

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ**



**ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΣ ΥΑΛΟΙ ΚΑΙ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΑ  
ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ  $P_2O_5$**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**της**

**ΣΑΡΑΝΤΗ ΑΘΑΝΑΣΙΑ**

**Φυσικού**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2009**



**ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΣ ΥΑΛΟΙ ΚΑΙ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΑ  
ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

υποβληθείσα στο  
Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών  
του  
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

υπό  
ΣΑΡΑΝΤΗ ΑΘΑΝΑΣΙΑ

για την απόκτηση του  
Τίτλου της Διδάκτορος του  
Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του  
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2009**



# **ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΣ ΥΑΛΟΙ ΚΑΙ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΣΑΡΑΝΤΗ ΑΘΑΝΑΣΙΑ**

Εργαστήριο Σύνθετων και Κεραμικών Υλικών  
Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών

## **Η Εξεταστική Επιτροπή**

**Καρακασίδης Μιχαήλ**  
Πρόεδρος Εξεταστικής Επιτροπής  
*Αναπληρωτής Καθηγητής  
Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών  
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων*

**Γεωργούλης Αναστάσιος**  
*Καθηγητής  
Τμήματος Ιατρικής  
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων*

**Μπέλτσιος Κωνσταντίνος**  
*Αναπληρωτής Καθηγητής  
Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών  
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων*

**Νικολόπουλος Παναγιώτης**  
*Καθηγητής  
Τμήματος Χημικών Μηχανικών  
Πανεπιστημίου Πατρών*

**Φωτιάδης Δημήτριος**  
*Καθηγητής  
Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών  
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων*

**Βαϊμάκης Τιβέριος**  
*Αναπληρωτής Καθηγητής  
Τμήματος Χημείας  
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων*

**Αγαθόπουλος Συμεών**  
*Επίκουρος Καθηγητής  
Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών  
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων*



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Όταν συναντηθήκαμε πρώτη φορά θυμάμαι να βρέχει πολύ. Ήταν ακόμη Αύγουστος αλλά συνήθιζε κάθε απόγευμα ο καιρός να μας δροσίζει με καλοκαιρινές μπόρες. Αν και με έξι μαθήματα-βραχνά να με βασανίζουν ακόμη για το πτυχίο είχε φτάσει η στιγμή να συλλογιστώ την επόμενη κίνηση.

Στην όψη μιας πραγματικότητας που πάντα με γείωνε ανεπανόρθωτα, έπρεπε βρω γρήγορα ένα καινούργιο όνειρο, μετά την Φυσική, για να ακολουθήσω... Δεν χρειάστηκε να προσπαθήσω πολύ διότι το κίνητρο μου εμφανίστηκε διαβαίνοντας, μάλλον τυχαία, την πόρτα του γραφείου του κυρίου Μιχάλη Καρακασιδής. Αν σήμερα βρίσκομαι στη θέση να γράφω αυτές τις σειρές μα κι όλες τις υπόλοιπες που ακολουθούν το οφείλω σε εκείνον.

Παρατήρησα πως όση ώρα μου μιλούσε εκείνο το απόγευμα στριφογύριζε και κοίταζε ένα στυλό. Παράξενο; Όχι. Στα χρόνια που περάσανε κατάλαβα πως κάτι τέτοια μικρά είναι που χαρακτηρίζουν έναν αξιόλογο άνθρωπο χαμηλών τόνων με διάθεση όμως να σε κοιτάξει τελικά στα μάτια. Και χαίρομαι πραγματικά πολύ που μου έδωσε την ευκαιρία να το διαπιστώσω αυτό. Αλλά και πολλά ακόμα... που είχε την υπομονή να συμβαδίζει με τους δικούς μου ρυθμούς και συχνά να συγχωρεί την άγνοιά μου. Που δεν σήκωσε ποτέ τον τόνο της φωνής του, που μου έδωσε την δυνατότητα να κάνω ταξίδια και να γνωρίσω αξιόλογους ανθρώπους, που φρόντισε ο ίδιος αποκλειστικά ώστε να γεμίσω ένα ταπεινό βιογραφικό με σπουδαίες δημοσιεύσεις και συμμετοχές σε συνέδρια μα πάνω απ' όλα που στάθηκε πατρική φιγούρα για όλους μας μέσα στα εργαστήρια αποτάσσοντας τον ρόλο του απόμακρου καθηγητή και μαζί μ' αυτό και τα άγχη μας. Αν έπρεπε όμως να επιλέξω μόνο ένα πράγμα για το οποίο ολόψυχα τον ευχαριστώ αυτό θα ήταν η άνευ όρων εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα αυτά τα χρόνια!

Ένα μεγάλο ευχαριστώ επίσης οφείλω στον κ. Αναστάσιο Γεωργούλη, καθηγητή Ορθοπαιδικής του Παν/μιου Ιωαννίνων και μέλος της τριμελούς συμβουλευτική επιτροπής μου. Τον ευχαριστώ διότι παρά τον φόρτο εργασίας και ευθυνών που η θέση του επιβάλλει, δεν λησμόνησε ποτέ να δείξει ενδιαφέρον για την δουλειά και την πρόοδό μου ενισχύοντας με ηθικά και οικονομικά όποτε αυτό ήταν δυνατόν. Ολόψυχα τον ευχαριστώ...

Για το τρίτο μέλος της τριμελούς μου συμβουλευτικής επιτροπής, τον κ. Κων/νο Μπέλτσιο δεν μου μένει άλλο να πω παρά... το Punk ζει! Ευτυχώς που υπάρχουν άνθρωποι σαν κι αυτόν για να μας θυμίζουν πως ακόμη και πίσω από τα ακαδημαϊκά έδρανα κρύβονται αιώνιοι έφηβοι και σπουδαίοι καλλιτέχνες. Εκφράζω το θαυμασμό μου σ' έναν πανεπιστήμονα με όλη την σημασία της λέξης και υπόσχομαι να διαβάσω τους προσωκρατικούς κι όλα όσα κατά καιρούς μου συνέστησε.

Με μεγάλη χαρά, θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Συμεών Αγαθόπουλο τόσο για την φροντίδα που έδειξε στην ολοκλήρωση αυτής της διατριβής με την περίσσεια γνώση του στον τομέα των βιοϋλικών μα περισσότερο για τον κοσμοπολίτικο χαρακτήρα του και τις ιστορίες που μου

διηγούνταν κατά καιρούς και με «ταξίδευαν». Η αξιοθαύμαστη άνεση που προβάλλει στις ομιλίες του υπήρξε για μένα σημείο αναφοράς, προσδοκώντας μια μέρα να φτάσω αυτόν τον πήχη που τόσο ψηλά έχει θέσει. Μαζί του, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω ολόψυχα και την κυρία Patricia Valerio. Έπειτα από προτροπή του κου. Αγαθόπουλου, προκειμένου να παρακολουθήσω πειράματα με κυτταρικές καλλιέργειες που η κα. Valerio διενεργούσε στην Κωνσταντινούπολη, ξεκίνησα ένα ταξίδι προς την γνώση για να συναντήσω τελικά μια φίλη κι η οποία έκτοτε θα ήταν πάντα πρόθυμη να με βοηθήσει.

Στο σημείο αυτό, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς μου εξεταστικής επιτροπής:

-τον κ. Τιβέριο Βαϊμάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων

-τον κ. Δημήτριο Φωτιάδη, Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Παν/μίου Ιωαννίνων

-τον κ. Παναγιώτη Νικολόπουλο, Καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Παν/μίου Πατρών

που με τις γνώσεις και την πολύχρονη εμπειρία τους τιμούν και προσδίδουν κύρος στην διδακτορική μου διατριβή.

Να όμως που η ιστορία δεν τελειώνει εδώ...διότι όταν μίλαγα για αξιόλογους ανθρώπους που γνώρισα σ' αυτά τα χρόνια δεν έλεγα ψέματα.

Δεν ξέρω στις πόσες λέξεις θα πρέπει να σταματήσω ώστε να μπορέσω να περιγράψω στο ελάχιστο τον κύριο Δημήτριο Γουρνή. Μπορώ να ανασύρω χιλιάδες περιστατικά στη μνήμη μου που να περικλείουν την φροντίδα του προς όλους μας αλλά αν έπρεπε να διαλέξω ένα απ' όλα για το οποίο τον ευχαριστώ αυτό θα ήταν το χαμόγελό του κάθε πρωί. Δεν θα μπορούσα όμως να μην αναφέρω το ομαδικό του πνεύμα ούτε και να παραβλέψω το γεγονός ότι πρόκειται για έναν άνθρωπο ακριβοδίκαιο που δεν ξεχνά να δείχνει την ευγνωμοσύνη του στους συνεργάτες του όποτε αυτό απαιτείται.

Διατηρώντας την «σειρά εμφάνισης» με την οποία γνώρισα τους ανθρώπους στο τμήμα θα' θελα να ευχαριστήσω την κυρία Σουζάννα Παππά για την φιλία της αλλά και για όλες τις εξυπηρετήσεις που μου έκανε κατά καιρούς. Πόσα σημειώματα πέρασαν από το γραφείο της!

Κώστα, υπήρξες για μένα ο χημικός που ποτέ δεν θα γίνω...Βασικός συνεργάτης αλλά πάνω απ' όλα πολυτιμότετος φίλος! Ευχαριστώ...

Βάσω, εμείς οι «παλιοί» μεταξύ μας λέμε λίγα και καταλαβαίνουμε πολλά. Ευχαριστώ για όλα...ξέρεις εσύ...

Κι αφού λοιπόν εισέβαλα στο E1...θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα παιδιά που παιδευθήκαμε μαζί γιατί διατηρήσανε το περιβάλλον καθαρό από πάθη, ίντριγκες και συνομοσίες. Στην Αφροδίτη, στην Εντέλα, στη Μαρία, στη Φούλη, στο Γιώργο, στο Θεωδωρή, στον Αρτέμη, και στον Αποστόλη οφείλω ολόψυχα ένα μεγάλο ευχαριστώ για όλους τους καφέδες, τα τσιγάρα, τις



πλάκες και τα γέλια μας αλλά πάνω από όλα για την αλληλεγγύη και την κατανόηση που μου δείξανε όλα αυτά τα χρόνια.

Στο μεταξύ, μοιραζόμουν ένα γραφείο με κάποιον κύριο Ιωάννη Κούτσελα που μόνο το όνομα του γνώριζα ως τότε κι αυτό γιατί ήταν γραμμένο στην πόρτα. Μέχρι που την άνοιξε μια μέρα και γνώρισα έναν καθόλου συνηθισμένο, νέο άνθρωπο που σίγουρα δεν έμοιαζε με το μοντέλο του αυστηρού καθηγητή. Αν και η «συγκατοίκηση» μας κράτησε λίγο παρόλα αυτά του χρωστάω πολλά, όπως τη μύησή μου στα μυστικά της μοριακής δυναμικής. Υπάρχουν όμως κι άλλα πιο σημαντικά για τα οποία θα' θελα να τον ευχαριστήσω και είναι όλα εγκλωβισμένα στις πολύωρες συζητήσεις μας. Τον ευχαριστώ για όλα όσα έχουμε πει αλλά και για όσα θα πούμε ακόμα...

Ακόμη ένα μεγάλο ευχαριστώ το οφείλω οπωσδήποτε στον κ. Δημήτρη Παπαγιάννη που εκτός από συμπατριώτης μου, υπήρξε σπουδαίος δάσκαλος! Το μάθημα «θεωρία ομάδων» που διδάχθηκα από εκείνον συνέβη να είναι ένα από τα πιο ενδιαφέροντα μαθήματα που είχα την ευκαιρία να παρακολουθήσω και οι γνώσεις που αποκόμισα στάθηκαν σήμερα πολυτιμότητες.

Ευχαριστώ επίσης και τον κ. Θέμη Ιωαννίδη για την συμπαράσταση του και από τη θέση αυτή θα' θελα να του ευχηθώ ολόψυχα να βρει μπόλικη από την τύχη που χρειάζεται στα μελλοντικά του σχέδια.

Ένα ύστατο, μα θερμότατο ευχαριστώ, οφείλω στον κ. Γιώργο Ματαλιωτάκη για την φροντίδα που επέδειξε, όπως η φύση του καλού γιατρού επιβάλλει, στα ιατρικής φύσεως γραφόμενα της παρούσης διατριβής. Ομοίως να ευχαριστήσω και τη βιολόγο Ναταλία Τσίτου για τις καίριες παρατηρήσεις της.

Ελπίζω να συγχωρεθεί ο αντικομοφορισμός στα γραφόμενά μου αλλά καθώς η ειλικρίνεια ακολουθεί τον ευθύ δρόμο αυτόν επέλεξα κι εγώ.

Για τον λόγο αυτό θα' θελα να αφιερώσω τούτη την διατριβή:

-Στις μικρές και μεγάλες επαναστάσεις!

-Στον Amedeo Modigliani, προσωποποιώντας πάντα μέσα μου την έμπνευση!

-Στους πολυτιμότεους και πολυαγαπημένους μου φίλους που υπάρχουν για να ανανεώνουν τη μνήμη μου και να εντοπίζουν τις ψευδαισθήσεις μου!

-Στην οικογένεια μου που δίχως αυτούς τίποτα απ' όλα αυτά δεν θα' χε συμβεί στ' αλήθεια!

και πάνω απ' όλα, στο τέλος της περιόδου της ανεμελιάς μου και σηματοδοτώντας αυτά που θα' ρθουν, ένα μου μένει να πω...

*Welcome to fight club!  
If this is your first night  
you have to fight!*

Νάνσυ Σαράντη



*στον μικρό Μάριο*



# **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

|   |    |
|---|----|
| 1.1 ΓΕΝΙΚΑ-ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ                   | 1  |
| 1.2 ΒΙΟΪΛΙΚΑ                                      | 4  |
| 1.2.1 Τα βιοϊλικά ως σήμερα                       | 6  |
| 1.2.2 Απόδοση και λειτουργικότητα                 | 7  |
| 1.3 ΒΙΟΚΕΡΑΜΙΚΑ                                   | 10 |
| 1.4 ΒΙΟΪΑΛΟΙ                                      | 13 |
| 1.4.1 Γενικά                                      | 13 |
| 1.4.2 Βιοενεργή δράση                             | 14 |
| 1.4.3 Ενώσεις φωσφορικού ασβεστίου-Υδροξυαπατίτης | 19 |
| 1.4.4 Φωσφορικοί ύαλοι                            | 21 |
| 1.5 ΟΣΤΑ  | 23 |
| 1.5.1 Γενικά                                      | 23 |
| 1.5.2 Δομή οστών                                  | 24 |
| 1.5.3 Σύσταση οστών                               | 25 |
| 1.5.4 Ασβεστοποίηση του οστεοειδούς               | 28 |
| 1.5.5 Η δράση των ορμονών                         | 30 |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΟΜΗΣ**

|  |    |
|--|----|
| 2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN                            | 32 |
| 2.1.1 Γενικά                                       | 32 |
| 2.1.2 Η φύση της σκέδαση Raman                     | 34 |
| 2.2 FOURIER-TRANSFORM-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ      | 36 |
| 2.3 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ               | 37 |
| 2.3.1 Γενικά                                       | 37 |
| 2.3.2 Εισαγωγή στην τεχνική της μοριακής δυναμικής | 38 |
| 2.3.3 Δυναμικά αλληλεπίδρασης σωματιδίων           | 43 |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

|   |    |
|---|----|
| 3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΡΙΑΔΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ      | 46 |
| 3.2 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ-ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ | 55 |
| 3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ SBF                               | 56 |
| 3.4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ-ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ              | 58 |
| 3.4.1 Φασματοφωτόμετρο Raman                    | 58 |
| 3.4.2 Φασματοφωτόμετρο Υπερύθρου                | 59 |
| 3.4.3 Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X            | 60 |
| 3.5 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ (DTA/TG)                 | 61 |

|  |  |     |
|--|--|-----|
| 3.6  | ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ   | 62  |
| 3.7  | ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ   | 63  |
| 3.8  | ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ   | 64  |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-ΔΥΑΔΙΚΕΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΕΣ ΥΑΛΟΙ</b>        |  |     |
| 4.1  | ΔΟΜΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ-Η ΥΑΛΟΣ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 65  |
| 4.2  | ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΚΑΙ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ   | 72  |
| 4.2.1  | <i>Φάσματα Raman των υάλων xMgO(1-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και xCaO(1-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> για x≥0.50</i>  | 72  |
| 4.2.2  | <i>Φάσματα υπερύθρου των υάλων xMgO(1-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και xCaO(1-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> για x≥0.50</i>  | 83  |
| 4.3  | ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ RAMAN ΠΥΡΟ- ΚΑΙ ΟΡΘΟ-ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΚΑΙ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ΜΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΑΝΑΛΟΓΗΣ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑΣ  | 92  |
| 4.4  | ΕΠΑΓΟΜΕΝΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΜΕ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ΓΙΑ x=0,50, 0.67, 0,72   | 101 |
| 4.5  | ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ (MD)   | 104 |
| 4.5.1  | <i>Υπολογισμός φορτίων και καθορισμός συναρτήσεων δυναμικού</i>  | 104 |
| 4.5.2  | <i>Αποτελέσματα προσομοιώσεων-υπολογισμός φυσικών ιδιοτήτων</i>  | 110 |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 -ΤΡΙΑΔΙΚΕΣ ΒΟΡΙΟΦΩΣΦΟΡΙΚΕΣ ΥΑΛΟΙ</b> |  |     |
| 5.1  | ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΣΥΣΤΑΣΕΩΝ   | 124 |
| 5.2  | ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ ΤΡΙΑΔΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ xB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·[yCaO(1-x)P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ], x=0, 0.1, 0.2, 0.3 ΚΑΙ y=2, 2.6, 3, 4, 5 ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΕΣ RAMAN ΚΑΙ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ | 127 |
| 5.2.1  | <i>Φάσματα Raman</i>   | 127 |
| 5.2.2  | <i>Φάσματα Υπερύθρου</i>   | 132 |
| 5.3  | ΜΕΛΕΤΗ IN-VITRO ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΤΡΙΑΔΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ   | 136 |
| 5.4  | ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΒΟΡΙΟΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ   | 144 |
| 5.4.1  | <i>Γενικά</i>  | 144 |
| 5.4.2  | <i>Μελέτη της επιφάνειας των υάλων με τεχνικές οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας</i>   | 145 |
| 5.4.3  | <i>Στοιχειακή ανάλυση της υάλου και της επιφάνειας της μετά από τα in- vitro πειράματα</i>   | 148 |
| 5.4.4  | <i>Φάσματα μ-Raman</i>   | 154 |
| 5.4.5  | <i>Φάσματα μέσου υπερύθρου</i>   | 157 |
| 5.6  | ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X   | 160 |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΕ ΚΥΤΤΑΡΙΚΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ**

|   |            |
|---|------------|
| <b>6.1. ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΚΥΤΤΑΡΙΚΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ</b> | <b>161</b> |
| <b>6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ</b>   | <b>163</b> |
| <i>6.2.1 Καλλιέργεια οστεοβλαστών</i>                                     | 163        |
| <i>6.2.2 Διέγερση οστεοβλαστών από τις βιοϋάλους</i>                      | 163        |
| <b>6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>   | <b>165</b> |
| <i>6.3.1 Βιωσιμότητα-πολλαπλασιασμός κυττάρων</i>                         | 165        |
| <i>6.3.2 Έκκριση αλκαλικής φωσφατάσης</i>                                 | 167        |
| <i>6.3.3 Έκκριση κολλαγόνου</i>   | 168        |
| <b>6.4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>  | <b>170</b> |
| <b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>   | <b>172</b> |
| <b>ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ</b>   | <b>178</b> |
| <b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b>   | <b>180</b> |
| <b>ABSTRACT</b>   | <b>182</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>  | <b>184</b> |
| I. ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ RAMAN                               | 184        |
| II. ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ RAMAN                        | 189        |
| III. ΕΙΔΗ ΔΟΝΗΣΕΩΝ ΜΟΡΙΩΝ   | 191        |
| IV. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ, ΕΞΙΣΩΣΗ BRAGG                                    | 193        |
| V. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)                                  | 195        |
| VI. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (EDS)  | 197        |
| VII. ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΙ VERLET ΚΑΙ GEAR PREDICTOR-CORRELATOR                      | 198        |
| <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>   | <b>200</b> |
| <b>ΛΙΣΤΑ ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ</b>         | <b>208</b> |
| <b>ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ</b>   | <b>208</b> |
| <b>ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΣΕΜΙΝΑΡΙΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΗ</b>                            | <b>209</b> |





# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**

## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**



## ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

---

Η εντατική μελέτη των κεραμικών υλικών ως βιοϋλικά ξεκίνησε πριν σαράντα περίπου χρόνια (στα τέλη της δεκαετίας του 1960). Από τα πρώτα κεραμικά υλικά που μελετήθηκαν ως κατάλληλα για εμφυτεύματα στο ανθρώπινο σώμα ήταν ο συνθετικός υδροξυαπατίτης ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), καθώς το υλικό αυτό αποτελεί το κυριότερο ανόργανο συστατικό των οστών [1]. Το 1969 ο L.L.Hench παρασκεύασε την πρώτη βιοενεργή ύαλο συλλαμβάνοντας την ιδέα για ένα νέο υλικό με βάση το πυρίτιο και με το ασβέστιο και το φώσφορο να βρίσκονται σε αναλογίες αντίστοιχες με αυτές του φυσικού οστού. Το υλικό αυτό μπορούσε, μετά την εμφύτευσή του, στο ανθρώπινο σώμα να λειτουργήσει ως υποκατάστατο του οστού και να αναπτύξει απ' ευθείας χημικό δεσμό με αυτό [2]. Ο ίδιος ερευνητής χρησιμοποίησε τον όρο βιοενεργή ύαλος (bioactive glass) για να περιγράψει την ικανότητα αυτή του υλικού που παρασκεύασε – η ύαλος με κ.β. σύσταση 45%  $\text{SiO}_2$ , 6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24.5%  $\text{CaO}$  και 24.5%  $\text{Na}_2\text{O}$  -γνωστή και ως 45S5- συνδέεται με τα φυσικά οστά αναπτύσσοντας μια διεπιφάνεια από υδροξυαπατίτη [3]. Ακολούθησαν πολλές άλλες βιοενεργές ύαλοι βασιζόμενες στον γενικό τύπο της ύαλου 45S5 (όπου S=  $\text{SiO}_2$  που δρα ως υαλοσχηματιστής ενώ 5:1 είναι ο λόγος σε mol του Ca προς το P). Συγκεκριμένα αναπτύχθηκαν ύαλοι γνωστές κατά ανάλογο τρόπο ως 45S5.4F (45%  $\text{SiO}_2$ , 6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 14.7%  $\text{CaO}$ , 9.8%  $\text{CaF}_2$  και 24.5%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) [2,4], 45B15S5 (30%  $\text{SiO}_2$ , 6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24.5%  $\text{CaO}$ , 15%  $\text{B}_2\text{O}_3$  και 24.5%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) [5, 6], 52S4.6 (52%  $\text{SiO}_2$ , 6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 21%  $\text{CaO}$  και 21%  $\text{Na}_2\text{O}$  κλπ.) [7].

Παράλληλα αναπτύχθηκαν και υαλοκεραμικά συστήματα ακολουθώντας τις αρχές της ελεγχόμενης επιφανειακής κρυσταλλώσης πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων που παρουσίαζαν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις καθарές βιοενεργές ύαλους. Τέτοιου είδους υλικά είναι το KGC ή Ceravital<sup>®</sup> με σύσταση 46.2%  $\text{SiO}_2$ , 6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 20.2%  $\text{CaO}$ , 25.5%  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ , 2.9%  $\text{MgO}$ , 4.8%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.4%  $\text{K}_2\text{O}$  [8] ή τα υαλοκεραμικά στο σύστημα  $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ -F με ενδεικτική σύσταση 34%  $\text{SiO}_2$ , 16.2%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 44.7%  $\text{CaO}$ , 0.5%  $\text{CaF}_2$  και 4.6%  $\text{MgO}$  [9]. Στη κατηγορία των βιοϋαλοκεραμικών συμπεριλαμβάνονται και αυτά που αναπτύχθηκαν με σκοπό τις βελτιωμένες ιδιότητες μηχανικής μορφοποιήσεως. Τα υλικά αυτά περιέχουν φυλλόμορφα ορυκτά όπως η μίκα, που μπορεί να σχηματίζει, στο τελικό υαλοκεραμικό προϊόν επίπεδη [10] ή καμπυλωμένης [11] μορφής, κρυστάλλους τύπου φλογοπίτη (phlogopite). Η χημική σύσταση των βιοϋλικών αυτών ήταν 44.5%  $\text{SiO}_2$ , 0.2%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0.2%  $\text{CaO}$ , 2.2% F, 11.8%  $\text{MgO}$ , 4.4%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 29.9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4.9%  $\text{K}_2\text{O}$ . Ένα άλλο είδος υαλοκεραμικών σε αυτό το σύστημα αναπτύχθηκε με ελεγχόμενη ταυτόχρονη κρυστάλλωση μίκας και απατίτη [12]. Η επιθυμητή βιοενεργότητα του συστήματος επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας μια μικρή ποσότητα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στην τελική σύσταση 38.7%  $\text{SiO}_2$ , 8.2%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 10.4%  $\text{CaO}$ , 4.9% F, 1.9%  $\text{TiO}_2$ , 27.7%  $\text{MgO}$ , 1.4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6.8%  $\text{K}_2\text{O}$  [13]. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό αυτού του συστήματος προέρχεται από το γεγονός ότι στο υαλοκεραμικό καταβυθίζονται ταυτόχρονα

δύο διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις. Άλλα υαλοκεραμικά συστήματα που αναπτύχθηκαν μέχρι σήμερα βασίζονται σε παρόμοιες συστάσεις με την προσθήκη  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  [14]  $BaO$  και  $B_2O_3$  [15].

Όλα τα παραπάνω συστήματα που έχουν αναπτυχθεί και μελετηθεί ως σήμερα περιλαμβάνουν υψηλό (τυπικά  $42\pm 4\%$ ) κλάσμα βάρους  $SiO_2$ . Τα τελευταία χρόνια η έρευνα για την ανάπτυξη νέων συστημάτων βιοενεργών και βιοαποικοδομούμενων υάλων και υαλοκεραμικών έχει στραφεί σε συστήματα που βασίζονται κυρίως σε  $CaO$  και  $P_2O_5$  καθώς οι δυαδικές υάλιοι  $CaO-P_2O_5$  έχουν χημικές συστάσεις πολύ κοντά σε αυτήν των φυσικών οστών. Επομένως η παρασκευή υάλων και υαλοκεραμικών που περιέχουν μεγάλες ποσότητες από  $CaO$  και  $P_2O_5$  θεωρήθηκε ως η πλέον ελπιδοφόρα προσέγγιση ανάπτυξης νέων βιοϋλικών κατάλληλων είτε για εμφυτεύματα οστών είτε ως μεταφορείς φαρμάκων καθώς θα έχουν την ικανότητα της σταδιακής αποικοδόμησης όταν βρεθούν στον ανθρώπινο οργανισμό απελευθερώνοντας το φάρμακο.

Παρόλο που συστάσεις φωσφορικής βάσης σχηματίζουν εύκολα υάλους με μικρές συγκεντρώσεις υαλοσχηματιστή  $P_2O_5$  [16] δεν είναι εύκολο να παρασκευαστούν δυαδικές υάλιοι ασβεστίου-φωσφόρου με συστάσεις μοριακού λόγου  $CaO/P_2O_5 > 1.2$ . Σε αυτήν την περιοχή συστάσεων απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες για να επιτευχθεί η υαλοποίηση μιας και η τάση κρυστάλλωσης είναι πολύ έντονη [17]. Έως τώρα είναι γνωστό ότι έχουν παρασκευαστεί πορώδη υαλοκεραμικά για  $CaO/P_2O_5 = 1.5$  [18] αλλά με τη βοήθεια μεγάλης ποσότητας  $TiO_2$  (25%), καθώς και υάλιοι με λόγο  $CaO/P_2O_5=1.5$  που περιέχουν όμως 10%  $Na_2O$  και  $TiO_2$  [19,20].

Όλα τα ανωτέρω, φωσφορικής βάσης, βιοενεργά κεραμικά έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό μετά την εμφύτευσή τους, το σχηματισμό ζώνης απατίτη στη διαχωριστική επιφάνεια με το οστό [21-25]. Μέσω διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού έχει δειχθεί ότι το στρώμα του απατίτη αποτελείται από νανοκρυστάλλους που περιέχουν και ανθρακικά ιόντα, το δε προκύπτον υλικό συνολικά παρουσιάζει χαμηλή κρυσταλλικότητα [24, 26]. Αυτά τα υλικά είναι παρόμοια με εκείνα του ανόργανου μέρους των φυσικών οστών και επομένως οι οστεοβλάστες των οστών μπορούν να λειτουργήσουν επί του απατίτη και να σχηματίσουν την εξωκυττάρια μήτρα που αποτελείται από βιολογικό απατίτη και κολλαγόνο [26, 27]. Ως αποτέλεσμα αυτών των διεργασιών, το οστό έρχεται σε απευθείας επαφή με την επιφάνεια του απατίτη και μεταξύ τους αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί.

Στην παρούσα διατριβή επιχειρήθηκε η σύνθεση και η μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων φωσφορικών υάλων με ασβέστιο. Στις δυαδικές αυτές υάλους το ποσοστό του ασβεστίου αυξάνονταν εις βάρος του φωσφόρου, φτάνοντας σε ένα όριο όπου ο λόγος  $CaO/P_2O_5$  ξεπερνούσε την τιμή 1.67 πέρα από το οποίο δεν ήταν δυνατή η υαλοποίηση. Παράλληλα παρασκευάστηκε και μια σειρά φωσφορικών υάλων με μαγνήσιο, στις ίδιες σχεδόν αναλογίες με αυτές του ασβεστίου, προκειμένου να γίνει η σύγκριση των μεταξύ τους δομών και η δράση των κατιόντων  $Ca^{2+}$  και  $Mg^{2+}$  στο φωσφορικό πλέγμα. Η προσθήκη του  $B_2O_3$  στις φωσφορικές υάλους με ασβέστιο βοήθησε στο να ξεπεραστεί το παραπάνω όριο υαλοποίησης και να είναι εφικτή η σύνθεση τριαδικών πλέον συστημάτων με βόριο και λόγο  $CaO/P_2O_5$  μεγαλύτερο του 3.

Έπειτα από την σύνθεση των υάλων ακολούθησε η μελέτη της δομής τους με φασματοσκοπίες μ-Raman και FT-IR σε συνδυασμό με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Οι υάλοι έπειτα από κατάλληλη θερμική επεξεργασία μετατράπηκαν σε υαλοκεραμικά, η κρυσταλλική δομή των οποίων μελετήθηκε μέσω περίθλασης ακτίνων-X.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν in-vitro πειράματα κατά την διάρκεια των οποίων οι υάλοι έδειξαν έντονη βιοενεργότητα έπειτα από την εμφάνισή τους σε κατάλληλα προσομοιωμένο υγρό (SBF). Μέσω οπτικής μικροσκοπίας παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές πάνω στις επιφάνειες των υάλων με την δημιουργία στρώματος απαίτητη γεγονός που επιβεβαιώθηκε από τις φασματοσκοπίες Raman και υπέρυθρου.

Τέλος, οι χημικές αναλύσεις που έγιναν στο προσομοιωμένο υγρό, μέσα στο οποίο είχαν εναποτεθεί οι υάλοι σε μορφή σκόνης, έδειξαν ότι τα επίπεδα των ιόντων βορίου που εισέρχονται στο υγρό από την υάλο είναι σε ικανοποιητικό επίπεδο αναφορικά με την τοξικότητα, γεγονός που καθιστά τις συγκεκριμένες υάλους ακίνδυνες για τον ανθρώπινο οργανισμό. Στα ίδια αποτελέσματα κατέληξαν και τα in-vitro πειράματα που έγιναν κατά την εμφύτευση των υάλων, υπό μορφή σκόνης, σε κυτταροκαλιέργεια κουνελιών.

Η διατριβή αυτή στοχεύει στην ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνολογιών που οδηγούν στην παρασκευή, δομικό χαρακτηρισμό και αξιολόγηση νέων βιοϋλικών που βασίζονται σε υάλους και υαλοκεραμικά δίχως σίλικα, που ως σήμερα αποτελούσε βασικό στοιχείο στην σύσταση αυτών των υλικών, και που εμφανίζουν βελτιωμένες ή νέες ιδιότητες σε σχέση με αυτές των έως τώρα γνωστών υλικών. Τα βιοϋλικά που σήμερα χρησιμοποιούνται στις κλινικές εφαρμογές απαιτείται να παρουσιάζουν βιοσυμβατότητα και βιοενεργότητα ή βιοαποικοδομητικότητα. Με την παραπάνω απαίτηση, η έρευνα της παρούσης διατριβής στρέφεται στην βαθύτερη κατανόηση της ατομικής δομής των υάλων που παρασκευάστηκαν, όπως αυτήν προκύπτει με την μελέτη των υαλώδων συστημάτων μέσω φασματοσκοπιών (Raman και υπέρυθρου), μέσω περίθλασης ακτίνων-X και μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Ισάξιου ενδιαφέροντος φέρει και ο μηχανισμός που υποστηρίζει την βιοενεργότητα και βιοαπορροφητικότητα των υλικών αυτών κι ο οποίος διερευνάται μέσω in-vitro πειραμάτων. Ο μηχανισμός αυτός, αποτελεί θεμέλιο λίθο για την αξιολόγησή των υάλων και υαλοκεραμικών σε πιθανές ιατρικές εφαρμογές αφού η βαθιά κατανόησή του μπορεί να οδηγήσει σε βελτίωση της χημικής αντοχής των υάλων, να θέσει εκμεταλλεύσιμη τη διαλυτότητά τους ώστε να χρησιμοποιηθούν ως μήτρες βραδείας και ελεγχόμενης απελευθέρωσης ενεργών συστατικών (π.χ. φάρμακα) ή ενισχύσεως βιοαποικοδομούμενων συστημάτων αποκαταστάσεως καταγμάτων οστών. Στα πλαίσια της έρευνας των παραπάνω προβλέπεται να αντιμετωπιστεί η δυσκολία υαλοποίησης ή ανάπτυξης μέσω θερμικής επεξεργασίας των νέων υάλων και υαλοκεραμικών ώστε να γίνει κατανοητή η δομή των αρχικών, ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων.

## 1.2 ΒΙΟΪΛΙΚΑ

---

Βιοϋλικά χαρακτηρίζονται τα φυσικά ή τεχνητά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται για να κατευθύνουν, να συμπληρώνουν ή να αντικαθιστούν τμήματα ή λειτουργίες των ιστών στο ανθρώπινο σώμα [28]. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες βιοϋλικών: τα βιοαδρανή, τα βιοαπορροφούμενα και τα βιοενεργά ανάλογα με τον τρόπο που αλληλεπιδρούν με το σώμα.

Στην πραγματικότητα, κανένα υλικό δεν είναι πλήρως αδρανές κατά την εμφύτευση αλλά η μόνη αντίδραση ενός βιοαδρανούς υλικού με τον οργανισμό είναι ο εναγκαλισμός του υλικού από ινώδη ιστό. Παραδείγματα βιοαδρανών υλικών είναι η αλούμινα, τα ανοξείδωτα μέταλλα και το

πυκνό πολυαιθυλένιο τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως σε υποκαταστάσεις του ισχίου. Βιοαπορροφούμενα υλικά είναι εκείνα τα οποία διαλύονται κατά την επαφή τους με τα βιολογικά υγρά και τα προϊόντα της διάλυσης αποβάλλονται από τον οργανισμό μέσω των νεφρών. Τα πιο συνήθη βιοαπορροφούμενα υλικά, που χρησιμοποιούνται κυρίως για ράμματα, είναι ευκόλως διασπώμενα πολυμερή όπως η πολυγλυκόλη (PGA), τα πολυλακτικά οξέα (PLLA) και τα συμπολυμερή τους. Τέλος τα βιοενεργά υλικά έχουν επιφάνεια η οποία μετασχηματίζεται στο περιβάλλον του σώματος με τρόπο τέτοιο ώστε να επιτυγχάνεται άμεση σύνδεση του υλικού με τον ανθρώπινο ιστό. Ο συνθετικός υδροξυαπατίτης (HA) και τα διάφορα φωσφορικά κεραμικά με ασβέστιο (συμπεριλαμβανομένων και των υδροθερμικά μετασχηματισμένων φυσικών κοραλλιών) είναι μερικά παραδείγματα βιοενεργών υλικών.

Γενικά, τα αδρανή βιοϋλικά χρησιμοποιούνται κυρίως για ακινητοποίηση μιας τραυματικής περιοχής ενώ τα βιοενεργά και τα βιοαπορροφούμενα έχουν στόχο την επιτάχυνση της κινητικής ίασης. Τα τελευταία έχουν το πλεονέκτημα ότι στο τέλος έχουν εντελώς αντικατασταθεί από το νεοσχηματισμένο ιστό. Όμως, καθ' όλη τη διάρκεια της απορρόφησης, το εμφύτευμα πρέπει να είναι εντελώς ακινητοποιημένο. Κατά αντίθετο τρόπο λειτουργούν τα βιοενεργά βιοϋλικά.

Τα βιοενεργά υλικά διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Στα βιοενεργά υλικά τάξης Α και Β. Τα υλικά τάξης Β (όπου ανήκει ο συνθετικός HA) συνδέονται με τον σκληρό ιστό (οστό) και προάγουν την ανάπτυξη του νέου ιστού στην επιφάνειάς τους. Τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται στην κάλυψη ατελειών των οστών λόγω κυστών και για οστεϊκές συνδέσεις (τσιμέντο). Τα υλικά τάξης Α (π.χ. βιοϋαλοι όπως οι Bioglass<sup>®</sup>, Perioglass<sup>®</sup>, Novabone<sup>®</sup>) όχι μόνο συνδέονται με το οστό και προάγουν την ανάπτυξη νέου οστού κατά μήκος της επιφάνειάς τους αλλά έχουν τη δυνατότητα να παράγουν νέο οστό, μακριά από τη διεπιφάνεια υλικού/οστού, το οποίο συνδέεται και με τους μαλακούς ιστούς, όπως είναι τα ούλα και ο χόνδρος [29]. Τα υλικά της κατηγορίας αυτής χρησιμοποιούνται κλινικά για τη θεραπεία περιοδοντικών ασθενειών (Perioglass<sup>®</sup>), για την κάλυψη οστεϊκών ατελειών (Novabone<sup>®</sup>) και για αντικατάσταση των οστών μέσου ωτού (Bioglass<sup>®</sup>) βελτιώνοντας την ακοή χιλιάδων ασθενών. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στον Πίνακα

1.1. Τα βιοϋλικά, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.2, μπορούν επίσης να διακριθούν και σε δύο επιπλέον κατηγορίες ανάλογα με τη χημική φύση και προέλευσή τους ανάλογα με τον τρόπο που αλληλεπιδρούν με τους ιστούς.

| <b>Πίνακας 1.1. Ταξινόμηση βιοϋλικών βάσει των βιολογικών τους ιδιοτήτων και χρήσεις τους.</b>                            |  |  |  |
|---|--|--|--|
| <b>ΒΙΟΪΛΙΚΑ</b>   |  |  |  |
| <b>Βιοαδρανή</b>  | <b>Βιοαπορροφήσιμα</b>   | <b>Βιοενεργά</b>   |  |
|   |  | <b>Τάξης Α</b>   | <b>Τάξης Β</b>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Αλούμινα</li> <li>• Ανοξειδωτα μέταλλα</li> <li>• Πυκνό πολυαιθυλένιο</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Πολυγλυκόλη (PGA)</li> <li>• Πολυλακτικό οξύ (PLLA)</li> <li>• Συμπολυμερή</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Βιοϋάλιοι (Bioglass®, Perioglass®, Novabone®)</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Συνθετικός υδροξυαπατίτης (HA)</li> <li>• Φωσφορικά κεραμικά ασβεστίου</li> <li>• Κοράλλια</li> </ul> |
| <b>Ιατρική χρήση</b>  |  |  |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Αντικαταστάσεις ισχίου</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ράμματα</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Θεραπεία περιοδοντικών ασθενειών (Perioglass®)</li> <li>• Κάλυψη οστεϊκών ατελειών (Novabone®)</li> <li>• Αντικατάσταση οστών μέσου ωτός (Bioglass®)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Κάλυψη ατελειών των οστών λόγω κυστών</li> <li>• Οστεϊκές συνδέσεις (τσιμέντο)</li> </ul>             |

**Πίνακας 1.2 Ταξινόμηση βιοϋλικών βάσει την φύση τους [30].**

| <b>ΒΙΟΪΛΙΚΑ</b>  |   |  |   |   |
|--|---|--|---|---|
| <b>Κεραμικά</b>  | <b>Πολυμερή</b>   | <b>Μέταλλα</b>   | <b>Σύνθετα</b>  | <b>Υλικά βιολογικ. προελεύσεως</b>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub></li> <li>-Αλατα ασβεστίου</li> <li>-Απατίτες</li> <li>-Φωσφορικά υαλοκεραμικά με ασβέστιο</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Βιοδιασπώμενα</li> <li>-Βιοσταθερά</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Ανοξειδωτο ατσάλι</li> <li>-Μεταλλικά κράματα Co-Cr, Ti</li> <li>-Μαγνητικά μέταλλα</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Κεραμικές, μεταλλικές και οργανικές μήτρες</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Ελαστίνη</li> <li>-Κολλαγόνο</li> <li>κ.α.</li> </ul> |

### 1.2.1 Τα βιοϋλικά έως σήμερα

Η χρήση των βιοϋλικών έχει τις ρίζες της στα βάθη των αιώνων όπως αποδεικνύουν απομεινάρια αρχαίων πολιτισμών. Τεχνητά μάτια, αυτιά, δόντια και τεχνητές μύτες ανακαλύφθηκαν σε αιγυπτιακές μούμιες επίσης Κινέζοι και Ινδοί χρησιμοποιούσαν κεριά, κόλλες και ιστούς στην ανακατασκευή τραυματισμένων μελών του σώματος. Η χρήση του χρυσού στην οδοντιατρική για την αποκατάσταση δυσλειτουργιών ήταν ήδη γνωστή από την εποχή του Ιπποκράτη ενώ συναντάται και στους πολιτισμούς των Ετρούσκων, των Ρωμαίων, των Κινέζων και των Αζτέκων.

Το πρόβλημα όμως της τοξικότητας από την χρήση των μετάλλων παρέμενε έντονο. Η ανακάλυψη της τεχνικής της αντισηψίας το 1860 έδωσε σημαντικές λύσεις στα προβλήματα των λοιμώξεων που προκαλούσε ως τότε η χρήση προσθετικών υλικών, προάγοντας με τον τρόπο αυτό την ανακάλυψη νέων σύνθετων υλικών.

Το 1880 αναφέρονται αντικαταστάσεις από ελεφαντόδοντο ενώ το 1938 παρασκευάστηκε το κράμα Vitallium το οποίο όμως σταμάτησε να χρησιμοποιείται μετά το 1972 λόγω των προβλημάτων που προκαλούσε η διάβρωσή του. Για το λόγο αυτό η έρευνα στράφηκε στη μελέτη νέων υλικών όπως των κεραμικών και των πολυμερών υλικών.

Αξίζει να αναφερθεί ότι κατά τη διάρκεια των μαχών του Β' Παγκοσμίου Πολέμου όταν οι καλύπτρες των πιλότων και των πυροβολητών των αεροπλάνων που ήταν κατασκευασμένες από πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA) έσπαζαν, θραύσματα από PMMA σφηνώνονταν στα μάτια των στρατιωτών. Οι γιατροί που εξέταζαν τους τραυματίες παρατήρησαν ότι οι ιστοί του ματιού που περιείχε τα θραύσματα παρουσίαζαν ασήμαντη αντίδραση στο παραπάνω υλικό. Αυτή η τυχαία ανακάλυψη αποτέλεσε την αρχή για την παρασκευή εμφυτευμάτων από PMMA για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Η επιστήμη των βιοϋλικών αναγνωρίστηκε επίσημα στα τέλη της δεκαετίας του '60 με την πραγματοποίηση του *Ετήσιου Διεθνούς Συμποσίου Βιοϋλικών* στο Πανεπιστήμιο Clemson της Νότιας Καρολίνας και οριστικοποιήθηκε το 1975 με την ίδρυση της Εταιρίας των Βιοϋλικών (Society of Biomaterials). Σήμερα, σε όλον τον κόσμο υπάρχουν εργαστήρια και ινστιτούτα βιοϋλικών με σκοπό την έρευνα και την εκπαίδευση στο αντικείμενο. Επιπλέον, έχει αναπτυχθεί πλήθος από βιομηχανίες που παράγουν ορθοπεδικά βιοϋλικά, οδοντικές πρόσθεσεις, φακούς επαφής κλπ. [31].

Σε αναφορά που δημοσιεύτηκε από το Ινστιτούτο Υλικών του Λονδίνου το 1995, εκτιμήθηκε ότι έως τότε το παγκόσμιο εμπόριο σε ιατρικές συσκευές (συμπεριλαμβανομένου του διαγνωστικού και του θεραπευτικού εξοπλισμού) άγγιζε τα 100 δισεκατομμύρια δολάρια. Μεταξύ αυτών τα 12 δις αφορούσαν το εμπόριο βιοϋλικών το οποίο υπολογίζεται ότι έχει ετήσια αύξηση 7-12% [32].



### 1.2.2 Απόδοση και λειτουργικότητα στη χρήση των βιοϋλικών

Κάθε βιοϋλικό θα ήταν επιθυμητό να αποδίδει ικανοποιητικά ισοβίως στο ιδιαίτερα επιθετικό περιβάλλον του ανθρώπινου σώματος. Για παράδειγμα το pH των βιολογικών υγρών στους διάφορους ιστούς ποικίλλει από 1-9. Γενικότερα, στις τραυματικές περιοχές όπου θα κληθεί να παράσχει τις υπηρεσίες του ένα βιοϋλικό, οι συνθήκες είναι ως επί το πλείστον ακραίες. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια των καθημερινών δραστηριοτήτων, τα οστά υπόκεινται σε μηχανική φόρτιση της τάξης των 4MPa όταν τένοντες και σύνδεσμοι υπόκεινται σε τάση 40-80MPa. Ο μέσος φόρτος για την άρθρωση του γοφού είναι 3 φορές το βάρος του σώματος (~3000N) και αυξάνει κατά 10 περίπου φορές κατά τη διάρκεια ενός άλματος [1]. Φυσικά όλα τα παραπάνω αυξάνουν με τη σωματική δραστηριότητα και εξαρτώνται άμεσα από την γενική υγεία κάθε ανθρώπου και την φαρμακολογική του κατάσταση.

Σήμερα, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι οι επιστήμονες έχουν χρησιμοποιήσει σχεδόν όλων των ειδών τα υλικά (φυσικά και τεχνητά) ως βιοϋλικά βασιζόμενοι στη δοκιμή και το σφάλμα. Κάποια υλικά υπήρξαν καλώς αποδεκτά από τον οργανισμό και κάποια άλλα όχι. Τα τελευταία 30 χρόνια πραγματοποιήθηκε σημαντική πρόοδος στην κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ οστών και υλικών. Έγινε ωστόσο γνωστό ότι υπάρχει σημαντική διαφορά ανάμεσα στα μη-βιώσιμα (avital) και στα βιώσιμα (vital) υλικά. Για τον λόγο αυτό ανακαθορίστηκαν (και συνεχώς επαναπροσδιορίζονται) οι όροι «βιοϋλικό» και «βιοσυμβατότητα» προκειμένου να περιγραφεί η απόδοση των υλικών. Υλικά που είναι βιοσυμβατά ονομάζονται βιοϋλικά ορίζοντας γενικά την βιοσυμβατότητα ως την ικανότητα ενός υλικού να αποδίδει ικανοποιητικά με ενάρμοστο και φιλόξενο τρόπο σε μία συγκεκριμένη εφαρμογή. Με άλλα λόγια, βιοσυμβατό είναι κάθε υλικό που μπορεί να εναρμονίζεται με το ζωτικό σύστημα [33].

Η επιτυχία όμως στη χρήση ενός βιοϋλικού εξαρτάται αρχικά από τις ιδιότητες του υλικού, όπως η χημική του φύση, ο σχεδιασμός του και η βιοσυμβατότητά του [31]. Έκτος όμως από το υλικό, θα πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη κι άλλοι παράγοντες όπως το ιστορικό του ασθενή, ο τρόπος ζωής του, τα χειρουργικά σφάλματα κ.α., προκειμένου να είναι επιτυχής η χρήση του υλικού.

Αν θεωρηθεί ότι η πιθανότητα αποτυχίας ενός υλικού είναι  $f$  τότε αντίστοιχα η αξιοπιστία του ορίζεται ως

$$r = 1-f \quad (1.1)$$

Συνήθως οι παράγοντες που είναι δυνατόν να οδηγήσουν στην αποτυχία μια εμφύτευσης είναι αρκετοί και η συνολική αξιοπιστία ορίζεται από το γινόμενο των ανεξάρτητων παραγόντων  $r_1 = (1-f_1)$  κλπ.

$$r_{\text{total}} = r_1 \cdot r_2 \cdot r_3 \dots r_n \quad (1.2)$$

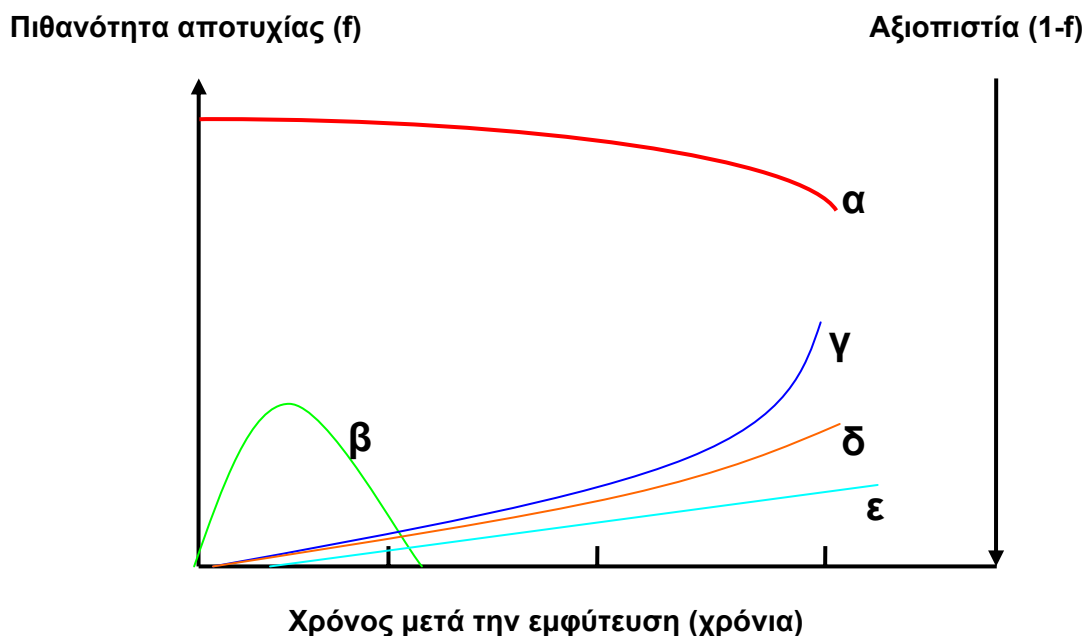
Για παράδειγμα, στην περίπτωση εμφύτευσης ενός τεχνητού γόνατος, η πιθανότητα αποτυχίας για τον πρώτο χρόνο είναι: για λοίμωξη 5%, για διάβρωση 3%, για χαλάρωση 2%, για χειρουργικές επιπλοκές 1%. Η αξιοπιστία επομένως για το συγκεκριμένο υλικό θα είναι:

$$r = (1-0.05) \cdot (1-0.03) \cdot (1-0.02) \cdot (1-0.01) = 0.89 \quad (1.3)$$

Συνεπώς το 11%, ή περίπου 1 στις 10 επεμβάσεις, δεν θα είναι ικανοποιητική. Εάν υπάρχουν και επιπλέον προβλήματα, όπως για παράδειγμα 10% η πιθανότητα παρουσίας πόνου στο σημείο της επέμβασης, τότε η αξιοπιστία του υλικού μειώνεται στο 0.80.

Επομένως ακόμα κι αν ένας παράγοντας κινδύνου αποκλειστεί, οι υπόλοιποι παίζουν σημαντικό ρόλο στην επιτυχή χρήση του υλικού. Οι παράμετροι κινδύνου μεταβάλλονται σε σχέση με το διάστημα αφότου έγινε η εμφύτευση του υλικού. Για παράδειγμα, στην περίπτωση εμφύτευσης ενός συνδέσμου η πιθανότητα λοίμωξης είναι υψηλή σε μικρό χρονικό διάστημα ενώ ο κίνδυνος χαλάρωσης γίνεται σημαντικός όσο απομακρυνόμαστε χρονικά από την εμφύτευση. Επιπλέον, οι παράγοντες κινδύνου εξαρτώνται κι από την ανατομική θέση του υλικού. Για παράδειγμα, ένα συνθετικό αγγείο είναι πολύ πιθανό να παρουσιάσει θρόμβωση παρά να παρουσιάσει πρόβλημα θραύσης. Τα παραπάνω συνοψίζονται στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζοντας την εξάρτηση της αξιοπιστίας και της πιθανότητας αποτυχίας ενός τεχνητού συνδέσμου με τον χρόνο εμφύτευσης.

Το παραπάνω διάγραμμα δείχνει καθαρά το ζητούμενο στην τεχνολογία των βιοϋλικών που είναι η ισόβια λειτουργικότητα, συμπεριλαμβανομένης και της βιοσυμβατότητας, του βιοϋλικού. Από



**Εικόνα 1.1** Διάγραμμα στο οποίο φαίνεται η εξάρτηση διαφόρων παραγόντων αποτυχίας ενός τεχνητού συνδέσμου με το χρόνο. (α) Λοίμωξη, (β) Διάβρωση, (γ) Θραύση, (δ) Χαλάρωση, (ε) Αξιοπιστία  $r$  ενώ τα χειρουργικά σφάλματα ή οι αλλεργικές αντιδράσεις παρουσιάζουν μικρή πιθανότητα και δεν φαίνονται στο σχήμα [31].

πρακτικής απόψεως, σε ηλικιωμένους ασθενείς ένα αξιόπιστο εμφύτευμα θα πρέπει να διασφαλίζει διάρκεια ζωής 15-20 χρόνια, ενώ σ ένα νεαρό ασθενή 60-80 χρόνια. Σήμερα, η αξιοπιστία των βιοϋλικών δεν ξεπερνά, δυστυχώς, τα 15-20 χρόνια.

### 1.3 ΒΙΟΚΕΡΑΜΙΚΑ

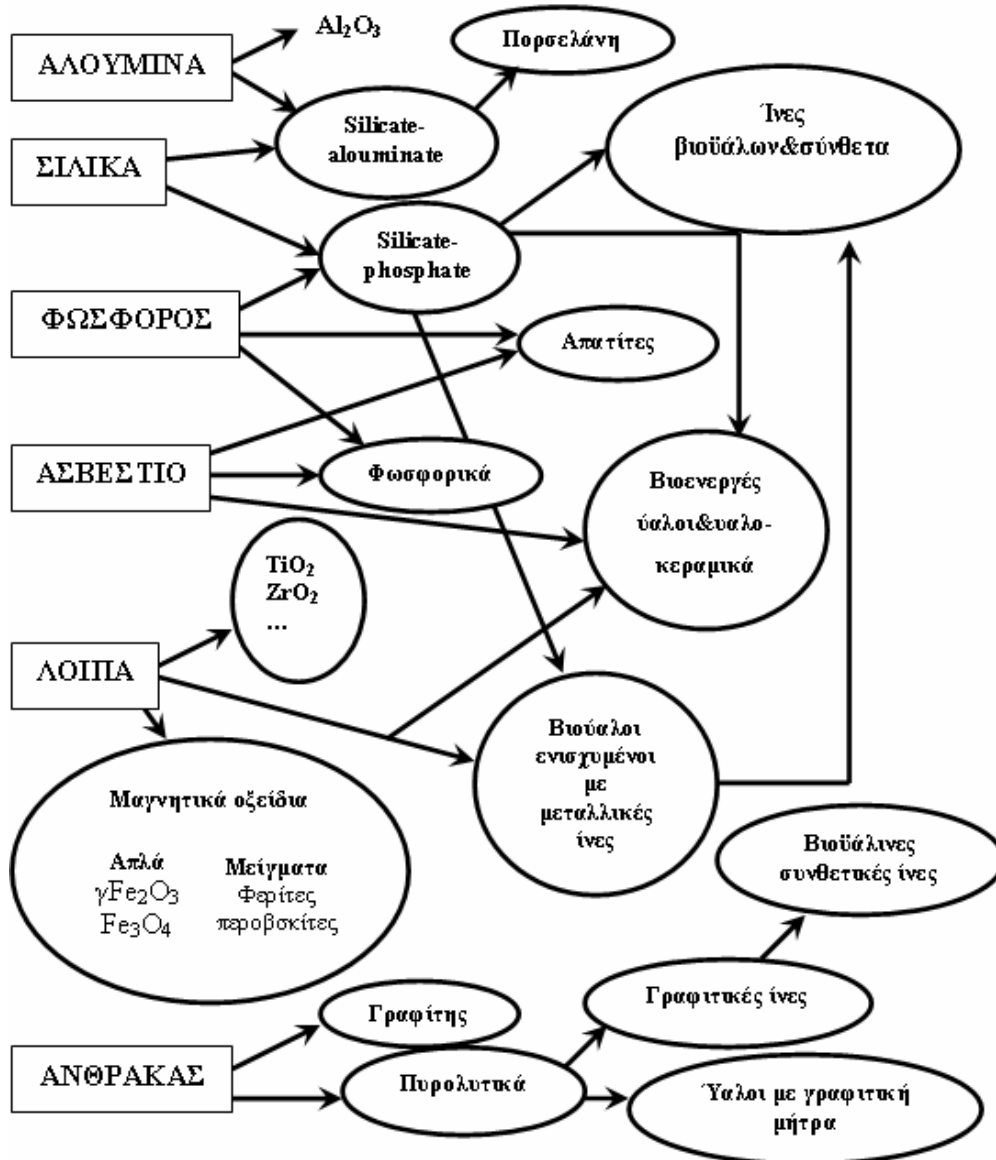
---

Με τον όρο κεραμικά υλικά χαρακτηρίζονται τα υλικά που δεν είναι μεταλλικά και πολυμερικά πλαστικά. Ως προς την κρυσταλλική τους δομή, δύναται να συμπεριληφθούν στην κατηγορία των κεραμικών υλικών, τόσο τα κρυσταλλικά κεραμικά, όπως είναι η αλούμινα ( $Al_2O_3$ ), το SiC, οι άργιλοι, ο μουλίτης, τα SiAlNOs κλπ. όσο και οι ύαλοι, πυριτικές κυρίως, αλλά και φωσφορικές και βορικές όπως και τα υαλοκεραμικά υλικά που προέρχονται από μερική κρυστάλλωση των υάλων. Υπό αυτόν, τον γενικό ορισμό, τα κεραμικά αποτελούν μια ενδιαφέρουσα για τη βιοϊατρική κατηγορία υλικών αφού σε ειδικές συστάσεις και κρυσταλλική κατάσταση έχουν την δυνατότητα να μετατραπούν σε βιοϋλικά με πολλές ιατρικές εφαρμογές όπως για παράδειγμα η χρήση της πορσελάνης στην οδοντιατρική, της αλούμινας, της ζirkονίας και των κεραμικών φωσφορικού ασβεστίου στην ορθοπεδική. Τα βιοκεραμικά (όπως αυτονόητα ονομάζονται τα κεραμικά με βιοενεργή δράση), πρωτοεμφανίστηκαν στις αρχές της δεκαετίας του '70 έπειτα από τη συστηματική αποτυχία των προκατόχων τους βιοϋλικών που ως τότε ήταν κυρίως το ατσάλι, τα κράματα κοβαλτίου και διάφορα πολυμερή (methyl methacrylate). Η προσοχή στράφηκε στα κεραμικά υλικά σε μία απόπειρα να βρεθεί ένα νέο υλικό με όσο το δυνατόν καλύτερα χαρακτηριστικά για την τελική ενσωμάτωση του με τα οστά.

Η σύνθεση των βιοκεραμικών υλικών απαιτεί ελάχιστα χημικά στοιχεία σε σχέση με τον περιοδικό πίνακα και τα πιο βασικά από αυτά αναφέρονται στο διάγραμμα της Εικόνας 1.2.

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των κεραμικών υλικών είναι οι σχετικά φτωχές μηχανικές τους ιδιότητες με αποτέλεσμα η χρήση τους να περιορίζεται σε εμφυτεύσεις όπου δεν υπόκεινται σε μηχανική επιφόρτιση όπως σε επικαλύψεις σε οδοντικά ή μεταλλικά εμφυτεύματα. Σε αυτή, μάλιστα, την περίπτωση, η παρουσία του κεραμικού είναι ιδιαίτερος ευεργετική αφού λειτουργεί κατά κάποιο τρόπο σαν «ασπίδα» αποκλείοντας την διάχυση των μεταλλικών ιόντων από το μεταλλικό εμφύτευμα κατευθείαν στο ζωντανό ιστό. Παρά τα μειονεκτήματά τους όμως, τα κεραμικά υλικά παραμένουν ιδανική επιλογή για την παρασκευή βιοϋλικών αφού μιμούνται με τον καλύτερο τρόπο την ανόργανη φύση των οστών κάνοντας ευκολότερη την ενσωμάτωση μαζί τους.

Τα πρώτα κεραμικά που χρησιμοποιήθηκαν σε ιατρικές εφαρμογές, η αλούμινα ( $Al_2O_3$ ) και η ζirkονία ( $ZrO_2$ ), θεωρούνται σχεδόν αδρανή. Ωστόσο, όπως διαπιστώθηκε αργότερα, κάτι τέτοιο δεν ισχύει σε απόλυτο βαθμό. Για την ακρίβεια, σε μια επανορθωτική εγχείρηση το χρησιμοποιούμενο κεραμικό μπορεί να είναι είτε βιοαδρανές είτε βιοενεργό αναλόγως την περίπτωση. Όπως ισχύει για όλα τα υλικά έτσι και για τα κεραμικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως βιοενεργά όταν επιτρέπουν μια δεδομένη βιολογική αντίδραση μεταξύ του φυσικού οστού και της επιφάνειάς τους. Μερικοί από τους παράγοντες που ενεργοποιούν τέτοιες αντιδράσεις και καθορίζουν την κινητική τους είναι η σύνθεση των κεραμικών, η κρυσταλλικότητά τους, το μέγεθος των



**Εικόνα 1.2.** Τα βασικότερα από τα χημικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή βιοκεραμικών υλικών.

σωματιδίων, η υφή της επιφάνειάς τους, το πορώδες, οι ατέλειες. Λαμβάνοντας υπ' όψιν αυτούς τους παράγοντες, σε συνδυασμό με την αδρανή ή βιοενεργή φύση των κεραμικών, τότε αυτά σήμερα μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες σύμφωνα με τον Πίνακα 1.3.

Ο τελικός στόχος της σύνθεσης των κεραμικών, προκειμένου αυτά να αντικαθιστούν τα ανθρώπινα οστά, είναι η βιοενεργότητά τους. Στην αντίθετη περίπτωση όπου αυτά είναι αδρανή τότε θα πρέπει τουλάχιστον να είναι τουλάχιστον ανεκτά (βιοσυμβατά) από τον οργανισμό για όσο διάστημα παραμένουν μέσα σ' αυτόν.

Γενικότερα, η έρευνα γύρω από τα βιοενεργά κεραμικά οδηγεί ένα βήμα πιο κοντά στο να γίνει κατανοητή η φύση των φυσικών οστών αφού ανάμεσα στις δραστηριότητες αυτών των υλικών

είναι και η ικανότητά τους να αναπτύσσουν στην επιφάνειά τους απατίτες πανομοιότυπους με τους βιολογικούς απατίτες στους οποίους θα γίνει αναφορά αναλυτικότερα παρακάτω.

| <i>Πίνακας 1.3. Κατηγορίες βιοκεραμικών ως προς την ιατρική τους χρήση.</i>       |   |   |
|---|---|---|
| <b>ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΓΙΑ ΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ</b>  |   |   |
| <b>Αδρανή</b>   | <b>Προσρροφήσιμα-βιοενεργά</b>  | <b>Βιοενεργή επιφάνεια</b>  |
| -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>-ZrO <sub>2</sub><br>-TiO <sub>2</sub><br>κ.α. | -α-TCP: α-tricalcium phosphate<br>-β-TCP: β <sup>-</sup> -tricalcium phosphate<br>-TetCP: tetracalcium phosphate<br>-DCPD: dicalcium phosphate dehydrate:<br>brushite<br>-DCPA: dicalcium phosphate anhydrous:<br>monetite<br>-OCP: octacalcium phosphate<br>-OHAp: hydroxyapatite μικρής<br>κρυσταλλικότητας | -OHAp συμπυκνωμένος<br>-Βιοενεργές ύαλοι<br>-Βιοενεργά υαλοκεραμικά |

## 1.4 ΒΙΟΪΑΛΟΙ

## 1.4.1 Γενικά

Με την ανακάλυψη των πρώτων βιοενεργών κεραμικών πριν 40 περίπου χρόνια, έγινε αντιληπτό ότι οι ύαλοι κατείχαν ξεχωριστή θέση στην ευρεία κατηγορία των κεραμικών υλικών της βιοϊατρικής. Ύαλοι με βιοενεργές ιδιότητες ονομάζονται βιοϋαλοι [22].

Πρώτος ο Hench [2,34] ήταν αυτός που εισήγαγε την ιδέα της σύνθεσης κατάλληλων υάλων, οι οποίες θα μπορούσαν να συνδεθούν σταθερά με τα οστά μέσω χημικών δεσμών που θα αποκαθίστονταν στην διεπιφάνειά τους. Η πρωτότυπη εκείνη ιδέα οδήγησε στην ανάπτυξη μιας μεγάλης οικογένειας υάλων αλλά και υαλοκεραμικών με βάση τη σίλικα ( $\text{SiO}_2$ ). Η πιο χαρακτηριστική ύαλος αυτής της κατηγορίας είναι το Bioglass<sup>®</sup> όπως παγκοσμίως γνωστό είναι και το υαλώδες κεραμικό Ceravital. Οι συστάσεις αυτών αναγράφονται στον Πίνακα 1.4.

| <i>Πίνακας 1.4. Σύσταση των κεραμικών γυαλιών Bioglass (σε mol) και Ceravital (σε κβ%) [35]</i>                         |                       |                |              |                       |                        |              |                      |
|---|-----------------------|----------------|--------------|-----------------------|------------------------|--------------|----------------------|
| ΤΥΠΟΣ   | ΚΩΔΙΚΟΣ*              | $\text{SiO}_2$ | $\text{CaO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{MgO}$ | $\text{K}_2\text{O}$ |
| <b>Bioglass</b>   | <b>45S5</b>           | <b>45</b>      | <b>24.5</b>  | <b>24.5</b>           | <b>6</b>               | -            | -                    |
|   | 42S5.6                | 42.1           | 29.0         | 26.3                  | 2.6                    | -            | -                    |
|   | 46S5.2                | 46.1           | 26.9         | 24.4                  | 2.6                    | -            | -                    |
|   | 49S4.9                | 49.1           | 25.3         | 23.0                  | 2.6                    | -            | -                    |
|   | 52S4.6                | 52.1           | 23.8         | 21.5                  | 2.6                    | -            | -                    |
|   | 55S4.3                | 55.1           | 22.2         | 20.1                  | 2.6                    | -            | -                    |
|   | 60S3.8                | 60.1           | 19.6         | 17.7                  | 2.6                    | -            | -                    |
| <b>Ceravital</b>  | <b>Βιοενεργό</b>      | 40.0-50.0      | 30.0-35.5    | 5.0-10.0              | 10.0-15.0              | 2.5-5.0      | 0.5-3.0              |
|   | <b>Μη βιοενεργό**</b> | 30.0-35.5      | 25.0-30.0    | 3.5-7.5               | 7.5-12.0               | 1.0-2.5      | 0.5-2.0              |
| * Για παράδειγμα ο κωδικός τύπος 45S5 υποδηλώνει 45%κβ $\text{SiO}_2$ και μοριακό λόγο $\text{Ca/P}=5/1$ .              |                       |                |              |                       |                        |              |                      |
| ** Περιέχει επιπλέον: $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5.0-15.0), $\text{TiO}_2$ (1.0-5.0), $\text{Ta}_2\text{O}_5$ (5.0-15.0). |                       |                |              |                       |                        |              |                      |

Όπως προκύπτει από τον πίνακα, η σύσταση του Bioglass και του Ceravital είναι η ίδια όσον αφορά το  $\text{SiO}_2$  αλλά διαφέρει στα υπόλοιπα οξειδία καθώς και στην παρουσία επιπλέον οξειδίων όπως  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  και  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Αυτό που διαφοροποιεί το Bioglass από τα υπόλοιπα γυαλιά είναι τα εξής χαρακτηριστικά: α) η περιεκτικότητα σε  $\text{SiO}_2$  είναι μικρότερη από 60mol%, β) περιέχει υψηλό ποσοστό σε  $\text{Na}_2\text{O}$  και  $\text{CaO}$ , γ) ο λόγος  $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$  είναι υψηλός και συνήθως πάνω από 2.5.

### 1.4.2 Βιοενεργή δράση των βιούάλων

Οι παραπάνω ύαλοι παρασκευάστηκαν με την κλασική μέθοδο ταχείας ψύξης τηγμάτων όπου το βασικό πλέγμα σχηματίζουν τα  $\text{SiO}_2$  και  $\text{P}_2\text{O}_5$  (υαλοσχηματιστές) ενώ τα οξείδια  $\text{CaO}$  και  $\text{Na}_2\text{O}$  δρουν ως τροποποιητές αυτού του πλέγματος [22]. Ο σκοπός των υαλοσχηματιστών είναι να σχηματίζουν δεσμούς της μορφής πχ.  $\text{Si-O-Si}$  ενώ στόχος των τροποποιητών είναι να σπάσουν ένα ποσοστό αυτών. Επιπλέον η παρουσία των τροποποιητών οδηγεί στη μείωση των θερμοκρασιών τήξης όπως και στις τιμές του ιξώδους διευκολύνοντας την παρασκευή των υάλων. Εστιάζοντας στην περίπτωση της σίλικας, αυτή έχει την τάση να σχηματίζει τετραέδρα  $\text{SiO}_4$  τα οποία είναι τριγωνικές πυραμίδες όπου στις 4 κορυφές βρίσκονται τα οξυγόνα ενώ στο κέντρο το πυρίτιο. Οι πυραμίδες αυτές συνδέονται μέσω των κορυφών τους σχηματίζοντας ένα δίκτυο που για το κρυσταλλικό  $\text{SiO}_2$ , είναι απόλυτα τακτοποιημένο και συμμετρικό σε μορφή κρυσταλλικού πλέγματος (Εικόνα 1.3α) κάτι που δεν συμβαίνει στην περίπτωση του άμορφου  $\text{SiO}_2$  (Εικόνα 1.3β) ή της δυαδικής υάλου  $\text{CaO-SiO}_2$  (Εικόνα 1.3γ). Η παρουσία κατιόντων όπως τα  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  και  $\text{Ca}^{2+}$ , προκαλούν ασυνέχεια στο πλέγμα της υάλου διασπώντας μερικούς από τους δεσμούς  $\text{Si-O-Si}$  δημιουργώντας αγεφύρωτα οξυγόνα. Στην Εικόνα 1.3δ, αναπαρίσταται το υαλώδες δίκτυο μιας υάλου  $\text{CaO-SiO}_2$  σε δύο διαστάσεις. Ο τροποποιητής του πλέγματος σε αυτήν την περίπτωση είναι ένα οξείδιο τύπου  $\text{MeO}$  (πχ.  $\text{CaO}$ ) ενώ ο υαλοσχηματιστής είναι η σίλικα. Μερικά άτομα  $\text{Si}$  είναι συνδεδεμένα με άλλα άτομα  $\text{Si}$  μέσω γεφυρωμένων οξυγόνων ενώ κάποια άλλα συνδέονται με τα ιόντα του τροποποιητή μέσω αγεφύρωτων οξυγόνων. Αυτή η δομή προσφέρεται για έντονη δραστηριότητα των υάλων μέσα σε υδατικό περιβάλλον. Αυτού του είδους η δραστηριότητα είναι και το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των βιοενεργών υάλων κατά την χρήση τους στην ιατρική. Τα προϊόντα της αντίδρασης της υάλου με τα υγρά του σώματος οδηγούν στον σχηματισμό μιας κρυσταλλικής φάσης απατίτη όμοιου με το ανόργανο συστατικό των οστών. Τα στάδια και οι μηχανισμοί για τη δημιουργία υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια βιοενεργών υάλων σίλικας φαίνονται παρακάτω [36]:

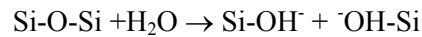
**Στάδιο 1:** Ταχεία ανταλλαγή ιόντων  $\text{Na}^+$  ή  $\text{K}^+$  της επιφάνειας με  $\text{H}^+$  ή  $\text{H}_3\text{O}^+$  από το διάλυμα. Το στάδιο αυτό συμβαίνει διάχυση των ιόντων από το κυρίως διάλυμα στην επιφάνεια του υλικού,



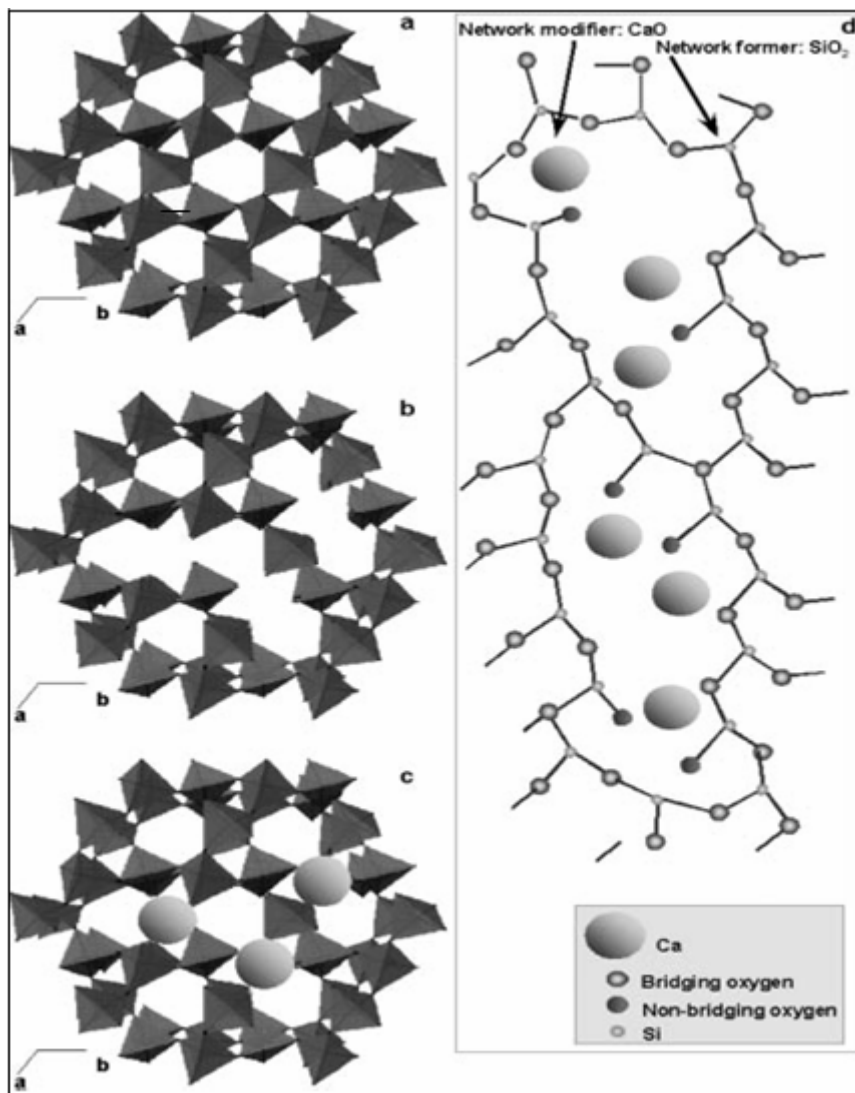
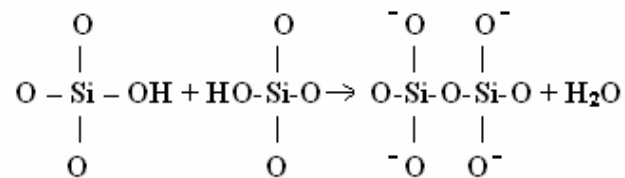
**Στάδιο 2:** Η απώλεια ιόντων  $\text{Na}^+$  ή  $\text{K}^+$  της επιφάνειας προκαλεί τοπική χαλάρωση του δικτύου που δημιουργούν οι δεσμοί  $\text{Si-O-Si}$  με αποτέλεσμα τη δημιουργία μονάδων  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , που ονομάζονται σιλανόλες, στη διεπιφάνεια της υάλου με το βιολογικό υγρό. Η επιφάνεια αποκτά



ζελατινώδη υφή (silica gel) και υψηλό πορώδες με ειδική επιφάνεια της τάξης των  $100\text{m}^2$  και διάμετρο πόρων της τάξης των  $30\text{-}50\text{\AA}$ . Το στάδιο αυτό ελέγχεται από την αντίδραση,



**Στάδιο 3:** Συμπύκνωση και πολυμερισμός των σιλανολών με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέου στρώματος πλούσιου σε  $\text{SiO}_2^-$ ,



**Εικόνα 1.3.** Τρισδιάστατη απεικόνιση (α) κρυσταλλικού  $\text{SiO}_2$ , (β) άμορφου  $\text{SiO}_2$ , (γ) γάλου  $\text{CaO-SiO}_2$  και (δ) η δομή της γάλου  $\text{CaO-SiO}_2$  σε δύο διαστάσεις [22].

**Στάδιο 4:** Κίνηση ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  και ομάδων  $\text{PO}_4^{3-}$  προς την επιφάνεια μέσω του στρώματος  $\text{SiO}_2$  και δημιουργία στρώματος πλούσιου σε  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  στην επιφάνεια της υάλου. Ακολουθεί δημιουργία άμορφου στρώματος  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  με την ενσωμάτωση ιόντων ασβεστίου και φωσφορικών από το διάλυμα.

**Στάδιο 5:** Εισαγωγή ιόντων  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ή  $\text{F}^-$  στο στρώμα  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  με αποτέλεσμα αυτό να περνάει από την άμορφη στην κρυσταλλική φάση σχηματίζοντας φθοροαπατίτη ή υδροξυαπατίτη στον οποίο θα αναφερθούμε αναλυτικότερα παρακάτω.

Στο μηχανισμό βιοενεργότητας περιλαμβάνονται πέντε επιπλέον στάδια βιολογικών δράσεων (προσρόφηση βιολογικών τμημάτων στον ανθρακικό HA, δράση μακροφάγων<sup>1</sup>, προσάρτηση οστεοβλαστών<sup>2</sup>, διαφοροποίησή τους, δημιουργία μήτρας και κρυστάλωσή της), τα οποία έπονται της διαδικασίας σχηματισμού απατίτη.

Η παραπάνω διαδικασία των πρώτων σταδίων αφορά τις πρώτες 12-14 ώρες από την εμφύτευση. Το χρονικό διάστημα, κατά το οποίο ξεκινά η δράση των οστεοβλαστών είναι 24-72 ώρες. Λόγω αυτής της χρονικής διαφοράς, ο σχηματισμός του απατίτη ολοκληρώνεται πριν από την έναρξη της δράσης των οστεογεννητικών κυττάρων. Με αυτόν τον τρόπο οι οστεοβλάστες κατά τη διεξόδυσή τους έρχονται σε επαφή με μια επιφάνεια πλήρη σε οργανικά συστατικά, σχεδόν όμοια με αυτή των οστών, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η αποτελεσματική αποικοδόμηση του προβληματικού οστού [37]. Ο Πίνακας 1.5, παρουσιάζει τα στάδια σχηματισμού δεσμού μεταξύ οστού και βιοενεργούς υάλου σίλικας:


Επομένως, η βιοενεργότητα που παρατηρείται σε κάποιες βιούλους έγκειται στην ικανότητά να σχηματίζουν στην επιφάνειά τους ένα βιολογικά ενεργό στρώμα φωσφορικού ασβεστίου όταν αυτές βρεθούν σε κάποιο βιολογικό ή προσομοιωμένο υγρό κατά τα *in vitro* πειράματα. Ο βαθμός διάλυσης της υάλου μέσα στο προσομοιωμένο υγρό και το πάχος του στρώματος συνήθως υποκατεστημένου με ανθρακικά ιόντα υδροξυαπατίτη που σχηματίζεται, φαίνεται να επηρεάζονται από τους παρακάτω παράγοντες:

- α) από την σύσταση της υάλου,
- β) από την υφή και τη δομή της υάλου (πορώδες, χημική αποικοδόμηση, διευθέτηση των μορίων κλπ.) η οποία μπορεί να καθοριστεί από τον τρόπο παρασκευής της (μέσω τήγματος, sol gel) και
- γ) από το μέγεθος των σωματιδίων για υάλους σε μορφή σκόνης (ειδική επιφάνεια) [38].

<sup>1</sup> Μακροφάγοι: κύτταρα που βρίσκονται ανάμεσα στους ιστούς και γεννιούνται από ένα συγκεκριμένο είδος λευκών κυττάρων, τα μονοκύτταρα. Τα μονοκύτταρα και οι μακροφάγοι αποτελούν τα φαγοκύτταρα ο ρόλος των οποίων είναι άλλοτε να «επιδιορθώνουν» τα κατεστραμμένα κύτταρα κι άλλοτε να ενεργοποιούν τα κύτταρα του ανοσοποιητικού συστήματος (π.χ. λεμφοκύτταρα) ενάντια σε παθογένειες.

<sup>2</sup> Οστεοβλάστες: μονοπυρηνικά κύτταρα, υπεύθυνα για τον σχηματισμό των οστών. Οι οστεοβλάστες παράγουν το *οστεοειδές* που αποτελείται κυρίως από κολλαγόνο τύπου I.

Σημαντικό ρόλο, στα *in vitro* πειράματα παίζουν επιπλέον η θερμοκρασία, που πρέπει να διατηρείται κοντά στους 36.6°C του ανθρώπινου σώματος, το pH, η συγκέντρωση της υάλου μέσα στο προσομοιωμένο υγρό και το είδος του υγρού αυτού. Το πλέον αποδεκτό εξομοιωμένο βιολογικό υγρό για τέτοια πειράματα είναι το SBF (Simulated Body Fluid).

| <b>Πίνακας 1.5.</b> Χρονική εξέλιξη ανάπτυξης δεσμού μεταξύ οστού και βιοενεργού υάλου síλικας [36].   |  |
|--|--|
| <br>100h<br>20 h<br>10h<br>2h<br>1h<br>Log (χρόνου)<br>(οσόνου) | 11. Κρυστάλλωση οργανικού δομικού υλικού<br>10. Δημιουργία οργανικού δομικού υλικού<br>9. Διαφοροποίηση βλαστικών κυττάρων<br>8. Προσκόλληση βλαστικών κυττάρων<br>7. Δράση μακροφάγων<br>6. Προσρόφηση βιολογικών ειδών στο στρώμα του HCA<br>5. Κρυστάλλωση HCA<br>4. Προσρόφηση ιόντων στο άμορφο στρώμα<br>3. Πολυσυμπύκνωση $\text{SiOH} + \text{SiOH} \rightarrow \text{Si-O-Si}$<br>2. Σχηματισμός SiOH<br>1. Βιοενεργή ύαλος |

Σε ότι αφορά τη σύσταση των υάλων, αυτή πρέπει να είναι κατάλληλη, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των δραστικών ομάδων της υάλου με τα ιόντα των βιολογικών υγρών. Πιο συγκεκριμένα, η επιφάνεια της υάλου πρέπει να λαμβάνει αρνητικό φορτίο σχεδόν αμέσως μετά την βύθισή της στο SBF, έτσι ώστε να υπάρξει αλληλεπίδραση με τα ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  του SBF [39]. Άμεση συνέπεια της διαδικασίας αυτής είναι η εμφάνιση θετικού φορτίου στην επιφάνεια της υάλου και, στη συνέχεια, η αλληλεπίδραση με τις ομάδες  $\text{PO}_4^{3-}$  του SBF προς σχηματισμό φωσφορικού ασβεστίου χαμηλής αναλογίας Ca/P. Καθώς η φάση αυτή είναι μετασταθής, η αναλογία Ca/P αυξάνεται σταδιακά προκαλώντας το μετασχηματισμό του φωσφορικού ασβεστίου σε απατίτη [40].

