



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΜΟΡΦΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΡΕΥΣΤΩΝ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ-ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ
ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΕ ΤΑΞΗ PICOSECOND**

ΠΑΝΤΕΛΗΣ ΜΠΟΥΡΑΖΑΝΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

2020



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΜΟΡΦΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΡΕΥΣΤΩΝ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ-ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ
ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΕ ΤΑΞΗ PICOSECOND**

ΠΑΝΤΕΛΗΣ ΜΠΟΥΡΑΖΑΝΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

2020



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΜΟΡΦΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΡΕΥΣΤΩΝ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ-ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ
ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΕ ΤΑΞΗ PICOSECOND**

ΠΑΝΤΕΛΗΣ ΜΠΟΥΡΑΖΑΝΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

2020

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών
Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του
συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 945/24-03-2017

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Καλαμπούνιας Άγγελος

Μέλη:

Κοσμίδης Κωνσταντίνος

Μπογοσιάν Σογομών

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 973/30-03-2018

Θέμα: «ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΜΟΡΦΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΥΣΤΩΝ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ-ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΕ ΤΑΞΗ PICOSECOND»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 1017/27-05-2017

1. Καλαμπούνιας Άγγελος (Επιβλέπων), Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων
2. Μπογοσιάν Σογομών (μέλος 3μελούς), Καθηγητής, Τμήμα Χημικών Μηχ/κων, Παν/μιο Πατρών
3. Κοσμίδης Κωνσταντίνος (μέλος 3μελούς), Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Παν/μιο Ιωαννίνων
4. Βλάχος Κωνσταντίνος, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων
5. Σκούλικα Σταυρούλα, Αναπλ. Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων
6. Τάσης Δημήτριος, Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων
7. Καζιάννης Σπυρίδων, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Παν/μιο Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις: 02-06-2020

Η πρόεδρος του Τμήματος Χημείας

Η Γραμματέας του Τμήματος

Λουλούδη Μαρία

Ξανθή Τουτουτζόγλου

*«Όπου και να ταξιδέψω η Ελλάδα με πληγώνει,
Γιώργος Σεφέρης, Νόμπελ 1963»*

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στο χρονικό διάστημα από το Μάρτιο του 2017 έως και τον Μάρτιο του 2020.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επ. Καθηγητή Α.Γ.Καλαμπούνια για την υπόδειξη του θέματος, την καθοδήγηση και την επιστημονική υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής. Με τη δυνατότητα που μου έδωσε, μπόρεσα και εισήλθα στον επιστημονικό χώρο των άμορφων υλικών (γυαλιών). Έτσι μπόρεσα να μάθω και να δω πράγματα που δυστυχώς στο τμήμα Φυσικής όπου σπούδασα όχι μόνο δεν διδάσκονται αλλά δεν γίνεται καν έστω στοιχειώδης αναφορά, παρόλο που τα γυαλιά έχουν πολλές εφαρμογές σε βιομηχανικό-τεχνολογικό επίπεδο, αλλά και φυσικό ενδιαφέρον, εφόσον ακόμη δεν γνωρίζουμε εις βάθος τη φύση της υαλώδους μετάβασης.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω θερμά τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον καθηγητή του Τμήματος Φυσικής κ. Κ. Κοσμίδη, και τον καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Σ. Μπογοσιάν. Ευχαριστώ ακόμα τους συναδέλφους μεταπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου Φυσικοχημείας για το καλό κλίμα τα τρία αυτά χρόνια που εκπόνησα τη διατριβή μου. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω το φίλο μου από τα φοιτητικά χρόνια και συνάδελφο Γιώργο Στογιαννίδη που ολοκλήρωσε το μεταπτυχιακό του στο εργαστήριο Φυσικοχημείας, για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε στην αρχή της διατριβής μου πάνω στη διάταξη των υπερήχων, την υποστήριξη του, αλλά και για τις μικροδιαφωνίες μας σε επιστημονικά θέματα. Οι επιστημονικές διαφωνίες κατά την άποψή μου είναι ωφέλιμες και καταλήγουν σε καλύτερη κατανόηση των γεγονότων.

Ευχαριστώ επίσης την επιτροπή ερευνών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την υποτροφία που μου χορήγησε το τελευταίο διάστημα της διδακτορικής διατριβής, χάρη στην οποία βοηθήθηκα αρκετά τον τελευταίο χρόνο. Αυτή η βοήθεια υπήρξε μια μικρή αντιστάθμιση των αρκετά δύσκολων από οικονομικής πλευράς προηγούμενων δύο ετών. Χωρίς την υποτροφία αυτή είχα αποφασίσει ότι δεν θα συνέχιζα τη διδακτορική διατριβή. Τους ευχαριστώ γι' αυτό. Εύχομαι κάποτε η Ελλάδα να ξεπεράσει την κατάσταση αυτή που βρισκόμαστε εδώ και μια δεκαετία εξαιτίας κακών πρακτικών και να έχουν τη δυνατότητα να χρηματοδοτούνται οι μελλοντικοί υποψήφιοι διδάκτορες από το ξεκίνημα της διατριβής τους, αν θέλουμε να αυτοαποκαλούμαστε μια σύγχρονη ευρωπαϊκή χώρα.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω έναν παλιό καθηγητή μου από τα φοιτητικά μου χρόνια, τον *Αν. Καθηγητή Πειραματικής Φυσικής Υψηλών Ενεργειών του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Νικόλαο Μάνθο*, για το ενδιαφέρον του ως προς το αντικείμενο της διατριβής μου και για τις γενικότερες συμβουλές που μου έδινε κατά καιρούς όταν τον συναντούσα.

Θα ήταν παράλειψη αν δεν ευχαριστούσα την *Αν. Καθηγήτρια του Τομέα Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας κ. Σ. Σκούλικα*, η οποία μου έμαθε να χειρίζομαι το *DSC* του τομέα Φυσικοχημείας. Την ευχαριστώ γι' αυτό, διότι ήταν μια καλή εμπειρία οι μετρήσεις με το *DSC*, από τις οποίες υπολόγισα διάφορες σημαντικές θερμικές ιδιότητες των μικτών βαναδικών-τελλουρικών γυαλιών που συνέθεσα.

Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερα τους γονείς μου για την οικονομική υποστήριξη που μου παρείχαν για το ξεκίνημα της διατριβής μου, την υποστήριξη τους και για την υπομονή που έδειξαν για μία ακόμη και εύχομαι τελευταία φορά όπως και παλαιότερα σε όποια προσπάθεια επιχειρούσα στο χώρο του Πανεπιστημίου. Είναι αληθές ότι χωρίς τη βοήθεια των γονιών μου δεν θα είχα πραγματοποιήσει τίποτε από όλα αυτά τα δέκα χρόνια της παραμονής μου στο Πανεπιστήμιο.

Κλείνοντας, θα ήθελα να προσθέσω ότι οι τίτλοι δεν είναι για να τιμούν τους ανθρώπους, αλλά οι άνθρωποι οφείλουν να τιμούν με ορθές πράξεις τους διάφορους τίτλους που κατέχουν.

Παντελής Μπουραζάνης

Ιωάννινα, 2020

Περίληψη

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν δύο κατηγορίες γυαλιών, τα μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά και μικτά τελλουρικά γυαλιά. Η διδακτορική διατριβή χωρίζεται σε θεωρητικό και πειραματικό μέρος. Το θεωρητικό μέρος περιλαμβάνει πέντε κεφάλαια που περιγράφουν την αντίστοιχη θεωρία των συστημάτων αυτών, καθώς και τη βασική θεωρία των πειραματικών τεχνικών με τις οποίες μελετήθηκαν τα συστήματα των γυαλιών. Το πειραματικό μέρος περιλαμβάνει τέσσερα κεφάλαια εκ των οποίων τα τρία αφορούν αποκλειστικά τη μελέτη των γυαλιών που ασχολήθηκα. Ακολουθεί ένα κεφάλαιο με γενικά συμπεράσματα συγκεντρωμένα συνοπτικά και με προτάσεις για μελλοντική έρευνα. Η διδακτορική διατριβή κλείνει με το παραρτήμα.

Στο κεφάλαιο 1 αναφέρεται η βασική θεωρία των καταστάσεων της ύλης, ο ορισμός των γυαλιών και η κινητική της υαλώδους μετάβασης. Ακόμη, συζητείται η δομή των γυαλιών με τους τροποποιητές-υαλοποιητές δικτύου και τα ενδιάμεσα. Επιπρόσθετα παρουσιάζονται οι δομικές ιδιότητες των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών καθώς και τα μικτά βαναδικά-τελλουρικά γυαλιά και οι δομικές τους ιδιότητες.

Το κεφάλαιο 2 ασχολείται με τη θεωρητική περιγραφή της φασματοσκοπίας Raman. Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται συνοπτικά οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας και ύλης, η ερμηνεία της σκέδασης Raman κλασικά και κβαντομηχανικά, η χρησιμότητα των πολωμένων και αποπολωμένων φασμάτων Raman στην πράξη και τα φασματικά εύρη και προφίλ ζωνών Raman. Αναφορά γίνεται ακόμη για τη φασματοσκοπία Raman χαμηλών συχνοτήτων λόγω της σημασίας της στα γυαλιά.

Στο κεφάλαιο 3 περιγράφεται θεωρητικά η φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου, αναφέρονται οι μοριακές δονήσεις, τα φασματοφωτόμετρα υπερύθρου, καθώς και η χρήση του μετασχηματισμού Fourier στα σύγχρονα φασματοσκοπία FTIR. Τέλος, παρουσιάζεται η τεχνική της ολικά αποσβενύμενης ανάκλασης στο υπέρυθρο (ATR) και γίνεται σύγκριση μεταξύ της φασματοσκοπίας Raman και της φασματοσκοπίας IR.

Το θέμα του κεφαλαίου 4 αφορά τη θεωρητική περιγραφή της υπερηχογραφίας, όπου αναφέρονται οι τεχνικές μετάδοσης παλμού και του ακουστικού συντονισμού. Επιπλέον, εξηγούνται οι ελαστικές ιδιότητες των υλικών με ιδιαίτερη έμφαση στο μέτρο ελαστικότητας του Young και στο λόγο Poisson σε ξεχωριστές παραγράφους. Το κεφάλαιο κλείνει με την εύρεση των ελαστικών σταθερών υάλων με τη χρήση υπερηχογραφίας.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, η προετοιμασία των υλικών και η επιλογή των χωνευτηριών που απαιτούνται για την τεχνική, καθώς και οι εφαρμογές της εν λόγω τεχνικής. Ακόμη αναφέρονται και εξηγείται η σημασία των θερμικών ιδιοτήτων των γυαλιών.

Η μέθοδος παρασκευής των γυαλιών, καθώς και οι πειραματικές διατάξεις Raman, FTIR-ATR και της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 6. Πέραν αυτών, παρουσιάζονται και λοιπές βοηθητικές μετρήσεις.

Το κεφάλαιο 7 αφορά τη μελέτη του συστήματος των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών $x\text{Si}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$. Γίνεται εισαγωγή στο θέμα της έρευνας και παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης που προέκυψαν από τη φασματοσκοπία Raman και από την υπερηχογραφία. Έμφαση δίνεται στις ελαστικές ιδιότητες των γυαλιών και τη συσχέτισή τους με τις δομικές τους ιδιότητες. Το κεφάλαιο τελειώνει με τα συμπεράσματα της όλης συνδυαστικής μελέτης του συστήματος.

Η συνέχεια της μελέτης των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών παρουσιάζεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 8. Στο εν λόγω κεφάλαιο παρουσιάζονται ποσοτικά οι δομικές ιδιότητες των γυαλιών όπως υπολογίστηκαν από τα φασματοσκοπικά δεδομένα. Έμφαση δίνεται στη μελέτη της περιοχής χαμηλών συχνοτήτων των φασμάτων Raman λόγω της κορυφής Boson. Ακόμη, συσχετίζεται η φύση της κορυφής Boson με τα εγκάρσια φωνόνια για τα γυαλιά αυτά, βασιζόμενοι στο θεωρητικό μοντέλο των Tanaka-Shintani και παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα. Ακολουθούν τα συμπεράσματα από τη μελέτη του συστήματος.

Στο κεφάλαιο 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δονητικών και θερμικών ιδιοτήτων των γυαλιών $\text{TeO}_2\text{-TeO}_2$, $\text{TeO}_2\text{-TeO}_2$, και του τριαδικού συστήματος $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$. Αναλυτικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δομικών και θερμικών ιδιοτήτων των συγκεκριμένων γυαλιών και γίνεται προσπάθεια συσχέτισης αυτών. Το κεφάλαιο κλείνει με τα συμπεράσματα.

Το κεφάλαιο 10 αναφέρει συνοπτικά τα γενικά συμπεράσματα της διδακτορικής διατριβής, καθώς και προτάσεις για μελλοντική έρευνα στα πλαίσια των τελλουρικών και των φωσφορικών γυαλιών σε διάφορες εφαρμογές που ενδιαφέρουν εμένα. Ακολουθεί ξεχωριστά το παράρτημα με φωτογραφίες των πειραματικών διατάξεων και το πρωτόκολλο μέτρησης με το DSC-50 SHIMADZU.

Abstract

In this PhD thesis, two categories of glasses have been studied, the mixed fluorophosphate glasses and various mixed tellurite glasses. The doctoral thesis is divided into theoretical and experimental part. The theoretical part contains five chapters that explains the theory of these systems as well as the basic theory of the experimental techniques with which the glass systems were studied. The experimental part consists of four chapters, three of which are devoted exclusively to the study of the glasses that I have composed. There is also a chapter with the general conclusions of this thesis and also suggestions for future research. The doctoral thesis ends with the appendix.

Chapter 1 deals with the basic theory of the states of matter, the definition of glasses and the kinetics of glass transition. Also, the structure of glasses, the glass formers, the network modifiers and the intermediates are discussed. Furthermore, the structural properties of the mixed fluorophosphate glasses as well as the vanadium-tellurite glasses and their structural properties are presented.

Chapter 2 deals with the theoretical description of Raman spectroscopy. This chapter briefly describes the mechanisms of the interaction between radiation and matter, the classical and the quantum mechanical description of Raman scattering, the utility of the polarized and upolarized Raman spectra in practice, and also the Raman spectral bandwidths and profiles. The low-frequency Raman spectroscopy is also presented, because of its importance in glasses.

Chapter 3 describes theoretically the infrared absorption spectroscopy, the molecular vibrations, infrared spectrometers and the use of Fourier transform in modern FTIR spectrometers. Finally, the technique of total attenuated reflectance (ATR) is presented and a comparison between Raman spectroscopy and IR spectroscopy is made.

The topic of chapter 4 is about the theoretical description of the ultrasonic technique. This chapter describes the techniques of pulse transmission and the acoustic resonance. In addition, the elastic properties of the materials are explained, with particular emphasis on Young's modulus and the Poisson's ratio in separate paragraphs. The chapter ends with the finding of the elastic constants of glasses with the use of ultrasounds.

Chapter 5 presents the differential scanning calorimetry, the preparation of the materials and the choice of crucibles required for this technique. The applications of this technique are also presented. The importance of the thermal properties of the glasses is also mentioned and explained.

The method of glass making, as well as the experimental Raman, FTIR-ATR and differential scanning calorimeters used, are presented in chapter 6. Other useful and auxiliary measurements are also presented.

Chapter 7 deals with the study of the mixed fluorophosphate glasses $x\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$. Firstly, an introduction about the research topic is made. The experimental results of the study obtained by Raman spectroscopy and the ultrasounds are presented. Emphasis is given on the elastic properties of the glasses and their correlation with their structural properties. This chapter also concludes the conclusions of the whole combinational study of this glass system.

The study of the mixed fluorophosphate glasses continues in chapter 8. This chapter presents the structural properties of the glasses, as calculated from the spectroscopic data. Emphasis is given on the study of the low frequency part of the Raman spectra due to the Boson peak. Furthermore, the nature of the Boson peak is correlated with the transverse phonons for these glasses, based on the theoretical model of Tanaka-Shintani and the results are presented. The chapter ends with the conclusions of the study.

Chapter 9 presents the results of the vibrational and thermal properties of the following glasses: $\text{Tl}_2\text{O}-\text{TeO}_2$, $\text{Tl}_2\text{O}-\text{TeO}_2$, and $\text{Tl}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$. The thermal and the vibrational properties of these glasses are presented in detail and a correlation between their vibrational and thermal properties is made. The chapter closes with the conclusions.

Chapter 10 summarizes the general conclusions of this PhD, as well as suggestions for future research in the field of glasses that interests me. The appendix with the photos of the experimental devices used and the measurement protocol with the DSC-50SHIMADZU follows separately.

Σκοπός της εργασίας-εφαρμογές

Σκοπός της διδακτορικής διατριβής ήταν η μελέτη δύο κατηγοριών γυαλιών με φυσικοχημικό ενδιαφέρον, αλλά και με τεχνολογικές εφαρμογές. Μελετήθηκαν τα μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά $x\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$ με τις φασματοσκοπίες Raman και IR, καθώς και με την υπερηχογραφία, με σκοπό τη μελέτη των δομικών ιδιοτήτων τους, των ελαστικών σταθερών τους και τη μεταξύ τους συσχέτιση. Επιπρόσθετα, σε αυτά τα γυαλιά στόχος ήταν και η μελέτη της κορυφής Boson στα φάσματα Raman χαμηλών συχνοτήτων και ο έλεγχος του θεωρητικού μοντέλου των Tanaka-Shintani που συσχετίζει τη φύση της εν λόγω κορυφής με τα εγκάρσια φωνόνια. Τα γυαλιά αυτά έχουν εφαρμογές στην Οπτική και στις τεχνολογίες των laser, αλλά και μεγάλο ενδιαφέρον στα πλαίσια της Βιοιατρικής. Ο λόγος είναι ότι τα φωσφορικά γυαλιά με βάση το P_2O_5 είναι βιοενεργά γυαλιά που βοηθούν στην αναγέννηση των οστών. Συγκεκριμένα το Sr^{2+} θεωρείται θεραπευτικό ιόν με τέτοιες ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Συνεπώς τα μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά που μελετήθηκαν πέραν του φυσικοχημικού ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν, έχουν και τεχνολογικές εφαρμογές και εφαρμογές στα πλαίσια της Βιοιατρικής.

Η άλλη κατηγορία γυαλιών που μελετήθηκε ήταν τα μικτά τελλουρικά-βαναδικά γυαλιά. Στόχος της μελέτης των γυαλιών αυτών ήταν η ποσοτικοποίηση των δομικών ιδιοτήτων τους από τα φάσματα απορρόφησης στο υπέρυθρο, αλλά και η εύρεση των θερμικών ιδιοτήτων τους με τη χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Έγινε ακόμη προσπάθεια συσχέτισης των δομικών και θερμικών ιδιοτήτων τους βασιζόμενοι στα πειραματικά αποτελέσματα. Ένας από τους στόχους που επιτεύχθηκε ήταν και το γεγονός ότι συντέθηκε για πρώτη φορά το δυαδικό σύστημα των γυαλιών $x\text{V}_2\text{O}_5-(1-x)\text{TeO}_2$ σε τόσο μεγάλο εύρος συστάσεων. Πρόκειται για σύστημα που παρουσιάζει κάποιο βαθμό δυσκολίας, διότι τα γυαλιά αυτά έχουν την τάση να κρυσταλλώνουν εύκολα. Τα τελλουρικά γυαλιά έχουν πολλές εφαρμογές ιδιαίτερα στην Οπτική λόγω του υψηλού δείκτη διάθλασης και της υψηλής διαπερατότητας στο υπέρυθρο που κατέχουν. Τα μικτά βαναδικά-τελλουρικά γυαλιά έχουν και εφαρμογές ως ημιαγώγιμα γυαλιά λόγω του V_2O_5 . Συγκεκριμένα, κατέχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι εφαρμογές των μικτών βαναδικών-τελλουρικών γυαλιών δεν περιορίζονται όμως μόνο ως ημιαγώγιμα υλικά, αλλά και στη χημική βιομηχανία στην κατάλυση. Κλείνοντας, θα ήθελα να προσθέσω ότι οι δύο μεγάλες κατηγορίες γυαλιών που μελετήθηκαν έχουν μεγάλο φυσικοχημικό ενδιαφέρον, αλλά και πολλές εφαρμογές τις οποίες δυστυχώς δεν είναι δυνατό να αναφέρω όλες στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος

Περίληψη

Abstract

Σκοπός της εργασίας-Εφαρμογές

Κεφάλαιο 1: Ύαλοι

1.1 Εισαγωγή-Ιστορική αναδρομή	13
1.2 Οι καταστάσεις της ύλης	14
1.3 Ορισμοί υάλων-Υαλώδης μετάβαση	17
1.4 Κινητική της υαλώδους μετάβασης	21
1.5 Δομή υάλων-υαλοποιητές-δημιουργοί δικτύου-ενδιάμεσες συμπεριφορές	24
1.6 Μικτά Φωσφορικά Φθοριοφωσφορικά γυαλιά-Δομικές ιδιότητες.....	27
1.7 Μικτά βαναδικά-τελλουρικά γυαλιά-Δομικές ιδιότητες.....	30
Αναφορές.....	32

Κεφάλαιο 2: Φασματοσκοπία Raman

2.1 Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας και ύλης	35
2.2 Κλασική περιγραφή σκέδασης Raman	38
2.3 Κβαντομηχανική ερμηνεία της σκέδασης Raman	41
2.4 Πολώσεις στη φασματοσκοπία Raman-Ισοτροπικά & ανισοτροπικά φάσματα-Λόγος αποπόλωσης	46
2.5 Ανηγμένα φάσματα Raman.....	51
2.6 Φασματικά εύρη και προφίλ ζωνών Raman	52
2.7 Φασματοσκοπία Raman χαμηλών συχνοτήτων	54
Αναφορές	58

Κεφάλαιο 3: Θεωρητική περιγραφή φασματοσκοπίας απορρόφησης υπερύθρου

3.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR, Infrared)	60
3.2 Θεωρητική περιγραφή φασματοσκοπίας IR	61
3.3 Μοριακές δονήσεις	62
3.4 Φασματοφωτόμετρα υπερύθρου	64
3.5 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared)	66
3.5.1 Μετασχηματισμός Fourier	67
3.5.2 Πλεονεκτήματα φασματοσκοπιών FTIR	68
3.6 Η τεχνική της ολικά αποσβενύμενης ανάκλασης στο υπέρυθρο (ATR, Attenuated Total Reflectance)	69
3.7 Σύγκριση φασματοσκοπίας Raman και υπερύθρου (Infrared).....	71
Αναφορές	73

Κεφάλαιο 4: Θεωρητική περιγραφή υπερηχογραφίας

4.1 Εισαγωγικά στοιχεία	75
4.2 Τεχνική μετάδοσης παλμού (transmission technique)	77
4.3 Τεχνική ακουστικού συντονισμού.....	81
4.4 Ελαστικές ιδιότητες υλικών	83
4.4.1 Το μέτρο ελαστικότητας του Young.....	84
4.4.2 Ο λόγος Poisson	85
4.5 Εύρεση ελαστικών σταθερών υάλων με τη χρήση υπερηχογραφίας	86
Αναφορές	88

Κεφάλαιο 5: Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

5.1 Εισαγωγή	90
5.2 Θεωρητικό υπόβαθρο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης	93
5.3 Διαμορφωμένη θερμιδομετρία σάρωσης θερμοκρασίας	94
5.4 Προετοιμασία υλικών και επιλογή χωνευτηριών στη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης	95

5.5 Ανάλυση-Εφαρμογές Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης	97
5.6 Θερμικές ιδιότητες υάλων	100
Αναφορές	101

Κεφάλαιο 6: Πειραματικές Διατάξεις-Υλικά

6.1 Παρασκευή υάλων	103
6.2 Πειραματική διάταξη συμβατικού Raman σε macro γεωμετρία	104
6.3 Διάταξη υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR-ATR).....	107
6.4 Διάταξη μέτρησης ακουστικών μετρήσεων.....	109
6.5 Διάταξη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης	111
6.6 Λοιπές βοηθητικές μετρήσεις (πυκνότητα, δείκτης διάθλασης)	113
Αναφορές	113

Κεφάλαιο 7: Φασματοσκοπική και ακουστική μελέτη του συστήματος $x\text{Sr}(\text{PO}_3)-(1-x) (0.62 \text{MgF}_2-0.38 \text{AlF}_3)$

7.1 Εισαγωγή	115
7.2 Πυκνότητα, δείκτης διάθλασης και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης	116
7.3 Φάσματα Raman των μικτών φθοριοφωσφορικών υάλων.....	117
7.4 Ακουστικές μετρήσεις και ελαστικές ιδιότητες.....	122
7.5 Μετατροπή δικτύου από ιοντικό σε ομοιοπολικό	129
7.6 Συμπεράσματα	131
Αναφορές	132

Κεφάλαιο 8: Εγκάρσια φωνόνια και ενδιάμεσης κλίμακας τάξη σε φθοριοφωσφορικά γυαλιά Sr-Mg

8.1 Εισαγωγή	135
8.2 Άμορφος χαρακτήρας, πραγματική σύσταση και παρουσία υγρασίας στα δείγματα	136
8.3 Δονήσεις υψηλών συχνοτήτων-Μικρής κλίμακας τάξη.....	137
8.4 Διεγέρσεις χαμηλής ενέργειας-Μεσαίας κλίμακας τάξη	147
8.5 Συμπεράσματα	153
Αναφορές	154

Κεφάλαιο 9: Δονητικές και θερμικές ιδιότητες του συστήματος $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)(66.7\text{TeO}_2-33.3\text{V}_2\text{O}_5)$

9.1 Εισαγωγή	158
9.2 Το δυαδικό σύστημα $\text{Ti}_2\text{O}-\text{TeO}_2$	159
9.3 Το δυαδικό σύστημα $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$	164
9.4 Το τριαδικό σύστημα $\text{Ti}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$	169
9.5 Συμπεράσματα	174
Αναφορές	175

Κεφάλαιο 10: Γενικά συμπεράσματα

10.1 Συμπεράσματα μελέτης των υάλων $x\text{Sr}(\text{PO}_3)-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$	177
10.2 Συμπεράσματα μελέτης των υάλων $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)(66.7\text{TeO}_2-33.3\text{V}_2\text{O}_5)$	178
10.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	180
Αναφορές	181

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

A.1 Φωτογραφίες πειραματικών διατάξεων	183
A.2 Πρωτόκολλο μέτρησης με το θερμιδόμετρο σάρωσης DSC-50 (SHIMADZU)...	187
A.3 Μετρήσεις με το DSC-50	188

1 Υαλοι

1.1. Εισαγωγή-Ιστορική αναδρομή.....	13
1.2 Οι καταστάσεις της ύλης.....	14
1.3 Ορισμοί υάλων-Υαλώδης μετάβαση.....	17
1.4 Κινητική της υαλώδους κατάστασης.....	21
1.5 Δομή υάλων-υαλοποιητές-δημιουργοί-τροποποιητές δικτύου-ενδιάμεσες συμπεριφορές.....	24
1.6 Μικτά Φωσφορικά-Φθοριοφωσφορικά γυαλιά-Δομικές ιδιότητες.....	27
1.7 Μικτά βαναδικά-τελλουρικά γυαλιά-Δομικές ιδιότητες.....	30
Αναφορές.....	32

1.1. Εισαγωγή-Ιστορική αναδρομή

Ιστορικά τα πρώτα τεχνητά γυαλιά οξειδίων εμφανίζονται γύρω στο 4000 π.Χ. στην Αίγυπτο και στη Μεσοποταμία ως διακοσμητικά γυαλιά. Αυτά χρησιμοποιούνταν ως κοσμήματα λόγω των χρωματισμών τους, γεγονός που οφειλόταν στην περιεκτικότητά τους σε χαλκό και σίδηρο [1]. Πολύ αργότερα κατά τον 15^ο αιώνα ξεκίνησε η επεξεργασία του γυαλιού ως τεχνολογία και χρειάστηκε να περάσουν περίπου δύο αιώνες ώστε να αναπτυχθεί η επιστήμη του γυαλιού. Σε αυτό το γεγονός συνέβαλαν καθοριστικά οι εργασίες των Faraday, Zeiss, Abbe και Schott οι οποίοι υπήρξαν οι πρώτοι κατασκευαστές οπτικών γυαλιών. Έκτοτε έως σήμερα, οι ύαλοι οξειδίων έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως και έχουν πολλές εφαρμογές που περιλαμβάνουν από απλά υλικά όπως δοχεία, παράθυρα, κλπ έως και σύνθετα υλικά υψηλής τεχνολογίας που παρασκευάζονται από τις βιομηχανίες οπτικών μέχρι τη χρήση βιοενεργών υάλων για εφαρμογές στη βιοιατρική.

Εκτός των τεχνολογικών εφαρμογών και της τεχνολογικής σημασίας που έχουν οι ύαλοι οξειδίων, επίσης παρουσιάζουν φυσικοχημικό και γεωλογικό ενδιαφέρον. Στη φύση, φυσικά οξυγονούχα γυαλιά, όπως ο οψείδιος (obsidian) σχηματίστηκαν από την απότομη ψύξη γήινης λάβας. Συνεπώς, και από γεωλογική πλευρά τα γυαλιά παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον και γι' αυτό μελετώνται σε εργαστηριακή κλίμακα κάτω από ελεγχόμενες πειραματικές συνθήκες [2].

Σήμερα έχουν πραγματοποιηθεί μεγάλες εξελίξεις, τόσο στη σύνθεση νέων υάλων οξειδίων και μη, με μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον, όσο και στην ενίσχυση των αντοχών και της ανθεκτικότητάς τους από μηχανικής πλευράς. Παράλληλα, υπάρχει καλύτερη κατανόηση της δομής τους και της συσχέτισης δομής-ιδιοτήτων τους από φυσικοχημικής πλευράς. Η εμπάθυνση των γνώσεων μας στη φυσικοχημεία των γυαλιών και η κατανόηση της δομής και των ιδιοτήτων τους, καθώς επίσης η εξερεύνηση και η σύνθεση νέων γυαλιών με ενδιαφέρουσες ιδιότητες, ίσως μας οδηγήσει σε νέα γυαλιά που ως υλικά θα έχουν υψηλή ανταγωνιστικότητα σε σύγκριση με άλλα υλικά.

1.2 Οι καταστάσεις της ύλης

Οι καταστάσεις της ύλης, όπως είναι γνωστό, είναι η στερεή, η υγρή και η αέρια. Πέραν των γνωστών τριών καταστάσεων της ύλης αξίζει να σημειωθεί για λόγους επιστημονικής ακρίβειας, ότι υπάρχει και μια τέταρτη κατάσταση της ύλης, το πλάσμα, που πρόκειται για ιονισμένο αέριο που αποτελείται από πυρήνες και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Ωστόσο, η εν λόγω κατάσταση δεν μας αφορά στα πλαίσια της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής και ως εκ τούτου δεν θα περιγραφεί στη συνέχεια. Οι τρεις καταστάσεις της ύλης παρουσιάζονται ως αποτέλεσμα του ανταγωνισμού της δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης των σωματιδίων τους και της κινητικής ενέργειάς τους.

Στην αέρια κατάσταση, τα μόρια αλληλεπιδρούν ασθενώς μεταξύ τους σε σχέση με την υγρή και τη στερεή φάση, όπου ιδιαίτερα στην τελευταία υπάρχουν ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις και στην αέρια φάση τα μόρια έχουν μεγάλη μέση κινητική ενέργεια. Για το λόγο αυτό τα αέρια δεν έχουν καθορισμένο όγκο ή σχήμα, τα οποία καθορίζονται από τον όγκο και το σχήμα του δοχείου μέσα στο οποίο βρίσκονται. Σε συνθήκες χαμηλών πιέσεων και υψηλών θερμοκρασιών, οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις θεωρούνται αμελητέες και τα αέρια συμπεριφέρονται ως τέλεια ή ιδανικά και περιγράφονται από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Ωστόσο, σε υψηλότερες πιέσεις, οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις παύουν να θεωρούνται αμελητέες, διότι γίνονται ισχυρότερες και οι ιδιότητές τους περιγράφονται από πιο σύνθετες καταστατικές εξισώσεις, όπως η Van der Waals, η Virial και άλλες.

Στην υγρή κατάσταση, τα μόρια βρίσκονται σε σχετικά μικρές αποστάσεις μεταξύ τους σε σύγκριση με την αέρια και οι ελκτικές δυνάμεις συνοχής τους είναι ισχυρότερες από των αερίων, αλλά πιο ασθενείς των στερεών. Τα μόρια των υγρών έχουν μικρότερη κινητικότητα από των αερίων και μπορούν να κινούνται σχετικά ελεύθερα, χωρίς όμως να μεταβάλλονται οι μεταξύ τους αποστάσεις. Έτσι, τα υγρά έχουν καθορισμένο όγκο, αλλά μεταβλητό σχήμα. Ακόμη, θεωρούνται ασυμπίεστα εφόσον ο όγκος τους πρακτικά δεν μεταβάλλεται με αλλαγή της πίεσης.

Στην στερεά κατάσταση, τα δομικά σωματίδια (άτομα, ιόντα) βρίσκονται σε μικρές μεταξύ τους αποστάσεις, έχουν πολύ μικρή κινητικότητα και οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ τους είναι ισχυρότερες από ότι στην αέρια και στην υγρή φάση. Λόγω αυτών, τα στερεά έχουν καθορισμένο όγκο και συγκεκριμένο σχήμα. Συγκεκριμένα, στα στερεά τα άτομα ταλαντώνονται σε μικρές αποστάσεις γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους σε οποιαδήποτε

1 Υαλοι

θερμοκρασία (θερμική κίνηση), ακόμα και στο απόλυτο μηδέν ($T=0K$) λόγω της αρχής της αβεβαιότητας.

Τα στερεά διακρίνονται σε κρυσταλλικά και άμορφα. Ως στερεά χαρακτηρίζονται τα υλικά με μεγάλο ιξώδες, της τάξεως των 10^{14} poise τα οποία είναι κρυσταλλικά ή άμορφα. Στα κρυσταλλικά στερεά τα άτομα είναι διατεταγμένα με περιοδικό τρόπο σχηματίζοντας το κρυσταλλικό πλέγμα, το οποίο θεωρητικά έχει άπειρη έκταση και είναι τρισδιάστατο. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης των ατόμων σε κρυσταλλικό στερεό είναι μεγάλη, ενώ έχουν αμελητέα μεταφορική ενέργεια. Αν και θεωρείται ότι τα άτομα σε κρυσταλλικό στερεό κατέχουν συγκεκριμένες θέσεις, αυτό δεν είναι απολύτως ορθό διότι αυτά δονούνται στην πραγματικότητα γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους, οι οποίες όμως είναι καλά καθορισμένες. Διαφορετικά κρυσταλλικά στερεά έχουν διαφορετική κρυσταλλική δομή και μέσω αυτής μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια και η συνάρτηση κατανομής τους. Τα κρυσταλλικά στερεά ταξινομούνται σε μοριακά, ιοντικά, ομοιοπολικά και μεταλλικά με βάση τους δεσμούς των ατόμων που τα απαρτίζουν.

Τα ιοντικά κρυσταλλικά στερεά αποτελούνται από κατιόντα και ανιόντα, τα οποία δημιουργούνται από τη σχεδόν πλήρη μεταφορά ηλεκτρονίων σθένους από ένα άτομο σε άλλο. Η δομή ενός τέτοιου κρυστάλλου αποτελείται από θετικά και αρνητικά ιόντα, τα οποία συγκρατούνται μέσω των ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb που ασκούνται μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων ιόντων. Οι ελκτικές δυνάμεις Coulomb υπερσχύουν των απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των όμοιων ιόντων και ως εκ τούτου, σχηματίζεται ο ιοντικός κρύσταλλος. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα ιοντικών κρυστάλλων είναι το NaCl και το KCl.

Η δομή των μοριακών κρυστάλλων περιλαμβάνει μόρια που αλληλεπιδρούν και συγκρατούνται με ασθενείς δυνάμεις van der Waals. Κρυσταλλικά στερεά στα οποία εμφανίζεται και παίζει σημαντικό ρόλο η αλληλεπίδραση London, είναι τα κρυσταλλικά στερεά των μορίων των αλογόνων, των ευγενών αερίων, αλλά και άλλων πολυμερικών υλικών.

Στα ομοιοπολικά κρυσταλλικά στερεά, τα άτομα ή τα μόρια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω ομοιοπολικών δεσμών, οι οποίοι έχουν ισχυρή κατευθυντική φύση και εμφανίζεται αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε συγκεκριμένες θέσεις μεταξύ των ατόμων. Το πιο ενδιαφέρον ομοιοπολικό κρυσταλλικό στερεό είναι το διαμάντι, το οποίο αποτελεί και το πιο σκληρό φυσικό υλικό.

Τα μεταλλικά κρυσταλλικά υλικά αποτελούνται από κατιόντα μετάλλων και ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται ελεύθερα μεταξύ των κατιόντων σε όλη την έκταση του υλικού. Ο αντίστοιχος δεσμός χαρακτηρίζεται μεταλλικός.

Πέραν των κρυσταλλικών στερεών υπάρχουν και οι λεγόμενοι υγροί κρύσταλλοι (liquid crystals) που παρουσιάζουν δομή και συμπεριφορά μεταξύ υγρής και κρυσταλλικής κατάστασης. Πρόκειται για επιμήκη μη-σφαιρικά οργανικά μόρια με πολικές ομάδες που ευθυγραμμίζονται ισχυρά με τα γειτονικά τους μόρια. Ως υλικά είναι ανισότροπα όπως και οι κρύσταλλοι, παρόλο που σε κάποιες περιοχές εμφανίζουν κρυσταλλική τάξη και σε άλλες τη χαρακτηριστική αταξία των υγρών. Ακόμη έχουν πλήθος εφαρμογών κυρίως ως οθόνες υγρών κρυστάλλων, γεγονός που οφείλεται στις ξεχωριστές οπτικές τους ιδιότητες.

Σε αντίθεση με τα κρυσταλλικά στερεά, τα άμορφα δεν παρουσιάζουν την περιοδικότητα που υπάρχει σε ένα κρυσταλλικό υλικό και για το λόγο αυτό είναι ισότροπα υλικά. Στην κατηγορία των άμορφων υλικών εντάσσονται και τα γυαλιά για τα οποία θα γίνει λεπτομερής αναφορά σε επόμενη ενότητα. Αν και υπάρχει έλλειψη περιοδικότητας στα άμορφα υλικά, αυτά παρουσιάζουν κάποια τάξη που οφείλεται στους δεσμούς των ατόμων που τα απαρτίζουν και στη μη-τυχειότητα του τρόπου των διευθετήσεων των δομικών μονάδων τους. Η τάξη των άμορφων υλικών διακρίνεται σε μικρής κλίμακας (short range order), μεσαίας κλίμακας (intermediate range order) και σε μεγάλης κλίμακας τάξη (long range order). Αξίζει να σημειωθεί πως τα όρια των περιοχών αυτών δεν είναι σαφή και καθορίζονται από την χωρική έκταση στην οποία παρουσιάζουν ευαισθησία οι διάφορες πειραματικές τεχνικές με τις οποίες μελετάται η δομή των εν λόγω υλικών.

Με τον όρο μικρής κλίμακας τάξη (short range order), εννοούμε την πρώτη σφαίρα συναρμογής κάθε ατομικού είδους με τους πιο κοντινούς γείτονες [2]. Η τάξη μικρής κλίμακας περιλαμβάνει τύπους χημικών δεσμών, μήκη δεσμών, γωνίες δεσμών και αριθμούς συναρμογής και είναι της τάξεως των 3-5Å για τα περισσότερα υλικά.

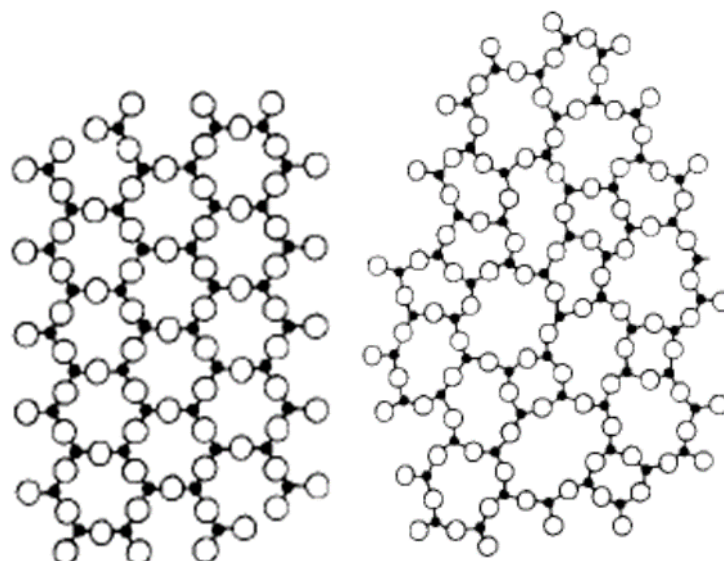
Η τάξη μεσαίας κλίμακας (intermediate range order) αφορά και περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο συνδέονται οι δομικές μονάδες μεταξύ τους οι οποίες δημιουργούν μια δομή με διαστάσεις 5-20Å. Σε αυτήν εντάσσεται ο τρόπος σύνδεσης των δομικών ομάδων, όπως τα πολύεδρα συναρμογής και οι προσανατολισμοί αυτών, καθώς επίσης και άλλες δομές πιο πολύπλοκες όπως είναι ο σχηματισμός δακτυλίων.

Η τάξη μεγάλης κλίμακας (long range order) αφορά μεγαλύτερες διαστάσεις από αυτές της μεσαίας και μικρής κλίμακας τάξης, ενώ υπάρχει η πιθανότητα της περιοδικής επανάληψης της τάξης της μεσαίας κλίμακας που μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία περιοχών περιοδικής δομής (domains). Τέτοιες περιοχές που είναι αποτέλεσμα επαναλαμβανόμενης περιοδικής επανάληψης μεσαίας κλίμακας τάξης αποτελούν οι περιοχές των μικροκρυστάλλων που εμφανίζονται στη δομή των άμορφων υλικών, όπως των γυαλιών.

1.3 Ορισμοί υάλων-Υαλώδης μετάβαση

Στην επιστήμη και τεχνολογία του γυαλιού έχουν διατυπωθεί διάφοροι ορισμοί σχετικά με το τι είναι τα γυαλιά. Ένας από αυτούς διατυπώθηκε από την Αμερικανική εταιρία Ελέγχου υλικών (ASTM), η οποία έδωσε τον εξής ορισμό: **“Γυαλί είναι ένα ανόργανο προϊόν τήξης το οποίο έχει ψυχθεί σε άκαμπτη κατάσταση χωρίς να επέλθει κρυστάλλωση.”** Ωστόσο ο συγκεκριμένος ορισμός είναι πολύ περιοριστικός, διότι δεν περιλαμβάνει άλλες κατηγορίες γυαλιών, όπως είναι τα οργανικά γυαλιά. Το 1976 ο Eduardo Mari όρισε τα γυαλιά ως **“άμορφα στερεά που σχηματίζονται από γρήγορη ψύξη τήγματος χωρίς να κρυσταλλώσουν.”** Πέραν των διαφόρων ορισμών γυαλιών που διατυπώθηκαν στο παρελθόν και οι οποίοι έχουν μόνο ιστορική σημασία σήμερα, ο κοινά αποδεκτός επιστημονικός ορισμός του γυαλιού είναι ο ακόλουθος: **“Γυαλί είναι ένα μη-κρυσταλλικό ελαστικό υλικό (άμορφο) μικρής κλίμακας τάξης ~2nm με ιξώδες 10^{12} - 10^{14} poise που επιδεικνύει το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης.”**

Στην εξωτερική τους εμφάνιση, τα γυαλιά μοιάζουν στερεά και οι θερμικές τους ιδιότητες είναι παρόμοιες με αυτές των αντίστοιχων κρυστάλλων τους. Παρόλα αυτά, τα γυαλιά είναι άμορφα εφόσον δεν εμφανίζουν την περιοδικότητα που κατέχουν τα κρυσταλλικά υλικά ενώ απουσία εσωτερικών τάσεων και εφαρμοζόμενων δυνάμεων είναι ισότροπα [3]. Για το λόγο αυτό, τα γυαλιά μοιάζουν με τα υγρά. Αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα γυαλιά είναι άμορφα, αλλά όλα τα άμορφα υλικά δεν είναι γυαλιά, παρά μόνο εκείνα που επιδεικνύουν το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης για το οποίο θα αναφερθούμε στη συνέχεια.



Σχήμα 1.1. Αναπαράσταση σε 2D μιας υποθετικής κρυσταλλικής ένωσης A_xO_y (αριστερά) και της υαλώδους μορφής της (δεξιά). [3].

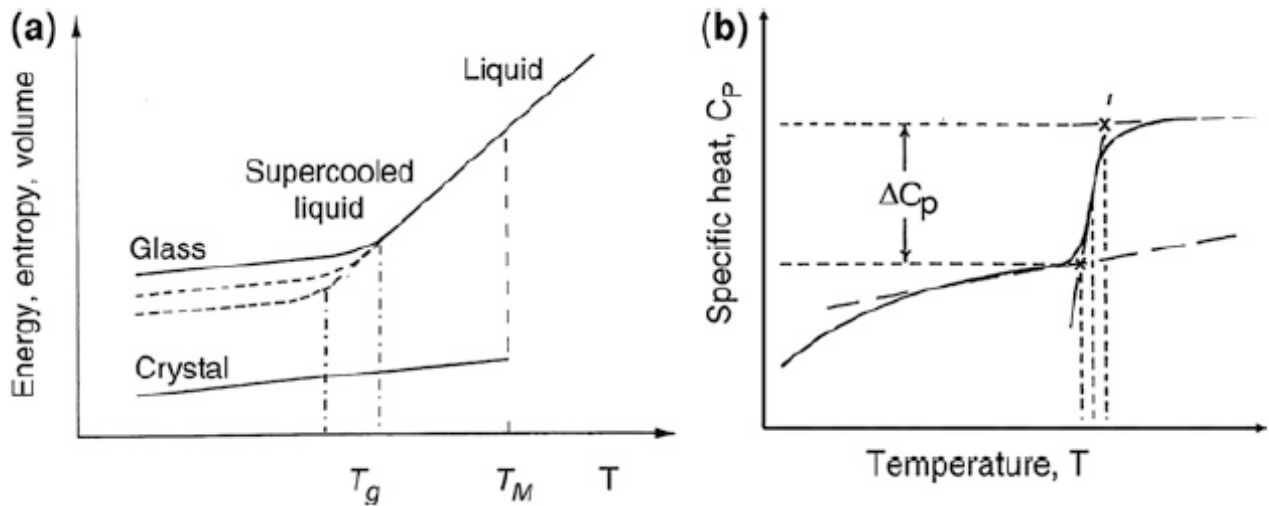
Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ορίζεται με πολλούς τρόπους. Συνηθίζεται να την ορίζουμε μέσω της μεταβολής του συντελεστή θερμικής διαστολής. Η όλη μεταβολή δεν συμβαίνει ούτε ακαριαία, ούτε σε συγκεκριμένη τιμή, αλλά σε μέσα σε ένα εύρος, το λεγόμενο εύρος μετασχηματισμού (transformation range). Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει αλλαγή στην κλίση είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g . Η θερμοκρασία αυτή εξαρτάται κυρίως από τον ρυθμό ψύξης του υγρού.

Ένας άλλος τρόπος ορισμού της είναι ο εξής: “Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g αναφέρεται στη θερμοκρασία στην οποία ο χρόνος παρατήρησης t_{obs} είναι της ίδιας τάξεως με το μέσο δομικό χρόνο χαλάρωσης του υπέρψυχρου υγρού τ_R , $t_{obs} \sim \tau_R$. Ο μέσος χρόνος δομικής χαλάρωσης δίνεται από την εξίσωση του Maxwell, ως εξής:

$$\tau_R = \frac{n(T)}{G_0} \quad (1.1)$$

όπου τ_R είναι ο μέσος χρόνος δομικής χαλάρωσης, n το ιζώδες στην κατάσταση ισορροπίας και G_0 το εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας.

Η υαλώδης μετάβαση είναι ένα γενικό φαινόμενο το οποίο δεν παρουσιάζεται μόνο σε γυαλιά, αλλά και σε διαφορετικά υλικά, όπως είναι μικρά οργανικά μόρια, συνθετικά πολυμερή, κάποια βιολικά, κ.α. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης εξαρτάται από τη δομή και σύσταση του γυαλιού, από το ρυθμό ψύξης του τήγματος, καθώς επίσης και από τη θερμική προϊστορία του δείγματος. Θεωρείται πως η υαλώδης μετάβαση, την οποία παρατηρεί κανείς σε πειραματική-εργαστηριακή χρονική κλίμακα, είναι κινητικό φαινόμενο, το οποίο εξαρτάται από τη διασταύρωση της χρονικής κλίμακας του εκάστοτε πειράματος και τη χρονική κλίμακα των μοριακών ανακατατάξεων και διευθετήσεων.



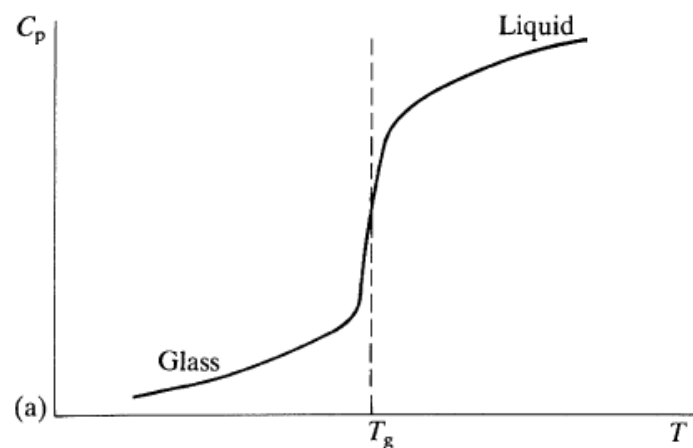
Σχήμα 1.2. (a) Σχηματική αναπαράσταση της ενέργειας, εντροπίας, ειδικού όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ψύξη ενός υγρού. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν ότι η T_g συμβαίνει σε θερμοκρασιακό εύρος που εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης. (b) Γραφική απεικόνιση της C_p θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η θερμοχωρητικότητα μεταβάλλεται απότομα στην υαλώδη μετάβαση και με συνεχή τρόπο. [4].

Κατά τη διαδικασία ψύξης ενός υγρού θα συμβεί κρυστάλλωσή του στο σημείο τήξεως T_m . Από θερμοδυναμικής πλευράς, η κρυστάλλωση είναι μια μετάβαση φάσης πρώτης τάξης και πραγματοποιείται από αρχικό σχηματισμό πυρήνων κρυστάλλωσης που επεκτείνονται στη συνέχεια. Η κρυσταλλική φάση υπάρχει κάτω από το σημείο τήξης του υλικού και ο κρύσταλλος είναι θερμοδυναμικά σταθερός. Εάν το υγρό ψυχθεί σε γρήγορο ρυθμό, τότε ακόμα και κάτω από το σημείο τήξης το υγρό δεν κρυσταλλώνει και τότε ονομάζεται υπέρψυχρο υγρό (supercooled liquid). Τα υπέρψυχρα υγρά μπορούν να θεωρηθούν θερμοδυναμικά μετασταθείς καταστάσεις που υπάρχουν μεταξύ της θερμοκρασίας T_m και της T_g , όπως φαίνεται στο **σχήμα 1.2 (a)**. Το γεγονός ότι τα υπέρψυχρα υγρά είναι μετασταθείς καταστάσεις σημαίνει ότι χρειάζεται να ξεπεραστεί ένα θερμοδυναμικό φράγμα, προκειμένου να λάβει χώρα ο σχηματισμός πυρήνων κρυστάλλωσης και τελικώς μπορούν να κρυσταλλώσουν μετά από συγκεκριμένο χρόνο, ο οποίος εξαρτάται από τη χημική τους σύνθεση και τη θερμοκρασία.

Για γρήγορους ρυθμούς ψύξης και πέρα από την περιοχή του υπέρψυχρου υγρού, το ιξώδες αυξάνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία και τελικά σχηματίζεται γυαλί. Τα γυαλιά παρόλο που φαίνονται σαν στερεά και σπάνε κάτω από την επίδραση εξωτερικών τάσεων, θεωρούνται παγωμένα υγρά διότι βρίσκονται συνεχώς σε διαδικασία αποκατάστασης (relaxation) και συνεχώς ρέουν μέχρι τελικά να κρυσταλλώσουν. Συμπεριφέρονται ως στερεά σε μικρή χρονική κλίμακα, αλλά συνεχώς ρέουν και λαμβάνουν χώρα δομικές-μοριακές

ανακατατάξεις μέχρι να συμβεί κρυστάλλωση και είναι θερμοδυναμικά ασταθή. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, όπως έχει αναφερθεί, παρουσιάζει εξάρτηση από το ρυθμό ψύξης και αυτό φαίνεται από πειραματικά δεδομένα στη σχετική επιστημονική βιβλιογραφία, στα οποία για το ίδιο γυαλί με την ίδια σύσταση διαφορετικός ρυθμός ψύξης καταλήγει σε διαφορετική τιμή T_g . Πιο αργός ρυθμός ψύξης επιτρέπει στο υγρό να διατηρήσει τη μετασταθή κατάσταση ισορροπίας του (περιοχή υπέρψυχρου υγρού) σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι πιο γρήγορος ρυθμός ψύξης. Συνεπώς, εφόσον σε πιο αργό ρυθμό ψύξης μεγαλώνει η περιοχή του υπέρψυχρου υγρού, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης θα είναι χαμηλότερη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η εξάρτηση του T_g από το ρυθμό ψύξης είναι ασθενής και μια μεταβολή στο ρυθμό ψύξης μια τάξης μεγέθους έχει ως αποτέλεσμα αλλαγή στο T_g από 3-5K [5].

Η εύρεση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης για διάφορα γυαλιά πραγματοποιείται με τεχνικές θερμικής ανάλυσης υλικών, όπως η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), κατά τις οποίες το υλικό θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό ο οποίος επιλέγεται και γίνεται καταγραφή των μεταβολών της ροής θερμότητας (DSC) ή της θερμοκρασίας (DTA) συγκριτικά με ένα πρότυπο δείγμα αναφοράς. Κατά την υαλώδη μετάβαση, ο όγκος, η ενθαλπία και η εντροπία είναι συνεχείς συναρτήσεις και παρουσιάζουν μόνο μια μεταβολή στην κλίση, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.2 (a). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει ασυνέχεια σε παράγωγες συναρτήσεις τους, όπως ο συντελεστής θερμικής διαστολής $\alpha_T = (\partial \ln V / \partial T)$, ο συντελεστής ισόθερμης συμπιεστότητας $\kappa_T = -(\partial \ln V / \partial P)_T$ και η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση $C_p = (\partial H / \partial T)_p$. Οι εν λόγω ιδιότητες παρουσιάζουν απότομη μεταβολή στη θερμοκρασία T_g . Η τιμή της θερμοχωρητικότητας του γυαλιού είναι γενικά συγκρίσιμη με του αντίστοιχου κρυστάλλου, αλλά σημαντικά μικρότερη από του υγρού [6].



Σχήμα 1.3. Γραφική παράσταση της θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ψύξη ενός υγρού. Στο σημείο T_g η θερμοχωρητικότητα παρουσιάζει απότομη μεταβολή [6].

1.4 Κινητική της υαλώδους κατάστασης

Το ιξώδες χαρακτηρίζεται ως το μέτρο της εσωτερικής τριβής ενός υγρού ή μακροσκοπικά ως το μέτρο της αντίστασης που παρουσιάζει στη ροή. Τα υγρά έχουν ιξώδες της τάξεως των 10^{-2} P, ενώ στα στερεά οι τιμές του ιξώδους κυμαίνονται από 10^{12} - 10^{14} P. Για μη-πολυμερικά υαλοποιήσιμα υλικά, η τιμή του ιξώδους είναι κοντά στα 10^{13} P. Σε υγρό που βρίσκεται στην κατάσταση ισορροπίας πάνω από το σημείο τήξης T_m συμβαίνουν δομικές διευθετήσεις λόγω διάχυσης D , η οποία στην περίπτωση υγρού με σφαιρικά σωματίδια σχετίζεται με το ιξώδες με την εξίσωση Einstein-Stokes:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi n R} \quad (1.2)$$

όπου k_B η σταθερά Boltzmann, T η θερμοκρασία, R η ακτίνα των σωματιδίων και n το ιξώδες. Καθώς το υγρό ψύχεται και γίνεται υπέρψυχρο υγρό κάτω από το T_m προς τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, αυξάνεται η χρονική κλίμακα των μοριακών κινήσεων, ενώ οι αλλαγές στη δομή είναι πολύ μικρότερες και γι' αυτό η δομή των γυαλιών μοιάζει αρκετά στη δομή των μητρικών υπέρψυχρων υγρών τους.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, το ιξώδες περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius:

$$n(T) = n_0 \exp(E/RT) \quad (1.3)$$

όπου n_0 το ανώτατο θερμοκρασιακό όριο ιξώδους, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, και E η ενέργεια ενεργοποίησης για τη ροή του ρευστού.

Τα υγρά που ακολουθούν την εξίσωση Arrhenius χαρακτηρίζονται ισχυρά υγρά όπως το SiO_2 και έχουν δομή τρισδιάστατου δικτύου με ομοιοπολικούς δεσμούς. Εν γένει, οι όροι «ισχυρά» και «εύθραυστα» υγρά εισήχθησαν από τον Angell [2]. Με τον όρο ισχυρά γυαλιά εννοούμε ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα στη δομή μεσαίας κλίμακας τους σε αντίθεση με τα εύθραυστα. Συμπεριφορά Arrhenius παρουσιάζουν εκτός από το ιξώδες στην περίπτωση των ισχυρών υγρών και ο μέσος χρόνος δομικής χαλάρωσης, καθώς και άλλοι χρόνοι χαλάρωσης όπως οι διηλεκτρικοί χρόνοι αποκατάστασης. Με τον όρο χρόνο χαλάρωσης

1 Υαλοι

(relaxation time) εννοούμε το χρόνο που απαιτείται για ένα σύστημα, ώστε να επιστρέψει στην κατάσταση ισορροπίας του ύστερα από μια εξωτερική διαταραχή. Ο δείκτης ευθραυστότητας (fragility m) ορίζεται από την παρακάτω σχέση ως ακολούθως [7,8]:

$$m = \left. \frac{d \log(\tau)}{d(T_g/T)} \right|_{T = T_g} \quad (1.4)$$

Η εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης δίνεται από την κάτωθι σχέση:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/RT) \quad (1.5)$$

Τα εύθραυστα υγρά, όπως είναι το *o*-terphenyl (OTP), δεν ακολουθούν την Arrhenius διαδικασία αποκατάστασης και αποτελούνται από μόρια τα οποία δεν αλληλεπιδρούν με ομοιοπολικούς δεσμούς. Έτσι λόγω απουσίας κατευθυντικού χαρακτήρα του δεσμού καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, χάνεται η σταθερότητα της μεσαίας κλίμακας τάξης και στην περίπτωση αυτή το ιξώδες ακολουθεί την εξίσωση Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) [5]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp \left[\frac{E}{k_B(T - T_0)} \right] \quad (1.6)$$

όπου T_0 η θερμοκρασία στην οποία το ιξώδες απειρίζεται.

Τα υπέρψυχρα υγρά παρουσιάζουν πάνω από μία διαδικασία αποκατάστασης σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Αυτές είναι η α -διαδικασία αποκατάστασης που σχετίζεται κυρίως με μοριακή περιστροφή, καθώς επίσης και δύο διαδικασίες τύπου β (αργή β_s) και γρήγορη (β_f). Ωστόσο ο συγκεκριμένος μηχανισμός για τις β -διαδικασίες αποκατάστασης δεν είναι καλά καθιερωμένος στην επιστημονική βιβλιογραφία έως σήμερα. Αξίζει να σημειωθεί πως σε εύθραυστα γυαλιά οι β διαδικασίες φαίνεται να διατηρούν την εξάρτηση τύπου Arrhenius.

