



Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας

**Μελέτη δυναμικών φαινομένων σε διαλύματα
ισοπεντυλικής αλκοόλης με πολικούς και μη-πολικούς
διαλύτες μέσω Ακουστικής Φασματοσκοπίας,
Ακουστικά Επαγόμενης Διπλοθλαστικότητας και
Δονητικής Φασματοσκοπίας**

Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης

Υποβληθείσα στο

Τμήμα Χημείας

Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Υπό

Ροδίφτση Θεοδώρα

Μέλη Τριμελούς Επιτροπής:

Άγγελος Γ. Καλαμπούνιας, Αναπλ. Καθηγητής – Τμήμα Χημείας Π.Ι. (Επιβλέπων)

Σπυρίδων Καζιάννης, Επικ. Καθηγητής – Τμήμα Φυσικής Π.Ι. (Μέλος)

Νεκτάριος Νασίκας, Επικ. Καθηγητής – Τομέας μαθηματικών και Επιστημών
Μηχανικού, Στρατιωτική Σχολή Ευελπίδων (Μέλος)

Ιωάννινα, 2023

*Στον Κωνσταντίνο,
για την αστείρευτη πίστη του σε εμένα,
ακόμα και όταν δεν πίστευα εγώ στον εαυτό μου*

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	3
Abstract.....	4
Πρόλογος.....	5
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	7
1.1 Εισαγωγή.....	7
1.2 Βιβλιογραφία.....	10
Κεφάλαιο 2: Βασικές αρχές ακουστικών φασματοσκοπιών.....	11
2.1 Φασματοσκοπία αποκατάστασης υπερήχων.....	11
2.2 Εφαρμογές φασματοσκοπίας αποκατάστασης υπερήχων.....	26
2.3 Φασματοσκοπία ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας (ultrasonically induced birefringence).....	36
2.4 Βιβλιογραφία.....	42
Κεφάλαιο 3: Δονητική φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου.....	44
3.1 Η υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και οι δονήσεις των μορίων.....	44
3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο φασματοσκοπίας απορρόφησης υπερύθρου και διαδικασία ανάλυσης φασμάτων.....	47
3.3 Τα φασματοφωτόμετρα υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier.....	49
3.4 Βιβλιογραφία.....	54
Κεφάλαιο 4: Παρασκευή διαλυμάτων και πειραματικές διατάξεις.....	55
4.1 Παρασκευή διαλυμάτων Ισοπεντυλικής Αλκοόλης.....	55
4.2 Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας υπερήχων (τεχνική transmission).....	55
4.3 Πειραματική διάταξη ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας (ultrasonically induced birefringence).....	58
4.4 Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας απορρόφησης υπερύθρου. Η τεχνική της αποσβενόμενης ολικής ανάκλασης (ATR).....	59
4.5 Πειραματική διάταξη για μετρήσεις πυκνότητας.....	60
4.6 Πειραματική διάταξη για μετρήσεις ιξώδους.....	60
4.7 Βιβλιογραφία.....	62

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα.....	63
5.1 Αποτελέσματα δονητικής φασματοσκοπίας απορρόφησης υπερύθρου.....	63
5.2 Αποτελέσματα ακουστικής φασματοσκοπίας με την τεχνική transmission.....	70
5.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας (ultrasonically induced birefringence).....	77
5.4 Βιβλιογραφία.....	89
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη.....	91
6.1 Συμπεράσματα.....	91
6.2 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη.....	93
 <i>Παράρτημα.....</i>	 94
Π1. Πρωτόκολλο μετρήσεων με την τεχνική του transmission.....	94
Π2. Πρωτόκολλο μετρήσεων ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας.....	99
Π3. Πρωτόκολλο μετρήσεων κινητικού/δυναμικού ιξώδους.....	101
Π4. Πρωτόκολλο μετρήσεων πυκνότητας.....	106
Π5. Πρωτόκολλο επεξεργασίας δεδομένων με το πρόγραμμα Octave.....	110
 Βιογραφικό σημείωμα.....	 122

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη των συστημάτων ισοπεντυλικής αλκοόλης διαλυμένης σε νερό και τετραχλωράνθρακα, με σκοπό τη μελέτη των δεσμών υδρογόνου, την παρατήρηση των δομικών αλλαγών που οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις διαλύτη- διαλυμένης ουσίας αλλά και της διαλυμένης ουσίας με τον εαυτό της, την εξαγωγή του χρόνου αποκατάστασης και διαφόρων θερμοδυναμικών μεγεθών, καθώς και τη μελέτη της επίδρασης της πολικότητας του διαλύτη στις παραπάνω διαδικασίες. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η Φασματοσκοπία Αποκατάστασης Υπερήχων, η Φασματοσκοπία Ακουστικά επαγόμενης Διπλοθλαστικότητας και η Δονητική Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπερύθρου. Με βάση τα αποτελέσματα της δονητικής φασματοσκοπίας, αποδείχθηκε η ύπαρξη πληθώρας δομικών ειδών, όπως μονομερή, διμερή, τριμερή κ.α., ανεξαρτήτως του διαλύτη. Μάλιστα, από τα φάσματα εξήχθη το συμπέρασμα πως σε χαμηλές συγκεντρώσεις επικρατούν τα μονομερή, ενώ σε υψηλότερες κυριαρχούν οι πολυμερικές ομάδες, προσδίδοντας έτσι τη δυνατότητα, μέσω ελέγχου της συγκέντρωσης και το είδος του διαλύτη, αλλά και των φυσικών ιδιοτήτων του συστήματος. Τα αποτελέσματα αποκατάστασης υπερήχου επιβεβαίωσαν την ύπαρξη μιας μοναδικής διαδικασίας αποκατάστασης, αυτή της Συσσωμάτωσης (*Aggregation*) και συγκεκριμένα βρέθηκε μια κρίσιμη συγκέντρωση στην οποία παρατηρούνται σημαντικές δομικές αλλαγές. Από τα σήματα της ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων μεταβλητών στο φαινόμενο, αλλά και υπολογίστηκαν ενδιαφέρουσες δομικές ιδιότητες, όπως ο υδροδυναμικός όγκος.

Abstract

This present work includes the study of isopentyl alcohol, diluted in both H₂O and CCl₄. Its purpose was to study hydrogen bonding, to observe the structural changes caused by the interactions between solute-solvent and solute-solute, to extract the relaxation time and other thermodynamic quantities, as well as to investigate the effects of solvent polarity on the aforementioned processes. The techniques utilized were the Ultrasonic Relaxation Spectroscopy, the Ultrasonically induced Birefringence technique and the IR Vibrational Spectroscopy. Based on the vibrational spectroscopy results, it was proven that a multitude of structural species, including monomers, dimers, trimers, etc., can exist regardless of the solvent. In fact, it was concluded from the spectra that, at low concentrations the monomers prevail, while at higher concentrations. the polymer groups dominate, thus allowing, by controlling the concentration and type of solvent, to control the physical properties of the system as well. The results from the ultrasonic relaxation process confirmed the existence of one sole relaxation process, that of Aggregation, and in particular, a critical concentration was found, for which significant structural changes are observed. The signals derived from the acoustically induced birefringence, were studied upon the effect of various variables on the phenomenon, while interesting structural properties, such as the hydrodynamic volume, were calculated.

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε τη χρονική περίοδο από τον Οκτώβριο του 2019 έως τον Ιούνιο του 2023, στο εργαστήριο φυσικοχημείας, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, με κατεύθυνση «Χημεία, Φυσικοχημεία και Τεχνολογία Υλικών- Επιστημολογία».

Φτάνοντας λοιπόν στο τέλος των μεταπτυχιακών μου σπουδών, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συντέλεσαν στην πραγματοποίηση αυτού του στόχου. Το μεγαλύτερο ευχαριστώ οφείλω στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Άγγελο Καλαμπούνια για την ευκαιρία που μου έδωσε να ενταχθώ στην ερευνητική του ομάδα, για την υπομονή του, καθώς και για τη συνεχή υποστήριξη και εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής και συγκεκριμένα τον Επίκουρο καθηγητή κ. Σπυρίδων Καζιάννη καθώς και τον Επίκουρο καθηγητή Νεκτάριο Νασίκα.

Θερμά ευχαριστώ και τους συναδέλφους μου, υποψήφιους διδάκτορες και μεταπτυχιακούς φοιτητές, οι οποίοι με υποδέχτηκαν από την πρώτη στιγμή και ήταν εκεί σε οποιαδήποτε δυσκολία. Συγκεκριμένα, ένα μεγάλο ευχαριστώ στον μεταπτυχιακό φοιτητή Καρκαντέλο Βασίλειο και τους υποψήφιους διδάκτορες Τσιγκόια Στέφανο, Σιαφαρίκα Παναγιώτα και Ρίσβα Μαρία.

Δεν θα μπορούσα να μην δώσω επίσης, ένα τεράστιο ευχαριστώ στους γονείς μου και στον αδερφό μου. Η ψυχολογική τους υποστήριξη και πίστη σε εμένα αποτέλεσε κινητήριο δύναμη για την έως τώρα πορεία μου. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στο σύντροφο μου, υποψήφιο διδάκτορα Κουδέρη Κωνσταντίνο, ο οποίος είναι δίπλα μου και με εμπνέει σε κάθε μου βήμα, καθιστώντας την εκπόνηση αυτής της μεταπτυχιακής διατριβής δυνατή.

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή

Η μελέτη πολύ γρήγορων αντιδράσεων αποτέλεσε και τη μεγαλύτερη αφορμή για την ανάπτυξη τεχνικών βασιζόμενων στην αρχή της χημικής χαλάρωσης/αποκατάστασης. Ο όρος χημική χαλάρωση/αποκατάσταση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την επαναφορά ενός μορίου στη θέση χημικής ισορροπίας μετά από κάποια μεταβολή ή διέγερση που είχε υποστεί. Για την επιστροφή του συστήματος στη θέση ισορροπίας, απαιτείται ένα χρονικό διάστημα. Αυτό το διάστημα ονομάζεται χρόνος χαλάρωσης/αποκατάστασης και είναι χαρακτηριστικός της αντίστοιχης διεργασίας και του συστήματος που εξετάζεται. Οι πληροφορίες που μπορούν να εξαχθούν από τη συγκεκριμένη διαδικασία αφορούν διάφορα μεγέθη και ιδιότητες, καθώς και μπορούν να υπολογιστούν τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά του κάθε προς μελέτη υλικού, αρχικά εξετάζοντας τον ίδιο το μηχανισμό της αποκατάστασης και στη συνέχεια συναρτήσει άλλων παραγόντων που τον επηρεάζουν (συχνότητα, θερμοκρασία, κ.α.)

Η ευρεία διάδοση των τεχνικών κινητικής αποκατάστασης αποδίδεται στη δυνατότητα τους να μετρούν πολύ ταχείες αντιδράσεις (τήξης 10^{-5} έως 10^{-11} sec), χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν μπορούν να εφαρμοστούν και σε πιο βραδείες. Αξίζει να σημειωθεί πως πραγματεύονται συστήματα που βρίσκονται πολύ κοντά στη θέση ισορροπίας, ανάγοντας έτσι περίπλοκα συστήματα σε απλές μαθηματικές σχέσεις. Επιπλέον, οι τεχνικές αποκατάστασης έχουν βρει εφαρμογή σε πληθώρα συστημάτων ανόργανης και οργανικής χημείας, αλλά και πλήθος βιοχημικών ή βιοφυσικών διαδικασιών.

Από την άλλη πλευρά, η δονητική φασματοσκοπία παρέχει πληροφορίες για τις δονήσεις των μορίων σε χρονική κλίμακα 10^{-12} έως 10^{-14} sec. Σε συνδυασμό με τις τεχνικές υπερήχων, μπορούν να καλύψουν μια ευρεία χρονική κλίμακα. Αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο καθώς έχει την ικανότητα να ταυτοποιεί δομές που συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου. Έχει παρατηρηθεί σε μελέτες συναρτήσει της συγκέντρωσης, και αποτυπωθεί στα δονητικά φάσματα αλκοολικών διαλυμάτων, πως σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται περιπλοκότερες δομές, όπως διμερή και πολυμερή [1-7].

Ιδιαίτερη προσοχή έχει ελκύσει ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου στις αλκοόλες, λόγω της πιθανής χρήσης τους ως πρότυπο σύστημα για την μελέτη της δομής υγρών που παρουσιάζουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις και άλλα φαινόμενα που συσχετίζονται με το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου σε περίπλοκα βιολογικά συστήματα [8-11]. Επιπλέον, η αμφίφυλή τους συμπεριφορά μπορεί να βρει χρήση στην αποσαφήνιση της συνέργειας ανάμεσα στις υδρόφιλες και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις και τη συσχέτιση τους με άλλες μακροσκοπικές ιδιότητες της υγρής φάσης.

Οι αλκοόλες και το νερό αποτελούν συστήματα που εμφανίζουν δεσμούς υδρογόνου, ωστόσο παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές [12-14]. Η δομή του νερού αποτελείται από ένα τρισδιάστατο δίκτυο που συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου, ενώ οι αλκοόλες παρουσιάζουν έναν πιθανό δότη δεσμών υδρογόνου ανά μόριο, και δύο πιθανούς δέκτες δεσμών υδρογόνου, σχηματίζοντας έτσι δισδιάστατα δίκτυα. Τα μόρια μιας αλκοόλης περιλαμβάνουν μια πολική υδροξυλομάδα που είναι υδρόφιλη και μια μη-πολική αλειφατική ομάδα που είναι υδρόφοβη. Αυτή η αμφίφυλη συμπεριφορά των αλκοολών περιπλέκει τη δυναμική των δεσμών υδρογόνου τέτοιων συστημάτων. Μπορεί να επιτευχθεί διαμόρφωση στην υδροφοβικότητα μέσω μεταβολής της υδροφοβικής ομάδας εντός του διαμοριακού δικτύου των δεσμών υδρογόνου. Πραγματοποιείται μέσω μετάβασης από πρωτοταγείς σε τριτοταγείς αλκοόλες και/ή μεταβάλλοντας το μήκος της αλειφατικής αλυσίδας. Μια τελευταία διαφορά ανάμεσα στο νερό και τις αλκοόλες παρουσιάζεται στη δυνατότητα της τελευταίας να αναμιγνύεται, τόσο σε πολικούς, όσο και σε μη-πολικούς διαλύτες.

Στην παρούσα εργασία μελετάται το δυαδικό σύστημα ισοπεντυλικής αλκοόλης διαλυμένης σε νερό. Η ισοπεντυλική αλκοόλη αποτελεί ένα άχρωμο υγρό με δυσάρεστη οσμή σε μεγάλες πυκνότητες και έχει τη γενική μορφή $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Επιλέχθηκε λόγω της βιολογικής της σημασίας, της καταλυτικής αφυδρογόνωσης, αλλά και ως συνέχεια σε προηγούμενη μελέτη που έχει διεξαχθεί στο εργαστήριο (σύστημα ισοπεντυλικής αλκοόλης διαλυμένης σε CCl_4 με τεχνικές δονητικής φασματοσκοπίας). Σκοπός της συγκεκριμένης διατριβής είναι η παρατήρηση των δομικών αλλαγών που οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις διαλύτη-διαλυμένης ουσίας, αλλά και της διαλυμένης ουσίας με τον εαυτό της, η εξαγωγή του χρόνου αποκατάστασης και διαφόρων θερμοδυναμικών μεγεθών και τέλος η μελέτη της επίδρασης της πολικότητας του διαλύτη στις παραπάνω διαδικασίες.

Στο Κεφάλαιο 2 (Βασικές αρχές ακουστικών φασματοσκοπιών) παρατίθεται λεπτομερώς το θεωρητικό υπόβαθρο της φασματοσκοπίας αποκατάστασης υπερήχων και της τεχνικής διέλευσης (*transmission*). Αναφέρονται επίσης με λεπτομέρεια θεωρητικά στοιχεία για τη φασματοσκοπία ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας (*ultrasonically induced birefringence*), μιας εξαιρετικής τεχνικής για τον προσδιορισμό διαφόρων μεγεθών, αλλά και ιδιοτήτων του συστήματος. Χαρακτηριστικό μέγεθος είναι ο υδροδυναμικός όγκος.

Στο Κεφάλαιο 3 (Δονητική φασματοσκοπία Υπερύθρου) παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της φασματοσκοπίας υπερύθρου (*Infrared Spectroscopy, IR*), ειδικά για την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από χημικά συστήματα, τους τρόπους δόνησης και αντίστοιχες συχνότητες. Περιγράφονται επίσης αναλυτικά πληροφορίες για τα φασματοφωτόμετρα υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (*Fourier-transform Infrared, FTIR*), όπως η αρχή λειτουργίας και τα πλεονεκτήματα τους.

Στο Κεφάλαιο 4 (Παρασκευή διαλυμάτων και Πειραματικές διατάξεις) δίνονται όλες οι πληροφορίες για την παρασκευή των διαλυμάτων που μελετήθηκαν, και περιγράφονται οι πειραματικές διατάξεις και τα επιμέρους όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στις τεχνικές που αναφέρθηκαν.

Στο Κεφάλαιο 5 (Αποτελέσματα) παρατίθενται τα αποτελέσματα της κάθε τεχνικής και των πρόσθετων μετρήσεων. Συγκεκριμένα, από τα αποτελέσματα των ακουστικών μεθόδων προτείνεται ο σχηματισμός υπερδομών της ισοπεντυλικής αλκοόλης με το νερό αλλά και με τον εαυτό της και αξιολογείται η επίδραση της συγκέντρωσης και της πολικότητας του διαλύτη. Υπολογίζεται επίσης η μεταβολή του όγκου. Παράλληλα, η δονητική φασματοσκοπία έρχεται να επιβεβαιώσει τις δομικές αυτές μεταβολές.

Στο Κεφάλαιο 6 (Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη) παρατίθενται συνοπτικά τα συμπεράσματα που προέκυψαν και αναφέρονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

1.2 Βιβλιογραφία

- [1] N. Asprien, H. Hasse, G. Mauer, *Fluid Phase Equilibria*, 186 (2001) 1.
- [2] M. Paolantoni, P. Sassi, A. Morresi, R. S. Cataliotti, *Chem. Phys.*, 310 (2005) 169.
- [3] P. Sassi, F. Palombo, R. S. Cataliotti, M. Paolantoni, A. Morresi, *J. Phys. Chem.*, 111 (2007) 6020.
- [4] F. Palombo, M. Paolantoni, P. Sassi, A. Morresi, R. S. Cataliotti, *J. Molec. Liq.*, 125 (2006) 139.
- [5] M. Kiselev, D. Ivlev, *J. Molec. Liq.* 110 (2004) 193.
- [6] G. Onori, A. Santucci, *J. Molec. Liq.* 69 (1996) 161.
- [7] H. H. Eysel, J. E. Bertie, *J. Molec. Structure*, 142 (1986) 227.
- [8] N. Sheppard, “Infrared Spectroscopy and Hydrogen Bonding – Bandwidths and Frequency Shifts”, in “Hydrogen Bonding”, ed. D. Hadzi, Pergamon Press, London, 85-106 (1959).
- [9] S. Bratos, J. Lascombe, A. Novak, “ ν_{AH} Stretching Band of Hydrogen Bonded Systems in Condensed Phases”, in “Molecular Interactions”, eds H. Ratajczak and W. J. Orville-Thomas, John Wiley and Sons, Chichester, 301-305 (1980).
- [10] S. Bratos, H. Ratajczak, P. Viot, “Properties of H-bonding in the Infrared Spectral Range” in “Hydrogen-Bonded Liquids”, eds J. C. Dore and J. Texeira, Kluwer Academic, Netherlands, 221-235 (1991).
- [11] G. A. Jeffrey, W. Saenger, “Hydrogen Bonding in Biological Structures”, Springer-Verlag, Berlin, 29 (1991).
- [12] A. A. Bakulin, M. S. Pschenichnikov, H. J. Bakker, C. Petersen, *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011) 1821.
- [13] Y. Rezus, H. Bakker, *Phys. Rev. Lett.*, 99 (2007) 148301.
- [14] K. Shinokita, A. V. Cuhna, T. L. C. Jansen, M. A. Pschenichnikov, *J. Chem. Phys.*, 142 (2015) 212450.

Κεφάλαιο 2: Βασικές αρχές ακουστικών φασματοσκοπιών

Η ακουστική φασματοσκοπία είναι μια μη-καταστρεπτική μέθοδος, καθιστώντας την εκτενώς διαδεδομένη για τη μελέτη χημικών συστημάτων. Μέσο ανίχνευσης αποτελούν τα υπερηχητικά κύματα, καθώς έχουν την ιδιότητα να αντιλαμβάνονται σύντομες διαδικασίες αποκατάστασης μέσω επιβολής μιας διαταραχής. Αυτές μπορεί να είναι πρωτονιώσεις, cis-trans ισομεριώσεις και γενικά διαμορφωτικές αλλαγές, αντιδράσεις συμπλοκοποίησης και άλλες χημικές μεταβολές. Ανάλογα με το εύρος συχνοτήτων των υπερηχητικών κυμάτων που χρησιμοποιούνται, υπάρχουν διάφορες τεχνικές, με κύριο σκοπό τον προσδιορισμό της ταχύτητας και της απόσβεσης. Γνωρίζοντας τα δύο αυτά βασικά μεγέθη, μπορεί να γίνει υπολογισμός και άλλων, με το βασικότερο να είναι ο χρόνος αποκατάστασης.

Μια ακόμα τεχνική που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό χημικών συστημάτων είναι αυτή της ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας (*ultrasonically induced birefringence*), ειδικά για την μελέτη δειγμάτων μη-σφαιρικών μορίων. Υπεύθυνος για την πρόκληση διαταραχής στον προσανατολισμό των μορίων είναι ο υπέρηχος, ενώ μέσο ανίχνευσης αποτελεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στη μορφή μιας δέσμης laser. Πιο αναλυτικά θα αναφερθούμε στα υπερηχητικά κύματα και στις τεχνικές στα επιμέρους υποκεφάλαια.

2.1 Φασματοσκοπία αποκατάστασης υπερήχων

Τα υπερηχητικά κύματα υπάγονται στην κατηγορία των μηχανικών ακουστικών κυμάτων. Χαρακτηρίζονται από υψηλές συχνότητες (>20 kHz) μη-αντιληπτές από την ανθρώπινη ακοή και απαιτείται υλικό μέσο για τη διάδοσή τους, δηλαδή δεν μπορούν να διαδοθούν στο κενό. Καθώς συνιστούν περιοδικά φαινόμενα, ισχύουν οι ίδιες παράμετροι με αυτές των περιοδικών κινήσεων. Αυτές είναι: συγκεκριμένη συχνότητα f , περίοδο T και μήκος κύματος λ . Επίσης, τα υπερηχητικά κύματα υπακούουν στην θεμελιώδη εξίσωση της κυματικής:

$$u = f \cdot \lambda \quad (2.1)$$

όπου u η ταχύτητα του ήχου, η οποία είναι ανεξάρτητη της συχνότητας και του μήκους κύματος. Εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητες του μέσου διάδοσης [1]. Η ταχύτητα συνδέεται με τις ιδιότητες του μέσου με την παρακάτω σχέση:

$$u = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (2.2)$$

με το K η ελαστική σταθερά και ρ η πυκνότητα του υλικού μέσου [1].

Τα ηχητικά κύματα χωρίζονται σε τρεις βασικούς τύπους, τα διαμήκη, τα εγκάρσια και τα επιφανειακά (ή κύματα *Rayleigh*) [2]. Ειδοποιείς διαφορές αποτελούν, τόσο η διεύθυνση διάδοσης και ο τρόπος διατάραξης του μέσου, όσο και τα ίδια τα μέσα στα οποία είναι ικανό να διαδοθούν. Είναι όμως όλα μηχανικά κύματα και μπορούν να μεταφέρουν ενέργεια στα μόρια, όχι μάζα, οδηγώντας σε ταλάντωση τους, μετακίνηση δηλαδή από τη θέση ισορροπίας.

Τα κύματα με την πιο διαδεδομένη χρήση σε πειραματικές τεχνικές υπερήχων είναι τα διαμήκη, λόγω τριών σημαντικών πλεονεκτημάτων που εμφανίζουν. Πρώτον, μπορούν να παραχθούν και να ανιχνευθούν χωρίς κάποια δυσκολία, ενώ έχουν επιπλέον την ικανότητα να διαδίδονται σε μέσα που βρίσκονται σε όλες τις φυσικές καταστάσεις (στερεά, υγρά, αέρια). Δεύτερον, διαδίδονται με ίδια διεύθυνση με αυτή της ταλάντωσης των μορίων προκαλώντας έτσι πυκνώματα και αραιώματα. Τρίτον, κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης αυτής, λόγω της περιοδικής προσέγγισης και απομάκρυνσης των μορίων από τη θέση ισορροπίας, μεταβάλλουν τον όγκο του μέσου [2].

Τα εγκάρσια κύματα μπορούν να διαδοθούν κυρίως σε στερεά ή σε υγρά που έχουν πολύ μεγάλο ιξώδες, καθώς, για να διαδοθούν επιτυχώς, θα πρέπει τα σωματίδια του μέσου να αναπτύξουν μεταξύ τους ισχυρές ελκτικές δυνάμεις. Η ύπαρξη αυτών των ισχυρών δυνάμεων, για την επίτευξη της μετάδοσης της διαταραχής σε όλα τα μόρια του μέσου, επιβάλλεται από την μικρότερη ενέργεια που διαθέτουν τα εγκάρσια συγκριτικά με τα διαμήκη κύματα. Η διάδοση τους γίνεται κάθετα στη διεύθυνση της

ταλάντωσης των μορίων, σχηματίζοντας έτσι όρους και κοιλάδες, λόγω της απότομης δόνησης [2].

Τέλος, τα επιφανειακά κύματα χρησιμεύουν στην ανίχνευση επιφανειακών φθορών σε στερεά μέσα ή ακόμα και στην απεικόνιση της επιφάνειας τους. Όταν τα κύματα προσπίπτουν σε μια διεπιφάνεια ανακλώνται. Αυτό συμβαίνει λόγω της διαφοράς της ταχύτητας (ακουστική εμπέδηση) των μέσων που σχηματίζουν αυτή τη διεπιφάνεια. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερη η διαφορά αυτών των ταχυτήτων, άρα και της ακουστικής εμπέδησης, τόσο εντονότερη και ανάκλαση που προκαλεί η διεπιφάνεια στο ηχητικό κύμα. Παρατηρώντας την ένταση αυτή μπορεί κάποιος να εξάγει πληροφορίες για το υπό μελέτη μέσο [2].

Συγκεντρώνοντας όλα όσα αναφέρθηκαν για τα ηχητικά κύματα, φαίνεται πως είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για την μελέτη χημικών συστημάτων. Παρατηρώντας τις αλληλεπιδράσεις τους με τα μόρια αυτών, μπορούν τόσο να εκμαιευτούν σημαντικές πληροφορίες για την σύσταση τους, τον όγκο, όσο και να διακριθούν φαινόμενα, φυσικά και χημικά, που γίνονται σε μοριακό επίπεδο. Αυτήν ακριβώς την ικανότητα του υπερήχου αξιοποιεί η ακουστική φασματοσκοπία, μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές χαρακτηρισμού χημικών συστημάτων.

Η φασματοσκοπία αποκατάστασης είναι μια μη-καταστρεπτική μέθοδος χαρακτηρισμού χημικών συστημάτων. Χαρακτηρίζεται έτσι καθώς δεν προκαλεί τροποποιήσεις στην κατάσταση του συστήματος με το πέρας της μελέτης. Αποτελεί μια στατική τεχνική (*stationary method*) μελέτης της κινητικής ή χημικής αποκατάστασης και αξιοποιείται σε περιπτώσεις ταχέων αντιδράσεων. Εκμεταλλεύεται τα υπερηχητικά κύματα, καθώς αυτά διαταράσσουν περιοδικά το σύστημα στο οποίο διαδίδονται, προκαλώντας μεταβολές στην πίεση ή τη θερμοκρασία ενός διαλύματος, ή ακόμα και δημιουργώντας ένα περιοδικό ηλεκτρικό πεδίο. Αποτέλεσμα η μετατόπιση του σημείου ισορροπίας με τη μορφή καθυστέρησης φάσης. Επιπροσθέτως, καθώς οι υπέρηχοι παραμένουν μηχανικά κύματα, μεταφέρουν ενέργεια στο σύστημα η οποία απορροφάται.

Η καθυστέρηση φάσης που έχει ως αποτέλεσμα ο υπέρηχος κατά τη διάδοση του σε κάποιο υλικό μέσο επηρεάζεται από δύο βασικά μεγέθη, τη συχνότητα του (f) και τον χρόνο αποκατάστασης ή χαλάρωσης (τ). Ως χρόνος αποκατάστασης ή χαλάρωσης ορίζεται το χρονικό διάστημα που απαιτεί ένα διαταραγμένο σύστημα για

να επανέλθει στην κατάσταση χημικής ισορροπίας. Για τον προσδιορισμό του χρησιμοποιούνται στατικές μέθοδοι, όπως είναι των υπερήχων, αλλά και διάφορες άλλες τεχνικές γνωστές ως *transient methods*, *jump methods* ή *step function techniques*. Σε αυτές, την διαταραχή του συστήματος προκαλεί μια απότομη μεταβολή μιας εξωτερικής μεταβλητής (T, P, c). Για να προσδιοριστεί ο χρόνος αποκατάστασης μέσω μεταβολής της συγκέντρωσης γίνεται χρήση του παρακάτω τύπου [3]:

$$x = x_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.3)$$

Κατά τη διεξαγωγή μιας πειραματικής διαδικασίας με τεχνικές υπερήχων, τα δύο βασικά μεγέθη που εξάγονται είναι η ταχύτητα του υπέρηχου, και η απόσβεση του στη μορφή του συντελεστή απόσβεσης (ή απορρόφησης) α . Η ταχύτητα συνδέεται με την πυκνότητα του μέσου διάδοσης και τις ελαστικές ιδιότητές του, ενώ η απόσβεση δηλώνει την απώλεια της ενέργειας του ηχητικού κύματος λόγω διαφόρων φαινομένων αλληλεπίδρασης του με την ύλη.

Η απόσβεση μπορεί να εκφραστεί με δύο διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα από το φαινόμενο που την προκαλεί, την κλασσική α_{class} και τη μη-κλασσική α . Η πρώτη αφορά στην απώλεια θερμότητας ή στη μείωση της ενέργειας του υπέρηχου λόγω της απορρόφησης ενέργειας από τα μόρια του διαλύτη, οφειλόμενη στις εγκάρσιες κινήσεις (*viscous energy losses*). Η α_{class} είναι επίσης ανάλογη του f^2 . Η δεύτερη προκύπτει από τη μείωση λόγω της απορρόφησης ενέργειας για την επαναφορά των μορίων του συστήματος, ύστερα από μια διαταραχή, στη θέση ισορροπίας [4].

Η εξίσωση που περιγράφει τη διάδοση ενός διαμήκους υπερηχητικού κύματος μπορεί να γραφεί συναρτήσει του συντελεστή απόσβεσης. Πιο συγκεκριμένα, με τη διάδοση ενός κύματος σε μέσο αδιαβατικά, προκαλούνται μικρού μεγέθους μεταβολές στην πίεση, τη θερμοκρασία και την πυκνότητα του μέσου. Η μικρή αυτή μεταβολή της πυκνότητας υπολογίζεται με την παρακάτω εξίσωση (εξίσωση διάδοσης του κύματος):

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = u^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

όπου p είναι η πίεση του ηχητικού κύματος στο μέσο, u η ταχύτητά του, t ο χρόνος και x η απόσταση διάδοσης. Στην περίπτωση που το κύμα είναι ημιτονοειδές, η λύση της κυματικής εξίσωσης δίνεται από τη σχέση:

$$\rho(x, t) = \rho_0 e^{i\omega(t - \frac{x}{u})} \quad (2.5)$$

όπου ρ_0 η αρχική ένταση του κύματος ενώ ω η γωνιακή συχνότητα, η οποία σχετίζεται με τη συχνότητα μέσω της σχέσης που ακολουθεί:

$$\omega = 2\pi f \quad (2.6)$$

Στην πραγματικότητα, η λύση της κυματικής εξίσωσης (σχέση 2.5) ισχύει μόνο στη θεωρία. Στην πράξη, η ένταση του κύματος, κατά τη διάδοση του υπερήχου, παρουσιάζει μια εκθετική μείωση που αυξάνεται με την απόσταση. Η σχέση λοιπόν που ισχύει στην πραγματικότητα είναι η [5]:

$$\rho(x, t) = \rho_0 e^{-\alpha x} e^{i\omega(t - \frac{x}{u})} \quad (2.7)$$

όπου α ο συντελεστής απορρόφησης που προαναφέρθηκε [6,7].

Υπάρχει ένα ακόμη μέγεθος που συνδέεται με τον συντελεστή απόσβεσης α και εμφανίζεται κατά την αλληλεπίδραση του ήχου με το δείγμα. Αυτό είναι η αδιαβατική συμπίεστικότητα κ_s η οποία ορίζεται ως εξής:

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_S \quad (2.8)$$

με το S να αποτελεί την εντροπία. Η αδιαβατική συμπίεστικότητα συνδέεται επίσης με την ταχύτητα του ήχου και την πυκνότητα του μέσου με τη σχέση:

$$u^2 = \frac{1}{\rho \cdot \kappa_S} \quad (2.9)$$

Επιπροσθέτως, η συμπιεστότητα μπορεί να αναλυθεί στο παρακάτω άθροισμα δύο όρων:

$$\kappa_S = \kappa_\infty + \kappa' \quad (2.10)$$

με το κ' να εξαρτάται από τη συχνότητα. Ειδικότερα, σε υψηλές συχνότητες όπου ισχύει $\omega \gg \tau^{-1}$ δεν λαμβάνεται καν υπόψη. Το κ_∞ αποτελεί την οριακή τιμή της αδιαβατικής συμπιεστότητας σε πολύ υψηλές συχνότητες [8].

Το μέγεθος της συμπιεστότητας μπορεί να επηρεαστεί από τη θέση της χημικής ισορροπίας μιας αντίδρασης. Με αυτό τον τρόπο ορίζεται η χημική συνεισφορά στη συμπιεστότητα, με τη μορφή μιας σχέσης που συνδέει την κ' με τη συχνότητα διακυμάνσεων της πίεσης. Μάλιστα, στην περίπτωση που το σύστημα έχει στη διάθεση του τον απαιτούμενο χρόνο για την προσαρμογή στις διακυμάνσεις αυτές, δηλαδή $\kappa' \ll 1$, η συμπιεστότητα συμβολίζεται πλέον ως κ^{ch} . Συνεπώς, προκύπτει ότι:

$$\kappa' = \sigma \kappa^{ch} = \kappa^{ch} \left(\frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (2.11)$$

όπου

$$\sigma = \frac{A}{B} \quad (2.12)$$

Αυτή η σχέση μπορεί να συσχετιστεί με την απόσβεση ανά μήκος κύματος. Πιο συγκεκριμένα, είναι ανάλογη του φανταστικού μέρους του κ' , οπότε προκύπτει:

$$(\alpha\lambda)^{ch} = \mu^{ch} = \frac{\pi \kappa^{ch}}{\kappa_0} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.13)$$

με

$$\kappa_0 = \kappa_\infty + \kappa^{ch} \approx \kappa_\infty \quad (2.14)$$

Επίσης, για το $(\mu^{ch})_{max}$ ισχύει:

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

όταν $\omega \cdot \tau = 1$.

Ως υπολογιζόμενο μέγεθος ωστόσο προτιμάται το $\frac{\alpha^{ch}}{f^2}$. Το μέγεθος αυτό ισούται με το $\frac{\mu^{ch}}{u \cdot f}$, συνεπώς, με κατάλληλες πράξεις, προκύπτει η σχέση:

$$\frac{\alpha^{ch}}{f^2} = \frac{2\pi^2 \tau \kappa^{ch}}{u \kappa_0} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} = A \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.16)$$

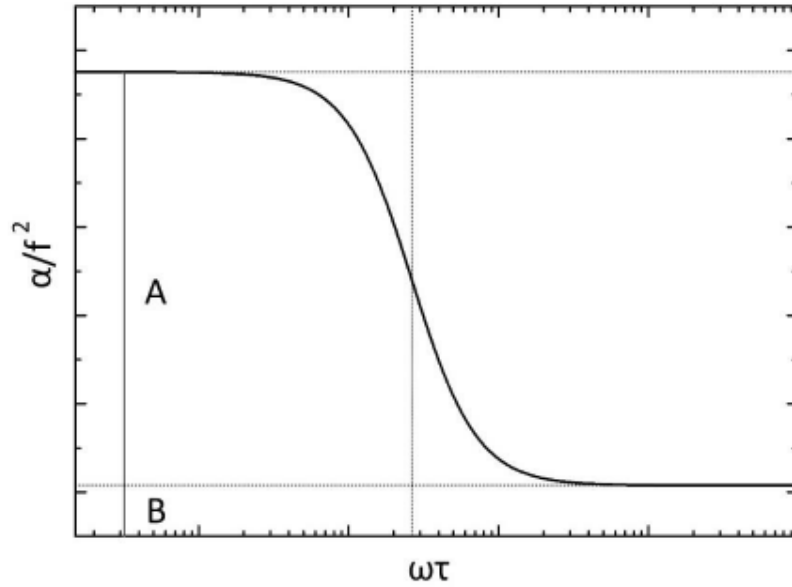
με το A να είναι το πλάτος της αποκατάστασης. Για την ολική αποκατάσταση συνεπώς ισχύει:

$$\frac{\alpha}{f^2} = A \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} + B \quad (2.17)$$

Το B ορίζεται ως η απορρόφηση υποβάθρου και ισούται με $\frac{\alpha}{f^2}$ όταν $\omega^2 \tau^2 \gg 1$. Έτσι, μπορεί εύκολα να υπολογιστεί ο χρόνος αποκατάστασης τ [8].

Ο χρόνος αποκατάστασης μπορεί επίσης να προσδιοριστεί και με τη βοήθεια της ταχύτητας, παρόλο που δεν προτιμάται ιδιαίτερα. Η μεταβολή της ταχύτητας του ήχου είναι πάρα πολύ μικρή καθώς εξαρτάται από τις ιδιότητες του μέσου, οι οποίες δεν αλλάζουν και δραματικά. Ισχύει, ωστόσο, η σχέση:

$$u^2 = u_0^2 + \frac{\kappa^{ch}}{\kappa_0} u_0 u_\infty \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.18)$$

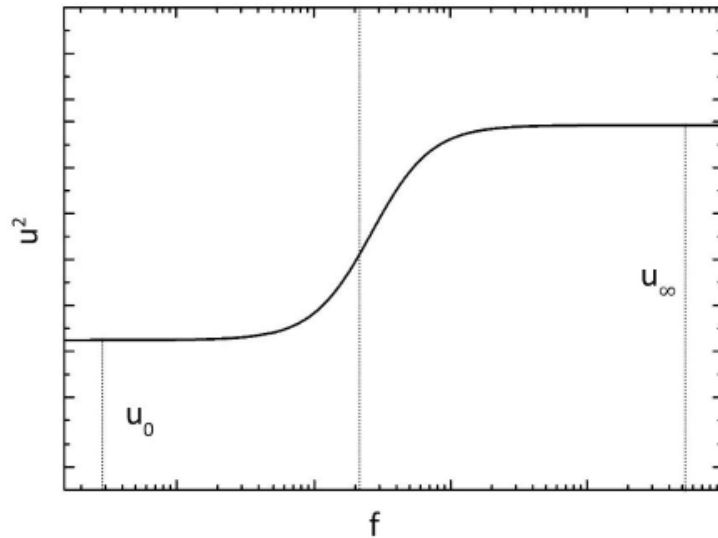


Σχήμα 2.1 Διάγραμμα $\frac{\alpha}{f^2}$ συναρτήσει του ωt για μια διαδικασία αποκατάστασης. Παρατηρείται το πλάτος αποκατάστασης A και απορρόφηση υποβάθρου B . Η κάθετη γραμμή που παρατηρείται στο κέντρο της σιγμοειδούς καμπύλης δείχνει το ωt της αποκατάστασης [8].