Ειδικά στις βιοενεργές ύαλους όταν προστίθονται οξείδια τροποποίησης, η εμφάνιση αρνητικού φορτίου στην επιφάνειά τους κατά τη βύθιση σε SBF εξασφαλίζεται με την υδροξυλίωση της επιφάνειας που έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη δραστικών επιφανειακών ομάδων, όπως Si-OH ή Ti-OH<sup>-</sup>, Zr-OH<sup>-</sup>, Nb-OH<sup>-</sup> και Ta-OH<sup>-</sup> [41]. Για παράδειγμα, εάν μια ύαλος αποτελούμενη από  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  βυθιστεί σε SBF, ιόντα  $\text{Na}^+$  απελευθερώνονται από την επιφάνεια της υάλου και αλληλεπιδρούν με τα ιόντα  $\text{H}_3\text{O}^+$  του διαλύματος προς σχηματισμό δραστικών ομάδων Si-OH στην

επιφάνεια της υάλου [42,43]. Οι ομάδες Si-OH<sup>-</sup> είναι αρνητικά φορτισμένες, με αποτέλεσμα, την αλληλεπίδρασή τους με τα ιόντα Ca<sup>2+</sup>.

Σχετικά με την επίδραση του τρόπου διευθέτησης των μορίων μιας υάλου στις τρεις διαστάσεις με την ανάπτυξη στρώματος HA πάνω σε αυτή, αναφέρονται ως παράδειγμα τα gel ζirkονίας. Αυτά περιέχουν νάτριο ή ασβέστιο και ευνοούν το σχηματισμό απατίτη κατά την βύθισή τους σε SBF μόνο όταν διατάσσονται σε τετραγωνική ή/και μονοκλινή δομή [44]. Αυτό συμβαίνει γιατί οι δραστικές ομάδες Zr-OH<sup>-</sup> σε τετραγωνικές ή μονοκλινείς δομές είναι κατάλληλες για την πυρήνωση και ανάπτυξη κρυστάλλων απατίτη.

Η υψηλή χημική αποικοδόμηση έχει παρατηρηθεί ότι οδηγεί σε ταχύτερο σχηματισμό στρώματος υδροξυαπατίτη, κι αυτό φαίνεται να σχετίζεται άμεσα με τη δομή των υάλων. Το υψηλό πορώδες των υάλων ευνοεί τον τοπικό υπερκορεσμό των διαλυόμενων ιόντων στους πόρους κι επομένως τη γρηγορότερη ανάπτυξη στρώματος υδροξυαπατίτη. Ύαλοι που έχουν παραχθεί από τήγμα έχουν χαμηλότερο πορώδες σε σχέση με αυτές που έχουν παραχθεί μέσω της μεθόδου sol-gel που συνδέουν την βιοενεργή τους αποτελεσματικότητα περισσότερο με την μεσοπορώδη δομή τους παρά με την επιφάνειά τους. Στην περίπτωση όμως που οι υαλοι αυτές κονιορτοποιηθούν σε μορφή λεπτόκκοκης σκόνης, τότε η μεγάλη ειδική τους επιφάνεια παίζει σημαντικότερο ρόλο στην βιοενεργότητα της υάλου.

Το pH των προσομοιωμένων διαλυμάτων αρχικά είναι σχεδόν ουδέτερο και στην περίπτωση του SBF έχει τιμή 7.40. Η διάλυση της υάλου μέσα στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση ιόντων από την υάλο μέσω ιοντοανταλλαγής πρωτονίων (H<sup>+</sup>/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) από το διάλυμα. Κατιόντα όπως το Na<sup>+</sup> και το Ca<sup>2+</sup>, βρίσκονται συνήθως στη σύσταση των υάλων εξαιτίας της παρουσίας των οξειδίων τους (CaO, Na<sub>2</sub>O) που δρουν ως υαλοτροποποιητές. Επομένως, όπως είναι αυτονόητο, το pH των διαλυμάτων μεταβάλλεται ανάλογα με την συγκέντρωση της υάλου μέσα στο διάλυμα ή ανάλογα με το ποσοστό του οξειδίου-τροποποιητή που αυτή περιέχει [45].

Το διάλυμα στο οποίο εμβαπτίζεται η υάλος κατά τη διάρκεια των in vitro πειραμάτων μπορεί να επηρεάσει το σχηματισμό στρώματος HA πάνω σε αυτή αφού έχει παρατηρηθεί [45] στην περίπτωση των διαλυμάτων καλλιέργειας κυττάρων, ότι ο σχηματισμός του HA καθυστερεί σε αυτά, έναντι του διαλύματος SBF. Αυτό οφείλεται στην παρουσία των πρωτεϊνών μέσα στον ορό. Οι πρωτεΐνες είναι αρνητικά φορτισμένες μονάδες οι οποίες δεσμεύονται από την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια της υάλου με αποτέλεσμα να την καλύπτουν με ένα λεπτό στρώμα. Στην περίπτωση υάλων σίλικας, η διάλυση της σίλικας μέσα στο SBF σταματάει μετά την δημιουργία του στρώματος υδροξυαπατίτη στην επιφάνειά της, ενώ όταν αυτή βυθίζεται σε ορό καλλιέργειας κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται μιας και η σίλικα συνεχίζει να διαλύεται μέσα στον ορό για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Το στρώμα των πρωτεϊνών που έχουν καλύψει την επιφάνειά της παραμένει διαπερατό στα ιόντα της σίλικας με αποτέλεσμα να αυτή να συνεχίζει να διαλύεται στο υγρό και να καθυστερεί έτσι η ανάπτυξη του απατίτη. Εάν το υγρό δεν ανανεωθεί άμεσα τότε επέρχεται κορεσμός και η δράση

του παύει να είναι ευεργετική για την βιοενεργότητα της υάλου. Ο παραπάνω μηχανισμός, παρόλ' αυτά, διαφέρει από την περίπτωση των *in vivo* περαμάτων αφού σε αυτά η ανανέωση των φυσιολογικών υγρών οδηγεί σε συνεχή διάλυση της υάλου καταλήγοντας στο σχηματισμό λεπτότερων στρωμάτων υδροξυαπατίτη απ' ότι στην περίπτωση των *in vivo* πειραμάτων [46].

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι ένα από τα προβλήματα που μπορεί να υπάρξουν στα *in vitro* πειράματα είναι η ανάπτυξη καλσίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) εις βάρος του HA εμποδίζοντας τη βιολογική του δράση [47]. Ο καλσίτης είναι εύκολο να σχηματιστεί, ειδικότερα όταν το SBF δεν ανανεώνεται ή όταν αυξάνεται η συγκέντρωση της υάλου μέσα στο διάλυμα. Το τελευταίο έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνει κατά πολύ ο αριθμός των ιόντων ασβεστίου μέσα στο διάλυμα και καθώς αυτά αντιδρούν με τα ιόντα  $\text{CO}_3^{2-}$  σχηματίζεται  $\text{CaCO}_3$ . Παρόλ' αυτά είναι δυνατόν να παρεμποδιστεί ο σχηματισμός του  $\text{CaCO}_3$  αν ελεγχθεί το ποσοστό των ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  που προέρχονται από την υάλο [48]. Αυτό μπορεί να γίνει αν το κλάσμα υάλος/SBF είναι αρκετά μικρό. Οι Lukido et al. [49] προτείνουν ότι το κλάσμα αυτό θα πρέπει να είναι κοντά στο 2mg/ml. Στην ίδια τιμή καταλήγουν και τα αποτελέσματα των πειραμάτων των J.Jones et al. [29].

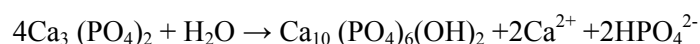
### 1.4.3. Ενώσεις φωσφορικού ασβεστίου-Υδροξυαπατίτης

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι σημαντικότερες ενώσεις του φωσφορικού ασβεστίου που αποτελούν τη βάση για τη δημιουργία των συνηθέστερων βιοενεργών κεραμικών [31].

Τα κεραμικά του φωσφορικού ασβεστίου που είναι διαθέσιμα σήμερα στο εμπόριο και που χρησιμοποιούνται ως εμφυτεύματα στηρίζονται στις παρακάτω ενώσεις:

- Υδροξυαπατίτης:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (HA)
- Φωσφορικό τριασβέστιο:  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\beta\text{-TCP}$ )
- Διφασικές ενώσεις φωσφορικού ασβεστίου (μίγμα υδροξυαπατίτη και  $\beta\text{-TCP}$ )

Οι σταθερές φάσεις του φωσφορικού ασβεστίου εξαρτώνται άμεσα από το pH και τη θερμοκρασία. Στη θερμοκρασία του σώματος ( $\sim 36.6^\circ\text{C}$ ) παρουσιάζουν σταθερότητα σε όξινο περιβάλλον το διένυδρο φωσφορικό διασβέστιο (DCPD,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) και σε βασικό περιβάλλον ο υδροξυαπατίτης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζονται κι άλλες φάσεις όπως το φωσφορικό τριασβέστιο (TCP) και το φωσφορικό τετρασβέστιο (TTCP). Στη θερμοκρασία του σώματος το φωσφορικό τριασβέστιο (TCP) μετατρέπεται σε υδροξυαπατίτη σύμφωνα με την αντίδραση:



κι αντιστρόφως, κατά τη σύνθεση του υδροξυαπατίτη, διάφορες ποσότητες  $\beta\text{-TCP}$  μπορούν να σχηματιστούν HA αναλόγως των συνθηκών που εξαρτώνται από το pH, τη τιμή του λόγου Ca/P, της θερμοκρασίας κτλ. Στην πραγματικότητα, οι διαφοροποιήσεις, που αναφέρονται σχετικά με το

ουσιαστικό δέσιμο των εμφυτευμάτων υδροξυαπατίτη με τα οστά, οφείλονται ως ένα βαθμό στο ποσοστό β-TCP που υπάρχει στη σύσταση του συνθετικού HA [50]. Οι διαφορές μεταξύ του HA και του β-TCP αναφέρονται αναλυτικότερα παρακάτω.

Στον Πίνακα 1.6 αναφέρονται συγκεντρωτικά κάποια χαρακτηριστικά των παραπάνω ενώσεων όπως ο λόγος Ca/P και η τιμή pK.

Σήμερα ο υδροξυαπατίτης (HA) [50] είναι αδιαμφισβήτητο το πιο διαδεδομένο βιοϋλικό φωσφορικού ασβεστίου στην αποκατάσταση οστεϊκών βλαβών. Χημικά, είναι η πλησιέστερη ένωση στην ανόργανη δομή των οστών κι αυτό την καθιστά συμβατή με αυτά. Ο υδροξυαπατίτης είναι θερμικά ασταθής καθώς αποσυντίθεται (ανάλογα με την στοιχειομετρία του) στους 800-1200°C ενώ δεν έχει τη μηχανική αντοχή που απαιτείται για εφαρμογές με υψηλή μηχανική καταπόνηση φορτίου. Το μεγαλύτερο όμως πλεονέκτημά του είναι ότι διατηρεί τη κρυσταλλική του δομή ακόμα και σε μη στοιχειομετρική κατάσταση γεγονός που τον κάνει να αλληλεπιδρά εύκολα με το περιβάλλον του. Ομοίως και η ανόργανη ύλη των οστών είναι μη στοιχειομετρικός υδροξυαπατίτης με υποκαταστάσεις στις θέσεις του Ca (πχ. με Mg) και του  $\text{PO}_4^{3-}$  (πχ. με  $\text{CO}_3^{2-}$ ) και του OH (πχ. με F ή Cl). Σημαντικά λιγότερα ιόντα ασβεστίου σε σχέση με το μοριακό κλάσμα 10:6 που απαιτεί η στοιχειομετρία του υδροξυαπατίτη. Επίσης, το φυσικό οστό περιέχει περισσότερα  $\text{CO}_3^{2-}$  ιόντα και λιγότερα πυροφωσφορικά ιόντα,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  είναι σε ποσότητες που αλλάζουν ανάλογα με την ηλικία και την φυσική κατάσταση. Επίσης, το φυσικό οστό περιέχει ιχνοστοιχεία. Πρέπει επίσης να

| <i>Πίνακας 1.6. Σημαντικότερες ενώσεις των βιοκεραμικών φωσφορικού ασβεστίου [31]</i> |  |         |   |
|---|--|---------|---|
| ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ  | ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ   | Ca/P    | pK (25°C)                                     |
| Υδροξυαπατίτης (HAP)  | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$                     | 1.67    | 118   |
| Φθοροαπατίτης   | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}$                          | 1.67    | 120   |
| Διένυδρο φωσφορικό διασβέστιο (DCPD)  | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                       | 1.00    | 6.59  |
| Ανυδρο φωσφορικό διασβέστιο (DCPA)  | $\text{CaHPO}_4$   | 1.00    | 6.90  |
| Φωσφορικό τριασβέστιο (TCP)   | $\alpha$ και $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$              | 1.50    | 25.5 ( $\alpha$ -TCP)<br>28.9 ( $\beta$ -TCP) |
| Φωσφορικό τετρασβέστιο (TTCP)   | $\text{Ca}_4(\text{PO}_2)\text{O}$                               | 2.00    | 38  |
| Άμορφο φωσφορικό ασβέστιο (ACP)   | -----  | 1.4-1.5 | -----   |
| Φωσφορικό οκτασβέστιο (OCP)   | $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 1.33    | 96.6  |
| Μονοένυδρο φωσφορικό ασβέστιο (MCPM)  | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$    | 0.50    | Αρκετά<br>ευδιάλυτο                           |

σημειωθεί ότι η κρυσταλλικότητα του φυσικού απατίτη είναι σχετικά μικρή, με κρυσταλλίτες τάξης μεγέθους 50nm. Η παράμετρος αυτή θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική για τη σύνθεση πραγματικά βιοσυμβατού συνθετικού ΗΑ. Έτσι η πλησιέστερη δομή σε αυτήν του φυσικού οστού εξακολουθεί να θεωρείται σήμερα η δομή του ελαφρώς κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη (PCHA: Poorly Crystalline Hydroxyapatite) όπου εξαιτίας της μη στοιχειομετρίας του, έχει την ικανότητα να συνδέεται άμεσα με το οστό αναλαμβάνοντας κατά κάποιο τρόπο τον ρόλο της «κόλλας» ανάμεσα σε αυτό και το τεχνητό εμφύτευμα.

Άλλο ένα σύνθετο φωσφορικού ασβεστίου υψίστης σημασίας είναι το φωσφορικό τριασβέστιο (TCP), του οποίου η σταθερή φάση σε θερμοκρασία δωματίου είναι η  $\beta$ -TCP. Το TCP, όπως κι ο υδροξυαπατίτης, έχει την ικανότητα να αναπτύσσει ισχυρούς δεσμούς με τα οστά σχηματίζοντας μια συμπαγή ενδοεπιφάνεια. Η διαφορά όμως έγκειται στο γεγονός ότι το TCP δρα αρχικά ως μέσο συγκόλλησης ενώ στην συνέχεια μπορεί και προσροφάται πλήρως από τον ανθρώπινο οργανισμό.

#### 1.4.4 Φωσφορικές βιοϋαλοι

Έως τώρα οι βιοϋαλοι οι οποίες έχουν αναφερθεί είχαν ως κύριο συστατικό στη σύστασή τους το οξείδιο του πυριτίου. Πάνω σε αυτό, πάρα πολλές αναφορές έχουν γίνει όπως και μελέτες που το έχουν καθιερώσει στον χώρο των βιοϋλικών ως ένα από τα καλύτερα στοιχεία δόμησης υλικών για ιατρικές εφαρμογές. Παρόλ' αυτά τα τελευταία χρόνια οι έρευνες στράφηκαν και προς άλλους υαλοσχηματιστές με την προσδοκία να παρασκευαστούν νέες υαλοι με διαφορετικές και ίσως βελτιωμένες ιδιότητες από αυτές των πυριτικών υάλων. Στην πορεία αυτή δεν θα μπορούσε να λείπει ο φώσφορος ο οποίος αφενός είναι ικανός να σχηματίζει, σε συνδυασμό με άλλα οξείδια, σταθερές υάλους και αφετέρου να παραμένει ένα στοιχείο που μεταβολίζεται εύκολα από τον ανθρώπινο οργανισμό μιας κι αποτελεί βασικό δομικό στοιχείο των οστών.

Στην παρούσα εργασία όλες οι υαλοι οι οποίες παρασκευάστηκαν δεν περιέχουν πυρίτιο και γι' αυτόν τον λόγο πρέπει να αναφερθούν οι σημαντικότερες από τις πιο πρόσφατες μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με τις φωσφορικές βιοϋάλους:

A) In vitro μελέτη που έγινε στο σύστημα  $P_2O_5$ - $Na_2O$ - $CaO$  που περιείχε μικρές ποσότητες  $TiO_2$  έδειξε ότι, μετά την παραμονή της υάλου σε προσομοιωμένο υγρό SBF για διάφορες χρονικές περιόδους, η κύρια φάση που σχηματίστηκε πάνω στην επιφάνεια της υάλου ήταν αυτή του  $\beta$ - $Ca_2P_2O_7$  που είναι γνωστή για την βιοενεργή της δράση [51]. Η παραμονή του υαλοκεραμικού  $CaO$ - $P_2O_5$ - $MgO$ - $TiO_2$  σε προσομοιωμένα υγρά διαφορετικού pH, ένα ουδέτερο (7.4) και ένα όξινο (3.0) προσομοιώνοντας έτσι το όξινο περιβάλλον που δημιουργούν τα κύτταρα των οστεοκλαστών, έδειξε τον σχηματισμό της βιοενεργής φάσης  $\beta$ - $Ca_2P_2O_7$  ενώ η φυσικοχημική του αποικοδόμηση μέσα στα υγρά ήταν παρόμοια με αυτή του υδροξυαπατίτη γεγονός που καθιστά το υαλοκεραμικό πιθανώς

κατάλληλο για ιατρικές εφαρμογές όπου το εμφύτευμα προσροφάται αργά κι αντικαθίσταται από οστό πχ. κρανιοπλαστική [52].

B) Χρησιμοποιώντας έναν υπολογιστικό, αριθμητικά ελεγχόμενο (CNC: Computer Numerically Controlled) μύλο σχεδιάστηκε κατάλληλα και παρασκευάστηκε μια εικονική, μακροπορώδης, τρισδιάστατη δομή 3D-Bonelike<sup>®</sup> με συμπίεση σκόνης υδροξυαπατίτη και σκόνης μιας προπαρασκευασμένης υάλου Bonelike<sup>®</sup> (15mol%CaO, 65mol%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10mol%CaF<sub>2</sub>, 10mol%Na<sub>2</sub>O). Τα in vitro πειράματα που έγιναν με ανθρώπινο μυελό έδειξαν ότι τα κύτταρα μπορούσαν να προσκολληθούν και να πολλαπλασιαστούν πάνω στην τρισδιάστατη δομή καθώς και να μεταναστεύσουν σε όλα τα μακροπορώδη κανάλια. Επιπροσθέτως, το νέο αυτό υλικό επέδειξε μηχανική αντοχή γεγονός που το καθιστά ιδιαίτερος χρήσιμο για περαιτέρω μελέτες. Η δυνατότητα χρήσης τέτοιων νέων υπολογιστικών μεθόδων σχεδιασμού υλικών μπορεί σήμερα να οδηγήσει στην δημιουργία υλικών προκαταβολικά καθορισμένης αρχιτεκτονικής και κατάλληλου σχήματος ώστε να ικανοποιεί τις απαιτήσεις των ιατρικών εφαρμογών [53].

Γ) Στην περίπτωση της μακροπορώδους υάλου P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-TiO<sub>2</sub> η θερμική επεξεργασία της οδηγεί σε υαλοκεραμικό το οποίο ευνοεί αφενός την αναγέννηση οστού και αφετέρου έπειτα από MTT δοκιμές με οστεοβλάστες (που θα αναλυθούν λεπτομερώς σε επόμενο κεφάλαιο) το υλικό έδειξε ανοχή στο περιβάλλον των κυττάρων και μη τοξική συμπεριφορά [54].

Δ) Τέσσερα είδη βιοϋλικών συγκρίθηκαν και διαφοροποιήθηκαν μέσω in vivo πειραμάτων που έγιναν σε κουνέλια έπειτα από εμφύτευση. Τα υλικά που συγκρίθηκαν ήταν δύο «τσιμέντα» (ο όρος cement χρησιμοποιείται για να περιγραφούν εκείνα τα βιοϋλικά που δρουν ως κόλλες σε ιατρικές εφαρμογές) το α-tricalcium phosphate (α-TCP) και το calcium sodium potassium phosphate (CSPP) με δύο υάλους των συστημάτων CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O και CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>. Και τα τέσσερα υλικά είναι βιοσυμβατά και βιοδιασπώμενα. Οι ραδιολογικές και ιστολογικές μελέτες που έγιναν έδειξαν ότι θετική συσσωμάτωση με το οστό καθώς και αντικατάσταση των εμφυτευμάτων από νέο οστό. Τέλος, παρόλο που αρχικά τα τσιμέντα έδειξαν να έχουν μεγαλύτερο βαθμό απορρόφησης από τις υάλους, με το πέρασ αρκετού χρόνου και τα τέσσερα υλικά προήγαγαν με τον ίδιο ρυθμό την ανάπτυξη του νέου οστού [55].

Εν κατακλείδι, ένας μεγάλος αριθμός συστημάτων βιοενεργών φωσφορικών υάλων έχει μελετηθεί τα τελευταία χρόνια ως προς φυσικές και χημικές ιδιοτήτων όπως είναι η μικροσκληρότητα, η πυκνότητα, η διαλυτότητα, οι θερμικές ιδιότητες. Οι βιοενεργές υάλους χαρακτηρίστηκαν διεξοδικά ως προς την δομή τους μέσω διαφόρων μεθόδων χαρακτηρισμού όπως περίθλαση ακτίνων-X, φασματοσκοπίες Raman και υπερύθρου, μικροσκοπίες οπτικής και SEM, TEM για να καταλήξουν όλες τους στο συμπέρασμα ότι ο φώσφορος είναι ένα δομικό στοιχείο που υπόσχεται πολλά στο χώρο των βιοϋλικών όπως μερικά χρόνια πριν φιλόδοξα έκανε το πυρίτιο [56-63].



---

---

## 1.5. ΟΣΤΑ

---

---

### 1.5.1 Γενικά

Το οστό είναι ένα φυσικό σύνθετο υλικό που αποτελείται από οργανικό και ανόργανο μέρος. Το οργανικό μέρος αποτελεί το 35% του οστού και το κολλαγόνο αποτελεί ένα από τα κύρια συστατικά του. Πρόκειται για μια τριπλή έλικα από αλυσίδες πρωτεϊνών με περίπλοκη δομή, που εμφανίζει υψηλή ελαστικότητα κι αντοχή σε κάμψη. Το οργανικό μέρος του οστού συμπληρώνουν τα κύτταρα κι οι πρωτεΐνες όπως η οστεοκαλσίνη, η οστεονεκτίνη κι οι πρωτεογλυκάνες.

Το ανόργανο μέρος αποτελεί το 60-65% του ξηρού βάρους του οστού. Κύρια συστατικά του είναι το άλας του φωσφορικού ασβεστίου και ο υδροξυαπατίτης (κρυσταλλικό φωσφορικό κεραμικό με ασβέστιο  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), τα οποία προσφέρουν τη σκληρότητα και την υψηλή αντοχή σε θλίψη στο οστό [29]. Επίσης βρίσκονται ιόντα όπως  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  και  $\text{F}^-$  και ιχνοστοιχεία. Η περιεκτικότητα σε ανθρακικά ιόντα κυμαίνεται μεταξύ 3-5%. Επιπλέον, σε μικρότερη αναλογία απαντώνται ανθρακικό ασβέστιο, χλωριούχο ασβέστιο και άλλα ιόντα που δρουν ως ενεργοποιητές ενζύμων. Το 20% κ.β. του ανόργανου μέρους αποτελείται από νερό.

Στο σύνολό τους, όλα τα παραπάνω, αποτελούν ένα στηρικτικό ιστό<sup>2</sup> που εμφανίζει υψηλή εξειδίκευση και χαρακτηρίζεται από ακαμψία και ιδιαίτερα σκληρή σύσταση. Κύρια ιδιότητά του είναι η κατάσταση συνεχούς σύνθεσης και αποδόμησης στην οποία βρίσκεται υπό τον έλεγχο ορμονικών και φυσικών παραγόντων. Αυτή η σταθερή δραστηριότητα επιτρέπει τις διαδικασίες ανάπτυξης, επούλωσης κι ανακατασκευής του οστού σε περιπτώσεις πώρωσης αλλά και σκελετικής κόπωσης.

Ο κύκλος ανακατασκευής του οστού φυσιολογικά διατηρείται σε χαμηλούς ρυθμούς στον ώριμο ενήλικα, αλλά μπορεί να αυξηθεί από τα βασικά του επίπεδα, για να αντιμετωπίσει οποιαδήποτε αύξηση των αναγκών που προκύπτει για παράδειγμα, από την αποκατάσταση ενός κατάγματος. Επιπλέον, ο αυξημένος ρυθμός ανακατασκευής των οστών μπορεί να είναι αποτέλεσμα παθολογικών καταστάσεων που οδηγούν σε κάποια οστική νόσο.

Αντίθετα, στα βρέφη και στα παιδιά ο ρυθμός ανακατασκευής είναι έντονος, επιτρέποντας την ανάπτυξη και την ενεργό τροποποίησή τους, όπως αυτή απαιτείται από τις ολοένα αυξανόμενες σκελετικές ανάγκες (πχ ενδυνάμωση οστών για έγερση και βάδιση).

Οι κυριότερες λειτουργίες των οστών είναι:

---

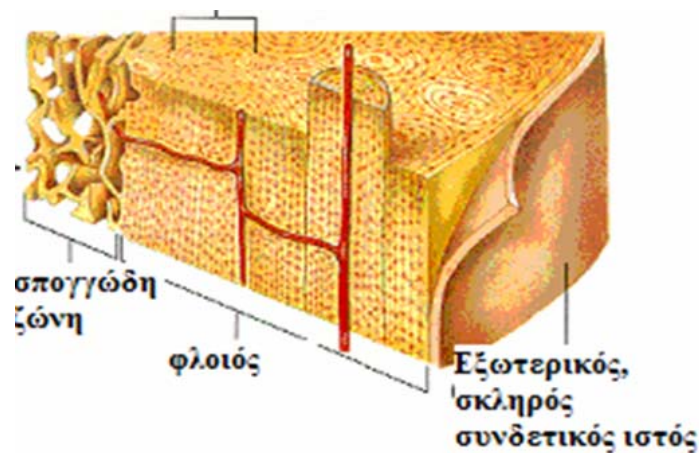
<sup>2</sup> Με τον όρο ιστό χαρακτηρίζουμε ένα σύνολο κυττάρων όμοια σε εμφάνιση και λειτουργία. Όταν τα κύτταρα είναι καθορισμένα να πραγματοποιούν μια ειδική λειτουργία τότε αυτά κατά χιλιάδες ονομάζονται ιστοί: π.χ. τα κύτταρα του αίματος, οστικόί ιστοί, μύες. (*"A textbook of human biology"*- J.K.Inglis, College of further Education, Oxford)

- να παρέχουν μηχανική στήριξη (π.χ. πλευρές)
- να επιτρέπουν την κίνηση του σώματος (π.χ. μακρά οστά)
- να προστατεύουν ευαίσθητες ανατομικές δομές (π.χ. κρανίο)
- να λειτουργούν ως μεταβολική αποθήκη για άλατα [64]

### 1.5.2. Δομή των οστών

Τα περισσότερα οστά έχουν μια βασική δομή (Εικόνα 1.4) που αποτελείται από μια εξωτερική φλοιώδη ή συμπαγή ζώνη και μια εσωτερική δοκιδώδη ή σπογγώδη ζώνη [65].

Το φλοιώδες οστό σχηματίζει ένα άκαμπτο εξωτερικό περίβλημα, το οποίο είναι ικανό να αντιστέκεται σε δυνάμεις παραμόρφωσης, ενώ η εσωτερική δοκιδώδης ζώνη ισχυροποιεί το οστό καθώς λειτουργεί σαν ένα πολύπλοκο σύστημα εσωτερικών στηριγμάτων. Οι χώροι ανάμεσα στις οστικές δοκίδες της σπογγώδους ζώνης καταλαμβάνονται από ερυθρό μυελό των οστών.



*Εικόνα 1.4 Τυπική δομή του οστού*

Η αναλογία μεταξύ συμπαγούς (φλοιώδους) και δοκιδώδους (σπογγώδους) οστού δεν είναι η ίδια σε όλα τα οστά. Για παράδειγμα, οι σπόνδυλοι και τα άκρα των μακρών οστών (μεταφύσεις) περιέχουν περισσότερο δοκιδώδη ιστό απ' ό,τι άλλες περιοχές του σκελετού. Είναι προφανές ότι ο δοκιδώδης ιστός είναι πιο αραιός από τον συμπαγή, άρα η δομή του καταστρέφεται ευκολότερα. Τα οστά που είναι πλούσια σε δοκιδώδη ιστό είναι οι σπόνδυλοι, τα μηριαία και τα λαγόνια.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.7, ο δοκιδώδης ιστός αποτελεί περίπου το 20% της σκελετικής μάζας αλλά λόγω του μεγάλου πηλίκου επιφάνεια/μάζα συγκεντρώνει ένα μεγάλο ποσοστό του οστικού μεταβολισμού. Αντίθετα τα συμπαγή οστά, παρά το ότι αποτελούν το 80% της σκελετικής μάζας, αντιπροσωπεύουν ένα μικρό μόνο μέρος του οστικού μεταβολισμού. Στα οστά που είναι υπεύθυνα για τη στήριξη του βάρους του σώματος, οι οστικές δοκίδες διατάσσονται ανάλογα με τις δυναμικές γραμμές των φορτίων που φέρουν (Wolff's Law), δηλαδή με τέτοιο τρόπο, ώστε να

παρέχουν τη μεγαλύτερη αντίσταση στη μηχανική καταπόνηση στην οποία υπόκεινται. Τα εξειδικευμένα κύτταρα των οστών απαντώνται είτε σε επιφανειακές θέσεις, είτε σε μικρούς σκαφοειδείς χώρους του σχηματισμένου ιστού, που ονομάζονται βοθρία.

| <b>Πίνακας 1.7. Διαφορές μεταξύ δοκιδώδους και συμπαγούς οστού.</b> |                       |                     |
|---|-----------------------|---------------------|
|   | <b>Σκελετική μάζα</b> | <b>Μεταβολισμός</b> |
| <b>Δοκιδώδες</b>  | 20%                   | 80%                 |
| <b>Συμπαγές</b>   | 80%                   | 20%                 |

### 1.5.3. Σύσταση των οστών

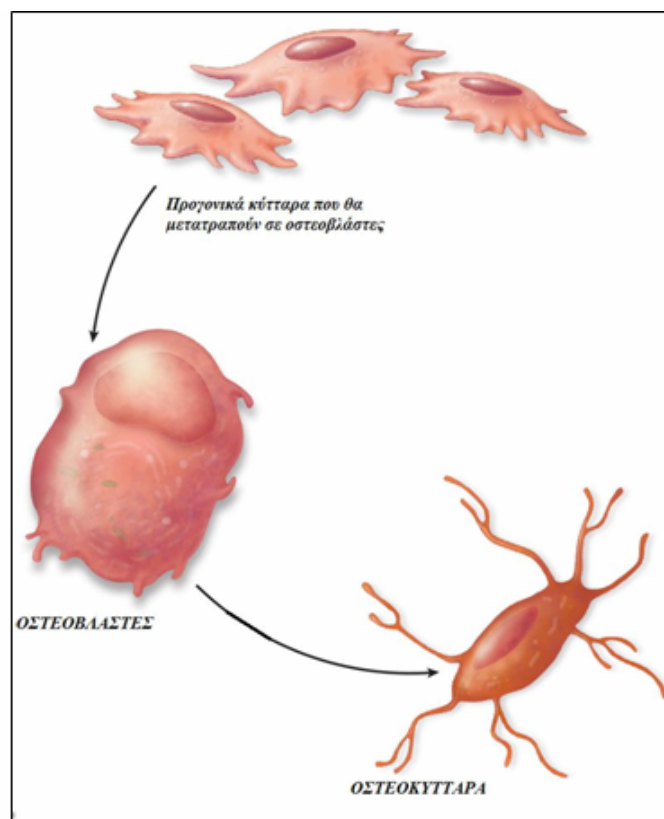
Η ανόργανη σύνθεση των οστών φαίνεται στον Πίνακα 1.8. Αναλυτικότερα, τα οστά αποτελούνται από:

α) Κύτταρα αναδόμησης ή οστεοβλάστες. Οι οστεοβλάστες είναι υπεύθυνοι για τη σύνθεση του οργανικού στοιχείου του οστεοειδούς. Στην πραγματικότητα οι οστεοβλάστες είναι αυτοί που εκκρίνουν και τρέφουν το οστεοειδές το οποίο εξαιτίας τους εναποτίθεται αρχικά με τυχαίο τρόπο (άνυφο οστεοειδές – woven bone) και στη συνέχεια σε κανονικές παράλληλες δεσμίδες (πεταλιώδες οστεοειδές – lamellar bone). Το υγιές οστό, τόσο το φλοιώδες όσο και το σπογγώδες αποτελείται από πεταλιώδες οστεοειδές που είναι ισχυρό, προσανατολισμένο ανάλογα με τα φέροντα φορτία και στηρικτικά ικανό. Το ανώριμο οστόν, ο πρώιμος πάρος και το παθολογικό οστόν σχηματίζονται από άνυφο οστεοειδές (woven bone) που είναι ασθενέστερο, μη προσανατολισμένο και λειτουργικά περισσότερο ελαστικό (Εικόνα 1.5).

| <b>Πίνακας 1.8. Ανόργανη σύσταση των φυσικών οστών [30].</b>        |   |                                 |  |
|---|---|---------------------------------|--|
| <b>ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΟΣΤΩΝ</b>                                 |   |                                 |  |
| <b><math>Ca_{8.3}(PO_4)_{4.3}(CO_3)_x(HPO_4)_y(OH)_{0.3}</math></b> |   |                                 |  |
| Το ανόργανο μέρος κατέχει τα 2/3 του συνολικού βάρους του οστού     | Συνήθης ιονική αντικατάσταση:<br>$CO_3^{2-}$ , $Na^+$ , $Mg^{2+}$ |                                 | Το 43% του εναπομείναντα φυσικού οστού αποτελείται:<br>▶ 32% οργανική ύλη (κολλαγόνο, κτλ)<br>▶ 25% νερό |
|   | $x+y = 1.7$   | $y \downarrow$<br>με την ηλικία |  |



**Εικόνα 1.5** Σχέση πεταλιώδους και άνυφου οστού.



**Εικόνα 1.6** Ορισμένοι οστεοβλάστες όταν ολοκληρώσουν την δραστηριότητά τους επιστρέφουν στην ανενεργό φάση των οστεοκυττάρων. ([www.lib.mcg.edu](http://www.lib.mcg.edu)).

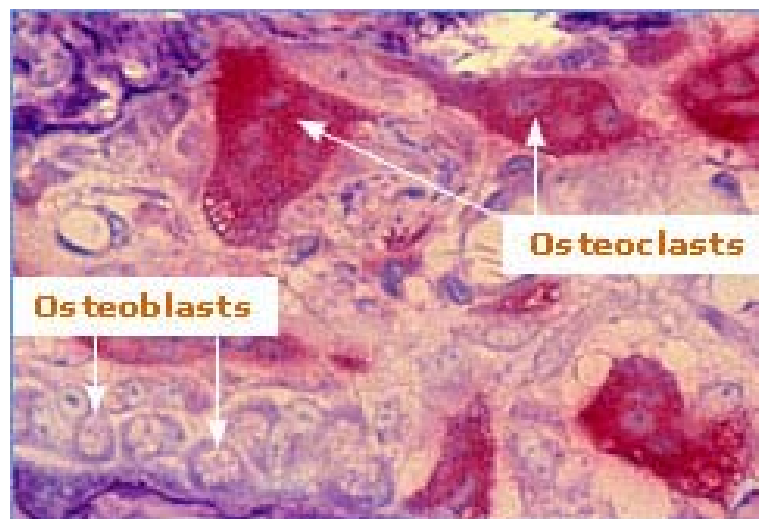
β) Τα οστεοκύτταρα είναι πρώην οστεοβλάστες που έχουν παγιδευτεί μέσα σε μικρές κοιλότητες από οστεοποιημένη εξωκυττάρια ουσία που οι ίδιοι έχουν παράγει. Αποτελούν το 90% των κυττάρων του ώριμου σκελετού. Κατά το μετασχηματισμό τους έχουν μετατραπεί σε ατρακόμορφα κύτταρα με προσεκβολές (Εικόνα 1.6). Ο κύριος ρόλος τους είναι η συντήρηση της

δομής και της σύστασης της εξωκυττάριας ουσίας ενώ ο μεταβολικός τους ρυθμός κι η παραγωγή τους είναι μικρότεροι από τους οστεοβλάστες. Ελέγχουν την εξωκυττάρια συγκέντρωση του ασβεστίου και του φωσφόρου.

γ) Κύτταρα αποδόμησης ή οστεοκλάστες. Οι οστεοκλάστες είναι μεγάλα κύτταρα με πολλαπλούς πυρήνες κι άφθονο κυτταρόπλασμα<sup>3</sup>. Προέρχονται από τη σειρά των μακροφάγων του αίματος, πρόδρομα μονοκύτταρα από συνένωση γιγαντοκυττάρων. Οι οστεοκλάστες προσκολλώνται στην ελεύθερη οστική επιφάνεια, σε θέσεις ενεργούς απορρόφησης του οστού, συχνά μέσα σε σκαφοειδή κοιλώματα που ονομάζονται κοιλότητες απορρόφησης ή βοθρία του Howship (Howship's lacunae). Ο κύριος ρόλος τους είναι η συμμετοχή στην ομοίωση των οστών. Οι διαδικασίες της σύνθεσης και της αποδόμησης του οστεοειδούς είναι αλληλοσυνδεδεμένες, αλλά η δεύτερη συμβαίνει με μεγαλύτερη ταχύτητα. Σε έλλειμμα ασβεστίου του οργανισμού ενεργοποιούνται οι οστεοκλάστες απελευθερώνοντας τοπικά ένζυμα που αυξάνουν την διαλυτότητα των κρυστάλλων του υδροξυαπατίτη αντλώντας την απαραίτητη ποσότητα ασβεστίου για τον οργανισμό.

Μόλις μέσα σε μία μέρα, ένας ενεργός οστεοκλάστης μπορεί να αποδομήσει συνολικά το οστό που παράχθηκε από 150 οστεοβλάστες.

Οι λειτουργίες των οστεοβλαστών και των οστεοκλαστών φαινομενικά δείχνουν να είναι αντίθετες. Στην πραγματικότητα όμως είναι περισσότερο συμπληρωματικές και ίσης σημασίας, αφού οι μεν οστεοκλάστες είναι υπεύθυνοι για την αποδόμηση (resorption) του οστού ενώ οι οστεοβλάστες είναι αυτοί που το αναδομούν (formation). Στην Εικόνα 1.7 φαίνονται οστεοκλάστες και οστεοβλάστες μέσω οπτικού μικροσκοπίου.



**Εικόνα 1.7.** Οστεοκλάστες και οστεοβλάστες όπως φαίνονται στο μικροσκόπιο ([www.childrenshospital.org](http://www.childrenshospital.org)).

<sup>3</sup> Το κυτταρόπλασμα είναι ένα ζελατινώδες, ημιδιαφανές υγρό που «γεμίζει» τα περισσότερα κύτταρα.

δ) Εξωκυττάρια ουσία (οστεοειδές - matrix). Η εξωκυττάρια ουσία αποτελείται από οργανικό και από ανόργανο μέρος. Το πρώτο αποτελεί το 40% και το δεύτερο το 60% του ξηρού βάρους του οστού. Το οστεοειδές είναι ένας στηρικτικός ιστός που αποτελείται από κολλαγόνο τύπου I, και βρίσκεται σ' ένα περιβάλλον από γλυκοζαμινογλυκάνες, οι οποίες περιέχουν ειδικές γλυκοπρωτεΐνες (π.χ. osteocalcin-οστεοκαλσίνη, συγγενική του ασβεστίου), με ιδιότητες ισχυρής δέσμευσης του ασβεστίου. Η εναπόθεση των ανόργανων αλάτων στο οστεοειδές (φωσφορικό ασβέστιο και υδροξυαπατίτης) προσδίδει στο οστό τη μηχανική του αντοχή.

#### 1.5.4. Ασβεστοποίηση του οστεοειδούς

Η σκληρότητα και η ακαμψία του οστού οφείλεται στην παρουσία ανόργανων αλάτων στη θεμέλια οργανική ουσία του οστεοειδούς. Αυτά τα άλατα αποτελούν ένα κρυσταλλικό σύμπλεγμα υδροξειδίου του ασβεστίου και φωσφορικών που ονομάζεται, όπως ήδη έχουμε αναφέρει, υδροξυαπατίτης [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ].

Η ασβεστοποίηση του οστού απαιτεί την παρουσία τοπικής συγκέντρωσης τόσο ιόντων ασβεστίου  $\text{Ca}^{2+}$  όσο και μονάδων φωσφόρου  $\text{PO}_4^{4-}$  πάνω από μια συγκεκριμένη τιμή που είναι αποτέλεσμα επίδρασης πολλών παραγόντων:

Μια γλυκοπρωτεΐνη του οστεοειδούς (η οστεοκαλσίνη) δεσμεύει τα εξωκυττάρια ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$ , με αποτέλεσμα την αύξηση της τοπικής συγκέντρωσης αυτών. Το ένζυμο αλκαλική φωσφατάση, που βρίσκεται άφθονο στους οστεοβλάστες, αυξάνει την τοπική συγκέντρωση των ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{PO}_4^{4-}$ .

Οι οστεοβλάστες παράγουν κυστίδια θεμέλιας ουσίας, τα οποία συσσωρεύουν ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{PO}_4^{4-}$  κι επιπλέον είναι πλούσια σε ένζυμα όπως η αλκαλική φωσφατάση και η φωσφορυλάση που μπορούν να αποσπούν  $\text{PO}_4^{4-}$  από μεγαλύτερα μόρια. Τα κυστίδια θεμέλιας ουσίας είναι σχεδόν στρογγυλά και περιβάλλονται από μεμβράνη που πιθανώς προέρχεται από την κυτταρική μεμβράνη<sup>4</sup>.

Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού οστεοειδούς, τα κυστίδια αυτά αποσπώνται από τις οστεοβλάστες μέσα στο μεσοκυττάριο χώρο και δημιουργούν τους πυρήνες εναπόθεσης αλάτων υδροξυαπατίτη.

Οι τρέχουσες απόψεις υποστηρίζουν ότι τα κυστίδια θεμέλιας ουσίας που προέρχονται από τις οστεοβλάστες είναι ο σημαντικότερος παράγοντας ελέγχου της αρχικής θέσης εναπόθεσης αλάτων στο οστεοειδές έτσι ώστε όταν εναποτεθούν οι πρώτοι κρύσταλλοι υδροξυαπατίτη, συσσωρεύονται γρήγορα μέχρι να συναντήσουν άλλες εστίες ασβεστοποίησης. Με τον τρόπο αυτό, ένα κύμα ασβεστοποίησης επεκτείνεται κυκλικά μέσα στο νέο οστεοειδές.

Αν οι τοπικές συγκεντρώσεις  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{PO}_4^{4-}$  είναι φυσιολογικές, τότε η ασβεστοποίηση συμβαίνει λίγο μετά το σχηματισμό του νέου οστεοειδούς. Σε καταστάσεις όμως αυξημένης

---

<sup>4</sup> Η κυτταρική μεμβράνη είναι η ημιπερατή μεμβράνη που συγκρατεί το κυτταρόπλασμα στο εσωτερικό του κυττάρου.

οστεογένεσης, οι οστεοβλάστες παράγουν σε μικρό χρονικό διάστημα μεγάλες ποσότητες οστεοειδούς με αποτέλεσμα την καθυστέρηση της ασβεστοποίησής του. Ο συγχρονισμός φυσιολογικό ρυθμό. ασβεστοποίησης και παραγωγής οστεοειδούς επιτυγχάνεται μόνο όταν η τελευταία επανέλθει στο φυσιολογικό ρυθμό.

Κατά τη διάρκεια της καθυστέρησης της ασβεστοποίησης, μπορούν να παρατηρηθούν στιβάδες μη ασβεστοποιημένου οστεοειδούς, μεταξύ της στιβάδας των ενεργών οστεοβλαστών και του ήδη ασβεστοποιημένου οστού. Η εικόνα αυτή είναι ιδιαίτερα εμφανής στις φάσεις της ταχείας οστικής ανάπτυξης κατά την εμβρυϊκή ζωή ή κατά τη διάρκεια περιόδων έντονης οστεογένεσης κατά την ενήλικη ζωή, όμως συμβαίνει στην αποκατάσταση ενός κατάγματος ή στην πορεία ορισμένων νόσων.

Στην εμβρυϊκή και παιδική ηλικία, παράγονται μεγάλες ποσότητες οστού ως αποτέλεσμα της αυξημένης σύνθεσης μεσοκυττάριας θεμέλιας ουσίας από τις οστεοβλάστες και της επακόλουθης ασβεστοποίησης. Η μορφή της ανακατασκευής καθορίζεται από τοπικές μηχανικές δυνάμεις, προκειμένου το νέο οστό να αποκτήσει αντοχή σε καταστάσεις μηχανικής καταπόνησης, όπως είναι η συμπίεση ή η έλξη.

Συμπερασματικά, η δόμηση του οστού επιτυγχάνεται με τον ισορροπημένο συνδυασμό: α) δημιουργίας νέου οστού από τις οστεοβλάστες και β) εκλεκτικής απορρόφησης σχηματισμένου οστού από τις οστεοκλάστες.

Η απορρόφηση του οστού πιστεύεται ότι επιτελείται με τον ακόλουθο μηχανισμό:

1. Λυσοσωματικά ένζυμα<sup>5</sup> απελευθερώνονται από το κυτταρόπλασμα των οστεοκλαστών που βρίσκονται σε επαφή με την οστική επιφάνεια.

2. Τα εκλυόμενα ένζυμα υδρολύουν τις πρωτεΐνες του κολλαγόνου και τις γλυκοζαμινογλυκάνες της γειτονικής θεμέλιας μεσοκυττάριας ουσίας του οστού.

3. Η διάσπαση της θεμέλιας ουσίας έχει σαν αποτέλεσμα την αποδόμηση των ανόργανων αλάτων που συνδέονται με αυτήν.

4. Το τοπικό όξινο περιβάλλον, που πιθανώς είναι αποτέλεσμα της έκκρισης οργανικών οξέων, όπως ανθρακικού, γαλακτικού ή κιτρικού οξέος από τις οστεοκλάστες, διασπά τα άλατα υδροξυαπατίτη, απελευθερώνοντας διαλυτά ιόντα  $Ca^{2+}$  και  $PO_4^{4-}$ .

5. Ορισμένα από τα διαλυτά προϊόντα αποδόμησης, τόσο των αλάτων όσο και των πρωτεϊνών, προσλαμβάνονται από τις οστεοκλάστες με το μηχανισμό της ενδοκυττάρωσης.

Οι οστεοκλάστες μπορούν να κινούνται πάνω στην οστική επιφάνεια απορροφώντας συγχρόνως οστική ουσία. Σε ορισμένες παθήσεις των οστών παρατηρείται ενεργοποίηση των

---

<sup>5</sup> Με τον όρο «λυσοσωματικά ένζυμα» χαρακτηρίζονται κατά βάση τα «χωνευτικά» ένζυμα που περικλείονται μέσω μιας μεμβράνης στα λυσοσώματα. Τα λυσοσώματα είναι συγκεκριμένα κυτταρικά οργανίδια (organelles=ειδικές δομές των κυττάρων με κάποια δεδομένη λειτουργία π.χ. μιτοχόνδρια), ο ρόλος των οποίων είναι να «χωνεύουν» άλλα φθαρμένα ή διογκωμένα κυτταρικά οργανίδια (organelles), υπολείμματα τροφών ή να εγκολώνουν ιούς και βακτηρίδια.

οστεοκλαστών, οι οποίες όμως εμφανίζουν διαταραγμένη λειτουργία οστικής απορρόφησης και ταυτόχρονα απώλεια της κινητικότητας τους, με αποτέλεσμα να παραμένουν καθηλωμένες σε μία μόνο περιοχή της οστικής επιφάνειας. Στις περιπτώσεις αυτές οι οστεοκλάστες τρυπούν κατά βάθος το οστό σε μια συγκεκριμένη θέση (απορρόφηση σήραγγας), αντί της φυσιολογικής ομοιόμορφης απορρόφησης σε μεγάλη έκταση της οστικής επιφάνειας.

### 1.5.5 Η δράση των ορμονών

Η διαμορφωτική δράση των οστεοκλαστών γίνεται μέσω ορμονών και πιο συγκεκριμένα μέσω της παραθορμόνης (PTH) και της 1,25-διυδροξυβιταμίνης D. Η παραθορμόνη εκκρίνεται από τους παραθυρεοειδείς αδένες, οι οποίοι συμβάλλουν στην διατήρηση σταθερών επιπέδων  $\text{Ca}^{2+}$  στο αίμα. Η παραθορμόνη, ενεργοποιώντας τη δράση των οστεοκλαστών μέσω των οστεοβλαστών, επάγει την οστική απορρόφηση με αποτέλεσμα την απελευθέρωση  $\text{Ca}^{2+}$  και την επακόλουθη αύξηση των επιπέδων τους στο αίμα. Η αύξηση των ιόντων ασβεστίου, λόγω οστικής απορρόφησης δεν συνοδεύεται από αντίστοιχη αύξηση των  $\text{PO}_4^{4-}$  λόγω του ότι η παραθορμόνη επάγει συγχρόνως την απέκκριση των φωσφορικών ιόντων από τους νεφρούς.

Η καλσιτονίνη παράγεται από τα κύτταρα C του θυρεοειδούς. Η καλσιτονίνη ανταγωνίζεται την παραθορμόνη αφού αναστέλλει τη δράση των οστεοκλαστών κατά την οστική απορρόφηση. Επίσης δρα και στους νεφρούς όπου αυξάνει το ρυθμό απέκκρισης  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{PO}_4^{4-}$ . Η δράση της καλσιτονίνης έχει σαν αποτέλεσμα την πτώση των επιπέδων  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{PO}_4^{4-}$  στο αίμα.

Συνοψίζοντας, τα οστά αποτελούνται από δύο βασικά μέρη: ένα συμπαγή φλοιό και το σπογγώδες εσωτερικό του φτιαγμένο από δοκίδες που περικλείουν τον μυελό. Τα οστά είναι μεταβολικώς ενεργά σε όλη τη διάρκεια της ζωής. Συνεχώς ανανεώνονται από δύο αντίθετες δράσεις στενά συνδεδεμένες μεταξύ τους τόσο χρονικά όσο και τοπικά. Οι δράσεις αυτές είναι γνωστές σαν αποδόμηση (resorption) και αναδόμηση (formation). Η διαδικασία ρυθμίζεται με ένα σήμα που στέλνουν οι οστεοβλάστες στους οστεοκλάστες. Το επίπεδο του ασβεστίου (και του φωσφόρου) στο αίμα δρουν ως παράγοντες για την ενεργοποίηση της διαδικασίας απορρόφησης τους από τα οστά ρυθμιζόμενη από ορμόνες όπως η παραθορμόνη κι η καλσιτονίνη αλλά και από απαραίτητα στοιχεία όπως η Vit D. Η συνεχής λειτουργία της ανακατασκευής του οστού εξαρτάται κυρίως από τοπικούς αλλά και συστηματικούς παράγοντες. Στη διαδικασία της αναδόμησης, τα κύτταρα που απορροφούν οστό (οστεοκλάστες) λειαίνουν την επιφάνεια του παλιού και καταπονημένου οστού και διαμορφώνουν κοιλότητες απορρόφησης. Κύτταρα που κατασκευάζουν οστό (οστεοβλάστες) μεταναστεύουν μέσα σ' αυτές και γεμίζουν τις κοιλότητες με πρωτεΐνες συνδετικού ιστού, οι περισσότερες από τις οποίες είναι του τύπου του κολλαγόνου. Η τελική φάση είναι η εναπόθεση συμπλόκων αλάτων ασβεστίου και φωσφόρου πάνω στο νεοσχηματισθέν οστεοειδές.



Η πλήρης διαδικασία από την αποδόμηση (απορρόφηση) μέχρι την αναδόμηση (ανακατασκευή) κρατά περίπου 100 ημέρες. Με τον τρόπο αυτό περίπου το 10% των οστών ενός ενήλικα, αντικαθίσταται κάθε χρόνο. Σε υγιή φυσιολογικά άτομα η απορρόφηση του οστού είναι ίση με την αναδόμηση. Η σχέση αυτή διαταράσσεται στις μεγαλύτερες ηλικίες προς όφελος της αποδόμησης.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

# **ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΟΜΗΣ**



## 2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

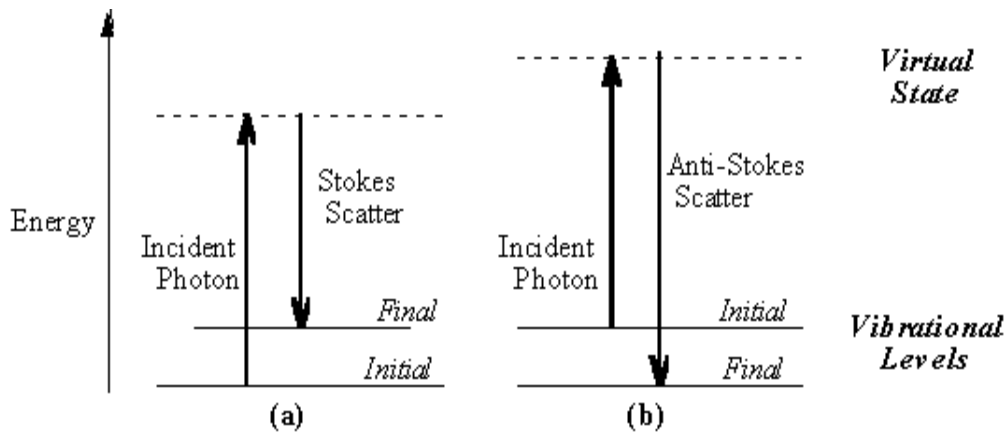
### 2.1.1 Γενικά



Η ανακάλυψη του φαινομένου Raman, καθώς και η ονομασία αυτού, οφείλεται στον ινδό Sir C.V.Raman ο οποίος το ανακάλυψε πειραματικά το 1928 κατά τη διάρκεια μιας έρευνας γύρω από την σκέδαση του φωτός από μόρια. Το φαινόμενο είχε παρατηρηθεί και παλαιότερα (1923) από τον Smekal ενώ περίπου την ίδια εποχή με τον Raman, οι Landsberg και Mandelstam παρατηρήσανε το ίδιο φαινόμενο σε quartz. Η δημοσίευση του Raman ωστόσο αποτέλεσε την πιο εκτενή και πλήρη περιγραφή του φαινομένου γι' αυτό και το 1930 τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ Φυσικής.

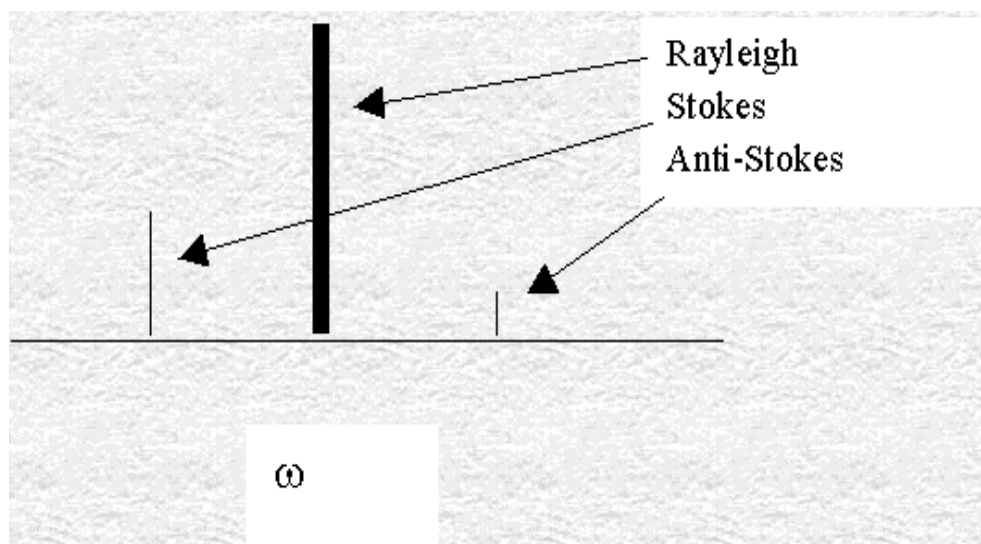
Η φασματοσκοπία Raman σχετίζεται με το φαινόμενο μεταβολής της συχνότητας του φωτός όταν αυτό προσπίπτει σε μόρια [66]. Εάν η συχνότητα του προσπίπτοντος φωτός είναι  $\nu_0$  και του σκεδαζόμενου φωτός  $\nu_r$  τότε η μεταβολή  $\Delta\nu = \nu_r - \nu_0$  μπορεί να είναι είτε θετική είτε αρνητική. Το μέγεθος  $\Delta\nu$  είναι γνωστό ως *συχνότητα Raman* ενώ το σύνολο αυτών των συχνοτήτων απαρτίζουν το *φάσμα Raman*. Έστω ότι σε μια καθαρή ουσία (στερεή, υγρή ή αέρια) προσπίπτει μονοχρωματικό φως (συνήθως στο ορατό φάσμα) του οποίου η συχνότητα  $\nu_0$  έχει επιλεγεί έτσι ώστε να μην απορροφάται από το δείγμα. Τότε, όλη η ακτινοβολία θα περάσει μέσα από το δείγμα εκτός από ένα μικρό μέρος αυτής το οποίο σκεδαζείται από τα μόρια της ουσίας σε διαφορετικές κατευθύνσεις από αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Όταν το σκεδαζόμενο φως μελετηθεί φασματοσκοπικά φαίνεται ότι ένα μεγάλο ποσοστό αυτού έχει την ίδια συχνότητα με αυτή της αρχικής ακτινοβολίας. Αυτό βέβαια ήταν γνωστό κι από παλαιότερα ως σκέδαση Rayleigh, ο οποίος μάλιστα συσχέτισε την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας με την τέταρτη δύναμη της  $\nu_0$ . Η ανακάλυψη του Raman έγκειται στην παρατήρηση ότι όταν χρησιμοποιείται μονοχρωματικό φως συχνότητας  $\nu_0$  το φάσμα του σκεδαζόμενου φωτός δείχνει εκτός από τις Rayleigh γραμμές κι ένα σύνολο γραμμών από μετατοπισμένες συχνότητες που συνθέτουν το φάσμα Raman. Η μετατόπιση από την αρχική συχνότητα είναι ανεξάρτητη αυτής και χαρακτηριστική για κάθε υπό μελέτη δείγμα. Ειδικότερα, οι γραμμές Raman για τις οποίες  $\Delta\nu < 0$  ονομάζονται «Stokes» ενώ εκείνες, για τις οποίες  $\Delta\nu > 0$ , ονομάζονται «anti-Stokes» προς τιμήν του ιρλανδού φυσικομαθηματικού G.G.Stokes που πρώτος μελέτησε το φαινόμενο του φθορισμού όπως θα περιγραφεί ακολούθως. Στην Εικόνα 2.1. παραθέτεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα αυτών των ενεργειακών μεταβάσεων.

Πρέπει να επισημανθεί ότι η ενέργεια της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι μικρότερη από την ενέργεια της αρχικής ακτινοβολίας για τις Stokes γραμμές και μεγαλύτερη αυτής για τις anti-Stokes. Επιπλέον, επειδή η ενέργεια που αυξάνεται ή μειώνεται κατά την διέγερση εξαρτάται από το



Εικόνα 2.1. Σχηματική αναπαράσταση όλων των πιθανών ενεργειακών μεταβάσεων.

χάσμα των δονητικών ενεργειών στην θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση του μορίου, τότε οι κυματάρθρωμοι των γραμμών Stokes και anti-Stokes αποτελούν ένα άμεσο μέτρο των δονητικών ενεργειών του μορίου. Ένα σχηματικό φάσμα Raman μπορεί να είναι όπως αυτό που φαίνεται στην Εικόνα 2.2. Σε αυτό το υποτιθέμενο φάσμα, οι γραμμές Stokes και anti-Stokes εμφανίζονται αντιδιαμετρικά της γραμμής Rayleigh. Αυτό συμβαίνει διότι σε κάθε περίπτωση ένα κβάντο ενέργειας χάνεται ή κερδίζεται ενώ το γεγονός ότι η anti-Stokes γραμμή είναι μικρότερη της Stokes οφείλεται στο ότι είναι λιγότερα τα μόρια που βρίσκονται ήδη σε διεγερμένη κατάσταση πριν την πρόσπτωση της ακτινοβολίας. Γι' αυτό, στη φασματοσκοπία Raman μόνο οι ισχυρές γραμμές Stokes είναι αυτές που συνήθως λαμβάνονται υπόψη.



Εικόνα 2.2. Σχηματικό φάσμα Raman.

### 2.1.2 Η φύση της σκέδαση Raman

Η παρουσία των γραμμών Raman μπορεί να κατανοηθεί καλύτερα θεωρώντας ότι η αρχική ακτινοβολία αποτελείται από φωτόνια ενέργειας  $h\nu_0$ . Η σύγκρουση ενός φωτονίου με ένα μόριο μπορεί να είναι ελαστική οπότε η ενέργεια του δεν μεταβάλλεται και έτσι προκύπτουν οι γραμμές Rayleigh. Στην περίπτωση που η σύγκρουση είναι ανελαστική, τότε το μόριο είτε μεταπίπτει σε ανώτερη ενεργειακή κατάσταση οπότε το φωτόνιο σκεδάζεται με μικρότερη συχνότητα από την αρχική του ( $\Delta\nu < 0$ ) είτε σε κατώτερη ενεργειακή κατάσταση οπότε το φωτόνιο σκεδάζεται με μεγαλύτερη συχνότητα από την αρχική του ( $\Delta\nu > 0$ ). Οι γραμμές Raman είναι ισοδύναμες αυτών των ενεργειακών μεταβολών του μορίου επομένως είναι χαρακτηριστικές αυτού και μόνο. Επιπλέον, καθώς το μόριο βρίσκεται σε θερμική ισορροπία οι μεταπτώσεις σε υψηλότερες ενέργειες είναι πολύ λιγότερες από εκείνες σε κατώτερες ενέργειες και φθίνουν εκθετικά καθώς η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ελαττώνεται επομένως γίνεται κατανοητό ότι οι γραμμές Raman είναι λιγότερο έντονες για  $\Delta\nu > 0$  και μειώνονται γρήγορα καθώς το  $|\Delta\nu|$  αυξάνει.

Στην πραγματικότητα, οι γραμμές Raman αντιστοιχούν σε δονητικές ή περιστροφικές μεταβάσεις του μορίου οι οποίες ανιχνεύονται με τεχνικές απορρόφησης στην περιοχή του υπερύθρου. Παρόλ' αυτά δεν θα πρέπει να θεωρηθεί ότι οι φασματοσκοπίες Raman και υπερύθρου (IR) πράττουν το ίδιο πράγμα, διότι η πρώτη βασίζεται στο φαινόμενο της εκπομπής κατά την οποία η αλληλεπίδραση μεταξύ φωτονίων και μορίων γίνεται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και οι ταινίες του φάσματος Raman αντιστοιχούν σε φωτόνια, τα οποία "σκεδάζονται" ανελαστικά από τα μόρια. Αντίθετα, οι "ταινίες" του φάσματος υπερύθρου οφείλονται σε φωτόνια, τα οποία απορροφώνται από τα μόρια, προκαλώντας μεταπτώσεις από μία ενεργειακή στάθμη ταλάντωσης σε μία άλλη.

Από την άλλη, οι δύο φασματοσκοπίες αλληλοσυμπληρώνονται αφού συχνότητες οι οποίες επιτρέπουν το φαινόμενο Raman μπορεί να είναι απαγορευμένες για το υπέρυθρο κι αντιστρόφως. Τα φάσματα Raman και IR, σε συνδυασμό, δίνουν λεπτομερείς πληροφορίες για τις μοριακές ταλαντώσεις επειδή αυτές οι ταλαντώσεις είναι ευαίσθητες σε χημικές αλλαγές και τα φάσματα ταλάντωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή της μοριακής χημείας [67-73]. Ουσιαστικά, οι ίδιες ταλαντώσεις που δημιουργούν τις "ταινίες" στα φάσματα Raman δημιουργούν και τις "ταινίες" (μέγιστα απορρόφησης) στα φάσματα υπερύθρου. Ισχύουν όμως συγκεκριμένοι "κανόνες επιλογής" (βλ. Παράρτημα II), με αποτέλεσμα, το ποιες ταινίες θα εμφανιστούν στα αντίστοιχα φάσματα, να προκύπτει ως συνέπεια των κανόνων αυτών.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει επίσης να διευκρινιστεί και η διαφορά του φαινομένου Raman με αυτό του φθορισμού. Κατά τον φθορισμό το προσπίπτον φωτόνιο απορροφάται εξ' ολοκλήρου από το μόριο το οποίο μεταπίπτει σε ένα διεγερμένο ηλεκτρονιακό επίπεδο. Έπειτα από λίγο χρόνο το μόριο επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση επανεκπέμποντας ακτινοβολία μικρότερης συχνότητας από

την απορροφούμενη αρχική. Αυτός ο μηχανισμός είναι διαφορετικός από αυτόν του φαινομένου Raman όπου το φωτόνιο δεν απορροφάται από το μόριο αλλά το διαταράσσει αναγκάζοντάς το σε δονητική ή περιστροφική μετάβαση. Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με το φαινόμενο Raman παρατίθενται στο Παράρτημα I, II.





## 2.3 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

---

### 2.3.1 Γενικά

Η θεωρητική και πειραματική μελέτη της υγρής κατάστασης της ύλης έχει μία μακρά και πλούσια ιστορία. Εφόσον οι ύαλοι και γενικότερα τα κεραμικά ανήκουν στην κατηγορία των υπέρψηκτων υγρών, κρίθηκε αυτονόητη μια λεπτομερέστερη ενασχόληση με τις ως τώρα καθιερωμένες θεωρίες. Από τις πρώτες παρατηρήσεις έως τις μέρες μας οι πειραματικοί ερευνητές κατάφεραν να κατανοήσουν τη δομή και την δυναμική των σωματιδίων που χαρακτηρίζουν τα υγρά. Παράλληλα, θεωρητικοί ερευνητές βρέθηκαν σε θέση να κατασκευάσουν απλά μοντέλα που να περιγράφουν με ακρίβεια την συμπεριφορά της υγρής φάσης.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αποσαφηνιστούν οι όροι «μοντελοποίηση» (modeling) και «προσομοίωση» (simulation) που συχνά χρησιμοποιούνται αυθαίρετα ως συνώνυμοι. Ο όρος μοντελοποίηση καλύπτει την κατασκευή και διατύπωση ενός θεωρητικού μοντέλου καθώς και την υπολογιστική μοντελοποίηση που περιγράφει ένα φαινόμενο του πραγματικού κόσμου με απλουστευμένο τρόπο. Για να συμβεί αυτό είναι απαραίτητο να κατασκευαστεί ένα μαθηματικό μοντέλο, η επίλυση του οποίου με αριθμητικές μεθόδους είναι αυτό που ονομάζουμε υπολογιστική μοντελοποίηση και αποτελεί αντικείμενο της προσομοίωσης. Για τον λόγο αυτό οι προσομοιώσεις συνηθίζεται να χαρακτηρίζονται και ως «υπολογιστικά πειράματα». Αυτά μπορούν και συνδέουν τις μικροσκοπικές λεπτομέρειες ενός συστήματος (μάζα ατόμων, μοριακή γεωμετρία, αλληλεπιδράσεις κτλ.) με τις μακροσκοπικές ιδιότητες που ορίζουν τη δομή και την κατάσταση των υλικών ενώ βρίσκουν εφαρμογή συνήθως σε περιπτώσεις όπου οι πειραματικές συνθήκες είναι ακραίες.

Τα πρώτα μοντέλα των Morrell and Hildebrand [74], που αναπτύχθηκαν αφορούσαν την ανάλυση ενός μεγάλου αριθμού ελαστικών σφαιρών που αντιπροσώπευαν τα μόρια και έδιναν μια καλά καθορισμένη τρισδιάστατη εικόνα της δομής των υγρών ή ακόμη και της τυχαίας δομής των υάλων [75]. Παρόλ' αυτά η αντικατάσταση των μορίων με έναν τόσο μεγάλο αριθμό φυσικών σφαιρών οδήγησε σε μια εξαιρετικά χρονοβόρα διαδικασία με πολλά προβλήματα όπως περιορισμούς στο είδος των αλληλεπιδράσεων των σωματιδίων όπως και ανικανότητα εξάλειψης της βαρύτητας.

Η φυσική εξέλιξη της παραπάνω προσέγγισης ήταν η χρήση των μαθηματικών μοντέλων μέσω ηλεκτρονικών υπολογιστών προκειμένου να προσπελαστούν οι σκόπελοι (προχωρημένες τεχνικές μπορούν να βρεθούν στις ακόλουθες αναφορές [76-82]).

Οι δύο βασικότερες από τις υπολογιστικές τεχνικές που αναπτύχθηκαν για τον σκοπό αυτό είναι η μέθοδος Monte Carlo (MC) και οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD).

Η μέθοδος Monte Carlo αναπτύχθηκε συστηματικά από τους Neumann, Ulam και Metropolis το 1944 κατά την μελέτη διάχυσης νετρονίων σε σχάσιμα υλικά. Το όνομα «Monte Carlo» επιλέχθηκε λόγω της ευρείας χρήσης τυχαίων αριθμών στους υπολογισμούς. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, η

αναμενόμενη τιμή ενός μεγέθους μπορεί να υπολογιστεί από τον μέσο όρο των τιμών αυτού κατά την χρονική εξέλιξη ενός συστήματος. Η μέθοδος Monte Carlo, στην ουσία, αποποιείται της πραγματικής έννοιας του χρόνου όπου σ' αυτήν την περίπτωση ορίζεται από τις διαδοχικές καταστάσεις από τις οποίες διέρχεται το σύστημα. Πρόκειται δηλαδή για μία στοχαστική μέθοδο.

Από την άλλη, η μοριακή δυναμική είναι μια ντετερμινιστική τεχνική κατά την οποία, δεδομένου ενός συνόλου συντεταγμένων, ταχυτήτων και αλληλεπιδράσεων των ατόμων η μετέπειτα χρονική εξέλιξη του συστήματος είναι ουσιαστικά προδιαγεγραμμένη. Το μόνο σημείο στο οποίο υπεισέρχεται ο παράγοντας της τυχαιότητας στη μέθοδο αυτή είναι η εκλογή της αρχικής κατανομής των θέσεων και των ταχυτήτων των ατόμων.

Την πρώτη απόπειρα μοντελοποίησης ενός διατομικού μορίου [83,84] ακολούθησαν δύο φιλόδοξες απόπειρες μοντελοποίησης του νερού, αρχικά με τη μέθοδο Monte Carlo [85] κι έπειτα με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής [86]. Το νερό εξακολουθεί να είναι ένα από τα πιο ενδιαφέροντα και δύσκολα υγρά προς μελέτη [87-89]. Τα τελευταία χρόνια όμως αντικείμενα εντατικής μελέτης έχουν υπάρξει μικρά στερεά μόρια [90], ελαστικοί υδρογονάνθρακες [91], ακόμη και μεγαλομόρια όπως οι πρωτεΐνες [92]. Τέλος, υπολογιστικές προσομοιώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί ως σήμερα προκειμένου να κατανοηθούν καλύτερα οι μεταβάσεις φάσεων και η φύση των ενδοεπιφανειών [93-99].

### 2.3.2 Εισαγωγή στην τεχνική της μοριακής δυναμικής



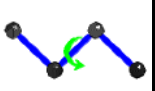
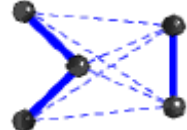
Η μοριακή δυναμική αφορά μια σειρά προσομοιώσεων μέσω ηλεκτρονικών υπολογιστών κατά την οποία επιτρέπεται στα άτομα και τα μόρια να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους υπό τους νόμους της φυσικής επιτρέποντας τους έτσι στον υπολογιστή να ακολουθούν πραγματικές τροχιές στον φασικό χώρο ( $dr dv$ ). Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να απεικονισθεί στον ηλεκτρονικό υπολογιστή η κίνηση των ατόμων, αρκεί οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα να προσεγγίζονται από την θεώρηση των ατόμων και των κβαντομηχανικών τους αλληλεπιδράσεων με κλασσικά δυναμικά. Στον Πίνακα 2.1 φαίνονται μερικές από τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων που ανήκουν στα μελετούμενα μόρια.

Εξαιτίας του ότι τα περισσότερα συστήματα μεγάλων μορίων αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών ατόμων, είναι δυνατόν με τη μοριακή δυναμική να προσδιοριστούν οι ιδιότητες πολύπλοκων συστημάτων που θα ήταν αλλιώς αδύνατο με αναλυτικούς υπολογισμούς, λόγω της ποικίλης φύσης των ατόμων και άρα των διαφορετικών παραμέτρων για κάθε ένα από αυτά. Αυτό επιτυγχάνεται με την μοριακή δυναμική χρησιμοποιώντας αριθμητικές μεθόδους και προσεγγίσεις, δηλαδή πρόκειται για ένα είδος «εικονικού» πειράματος.

Για την επιτυχή προσομοίωση νέου πραγματικού συστήματος το οποίο θα απεικονίζει την ατομική δομή μιας υάλου, η οποία ειδικότερα θα έχει ψυχθεί απότομα από μια υψηλή θερμοκρασία σε

μια χαμηλή, είναι αναγκαία, όπως θα φανεί παρακάτω, η επίλυση των εξισώσεων κίνησης των ατόμων, σε ένα άπειρο μη περιοδικό σύστημα, τα οποία καθώς θα μειώνεται η θερμοκρασία του συστήματος θα πρέπει να καταλήξουν στη δημιουργία μιας άμορφης ή κρυσταλλικής δομής, όπως εμφανίζεται πειραματικά στην φύση. Έτσι θεωρώντας ότι η κίνηση των ατόμων, ως κλασσικά σωματίδια, είναι ικανή να εξηγήσει την ατομική δομή των υλικών, τότε

**Πίνακας 2.1.** Πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων στα μόρια.

| Ενεργειακός όρος       | Ταλάντωση δεσμών  | Ταλάντωση γωνιών  | Στρέψη δίδρων γωνιών   | Van der Waals, Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις                                      |
|------------------------|---|---|--|---|
| Σχηματική αναπαράσταση |  |  |  |  |

αρκεί η παρατήρηση της θέσης των ατόμων στον χρόνο καθώς αυτά ψύχονται και επανατοποθετούνται ακολουθώντας μια πορεία προς την ελάχιστη ενέργεια και την μέγιστη εντροπία.

Το σύνολο των χρονικών στιγμιότυπων του συστήματος, στο καθένα από τα οποία αποθηκεύονται οι συντεταγμένες για κάθε άτομο, ονομάζεται τροχιά. Είναι αυτονόητο ότι οποιοσδήποτε υπολογισμός που βασίζεται στην τροχιά είναι στατιστικής φύσης, μιας και λαμβάνονται χρονικές μέσες τιμές από τα στιγμιότυπα που περιέχει η τροχιά. Ο τρόπος ελέγχου των παραμέτρων (πχ πίεση, θερμοκρασία, αριθμός σωματίων) οι οποίες χαρακτηρίζουν το σύστημα (κι από τις οποίες εξαρτάται η συμπεριφορά του) καθορίζουν και την λεγόμενη στατιστική κατανομή που ακολουθείται. Για παράδειγμα στην κανονική κατανομή (NVT) διατηρείται η θερμοκρασία, ο όγκος κι ο αριθμός των σωματίων ενώ στην Ισοβαρή-Ισόθερμη κατανομή (NPT) διατηρούνται η θερμοκρασία, η πίεση κι ο αριθμός των σωματίων.

Όπως προαναφέρθηκε στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής τα σωματίδια αντιμετωπίζονται ως κλασσικά επομένως η δύναμη  $F_i$  που ασκείται πάνω στο κάθε σωματίο  $i$  από την αλληλεπίδραση με τα άλλα  $(N-1)$  άτομα ή από άλλα εξωτερικά δυναμικά δίνεται από την σχέση:

$$F_i = m_i \ddot{r}_i \quad (2.1)$$

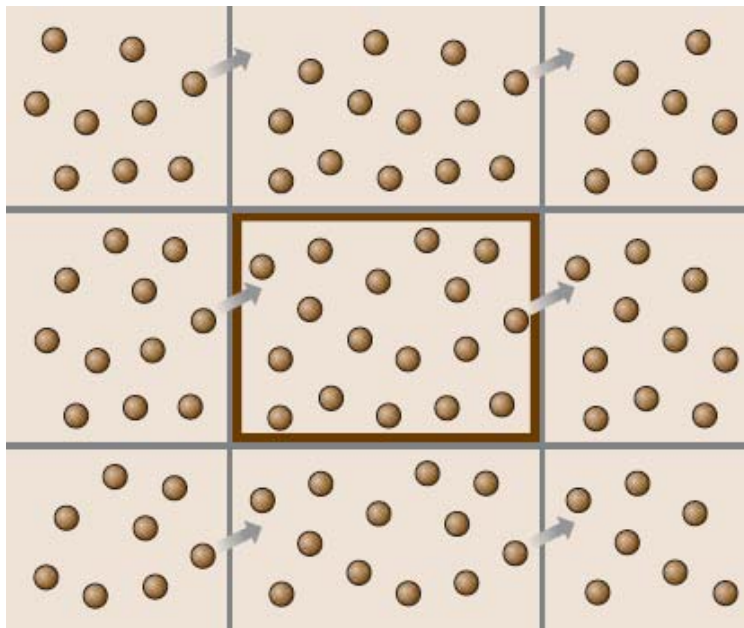
όπου με  $m$  και  $r$  συμβολίζονται η μάζα και το διάνυσμα θέσης του  $i$  ατόμου.

Η βάση όλων των μεθόδων μοριακής προσομοίωσης είναι ο καθορισμός ενός δυναμικού  $U(r)$  μέσω του οποίου γίνεται ο υπολογισμός της δυναμικής ενέργειας του συστήματος προσομοίωσης, σαν συνάρτηση των συντεταγμένων των  $N$  ατόμων που το απαρτίζουν. Η δύναμη που ασκείται σε καθένα από τα άτομα θα δίνεται τότε από την σχέση:

$$F_i = -\frac{\theta}{\theta_i} U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.2)$$

όπου  $r$  το διάνυσμα θέσης κάθε δεδομένου ατόμου. Με αυτό τον τρόπο, δηλαδή γνωρίζοντας την επιτάχυνση του κάθε σωματιδίου, μπορούμε να προβλέψουμε από την εξίσωση του Νεύτωνα την θέση του στο επόμενο μικρό χρονικά διάστημα, αρκεί αυτό να είναι αρκετά μικρό. Επαναλαμβάνοντας αυτή την διαδικασία για όλα τα σωματίδια για μια μεγάλη χρονική περίοδο είναι δυνατό να παρακολουθήσουμε την κίνηση κάθε ιόντος.

Φυσικά, ένας άπειρος αριθμός ατόμων είναι απαγορευτικός για την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης επομένως κάθε υπολογιστικό μοντέλο χρησιμοποιεί έναν πεπερασμένο αριθμό



**Εικόνα 2.4.** Σχηματική απεικόνιση των περιοδικών συνοριακών συνθηκών (κυψελίδα).

ατόμων τα οποία τοποθετούνται σε μια αρχική διαμόρφωση στον τρισδιάστατο χώρο. Με τον τρόπο αυτό καθορίζονται οι *συνοριακές συνθήκες* του μοντέλου οι οποίες παίζουν καθοριστικότητα ρόλο στην εξέλιξή του.

Στην περίπτωση προσομοίωσης υάλων, η αρχική κυψελίδα που επιλέγεται περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό εσωκλειόμενων ατόμων σ' έναν αρχικό περιορισμένο όγκο και αναπαριστά σε πραγματικό χρόνο την ψύξη των ατόμων. Φυσικά ένα στερεό θεωρείται ότι έχει άπειρη έκταση, ενώ η επιλεγμένη κυψελίδα δεν έχει, καθώς επίσης και τα άτομα τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια της παραλληλεπίπεδης κυψελίδας δεν έχουν άτομα γειννίας σε όλες τις κατευθύνσεις. Αυτά τα δύο προβλήματα λύνονται επιτρέποντας τη κυψελίδα να επαναλαμβάνεται στον χώρο, σαν μοναδιαία κυψελίδα σε κρύσταλλο Bravais, καθορίζοντας ένα άπειρο σύστημα, αφού η περιοδική επανάληψή της μπορεί να γεμίσει ολόκληρο τον χώρο με τον αρχικό σχηματισμό και τα αντίγραφα του. Αυτό

σημαίνει ότι αν ένα άτομο βρίσκεται σε κάποια θέση  $\mathbf{r}$  μέσα στον αρχικό περιορισμένο όγκο τότε αυτό αντιπροσωπεύει ένα άπειρο σύνολο από άτομα, τα οποία είναι περιοδικές εικόνες του.

Αυτό σημαίνει για παράδειγμα ότι όταν ένα άτομο εγκαταλείπει την κυψελίδα από το δεξιό όριο της, τότε αυτό μπορεί να ταυτοποιηθεί με ένα άλλο άτομο που εισέρχεται στην κυψελίδα από το αριστερό όριο της. Το σύστημα που παράγεται με αυτόν τον τρόπο μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει άπειρο μέγεθος και άπειρο αριθμό ατόμων. Επομένως ενώ προσομοιώνεται ένα πεπερασμένο σύνολο ατόμων μέσα σε μια αρχική κυψελίδα, στην πραγματικότητα είναι σαν να προσομοιώνεται ένα άπειρο σύστημα που καταλαμβάνει όλο τον χώρο άρα είναι πιο κοντά σε ένα ρεαλιστικό σύστημα.

Η τυπική διαδικασία που ακολουθείται κατά την διάρκεια μιας προσομοίωσης εφόσον έχει επιλεγεί το δυναμικό  $U$  και το είδος των συνοριακών συνθηκών δίδεται παρακάτω στο διάγραμμα ροής της μαζί με τα αντίστοιχα βήματα.