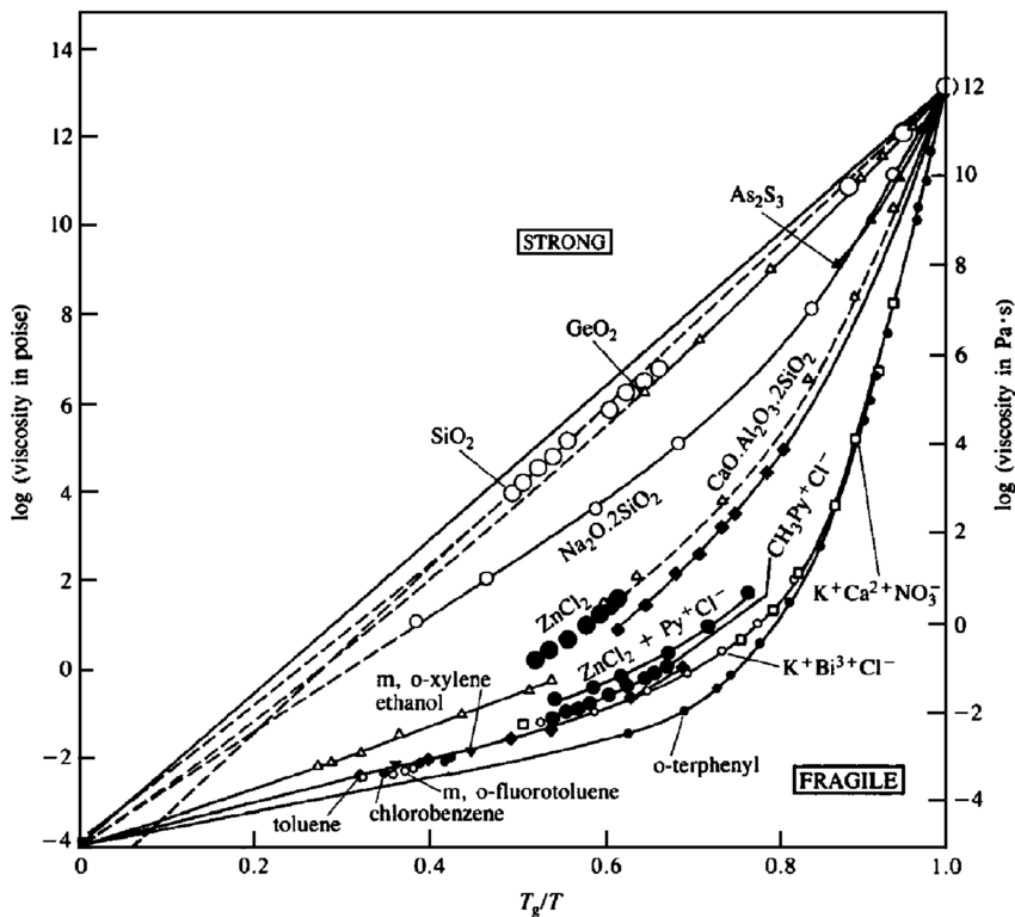
Όταν ένα υγρό βρίσκεται στην μετασταθή υπέρψυχρη κατάσταση, η δομική αποκατάσταση (χαλάρωση) περιγράφεται από την εξίσωση Kohlrausch-Williams-Watts (KWW):

$$\varphi(t) = \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (1.7)$$

όπου τ ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης και $\varphi(t)$ η συνάρτηση χαλάρωσης. Στην περίπτωση που $\beta = 1$ έχουμε την περίπτωση Debye. Η συνάρτηση $\varphi(t)$ σχετίζεται με τη μετρούμενη ποσότητα $\sigma(t)$ σύμφωνα με τη σχέση:

$$\varphi(t) = [\sigma(t - \sigma(\infty))]/[\sigma(0) - \sigma(\infty)] \quad (1.8)$$

Η χαλάρωση δεν εξαρτάται από την προηγούμενη συμπεριφορά του συστήματος, και ο χρόνος χαλάρωσης καθορίζεται μόνο από τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το σύστημα και όχι από τις προηγούμενες θερμοκρασίες [9].



Σχήμα 1.4 Γραφική απεικόνιση μεγάλου εύρους συμπεριφορών ιξώδους υγρών που σχηματίζουν γυαλιά συναρτήσει της θερμοκρασίας καθώς η θερμοκρασία προσεγγίζει την θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης. [10].

1.5 Δομή υάλων-υαλοποιητές-δημιουργοί-τροποποιητές δικτύου-ενδιάμεσες συμπεριφορές

Η δομή διαφόρων γυαλιών έχει μελετηθεί εκτενώς με τη χρήση πειραματικών τεχνικών, όπως είναι η φασματοσκοπία Raman και IR, η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR, καθώς επίσης και με άλλες θεωρητικές μεθόδους, όπως η μοριακή δυναμική (Ab initio calculations και DFT). Τα γυαλιά σε αντίθεση με τα κρυσταλλικά στερεά, δεν παρουσιάζουν τάξη μεγάλης κλίμακας, αλλά παρουσιάζουν μικρής κλίμακας τάξη (short range order), σχηματίζοντας δομές, όπως αλυσίδες και δακτύλιοι. Δομικά λοιπόν αποτελούνται από ένα τρισδιάστατο άμορφο ατομικό δίκτυο, όπου η ξεχωριστή δομή του κάθε συστήματος γυαλιού έχει ως αποτέλεσμα και τις ξεχωριστές φυσικοχημικές ιδιότητες που παρουσιάζει.

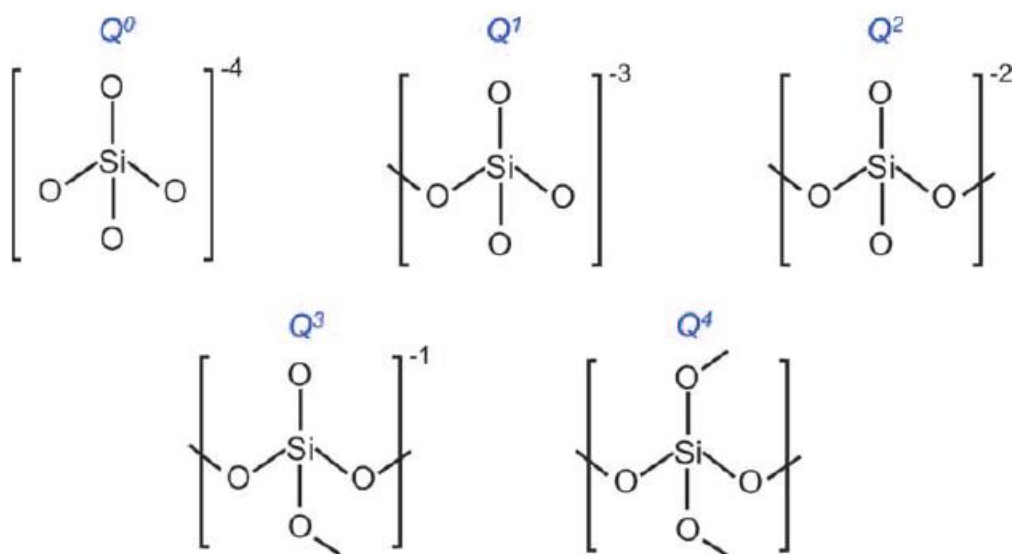
Από ατομικής πλευράς, συγκεκριμένα άτομα, καθώς και τα οξειδία αυτών σχηματίζουν δίκτυο που διασύνδεει μεταξύ τους τις δομικές μονάδες που υπάρχουν στη δομή του εκάστοτε γυαλιού και ονομάζονται υαλοποιητές. Χαρακτηριστικά παραδείγματα οξειδίων-υαλοποιητών είναι τα: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 κ.α. Τα στοιχεία υαλοποιητές είναι συνήθως μικρά κατιόντα που αλληλεπιδρούν ισχυρά με το οξυγόνο μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Αναλυτικότερα η ενέργεια αντοχής του δεσμού των οξειδίων υαλοποιητών είναι στα 80 Kcal/mol [3]. Λόγω αυτού του γεγονότος συγκροτείται το πολυμερισμένο ατομικό δίκτυο των γυαλιών. Στα πυριτικά και φωσφορικά γυαλιά, οι βασικές δομικές μονάδες είναι τα τετράεδρα πυριτίου και τα φωσφορικά τετράεδρα αντίστοιχα. Σε αυτά τα τετράεδρα, τα κεντρικά άτομα (Si, P) περιβάλλονται τετραεδρικά από τέσσερα άτομα οξυγόνου και μπορούν μέσω των οξυγόνων αυτών να συνδεθούν με τα αντίστοιχα τετράεδρα μέσω των κορυφών τους [11]. Τα άτομα οξυγόνου τα οποία ενώνουν δύο όμοια κατιόντα λέγονται γεφυρωμένα οξυγόνα (bridging oxygens BO), ενώ υπάρχουν και τα μη-γεφυρωμένα οξυγόνα (non-bridging oxygen atoms NBO). Στους υάλους οξειδίων μόνο τα άτομα οξυγόνου θεωρούνται γεφυρωτικά.

Ο μέσος αριθμός γεφυρωμένων οξυγόνων καθορίζει τη συνεκτικότητα του δικτύου, παράμετρος η οποία περιγράφει τον πολυμερισμό του δικτύου. Εκτός των υαλοποιητών, υπάρχουν και τα στοιχεία τροποποιητές δικτύου (network modifiers), τα οποία είναι κατιόντα μεγάλης ιοντικής ακτίνας, τα οποία αλληλεπιδρούν ιοντικά με τα άτομα οξυγόνου σχηματίζοντας μη-γεφυρωμένα οξυγόνα. Η ενέργεια αντοχής του δεσμού των οξειδίων αυτών είναι 60 Kcal/mol [3]. Τα οξειδία αυτών όπως είναι τα οξειδία των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών όταν προστίθενται στο δίκτυο των γυαλιών αυξάνουν τον αριθμό των μη-γεφυρωμένων οξυγόνων, μειώνοντας παράλληλα τη συνεκτικότητα του ατομικού δικτύου. Τέτοια οξειδία

1 Γαλοι

τροποποιητές είναι τα: Na₂O, K₂O, MgO, CaO, κ.α. Πέραν των υαλοποιητών και των τροποποιητών δικτύου, υπάρχουν και τα ενδιάμεσα (intermediates) με ενδιάμεσες συμπεριφορές, τα οποία μπορούν να δράσουν είτε ως υαλοποιητές, είτε ως τροποποιητές ανάλογα τη σύσταση του γυαλιού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο μόλυβδος Pb. Ακόμη, η ενέργεια αντοχής του δεσμού για τα ενδιάμεσα είναι από 60 έως 80 Kcal/mol [3].

Τα τετράεδρα ως δομικές μονάδες αναπαρίστανται ως είδη Qⁿ όπου n ο αριθμός των γεφυρωμένων οξυγόνων. Τετράεδρα με τέσσερα γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου αναφέρονται ως είδη Q⁴, ενώ εκείνα τα οποία δεν έχουν κανένα γεφυρωμένο άτομο οξυγόνου αναφέρονται ως Q⁰. Στο πυριτικό γυαλί, καθώς αυξάνεται η ποσότητα των οξειδίων τροποποιητών, ο πληθυσμός των ειδών Q⁴ μειώνεται, ενώ παράλληλα αυξάνονται τα είδη Q³. Περαιτέρω αύξηση των τροποποιητών έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται είδη Q², ενώ τα είδη Q³ παρουσιάζουν μείωση. Στο σχήμα 1.5 φαίνονται όλα τα πιθανά είδη τετραέδρων για το πυριτικό γυαλί.



Σχήμα 1.5. Είδη τετραέδρων σε πυριτικό γυαλί [11].

✓ Glass former: high valence state, covalent bonding with O

✓ Modifier: low valence state, ionic bonding with O

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003						
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182																	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050																	13 Al Aluminium 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80						
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29						
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96655	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)						
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114										

Network modifiers

Glass formers

Intermediates

Σχήμα 1.6. Περιοδικός πίνακας των στοιχείων στον οποίο διακρίνονται τα στοιχεία ναλοποιητές, οι τροποποιητές δικτύου και τα ενδιάμεσα [12].

Για το σχηματισμό υάλων οξειδίων, ο Zachariasen διατύπωσε κάποιους κανόνες. Οι κανόνες αυτοί είναι στην πραγματικότητα εμπειρικές παρατηρήσεις και δεν ισχύουν για άλλους υάλους, όπως είναι οι οργανικοί υαλοι π.χ. Οι κανόνες αυτοί είναι οι ακόλουθοι:

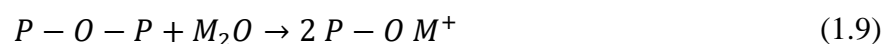
1. Κανένα άτομο οξυγόνου δεν μπορεί να συνδεθεί με παραπάνω από δύο κατιόντα.
2. Ο αριθμός συναρμογής (αριθμός των πιο γειτονικών ατόμων στο κατιόν) είναι μικρός: 3 ή 4.
3. Τα πολύεδρα μοιράζονται κορυφές και όχι ακμές.
4. Για σχηματισμό 3D δικτύων πρέπει να μοιράζονται τουλάχιστον τρεις γωνίες.

1.6 Μικτά Φωσφορικά-Φθοριοφωσφορικά γυαλιά-Δομικές ιδιότητες

Ο φωσφόρος είναι στοιχείο το οποίο σχηματίζει δικτυακή δομή. Είναι γνωστό ότι το P_2O_5 είναι υαλοποιητής-σχηματιστής δικτύου (network former). Είναι γνωστό ότι στα φωσφορικά γυαλιά που σχηματίζονται με βάση το P_2O_5 , η βασική δομική μονάδα είναι τα τετράεδρα PO_4 στα οποία το κεντρικό πεντασθενές άτομο φωσφόρου είναι συνδεδεμένο ομοιοπολικά με τέσσερα άτομα οξυγόνου σε τετραεδρική διάταξη. Λόγω του γεγονότος ότι ο φωσφόρος είναι πεντασθενές άτομο, το ένα άτομο οξυγόνου από το κάθε τετράεδρο είναι μη-γεφυρωμένο (NBO, non bridging oxygen) ικανοποιώντας έτσι την ηλεκτρική ουδετερότητα του τετραέδρου. Εξαιτίας του μη γεφυρωμένου οξυγόνου που υπάρχει στη δομή των φωσφορικών γυαλιών, τα γυαλιά που περιέχουν P_2O_5 μπορούν να σχηματίσουν μόρια δακτυλίου (κυκλικά). Τα υπόλοιπα τρία άτομα οξυγόνου, τα οποία είναι γεφυρωμένα στην τετραεδρική δομή PO_4 μπορούν το μέγιστο να συνδεθούν με άλλα τρία τετράεδρα PO_4 σχηματίζοντας δίκτυο, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.9.

Ο δεσμός που σχηματίζεται στη σύνδεση των φωσφορικών τετραέδρων είναι ομοιοπολικός και έχουμε το σχηματισμό της γέφυρας P-O-P με το άτομο οξυγόνου να ονομάζεται γεφυρωμένο ή γεφυρωτικό οξυγόνο, εφόσον συνδέει δύο όμοια άτομα ή εν γένει κατιόντα. Στην επιστήμη του γυαλιού, υπάρχει ο όρος συνεκτικότητα του ατομικού δικτύου το οποίο έχει ιδιαίτερη σημασία διότι καθορίζει το βαθμό πολυμερισμού του δικτύου, αλλά και τις ιδιότητες των γυαλιών. Με τον όρο συνεκτικότητα του δικτύου (network connectivity) εννοούμε το μέσο αριθμό γεφυρωμένων οξυγόνων ανά άτομο σχηματιστή δικτύου. Όσο μεγαλύτερος είναι ο μέσος αριθμός των γεφυρωμένων οξυγόνων στο γυαλί, τόσο μεγαλύτερη είναι η συνεκτικότητα του δικτύου και συνεπώς ο βαθμός πολυμερισμού του.

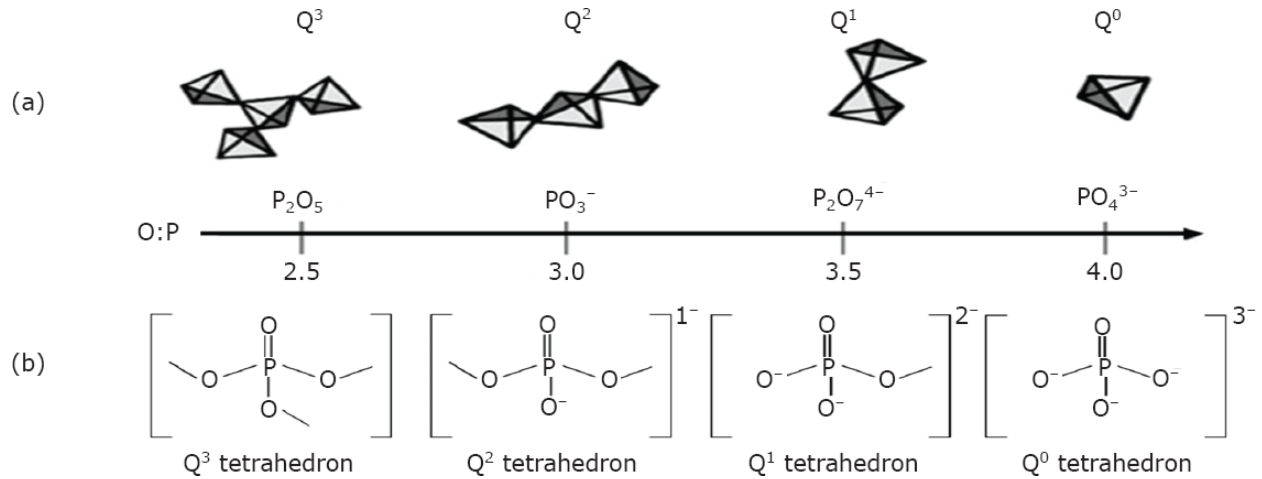
Εάν τροποποιητές δικτύου (network modifiers), όπως τα οξειδία των αλκαλίων, η τα οξειδία των αλκαλικών γαιών προστεθούν γενικότερα σε ένα γυαλί, μειώνεται ο αριθμός των γεφυρωμένων οξυγόνων και τα γεφυρωμένα άτομα γίνονται πλέον μη-γεφυρωμένα ή τερματικά οξυγόνα (terminal oxygen atoms). Στην περίπτωση των φωσφορικών γυαλιών μπορούμε να θεωρήσουμε την ακόλουθη ψευδοαντίδραση:



όπου M_2O είναι το οξείδιο τροποποιητής. Με αύξηση της συγκέντρωσης των τροποποιητών, μεταβάλλεται και ο κυρίαρχος τύπος του χημικού δεσμού που επικρατεί σε φωσφορικό γυαλί

1 Γαλοι

(ομοιοπολικός) προς σχηματισμό και ιοντικών δεσμών. Συγκεκριμένα, τα κατιόντα των τροποποιητών λειτουργούν ως ιοντικές γέφυρες μεταξύ των μη-γεφυρωμένων οξυγόνων [13].



Σχήμα 1.7. Φωσφορικά τετράεδρα και ο αντίστοιχος συμβολισμός τους ως είδη Q^n .

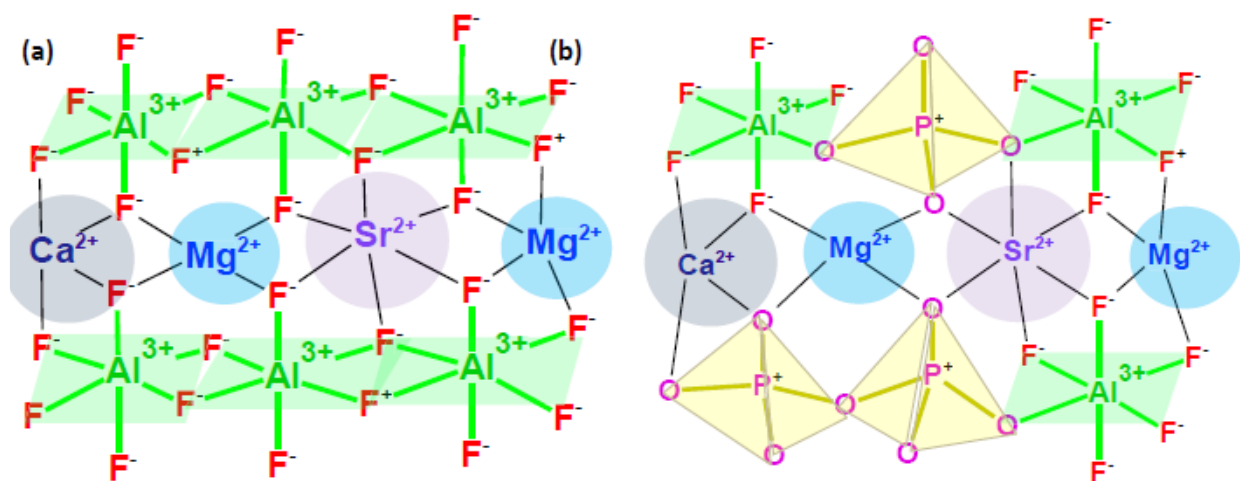
Τα τετράεδρα συμβολίζονται ως Q^n , όπου n ο αριθμός των γεφυρωμένων ατόμων οξυγόνου. Το P_2O_5 αποτελείται από είδη Q^3 εφόσον το ένα οξυγόνο σχηματίζει διπλό δεσμό με τον φωσφόρο και έτσι δεν μπορεί να συνδεθεί με άλλο φωσφορικό τετράεδρο. Καθώς στο δίκτυο προστίθενται οξειδία τροποποιητών, ο σχετικός πληθυσμός των ειδών Q^3 μειώνεται, ενώ σχηματίζονται παράλληλα είδη Q^2 . Με συνεχόμενη αύξηση της συγκέντρωσης οξειδίων τροποποιητών στη δομή του γυαλιού, τελικά θα σχηματιστούν τα είδη Q^1 και Q^0 . Τα φωσφορικά τετράεδρα μπορούν να σχηματίσουν δίκτυο αλυσίδων και δακτυλίων, το οποίο εξαρτάται από το λόγο O/P και από τη συνεκτικότητα του δικτύου. Έτσι για λόγο O/P: 2.5-3 έχουμε τα λεγόμενα ultraphosphate glasses, τα οποία σχηματίζουν διδιάστατο φωσφορικό δίκτυο. Για κλάσμα O/P=3, έχουμε τα metaphosphate glasses που αποτελούνται από τα είδη Q^2 (αλυσίδες, δακτύλιοι) και τέλος για μεγαλύτερες τιμές του λόγου O/P οι υπάρχουσες αλυσίδες στη δομή γίνονται πιο κοντές, η συνεκτικότητα του δικτύου μειώνεται κι άλλο και τα γυαλιά αυτά τα ονομάζουμε polyphosphate glasses [13].

Είναι γνωστό ότι τα μεταλλικά φθοριούχα γυαλιά παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως είναι η οπτική διαπερατότητα στο υπεριώδες και στο υπέρυθρο, λόγω της μικρής ατομικής πολωσιμότητας και της υψηλής συχνότητας συντονισμού του δεσμού του φθορίου. Ακόμη, σε σύγκριση με τα βοριοπυριτικά γυαλιά έχουν μικρότερη μηχανική αντοχή

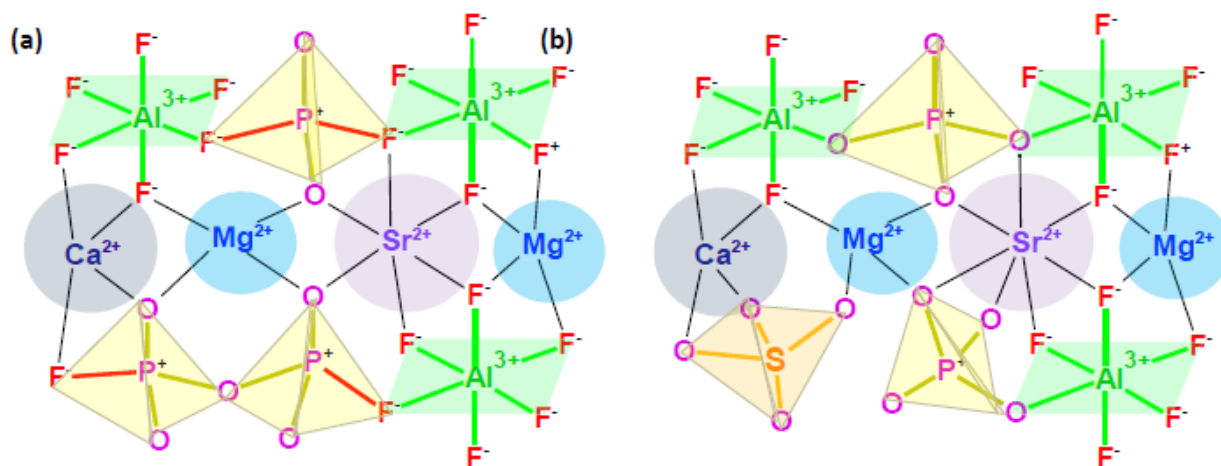
και σκληρότητα. Παρόλες τις ενδιαφέρουσες ιδιότητες που κατέχουν και που τα κάνουν χρήσιμα για εφαρμογές στο υπέρυθρο και στα lasers ως laser hosts στερεάς κατάστασης, είναι αντιδραστικά στις ατμοσφαιρικές συνθήκες, και έχουν τάση να κρυσταλλώνουν εύκολα.

Από την άλλη πλευρά, τα φωσφορικά γυαλιά έχουν μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και σταθερότητα από τα φθοριούχα και είναι καλύτεροι σχηματιστές γυαλιών (glass formers). Τα φωσφορικά γυαλιά χρησιμοποιούνται ως ενεργά μέσα στα lasers λόγω χαμηλής ενέργειας των φωνονίων σε σύγκριση με τα βορικά γυαλιά, γεγονός το οποίο μειώνει τη μη-ακτινοβολητική ηλεκτρονική χαλάρωση κατά τη διάρκεια του φθορισμού [11].

Τα μικτά φθοριούχα-φωσφορικά γυαλιά (fluoride phosphate glasses) συνδυάζουν τις πιο σημαντικές ιδιότητες των αντίστοιχων φθοριούχων και φωσφορικών γυαλιών. Το ντοπάρισμα στα φθοριούχα συστήματα με μικρές ποσότητες φωσφορικών βελτιώνει την ικανότητα σχηματισμού γυαλιών στα φθοριούχα τήγματα, χωρίς όμως να μειώνει σημαντικά τις οπτικές τους ιδιότητες. Εκτός των φθοριούχων-φωσφορικών γυαλιών παρόμοιες ενδιαφέρουσες ιδιότητες παρουσιάζουν και τα φθοριοφωσφορικά γυαλιά (fluorophosphate glasses). Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται στις τεχνολογίες των lasers και γενικά στις εφαρμογές οπτικής. Η διαφορά μεταξύ των φθοριούχων-φωσφορικών γυαλιών και των φθοριοφωσφορικών είναι η παρουσία δεσμού P-F στα φθοριοφωσφορικά, ενώ στα φθοριούχα-φωσφορικά γυαλιά ο δεσμός P-F δεν υφίσταται. Χαρακτηριστικό του δικτύου των φθοριούχων γυαλιών είναι η παρουσία ισχυρών ιοντικών δεσμών οι οποίοι υπερισχύουν έναντι των ομοιοπολικών. Ο δείκτης διάθλασης των εν λόγω γυαλιών είναι χαμηλός και κυμαίνεται από $n=1.4-1.5$ που οφείλεται στο μικρό μέγεθος των ιόντων Al^{3+} και F^- .



Σχήμα 1.8. (a) Σχηματιστή αναπαράσταση της δομής του γυαλιού FP00 (fluoroaluminate), (b) δομή φθοριούχου-φωσφορικού γυαλιού FP [13].



Σχήμα 1.9. (a) Σχηματιστή αναπαράσταση δομής φθοριοφωσφορικού γυαλιού. (b) Δομή γυαλιού FPS [13].

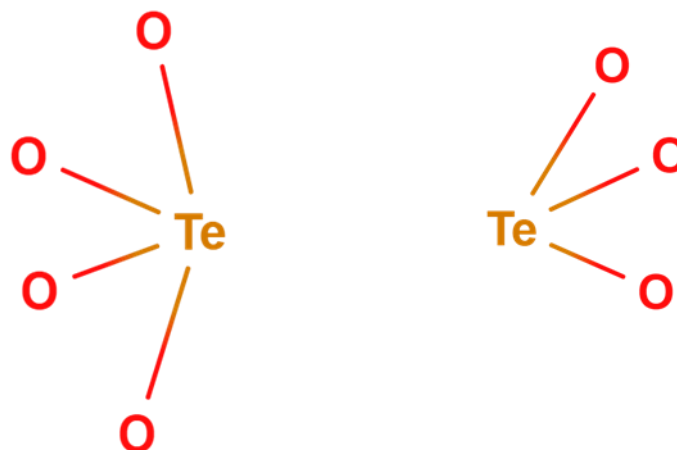
1.7 Μικτά βαναδικά-τελλουρικά γυαλιά-Δομικές ιδιότητες

Τα γυαλιά από TeO_2 έχουν μεγάλο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον επειδή κατέχουν ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες, όπως μεγάλο δείκτη διάθλασης, υψηλή διαπερατότητα στο υπέρυθρο και στο υπεριώδες, καθώς επίσης και μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες, οι οποίες τα κάνουν κατάλληλα υλικά για μη-γραμμικές οπτικές συσκευές και σε εφαρμογές της τεχνολογίας των lasers. Επίσης, παρουσιάζουν σημαντικές διηλεκτρικές ιδιότητες, όπως υψηλή υπερπολωσιμότητα, χημική αντοχή, ομοιογένεια και χαμηλούς συντελεστές απορρόφησης σε σύγκριση με τα πυριτικά και τα φωσφορικά γυαλιά. Είναι γνωστό ότι το TeO_2 είναι υαλοποιητής, που όμως απαιτεί γρήγορες τεχνικές ψύξης προκειμένου να σχηματίσει γυαλί και στην πράξη είναι τεχνικά πολύ δύσκολο να σχηματιστεί γυαλί από καθαρό TeO_2 χωρίς να κρυσταλλώσει. Για το λόγο αυτό, η προσθήκη τουλάχιστον ενός οξειδίου τροποποιητή A_xO_y στο γυαλί από τελλούριο, σταθεροποιεί τη δομή του και διευκολύνει το σχηματισμό γυαλιού, ενώ επηρεάζει τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες [14].

Εδώ και δεκαετίες, δύο κρυσταλλικές φάσεις του TeO_2 είναι γνωστές. Οι $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratellurite) και $\beta\text{-TeO}_2$ (tellurite). Στις δύο αυτές κρυσταλλικές δομές, τα άτομα τελλουρίου έχουν τέσσερα γειτονικά άτομα οξυγόνου σχηματίζοντας τη δομική μονάδα TeO_4 , η οποία είναι

τριγωνική διπυραμίδα. Αυτή είναι και η βασική δομική μονάδα που επικρατεί σε γυαλί από TeO_2 σχηματίζοντας τρισδιάστατο ατομικό δίκτυο. Πέραν των α - και β - TeO_2 κρυσταλλικών δομών, έχουν αναφερθεί άλλες δύο φάσεις, η γ - TeO_2 και η δ - TeO_2 . Η δομή της γ - TeO_2 μορφής διαφέρει από τις δομές των α - και β -φάσεων. Συγκεκριμένα πρόκειται για μονοδιάστατη αλυσίδα [14], ενώ η δ - TeO_2 φάση φαίνεται να αποτελείται από μίξη δομών των τριών προηγούμενων φάσεων. Αυτό σημαίνει ότι η δ -φάση είναι ενδιάμεση μεταξύ κρυσταλλικής και υαλώδους κατάστασης και δεν αντιστοιχεί σε κάποια συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή.

Η δομή του γυαλιού από TeO_2 αποτελείται από δομικές μονάδες τριγωνικών διπυραμίδων $[\text{TeO}_4]$ και από τριγωνικές πυραμίδες $[\text{TeO}_3]$. Η κυρίαρχη δομική μονάδα που υπερισχύει στη δομή του γυαλιού από TeO_2 είναι η $[\text{TeO}_4]$ [14]. Στο ατομικό δίκτυο του γυαλιού τελλουρίου υπάρχουν γέφυρες Te-O-Te ή O-Te-O στις οποίες οφείλεται η συνεκτικότητα του δικτύου. Ωστόσο, με την προσθήκη οξειδίων τροποποιητών στη δομή των υάλων από τελλούριο σπάει η γέφυρα Te-O-Te ή O-Te-O και ο αριθμός των γεφυρωμένων οξυγόνων μειώνεται, ενώ παράλληλα παρατηρείται αύξηση του αριθμού των τερματικών οξυγόνων. Επιπλέον, οι τριγωνικές πυραμιδικές δομικές μονάδες $[\text{TeO}_3]$ αυξάνονται εις βάρος των τριγωνικών διπυραμιδικών δομικών μονάδων $[\text{TeO}_4]$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρούνται αλλαγές στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υάλων τελλουρίου που ενδιαφέρουν την επιστήμη του γυαλιού.



Σχήμα 1.10. Τριγωνική διπυραμιδική δομική μονάδα $[\text{TeO}_4]$ και η τριγωνική πυραμιδική μονάδα $[\text{TeO}_3]$.

Από την άλλη πλευρά, τα βαναδικά γυαλιά τα οποία έχουν ως βάση το V_2O_5 θεωρούνται ημιαγώγιμα, παρουσιάζοντας καταλυτικές ιδιότητες βρίσκοντας σημαντικές εφαρμογές στη χημική βιομηχανία [15]. Οι ημιαγώγιμες ιδιότητες των βαναδικών γυαλιών οφείλονται στη μεταπήδηση ηλεκτρονίων που συμβαίνουν μεταξύ των κατιόντων V^{+4} και V^{+5} [16,17,18]. Χαρακτηριστικό των υάλων βαναδίου είναι η χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης που παρουσιάζουν, ενώ χαρακτηρίζονται από χαμηλή χημική αντοχή στο νερό και υψηλή κρυστάλλωση. Συνεπώς, απαιτείται γρήγορος ρυθμός ψύξης προκειμένου να μην κρυσταλλώσουν κατά την εφαρμογή της τεχνικής melt quenching. Το βαναδικό γυαλί V_2O_5 αποτελείται από τετράεδρα $[VO_4]$ και από τριγωνικές διπυραμιδικές δομικές μονάδες $[VO_5]$ σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [19]. Ακόμη, έχει αναφερθεί ότι ο πληθυσμός των τετραέδρων $[VO_4]$ σε σύγκριση με τις δομικές μονάδες $[VO_5]$ επηρεάζει την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους [20,21,22]. Παρόλα τα διάφορα μικτά βαναδικά γυαλιά που έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία, η δομή τους δεν έχει πλήρως ξεκαθαριστεί και παραμένει ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα.

Αναφορές

- [1] Χ.Φτίκος, Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, (2005).
- [2] Α.Καλαμπούνιας, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστήμιο Πατρών, (2004).
- [3] A.Varshneya, Fundamentals of inorganic glasses, Academic press, (1994).
- [4] Greaves GN, Sen S, Inorganic glasses, glass forming liquids and amorphizing solids, Adv Phys 56(1):1-166, (2007).
- [5] MD. Elliott, CA.Angell, SR.Nagel, J. Phys Chem 100(31):13200-13212, (1996).
- [6] S.R.Elliott, Physics of amorphous materials, Longman Inc, (1983).
- [7] M.D.Ediger, C.A.Angell, S.R.Nagel, J.Phys.Chem, 100, (1996).
- [8] D.Turnbull, Contemp.Phys., 10,473, (1969).
- [9] GP.Johari, C.Ferrari, J.Phys.Chem 5647(49):10191-10197, (1997).
- [10] L.Bove, C.Petrillo, A.Fontana, A.Ivanov, Physica B Condensed Matter 385, (2006).
- [11] Angell G, Gibbs JH, , J. Chem. Phys 43(1):139-146, (1965).
- [12] J.J.Hu, Amorphous materials.

- [13] D.Möncke, , University of Jena, (2017).
- [14] O.Noguera, T.Merle-Mejan, A.P.Mirgorodsky,P. Thomas, J-C.Champarnaud-Mesjard, J. Phys. Chem. Sol, 65:981-993, (2004).
- [15] S.Hayakawa, T.Yoko, S.Sakka, J. Ceramic Society of Japan, 102 (1994) 522.
- [16] L.L.Frazier, P.W.France, J. Phys. Chem. Solids 38 (1977) 801–808.
- [17] B.Roling, K.Funke, , J. Non-Cryst. Solids 212 (1997) 1–10.
- [18] N.F.Mott, , J. Non-Cryst.Solids 1 (1968) 1–17.
- [19] A.Abd El-Moneim, J. Non-Cryst.Solids 498 (2018) 134.
- [20] D.Souri, J. Non-Cryst. Solids, 356 (2010) 2181.
- [21] N.Krins, A.Rulmont, J.Grandjean, B.Gilbert, L.Lepot, R.Cloots, B.Vertrujen, J. Solid State Ionics, 177 (2006) 3147.
- [22] M.M El-Desoky, M.S. Al-Assiri, J. Mater. Sci. Eng. B, 137 (2007) 237.

2 Φασματοσκοπία Raman

2.1. Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας και ύλης.....	35
2.2 Κλασική περιγραφή της σκέδασης Raman.....	38
2.3 Κβαντομηχανική ερμηνεία της σκέδασης Raman	41
2.4 Πολώσεις στη φασματοσκοπία Raman-Ισοτροπικά & ανισοτροπικά φάσματα-Λόγος αποπόλωσης .	46
2.5 Ανηγμένα φάσματα Raman	51
2.6 Φασματικά εύρη και προφίλ ζωνών Raman	52
2.7 Φασματοσκοπία Raman χαμηλών συχνοτήτων	54
Αναφορές	58

2.1. Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας και ύλης

Η απορρόφηση ακτινοβολίας, η εκπομπή καθώς επίσης και η σκέδαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προκύπτουν από την αλληλεπίδραση ανάμεσα στην ακτινοβολία και την ύλη. Οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης είναι πολλοί και ποικίλοι και χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, την απορρόφηση της ακτινοβολίας που παρουσιάζεται με τη μορφή του συντονισμού (resonance) και τη σκέδαση. Οι εν λόγω φυσικοί μηχανισμοί αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με την ύλη μπορούν να μελετηθούν με διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως είναι η φασματοσκοπία υπεριώδους, οι δονητικές φασματοσκοπίες (Raman, IR), η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και άλλες.

Στην περίπτωση της συντονισμένης κβαντικής απορρόφησης, η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου $h\nu = E_2 - E_1$ ταιριάζει με τις ενεργειακές διαφορές ενεργειακών καταστάσεων και η συχνότητα του φωτονίου συμπίπτει με τις συχνότητες συντονισμού του υλικού. Τότε, το ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε μια ενεργειακή κατάσταση E_1 απορροφά την ενέργεια του φωτονίου και μεταβαίνει από την κατάσταση E_1 σε μια ενεργειακά ανώτερη κατάσταση E_2 . Αξίζει να σημειωθεί, ότι είναι δυνατό η ενέργεια του φωτονίου που απορροφήθηκε από ένα σύστημα να μετατραπεί σε άλλες μορφές και να έχουμε μη ακτινοβολητικές αποδιεγέρσεις. Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η θερμική απορρόφηση, όπου λαμβάνει χώρα μετατροπή της ενέργειας του φωτονίου σε ενέργεια δόνησης πλέγματος. Επιπρόσθετα, η ενέργεια του φωτονίου που αλληλεπιδρά με ένα σύστημα (άτομα, μόρια), είτε είναι αρκετή να κάνει τη μετάβαση, είτε δεν είναι, οπότε στην περίπτωση αυτή έχουμε το φαινόμενο της ελαστικής σκέδασης. Η δε αλληλεπίδραση φωτονίου και ηλεκτρονίου είναι ένα προς ένα, αλλά σε μεγάλες εντάσεις ακτινοβολίας μπορούν να απορροφηθούν ταυτόχρονα παραπάνω από ένα φωτόνια ανά ηλεκτρόνιο.

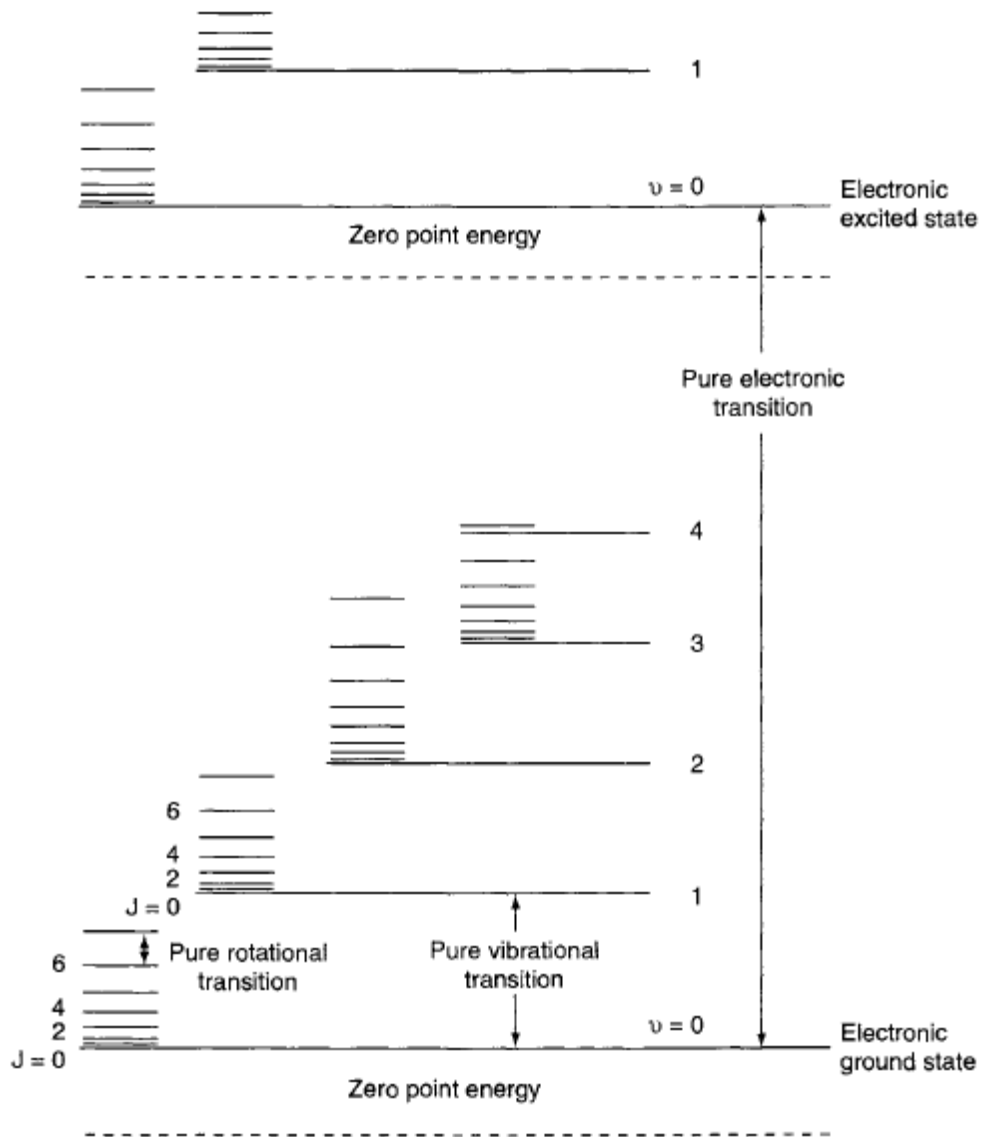
Το ηλεκτρόνιο που διεγέρθηκε σε ανώτερη ενεργειακή κατάσταση εξαιτίας της απορρόφησης της ενέργειας του φωτονίου, δεν θα διατηρηθεί στη διεγερμένη κατάσταση εφόσον αυτές έχουν μικρό χρόνο ζωής της τάξεως των 10^{-8} sec. Οι διεγερμένες καταστάσεις δεν είναι ενεργειακά προτιμητέες και θα συμβεί ή αυθόρμητη εκπομπή ακτινοβολίας λόγω μετάπτωσής σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, όπου εκπέμπεται φωτόνιο ίδιας συχνότητας, είτε θα έχουμε το φαινόμενο της εξαναγκασμένης εκπομπής, όπου το φωτόνιο έχει αλληλεπιδράσει με ηλεκτρόνιο το οποίο βρισκόταν ήδη σε διεγερμένη κατάσταση. Στην περίπτωση της εξαναγκασμένης εκπομπής συμβαίνει εκπομπή δύο φωτονίων ίδιας συχνότητας.

Υπάρχουν κι άλλοι τρόποι αποδιέγερσης, όπως είναι η μετάπτωση σε ενδιάμεσες ενεργειακές καταστάσεις με εκπομπή φωτονίων χαμηλότερης ενέργειας. Τα φαινόμενα αυτά καλούνται φθορισμός (fluorescence) και φωσφορισμός (phosphorescence). Ακόμη η μετάπτωση στη βασική δονητική κατάσταση είναι διαδικασία που χαρακτηρίζεται και αυτή ως φθορισμός. Στο φθορισμό η εκπομπή γίνεται σε χρόνους $<10^{-8}$ sec, ενώ στο φωσφορισμό η εκπομπή συμβαίνει σε μεγαλύτερους χρόνους.

Η σκέδαση μπορεί να είναι είτε ελαστική, όπου τα σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν ίση ενέργεια με τα προσπίπτοντα, είτε ανελαστική στην οποία τα σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν διαφορετική ενέργεια από τα προσπίπτοντα. Για να συμβεί σκέδαση θα πρέπει η ενέργεια του φωτονίου να είναι διαφορετική από τη διαφορά ενέργειας δύο καταστάσεων. Τότε δεν συμβαίνει απορρόφηση ακτινοβολίας, αλλά σκέδαση. Στην περίπτωση που έχουμε $h\nu < E_2 - E_1$, το ηλεκτρικό πεδίο του ηλεκτρομαγνητικού κύματος ασκεί δυνάμεις στα ηλεκτρόνια που θέτουν σε εξαναγκασμένη ταλάντωση το ηλεκτρονιακό νέφος και το ταλαντούμενο δίπολο (πυρήνας-ηλεκτρόνια) μπορεί να επανεκπέμψει ενέργεια με την ίδια συχνότητα. Αυτή είναι γνωστή ως σκέδαση Rayleigh στην οποία τα σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν την ίδια ενέργεια με τα προσπίπτοντα. Η εν λόγω σκέδαση είναι ελαστική και αρκετά ισχυρότερη από την ανελαστική σκέδαση Raman στην οποία θα αναφερθούμε αναλυτικά στο κεφάλαιο αυτό. Εάν $h\nu > E_2 - E_1$, τότε η ενέργεια του φωτονίου είναι ικανή να προκαλέσει φωτοϊονισμό και συνεπώς απομάκρυνση του ηλεκτρονίου από το αντίστοιχο σύστημα.

Όσον αφορά στα μόρια, η ολική ενέργεια ενός μορίου μπορεί να περιγραφεί ως το άθροισμα διαφορετικών ειδών κίνησης. Σε αυτές τις κινήσεις περιλαμβάνεται η περιστροφή γύρω από το κέντρο μάζας του, οι δονήσεις των ατόμων που το απαρτίζουν γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους, η ηλεκτρονιακή κίνηση και η μεταφορά του μορίου στο χώρο. Συνεπώς, η ολική ενέργεια ενός μορίου δίνεται ως εξής:

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{tr} \quad (2.1)$$



Σχήμα 2.1. Ενεργειακά επίπεδα διατομικού μορίου [1].

Οι αποστάσεις μεταξύ των ηλεκτρονιακών καταστάσεων είναι μεγαλύτερες από αυτές των δονητικών, οι οποίες με τη σειρά τους είναι μεγαλύτερες των περιστροφικών. Από την απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού/υπεριώδους λαμβάνονται πληροφορίες για τα ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα. Η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας μας δίνει πληροφορίες για τα δονητικά επίπεδα των μορίων και τέλος από την απορρόφηση στην περιοχή των μικροκυμάτων παίρνουμε πληροφορίες για τα περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα.

2.2 Κλασική περιγραφή της σκέδασης Raman

Το φαινόμενο Raman (ανελαστική σκέδαση φωτός) παρατηρήθηκε το 1928 από τον Ινδό φυσικό C.V. Raman, ο οποίος πήρε το βραβείο Nobel φυσικής το 1930 και προς τιμήν του οποίου πήρε και την ονομασία. Είχε προηγηθεί η θεωρητική του πρόβλεψη σε μια προσπάθεια ερμηνείας της σκέδασης φωτός από μόρια από άλλους επιστήμονες. Το φαινόμενο είχε προβλεφθεί θεωρητικά από τον Smekal (1923), Heisenberg και Kramers (1925), Dirac (1927) και Schrödinger (1926). Αρχικά, για τη λήψη των πρώτων φασμάτων Raman χρησιμοποιήθηκαν οι ισχυρές φασματικές γραμμές εκπομπής της λάμπας υδραργύρου. Από τα μέσα όμως της δεκαετίας του 60 με την ανάπτυξη της τεχνολογίας των laser έγινε επέκταση της φασματοσκοπίας Raman για τη μελέτη διαφόρων συστημάτων, γεγονός το οποίο ώθησε την ανάπτυξη και ανέδειξε και τις δυνατότητες της φασματοσκοπίας Raman. Παρά το ότι η σκέδαση Raman είναι πολύ ασθενέστερη της σκέδασης Rayleigh πλέον το φαινόμενο καταγράφεται ικανοποιητικά χάριν στα υπάρχοντα laser υψηλής ισχύος που διατίθενται ευρέως.

Η κλασική θεωρία της σκέδασης Raman παρόλο που δεν είναι επαρκής για την πλήρη περιγραφή και ερμηνεία του φαινομένου, είναι χρήσιμη για την κατανόηση μιας βασικής έννοιας της συγκεκριμένης φασματοσκοπίας, της πολωσιμότητας του μορίου. Όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συγκεκριμένης συχνότητας ν_0 προσπίπτει σε μόριο, το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας προκαλεί διαταραχή στο ηλεκτρονιακό νέφος και στους πυρήνες, τα οποία (φορτία) τείνουν να κινηθούν με την ταλαντούμενη ηλεκτρική συνιστώσα E της ακτινοβολίας. Προκαλείται έτσι διαχωρισμός του κέντρου των φορτίων με αποτέλεσμα να επάγεται ηλεκτρική διπολική ροπή και το μόριο χαρακτηρίζεται ως πολωμένο. Η επαγόμενη ηλεκτρική διπολική ροπή δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.2)$$

όπου α η πολωσιμότητα του μορίου. Η επαγόμενη διπολική ροπή εξαρτάται από την ισχύ του ηλεκτρικού πεδίου, αλλά και από την εγγενή πολωσιμότητά του, η οποία αποτελεί ένα μέτρο του βαθμού παραμόρφωσης του ηλεκτρονιακού νέφους. Στη γενική μορφή, η επαγόμενη ηλεκτρική διπολική ροπή δεν είναι ανάλογη μόνο από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, αλλά εξαρτάται από όρους ανωτέρας τάξεως του πεδίου. Συγκεκριμένα, η ηλεκτρική διπολική ροπή έχει τη μορφή:

$$\mathbf{P}(t) = \bar{\alpha}\mathbf{E} + \frac{1}{2}\beta\mathbf{E}^2 + \dots \quad (2.3)$$

όπου β η υπερπολωσιμότητα του μορίου (υπεύθυνη για σκέδαση hyper-Raman), και $\bar{\alpha}$ ο τανυστής πολωσιμότητας δευτέρας τάξης και δίνεται από:

$$\bar{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Ο τανυστής πολωσιμότητας είναι συνδυασμός ενός συμμετρικού μέρους και ενός μη-συμμετρικού. Το συμμετρικό μέρος περιγράφεται από τη μεταβλητή α και δίνεται από την κάτωθι σχέση:

$$\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) = \frac{1}{3}Tr\bar{\alpha} \quad (2.5)$$

ενώ το ασύμμετρο μέρος περιγράφεται από την ανισοτροπία πολωσιμότητας β ως εξής:

$$2\beta^2 = [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)] \quad (2.6)$$

Στην περίπτωση που το μόριο δονείται με κάποια συχνότητα, τότε κατά τη διάρκεια της δόνησης θα μεταβάλλονται οι ελκτικές δυνάμεις Coulomb των εξωτερικών ηλεκτρονίων από τους πυρήνες με τη συχνότητα δόνησης. Η πυρηνική μετατόπιση ως προς κάποια θέση ισορροπίας θα δίνεται από την εξίσωση:

$$Q = Q_o \cos 2\pi\nu_m t \quad (2.7)$$

Για εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου που δεν είναι πολύ μεγάλες, η ηλεκτρική πολωσιμότητα δίνεται από την παρακάτω έκφραση:

$$\alpha = \alpha_o + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)Q \quad (2.8)$$

2 Φασματοσκοπία Raman

όπου α_0 ο ταυστής πολωσιμότητας στη θέση ισορροπίας και $\partial\alpha/\partial Q$ ο ρυθμός μεταβολής της πολωσιμότητας στη θέση ισορροπίας. Με συνδυασμό των εξισώσεων 2.2, 2.7 και 2.8 καταλήγουμε στην παρακάτω έκφραση για την ηλεκτρική διπολική ροπή:

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q} \right) Q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu - \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu + \nu_m)t\}] \quad (2.9)$$

Η συγκεκριμένη εξίσωση μας δίνει την ηλεκτρική διπολική ροπή ενός μορίου ύστερα από την αλληλεπίδραση με μονοχρωματική ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Ο πρώτος όρος περιγράφει τη σκέδαση Rayleigh στην οποία το ταλαντούμενο ηλεκτρικό δίπολο ακτινοβολεί στην ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διεγέρτη. Ο δεύτερος όρος αντιπροσωπεύει τη σκέδαση Raman-Stokes και anti-Stokes. Όπως είναι φανερό, στη σκέδαση Raman-Stokes οι συχνότητες που εκπέμπει το δίπολο είναι μικρότερες από αυτές των anti-Stokes. Για να είναι μια δόνηση ενεργή στο Raman θα πρέπει $(\partial\alpha/\partial Q) \neq 0$ [2]. Μάλιστα όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της πολωσιμότητας, τόσο αυξάνει η ένταση της κορυφής Raman $I \sim [\frac{\partial\alpha}{\partial Q}]^2$. Σε συμμετρικές δονήσεις εμφανίζονται ισχυρές φασματικές γραμμές επειδή υπάρχει μεγάλη μεταβολή της πολωσιμότητας, ενώ σε μη-συμμετρικές δονήσεις οι φασματικές γραμμές Raman είναι ασθενείς λόγω μικρής μεταβολής της ηλεκτρικής πολωσιμότητας.

2.3 Κβαντομηχανική ερμηνεία της σκέδασης Raman

Στην κβαντομηχανική περιγραφή της σκέδασης φωτός, χειριζόμαστε το υλικό (μόρια) που αλληλεπιδρούν με το φως κβαντομηχανικά, αλλά κρατώντας την κλασική θεωρία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Είναι γνωστό ότι το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προσπίπτει στο υπό μελέτη σύστημα, προκαλεί διαταραχές στις καταστάσεις του μορίου και ως εκ τούτου εφαρμόζουμε τη θεωρία διαταραχών για να περιγράψουμε και να υπολογίσουμε τις ιδιότητες του διαταραγμένου συστήματος. Στην κλασική περιγραφή του φαινομένου Raman, βασικές έννοιες ήταν αυτές της ηλεκτρικής διπολικής ροπής και της πολωσιμότητας του μορίου. Στην κβαντομηχανική, η έννοια της ηλεκτρικής διπολικής ροπής αντικαθίσταται από την ηλεκτρική διπολική ροπή μετάβασης M . Η δε πιθανότητα να πραγματοποιηθεί μετάβαση από μια αρχική κατάσταση i σε μια τελική κατάσταση f εξαρτάται από τη διπολική ροπή μετάβασης, η οποία επάγεται από το προσπίπτον ηλεκτρικό πεδίο. Για την έκφραση της διπολικής ροπής μετάβασης έχουμε:

$$M_{fi} = M_{fi}^{(1)} + M_{fi}^{(2)} + M_{fi}^{(3)} + \dots \quad (2.10)$$

όπου $M_{fi}^{(1)}$ είναι γραμμικός ανάλογη με το E , $M_{fi}^{(2)}$ ανάλογη του τετραγώνου του E , και $M_{fi}^{(3)}$ είναι ανάλογη του κύβου του E . Γενικά, η συνολική διπολική ροπή μετάβασης ανεξάρτητα των δεικτών, ο συμβολισμός που ακολουθεί αφορά την πρώτη περίπτωση και δίνεται από την εξίσωση:

$$M_{fi} = \langle \psi_f^* | \boldsymbol{\mu} | \psi_i \rangle \quad (2.11)$$

όπου ψ_f^* , ψ_i οι χρονοεξαρτώμενες διαταραγμένες κυματοσυναρτήσεις των αρχικών και τελικών καταστάσεων του μορίου και $\boldsymbol{\mu}$ ο τελεστής της ηλεκτρικής διπολικής ροπής. Ισοδύναμα, μπορούμε να γράψουμε τη σχέση 2.11 σε μορφή ολοκληρωμάτων ως εξής:

$$M_{fi} = \int \psi_f^* | \boldsymbol{\mu} | \psi_i dr \quad (2.12)$$

Τελικά, η διπολική ροπή μετάβασης γράφεται στην εξής μορφή:

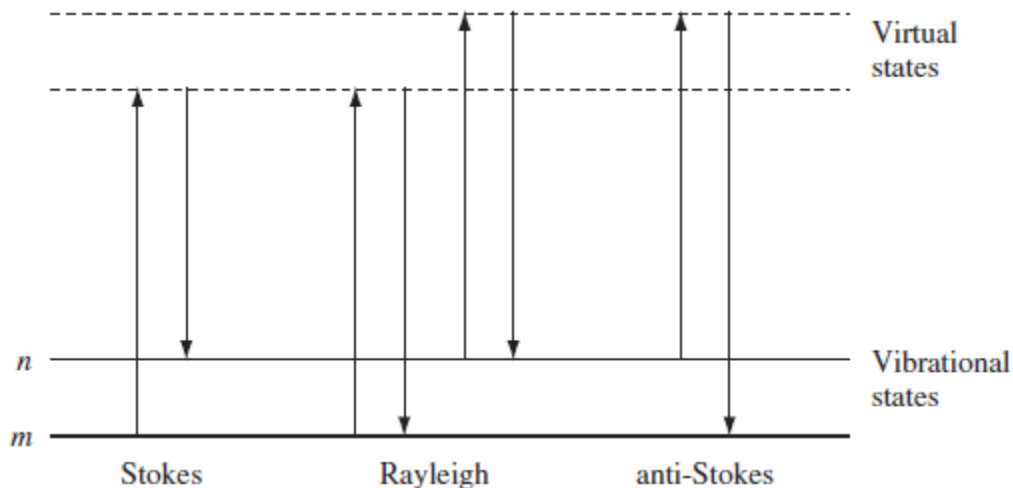
$$M_{fi} = \mu_o \int \psi_f^* \psi_i' dr + \left(\frac{d\mu}{dr} \right) \int \psi_f^* r \psi_i' dr \quad (2.13)$$

Για ομοατομικά μόρια δεν είναι δυνατή η μετάβαση μεταξύ δονητικών καταστάσεων, διότι έχουν μηδενική ηλεκτρική διπολική ροπή. Ωστόσο, οι δονήσεις των διατομικών μορίων είναι ενεργές στο φαινόμενο Raman διότι η πολωσιμότητα μεταβάλλεται κατά τη δόνηση. Στην περίπτωση του αρμονικού ταλαντωτή, για αρμονικές δονήσεις δηλαδή (προσέγγιση) για να είναι επιτρεπτή μια μετάβαση από μια ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη, θα πρέπει η διπολική ροπή μετάβασης να μη μηδενίζεται $\langle \psi_f^* | \mu | \psi_i' \rangle \neq 0 \Rightarrow \Delta v = \pm 1$. Αυτός είναι ο κανόνας επιλογής στη δονητική φασματοσκοπία για αρμονικές δονήσεις. Συνεπώς, για την προσέγγιση του αρμονικού ταλαντωτή, επιτρεπτές είναι μόνο εκείνες οι μεταβάσεις στις οποίες ο δονητικός κβαντικός αριθμός μεταβάλλεται κατά μία μονάδα.

Για μη-αρμονικές δονήσεις έχουμε το γενικό κανόνα επιλογής για τις δονητικές μεταβάσεις $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Καθώς το Δv αυξάνεται κατά μία μονάδα, η ένταση της αντίστοιχης μετάβασης μειώνεται από 10 έως 20 φορές και οι δονήσεις αυτές ονομάζονται υπερτονικές (overtones). Συγκεκριμένα, έχουμε τη θεμελιώδη μετάβαση (fundamental) $v' = 0 \rightarrow v'' = 1$. Αυτές που ξεκινούν από $v' > 0$, είναι η πρώτη υπερτονική ($v' = 0 \rightarrow v'' = 2$), η δεύτερη υπερτονική ($v' = 0 \rightarrow v'' = 3$), κλπ. Οι υπέρτονες μεταβάσεις είναι πιο σπάνιες σε σχέση με τη θεμελιώδη μετάβαση, εφόσον σε θερμοκρασία δωματίου το 99% των μορίων βρίσκονται στη θεμελιώδη δονητική κατάσταση και διεγείρονται στην πρώτη διεγερμένη δονητική ύστερα από αλληλεπίδραση με το φως.

Κατά τη διάρκεια της σκέδασης, το μόριο μπορεί είτε να κερδίσει ενέργεια, είτε να χάσει. Όταν το μόριο είναι στη βασική δονητική του κατάσταση ($\nu = 0$), ύστερα από την αλληλεπίδρασή του με φωτόνιο, διεγείρεται σε ανώτερη εικονική κατάσταση (virtual) και αποδιεγείρεται στην πρώτη διεγερμένη δονητική. Τότε το μόριο κερδίζει ενέργεια και το σκεδαζόμενο φωτόνιο θα έχει μικρότερη συχνότητα και ενέργεια σε σχέση με το προσπίπτον. Η σκέδαση αυτή καλείται σκέδαση Raman-Stokes.

Εάν όμως το μόριο βρίσκεται ήδη σε διεγερμένη δονητική κατάσταση ($\nu = 1$) και διεγερθεί σε ανώτερη εικονική κατάσταση επιστρέφοντας στη βασική δονητική κατάσταση, το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει μεγαλύτερη συχνότητα και ενέργεια από το προσπίπτον, λόγω της μεταφοράς ενέργειας από το μόριο στο φωτόνιο. Η σκέδαση αυτή ονομάζεται Raman-anti-Stokes. Και οι δύο σκεδάσεις μας παρέχουν την ίδια πληροφορία όσον αφορά τις συχνότητες των δονήσεων, αν και η σκέδαση Raman-anti Stokes είναι ασθενέστερη σε ένταση από τη Stokes ($I_{AntiStokes} < I_{Stokes}$). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στη βασική δονητική κατάσταση (99%) για τα γυαλιά σε θερμοκρασία δωματίου και όχι στην πρώτη διεγερμένη, ακριβώς όπως προκύπτει από την κατανομή Maxwell-Boltzmann $N_j/N_i = g_j/g_i e^{-\Delta E/kT}$.