η οποία, μετά από κατάλληλες πράξεις, μπορεί να πάρει την εξής μορφή:

$$u^2 = u_0^2 + \frac{2}{\pi} (\mu^{ch})_{max} u_0 u_\infty \frac{\omega^2 t^2}{1 + \omega^2 t^2} \quad (2.19)$$

με u_0 και u_∞ να αποτελούν την ταχύτητα σε χαμηλές συχνότητες ($\omega t \ll 1$) και υψηλές συχνότητες ($\omega t \gg 1$) αντίστοιχα. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να παραχθεί το διάγραμμα u^2 συναρτήσει του f . Πρόκειται για μια σιγμοειδή καμπύλη, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2 [8].



Σχήμα 2.2. Διάγραμμα u^2 συναρτήσει του f για μια διαδικασία αποκατάστασης. Παρουσιάζονται τα u_0 και u_∞ , ενώ η κάθετη γραμμή στο κέντρο της σιγμοειδούς καμπύλης παρουσιάζει τη συχνότητα αποκατάστασης [8].

Συμπεραίνοντας, η φασματοσκοπία υπερήχων παρουσιάζει πλήθος πλεονεκτημάτων [9] με πιο αξιοσημείωτα τα εξής:

- i. Είναι μια μη-καταστροφική και μη-επεμβατική μέθοδος, διότι χρησιμοποιεί ως μέσα ανίχνευσης ηχητικά κύματα και όχι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.
- ii. Αντλεί ένα αρκετά μεγάλο εύρος πληροφοριών για το υπό μελέτη σύστημα. Αυτές μπορεί να είναι από δομικές πληροφορίες έως και πληροφορίες για φαινόμενα που συμβαίνουν στο εσωτερικό του δείγματος, παραδείγματος χάριν, συσσωμάτωση ή διαμορφωτικές αλλαγές.
- iii. Έχει την ικανότητα ανίχνευσης πολύ γρήγορων χημικών αντιδράσεων.
- iv. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αδιαφανή υλικά, αλλά και σε δείγματα με εύρος συγκεντρώσεων (της τάξης των ppm έως και πολύ συμπυκνωμένα).
- v. Η πειραματική διάταξη κάθε τεχνικής είναι απλή, όπου ο ακριβής καθορισμός των παραμέτρων του ηχητικού κύματος και ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνονται με εύκολο τρόπο.
- vi. Τα αποτελέσματα της μπορούν εύκολα να επεξεργαστούν και απεικονιστούν με τη χρήση ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Η φασματοσκοπία αποκατάστασης υπερήχων εμπεριέχει μεγάλο αριθμό τεχνικών. Η ειδοποιός διαφορά τους εντοπίζεται στη συχνότητα του ηχητικού κύματος που χρησιμοποιείται. Στόχος παραμένει ο υπολογισμός της απόσβεσης, η οποία όμως εξαρτάται από τη συχνότητα, και πιο συγκεκριμένα από το τετράγωνό της ($\alpha \sim f^2$) [5]. Παράλληλα, για την επιλογή της συχνότητας πρέπει να γίνει και κατάλληλη επιλογή της διανύουσας απόστασης από το κύμα, καθώς χαμηλές συχνότητες ζητούν μεγαλύτερες διαδρομές διάδοσης, και αντίστροφα. Το κοινό όλων των τεχνικών αυτών εντοπίζεται στην οργανολογία που απαιτείται. Κάθε διάταξη εμπεριέχει μια πηγή παλμών, έναν παλμογράφο, υπεύθυνο για την απεικόνιση και καταγραφή των σημάτων, και ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο (ή μετατροπέας), που αποτελεί και το βασικότερο στοιχείο καθώς αυτό είναι που παράγει τα υπερηχητικά κύματα [10].

Σκοπός λοιπόν του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου είναι η παραγωγή των μηχανικών κυμάτων. Καθώς αυτό δέχεται ηλεκτρική ενέργεια από την πηγή, τη μετατρέπει σε κύμα ώστε αυτό να διαδοθεί στο μέσο. Στη συνέχεια, με το πέρας της διάδοσης του κύματος στο μέσο, επιστρέφει στο μετατροπέα, όπου εκτελείται η αντίστροφη διαδικασία. Μετατρέπεται δηλαδή το λαμβανόμενο κύμα σε ηλεκτρικό σήμα, πετυχαίνοντας έτσι την καταγραφή του από τον παλμογράφο. Όλη αυτή η διαδικασία βασίζεται στο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο [11].

Ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο εμπεριέχει έναν κρύσταλλο, ο οποίος μπορεί να είναι είτε φυσικός, είτε τεχνητός. Ο κρύσταλλος αυτός αποτελείται από μόρια που παρουσιάζουν διπολική ροπή, με αποτέλεσμα, όταν το μηχανικό κύμα τον συναντήσει, να προκύψει προσανατολισμός των διπολικών ροπών. Αυτός με τη σειρά του μεταβάλλει το φορτίο της επιφάνειας του κρυστάλλου, παράγοντας έτσι τάση, δηλαδή ηλεκτρική ενέργεια. Παράλληλα, οι διπολικές ροπές, όταν παρουσιάζουν προσανατολισμό και προσπέσει σε αυτές ηλεκτρική ενέργεια, ο προσανατολισμός εξαφανίζεται. Αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μια ελάχιστη μεταβολή στις διαστάσεις του κρυστάλλου, η οποία τελικά είναι και υπεύθυνη για την παραγωγή του μηχανικού κύματος [11].

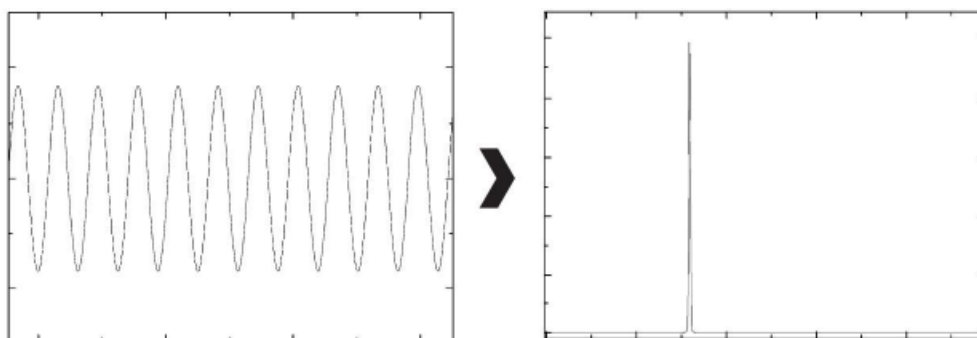
Όπως γίνεται αντιληπτό από όλα τα παραπάνω, το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο παράγει υπέρηχο όμοιας συχνότητας με του ηλεκτρικού σήματος που λαμβάνει. Και ανάλογα με τη συχνότητα που διεξάγεται η μελέτη χρησιμοποιείται και η αντίστοιχη ακουστική τεχνική. Οι πιθανές αυτές τεχνικές, που παρουσιάζουν διαφορά ως προς το εύρος των συχνοτήτων, είναι: η μέθοδος αντήχησης (*reverberation method*),

συντονισμού (*resonance method*), διέλευσης (*transmission*), παλμού-ηχούς/ηχογραφία (*pulse-echo*) και η μέθοδος Brillouin.

Στις πολύ χαμηλές συχνότητες (10 kHz έως 1 MHz), η μέθοδος αντήχησης (*reverberation method*) χρησιμοποιείται για τη μελέτη χημικών συστημάτων. Βασικό της μειονέκτημα είναι η εξαγωγή μικρού συντελεστή απόσβεσης, μιας και αυτός, όπως προαναφέρθηκε, είναι ανάλογος του τετραγώνου της συχνότητάς. Συνεπώς, για τον προσδιορισμό της απόσβεσης είναι απαραίτητο ο υπέρηχος να διαδοθεί σε μεγάλη απόσταση, γεγονός που δεν είναι πάντα εφικτό, ειδικά σε περιπτώσεις ακριβών δειγμάτων ή δειγμάτων σε μικρή διαθέσιμη ποσότητα. Τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται στην τεχνική έχουν κυρτές ή σφαιρικές επιφάνειες και ο συντελεστής απόσβεσης υπολογίζεται από τη σχέση:

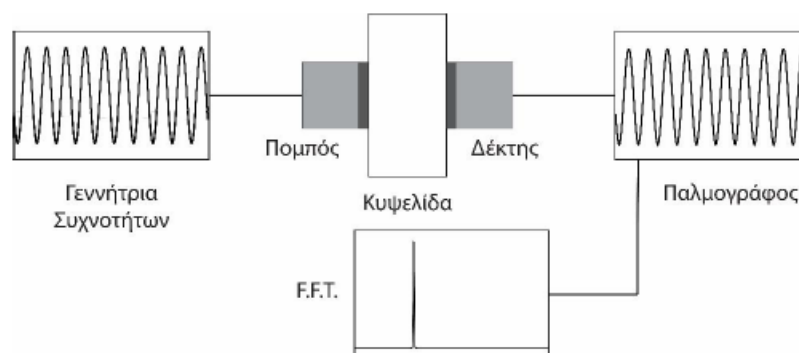
$$\alpha = \frac{\pi}{\lambda} \cdot \frac{\Delta f}{f} \quad (2.20)$$

με το Δf να αποτελεί το εύρος της συχνότητας ημίσειας έντασης σε κορυφή που έχει προκύψει μετά από μετασχηματισμό Fourier απόκρισης ημιτονοειδούς κύματος, όπως παρουσιάζεται και στο παρακάτω σχήμα [8].



Σχήμα 2.3 Εικόνα του καταγραφόμενου σήματος κατά τη μέτρηση με τη μέθοδο αντήχησης (*reverberation method*) και της αντίστοιχης κορυφής που προκύπτει ύστερα από τον μετασχηματισμό Fourier αυτού. Το Δf εξάγεται από τη διαφορά των συχνοτήτων στα σημεία όπου εμφανίζεται το μισό της έντασης της κορυφής ή στο $0.7 (1/\sqrt{2})$ του μεγίστου πλάτους της κορυφής [8].

Σε λίγο υψηλότερο εύρος συχνοτήτων (1 έως 10 MHz), η μέθοδος συντονισμού (*resonance method*) απαιτεί δείγματα περίπου 5-40 ml, ανάλογα πάντα με την συχνότητα που έχει επιλεγεί. Η πειραματική της διάταξη αποτελείται από δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία. Το ένα δρα ως πομπός του ηχητικού κύματος και το άλλο ως δέκτης κυμάτων. Ομοίως, και σε αυτή την τεχνική το σήμα του ημιτονοειδούς κύματος που λαμβάνεται υπόκειται σε μετασχηματισμό Fourier, παράγοντας έτσι κορυφές λόγω συντονισμού, από τις οποίες υπολογίζεται και η ποσότητα Δf (Σχήμα 2.4) [8].



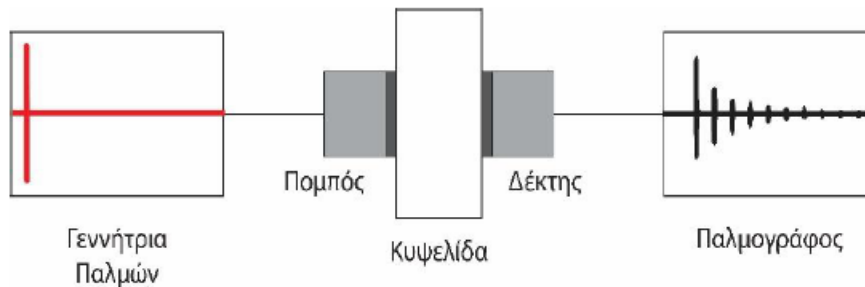
Σχήμα 2.4 Πειραματική διάταξη και εικόνες των λαμβανόμενων σημάτων με την τεχνική συντονισμού (*resonance method*). Γίνεται χρήση δύο πιεζοηλεκτρικών στοιχείων, ενώ το σήμα που λαμβάνεται υπόκειται σε μετασχηματισμό Fourier για τον υπολογισμό του εύρους ημίσειας έντασης Δf των κορυφών συντονισμού [8].

Οι τεχνικές παλμού εκμεταλλεύονται την περιοχή των ενδιάμεσων συχνοτήτων (10 έως 100 MHz). Αποτελούνται από τη μέθοδο διέλευσης (*transmission*), και μιας παραλλαγής της που είναι η μέθοδος παλμού/ηχούς (*pulse-echo*). Οι τεχνικές αυτές παρουσιάζουν μεγάλο πλεονέκτημα λόγω του εύρους τιμών των συχνοτήτων που αξιοποιούν. Επιπλέον, δεν απαιτούν ιδιαίτερα μεγάλη ποσότητα δειγμάτων (τάξης μερικών ml) και έχουν ιδιαίτερα απλές πειραματικές διατάξεις [8].

Τέλος, τις πολύ υψηλές συχνότητες, άνω των 100 MHz, εκμεταλλεύεται η μέθοδος σκέδασης Brillouin. Βασική της διαφορά με τις προαναφερθείσες υπερηχητικές τεχνικές αποτελεί η προέλευση των ηχητικών κυμάτων. Πιο συγκεκριμένα, τα κύματα δεν παράγονται. Αντίθετα, υπάρχουν διαρκώς και προκύπτουν λόγω θερμικής ενέργειας και όχι μέσω κάποιων πιεζοηλεκτρικών στοιχείων. Ωστόσο, καθώς αυτά παρουσιάζουν σχετικά ασθενή σκέδαση, είναι μεγάλη

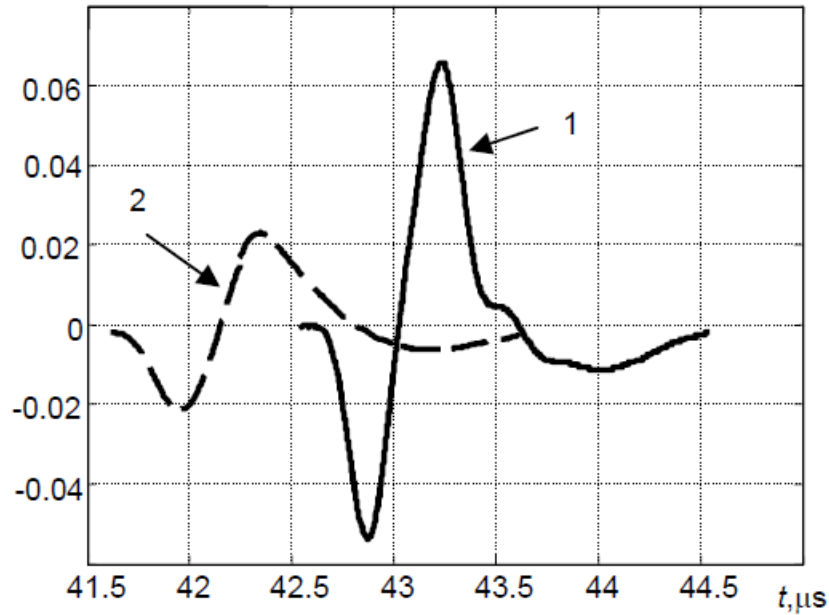
η ανάγκη ευαίσθητων οργάνων, που αποτελεί και το βασικότερο μειονέκτημα της τεχνικής. Η σκέδαση Brillouin αντικαθιστά τις μεθόδους παλμού, οι οποίες θα απαιτούσαν ιδιαίτερα μικρές αποστάσεις για τόσο μεγάλες συχνότητες, με υψηλή παραλληλότητα στη διάταξη. Στα 500 MHz για παράδειγμα, απαιτείται απόκλιση από την παραλληλότητα της τάξης των μm , γεγονός που δυσκολεύει αρκετά την πειραματική διαδικασία [8,12].

Η τεχνική της διέλευσης (*transmission*) αποτελεί μία από τις τεχνικές παλμού. Όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιούν το εύρος συχνοτήτων 10-100 MHz, χαρακτηρίζονται από μεγάλη ακρίβεια (σφάλμα $<2\%$) και έχουν ιδιαίτερα απλή οργανολογία. Πιο συγκεκριμένα, την πειραματική διάταξη αποτελούν μια γεννήτρια παλμών, δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία/μετατροπείς, η κυψελίδα του δείγματος και ένας παλμογράφος. Το ρόλο του πομπού έχει ένας από τους δύο μετατροπείς, παράγοντας υπέρηχο με τη μορφή ενός σύντομου παλμού και όχι συνεχούς κύματος, ενώ ο άλλος μετατροπέας αποτελεί το δέκτη, μετατρέποντας το μηχανικό κύμα σε ηλεκτρικό, ώστε να καταγραφεί κατάλληλα από τον παλμογράφο [8].



Σχήμα 2.5 Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης παλμικών τεχνικών. Παρουσιάζονται τα δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία με το ένα να δρα ως πομπός του παλμού του υπέρηχου και το άλλο ως δέκτης αυτού [8].

Η μέθοδος της διέλευσης επίσης παρέχει αρκετά αξιόπιστες πληροφορίες καθώς ο υπέρηχος διατρέχει κατά μία κατεύθυνση το δείγμα, επιτρέποντας έτσι στο δέκτη να λάβει όλη την ισχύ του κύματος που εκπέμπει ο πομπός. Επιπλέον, με σωστή οργανολογία, μπορεί να διευρυνθεί το εύρος συχνοτήτων και να πραγματοποιηθούν μετρήσεις από κάποια kHz έως και GHz, γεγονός που προσδίδει μεγάλη πειραματική ευελιξία.



Σχήμα 2.6 Απεικόνιση σήματος λαμβανόμενο με την τεχνική διέλευσης (transmission). Με τη διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζεται ο διαλύτης, ενώ με τη συνεχόμενη γραμμή το διάλυμα.

Η απόσβεση του ηχητικού κύματος υπολογίζεται εύκολα από τη διαφορά έντασης του σήματος ανάμεσα στο διαλύτη και το υπό μελέτη διάλυμα. Πιο αναλυτικά, για ένα συγκεκριμένο μήκος διαδρομής, λαμβάνεται αρχικά μέτρηση της έντασης του διαλύτη και μετά για το διάλυμα στην ίδια συχνότητα. Από τη διαφορά τους υπολογίζεται ο συντελεστής απόσβεσης σύμφωνα με την παρακάτω σχέση [13,14]:

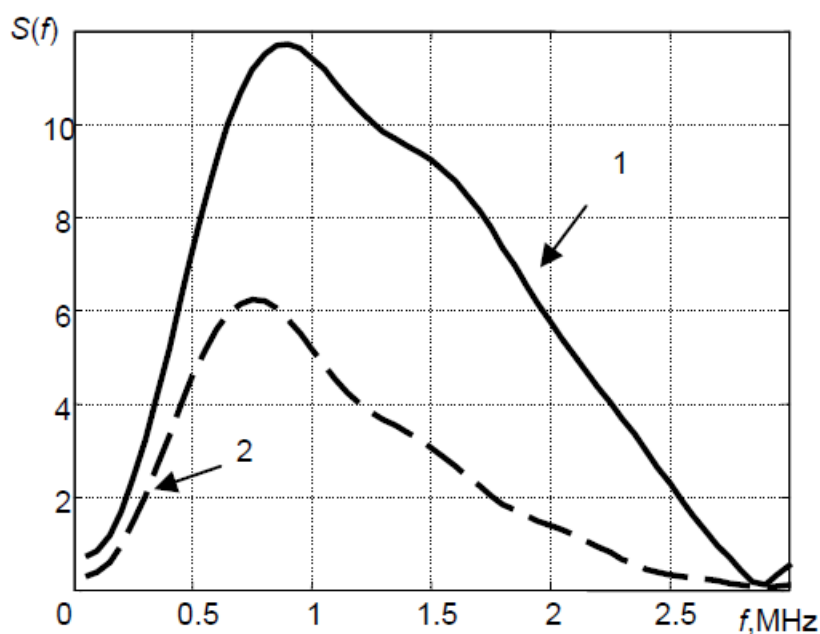
$$\alpha(f) = \ln \left(\frac{A_r}{A_s} \right) \quad (2.21)$$

όπου A_r και A_s είναι οι ολοκληρωμένες εντάσεις του σήματος, μετά από μετασχηματισμό Fourier, του διαλύματος και του διαλύτη αντίστοιχα. Στο προηγούμενο σχήμα, μπορεί να προκύψει το ερώτημα γιατί ο διαλύτης (νερό στην προκειμένη περίπτωση) παρουσιάζει μια μικρή καθυστέρηση. Αυτό οφείλεται στην διαφορετική ακουστική εμπέδηση που εμφανίζουν τα δύο υλικά που εμφανίζεται ως διαφορά στον απαιτούμενο χρόνο να διαδοθεί το ηχητικό κύμα από το ένα άκρο της κυψελίδας στο άλλο.

Όσον αφορά στην ταχύτητα, ο υπολογισμός της βασίζεται στις ανακλάσεις του υπερηχητικού κύματος και χρησιμοποιείται ο εξής τύπος:

$$u = \frac{d}{\Delta t} \quad (2.22)$$

με d να αποτελεί το μήκος της διαδρομής του κύματος και Δt τη χρονική διαφορά ανάμεσα στην πρώτη και δεύτερη ανάκλαση. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι στην τεχνική αυτή, το σήμα που λαμβάνεται υπόψη για τον υπολογισμό της απόσβεσης είναι το αρχικό σήμα που διέρχεται από το δείγμα χωρίς να υποστεί κάποια ανάκλαση [14].

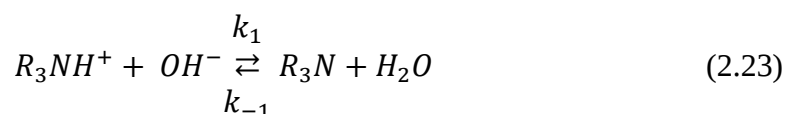


Σχήμα 2.7 Απεικόνιση των σημάτων μετά από μετασχηματισμό Fourier. Η διαφορετική ένταση που παρατηρείται ανάμεσα στα δύο σήματα οφείλεται στο διαφορετικό συντελεστή απόσβεσης του κάθε υλικού.

2.2 Εφαρμογές φασματοσκοπίας αποκατάστασης υπερήχων

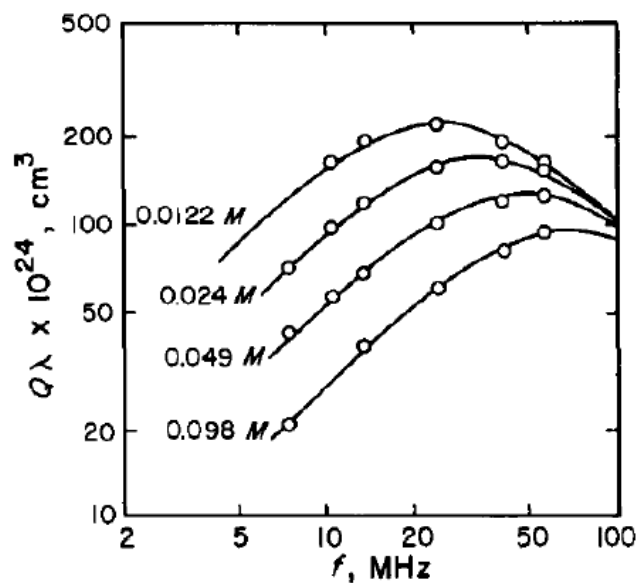
Όπως είδαμε, η φασματοσκοπία αποκατάστασης υπερήχων έχει την ικανότητα να μελετήσει διάφορες διαδικασίες αποκατάστασης, είτε αυτές είναι χημικές αντιδράσεις, είτε διαμορφωτικές αλλαγές. Τυπικά παραδείγματα τέτοιων διαδικασιών είναι οι αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων, σχηματισμού συμπλόκων, οι διαμορφωτικές αλλαγές, όπως και οι αντιδράσεις σχηματισμού συσσωματωμάτων [3].

Οι αντιδράσεις πρωτονίωσης αποτελούν ταχείες αντιδράσεις, επομένως η φασματοσκοπία αποκατάστασης υπερήχων αποτελεί σημαντική επιλογή για την μελέτη τους. Παραδείγματα που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία τέτοιων αντιδράσεων είναι σε αλειφατικές αμίνες. Παρακάτω, παρουσιάζεται ο μηχανισμός της αντίδρασης σε απλή του μορφή [3]:



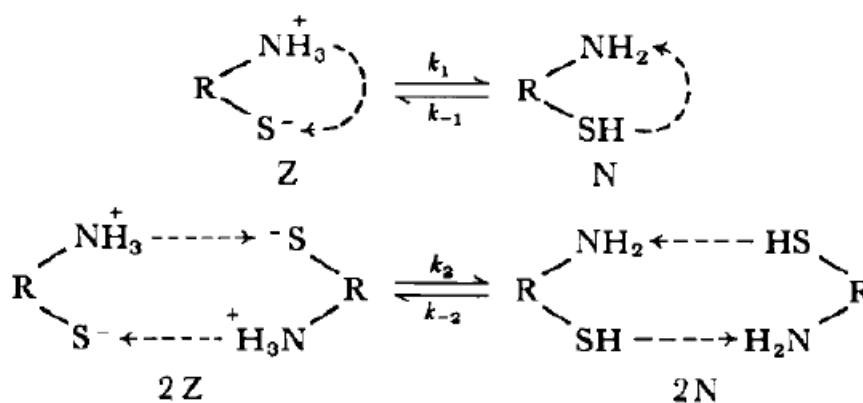
Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι καμπύλες απορρόφησης της αιθυλαμίνης σε διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων [15], από τις οποίες παρατηρείται η ύπαρξη μιας διαδικασίας αποκατάστασης. Επιπλέον, οι καμπύλες έρχονται σε συμφωνία με τις θεωρητικές τιμές για τη διαδικασία της αποκατάστασης, με την εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από τη συγκέντρωση να είναι αναμενόμενη. Για τον υπολογισμό του χρησιμοποιείται η σχέση:

$$\frac{1}{\tau} = k_1(c_{OH^-} + c_{R_3NH^+}) + k_{-1} \quad (2.24)$$



Σχήμα 2.8 Απεικόνιση των καμπύλων απορρόφησης διαλυμάτων αιθυλαμίνης σε διάφορες συγκεντρώσεις στους 20° C [15].

Με ανάλογη μεθοδολογία, μπορούν να μελετηθούν και πιο περίπλοκες αντιδράσεις, όπως αυτή της κυστεΐνης, για την εξακρίβωση της μετατροπής της από την αμφιτεριονική μορφή στην ουδέτερη, με ενδομοριακό ή διαμοριακό τρόπο. Οι δύο αυτοί μηχανισμοί απεικονίζονται παρακάτω:



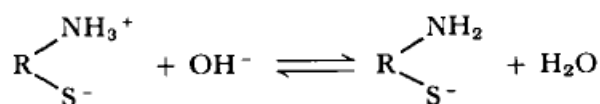
Σχήμα 2.9 Απεικόνιση των πιθανών μηχανισμών της φορτισμένης κυστεΐνης στο άζωτο και στο θείο σε ουδέτερη. Ο πρώτος αφορά πρωτονίωση με ενδομοριακό τρόπο και ο δεύτερος με διαμοριακό [3].

Οι αντίστοιχοι χρόνοι αποκατάστασης υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_{-1} \quad (2.25)$$

$$\frac{1}{\tau} = 2k_2c_Z + 2k_{-2}c_N \quad (2.26)$$

Σε μελέτη βασικού διαλύματος κυστεΐνης (pH=9.5) παρατηρήθηκε ότι εμφανίζονται δύο διαδικασίες αποκατάστασης. Η πρώτη εμφανίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες, από 10^5 έως 10^6 Hz, και αποδίδεται στην αντίδραση του φορτισμένου αμινοξέος με τα ιόντα του υδροξυλίου. Εμφανίζει επίσης εξάρτηση από τη συγκέντρωση [16].

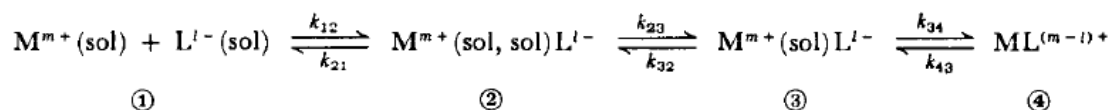


Σχήμα 2.10 Η αντίδραση της κυστεΐνης με ιόντα υδροξυλίου, υπεύθυνη για τη διαδικασία αποκατάστασης που παρατηρείται στο εύρος συχνοτήτων 10^5 έως 10^6 Hz.

Σε συχνότητες περίπου 10^8 Hz εμφανίζεται η δεύτερη διαδικασία αποκατάστασης. Αυτή οφείλεται στην ενδομοριακή μεταφορά πρωτονίων (Σχήμα 2.9) και δεν παρουσιάζει κάποια εξάρτηση από τη συγκέντρωση. Συγκεκριμένα, για αυτόν το μηχανισμό, υπολογίστηκε ο χρόνος αποκατάστασης να είναι $\tau^{-1} = 3.6 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$. Επομένως, είναι φανερό πως ο χρόνος αυτός εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τη συγκέντρωση, το pH, το διαλύτη και άλλους, ενώ οι υπέρηχοι μας βοηθούν στον υπολογισμό και την εξακρίβωση της επίδρασης τους στους μελετώμενους μηχανισμούς [17].

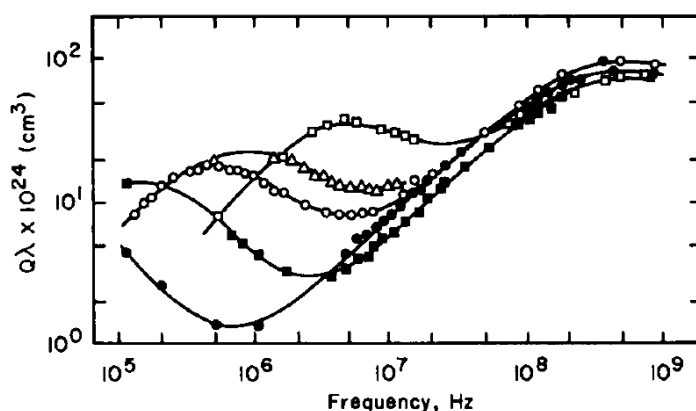
Άλλες αντιδράσεις που μπορούν να παρατηρηθούν, είναι αυτές του σχηματισμού συμπλόκων [3]. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα τρία στάδια της αντίδρασης. Τα χρονικά διαστήματα στα οποία πραγματοποιούνται μπορούν να γίνουν αντιληπτά με ακουστικές τεχνικές, συνεπώς, το αναμενόμενο είναι να παρατηρηθούν τρεις διαδικασίες αποκατάστασης. Στην περίπτωση του σχηματισμού συμπλόκων αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών με χηλικούς υποκαταστάτες EDTA ή NTA,

τα σύμπλοκα που προκύπτουν είναι πολύ ασθενή και έχουν υψηλές τιμές σταθερών αντίδρασης k (τάξης 10^8 έως 10^9 sec^{-1}) [18].



Σχήμα 2.11 Τα τρία στάδια σχηματισμού συμπλόκου με μεταλλικό κέντρο M . Η αντίδραση στην εξωτερική σφαίρα ένταξης γίνεται στα δύο πρώτα στάδια, ενώ στην εσωτερική γίνεται στο τρίτο που αποτελεί και το στάδιο στις χαμηλότερες συχνότητες [3,18].

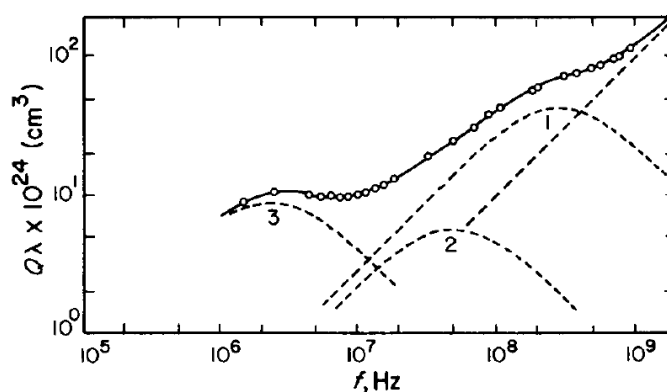
Ορισμένες μελέτες ωστόσο, έχουν παρουσιάσει πως αντιδράσεις μεταξύ δισθενών κατιόντων και δισθενών ανιόντων, όπου θα αναμένονταν τρεις διαδικασίες αποκατάστασης, παρατηρούνται τελικά δύο. Μία σε χαμηλές συχνότητες και μια σε υψηλές (200 MHz). Στις χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται η διαδικασία που παίρνει μέρος στην εσωτερική σφαίρα ένταξης (τρίτο στάδιο της αντίδρασης) και σχετίζεται με το είδος του κατιόντος. Στις μεγαλύτερες συχνότητες, η δεύτερη διαδικασία δεν εξαρτάται από το είδος του μεταλλικού ιόντος που συμμετέχει στην αντίδραση, και αποδίδεται σχεδόν αποκλειστικά στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, μιας και το πρώτο δεν παρουσιάζει μεταβολή στον όγκο για να παρατηρηθεί κάποια αποκατάσταση [19,20].



Σχήμα 2.12 Παρουσίαση καμπυλών απορρόφησης υπερήχων σε σύμπλοκα μεταξύ διαφορετικών μεταλλικών κέντρων και δισθενή θειικά ιόντα ως υποκαταστάτη. Βλέπουμε δύο διαδικασίες αποκατάστασης [19].

Άλλοι ερευνητές έχουν παρατηρήσει τρεις διαδικασίες αποκατάστασης, με την τρίτη να εμφανίζεται περίπου στα 35 MHz, παρουσιάζοντας μικρό πλάτος. Αποδόθηκε στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης, συναντώντας ωστόσο αμφιβολίες από κάποιους ερευνητές, καθώς θεωρήθηκε ότι μπορεί να οφείλεται σε προσμίξεις ή πειραματικό σφάλμα (*artifact*) [3,21].

Μεταγενέστερες εργασίες παρουσίασαν επίσης τρεις διαδικασίες αποκατάστασης, ωστόσο καμία στη συχνότητα των 35 MHz, και η διαδικασία που προηγουμένως είχε παρατηρηθεί στα 200 MHz, τώρα παρατηρήθηκε σε ακόμα υψηλότερες συχνότητες. Η διαφορά αυτή αιτιολογήθηκε μέσω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων του συμπλόκου με τα μόρια του διαλύτη [22].

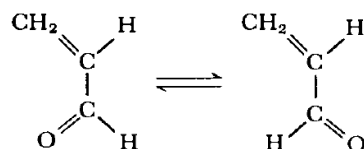


Σχήμα 2.13 Διάγραμμα απορρόφησης υπερήχων για το MnSO_4 . Εμφανίζονται τρεις διαδικασίες αποκατάστασης [22].

Επόμενη εφαρμογή της φασματοσκοπίας αποκατάστασης υπερήχων είναι η παρατήρηση διαμορφωτικών αλλαγών [3]. Αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με το μέγεθος σε δύο κατηγορίες, αυτή που αφορά μικρά μόρια και αυτή που αφορά μεγάλα και πιο πολύπλοκα μόρια. Στην πρώτη κατηγορία είναι αποτέλεσμα της περιστροφής γύρω από κάποιον απλό δεσμό. Να σημειωθεί πως οι απλές διαμορφωτικές αλλαγές μπορούν να γραφούν με την παρακάτω μορφή αντίδρασης:

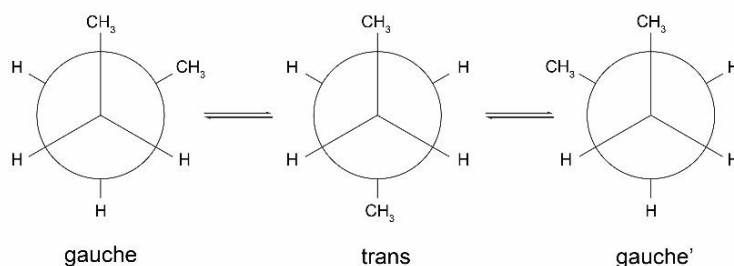


οπότε, ο χρόνος αποκατάστασης τ μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση 2.25. Τυπικό παράδειγμα διαμορφωτικών αλλαγών σε μικρά μόρια αποτελεί αυτή στις α , β -ακόρεστες αλδεΐδες [23].



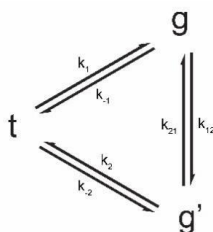
Σχήμα 2.14 Αναπαράσταση της αντίδρασης ισομερείωσης της 1-προπενάλης [20].

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαδικασία περιστροφικού ισομερισμού των αλκανίων που παρουσιάζουν δύο διαφορετικά διαμορφωμερή με *cis* διευθέτηση, τα *gauche*, *gauche'*, όπως απεικονίζεται παρακάτω:



Σχήμα 2.15 Διαφορετικές δομές ισομερών του βουτανίου [24].

ενώ, προτείνεται η κυκλική αντίδραση διαμορφωμερών:



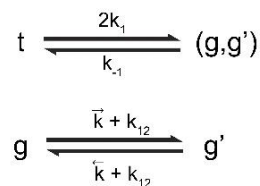
Σχήμα 2.16 Σχηματική απεικόνιση της κυκλικής αντίδρασης μετατροπής διαμορφωμερών στην περίπτωση των αλκανίων [24].

Ισχύει ότι $k_2=k_1$, $k_{-2}=k_{-1}$ και $k_{12}=k_{21}$, καθώς τα διαμορφωμερή g και g' είναι ισοδύναμα, μιας και αποτελούν εναντιομερή. Προκύπτουν λοιπόν δύο χρόνοι αποκατάστασης, οι οποίοι μπορούν να υπολογιστούν μέσω των παρακάτω σχέσεων:

$$\frac{1}{\tau_1} = 2k_1 + k_{-1} \quad (2.28)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = k_{-1} + 2k_{12} \quad (2.29)$$

Οι δύο αντιδράσεις παρουσιάζονται και μεμονωμένα παρακάτω, με $\vec{k} = \tilde{k} = 0.5k_{-1}$. Καθώς όμως τα g και g' αποτελούν εναντιομερή, στη δεύτερη δεν παρουσιάζεται κάποια μεταβολή στον όγκο, όπως και στην ενθαλπία, έτσι το πλάτος αποκατάστασης είναι μηδενικό [24].



Σχήμα 2.17 Αντιδράσεις ισομερείωσης στην περίπτωση των αλκανίων

Στην κατηγορία μεγαλύτερων και πιο πολύπλοκων μορίων, όπως είναι τα πολυπεπτίδια, οι μελέτες με υπερήχους χρησιμοποιούν τη θεωρία του *Scharz* για τον υπολογισμό του χρόνου αποκατάστασης τ , η οποία είναι:

$$\frac{1}{\tau^*} = k_F[(s-1)^2 + 4\sigma] \quad (2.30)$$

με k_F το ρυθμό δημιουργίας ή μετατροπής ελικοειδών μονάδων, s το στατιστικό βάρος για μία ελικοειδή ομάδα που ακολουθείται από άλλη ελικοειδή, και σ το στατιστικό βάρος για σπειροειδή ομάδα που ακολουθείται από ελικοειδή. Για τον υπολογισμό της

μέγιστης τιμής του χρόνου αποκατάστασης, αρκεί να θεωρήσουμε $s=1$ (σημείο μετάβασης) στον τύπο:

$$\tau^* = (4\sigma k_F)^{-1} \quad (2.31)$$

Χρησιμοποιώντας τις *transient* τεχνικές μπορεί να υπολογιστεί ο χρόνος τ^* . Αναλυτικότερα, ο υπολογισμός βασίζεται στη μέτρηση της κλίσης της εφαιπτόμενης ευθείας στην καμπύλη απορρόφησης για χρόνο ίσο με το μηδέν. Η καμπύλη αυτή μπορεί να είναι στενή ή ευρεία, με τον υπολογισμό του χρόνου αποκατάστασης να γίνεται πιο εύκολος, όσο πιο στενή είναι αυτή. Για μόρια με ελικοειδείς ομάδες, η συνεισφορά αποκατάστασης δίνεται από τη σχέση:

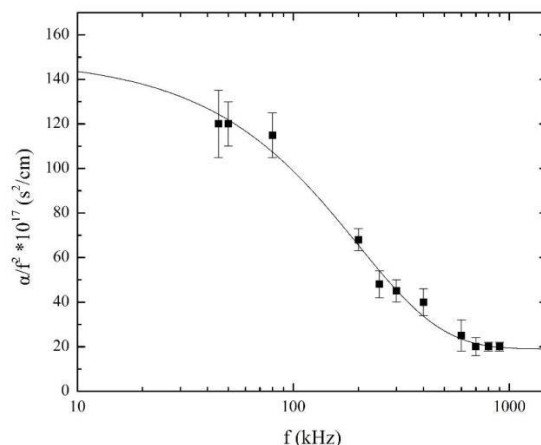
$$\mu = \alpha \cdot \lambda \quad (2.32)$$

και για τη διαδικασία ελικοειδούς μετάβασης ισχύει:

$$\mu^{ch} = \pi \frac{\rho u^2 (\Delta V)^2}{RT} S \frac{\partial \theta}{\partial s} C_o \frac{2\omega \tau^*}{1 + \omega^2 \tau^{*2}} \quad (2.33)$$

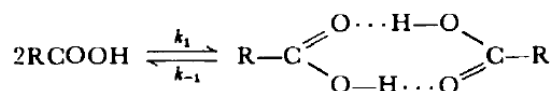
με ρ την πυκνότητα, u την ταχύτητα του ήχου κατά τη διάδοση στο δείγμα, ΔV τη μεταβολή του όγκου, R την παγκόσμια σταθερά των αερίων, T την απόλυτη θερμοκρασία, θ τη γωνία στροφής της έλικας και τέλος ω τη γωνιακή συχνότητα [25].