Πιο αναλυτικά, ένας προεπιλεγμένος αριθμός σωματιδίων συλλέγεται σε μια υπολογιστική κυψελίδα κυβικού σχήματος συνήθως με κάποια συγκεκριμένη πυκνότητα και στοιχειομετρία του υπό μελέτη υλικού. Ο αριθμός των σωματιδίων που συνήθως προτιμάται είναι μερικές εκατοντάδες κυρίως όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν δυναμικά Coulomb που είναι μεγάλου εύρους αλληλεπίδρασης. Αρχικά, οι θέσεις των σωματιδίων κατανέμονται τυχαία μέσα στη κυψελίδα, όπως και οι ταχύτητες τους, οι οποίες επιλέγονται έτσι ώστε να ακολουθούν την κατανομή Maxwell-Boltzmann, σαν να αποτελούνταν το υλικό από άτομα ιδανικού αερίου. Η συνολική κινητική ενέργεια των σωματιδίων συνδέεται με την θερμοκρασία μέσω της σχέσης 2.18:

$$\frac{3}{2} NkT = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.3)$$

όπου  $N$  ο αριθμός των σωματιδίων,  $m_i$  και  $v_i$  οι μάζες και οι ταχύτητες τους αντίστοιχα. Η μοριακή δυναμική συνίσταται να λύσει τις νευτώνειες εξισώσεις κίνησης  $F=m \cdot a$ , όπου ουσιαστικά η θέση του σωματιδίου στον χρόνο  $t$  είναι  $x(t)=x_0 + v_0 t + \frac{1}{2} a t^2$ .

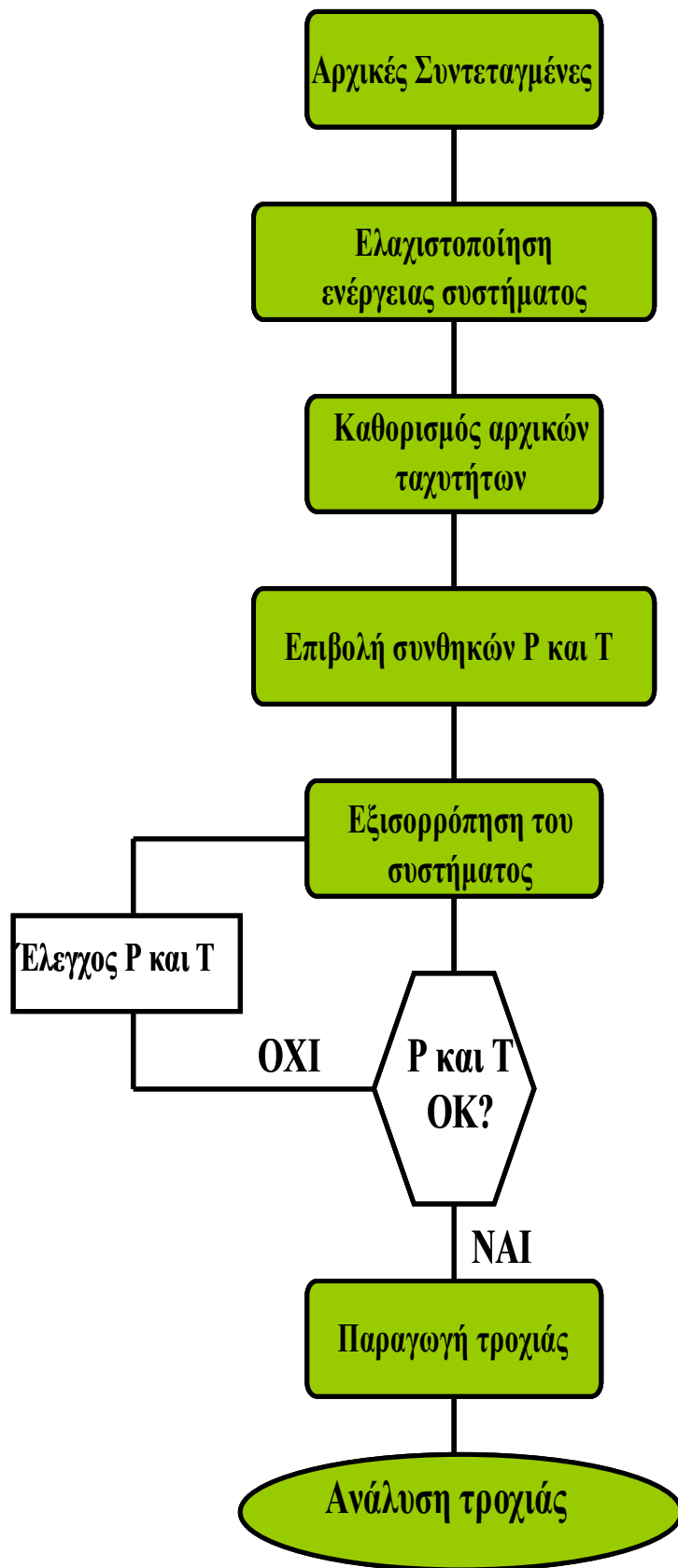
Η διαδικασία που ακολουθεί είναι να θέσει τα σωματίδια σε τυχαία κίνηση, υπό την επίρεια του δυναμικού για μεγάλο χρονικό διάστημα, ενώ για κάθε διάστημα της τάξης του  $10^{-15}$  sec οι εξισώσεις κίνησης ελέγχονται ως προς την ολική ενέργεια, πίεση και ξανά ολοκληρώνονται. Κάθε σωματίδιο επιδέχεται μια δύναμη εξαιτίας του επιβαλλόμενου δυναμικού η οποία είναι της μορφής,

$$F = -\nabla \phi \quad (2.4)$$

όπου  $\phi$  το δυναμικό του πλέγματος των υπολοίπων ατόμων που αποτελείται από το δυναμικό Coulomb καθώς και οποιαδήποτε άλλου δυναμικού δημιουργείται μεταξύ των ατόμων λόγω των χημικών ή άλλων δεσμών μεταξύ τους.

Για τον προκαθορισμένο χρόνο και εξαιτίας της επιρροής του πεδίου τα σωματίδια αρχίζουν να διανύουν κάποια τροχιά η οποία καταγράφεται από έναν υπολογιστή. Είναι προφανές ότι τα

1. Τοποθέτηση των ατόμων στην κυψελίδα της προσομοίωσης.
2. Ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος (με βάση το επιλεγμένο δυναμικό  $U$ ) με κατάλληλες υπολογιστικές τεχνικές.
3. Απόδοση αρχικών ταχυτήτων βάσει μιας κατανομής Maxwell-Boltzmann θερμοκρασίας ίσης με την επιθυμητή.
4. Επιβολή της επιθυμητής πίεσης ή/και θερμοκρασίας ίσης με την επιθυμητή.
5. Εξέλιξη του συστήματος για κάποια χρονική περίοδο, ώστε να έρθει όσο το δυνατόν πιο κοντά στην κατάσταση ισορροπίας που αντιστοιχεί στις επιθυμητές συνθήκες όγκου, πίεσης και θερμοκρασίας.
6. Έλεγχος για την επίτευξη των συνθηκών. Σε περίπτωση μη επίτευξης, επιβάλλεται επιπλέον περίοδος εξισορρόπησης.
7. Κατόπιν επίτευξης της ισορροπίας, παραγωγή τροχιάς.
8. Ανάλυση της τροχιάς με σκοπό τον υπολογισμό των ζητούμενων μεγεθών ή ιδιοτήτων.



σωματίδια τα οποία βρίσκονται σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις έχουν την τάση, εντός πολύ μικρού χρονικού διαστήματος (περίπου 0.01ps), να φτάνουν σε καταστάσεις ισορροπίας ώστε η συνολική ενέργεια του συστήματος να αγγίζει γρήγορα μια δεδομένη τιμή για την συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η ενέργεια αυτή έχει τόσο δυναμική όσο και κινητική συνιστώσα.

### 2.3.3 Δυναμικά αλληλεπίδρασης σωματιδίων

Στις προσομοιώσεις σχηματισμού υαλωδών συστημάτων, τα δύο δυναμικά που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι τα α) Lennard-Jones (LJ) (1924) και β) Born-Mayer-Huggins (BHM) (Busing, 1972). Τα LJ δυναμικά είναι μικρού εύρους και γενικότερα, μικρότερες οντότητες είναι επαρκείς για τους υπολογισμούς. Σε αυτήν την περίπτωση προτιμάται ο PC αλγόριθμος (βλ. Παράρτημα VII) για λόγους υπολογιστικής σκοπιμότητας. Τα συστήματα που προσομοιώνονται με βάση τα BHM δυναμικά, τα οποία είναι μεγαλύτερου εύρους, συνοδεύονται συνήθως από τον αλγόριθμο Verlet (βλ. Παράρτημα VII) σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία.

Τα δύο παραπάνω δυναμικά αφορούν την *αλληλεπίδραση δύο σωμάτων* και για τους υπολογισμούς της μοριακής δυναμικής της παρούσας εργασίας επιλέχθηκε το δυναμικό Lennard-Jones.

Το δυναμικό Lennard-Jones (αναφέρεται και ως δυναμικό L-J ή δυναμικό 6-12) προτάθηκε το 1931 από τον John Lennard-Jones στο πανεπιστήμιο του Bristol και είναι ένα απλό μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την εξής συμπεριφορά:

Είναι γνωστό ότι τα ουδέτερα άτομα και μόρια, όταν βρεθούν σε μια συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους, υπόκεινται σχεδόν ταυτόχρονα σε δύο καλά καθορισμένες δυνάμεις: μία ελκτική δύναμη μακράς εμβέλειας (δύναμη van der Waals ή δύναμη διασποράς) και μία απωθητική δύναμη μικρού εύρους (λόγω του ηλεκτρονιακού φορτίου). Το δυναμικό L-J δίνεται από την παρακάτω σχέση, σε κάποια από της μορφές:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.5)$$

όπου  $r$  η απόσταση μεταξύ ενός σωματιδίου από οποιοδήποτε άλλο,  $\varepsilon$  είναι το βάθος του δυναμικού πηγαδιού και  $\sigma$  είναι η (πεπερασμένη) απόσταση στην οποία το δυναμικό είναι μηδέν. Οι παράμετροι  $\varepsilon$  και  $\sigma$  είναι σημαντικοί αφού περιγράφουν την ένταση και τον τρόπο της αλληλεπίδρασης κι επομένως τις ιδιότητες ενός υγρού ή στερεού. Για το νερό οι αντίστοιχες τιμές των παραπάνω παραμέτρων είναι  $\varepsilon = 0.650 \text{ kJ/mol}$  και  $\sigma = 0.317 \text{ nm}$ . Ο όρος  $(1/r)^{12}$  περιγράφει την άπωση ενώ ο όρος  $(1/r)^6$  την έλξη. Όταν η απόσταση  $r$  είναι πολύ μικρή κυριαρχεί ο απωστικός όρος  $(1/r)^{12}$  και το δυναμικό είναι θετικό ενώ σε μεγαλύτερες αποστάσεις, όπου επιβάλλεται η έλξη, το δυναμικό παίρνει αρνητικές τιμές. Η Εικόνα 2.5 περιγράφει γραφικά το δυναμικό Lennard-Jones συναρτήσει της απόστασης (separation) δύο σωματιδίων.



Η συνάρτηση της αντίστοιχης δύναμης θα είναι:

$$F(r) = -\nabla V(r) = -\frac{d}{dr} V(r) r = 4\epsilon \left( 12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - 6 \frac{\sigma^6}{r^7} \right) r \quad (2.6)$$

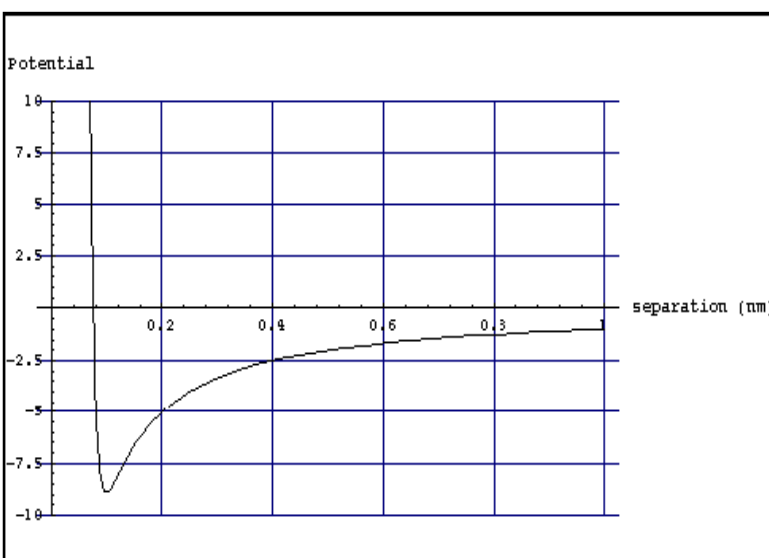
Κατά την προσομοίωση μερικής ομοιοπολικών δομών, η χρήση ενός καθαρά ιοντικού δυναμικού αποδείχθηκε ανεπαρκής για να περιγράψει την κατανομή των γωνιών των δεσμών όπως αυτή προβλέπονταν πειραματικά. Ένας τρόπος για να προσπεραστεί αυτό το εμπόδιο στις MD προσομοιώσεις ήταν η εισαγωγή αυτού που ονομάζεται σήμερα *αλληλεπίδραση τριών σωμάτων* ή *όροι δυναμικού τριών σωμάτων*. Υπάρχουν αρκετά δυναμικά αυτού του τύπου που περιγράφονται στη διεθνή βιβλιογραφία όπως αυτά του Keating [96] ή των Stillinger και Weber [97] ή των Vashishta et al. [98] τα οποία χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς στις μερικές ομοιοπολικές δομές. Συνήθως τα δυναμικά αυτού του τύπου, εμπλέκουν μία γωνία  $\theta_{ij}$  η οποία μπορεί να παίρνει περιορισμένο εύρος τιμών.

Μια άλλη παράμετρος που παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των συναρτήσεων δυναμικού είναι το μέγεθος του ηλεκτρικού φορτίου στα ιόντα. Έχει βρεθεί ότι η απόλυτη χρήση των τυπικών φορτίων είναι λανθασμένη, εφόσον το φορτίο ενός ατόμου μέσα σε κάποια κρυσταλλικά υλικά έχει υπολογιστεί να είναι μικρότερο από την επικρατούσα τιμή του. Για το λόγο αυτό, κατά τους υπολογισμούς τα φορτία που χρησιμοποιούνται έχουν μικρότερη τιμή από την κανονική τους και διευθετούνται έτσι ώστε να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα. Επιπλέον το μέγεθός τους προσαρμόζεται με συνάφεια έναντι των υπολογισμών των διηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων.

Με βάση τους παραπάνω συλλογισμούς ο Tsuneyuki και άλλοι [99-101] ανέπτυξαν ένα δυναμικό κατάλληλο για MD προσομοιώσεις των υάλων σίλικας. Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα στην προσομοίωση της δομής αυτών των υάλων είναι η αδυναμία απόδοσης της ορθής κατανομής των γωνιών του δεσμού Si-O-Si. Τα πειραματικά δεδομένα δίνουν ως μέγιστο αυτής της κατανομής τις 144°, γεγονός που δεν μπορούν να αναπαράγουν οι πρόσφατες προσομοιώσεις παρά

μόνο με τη χρήση προσαρμοσμένων φορτίων όπως ορίζονται κι από τις διηλεκτρικές και τις οπτικές ιδιότητες του υλικού.

Στην πραγματικότητα, η απόδοση της δομής μιας υάλου ξεκινάει με την προσομοίωση και τους υπολογισμούς των ιδιοτήτων της σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες κοντά στους 3000K με 4000K. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, οι



Εικόνα 2.5. Δυναμικό Lennard-Jones.

ενέργειες αγγίζουν γρήγορα τιμές ισορροπίας σε λιγότερο από 10000 χρονικά βήματα. Τα δεδομένα που απαιτούνται για τους υπολογισμούς των διαφόρων δομικών και δυναμικών ιδιοτήτων συλλέγονται έπειτα από την ισορροπία και συνήθως μετά το πέρας μερικών χιλιάδων ακόμα χρονικών βημάτων. Το σύστημα στη συνέχεια ψύχεται σε μικρότερη θερμοκρασία, αρχικά με μεγάλα χρονικά βήματα, και η ίδια διαδικασία ακολουθείται για τη συλλογή δεδομένων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Κάτω των  $\sim 1000\text{K}$ , τα βήματα μεταβολής της θερμοκρασίας μειώνονται ανάλογα με τη φύση των ποσοτήτων που υπολογίζονται ηλεκτρονικά.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ύαλοι που υπόκεινται σε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής είναι προϊόντα υπερταχείας ψύξης διότι, ακόμη κι αν χρησιμοποιείται ένα χρονικό βήμα της τάξης των ps κι ένα βήμα μεταβολής της θερμοκρασίας  $10^\circ$ , τότε η ταχύτητα ψύξης αγγίζει τους  $10^{11}\text{K}$  το δευτερόλεπτο. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται ότι οι ύαλοι της μοριακής δυναμικής ξεφεύγουν κατά πολύ από τα όρια της αντίστοιχης εργαστηριακής τους παρασκευής όπου η ταχύτητα ψύξης εκεί δεν ξεπερνά τους  $100\text{K}$  το δευτερόλεπτο. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα της μοριακής δυναμικής συμφωνούν με τα αντίστοιχα εργαστηριακά παρά τις υπερβολικές ταχύτητες ψύξης που χρησιμοποιεί.

Οι ασυνήθιστες ταχύτητες ψύξης όμως δεν είναι ο μόνος περιορισμός για τη μοριακή δυναμική η οποία, καθώς χρησιμοποιεί δυναμικά προερχόμενα από κεντρικές δυνάμεις, είναι κατάλληλη για υπολογισμούς ιοντικών υάλων συγκεκριμένα. Επίσης μπορεί να μελετήσει και την περίπτωση μεταλλικών υάλων με την υποβολή ψεύδο-δυναμικών στις αρχικές συνθήκες όμως δεν είναι ικανή να περιγράψει μεγαλύτερα ομοιοπολικά συστήματα όπου το δυναμικό προέρχεται από μη κεντρικές δυνάμεις. Για την περίπτωση πολυπλοκότερων συστημάτων αναπτύχθηκαν νέοι τρόποι προσομοίωσης όπως οι κβαντο-χημικοί υπολογισμοί που όμως δεν αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσης διατριβής.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



### 3.1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΡΙΑΔΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ

---

Για την παρασκευή των δυαδικών υάλων των συστημάτων  $x\text{CaO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $x=0.50-0.72$  και  $x\text{MgO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $x=0.50-0.80$ , όπου  $x$  η περιεκτικότητα σε %mol, χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια ως αρχικές πρώτες ύλες:

- Όξινο φωσφορικό αμμώνιο,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , MB=132.06, σκόνη καθαρότητας 98% από την Sigma-Aldrich.
- Ανθρακικό ασβέστιο,  $\text{CaCO}_3$ , σκόνη καθαρότητας 98%, MB=100, από την Sigma-Aldrich.
- Οξειδίο του μαγνησίου,  $\text{MgO}$ , σκόνη καθαρότητας 98%, MB=40.31, από την Sigma-Aldrich.

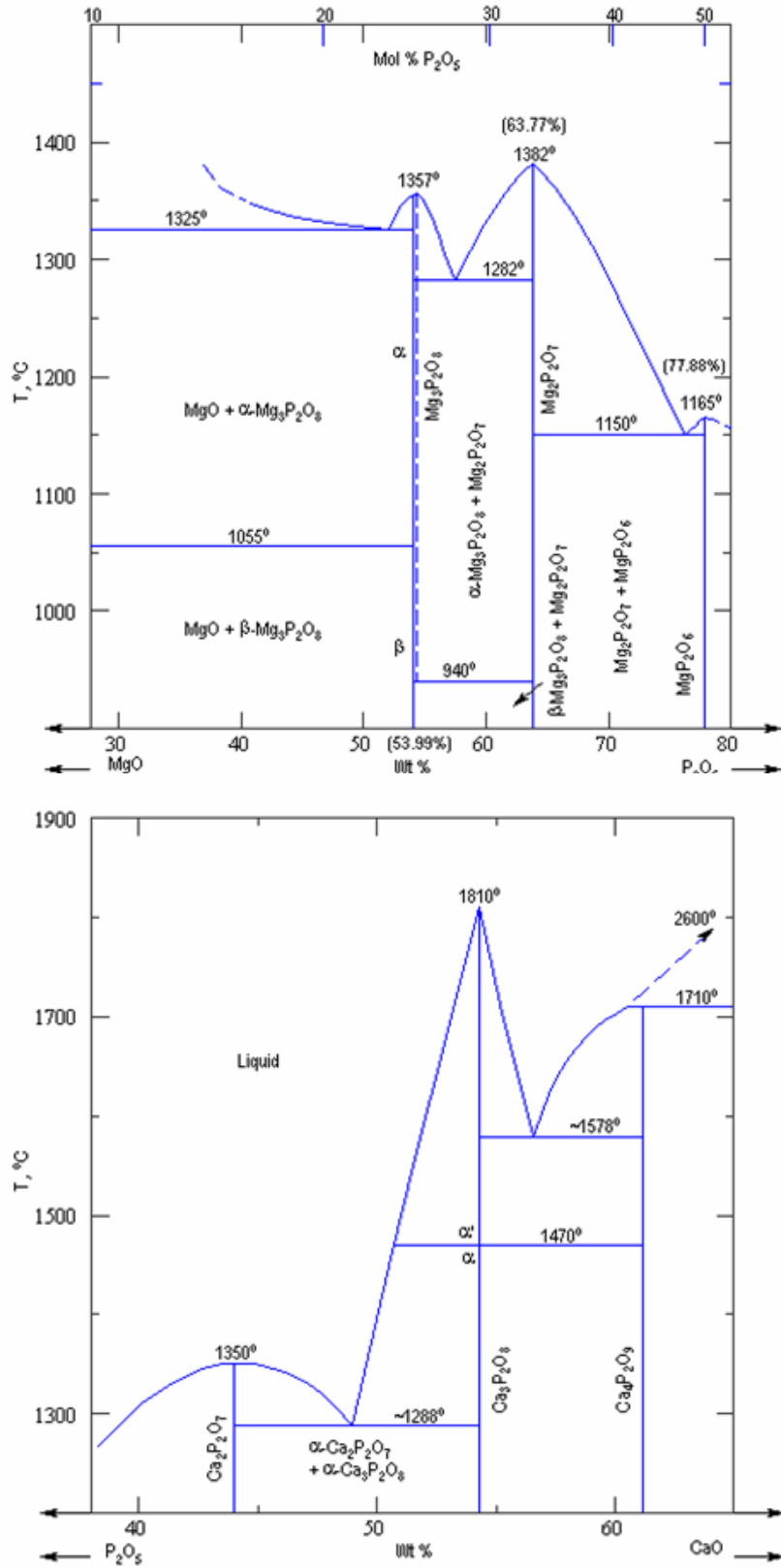
Για την παρασκευή των τριαδικών βοροφωσφορικών υάλων του συστήματος  $x\text{B}_2\text{O}_3(1-x)[y\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5]$ , όπου  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  και  $y=2, 2.6, 3, 4, 5$  χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια ως αρχικές πρώτες ύλες:

- Όξινο φωσφορικό αμμώνιο,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , MB=132.06, σκόνη καθαρότητας 98% από την Sigma-Aldrich.
- Ανθρακικό ασβέστιο,  $\text{CaCO}_3$ , σκόνη καθαρότητας 98%, MB=100, από την Sigma-Aldrich.
- Βορικό οξύ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , σκόνη καθαρότητας 98%, MB=61.83, από την Sigma-Aldrich.

Σε πρώτο στάδιο οι αρχικές ποσότητες μετατράπηκαν από %mol σε γραμμάρια πολλαπλασιαζόμενες με το αντίστοιχο μοριακό βάρος ώστε οι υπολογιζόμενες ποσότητες να ζυγιστούν σε αναλυτικό ζυγό Kern-770. Οι σκόνες που ζυγίστηκαν, κονιοροποιήθηκαν σε γουδί αχάτης για αρκετά λεπτά, τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρια πορσελάνης και θερμάνθηκαν στους  $500^\circ\text{C}$  για 1 ώρα σε φούρνο της εταιρίας Nabertherm. Σκοπός αυτής της προθέρμανσης ήταν η απομάκρυνση από το τελικό μείγμα, του νερού και της αμμωνίας από το όξινο φωσφορικό αμμώνιο και του διοξειδίου του άνθρακα από το ανθρακικό ασβέστιο σύμφωνα με την αντίστοιχη αντίδραση διάσπασης:

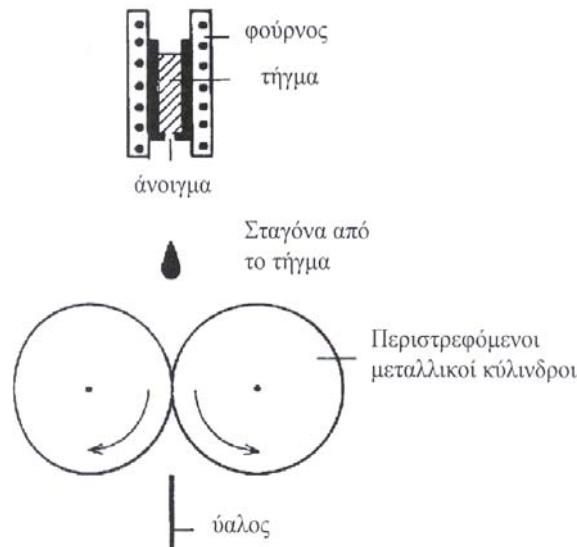


Η απομάκρυνση της αμμωνίας κρίθηκε απαραίτητη ώστε να προστατευτεί το χωνευτήρι της πλατίνας, που ακολουθεί της διαδικασίας, από τη διάβρωση. Επιπλέον με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται και η τάση του φωσφόρου για εξάχνωση στο δεύτερο στάδιο. Τα μείγματα στην συνέχεια μεταφέρθηκαν σε χωνευτήρια κράματος ροδίου-πλατίνας και παρέμειναν σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών της εταιρίας Lindberg/Blue, για περίπου 5-15 λεπτά. Ο χρόνος παραμονής στον φούρνο ήταν ο ίδιος για όλα τα δείγματα με ελάχιστες διακυμάνσεις ανάλογα με την αρχική σύσταση και την ποσότητα του μείγματος. Η τήξη των μειγμάτων έγινε σε θερμοκρασίες μεταξύ  $1400$  και  $1700^\circ\text{C}$  καθώς ορίζουν τα αντίστοιχα διαγράμματα φάσης στην Εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1. Διαδικά διαγράμματα φάσης MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (πάνω) CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (κάτω) [102,103].





**Εικόνα 3.3.** Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου roller splat-cooling.

η ορθότητα των συστάσεων αλλά και η ομογένειά τους. Εφόσον η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή κάθε δείγματος ήταν η ίδια, θεωρήθηκε ότι το σφάλμα που θα αφορούσε τις συστάσεις των υάλων θα ήταν συστηματικό και ίδιο για κάθε ύαλο. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκαν τρία χαρακτηριστικά δείγματα από κάθε σειρά υάλων τα οποία αναλύθηκαν με σύστημα στοιχειακής μικρο-ανάλυσης διαχεόμενης ενέργειας (EDS) ακτίνων-X της εταιρίας Oxford Instruments, ως προς τη χημική τους σύσταση και ομογένεια. Οι αναλύσεις EDS πάρθηκαν μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM από επίπεδα κομμάτια υάλων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δείγματα δεν παρουσίαζαν διαχωρισμό φάσεως ενώ επιβεβαιώθηκε η παρουσία των στοιχείων Mg, Ca, P και O (το βόριο δεν ανιχνεύεται) στη σύσταση των υάλων.

Στον Πίνακα 3.4 που ακολουθεί παραθέτονται οι αναλύσεις EDS όπως αυτές προέκυψαν από το μέσο όρο των τιμών για πέντε διαφορετικές περιοχές του κάθε δείγματος. Το σφάλμα στις αναλύσεις του EDS υπολογίζεται στο  $\pm 1\%$  γι' αυτό και οι αποκλίσεις μεταξύ της ονομασίας των δειγμάτων, που υποδηλώνει την σύσταση αυτών, και της πειραματικής σύστασης, που προκύπτει από τις αναλύσεις του EDS, θα θεωρηθούν αμελητέες.

Οι τριαδικές βοριοφωσφορικές ύαλοι με ασβέστιο που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν με *in vitro* πειράματα με εμφύσηση και παραμονή σε προσομοιωμένο διάλυμα SBF προκειμένου να γίνει εκτίμηση της πιθανής βιοδραστηριότητάς τους. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τα *in-vitro* πειράματα ήταν η ακόλουθη: επίπεδα κομμάτια υάλων (~200mg) τοποθετήθηκαν κάθετα σε δειγματοφορέα από τεφλόν και εμφύσησαν σε δοχείο πολυαιθυλενίου όγκου 25ml πλήρη με διάλυμα SBF. Η αναλογία όγκου δείγματος προς όγκο διαλύματος υπολογίστηκε κατά προσέγγιση στο 1/10. Κάθε υπό μελέτη δείγμα τοποθετήθηκε στη συνέχεια σε λουτρό νερού σταθερής θερμοκρασίας 37°C και παρέμεινε στο περιβάλλον αυτό για συγκεκριμένη χρονική διάρκεια. Πρέπει



να σημειωθεί ότι ο ελάχιστος χρόνος παραμονής στο SBF δεν ήταν εκ των προτέρων καθορισμένος αλλά προσδιορίστηκε με την συνεχή παρατήρηση της επιφάνειας των υάλων έως ότου οι μεταβολές πάνω στην επιφάνειά τους να ήταν ευδιάκριτες δια οπτικού μικροσκοπίου. Ακολούθησε η εξαγωγή τους από το διάλυμα, λεπτομερής καθαρισμός με απιονισμένο νερό και ξήρανση σε πυριαντήριο στους 80°C για 5 λεπτά ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα νερού από την επιφάνεια των υάλων ώστε να είναι δυνατή η μελέτη της επιφάνειάς τους με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο καθώς και με φασματοσκοπία Raman.

Για τις μετρήσεις ατομικής απορρόφησης, η υάλος κονιορτοποιήθηκε και διήλθε από κόσκινο 64μm ώστε να αποκτήσει μορφή λεπτόκκοκης σκόνης. Σκοπός αυτής της διεργασίας ήταν η έκθεση όσο το δυνατόν μεγαλύτερης επιφάνειας της υάλου στην επίδραση του βιολογικού υγρού. Για την ακρίβεια, με τη μέθοδο της ποροσιμετρίας βρέθηκε ότι η σκόνη της υάλου σε αυτή την κοκκομετρία είχε ειδική επιφάνεια ίση με ~13 m<sup>2</sup>/g. Με το πέρας συγκεκριμένων χρονικών διαστημάτων παραμονής στο SBF, έγινε φυγοκέντριση ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα της στερεής φάσης και έγιναν μετρήσεις ατομικής απορρόφησης στο υπερκείμενο υγρό.

| <i>Πίνακας 3.1. Σύσταση και κωδική ονομασία δυαδικών υάλων για το σύστημα <math>x\text{MgO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5</math></i> |                    |                                       |      |                   |                      |       |
|---|--------------------|---------------------------------------|------|-------------------|----------------------|-------|
| $\alpha/\alpha$   | ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ | ΣΥΣΤΑΣΗ (mol %)                       | Ca/P | ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΗΞΗΣ | ΤΡΟΠΟΣ ΨΥΞΗΣ         | ΜΟΡΦΗ |
| 1   | 50Mg50P            | 50MgO-50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1.0  | 1400°C            | Splat cooling        | ΥΑΛΟΣ |
| 2   | 55Mg45P            | 55MgO-45P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1.2  | 1400°C            | Splat cooling        | ΥΑΛΟΣ |
| 3   | 60Mg40P            | 60MgO-40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1.5  | 1400°C            | Splat cooling        | ΥΑΛΟΣ |
| 4   | 67Mg33P            | 67MgO-33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 2.0  | 1500°C            | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ |
| 5   | 70Mg30P            | 70MgO-30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 2.3  | 1500°C            | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ |
| 6   | 75Mg28P            | 75MgO-25P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 3.0  | 1500°C            | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ |
| 7   | 80Mg28P            | 80MgO-20P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 4.0  | 1500°C            | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ |

**Πίνακας 3.2.** Σύσταση και κωδική ονομασία δυαδικών υάλων για το σύστημα  $x\text{CaO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ 

| <b>α/α</b> | <b>ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ</b> | <b>ΣΥΣΤΑΣΗ (mol%)</b>                     | <b>Ca/P</b> | <b>ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΗΞΗΣ</b> | <b>ΤΡΟΠΟΣ ΨΥΞΗΣ</b>  | <b>ΜΟΡΦΗ</b>       |
|------------|---------------------------|---|-------------|--------------------------|----------------------|--------------------|
| 1          | 50Ca50P                   | 50CaO-<br>50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1.0         | 1400°C                   | Splat cooling        | ΥΑΛΟΣ              |
| 2          | 55Ca45P                   | 55CaO-<br>45P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1.2         | 1400°C                   | Splat cooling        | ΥΑΛΟΣ              |
| 3          | 60Ca40P                   | 60CaO-<br>40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1.5         | 1400°C                   | Splat cooling        | ΥΑΛΟΣ              |
| 4          | 67Ca33P                   | 67CaO-<br>33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 2.0         | 1400°C                   | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ + ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ |
| 5          | 70Ca30P                   | 70CaO-<br>30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 2.3         | 1550°C                   | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ + ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ |
| 6          | 72Ca28P                   | 72CaO-<br>28P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 2.6         | 1650°C                   | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ + ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ |
| 8          | 77Ca23P                   | 77CaO-<br>23P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 3.4         | 1650°C                   | Roller-splat cooling | ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ         |

**Πίνακας 3.3.** Σύσταση και κωδική ονομασία τριαδικών υάλων του συστήματος  $x\text{B}_2\text{O}_3(1-x)[y\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5]$

| α/α | ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ | ΣΥΣΤΑΣΗ (mol%)  | Ca/P | ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΗΞΗΣ | ΤΡΟΠΟΣ ΨΥΞΗΣ         | ΜΟΡΦΗ              |
|-----|--------------------|---|------|-------------------|----------------------|--------------------|
| 1   | C2P                | 67CaO<br>33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>-                                   | 2.0  | 1400°C            | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ + ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ |
| 2   | C2PB1              | 60CaO<br>30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>10B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 2.0  | 1500°C            | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ + ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ |
| 3   | C2.6P              | 72CaO<br>28P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>-                                   | 2.6  | 1650°C            | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ + ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ |
| 4   | C3PB1              | 68CaO<br>22P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>10B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 3.0  | 1500°C            | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ + ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ |
| 5   | C3PB2              | 60CaO<br>20P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>20B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 3.0  | 1550°C            | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ              |
| 6   | C3PB3              | 52.5CaO<br>17.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.0  | 1550°C            | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ              |
| 7   | C4PB2              | 64CaO<br>16P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>20B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 4.0  | 1600°C            | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ              |
| 8   | C5PB2              | 66.7CaO<br>13.3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>20B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.0  | 1600°C            | Roller-splat cooling | ΥΑΛΟΣ              |

| <b>Πίνακας 3.4. Αναλύσεις EDS επί τριών χαρακτηριστικών δειγμάτων των σειρών CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b> |   |                                   |  |                                |                                   |
|--|---|-----------------------------------|--|--------------------------------|-----------------------------------|
| <b>MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  |   |                                   | <b>CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  |                                |                                   |
| <b>ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ</b>  | <b>ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ</b>  | <b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΙΜΗ EDS (±1%)</b> | <b>ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ</b>  | <b>ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ</b>         | <b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΙΜΗ EDS (±1%)</b> |
| 50Mg50P  | Mg=9.1%<br>P=18.5%<br>O=72.4%   | Mg=49%                            | 50Ca50P  | Ca=9%<br>P=18%<br>O=73%        | Ca=50%                            |
| 67Mg33P  | Mg=13.4%<br>P=13.4%<br>O=73.2   | Mg=67%                            | 67Ca33P  | Ca=13.4%<br>P=13.4%<br>O=73.2% | Ca=67%                            |
| 75Mg25P  | Mg=20.8%<br>P=13.2%<br>O=66.0%  | Mg=76%                            | 72Ca28P  | Ca=19.2%<br>P=14.3%<br>O=66.5% | Ca=73%                            |
| <b>CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>   |   |                                   |  |                                |                                   |
| <b>ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ</b>  | <b>ΣΥΣΤΑΣΗ (mol%)</b>   |                                   | <b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΙΜΗ EDS (%) (±1%)</b>  |                                |                                   |
| C2P  | 67CaO<br>33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>-                                   |                                   | 67CaO<br>33P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>-  |                                |                                   |
| C2PB1  | 60CaO<br>30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>10B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     |                                   | 61.2CaO<br>29.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>9.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       |                                |                                   |
| C2.6P  | 72CaO<br>28P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>-                                   |                                   | 71.4CaO<br>28.6P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>-                                      |                                |                                   |
| C3PB1  | 68CaO<br>22P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>10B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     |                                   | 72.75CaO<br>17.26P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>9.99B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    |                                |                                   |
| C3PB2  | 60CaO<br>20P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>20B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     |                                   | -<br>-<br>-  |                                |                                   |
| C3PB3  | 52.5CaO<br>7.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |                                   | 55.1CaO<br>16.4P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>28.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      |                                |                                   |
| C4PB2  | 64CaO<br>16P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>20B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     |                                   | 66.27CaO<br>15.825P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>17.905B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                |                                   |
| C5PB2  | 66.7CaO<br>13.3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>20B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                   | 70.39CaO<br>13.45P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>16.16B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |                                |                                   |

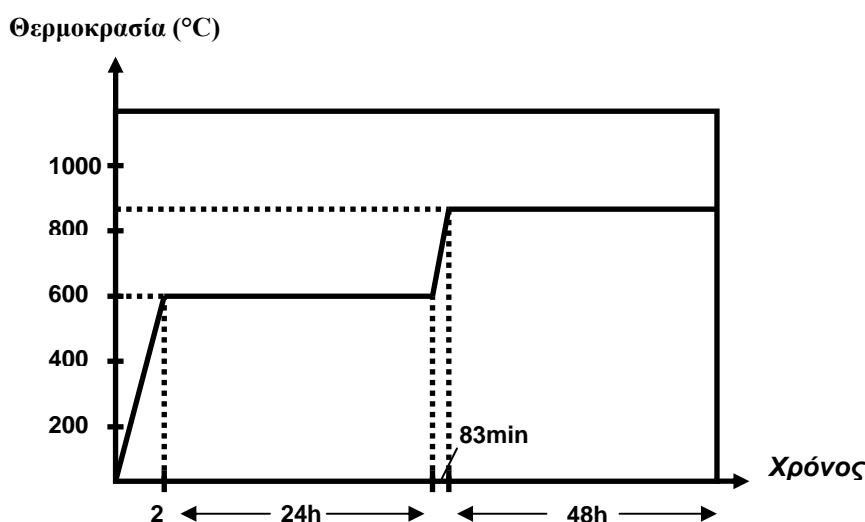
### 3.2 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ-ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Οι μέθοδοι παρασκευής υαλοκεραμικών με συγκεκριμένες ιδιότητες βασίζονται στον έλεγχο της θερμοκρασίας υπό την οποία επεξεργάζεται το αρχικό υλικό προκειμένου να αναπτυχθούν οι επιθυμητές μικροδομές στο τελικό προϊόν. Υπάρχουν τέσσερις τρόποι παραγωγής υαλοκεραμικών:

- Συμβατική μέθοδος δύο σταδίων
- Τροποποιημένη συμβατική μέθοδος ενός σταδίου
- Πετροургική μέθοδος
- Μέθοδος τεχνολογίας κόνεων

Από τις παραπάνω μεθόδους επιλέχθηκε η πρώτη για τις ανάγκες της παρούσης εργασίας ως ιδανικότερη. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει δύο διακριτά στάδια. Στο πρώτο η θερμοκρασία, η οποία καθορίζεται από μεθόδους θερμικής ανάλυσης, είναι τέτοια ώστε ο ρυθμός πυρήνωσης να είναι ο μέγιστος. Στόχος του πρώτου σταδίου είναι να δημιουργηθεί ένας μεγάλος αριθμός πυρήνων-εμβρύων στο εσωτερικό της υάλου. Η μεγάλη πυκνότητα σε πυρήνες-έμβρυα οδηγεί στη δημιουργία μεγάλου αριθμού μικροκρυσταλλιτών που θα δώσουν στο υαλοκεραμικό την επιθυμητή μικροδομή. Στο δεύτερο στάδιο, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί κι άλλο, παράγονται οι μικροκρυσταλλίτες.

Στο διάγραμμα της Εικόνας 3.4. φαίνονται τα στάδια τα οποία ακολουθήθηκαν για την παραγωγή των υαλοκεραμικών από τις υάλους ασβεστίου με  $x=0.67$ ,  $0.70$  και  $0.72$ . Κατά το πρώτο στάδιο της διαδικασίας τα δείγματα θερμάνθηκαν από θερμοκρασία δωματίου μέχρι και τους  $600^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  όπου και έμειναν για 24 ώρες. Κατά το δεύτερο στάδιο, τα δείγματα θερμάνθηκαν μέχρι και τους  $850^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  και διατηρήθηκαν στην τελική θερμοκρασία για 48 ώρες.



*Εικόνα 3.4. Σχηματικό διάγραμμα της θερμικής επεξεργασίας των υάλων (two-step heat treatment) που οδήγησε στην ανάπτυξη των υαλοκεραμικών.*

### 3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ SBF

---

Η παρασκευή του προσομοιωμένου βιολογικού υγρού (SBF), που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες των *in vitro* πειραμάτων βιοενεργότητας, ακολουθεί το Επίσημο Πρωτόκολλο Παρασκευής που χρησιμοποιείται διεθνώς και περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

1. Καθαρισμός των σκευών με διάλυμα 1N-HCl, ουδέτερο απορρυπαντικό και απιονισμένο νερό.
2. 500ml απιονισμένου νερού τοποθετούνται σε φιάλη πολυαιθυλενίου 1 λίτρου.
3. Με την σειρά που φαίνονται στον Πίνακα 3.5, ζυγίζονται τα αντιδραστήρια και εισέρχονται στο μπουκάλι πολυαιθυλενίου για ανάδευση.
4. Η θερμοκρασία του διαλύματος στη φιάλη ρυθμίζεται στους 36.5°C μέσω υδάτινου λουτρού ενώ το pH ρυθμίζεται στα 7.40 με ταυτόχρονη προσθήκη διαλύματος 1N-HCl και ανάδευση (καθώς το ηλεκτρόδιο μέτρησης του pH απομακρύνεται, το νερό που ξεπλένει το ηλεκτρόδιο προστίθεται ξανά στο διάλυμα).
5. Το τελικό διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη όπου προστίθεται απιονισμένο νερό (μαζί με το νερό που χρησιμοποιήθηκε για το πλύσιμο του μπουκαλιού πολυαιθυλενίου) μέχρι 1 λίτρο. Το νέο διάλυμα αναδεύεται έως ότου αγγίξει τη θερμοκρασία 20°C.
6. Το τελικό διάλυμα μεταφέρεται εκ νέου στη φιάλη πολυαιθυλενίου και διατηρείται κλειστό στο ψυγείο σε θερμοκρασία 5-10°C. (Εάν κάποια ουσία εισέλθει στο διάλυμα κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του τότε η περαιτέρω χρήση του SBF και του μπουκαλιού δεν ενδείκνυται).

Το SBF είναι ένα διάλυμα που όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.6 πλησιάζει κατά πολύ τη σύσταση του πλάσματος του ανθρώπινου αίματος. Για το λόγο αυτό, το SBF είναι το πιο σύνηθες διάλυμα που χρησιμοποιείται σε *in vitro* πειράματα. Εκτός όμως από το SBF, συχνά χρησιμοποιούνται και άλλα διαλύματα όπως για παράδειγμα διαλύματα από καλλιέργειες κυττάρων (ανθρώπινων ή άλλων ζώων όπως νεογέννητων ποντικών, κουνελιών κτλ) ή διάλυμα  $K_2HPO_4$  το οποίο χρησιμοποιείται συνήθως σε περιπτώσεις υάλων πτωχών σε φώσφορο.

**Πίνακας 3.5.** Αντιδραστήρια για την παρασκευή SBF (pH 7.40, 1L)

| Σειρά  | Αντιδραστήριο                                      | Ποσότητα |
|--|--|----------|
| 1  | NaCl   | 7.996g   |
| 2  | NaHCO <sub>3</sub>                                 | 0.350g   |
| 3  | KCl  | 0.224g   |
| 4  | K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O | 0.228g   |
| 5  | MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O               | 0.305g   |
| 6  | 1N-HCl   | 40mL     |
| (Περίπου το 90% της συνολικής ποσότητας του HCl προστίθεται) |  |          |
| 7  | CaCl <sub>2</sub>                                  | 0.278g   |
| 8  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                    | 0.071g   |
| 9  | NH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> | 6.057g   |

**Πίνακας 3.6.** Ιοντικές συγκεντρώσεις (mM) του SBF και του πλάσματος του ανθρώπινου αίματος.

| Ιόν                            | SBF   | Πλάσμα |
|--------------------------------|-------|--------|
| Na <sup>+</sup>                | 142.0 | 142.0  |
| K <sup>+</sup>                 | 5.0   | 5.0    |
| Mg <sup>+2</sup>               | 1.5   | 1.5    |
| Ca <sup>+2</sup>               | 2.5   | 2.5    |
| Cl <sup>-</sup>                | 147.8 | 103.5  |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 4.2   | 27.0   |
| HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> | 1.0   | 1.0    |
| SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>  | 0.5   | 0.5    |



### 3.4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ-ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

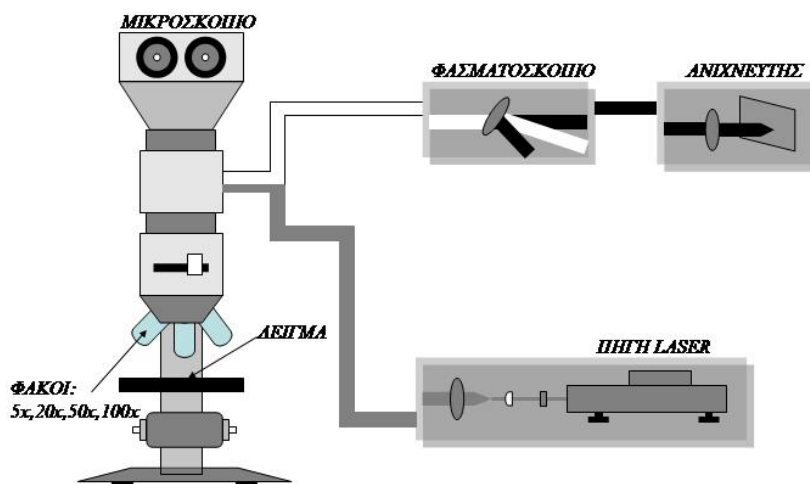
#### 3.4.1 Φασματοτόμετρο Raman



**Εικόνα 3.5.** Φασματοτόμετρο *micro-Raman* της εταιρείας Renishaw.

Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν με φασματοτόμετρο *micro-Raman System RM 1000* της εταιρείας Renishaw (Εικόνα 3.5) με laser (της εταιρείας Elforlight) γραμμής διέγερσης 532 nm (Nd - YAG). Τα δείγματα που μετρήθηκαν ήταν σε μορφή μικρών και επίπεδων τεμαχίων. Η ισχύς διέγερσης της δέσμης ήταν 60 mW, ενώ η προσπίπτουσα και ανακλώμενη δέσμη συλλέχθηκε από οπτικό μικροσκόπιο Leica, εξοπλισμένο με φακούς 5x, 20x, 50x και 100x (Εικόνα 3.6). Η περιοχή που εξετάστηκε κάθε φορά κι από όπου έγινε η

συλλογή του φάσματος είχε διάμετρο περίπου 2  $\mu\text{m}$ . Το φασματοτόμετρο βαθμονομήθηκε με βάση το φάσμα δείγματος Si με χαρακτηριστική κορυφή στους 520  $\text{cm}^{-1}$ .



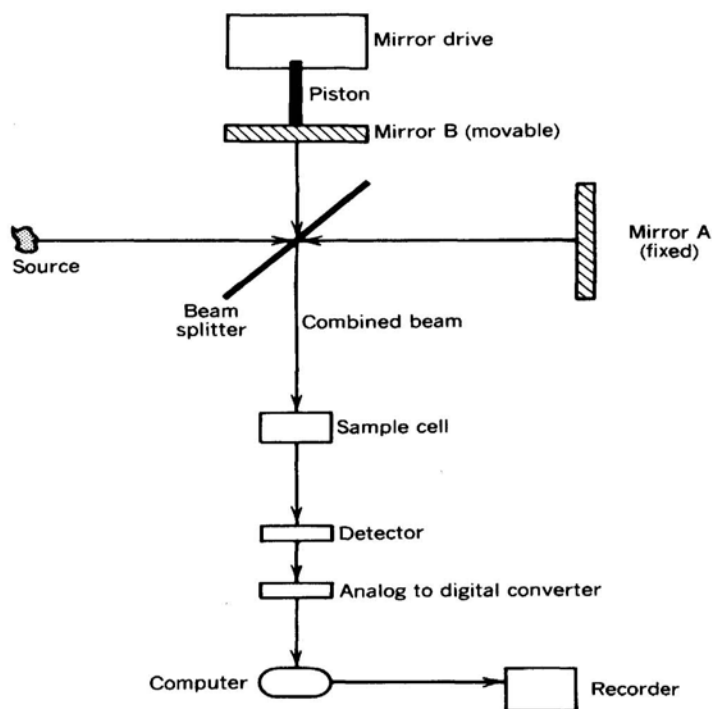
**Εικόνα 3.6.** Σχηματική διάταξη των βασικών τμημάτων φασματομέτρου σκέδασης Raman.

### 3.4.2 Φασματοτόμετρο Υπερύθρου



**Εικόνα 3.7.** Φασματόμετρο υπερύθρου FT-IR της εταιρίας Perkin Elmer.

κονιορτοποιήθηκαν και υπό μορφή σκόνης αναμείχθηκαν με ξηραμένη σκόνη KBr (που δεν απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία) σε ποσοστό περίπου 5%κ.β. Το μείγμα λειοτριβήθηκε σε γουδί από



**Εικόνα 3.8.** Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του φασματόμετρου FT-IR.

υλικού.

Για τη λήψη φασμάτων υπερύθρου, μετά την εμφάνιση των δειγμάτων στο SBF, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτή του KBr. Οι σκόνες των δειγμάτων, οι οποίες

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου (mid-IR) ελήφθησαν με φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier, της εταιρίας Perkin Elmer Spectrum GX (Εικόνα 3.7). Το κάθε τελικό φάσμα είναι ο μέσος όρος 64 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  με διακριτική ικανότητα  $2\text{ cm}^{-1}$ . Στην Εικόνα 3.8 φαίνεται μια σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του φασματόμετρου FT-IR. Τα δείγματα, τα οποία είχαν την μορφή λεπτών και μικρών φυλλιδίων ακανόνιστου σχήματος

αχάτη πολύ καλά ώστε τα τελικά σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος του προσπίπτοντος φωτός από την πηγή του οργάνου. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγονται τα φαινόμενα σκέδασης, τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα τη χαμηλή ποιότητα του φάσματος. Στη συνέχεια η σκόνη τοποθετήθηκε σε εκμαγείο και συμπιέστηκε σε υδραυλική πρέσα ( $\sim 10000\text{ Kg/cm}^2$ ) ώστε να δημιουργηθεί μικρό δισκίο διαμέτρου 1-1.5 cm και πάχους 1-1.5 mm. Τέλος, το κάθε δείγμα παρεμβλήθηκε κάθετα στην πορεία της δέσμης του φασματόμετρου και λήφθηκε φάσμα απορρόφησης του

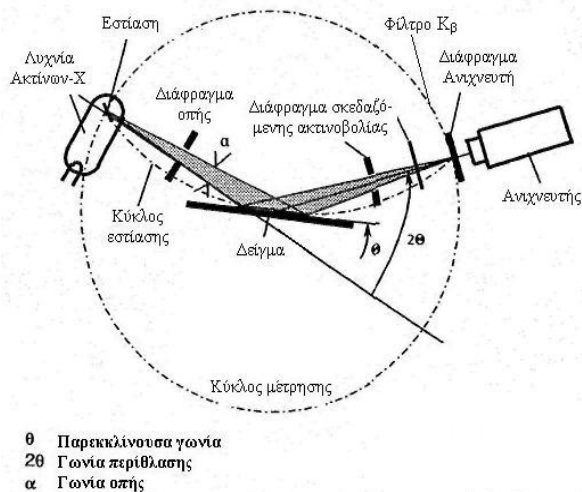
διαχωρίστηκαν από το SBF με φυγοκέντριση, ξεπλύθηκαν προσεκτικά με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα του SBF από την επιφάνειά τους και στέγνωσαν σε πυριαντήριο για 15 λεπτά προς αφαίρεση της υγρασίας.

### 3.4.3 Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X.

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X πραγματοποιήθηκαν με περιθλασίμετρο D8 Advance της εταιρείας Bruker (Εικόνα 3.9) χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu K<sub>α</sub> (40 kV, 40 mA, λ=1.54178 Å) και δευτερεύουσα μονοχρωματική ακτίνα γραφίτη. Τα δείγματα υπό μορφή σκόνης τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο δειγματοφορέα και μετρήθηκαν στην περιοχή 2θ από 2° ως 80°, με βήμα περιστροφής 0,02° και χρόνο μέτρησης 2 sec ανά βήμα. Περισσότερες πληροφορίες για την περίθλαση ακτίνων-X δίδονται στο Παράρτημα IV.



Εικόνα 3.9. Περιθλασόμετρο ακτίνων-X της εταιρείας Bruker.



Εικόνα 3.10. Αρχή λειτουργίας περιθλασιμέτρου ακτίνων-X.

### 3.5 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ (DTA/TG)

---

Οι θερμικές αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν σε θερμικό αναλυτή TG/DTA Pyris Diamond της εταιρείας Perkin Elmer (Εικόνα 3.11). Οι μετρήσεις εκτελούνται με τη βοήθεια μικροζυγού ακριβείας στον οποίο τοποθετούνται το δείγμα και το σώμα αναφοράς που ήταν καθαρή α-αλούμινα που είναι θερμικά αδρανής. Ο μικροζυγός εισέρχεται σε κλίβανο όπου η θερμοκρασία ρυθμίστηκε να αυξάνει με ρυθμό 5 °C/min ως τους 1100°C. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρικό αέρα. Τα θερμικά χαρακτηριστικά του σώματος αναφοράς είναι γνωστά, και ο ίδιος θερμικός κύκλος (θέρμανση, ψύξη) επιβάλλεται τόσο στο δείγμα όσο και στο σώμα αναφοράς. Η κατάλληλη βαθμονόμηση που πραγματοποιείται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή μπορεί να αποδώσει ποσοτικά τα φαινόμενα ενδόθερμων και εξώθερμων διεργασιών και χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στο δείγμα.



*Εικόνα 3.11. Θερμικός αναλυτής DTA/TG*

### 3.6 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ

Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας καθώς και η χημική ανάλυση EDS πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM-5600V (Εικόνα 3.12), κάνοντας χρήση επίπεδων δειγμάτων υάλων. Τα δείγματα επικολλήθηκαν μέσω ειδικής ταινίας άνθρακα, πάνω σε ειδικό μεταλλικό φορέα. Προς αποφυγή φαινομένων φόρτισης στα μη-αγώγιμα κεραμικά, εφαρμόστηκε μια λεπτή επικάλυψη χρυσού στην επιφάνεια των δοκιμίων. Η επικάλυψη έγινε σε θάλαμο αργού υπό χαμηλή πίεση. Το φιλμ χρυσού έχει συνήθως πάχος 200-400Å και δεν επηρεάζει τη διακριτική ικανότητα του μικροσκοπίου αφού αντιγράφει τις λεπτομέρειες της επιφάνειας. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράχθηκε από θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου και επιταχύνθηκε υπό τάση 20eV. Έτσι ελήφθησαν εικόνες από την επιφάνεια των υάλων της τάξης 1-100μm. Σχετικά με τις στοιχειακές αναλύσεις EDS, το αποτέλεσμα ήταν ο μέσος όρος των μετρήσεων τριών τουλάχιστον διαφορετικών σημείων στο κάθε δείγμα. Περισσότερες πληροφορίες για την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και τη στοιχειακή ανάλυση EDS δίδονται στα Παρατήματα V, VI αντίστοιχα.



*Εικόνα 3.12. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).*

## 3.7 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ



**Εικόνα 3.13.** Πειραματική διάταξη για μετρήσεις πυκνότητας.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις πυκνότητας φαίνεται στην Εικόνα 3.13 και αποτελείται από έναν αναλυτικό ζυγό Kern-770 ακριβείας ( $\pm 0.0001\text{g}$ ), ένα γυάλινο δοχείο όγκου ενός λίτρου, ένα λεπτό μεταλλικό σύρμα αμελητέου βάρους, ένα συρμάτινο υποδοχέα αμελητέου βάρους, μία βάση στήριξης για το γυάλινο δοχείο και μια βάση στήριξης για το ζυγό.

Η πιο γνωστή μέθοδος μέτρησης της πυκνότητας βασίζεται στην αρχή του Αρχιμήδη. Το υγρό που χρησιμοποιήθηκε ήταν νερό πυκνότητας  $1\text{g}/\text{m}^3$ . Αρχικά μετράται η μάζα της υάλου ( $m_{\text{αέρα}}$ ) σε ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια η υάλος βυθίζεται εξ' ολοκλήρου, μέσω ειδικά προσαρμοσμένης συσκευής αμελητέου βάρους, σε νερό και μετράται εκ νέου η μάζα της ( $m_{\text{νερό}}$ ). Η διαφορά μάζας που παρατηρείται οφείλεται στην άνωση και ισούται με τη μάζα του νερού που έχει εκτοπιστεί, επειδή το νερό έχει πυκνότητα  $1\text{g}/\text{cm}^3$  αυτή η διαφορά μάζας ισούται με τον όγκο του νερού που έχει μετατοπιστεί, δηλαδή με τον όγκο της υάλου που έχει βυθιστεί στο νερό. Η ζητούμενη πυκνότητα σε αυτήν την περίπτωση θα δίδεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{m_{\text{αέρα}}}{m_{\text{αέρα}} - m_{\text{νερό}}}$$

### 3.8 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

---

Οι μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια αναλυτή Perkin Elmer A-Analyst 700. Οι μετρήσεις αφορούσαν τα ιόντα νατρίου, ασβεστίου, φωσφόρου και βορίου στα διαλύματα SBF έπειτα από παραμονή σε αυτά της υάλου  $0.64\text{CaO}-0.16\text{P}_2\text{O}_5-0.20\text{B}_2\text{O}_3$  (ύαλος C4PB2) για δεδομένα χρονικά διαστήματα. Προηγουμένως η ύαλος κονιορτοποιήθηκε και διήλθε από κόσκινο  $64\mu\text{m}$  ώστε να αποκτήσει μορφή λεπτόκκοκης σκόνης. Ο σκοπός αυτής της διεργασίας ήταν η έκθεση όσο το δυνατόν μεγαλύτερης επιφάνειας της υάλου στο βιολογικό υγρό (με τη μέθοδο της ποροσιμετρίας βρέθηκε ότι η σκόνη της υάλου σε αυτή την κοκκομετρία είχε ειδική επιφάνεια ίση με  $\sim 13\text{ m}^2/\text{g}$ ). Με το πέρας των συγκεκριμένων χρονικών διαστημάτων στο υπερκείμενο υγρό έγινε φυγοκέντριση ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα της καθιζάμενης σκόνης υάλου.

Στην περίπτωση της μέτρησης των κατιόντων  $\text{Na}^+$  και  $\text{Ca}^{2+}$  πραγματοποιήθηκε αραίωση του δείγματος κατά  $1/10^4$  σε διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}$  με 10%  $\text{HNO}_3$ , ενώ για το βόριο κάτι τέτοιο δεν κρίθηκε απαραίτητο.





## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

### **ΔΥΑΔΙΚΕΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΙ ΥΑΛΟΙ**

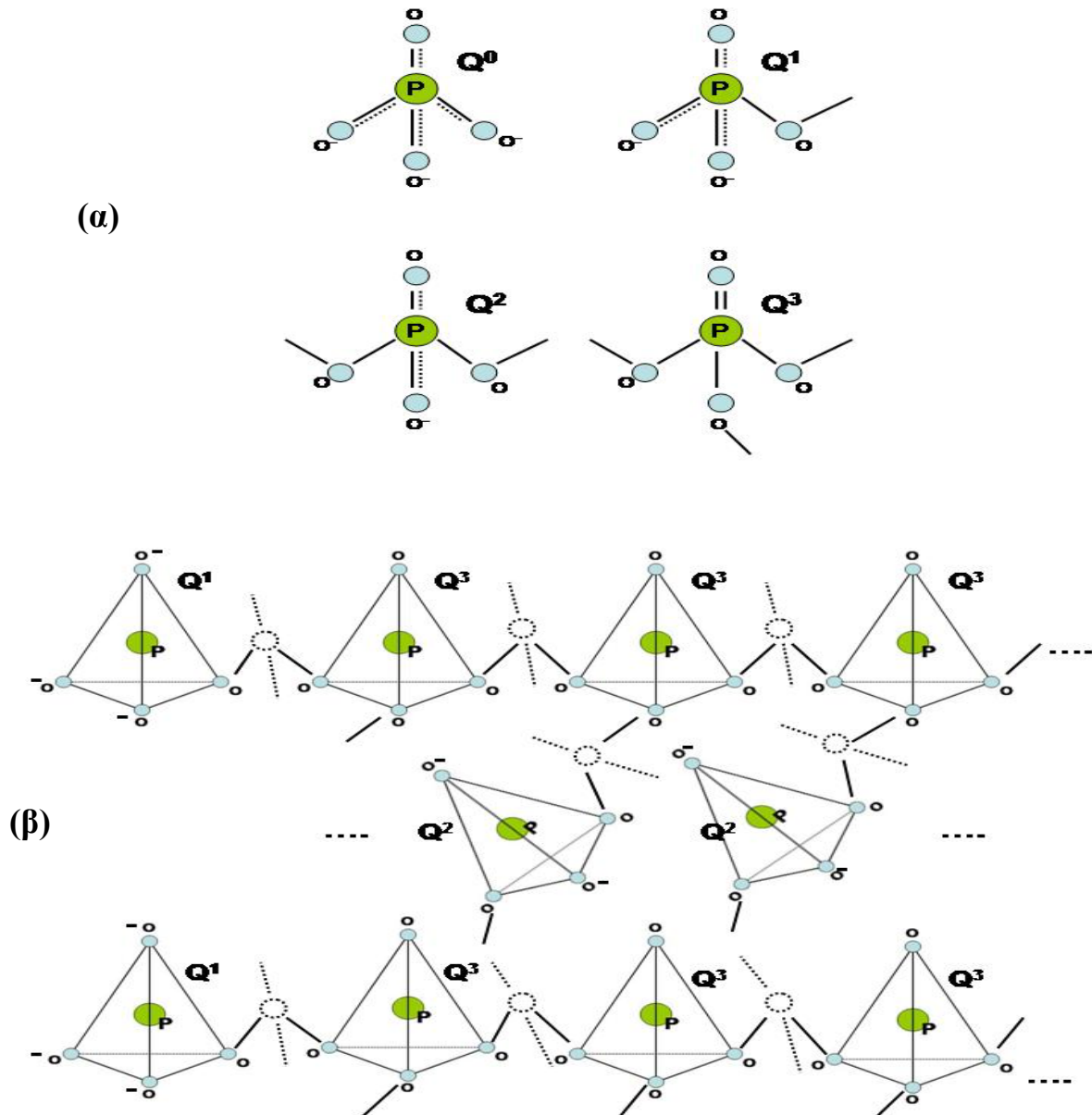
## 4.1 ΔΟΜΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ-Η ΥΑΛΟΣ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Η ύαλος P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (υ-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) σχηματίζεται από την τήξη του οξειδίου P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> που σύμφωνα με τον Zachariasen είναι ένα από τα κλασικά οξειδία υαλοσχηματιστών [104]. Πρόκειται για ένα ιδιαίτερα υγροσκοπικό υλικό που όμως αποτελεί τη βάση για την παρασκευή διαφόρων υλικών τεχνολογικού ενδιαφέροντος. Σε αυτού του είδους τις εφαρμογές, η υ-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> πλεονεκτεί εφόσον παρουσιάζει υψηλή διαπερατότητα στο υπεριώδες [105], δείκτη διάθλασης σχεδόν ανεξάρτητο από την θερμοκρασία [106], χαμηλό σημείο υαλώδους μετάβασης (T<sub>g</sub>) [107]. Η υγροσκοπική συμπεριφορά της υ-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> μπορεί να μετριαστεί με την προσθήκη σε αυτή ενός οξειδίου αλκαλίου M<sub>2</sub>O (M=Li, Na, K κτλ.) το οποίο όταν υπερβεί το ποσοστό 50mol% οδηγεί με μεγαλύτερη ευκολία στην παρασκευή σταθερών φωσφορικών υάλων. Επιπλέον η προσθήκη άλατος μπορεί να βελτιώσει κατά πολύ την ιοντική αγωγιμότητα της υάλου και μ' αυτόν τον τρόπο να αποτελεί ένα από τα πιο υποσχόμενα συστήματα για εφαρμογές στερεών ηλεκτρολυτών [108].

Από άποψη δομής, θεμέλιο λίθο στην κατασκευή του φωσφορικού δικτύωματος αποτελούν τα φωσφορικά τετράεδρα. Αυτά συνδέονται μεταξύ τους, μέσω κορυφών, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο πλέγμα τετραεδρικών μονάδων PO<sub>4</sub>. Κάθε ένα από τα τετράεδρα αυτά διαθέτει τρία γεφυρωμένα οξυγόνα (Ø) κι ένα οξυγόνο (O) που συνδέεται με διπλό δεσμό με το άτομο του φωσφόρου (OPØ<sub>3</sub>≡Q<sup>3</sup>) [109]. Με βάση αυτό, τα φωσφορικά τετράεδρα κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με τον όρο Q<sup>n</sup> όπου n ο αριθμός των γεφυρωμένων οξυγόνων (BOs: Bridging Oxygens) ανά τετράεδρο [110]. Μια αναπαράσταση των πιθανών τετραεδρικών φωσφορικών μονάδων Q<sup>n</sup> δείχνεται στην Εικόνα 4.1α.

Η διεύθυνση των δεσμών P=O στους P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> κρυστάλλους δεν είναι αυθαίρετη αλλά τείνει προς το κέντρο των παρακείμενων δακτυλίων που σχηματίζονται από την διακλάδωση των φωσφορικών τετραέδρων. Μια μικρή περίσσεια αρνητικού φορτίου που υπάρχει από την πλευρά των δεσμών P=O αντιδρά με το θετικό φορτίο των ατόμων P των γειτονικών τετραέδρων. Παρόλ' αυτά οι πλησιέστεροι ενδοτετραεδρικοί γείτονες των αγεφύρωτων οξυγόνων δεν είναι άτομα φωσφόρου αλλά γειτονικά γεφυρωμένα οξυγόνα τα οποία παρεμποδίζουν την αποτελεσματική «εξουδετέρωση» αυτής της περίσσειας φορτίου των αγεφύρωτων οξυγόνων. Αυτή η ατέλεια στην σύνταξη των αγεφύρωτων οξυγόνων μπορεί να διορθωθεί με την προσθήκη πλησίον τους ενός κατιόντος τροποποιητή με σκοπό την ενσωμάτωσή του. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει μια φυσική τάση των υάλων που έχουν ως βάση δομής τετράεδρα φωσφόρου να εγκολπώνουν στο υαλώδες δικτύωμά τους κατιόντα διαφόρων τροποποιητών.

Στην περίπτωση των δυαδικών φωσφορικών υάλων ενός συστήματος xM<sub>2</sub>O(1-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> η προσθήκη ενός οξειδίου αλκαλίου M<sub>2</sub>O (M=Li, Na, K) τροποποιεί το φωσφορικό δίκτυωμα, αφού τα εισερχόμενα κατιόντα διαρρηγνύουν τις γέφυρες P-O-P, «αποπολυμερίζοντας» έτσι τις φωσφορικές



**Εικόνα 4.1.** Σχηματική αναπαράσταση: (α) τα τέσσερα είδη φωσφορικών τετραέδρων και (β) η σύνδεση των αλυσίδων στις υπερφωσφορικές υάλους.

αλυσίδες. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ενός πλήθους αγεφύρωτων οξυγόνων (NBOs: Non-Bridging Oxygens) τα οποία είναι έτοιμα να υποδεχτούν εκ νέου τα κατιόντα ενός τροποποιητή. Οι Kordes και άλλοι [105] αναφέρουν ότι κατά την προσθήκη ενός οξειδίου αλκαλίου ο διπλός δεσμός παραμένει άθικτος ενώ μια αντιστοιχία «ένα προς ένα» υπάρχει ανάμεσα στα κατιόντα που προστίθενται και τα NBOs που δημιουργούνται. Κάτι τέτοιο βέβαια ισχύει για μικρά ποσοστά τροποποιητή αφού από ένα ποσοστό κι έπειτα ο διπλός δεσμός διαρρηγνύεται και συνδετικές γέφυρες  $P-O \dots M^+$  δημιουργούνται [111,112]. Ο παραπάνω «αποπολυμερισμός» μπορεί να αποδοθεί με την ακόλουθη «ψευδοαντίδραση»:



Οι φωσφορικές δομικές μονάδες μεταβαίνουν σταδιακά από  $Q^3$  προς  $Q^2$ ,  $Q^1$  και  $Q^0$  καθώς ο λόγος  $M_2O/P_2O_5=(x/1-x)$  παίρνει αντίστοιχα τις τιμές 0, 0.5, 0.67, 0.75. Με βάση αυτό οι δυαδικοί υάλιοι μπορούν να διακριθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

1. Υπερφωσφορικοί-Ultraphosphate (τρισδιάστατο πλέγμα:  $0 \leq x \leq 0.5$ ): οι υάλιοι της κατηγορίας αυτής αποτελούνται από ένα τρισδιάστατο δικτύωμα διακλαδώσεων μονάδων  $Q^3$  που συνδέονται σταυρωτά (cross-linking) μέσω τετραέδρων  $Q^2$  όπως φαίνεται σχηματικά και στην (Εικόνα 4.1.β). Η προσθήκη ενός οξειδίου αλκαλίου αποπολυμερίζει το δίκτυωμα του  $P_2O_5$  καθώς οι μονάδες  $Q^3$  αντικαθιστούνται από  $Q^2$ . Κύριο χαρακτηριστικό των υάλων αυτής της κατηγορίας είναι η μεγάλη υγροσκοπικότητά τους.

2. Μεταφωσφορικοί-Metaphosphate (γραμμικές αλυσίδες,  $x=0.50$ ): το δίκτυωμα των υάλων αυτών αποτελείται αποκλειστικά από φωσφορικά τετράεδρα  $Q^2$  που σχηματίζουν αλυσίδες και δακτυλίους. Αυτά συνδέονται μεταξύ τους με περισσότερο ιοντικούς δεσμούς μέσω των κατιόντων του τροποποιητή και των μη γεφυρωμένων οξυγόνων.

3. Πολυφωσφορικοί-Polyphosphate (μικρού μήκους, ολιγομελή αλυσίδες): οι υάλιοι αυτής της κατηγορίας αποτελούνται από μικρές αλυσίδες τετραεδρικών μονάδων οι οποίες καταλήγουν σε  $Q^1$  τετράεδρα. Η σύνδεση (cross-linking) μεταξύ των αλυσίδων γίνεται με  $Q^2$  τετράεδρα.

Το μήκος των αλυσίδων που σχηματίζει ο μέσος όρος των φωσφορικών ανιόντων μειώνεται καθώς ο λόγος  $[O]/[P]$  αυξάνει. Αυτό σημαίνει ότι όσο μειώνεται το ποσοστό του φωσφόρου έναντι ενός τροποποιητή το μήκος των αλυσίδων του φωσφορικού πλέγματος μειώνεται με αποτέλεσμα να αποτελείται πλέον από μικρότερες δομικές μονάδες όπως δύο φωσφορικών τετραέδρων ενωμένων μεταξύ τους με ένα κοινό άτομο οξυγόνου (πυροφωσφορικές μονάδες:  $Q^1$ ) ή μονομερών απομονωμένων τετραέδρων (ορθοφωσφορικές μονάδες:  $Q^0$ ).

Στην παρούσα διατριβή όπου θα εξεταστούν τα δυαδικά συστήματα  $xMeO \cdot (1-x)P_2O_5$  όπου  $Me=Mg, Ca$ , ενώ το mol% ποσοστό  $x$  του οξειδίου του αλκαλίου είναι 50 και άνω. Η μελέτη της δομής των υάλων στα συστήματα αυτά πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπίες Raman και υπερύθρου. Πριν συζητηθούν αναλυτικότερα τα αποτελέσματα που προέκυψαν κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν σχετικές έως τώρα μελέτες στη διεθνή βιβλιογραφία που αφορούν τις φωσφορικές υάλους συστάσεων με  $x \leq 0.50$ .

Μέχρι σήμερα, η δομή των υπερφωσφορικών υάλων έχει μελετηθεί εκτενώς με διάφορες τεχνικές όπως περίθλαση ακτίνων-X (XRD), εκτεταμένη απορρόφηση ακτίνων-X λεπτής υφής (EXAFS), πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) σε  $^{31}P$  καθώς και με φασματοσκοπίες Raman και υπερύθρου (IR). Τα αποτελέσματα των μελετών με περίθλαση ακτίνων-X και EXAFS προσδιόρισαν διάφορους αριθμούς σύνταξης<sup>1</sup> για τα τροποποιητικά κατιόντα [113-115] ενώ από τις

<sup>1</sup> Αριθμός γειτονικών ατόμων.

μετρήσεις NMR υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις φωσφορικών τετραέδρων ( $Q^3$ ) και ( $Q^2$ ) [116]. Στις διάφορες υάλους, τα φάσματα Raman και IR των υάλων χαρακτήρισαν την δομή τους.

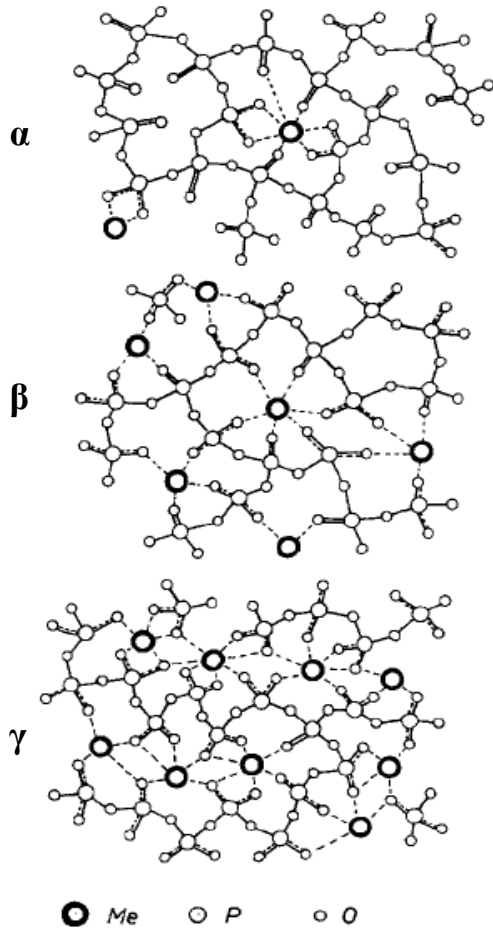
Τα αποτελέσματα των διαφόρων μεθόδων μελέτης των υπερφωσφορικών υάλων έδειξαν ότι το τρισδιάστο δικτύωμα, των υάλων αυτών, αποτελείται κυρίως από διακλαδωμένες  $Q^3$  (3-D) και λιγότερο από  $Q^2$  (1-D) μονάδες. Ο λόγος των μονάδων αυτών μεταβάλλεται συναρτήσει του περιεχομένου σε τροποποιητή αντικατοπτρίζοντας έτσι τον βαθμό αποπολυμερισμού της φωσφορικής δομής. Εφόσον, όπως ειπώθηκε παραπάνω, τα τερματικά οξυγόνα που προκύπτουν από τον αποπολυμερισμό των γεφυρών P-O-P συντάσσονται με κατιόντα τροποποιητή είναι ευνόητο ότι το πλήθος τους θα πρέπει να είναι καθοριστικό για την δομή των φωσφορικών υάλων. Κατά μέσο όρο, στις υπερ-φωσφορικές υάλους κάθε άτομο φωσφόρου έχει  $(y+1)$  αγεφύρωτα οξυγόνα όπου  $y=n(M_{w/2}O)/n(P_2O_5)$  και  $u=$ το σθένος του κατιόντος του τροποποιητή M. Στις αντίστοιχες κρυστάλλους κάθε ένα αγεφύρωτο οξυγόνο γειτονεύει ακριβώς με ένα κατιόν τροποποιητή [117-123]. Επομένως, γίνεται κατανοητό ότι ο αριθμός των διαθέσιμων αγεφύρωτων οξυγόνων σε μία υάλο καθορίζει και τον αριθμό σύνταξης των κατιόντων του τροποποιητή, ο οποίος μπορεί να ποικίλλει.

Για παράδειγμα, ο U. Horpe [113] διακρίνει τρεις τυπικές δομές των δυαδικών υάλων  $xMeO \cdot (1-x)P_2O_5$  καθώς το x αυξάνει, οι οποίες απεικονίζονται στην Εικόνα 4.2.

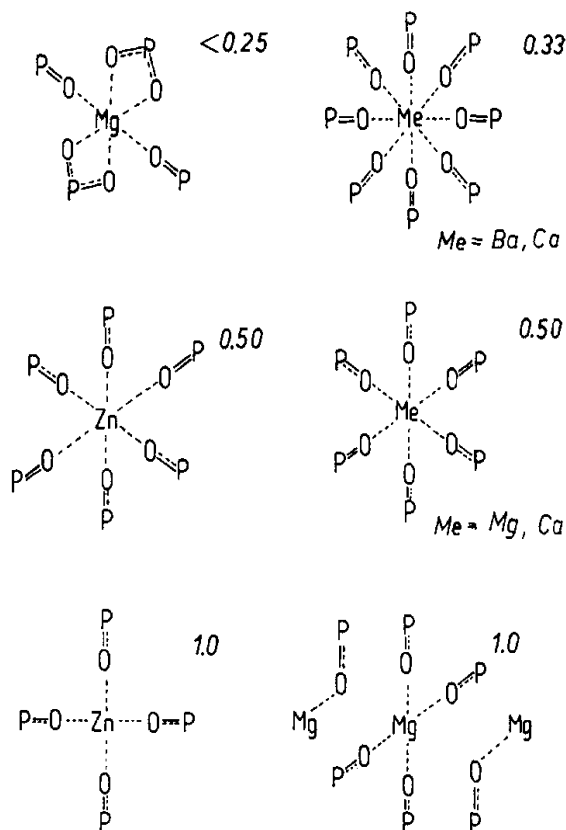
**Δομή 1 (Εικόνα 4.2α):** Ξεκινώντας από την μεταφωσφορική υάλο  $0.50MeO \cdot 0.50P_2O_5$ , αυτή θα περιέχει ένα ποσοστό οξυγόνων (~40%) που βρίσκονται ελεύθερα σε τερματικές θέσεις. Τα άτομα αυτά δεν γειτονεύουν αρχικά με κάποιο άλλο κατιόν πλην αυτό του φωσφόρου. Καθώς προστίθονται στη δομή κατιόντα  $Me^{2+}$ , ολόενα και περισσότερα τερματικά οξυγόνα συνδέονται με αυτά. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός σύνταξης του κατιόντος τόσο περισσότερα οξυγόνα συνδέονται με το ίδιο αυτό κατιόν. Το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε να χαρακτηριστεί κι ως «αναπολυμερισμός» αφού γεννιούνται νέες γέφυρες P-O-Me-O-P ανάμεσα στα τετράεδρα φωσφόρου όπου την σταυρωτή σύνδεση (cross-linking) την προκαλούν τώρα τα κατιόντα του τροποποιητή.

Κάτι τέτοιο επιπλέον εμποδίζει και την συγκέντρωση κατιόντων σε μια συγκεκριμένη περιοχή μέσα στη δομή της υάλου αφού γύρω του βρίσκονται συνδεδεμένα άτομα οξυγόνων και φωσφόρου (Εικόνα 4.3). Σε αυτά τα χαμηλά ποσοστά του τροποποιητή τα οξυγόνα των διπλών δεσμών P=O δεν μπορούν εύκολα να βρουν παρακείμενα κατιόντα  $Me^{2+}$ .

**Δομή 2 (Εικόνα 4.2β):** Την στιγμή που όλα τα αγεφύρωτα οξυγόνα βρουν ένα τουλάχιστον κατιόν  $Me^{2+}$  να συνδεθούν σταματάει και η διαδικασία του «αναπολυμερισμού». Έως αυτό το σημείο τα ελεύθερα οξυγόνα εξαναγκάζαν τα κατιόντα του τροποποιητή να σχηματίζουν πολυέδρα  $MeO_n$  με μεγάλο αριθμό γειτόνων γύρω από αυτά. Καθώς το ποσοστό του τροποποιητή αυξάνει ένας δεύτερος μηχανισμός υπεισέρχεται να σταθεροποιήσει τις γέφυρες Me-O-P. Εάν κάθε άτομο Me συνδέεται ομοιοπολικά με ένα οξυγόνο (Me-O) τότε ο αντίστοιχος δεσμός του τελευταίου με τον φώσφορο (P-O) γίνεται ασθενέστερος. Το φαινόμενο αυτό είναι προφανές ότι εξαρτάται από τη φύση και τα χαρακτηριστικά του ατόμου Me και παίζει καθοριστικό ρόλο, όπως θα φανεί και στην πορεία αυτής



Εικόνα 4.2. Σχηματική αναπαράσταση δομών δυαδικών φωσφορικών υάλων καθώς το ποσοστό του τροποποιητή MeO αυξάνει [113].



Εικόνα 4.3. Διάφοροι τρόποι σύνταξης των κατιόντων  $Me^{+2}$  για διαφορετικά ιόντα και διαφορετικές συστάσεις [113]

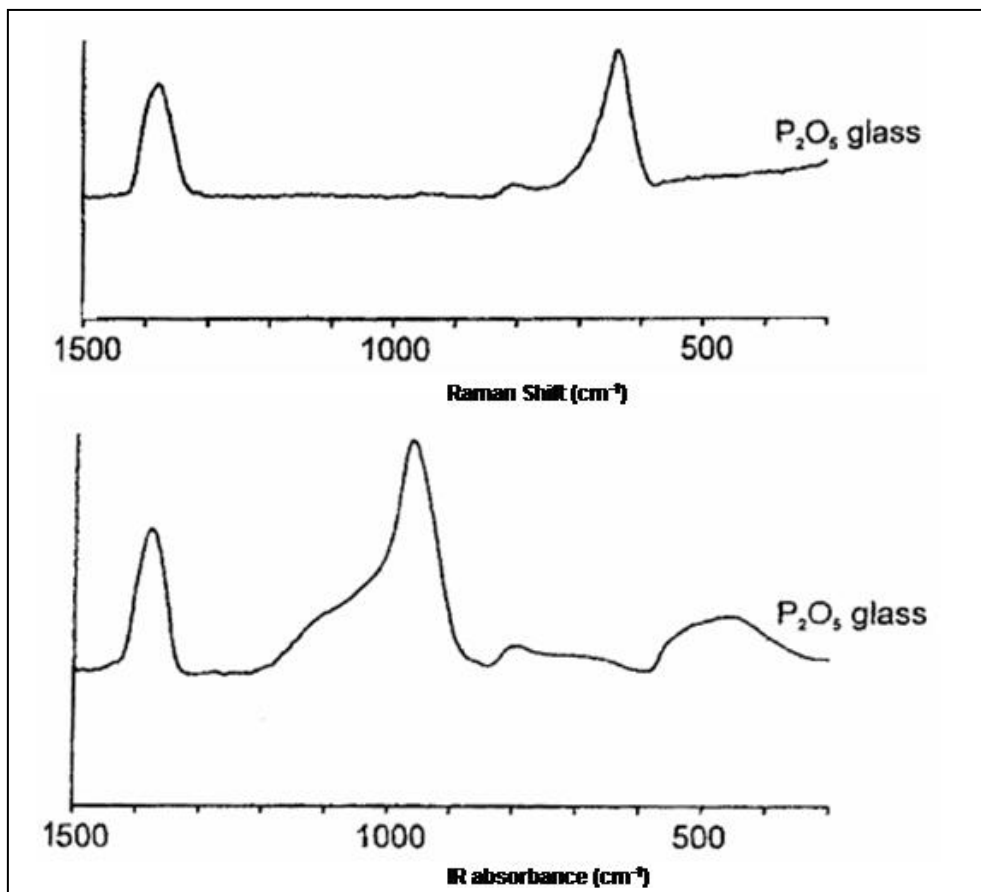
της εργασίας, στον τρόπο με τον οποίο δονούνται τα άτομα μέσα στους δεσμούς τους φέροντας αντίστοιχες μεταβολές και στον τρόπο με τον οποίο αποδίδονται οι δονήσεις αυτές μέσω φασματοσκοπιών υπερύθρου και Raman.