Σχήμα 2.2. Απεικόνιση των διαδικασιών σκέδασης φωτός μέσω ενεργειακών καταστάσεων [3].

Όταν ένα σύστημα βρίσκεται αρχικά σε μια δονητική-ηλεκτρονιακή κατάσταση (vibronic) m και προσπέσει σε αυτό γραμμικά πολωμένο μονοχρωματικό φως ν_0 και έντασης I_0 , σκεδαάζεται φως συχνότητας $\nu_0 - \nu_{mn}$ ($\nu_{mn} = \nu_n - \nu_m$). Η συνολική ένταση του σκεδαζόμενου φωτός για όλους τους προσανατολισμούς του μορίου και υπό στερεά γωνία 4π δίνεται από την εξίσωση:

$$I_{mn} = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4} I_0 (\nu_0 - \nu_{mn})^4 \sum_{J,K} |(\alpha_{JK})_{mn}|^2 \quad (2.14)$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός στο κενό και α_{JKmn} 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 Plazcek [4] στη θεωρία του για τις φασματικές εντάσεις Raman έδωσε τον ακόλουθο κβαντομηχανικό κανόνα αθροίσματος ως προς τις εικονικές δονητικές-ηλεκτρονιακές καταστάσεις e , χρησιμοποιώντας τη θεωρία διαταραχών δευτέρας τάξεως. Συγκεκριμένα, για τη μετάβαση $m \rightarrow n$ το στοιχείο μήτρας του τανυστή ηλεκτρική πολωσιμότητας δίνεται από την κάτωθι εξίσωση [5,6]:

$$\begin{aligned} (\alpha_{JK})_{mn} &= \int \Psi_n^* a_{JK} \Psi_m d\tau = \langle n | \alpha_{JK} | m \rangle \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_e \left[\frac{M(K)_{em} M(J)_{ne}}{\nu_e - \nu_m - \nu_0} + \frac{M(J)_{em} M(K)_{ne}}{\nu_e - \nu_n + \nu_0} \right] \end{aligned} \quad (2.15)$$

όπου Ψ_n, Ψ_m οι δονητικές ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των αντίστοιχων καταστάσεων και e μια ενδιάμεση κβαντική κατάσταση του μορίου. Η δε ηλεκτρική διπολική ροπή μετάβασης $e \rightarrow m$ κατά τη διεύθυνση K γράφεται με τη χρήση συμβολισμού Dirac ως ακολούθως:

$$M(K)_{em} = \langle m | \mu_K | e \rangle \quad (2.16)$$

στην οποία μ_K είναι η συνιστώσα του τελεστή της ηλεκτρικής διπολικής ροπής στη διεύθυνση K .

Από την εξίσωση 2.15 παρατηρούμε ότι η ηλεκτρική πολωσιμότητα εξαρτάται από τη συχνότητα της προσπίπτουσας (διεγείρουσας) ακτινοβολίας. Στην περίπτωση του συνήθους φαινομένου Raman, όπου η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας είναι αρκετά μικρότερη από τη συχνότητα μιας ηλεκτρονιακής απορρόφησης του μορίου ($\nu_0 \ll \nu_e$), η πολωσιμότητα είναι ανεξάρτητη της συχνότητας της διεγείρουσας ακτινοβολίας και η σκεδαζόμενη ένταση εξαρτάται από τις αρχικές και τελικές καταστάσεις. Η όλη περιγραφή μπορεί να γίνει με πολύ καλή προσέγγιση με τη χρήση της θεωρίας πολωσιμότητας του δεσμού Plazcek.

Στα φαινόμενα Raman προσυντονισμού, η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας πλησιάζει τη συχνότητα μιας ηλεκτρονιακής μετάβασης του μορίου ($\nu_0 \rightarrow \nu_e$) και η πολωσιμότητα αυξάνει μέσω του πρώτου όρου της εξίσωσης 2.15. Στο φαινόμενο Raman συντονισμού, όπου η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας βρίσκεται μέσα σε μια ζώνη ηλεκτρονιακής απορρόφησης του μορίου, η πολωσιμότητα εξαρτάται από τη συχνότητα και παρουσιάζεται μεγάλη αύξηση στην ένταση κάποιων φασματικών γραμμών αρκετές τάξεις μεγέθους. Παρόμοια αύξηση παρατηρείται και στο φαινόμενο Raman προσυντονισμού. Για την αποφυγή απειρισμών στα φαινόμενα Raman προσυντονισμού και Raman συντονισμού, εισάχθηκε στην εξίσωση 2.15 η σταθερά απόσβεσης Γ_e , η οποία αποτελεί μέτρο του εύρους ζώνης της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης και αντιπροσωπεύει τον πεπερασμένο χρόνο ζωής της. Έτσι με την εισαγωγή της εν λόγω σταθεράς, η εξίσωση 2.15 παίρνει την παρακάτω μορφή:

$$(\alpha_{JK})_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_e \left[\frac{M(K)_{em} M(J)_{ne}}{\nu_e - \nu_m - \nu_0 + i\Gamma_e} + \frac{M(J)_{em} M(K)_{ne}}{\nu_e - \nu_n + \nu_0 + i\Gamma_e} \right] \quad (2.17)$$

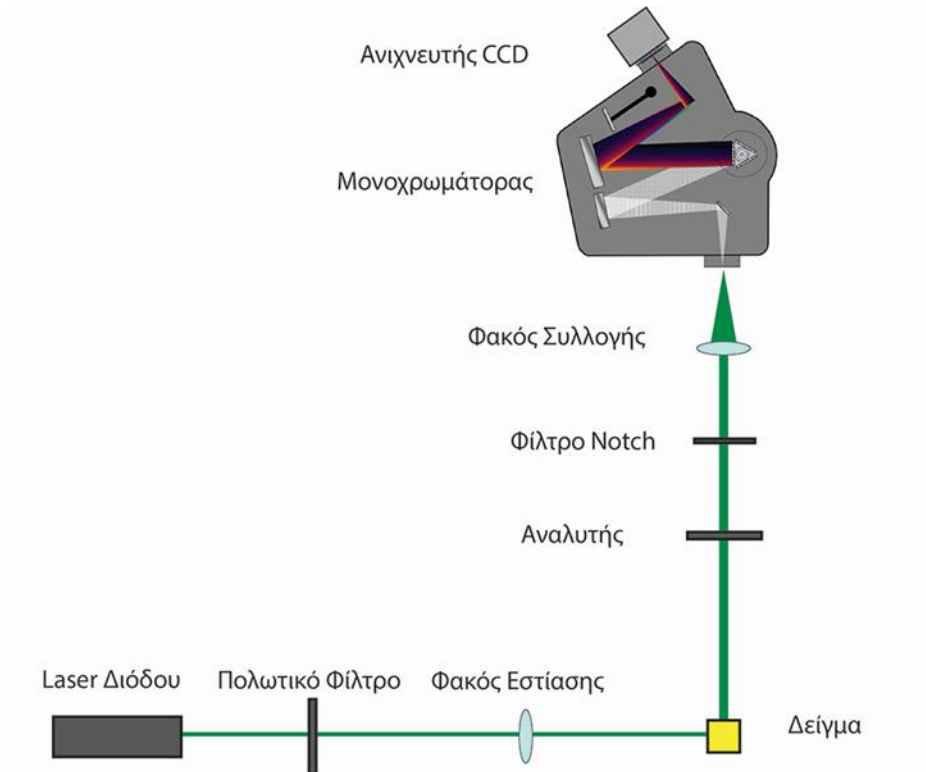
Τέλος, η κβαντική ερμηνεία του Plazcek για τη σκέδαση Raman μας δίνει τη σχέση ανάμεσα στις εντάσεις των κορυφών Stokes και anti-Stokes, όπου οι συχνότητες είναι σε κυματαριθμούς. Από τη σχέση αυτή μπορεί κανείς να υπολογίσει τη θερμοκρασία γνωστή και ως “φασματοσκοπική θερμοκρασία” ενός δείγματος με βάση τις εντάσεις των φασματικών κορυφών Stokes και anti-Stokes. Η εξίσωση αυτή είναι:

$$\frac{I_{aS}}{I_S} = \frac{(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_K)^4}{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_K)^4} \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_K}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

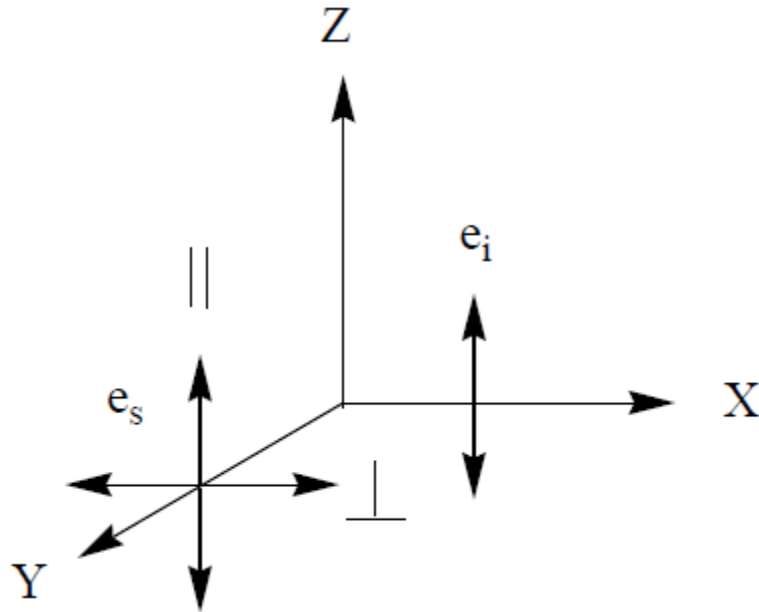
2.4 Πολώσεις στη φασματοσκοπία Raman-Ισοτροπικά & ανισοτροπικά φάσματα-Λόγος αποπόλωσης

Στη φασματοσκοπία Raman καταγράφονται δύο γεωμετρικές σκέδασης, αυτή των 180° και των 90° . Παρόλο που συνηθίζεται να συλλέγουμε το σκεδαζόμενο φως από το δείγμα στις 90° , το φως σκεδάζεται σε όλες τις κατευθύνσεις του χώρου χωρίς προτιμητέα κατεύθυνση. Το σκεδαζόμενο φως έχει δύο διαμορφώσεις πόλωσης, μία παράλληλη σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία, και μια κάθετη σε αυτήν. Οι πολώσεις αυτές επιτυγχάνονται με τη χρήση συστήματος πολωτή-αναλυτή, με τον αναλυτή να χρησιμεύει στον προσδιορισμό της πόλωσης. Ο πολωτής τοποθετείται αμέσως μετά το laser, προκειμένου να πέσει γραμμικά πολωμένο φως στο υπό μελέτη υλικό, ενώ εστιάζεται σε αυτό με τη χρήση εστιακού φακού και το σκεδαζόμενο φως περνά μέσα από αναλυτή προκειμένου να επιλέξουμε την πόλωση που θέλουμε και μετά με τη χρήση φακού κατευθύνεται στη σχισμή του φασματογράφου. Αν η πόλωση του σκεδαζόμενου φωτός είναι η ίδια με αυτή του προσπίπτοντος, τότε αναφερόμαστε σε αυτή ως I_{VV} ή I_{HH} (κάθετη ή οριζόντια πόλωση προσπίπτοντος φωτός-κάθετη ή οριζόντια πόλωση σκεδαζόμενου) και αν η πόλωση του σκεδαζόμενου φωτός είναι κάθετη σε σχέση με αυτή του προσπίπτοντος, αναφερόμαστε σε αυτήν ως I_{VH} ή I_{HV} (κάθετη ή οριζόντια πόλωση προσπίπτοντος φωτός-οριζόντια ή κάθετη πόλωση σκεδαζόμενου φωτός). Μια τυπική διάταξη Raman φαίνεται στο σχήμα 2.3 που ακολουθεί.

2 Φασματοσκοπία Raman



Σχήμα 2.3. Σχηματική αναπαράσταση τυπικής διάταξης σκέδασης Raman (macro-γεωμετρία). Διακρίνονται το λέιζερ, τα πολωτικά φίλτρα, το δείγμα, οι φακοί για την εστίαση της δέσμης και τη συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, το φίλτρο notch για την αποκοπή της ελαστικής σκέδασης, ο μονοχρωμάτορας μόνης ανάλυσης για την ανάλυση του σκεδαζόμενου φωτός και τέλος ο ανιχνευτής τύπου CCD για την καταγραφή του φάσματος [7].



Σχήμα 2.4. Γεωμετρία σκέδασης 90° . Διακρίνεται η διεύθυνση πόλωσης του προσπίπτοντος φωτός, και οι δύο διευθύνσεις πόλωσης του σκεδαζόμενου φωτός [8].

Καταγράφοντας πειραματικά τις εντάσεις I_{\parallel} και I_{\perp} μπορεί κανείς να υπολογίσει το ιστροπικό φάσμα Raman και το ανισοτροπικό με βάση τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$I_{iso}(v) = I_{\parallel}(v) - \frac{4}{3}I_{\perp}(v) \quad (2.19)$$

$$I_{aniso}(v) = I_{\perp}(v) \quad (2.20)$$

Ο τανυστής ηλεκτρικής πολωσιμότητας είναι συμμετρικός, δηλαδή ισχύει $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ($i, j = x, y, z$) και έχει ιστροπικό και ανισότροπο μέρος. Το ιστροπικό μέρος του τανυστή χαρακτηρίζεται από τη μέση πολωσιμότητα $\bar{\alpha}$, ενώ η ανισοτροπία γ^2 αποτελεί μέτρο του βαθμού απόκλισης του ελλειψοειδούς πολωσιμότητας από μια σφαίρα. Και οι δύο ποσότητες δεν εξαρτώνται από το μοριακό προσανατολισμό στο χώρο και δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} \gamma^2 = \frac{1}{2} [& (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 \\ & + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yx}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)] \end{aligned} \quad (2.22)$$

Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογη του τετραγώνου των αντίστοιχων συνιστωσών του τανυστή ηλεκτρικής πολωσιμότητας και δίνεται από:

$$I_{||} \sim \alpha_{yy}^2 \quad (2.23)$$

$$I_{\perp} \sim \alpha_{yx}^2 \quad (2.24)$$

$$I_T = I_{||} + I_{\perp} \sim (\alpha_{yy}^2 + \alpha_{yx}^2) \quad (2.25)$$

Οι αντίστοιχες συνιστώσες για πολυατομικό μη-γραμμικό μόριο είναι [6,9]:

$$I_{||} = \frac{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2}{45} \quad (2.26)$$

$$I_{\perp} = \frac{3\gamma^2}{45} \quad (2.27)$$

Χρήσιμη παράμετρος σε κάθε πείραμα σκέδασης Raman αποτελεί ο λόγος αποπόλωσης, ο οποίος ορίζεται πειραματικά ως:

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{||}} \quad (2.28)$$

Οι τιμές που παίρνει ο λόγος αποπόλωσης είναι από 0-0.75 και δίνει πληροφορίες για τη συμμετρία μιας δόνησης. Συγκριμένα, αν $\rho = 0$ η κορυφή είναι πλήρως πολωμένη και η αντίστοιχη δόνηση είναι πλήρως συμμετρική. Αν όμως $\rho = 3/4$, η κορυφή είναι αποπολωμένη και η δόνηση αντι-συμμετρική.

2 Φασματοσκοπία Raman

Σε μοριακό σύστημα, οι μικροί άξονες του ελλειψοειδούς πολωσιμότητας έχουν τυχαίο προσανατολισμό σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και άρα η διπολική ροπή θα είναι τυχαία προσανατολισμένη. Συνεπώς, η κορυφή θα είναι αποπολωμένη. Όμως σε συμμετρική δόνηση, η διπολική ροπή δεν έχει τυχαίο προσανατολισμό αλλά έχει την ίδια διεύθυνση με το ηλεκτρικό πεδίο και ως εκ τούτου διατηρείται το επίπεδο πόλωσης. Το σκεδαζόμενο φως έχει την ίδια πόλωση με το προσπίπτον. Τότε, η κορυφή που αποδίδεται σε μια τέτοια (συμμετρική) δόνηση λέμε ότι είναι πολωμένη.

Για μόρια με αυξανόμενη συμμετρία, τα γραμμικά μόρια είναι λιγότερο συμμετρικά από τα symmetric tops, τα οποία με τη σειρά τους είναι λιγότερο συμμετρικά από τα spherical tops. Όσο πιο υψηλή είναι η μοριακή συμμετρία, τόσο πιο μικρός θα είναι ο βαθμός αποπόλωσης της φασματικής γραμμής για μια συμμετρική δόνηση. Από τις εξισώσεις 2.26 και 2.27 προκύπτει η ακόλουθη σχέση για το λόγο αποπόλωσης:

$$\rho = \frac{3\gamma^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2} \quad (2.29)$$

Στα φαινόμενα Raman προσυντονισμού και Raman συντονισμού, στα οποία η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας πλησιάζει ή συμπίπτει με τη συχνότητα μιας ηλεκτρονιακής μετάβασης του μορίου, ο τανυστής ηλεκτρικής πολωσιμότητας μπορεί να γίνει αντισυμμετρικός. Οπότε ισχύει:

$$\alpha_{ij} \neq \alpha_{ji} \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.30)$$

Κατά τον Placzek, στα φαινόμενα αυτά χρειάζονται δύο ανισοτροπικές ποσότητες του τανυστή ηλεκτρικής πολωσιμότητας, οι οποίες παραμένουν αμετάβλητες κάτω από μοριακή περιστροφή. Οι εν λόγω ανισοτροπικές ποσότητες είναι οι εξής [10]:

$$\gamma_s^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2] + \frac{3}{4} [(\alpha_{xy} + \alpha_{yx})^2 + (\alpha_{xz} + \alpha_{zx})^2 + (\alpha_{yz} + \alpha_{zy})^2] \quad (2.31)$$

$$\gamma_{as} = \frac{3}{4} [(\alpha_{xy} - \alpha_{yx})^2 + (\alpha_{xz} - \alpha_{zx})^2 + (\alpha_{yz} - \alpha_{zy})^2]$$

(2.32)

και ο λόγος αποπόλωσης είναι:

$$\rho = \frac{5\gamma_{as}^2 + 3\gamma_s^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma_s^2} \quad (2.33)$$

Για συμμετρικό τανυστή, από τις εξισώσεις 2.32 και 2.32 προκύπτει ότι $\gamma_{as}^2 = 0$ και $\gamma_s^2 = \gamma$. Ενώ σε συμμετρικό τανυστή ηλεκτρικής πολωσιμότητας, ο λόγος αποπόλωσης παίρνει τιμές από 0-3/4, σε αντι-συμμετρικό τανυστή είναι δυνατές τιμές και πάνω από 3/4 (φαινόμενα αντίστροφης πόλωσης) Ακόμη, ο τανυστής μπορεί να είναι αντισυμμετρικός, δηλαδή $\alpha_{ij} = -\alpha_{ji}$ ($i, j = x, y, z, i \neq j$) το οποίο συμβαίνει στην αντίστροφη πόλωση όπου έχουμε $\bar{\alpha}^2 = \gamma_s^2 = 0$ [11].

2.5 Ανηγμένα φάσματα Raman

Σε ένα πείραμα σκέδασης φωτός, η θερμοκρασία αποτελεί μια εξωτερική παράμετρο που μπορεί να μεταβληθεί και η οποία επηρεάζει τόσο τη δομή, όσο και τα φασματικά χαρακτηριστικά, όπως η ένταση, το εύρος και τη συχνότητα (μετατοπίσεις συχνότητας). Προκειμένου να διορθώσουμε τις επαγόμενες από τη θερμοκρασία διαταραχές στα φάσματα Raman, χρησιμοποιούμε την ανηγμένη αναπαράσταση, ή αλλιώς το ανηγμένο ισοτροπικό φάσμα. Αυτό το κάνουμε διότι η θερμοκρασία προκαλεί αλλαγές στα δονητικά ενεργειακά επίπεδα, καθώς επίσης και δομικές αλλαγές. Από τις πολωμένες (VV) και αποπολωμένες (VH) φασματικές εντάσεις που μετρούνται πειραματικά, μπορεί κανείς να υπολογίσει την ανηγμένη ισοτροπική (R_{iso}) και ανισότροπη (R_{aniso}) αναπαράσταση του φάσματος βασιζόμενος στις κάτωθι εξισώσεις:

$$R_{iso}(\omega) = R_{VV}(\omega) - \frac{4}{3}R_{VH}(\omega) \quad \& \quad R_{aniso}(\omega) = R_{VH}(\omega) \quad (2.34)$$

Το ανηγμένο ισοτροπικό φάσμα υπολογίζεται με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$R_{\sigma}(\omega) = I_{\sigma}(\omega)\omega(\omega_0 - \omega)^{-4}[n(\omega, T) + 1] \quad (2.35)$$

Σε αυτές τις εξισώσεις ω είναι η μετατόπιση της συχνότητας, ω_0 η συχνότητα διέγερσης του laser, $n(\omega, T) = \left[\exp\left(\frac{h\omega}{2\pi k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}$ ο παράγοντας Bose και το σ χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει τις iso, aniso, VV και VH αναπαραστάσεις. Ακόμη, k_B και h είναι οι σταθερές Boltzmann και Planck αντιστοίχως. Οι ανηγμένες αναπαραστάσεις της ισοτροπικής και ανισότροπης έντασης χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση των επαγόμενων διαταραχών από τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία εκτός των αλλαγών στα δονητικά ενεργειακά επίπεδα που προκαλεί, προκαλεί επίσης και δομικές αλλαγές, αλλά και διεύρυνση των φασματικών γραμμών. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η διεύρυνση των φασματικών γραμμών λόγω αύξησης της κινητικότητας των μορίων. Από την άλλη πλευρά, οι ισοτροπικές και ανισοτροπικές εντάσεις σχετίζονται με τα διαγώνια και μη διαγώνια στοιχεία του τανυστή Raman.

2.6 Φασματικά εύρη και προφίλ ζωνών Raman

Είναι γνωστό ότι οι δονητικές συχνότητες σχετίζονται με στατικές παραμέτρους που δεν μεταβάλλονται με το χρόνο, όπως είναι τα μήκη των δεσμών, οι ατομικές μάζες, σταθερές δύναμης κ.α. Ωστόσο, πέραν των στατικών παραμέτρων, υπάρχουν και δυναμικές παράμετροι για τις οποίες παίρνουμε πληροφορίες από τα προφίλ και τα εύρη των φασματικών γραμμών. Οι φασματικές γραμμές διευρύνονται επειδή τα ενεργειακά επίπεδα δεν είναι τέλεια καθορισμένα από ενεργειακής πλευράς (αρχή της αβεβαιότητας) και επειδή τα άτομα κινούνται σε σχέση με τον παρατηρητή. Οι μηχανισμοί που καθορίζουν το προφίλ των φασματικών γραμμών είναι η φυσική διεύρυνση που ερμηνεύεται με την αρχή της αβεβαιότητας, η διεύρυνση λόγω συγκρούσεων και η διεύρυνση λόγω φαινομένου Doppler όπου έχουμε κίνηση ατόμων σε σχέση με τον παρατηρητή.

Οι διευρύνσεις των φασματικών γραμμών μπορεί να είναι, είτε ομογενείς, είτε μη-ομογενείς. Στην ομογενή διεύρυνση ή φυσική διεύρυνση όλα τα άτομα συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο και το προφίλ μιας φασματικής γραμμής περιγράφεται από τη συνάρτηση Lorentz. Παραδείγματα ομογενούς διεύρυνσης είναι η διεύρυνση λόγω πίεσης (συγκρούσεις) και η φυσική διεύρυνση. Στη μη-ομογενή διεύρυνση μεμονωμένα άτομα συμπεριφέρονται με διαφορετικό τρόπο και ομάδες ατόμων κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες και αυτό έχει επιπτώσεις στην απεικόνιση της φασματικής γραμμής. Κλασικό παράδειγμα μη-ομογενούς διεύρυνσης προκαλεί

το φαινόμενο Doppler. Το προφίλ της φασματικής γραμμής σε μη-ομογενή διεύρυνση περιγράφεται από γκαουσιανή συνάρτηση. Ακόμη, μη-ομογενή διεύρυνση έχουμε και στα στερεά, όπου κάποιο πλήθος ατόμων βρίσκεται σε διαφορετικό περιβάλλον απ' ότι κάποιο άλλο. Επιπλέον, στην υγρή φάση, οι δονητικές φασματικές γραμμές είναι πιο ευρείες από τις αντίστοιχες στη στερεά κατάσταση, και αυτή η διεύρυνση θεωρείται μη-ομογενής. Ακόμη, ο συνδυασμός της θερμικής διεύρυνσης με τη φυσική ή τη διεύρυνση λόγω συγκρούσεων έχει ως αποτέλεσμα το προφίλ της φασματικής γραμμής να μην περιγράφεται ούτε από γκαουσιανή συνάρτηση, ούτε από τη συνάρτηση Lorentz. Στην περίπτωση αυτή το προφίλ της φασματικής γραμμής περιγράφεται από τη συνάρτηση Voigt.

Οι δονητικές ενέργειες που εμπλέκονται στην αρχική και τελική κατάσταση του μορίου επηρεάζονται και τροποποιούνται από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες προκαλούν και τη διεύρυνση των γραμμών. Τα γυαλιά, όπως και τα υγρά, θεωρούνται μη-ομογενή περιβάλλοντα και οι διαμοριακές ή οι διασωματιδιακές αλληλεπιδράσεις διαφέρουν από μόριο σε μόριο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην υπάρχει μια συγκεκριμένη οξεία κορυφή σε μια καλά καθορισμένη συχνότητα, αλλά μια κατανομή ενεργειών (συχνοτήτων) που παρουσιάζεται ως διευρυμένη φασματική ζώνη. Αντιθέτως, στην ομογενή διεύρυνση τα μόρια θεωρούμε ότι βρίσκονται σε ομογενές περιβάλλον όπου όλα έχουν την ίδια δονητική ενέργεια μετάβασης. Ομογενή διεύρυνση έχουμε όταν οι γρήγορες μοριακές συγκρούσεις διευρύνουν τις φασματικές γραμμές.

Η γνώση του ισοτροπικού φάσματος Raman είναι χρήσιμη για τη μελέτη δυναμικής σε συμπυκνωμένη φάση. Αυτό γίνεται με ανάλυση των προφίλ των φασματικών ζωνών και με τη χρήση συγκεκριμένων θεωρητικών μοντέλων δονητικής χαλάρωσης. Τα μοντέλα αυτά ξεκινούν με τη συνάρτηση χρονοσυσχέτισης που καθορίζεται από το μετασχηματισμό Fourier του ισοτροπικού φάσματος Raman και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$G_\nu(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{iso}(\nu) \exp(2\pi i c \nu t) d\nu \quad (2.36)$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός και ν η συχνότητα σε κυματαριθμούς. Το μοντέλο του Kubo [12] θεωρεί ότι η διεύρυνση των ισοτροπικών φασματικών γραμμών Raman οφείλεται σε αδιαβατικές διαταραχές του σωματιδίου από τα γειτονικά του. Αυτές οι διαταραχές τροποποιούν τις μοριακές δονήσεις και καταλήγουν σε μετατοπίσεις φάσης. Κατά το μοντέλο του Kubo η συνάρτηση χρονοσυσχέτισης είναι:

$$G_v(t) = M_2 \tau_\omega^2 e^{-\exp(-\frac{t}{\tau_\omega}) - 1 + t/\tau_\omega} \quad (2.37)$$

όπου τ_ω ο χρόνος τροποποίησης (διαταραχής) και M_2 η δεύτερη δονητική ροπή που δίνεται από την εξίσωση:

$$M_2 = \int v^2 I_{iso}(v) dv / \int I_{iso}(v) dv \quad (2.38)$$

η δεύτερη δονητική ροπή μας δίνει πληροφορίες σχετικά με τις ελκτικές και απωστικές δυνάμεις στο υλικό. Από το μοντέλο του Kubo αν $\tau_\omega \rightarrow 0$ (γρήγορες αλληλεπιδράσεις) οι συναρτήσεις χρονοσυσχέτισης είναι εκθετικές και το προφίλ της γραμμής θα είναι Lorentz. Στην περίπτωση που $\tau_\omega \rightarrow \infty$ (αργές διαταραχές αλλά ισχυρές) η μορφή του προφίλ της φασματικής γραμμής θα είναι γκαουσιανή.

Με βάση το μοντέλο των Kubo-Rothschild [13] η συνάρτηση χρονοσυσχέτισης είναι:

$$G_v(t) = \exp\left(-\int_0^t dt' \int_0^{t''} G_\omega(t'' dt''\right) \quad (2.39)$$

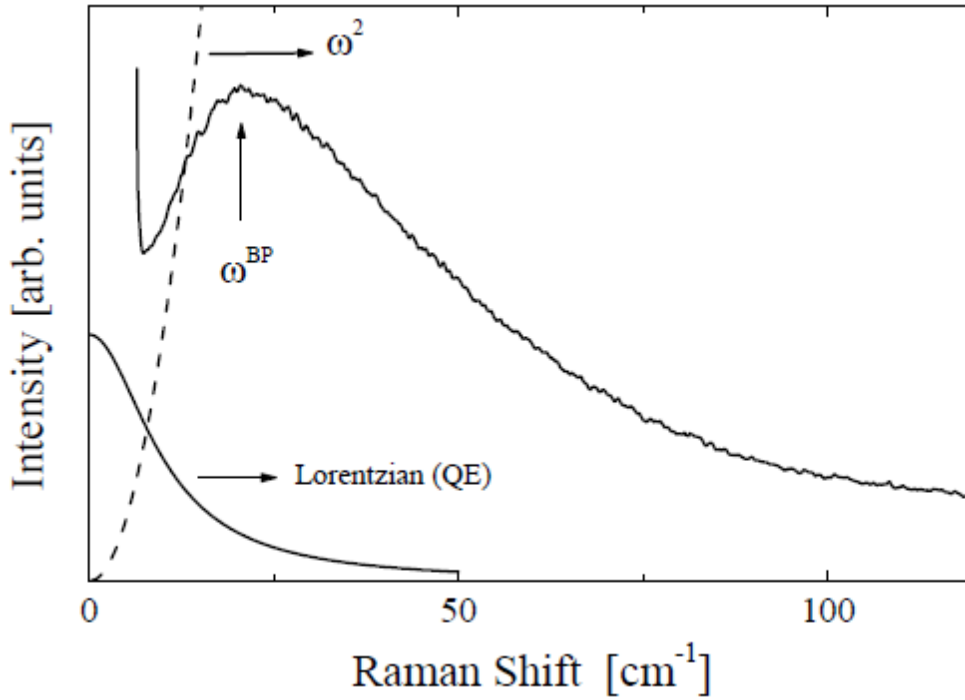
όπου $G_\omega(t) = \exp(-t/\tau_\omega)$. Αν $\tau_\omega \rightarrow \infty$ έχουμε αργή διαδικασία τροποποίησης που καταλήγει σε μη-ομογενή διεύρυνση, ενώ στην αντίθετη περίπτωση που έχουμε γρήγορη διαδικασία ($\tau_\omega \rightarrow 0$), το σωματίδιο λόγω τη γρήγορης μεταβολής δεν αντιλαμβάνεται ανομοιογένειες από τα γειτονικά του και η διεύρυνση είναι ομογενής.

2.7 Φασματοσκοπία Raman χαμηλών συχνοτήτων

Τα φάσματα Raman χαμηλών συχνοτήτων κάτω των 100 cm^{-1} όλων των μη-κρυσταλλικών στερεών επιδεικνύουν ένα ειδικό φασματικό χαρακτηριστικό (δονητική ανωμαλία), τη λεγόμενη κορυφή Boson, η οποία σε αρκετές περιπτώσεις διατηρείται και στην υγρή φάση. Η κορυφή Boson εμφανίζεται ως γενικευμένο (universal) χαρακτηριστικό των φασμάτων Raman των γυαλιών, στη σκέδαση νετρονίων, καθώς και στο γράφημα $C_P/T^3 - T$ σαν περίσσεια θερμοχωρητικότητας κάτω από 1K [11]. Στα φάσματα Raman, η κορυφή Boson παρατηρείται σαν μη-συμμετρική ευρεία κορυφή με μέγιστο κάτω από 100 κυματαριθμούς για τα περισσότερα γυαλιά οξειδίων και μη οξειδίων. Το μέγιστο της κορυφής εξαρτάται από τη

χημική σύσταση του υάλου και από τη θερμική του ιστορία, αλλά η μορφή αυτής της φασματικής δονητικής ανωμαλίας είναι η ίδια για όλους του υάλους και είναι ανεξάρτητη της χημικής σύστασης του δείγματος.

Στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, τα φάσματα Raman των αμόρφων υλικών αποτελούνται από δύο συνεισφορές, την ημιελαστική κορυφή (QE: Quasi-Elastic Line) και από την ήδη αναφερόμενη κορυφή Boson. Η ημιελαστική κορυφή είναι τύπου Lorentz που έχει ως κέντρο το μηδέν των συχνοτήτων και ημίσιο εύρος το πολύ 10 cm^{-1} . Υπάρχουν διάφορα θεωρητικά μοντέλα που προσπαθούν να την ερμηνεύσουν με σημαντικότερα όμως δύο από αυτά. Το πρώτο θεωρητικό μοντέλο θεωρεί ότι η ημιελαστική κορυφή είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης φωτός και διπλών πηγαδιών δυναμικού (double-well potentials) που παίζουν το ρόλο ατελειών. Το δεύτερο θεωρητικό μοντέλο θεωρεί ότι είναι το αποτέλεσμα της σκέδασης δύο φωνονίων (two-phonon scattering processes), το οποίο όμως μοντέλο προβλέπει για την ημιελαστική κορυφή πολύ ισχυρότερη εξάρτηση από τη θερμοκρασία από αυτή που παρατηρείται πειραματικά. Όσον αφορά την κορυφή Boson, υπάρχουν διάφορα θεωρητικά μοντέλα που προσπαθούν να ερμηνεύσουν τη φυσική της προέλευση, αλλά παρόλα αυτά η φύση της εν λόγω κορυφής παραμένει ένα σοβαρό και ενδιαφέρον θέμα στη φυσική της συμπεκνωμένης ύλης. Σε αυτά τα θεωρητικά μοντέλα είναι το μοντέλο του εντοπισμού των δονήσεων [14], το μοντέλο των μαλακών αναρμονικών δυναμικών [15-17], η ύπαρξη ενδιάμεσης κλίμακας τάξη [12] και το μοντέλο των δονητικών τρόπων με το μέτρο ελαστικότητας να σχετίζεται με εγκάρσια φωνόνια, κ.α.



Σχήμα 2.5. Φάσμα Raman χαμηλών συχνοτήτων του As_2O_3 στους $20\text{ }^\circ C$ [18].

Με βάση τους Shuker και Gammon, η ένταση Raman για άμορφο υλικό δίνεται από την εξίσωση:

$$I_{exp}^{\alpha\beta}(\omega, T) = C^{\alpha\beta}(\omega)g(\omega)\omega^{-1}[n(\omega, T) + 1] \quad (2.40)$$

όπου $C^{\alpha\beta}(\omega)$ η σταθερά σύζευξης φωτονίου-φωνονίου που υποδηλώνει την ενεργότητα Raman μιας δόνησης και $g(\omega)$ η πυκνότητα δονητικών καταστάσεων. Ο εκθέτης $\alpha\beta$ μας καθορίζει τον τύπο πόλωση (VV ή VH). Ο συντελεστής σύζευξης φωτονίων-φωνονίων είναι ανάλογος με το μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης συσχέτισης της διαμόρφωσης της οπτικής διηλεκτρικής σταθεράς και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$C^{\alpha\beta}(\omega) \propto FT \left\langle \frac{\partial \epsilon_\alpha(r')}{\partial Q_j} \frac{\partial \epsilon_\beta(r' + r)}{\partial Q_{ij}} \right\rangle \quad (2.41)$$

Η ανηγμένη ένταση Raman δίνεται από:

$$I_{red}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{I^{\alpha\beta}(\omega)}{\omega^{-1}[n(\omega, T) + 1]} = C^{\alpha\beta}(\omega)g(\omega) \quad (2.42)$$

Θεωρείται πως η κορυφή Boson σχετίζεται με τάξη ενδιάμεσης κλίμακας στα άμορφα υλικά. Κατά το μοντέλο του Elliot [12], υπάρχουν περιοχές διακύμανσης πυκνότητας (intrinsic density fluctuations domains) στις οποίες οφείλεται η σκέδαση των φωνονίων και η αύξηση της έντασης στα φάσματα Raman χαμηλών συχνοτήτων. Προσεγγιστικά, προσδιορίζεται η μέση ελεύθερη διαδρομή l και το μέγεθος των περιοχών αυτών μεσαίας κλίμακας τάξης με βάση τη σχέση Ioffe-Regel $ql \sim 2\pi$. Το μέγιστο της κορυφής Boson σχετίζεται με την έκταση της περιοχής με μεσαίας κλίμακας ως εξής:

$$\Omega^{BP} \approx \frac{v}{2R} \quad (2.43)$$

όπου $2R$ η διάμετρος της περιοχής με τάξη μεσαίας κλίμακας, και v η μέση ταχύτητα του ήχου.

Με βάση το διαφορετικό θεωρητικό μοντέλο των Shintani-Tanaka [19], η φύση τη κορυφής Boson σχετίζεται με τα εγκάρσια φωνόνια του υλικού και η έντασή της είναι αντιστρόφως ανάλογη του εγκάρσιου μέτρου ελαστικότητας. Η εξίσωση που δίνει τη σχέση της έντασης της κορυφής είναι:

$$I_{BP} \propto \frac{1}{K} + \frac{1}{G} \approx \frac{1}{G} \quad (2.44)$$

όπου K το μέτρο ελαστικότητας όγκου και G το εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας. Ο μηχανισμός μεταξύ της σχέσης της κορυφής Boson και του εγκάρσιου μέτρου ελαστικότητας χρειάζεται περαιτέρω θεωρητική θεμελίωση, παρόλο που στο παρελθόν έχει παρατηρηθεί σχέση μεταξύ της εν λόγω φασματικής κορυφής με την εγκάρσια δονητική προέλευσή της.

Αναφορές

- [1] J.R.Ferraro and K.Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, Inc., London, (1994).
- [2] W.Demtröder, *Molecular Physics*, Willey-VCH, (2005)
- [3] E.Smith, G.Dent, *Modern Raman Spectroscopy*, Wiley (2005).
- [4] G. Placzek in *Handbuch der Radiologie*, ed. E. Marx. Vol 6, p. 205, (1934).
- [5] A.C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* 34, (1961), 1476.
- [6] E.B. Wilson, J.C. Decius and P.C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, (1995).
- [7] Γ.Στογιαννίδης, Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, (2019).
- [8] *Raman Spectroscopy* (pdf)
- [9] S.Califano, *Vibrational States*, John Wiley & Sons, London, (1976).
- [10] O.S.Mortensen and S.Hassig, in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Eds., R.J.H. Clark and R.E. Hester, Vol 6, Ch. 1, Heyden & Sons Ltds, London, (1980).
- [11] W.A.Phillips (d.), *Amorphous Solids: Low temperature Properties*, Springer Verlag, New York, (1981).
- [12] M.I.Goroberts, S.A.Kirillov, Picosecond dynamics of molecular entities in lithium salt solutions in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate.
- [13] S.A.Kirillov, Novel approaches in spectroscopy of interparticle interactions. Vibrational line profiles and anomalous non-coincidence effects, Kluwer Academic Publishers, (2004).
- [12] S. Elliot, *Europhys. Lett.* 19, 201 (1992),
- [14] S.Califano, “Vibrational States”, John Wiley & Sons, London, (1976).
- [15] M.I.Klinger, *Phys.Rep.*94 184, (1983).
- [16] M.I.Klinger, A.M.Kosevich, *Phys,Lett.*295, 311, 205.
- [17] U.Buchenau, Y.M.Galperin, V.L.Gurevich, D.A.Parshin, M.A.Ramos, H.R.Shober, *Phys. Rev.B* 46, (1992) 2798.
- [18] Α. Καλαμπούνιας, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών, (2003).
- [19] H.Shintani, H.Tanaka, *Nature materials*, 7 (2008).

3

Θεωρητική περιγραφή φασματοσκοπίας απορρόφησης υπερύθρου

3.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR, Infrared).....	60
3.2 Θεωρητική περιγραφή φασματοσκοπίας IR.....	61
3.3 Μοριακές δονήσεις	62
3.4 Φασματοφωτόμετρα υπερύθρου	64
3.5 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared).....	66
3.5.1 Μετασχηματισμός Fourier	67
3.5.2 Πλεονεκτήματα φασματοσκοπίων FTIR.....	68
3.6 Η τεχνική της ολικά αποσβενύμενης ανάκλασης στο υπέρυθρο (ATR, Attenuated Total Reflectance)	69
3.7 Σύγκριση φασματοσκοπίας Raman και υπερύθρου (Infrared)	71
Αναφορές	73

3.1 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR, Infrared)

Η φασματοσκοπία απορρόφησης στο υπέρυθρο (IR-Infrared spectroscopy) από κοινού με τη φασματοσκοπία Raman είναι δονητικές φασματοσκοπίες, από τις οποίες λαμβάνει κανείς πληροφορίες για τη δομή και τη δυναμική των υπό μελέτη υλικών από τις δονήσεις των ατόμων που τα απαρτίζουν. Η φασματοσκοπία IR, σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία Raman, βασίζεται στο φαινόμενο της απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας, και όχι της σκέδασης ορατού φωτός ή υπεριώδους ακτινοβολίας. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι από τις πιο χρήσιμες φασματοσκοπικές τεχνικές στους σημερινούς επιστήμονες. Ένα από τα σημαντικά της πλεονεκτήματα είναι ότι με τη χρήση της μπορούν να μελετηθούν υλικά, όπως στερεά, αέρια, υγρά, πολυμερή, φίλμς, κ.α. Αξίζει να σημειωθεί πως μελετώνται ακόμη και βιολογικά υλικά, όπως βιολογικά μακρομόρια και ιστοί.

Η φασματοσκοπία IR είναι μια τεχνική που βασίζεται στις δονήσεις των ατόμων ενός μορίου. Ένα φάσμα απορρόφησης στο υπέρυθρο λαμβάνεται με το πέρασμα υπέρυθρης ακτινοβολίας μέσα από ένα δείγμα και καθορίζεται το ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που απορροφάται σε συγκεκριμένη ενέργεια. Η κάθε κορυφή του φάσματος αντιστοιχεί σε μια δόνηση που συμβαίνει σε συγκεκριμένη συχνότητα και κατά την οποία απορροφάται συγκεκριμένο ενεργειακό ποσό.

Τα φασματοσκόπια υπέρυθρου ξεκίνησαν από το 1940 και εκείνη την εποχή βασιζόταν σε πρίσματα τα οποία δρούσαν ως στοιχεία διασποράς, ενώ μετέπειτα στα μέσα της δεκαετίας του 1950, τα πρίσματα αντικαταστάθηκαν από τα φράγματα περίθλασης. Τα σύγχρονα πλέον εμπορικά φασματοσκόπια IR βασίζονται στο μετασχηματισμό Fourier και έχουν καλύτερη ποιότητα φασμάτων σε σύγκριση με τα κλασικά φασματοσκόπια IR. Επίσης, τα φασματοσκόπια FTIR είναι πιο γρήγορα στη λήψη των φασμάτων καθώς έχει μειωθεί σημαντικά ο χρόνος τους, λόγω της εισαγωγής του συμβολόμετρου τύπου Michelson και της μαθηματικής διαδικασίας του μετασχηματισμού Fourier. Επιπλέον, με τη χρήση πηγών στενού χρονικά παλμού laser, η φασματοσκοπία απορρόφησης στο υπέρυθρο έχει εξελιχθεί και μελετάται η χρονική εξέλιξη και η δυναμική των δονήσεων σε πολύ μικρή χρονική κλίμακα.

3.2 Θεωρητική περιγραφή φασματοσκοπίας IR

Οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας και ύλης, όπως έχουν αναφερθεί στο κεφάλαιο 2, είναι η απορρόφηση, η εκπομπή και η σκέδαση. Στη φασματοσκοπία IR συμβαίνει απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από το υπό μελέτη δείγμα, εφόσον ικανοποιούνται οι αντίστοιχοι κανόνες επιλογής. Για να απορροφά ένα μόριο στο υπέρυθρο, θα πρέπει να μεταβάλλεται η ηλεκτρική διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της δόνησης. Αυτός είναι ο κανόνας επιλογής για τη φασματοσκοπία IR. Η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται καθώς ο δεσμός εκτείνεται και συμπιέζεται. Τα ομοοπυρηνικά διατομικά μόρια δεν απορροφούν στο υπέρυθρο, διότι η ηλεκτρική διπολική ροπή μηδενίζεται, ενώ τα ετεροοπυρηνικά διατομικά μόρια απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία καθώς μεταβάλλεται η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της δόνησης. Για πολυατομικά μόρια, όπου επικρατεί μεγαλύτερη πολυπλοκότητα όσον αφορά στις μοριακές δονήσεις, χρειάζεται γνώση της μοριακής συμμετρίας και της θεωρίας ομάδων για να κατανοήσει κανείς ποιες δονήσεις είναι ενεργές ή ανενεργές στο υπέρυθρο.

Η ένταση της απορροφούμενης ακτινοβολίας από κάποιο υλικό μεταβάλλεται με το νόμο Lambert-Beer σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\epsilon cl \quad (3.1)$$

όπου I_0 η προσπίπτουσα ένταση, I η διερχόμενη ένταση από το υλικό, ϵ ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης που εξαρτάται από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, και c η συγκέντρωση του υλικού. Η απορροφητικότητα (absorbance) του δείγματος δίνεται από τη σχέση:

$$A = \epsilon cl \quad (3.2)$$

και η διαπερατότητα (transmittance) είναι:

$$\log(T) = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -A \quad (3.3)$$

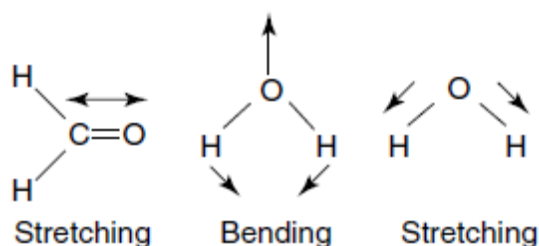
Από το νόμο Lambert-Beer προκύπτει ότι η ένταση της ακτινοβολίας που διέρχεται από κάποιο υλικό σε δεδομένο μήκος κύματος, μειώνεται εκθετικά με το πάχος του υλικού. Συγκεκριμένα,

η ένταση της διερχόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από το πάχος του υλικού, τη συγκέντρωση και το μοριακό συντελεστή απορρόφησης.

3.3 Μοριακές δονήσεις

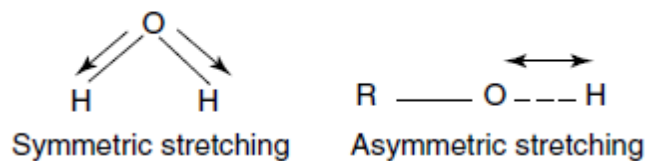
Οι αλληλεπιδράσεις υπέρυθρης ακτινοβολίας και ύλης μπορούν να γίνουν κατανοητές με τις αλλαγές στις μοριακές διπολικές ροπές που σχετίζονται με δονήσεις και περιστροφές. Επομένως, χρήσιμη είναι η κατανόηση των ειδών μοριακών δονήσεων σε γραμμικά και μη-γραμμικά μόρια και κατά πόσο αυτές αλλάζουν τις διπολικές ροπές των μορίων ή όχι. Τα πολυατομικά μόρια που αποτελούνται από N άτομα έχουν $3N$ βαθμούς ελευθερίας κίνησης στο χώρο. Το κάθε μόριο στο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων θα έχει 3 βαθμούς ελευθερίας λόγω μεταφορικής κίνησης. Η περιστροφή ενός μη-γραμμικού μορίου γύρω από τους 3 άξονες έχει ως αποτέλεσμα ένα μη γραμμικό πολυατομικό μόριο να έχει τελικώς $3N - 6$ βαθμούς ελευθερίας δόνησης. Εάν το μόριο είναι γραμμικό, η περιστροφή του κατά μήκος του άξονα του δεσμού δεν αλλάζει κάτι στο μόριο. Συνεπώς, ένα γραμμικό μόριο θα έχει $3N - 5$ δονητικούς βαθμούς ελευθερίας.

Οι μοριακές δονήσεις μπορούν να έχουν ως αποτέλεσμα, είτε μεταβολή στο μήκος του δεσμού, οι λεγόμενες δονήσεις τάσης (stretching), είτε να αλλάζουν τη γωνία του δεσμού, δηλαδή οι δονήσεις κάμψης (bending). Οι δονήσεις τάσης χωρίζονται σε συμμετρικές και μη-συμμετρικές (symmetric) και (asymmetric) αντίστοιχα. Στις συμμετρικές δονήσεις οι δεσμοί εκτείνονται και συμπιέζονται σε φάση, ενώ στις ασύμμετρες εκτός φάσης. Όταν δύο ή περισσότερες δονήσεις έχουν την ίδια συχνότητα λέμε ότι είναι εκφυλισμένες, ανεξάρτητα το είδος της δόνησης. Στο σχήμα 3.1 που ακολουθεί φαίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα δονήσεων τάσης και κάμψης.



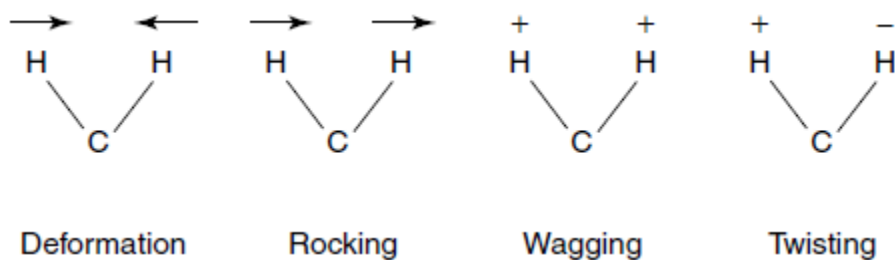
Σχήμα 3.1 Δονήσεις τάσης και κάμψης [1].

3 Θεωρητική περιγραφή φασματοσκοπίας απορρόφησης υπέρυθρου



Σχήμα 3.2 Συμμετρικές και μη-συμμετρικές δονήσεις [1].

Εκτός από τις δονήσεις τάσης, υπάρχουν και διάφορες κατηγορίες δονήσεων κάμψης, όπως η παραμόρφωση (deformation), αιώρησης (rocking), σείσης (wagging) και συστροφής (twisting). Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της ηλεκτρικής διπολικής ροπής κατά τη διάρκεια μια δόνησης, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η απορρόφηση στο υπέρυθρο.



Σχήμα 3.3 Είδη δονήσεων κάμψης [1].

3.4 Φασματοφωτόμετρα υπερύθρου

Τα στοιχεία ενός φασματοφωτόμετρου υπερύθρου περιλαμβάνουν: την πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, το μονοχρωμάτορα και τον ανιχνευτή. Τα διάφορα φασματοφωτόμετρα που υπάρχουν και χρησιμοποιούνται για ερευνητικούς σκοπούς έχουν διαφορετικό εύρος στο φάσμα υπερύθρου από το οποίο λαμβάνονται οι αντίστοιχες πληροφορίες. Το φάσμα υπερύθρου χωρίζεται σε τρεις περιοχές, οι οποίες είναι:

- Εγγύς υπέρυθρο (Near IR) με εύρος από $13000-4000\text{ cm}^{-1}$ ή $0,78\text{ }\mu\text{m}$ έως και $2,5\text{ }\mu\text{m}$. Σε αυτή τη φασματική περιοχή μελετώνται δονήσεις συνδυασμού, υπερτονικές και αρμονικές.
- Μέσο υπέρυθρο (Mid IR) με εύρος $4000-200\text{ cm}^{-1}$ ή από $2,5\text{ }\mu\text{m}$ έως και $50\text{ }\mu\text{m}$. Το μέσο υπέρυθρο αποτελεί τη συνήθη φασματική περιοχή, η οποία χρησιμοποιείται ερευνητικά και στην οποία παρατηρούνται κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις ατόμων ή χημικών ομάδων.
- Μακρινό υπέρυθρο (Far IR) με εύρος $200-10\text{ cm}^{-1}$ ή από $50\text{ }\mu\text{m}$ έως και $1000\text{ }\mu\text{m}$. Στην περιοχή αυτή λαμβάνει κανείς πληροφορίες για τις μοριακές περιστροφές, τις δονήσεις βαριών ατόμων και τις δονήσεις κρυσταλλικού πλέγματος. Τεχνικά απαιτείται χρήση ειδικών οπτικών, υλικών και πηγών για τη μελέτη αυτής της περιοχής, ενώ η διάταξη βρίσκεται υπό κενό.

1. Πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας

Η πηγή ακτινοβολίας είναι ένα αδρανές στερεό νήμα, το οποίο θερμαίνεται από ηλεκτρικό ρεύμα σε υψηλή θερμοκρασία και εκπέμπει στο υπέρυθρο. Η συνήθης πηγή υπερύθρου που υπάρχει είναι το νήμα Nerst που αποτελείται από μίγμα οξειδίων σπάνιων γαιών. Το νήμα αυτό απαιτεί να προθερμανθεί πριν άγει ηλεκτρικό ρεύμα, αλλά όταν φτάσει την κατάλληλη θερμοκρασία διατηρείται χωρίς να ψυχθεί.

2. Μονοχρωμάτορας

Ο μονοχρωμάτορας είναι μια οπτική διάταξη που απομονώνει μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μιας πηγής και το αναλύει σε επιμέρους φασματικές περιοχές (εύρος συχνοτήτων ή μήκους κύματος). Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιεί κάτοπτρα τα οποία έχουν επίστρωση αλουμινίου στις επιφάνειές τους, φράγματα περίθλασης, ίριδες και φίλτρα. Συνηθισμένοι φακοί και κάτοπτρα δεν είναι κατάλληλα, διότι το γυαλί απορροφά ισχυρά στο υπέρυθρο στις περισσότερες συχνότητες. Οποιαδήποτε παράθυρα τα οποία είναι σημαντικά (περιέχουν το δείγμα ή προστατεύουν τον ανιχνευτή), πρέπει να είναι από άλατα διαφανή στην υπέρυθη ακτινοβολία. Τέτοια για παράδειγμα είναι το NaCl, το οποίο είναι διαφανές πάνω από τους 650 cm^{-1} και το KBr διαφανές πάνω από τους 400 cm^{-1} [2].

3 Ανιχνευτές

Υπάρχουν δυο τύποι ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται. Ο ένας είναι ευαίσθητος στη θερμότητα της ακτινοβολίας και ο άλλος εξαρτάται από τη φωτοαγωγιμότητα. Και στους δύο τύπους ανιχνευτών, όσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση της θερμοκρασίας ή της αγωγιμότητας σε μια δεδομένη συχνότητα, τόσο μεγαλύτερη είναι η διαπερατότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας στο υλικό. Η κυψελίδα Golay χρησιμοποιεί την επίδραση της θερμότητας. Η ακτινοβολία προσπίπτει σε μια πολύ μικρή κυψελίδα που περιέχει αέρα και οι αλλαγές της θερμοκρασίας μετρώνται σε όρους μεταβολών της πίεσης μέσα στην κυψελίδα, και καταγράφονται ως διαπερατότητα.

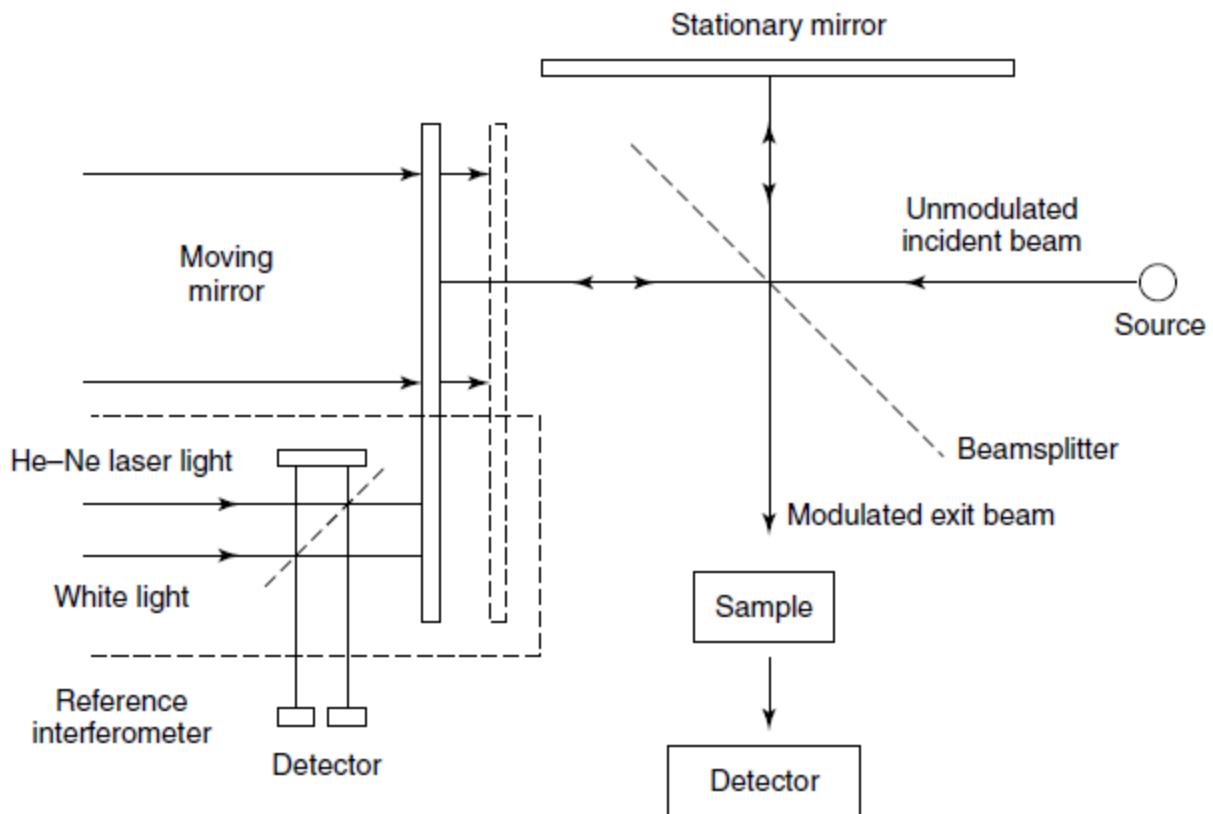
Άλλη κατηγορία ανιχνευτών είναι οι πυροηλεκτρικοί ανιχνευτές, όπως οι DTGS (**d**euterated **t**riglycine **s**ulphate), που όμως χρησιμοποιούνται στα φασματοσκόπια FTIR. Πρόκειται για ανιχνευτές που είναι ευαίσθητοι σε όλο το υπέρυθρο και έχουν και γρήγορη ανταπόκριση σήματος. Άλλοι ανιχνευτές φωτοαγωγάμοι που χρησιμοποιούνται είναι ο ανιχνευτής InSb που χρησιμοποιείται πάνω από τους 1400 cm^{-1} και ο MCT (**m**ercury **c**admium **t**elluride) σε χρήση πάνω από 700 cm^{-1} . Και οι δυο είναι γρήγοροι ανιχνευτές που λειτουργούν σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου, που μειώνει το θόρυβο και έχουν μεγάλη ευαισθησία κατά μία τάξη μεγέθους σε σύγκριση π.χ με τους DTGS. Όταν χρειάζεται υψηλή ευαισθησία, ντοπαρισμένοι φωτοαγωγάμοι ανιχνευτές, όπως ανιχνευτές γερμανίου με προσθήκη χρυσού ή χαλκού μπορούν να χρησιμοποιηθούν [2].

3.5 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared)

Μια άλλη τεχνική φασματοσκοπίας IR που αντικατέστησε τη συμβατική υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Τα μετρούμενα σήματα σε αυτή την τεχνική είναι ο μετασχηματισμός Fourier του φάσματος. Επιπλέον, απαιτείται υπολογιστής για την ανακατασκευή του φάσματος. Η ιδέα της φασματοσκοπίας FTIR βασίζεται στη συμβολή ακτινοβολίας μεταξύ δύο δεσμών που σχηματίζουν το συμβολογράφημα [3].

Τα στοιχεία ενός φασματοσκόπιου FTIR περιλαμβάνουν την πηγή ακτινοβολίας που περνά μέσω ενός συμβολόμετρου Michelson φτάνοντας στο δείγμα και στη συνέχεια φτάνει στον ανιχνευτή. Στη συνέχεια, τα δεδομένα μετασχηματίζονται σε ψηφιακή μορφή από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος κάνει και το μετασχηματισμό Fourier. Το βασικό στοιχείο ενός τέτοιου φασματοσκόπιου είναι το συμβολόμετρο τύπου Michelson, το οποίο αποτελείται από 2 κάθετα μεταξύ τους επίπεδα κάτοπτρα, ένα στατικό και ένα κινούμενο. Ακόμη, υπάρχει και ένας διαχωριστής της δέσμης ημιδιαπερατός στην ακτινοβολία προκειμένου να επιτυγχάνεται η συμβολή των δύο δεσμών.

