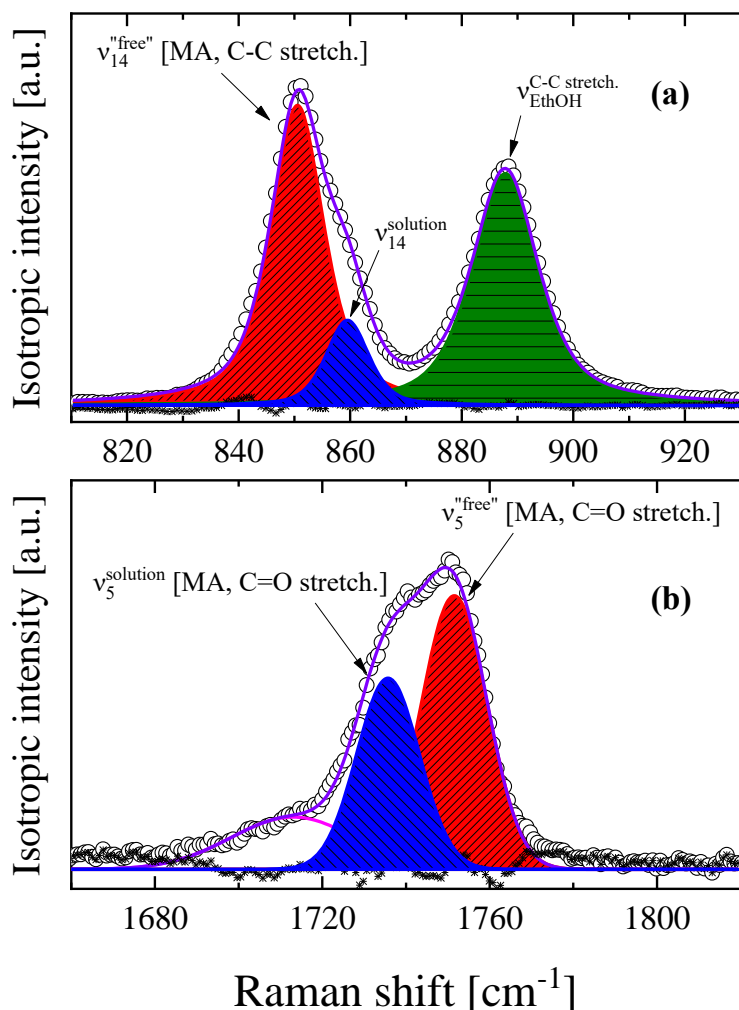
Προκειμένου να επιβεβαιωθούν τα ευρήματα που προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων *Raman* των διαλυμάτων οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη στις περιοχές τάσης των δεσμών $C-C$ και $C=O$, έγινε καταγραφή των φασμάτων υπερύθρου των διαλυμάτων με την τεχνική υπερύθρου *ATR*. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.3(a) και 6.3(b) για τις κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών $C-C$ και $C=O$, αντίστοιχα.



Σχήμα 6.3. Η εξάρτηση από τη συγκέντρωση των φασμάτων ATR υπερόθρου του οξικού μεθυλεστέρα στις κορυφές τάσης των δεσμών C-C (a) και C=O (b). Οι αριθμοί στο πλαίσιο δηλώνουν το αντίστοιχο κλάσμα όγκου οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη.

Δύο εμφανείς κορυφές έχουν αποδοθεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C-C του οξικού μεθυλεστέρα αλλά και της αιθανόλης, ενώ μια νέα κορυφή εμφανίζεται στην περιοχή των 855 cm^{-1} κατά τη διάλυση οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη (Σχήμα 6.3(a)). Ομοίως, μια νέα κορυφή, λιγότερο έντονη, εμφανίζεται πλησίον της κορυφής τάσης του δεσμού C=O από την πλευρά των χαμηλών συχνοτήτων καθώς αυξάνει ο λόγος διάλυσης (αύξηση συγκέντρωσης αιθανόλης), ενώ η απορρόφησή της είναι ανάλογη της αύξησης του κλάσματος όγκου (Σχήμα 6.3(b)).

Σε μια προσπάθεια ποσοτικοποίησης των φασματικών μεταβολών, έγινε προσαρμογή (*fitting*) του φάσματος χρησιμοποιώντας καμπύλες τύπου *Voigt*. Η ανάλυση έγινε στα ισοτροπικά φάσματα *Raman* των διαλυμάτων προκειμένου να προσδιοριστούν πλήρως τα φασματικά χαρακτηριστικά του φάσματος. Στα Σχήματα 6.4(a) και Σχήματα 6.4(b) παρουσιάζονται δείγματα προσαρμογής του φάσματος για το διάλυμα με κλάσμα όγκου $\varphi=0.2$ οξικού μεθυλεστέρα στις περιοχές των $810-930\text{ cm}^{-1}$ και $1660-1820\text{ cm}^{-1}$, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών *C-C* και *C=O* του οξικού μεθυλεστέρα, αντίστοιχα. Η προσαρμογή της καμπύλης έγινε με τη χρήση του ελάχιστου δυνατού αριθμού καμπυλών *Voigt*, οι οποίες ήταν απαραίτητες για την πλήρη προσαρμογή του φάσματος. Το τελικό αποτέλεσμα παρουσιάζει εξαιρετική ταύτιση μεταξύ πειραματικών δεδομένων και της προσαρμοζόμενης καμπύλης. Η κορυφή των υψηλότερων συχνοτήτων του Σχήματος 6.4(a) αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού *C-C* της αιθανόλης, ενώ η κορυφή των χαμηλότερων συχνοτήτων του Σχήματος 6.4(b) είναι η πρώτη αρμονική της δόνησης ν_{14} ($2*\nu_{14}$) του οξικού μεθυλεστέρα. Αρκετοί επιπλέον συνδυασμοί κορυφών και αρμονικών παρατηρήθηκαν στο μόριο του οξικού μεθυλεστέρα, οι οποίοι παρουσιάζονται συνολικά στον Πίνακα 1, στο τέλος του κεφαλαίου [24-28].



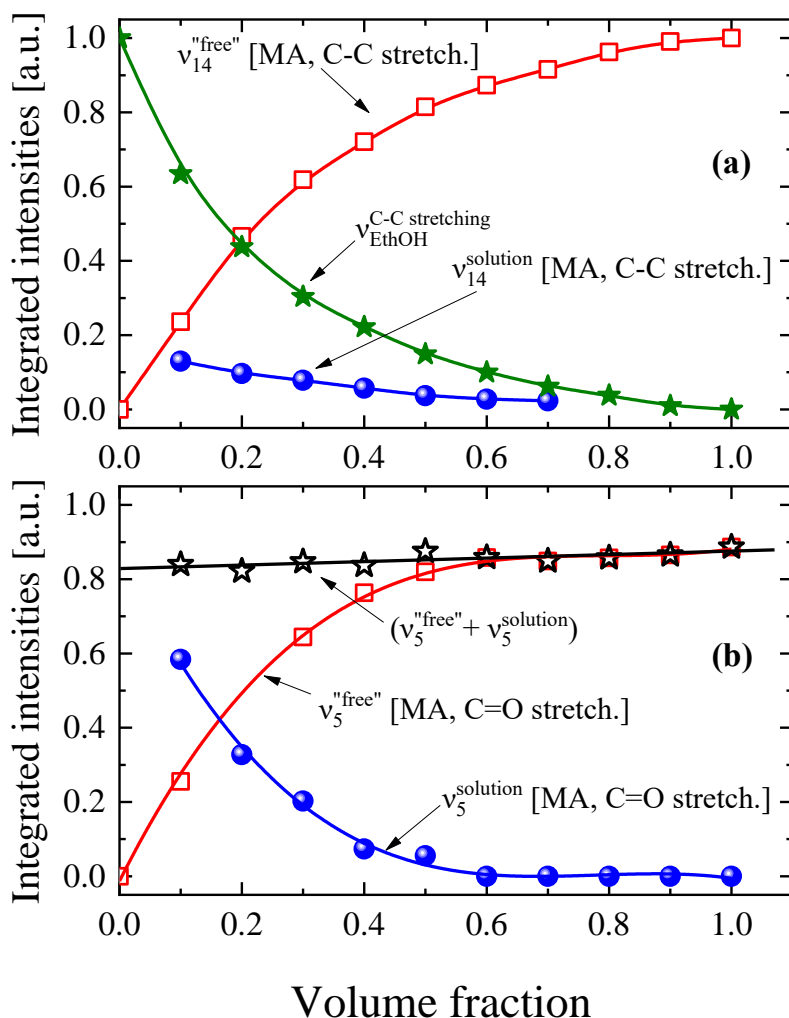
Σχήμα 6.4. Αντιπροσωπευτικό δείγμα της προσαρμογής (fitting) του ιστροπικού φάσματος Raman για το κλάσμα όγκου $\varphi = 0.2$ οξικού μεθυλεστέρα στις φασματικές περιοχές (a) 810-930 cm^{-1} και (b) 1660-1820 cm^{-1} . Τα πειραματικά σημεία παρουσιάζονται με κύκλους, με έντονη γραμμή η τελική προσαρμογή και με αστερίσκους το υπόλοιπο (residual) από την προσαρμογή.

Παρόμοια προσαρμογή εφαρμόστηκε και στα ανισοτροπικά φάσματα Raman και ATR, με παρόμοια αποτελέσματα. Στα Σχήματα 6.5(a) και 6.5(b) παρουσιάζονται οι ολοκληρωμένες και κανονικοποιημένες εντάσεις των κορυφών του φάσματος Raman, χρησιμοποιώντας την ίδια μεθοδολογία όπως και στα ιστροπικά φάσματα, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-C και C=O του μορίου του οξικού μεθυλεστέρα.

Οι εντάσεις των δονήσεων του δεσμού C-C της αιθανόλης μειώνονται καθώς μειώνεται η ποσότητα διαλύτη στο διάλυμα, όπως είναι αναμενόμενο. Το αντίθετο φαίνεται να ισχύει στην ολοκληρωμένη ένταση των «ελεύθερων» μορίων οξικού μεθυλεστέρα με αύξηση της

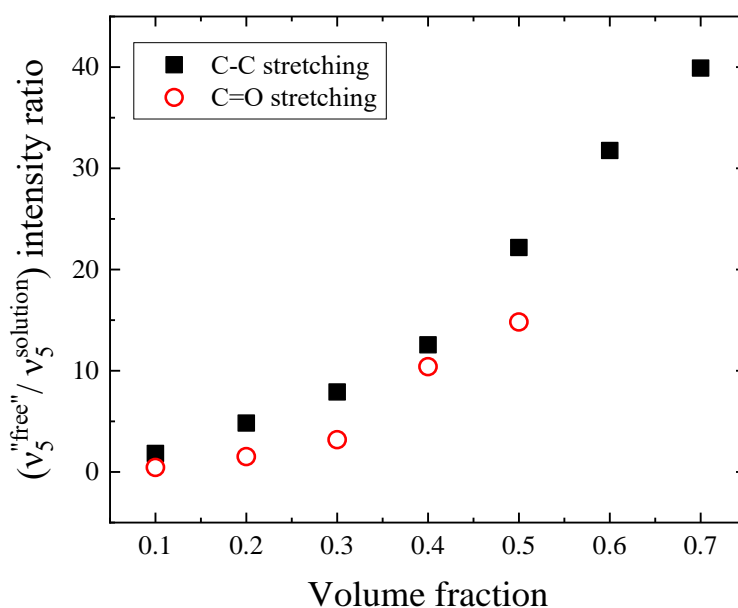
συγκέντρωσης του τελευταίου στα διαλύματα (Σχήμα 6.5(a)). Η ένταση των μορίων της «διαλυμένης ουσίας» οξικού μεθυλεστέρα φαίνεται να παρουσιάζει μια μονότονη πτώση με αύξηση της συγκέντρωσης του οξικού μεθυλεστέρα στο τελικό διάλυμα, δηλαδή με μείωση της διάλυσης.

Ανάλογα αποτελέσματα προκύπτουν και από τις εντάσεις, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις $C=O$ του οξικού μεθυλεστέρα, όπως φαίνονται στο Σχήμα 6.5(b). Η ολική συνδυασμένη ένταση των δύο κορυφών («ελεύθερων» και «διαλυμένης ουσίας») φαίνεται να παραμένει σταθερή. Προτάθηκε η υπόθεση πως οι εντάσεις είναι ανάλογες του πληθυσμού των αντίστοιχων «ελεύθερων» και μορίων «διαλυμένης ουσίας» του οξικού μεθυλεστέρα στα διάφορα διαλύματα. Ελλείπει στοιχείων που να υποδεικνύουν το αντίθετο, υιοθετήθηκε η υπόθεση πως οι ενεργές διατομές σκέδασης *Raman* των δονήσεων τάσης, οι οποίες αποδίδονται στα «ελεύθερα» και «διαλυτοποιημένα» είδη, είναι συγκρίσιμες.



Σχήμα 6.5. Οι κανονικοποιημένες και ολοκληρωμένες εντάσεις των δύο ειδών μορίου οξικού μεθυλεστέρα που εντοπίζονται στα διαλύματα, ονομαστικά των «ελεύθερων» και μορφών «διαλυμένης ουσίας», για διάφορα κλάσματα όγκου. Οι εντάσεις αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-C (a) και C=O (b) του μορίου του οξικού μεθυλεστέρα.

Το γεγονός ότι οι νέες κορυφές στα φάσματα αντιστοιχούν στα ίδια μόρια του οξικού μεθυλεστέρα, αλλά «διαλυτοποιημένου» υποστηρίζεται από τη συμπεριφορά του λόγου $v_5^{\text{free}}/v_5^{\text{solution}}$ στα διαλύματα που μελετήθηκαν, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.6. Από το διάγραμμα απουσιάζουν μερικές τιμές λόγω μηδενικής ολοκληρωμένης έντασης, κάτι που οδηγεί σε άπειρο λόγο.



Σχήμα 6.6. Ο λόγος εντάσεων Raman για τους δύο τύπους του οξικού μεθυλεστέρα («ελεύθερο» και «διαλυτοποιημένο») στα διάφορα διαλύματα που μελετήθηκαν.

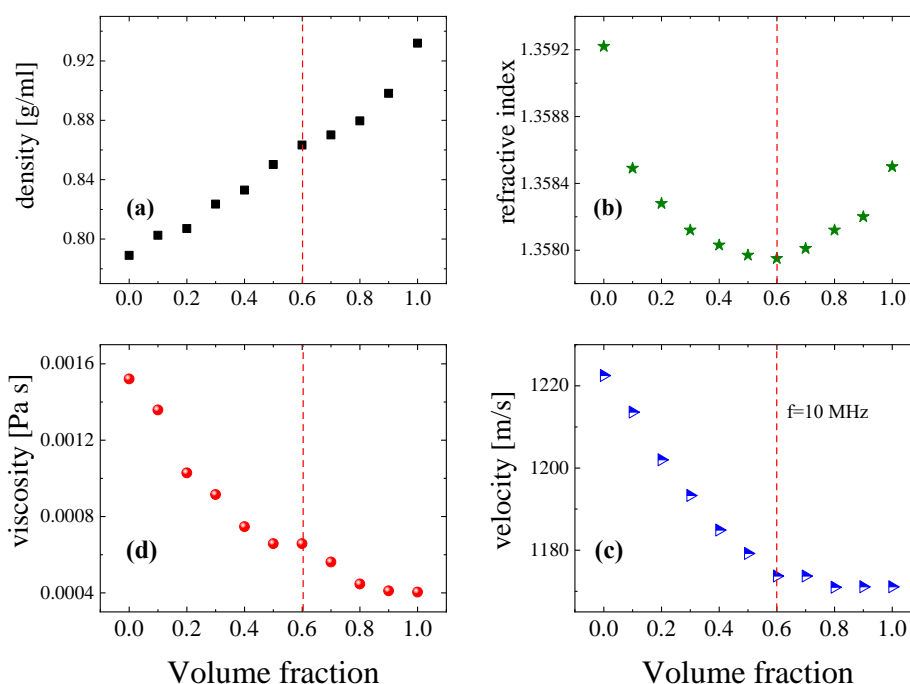
6.2.3 Επίδραση Δονητικής Σύζευξης στις Φυσικές Ιδιότητες

Οι μετρήσεις πυκνότητας είναι ένα χρήσιμο εργαλείο στη κατανόηση των μεταβολών λόγω της συγκέντρωσης σε διαλύματα. Μεταβολές στον αριθμό ένταξης ή/και στις διακλαδώσεις εντός της δομής αποκαλύπτουν μια μετάβαση από μια πιο χαλαρή σε μια πιο συμπαγή δομή. Οι μεταβολές αυτές είναι εμφανείς αν μελετηθεί η εξάρτηση της πυκνότητας από τη συγκέντρωση των διαλυμάτων. Οι πυκνότητες των διαλυμάτων που μετρήθηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.7(a) και ακολουθούν μια μονότονη άνοδο, με το ρυθμό αύξησης να παρουσιάζει μια μεταβολή κοντά στο σημείο $\varphi=0.6$, όπως φαίνεται και από τη διακεκομμένη γραμμή.

Στο Σχήμα 6.7(b) παρουσιάζονται οι δείκτες διάθλασης των αντίστοιχων διαλυμάτων, οι οποίοι δεν ακολουθούν μονότονη πορεία αλλά παρουσιάζουν ελάχιστο στο σημείο $\varphi=0.6$ υποστηρίζοντας την υπόθεση που έχει προταθεί, για τη συνύπαρξη δύο διαφορετικών ειδών μορίου οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα («ελεύθερα» και «διαλυτοποιημένα»).

Οι τιμές του ιξώδους παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.7(c). Ενώ οι τιμές εμφανίζουν μείωση (η διάλυση των μορίων οξικού μεθυλεστέρα στην αιθανόλη διευκολύνει τη ροή του διαλύματος, μειώνοντας το ιξώδες), παρατηρείται μια σαφής μεταβολή της τάσης αυτής κοντά στο ίδιο σημείο $\varphi=0.6$.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στα δεδομένα της ταχύτητας ήχου, Σχήμα 6.7(d). Η ταχύτητα του ήχου είναι μια σημαντική θερμο-φυσική ιδιότητα με κρίσιμο ρόλο στην κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων των υλικών καθώς και της δυναμικής συμπεριφοράς στην υγρή κατάσταση. Τα πειραματικά δεδομένα υποστηρίζουν την υπόθεση πως αλλαγές στη δομή προκαλούνται λόγω της διάλυσης του οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη. Διαφοροποιήσεις ανάμεσα στην τυπική δομή μικρής κλίμακας και τη δομή σε ενδιάμεση κλίμακα έχουν σημαντική επίδραση στην ταχύτητα του ήχου.



Σχήμα 6.7. Η εξάρτηση από τη συγκέντρωση των: πυκνότητα (a), δείκτη διάθλαση (b), ιξώδες (c) ταχύτητα ήχου (d) στους 20°C. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην περιοχή του λόγου 0.6, διαχωρίζοντας δύο περιοχές με χαρακτηριστικές διαφορές στις διάφορες φυσικές ιδιότητες.

6.2.4 Δυναμική σε Χρονική Κλίμακα ps

Η μελέτη της δυναμικής σε κλίμακα ps στην υγρή φάση, γίνεται αναλύοντας τα φασματικά χαρακτηριστικά συγκεκριμένων δονήσεων που χρησιμοποιούνται ως μόρια «οδηγοί» (*probe molecules*). Μια από τις πιο αναγνωρισμένες μεθόδους ανάλυσης είναι αυτή των συναρτήσεων χρονοσυσχέτισης (*time-correlation function, TCF*) $G_V(t)$ στο πεδίο των χρόνων, η οποία μπορεί να προκύψει από το μετασχηματισμό *Fourier* της ισοτροπικής έντασης *Raman* ως εξής [7, 8]:

$$G_V(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{iso}(\nu) \exp(2\pi i c \nu t) d\nu \quad (6.2)$$

με ν να είναι η συχνότητα σε κυματαριθμούς και c η ταχύτητα του φωτός. Ένας εκ των μηχανισμών δονητικής χαλάρωσης/αποκατάστασης που προκαλεί σημαντική διεύρυνση των ισοτροπικών κορυφών *Raman* είναι ο μηχανισμός *dephasing*, ο οποίος σχετίζεται με τις αδιαβατικές διαταραχές του μορίου οδηγού από το γειτονικό του περιβάλλον, ενώ ο χαρακτηριστικός του χρόνος δίνεται από τη σχέση [7, 8]:

$$\tau_V = \int G_V(t) dt \quad (6.3)$$

Οι αδιαβατικές διαταραχές που δημιουργούνται λόγω της διάλυσης, οδηγούν σε διαμόρφωση των μοριακών δονήσεων προκαλώντας μεταβολές στη συχνότητα. Ο *Kubo* πρότεινε την ακόλουθη εξίσωση για συνάρτηση χρονοσυσχέτισης του δονητικού μηχανισμού *dephasing* [8]:

$$G_V(t) = M_2 \tau_\omega^2 e^{-\exp(-\frac{t}{\tau_\omega}) - 1 + \frac{t}{\tau_\omega}} \quad (6.4)$$

με τ_ω τον χρόνο διαμόρφωσης και M_2 τη δεύτερη φασματική ροπή, η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$M_2 = \frac{\int \nu^2 I_{iso}(\nu) d\nu}{\int I_{iso}(\nu) d\nu} \quad (6.5)$$

Υπάρχουν δύο οριακές καταστάσεις που οριοθετούν το εύρος όπου φαινόμενα διαμόρφωσης μπορούν να συμβούν. Στη μία οριακή περίπτωση το τοπικό περιβάλλον του μορίου ανιχνευτή είναι «ευλύγιστο» (*flexible*) και οι διαταραχές είναι γρήγορες και σχετικά αδύναμες. Η διαμόρφωση καθορίζεται από τις συγκρούσεις που συμβαίνουν, ενώ ο χρόνος διαμόρφωσης τείνει να μηδενιστεί ($\tau_\omega \rightarrow 0$). Η συνάρτηση χρονοσυσχέτισης (*TCF*) σε αυτή την οριακή κατάσταση είναι εκθετικής μορφής, ενώ το φασματικό προφίλ των κορυφών είναι τύπου *Lorentz* και στο πεδίο των χρόνων αλλά και στο πεδίο των συχνοτήτων. Η δεύτερη οριακή κατάσταση είναι όταν οι αλληλεπιδράσεις είναι τέτοιες που το μόριο ανιχνευτής και το τοπικό περιβάλλον του σχηματίζουν ένα πιο στιβαρό πλέγμα. Οι διαταραχές είναι ισχυρές και σχετικά πιο αργές, ενώ ο χρόνος διαμόρφωσης τείνει στο άπειρο ($\tau_\omega \rightarrow \infty$). Η συνάρτηση

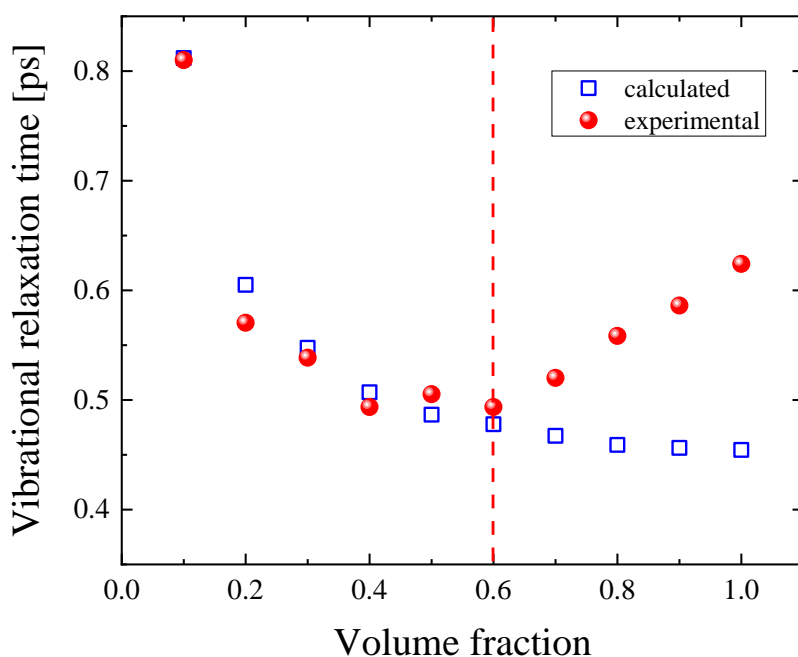
χρονοσυσχέτισης TCF (πεδίο των χρόνων) και το αντίστοιχο φασματικό προφίλ των καμπυλών (πεδίο των συχνοτήτων) είναι τύπου *Gauss*.

Προκειμένου να γίνει διαχωρισμός των επικαλυπτόμενων κορυφών στα φάσματα ώστε να γίνει ο τελικός υπολογισμός της αντίστοιχης συνάρτησης χρονοσυσχέτισης, χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένη αναλυτική μεθοδολογία η οποία εμφανίζει τρία σημαντικά πλεονεκτήματα [29 - 31].

1. Επιτρέπει την προσαρμογή (*fitting*) φάσματος με επικαλυπτόμενες κορυφές.
2. Χρησιμοποιείται συνάρτηση που διαθέτει αναλυτική συνιστώσα στο πεδίο των χρόνων.
3. Είναι δυνατό να προσαρμοστεί (*fitting*) οποιαδήποτε πειραματική κορυφή μεταξύ *Gauss* και *Lorentz*.

Χρησιμοποιώντας αυτή τη μεθοδολογία δεν έγινε κανενός είδους προσέγγιση στους υπολογισμούς, μεγιστοποιώντας την ακρίβεια των υπολογισμών.

Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι του μηχανισμού *dephasing* που υπολογίστηκαν για τα διαλύματα οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη, παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.8, όπου τα αποτελέσματα ακολουθούν εμφανώς παρόμοια συμπεριφορά με αυτά του δείκτη διάθλασης (Σχήμα 6.7(b)). Έως το διάλυμα κλάσματος όγκου $\varphi=0.6$ υπάρχει μια τάση μείωσης, η οποία όμως αναστρέφεται για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται με τη συνύπαρξη των δύο διαφορετικών ειδών μορίου οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα, η οποία περιγράφηκε με λεπτομέρεια προηγουμένως.



Σχήμα 6.8. Πειραματικοί και θεωρητικοί χαρακτηριστικοί χρόνοι του μηχανισμού *dephasing* στα διαλύματα οξικού μεθυλεστέρα σε διαλύτη αιθανόλης.

Το εύρος των κορυφών του ιστροπικού φάσματος του οξικού μεθυλεστέρα και κατά συνέπεια των αντίστοιχων χρόνων χαλάρωσης, σχετίζεται ισχυρά με τις ιδιότητες και τη δυναμική του εκάστοτε διαλύματος. Ο χαρακτηριστικός χρόνος του μηχανισμού *dephasing* εξαρτάται από τη πυκνότητα, το δυναμικό ιξώδες και το δείκτη διάθλασης του διαλύματος. Επιπλέον, οι φασματικές αλλαγές και οι διακυμάνσεις των φυσικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων επιβεβαιώνουν την ετερογένεια του συστήματος διαλυμένης ουσίας-διαλύτη και υποδεικνύουν πως μόνο τμήμα της διαλυμένης ουσίας αλληλεπιδρά ισχυρά με το διαλύτη. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μεταξύ ορισμένων μορίων της διαλυμένης ουσίας με τα μόρια του διαλύτη αποτυπώνονται κυρίως στο συντελεστή του μικρο-ιξώδους στα πλαίσια της υδροδυναμικής θεωρίας και όχι τόσο στο δυναμικό ιξώδες που αποτελεί μια μακροσκοπική ιδιότητα.

Σύμφωνα με το μοντέλο του μικροϊξώδους [33], οι διάφοροι φλοιόι του υγρού θεωρούνται πως απέχουν απόσταση τουλάχιστον ίση ή μεγαλύτερη του μεγέθους των μορίων, υποδηλώνοντας διακριτές περιοχές στο μέσο σε μικρής κλίμακας τάξη. Η πεπερασμένη αυτή απόσταση μεταξύ των μοριακών στρωμάτων σε συνδυασμό με την υπόθεση κινούμενων στρωμάτων *Stokes* οδηγεί στην ακόλουθη εξίσωση για το μικροϊξώδες, στα πλαίσια του παραπάνω μοντέλου [33]:

$$\eta_m = \eta \left[0.16 + 0.4 \left(\frac{a}{b} \right) \right] \quad (6.6)$$

όπου a και b οι ακτίνες αλληλεπίδρασης των μορίων της διαλυμένης ουσίας και των μορίων του διαλύτη αντίστοιχα και η το δυναμικό ιξώδες του διαλύματος. Η ποσότητα εντός των αγκυλών αναφέρεται ως ο παράγοντας μικροτριβής (*micro-friction factor*) λόγω της μεταφορικής κίνησης των μορίων και η τιμή του έχει εκτιμηθεί εμπειρικά [33]. Η μικροσκοπική τριβή στο διάλυμα προκαλείται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της διαλυμένης ουσίας και των μορίων του διαλύτη. Οι πιθανοί προσανατολισμοί των μορίων της διαλυμένης ουσίας εντός του διαλύματος, καθορίζουν την επίδραση που οι αλληλεπιδράσεις αυτές έχουν στην τριβή που παρουσιάζει το διάλυμα σε μικροσκοπικό επίπεδο.