Στην περίπτωση του ελικοειδούς δομής πολυπεπτιδίου πολύ-L-γλουταμινικού οξέος, του οποίου η καμπύλη απορρόφησης υπερήχων παρουσιάζεται παρακάτω, από τη μορφή της καμπύλης μπορεί να εξαχθεί αν έχει λάβει χώρα μια διαδικασία αποκατάστασης. Παρατηρείται εξάρτηση από την τιμή του pH λόγω της επιρροής του στους δεσμούς υδρογόνου που οφείλεται και η ελικοειδής δομή. Αυξάνοντας το pH μειώνεται η ελικοειδής δομή. Άλλες μελέτες ωστόσο, υποστηρίζουν πως η μεταβολή του μπορεί και να συνδέεται με αντιδράσεις πρωτονίωσης [26].



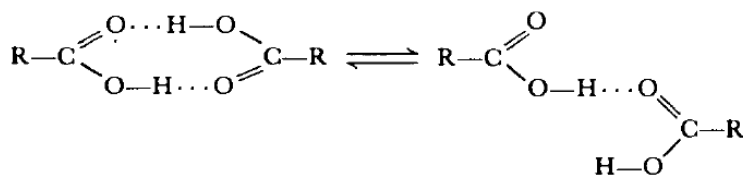
Σχήμα 2.18 Απεικόνιση καμπύλης απορρόφησης υπερήχων σε διάλυμα με pH= 5.11 πολύ-L-γλουταμινικού οξέος, στους 37°C. [24].

Η τελευταία εφαρμογή που μπορεί να μελετηθεί με τεχνικές φασματοσκοπίας αποκατάστασης υπερήχων είναι οι αντιδράσεις σχηματισμού υπερδομών [3]. Μοριακές δομές που συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου αποτελούν ήδη πολύ ταχείες αντιδράσεις. Επίσης, οι σταθερές αντίδρασης που εμφανίζουν είναι συγκεκριμένες και οδηγούν σε κατευθύνσεις θερμοδυναμικά ευνοούμενες. Συνεπώς, οι υπέρηχοι συνιστούν ένα αποτελεσματικό εργαλείο μελέτης, μιας και παρουσιάζουν ευαισθησία στο μέγεθος του μορίου (διμερούς, τριμερούς κ.τ.λ.). Τυπικό παράδειγμα αποτελεί ο διμερισμός των καρβοξυλικών οξέων με την παρακάτω δομή [27-29]:



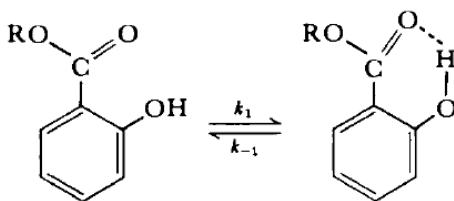
Σχήμα 2.19 Αντίδραση διμερισμού του καρβοξυλικού οξέος.

Αποτελέσματα μελετών με φασματοσκοπία υπερήχων έδειξαν πως υπάρχει ισορροπία ανάμεσα σε ένα κυκλικό και ένα ανοιχτό διμερές [30,31]



Σχήμα 2.20 Απεικόνιση ισορροπίας μεταξύ κυκλικού διμερούς.

Άλλα παραδείγματα διμερισμού περιλαμβάνουν αντιδράσεις που αναπτύσσουν ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου. Παράδειγμα αυτής της αντίδρασης παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα. Έχουν μελετηθεί και σχηματισμοί υπερδομών μεγαλύτερων από διμερή, όπως τα Ν-μεθυλακεταμίδία, οι αλειφατικές αμίνες και οι αλκοόλες.



Σχήμα 2.21 Αντίδραση σχηματισμού ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου με $R=\text{CH}_3$, $k_1=9.5 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ και $k_{-1}=2.6 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$ στους 25°C [32].

Αντιδράσεις σχηματισμού υπερδομών συναντώνται και σε ενώσεις πουρινών, μέσω μιας διαδικασίας γνωστής ως στοίβαξη βάσης (*base stacking*), η οποία αφορά τη συγκράτηση της έλικας στα νουκλεϊκά οξέα. Γίνεται εμφανές λοιπόν, πως η φασματοσκοπία υπερήχων θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και για τη μελέτη ενώσεων βιολογικού ενδιαφέροντος.

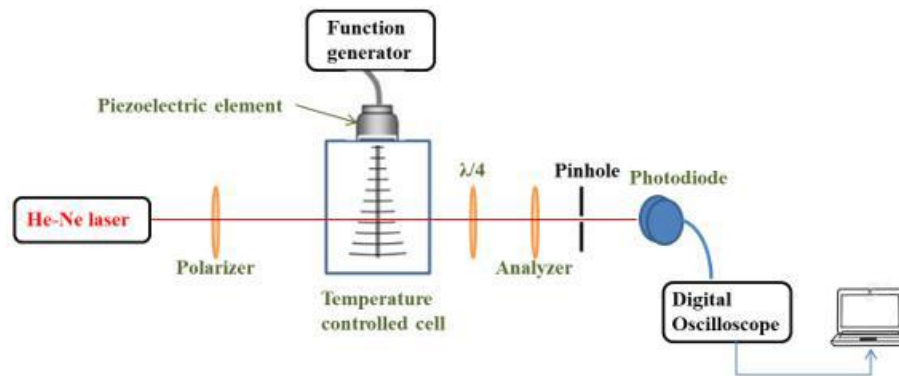
Τέλος, κατά τη διαδικασία του σχηματισμού των υπερδομών εμφανίζονται διαφορές στην πυκνότητα του δείγματος, αφού η δομή ενός μονομερούς διαφέρει από αυτή του πολυμερούς. Με την αύξηση της συγκέντρωσης της υπό μελέτη ένωσης, υπάρχει αλλαγή στον αριθμό των μονομερών, διμερών και γενικά πολυμερών μέσα στο δείγμα, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν διαφορετική συχνότητα αποκατάστασης [2].

2.3 Η τεχνική της ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας (ultrasonically induced birefringence)

Μια ακόμα αξιοσημείωτη τεχνική ακουστικής φασματοσκοπίας είναι αυτή της ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας. Βασίζεται στο φαινόμενο κατά το οποίο ένα υλικό εμφανίζει διαφορετικό δείκτη διάθλασης σε διαφορετικές κατευθύνσεις διάδοσης του φωτός. Στην περίπτωση των υγρών δειγμάτων και διαλυμάτων, οφείλεται στην παρουσία μη-σφαιρικών μορίων και σωματιδίων, τα οποία εκτελούν εξαναγκασμένη περιστροφή όταν αλληλεπιδρούν με τον ήχο. Αυτή είναι και η ακουστική διπλοθλαστικότητα. Τις πρώτες μελέτες διεξήγαγαν οι Hilyard και Jerrard. Μεγάλη επιτυχία έχει παρουσιάσει, πέρα των ισοτροπικών υγρών, και με διάφορα άλλα συστήματα ανισοτροπικών σωματιδίων (κολλοειδή ή υγροί κρύσταλλοι) [33].

Μελετώντας τις μοριακές κινήσεις των συστημάτων με αυτή την τεχνική, μπορεί κάποιος να εξάγει πληροφορίες για διάφορες ιδιότητες τους, είτε αυτές είναι γεωμετρικές, οπτικές και άλλες. Αυτές οδηγούν σε μια πιο ολοκληρωμένη κατανόηση του συστήματος [34]. Καθώς ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, υπό τη μορφή μονοχρωματικής δέσμης laser, διέρχεται από το δείγμα, ένα υπερηχητικό κύμα διαδίδεται σε αυτό, προκαλώντας μια διαταραχή η οποία ανιχνεύεται από τη δέσμη. Ακούγεται σχετικά απλή σαν μέθοδος σε τεχνικό επίπεδο, όμως τα αποτελέσματα που εξάγει είναι αξιοσημείωτα.

Μία θερμοστατούμενη κυψελίδα quartz στην οποία τοποθετείται το δείγμα, έρχεται σε επαφή με πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, το οποίο είναι υπεύθυνο για την παραγωγή του ακουστικού κύματος και τη διαταραχή στο δείγμα. Ιατρική γέλη (*gel*) τοποθετείται στην επιφάνεια που έρχονται σε επαφή τα δύο για να αποφευχθούν φυσαλίδες αέρα που θα προκαλούσαν ανακλάσεις στο κύμα και θα παρεμπόδιζαν την ορθή διάδοση του. Η διέλευση της δέσμης laser He-Ne ($\lambda=632.8\text{ nm}$) εκτελείται κάθετα στη διάδοση του υπερήχου. Σημαντικό ρόλο παρουσιάζει η τοποθέτηση δύο πολωτικών στοιχείων. Ο πρώτος πολωτής παίρνει θέση ανάμεσα από το laser και το δείγμα, ενώ ο αναλυτής μετά από το δείγμα και σε γωνία 90° σε σχέση με τον πολωτή. Η καθετότητα ανάμεσα σε πολωτή και αναλυτή εξυπηρετεί στην αποτροπή ανίχνευσης της δέσμης πριν να προκληθεί η διαταραχή. Τη διάταξη συμπληρώνουν μια οπτική πλάκα $\lambda/4$, τοποθετημένη πριν τον αναλυτή και ο φωτοανιχνευτής [34,35].



Σχήμα 2.22 Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης της ακουσικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας [35].

Εμβαθύνοντας, το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο δημιουργεί ένα διαμήκες παλμικό μηχανικό κύμα συγκεκριμένης συχνότητας. Τα πυκνώματα και αραιώματα του διαταράσσουν την ισορροπία του υγρού δείγματος, τα μόρια του οποίου εξαναγκάζονται σε προσανατολισμό αντίστοιχο της διάδοσης του υπερήχου. Στη συνέχεια, αφού διακοπεί ο παλμός, συνεπώς και η επιρροή του στα μόρια, αυτά επιστρέφουν στην αρχική θέση και προσανατολισμό μέσω διάχυσης και με τυχαίο τρόπο (κίνηση *Brown*). Αυτή η διαδικασία επαναφοράς στην ισορροπία διαρκεί χρόνο τ . Επομένως, από τη στιγμή που προκαλεί ο παλμός τη διαταραχή, μέχρι και την επαναφορά του συστήματος στην αρχική του κατάσταση, το σύστημα παρουσιάζει διπλοθλαστικότητα [35,36].

Η εξαναγκασμένη κίνηση των μορίων οδηγεί σε μεταβολές της πυκνότητας του μέσου, οι οποίες με τη σειρά τους προκαλούν αλλαγές στο δείκτη διάθλασης, εμφανίζοντας έτσι διπλοθλαστικότητα. Αυτά έχουν ως αποτέλεσμα τη στροφή του επιπέδου πόλωσης σε τέτοια γωνία που επιτρέπει τη διέλευση και ανίχνευση της δέσμης laser. Η ένταση της δέσμης συνδέεται με την καθυστέρηση φάσης δ λόγω του ακουστικού κύματος, η οποία με τη σειρά της συνδέεται με τη μεταβολή στο δείκτη διάθλασης, όπως παρουσιάζουν οι σχέσεις:

$$\Delta I_{\delta}(t) = I_{\delta}(t) - I_a \quad (2.34)$$

$$\frac{\Delta I_{\delta}(t)}{I_a} = \frac{\sin^2\left(a+\frac{\delta}{2}\right) - \sin^2 a}{\sin^2 a} \quad (2.35)$$

όπου $\Delta I_{\delta}(t)$ η μεταβολή της έντασης της δέσμης κατά τη διέλευσή της, $I_{\delta}(t)$ η ένταση οφειλόμενη στην καθυστέρηση φάσης και I_a ένταση σε μια γωνία a πριν να εφαρμοστεί ο παλμός [35].

Δύο διαφορετικοί μηχανισμοί μπορούν να προκαλέσουν το φαινόμενο της διπλοθλαστικότητας. Ο ένας από τους μηχανισμούς οφείλεται σε ανομοιόμορφο προσανατολισμό, γνωστό και ως ημιτονοειδές birefringence. Η ημιτονοειδής κλίση της ταχύτητας μεταβάλλει τη διπλοθλαστικότητα. Η μεταβολή αυτή είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της έντασης του υπερήχου, καθώς ισχύει το ίδιο και για την καθυστέρηση φάσης (σχέση 2.37). Εμφανίζεται συνήθως σε υγρά δείγματα ανισοτροπικών μορίων αλλά, καθώς το χρονικό διάστημα αποκατάστασης είναι εξαιρετικά σύντομο με διάρκεια μικρότερη του παλμού, είναι μη-παρατηρήσιμη [34,37].

Ο γενικός τύπος που εκφράζει την ένταση που φτάνει στον ανιχνευτή και ισχύει για $|\beta| \ll 1$ και $|\delta| \ll 1$ είναι:

$$I_{\delta}(t) = I_0 \left[\left(\frac{\delta}{2} \right)^2 + \beta\delta + \beta^2 \right] + I_b \quad (2.36)$$

με $I_{\delta}(t)$ την ένταση προκαλούμενη από την καθυστέρηση φάσης, I_0 και I_b τις εντάσεις της δέσμης πριν την διαταραχή από τον ακουστικό παλμό, με τον πολωτή και τον αναλυτή παράλληλους και κάθετους αντίστοιχα, δ την καθυστέρηση φάσης και β την γωνία εκτροπής του φωτός [37]. Για $\beta=0$:

$$\delta = 2 \sqrt{\frac{I_{\delta}(t) - I_b}{I_0}} \quad (2.37)$$

Ο άλλος μηχανισμός, που είναι παρατηρήσιμος λόγω μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας μέχρι την αποκατάσταση του συστήματος, παρουσιάζει ομοιόμορφο

προσανατολισμό των σωματιδίων, τη στάσιμη διπλοθλαστικότητα. Προκαλείται από την πίεση που ασκείται στο υγρό από το ηχητικό κύμα, συνεπώς και τη ροπή που οφείλεται ο υπέρηχος. Η βασική διαφορά με τον προηγούμενο μηχανισμό συναντάται στη μεταβολή της διπλοθλαστικότητας, που τώρα είναι ανάλογη της έντασης του ηχητικού κύματος (σχέση 2.38), και στην παρατήρηση του σε δείγματα μεγαλύτερων ισοτροπικών μορίων [34,37]. Για την καθυστέρηση φάσης ισχύει:

$$\delta = \frac{I_+ - I_-}{2I_0\beta} \quad (2.38)$$

όπου I_+ και I_- οι εντάσεις της δέσμης σε γωνίες $+\beta$ και $-\beta$, αντίστοιχα [37].

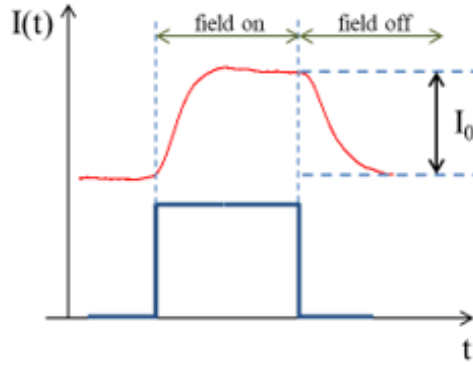
Έχοντας υπολογίσει την καθυστέρηση φάσης δ , μπορεί να ολοκληρωθεί ο υπολογισμός στη μεταβολή του δείκτη διάθλασης χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$\Delta n = \frac{\delta\lambda}{2\pi d} \quad (2.39)$$

με Δn τη μεταβολή του δείκτη διάθλασης, δ την καθυστέρηση φάσης, λ το μήκος κύματος της μονοχρωματικής δέσμης και d τον οπτικό δρόμο. Στο σήμα, που είναι ανάλογο της έντασης της δέσμης, απεικονίζονται δύο διαφορετικοί μηχανισμοί αποκατάστασης, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.23.

Η πρώτη διαδικασία αποκατάστασης παίρνει μέρος το χρονικό διάστημα που το ακουστικό κύμα ξεκινά να διαδίδεται και αφορά στον εξαναγκασμένο προσανατολισμό. Στη συνέχεια, ακολουθεί μια στάσιμη κατάσταση και αφού διακοπεί ο παλμος, παρατηρείται η δεύτερη αποκατάσταση με την επαναφορά των μορίων σε κατάσταση ισορροπίας με τυχαίο τρόπο. Για τον κάθε μηχανισμό μπορούν να υπολογιστούν οι δύο διαφορετικοί χρόνοι αποκατάστασης. Για τον πρώτο ισχύει:

$$\Delta n(t) = \Delta n_{max}(1 - e^{-(t/\tau)^\beta}) \quad (2.40)$$



Σχήμα 2.23 Σχηματική απεικόνιση του ακουστικού παλμού που εφαρμόζεται (μπλε) και το σήμα της επαγόμενης διπλοθλαστικότητας (κόκκινο) που παρουσιάζει δύο μηχανισμούς αποκατάστασης [35].

ενώ για το δεύτερο:

$$\Delta n(t) = \Delta n_{\max} e^{-(t/\tau)^\beta} \quad (2.41)$$

όπου $\Delta n(t)$ η μεταβολή του δείκτη διάθλασης, $\Delta n_{\max}$ η μεταβολή στη μέγιστη στάσιμη διπλοθλαστικότητα, τ ο χρόνος αποκατάστασης και β ένας παράγοντας που σχετίζεται με την κατανομή του χρόνου τ (για $\beta=1$, τα δεδομένα ακολουθούν απλή εκθετική συνάρτηση).

Ύστερα από τη διακοπή του παλμού και αφού υπολογιστεί ο χρόνος αποκατάστασης, μπορούν να εξαχθούν διάφορες ιδιότητες για το υπό μελέτη σύστημα, με χαρακτηριστικότερη από αυτές τον υδροδυναμικό όγκο. Για τον υπολογισμό τους είναι απαραίτητη η γνώση του δυναμικού ιξώδους, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\tau = \frac{\eta V_h}{k_B T} \quad (2.42)$$

με τ το χρόνο αποκατάστασης, η το δυναμικό ιξώδες, V_h τον υδροδυναμικό όγκο, k_B τη σταθερά Boltzmann και T την απόλυτη θερμοκρασία [35].

Συμπερασματικά, από ότι προαναφέρθηκε, είναι φανερό πως η ακουστικά επαγόμενη διπλοθλαστικότητα, παρότι αποτελεί μια τεχνικά απλή διαδικασία, μπορεί

να αξιοποιηθεί σε πληθώρα υγρών δειγμάτων, εξάγοντας σημαντικές πληροφορίες για το χαρακτηρισμό των γεωμετρικών χαρακτηριστικών τους.

2.3 Βιβλιογραφία

- [1] M. H. Repacholi, D. A. Benwell, The Journal of the Acoustical Society of America, 74 (1983), 379.
- [2] Κ. Κουδέρης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2020).
- [3] C. F. Bernasconi, Relaxation Kinetics, Academic Press, (1976).
- [4] B. B. J. Linde, E. B. Skrodzka, Acousto-Optics and Applications, 127 (2015), 120.
- [5] J. Krautkramer, H. Krautkramer, Ultrasonic Testing of Materials, Springer (1990).
- [6] P. Laugier, G. Haïat (eds.), Bone Quantitative Ultrasound, Springer Netherlands (2011).
- [7] A. Skumiel, M. Kaczmarek, Meas. Sci. Technol, 4 (1993), 1440.
- [8] Γ. Στογιαννίδης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2019).
- [9] K. Sujana, R. A. Prameela, S. P. Bramara, S. Rajeesha, G. Mounika, Journal of Biomedical Science and Research, 3 (2011), 414.
- [10] G. Stogiannidis, S. Tsigoiias, A. G. Kalampounias, Journal of Molecular Liquids, 302 (2020), 112519.
- [11] A. Manbachi, R. S. C. Cobbold, Ultrasound, 19 (2011), 1.
- [12] J. Stuehr, Techniques of Chemistry (G. G. Hammes, ed.), Vol. 5, Wiley (Interscience), New York (1973).
- [13] Ultrasound-based density determination via buffer rod. A review. S. Hoche, M. A. Hussein, and T. Becker (2013)
- [14] K. Yasuda, T. Matsuoka, S. Koda, H. Nomura, J. Phys. Chem., 100 (1996) 5892.
- [15] M. Eigen, G. Maass, G. Schwarz, Z. Phys. Chem, {NF} 74 (1971), 319.
- [16] G. Maass, F. Peters, Angew. Chem. Int. Ed. 11 (1972), 428.
- [17] R. D. White and L. J. Slutsky, J. Phys. Chem. 76 (1972) 1327.
- [18] M. Eigen, G. Maass, Z. Phys. Chem., (NF) 49 (1966), 163.

- [19] J. Stuehr, *Techniques of Chemistry* (G. G. Hammes, ed.), Vol. VI, part 2, p. 237. Wiley (Interscience), New York, 1973.
- [20] M. Eigen, K. Tamm, *Z. Elektrochem*, 66 (1962), 93, 107.
- [21] G. Atkinson, S. K. Kor, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965), 128; 71 (1967), 673.
- [22] A. Bechtler, K. G. Breitschwerdt, K. Tamm, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970), 2975.
- [23] M. S. de Groot, J. Lamb, *Proc. Roy. Soc. London*, 243A (1957), 84.
- [24] J. E. Piercy, M. G. S. Rao, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967), 3957.
- [25] G. Schwarz, *J. Mol. Biol.*, 11 (1965), 64.
- [26] A. D. Barksdale, J. E. Stuehr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972), 3334.
- [27] W. Maier, *Z. Elektrochem*. 64 (1960) 132.
- [28] J. Rassing, O. Osterberg, and T. A. Bar, *Acta Chem. Scand*. 21 (1967) 1443.
- [29] J. Rassing, *Advan. Mol. Relax. Proc*. 4 (1972) 55.
- [30] T. Sano, N. Tatsumoto, T. Niwa, and T. Yasunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan* 45 (1972) 2669.
- [31] N. Tatsumoto, T. Sano, and T. Yasunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan* 45 (1972) 3096.
- [32] T. Yasunaga, N. Tatsumoto, H. Inoue, M. Miura, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969), 477.
- [33] S. Koda, T. Koyoama, Y. Enomoto, H. Nomura. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31 (1992), 51.
- [34] G. Stogiannidis, S. Tsigoiias, S. Kaziannis, A. G. Kalampounias, *Chemical Papers*, 74 (2020), 2059.
- [35] A. Meretoudi, C. N. Banti, P. Siafarika, A. G. Kalampounias, S. K. Hadjikakou, *Antibiotics*, 9 (2020), 1.
- [36] H. D. Ou-Yang, R. A. MacPhail, D. Kivelson, *Physical Review A*, 33 (1986), 611.
- [37] T. Matsuoka, K. Yasuda, K. Yamamoto, S. Koda, H. Nomura, *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, 56 (2007), 72.

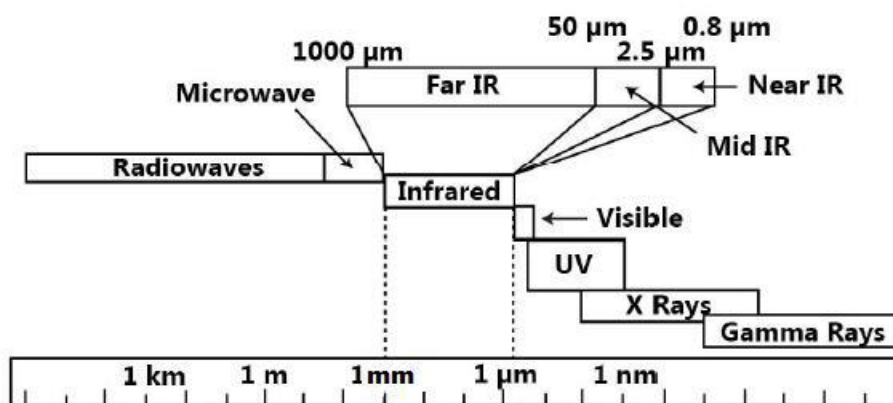
Κεφάλαιο 3: Δονητική Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπερύθρου

Η Δονητική Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπερύθρου (*IR Spectroscopy*) είναι μια ιδιαίτερα δημοφιλής τεχνική για το χαρακτηρισμό χημικών ενώσεων. Η ανίχνευση των μοριακών δονήσεων και η καταγραφή των κορυφών της απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας, που διέρχεται από ένα δείγμα, επιτρέπουν τη λήψη ενός φάσματος. Αυτό περιέχει πληροφορίες για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών μοριακών ομάδων της υπό μελέτη ουσίας. Μπορεί επίσης να αξιοποιηθεί και για ταυτοποίηση, κυρίως στις χαμηλές συχνότητες, που αποτελούν την περιοχή αποτυπώματος. Τέλος, επιτρέπει τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης παρατηρώντας την ένταση των κορυφών στο φάσμα απορρόφησης.

Το όργανο που απαιτείται για τη λήψη των φασμάτων ονομάζεται φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου και έχει εξελιχθεί ιδιαίτερα στο πέρασμα του χρόνου, καθιστώντας το πιο εύκολο στη χρήση, αλλά και με μεγαλύτερη ευαισθησία. Ένα από τα σύγχρονα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου είναι αυτό με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Η αποδοτικότητα των οργάνων αυτών οφείλεται στην αντικατάσταση του μονοχρωμάτορα με ένα συμβολόμετρο, και στον αυτοματοποιημένο μετασχηματισμό Fourier που γίνεται στα δεδομένα. Περαιτέρω λεπτομέρειες για την τεχνική και την οργανολογία της παρατίθενται στη συνέχεια.

3.1 Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και οι δονήσεις μορίων

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα φωτός είναι στην πραγματικότητα ένα σύνολο συχνοτήτων που εμφανίζουν τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Λόγω του μεγάλου εύρους συχνοτήτων που καλύπτει, ήταν αναγκαίο να διαχωριστεί σε επτά επιμέρους ζώνες οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 3.1 Σχηματική απεικόνιση του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Παρατηρείται η περιοχή του υπέρυθρου ανάμεσα αυτής του ορατού και των μικροκυμάτων, χωρισμένη σε τρεις επιμέρους περιοχές [1].

Η υπέρυθρη περιοχή χωρίζεται και η ίδια της σε τρεις υποπεριοχές, το εγγύς υπέρυθρο (NIR), το μέσο υπέρυθρο (MIR) και το άπω υπέρυθρο (FIR). Η κάθε μια περιλαμβάνει εύρος συχνοτήτων και μηκών κύματος που παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 3.1 Τα εύρη συχνοτήτων και μηκών κύματος που περιλαμβάνουν οι τρεις υποπεριοχές του υπέρυθρου φάσματος.

Περιοχές υπέρυθρου φάσματος	Συχνότητες (cm^{-1})	Μήκη κύματος (μm)
Εγγύς υπέρυθρο (NIR)	14000 – 4000	0.71 – 2.5
Μέσο υπέρυθρο (MIR)	4000 – 200	2.5 – 50
Άπω υπέρυθρο (FIR)	200 – 10	50 – 1000

Η συχνότητα της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται στα πιο διαδεδομένα όργανα μέτρησης της απορρόφησης της υπέρυθρης φασματοσκοπίας βρίσκεται συνήθως εντός της περιοχής του μέσου υπέρυθρου. Η περιοχή αυτή επιτρέπει την ανίχνευση θεμελιωδών δονήσεων των μορίων της ένωσης, όχι περιστροφικών κινήσεων, που θα γινόντουσαν αντιληπτές μόνο σε μικρά μόρια στην αέρια φάση. Ειδικότερα, όταν φωτόνιο με συγκεκριμένη συχνότητα προσπέσει σε ένα μόριο, θα

απορροφηθεί μόνο εάν η συχνότητα του συνάδει με αυτή της δόνησης του μορίου. Ο αριθμός των τρόπων δόνησης είναι συνδεδεμένος με το βαθμό ελευθερίας δόνησης του μορίου.

Οι βαθμοί ελευθερίας δόνησης μπορούν να υπολογιστούν αφαιρώντας τους βαθμούς ελευθερίας των μεταφορικών και περιστροφικών κινήσεων από τους συνολικούς βαθμούς ελευθερίας κίνησης. Ο τρόπος υπολογισμού διαφέρει από μη-γραμμικά σε γραμμικά μόρια. Και στις δύο περιπτώσεις, κάθε άτομο διαθέτει τρεις βαθμούς ελευθερίας κίνησης συσχετισμένους με τις τρεις συντεταγμένες (x,y,z) που απαιτούνται για τον πλήρη προσδιορισμό της θέσης του. Συνεπώς, ένα μόριο που αποτελείται από N άτομα παρουσιάζει στο σύνολο 3N βαθμούς ελευθερίας κίνησης.

Όσον αφορά στα μη-γραμμικά μόρια, τρεις από τους βαθμούς ελευθερίας αντιστοιχούν στη μεταφορική και άλλοι τρεις στην περιστροφική κίνηση. Επομένως, υπάρχουν 3N-6 δονητικοί βαθμοί ελευθερίας. Στα γραμμικά μόρια ωστόσο, η περιστροφή περιγράφεται με μόνο δύο βαθμούς ελευθερίας, οπότε οι δονητικοί βαθμοί γίνονται ίσοι με 3N-5. Έτσι, προκύπτει ο αριθμός των θεμελιωδών δονήσεων που διακρίνονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τις μεταβολές που προκαλούν. Αποτελούν τις δονήσεις τάσης και τις δονήσεις κάμψης.

Οι δονήσεις τάσης (*stretching vibrations*) εκτελούνται κατά τον άξονα του δεσμού και επιφέρουν μεταβολές στο μήκος του. Μπορούν να είναι συμμετρικές ή ασύμμετρες και για την προσέγγιση τους αξιοποιείται το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή. Έτσι, η συχνότητα μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.1)$$

όπου ν η συχνότητα δόνησης σε s^{-1} , k η σταθερά δύναμης του δεσμού και μ η ανηγμένη μάζα του μορίου [2,3].

Οι δονήσεις κάμψης από την άλλη μεταβάλουν τη γωνία των δεσμών. Διακρίνονται σε επιμέρους κατηγορίες: τις τύπου ψαλιδιού, τύπου αιώρησης, τύπου σείσης και συστρόφης. Παρατηρήθηκε πως τέτοιου τύπου δονήσεις λαμβάνουν χώρο σε χαμηλότερες συχνότητες από αυτές της τάσης, προκαλώντας το πλέον συχνό

φαινόμενο της ανάμιξης τους και τη δυσκολία διάκρισης τους ως μεμονωμένες κορυφές [3].

3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο φασματοσκοπίας υπερύθρου και διαδικασία ανάλυσης φασμάτων

Όταν σε μια ένωση προσπέσει ακτινοβολία υπερύθρου ορισμένης συχνότητας, αυτή απορροφάται από τα μόρια της, προκαλώντας δονητικές ή περιστροφικές μεταπτώσεις. Το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη κατάσταση καθώς δεν προκαλούνται ηλεκτρονικές μεταβάσεις. Για τον υπολογισμό της ενέργειας των διαφόρων δονητικών επιπέδων χρησιμοποιείται η εξίσωση:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (3.2)$$

όπου n ο δονητικός κβαντικός αριθμός, ν η συχνότητα της δόνησης και h η σταθερά του Planck. Συνεπώς, η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα σε διαδοχικά επίπεδα δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = h\nu \quad (3.3)$$

Η απορρόφηση, και συνεπώς η διέγερση των μορίων σε υψηλότερες καταστάσεις δόνησης, επιτυγχάνεται όταν η συχνότητα αυτή είναι ισόποση με τη συχνότητα της προσπίπτουσας υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Η ένταση της ακτινοβολίας που καταλήγει τελικά στην ένωση λόγω της απορρόφησης υπακούει στο νόμο Lambert- Beer, σύμφωνα με τον οποίον:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon cl \quad (3.4)$$

όπου I η ένταση της ακτινοβολίας που διέρχεται από το δείγμα, I_0 η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει σε αυτό, ϵ ο συντελεστής απορρόφησης, c η συγκέντρωση του δείγματος και l το πάχος του. Το γινόμενο στο δεξί μέρος της εξίσωσης εκφράζει την απορρόφηση A , ενώ ο λόγος των εντάσεων την διαπερατότητα T [1].

Η φασματοσκοπία υπερύθρου ωστόσο δεν μπορεί να ανιχνεύσει όλους τους τρόπους δόνησης (*modes*), αλλά μονάχα αυτούς που είναι “ενεργοί στο IR”, δηλαδή αυτούς που παρουσιάζουν μεταβολή της διπολικής ροπής (ισχύει $\frac{d\mu}{dx} \neq 0$). Η μεταβολή μπορεί να είναι μόνιμη, όπως στις περιπτώσεις ύπαρξης ηλεκτραρνητικού ετεροατόμου (O, N, Cl) στην ένωση, ή μπορεί να προκύπτει κατά τη δόνηση [4]. Συνεπώς, βγαίνει το συμπέρασμα πως διατομικά μόρια που αποτελούνται από ίδια άτομα ή, πιο γενικά, μόρια που εμφανίζουν κέντρο συμμετρίας, είναι “ανενεργές στο IR” ενώσεις.

Από τα προαναφερθέντα, γίνεται φανερό πως τόσο το είδος του δεσμού που δονείται, όσο το είδος των ατόμων, καθώς και το περιβάλλον, παίζουν καθοριστικό ρόλο και επηρεάζουν τη συχνότητα της δόνησης. Έχει παρατηρηθεί πως ισχυρότεροι δεσμοί αλλά και δονήσεις τάσης δεσμών που συμβάλει το υδρογόνο εμφανίζονται σε μεγαλύτερες συχνότητες στο φάσμα υπερύθρου. Χρήσιμο εργαλείο για την κατανόηση της δομής μιας υπό μελέτη ένωσης αποτελούν στοιχεία βιβλιογραφίας που παραθέτουν χαρακτηριστικές ομάδες ατόμων και την αντίστοιχη συχνότητα δόνησης τους [3]. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι πιο βασικές:

Πίνακας 3.2 Χαρακτηριστικές ομάδες ατόμων με την αντίστοιχη συχνότητα δόνησης και τον τύπο τους [3].

Χαρακτηριστικές ομάδες ατόμων	Εύρος συχνοτήτων δόνησης (cm^{-1})	Τύπος δόνησης
O – H	3600 - 3200	Τάσης
= C – H	3082 - 3000	Τάσης
C $\equiv$ C	2250 - 2040	Τάσης
C = O	1770 - 1600	Τάσης
C = N	1670 - 1618	Τάσης

Αρκετές δονήσεις έχουν παραπλήσια ενέργεια ή μπορεί να συνδυάζονται με περιστροφικές κινήσεις, ειδικά σε χαμηλότερες συχνότητες. Αυτό καθιστά τη διάκριση

μεταξύ τους ιδιαίτερα δύσκολη, καθώς δεν εμφανίζονται στο φάσμα ως μια ξεκάθαρη και ευδιάκριτη κορυφή, αλλά ως μια ευρεία καμπύλη. Όσον αφορά την ένταση των κορυφών, αυτή συνδέεται με τη μεταβολή της διπολικής ροπής, εμφανίζοντας υψηλότερη ένταση όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή.

Λαμβάνοντας υπόψη όσα έχουν παρατεθεί, η σημασία της φασματοσκοπίας υπερύθρου στη μελέτη χημικών ενώσεων είναι προφανής. Μέσω του φάσματος μπορούν να προσδιοριστούν οι λειτουργικές ομάδες της ένωσης, ενώ στην περιοχή $1200 - 400 \text{ cm}^{-1}$, που χαρακτηρίζεται και ως “περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων”, μπορεί να γίνει η ταυτοποίηση της. Τέλος, για την πραγματοποίηση του ποσοτικού προσδιορισμού της ένωσης χρησιμοποιείται η εξίσωση 3.4 ύστερα από ελαχιστοποίηση ορισμένων σφαλμάτων (σκέδασης, φθορισμού ή διάλυσης) [1].

3.3 Τα φασματοφωτόμετρα υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier

Διάφορα όργανα έχουν αναπτυχθεί για τη λήψη φασμάτων υπερύθρου. Τα πιο συνηθισμένα είναι τα φασματοφωτόμετρα διασποράς ή με μετασχηματισμό Fourier. Αποτελούνται από τρία βασικά μέρη, (1) μια πηγή συνεχούς ακτινοβολίας, (2) ένα μέσο που εκτελεί τη μετατροπή της ακτινοβολίας στα επιμέρους μήκη κύματος και (3) έναν ανιχνευτή.

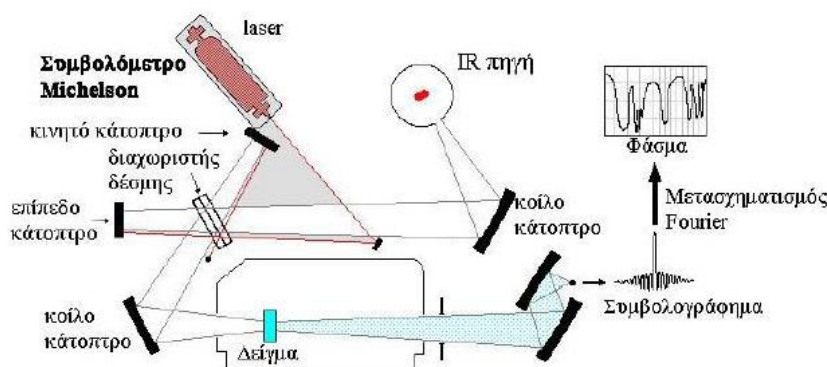
Πιο συγκεκριμένα, για τα φασματοφωτόμετρα διασποράς, ως πηγή χρησιμοποιείται ένα αδρανές στερεό το οποίο, αφού θερμανθεί, εκπέμπει ακτινοβολία. Στην επιθυμητή υπέρυθη περιοχή, τυπικές πηγές είναι λάμπες με νήμα Ni-Cr ή Nerst, μίγμα δηλαδή ZrO και άλλων οξειδίων σπανίων γαιών. Ευρέως χρησιμοποιείται και η λυχνία Globar, αποτελούμενη από καρβίδιο του πυριτίου.

Ως μέσο μετατροπής χρησιμοποιείται ένας μονοχρωμάτορας. Κατά τη μέτρηση, η εκπεμπόμενη από την πηγή ακτινοβολία διαχωρίζεται με τη χρήση κατόπτρων σε δύο επιμέρους δέσμες. Η μια διαπερνά το δείγμα, ενώ η άλλη ένα δείγμα αναφοράς. Περιστρεφόμενα κάτοπτρα αναγκάζουν την ανάκλαση τους και την περιοδική τους διέλευση, διασφαλίζοντας την πτώση τους στο μονοχρωμάτορα. Ρόλος του, ύστερα από ανάλυση των περιοχών της ακτινοβολίας, είναι η επιλογή της επιθυμητής περιοχής μηκών κύματος. Τα βασικά εξαρτήματα ενός μονοχρωμάτορα

είναι σχισμές εισόδου και εξόδου, διάφορα κάτοπτρα, ένα περιστρεφόμενο πρίσμα και συγκεντρωτικός φακός, η λειτουργία των οποίων έχει αναφερθεί συνοπτικά παραπάνω [1,5].