Είναι γνωστό ότι όταν μονοχρωματική ακτινοβολία προσπέσει σε έναν διαχωριστή, 50% της ακτινοβολίας θα περάσει στο ένα κάτοπτρο και 50% της ακτινοβολίας θα ανακλαστεί στο άλλο κάτοπτρο. Στη συνέχεια, οι δύο δέσμες οι οποίες θα έχουν ανακλαστεί από τα δύο κάτοπτρα επιστρέφουν στο διαχωριστή όπου επανασυνδυάζονται και συμβάλλουν, είτε ενισχυτικά, είτε αναιρετικά. Η συμβολή που θα κάνουν εξαρτάται από τις αποστάσεις του στατικού κατόπτρου και του κινούμενου από το διαχωριστή. Το κινούμενο κάτοπτρο είναι αυτό που δημιουργεί τη διαφορά στις αποστάσεις και καθορίζει σημαντικό ρόλο στη συμβολή των δεσμών. Στο σχήμα 3.4 που ακολουθεί φαίνεται το συμβολόμετρο τύπου Michelson που χρησιμοποιείται στα φασματοσκόπια FTIR.



Σχήμα 3.4 Απεικόνιση συμβολόμετρου Michelson [2].

3.5.1 Μετασχηματισμός Fourier

Οι βασικές εξισώσεις του μετασχηματισμού Fourier που συσχετίζουν την ένταση της ακτινοβολίας που τελικώς θα φτάσει στον ανιχνευτή με τη φασματική πυκνότητα σε δεδομένο κυματαριθμό, δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (3.4)$$

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (3.5)$$

όπου δ η μέγιστη απόσταση του κινούμενου κατόπτρου. Οι συγκεκριμένες αυτές εξισώσεις είναι οι εξισώσεις του μετασχηματισμού Fourier. Η πρώτη μας δείχνει την αλλαγή στην ένταση της ακτινοβολίας συναρτήσει του κυματαριθμού και η δεύτερη την αλλαγή στη φασματική πυκνότητα συναρτήσει της διαφοράς οπτικού δρόμου. Το βασικό στη φασματοσκοπία FTIR είναι η παραγωγή συμβολογραφήματος με και χωρίς το δείγμα. Χωρίς το δείγμα, το αντίστοιχο φάσμα που λαμβάνεται λέγεται φάσμα υποβάθρου (background spectrum).

3.5.2 Πλεονεκτήματα φασματοσκοπίων FTIR

Τα κύρια πλεονεκτήματα των φασματοσκοπίων FTIR σε σύγκριση με τα συμβατικά φασματοσκόπια IR είναι τα εξής:

- Είναι γρήγορα και όλο το φάσμα σαρώνεται σε όλες τις συχνότητες αμέσως, ενώ στα συμβατικά φασματοσκόπια υπερύθρου συνήθως δεν αρκεί ένα φράγμα να καλύψει όλες τις συχνότητες και χρησιμοποιείται κι' άλλο.
- Έχουν υψηλότερο λόγο σήματος-θορύβου. Σε φασματοσκόπιο FTIR το κλάσμα αυτό είναι $(S/N)_{FTIR} = \sqrt{T}$, όπου T ο συνολικός χρόνος σάρωσης, ενώ σε κλασικό φασματοσκόπιο IR το κλάσμα είναι $(S/N)_{DISP} = \sqrt{T/n}$, όπου n ο αριθμός των στοιχείων ανάλυσης. Με σύγκριση των δύο κλασμάτων στα δύο φασματοσκόπια έχουμε: $(S/N)_{FTIR}/(S/N)_{DISP} = \sqrt{n}$. Συνεπώς, τα φασματοσκόπια FTIR έχουν πολύ υψηλότερο κλάσμα σήματος-θορύβου.
- Η θέση του κινούμενου κατόπτρου μετράται με υπολογισμό της συμβολής από ένα laser He-Ne. Η συχνότητα του laser είναι γνωστή με ακρίβεια, οπότε μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια και η θέση του κατόπτρου, άρα και η συχνότητα με μεγάλη ακρίβεια.
- Η διακριτική τους ικανότητα είναι καλύτερη από των συμβατικών φασματοσκοπίων και εξαρτάται από τη μέγιστη διαδρομή του κινούμενου κατόπτρου. Αυτή είναι $\Delta\bar{\nu} = 1/\delta$. Από αυτό καταλαβαίνουμε ότι για να έχουμε υψηλή ανάλυση σε φασματοσκόπιο FTIR, το κάτοπτρο χρειάζεται να διανύσει μεγάλη απόσταση της τάξης ενός μέτρου για την επίτευξη ανάλυσης $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

3.6 Η τεχνική της ολικά αποσβενύμενης ανάκλασης στο υπέρυθρο (ATR, Attenuated Total Reflectance)

Για υλικά που είναι αδιαφανή στο υπέρυθρο, μπορούν να ληφθούν τα φάσματα ανάκλασης με την τεχνική αποσβενύμενης ολικής ανάκλασης ATR. Η συγκεκριμένη τεχνική είναι χρήσιμη για τη μέτρηση φασμάτων στο υπέρυθρο υλικών που απορροφούν έντονα την υπέρυθρη ακτινοβολία (φαινόμενο ολικής ανάκλασης), είτε είναι μεγάλου πάχους, πολυμερή, υδατικά διαλύματα [4]. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη ενός εξαρτήματος στο ήδη υπάρχον φασματοσκόπιο FTIR όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6.

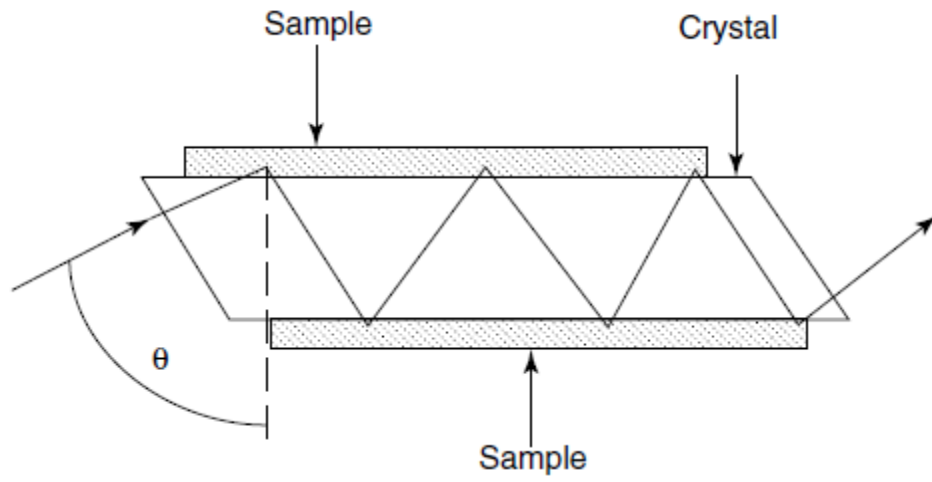
Η τεχνική βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής ανάκλασης, που συμβαίνει όταν μια δέσμη φωτός διέρχεται σε οπτικά αραιότερο υλικό με μικρότερο δείκτη διάθλασης προερχόμενο από οπτικά πυκνότερο μέσο με μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης. Το ποσοστό της δέσμης που ανακλάται εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης της και όσο μεγαλύτερη είναι αυτή, τόσο αυξάνει το ποσοστό της ανακλώμενης δέσμης. Όταν η γωνία πρόσπτωσης γίνει ίση με την κρίσιμη γωνία θ_{crit} , τότε όλες οι προσπίπτουσες δέσμες ανακλώνται πλήρως.

Τεχνικά, το δείγμα τοποθετείται πάνω σε κρύσταλλο διαφανή στην υπέρυθρη ακτινοβολία και μεγαλύτερου δείκτη διάθλασης από του δείγματος, αλλιώς δεν θα συμβεί το φαινόμενο της ολικής ανάκλασης. Ο κρύσταλλος είναι από σεληνιούχο ψευδάργυρο (ZnSe), από βρωμιούχο-ιωδιούχο θάλλιο, είτε από διαμάντι. Η δέσμη υπέρυθρου διέρχεται στη διεπιφάνεια μεταξύ κρυστάλλου-υλικού και υφίστανται μονή ή πολλαπλές εσωτερικές ανακλάσεις. Όταν ένα υλικό επιλεκτικά απορροφά ακτινοβολία και είναι σε επαφή με την ανακλώμενη επιφάνεια, τότε η δέσμη χάνει ενέργεια στο μήκος κύματος στο οποίο το υλικό απορροφά. Το αποτέλεσμα της αποσβαινόμενης ακτινοβολίας μετράται και καταγράφεται συναρτήσει του κυματηριθμού από το φασματοσκόπιο και αντιστοιχεί στο φάσμα απορρόφησης του υλικού. Στο σχήμα 3.5 φαίνεται η αναπαράσταση ενός ATR cell με το δείγμα τοποθετημένο πάνω στον κρύσταλλο.

Το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας εξαρτάται από το μήκος κύματος λ , το δείκτη διάθλασης του κρυστάλλου n_2 , το δείκτη διάθλασης του υλικού n_1 και από τη γωνία πρόσπτωσης θ . Το βάθος διείσδυσης δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$d = (\lambda/n_1)/\{2\pi[\sin\theta - (n_1^2/n_2^2)]^{1/2}\} \quad (3.6)$$

3 Θεωρητική περιγραφή φασματοσκοπίας απορρόφησης υπερύθρου



Σχήμα 3.5 Αναπαράσταση ενός ATR cell [3].



Σχήμα 3.6 Φασματοσκόπιο FTIR μοντέλο Alpha της εταιρίας Bruker με προσαρμοσμένο το εξάρτημα της ολικά αποσβενύμενης ανάκλασης [5].

3.7 Σύγκριση φασματοσκοπίας Raman και υπερύθρου (Infrared)

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 φασματοσκοπίες Raman και IR έχουν διαφορετικούς κανόνες επιλογής. Συγκεκριμένες δονήσεις είναι ενεργές μόνο στο Raman (Raman-active), ενώ άλλες δονήσεις είναι ενεργές μόνο στο IR (IR-active). Ωστόσο κάποιες είναι ενεργές και στις δύο (Raman & IR active), ενώ κάποιες άλλες δεν είναι ενεργές σε καμία φασματοσκοπία από τις δύο (*Raman & IR inactive*). Ακόμη, οι συμμετρικές δονήσεις είναι πάντα ενεργές στο Raman.
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 (C=C, P=S, S-S, C-C κλπ). Η ένταση της σκέδασης Raman αυξάνεται όσο μεγαλώνει η ανισοτροπία 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 πολωμένα και αποπολωμένα φάσματα Raman μας δίνουν πληροφορίες σχετικά με τη συμμετρία των κανονικών τρόπων δόνησης. Αυτό είναι χρήσιμο κυρίως στα διαλύματα. Αντίστοιχη πληροφορία δεν μπορεί να ληφθεί από τα φάσματα IR διαλυμάτων, επειδή τα μόρια έχουν τυχαίο προσανατολισμό.
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.

3 Θεωρητική περιγραφή φασματοσκοπίας απορρόφησης υπέρυθρου

5. Η δέσμη του laser έχει διάμετρο περίπου 1-2 mm, οπότε απαιτείται μόνο μια πολύ μικρή περιοχή του δείγματος για τη λήψη του φάσματος Raman. Αυτό είναι το 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.
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 περιβάλλοντα. Το αντίθετο ισχύει για τη φασματοσκοπία IR όπου η απορρόφηση του νερού είναι πολύ ισχυρή και δυσχεραίνει τη μελέτη υδατικών διαλυμάτων.
7. Για την περίπτωση που έχουμε να λάβουμε τα φάσματα Raman υγροσκοπικών υλικών ή υλικών ευαίσθητων στον αέρα, μπορούμε να τα τοποθετήσουμε μέσα σε σωλήνα γυαλιού. Αυτό δεν είναι εφικτό να γίνει στη φασματοσκοπία IR, διότι το γυαλί απορροφά στο υπέρυθρο.
8. Κάποια δείγματα φθορίζουν όταν ακτινοβολούνται με laser, γεγονός το οποίο εμφανίζεται στα φάσματα Raman ως υπόβαθρο φθορισμού.
9. Στο φαινόμενο Raman συντονισμού το laser μπορεί να προκαλέσει θέρμανση ή φωτοαποδόμηση στο υπό μελέτη δείγμα.

Αναφορές

- [1] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [2] C. Banwell, E. McCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, (1997).
- [3] W. Demtröder, *Molecular Physics*, Wiley-VCH, (2005).
- [4] N. J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, Wiley & Sons, (1967).
- [5] Γ. Στογιαννίδης, *Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, (2019).
- [6] J. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, (2003).

4 Θεωρητική περιγραφή υπερηχογραφίας

4.1 Εισαγωγικά στοιχεία	75
4.2 Τεχνική μετάδοσης παλμού (transmission technique)	77
4.3 Τεχνική ακουστικού συντονισμού	81
4.4 Ελαστικές ιδιότητες υλικών.....	83
4.4.1 Το μέτρο ελαστικότητας του Young	84
4.4.2 Ο λόγος Poisson	85
4.5 Εύρεση ελαστικών σταθερών υάλων με τη χρήση υπερηχογραφίας	86
Αναφορές	88

4.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Οι τεχνικές υπερήχων είναι ένα πλήθος τεχνικών, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη μελέτη φυσικών ιδιοτήτων υλικών και οι οποίες διαφέρουν σε σημαντικές λεπτομέρειες. Στις τεχνικές αυτές το υπό μελέτη υλικό υποβάλλεται σε μια εξωτερική περιοδική διαταραχή από ένα υπερηχητικό κύμα και μετράται η ταχύτητα του ήχου και η απόσβεση συναρτήσει της συχνότητας. Κάθε τεχνική υπερήχων περιορίζεται από το εύρος συχνοτήτων στο οποίο μπορεί να αποδώσει πληροφορία. Το εύρος συχνοτήτων που καλύπτεται από τις τεχνικές αυτές, είναι από τα 10 kHz έως και περίπου τα GHz.

Η διάδοση των υπερηχητικών κυμάτων σε κάποιο μέσο είναι αδιαβατική και καθώς διαδίδονται στο μέσο, προκαλούν μικρές μεταβολές σε φυσικές ποσότητες του μέσου διάδοσης, όπως είναι η θερμοκρασία, η πίεση και η πυκνότητα [1]. Η εξίσωση διάδοσης κύματος για διακυμάνσεις της πυκνότητας δίνεται από την κάτωθι εξίσωση:

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad (4.1)$$

όπου ρ η πυκνότητα, v η ταχύτητα διάδοσης του ηχητικού κύματος και x η απόσταση. Για περιοδικό κύμα, η λύση της διαφορική εξίσωσης 4.1 είναι:

$$\rho(x, t) = \rho_0 e^{i\omega(t - \frac{x}{v})} \quad (4.2)$$

όπου ρ_0 η αρχική πυκνότητα και ω η γωνιακή συχνότητα του κύματος. Κατά τη διάδοση του ηχητικού κύματος, μειώνεται η έντασή του με την αύξηση της απόστασης. Η μείωση της έντασης του κύματος είναι εκθετική και περιγράφεται μέσω της πυκνότητας [2]:

$$\rho(x, t) = \rho_0 e^{-ax} e^{i\omega(t - \frac{x}{v})} \quad (4.3)$$

όπου a ο συντελεστής απόσβεσης [3, 4]. Ο εν λόγω συντελεστής έχει μονάδες μέτρησης αντιστρόφου μήκους, ενώ συνηθίζεται να εκφράζεται σε Np/cm ή σε dB/cm.

Καθώς διαδίδονται τα κύματα μέσα στο υπό μελέτη υλικό που μας ενδιαφέρει, μπορούμε να υπολογίσουμε τις ταχύτητες τόσο των διαμήκων κυμάτων, όσο και των εγκάρσιων. Συγκεκριμένα, οι ταχύτητες των διαμήκων κυμάτων ($v_L = 2d/t_L$) και των

4 θεωρητική περιγραφή υπερηχογραφίας

εγκάρσιων ($v_T = 2d/t_T$) υπολογίζονται από το πάχος του υλικού d το οποίο μετράται και από το χρόνο μεταξύ δύο διαδοχικών ανακλάσεων.

Η απόσβεση ενός ηχητικού κύματος οφείλεται σε 3 κύριους παράγοντες που είναι οι ακόλουθοι [5]:

1. Απώλειες λόγω θερμότητας
2. Από απορρόφηση ενέργειας από τα μόρια του υλικού ειδικά αν πρόκειται για υγρό, που συμβαίνει λόγω εγκάρσιων ταλαντώσεων.
3. Απορρόφηση εξαιτίας χημικών ή φυσικών μηχανισμών χαλάρωσης. Η απορρόφηση αυτή συμβαίνει όταν επηρεάζεται η θέση ισορροπίας λόγω μεταβολών στην πίεση ή/και στη θερμοκρασία.

Ο τελευταίος παράγοντας απορρόφησης έχει ιδιαίτερη σημασία στις τεχνικές υπερήχων για τη μελέτη υλικών. Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί πως ο συντελεστής απόσβεσης παρουσιάζει εξάρτηση από το τετράγωνο της συχνότητας των ηχητικών κυμάτων και δεν αποτελεί σταθερά που χαρακτηρίζει το σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία. Αν ο ήχος προκαλέσει διαταραχή της ισορροπίας, τότε παρατηρείται απόκλιση του συντελεστή απορρόφησης από το τετράγωνο της συχνότητας, το οποίο υποδηλώνει την ύπαρξη επιπλέον μηχανισμών χαλάρωσης.

4.2 Τεχνική μετάδοσης παλμού (transmission technique)

Για μετρήσεις απορρόφησης, το εύρος συχνοτήτων από 10 – 100MHz είναι το πιο συνηθισμένο, διότι ο συντελεστής απόσβεσης των ηχητικών κυμάτων δεν είναι πολύ μικρός, αλλά και ούτε πολύ μεγάλος. Η τεχνική μετάδοσης παλμού (pulse transmission technique) αποτελεί την πιο εύκολη τεχνική ευρείας χρήσης, με την οποία μπορούν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις ακριβείας και με απλό και οικονομικά προσιτό εξοπλισμό.

Στην τεχνική αυτή, ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, που είναι κρύσταλλος από συγκεκριμένο υλικό, με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα του, τίθεται σε ταλάντωση και δημιουργεί υπερηχητικά κύματα τα οποία είναι διάδοση πυκνωμάτων και αραιωμάτων του μέσου διάδοσης. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιούνται δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία, το πρώτο (sender) που στέλνει το κύμα και ένα δεύτερο (receiver) στο οποίο προσπίπτει πάνω του το κύμα για να μετατραπεί σε ηλεκτρικό σήμα. Το οδεύον κύμα είναι παλμός της τάξης των μs , σε σχέση με την τεχνική συντονισμού στην οποία χρησιμοποιείται συνεχές κύμα.

Βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής μετάδοσης παλμού, είναι η δυνατότητα μέτρησης της ταχύτητας διάδοσης του ήχου με ακρίβεια σε υγρά, αλλά και σε στερεά υλικά με κατάλληλη γεωμετρία, μετρώντας τη χρονική διαφορά από τη στιγμή που παράγεται ο παλμός μέχρι τη στιγμή της λήψης του. Η απόσταση που διανύει το κύμα μέσα στο υπό μελέτη υλικό είναι γνωστή. Συνεπώς, από τον ορισμό της ταχύτητας ($v = 2 d/t$) προσδιορίζει κανείς την ταχύτητα διάδοσης των ηχητικών κυμάτων μέσα σε κάποιο υλικό. Στην περίπτωση μετρήσεων κοντά στα 100 MHz, αυξάνεται η απόσβεση των κυμάτων μέσα στο υλικό και η διάταξη που θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί υφίστανται κάποιες τροποποιήσεις, με πιθανή χρήση ενδιάμεσων υλικών για την τεχνητή καθυστέρηση του κύματος (delay lines), εφόσον μικραίνει η απόσταση μεταξύ των πιεζοηλεκτρικών στοιχείων, δηλαδή το πάχος του υπό μελέτη υλικού ή το μήκος της κυψελίδας αν μελετώνται υγρά ή διαλύματα [5].

Το συνολικό σφάλμα στον καθορισμό της ταχύτητας του ήχου που καταλήγει από την απόσταση και από τον χρόνο εφαρμόζοντας την τεχνική χρονοσυσχέτισης προβλέπεται ότι είναι μικρότερο από 0.2%. Αν $r^{(1)}(t)$ και $r^{(2)}(t)$ είναι τα λαμβανόμενα σήματα, τότε οι εντάσεις των κανονικοποιημένων σημάτων σχετίζονται ως εξής:

$$r^{(2)}(t) = r^{(1)}(t - t_s) \quad (4.4)$$

4 θεωρητική περιγραφή υπερηχογραφίας

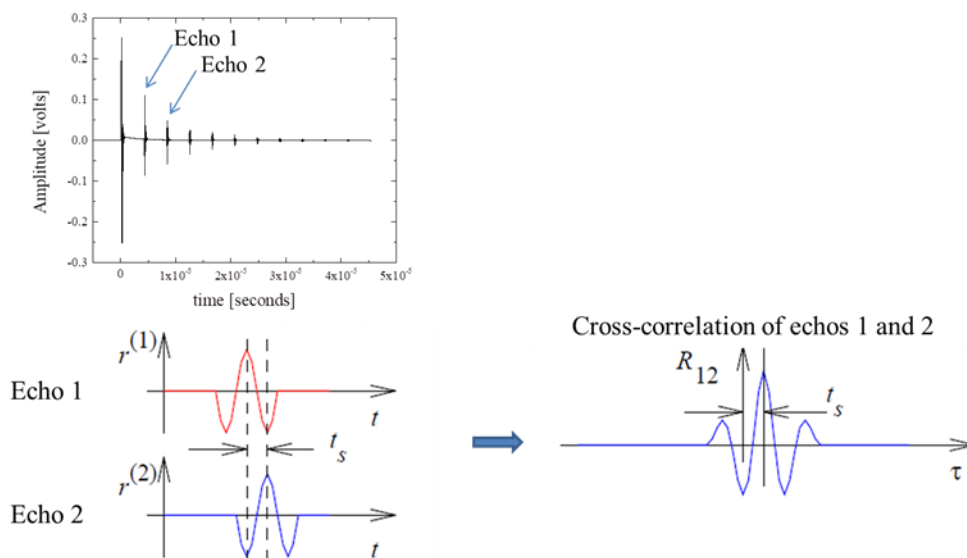
Η χρονοσυσχέτιση των δύο σημάτων RF δίνεται από τη σχέση:

$$R_{12}(\tau) = \frac{1}{2T} \int_T r^{(1)}(t)r^{(2)}(t + \tau)dt \quad (4.5)$$

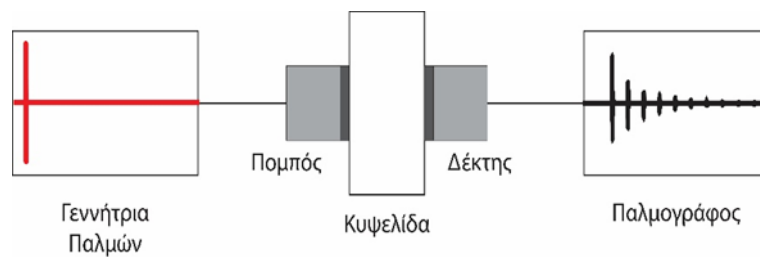
Η συνάρτηση χρονοσυσχέτισης έχει μέγιστο στο $\tau = t_s$ όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1. Ο χρόνος t_s , όπου s είναι για το L (διαμήκες κύμα) ή T (εγκάρσιο κύμα), αντιστοιχεί στο χρόνο που διαχωρίζει δύο διαδοχικές ηχώ στο πίσω τοίχωμα. Το πλάτος του ηχητικού κύματος μειώνεται εκθετικά με την απόσταση που ταξιδεύει καθώς διασχίζει το μέσο διάδοσης και η σταθερά απόσβεσης υπολογίζεται από τα πλάτη των ανακλάσεων των ηχητικών κυμάτων από το ίχνος του πεδίου των χρόνων, όπως φαίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$a_f = \frac{-20}{2(m - n)} \log \left(\frac{I_m}{I_n} \right) \quad (4.6)$$

Σε αυτή την εξίσωση I_m και I_n είναι τα μέγιστα πλάτη των ανακλάσεων του m και n παλμού εκφρασμένα σε Volts.



Σχήμα 4.1. Εκτίμηση της ταχύτητας με τη χρήση χρονοσυσχέτισης. Η ταχύτητα μπορεί να βρεθεί από το πάχος του δείγματος και από το χρόνο μεταξύ δύο διαδοχικών γραμμών RF. Η συνολική ακρίβεια που προκύπτει στη μέτρηση της ταχύτητας είναι καλύτερη από ± 5 m/s.



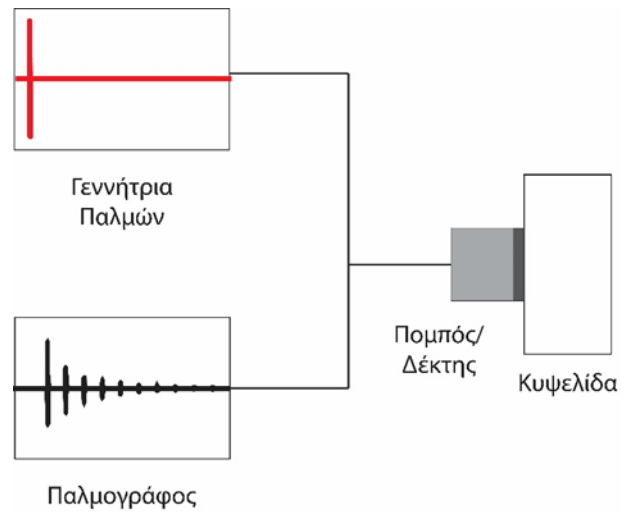
Σχήμα 4.2. Διάταξη της τεχνικής μετάδοσης παλμού. Διακρίνονται τα δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία, η κυψελίδα ή το στερεό δείγμα, η γεννήτρια, καθώς και ο παλμογράφος που χρησιμοποιείται για την ανάγνωση του σήματος του δέκτη [6].

Για τον υπολογισμό της απόσβεσης των ηχητικών κυμάτων, λαμβάνονται υπόψη οι εντάσεις των σημάτων του πομπού και του δέκτη. Το πάχος του υλικού είναι γνωστό, οπότε ο συντελεστής απόσβεσης προσδιορίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

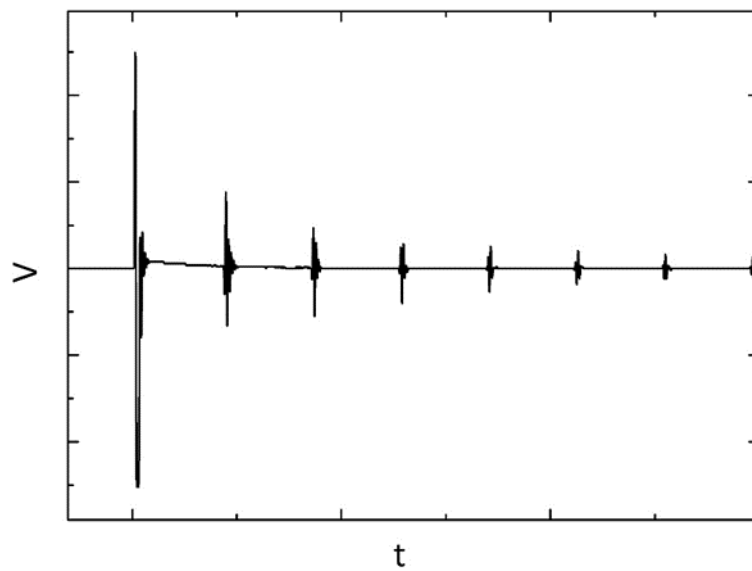
$$a = \frac{\ln \frac{V_1(x_1)}{V_2(x_2)}}{d} \quad (4.7)$$

Ακόμη, υπάρχει και η τεχνική pulse-echo, όπου χρησιμοποιείται ένα μόνο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, το οποίο είναι και πομπός και δέκτης ηχητικών κυμάτων ταυτόχρονα. Το κύμα στέλνεται από το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο στο υπό μελέτη υλικό, διαδίδεται σε αυτό, ανακλάται από την πίσω επιφάνειά του και στη συνέχεια γυρίζει πίσω στο πιεζοηλεκτρικό, το οποίο το ανιχνεύει ως δέκτης αυτή τη φορά. Η εν λόγω τεχνική απαιτεί απόλυτη παραλληλότητα πιεζοηλεκτρικού-επιφάνειας ανάκλασης και να λαμβάνεται υπόψη το πάχος της κυψελίδας αν πρόκειται για υγρό και την όποια επίδραση μπορεί να έχει αυτό στην απόσβεση του κύματος. Στην τεχνική pulse echo, η περίοδος επανάληψης μεταξύ των παλμών είναι της τάξης των ms ή και των s, ώστε να αποφεύγεται η επικάλυψη των εκπεμπόμενων παλμών και των ανακλώμενων [6]. Ο συντελεστής απόσβεσης υπολογίζεται με τον ίδιο τρόπο, όπως και στην τεχνική παλμού.

4 θεωρητική περιγραφή υπερηχογραφίας



Σχήμα 4.3. Πειραματική διάταξη της τεχνικής pulse-echo [6].



Σχήμα 4.4. Σήμα της τεχνικής pulse echo. Το αρχικό ισχυρό σήμα είναι της πηγής, και οι επόμενες ανακλάσεις οφείλονται στο υλικό [6].

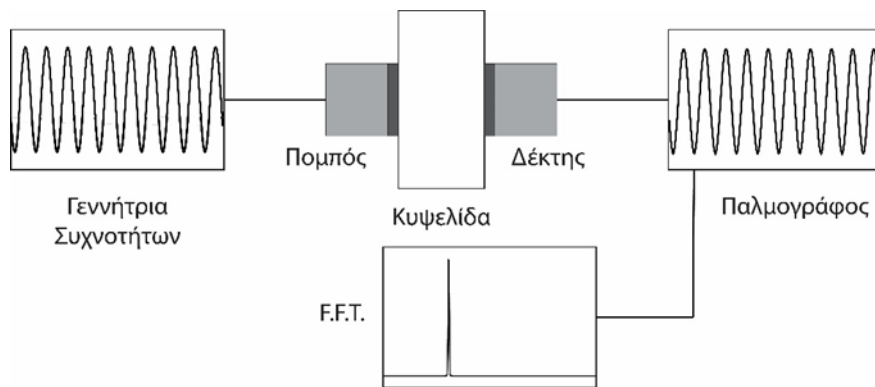
4.3 Τεχνική ακουστικού συντονισμού

Η μέθοδος του ακουστικού συντονισμού (acoustic resonance), έχει αναπτυχθεί για εύρος συχνοτήτων 1 – 10 MHz για τη μέτρηση υγρών με όγκους που δεν ξεπερνούν τα 40 ml, ενώ για μικρότερους όγκους υγρών των 5 ml, το εύρος συχνοτήτων που χρησιμοποιείται, φτάνει έως και τα 20 MHz. Για τη διάταξη χρησιμοποιείται κυλινδρική κυψελίδα, στην οποία εφαρμόζονται δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία στις επίπεδες κυλινδρικές επιφάνειες [7, 8, 9, 10, 11]. Το ένα εκ των δύο πιεζοηλεκτρικών στοιχείων λειτουργεί ως πομπός που εκπέμπει συνεχή ημιτονοειδή κύματα, και όχι παλμούς όπως στην τεχνική pulse-echo, τα οποία λαμβάνονται από το δεύτερο πιεζοηλεκτρικό και ακολουθεί η μετατροπή τους σε ηλεκτρικό σήμα. Εντός της κυψελίδας δημιουργούνται στάσιμα ηχητικά κύματα και από αυτά προσδιορίζεται η ταχύτητα των ηχητικών κυμάτων εντός των υλικών, αλλά και η απορρόφηση αυτών συναρτήσει της συχνότητας. Η ποσότητα που μετράται, είναι το ημίσιο εύρος συχνοτήτων Δf των κορυφών συντονισμού, η θεμελιώδης συχνότητα και οι αρμονικές της. Η σχέση που συνδέει το συντελεστή απόσβεσης με το εύρος συχνοτήτων είναι [6]:

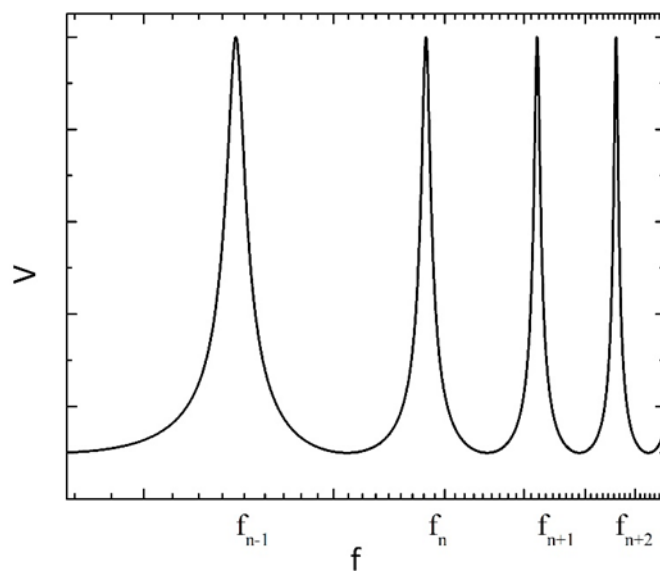
$$\alpha = \frac{\pi \Delta f}{\lambda f} \quad (4.8)$$

όπου λ το μήκος κύματος και f η συχνότητα αυτού.

4 θεωρητική περιγραφή υπερηχογραφίας



Σχήμα 4.5. Διάταξη της τεχνικής συντονισμού. Η γεννήτρια συχνοτήτων παράγει συνεχή ημιτονοειδή κύματα, που διαδίδονται μέσω του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου στο υλικό. Έπειτα, λαμβάνεται το σήμα από το δεύτερο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, γίνεται ανάλυση Fast-Fourier-Transform με την απαιτούμενη διακριτική ικανότητα και υπολογίζεται το εύρος συχνοτήτων [6].



Σχήμα 4.6. Συχνότητες συντονισμού σε διάταξη resonator. Από τις συχνότητες αυτές (θεμελιώδεις και αρμονικές) προσδιορίζεται το εύρος Δf [6].

4.4 Ελαστικές ιδιότητες υλικών

Η έννοια της ελαστικότητας συνδέεται με την απόκριση ενός υλικού σε άμεση ή σε χρονοεξαρτώμενη παραμόρφωση ύστερα από φόρτιση (τάση) και την πλήρη επαναφορά του υλικού στην αρχική του γεωμετρία, όταν παύσει η φόρτιση. Συνεπώς, ένα ελαστικό υλικό θα επιστρέφει στο αρχικό του σχήμα, όταν σταματήσει να δρα σε αυτό η δύναμη που του προκάλεσε την παραμόρφωση. Ένα υλικό μπορεί να είναι ελαστικό ή μη-ελαστικό ακόμα και αν δεν υπακούει το νόμο του Hooke. Η τάση που εφαρμόζεται σε ένα υλικό ορίζεται ως εξής:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.9)$$

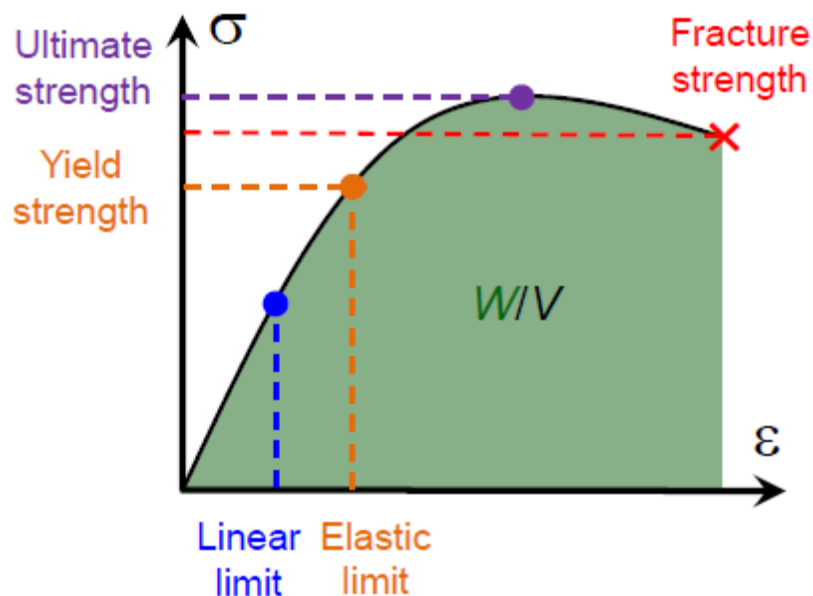
η οποία είναι γνωστή και ως η ένταση της δύναμης που εφαρμόζεται σε μια επιφάνεια. Οι μονάδες της στο σύστημα SI είναι ανάλογες της πίεσης, δηλαδή το $1Pa = N/m^2$. Επειδή η εν λόγω μονάδα είναι μικρή, συνήθως οι μονάδες της τάσης εκφράζονται σε kPa , MPa , ακόμα και σε GPa .

Όταν εφαρμόζεται τάση σε κάποιο υλικό, το υλικό μπορεί είτε να σπάσει, είτε να παραμορφωθεί, είτε να μείνει ανέπαφο, αναλόγως τη σύστασή του και την εφαρμοζόμενη τάση. Για τον ποσοτικό καθορισμό της παραμόρφωσης που υφίστανται ένα υλικό, χρησιμοποιούμε την παραμόρφωση ε . Αυτή μας δίνει ένα μέτρο της έκτασης ή της συμπίεσης ενός υλικού σε σχέση με το μήκος του και ορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\varepsilon = \frac{dL}{L} \quad (4.10)$$

όπου dL η μεταβολή του μήκους και L το αρχικό μήκος του υλικού.

Τα σκληρά υλικά στα οποία εφαρμόζεται τάση, παρουσιάζουν την ακόλουθη συμπεριφορά: Η τάση αρχικά αυξάνει γρήγορα, και τότε η αντίστοιχη παραμόρφωση που προκαλείται είναι ανάλογη με την τάση. Έπειτα, το υλικό φτάνει σε ένα κρίσιμο σημείο, μετά από το οποίο η τάση αυξάνεται πολύ πιο αργά έως τελικά το υλικό να σπάσει.



Σχήμα 4.7. Γράφημα εφαρμοζόμενης τάσης συναρτήσει της αντίστοιχης παραμόρφωσης. Διακρίνεται η γραμμική περιοχή όπου ισχύει ο νόμος του Hooke, το κρίσιμο σημείο, και τελικά η κατάρρευση του υλικού [12].

4.4.1 Το μέτρο ελαστικότητας του Young

Από το σχήμα 4.7, προκύπτει μια σημαντική μηχανική ιδιότητα των υλικών, η ακαμψία ή αλλιώς το μέτρο ελαστικότητας του Young. Η ακαμψία δίνεται από την αρχική κλίση της καμπύλης στο γράφημα της τάσης συναρτήσει της παραμόρφωσης στη γραμμική περιοχή. Έτσι, έχουμε το μαθηματικό ορισμό της ακαμψίας, ως εξής:

$$Y = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad (4.11)$$

Το μέτρο ελαστικότητας του Young εκφράζει την αντίσταση ενός υλικού σε κάθε προσπάθεια αλλαγής του μήκους του. Τα άκαμπτα υλικά έχουν μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας σε σύγκριση με πιο εύκαμπτα υλικά. Μια άλλη σημαντική ιδιότητα ενός υλικού είναι η αντοχή ή αλλιώς η τάση θραύσης που φαίνεται στο σχήμα 4.7. Αυτή είναι η μέγιστη τάση σ_{max} πέρα από την οποία το υλικό σπάει. Ακόμη, έχουμε το όριο τάσης (yield strength) που είναι η τάση στην

4 θεωρητική περιγραφή υπερηχογραφίας

οποία το υλικό σταματά να υπακούει το νόμο του Hooke και από το σημείο αυτό και έπειτα η κλίση της γραφικής μειώνεται σημαντικά.

4.4.2 Ο λόγος Poisson

Όταν ένα υλικό υπόκειται σε πλευρική τάση, τότε είτε συμπιέζεται, είτε εκτείνεται. Ακόμη, δεν μεταβάλλεται μόνο το μήκος του, αλλά γίνεται και πιο στενό ή πιο πλατύ. Τα περισσότερα μηχανικά υλικά παραμορφώνονται από 0,1-1% του αρχικού τους μήκους προτού σπάσουν. Ωστόσο, πολλά βιολογικά υλικά υφίστανται παραμορφώσεις που είναι πολύ μεγαλύτερες από άλλων υλικών. Γενικά, επειδή η μέτρηση των αλλαγών στο σχήμα των υλικών παρουσιάζει δυσκολίες, οι μηχανικοί υπολογίζουν την τάση και την παραμόρφωση από τις αρχικές διαστάσεις του υλικού. Το μέγεθος, το οποίο εκφράζει την πλευρική και αξονική παραμόρφωση των υλικών, ονομάζεται λόγος Poisson, και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\sigma = - \frac{\epsilon_{lateral}}{\epsilon_{axial}} \quad (4.12)$$

Ο λόγος Poisson είναι αδιάστατο μέγεθος και για συνήθη υλικά παίρνει τιμές από 0,1-0,5. Η τιμή 0,5 αποτελεί το μέγιστο θεωρητικό όριο που μπορεί να πάρει, διότι σε αυτήν την τιμή ο όγκος του υλικού θα παραμένει ανεπηρέαστος καθώς το υλικό εκτείνεται. Ακόμη, υλικά τα οποία είναι ανισότροπα μπορεί να έχουν διαφορετικούς λόγους Poisson σε διαφορετικές διευθύνσεις. Πολλά βιολογικά υλικά, καθώς και ιστοί (τένοντες) έχουν τέτοιες ιδιότητες. Τα περισσότερα εύθραυστα υλικά έχουν μικρή τιμή σ , ενώ όσο πιο εύκαμπτα είναι τα υλικά τόσο μεγαλώνει η τιμή του σ . Τέλος, είναι δυνατό να σχεδιαστούν υλικά με αρνητικές τιμές σ , τα οποία δηλαδή επεκτείνονται πλευρικά όταν τεντώνονται.

Material Class	Poisson's Ratio ν
Ceramics	0.2
Metals	0.3
Plastics	0.4
Rubber	0.5

Σχήμα 4.8. Προσεγγιστικές τιμές του λόγου Poisson σε διαφορετικά υλικά [13].

4.5 Εύρεση ελαστικών σταθερών υάλων με τη χρήση υπερηχογραφίας

Από τις ταχύτητες του ήχου μέσα σε υάλους μπορούμε να προσδιορίσουμε διάφορες ελαστικές σταθερές, όπως είναι το διαμήκες και εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας, το μέτρο ελαστικότητας όγκου, και η θερμοκρασία Debye. Συγκεκριμένα, το διαμήκες μέτρο ελαστικότητας υπολογίζεται ως εξής:

$$L = \rho u_L^2 \quad (4.13)$$

όπου ρ η πυκνότητα του υλικού και u_L η διαμήκης ταχύτητα. Το διαμήκες μέτρο ελαστικότητας χρησιμοποιείται για την περιγραφή ισότροπων και ομογενών υλικών. Ομοίως, το εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας θα είναι:

$$G = \rho u_s^2 \quad (4.14)$$

με τη διαφορά ότι u_s είναι η εγκάρσια ταχύτητα του ήχου.

Άλλη παράμετρος που μπορεί να υπολογιστεί είναι το μέτρο ελαστικότητας όγκου, η οποία αποτελεί ένα μέτρο της ασυμπιεστότητας ενός σώματος που υπόκεινται σε υδροστατική πίεση και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$K = L - \frac{4}{3}G \quad (4.15)$$

Ακόμη, ο λόγος Poisson μπορεί να βρεθεί γνωρίζοντας το διαμήκες και εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας, ως ακολούθως:

$$\sigma = \frac{(L - 2G)}{2(L - G)} \quad (4.16)$$

4 θεωρητική περιγραφή υπερηχογραφίας

Χρήσιμη παράμετρος είναι και η θερμοκρασία Debye, η οποία είναι ενδεικτική του προσεγγιστικού ορίου κάτω από το οποίο κβαντικά φαινόμενα μπορούν να παρατηρηθούν, ενώ αντιστοιχεί στην υψηλότερη θερμοκρασία που μπορεί να επιτευχθεί λόγω ενός κανονικού τρόπου δόνησης. Η θερμοκρασία Debye είναι:

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k_B}\right) \left(\frac{3PN}{4V\pi}\right)^{1/3} u_m \quad (4.17)$$

όπου h και k_B οι σταθερές Planck και Boltzmann, N ο αριθμός Avogadro, P ο αριθμός των ατόμων στο μοριακό τύπο, V ο μοριακός όγκος που δίνεται από: $V = M/\rho$ και u_m η μέση ταχύτητα του ήχου. Η εξίσωση που δίνει τη μέση ταχύτητα του ήχου είναι η ακόλουθη:

$$u_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{u_s^3} + \frac{1}{u_L^3}\right)\right]^{-1/3} \quad (4.18)$$

Αναφορές

- [1] J.D.Achenbach, Evaluation of Materials and Structures by Quantitative Ultrasonics, Springer-Verlag Wien (1993).
- [2] J.Krautkramer, H.Krautkramer, Ultrasonic Testing of Materials, Springer (1990).
- [3] P.Laugier, G.Haïat (eds.), Bone Quantitative Ultrasound, Springer Netherlands (2011).
- [4] A.Skumiel, M.Kaczmarek, Meas. Sci. Technol. 4 (1993), 1440.
- [5] R.Truell, C.Elbaum, B. B. Chick, Ultrasonic Methods in Solid State Physics (Academic Press), New York and London (1969).
- [6] Γ.Στογιαννίδης, Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Ιωάννινα, 2019.
- [7] J.Markham, R.T.Beyer, R.Lindsay, Rev. Mod. Phys. 23 (1951), 353.
- [8] F.Eggers, K.Kustin, Methods Enzymol. 16 (1969), 55.
- [9] R.A.Pethrick, E.Wyn-Jones, Ultrasonics, 10, (1972), 228.
- [10] F.Eggers, T.Funk, Rev. Sei. Instrum., 44 (1973), 969.
- [11] S.Kato, H.Nomura, Y.Miyahara, Polymer Journal, 11 (1979), 455.
- [12] J.Hu, Amorphous materials, MIT (open courses).
- [13] D.Roylance, Mechanical properties of materials, (2008).

5 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

5.1 Εισαγωγή	90
5.2 Θεωρητικό υπόβαθρο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.....	93
5.3 Διαμορφωμένη θερμιδομετρία σάρωσης θερμοκρασίας	94
5.4 Προετοιμασία υλικών και επιλογή χωνευτηριών στη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης.....	95
5.5 Ανάλυση-Εφαρμογές Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης	97
5.6 Θερμικές ιδιότητες υάλων	100
Αναφορές	101

5.1 Εισαγωγή

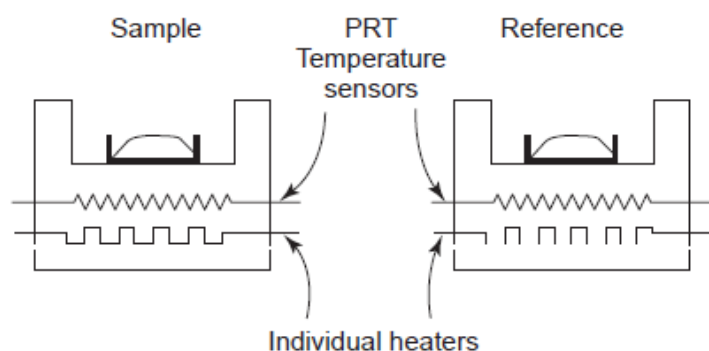
Η σημασία των μεθόδων θερμικής ανάλυσης στην επιστήμη των υλικών έχει αποδειχθεί σπουδαία. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry-DSC) ανήκει στις τεχνικές θερμικής ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για τη θερμική ανάλυση διαφόρων υλικών. Κατά τη διεθνή ομοσπονδία θερμικής ανάλυσης και θερμιδομετρίας (ICTAC), η θερμική ανάλυση περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών, στις οποίες η ιδιότητα ενός δείγματος παρακολουθείται με το χρόνο ή τη θερμοκρασία, ενώ η θερμοκρασία του δείγματος προγραμματίζεται κάτω από συγκεκριμένη ατμόσφαιρα.

Τεχνικές, όπως η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) έχουν μεγάλη σημασία στην επιστήμη των υλικών, καθώς μπορούν να προσδιοριστούν πολλές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Φυσικές ιδιότητες που μετρώνται με αυτές τις τεχνικές είναι η θερμοκρασία τήξης και κρυστάλλωσης, η θερμοχωρητικότητα, η ενθαλπία τήξης και κρυστάλλωσης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και η θερμική αγωγιμότητα. Ακόμη, μπορούν να παρατηρηθούν και χημικές ιδιότητες με τη χρήση των εν λόγω τεχνικών, όπως είναι οι οξειδωτικές αντιδράσεις, οι αποσυνθέσεις, αντιδράσεις στερεάς κατάστασης, οι καύσεις, ο πολυμερισμός και άλλες [1-5].

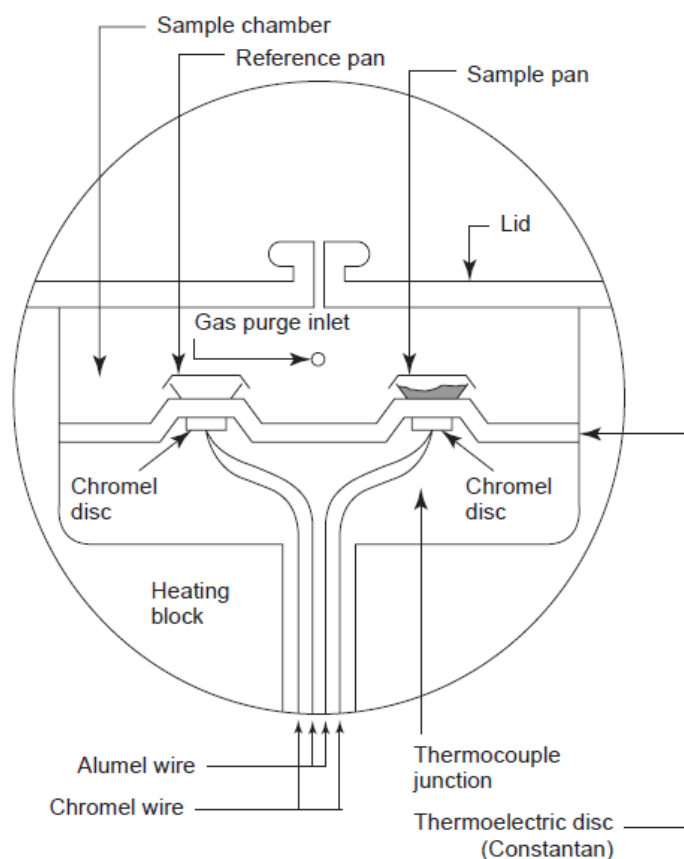
Στην τεχνική DTA η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του υλικού και του δείγματος αναφοράς μετράται συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ το υλικό και το δείγμα αναφοράς υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης [6]. Στο DSC μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας προς το δείγμα και την ουσία αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας και καταγράφεται σε γράφημα στον κατακόρυφο άξονα η διαφορά στη ροή θερμότητας (Heat flux) και στον οριζόντιο άξονα η θερμοκρασία. Η διαφορά των δύο τεχνικών είναι ότι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης βρίσκεται ένα βήμα πιο πάνω από τη διαφορική θερμική ανάλυση διότι μετρά ποσά θερμότητας αντιδράσεων και μεταβάσεων φάσης, σε αντίθεση με τη διαφορική θερμική ανάλυση που μετρά τη διαφορά θερμοκρασίας.

Υπάρχουν δύο τύποι συστημάτων DSC σε χρήση. Στο **DSC αντισταθμιζόμενης ισχύος** οι θερμοκρασίες του δείγματος αναφοράς και του υλικού ελέγχονται ανεξάρτητα χρησιμοποιώντας ξεχωριστούς φούρνους. Οι επιθυμητές θερμοκρασίες του δείγματος και του υπό μελέτη υλικού γίνονται ταυτόσημες μεταβάλλοντας την ισχύ εισόδου στις δύο επιφάνειες. Η ενέργεια που απαιτείται προκειμένου πραγματοποιηθεί αυτό αποτελεί μέτρο των μεταβολών της ενθαλπίας ή της θερμοχωρητικότητας του υλικού σε σχέση με το δείγμα αναφοράς.

Στο **DSC θερμικής ροής**, το υπό μελέτη υλικό και το δείγμα αναφοράς συνδέονται με ένα μεταλλικό δίσκο χαμηλής αντοχής ροής θερμότητας και είναι εγκλεισμένα σε μία επιφάνεια. Οι μεταβολές του υλικού στην ενθαλπία ή στη θερμοχωρητικότητα προκαλούν διαφορά θερμοκρασίας σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Αυτή η διαφορά θερμοκρασίας καταγράφεται και σχετίζεται με τη μεταβολή της ενθαλπίας του δείγματος χρησιμοποιώντας πειράματα βαθμονόμησης.



Σχήμα 5.1. Κοψελίδα DSC αντισταθμιζόμενης ισχύος. Διακρίνονται τα θερμοστοιχεία PRTs (platinum resistance thermocouples) στα οποία το υλικό και το δείγμα είναι σε στενή επαφή. Ακόμη, η μονάδα έχει δύο ξεχωριστούς θερμαντές για τον έλεγχο της ροής θερμότητας στα δείγματα [7].



Σχήμα 5.2. Μονάδα DSC θερμικής ροής [7].

Η μονάδα στο σύστημα DSC που φαίνεται στο σχήμα 5.2 αποτελείται από έναν θερμοηλεκτρικό δίσκο για τη μεταφορά θερμότητας στο υλικό και στο δείγμα αναφοράς. Παρατηρούμε ότι τα υλικά (δείγμα αναφοράς και το υπό μελέτη υλικό) είναι τοποθετημένα σε δοχεία και οι βάσεις των υποδοχέων που τοποθετούνται τα καψάκια με τα υλικά είναι από δίσκους χρωμίου. Η θερμότητα ρέει μέσω των θερμοστοιχείων στους δίσκους χρωμίου και από εκεί μεταφέρεται στα καψάκια. Τα θερμοστοιχεία είναι καλώδια από κράματα χρωμίου και κράματα αλουμινίου κατάλληλα για τη μεταφορά θερμότητας και τον έλεγχο της θερμοκρασίας των δειγμάτων.

5.2 Θεωρητικό υπόβαθρο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης

Η θερμιδομετρία είναι μία χρήσιμη τεχνική για τον καθορισμό του ποσού θερμότητας το οποίο είτε απορροφάται, είτε απελευθερώνεται από μια ουσία που υφίστανται κάποια φυσική ή χημική μεταβολή. Φυσικές και χημικές μεταβολές έχουν ως αποτέλεσμα να αλλάζει η εσωτερική ενέργεια μιας ουσίας. Οι διαδικασίες αυτές είναι είτε εξώθερμες, είτε ενδόθερμες. Στις εξώθερμες διαδικασίες απελευθερώνεται ενέργεια, συνεπώς η ενθαλπία μειώνεται. Χαρακτηριστικά παραδείγματα εξώθερμων διαδικασιών είναι η αποδόμηση και η κρυστάλλωση. Από την άλλη, οι ενδόθερμες διαδικασίες απορροφούν ενέργεια υπό μορφή θερμότητας, προκαλώντας αύξηση της ενθαλπίας. Σε αυτές περιλαμβάνονται η τήξη, η εξάτμιση, ο βρασμός, αλλά και η υαλώδης μετάβαση.

Σε ένα τυπικό πείραμα θερμιδομετρίας είναι γενικά δύσκολο να μετρήσει κανείς τη θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση C_p και συνηθίζεται να υπολογίζεται η διαφορά ή αλλαγή της ενθαλπίας από τις μετρήσεις και από την οποία στη συνέχεια προσδιορίζεται η θερμοχωρητικότητα. Το πείραμα σχεδιάζεται συνήθως έτσι ώστε η αλλαγή της θερμοκρασίας να είναι μικρή, συνήθως μερικά Kelvin. Έτσι, παραμένει σταθερή η θερμοχωρητικότητα C_p . Η σχέση ανάμεσα στην ενθαλπία και στη θερμοχωρητικότητα είναι η παρακάτω:

$$\Delta H = \int C_p dT \quad (5.1)$$

Αντί της θερμοχωρητικότητας μετρούμε τη ροή θερμότητας \dot{Q} , η οποία συνδέεται με τη θερμοχωρητικότητα σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{\dot{Q}}{m} = \frac{\Delta T}{\Delta t} \times C_p \quad (5.2)$$

όπου $\Delta T/\Delta t$ ο ρυθμός θέρμανσης και m η μάζα του υλικού. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να υπολογίσουμε τη θερμοχωρητικότητα ενός υλικού. Ακόμη, η εξίσωση για τη ροή θερμότητας είναι:

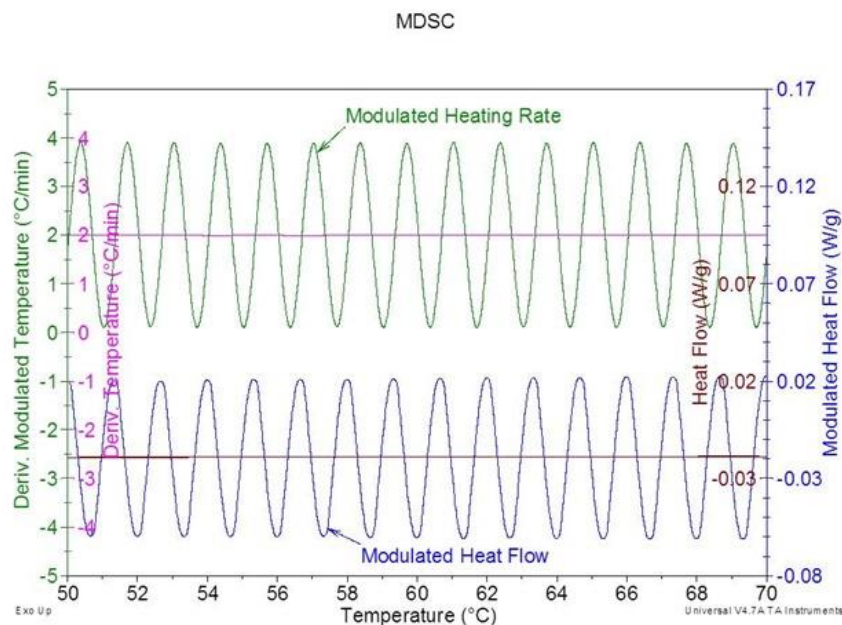
$$\frac{dQ}{dT} = C_p \times \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (5.3)$$

όπου ο τελευταίος όρος είναι κινητικός και συνάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου

5.3 Διαμορφωμένη θερμιδομετρία σάρωσης θερμοκρασίας

Μια τεχνική που έχει γίνει ευρέως αποδεκτή είναι και η διαμορφωμένη θερμιδομετρία σάρωσης θερμοκρασίας (Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry-MTDSC). Η εν λόγω τεχνική παρέχει τις ίδιες ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για φυσικές και χημικές διαδικασίες όπως και η κλασική διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Όμως, η MTDSC υπερβαίνει κάποιους περιορισμούς που έχει η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης και παρέχει μοναδικά θερμοχημικά δεδομένα, τα οποία δεν είναι προσβάσιμα με το DSC. Συγκεκριμένα, το σύστημα MTDSC έχει καλύτερη ευαισθησία από αυτή του κλασικού DSC, επειδή η επίδραση της κλίσης στη γραμμή βάσης είναι μικρότερη. Ακόμη, φαινόμενα όπως η μοριακή χαλάρωση και οι υαλώδεις μεταβάσεις που πολλές φορές είναι δύσκολο να παρατηρηθούν ή να διακριθούν καλά στα θερμογραφήματα με το DSC, με τη MTDSC ξεχωρίζουν αρκετά καλύτερα. Στα θετικά της τεχνικής αυτής περιλαμβάνεται και η μέτρηση της θερμοχωρητικότητας που απαιτεί μικρό αριθμό πειραμάτων.

Σε ένα συμβατικό σύστημα DSC υπάρχουν, όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα, η κυψελίδα αντιστάθμισης ισχύος και η μονάδα DSC ροής θερμότητας. Η διαμορφωμένη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης θερμοκρασίας χρησιμοποιεί και αυτή τη συμβατική κυψελίδα ροής θερμότητας. Ωστόσο, χρησιμοποιεί ένα διαφορετικό τρόπο θέρμανσης για το υπό μελέτη υλικό και το δείγμα. Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται ημιτονοειδής διαμόρφωση που υπερτίθεται στην κλασική γραμμική ράμπα θέρμανσης. Η ολική ροή θερμότητας είναι το άθροισμα όλων των θερμικών φαινομένων και παρόμοια με τη ροή θερμότητας που φαίνεται στο DSC. Στο MTDSC η διαμόρφωση της θερμοκρασίας καταλήγει σε τροποποιημένη ροή θερμότητας. Τα κύρια σήματα καθορίζονται από τα τροποποιημένα σήματα και η ολική ροή θερμότητας υπολογίζεται από τη μέση τιμή του τροποποιημένου σήματος ροής θερμότητας. Αυτό επιτυγχάνεται με ανάλυση μετασχηματισμού Fourier ή προσεγγιστικά παίρνοντας σημεία στο μέσο μεταξύ των τροποποιημένων κορυφών, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5.3. Γράφημα τροποποιημένων σημάτων [8].