Προκειμένου να εκτιμηθεί το μέγεθος των μορίων, υιοθετήθηκε ένα μοντέλο πυκνής διάταξης αποτελούμενο από μοριακές σφαίρες. Μικροσκοπικά, το περιβάλλον που περιβάλλει τα μόρια θεωρήθηκε ως ανομοιογενές, καθώς ετερογένεια κάποιου βαθμού μπορεί να υπάρξει σε σύστημα διαλυμένης ουσίας-διαλύτη λόγω της συνοχής των μορίων (*associative nature*) λόγω αλληλεπιδράσεων *Van der Waals* μεταξύ μορίων διαλυμένης ουσίας και μορίων του διαλύτη. Ο ρυθμός χαλάρωσης/αποκατάστασης, όπως προκύπτει μετά την τελική διαμόρφωση του παράγοντα μικροτριβής είναι [33, 34]:

$$\frac{1}{\tau_V} \propto \eta \rho \left[0.16 + 0.4 \left(\frac{a}{b} \right) \right] \left[\frac{2n^2 + 1}{n^2 - 1} \right] \quad (6.7)$$

Η μικροδομή σε μικρή κλίμακα σχηματίζεται ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων της διαλυμένης ουσίας με μόρια του διαλύτη, ενώ το εύρος της εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων της διαλυμένης ουσίας.

Οι θεωρητικές τιμές του χαρακτηριστικού χρόνου τ_V παρουσιάζονται παράλληλα με τις αντίστοιχες πειραματικές στο Σχήμα 6.8. Υπάρχει ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ των δύο, έως το διάλυμα $\varphi=0.6$, μέχρι το οποίο τα σημεία φαίνονται να ακολουθούν την ίδια πτωτική πορεία. Πέρα από το σημείο αυτό, υπάρχει σημαντική απόκλιση με τις θεωρητικές τιμές να εμφανίζουν διαφορετική τάση σε σχέση με τις πειραματικές. Η διαφορά στη συμπεριφορά που παρουσιάζουν τα θεωρητικά από τα πειραματικά δεδομένα, έχει αποδοθεί στην ύπαρξη δύο

ειδών μορίων οξικού μεθυλεστέρα, τα οποία συνυπάρχουν στα διαλύματα («ελεύθερα» και «διαλυτοποιημένα»). Το μοντέλο του μικροξώδους δεν συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα πάνω από αυτή τη συγκέντρωση, πιθανόν λόγω του γεγονότος πως λαμβάνει υπόψη κυρίως χαρακτηριστικά του διαλύτη και όχι της διαλυμένης ουσίας.

6.2.5 Δονητική Σύζευξη (Non-Coincidence Effect)

Τα πειραματικά αποτελέσματα για τα διαλύματα οξικού μεθυλεστέρα - αιθανόλης παρουσιάζουν διαφορά (*non-coincidence*) τόσο στις συχνότητες των ισοτροπικών όσο και των ανισοτροπικών κορυφών δεδομένης δόνησης. Η διαφορά αυτή, γνωστή αλλιώς και ως *non-coincidence effect (NCE)*, μπορεί να προσδιοριστεί από τα ισοτροπικά φάσματα υπέρυθρου και *Raman* μέσω της σχέσης:

$$\Delta\nu_{NCE} = \nu_{IR} - \nu_{iso} \quad (6.8)$$

όπου ν_{IR} και ν_{iso} οι θέσεις των μεγίστων των κορυφών στο υπέρυθρο και των κορυφών στα ισοτροπικά φάσματα *Raman*, αντίστοιχα. Η μη σύμπτωση της συχνότητας ($\Delta\nu_{NCE}$) στα ισοτροπικά και ανισοτροπικά φάσματα *Raman* μπορεί να υπολογιστεί και ως:

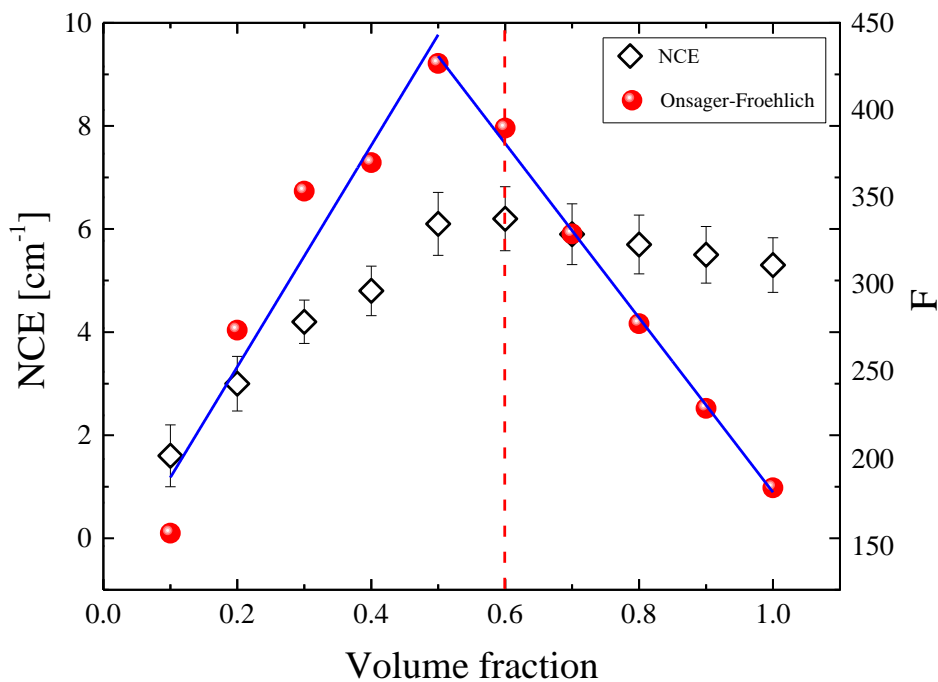
$$\Delta\nu_{NCE} = \nu_{aniso} - \nu_{iso} \quad (6.9)$$

όπου ν_{aniso} η θέση του μεγίστου της κορυφής στο ανισοτροπικό φάσμα. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να θεωρηθεί ως αποτέλεσμα της δονητικής σύζευξης μέσω του μηχανισμού επαγόμενου διπόλου, η οποία προκαλείται από ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μόνιμων διπόλων.

Το *NCE* μπορεί να προκύψει ως θετικό (τότε ονομάζεται και ως κανονικό) και ως αρνητικό (ονομάζεται και ως ανώμαλο). Θετικό *NCE* έχει επίσης παρατηρηθεί σε περιπτώσεις τηγμένων ανόργανων οξειδίων [35 - 37]. Αντιθέτως, αρνητικό *NCE* παρατηρείται λόγω κινηματικών φαινομένων (*Lazarev splitting*) σε ιοντικά υγρά, ενώ οφείλεται σε ελκτικές ή/και απωστικές αλληλεπιδράσεις (*Davydov splitting*) στα μοριακά υγρά [40, 41], αντίστοιχα.

Οι πειραματικές τιμές Δn_{NCE} συναρτήσει της συγκέντρωσης οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.9. Παρατηρείται αύξηση καθώς αυξάνει η συγκέντρωση οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα, έως μια χαρακτηριστική τιμή (τοποθετήθηκε κοντά στο σημείο $\varphi=0.6$), ενώ πέραν της τιμής αυτής υπάρχει μια πτώση με αρκετά πιο ήπιο ρυθμό. Το χαρακτηριστικό αυτό σημείο είναι αρκετά κοντά στην περιοχή μεταβολής των φυσικών και δυναμικών ιδιοτήτων που αναλύθηκαν παραπάνω (βλ. παράγραφος 6.2.3) και οριοθετεί τη χαμηλότερη συγκέντρωση όπου αρχίζει να εμφανίζεται συστηματικά η επίδραση της διάλυσης.

Στο μοντέλο πυκνής διάταξης από μοριακές σφαίρες, όπου μόνο γειτονικές αλληλεπιδράσεις έχουν ληφθεί υπόψη, το αντίστοιχο σημείο καμπής έχει εκτιμηθεί να αντιστοιχεί σε διάλυμα κλάσματος όγκου $\varphi=0.195$ [42]. Η διαφορά που προέκυψε ανάμεσα στην πειραματική (διάλυμα $\varphi=0.6$) και τη θεωρητική τιμή (διάλυμα $\varphi=0.195$) οφείλεται πιθανόν στο διαφορετικό εύρος των αλληλεπιδράσεων οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη μη-σύμπτωση της ισοτροπικής και ανισοτροπικής αναπαράστασης της δόνησης (NCE). Με άλλα λόγια, για ένα συγκεκριμένο μόριο, το κβάντο δονητικής διέγερσης (φωνόνιο) θα μπορούσε να μεταπηδήσει σε γειτονικό μόριο, αλλά επίσης και σε πιο απομακρυσμένα μόρια.



Σχήμα 6.9. Η εξάρτηση από τη συγκέντρωση του NCE (Δn_{NCE}). Η διακύμανση του παράγοντα $F = \Delta n_{NCE} (2\varepsilon + n_D^2)^2 \varepsilon^{-1}$ παρουσιάζεται επίσης για λόγους σύγκρισης. Οι γραμμές βοηθούν στην οπτική εκτίμηση του σημείου καμπής.

Ο διαχωρισμός των μη εκφυλισμένων δονητικών επιπέδων λόγω των αλληλεπιδράσεων επαγόμενου διπόλου – επαγόμενου διπόλου έχει άμεση επίδραση στο NCE , το οποίο έχει αποδειχθεί ως σημαντικό εργαλείο στη μελέτη των διασωματιδιακών αλληλεπιδράσεων. Η ερμηνεία του NCE ως αποτέλεσμα της δονητικής σύζευξης επιβεβαιώνεται από τη σταδιακή εξαφάνισή του αυξάνοντας τη διάλυση.

Το *non-coincidence effect* και άλλες φασματικές μεταβολές, όπως π.χ. οι μετατοπίσεις κορυφών, μπορούν να ερμηνευθούν στο πλαίσιο της δονητικής σύζευξης λόγω των αλληλεπιδράσεων επαγόμενου διπόλου – επαγόμενου διπόλου των δονήσεων δύο γειτονικών μορίων [43]. Και άλλες κατηγορίες διαμοριακών δυνάμεων λαμβάνονται υπόψη στην ερμηνεία του *non-coincidence effect* και της μετατόπισης κυματαριθμού, όπως οι αλληλεπιδράσεις *multipole – multipole* στις δονητικές μεταβάσεις καθώς και οι δυνάμεις επαγωγής [44 - 47].

Ο τύπος των αλληλεπιδράσεων και η διασπορά τους είναι καθοριστικής σημασίας στην ερμηνεία της έλξης μεταξύ μορίων και ατόμων. Οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου και διπόλου-επαγόμενου διπόλου για διαλύτες όπως η αιθανόλη, η οποία παρουσιάζει σχετικά υψηλή διηλεκτρική σταθερά ($\epsilon_{EtOH}=24.5$), είναι εξαρτώμενες από τη διηλεκτρικά σταθερά. Επιπλέον, διαλυμένα μόρια τα οποία εμφανίζουν διπολική ροπή, διαθέτουν υψηλή διασπορά στην ενέργεια. Στο όριο των υψηλών διαλύσεων (άπειρη αραιώση), το διαλυόμενο μόριο περιστοιχίζεται από μόρια διαλύτη (*solvent cage*). Έτσι, το δυναμικό πεδίο το οποίο είναι υπεύθυνο για τη διαταραχή της δόνησης εμπεριέχει συνεισφορά από την πολωσιμότητα του διαλύτη.

Σύμφωνα με το διηλεκτρικό μοντέλο των *Onsager–Fröhlich*, η ποσότητα $\Delta\nu_{NCE}$ δίνεται από τη σχέση [49]:

$$F = \Delta\nu_{NCE}(2\epsilon + n_D^2)^2\epsilon^{-1} = \frac{2\mu^2 \left(\frac{\delta\mu}{\delta Q}\right)^2 (n_D^2 + 2)^2 N_A}{25\pi^2 c^2 \nu_0 k_B T d^3 V_m} \Phi \quad (6.10)$$

όπου N_A ο αριθμός Avogadro, c η ταχύτητα του φωτός και d η ελάχιστη διαμοριακή απόσταση. Επιπλέον, μ είναι η διπολική ροπή, ϵ η διηλεκτρική σταθερά, n_D δείκτης διάθλασης, $k_B T$ η θερμική ενέργεια και Φ το κλάσμα όγκου οξικού μεθυλεστέρα του διαλύματος. Οι ποσότητες ν_0 και Q εκφράζουν τον κυματαριθμό και την κανονική συντεταγμένη του συγκεκριμένου τρόπου δόνησης, αντίστοιχα.

Στη βάση του μοντέλου βρίσκεται η θεώρηση πως η διηλεκτρική σταθερά είναι συνεχής και αν αυτό είναι αληθές, τότε το αριστερό μέρος της σχέσης 6.10 είναι μια γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης Φ για δεδομένο διαλύτη. Η διηλεκτρική σταθερά του διαλύματος μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$\epsilon_{solution} = \Phi \epsilon_{solute} + (1 - \Phi) \epsilon_{solvent} \quad (6.11)$$

Στην παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές $\epsilon_{MA}=6.68$ και $\epsilon_{EtOH}=24.5$ για τον οξικό μεθυλεστέρα και την αιθανόλη αντίστοιχα [50]. Η εξάρτηση της ποσότητας $F = \Delta \nu_{NCE} (2\epsilon + n_D^2)^2 \epsilon^{-1}$ από τη συγκέντρωση του διαλύματος επίσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.9 για σύγκριση. Η σχέση δεν είναι γραμμική για το σύνολο του εύρους των διαλυμάτων, ενώ παρουσιάζεται ασυνέχεια στο διάλυμα 0.6, λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης αιθανόλης με μόρια οξικού μεθυλεστέρα. Τα πειραματικά δεδομένα καθώς και τα θεωρητικά προβλεπόμενα από το μοντέλο *Onsager-Fröhlich* παρουσιάζουν ικανοποιητική συμφωνία πριν και μετά το σημείο 0.6.

6.3 Συμπεράσματα

Χρησιμοποιήθηκαν οι φασματοσκοπικές τεχνικές *Raman* και *IR* για τη μελέτη διαλυμάτων οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη. Η φασματική ανάλυση επικεντρώθηκε κυρίως στις δονήσεις τάσης των δεσμών *C-C* και *C=O* του μορίου του οξικού μεθυλεστέρα. Για κάθε δόνηση τάσης, δύο ξεχωριστές κορυφές εμφανίστηκαν και αποδόθηκαν σε δύο διαφορετικούς τύπους μορίων οξικού μεθυλεστέρα, τα «ελεύθερα» μόρια τα οποία υπάρχουν στο καθαρό οξικό μεθυλεστέρα και τα «διαλυτοποιημένα» μόρια, τα οποία αλληλεπιδρούν με τα μόρια αιθανόλης στα διάφορα διαλύματα.

Επιπλέον, μετρήθηκαν αρκετές φυσικές ιδιότητες, όπως η πυκνότητα, ο δείκτης διάθλασης, το ιξώδες και η ταχύτητα διάδοσης του ήχου στα διαλύματα. Όλες οι μετρούμενες ποσότητες παρουσίασαν χαρακτηριστικές μεταβολές πριν και μετά το διάλυμα που αντιστοιχεί σε κλάσμα όγκου $\varphi=0.6$. Η μεταβολή αυτή συσχετίστηκε με τα δύο είδη μορίων οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα.

Χρησιμοποιήθηκε μια μεθοδολογία, η οποία επέτρεψε την εκτίμηση των χαρακτηριστικών χρόνων διαδικασίας δονητικής αποκατάστασης (*dephasing*) για τα διαλύματα οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης, προκειμένου να διαχωριστούν οι επικαλυπτόμενες κορυφές στα φάσματα και να υπολογισθούν οι αντίστοιχες συναρτήσεις χρονοσυσχέτισης. Τα δυναμικά αποτελέσματα παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά με τις υπόλοιπες φασματικές παραμέτρους και φυσικές ιδιότητες του συστήματος. Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι υπολογίσθηκαν θεωρητικά με βάση το μοντέλο του μικροϊξώδους (υδροδυναμική θεωρία), παρέχοντας ικανοποιητική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, έως το διάλυμα $\varphi=0.6$, ωστόσο το μοντέλο αποτυγχάνει για υψηλότερες συγκεντρώσεις αιθανόλης λόγω του γεγονότος πως λαμβάνει υπόψη χαρακτηριστικά του διαλύτη και όχι της διαλυμένης ουσίας.

Όταν οξικός μεθυλεστέρας διαλύεται σε αιθανόλη, η συχνότητα συγκεκριμένων κορυφών στο ιστροπικό και ανιστροπικό φάσμα δεν συμπίπτει και η διαφορά τους μεταβάλλεται με τη συγκέντρωση, ενώ τείνει να μηδενιστεί για μεγάλες συγκεντρώσεις διαλύτη (αιθανόλη). Το παρατηρούμενο *non-coincidence effect* (NCE) παρατηρείται λόγω των απωστικών αλληλεπιδράσεων και σχετίζεται με τη διαδικασία δονητικής χαλάρωσης/αποκατάστασης. Τα πειραματικά δεδομένα συγκρίθηκαν με τα θεωρητικά υπολογισμένα μέσω του διηλεκτρικού μοντέλου των *Onsager–Fröhlich*, όπου παρατηρήθηκε ικανοποιητική συμφωνία έως το κλάσμα όγκου $\varphi=0.6$.

Πίνακας 1. Οι παρατηρούμενες κορυφές Raman (cm^{-1}) οξικού μεθυλεστέρα σε υγρή κατάσταση [24-28].

Mode	Description	Observed frequency	Assignment	Symmetry
v ₁	CH ₃ O asym. stretching	3028	v ₁	α'
v ₂	CH ₃ C asym. stretching	2985		
v ₃	CH ₃ O sym. stretching	2953	v ₃ Or v ₁₉	
v ₄	CH ₃ C sym. stretching	2942	v ₄	
		2847	2v ₈ =2870	
		2722	v ₅ +v ₁₃ =2722	
v ₅	C=O stretching	1740	v ₅	α''
v ₆	CH ₃ O asym. bending	1520		
v ₇	CH ₃ O sym. bending	1487		
v ₈	CH ₃ asym. bending	1435		
v ₉	CH ₃ sym. bending	1372	v ₉	
v ₁₀	C-O stretching	1252	v ₁₀	
v ₁₁	CH ₃ O rocking	1159	v ₁₁	
v ₁₂	H ₃ C-O stretching	1046	v ₁₂	
v ₁₃	CH ₃ C rocking	979	v ₁₃	
v ₁₄	H ₃ C-C stretching	844	v ₁₄	
v ₁₅	O-C-O bending	640	v ₁₅	
v ₁₆	CCO bending	434	v ₁₆	
v ₁₇	C-O-C bending	305	v ₁₇	
v ₁₈	CH ₃ O asym. stretching	3002	v ₁₈	
v ₁₉	CH ₃ C asym. stretching	2983		
v ₂₀	CH ₃ O asym. bending	1447	v ₂₀	
v ₂₁	CH ₃ C asym. bending	1487		
v ₂₂	CH ₃ O rocking	1188	v ₂₂	
v ₂₃	CH ₃ C rocking	1063		
v ₂₄	CH ₃ -CO ₂ out-of-plane bending	610	v ₂₄	
v ₂₅	COC out-of-plane bending	215		
v ₂₆	C-CH ₃ torsion	124		
v ₂₇	O-CH ₃ torsion	120		

6.4 Βιβλιογραφία

- [1] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", W. H. Freeman & Co., San Francisco, 1960.
- [2] D. Braga, F. Grepioni, Acc. Chem. Res., 33 (2000), 601.
- [3] G. Pescitelli, L. Bari, N. Berova, Chem. Soc. Rev., 43 (2014), 5211.
- [4] L. Nikiel, B. Hopkins, T. W. Zerda, J. Phys. Chem., 94 (1990), 7458.
- [5] J. Schuller, Y. B. Melnichenko, R. Richter, E. W. Fischer, Phys. Rev. Lett., 73 (1994), 2224.

- [6] W. Xu, Y. Sun, X. Dong, S. Li, H. Wang, J. Xue, X. Zheng, *Scientific Reports*, 7 (2017), 12182.
- [7] W. G. Rothschild, *Dynamics of Molecular Liquids*, Wiley, New York, (1984).
- [8] R. Kubo, *Fluctuations, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems*, Plenum, New York, (1962).
- [9] A. G. Kalampounias, G. Tsilomelekis, S. Boghosian, *Spectrochim. Acta A*, 135 (2015), 31.
- [10] A. G. Kalampounias, G. Tsilomelekis, S. Boghosian, *J. Molec. Liq.*, 198 (2014), 299.
- [11] A. G. Kalampounias, S. A. Kirillov, W. Steffen, S. N. Yannopoulos, *J. Mol. Struct.*, 651–653 (2003), 475.
- [12] A. G. Kalampounias, S.N. Yannopoulos, W. Steffen, L.I. Kirillova, S.A. Kirillov, *J. Chem. Phys.*, 118 (2003), 8340.
- [13] A. G. Kalampounias, *J. Mol. Struct.*, 1030 (2012), 125.
- [14] A. G. Kalampounias, *J. Phys. Chem. Solids*, 73 (2012), 148.
- [15] T. G. Devi, K. Kumar, *Spectrochim. Acta A*, 62 (2005), 972.
- [16] M. G. Giorgini, M. Musso, A. Asenbaum, G. Döge, *Mol. Phys.*, 98 (2000), 783.
- [17] M. Musso, M. G. Giorgini, G. Döge, A. Asenbaum, *Mol. Phys.*, 92 (1997), 97.
- [18] M. G. Giorgini, M. Musso, P. Ottaviani, *Mol. Phys.*, 99 (2001), 1485.
- [19] A. G. Kalampounias, G. N. Papatheodorou, *J. Phys. Chem. Solids*, 117 (2018), 70.
- [20] F. G. Dijkman, J. H. van Maas, *Applied Spectroscopy*, 30 (1976), 545.
- [21] C. B. Knudsen, A. G. Kalampounias, R. Fehrmann, S. Boghosian, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008), 11996.
- [22] A. G. Kalampounias, G. Tsilomelekis, S. Boghosian, *Vibr. Spectr.*, 65 (2013), 66.
- [23] D. P. Almond, S. Blair, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 13 (1980), 964.
- [24] E. M. Popov, G. A. Kogan, M. I. Struchkova, V. N. Zheltova, *J. Struct. Chem. USSR*, 12 (1971), 61.
- [25] J. K. Wilmschurst, *J. Mol. Spectrosc.*, 1 (1957), 201.
- [26] W. O. George, T. E. Houston, W. C. Harris, *Spectrochim. Acta*, 30A (1974), 1035.
- [27] P. Matzke, O. Chacon, C. Andrade, *J. Mol. Struct.*, 9 (1971), 255.
- [28] Z. Deng, D. E. Irish, *Can. J. Chem.*, 69 (1991), 1766.
- [29] S. A. Kirillov, *Pure Appl. Chem.*, 76 (2004), 171.
- [30] S.A. Kirillov, Novel approaches in spectroscopy of interparticle interactions. Vibrational line profiles and anomalous non-coincidence effects, in *Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and*

Simulations, edited by J. Samios, V. Durov, NATO ASI Series (Dordrecht, 2004), p. 193–227 [ISBN 978-1-4020-1847-3].

- [31] S.A. Kirillov, *Chem. Phys. Lett.*, 303 (1999), 37.
- [32] A. Purkayastha, K. Kumar, *Spectrochim. Acta A*, 43 (1987), 1269.
- [33] V.V. Frolov, in: P.M. Borodin (Ed.), *Nuclear Magnetic Resonance*, Amerind, New Delhi, (1975).
- [34] D. Eisenberg, A.D. McLachlan, *Nature*, 319 (1986), 199.
- [35] D. E. Logan, *Chem. Phys.*, 103 (1986), 215.
- [36] M. G. Giorgini, *Pure Appl. Chem.*, 76 (2004), 157.
- [37] A. G. Kalampounias, G. N. Papatheodorou, *J. Phys. Chem. Solids*, 117 (2018), 70.
- [38] H. D. Thomas, J. Jonas, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989), 4632.
- [39] T. W. Zerda, H. D. Thomas, M. Bradley, J. Jonas, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987), 3219.
- [40] S. A. Kirillov, *J. Mol. Liq.*, 110 (2004), 95.
- [41] S. A. Kirillov, *Pure Appl. Chem.*, 76 (2004), 171.
- [42] R. Kopelman, in “Excited States”, edited by E. C. Lim, Academic, New York, (1975).
- [43] J. Jonas, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1983), 74.
- [44] C. H. Wang, J. McHale, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980), 4039.
- [45] M. G. Giorgini, G. Fini, P. Mirone, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983), 639.
- [46] S. Tarulli, E. J. Baran, *J. Raman Spectrosc.*, 26 (1995), 139.
- [47] Z. Kechi, A. Sokolowska, *J. Raman Spectrosc.*, 27 (1996), 429.
- [48] A. Purkayastha, K. Kumar, *J. Raman Spectrosc.*, 19 (1988), 249.
- [49] A. Das, K. Kumar, *Spectrochim. Acta, Part A*, 54 (1998), 793.
- [50] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th edition, Editor-in-Chief: David R. Lide (National Institute of Standards and Technology). CRC Press/Taylor and Francis Group: Boca Raton, Florida, (2006).

7 Υπερηχητικά Επαγόμενη Διπλοθλαστικότητα

7.1 Εισαγωγή	113
7.2 Μετρήσεις Διπλοθλαστικότητας	114
7.3 Υπερηχητικά Επαγόμενη Διπλοθλαστικότητα	119
7.4 Μη-Στατική Διπλοθλαστικότητα – Μεταβατικές Καταστάσεις	122
7.5 Συμπεράσματα.....	126
7.6 Βιβλιογραφία.....	127

7.1 Εισαγωγή

Οι οπτικές ιδιότητες μη-σφαιρικών μορίων υγρών μπορούν να αλλάξουν εάν εφαρμοστεί σε αυτά υπερηχητικό πεδίο συγκεκριμένης συχνότητας. Η ανισοτροπία στο δείκτη διάθλασης του υγρού, προκαλείται από τη διεύθυνση των μορίων λόγω της υπερηχητικής διαταραχής που εφαρμόζεται [1]. Μελετώντας την υπερηχητικά επαγόμενη διπλοθλαστικότητα, είναι δυνατόν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με τις οπτικές, ακουστικές και γεωμετρικές ιδιότητες των μορίων που απαρτίζουν το διάλυμα [2]. Επιπλέον, είναι δυνατή η μελέτη της δυναμικής του συστήματος μέσω της μη-στατικής υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας [3].

Η φασματοσκοπία της υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας είναι μια εδραιωμένη τεχνική, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί σε πλήθος περιπτώσεων, όπως ο χαρακτηρισμός μη-σφαιρικών σωματιδίων καθώς και η μελέτη συλλογικών μεταφορικών-περιστροφικών κινήσεων μορίων εντός διαλυμάτων [2-6]. Δυστυχώς, θεωρητικά μοντέλα που συνδέουν μικροσκοπικές ιδιότητες με τη μακροσκοπικά παρατηρούμενη διπλοθλαστικότητα δεν είναι ακόμα επαρκώς ακριβή. Αυτά τα μοντέλα λαμβάνουν υπόψιν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων, την πολυδιασπορά του δείγματος, την ανομοιογενή κατανομή του φορτίου, λειτουργούν όμως με βάση μόνο απλές γεωμετρικές αγνοώντας τις επιδράσεις λόγω υδροδυναμικών φαινομένων [7].