Αφού εξέλθουν οι συχνότητες από το μονοχρώματα, μέσω κατόπτρων, οδηγούνται στον ανιχνευτή και έτσι λαμβάνεται το ηλεκτρικό σήμα. Οι τυπικοί ανιχνευτές κατηγοριοποιούνται σε θερμικούς και φωτονικούς. Οι πρώτοι εντοπίζουν τις μεταβολές στη θερμότητα λόγω της υπέρυθρης ακτινοβολίας και αποκρίνονται γραμμικά σε εύρος συχνοτήτων. Οι δεύτεροι ωστόσο, παρουσιάζουν ταχύτερη απόκριση και μεγαλύτερη ευαισθησία, ανιχνεύοντας τη διαφορά δυναμικού που προκύπτει μετά τη διέγερση των ηλεκτρονίων του υλικού τους, λόγω της αλληλεπίδρασης με την ακτινοβολία [1].

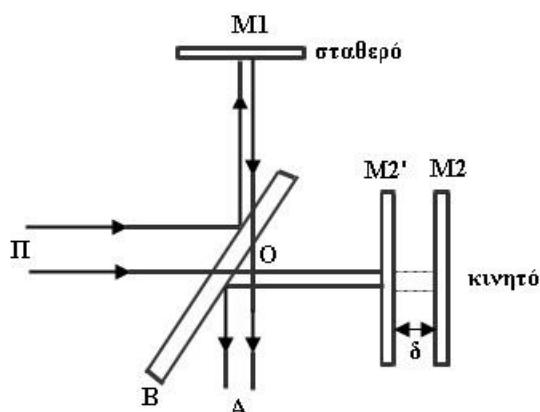
Τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιούνται ευρέως σε ποικίλες εφαρμογές λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν σε σχέση με συμβατικά όργανα. Αποτελούνται από τρία μέρη, όπως προαναφέρθηκε, με το μέσο μετατροπής της ακτινοβολίας να είναι το συμβολόμετρο, με πιο γνωστό μάλιστα το συμβολόμετρο Michaelson. Ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο παρουσιάζεται παρακάτω:



Σχήμα 3.2 Σχηματική απεικόνιση φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier. Παρουσιάζονται η πηγή, το συμβολόμετρο και ο ανιχνευτής [1].

Οι πηγές που αξιοποιούν είναι ίδιες με αυτές των φασματοφωτόμετρων διασποράς. Υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπεται και φτάνει στο συμβολόμετρο Michaelson. Αυτό αποτελείται από τρία βασικά μέρη: έναν διαχωριστή δέσμης, ένα κινούμενο κάτοπτρο και ένα σταθερό κάτοπτρο, με τα κάτοπτρα τοποθετημένα έτσι

ώστε να σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 90° . Η δέσμη ακτινοβολίας λοιπόν, αφού συναντήσει το διαχωριστή, χωρίζεται σε δύο επιμέρους δέσμες. Αυτές με τη σειρά τους οδηγούνται προς τα δύο κάτοπτρα, μια στο καθένα, και αφού τα συναντήσουν ανακλώνται ξανά προς το διαχωριστή, καλύπτοντας η καθεμία μια καθορισμένη απόσταση. Στο διαχωριστή συνδυάζονται, προκαλώντας έτσι το φαινόμενο της συμβολής.



Σχήμα 3.3 Απεικόνιση ενός συμβολόμετρου Michaelson. Παρουσιάζονται ο διαχωριστή δέσμης (B), τα δύο κάτοπτρα ($M1$, $M2$) και το δείγμα που λαμβάνει τη δέσμη μετά τη συμβολή (A) [1].

Η συμβολή μπορεί να είναι είτε ενισχυτική, είτε καταστρεπτική. Αυτό εξαρτάται από τη διαδρομή που εκτελεί η δέσμη που επιστρέφει από το κινούμενο κάτοπτρο, μιας και μόνο αυτή μεταβάλλεται. Όταν η απόσταση που διανύουν οι δύο δέσμες από το διαχωριστή στο κάτοπτρο και πίσω είναι ίση, τότε όταν επανασυνδυάζονται συμβάλλουν ενισχυτικά και βρίσκονται σε φάση. Μετακινώντας το κινούμενο κάτοπτρο κατά $\lambda/4$, η διαδρομή της αντίστοιχης δέσμης μεταβάλλεται κατά $\lambda/2$, συμβάλλοντας έτσι καταστρεπτικά στο διαχωριστή, λόγω της διαφοράς φάσης 180° που εμφανίζουν. Ο ανιχνευτής έτσι λαμβάνει τη μέγιστη και την ελάχιστη απόκριση κατά την ενισχυτική και καταστρεπτική συμβολή, αντίστοιχα. Συνεπώς, η βηματική μετακίνηση του κινούμενου κατόπτρου με συνεχόμενο ρυθμό έχει ως αποτέλεσμα την καταγραφή μιας ημιτονοειδούς μορφής έντασης, με την απουσία δείγματος να ορίζεται ως ένταση αναφοράς.

Μέσα από το δείγμα διέρχεται η δέσμη που προκύπτει από τη συμβολή, με μέρος της να απορροφάται επιλεκτικά, μειώνοντας έτσι την ένταση της. Τη μείωση

αυτή καταγράφει ο ανιχνευτής εξάγοντας ένα γράφημα της έντασης συναρτήσει του χρόνου. Οι βασικοί ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι δύο. Ο DTGS, που αποτελείται από δευτεριωμένη θειική τριγλυκίνη και εντοπίζει μεταβολές της θερμοκρασίας, και ο MCT, που αποτελείται από τελλουρίδιο καδμίου υδραργύρου και ανιχνεύει φωτόνια [6].

Το παραγόμενο γράφημα από τον ανιχνευτή μετατρέπεται μέσω του μετασχηματισμού Fourier συναρτήσει της συχνότητας και λαμβάνεται για περαιτέρω επεξεργασία [3]. Για το μετασχηματισμό αυτό αξιοποιείται η εξίσωση:

$$I(\delta) = 0,5 \cdot H(\bar{\nu}) \cdot I(\bar{\nu}) \cdot \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \quad (3.5)$$

όπου

$$\delta = 2ut \quad (3.6)$$

με δ τη διαφορά της οπτικής διαδρομής ανάμεσα στα δύο κάτοπτρα, u η σταθερά ταχύτητας και t ο χρόνος. Με $\bar{\nu}$ συμβολίζεται η συχνότητα σε κυματάριθμους, η ένταση με I και H ο συντελεστής διόρθωσης, συγκεκριμένος ανάλογα τη συχνότητα και για το αντίστοιχο όργανο.

Τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα, όπως προαναφέρθηκε. Η υπεροχή τους οφείλεται στην ύπαρξη του συμβολόμετρου αλλά και στο μετασχηματισμό Fourier που πραγματοποιείται στο σήμα [1,3,5]. Παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία (υψηλότερο λόγο S/N) καθώς διαθέτουν κυκλικό άνοιγμα αντί για σχισμή, επιτρέποντας έτσι τη διέλευση δέσμης με μεγαλύτερη έκταση. Επιπλέον, καθώς όλες οι συχνότητες καταγράφονται ταυτόχρονα, ο χρόνος που διαρκεί μια σάρωση είναι πολύ μικρός, και μάλιστα της τάξης του δευτερολέπτου. Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί και η μεγάλη διακριτική ικανότητα και ακρίβεια που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα όργανα. Η ακρίβεια του μήκους κύματος επιτυγχάνεται μέσω της ύπαρξης ενός laser αναφοράς που χρησιμοποιείται για βαθμονόμηση, με πιο συνηθισμένο το He-Ne, ενώ η κατάλληλη διαμόρφωση των

συχνοτήτων επιτυγχάνει τον αποκλεισμό εξωτερικού φωτισμού αλλά και φαινομένων που συμβαίνουν στο εσωτερικό (π.χ. φωταύγεια), καταγράφοντας ένα καθαρό σήμα. Τέλος, είναι μια απλή διάταξη που, συνδυάζοντας την με ηλεκτρονικό υπολογιστή, μπορεί να αποτελέσει ένα δυνατό εργαλείο για τη λήψη και επεξεργασία δεδομένων.

Τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier, μετά από προσαρμογή κατάλληλου εξαρτήματος, έχουν την ικανότητα λήψης φασμάτων και για υγρά ή αδιαφανή υλικά, χωρίς την απαίτηση κάποιας ιδιαίτερης επεξεργασίας. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (*Attenuated Total Reflection- ATR*) [1], και οφείλεται στο φαινόμενο της ολικής ανάκλασης που υπόκειται μια δέσμη κατά τη διέλευση της από μέσο με υψηλότερο δείκτη διάθλασης σε χαμηλότερο.

Για τη λήψη του φάσματος, το δείγμα τοποθετείται πάνω σε κρύσταλλο που μπορεί να απαρτίζεται από σεληνιούχο ψευδάργυρο, γερμάνιο ή να αποτελεί διαμάντι. Στη μια μεριά του κρυστάλλου αυτού προσπίπτει η δέσμη υπερύθρου και ανακλάται εντός του. Ο αριθμός των ανακλάσεων στο εσωτερικό του επηρεάζεται, τόσο από τη γωνία πρόσπτωσης, όσο και από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του κρυστάλλου. Συνεπώς, όταν η δέσμη συναντά κατά την ανάκλαση τη διεπιφάνεια δείγματος-κρυστάλλου, διεισδύει στο δείγμα, με αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης της, λόγω απορρόφησης συγκεκριμένων συχνοτήτων από το δείγμα. Με την καταγραφή της έντασης αυτής θα παραχθεί και το φάσμα.

Συνοψίζοντας, είναι ιδιαίτερα φανερό πως η φασματοσκοπία υπερύθρου συνιστά μια εξέχουσα τεχνική, καθώς παρέχει τη δυνατότητα ποιοτικού, αλλά και ποσοτικού χαρακτηρισμού ενός μεγάλου εύρους δειγμάτων.

3.4 Βιβλιογραφία

- [1] Γ. Στογιαννίδης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2019).
- [2] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, *Photosynthesis Research*, 101 (2009), 157.
- [3] A. A. Ismail, F. R. van de Voort, J. Sedman, *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 18 (1997), 93.
- [4] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. ATTS-Analytical Techniques in the Sciences Series, Wiley (2004).
- [5] T. Hasegawa, *Quantitative Infrared Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter*, Springer (2017).
- [6] Γ. Ε. Κουτσοπίδης, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Αθήνα (2018).

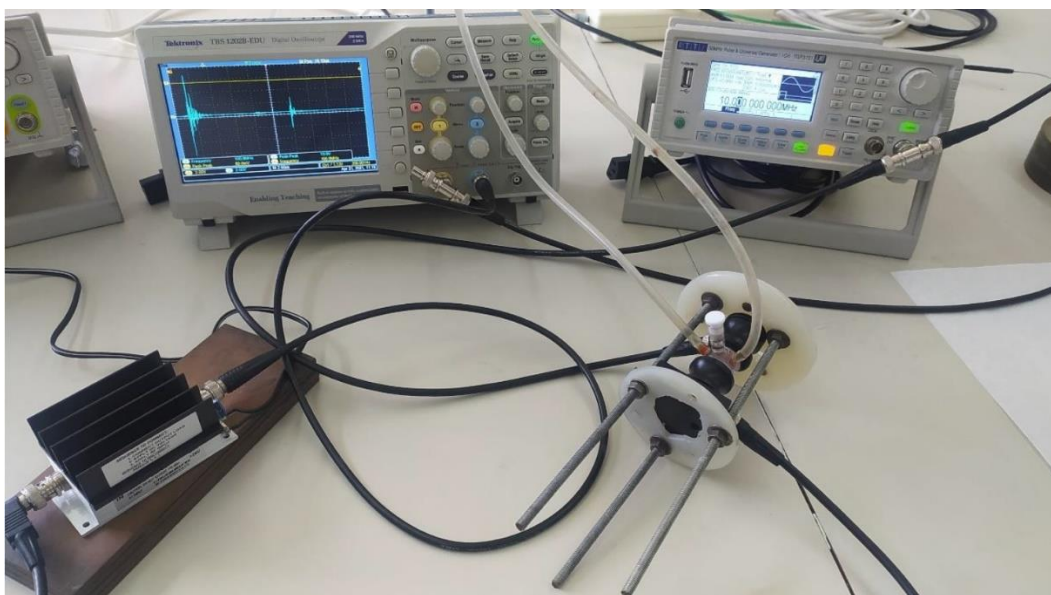
Κεφάλαιο 4: Παρασκευή διαλυμάτων και πειραματικές διατάξεις

4.1 Παρασκευή διαλυμάτων Ισοπεντυλικής Αλκοόλης

Για τις ανάγκες των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν άνυδρη ισοπεντυλική αλκοόλη υψηλής καθαρότητας (*Merck*, 99.7%), τριπλά απεσταγμένο H_2O και άνυδρος τετραχλωράνθρακας υψηλής καθαρότητας (*Aldrich*, 99.8%), διαδικασίες χωρίς περεταίρω καθαρισμού. Για την παρασκευή των δύο τύπων διαλυμάτων (Αλκοόλης- H_2O και Αλκοόλης-Τετραχλωράνθρακα) ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία. Κατάλληλος όγκος της αλκοόλης αραιώθηκε στον αντίστοιχο διαλύτη, παράγοντας δείγματα συγκέντρωσης 294 mM. Στη συνέχεια, μέσω της διαδοχικής αραιώσης, παρασκευάστηκαν τα δείγματα συγκέντρωσης 200, 100, 50, 20, 10, 5, 1 και 0.5 mM. Τέλος, προετοιμάστηκαν δείγματα καθαρής αλκοόλης, καθαρού νερού και καθαρού τετραχλωράνθρακα για τις μετρήσεις αναφοράς.

4.2 Πειραματική Διάταξη Φασματοσκοπίας Υπερήχων (Τεχνική transmission)

Η διερεύνηση του χρόνου αποκατάστασης υδατικών διαλυμάτων με υπερήχους δεν απαιτεί εξεζητημένες πειραματικές διατάξεις και υποσυστήματα. Αντιθέτως, η οργανολογία είναι εύκολα προσβάσιμη και αρκετά οικονομική, καθιστώντας ανάλογες τεχνικές από τις πιο δημοφιλείς για τη μελέτη αντίστοιχων συστημάτων. Μία από αυτές είναι και η τεχνική διέλευσης (*transmission*), η οποία χρειάζεται μια γεννήτρια παλμών, ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο για τη μετατροπή του ηλεκτρικού σήματος σε μηχανικό, μία κυψελίδα, ένα ακόμα πιεζοηλεκτρικό για να εκτελέσει την αντίστροφη μετατροπή, και έναν παλμογράφο για την απεικόνιση του αποσβένοντος σήματος (σχήμα 4.1)



Σχήμα 4.1 Φωτογραφία πειραματικής διάταξης της τεχνικής transmission. Διακρίνονται η ψηφιακή γεννήτρια παλμών (πίσω δεξιά), ο παλμογράφος (πίσω αριστερά), η κυψελίδα με τα δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία (μπροστά δεξιά) και ο ενισχυτής του σήματος (μπροστά αριστερά) [1].

Η γεννήτρια παλμών παίζει σημαντικό ρόλο στην εξαγωγή των μετρήσεων, για αυτό και είναι απαραίτητο να παρουσιάζει υψηλή ακρίβεια στη συχνότητα που εκπέμπει και ικανότητα να παράγει διαφορετικές κυματομορφές (τριγωνική, τετραγωνική, ημιτονοειδές, gaussian κ.α.), τι οποίες στη συνέχεια να μετατρέπει σε παλμούς. Η χρονική διάρκεια του παλμού θα πρέπει να ορίζεται με εύκολο τρόπο, ώστε να επιτρέπει τη μελέτη ποικίλων συστημάτων (μικρά μόρια απαιτούν μικρούς χρονικά παλμούς, ενώ τα μακρομόρια παλμούς μεγαλύτερης διάρκειας). Ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δοθεί και στην ανάγκη ελέγχου του ρυθμού επανάληψης (*repetition rate*) του κυματοπακέτου, καθώς και στο εύρος του. Η γεννήτρια που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη μελέτη είναι από την εταιρία TTI, μοντέλο TGP3151 με ένα κανάλι εξόδου και συχνότητα έως 50 MHz.

Το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο/μετατροπέας δεν θα μπορούσε να απουσιάζει καθώς είναι υπεύθυνο για την παραγωγή και λήψη/καταγραφή του ακουστικού κύματος. Η λειτουργία του είναι να μετατρέπει το ηλεκτρικό κύμα σε ηχητικό και αντιστρόφως. Στην τεχνική της παλμού/ηχούς, το ίδιο πιεζοηλεκτρικό μπορεί να εκτελεί ταυτόχρονα και τις δύο εργασίες, εκπέμποντας ένα ακουστικό κύμα, και αφού αυτό διατρέξει το διάλυμα, να το λάβει. Είναι, δηλαδή, ο πομπός και ο δέκτης. Στη τεχνική διέλευσης γίνεται χρήση δύο πιεζοηλεκτρικών με το ένα να παράγει το

ακουστικό κύμα και το άλλο να το λαμβάνει. Η επιλογή του κατάλληλου πιεζοηλεκτρικού γίνεται με κριτήρια το εύρος συχνοτήτων, την εφαρμογή αλλά και το υλικό που μελετάται. Για εκτεταμένο εύρος συχνοτήτων είναι πιθανό να απαιτείται πάνω από μια πιεζοηλεκτρική κεφαλή, ικανή να ανταποκριθεί σε διαφορετικό εύρος συχνοτήτων. Για τις μετρήσεις που εκτελέστηκαν στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν πιεζοηλεκτρικά στοιχεία *Olympus V111-RB* κεντρικής συχνότητας 10 MHz.

Το gel υπερήχων εξασφαλίζει την ορθή διάδοση του ακουστικού κύματος από τον πομπό προς το δέκτη χωρίς παρεμβολές, όπως κάποια φυσαλίδα αέρος στην επιφάνεια επαφής της πιεζοηλεκτρικής κεφαλής με την κυψελίδα. Επιτρέπει την καλύτερη επαφή μεταξύ των δύο και διευκολύνει τη μετάδοση του ηχητικού κύματος ανάμεσά τους. Υπάρχουν κοινά υλικά για αυτή τη χρήση, όπως το γράσο, η γλυκερίνη και το μέλι (κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες), ωστόσο έχουν αναπτυχθεί και εμπορικές λύσεις. Για το μελετώμενο εύρος θερμοκρασιών 10-22° C, κρίθηκε επαρκής η εμπορική ιατρική υπερηχογραφική γέλη (*gel*).

Στην παρούσα μελέτη, ως δοχείο τοποθέτησης του δείγματος επιλέχθηκε μια κυψελίδα, η οποία έρχεται σε επαφή με τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία όπως προαναφέρθηκε. Εξυπηρετεί στις περιπτώσεις που η ποσότητα του διαλύματος είναι περιορισμένη καθώς απαιτούνται μόνο μερικά ml. Κριτήρια επιλογής της κατάλληλης κυψελίδας είναι η αντοχή της σε υγρά διαλύματα και διαλύτες (οξέα, βάσεις ή οργανικοί διαλύτες), η δυνατότητα της να θερμοστατηθεί στο επιθυμητό εύρος θερμοκρασίας και η μικρότερη δυνατή επίδραση των τοιχωμάτων της στις μετρήσεις, δηλαδή λεπτά τοιχώματα. Η κυψελίδα χαλαζία (*quartz*) όγκου 1.5 ml. που χρησιμοποιήθηκε ικανοποιεί τα παραπάνω. Η θερμοστάτηση εξασφαλίστηκε μέσω εξωτερικού συστήματος κυκλοφορίας με ακρίβεια στη ρύθμιση της θερμοκρασίας $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

Τέλος, ο παλμογράφος μπορεί να θεωρηθεί ίσως και το πιο σημαντικό όργανο στην πειραματική διάταξη λόγω των πολλαπλών του ρόλων. Πρώτον, έχει τη δυνατότητα να ελέγχει και να καταγράφει με ακρίβεια τις επιθυμητές ιδιότητες του παραγόμενου από τη γεννήτρια παλμού. Δεύτερον, είναι αποκλειστικά υπεύθυνος για την εξαγωγή του παλμού σε ψηφιακό αρχείο, επιτρέποντας έτσι την περεταίρω επεξεργασία και μετα-ανάλυση του, που οδηγεί σε καλύτερο χειρισμό δεδομένων. Τρίτον, έχει λειτουργία υψηλής δειγματοληψίας (128 *sampling*) και μετασχηματισμού

Fourier (*Fast Fourier Transform- FFT*), χωρίς την ανάγκη εξωτερικών συστημάτων. Χρησιμοποιήθηκε παλμογράφος της εταιρίας Tectronix, μοντέλο TBS 1202B-EDU με δύο κανάλια εισόδου και συχνότητας 200 MHz. Περεταίρω πληροφορίες για την οργανολογία και το πρωτόκολλο μετρήσεων υπάρχουν στο Παράρτημα Π1.

4.3 Πειραματική διάταξη ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας (ultrasonically induced birefringence)

Η μελέτη με την τεχνική της ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας (*ultrasonically induced birefringence*) επιτρέπει την παρατήρηση της κίνησης των μορίων σε ένα διάλυμα, αξιοποιώντας ένα μηχανικό κύμα (υπέρηχος) και ένα ηλεκτρομαγνητικό (δέσμη laser). Παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία και επιτρέπει σε ένα μεγάλο εύρος υλικών να μελετηθούν, όπως τα υλικά υψηλού συντελεστή απόσβεσης. Η πειραματική της διάταξη περιλαμβάνει αρκετά κοινά όργανα με την τεχνική της διέλευσης που αναλύθηκε παραπάνω. Αναφορικά, αυτά είναι το laser He-Ne, η θερμοστατούμενη κυψελίδα, η ψηφιακή γεννήτρια παλμών, ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο (*Olympus* PHYWE 13920-01 κεντρικής συχνότητας 800kHz), ιατρική γέλη, τα οπτικά στοιχεία, ο φωτοανιχνευτής και ο ψηφιακός παλμογράφος. Οι προσθήκες δηλαδή περιλαμβάνουν το laser, τα οπτικά στοιχεία και τον φωτοανιχνευτή.

Το laser είναι το όργανο που ανιχνεύει τη διέγερση στο δείγμα. Η μονοχρωματική δέσμη είναι απαραίτητη για να μπορέσουν να εντοπιστούν οι μεταβολές που προκαλεί το ακουστικό κύμα στο υλικό. Για τη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήσαμε laser αερίου He-Ne *Siemens* LGK 7672 (5mW, 632.8nm).

Τα οπτικά στοιχεία που προστίθενται στη διάταξη εξασφαλίζουν ότι το σήμα που θα φτάσει στο φωτοανιχνευτή οφείλεται μόνο στο φαινόμενο που συμβαίνει στο εσωτερικό του διαλύματος. Αυτά μπορούν να είναι πολωτικά φίλτρα ή αναλυτής $\lambda/4$. Οι πολωτές τοποθετούνται κατάλληλα (κάθετα ή με απόκλιση 5-15°) ανάλογα με τη μέθοδο, ενώ στην παρούσα εργασία ο αναλυτής $\lambda/4$ τοποθετήθηκε μετά το δείγμα.

Τέλος, ο φωτοανιχνευτής αποτελεί απαραίτητη προσθήκη για τη λήψη της δέσμης, αφού αυτή διαπεράσει το δείγμα. Μέγιστης σημασίας είναι η διακριτική του

ικανότητα καθώς θα πρέπει να μπορεί να ανιχνεύει μικρής διάρκειας φαινόμενα, όπως είναι και αυτό της διπλοθλαστικότητας (από μερικά ms μέχρι και λίγα μ s). Μικρότερα μόρια εμφανίζουν και μικρότερους χρόνους. Για τις ανάγκες των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ο φωτοανιχνευτής *Melles Griot Universal Optical Power Meter 13PDC001* μέγιστης συχνότητας ανανέωσης 50 kHz. Περαιτέρω πληροφορίες για την οργανολογία και το πρωτόκολλο μετρήσεων μπορούν να αναζητηθούν στο Παράρτημα Π2.

4.4 Πειραματική διάταξη Φασματοσκοπίας Απορρόφησης Υπερύθρου. Η τεχνική της Αποσβενόμενης Ολικής Ανάκλασης (ATR)

Η λήψη των φασμάτων υπερύθρου πραγματοποιήθηκε μέσω του φασματογράφου *Alpha (Bruker)* στην περιοχή $600-4000\text{ cm}^{-1}$. Προσαρμόστηκε ειδικό εξάρτημα ATR με κρύσταλλο *ZnSE*, που στην πραγματικότητα πρόκειται για μια παράλληλη πλάκα με εκτεθειμένη την άνω επιφάνεια. Όπως προαναφέρθηκε, ο αριθμός των ανακλάσεων εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης, το μήκος αλλά και το πάχος του κρύσταλλου. Το βάθος διείσδυσης συνδέεται με τη γωνία πρόσπτωσης αλλά και τον δείκτη διάθλασης και συνήθως τιμή του είναι έως τα 5-20 μm . Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων, η ανάλυση ορίστηκε στα 2 cm^{-1} , ενώ χρειάστηκαν μόνο μερικές σταγόνες για τη συλλογή των φασμάτων. Με το πέρας της κάθε μέτρησης, ο κρύσταλλος απολυμάνθηκε προσεκτικά με υψηλής καθαρότητας ισοπροπανόλη ενώ γινόταν τακτικός έλεγχος της επιφάνειας του για την παραμονή υπολειμμάτων από προηγούμενα πειράματα.



Σχήμα 4.2 Φασματογράφος υπερύθρου (FTIR), μοντέλο Alpha, Bruker με προσαρμοσμένο εξάρτημα ολικής ανάκλασης (ATR).[3]

4.5 Πειραματική διάταξη για μετρήσεις πυκνότητας

Οι μετρήσεις της πυκνότητας των δειγμάτων έγιναν μέσω του πυκνόμετρου *Mettler/Paar DMA 40*. Το συγκεκριμένο όργανο δεν εξάγει άμεσα την πυκνότητα του διαλύματος, αλλά το βάρος του όταν βρίσκεται στο σωλήνα μέτρησης. Για να υπολογίσουμε την πυκνότητα είναι σημαντικό να έχουν μετρηθεί πρώτα το βάρος του αέρα και του νερού. Το πυκνόμετρο διαθέτει εσωτερικό σωλήνα σχήματος U δύο εξόδων, με δυνατότητα ροής υγρού για θερμοστάτηση του δείγματος, συνδεδεμένη με εξωτερικό υδατόλουτρο. Περεταίρω πληροφορίες για την οργανολογία και τις μαθηματικές σχέσεις για τον υπολογισμό της πυκνότητας υπάρχουν στο Παράρτημα Π4.

4.6 Πειραματική διάταξη για μετρήσεις ιξώδους

Για τις μετρήσεις του κινηματικού και του δυναμικού ιξώδους χρησιμοποιήθηκε το αυτόματο ιξωδόμετρο *Schott Gerate (AVS 310)*. Αποτελείται από ένα σύστημα θερμοστάτησης με λουτρό χωρητικότητας 20 L και εξωτερικό σύστημα ψύξης, τον αυτόματο καταγραφέα χρόνου ροής και βάση στήριξης του ιξωδομετρικού σωλήνα για την εμβάπτιση του μέσα στο λουτρό. Ο σωλήνας που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο *Micro Ubelhode* χωρητικότητας 3 ml και σταθεράς $K=0.003$. Η ακρίβεια

θερμοστάτησης του συστήματος είναι της τάξης $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, ενώ το εύρος των θερμοκρασιών που μπορούμε να μετρήσουμε κυμαίνεται από -25°C μέχρι $+50^{\circ}\text{C}$ ανάλογα πάντα με το υγρό που χρησιμοποιείται για την ψύξη και τη θέρμανση. Εφόσον ακολουθήθηκαν οι οδηγίες του κατασκευαστή, επιτεύχθηκαν ακριβείς μετρήσεις κινητικού ιξώδους με σφάλμα μικρότερο του 1%. Για τη μέτρηση του δυναμικού ιξώδους, το μόνο που απαιτείται είναι ο πολλαπλασιασμός του κινητικού ιξώδους επί την πυκνότητα του διαλύματος σε μία συγκεκριμένη συγκέντρωση και θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση $n=\rho\nu$, με n να είναι το δυναμικό ιξώδες, ρ η πυκνότητα και ν το μετρούμενο κινητικό ιξώδες. Περαιτέρω πληροφορίες για την οργανολογία και το πρωτόκολλο μετρήσεων βρίσκονται στο Παράρτημα Π5.

4.7 Βιβλιογραφία

- [1] Μ. Ρίσβα, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2022).
- [2] Κ. Κουδέρης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2020).
- [3] Γ. Στογιαννίδης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2019).

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα

5.1 Αποτελέσματα Δονητικής Φασματοσκοπίας Απορρόφησης Υπερήχου

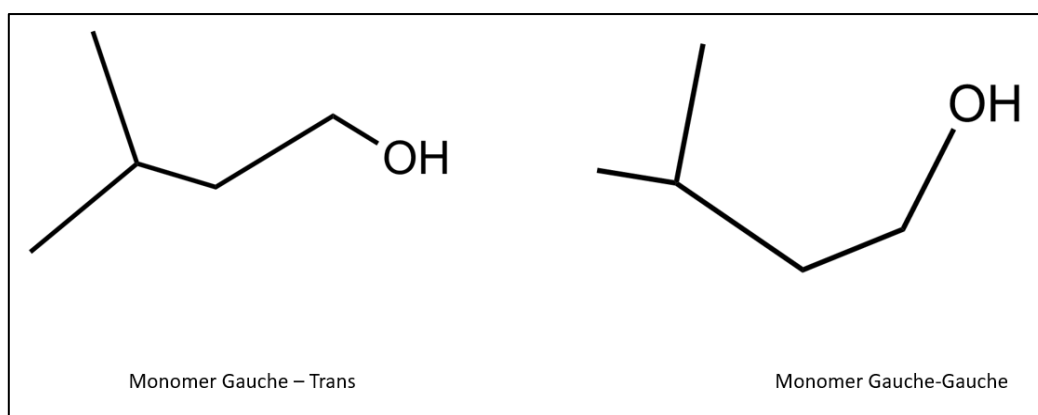
Σύμφωνα με όλα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι η δονητική φασματοσκοπία είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο, καθώς έχει την ικανότητα να ανιχνεύσει και να ταυτοποιήσει τις διάφορες δομές που σχηματίζονται μέσω δεσμών υδρογόνου σε ένα διάλυμα. Οι μεταβολές της συγκέντρωσης σε ένα διάλυμα προκαλούν τροποποιήσεις στα δονητικά φάσματα. Οι τροποποιήσεις αυτές αποτελούν με τη σειρά τους μια ποιοτική αναπαράσταση των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη δημιουργία και καταστροφή των δεσμών υδρογόνου. Ο διμερισμός και ο πολυμερισμός αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα ως φαινόμενα που παρατηρούνται στις αλκοόλες, και ανιχνεύονται ως μεταβολές μιας συγκεκριμένης φασματικής περιοχής ενός πειραματικού δονητικού φάσματος υπερύθρου.

Σε ένα σύστημα αποτελούμενο από μια αλκοόλη και έναν διαλύτη, υπάρχουν ποικίλες διαμορφώσεις των συστατικών στο διάλυμα. Αυτό ισχύει και στην περίπτωση της ισοπεντυλικής αλκοόλης, είτε ο διαλύτης είναι H_2O είτε CCl_4 . Το νερό, ένας πολικός διαλύτης, αυξάνει τους δεσμούς υδρογόνου που εμφανίζονται στο σύστημα. Ο τετραχλωράνθρακας από την άλλη, ένας μη-πολικός διαλύτης, δεν προσθέτει νέους δεσμούς υδρογόνου. Η Δονητική φασματοσκοπία επιτρέπει την ανίχνευση της πληθώρας αυτών των διαμορφώσεων, μέσω των κορυφών που εμφανίζονται στα φάσματα απορρόφησης. Το είδος του διαλύτη δεν επηρεάζει την ύπαρξη αυτών των δομών, αλλά επηρεάζει η ποσότητα του, η συγκέντρωση του δηλαδή στο διάλυμα και, μεταβάλλοντας τους πληθυσμούς των δομικών ειδών, μεταβάλλονται με τη σειρά τους και οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του διαλύματος της αλκοόλης.

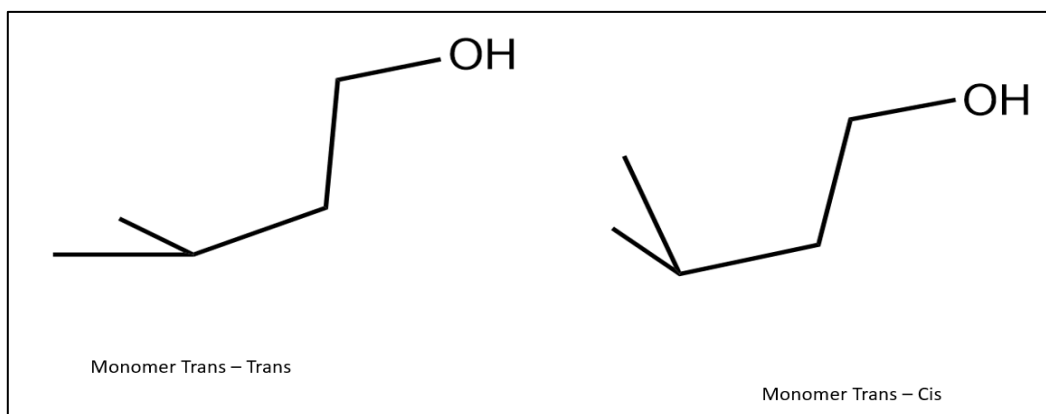
Η γενική δομή ισοπεντυλικής αλκοόλης-διαλύτη, μπορεί να θεωρηθεί ως ένα αυτοσυσχετιζόμενο αλκοολικό σύστημα, αποτελούμενο από μονομερούς ομάδες και μονομερή, που με τη σειρά τους σχηματίζουν γραμμικά διμερή, αλλά και ολιγομερή ανώτερης τάξης (τριμερή, τετραμερή, κ.α.) σε γραμμική ή και κυκλική διαμόρφωση, τα οποία όμως παρουσιάζουν πρόβλημα σταθεροποίησης σε σχέση με τα διμερή [1-6].

Όλα αυτά τα είδη συμμετέχουν σε χημικές ισορροπίες που επηρεάζονται από τις μεταβολές στη συγκέντρωση.

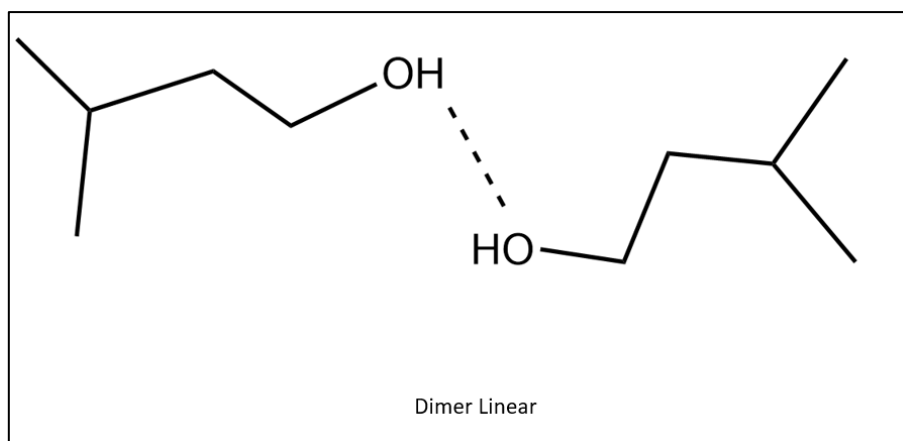
Στα μονομερή παρατηρούνται χαρακτηριστικές περιστροφικές διαμορφώσεις trans-trans, gauche-gauche, gauche-trans και trans-cis ισομερή, εξαιτίας της περιστροφής του OH δεσμού γύρω από τον άξονα του C-O (σχήματα 5.1-5.2). Καθώς τα μόρια της αλκοόλης συνεργάζονται στο σύστημα, δημιουργούνται και περιπλοκότερες δομές όπως προαναφέρθηκε (σχήματα 5.3-5.5).



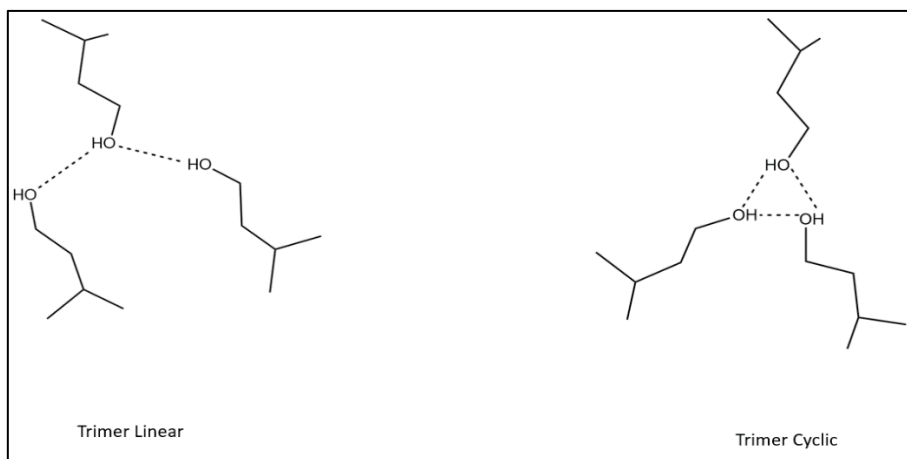
Σχήμα 5.1 Ισομερή *Gauche-Trans* (αριστερά) και *Gauche-Gauche* (δεξιά)



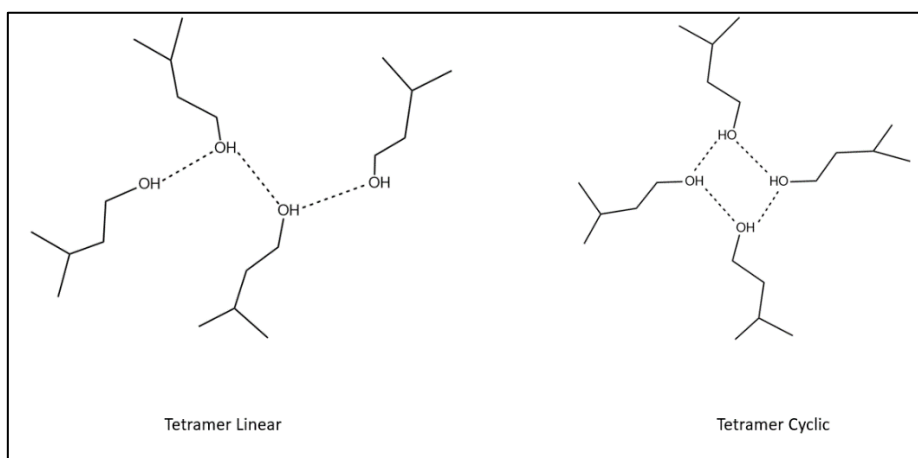
Σχήμα 5.2 Ισομερή *Trans-Trans* (αριστερά) και *Trans-Cis* (δεξιά)



Σχήμα 5.3 Διμερές Γραμμικής Διαμόρφωσης



Σχήμα 5.4 Τριμερή Γραμμικής και Κυκλικής Διαμόρφωσης



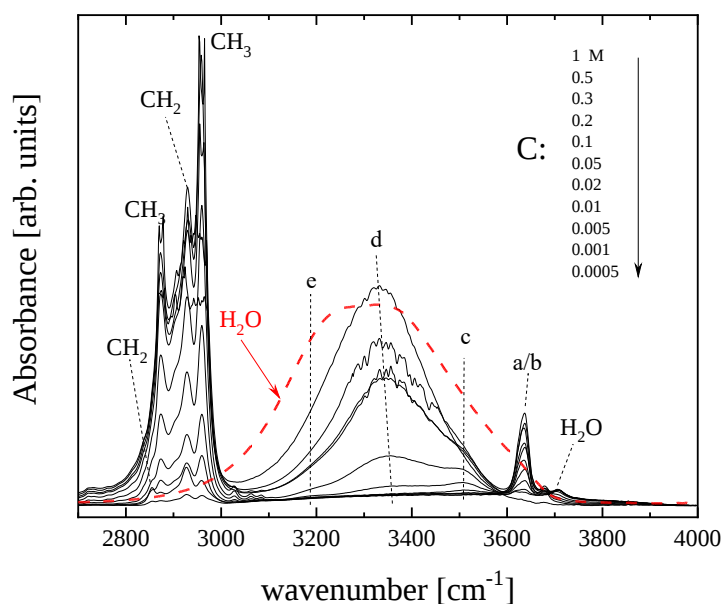
Σχήμα 5.5 Τετραμερή Γραμμικής και Κυκλικής Διαμόρφωσης

Η ύπαρξη τέτοιων δομικών οργανώσεων προκαλεί φασματικές αλλαγές που παρουσιάζουν και την έκταση των δεσμών υδρογόνου στο σύστημα. Καθώς η μη-συσχετισμένη χαρακτηριστική ομάδα OH, είναι παρούσα σε μια ακριανή θέση κάθε είδους ολιγομερών, ανεξάρτητα από τον αριθμό των μονομερών μονάδων που χρειάζονται για τη δημιουργία των πολυμερικών αυτών ειδών, η αντίστοιχη κορυφή στο φάσμα υπερύθρου θα περιλαμβάνει συνεισφορές από όλα τα όμοια ολιγομερή, τα οποία κατέχουν αυτές τις μη-συσχετισμένες ομάδες OH. Η συσχετισμένη ομάδα OH συνδέεται μέσω δεσμού υδρογόνου με την πλευρά που υπάρχει υδρογόνο, στην άλλη άκρη των συσχετισμένων ειδών. Μπορεί να ανιχνευθεί, τόσο στη θέση του οξυγόνου όσο και σε αυτή του υδρογόνου, αλλά αυτή τη φορά στο εσωτερικό των συσχετισμένων ειδών, τα οποία αποτελούνται από τρία ή περισσότερα μονομερή είδη. Αναμένονται λοιπόν δύο χαρακτηριστικές κορυφές στα φάσματα.