Στη Δομή 2 φαίνεται πλέον να επικρατεί ταυτόχρονα με το δικτύωμα του υαλοσχηματιστή φωσφόρου κι ένα αντίστοιχο δικτύωμα πολυέδρων του κατιόντος τροποποιητή τα οποία, χωρίς να συνδέονται άμεσα μεταξύ τους, υπακούουν κατά πολύ στις απαιτήσεις κατά Zachariasen [104] σχετικά με τον σχηματισμό υάλων από καθαρά οξειδία υαλοσχηματιστών.

**Δομή 3 (Εικόνα 4.2.γ):** Όταν πια το ποσοστό του MeO αυξηθεί αρκετά, ώστε η τροποποίηση του αρχικού φωσφορικού δικτυώματος να σταματήσει κι άλλα NBOs να μην «γεννιούνται», τότε ο αριθμός σύνταξης του  $Me^{2+}$  αλλάζει. Στην περίπτωση αυτή τα NBOs έχουν πλέον τη δυνατότητα να συνδέονται με δύο διαφορετικά κατιόντα παρά να τα μοιράζονται μεταξύ τους κι έτσι τα πολύεδρα  $MeO_n$  έρχονται πλέον κοντά ενωμένα στις κορυφές, τις ακμές και ίσως και τις έδρες. Η τελική δομή της υάλου φαίνεται πια να αποτελείται από δύο αλληλοσυνδεόμενα δικτύωματα, ένα αποτελούμενο από τετράεδρα  $PO_4$  κι ένα, λιγότερο τακτικό, από πολύεδρα  $MeO_n$ . Αναφορικά με τα τελευταία, εξαιτίας των πολλαπλών τρόπων που μπορούν να συνδεθούν (κατά κορυφές, ακμές, έδρες) ο αριθμός σύνταξης των ατόμων Me δύναται εκ νέου να αυξηθεί.

Με βάση την παραπάνω γενική ανάλυση της δομής των φωσφορικών υάλων για διάφορες συστάσεις τροποποιητή, θα ακολουθήσει στο επόμενο κεφάλαιο η ανάλυση των φασμάτων Raman και IR για τις υάλους που αφορούν την παρούσα εργασία. Οι υάλιοι αυτοί ανήκουν στα συστήματα  $xMgO(1-x)P_2O_5$  και  $xCaO(1-x)P_2O_5$  ( $M=Mg, Ca$ ) όπου το ποσοστό των τροποποιητών MgO και CaO υπερβαίνει την τιμή  $x>0.50$ . Η ανάλυση της δομής αυτών, για κάθε σύσταση, αναφορικά με τις αλλαγές που προκύπτουν και την επίδραση των τροποποιητών θα βασιστεί στην άνωθεν περιγραφή και θα συζητηθεί. Προηγουμένως όμως κρίνεται απαραίτητη μια πρώτη εισαγωγική αναφορά στα αντίστοιχα φάσματα Raman και υπερύθρου για την καθαρή ύαλο  $P_2O_5$  προκειμένου να αποδοθούν οι βασικές ταινίες των φασμάτων και οι αποδόσεις αυτών σε χαρακτηριστικούς τρόπους δόνησης του φωσφορικού υαλώδους δικτυώματος. Τα φάσματα Raman και IR της υάλου  $P_2O_5$  έχουν δημοσιευθεί και αναλυθεί σε παλαιότερες εργασίες [124,125] και παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.4 Στο φάσμα Raman διακρίνονται οι ισχυρές κορυφές στους  $1370cm^{-1}$  και  $953cm^{-1}$  που αποδίδονται αντίστοιχα σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης του διπλού δεσμού  $P=O$  και των γεφυρών  $P-O-P$ . Σε ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των ίδιων γεφυρών οφείλεται και η ταινία στους  $800cm^{-1}$  ενώ σε συμμετρικές δονήσεις κάμψης αυτών οφείλεται και η ταινία στους  $\sim 500cm^{-1}$ . Συμπληρωματικά με το φάσμα Raman, στο φάσμα υπερύθρου διακρίνονται τέσσερις χαρακτηριστικές περιοχές απορρόφησης:  $400-600cm^{-1}$  (δονήσεις παραμόρφωσης φωσφορικού πλέγματος),  $600-800cm^{-1}$  (συμμετρικές δονήσεις έκτασης των γεφυρών  $P-O-P$ ),  $800-1050cm^{-1}$  (ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των γεφυρών  $P-O-P$ ), και μια ισχυρή ταινία στους  $1375cm^{-1}$  η οποία αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης του διπλού δεσμού  $P=O$ . Οι παραπάνω αποδόσεις συγκεντρώθηκαν στον Πίνακα 4.1. Σημειώνεται ότι η παρουσία του διπλού

δεσμού P=O στο τετράεδρο του φωσφόρου υποβιβάζει την συμμετρία του από  $T_d$  σε  $C_{3v}$  οπότε όλες οι δονήσεις αυτού (συμμετρικές και ασύμμετρες) είναι ενεργές στο Raman και το IR.



Εικόνα 4.4. Φάσματα Raman (α) και υπέρυθρου (β) της υάλου  $P_2O_5$  [124,125].

**Πίνακας 4.1.** Απόδοση των συχνότητων των ταινιών Raman και απορρόφησης υπέρυθρου σε χαρακτηριστικούς τρόπους δόνησης της υάλου  $P_2O_5$ .

| Raman                    | IR                              | Απόδοση ταινιών   |
|--------------------------|---------------------------------|---|
| $1370\text{cm}^{-1}$     | $1375\text{cm}^{-1}$            | $\nu_{\text{sym}} (\text{P}=\text{O})_{\text{sym}}$ έκτασης |
| $953\text{cm}^{-1}$      | $600\text{-}800\text{cm}^{-1}$  | $\nu_{\text{sym}} (\text{P}\text{O}\text{P})$ έκτασης       |
| $\sim 800\text{cm}^{-1}$ | $800\text{-}1050\text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\text{asym}} (\text{P}\text{O}\text{P})$ έκτασης      |
| $\sim 500\text{cm}^{-1}$ | $400\text{-}600\text{cm}^{-1}$  | $\nu_{\text{sym}} \text{P}\text{O}\text{P})$ κάμψης         |



## 4.2 ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΚΑΙ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ

### 4.2.1 Φάσματα Raman των υάλων $x\text{MgO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ και $x\text{CaO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ για $x \geq 0.50$

Στην Εικόνα 4.5 δείχνονται τα φάσματα Raman των υάλων μαγνησίου με σύσταση  $x\text{MgO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ , όπου  $0.50 \leq x \leq 0.80$ . Το φάσμα της αρχικής σύστασης  $0.50\text{MgO}-0.50\text{P}_2\text{O}_5$  είναι όμοιο με τα φάσματα που αναφέρονται από τον Meyer [126] για τις υπερφωσφορικές υάλους καθώς και με εκείνα που αφορούν τις τυπικές πολύφωσφορικές υάλους [109,127-132]. Με βάση τις παλαιότερες αυτές εργασίες στον Πίνακα 4.2 έχουν συγκεντρωθεί οι αποδόσεις των ταινιών Raman δυαδικών φωσφορικών υάλων που σχηματίζονται από  $\text{P}_2\text{O}_5$  και οξειδία χαλκού, λιθίου, μολύβδου, ψευδαργύρου, νατρίου, ασβεστίου, μαγνησίου και κασσιτέρου σε διάφορες αναλογίες. Λαμβάνοντας υπόψη τις αποδόσεις του Πίνακα 4.2, έγινε η απόδοση των ταινιών Raman (Πίνακας 4.3) στα φάσματα των υάλων  $x\text{MgO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$  και  $x\text{CaO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$  που περιγράφεται ακολούθως.

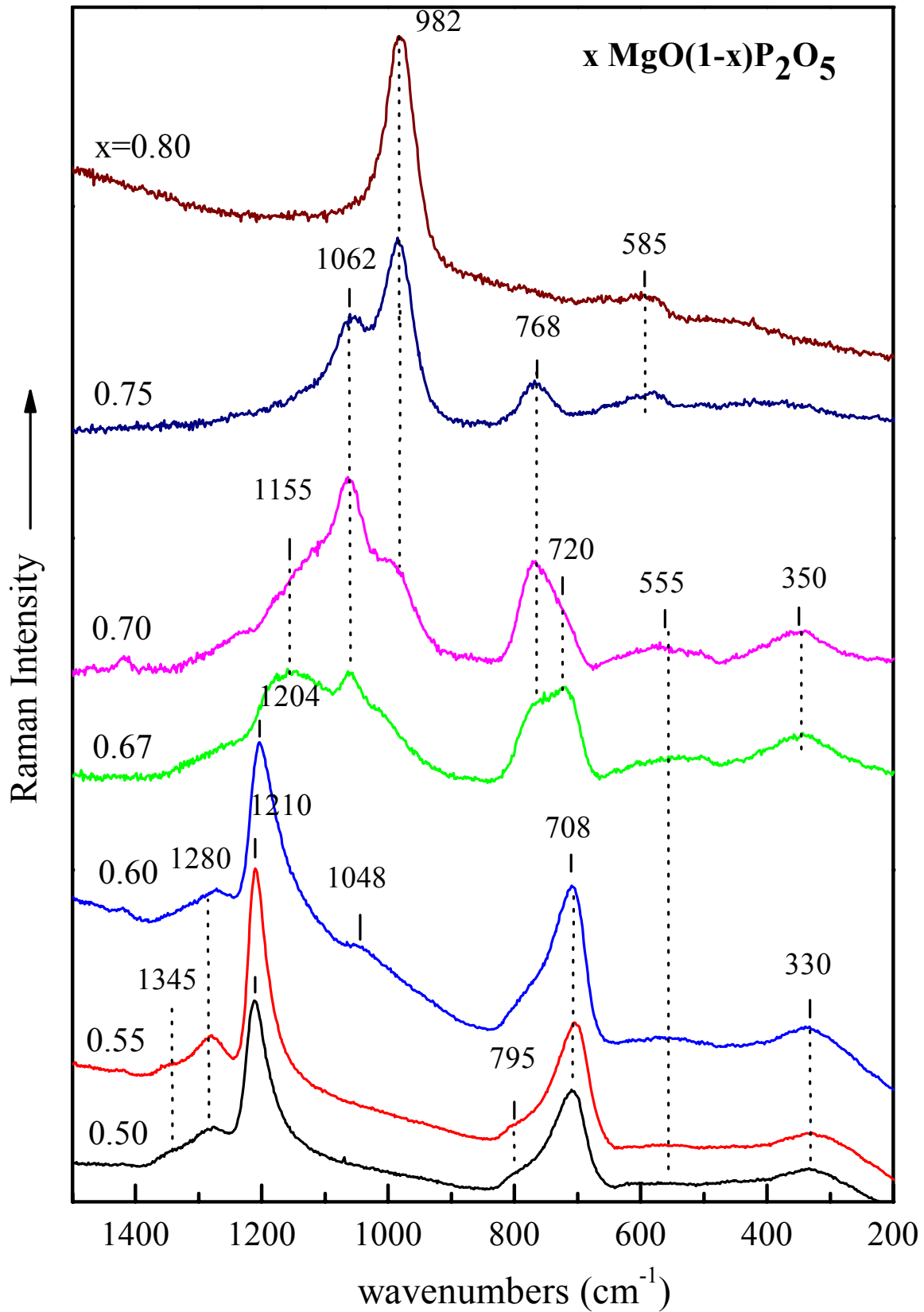
Οι κυριότερες κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα της υάλου  $0.50\text{MgO} \cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$  είναι αυτές στους  $1345$ ,  $1280$ ,  $1210$ ,  $795$ ,  $708$ ,  $555$  και  $330\text{cm}^{-1}$ . Με βάση την βιβλιογραφία οι ισχυρότερες ταινίες στους  $1210\text{cm}^{-1}$  και  $708\text{cm}^{-1}$  οφείλονται σε δονήσεις των τετραεδρικών φωσφορικών μονάδων που σχηματίζουν μεγάλου μήκους αλυσίδες. Οι αλυσίδες αυτές αποτελούνται από μονάδες τύπου  $Q^2$ , που φέρουν όπως έχει αναφερθεί δύο αγεφύρωτα και δύο γεφυρωμένα οξυγόνα (υπενθυμίζεται ότι στον συμβολισμό  $Q^n$  το  $n$  δηλώνει τον αριθμό των γεφυρωμένων οξυγόνων στο τετράεδρο του φωσφόρου). Συγκεκριμένα, η ταινία στους  $1210\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης  $\nu_s(\text{PO}_2^-)$ , των αγεφύρωτων ατόμων οξυγόνου σε κάθε φωσφορικό τετράεδρο  $Q^2$  [19], ενώ η κορυφή στους  $708\text{cm}^{-1}$  οφείλεται, σε δονήσεις  $\nu_s(\text{POP})$  των γεφυρών P-O-P, μεταξύ γειτονικών φωσφορικών τετραέδρων  $Q^2$  αντίστοιχα [44]. Η αντίστοιχη ασύμμετρη δόνηση έκτασης  $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$  των δύο αγεφύρωτων ατόμων οξυγόνων (NBOs) στα φωσφορικά τετράεδρα  $Q^2$  εμφανίζεται στους  $1280\text{cm}^{-1}$  και είναι μικρότερης έντασης, γεγονός που δικαιολογείται από τους κανόνες επιλογής. Στις υψηλές συχνότητες της ταινίας αυτής παρατηρείται ένας ώμος  $\sim 1345\text{cm}^{-1}$  ο οποίος μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις έκτασης  $\nu_s(\text{P=O})$  του διπλού δεσμού φωσφόρου οξυγόνου P=O, που υπάρχει στις φωσφορικές δομικές μονάδες  $Q^3$ . Στο υπόλοιπο φάσμα της μεταφωσφορικής υάλου του μαγνησίου παρατηρούνται: μια ασθενής έντασης ταινία στους  $795\text{cm}^{-1}$  που σύμφωνα με κάποιες αναφορές στην βιβλιογραφία μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις P-O των φωσφορικών τετραέδρων που σχηματίζουν μικρούς δακτυλίους (τριμελείς ή τετραμελείς). Επίσης η ασύμμετρη δόνηση έκτασης  $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$  που εμφανίζεται στις χαμηλές συχνότητες της ταινίας των  $1210\text{cm}^{-1}$  μπορεί να συσχετιστεί με την έναρξη του σχηματισμού μικρότερου μήκους αλυσίδων που με αύξηση του περιεχομένου σε μαγνήσιο θα καταλήξουν σε διμερείς μονάδες δηλαδή σε πυροφωσφορικές μονάδες. Τέλος οι ευρείες ταινίες στους  $555$  και  $330\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης των φωσφορικών τετραέδρων.

Με την περαιτέρω αύξηση σε MgO προκαλούνται σταδιακές φασματικές μεταβολές όμοιες με αυτές που παρατηρούνται στα φάσματα των υάλων  $x\text{ZnO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$  όπου  $0.50 \leq x \leq 0.71$  σύμφωνα με τον Btow και άλλους [128]. Συγκεκριμένα, η ένταση της ισχυρής ταινίας στους  $1210\text{cm}^{-1}$  μειώνεται καθώς το ποσοστό σε μαγνήσιο αυξάνει με αποτέλεσμα σχεδόν να εξαφανίζεται για  $x=0.67$ . Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και η κορυφή στους  $708\text{cm}^{-1}$ . Αυτές οι αλλαγές συνοδεύονται από την εμφάνιση δύο νέων κορυφών στους  $1062$  και  $768\text{cm}^{-1}$  οι οποίες αυξάνουν συνεχώς σε ένταση για να καταλήξουν τα επικρατέστερα χαρακτηριστικά του φάσματος για  $x=0.70$ . Τέλος τα φάσματα των υάλων με  $x \geq 0.67$  παρουσιάζουν επίσης σταδιακή ανάπτυξη μιας νέας ταινίας στους  $982\text{cm}^{-1}$ , η οποία αυξάνει απότομα καθώς το  $x$  υπερβαίνει την τιμή  $0.70$  και τελικά ανιχνεύεται ως η κύρια ταινία του φάσματος για  $x=0.80$ .

Αναλυτικά: η ύαλος  $0.60\text{MgO} \cdot 0.40\text{P}_2\text{O}_5$  παρουσιάζει και αυτή φάσμα Raman με τις χαρακτηριστικές ταινίες που οφείλονται σε δονήσεις των φωσφορικών μονάδων  $Q^2$  (στους  $1280\text{cm}^{-1}$ , στους  $1204\text{cm}^{-1}$  και στους  $708\text{cm}^{-1}$ ), καθώς και μια νέα ταινία πολύ μικρής έντασης στους  $1048\text{cm}^{-1}$ .

Η ταινία αυτή οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης,  $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$ , των τερματικών φωσφορικών μονάδων των μεταφωσφορικών αλυσίδων  $Q^2$  και εμφανίζεται, σε εξάρτηση με το  $x$ , σε άλλη συχνότητα καθώς με την ελάττωση του μήκους των αλυσίδων αυξάνει ο πληθυσμός τους. Η συμμετρία των μικρότερων αυτών αλυσίδων διαφέρει της τετραεδρικής  $T_d$  των φωσφορικών μονάδων που απαρτίζουν τις αλυσίδες  $Q^2$ , καθώς υποβιβάζεται σταδιακά και αλλάζει για να καταλήξει πάλι σε αυτήν του ελεύθερου φωσφορικού ιόντος  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $T_d$ ) για πολύ μεγάλες τιμές του  $x$ .

Η ύαλος  $0.67\text{MgO} \cdot 0.33\text{P}_2\text{O}_5$  εμφανίζει φάσμα Raman στο οποίο η ταινία στους  $1048\text{cm}^{-1}$  έχει μετατοπιστεί στους  $1062\text{cm}^{-1}$ , γεγονός που αποδίδεται στο σχηματισμό μικρότερων διμερών φωσφορικών μονάδων ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  πυροφωσφορικές). Παρατηρείται επίσης ότι οι δονήσεις κάμψης των γεφυρών P-O-P γίνονται πλέον πιο εμφανείς (ταινία στους  $555\text{cm}^{-1}$ ) ενώ οι δονήσεις έκτασης των ίδιων μονάδων μετατοπίζονται από τους  $708\text{cm}^{-1}$  στους  $720\text{cm}^{-1}$ . Επιπλέον εμφανίζεται και νέα ταινία υπό μορφή ώμου στους  $768\text{cm}^{-1}$ . Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η ταινία  $\sim 700\text{cm}^{-1}$  είναι γενικά ασύμμετρη κι αυτό αποδίδεται στην ύπαρξη αλληλοεπικαλυπτόμενων ταινιών οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις των γεφυρών P-O-P σε διαφόρου μήκους φωσφορικές αλυσίδες. Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι στις φωσφορικές υάλους η συχνότητα του μεγίστου της ταινίας αυτής αυξάνει καθώς το μήκος της αλυσίδας μειώνεται. Η μετατόπιση της συχνότητας αυτής της ταινίας έχει υπολογιστεί ότι οφείλεται σε αλλαγή της γωνίας του δεσμού P-O-P και εξαρτάται επίσης κι από το είδος του κατιόντος τροποποιητή στη δομή της υάλου. Επομένως, η αύξηση και μόνο του περιεχομένου σε μαγνήσιο στην ύαλο θα έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του μήκους των φωσφορικών αλυσίδων και την αύξηση της συχνότητας αυτής της ταινίας. Όταν το μήκος της αλυσίδας γίνει πολύ μικρό (πυροφωσφορικές μονάδες,  $Q^1$ ) οι δονήσεις των γεφυρών P-O-P χαρακτηρίζονται από μία νέα ταινία που είναι πλέον στους  $768\text{cm}^{-1}$ . Οι ίδιες ταινίες εμφανίζονται εντονότερες στο φάσμα της υάλου  $0.70\text{MgO} \cdot 0.30\text{P}_2\text{O}_5$ ,

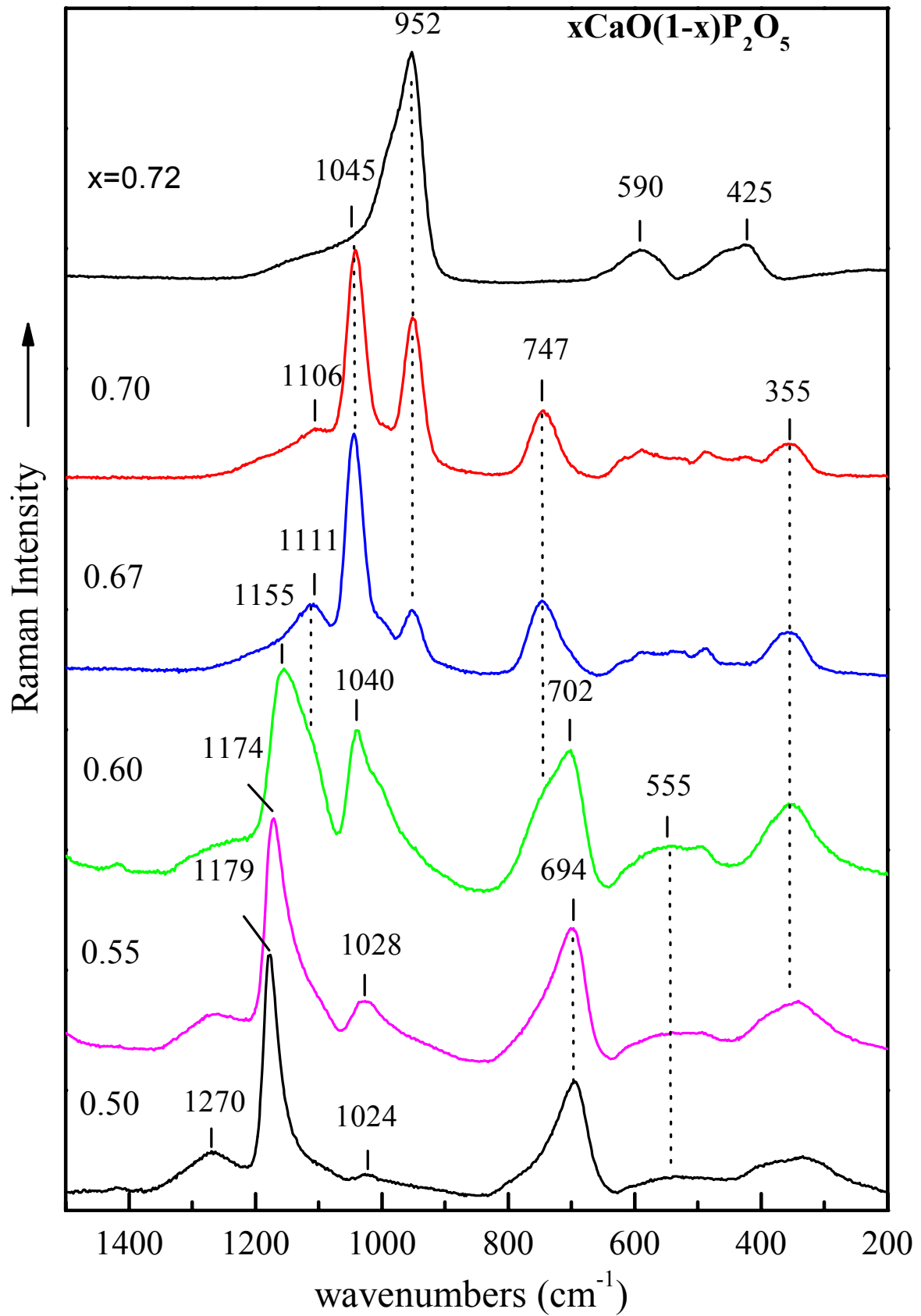


Εικόνα 4.5. Φάσματα Raman των υάλων μαγνησίου της σειράς  $x\text{MgO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ , όπου  $0.50 \leq x \leq 0.80$ .

| <i>Πίνακας 4.2. Συχνότητες ταινιών Raman και αποδόσεις σε χαρακτηριστικούς τρόπους δονήσεις δυαδικών φωσφορικών υάλων οξειδίων Cu, Li, Pb, Zn, Mg, Ca, Sn</i> |           |   |
|---|-----------|---|
| Συχνότητα (cm <sup>-1</sup> )   |           | Απόδοση ταινιών [127]   |
| <b>Υαλοι<br/>40-55mol%<br/>CuO</b>  | 700       | v <sub>s</sub> (POP)  |
|   | ~800      | Μικρές αλυσίδες Q <sup>2</sup> ή φωσφορικοί δακτύλιοι Q <sup>3</sup>                      |
|   | 1200      | v <sub>s</sub> (PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )  |
|   | 1250      | v <sub>s</sub> (PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )  |
|   | 1340      | v <sub>s</sub> (PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )  |
| Συχνότητα (cm <sup>-1</sup> )   |           | Απόδοση ταινιών [130]   |
| <b>Υαλοι<br/>50-75mol%<br/>Li<sub>2</sub>O</b>  | 700       | v <sub>s</sub> (POP)  |
|   | 950       | v <sub>s</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) στις ορθο μονάδες Q <sup>0</sup>          |
|   | 1050      | v <sub>s</sub> (PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) στις πυρο μονάδες Q <sup>1</sup>          |
|   | 1180      | v <sub>s</sub> (PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) στις μετα μονάδες Q <sup>2</sup>           |
| Συχνότητα (cm <sup>-1</sup> )   |           | Απόδοση ταινιών [131]   |
| <b>Υαλοι<br/>50-68mol%<br/>PbO</b>  | 684→689   |   |
|   | 719→731   | v <sub>s</sub> (POP)  |
|   | 774       |   |
|   | 913→887   | v <sub>as</sub> (POP)   |
|   | 968→965   | v <sub>s</sub> (PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )   |
|   | 1049      | v <sub>as</sub> (PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )  |
|   | 1133→1085 | v <sub>s</sub> (PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) στις πυρο μονάδες Q <sup>1</sup>           |
|   | 1153→1132 | v <sub>s</sub> (PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )  |
|   | 1213→1167 | v <sub>as</sub> (PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )   |
|   | 1288→1266 | v <sub>s</sub> (P=O) (μόνο για 50 και 55% PbO)  |
| Συχνότητα (cm <sup>-1</sup> )   |           | Απόδοση ταινιών [132]   |
| <b>Υαλοι<br/>50-71mol%<br/>ZnO</b>  | ~350      | Δονήσεις κάμψης των φωσφορικών πολυέδρων  |
|   | 571       | Δονήσεις κάμψης του Zn-P δικτυώματος ή του ZnO <sub>4</sub>                               |
|   | 702       | v <sub>s</sub> (POP) στις αλυσίδες Q <sup>2</sup>   |
|   | 758       | v <sub>s</sub> (POP) στις πυρο μονάδες Q <sup>1</sup>                                     |
|   | 970       | v <sub>s</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) στις ορθο μονάδες Q <sup>0</sup>          |
|   | 1010      | v <sub>s</sub> (P-O) στις τερματικές μονάδες Q <sup>1</sup>                               |
|   | 1138      |   |
|   | 1048      | v <sub>s</sub> (PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) των NBOs στις πυρο μονάδες Q <sup>1</sup> |
|   | 1206      | v <sub>s</sub> (PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) των NBOs στις αλυσίδες Q <sup>2</sup>      |
|   | 1252      | v <sub>as</sub> (PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) των NBOs στις αλυσίδες Q <sup>2</sup>     |
| Συχνότητα (cm <sup>-1</sup> )   |           | Απόδοση ταινιών [132]   |
| <b>Υαλοι<br/>0-50mol%<br/>Na<sub>2</sub>O</b>   | 636→687   | v <sub>s</sub> (POP)  |
|   | 777→807   | v <sub>as</sub> (POP)   |
|   | 1160→1150 | v <sub>as</sub> (PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) των NBOs στις αλυσίδες Q <sup>2</sup>     |
|   | 1278→1269 | v <sub>as</sub> (PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )   |
|   |           | 1390→1280   |

| <i>Πίνακας 4.3. Συχνότητες ταινιών Raman και αποδόσεις σε χαρακτηριστικούς τρόπους δονήσεις των υάλων <math>xMgO(1-x)P_2O_5</math>, όπου <math>0.50 \leq x \leq 0.80</math> και των υάλων <math>xCaO(1-x)P_2O_5</math>, όπου <math>0.50 \leq x \leq 0.72</math></i> |   |
|---|---|
| Συχνότητα ( $cm^{-1}$ )   | Υαλοι-Mg  |
| 200-600   | Δονήσεις κάμψης και παραμόρφωσης φωσφορικού πλέγματος     |
| 585   | $\nu_s(PO_4^{3-})$ στις μονάδες $Q^0$ ( $\nu_4$ )         |
| 708→720   | $\nu_s(POP)$ στις αλυσίδες $Q^2$                          |
| 768   | $\nu_s(POP)$ στις αλυσίδες $Q^1$                          |
| 795   | $\nu_s(POP)$ μέσα σε μικρούς δακτυλίους                   |
| 982   | $\nu_s(PO_4^{3-})$ στις μονάδες $Q^0$ ( $\nu_1$ )         |
| 1048  | $\nu_s(PO_3^{-2})$ τερματικών των πολυφωσφορικών αλυσίδων |
| 1062  | $\nu_s(PO_3^{-2})$ των πυρο μονάδων $Q^1$                 |
| 1155  | $\nu_s(PO_3^{-2})$ τερματικών των πολυφωσφορικών αλυσίδων |
| 1210→1204   | $\nu_s(PO_2^-)$ στις μονάδες $Q^2$                        |
| 1280  | $\nu_{as}(PO_2^-)$ στις μονάδες $Q^2$                     |
| 1350  | $\nu_s(P=O)$ στις μονάδες $Q^3$                           |
| Συχνότητα ( $cm^{-1}$ )   | Υαλοι-Ca  |
| 337→355   | Δονήσεις κάμψης και παραμόρφωσης φωσφορικού πλέγματος     |
| 425   | $\nu_s(PO_4^{3-})$ στις μονάδες $Q^0$ ( $\nu_2$ )         |
| 590   | $\nu_s(PO_4^{3-})$ στις μονάδες $Q^0$ ( $\nu_4$ )         |
| 555   | Δονήσεις κάμψης $\delta(POP)$ στις μονάδες $Q^2$          |
| 693→702   | $\nu_s(POP)$ στις αλυσίδες $Q^2$                          |
| 747   | $\nu_{as}(POP)$ στις αλυσίδες $Q^2$                       |
| 952   | $\nu_s(PO_4^{3-})$ στις μονάδες $Q^0$ ( $\nu_1$ )         |
| 1024→1028   | $\nu_s(PO_3^{-2})$ τερματικών των πολυφωσφορικών αλυσίδων |
| 1040→1045   | $\nu_s(PO_3^{-2})$ πυρο μονάδων $Q^1$                     |
| 1110→1106   | Δονήσεις μικρότερου μήκους αλυσίδων (πυρο μονάδες $Q^1$ ) |
| 1179→1155   | $\nu_s(PO_2^-)$ στις μονάδες $Q^2$                        |
| 1270→1160   | $\nu_{as}(PO_2^-)$ στις μονάδες $Q^2$                     |

όπου επιπλέον αναπτύσσεται και μια νέα ταινία στους  $982cm^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στην συμμετρική δόνηση έκτασης  $\nu_s(PO_4^{3-})$  των απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων που φέρουν τέσσερα αγεφύρωτα οξυγόνα (ορθοφωσφορικές μονάδες,  $Q^0$ ). Παρομοίως, οι ίδιες ταινίες παρατηρούνται στο φάσμα της υάλου  $0.75MgO \cdot 0.25P_2O_5$  με την διαφορά ότι η ένταση των κορυφών στους  $1062cm^{-1}$  και  $768cm^{-1}$  εμφανίζεται μειωμένη ενώ ταυτόχρονα ισχυροποιείται η ταινία στους  $982cm^{-1}$ . Στην ύαλο αυτή δεν παρατηρούνται ταινίες που να οφείλονται σε άλλες μονάδες κι αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχουν πλέον μεταφωσφορικές αλυσίδες ή μονάδες με μικρότερο βαθμό αποπολυμερισμού



Εικόνα 4.6. Φάσματα Raman των υάλων ασβεστίου της σειράς  $x\text{CaO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ , όπου  $0.50 \leq x \leq 0.72$ .

(π.χ.  $Q^3$ ), μέσα στη δομή της υάλου.

Τέλος στο φάσμα της υάλου  $0.80MgO \cdot 0.20P_2O_5$  οι δύο ταινίες που εμφανίζονται ( $982cm^{-1}$  και  $585cm^{-1}$ ) οφείλονται αποκλειστικά σε δονήσεις της ορθοφωσφορικής μονάδας που έχει υψηλή τετραεδρική συμμετρία. Το απομονωμένο τετράεδρο  $PO_4^{3-}$  έχει κανονικούς τρόπους δόνησης, οι οποίοι σε υδατικό διάλυμα εμφανίζονται σε τέσσερις διαφορετικές συχνότητες. Από αυτές, τρεις είναι ενεργές στο Raman ( $\nu_1: 938cm^{-1}$ ,  $\nu_2: 420cm^{-1}$ ,  $\nu_4: 567cm^{-1}$ ) ενώ η τέταρτη δόνηση είναι ανενεργή ( $\nu_3: 1017cm^{-1}$ ). Όπως λοιπόν φαίνεται στην Εικόνα 4.5 η δομή της υάλου  $0.80MgO \cdot 0.20P_2O_5$  αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από ορθοφωσφορικές μονάδες καθώς στο φάσμα της εμφανίζονται μόνο οι χαρακτηριστικές ταινίες του ελεύθερου ιόντος  $PO_4^{3-}$  ( $Q^0$ ).

Στην Εικόνα 4.6 δείχνονται τα φάσματα των υάλων  $xCaO(1-x)P_2O_5$ , όπου  $0.50 \leq x \leq 0.72$ . Το φάσμα της μεταφωσφορικής ( $x=0.50$ ) υάλου του ασβεστίου παρουσιάζει τις ίδιες ταινίες σε αριθμό με αυτό του μαγνησίου πλην όμως σε λίγο διαφορετικές συχνότητες. Συγκεκριμένα, οι συμμετρικές δονήσεις έκτασης,  $\nu_s(PO_2^-)$ , των αγεφύρωτων ατόμων οξυγόνου σε κάθε φωσφορικό τετράεδρο  $Q^2$  ( $P\bar{O}_2O_2^-$ ), εμφανίζονται στους  $1179cm^{-1}$ , ενώ οι συμμετρικές δονήσεις έκτασης των γεφυρών P-O-P,  $\nu_s(POP)$ , μεταξύ γειτονικών φωσφορικών τετραέδρων  $Q^2$  εμφανίζονται στους  $693cm^{-1}$  αντίστοιχα.

Οι δονήσεις κάμψης των ίδιων γεφυρών εμφανίζονται, ομοίως με το φάσμα του μαγνησίου, στην περιοχή  $450-650cm^{-1}$  (κορυφή στους  $555cm^{-1}$ ) ενώ η ευρεία ταινία στους  $337cm^{-1}$  οφείλεται σε δονήσεις κάμψης των διαφόρων φωσφορικών μονάδων. Η ασύμμετρη δόνηση έκτασης,  $\nu_{as}(PO_2^-)$ , των δύο αγεφύρωτων ατόμων οξυγόνων (NBOs) των φωσφορικών τετραέδρων  $Q^2$ , που στην περίπτωση των φασμάτων των υάλων μαγνησίου εμφανίζεται στους  $1280cm^{-1}$ , στα φάσματα των υάλων ασβεστίου βρίσκεται μετατοπισμένη στους  $1270cm^{-1}$ . Επιπλέον η χαρακτηριστική ταινία του φωσφορυλίου (P=O) στους  $1350cm^{-1}$ , που υπάρχει στις φωσφορικές δομικές μονάδες  $Q^3$ , δεν εμφανίζεται στο φάσμα της μεταφωσφορικής υάλου ασβεστίου ενώ ήδη είναι ξεκάθαρα εμφανής μία ταινία στους  $1024cm^{-1}$ . Η ταινία αυτή οφείλεται σε μικρότερου μήκους αλυσίδες που σταδιακά θα καταλήξουν σε διμερείς πυροφωσφορικές μονάδες. Με αύξηση του περιεχομένου σε ασβέστιο, στα φάσματα παρατηρούνται αντίστοιχες μεταβολές όπως και στα φάσματα του μαγνησίου.

Σύμφωνα με τον R.K. Brow [128], η παρουσία ταινιών  $\sim 1010cm^{-1}$  και  $1138cm^{-1}$  στα φάσματα Raman πολυφωσφορικών υάλων με ψευδάργυρο αποδίδονται σε μικρές φωσφορικές αλυσίδες με τελικές ομάδες  $PO_3^{2-}$  που φέρουν αγεφύρωτα οξυγόνα. Η ισχύς των δεσμών P-O<sup>-</sup> αυτών των ομάδων διαφέρει από αυτήν των αντίστοιχων δεσμών σε πυροφωσφορικές απομονωμένες μονάδες  $Q^1$ . Σύμφωνα με την ανάλυση του μοντέλου δεσμών που προτείνεται από τον Brow, η ταινία με συχνότητα  $1010cm^{-1}$  αποδόθηκε σε κίνηση ενός ελαφρώς χαμηλότερης ισχύος δεσμού P-O<sup>-</sup> τερματικών οξυγόνων (από ότι στις μονάδες  $Q^1$ ), ενώ η ταινία στους  $1138cm^{-1}$  αποδόθηκε σε αντίστοιχη κίνηση του δεσμού P-O<sup>-</sup> ο οποίος όμως έχει υψηλότερη ισχύ. Συνεπώς η ταινία που εμφανίζεται στην Εικόνα 4.6 στους  $1024cm^{-1}$ , μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία αντίστοιχων

μονάδων δηλ. μικρών πολυφωσφορικών αλυσίδων με ισχύ δεσμού  $\approx 1.3\nu^2$  (για πυροφωσφορικές μονάδες  $1.33\nu$ , για ορθοφωσφορικές μονάδες  $1.25\nu$ , για μεταφωσφορικές μονάδες  $1.50\nu$ ). Αναλόγως του μεγέθους των αλυσίδων, οι δονήσεις των τετραέδρων  $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$  μπορούν να εμφανιστούν από τους  $1000\text{cm}^{-1}$  έως τους  $1200\text{cm}^{-1}$ . Φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης πιθανότατα συνεισφέρουν στην ευρεία κατανομή της ισχύος των δεσμών P-O<sup>-</sup> στις αλυσίδες που σε συνδυασμό με τις τελικές ομάδες των πολυφωσφορικών αλυσίδων οδηγούν σε ποικιλία μήκους δεσμών και γωνιών.

Στο φάσμα της υάλου  $0.67\text{CaO}\cdot 0.33\text{P}_2\text{O}_5$ , με πυρο στοιχειομετρία, εμφανίζεται ως ισχυρότερης έντασης ταινία αυτήν των πυροφωσφορικών μονάδων  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  ( $1045\text{cm}^{-1}$ ) ενώ μειώνονται αισθητά οι ταινίες που οφείλονται σε δονήσεις μεγαλύτερου μήκους αλυσίδων όπως αυτές στους  $1110\text{cm}^{-1}$  και  $702\text{cm}^{-1}$ . Η συμπεριφορά της ταινίας στους  $1045\text{cm}^{-1}$  συνδέεται άμεσα με αυτήν της ταινίας στους  $747\text{cm}^{-1}$  καθώς και οι δύο προέρχονται από δονήσεις της διμερούς πυροφωσφορικής ομάδας. Η πρώτη οφείλεται στη συμμετρική δόνηση έκτασης  $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$  των αγεφύρωτων οξυγόνων και η δεύτερη στη συμμετρική δόνηση έκτασης  $\nu_s(\text{POP})$  της γέφυρας οξυγόνου που συνδέει τα δύο τετράεδρα. Λόγω της ανομοιότητας των δεσμών P-O και της μη καλά καθορισμένης μορφολογίας της μονάδας (ευθεία γέφυρα, λυγισμένη κτλ) δεν είναι εύκολο να καθοριστεί η συμμετρία της πυροφωσφορικής μονάδας και επομένως η ομάδα σημείου. Έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί, για την ανάλυση της δομής αντίστοιχης στοιχειομετρίας, κρυσταλλικές ομάδες όπως  $D_{3d}$ ,  $C_{2v}$ ,  $D_{3h}$ ,  $C_1$  κτλ. Η αναμενόμενη ιδανική συμμετρία για ένα απομονωμένο ιόν του τύπου  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  είναι αυτή της ομάδας  $D_{3d}$ . Με βάση αυτήν την ομάδα αναμένονται τέσσερις δονήσεις έκτασης ( $A_{1g}+A_{2u}+E_g+E_u$ ) για τις ομάδες  $\text{PO}_3$  και δύο για τις ομάδες των δεσμών P-O-P ( $A_{1g}+A_{2u}$ ). Από αυτές μόνο δύο δονήσεις πρέπει να είναι ενεργές στο υπέρυθρο ( $A_{1g}+A_{2u}$ ) για τους δεσμούς P-O-P, ενώ αυτή της συμμετρίας  $A_{1g}$  θα πρέπει να είναι ενεργή μόνο στο Raman [133].

Παρόλ' αυτά, όπως θα δειχθεί παρακάτω, στα φάσματα υπέρυθρου παρατηρούνται τρεις ταινίες  $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$  και μία ταινία  $\nu_s(\text{POP})$ . Αυτό εξηγείται μόνο με την υπόθεση ότι σε αυτές τις υάλους η συμμετρία του ιόντος  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  είναι χαμηλότερη από  $D_{3d}$  αν και δεν παρατηρούνται οι έξι ταινίες που αναμένονται για τις δονήσεις έκτασης  $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$  με ομάδα σημείου  $D_{3d}$ .

Επιστρέφοντας στην ανάλυση του φάσματος της υάλου  $0.67\text{CaO}\cdot 0.33\text{P}_2\text{O}_5$  παρατηρείται ότι κάνει την εμφάνισή της και μια νέα ταινία στους  $952\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης  $\nu_s(\text{PO}_4^{3-})$  των δεσμών P-O<sup>-</sup> των απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων  $Q^0$ . Η ταινία η οποία εμφανίζεται αρκετά ασθενής συγκριτικά με την ισχυρή ταινία των πυρο μονάδων για τη δεδομένη σύσταση. Η ένταση της ταινίας αυτής μεγαλώνει καθώς το ποσοστό του CaO αυξάνει με αποτέλεσμα να συμπεραίνεται ότι όλο και περισσότερα απομονωμένα τετράεδρα σχηματίζονται στη δομή της υάλου. Στο φάσμα της υάλου με σύσταση  $0.70\text{CaO}\cdot 0.30\text{P}_2\text{O}_5$  η ταινία αυτή μαζί με εκείνη

<sup>2</sup>  $\nu$ =μονάδες σθένους= φορτίο P/αριθμό σύνταξης γειτόνων NBOs

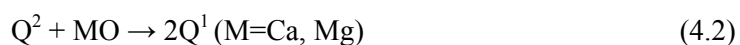


των πυροφωσφορικών μονάδων στους  $1045\text{cm}^{-1}$  φαίνεται να κυριαρχούν. Παραμένουν ωστόσο ακόμα οι κορυφές που οφείλονται σε πολυφωσφορικές αλυσίδες ( $1106\text{cm}^{-1}$ ) κι οι οποίες εξαφανίζονται με περαιτέρω αύξηση του τροποποιητή ( $x=0.72$ ).

Το φάσμα της υάλου με σύσταση  $0.72\text{CaO}\cdot 0.28\text{P}_2\text{O}_5$  εμφανίζει μία ισχυρή ταινία στους  $952\text{cm}^{-1}$ , που όπως αναφέρθηκε, οφείλεται σε δονήσεις  $\nu_s(\text{PO}_4^{3-})$  των ορθοφωσφορικών  $\text{PO}_4^{3-}$  μονάδων ( $Q^0$ ) και δύο ευρείες ταινίες (χαμηλής έντασης) στους  $590\text{cm}^{-1}$  και  $425\text{cm}^{-1}$  που αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης  $\delta(\text{PO}^-)$  των δεσμών O-P-O των μονάδων  $Q^0$ . Η ασυμμετρία που παρατηρείται στις υψηλές συχνότητες της ταινίας στους  $952\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών P-O<sup>-</sup> (τριπλώς εκφυλισμένες καταστάσεις  $T_2$  των τετραέδρων  $\text{PO}_4^{3-}$ ) αλλά και στην εμφάνιση μικροκρυσταλλικής φάσης β-TCP που έχει κύρια κορυφή στους  $970\text{cm}^{-1}$ .

Συμπερασματικά, σχεδόν όλες οι ταινίες στο φάσμα της μεταφωσφορικής υάλου εξαφανίζονται όταν η σύσταση σε ασβέστιο αγγίζει την τιμή  $x=0.67$ . Πάνω από αυτό το όριο αυτό, οι κυριότερες κορυφές των φασμάτων είναι αυτές στους  $1045$  και  $950\text{cm}^{-1}$ , που σε σχέση με τα φάσματα των υάλων μαγνησίου ίδιας σύστασης, εμφανίζονται στους  $1060$  και  $980\text{cm}^{-1}$ . Γενικότερα παρατηρείται ότι στα φάσματα των υάλων ασβεστίου οι ταινίες μεταξύ  $850$  και  $1250\text{cm}^{-1}$  είναι πιο οξείες και καλύτερα καθορισμένες από τις αντίστοιχες στα φάσματα των υάλων μαγνησίου ενώ η ικανότητα υαλοποίησης σταματά νωρίτερα για τις υάλους ασβεστίου ( $x=0.72$ ) από ότι για τις υάλους μαγνησίου ( $x=0.80$ ).

Με βάση την ανάλυση των φασμάτων, η δομή των μεταφωσφορικών υάλων των δύο συστημάτων αποτελείται κυρίως από αλυσίδες των τετραεδρικών μονάδων  $Q^2$  όπου δύο από τα άτομα οξυγόνου είναι γεφυρωμένα (P-O-P) ενώ τα άλλα δύο αγεφύρωτα ( $\text{PO}_2$ ). Καθώς το ποσοστό σε CaO και MgO αυξάνει, οι μεταφωσφορικές αλυσίδες αποπολυμερίζονται σύμφωνα με την ψευδό-αντίδραση:



Αυτή η αντίδραση συνεχίζεται έως την πυροφωσφορική στοιχειομετρία ( $x=0.67$ ), όπως δείχνουν τα φάσματα Raman, τόσο για τις υάλους ασβεστίου όσο και για αυτές του μαγνησίου. Παρόλ' αυτά, σε αυτήν την σύσταση μόνο το φάσμα της υάλου ασβεστίου φανερώνει εμφανώς την ύπαρξη μονάδων  $Q^1$  ενώ αντιθέτως το φάσμα της αντίστοιχης υάλου μαγνησίου δείχνει σημαντική παρουσία αλυσίδων  $Q^2$  διαφόρων μηκών (ευρείες ταινίες: περί τους  $1200\text{cm}^{-1}$ , που οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις των μονάδων  $\text{PO}_2$  και περί τους  $720\text{cm}^{-1}$ , που οφείλεται στις δονήσεις των γεφυρών οξυγόνων P-O-P).

Η ίδια τάση επίσης εμφανίζεται κοντά στην ορθοφωσφορική στοιχειομετρία, όπου το φάσμα της υάλου ασβεστίου ( $x=0.72$ ) σχετίζεται άμεσα με τις δονήσεις των απομονωμένων  $\text{PO}_4^{3-}$  τετραέδρων ( $Q^0$ ) ενώ το φάσμα της αντίστοιχης υάλου μαγνησίου ( $x\geq 0.75$ ) παραπέμπει σε μια δομή που αποτελείται από ένα μείγμα ορθο ( $Q^0$ ) και πυρο ( $Q^1$ ) φωσφορικών μονάδων.

Από την άλλη, στο φάσμα της υάλου μαγνησίου με  $x=0.80$  η ισχυρή ταινία που οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης  $\nu_s(\text{P-O}^-)$  των ορθοφωσφορικών μονάδων  $\text{PO}_4^{3-}$  εμφανίζεται στους  $982\text{cm}^{-1}$ , σαφώς μετατοπισμένη κατά  $30\text{cm}^{-1}$  από την αντίστοιχη ταινία της υάλου ασβεστίου. Το ίδιο μετατοπισμένες εμφανίζονται και οι κορυφές που οφείλονται στις συμμετρικές δονήσεις των  $\nu_s(\text{PO}_2^-)$  και  $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$  μέσα στις μονάδες  $\text{Q}^2$  και  $\text{Q}^1$  αντίστοιχα (Πίνακας 4.3).

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η θέση της συχνότητας και το εύρος αυτών των ταινιών εξαρτάται από τρεις παράγοντες:

- α) από την ισχύ του δεσμού που δημιουργείται μεταξύ του μεταλλικού κατιόντος (υαλοτροποποιητή) και των οξυγόνων του φωσφορικού τετραέδρου (metal-oxygen force constant:  $F_{\text{M-O}}$ )
- β) από τον μέσο όρο της τιμής της γωνίας  $\text{PO}_2$  ( $\varphi$ )
- γ) από το μήκος της μεταφωσφορικής αλυσίδας που εξαρτάται από την συγκέντρωση του μεταλλικού κατιόντος.

Στην περίπτωση που εξετάζονται υάλιοι των ίδιων συστάσεων ο τρίτος παράγοντας μπορεί λογικά να αγνοηθεί ενώ οι δύο πρώτοι παράγοντες εξαρτώνται από το είδος του κατιόντος. Σύμφωνα με το μοντέλο του Rouse [134], αν η σταθερά  $F_{\text{M-O}}$  αυξηθεί και η γωνία  $\varphi$  μειωθεί, η συχνότητα της ταινίας  $\nu_s(\text{PO}_2^-)$  θα αυξηθεί. Παράλληλα αν το μήκος της μεταφωσφορικής αλυσίδας μειωθεί, η συχνότητα της ταινίας  $\nu_s(\text{PO}_2^-)$  θα αυξηθεί επίσης, γεγονός που συνεπάγεται και μείωση της γωνίας  $\varphi$ . Η παραπάνω συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί σε πολλές μελέτες φωσφορικών υάλων.

Η ισχύς του ηλεκτροστατικού πεδίου  $f$ , η οποία δείχνει την ικανότητα προς έλξη των ηλεκτρονίων δίδεται από τον λόγο  $Z/R^2$ , όπου  $Z$  το φορτίο (για το ηλεκτρόνιο  $1.602 \times 10^{-19}\text{Cb}$ ) και  $R$  η ιοντική ακτίνα. Το κατιόν του μαγνησίου ( $\text{Mg}^{2+}$ ) έχει ιοντική ακτίνα ίση με  $0.86\text{nm}$  ενώ αυτήν του κατιόντος ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ ) είναι  $1.00\text{nm}$  [135] επομένως η ισχύς του ηλεκτροστατικού πεδίου των δύο κατιόντων θα είναι αντίστοιχα  $\text{Mg}^{2+}=433.27 \times 10^{-19}\text{Cb/nm}^2$  και  $\text{Ca}^{2+}=320.4 \times 10^{-19}\text{Cb/nm}^2$ . Η παρατηρούμενη διαφορά στις συχνότητες των κορυφών  $\text{Q}^2$  ανάμεσα στα φάσματα των υάλων ασβεστίου και μαγνησίου μπορεί να κατανοηθεί σε συνάρτηση των παραπάνω αναφερομένων δεδομένων. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς της  $f$  για τα δύο κατιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  αναμένεται η σταθερά επαναφοράς του μαγνησίου-οξυγόνου ( $F_{\text{Mg-O}}$ ) να είναι μεγαλύτερη από αυτήν του ασβεστίου-οξυγόνου ( $F_{\text{Ca-O}}$ ) με αποτέλεσμα η συχνότητα δόνησης  $\nu_s(\text{PO}_2)$  για τις υάλους μαγνησίου να είναι υψηλότερη από ότι η αντίστοιχη συχνότητα δόνησης για τις υάλους ασβεστίου. Αντίθετη εξάρτηση από την ισχύ του ηλεκτροστατικού πεδίου  $f$  του κατιόντος έχει προταθεί σύμφωνα με τους υπολογισμούς του Rouse για την ταινία της ασύμμετρης δόνησης των μονάδων  $\text{PO}_2$ . Συγκεκριμένα προτάθηκε ότι αύξηση του  $f$  συνεπάγεται μείωση της συχνότητας δόνησης. Στα φάσματα που συγκρίνονται εδώ μια τέτοια εξάρτηση δεν παρατηρείται ( $1280\text{cm}^{-1}$ : μαγνήσιο,  $1270\text{cm}^{-1}$ : ασβέστιο) πιθανότατα λόγω της δυσκολίας προσδιορισμού της ακριβούς συχνότητας της ταινίας (απαιτείται ανάλυση curve-fitting) αλλά και της μεγαλύτερης επίδρασης, στη συχνότητα της ταινίας δόνησης

$\nu_{as}(\text{PO}_2)$ , του μήκους των μεταφωσφορικών αλυσίδων (στην προσπάθεια να εξεταστεί η επίδραση του  $f$  θεωρήθηκε αμελητέα η επίδραση του παράγοντα  $\gamma$ ).

Πάντως, είναι παρατηρήσιμο ότι η τροποποίηση του φωσφορικού πλέγματος από τα κατιόντα μαγνησίου γίνεται με πιο αργό ρυθμό, συγκριτικά με το ασβέστιο, και οδηγεί σε μεγαλύτερες αλυσίδες τετραέδρων φωσφόρου και σε μεγαλύτερες γωνίες μεταξύ του φωσφόρου και του οξυγόνου στο τετράεδρο. Αν και όπως ειπώθηκε παραπάνω, η αύξηση των γωνιών  $\text{PO}_2$  επηρεάζει την συχνότητα  $\nu_s(\text{PO}_2^-)$ , φαίνεται ότι η ισχύς του ηλεκτρικού πεδίου του κατιόντος παίζει σημαντικότερο ρόλο σε αυτή την περίπτωση και μάλιστα το φαινόμενο (δηλαδή επίδραση του παράγοντα  $\alpha$ ) γίνεται εντονότερο καθώς το φωσφορικό πλέγμα αποτελείται κυρίως από μονάδες  $\text{Q}^1$  και  $\text{Q}^0$ .

Η σύγκριση των φασμάτων Raman (Εικόνες 4.5, 4.6) μεταξύ των φωσφορικών υάλων με μαγνήσιο και αυτών με ασβέστιο, δείχνει ότι οι ταινίες, που οφείλονται στις συμμετρικές δονήσεις των μονάδων  $\text{PO}_3^{2-}$  και  $\text{PO}_4^{3-}$ , αντιστοιχούν σε υψηλότερους κυματάρθμους στην περίπτωση του μαγνησίου, γεγονός που ισχύει και για την περίπτωση των συμμετρικών  $\nu_s(\text{POP})$  και ασύμμετρων  $\nu_{as}(\text{POP})$  δονήσεων έκτασης. Επιπρόσθετα, το φάσμα της υάλου μαγνησίου για  $x=0.67$  εμφανίζει με μεγαλύτερο φασματικό εύρος (FWHF) την ταινία των ασύμμετρων ταλαντώσεων των μονάδων  $\text{PO}_3^{4-}$  σε σχέση με την ίδια ταινία του φάσματος της υάλου ασβεστίου ίδιας σύστασης, ενώ διαφορετική τιμή παίρνει και το κλάσμα των εντάσεων  $I[\nu_s(\text{PO}_2^-)] / I[\nu_s(\text{POP})]$  το οποίο είναι ίσο με 1 στην περίπτωση του μαγνησίου και περίπου ίσο με 3 για το ασβέστιο.

Όλες οι παραπάνω διαφορές υποδηλώνουν μια μεταβολή στον ομοιοπολικό χαρακτήρα των δεσμών P-O<sup>-</sup> [127,129,134] η οποία καθορίζεται αναλόγως από την παρουσία των κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  ή  $\text{Mg}^{2+}$ . Συγκεκριμένα, καθώς το μαγνήσιο έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το ασβέστιο (1.3 έναντι 1.0), αναμένεται ότι οι δεσμοί Mg-O θα είναι περισσότερο ομοιοπολικοί από τους αντίστοιχους Ca-O (2.13 έναντι 2.44). Επομένως οι δεσμοί P-O<sup>-</sup> στο φωσφορικό τετράεδρο θα είναι πιο ιοντικοί όταν συνδέονται με ιόντα μαγνησίου παρά όταν συνδέονται με ιόντα ασβεστίου. Το αποτέλεσμα φαίνεται να επηρεάζει και την ένταση των ταινιών Raman  $I[\nu_s(\text{PO}_2^-)]$ , που στην περίπτωση των υάλων ασβεστίου εμφανίζουν τριπλάσια σχετική ένταση σε αντιστοιχία με αυτές των υάλων του μαγνησίου. (Ως αναφορά χρησιμοποιείται η ένταση της ταινίας  $I[\nu_s(\text{POP})]$  καθώς οι γέφυρες P-O-P είναι λιγότερο ευαίσθητες στην ομοιοπολικότητα των δεσμών).

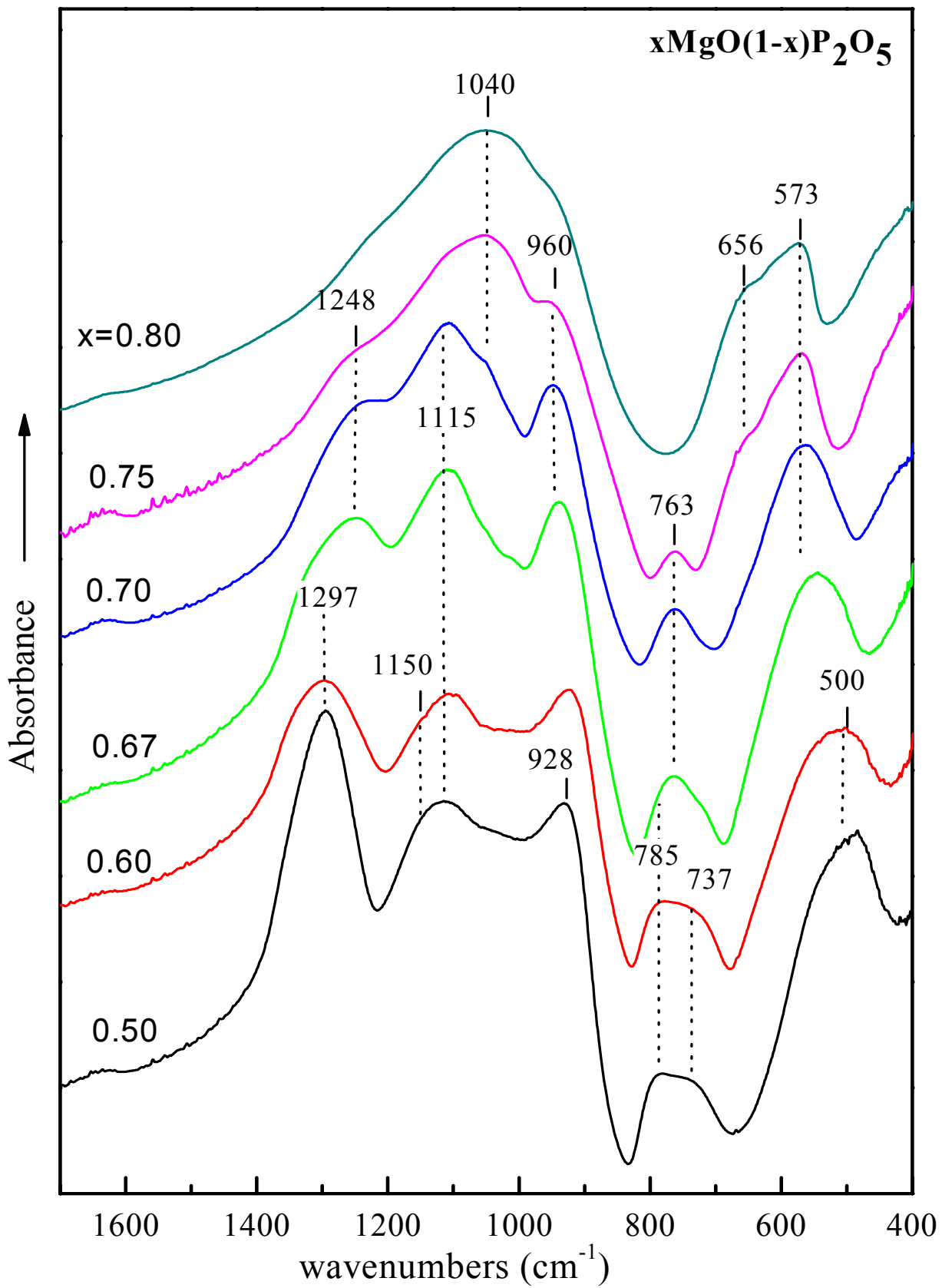
Παρόλ' αυτά το πιο σημαντικό συμπέρασμα, που προκύπτει από την σύγκριση των φασμάτων Raman των εν λόγω υάλων, είναι ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνουν οι αλλαγές στα φάσματα αυτά καθώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση των CaO και MgO αντίστοιχα. Δηλαδή, παρατηρείται ότι η συνεχής προσθήκη ενός τροποποιητή πλέγματος, όπως είναι το CaO, προκαλεί ένα γρήγορο αποπολυμερισμό των αρχικών μεταφωσφορικών αλυσίδων οδηγώντας σε μια κατανομή που αρχικά αποτελείται από μικρότερες αλυσίδες που έχουν για άκρα μονάδες  $\text{PO}_3^{2-}$  (πολυφωσφορικές αλυσίδες) ενώ καθώς το ποσοστό του τροποποιητή αυξάνει εμφανίζονται οι πυρο-μονάδες  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  (ζεύγη

τετραέδρων φωσφόρου) και στη συνέχεια οι ορθο-μονάδες  $\text{PO}_4^{3-}$  (απομονωμένα τετράεδρα φωσφόρου). Η τροποποίηση του υαλώδους φωσφορικού πλέγματος σταματά απότομα για  $x=0.72$  αφού η τάση για κρυσταλλοποίηση του συστήματος είναι υψηλή.

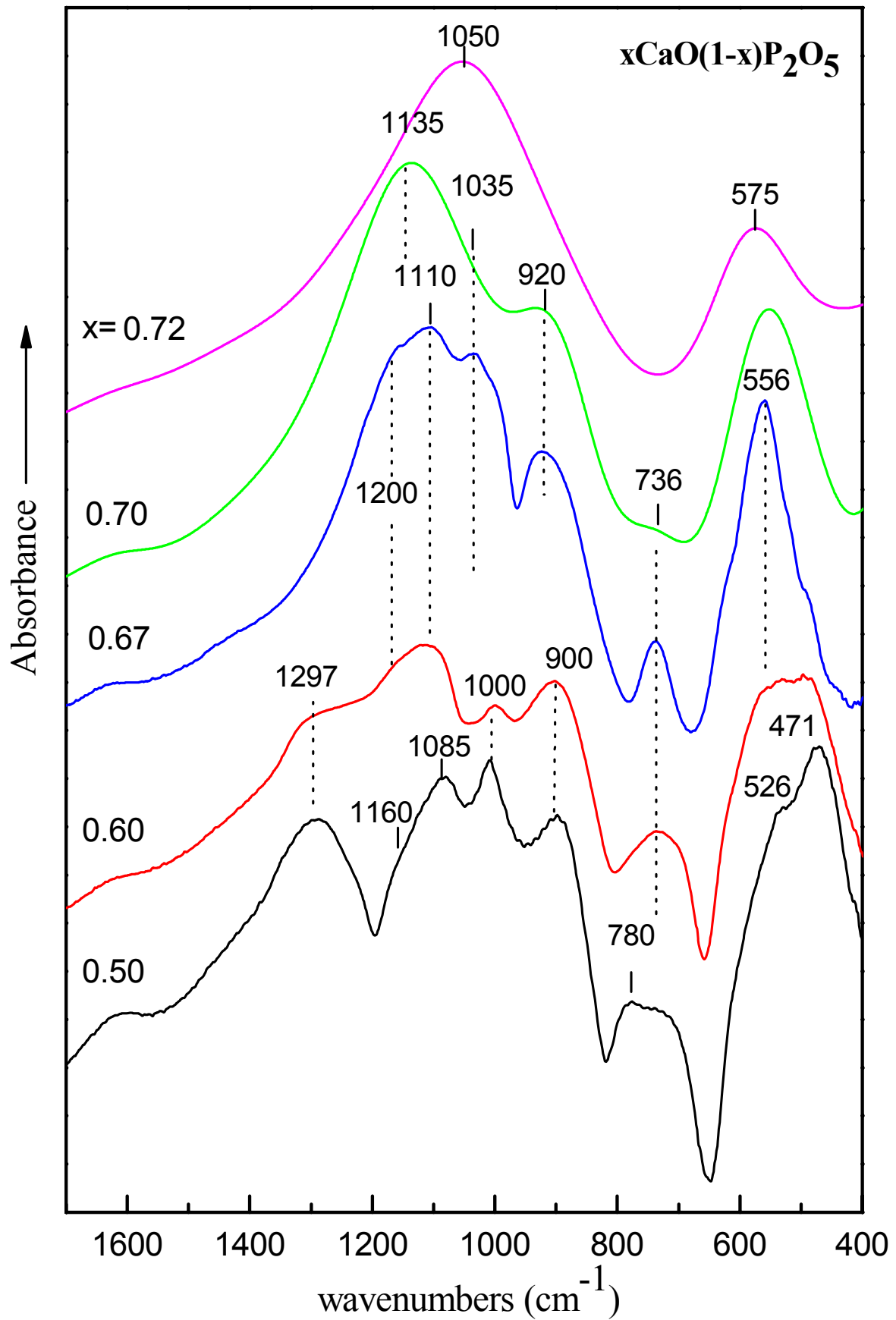
Στην περίπτωση του  $\text{MgO}$ , η συνεχής προσθήκη σε οξείδιο οδηγεί στην ίδια κατανομή με προηγουμένως μόνο που ο ρυθμός του αποπολυμερισμού τώρα είναι μικρότερος αναλογικά με το ποσοστό του  $\text{MgO}$ . Μια πιθανή εξήγηση γι' αυτήν την καθυστέρηση στην τροποποίηση που εμφανίζει το μαγνήσιο, έναντι του ασβεστίου, μπορεί να είναι το γεγονός ότι το κατιόν  $\text{Mg}^{2+}$  δρα κι ως υαλοσχηματιστής παράλληλα με την κύρια δράση του ως τροποποιητής. Εφόσον ο σχηματισμός υάλων μαγνησίου είναι ικανός ακόμη και άνω της οριακής τιμής 0.75, όπου το υαλώδες πλέγμα αποτελείται από απομονωμένες μονάδες  $\text{Q}^0$ , τότε αυτό λογικά θα οδηγεί σε περαιτέρω σχηματισμό γεφυρών  $\text{Mg-O-Mg}$ . Σε βάθος εξέταση της δράσης του  $\text{MgO}$  ως υαλοσχηματιστή γίνεται στη συνέχεια μέσω των υπολογισμών μοριακής δυναμικής.

#### 4.2.2 Φάσματα υπερύθρου των υάλων $x\text{MgO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ και $x\text{CaO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ για $x \geq 0.50$

Συμπληρωματικές πληροφορίες για τη δομή των υάλων  $x\text{MgO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$  και  $x\text{CaO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$  δίνουν τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου που φαίνονται στις Εικόνες 4.7 και 4.8 αντίστοιχα. Η σύνοψη των αποδόσεων των χαρακτηριστικών ταινιών αυτών δίνονται στον Πίνακα 4.5 ενώ στον Πίνακα 4.4 αποδίδονται οι χαρακτηριστικές ταινίες ορισμένων φωσφορικών υάλων με  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pb}$  και  $\text{Mg}$ . Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.7 το φάσμα της υάλου  $0.50\text{MgO} \cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$  εμφανίζει τρεις ισχυρές κορυφές μεταξύ  $800\text{-}1400\text{cm}^{-1}$  ( $928\text{cm}^{-1}$ ,  $1115\text{cm}^{-1}$ ,  $1297\text{cm}^{-1}$ ), μια ευρεία και ασύμμετρη ταινία κοντά στους  $500\text{cm}^{-1}$  και άλλη μια ασθενέστερη ταινία στους  $\sim 785\text{cm}^{-1}$  με όμο στους  $737\text{cm}^{-1}$ . Επίσης, ένας ώμος ανιχνεύεται κοντά στους  $1150\text{cm}^{-1}$ . Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία (Πίνακα 4.4), οι ταινίες στους  $928\text{cm}^{-1}$  και  $1115\text{cm}^{-1}$  μπορούν να αποδοθούν στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης  $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$  των γεφυρών  $\text{P-O-P}$  και στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3^{2-})$  των δεσμών  $\text{P-O-}$  των τελικών ομάδων  $\text{PO}_3^{2-}$  των πολυφωσφορικών αλυσίδων. Η ταινία στους  $1297\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$ , των αγεφύρωτων οξυγόνων στα τετράεδρα των μεταφωσφορικών αλυσίδων ενώ ο ώμος στους  $1150\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης  $\nu_s(\text{PO}_2^-)$  των ίδιων μονάδων. Οι ταινίες που εμφανίζονται στην περιοχή  $600\text{-}800\text{cm}^{-1}$  οφείλονται σε συμμετρικές δονήσεις των γεφυρών  $\text{P-O-P}$  και διαχωρίζονται όπως και στα φάσματα Raman λόγω της ύπαρξης μεγάλων ή μικρών φωσφορικών αλυσίδων. Τέλος στην περιοχή συχνοτήτων κάτω από τους  $600\text{cm}^{-1}$  εμφανίζονται ταινίες που οφείλονται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών  $\text{P-O}$  των φωσφορικών τετραέδρων ( $\sim 500\text{cm}^{-1}$ ) και κινήσεις του κατιόντος  $\text{Mg}^{2+}$  στο αρνητικό περιβάλλον που δημιουργούν τα οξυγόνα στην ύαλο (cation motion band).



Εικόνα 4.7. Φάσματα υπέρυθρου των υάλων μαγνησίου της σειράς  $x\text{MgO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ , όπου  $0.50 \leq x \leq 0.80$



Εικόνα 4.8. Φάσματα υπερόθρου των υάλων ασβεστίου της σειράς  $x\text{CaO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ , όπου  $0.50 \leq x \leq 0.72$

| <b>Πίνακας 4.4.</b> Συχνότητες απορρόφησης IR και αποδόσεις σε χαρακτηριστικούς τρόπους δονήσεις δυαδικών φωσφορικών υάλων οξειδίων Na, Li, Mg, Pb. |           |   |
|---|-----------|---|
| <b>Συχνότητα (cm<sup>-1</sup>)</b>  |           | <b>Απόδοση ταινιών [136]</b>  |
| <b>Υάλιοι<br/>0-50mol%<br/>NaO</b>  | 458-680   | Δονήσεις κάμψης των γεφυρωμένων ατόμων φωσφόρου $\delta(\text{O-P-O})$ και/ή των $\delta(\text{P=O})$ |
|   | 715-830   | $\nu_s(\text{POP})$   |
|   | 880-1022  | $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$ στις μονάδες Q <sup>2</sup>   |
|   | ~1100     | $\nu_{as}(\text{PO}_3^{2-})$ στις μονάδες Q <sup>1</sup>  |
|   | ~1200     | $\nu_s(\text{P=O})$   |
|   | 1260-1340 | $\nu_{as}(\text{P=O})$  |
| <b>Συχνότητα (cm<sup>-1</sup>)</b>  |           | <b>Απόδοση ταινιών [132]</b>  |
| <b>Υάλιοι<br/>0-50mol%<br/>Li<sub>2</sub>O</b>  | 650-800   | $\nu_s(\text{POP})$   |
|   | 850-1050  | $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$   |
|   | 1110-1170 | $\nu_s(\text{PO}_2^-)$  |
|   | 1200-1300 | $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$   |
|   | 1270      | (P=O)   |
| <b>Συχνότητα (cm<sup>-1</sup>)</b>  |           | <b>Απόδοση ταινιών [126]</b>  |
| <b>Υάλιοι<br/>0-50mol%<br/>MgO</b>  | <600      | Παραμορφώσεις πλέγματος, δονήσεις δακτυλίων φωσφόρου  |
|   | 600-850   | $\nu_s(\text{P-O}^-)$ στις Q <sup>3</sup> και Q <sup>2</sup> μονάδες                                  |
|   | 850-1200  | $\nu_s(\text{PO}_2^-)$ και $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$  |
|   | 1200-1450 | (P=O) και $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$   |
| <b>Συχνότητα (cm<sup>-1</sup>)</b>  |           | <b>Απόδοση ταινιών [131]</b>  |
| <b>Υάλιοι<br/>50-66mol%<br/>PbO</b>   | 687-730   | $\nu_s(\text{POP})$   |
|   | 784-758   |   |
|   | 887-914   | $\nu_{as}(\text{POP})$  |
|   | 1045-1079 | $\nu_{as}(\text{PO}_3^{2-})$  |
|   | 1142-1151 | $\nu_s(\text{PO}_2^-)$  |
|   | 1200-1293 | $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$   |

| <b>Πίνακας 4.5.</b> Συχνότητες απορρόφησης υπερύθρου και αποδόσεις σε χαρακτηριστικούς τρόπους δονήσεις των υάλων $xMgO(1-x)P_2O_5$ , όπου $0.50 \leq x \leq 0.80$ και των υάλων $xCaO(1-x)P_2O_5$ , όπου $0.50 \leq x \leq 0.72$ |  |
|---|--|
| <b>Συχνότητα (cm<sup>-1</sup>)</b>  | <b>Ύαλοι-Mg</b>  |
| <500  | Δονήσεις κατιόντος   |
| 500-600   | Δονήσεις παραμόρφωσης του φωσφορικού πλέγματος               |
| 737   | $v_s(\text{POP})$ μονάδων $Q^2, Q^3$                         |
| 785   | $v_s(\text{POP})$ μονάδων $Q^2$ (κυρίως)                     |
| 763   | $v_s(\text{POP})$ μονάδων $Q^1$                              |
| 928   | $v_{as}(\text{POP})$ μονάδων $Q^2$                           |
| 960   | $v_{as}(\text{POP})$ μονάδων $Q^1$                           |
| 1040  | $v_{as}(\text{PO}_4^{3-})$ μονάδων $Q^0 (v_3)$               |
| 1115  | $v_{as}(\text{PO}_3^{-2})$ μονάδων $Q^1$                     |
| 1150  | $v_s(\text{PO}_2^-)$ μονάδων $Q^2$                           |
| 1297  | $v_{as}(\text{PO}_2^-)$ μονάδων $Q^2$                        |
| <b>Συχνότητα (cm<sup>-1</sup>)</b>  | <b>Ύαλοι-Ca</b>  |
| 400-650   | Δονήσεις παραμόρφωσης φωσφορικού πλέγματος                   |
| 575   | $v_s(\text{PO}_4^{3-})$ μονάδων $Q^0 (v_4)$                  |
| 730   | $v_s(\text{POP})$ μονάδων $Q^2, Q^3$                         |
| 780   | $v_s(\text{POP})$ μονάδων $Q^2$                              |
| 736   | $v_s(\text{POP})$ μονάδων $Q^1$                              |
| 900   | $v_{as}(\text{POP})$ μονάδων $Q^2$                           |
| 920   | $v_{as}(\text{POP})$ μονάδων $Q^1$                           |
| 1000  | $v_{as}(\text{POP})$ σε μικρούς δακτυλίους ( $P_3O_9^{3-}$ ) |
| 1035  | Δονήσεις μικρότερου μήκους αλυσίδων (πυρο μονάδες $Q^1$ )    |
| 1050  | $v_{as}(\text{PO}_4^{3-})$ μονάδων $Q^0 (v_3)$               |
| 1085  | $v_s(\text{PO}_3^{-2})$ μονάδων $Q^2$ και μονάδων $Q^1$      |
| 1110  | $v_{as}(\text{PO}_3^{-2})$ στις πυρο μονάδες $Q^1$           |
| 1200  | $v_s(\text{PO}_2^-)$ μονάδων $Q^2$                           |
| 1297  | $v_{as}(\text{PO}_2^-)$ μονάδων $Q^2$                        |
| 1400  | $v_{as}(\text{P=O})$   |



Με βάση μελέτες δονητικών φασμάτων διαφόρων κρυσταλλικών ενώσεων στις οποίες εμφανίζονται δομές δακτυλίων και μικρών φωσφορικών αλυσίδων μπορούμε επίσης να επιχειρήσουμε την εναλλακτική απόδοση των απορροφήσεων που εμφανίζονται στην περιοχή  $900-1000\text{cm}^{-1}$ . Προσεκτική εξέταση των φασμάτων στην Εικόνα 4.7 δείχνει την παρουσία ταινιών απορρόφησης στην ίδια περιοχή. Ο Harcharras και άλλοι [136] απέδωσαν την ταινία στους  $934\text{cm}^{-1}$  στην ασύμμετρη δόνηση  $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$  μεγάλων μεταφωσφορικών δακτυλίων, όπως κυκλο-εξαφωσφορικών ( $\text{P}_6\text{O}_{16}^{6-}$ ) ή και κυκλο-οκταφωσφορικών ( $\text{P}_8\text{O}_{24}^{8-}$ ) ενώ η ταινία στους  $996\text{cm}^{-1}$  σε αντίστοιχη δόνηση μικρότερων μεταφωσφορικών δακτυλίων, όπως κυκλο-τρισφωσφορικών ( $\text{P}_3\text{O}_4^{3-}$ ). Η ταινία επίσης στους  $775\text{cm}^{-1}$  στα φάσματα των κρυσταλλικών φωσφορικών ενώσεων συνδέεται με τη συμμετρική δόνηση  $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$  αυτών των δομών.

Η επιπλέον προσθήκη  $\text{MgO}$  ( $x=0.60$ ) δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στο φάσμα της υάλου  $0.50\text{MgO}\cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$  ενώ όταν το ποσοστό του μαγνησίου αγγίζει την τιμή  $67\%\text{mol}$  τότε εμφανώς διακρίνονται δύο σημαντικές μεταβολές. Η πρώτη παρατηρείται στην περιοχή  $600-800\text{cm}^{-1}$  όπου η απορρόφηση εμφανίζεται ως μια ταινία με συχνότητα μεγίστου στους  $763\text{cm}^{-1}$ , ενώ η δεύτερη μεταβολή εμφανίζεται στην ταινία  $1297\text{cm}^{-1}$  η οποία μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες ( $1248\text{cm}^{-1}$ ) ενώ ταυτόχρονα πλαταίνει καθώς το ποσοστό του τροποποιητή συνεχώς αυξάνει. Και οι δύο παρατηρούμενες αλλαγές μπορούν να αποδοθούν στον συνεχή αποπολυμερισμό του φωσφορικού δικτυώματος καθώς το μήκος των αλυσίδων μειώνεται και δημιουργούνται συνεχώς τομές με τελικές ομάδες  $\text{PO}_3^{2-}$  έως μετασχηματιστούν σε πυροφωσφορικές διμερείς ομάδες  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Αποτέλεσμα είναι να παρατηρείται τελικά μόνο μια ταινία για την συμμετρική δόνηση των γεφυρών P-O-P των πυροφωσφορικών μονάδων (Εικόνα 4.7,  $x=0.67$  και  $0.75$ ) αλλά και μια μετατόπιση σε χαμηλότερες συχνότητες με μειωμένη ένταση στις ταινίες  $1297\text{cm}^{-1}$  των μεταφωσφορικών αλυσίδων. Η μείωση της έντασης δικαιολογείται από την σταδιακή μείωση του αριθμού αυτών των ομάδων με την αύξηση του  $x$ , ενώ η μετατόπιση οφείλεται στη μείωση του μήκους των αλυσίδων.

Πιο συγκεκριμένα, η ταινία αυτή οφείλεται σε δονήσεις έκτασης των φωσφορικών τετραέδρων με 2 NBOs των μεγάλου μήκους φωσφορικών αλυσίδων οπότε όταν ο βαθμός αποπολυμερισμού του φωσφορικού δικτυώματος αυξάνει και όλο και περισσότερα NBOs δημιουργούνται αναπτύσσοντας δεσμούς μεταξύ των P-O και των  $\text{Mg}^{2+}$ .

Η δημιουργία αυτών των δεσμών, έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνεται η γωνία  $\text{PO}_2$  των τετραέδρων οπότε και η αντίστοιχη ταινία να μετατοπίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος ενώ η αύξηση του πλάτους της μπορεί να αποδοθεί στην ανομοιογένεια που αναπτύσσεται στο περιβάλλον των NBOs [137]. Η μετατόπιση αυτή θα συνεχιστεί μέχρι και το φάσμα της υάλου  $0.75\text{MgO}\cdot 0.25\text{P}_2\text{O}_5$  όπου η εν λόγω ταινία τείνει να εξαφανιστεί μιας και οι αλυσίδες έχουν μετασχηματιστεί σε πυροφωσφορικές μονάδες.

Με την συνεχή αύξηση του μαγνησίου, οι αλλαγές στα φάσματα των υάλων  $0.70\text{MgO}\cdot 0.30\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $0.75\text{MgO}\cdot 0.25\text{P}_2\text{O}_5$  και  $0.80\text{MgO}\cdot 0.20\text{P}_2\text{O}_5$  είναι έντονες συγκριτικά με το φάσμα της

αρχικής μεταφωσφορικής υάλου γεγονός που αποδεικνύει την μεγάλη τροποποίηση της φωσφορικής δομής. Η ταινία ( $1248\text{cm}^{-1}$ ) που οφείλεται σε δονήσεις  $Q^2$  των μεταφωσφορικών αλυσίδων, όπως ειπώθηκε παραπάνω, μειώνεται σταδιακά για να εκλείψει οριστικά στην υάλο  $0.80\text{MgO}\cdot 0.20\text{P}_2\text{O}_5$ . Όμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και οι ταινίες των συμμετρικών και ασύμμετρων δονήσεων των γεφυρών P-Ø-P, οι οποίες σταδιακά μειώνονται σε ένταση εξαιτίας της συνεχόμενης περικοπής των φωσφορικών αλυσίδων για να εκλείψουν επίσης οριστικά από την υάλο  $0.80\text{MgO}\cdot 0.20\text{P}_2\text{O}_5$ .