Για ισότροπα υγρά και διαλύματα σε ισορροπία η εφαρμογή υπερηχητικού κύματος σε αυτά είναι ικανή να προκαλέσει διπλοθλαστικότητα με το σύστημα να συμπεριφέρεται ως μονοαξονικός κρύσταλλος με τον οπτικό του άξονα να βρίσκεται κατά τη διεύθυνση διάδοσης του κύματος, ενώ μπορούν να προκληθούν μεταβολές στον προσανατολισμό των μορίων κατά την υπερηχητική διαταραχή. Δύο μηχανισμοί είναι υπεύθυνοι για το φαινόμενο, ο πρώτος αφορά το βαθμωτό πεδίο ταχύτητας ενώ ο δεύτερος σχετικά με την πίεση που προκαλείται από τον υπέρηχο [8-12].

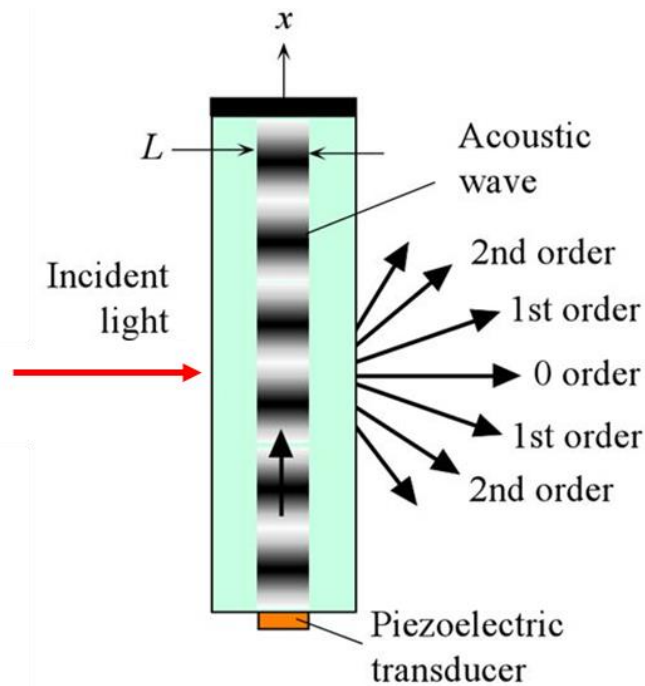
Όταν ο προσανατολισμός των μορίων ακολουθεί το βαθμωτό πεδίο ταχύτητας, τότε η τάξη της επαναδιευθέτησης δεν είναι ομοιόμορφη και προκαλεί διπλοθλαστικότητα ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της έντασης του υπερήχου [8, 9, 11]. Στην περίπτωση που η πίεση λόγω του υπερήχου προκαλεί στατική ροπή στο μόριο, η συχνότητα χαλάρωσης της επαναδιευθέτησης των μορίων είναι μικρότερη από αυτή της υπερηχητικής έντασης [10, 11, 1]. Η υπερηχητικά επαγόμενη διπλοθλαστικότητα είναι γραμμική όταν είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της υπερηχητικής έντασης του υπερήχου και μη-γραμμική όταν είναι ανάλογη της έντασης του υπερήχου [12].

7.2 Μετρήσεις Διπλοθλαστικότητας

Μια τυπική διάταξη για τη μέτρηση της υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας έχει ήδη περιγραφεί στο Κεφάλαιο 2 (βλ. 2.2.2). Στη συνέχεια θα γίνει περιγραφή πειραματικής διάταξης η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά χρησιμοποιώντας αυτή τη φορά στάσιμο υπερηχητικό κύμα εντός της κυψελίδας που περιέχει το υπό μελέτη υγρό.

Δέσμη *laser He-Ne (Spectra Physics)* στα $632,8 \text{ nm}$ και ισχύος 5 mW διέρχεται του δείγματος. Το υγρό δείγμα τοποθετείται σε θερμοστατούμενη κυψελίδα χαλαζία (*quartz*) με τις δύο πλευρές να είναι παράλληλες, απόστασης $d=1 \text{ cm}$. Η ακρίβεια στη ρύθμιση της θερμοκρασίας διατηρήθηκε μέσα σε εύρος μικρότερο του $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Υπερηχητικό πακέτο κυμάτων υψηλής πυκνότητας και συγκεκριμένης συχνότητας εφαρμόστηκε στην κυψελίδα κάθετα της οπτικής διαδρομής χρησιμοποιώντας πιεζοηλεκτρικό στοιχείο (*Olympus*). Γεννήτρια παλμών υψηλής τάσης (*TTi*) χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία του πακέτου κυμάτων. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στο ρυθμό επανάληψης του πακέτου, ρυθμίστηκε χαμηλή συχνότητα επανάληψης προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα θέρμανσης του δείγματος, ενώ η συνολική διάρκεια του παλμού ρυθμίστηκε ώστε να καταστεί δυνατή η δημιουργία στάσιμου κύματος εντός της κυψελίδας. Προκειμένου να μετρηθεί η υπερηχητική ένταση του δείγματος που προκαλεί την επαγόμενη διπλοθλαστικότητα, μελετήθηκε η περίθλαση της δέσμης *laser* που προκαλεί η εφαρμογή του υπερήχου αφού δημιουργείται φράγμα περίθλασης λόγω των πυκνωμάτων και αραιωμάτων στο υγρό (περιοδικές διακυμάνσεις της πυκνότητας). Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως φαινόμενο *Debye-Shears* [13, 14].

Η ταχύτητα του φωτός είναι κατά πολύ μεγαλύτερη της ταχύτητα του ήχου, είναι λογικό επομένως οι μεταβολές στο δείκτη διάθλασης του υγρού που προκαλούνται να θεωρηθούν ως ένα στατικό φράγμα περίθλασης. Η διάρκεια του παλμού ήταν αρκετή ώστε να προλαβαίνει το σύστημα αν φθάνει σε μόνιμη κατάσταση στο μέγιστό της (*plateau*). Εμμέσως, με μέτρηση της έντασης της δέσμης που εξέρχεται του δείγματος, λαμβάνεται πληροφορία σχετικά με την υπερηχητική ένταση. Στην πράξη, λαμβάνεται και εξετάζεται η ένταση του κεντρικού μεγίστου της κατανομής περίθλασης (μηδενική τάξη) αφού η δέσμη περάσει μέσα από ένα οπτικό $\lambda/4$. Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου εντός της κυψελίδας παρουσιάζεται στο *Σχήμα 7.1*.



Σχήμα 7.1. Αναπαράσταση του στάσιμου υπερηχητικού κύματος που δημιουργείται εντός της κυψελίδας. Η ακουστική ένταση υπολογίζεται έμμεσα χρησιμοποιώντας συνδυαστικά το φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής δέσμης φωτός και τη θεωρία Raman-Nath.

Σύμφωνα με τη θεωρία *Raman-Nath*, η συνθήκη που θα πρέπει να ικανοποιείται είναι [15-17]:

$$L \ll \Lambda^2 / \lambda \quad (7.1)$$

όπου L το μήκος της δέσμης, $\Lambda = u_s / f$ το ακουστικό μήκος κύματος και λ το οπτικό μήκος κύματος. Οι παράμετροι u_s και f περιγράφουν την ταχύτητα και τη συχνότητα του υπερήχου αντίστοιχα. Για τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, η ανωτέρω συνθήκη ικανοποιείται για τουλάχιστον δύο τάξεις μεγέθους.

Όταν εφαρμόζεται ηχητικό κύμα, το δείγμα συμπεριφέρεται ως διπλοθλαστικό υλικό, δηλαδή παρουσιάζει οπτική καθυστέρηση φάσης δ και η δέσμη φωτός που εξέρχεται από τον αναλυτή αυξάνει. Η διαφορά φάσης μεταξύ των δύο συνιστωσών (τακτική και έκτακτη) δίνεται από τη σχέση:

$$\delta = k \Delta n d \quad (7.2)$$

όπου k το κυματάνυσμα της δέσμης φωτός ($k=2\pi/\lambda$), d το μήκος της οπτικής διαδρομής και Δn η υπερηχητικά επαγόμενη διπλοθλαστικότητα. Η δέσμη εξέρχεται του δείγματος ως ελλειπτικά πολωμένη και έτσι μέρος της καταλήγει στον φωτοανιχνευτή αφού διέλθει του αναλυτή. Με τη χρήση παλμογράφου γίνεται η ακριβής ρύθμιση των ιδιοτήτων του ηχητικού κύματος αλλά και η μέτρηση της εξερχόμενης δέσμης φωτός. Η χρήση υψηλού αριθμού δειγματοληψίας (256 λήψεις) της δέσμης είναι καθοριστικής σημασίας λόγω της χαμηλής έντασης της δέσμης.

Η τελική ένταση της δέσμης I σχετίζεται με την καθυστέρηση φάσης δ μέσω της σχέσης:

$$I = I_0 \sin^2 \left(\frac{\delta}{2} \right) \quad (7.3)$$

με I_0 την ένταση της δέσμης απουσία ηχητικού κύματος. Για οπτική διαδρομή 1 cm , μήκος κύματος $632,8 \text{ nm}$, το όριο της διακριτικής ικανότητας της διπλοθλαστικότητας είναι της τάξης του 10^{-8} .

Όταν στις κινήσεις διευθέτησης υπάρχει μόνο μία διαδικασία χαλάρωσης, τότε η χρονική εξάρτηση της διπλοθλαστικότητας (μεταβατικό στάδιο – διαδικασία ανόδου) μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\Delta n(t) = \Delta n_{max} (1 - \exp(-t/\tau_{rise})) \quad (7.4)$$

όπου Δn_{max} η μέγιστη τιμή της διπλοθλαστικότητας και τ_{rise} ο αντίστοιχος χρόνος χαλάρωσης για τη διαδικασία αύξησης του Δn .

Η μεταβατική φάση για τη διαδικασία μείωσης του Δn μπορεί να γραφεί ως:

$$\Delta n(t) = \Delta n_{max} \exp(-t/\tau_{decay}) \quad (7.5)$$

Η αντίστοιχη χρονική εξάρτηση της έντασης του *laser* κατά την αύξηση του Δn (*rise*), θα είναι:

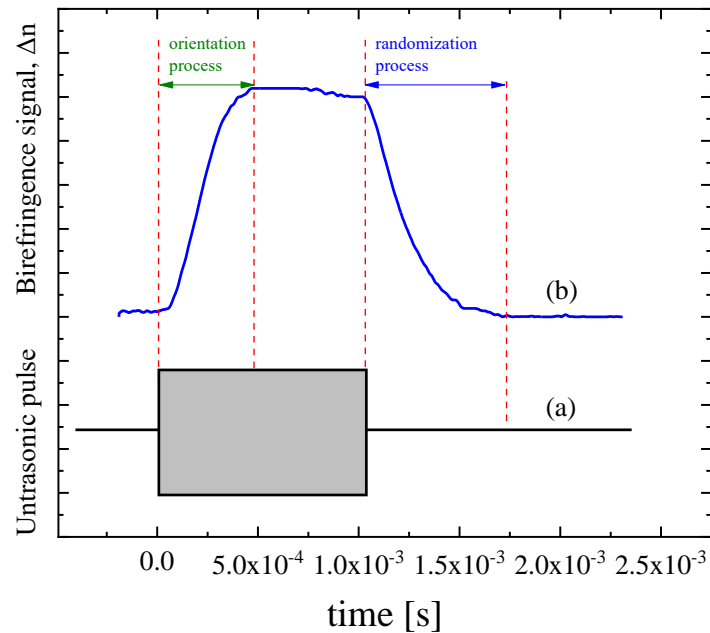
$$I \sim (1 - \exp(-t/\tau_{rise}))^2 \quad (7.6)$$

και για την πτώση του Δn (*decay*), θα είναι:

$$I \sim (1 - \exp(-t/\tau_{decay}))^2 \quad (7.7)$$

Γενικά, η διαδικασία αύξησης και μείωσης της διπλοθλαστικότητας χαρακτηρίζεται από διαφορετικές σταθερές χρόνων που προκύπτουν από τα προφίλ αύξησης και μείωσης, αντίστοιχα. Στη διαδικασία αύξησης του Δn , τα μόρια τείνουν να ευθυγραμμιστούν προς τη διεύθυνση διάδοσης του υπερήχου και το σύστημα εμφανίζει μια διαδικασία αποκατάστασης/χαλάρωσης λόγω αυτού του βεβιασμένου προσανατολισμού. Όταν το πεδίο του υπερήχου παύσει, τότε συμβαίνει η αντίστροφη διαδικασία με διάχυση του συστήματος κατά τυχαίο τρόπο, η οποία είναι επίσης μια διαδικασία αποκατάστασης/χαλάρωσης, αλλά εν γένει διαφορετική από την προηγούμενη.

Στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζεται ο υπερηχητικό κυματοπακέτο που εφαρμόστηκε καθώς και το σήμα της μη-στατικά υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας που καταγράφηκε σε διάλυμα οξικού μεθυλεστέρα - αιθανόλης κλάσματος όγκου $\varphi=0.5$ στους 25 °C. Η παρατηρούμενη άνοδος και πτώση του σήματος αποδίδεται στις διαδικασίες διευθέτησης και αποδιευθέτησης των μορίων του διαλύματος αντίστοιχα. Η πίεση, που έπεται της διέλευσης του ηχητικού κύματος, επάγει περιστροφική ροπή, η οποία προσανατολίζει τα μόρια κατά τη διεύθυνση διάδοσης της δέσμης. Οι χρόνοι ανόδου και πτώσης του σήματος της διπλοθλαστικότητας μπορούν να προσδιοριστούν με προσαρμογή καμπύλης (*fitting*) με μια απλή εκθετική καμπύλη. Το πρόσημο του σήματος ήταν θετικό, κάτι το οποίο εξαρτάται από τον προσανατολισμό των μορίων. Θετικό πρόσημο δηλώνει πως ο κύριος άξονας των μορίων είναι παράλληλος προς τη διεύθυνση της διάδοσης του υπερήχου. Το σήμα της διπλοθλαστικότητας φτάνει σε κορεσμό όταν όλα τα μόρια του υλικού έχουν προσανατολιστεί πλήρως.



Σχήμα 7.2. (a) Το υπερηχητικό πακέτο κυμάτων που εφαρμόζεται στο δείγμα. (b) Χαρακτηριστικό σήμα της μη στατικής υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας σε διάλυμα οξικού μεθυλεστέρα - αιθανόλης (κλάσμα όγκου $\varphi=0.5$) σε θερμοκρασία $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η συχνότητα του ηχητικού κύματος ήταν 880 kHz .

7.3 Υπερηχητικά Επαγόμενη Διπλοθλαστικότητα

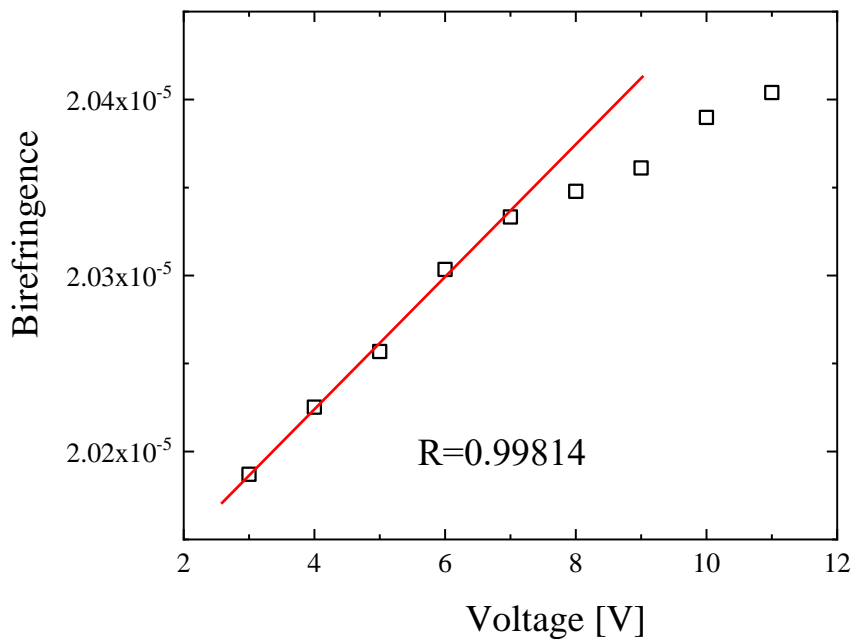
Στο Σχήμα 7.3 παρουσιάζεται η εξάρτηση της επαγόμενης διπλοθλαστικότητας από την εφαρμοζόμενη τάση στο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο για το διάλυμα με κλάσμα όγκου $\varphi=0.5$. Η διπλοθλαστικότητα που παρουσιάζεται το διάλυμα, είναι ανάλογη της ηλεκτρικής τάσης μέχρι κάποιο σημείο, οπότε η υπερηχητικά επαγόμενη διπλοθλαστικότητα στα διαλύματα οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης είναι γραμμική. Σε υψηλότερα πεδία (μεγαλύτερη τάση), η διπλοθλαστικότητα τείνει να πιάσει μια σταθερή τιμή (κορεσμός). Το μέγεθος των μορίων του οξικού μεθυλεστέρα είναι αρκετά μικρότερο του μήκους κύματος του υπερήχου που εφαρμόζεται, με συνέπεια ο κύριος άξονας των μορίων να τείνει να ευθυγραμμιστεί κατά τη διεύθυνση διάδοσης του κύματος. Σε αυτή τη περίπτωση, η ενεργός τιμή της υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας (Δn_{rms}) δίνεται από τον τύπο [2, 18]:

$$\Delta n_{rms} = \frac{2\Delta\varepsilon}{3\bar{n}} \sqrt{\frac{Rn_s}{2A} \frac{W_u}{\rho c_0^3}} \frac{\omega}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\Gamma}\right)^2}} \quad (7.8)$$

όπου W_u είναι η υπερηχητική ένταση, $\Delta\varepsilon$ η ανισοτροπία της διηλεκτρικής σταθεράς εάν όλα τα μόρια ήταν προσανατολισμένα προς μια κατεύθυνση, ρ η πυκνότητα ισορροπίας, c_0 η ταχύτητα του ήχου στο όριο των χαμηλών συχνοτήτων, Γ ο χρόνος επαναδιευθέτησης των μορίων, A ένας συντελεστής συσχετιζόμενος με την ελεύθερη ενέργεια, ω η συχνότητα του ηχητικού κύματος και R η παράμετρος σύζευξης μεταφοράς-επαναδιευθέτησης, η οποία δίνεται από τη σχέση [19]:

$$R = \frac{2\mu^2}{vn_s} \quad (7.9)$$

με μ , v να είναι παράμετροι σχετικοί με το ιξώδες ιξώδες και n_s το εγκάρσιο ιξώδες του δείγματος. Η γραμμική συμπεριφορά που παρατηρείται στο Σχήμα 7.3, βασίζεται στη σχέση (7.8), όπου η διπλοθλαστικότητα (Δn_{rms}) είναι ανάλογη της ρίζας της εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής τάσης.

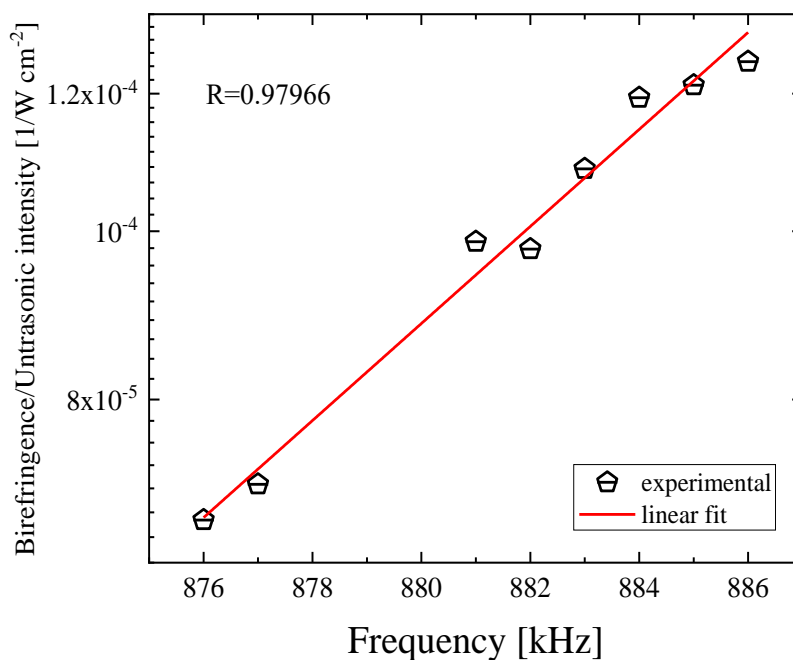


Σχήμα 7.3. Γραφική παράσταση της επαγόμενης διπλοθλαστικότητας συναρτήσει της υπερηχητικής έντασης σε διάλυμα οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη (κλάσμα όγκου $\varphi=0.5$) στους 25 °C. Τα δεδομένα παρουσιάζουν

7 Υπερηχητικά Επαγόμενη Διπλοθλαστικότητα

υψηλή γραμμική συσχέτιση, κάτι που είναι φανερό από την τιμή του $R=0.99159$ (Pearson's R). Η υπερηχητική συχνότητα ήταν 880 kHz.

Στο Σχήμα 7.4 παρουσιάζεται η εξάρτηση της υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας από τη συχνότητα, κανονικοποιημένη ως προς την ένταση του υπερήχου. Τα δεδομένα αφορούν το διάλυμα για κλάσμα όγκου $\varphi=0.5$ και παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση, που οφείλεται στη βάρθρωση της μεταφορικής ταχύτητας ανάμεσα στα μόρια του οξικού μεθυλεστερά και στα μόρια του διαλύτη (αιθανόλη). Αυξάνοντας τη συχνότητα, η μεταφορική κίνηση των μορίων του οξικού μεθυλεστερά παρεμποδίζεται σε σχέση με τα μόρια του διαλύτη, αυτό οφείλεται στη διαφορετική τιμή της ταχύτητας του υπερήχου στο καθαρό οξικό μεθυλεστερά και στη καθαρή αιθανόλη. Η διαφορά αυτή στη μεταφορική ταχύτητα προκαλεί αύξηση στην πίεση ακτινοβολίας στα μόρια του οξικού μεθυλεστερά, η οποία οδηγεί σε αύξηση της διπλοθλαστικότητας, με αύξηση της συχνότητας. Η παρατήρηση αυτή είναι αναμενόμενη, αν ληφθεί υπόψιν πως η υπερηχητικά επαγόμενη διπλοθλαστικότητα σχετίζεται με το μέσο προσανατολισμό των μορίων, ο οποίος φέρει εξάρτηση από τη συχνότητα [1]. Πέραν αυτού, τα αποτελέσματα που προέκυψαν βρίσκονται σε συμφωνία με αποτελέσματα πειραμάτων σκέδασης φωτός [1]. Το γεγονός αυτό είναι ένδειξη πως η μέθοδος μέτρησης υπερηχητικής έντασης, όπως παρουσιάζεται εδώ, βασίζεται σε έγκυρο θεωρητικό υπόβαθρο.

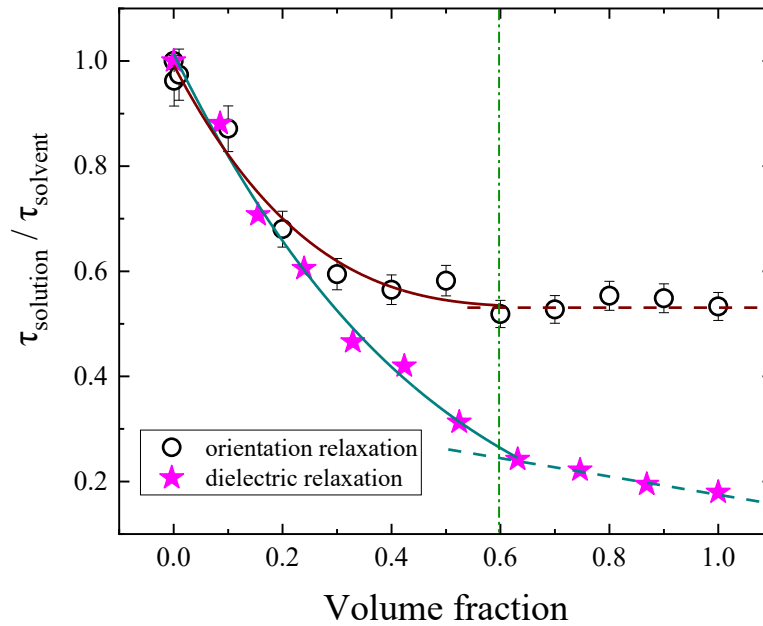


Σχήμα 7.4. Η εξάρτηση από τη συχνότητα της κανονικοποιημένης διπλοθλαστικότητας για διάλυμα κλάσματος όγκου $\varphi=0.5$ οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη στους 25 °C. Η τιμή του Pearson's R , δηλώνει ισχυρή γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δύο ποσοτήτων.

7.4 Μη-Στατική Διπλοθλαστικότητα – Μεταβατικές Καταστάσεις

Με την εφαρμογή του υπερηχητικού πεδίου στο δείγμα, η παρατηρούμενη διπλοθλαστικότητα αυξάνει με ορισμένο ρυθμό έως ότου φθάσει μια σταθερή τιμή. Εάν το υπερηχητικό πεδίο παύσει, η διπλοθλαστικότητα θα μειωθεί με ρυθμό που να αντιπροσωπεύει τη μεταβολή στον προσανατολισμό των μορίων στο διάλυμα. Οι χρόνοι που αντιπροσωπεύουν την άνοδο και πτώση της διπλοθλαστικότητας σχετίζονται με τους μηχανισμούς προσανατολισμού (εξαναγκασμένη διαδικασία) και αποπροσανατολισμού (αυθόρμητη διαδικασία) των μορίων. Μια απλή/μονή διαδικασία χαλάρωσης/αποκατάστασης μπορεί να προσαρμοστεί (*fitting*) με κατάλληλη εξίσωση και οι χρόνοι χαλάρωσης/αποκατάστασης που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.5, για όλα τα διαλύματα που μελετήθηκαν. Τα αποτελέσματα φανερώνουν πως οι αλλαγές στους χρόνους χαλάρωσης δεν είναι μονότονες συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα. Έως το διάλυμα $\varphi=0.6$ υπάρχει μια πτωτική τάση ενώ για διαλύματα με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οι χρόνοι παραμένουν σχεδόν σταθεροί ή αλλάζουν με πολύ διαφορετικό ρυθμό. Η αλλαγή αυτή στη συμπεριφορά των δεδομένων συσχετίζεται με την ύπαρξη δύο ειδών μορίων οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα, η ύπαρξη των οποίων αποδείχθηκε από τα δεδομένα των μετρήσεων απορρόφησης υπερύθρου και *Raman*, όπως αυτά παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 6 [14]. Μικροσκοπικά, θεωρείται πως η διάλυση του οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη επηρεάζει τη ρευστότητα του διαλύματος, όπως φαίνεται και από τα σχετικά αποτελέσματα ιξώδους, με συνέπεια οι αντίστοιχοι χρόνοι χαλάρωσης να μην είναι σταθεροί. Μετά το χαρακτηριστικό διάλυμα $\varphi=0.6$, περαιτέρω διάλυση επιφέρει αλλαγές στους χρόνους χαλάρωσης με διαφορετικό ρυθμό.

Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι του μηχανισμού διηλεκτρικής χαλάρωσης/αποκατάστασης, όπως προκύπτουν σύμφωνα με τους *Shirke et al* [20], παρουσιάζονται για σύγκριση στο Σχήμα 7.5. Αμφότεροι οι χρόνοι χαλάρωσης εμφανίζουν τα ίδια χαρακτηριστικά, παρά τη διαφορά στη χρονική κλίμακα των δύο τεχνικών, η οποία οφείλεται σε εγγενείς διαφορές ανάμεσα στις δύο μεθόδους.



Σχήμα 7.5. Οι χρόνοι χαλάρωσης που οφείλονται στη διευθέτηση των μορίων (κυκλικά σημεία) ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου των διαλυμάτων στους 25°C. Οι αντίστοιχοι χρόνοι διηλεκτρικής χαλάρωσης (σημεία αστερίσκοι).