Στη συγκεκριμένη μελέτη επιλέχθηκε το σύστημα ισοπεντυλικής αλκοόλης με νερό με σκοπό την άντληση πληροφοριών για την αλκοόλη και τους δεσμούς που αναπτύσσονται, καθώς έχει ήδη προηγηθεί μελέτη με τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη. Και τα δύο στοιχεία του συστήματος αποτελούνται από δεσμούς υδρογόνου, παρουσιάζουν όμως σημαντικές διαφορές. Η αλκοόλη παρέχει το ενδεχόμενο ενός πιθανού δεσμού υδρογόνου ανά μόριο, καθώς και δύο πιθανούς αποδέκτες δεσμών. Το νερό από την άλλη αποτελείται από μια τρισδιάστατη δομή που εμπεριέχει δεσμούς υδρογόνου. Οι αλκοόλες επίσης έχουν έναν αμφίφιλο χαρακτήρα, καθώς αποτελούνται από ένα πολικό υδροξυλικό κομμάτι που είναι υδρόφιλο και ένα μη-πολικό αλκυλικό κομμάτι που είναι υδρόφοβο. Εξαιτίας αυτού του χαρακτήρα, εμφανίζονται κάποιες ιδιαίτερες συνθήκες για τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου. Τέλος, οι αλκοόλες είναι ικανές να διαλυθούν, τόσο σε πολικούς, όσο και σε μη-πολικούς διαλύτες [7-9].

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα πειραματικά φάσματα απορρόφησης υπερύθρου στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων για όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν και σε θερμοκρασία δωματίου για το διάλυμα ισοπεντυλικής αλκοόλης-τετραχλωράνθρακα. Παρατίθεται και το φάσμα του καθαρού νερού για λόγους σύγκρισης. Εντοπίστηκαν οι παρακάτω φασματικές κορυφές και αποδίδονται ακολούθως:

- ~2800 έως 3000 cm^{-1} : λειτουργικές ομάδες CH_2 και CH_3 .
- ~3200 και 3380 cm^{-1} : Κορυφές **e** και **d**, προσδίδονται στις ομάδες υδροξυλίου που βρίσκονται εσωτερικά των ολιγομερών που ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου.
- ~3500 cm^{-1} : Κορυφή **c**, αποδίδεται σε δότες δεσμών υδρογόνου που βρίσκονται σε πλευρικές ομάδες ολιγομερών ανοιχτής αλυσίδας.
- ~3622 cm^{-1} : Κορυφή **b**, αποδίδεται σε υδροξυλικές ομάδες μορίων που δεν έχουν δεσμούς υδρογόνου [10,11].
- ~3638 cm^{-1} : Κορυφή **a**, αποδίδεται σε αποδέκτες δεσμών υδρογόνου που βρίσκονται σε πλευρικές θέσεις ολιγομερών ανοιχτής αλυσίδας.
- ~3800 cm^{-1} : ίχνη μοριακού νερού [12-16].

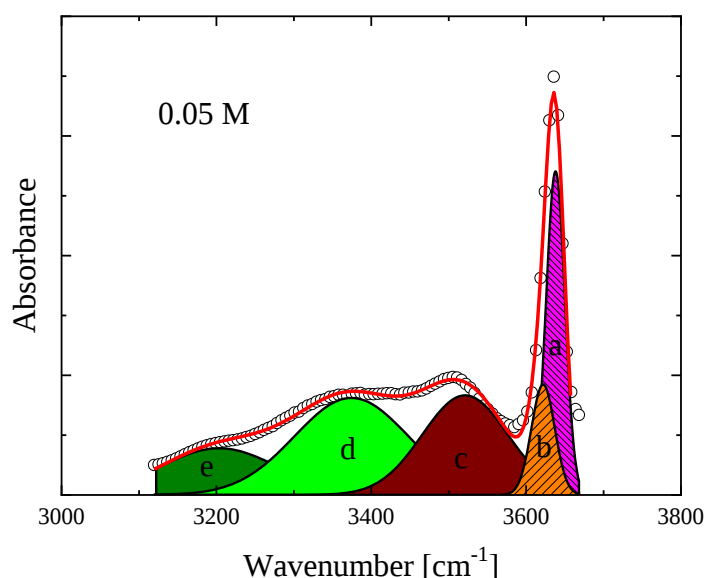


Σχήμα 5.6 Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου για το σύστημα ισοπεντυλικής αλκοόλης-τετραχλωράνθρακα στην περιοχή δονήσεων τάσης των $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ και $-\text{OH}$ χαρακτηριστικών ομάδων σε θερμοκρασία δωματίου και για διάφορες συγκεντρώσεις. Δίνεται και το φάσμα καθαρού νερού διαλύτη για σύγκριση.

Πραγματοποιήθηκε επίσης διαδικασία προσαρμογής των φασμάτων, ώστε να εντοπιστούν οι συνεισφορές στα φάσματα απορρόφησης. Χρησιμοποιήθηκε άθροισμα πέντε κατανομών Voight, εφαρμόζοντας τη μη-γραμμική μέθοδο ελάχιστων

τετραγώνων των Levenberg και Marquardt. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η προσαρμογή των φασμάτων σε διάλυμα αλκοόλης- τετραχλωράνθρακα, συγκέντρωσης 0.05 M και γίνεται η απόδοση ως εξής:

- Κορυφές c, d, e: συνεισφορές γραμμικών διμερών, όσο και γραμμικών και κυκλικών τριμερών και τετραμερών ειδών.
- Κορυφή b: συνεισφορές μονομερών Gauche-Gauche και γραμμικών διμερών
- Κορυφή a: μονομερή Gauche-Gauche, Gauche-Trans, Trans-Trans και Trans-Cis, καθώς και γραμμικά διμερή, τριμερή και τετραμερή.

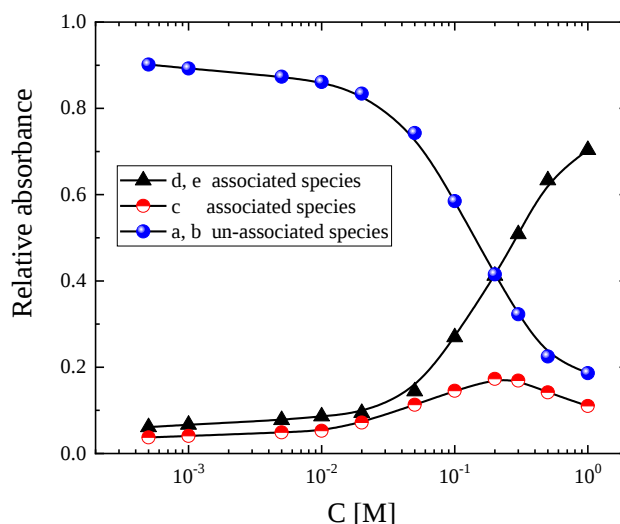


Σχήμα 5.7 Απεικόνιση προσαρμογής του φάσματος απορρόφησης υπέρυθρου στην περιοχή τάσης του OH. Με ανοιχτούς κύκλους συμβολίζονται τα πειραματικά δεδομένα, με έντονες γραμμές οι ολικές καμπύλες προσαρμογής και με λεπτές γραμμές οι επιμέρους δονήσεις.

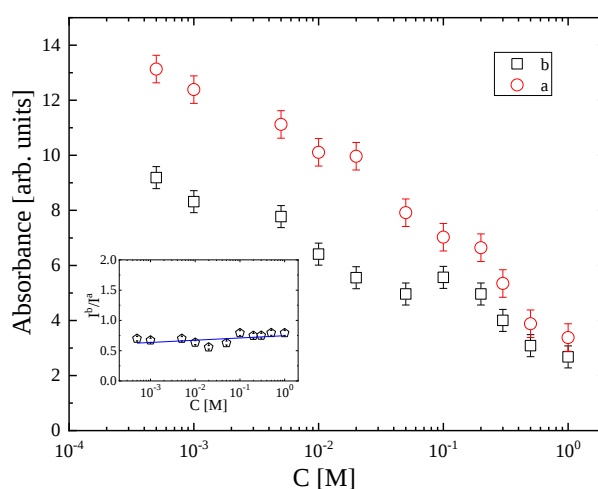
Φαίνεται λοιπόν, πως είναι λανθασμένη η απόδοση των κορυφών σε ένα μόνο είδος, καθώς αυτές τελικά είναι υπέρθεση όλων των συνεισφορών. Μπορούμε να ισχυριστούμε ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται κατά βάση μονομερή είδη, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις κατά βάση πολυμερή, αλλά όχι αποκλειστικά ένα είδος αυτών. Και με τη μεταβολή του διαλύτη, μεταβάλλονται και οι πληθυσμοί των

ειδών, τροποποιώντας αντίστοιχα τα φάσματα υπερύθρου και εν τέλη τις φυσικοχημικές ιδιότητες του συστήματος.

Τον ισχυρισμό αυτό επιβεβαιώνουν και τα σχήματα που ακολουθούν, τα οποία ποσοτικοποιούν τα δομικά είδη που αναφέρθηκαν.



Σχήμα 5.9 Γράφημα των σχετικών συγκεντρώσεων των συσχετισμένων και μη-συσχετισμένων ειδών που εμφανίζονται στη δομή του διαλύματος ισοπεντυλικής αλκοόλης-τετραχλωράνθρακα συναρτήσει της συγκέντρωσης. Ο υπολογισμός βασίζεται στη διαδικασία προσαρμογής των δεδομένων, όπως περιγράφεται παραπάνω.



Σχήμα 5.10 Γράφημα σχετικής απορρόφησης των μη-συσχετισμένων ειδών a,b που εμφανίζονται στο σύστημα ισοπεντυλικής αλκοόλης- τετραχλωράνθρακα. συναρτήσει της συγκέντρωσης.

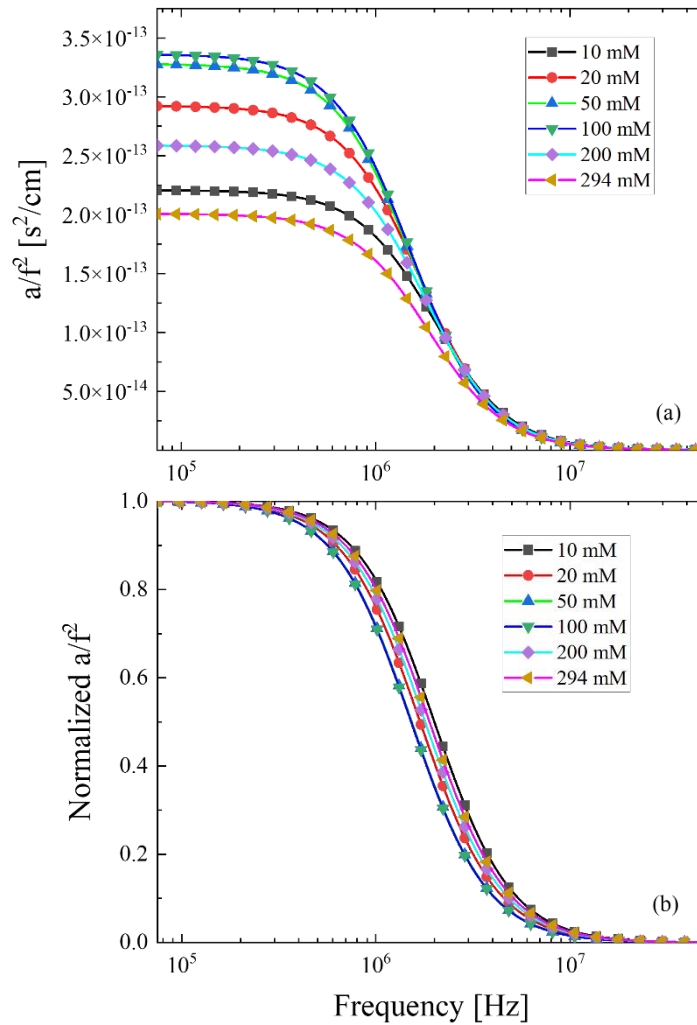
5.2 Αποτελέσματα Ακουστικής Φασματοσκοπίας με την τεχνική Transmission.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μια από τις ακουστικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη του συγκεκριμένου συστήματος είναι αυτή του Transmission. Η πειραματική της διάταξη και διαδικασία παρατίθενται λεπτομερώς στο Παράρτημα Π1. Το εύρος συχνοτήτων που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είναι από 400 έως 900 kHz, με βηματισμό 100 kHz, και από 1 έως 50 MHz με βηματισμό 1 MHz. Η περεταίρω ανάλυση των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια κώδικα και του προγράμματος Octave-5.1.0.0 (GUI), ένα πρόγραμμα ανοιχτού κώδικα (open source), αντίστοιχο του εμπορικού MATLAB. Αναλυτικές πληροφορίες παρουσιάζονται στο Παράρτημα Π5. Τα δύο βασικά μεγέθη που εξάγονται μέσω της προαναφερθείσας τεχνικής είναι η ταχύτητα του υπερήχου, αλλά και ο ανηγμένος συντελεστής απόσβεσης (a/f^2).

Κατασκευάστηκαν έτσι διαγράμματα του ανηγμένου συντελεστή απόσβεσης (a/f^2) συναρτήσει της συχνότητας του υπερήχου για υδατικά διαλύματα ισοπεντυλικής αλκοόλης, σε σταθερή θερμοκρασία 20°C (Σχήμα 5.11). Ειδικότερα, στο Σχήμα 5.11(a) απεικονίζεται η εξάρτηση του ανηγμένου συντελεστή απόσβεσης (a/f^2) από τη συχνότητα για διαλύματα συγκέντρωσης αλκοόλης από 10 έως 294 mM, ενώ, στο Σχήμα 5.11(b) παρουσιάζεται η κανονικοποιημένη μορφή του (a).

Τα πειραματικά δεδομένα έχουν προσαρμοστεί με μεμονωμένη εξίσωση τύπου Debye:

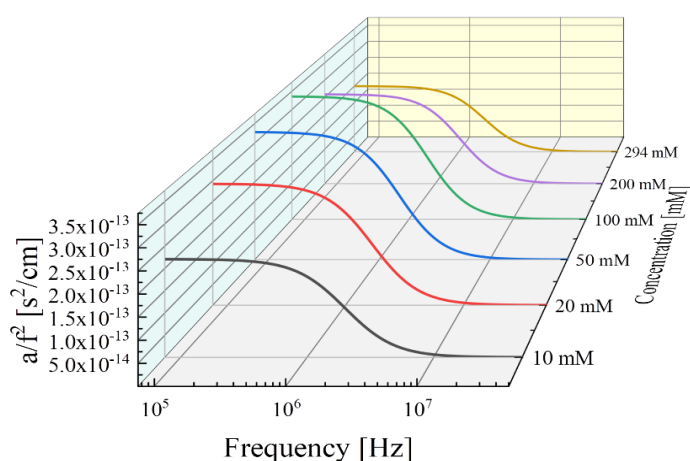
$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + \left(\frac{f}{f_r}\right)^2} + B \quad (5.1)$$



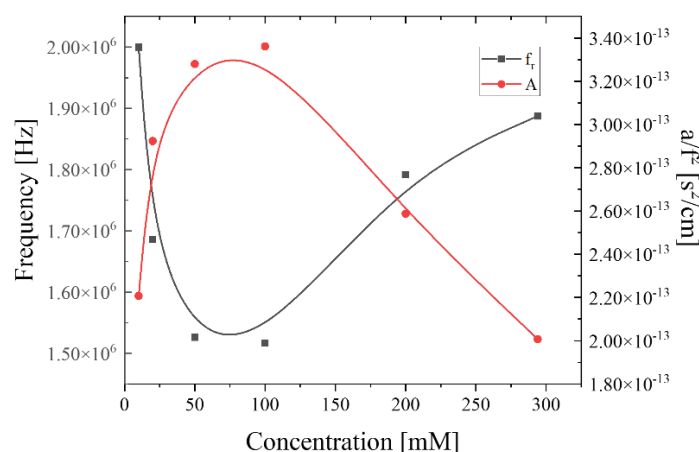
Σχήμα 5.11 Απεικόνιση της εξάρτησης της ανηγμένης απόσβεσης από τη συχνότητα για εύρος συγκεντρώσεων ισοπεντυλικής αλκοόλης από 10 έως 294 mM σε θερμοκρασία 20°C (a), όπου παρατηρείται ευκρινώς η διαφοροποίηση του πλάτους αποκατάστασης, και η κανονικοποιημένη μορφή της (b), όπου εμφανίζεται μεταβολή στο f_r . Με συνεχή γραμμή παρουσιάζονται οι καμπύλες αποκατάστασης τύπου Debye. Με την αύξηση της συχνότητας υπερήχου μεταβάλλεται η υπερηχητική απορρόφηση, υποδεικνύοντας μια διαδικασία αποκατάστασης. Οι συγκεντρώσεις 0.5, 1 και 5 mM παραλείπονται του γραφήματος καθώς δεν παρατηρήθηκε κάποιος μηχανισμός.

όπου a ο υπερηχητικός παράγοντας απορρόφησης, A το πλάτος αποκατάστασης, και η σταθερά B , που εκφράζει την απορρόφηση υποβάθρου από άλλες πηγές όπως τη δονητική αποκατάσταση ή/και την ιξωδοθερμική απορρόφηση. Το f_r αποτελεί τη χαρακτηριστική συχνότητα αποκατάστασης [12,13]. Η προσαρμογή της καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζει ένα μοναδικό φαινόμενο αποκατάστασης. Το πλάτος αποκατάστασης A παρουσιάζει μια τάση αύξησης έως τα 100 mM, ενώ στη

συνέχεια μειώνεται. Η χαρακτηριστική συχνότητα αποκατάστασης f_r παρουσιάζει μια μετατόπιση προς τα δεξιά έως τα 100 mM και στη συνέχεια μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Ακολουθούν το τρισδιάστατο διάγραμμα της ανηγμένης απόσβεσης συναρτήσει της συχνότητας, συναρτήσει της συγκέντρωσης της αλκοόλης, καθώς και το γράφημα της συχνότητας αποκατάστασης f_r και του πλάτους A συναρτήσει της συγκέντρωσης της αλκοόλης, όπου παρατίθενται οι μεταβολές αυτές με μεγαλύτερη ευκρίνεια.



Σχήμα 5.12 Απεικόνιση της ανηγμένης απόσβεσης συναρτήσει της συχνότητας, συναρτήσει της συγκέντρωσης ισοπεντυλικής αλκοόλης για το εύρος συγκεντρώσεων 10 έως 294 mM σε θερμοκρασία 20°C. Οι συγκεντρώσεις 0.5, 1 και 5 mM παραλείπονται του γραφήματος καθώς δεν παρατηρήθηκε κάποιος μηχανισμός.



Σχήμα 5.13 Γράφημα της χαρακτηριστικής συχνότητας f_r και του πλάτους A συναρτήσει της συγκέντρωσης ισοπεντυλικής αλκοόλης, για το εύρος συγκεντρώσεων 10 έως 294 mM.

Στο δυαδικό σύστημα αλκοόλης-νερού που μελετάμε, το φαινόμενο αποκατάστασης που παρατηρήθηκε μπορεί να αποδοθεί σε έναν και μόνο μηχανισμό, αυτόν της συσσωμάτωσης (*Aggregation*). Ο όρος συσσωμάτωση αναφέρεται στο σχηματισμό υπερδομών ή πλεγμάτων (*clathrates*) που συντίθενται από τα στοιχεία του μίγματος. Τα συσσωματώματα μπορούν να εμφανιστούν λόγω διάφορων μοριακών αλληλεπιδράσεων που προωθούν το σχηματισμό τους και μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά του μίγματος [14]. Οι αλκοόλες, αλλά και τα μόρια του νερού, σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου λόγω της παρουσίας υδροξυλομάδων (-OH). Ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στην αλκοόλη και το νερό παίζει κρίσιμο ρόλο στο σχηματισμό των υπερδομών, είτε αυτές αφορούν δεσμούς αλκοόλης-νερού, είτε δεσμούς αλκοόλης-αλκοόλης και νερού-νερού. Τα συσσωματώματα αυτά ποικίλουν σε μέγεθος και δομή, ανάλογα τα συστατικά και τις συγκεντρώσεις τους. Κυμαίνονται από μικρά συμπλέγματα ή διμερή, σε μεγαλύτερες δομές, όπως μικύλλια ή κυστίδια [14].

Ο σχηματισμός, αλλά και η σταθερότητα των συσσωματωμάτων, μπορεί να εξαρτάται επίσης και από τις συγκεντρώσεις των εκάστοτε συστατικών του μίγματος. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ο σχηματισμός τους μπορεί να είναι ελάχιστος. Όσο όμως η συγκέντρωση της αλκοόλης αυξάνεται, μαζί της αυξάνεται και η πιθανότητα διαμοριακών αλληλεπιδράσεων και σχηματισμού τέτοιων συσσωματωμάτων. Έχει βρεθεί πως υπάρχει μια κρίσιμη συγκέντρωση (*Critical Aggregation Concentration-CAC*) όπου το φαινόμενο της συσσωμάτωσης ευνοείται ή μεταβαίνει σε διαφορετικό τύπο δομής συσσωματώματος [15].

Στο σύστημα ισοπεντυλικής αλκοόλης με νερό που μελετάμε, η κρίσιμη αυτή συγκέντρωση παρατηρείται στα 100 mM. Με την προσθήκη πολύ μικρών ποσοτήτων αλκοόλης, τα μόρια της, ή οι ομάδες υδρογονανθράκων των μορίων, καταλαμβάνουν ελεύθερο χώρο στο ογκώδες δίκτυο νερού, συνδεδεμένο με δεσμούς υδρογόνου. Όσο όμως συνεχίζει να αυξάνεται η ποσότητα της ισοπεντυλικής αλκοόλης στο διάλυμα, φτάνοντας στα 100 mM, το δομικό σύστημα του νερού-αλκοόλης δεν μπορεί να φιλοξενήσει άλλα μόρια αλκοόλης, οδηγώντας έτσι σε διάσπαση και σχηματισμό διαφορετικών δομικών ειδών, αποτελούμενα από διμερή, τριμερή ή υψηλότερης τάξης πολυμερή [16].

Σύμφωνα με τα πειραματικά ευρήματα, η αύξηση του *A* με την αύξηση της συγκέντρωσης έως την κρίσιμη τιμή, υποδηλώνει την αυξανόμενη συνεισφορά του

clathrate νερού- αλκοόλης, μιας μεγάλης και σύνθετης δομής, στο συνολικό φαινόμενο της αποκατάστασης. Μετά την κρίσιμη συγκέντρωση και τη διάσπαση του *clathrate*, παρατηρείται μείωση στο χαρακτηριστικό πλάτος που οφείλεται στην αποδιοργάνωση του δικτύου του νερού και την αποδυνάμωση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που σχετίζονται με τις διαδικασίες αποκατάστασης. Η αντίληψη αυτή ενισχύεται και από τη συμπεριφορά της f_r , η οποία παρουσιάζει ελάχιστο στα 100 mM. Η συμπεριφορά αυτή προκύπτει από το γεγονός ότι πιο σύνθετες δομές απαιτούν περισσότερο χρόνο μέχρι να αποκατασταθούν, ενώ όταν διασπαστούν και υπάρξουν δομικές αλλαγές, αυτές έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη κινητικότητα και γρηγορότερες διαδικασίες αποκατάστασης.

Για να υποστηριχθεί το παραπάνω συμπέρασμα υπολογίστηκε και η “περίσσεια” συμπιεστότητας $\kappa_{S(excess)}$ σύμφωνα με τη σχέση:

$$\kappa_S = \kappa_{S(ideal)} + \kappa_{S(excess)} \quad (5.2)$$

όπου η κ_S προκύπτει μέσω της σχέσης 2.9 για το μίγμα, ενώ για την $\kappa_{S(ideal)}$ ισχύει:

$$\kappa_{S(ideal)} = X\kappa_S^0(solute) + (1 - X)\kappa_S^0(solvent) \quad (5.3)$$

όπου X τα *mole fractions* της ισοπεντυλικής αλκοόλης στον διαλύτη και κ_S^0 η συμπιεστότητα της καθαρής αλκοόλης και του καθαρού διαλύτη, επίσης υπολογισμένη μέσω της σχέσης 2.9 [17].

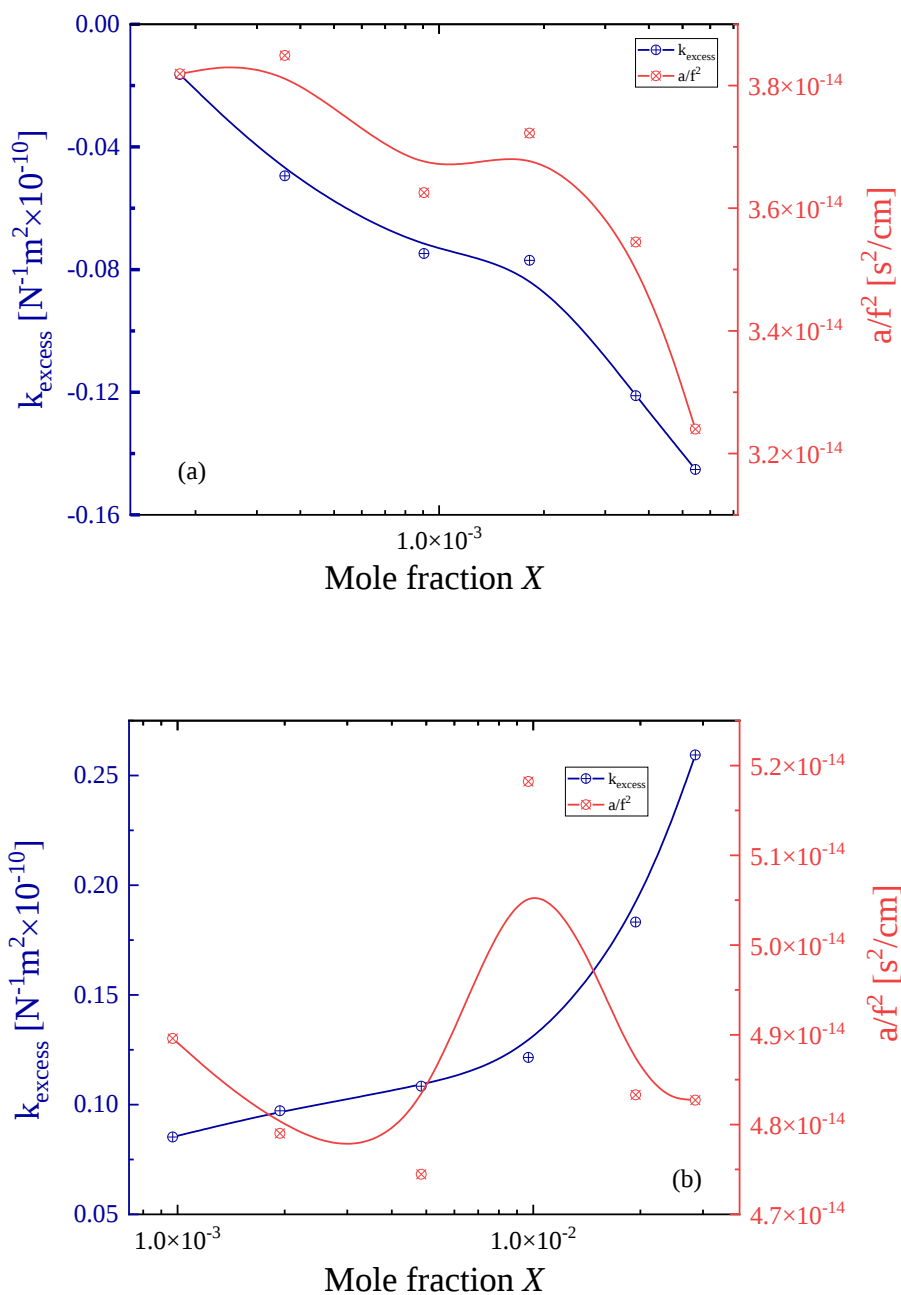
Οι υπολογισμοί έγιναν για δείγματα ισοπεντυλικής αλκοόλης με H₂O στο εύρος συγκεντρώσεων της αλκοόλης 0.1 έως 294 mM, αλλά και για δείγματα ισοπεντυλικής αλκοόλης με CCl₄, στο ίδιο εύρος συγκεντρώσεων, με στόχο την παρατήρηση της επίδρασης της πολικότητας του διαλύτη. Παρατίθεται παρακάτω πίνακας των συγκεντρώσεων και της αντιστοιχίας τους σε *mole fractions* της ισοπεντυλικής αλκοόλης στο κάθε δείγμα.

Πίνακας 5.1 Αντιστοιχία συγκέντρωσης της αλκοόλης και *mole fractions* στα δείγματα Αλκοόλης- H_2O και Αλκοόλης- CCl_4 .

Συγκέντρωση Αλκοόλης C (mM)	Mole fractions Αλκοόλης σε H_2O	Mole fractions Αλκοόλης σε CCl_4
0.5	9.00942×10^{-6}	4.8374×10^{-5}
1.0	1.80197×10^{-5}	9.67541×10^{-5}
5.0	9.01311×10^{-5}	4.84009×10^{-4}
10	1.80344×10^{-4}	9.68615×10^{-4}
20	3.61018×10^{-4}	0.00194
50	9.0502×10^{-4}	0.00484
100	0.00182	0.00969
200	0.00367	0.0194
294	0.00544	0.02854

Η περίσσεια συμπιεστότητα παρέχει πληροφορίες για την απόκλιση της συμπιεστότητας ενός διαλύματος από την ιδανική συμπεριφορά ανάμιξης, και για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις [17]. Κατασκευάστηκαν γραφήματα της $\kappa_{S(excess)}$ και της ανηγμένης απόσβεσης, συναρτήσει των *mole fractions* της αλκοόλης, τόσο σε νερό, αλλά και σε τετραχλωράνθρακα (Σχήμα 5.14)

Αρχικά, στο σχήμα 5.14(α), που αφορά στο σύστημα αλκοόλης- H_2O , οι τιμές της περίσσειας συμπιεστότητας παρουσιάζονται να είναι αρνητικές. Μια αρνητική περίσσεια δείχνει ότι η συμπιεστότητα του μίγματος είναι χαμηλότερη από την αναμενόμενη με βάση τη συμπιεστότητα των επιμέρους συστατικών. Αυτό υποδηλώνει πως οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών είναι ισχυρότερες από ό,τι σε ένα ιδανικό μείγμα. Οι παράγοντες που μπορούν να προκαλέσουν το φαινόμενο είναι ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις, ενισχυμένη απόδοση μοριακής πλήρωσης (*molecular stacking*) ή μειωμένη μοριακή κινητικότητα εντός του μείγματος [17]. Παρατηρούμε λοιπόν από το διάγραμμα, πως η απόλυτη τιμή της $\kappa_{S(excess)}$ αυξάνεται με έναν συγκεκριμένο ρυθμό έως μια κρίσιμη τιμή X_c , που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 100 mM αλκοόλης σε νερό. Μετέπειτα, συνεχίζει να αυξάνεται με γρηγορότερο ρυθμό. Μπορούμε να συμπεράνουμε πως όσο αυξάνεται η ποσότητα της αλκοόλης στο σύστημα και δημιουργούνται νέοι δεσμοί υδρογόνου, ενισχύονται οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, έως ότου προσπεράσει το κατώφλι της κρίσιμης ποσότητας, όπου παρατηρείται και αλλαγή στους πληθυσμούς των δομικών ειδών που φαίνεται να αλληλεπιδρούν εντονότερα.



Σχήμα 5.14 Γραφήματα $k_{\text{S(excess)}}$ και a/f^2 συναρτήσει των mole fraction της αλκοόλης στο σύστημα ισοπεντυλικής αλκοόλης- H_2O (a) και ισοπεντυλικής αλκοόλης- CCl_4 (b), σε συχνότητα 4 MHz και σε θερμοκρασία 20 °C. Οι συγκεντρώσεις 0.5, 1 και 5 mM παραλείπονται του γραφήματος.

Αντίθετα, στη σχήμα 5.14(b), που αφορά στο σύστημα αλκοόλης- CCl_4 , οι τιμές της περίσσειας συμπίεστότητας παρουσιάζονται να είναι θετικές, υποδηλώνοντας πως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών είναι ασθενέστερες σε σύγκριση με ένα ιδανικό μίγμα [17]. Συμπεραίνεται έτσι, πως προσθήκη ποσότητας αλκοόλης σε

τετραχλωράνθρακα, έναν μη-πολικό διαλύτη που δεν προκαλεί δημιουργία νέων δεσμών υδρογόνου, αποδυναμώνει τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, μέχρι και την τιμή X_c , που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 100 mM αλκοόλης σε τετραχλωράνθρακα. Από εκεί και πέρα, όπως φαίνεται και από την κλίση του διαγράμματος, οι δομές που υπάρχουν στο διάλυμα φαίνεται να μην αλληλεπιδρούν το ίδιο έντονα.

5.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας.

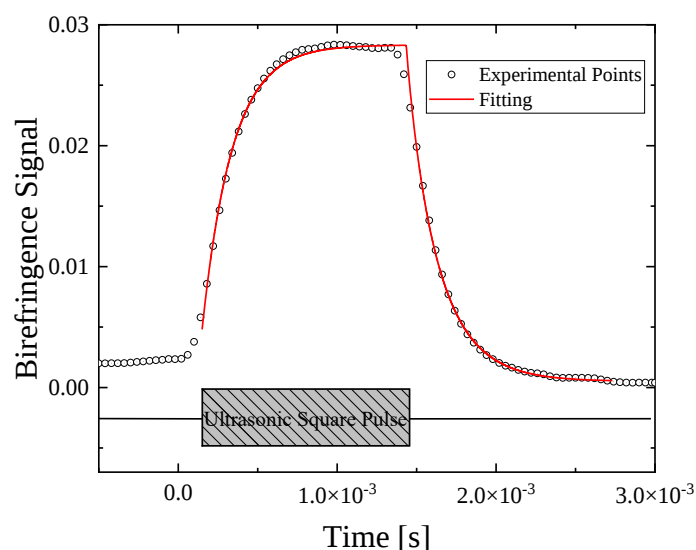
Η χρήση της ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας χρησιμοποιείται σε μια μεγάλη ποικιλία χημικών συστημάτων για τη βαθύτερη κατανόηση των *bulk* ιδιοτήτων του συστήματος. Η ακουστικά επαγόμενη διπλοθλαστικότητα δεν απαιτεί κάποιες εκ γενεής ιδιότητες από το μελετώμενο μόριο [18,19]. Η λειτουργία της στηρίζεται στη διατάραξη του ισοτροπικού χαρακτήρα του μέσου στο οποίο ασκείται ο υπέρηχος και στη διάγνωση του στη συνέχεια από ένα laser (*probe*), το οποίο βρίσκεται κάθετα ως προς τη διάδοση του ήχου.

Το αποτέλεσμα της διατάραξης του ισοτροπικού χαρακτήρα του υγρού ποικίλει ανάλογα με το μέγεθός του μορίου που βρίσκεται υπό μελέτη. Αναλυτικότερα, για μικρά μη-σφαιρικά μόρια, ο προσανατολισμός των μορίων μέσα στο διάλυμα σχετίζεται άμεσα με τη κλίση της ταχύτητας του υπέρηχου. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, σε αυτού του είδους τα συστήματα η διπλοθλαστικότητα είναι ανάλογη της συχνότητας του υπέρηχου, του ιξώδους του διαλύτη και της ρίζας της έντασης του υπερήχου [20]. Σε αντίθεση, για μεγάλα μόρια, όπως τα πολυμερή, η εμφάνιση της διπλοθλαστικότητας σχετίζεται με την πίεση που ασκεί ο υπέρηχος στα μόρια με αποτέλεσμα οι σχέσεις που προκύπτουν να έχουν μη-γραμμικό χαρακτήρα. Χαρακτηριστικά αυτής της συμπεριφοράς είναι ότι η διπλοθλαστικότητα είναι ανάλογη της έντασης, αλλά ανεξάρτητη από τη συχνότητα του υπερήχου και από το ιξώδες του διαλύτη [21].

Η διπλοθλαστικότητα αποτελείται από τρεις διαφορετικές διαδικασίες. Η κάθε μία μας δίνει πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες του μορίου που βρίσκεται προς μελέτη. Αρχικά, έχουμε τη μη-στατική διπλοθλαστικότητα που διαχωρίζεται σε δύο επιμέρους διεργασίες, τη διαδικασία εξαναγκασμένου προσανατολισμού και την

αυθόρμητη περιστροφική διάχυση. Οι κινήσεις αυτές μπορούν να μας δώσουν πληροφορίες σχετικά με την κατανομή φορτίων και την ύπαρξη επαγόμενων ή μόνιμων δίπολων, ενώ η στατική περιοχή μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος του περιστρεφόμενου όγκου [22,23]. Η μελέτη του συστήματος ισοπεντυλικής αλκοόλης-νερού παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς αποτελεί ένα δυαδικό μίγμα όπου οι υπερδομές του νερού διασπώνται από την εισαγωγή μορίων αλκοόλης.

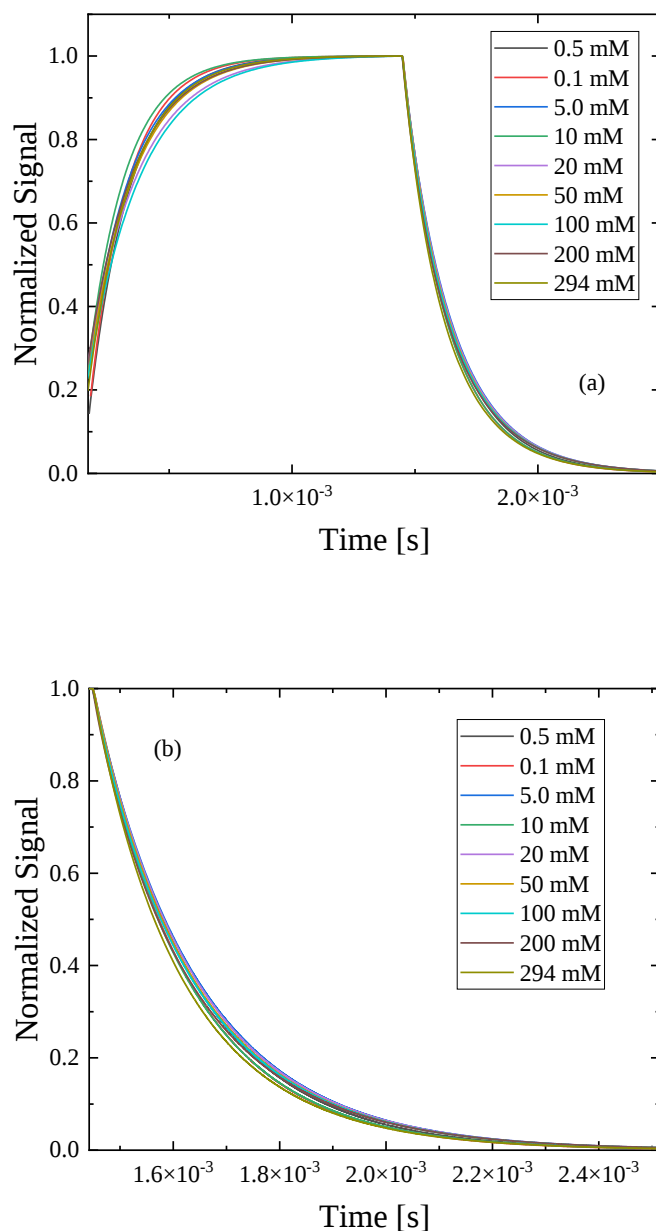
Παρακάτω παρουσιάζεται ένα τυπικό παράδειγμα προσαρμογής των δεδομένων, σύμφωνα με τη σχέση 2.41, που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Στο σχήμα διακρίνονται οι τρεις περιοχές που αναφέρθηκαν καθώς και ο παλμός υπερήχων που προκαλεί τη διπλοθλαστικότητα. Μέσω της διαδικασίας της καμπύλης προσαρμογής υπολογίστηκαν τα μεγέθη τ , β και Δn_{max} , μεγέθη καθοριστικά, τόσο για τον χαρακτηρισμό του συστήματος, όσο και για τον υπολογισμό παραμέτρων όπως είναι ο υδροδυναμικός όγκος [24].