Αντιθέτως, η ταινία στους  $1115\text{cm}^{-1}$  φαίνεται να αυξάνει σε ένταση καθώς, όπως είναι αναμενόμενο, όταν τα μήκη των αλυσίδων μειώνονται τότε όλο και περισσότερες τερματικές μονάδες  $\text{PO}_3^{2-}$  δημιουργούνται μέσα στη φωσφορική δομή η οποία καταλήγει να αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από διμερείς πυρο-φωσφορικές μονάδες  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Παρόλ' αυτά κι αυτή η ταινία απουσιάζει από το φάσμα της υάλου  $0.80\text{MgO}\cdot 0.20\text{P}_2\text{O}_5$  μιας και σ' αυτό εμφανίζονται πλέον μόνο οι χαρακτηριστικές συμμετρικές δονήσεις του ελεύθερου ιόντος  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $1040\text{cm}^{-1}$  και  $573\text{cm}^{-1}$ ) απόδειξη της ολοκληρωτικής τροποποίησης του φωσφορικού δικτυώματος που πλέον αποτελείται αποκλειστικά από τις ορθοφωσφορικές μονάδες των απομονωμένων τετραέδρων  $\text{PO}_4$ .

Για τα φάσματα υπερύθρου των υάλων του συστήματος  $\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  κι αναφορικά με την απόδοση των περισσότερων συχνοτήτων απορρόφησης και τις μεταβολές αυτών παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά όπως και στην περίπτωση των υάλων μαγνησίου. Συγκεκριμένα, στο φάσμα της υάλου  $0.50\text{CaO}\cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$  η απορρόφηση στην περιοχή  $600\text{-}800\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις  $\nu_s(\text{POP})$  των γεφυρών P-Ø-P ενώ στις ασύμμετρες δονήσεις  $\nu_{as}(\text{POP})$  των ίδιων μονάδων αποδίδεται και η απορρόφηση στους  $900\text{cm}^{-1}$ . Η ταινία στους  $1085\text{cm}^{-1}$  χαρακτηρίζει τις ασύμμετρες δονήσεις  $\nu_{as}(\text{PO}_3^{2-})$  των δεσμών P-O<sup>-</sup> στις τερματικές μονάδες  $\text{PO}_3^{2-}$  που βρίσκονται στα άκρα των μεταφωσφορικών και πολυφωσφορικών αλυσίδων ενώ η ταινία στους  $1297\text{cm}^{-1}$  χαρακτηρίζει τις ασύμμετρες δονήσεις  $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$  των φωσφορικών μονάδων  $Q^2$ . Ο ώμος  $\sim 1160\text{cm}^{-1}$  στις υψηλές συχνότητες των  $1085\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται, σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν και στο αντίστοιχο φάσμα της υάλου  $0.50\text{MgO}\cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$ , στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης  $\nu_s(\text{PO}_2^-)$  των φωσφορικών τετραέδρων  $Q^2$ . Ενδιαφέρον παρουσιάζει κι η εμφάνιση της ταινίας στους  $1000\text{cm}^{-1}$  που μπορεί να αποδοθεί στην ασύμμετρη δόνηση  $\nu_{as}(\text{POP})$  μεταφωσφορικών δακτυλίων ( $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ ) [138].

Παρά ταύτα στο φάσμα της υάλου  $0.50\text{CaO}\cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$ , υπάρχουν ορισμένες διαφοροποιήσεις από το αντίστοιχο φάσμα της υάλου μαγνησίου  $0.50\text{MgO}\cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$ . Βασική διαφοροποίηση αποτελεί το γεγονός ότι οι προαναφερθείσες ταινίες δόνησης των ίδιων φωσφορικών μονάδων, βρίσκονται σε χαμηλότερες συχνότητες στο φάσμα της υάλου  $0.50\text{CaO}\cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$  κι αυτό οφείλεται αποκλειστικά στη φύση του κατιόντος του τροποποιητή. Επιπλέον στο φάσμα της μεταφωσφορικής υάλου ασβεστίου εμφανίζεται ένας ώμος στους  $\sim 1320\text{cm}^{-1}$  στις υψηλές συχνότητες της ταινίας στους  $1297\text{cm}^{-1}$ . Ο ώμος αυτός σχετίζεται με δονήσεις  $\nu_{as}(\text{P}=\text{O})$  του διπλού δεσμού P=O. Οι μονάδες αυτές όπως και οι προαναφερθέντες μετα-φωσφορικοί δακτύλιοι  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  (ταινία στους  $1000\text{cm}^{-1}$ ) παραμένουν ακόμη μέσα στη δομή της φωσφορικής υάλου παρά το γεγονός ότι το ποσοστό

του τροποποιητή φτάνει το 50%. Η παρουσία τους ανιχνεύεται έως και το φάσμα της υάλου με ποσοστό 60%mol CaO όπου πλέον οι δακτύλιοι αυτοί διαρρηγνύονται με την έντονη δράση των κατιόντων του τροποποιητή.

Καθώς το ποσοστό σε CaO αυξάνει, οι μακριές μεταφωσφορικές αλυσίδες αποπολυμερίζονται και η μείωση του μήκους τους έχει ως συνέπεια την μεταβολή στις γωνίες PO<sub>2</sub> και P-O-P, όπως ειπώθηκε και προηγουμένως για την περίπτωση των υάλων μαγνησίου. Συνεπάγεται ότι αυτό μεταβάλλει και τις συχνότητες δονήσεων των μονάδων αυτών, όπως είναι οι ταινίες στους ~700cm<sup>-1</sup> και 900cm<sup>-1</sup>, προς χαμηλότερες (736cm<sup>-1</sup>) και υψηλότερες (920cm<sup>-1</sup>) συχνότητες αντίστοιχα. Για τον ίδιο λόγο εξαφανίζεται και η ταινία στους 1297cm<sup>-1</sup> όταν το ποσοστό του ασβεστίου αγγίζει την τιμή x=0.67. Η μείωση του μήκους των αλυσίδων έχει ως αποτέλεσμα και την εμφάνιση νέων ταινιών (1135cm<sup>-1</sup>) που οφείλονται σε μικρές φωσφορικές μονάδες που σχηματίζονται μέσα στην πυροφωσφορικής στοιχειομετρίας υάλο 0.67CaO·0.33P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Η παρουσία των πυρο-μονάδων θα συνεχιστεί και για την υάλο 0.70CaO·0.30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> κι όταν πια το x=0.72 στο αντίστοιχο φάσμα της υάλου παρατηρούνται λιγότερες ταινίες απορρόφησης (575cm<sup>-1</sup> και 1050cm<sup>-1</sup>) οι οποίες οφείλονται στα απομονωμένα τετράεδρα φωσφόρου Q<sup>0</sup>.

Η σύγκριση των φασμάτων υπερύθρου των φωσφορικών υάλων με μαγνήσιο και ασβέστιο οδηγεί στις ίδιες διαπιστώσεις που έγιναν και με την σύγκριση των φασμάτων Raman των ίδιων υάλων. Και στα φάσματα υπερύθρου φαίνεται η επίδραση του τροποποιητικού κατιόντος να είναι κρίσιμη ως προς τη θέση της ακριβούς συχνότητας μιας δόνησης των φωσφορικών μονάδων. Έτσι διαφορετικές συχνότητες εμφανίζουν τα φάσματα των υάλων με ασβέστιο σε σύγκριση με τα φάσματα των υάλων με μαγνήσιο παρά το γεγονός ότι χαρακτηρίζουν δονήσεις (συμμετρικές και ασύμμετρες) των ίδιων μονάδων. Τέτοια παραδείγματα αναφέρονται ακολούθως:

Οι ταινίες που οφείλονται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης ν<sub>as</sub>(POP) των γεφυρών P-O-P εμφανίζονται σε υψηλότερες συχνότητες για το μαγνήσιο (928cm<sup>-1</sup>) απ' ότι οι αντίστοιχες για το ασβέστιο (900cm<sup>-1</sup>) καθώς η υψηλότερη τιμή ισχύος του ηλεκτροστατικού πεδίου f του κατιόντος Mg<sup>2+</sup> οδηγεί σε μείωση της γωνίας PO<sub>2</sub>. Η μετατόπιση της ταινίας ν<sub>as</sub>(POP) σε υψηλότερες συχνότητες μπορεί να οφείλεται επίσης σε μείωση του μήκους των φωσφορικών αλυσίδων γεγονός, που όπως δείχνουν όλα τα άλλα αποτελέσματα, δεν φαίνεται να ισχύει για τις υάλους μαγνησίου.

Οι συμμετρικές δονήσεις ν<sub>s</sub>(PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) εμφανίζονται στους 1062cm<sup>-1</sup> όταν τροποποιητικό κατιόν είναι το Ca<sup>2+</sup> και στους 1150cm<sup>-1</sup> στην περίπτωση που αυτό είναι το Mg<sup>2+</sup>. Η μετατόπιση που παρατηρείται αποδίδεται στην διαφορετική ισχύ του ηλεκτροστατικού πεδίου f των δύο κατιόντων.

Η ταινία της ασύμμετρης δόνησης ν<sub>as</sub>(PO<sub>2</sub><sup>-</sup>), η οποία εμφανίζεται στους 1297cm<sup>-1</sup> και στα δύο φάσματα των υάλων μαγνησίου και ασβεστίου, σύμφωνα με τον Rousse [134], θα έπρεπε να εμφανίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες για το μαγνήσιο συγκριτικά με την αντίστοιχη συχνότητα του ασβεστίου εφόσον το ηλεκτροστατικό πεδίο του πρώτου είναι μεγαλύτερο από του δεύτερου. Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει διότι, όπως και στην περίπτωση των φασμάτων Raman, την συχνότητα της

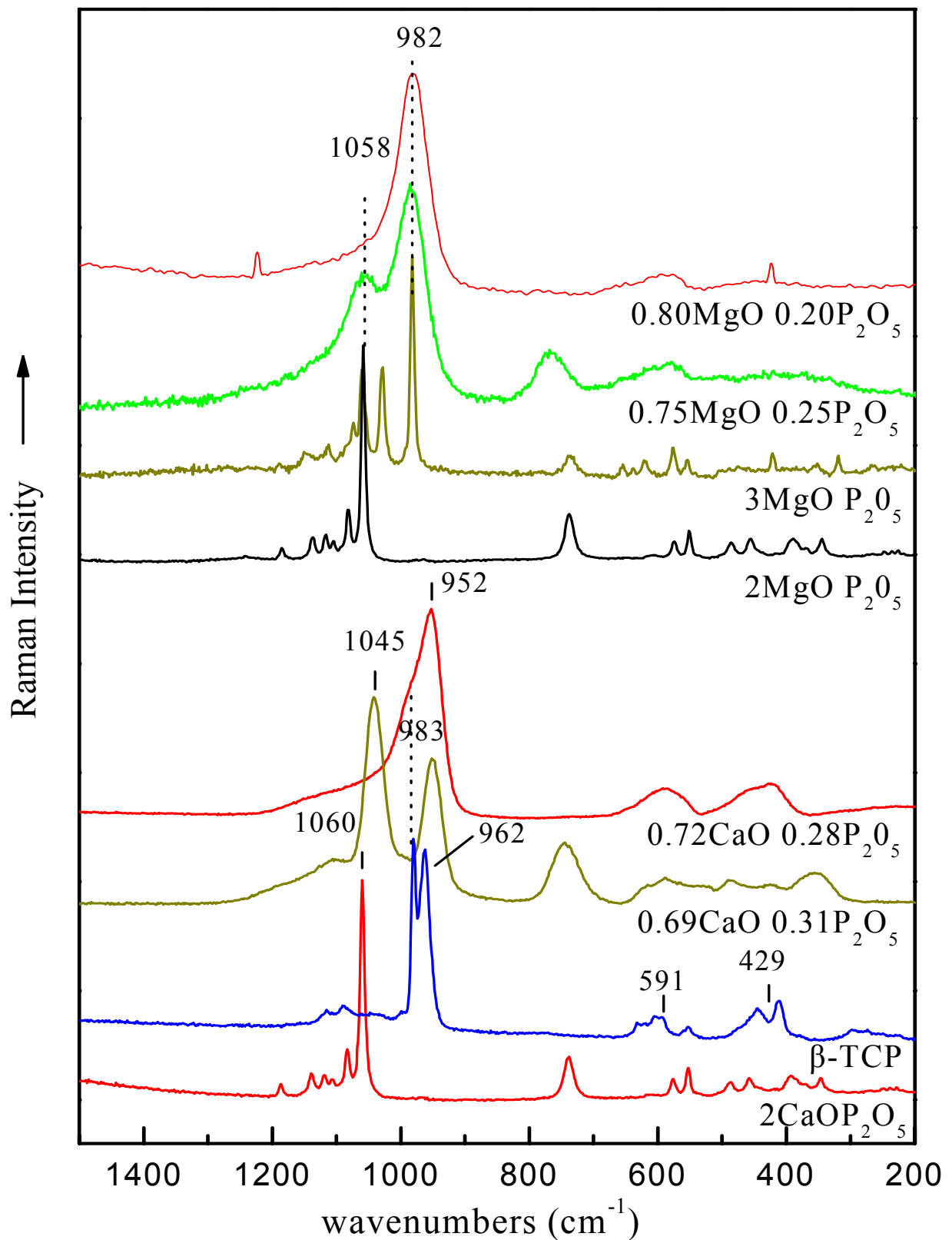
συγκεκριμένης ταινίας καθορίζει περισσότερο το μήκος των μεταφωσφορικών αλυσίδων που έχουν ληφθεί εκ των προτέρων ίδιες και για τις δύο υάλους. Επομένως η εμφάνιση της ταινίας αυτής στην ίδια συχνότητα και για τις δύο υάλους με το ίδιο  $x=0.50$  είναι ενδεικτικό για τον υψηλότερο βαθμό τροποποίησης της υάλου  $0.50\text{CaO}\cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$ .

Κλείνοντας την παραπάνω ανάλυση, από τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου γίνεται εκ νέου η διαπίστωση ότι το ασβέστιο τροποποιεί πιο γρήγορα το φωσφορικό πλέγμα απ' ότι το μαγνήσιο κι αυτό γίνεται περισσότερο ευδιάκριτο συγκρίνοντας τα μεταξύ τους φάσματα για την πύρο-στοιχειομετρία ( $x=0.67$ ) υάλου όπου το φάσμα του μαγνησίου εξακολουθεί να έχει ταινίες οφειλόμενες σε μεγαλύτερες φωσφορικές αλυσίδες έναντι του φάσματος του ασβεστίου που εμφανίζεται πιο ξεκάθαρο αποτελούμενο κυρίως από ταινίες των ομάδων με δύο φωσφορικά τετράεδρα.

### 4.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ RAMAN ΠΥΡΟ- ΚΑΙ ΟΡΘΟ-ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΚΑΙ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ΜΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΑΝΑΛΟΓΗΣ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑΣ

Είναι γνωστό ότι υπάρχει μια στενή σύνδεση μεταξύ των δομικών ομάδων από άτομα που υπάρχουν στο τήγμα και σχηματίζουν τα πολυπλοκότερα πολυανιόντα που αποτελούν τελικά την πολυμερική δομή μιας φωσφορικής υάλου. Η δομή ενός τήγματος μπορεί να μετασχηματιστεί κατά την διάρκεια της μεταβολής της θερμοκρασίας που συμβαίνει κατά την διαδικασία ψύξης του. Μεταβάλλοντας το ρυθμό ψύξης, είναι δυνατό στο τελικό στάδιο κοντά στην στερεοποίηση του τήγματος να παραχθεί είτε υάλος είτε κρυσταλλικό. Ιδιαίτερα στις φωσφορικές υάλους με υψηλό περιεχόμενο σε οξείδιο τροποποιητή (CaO ή MgO), εάν δεν χρησιμοποιηθεί υπερταχεία ψύξη, το τήγμα θα στερεοποιηθεί χωρίς να υαλοποιηθεί παράγοντας έτσι πολυκρυσταλλικές φάσεις. Υποθέτοντας ότι η δομή που παράγεται σε αυτή την περίπτωση είναι παρόμοια με αυτή της αντίστοιχης υάλου, είναι ενδιαφέρον να εξετάσουμε τη δομή των κρυσταλλικών ενώσεων που παράγονται ως αποτέλεσμα της αργής ψύξης του αρχικού τήγματος.

Στην Εικόνα 4.9, δείχνονται τα φάσματα των πυρο (2:1) και ορθο (3:1) φωσφορικών υάλων μαγνησίου και ασβεστίου, σε σύγκριση με τα κρυσταλλικά, αντίστοιχης στοιχειομετρίας που παράγονται με αργή ψύξη τημάτων υψηλής θερμοκρασίας. Όπως δείχνεται σ' αυτήν την εικόνα τα φάσματα των κρυσταλλικών 2:1 και 3:1 που παράγονται εμφανίζουν ταινίες κοντά στις συχνότητες που εμφανίζονται και οι ταινίες στις υάλους πλην όμως είναι οξύτερες και ισχυρής έντασης Raman, κάτι που αναμένεται για φάσματα κρυσταλλικών ενώσεων (στις υάλους ευρύτερη κατανομή μηκών δεσμών και γωνιών). Οι ομοιότητες των φασμάτων είναι ενδεικτικές της ύπαρξης παρόμοιας τάξης περιορισμένης έκτασης σε υάλους και αντίστοιχους κρυστάλλους. Οι μικρές μετατοπίσεις στις συχνότητες που παρατηρούνται στα φάσματα των φωσφορικών υάλων του ασβεστίου μπορεί να εξηγηθούν: α) ως αποτέλεσμα της μειωμένης επίδρασης των γειτόνων στις δονήσεις των δομικών ομάδων, σε αντίθεση με τους κρυστάλλους. Ανάλογη συμπεριφορά, σε εντονότερο επίπεδο, παρατηρείται ανάμεσα στα φάσματα υδατικών διαλυμάτων και αντίστοιχης στοιχειομετρίας στερεών ενώσεων [139] β) ως αποτέλεσμα της παρουσίας ποσότητας Al στην υάλο που προέρχεται από το χωνευτήρι της αλούμινας που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή των υάλων με ασβέστιο καθώς στην περίπτωση των υάλων αυτών απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες τήξεως (~1650°C). Από την σύγκριση των φασμάτων είναι σαφές ότι οι υάλοι και τα κρυσταλλικά, πυρο και ορθοφωσφορικής στοιχειομετρίας, αποτελούνται από παρόμοιες μονάδες. Οι λόγοι για τους οποίους σε αυτές τις κρυσταλλικές ενώσεις υπάρχουν δύο ή τρεις ταινίες στην ίδια περιοχή συχνοτήτων ενώ στις υάλους εμφανίζεται μια ταινία αναφέρονται αναλυτικά παρακάτω.



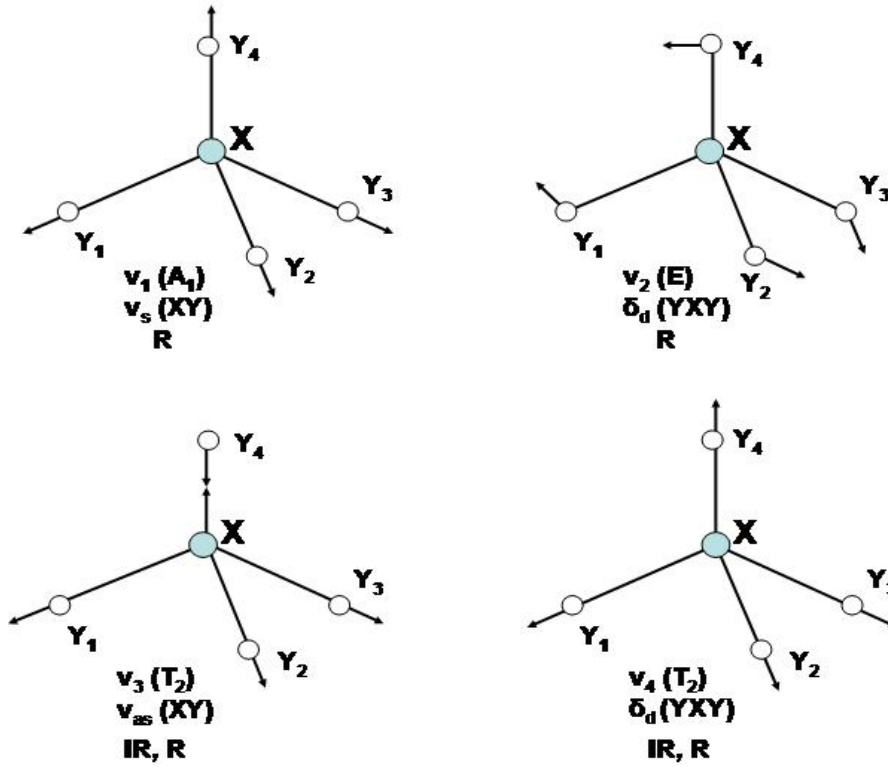
*Εικόνα 4.9.* Φάσματα Raman των φωσφορικών υάλων μαγνησίου και ασβεστίου με στοιχειομετρίες πυρο-και ορθο και των αντίστοιχων κρυσταλλικών τους που προέκυψαν με αργή ψύξη.

Για παράδειγμα το τήγμα του φωσφορικού ασβεστίου με στοιχειομετρία  $\sim$ ορθο κρυσταλλώνεται δίνοντας διπλή ταινία στην περιοχή όπου αναμένονται οι συμμετρικές δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων  $\text{PO}_4^{3-}$ , κάτι που συμβαίνει για την περίπτωση του κρυσταλλικού  $\beta$ -TCP ( $\beta$ -tricalcium phosphate). Οι συχνότητες που εμφανίζονται οι κορυφές των ταινιών είναι μετατοπισμένες ( $962$  και  $983\text{cm}^{-1}$ ) σε σχέση με αυτή της κύριας ταινίας στην ύαλο ( $952\text{cm}^{-1}$ ) και μάλλον συσχετίζονται περισσότερο με τον ώμο που αυτή παρουσιάζει στις υψηλές συχνότητες γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη του Al στο πλέγμα της ύαλου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Αντίθετα οι κρυσταλλικές ενώσεις με στοιχειομετρία  $2\text{MgOP}_2\text{O}_5$  και  $3\text{MgOP}_2\text{O}_5$  εμφανίζουν ταινίες στις ίδιες συχνότητες με αυτές των αντιστοιχών υάλων πιστοποιώντας και την παρουσία των πυρο- και ορθο φωσφορικών μονάδων στις αντίστοιχες δομές.

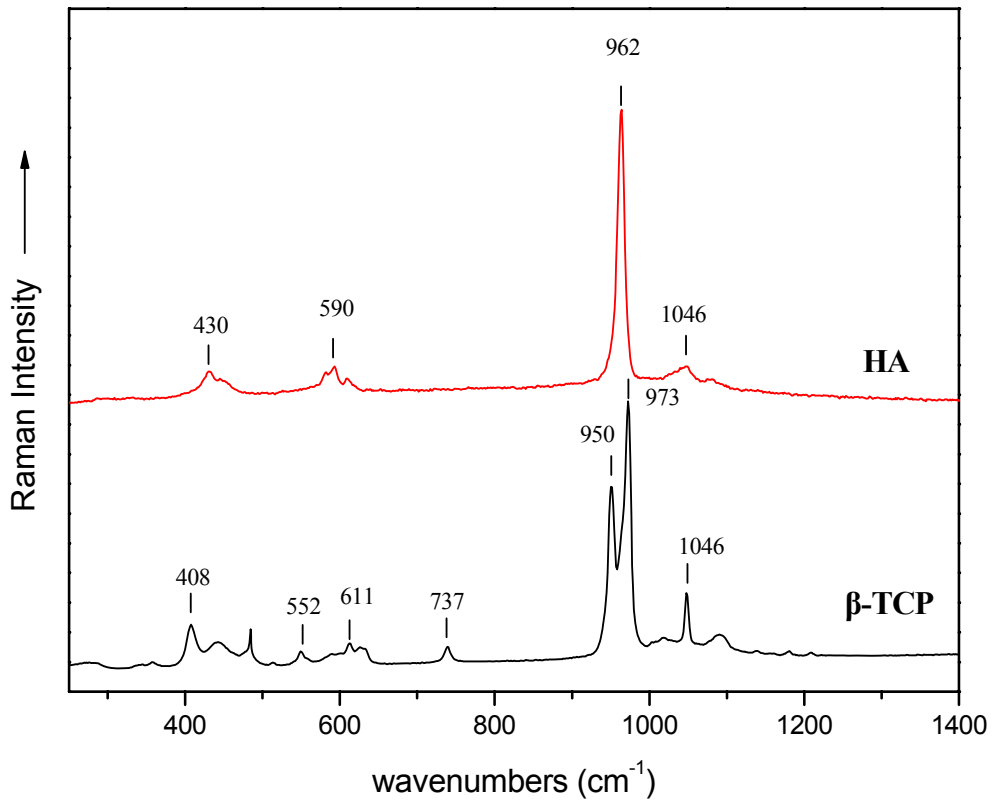
Πάντως ο κρυσταλλικός υδροξυαπατίτης που έχει μοναδιαία κυψελίδα με έξι τετράεδρα  $\text{PO}_4^{3-}$  παρουσιάζει μία μόνο ταινία (Εικόνα 4.10) όπως και η ύαλος-στους  $962\text{cm}^{-1}$  και έχει ενδιαφέρον να μελετηθεί το φάσμα του σε σύγκριση με αυτό του  $\beta$ -TCP, προκειμένου να κατανοηθούν καλύτερα τα αποτελέσματα της δομικής ανάλυσης των υάλων και της συσχέτισης των φασμάτων Raman υάλων και, αντίστοιχης στοιχειομετρίας, κρυσταλλικών ενώσεων. Ο κρυσταλλικός υδροξυαπατίτης (HA), έχει το φάσμα Raman που δείχνεται στην Εικόνα 4.11.

Γενικά, η θεωρία ομάδων προβλέπει ότι ένα κανονικό τετράεδρο  $\text{XY}_4$ , όπως είναι για παράδειγμα το  $\text{SiO}_4$ , έχει τέσσερις θεμελιώδεις δονήσεις  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  και  $\nu_4$ , οι οποίες παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 4.10 Από αυτές μόνο οι τριπλά εκφυλισμένες δονήσεις  $T_2$  είναι ενεργές στο υπέρυθρο. Η προσθήκη ενός οξειδίου MeO επιφέρει μείωση της συμμετρίας των τετραέδρων εξαιτίας της δημιουργίας αγεφύρωτων οξυγόνων. Όταν η ποσότητα του οξειδίου γίνει αρκετά μεγάλη ( $\text{MeO}/2\text{XY}_4$ ) τότε στατιστικά υπάρχει ένα αγεφύρωτο άτομο οξυγόνου για κάθε τετράεδρο. Η ομάδα σημείου τότε που αντιστοιχεί στη νέα τοπική δομή είναι  $C_{3v}$ , με αποτέλεσμα τη μερική άρση του εκφυλισμού των δονήσεων  $T_2$  ( $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ) και τη δημιουργία δύο νέων δονήσεων όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.6. Περαιτέρω προσθήκη οξειδίου αναμένεται να οδηγήσει στο σχηματισμό τετραέδρων με δύο αγεφύρωτα οξυγόνα με αποτέλεσμα περαιτέρω μείωση της τοπικής συμμετρίας και η ομάδα σημείου που περιγράφει πλέον την τοπική δομή είναι η  $C_{2v}$ .

Στην περίπτωση του φωσφόρου, είναι γνωστό ότι το απομονωμένο τετράεδρο  $\text{PO}_4^{3-}$  έχει συμμετρία  $T_d$ , και 15 δονητικούς τρόπους:  $A_1 + E + T_1 + 3T_2$ , όπου η συμμετρία E είναι διπλώς εκφυλισμένη και οι  $T_1$  και  $T_2$  είναι τριπλώς εκφυλισμένες. Οι συμμετρίες  $T_1$ , αντιστοιχούν σε ελεύθερες περιστροφές και οι τρόποι δόνησης που ανήκουν σε μια από τις συμμετρίες  $T_2$  οι οποίες αντιστοιχούν σε μεταφορές έχουν μηδενική συχνότητα. Οι υπόλοιπες 9 δονήσεις  $A_1 + E + 2T_2$ , έχουν μη μηδενική συχνότητα και λαμβάνονται ως μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της συμμετρίας  $T_d$ . Η δόνηση που αντιστοιχεί στην μη αναγώγιμη αναπαράσταση  $A_1$  αναφέρεται στην συμμετρική έκταση ( $\nu_1$ ) των δεσμών P-O στο τετράεδρο  $\text{PO}_4^{3-}$  και επομένως έχει την μεγαλύτερη ένταση στο φάσμα Raman του υδροξυαπατίτη. Η μια από τις τριπλώς εκφυλισμένες δονήσεις  $T_2$ , αντιστοιχεί στην



Εικόνα 4.10. Κανονικοί τρόποι δόνησης τετραεδρικής μονάδας  $XY_4$  συμμετρίας  $T_d$ . R: δόνηση ενεργή στο Raman, IR: δόνηση ενεργή στο υπέρυθρο.



Εικόνα 4.11. Φάσματα Raman του κρυσταλλικού  $\beta$ -TCP και υδροξυαπατίτη.



| <b>Πίνακας 4.6.</b> Πίνακας συσχετισμού των ομάδων συμμετρίας σημείου $T_d$ , $C_{3v}$ , και $C_{2v}$ . |               |                           |   |
|---|---------------|---------------------------|---|
| Δόνηση  | $T_d$         | $C_{3v}$                  | $C_{2v}$                                |
| $\nu_1$   | $A_1 (R)$     | $A_1 (R, IR)$             | $A_1 (R, IR)$                           |
| $\nu_2$   | $E (R)$       | $E (R, IR)$               | $A_1 (R, IR) + A_2 (R, IR)$             |
| $\nu_3, \nu_4$  | $T_2 (R, IR)$ | $A_1 (R, IR) + E (R, IR)$ | $A_1 (R, IR) + B_1 (R, IR) B_2 (R, IR)$ |

*R: δόνηση ενεργή στο Raman, IR: δόνηση ενεργή στο υπέρυθρο.*

ασύμμετρη δόνηση έκτασης ( $\nu_3$ ) που συμπεριλαμβάνει κίνηση και του ατόμου φωσφόρου, ενώ η άλλη  $T_2$  δόνηση και η τριπλώς εκφυλισμένη δόνηση συμμετρίας  $E$  αντιστοιχούν σε O-P-O παραμορφώσεις κάμψης του τετραέδρου ( $\nu_4$  και  $\nu_2$ ). Οι πειραματικές τιμές συχνοτήτων για το ελεύθερο ιόν  $PO_4^{3-}$  αναφέρονται στην βιβλιογραφία ήδη από τα παλαιότερα έτη [140]. Σύμφωνα με νεώτερα φασματοσκοπικά δεδομένα [141-143] από μετρήσεις στο Raman και στο υπέρυθρο για υδατικά διαλύματα, οι συχνότητες αυτές έχουν εντοπιστεί στις παρακάτω τιμές:  $\nu_1=938\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_2=420\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3=1017\text{cm}^{-1}$  και  $\nu_4=567\text{cm}^{-1}$ .

Σε ένα πολυπλοκότερο σύστημα συμμετρίας, όπως ένας ιοντικός κρύσταλλος που περιέχει τετράεδρα  $PO_4^{3-}$ , εμφανίζονται σημαντικές μετατοπίσεις όπως ο διαχωρισμός των ταινιών στο δονητικό φάσμα του ελεύθερου ιόντος  $PO_4^{3-}$  και οι οποίες αποδίδονται κυρίως σε δύο παράγοντες. Πρώτα το τοπικό κρυσταλλικό πεδίο της θέσης που δημιουργείται από τα γειτονικά ιόντα-η συμμετρία του οποίου είναι υποομάδα της συμμετρίας του πλέγματος και της μοριακής συμμετρίας του ιόντος  $PO_4^{3-}$  - διαταράσσει το ίδιο το φωσφορικό τετράεδρο, υποβιβάζοντας την συμμετρία του, με συνεπακόλουθο το διαχωρισμό των εκφυλισμένων του δονήσεων. Επιπλέον οι μεταβολές στις αποστάσεις δεσμών και στις γωνίες του τετραέδρου λόγω του τοπικού πεδίου της θέσης στην κυψελίδα δημιουργούν μεταβολές στις σταθερές επαναφοράς των δεσμών και μετατοπίζουν τις θέσεις συχνοτήτων στο φάσμα. Αυτή η επίδραση είναι γνωστή ως επίδραση συμμετρίας θέσης (site symmetry). Επίσης η αλληλεπίδραση (coupling) μεταξύ παρόμοιων τρόπων δόνησης, διαφορετικών αλλά ισοδυνάμων τετραέδρων παράγει συνδυαστικές διεγέρσεις της ομάδας  $PO_4^{3-}$  στην μοναδιαία κυψελίδα, οι οποίες σε συμφωνία με την συμμετρία ομάδας παραγόντων (factor group symmetry) του κρυστάλλου, έχει αποτέλεσμα περαιτέρω διαχωρισμό των συχνοτήτων σε σχέση με τους κανονικούς τρόπους δόνησης του ελεύθερου ιόντος. Έτσι οι δονήσεις του ελεύθερου ιόντος  $PO_4^{3-}$ , οι οποίες μετασχηματίζονται σύμφωνα με τις αναπαραστάσεις της ομάδας συμμετρίας θέσης, διαχωρίζονται και

λόγω της επίδρασης του πεδίου συσχέτισης, μετασχηματιζόμενες σύμφωνα και με τις αναπαραστάσεις της ομάδας παραγόντων του κρυστάλλου [144].

Σύμφωνα με τον Nakamoto [139], λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων, η συμμετρία ενός μορίου είναι γενικά χαμηλότερη στην κρυσταλλική κατάσταση από ότι στην αέρια (απομονωμένη) κατάσταση. Αυτή η αλλαγή στην συμμετρία είναι δυνατό να διαχωρίσει τις εκφυλισμένες δονήσεις και να ενεργοποιήσει ανενεργές δονήσεις στο υπέρυθρο και στο Raman. Επιπλέον τα φάσματα που λαμβάνονται από τα κρυσταλλικά στερεά υφίστανται δονήσεις πλέγματος (lattice modes), δονήσεις που οφείλονται σε μεταφορικές και περιστροφικές κινήσεις ενός μορίου στην κρυσταλλική κατάσταση. Αν και συνήθως οι δονήσεις αυτές εμφανίζονται σε συχνότητες μικρότερες των  $300\text{cm}^{-1}$ , μπορούν όμως να εμφανιστούν και σε περιοχή υψηλών συχνοτήτων ως ταινίες συνδυασμού με τις εσωτερικές δονήσεις των μορίων. Σύμφωνα με τον Hanford, οι δονήσεις ενός μορίου στην κρυσταλλική κατάσταση εξαρτώνται από νέους κανόνες επιλογής που παράγονται από την συμμετρία θέσης (site symmetry) - μια τοπική συμμετρία γύρω από το κ.β. του μορίου στην μοναδιαία κυψελίδα. Η συμμετρία θέσης μπορεί προσδιοριστεί με την χρήση των δύο παρακάτω συνθηκών: 1) η συμμετρία θέσης πρέπει να είναι υποομάδα και της ομάδας χώρου του κρυστάλλου (space group) και της ομάδας σημείου του απομονωμένου μορίου (point group). Ο αριθμός των ισοδύναμων θέσεων πρέπει να είναι ίσος προς τον αριθμό των μορίων στην μοναδιαία κυψελίδα. Ο Hanford παρήγαγε ένα ολοκληρωμένο πίνακα που απεικονίζει τις πιθανές συμμετρίες θέσης και τον αριθμό των ισοδύναμων θέσεων για 230 ομάδες χώρου. Μια περισσότερο ολοκληρωμένη ανάλυση που εμπεριέχει και τις δονήσεις του πλέγματος μπορεί να γίνει με την μέθοδο της ανάλυσης παραγόντων σημείου (factor group analysis) που αναπτύχθηκε από τους Bhagavantam and Venkatarayudu. Στην μέθοδο αυτή θεωρούνται όλες τις κανονικές δονήσεις (normal vibrations) για ένα ολικό πλέγμα Bravais. Είναι πιθανό να εξαχθούν οι 230 ομάδες χώρου συνδυάζοντας πράξεις συμμετρίας των 32 ομάδων σημείου με άλλες πράξεις συμμετρίας όπως η καθαρή μεταφορά, περιστροφή περί κοχλιωτό άξονα (screw axis-περιστροφή και μεταφορά) και επίπεδο ολίσθησης ανάκλασης (glide plane reflection-μεταφορά και ανάκλαση). Αν θεωρηθεί ότι οι μεταφορές, οι οποίες μεταφέρουν ένα σημείο από μια μοναδιαία κυψελίδα σε ένα ισοδύναμο σημείο σε μια άλλη κυψελίδα, ως ταυτότητα τότε καθορίζονται οι 230 ομάδες παραγόντων, οι οποίες είναι υποομάδες των αντιστοιχών ομάδων χώρου. Αν η κυψελίδα Bravais περιέχει ένα αριθμό ατόμων, π.χ. 10, τότε αυτή θα έχει  $3 \times 10 - 3 = 27$  κανονικές δονήσεις καθώς αφαιρούνται οι τρεις κινήσεις μεταφοράς της κυψελίδας (acoustic modes). Αυτές οι 27 δονήσεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε διάφορες ομάδες συμμετρίας της ομάδας παραγόντων με μια μεθοδολογία αντίστοιχη αυτής που λαμβάνει χώρα για τις εσωτερικές δονήσεις των μορίων. Ο υδροξυαπατίτης κρυσταλλώνεται με ομάδα συμμετρίας χώρου  $P6_3/m$  και η μοναδιαία κυψελίδα του περιέχει έξι (6) τετράεδρα  $\text{PO}_4^{3-}$ . Λαμβάνοντας υπόψη ότι κάθε τετράεδρο συνεισφέρει με εννέα (9) εσωτερικές δονήσεις, αναμένονται 54 δονήσεις οι οποίες διαχωρίζονται από το κρυσταλλικό πεδίο του ΗΑ όπως δείχνονται στον Πίνακα 4.7.

Η συμμετρία θέσης  $C_1$  αυξάνει τον εκφυλισμό της διπλώς εκφυλισμένης δόνησης  $\nu_2$  και των τριπλώς εκφυλισμένων δονήσεων  $\nu_3$  και  $\nu_4$  του τετραέδρου και οδηγεί σε 6 ταυτόσημες ομάδες εννέα διαφορετικών συχνοτήτων [145]. Η συμμετρία θέσης παραγόντων  $C_6$ , επιπλέον διαχωρίζει κάθε μια από αυτές τις συχνότητες όπως δείχνεται στην 5<sup>η</sup> στήλη του Πίνακα αυτού.

| <b>Πίνακας 4.7.</b> Ανάλυση παραγόντων σημείου (factor group analysis) ( $C_6$ ) των εσωτερικών δονήσεων των τετραέδρων $PO_4^{3-}$ στο $HA^{RI}$ . |                                   |   |   |   |
|---|-----------------------------------|---|---|---|
| <b>Ελεύθερο τετραέδρο <math>PO_4^{3-}</math></b>  |                                   | <b>Τετραέδρα <math>PO_4^{3-}</math> στον κρυσταλλικό ΗΑ</b> |   |   |
| <b>Εσωτερικές δονήσεις</b>  | <b><math>T_d</math> συμμετρία</b> | <b>Αριθμός δονήσεων</b>                                     | <b><math>C_1</math> συμμετρία θέσης (site symmetry)</b> | <b><math>C_{3v}</math> συμμετρία παραγόντων σημείου (factor group symmetry)</b> |
| $\nu_1$   | $A_1^R$                           | 6   | $6(A^{RI})$   | $A^{RI}+B^0+E_I^{RI}+E_2^R$   |
| $\nu_2$   | $E^R$                             | 12  | $6(2A^{RI})$  | $2A^{RI}+2B^0+2E_I^{RI}+2E_2^R$   |
| $\nu_3$   | $T_2^{RI}$                        | 18  | $6(3A^{RI})$  | $3A^{RI}+3B^0+3E_I^{RI}+3E_2^R$   |
| $\nu_4$   | $T_2^{RI}$                        | 18  | $6(3A^{RI})$  | $3A^{RI}+3B^0+3E_I^{RI}+3E_2^R$   |

*R=ενεργή κατά Raman, RI= ενεργή κατά Raman και IR, 0=ανεργή*

Αποτέλεσμα της επίδρασης των παραπάνω αναφερομένων παραγόντων είναι το φάσμα Raman του κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη να εμφανίζει μεγαλύτερο αριθμό ταινιών αντί της μιας χαρακτηριστικής συχνότητας του ελεύθερου ιόντος  $PO_4^{3-}$ . Στην Εικόνα 4.11 παρατηρούνται αυτές οι ταινίες σε κοντινές συχνότητες αυτής του ελευθέρου ιόντος ( δεν δείχνεται η όλως συμμετρική δόνηση έκτασης ( $\nu_1$ ) στους  $962\text{cm}^{-1}$ ). Στην Εικόνα 4.12 δείχνονται περιοχές του φάσματος σε μεγέθυνση όπου και παρατηρούνται οι ταινίες που αποδίδονται σύμφωνα με την βιβλιογραφία [145-150]:

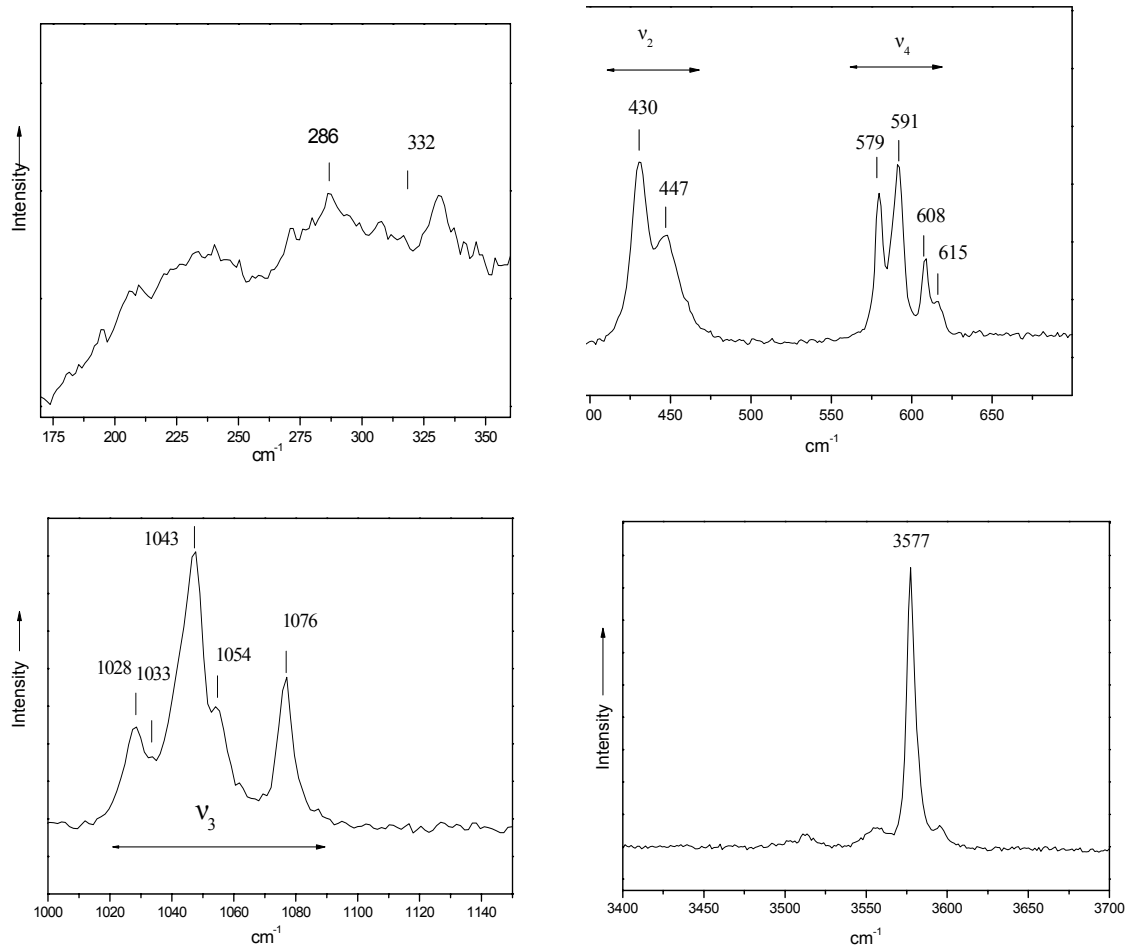
α) στην περιοχή συχνοτήτων κάτω από τους  $350\text{cm}^{-1}$ , παρατηρούνται ταινίες που αποδίδονται σε τρόπους δόνησης με χαρακτήρα μεταφοράς που συμπεριλαμβάνουν τα υποπλέγματα των ιόντων  $Ca^{2+}$  και  $PO_4^{3-}$ , όπως και librational modes των ομάδων  $PO_4^{3-}$ .

β) στην περιοχή  $350-650\text{cm}^{-1}$  παρατηρούνται ταινίες στους  $447$  και  $430\text{cm}^{-1}$  που οφείλονται στην διπλώς εκφυλισμένη δόνηση ( $\nu_2$ ) των τετραέδρων  $PO_4$  (δεσμός O-P-O ). Επίσης οι ταινίες  $579$ ,  $591$ ,  $608$  και  $615\text{cm}^{-1}$ , που οφείλονται στην τριπλώς εκφυλισμένη δόνηση ( $\nu_4$ ) των τετραέδρων  $PO_4$  (δεσμός O-P-O ).

γ) στην περιοχή  $1000-1150\text{cm}^{-1}$  όπου παρατηρούνται οι τριπλώς εκφυλισμένες ασύμμετρες δονήσεις ( $\nu_3$ ) των τετραέδρων  $PO_4$  (δεσμός P-O).

δ) στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων, όπου παρατηρείται στους  $3577\text{cm}^{-1}$ , η δόνηση έκτασης O-H των υδροξυλίων του πλέγματος του υδροξυαπατίτη.

Από την άλλη μεριά είναι γνωστό ότι η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού  $\beta$ -TCP



**Εικόνα 4.12.** Φάσμα Raman κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη (HA) σε διάφορες περιοχές συχνοτήτων

αποτελείται από 42 τετράεδρα  $\text{PO}_4^{3-}$  ενώ του HA μόλις από 6 τετράεδρα επομένως είναι αυτονόητο ότι μια τέτοια διαφορά μεγέθους οδηγεί σε ανάλογες διαφοροποιήσεις των εσωτερικών δονήσεων των τετραέδρων  $\text{PO}_4^{3-}$  που προκύπτουν από τον διαφορετικό βαθμό πολυπλοκότητας των αντίστοιχων κρυσταλλικών δομών. Καθώς ο αριθμός των φωσφορικών τετραέδρων της μοναδιαίας κυψελίδας του  $\beta$ -TCP είναι επτά φορές μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο αριθμό του HA, αναμένεται ότι ο αριθμός των εσωτερικών δονήσεων (των οποίων οι συχνότητες μετατοπίζονται ελαφρώς εξαιτίας των φαινομένων συσχετισμού) θα είναι μεγαλύτερος για το  $\beta$ -TCP [145].

Επιπλέον ενώ και τα 6 τετράεδρα του HA είναι κρυσταλλογραφικά ισοδύναμα, στη μοναδιαία κυψελίδα του  $\beta$ -TCP υπάρχουν 3 τετράεδρα τα οποία δεν είναι ισοδύναμα. Ως συνέπεια αυτού είναι οι διαφοροποιήσεις στα μήκη και τις γωνίες των εσωτερικών δεσμών κι επομένως το εύρος των συχνοτήτων Raman για τις δύο αυτές δομές να διαφέρει αρκετά όπως για παράδειγμα συμβαίνει με την κορυφή των συμμετρικών δονήσεων P-O. Για την ακρίβεια ενώ ο HA εμφανίζει μια κορυφή με συχνότητα  $\nu_1=962\text{cm}^{-1}$ , το  $\beta$ -TCP εμφανίζει στην ίδια περιοχή δύο κορυφές κι έναν ώμο. (Εικόνα 4.11). Παρόμοιες διαφορές παρουσιάζονται και στις υπόλοιπες κορυφές που προκύπτουν από τη διπλά

εκφυλισμένη  $\nu_2$  και την τριπλά εκφυλισμένη  $\nu_4$ . Παρόλο που το φάσμα συχνοτήτων είναι περίπου το ίδιο για το  $\beta$ -TCP το εύρος συχνοτήτων για την  $\nu_2$  είναι  $370\text{-}505\text{cm}^{-1}$  και για την  $\nu_4$  είναι  $530\text{-}645\text{cm}^{-1}$ . Δηλαδή οι κορυφές  $\nu_2$  και  $\nu_4$  διαχωρίζονται από ένα διάστημα συχνοτήτων που για τον HA είναι  $\sim 120\text{cm}^{-1}$  ενώ για το  $\beta$ -TCP είναι  $\sim 55\text{cm}^{-1}$ . Στον Πίνακα 4.8 δείχνονται οι αναμενόμενες δονήσεις για τα δομικά τετράεδρα του  $\text{PO}_4^{3-}$  όπως προκύπτει με ανάλυση της ομάδας παραγόντων για το  $\beta$ -TCP.

**Πίνακας 4.8.** Ανάλυση παραγόντων σημείου (factor group analysis) ( $C_{3v}$ ) των εσωτερικών δονήσεων των τετραέδρων  $\text{PO}_4^{3-}$  στο  $\beta$ -TCP.

| Ελεύθερο τετράεδρο $\text{PO}_4^{3-}$ |              | Τετράεδρα $\text{PO}_4^{3-}$ στο $\beta$ -TCP |                                    |   |
|---------------------------------------|--------------|---|------------------------------------|---|
| Εσωτερικές δονήσεις                   | Td συμμετρία | Αριθμός δονήσεων $\nu$                        | C1 συμμετρία θέσης (site symmetry) | $C_{3v}$ συμμετρία παραγόντων σημείου (factor group symmetry) |
| $\nu_1$                               | $A_1^R$      | 42  | 42 ( $A^{RI}$ )                    | $7A_1^{RI}+7A_2^0+14E^{RI}$                                   |
| $\nu_2$                               | $E^R$        | 84  | 42( $2A^{RI}$ )                    | $14A_1^{RI}+14A_2^0+28E^{RI}$                                 |
| $\nu_3$                               | $T_2^{RI}$   | 126   | 42( $3A^{RI}$ )                    | $21A_1^{RI}+21A_2^0+42E^{RI}$                                 |
| $\nu_4$                               | $T_2^{RI}$   | 126   | 42( $3A^{RI}$ )                    | $21A_1^{RI}+21A_2^0+42E^{RI}$                                 |

*R=ενεργή κατά Raman, RI= ενεργή κατά Raman και IR, 0=ανενεργή*

#### 4.4. ΕΠΑΓΟΜΕΝΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΜΕ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ΓΙΑ $x=0,50, 0,67, 0,72$ .

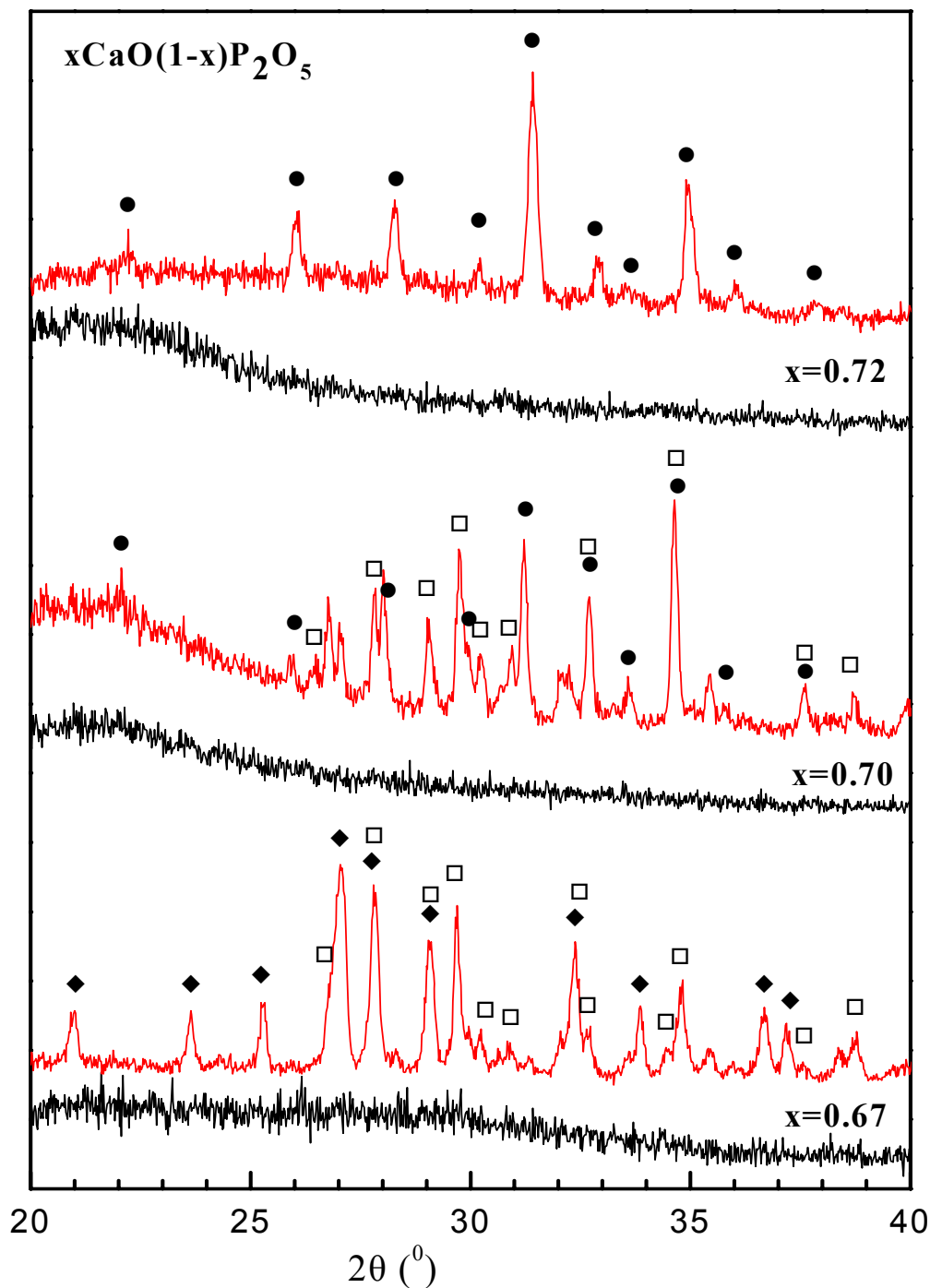
Η παρασκευή φωσφορικών υάλων ασβεστίου με κλάσμα  $Ca/P > 1.2$  και ιδιαίτερα στην περιοχή συστάσεων πυρο- και ορθο- στοιχειομετρίας είναι σημαντική καθώς η κρυστάλλωση αυτών των υάλων μπορεί λογικά να οδηγήσει σε υαλοκεραμικά που περιέχουν βιοενεργές ή βιοαποικοδομούμενες κρυσταλλικές φάσεις όπως είναι ο υδροξυαπατίτης, το  $\beta$ -TCP (tricalcium phosphate  $Ca_3(PO_4)_2$ ) και το  $\alpha, \beta$ -DCP (dicalcium phosphate:  $Ca_2P_2O_7$ ). Πιο συγκεκριμένα, το  $\beta$ -TCP είναι η καθαρή ορθοφωσφορική δομή της στοιχειομετρικής σύστασης  $Ca_3(PO_4)_2$ , σταθερή κάτω των  $1180^\circ C$ , κατάλληλη να χρησιμοποιηθεί ως βιοκεραμικό εξαιτίας της χημικής της σταθερότητας, της μηχανικής αντοχής και της βιοαπορρόφησης που παρουσιάζει [151]. Η ιδιαιτερότητα του  $\beta$ -TCP έγκειται στο ότι αυτό το είδος βιοκεραμικού έχει την τάση να δένεται απευθείας με το οστό χωρίς την μεσολάβηση απατίτη στην ενδοεπιφάνεια εμφυτεύματος/οστού. Επιπλέον, τα κεραμικά ασβεστίου-φωσφόρου που περιέχουν την  $\beta$ -DCP φάση αναφέρονται ως φορείς φαρμάκων εξαιτίας της βιοενεργότητας που εμφανίζουν [152].

Μέχρι σήμερα η σύνθεση δυαδικών υάλων και υαλοκεραμικών ασβεστίου-φωσφόρου με κλάσμα  $Ca/P$  άνω της τιμής 1.2 δεν ήταν δυνατή χωρίς την προσθήκη μιας στοιχειώδους ποσότητας άλλων οξειδίων όπως  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$  και  $ZrO_2$ . Τα υαλοκεραμικά όμως που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία προέκυψαν έπειτα από την κρυστάλλωση των υάλων ασβεστίου με υψηλό κλάσμα  $Ca/P$  (~2 και 3) ενώ υπενθυμίζεται ότι στον φυσικό απατίτη των οστών το αντίστοιχο κλάσμα είναι κοντά στο 2. Η ειδική θερμική κατεργασία που οδήγησε στην κρυστάλλωση των υάλων, αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 3.3. Οι υάλιοι ασβεστίου με  $x=0,67, 0,70$  και  $0,72$  όπως και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά που προέκυψαν έπειτα από τη θερμική επεξεργασία, δείχνονται στην Εικόνα 4.13.

Τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης των τριών υάλων, πριν από τη θερμική επεξεργασία, δεν δείχνουν χαρακτηριστικές ανακλάσεις οι οποίες να οφείλονται στο σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων, επιβεβαιώνοντας τα δεδομένα των δονητικών φασμάτων που ήταν ενδεικτικά άμορφων υλικών. Αντιθέτως, τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X, μετά από τη θερμική επεξεργασία δείχνουν ότι οι υάλιοι έχουν κρυσταλλωθεί σε διάφορες φάσεις, σχηματίζοντας υαλοκεραμικά.

Συγκεκριμένα, το διάγραμμα της υάλου  $0,72CaO \cdot 0,28P_2O_5$  εμφανίζει κορυφές περίθλασης οι οποίες φέρουν δείκτες  $hkl$  του  $\beta$ -TCP, δηλ.  $\beta$ -tricalcium phosphate ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) γεγονός που επιβεβαιώνει την ανάπτυξη μιας μονοκρυσταλλικής φάσης στην υαλώδη μήτρα. Παράλληλα το ακτινογράφημα της θερμικά επεξεργασμένης υάλου με  $x=0,70$  αποτελείται από τις αντίστοιχο ακτινογράφημα εμφανίζει τις φάσεις  $\alpha$ -DCP και  $\beta$ -DCP.

Συμπερασματικά, τα δεδομένα της ανάλυσης και ταυτοποίησης των κορυφών ανάκλασης των ακτινογραφημάτων της Εικόνας 4.13 των υάλων μετά την θερμική τους επεξεργασία οδηγούν στην ανίχνευση συγκεκριμένων κρυσταλλικών φάσεων. Οι κρυσταλλικές αυτές φάσεις για τις δεδομένες συστάσεις διαφέρουν, πλην όμως, αναμένονται με βάση τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman, αφού είναι οι ίδιες που αναπτύσσονται μετασχηματίζοντας την υαλώδη μήτρα όταν το τήγμα



**Εικόνα 4.13.** Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υάλων του συστήματος  $x\text{CaO} (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $0.67 \leq x \leq 0.72$  πριν (μαύρο) και μετά (κόκκινο) τη θερμική τους επεξεργασία.  $\alpha$ -DCP- (♦),  $\beta$ -DCP-(□) και  $\beta$ -TCP-(●).

ψύχεται αργά ώστε να κρυσταλλωθεί. Σε όλες τις κρυσταλλικές μορφές που παρατηρήθηκαν πάντως φαίνεται ότι η υαλώδη μήτρα και τα κρυσταλλικά που προκύπτουν αποτελούνται κυρίως από απομονωμένες πυρο ( $P_2O_7^{4-}$ ) για  $x=0.67$  και ορθο ( $PO_4^{3-}$ ) μονάδες για  $x=0.70$  και  $x=0.72$ .



## 4.5. ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ (MD)

---

### 4.5.1 Υπολογισμός φορτίων και καθορισμός συναρτήσεων δυναμικού

Στην παρούσα διατριβή οι προσομοιώσεις της μοριακής δυναμικής πραγματοποιήθηκαν με μοναδικό σκοπό να γίνει μεγαλύτερη εμβάθυνση στη δομή των φωσφορικών υάλων με υψηλό ποσοστό Ca και Mg. Έως σήμερα, καμία εργασία δεν έχει δημοσιευτεί που να περιγράφει το πεδίο δυνάμεων μέσα σε φωσφορικές υάλους με μαγνήσιο ενώ για την περίπτωση του δεσμού Mg-O προηγούμενες μελέτες δίνουν διαφόρους αριθμούς σύνταξης από 4 έως 6 [153-158].

Η επιλογή του πεδίου δυνάμεων ήταν εξαιρετικά κρίσιμη καθώς τα πραγματικά φορτία με τα αντίστοιχα επισυναπτόμενα δυναμικά *δύο σωμάτων* δεν μπορούσαν να αναπαράγουν τα πειραματικά δομικά χαρακτηριστικά των φωσφορικών υάλων καθώς και του περιβάλλοντος των ατόμων φωσφόρου γενικότερα.

Ένα από τα βασικά προβλήματα ήταν η δημιουργία ενός μοντέλου για το δυναμικό υπό το οποίο αλληλεπιδρούν τα ιόντα. Προς επίλυση του προβλήματος συγκεντρώθηκαν από τη βιβλιογραφία εκείνες οι κρυσταλλικές ενώσεις που βασίζονται σε Mg, Ca, P και O (Πίνακας 4.9) και έχουν την ίδια στοιχειομετρία με τα υπό μελέτη υαλώδη συστήματα. Οι κρυσταλλικές αυτές ενώσεις απατώνται στη φύση και αναφορικά με την τοπική ατομική δομή ομοιάζουν της δομής των υάλων. Τα δυναμικά αλληλεπίδρασης των ατόμων μέσα σ' αυτές τις ενώσεις είναι τέτοια ώστε στις αποστάσεις που βρίσκονται τα άτομα να δίνουν εκ φύσεως δομές που ισορροπούν.

Ωστόσο, για να παραχθούν τα εν λόγω δυναμικά θα πρέπει να γνωστοποιηθούν οι δυνάμεις Coulomb καθώς και οι δυνάμεις που οφείλονται στους χημικούς δεσμούς. Εάν θεωρηθεί ότι είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων στις υάλους τότε είναι δυνατόν να βρεθούν και οι παράμετροι κάποιου μοντέλου δυναμικού που να περιγράφει την αλληλεπίδραση των ιόντων (πέρα από το ηλεκτροστατικό δυναμικό) και το οποίο θα παρουσιάζει, για τις μορφές των φυσικών κρυστάλλων, δομές χαμηλής ενέργειας.

Η έναρξη των προσομοιώσεων της μοριακής δυναμικής έγινε με τον απαραίτητο υπολογισμό των φορτίων που έχει το κάθε άτομο σε μια κοντινή του σφαίρα κι αυτό ήταν δυνατόν να επιτευχθεί μέσω κβαντομηχανικών υπολογισμών πάνω στις περιοδικές κρυσταλλικές ενώσεις. Αυτοί οι ab-initio κβαντομηχανικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια έτοιμων προγραμμάτων όπως το υπολογιστικό πακέτο CRYSTAL92 [159] που επιλέχθηκε τελικά να χρησιμοποιηθεί. Το πακέτο αυτό θέτει σε εφαρμογή την RHF LCAO (Restricted Hartree Fock) μέθοδο, η οποία επιλύει τις μη γραμμικές κυματοσυναρτήσεις υπό τις προϋποθέσεις ότι κάθε άτομο υπόκειται σε ένα συνολικό πεδίο που δημιουργούν όλα μαζί τα υπόλοιπα άτομα κι ότι τα spin των ηλεκτρονίων βρίσκονται ανά

ζεύγη (άνω και κάτω). Το τελευταίο δεν ισχύει στην περίπτωση της UHF LCAO (Unrestricted Hartree Fock) μέθοδο όπου τα spin των ηλεκτρονίων αφήνονται ελεύθερα κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων γεγονός που δυσκολεύει τους υπολογισμούς και γι' αυτό δεν επιλέχθηκε στην παρούσα εργασία. Με τη μέθοδο RHF αποδίδονται οι τιμές των ενεργών ιοντικών φορτίων των ατόμων μέσα στις κρυσταλλικές δομές Mg-P-O και Ca-P-O.

Για ορισμένες ενώσεις όμως οι υπολογισμοί γίνανε με τη χρήση του μοντέλου CASTEP [159-160]. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτού σχετικά με το τελικό ενεργό φορτίο δεν συμφωνούν, ούτε με αυτά που προκύπτουν από τη μέθοδο RHF, ούτε με τη βιβλιογραφία, κι αυτό γιατί πιθανότατα η DFT (Density Functional Theory) θεωρία που χρησιμοποιεί είναι ανεπαρκής για να περιγράψει ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις όπως είναι οι δυνάμεις Van der Waals ή τα σφαιρικά δυναμικά. Γενικότερα, η Density Functional Theory αφορά την πυκνότητα των ηλεκτρονίων και είναι πιο χρήσιμη στα μέταλλα.

Οι ενώσεις των  $Mg_3(PO_4)_2$ , όπως αναφέρεται από τους Berthet et al. [161], Jaulmes et al. [162] και Nord et al. [163], του  $Mg_2P_2O_7$  (Lukaszewicz [164] και Calvo [165]) και  $Mg_2P_4O_{12}$  (Nord et al. [166]), χρησιμοποιήθηκαν ως εισαγωγή των δεδομένων στα προαναφερθέντα προγράμματα. Η εισαγωγή των δεδομένων για τα συστήματα του ασβεστίου βασίστηκε στις ενώσεις των  $Ca_3P_2O_6$ , (Roux et al. [167]),  $Ca_2P_2O_7$  (Boudin et al. [168]),  $CaP_2O_6$ , (Rothammel et al. [169] και Schneider et al. [170]). Ειδικότερα για την περίπτωση του προγράμματος CRYSTAL92 προκειμένου να αποφευχθεί η εξάρτηση των αποτελεσμάτων από την παρουσία των ψευδοδυναμικών, χρησιμοποιήθηκαν οι STO-6G θεμελιώδεις συναρτήσεις του Pople, οι οποίες περιορίζουν τις πιθανές κινήσεις των ηλεκτρονίων κι έτσι καθορίζονται ακριβώς τα τροχιακά στα οποία ανήκουν. Αυτό δίνει μια γενική εικόνα για το κάθε άτομο και καθορίζει ακριβώς το δυναμικό που αυτό δημιουργεί στο σύνολό του χωρίς να αντιμετωπίζει τον πυρήνα με τα εσωτερικά ηλεκτρόνια ως ένα (ψευδοδυναμικό).

Τα υπολογισμένα ιοντικά φορτία σε ορισμένες ενώσεις, όπως αναφέρεται στην ανάλυση του Mulliken, εμφανίζουν μια μέγιστη απόκλιση της τάξης των  $0.2e$  τόσο για τα μη-ισοδύναμα άτομα οξυγόνου όσο και για άλλους τύπους ατόμων με αποτέλεσμα να επιτρέπεται η χρήση ενός όμοιου φορτίου για όλα τα άτομα του ίδιου τύπου. Με βάση τα παραπάνω, οι μέσοι όροι των διαφόρων ιοντικών φορτίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.9. Οι τιμές για το οξυγόνο συμφωνούν με αυτές των υπολοίπων φωσφορικών υάλων, ενώ οι τιμές για τα κατιόντα φωσφόρου, ασβεστίου και μαγνησίου βρίσκονται κοντά στις τιμές που αναφέρονται από τους συγγραφείς [171,172]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα άτομα οξυγόνου στα κρυσταλλικά συστήματα δεν βρίσκονται σε τέλεια τετραεδρική σύνταξη γύρω από τον φώσφορο κι αυτός είναι ένας παράγοντας που θα επηρεάσει τις 8 παραμέτρους του πεδίου δυνάμεων όπως θα αναφερθεί παρακάτω. Καθώς οι τιμές του ιοντικού φορτίου του Mg διαφέρουν από αυτές που δίνει η βιβλιογραφία για τους τροποποιητές φωσφορικών υάλων, όπως το Zn ή το Ca, η ηλεκτρονιακή δομή που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς ήταν τελικά αυτή του  $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$  [173]. Η δομή αυτή περιέχει άτομα Mg και Ca, δίχως αταξία μεταξύ τους, ενώ το

καθένα από αυτά εμφανίζει ένα καθοριστικό περιβάλλον για τον σχηματισμό των υάλων που μελετώνται. Από τους υπολογισμούς βρέθηκε ότι τα ιοντικά φορτία των Mg και Ca είναι σε συμφωνία με αυτά των καθαρών υάλων μαγνησίου ή ασβεστίου κι αυτό φανερώνει ότι τα εν λόγω κατιόντα έχουν πράγματι διαφορετικό ενεργό φορτίο. Εξαιτίας αυτού χρειάζεται να τοποθετηθούν σε

**Πίνακας 4.9.** Μέσοι όροι των ιοντικών φορτίων των ατόμων Ca, Mg, P και O μέσα στις δομές του μαγνησίου και ασβεστίου τα οποία περιέχουν ορθο, πυρο και μετα κρυσταλλικές φάσεις.

| ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ<br>ΕΝΩΣΕΙΣ  | Q(Mg) | Q(P) | Q(O)  | Q(Ca) | ΤΡΟΠΟΣ<br>ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ |
|--|-------|------|-------|-------|-----------------------|
| Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [161]                              | 1.0   | 1.49 | -0.75 | -     | LCAO-HF               |
| Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [162]                              | 1.0   | 1.43 | -0.74 | -     | LCAO-HF               |
| Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [163] <sup>*</sup>                 | 1.0   | 1.47 | -0.74 | -     | LCAO-HF               |
| Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [163] <sup>*</sup>                 | 1.51  | 2.19 | -1.11 | -     | DFT-PW91 <sup>m</sup> |
| Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [163] <sup>*</sup>                 | 1.42  | 2.14 | -1.06 | -     | DFT-LDA <sup>m</sup>  |
| Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [164] <sup>*</sup>                 | 1.0   | 1.41 | -0.69 | -     | LCAO-HF               |
| Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [165]                              | 1.01  | 1.49 | -0.72 | -     | LCAO-HF               |
| Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [166] <sup>*</sup>                 | 1.16  | 1.64 | -0.74 | -     | LCAO-HF               |
| Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [167] <sup>*</sup>                 | -     | 1.41 | -0.63 | 0.74  | LCAO-HF               |
| Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [167] <sup>*</sup>                 | -     | 2.21 | -1.24 | 1.83  | DFT-LDA <sup>m</sup>  |
| Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [167] <sup>*</sup>                 | -     | 2.25 | -1.26 | 1.85  | DFT-PW91 <sup>f</sup> |
| Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [168] <sup>*</sup>                   | -     | 1.49 | -0.64 | 0.75  | -                     |
| Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [169] <sup>*</sup>                               | -     | 1.59 | -0.66 | 0.77  | LCAO-HF               |
| Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [170]  | -     | 1.59 | -0.66 | 0.77  | LCAO-HF               |
| Mg <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [173] <sup>*</sup> | 1.01  | 1.4  | -0.67 | 0.67  | LCAO-HF               |

<sup>\*</sup> δηλώνει τις ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για να ορισθούν οι παράμετροι στο δυναμικό Lennard-Jones,

<sup>m</sup> μεσαία ακρίβεια,

<sup>f</sup> τέλεια ακρίβεια.

περιβάλλον με διαφορετική πυκνότητα φορτίου γεγονός που απαιτεί διαφορετική διευθέτηση των ατόμων οξυγόνου σε κάθε υαλώδη δομή.

Έπειτα από τον καθορισμό των φορτίων σειρά είχε η δημιουργία ενός πεδίου δυνάμεων το οποίο θα διευκόλυνε στην ανάλυση των υπό μελέτη φωσφορικών υάλων. Τα φορτία του Πίνακα 4.9 χρησιμοποιήθηκαν ως παράμετροι για τον ορισμό ενός ηλεκτροστατικού δυναμικού που θα περιέγραφε την αλληλεπίδραση μεταξύ ανιόντων και κατιόντων καθώς κι ένα Lennard-Jones δυναμικό δύο σωμάτων της μορφής:

$$E_{LJ} = D_0 \left( \frac{R_0^{12}}{r_0^{12}} - 2 \frac{R_0^6}{r_0^6} \right) \quad (4.1)$$

όπου  $D_0$  και  $R_0$  ρυθμιζόμενες παράμετροι, με την  $r_0$  να δηλώνει την ενδοατομική απόσταση. Για το L-J δυναμικό, μόνο οι αλληλεπιδράσεις κατιόντος-κατιόντος και ανιόντος-ανιόντος παίζουν ρόλο στην συνολική ενέργεια κι επομένως είναι και οι μόνες L-J αλληλεπιδράσεις που είναι σαφώς καθορισμένες.

Μέσω του προγράμματος GULP [174] αντλήθηκε ένα σύνολο τιμών για τις παραμέτρους  $D_0$  και  $R_0$ , αναφορικά με το κάθε ζεύγος ατόμων, οι οποίες και συγκεντρώνονται στον Πίνακα 4.10:

| <i>Πίνακας 4.10: Εμπειρικοί παράμετροι του πεδίου δυνάμεων Lennard-Jones</i> |                                    |                             |
|--|------------------------------------|-----------------------------|
| <b>ΙΟΝΤΙΚΟ ΖΕΥΓΟΣ</b>  | <b><math>D_0</math> (kcal/mol)</b> | <b><math>R_0</math> (Å)</b> |
| P-O  | 0.122272                           | 2.15197                     |
| O-O  | 0.145435                           | 3.28439                     |
| Mg-O   | 0.027750                           | 3.10100                     |
| Ca-O   | 2.036100                           | 2.33600                     |

Οι παράμετροι του Πίνακα 4.10 είναι τέτοιες ώστε οι δυνάμεις πάνω σε όλα τα άτομα των κρυσταλλικών συστημάτων να είναι οι ελάχιστες. Και σ' αυτήν την περίπτωση, οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτές που συνοδεύονται από αστερίσκο (\*) στον Πίνακα 4.9. Παρόλ' αυτά, μόνο μία κρυσταλλική ένωση από τις μετα, πυρο και ορθο συστάσεις συμπεριλήφθηκε στους υπολογισμούς, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η στατιστική επιβάρυνση κατά τη διάρκεια του fitting, καθώς ο αριθμός των γνωστών ενώσεων για κάθε σύσταση ποικίλει μεταξύ 1 και 4. Η ένωση  $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$  συμπεριλήφθηκε επίσης στους υπολογισμούς, έτσι ώστε οι παράμετροι του δυναμικού που τέθηκαν για τα κατιόντα Mg και Ca να συνδέονται ευθέως με τα τις παραμέτρους δυναμικού των ζευγών Mg-O και Ca-O. Κατ' αυτόν τον τρόπο, οι υπολογισμοί της μοριακής δυναμικής για τα συστήματα υάλων μαγνησίου κι ασβεστίου μπορούν να συγκριθούν καλύτερα από το να είχε γίνει το fitting ξεχωριστά για το κάθε σύστημα. Τα ζεύγη των παραμέτρων αναφέρονται στο είδος των ατόμων

ανεξαρτήτως των ιοντικών τους φορτίων. Τα ιοντικά φορτία τέθηκαν ίσα με αυτά των αντίστοιχων κρυσταλλικών συστάσεων των *ab-initio* υπολογισμών. Η παράμετρος της O-O αλληλεπίδρασης είναι σχεδόν η ίδια με αυτή που αναφέρεται σε ήδη δημοσιευμένες εργασίες [171-172].

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι οι αρχικές συνθήκες θα είναι αυτές που θα αναπαράγουν την αναγκαία γεωμετρία εφόσον οι παράμετροι  $D_0$  και  $R_0$  έχουν βελτιστοποιηθεί για όλα τις μετα, πυρο και ορθο ενώσεις συμπεριλαμβανομένης και της ένωσης  $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ . Στην πραγματικότητα, τα φωσφορικά συστήματα ασβεστίου-μαγνησίου εμφανίζουν μια ποικιλία στο περιβάλλον των κατιόντων κι αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην γίνεται να περιγραφούν από τις ίδιες παραμέτρους  $D_0$  και  $R_0$ . Σε μια προσπάθεια να αποφευχθεί αυτό, επιτράπηκε σε κάθε ασύμμετρο άτομο να έχει τις δικές του παραμέτρους για το πεδίο δυνάμεων του, με φορτία τα οποία προέκυψαν από το πρόγραμμα CRYSTAL92 και οδήγησαν σε ένα μεγάλο σύνολο δυναμικών Lennard-Jones. Σε αυτές τις δοκιμές, τα περισσότερα άτομα είχαν τις ίδιες τιμές για τις παραμέτρους  $D_0$  και  $R_0$  ενώ ένα μικρό ποσοστό ασύμμετρων ατόμων θα εμφάνιζε *αφύσικες* τιμές λόγω της ιδιαιτερότητας του περιβάλλοντός τους. Για τον λόγο αυτό, το απλοποιημένο μοντέλο που θέτει ένα πακέτο τιμών  $D_0$  και  $R_0$  για κάθε ζεύγος σωματιδίων εγκαταλείφθηκε.

Εφόσον τα ηλεκτρικά φορτία καθορίστηκαν όπως και οι παράμετροι των δυναμικών, η έναρξη των προσομοιώσεων της μοριακής δυναμικής έγινε σχεδιάζοντας κυβικές κυψελίδες οι οποίες περιείχαν καθορισμένο αριθμό ατόμων, άρα και καθορισμένη πυκνότητα, ανάλογα με την σύσταση της κάθε δομής. Σε κάθε κυψελίδα επιβλήθηκαν περιοδικά ορισμένες περιοριστικές συνθήκες ώστε αυτό να μοιάζει με τριών διαστάσεων στερεό.

Οι υπολογισμοί γίνανε επί των μετα, πυρο και ορθο συστημάτων Mg-P-O όπου οι κυψελίδες περιείχαν αντίστοιχα 576, 297, 806 άτομα. Από την άλλη, για τις δομές των συστημάτων Ca-P-O, ο αριθμός ατόμων των αντίστοιχων *κυψελίδων* ήταν 576, 297 και 832. Τέλος, στη μικτή Mg-Ca ορθο φωσφορική ένωση ( $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ ) η κυψελίδα περιείχε 702 άτομα. Οι πυκνότητες των *κυψελίδων* αυτών αποδόθηκαν, μέσω της μεθόδου του Αρχιμήδη, από τις, αντίστοιχης στοιχειομετρίας, υάλους ενώ για τη δομή  $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$  η αντίστοιχη πυκνότητα πάρθηκε βιβλιογραφικά. Στον Πίνακα 4.11 συγκεντρώνονται τα παραπάνω δεδομένα.

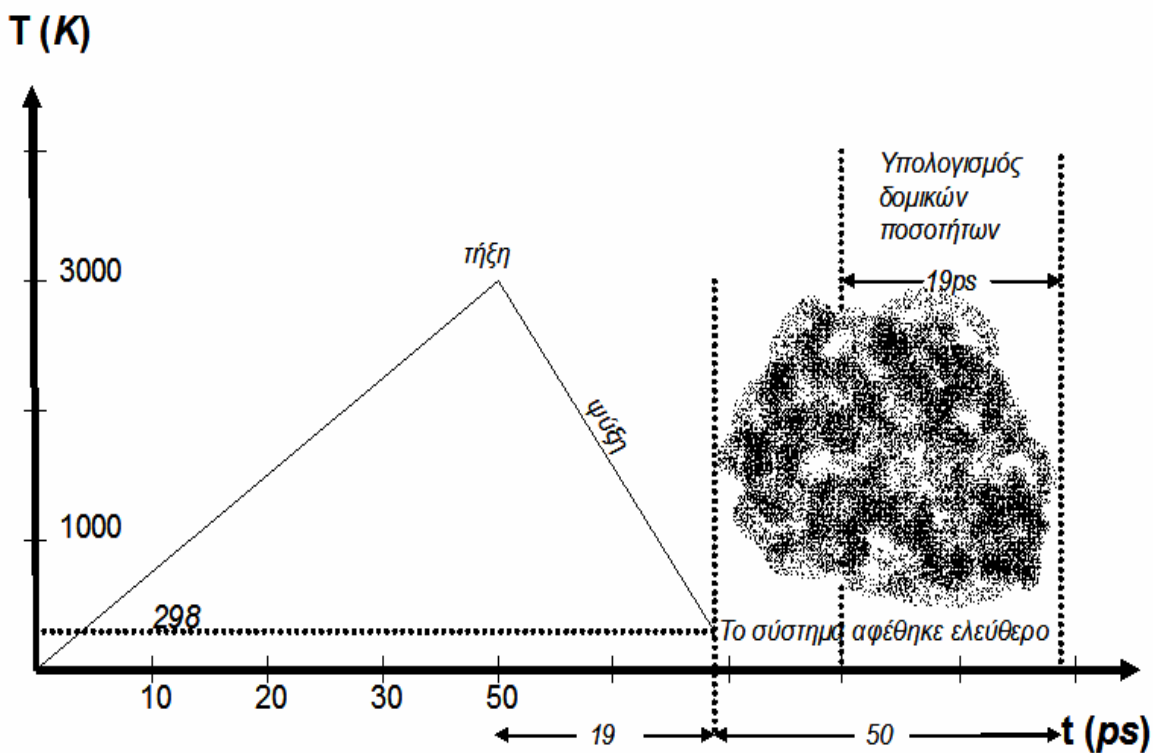
Οι προσομοιώσεις ξεκίνησαν να τρέχουν υπολογιστικά, χρησιμοποιώντας το κανονικό σύστημα σταθερού όγκου NVT, ενώ οι εξισώσεις της κίνησης ολοκληρώνονταν με χρονικό βήμα 0.5fs, έως την 5<sup>ης</sup> τάξη του αλγορίθμου Gear (5<sup>η</sup> σειρά Taylor). Η πορεία των MD προσομοιώσεων για κάθε σύστημα περιελάμβανε: τήξη στους 3000K για 50ps, ψύξη στους 298K μέσα σε διάστημα 19ps κι έπειτα το σύστημα αφέθηκε ελεύθερο για άλλα 50ps εκ των οποίων τα τελευταία 19ps χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό διαφόρων δομικών ποσοτήτων (Εικόνα 4.14).

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και στην περίπτωση της ένωσης  $Mg_8P_2O_{13}$  με μία κυψελίδα 405 ατόμων και την δοκιμαστική πυκνότητα 3.4g/cm<sup>3</sup>, με σκοπό να μελετηθούν τα αποτελέσματα της πλήρους τροποποίησης του φωσφορικού πλέγματος από τα άτομα του μαγνησίου.

**Πίνακας 4.11.** Πυκνότητες και αριθμός ατόμων στις κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν.

μετα:  $MO \cdot R_2O_5$ , πυρο:  $2MO \cdot R_2O_5$ , ορθο:  $3MO \cdot R_2O_5$ , όπου  $M=Ca, Mg$

|                    |                        | μετα | πυρο | ορθο |
|--------------------|------------------------|------|------|------|
| Mg                 | Πυκνότητα ( $g/cm^3$ ) | 2.42 | 2.91 | 3.05 |
|                    | Αριθμός ατόμων         | 576  | 297  | 806  |
| Ca                 | Πυκνότητα ( $g/cm^3$ ) | 2.87 | 3.13 | 3.46 |
|                    | Αριθμός ατόμων         | 576  | 297  | 832  |
| $Mg_8P_2O_{13}$    | Πυκνότητα ( $g/cm^3$ ) | 3.4  |      |      |
|                    | Αριθμός ατόμων         | 405  |      |      |
| $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ | Πυκνότητα ( $g/cm^3$ ) | 2.97 |      |      |
|                    | Αριθμός ατόμων         | 702  |      |      |



Εικόνα 4.14. Στάδια των προσομοιώσεων της μοριακής δυναμικής.