Η αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών σωματιδίων μπορεί να επιφέρει σημαντικούς περιορισμούς στις περιστροφικές κινήσεις. Συλλογικές κινήσεις που οφείλονται σε ισχυρώς αλληλεπιδρώντα μόρια, επιφέρουν μεγαλύτερους χρόνους χαλάρωσης. Στο Σχήμα 7.5 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικοί χρόνοι και από τις δύο τεχνικές σε κανονικοποιημένη μορφή. Αμφότεροι παρουσιάζουν μονότονη πτωτική τάση όσο μειώνεται η διάλυση στα διαλύματα.

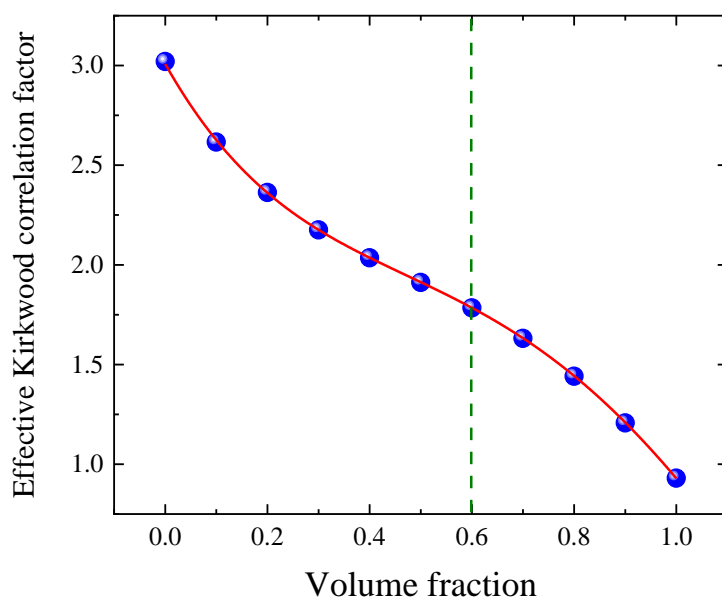
Επίσης έγινε υπολογισμός του δείκτη συσχέτισης *Kirkwood*, ο οποίος παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον προσανατολισμό των ηλεκτρικών διπόλων σε πολικά υγρά, όπως στην περίπτωση των διαλυμάτων που εξετάστηκαν.

Σε δυαδικό σύστημα, ο παράγοντας *Kirkwood* (g_{eff}) δίνεται από τη σχέση [21, 22]:

$$g^{eff} = \left\{ \frac{(\epsilon_{0m} - \epsilon_{\infty m})(2\epsilon_{0m} + \epsilon_{\infty m})}{\epsilon_{0m}(\epsilon_{\infty m} + 2)^2} \right\} \left\{ \frac{4\pi N_A}{9k_B T} \left(\frac{\mu_1^2 \rho_1}{M_1} \varphi_1 + \frac{\mu_2^2 \rho_2}{M_2} \varphi_2 \right) \right\}^{-1} \quad (7.10)$$

Με μ , T , ρ και N_A να είναι το μοριακό βάρος, η θερμοκρασία, η πυκνότητα και ο αριθμός Avogadro αντίστοιχα. ε_{0m} και $\varepsilon_{\infty m}$ είναι οι διηλεκτρικές παράμετροι ενώ φ_1 και φ_2 δηλώνουν τα κλάσματα όγκου του οξικού μεθυλεστέρα και αιθανόλης στα διαλύματα, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 7.6 παρουσιάζονται οι τιμές του παράγοντα Kirkwood για όλα τα διαλύματα, ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου του οξικού μεθυλεστέρα στους 25 °C. Οι τιμές του παράγοντα παρουσιάζουν πτωτική τάση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα, ένδειξη ασθενών αλληλεπιδράσεων διαλυτοποιημένης ουσίας - διαλύτη. Η συμπεριφορά των δεδομένων είναι ανάλογη με αυτή των χρόνων χαλάρωσης, όπου ασθενές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων συνεπάγονται μικρότερους χρόνους χαλάρωσης.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως παρατηρείται μια μεταβολή στη συμπεριφορά της καμπύλης κοντά στο σημείο $\varphi=0.6$, παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στο διάγραμμα των χρόνων χαλάρωσης περίπου στο ίδιο σημείο. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, η παρατήρηση αυτή σχετίζεται με την παρουσία δύο ειδών μορίων οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα.

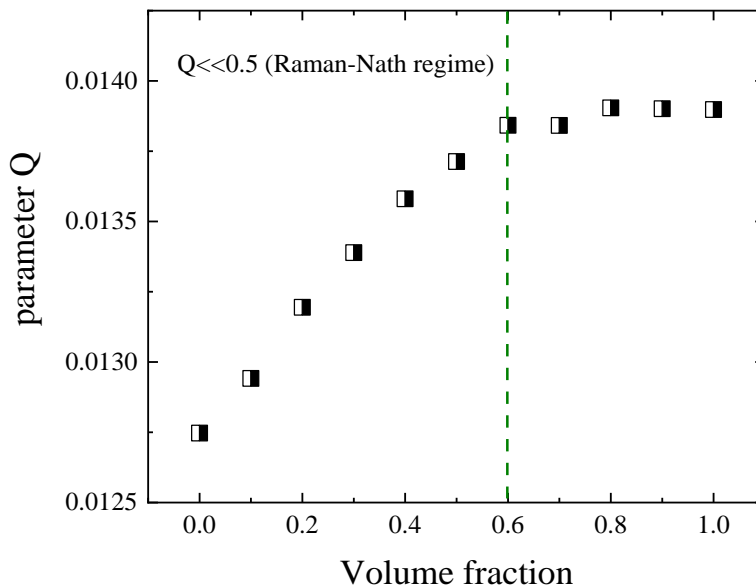


Σχήμα 7.6. Γραφική παράσταση του παράγοντα Kirkwood ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου του οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη στους 25 °C. Η διακεκομμένη γραμμή υποδεικνύει το χαρακτηριστικό κλάσμα όγκου $\varphi=0.6$.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά της παραμέτρου Q ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου του οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα. Ο τύπος που δίνει την τιμή της παραμέτρου Q είναι [23]:

$$Q = \frac{2\pi d\lambda}{n_s \Lambda^2} \quad (7.11)$$

όπου Λ και n_s είναι το υπερηχητικό μήκος κύματος και ο δείκτης διάθλασης του εκάστοτε διαλύματος, αντίστοιχα. Η τιμή της παραμέτρου Q μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστεί ο τύπος περίθλασης που επικρατεί, *Raman-Nath* ή *Bragg*. Τιμές Q κάτω από 0.5 δηλώνουν περίθλαση *Raman-Nath*, ενώ τιμές άνω του 4π αντιστοιχούν σε περίθλαση *Bragg*. Η εξάρτηση της παραμέτρου από τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.7. Οι τιμές Q που υπολογίστηκαν βρέθηκαν να είναι αρκετά κάτω του ορίου 0.5, κάτι που σημαίνει πως η περίθλαση *Raman-Nath* είναι η επικρατούσα σε όλα τα διαλύματα. Παρατηρείται επίσης μεταβολή στη συμπεριφορά των τιμών πριν και μετά το διάλυμα με $\varphi=0.6$, παρόμοια συμπεριφορά με αυτή που παρατηρήθηκε και στα δεδομένα των χρόνων χαλάρωσης/αποκατάστασης (βλ. Σχήμα 7.5).



Σχήμα 7.7. Η παράμετρος Q συναρτίζει της συγκέντρωσης του οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη στους 25°C. Η διακεκομμένη γραμμή δηλώνει το διάλυμα $\varphi=0.6$, σημείο καμπής των διαφορών ιδιοτήτων.

7.5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία έγινε μελέτη της υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας διαλυμάτων οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη. Χρησιμοποιήθηκε η θεωρία *Raman-Nath* για την αξιολόγηση των σχετικών διακυμάνσεων της ακουστικής έντασης. Η παρατηρούμενη διπλοθλαστικότητα αποδόθηκε στον προσανατολισμό των μορίων κατά τη διεύθυνση του ηχητικού πεδίου που εφαρμόστηκε. Επίσης, μετρήθηκε η στατικά υπερηχητικά επαγόμενη διπλοθλαστικότητα ως συνάρτηση της υπερηχητικής έντασης και βρέθηκε ανάλογη της εφαρμοζόμενης τάσης στο πιεζοηλεκτρικό (γραμμική διπλοθλαστικότητα). Η ένταση της διπλοθλαστικότητας παρουσιάζει γραμμική συμπεριφορά ως προς τη συχνότητα, αποτέλεσμα του βαθμωτού πεδίου μεταφορικών ταχυτήτων ανάμεσα στα μόρια του οξικού μεθυλεστέρα και της αιθανόλης. Από τα δεδομένα της μη-στατικής συμπεριφοράς της διπλοθλαστικότητας (μεταβατική κατάσταση), βρέθηκαν οι χρόνοι ανόδου και πτώσης του σήματος διπλοθλαστικότητας και έγινε προσαρμογή με απλές εκθετικές συναρτήσεις, ένδειξη μηχανισμού μιας απλής/μονής διαδικασίας χαλάρωσης/αποκατάστασης.

Οι σχετικά μικροί χρόνοι χαλάρωσης που μετρήθηκαν πιθανόν να σημαίνουν πως η υπερηχητικά επαγόμενη διπλοθλαστικότητα επηρεάζεται από τις συλλογικές κινήσεις στη μικρή και ενδιάμεση κλίμακας τάξης. Οι χρόνοι χαλάρωσης βρέθηκε πως μειώνονται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα, ένδειξη μεταβολής αλληλεπιδράσεων διαλυμένης ουσίας-διαλύτη, υπόθεση που στηρίζεται και από τα δεδομένα του παράγοντα *Kirkwood*. Η συμπεριφορά του παράγοντα παρουσιάζει μεταβολή γύρω από σημείο $\varphi=0.6$, ομοίως με τη συμπεριφορά του χρόνου χαλάρωσης, επίσης σχετιζόμενη με την ύπαρξη δύο ειδών μορίων στα διαλύματα, η ύπαρξη των οποίων αποδείχθηκε χρησιμοποιώντας δονητικές φασματοσκοπίες (*Raman* και *IR*)

Οι τιμές του παράγοντα Q χρησιμοποιήθηκαν ως ένδειξη για τον προσδιορισμό του τύπου περίθλασης που επικρατεί, *Raman-Nath* ή *Bragg*, με την περίθλαση *Raman-Nath* να επικρατεί στο σύνολο των διαλυμάτων που εξετάστηκαν. Οι τιμές του Q αυξάνουν όσο αυξάνει η συγκέντρωση του οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα με τα δεδομένα να παρουσιάζουν μείωση της αύξησης αυτής μετά το σημείο $\varphi=0.6$, σημείο μεταβολής και άλλων φυσικών μεγεθών. Η

ανωτέρω συμπεριφορά αποδίδεται επίσης στην ύπαρξη δύο ειδών μορίων οξικού μεθυλεστέρα που συνυπάρχουν στα διαλύματα.

7.6 Βιβλιογραφία

- [1] N. C. Hilyard, H. G. Jerrard, *J. Appl. Phys.*, 33 (1962), 3470.
- [2] H. Nomura, T. Matsuoka, S. Koda, *J. Molec. Liq.*, 96-97 (2002), 135.
- [3] K. Yasuda, T. Matsuoka, S. Koda, H. Nomura, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996), 5892.
- [4] K. Yasuda, T. Matsuoka, S. Koda, H. Nomura, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997), 1138.
- [5] H. Nomura, S. Koda, T. Matsuoka, *Memoirs of the School of Engineering, Nagoya University*, 51 (1999), 107.
- [6] K. Yasuda, T. Matsuoka, S. Koda, H. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994), 2901.
- [7] M. C. Fair, J. L. Anderson, *J. Colloid Interface Sci.*, 127 (1989), 388.
- [8] H. G. Jerrard, *Ultrasonics*, 2 (1964), 74.
- [9] R. Lipeles, D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980), 6199.
- [10] S. Oka, *Kolloid Z.*, 87 (1939), 37.
- [11] S. Oka, *Z. Phys.*, 116 (1940), 632.
- [12] H. D. Ou-Yang, R. A. MacPhail, D. Kivelson, *Phys. Rev. A*, 33 (1986), 611.
- [13] P. Debye, F. W. Shears, *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, 18 (1932), 409.
- [14] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, 6th ed., Pergamon, Oxford, (1983).
- [15] C. V. Raman, N. S. N. Nath, *Proc. Ind. Acad. Sci. Sect. A*, 2 (1935), 406.
- [16] C. V. Raman, N. S. N. Nath, *Proc. Ind. Acad. Sci. Sect. A*, 2 (1935), 413.
- [17] C. V. Raman, N. S. N. Nath, *Proc. Ind. Acad. Sci. Sect. A*, 3 (1936), 119.
- [18] H. Nomura, T. Matsuoka, S. Koda, in *Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations*, J. Samios and V. A. Durov (eds.), (2004) Kluwer Academic Publishers, 167-192.
- [19] P. G. De Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd edition, (1993) Claredron, Oxford.
- [20] R. M. Shirke, A. Chaudhari, N. M. More, P. B. Patil, *J. Chem. Eng. Data*, 45 (2000), 917.
- [21] H. Frohlich, *Theory of dielectrics*, (1949) Oxford University Press, London.
- [22] A. C. Kumbharkhane, S. M. Puranik, S. C. Mehrotra, *J. Solution Chem.*, 22 (1993), 219.

[23] C. B. Scruby, L. E. Drain, Laser Ultrasonics; Adam Higler: Bristol, (1990).

8 Προσομοιώσεις

8.1 Εισαγωγή	130
8.2 Διάταξη Pulse Echo ως Ηλεκτρικό Κύκλωμα, Μοντέλο Leach.....	131
8.3 Θεωρητική Περιγραφή	132
8.3.1 Διάδοση του Κύματος.....	132
8.3.2 Η Απόσβεση.....	133
8.3.3 Καταστατικές Εξισώσεις Πιεζοηλεκτρικών	133
8.3.4 Χωρητικότητα του Πιεζοηλεκτρικού Κρυστάλλου.....	134
8.3.5 Συντελεστής Ποιότητας Q.....	135
8.3.6 Μεταβλητές Περιγραφής Ακουστικού Συστήματος	135
8.3.7 Σχέσεις Γραμμής Μετάδοσης.....	136
8.3.8 Ακουστικό Μέρος του Κυκλώματος	137
8.4 Απώλειες Πειραματικής Διάταξης	141
8.4.1 Υπολογισμός των Απωλειών.....	142
8.5 Αποτελέσματα.....	143
8.5.1 Αποτελέσματα Ταχύτητας Διάδοσης του Ήχου.....	143
8.5.2 Αποτελέσματα Απορρόφησης	145
8.5.3 Αποτελέσματα Προσαρμογής Καμπύλης.....	146
8.6 Συμπεράσματα.....	148
8.7 Βιβλιογραφία.....	149

8.1 Εισαγωγή

Ανάμεσα στις εφαρμογές των υπερήχων είναι και αυτός των μη-καταστροφικών μετρήσεων (*non-destructive evaluation*). Σε τέτοιου είδους εφαρμογές ο στόχος είναι η λήψη πληροφορίας στο εσωτερικό ενός δείγματος χωρίς το άνοιγμα ή την καταστροφή του. Παραδείγματα τέτοιων μετρήσεων είναι ο ιατρικός υπέρηχος (π.χ. καρδιολογικός και γυναικολογικός), μετρήσεις εντός αγωγών ή δεξαμενών για την εκτίμηση της στάθμης καθώς και εκτίμηση της μηχανικής κατάστασης μεταλλικών κατασκευών ή δομικών μερών κτηρίων.

Τα τελευταία χρόνια, η αύξηση της επεξεργαστικής ισχύς των Η/Υ καθώς και η μείωση του κόστους απόκτησης αυτής, έχουν εδραιώσει τη χρήση Η/Υ στα πανεπιστήμια και τις ερευνητικές υποδομές ως ένα αναπόσπαστο κομμάτι της ερευνητικής διαδικασίας. Μια από τις περιπτώσεις όπου η χρήση Η/Υ δεν περιορίζεται μόνο στην απλή ανάλυση των δεδομένων, στο σχεδιασμό γραφικών παραστάσεων ή στη λειτουργία του ως κειμενογράφου, είναι αυτή των προσομοιώσεων. Σήμερα, υπάρχει μια πληθώρα από εξειδικευμένο λογισμικό ικανό να ανταποκριθεί σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών:

- Κινήσεις ρευστών, με μεγάλο πλήθος εφαρμογών όπως αεροδυναμική και υδροδυναμική αεροναυπηγική, αεροδιαστημική.
- Προσομοιώσεις ηλεκτρικών κυκλωμάτων.
- Προσομοιώσεις *Monte Carlo* με ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών από τη στατιστική φυσική έως τη βιολογία.
- Εύρεση ιδιοτήτων χημικών ενώσεων, μελέτη χημικών ενώσεων που δεν έχουν παρασκευασθεί μέχρι τώρα.
- Στη μελέτη των υλικών, όπως προσομοίωση θραύσης και ελαστικότητας, προσομοίωση αντοχής εξαρτημάτων υπό πίεση, προσομοίωση ρυθμού φθοράς υλικών και εξαρτημάτων.
- Στη μετεωρολογία για πρόγνωση κινήσεων αερίων μαζών, προσομοίωση ακραίων καιρικών φαινομένων, μεταφορές ρύπων.

Αναλόγως την απαιτούμενη ακρίβεια στα αποτελέσματα, κρίνεται και η απαιτούμενη επεξεργαστική ισχύς. Είναι γεγονός όμως, πως πολύ ικανοποιητικά δεδομένα μπορούν να ληφθούν χωρίς παράλογες απαιτήσεις εξοπλισμού, καθιστώντας έτσι τις προσομοιώσεις εξαιρετική πηγή υποστήριξης και επιβεβαίωσης για την πειραματική έρευνα ή πολύτιμο οδηγό για τη θεωρητική τεκμηρίωση.

8.2 Διάταξη Pulse Echo ως Ηλεκτρικό Κύκλωμα, Μοντέλο Leach

Με την πάροδο των χρόνων, πλήθος μοντέλων έχουν προταθεί για την ηλεκτρική περιγραφή πιεζοηλεκτρικών κρυστάλλων. Ανάμεσα στα πιο δημοφιλή μοντέλα που κάνουν χρήση γραμμής μετάδοσης είναι και αυτά των *Mason* [1], το μοντέλο *KLM* [2] και το μοντέλο του *Leach* [3], κάθε ένα με τα δικά του πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Επιλέχθηκε το μοντέλο του *Leach* καθώς σε αυτό είναι πιο εύκολα κατανοητή η διπλή κατεύθυνση του σήματος.

Τα περισσότερα μοντέλα χρησιμοποιούν μετασχηματιστές για να περιγράψουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρικών και μηχανικών συστημάτων καθώς και των μηχανικών και ακουστικών συστημάτων. Η χρήση μετασχηματιστών στα κυκλώματα θεωρείται πλέον ξεπερασμένη και η ενσωμάτωση γραμμών μετάδοσης (*transmission lines*) επιτρέπει την ευκολότερη κατανόηση του κυκλώματος ενώ διορθώνει και τις αστοχίες που εισήγαγε η χρήση μετασχηματιστών. Μάλιστα σε μερικά μοντέλα, έχει παρατηρηθεί πως τα αποτελέσματα της χρήσης μετασχηματιστών μπορούν να βγάλουν μέχρι και αρνητική τιμή πυκνωτή [1]. Αντιθέτως, το μοντέλο *Leach* [3], χρησιμοποιούνται ελεγχόμενες πηγές τάσης και ρεύματος ως αντίστοιχο των μετασχηματιστών. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει πιο απλές εξισώσεις που περιγράφουν το σύστημα, ενώ είναι πολύ πιο εύκολη η εισαγωγή και εκτέλεση του κυκλώματος σε προγράμματα τύπου *SPICE*.

Το μοντέλο βασίζεται σε κύκλωμα σχεδιασμένο στο πρόγραμμα ανάλυσης κυκλωμάτων *LTSPICE IV* το οποίο αντιστοιχεί το ακουστικό μέσο σε μια γραμμή μετάδοσης με απώλειες (*lossy transmission line*). Συνήθως όταν περιγράφονται ηλεκτρικά κυκλώματα, δεν λαμβάνονται υπόψιν οι πραγματικές συμπεριφορές των επιμέρους στοιχείων και έτσι όλοι οι υπολογισμοί γίνονται στη βάση των θεωρητικών αποκρίσεων και προδιαγραφών. Αυτό βέβαια απέχει κατά κάποιο ποσοστό από τη πραγματικότητα, ανάλογα βέβαια την εφαρμογή και την ανοχή σε αποκλίσεις σε κάθε περίπτωση. Η θεωρητική περιγραφή όμως, εισάγει ένα μεγάλο εμπόδιο στην ηλεκτρονική περιγραφή ακουστικού συστήματος, η ηλεκτρονική ανάλυση δεν λαμβάνει υπόψιν απώλειες του συστήματος, κάτι που είναι το ζητούμενο σε τέτοιου είδους εγχείρημα. Για να ξεπεραστεί αυτή η δυσκολία, στην καρδιά του κυκλώματος βρίσκεται η έννοια της γραμμής μετάδοσης με απώλειες. Στην ουσία πρόκειται για αγωγό με αντίσταση που εξαρτάται από το μήκος της γραμμής, μια προσέγγιση αρκετά πιο κοντά στην πραγματικότητα από τη θεωρητική περιγραφή αγωγού μηδενικής αντίστασης. Η γραμμή μετάδοσης χρησιμοποιείται στην περιγραφή του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου αλλά και στην περιγραφή του μέσου, στοιχεία στα οποία υπάρχει απόσβεση του ακουστικού κύματος. Στα μέσα απείρου

μήκους, το ρόλο της απόσβεσης αναλαμβάνει μια αντίσταση, η οποία ορίζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να αντιπροσωπεύει την ακουστική εμπέδηση των άκρων του συστήματος.

Χρησιμοποιούνται επίσης στοιχεία απόσβεσης (πυκνωτές, πηγές, πηνία) για την αντιστοίχιση της απόσβεσης ως ανάλογο μιας αποσβένουσας ταλάντωσης. Η σύνδεση ηλεκτρικού κυκλώματος με το σύστημα υπερήχων γίνεται μέσω αναλόγου εμπέδησης, όπου οι μηχανικές δυνάμεις (ταλαντώσεις) του συστήματος αναπαρίστανται ως μεταβολές στην τάση ενώ η ταχύτητα των σωματιδίων ως ηλεκτρικό ρεύμα.

8.3 Θεωρητική Περιγραφή

Προκειμένου να μη γίνει πολύ περίπλοκη η θεωρητική περιγραφή, έγιναν κάποιες παραδοχές και απλοποιήσεις. Αρχικά θεωρείται πως η διάδοση του ηχητικού κύματος γίνεται προς μία μόνο κατεύθυνση με διαμήκη κύματα επίπεδης γεωμετρίας. Οι εντάσεις θεωρούνται αρκετά χαμηλές ώστε να διατηρηθούν οι γραμμικές σχέσεις και με την αρχή της επαλληλίας να διατηρεί την ισχύ της. Τέλος, οι απώλειες της ενέργειας κατά τη διάδοση του κύματος θεωρούνται αμελητέες προκειμένου να μην συμπεριληφθούν και σχέσεις απώλειας.

8.3.1 Διάδοση του Κύματος

Έστω u (m/s) η ταχύτητα διάδοσης του υπερήχου για δεδομένο μέσο. Ένας στιγμιαίος παλμός μπορεί να θεωρηθεί ως μια παροδική διαταραχή στην οποία αντιδρά το μέσο. Για διαμήκες κύμα, η διαταραχή αυτή παίρνει τη μορφή περιοχών υψηλότερης και χαμηλότερης πυκνότητας καθώς το κύμα διαδίδεται. Τα πυκνώματα και αραιώματα εντός του μέσου σχετίζονται με την πυκνότητα αυτού ρ , ενώ η δύναμη που επαναφέρει το σύστημα στην πρότερη κατάστασή του σχετίζεται με την τιμή του μέτρου ελαστικότητας όγκου B (*bulk modulus*). Οι δύο αυτές ποσότητες σχετίζονται με την ταχύτητα διάδοσης μέσω της σχέσης:

$$u = \sqrt{\frac{B}{\rho}} \quad (8.1)$$

Με παρόμοιο τρόπο, σε ηλεκτρική γραμμή μετάδοσης, γίνεται η διάδοση ενός ηλεκτρικού παλμού. Οι παλμοί θα διανύσουν την απόσταση της γραμμής σε σύντομο αλλά πεπερασμένο χρόνο. Η αντίστοιχη ταχύτητα διάδοσης είναι c_{el} (m/s). Ομοίως με τα ηχητικά κύματα, οι ηλεκτρικοί παλμοί μπορούν να θεωρηθούν ως περιοχές με μεγαλύτερη και μικρότερη πυκνότητα φορτίου. Η ταχύτητα διάδοσης του παλμού είναι μια συνάρτηση της επαγωγής L (H/m) ανά μονάδα μήκους και της χωρητικότητας C (F/m) ανά μονάδα μήκους:

$$c_{el} = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (8.2)$$

$$L = \rho A \quad (8.3)$$

$$C = \frac{1}{c^2 \rho A} \quad (8.4)$$

όπου A (m^2) είναι η επιφάνεια του πιεζοηλεκτρικού.

8.3.2 Η Απόσβεση

Σε κάθε ένα από τα δύο παραπάνω κύματα (ακουστικό και ηλεκτρικός παλμός), η αρχική ενέργεια μειώνεται εκθετικά με την απόσταση. Κατά αναλογία, η αντίσταση της γραμμής μετάδοσης ανά μονάδα μήκους θα είναι R (Ω/m) και συνδέεται με τον ακουστικό παλμό σύμφωνα με τη σχέση:

$$R = 2\rho c A a \quad (8.5)$$

με a (Np/m) να είναι ο υπερηχητικός συντελεστής απόσβεσης.

8.3.3 Καταστατικές Εξισώσεις Πιεζοηλεκτρικών

Ένας από τους τρόπους που δημιουργούνται και λαμβάνονται υπερηχητικά κύματα είναι μέσω των πιεζοηλεκτρικών κρυστάλλων. Η βασική αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στην

ιδιότητά τους να εμφανίζουν διαφορά δυναμικού στα άκρα τους όταν εφαρμόζεται δύναμη σε αυτούς, ενώ ισχύει και το αντίστροφο, εφαρμόζοντας διαφορά δυναμικού στα άκρα του κρυστάλλου ο κρύσταλλος εμφανίζει μηχανική παραμόρφωση. Η συμπεριφορά αυτή συνοψίζεται μέσω των καταστατικών εξισώσεων πιεζοηλεκτρικών κρυστάλλων [4]:

$$D = \varepsilon^S E + eS \quad (8.6)$$

$$T = c^E S + eE \quad (8.7)$$

Όπου T και S η συνολική τάση (*total stress*) και τροπή (*strain*), αντίστοιχα. D είναι η ηλεκτρική μετατόπιση και E το ηλεκτρικό πεδίο. ε^S είναι η διηλεκτρική σταθερά για σταθερή τροπή (ή μηδενική), e η πιεζοηλεκτρική σταθερά σύζευξης και c^E η ηλεκτρική σταθερά για σταθερό ηλεκτρικό πεδίο (ή μηδενικό).

8.3.4 Χωρητικότητα του Πιεζοηλεκτρικού Κρυστάλλου

Δύο ηλεκτρόδια που στο ενδιάμεσό τους παρεμβάλλεται διηλεκτρικό υλικό σχηματίζουν πυκνωτή. Κατά μια έννοια, πιεζοηλεκτρικό στοιχείο μπορεί να θεωρηθεί ως πυκνωτής με χωρητικότητα:

$$C_0 = \frac{\varepsilon^S A}{d} \quad (8.8)$$

Όπου d το πάχος του κρυστάλλου και A η αντίστοιχη επιφάνεια, η οποία είναι επίσης ίση με την επιφάνεια του κύματος.

8.3.5 Συντελεστής Ποιότητας Q

Ο συντελεστής Q ή παράγοντας Q εκφράζει ποσοτικά το κατά πόσο ιδανική είναι η συχνότητα συντονισμού του κρυστάλλου. Για μεγαλύτερες τιμές Q , η συχνότητα συντονισμού f ($f = c/2d$) είναι σχεδόν απόλυτη, ενώ για μικρότερες τιμές του Q , παρατηρούνται και άλλες συχνότητες παραπλήσιες της f . Ο παράγοντας Q σχετίζεται με μηχανισμούς απώλειας ενέργειας του πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου σύμφωνα με τη σχέση:

$$R = \frac{2\pi L}{Q} \quad (8.9)$$

8.3.6 Μεταβλητές Περιγραφής Ακουστικού Συστήματος

Γεωμετρία Πιεζοηλεκτρικού Κρυστάλλου

l (m), το πάχος του κρυστάλλου.