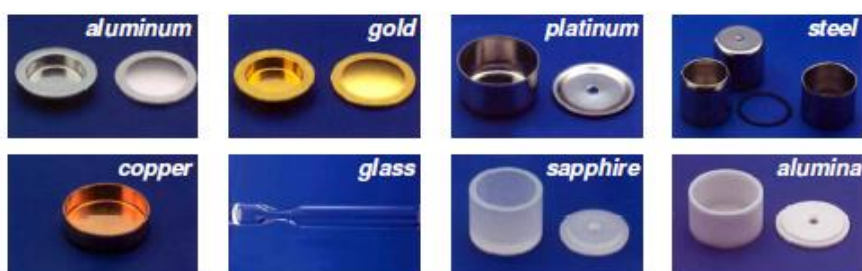
5.4 Προετοιμασία υλικών και επιλογή χωνευτηριών στη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

Για τη μέτρηση ενός υλικού στο DSC δεν απαιτείται κάποια εξειδικευμένη προετοιμασία, παρά μόνο κάποιοι παράγοντες που θα πρέπει να ληφθούν υπόψη. Επειδή οι θερμικές ιδιότητες ενός υλικού εξαρτώνται από το σχήμα και το μέγεθος του υλικού, θα πρέπει η μάζα του υλικού να μην είναι σημαντικά διαφορετική σε επανάληψη μετρήσεων. Τυπικά, στις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, η μάζα του υλικού κυμαίνεται από 1-10mg. Ακόμη, το υλικό θα πρέπει να είναι ομοιόμορφο σε όλο του το μέγεθος και να χωράει μέσα στο αντίστοιχο χωνευτήρι που θα χρησιμοποιηθεί. Αφού γίνει η ζύγιση της μάζας του προς μέτρηση υλικού, το υλικό τοποθετείται σε πρέσα και πιέζεται σε μεγάλες πιέσεις προκειμένου να σφραγιστεί καλά μέσα στο χωνευτήρι και να μην απομακρυνθεί κατά τη διάρκεια των μετρήσεων σε υψηλές θερμοκρασίες.

5 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

Το δείγμα αναφοράς το οποίο χρησιμοποιείται στο DSC είναι συνήθως θερμικά ανενεργό σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, καθώς και χημικά αδρανές με το αντίστοιχο χωνευτήρι που τοποθετείται. Φυσικά η επιλογή του δείγματος αναφοράς γίνεται με βάση το θερμοκρασιακό εύρος που δουλεύουμε και με αναζήτηση σε σχετικούς πίνακες διεθνούς βιβλιογραφίας για το κατάλληλο υλικό. Συνοπτικά, οι απαιτήσεις για τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως χωνευτήρια είναι οι εξής:

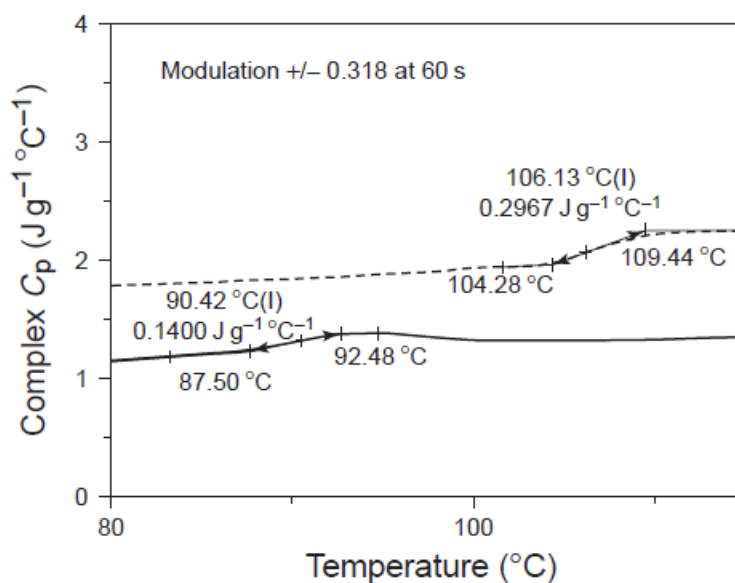
- Θα πρέπει να είναι χημικά αδρανή και θερμικά ανενεργά σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος.
- Δεν θα πρέπει να επιδεικνύουν κάποια φυσική μετάβαση στο θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο γίνονται οι μετρήσεις.
- Το σημείο τήξης θα πρέπει να είναι ικανοποιητικά υψηλό.



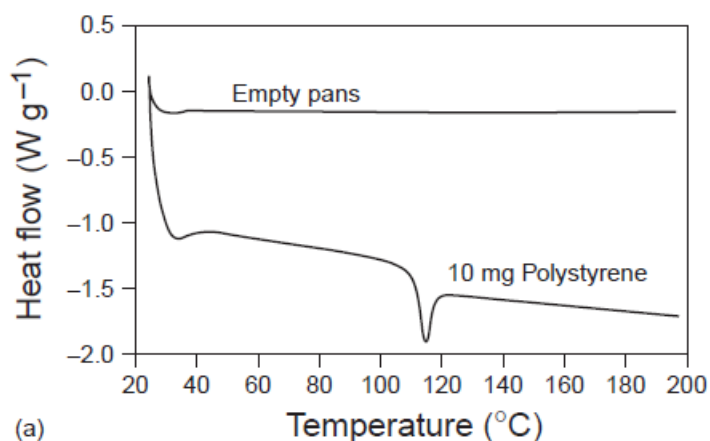
Σχήμα 5.4. Χωνευτήρια για το DSC [9].

5.5 Ανάλυση-Εφαρμογές διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης

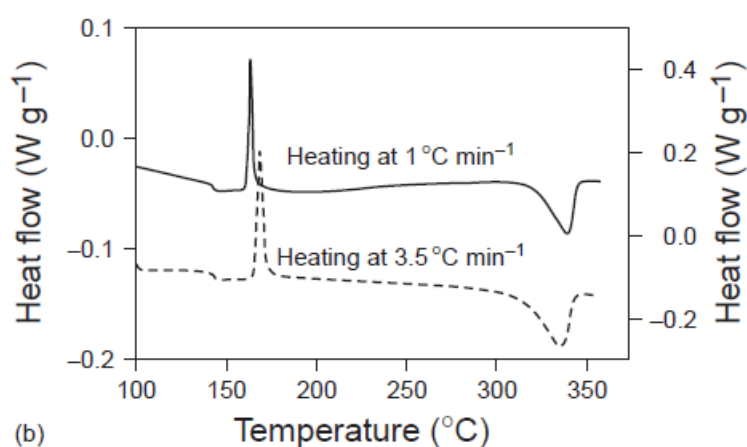
Στα θερμογραφήματα στο DSC η γραμμή βάσης πρέπει κανονικά να είναι επίπεδη, γεγονός το οποίο δε συμβαίνει εντελώς. Όλα τα υλικά σε αυτού του είδους τις μετρήσεις έχουν μια γραμμή βάσης που παρουσιάζει ελαφρά κλίση και προκαλείται από τη διαφορά της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας του δείγματος και της ουσίας αναφοράς με τη θερμοκρασία. Αυτή η κλίση μπορεί να διορθωθεί κάνοντας βαθμονόμηση με άδεια χωνευτήρια και εφαρμόζοντας αυτόματη διόρθωση μέσω του λογισμικού στον υπολογιστή. [7]. Παρόλα αυτά, η γραμμή βάσης στα θερμογραφήματα στο DSC φυσιολογικά δεν μπορεί να διορθωθεί εντελώς μέσω βαθμονόμησης και διόρθωσης και γι' αυτό αν χρειαστεί να διορθωθεί αυτό γίνεται μέσω αφαίρεσης της γραμμής βάσης που παρουσιάζει κλίση όπως φαίνεται στο σχήμα 5.6. Ο λόγος που χρειάζεται μερικές φορές να μην φαίνεται η κλίση της γραμμής βάσης, είναι ότι πολλές φορές η κλίση αυτή από μόνη της εισάγει σφάλματα σε εμφανιζόμενες κορυφές στα γραφήματα και ακόμα μπορεί να κάνει δύσκολη την ανίχνευση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ειδικά αν είναι ασθενής.



Σχήμα 5.5. Το γράφημα δείχνει την αύξηση της θερμοχωρητικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας για το πολυστυρένιο (PS) [7].



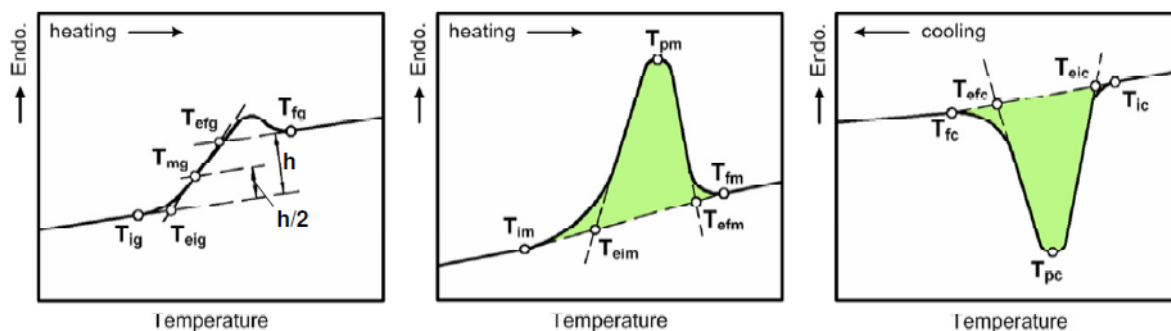
(a)



(b)

Σχήμα 5.6. Το γράφημα (a) δείχνει την κλίση της γραμμής βάσης με πολυστυρένιο και με άδεια χωνευτήρια, ενώ στο γράφημα (b) φαίνεται η διόρθωση της κλίσης [7].

Η τεχνική DSC έχει διάφορες εφαρμογές και εφαρμόζεται στην επιστήμη των υλικών δίνοντας χρήσιμες πληροφορίες. Χρησιμοποιείται κυρίως για: μετρήσεις θερμικών χαρακτηριστικών (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, κρυστάλλωσης και τήξης, προσδιορισμός ενθαλπίας), ταυτοποίηση υλικού, έλεγχο καθαρότητας-σταθερότητας, αποκάλυψη μεταβάσεων φάσης.



Σχήμα 5.7. Καμπύλες DSC με τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, κρυστάλλωσης και τήξης (από αριστερά προς τα δεξιά) [9].

Το DSC έχει ορισμένα πλεονεκτήματα ως τεχνική. Συγκεκριμένα, το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο μπορούν να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις είναι συνήθως μεγάλο, ενώ παράλληλα υπάρχει δυνατότητα επιλογής των ρυθμών θέρμανσης-ψύξης. Τα υλικά που μπορούν να μελετηθούν περιλαμβάνουν στερεά, υγρά, φιλμ, σκόνες και ίνες και απαιτείται σχετικά μικρή ποσότητα υλικού. Ακόμη οι μετρήσεις δεν απαιτούν πολύ χρόνο και ο απαιτούμενος χρόνος καθορίζεται από το ρυθμό θέρμανσης και από την επιθυμητή μέγιστη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το DSC είναι συνήθως σαφή και ικανοποιητικά και η τεχνική έχει μεγάλη ευαισθησία.

Ωστόσο, η τεχνική αυτή εμφανίζει ορισμένα μειονεκτήματα. Παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία σε αλλαγές και εξαρτάται από πολλές παραμέτρους. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν εξαρτώνται από τον τρόπο χρήσης του μηχανήματος και την ικανότητα του χειριστή. Επιπλέον, η διαδικασία για την εκτίμηση παραμέτρων, όπως είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης δεν θεωρείται ακριβής και παρουσιάζει έλλειψη θερμοδυναμικού υποβάθρου, εφόσον γίνεται ποιοτικά και κατ' εκτίμηση.

5.6 Θερμικές ιδιότητες υάλων

Από τα θερμογραφήματα από το DSC μπορεί κανείς να πραγματοποιήσει θερμική ανάλυση υάλων με βάση τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και κρυστάλλωσης που παρουσιάζουν. Οι θερμοκρασίες αυτές είναι σημαντικές και απαραίτητες όταν χρειάζεται να γίνει θερμική ανάλυση γυαλιών, καθώς από αυτές προσδιορίζουμε ένα πλήθος άλλων χρήσιμων παραμέτρων που έχουν φυσική, αλλά και τεχνολογική σημασία.

Μια σημαντική θερμική ιδιότητα στην επιστήμη του γυαλιού είναι η **θερμική σταθερότητα (thermal stability)**, που υπολογίζεται ως ακολούθως:

$$S = T_c - T_g \quad (5.4)$$

T_c η θερμοκρασία κρυστάλλωσης και T_g η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Όσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές τις θερμικής σταθερότητας, τόσο μεγαλύτερη αντίσταση σε θερμικά σοκ εμφανίζει το αντίστοιχο γυαλί. Τα γυαλιά με μεγάλη θερμική σταθερότητα θεωρούνται ποιοτικά και μπορούν να αξιοποιηθούν τεχνολογικά σε οπτικές ίνες. Αν η θερμική σταθερότητα όμως είναι μικρή και συγκεκριμένα κάτω από 100 °C, τότε ο θερμικός κύκλος οδηγεί σε σχηματισμό μικροκρυστάλλων κατά τη διάρκεια του τραβήγματος σε ίνες, οι οποίοι δρουν ως κέντρα σκέδασης τα οποία αποσβαίνουν το φως [11]. Γενικά, για την αποφυγή δημιουργίας μικροκρυστάλλων, θα πρέπει $S \geq 100^\circ\text{C}$.

Μια άλλη χρήσιμη ιδιότητα είναι η **παράμετρος Hruby K_{gl}** . Η εν λόγω παράμετρος χαρακτηρίζει την τάση των τηγμάτων να σχηματίσουν γυαλιά. Επομένως, εκφράζει την ικανότητα σχηματισμού γυαλιού (glass forming ability). Δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$K_{gl} = \frac{T_c - T_g}{T_m - T_c} \quad (5.5)$$

όπου T_m η θερμοκρασία τήξης. Αξίζει να σημειωθεί πως η παράμετρος Hruby παρουσιάζει εξάρτηση από το ρυθμό θέρμανσης.

Ακόμη, έχουμε τη **θερμοδυναμική ευθραυστότητα (Thermodynamic fragility F)** που χαρακτηρίζει το πόσο γρήγορα επιβραδύνεται η δυναμική του υλικού (γυαλιού) καθώς ψύχεται προς την υαλώδη μετάβαση. Σχετίζεται με την παρουσία δυναμικής ανομοιογένειας στα γυαλιά και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$F = \frac{0,151 - \chi}{0,151 + \chi} \quad (5.6)$$

με $\chi = \Delta T_g / T_g$. Τέλος, αύξηση της θερμοδυναμικής ευθραυστότητας με τη σύσταση κάποιου γυαλιού υποδηλώνει πιο χαλαρό ατομικό δίκτυο στο γυαλί, οπότε αντικατοπτρίζει τη συνεκτικότητα της δομής του.

Αναφορές

- [1] S.Dyszal, *Thermochim. Acta*, **282**, (1996) 103.
- [2] S.St.J.Warne, *Thermochim. Acta*, **272**, (1996) 1.
- [3] D.Feldman, D.Banu, *Thermochim. Acta*, **272**, (1996) 243.
- [4] P.Navard, J.Haudin, *J. Therm. Anal.*, **30**(1), (1985) 61.
- [5] I.Kotula, A.Rabczu, *J. Therm. Anal.*, **30**(1), (1985) 95.
- [6] J.Sestak, B Stepanek, *J. Therm. Anal.*, **43**(2) (1995) 371-373
- [7] A.Riga, R.Collins, John Willey & Sons (2006).
- [8] J.Gotro, (2015) (presentation).
- [9] G.Kubyshkina, Elektromaterial Lendava d.d (presentation).

6 Περιγραφή της παρασκευής των γυαλιών και των πειραματικών διατάξεων

6.1 Παρασκευή υάλων.....	103
6.2 Πειραματική διάταξη συμβατικού Raman σε macro γεωμετρία.....	104
6.3 Διάταξη υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR-ATR).....	107
6.4 Διάταξη μέτρησης ακουστικών παραμέτρων.....	109
6.5 Διάταξη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.....	111
6.6 Λοιπές βοηθητικές μετρήσεις (πυκνότητα, δείκτης διάθλασης).....	113
Αναφορές.....	113

6.1 Παρασκευή υάλων

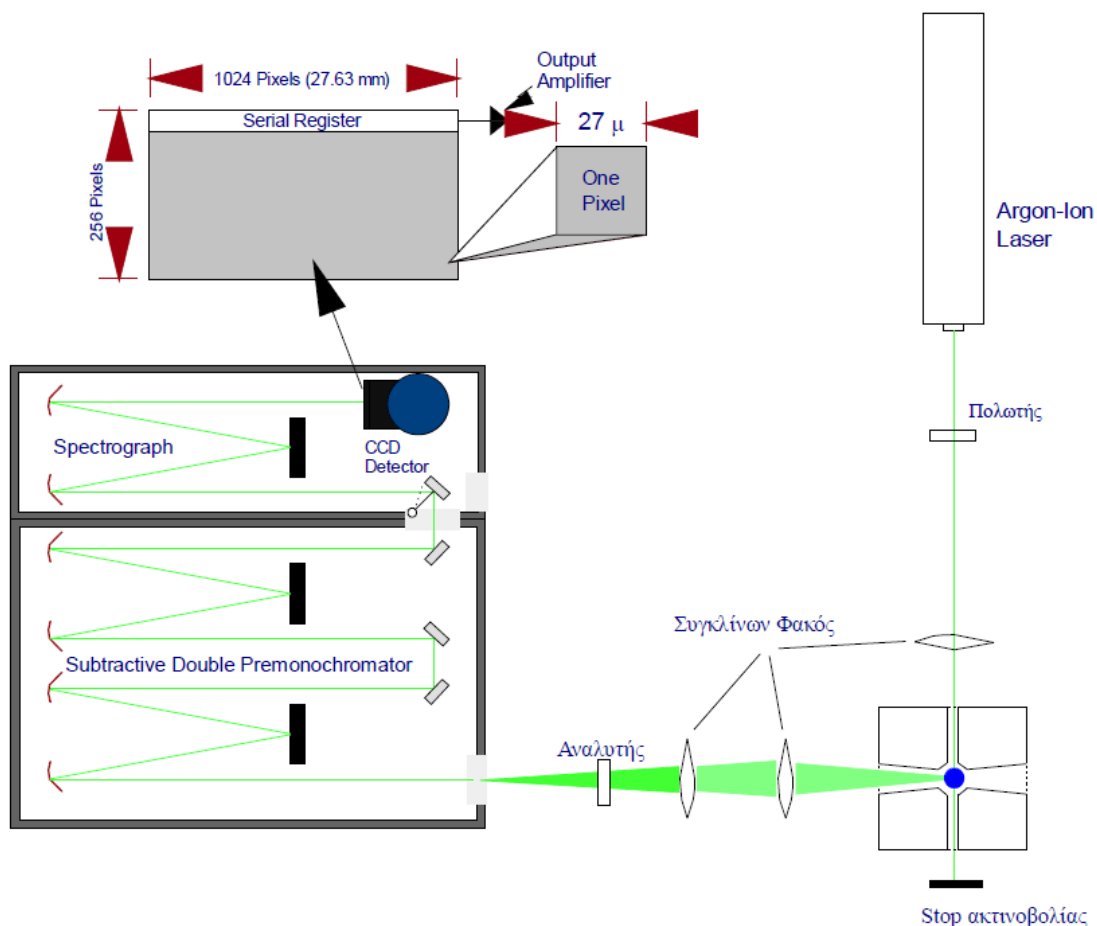
Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής έγινε σύνθεση μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών σε συγκεκριμένες συστάσεις, καθώς επίσης και διαφόρων μικτών βαναδικών-τελλουρικών γυαλιών.

Προετοιμάστηκαν τα μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά $x\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$ με γραμμομοριακό κλάσμα x : 0, 0.04, 0.06, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.8, 0.9 και 1, αναμιγνύοντας οπτικού βαθμού καθαρότητας $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$, MgF_2 και AlF_3 . Όλα τα γυαλιά προετοιμάστηκαν με τη συμβατική μέθοδο ταχείας ψύξης του τήγματος (melt quenching technique) με ρυθμό θέρμανσης στα 20 K/min. Όλα τα τήγματα κρατήθηκαν στους 1000-1350°C ανάλογα με τη σύσταση για πάνω από μία ώρα προκειμένου να διασφαλιστεί η ομογενοποίηση των τηγμάτων. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκαν χωνευτήρια από SiO_2 για τα πλούσια γυαλιά σε φωσφορικό περιεχόμενο, ενώ τα υπόλοιπα προετοιμάστηκαν με τήξη μέσα σε ηλεκτρικό φούρνο στους 1000°C σε χωνευτήρια από Pt. Τα τήγματα χύθηκαν σε προθερμανσμένη πλάκα για να ψυχθούν με σταθερό ρυθμό ψύξης περίπου 5 K/min και για να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανές εσωτερικές τάσεις των υλικών. Έγινε ακόμη θέρμανση των υλικών για μία ώρα κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασής τους. Τελικά, κόπηκαν σε τεμάχια με πλευρές ~10mm και πάχους 3-5mm.

Σε δεύτερη φάση, παρασκευάστηκαν τα μικτά συστήματα γυαλιών $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ με $x=0.1-0.5$ με βήμα 0.1 από τα οποία οι συστάσεις 0.4 και 0.5 δεν αντιστοιχούν σε γυαλιά. Παρασκευάστηκαν ακόμη τα γυαλιά $x\text{V}_2\text{O}_5-(1-x)\text{TeO}_2$ με $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$, καθώς επίσης και το τριαδικό σύστημα $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)-(0.67\text{TeO}_2-0.33\text{V}_2\text{O}_5)$ με $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$. Τα παραπάνω γυαλιά προετοιμάστηκαν με μίξη και τήξη των πρόδρομων κρυσταλλικών υλικών Ti_2CO_3 (Alfa Aesar, 99.955 %), TeO_2 99.99 % (Alfa Aesar, 99.99 %) και V_2O_5 (Fluka AG, 99.9 %). Η συνολική μάζα των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1 gr. Τα υλικά τοποθετήθηκαν μέσα σε χωνευτήρια από Pt και θερμάνθηκαν σε ηλεκτρικό φούρνο έως τους 860°C. Κατά τη διαδικασία της τήξης τους, το CO_2 διέφυγε από το Ti_2CO_3 με αποτέλεσμα να μείνει το Ti_2O . Στη συνέχεια, τα τήγματα ψύχθηκαν γρήγορα με τη μέθοδο ταχείας ψύξης (melt quenching technique) για την αποφυγή κρυστάλλωσης.

6.2 Πειραματική διάταξη συμβατικού Raman σε macro γεωμετρία

Στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του συστήματος Raman που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνεται ο οπτικός φούρνος, ο οποίος φθάνει μέχρι τους 1100 °C περίπου [1]. Ωστόσο τα φάσματα των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών πάρθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Η γεωμετρία σκέδασης κατά τη διάρκεια των μετρήσεων ήταν 90°. Ο μονοχρωμάτορας της εν λόγω διάταξης Raman macro γεωμετρίας ήταν τριπλός όπως ακριβώς φαίνεται στο σχήμα 6.1 που ακολουθεί. Συγκεκριμένα, ο τριπλός μονοχρωμάτορας (Jobin Yvon T-6400) αποτελείται από ένα διπλό προ-μονοχρωμάτορα και ένα απλό φασματογράφο. Ο ρόλος του διπλού μονοχρωμάτορα είναι να αποκόπτει οπτο-μηχανικά την ισχυρή σκέδαση Rayleigh.

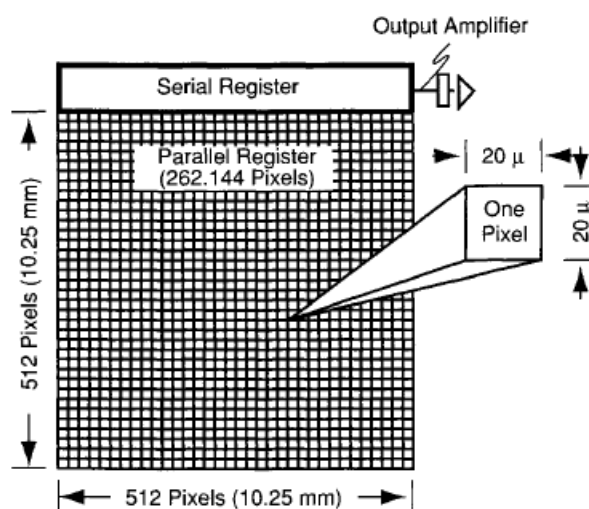


Σχήμα 6.1. Πειραματική διάταξη macro-Raman [1].

Οι συσκευές κατάλληλες για το διαχωρισμό των μηκών κύματος ονομάζονται μονοχρωμάτορες και η λειτουργία τους είναι η απομόνωση του εύρους της σκέδασης Raman από τις υπόλοιπες συνεισφορές που λαμβάνονται. Πειραματικά χρησιμοποιούνται μονός, διπλός ή τριπλός μονοχρωμάτορας για τον επιτυχή διαχωρισμό των φασμάτων. Ο ρόλος του ενός εκ των δύο από τους μονοχρωμάτορες 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 φασματικών κορυφών.

Το σκεδαζόμενο φως, αφού συλλεγεί από το μονοχρωμάτορα, και το φάσμα διαχωριστεί, προσπίπτει σε έναν αισθητήρα, ή αλλιώς στην κάμερα CCD (συσκευή συζευγμένου φορτίου) για την ανάγνωσή του. Μια CCD είναι μια συστοιχία από ημιαγώγιμα φωτοευαίσθητα στοιχεία, όπου το κάθε ένα από αυτά παράγει φωτοηλεκτρόνια και τα αποθηκεύει ως μικρό φορτίο [2]. Τα φορτία αποθηκεύονται σε κάθε ξεχωριστό pixel συναρτήσει του αριθμού των φωτονίων που προσπίπτουν στο κάθε pixel. Όσο περισσότερα pixels έχει μια CCD, τόσο υψηλότερη ανάλυση παρέχει. Τέλος, είναι δυνατή η συσσωρευτική καταγραφή για χρονικό διάστημα που επιτρέπει την ικανοποιητική ανίχνευση των ασθενών εντάσεων σκέδασης Raman που μελετώνται [2]. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε για το σύστημα macro-Raman ανιχνευτής CCD (Jobin Yvon Spectraview-2D/spectrum One) που αποτελείται από 1024X256 pixels παρατεταγμένα σε πλέγμα 27.6X7 mm [3,4]. Το κάθε pixel είναι τετραγωνικό στο σχήμα με εμβαδόν επιφάνειας 27 μm^2 .

Το σημαντικότερο πρόβλημα που παρουσιάζει ένας ανιχνευτής τύπου CCD είναι το αποκαλούμενο ρεύμα υποβάθρου (dark current). Πρόκειται για θερμικά επαγόμενο σήμα και οφείλεται στη στατιστική διακύμανση των φορτίων στο στρώμα πυριτίου της συσκευής ή σε ατέλειες των άνω και κάτω επιφανειών του μονωτή SiO₂ που χρησιμοποιείται. Με ψύξη της συσκευής στους 7-8 °C μειώνουμε το ρεύμα υποβάθρου κατά ένα παράγοντα 2. Ψύχοντας τη συσκευή στους -60°C έχουμε ρεύμα υποβάθρου 3.5 e pixel⁻¹s⁻¹. Ωστόσο, αυτό δεν είναι ικανό για μετρήσεις στις περισσότερες φασματοσκοπικές μελέτες όπου το κάθε pixel διαβάζεται ξεχωριστά και η συσσώρευση φορτίου στο τέλος της ανάγνωσης θα ήταν αρκετά υψηλή. Με τη χρήση κρυογενικών διατάξεων στην οποία έχουμε ψύξη με υγρό άζωτο αποφεύγουμε αυτό το πρόβλημα. Στην παρούσα πειραματική διάταξη χρησιμοποιείται τέτοιου είδους ψύξη και το ρεύμα υποβάθρου είναι μικρότερο από 1e pixel⁻¹s⁻¹.



Σχήμα 6.2. Αναπαράσταση μιας κάμερας CCD [2].

Τα φάσματα Raman ελήφθησαν χρησιμοποιώντας γραμμικά πολωμένο συνεχές laser ιόντων Ar^+ (Spectra Physics) μήκους κύματος 514.5 nm αφού έχει διέλθει από τριπλό μονοχρωμάτορα για να αποκοπεί η ελαστική σκέδαση Rayleigh και να επιτραπούν μετρήσεις κοντά στη γραμμή διέγερσης του laser (ελαστική κορυφή). Η φασματική ανάλυση του μονοχρωμάτορα ήταν 1.5 cm^{-1} και η ισχύς της δέσμης laser στα δείγματα ήταν $\sim 400 \text{ mW}$. Τα φάσματα Raman καταγράφηκαν σε γωνία σκέδασης 90° χρησιμοποιώντας σύστημα φακών σε συνδυασμό με μονοχρωμάτορα (Jobin-Yvon, T-6400), ενώ ο αισθητήρας τύπου CCD ψύχθηκε στους -70°C

Καταγράφηκαν οι πολωμένες (VV : οριζόντια πολωμένη προσπίπτουσα δέσμη και οριζόντια ανάλυση σκεδαζόμενης δέσμης) και αποπολωμένες (VH : οριζόντια πολωμένη προσπίπτουσα δέσμη και κάθετη ανάλυση σκεδαζόμενης δέσμης) διαμορφώσεις. 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. Ακόμη, η διαδικασία βαθμονόμησης πραγματοποιούνταν με τη χρήση δείγματος CCl_4 ανά τακτά χρονικά διαστήματα, 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. Επιπρόσθετα, για τη φασματική ανάλυση εφαρμόστηκε διαδικασία κανονικοποίησης των φασμάτων, διαιρώντας κάθε φάσμα με το συνολικό εμβαδόν του αντίστοιχου φάσματος. Με τον

τρόπο αυτό, η επιφάνεια υπό του φάσματος είναι μονάδα και επιτρέπεται η σύγκριση και η ποσοτική εκτίμηση μεταξύ φασμάτων που προέρχονται από διαφορετικά δείγματα. Τέλος, εκτιμάται ότι οι μετρήσεις των εντάσεων Raman ήταν δυνατές με σφάλματα μικρότερα του 2%.

6.3 Διάταξη υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR-ATR)

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής, λήφθησαν τα φάσματα ανακλαστικότητας στο υπέρυθρο χρησιμοποιώντας το φασματογράφο Alpha (Bruker) στην περιοχή $500-4000\text{ cm}^{-1}$. Για την καταγραφή των φασμάτων των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών, προσαρμόστηκε στη συσκευή το εξάρτημα ATR με κρυστάλλο ZnSe. Το βάθος διείσδυσης στο δείγμα είναι έως τα 5-20 μm . Γενικά, το βάθος διείσδυσης είναι συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης και του δείκτη διάθλασης (Βλέπε κεφ. 3). Η φασματική ανάλυση κατά τη διάρκεια των μετρήσεων ορίστηκε στα 2 cm^{-1} .

Για τις μετρήσεις των φασμάτων των μικτών βαναδικών-τελλουρικών γυαλιών που συντέθηκαν, προηγήθηκε η μίξη των σπασμένων γυαλιών με KBr σε μορφή σκόνης. Στη συνέχεια η σκόνη τοποθετήθηκε σε κατάλληλη πρέσα και πιέστηκε σε υψηλές πιέσεις προκειμένου να σχηματιστεί ένα λεπτό στρώμα γυαλιού διαφανές στο υπέρυθρο, εφόσον το KBr δεν απορροφά στη συγκεκριμένη φασματική περιοχή. Έπειτα, η πρέσα που περιείχε το λεπτό στρώμα γυαλιού, τοποθετήθηκε μέσα στο φασματογράφο σε ειδική υποδοχή και έγινε η λήψη της διαπερατότητας των φασμάτων.

6 Περιγραφή της παρασκευής των γυαλιών και των πειραματικών διατάξεων



Σχήμα 6.3. 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 [5].



Σχήμα 6.4. Εσωτερική όψη φασματογράφου υπερύθρου (FTIR) της Bruker (Alpha).

6.4 Διάταξη μέτρησης ακουστικών παραμέτρων

Για τις μετρήσεις των ταχυτήτων διάδοσης του ήχου στα γυαλιά, χρησιμοποιήθηκε που περιλάμβανε τα εξής στοιχεία:

1. Ψηφιακή γεννήτρια συχνοτήτων
2. Ψηφιακό παλμογράφο
3. Πιεζοηλεκτρικά στοιχεία
4. Gel υπερήχων
5. Καλώδια σύνδεσης τύπου BNC

Ψηφιακή γεννήτρια συχνοτήτων

Για την παραγωγή παλμών, χρησιμοποιήθηκε ψηφιακή γεννήτρια υψηλής ακρίβειας με δυνατότητα παραγωγής διαφόρων κυματομορφών (ημιτονοδές, τριγωνικό, τετραγωνικό, gaussian) με δυνατότητα διαμόρφωσής τους. Ανάλογα το προς μελέτη υλικό (γεωμετρία και μέγεθος), η διάρκεια του πακέτου παλμών θα πρέπει να μπορεί να ρυθμίζεται κατάλληλα. Υπήρχε δυνατότητα ακριβούς ρύθμισης της συχνότητας, της περιόδου επανάληψης του κυματοπακέτου, καθώς και η δυνατότητα επιλογής ενός αριθμού διαφορετικών μορφών κυμάτων. Η γεννήτρια που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας TTi, μοντέλο TGP3151 με ένα κανάλι εξόδου και δυνατότητα επιλογής συχνότητας έως 50 MHz με βήμα mHz.

Ψηφιακός παλμογράφος

Ο παλμογράφος αποτελεί το πιο σημαντικό σύστημα στη διάταξη και είναι απαραίτητος για να ρυθμιστούν και να μετρηθούν με ακρίβεια οι επιθυμητές παράμετροι των σημάτων, καθώς και να γίνει αποθήκευση του σήματος σε ψηφιακό αρχείο για επεξεργασία του σε H/Y. Η δυνατότητα αυτή είναι ιδιαίτερη σημαντική καθώς οι δυνατότητες επεξεργασίας των δεδομένων αυξάνονται σημαντικά σε σχέση με έναν αναλογικό παλμογράφο. Άλλη δυνατότητα που έχει ο παλμογράφος είναι η υψηλή δειγματοληψία (sampling), καθώς και ο γρήγορος

μετασχηματισμός Fast Fourier Transform (F.F.T.) χωρίς την ανάγκη εξωτερικών συστημάτων ή software. Ο παλμογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν μάρκας Tektronix, μοντέλο TBS 1202B-EDU με δυνατότητα υποστήριξης 2 καναλιών και με μέγιστη συχνότητα στα 200 MHz.

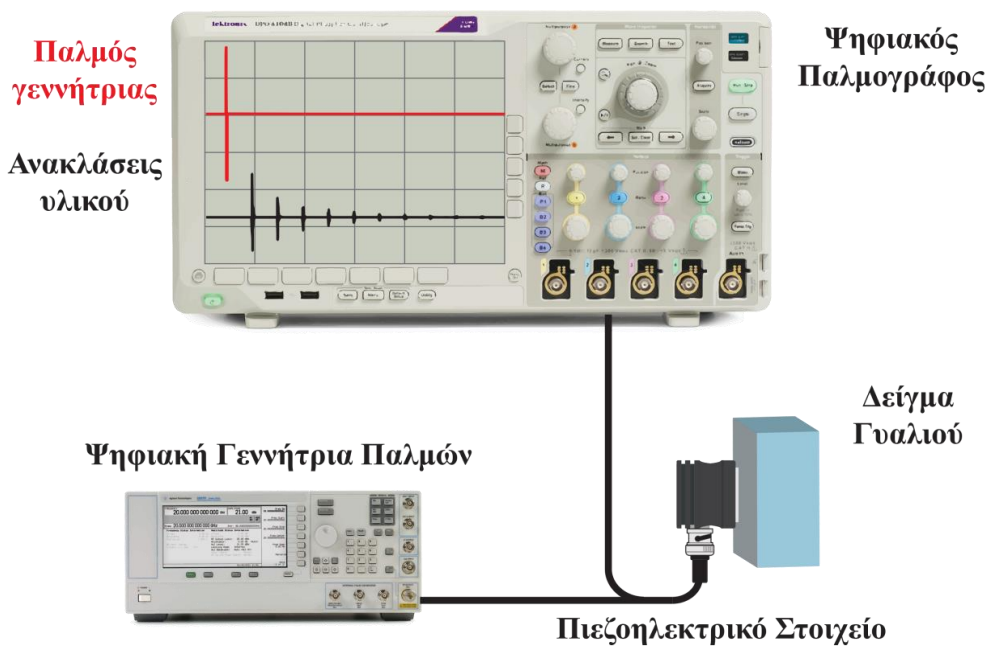
Πιεζοηλεκτρικά στοιχεία

Τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία είναι απαραίτητα για τη μετατροπή ηλεκτρικού σήματος σε ηχητικό κύμα. Η λειτουργία τους είναι αμφίδρομη, που σημαίνει πως χωρίς κάποια μετατροπή, το ίδιο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο μπορεί να μετατρέπει ένα ηλεκτρικό σήμα σε ηχητικό κύμα, αλλά και να μετατρέπει κάθε ηχητικό κύμα που λαμβάνει στο αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα. Για την τεχνική pulse-echo, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, καθώς το ίδιο χρησιμεύει ταυτόχρονα και ως πομπός και ως δέκτης. Ακόμη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία, το ένα θα χρησιμοποιείται ως πομπός και το άλλο ως δέκτης. Αναλόγως την εφαρμογή και το υλικό προς μελέτη, το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο θα πρέπει να είναι σε θέση να ανταποκριθεί στο εύρος των συχνοτήτων που μας ενδιαφέρει με ικανοποιητική απόκριση. Εάν το εύρος είναι αρκετά εκτεταμένο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν περισσότερα πιεζοηλεκτρικά με διαφορετικό εύρος συχνοτήτων.

Gel υπερήχων

Για τη βέλτιστη μετάδοση του ηχητικού κύματος σε κάποιο υλικό εφαρμόζεται gel υπερήχων στην επιφάνεια του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου που έρχεται σε επαφή με το υπό μελέτη υλικό. Εμπορικά, 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 θερμοκρασιακό εύρος που μας ενδιέφερε (θερμοκρασία δωματίου) χρησιμοποιήθηκε κοινή ιατρική υπερηχογραφική γέλη (gel), καθώς κρίθηκε αξιόπιστη και σχετικά οικονομική.

6 Περιγραφή της παρασκευής των γυαλιών και των πειραματικών διατάξεων



Σχήμα 6.5. Απεικόνιση διάταξης ακουστικής ηχογραφίας που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών. Διακρίνεται ο παλμογράφος με τις ανακλάσεις του ήχου στο γυαλί, η ψηφιακή γεννήτρια συχνοτήτων, το πιεζοηλεκτρικό που ήταν και πομπός και δέκτης στην τεχνική *pulse-echo*, και το δείγμα γυαλιού [5].

6.5 Διάταξη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης

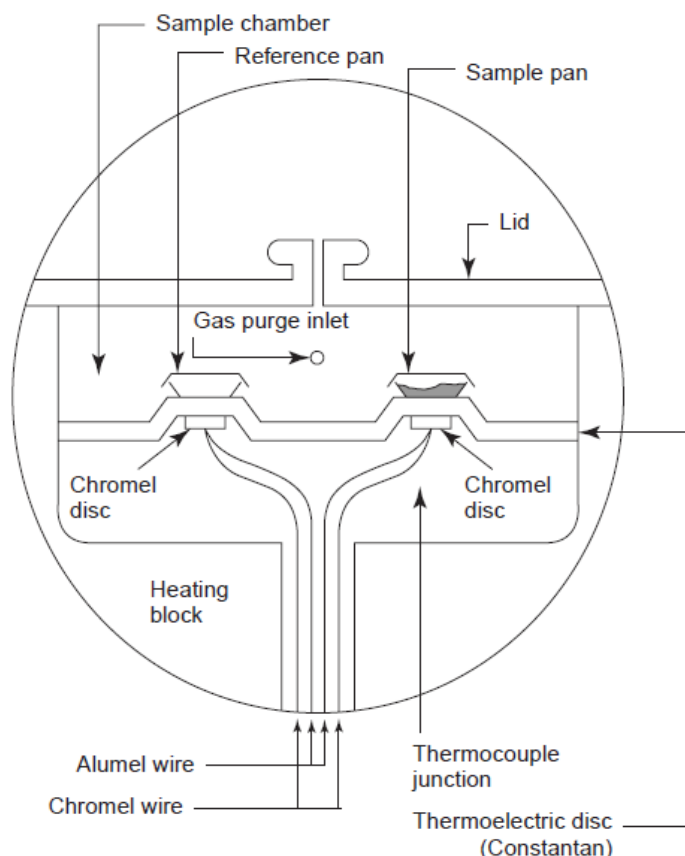
Για τις μετρήσεις των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης και κρυστάλλωσης των μικτών βαναδικών-τελλουρικών γυαλιών που συντέθηκαν στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής, χρησιμοποιήθηκε σύστημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Όλα τα θερμογραφήματα των αναφερόμενων γυαλιών σε όλες τις συστάσεις, καταγράφηκαν με τη χρήση θερμιδόμετρου DSC-50 (SHIMADZU) υπό δυναμική ροή N_2 για αδρανή ατμόσφαιρα. Η ροή του αζώτου ρυθμίστηκε στα 40 ml/min. Οι μάζες των γυαλιών σε όλες τις συστάσεις που μετρήθηκαν ήταν περίπου 4.5 mg και τα γυαλιά τοποθετήθηκαν μέσα σε ειδικά για DSC καψάκια αλουμινίου. Τα αλουμινένια καψάκια που χρησιμοποιήθηκαν άντεχαν σε μέγιστη θερμοκρασία 600°C σύμφωνα με τον κατασκευαστή και ως εκ τούτου η θερμοκρασία στο μηχάνημα ρυθμίστηκε να μην υπερβαίνει την εν λόγω θερμοκρασία.

Από τα θερμογραφήματα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για όλα τα γυαλιά προσδιορίστηκε ως το σημείο τομής του διχοτόμου της γωνίας μεταξύ των εφαπτομένων με την

6 Περιγραφή της παρασκευής των γυαλιών και των πειραματικών διατάξεων

καμπύλη μέτρησης. Ως θερμοκρασίες κρυστάλλωσης πάρθηκαν οι εξώθερμες κορυφές που ακολουθούσαν τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης. Τέλος, όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, των 10, 15 και 20°C/min, με σκοπό να γίνει θερμική ανάλυση.

Η μονάδα στο σύστημα DSC (ροής θερμότητας) φαίνεται στο σχήμα 6.6 και αποτελείται από έναν θερμοηλεκτρικό δίσκο για τη μεταφορά θερμότητας στο υλικό και στο δείγμα αναφοράς. Παρατηρούμε ότι τα υλικά (δείγμα αναφοράς και το υπό μελέτη υλικό) είναι τοποθετημένα σε δοχεία και οι βάσεις των υποδοχέων που τοποθετούνται τα καψάκια με τα υλικά είναι από δίσκους χρωμίου. Η θερμότητα ρέει μέσω των θερμοστοιχείων στους δίσκους χρωμίου και από εκεί μεταφέρεται στα καψάκια στα οποία υπάρχουν τοποθετημένα το δείγμα αναφοράς και το υλικό. Τα θερμοστοιχεία είναι καλώδια από κράματα χρωμίου και κράματα αλουμινίου κατάλληλα για τη μεταφορά θερμότητας και τον έλεγχο της θερμοκρασίας των δειγμάτων.



Σχήμα 6.6. Μονάδα DSC ροής θερμότητας [6].

6.6 Λοιπές βοηθητικές μετρήσεις (πυκνότητα, δείκτης διάθλασης)

Οι πυκνότητες των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών μετρήθηκαν με τη μέθοδο του Αρχιμήδη διαιρώντας τη μάζα των γυαλιών με τον όγκο χρησιμοποιώντας αιθανόλη σε θερμοκρασία δωματίου. Ακόμη, ο δείκτης διάθλασης των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών προσδιορίστηκε με διαθλασίμετρο Pulfrich [7].

Αναφορές

- [1] Α.Καλαμπούνιας, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, (2003).
- [2] J.Ferraro, K.Nakamoto, C.W.Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, (2003).
- [3] “CCD Acquisition Manual”, Jobin Yvon (1993).
- [4] Β.Δρακόπουλος, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, (2000).
- [5] Γ.Στογιαννίδης, Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, (2019).
- [6] A.Riga, R.Collins, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Willey & Sons (2006).
- [7] P.Mpourazanis, G.Stogiannidis, S.Tsigoias, G.N.Papatheodorou, A.G.Kalampounias, J. *Phys. and Chem. Solids*, 128 (2019) 43-50.

7 Φασματοσκοπική και ακουστική μελέτη του συστήματος $x\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62 \text{MgF}_2-0.38 \text{AlF}_3)$

7.1 Εισαγωγή.....	115
7.2 Πυκνότητα, δείκτης διάθλασης και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.....	116
7.3 Φάσματα Raman των μικτών φθοριοφωσφορικών υάλων.....	117
7.4 Ακουστικές μετρήσεις και ελαστικές ιδιότητες.....	122
7.5 Μετατροπή δικτύου από ιοντικό σε ομοιοπολικό.....	129
7.6 Συμπεράσματα.....	131
Αναφορές.....	132

7.1 Εισαγωγή

Είναι γνωστό ότι τα γυαλιά με βάση το φθόριο παρουσιάζουν οπτική διαφάνεια στο υπεριώδες και στο μέσο υπέρυθρο, λόγω της χαμηλής ατομικής πολωσιμότητας και της υψηλής συχνότητας συντονισμού του δεσμού φθορίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να έχουν χαμηλό δείκτη διάθλασης και ανώμαλη διασπορά [1, 2]. Εξαιτίας αυτών των φυσικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν, αυτά τα γυαλιά είναι χρήσιμα για συγκεκριμένες εφαρμογές στο υπέρυθρο [3, 4], αλλά και ως laser hosts στερεάς κατάστασης. Παρόλα αυτά, τα φθοριούχα γυαλιά επιδεικνύουν μικρή σκληρότητα και μηχανική αντοχή σε σύγκριση με τα βοριοπυριτικά και η σύνθεσή τους απαιτεί ειδικό εξοπλισμό και τεχνικές. Ένα ακόμη μειονέκτημά τους είναι, ότι αντιδρούν κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες και επίσης έχουν τάση να κρυσταλλώνουν.

Εν αντιθέσει με τα φθοριούχα γυαλιά, τα φωσφορικά γυαλιά είναι πιο σταθερά και έχουν καλύτερη ικανότητα σχηματισμού γυαλιού [5, 6]. Ακόμη, τα φωσφορικά γυαλιά έχουν υψηλή διαλυτότητα για δευτερογενή είδη ανιόντων και είναι κατάλληλα ως υλικά υποδοχής για ιόντα σπάνιων γαιών [7]. Επιπρόσθετα, τα εν λόγω γυαλιά, χρησιμοποιούνται ως ενεργά μέσα στα laser εξαιτίας της χαμηλής ενέργειας φωνονίων σε σύγκριση με τα βορικά γυαλιά, γεγονός που μειώνει τη μη-ακτινοβολητική ηλεκτρονική χαλάρωση/αποκατάσταση (relaxation) κατά τη διάρκεια της φωταύγειας [8].

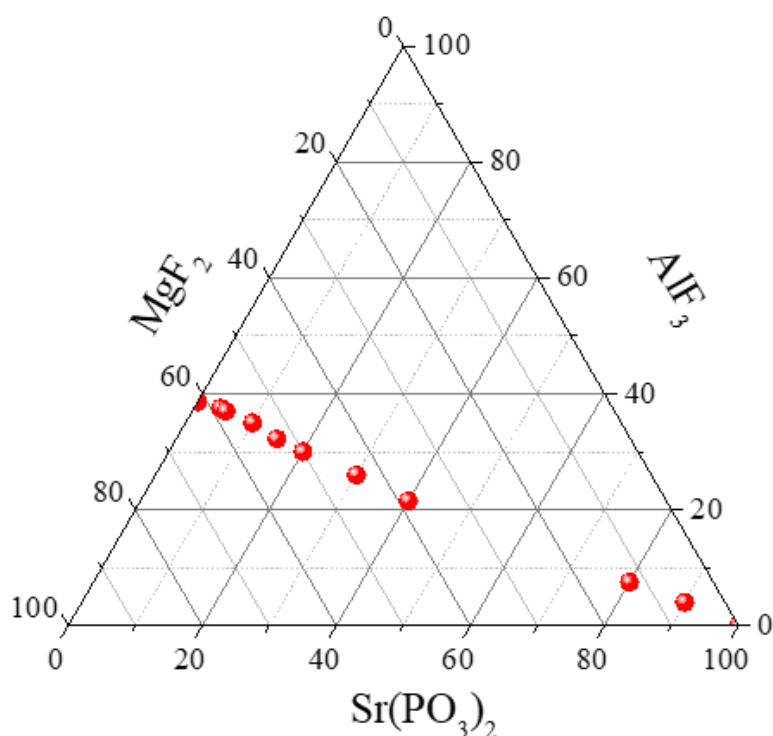
Τα ιοντικά φθοριούχα γυαλιά είναι άτυπα συστήματα υαλοποιητών και τα φωσφορικά ανήκουν στην κατηγορία των αρχέτυπων υάλων οξειδίων [9], αλλά τα μικτά φθοριούχα φωσφορικά γυαλιά συνδυάζουν κάποιες από τις καλύτερες ιδιότητες των επιμέρους συστατικών τους. Συγκεκριμένα, το ντοπάρισμα των φθοριούχων συστημάτων με μικρές ποσότητες φωσφορικών βελτιώνει την ικανότητα σχηματισμού γυαλιού στα φθοριούχα τήγματα, χωρίς να μειώνει παράλληλα τις οπτικές τους ιδιότητες. Επιπλέον, τα φθοριοφωσφορικά γυαλιά χρησιμοποιούνται εμπορικά σε τεχνολογίες των laser και σε εφαρμογές οπτικής γενικότερα λόγω των ξεχωριστών οπτικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν σε σχέση με τα καθαρά φωσφορικά και τα φθοριούχα γυαλιά [10-13].

Επειδή τα μικτά φθοριούχα φωσφορικά γυαλιά έχουν πολλές εφαρμογές, η κατανόηση των δομικών αλλαγών που συμβαίνουν κατά τη μετάβαση της σύστασης από τα φθοριούχα στα φωσφορικά είναι σημαντική. Σε αυτή τη μελέτη, θα αποδειχθεί αν είναι εφικτό να ελέγξουμε τη μετατροπή του ιοντικού χαρακτήρα των γυαλιών σε ομοιοπολικό, αλλάζοντας το κλάσμα PO_3^-/F^- . Στα πλαίσια της μελέτης του συστήματος $x\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$, προσδιορίσαμε τις ελαστικές ιδιότητές του χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ηχογραφίας. Ακόμη, εφαρμόσαμε τη φασματοσκοπία Raman για τη μελέτη της δομής και της σταθερότητας

των συγκεκριμένων υάλων και καθορίσαμε πολλές φυσικές και θερμικές ιδιότητες και τις συσχετίσαμε με τη δομή τους. Ως βασικό συστατικό των υάλων επιλέχτηκε το μεταφωσφορικό στρόντιο λόγω του μεγάλου εύρους εφαρμογών που έχει στα βιοενεργά γυαλιά. Το οξείδιο του στρόντιου ενισχύει την αναγέννηση των οστών και είναι αδιαφανές ως εμφύτευμα. Συνεπώς, η σημασία του οξειδίου του στρόντιου στην αναγέννηση οστών και η ομοιότητα των φωσφορικών υάλων με τα μεταλλικά στοιχεία των οστών, είναι μεγάλη για την κατανόηση της επίδρασης του SrO στις φυσικές και δομικές ιδιότητες των φωσφορικών γυαλιών.

7.2 Πυκνότητα, δείκτης διάθλασης και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

Οι πυκνότητες των γυαλιών μετρήθηκαν και προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο του Αρχιμήδη χρησιμοποιώντας αιθανόλη σε θερμοκρασία δωματίου. Ο δείκτης διάθλασης καθορίστηκε με διαθλασίμετρο Pulfrich και οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης χρησιμοποιώντας το σύστημα Netzsch 404C Pegasus. Το θερμοκρασιακό εύρος ήταν από θερμοκρασία δωματίου έως τους 1300 K, κρατώντας σταθερό ρυθμό θέρμανσης στα 10 K/min. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρι πλατίνας και ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε αντίστοιχη ποσότητα του $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Σχήμα 7.1. Αναπαράσταση των συστάσεων του συστήματος $x\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$.

7.3 Φάσματα Raman των μικτών φθοριοφωσφορικών υάλων

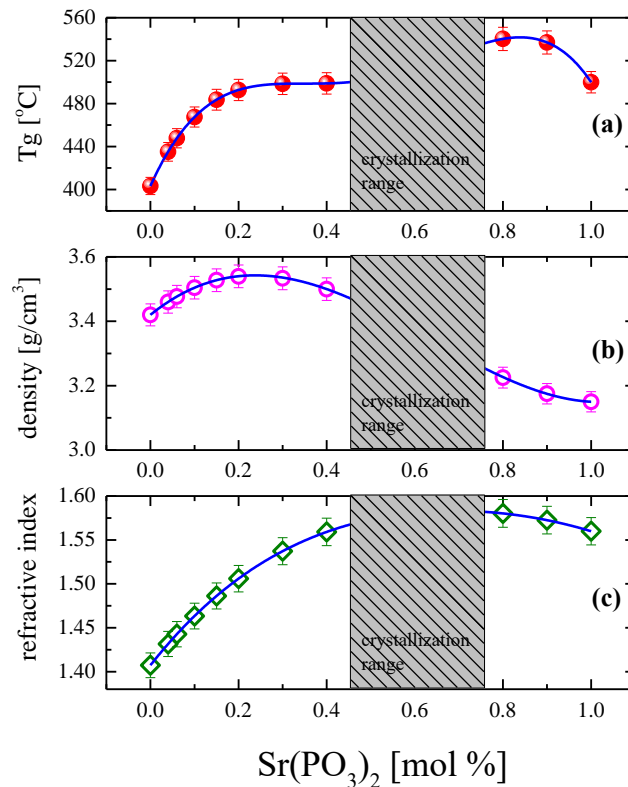
Τα φάσματα Raman Stokes καταγράφηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με χρήση laser ιόντων Ar^+ της Spectra Physics, το οποίο είναι υγρόψυκτο laser και λειτουργεί σε μήκος κύματος 514.5nm. Η ισχύς του laser στο δείγμα ήταν ~400mW. Το σκεδαζόμενο φως αναλύθηκε από τριπλό μονοχρωμάτορα (T-64000 Raman system, Jobin-Yvon) δουλεύοντας σε διπλή αφαιρετική κατάσταση (double-subtractive mode). Μετά από την ανάλυση το σήμα ανιχνεύθηκε από αισθητήρα τύπου CCD που ψυχόταν στους ~140K. Πειραματικά καταγράφηκαν και οι δύο γεωμετρίες πόλωσης, το πολωμένο φάσμα VV (κάθετη πόλωση προσπίπτοντος laser-κάθετη ανάλυση σκεδαζόμενου φωτός) και το αποπολωμένο φάσμα VH (κάθετη πόλωση προσπίπτοντος laser- οριζόντια ανάλυση σκεδαζόμενου φωτός). Η ανάλυση του οργάνου ήταν 3 cm^{-1} για όλο το σεί των φασμάτων, τόσο για το πολωμένο, όσο και για το αποπολωμένο φάσμα. Για τη διόρθωση πιθανόν μετατοπίσεων του μονοχρωμάτορα έγινε διαδικασία βαθμονόμησης με τη χρήση CCl_4 όπου ελέγχθηκαν και οι πολώσεις. Για την επίτευξη με ακρίβεια των επιθυμητών πολώσεων χρησιμοποιήσαμε πολωτές Glan και Glan-

Thompson με συντελεστές 10^{-6} και 10^{-7} , αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, με τη σωστή ρύθμιση του χρόνου των σαρώσεων επιτεύχθηκε υψηλός λόγος σήματος-θορύβου

Με στόχο την κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων των φθοριοφωσφορικών γυαλιών, μετρήθηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 7.2 (α). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αυξάνει μέχρι $x = 0.2$, εμφανίζεται σταθερή κάτω και πάνω από την κρυστάλλωση, ενώ για συστάσεις $x \geq 0.9$ εμφανίζει τάση μείωσης. Εν γένει, η δομή των γυαλιών σχετίζεται με τη θερμική τους σταθερότητα. Με βάση τα πειραματικά μας δεδομένα, φαίνεται ότι για αυξανόμενο περιεχόμενο φωσφορικών, τα γυαλιά παρουσιάζουν θερμική σταθερότητα.

Το σχήμα 7.2 (β) δείχνει την αλλαγή της πυκνότητας με το περιεχόμενο των φωσφορικών. Οι μετρήσεις της πυκνότητας αποτελούν πολύτιμο εργαλείο για την κατανόηση των επαγόμενων από τη σύσταση αλλαγών στο δίκτυο των γυαλιών. Αλλαγές στον αριθμό συσχέτισης και/ή στη διασύνδεση των ενδιάμεσων ειδών του γυαλιού υποδηλώνουν μετασχηματισμό από χαλαρή διάταξη σε πιο συμπαγή δομή και αντιστρόφως. Όλες αυτές οι αλλαγές αντανακλώνται στην εξάρτηση της σύστασης από την πυκνότητα. Η αλλαγή της πυκνότητας συναρτήσει του φωσφορικού περιεχομένου μπορεί να κατανοηθεί στα πλαίσια των αλλαγών των όγκων των ανιόντων στο δίκτυο των γυαλιών. Η παρατηρούμενη μείωση της πυκνότητας με περαιτέρω αύξηση του λόγου PO_3^-/F^- σχετίζεται με αλλαγές στον ανιονικό όγκο. Πράγματι, ο όγκος του ανιόντος του F^- είναι τρεις φορές μικρότερος από τον όγκο του PO_3^- . Η αύξηση της πυκνότητας για χαμηλό κλάσμα PO_3^-/F^- (υψηλό περιεχόμενο από AlF_3) πιθανόν σχετίζεται με την τοποθέτηση των κατιόντων στις τετραεδρικές φωσφορικές ομάδες από ιόντα Al^+ που δημιουργούν γεφυρωμένους δεσμούς P-O-Al [14, 15].

Στο σχήμα 7.2 (γ) παρουσιάζονται οι αλλαγές στο δείκτη διάθλασης, οι οποίες δεν είναι μονότονες με το φωσφορικό περιεχόμενο. Μέχρι τα 0.4 mol % $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ που είναι κάτω από το εύρος κρυστάλλωσης, ο δείκτης διάθλασης αυξάνει από 1.4 μέχρι περίπου 1.55, ενώ για μεγαλύτερο περιεχόμενο σε φωσφορικό πάνω από την περιοχή κρυστάλλωσης μειώνεται ελαφρά υποδηλώνοντας αλλαγές στη δομή πριν και μετά την κρυστάλλωση. Απαιτούνται πρόσθετες μελέτες για την κατανόηση της μη-μονότονης συμπεριφοράς του δείκτη διάθλασης συναρτήσει του λόγου του φωσφορικού προς το ανιόν του φθορίου.



Σχήμα 7.2. Εξάρτηση της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης (α), πυκνότητα (β) και δείκτη διάθλασης (γ) από το περιεχόμενο $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ στα φθοριοφωσφορικά γυαλιά.

Στο σχήμα 7.3 παρουσιάζονται τα πολωμένα φάσματα (VV) και τα αποπλωμένα (VH) φάσματα Raman Stokes των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών σε θερμοκρασία δωματίου. Το φάσματα περιλαμβάνουν και τους τρεις διαφορετικούς τύπους γυαλιών, τα φθοριούχα, τα φωσφορικά, και τα ενδιάμεσα φθοριοφωσφορικά γυαλιά. Σε μεγαλύτερο περιεχόμενο σε φθόριο το φάσμα γίνεται πιο απλό από το πλήρες σετ των γυαλιών και σχεδόν όλες οι ζώνες παρουσιάζουν ισχυρή πόλωση.