Επίσης, δοκιμές γίνανε και για πιο αργή ψύξη αυξάνοντας τον ρυθμό στα 50ps, όπως και για διαφορετικούς περιορισμούς στα Lennard-Jones δυναμικά ή για διαφορετικές τιμές ιοντικών φορτίων κατά τη διαδικασία fitting του προγράμματος GULP.

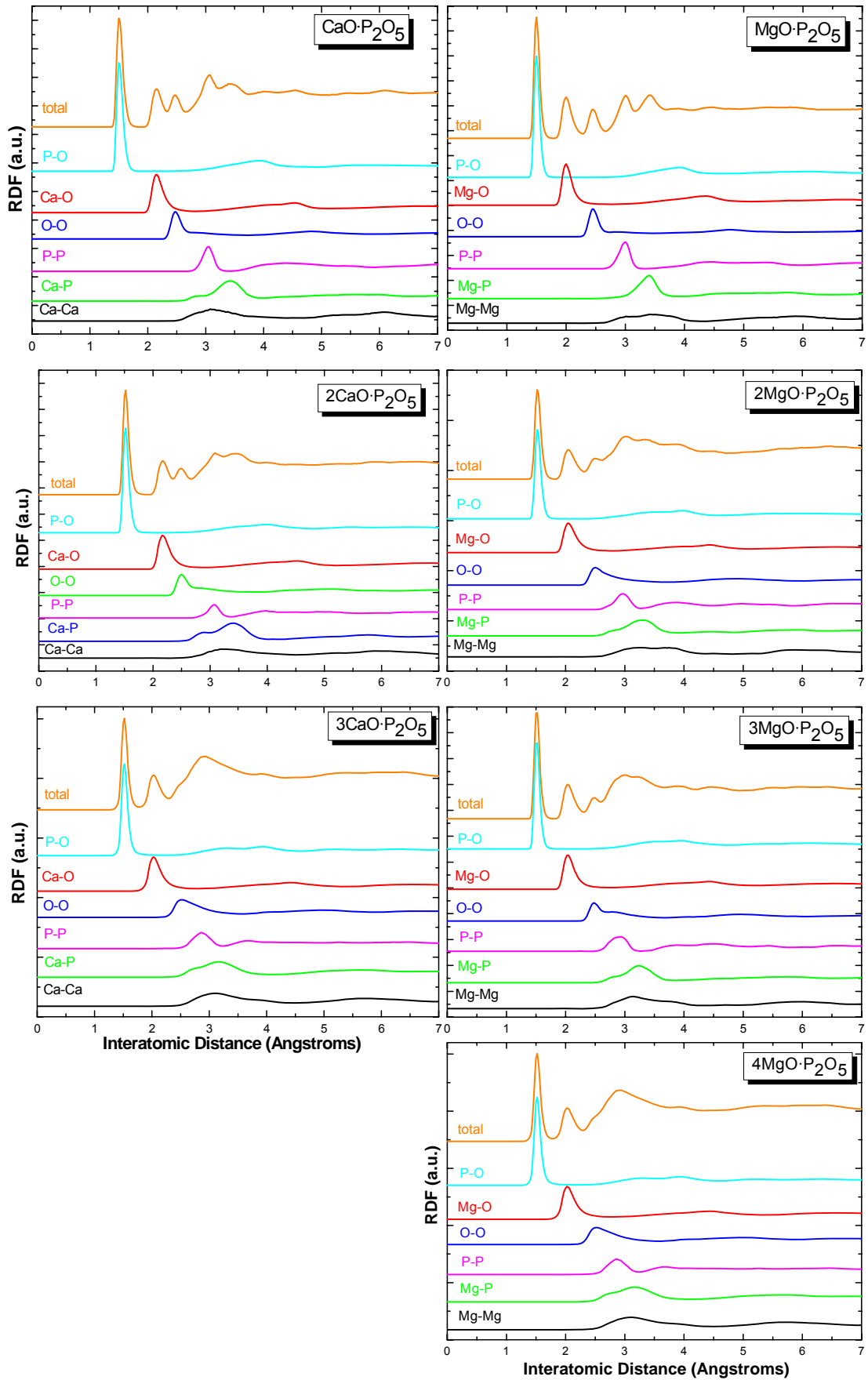
#### 4.5.2 Αποτελέσματα προσομοιώσεων–υπολογισμός φυσικών ιδιοτήτων

Είναι γνωστό ότι το σύστημα φωσφορικών υάλων με μαγνήσιο είναι ένα από τα πολλά δυαδικά συστήματα που χαρακτηρίζονται από ανωμαλίες εξαιτίας των ασυνήθιστων *ασυνεχειών* που εμφανίζουν στις ιδιότητες τους (π.χ. δείκτης διάθλασης, πυκνότητα, μοριακό όγκο κτλ.) [175]. Αρχικά, το φαινόμενο αποδόθηκε στην μετάβαση του μέσου αριθμού σύνταξης του μετάλλου-οξυγόνου από 6 σε 4 στην περιοχή της μεταφωσφορικής σύστασης. Παρόλ' αυτά τόσο η φασματοσκοπία όσο και η περίθλαση ακτίνων-Χ απέτυχαν στο να επιβεβαιώσουν τον παραπάνω ισχυρισμό.

Οι υπολογισμοί της μοριακής δυναμικής, βασιζόμενοι σε παραμέτρους που προέκυψαν από πραγματικά κρυσταλλικά συστήματα, προσέφεραν μια βαθύτερη ενδοσκόπηση στο εν λόγω ζήτημα. Η ερώτηση σχετικά με το πότε το μαγνήσιο έχει τετραεδρική ή οκταεδρική δομή, όσον αφορά το οξυγόνο, δεν μπορεί να απαντηθεί με τον υπολογισμό της κύριας Mg-O απόστασης καθώς είναι δυνατόν να βρεθούν αρκετές δομές με τετραεδρική σύνταξη του Mg, όπου οι αποστάσεις Mg-O να είναι από 1.92 έως 2.012Å όπως και με οκταεδρική σύνταξη όπου οι ίδιες αποστάσεις παίρνουν παρόμοιες τιμές μεταξύ 1.9 και 2.1Å.

Όσον αφορά τον αριθμό σύνταξης, στη βιβλιογραφία [153, 155, 158, 113, 175-178] απατώνται διάφορες τιμές αυτού για το μαγνήσιο όπως 6, 5 ή 4 στη μεταφωσφορική σύσταση καθώς και σε λίγο υψηλότερες συστάσεις, ενώ επιπλέον στα περισσότερα Mg-P-O κρυσταλλικά συστήματα το μαγνήσιο συντάσσεται οκταεδρικά. Ωστόσο τα αποτελέσματα μοριακής δυναμικής της παρούσης διατριβής έδωσαν μικρότερο αριθμό σύνταξης για το μαγνήσιο εντός των φωσφορικών υάλων.

Τα πρώτα αποτελέσματα που πάρθηκαν από τις προσομοιώσεις της μοριακής δυναμικής, και αφορούν τις θέσεις των ατόμων, είναι οι συναρτήσεις της ακτινικής κατανομής (RDF: Radial Distribution Functions) οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν ώστε να ερμηνευθούν και να αναλυθούν τα πειραματικά δεδομένα. Συνολικά οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής παραθέτονται στην Εικόνα 4.15 για τις τρεις συστάσεις (μετα, πυρο, ορθο) του ασβεστίου και του μαγνησίου μαζί με την ακτινική κατανομή του 4MgO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ο Πίνακας 4.12 περιλαμβάνει τις μέσες ενδοατομικές αποστάσεις για τις φωσφορικές υάλους ασβεστίου και μαγνησίου, όπως αυτές προέκυψαν από τα τελευταία 19ps των προσομοιώσεων σε κατάσταση ισορροπίας. Οι τιμές που καταγράφονται προέρχονται από τα μέγιστα των συναρτήσεων των ακτινικών κατανομών (RDF) της Εικόνας 4.15. Για την περίπτωση των αριθμών σύνταξης των Mg-O και Ca-O, η ασυμμετρία των αντίστοιχων RDF κατανομών επιλύθηκε προσαρμόζοντας σ' αυτές μια απλή γκαουσιανή κατανομή. Στον Πίνακα 4.12, επίσης, σημειώνονται οι παραπάνω αποστάσεις ενώ παρατηρείται ότι η αργή ψύξη αυξάνει την κατάληξη της ασύμμετρης πρώτης κορυφής του Mg-O. Επιπλέον, η μεταφωσφορική Mg σύσταση επιδεικνύει κάποια ανωμαλία αναφορικά με τις θέσεις των κορυφών της RDF γραφικής, η οποία μπορεί να αποδοθεί [172] στην επιλογή των παραμέτρων για το πεδίο δυνάμεων ή στην πιθανή κρυσταλλοποίηση.



**Εικόνα 4.15.** Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (RDF: Radial Distribution Functions) των υάλων  $MO \cdot P_2O_5$ ,  $2MO \cdot P_2O_5$  και  $3MO \cdot P_2O_5$  ασβεστίου ( $M=Ca$ ) και μαγνησίου ( $M=Mg$ ). Συναρτησης ακτινικής κατανομής της υάλου  $4MgO \cdot P_2O_5$  με περιεχόμενο σε  $MgO$  80%mol.



**Πίνακας 4.12.** Κύριες ενδοατομικές αποστάσεις (Å) των φωσφορικών υάλων  $xMO \cdot P_2O_5$ ,  $x=1$  (μετα), 2 (πυρο), 3 (ορθο) ασβεστίου ( $M=Ca$ ) και μαγνησίου ( $M=Mg$ ).

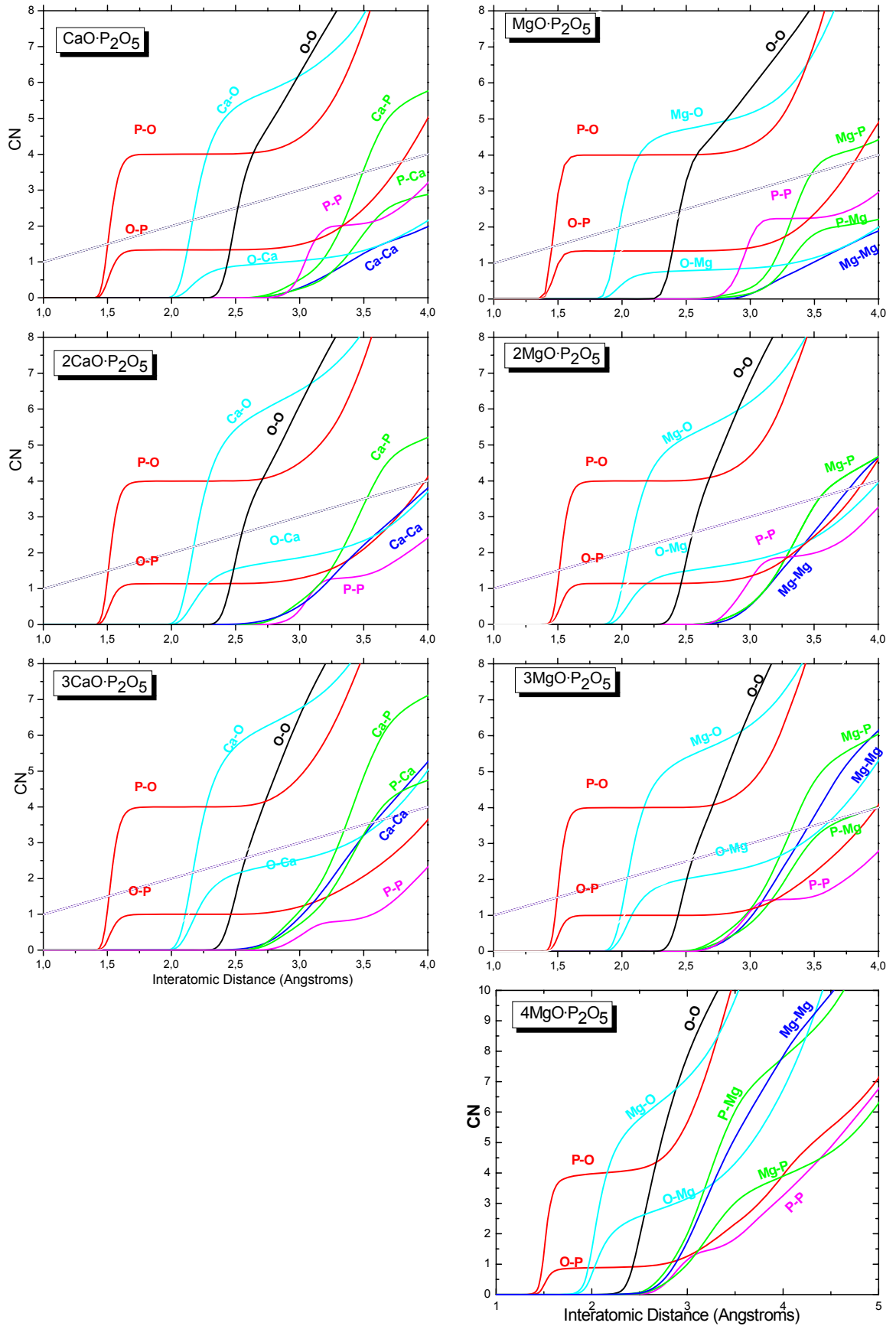
| Υάλος $xCaO \cdot P_2O_5$               | P-O  | Ca-O | Mg-O | O-O  | P-P                                  | P-Ca                                 | P-Mg                                  |
|---|------|------|------|------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| x=1 (μετα)                              | 1.51 | 2.14 | -    | 2.47 | 3.04                                 | 2.85 <sup>s</sup> /3.42 <sup>p</sup> | -                                     |
| x=2 (πυρο)                              | 1.52 | 2.17 | -    | 2.49 | 3.08                                 | 2.86 <sup>s</sup> /3.38 <sup>p</sup> | -                                     |
| x=3(ορθο)                               | 1.52 | 2.16 | -    | 2.50 | 3.00                                 | 2.82 <sup>s</sup> /3.36 <sup>p</sup> | -                                     |
| Υάλος $xMgO \cdot P_2O_5$               | P-O  | Ca-O | Mg-O | O-O  | P-P                                  | P-Ca                                 | P-Mg                                  |
| x=1 (μετα)                              | 1.50 | -    | 2.00 | 2.45 | 3.00                                 | -                                    | 2.84 <sup>sw</sup> /3.40 <sup>p</sup> |
| x=2 (πυρο)                              | 1.52 | -    | 2.04 | 2.49 | 2.96                                 | -                                    | 2.79 <sup>s</sup> /3.29 <sup>p</sup>  |
| x=3 (ορθο)                              | 1.51 | -    | 2.03 | 2.48 | 2.94                                 | -                                    | 2.79 <sup>s</sup> /3.22 <sup>p</sup>  |
| x=3<br>(αργή ψύξη)                      | 1.51 | -    | 2.04 | 2.47 | 2.89                                 | -                                    | 2.78 <sup>s</sup> /3.26 <sup>p</sup>  |
| x=4 (MD)                                | 1.51 | -    | 2.03 | 2.50 | 2.86                                 | -                                    | 2.72 <sup>s</sup> /3.14 <sup>p</sup>  |
| Μικτή<br>σύσταση<br>$Mg_3Ca_3P_4O_{16}$ | 1.53 | 2.17 | -    | 2.51 | 2.83 <sup>s</sup> /3.03 <sup>p</sup> | 2.82 <sup>p</sup> /3.37 <sup>p</sup> | 2.82 <sup>sw</sup> /3.40 <sup>p</sup> |

*p=κορυφή, s=ώμος, w=ασθενής κορυφή*

Γενικά, τα αποτελέσματα RDF ήταν δύσκολο να συγκριθούν με παρόμοια διαγράμματα πειραματικών μεθόδων καθώς δεν υπάρχουν ακόμη τα απαραίτητα δεδομένα για φωσφορικές υάλους με τόσο υψηλό ποσοστό κατιόντος.

Ο Πίνακας 4.13 συγκεντρώνει τους κύριους αριθμούς σύνταξης των παραπάνω υάλων, όπως αυτοί προέκυψαν από τις κατανομές που παραθέτονται στην Εικόνα 4.16, κατά τη διάρκεια των ίδιων χρονικών συνόλων. Οι αριθμοί σύνταξης αποδίδονται κατά ζεύγη και στην περίπτωση των προσαρμοσμένων RDF, η πρώτη τιμή οφείλεται στους γείτονες του άνω ορίου της γκαουσιανής κατανομής ενώ η δεύτερη τιμή οφείλεται στους γείτονες του πρώτου κατώτερου ορίου της RDF κατανομής.

Εξετάζοντας αναλυτικότερα στο τετράεδρο  $PO_4$ , το οποίο είναι η βασική δομική μονάδα που υπάρχει σε κάθε σύσταση που μελετήθηκε, ο αριθμός σύνταξης (CN) του κατιόντος  $P^{5+}$  είναι τέσσερα (4), όπως διαπιστώνεται από την Εικόνα 4.16, ενώ ο δεσμός P-O έχει σχεδόν το ίδιο μέσο όρο μήκους για όλες τις συστάσεις (Πίνακας 4.12) κοντά στην τιμή 1.51Å. Σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη περίθλασης ακτίνων-X [179] στην πρώτη σφαίρα σύνταξης του φωσφόρου η τιμή των γειτόνων ατόμων είναι κατά μέσο όρο 3.8 ενώ η απόσταση P-O παίρνει τιμή ~1.51Å για φωσφορικές υάλους



**Εικόνα 4.16.** Αριθμοί σύνταξης (CN: Coordination Number) των υάλων  $MO \cdot P_2O_5$ ,  $2MO \cdot P_2O_5$  και  $3MO \cdot P_2O_5$  ασβεστίου ( $M=Ca$ ) και μαγνησίου ( $M=Mg$ ). Αριθμοί σύνταξης της υάλου  $4MgO \cdot P_2O_5$  με περιεχόμενο σε  $MgO$  80%mol.

| <b>Πίνακας 4.13.</b> Κύριοι αριθμοί σύνταξης των φωσφορικών υάλων $xMO \cdot P_2O_5$ , $x=1$ (μετα), 2 (πυρο), 3 (ορθο) ασβεστίου ( $M=Ca$ ) και μαγνησίου ( $M=Mg$ ). . |             |               |                |
|--|-------------|---------------|----------------|
| <b>Υάλος</b><br><b><math>xCaO \cdot P_2O_5</math></b>  | <b>P-O*</b> | <b>Ca-O**</b> | <b>Mg-O***</b> |
| x=1 (μετα)   | 4           | 5.15/5.66     | -              |
| x=2 (πυρο)   | 4           | 5.27/5.92     | -              |
| x=3(ορθο)  | 4           | 5.50/6.13     | -              |
| <b>Υάλος</b><br><b><math>xMgO \cdot P_2O_5</math></b>  | <b>P-O*</b> | <b>Ca-O**</b> | <b>Mg-O***</b> |
| x=1 (μετα)   | 4           | -             | 4.42/4.68      |
| x=2 (πυρο)   | 4           | -             | 4.68/5.30      |
| x=3 (ορθο)   | 4           | -             | 4.77/5.30      |
| x=3<br>(αργή ψύξη)   | 4           | -             | 4.83/5.44      |
| x=4 (MD)   | 4           | -             | 5.03/5.76      |
| <b>Μικτή σύσταση</b><br><b><math>Mg_3Ca_3P_4O_{16}</math></b>  | 4           | 5.16/5.90     | 4.70/5.21      |

\* Ο αριθμός σύνταξης για το P-O υπολογίστηκε για την απόσταση 1.8Å.

\*\* Η απόσταση για την πρώτη τιμή ήταν 2.45Å και για τη δεύτερη 2.69Å.

\*\*\* Η απόσταση για την πρώτη τιμή ήταν 2.30Å και για τη δεύτερη 2.50Å.

λιθίου με περιεχόμενο σε  $Li_2O$  από 10 έως 30mol%. Παρόμοιες τιμές για τον αριθμό σύνταξης του φωσφόρου όσο και για την ενδοατομική απόσταση P-O, δίνονται και σε παλαιότερες μελέτες μοριακής δυναμικής για φωσφορικές υάλους ψευδαργύρου όπως και για μεταφωσφορικές υάλους μολύβδου ( $CN_P=4$ , απόσταση P-O $\approx$ 1,56Å) [172,180]. Σε κάθε περίπτωση, ο αριθμός σύνταξης P-O ( $\approx 4$ ) ήταν ο αναμενόμενος και παράλληλα ενδεικτικός της ορθότητας των υπολογισμών που έγιναν.

Από την άλλη μεριά, ο αριθμός σύνταξης P-P μπορεί με ασφάλεια να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της τροποποίησης του φωσφορικού δικτυώματος καθώς θεωρητικά μεταβάλλεται ανάμεσα σε ορισμένες τιμές σε συνάρτηση με το % περιεχόμενο σε οξείδιο τροποποιητή. Επομένως θεωρητικά, σε μια μεταφωσφορική υάλος που αποτελείται αποκλειστικά από αλυσίδες τετραέδρων  $Q^2$  θα πρέπει ο αριθμός σύνταξης P-P να είναι ίσος με 2 ( $CN, P-P=2$ ) καθώς κάθε τετράεδρο  $Q^2$  θα έχει δύο γειτονικά όμοια τετράεδρα. Μόνο στα άκρα των αλυσίδων το τελευταίο τετράεδρο θα γειτονεύει μόνο με ένα τετράεδρο ( $CN, P-P=1$ ). Με βάση το γεγονός ότι οι μεταφωσφορικές αλυσίδες αποτελούνται από πολλά μέλη τέτοιων τετραέδρων η επίδραση των τερματικών φωσφορικών μονάδων θα είναι σχετικά αμελητέα. Με παρόμοιο συλλογισμό για τις πυροφωσφορικές μονάδες ο αντίστοιχος αριθμός σύνταξης θα είναι ίσος με 1, ( $CN, P-P=1$ ) και για τις ορθοφωσφορικές μονάδες ίσος με 0 ( $CN, P-$

P=0). Ενδιάμεσες τιμές αναμένονται όταν στην ίδια δομή συνυπάρχουν δύο ή περισσότερες από αυτές τις μονάδες ή ακόμα μονάδες μικρότερων φωσφορικών αλυσίδων ή δακτυλίων.

Από την Εικόνα 4.16, διαπιστώνεται ότι ο αριθμός σύνταξης P-P για τις υάλους ασβεστίου είναι:

- στοιχειομετρία–μετα (50% mole CaO): 2,00
- στοιχειομετρία–πυρο (67% mole CaO): 1,30
- στοιχειομετρία–ορθο (75% mole CaO): 0,81.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με τα αποτελέσματα των φασμάτων Raman, αν και διαπιστώνεται ότι στην ορθο στοιχειομετρία η μεγάλη ένταση των δονήσεων των ορθοφωσφορικών τετραέδρων  $Q^0$  λόγω της ιδιομορφίας της μονάδας που έχει χαρακτηριστικά ελεύθερου ιόντος υπερκαλύπτει την παρουσία των πυροφωσφορικών μονάδων που στα φάσματα Raman φαίνεται αμελητέα.

Για τις υάλους μαγνησίου διαπιστώνεται ότι ο αριθμός σύνταξης P-P είναι:

- στοιχειομετρία–μετα (50% mole MgO): 2,25
- στοιχειομετρία–πυρο (67% mole MgO): 1,80
- στοιχειομετρία–ορθο (75% mole MgO): 1,46
- στοιχειομετρία 4:1 (80% mole MgO): 1,42.

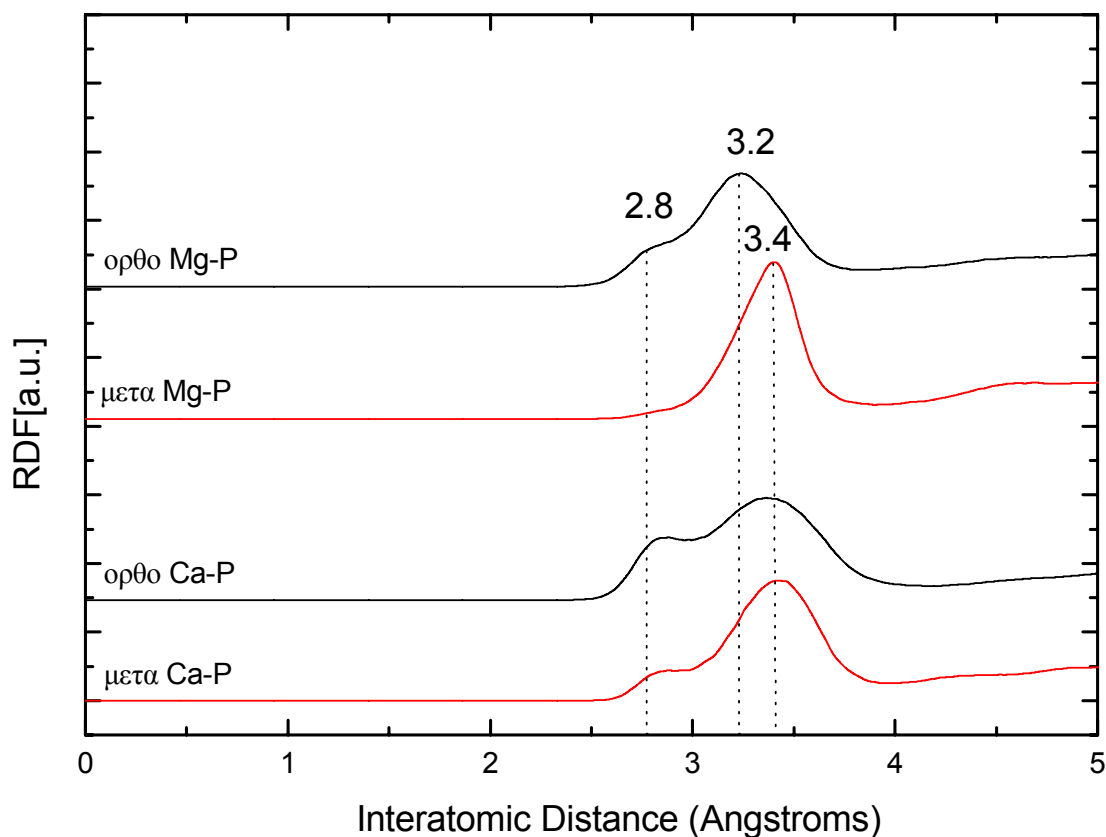
Παρατηρείται μια συστηματική διαφορά στον αριθμό σύνταξης P-P από τις αντίστοιχες στοιχειομετρίας υάλους του ασβεστίου, γεγονός που υποδηλώνει ένα αντίστοιχα μικρότερο βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού δικτυώματος στις υάλους του μαγνησίου. Το αποτέλεσμα αυτό είναι επίσης σύμφωνα με τα αποτελέσματα των φασμάτων Raman στην ανάλυση που προηγήθηκε.

Ο επόμενος αριθμός σύνταξης που σχετίζεται με τον βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού πλέγματος είναι αυτός των Ca-O και Mg-O (Εικόνα 4.16 και Πίνακας 4.13). Παρατηρείται ότι ο μέσος αριθμός σύνταξης Ca-O στις υάλους ασβεστίου κυμαίνεται από 5,40 έως 5,84 ενώ για τις αντίστοιχες υάλους μαγνησίου ο μέσος αριθμός σύνταξης Mg-O είναι από 4,55 έως 5,14. Είναι γνωστό ότι σύμφωνα με τους κανόνες του Zachariasen ένα οξειδίο που είναι υαλοσχηματιστής (glass-forming) έχει γύρω του έναν μικρό αριθμό οξυγόνων (συνήθως 3 ή 4). Επομένως όσο μικρότερος είναι ο αριθμός των οξυγόνων γύρω από το  $Ca^{2+}$  ή  $Mg^{2+}$  τόσο κοντύτερα είναι σε συμπεριφορά υαλοσχηματιστή ή αντίθετα τόσο λιγότερο αποτελεσματικός τροποποιητής είναι. Με βάση αυτό και τον αριθμό σύνταξης Ca-O που υπολογίζεται, το  $Ca^{2+}$  είναι αποτελεσματικότερος τροποποιητής της δομής του φωσφορικού πλέγματος από ότι το  $Mg^{2+}$ . Όσον αφορά τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής RDF (Εικόνα 4.15), η μεγαλύτερη γενικά απόσταση μεταξύ των ατόμων Ca-O απ' ότι των ατόμων Mg-O δικαιολογείται καθώς το άθροισμα των ιοντικών ακτίνων των  $Ca^{2+}$  και  $O^{2-}$  είναι μεγαλύτερο (~2.40Å) από ότι το αντίστοιχο άθροισμα των  $Mg^{2+}$  και  $O^{2-}$  (~2.06Å).

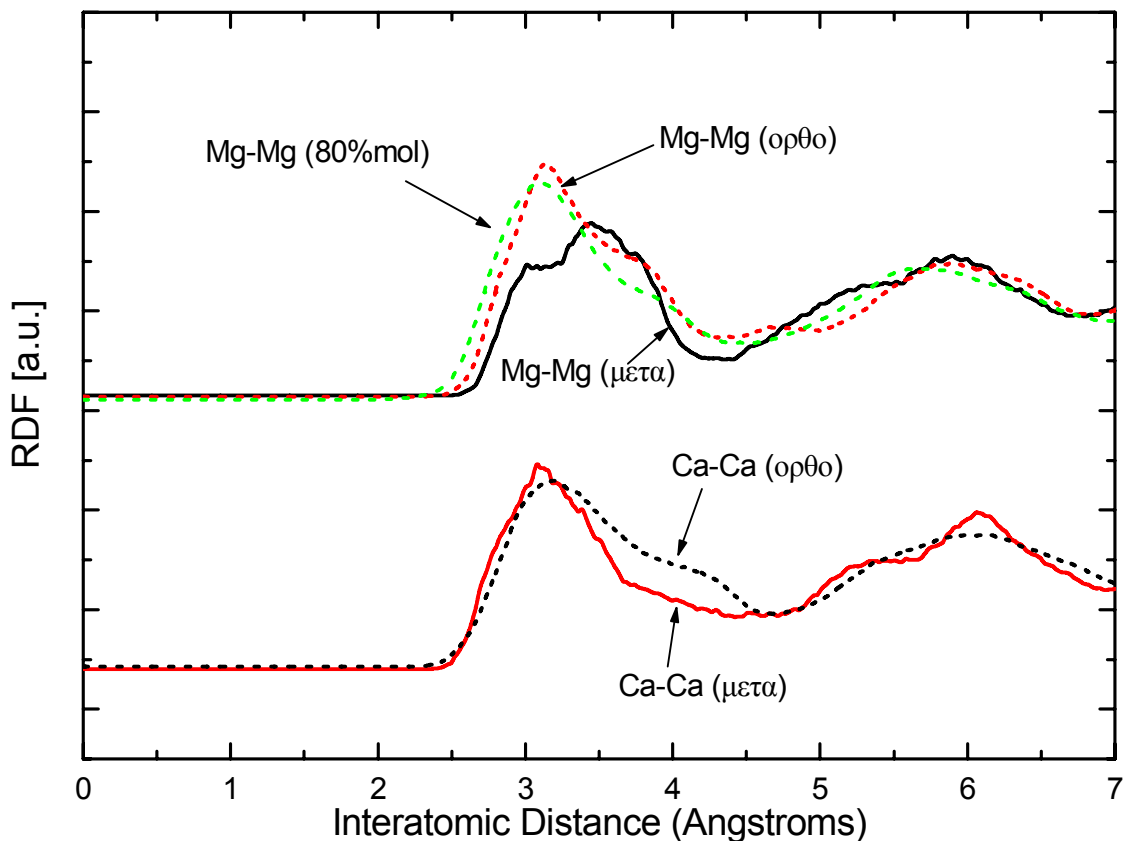
Οι μέσοι αριθμοί σύνταξης Ca-P, P-Ca, που είναι μεγαλύτεροι στην περίπτωση των κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  από τους αντίστοιχους Mg-P, P-Mg των κατιόντων  $\text{Mg}^{2+}$ , υποδηλώνουν μεγαλύτερη τροποποιητική δράση του ασβεστίου καθώς τα  $\text{Ca}^{2+}$  φαίνεται να προτιμούν να συγκεντρώνονται κοντά στα φωσφορικά τετράεδρα σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι τα κατιόντα  $\text{Mg}^{2+}$  τα οποία κινούνται σε κοντινές αποστάσεις μεταξύ τους (Εικόνα 4.18).

Με σκοπό να αναλυθεί περισσότερο η πειραματική διαπίστωση, που θέλει το φάσμα Raman της υάλου ασβεστίου με σύσταση  $0.72\text{CaO}\cdot 0.25\text{P}_2\text{O}_5$  να αποτελείται μόνο από ορθο μονάδες ενώ στην ίδια σύσταση το φάσμα της υάλου  $0.75\text{MgO}\cdot 0.25\text{P}_2\text{O}_5$  εμφανίζει επιπλέον και πυρο μονάδες, μελετήθηκε το διάγραμμα RDF του Ca και του Mg ως προς το άτομο του P καθώς και τα διαγράμματα RDF των Ca-Ca και Mg-Mg.

Στην Εικόνα 4.17 φαίνεται καθαρά ότι οι κατανομές RDF των Mg-P και Ca-P εμφανίζουν έναν ώμο λίγο κάτω από την απόσταση  $3.2\text{\AA}$ . Αυτός ο ώμος ( $\sim 2.8\text{\AA}$ ) απουσιάζει από την RDF της υάλου  $0.50\text{MgO}\cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$  ενώ εμφανίζεται καθώς το περιεχόμενο της φωσφορικής υάλου σε MgO αυξάνει (ορθο στοιχειομετρία Εικόνα 4.17). Πάντως, ο ώμος αυτός είναι ασθενέστερος σε σχέση με την περίπτωση της υάλου  $0.72\text{CaO}\cdot 0.25\text{P}_2\text{O}_5$  όπου εμφανίζεται στην απόσταση  $2.8\text{\AA}$ .



**Εικόνα 4.17.** Υπολογισμοί των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής (RDF) συναρτήσεως των ενδοατομικών αποστάσεων, για το ζεύγος M-P ( $M=\text{Ca}, \text{Mg}$ ) στις φωσφορικές υάλους  $0.50\text{MO}\cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$  (μετα) και  $0.75\text{MO}\cdot 0.25\text{P}_2\text{O}_5$  (ορθο).



**Εικόνα 4.18.** Υπολογισμοί των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής (RDF) συναρτήσεως των ενδοατομικών αποστάσεων, για το ζεύγος κατιόν-κατιόν στις  $3\text{MO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  και  $\text{MO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  φωσφορικές υάλους μαγνησίου ( $M=\text{Mg}$ ) κι ασβεστίου ( $M=\text{Ca}$ ).

Η σύγκριση των αποστάσεων του ζεύγους κατιόντος-P ανάμεσα στην ορθοφωσφορική σύσταση και τη μεταφωσφορική οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για την περίπτωση του ασβεστίου η μεταδομή περιέχει ένα ποσοστό κατιόντων στην κοντινή απόσταση  $2.8\text{\AA}$  με τα άτομα φωσφόρου και το ποσοστό αυτό γίνεται μεγαλύτερο στην ορθο δομή. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι όλο και περισσότερα κατιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  κινούνται κοντά στα άτομα P καθώς το ποσοστό του CaO αυξάνει. Η μείωση της ενδοατομικής απόστασης Ca-P στο υαλώδες πλέγμα της υάλου (ορθο Ca) συνεπάγεται τη μεγαλύτερη επίδραση του ασβεστίου στο φωσφορικό πλέγμα ή την εντονότερη δράση του ως τροποποιητής. Από την άλλη, τα άτομα του Mg μπορούν να δράσουν αποτελεσματικά με τον παραπάνω τρόπο μόνο όταν το ποσοστό του MgO στην ύαλο αγγίζει το 80mol%, μιας και η κορυφή RDF στα  $2.8\text{\AA}$  δεν εμφανίζεται στην περίπτωση των μεταφωσφορικών υάλων μαγνησίου. Γενικότερα, τα κατιόντα  $\text{Mg}^{2+}$  δείχνουν να διατηρούν μεγαλύτερες αποστάσεις από τα άτομα φωσφόρου σε σχέση με τα κατιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  κι αυτό αποδεικνύει την ταχύτερη κι αποτελεσματικότερη τροποποίηση του φωσφορικού πλέγματος από τα τελευταία.

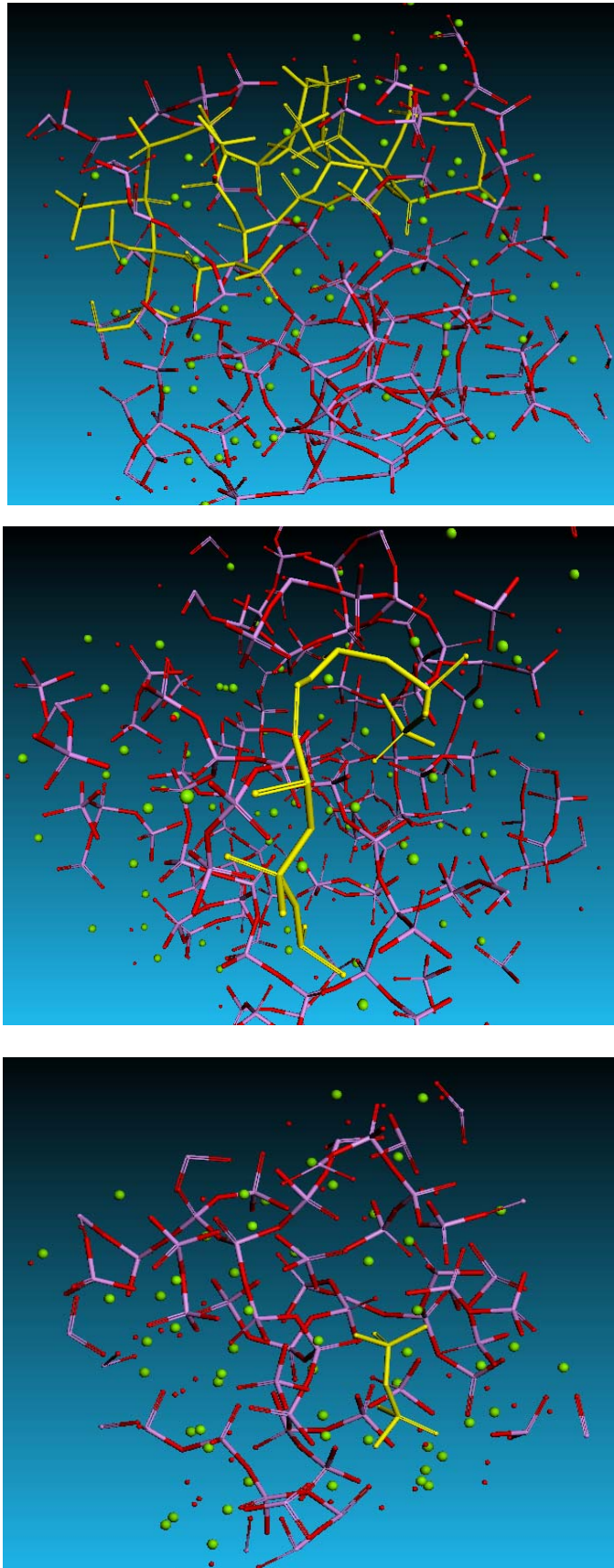
Στην Εικόνα 4.18 δείχνονται οι υπολογισμοί των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής (RDF) συναρτήσεως των ενδοατομικών αποστάσεων, για το ζεύγος κατιόν-κατιόν μέσα στις ορθο και μετα

φωσφορικές υάλους μαγνησίου κι ασβεστίου. Παρατηρείται ότι στις ορθο συστάσεις, τα κατιόντα  $Mg^{2+}$  συναθροίζονται σε κοντινές αποστάσεις μεταξύ τους σε αντίθεση με τα κατιόντα  $Ca^{2+}$  που φαίνεται να απομακρύνονται. Πιο συγκεκριμένα, στο διάγραμμα RDF, για το ζεύγος Mg-Mg, στην μετα στοιχειομετρία εμφανίζεται ένας ώμος για απόσταση  $3.8\text{\AA}$ , ενώ οι κορυφές στα  $3.00\text{\AA}$  και  $3.45\text{\AA}$  συγχωνεύονται σε μία ( $3.10\text{\AA}$ ) καθώς το ποσοστό του MgO αυξάνει (ορθο σύσταση). Στην ύαλο με 80%mol MgO παρατηρείται ότι ένα συγκεκριμένο ποσοστό κατιόντων μαγνησίου αρχίζουν να κινούνται αρκετά κοντά μεταξύ τους (λιγότερο από  $3.1\text{\AA}$ ). Στην περίπτωση των υάλων ασβεστίου, ο ώμος στα  $3.8\text{\AA}$  σχεδόν εκλείπει μιας και το μεγαλύτερο ποσοστό των κατιόντων ασβεστίου βρίσκεται στην απόσταση  $3.00\text{\AA}$  στη μετα σύσταση και  $3.2\text{\AA}$  στην ορθο. Παρόλ' αυτά ο ώμος στην απόσταση  $\sim 4\text{\AA}$  που αυξάνει καθώς το ποσοστό του ασβεστίου μέσα στην ύαλο αυξάνει, αποδεικνύει ότι ένα ποσοστό κατιόντων ασβεστίου απομακρύνονται μεταξύ τους.

Η εξήγηση για την συμπεριφορά αυτή έχει να κάνει με το γεγονός ότι τα κατιόντα  $Ca^{2+}$  προσεγγίζουν τα δομικά φωσφορικά τετράεδρα όπως αναμένεται για ένα κατιόν τροποποιητή. Αντίθετα, το γεγονός ότι υπάρχει ένας αριθμός κατιόντων  $Mg^{2+}$  που πιθανότατα σχηματίζουν γέφυρες Mg-O-Mg και πολύεδρα Mg-O, μειώνει τον μέσο όρο των ενδοατομικών αποστάσεων μεταξύ τους καθώς η συνεχής τροποποίηση του φωσφορικού δικτύωματος, η οποία οδηγεί τα τετράεδρα  $PO_4$  σε μεγαλύτερες αποστάσεις, δεν επηρεάζει τον αριθμό αυτών που σχηματίζουν ένα δικό τους δομικό δίκτυο.

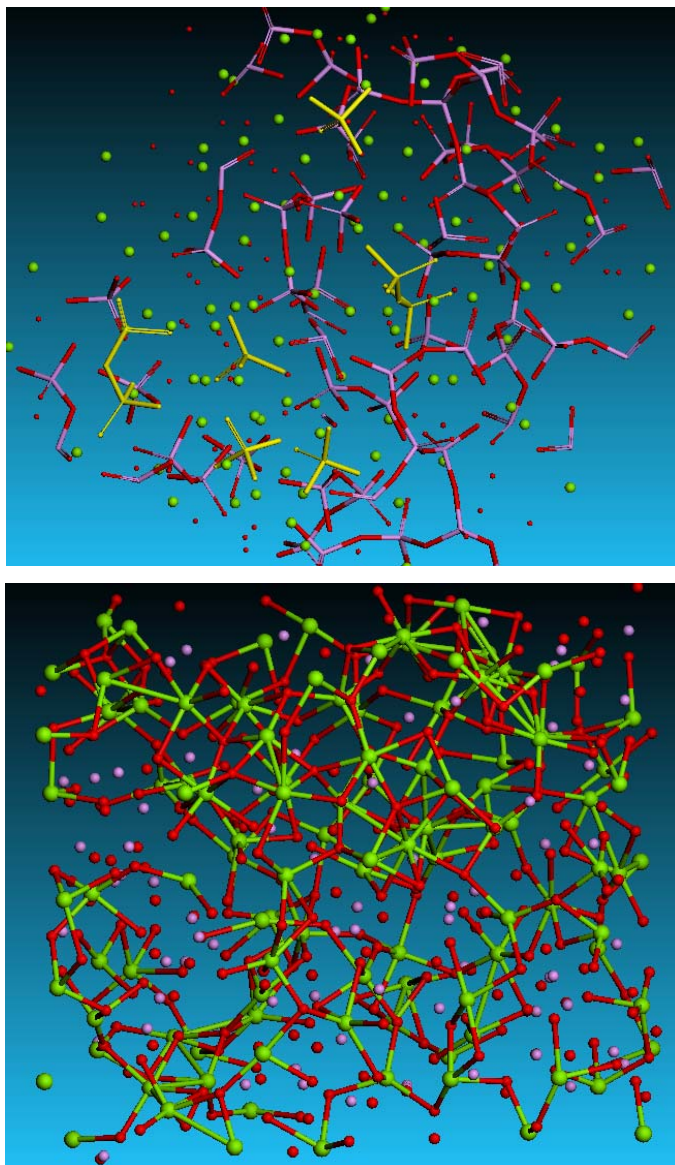
Στις Εικόνες 4.19, 4.20 και 4.21 δείχνονται δομικά στιγμιότυπα της δομής των φωσφορικών υάλων με μαγνήσιο και ασβέστιο όπως προέκυψαν από τη μελέτη της μοριακής δυναμικής. Στην πρώτη από αυτές (Εικ. 4.19α), για την μετα στοιχειομετρία παρατηρείται ένα τρισδιάστατο δίκτυο από φωσφορικά τετράεδρα όπου η κύρια μορφολογία είναι ένα συνεχές δίκτυο από αυτά που σχηματίζουν μικρούς και μεγάλους δακτυλίους. Προσεκτικότερη παρατήρηση αποκαλύπτει μεγάλες αλυσίδες φωσφορικών τετραέδρων (Εικ. 4.19β-κίτρινο χρώμα). Για μεγαλύτερο περιεχόμενο σε μαγνήσιο το φωσφορικό δίκτυο αποπολυμερίζεται σχηματίζοντας πυροφωσφορικές (Εικ. 4.19γ) και ορθοφωσφορικές μονάδες (Εικ. 4.20α). Σε αυτήν την στοιχειομετρία (ορθο) είναι χαρακτηριστικός ο σχηματισμός πλέγματος Mg-O-Mg σε μεγάλα δομικά συγκροτήματα (Εικ. 4.20β). Η δομή που εμφανίζεται στην Εικόνα 4.20β είναι αντιπροσωπευτική της δομής μιας αντίστροφης φωσφορικής υάλου όπου ο «τροποποιητής» το MgO σχηματίζει το βασικό πλέγμα της υάλου. Παρόμοια είναι και η απεικόνιση της δομής των φωσφορικών υάλων ασβεστίου όπως δείχνεται στην Εικόνα 4.21. Η διαφοροποίηση που εδώ παρατηρείται έγκειται στα δομικά στιγμιότυπα για υψηλό περιεχόμενο σε ασβέστιο (Εικ. 4.21γ) όπου παρατηρείται μια καθαρότερη δομική εικόνα με τα ορθοφωσφορικά απομονωμένα τετράεδρα  $PO_4^{3-}$  να κυριαρχούν.

Από τις εικόνες αυτές μπορεί να διαπιστωθεί ότι στην ορθο δομή τα άτομα του μαγνησίου προτιμούν να γεφυρώνονται με άτομα οξυγόνου που δεν μετέχουν στα τετράεδρα του φωσφόρου ( $PO_4$ ) κι έτσι το μαγνήσιο φαίνεται να δρα περισσότερο ως υαλοσχηματιστής παρά ως τροποποιητής του



**Εικόνα 4.19.** Δομικά στιγμιότυπα της φωσφορικής νάλου μαγνησίου μετα ( $x=0,50$ ) (α και β) και πυρο ( $x=0,67$ ) (γ) στοιχειομετρίας. Τα φωσφορικά τετράεδρα απεικονίζονται με μώβ (φωσφόρος) και κόκκινο (οξυγόνα) χρώμα. Οι πράσινες σφαίρες είναι τα ιόντα του μαγνησίου, ενώ με κίτρινο χρώμα απεικονίζονται ενδεικτικά φωσφορικά τετράεδρα που συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας φυλλοειδείς δομές, αλυσίδες ή διμερείς μονάδες.

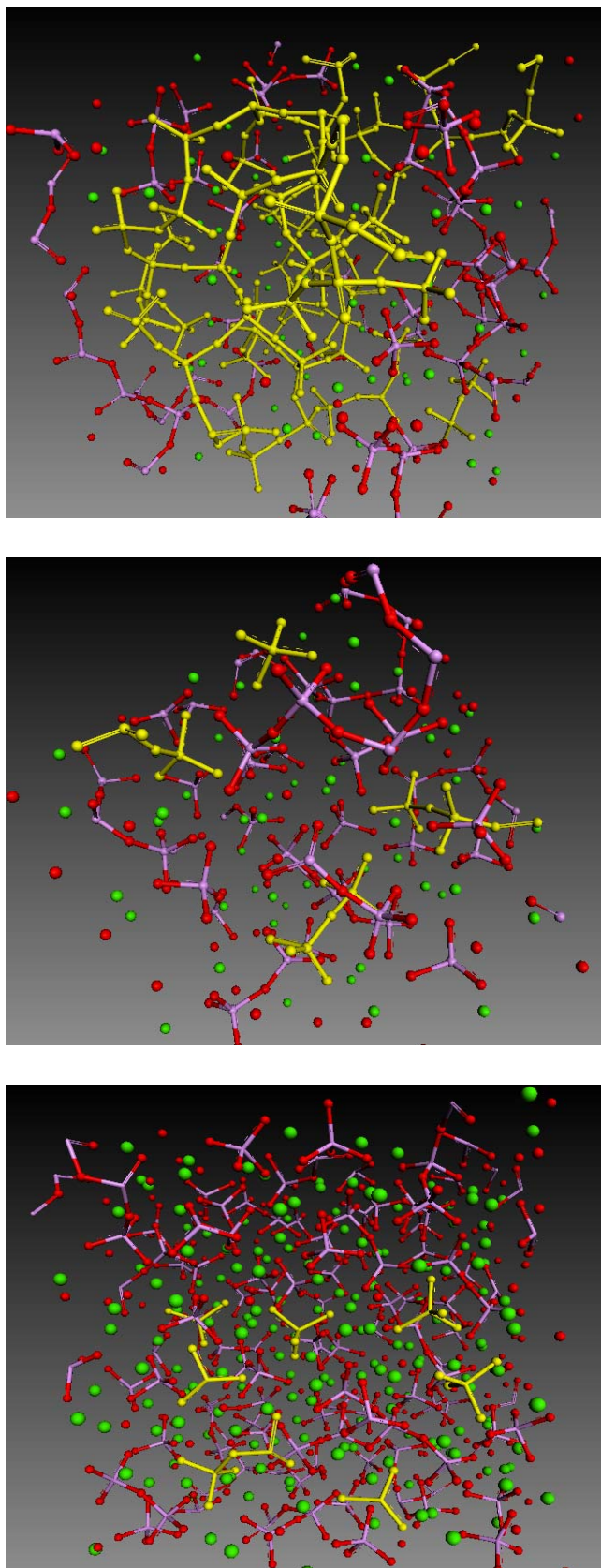




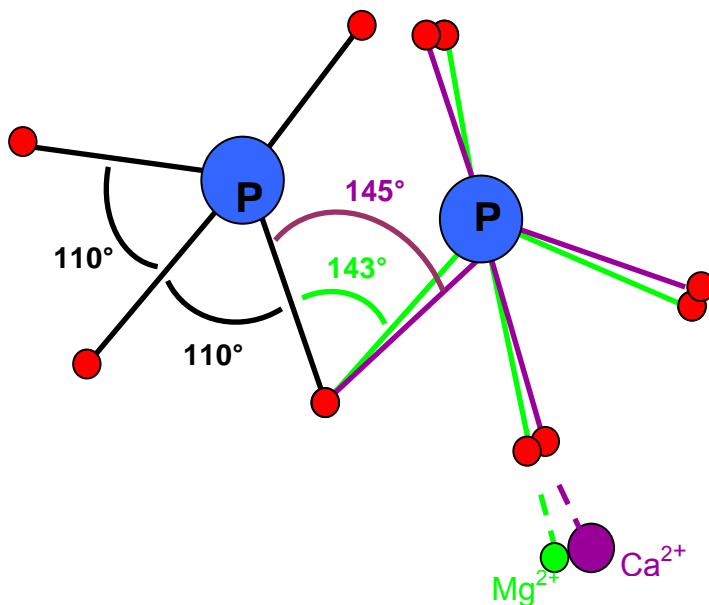
**Εικόνα 4.20.** Δομικά στιγμιότυπα της ορθοφωσφορικής υάλου μαγνησίου ( $x=0,75$ ). (α) Τα φωσφορικά τετράεδρα απεικονίζονται με μωβ (φωσφόρος) και κόκκινο (οξυγόνα) χρώμα. Οι πράσινες σφαίρες είναι τα ιόντα του μαγνησίου, ενώ με κίτρινο χρώμα απεικονίζονται ενδεικτικά φωσφορικά τετράεδρα που είναι απομονωμένα (ορθο) ή ανά δύο συνδεδεμένα (πυρο). (β) Παρουσιάζεται το πλέγμα του μαγνησίου με τα οξυγόνα. Ο φωσφόρος απεικονίζεται ως σφαίρες μωβ χρώματος

φωσφορικού πλέγματος ενώ, από την άλλη, τα άτομα του ασβεστίου δείχνουν μια τάση να συνδέονται περισσότερο με τα οξυγόνα των τετραέδρων  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Στις ορθοφωσφορικές υάλους μαγνησίου, ο μέσος όρος της γωνίας  $\langle\text{O-P-O}\rangle$  είναι  $110^\circ$  και στις πυροφωσφορικές υάλους ασβεστίου η ίδια γωνία είναι  $110.1^\circ$ , τιμές που βρίσκονται κοντά σε αυτήν του ισόπλευρου τετραέδρου. Στις ίδιες υάλους ο μέσος όρος για την  $\langle\text{P-O-P}\rangle$  γωνία είναι  $143^\circ$  και  $145^\circ$  για τις υάλους με μαγνήσιο και ασβέστιο αντίστοιχα. Αυτό δείχνεται σχηματικά στην Εικόνα 4.22, όπου όπως είναι αναμενόμενο η γωνία  $\langle\text{P-O-P}\rangle$  παραμένει ανεπηρέαστη από τα κατιόντα του περιβάλλοντος μιας και το άτομο οξυγόνου αυτής της γέφυρας «προστατεύεται» από τα δύο άτομα



**Εικόνα 4.21.** Δομικά στιγμιότυπα της φωσφορικής υάλου ασβεστίου μετα-στοιχειομετρίας ( $x=0,50$ ). Τα φωσφορικά τετράεδρα απεικονίζονται με μωβ (φωσφόρος) και κόκκινο (οξυγόνα) χρώμα. Οι πράσινες σφαίρες είναι τα ιόντα του ασβεστίου, ενώ με κίτρινο χρώμα απεικονίζονται ενδεικτικά φωσφορικά τετράεδρα που συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας φυλλοειδείς δομές ή αλυσίδες.



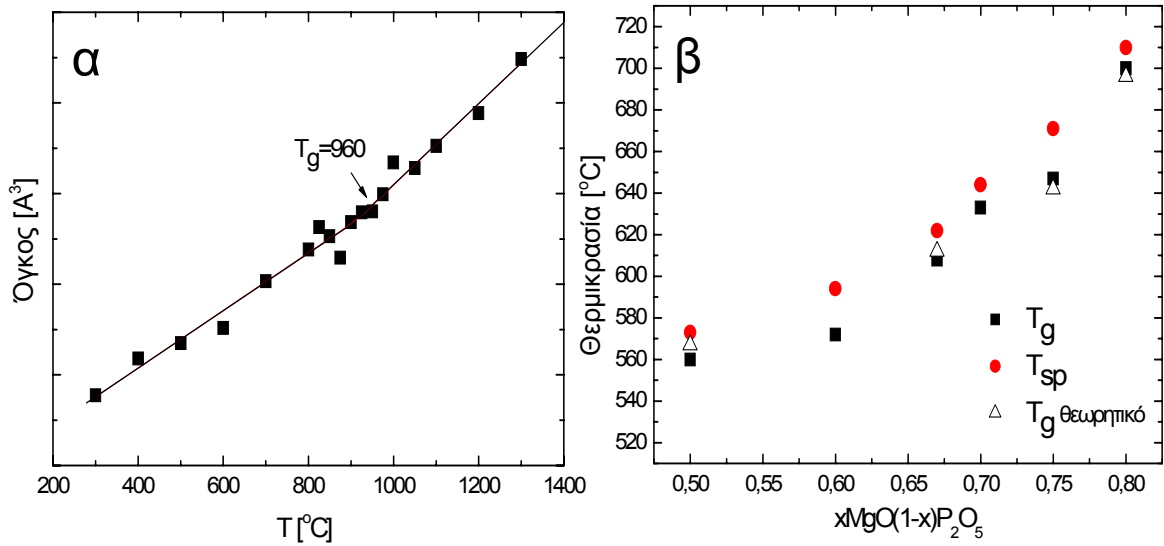
**Εικόνα 4.22.** Σχηματική απόδοση των γωνιών  $\langle P-O-P \rangle$  και  $\langle O-P-O \rangle$  στις ορθοφωσφορικές συστάσεις των υάλων μαγνησίου και ασβεστίου.

του φωσφόρου που το καθιστούν σχεδόν ουδέτερο, ενώ η μικρή διαφοροποίηση στη γωνία  $\langle P-O-P \rangle$  αποδίδεται στην διαφοροποίηση της ηλεκτραρνητικότητας των κατιόντων  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  (ηλεκτραρνητικότητα  $Ca^{2+}=1$  και  $Mg^{2+}=1.31$ ). Η διαφορά της ηλεκτραρνητικότητας επηρεάζει τις δονήσεις κυρίως των φωσφορικών μονάδων όπως έχει ήδη αναφερθεί αναλυτικότερα στο Κεφάλαιο 4.2.

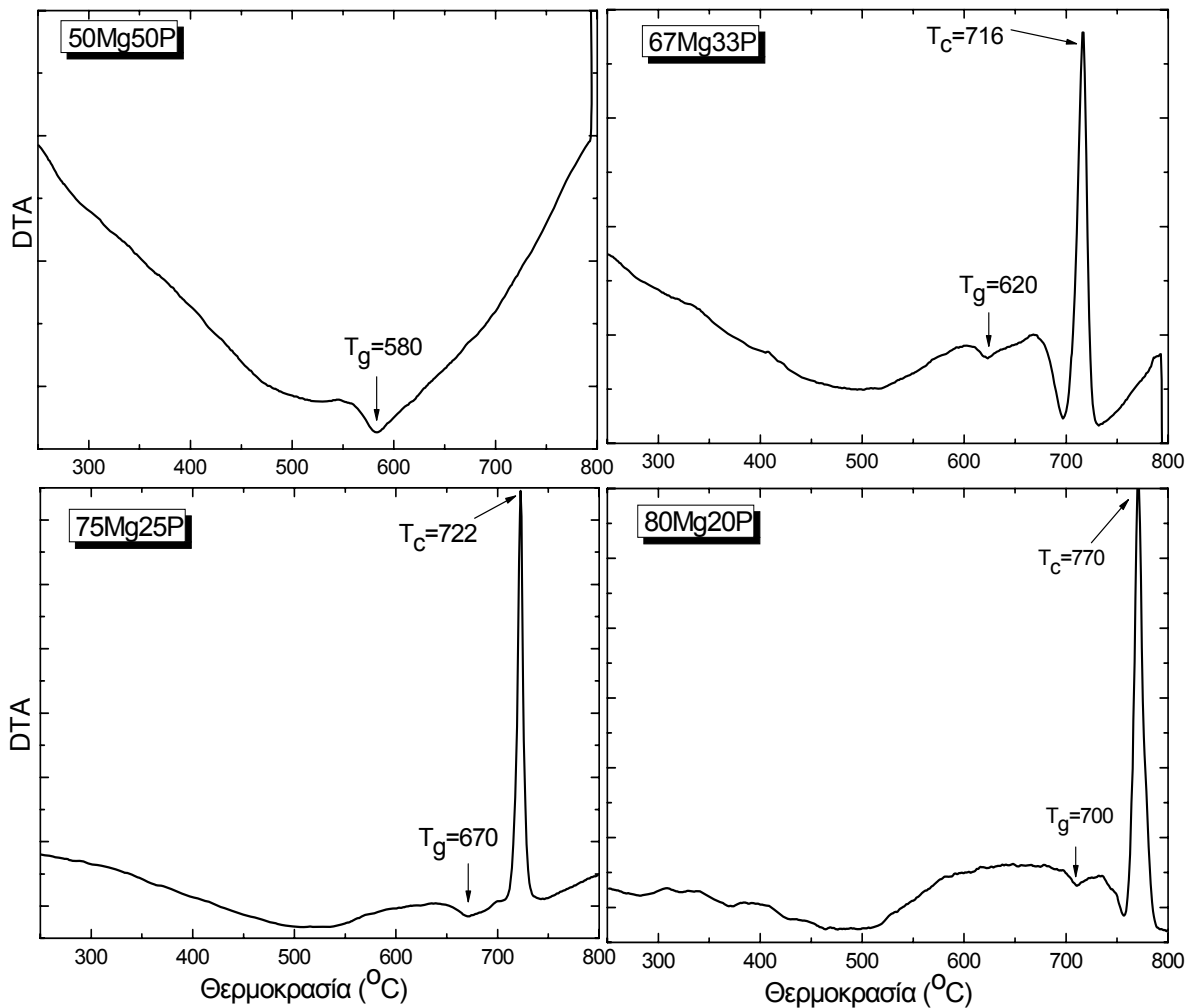
Για να διαπιστωθεί ότι οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής ανταποκρίνονται με συνέπεια στα πειραματικά –πραγματικά– δεδομένα έγινε προσπάθεια αναπαραγωγής μιας φυσικής ιδιότητας των φωσφορικών υάλων με μαγνήσιο, της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ). Στην Εικόνα 4.23 δείχνονται αντιπροσωπευτικά τα διαγράμματα από τα οποία υπολογίστηκε η θερμοκρασία υαλώσεως για την σύσταση φωσφορικής υάλου  $0.50MgO \cdot 0.50P_2O_5$ .

Η μέθοδος αυτή, που αποτελεί το αριθμητικό ανάλογο μιας μέτρησης με δилаτόμετρο, βασίζεται στη μέτρηση του όγκου σε σχέση με τη θερμοκρασία καθώς αυτή μειώνεται. Η  $T_g$  όπως υπολογίζεται από το διάγραμμα (α) της Εικόνας 4.23 ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία διασταυρώνονται οι δύο ευθείες που περιγράφουν τον όγκο πριν και μετά το σημείο υαλώδους μετάπτωσης. Από την ίδια εικόνα συμπεραίνεται ότι κατά την προσομοίωση η πυκνότητα της υάλου μειώνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, αλλά με διαφορετικό ρυθμό κάτω και πάνω από την θερμοκρασία  $T_g$ .

Στην Εικόνα 4.24 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα τα οποία αφορούν τις πειραματικές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, όπως αυτές ευρέθησαν μετά από ανάλυση των θερμικών καμπύλων του DTA για τις υάλους μαγνησίου με  $x=0.50$ ,  $0.67$ ,  $0.75$  και  $0.80$ . Η συμφωνία μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών τιμών είναι ικανοποιητική παρά τους υψηλούς ρυθμούς ψύξης που χρησιμοποιεί η μοριακή δυναμική.



**Εικόνα 4.23.** α) Εξάρτηση του όγκου σε σχέση με την θερμοκρασία για την ύαλο 0.50MgO·0.50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και β) πειραματικές και θεωρητικές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T<sub>g</sub>) για τις υάλους μαγνησίου. Δίδονται και οι τιμές (θεωρητικές) της θερμοκρασίας αποσκλήρυνσης του υαλώδους πλέγματος (T<sub>sp</sub>).



**Εικόνα 4.24.** Θερμικές καμπύλες DTA για τις υάλους xMgO·(1-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> με x=0.50, 0.67, 0.75 και 0.80.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

# **ΤΡΙΑΔΙΚΕΣ ΒΟΡΙΟΦΩΣΦΟΡΙΚΕΣ ΥΑΛΟΙ**



## 5.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΣΥΣΤΑΣΕΩΝ

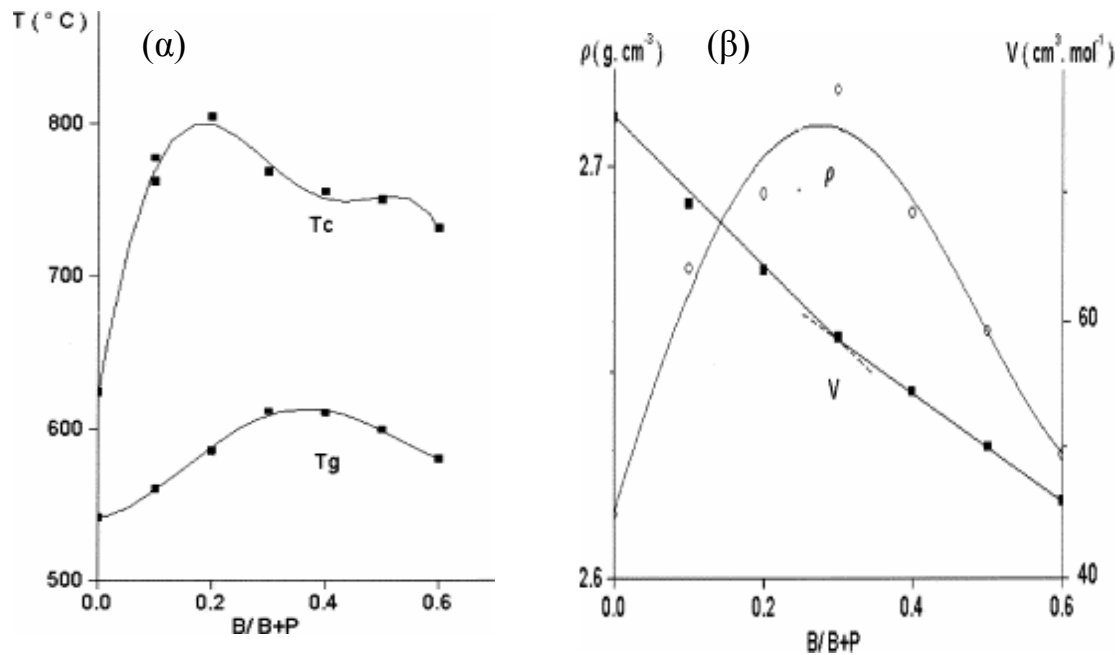
---

Είναι γνωστό ότι η προσθήκη  $B_2O_3$  στις φωσφορικές υάλους συμβάλλει στη βελτίωση των μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων τους [181-183]. Το πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των βορικών υάλων που έχει και άμεση επίδραση στις ιδιότητες που αυτοί παρουσιάζουν είναι η δυνατότητα μεταβολής του αριθμού σύνταξης του βορίου από 3 σε 4 και αντίστροφα. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι οι βορικοί ύαλοι σε ορισμένες συστάσεις είναι επιδεκτικοί υδρόλυσης όπως και δημιουργίας δεσμών B-OH όταν εκτεθούν σε υγρασία. Τέτοιου είδους δεσμοί είναι πιθανό να λειτουργούν ως καταλύτες βιοενεργότητας όπως έχει παρατηρηθεί παρόμοια με τις ενεργές ομάδες: Si-OH, Ti-OH, Zr-OH, Nb-OH, Ta-OH, [43]. Για τον λόγο αυτό, επιχειρήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός βοριοφωσφορικών υάλων με ασβέστιο και με υψηλό λόγο Ca/P ( $\geq 1.67$ ) ώστε να επιτευχθούν στοιχειομετρίες όπως αυτή του υδροξυαπατίτη ή μεγαλύτερες με σκοπό τη διερεύνηση πιθανής βιοενεργότητας.

Η επιλογή του βορίου, εκτός της πιθανής καταλυτικής του δράσης για βιοενεργότητα, αναμένεται να διευκολύνει και την διαδικασία παρασκευής των φωσφορικών υάλων αφού είναι γνωστό ότι μεταβάλλει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  των υάλων. Παρακάτω περιγράφεται ενδεικτικά η επίδραση του βορίου στις φυσικοχημικές ιδιότητες μεταφωσφορικών υάλων με ασβέστιο όπως αναφέρεται σύμφωνα με παλαιότερες μελέτες. Γενικά ο σχηματισμός των υάλων  $xB_2O_3 \cdot (1-x)Ca(PO_3)_2$  είναι δυνατός μόνο για ποσοστά βορίου για  $0 < x < 0.6$ , [184], ενώ για  $x > 0.6$  παρατηρήθηκαν πυρήνες κρυστάλλωσης εντός της υάλου. Η μεταβολή των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης  $T_g$  και κρυστάλλωσης  $T_c$ , για αυτές τις υάλους, συναρτήσει του λόγου B/B+P (ο λόγος αυτός ισοδυναμεί με την τιμή του x) καθώς και η μεταβολή του μοριακού όγκου V και της πυκνότητας ρ συναρτήσει του ίδιου λόγου δείχνονται στην Εικόνα 5.1.

Όπως φαίνεται (Εικόνα 5.1(α)) οι θερμοκρασίες  $T_g$  και  $T_c$  παρουσιάζουν γραμμική αύξηση για μικρές τιμές του λόγου B/B+P κι αφού εμφανίσουν ένα μέγιστο τείνουν ξανά προς αναλογική μείωση. Η διαφορά μεταξύ των δύο καμπυλών περιορίζεται στα μέγιστα αυτών, αφού η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  αγγίζει το μέγιστό της για  $x=0.3$  ενώ για την θερμοκρασία κρυσταλλώσεως  $T_c$  αυτό συμβαίνει όταν  $x=0.2$ . Με τον ίδιο τρόπο μεταβάλλεται και η πυκνότητα ( $\rho$ ) στην Εικόνα 5.1(β) η οποία παρουσιάζει μέγιστο για  $x=0.3$  ενώ ο μοριακός όγκος V, ο οποίος μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με τη αύξηση της συγκέντρωσης του βορίου, εμφανίζει μια αλλαγή κλίσης για  $x=0.3$ .

Καθώς η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης εξαρτάται από την πυκνότητα των ομοιοπολικών δεσμών και από την ισχύ των δεσμών μετάλλου-οξυγόνου [185] τότε αυτή αυξάνει με την αύξηση του περιεχομένου υαλοσχηματιστή στην σύσταση της υάλου. Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι τα άτομα του βορίου μπορούν να σχηματίζουν τόσο τετράεδρα  $BO_4$ , όσο και τρίγωνα  $BO_3$ , στο υαλώδες πλέγμα



**Εικόνα 5.1.** Εξάρτηση: (α) θερμοκρασιών  $T_g$  και  $T_c$  από το λόγο B/B+P και (β) του μοριακού όγκου ( $V$ ) και της πυκνότητας ( $\rho$ ). [184]

της υάλου. Γενικά, για υψηλά ποσοστά φωσφόρου ευνοείται ο σχηματισμός γεφυρών B-O-P καθώς το ποσοστό των  $\text{BO}_4$  αυξάνεται και καθώς όλα τα οξυγόνα

αυτής της μονάδας είναι γεφυρωμένα με γειτονικά άτομα φωσφόρου. Για υψηλά ποσοστά βορίου, οι ομάδες B-O-B σταδιακά αντικαθιστούν τις γέφυρες B-O-P και μειώνεται ο αριθμός των ομάδων  $\text{BO}_4$  [186-191].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η προσθήκη  $\text{B}_2\text{O}_3$  στην ύαλο  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  μέχρι η συγκέντρωση  $x$  να πάρει τιμή 0.3, προκαλεί την αύξηση των θερμοκρασιών  $T_g$  και  $T_c$ , ως αποτέλεσμα της αύξησης της δομικής διασύνδεσης των βορικών και φωσφορικών μονάδων στο πλέγμα της υάλου. Ειδικότερα, η παρουσία τετραεδρικών μονάδων  $\text{BO}_4$  και γεφυρών B-O-P προκαλεί ισχυρή αταξία στη δομή, έτσι ώστε να παρουσιάζεται αύξηση της θερμοκρασίας  $T_c$ , με την εμφάνιση μεγίστου για  $x=0.2$ . Για υψηλότερες συγκεντρώσεις  $\text{B}_2\text{O}_3$  τα αποτελέσματα αντιστρέφονται αφού λαμβάνουν χώρα δομικές αλλαγές στο εσωτερικό του πλέγματος με την αντικατάσταση των μονάδων B-O-P από τις μονάδες B-O-B. Η αύξηση του αριθμού των τριγωνικών βορικών μονάδων μειώνει τον αριθμό των ομοιοπολικών δεσμών όπως και τη δομική αταξία του πλέγματος, με συνέπεια τη μείωση των θερμοκρασιών  $T_g$  και  $T_c$ .

Η παραπάνω ανάλυση παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις όταν αυξηθεί κατά πολύ το ποσοστό σε CaO στη σύσταση της υάλου. Αυτό συμβαίνει γιατί για συστάσεις  $n\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , με  $n=3,4$  και 5, ο αριθμός των ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  είναι τόσο μεγάλος στη δομή του φωσφορικού πλέγματος, ώστε να προκαλεί τη δημιουργία τετραεδρικών  $\text{BO}_4^-$  και τριγωνικών ομάδων  $\text{BO}_2\text{O}^-$  με αγεφύρωτα οξυγόνα, οι



οποίες δεσμεύουν για λόγους ηλεκτρικής ουδετερότητας ορισμένο αριθμό κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$ . Όπως διαπιστώθηκε και παραπάνω, η προσθήκη ποσοστού  $\text{B}_2\text{O}_3$  στην ύαλο έως 30% της συνολικής σύστασης προκαλεί αύξηση των θερμοκρασιών  $T_g$  και  $T_c$ , καθώς η παρουσία τετραεδρικών μονάδων  $\text{BO}_4$  και γεφυρών B-O-P προκαλεί ισχυρή αταξία στη δομή του πλέγματος. Για μεγαλύτερα ποσοστά  $\text{B}_2\text{O}_3$  δημιουργούνται τετραεδρικές ( $\text{BO}_4^-$ ) και τριγωνικές ομάδες ( $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ ), οι οποίες σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς B-O-B, ή και ιοντικούς μέσω αλληλεπιδράσεων του τύπου  $\text{B-O}^- \cdots \text{Ca}^{2+} \cdots \text{O-B}$ , μειώνοντας τη δομική συνοχή του πλέγματος και συντελώντας στη μείωση των θερμοκρασιών  $T_g$  και  $T_c$ . Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς καθιστά δυνατή τη σύνθεση βοριοφωσφορικών υάλων σε σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη ευκολία σύνθεσης. Αυτός ήταν και ένας λόγος για τον οποίο η προσθήκη του βορίου στη σύνθεση των δυαδικών φωσφορικών υάλων με ασβέστιο, κρίθηκε ιδανική επιλογή. Η νέα σειρά των τριαδικών υάλων  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  που παρασκευάστηκε εμφάνισε ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως και μελετήθηκε για πρώτη φορά ως προς την βιοενεργότητα των μελών της.

## 5.2 ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ ΤΡΙΑΔΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot [y\text{CaO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ , $x=0,0.1, 0.2, 0.3$ ΚΑΙ $y=2, 2.6, 3, 4, 5$ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΕΣ RAMAN ΚΑΙ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

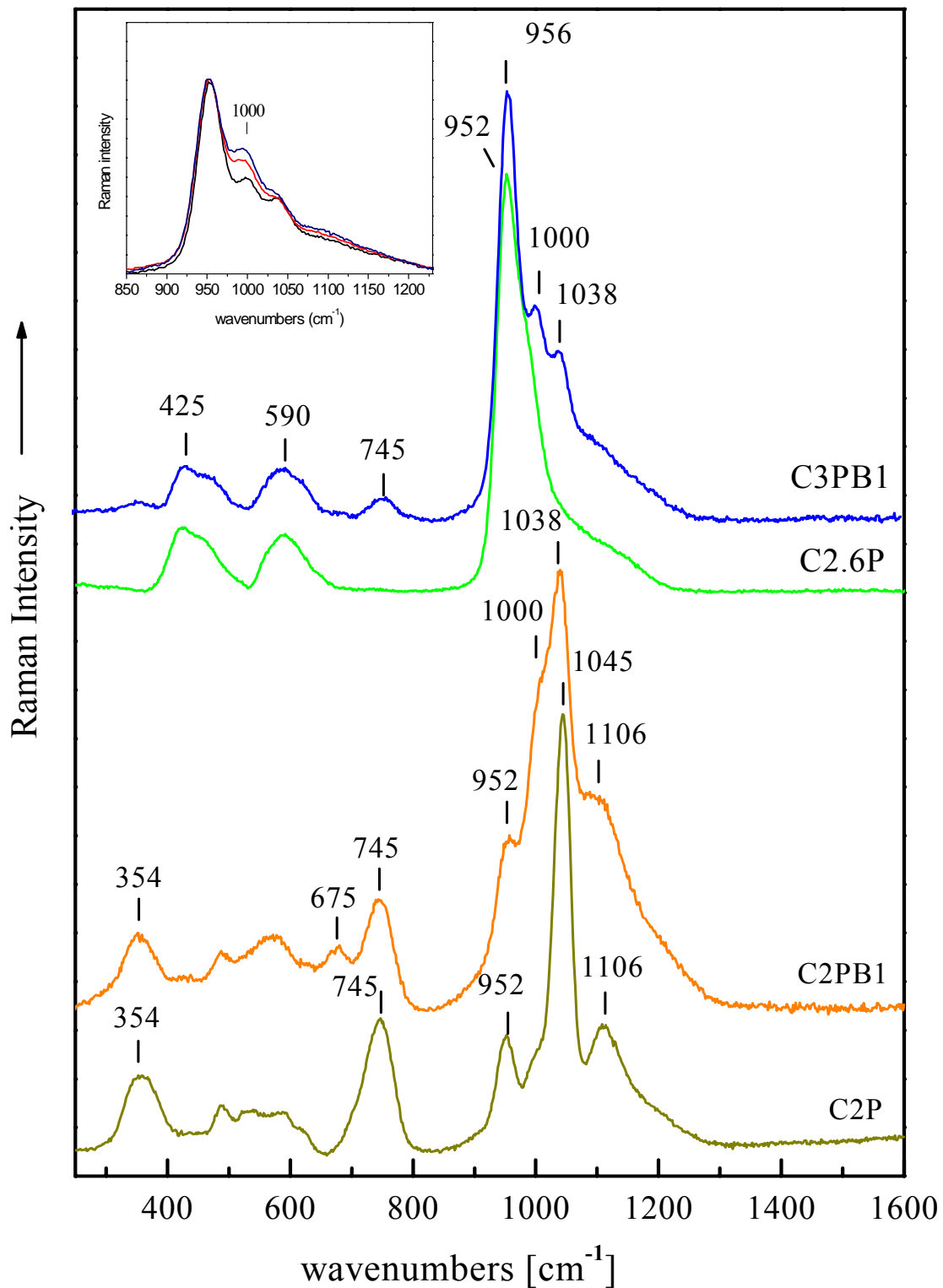
### 5.2.1 Φάσματα Raman

Στην Εικόνα 5.2 δείχνονται τα φάσματα Raman των υάλων  $0.67\text{CaO} \cdot 0.33\text{P}_2\text{O}_5$  και  $0.75\text{CaO} \cdot 0.25\text{P}_2\text{O}_5$  έπειτα από την προσθήκη σε αυτές  $10\%\text{B}_2\text{O}_3$  (υάλτοι C2PB1 και C3PB1). Για σύγκριση δείχνονται επίσης και τα φάσματα των υάλων  $0.67\text{CaO} \cdot 0.33\text{P}_2\text{O}_5$  (C2P) και  $0.72\text{CaO} \cdot 0.28\text{P}_2\text{O}_5$  (C2.6P). Το φάσμα της υάλου C2P εμφανίζει ισχυρές ταινίες στους  $1106\text{cm}^{-1}$ ,  $1045\text{cm}^{-1}$ ,  $952\text{cm}^{-1}$ ,  $745\text{cm}^{-1}$  και  $354\text{cm}^{-1}$  και έναν αριθμό από ασθενέστερες ταινίες στην περιοχή συχνοτήτων  $300\text{-}700\text{cm}^{-1}$ . Οι περισσότερες από αυτές τις ταινίες οφείλονται, όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο 4.2, σε δονήσεις των ορθο ( $Q^0$ ) και πυρο ( $Q^1$ ) φωσφορικών μονάδων [192].

Πιο αναλυτικά:

- η κύρια ταινία στους  $1045\text{cm}^{-1}$  καθώς και η ασθενέστερη ταινία στους  $745\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στις συμμετρικές δονήσεις των δεσμών P-O<sup>-</sup> και των γεφυρών P-O-P των πυροφωσφορικών μονάδων  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  ( $Q^1$ ).
- η ταινία στους  $952\text{cm}^{-1}$  προέρχεται από τις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των δεσμών P-O<sup>-</sup> των ορθοφωσφορικών μονάδων  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $Q^0$ ).
- η οξεία ταινία στους  $1106\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις των τερματικών δεσμών οξυγόνου στα άκρα των πολυφωσφορικών αλυσίδων διαφόρων μηκών.
- τέλος, η ευρεία ταινία στους  $354\text{cm}^{-1}$  όπως και οι ταινίες στην περιοχή των συχνοτήτων από  $450$  έως  $650\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις κάμψης των διαφόρων φωσφορικών πολυέδρων.

Η ύαλος C2PB1 προκύπτει με προσθήκη  $10\%\text{mol B}_2\text{O}_3$  στην σύσταση της δυαδικής υάλου C2P. Η προσθήκη αυτή έχει ως αποτέλεσμα στο φάσμα Raman της υάλου C2PB1 να παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση στη συχνότητα της κυρίας ταινίας των  $1045\text{cm}^{-1}$  στους  $1038\text{cm}^{-1}$  ενώ ταυτόχρονα εμφανίζεται ένας ώμος στους  $1000\text{cm}^{-1}$  και μια νέα ασθενής ταινία στους  $675\text{cm}^{-1}$ . Οι αλλαγές αυτές μπορούν να αποδοθούν στην συμμετοχή των ατόμων βορίου στο υαλώδες πλέγμα της υάλου σύμφωνα με παλαιότερες μελέτες που αφορούν βοριοφωσφορικές υάλους διαφόρων συστημάτων. Συγκεκριμένα οι Brow και Tallant [128], σχετικά με τις μεταφωσφορικές και πολυφωσφορικές υάλους του συστήματος  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  αναφέρουν ότι οι ταινίες που οφείλονται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών P-O<sup>-</sup>, μετατοπίζονται προς χαμηλότερες συχνότητες και πλαταίνουν καθώς το ποσοστό του βορίου στις υάλους αυξάνει. Ειδικότερα, στην πυροφωσφορική στοιχειομετρία με υψηλό ποσοστό  $\text{B}_2\text{O}_3$ , το κυριότερο χαρακτηριστικό των φασμάτων, εντοπίζεται στους  $1000\text{cm}^{-1}$  ενώ η ταινία στους  $745\text{cm}^{-1}$  (οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των



**Εικόνα 5.2.** Φάσματα Raman των υάλων  $0.67\text{CaO} \cdot 0.33\text{P}_2\text{O}_5$  (C2P) και  $0.75\text{CaO} \cdot 0.25\text{P}_2\text{O}_5$  με  $10\% \text{mol B}_2\text{O}_3$ , (C2PB1 και C3PB1). Δείχνεται το φάσμα της υάλου  $0.72\text{CaO} \cdot 0.28 \text{P}_2\text{O}_5$  (C2.6P). Στο ένθετο δείχνονται τα φάσματα της υάλου  $0.75\text{CaO} \cdot 0.25\text{P}_2\text{O}_5$  με  $10\% \text{mol}$  (C3PB1),  $20\% \text{mol}$  (C3PB2) και  $30\% \text{mol}$  (C3PB3)  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

γεφυρωμένων οξυγόνων των P-O-P των μονάδων  $Q^1$ ) ελαττώνεται αισθητά σε ένταση. Επιπρόσθετα, οι Koudelka και Mosner [193], εξετάζοντας τα φάσματα Raman των βοριοφωσφορικών υάλων με Pb και Zn, αποδίδουν την ανάπτυξη μιας νέας ταινίας περί τους  $660\text{cm}^{-1}$  στις συμμετρικές δονήσεις των δεσμών P-O-B οι οποίοι δημιουργούνται εντός του μεταφωσφορικού πλέγματος.