S (m^2), η επιφάνεια του κρυστάλλου.

Ιδιότητες Δείγματος

ρ (kg/m^3), η πυκνότητα του δείγματος.

v (m/s), η ταχύτητα διάδοσης του ήχου στο δείγμα.

α (Np/m), ο συντελεστής απόσβεσης.

Ηλεκτρομηχανικές Παράμετροι Πιεζοηλεκτρικού Στοιχείου

ϵS (C/Nm^2), διηλεκτρική σταθερά για σταθερή (ή μηδενική) τροπή.

e_{33} (C/m^2), piezoelectric tensor component.

8.3.7 Σχέσεις Γραμμής Μετάδοσης

$L = \rho S$ (H/m), η αυτεπαγωγή ανά μονάδα μήκους.

$C = \frac{1}{v^2 L}$ (F/m), η χωρητικότητα ανά μονάδα μήκους.

$Z = \sqrt{\frac{L}{C}} = v\rho S$ (Ω), η αντίσταση που αντιστοιχεί στην ακουστική εμπέδηση ενός άπειρου μέσου.

$f_0 = \frac{v}{2l}$ (Hz), η συχνότητα συντονισμού.

$Z_0 = 2\pi f_0 L = \frac{1}{2\pi f_0 C}$ (Ω/m), η άεργη αντίσταση ανά μονάδα μήκους για τη συχνότητα συντονισμού.

$Q = \frac{Z_0}{R}$, ο παράγοντας ποιότητας Q .

$R = 2v\rho S\alpha$ (Ω/m), η αντίσταση ανά μονάδα μήκους της γραμμής μετάδοσης.

$\alpha = \frac{2(2\pi f)^2}{3\rho v^3} \eta$ (Np/m), ο συντελεστής απόσβεσης υγρών όπως προκύπτει θεωρητικά από δεδομένα ιξώδους (η) του δείγματος και συχνότητας του υπερήχου (f).

$C_0 = \frac{\epsilon S}{l}$ (F), η χωρητικότητα του πιεζοηλεκτρικού.

$h_1 = \frac{e_{33}}{\epsilon S}$, η σχέση μεταξύ ηλεκτρικού ρεύματος και τροπής στο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο.

$h_2 = h_1 C_0$, η σχέση μεταξύ τάσης και ρεύματος.

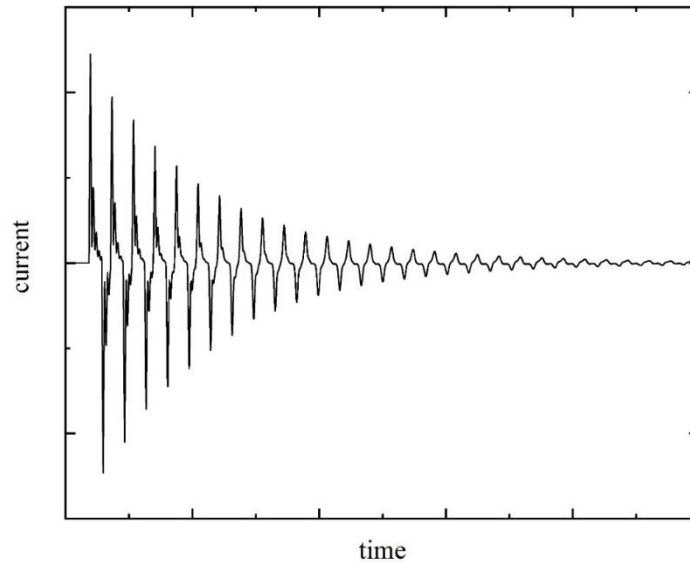
$Z_m = Z_1 S = \frac{TS}{u} = \frac{F}{u}$, η μηχανική εμπέδηση. Με F να είναι η δύναμη που ασκείται, T να είναι η αντίστοιχη ασκούμενη πίεση και u η ταχύτητα των σωματιδίων από τα οποία αποτελείται το υλικό.

8.3.8 Ακουστικό Μέρος του Κυκλώματος

Το ακουστικό μέρος του κυκλώματος αποτελείται από 4 επιμέρους στοιχεία: 1) Το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, το οποίο ενώνει το καθαρά ηλεκτρικό μέρος του κυκλώματος με το ακουστικό μέρος. Όπως και στην πραγματικότητα, το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο είναι ο μετατροπέας ηλεκτρικού σήματος σε ακουστικό κύμα και το αντίστροφο. 2) Το προς εξέταση δείγμα, το οποίο παριστάνεται ως μέσο πεπερασμένων διαστάσεων με καθορισμένο συντελεστή απόσβεσης. 3) Δύο άπειρα μέσα, στα άκρα του συστήματος, με καθορισμένη ακουστική εμπέδηση.

Το κύκλωμα του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου χρησιμοποιεί τις τιμές των μεταβλητών που αναφέρθηκαν παραπάνω, για τον ορισμό νέων οι οποίες ορίζουν τις τιμές των στοιχείων του κυκλώματος (πυκνωτές, αντιστάσεις, πηγές) με σκοπό την όσο το δυνατόν ακριβέστερη περιγραφή του στοιχείου. Το κύκλωμα του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου έχει δύο συνδεδεμένα μέρη, το ακουστικό και το ηλεκτρικό. Το ακουστικό είναι αυτό που συνδέεται με το δείγμα και τα άπειρα μέσα, ενώ το ηλεκτρικό είναι αυτό στο οποίο γίνονται οι μετρήσεις απόσβεσης και η σύνδεση με τη γεννήτρια παλμών.

Οι μετρήσεις γίνονται μετρώντας το ηλεκτρικό ρεύμα στο συνδεδετικό αυτό σημείο. Οι αλληλεπιδράσεις των δύο μερών (ηλεκτρικό και ακουστικό) δημιουργούν μεταβολή του ρεύματος στο σημείο αυτό με την πάροδο του χρόνου, με ανάλογη συμπεριφορά της τάσης στα άκρα του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου σε πείραμα ακουστικής απόσβεσης. Χαρακτηριστικό σήμα του ρεύματος σε συνάρτηση με το χρόνο δίνεται στο Σχήμα 8.1.



Σχήμα 8.1. Γραφική παράσταση του ρεύματος ως προς το χρόνο σε ηλεκτρικό κύκλωμα σύμφωνα με το μοντέλο του Leach. Η απορρόφηση που υφίσταται ο αρχικός παλμός ακολουθεί εκθετική πτώση καθώς ο παλμός ανακλάται εντός του δείγματος.

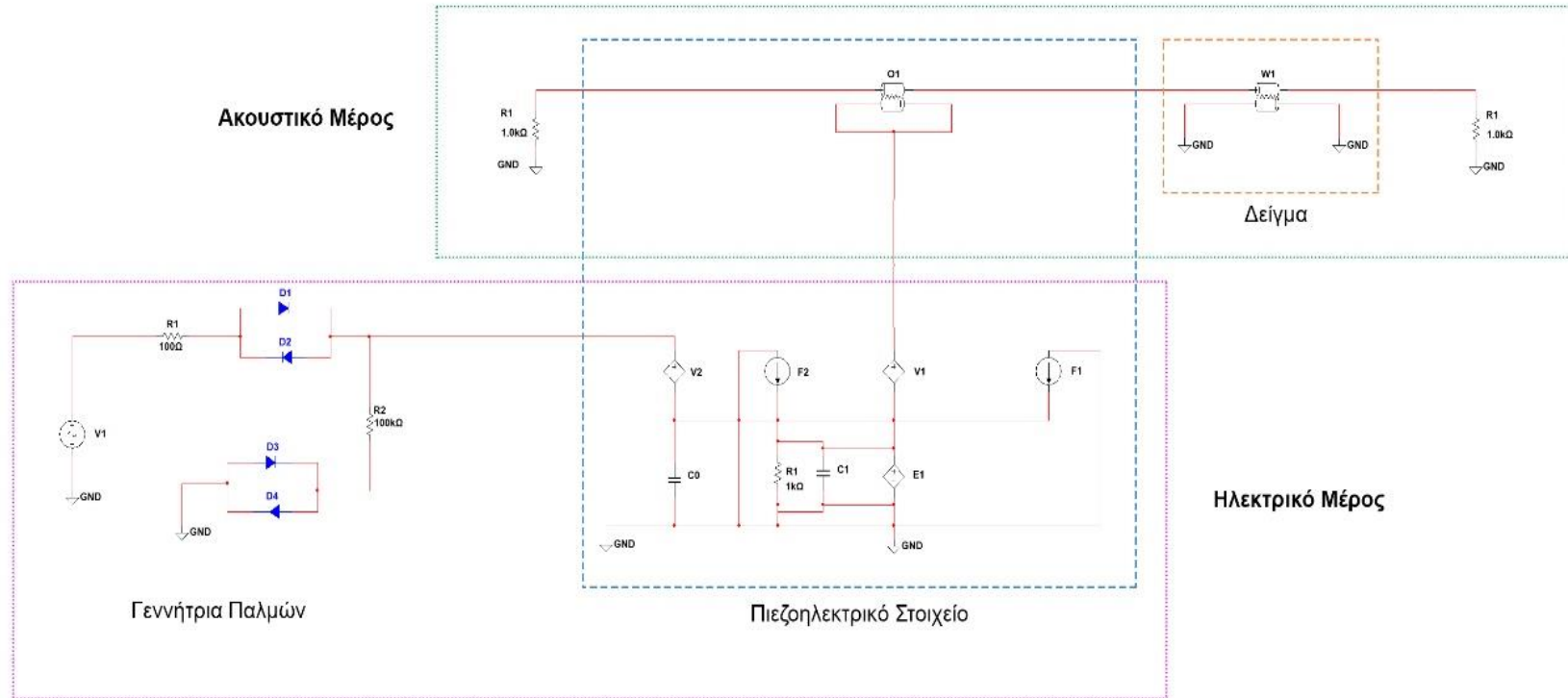
Το δείγμα αναπαρίσταται ως μια γραμμή μετάδοσης με απώλειες. Η γραμμή μετάδοσης έχει συγκεκριμένη τιμή αντίστασης ανά μονάδα μήκους, κάτι που μεταφράζεται σε συγκεκριμένη τιμή του συντελεστή απορρόφησης, ο οποίος επίσης εξαρτάται από την απόσταση. Το μοντέλο παίρνει τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (μήκος ακουστικής διαδρομής, επιφάνεια επαφής με το πιεζοηλεκτρικό) καθώς και τις φυσικές ιδιότητες του υλικού (πυκνότητα, ταχύτητα διάδοσης του ήχου, ιξώδες) και ορίζει την τιμή της αντίστασης της γραμμής μετάδοσης. Οι μεταβλητές ορισμού της γραμμής μετάδοσης δίνονται στο *Παράρτημα Α*.

Τέλος υπάρχει η ανάγκη της οριοθέτησης του συστήματος. Ζητούμενο είναι η καλύτερη δυνατή προσέγγιση του πειραματικού συστήματος αλλά εξαιρώντας τις περιττές πληροφορίες, οι οποίες δεν προσφέρουν κάτι παρά εμποδίζουν την ανάλυση που θα ακολουθήσει. Μια τέτοια πληροφορία είναι η επιστροφή (ηχώ) του σήματος σε κάθε διαχωριστική επιφάνεια όπου υλικά διαφορετικής ακουστικής εμπέδησης εφάπτονται. Μέρος του κύματος θα περάσει από το ένα υλικό στο άλλο (όπου θα συνεχίσει την πορεία του με διαρκή αλλά διαφορετική απορρόφηση), ενώ μέρος του κύματος θα ανακλαστεί πίσω. Ενώ το ζητούμενο στην τεχνική *pulse-echo*, όσο αφορά το δείγμα, είναι η παρουσία ανακλάσεων του υπερήχου, η μέτρηση ανακλάσεων και συνεπώς πληροφορίας για άλλο μέρος του συστήματος πέραν του δείγματος, δεν είναι απαραίτητη. Οπότε σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε μια αντίσταση, η οποία θα

8 Προσομιώσεις

αποσβέσει το σήμα με παρόμοιο τρόπο, όπως εάν υπήρχε άπειρο υλικό για να διαδοθεί το υπερηχητικό κύμα.

Στο Σχήμα 8.2 παρουσιάζεται το κύκλωμα (βασισμένο στο μοντέλο του *Leach*), το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς σε αντιστοιχία με τα ακουστικά πειράματα *pulse-echo*. Για λόγους παρουσίασης, έχουν διαχωριστεί σε πλαίσια το ηλεκτρικό από το ακουστικό μέρος, ενώ επίσης σε πλαίσια τονίζονται το υπο-κύκλωμα του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου καθώς και τα στοιχεία που αντιπροσωπεύουν το δείγμα.



Σχήμα 8.2. Το βασισμένο στο μοντέλο του Leach ηλεκτρικό κύκλωμα που αντιστοιχεί σε ακουστική διάταξη pulse-echo. Διακρίνονται η γεννήτρια παλμών, το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο και το δείγμα.

8.4 Απώλειες Πειραματικής Διάταξης

Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες απωλειών ενέργειας στους υπερήχους, οι απώλειες οι οποίες παρουσιάζουν ένα ενδιαφέρον από φυσικής άποψης, αποκαλύπτοντας πληροφορίες για τις ιδιότητες του δείγματος και αυτές που συνδέονται άμεσα με την τεχνική μέτρησης και πως αυτή πραγματοποιείται. Είναι σημαντικό να γίνει ο διαχωρισμός μεταξύ των δύο, με ζητούμενο να είναι η καταγραφή του πρώτου είδους απωλειών και η ελαχιστοποίηση του δεύτερου είδους.

Οι απώλειες φυσικού ενδιαφέροντος χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, αυτές που περιλαμβάνουν φαινόμενα απορρόφησης και αυτές που περιλαμβάνουν φαινόμενα σκέδασης. Οι απώλειες λόγω απορρόφησης περιλαμβάνουν θερμοελαστικές απώλειες, καθώς και ένα πλήθος από άλλες απώλειες (*dislocation damping losses, conduction electron damping losses, phonon-phonon interactions, ferromagnetic resonance interaction effects, paramagnetic resonance effects*). Οι απώλειες λόγω σκέδασης οφείλονται σε ατέλειες του υλικού, οι οποίες εξαρτώνται άμεσα και ισχυρά από την ικανότητα της κάθε τεχνικής να ανιχνεύσει τέτοιες ατέλειες. Ο κρίσιμος παράγοντας είναι η συχνότητα του υπερήχου (αντίστοιχα το μήκος κύματος αυτού) και κατά πόσο είναι “ορατή” αυτή η ατέλεια.

Οι απώλειες της δεύτερης κατηγορίας περιλαμβάνουν τις λεγόμενες απώλειες λόγω περίθλασης (*diffraction losses*) και περιλαμβάνουν απώλεια ενέργειας του κύματος λόγω μη-παραλληλότητας των επιφανειών, απώλειες λόγω ανακλάσεων από τα πλευρικά τοιχώματα αλλά και διάφορα φαινόμενα φάσης των πιεζοηλεκτρικών. Η βάση των απωλειών είναι πως ο πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος είναι συγκεκριμένων διαστάσεων και έτσι παράγει επίπεδο διαμήκες κύμα μόνο κατά προσέγγιση σε μικρή περιοχή πάνω στη μεσοκάθετο της επιφάνειάς του. Η διάδοση του κύματος δεν είναι επίπεδη, καθώς αυτό διαδίδεται, ενώ τυχόν αλληλεπιδράσεις με άλλες επιφάνειες δημιουργούν επιπλέον παραμορφώσεις [5].

Ο πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος, όταν εφαρμοστεί σε αυτόν διαφορά δυναμικού, παράγει ηχητικό κύμα. Ιδανικά, ο κρύσταλλος συμπεριφέρεται ως ένα έμβολο το οποίο πάλλεται κατά τον άξονα διάδοσης του κύματος, παράγοντας διαμήκες κύμα. Το κύμα αυτό δεν διαδίδεται εντός ενός νοητού κυλίνδρου, παρά θα διαδοθεί εντός ενός κώνου με αρχή το κέντρο του κρυστάλλου, όπως το φως περιθλάται από μια οπή. Η επίδραση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική, για χαμηλές συχνότητες και μικρές διαστάσεις κρυστάλλου, όπου τα σφάλματα που εισάγονται μπορεί να είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερα της απόσβεσης του κύματος εντός του δείγματος.

8.4.1 Υπολογισμός των Απωλειών

Η επίδραση των απωλειών στο τελικό αποτέλεσμα του συντελεστή απόσβεσης μπορεί να εκτιμηθεί με τη χρήση του παράγοντα ποιότητας Q . Ο συνολικός παράγοντας ποιότητας είναι μια συνάρτηση των παραγόντων ποιότητας που προκύπτουν από την επίδραση του υλικού (Q_{sample}) και από τις υπόλοιπες συνεισφορές (Q_{err}). Οι ποσότητες αυτές συνδέονται μέσω της σχέσης [6]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{sample}} + \frac{1}{Q_{err}} \quad (8.10)$$

Ο όρος Q_{err} αναφέρεται συγκεντρωτικά σε όλους του παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή του Q , χωρίς να προέρχονται από το δείγμα. Τέτοιοι παράγοντες μπορεί να είναι η ατελής ή η υπό γωνία ανάκλαση του κύματος, η ανάκλαση και επομένως απώλεια ενέργεια του κύματος στα πλευρικά τοιχώματα, η σκέδαση και η περίθλαση του κύματος. Για ίδιες συνθήκες (πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος, κυψελίδα, συχνότητα κύματος), οι απώλειες αυτές μπορούν να συμπεριληφθούν στον όρο Q_{err} , μια σταθερή ποσότητα για τις δεδομένες συνθήκες.

Είναι όμως πιο χρήσιμο η παραπάνω σχέση να γραφεί σε όρους που αναφέρονται στο συντελεστή απορρόφησης α . Η σχέση που συνδέει το συντελεστή απορρόφησης και τον παράγοντα ποιότητας είναι [7]:

$$\alpha\lambda = \frac{1}{Q} \quad (8.11)$$

Ενώ χρησιμοποιώντας τη σχέση που συνδέει τις ποσότητες μήκος κύματος, συχνότητα και ταχύτητα διάδοσης, είναι δυνατό η παραπάνω σχέση να γραφεί χρησιμοποιώντας την ποσότητα α/f^2 ως ποσότητα που εκφράζει την απορρόφηση ενός υλικού.

$$u = \lambda f \quad (8.12)$$

Οπότε η τελική σχέση ανάμεσα στο Q και στο α/f^2 όπως προκύπτει είναι:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{1}{\lambda f^2} \frac{1}{Q} = c \frac{1}{Q} \quad (8.13)$$

Με $c = \lambda f^2$ να είναι σταθερή ποσότητα, η σχέση που συνδέει Q και α/f^2 είναι:

$$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{tot} = \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{sample} + \left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{err} \quad (8.14)$$

Όπου $\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{err}$ μια ποσότητα, εξαρτώμενη από τις δεδομένες παραμέτρους της διάταξης και τα χαρακτηριστικά του εφαρμοζόμενου υπερηχητικού κύματος. Στην πράξη, αρκεί να αφαιρεθεί η ποσότητα $\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{err}$ από τα πειραματικά ή υπολογιστικά αποτελέσματα για να βρεθεί η επίδραση του δείγματος στην τελική απορρόφηση του υπερήχου.

8.5 Αποτελέσματα

8.5.1 Αποτελέσματα Ταχύτητας Διάδοσης του Ήχου

Γενικά, η ταχύτητα διάδοσης του ήχου σε υγρό μέσο είναι συνάρτηση της πυκνότητας του μέσου και του μέτρου ελαστικότητας όγκου (*bulk modulus*) που παρουσιάζει. Η σχέση που συνδέει τα παραπάνω μεγέθη είναι η [8]:

$$u = \sqrt{\frac{B}{\rho}} \quad (8.15)$$

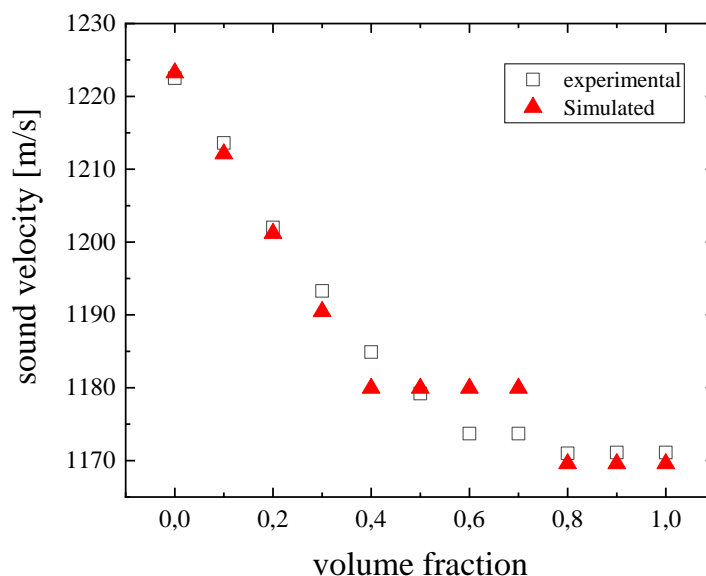
Μεγέθη όπως η θερμοκρασία, η συχνότητα του υπερήχου και η σύσταση του μέσου επίσης επηρεάζουν την ταχύτητα διάδοσης του ήχου εντός αυτού. Από τα παραπάνω μεγέθη, μόνο η συχνότητα και η πυκνότητα του μέσου εισάγονται ως μεταβλητές στο ηλεκτρικό κύκλωμα, οι υπόλοιπες παράμετροι εισάγονται έμμεσα στο κύκλωμα καθώς επηρεάζουν άμεσα τις τιμές

αυτών. Η θερμοκρασία και η σύσταση εκφράζονται ως πυκνότητα και ιξώδες του εκάστοτε διαλύματος. Επίσης εισάγεται και η ταχύτητα διάδοσης του ήχου εντός του μέσου ως ένα σημείο εκκίνησης για τον υπολογισμό, στην περίπτωσή μας εισήχθησαν οι πειραματικές τιμές, είναι όμως δυνατό να εισαχθούν τιμές από τη βιβλιογραφία ή προσεγγιστικές γνωρίζοντας τις αντίστοιχες των μερών που αποτελούν το διάλυμα.

Έγινε υπολογισμός της ταχύτητας διάδοσης του ήχου εντός των διαλυμάτων οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη (από κλάσμα όγκου $\varphi=0$ έως $\varphi=1$, με βήμα 0.1) για σταθερή θερμοκρασία $20^{\circ}C$ και συχνότητα υπερήχου 10 MHz . Το μήκος της κυψελίδας ορίστηκε ώστε να αντιστοιχεί στο μήκος της κυψελίδας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα (10 mm). Ο υπολογισμός της ταχύτητας διάδοσης είναι όμοιος με αυτόν της πειραματικής διαδικασίας, υπολογίζεται ο χρόνος που απαιτείται για το ηχητικό κύμα να διαδοθεί εντός του δείγματος. Ο χρόνος αυτός διαιρεί την παραπάνω απόσταση, υπολογίζοντας την ταχύτητα διάδοσης του ήχου εντός του μέσου σύμφωνα με τη σχέση:

$$u = \frac{d}{\Delta t} \quad (8.16)$$

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.3. Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν εξαιρετική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, με τη μέγιστη απόκλιση να αγγίζει το 0.5% της εκάστοτε τιμής Παρατηρείται μια διαφοροποίηση κοντά στο διάλυμα κλάσματος όγκου $\varphi=0.6$, σημείο καμπής και άλλων ιδιοτήτων του συστήματος. Αυτό αποδίδεται κυρίως στη διακύμανση που παρουσιάζουν, στην ίδια περιοχή, τα δεδομένα της πυκνότητας και του ιξώδους (βλ. Σχήμα 6.7). Η συμπεριφορά αυτή έχει συσχετισθεί με την ύπαρξη δύο ειδών μορίων οξικού μεθυλεστέρα τα οποία συνυπάρχουν στο διάλυμα.



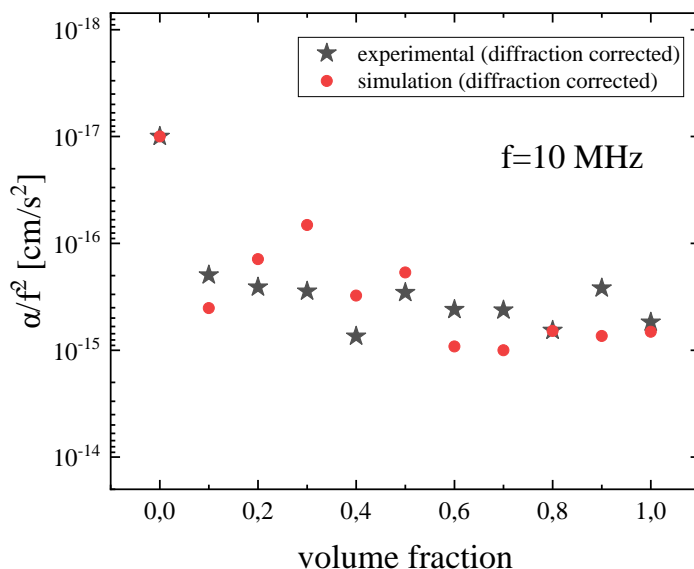
Σχήμα 8.3. Οι πειραματικές και υπολογιστικές ταχύτητες διάδοσης του ήχου σε δυαδικό σύστημα οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης για θερμοκρασία 20°C και συχνότητα 10MHz.

8.5.2 Αποτελέσματα Απορρόφησης

Από το ίδιο σετ δεδομένων που υπολογίστηκαν οι ταχύτητες του ήχου, υπολογίστηκαν και οι αντίστοιχοι συντελεστές απόσβεσης α .

Στην περίπτωση του προσδιορισμού της απορρόφησης από το δείγμα, οι μηχανισμοί είναι αρκετά πιο περίπλοκοι από ότι για την ταχύτητα του ήχου. Οι απαραίτητοι ορισμοί μεταβλητών αυξάνονται, ενώ η ακριβής περιγραφή της γραμμής μετάδοσης είναι πλέον απαραίτητη. Έτσι, πέραν του ορισμού μιας αρχικής τιμής του συντελεστή απόσβεσης χρησιμοποιώντας τιμές της συχνότητας, του ιξώδους, της πυκνότητας και της ταχύτητας του ήχου, είναι απαραίτητο να οριστούν και οι τιμές της αντίστασης, της αυτεπαγωγής και της χωρητικότητας ανά μονάδα μήκους της γραμμής μετάδοσης. Είναι προφανές πως οι εγγενείς αποκλίσεις της περιγραφής της πειραματικής διάταξης *pulse-echo* από το αντίστοιχο ηλεκτρικό κύκλωμα, καθώς και τα σφάλματα στις τιμές των παραμέτρων οι οποίες ορίζουν τα επιμέρους στοιχεία του κυκλώματος, εισάγουν αποκλίσεις από τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα.

Στο Σχήμα 8.4 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή απόσβεσης α/f^2 για τη συχνότητα των 10 MHz, για όλα τα διαλύματα του δυαδικού συστήματος οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης που μελετήθηκαν.



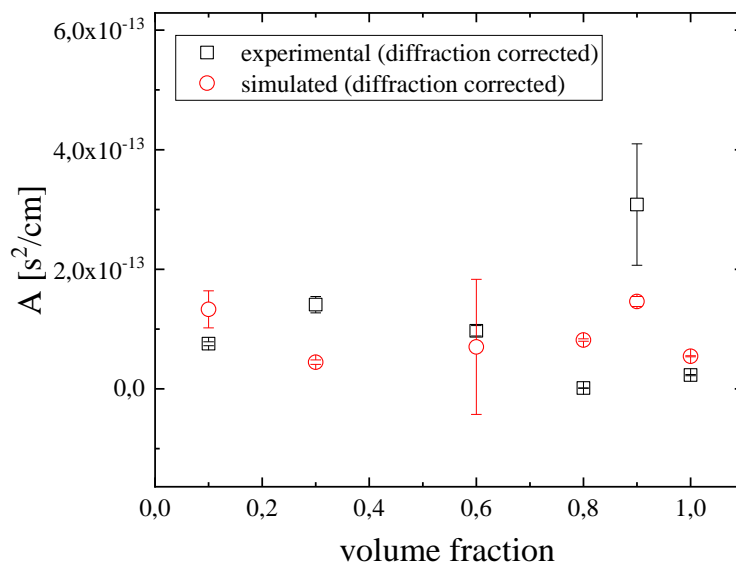
Σχήμα 8.4. Η τιμή του συντελεστή απόσβεσης για υπερηχητική συχνότητα 10 MHz για διαλύματα οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη, με βήμα 0.1 κλάσματος όγκου.