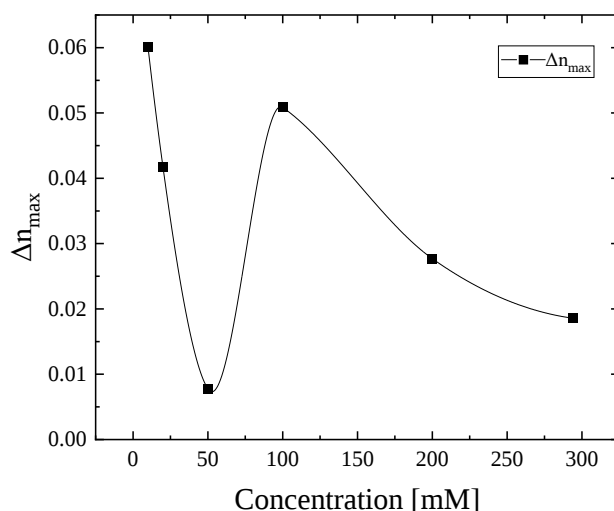
Σχήμα 5.15 Γράφημα τυπικής καμπύλης προσαρμογής του σήματος της διπλοθλαστικότητας. Το γράφημα αφορά διάλυμα συγκέντρωσης 200 mM ισοπεντυλικής αλκοόλης-νερό σε θερμοκρασία 20 °C και σε συχνότητα 1109 kHz.

Στο γράφημα που ακολουθεί φαίνονται οι καμπύλες προσαρμογής για όλα τα διαλύματα που μετρήθηκαν πειραματικά. Έχει πραγματοποιηθεί η διαδικασία της κανονικοποίησης, ώστε να γίνουν ευδιάκριτες οι διαφορές μεταξύ των διαλυμάτων.

Στο πάνω σχήμα φαίνεται η συνολική καμπύλη προσαρμογής, ενώ στο κάτω φαίνεται μόνο η πτώση της. Από τα πειραματικά δεδομένα διακρίνεται, τόσο η διαφοροποίηση των χρόνων του εξαναγκασμένου προσανατολισμού, αλλά και αυτών της αυθόρμητης περιστροφικής διάχυσης τ , όσο αυξάνεται η συγκέντρωση.



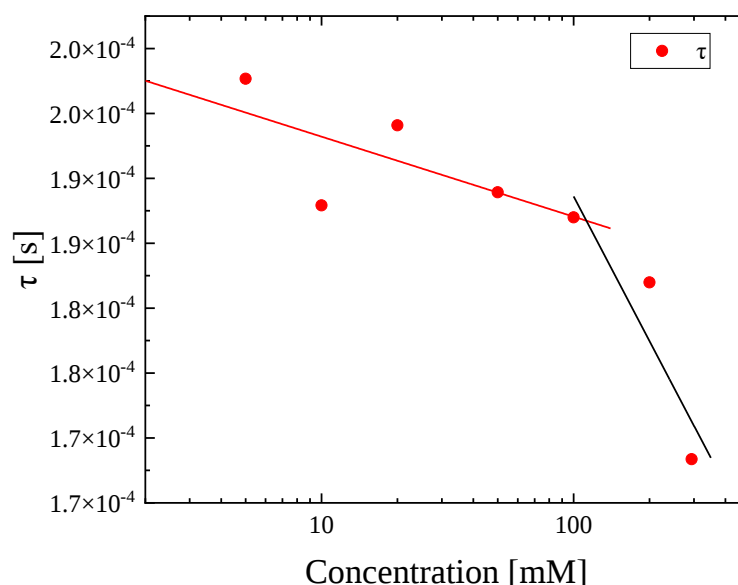
Σχήμα 5.16 Οι καμπύλες προσαρμογής του σήματος της διπλοθλαστικότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης. Στο σχήμα (α) φαίνεται η συνολική εικόνα προσαρμογής, όπου διακρίνονται οι διαφορετικοί χρόνοι της εξαναγκασμένης περιστροφής. Στο σχήμα (β) εμφανίζεται μόνο η καμπύλη της αυθόρμητης περιστροφικής διάχυσης.



Σχήμα 5.17 Γράφημα μέγιστης διπλοθλαστικότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης, σε θερμοκρασία 20 °C και συχνότητα 1109 kHz. Γίνεται εμφανές ότι υπάρχει μία μεταβολή στη δομή του διαλύματος στα 100 mM.

Στο παραπάνω γράφημα εμφανίζεται η μεταβολή της μέγιστης διπλοθλαστικότητας σε σχέση με τη συγκέντρωση της ισοπεντυλικής αλκοόλης. Όπως φαίνεται το $\Delta n_{\max}$ μειώνεται μέχρι τα 50 mM και στη συνέχεια αυξάνεται απότομα στα 100 mM. Αυτή η μεταβολή της μέγιστης διπλοθλαστικότητας υποδηλώνει την ύπαρξη κάποια μεταβολής που υφίστανται στο διάλυμα.

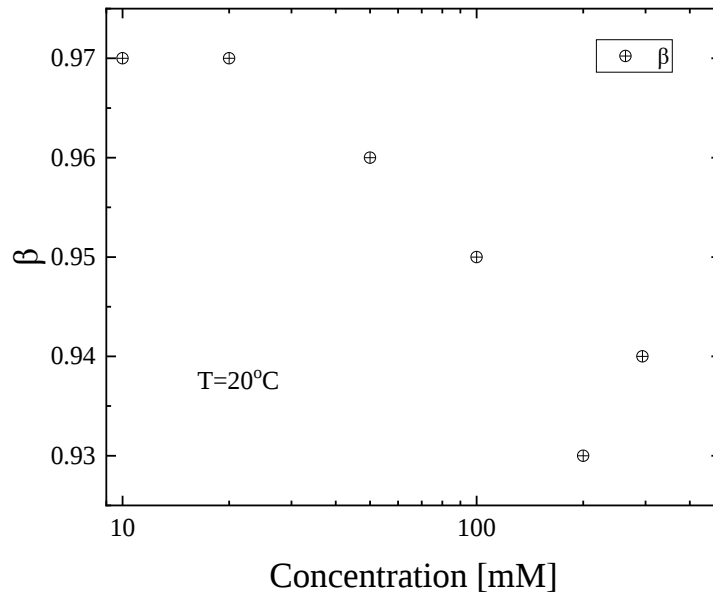
Οι τιμές της αυθόρμητης περιστροφικής διάχυσης σε σχέση με τη συγκέντρωση φαίνονται στο παρακάτω γράφημα. Γίνεται εμφανές από το διάγραμμα ότι υπάρχει μία μεταβολή στην κλίση του τ στο διάλυμα των 100 mM. Αιτία για αυτήν την αλλαγή είναι η διαφοροποίηση του όγκου της περιστρεφόμενης δομής. Αναλυτικότερα, στην περιοχή των «αραιών διαλυμάτων» το νερό σχηματίζει υπερδομές, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της αλκοόλης περισσότερα μόρια αρχίζουν να υπεισέρχονται σε αυτές τις δομές. Η εισαγωγή αυτή οδηγεί το «σύστημα» σε ένα κρίσιμο σημείο στο οποίο οι δομές αυτές δεν είναι πλέον σταθερές και καταστρέφονται. Η διάλυση αυτών των δομών αντανakλάται με άμεσο τρόπο στο χρόνο της αυθόρμητης περιστροφικής διάχυσης, καθώς αυτός σχετίζεται με τις δομικές ιδιότητες του συστήματος [25].



Σχήμα 5.18 Ο χρόνος αυθόρμητης περιστροφικής διάχυσης συναρτήσει της συγκέντρωσης σε θερμοκρασία 20°C και συχνότητα 1109 kHz. Το διάγραμμα έχει χωριστεί σε δύο περιοχές και έχει περαστεί γραμμική τάση στη κάθε μία. Χρησιμοποιήθηκε ως όριο για τις δύο ευθείες το διάλυμα των 100 mM.

Η παράμετρος β αποτελεί έναν καλό δείκτη, που μπορεί να υπολογιστεί από τις καμπύλες προσαρμογής των αποτελεσμάτων, καθώς δίνει πληροφορίες για τη διασπορά των μεγεθών των δομών που υπάρχουν στο διάλυμα [16]. Αναλυτικότερα, το β μπορεί να πάρει τιμές από μηδέν έως ένα. Η τιμή ίση με ένα αντιπροσωπεύει ένα μονοδιάσπαρτο σύστημα, όπου οι περιστρεφόμενες δομές είναι μεταξύ τους παρόμοιες. Όσο οι τιμές απομακρύνονται από τη μονάδα, σηματοδοτείται η ύπαρξη διαφορών μεταξύ των περιστρεφόμενων δομών. Συγκεκριμένα, στα πειραματικά αποτελέσματα παρατηρείται μία επιταχυνόμενη πτώση του β όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της ισοπεντυλικής αλκοόλης (Σχήμα 5.19). Η αύξηση αυτή δεν είναι τυχαία, αλλά συνέπεια της καταστροφής αυτών των υπερδομών νερού-αλκοόλης που αναφέρθηκε παραπάνω.

Υπολογίστηκε επιπλέον και ο υδροδυναμικός όγκος συναρτήσει της συγκέντρωσης της ισοπεντυλικής αλκοόλης, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.20. Ο υδροδυναμικός όγκος αποτελεί το μέτρο του όγκου της περιστρεφόμενης υπερδομής και υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

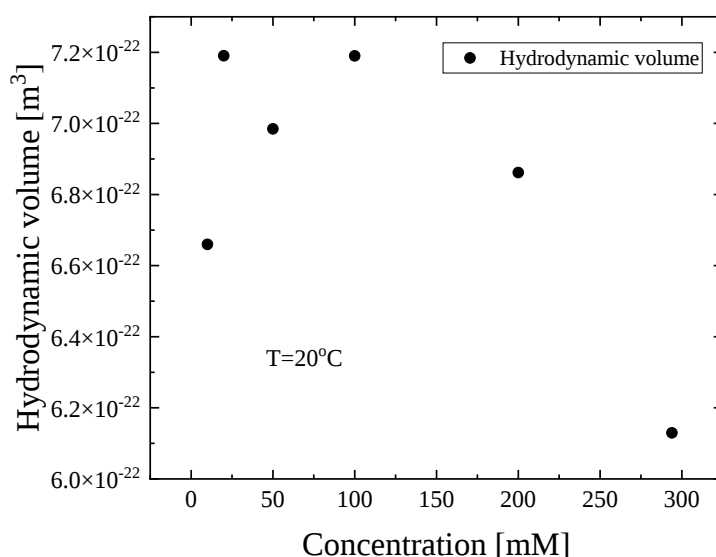


Σχήμα 5.19 Γράφημα της παραμέτρου β συναρτήσει της συγκέντρωσης της ισοπεντυλικής αλκοόλης στο διάλυμα σε θερμοκρασία 20°C και συχνότητα 1109 kHz .

$$V_h = \frac{k_B T}{\eta_s} \tau \quad (5.4)$$

όπου V_h είναι ο υδροδυναμικός όγκος, k_B η σταθερά Boltzmann, η_s το ιξώδες του διαλύματος, T η θερμοκρασία σε Kelvin και τ ο χρόνος περιστροφικής διάχυσης.

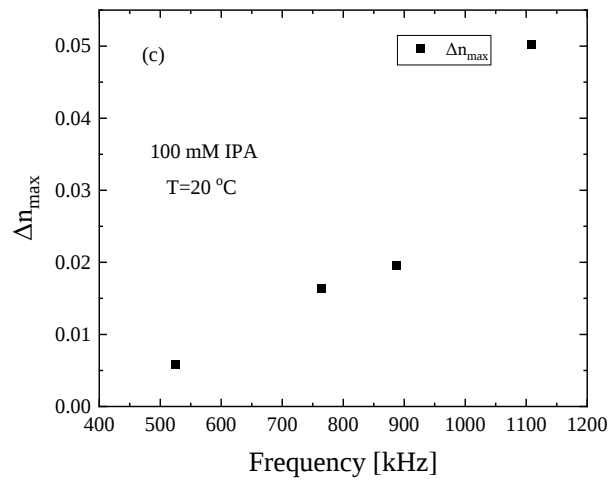
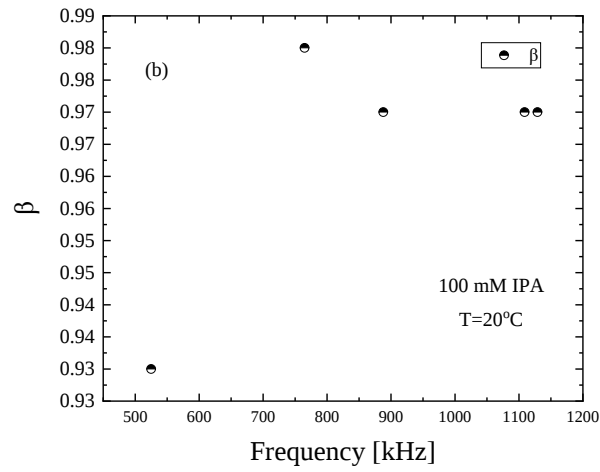
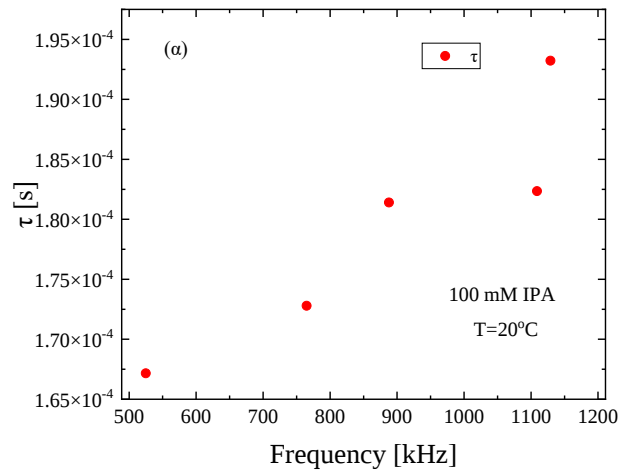
Παρατηρείται λοιπόν μία αύξηση στον υδροδυναμικό όγκο από τα 10 mM μέχρι τα 100 mM όπου και βρίσκεται στην υψηλότερη τιμή του, ενώ στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζει μια πτωτική τάση. Τα αποτελέσματα συμβαδίζουν με την εξήγηση ότι μετά από μία συγκεκριμένη συγκέντρωση αλκοόλης, τα *clathrates* του νερού με την αλκοόλη αρχίζουν να καταστρέφονται όπως αναφέρεται και βιβλιογραφικά [26].



Σχήμα 5.20 Γράφημα του υδροδυναμικού όγκου συναρτήσει της συγκέντρωσης της ισοπεντυλικής αλκοόλης στο διάλυμα σε θερμοκρασία 20 °C και συχνότητα 1109 kHz.

Η σύνδεση της συχνότητας με το χρόνο περιστροφικής διάχυσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το ιξώδες του διαλύτη, το σχήμα του περιστρεφόμενου όγκου, αλλά και το μέγεθος του. Όπως φαίνεται και στα αποτελέσματα του χρόνου αυθόρμητης περιστροφικής διάχυσης σε σχέση με τη συχνότητα, παρατηρείται μία αύξηση αυτού όσο αυξάνεται η συχνότητα. Πρακτικά, σημαίνει ότι γρηγορότεροι παλμοί οδηγούν σε περισσότερη ενέργεια που διοχετεύεται στο σύστημα. Με τη σειρά της, αυτή η ενέργεια μπορεί να οδηγεί σε περιστροφή μεγαλύτερων συσσωματωμάτων, καθώς αυτά έχουν πλέον την απαιτούμενη ενέργεια για να περιστραφούν.

Ο παράγοντας β φαίνεται και αυτός να αυξάνεται, όσο αυξάνεται και η συχνότητα. Οι τιμές του βέβαια κυμαίνονται σε ένα στενό διάστημα, από τα 0.93 μέχρι το 0.98 αλλά δείχνουν μία τάση. Οι χαμηλές συχνότητες εμφανίζονται στο κάτω άκρο του διαστήματος, ενώ οι υψηλές τιμές συχνότητας στο άνω άκρο. Τέλος, η μέγιστη τιμή διπλοθλαστικότητας σε σχέση με τη συχνότητα δείχνει να αυξάνεται με την αύξηση της συχνότητας μη-γραμμικά. Αυτό συμβαίνει για τον ίδιο λόγο που εξηγήσαμε στην προηγούμενη παράγραφο, ότι δηλαδή η περίσσεια ενέργειας οδηγεί στην περιστροφή μεγαλύτερων δομών στο διάλυμα. Αυτή η αύξηση είναι δικαιολογημένη αν σκεφτούμε ότι το Δn περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

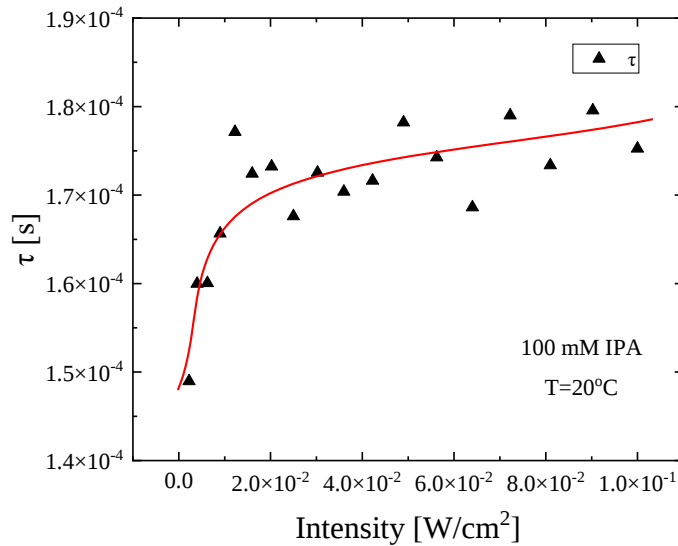


Σχήμα 5.21 Η εξάρτηση διάφορων παραμέτρων από την συχνότητα. Στο σχήμα (α) φαίνεται η επίδραση της συχνότητας στο χρόνο αυθόρμητης περιστροφικής διάχυσης, (b) στην παράμετρο β και (c) στη $\Delta n_{\max}$.

$$\Delta n_{rms} = \frac{2\Delta\epsilon}{3\bar{n}} \sqrt{\frac{R_c n_s}{2A} \frac{W_u}{\rho c_0^3}} \frac{\omega}{\sqrt{1+(\omega\tau)^2}} \quad (5.5)$$

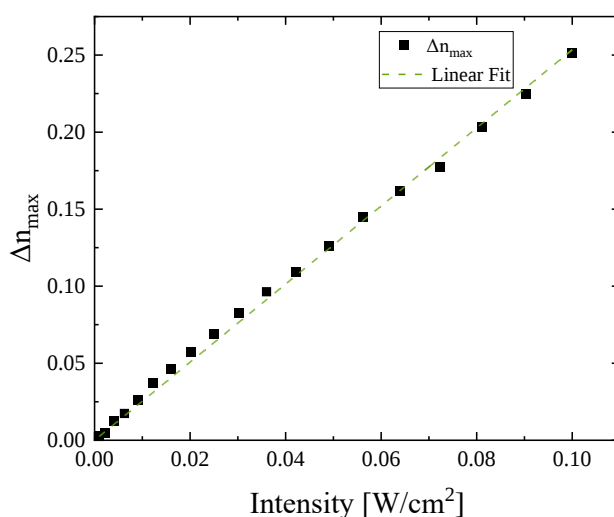
όπου $\Delta\epsilon$ η ανισοτροπία της διηλεκτρικής σταθεράς που προκύπτει από τη διευθέτηση των μορίων προς μία κατεύθυνση, ρ η πυκνότητα, A ο τετραγωνικός συντελεστής διαστολής της ελεύθερης ενέργειας και c_0 η ταχύτητα υπερήχων που μετριέται στο όριο χαμηλών συχνοτήτων. W_u είναι η ένταση του υπερήχου, ω είναι η γωνιακή συχνότητα του ακουστικού κύματος και R_c είναι η παράμετρος της μεταφορικής-περιστροφικής σύζευξης.

Στο σχήμα 5.22 παρουσιάζεται η επίδραση της έντασης του υπερήχου στο χρόνο τ . Όπως φαίνεται και από το γράφημα, όσο αυξάνεται η ένταση του υπερήχου, τόσο αυξάνεται και ο χρόνος, μέχρι που φαίνεται να φτάνει σε μία τιμή όπου η αύξηση της έντασης του υπερήχου δεν αλλάζει δραστικά το χρόνο τ . Το αποτέλεσμα είναι λογικό καθώς η ένταση μπορεί να επηρεάζει τον όγκο του συσσωματώματος που στρίβει, λόγω της ενέργειας που δίνεται στο σύστημα, αλλά μετά από κάποιο σημείο οι όγκοι των συσσωματωμάτων που μπορούν να περιστραφούν δεν αλλάζουν σημαντικά ή απαιτούν πολύ μεγαλύτερη ενέργεια.



Σχήμα 5.22. Η σχέση του χρόνου περιστροφικής διάχυσης συναρτήσει της έντασης του υπερήχου. Παρατηρείται μία απότομη αύξηση του χρόνου σε μικρές τιμές έντασης, που στην συνέχεια οδηγείται σε κορεσμό υψηλότερες εντάσεις του υπερήχου. Η κόκκινη γραμμή σχεδιάστηκε με το χέρι ως βοηθητική.

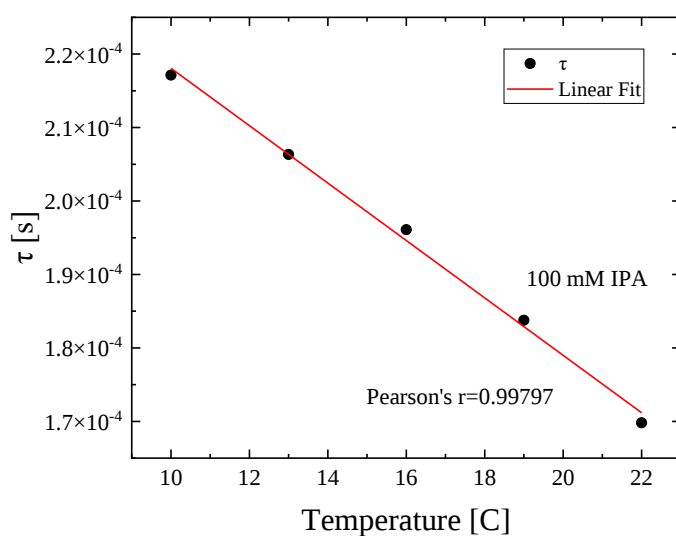
Όπως φαίνεται και στο παρακάτω, γράφημα η εξάρτηση της μέγιστης διπλοθλαστικότητας σε σχέση με την ένταση του υπερήχου είναι γραμμική. Στην κλίμακα της έντασης που μελετάμε δεν υπάρχει κάποιος κορεσμός της έντασης του υπερήχου [27]. Η παράμετρος β ακολουθεί παρόμοια μεταβολή, χωρίς αυτή να είναι μεγάλη.



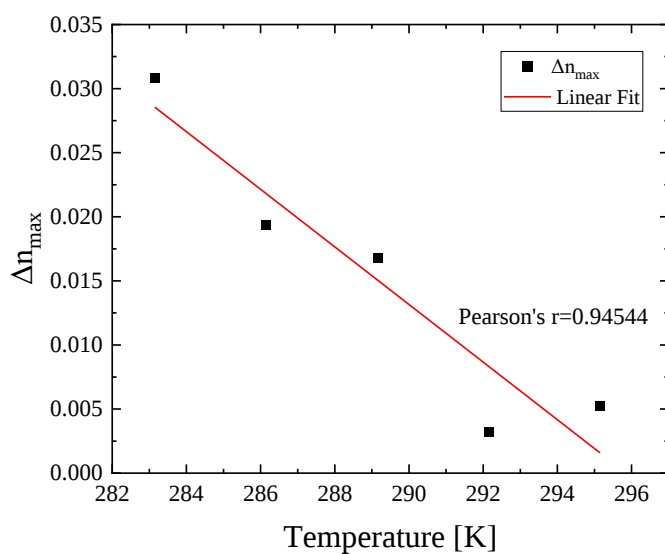
Σχήμα 5.23 Η σχέση της έντασης του υπερήχου με τη μέγιστη διπλοθλαστικότητα για το υδατικό διάλυμα των 100 mM ισοπεντυλικής αλκοόλης στους 20 °C. Από το γράφημα φαίνεται ότι η σχέση της έντασης του υπερήχου με τη μέγιστη τιμή της διπλοθλαστικότητας είναι γραμμική.

Όσον αφορά στα αποτελέσματα της εξάρτησης του χρόνου περιστροφικής διάχυσης σε σχέση με τη θερμοκρασία (σχήμα 5.24), παρατηρούμε μία μείωση του χρόνου όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα είναι συμβατό με τη βιβλιογραφία [28].

Η διπλοθλαστικότητα εξαρτάται από παράγοντες που είναι εξαρτώμενοι από τη θερμοκρασία, όπως είναι η ταχύτητα του ήχου, ο δείκτης διάθλασης, το ιξώδες και η πυκνότητα, με αποτέλεσμα και η διπλοθλαστικότητα με τη σειρά της να είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία. Η μείωση της μέγιστης διπλοθλαστικότητας μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στη μείωση των δεσμών υδρογόνου [29]. Έτσι, μειώνεται και ο βαθμός ευθυγράμμισης ή προσανατολισμού των δομών που προκαλείται από το ακουστικό κύμα, οδηγώντας σε μειωμένη διπλοθλαστικότητα. Η παράμετρος β δείχνει μια αύξηση, η οποία υποδηλώνει ότι η διασπορά των μεγεθών των δομών μειώνεται.



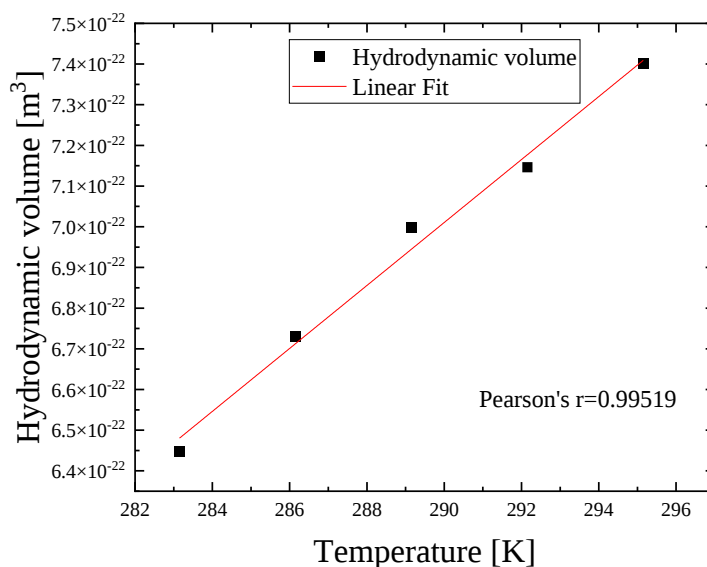
Σχήμα 5.24 Η εξάρτηση του χρόνου της περιστροφικής διάχυσης από το χρόνο. Παρατηρείται μία μείωση του τ όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα είναι λογικό αν αναλογιστούμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τα μόρια γίνονται πιο ευκίνητα



Σχήμα 5.25 Η σχέση της μέγιστης διπλοθλαστικότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία για το διάλυμα των 100 mM IPA στους 20°C.

Οι λαμβάνουσες τιμές του υδροδυναμικού όγκου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα, όπου παρατηρείται μια σαφής γραμμική αυξητική τάση, όπως προβλέπεται από την εξίσωση του υδροδυναμικού

όγκου. Ο θεωρητικός μοριακός όγκος του μονομερούς της ισοπεντυλικής αλκοόλης υπολογίστηκε να είναι $V_m = 1,53 \times 10^{-28} \text{ m}^3$. Ο υπολογισμός του θεωρητικού μοριακού όγκου πραγματοποιήθηκε στη βελτιστοποιημένη δομή του μορίου DSP. Η βελτιστοποιημένη δομή εκτιμήθηκε σε περιβάλλον κενού και σε επίπεδο θεωρίας B3LYP σε συνδυασμό με το σύνολο βάσης 6-311G(d,p) και αυστηρά κριτήρια σύγκλισης, κατά τη διαδικασία βελτιστοποίησης.



Σχήμα 5.26 Μεταβολή του υδροδυναμικού όγκου με τη θερμοκρασία για συγκέντρωση 100 mM. Ο συντελεστής Pearson's $r=0.99519$ δείχνει την πολύ καλή ποιότητα της γραμμικής προσαρμογής.

5.4 Βιβλιογραφία

- [1] N. Asprion, H. Hasse, G. Mauer, *Fluid Phase Equilibria*, 186 (2001) 1
- [2] M. Paolantoni, P. Sassi, A. Morresi, R. S. Cataliotti, *Chem. Phys.*, 310 (2005) 169
- [3] P. Sassi, F. Palombo, R. S. Cataliotti, M. Paolantoni, A. Morresi, *J. Phys. Chem.*, 111 (2007) 6020
- [4] F. Palombo, M. Paolantoni, P. Sassi, A. Morresi, R. S. Cataliotti, *J. Molec. Liq.*, 125 (2006) 139
- [5] M. Kiselev, D. Ivlev, *J. Molec. Liq.* 110 (2004) 193
- [6] G. Onori, A. Santucci, *J. Molec. Liq.* 69 (1996) 161
- [7] A. A. Bakulin, M. S. Pschenichnikov, H. J. Bakker, C. Petersen, *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011) 1821
- [8] Y. Rezus, H. Bakker, *Phys. Rev. Lett.*, 99 (2007) 148301
- [9] K. Shinokita, A. V. Cuhna, T. L. C. Jansen, M. A. Pschenichnikov, *J. Chem. Phys.*, 142 (2015) 212450
- [10] S. Woutersen, U. Emmerichs, H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 1483
- [11] J. T. Reilly, A. Thomas, A. R. Gibson, C. Y. Luebehusen, M. D. Donohue, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 14456
- [12] *Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry*, NATO Advanced Study Institute, Edited by E. Wyn-Jones, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1974)
- [13] L. J. Slutsky, *Ultrasonic Chemical Relaxation Spectroscopy*, in: P. D. Edmonds (Ed.), *Methods of Experimental Physics*, Academic Press Inc., (1981), 179
- [14] O. Gereben, *Journal of Molecular Liquids*, 11, (2015), 812
- [15] G. D' Arrigo, F. Mallamace et al., *Physical Review A*. 44, 2578
- [16] M. Brai, U. Kaatze, *J. Phys. Chem.*, 96, (1992), 8946-8955
- [17] M. J. Blandamer, D. Waddington *Advan. Mol. Relaxation Processes*, 2 (1970) 1-40

- [18] H. A. Ritacco, M. Fernández-Leyes, C. Domínguez, and D. Langevin, *Macromolecules*, 49, (2016), 5618–5629
- [19] B. Y. Ku, M.-L. Chan, Z. Ma, and D. A. Horsley, *J. Magn. Magn. Mater.*, 320, (2008), 2279-2283
- [20] H. D. Ou-Yang, R. A. MacPhail, and D. Kivelson, *Phys. Rev. A*, 33, (1986), 611–619
- [21] T. Matsuoka, S. Koda, and H. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, (2000), 2902
- [22] C. Kouderis, S. Tsigoias, P. Siafarika, and A. G. Kalampounias, *Phys. B Condens. Matter*, 643, (2022), 414189
- [23] T. Matsuoka, K. Yasuda, K. Yamamoto, S. Koda, and H. Nomura, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 56, (2007), 72–79
- [24] K. Yasuda, T. Matsuoka, S. Koda, and H. Nomura, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), 5892–5897
- [25] P. Siafarika, M. G. Papanikolaou, T. A. Kabanos, and A. G. Kalampounias, *Chem. Phys.*, 549, (2021), 111279
- [26] G. H. Großmann and K. H. Ebert, *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, 85, (1981), 1026–1029
- [27] H. G. Jerrard, *Ultrasonics*, 2, (1964), 74–81
- [28] C. Kouderis and A. G. Kalampounias, *Quantum Beam Sci.*, 7, (2023), 19
- [29] S. Pothoczki, L. Pusztai, I. Bako, *J. Phys. Chem. B*, 122, (2018), 6790–6800

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντική Μελέτη

6.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε το σύστημα ισοπεντυλικής αλκοόλης- H_2O και ισοπεντυλικής αλκοόλης- CCl_4 με διάφορες πειραματικές τεχνικές. Σκοπός της συγκεκριμένης μελέτης ήταν η παρατήρηση των δομικών αλλαγών που οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις διαλύτη-διαλυμένης ουσίας, αλλά και της διαλυμένης ουσίας με τον εαυτό της, η εξαγωγή του χρόνου αποκατάστασης, διαφόρων θερμοδυναμικών μεγεθών και η διερεύνηση της επίδρασης της πολικότητας του διαλύτη στις παραπάνω διαδικασίες. Οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η δονητική φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου, η φασματοσκοπία αποκατάστασης υπερήχου και η φασματοσκοπία της ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας και τα συμπεράσματα που προέκυψαν παρατίθενται παρακάτω.

Αρχικά, γίνεται φανερό μέσω της δονητικής φασματοσκοπίας πως στην υπό μελέτη αλκοόλη υπάρχει πληθώρα δομικών ειδών, όπως μονομερή, διμερή, τριμερή και τετραμερή πολυμερή, ανεξαρτήτως της φύσης του διαλύτη. Αυτό στο οποίο επιδρά ο διαλύτης, ανάλογα το είδος του και την ποσότητα του στο σύστημα, είναι ο πληθυσμός των προαναφερθέντων δομικών ειδών. Στα διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων επικρατούν τα μονομερή είδη, ενώ όσο αυξάνεται η συγκέντρωση κυριαρχούν οι πολυμερικές ομάδες. Οπότε, μέσω της επιλογής του είδους του διαλύτη καθώς και της συγκέντρωσης, επιτυγχάνεται ο έλεγχος των εσωτερικών ειδών (δημιουργία ή κατανάλωση δομικών ειδών) και άρα ο έλεγχος των φυσικών ιδιοτήτων του συστήματος.

Από τη μελέτη της αποκατάστασης του υπερήχου, τα αποτελέσματα του ανηγμένου συντελεστή απόσβεσης a/f^2 φαίνονται εξαρτώμενα από τη συχνότητα και ικανά να προσαρμοστούν με μία μεμονωμένη εξίσωση τύπου *Debye*, υποδηλώνοντας την ύπαρξη ενός και μόνο μηχανισμού, αυτού της συσσωμάτωσης (*Aggregation*). Το πλάτος αποκατάστασης A βρέθηκε να ακολουθεί μη-μονότονη συμπεριφορά, παρουσιάζοντας αύξηση έως την κρίσιμη συγκέντρωση των 100 mM και στη συνέχεια

μείωση, υποδηλώνοντας και τη διάσπαση του *clathrate* αλκοόλης- νερού και την αποδιοργάνωση της δομής του νερού. Η συμπεριφορά της χαρακτηριστικής συχνότητας f_r ενίσχυσε την παραπάνω αντίληψη, καθώς παρουσίασε ένα ελάχιστο στην ίδια συγκέντρωση, φανερώνοντας τις δομικές αλλαγές που συνέβαλλαν σε γρηγορότερες διαδικασίες αποκατάστασης. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της περίσσειας συμπίεστότητας $K_{S(excess)}$ για το σύστημα αλκοόλης-νερού υποδεικνύουν πως όσο αυξάνεται η ποσότητα της αλκοόλης στο σύστημα και δημιουργούνται νέοι δεσμοί υδρογόνου, τόσο ενισχύονται οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, ενώ στο σύστημα αλκοόλης- τετραχλωράνθρακα, ενός μη- πολικού διαλύτη που δεν προκαλεί νέους δεσμούς υδρογόνου, η προσθήκη αλκοόλης οδηγεί σε δομικά είδη που αλληλεπιδρούν ασθενέστερα.

Τέλος, στα πειραματικά δεδομένα της επαγόμενης διπλοθλαστικότητας, συναρτήσει της συγκέντρωσης, παρατηρήθηκε μεταβολή στα 100 mM, τόσο στη μέγιστη διπλοθλαστικότητα και το χρόνο διάχυσης, όσο και στον υδροδυναμικό όγκο, τονίζοντας τις μεταβολές που υφίσταται το διάλυμα. Επίσης, η επιταχυνόμενη πτώση του παράγοντα β , όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της ισοπεντυλικής αλκοόλης, επιβεβαίωσε την καταστροφή των υπερδομών αλκοόλης-νερού. Στα δεδομένα συναρτήσει της συχνότητας, με την αύξηση της, αυξήθηκε και ο χρόνος διάχυσης και η μέγιστη διπλοθλαστικότητα, εκφράζοντας πως γρηγορότεροι παλμοί οδηγούν σε περισσότερη ενέργεια που διοχετεύεται στο σύστημα, ικανή να περιστρέψει μεγαλύτερες δομές. Ο παράγοντας β βρέθηκε και αυτός να αυξάνεται όσο αυξάνεται και η συχνότητα. Οι μετρήσεις συναρτήσει της έντασης του υπερήχου έδειξαν πως με την αύξηση της, αυξήθηκε και ο χρόνος διάχυσης μέχρι που έφτασε ένα πλατό, δείχνοντας πως οι υπερδομές απαιτούν περισσότερη ενέργεια για να περιστραφούν ή δεν μεταβάλλονται άλλο. Η μέγιστη διπλοθλαστικότητα έδειξε γραμμική σχέση με την ένταση του υπερήχου, καθώς και η παράμετρος β , χωρίς να είναι μεγάλη η μεταβολή. Κλείνοντας με τα αποτελέσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρήθηκε μείωση του χρόνου διάχυσης με την αύξηση της θερμοκρασίας, αποτέλεσμα αναμενόμενο σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες. Η παράμετρος β έδειξε αύξηση, η οποία υποδηλώνει ότι η διασπορά των μεγεθών των δομών μειώνεται, ενώ η μέγιστη διπλοθλαστικότητα που είναι άμεσα εξαρτώμενη της θερμοκρασίας, παρουσίασε μείωση λόγω της εξασθένησης των δεσμών υδρογόνου με τη αύξηση της θερμοκρασίας.

6.2 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Η τεχνική της δονητικής φασματοσκοπίας υπερύθρου σε συνδυασμό με την τεχνική της φασματοσκοπίας αποκατάστασης υπερήχων και τη φασματοσκοπία της ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας συνέβαλλαν επαρκώς στην κατανόηση της συμπεριφοράς του συστήματος της ισοπεντυλικής αλκοόλης σε διαφορετικούς διαλύτες. Συμπληρωματική τεχνική που θα μπορούσε να εκτελεστεί στο εργαστήριο είναι η δονητική φασματοσκοπία Raman. Χρήσιμη θα ήταν και η ποσοτική εκτίμηση των διαφόρων δομικών ειδών που εμφανίζονται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, αλλά και η μελέτη του συστήματος, η οποία θα στηριζόταν στην επίδραση που θα είχε στο σύστημα η μεταβολή της θερμοκρασίας και της πίεσης, καθώς και ο συνδυασμός των δύο. Η εναλλαγή των διαλυτών με διαλύτες διαφορετικού τύπου, όπως, πολικοί/μη-πολικοί και πρωτικοί (μεθανόλη, αιθανόλη)/μη-πρωτικοί (ακετόνη) θα παρουσίαζε ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον.