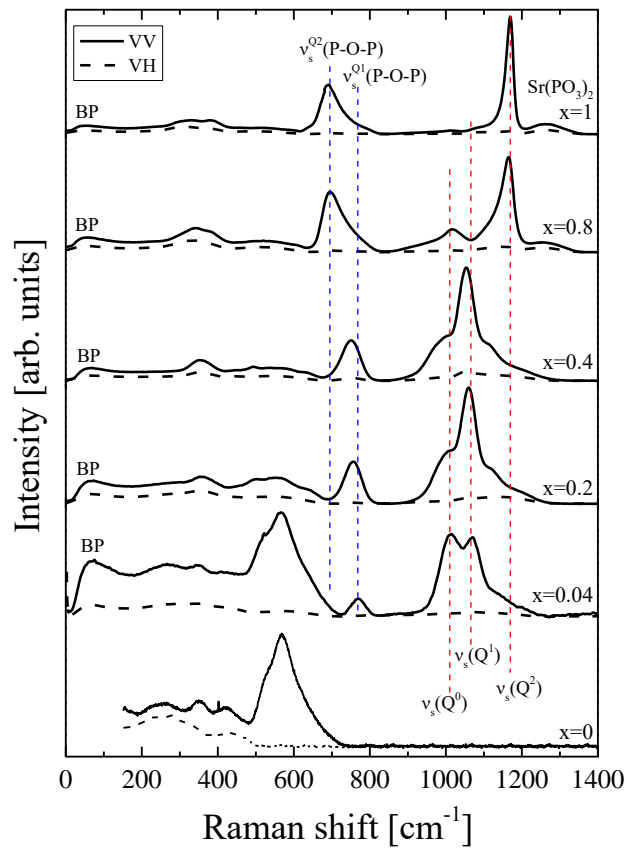
Τα φθοριούχα και τα φωσφορικά γυαλιά είναι οριακές περιπτώσεις. Η δομή του γυαλιού $0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3$ είναι τρισδιάστατο οκταεδρικό δίκτυο που αποτελείται από τα οκτάεδρα AlF_6^{-3} ιοντικού χαρακτήρα. Η προσθήκη της αλκαλικής γαίας MgF_2 ενισχύει το σχηματισμό γυαλιού και τροποποιεί το δίκτυο [16, 17]. Από την άλλη μεριά, η δομή του γυαλιού από $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ μοιάζει με ομοιοπολικό πολυμερές δίκτυο από τετραεδρικές μονάδες PO_4 με δύο μη-γεφυρωμένα οξυγόνα (O_T) στη διευθέτηση αλυσίδων και δακτυλίων. Η βασική δομική μονάδα είναι η ομοιοπολική τετραεδρική φωσφορική ομάδα με δύο γεφυρωμένα και δύο μη-γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου, παρόλο που ο δεσμός μεταξύ των ιόντων των τροποποιητών και

των μη-γεφυρωμένων ατόμων οξυγόνου είναι στη φύση του ιοντικός. Με την εισαγωγή των φωσφορικών στο φθοριούχο γυαλί καταλήγουμε στο σχηματισμό ομάδων οκταέδρων από $\text{Al}(\text{O},\text{F})_6$ συνδέοντας τις βασικές δομικές μονάδες των δύο γυαλιών [17, 18]. Στις συστάσεις των μεταφωσφορικών το φωσφορικό δίκτυο αποτελείται κυρίως από $[\text{PO}_2(\text{O}_\text{T})_2]^-$ (Q^2) ομάδες, ενώ σε μικρότερες συστάσεις το δίκτυο είναι προοδευτικά λιγότερο πολυμερές και σχηματίζεται από πυρο-φωσφορικό $[\text{PO}(\text{O}_\text{T})_3]^{2-}$ (Q^1) και απομονωμένο ορθο-φωσφορικό $[\text{P}(\text{O}_\text{T})_4]^{3-}$ (Q^0) [17, 18].

Η μετάβαση από ιοντικό (φθοριούχο) σε ομοιοπολικό (φωσφορικό) δίκτυο αντανakλάται στη συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης καθώς αυξάνεται το φωσφορικό περιεχόμενο στα γυαλιά. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παρουσιάζει μέγιστη τιμή κοντά στα 80 mol % $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$. Συνεπώς σε αυτήν την τιμή, η συγκεκριμένη σύσταση γυαλιού έχει το πιο άκαμπτο δίκτυο.

Στα φθοριοφωσφορικά γυαλιά, η μικρής κλίμακας δομή αντανakλάται στα φάσματα Raman με μια σειρά έντονων και ισχυρά πολωμένων μπαντών που σχετίζονται με είδη τετραέδρων PO_4 διαμορφωμένα με 2, 3 και 4 μη-γεφυρωμένα οξυγόνα σε κάθε τετράεδρο, ονόματι είδη Q^2 , Q^1 , Q^0 . Το φάσμα Raman του γυαλιού $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ δείχνει δύο έντονες ζώνες στα ~ 691 και στα 1170 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε συμμετρικές δονήσεις P-O-P μεταξύ γειτονικών φωσφορικών τετραέδρων $[\text{PO}_2(\text{O}_\text{T})_2]^-$. Οι κορυφές στα ~ 330 και 385 cm^{-1} σχετίζονται με δονήσεις κάμψης των ειδών Q^2 . Οι ασθενείς κορυφές στα ~ 1015 και 1266 cm^{-1} σχετίζονται με συμμετρικές δονήσεις τάσης των Q^1 και ασύμμετρων δονήσεων τάσης των Q^2 [17, 18].

Στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων του φάσματος Raman κυριαρχεί ένα φασματικό χαρακτηριστικό που υπάρχει σε όλες τις μη-κρυσταλλικές φάσεις, ονόματι κορυφή Boson. Η χαρακτηριστική αυτή κορυφή του φάσματος είναι υπό συνεχή συζήτηση παρ' όλες τις πολλές πειραματικές μελέτες έως σήμερα [19-20]. Σχετίζεται με το σπάσιμο των κανόνων επιλογής που υπάρχουν στα κρυσταλλικά στερεά με περιοδικότητα πλέγματος. Η απουσία χαμηλών συχνοτήτων ζωνών δεν επιτρέπει την εύκολη διερεύνηση της κορυφής Boson, η οποία αναμένεται κάτω από 100 cm^{-1} για τους περισσότερους υάλους οξειδίων. Η ένταση της κορυφής Boson ακολουθεί το θερμικό παράγοντα πληθυσμού Bose και αναμένεται να είναι ασθενής σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνεται. Οι φασματικές ιδιαιτερότητες της κορυφής Boson έχουν παρουσιαστεί αλλού [21-23] και είναι πέρα από το σκοπό της παρούσας μελέτης.



Σχήμα 7.3. Πολωμένο φάσμα (VV) και αποπλωμένο (VH) φάσμα Raman Stokes των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών για συγκεκριμένες συστάσεις σε συγκεκριμένες συνθήκες.

7.4 Ακουστικές μετρήσεις και ελαστικές ιδιότητες

Για τις μετρήσεις ακουστικής φασματοσκοπίας χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια συχνοτήτων 50-MHz (TTi, Model: TGR 1040) προκειμένου να διεγείρει το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο. Το σήμα εξόδου στάλθηκε σε ψηφιακό παλμογράφο 150 MHz (TEKTRONIX, Model: TBS1152B) και στη συνέχεια μεταδιδόταν σε υπολογιστή για περαιτέρω ανάλυση. Ο παλμογράφος ήταν προγραμματισμένος να λειτουργεί σε επαναλαμβανόμενο τρόπο και ψηφιοποιούσε το σήμα ανάκλασης RF σε κατάλληλη συχνότητα. Ακόμη, ο παλμογράφος ήταν συγχρονισμένος με το σήμα σκανδαλισμού εξόδου που παρείχε η γεννήτρια συχνοτήτων με συγκεκριμένη επαναλαμβανόμενη συχνότητα. Επιπλέον, τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία σε λειτουργία X και Y (Olympus NDT) λειτουργούσαν στη θεμελιώδη συχνότητα των 10 MHz και χρησιμοποιούνταν για να παράγουν και να λαμβάνουν τα διαμήκη και εγκάρσια ηχητικά κύματα σε θερμοκρασία δωματίου.

Γενικά, οι ταχύτητες των διαμήκων κυμάτων ($v_L = 2d/t_L$) και των εγκάρσιων ($v_T = 2d/t_T$) υπολογίστηκαν από το πάχος του υλικού d , το οποίο καθορίστηκε χρησιμοποιώντας μικρόμετρο και από το χρόνο μεταξύ δύο διαδοχικών ανακλάσεων. Η απόσταση και το διάστημα χρόνου που απαιτούνταν για τα ηχητικά κύματα ώστε να ταξιδέψουν στο υγρό μέσο ήταν οι κύριες πηγές σφαλμάτων για τον καθορισμό της ταχύτητας των υπερήχων. Ο ακριβής χρόνος μετρήθηκε εφαρμόζοντας την τεχνική της χρονοσυσχέτισης με ακρίβεια καλύτερη από 5 m/s. Το συνολικό σφάλμα στον καθορισμό της ταχύτητας του ήχου που καταλήγει από την απόσταση και από τον χρόνο εφαρμόζοντας την τεχνική χρονοσυσχέτισης προβλέπεται ότι είναι μικρότερο από 0.2 %. Αν $r^{(1)}(t)$ και $r^{(2)}(t)$ είναι τα λαμβανόμενα σήματα, τότε οι εντάσεις των κανονικοποιημένων σημάτων σχετίζονται ως εξής:

$$r^{(2)}(t) = r^{(1)}(t - t_s) \quad (7.1)$$

Η χρονοσυσχέτιση των δύο σημάτων RF δίνεται από τη σχέση:

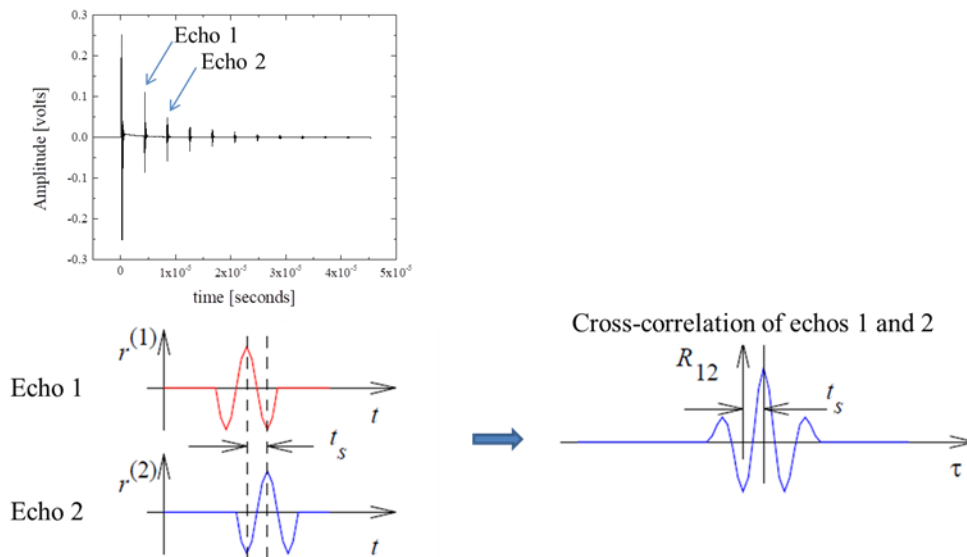
$$R_{12}(\tau) = \frac{1}{2T} \int_T r^{(1)}(t)r^{(2)}(t + \tau)dt \quad (7.2)$$

Η συνάρτηση χρονοσυσχέτισης έχει μέγιστο στο $\tau = t_s$ όπως φαίνεται στο σχήμα 7.4. Ο χρόνος t_s είναι και για το L (διαμήκες κύμα) και για το T (εγκάρσιο κύμα) και αντιστοιχεί στο χρόνο που διαχωρίζει δύο διαδοχικές ηχώ στο πίσω τοίχωμα. Το πλάτος του ηχητικού κύματος

μειώνεται εκθετικά με την απόσταση που ταξιδεύει καθώς διασχίζει το μέσο διάδοσης και η σταθερά απόσβεσης υπολογίζεται από τα πλάτη των ανακλάσεων των ηχητικών κυμάτων από το ίχνος του πεδίου των χρόνων, όπως φαίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$a_f = \frac{-20}{2(m-n)} \log\left(\frac{I_m}{I_n}\right) \quad (7.3)$$

Σε αυτή την εξίσωση I_m και I_n είναι τα μέγιστα πλάτη των ανακλάσεων του m και n παλμού εκφρασμένα σε Volts.



Σχήμα 7.4. Εκτίμηση της ταχύτητας με τη χρήση χρονοσυσχέτισης. Η ταχύτητα μπορεί να βρεθεί από το πάχος του δείγματος και από το χρόνο μεταξύ δύο διαδοχικών γραμμών RF. Η συνολική ακρίβεια που προκύπτει στη μέτρηση της ταχύτητας είναι καλύτερη από ± 5 m/s.

Τα πειραματικά αποτελέσματα από την ηχητική μελέτη για όλα τα γυαλιά παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 1.

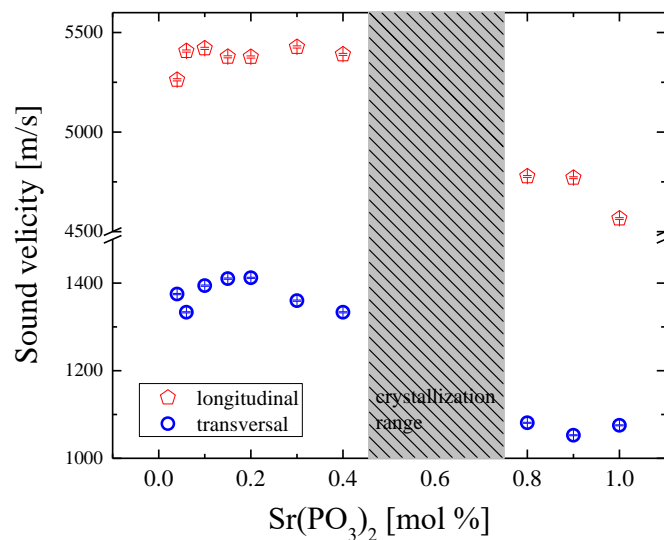
Πίνακας 1. Πειραματικά αποτελέσματα από την ηχητική μελέτη για τα γυαλιά $x\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$.

Sr(PO ₃) ₂ Γραμμομοριακό κλάσμα	Διαμήκης ταχύτητα ήχου (m/s)	Εγκάρσια ταχύτητα ήχου (m/s)	Μέτρο ελαστικότητας όγκου (GPa)	Μέτρο του Young (GPa)	Λόγος Poisson	Συντελεστής απόσβεσης (Np/cm)
0	5262.6	1375.0	87.1	19.1	0.313	0.177
0.04	5406.9	1333.4	93.4	18.1	0.318	0.921
0.06	5420.4	1394.2	93.8	19.9	0.314	0.231
0.1	5378.1	1410.2	92.6	20.5	0.313	0.264
0.15	5377.3	1412.1	92.9	20.6	0.313	0.128
0.2	5427.6	1359.9	95.3	19.1	0.316	0.266
0.3	5390.2	1333.4	93.3	18.2	0.317	0.328
0.4	4777.4	1081.1	68.5	11.1	0.323	0.869
0.8	4770.6	1052.6	67.5	10.3	0.324	1.530
0.9	4565.9	1075.3	60.8	10.7	0.321	0.238
1.0	4565.8	1075.3	60.5	10.9	0.321	0.220

Η ταχύτητα του ήχου είναι σημαντική φυσική ιδιότητα και παίζει σημαντικό ρόλο στην κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων και στη δυναμική απόκριση στη συμπεκνωμένη φάση. Οι πειραματικές διαμήκεις και εγκάρσιες ταχύτητες φαίνονται στο σχήμα 7.5. Και οι δύο ταχύτητες του ήχου παραμένουν σχεδόν σταθερές ή παρουσιάζουν μια μικρή αύξηση μέχρι τα 0.2 mol% σε φωσφορικό περιεχόμενο και πέρα από αυτή τη σύσταση παρατηρείται συνολική μείωση. Οι μετρήσεις της ταχύτητας του ήχου παρουσιάζουν τις ίδιες επαγόμενες αλλαγές από τη σύσταση στο δίκτυο του γυαλιού, όπως και οι μετρήσεις της πυκνότητας. Ο βαθμός της ακαμψίας του δικτύου έχει επίδραση στη συσχέτιση μεταξύ των ταχυτήτων του ήχου και της ενδιάμεσης κλίμακας τάξη.

Ακόμη, τα φάσματα Raman υποδεικνύουν το σχηματισμό οκταεδρικών ομάδων Al(O,F)₆ μέσω της εισαγωγής του μεταφωσφορικού στο φθοριούχο γυαλί για τη διασύνδεση

των βασικών δομικών μονάδων των μεταφωσφορικών και φθοριούχων υποδικτύων. Αυτή η δομική αλλαγή έκανε την τοποθέτηση των αλυσίδων φωσφόρου λιγότερο πυκνή σε σχέση με το φθοριούχο δίκτυο, γεγονός το οποίο αντανακλάται από τη συνεχή μείωση των ταχυτήτων του ήχου καθώς ο λόγος PO_3^-/F^- αυξάνεται.

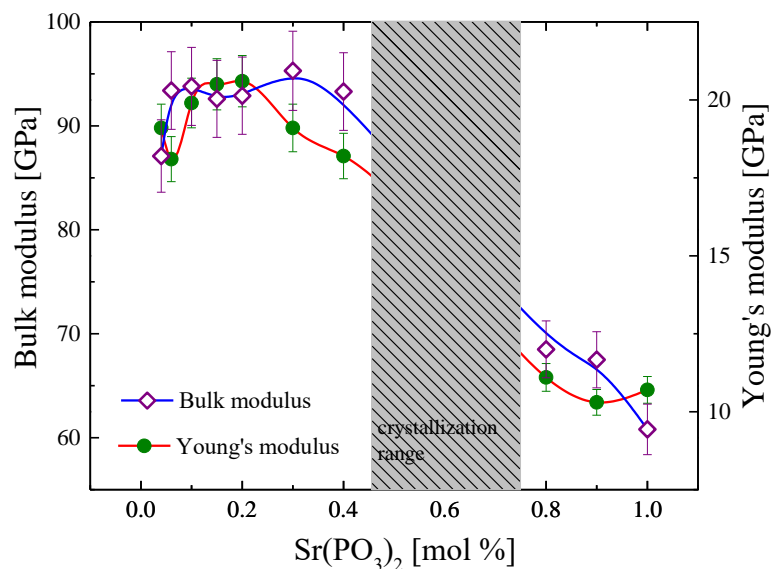


Σχήμα 7.5. Διαμήκειες και εγκάρσιες ταχύτητες του ήχου σε μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά σε θερμοκρασία δωματίου.

Πληροφορία που αφορά τη σταθερά δύναμης τάσης του δεσμού και την πυκνότητα διασύνδεσης μπορεί να αποκτηθεί υπολογίζοντας το μέτρο ελαστικότητας όγκου των γυαλιών. Μια σύγκριση μεταξύ του μέτρου ελαστικότητας όγκου και του μέτρου του Young παρουσιάζεται στο σχήμα 7.6 για το πλήρες εύρος των συστάσεων σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάμηκες και το εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, όπως το μέτρο του Young και το μέτρο ελαστικότητας όγκου, τα οποία δεν παρουσιάζονται γραφικά για λόγους απλότητας. Και οι δύο παράμετροι εμφανίζουν παρόμοια τάση, όπως και οι ταχύτητες του ήχου. Η παρατηρούμενη μείωση στο διάμηκες και εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας προφανώς σχετίζεται με την ασθενή τάση της αλλαγής του αριθμού ένταξης με αυξανόμενο το φωσφορικό περιεχόμενο.

Επιπλέον, ο τύπος του δεσμού του δικτύου επηρεάζει ισχυρά το μέτρο ελαστικότητας όγκου. Το πέρασμα από ιοντικό δίκτυο (όριο φθοριούχου) σε ομοιοπολικό (όριο φωσφορικού)

με αυξανόμενο κλάσμα PO_3^-/F^- αντανακλάται στο μέτρο ελαστικότητας όγκου. Αύξηση στο φωσφορικό περιεχόμενο καταλήγει σε αύξηση του ατομικού όγκου με παράλληλη μείωση του μέτρου ελαστικότητας όγκου. Αυτή η παρατήρηση αναμένεται καθώς και οι δύο παράμετροι σχετίζονται με βάση την εξίσωση $KV_a^m=c$, όπου ο εκθετικός όρος $m=4$ για γυαλιά οξειδίων [24]. Η μείωση του μέτρου ελαστικότητας του όγκου με το φωσφορικό περιεχόμενο μπορεί επίσης να σχετιστεί με την κατανομή των ειδών Q και το σχηματισμό επιπρόσθετων μη-γεφυρωμένων ατόμων οξυγόνου, τα οποία μειώνουν την ακαμψία του δικτύου των γυαλιών. Η μείωση στη συσχέτιση των τετραέδρων του φωσφόρου στο δίκτυο καταλήγει σε πιο χαλαρή δομή και επομένως μειώνεται η ταχύτητα και το μέτρο ελαστικότητας. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί και για γυαλιά με βάση το τελλούριο [25, 26].

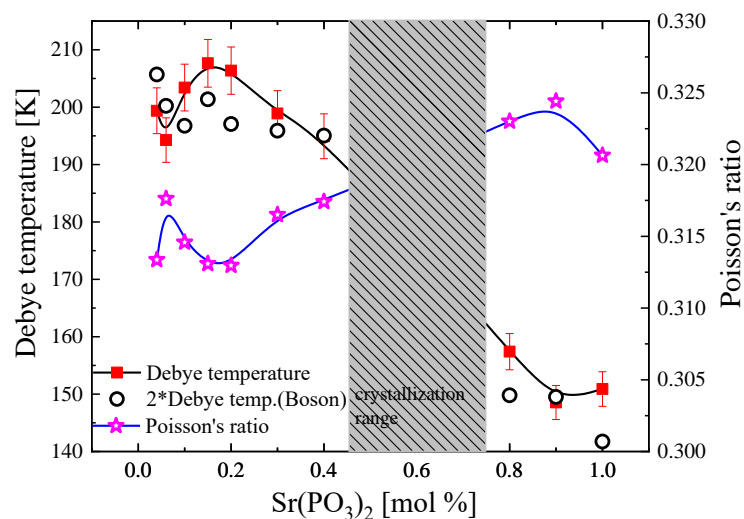


Σχήμα 7.6. Μέτρο ελαστικότητας όγκου και Young συναρτήσεϊ του φωσφορικού περιεχομένου σε θερμοκρασία δωματίου.

Το σχήμα 7.7 δείχνει την εξάρτηση του λόγου Poisson και της θερμοκρασίας Debye των φθοριοφωσφορικών γυαλιών από τη σύσταση με αυξανόμενο φωσφορικό περιεχόμενο σε θερμοκρασία δωματίου. Η θερμοκρασία Debye αποκαλύπτει ανάλογη τάση με τη διαμήκη και εγκάρσια ταχύτητα. Από την άλλη μεριά, ο λόγος Poisson παραμένει σχεδόν σταθερός (αλλάζει μόνο στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο) με το λόγο PO_3^-/F^- . Η θερμοκρασία Debye μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της πυκνότητας διασύνδεσης. Τιμές του λόγου Poisson της τάξης 0.1-0.2 είναι ενδεικτικές υψηλής πυκνότητας διασυνδέσεων, ενώ τιμές σε εύρος 0.3-0.5

αποκαλύπτουν χαμηλή πυκνότητα διασυνδέσεων [25]. Σε αυτά τα μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά οι τιμές του λόγου Poisson ποικίλουν μεταξύ 0.31 και 0.32. Ο μετασχηματισμός διασύνδεσης είναι σχετικά χαμηλός και το δίκτυο των γυαλιών χαρακτηρίζεται από χαμηλή πυκνότητα διασύνδεσης

Γενικά, μικρός λόγος Poisson σημαίνει μειωμένη σύζευξη των ηχητικών κυμάτων από έναν τρόπο διάδοσης σε άλλον. Αυτό σημαίνει ότι ένα εγκάρσιο κύμα θα παραμείνει εγκάρσιο κύμα χωρίς να μεταφέρει ενέργεια σε διαμήκες κύμα. Αυτή η ικανότητα να κρατούνται οι διαφορετικοί τρόποι διάδοσης ξεχωριστοί είναι μεγάλης σημασίας στις ακουστικές εικόνες και σε συσκευές διάδοσης κυμάτων, όπου το σήμα θα μπορούσε να παραμορφωθεί εάν μεταφερόταν σε πολλούς αλληλοεπιδρώντες τρόπους διάδοσης, καθένας με τη δική του ταχύτητα και σχέσεις διασποράς [18].



Σχήμα 7.7. Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας Debye και του λόγου Poisson συναρτήσει του φωσφορικού περιεχομένου σε θερμοκρασία δωματίου.

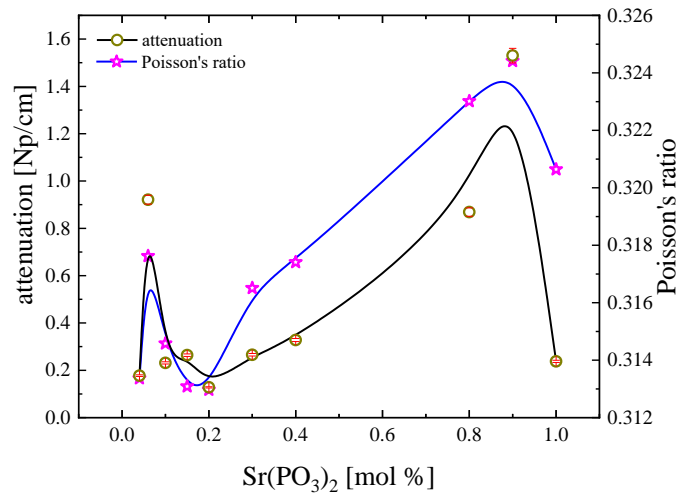
Ένα άλλο ενδιαφέρον θέμα είναι η σύγκριση μεταξύ της θερμοκρασίας Debye υπολογισμένη από τις ελαστικές ιδιότητες και της θερμοκρασίας Debye υπολογισμένης από τη συχνότητα της κορυφής Boson. Από τη κορυφή Boson μπορεί να προσδιοριστεί η εν λόγω θερμοκρασία από την παρακάτω σχέση:

$$\theta_D = h\omega_D/2\pi k_B \quad (7.4)$$

όπου h η σταθερά του Planck, k_B η σταθερά Boltzmann και ω_D η συχνότητα Debye. Επιπρόσθετα, εκτός του υπολογισμού της θερμοκρασίας Debye από τις ελαστικές ιδιότητες, υπολογίστηκε και με βάση την κορυφή Boson από το μέγιστο αυτής. Τα αποτελέσματα φαίνονται για σύγκριση στο σχήμα 7.7. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η υπολογισμένη με βάση τις ελαστικές ιδιότητες θερμοκρασία Debye είναι σχεδόν διπλάσια από αυτήν που υπολογίστηκε από την κορυφή Boson. Αυτή η διαφορά, είχε επίσης παρατηρηθεί και σε προηγούμενη μελέτη [27] και πιθανά εξηγείται από το γεγονός ότι οι συχνότητες Debye και Boson δεν είναι ίδιες, αλλά διαφέρουν κατά ένα παράγοντα που σχετίζεται με τη σταθερά σύζευξης $C(\omega)$, η οποία είναι άγνωστη για το δεδομένο σύστημα [28, 29]. Η συγκεκριμένη σταθερά, εκφράζει τη σύζευξη μεταξύ φωνονίων και φωτονίων, η οποία επηρεάζει την ένταση της σκέδασης Raman.

Η σταθερά απόσβεσης συναρτήσκει του φωσφορικού περιεχομένου σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζεται στο σχήμα 7.8. Επίσης παρουσιάζεται και ο λόγος Poisson για σύγκριση. Πολλοί παράγοντες θα πρέπει να ληφθούν υπόψη με σκοπό να εκτιμήσουμε την απόσβεση, όπως είναι οι απώλειες λόγω σκέδασης και περίθλασης, η τραχύτητα της επιφάνειας, ο μη-παράλληλισμός των επιφανειών των γυαλιών, η απώλεια λόγω υγρού επαφής πιεζοηλεκτρικού και γυαλιού, κ.α. Σε αυτή τη μελέτη, οι τραχιές επιφάνειες και οι μη-παράλληλες επιφάνειες των δειγμάτων των γυαλιών έχουν αποφευχθεί, όπως έχει περιγραφεί στο πειραματικό μέρος. Οι απώλειες από το υγρό έχουν εκτιμηθεί και ληφθεί υπόψη στον υπολογισμό της σταθεράς απόσβεσης. Οι απώλειες λόγω σκέδασης και περίθλασης έχουν εκτιμηθεί με βάση δεδομένη διαδικασία που είναι διαθέσιμη βιβλιογραφικά [30].

Η απορρόφηση που προκαλείται από περίθλαση βρέθηκε αμελητέα, όπως αναμενόταν για τη συχνότητα των 10 MHz, επειδή το πάχος του υγρού μεταξύ του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου και του δείγματος του γυαλιού ήταν πολύ λεπτό (~mm). Με τον αυξανόμενο λόγο PO_3/F^- , η δομή των φθοριοφωσφορικών γυαλιών χαρακτηρίζεται από τον προοδευτικό σχηματισμό των τετραεδρικών μονάδων (είδη Q) με επιπρόσθετα μη-γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου. Αυτή η σταδιακή μείωση της ένταξης των Q μειώνει τη λειτουργικότητα της μονάδας. Το σπάσιμο των δεσμών δημιουργεί ασυνέχεια και καταστέλλει την ακαμψία του συνεχούς δικτύου, το οποίο με τη σειρά του αποσβαίνει τη διάδοση της ενέργειας των ηχητικών κυμάτων στο δίκτυο του γυαλιού.



Σχήμα 7.8. Γραφική απεικόνιση της σταθεράς απόσβεσης και του λόγου Poisson συναρτήσει του φωσφορικού περιεχομένου σε θερμοκρασία δωματίου για σύγκριση.

7.5 Μετατροπή δικτύου από ιοντικό σε ομοιοπολικό

Σε μια προσπάθεια να ποσοτικοποιήσουμε τη μετατροπή του ιοντικού χαρακτήρα αυτών των γυαλιών με βάση το λόγο $\text{PO}^{3-}/\text{F}^-$, θα πρέπει να γίνει εκτίμηση των διαφορών ηλεκτραρνητικότητας.

Εν γένει, η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta\chi = \sum x_i \Delta\chi_i \quad (7.5)$$

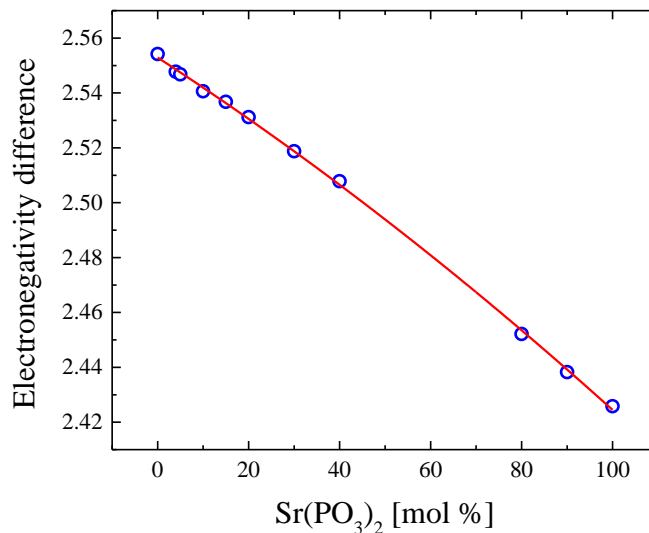
όπου $\Delta\chi_i$ είναι η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας των ξεχωριστών στοιχείων και υπολογίζεται από την ηλεκτραρνητικότητα ανιόντος και κατιόντος κατά Pauling:

$$\Delta\chi_i = \chi_{anion} - \chi_{cation} \quad (7.6)$$

Στην περίπτωση των οξειδίων, η ηλεκτραρνητικότητα X_{eq} μπορεί να υπολογιστεί με βάση την εξίσωση:

$$X_{eq} = \frac{N}{\sum \frac{\nu}{X}} \quad (7.7)$$

όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων στη μοριακή εξίσωση των οξειδίων, ν είναι ο αριθμός των ατόμων του κάθε στοιχείου στη μοριακή εξίσωση των οξειδίων και X η αρχική (προ δεσμού) ηλεκτραρνητικότητα του κάθε στοιχείου με βάση την κλίμακα Pauling. Οι τιμές των διαφορών ηλεκτραρνητικότητας παρουσιάζονται στο σχήμα 7.9 συναρτήσει του φωσφορικού περιεχομένου, όπου η μονότονη μείωση υποδηλώνει ότι ο ισχυρά ιοντικός χαρακτήρας των γυαλιών μειώνεται με αύξηση του φωσφορικού περιεχομένου.



Σχήμα 7.9. Γραφική απεικόνιση της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας συναρτήσει του φωσφορικού περιεχομένου σε θερμοκρασία δωματίου. Η γραμμή αντιστοιχεί σε πολυώνυμο δευτέρου βαθμού και χρησιμοποιείται ως οδηγός για το μάτι.

7.6 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε το ψευδοδυαδικό σύστημα $x\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$ των φθοριοφωσφορικών γυαλιών με τη χρήση υπερήχων και φασματοσκοπίας Raman σε μια προσπάθεια να εξερευνησουμε τις ελαστικές και δονητικές ιδιότητες αυτών των γυαλιών. Καθορίστηκαν και άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες συσχετίστηκαν με τις δομικές τους ιδιότητες.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης εμφανίζεται σχεδόν ανεπηρέαστη για ενδιάμεσες σε φωσφορικό περιεχόμενο συστάσεις υποδηλώνοντας τη θερμική σταθερότητα του δικτύου. Η πυκνότητα μικραίνει για υψηλότερους λόγους PO_3/F^- , λόγω λιγότερο πυκνής τοποθέτησης των αλυσίδων φωσφόρου σχετικά με το δίκτυο του φθορίου. Αυτό είναι ενδεικτικό των αλλαγών του όγκου του ανιόντος στο δίκτυο των γυαλιών. Η μικρής κλίμακας δομή στα φθοριοφωσφορικά γυαλιά αντανακλάται στο φάσμα Raman από μια σειρά διαμορφώσεων με 2, 3, και 4 μη-γεφυρωμένα οξυγόνα. Συνολικά, η δομή αυτού του ψευδοδυαδικού συστήματος είναι συγκρίσιμη με αυτή που αναφέρεται σε ανάλογα σύνθετα μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά.

Η κορυφή Boson, δονητικό χαρακτηριστικό των άμορφων υλικών, είναι καλά καθορισμένη στις υπό μελέτη συστάσεις. Οι μετρήσεις των ταχυτήτων του ήχου υποστηρίζουν τις ίδιες επαγόμενες από τη σύσταση αλλαγές στο δίκτυο του γυαλιού, όπως και οι μετρήσεις της πυκνότητας. Το πέρασμα από το ιοντικό (όριο του φθοριούχου) σε ομοιοπολικό (φωσφορικό όριο) στη δομή με αυξανόμενο το λόγο PO_3/F^- αντανακλάται στο μέτρο ελαστικότητας του όγκου. Αύξηση του φωσφορικού περιεχομένου καταλήγει σε αύξηση στον ατομικό όγκο με παράλληλη μείωση του μέτρου ελαστικότητας. Οι τιμές του λόγου Poisson ποικίλουν μεταξύ 0.31 και 0.32 υποδεικνύοντας ότι ο μετασχηματισμός της διασύνδεσης είναι σχετικά χαμηλός και συνολικά το δίκτυο του γυαλιού χαρακτηρίζεται από χαμηλή πυκνότητα διασύνδεσης. Το σπάσιμο των δεσμών δημιουργεί ασυνέχεια και καταστέλλει την ακαμψία του συνεχούς δικτύου, το οποίο με την σειρά του αποσβαίνει την ενέργεια διάδοσης των υπερήχων στο δίκτυο του γυαλιού. Τέλος, τα αποτελέσματα από την ηλεκτρικότητα επιβεβαιώνουν την προτεινόμενη μετατροπή των φθοριοφωσφορικών γυαλιών από ιοντικά σε ομοιοπολικά καθώς αυξάνεται το φωσφορικό περιεχόμενο.

Αναφορές

- [1] M.Poulain, J.Lucas, P.Brun, Mater. Res. Bull., 10 (1975) 243.
- [2] M.Poulain, Glass Compositions and Processing "Fluoride Glass Fibers", I. Aggarwal and G. Lu Eds., Academic Press. New-York,1991, Chapter 1, 1–35; (b) M.Poulain, A. Soufiane, Y.Messaddeq, M.A.Aegerter, Brazilian J. Phys., 22 (1992) 205.
- [3] M.Poulain, Heavy Metal Fluoride Glasses in "Non crystalline Materials for Optoelectronics," M Popescu ed, INOE publishing, Chapter 12, (2004) 335–361; (b) M. Poulain, Fluoride glasses: properties, technology and applications In “Photonic Glasses and Glass Ceramics,” Research Signpost, Kerala (India), S. Ganapathy Ed., ISBN: 978-81-308-0375-3 (2010), 1–28.
- [4] F.Gan, J. Non-Cryst. Solids, 184 (1995) 9.
- [5] N.Da, S.Krolikowski, K.H.Nielsen, J.Kaschta, L.Wondraczek, J. Ame. Ceram. Soc., 93 (2010) 2171.
- [6] M.D.O'Donnell, R.G.Hill, Acta Biomater., 6 (2010) 2382.
- [7] M.J.Weber, J. Non-Cryst. Solids, 123 (1990) 208.
- [8] S.Tanabe, C.R.Chim., 5 (2002) 815.
- [9] R.K.Brow, J. Non-Cryst. Solids, 263 (2000) 1.
- [10] S.Tanabe, S.Yoshii, K.Hirao, N.Soga, Phys. Rev. B, 45 (1992) 4620.
- [11] H.Ebendorff-Heidepriem, D.Ehrt, M.Bettinelli, A.Speghini, J. Non-Cryst. Solids, 240 (1998) 66.
- [12] J.F. Philipps, T.Topfer, H.Ebendorff-Heidepriem, D.Ehrt, R.Sauerbrey, Appl. Phys. B Lasers Opt., 72 (2001) 399.
- [13] J.J.Zhang, D.B.He, Z.C.Duan, L.Y.Zhang, S.X.Dai, L.L.Hu, Phys. Lett. A, 337 (2005) 480.
- [14] W.A.Dollase, L.H.Merwin, A.Se bald, J. Solid State Chem., 83 (1989) 140.
- [15] J.Schneider, S.L.Oliveira, L.A.O.Nunes, H.Panepucci, J. Am. Ceram. Soc., 86 (2003) 317.
- [16] J.J.Videau, J.Portier, J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 385.
- [17] D.Möncke, D.Ehrt, L.L.Velli, C.P. E.Varsamis, E.I.Kamitsos, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, 46 (2005) 67; (b) Q.H.Le, T.Palenta, O.Benzine, K.Griebenow, R.Limbach, E.I.Kamitsos, L.Wondraczek, J. Non-Cryst. Solids, 477 (2017) 58.

- [18] D.Möncke, D. Ehrt, L. L. Velli, C. P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos, S. Elbers, H. Eckert, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 48 (2007) 399; (b) R. Limbach, B. P. Rodrigues, D. Möncke, L. Wondraczek, *J. Non-Cryst. Solids*, 430 (2015) 99.
- [19] J.Jäckle, in: W.A.Phillips (Ed.), *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*, Springer, Berlin, 1981, p. 135; (b) H. Shintani, H. Tanaka, *Nature materials*, 7 (2008) 870.
- [20] A.G.Kalampounias, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 2796.
- [21] S.N.Yannopoulos, A.G.Kalampounias and G.N.Papatheodorou, *J. Non-Cryst. Solids*, 307–310 (2002) 142.
- [22] A.G.Kalampounias, S.N.Yannopoulos, G.N.Papatheodorou, *J. Non-Cryst. Solids*, 325 (2006) 4619.
- [23] A.G.Kalampounias, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 2796.
- [24] V.Rajendran, N.Palanivelu, P.Palanichamy, T.Jayakumar, B.Raj, B.K.Chaudhuri, *J. Non-Cryst. Solids*, 296 (2001) 39.
- [25] (a) A.Nishara Bwgun, *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (2006) 1697; (b) R.Vera-Graziano, F.Hernandez-Sanchez, J.V.Canich-Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55 (1995) 1317.
- [26] J.C.Sabadel, P.Armand, P.E-Lippens, D.Cachau-Herreillat, E.Philippot, *J. Non-Cryst. Solids*, 244 (1999) 143.
- [27] A.Bunde, J.W.Kantelhardt, S.Russ, *J. Non-Cryst. Solids*, 307–310 (2002) 96.
- [28] M.Ivanda, W.Kiefer, G.Mariotto, *Solid State Commun.*, 117 (2001) 423.
- [29] M.F.Ando, O.Benzine, Z Pan, J.-L.Garden, K.Wondraczek, S. Grimm, K.Schuster, L. Wondraczek, *Sci. Rep.*, 8 (2018) 5394.
- [30] E.P.Papadakis, in: W.P.Mason, R.N.Thurston (Eds.), *Physical Acoustics*, vol. 8, Academic Press, London, 1968, p.151.

8 Εγκάρσια φωνόνια και ενδιάμεσης κλίμακας τάξη στα φθοριοφωσφορικά γυαλιά Sr-Mg

8.1 Εισαγωγή.....	135
8.2 Άμορφος χαρακτήρας, πραγματική σύσταση και παρουσία υγρασίας στα δείγματα	136
8.3 Δονήσεις υψηλών συχνοτήτων-Μικρής κλίμακας τάξη.....	137
8.4 Διεγέρσεις χαμηλής ενέργειας-Μεσαίας κλίμακας τάξη.....	147
8.5 Συμπεράσματα	153
Αναφορές	154

8.1 Εισαγωγή

Στη Φυσική της συμπεκνωμένης ύλης και στην επιστήμη των υλικών, τα μη-κρυσταλλικά υλικά (γυαλιά) παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες φυσικές και χημικές ιδιότητες που δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητές. Για πολλές δεκαετίες, η δομή των γυαλιών και η δονητική δυναμική έχουν μελετηθεί με τις δονητικές φασματοσκοπίες Raman και IR [1]. Τα δονητικά φάσματα πολλών γυαλιών έχουν μελετηθεί εκτενώς στην περιοχή των μεσαίων και υψηλών συχνοτήτων. Εν αντιθέσει, το φάσμα στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων έχει προσελκύσει λιγότερη προσοχή. Παρόλα αυτά, η περιοχή αυτή στα φάσματα των γυαλιών και υγρών παρουσιάζει ένα ενδιαφέρον φαινόμενο με μη ξεκάθαρη φυσική σημασία ακόμα [2].

Το φάσμα Raman στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων όλων των μη-κρυσταλλικών στερεών παρουσιάζει ένα ξεχωριστό φασματικό χαρακτηριστικό, τη λεγόμενη κορυφή Boson, που σε πολλές περιπτώσεις επιβιώνει και στην υγρή κατάσταση [3-7]. Επιπλέον, η κορυφή Boson εμφανίζεται ως χαρακτηριστικό των γυαλιών, όχι μόνο στα φάσματα Raman, αλλά και στη σκέδαση με νετρόνια καθώς και στη γραφική C_p/T^3 -T στη θερμοχωρητικότητα κάτω από 1K [8]. Η δονητική αυτή ανωμαλία παρατηρείται στα φάσματα Raman ως μία ασύμμετρη κορυφή με μέγιστο κάτω των 100 cm^{-1} για τις περισσότερες οξυγονούχες και μη-οξυγονούχες υάλους. Η έντασή της ακολουθεί τον παράγοντα Bose και ως εκ τούτου είναι χαμηλή σε χαμηλές θερμοκρασίες και αυξάνει σε υψηλές θερμοκρασίες [2,4,5,7].

Παρόλα τα πολλά θεωρητικά μοντέλα που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία σχετικά με τη φύση της κορυφής Boson, η εν λόγω κορυφή παραμένει ακόμα ένα ενδιαφέρον και σοβαρό πρόβλημα στη Φυσική της συμπεκνωμένης ύλης. Σε αυτά τα θεωρητικά μοντέλα ανήκουν το μοντέλο της τοπικότητας των δονήσεων [9], το μοντέλο των μαλακών αναρμονικών δυναμικών [10-12], το μοντέλο των δονητικών τρόπων με διακυμαινόμενο μέτρο ελαστικότητας που σχετίζεται με εγκάρσια φωνόνια, το μοντέλο που θεωρεί την ύπαρξη ενδιάμεσης κλίμακας τάξη [13], κλπ.

Τα μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά έχουν μεγάλο τεχνολογικό και επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των φυσικών ιδιοτήτων τους σε σύγκριση με τα καθαρά φθοριούχα και τα καθαρά φωσφορικά γυαλιά. Τα μικτά αυτά γυαλιά επιδεικνύουν βελτιωμένη μηχανική αντοχή εξαιτίας της παρουσίας των φωσφορικών ομάδων στη δομή τους [14], υψηλή διαπερατότητα στο υπέρυθρο και χαμηλό δείκτη διάθλασης [15]. Αυτές οι ιδιότητές τους τα κάνουν χρήσιμα και κατάλληλα για εφαρμογές στην οπτική και στις τεχνολογίες των laser [16-19]. Σε προηγούμενο κεφάλαιο δείξαμε ότι με αλλαγή του λόγου PO_3^-/F^- μπορεί να γίνει

μετασχηματισμός από ιοντικό σε ομοιοπολικό χαρακτήρα και αντιστρόφως, συνεπώς παράγονται υλικά για χρήση σε ιοντικές συσκευές στερεάς κατάστασης [20].

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν ακόμη τα μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά $x\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$ με x : 0, 0.04, 0.06, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.8, 0.9, ως σύστημα μοντέλο προκειμένου να διερευνηθεί η μικρή προς μεσαία κλίμακας τάξη στη δομή τους και να ελεγχθεί η συσχέτιση της κορυφής Boson με τα εγκάρσια φωνόνια. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκαν οι φασματοσκοπίες Raman και IR για τη μελέτη των δονητικών χαρακτηριστικών και η υπερηχογραφία pulse-echo, προκειμένου να βρεθούν οι εγκάρσιες και διαμήκεις ταχύτητες, καθώς επίσης και η θερμοκρασία Debye σε μεγάλο εύρος συστάσεων. Τα αποτελέσματα που συζητούνται στο κείμενο που ακολουθεί, είναι στο πλαίσιο υπαρχόντων θεωριών σε μια προσπάθεια να κατανοήσουμε περισσότερο τη μικροσκοπική φύση της κορυφής Boson.

8.2 Άμορφος χαρακτήρας, πραγματική σύσταση και παρουσία υγρασίας στα δείγματα

Η άμορφη φύση των γυαλιών επιβεβαιώθηκε με περίθλαση ακτίνων X με το περιθλασίμετρο Phillips X' Pert MPD (Cu Ka ακτινοβολία σε $\theta=2\theta$, με προσπίπτουσα $\theta=1^\circ$). Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την άμορφη φύση των υλικών. Ωστόσο, για συστάσεις του $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ με $0.45 < x < 0.75$ παρατηρήθηκε κρυστάλλωση.

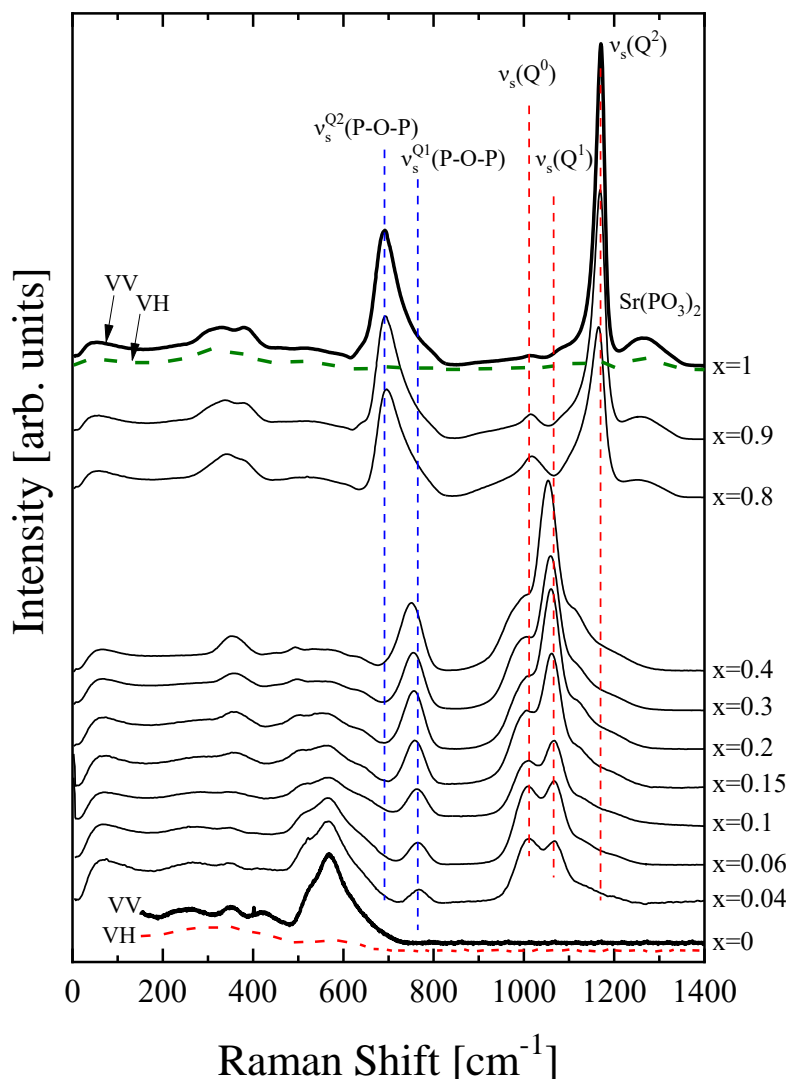
Η απώλεια φθορίου διερευνήθηκε με την τεχνική EDS (Kalamprounias A.G) και βρέθηκε ότι η απώλεια αυτή είναι σημαντική μόνο για υψηλό περιεχόμενο από $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ και αμελητέα για χαμηλό περιεχόμενο από φωσφορικό. Το AlF_3 μπορεί να περιέχει ποσότητα νερού και φθορίου, καθώς οι υδροξυλομάδες OH^- μπορεί να αντικαταστήσουν τα ανιόντα φθορίου F^- στην κρυσταλλική δομή. Για την επίτευξη αξιόπιστης σύνθεσης, προσθέσαμε NH_4HF_2 με σκοπό να φθοριοποιήσουμε το AlF_3 με τη διάσπασή του σε NH_3 και σε HF σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Ακόμη, το NH_4HF_2 διασφαλίζει μια πλούσια σε HF οξυγονωμένη ατμόσφαιρα πάνω από το τήγμα και καταστέλλει την αντίδραση ανταλλαγής F^- σε O μεταξύ του τήγματος και του νερού από την ατμόσφαιρα [20].

Η περιοχή υψηλών συχνοτήτων ($3100-3170\text{cm}^{-1}$) των φασμάτων Raman και IR χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση της παρουσίας υδροξυλομάδας στα γυαλιά. Η φασματική αυτή περιοχή αποδίδεται σε δονήσεις τάσης υδροξυλομάδων των μορίων νερού και

χρησιμοποιείται ως ένδειξη για το περιεχόμενο του νερού στα δείγματα. Το περιεχόμενο των υδροξυλομάδων εκτιμήθηκε να είναι χαμηλό. Επιπλέον, για τα συγκεκριμένα γυαλιά δεν αναμένονται ζώνες νερού στα φάσματα, διότι περιέχουν F στα AlF_3 και MgF_2 , τα οποία αντιδρούν με το νερό και σχηματίζουν HF και οξείδια. Το δε HF χάνεται κατά την τήξη και τα υπάρχοντα οξυγόνα στα σχηματισθέντα οξείδια γίνονται μέρος του δικτύου.

8.3 Δονήσεις υψηλών συχνοτήτων-Μικρής κλίμακας τάξη

Τα πολωμένα φάσματα Raman-Stokes των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών φαίνονται στο σχήμα 8.1 και καλύπτουν το πλήρες εύρος των συστάσεων μεταξύ των φθοριούχων και φωσφορικών γυαλιών που αντιστοιχούν στο κατώτερο και ανώτερο όριο, αντιστοίχως. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Προκειμένου να μελετήσουμε τα χαρακτηριστικά της πόλωσης των κορυφών, λήφθησαν επίσης τα αποπολωμένα φάσματα VH για λόγους απλότητας. Στο σχήμα φαίνονται τα αποπολωμένα φάσματα μόνο για τις συστάσεις $x=0$ και $x=1$. Σχεδόν όλες οι κορυφές δείχνουν ισχυρή πόλωση. Ανάλογα χαρακτηριστικά πόλωσης δείχνουν και όλα τα ενδιάμεσα σε συστάσεις μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά.



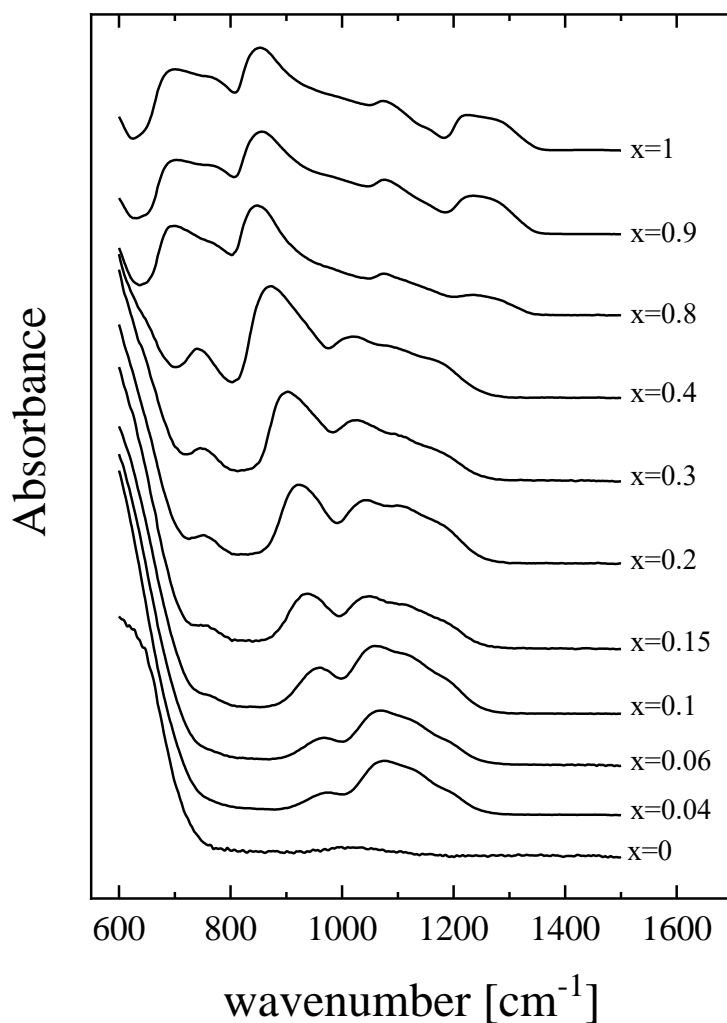
Σχήμα 8.1. Πολωμένα και αποπλωμένα φάσματα Raman-Stokes για όλες τις συστάσεις των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών.

Για $x=0$ το γυαλί αντιστοιχεί στην σύσταση $0.62\text{MgF}_2\text{-}0.38\text{AlF}_3$ με τρισδιάστατο δίκτυο που αποτελείται από οκτάεδρα AlF_6^{-3} και επιδεικνύει καθαρά ιοντικό χαρακτήρα [14, 15, 21, 22]. Η εισαγωγή του MgF_2 στη δομή AlF_3 βελτιώνει την ικανότητα σχηματισμού γυαλιού, αλλά τροποποιεί το δίκτυο. Από την άλλη πλευρά, η σύσταση $x=1$ αντιστοιχεί στη μεταφωσφορική σύσταση $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$. Η δομή του μεταφωσφορικού γυαλιού είναι ένα πλήρως πολυμερισμένο ομοιοπολικό δίκτυο που αποτελείται από τετράεδρα PO_4 με δύο γεφυρωμένα και δύο μη-

γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου σχηματίζοντας αλυσίδες και δακτυλίους. Η ισχυρά πολωμένη κορυφή στους 1170 cm^{-1} στο φάσμα Raman του μεταφωσφορικού γυαλιού $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ αποδίδεται σε συμμετρική δόνηση των μονάδων $[\text{PO}_2(\text{O}_\text{T})_2]$. Επίσης, ο δεσμός μεταξύ του ιόντος της αλκαλικής γαίας και του μη-γεφυρωμένου οξυγόνου είναι ιοντικός.

Σε ενδιάμεσες συστάσεις, τα υποδίκτυα των φθοριούχων και των μεταφωσφορικών αναμιγνύονται. Οι βασικές δομικές μονάδες είναι διασυνδεδεμένα οκτάεδρα $\text{Al}(\text{O},\text{F})_6$ [14, 15, 21, 22]. Η προσθήκη του $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ στο φθοριούχο γυαλί επιδρά σημαντικά στο σχεδόν «επίπεδο» φάσμα του φθοριούχου γυαλιού στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων. Στο φάσμα στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων κυριαρχούν έντονα πολωμένες κορυφές. Αυτές αποδίδονται σε τετράεδρα PO_4 με 2, 3 και 4 μη-γεφυρωμένα οξυγόνα, τα λεγόμενα Q^2 , Q^1 , Q^0 είδη. Σε υψηλό φωσφορικό περιεχόμενο η δομή κυριαρχείται από $[\text{PO}_2(\text{O}_\text{T})_2]^-$ (Q^2) ομάδες, ενώ σε χαμηλότερο περιεχόμενο το δίκτυο είναι ελαφρώς αποπολυμερισμένο και σχηματίζονται πυροφωσφορικές $[\text{PO}(\text{O}_\text{T})_3]^{2-}$ (Q^1) και απομονωμένες ορθοφωσφορικές μονάδες $[\text{P}(\text{O}_\text{T})_4]^{3-}$ (Q^0). Οι κορυφές στα 1015 και 1066 cm^{-1} αποδίδονται στα είδη Q^0 και Q^1 , αντιστοίχως [14, 15, 21, 22].

Σε χαμηλότερες συχνότητες το φάσμα του μεταφωσφορικού γυαλιού επιδεικνύει μία σχετικά έντονη κορυφή στους 691 cm^{-1} , η οποία σχετίζεται με τη συμμετρική δόνηση των P-O-P μεταξύ γειτονικών φωσφορικών τετραέδρων Q^2 . Επιπλέον, οι δύο αποπολωμένες κορυφές στους 330 και στους 385 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις κάμψεως των ειδών Q^2 . Το φάσμα Raman των γυαλιών στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων κυριαρχείται από ένα ασύμμετρο φασματικό χαρακτηριστικό, την κορυφή Boson. Προκειμένου να ποσοτικοποιήσουμε τα είδη Q^i βασιζόμενοι στα φάσματα Raman, εκτελέσαμε προσεκτικές μετρήσεις κρατώντας σταθερές παραμέτρους σκέδασης για το κάθε γυαλί, όπως η ακριβής γωνία στην γεωμετρία, η σταθερή ισχύς στο laser και η απουσία ανεπιθύμητου φωτός.



Σχήμα 8.2. Φάσμα απορρόφησης στο υπέρυθρο των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών για όλες τις συστάσεις σε θερμοκρασία δωματίου.

Τα φάσματα που λήφθηκαν με τη φασματοσκοπία ATR για όλες τις συστάσεις φαίνονται στο πάνω σχήμα 8.2. Πολλές ισχυρά επικαλυπτόμενες κορυφές παρατηρούνται με σχετικές εντάσεις που εξαρτώνται από το λόγο PO_3^-/F^- . Η περιοχή συχνοτήτων από $650\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ στα φάσματα των γυαλιών με το μεγαλύτερο φωσφορικό περιεχόμενο, αποδίδεται σε συμμετρική δόνηση τάσης των P-O-P σε είδη Q^1 και Q^2 . Εδώ ακολουθεί μόνο μια σύντομη απόδοση των κορυφών, ενώ μια πιο λεπτομερής συζήτηση μπορεί να βρεθεί αλλού στα [14, 15, 21, 22]. Η περιοχή από $800\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ σχετίζεται με αντισυμμετρικές δονήσεις των P-O-P σε

διαμορφώσεις αλυσίδων και δακτυλίων. Ακόμη, η περιοχή υψηλών συχνοτήτων στους 1050-1300 cm^{-1} αποδίδεται σε αντισυμμετρικές δονητικές κορυφές των ειδών Q^1 και Q^2 . Από τις πολωμένες (VV) και αποπολωμένες (VH) φασματικές εντάσεις που μετρούνται πειραματικά, μπορεί κανείς να υπολογίσει την ανηγμένη ιστροπική (R_{iso}) και ανισότροπη (R_{aniso}) αναπαράσταση του φάσματος βασιζόμενος στις κάτωθι εξισώσεις:

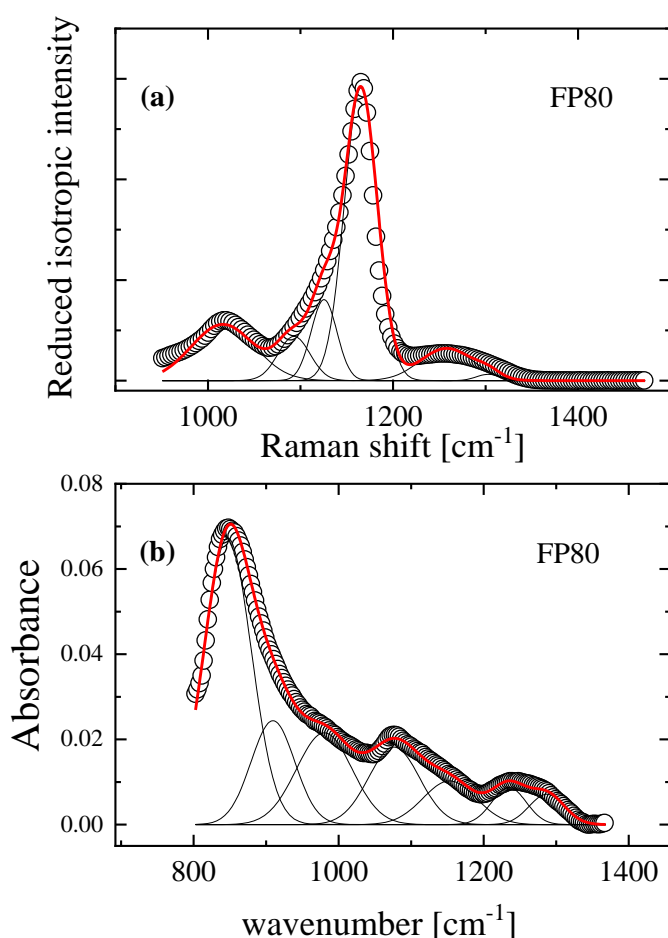
$$R_{iso}(\omega) = R_{VV}(\omega) - \frac{4}{3}R_{VH}(\omega); R_{aniso}(\omega) = R_{VH}(\omega) \quad (8.1)$$

και:

$$R_{\sigma}(\omega) = I_{\sigma}(\omega)\omega(\omega_0 - \omega)^{-4}[n(\omega, T) + 1] \quad (8.2)$$

Σε αυτές τις εξισώσεις ω είναι η μετατόπιση της συχνότητας, ω_0 η συχνότητα διέγερσης του laser, $n(\omega, T) = \left[\exp\left(\frac{h\omega}{2\pi k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}$ ο παράγοντας Bose και σ είναι για τις iso, aniso, VV και VH αναπαραστάσεις. k_B και h οι σταθερές Boltzmann και Planck, αντιστοίχως. Οι ανηγμένες αναπαραστάσεις της ιστροπικής και ανισότροπης έντασης χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση των επαγόμενων από τη θερμοκρασία διαταραχών. Από την άλλη πλευρά, οι ιστροπικές και ανιστροπικές εντάσεις σχετίζονται με τα διαγώνια και μη-διαγώνια στοιχεία του τανυστή Raman.