Σε παρόμοια αποτελέσματα καταλήγουν και οι Villa και Scagliotti [194] για τις βοριοφωσφορικές υάλους με Li και Ag. Επομένως η ταινία στους  $675\text{cm}^{-1}$  στο φάσμα της υάλου C2PB1 μπορεί να αποδοθεί στις ανάλογες δονήσεις έκτασης των ομάδων P-O-B καθώς τα άτομα του βορίου ενσωματώνονται στο φωσφορικό υαλώδες πλέγμα .

Επιστρέφοντας στην ανάλυση των φασμάτων της Εικόνας 5.2, ο ώμος που εμφανίζεται στους  $1000\text{cm}^{-1}$  στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων της κυρίας ταινίας της υάλου C2PB1 είναι πιθανότατα συνδεδεμένος με την δημιουργία πολυφωσφορικών μονάδων που περιέχουν άτομα βορίου (της μορφής:  $B\text{O}_3$ ,  $B\text{O}_2\text{O}^-$  και  $B\text{O}_4^-$ ). Οι τριγωνικές ή οι τετραεδρικές αυτές δομές των ατόμων βορίου που συνδέονται με τα φωσφορικά τετράεδρα προκαλούν μεταβολή στην κατανομή του αρνητικού φορτίου στους δεσμούς του φωσφορικού τετραέδρου με αποτέλεσμα την μείωση της ισχύος των δεσμών P-O<sup>-</sup> συγκριτικά με τους αντίστοιχους ενός τετραέδρου  $Q^1$  των μεμονωμένων πυροφωσφορικών μονάδων ή πολυφωσφορικών μονάδων αμιγώς αποτελούμενων από φωσφορικά τετράεδρα. Η ταινία των  $1010\text{cm}^{-1}$  στα φάσματα Raman των πολυφωσφορικών υάλων ψευδαργύρου [128], αποδίδεται στις συμμετρικές ταλαντώσεις των τετραέδρων  $\text{PO}_4^{3-}$  όταν αυτά συνθέτουν αλυσίδες άνω των τεσσάρων μελών. Στην περίπτωση αυτή, τα τερματικά οξυγόνα συνδέονται με ελαφρώς πιο χαλαρούς δεσμούς από ότι εκείνα στις πυροφωσφορικές μονάδες.

Καθώς το ποσοστό σε ασβέστιο αυξάνει, στο φάσμα της υάλου C2.6P φαίνεται να κυριαρχεί η ισχυρή ταινία των ορθοφωσφορικών μονάδων στους  $952\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των δεσμών P-O<sup>-</sup> των τετραέδρων  $\text{PO}_4^{3-}$ . Οι δύο ασθενέστερες σε σχετική ένταση ευρείες ταινίες στους  $590\text{cm}^{-1}$  και  $425\text{cm}^{-1}$  οφείλονται -όπως έχει προηγουμένως αναφερθεί - στις συμμετρικές δονήσεις των ίδιων δεσμών P-O<sup>-</sup> και στις δονήσεις κάμψης των O-P-O των τετραέδρων  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Η προσθήκη 10%mol  $\text{B}_2\text{O}_3$  στην παραπάνω ύαλο αφήνει ανεπηρέαστη την κύρια ταινία των ορθοφωσφορικών μονάδων στους  $956\text{cm}^{-1}$  (φάσμα Raman της υάλου C3PB1) η οποία όμως εμφανίζει τώρα δύο παράπλευρες ταινίες μικρότερης έντασης στους 1000 και  $1038\text{cm}^{-1}$ . Στο φάσμα της υάλου C3PB1 εμφανίζεται επίσης μία επιπλέον ταινία στους  $745\text{cm}^{-1}$ . Η εμφάνιση των ταινιών στους  $1038\text{cm}^{-1}$  και  $745\text{cm}^{-1}$  συνδέεται με την ύπαρξη πυροφωσφορικών μονάδων και υποδηλώνει ένα μικρότερο βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού πλέγματος λόγω της παρουσίας των βορικών μονάδων. Πράγματι η δημιουργία φορτισμένων τριγωνικών  $B\text{O}_2\text{O}^-$  ή τετραεδρικών μονάδων  $B\text{O}_4^-$  μέσα στο φωσφορικό πλέγμα περιορίζει τον αριθμό των διαθέσιμων κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  για την τροποποίηση του φωσφορικού πλέγματος καθώς ο διαθέσιμος αριθμός τους είναι πλέον μικρότερος στην ύαλο C3PB1 από ότι για την αντίστοιχη ύαλο δίχως βόριο (C2.6P). Συγκεκριμένα οι βορικές

δομικές μονάδες εφόσον είναι της μορφής που αναφέρθηκε, δηλαδή φέρουν αρνητικά φορτία, απαιτούν κοντά τους κατιόντα ασβεστίου για λόγους ηλεκτροστατικής ισορροπίας. Η δέσμευση αριθμού των κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  για την τροποποίηση των βορικών μονάδων μειώνει τον βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού πλέγματος με αποτέλεσμα την εμφάνιση των πυροφωσφορικών μονάδων στο φάσμα της υάλου C3PB1.

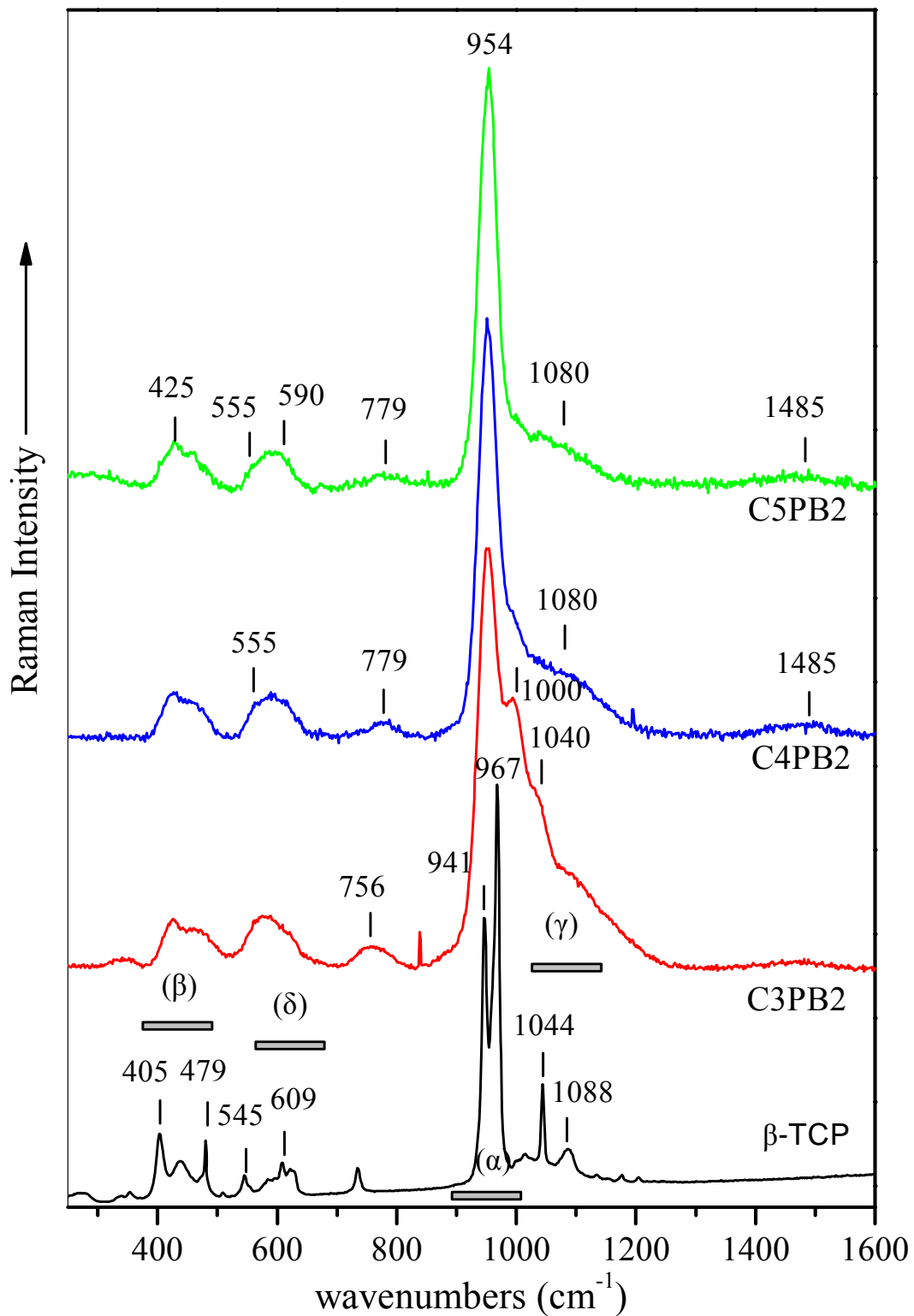
Τέλος, το ένθετο της Εικόνας 5.2 δείχνει αναλυτικότερα την επίδραση της προσθήκης του βορίου στη δομή των υάλων ασβεστίου ορθοφωσφορικής στοιχειομετρίας (υάλου C3PB1, C3PB2, C3PB3). Το συμπέρασμα που πηγάζει από τη σύγκριση αυτών των φασμάτων είναι ότι η αύξηση στο ποσοστό του βορίου (από 10 έως 30%mol) εντός της υάλου οδηγεί σε μια αντίστοιχη αύξηση της έντασης της ταινίας στους  $1000\text{cm}^{-1}$ , δηλαδή στη δημιουργία όλο και περισσότερων φωσφορικών μονάδων συνδεδεμένων με άτομα βορίου διαφόρων δομικών μορφών ( $\text{B}\text{O}_3$ ,  $\text{B}\text{O}_2^-$  και  $\text{B}\text{O}_4^-$ ).

Στην Εικόνα 5.3 συγκρίνονται τα φάσματα Raman των υάλων  $0.60\text{CaO}\cdot 0.20\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0.20\text{B}_2\text{O}_3$  (C3PB2),  $0.64\text{CaO}\cdot 0.16\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0.20\text{B}_2\text{O}_3$  (C4PB2) και  $0.67\text{CaO}\cdot 0.133\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0.20\text{B}_2\text{O}_3$  (C5PB2). Στις υάλους αυτές το ποσοστό του ασβεστίου αυξάνει ενώ το ποσοστό του βορίου παραμένει σταθερό (20%mol). Στο ίδιο σχήμα δείχνεται προς σύγκριση και το φάσμα του κρυσταλλικού  $\beta$ -TCP. Παρατηρούμε ότι υπάρχει μεγάλη ομοιότητα μεταξύ των φασμάτων των υάλων με αυτό του  $\beta$ -TCP. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι υάλου περιέχουν παρόμοιες δομικές μονάδες με τις αντίστοιχες του κρυσταλλικού αυτού υλικού που εξετάστηκε αναλυτικά στο κεφάλαιο 4.3.

Το φάσμα του  $\beta$ -TCP εμφανίζει κύριες ταινίες στις ακόλουθες συχνότητες:

- $967$  και  $941\text{cm}^{-1}$  (ομάδα  $\alpha$ ), οι οποίες οφείλονται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης του δεσμού P-O του τετραεδρου  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\nu_1$ ).
- $405$ ,  $438$  και  $479\text{cm}^{-1}$  (ομάδα  $\beta$ ), αποδίδονται στις διπλά εκφυλισμένες δονήσεις κάμψης των μονάδων O-P-O ( $\nu_2$ ).
- $1015$ ,  $1044$  και  $1088\text{cm}^{-1}$  (ομάδα  $\gamma$ ), αποδίδονται στις τριπλά εκφυλισμένες ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών P-O ( $\nu_3$ ).
- $545$ ,  $588$ ,  $609$  και  $625\text{cm}^{-1}$  (ομάδα  $\delta$ ), προκύπτουν από τις τριπλά εκφυλισμένες δονήσεις κάμψης των μονάδων O-P-O ( $\nu_4$ ) [195].

Στην Εικόνα 5.3, όλα τα φάσματα των υάλων παρουσιάζουν την κύρια ταινία των ορθοφωσφορικών μονάδων στους  $954\text{cm}^{-1}$  κι δύο ασθενέστερες ταινίες στους  $425$  και  $590\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες είναι και αυτές χαρακτηριστικές των δονήσεων των τετραέδρων  $\text{PO}_4$ . Ειδικότερα, οι υάλου C4PB2 και C5PB2, αν και κατά βάση επιδεικνύουν κοινά φασματικά χαρακτηριστικά, εμφανίζουν κάποιες επιπλέον ταινίες ( $555$ ,  $779$  και  $1485\text{cm}^{-1}$ ) σε σχέση με το φάσμα της υάλου C3PB2 το οποίο με τη σειρά του διαφοροποιείται μέσω της εμφάνισης νέων ταινιών στους  $756$ ,  $1000$  και  $1040\text{cm}^{-1}$ . Σύμφωνα με την ανάλυση που έγινε παραπάνω, αναφορικά με την Εικόνα 5.2, οι ταινίες στους  $756$



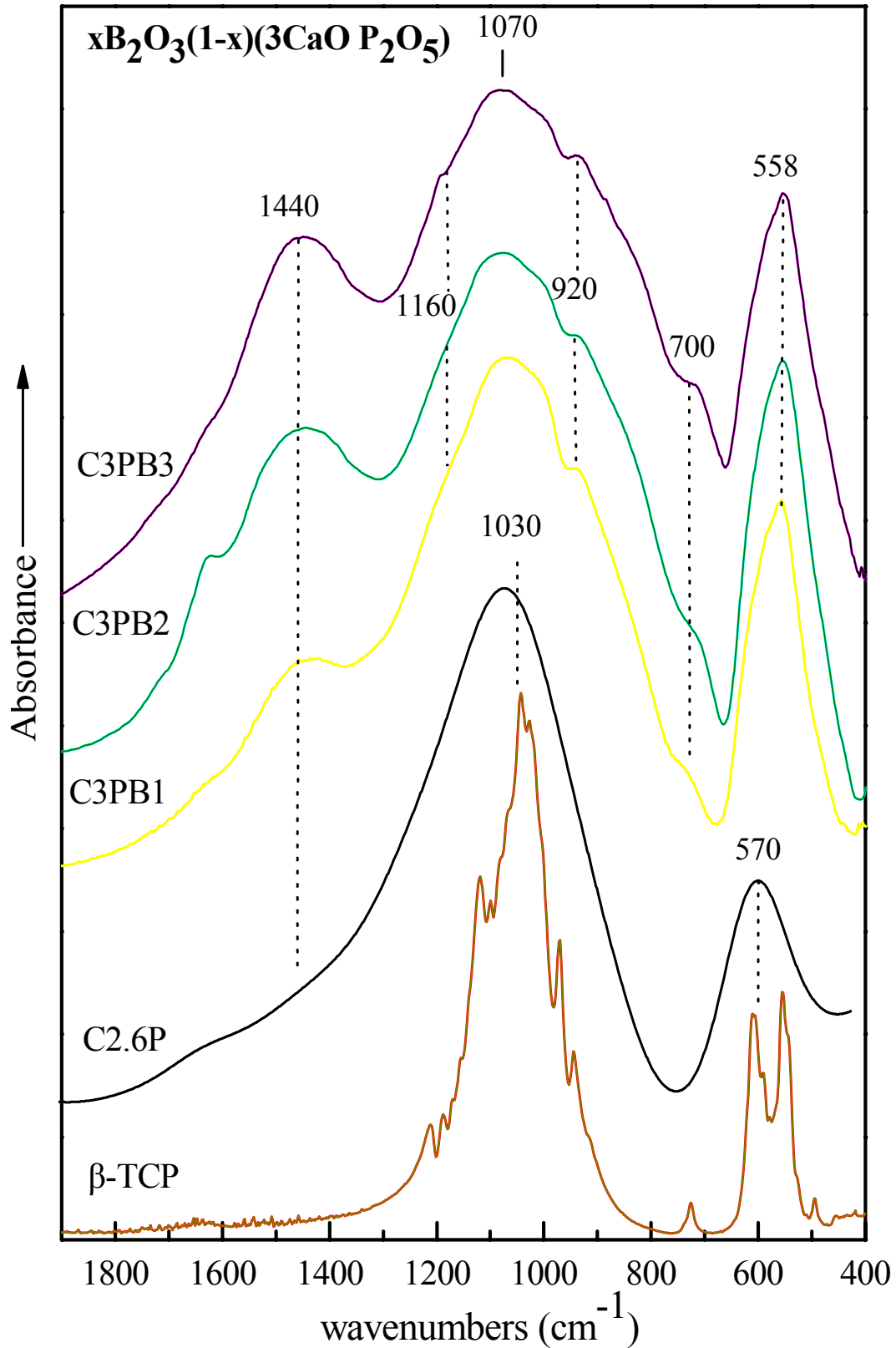
**Εικόνα 5.3** Φάσματα Raman των υάλων:  $0.60\text{CaO} \cdot 0.20\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.20\text{B}_2\text{O}_3$  (C3PB2),  $0.64\text{CaO} \cdot 0.16\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.20\text{B}_2\text{O}_3$  (C4PB2) και  $0.667\text{CaO} \cdot 0.133\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.20\text{B}_2\text{O}_3$  (C5PB2). Επιπλέον παραθέτεται το φάσμα του κρυσταλλικού  $\beta$ -TCP για σύγκριση.

και  $1040\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στις ταλαντώσεις των πυροφωσφορικών μονάδων ενώ η ταινία στους  $1000\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στις δονήσεις των δεσμών P-O<sup>-</sup> των βοριοφωσφορικών μονάδων. Γι' αυτό και το υαλώδες δικτύωμα της υάλου C3PB2 φαίνεται να αποτελείται από μικρές κι απομονωμένες φωσφορικές μονάδες ( $Q^0$  και  $Q^1$ ) όπως και από μεγαλύτερα βοριοφωσφορικά δομικά συγκροτήματα.

Καθώς το περιεχόμενο σε ασβέστιο αυξάνει (ύαλοι C4PB2, C5PB2) η τροποποίηση της δομής της υάλου γίνεται εντονότερη. Στα φάσματα αυτών των υάλων κυριαρχούν οι ταινίες που αντιστοιχούν στις δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων  $PO_4^{3-}$  των μονάδων  $Q^0$  ( $954\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $425\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $590\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ),  $1080\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ )). Τα απομονωμένα αυτά τετράεδρα είναι και οι μόνες φωσφορικές μονάδες μέσα στη δομή των συγκεκριμένων υάλων. Από την άλλη μεριά, οι ασθενείς ταινίες στους  $779\text{cm}^{-1}$  και  $1485\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται αντίστοιχα στις συμμετρικές δονήσεις των δεσμών B-O των τετραεδρικών μονάδων  $B\text{O}_4^-$  και των δεσμών B-O των τριγωνικών μονάδων  $B\text{O}_2\text{O}^-$  [196]. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, το σύνολο των ταινιών μεταξύ των συχνοτήτων  $1350\text{-}1550\text{cm}^{-1}$  στα φάσματα Raman των βορικών υάλων προέρχονται από τις δονήσεις έκτασης των τερματικών οξυγόνων (δεσμοί B-O<sup>-</sup>) που ανήκουν στα βορικά τρίγωνα  $B\text{O}_2\text{O}^-$  ενώ κοντά στους  $770\text{cm}^{-1}$  εμφανίζονται ταινίες οφειλόμενες εξίσου σε βορικά τετράεδρα [196-198]. Επιπλέον, στις βορικές υάλους οι ταινίες στους  $550\text{cm}^{-1}$  και στους  $960\text{cm}^{-1}$  σχετίζονται απευθείας με την παρουσία των μονάδων  $B\text{O}_4^-$  μέσα στο υαλώδες δικτύωμα [196] (προφανώς η ταινία στους  $960\text{cm}^{-1}$  στο φάσμα των βοριοφωσφορικών υάλων καλύπτεται από τις έντονες κινήσεις των φωσφορικών ιόντων  $PO_4^{3-}$ ). Σε συμφωνία με τα παραπάνω βρίσκονται και τα φάσματα των υάλων C4PB2 και C5PB2 που επιδεικνύουν ταινίες στους  $590\text{cm}^{-1}$  και χαμηλότερα (ώμος στους  $555\text{cm}^{-1}$ ) που αποδίδονται όντως στις μονάδες  $B\text{O}_4^-$ .

### 5.2.2 Φάσματα Υπερύθρου

Επιπλέον πληροφορίες για τον σχηματισμό και το είδος των βορικών μονάδων μέσα στο φωσφορικό υαλώδες πλέγμα των υάλων C3PB2, C4PB2 και C5PB2 μπορούν να εξαχθούν από τα φάσματα απορρόφησης μέσου υπερύθρου (mid-IR) που δείχνονται στην Εικόνα 5.4. Το εύρος συχνοτήτων επιλέχθηκε μεταξύ  $400$  και  $1900\text{cm}^{-1}$  ενώ αυτό που εκ πρώτης παρατηρείται είναι ότι η υάλος C2.6P, άνευ βορίου, παρουσιάζει απορρόφηση στην ίδια περιοχή συχνοτήτων με το κρυσταλλικό β-TCP (πχ. η ισχυρής έντασης ταινία στους  $1030\text{cm}^{-1}$  και η χαμηλότερης έντασης ταινία στους  $570\text{cm}^{-1}$ ). Η προσθήκη του  $B_2O_3$  έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση, με σταδιακή αύξηση της έντασης, της ταινίας στους  $1440\text{cm}^{-1}$  καθώς και την εμφάνιση εκατέρωθεν της κυρίας ταινίας των ταινιών στους  $1160$  και  $920\text{cm}^{-1}$ . Συγχρόνως αναπτύσσεται και ένας ώμος στους  $700\text{cm}^{-1}$ , ενώ η κεντρική ταινία στους  $1030\text{cm}^{-1}$  διευρύνεται και εκατέρωθεν του μεγίστου απορρόφησης εμφανίζονται νέες κορυφές. Είναι γνωστό ότι οι βορικές υάλους εμφανίζουν τρεις κύριες περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο [199-201]:



**Εικόνα 5.4.** Φάσματα υπέρυθρου των τριαδικών υάλων  $x\text{B}_2\text{O}_3(1-x)[y\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5]$ , όπου  $x=0$ ,  $y=2.6$  (C2.6P),  $x=0.1$ ,  $y=3.0$  (C3PB1),  $x=0.2$ ,  $y=3.0$  (C3PB2),  $x=0.3$ ,  $y=3.0$  (C3PB3) και του κρυσταλλικού σύνθετου  $\beta$ -TCP.



- $1200-1450\text{cm}^{-1}$ , δονήσεις έκτασης των δεσμών B-O και B-O<sup>-</sup> των τριγωνικών μονάδων B $\text{O}_3$  και B $\text{O}_2\text{O}^-$ .
- $850-1200\text{cm}^{-1}$ , δονήσεις έκτασης των δεσμών B-O των τετραεδρικών μονάδων B $\text{O}_4^-$ .
- $\sim 700\text{cm}^{-1}$ , δονήσεις κάμψης των γεφυρών B-O-B στο βορικό πλέγμα.

Με βάση τα ανωτέρω, η ταινία στους  $1440\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στην παρουσία των μονάδων B $\text{O}_2\text{O}^-$  καθώς στην περιοχή αυτή δεν αναμένονται απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις φωσφορικών μονάδων. Οι δονήσεις οι οποίες οφείλονται στις μονάδες B $\text{O}_4^-$  είναι δύσκολο να ανιχνευτούν καθώς ταινία απορρόφησης τους αλληλεπικαλύπτεται με αυτή των φωσφορικών τετραέδρων Q<sup>0</sup> που απορροφούν σε αυτή την περιοχή ( $1000-1100\text{cm}^{-1}$ ). Παρόλα αυτά όταν το ποσοστό του βορίου αυξηθεί κατά πολύ παρατηρείται μια διαπλάτυνση των ταινιών γεγονός που μπορεί να συσχετιστεί και με την παρουσία δονήσεων τετραεδρικών βορικών μονάδων.

Πάντως οι μεταβολές που παρατηρούνται σε αυτήν την περιοχή συχνοτήτων συνδέονται κύρια με την τροποποίηση αριθμού φωσφορικών μονάδων από Q<sup>0</sup> σε Q<sup>1</sup>. Για τις φωσφορικές υάλους χωρίς βόριο, ο Πίνακας 4.5 συγκεντρώνει τις κύριες ταινίες απορρόφησης στο φάσμα υπερύθρου, σύμφωνα με τον οποίο οι υάλιοι παρουσιάζουν ταινίες απορρόφησης στην περιοχή των συχνοτήτων  $1400-400\text{cm}^{-1}$  οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις των Q<sup>2</sup>, Q<sup>1</sup> και Q<sup>0</sup> φωσφορικών μονάδων [128, 202-204]. Παρατηρούμε ότι το βόριο προστιθέμενο στη δομή των υάλων, (π.χ. υάλος C3PB1), παρουσιάζει φάσμα υπερύθρου που χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση δονήσεων πυροφωσφορικών μονάδων ( $1160, 920$  και  $700\text{cm}^{-1}$ ) σε πλήρη συμφωνία με το αντίστοιχο φάσμα Raman. Η ύπαρξη πυροφωσφορικών μονάδων εντός της συγκεκριμένης υάλου σημαίνει μικρότερο βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού υαλώδους πλέγματος και δικαιολογείται καθώς η δημιουργία των δεσμών B-O<sup>-</sup> ή των μονάδων B $\text{O}_4^-$  απαιτεί έναν αριθμό θετικά φορτισμένων κατιόντων Ca<sup>2+</sup> προς ουδετεροποίηση. Έτσι, ο πραγματικός αριθμός των κατιόντων ασβεστίου, τα οποία μπορούν να δράσουν ως τροποποιητές του πλέγματος, μειώνεται συγκριτικά με τις υάλους άνευ βορίου της ίδιας σύστασης. Τέλος, επειδή τα φάσματα υπερύθρου των υάλων C3PB1, C3PB2 και C3PB3 εμφανίζουν ασυνήθιστο πλάτος ταινιών το οποίο δεν μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στις πυροφωσφορικές μονάδες γι' αυτό και προτείνεται ότι η δομή αυτών των υάλων πρέπει να περιέχει κυρίως τριγωνικές αλλά και τετραεδρικές βορικές μονάδες.

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν έως τώρα στην μελέτη των τριαδικών υάλων του συστήματος  $x\text{B}_2\text{O}_3(1-x)[y\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5]$ , όπου  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  και  $y=2, 2.6, 3, 4, 5$  αποκάλυψαν σε ικανοποιητικό βαθμό τα χαρακτηριστικά της εσωτερικής δομής των υάλων. Συμπερασματικά προκύπτει ότι το υαλώδες δικτύωμα δομείται από τετράεδρα PO<sub>4</sub> με 3 (πυρο) ή με 4 (ορθο) αγεφύρωτα οξυγόνα (NBOs) ενώ τα άτομα του βορίου τοποθετούνται κυρίως σε τριαδική διάταξη σχηματίζοντας τις B $\text{O}_2\text{O}^-$  μονάδες. Επιπλέον εμφανίζεται ένα μικρό κλάσμα τετραέδρων B $\text{O}_4^-$  μονάδων όταν το ποσοστό του ασβεστίου στην υάλο αυξάνει αρκετά. Η παρουσία του βορίου ευνοεί

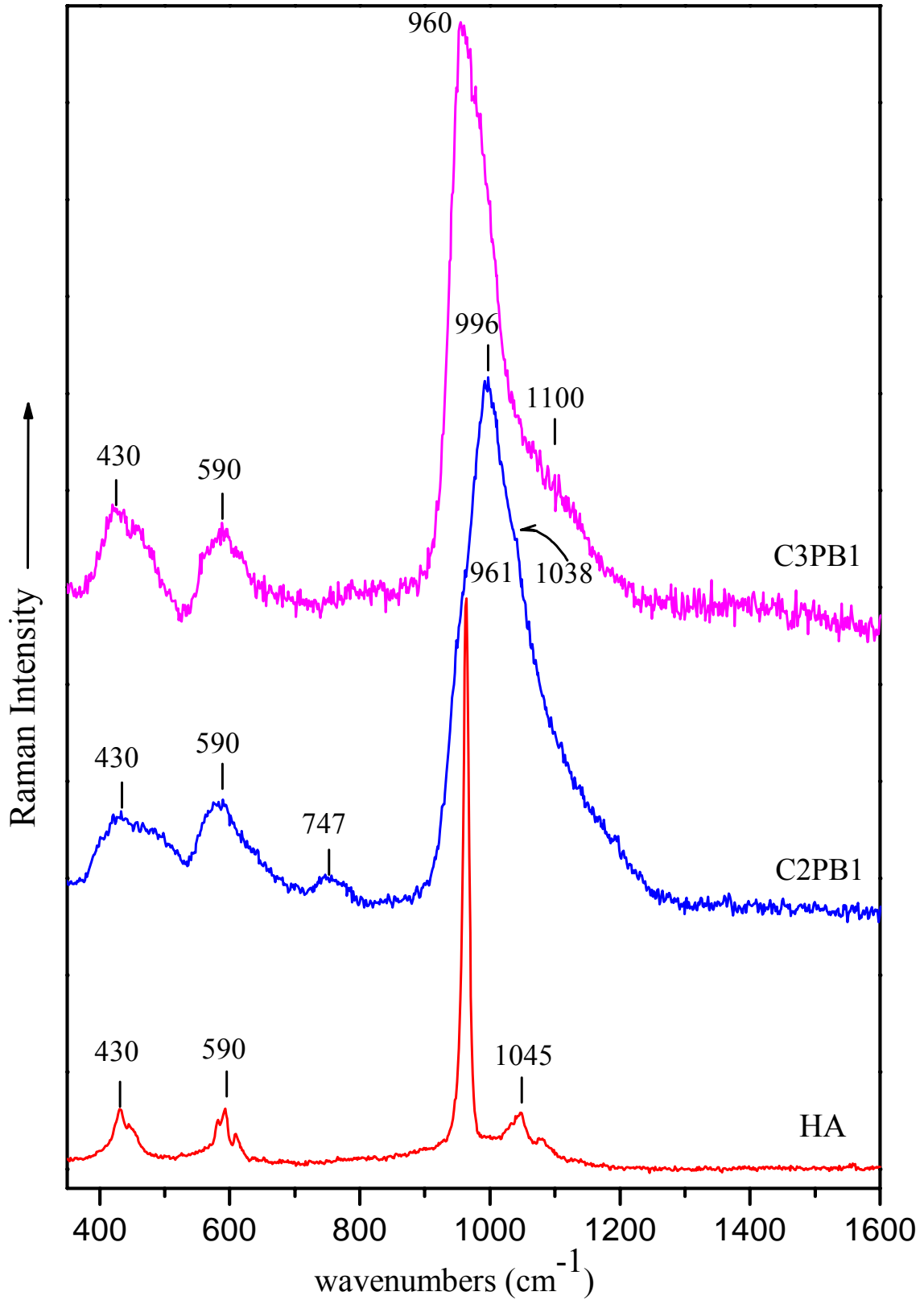
την εκδήλωση βιοενεργότητας στις υάλους καθαρού ασβεστίου-φωσφόρου γεγονός που θα αναλυθεί διεξοδικότερα στο ακόλουθο κεφάλαιο.

### 5.3 ΜΕΛΕΤΗ IN-VITRO ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΤΡΙΑΔΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ

Τα πρώτα in vitro πειράματα έγιναν στις τριαδικές υάλους με το ελάχιστο ποσοστό σε βόριο όπως οι υάλοι C2PB1 και C3PB1. Τα αποτελέσματα από τη φασματοσκοπία Raman των υάλων έπειτα από παραμονή τους για 28 ημέρες σε SBF συγκεντρώνονται στην Εικόνα 5.5. Προς σύγκριση, στο ίδιο σχήμα εμφανίζεται και το φάσμα του συνθετικού υδροξυαπατίτη.

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο το φάσμα Raman της υάλου C2PB1 παρουσιάζει μια κύρια ταινία στους  $1038\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται στις δονήσεις των πυροφωσφορικών μονάδων  $Q^1$  όπως και η ταινία στους  $747\text{cm}^{-1}$ . Έπειτα από παραμονή σε SBF για 28 ημέρες το φάσμα της υάλου παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές αφού οι παραπάνω ταινίες εμφανίζονται μεν (ως ώμος στους  $1038\text{cm}^{-1}$  και ασθενής ταινία στους  $747\text{cm}^{-1}$ ) αλλά δεν αποτελούν το κύριο χαρακτηριστικό του φάσματος που είναι πλέον η ταινία στους  $996\text{cm}^{-1}$  (οφείλεται στις δονήσεις των φωσφορικών μονάδων που συνδέονται με βορικές μονάδες). Επιπλέον οι ταινίες στους  $430$  και  $590\text{cm}^{-1}$ , που οφείλονται στις δονήσεις ορθοφωσφορικές μονάδες είναι ενδεικτικές της παρουσίας των ορθοφωσφορικών μονάδων  $Q^0$  που η παρουσία τους γίνεται εμφανής και από τον ώμο στους  $958\text{cm}^{-1}$ . Στην προσπάθεια ενός καλύτερου προσδιορισμού των ταινιών που αλληλοεπικαλύπτονται στην περιοχή  $800-1200\text{cm}^{-1}$  το αρχικό φάσμα της υάλου C2PB1 αναλύθηκε σε συνιστώσες με το πρόγραμμα Win Spec 2.09. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.6 (α), οι ταινίες που οφείλονται στις διάφορες φωσφορικές μονάδες εξακολουθούν και υπάρχουν με μειωμένη όμως ένταση δείγμα της πιθανής επιφανειακής διάβρωσης που καταστρέφει όπως φαίνεται ιδιαίτερα τις μονάδες  $Q^1$  και  $Q^2$ , ενώ οι δεσμοί B-O-P φαίνονται ιδιαίτερα ανθεκτικοί. Παράλληλα παρατηρείται μια μικρή αύξηση της έντασης και μετατόπιση της ταινίας των ορθο-φωσφορικών μονάδων σε υψηλότερες συχνότητες (από  $952\text{cm}^{-1}$  στους  $\sim 960\text{cm}^{-1}$ ) που είναι ένδειξη της ανάπτυξης κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη.

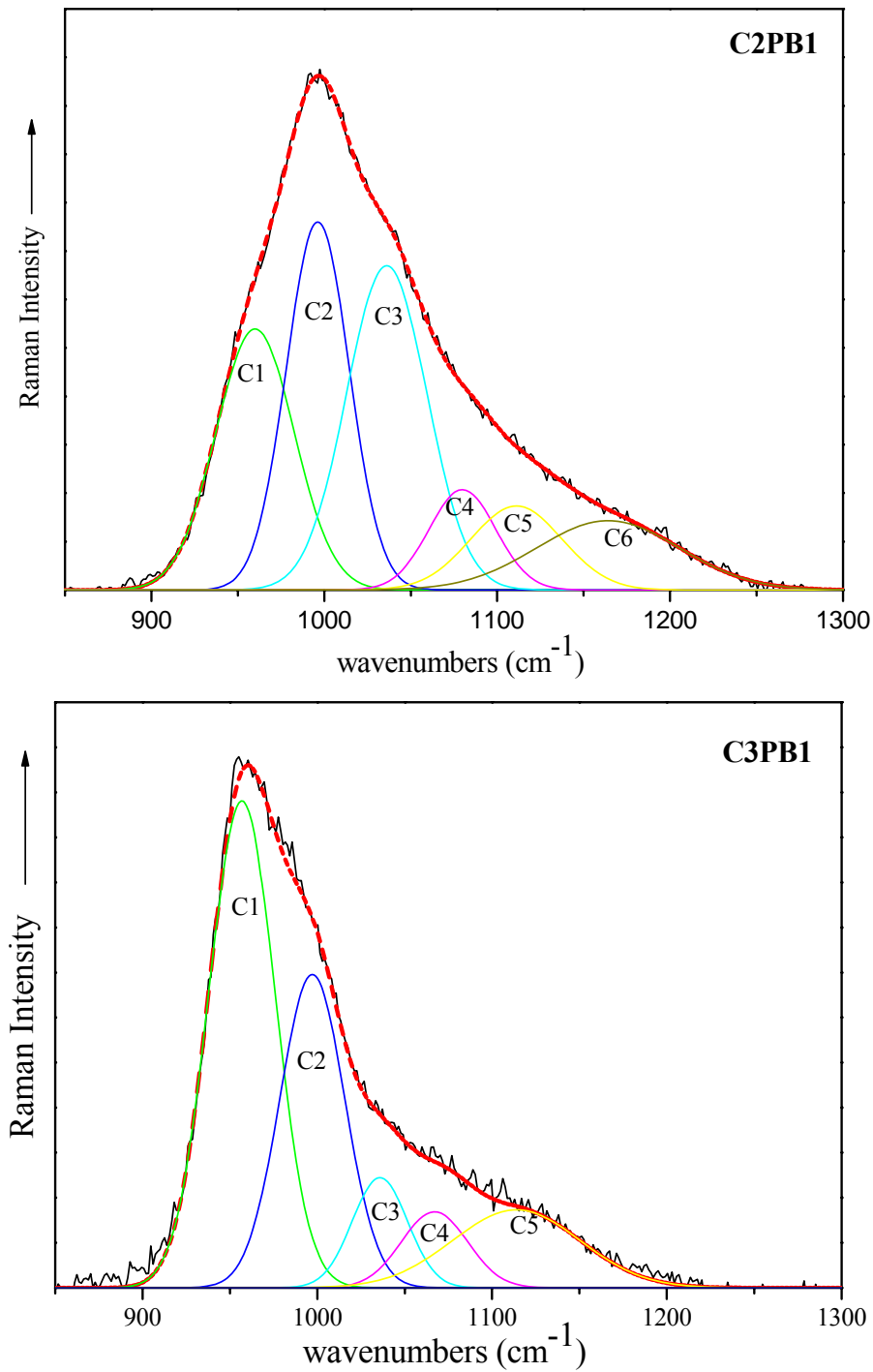
Στην Εικόνα 5.5 δείχνεται επίσης το φάσμα της υάλου C3PB1 έπειτα από παραμονή αυτής σε SBF για 28 ημέρες. Συγκεκριμένα, η κύρια ταινία στους  $960\text{cm}^{-1}$  παραμένει ισχυρή (από  $956\text{cm}^{-1}$ ) όπως αμετάβλητες παραμένουν και οι μικρότερες ταινίες κοντά στους  $430$  και  $590\text{cm}^{-1}$ , που οφείλονται στις δονήσεις των ορθο-φωσφορικών μονάδων. Στο φάσμα της υάλου C3PB1 δεν εμφανίζεται η ταινία στους  $745\text{cm}^{-1}$  όπως και δεν είναι εμφανής η κύρια ταινία των πυρο-φωσφορικών μονάδων που εντοπίζεται στους  $1038\text{cm}^{-1}$ . Παρομοίως δεν είναι εμφανής και η ταινία των δεσμών B-O-P στους  $1000\text{cm}^{-1}$ . Η ανάλυση του φάσματος της υάλου στην περιοχή  $850-1300\text{cm}^{-1}$  σε συνιστώσες ταινίες (Εικ. 5.6) αποκαλύπτει ότι πράγματι η κύρια ταινία των πυρο-φωσφορικών μονάδων ( $1038\text{cm}^{-1}$ -συνιστώσα C3) μειώνεται σημαντικά γεγονός που υποδηλώνει την πιθανή καταστροφή τους ή την αλλαγή των επιφανειακών δομικών μονάδων της υάλου όπως η δημιουργία υδροξυαπατίτη του οποίου η κύρια ταινία ( $962\text{cm}^{-1}$ ) υπερκαλύπτει τα υπόλοιπα φασματικά χαρακτηριστικά. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.5 το φάσμα του καθαρού υδροξυαπατίτη εμφανίζει τέσσερις κύριες ταινίες



**Εικόνα 5.5:** Φάσματα Raman των υάλων C2PB1, C3PB1 μετά από παραμονή σε SBF για 28 ημέρες. Παρατίθεται επίσης το φάσμα του υδροξυαπατίτη.

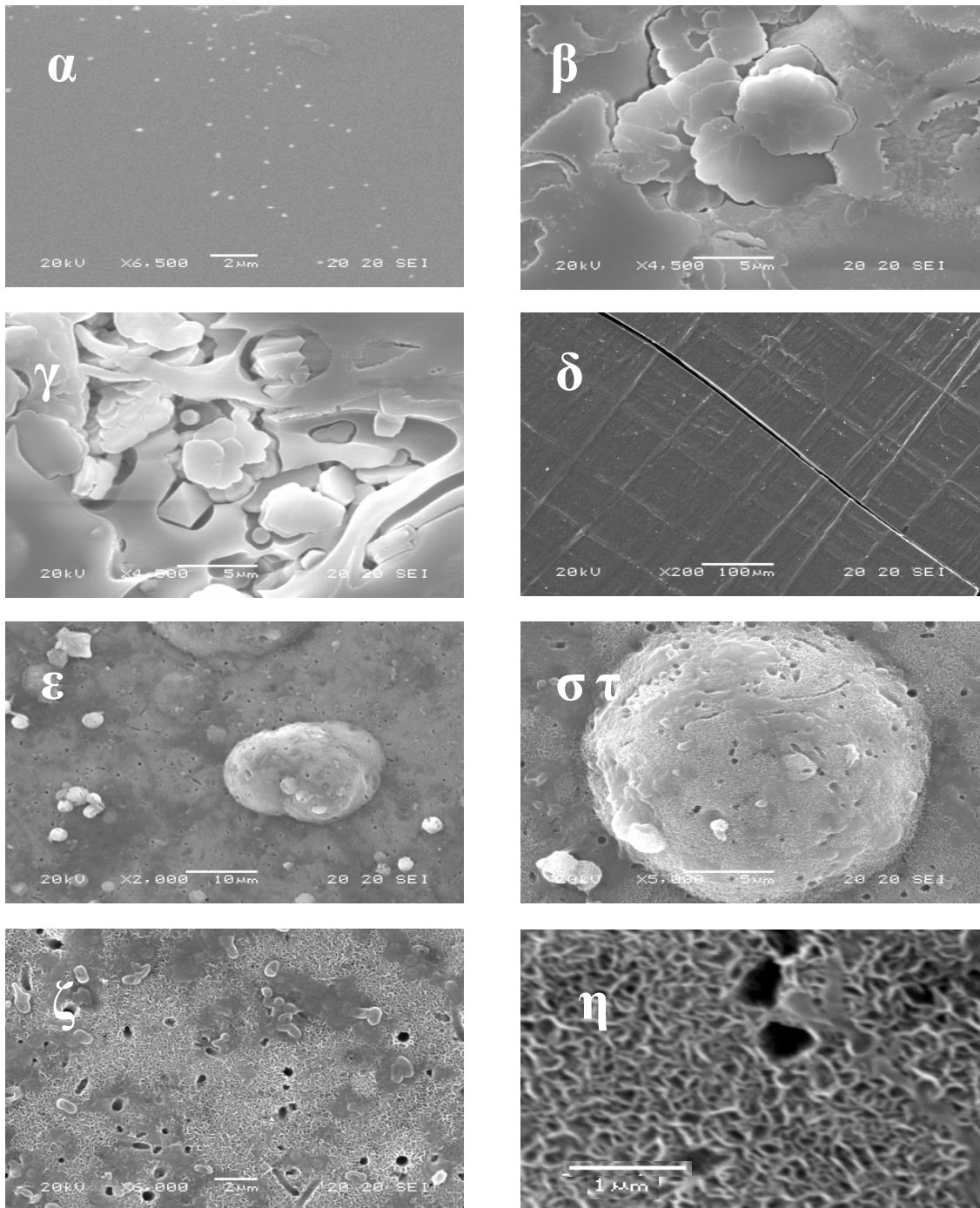
(430, 590, 962 $\text{cm}^{-1}$  και 1045 $\text{cm}^{-1}$ ) που στις δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων  $\text{PO}_4^{3-}$  όπως αναλυτικά εξετάστηκε στο Κεφάλαιο 4.3.

Η μορφολογία της επιφάνειας της υάλου C3PB1 και οι μεταβολές, που λαμβάνουν χώρα μετά



**Εικόνα 5.6:** Ανάλυση σε συνιστώσες ταινίες (C1–C6) των φασμάτων Raman των υάλων C2PB1, C3PB1 της περιοχής 850-1300 $\text{cm}^{-1}$ . Οι διακεκομμένες γραμμές παριστάνουν τα υπολογισμένα φάσματα προσομοίωσης.

την παραμονή αυτής σε SBF για διαφορετικά χρονικά διαστήματα, καταγράφηκαν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Στην Εικόνα 5.7(α) δείχνεται η επιφάνεια της υάλου αναφοράς C2.6P στην οποία δεν παρατηρείται καμία αξιοσημείωτη μεταβολή παρά το ότι εκτέθηκε σε διάλυμα SBF για 45 ημέρες. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει ότι οι υάλου του δυαδικού



**Εικόνα 5.7.** Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) των επιφανειών των υάλων έπειτα από παραμονή τους σε διάλυμα SBF: (α) C2.6P για 45 ημέρες, (β), (γ) C3PB1 για 7 ημέρες, (ε)-(η) C4PB2 για 72 ημέρες. Η επιφάνεια της υάλου C4PB2 πριν την εμβάπτιση στο διάλυμα φαίνεται στην εικόνα (δ). Η κλίμακα των εικόνων ήταν: (α) 2μm, (β) 5μm, (γ) 5μm, (δ) 100μm, (ε) 10μm, (στ) 5μm, (ζ) 2μm και (η) 1μm.

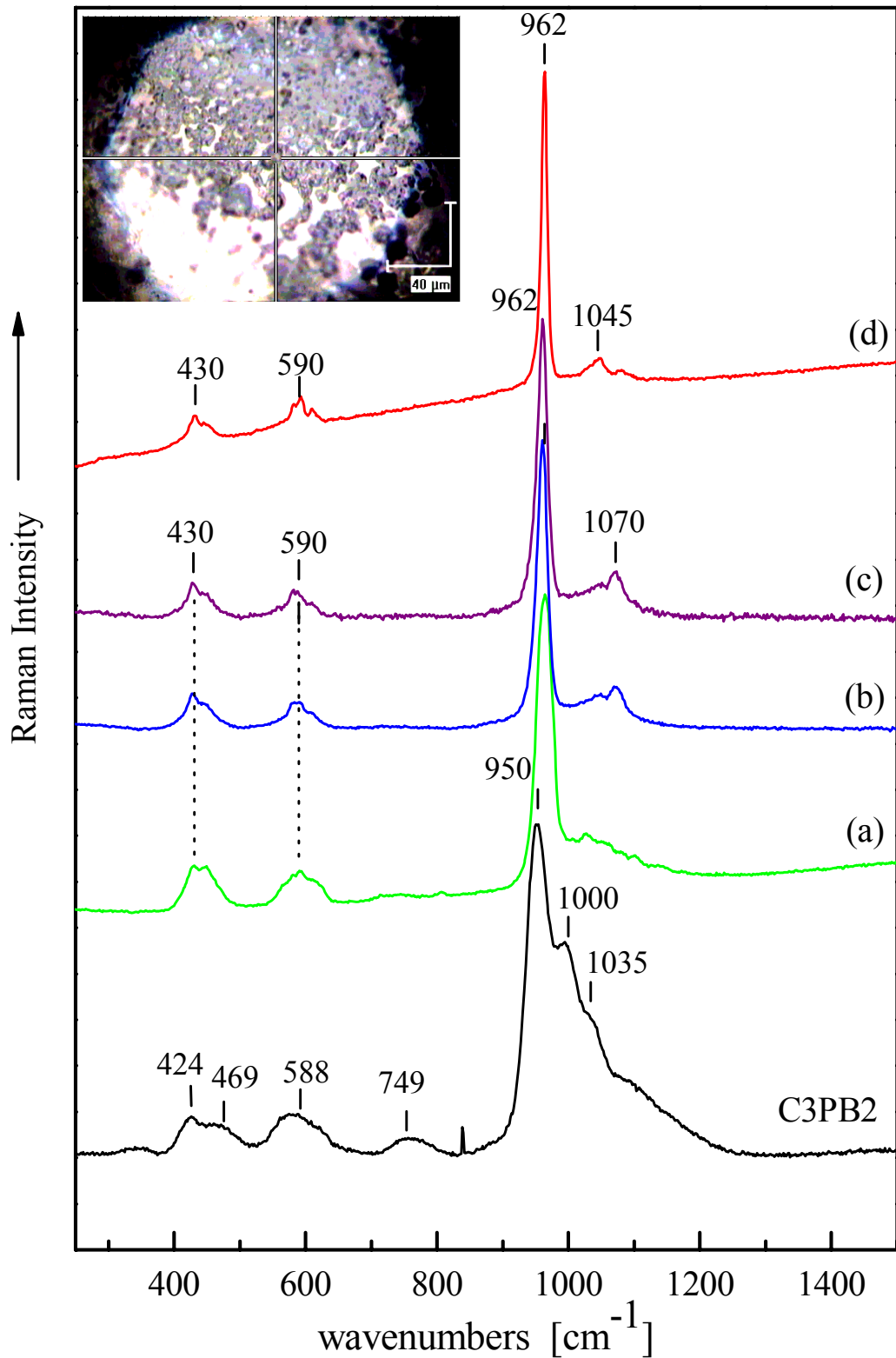
συστήματος  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  δεν εμφανίζουν ασβεστοποιητική ικανότητα και επομένως βιοενεργότητα. Ωστόσο, η βιο-συμπεριφορά της υάλου αυτής μεταβάλλεται με την προσθήκη 10% mol  $\text{B}_2\text{O}_3$ , με αποτέλεσμα οι φωτογραφίες SEM (β) και (γ) της Εικόνας 5.7 παρουσιάζουν σημαντικές μορφολογικές διαφοροποιήσεις στην επιφάνεια του δείγματος έπειτα από παραμονή για 7 ημέρες σε SBF. Στις δύο φωτογραφίες φαίνεται ξεκάθαρα η ανάπτυξη κρυσταλλιτών σε σχήμα άνθους (flower-type crystals) καθώς και σε ποικίλους άλλους σχηματισμούς. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα οδηγούν και οι εικόνες (ε)-(η) που αφορούν την υάλο C4PB2, η καθαρή επιφάνεια της οποίας φαίνεται στην εικόνα (δ) όπως αυτή πάρθηκε πριν την εμβάπτιση της υάλου σε SBF. Πιο συγκεκριμένα, μετά την πάροδο 72 ημερών η επιφάνεια του δείγματος καλύπτεται εξ' ολοκλήρου από ένα στρώμα κρυσταλλιτών, ενώ παράλληλα αναπτύσσονται απομονωμένοι σφαιροειδείς σχηματισμοί διαμέτρου 5-15cm όπως δείχνουν οι εικόνες (ε) και (στ). Σημαντικός παράγοντας που παρουσιάζει ενδιαφέρον κατά το σχηματισμό του κρυσταλλικού στρώματος είναι και η εμφάνιση πόρων στο σχηματιζόμενο επιφανειακό στρώμα (εικόνες ζ, η). Σημειώνεται ότι οι κλίμακες των συγκεκριμένων μικρογραφιών ήταν: (α) 2μm, (β) 5μm, (γ) 5μm, (δ) 100μm, (ε) 10μm, (στ) 5μm, (ζ) 2μm και (η) 1μm.

Η χημική ανάλυση EDX (Energy Dispersive X-Ray analysis) η οποία έγινε στη σύσταση των κρυσταλλιτών, επιβεβαίωσε την παρουσία Ca, P και O στη δομή τους. Για την ακρίβεια, το γραμμομοριακό κλάσμα Ca/P βρέθηκε περίπου ίσο με 1.67, με απόκλιση  $\pm 0.03$ , τιμή που ταιριάζει με την αντίστοιχη του υδροξυαπατίτη.

Στην Εικόνα 5.8 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των υάλων C3PB2 (a), C4PB2 (b) και C5PB2 (c) έπειτα από παραμονή τους σε διάλυμα SBF για διάστημα 7 ημερών. Για λόγους σύγκρισης παρατίθεται το αντίστοιχο φάσμα της υάλου C3PB2 πριν τα in-vitro πειράματα, καθώς και αυτό του υδροξυαπατίτη (d). Όλες οι υάλοι εμφανίζουν διαφοροποιημένα φάσματα Raman σε σχέση με αυτά πριν την εμβάπτισή τους στο διάλυμα, διαφοροποιήσεις που οφείλονται συγκεκριμένες επιφανειακές δομικές αλλαγές. Μετά τα in vitro πειράματα όλα τα φάσματα χαρακτηρίζονται από την ισχυρή ταινία των  $962\text{cm}^{-1}$  κι ένα σύνολο ασθενέστερων ταινιών στους 430, 590, 1045 ή  $1070\text{cm}^{-1}$ . Στο ένθετο της Εικόνας 5.8 διακρίνονται μικροί κρυσταλλίτες που σχηματίζονται πάνω στην επιφάνεια της υάλου C4PB2 απ' όπου προέκυψε το αντίστοιχο φάσμα.

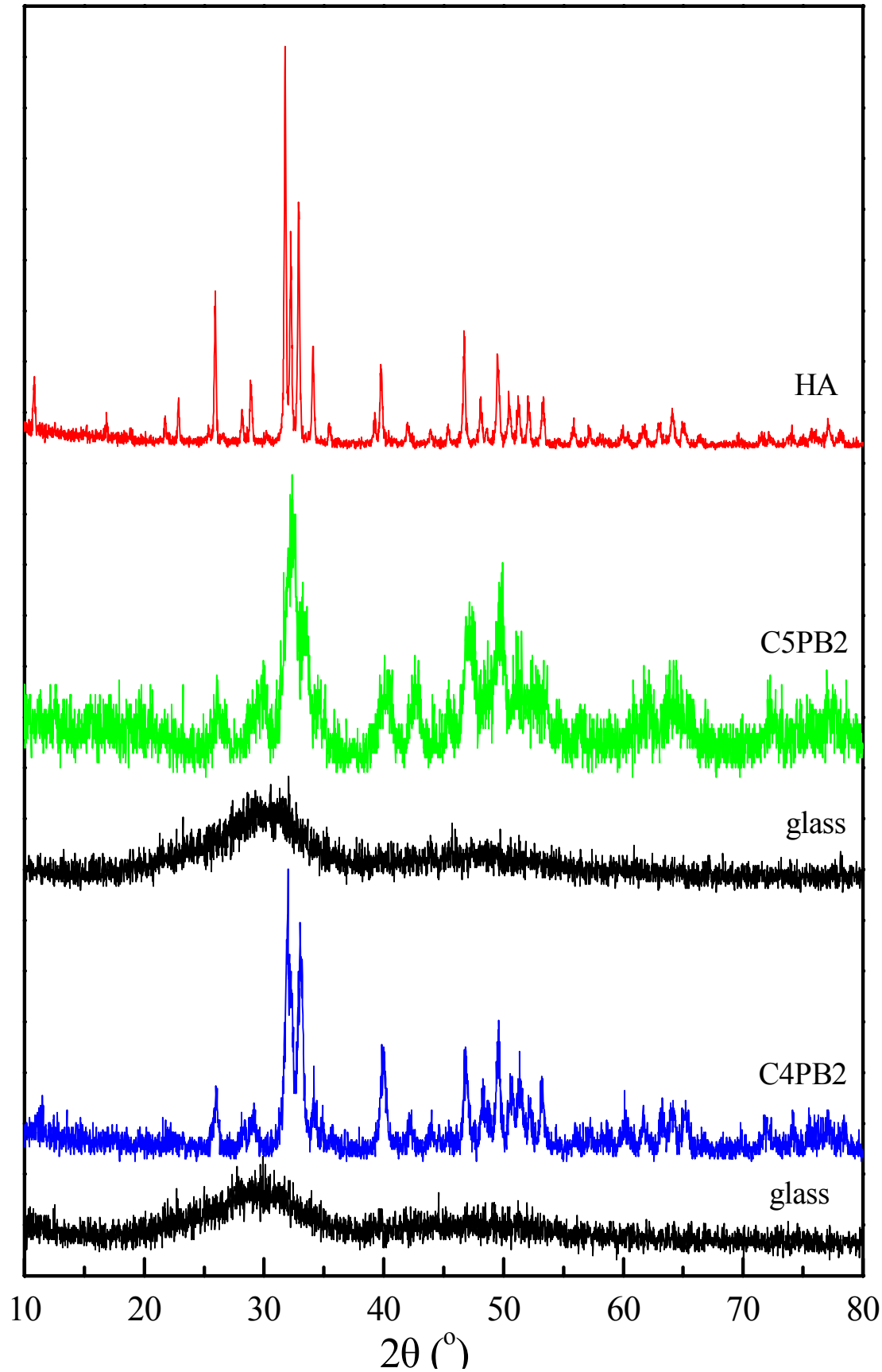
Σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω σχετικά με τη δομή των συγκεκριμένων υάλων η υάλος C3PB2, πριν την εμβάπτιση σε SBF, αποτελείται κυρίως από ορθο ( $950\text{cm}^{-1}$ ) και πυρο ( $749, 1035\text{cm}^{-1}$ ) φωσφορικές μονάδες καθώς κι από δομικά συκροτήματα φωσφορικών τετραέδρων με αγεφύρωτα οξυγόνα (κυρίως με τρία ανά άτομο φωσφόρου) συνδεδεμένα μεταξύ τους μέσω ατόμων βορίου (ταινία στα  $1000\text{cm}^{-1}$ ).

Η παραμονή στο SBF για 7 ημέρες είχε ως αποτέλεσμα την τροποποίηση της επιφανείας της υάλου πάνω στην οποία σχηματίστηκε ένα στρώμα μικροκρυσταλλιτών. Σημειώνεται ότι το φάσμα Raman της υάλου C3PB2 (Εικ. 5.8) καταγράφηκε, όπως και όλα τα υπόλοιπα μετά την επεξεργασία κρυσταλλίτες (ένθετο). Οι φασματικές μεταβολές που παρατηρούνται όπως: η μετατόπιση της κύριας



**Εικόνα 5.8.** Φάσματα Raman των υάλων  $x\text{B}_2\text{O}_3(1-x)[y\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5]$ : C3PB2 ( $x=0.2$ ,  $y=3.0$ ) πριν (μαύρο) και μετά (πράσινο) την εμφύσηση σε SBF, C4PB2 ( $x=0.2$ ,  $y=4.0$ ), C5PB2 ( $x=0.2$ ,  $y=5.0$ ) ομοίως έπειτα από παραμονή 7 ημερών σε SBF. Σε σύγκριση παρατίθεται το φάσμα του κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη. Ένθετο: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου της επιφάνειας της υάλου C3PB2 έπειτα από παραμονή σε SBF για 7 ημέρες.





**Εικόνα 5.9.** Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υάλων C4PB2, C5PB2 πριν (glass) και μετά την παραμονή τους σε SBF για 72 μέρες. Επίσης παρατίθεται το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-Χ του υδροξυαπατίτη.

ταινίας από τους  $950\text{cm}^{-1}$  στους  $962\text{cm}^{-1}$  και η εξαφάνιση της ταινίας στους  $1000\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται στις μονάδες του βορίου είναι ενδεικτικές του σχηματισμού του υδροξυαπατίτη. Γενικά όλο το φάσμα της υάλου μετά την επίδραση του SBF γίνεται παρόμοιο με το φάσμα του υδροξυαπατίτη το οποίο εμφανίζει την ισχυρότερη ταινία του στα  $960\text{cm}^{-1}$  και τις ασθενέστερες γύρω στα 1045, 590 και  $430\text{cm}^{-1}$  [205] οι οποίες αποδίδονται στις εσωτερικές κινήσεις των ιόντων  $\text{PO}_4^{3-}$ . Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα φάσματα των δύο άλλων υάλων C4PB2 και C5PB2 με τη διαφορά ότι η της κυρία ταινία στους  $962\text{cm}^{-1}$  είναι εντονότερη και μικρότερου φασματικού εύρους σ' αυτές τις υάλους απ' ότι στο φάσμα της υάλου C3PB2. Συγκεκριμένα, το εύρος της εν λόγω ταινίας υπολογίζεται  $\sim 18\text{cm}^{-1}$  για τις υάλους C4PB2 και C5PB2 και  $\sim 32\text{cm}^{-1}$  για την αντίστοιχη ταινία της υάλου C3PB2. Επομένως, οι υάλοι με υψηλό ποσοστό σε ασβέστιο δείχνουν να έχουν μια εντονότερη αλλά και ταχύτερη τάση να προσεγγίσουν επιφανειακά τη δομή του υδροξυαπατίτη καθώς τα φάσματά τους εμφανίζουν υψηλότερη κρυσταλλικότητα.

Στην Εικόνα 5.9 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X των υάλων C4PB2 και C5PB2 πριν και μετά 72 ημέρες παραμονή σε SBF καθώς και του κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη. Εκ πρώτης είναι εμφανές ότι οι υάλοι πριν την εμβάπτιση στο SBF δίνουν ακτινογραφήματα περίθλασης χαρακτηριστικά της άμορφης φύσης τους (ευρείες ταινίες μεταξύ  $30^\circ$  και  $50^\circ$ ) ενώ έπειτα από παραμονή τους στο διάλυμα εμφανίζουν έντονες και οξείες ταινίες κρυστάλλωσης στο εύρος των γωνιών  $10\text{-}80^\circ$  [2θ]. Οι ταινίες αυτές αποδίδονται στο μονοκλινή υδροξυαπατίτη που σχηματίζεται στην επιφάνεια των υάλων όπου για την υάλο C4PB2 το ποσοστό κρυσταλλικότητας του σχηματιζόμενου υδροξυαπατίτη είναι ιδιαίτερος υψηλό λαμβάνοντας υπόψιν την οξύτητα των ταινιών στο αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης. Μια λεπτομερής ανάλυση της φάσης του απατίτη και του μηχανισμού ασβεστοποίησης των υάλων αυτών θα ακολουθήσει στο επόμενο κεφάλαιο.

## 5.4 ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΒΟΡΙΟΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ

### 5.4.1 Γενικά

Σε προηγούμενα κεφάλαια διαπιστώθηκε ότι οι φωσφορικοί ύαλοι με βόριο και ασβέστιο εμφανίζουν σημαντική βιοενεργότητα μετά την παραμονή τους σε SBF. Βασικό ρόλο σε αυτό φαίνεται να παίζει η προσθήκη του βορίου στη σύνθεση των υάλων, καθώς το απλό δυαδικό σύστημα  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  εμφάνισε βιο-ιδιότητες μόνο κατά την κρυστάλλωση του και για υψηλά ποσοστά περιεχομένου σε ασβέστιο (παρουσία κρυσταλλικής φάσης,  $\beta$ -TCP για  $>70 \text{ mol \%CaO}$ ). Η παρουσία του βορίου σε αυτές τις υάλους διευκόλυνε την παρασκευή τους (αφού συνέβαλλε στη μείωση της θερμοκρασίας παρασκευής) ενώ είχε παράλληλη δράση και ως καταλύτης στην εμφάνιση βιοενεργότητας, η οποία διαπιστώθηκε με *in-vitro* πειράματα μέσω της εμφάνισης υδροξυαπατίτη στις επιφάνειες των δειγμάτων .

Η διεξοδικότερη μελέτη μιας αντιπροσωπευτικής υάλου από το σύστημα  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  -με σύσταση  $0.64\text{CaO-}0.16\text{P}_2\text{O}_5\text{-}0.20\text{B}_2\text{O}_3$  (ύαλος C4PB2)-έγινε με σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού με τον οποίο σχηματίζεται ο υδροξυαπατίτης στην επιφάνεια της υάλου κατά τον έλεγχο της ασβεστοποιητικής ικανότητας που αξιολογήθηκε μέσω πειραμάτων με SBF. Κατά την διαδικασία που ακολουθήθηκε τα δείγματα παρέμειναν σε SBF για χρονικά διαστήματα από λίγες ώρες έως και αρκετές ημέρες. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκαν διάφοροι χρόνοι έκθεσης είναι για να προσδιοριστεί ο βαθμός ασβεστοποιητικής ικανότητας των υάλων με βάση την εμφάνιση κρυσταλλιτών απατίτη η οποία, στα υψηλής βιοενεργότητας υλικά, γίνεται από τις πρώτες κιόλας ώρες.

Η παρασκευή της υάλου έγινε με τον ίδιο τρόπο όπως αναλυτικά περιγράφεται η παρασκευή των υάλων στο Κεφάλαιο 3. Συνοπτικά πραγματοποιήθηκαν: ανάμιξη των πρώτων υλών ( $\text{CaCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), προθέρμανση του μείγματος για 1 ώρα στους  $500^\circ\text{C}$ , προς απομάκρυνση της αμμωνίας και του  $\text{CO}_2$ , και τελική τήξη σε χωνευτήρι πλατίνας στους  $\sim 1500^\circ\text{C}$ . Η ψύξη του τήγματος έγινε ταχέως ( $\sim 10^5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ) με την διέλευση αυτού διαμέσου περιστρεφόμενων μεταλλικών κυλίνδρων. Η ύαλος που παράχθηκε είχε τη μορφή λεπτών φυλλιδίων, ένα μέρος των οποίων κονιοροποιήθηκε στη συνέχεια κι αφού διήλθε από κόσκινο  $64\mu\text{m}$  πήρε τη μορφή λεπτόκοκκης σκόνης ώστε να αυξηθεί η ειδική της επιφάνεια. Στη συνέχεια, έγιναν μετρήσεις ατομικής απορρόφησης του διαλύματος SBF όπου υπολογίστηκε η συγκέντρωση των ιόντων Na, Ca και B μετά τα πειράματα. Στα ίδια διαλύματα έγιναν και μετρήσεις για να προσδιοριστεί η μεταβολή του pH αυτών.

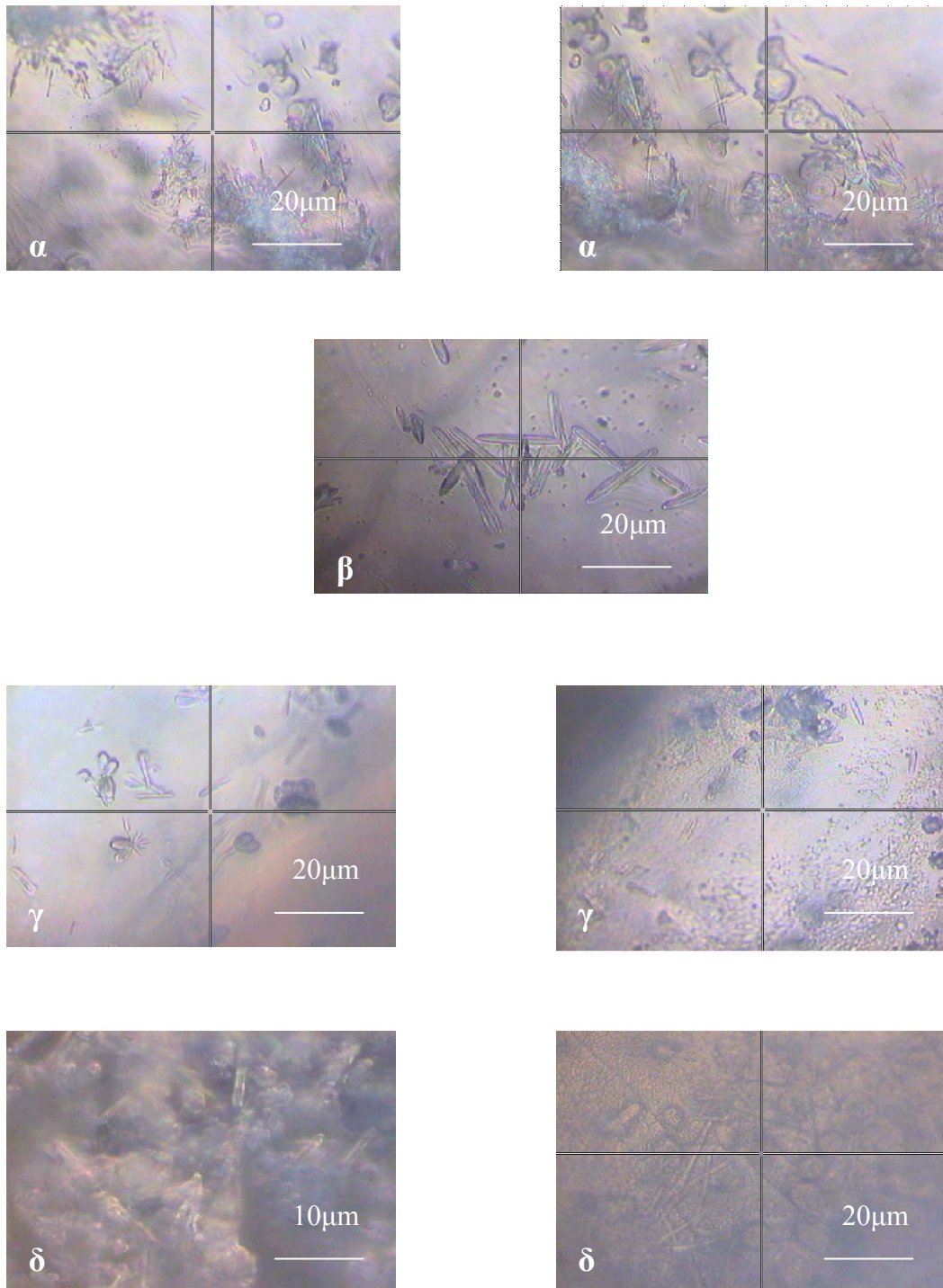
Τέλος, λεπτά και καθαρά (από πιθανές κρυσταλλωμένες περιοχές) κομμάτια υάλου τοποθετήθηκαν σε SBF και στην συνέχεια μελετήθηκε η επιφάνειά τους με τη βοήθεια οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, ως προς την μορφολογία της ενώ με την βοήθεια

φασματοσκοπιών micro-Raman και FT-IR και μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-X μελετήθηκε η επιφάνεια για να προσδιοριστούν μεταβολές στα δομικά χαρακτηριστικά.

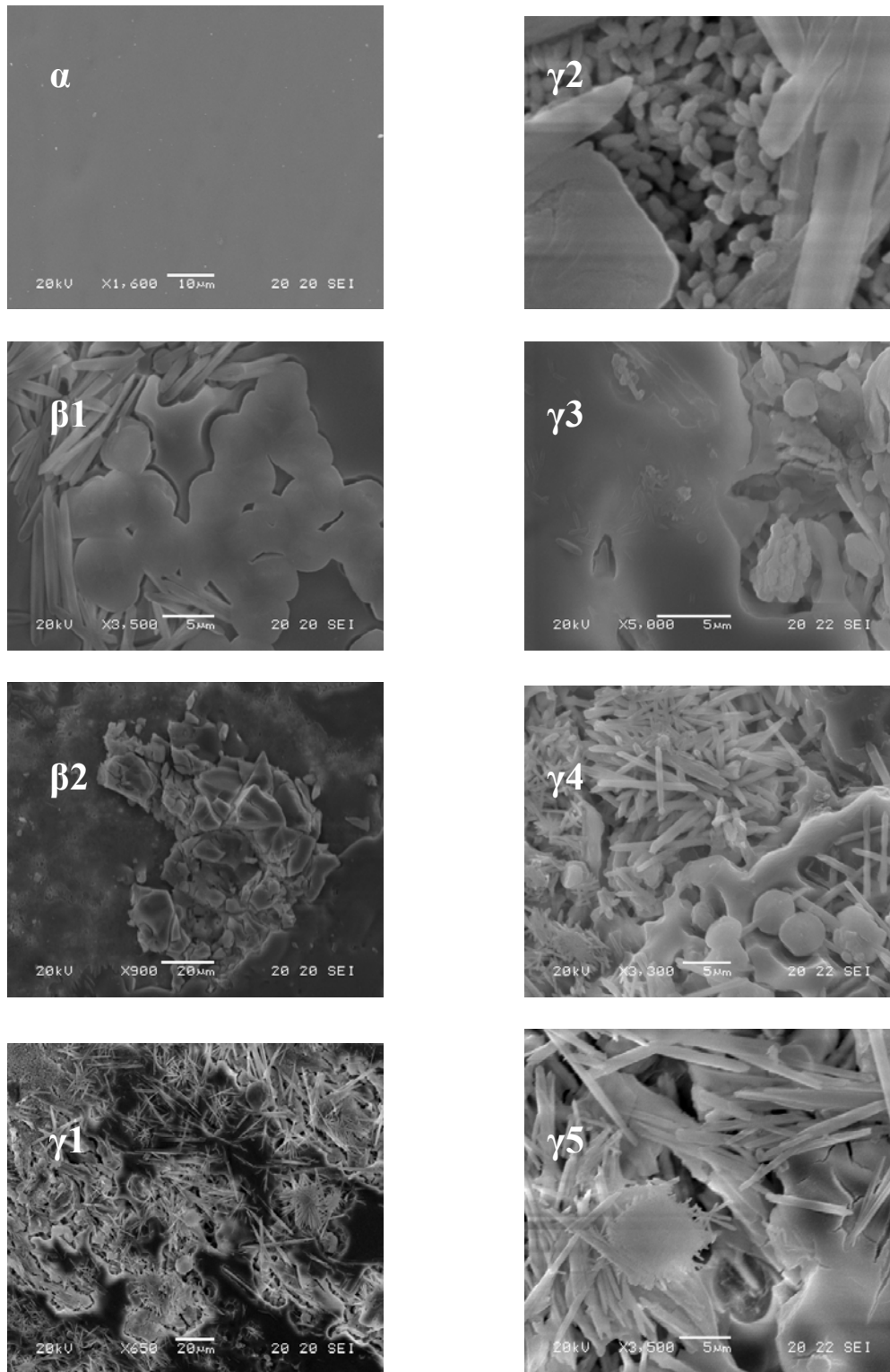
#### 5.4.2. Μελέτη της επιφάνειας των υάλων με τεχνικές οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας

Στην Εικόνα 5.10 δείχνονται φωτογραφίες που ελήφθησαν με οπτικό μικροσκόπιο, από την επιφάνεια της υάλου C4PB2 μετά από την παραμονή της σε διάλυμα SBF για διάφορα χρονικά διαστήματα. Η παρατήρηση της επιφάνειας μέσω του οπτικού μικροσκοπίου μπορεί να δώσει μια αντιπροσωπευτική απεικόνιση της επιφάνειας σε μικροκλίμακα μετά από τα in-vitro πειράματα που έγιναν με στόχο την ανίχνευση μεταβολών στα μορφολογικά της χαρακτηριστικά. Όπως παρατηρείται από την πρώτη ώρα παραμονής στο SBF, (Εικ. 5.10α) εμφανίζονται στην επιφάνεια της υάλου μικροί κρυσταλλίτες αλλά και κρατήρες λόγω της διάβρωσης από το SBF. Οι σχηματισμοί αυτοί παρατηρούνται σε μεμονωμένες περιοχές ενώ το υπόλοιπο και μεγαλύτερο τμήμα της επιφάνειας φαίνεται καθαρό. Μετά από τρεις ώρες η επιφάνεια δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτες μεταβολές. Οι κρυσταλλίτες που σχηματίζονται έχουν τη μορφή ακίδων ελλειπτικής μορφολογίας με μήκος μεγάλου άξονα ~20μm και μικρού ~2-3 μm δηλ. εμφανίζουν μεγάλη εκκεντρότητα (Εικ. 5.10β). Κύριο χαρακτηριστικό της επιφάνειας για το δείγμα με τη μεγαλύτερη παραμονή στο SBF, είναι η εμφάνιση ενός σχεδόν συνεχούς στρώματος κρυσταλλιτών που φαίνεται να αποτελείται από σφαιρικά σωματίδια μικρότερα του 1μm (Εικ. 5.10γ, δεξιά) και κάτω από τα ήδη σχηματισμένα δομικά συγκροτήματα των τριών πρώτων ωρών. Γενικά στις φωτογραφίες που παρουσιάζονται, οι σκοτεινότερες περιοχές υποδηλώνουν μεγαλύτερο βάθος από την επιφάνεια του δείγματος ενώ οι φωτεινότερες μεγαλύτερο ύψος. Έτσι μπορούμε να υποθέσουμε ότι το νέο στρώμα που σχηματίζεται είναι προϊόν ανάπτυξης νέα φάσης και όχι διάβρωσης της επιφάνειας. Η δημιουργία αυτού του νέου συνεχούς στρώματος γίνεται εμφανής μετά από παραμονή του δείγματος για μία ημέρα στο SBF, καλύπτοντας όλη την επιφάνεια της υάλου (Εικ. 5.10δ, δεξιά), και ενσωματώνοντας τους κρυσταλλίτες που έχουν σχηματιστεί (Εικ. 5.10γ, αριστερά).

Εν συνεχεία μελετήθηκαν τα δείγματα με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) με στόχο την λεπτομερέστερη μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών σε νανοκλίμακα. Στην Εικόνα 5.11 δείχνεται η επιφάνεια της υάλου C4PB2 πριν (α) και μετά από την παραμονή της σε διάλυμα SBF για 3 ώρες (β). Όπως φαίνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών που ανιχνεύτηκαν είναι ανάλογο και ίσως λίγο μικρότερο (μεγάλος άξονας ~15μm) δια του οπτικού μικροσκοπίου, ενώ οι κρυσταλλίτες σχηματίζουν δεσμίδες των 5-6 μελών. Τα σφαιρικά σωματίδια έχουν διάμετρο ~5μm και εμφανίζουν συσσωμάτωση σε μεγαλύτερο βαθμό (Εικ. 5.11β1). Στον ίδιο χρόνο παραμονής στο SBF, ανιχνεύτηκαν και περιοχές της επιφάνειας που πιθανότατα η μορφολογία τους οφείλεται σε διάβρωση, όπου περιφερειακά και κάτω από αυτές αναπτύσσεται ένα λεπτό στρώμα νηματοειδούς



**Εικόνα 5.10.** Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου της επιφάνειας της γάλου C4PB2 έπειτα από παραμονή αυτής σε διάλυμα SBF για διάστημα: (α) 1 ώρας, (β) 3 ωρών, (γ) 7 ωρών και (δ) 1 ημέρας.



**Εικόνα 5.11.** Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) (α) της επιφάνειας της υάλου C4PB2 πριν και (β) μετά από την παραμονή της σε διάλυμα SBF για 3 ώρες και (γ) 1 ημέρα.

φάσης σημαντικού πορώδους (Εικ. 5.11 β2). Μετά από παραμονή του δείγματος για μία ημέρα σε SBF, παρατηρείται ότι η επιφάνεια καλύπτεται από, βελονοειδούς μορφολογίας, κρυσταλλίτες που αντικαθιστούν το διαβρωμένο τμήμα της υάλου. Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες σε μεγαλύτερη ανάλυση μπορούν να εντοπιστούν και περιοχές που βρίσκονται στο στάδιο της διάβρωσης (Εικ. 5.11 γ2-3), ενώ η τελική επικρατούσα μορφολογία της επιφάνειας είναι σύνθετη αποτελούμενη στο μεγαλύτερο τμήμα της από βελονοειδείς κρυσταλλίτες, είτε απομονωμένους είτε σχηματίζοντας δεσμίδες, από μικρού αριθμού «άνθη» αλλά κι από σφαιρικά σωματίδια (Εικ. 5.11 γ4-5).

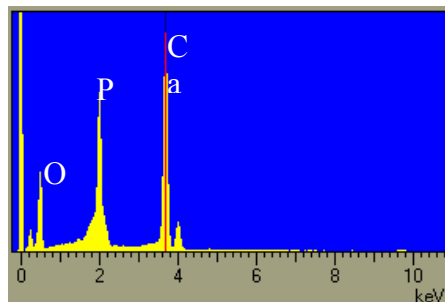
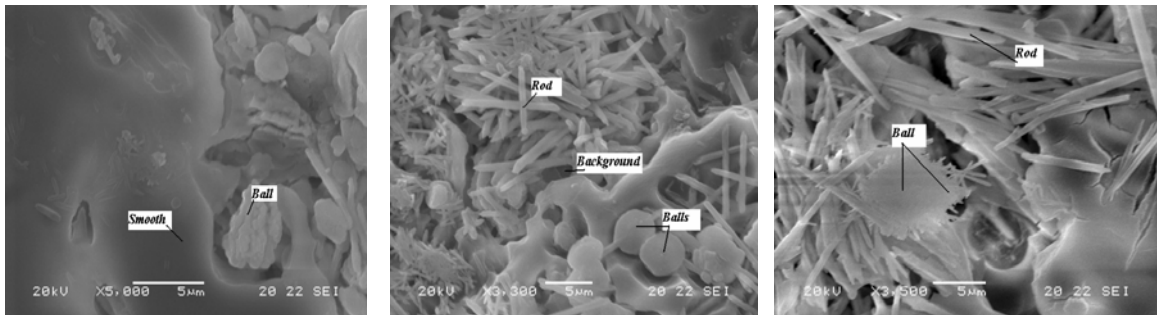
### 5.4.3 Στοιχειακή ανάλυση της υάλου και της επιφάνειας της μετά από τα *in-vitro* πειράματα.

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με σύστημα στοιχειακής μικρο-ανάλυσης διαχεόμενης ενέργειας (Energy Dispersive Spectrometry-EDS) ακτίνων-X, με σκοπό να ερευνηθεί η χημική σύσταση των κρυσταλλιτών που αναπτύσσονται πάνω στην επιφάνεια της υάλου C4PB2 (Εικόνα 5.11) έπειτα από την παραμονή της στο SBF για διάστημα μίας (1), τριών (3), επτά (7) και είκοσι τεσσάρων (24) ωρών. Ο μέσος όρος (Average) της συγκέντρωσης των ιόντων ασβεστίου και φωσφόρου εμφανίζεται επίσης στον Πίνακα 5.1, όπως και ο λόγος Ca/P. Στην Εικόνα 5.12 σημειώνονται τα σημεία επί της επιφάνειας της υάλου C4PB2 από όπου ελήφθησαν οι μετρήσεις του δείγματος των 24 ωρών.