Παρά την εγγενή απόκλιση που μπορεί να έχει μια ηλεκτρονική περιγραφή ενός ακουστικού πειράματος και το γεγονός πως τα υπολογιστικά δεδομένα δεν αγγίζουν την ακρίβεια που παρουσιάζουν τα δεδομένα της ταχύτητας ήχου, τα δεδομένα της απόσβεσης κρίνονται ικανοποιητικά, με το εύρος των αποκλίσεων να μη ξεπερνά τη μία τάξη μεγέθους. Τα αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αν ληφθεί υπόψιν το γεγονός πως το μοντέλο καταφέρνει να ακολουθήσει την τάση που παρουσιάζουν τα πειραματικά σημεία με επιτυχία.

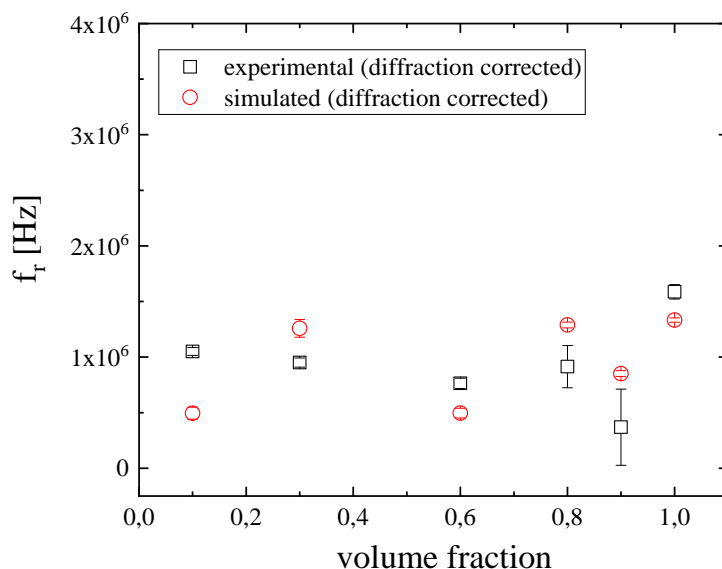
8.5.3 Αποτελέσματα Προσαρμογής Καμπύλης

Για κάθε διάλυμα, για το εύρος των συχνοτήτων που εξετάστηκαν (1-50 MHz), ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία προσαρμογής των δεδομένων (*fitting*) σιγμοειδούς μορφής, όπως στο Κεφάλαιο 5. Από τα αποτελέσματα της προσαρμογής καμπύλης προέκυψαν οι τιμές του πλάτους χαλάρωσης A , αλλά και η χαρακτηριστική συχνότητα f_c . Η προσαρμογή

καμπύλης πάνω στα πειραματικά δεδομένα δεν ήταν επιτυχής για όλα τα διαλύματα. Στο Σχήμα 8.5 παρουσιάζονται έτσι οι τιμές του πλάτους χαλάρωσης A , ενώ στο Σχήμα 8.6 οι τιμές της χαρακτηριστικής συχνότητας f_c , εκτός από τα διαλύματα με $\varphi=0.2, 0.4, 0.5, 0.7$.



Σχήμα 8.5. Οι πειραματικές και υπολογιστικές τιμές του πλάτους της χαλάρωσης, όπως αυτές προέκυψαν από προσαρμογή καμπύλης σιμοειδούς μορφής πάνω στα δεδομένα για το εύρος των συχνοτήτων 1-50 MHz. Από το γράφημα απουσιάζουν για λόγους ευκρίνειας οι τιμές των διαλυμάτων με $\varphi=0.2, 0.4, 0.5, 0.7$.



Σχήμα 8.6. Πειραματικές και υπολογιστικές τιμές της χαρακτηριστικής συχνότητας, όπως αυτές προέκυψαν μετά από προσαρμογή σιγμοειδούς καμπύλης πάνω στα δεδομένα για το εύρος των συχνοτήτων 1-50 MHz. Από το γράφημα απουσιάζουν για λόγους ευκρίνειας οι τιμές των διαλυμάτων με $\varphi=0.2, 0.4, 0.5, 0.7$.

Για το προσδιορισμό των τιμών του πλάτους χαλάρωσης και της χαρακτηριστικής συχνότητας εισάγεται άλλη μία πηγή σφάλματος, αυτή της προσαρμογής καμπύλης. Επιπλέον, τυχόν διακυμάνσεις στα δεδομένα καθιστούν εξαιρετικά δύσκολη τη διαδικασία προσαρμογής καμπύλης στα δεδομένα. Το αποτέλεσμα ήταν η μη-σύγκλιση σε μια προσαρμογή για τέσσερα διαλύματα, ονομαστικά για τα διαλύματα κλάσματος όγκου $\varphi=0.2, 0.4, 0.5$ και 0.7 , ενώ οι μεγαλύτερες τιμές σφάλματος που παρατηρούνται οφείλονται σε οριακή σύγκλιση της καμπύλης. Παρά τις αβεβαιότητες, το μοντέλο καταφέρνει ικανοποιητική ακρίβεια όσο αφορά τα δεδομένα του πλάτους χαλάρωσης. Αξιοσημείωτη είναι όμως η ακρίβεια στις τιμές της χαρακτηριστικής συχνότητας, όπου παρατηρείται συμφωνία στην τάση που παρουσιάζουν τα πειραματικά δεδομένα, με την απόκλιση να είναι κάτω από τα 500 kHz.

8.6 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε μια πρώτη εισαγωγή του μοντέλου του *Leach* παράλληλα με την πειραματική διαδικασία υπερηχητικών μετρήσεων υγρών διαλυμάτων με την τεχνική *pulse-echo*. Το μοντέλο αποδείχθηκε απλό στην κατανόηση και στο χειρισμό του μέσω προγραμμάτων ηλεκτρικών κυκλωμάτων όπως το *LTSpice*. Βάση του κυκλώματος είναι η

γραμμή μετάδοσης με απώλειες, η οποία εισάγει την έννοια της απώλειας (απόσβεσης του ηχητικού κύματος) στο ηλεκτρικό κύκλωμα. Για τον προσδιορισμό των τιμών των στοιχείων του κυκλώματος, απαιτείται μια σειρά από χαρακτηριστικά της ακουστικής διάταξης, όπως γεωμετρικά χαρακτηριστικά, φυσικές ιδιότητες του δείγματος και των κρυστάλλων, αλλά και οι καθαρά ηλεκτρικές παράμετροι, όπως η τάση και η συχνότητα της πηγής. Τα δεδομένα που εξάγονται είναι σε πλήρη αντιστοιχία με αυτά που λαμβάνονται από διάταξη *pulse-echo*, κάτι που σημαίνει πως είναι δυνατός ο υπολογισμός της ταχύτητας διάδοσης του ήχου, του συντελεστή απόσβεσης του δείγματος, του πλάτους της χαλάρωσης αλλά και της χαρακτηριστικής συχνότητας. Βρέθηκε πως το μοντέλο υπολογίζει με αξιοσημείωτη ακρίβεια την ταχύτητα διάδοσης του ήχου εντός του δείγματος, κυρίως λόγω των περιορισμένων πηγών σφαλμάτων. Οι πηγές που εισάγουν σφάλματα αυξάνονται για τον υπολογισμό του συντελεστή απόσβεσης, ενώ και η διαδικασία προσαρμογής καμπύλης στα δεδομένα εισάγει μια παραπάνω αβεβαιότητα. Το μοντέλο όμως παραμένει συνεπές με τα δεδομένα να παρουσιάζουν την ίδια τάση με τα αντίστοιχα πειραματικά.

8.7 Βιβλιογραφία

- [1] W. P. Mason, *Electromechanical Transducers and Wave Filters*, Princeton, 1948.
- [2] R. Krimholtz, D. A. Leedom, G. L. Matthei, “New equivalent circuits for elementary piezoelectric transducers”, *Electron. Lett.* Vol. 6 pp. 398-399, 1970.
- [3] W. M. Leach Jr., “Controlled-course analogous circuits and SPICE models for piezoelectric transducers”, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr.*, vol 41 pp 60-66, 1994.
- [4] G.S. Kino, *Acoustic Waves: Devices, Imaging, and Analog Signal Processing*, Prentice Hall, N.J., 1988.
- [5] R. Truel, C. Elbaum, B. B. Chick, “*Ultrasonic Methods in Solid State Physics*”, Academic Press, 1969.
- [6] R. A. Pethrick, E. Wyn-Jones, “An ultrasonic resonance technique operating in the frequency range 200 kHz to 30 MHz and designed for chemical relaxation studies”, *Ultrasonics*, 1972.
- [7] E. Wyn-Jones, “*Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry*”, D. Reidel Publishing Company, 1974.
- [8] P. Laugier, “*Bone Quantitative Ultrasound*”, Springer, 2011.

9 Συμπεράσματα

9.1 Συμπεράσματα

Στο Κεφάλαιο 5 (Διαμορφωτικές Αλλαγές ως Αποτέλεσμα Περιστροφής) εξετάστηκε η υπερηχητική χαλάρωση του δυαδικού συστήματος οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για εύρος συγκεντρώσεων από καθαρή αιθανόλη, έως καθαρό οξικό μεθυλεστέρα με βήμα 0.1 κλάσματος όγκου και για εύρος συχνοτήτων σχεδόν 50 MHz, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο *pulse-echo*. Η υπερηχητική απορρόφηση και η αντίστοιχη χαρακτηριστική συχνότητα υπολογίστηκαν ως συνάρτηση της θερμοκρασίας υπό ισοβαρείς συνθήκες. Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί *ab initio* και *DFT* υπό κενό, έδωσαν πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες των δύο ισομερών του μορίου του οξικού μεθυλεστέρα (*cis*- και *trans*-) καθώς και των περιστροφών *cis*- και *trans*- εστέρων γενικής μορφής R_1COOR_2 . Επίσης, έγινε εκτίμηση της επίδρασης των σει συναρτήσεων και βάσης στα τελικά αποτελέσματα, μεταβάλλοντας τον αριθμό των συναρτήσεων διάχυσης και πολωσιμότητας.

Στο δυαδικό σύστημα οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης, υπάρχει μια απλή διαδικασία χαλάρωσης/αποκατάστασης. Από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της χαρακτηριστικής συχνότητας και της υπερηχητικής απορρόφησης, υπολογίστηκαν οι τιμές της ενθαλπίας ενεργοποίησης ($\Delta H^*=4.97 \text{ kcal/mol}$) και της μεταβολής της ενθαλπίας ($\Delta H^0=5.72 \text{ kcal/mol}$) ανάμεσα στα ισομερή *cis-trans*. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί επιβεβαίωσαν τη σχετική σταθερότητα του *trans*- ισομερούς έναντι του *cis*- ισομερούς, ενώ οι θεωρητικά υπολογισμένες

τιμές για το ενεργειακό φράγμα προσεγγίζουν ικανοποιητικά τις αντίστοιχες πειραματικές, με ακριβέστερα αποτελέσματα να λαμβάνονται για μεγαλύτερο σε μέγεθος σετ βάσης. Η υψηλότερη τιμή ενεργειακού φράγματος βρέθηκε να είναι ίση με $\Delta E = 9.52550642 \text{ kcal/mol}$ και υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τις θεωρίες $MP2/6-311++G(d,p)$ και $MP4(SDTQ)/6-311++G(d,p)$, με την αντίστοιχη πειραματική τιμή να είναι $\Delta E_{\text{experimental}} = 10.69 \text{ kcal/mol}$. Το ενεργειακό φράγμα για τους εστέρες που μελετήθηκαν, μειώθηκε με αύξηση του αριθμού των ατόμων στα R_1 και R_2 , ενώ βρέθηκε πως οι R_1COOCH_3 εστέρες παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές ΔE από τις αντίστοιχες των CH_3COOR_2 , με τη διακλάδωση σε R_1 ή/και R_2 να προκαλεί αύξηση του αντίστοιχου ενεργειακού φράγματος. Τέλος, η απόκλιση των διαλυμάτων από την ιδανική συμπεριφορά σχολιάστηκε λαμβάνοντας υπόψιν τη δημιουργία ή καταστροφή μοριακών συσχετίσεων με μεταβολές στη συγκέντρωση, οι οποίες αποτυπώνονται άμεσα στη ταχύτητα του ήχου αλλά και σε άλλες εμπειρικές συσχετίσεις (λόγος R).

Στο Κεφάλαιο 6 (Δομή Συστημάτων Οξικού Μεθυλεστέρα - Αιθανόλης) μελετήθηκαν διαλύματα οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη, χρησιμοποιώντας τις φασματοσκοπικών τεχνικών *Raman* και *IR*. Το ενδιαφέρον της φασματικής ανάλυσης επικεντρώθηκε κυρίως στις δονήσεις τάσης των δεσμών $C-C$ και $C=O$ του μορίου του οξικού μεθυλεστέρα. Για κάθε μια δόνηση τάσης, εμφανίστηκαν δύο ξεχωριστές κορυφές οι οποίες και αποδόθηκαν σε δύο διαφορετικούς τύπους μορίων οξικού μεθυλεστέρα, τα «ελεύθερα» μόρια τα οποία υπάρχουν στο καθαρό οξικό μεθυλεστέρα και τα «διαλυτοποιημένα» μόρια, τα οποία αλληλεπιδρούν με τα μόρια αιθανόλης στα διάφορα διαλύματα.

Μετρήθηκαν επίσης αρκετές φυσικές ιδιότητες, όπως η πυκνότητα, ο δείκτης διάθλασης, το ιξώδες και η ταχύτητα διάδοσης του ήχου των διαλυμάτων. Σε όλες τις παραπάνω ποσότητες παρατηρήθηκαν χαρακτηριστικές μεταβολές πριν και μετά το διάλυμα που αντιστοιχεί σε κλάσμα όγκου $\varphi = 0.6$. Η μεταβολή αυτή συσχετίστηκε με τη παρουσία των δύο ειδών μορίων οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα.

Έγινε επίσης υπολογισμός των χαρακτηριστικών χρόνων διαδικασίας δονητικής αποκατάστασης (*dephasing*) για το σύνολο των διαλυμάτων του συστήματος οξικού μεθυλεστέρα – αιθανόλης, προκειμένου να διαχωριστούν οι επικαλυπτόμενες κορυφές στα φάσματα και να υπολογισθούν οι αντίστοιχες συναρτήσεις χρονοσυσχέτισης. Τα δυναμικά αποτελέσματα παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά με τις υπόλοιπες φασματικές παραμέτρους και φυσικές ιδιότητες του συστήματος. Ικανοποιητική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, έως το διάλυμα $\varphi = 0.6$, παρουσίαζαν και τα δεδομένα των χαρακτηριστικών χρόνων, όπως αυτά

υπολογίσθηκαν θεωρητικά με βάση το μοντέλο του μικροϊζώδους (υδροδυναμική θεωρία), ωστόσο το μοντέλο φάνηκε να αποτυγχάνει για τα πιο αραιά διαλύματα λόγω του γεγονότος πως λαμβάνει υπόψη χαρακτηριστικά του διαλύτη και όχι της διαλυμένης ουσίας.

Κατά τη διάλυση οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη, παρατηρείται μη-σύμπτωση των συχνοτήτων συγκεκριμένων κορυφών στο ιστροπικό και ανιστροπικό φάσμα, η διαφορά τους μεταβάλλεται με τη συγκέντρωση, ενώ τείνει να μηδενιστεί για μεγάλες συγκεντρώσεις διαλύτη (αιθανόλη). Το παρατηρούμενο *non-coincidence effect (NCE)* παρατηρείται λόγω των απωστικών αλληλεπιδράσεων και σχετίζεται με τη διαδικασία δονητικής χαλάρωσης/αποκατάστασης. Τέλος, έγινε σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τα αντίστοιχα θεωρητικά υπολογισμένα μέσω του διηλεκτρικού μοντέλου των *Onsager-Fröhlich*, όπου και παρατηρήθηκε ικανοποιητική συμφωνία έως το κλάσμα όγκου $\phi=0.6$.

Στο Κεφάλαιο 7 (Υπερηχητικά Επαγόμενη Διπλοθλαστικότητα) έγινε μελέτη του φαινομένου της υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας που παρουσίασαν τα διαλύματα του οξικού μεθυλεστέρα σε αιθανόλη. Προκειμένου να αξιολογηθούν οι σχετικές διακυμάνσεις της ακουστικής έντασης, χρησιμοποιήθηκε η θεωρία *Raman-Nath*. Η παρατηρούμενη διπλοθλαστικότητα που παρατηρήθηκε αποδόθηκε στον προσανατολισμό των μορίων κατά τη διεύθυνση του εφαρμοζόμενου ηχητικού πεδίου. Επίσης, μετρήθηκε η στατικά υπερηχητικά επαγόμενη διπλοθλαστικότητα ως συνάρτηση της υπερηχητικής έντασης και βρέθηκε να είναι ανάλογη της εφαρμοζόμενης τάσης στο πιεζοηλεκτρικό (γραμμική διπλοθλαστικότητα). Η ένταση της διπλοθλαστικότητας παρουσίασε γραμμική συμπεριφορά ως προς τη συχνότητα, αποτέλεσμα του βαθμωτού πεδίου μεταφορικών ταχυτήτων ανάμεσα στα μόρια του οξικού μεθυλεστέρα και της αιθανόλης. Βρέθηκαν επίσης οι χρόνοι ανόδου και πτώσης του σήματος διπλοθλαστικότητας, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της μη-στατικής συμπεριφοράς της διπλοθλαστικότητας (μεταβατική κατάσταση), ενώ έγινε επιτυχής προσαρμογή χρησιμοποιώντας απλές εκθετικές συναρτήσεις, ένδειξη μηχανισμού μιας απλής/μονής διαδικασίας χαλάρωσης/αποκατάστασης.

Οι σχετικά μικροί παρατηρούμενοι χρόνοι χαλάρωσης/αποκατάστασης, είναι πιθανή ένδειξη πως η υπερηχητικά επαγόμενη διπλοθλαστικότητα μπορεί να επηρεάζεται από τις συλλογικές κινήσεις στη μικρή και ενδιάμεση κλίμακας τάξης. Οι χρόνοι χαλάρωσης/αποκατάστασης μειώνονται με αύξηση της συγκέντρωσης του οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα, ένδειξη μεταβολής των αλληλεπιδράσεων διαλυμένης ουσίας-διαλύτη, υπόθεση που στηρίζεται και από

τα δεδομένα του παράγοντα *Kirkwood*. Η συμπεριφορά του παράγοντα παρουσιάζει μεταβολή γύρω από σημείο $\varphi=0.6$, με παρόμοια συμπεριφορά να παρουσιάζει και ο αντίστοιχος χρόνος χαλάρωσης/αποκατάστασης, ο οποίος έχει συσχετισθεί με την ύπαρξη δύο ειδών μορίων στα διαλύματα, η ύπαρξη των οποίων αποδείχθηκε χρησιμοποιώντας δονητικές φασματοσκοπίες (*Raman* και *IR*).

Οι τιμές του παράγοντα ποιότητας Q χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του τύπου περίθλασης που επικρατεί, *Raman-Nath* ή *Bragg*, με την περίθλαση *Raman-Nath* να επικρατεί στο σύνολο των διαλυμάτων που εξετάστηκαν. Οι τιμές του Q αυξάνουν όσο αυξάνει η συγκέντρωση του οξικού μεθυλεστέρα στα διαλύματα με τα δεδομένα να παρουσιάζουν μείωση της αύξησης αυτής μετά το σημείο $\varphi=0.6$, σημείο μεταβολής και άλλων φυσικών μεγεθών. Η παραπάνω συμπεριφορά υποστηρίζει την θεωρία ύπαρξης δύο ειδών μορίων οξικού μεθυλεστέρα που συνυπάρχουν στα διαλύματα.

Στο Κεφάλαιο 8 (Προσομοιώσεις) έγινε μια μελέτη ένταξης του μοντέλου του *Leach* στην πειραματική διαδικασία υπερηχητικών μετρήσεων υγρών διαλυμάτων με την τεχνική *pulse-echo*. Το μοντέλο χαρακτηρίζεται από την ακρίβεια που παρουσιάζει στη περιγραφή ακουστικής διάταξης, κάνοντας χρήση απλών στοιχείων όπως αντιστάσεις, πυκνωτές, πηνία και πηγές, αλλά και ευκολία στο χειρισμό του, μέσω προγραμμάτων ηλεκτρικών κυκλωμάτων όπως το *LTSpice*. Βασικό στοιχείο του κυκλώματος αποτελεί η γραμμή μετάδοσης με απώλειες, μέσω της οποίας εισάγεται η έννοια της απώλειας (απόσβεσης του ηχητικού κύματος) στο ηλεκτρικό κύκλωμα. Μια σειρά από χαρακτηριστικά της ακουστικής διάταξης, όπως γεωμετρικά χαρακτηριστικά, φυσικές ιδιότητες του δείγματος και των κρυστάλλων, αλλά και οι καθαρά ηλεκτρικές παράμετροι, όπως η τάση και η συχνότητα της πηγής, εισάγονται προκειμένου να προσδιοριστούν οι τιμές των στοιχείων του κυκλώματος. Τα δεδομένα είναι αντίστοιχα με αυτά που λαμβάνονται από διάταξη *pulse-echo*, κάτι που σημαίνει πως είναι δυνατός ο υπολογισμός της ταχύτητας διάδοσης του ήχου, του συντελεστή απόσβεσης του δείγματος, του πλάτους της χαλάρωσης, αλλά και της χαρακτηριστικής συχνότητας με μηδενική τροποποίηση της διαδικασίας ανάλυσης.

Παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη ακρίβεια στον υπολογισμό των ταχυτήτων διάδοσης του ήχου στα διαλύματα, με τη μέγιστη απόκλιση να μην ξεπερνά το 0.5%. Η επιτυχία στην ακρίβεια υπολογισμού των τιμών, αποδίδεται κυρίως στις περιορισμένες πηγές σφαλμάτων, καθιστώντας έτσι τον υπολογισμό των ταχυτήτων διάδοσης του ήχου μια αξιόπιστη μέθοδο

9 Συμπεράσματα

πρόγνωσης και ελέγχου των αντίστοιχων πειραματικών τιμών. Τα αποτελέσματα των συντελεστών απόσβεσης, αλλά και των παραμέτρων που προκύπτουν έπειτα από προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (πλάτος χαλάρωσης και χαρακτηριστική συχνότητα), είναι λιγότερο ακριβή από τα αντίστοιχα ταχυτήτων διάδοσης του ήχου, παρουσιάζουν όμως την ίδια τάση με τα αντίστοιχα πειραματικά. Η απόκλιση που παρατηρείται πιθανόν να οφείλεται στην περαιτέρω ανάγκη περιγραφής του συστήματος. Οι επιπλέον μεταβλητές εισάγουν μια επιπλέον πηγή σφαλμάτων, ενώ και η διαδικασία προσαρμογής καμπύλης στα δεδομένα εισάγει μια παραπάνω αβεβαιότητα.

Παράρτημα Α

A.1 Πρωτόκολλο Μετρήσεων με την Τεχνική Pulse-Echo	156
A.2 Πρωτόκολλο Μετρήσεων Υπερηχητικά Επαγόμενης Διπλοθλαστικότητας	162
A.3 Πρωτόκολλο Μέτρησης Κινητικού/Δυναμικού Ιξώδους	165
A.4 Πρωτόκολλο Μέτρησης Πυκνότητας	169
A.5 Διαδικασία Προσομοίωσης (Simulation) με Χρήση του Προγράμματος LTSpice.....	171

A.1 Πρωτόκολλο Μετρήσεων με την Τεχνική Pulse-Echo

- Πλήρωση της κυψελίδας. Μεγάλη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στην αποτροπή φυσαλίδων αέρα στο εσωτερικό της κυψελίδας, οι φυσαλίδες σκεδάζουν τα υπερηχητικά κύματα αλλά και τη δέσμη *laser*.
- Επιλογή του κατάλληλου πιεζοηλεκτρικού στοιχείου. Κριτήριο επιλογής είναι το εύρος συχνοτήτων, το οποίο θα μελετηθεί. Υπενθυμίζεται πως όσο μεγαλώνει η συχνότητα του υπερηχητικού κύματος, τόσο αυξάνει και η απόσβεση αυτού εντός του δείγματος.
- Σύνδεση του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου στη διάταξη. Για την τεχνική *pulse-echo* η πορεία του ηλεκτρικού σήματος είναι η εξής: *γεννήτρια παλμών* -> *πιεζοηλεκτρικό στοιχείο* -> *κυψελίδα* + *δείγμα* -> *πιεζοηλεκτρικό στοιχείο* -> *παλμογράφος*. Για να πετύχουμε τη διάταξη αυτή, συνδέεται διακλαδωτής τύπου T στο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο και από εκεί το ένα καλώδιο θα συνδεθεί στη γεννήτρια παλμών, ενώ το άλλο στον παλμογράφο.

- Είναι απαραίτητη η χρήση ενός μέσου μετάδοσης του ηχητικού κύματος από το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο στην κυψελίδα. Στις περισσότερες των περιπτώσεων το κοινό ιατρικό τζελ υπερήχων είναι επαρκές. Προσοχή θα πρέπει να δοθεί καθώς το τζελ στεγνώνει μετά από αρκετή ώρα εφαρμογής, ενώ αυτό επιταχύνεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία. Σε αυτή τη περίπτωση δεν υπάρχει καλή μετάδοση του ηχητικού κύματος, ενώ είναι πιθανή αποκόλληση του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου από την κυψελίδα. Θα πρέπει να λαμβάνεται φροντίδα για τον τακτικό έλεγχο του τζελ σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.
- Το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο θα πρέπει να εφαρμόζει στην κυψελίδα με κάποια μορφή **ελαφριάς** πίεσης. Διασφαλίζεται έτσι η απρόσκοπτη και συνεπής διάδοση του ηχητικού κύματος. Για το σκοπό αυτό προτείνεται η χρήση κάποιου είδους σφιγκτήρα.
- Η θερμοστάτηση της κυψελίδας θα πρέπει να γίνεται με το δείγμα εντός, το τζελ υπερήχων και το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο καθώς τα επιμέρους στοιχεία μπορεί να έχουν διαφορετικές θερμοκρασίες. Μετά από δοκιμές, έχει βρεθεί εμπειρικά πως το δείγμα φτάνει σε θερμική ισορροπία με τη θερμοκρασία του λουτρού θερμοστάτησης μετά από περίπου 15' επαφής. Μετρήσεις χωρίς το δείγμα να βρίσκεται σε θερμοκρασιακή ισορροπία εισάγει μια επιπλέον παράμετρο εξάρτησης των τιμών από τη θερμοκρασία (λανθασμένα πειραματικά αποτελέσματα).
- Διασφαλίζεται πως όλη η διάταξη έχει αντίσταση 50 Ω. Το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο έχει ήδη 50Ω. Η γεννήτρια παλμών έχει ως προεπιλογή τα 50 Ω, το οποίο μπορεί να αλλάξει από τις επιλογές του σήματος εξόδου (*Πλήκτρο Output -> Load -> επιλογή των 50 Ω*) (*Εικόνα Α.1*). Ο παλμογράφος έχει αντίσταση εισόδου μόνο τα 1 ΜΩ, είναι όμως δυνατή η μετατροπή του σε αντίσταση εισόδου με 50 Ω. Η διαδικασία είναι η εξής: στην είσοδο του παλμογράφου (το κανάλι που ενδιαφέρει) εισάγεται ένας διακλαδωτή τύπου T στη μια άκρη του οποίου έχει τοποθετηθεί η ειδική αντίσταση των 50 Ω ενώ στην άλλη το καλώδιο που φέρει το σήμα προς μελέτη, όπως έχει αναφερθεί παραπάνω. Συνιστάται να χρησιμοποιούνται καθολικά οι αντιστάσεις των 50 Ω για ακριβείς μετρήσεις χρόνου και τάσης από τον παλμογράφο.
- Ρυθμίζεται η γεννήτρια παλμών. Δεν υπάρχουν ακριβείς ρυθμίσεις καθώς αυτές αλλάζουν ανάλογα το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο και το δείγμα προς μελέτη, όμως κάποιες γενικές οδηγίες είναι οι παρακάτω:
 - Ρυθμίζεται η μέγιστη δυνατή τάση. Στην περίπτωση της αντίστασης της γεννήτριας στα 50 Ω, η τάση αυτή για τη γεννήτρια *TTi* είναι τα 11 Volt (*peak-peak*). Η ρύθμιση της τάσης γίνεται από τις επιλογές του σήματος εξόδου (*Πλήκτρο Output -> Ampl*) (*Εικόνα Α.2*).