Στο σχήμα 8.3 (a) και (b) παρουσιάζεται η ιστροπική ένταση Raman και η απορρόφηση στο υπέρυθρο για το γυαλί $x=0.80 \text{ Sr}(\text{PO}_3)_2$, που σχετίζεται με τα διαγώνια στοιχεία του τανυστή ηλεκτρικής πολωσιμότητας, αντιπροσωπεύει μόνο τις πλήρως συμμετρικές δονήσεις και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των ειδών Q^1 . Το φάσμα απορρόφησης στο υπέρυθρο στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων θα χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση του λόγου αλυσίδων/δακτυλίων.



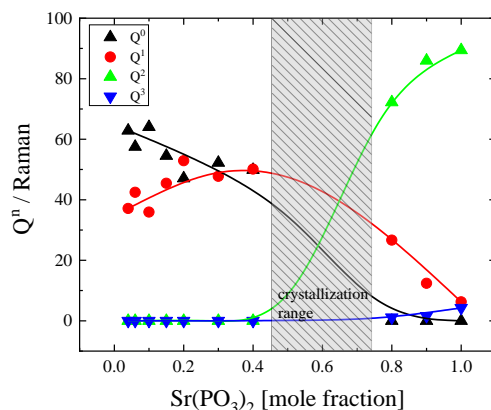
Σχήμα 8.3. Τυπικό παράδειγμα προσαρμογής στην περιοχή $800\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ της ανηγμένης ιστροπικής έντασης Raman (a) και το φάσμα απορρόφησης (b) του μικτού φθοριοφωσφορικού γυαλιού με σύσταση $x=0.80\text{ Sr(PO}_3)_2$. Οι ανοιχτοί κύκλοι αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα (μόνο το 33% των πειραματικών σημείων φαίνεται για ευκρίνεια). Η παχιά συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στην συνολική προσαρμογή της καμπύλης. Τα προφίλ Voigt αντιπροσωπεύουν τις επιμέρους κορυφές.

Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα προσαρμογής της ανηγμένης ιστροπικής έντασης στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων από 900 σε 1400 cm^{-1} για το επιλεγμένο γυαλί με $x=0.80\text{ Sr(PO}_3)_2$ φαίνονται στο σχήμα 8.3 (a). Η διαδικασία προσαρμογής περιλαμβάνει 6 προφίλ Voigt με συχνότητες κοντά στα $1016, 1094, 1124, 1165, 1125$ και 1130 cm^{-1} . Αυτές οι κορυφές αποδίδονται σε συμμετρικά είδη Q^1 , αντισυμμετρικά Q^0 , αντισυμμετρικά Q^1 , συμμετρικά Q^2 , αντισυμμετρικά Q^2 και συμμετρικά Q^3 , αντίστοιχα [14, 15, 21, 22]. Χρησιμοποιήσαμε κατανομές Voigt που είναι κάτι ενδιάμεσο μεταξύ των Gaussian και Lorentzian και δεν αποτελούν κάποια περιοριστική περίπτωση. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι υπολογισμένες

συχνότητες από τη διαδικασία προσαρμογής είναι ελαφρώς διαφορετικές από αυτές που παρατηρούνται στα πειραματικά φάσματα VV που παρουσιάζονται στο σχήμα 8.1. Το γεγονός αυτό είναι λογικό, εφόσον η ανάλυση που κάναμε ήταν στην ανηγμένη αναπαράσταση του φάσματος και όχι απευθείας στα πειραματικά δεδομένα VV. Επιπλέον, οι συχνότητες των κορυφών επιδεικνύουν μια ασθενή εξάρτηση από τη σύσταση του γυαλιού.

Στο σχήμα 8.3 (b) παρουσιάζεται αντιπροσωπευτικό παράδειγμα προσαρμογής της απορρόφησης σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων από 800 έως 1400 cm^{-1} για το γυαλί με την σύσταση $x=0.80$. Προφίλ τύπου Voigt επίσης χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη διαδικασία προσαρμογής για τον ίδιο λόγο όπως και πριν. Επτά ξεχωριστές κορυφές αναλύθηκαν στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων κοντά σε 844, 908, 980, 1076, 1154, 1236 και 1288 cm^{-1} . Οι πρώτες δύο κορυφές σχετίζονται με αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης των P-O-P σε αλυσίδες και μονάδες διμερών. Η κορυφή στους 980 cm^{-1} αποδίδεται σε αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης των P-O-P σε διαμορφώσεις δακτυλίων. Οι δονητικές κορυφές στους 1076 και 1154 cm^{-1} σχετίζονται με αντισυμμετρικά είδη Q^1 που υπάρχουν σε διαφορετικά τοπικά περιβάλλοντα τετραέδρων. Τέλος, οι δύο κορυφές στους 1236 και 1288 cm^{-1} σχετίζονται με αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης των P-O-Al και ειδών Q^2 ειδών, αντιστοίχως. Περισσότερες λεπτομέρειες για την απόδοση των κορυφών μπορούν να βρεθούν στις αναφορές [14, 15, 21, 22].

Στο σχήμα 8.4 με τα είδη, αναφέρουμε τις μεταβολές στη δομή του γυαλιού που είναι σχετικά σταδιακές και ορίζουν τις αλλαγές στην ισορροπία για τα τέσσερα είδη Q^i που συμμετέχουν στη δομή. Τιμές λείπουν στο εύρος συστάσεων $0.45 < x < 0.65$ λόγω κρυστάλλωσης. Στη μεταφωσφορική πλούσια περιοχή, φαίνεται ότι τα είδη Q^2 κυριαρχούν στη δομή, ενώ τα είδη Q^3 ξεκινούν να επιδεικνύουν μία μικρή αύξηση. Στην άλλη μεριά των συστάσεων, τα είδη Q^2 και Q^3 λείπουν, ενώ τα είδη Q^0 και Q^1 είναι τα επικρατέστερα είδη σε σχετικά μεγάλα ποσοστά. Η μεγαλύτερη τιμή των ειδών Q^0 παρατηρείται για τη χαμηλότερη μεταφωσφορική σύσταση. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συντελεστές σκέδασης Raman για τα είδη τετραέδρων Q^i ($i=0,1,2,3$) μπορεί να μην είναι ίσοι και να αλλάζουν με τη μεταφωσφορική σύσταση λόγω αλλαγής στην έκταση της γεφύρωσης του δικτύου. Λόγω της έλλειψης οποιασδήποτε σχετικής πληροφορίας, θεωρήσαμε ότι οι ενεργές διατομές Raman των συμμετρικών τρόπων των ειδών τετραέδρων Q^i είναι συγκρίσιμες. Αυτό σημαίνει ότι το παρατηρούμενο διάγραμμα για τα είδη υπολογισμένο με βάση τα φασματοσκοπικά δεδομένα Raman αντανακλά μόνο τις δομικές αλλαγές που συμβαίνουν.



Σχήμα 8.4. Κατανομή ειδών Q^i ($i=0, 1, 2, 3$) όπως υπολογίστηκαν από τη διαδικασία προσαρμογής η οποία περιγράφεται στο κείμενο. Οι γραμμές είναι οδηγοί για το μάτι. Η σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στην περιοχή κρυστάλλωσης.

Το φάσμα απορρόφησης στο υπέρυθρο που παρουσιάζεται στο σχήμα 8.2 χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτικοποίηση των μεταβολών από αλυσίδες σε δακτυλίους με τη διαδικασία προσαρμογής που χρησιμοποιήθηκε και περιγράφηκε παραπάνω. Υπολογίσαμε το λόγο $A_{\text{chains}}/(A_{\text{rings}}+A_{\text{chains}})$, που αντιπροσωπεύει το λόγο της ολοκληρωμένης απορρόφησης που αντιστοιχεί σε διευθετήσεις αλυσίδων προς την ολοκληρωμένη απορρόφηση που αντιστοιχεί σε διευθετήσεις τύπου αλυσίδων και δακτυλίων συνολικά. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 8.5 για όλες τις υπό μελέτη συστάσεις και υποδηλώνουν ότι οι αλυσίδες κυριαρχούν σε υψηλό φωσφορικό περιεχόμενο. Η απουσία σχηματισμού δακτυλίων καταλήγει σε μείωση της εγκάρσιας και διαμήκουσ ταχύτητας των υπερήχων όπως παρατηρείται στο σχήμα 8.5 (b). Αυτές οι αλλαγές επιβεβαιώνουν τη μετάβαση από ιοντικό σε ομοιοπολικό χαρακτήρα στο συγκεκριμένο σύστημα γυαλιού [20]. Τόσο οι διαμήκεις, όσο και οι εγκάρσιες ταχύτητες όπως φαίνονται στο σχήμα 8.5 (b), επιδεικνύουν σχεδόν σταθερή τιμή έως τα 0.2 mole fraction, ενώ πάνω από αυτή την τιμή παρατηρείται καθαρή μείωση. Ακόμη, τα φάσματα Raman υποστηρίζουν το σχηματισμό ομάδων οκταέδρων $Al(O,F)_6$ με αύξηση του μεταφωσφορικού περιεχομένου καταλήγοντας στη διασύνδεση μεταξύ βασικών δομικών μονάδων των μεταφωσφορικών και φθοριούχων υποδικτύων επηρεάζοντας το βαθμό της ακαμψίας του δικτύου. Αυτές οι επαγόμενες από τη σύσταση αλλαγές στο δίκτυο του γυαλιού έχουν ισχυρή επίδραση στις τιμές της ταχύτητας των υπερήχων, καθώς επίσης και στις άλλες φυσικές ιδιότητες του συστήματος. Η τάση της μείωσης των ταχυτήτων με την αύξηση του λόγου PO_3/F

σχετίζεται με λιγότερο πυκνή τοποθέτηση των αλυσίδων φωσφόρου σχετικά με το δίκτυο του φθορίου.

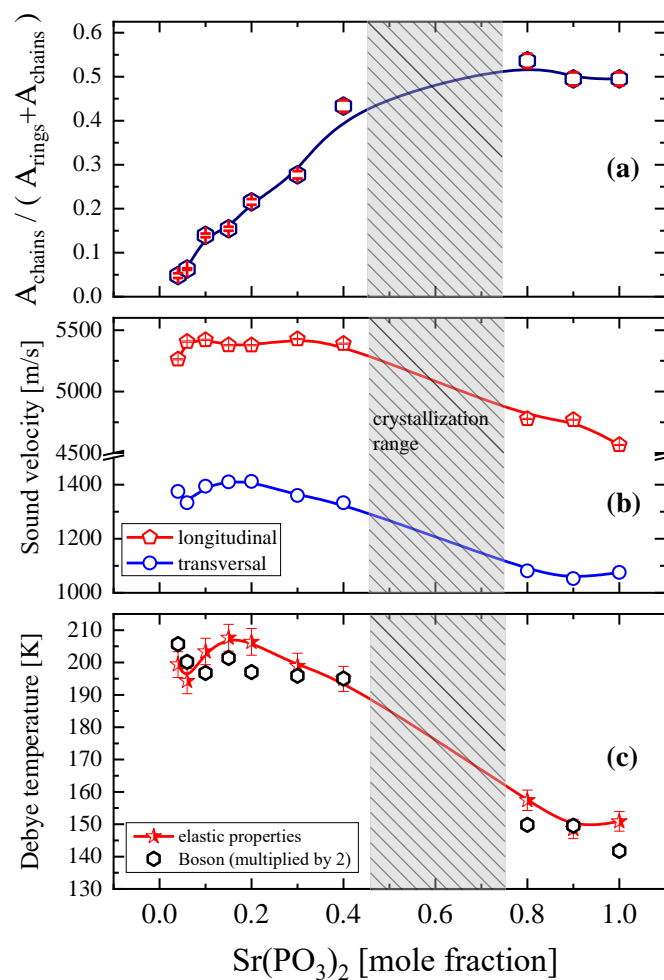
Με σκοπό να σκεφτούμε το σχηματισμό δακτυλίων στο δίκτυο μελετήσαμε την αλλαγή της θερμοκρασίας Debye με το μεταφωσφορικό περιεχόμενο. Η θερμοκρασία Debye έχει αποδειχθεί πολύτιμο εργαλείο στον καθορισμό του μέτρου ελαστικότητας και των ατομικών δονήσεων στη συμπυκνωμένη ύλη [23]. Η χαρακτηριστική αυτή θερμοκρασία είναι η υψηλότερη θερμοκρασία που μπορεί να επιτευχθεί λόγω ενός κανονικού τρόπου ταλάντωσης. Η θερμοκρασία Debye μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση:

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k_B}\right) \left(\frac{3PN}{4V\pi}\right)^{1/3} u_m \quad (8.3)$$

h και k_B είναι οι σταθερές του Planck και Boltzmann, αντίστοιχα. V ο μοριακός όγκος υπολογισμένος από το λόγο μεταξύ του μοριακού βάρους και την πυκνότητα ($V = M/\rho$) και N ο αριθμός Avogadro. Η παράμετρος P είναι ο αριθμός των ατόμων στη μοριακή φόρμουλα, ενώ u_m είναι η μέση ταχύτητα του ήχου που υπολογίζεται με βάση τις διαμήκεις και εγκάρσιες ταχύτητες, ως ακολούθως:

$$u_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{u_s^3} + \frac{1}{u_L^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (8.4)$$

Η μεταβολή της θερμοκρασίας Debye συναρτήσκει του μεταφωσφορικού περιεχομένου παρουσιάζεται στο σχήμα 8.5 (c), όπου παρατηρείται ανάλογη τάση, όπως με τις διαμήκεις και εγκάρσιες ταχύτητες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διασύνδεση με την πυκνότητα. Αυτό είναι λογικό, εφόσον η θερμοκρασία αυτή σχετίζεται ισχυρά με τη θερμοχωρητικότητα των γυαλιών, η οποία αντανάκλα τη διασύνδεση των δομικών μονάδων στο σύστημα [24]. Η εξάρτηση από τη σύσταση παρουσιάζεται στο σχήμα 8.5 (c) και είναι ενδεικτική του δικτύου γυαλιού με χαμηλή διασύνδεση πυκνότητας.

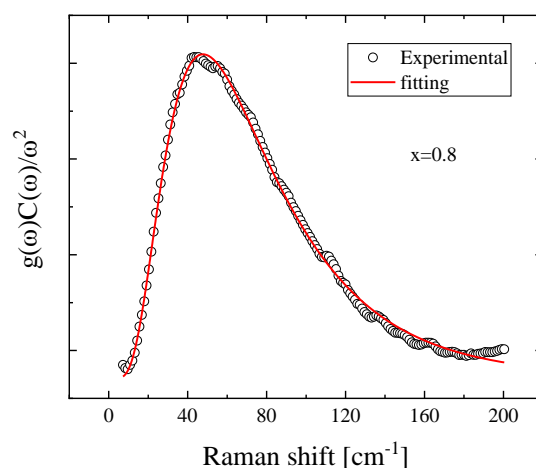


Σχήμα 8.5. (a) Λόγος των εντάσεων υπέρυθρου των κορυφών που σχετίζονται με δομές αλυσίδων σε σχέση με διευθετησείς αλυσίδων-δακτυλίων στα μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά για όλες τις συστάσεις σε θερμοκρασία δωματίου. (b) Εξάρτηση των διαμήκων και εγκάρσιων ταχυτήτων από την σύσταση. (c) Θερμοκρασία Debye συναρτήσει του φωσφορικού περιεχομένου. Τα αστεράκια αντιπροσωπεύουν την υπολογισμένη θερμοκρασία Debye από τις ελαστικές ιδιότητες. Τα ανοιχτά πολύγωνα αντιπροσωπεύουν τη θερμοκρασία Debye υπολογισμένη με βάση τη συχνότητα της κορυφής Boson. Οι υπολογισμένες τιμές με βάση τη συχνότητα της κορυφής Boson είναι διπλάσιες σε σχέση με τις τιμές από τις ελαστικές ιδιότητες. Οι γραμμές είναι οδηγοί για το μάτι. Η σκιασμένη περιοχή αντιπροσωπεύει την περιοχή κρυστάλλωσης.

8.4 Διεγέρσεις χαμηλής ενέργειας-Μεσαίας κλίμακας τάξη

Το φάσμα Raman χαμηλών συχνοτήτων επιδεικνύει κυρίως δύο φασματικά μέρη που δεν υπάρχουν στα κρυσταλλικά υλικά, την κορυφή Boson και την ημιελαστική κορυφή. Η κορυφή Boson αποτελεί δονητικό χαρακτηριστικό και σχετίζεται με την κατάρρευση των κανόνων επιλογής που υπάρχουν στα κρυσταλλικά στερεά με περιοδικότητα πλέγματος. Η φασματική μορφή και η μικροσκοπική φύση της εν λόγω κορυφής δεν είναι ευρέως αποδεκτές και είναι ακόμη αντικείμενο συζητήσεων, καθώς και το αντικείμενο πολλών πειραματικών και θεωρητικών εργασιών που έχουν δημοσιευτεί στη βιβλιογραφία [3, 25-28].

Το δεύτερο φασματικό χαρακτηριστικό που παρατηρείται στο φάσμα στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων είναι η ημιελαστική κορυφή (QE), η οποία σχετίζεται με γρήγορες διαδικασίες χαλάρωσης σε χρονική κλίμακα ps. Στο φάσμα χαμηλών συχνοτήτων, η γραμμή QE εμφανίζεται ως Lorentzian με κέντρο το μηδέν και με ημίσειο εύρος στο μισό του μεγίστου (Half-width at half-maximum, HWHM) στα 10-15 cm^{-1} . Η παρατήρηση της ημιελαστικής γραμμής διευκολύνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου το HWHM αυξάνει σημαντικά, ενώ σε συνθήκες περιβάλλοντος η έντασή της είναι χαμηλή. Η ακριβής φασματική συμπεριφορά της ημιελαστικής κορυφής και η συσχέτισή της με την κορυφή Boson έχει παρουσιαστεί αλλού [3, 25-28] και δεν συζητείται περαιτέρω στην παρούσα μελέτη.



Σχήμα 8.6. Δονητική πυκνότητα καταστάσεων κανονικοποιημένη με το τετράγωνο της συχνότητας σε θερμοκρασία δωματίου για τη σύσταση $x=0.8$. Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται σαν σύμβολα, ενώ η προσαρμογή με τη συνάρτηση \log -normal φαίνεται ως συνεχής γραμμή.

Εστιάζουμε την προσοχή μας στη φασματική συμπεριφορά της κορυφής Boson για το συγκεκριμένο ψευδοδυναμικό σύστημα. Τα φάσματα δεν διορθώθηκαν με τη γραμμική βάση διότι δεν ανιχνεύθηκε ούτε φθορισμός, ούτε οποιοδήποτε άλλο παρασιτικό σήμα. Η εν λόγω διόρθωση μπορεί να εισάγει σημαντικά σφάλματα στην εκτίμηση των φασματικών χαρακτηριστικών της κορυφής Boson. Επιπλέον, η μετρούμενη ένταση Raman και για τις δύο γεωμετρίες πόλωσης VV και VH μετασχηματίστηκε σε ανηγμένη αναπαράσταση κατάλληλη για χαμηλές συχνότητες, ακολουθώντας την εξίσωση των Shuker-Gammon [29]:

$$I^{reduced}(\omega) = \frac{I^{experimental}(\omega, T)}{[n(\omega, T) + 1]\omega} = \frac{C(\omega)g(\omega)}{\omega^2} \quad (8.5)$$

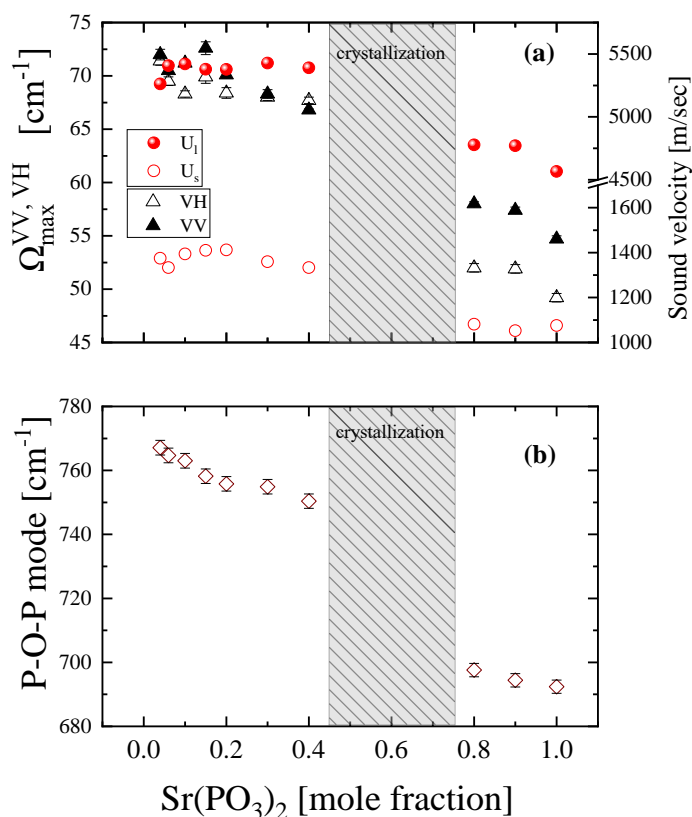
όπου ω η μετατόπιση της συχνότητας, $n(\omega, T) = \left[\exp\left(\frac{h\omega}{2\pi k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}$ ο παράγοντας Bose και T η θερμοκρασία, ενώ k_B και h οι σταθερές Boltzmann και Planck, αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας αυτή την εξίσωση, μπορεί κανείς να εξαιρέσει την εξάρτηση της θερμοκρασίας των φασμάτων Raman και να συνδέσει την ανηγμένη δονητική πυκνότητα των καταστάσεων $g(\omega)/\omega^2$ με την ανηγμένη ένταση μέσω της σταθεράς σύζευξης Raman $C(\omega)$, η οποία αναπαριστά τη σύζευξη μεταξύ φωνονίων και φωτονίων.

Στα αναγμένα φάσματα έγιναν προσαρμογές με τη συνάρτηση log-normal με σκοπό την εκτίμηση των φασματικών χαρακτηριστικών της κορυφής Boson. Η κατανομή log-normal επιλέχτηκε διότι αυτό το προφίλ είναι η πιο απλή ασύμμετρη κατανομή με ελάχιστες προσαρμόσιμες παραμέτρους στη διαδικασία προσαρμογής. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα προσαρμογής παρουσιάζεται στο σχήμα 8.6 για το γυαλί με σύσταση $x=0.8$. Φαίνεται ότι η κορυφή Boson κυριαρχεί στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων και είναι απομονωμένη από χαμηλές δονητικές καταστάσεις.

Ακολουθώντας τη διαδικασία προσαρμογής που αναφέρθηκε πιο πάνω μπορέσαμε να μελετήσουμε την εξάρτηση της συχνότητας της κορυφής Boson από τη σύσταση, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 8.7 (α). Η σημαντική απόκλιση που παρατηρείται στις πολωμένες και αποπολωμένες τιμές της κορυφής Boson, προφανώς σχετίζεται με το γεγονός ότι ο συντελεστής σύζευξης Raman $C(\omega)$ εξαρτάται από την πόλωση. Η ανηγμένη ένταση είναι το γινόμενο της δονητικής πυκνότητας των καταστάσεων και του συντελεστή σύζευξης Raman διαιρεμένο με τον όρο ω^2 . Συνεπώς, η διαφορετική συνάρτηση $C(\omega)$ για κάθε γεωμετρία πόλωσης επάγει την επίδραση της μη-σύμπτωσης στα φάσματα VV και VH. Επιπρόσθετα, στο σχήμα 8.7 (α) παρουσιάζονται οι διαμήκεις και οι εγκάρσιες ταχύτητες του ήχου για σύγκριση. Η σύγκριση

δείχνει ότι η εξάρτηση της κορυφής Boson από τη σύσταση και για τις δύο γεωμετρίες είναι ανάλογη με αυτή των ταχυτήτων του ήχου. Η παρατηρούμενη ομοιότητα μεταξύ της εξάρτησης της συχνότητας της κορυφής Boson από τη σύσταση και της εγκάρσιας ταχύτητας είναι ενδεικτική της πιθανής εγκάρσιας φύσης των τρόπων χαμηλής ενέργειας που είναι υπεύθυνα για την κορυφή Boson στα φθοριοφωσφορικά γυαλιά. Αυτή η σύνδεση μεταξύ της κορυφής Boson και των εγκάρσιων φωνονίων έχει παρατηρηθεί και πειραματικά [3, 30] και θεωρητικά [4, 26] στο παρελθόν για υάλους οξειδίων.

Επιπλέον, εκτιμήσαμε τη συχνότητα της δόνησης P-O-P απευθείας από τα φασματοσκοπικά δεδομένα Raman, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 8.7 (b). Είναι κοινά αποδεκτό ότι οι υψηλής ενέργειας τρόποι δόνησης στο Raman είναι μικρής κλίμακας τάξης. Παρόλα αυτά, ο τρόπος P-O-P αντανακλά τη διασύνδεση μεταξύ φωσφορικών δομικών μονάδων και σε ένα βαθμό παρέχει πληροφορίες για πιο εκτεταμένη τάξη σε αυτά τα γυαλιά. Η τάση μείωσης του τρόπου P-O-P είναι παρόμοια με αυτή της συχνότητας της κορυφής Boson και υποδηλώνει ότι η μικροσκοπική φύση της εν λόγω κορυφής σχετίζεται με εγκάρσια διαδιδόμενες ακουστικές δονήσεις εκτεταμένων δομικών διευθετήσεων των μορίων [31].

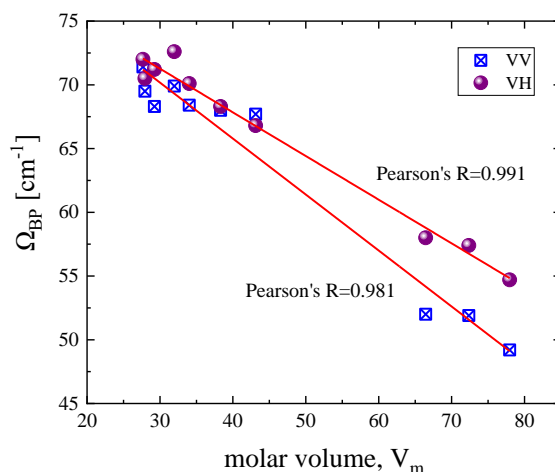


Σχήμα 8.7. (a) Εξάρτηση του μεγίστου της συχνότητας της κορυφής Boson από τη σύσταση για τις γεωμετρίες σκέδασης VV και VH. Φαίνεται επίσης, η εξάρτηση των ταχυτήτων του ήχου από τη σύσταση. (b) Εξάρτηση του τρόπου P-O-P από τη σύσταση. Η σκιασμένη περιοχή δείχνει την περιοχή κρυστάλλωσης.

Ένα άλλο ενδιαφέρον θέμα είναι η συσχέτιση μεταξύ της κορυφής Boson και του μέσου ατομικού όγκου σε αυτά τα γυαλιά. Ο όγκος ανά άτομο δίνεται από [32]:

$$V_M = \frac{M}{\rho n} \quad (8.6)$$

όπου M , ρ και n είναι το ατομικό βάρος, η πυκνότητα και ο αριθμός των ατόμων που συμμετέχουν στη χημική φόρμουλα για τη συγκεκριμένη σύσταση γυαλιού. Η συσχέτιση μεταξύ του Ω_{BP} και του V_M παρουσιάζεται στο σχήμα 8.8 και για τις δύο γεωμετρίες πόλωσης. Παρατηρείται ισχυρά γραμμική εξάρτηση με συντελεστές Pearson's ίσοι με 0,981 και 0,991 για την VV και VH πόλωση, αντίστοιχα. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί για δυαδικά αλκαλοπυριτικά γυαλιά (M_2O-SiO_2 , M:alkali) και γυαλιά αλκαλικών γαιών-οξειδίων του πυριτίου ($MO-SiO_2$, M:alkaline earth), όπου προτάθηκε ότι εναλλακτικά θα μπορούσε κανείς να χρησιμοποιήσει τον μέσο ατομικό όγκο απ' ό,τι τις ελαστικές ιδιότητες για το χαρακτηρισμό της κορυφής Boson σε πυριτικά γυαλιά [33]. Παρόμοια τάση έχει επιβεβαιωθεί σε δυαδικά αλουμινοπυριτικά γυαλιά [34].



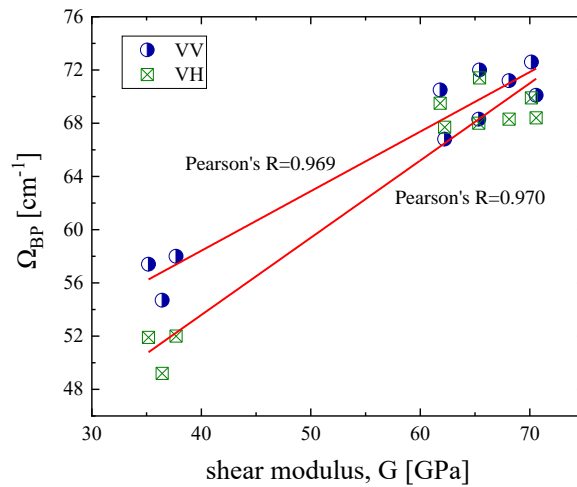
Σχήμα 8.8. Συσχέτιση μεταξύ του μεγίστου της συχνότητας της κορυφής Boson και του μέσου ατομικού όγκου των μικτών φοριοφωσφορικών γυαλιών για τις δύο γεωμετρίες πόλωσης VV και VH. Οι ευθείες αντιστοιχούν σε γραμμικές προσαρμογές, με συντελεστές Pearson's 0.981 και 0.991, αντίστοιχα.

8 Εγκάρσια φωνόνια και ενδιάμεσης κλίμακας τάξη

Συγκρίσιμα αποτελέσματα αναμένονται σχετικά με τη συχνότητα της κορυφής Boson με τις ελαστικές ιδιότητες του γυαλιού, όπως το εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας, εφόσον τόσο ο μέσος ατομικός όγκος, όσο και το μέτρο ελαστικότητας, επηρεάζονται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανιόντων. Το εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας δίνεται από:

$$G = \rho u_{\xi}^2 \quad (8.7)$$

και αποτελεί μέτρο της αντίστασης του υλικού σε εγκάρσιες τάσεις. Η συσχέτιση μεταξύ του Ω_{BP} και του G φαίνεται στο σχήμα 8.9 για τις πολώσεις VV και VH. Όπως αναμενόταν, παρατηρείται ισχυρή γραμμική εξάρτηση και για τις δύο πολώσεις με συντελεστές Pearson's 0.969 και 0,970 για τις γεωμετρίες σκέδασης VV και VH, αντίστοιχα.

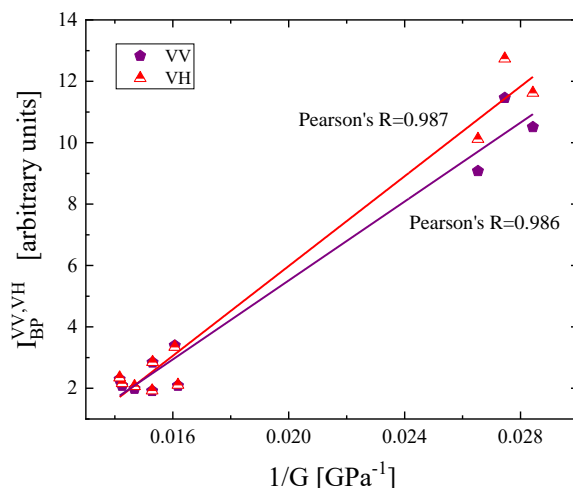


Σχήμα 8.9. Συσχέτιση μεταξύ του μεγίστου της κορυφής Boson και του εγκάρσιου μέτρου ελαστικότητας για τις πολώσεις VV και VH για τα μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά. Οι ευθείες αντιπροσωπεύουν τις γραμμικές προσαρμογές με συντελεστές Pearson's 0.969 και 0,970, για γεωμετρίες σκέδασης VV και VH, αντίστοιχα.

Ας λάβουμε υπόψιν μας την ένταση της κορυφής Boson. Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία προσαρμογής, μπορέσαμε να εκτιμήσουμε την εξάρτηση από τη σύσταση της κορυφής Boson από το φάσμα Raman χαμηλών συχνοτήτων στο διάγραμμα φάσης. Στο σχήμα 8.10 παρουσιάζεται η εξάρτηση της έντασης αυτής της κορυφής από το αντίστροφο του μέτρου ελαστικότητας για τις γεωμετρίες VV και VH, όπου παρατηρείται ισχυρή γραμμική εξάρτηση. Το γεγονός ότι η ένταση είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μέτρο ελαστικότητας υποδηλώνει ότι η μεταβολή της κορυφής Boson μπορεί να περιγραφεί με όρους μετασχηματισμού του ελαστικού μέσου. Τα αποτελέσματά μας είναι σε συμφωνία με τους θεωρητικούς υπολογισμούς των Shintani και Tanaka [26], όπου προτείνουν μια απλή σχέση μεταξύ της έντασης της κορυφής Boson και του εγκάρσιου μέτρου ελαστικότητας [26]:

$$I_{BP} \sim \frac{1}{K} + \frac{1}{G} \approx \frac{1}{G} \quad (8.8)$$

K και G είναι το μέτρο ελαστικότητας όγκου και εγκάρσιο, αντίστοιχα. Επειδή το μέτρο ελαστικότητας όγκου είναι αρκετά μεγαλύτερο από το εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας, η ένταση της κορυφής Boson μπορεί να θεωρηθεί αντιστρόφως ανάλογη του μέτρου ελαστικότητας σε συμφωνία με τα πειραματικά μας δεδομένα. Ο μηχανισμός πίσω από την κορυφή Boson και του εγκάρσιου μέτρου ελαστικότητας χρειάζεται να εξηγηθεί περαιτέρω θεωρητικά. Αναμφισβήτητα, τα μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά επιδεικνύουν σχετικά υψηλό λόγο αποπόλωσης στην περιοχή της κορυφής Boson (σχήμα 8.1), το οποίο είναι ενδεικτικό του εγκάρσιου δονητικού χαρακτήρα. Ο ισχυρά εγκάρσιος χαρακτήρας της κορυφής Boson σε όρους αποπόλωσης έχει επίσης παρατηρηθεί στο παρελθόν [35, 36].



Σχήμα 8.10. Εξάρτηση της έντασης της κορυφής Boson από το αντίστροφο του μέτρου ελαστικότητας για τα μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά για πολώσεις VV και VH. Παρουσιάζεται ισχυρή γραμμική εξάρτηση της έντασης της κορυφής από το αντίστροφο του μέτρου ελαστικότητας με συντελεστές Pearson's 0.987 και 0,986 για το VH και VV, αντίστοιχα.

8.5 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της μελέτης των μικτών φθοριοφωσφορικών γυαλιών, μετρήσαμε τα δονητικά φάσματα των γυαλιών $x\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$ σε μεγάλο εύρος συστάσεων σε μια προσπάθεια να μελετήσουμε της επαγόμενες από τη σύσταση αλλαγές στην μικρής κλίμακας τάξη.

Δείξαμε την ικανότητα της φασματοσκοπίας Raman να ποσοτικοποιήσουμε την αλλαγή της ακαμψίας του συνεχούς δικτύου αυξάνοντας το λόγο PO_3^-/F^- επιτυγχάνοντας ποσοτικοποίηση των ειδών Q^i βασισμένοι αποκλειστικά στα φασματοσκοπικά δεδομένα Raman. Η εξέλιξη από τη σύσταση των ειδών Q^i σε αυτά τα γυαλιά φανερώνει ότι το δίκτυο χαρακτηρίζεται από χαμηλή διασύνδεση πυκνότητας. Η εισαγωγή των φωσφορικών ομάδων στο φθοριούχο δίκτυο καταλήγει σε μετατροπή διευθετήσεων από αλυσίδες σε δακτυλίους και ποσοτικοποιήθηκε από το φάσμα απορρόφησης στο υπέρυθρο. Συνολικά, τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης δείχνουν ότι η δομή γίνεται λιγότερο διασυνδεδεμένο δίκτυο με αυξανόμενο φωσφορικό περιεχόμενο στο δίκτυο του γυαλιού.

Η αλλαγή των διευθετίσεων αλυσίδων-δακτυλίων, οι διαμήκεις και εγκάρσιες ταχύτητες και η θερμοκρασία Debye υποδηλώνουν λιγότερο πυκνή τοποθέτηση των αλυσίδων φωσφόρου σε σχέση με το φθοριούχο δίκτυο με αύξηση του λόγου PO_3^-/F^- . Ο τρόπος P-O-P δρά ως ένδειξη για τη διασύνδεση μεταξύ φωσφορικών δομικών μονάδων και επιδεικνύει τάση μείωσης ανάλογη με αυτή της συχνότητας της κορυφής Boson.

Μια λεπτομερής ανάλυση του πολωμένου και αποπλωμένου φάσματος Raman στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων αποκαλύπτει μια καλά διακρινόμενη κορυφή Boson για όλες τις συστάσεις. Η συχνότητα της συγκεκριμένης κορυφής έδειξε να παρουσιάζει ισχυρή γραμμική εξάρτηση από τον μοριακό όγκο, και το μέτρο ελαστικότητας και για τις δύο γεωμετρίες σκέδασης, ενώ η ένταση βρέθηκε να είναι αντιστρόφως ανάλογη του εγκάρσιου μέτρου ελαστικότητας. Τα ευρήματα αυτά υποδηλώνουν ότι η μεταβολή της κορυφής Boson μπορεί να περιγραφεί με μετασχηματισμό του ελαστικού μέσου. Αυτή η άποψη υποστηρίζεται επιπλέον από τον παρατηρούμενο υψηλό λόγο αποπόλωσης στην περιοχή της κορυφής Boson που είναι ενδεικτικός της εγκάρσιας δονητικής προέλευσης. Ακόμη, η κορυφή Boson σχετίζεται με αλλαγές του φωσφορικού δικτύου, ενώ αγνοεί τελείως τη συνεισφορά του φθοριοαλουμινίου. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με υπάρχοντα θεωρητικά μοντέλα στη βιβλιογραφία και επιβεβαιώνουν τη δονητική προέλευση της κορυφής Boson με όρους εγκάρσιων δονητικών τρόπων.

Αναφορές

- [1] A.Marruzzo, W.Schirmacher, A.Fratalochi, G.Ruocco, *Scientific Reports*, 3 (2013) 1407.
- [2] (a) G.N.Papatheodorou and S.N.Yannopoulos, in: M.Gaune-Escard (Ed.), *Molted Salts: From Fundamentals to Applications*, Kluwer Academic, Dordrecht, 2002, pp. 47–106; (b) G.N.Papatheodorou, A.G.Kalampounias and S.N.Yannopoulos, in M.Gaune-Escard, K.R.Seddon (Eds.), *Molten Salts and Ionic Liquids: Never the Twain?*, John Wiley & Sons, NY, 2009, pp. 301–340. (c) J.A.Duffy, B. Harris, E.I. Kamitsos, G.D.Chryssikos, Y.D.Yiannopoulos, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 4188-4192; (d) Y. D. Yiannopoulos, G.D.Chryssikos, E.I.Kamitsos, *Phys. Chem. Glasses*, 42 (2001) 164-172.
- [3] A.G.Kalampounias, S.N.Yannopoulos, G.N.Papatheodorou, *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 4619.
- [4] A.G.Kalampounias, S.N.Yannopoulos, G.N.Papatheodorou, *J. Chem. Phys.*, 125 (2006) 164502.

- [5] A.G.Kalampounias, S.N.Yannopoulos, G.N.Papatheodorou, *J. Chem. Phys.*, 124 (2006) 014504.
- [6] A.G.Kalampounias, S.N.Yannopoulos, *J. Non-Cryst. Solids*, 326-327 (2003) 109.
- [7] S.N.Yannopoulos, A.G.Kalampounias, A.Chrissanthopoulos, G.N.Papatheodorou, *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 3197.
- [8] W.A.Phillips, (Ed.) *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*, Springer Verlag, New York (1981).
- [9] S.Elliot, *Europhys. Lett*, 19 (1992) 201.
- [10] M.I. Klinger, *Phys. Rep.*, 94 (1983) 184.
- [11] M.I. Klinger, A.M.Kosevich, *Phys. Lett*, 295 (2002) 311.
- [12] U.Buchenau, Y.M.Galperin, V.L.Gurevich, D.A.Parshin, M.A.Ramos, H.R.Schober, *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 2798.
- [13] (a) M.Wyart, S.R.Nagel, T.A. Witten, *Europhys. Lett.*, 72 (2005) 486; (b) A.G. Kalampounias, *Bulletin of Materials Science*, 36 (2013) 607.
- [14] (a) D. Ehrt, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 56 (2015) 217-234; (b) J.A.Duffy, *J. Non-Cryst. Solids*, 109 (1989) 35-39; (c) J.A.Duffy, *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 52 (2011) 107-114.
- [15] (a) R.Limbach, B.P.Rodrigues, D.Möncke, L.Wondraczek, *J. Non-Cryst. Solids*, 430 (2015) 99; (b) D.Möncke, D. Ehrt, L.L.Velli, E.I.Kamitsos, *Phys. Chem. Glasses*, 46 (2005) 67; (c) L.L.Velli, C.P.E.Varsamis, E.I.Kamitsos, D.Möncke, D.Ehrt, *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 49 (2008) 182-187; (d) D.Möncke, E.I.Kamitsos, A.Herrmann, D.Ehrt, M.Friedrich, *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (2011) 2542-2551.
- [16] S.Tanabe, S.Yoshii, K.Hirao, N.Soga, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 4620.
- [17] H.Ebendorff-Heidepreim, D.Ehrt, M.Battinelli, A.Speghini, *J. Non-Cryst. Solids*, 240 (1998) 66.
- [18] J.F.Phillips, T.Topfer, H.Ebendorff-Heidepreim, D.Ehrt, R.Sauerbrey, *App. Phys. B Lasers Opt.*, 72 (2001) 399.
- [19] J.J.Zhang, D.B.He, Z.C.Duan, L.Y.Zhang, S.X.Dai, L.L.Hu, *Phys. Lett. A*, 337 (2005) 480.
- [20] P.Mpourazanis, G.Stogiannidis, S.Tsigoias, G.N.Papatheodorou, A.G. Kalampounias, *J. Phys. Chem. Solids*, 125 (2019) 43;

- [21] a) Q.H. Le, T.Palenta, O.Benzine, K. riebenow, R.Limbach, E.I.Kamitsos, L.Wondraczek, *J. Non-Cryst. Solids*, 477 (2017) 58; (b) L.L.Velli, C.P.E.Varsamis, E.I.Kamitsos, D.Möncke, D.Ehrt, *Phys. Chem. Glasses*, 46 (2005) 178-181.
- [22] D. Möncke, D. Ehrt, L.L. Velli, C.P.E.Varsamis, E.I.Kamitsos, S.Elbers, H.Eckert, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 48 (2007) 399.
- [23] C.P.Gazzara, R.M.Middleton, *Adv. X-ray Anal.*, 7 (1964) 14.
- [24] B.Wunderlich, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 1207.
- [25] J.Jäckle, in: W.A. Phillips (Ed.), *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*, Springer, Berlin, 1981, p. 135.
- [26] H.Shintani, H.Tanaka, *Nature materials*, 7 (2008) 870.
- [27] S.N.Yannopoulos, A.G.Kalampounias, G.N.Papatheodorou, *J. Non-Cryst. Solids*, 307-310 (2002) 142.
- [28] A.G.Kalampounias, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 2796.
- [29] R.Shuker and R.W.Gammon, *Phys. Rev. Lett.*, 25 (1970) 222.
- [30] O.Pilla, S.Caponi, A.Fontana, J.R. Gonc,alves, M.Montagna, F.Rossi, G.Viliani, L. Angelani, G.Ruocco, G.Monaco, F.Sette, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) 8519.
- [31] J.Horbach, W.Kob, K.Binder, *J. Non-Cryst. Solids*, 235-237 (1998) 320.
- [32] N. Soga, H. Yamanaka, C.Hisamoto, M.Kunugi, *J. Non-Cryst. Solids*, 22 (1976) 67.
- [33] K.Nakamura, Y.Takahashi, M.Osada, T.Fujiwara, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 121 (2013) 1012.
- [34] M.F. Ando, O.Benzine, Z.Pan, J-L.Garden, K.Wondraczek, S.Grimm, K.Schuster, L.Wondraczek, *Scientific Reports*, 8 (2018) 5394.
- [35] G.Winterling, *Phys. Rev. B*, 12 (1975) 2432.
- [36] R.J.Nemanich, *Phys. Rev. B*, 16 (1977) 1655.

9 Δονητικές και θερμικές

ιδιότητες του συστήματος $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)(0.667\text{TeO}_2-0.333\text{V}_2\text{O}_5)$

9.1 Εισαγωγή.....	158
9.2 Το δυαδικό σύστημα $\text{Ti}_2\text{O}-\text{TeO}_2$	159
9.3 Το δυαδικό σύστημα $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$	164
9.4 Το τριαδικό σύστημα $\text{Ti}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$	169
9.5 Συμπεράσματα.....	174
Αναφορές.....	175

9.1 Εισαγωγή

Οι υάλιοι τελλουρίου παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον, επειδή έχουν ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες, που τα κάνουν κατάλληλα για εφαρμογές σε συσκευές μη-γραμμικής οπτικής, Raman amplifiers καθώς και στις τεχνολογίες των lasers [1]. Συγκεκριμένα, τα γυαλιά αυτά έχουν υψηλή διαπερατότητα στο υπέρυθρο και στο ορατό, υψηλή πολωσιμότητα [2], χημική αντοχή και ομοιογένεια. Είναι γνωστό, ότι το TeO_2 είναι υαλοποιητής-σχηματιστής δικτύου, αλλά τεχνικά από μόνο του είναι πολύ δύσκολο να σχηματίσει γυαλί και απαιτεί γρήγορες τεχνικές ψύξης προκειμένου να γίνει γυαλί και να μην κρυσταλλώσει. Ωστόσο, η προσθήκη τουλάχιστον ενός τροποποιητή δικτύου A_xO_y ή MX , όπου M: μέταλλο, X: αλογόνο βοηθά την υαλοποίηση και κάνει τη δομή του γυαλιού πιο σταθερή επηρεάζοντας προς το καλύτερο τις φυσικοχημικές του ιδιότητες [3,4].

Για τη μελέτη της δομής των γυαλιών, από τις πιο κατάλληλες τεχνικές είναι η φασματοσκοπία Raman και IR, επειδή μας παρέχουν πληροφορίες για τη δομή των γυαλιών από τις κορυφές, οι οποίες αποδίδονται σε συγκεκριμένες ατομικές δονήσεις. Γνωρίζουμε ότι η δομή του καθαρού γυαλιού από TeO_2 αποτελείται από τριγωνικές διπυραμιδικές μονάδες $[\text{TeO}_4]$, και από τριγωνικές πυραμιδικές μονάδες $[\text{TeO}_3]$ [5]. Με την προσθήκη οξειδίων τροποποιητών στη δομή των γυαλιών από τελλούριο, τα γεφυρωμένα οξυγόνα Te-O-Te σπάνε και συνεπώς ο αριθμός των γεφυρωμένων ατόμων οξυγόνου μειώνεται, ενώ παράλληλα αυξάνονται τα τερματικά οξυγόνα. Επιπλέον, οι τριγωνικές πυραμιδικές μονάδες $[\text{TeO}_3]$ αυξάνονται εις βάρος των μονάδων $[\text{TeO}_4]$. Αυτές οι δομικές αλλαγές καταλήγουν σε αλλαγή των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των υάλων τελλουρίου που ενδιαφέρουν την επιστήμη του γυαλιού.

Από την άλλη μεριά, τα βαναδικά γυαλιά εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα και καταλυτικές ιδιότητες που βρίσκουν εφαρμογές στη χημική βιομηχανία [6]. Οι ημιαγώγιμες ιδιότητες των βαναδικών γυαλιών οφείλονται στη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων V^{+4} και V^{+5} [6-8], αλλά η φύση αυτού του μηχανισμού σε διαφορετικές συστάσεις και θερμοκρασίες είναι υπό εξέταση [9,10]. Τα εν λόγω γυαλιά παρουσιάζουν χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) και μικρή αντοχή στο νερό, ενώ έχουν τάση να κρυσταλλώνουν εύκολα. Η δομή των γυαλιών με βάση το V_2O_5 αποτελείται από τετράεδρα $[\text{VO}_4]$ και από τριγωνικές διπυραμιδικές μονάδες $[\text{VO}_5]$ [11]. Παρά το πλήθος των γυαλιών του βαναδίου που έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία, η δομή τους δεν έχει ξεκαθαριστεί ακόμη και παραμένει ένα ενδιαφέρον ερευνητικά θέμα.

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε το σύστημα $x\text{TeO}_2-(1-x)$ ($0.667\text{TeO}_2-0.333\text{V}_2\text{O}_5$) με $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ και 0.6 και $x\text{V}_2\text{O}_5-(1-x)\text{TeO}_2$, με $x = 0.1,$

0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 καθώς και το σύστημα $x\text{TeO}_2-(1-x)\text{TeO}_2$ όπου $x=0.1-0.4$ μέσω φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Προηγούμενες εργασίες με υπέρυθρη φασματοσκοπία και υπολογισμούς της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) σε μικτά βαναδικά-τελλουρικά γυαλιά με σύσταση $x\text{V}_2\text{O}_5-(1-x)\text{TeO}_2$ όπου $x = 0.3$ και 0.4 έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία [12]. Σκοπός της έρευνας ήταν να μελετήσουμε τις θερμικές ιδιότητες των αναφερθέντων μικτών συστημάτων γυαλιών σε διάφορες συστάσεις και να συσχετίσουμε τις θερμικές τους ιδιότητες με τη δομή τους. Επιπρόσθετα, μελετήσαμε το ρόλο του TeO_2 στη δομή του τελλουρίου στην άμορφη κατάσταση.

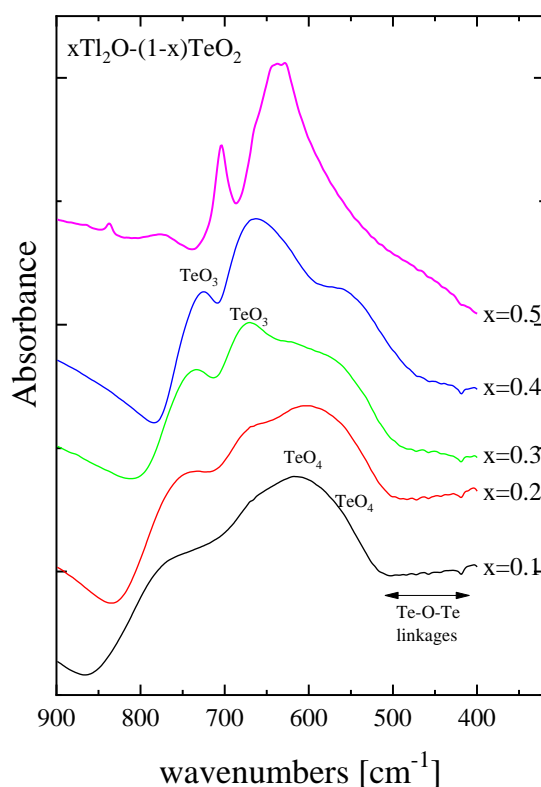
Για τις μετρήσεις της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και κρυστάλλωσης σε όλα τα μικτά βαναδικά-τελλουρικά γυαλιά που συντέθηκαν χρησιμοποιήθηκε το θερμιδόμετρο DSC-50 (SHIMADZU) υπό δυναμική ατμόσφαιρα αζώτου. Η ροή του αζώτου ρυθμίστηκε στα 40 ml/min, ενώ οι μάζες των γυαλιών που μετρήθηκαν για όλες τις συστάσεις ήταν περίπου 4.5 mg μέσα σε καψάκια αλουμινίου. Από τα θερμογραφήματα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για όλα τα γυαλιά προσδιορίστηκε ως το σημείο τομής της διχοτόμου της γωνίας μεταξύ των εφαπτομένων με την καμπύλη μέτρησης. Επιπλέον, ως θερμοκρασίες κρυστάλλωσης πάρθηκαν οι εξώθερμες κορυφές που έπονταν των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης. Τέλος, όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, των 10, 15 και 20°C/min, με σκοπό να γίνει θερμική ανάλυση των γυαλιών.

9.2 Το δυαδικό σύστημα $\text{TeO}_2\text{-TeO}_2$

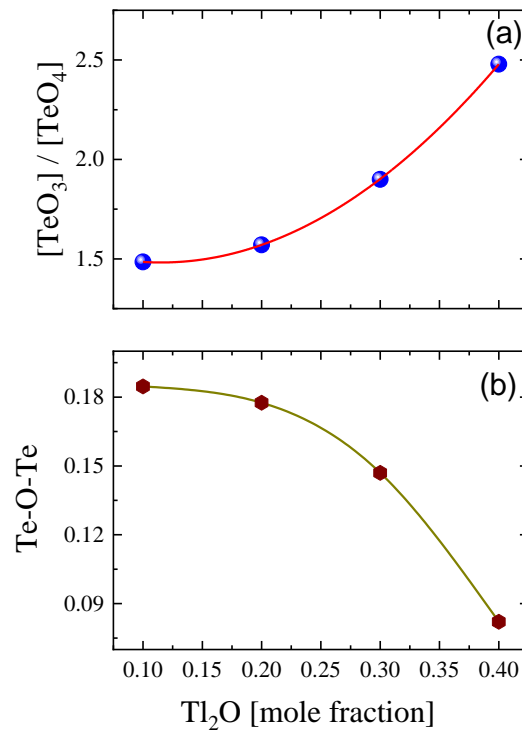
Προκειμένου να μετελήσουμε τις δονητικές ιδιότητες του συστήματος $x\text{TeO}_2-(1-x)\text{TeO}_2$ με $x=0-0.5$ λήφθηκαν τα φάσματα FTIR, τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 9.1. Από τα φάσματα που αντιστοιχούν σε $x=0.1-0.3$ παρατηρούμε ευρείες κορυφές χαρακτηριστικές της άμορφης κατάστασης, ενώ το δείγμα με $x=0.4$ και 0.5 αντιστοιχεί σε ημι-κρυσταλλική φάση. Αυτή η κρυσταλλική φάση έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [1] ως το ορθοτελλούριο Te_2TeO_3 , το οποίο αποτελείται από απομονωμένες πυραμίδες $[\text{TeO}_3]$ οι οποίες διαχωρίζονται μεταξύ τους με κατιόντα Te . Όπως φαίνεται στο σχήμα 9.1, οι κορυφές στα $\sim 550-600\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε συμμετρικές δονήσεις των τριγωνικών διπυραμιδικών μονάδων $[\text{TeO}_4]$, ενώ αυτές στα $\sim 670-720\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε συμμετρικές δονήσεις των τριγωνικών πυραμίδων $[\text{TeO}_3]$. Ακόμη, η περιοχή από $400-500\text{ cm}^{-1}$ σχετίζεται με γεφυρωτικούς δεσμούς Te-O-Te που υπάρχουν στη

δομή του γυαλιού TeO_2 - TeO_2 . Όπως φαίνεται στα φάσματα απορρόφησης υπερέθρου των γυαλιών, με την αύξηση του περιεχομένου TeO_2 , οι τριγωνικές πυραμίδες $[\text{TeO}_3]$ αυξάνονται, ενώ οι μονάδες $[\text{TeO}_4]$ μειώνονται. Επιπλέον, οι γεφυρωτικοί δεσμοί Te-O-Te σπάνε και δημιουργούνται περισσότερα τερματικά οξυγόνα Te=O στη δομή των γυαλιών, υποδηλώνοντας ότι το TeO_2 λειτουργεί ως τροποποιητής της δομής του γυαλιού.

Το σχήμα 9.2 δείχνει τα αποτελέσματα της ανάλυσης των φασμάτων υπερέθρου. Για την ποσοτικοποίηση των ειδών που υπάρχουν στη δομή του δυαδικού συστήματος γυαλιών, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των φασμάτων με μία διαδικασία προσαρμογής τεσσάρων κατανομών τύπου Gauss. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για το σύστημα TeO_2 - TeO_2 [1]. Παρατηρείται μια τάση αύξησης του κλάσματος $[\text{TeO}_3/\text{TeO}_4]$ με αύξηση του τροποποιητή TeO_2 στο σύστημα. Επιπλέον, φαίνεται ότι οι γέφυρες Te-O-Te εμφανίζουν τάση μείωσης καθώς το περιεχόμενο του TeO_2 αυξάνει. Αυτό επηρεάζει την ακαμψία του δικτύου και επιδρά και στις θερμικές ιδιότητες του συστήματος, οι οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια στα σχήματα 9.3-9.6.

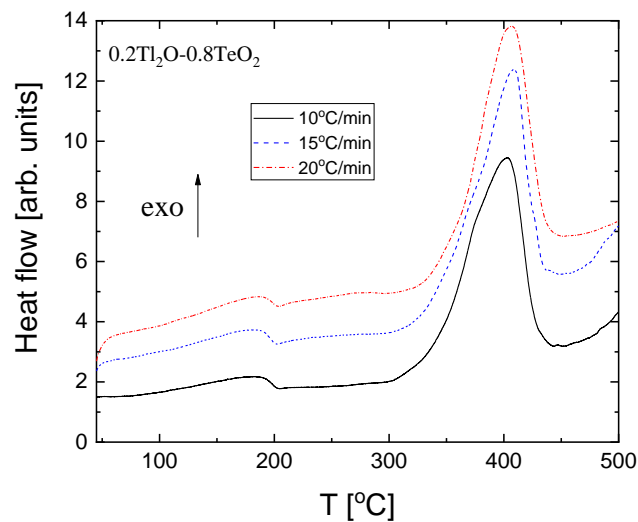


Σχήμα 9.1. Φάσματα απορρόφησης υπερέθρου του δυαδικού συστήματος γυαλιών $x\text{TeO}_2$ - $(1-x)\text{TeO}_2$ για διάφορες συστάσεις.



Σχήμα 9.2. (a) Κλάσμα απορροφήσεων στο υπέρυθρο $[TeO_3]/[TeO_4]$ συναρτήσει του Tl_2O . (b) Ολοκληρωμένη απορρόφηση στο υπέρυθρο των δεσμών $Te-O-Te$ συναρτήσει του Tl_2O .

Για το συγκεκριμένο δυαδικό σύστημα υπολογίστηκαν οι θερμικές ιδιότητες των γυαλιών από τα θερμογραφήματα που παρουσιάζονται στο σχήμα 9.3. Πρόκειται για αντιπροσωπευτικά θερμογραφήματα για τη σύσταση $x=0.2$ σε Tl_2O .



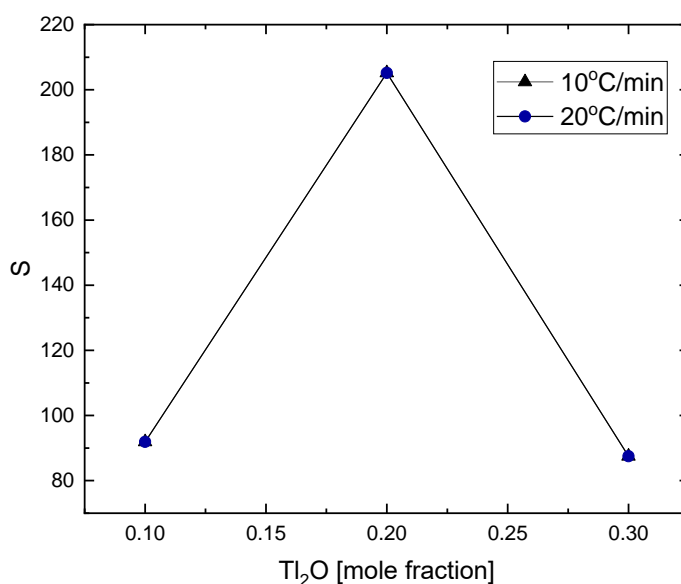
Σχήμα 9.3. Αντιπροσωπευτικά θερμογραφήματα για το γυαλί $0.2\text{Ti}_2\text{O}-0.8\text{TeO}_2$ για τρεις ρυθμούς θέρμανσης. Διακρίνονται η υαλώδης μετάβαση και οι εξώθερμες κορυφές που αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης.