Τέλος, θα μπορούσε να μελετηθεί και η επίδραση που έχουν διάφορα πρόσθετα (π.χ. ανόργανα άλατα), στις υπερδομές που δημιουργούνται στο αλκοολικό σύστημα εξαιτίας των αυξανόμενων δεσμών υδρογόνου που δημιουργούνται και πως αυτή η επίδραση των προσθέτων είναι ικανή να επηρεάσει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του συστήματος.

Παράρτημα

Π1. Πρωτόκολλο μετρήσεων με την τεχνική του transmission

Η πειραματική διάταξη της τεχνικής της διέλευσης ή transmission αποτελείται από την γεννήτρια παλμών, δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία, με το ένα να λειτουργεί ως πομπός και το άλλο ως δέκτης, την κυψελίδα στην οποία εμπεριέχεται το δείγμα, τον ενισχυτή και τέλος τον παλμογράφο. Γίνεται κατάλληλη επιλογή πιεζοηλεκτρικού στοιχείου σύμφωνα με το εύρος συχνοτήτων που μελετάται.

► Σύνδεση της διάταξης

Η πορεία που ακολουθεί το ρεύμα κατά την τεχνική του Transmission είναι η ακόλουθη: γεννήτρια παλμών → πιεζοηλεκτρικό στοιχείο → κυψελίδα + δείγμα → πιεζοηλεκτρικό στοιχείο → ενισχυτής → παλμογράφος. Η διάταξη αυτή επιτυγχάνεται ως εξής: αρχικά, συνδέεται ένας διακλαδωτής τύπου T στην γεννήτρια παλμών. Από εκεί, με ένα καλώδιο συνδέεται το πρώτο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο (πομπός), και με ένα δεύτερο καλώδιο συνδέεται η γεννήτρια με τον παλμογράφο. Στο κανάλι σύνδεσης με τον παλμογράφο τοποθετείται μια αντίσταση 50Ω. Στη συνέχεια, το δεύτερο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο (δέκτης) θα συνδεθεί με ένα καλώδιο στον ενισχυτή. Τέλος, ένα τέταρτο καλώδιο θα συνδέσει τον ενισχυτή με τον παλμογράφο.

Τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία έρχονται σε επαφή με κυλινδρική θερμοστατούμενη κυψελίδα πάχους $d=1\text{cm}$. Στο σημείο επαφής τους είναι απαραίτητη η χρήση ενός μέσου μετάδοσης του ηχητικού κύματος. Συνήθως χρησιμοποιείται ένα κοινό ιατρικό gel υπερήχων το οποίο απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή καθώς στεγνώνει μετά από αρκετή ώρα εφαρμογής ή και με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση αυτή παρεμποδίζεται η σωστή μετάδοση του ηχητικού κύματος οπότε πρέπει να ελέγχεται τακτικά το gel καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Τέλος, τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία και η κυψελίδα κρατούνται σε επαφή με τη χρήση κάποιου είδους σφιγκτήρα.

► Η κυψελίδα

Η πλήρωση της κυψελίδας πραγματοποιείται με πιπέτα. Είναι ιδιαίτερα σημαντική η αποτροπή φυσαλίδων αέρα στο εσωτερικό της κυψελίδας, καθώς αυτές σκεδάζουν τα υπερηχητικά κύματα. Η θερμοστάτηση της κυψελίδας ολοκληρώνεται αφού έχει προστεθεί το υγρό δείγμα και έχει ολοκληρωθεί η σύνδεση της διάταξης. Εμπειρικά, έχει υπολογιστεί πως το δείγμα χρειάζεται περίπου 15min ώστε να φθάσει σε θερμική ισορροπία με τη θερμοκρασία του λουτρού θερμοστάτησης.

► Ρυθμίσεις της γεννήτριας

Όσον αναφορά τη γεννήτρια παλμών, οι ρυθμίσεις δεν είναι συγκεκριμένες και αλλάζουν ανάλογα με το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο και το δείγμα που μελετάται. Τα βήματα που ακολουθήθηκαν ωστόσο για την συγκεκριμένη εργασία παρουσιάζονται παρακάτω.

Αρχικά, διασφαλίζεται ότι η αντίσταση της γεννήτριας είναι στα 50Ω από την διαδρομή (Πλήκτρο Output → Load → επιλογή των 50 Ω), όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα Π1.1.



Εικόνα Π1.1 Ρύθμιση αντίστασης εξόδου της γεννήτριας στα 50Ω

Στη συνέχεια, η μέγιστη δυνατή τάση ρυθμίζεται στα 11Volt (peak-peak). Η ρύθμιση αυτή γίνεται από τις επιλογές του σήματος εξόδου (Πλήκτρο Output → Ampl) και παρουσιάζεται στην Εικόνα Π1.2.



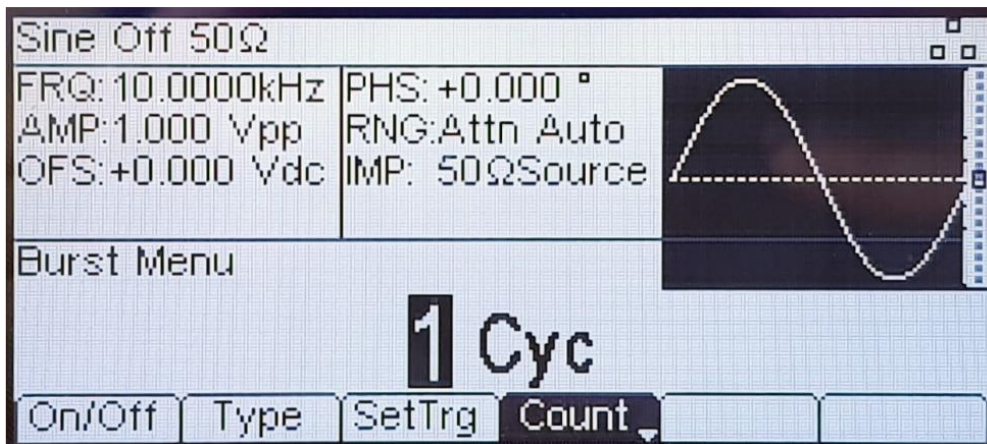
Εικόνα Π1.2 Ρύθμιση της τάσης εξόδου της γεννήτριας

Στο επόμενο βήμα ρυθμίζονται οι παράμετροι του κύματος από το πλήκτρο Arb/Function → Wave → Sine → Done, για την ημιτονοειδή μορφή, και αντίστοιχα στο ίδιο μενού, επιλέγοντας Freq και πληκτρολογώντας την τιμή, ρυθμίζεται η συχνότητα. (Εικόνα Π1.3)



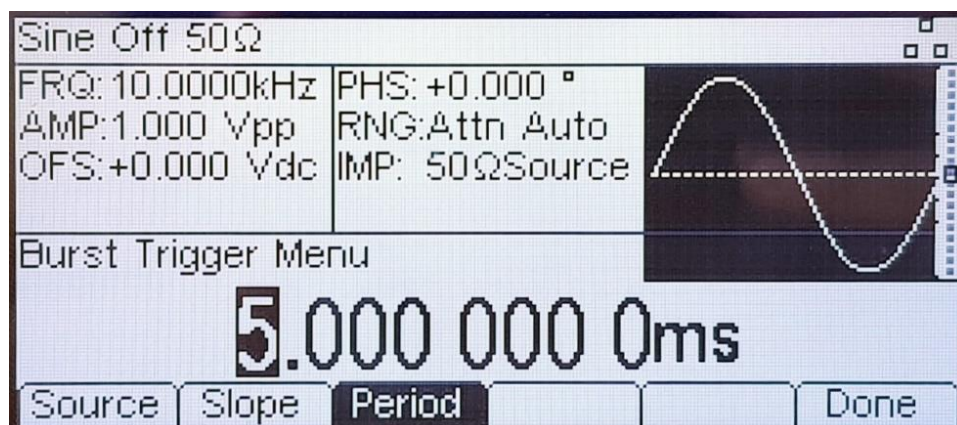
Εικόνα Π1.3 Ρυθμίσεις των παραμέτρων του κύματος

Επόμενες ρυθμίζονται οι παράμετροι του παλμού, μέσω του πλήκτρου Burst → On, όπου, εφόσον το πλήκτρο φαίνεται φωτισμένο, σημαίνει πως έχει ολοκληρωθεί η διαμόρφωση του κύματος σε παλμό. Επίσης, ρυθμίζεται και το πλήθος των επαναλήψεων μέσω της επιλογής Count. (Εικόνα Π1.4)



Εικόνα ΠΙ.4 Ρύθμιση του αριθμού επαναλήψεων του πακέτου παλμών

Τέλος, μέσω της επιλογής Type → Period ρυθμίζεται και η επιθυμητή περίοδος. Ο χρόνος αυτός δεν σχετίζεται με τη συχνότητα του κύματος που αναφέρεται παραπάνω (Frequency). Αποτελεί την περίοδο επανάληψης του παλμού. (Εικόνα ΠΙ.5)



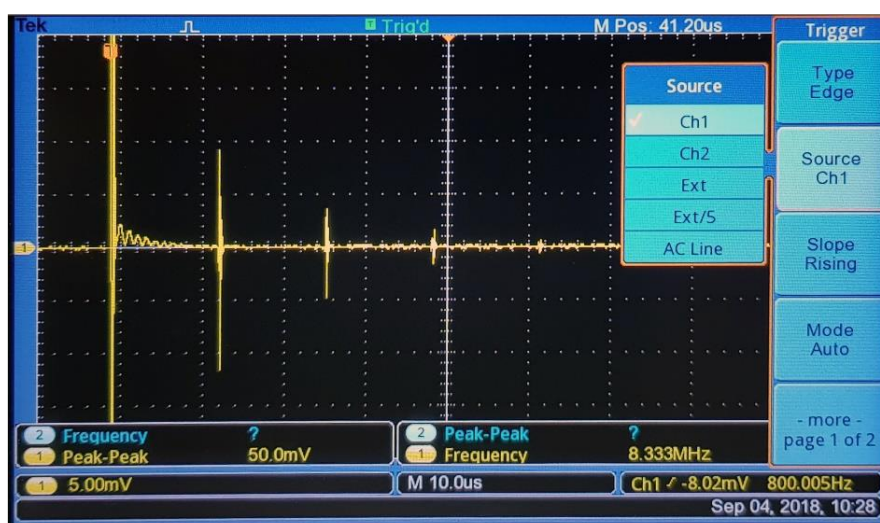
Εικόνα ΠΙ.5 Ρύθμιση των ιδιοτήτων του πακέτου παλμού, όπως η περίοδος επανάληψης

► Ρυθμίσεις του παλμογράφου

Οι ρυθμίσεις στον παλμογράφο μπορούν να καθορίσουν το κατάλληλο σήμα, σε σωστή κλίμακα, χρόνο και τάση, καθώς και το triggering (σκανδαλισμό) του σήματος. Εξαιτίας της απόσβεσης που υφίσταται το κύμα εντός του υλικού, το εξερχόμενο σήμα, που λαμβάνεται μετά τις ανακλάσεις είναι αρκετά εξασθενημένο σε σχέση με το αρχικό σήμα που παράγει η γεννήτρια. Η κλίμακα της τάσης ρυθμίζεται στα μερικά mV/div, ώστε να απεικονίζονται επαρκώς τα σήματα που προέρχονται από

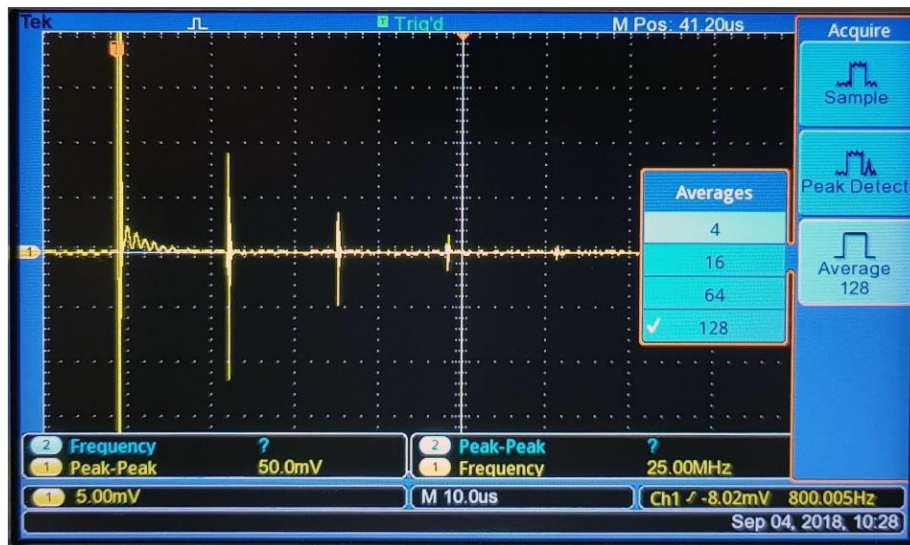
τις ανακλάσεις στο δείγμα. Την χρονική στιγμή $t=0$ απεικονίζεται το σήμα της πηγής. Στην περίπτωση που αυτό είναι δύσκολο να εντοπισθεί, μπορεί να επιτευχθεί με την λειτουργία Autoset. Έπειτα, είναι εύκολο σχετικά να ταυτοποιηθούν τα σήματα των ανακλάσεων.

Εάν το σήμα που λαμβάνεται από τον παλμογράφο δεν είναι ικανοποιητικό, δηλαδή δεν είναι σταθερό ή ισχυρό, ή παρατηρούνται οι ανακλάσεις σε λάθος χρόνο, θα πρέπει να ρυθμιστεί καταλλήλως το trigger του σήματος. Πηγή σκανδαλισμού ορίζεται το κανάλι που λαμβάνει το σήμα ή εναλλακτικά η εξωτερική σύνδεση σκανδαλισμού (Ext). Αυτό επιτυγχάνεται συνδέοντας με ένα καλώδιο την έξοδο trigger της γεννήτρια και την είσοδο external trigger του παλμογράφου. Εφόσον ολοκληρωθεί η σύνδεση, επιλέγεται αυτή ως πηγή του triggering μέσω του πλήκτρου Menu → Trigger → Source → Ext. (Εικόνα Π1.6) Από την οθόνη του παλμογράφου ρυθμίζεται το επιθυμητό trigger level ώστε να βρεθεί το σήμα που αναμένεται, μέσω του περιστροφικού διακόπτη Level.



Εικόνα Π1.6 Διαθέσιμες επιλογές σκανδαλισμού του σήματος

Επιπλέον, επιλέγεται ο μέγιστος αριθμός δειγματοληψίας (128) με αποτέλεσμα να αποθηκευτεί ως σήμα ο μέσος όρος των καταγραφών, να μειωθεί ο θόρυβος και το σήμα να παραμένει σταθερό. Η ρύθμιση του γίνεται μέσω του πλήκτρου Acquire ενότητας Horizontal → Average → 128. (Εικόνα Π1.7)



Εικόνα Π1.7 Επιλογή του αριθμού δειγματοληψίας

Τέλος, πατώντας το κουμπί αποθήκευσης, σε ένα USB Flash Drive αποθηκεύονται η καταγραφή της οθόνης, αλλά και ένα αρχείο για κάθε κανάλι που έχουμε ορίσει ως ενεργό.

► Καθαρισμός

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας και της λήψης των επιθυμητών αποτελεσμάτων, αδειάζεται η κυψελίδα και καθαρίζεται εσωτερικά χρησιμοποιώντας νερό τριπλής απόσταξης και ακετόνη. Το εξωτερικό της μέρος, όπως και τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία, καθαρίζονται με ένα καθαρό και υγρό πανί ώστε να μην στεγνώσει επάνω τους το ιατρικό gel.

Π2. Πρωτόκολλο μετρήσεων ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας

Η πειραματική διάταξη της τεχνικής της ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας περιλαμβάνει ένα laser He-Ne, μια θερμοστατούμενη κυψελίδα, ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, μια γεννήτρια παλμών, έναν παλμογράφο, κάποια ενδιάμεσα στοιχεία (φακοί, καθυστερητές, πολωτές, ίριδες) και έναν φωτοανιχνευτή.

► Συνδέσεις στη διάταξη

Η γεωμετρία της διάταξης είναι ιδιαίτερα σημαντική στη μέτρηση της διπλοθλαστικότητας. Η δέσμη laser, που δρα ως το μέσο ανίχνευσης, πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένη με τον φωτοανιχνευτή και να μην εκτρέπεται από τα ενδιάμεσα στοιχεία της διάταξης. Πρέπει επίσης να είναι τοποθετημένη παράλληλα με την επιφάνεια εργασίας. Ένας τρόπος να ελεγχθεί η παραλληλότητα είναι μέσω της μέτρησης της απόστασης της οπής του laser και της απόστασης ενός σημείου που προσπίπτει η δέσμη από την επιφάνεια εργασίας. Οι αποστάσεις αυτές θα πρέπει να είναι ίσες μεταξύ τους (ίσα ύψη).

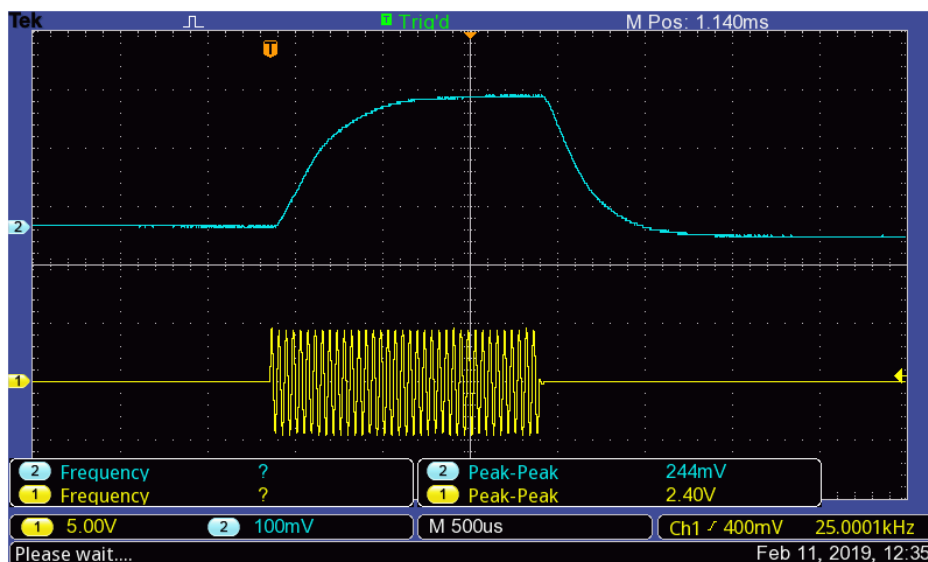
Στη συνέχεια, τοποθετείται ο φωτοανιχνευτής κατάλληλα, ώστε να συλλέγει κάθετα το φως της δέσμης, και έπειτα, τα επιμέρους ενδιάμεσα στοιχεία με τρόπο που να μην οδηγούν σε εκτροπή της. Τοποθετούνται κάθετα σε αυτή, όπως και το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο. Στη διάταξη συνδέεται και η κυλινδρική θερμοστατούμενη κυψελίδα.

Η κυψελίδα έρχεται σε επαφή με το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο μέσω της επίπεδης επιφάνειάς της. Στο σημείο επαφής τους προστίθεται κατάλληλη ποσότητα ιατρικής γέλης ώστε να εξασφαλίζεται η ομαλή διάδοση του ηχητικού κύματος. Η θέση της κυψελίδας προσαρμόζεται ώστε η δέσμη laser να περνά από το κέντρο του κυλίνδρου. Τελευταία τοποθετείται η ίριδα, η οποία θα πρέπει να δέχεται στο κέντρο της το πιο έντονο μέρος της δέσμης. Οι οποιεσδήποτε παρεμβολές αφαιρούνται μέσω μείωσης της διαμέτρου της οπής της (εμπειρικά) και λαμβάνεται έτσι το μέγιστο δυνατό σήμα.

► Ρυθμίσεις γεννήτριας παλμών, παλμογράφου και ανιχνευτή

Η γεννήτρια και ο παλμογράφος ρυθμίζονται με παρόμοιο τρόπο με αυτόν της τεχνικής του Transmission. Μία διαφορά στις ρυθμίσεις εντοπίζεται στον αριθμό των επαναλήψεων. Όσο μεγαλύτερα και εκτεταμένα είναι τα μόρια, απαιτείται μεγαλύτερος αριθμός (1500 cycles). Η περίοδος ανάμεσα από δύο διαδοχικές επαναλήψεις ορίζεται στα 60 ms. Η επιλογή του αριθμού των επαναλήψεων γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται ομοιομορφία στο δείγμα παρουσία υπερήχου, με στόχο την παρατήρηση της διαδικασίας αποκατάστασης. Οι ρυθμίσεις του παλμογράφου είναι όμοιες με αυτές που αναφέρθηκαν στο Π1. Θα πρέπει να γίνονται οι απαραίτητες ρυθμίσεις, ώστε το

σήμα να εμφανίζεται στο κέντρο της οθόνης με την κλίμακα της τάσης να ρυθμίζεται στα mV/ div. Τέλος, ρυθμίζεται η ισχύς στον ανιχνευτή στα 100 mW (Εικόνα Π2.1)



Εικόνα Π2.1 Σήμα μέτρησης της ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας. Με κίτρινο παρουσιάζεται το σήμα της πηγής, ενώ με μπλε το σήμα του δείγματος, όπου εμφανίζεται η αύξηση της διπλοθλαστικότητας λόγω του εξαναγκασμένου προσανατολισμού, και η μείωση λόγω της αυθόρμητης διαδικασίας αποκατάστασης.

Π3. Πρωτόκολλο μετρήσεων κινηματικού/δυναμικού ιξώδους

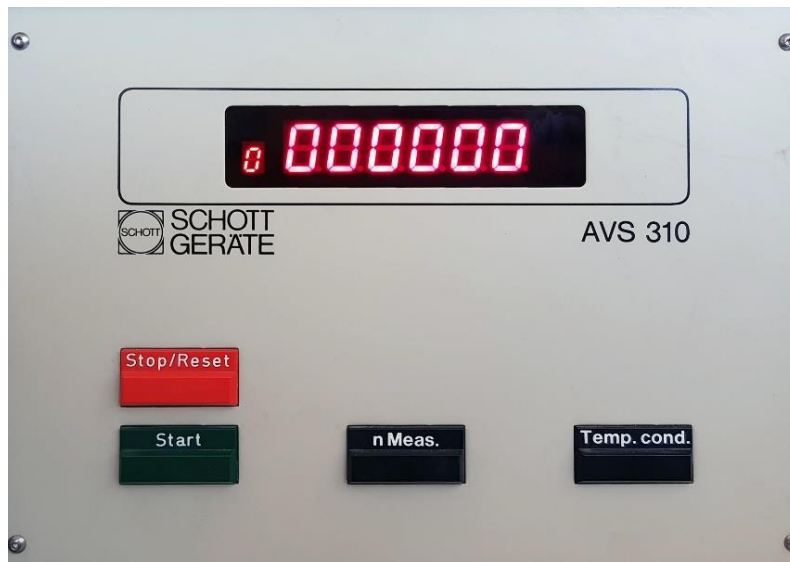
Για τη μέτρηση του ιξώδους χρησιμοποιήθηκε το αυτόματο ιξωδόμετρο της Schott Geräte (AVS 310). Το συγκεκριμένο όργανο τοποθετείται σε υδατόλουτρο θερμοστάτησης που έχει τη δυνατότητα σύνδεσης με σύστημα ψύξης με στόχο την εξασφάλιση σταθερής θερμοκρασίας (Εικόνα Π3.1).



***Εικόνα Π3.1** Το σύστημα μέτρησης ιξώδους. Τα κομμάτια που το απαρτίζουν είναι το υδατόλουτρο, ο θερμοστάτης που συνδέεται με εξωτερικό σύστημα ψύξης, η βάση του οργάνου που συνδέεται από το πίσω μέρος της με τερματικό, και ο σωλήνας μέτρησης.*

► Προετοιμασία του ιξωδομέτρου

Πρώτα εκτελείται η ρύθμιση της επιθυμητής θερμοκρασίας στο υδατόλουτρο θερμοστάτησης και η ενεργοποίηση του συστήματος ψύξης για τη σταθεροποίησή της έως την έναρξη της λήψης των μετρήσεων. Στο υδατόλουτρο βυθίζεται θερμόμετρο με σκοπό την καταγραφή και τον έλεγχο της θερμοκρασίας. Η βάση του οργάνου με τον επιλεγόμενο σωλήνα τοποθετείται στο εσωτερικό του υδατόλουτρου. Στη βάση περιέχονται δύο αισθητήρες οι οποίοι συμβάλουν στην καταγραφή του χρόνου. Η ένδειξη του καταγραφόμενου χρόνου παρουσιάζεται σε ένα τερματικό (Εικόνα Π3.2), συνδεδεμένο με τη βάση μέσω καλωδίων μεταφοράς δεδομένων. Το κουμπί ενεργοποίησης εντοπίζεται στο πίσω μέρος.



Εικόνα Π3.2 Το τερματικό του οργάνου μέτρησης ιξώδους. Στην οθόνη αναγράφεται ο καταγραφόμενος χρόνος. Διαθέτει τέσσερα κουμπιά (Start, Stop, Temp. Cond., n Meas).

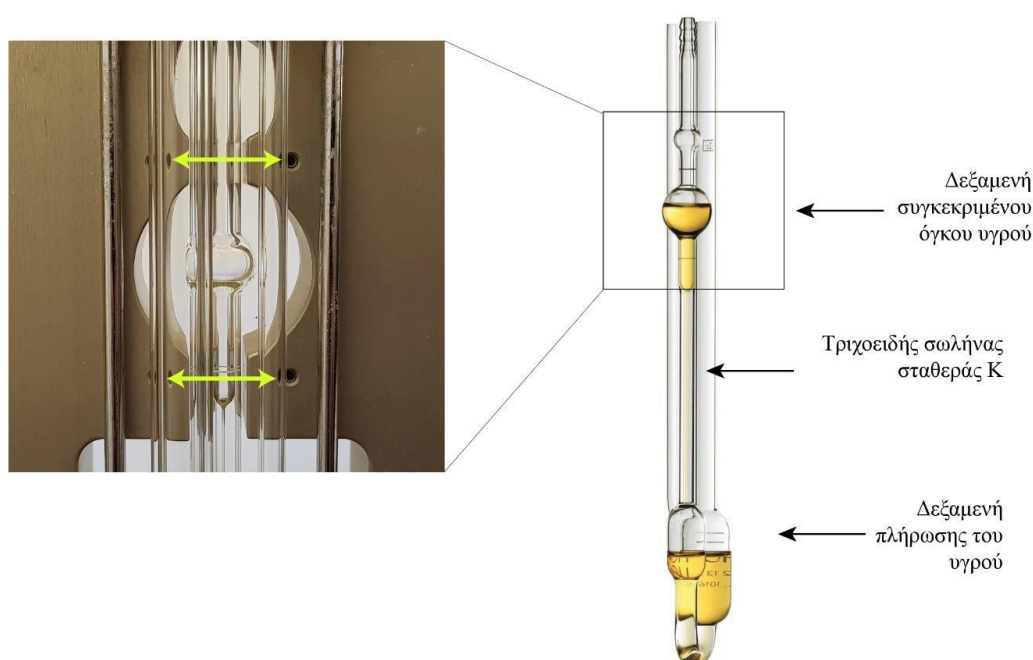
► Επιλογή του σωλήνα

Η επιλογή του κατάλληλου σωλήνα είναι υψίστης σημασίας για τον ακριβή προσδιορισμό του ιξώδους αλλά και την αποφυγή υπερχειλίσσης του υγρού. Κάθε σωλήνας χαρακτηρίζεται από μία σταθερά k και διαθέτει συγκεκριμένη διάμετρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η k , τόσο μεγαλύτερη είναι και η διάμετρος. Η ιδανική διάμετρος σχετίζεται με το είδος του μελετώμενου υγρού. Πιο παχύρρευστα υγρά απαιτούν σωλήνες μεγαλύτερης διαμέτρου, άρα και μεγαλύτερης τιμής k . Ο έλεγχος της καταλληλότητας του σωλήνα μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της παρατήρησης του χρόνου ροής. Όσο μεγαλύτερη είναι η διάμετρος, τόσο ευκολότερη η ροή, άρα τόσο χαμηλότεροι χρόνοι θα παρατηρηθούν. Συμπερασματικά, ένας κατάλληλος σωλήνας δίνει τιμές χρόνου στην περιοχή 120-180 sec. Αλλαγή του σωλήνα με αντίστοιχο μικρότερης σταθεράς είναι απαραίτητη στην περίπτωση που ο καταγραφόμενος χρόνος δεν ξεπερνά τα 20sec.

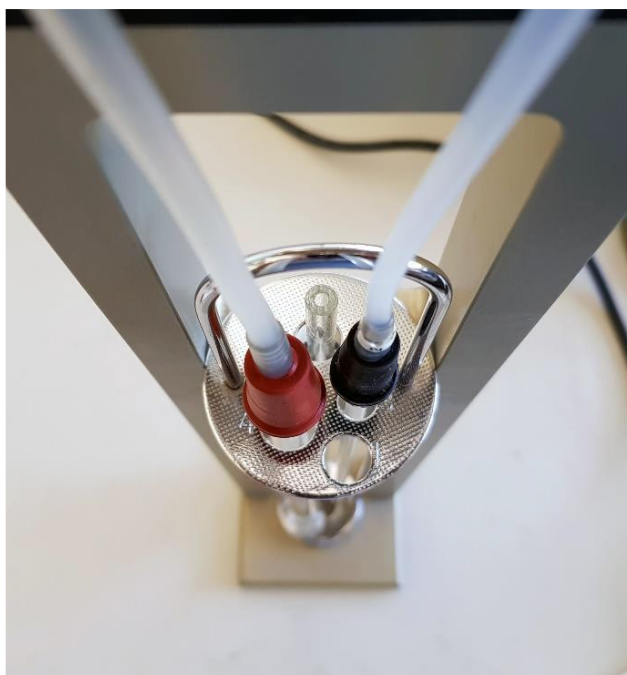
► Εισαγωγή του δείγματος

Ένας τυπικός σωλήνας μέτρησης ιξώδους παρουσιάζεται στην Εικόνα Π3.3. Με τη βοήθεια πιπέτας εισέρχεται το προς μέτρηση δείγμα στη δεξαμενή πλήρωσης. Η ποσότητα που απαιτείται από το δείγμα εξαρτάται από τον τύπο του σωλήνα. Σε κάθε

σωλήνα υπάρχει σχετική ένδειξη πλήρωσης (άσπρη γραμμή). Αφού ο σωλήνας γεμίσει με το υγρό, τοποθετούνται κατάλληλα τα σωληνάκια μεταφοράς πίεσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π3.4. Πριν την έναρξη των μετρήσεων αφήνουμε το δείγμα για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, ώστε να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία. Απαιτείται συνήθως χρονικό διάστημα 15 min για υγρό συνολικού όγκου 15 ml και 5 min για υγρό χωρητικότητας 3 ml. Ο χρόνος αυτός μπορεί να μετρηθεί μέσω εξωτερικού χρονομέτρου ή να ορισθεί στο τερματικό με την επιλογή του “Temp. cond”.



Εικόνα Π3.3 Απεικόνιση σωλήνα μέτρησης ιζώδους χωρητικότητας σε υγρό 15 ml. Αποτελείται από τη δεξαμενή πλήρωσης του υγρού, τον τριχοειδή σωλήνα συγκεκριμένης σταθεράς k και τη δεξαμενή συγκεκριμένου όγκου υγρού. Το υγρό φτάνει στη δεξαμενή ύστερα από άσκηση πίεσης. Η δεξαμενή αυτή βρίσκεται ανάμεσα από δύο φωτοανιχνευτές (κίτρινα βέλη) που συμβάλλουν στην καταγραφή του χρόνου ροής.



***Εικόνα Π3.4** Απεικόνιση σύνδεσης του σωλήνα Ubbelohde με τα σωληνάκια που ασκούν πίεση στο υγρό. Το κόκκινο σωληνάκι συνδέεται με το άκρο του σωλήνα που καταλήγει στη δεξαμενή πλήρωσης, ενώ το μαύρο με το άκρο που δεν οδηγεί στη δεξαμενή μέτρησης του συγκεκριμένου όγκου υγρού.*

► Έναρξη μετρήσεων και καταγραφή του χρόνου ροής

Οι μετρήσεις λαμβάνονται αμέσως μετά τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στο υγρό. Αρχικά, με το πλήκτρο “Start” ξεκινάει η εφαρμογή πίεσης ώστε να ολοκληρωθεί η πλήρωση της δεξαμενής συγκεκριμένου όγκου. Το υγρό φθάνει λίγο πριν το ένα άκρο του σωλήνα και η πίεση διακόπτεται αυτόματα. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται σε αυτό το στάδιο της διαδικασίας ώστε να μην υπερχειλίσει το υγρό στο υδατόλουτρο. Εφόσον παρατηρηθεί άνοδος σχεδόν μέχρι το άκρο θα πρέπει να πατηθεί το πλήκτρο “Stop/Reset”. Αφού φτάσει στο μέγιστο ύψος, γίνεται διακοπή της πίεσης και το υγρό ξεκινά να ρέει μη εξαναγκασμένα προς τη δεξαμενή πλήρωσης. Κατά τη ροή περνά μέσω των δύο φωτοανιχνευτών που βρίσκονται στη βάση και καταγράφεται ο χρόνος ροής που απαιτείται για να διασχίσει την απόσταση μεταξύ αυτών. Μέσω ρύθμισης από το κουμπί “n Meas” μπορεί να πραγματοποιηθεί συγκεκριμένος αριθμός μετρήσεων. Από το χρόνο ροής μέσω μαθηματικών σχέσεων υπολογίζεται το κινηματικό ιξώδες.

Πέραν της πιθανής υπερχειλίσης του υγρού σε περίπτωση που δεν έχει επιλεγεί ο κατάλληλος σωλήνας ή ασκηθεί περισσότερη πίεση, ένα ακόμη πρόβλημα είναι η

άσκηση μικρότερης πίεσης. Όταν δεν εφαρμοσθεί αρκετή πίεση το υγρό δε μπορεί να ανέβει προς το τη δεξαμενή που πραγματοποιείται η καταγραφή του χρόνου ή φαίνεται να είναι στάσιμο σε κάποιο σημείο της διαδρομής. Με το πλήκτρο “Stop/Reset”, το υγρό επιστρέφει στη δεξαμενή πλήρωσης, ελέγχονται όλες οι συνδέσεις και η μέτρηση ξεκινά από την αρχή.

► Μαθηματικές σχέσεις

Έστω t ο χρόνος ροής που καταγράφεται από το αυτόματο όργανο μέτρησης του ιξώδους. Το κινηματικό ιξώδες ν σε cm^2/s προκύπτει από τη σχέση:

$$\nu = k(t - \theta) \cdot 10^{-2} \quad (1)$$

όπου k η σταθερά του ιξωδομετρικού σωλήνα και θ μια διόρθωση που εξαρτάται από τον σωλήνα και τον καταγραφόμενο χρόνο. Η τιμή της διόρθωσης θ προσδιορίζεται από συγκεκριμένο φυλλάδιο που αναγράφονται οι τύποι σωλήνα. Έχοντας επιτυχώς προσδιορίσει το κινηματικό ιξώδες, προχωράμε στον προσδιορισμό του δυναμικού ιξώδους η σε poise μέσω του τύπου:

$$\eta = \rho \cdot \nu \quad (2)$$

με ρ να εκφράζεται η πυκνότητα του διαλύματος.

Π4. Πρωτόκολλο μετρήσεων πυκνότητας

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της πυκνότητας είναι το πυκνόμετρο Mettler/Paar DMA 40 (Εικόνα Π4.1). Απαιτείται πολύ μικρός όγκος του δείγματος, τάξης μερικών ml. Το πυκνόμετρο προσφέρει και τη δυνατότητα με σύστημα θερμοστάτησης.



Εικόνα Π4.1 Το όργανο μέτρησης της πυκνότητας. Διακρίνεται ο φωτιζόμενος σωλήνας, η ένδειξη του βάρους, καθώς και οι τρεις διακόπτες για το άνοιγμα του οργάνου (Power), της λυχνία (Light) και της αντλίας αέρα (Pump).

► Εισαγωγή δείγματος

Η εισαγωγή και εξαγωγή του υγρού δείγματος γίνεται από τη δεξιά πλευρά του οργάνου. Το όργανο διαθέτει δύο οπές τη μία κάτω από την άλλη. Οι οπές αποτελούν άκρες ενός εσωτερικού σωλήνα τύπου U (Εικόνα Π4.2). Η πλήρωση του σωλήνα γίνεται με χρήση πιπέτας από την πάνω οπή, κλείνοντας την κάτω με τη χρήση πώματος. Όταν σωλήνας U να είναι γεμάτος και να δεν εμφανίζονται στο εσωτερικό του φυσαλίδες, μπορεί να ξεκινήσει η μέτρηση. Κατά την πλήρωση του σωλήνα κρίνεται απαραίτητο το άνοιγμα της λυχνίας της συσκευής (διακόπτης Light), ώστε να υπάρχει δυνατότητα ελέγχου της διαδικασίας. Η λυχνία θα πρέπει να κλείσει αμέσως μετά την πλήρωση για να αποφευχθούν σφάλματα λόγω θέρμανσης του δείγματος.



Εικόνα Π2.2 Πλάγια όψη του οργάνου μέτρησης της πυκνότητας. Η πάνω οπή αποσκοπεί στην πλήρωση του σωλήνα με το δείγμα, ενώ η κάτω στην απομάκρυνση του δείγματος. Η κάτω οπή διαθέτει κλειστό άσπρο καπάκι. Δεξιά της άνω οπής φαίνεται η έξοδος της αντλίας αέρα.

► Καταγραφή της ένδειξης του οργάνου

Εφόσον το δείγμα έχει παραμείνει για μερικά λεπτά στον σωλήνα και έχει αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία, καταγράφεται η ένδειξη του οργάνου. Είναι σημαντικό να γίνει ξεκάθαρο πως η ένδειξη αυτή δεν αποτελεί την πυκνότητα. Το όργανο μετρά το «βάρος» W_1 του διαλύματος, το οποίο μπορεί να μετασχηματιστεί σε πυκνότητα μέσω μαθηματικών σχέσεων που παρατίθενται παρακάτω.

► Καθαρισμός οργάνου

Με το πέρας των μετρήσεων, το όργανο καθαρίζεται σχολαστικά. Αρχικά, αφαιρείται το δείγμα που περιέχεται στο σωλήνα. Απομακρύνονται τα πόματα των οπών και ύστερα, συνδέεται η πάνω οπή με την αντλία αέρα. Η αντλία αέρα ξεκινά να λειτουργεί με το άνοιγμα του διακόπτη «Pump» του οργάνου και όλο το δείγμα αφαιρείται. Ο σωλήνας εκπλένεται με νερό και ακετόνη μέσω διαδικασίας αντίστοιχης με αυτή που αναφέρθηκε για την εισαγωγή του δείγματος.

► Μαθηματικές σχέσεις

Το βάρος που καταγράφηκε μπορεί να μας δώσει την πυκνότητα μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$\rho_l = \frac{W_l^2 - W_a^2}{W_w^2 - W_a^2} (\rho_w - \rho_a) + \rho_a \quad (3)$$

όπου W_l το βάρος του υγρού δείγματος, W_w το βάρος του νερού, W_a το βάρος του αέρα. Τα βάρη του νερού και του αέρα μπορούν είτε να εξαχθούν πειραματικά ή να υπολογιστούν μαθηματικά. Ισχύουν οι μαθηματικές σχέσεις για T η θερμοκρασία:

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

$$W_a = -1.94283 \cdot T + 3.26449 \cdot 10^4 \quad (5)$$

Απαραίτητες είναι και οι πυκνότητες του νερού και του αέρα, οι οποίες υπολογίζονται θεωρητικά σε gr/ml για δεδομένη θερμοκρασία σε °C με τις παρακάτω σχέσεις:

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

$$\rho_a = 0.001293 / (1 + 0.00367 \cdot T) \quad (7)$$

Π5. Πρωτόκολλο επεξεργασίας δεδομένων με το πρόγραμμα Octave

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του ανοιγμένου συντελεστή της απόσβεσης a/f_2 (s2/cm) σε συνάρτηση με τη συχνότητα f (Hz) για τα διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων είναι το Octave-5.1.0.0 (GUI).