- Ρυθμίζονται οι παράμετροι του κύματος. Από το πλήκτρο *Arb/Function*, επιλογή *Wave*, επιλογή της μορφής ημιτόνου (*Sine*). Από το ίδιο μενού επιλέγεται και η αντίστοιχη συχνότητα στην επιλογή *Freq*, αυτή θα είναι η συχνότητα του παλμού με την οποία θα γίνει η μέτρηση (*Εικόνα Α.3*).
- Ρυθμίζονται οι παράμετροι του παλμού. Από το πλήκτρο *Burst* αρχικά επιλέγεται η μορφοποίηση παλμού πατώντας *On*. Αφού έχει φωτιστεί το πλήκτρο σημαίνει πως έχει διαμορφωθεί το κύμα σε παλμό. Ρυθμίζεται το πλήθος των επαναλήψεων (στην τεχνική *pulse-echo* το ζητούμενο είναι οι σύντομοι παλμοί, στο μεγαλύτερο πλήθος των περιπτώσεων παλμός διάρκειας 1 μήκους κύματος είναι ιδανικός) από την επιλογή *Count* (*Εικόνα Α.4*).
- Τέλος από την επιλογή *Type -> Period* ρυθμίζεται η κατάλληλη περίοδος. Ο χρόνος αυτός δεν έχει κάποια σχέση με τη συχνότητα του κύματος που αναφέρεται παραπάνω (*Frequency*), αλλά είναι η περίοδος επανάληψης του παλμού (*Εικόνα Α.5*). Γενικά θα πρέπει να επιλέγονται μεγάλα χρονικά διαστήματα αφενός για να μην υπάρχει επικάλυψη των παλμών της γεννήτριας με αυτούς που ανακλώνται από το δείγμα, αφετέρου για να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση του παλμού στο δείγμα (χαρακτηριστικό πλεονέκτημα της τεχνικής *pulse-echo*).
- Ρύθμιση του παλμογράφου. Οι ρυθμίσεις στον παλμογράφο συνίστανται στο να βρεθεί το σήμα (κατάλληλη κλίμακα σε χρόνο και τάση) και στο *triggering* (*σκανδαλισμός*) του σήματος (βλ. παρακάτω). Το σήμα που λαμβάνεται μετά τις ανακλάσεις γενικά είναι αρκετά εξασθενημένο σε σχέση με το αρχικό σήμα που δημιουργεί η γεννήτρια (λίγα *mV* έναντι μερικών *Volt*), το οποίο οφείλεται στην απόσβεση που υφίσταται το κύμα εντός του υλικού. Λόγω της μεγάλης διαφοράς στην ένταση του κύματος, δεν είναι δυνατό να απεικονίζονται ταυτόχρονα το σήμα της γεννήτριας και τα σήματα των ανακλάσεων εντός του υλικού. Καθώς όμως η ένταση του σήματος της γεννήτριας δεν έχει κάποιο ενδιαφέρον, λαμβάνεται η επιλογή να ρυθμίζεται η κλίμακα της τάσης στα μερικά *mV/div* ώστε να απεικονίζονται επαρκώς τα σήματα που προέρχονται από τις ανακλάσεις στο υλικό. Στη στιγμή $t=0$ (με κάποια μικρή υστέρηση) θα βρίσκεται η αρχή του σήματος της γεννήτριας. Αφού εντοπιστεί αυτό, είναι εύκολο να εντοπιστούν οι ανακλάσεις αυτού μέσα στο υλικό έχοντας υπόψιν πως θα έπονται αυτού (θετικοί χρόνοι). Μια καλή τακτική είναι ένας πρόχειρος θεωρητικός υπολογισμός με βάση μια προσεγγιστική ταχύτητα ήχου για το προς μελέτη υλικό και το πάχος της κυψελίδας. Λαμβάνοντας υπόψιν την απόσταση που έχει να διανύσει το κύμα (δύο φορές το πάχος της κυψελίδας) μπορεί να βρεθεί ένας αρχικός χρόνος στον οποίο θα γίνει μια πρώτη

αναζήτηση των ανακλάσεων. Εναλλακτικά, η λειτουργία *Autoset* του παλμογράφου μπορεί να εντοπίσει το σήμα της πηγής με ικανοποιητικά αποτελέσματα, από εκεί και πέρα είναι σχετικά εύκολο να βρεθούν τα σήματα των ανακλάσεων.

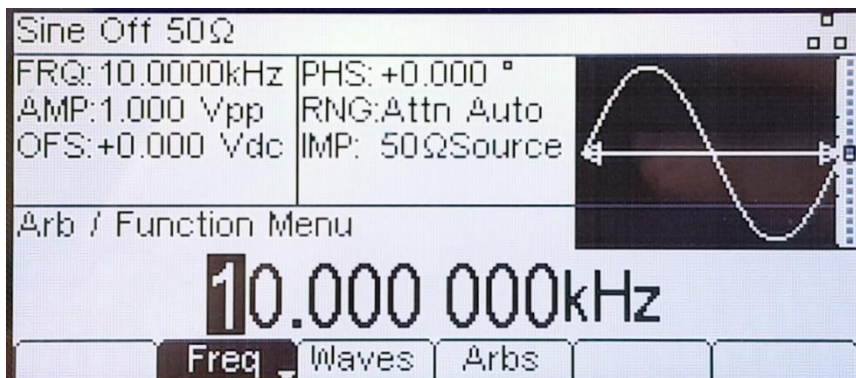
- Ρυθμίζεται το *triggering* στον παλμογράφο. Δεν υπάρχουν ακριβείς οδηγίες για το πως θα πρέπει να ρυθμιστεί το *trigger* του σήματος για μια μέτρηση. Σε περίπτωση που δεν φαίνεται σήμα ενώ υπάρχει, η λύση θα πρέπει να αναζητηθεί στις ρυθμίσεις σκανδαλισμού που έχουν οριστεί. Ως πηγή σκανδαλισμού στην τεχνική *pulse-echo* θα πρέπει να ορίζεται το κανάλι του λαμβάνει το σήμα (*CH1* ή *CH2*) ή εναλλακτικά η εξωτερική σύνδεση σκανδαλισμού (*Ext*) συνδέοντας με ένα καλώδιο την έξοδο *trigger* της γεννήτριας με την είσοδο *external trigger* του παλμογράφου (πλήκτρο *Menu* ενότητας *Trigger* -> επιλογή *Source* στην οθόνη) (Εικόνα Α.6). Μένει μόνο ο ορισμός του επιπέδου *trigger*. Στην οθόνη του παλμογράφου ρυθμίζεται το *trigger level* (περιστροφικός διακόπτης *Level* της ενότητας *Trigger*) ώστε να σχηματιστεί το σήμα που αναμένεται.
- Ορίζεται ο αριθμός δειγματοληψίας στον παλμογράφο. Λόγω του ασθενούς σήματος στην τεχνική *pulse-echo*, υπάρχει αρκετός ηλεκτρονικός θόρυβος ο οποίος παρεμβαίνει στο σήμα. Ορίζοντας μεγάλο αριθμό δειγματοληψίας, ο παλμογράφος θα λάβει το μέσο όρο μιας σειράς καταγραφών αφαιρώντας έτσι τον τυχαίο θόρυβο και διατηρώντας σταθερό το συνεπές σήμα. Θα πρέπει να σημειωθεί πως όσο μεγαλύτερη είναι η δειγματοληψία, τόσο μεγαλύτερος θα πρέπει να είναι και ο χρόνος προσαρμογής σε κάποια αλλαγή. Στις περισσότερες περιπτώσεις συνίσταται ο μέγιστος αριθμός δειγμάτων (128). Η ρύθμιση γίνεται ως ακολούθως: πλήκτρο *Acquire* ενότητας *Horizontal* -> επιλογή του αριθμού των λήψεων από την επιλογή *Average* στην οθόνη (Εικόνα Α.7).
- Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να φαίνεται ένα σταθερό συνεπές σήμα της τάξεων των μερικών *mV* με αρκετές ανακλάσεις, ενώ ο παλμός της γεννήτριας θα πρέπει να είναι αρκετά μεγαλύτερης έντασης και να ξεκινάει περίπου σε χρόνο $t=0$. Πατώντας το κουμπί της αποθήκευσης, ο παλμογράφος θα αποθηκεύσει σε ένα *USB Flash Drive* την καταγραφή της οθόνης, καθώς και από ένα αρχείο για κάθε κανάλι που έχουμε ορίσει ως ενεργό.



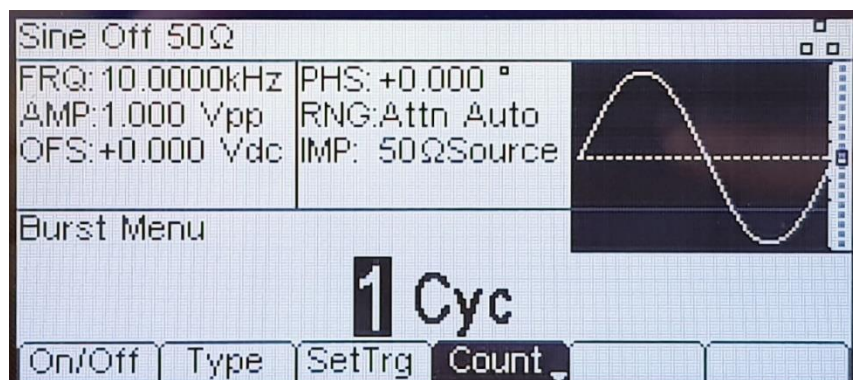
Εικόνα Α.1 Η επιλογή ρύθμισης αντίστασης εξόδου της γεννήτριας.



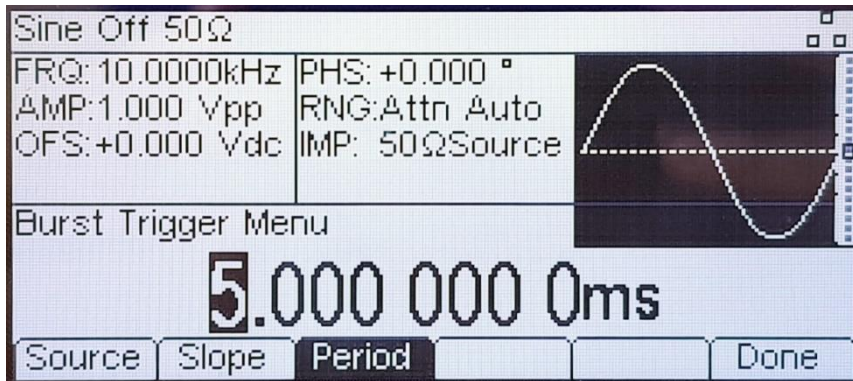
Εικόνα Α.2 Ρύθμιση της τάσης εξόδου της γεννήτριας.



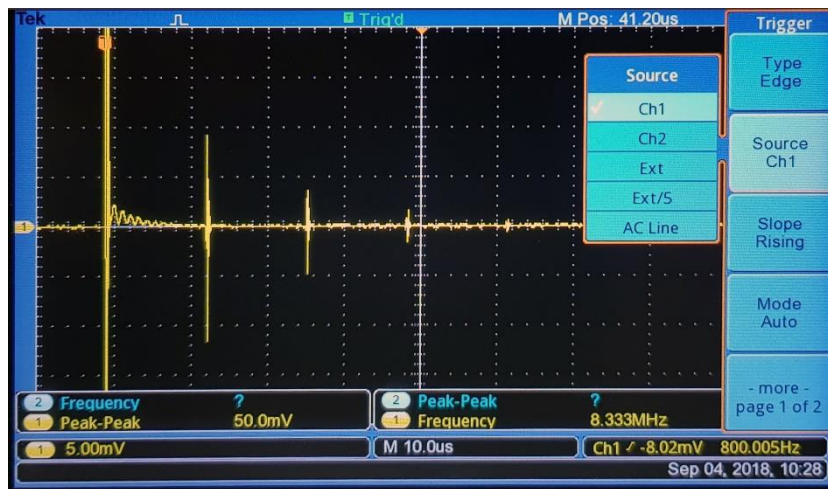
Εικόνα Α.3 Ρύθμιση της συχνότητας του κύματος μέσω του πλήκτρου Arb/Function.



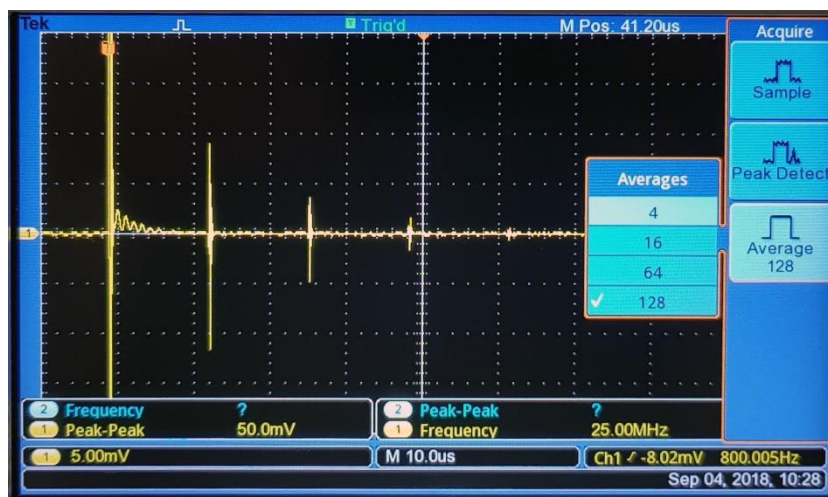
Εικόνα Α.4 Ρύθμιση του αριθμού των επαναλήψεων του πακέτου παλμών από το πλήκτρο Burst.



Εικόνα Α.5 Ρύθμιση των ιδιοτήτων του πακέτου παλμών όπως η περίοδος επανάληψης, προσβάσιμο μέσω του πλήκτρου Burst.



Εικόνα Α.6 Οι διαθέσιμες επιλογές πηγής σκανδαλισμού του σήματος.



Εικόνα Α.7 Επιλογή του αριθμού της δειγματοληψίας στον παλμογράφο.

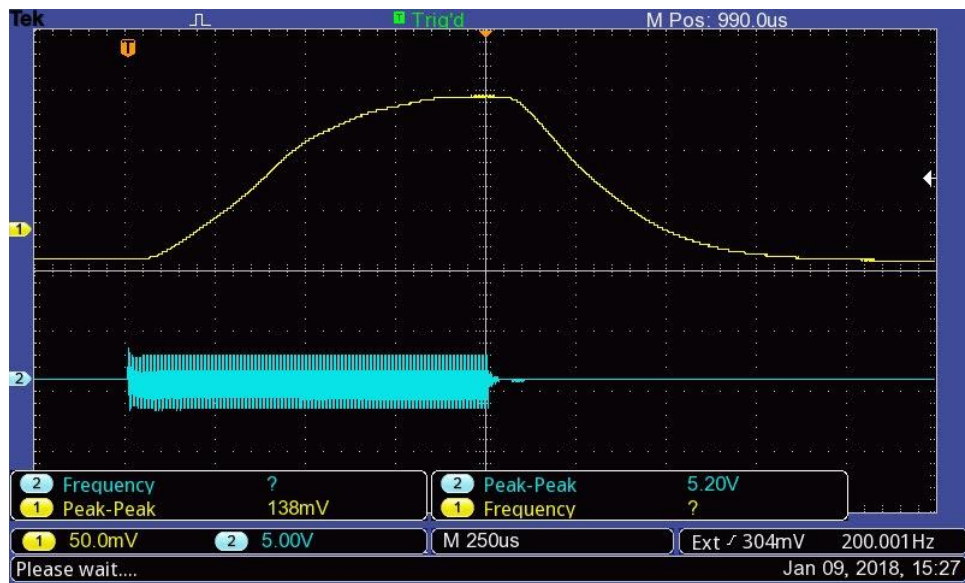
Α.2 Πρωτόκολλο Μετρήσεων Υπερηχητικά Επαγόμενης Διπλοθλαστικότητας

- Γεμίζεται η κυψελίδα όπως παραπάνω με προσοχή καθώς δεν είναι επιθυμητή η δημιουργία φυσαλίδων στο υγρό.
- Το πιο σημαντικό στοιχείο στη διάταξη για τη μέτρηση της διπλοθλαστικότητας που επάγεται από υπερηχητικό κύμα είναι η γεωμετρία της διάταξης. Ελάχιστες αποκλίσεις από τη νοητή ευθεία που συνδέει την πηγή φωτός (δέσμη *laser He-Ne*) και το φωτοανιχνευτή μπορεί να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στο τελικό αποτέλεσμα. Ιδανικά θα πρέπει όλα τα ενδιάμεσα στοιχεία της διάταξης (φακοί, καθυστερητές, πολωτές, κυψελίδα-δείγμα, ίριδες) να μην εκτρέπουν τη δέσμη *laser*. Για το σκοπό αυτό ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:
 - Αρχικά ευθυγραμμίζεται η δέσμη *laser*. Θα πρέπει η δέσμη να είναι παράλληλη με τον ορίζοντα. Ένας εύκολος τρόπος για τον έλεγχο της παραλληλότητας είναι να μετρηθεί η απόσταση της οπής του *laser* από την επιφάνεια εργασίας και έπειτα να μετρηθεί επίσης η απόσταση από την επιφάνεια εργασίας όπου προσπίπτει η δέσμη μετά από κάποια απόσταση. Οι δύο αυτές αποστάσεις θα πρέπει να είναι ίδιες (ίδια ύψη).
 - Τοποθετείται ο φωτοανιχνευτής έτσι ώστε να συλλέγει κάθετα το φως της δέσμης *laser*.
 - Έχοντας αυτή τη διάταξη, θα πρέπει να μην παρατηρηθούν εκτροπές της δέσμης καθώς τοποθετούνται τα επιπλέον στοιχεία της διάταξης. Στην πράξη θα υπάρχει πάντα κάποια απόκλιση την οποία αρχικά γίνεται προσπάθεια να ελαχιστοποιηθεί και έπειτα να διορθωθεί. Το πιο δύσκολο κομμάτι είναι αυτό της τοποθέτησης της κυψελίδας. Τοποθετείται η κυψελίδα σε επαφή με το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο εφαρμόζοντας μικρή ποσότητα τζελ, όπως αναφέρεται και παραπάνω στη διάταξη *pulse-echo*. Οι κυλινδρικές κυψελίδες θα πρέπει να τοποθετηθούν με τέτοιο τρόπο, ώστε η δέσμη *laser* να διέρχεται από το κέντρο του κυλίνδρου καθώς και να ισαπέχει από τις δύο παράλληλες πλευρές. Για κυψελίδες με παράλληλες τις πλευρές τους, η δέσμη *laser* θα πρέπει να διέρχεται επίσης από το κέντρο της κυψελίδας. Και στις δύο περιπτώσεις, η δέσμη θα πρέπει να είναι κάθετη στην επιφάνεια του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου καθώς και να διέρχεται από το μέσο της επιφάνειας του πιεζοηλεκτρικού, ώστε να εξασφαλίζεται πως υπάρχει ηχητική διαταραχή στο μέσο.

- Τα υπόλοιπα στοιχεία είναι επιφάνειες ή κατά προσέγγιση επιφάνειες και ως εκ τούτου θα πρέπει να τοποθετούνται κάθετα στη δέσμη *laser*.
- Ειδικότερα για την ίριδα, θα πρέπει να έχει στο κέντρο της το πιο έντονο μέρος της δέσμης και σταδιακά να κλείνει η διάμετρος της οπής της ούτως ώστε να αποκόπτονται τυχόν παρεμβολές. Ο καθορισμός της διαμέτρου της οπής γίνεται εμπειρικά με ταυτόχρονη παρακολούθηση του σήματος στον παλμογράφο.
- Αφού έχει ευθυγραμμιστεί το σύστημα, γίνονται οι ρυθμίσεις των ηλεκτρονικών οργάνων, της γεννήτριας και του παλμογράφου. Αντίστοιχα με την τεχνική *pulse-echo* παραπάνω, θα εφαρμοστεί η διαμόρφωση *burst* με τη διαφορά πως εδώ θα υπάρχουν αρκετά περισσότερες επαναλήψεις από τη μια που ήταν προηγουμένως. Ο αριθμός των επαναλήψεων (*cycles*) θα καθοριστεί από τη συμπεριφορά του προς μελέτη υλικού. Για μεγαλύτερα και πιο εκτεταμένα μόρια είναι απαραίτητος ένας μεγαλύτερος αριθμός επαναλήψεων από ότι για μικρότερα και πιο σφαιρικά μόρια. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει με τον κατάλληλο αριθμό των επαναλήψεων να εξασφαλίζεται μια ομοιομορφία στο δείγμα παρουσία της υπερηχητικής διέγερσης, ώστε να παρατηρηθεί η συμπεριφορά της αποδιέγερσης. Στον παλμογράφο η συνθήκη αυτή εκφράζεται με τη σταθεροποίηση του σήματος σε ένα επίπεδο έντασης, το οποίο είναι διαφορετικό από αυτό που παρατηρείται απουσία του ηχητικού κύματος. Το αρχικό κύμα που διαμορφώνεται σε επαναλήψεις είναι ημιτονοειδές, με μέγιστη τάση και συχνότητα που ορίζεται εμπειρικά παρατηρώντας που εμφανίζεται η μέγιστη απόκριση. Και εδώ ισχύει πως η περίοδος επανάληψης του πακέτου κυμάτων θα πρέπει να οριστεί αρκετά μεγάλη ώστε να μην υπάρχει επικάλυψη των παλμών.
- Και εδώ θα πρέπει να γίνουν οι αντίστοιχες ρυθμίσεις στον παλμογράφο για τις κλίμακες της τάσης και του χρόνου. Συνήθως η κλίμακα τάσης είναι στα μερικά *mV/div* ενώ για το χρόνο μια καλή αρχή θα είναι να ρυθμιστεί ώστε το πακέτο παλμών να καταλαμβάνει τη μισή έκταση της οθόνης του παλμογράφου. Το *trigger* θα πρέπει να ρυθμιστεί αυστηρώς ως εξωτερικό (όπως αναφέρεται και παραπάνω, Παράρτημα Α.1) ενώ για το επίπεδο σκανδαλισμού θα πρέπει να γίνουν κάποιες δοκιμές ώστε να λαμβάνεται συνεπές σήμα. Ίσως είναι απαραίτητο να εφαρμοστεί ένας αριθμός δειγματοληψίας, αν το σήμα είναι αρκετά αδύναμο και θορυβώδες, τότε συνίσταται ένας μεγάλος αριθμός δειγματοληψίας.
- Έχοντας ακολουθήσει τα παραπάνω, θα πρέπει να εμφανίζεται ένα σταθερό σήμα που να παρουσιάζει τα ζητούμενα χαρακτηριστικά (ομαλή άνοδος, ικανοποιητική σταθεροποίηση, ομαλή πτώση). Χρήσιμο είναι πριν την αποθήκευση να παρουσιάζονται στον παλμογράφο το σήμα του φωτοανιχνευτή παράλληλα με το σήμα

Παράρτημα Α

της γεννήτριας (ενεργά και τα δύο κανάλια). Αφού γίνουν όλα τα παραπάνω, γίνεται η αποθήκευση του σήματος σε δύο ξεχωριστά αρχεία από τον παλμογράφο (ένα για κάθε κανάλι).



Εικόνα Α.8 Χαρακτηριστικό σήμα πειράματος υπερηχητικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας στην οθόνη του παλμογράφου.

A.3 Πρωτόκολλο Μέτρησης Κινητικού/Δυναμικού Ιξώδους

- Αρχικά γίνονται οι συνδέσεις του συστήματος μέτρησης ιξώδους. Το λουτρό θερμοστάτησης θα πρέπει να μπει σε λειτουργία και να τεθεί σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, η εξωτερική μονάδα ψύξης θα πρέπει να τεθεί σε λειτουργία, το εξωτερικό θερμόμετρο θα πρέπει να τοποθετηθεί εντός του λουτρού για ακριβή μέτρηση της θερμοκρασίας ενώ θα πρέπει να γίνουν και οι απαραίτητες συνδέσεις της συσκευής αυτόματης μέτρησης ιξώδους.
- Σύνδεση και λειτουργία της συσκευής αυτόματης μέτρησης ιξώδους. Ως αρχή η συσκευή είναι πολύ απλή στη λειτουργία της. Εισάγοντας τον κατάλληλο σωλήνα σταθεράς K (μεγαλύτερη διάμετρος για πιο παχύρευστα υγρά με μεγαλύτερη σταθερά, μικρότερη για πιο αραιά με μικρότερη σταθερά) η συσκευή εφαρμόζει πίεση στο ένα άκρο του σωλήνα ώστε να γεμίσει με το προς μελέτη υγρό συγκεκριμένος όγκος. Με τη χρήση δύο φωτοανιχνευτών, εντοπίζεται η στάθμη καθώς αυτή κατεβαίνει αφού έχει παύσει να ισχύει η εφαρμοζόμενη πίεση. Η συσκευή καταγράφει το χρόνο ροής ανάμεσα σε δύο σημεία, στην ουσία καταγράφεται ο χρόνος ροής καθορισμένου όγκου υγρού. Γνωρίζοντας τη διάμετρο του σωλήνα στον οποίο ρέει το υγρό (που εκφράζεται με τη σταθερά K του σωλήνα), εύκολα υπολογίζεται το κινητικό ιξώδες του υγρού. Η συσκευή θα πρέπει να συνδεθεί με το σωλήνα με δύο συνδέσεις (1 & 2), οι οποίες θα συνδεθούν στις άκρες του σωλήνα, η άκρη του σωλήνα με το δοχείο υγρού στον οποίο γίνεται η μέτρηση αφήνεται χωρίς σύνδεση (*Εικόνα Α.9*). Επίσης, συνδέεται καλώδιο μεταφοράς δεδομένων από τη βάση μέτρησης στη συσκευή ώστε να εμφανίζεται εκεί ο μετρούμενος χρόνος. Η συσκευή ενεργοποιείται πατώντας τον κατάλληλο διακόπτη στο πίσω μέρος της συσκευής.
- Επιλογή κατάλληλου σωλήνα. Υπάρχει ένας αριθμός από διαφορετικούς σωλήνες για τη μέτρηση του ιξώδους. Η επιλογή του κατάλληλου θα πρέπει να γίνει κρίνοντας το χρόνο ροής στο συγκεκριμένο. Προφανώς μεγαλύτερη διάμετρος σωλήνα (μεγαλύτερη σταθερά σωλήνα) σημαίνει μεγαλύτερη ροή οπότε και μικρότερος χρόνος μέτρησης. Ιδανικά θα πρέπει οι μετρούμενοι χρόνοι να είναι κοντά στα $120-180$ sec ενώ θα πρέπει να γίνει αλλαγή του σωλήνα σε διαφορετικό με μικρότερη σταθερά εάν οι χρόνοι είναι κάτω των 20 sec.

- Πλήρωση και θερμοστάτηση του σωλήνα. Η θερμοκρασία του υγρού έχει σημαντική επίδραση στον υπολογισμό του ιξώδους γι' αυτό και θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στη σωστή θερμοστάτηση του υγρού. Ο σωλήνας γεμίζεται με το προς μέτρηση υγρό μέχρι την αντίστοιχη ένδειξη. Συνδέονται τα λαστιχάκια για τη μεταφορά της πίεσης από τη συσκευή, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, και το σύστημα αφήνεται να έρθει σε θερμική επαφή με το λουτρό θερμοστάτησης για 15 λεπτά σε περίπτωση χωρητικότητας 15 ml, 5 λεπτά για χωρητικότητα 3 ml. Ο χρόνος αυτός μπορεί να οριστεί και από τη συσκευή αυτόματα με την επιλογή *Temp. Time*.
- Αφού έχουν γίνει οι απαραίτητες συνδέσεις, το πλήκτρο *Start* για να ξεκινήσει η μέτρηση. Η συσκευή θα εφαρμόσει πίεση το υγρό μέχρις ότου γεμίσει η άνω δεξαμενή. Έπειτα το υγρό θα αφηθεί να πέσει και ο χρόνος πτώσης θα μετρηθεί από τη συσκευή. Η όλη διαδικασία είναι αυτόματη και με τη λήξη της θα αναγραφεί ο χρόνος ροής στην οθόνη της συσκευής. Υπάρχει και η δυνατότητα πολλαπλών μετρήσεων από την επιλογή *n Meas.* όπου ορίζεται ο αριθμός των ζητούμενων μετρήσεων και το σύστημα ολοκληρώνει αυτόματα τις πολλαπλές μετρήσεις (*Εικόνα Α.10*).