Από τα θερμογραφήματα που λήφθηκαν, προσδιορίστηκαν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και κρυστάλλωσης. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μειώνεται με αύξηση του Ti_2O για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης που σημαίνει ότι το δίκτυο του γυαλιού γίνεται λιγότερο διασυνδεδεμένο και συνεπώς πιο εύκαμπτο. Ακόμη, υπολογίστηκαν η θερμική σταθερότητα και η θερμοδυναμική ευθραυστότητα των γυαλιών για ρυθμούς θέρμανσης 10 και $20^\circ\text{C}/\text{min}$ από τις ακόλουθες σχέσεις:

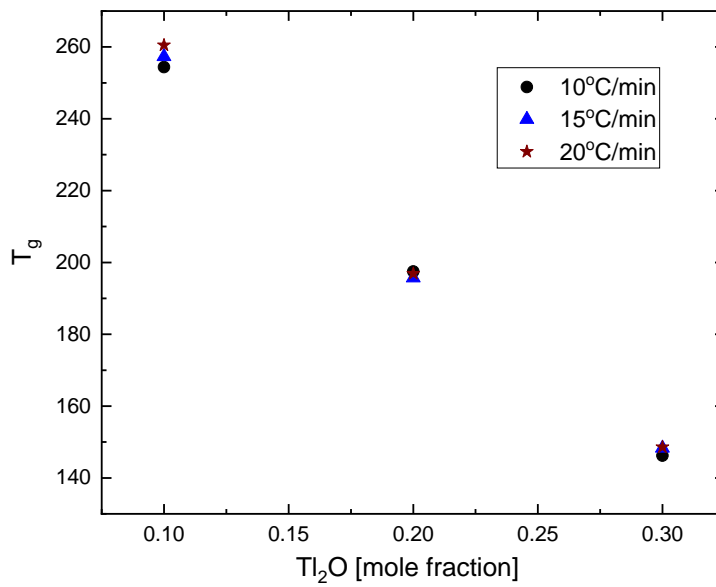
$$S = T_c - T_g \quad (9.1)$$

$$F = \frac{0.151 - x}{0.151 + x} \quad (9.2)$$

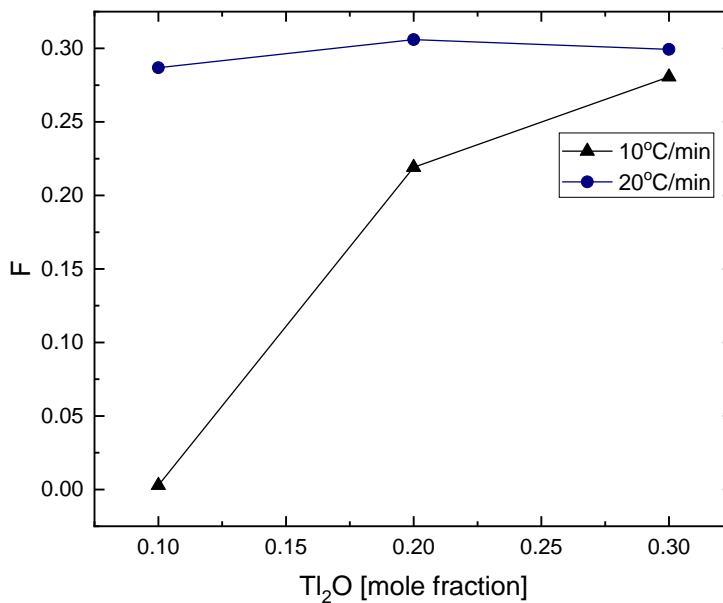
όπου S η θερμική σταθερότητα και F η θερμοδυναμική ευθραυστότητα, T_c και T_g είναι οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και υαλώδους μετάβασης, αντίστοιχα. Η παράμετρος x στην σχέση 9.2 ισούται με $x = \Delta T_g / T_g$.



Σχήμα 9.4. Γραφική παράσταση της θερμικής σταθερότητας των γυαλιών S συναρτήσει του ποσοστού Ti_2O στα $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ γυαλιά.



Σχήμα 9.5. Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης συναρτήσει της σύστασης σε Ti_2O για τρεις διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

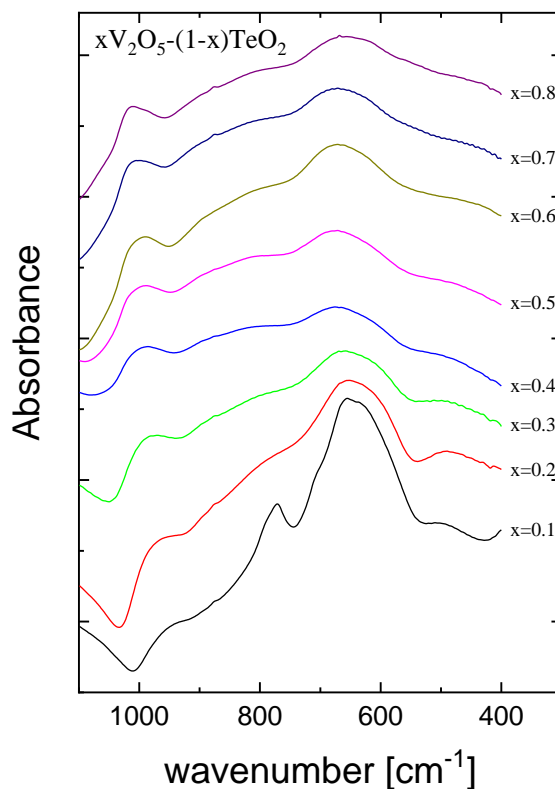


Σχήμα 9.6. Θερμοδυναμικός συντελεστής ευθραυστότητας (fragility) συναρτήσει της σύστασης σε Ti_2O .

Από το σχήμα 9.4 παρατηρούμε ότι η θερμική σταθερότητα των γυαλιών αυτών μεγιστοποιείται στη σύσταση $x=0.2$ σε TeO_2 . Ανάλογη τάση φαίνεται και στο σχήμα 9.5 για τη θερμοδυναμική ευθραυστότητα. Αυτό μας φανερώνει ότι το δίκτυο του γυαλιού γίνεται λιγότερο διασυνδεδεμένο και περισσότερο εύκαμπτο. Αυτή η συμπεριφορά είναι ανάλογη με την εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από τη σύσταση σε TeO_2 . Τα παραπάνω επιβεβαιώνουν ότι το TeO_2 στο δυαδικό σύστημα δρα ως τροποποιητής του δικτύου.

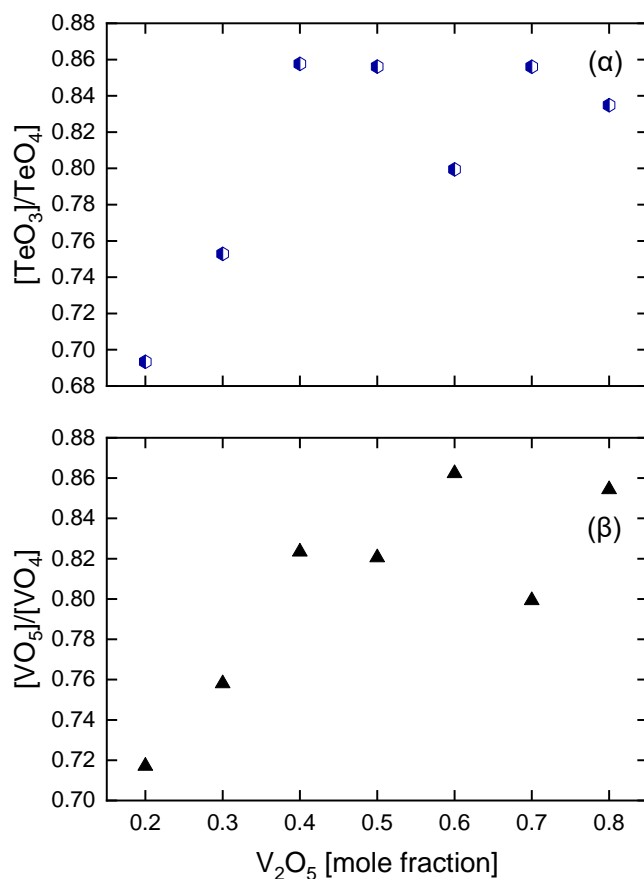
9.3 Το δυαδικό σύστημα V_2O_5 - TeO_2

Παρασκευάστηκαν τα γυαλιά $x\text{V}_2\text{O}_5-(1-x)\text{TeO}_2$ με συστάσεις $x=0.1-0.8$ ανά βήμα 0.1, τα οποία μελετήθηκαν με χρήση φασματοσκοπίας FTIR και με το DSC, με στόχο να πάρουμε πληροφορίες για τη δομή και τις θερμικές ιδιότητες των γυαλιών αυτών. Στα γυαλιά με βάση το V_2O_5 τα κατιόντα του βαναδίου βρίσκονται σε δύο διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις, ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής των δειγμάτων [7]. Η δομή των μικτών βαναδικών-τελλουρικών γυαλιών αποτελείται από τις δομικές μονάδες $[\text{TeO}_4]$, $[\text{TeO}_3]$, από τετράεδρα $[\text{VO}_4]$, και από τριγωνικές διπυραμίδες $[\text{VO}_5]$ [4]. Σε χαμηλές συστάσεις του V_2O_5 , στη δομή του γυαλιού κυριαρχούν τα τετράεδρα $[\text{VO}_4]$, ενώ σε μεγαλύτερες συστάσεις του V_2O_5 και συγκεκριμένα πάνω από 20 mol%, το δίκτυο του γυαλιού γίνεται ισχυρότερο εξαιτίας του σχηματισμού των δομικών μονάδων $[\text{VO}_5]$ [11]. Στην παρούσα μελέτη παρασκευάστηκαν επιτυχώς για πρώτη φορά τα γυαλιά αυτά σε τόσο εκτεταμένο εύρος συστάσεων. Στο σχήμα 9.7 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης στο υπέρυθρο των μικτών γυαλιών σε όλο το εύρος των συστάσεων που παρασκευάστηκαν.



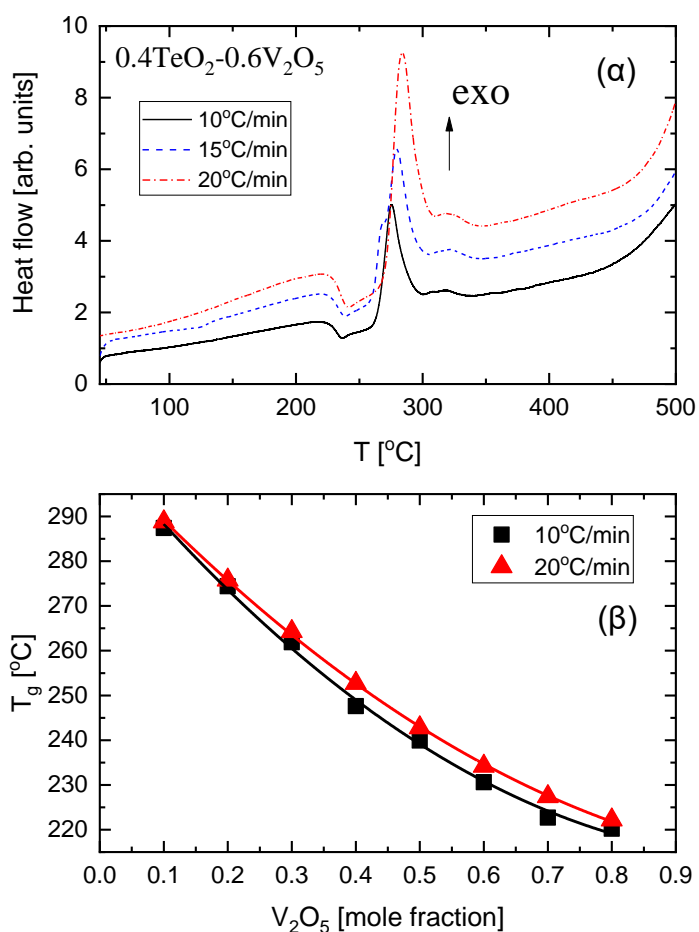
Σχήμα 9.7. Φάσματα απορρόφησης στο υπέρυθρο των γυαλιών $xV_2O_5-(1-x)TeO_2$ σε θερμοκρασία δωματίου σε όλες τις συστάσεις που μελετήθηκαν.

Τα φάσματα απορρόφησης δείχνουν ότι όλες σχεδόν οι συστάσεις αντιστοιχούν σε πλήρως άμορφα δείγματα εκτός της σύστασης $x=0.1$ που πιθανότατα περιέχει μικρο-περιοχές κρυστάλλωσης. Οι ισχυρές ζώνες στα $\sim 962-1012\text{ cm}^{-1}$ σχετίζονται με δονήσεις απομονωμένων ομάδων $V=O$ στις μονάδες $[VO_5]$, ενώ οι ζώνες που εμφανίζονται στα $\sim 873-877\text{ cm}^{-1}$ σχετίζονται με μονάδες $[VO_4]$. Λόγω της παρουσίας του TeO_2 στα γυαλιά εμφανίζονται οι δομικές μονάδες $[TeO_3]$ και $[TeO_4]$ στους $792-818\text{ cm}^{-1}$ και $616-639\text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Επιπλέον, οι ζώνες στα $\sim 400-550\text{ cm}^{-1}$ σχετίζονται με τις γέφυρες $Te-O-Te$ και $V-O-V$. Από τα φάσματα και χρησιμοποιώντας την ίδια διαδικασία προσαρμογής με κατανομές τύπου Gauss υπολογίσαμε τις επιμέρους απορροφήσεις των βασικών δομικών μονάδων, οι οποίες παρουσιάζονται στο σχήμα 9.8.



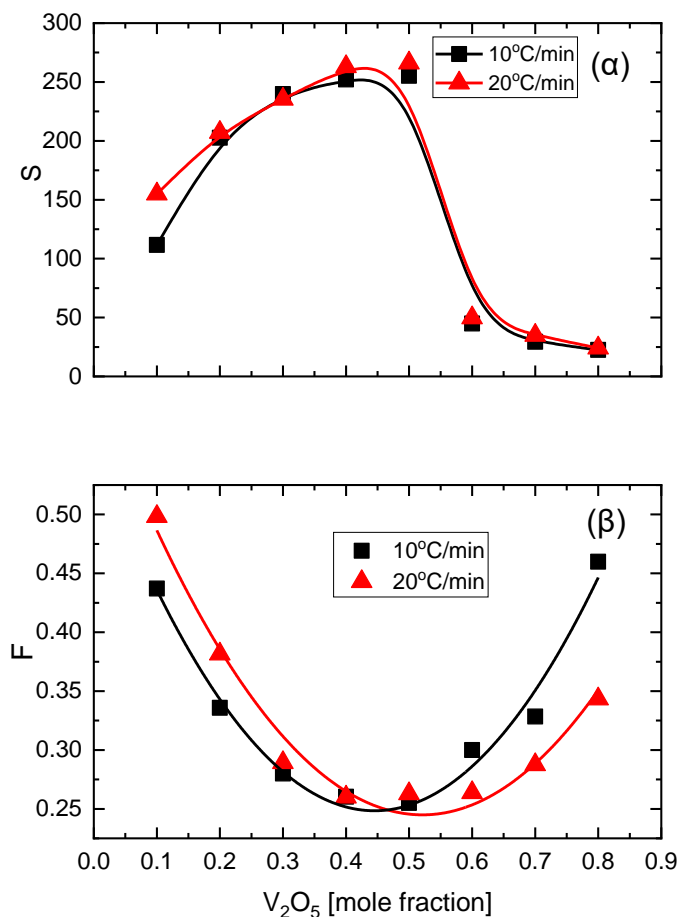
Σχήμα 9.8. Λόγοι απορροφήσεων των δύο τύπων δομικών μονάδων που εμφανίζονται $xV_2O_5-(1-x)TeO_2$ συναρτήσει της σύστασης σε V_2O_5 .

Στο σχήμα 9.8 παρατηρούμε ότι με αύξηση του περιεχομένου σε V_2O_5 , ο λόγος $[TeO_3]/[TeO_4]$ αυξάνει εξαιτίας του μετασχηματισμού των μονάδων $[TeO_4]$ σε $[TeO_3]$. Ακόμη, ανάλογη ανοδική τάση παρουσιάζει και το κλάσμα $[VO_5]/[VO_4]$ καθώς αυξάνεται το V_2O_5 , φανερώνοντας αλλαγή στην οξειδωτική κατάσταση του V. Οι παρατηρούμενες μεταβολές υποδηλώνουν μια πιο εύκαμπτη δομή με αύξηση του V_2O_5 , λόγω μείωσης των γεφυρωτικών δεσμών μεταξύ των δομικών μονάδων στο δίκτυο.



Σχήμα 9.9. (α) Αντιπροσωπευτικό θερμογράφημα για το γυαλί $0.4\text{TeO}_2-0.6\text{V}_2\text{O}_5$ σε τρεις ρυθμούς θέρμανσης. (β) Θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης συναρτήσει της σύστασης σε V_2O_5 .

Στο σχήμα 9.9 (α) παρατηρούμε τις έντονες ενδόθερμες περιοχές ναλώδους μετάβασης από τις οποίες προσδιορίστηκαν οι θερμοκρασίες ναλώδους. Ακόμη, διακρίνονται καθαρά οι εξώθερμες κορυφές που αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης. Οι τιμές της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης στο σχήμα 9.9 (β) εμφανίζουν τάση μείωσης με αύξηση του V_2O_5 , γεγονός που επίσης συνηγορεί στο ότι μειώνεται η συνοχή και η ακαμψία του δικτύου καθώς αυξάνεται το V_2O_5 .



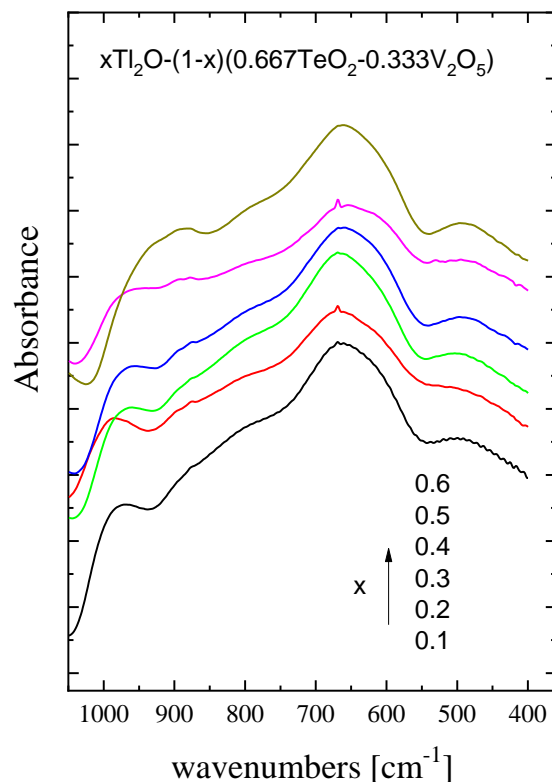
Σχήμα 9.10. (α) Θερμική σταθερότητα S (β) Θερμοδυναμική ευθραυστότητα F των γυαλιών $xV_2O_5-(1-x)TeO_2$ συναρτήσει της σύστασης σε V_2O_5 .

Στο σχήμα 9.10 (α) για συστάσεις $x=0.1-0.5$ σε V_2O_5 , η θερμική σταθερότητα των γυαλιών αυξάνεται και μεγιστοποιείται στη σύσταση $x=0.5$. Αυτό σημαίνει ότι το γυαλί με σύσταση $0.5V_2O_5-0.5TeO_2$ έχει τη μεγαλύτερη αντίσταση σε θερμικά σοκ. Στη συνέχεια για $x=0.6-0.8$ V_2O_5 , η θερμική σταθερότητα μειώνεται συνεχώς και γίνεται ελάχιστη στη σύσταση $x=0.8$. Η δε θερμοδυναμική ευθραυστότητα μειώνεται συνεχώς έως τη σύσταση $x=0.5$, πράγμα που σημαίνει ότι το δίκτυο του γυαλιού είναι πιο συνεχές και άκαμπτο, ενώ σε μεγαλύτερες συστάσεις αυξάνεται και μεγιστοποιείται στο $x=0.8$, όπου το δίκτυο είναι πιο «χαλαρό». Από τα δεδομένα αυτά, συμπεραίνουμε ότι η σύσταση $x=0.5$ αποτελεί «κρίσιμη» σύσταση του

συστήματος, εφόσον σε αυτήν το γυαλί έχει τη μέγιστη θερμική σταθερότητα, αλλά και πιο άκαμπτο δίκτυο, όπως μας δείχνουν τα αποτελέσματα.

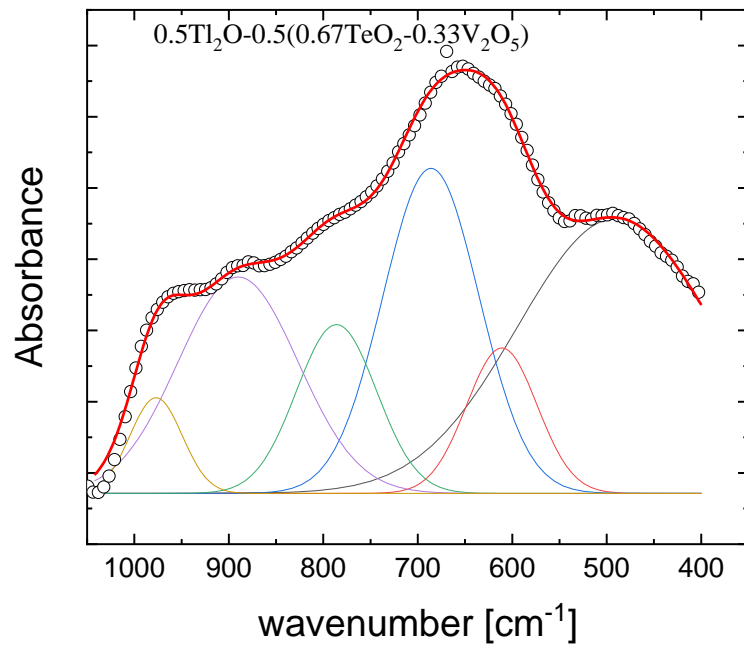
9.4 Το τριαδικό σύστημα $\text{Ti}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$

Πέραν των προηγούμενων δύο δυαδικών συστημάτων γυαλιών που αναφέρθηκαν, παρασκευάστηκε κρατώντας σταθερό το λόγο $\text{TeO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ και το τριαδικό σύστημα $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)(0.667\text{TeO}_2-0.333\text{V}_2\text{O}_5)$, όπου $x=0.1-0.6$ με βήμα 0.1. Το σύστημα αυτό μελετήθηκε επίσης με τη φασματοσκοπία FTIR και με την τεχνική DSC. Αυτό το σύστημα περιέχει δύο υαλοποιητές, το TeO_2 και το V_2O_5 , ενώ σκοπός της μελέτης ήταν να διερευνήσουμε το ρόλο του Ti_2O στο τριαδικό σύστημα, τόσο στις δομικές, όσο και στις θερμικές ιδιότητες. Από τα φάσματα FTIR που λήφθηκαν και ακολουθώντας ανάλογη ανάλυση για την ποσοτικοποίηση των δομικών ειδών που συμμετέχουν στη δομή των γυαλιών συσχετίστηκαν οι θερμικές ιδιότητες με τις δομικές ιδιότητες των γυαλιών. Το σχήμα 9.11 δείχνει τα φάσματα απορρόφησης στο υπέρυθρο για όλες τις συστάσεις που παρασκευάστηκαν.

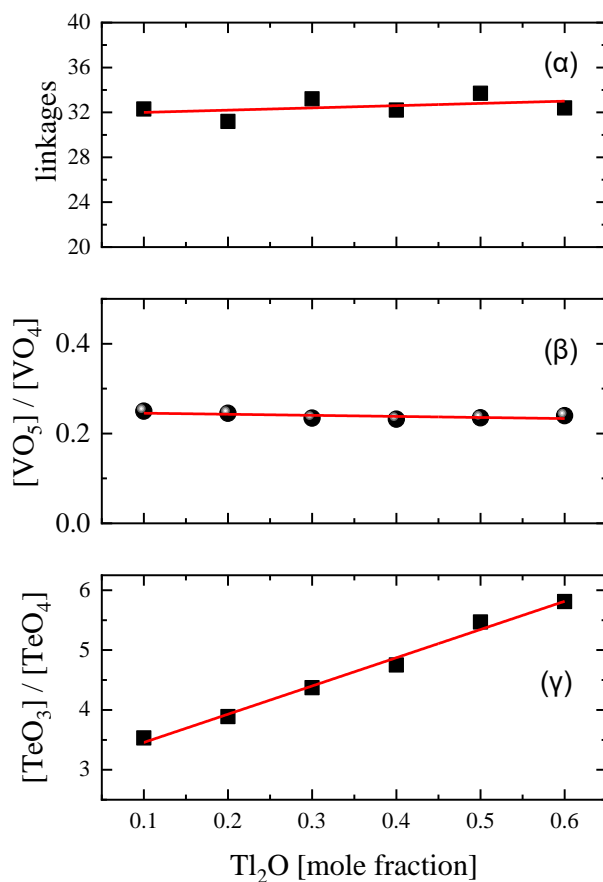


Σχήμα 9.11. Φάσματα απορρόφησης στο υπέρυθρο του τριαδικού συστήματος $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)(0.667\text{TeO}_2-0.333\text{V}_2\text{O}_5)$ σε θερμοκρασία δωματίου.

Στο σχήμα 9.12 παρουσιάζεται αντιπροσωπευτικό παράδειγμα της προσαρμογής του φάσματος του γυαλιού με σύσταση $x=0.5$ χρησιμοποιώντας έξι επιμέρους κατανομές τύπου Gauss. Στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, η ζώνη στους $480-490\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε γεφυρωτικούς δεσμούς Te-O-Te και V-O-V. Η κορυφή στους $\sim 612\text{ cm}^{-1}$ σχετίζεται με τις μονάδες $[\text{TeO}_4]$, ενώ οι ζώνες στα ~ 690 και 786 cm^{-1} σχετίζονται με τις δομικές μονάδες $[\text{TeO}_3]$. Ακόμη, στα φάσματα υπάρχουν άλλες δύο ζώνες, στην περιοχή των $880-890\text{ cm}^{-1}$, οι οποίες αποδίδονται στα τετράεδρα $[\text{VO}_4]$, και στους $985-990\text{ cm}^{-1}$ στις τριγωνικές διπυραμίδες $[\text{VO}_5]$. Η διαδικασία προσαρμογής εκτελέστηκε, με σκοπό να ποσοτικοποιήσουμε τα ποσοστά των επιμέρους δομικών μονάδων στα γυαλιά, καθώς και για να καθορίσουμε το ρόλο του Ti_2O στη δομή τους.



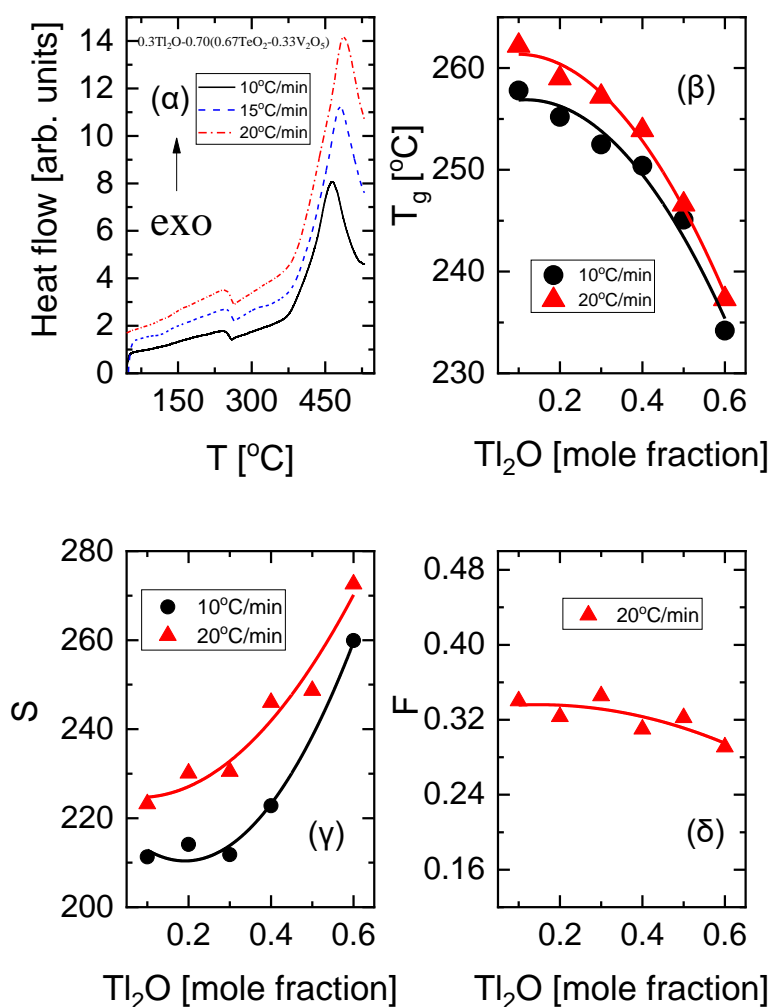
Σχήμα 9.12. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα προσαρμογής του φάσματος του γαλιού $0.5\text{Ti}_2\text{O}-0.5(0.67\text{TeO}_2-0.33\text{V}_2\text{O}_5)$.



Σχήμα 9.13. (α) Απορροφήσεις δεσμών Te-O-Te και V-O-V συναρτήσει της σύστασης σε Tl₂O. (β) Λόγοι απορροφήσεων [TeO₃]/[TeO₄]. (γ) Λόγοι απορροφήσεων [VO₅]/[VO₄] συναρτήσει της σύστασης σε Tl₂O.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στο σχήμα 9.13, όπου φαίνεται ότι οι γέφυρες Te-O-Te και V-O-V δεν επηρεάζονται σημαντικά με αύξηση του περιεχομένου σε Tl₂O, αλλά παρουσιάζουν μόνο μία μικρή τάση ανόδου. Το κλάσμα [TeO₃]/[TeO₄] παρουσιάζει ανοδική τάση καθώς αυξάνεται το περιεχόμενο του Tl₂O εξαιτίας του μετασχηματισμού των μονάδων [TeO₄] σε [TeO₃] που προκαλείται από το Tl₂O. Τέλος, ο λόγος [VO₅]/[VO₄] παραμένει σχεδόν σταθερός παρουσιάζοντας μόνο μια πολύ ελαφρά τάση μείωσης με την αύξηση του Tl₂O. Το γεγονός αυτό φανερώνει ότι η προσθήκη του Tl₂O δεν επηρεάζει σημαντικά το υποδίκτυο του V₂O₅.

Χρησιμοποιώντας την τεχνική DSC, προσδιορίσαμε τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και κρυστάλλωσης για το τριαδικό σύστημα γυαλιών σε όλες τις συστάσεις. Από αυτές υπολογίσαμε και τις τιμές της θερμικής τους σταθερότητας και της θερμοδυναμικής τους ευθραυστότητας που παρουσιάζονται στο σχήμα 9.14. Τα θερμογραφήματα έχουν ληφθεί με τρεις ρυθμούς θέρμανσης 10, 15 και 20°C/min και παρουσιάζονται στο σχήμα 9.14 (α). Παρατηρούμε ότι στο σχήμα 9.14 (β) η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μειώνεται με αύξηση του Ti_2O , υποδηλώνοντας ότι το Ti_2O δρα ως τροποποιητής, επηρεάζοντας την ακαμψία του δικτύου. Η θερμική σταθερότητα S στο σχήμα 9.14 (γ) αυξάνεται με το περιεχόμενο σε Ti_2O , ενώ η θερμοδυναμική ευθραυστότητα F μειώνεται (σχήμα 9.14 (δ)), γεγονός που φανερώνει ότι το δίκτυο στο σύστημα γίνεται πιο άκαμπτο, δηλαδή λιγότερο χαλαρό.



Σχήμα 9.14.(α) Αντιπροσωπευτικά θερμογραφήματα για το γυαλί $0.3\text{Ti}_2\text{O}-0.7(0.67\text{TeO}_2-0.33\text{V}_2\text{O}_5)$ για τρεις διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. (β) θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. (γ) θερμική σταθερότητα. (δ) θερμοδυναμική ευθραυστότητα συναρτήσει του ποσοστού Ti_2O στο τριαδικό σύστημα $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)(0.67\text{TeO}_2-0.33\text{V}_2\text{O}_5)$.

9.5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μελέτη στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής, μελετήσαμε τα τελλουρικά γυαλιά: $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ με $x=0.1-0.5$, $x\text{V}_2\text{O}_5-(1-x)\text{TeO}_2$ με $x=0.1-0.8$ και βήμα 0.1, και $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)(0.667\text{TeO}_2-0.333\text{V}_2\text{O}_5)$ με $x=0.1-0.6$ χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία απορρόφησης στο υπέρυθρο και τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC. Σκοπός μας ήταν να μελετήσουμε τις δονητικές και θερμικές ιδιότητες αυτών των γυαλιών. Οι θερμικές ιδιότητες των γυαλιών συσχετίστηκαν με τις δομικές τους ιδιότητες. Ακόμη, μελετήθηκε ο ρόλος του Ti_2O στη δομή του τριαδικού συστήματος $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)(0.667\text{TeO}_2-0.333\text{V}_2\text{O}_5)$.

Τα πειραματικά μας αποτελέσματα για το δυαδικό σύστημα $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ έδειξαν ότι το κλάσμα $[\text{TeO}_3]/[\text{TeO}_4]$ αυξάνεται καθώς αυξάνεται το Ti_2O . Αυτό σημαίνει ότι το Ti_2O δρα ως τροποποιητής δικτύου και λαμβάνει χώρα μετασχηματισμός των μονάδων $[\text{TeO}_4]$ σε $[\text{TeO}_3]$. Επίσης, οι γέφυρες $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ παρουσιάζουν τάση μείωσης με το περιεχόμενο του Ti_2O , σχηματίζοντας περισσότερα τερματικά οξυγόνα. Από την ανάλυση των θερμογραφημάτων φαίνεται, ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μειώνεται με αύξηση του Ti_2O για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης, ενδεικτικό της μείωσης της συνεκτικότητας του δικτύου. Το γεγονός αυτό υποστηρίζεται περαιτέρω και από την τάση αύξησης της θερμοδυναμικής ευθραυστότητας. Επιπλέον, η θερμική σταθερότητα παρουσιάζει μέγιστο στο $x=0.2 \text{Ti}_2\text{O}$.

Για το δυαδικό σύστημα $x\text{V}_2\text{O}_5-(1-x)\text{TeO}_2$, παρατηρούμε ότι ο λόγος $[\text{VO}_5]/[\text{VO}_4]$ και ο λόγος $[\text{TeO}_3]/[\text{TeO}_4]$ παρουσιάζουν τάση αύξησης με αυξανόμενο περιεχόμενο σε V_2O_5 . Με την αύξηση του V_2O_5 , η δομή του γυαλιού σταδιακά αλλάζει, εξαιτίας του μετασχηματισμού των μονάδων $[\text{TeO}_4]$ σε $[\text{TeO}_3]$. Αυτό καταλήγει σε μείωση της ακαμψίας του δικτύου, γεγονός το οποίο υποστηρίζεται και από τις μετρούμενες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, οι οποίες μειώνονται. Για $x=0.1-0.5$ σε V_2O_5 , η θερμική σταθερότητα αυξάνεται και μεγιστοποιείται στο $x=0.5$. Συνεπώς, το γυαλί με σύσταση $0.5\text{V}_2\text{O}_5-0.5\text{TeO}_2$ έχει την υψηλότερη αντίσταση σε θερμικά σοκ. Για $x=0.6-0.8$ σε V_2O_5 , η θερμική σταθερότητα μειώνεται συνεχώς και ελαχιστοποιείται στο $x=0.8$.

Η μελέτη του τριαδικού συστήματος $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)(0.667\text{TeO}_2-0.333\text{V}_2\text{O}_5)$ έδειξε ότι οι γέφυρες Te-O-Te και V-O-V δεν επηρεάζονται σημαντικά με αύξηση του Ti_2O , ενώ παρουσιάζουν μόνο μία ελαφρά τάση μείωσης. Το κλάσμα $[\text{TeO}_3]/[\text{TeO}_4]$ αυξάνεται με το περιεχόμενο σε Ti_2O , ενώ ο λόγος $[\text{VO}_5]/[\text{VO}_4]$ φαίνεται να παραμένει σχεδόν σταθερός. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μειώνεται με αύξηση του Ti_2O , λόγω της τροποποίησης του δικτύου που προκαλεί το Ti_2O , επηρεάζοντας την ακαμψία του. Επιπλέον, η θερμική σταθερότητα αυξάνει με την αύξηση του Ti_2O , όπως αναμένεται. Τέλος, η θερμοδυναμική ευθραυστότητα παρουσιάζει τάση μείωσης με το περιεχόμενο του Ti_2O στο σύστημα.

Αναφορές

- [1] O.Noguera, T.MerleMejean, A.P.Mirgorodsky, P.Thomas, J-C.Champarnaud-Mesjard, J. Phys. Chem. Solids 65 (2004) 981.
- [2] R.A.F.El-Mallaway, Tellurite Glasses Handbook: Properties and Data, CRC, Boca Raton, FL, 2002.
- [3] S.H.Kim, T.Yoko, S.Sakka, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2486.
- [4] A.G.Kalampounias, S.Boghosian, J. Vib. Spec, 59 (2012) 18-22.
- [5] A.G.Kalampounias, G.Tsilomelekis, S.Boghosian, J. Chem. Phys, 142 (2015) 15450.
- [6] L.L.Frazier, P.W.France, J. Phys. Chem. Solids, 38 (1977) 801–808.
- [7] B.Roling, K.Funke, J. Non- Cryst. Solids, 212 (1997) 1–10.
- [8] N.F.Mott, J. Non-Cryst. Solids, 1 (1968) 1–17.
- [9] S.Mandal, A.Ghosh, Phys B, 48 (1993) 9388.
- [10] H.Moi, T.Kitami, H.Akata, J. Non-Cryst. Solids, 168 (1994) 157.
- [11] A.A.El-Moneim, J. Non-Cryst.Solids, 498 (2018) 134.
- [12] S.Rada, M.Rada, E.Culea, Spectrochimica Acta Part A, 75 (2010) 846-851.

10 Γενικά Συμπεράσματα

10.1 Συμπεράσματα μελέτης των υάλων $x\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$	177
10.2 Συμπεράσματα μελέτης των υάλων $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)(0.67\text{TeO}_2-0.33\text{V}_2\text{O}_5)$	178
10.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	180
Αναφορές	181

10.1 Συμπεράσματα μελέτης των υάλων $x\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε αρχικά το ψευδοδυαδικό σύστημα $x\text{Sr}(\text{PO}_3)_2-(1-x)(0.62\text{MgF}_2-0.38\text{AlF}_3)$ των φθοριοφωσφορικών γυαλιών με τη χρήση υπερήχων και φασματοσκοπίας Raman σε μια προσπάθεια να εξερευνήσουμε τις ελαστικές και δονητικές ιδιότητες αυτών των γυαλιών. Για τα δεδομένα γυαλιά έχουμε τα εξής:

- Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης εμφανίζεται σχεδόν ανεπηρέαστη με τη σύσταση για ενδιάμεσο περιεχόμενο φωσφορικών υποδηλώνοντας τη σταθερή θερμική σταθερότητα αυτού του δικτύου.
- Η πυκνότητα μικραίνει για υψηλότερους λόγους PO_3/F , λόγω λιγότερο πυκνής τοποθέτησης των αλυσίδων φωσφόρου στο δίκτυο των φθοριούχων υάλων. Αυτό είναι ενδεικτικό μεταβολής του όγκου του ανιόντος στο δίκτυο των γυαλιών. Η μικρής κλίμακας δομή στα φθοριοφωσφορικά γυαλιά αντανακλάται στο φάσμα Raman μέσω μιας σειράς δομικών ειδών/διαμορφώσεων με 2, 3 και 4 μη-γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου. Συνολικά, η δομή αυτού του ψευδοδυαδικού συστήματος είναι συγκρίσιμη με αυτή που αναφέρεται σε ανάλογα σύνθετα μικτά φθοριοφωσφορικά γυαλιά.
- Οι μετρήσεις των ταχυτήτων του ήχου υποστηρίζουν τις ίδιες επαγόμενες από τη σύσταση αλλαγές στο δίκτυο του γυαλιού, όπως και οι μετρήσεις της πυκνότητας.
- Αύξηση του φωσφορικού περιεχομένου οδηγεί σε αύξηση του όγκου με παράλληλη μείωση του μέτρου ελαστικότητας. Οι τιμές του λόγου Poisson ποικίλουν μεταξύ 0.31 και 0.32 υποδεικνύοντας ότι ο μετασχηματισμός της διασύνδεσης είναι σχετικά χαμηλός και συνολικά το δίκτυο του γυαλιού χαρακτηρίζεται από χαμηλή διασύνδεση πυκνότητας.
- Το σπάσιμο των δεσμών δημιουργεί ασυνέχειες και καταστέλλει την ακαμψία του συνεχούς δικτύου, το οποίο με την σειρά του αποσβαίνει την ενέργεια διάδοσης των υπερήχων στο δίκτυο του γυαλιού.
- Οι τιμές που υπολογίστηκαν για την ηλεκτρική αρνητικότητα επιβεβαιώνουν την προτεινόμενη μετατροπή των φθοριοφωσφορικών γυαλιών από ιοντικού σε ομοιοπολικού χαρακτήρα καθώς αυξάνεται το φωσφορικό περιεχόμενο.

- Τα πολωμένα και αποπολωμένα φάσματα Raman στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων αποκαλύπτουν μια ξεκάθαρη κορυφή Boson για όλες τις συστάσεις που μελετήθηκαν. Η συχνότητα της συγκεκριμένης κορυφής έδειξε να παρουσιάζει ισχυρή γραμμική εξάρτηση από το μοριακό όγκο και το μέτρο ελαστικότητας και για τις δύο γεωμετρίες σκέδασης, ενώ η ένταση βρέθηκε να είναι αντιστρόφως ανάλογη του εγκάρσιου μέτρου ελαστικότητας σε συμφωνία με αυτά που προβλέπουν θεωρητικά μοντέλα που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Τα ευρήματα αυτά υποδηλώνουν ότι η μεταβολή της κορυφής Boson μπορεί να περιγραφεί με όρους μετασχηματισμού του ελαστικού μέσου.

10.2 Συμπεράσματα μελέτης των υάλων $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)(0.67\text{TeO}_2-0.33\text{V}_2\text{O}_5)$

Τα πειραματικά μας ευρήματα για το δυαδικό σύστημα $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ έδειξαν τα εξής:

- Το κλάσμα $[\text{TeO}_3]/[\text{TeO}_4]$ αυξάνεται, καθώς αυξάνεται το περιεχόμενο του Tl_2O . Αυτό σημαίνει ότι το Tl_2O δρα ως τροποποιητής δικτύου και λόγω αυτού, λαμβάνει χώρα μετασχηματισμός των μονάδων $[\text{TeO}_4]$ σε $[\text{TeO}_3]$.
- Οι γέφυρες Te-O-Te παρουσιάζουν τάση μείωσης με το περιεχόμενο του Tl_2O , διότι σχηματίζονται περισσότερα τερματικά οξυγόνα. Από την ανάλυση των θερμογραφημάτων διαπιστώνουμε ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μειώνεται με αύξηση του Tl_2O για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης που μελετήθηκαν, το οποίο είναι ενδεικτικό της μείωσης της συνεκτικότητας του δικτύου. Το γεγονός αυτό υποστηρίζεται και από την τάση αύξησης της θερμοδυναμικής ευθραυστότητας. Επιπλέον, η θερμική σταθερότητα παρουσιάζει μέγιστο στο $x=0.2$ Tl_2O [mole fraction].

10 Γενικά Συμπεράσματα

Για το δυαδικό σύστημα $xV_2O_5-(1-x)TeO_2$, παρατηρούμε ότι:

- Ο λόγος $[VO_5]/[VO_4]$ παρουσιάζει τάση αύξησης με αυξανόμενο περιεχόμενο σε V_2O_5 , όπως και ο λόγος $[TeO_3]/[TeO_4]$. Με την αύξηση του V_2O_5 , η δομή του γυαλιού σταδιακά αλλάζει εξαιτίας του μετασχηματισμού των μονάδων $[TeO_4]$ σε $[TeO_3]$. Αυτό οδηγεί σε μείωση της ακαμψίας του δικτύου.
- Οι μετρούμενες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης μειώνονται παράλληλα με την ακαμψία του δικτύου.
- Για $x=0.1-0.5$ mole fraction V_2O_5 , η θερμική σταθερότητα αυξάνεται και μεγιστοποιείται στο $x=0.5$. Συνεπώς, το γυαλί με σύσταση $0.5V_2O_5-0.5TeO_2$ έχει την υψηλότερη αντίσταση σε θερμικά σοκ. Για $x=0.6-0.8$ mole fraction V_2O_5 , η θερμική σταθερότητα μειώνεται συνεχώς και ελαχιστοποιείται στο $x=0.8$.

Τα συμπεράσματα από τη μελέτη του τριαδικού συστήματος $xTh_2O-(1-x)(0.67TeO_2-0.33V_2O_5)$ είναι τα εξής:

- Οι γέφυρες $Te-O-Te$ & $V-O-V$ δεν επηρεάζονται σημαντικά με την αύξηση του Th_2O , αλλά παρουσιάζουν μόνο μία ελαφρά τάση μείωσης. Το κλάσμα $[TeO_3]/[TeO_4]$ αυξάνεται με το περιεχόμενο σε Th_2O , ενώ ο λόγος $[VO_5]/[VO_4]$ φαίνεται να παραμένει σχεδόν σταθερός.
- Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μειώνεται με το περιεχόμενο σε Th_2O , λόγω της τροποποίησης του δικτύου που προκαλεί το Th_2O , επηρεάζοντας την ακαμψία του. Επιπλέον, η θερμική σταθερότητα των γυαλιών αυξάνει με την αύξηση του Th_2O . Τέλος, η θερμοδυναμική ευθραυστότητα παρουσιάζει τάση μείωσης με το περιεχόμενο του Th_2O .

10.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Τα γυαλιά με βάση το τελλούριο έχουν ποικίλες εφαρμογές, ιδιαίτερα στην οπτική λόγω των ξεχωριστών οπτικών ιδιοτήτων τους, όπως ο υψηλός δείκτης διάθλασης, η υψηλή διαπερατότητα στο υπέρυθρο, κ.α. Συνεπώς, το θέμα της μελέτης των γυαλιών με βάση το τελλούριο παραμένει επίκαιρο και ενδιαφέρον και ως εκ τούτου συνεχίζεται. Μελλοντική έρευνα για το θέμα εντάσσεται στην επιστήμη των υλικών και τις πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές των εν λόγω γυαλιών. Ένα ενδιαφέρον θέμα μελλοντικής έρευνας αποτελεί η μελέτη συγκεκριμένων ιδιοτήτων των τελλουρικών γυαλιών, μικτών και «ντοπαρισμένων» με ιόντα και η πιθανή εφαρμογή τους σε ηλιακές κυψελίδες (φωτοβολταϊκά).

Πρόσφατη έρευνα που αφορούσε τη μελέτη του συστήματος $80\%TeO_2-20\%Li_2O$ «ντοπαρισμένο» με Te^{+4}/Yb^{+3} έδειξε μηχανισμό μείωσης της υπέρυθρης ακτινοβολίας που περιλάμβανε την εκπομπή δύο φωτονίων στο υπέρυθρο ύστερα από απορρόφηση ενός φωτονίου στην περιοχή του υπεριώδους-μπλε. Ο εν λόγω μηχανισμός αποτελεί διαδικασία μεταφοράς ενέργειας από ιόντα Te^{+4} σε Yb^{+3} . Η όλη μελέτη προτείνει ότι τα γυαλιά αυτά θα μπορούσαν να έχουν πιθανές εφαρμογές σε ηλιακές κυψελίδες με σκοπό τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας των ηλιακών κυψελίδων με βάση το πυρίτιο [1]. Για το θέμα χρειάζεται περαιτέρω έρευνα σε μεγαλύτερο εύρος συστάσεων των γυαλιών καθώς και το ντοπάρισμα τους με άλλα ιόντα, ίσως ή με άλλα οξειδία, για τη μελέτη των οπτικών-μηχανικών ιδιοτήτων τους και τις πιθανές εφαρμογές τους σε ηλιακές κυψελίδες με καλύτερες φυσικοχημικές ιδιότητες από τις υπάρχουσες καθώς και χαμηλότερου κόστους.

Όσον αφορά στα φωσφορικά γυαλιά, ενδιαφέρον πεδίο συνεχιζόμενης έρευνας αποτελούν τα βιοενεργά γυαλιά με βάση το P_2O_5 . Τα γυαλιά αυτά είναι βιοσυμβατά και η απελευθέρωση των ιόντων από μικτά φωσφορικά γυαλιά κατά τη διάλυσή τους μέσα στο ανθρώπινο σώμα επάγει το σχηματισμό στρώματος υδροξυαπατίτη που είναι απαραίτητος για τη μηχανική σύνδεση του οστού με το γυαλί. Ακόμη επάγουν οστεοαναγέννηση μέσω της ενεργοποίησης συγκεκριμένων γονιδίων, κ.α. Ενδιαφέρον πεδίο αποτελούν οι ίνες από φωσφορικό γυαλί (Phosphate glass fibers) λόγω των πολύ καλών μηχανικών ιδιοτήτων που κατέχουν και τη σημασία τους στην αναγεννητική Ιατρική. Έχουν μελετηθεί ίνες με συστατικά $P_2O_5-CaO-Fe_2O_3$, $P_2O_5-CaO-Na_2O-MgO-Fe_2O_3$, κ.α για τις μηχανικές τους ιδιότητες, οι οποίες όμως ενισχύονται με σύζευξη με πολυμερή. Υπάρχουν ανοιχτά ερωτήματα, όπως οι βιολογικές μελέτες φωσφορικών ιών «ντοπαρισμένες» με ιόντα, όπως ο χαλκός και ο ψευδάργυρος ή ακόμα και ο άργυρος με αντιμικροβιακές ιδιότητες. Μελέτες αυτού του είδους των φωσφορικών γυαλιών «ντοπαρισμένα» με ιόντα χαλκού, έδειξαν ότι οι ίνες αυτές έχουν αντιμικροβιακή

δράση στο σταφυλόκοκκο και γενικότερη αντιμικροβιακή δράση [2]. Μένει να διερευνηθεί η γενικότερη αντιμικροβιακή δράση τους και σε άλλα είδη βακτηρίων, καθώς και ο βαθμός της αντιμικροβιακής δράσης και σε ποιο εύρος συστάσεων επιτυγχάνεται η μέγιστη αντιμικροβιακή δράση *in vitro*. Ακόμη, η συνεχής έρευνα στον τομέα των βιοενεργών γυαλιών για την εύρεση ή τη σύνθεση γυαλιών με ενισχυμένες μηχανικές και βιολογικές ιδιότητες είναι ανοιχτό θέμα με μεγάλη σημασία και εφαρμογές στη Βιοιατρική.

Αναφορές

- [1] A. Souza, A. Langaro, J. Silva, F. Costa, K. Yukimitu, J. Moraes, L. Nunes, L. Andrade, S. Lima, J. of Alloys and Compounds, 781 (2019) 1119-1126.
- [2] E. A. Aboo Neel, I. Ahmed, J. Pratten, S. N. Nazhat, J. C. Knowles, Biomaterials, 26 (2005) 2247-2254.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

A1 Φωτογραφίες πειραματικών διατάξεων.....	183
A2. Πρωτόκολλο μετρήσεων με το θερμιδόμετρο σάρωσης DSC-50 (SHIMADZU)	187
A3 Μετρήσεις με το DSC-50	188

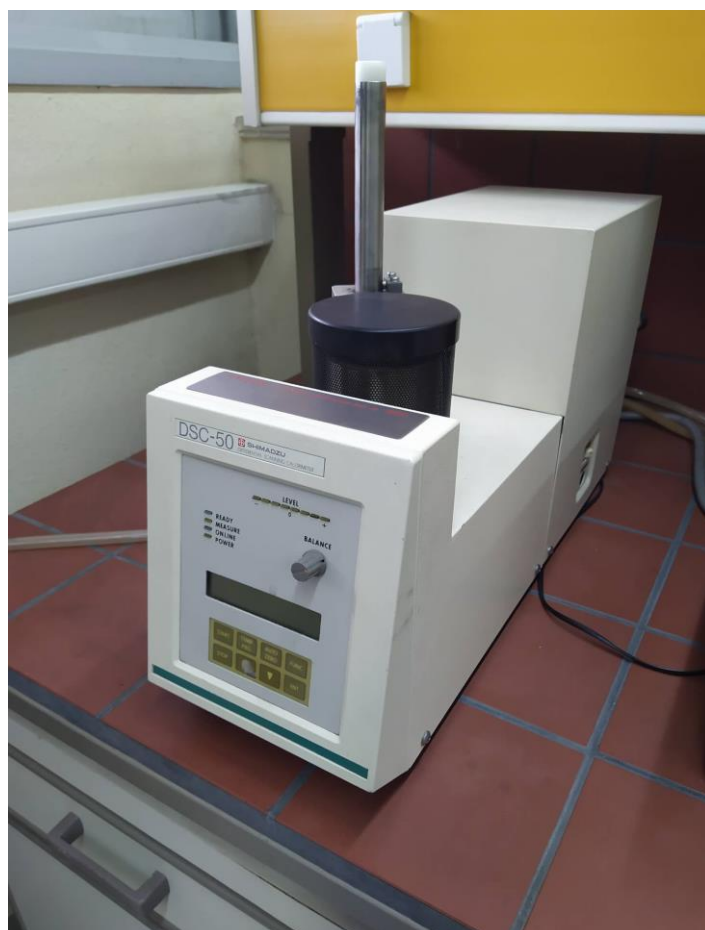
A1 Φωτογραφίες πειραματικών διατάξεων



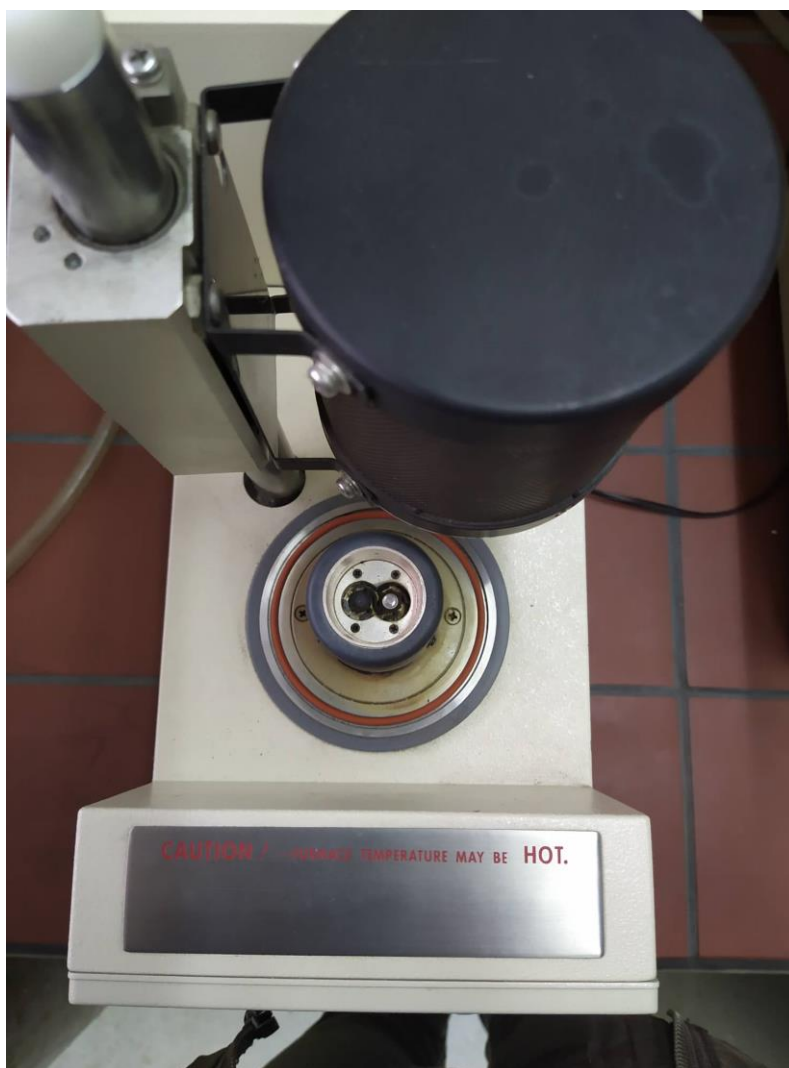
A1. Φασματοσκόπιο FTIR Bruker (Alpha) μαζί με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.



A2. Εσωτερική όψη του φασματοσκοπίου FTIR Bruker (Alpha) .



A3. Διαφορικό θερμιδόμετρο DSC-50 (SHIMADZU).



A4. Εσωτερική όψη του θερμιδόμετρου DSC-50 (SHIMADZU). Διακρίνονται οι υποδοχείς όπου τοποθετούνται τα καψάκια με το δείγμα αναφοράς (δεξιά) και με το υλικό [κενή θέση] (αριστερά).

A2. Πρωτόκολλο μετρήσεων με το θερμιδόμετρο σάρωσης DSC-50 (SHIMADZU)

- Η μάζα των υπό μελέτη υλικών κυμαίνεται από 5-10 mg.
- Τα καψάκι με το υλικό θα πρέπει να είναι καλά σφραγισμένο και τοποθετείται στον υποδοχέα του θερμιδόμετρου, ο οποίος θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν καθαρός.
- Προτού πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις ανοίγουμε το άζωτο ώστε να κυκλοφορήσει στο θερμιδόμετρο και ρυθμίζουμε τη ροή στα 40 ml/min.
- Από το κεντρικό μενού του λογισμικού στον υπολογιστή (TA MAIN MENU) επιλέγουμε το Acquisition status και έπειτα Information, προκειμένου να καταγράψουμε τις πληροφορίες που θέλουμε.
- Από το Parameters επιλεγούμε ρυθμό θέρμανσης και μέγιστη θερμοκρασία.
- Στη συνέχεια επιλέγουμε Detector και Download All Programm.
- Η ανάλυση των θερμογραφημάτων γίνεται από το TA MAIN MENU-Analysis.

A3 Μετρήσεις με το DSC-50

Γυαλί	Ρυθμός (°C/min)	Tg (°C)	Tc (°C)
0.9TeO ₂ -0.1Tl ₂ O	10	254.4	346.3
	20	260.5	339.2
0.8TeO ₂ -0.2Tl ₂ O	10	197.5	402.7
	20	196.9	407.4
0.7TeO ₂ -0.3Tl ₂ O	10	146.2	233.7
	20	148.6	244.0

Γυαλί	Ρυθμός (°C/min)	Tg (°C)	Tc (°C)
0.9TeO ₂ -0.1V ₂ O ₅	10	287.4	399.1
	20	288.8	443.7
0.8TeO ₂ -0.2V ₂ O ₅	10	274.4	477.1
	20	288.5	535.8
0.7TeO ₂ -0.3V ₂ O ₅	10	261.9	501.6
	20	264.3	489.7
0.6TeO ₂ -0.4V ₂ O ₅	10	247.6	499.7
	20	252.7	515.8
0.5TeO ₂ -0.5V ₂ O ₅	10	239.9	506.0
	20	242.8	509.0
0.4TeO ₂ -0.6V ₂ O ₅	10	230.6	275.5
	20	234.2	284.0
0.3TeO ₂ -0.7V ₂ O ₅	10	222.7	252.1
	20	227.4	262.3
0.2TeO ₂ -0.8V ₂ O ₅	10	220.2	242.7
	20	222.2	246.4

Γυαλί	Ρυθμός (°C/min)	Tg (°C)	Tc (°C)
0.1Tl ₂ O-0.9(0.67TeO ₂ -0.33V ₂ O ₅)	10	257.8	469.1
	20	262.2	485.4
0.2Tl ₂ O-0.8(0.67TeO ₂ -0.33V ₂ O ₅)	10	255.2	469.3
	20	259.0	489.1
0.3Tl ₂ O-0.7(0.67TeO ₂ -0.33V ₂ O ₅)	10	252.5	464.3
	20	257.2	487.7
0.4Tl ₂ O-0.6(0.67TeO ₂ -0.33V ₂ O ₅)	10	250.4	473.2
	20	253.9	499.9
0.5Tl ₂ O-0.5(0.67TeO ₂ -0.33V ₂ O ₅)	10	245.1	450.3
	20	246.6	495.3
0.6Tl ₂ O-0.4(0.67TeO ₂ -0.33V ₂ O ₅)	10	234.2	494.1
	20	237.3	509.9