► Σχεδιασμός κώδικα

Αρχικά, σχεδιάστηκε η πρώτη μορφή του κώδικα που χρησιμοποιείται μέσω του Octave, ώστε να πάρουμε τους επιθυμητούς υπολογισμούς, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π5.1.

```
1 clear
2 clc
3
4 Lcell=1.25; % cell length in cm
5 %-----f=0.4e6 Hz-----
6 fexp=4e5; %Hz
7 r400 = csvread('400r.csv'); %reading the data files from oscilloscope
8 s400 = csvread('400s.csv'); %r means reference,s means sample, number indicates frequency
9 t_r400=r400(:,1); %reference time vector
10 t_s400=s400(:,1); %sample time vector
11 y_r400=r400(:,2); %reference signal vector
12 y_s400=s400(:,2); %sample signal vector
13 %SOLVENT (r:reference)
14 Fs_r400=(max(t_r400)-min(t_r400))/length(t_r400); %sampling frequency in time domain
15 n_r400 = 2^nextpow2(length(t_r400)); % new input length (next power of 2 from the original signal length, padding)
16 Y_r400 = fft(y_r400,n_r400);%Convert the pulse signal to the frequency domain.
17 f_r400 = Fs_r400*(0:(n_r400/2))/n_r400;%Define the frequency domain and plot the unique frequencies
18 P_r400 = abs(Y_r400/n_r400);
19 increment_r400=(max(f_r400)-min(f_r400))/length(Y_r400);
20 for i=1:length(Y_r400);
21     ii=i-1;
22     ff(i)=ii*increment_r400;
23 end
24 Integration_r400=cumtrapz(f_r400,P_r400(1:n_r400/2+1));
25 Area_r400=max(Integration_r400);
26 %SOLUTION (s:sample)
27 Fs_s400=(max(t_s400)-min(t_s400))/length(t_s400); %sampling frequency in time domain
28 n_s400 = 2^nextpow2(length(t_s400));% new input length (next power of 2 from the original signal length, padding)
29 Y_s400 = fft(y_s400,n_s400);%Convert the pulse signal to the frequency domain.
30 f_s400 = Fs_s400*(0:(n_s400/2))/n_s400;%Define the frequency domain and plot the unique frequencies
31 P_s400 = abs(Y_s400/n_s400);
32 increment_s400=(max(f_s400)-min(f_s400))/length(Y_s400);
33 for i=1:length(Y_s400);
34     ii=i-1;
35     ff(i)=ii*increment_s400;
36 end
37 Integration_s400=cumtrapz(f_s400,P_s400(1:n_s400/2+1));
38 Area_s400=max(Integration_s400);
39
40 af2(1)=log(Area_r400/Area_s400)/(Lcell*fexp^2);% s2/cm
41 f(1)=0.4e6; %Hz
```

Εικόνα Π5.1 Διακρίνεται με μαύρα γράμματα ο κώδικας που σχεδιάστηκε, από τη γραμμή 1 έως 41 και με πράσινα γράμματα εμφανίζονται συμπληρωματικά σχόλια.

► Ανάλυση κώδικα

Αναλυτικότερα, από τα σήματα που λαμβάνουμε και αποθηκεύουμε από τον παλμογράφο, ως σήμα αναφοράς (Reference) θεωρείται το σήμα από το διάλυμα του νερού, ενώ ως σήμα του δείγματος (Sample) θεωρείται το σήμα από την ουσία που μελετάμε.

➤ Στην 4η γραμμή ορίζεται το πάχος της κυψελίδας, με την εντολή “Lcell=1.25 cm”, το οποίο αντιστοιχεί σε 0.125 cm του κάθε τοιχώματος της κυψελίδας και 1 cm το πάχος του υγρού δείγματος.

➤ Στο επόμενο πακέτο εντολών, δηλαδή στις γραμμές 6 με 12, εισάγονται οι πληροφορίες για τη συχνότητα. Επομένως, ορίζουμε αρχικά τη συχνότητα που ξεκινάει η πειραματική διαδικασία, στην περίπτωση μας 400 Hz, με την εντολή “fexp=4e5”. Στις επόμενες δύο γραμμές, με τις εντολές “r400=csvread (‘400r.csv’)” και “s400=csvread (‘400s.csv’)”, γίνεται οι ανάγνωση των δεδομένων που έχουν αποθηκευτεί από τον παλμογράφο και έχουν στην πορεία μετονομαστεί και αποθηκευτεί ως αρχείο με επέκταση .csv. Με “r” μετονομάζεται το αρχείο αναφοράς (reference) , ενώ με “s” το αρχείο του δείγματος (sample). Επιπλέον, ο αριθμός αντιστοιχεί στην εκάστοτε συχνότητα. Το εύρος των συχνοτήτων της πειραματικής διαδικασίας είναι από 400 kHz έως 900 kHz με βήμα 100 kHz και από 1 MHz έως 50 MHz με βήμα 1 MHz. Τέλος, στις γραμμές 9 έως 12 ορίζονται οι άξονες x (χρόνος) και y (σήμα) για το σήμα αναφοράς και το σήμα του δείγματος, για την αντίστοιχη συχνότητα.

➤ Το επόμενο πακέτο εντολών αφορά το διαλύτη (Reference), όπου από τη γραμμή 14 έως και τη γραμμή 19 εισάγονται πληροφορίες για τη σωστή διαμέριση του σήματος, ώστε να πραγματοποιηθεί ο μετασχηματισμός Fourier (FFT) κατά τον οποίο ο άξονας του χρόνου μετατρέπεται σε άξονα της συχνότητας. Στη συνέχεια, στις γραμμές 20 έως 23 εμφανίζεται η κατάλληλη εντολή, ώστε αυτή η διαδικασία να επαναλαμβάνεται.

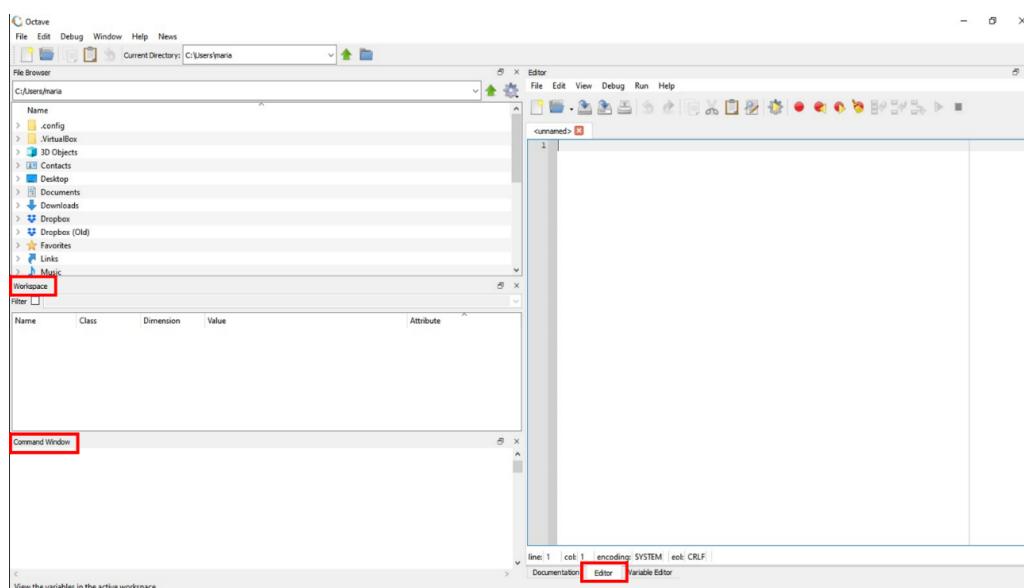
➤ Στις επόμενες δύο γραμμές γίνεται η ολοκλήρωση του σήματος, όπου στην γραμμή 25 με την εντολή “Area_r400=max(Integration_r400)” υπολογίζεται το εμβαδόν.

➤ Στο επόμενο πακέτο εντολών ακολουθούνται τα ίδια βήματα, με την αντίστοιχη σειρά, στις γραμμές 27 έως 38, για το υπό εξέταση διάλυμα (Sample).

➤ Από την εντολή της γραμμής 40, παίρνουμε το αποτέλεσμα του ανοιγμένου συντελεστή της απόσβεσης a/f_2 (s2/cm) σε συνάρτηση με την εκάστοτε συχνότητα f (Hz).

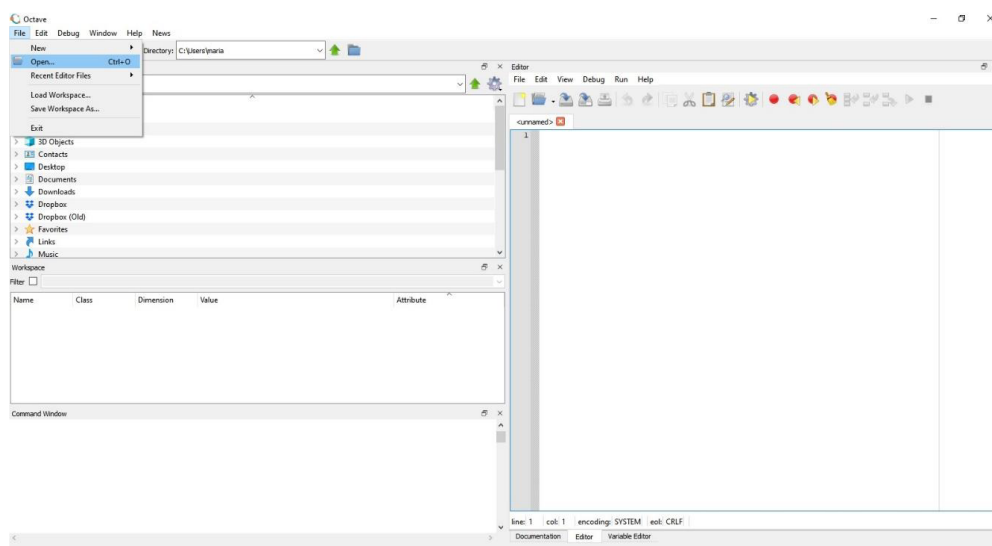
► Διαδικασία Εκτέλεσης

Αρχικά, απαραίτητη είναι η μετονομασία των αρχείων που αποθηκεύονται από τον παλμογράφο και η αποθήκευσή τους σε μορφή .csv, ώστε να είναι ικανός ο κώδικας να τα αναγνωρίσει και να τα δεχθεί ως δεδομένα. Επιπλέον, απαραίτητο βήμα είναι η αποθήκευση των αρχείων που θέλουμε να επεξεργαστούμε στον ίδιο φάκελο μαζί με το αρχείο του κώδικα. Στην Εικόνα Π5.2 εμφανίζεται το περιβάλλον του προγράμματος Octave. Με κόκκινο πλαίσιο επισημαίνονται τα τρία παράθυρα που είναι απαραίτητα για τη διεξαγωγή σωστών αποτελεσμάτων. Στο δεξί μέρος της οθόνης εμφανίζεται το παράθυρο “Editor”, στο οποίο εμφανίζεται ο κώδικας. Στο αριστερό μέρος της οθόνης, φροντίζουμε να εμφανίζονται τα παράθυρα “Workspace” και “Command Window”. Στο τελευταίο, εμφανίζονται πιθανά σφάλματα που μπορεί να προκύψουν κατά την διαδικασία, αλλά και εντολές όπως η εισαγωγή της ταχύτητας του δείγματος.



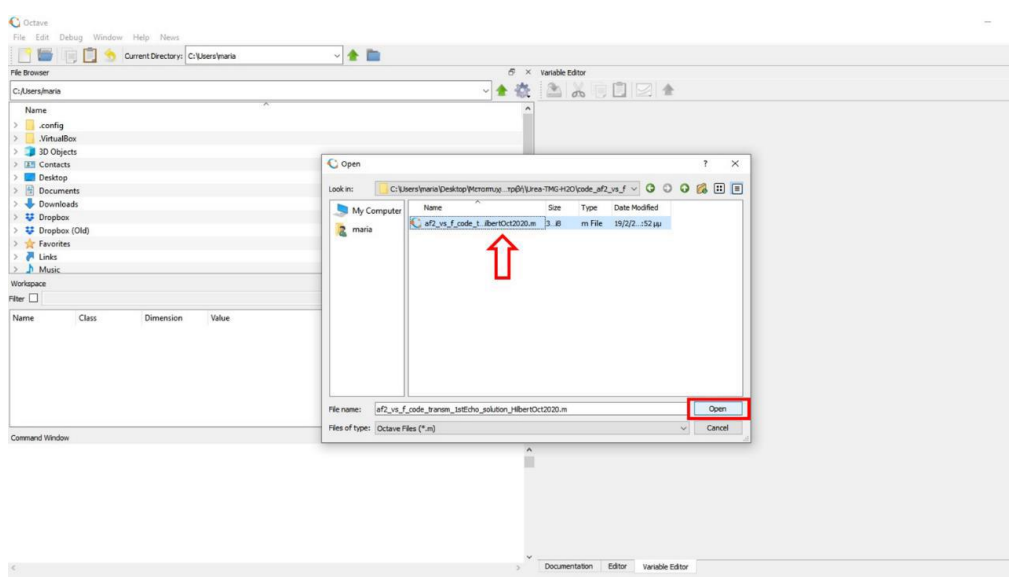
Εικόνα Π5.2 Περιβάλλον προγράμματος Octave. Διακρίνονται με κόκκινο πλαίσιο τα τρία παράθυρα που είναι απαραίτητα για τη διεξαγωγή σωστών αποτελεσμάτων.

Έπειτα, μέσω της διαδρομής “File→Open” αναζητούμε το αρχείο του κώδικα στον αντίστοιχο φάκελο δεδομένων που μας ενδιαφέρει.

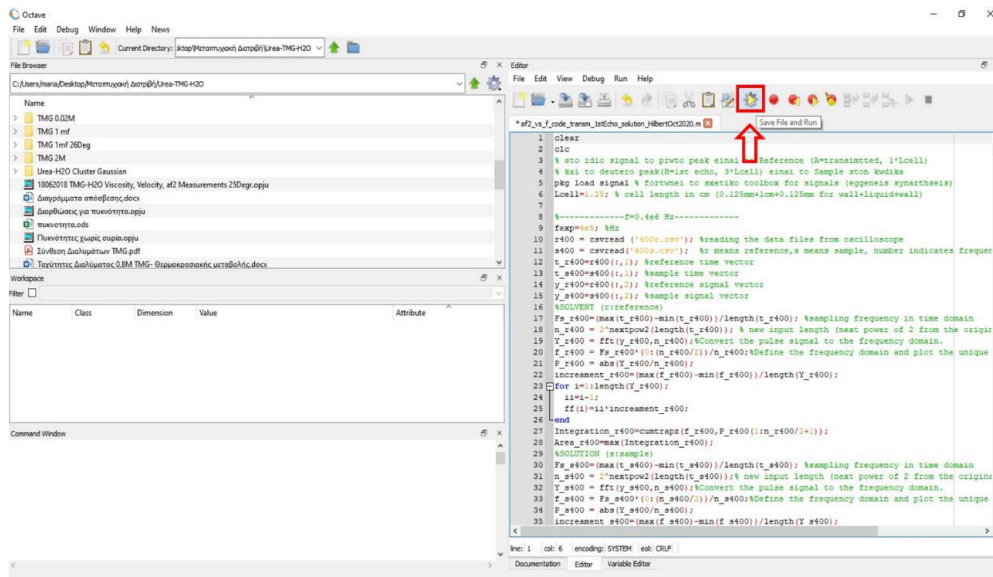


Εικόνα Π5.3 Διαδρομή για την αναζήτηση του αρχείου κώδικα. Οι εντολές που επιλέγονται εμφανίζονται με γαλάζιο φόντο.

Στην πορεία, εμφανίζεται ένα νέο παράθυρο μέσα από το οποίο αναζητούμε το αρχείο του κώδικα, στη συνέχεια το επιλέγουμε και πατώντας “Open”, εισάγουμε το αρχείο στο πρόγραμμα.

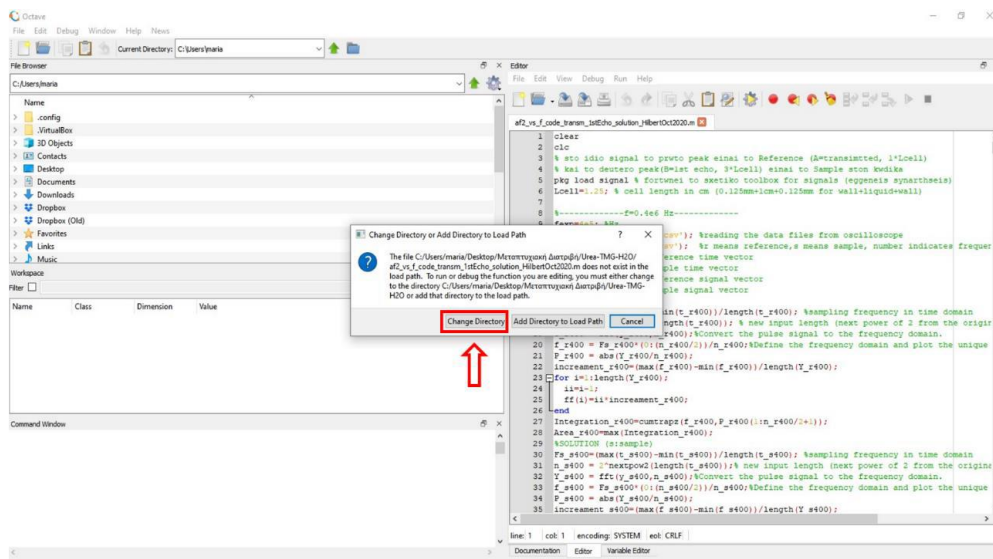


Εικόνα Π5.4 Επιλογή και άνοιγμα του αρχείου του κώδικα



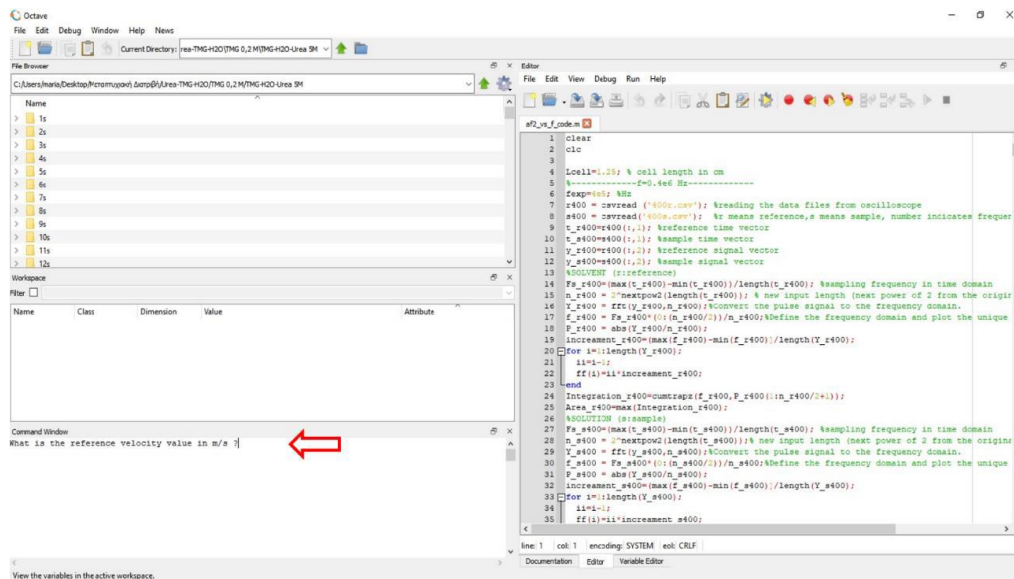
Εικόνα ΠV.5 Αποθήκευση του αρχείου και έναρξη της διαδικασίας

Εφόσον έχει εισαχθεί ο κώδικας στο πρόγραμμα, πατώντας το κουμπί που εμφανίζεται στο πάνω δεξιά μέρος της οθόνης με κόκκινο πλαίσιο στην Εικόνα ΠV.5, αποθηκεύεται το αρχείο και ξεκινά η διαδικασία. Στην συνέχεια, πατώντας το κουμπί “Change Directory”, ξεκινά ο κώδικας να «τρέχει».

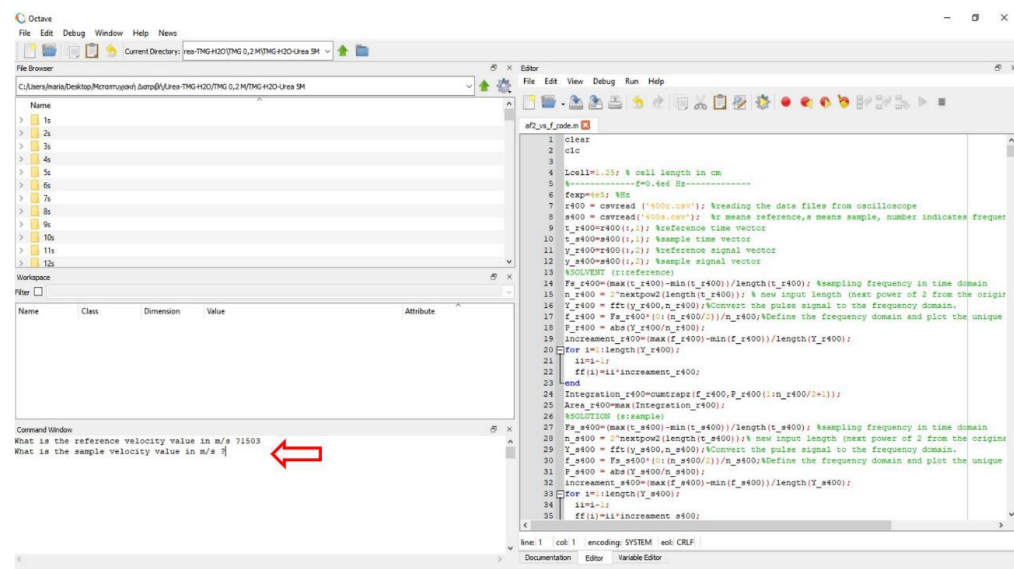


Εικόνα ΠV.6 Πατώντας το κουμπί στο κόκκινο πλαίσιο ξεκινά ο κώδικας να «τρέχει» σε όλα τα δεδομένα του φακέλου

Εάν υπάρχουν πιθανά σφάλματα στη διαδικασία, θα εμφανιστούν στο παράθυρο “Command Window”. Εάν δεν υπάρχουν σφάλματα, στο ίδιο παράθυρο ζητείται αρχικά η ταχύτητα του διαλύτη (Reference). Πληκτρολογώντας την και πατώντας “Enter” ζητείται η ταχύτητα του διαλύματος (Sample), την οποία και πληκτρολογούμε και πατάμε ξανά “Enter” (Εικόνες Π5.7 και Π5.8).



Εικόνα Π5.7 Εισαγωγή της ταχύτητας του διαλύτη.



Εικόνα Π5.8 Εισαγωγή της ταχύτητας του διαλύματος.

διαφορά στην πειραματική διαδικασία είναι πως πλέον δεν χρησιμοποιείται ως διαλύτης (Reference) διάλυμα νερού, αλλά όλα τα αρχεία που χρειάζονται για την λειτουργία του κώδικα λαμβάνονται από ένα σήμα, αυτό του δείγματος (Sample). Η δεύτερη διαφορά στην πειραματική διαδικασία αφορά το εύρος συχνοτήτων, όπου προστέθηκαν οι συχνότητες 1300 kHz και 1600 kHz. Παρατηρήθηκε πως αυτές οι δύο συχνότητες ήταν απαραίτητες καθώς βρίσκονται επάνω στη καμπύλη του διαγράμματος του ανοιγμένου συντελεστή της απόσβεσης a/f^2 (s²/cm) σε συνάρτηση με τη συχνότητα f (Hz) και υπήρχε κενό ανάμεσα στις μετρήσεις.

```

1 clear
2 clc
3 % sto idio signal to prwto peak einai to Reference (A=transmitted, 1*Lcell)
4 % kai to deutero peak (B=1st echo, 3*Lcell) einai to Sample ston kwdika
5 pkg load signal % fortwnai to sxetiko toolbox for signals (eggeneis synarthseis)
6 Lcell=1.25; % cell length in cm (0.125mm+1cm+0.125mm for wall+liquid+wall)
7
8 %-----f=0.4e6 Hz-----
9 fexp=4e5; %Hz
10 r400 = csvread('400r.csv'); %reading the data files from oscilloscope
11 s400 = csvread('400s.csv'); %r means reference,s means sample, number indicates frequency
12 t_r400=r400(:,1); %reference time vector
13 t_s400=s400(:,1); %sample time vector
14 y_r400=r400(:,2); %reference signal vector
15 y_s400=s400(:,2); %sample signal vector
16 %SOLVENT (r:reference)
17 Fs_r400=(max(t_r400)-min(t_r400))/length(t_r400); %sampling frequency in time domain
18 n_r400 = 2^nextpow2(length(t_r400)); % new input length (next power of 2 from the original signal length, padding)
19 Y_r400 = fft(y_r400,n_r400); %Convert the pulse signal to the frequency domain.
20 f_r400 = Fs_r400*(0:(n_r400/2))/n_r400; %Define the frequency domain and plot the unique frequencies
21 P_r400 = abs(Y_r400/n_r400);
22 increment_r400=(max(f_r400)-min(f_r400))/length(Y_r400);
23 for i=1:length(Y_r400);
24     ii=i-1;
25     ff(i)=ii*increment_r400;
26 end

```

Εικόνα Π5.10 Διακρίνεται με μαύρα γράμματα ο κώδικας που σχεδιάστηκε, από τη γραμμή 1 έως 26 και με πράσινα γράμματα εμφανίζονται συμπληρωματικά σχόλια.

```

27 Integration_r400=cumtrapz(f_r400,P_r400(1:n_r400/2+1));
28 Area_r400=max(Integration_r400);
29 %SOLUTION (s:sample)
30 Fs_s400=(max(t_s400)-min(t_s400))/length(t_s400); %sampling frequency in time domain
31 n_s400 = 2^nextpow2(length(t_s400)); % new input length (next power of 2 from the original signal length, padding)
32 Y_s400 = fft(y_s400,n_s400); %Convert the pulse signal to the frequency domain.
33 f_s400 = Fs_s400*(0:(n_s400/2))/n_s400; %Define the frequency domain and plot the unique frequencies
34 P_s400 = abs(Y_s400/n_s400);
35 increment_s400=(max(f_s400)-min(f_s400))/length(Y_s400);
36 for i=1:length(Y_s400);
37     ii=i-1;
38     ff(i)=ii*increment_s400;
39 end
40 Integration_s400=cumtrapz(f_s400,P_s400(1:n_s400/2+1));
41 Area_s400=max(Integration_s400);
42
43 af2(1)=log(Area_r400/Area_s400)/(2*Lcell*fexp^2); % s2/cm
44 f(1)=0.4e6; %Hz
45
46 %Hilbert calculation and Envelope calculation
47 yh_r400=hilbert(y_r400);
48 env_r400=abs(yh_r400);
49 yh_s400=hilbert(y_s400);
50 env_s400=abs(yh_s400);
51
52 % Integration of Hilbert envelope for reference and sample
53 Integration_r400=cumtrapz(t_r400,env_r400);
54 AreaHilbert_r400=max(Integration_r400);
55 Integration_s400=cumtrapz(t_s400,env_s400);
56 AreaHilbert_s400=max(Integration_s400);
57
58 af2_Hilbert(1)=log(AreaHilbert_r400/AreaHilbert_s400)/(2*Lcell*fexp^2); % s2/cm

```

Εικόνα 5V.11 Διακρίνεται με μαύρα γράμματα ο κώδικας που σχεδιάστηκε, από τη γραμμή 27 έως 58 και με πράσινα γράμματα εμφανίζονται συμπληρωματικά σχόλια.

► Ανάλυση κώδικα

Αναλυτικότερα, από το σήμα που λαμβάνουμε και αποθηκεύουμε από τον παλμογράφο, ως σήμα αναφοράς (Reference) θεωρείται η πρώτη ανάκλαση, ενώ ως σήμα του δείγματος (Sample) θεωρείται η δεύτερη ανάκλαση. Η επεξεργασία του σήματος και ο διαχωρισμός της πρώτης και δεύτερης ανάκλασης πραγματοποιήθηκε μέσω του προγράμματος Origin.

➤ Στην 5η γραμμή του κώδικα εμφανίζεται η εντολή “pkg load signal”, όπου επιτρέπει στο πρόγραμμα να φορτώσει το απαραίτητο πακέτο εργαλείων και συναρτήσεων που χρειάζονται ώστε να «τρέξει» σωστά ο κώδικας.

➤ Στην 6η γραμμή ορίζεται το πάχος της κυψελίδας, με την εντολή “Lcell=1.25 cm”, το οποίο αντιστοιχεί σε 0.125cm του κάθε τοιχώματος της κυψελίδας και 1cm το πάχος του υγρού δείγματος.

➤ Στο επόμενο πακέτο εντολών, δηλαδή στις γραμμές 9 με 15, εισάγονται οι πληροφορίες για τη συχνότητα. Επομένως, ορίζουμε αρχικά τη συχνότητα που ξεκινάει η πειραματική διαδικασία, στην περίπτωση μας 400Hz, με την εντολή “fexp=4e5”. Στις επόμενες δύο γραμμές, με τις εντολές “r400=csvread (‘400r.csv’)” και “s400=csvread (‘400s.csv’)”, γίνεται οι ανάγνωση των δεδομένων που έχουν αποθηκευτεί από τον παλμογράφο και έχουν στην πορεία μετονομαστεί και αποθηκευτεί σε ένα αρχείο με επέκταση .csv. Με “r” μετονομάζεται το αρχείο αναφοράς (reference) , ενώ με “s” το αρχείο του δείγματος (sample). Επιπλέον, ο αριθμός αντιστοιχεί στην εκάστοτε συχνότητα. Τέλος, στις γραμμές 12 έως 15 ορίζονται οι άξονες x (χρόνος) και y (σήμα) για το σήμα αναφοράς και το σήμα το δείγματος, για την αντίστοιχη συχνότητα.

➤ Το επόμενο πακέτο εντολών αφορά το διαλύτη (Reference), όπου από τη γραμμή 17 έως και τη γραμμή 22 εισάγονται πληροφορίες για τη σωστή διαμέριση του σήματος, ώστε να πραγματοποιηθεί ο μετασχηματισμός Fourier (FFT), κατά τον οποίο ο άξονας του χρόνου μετατρέπεται σε άξονα της συχνότητας. Στη συνέχεια, στις γραμμές 23 έως 26 εμφανίζεται η κατάλληλη εντολή, ώστε αυτή η διαδικασία να επαναλαμβάνεται.

➤ Στις επόμενες δύο γραμμές γίνεται η ολοκλήρωση του σήματος, όπου στην γραμμή 28 με την εντολή “Area_r400=max(Integration_r400)” υπολογίζεται το εμβαδόν.

➤ Στο επόμενο πακέτο εντολών ακολουθούνται τα ίδια βήματα, με την αντίστοιχη σειρά, στις γραμμές 30 έως 41, για το υπό εξέταση διάλυμα (Sample).

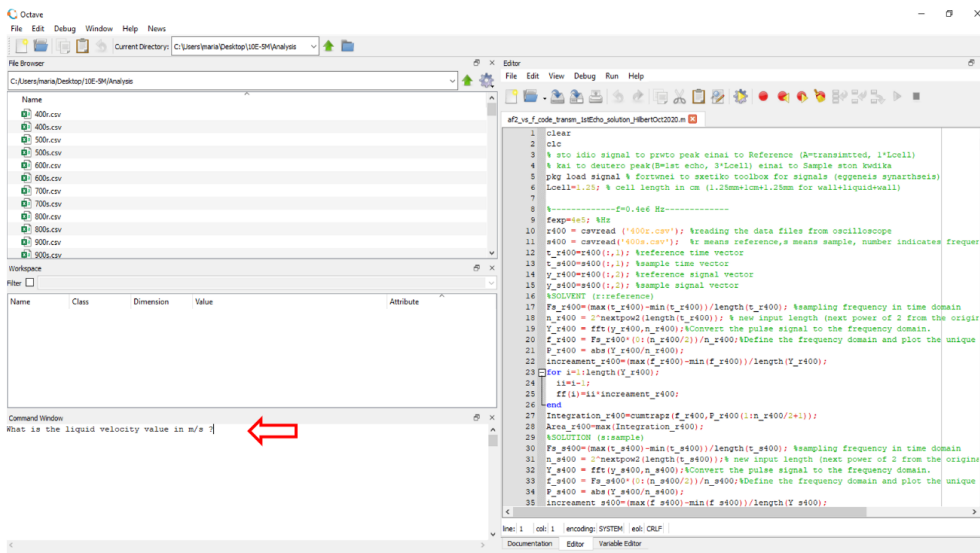
➤ Από την εντολή της γραμμής 43, παίρνουμε το αποτέλεσμα του ανοιγμένου συντελεστή της απόσβεσης a/f_2 (s²/cm) σε συνάρτηση με την εκάστοτε συχνότητα f (Hz).

Προς στο τέλος του πρώτου μέρους του κώδικα, εφαρμόζεται μια διαφορετική διαδικασία για τον υπολογισμό του ίδιου ζητούμενου. Πιο συγκεκριμένα, το πακέτο εντολών αυτό αφορά τον μετασχηματισμό Hilbert στον άξονα του χρόνου (Envelope). Με αυτόν τον μετασχηματισμό, παίρνουμε ένα σήμα το οποίο αγκαλιάζει όλο το περιοδικό σήμα που έχει ληφθεί από τον παλμογράφο και περιέχει μόνο τις θετικές τιμές. Με αυτό τον τρόπο δεν έχουμε απώλεια στην ισχύ, ενώ εάν χρησιμοποιούσαμε απλά απόλυτη τιμή, θα είχαμε διαφορετικό αποτέλεσμα.

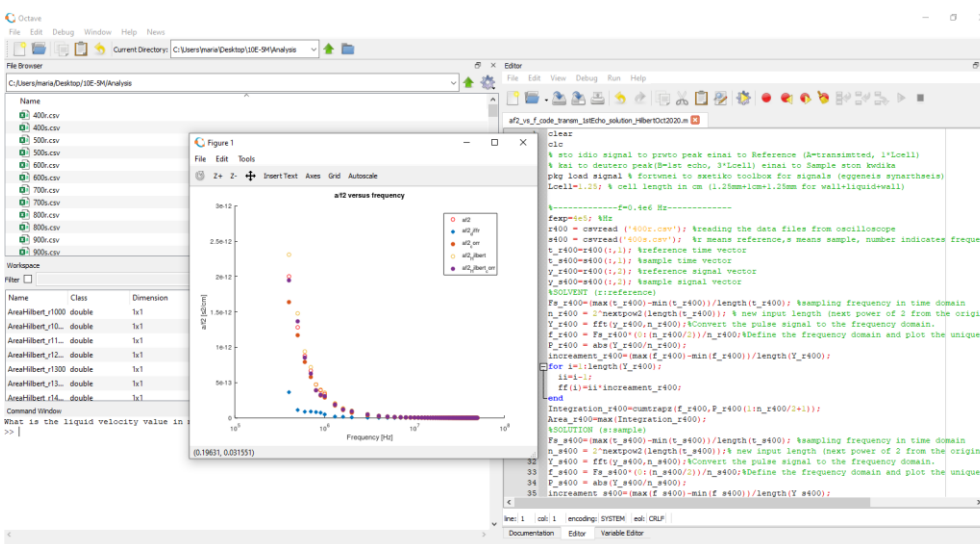
➤ Επομένως, αυτό που συμβαίνει στις γραμμές 47 έως 50 είναι η εισαγωγή των εντολών για το μετασχηματισμό *Hilbert*

► Διαδικασία Εκτέλεσης

Η διαδικασία εκτέλεσης είναι η ίδια όπως φαίνεται παραπάνω στις Εικόνες Π5.2 έως Π5.6. Στη συνέχεια, εάν δεν υπάρχουν σφάλματα, στο παράθυρο “Command Window” ζητείται η ταχύτητα του υγρού δείγματος (Sample), την οποία και πληκτρολογούμε και πατάμε “Enter” (Εικόνα ΠΙV.12). Στη συνέχεια, ανοίγει ένα νέο παράθυρο στο οποίο εμφανίζεται η γραφική παράσταση του ανοιγμένου συντελεστή της απόσβεσης a/f_2 (s²/cm) σε συνάρτηση με τη συχνότητα f (Hz) και με τις διορθώσεις, αλλά και με τη μέθοδο του μετασχηματισμού Hilbert (Εικόνα ΠΙV.13). Τέλος, στον φάκελο που βρίσκονται αποθηκευμένα τα δεδομένα που μόλις έχουμε επεξεργαστεί εμφανίζονται τα αποτελέσματα μέσα από τα τρία αρχεία με επέκταση .csv που ήδη έχουμε αναφέρει, τα οποία μπορούν να ανοιχτούν είτε με Excel ή με πρόγραμμα γραφικής αναπαράστασης δεδομένων. Όμως, εμφανίζονται και δύο νέα αρχεία που περιέχουν τα δεδομένα που υπολογίστηκαν μέσω του μετασχηματισμού Hilbert με την ονομασία “results_Hilbert.csv” και “results_Hilbert_corr.csv”.



Εικόνα Π5.12 Εισαγωγή της ταχύτητας του υγρού διαλύματος



Εικόνα Π5.13 Νέο παράθυρο με τη διορθωμένη γραφική παράσταση του ανοιγμένου συντελεστή της απόσβεσης a/f_2 (s^2/cm) σε συνάρτηση με τη συχνότητα f (Hz), καθώς και με το μετασχηματισμό Hilbert.

Βιογραφικό Σημείωμα

Σπουδές και εκπαίδευση

2012

Απολυτήριο Γενικού Λυκείου

09/2013 – 09/2018

Πτυχίο Φυσικής, Τμήμα Φυσικής,
Σχολή Θετικών Επιστημών,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
6.64/10.00 «Λίαν Καλώς»

Πτυχιακή Εργασία:

“Πειραματική διάταξη για καταγραφή φασμάτων
φθορισμού με χρονική διακριτική ικανότητα της
τάξης των *nanosecond*.”

Επιβλέπων Καθηγητής

Επίκουρος Καθηγητής, κ. Σπυρίδων Καζιάννης

10/2019-Σήμερα

**Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών
Σπουδών**, Τμήμα Χημείας, Σχολή
Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο
Ιωαννίνων.

Κατεύθυνση

Χημεία, Φυσικοχημεία και Τεχνολογία
Υλικών – Επιστημολογία

Επιβλέπων Καθηγητής

Αναπληρωτής Καθηγητής, κ. Άγγελος
Καλαμπούνιας

Παρακολούθηση και επιτυχής εξέταση επιπλέον μαθημάτων στα πλαίσια του ΠΜΣ:

- Αναλυτική Χημεία Ι
- Εργαστήριο Φυσικοχημείας ΙΙ
- Φυσικοχημεία ΙΙΙ

Σεμινάρια

- Αύγουστος 2019 Δημερίδα με αντικείμενο : «*Αλληλεπίδραση δεσμών laser με την ύλη: επιτεύγματα και προοπτικές*» Στα πλαίσια του προγράμματος Εθνικές Υποδομές του έργου HELLAS-CH της πράξης «Συνέργεια ELI-LASERLAB Europe, HIPER & IPERION-CH.gr». Τόπος υλοποίησης: Ιωάννινα, Ελλάδα
- Μάρτιος 2021 Σεμινάριο: *Athens Conference on Advances in Chemistry*, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Ξένες Γλώσσες

Αγγλικά (Άριστη Γνώση Γ₂)

Γερμανικά (Βασικές Γνώσεις)

Διδακτική Εμπειρία

11/2021- Σήμερα

Εκπαιδευτικός, All Children in Education (ACE) Project
Danish Refugee Council- DRC

Καθήκοντα:

Μαθήματα Ελληνικής & Αγγλικής Γλώσσας,
Μαθηματικών, Φυσικής & Χημείας,
Οργάνωση δραστηριοτήτων STEM

Δεξιότητες Πληροφορικής

- Λειτουργικό σύστημα: MS Windows, Linux
- Εφαρμογές γραφείου: Ms Office, Google tools
- Γλώσσες προγραμματισμού: C, LabView
- Προγράμματα ανάλυσης δεδομένων: Origin