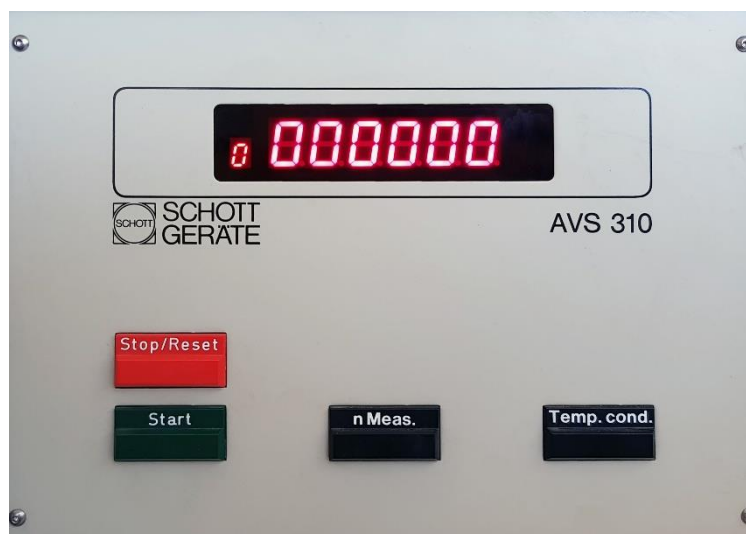
Από τα συνηθέστερα προβλήματα που αντιμετωπίζονται είναι η αδυναμία δημιουργίας αρκετής πίεσης ώστε να ξεκινήσει η μέτρηση ή η πολύ γρήγορη άνοδος του υγρού.

Στην πρώτη περίπτωση, παρατηρείται ασυνήθιστα μεγάλος χρόνος αναμονής για την έναρξη της μέτρησης, με το υγρό να φαίνεται στάσιμο χωρίς να φαίνεται να γεμίζει ο όγκος μεταξύ των ανιχνευτών. Σε περίπτωση που παρατηρηθεί κάτι τέτοιο, προτείνεται η παύση της μέτρησης πατώντας το κουμπί *Stop/Reset* ώστε να σταματήσει η παροχή πίεσης. Έπειτα γίνεται έλεγχος σωστής εφαρμογής των συνδέσεων του σωλήνα και επιβεβαίωση της σωστής ποσότητας του υγρού. Σε περίπτωση που το πρόβλημα παραμένει, συνιστάται άδειασμα του υγρού, καθαρισμός του σωλήνα, στέγνωμα και επανεκκίνηση του τερματικού μετρήσεων. Έπειτα επανάληψη της διαδικασίας μέτρησης.

Στη δεύτερη περίπτωση, συνήθως η πολύ γρήγορη άνοδος του υγρού προκαλείται από λανθασμένη πίεση εντός του σωλήνα, ενώ δεν αποκλείεται να υπάρξει εκτίναξη και απώλεια του υγρού από την τρίτη σύνδεση του σωλήνα που αφήνεται ανοιχτή. Συνστήνεται ο έλεγχος των συνδέσεων του σωλήνα ενώ σε περίπτωση απώλειας υγρού καθαρισμός του σωλήνα και η επανάληψη της διαδικασίας.



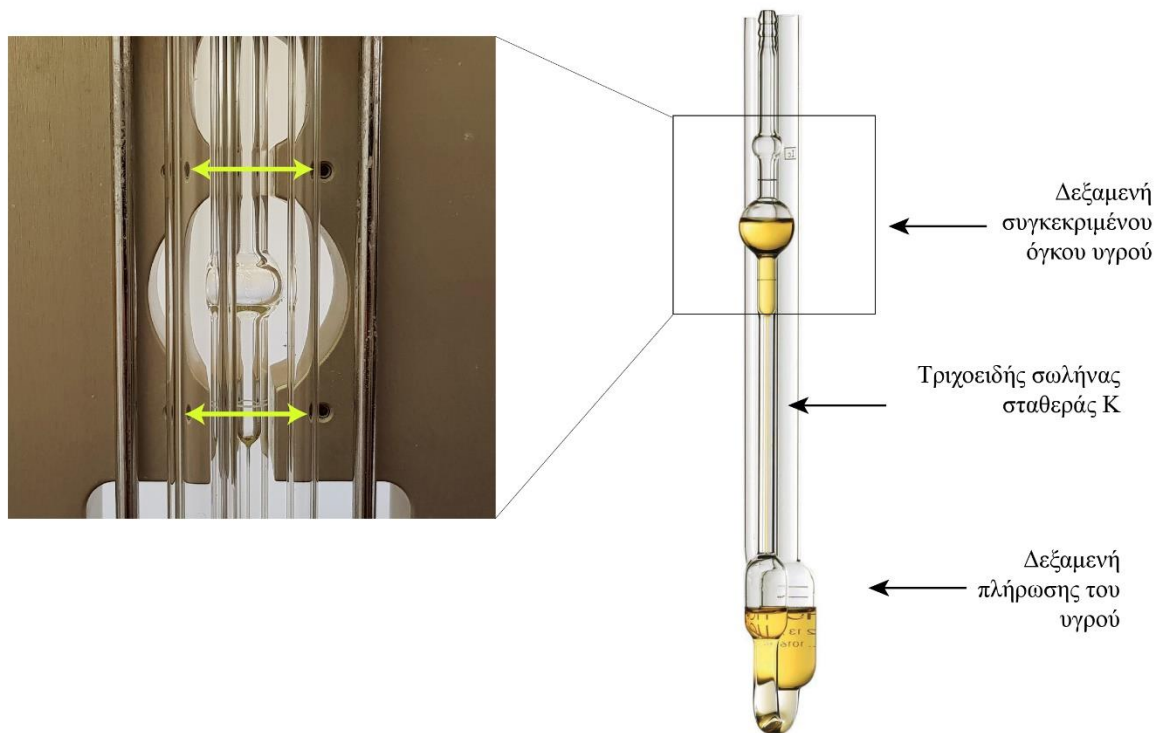
Εικόνα Α.9 Σύνδεση του σωλήνα Ubbelohde με το αυτόματο σύστημα μέτρησης ιζώδους, η πλήρωση του δείγματος γίνεται από την σπή με τον αριθμό 4.



Εικόνα Α.10 Η όψη του τερματικού αυτόματης μέτρησης ιζώδους, διακρίνονται τα πλήκτρα Start, Stop, Temp. Cond., n Meas.



Εικόνα Α.11 Το σύστημα μέτρησης ιξώδους. Διακρίνονται η δεξαμενή υγρού θερμοστάτισης, ο θερμοστάτης ο οποίος είναι υπεύθυνος για τη θέρμανση και ψύξη (με σύνδεση σε εξωτερικό σύστημα ψύξης) του λουτρού και η βάση μέτρησης του ιξώδους. Η βάση συνδέεται με το τερματικό μέτρησης για την καταγραφή του χρόνου ροής.



Εικόνα Α.12 Ο σωλήνας μέτρησης ιξώδους. Διακρίνονται η δεξαμενή πλήρωσης του υγρού, καθώς και η δεξαμενή από την οποία μετράται ο χρόνος ροής συγκεκριμένου όγκου υγρού. Με βέλη τονίζονται οι δύο φωτοανιχνευτές, πριν και μετά την δεξαμνή, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τη μέτρηση του χρόνου ροής.

A.4 Πρωτόκολλο Μέτρησης Πυκνότητας

- Αρχικά προετοιμάζονται τα δείγματα προς μέτρηση. Περίπου 2-3 ml δείγματος είναι αρκετά. Καλό θα είναι να μην υπάρχουν φυσαλίδες εντός αυτών, ώστε να διασφαλιστεί η ορθή μέτρηση της πυκνότητάς τους.
- Συνδέουμε τη συσκευή με το σύστημα θερμοστάτησης. Η σύνδεση γίνεται στο πίσω μέρος της συσκευής.
- Στο δεξί μέρος της συσκευής υπάρχουν η είσοδος και η έξοδος του δείγματος (Εικόνα Α.14). Με κλειστή την έξοδο (κάτω οπή) και γίνεται πλήρωση του σωλήνα μέτρησης από την είσοδο (άνω οπή). Κατά την πλήρωση του σωλήνα προτείνεται το άνοιγμα της λυχνίας της συσκευής (διακόπτης *Light*), θα πρέπει όμως μετά την πλήρωση να απενεργοποιηθεί καθώς θερμαίνει το δείγμα με αποτέλεσμα λανθασμένες μετρήσεις. Δίνονται μερικά λεπτά ώστε το δείγμα να έχει ίδια θερμοκρασία με τη θερμοκρασία του λουτρού θερμοστάτησης.
- Στην οθόνη της συσκευής αναγράφεται ένας αριθμός, καταγράφεται η ένδειξη αυτή ως W_i . Να σημειωθεί πως η ένδειξη αυτή δεν είναι η ζητούμενη πυκνότητα παρά η ένδειξη του “βάρους” του δείγματος που έχει μετρήσει η συσκευή και θα χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της πυκνότητας.
- Προαιρετικά μπορούν να ληφθούν και οι αντίστοιχες μετρήσεις καθαρού νερού και του αέρα, W_w και W_a αντίστοιχα, οι οποίες επίσης είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό της πυκνότητας. Οι μετρήσεις αυτές μπορούν να αντικατασταθούν από τις αντίστοιχες θεωρητικές (συναρτήσεις της θερμοκρασίας), οι οποίες είναι αρκετά κοντά στις αντίστοιχες πειραματικές:

$$W_a = -1.94283 * T + 3.26449 * 10^4 \quad (A.1)$$

$$W_w = -4.65068 * 10^{-2} * T^2 - 2.69663 * T + 4.30630 * 10^4 \quad (A.2)$$

- Τέλος, θα πρέπει να υπολογιστούν οι πυκνότητες του αέρα και του καθαρού νερού. Εάν οι πυκνότητες αυτές δεν είναι διαθέσιμες, μπορούν να υπολογιστούν θεωρητικά με ικανοποιητική ακρίβεια (T σε $^{\circ}C$, ρ σε gr/ml) με βάση τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\rho_a = 0.001293 / (1 + 0.00367 T) \quad (A.3)$$

$$\rho_w = 1.30753 \cdot 10^{-8} T^3 - 5.44149 \cdot 10^{-6} T^2 - 6.00025 \cdot 10^{-6} T + 1.00039 \quad (A.4)$$

- Με όλα τα παραπάνω, ο υπολογισμός της πυκνότητας του δείγματος δίνεται από τον τύπο (gr/ml):

$$\rho_l = \frac{W_l^2 - W_a^2}{W_w^2 - W_a^2} (\rho_w - \rho_a) + \rho_a \quad (A.5)$$

- Τέλος αφαιρείται το δείγμα από τη συσκευή. Αυτό γίνεται εύκολα ανοίγοντας την έξοδο (κάτω οπή) και συνδέοντας την είσοδο (άνω οπή) με την έξοδο της αντλίας αέρα (μεταλλική οπή). Με τον διακόπτη *Pump*, η συσκευή στέλνει αέρα, ο οποίος με τη σειρά του αδειάζει το σωλήνα μέτρησης από το δείγμα.



Εικόνα Α.13 Η όψη της συσκευής μέτρησης πυκνότητας. Διακρίνονται η οθόνη μέτρησης, ο φωτιζόμενος θάλαμος μέτρησης του δείγματος καθώς και διαθέσιμοι διακόπτες.



Εικόνα Α.14 Η πλευρικές οπές πλήρωσης και αφαίρεσης του δείγματος. Δεξιά αυτών βρίσκεται η έξοδος αέρα για τον καθαρισμό του εσωτερικού σωλήνα μέτρησης.

A.5 Διαδικασία Προσομοίωσης (Simulation) με Χρήση του Προγράμματος Ηλεκτρικών Κυκλωμάτων LTSpice

- Αρχικά γίνεται εγκατάσταση του προγράμματος *LTSpice* στον υπολογιστή καθώς και των απαραίτητων αρχείων που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό των στοιχείων του κυκλώματος που θα χρησιμοποιηθούν.
- Με διπλό κλικ ανοίγουμε το επιθυμητό αρχείο (κατάληξη *.asc*).
- Το πρόγραμμα θα ανοίξει το ηλεκτρικό κύκλωμα. Δίπλα στα επιμέρους στοιχεία του κυκλώματος βρίσκονται οι παράμετροι που τα καθορίζουν. Εισάγονται οι αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων που αντιστοιχούν στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη.
- Πριν την έναρξη της προσομοίωσης θα πρέπει να αποφασισθεί ποιες θα είναι οι μετρούμενες ποσότητες. Από το πλήκτρο *Pick Visible Traces* ή από την επιλογή *Plot Settings -> Visible Traces* επιλέγονται οι ποσότητες που θα παρασταθούν γραφικά. Με χρήση του πλήκτρου *Ctrl* είναι δυνατή η επιλογή άνω της μίας ποσότητας. Με την επιβεβαίωση των επιλογών θα εμφανιστεί το πλαίσιο γραφικής αναπαράστασης των ποσοτήτων συναρτήσεως του χρόνου. Η κάθε ποσότητα παρουσιάζεται με διαφορετικό χρώμα και αναγράφεται στο πάνω μέρος του πλαισίου.
- Μέσω του πλήκτρου *Run* ή από την επιλογή *Simulation -> Run*, ξεκινά η εκτέλεση του πειράματος. Η εκτέλεση θα διαρκέσει όσο έχει οριστεί (βλ. παράμετρο *.tran* παρακάτω) και θα ολοκληρωθεί αυτόματα, η συνολική διάρκεια εξαρτάται από τις υπολογιστικές δυνατότητες του Η/Υ.
- Έχοντας επιλεγμένο το παράθυρο των γραφικών παραστάσεων και με την επιλογή *File -> Export* εξάγονται τα δεδομένα σε αρχείο *txt*. Με τη χρήση κατάλληλου προγράμματος είναι δυνατό να επεξεργαστούν περαιτέρω τα δεδομένα.

Παρατίθεται λίστα με το σύνολο των μεταβλητών του κυκλώματος. Έγινε διαχωρισμός σε μηχανικές παραμέτρους (οι οποίες αντιπροσωπεύουν φυσικές ποσότητες και ιδιότητες) και σε ηλεκτρικές παραμέτρους (οι οποίες αντιπροσωπεύουν τιμές ηλεκτρικών στοιχείων του κυκλώματος).

Πιεζοηλεκτρικό στοιχείο	
Μηχανικοί παράμετροι	Ηλεκτρικοί παράμετροι
L (m), το πάχος του κρυστάλλου	$C_0=eS(S/L)$ (F), η χωρητικότητα του πυκνωτή C_0
S (m ²), η επιφάνεια του κρυστάλλου	$L_t=dS$ (H/m), η αυτεπαγωγή ανά μονάδα μήκους στη γραμμή μετάδοσης

d (kg/m^3), η πυκνότητα του πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου	$C_t=I/V^2L_t$ (F/m), η χωρητικότητα ανά μονάδα μήκους στη γραμμή μετάδοσης
Q , ο παράγοντας ποιότητας	$f_0=V/(2L)$ (Hz), η συχνότητα συντονισμού του κρυστάλλου
V (m/s), η ταχύτητα διάδοσης του ήχου εντός του κρυστάλλου	$R_t=(2\pi f_0L_t)/Q$ (Ω/m), η αντίσταση ανά μονάδα μήκους στη γραμμή μετάδοσης
eS (C^2/Nm^2), η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς του κρυστάλλου για σταθερή (ή μηδενική) τροπή	$h_1=e33/eS$, το ηλεκτρικό ρεύμα της πηγής F1
$e33$ (C/m^2) piezoelectric tensor component	$h_2=h_1C_0$, το ηλεκτρικό ρεύμα της πηγής F2
Δείγμα	
Μηχανικοί παράμετροι	Ηλεκτρικοί παράμετροι
d (kg/m^3), η πυκνότητα του δείγματος	$L_t=dS$ (H/m), η αυτεπαγωγή ανά μονάδα μήκους στη γραμμή μετάδοσης
V (m/s), η ταχύτητα διάδοσης του ήχου στο δείγμα	$C_t=I/(V^2L_t)$ (F/m), η χωρητικότητα ανά μονάδα μήκους στη γραμμή μετάδοσης
Nv (Pas), η τιμή του δυναμικού ιξώδους του δείγματος	$A/f^2=8\pi^2Nv/(3dV^3)$ ($Np/m/Hz^2$), η τιμή της απόσβεσης ανά μονάδα μήκους ανά συχνότητα
L (m), το πάχος του δείγματος	$A_t=A/f^2F^2$ (Np/m), η τιμή της απόσβεσης ανά μονάδα μήκους
S (m^2), η επιφάνεια του δείγματος (ίδια με την επιφάνεια του κρυστάλλου)	$R_t=2VdSA_t$ (Ω/m), η αντίσταση ανά μονάδα μήκους στη γραμμή μετάδοσης
F (Hz), η συχνότητα του υπερήχου	
Απειρο Μέσο	
Μηχανικοί παράμετροι	Ηλεκτρικοί παράμετροι
d (kg/m^3), η πυκνότητα του μέσου	$Z=VdS$ (Ω), η αντίσταση R
V (m/s), η ταχύτητα διάδοσης του ήχου στο μέσο	
S (m^2), η επιφάνεια του μέσου (ίδια με την επιφάνεια του κρυστάλλου)	

Οι περισσότερες μεταβλητές ορίζονται εμμέσως, με βάση τα χαρακτηριστικά του κρυστάλλου και των φυσικών ιδιοτήτων των μέσων. Οι μεταβλητές αυτές ορίζονται μέσω του κώδικα του κυκλώματος ή (όπως και προτείνεται) μεταβάλλοντας απευθείας τις τιμές από το γραφικό περιβάλλον του κυκλώματος. Παρακάτω περιγράφονται οι μεταβλητές που μπορούν να αλλάξουν, τι αντιπροσωπεύουν και σε ποιο σημείο του κυκλώματος βρίσκονται.

Πηγή τάσης: PULSE(0 100 1u 1n 1n 1u) .tran 0 50u 0 0.5n

0: το αρνητικό μέρος της τάσης της πηγής

100: το θετικό μέρος της τάσης της πηγής. Για αρνητικό 0 και θετικό 100, η πηγή δημιουργεί διαφορά δυναμικού 100V

1u: ο χρόνος σε sec μετά τον οποίο θα δημιουργηθεί ο παλμός ($\mu\text{sec}=\mu\text{sec}$)

1n: ο χρόνος ανόδου του παλμού, Insec

1n: ο χρόνος πτώσης του παλμού, Insec

1u: ο χρόνος σε sec μετά τον οποίο θα λήξει ο παλμός. Για το παραπάνω παράδειγμα ο παλμός θα έχει συνολική διάρκεια $1\mu\text{s}+1\mu\text{s}=2\mu\text{s}$

0:

50u: η χρονική διάρκεια του πειράματος ($50\mu\text{s}$)

0: ο χρόνος μετά τον οποίο θα ξεκινήσει η αποθήκευση των δεδομένων

0.5n: η χρονική ανάλυση της δειγματοληψίας (ανά 0.5ns)

Άπειρο Μέσο: S=0.78e-4 d=2.2K V=5.76K

(Υπάρχουν δύο άπειρα μέσα, αριστερά και δεξιά του δείγματος. Και τα δύο θα πρέπει να έχουν τις ίδιες παραμέτρους)

S: η επιφάνεια της κυψελίδας σε m^2

d: η πυκνότητα του υλικού της κυψελίδας σε kg/m^3 (K=kilo= 10^3)

V: η ταχύτητα του ήχου εντός του υλικού της κυψελίδας σε m/s (K=kilo= 10^3)

Πιεζοηλεκτρικό στοιχείο: $L=0.5m$ $S=0.78e-4$

***L*:** το πάχος του πιεζοηλεκτρικού σε m ($m=milli=10^{-3}$)

***S*:** η επιφάνεια του πιεζοηλεκτρικού σε m^2

Δείγμα: $L=10m$ $S=0.78e-4$ $d=0.932K$ $V=1171.1$ $Nv=0.000404$ $F=10Meg$

***L*:** το πάχος του υγρού κατά τη διεύθυνση διάδοσης του ηχητικού κύματος σε m

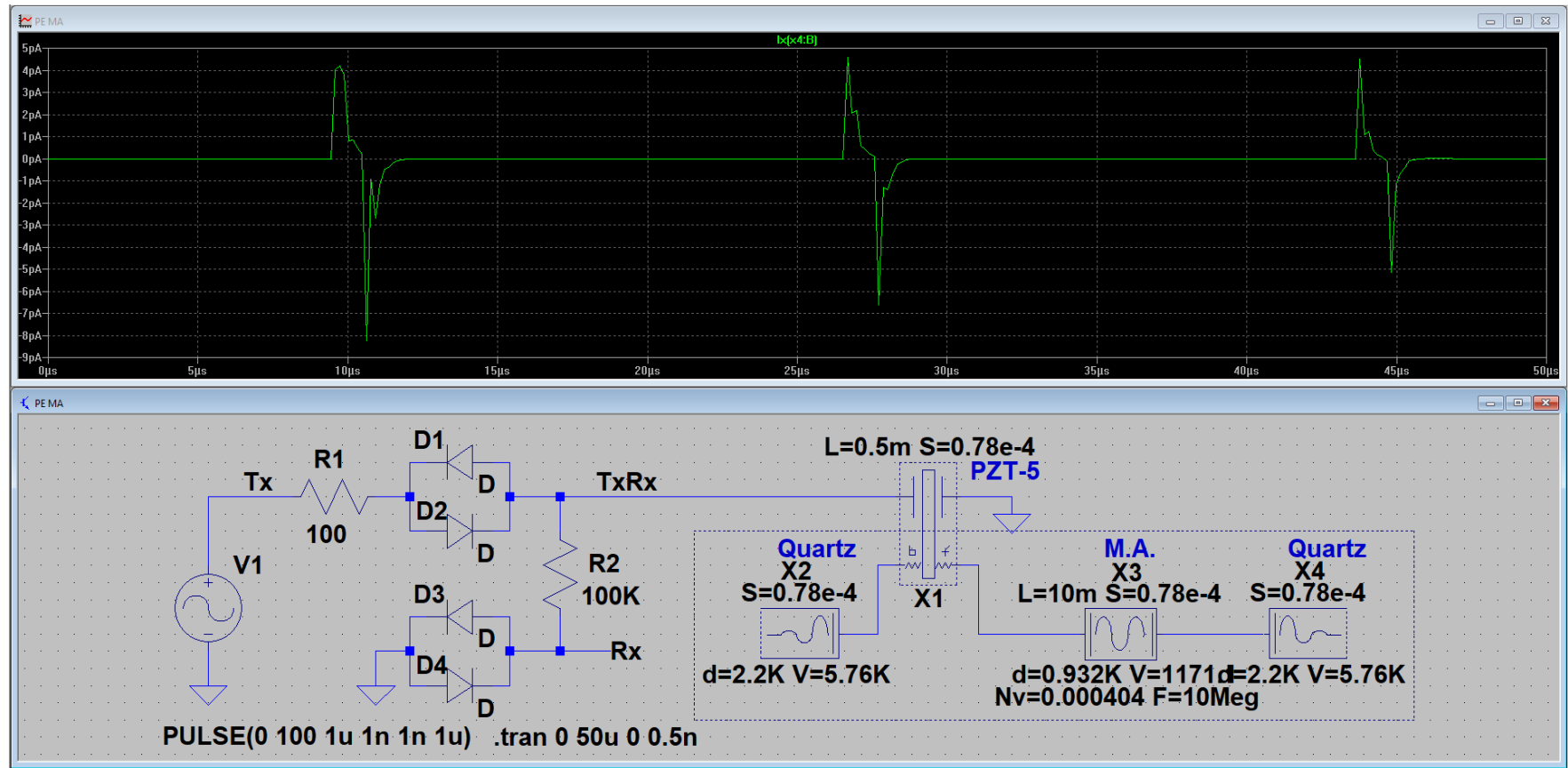
***S*:** η επιφάνεια του υγρού κάθετη στη διεύθυνση διάδοσης του ηχητικού κύματος σε m^2

***d*:** η πυκνότητα του υλικού σε kg/m^3 ($K=kilo=10^3$)

***V*:** η ταχύτητα του ήχου εντός του υλικού σε m/s ($K=kilo=10^3$)

***Nv*:** το δυναμικό ιξώδες του υγρού σε *Poise*

***F*:** η συχνότητα του παλμού σε *Hz*



Εικόνα Α.15 Το γραφικό περιβάλλον του προγράμματος LTspiceIV. Διακρίνονται το ηλεκτρικό κύκλωμα πάνω στο οποίο βασίζονται οι υπολογισμοί, ενώ στο πάνω μέρος της εικόνας εμφανίζεται το σήμα που εξάγεται, στη συγκεκριμένη περίπτωση το ρεύμα $I_x(x4:B)$.

Βιογραφικό Σημείωμα

Εκπαίδευση	176
Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά.....	177
Συμμετοχή σε Συνέδρια.....	177

Βιογραφικό Σημείωμα

Εκπαίδευση

Σεπτέμβριος 2009 – Ιούνιος 2015

Πτυχίο Φυσικής

Τμήμα Φυσικής

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μάρτιος 2017 – Ιούνιος 2019

**Π.Μ.Σ. τμήματος Χημείας (Κατεύθυνση
Χημείας Προηγμένων Υλικών και
Κατάλυσης, Τεχνολογικές Εφαρμογές)**

Τμήμα Χημείας

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά

1. **“Ionic to Covalent Glass Network Transition: Effects on Elastic and Vibrational Properties According to Ultrasonic Echography and Raman Spectroscopy”**, P. Mpourazanis, G. Stogiannidis, S. Tsigoiias, G.N. Papatheodorou, A.G. Kalampounias, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 125, February 2019, Pages 43-50
2. **“Transverse phonons and intermediate-range order in Sr-Mg fluorophosphate glasses”**, P. Mpourazanis, G. Stogiannidis, S. Tsigoiias, A.G. Kalampounias, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* Volume 212, 5 April 2019, Pages 363-370
3. **“Dynamics and vibrational coupling of polar molecules in solutions”**, G. Stogiannidis, S. Tsigoiias, P. Mpourazanis, S. Boghosian, S. Kaziannis, A. G. Kalampounias
4. **“Non-linear ultrasonically induced birefringence of polar molecules in solutions”**, G. Stogiannidis, S. Tsigoiias, S. Kaziannis, A. G. Kalampounias
5. **“Conformational Energy Barriers in Methyl Acetate – Ethanol solutions: A temperature-dependent Ultrasonic Relaxation Study and Molecular Orbital Calculations”**, G. Stogiannidis, S. Tsigoiias¹, A. G. Kalampounias

Συμμετοχή σε Συνέδρια

1. **“Orientational Behavior in the Glassy State: Ultrasonically-Induced Birefringence in Fluorophosphate Glasses”**, 5^ο Συνέδριο Τμήματος Χημείας (Ιωάννινα, Σεπτέμβριος 2017)
2. **“Structural Investigation of Fluoride Phosphate Glasses”**, 5^ο Συνέδριο Τμήματος Χημείας (Ιωάννινα, Σεπτέμβριος 2017)
3. **“Application of “ultrasonic resonance” and “pulse-echo” techniques in different frequency regimes in chemical relaxation studies”**, 5^ο Συνέδριο Τμήματος Χημείας (Ιωάννινα, Σεπτέμβριος 2017)
4. **“Μελέτη Χαλάρωσης Υπερήχων σε Οξικό Μεθυλεστέρα στην Υγρή Φάση Χρησιμοποιώντας την Τεχνική Pulse-echo και Κβαντομηχανικοί Υπολογισμοί”**, 17^ο Συνέδριο Ένωσης Ελλήνων Φυσικών (Θεσσαλονίκη, Μάρτιος 2018)
5. **“Ultrasonically Induced Birefringence in Polymer Solutions: The Case of Poly-Vinyl Alcohol – Water Solutions”**, 12th Hellenic Polymer Society International Conference (Ιωάννινα, Σεπτέμβριος-Οκτώβριος 2018)