Παρατηρείται με βάση την στοιχειακή ανάλυση για το δείγμα αναφοράς (ύαλος C4PB2) ότι η αναλογία Ca/P είναι ίση με 2,0 (Πίνακας 5.1), τιμή η οποία ταυτίζεται με την ονομαστική τιμή του λόγου Ca/P της υάλου  $0,64\text{CaO}\cdot 0,16\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0,20\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ca/P}=0,64/0,16\times 2=2$ ). Η τιμή του λόγου αυτού σταδιακά αυξάνει μετά την παραμονή του δείγματος σε SBF για μία και τρεις ώρες προσεγγίζοντας την τιμή 2,80. Η μεταβολή αυτή μπορεί να αποδοθεί σε μια απομάκρυνση των φωσφορικών μονάδων και μάλιστα σε σημαντικό βαθμό προς το διάλυμα καθώς ο σχηματισμός υδροξυαπατίτη θα έπρεπε ουσιαστικά να μειώνει την τιμή του λόγου Ca/P ( $\approx 1,67$  για  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Με την πάροδο του χρόνου και μετά από επτά (7) ώρες παραμονής στο SBF, η τάση αυτή αντιστρέφεται και ο λόγος Ca/P μειώνεται (1,97) όπου και σταθεροποιείται έπειτα από έκθεση του δείγματος στο SBF για είκοσι τέσσερις ώρες (2,05). Καθώς είναι σημαντικό να διερευνηθεί η διάλυση των ιόντων ασβεστίου προς το SBF κι αν υφίσταται ή όχι μηχανισμός ιοανταλλαγής μεταξύ της υάλου και του διαλύματος, για το λόγο αυτό προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των ιόντων του ασβεστίου βορίου και νατρίου στο διάλυμα του SBF σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης σε αυτό της υάλου C4PB2. Στην Εικόνα 5.13 δείχνονται τα αποτελέσματα από μετρήσεις ατομικής απορρόφησης. Στον Πίνακα 5.2 φαίνονται τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων για τα ιόντα Na, Ca και B αντίστοιχα, ενώ στην Εικόνα 5.13 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης. Η αρχική τιμή, που

**Πίνακας 5.1** Συγκεντρώσεις Ca και P, όπως ελήφθησαν από διάφορα σημεία της επιφανείας της υάλου C4PB2 μετά από την παραμονή της σε διάλυμα SBF για διάφορους χρόνους μέσω στοιχειακής ανάλυσης EDS.

|                     | Ca<br>(% atomic) | Average:Ca | P<br>(% atomic) | Average:P | Ca/P |
|---------------------|------------------|------------|-----------------|-----------|------|
| ref                 |                  | 16,62      |                 | 8,33      | 2,0  |
| 1hour-a             | 16,38            | 15,5566    | 7,56            | 7,35      | 2,11 |
| 1hour-b             | 18,39            |            | 8,53            |           |      |
| 1hour-c             | 11,90            |            | 5,96            |           |      |
| 3hours-a            | 11,09            | 13,70333   | 2,91            | 5,31666   | 2,80 |
| 3hours-b            | 15,01            |            | 6,52            |           |      |
| 3hours-c            | 15,01            |            | 6,52            |           |      |
| 7hours-a-ball       | 14,10            | 22,144     | 7,59            | 11,01     | 1,97 |
| 7hours-a-smooth     | 21,83            |            | 10,16           |           |      |
| 7hours-b-background | 40,78            |            | 19,29           |           |      |
| 7hours-b-balls      | 15,89            |            | 8,73            |           |      |
| 7hours-b-rod        | 18,12            |            | 9,28            |           |      |
| 24hours-a           | 23,47            | 19,054     | 11,57           | 9,32      | 2,05 |
| 24hours-b           | 22,37            |            | 10,73           |           |      |
| 24hours-c-ball      | 15,62            |            | 8,1             |           |      |
| 24hours-c-ball2     | 15,45            |            | 8,18            |           |      |
| 24hours-c-rod       | 18,36            |            | 8,02            |           |      |

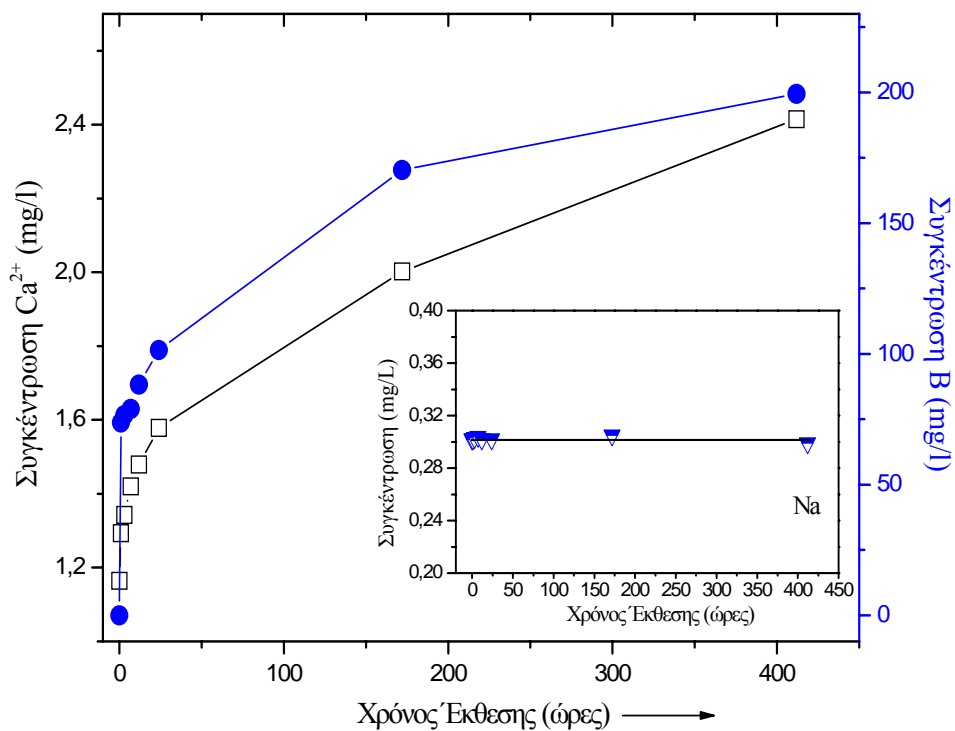


**Εικόνα 5.12.** Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) από την επιφάνεια της υάλου C4PB2 μετά από την παραμονή της σε διάλυμα SBF 1 ημέρα. Σημειώνονται τα σημεία από όπου υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Ca και P με στοιχειακή ανάλυση EDS.



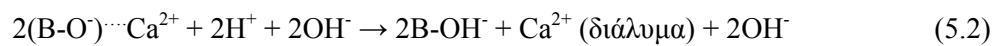
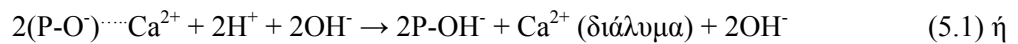
**Πίνακας 5.2.** Συγκεντρώσεις των ιόντων Na, Ca και B στο διάλυμα SBF μετά από έκθεση της υάλου C4PB2.

| Χρόνος έκθεσης σε SBF (ώρες) | Na (αραίωση 1/10 <sup>4</sup> ) mg/L | Ca (αραίωση 1/10 <sup>4</sup> ) mg/L | B (χωρίς αραίωση) mg/L |
|------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| 0                            | 0.302                                | 1.164                                | 0.00                   |
| 1                            | 0.302                                | 1.293                                | 73.65                  |
| 3                            | 0.303                                | 1.343                                | 76.56                  |
| 7                            | 0.304                                | 1.420                                | 78.92                  |
| 12                           | 0.302                                | 1.479                                | 88.27                  |
| 24                           | 0.302                                | 1.578                                | 101.5                  |
| 168                          | 0.305                                | 2.002                                | 170.3                  |
| 336                          | 0.299                                | 2.415                                | 199.4                  |



**Εικόνα 5.13.** Συγκεντρώσεις των ιόντων ασβεστίου, βορίου και νατρίου(ένθετο) στο διάλυμα SBF σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης της υάλου σε αυτό.

αντιστοιχεί στην χρονική στιγμή μηδέν, είναι δεδομένη για κάθε ένα από τα ιόντα και αντιστοιχεί στην αριστερή τιμή της συγκέντρωσης τους μέσα στο διάλυμα SBF. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{Na}^+$  μέσα στο διάλυμα του SBF αυτονόητα παραμένει σταθερή εφόσον η ύαλος δεν περιέχει στη σύστασή της νάτριο και καμία ιοντοανταλλαγή δεν λαμβάνει χώρα μεταξύ αυτής και του διαλύματος SBF στο οποίο ευρίσκονται τα εν λόγω ιόντα. Από την άλλη, τα ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  φαίνεται να απομακρύνονται από την επιφάνεια της υάλου από την πρώτη κιόλας ώρα παραμονής της στο διάλυμα. Ο ρυθμός απομάκρυνσης είναι ταχύς στην αρχή και σταδιακά γίνεται πιο αργός αλλά η συνολική συγκέντρωση των ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  στο SBF, αυξάνει συνεχώς ακόμα και μετά από 400ώρες έκθεσης του δείγματος της υάλου στο διάλυμα, γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχουν ενεργές περιοχές ακόμα στο δείγμα της υάλου που συμμετέχουν στην διαδικασία. Φαίνεται λοιπόν ότι σε πρώτο στάδιο από την επιφάνεια της υάλου ανταλλάσσονται κατιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  με ιόντα  $\text{H}^+$  μέσω των αντιδράσεων:



καθώς τα κατιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  με βάση τα αποτελέσματα της δομικής ανάλυσης με φασματοσκοπίες Raman και IR, βρίσκονται κοντά σε δομικές φωσφορικές και βορικές μονάδες που φέρουν αρνητικά φορτία (φωσφορικά τετράεδρα  $\text{Q}^n$  όπου  $n=0,1,2$  και τετραεδρικά βόρια  $-\text{BO}_4^-$  όπως και τριγωνικά  $\text{BO}_3$  που φέρουν αγεφύρωτα οξυγόνα).

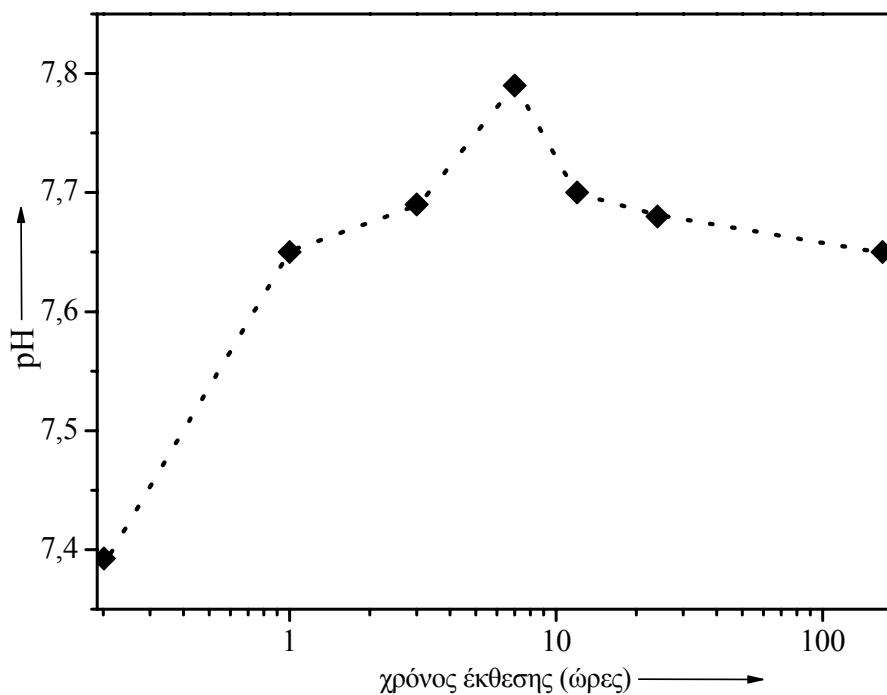
Στην περίπτωση του βορίου, τα αποτελέσματα της ατομικής απορρόφησης δείχνουν ότι ενώ ο ρυθμός απομάκρυνσης του βορίου ακολουθεί αυτόν των κατιόντων ασβεστίου, η δε συγκέντρωσή τους στο SBF είναι 100 φορές μεγαλύτερη αντιστοίχως. Μια πιθανή εξήγηση μπορεί να προέλθει από το γεγονός ότι η ιοντοανταλλαγή οδηγεί στην αποκόλληση μεγάλων δομικών βοριο-φωσφορικών συγκροτημάτων καθώς αποκόπτονται περιφερειακά. Η απομάκρυνση των κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  ευνοεί την διαδικασία καθώς καταστρέφονται οι ηλεκτροστατικής φύσεως γέφυρες μεταξύ των βοριοφωσφορικών μονάδων της υάλου C4PB2. Η απομάκρυνση και φωσφορικών μονάδων στο διάλυμα διαπιστώνεται από το γεγονός ότι η στοιχειακή ανάλυση στο στερεό δείγμα της υάλου (Πίνακας 5.1) δίνει αυξημένο λόγο Ca/P μετά από 1 έως 3 ώρες παραμονής του δείγματος στο διάλυμα παρόλο την αναμενόμενη σχετική μείωση της συγκέντρωσης των κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  λόγω της ιοντοανταλλαγής. Πάντως αναμένεται να διαλύονται σε μεγαλύτερο βαθμό στο SBF οι βορικές μονάδες καθώς το βόριο στην τριγωνική του συμμετρία μπορεί εύκολα να αλλάξει αριθμό σύνταξης από τρία σε τέσσερα και να αναπτύξει δεσμούς B-OH. Ταυτόχρονα οι ιοντικοί δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ των δεσμών B-O<sup>-</sup> και των κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  είναι ασθενέστεροι από ότι οι αντιστοιχοί μεταξύ P-O<sup>-</sup> και  $\text{Ca}^{2+}$ , με αποτέλεσμα να ευνοείται η απομάκρυνση των βορικών μονάδων προς το διάλυμα. Το στάδιο αυτό της ιοντοανταλλαγής είναι παρόμοιο με το στάδιο-1 του μηχανισμού που έχει προτείνει ο Hench για την αποσύνθεση των βιοϋάλων [3]. Η σχετική διαφοροποίηση έγκειται στο γεγονός ότι δεν υφίσταται ιοντοανταλλαγή με κατιόντα  $\text{Na}^+$  (δεν εμπεριέχονται στην ύαλο C4PB2) αλλά με  $\text{Ca}^{2+}$ .

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό στο επόμενο στάδιο-2 έχουμε διαλυτοποίηση της δομικής σίλικας της υάλου 45S5 στο διάλυμα (με την μορφή  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ). Αυτό συμβαίνει καθώς διαρρηγνύονται οι γέφυρες Si-O-Si υπό την επίδραση των μορίων του νερού και σχηματίζονται δεσμοί Si-OH. Αντίστοιχα στην περίπτωση της υάλου C4PB2, σχηματίζονται δεσμοί P-OH και B-OH με διάλυση στο διάλυμα βορικών (κυρίως) και φωσφορικών μονάδων. Οι βορικές μονάδες που σχηματίζονται μπορεί να είναι μονομερείς όπως  $[\text{B}(\text{OH})_4]$  ή πολυβορικές ομάδες όπως  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]$ ,  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ ,  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ , σε εξάρτηση από το pH του SBF το οποίο θα πρέπει να αυξάνεται λόγω της διάλυσης των κατιόντων σε αυτό. Παρομοίως είναι γνωστό ότι οι φωσφορικές μονάδες μπορεί γενικά να σχηματίζουν στο διάλυμα μόρια ή ιόντα όπως  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  σε σχέση πάντα με την τιμή του pH. Από αυτές, το ανιόν  $\text{HPO}_4^{2-}$  είναι σταθερότερο για  $\text{pH} > 7$ , ενώ το ανιόν  $\text{PO}_4^{3-}$  για  $\text{pH} \geq 11$ . Καθώς τα ανιόντα  $\text{HPO}_4^{2-}$  κυριαρχούν στην συγκέντρωση των φωσφορικών μονάδων στο SBF, ο σχηματισμός  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  φαίνεται να ευνοείται ενεργειακά στα αρχικά στάδια (1-3 ώρες) των πειραμάτων. Είναι επίσης γνωστό ότι όταν μια μεταφωσφορική υάλος με ασβέστιο υδρολύεται, στην επιφάνειά της αναπτύσσονται οι κρυσταλλικές φάσεις  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (κυρίως),  $\text{CaHPO}_4$  και  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$  [206]. Είναι επομένως σημαντικό να προσδιοριστούν οι πιθανές κρυσταλλικές φάσεις που αναπτύσσονται επί της επιφανείας του δείγματος.

Η στοιχειακή πάντως ανάλυση αρχικά δεν υποστηρίζει μια τέτοια υπόθεση για τις δύο πρώτες ενώσεις καθώς η αναλογία Ca:P (ίση με 1 για την περίπτωση των φάσεων  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  και  $\text{CaHPO}_4$ ) όπως υπολογίζεται στην επιφάνεια της υάλου με EDX, είναι πολύ μεγαλύτερη (2,0-2,58). Αναλογικά με τα επόμενα στάδια-3 και 4 του προταθέντος μηχανισμού βιοενεργότητας από τον Hench, (σχηματισμός στρώματος  $\text{SiO}_2$  και υαλώδους φάσης  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ ), θα αναμενόταν ο σχηματισμός ενός υμενίου  $\text{P}_2\text{O}_5$  και σε δεύτερη φάση ο σχηματισμός του δυαδικού στρώματος  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ . Αυτό δεν φαίνεται να συμβαίνει καθώς η στοιχειακή ανάλυση της επιφανείας της υάλου C4PB2 επίσης δεν υποστήριξε την παραπάνω υπόθεση. Τα επόμενα στάδια-5 είναι η κρυστάλλωση της υαλώδους φάσης  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  σε υδροξυαπατίτη. Το στάδιο αυτό θα μελετηθεί αφού πρώτα συζητηθεί η μεταβολή του pH του διαλύματος SBF. Στην Εικόνα 5.14 δείχνεται η μεταβολή στη τιμή του pH του διαλύματος SBF μετά από παραμονή σε αυτό, σκόνης της υάλου C4PB2 για τα αναγραφόμενα χρονικά διαστήματα. Αυτό που παρατηρείται αρχικά είναι μια αύξηση της αρχικής τιμής 7.4 του pH του διαλύματος, η οποία οφείλεται στην ιοντοανταλλαγή που συμβαίνει ανάμεσα στην υάλο και το διάλυμα [207]. Είναι δυνατόν να υποστηριχθεί ότι στη διάρκεια των πρώτων τριών (3) ωρών η υάλος ανταλλάσσει κυρίως κατιόντα  $\text{Ca}^{+2}$  με κατιόντα  $\text{H}^+$  από το διάλυμα με αποτέλεσμα την αύξηση της βασικότητας του SBF. Η αύξηση αυτή του pH είναι αναμενόμενη καθώς η διάλυση σε αυτό των βορικών μονάδων δεν αναμένεται να μειώσει την τιμή του pH. Εν συνεχεία παρατηρείται ένα μέγιστο της τιμής του pH (~7,8) για 7 ώρες έκθεσης του δείγματος και μετά μια σταδιακή μείωση έως την τιμή 7,5 για χρόνο έκθεσης >100ωρών. Η ύπαρξη του μεγίστου στις τιμές του pH στο διάγραμμα της Εικόνας 5.14 υποδηλώνει ότι λαμβάνει χώρα η προσρόφηση των κατιόντων  $\text{Ca}^{+2}$  του διαλύματος από

την επιφάνεια της υάλου. Η υπόθεση αυτή εξηγεί επίσης την μεγάλη μείωση της ταχύτητας διάλυσης των κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  στο SBF, που παρατηρείται στα αποτελέσματα του Πίνακα 5.1 και της Εικόνας 5.13.

Τα αποτελέσματα αυτών υποδηλώνουν ότι στην επιφάνεια υάλου λαμβάνει χώρα σχηματισμός μιας φάσης πλούσιας σε ασβέστιο πιθανότατα φωσφορικού ασβεστίου που μετασχηματίζεται σε απατίτη σύμφωνα με το γνωστό μηχανισμό του Hench για την υάλο 45S5. Ο σχηματισμός των επιφανειακών ομάδων B-OH και P-OH είναι επίσης ιδιαίτερα κρίσιμος καθώς έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία ότι η δημιουργία πυρήνων απατίτη προκαλείται από την ύπαρξη δραστικών ομάδων όπως Si-OH, Ti-OH, Zr-OH, Nb-OH, Ta-OH, -COOH, και  $\text{PO}_4\text{H}_2$  [43] και η απελευθέρωση κατιόντων στο διάλυμα του SBF όπως  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  επιταχύνει την ανάπτυξή τους [208-210].



**Εικόνα 5.14.** Μεταβολή του pH του SBF, συναρτήσει του χρόνου έκθεσης της υάλου C4PB2 σε αυτό.

Στην υάλο C4PB2 ο σχηματισμός του απατίτη φαίνεται να λαμβάνει χώρα μετά την δημιουργία σημαντικού αριθμού δραστικών ομάδων B-OH και P-OH στην επιφάνεια της όπου αρχίζουν αυθόρμητα να συνδυάζονται οι ομάδες αυτές με τα κατιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  από το διάλυμα ώστε να σχηματιστεί μια άμορφη βοριοφωσφορική φάση ασβεστίου που μετασχηματίζεται σε απατίτη με την προσθήκη επιπλέον ανιόντων φωσφόρου από το διάλυμα. Ο σχηματισμός του απατίτη ξεκινάει από τις πρώτες ώρες του πειράματος αλλά κορυφώνεται στις 7 ώρες έκθεσης της υάλου στο SBF. Ο πιθανός σχηματισμός της άμορφης φάσης ή η απευθείας ανάπτυξη απατίτη δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί με βάση μόνο τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης και pH,

καθώς η πιθανή αντικατάσταση φωσφορικών τετραέδρων και των υδροξυλίων του υδροξυαπατίτη από τις μονάδες  $\text{BO}_3^{3-}$  και  $\text{BO}_2^-$  αντίστοιχα, μεταβάλλει την στοιχειομετρία των φάσεων στην επιφάνεια της υάλου. Μια εκτενέστερη ανάλυση μπορεί να γίνει με την μελέτη των δονητικών φασμάτων της επιφάνειας της υάλου και των μικροκρυσταλλιτών που αναπτύσσονται μετά τα πειράματα με το SBF όπως αναφέρεται παρακάτω.

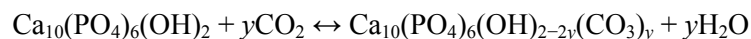
#### 5.4.4 Φάσματα $\mu$ -Raman

Στην Εικόνα 5.15 δείχνονται τα φάσματα Raman της υάλου C4PB2 πριν και μετά από την εμφάνιση και παραμονή της στο SBF για διάφορους χρόνους. Οι φωτογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου δεξιά του διαγράμματος δίνουν τα ακριβή σημεία από τα οποία μετρήθηκαν τα φάσματα Raman της Εικόνας 5.15. Η κλίμακα των παρακάτω εικόνων είναι 20 $\mu\text{m}$ , όπως αυτή προκύπτει με χρήση του φακού 50x (βλ. Εικόνα 5.10). Σημειώνεται ότι με το πέρασμα των 24 ωρών η επιφάνεια των υάλων καλύπτεται ολοκληρωτικά από κρυστάλλους, με αποτέλεσμα να μην ανιχνεύονται διαφορετικά φασματικά χαρακτηριστικά καθώς μετατοπίζονταν το σημείο συλλογής δεδομένων από την επιφάνεια του δείγματος.

Το φάσμα της αρχικής υάλου C4PB2 έχει μελετηθεί στο κεφάλαιο 5.2. Οι κυριότερες ταινίες που εμφανίζονται είναι μία ισχυρής έντασης στους 950 $\text{cm}^{-1}$ , οι ασθενούς έντασης ταινίες στους 780 $\text{cm}^{-1}$  και 1080 $\text{cm}^{-1}$ , όπως και οι δύο ευρείες ταινίες στις χαμηλές συχνότητες με κορυφές στους 590 $\text{cm}^{-1}$  και 420 $\text{cm}^{-1}$ . Για τη δεδομένη σύσταση της υάλου, όπου το ποσοστό του ασβεστίου είναι ιδιαίτερα υψηλό, όπως έχει αναφερθεί η πλειοψηφία των ταινιών αποδίδεται σε δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων  $\text{Q}^0$ , καθώς και η δομή της υάλου αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από μεμονωμένες ορθοφωσφορικές μονάδες. Συγκεκριμένα, η κύρια κορυφή στους 950 $\text{cm}^{-1}$  όπως και η ευρεία ταινία στους 1080 $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις έκτασης ( $\nu_1$  και  $\nu_3$  αντίστοιχα) του δεσμού P-O του τετραέδρου  $\text{PO}_4^{3-}$ . Αναφορικά με τις κορυφές στα 430 και 585 $\text{cm}^{-1}$ , αυτές οφείλονται σε δονήσεις κάμψης ( $\nu_2$  και  $\nu_4$  αντίστοιχα) των μονάδων O-P-O μέσα στο τετράεδρο  $\text{PO}_4^{3-}$  [150]. Από την άλλη, στο φάσμα της υάλου, οι βορικές μονάδες ανιχνεύονται μόνο μέσω της χαμηλής έντασης κορυφής στα 772 $\text{cm}^{-1}$ , η οποία προκύπτει από τις συμμετρικές δονήσεις του δεσμού B-O μέσα στα απομονωμένα βορικά τετράεδρα  $\text{BO}_4$  [196]. Οι δονήσεις των τριγωνικών βορίων με αγεφύρωτα οξυγόνα εμφανίζονται κοντά στους 1485 $\text{cm}^{-1}$  και δεν δείχνονται στην Εικόνα 5.15 (βλ. και Εικόνα 5.3). Τα παραπάνω συνηγορούν στο ότι η δομή της υάλου C4PB2 αποτελείται από απομονωμένες φωσφορικές και βορικές μονάδες και καθώς ο αριθμός των γεφυρών B-O-P είναι μικρός γι' αυτό δεν εμφανίζεται η ταινία κοντά στους ~1000 $\text{cm}^{-1}$  που αποδίδεται σε πολυφωσφορικές μονάδες με βόριο (στην Εικόνα 5.3 είναι εμφανής η σταδιακή μείωση της έντασης της ταινίας αυτής). Τα φάσματα των μικροκρυσταλλιτών που ανιχνεύονται στην επιφάνεια της υάλου από την πρώτη κιόλας ώρα παραμονής στο SBF εμφανίζονται αρκετά όμοια με αυτό του υδροξυαπατίτη (HA). Τα

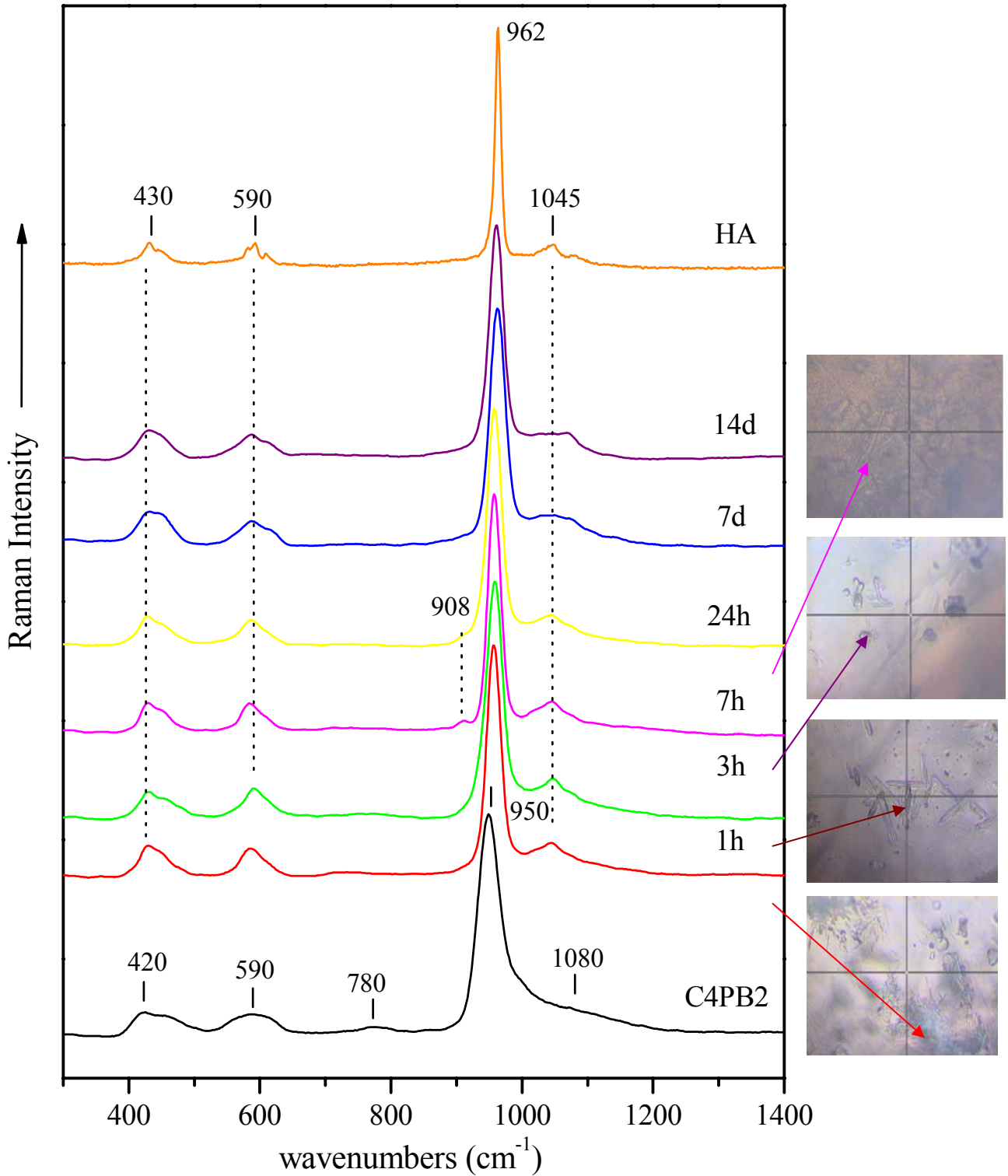
φάσματα αυτά δείχνουν μια συστηματική αύξηση της συχνότητας από τους  $950\text{cm}^{-1}$  στους  $960\text{cm}^{-1}$  με την αύξηση του χρόνου έκθεσης της υάλου στο SBF ενώ το ημιέυρος όλων των ταινιών ελαττώνεται. Επίσης η ταινία στους  $780\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις των δεσμών B-O των τετραεδρικών μονάδων  $\text{BO}_4^-$ , εκλείπει. Επιπλέον, παρατηρείται σταδιακή εμφάνιση και εξαφάνιση μιας νέας ταινίας στους  $908\text{cm}^{-1}$  (με μέγιστη ένταση στο φάσμα των 7 ωρών). Είναι σαφές με βάση τα δεδομένα αυτά και σε σύγκριση με το φάσμα αναφοράς (HA) του υδροξυαπατίτη ότι οι μικροκρυσταλλίτες που σχηματίζονται είναι απατίτες. Το φάσματα είναι παρόμοια και η πιθανότητα σχηματισμού άλλων κρυσταλλικών φάσεων φωσφορικού ασβεστίου αποκλείεται καθώς δεν παρατηρούνται ισχυρές ταινίες πάνω από τους  $1000\text{cm}^{-1}$  (χαρακτηριστικές των φάσεων  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  και  $\text{CaHPO}_4$ ), ούτε παρατηρείται διπλή κορυφή στους  $950\text{cm}^{-1}$  ( $\beta\text{-TCP}$ ). Αντίθετα η ύπαρξη της ταινίας στους  $908\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις των βορικών μονάδων  $\text{BO}_3^{3-}$ . Οι μονάδες αυτές φαίνεται να εμφανίζονται μόνο στους μικροκρυσταλλίτες που αναπτύσσονται στην επιφάνεια της υάλου και δεν υπάρχουν στο αρχικό δείγμα C4PB2. Γενικά ο υδροξυαπατίτης  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  σε φυσική μορφή, όπως δηλ. βρίσκεται στα οστά περιέχει ανθρακικά ιόντα σε σημαντική ποσότητα από την οποία το 3 με 8%κ.β. αντικαθιστά μερικώς τα φωσφορικά ιόντα ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) στις λεγόμενες B-θέσεις του πλέγματος (B-τύπου αντικατάσταση) και τα υδροξύλια ( $\text{OH}^-$ ) στις λεγόμενες A-θέσεις (A-τύπου αντικατάσταση) [211-214].

-Συνθετικοί υδροξυαπατίτες A-τύπου  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y$ , με  $0 \leq y \leq 1$ , μπορούν να παρασκευαστούν με θέρμανση απλού HA, στους  $800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  για μερικές ώρες σε ξηρή ατμόσφαιρα ( $\text{CO}_2$ ), σύμφωνα με την αντίδραση:



- Συνθετικοί υδροξυαπατίτες B-τύπου  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ , με  $0 \leq x \leq 2$ , μπορούν να παρασκευαστούν με αντιδράσεις καταβύθισης σε υδατικά διαλύματα.

Το βόριο μπορεί να σχηματίσει, στην μορφή ορισμένων ανιόντων, κατάλληλης δομής μονάδες προς αντικατάσταση των υδροξυλίων ή των φωσφορικών τετραέδρων του υδροξυαπατίτη, παρόμοια με τα ανθρακικά ιόντα, σχηματίζοντας αντίστοιχα είδη βοροαπατίτη. Σχετικά υπάρχουν λίγες πληροφορίες σε ότι αφορά την κρυστάλλωση βοροαπατιτών. Ενώσεις με στοιχειομετρία:  $\text{Ca}_{9+y}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{B}_{x+2y}\text{O}_2$  ( $9+y+x < 10$ ,  $x+2y < 1$ ) ή  $\text{Sr}_{9+y}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{B}_{x+2y}\text{O}_2$  όπως και απλοί κρύσταλλοι με στοιχειομετρία  $\text{Ca}_{9.5+0.5x}\{(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{BO}_3)_x\}\{(\text{BO}_2)_{1-x}\text{O}_x\}$  έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία [207, 215]. Μια απατιτική δομή, με ομάδα χώρου P3, έχει προταθεί για αυτά τα υλικά στα οποία το βόριο θα μπορούσε να συμμετέχει δομικά στην μορφή των ιόντων  $\text{BO}_3^{3-}$  στις θέσεις  $\text{PO}_4^{3-}$  και ως γραμμικά ιόντα  $\text{BO}_2^-$  κατά μήκος του c-άξονα της κυψελίδας [216,217]. Σύμφωνα με τον Ternane [218,219] οι βοροαπατίτες εμφανίζουν στο φάσμα Raman την ισχυρότερη σε ένταση ταινία στους  $962\text{cm}^{-1}$  και η οποία αποδίδεται στην συμμετρική δόνηση έκτασης  $\nu_1$ , των φωσφορικών τετραέδρων  $\text{PO}_4^{3-}$ . Η μικρής έντασης ταινία στους  $912\text{cm}^{-1}$  στο ίδιο φάσμα αποδίδεται στην επίσης συμμετρική δόνηση έκτασης  $\nu_1$ , των ομάδων  $\text{BO}_3^{3-}$ . Άλλες ταινίες που να οφείλονται στις βορικές μονάδες δεν παρατηρούνται όπως



**Εικόνα 5.13** Φάσματα Raman που από κρυσταλλίτες που αναπτύχθηκαν πάνω στην επιφάνεια της υάλου C4PB2, έπειτα από παραμονή της σε διάλυμα SBF για τα αναγραφόμενα χρονικά διαστήματα. Το φάσμα Raman του κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη (HA) παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης.

π.χ. οι  $\nu_2$  και  $\nu_3$  ( $\sim 750$  και  $\sim 1250\text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα). Φαίνεται λοιπόν ότι μετά την εμβάπτιση και παραμονή της υάλου C4PB2 στο SBF λαμβάνει χώρα σχηματισμός βοροαπατίτη που κορυφώνεται

για 7 ώρες στο διάλυμα και με αντικατάσταση φωσφορικών μονάδων  $\text{PO}_4^{3-}$  από ιόντα  $\text{BO}_3^{3-}$  (B-τύπου). Με την πάροδο 7 ωρών τα βορικά ιόντα παύουν να ανιχνεύονται πιθανότατα λόγω της εκ νέου αντικατάστασης τους με τα φωσφορικά τετράεδρα  $\text{PO}_4^{3-}$ , με το συνολικό φάσμα να τείνει σε αυτό του ΗΑ.

#### 5.4.5. Φάσματα μέσου υπερύθρου

Για να προσδιοριστεί με ασφάλεια ο τύπος του απατίτη πρέπει να μελετηθούν επίσης και τα αντίστοιχα φάσματα υπερύθρου. Στην Εικόνα 5.14 δείχνεται το φάσμα μέσου υπερύθρου της υάλου C4PB2 το οποίο παρουσιάζει τρεις κύριες περιοχές απορρόφησης. Η πρώτη μεταξύ  $800\text{-}1200\text{cm}^{-1}$  με κορυφή στους  $\sim 1050\text{cm}^{-1}$  και ώμο στους  $940\text{cm}^{-1}$  στις οποίες σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 4 εμφανίζονται οι δονήσεις φωσφορικών τετραέδρων ( $\sim 1050\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4^{3-})$  μονάδων  $\text{Q}^0$  ( $\nu_3$ ) και  $940\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$  μονάδων  $\text{Q}^1$ ). Το σχετικά μεγάλο εύρος της απορρόφησης στην περιοχή αυτή μπορεί να αποδοθεί και στην πιθανή ύπαρξη τετραεδρικών βορίων ( $\text{BO}_4^-$ ) που η παρουσία τους ανιχνεύεται και στο φάσμα Raman. Η δεύτερη περιοχή μεταξύ  $400\text{-}650\text{cm}^{-1}$ , όπου εμφανίζονται οι δονήσεις παραμόρφωσης φωσφορικού πλέγματος των παραπάνω φωσφορικών μονάδων και η τρίτη μεταξύ  $1200\text{-}1600\text{cm}^{-1}$  όπου παρατηρούνται οι ασύμμετρες δονήσεις των τριγωνικών βορίων που φέρουν αγεφύρωτα και γεφυρωμένα οξυγόνα. Παρατηρούμε επίσης ότι εμφανίζεται και μια ασθενής απορρόφηση στους  $715\text{cm}^{-1}$  με μικρής έντασης ώμο στις υψηλές συχνότητες η οποία μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με την βιβλιογραφία στις δονήσεις κάμψης των τριγωνικών βορίων (π.χ B-O-B ή  $\text{B}\text{O}_3$ ). Η ύπαρξη του ώμου υποδηλώνει και την πιθανή συμμετοχή στην δόνηση τετραεδρικών βορίων. Το φάσμα δηλαδή υπερύθρου της υάλου C4PB2 εμφανίζει ένα βοριοφωσφορικό πλέγμα που αποτελείται από απομονωμένες κυρίως φωσφορικές ομάδες  $\text{PO}_4^{3-}$  και τριγωνικά βόρια που φαίνονται να συνδέονται είτε μεταξύ τους είτε με φωσφορικά τετράεδρα αλλά που φέρουν σημαντικό αριθμό αγεφύρωτων οξυγόνων αν λάβουμε υπόψιν μας και τα αποτελέσματα από το αντίστοιχο φάσμα Raman.

Μετά από εμβάπτιση και παραμονή στο SBF της υάλου C4PB2 για διάφορους χρόνους λαμβάνουμε φάσματα υπερύθρου με διαφορετικά φασματικά χαρακτηριστικά (Εικόνα 5.14) τα οποία συνοψίζονται στα εξής:

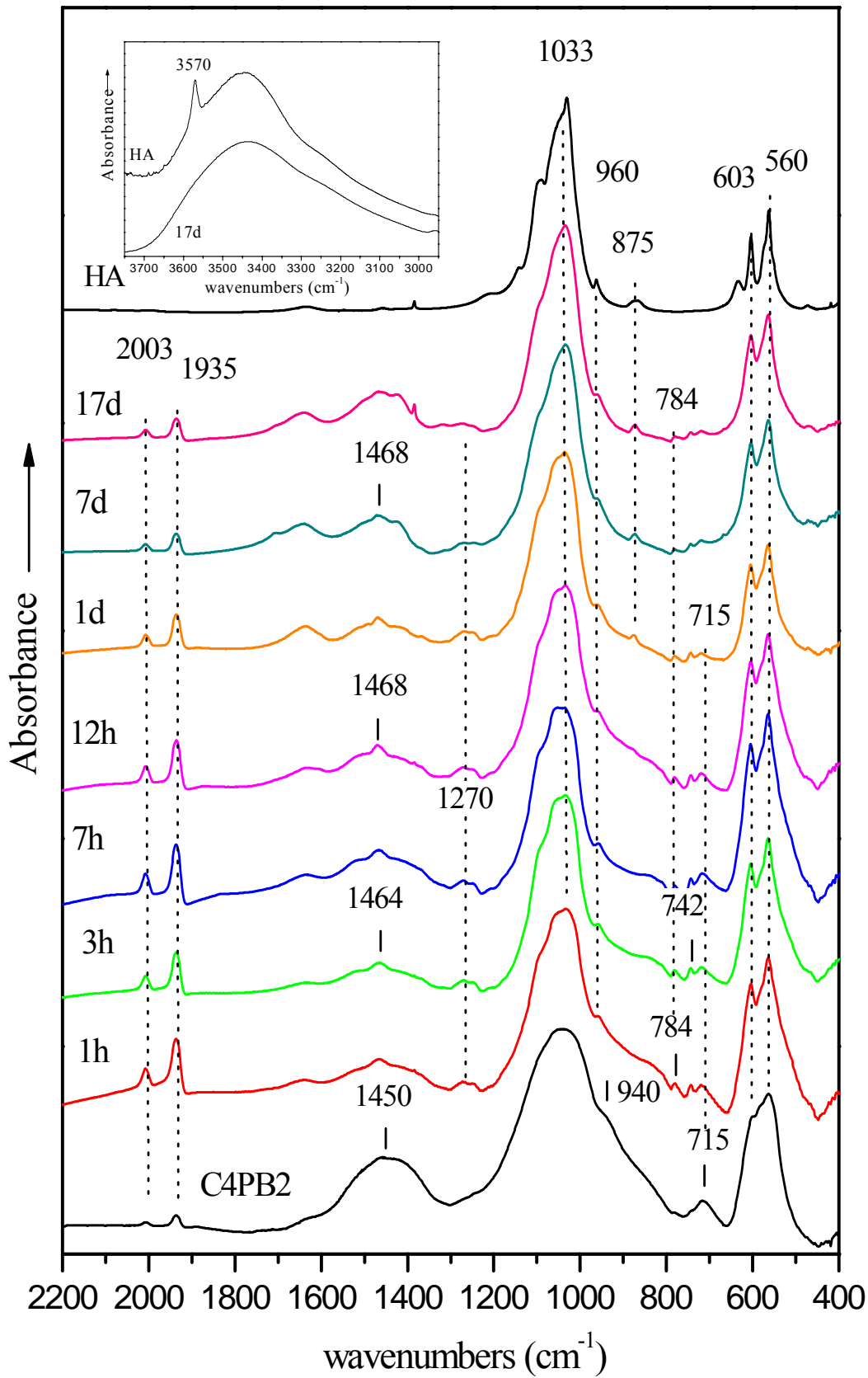
α) η απορρόφηση στην πρώτη περιοχή  $800\text{-}1200\text{cm}^{-1}$  ελαττώνεται σε φασματικό εύρος και ενισχύεται η έντασή της κοντά στους  $1030\text{cm}^{-1}$  ενώ ο ώμος στους  $940\text{cm}^{-1}$  ελαχιστοποιείται.

β) η απορρόφηση στην δεύτερη περιοχή συχνοτήτων  $400\text{-}650\text{cm}^{-1}$  διαχωρίζεται σε δύο συνιστώσες ταινίες.

γ) απορρόφηση στην περιοχή  $1200\text{-}1600\text{cm}^{-1}$  ελαττώνεται όπως και η ταινία στους  $715$  αποκαλύπτοντας πολλές μικρής έντασης ταινίες.

δ) δύο μικρής έντασης ταινίες που παρατηρούνται στους  $2003\text{cm}^{-1}$  και  $1935\text{cm}^{-1}$  ενισχύονται σε ένταση, περνούν από ένα μέγιστο για το φάσμα 7h και μειώνονται εκ νέου σε ένταση.





**Εικόνα 5.14.** Φάσματα υπερόθρου της γάalon C4PB2, έπειτα από παραμονή της σε διάλυμα SBF για τα αναγραφόμενα χρονικά διαστήματα. Το φάσμα Raman του κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη (HA) παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης.

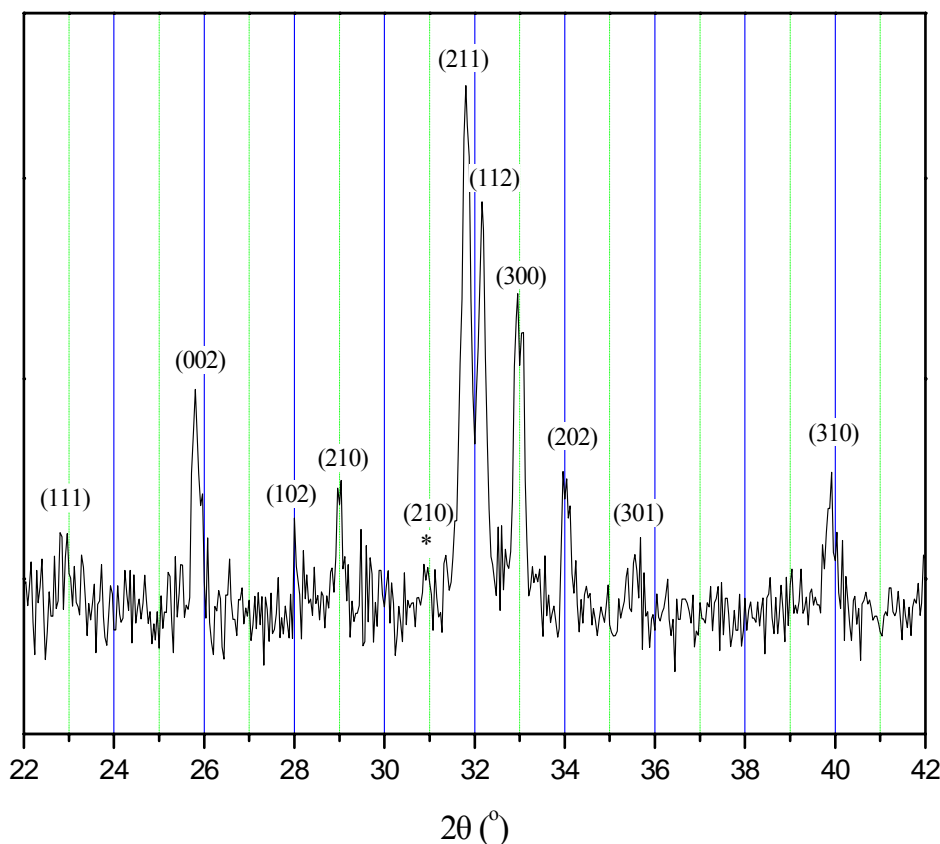
ε) μετά από 7 ώρες στο SBF, παρατηρούνται ασθενείς ταινίες στους  $875\text{cm}^{-1}$  και ενίσχυση της απορρόφησης στους  $\sim 1450\text{cm}^{-1}$ .

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως, μπορεί να υποτεθεί πως οι φασματικές μεταβολές υποδηλώνουν (σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης) ότι οι βορικές μονάδες υδρολύονται και μεταφέρονται στο διάλυμα του SBF με αποτέλεσμα να ελαττώνονται οι απορροφήσεις στα φάσματα υπερύθρου που οφείλονται σε αυτές. Ο διαχωρισμός των απορροφήσεων υποδηλώνει επίσης και την πιθανή δημιουργία κρυσταλλικής φύσεως φάσης, η οποία με βάση τις ταινίες που αποκαλύπτονται και την γενική τάση ταυτοποίησης σε φασματικά χαρακτηριστικά όμοια με αυτά του HA μπορεί να αποδοθεί σε απατίτη. Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των φασμάτων αποτελεί η ανάπτυξη των ταινιών κοντά στους  $2000\text{cm}^{-1}$ . Σύμφωνα με τον Ternane και άλλους [214, 217-220] το ζευγάρι των ταινιών στους  $2003\text{cm}^{-1}$  και  $1935\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στην αντισυμμετρική έκταση  $\nu_3$  των δεσμών  $^{10}\text{B-O}$ ,  $^{11}\text{B-O}$  των γραμμικών ομάδων  $\text{BO}_2^-$  αντίστοιχα. Οι ταινίες αυτές εμφανίζονται ασθενείς και στο δείγμα της υάλου C4PB2, προερχόμενες από μερική κρυστάλλωση του δείγματος κατά την διαδικασία παρασκευής. Επιπλέον οι ταινίες στους  $\sim 1300\text{cm}^{-1}$  και  $784\text{cm}^{-1}$  αποδόθηκαν αντίστοιχα σε αντισυμμετρική έκταση  $\nu_3$  και συμμετρική κάμψη  $\nu_2$  των μονάδων  $\text{BO}_3^{3-}$ . Τα φάσματα υπερύθρου της Εικόνας 5.14 εμφανίζουν τις απορροφήσεις αυτές και μάλιστα με μέγιστη ένταση για τα φάσματα των 7 και 12 ωρών (7h, 12h). Είναι επομένως προφανές ότι η σχηματιζόμενη φάση είναι βοροαπατίτης με αντικατάσταση και στις δύο θέσεις A και B. Στις θέσεις A η αντικατάσταση των υδροξυλίων γίνεται από τα γραμμικά ιόντα  $\text{BO}_2^-$  και στις θέσεις B η αντικατάσταση των φωσφορικών τετραέδρων  $\text{PO}_4^{3-}$  από τα τριγωνικά ανιόντα  $\text{BO}_3^{3-}$ . Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.14 τα φασματικά αυτά χαρακτηριστικά υποχωρούν ύστερα από μία (1) ημέρα (φάσμα 1d) παραμονής της υάλου C4PB2 στο SBF. Παράλληλα εμφανίζονται νέες ταινίες όπως αυτή στους  $875\text{cm}^{-1}$  ή ενισχύεται η απορρόφηση σε περιοχές όπως  $\sim 1450\text{cm}^{-1}$ . Οι αλλαγές αυτές μπορούν να αποδοθούν στην παρουσία των ανθρακικών ανιόντων  $\text{CO}_3^{2-}$ , που είναι γνωστό ότι υπεισέρχονται στην δομή του υδροξυαπατίτη δημιουργώντας και τις γνωστές δύο μορφές του A και B. Για το ελεύθερο ανθρακικό ιόν, συμμετρίας  $D_{3h}$ , η θεωρία ομάδων προβλέπει τις δονήσεις:

- $\nu_1$ : συμμετρική δόνηση έκτασης ενεργή στο Raman (στον καλσίτη,  $\text{CaCO}_3$  στους  $1080\text{cm}^{-1}$ ),
- $\nu_2$ : εκτός επιπέδου παραμόρφωση ενεργή στο υπέρυθρο ( $\sim 875\text{cm}^{-1}$ ),
- $\nu_3$ : ασύμμετρη δόνηση έκτασης ( $1420\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ ) και
- $\nu_4$ : κάμψη στο επίπεδο ενεργή στο Raman και στο IR ( $712\text{cm}^{-1}$ ).

## 5.6. ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X

Τα ακτινογραφήματα ακτίνων-X σκόνης της υάλου C4PB2 μετά την εμβάπτιση και παραμονή στο SBF έδειξαν παρόμοια χαρακτηριστικά. Ένα αντιπροσωπευτικό ακτινογράφημα μετά από 12 ώρες δείχνεται στην Εικόνα 5.15. Οι ανακλάσεις που παρατηρούνται ταυτοποιούνται με αυτές του κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη συμμετρίας  $P6_3/m$  [221]. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες [218,219], το ακτινογράφημα ακτίνων-X των υδροξυ- και βορο-απατίτη διαφέρει, δίνοντας ασφάλεια ταυτοποίησης, όταν το περιεχόμενο βόριο γίνει μεγαλύτερο από 9-10% mole. Η αλλαγή που αναμένεται σε τέτοια περίπτωση είναι η αλληλοεπικάλυψη των ανακλάσεων (211) και (112) που εμφανίζονται ως μια ανάκλαση και η μικρή μετατόπιση των ανακλάσεων (210) και (300) σε μεγαλύτερες γωνίες. Καθώς η συμπεριφορά αυτή δεν ανιχνεύεται συμπεραίνεται ότι το περιεχόμενο σε βόριο στον απατίτη που σχηματίζεται είναι μικρότερο από 10% mole. Σε μια τέτοια οριακή περίπτωση θα αναμένονταν ο σχετικός λόγος Ca/P να είναι ~2 από 1,67 για τον καθαρό υδροξυαπατίτη. Με το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί η στοιχειακή ανάλυση των δομικών σχηματισμών της επιφάνεια της υάλου C4PB2 μετά την εμβάπτιση και παραμονή στο SBF, που έδειξε ότι ο λόγος Ca/P είναι πάντα μεγαλύτερος του 1,67 με μέσους όρους κοντά στην τιμή 2.0.



**Σχήμα 5.15.** Αντιπροσωπευτικό ακτινογράφημα ακτίνων-X σκόνης της υάλου C4PB2 έπειτα από παραμονή σε διάλυμα SBF για 12 ώρες.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6**

# **ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΚΥΤΤΑΡΙΚΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ**



## 6.1. ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΕ ΚΥΤΤΑΡΙΚΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ

---


Στα προηγούμενα κεφάλαια ερευνήθηκαν διεξοδικά τριαδικές βοριοφωσφορικές ύαλοι με ασβέστιο και διαπιστώθηκε η βιοενεργότητά τους. Στο παρόν κεφάλαιο θα μελετηθούν, μέσω βιολογικών πειραμάτων, δύο χαρακτηριστικές τριαδικές ύαλοι, η ύαλος  $0.72\text{CaO}-0.18\text{P}_2\text{O}_5-0.10\text{B}_2\text{O}_3$  (C4PB1) και η ύαλος  $0.64\text{CaO}-0.16\text{P}_2\text{O}_5-0.20\text{B}_2\text{O}_3$  (C4PB2), προκειμένου να διαπιστωθεί η βιοσυμβατότητά τους η οποία θα διασφάλιζε τη μη τοξικότητα τους για τον ανθρώπινο οργανισμό. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο τμήμα *Φυσιολογίας και Βιοφυσικής* του Ομοσπονδιακού Παν/μιου Minas Gerais του Belo Horizonte της Βραζιλίας.

Υπάρχουν πολλές αρχές που διέπουν τον έλεγχο ενός συγκεκριμένου βιοκεραμικού ως προς την τοξικότητά του, στο κατά πόσο αυτό μπορεί να επιτρέπει ή και να αυξάνει τον σχηματισμό των περιβαλλόντων ιστών όπως επίσης και σε ποιο βαθμό το υλικό αυτό αναστέλλει την επανεγκαθίδρυση όλων των φυσιολογικών λειτουργιών [222]. Βιοκεραμικά που έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί πειραματικά και κλινικά για την κάλυψη οστεϊκών βλαβών έχουν δείξει εξαιρετική ικανότητα στο να συνδέονται άμεσα με το οστό καθώς και στο να επιδρούν διεγερτικά στην οστεογένεση [223,36]. Η σύστασή τους, η κρυσταλλικότητα, το μέγεθος των σωματιδίων και το πορώδες είναι ορισμένα από τα χαρακτηριστικά που μπορούν να επηρεάσουν το βαθμό διαλυτότητας των βιοκεραμικών όπως και την αλληλεπίδραση μεταξύ υλικού και ιστού [224]. Παρόλ' αυτά ο μηχανισμός με τον οποίο συντελείται αυτή η αλληλεπίδραση δεν έχει ακόμη διευκρινιστεί πλήρως.

Κατά τη διάρκεια του ελέγχου των υάλων C4PB1 και C4PB2, σκόνη από τα δύο υλικά ήρθε σε επαφή με κυτταρική καλλιέργεια οστεοβλαστών προερχόμενη από επίμυες τύπου Whistar. Η έρευνα επικεντρώθηκε στον έλεγχο της βιωσιμότητας των κυττάρων, στην παραγωγή αλκαλικής φωσφατάσης και στην έκκριση κολλαγόνου.

Ο λόγος που επιλέχθηκαν αυτοί οι συγκεκριμένοι τομείς γίνεται αμέσως κατανοητός καθώς ο σχηματισμός του οστού προκύπτει με την παραγωγή από τους οστεοβλάστες ενός οργανικού υλικού (κολλαγόνο) το οποίο είναι ικανό να αποδέχεται ανόργανες ενώσεις μέσω της δράσης ενζύμων όπως η αλκαλική φωσφατάση [225]. Με άλλα λόγια, ο μηχανισμός γέννησης/αναγέννησης του φυσικού οστού μέσα στο σώμα οφείλεται στην έκκριση εξωκυτταρικού υλικού (extracellular matrix) από τους οστεοβλάστες, οι οποίοι γεννιούνται από τα βλαστοκύτταρα (stem cells). Το εξωκυττάριο αυτό υλικό είναι το κολλαγόνο τύπου I. Από την άλλη, η αλκαλική φωσφατάση συνδέεται άμεσα με την διαφοροποίηση και την ωριμότητα των κυττάρων. Για να γίνει κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο τα κύτταρα αλληλεπιδρούν με ένα βιοενεργό υλικό μετά την ανάπτυξη στρώματος υδροξυαπατίτη στην επιφάνειά του (κατά Hench) δίνεται ο παρακάτω Πίνακας 6.1 [29].

**Πίνακας 6.1.** Προτεινόμενος μηχανισμός αλληλεπίδρασης των κυττάρων με ένα βιοενεργό υλικό έπειτα από την ανάπτυξη στρώματος υδροξυαπατίτη στην επιφάνειά του [36].

|   |  |
|---|--|
| <br>100h<br><br><br><br><br><br><br><br><br><br>20h<br><br><br><br><br><br><br><br><br><br>10h | 6. Κρυστάλλωση της ανόργανης μήτρας φωσφορικού ασβεστίου ώστε να ενσωματώσει τα κύτταρα του οστού σχηματίζοντας έτσι μια ζωντανή σύνθετη δομή.       |
|   | 5. Σχηματισμός εξωκυττάριου υλικού από τους οστεοβλάστες σχηματίζοντας οστό.   |
|   | 4. Διαχωρισμός των βλαστοκυττάρων ώστε να «γεννήσουν» τους οστεοβλάστες.   |
|   | 3. Σύνδεση των βλαστοκυττάρων με τη βιοενεργή επιφάνεια.   |
|   | 2. Δράση των μακροφάγων ώστε να απομακρυνθούν τα περιττώματα από την περιοχή αφήνοντας τα βλαστοκύτταρα ελεύθερα να καταλάβουν τον χώρο.             |
|   | 1. Προσρόφηση βιολογικών παραγόντων ανάπτυξης GF (growth factors) στο στρώμα HA ώστε να ενεργοποιηθεί ο διαχωρισμός των βλαστοκυττάρων (stem cells). |



## 6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

---

### 6.2.1 Καλλιέργεια οστεοβλαστών

Οι οστεοβλάστες που απαιτήθηκαν για τα πειράματα της παρούσης διατριβής συγκεντρώθηκαν από νεογέννητα (1-5 ημερών) πειραματόζωα (επίμυες τύπου Whistar). Αφαιρέθηκε μέρος του μαλακού ιστού από το κρανίο των πειραματόζωων και πάρθηκαν τομές που ξεπλύθηκαν με ουδέτερο διάλυμα άλατος φωσφόρου χωρίς Ca και Mg. Μετά τον καθαρισμό, τα κομμάτια αυτά επώαστηκαν (incubation) με 1% τρυψίνη-EDTA για 5 λεπτά, ενώ ακολούθησαν τέσσερις συνεχόμενες πέψεις (digestions) των 45 λεπτών με 2% κολλαγόνο στους 37°C. Το υπερκείμενο υγρό της πρώτης πέψης απομακρύνθηκε καθώς περιείχε ένα μεγάλο ποσό περιστεϊκών ινοβλαστών (κύτταρα συνδετικού ιστού). Η αφαίρεση τους είναι σημαντική ώστε η καλλιέργεια να περιέχει όσο το δυνατόν περισσότερους οστεοβλάστες και επιπλέον οι ινοβλάστες, δεν εκκρίνουν κολλαγόνο τύπου I ούτε αλκαλική φωσφατάση και θα εμπόδιζαν την πραγματοποίηση των ποσοτικών ελέγχων.

Μετά το τέλος και της τέταρτης πέψης, η καλλιέργεια περιείχε ένα μεγάλο αριθμό κυττάρων με υψηλό ποσοστό οστεοβλαστών. Ακολούθησε φυγοκέντριση στα 1000g για 5 λεπτά και το προϊόν αυτής διασπάρθηκε σε 5ml διαλύματος (medium) RPMI εμπλουτισμένο με 10% FBS και 1% αντιβιοτικό-αντιμυκητιακό. Τα κύτταρα μεταφέρθηκαν σε flask ιστοκαλλιέργειας των 25ml και αφέθηκαν να αναπτυχθούν στους 37°C σε εκκολαπτήριο ατμόσφαιρας 5% CO<sub>2</sub> και 95% υγρασία.

### 6.2.2 Διέγερση οστεοβλαστών από τις βιοϋάλους

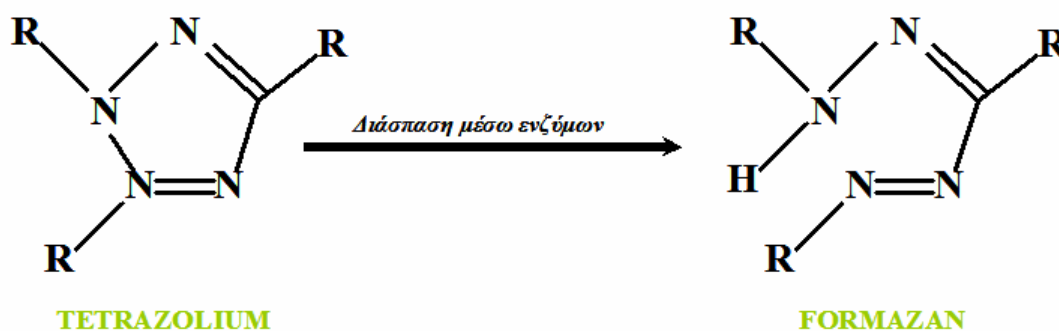
Οι οστεοβλάστες τοποθετήθηκαν σε 24 τριβλία καλλιέργειας με πυκνότητα  $1 \times 10^5$  κύτταρα ανά τριβλίο. Μετά από 2 ώρες το διάλυμα RPMI αντικαταστάθηκε από ένα νέο διάλυμα που περιείχε τη λεπτόκοκκη (64μm) σκόνη των βιοϋάλων. Η σκόνη προέκυψε από τα αρχικά φυλλίδια των υάλων (όπως αυτά παρήχθησαν με τη μέθοδο ταχείας ψύξης μέσω περιστρεφόμενων μεταλλικών κυλίνδρων) τα οποία αλέστηκαν σε μηχανικό μύλο της εταιρίας Fritsch και στη συνέχεια η λεπτόκοκκη σκόνη διήλθε από κόσκινο 64μm. Το διάλυμα που περιείχε τη σκόνη των βιοϋάλων είχε συγκέντρωση 0,005gr σκόνης/ml διαλύματος RPMI.

Ακολούθησε επώαση των οστεοβλαστών για 72 ώρες στο νέο τους περιβάλλον υπό την παρουσία των υλικών. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν μετά το πέρας της παραπάνω διαδικασίας αφορούσαν στον έλεγχο κυτταρικής βιωσιμότητας/πολλαπλασιασμού (viability/proliferation), την έκκριση αλκαλικής φωσφατάσης και την παραγωγή κολλαγόνου. Ο έλεγχος της κυτταρικής βιωσιμότητας είναι απαραίτητος ώστε να πιστοποιηθεί κατ' αρχήν η καταλληλότητα άρα κατ' επέκταση κι η τοξικότητα των υπό μελέτη υλικών. Επίσης ο έλεγχος για την παραγωγή κολλαγόνου

και αλκαλικής φωσφατάσης είναι απαραίτητος για να κριθεί αν τα υλικά είναι αποτελεσματικά στην υγιή λειτουργία των οστεοβλαστών άρα και της δόμησης υγιούς οστού από αυτούς στην παρουσία τους.

**6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ****6.3.1 Βιωσιμότητα-πολλαπλασιασμός κυττάρων**

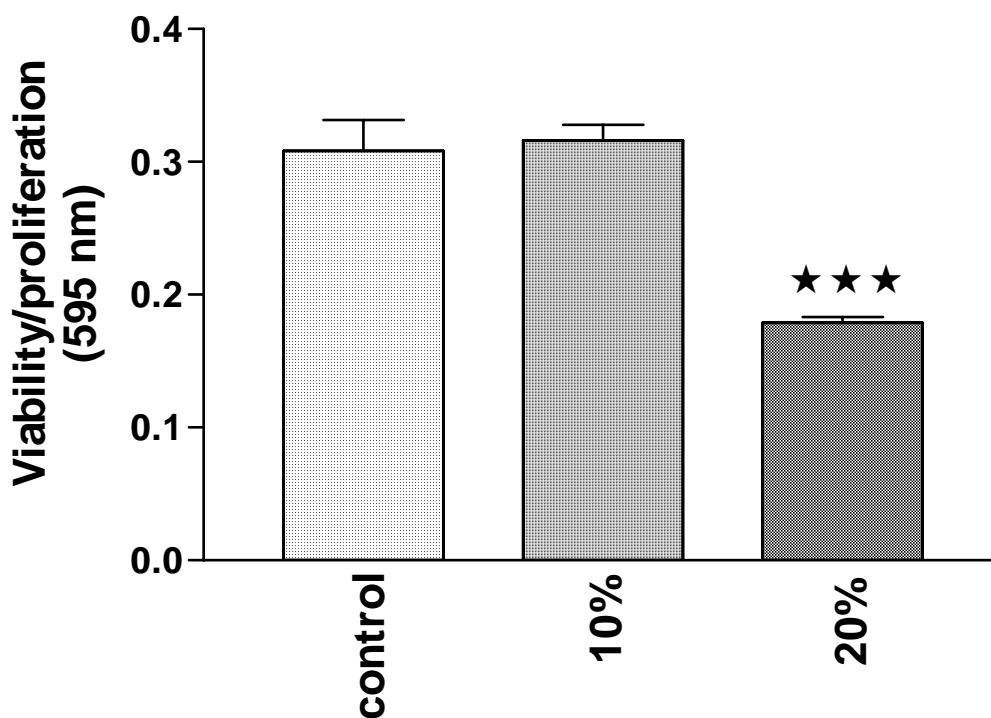
Η βιωσιμότητα των κυττάρων ελέγχθηκε έπειτα από επώαση αυτών για 72 ώρες υπό την παρουσία των ιοντικών παραγώγων του κάθε υλικού. Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιήθηκε με την MTT μέθοδο, η οποία βασίζεται στη διάσπαση του άλατος τετραζολίου σε κρυστάλλους formazan που έχουν την ιδιότητα να χρωματίζουν μόνο τα ζωντανά κύτταρα (Εικόνα 6.1). Περίπου 60μl MTT (5mg/ml) προστίθεται σε κάθε δοχείο της καλλιέργειας και μετά από 2 ώρες το κίτρινο MTT διασπάται σε μωβ formazan. Με τη μέθοδο αυτή μελετάται η ενεργότητα των ενζύμων που προκαλούν τη διάσπαση αυτή. Η διαδικασία συμβαίνει κυρίως μέσα στα μιτοχόνδρια των κυττάρων. Τα μιτοχόνδρια είναι το ενεργειακό κέντρο παραγωγής ενέργειας των ευκαρυωτικών κυττάρων. Γενικότερα, ένα μεγάλο μέρος του όγκου των πιο ενεργών μεταβολικά ιστών είναι κατειλημμένα από τα μιτοχόνδρια. Κάθε μιτοχόνδριο περιβάλλεται από μία διπλή μεμβράνη, μια εξωτερική λεία και μια εσωτερική αναδιπλωμένη με δακτυλιοειδής πτυχώσεις. Το εσωτερικό μέρος των μιτοχονδρίων, λεγόμενο μήτρα, συγκεντρώνει ένζυμα που εμπλέκονται στον ενεργειακό μεταβολισμό και καταλύουν την οξείδωση των βιολογικών μακρομορίων, που προσλαμβάνουν με τις τροφές, με τη βοήθεια του οξυγόνου. Η χημική ενέργεια, που απελευθερώνεται από την οξείδωση των μακρομορίων χρησιμοποιείται για την παραγωγή τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) μέσω της διαδικασίας της οξειδωτικής φωσφορλίωσης. Χωρίς τα μιτοχόνδρια τα κύτταρα θα ήταν ανίκανα να προσλάβουν σημαντικές ποσότητες ενέργειας από τις θρεπτικές ουσίες και το οξυγόνο, με αποτέλεσμα τη διακοπή όλων ουσιαστικά των κυτταρικών λειτουργιών [226,227]. Εφόσον, τα μιτοχόνδρια είναι τα πρώτα που



*Εικόνα 6.1. Διάσπαση του άλατος τετραζολίου σε formazan μέσω ενζύμων.*

απενεργοποιούνται και πεθαίνουν, όταν ένα κύτταρο βρίσκεται σε κίνδυνο θα έλεγε κανείς ότι η παρατήρηση της μιτοχονδριακής δραστηριότητας είναι ένα μέτρο για τη μελέτη της κυτταρικής

βιωσιμότητας γενικότερα. Επιπλέον ο ίδιος παράγοντας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως μέτρο της τοξικότητας ενός ξένου υλικού μιας και η παραγωγή του μωβ formazan που παράγουν τα κύτταρα υπό την παρουσία του ξενιστή μπορεί να συγκριθεί με την παραγωγή αυτού από μια καλλιέργεια κυττάρων ελέγχου. Κατά αυτόν τον τρόπο η αποτελεσματικότητα του ξένου υλικού ως προς τον θάνατο ή την αλλαγή του μεταβολισμού των κυττάρων μπορεί να ελεγχθεί συγκριτικά. Πειραματικά τα παραπάνω ελέγχθησαν με χρωματομετρική μέθοδο. Έτσι, το αρχικά αδιάλυτο formazan (ίζημα) αραιώθηκε με SDS 10% HCl δίνοντας ένα χρωματιστό μωβ διάλυμα. Ακολούθησε επώαση του διαλύματος για 18 ώρες και μέτρηση της οπτικής πυκνότητας στα 595nm δίνοντας τα ακόλουθα αποτελέσματα<sup>1</sup> της Εικόνας 6.2.



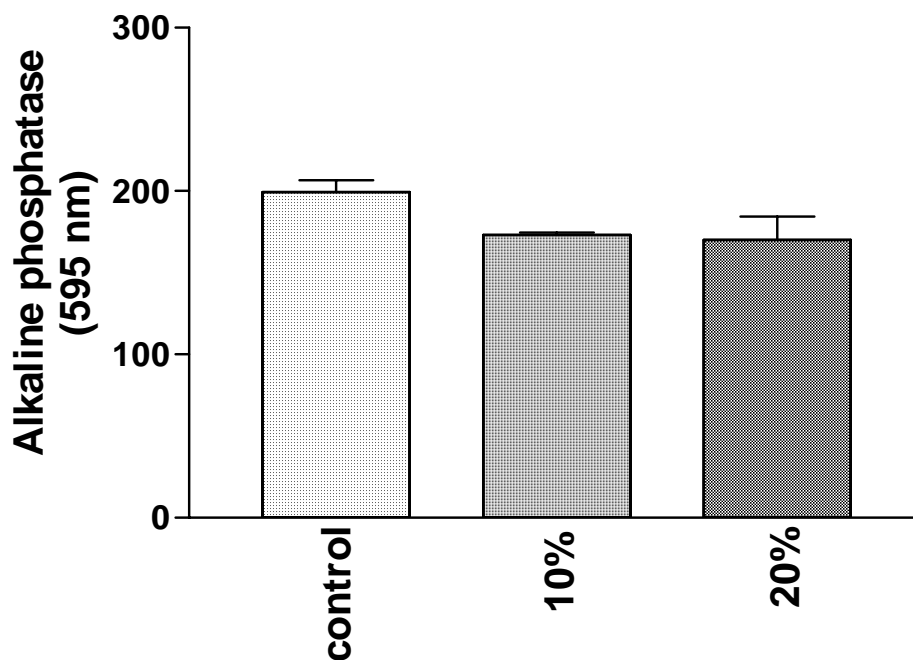
**Εικόνα 6.2.** Μέτρηση οπτικής πυκνότητας από το αραιωμένο διάλυμα του formazan για τα δείγματα 10% (C4PB1) και 20% (C4PB2) συγκριτικά με το διάλυμα ελέγχου (RPMI).

<sup>1</sup> Στα βιολογικά τεστ, τα αποτελέσματα εκπροσωπούν το μέσο όρο ( $\pm$ SD) των ξεχωριστών πειραμάτων που έγιναν. Ο συμβολισμός που χρησιμοποιείται είναι ένας αστερίσκος για  $p < 0.05$ , δύο αστερίσκοι για  $p > 0.01$  και τρεις αστερίσκοι για  $p < 0.001$ . Η τιμή  $p$  εκφράζει το επιτρεπτό στατιστικό σφάλμα και για να είναι ένα αποτέλεσμα αποδεκτό θα πρέπει  $p < 0.05$ .

### 6.3.2. Έκκριση αλκαλικής φωσφατάσης

Η αλκαλική φωσφατάση είναι ένα ένζυμο της κατηγορίας των φωσφατάσων, οι οποίες αποφωσφορυλιώνουν, δηλαδή αφαιρούν, μέσω υδρόλυσης, φωσφορικές ομάδες από διάφορα βιομόρια και υπάρχει στα κύτταρα όλων των ιστών. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις βρίσκεται στα οστά, στο ήπαρ, στο έντερο και στον πλακούντα. Η σύνθεση και η απελευθέρωση της αλκαλικής φωσφατάσης αυξάνει εφόσον υπάρχει νόσημα στους συγκεκριμένους ιστούς [226,227]. Εργαστηριακά, η παραγωγή αλκαλικής φωσφατάσης υπολογίζεται μέσω της μεθόδου BCIP-NBT. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να παρατηρηθούν οι αντιδράσεις της φωσφατάσης που βρίσκεται μέσα στα κύτταρα. Οι φωσφορικές ομάδες του υποστρώματος BCIP (BromoChloroIndolyl Phosphate) διασπώνται από την αλκαλική φωσφατάση και κατά την αντίδραση αυτή παράγεται ένα πρωτόνιο το οποίο μετατρέπει το NBT (NitroBlue Tetrazolium) σε ένα αδιάλυτο μπλε-μωβ ίζημα.

Εν συντομία η διαδικασία η οποία ακολουθείται κατά την εφαρμογή της μεθόδου είναι η εξής: Το υπερκείμενο υγρό από κάθε δοχείο της καλλιέργειας απομακρύνεται και το στρώμα κυττάρων που έχει καθιζήσει εκπλένεται δύο φορές με PBS. Στη συνέχεια, 200μl του διαλύματος BCIP-NBT (το οποίο παρασκευάζεται ακολουθώντας προκαθορισμένο κατασκευαστικό πρωτόκολλο) προστίθεται σε κάθε δοχείο. Έπειτα από επώαση 2 ωρών τα κύτταρα παρατηρούνται σε οπτικό μικροσκόπιο και το αδιάλυτο ίζημα διαλύεται με 210μl SDS 10% HCL και επώάζεται για άλλες 18 ώρες. Η οπτική μέτρηση της πυκνότητας του διαλύματος γίνεται στα 595nm. Τα αποτελέσματα δίνονται στην Εικόνα 6.3.

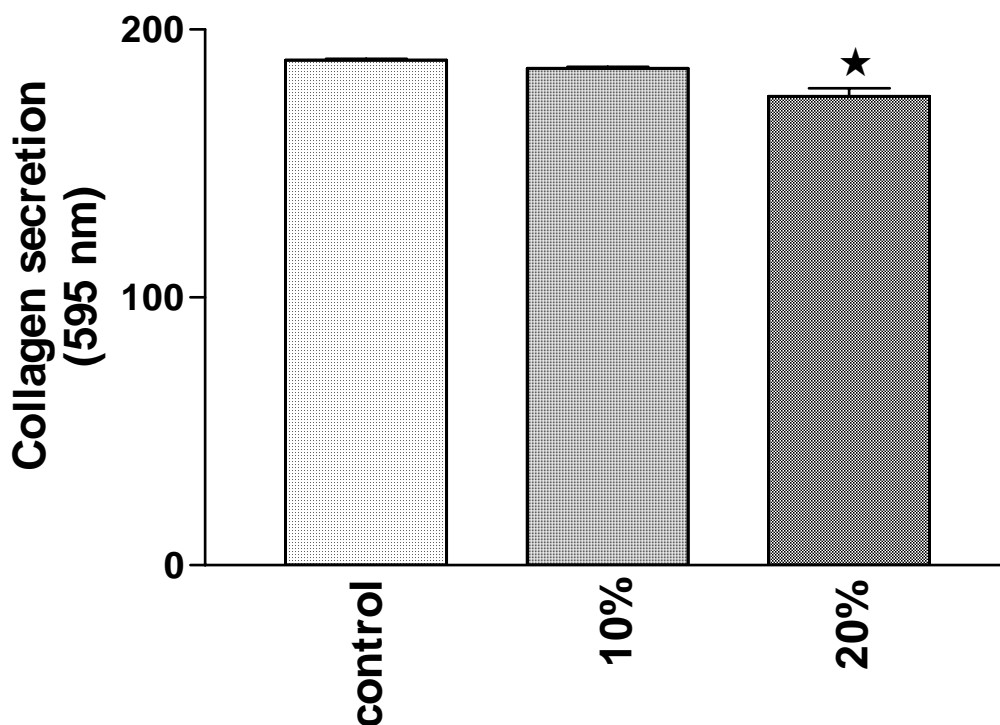


*Εικόνα 6.3. Μέτρηση οπτικής πυκνότητας στο διάλυμα NBT για τα δείγματα 10% (C4PB1) και 20% (C4PB2) συγκριτικά με το διάλυμα ελέγχου.*

### 6.3.3. Έκκριση κολλαγόνου

Το κολλαγόνο ανήκει στην οικογένεια των ινωδών πρωτεϊνών, είναι το βασικό ινώδες συστατικό του συνδετικού ιστού και υπάρχει στους τένοντες, στο χόνδρο, στα οστά, στον κερατοειδή χιτώνα, στα δόντια και τα αγγεία. Η βασική δομική μονάδα του κολλαγόνου είναι το τροποκολλαγόνο, το οποίο και έχει μοριακό βάρος 300.000 και αποτελείται από τρεις πολυπεπτιδικές αλυσίδες ίδιου μεγέθους, των οποίων η σύνθεση εξαρτάται από τον τύπο του κολλαγόνου. Η σειρά αμινοξέων του κολλαγόνου αποτελείται από επαναλαμβανόμενα τριπεπτιδία Gly-X-Pro ή Gly-X-HyPro, όπου X μπορεί να είναι οποιοδήποτε άλλο αμινοξύ. Η σειρά αυτή των αμινοξέων αποτελείται από γλυκίνη σε ποσοστό 35%, από αλανίνη σε ποσοστό 11% και σε ποσοστό 21% από προλίνη ή υδροξυπρολίνη, οι οποίες δεν μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου και εμποδίζουν έτσι τη δευτεροταγή δομή για την α-έλικα χαρακτηριστική ενός μεγάλου αριθμού πρωτεϊνών. Το κολλαγόνο έχει δομή ελικοειδούς (πεπλεγμένης) ράβδου αποτελούμενη από τρεις πολυπεπτιδικές αλυσίδες κάθε μία από τις οποίες έχει ελικοειδή διαμόρφωση. Η αντίσταση στη διάταση οφείλεται στο εγγύς πλέξιμο των τριών αλυσίδων-α της τριπλής έλικας [226,227].

Εργαστηριακά, η παραγωγή κολλαγόνου από τους οστεοβλάστες αναλύθηκε μέσω της μεθόδου SIRCOL στο υπερκείμενο των κυτταρικών καλλιεργειών και συμπληρώθηκε από την ανάλυση που προτάθηκε από τον Tullberg [228]. Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται στην ιδιότητα της βαφής sygius-red όταν δεσμεύεται εκλεκτικά από το Gly-X-Pro άκρο της αλυσίδας του κολλαγόνου



Εικόνα 6.4. Μέτρηση οπτικής πυκνότητας του διαλύματος (culture medium) έπειτα από την καθίζηση του χρωματισμένου κολλαγόνου για τα δείγματα 10% (C4PB1) και 20% (C4PB2).

των θηλαστικών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να την βαραίνει και κατ' επέκταση να μεταβάλει το μήκος της. Το κολλαγόνο με αυτόν τον τρόπο καθιζάνει μέσα στο διάλυμα (culture medium). Η μεταβολή του χρώματος μετρήθηκε μέσω της μέτρησης της οπτικής πυκνότητας στα 595nm και το ποσό του κολλαγόνου υπολογίστηκε μέσω πρότυπης καμπύλης που κατασκευάστηκε από ήδη γνωστών συγκεντρώσεων κολλαγόνου τύπου I και τις αντίστοιχες μετρήσεις οπτικής πυκνότητας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.4:

## 6.4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Στην Εικόνα 6.2 έγινε η σύγκριση της βιωσιμότητας (viability) και του πολλαπλασιασμού (proliferation) των κυττάρων, τα οποία επωάστηκαν σε διάλυμα που περιείχε σκόνη από τις υάλους C4PB1 και C4PB2, με κύτταρα (control) που δεν ήρθαν σε επαφή με τις υάλους. Από τις στήλες της Εικόνας 6.2 προκύπτει το γενικό συμπέρασμα ότι παρουσία και των δύο υάλων η βιωσιμότητα και ο πολλαπλασιασμός των κυττάρων γίνεται μέσα στα επιτρεπτά όρια που ορίζει η στήλη ελέγχου (control) εννοώντας ότι σε καμία όμως από τις δύο περιπτώσεις οι υάλοι δεν επέδρασαν αρνητικά στη φυσιολογία των κυττάρων. Η διαφορά έγκειται στο ότι η υάλο C4PB1 ενθάρρυνε την βιωσιμότητα και τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων πολύ περισσότερο από την υάλο C4PB2 παρουσία της οποίας μικρότερος πληθυσμός κυττάρων επιβίωσε και πολλαπλασιάστηκε ομαλά.

Από τις Εικόνες 6.3 και 6.4 διαπιστώνεται ότι η παραγωγή αλκαλικής φωσφατάσης και η έκκριση κολλαγόνου από τα κύτταρα που βρισκόταν σε επαφή με τις σκόνες των υάλων γίνεται ομαλά συγκριτικά με την στήλη ελέγχου που προσδιορίζει τα επιτρεπτά όρια της φυσιολογικής έκκρισης κολλαγόνου και αλκαλικής φωσφατάσης.

Συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα διαπιστώνεται ότι τα κύτταρα τα οποία ήρθαν σε επαφή με την υάλο C4PB1 επιβίωσαν και πολλαπλασιάστηκαν ομαλά παράγοντας κολλαγόνο και αλκαλική φωσφατάση σε φυσιολογικά επίπεδα ενώ τα κύτταρα που ήρθαν σε επαφή με την υάλο C4PB2 εμφάνισαν μια ιδιόρρυθμη συμπεριφορά αφού παρά το γεγονός ότι ο βαθμός βιωσιμότητας και πολλαπλασιασμού τους ήταν πολύ μικρότερος, τα κύτταρα που τελικά επιβίωσαν παράγαγαν μεγάλες ποσότητες κολλαγόνου και αλκαλικής φωσφατάσης γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα επιζήσαντα κύτταρα, αν και λιγότερα σε αριθμό, ήταν ιδιαίτερα ενεργά.

Τα αποτελέσματα των βιολογικών πειραμάτων, εφόσον βρίσκονται εντός των φυσιολογικών ορίων, μπορούν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τα υλικά που ελέγχονται αφού μπορούν να καθορίσουν την καταλληλότητά τους σε διαφορετικού είδους χρήσεις. Για παράδειγμα, σε περιπτώσεις όπου απαιτείται γρήγορη ανάρρωση ένα υλικό που προκαλεί έντονη παραγωγή κολλαγόνου και αλκαλικής φωσφατάσης κρίνεται καταλληλότερο ενώ σε περιπτώσεις αργής ανάρρωσης, όπου απαιτείται καλύτερη διαμόρφωση της οστεϊκής μήτρας, χρειάζεται ένα υλικό που θα διασφαλίζει τη βιωσιμότητα και τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων αλλά θα ενθαρρύνει λιγότερο την παραγωγή κολλαγόνου και αλκαλικής φωσφατάσης από αυτά. Στην πρώτη περίπτωση η υάλο C4PB2 είναι ιδανικότερη σε σύγκριση με την υάλο C4PB1 που θα ήταν καταλληλότερη σε περιπτώσεις αργής ανάρρωσης.

Αναφέρεται επίσης ότι η παραπάνω ιδιότητα (της πλούσιας δηλαδή παραγωγής κολλαγόνου και φωσφατάσης) είναι χαρακτηριστική για τις υάλους με σίλικα που βιβλιογραφικά καταγράφονται



ως οι πλέον βιοενεργές ύαλοι. Συγκεκριμένα, η απελευθέρωση πυριτικού οξέος από τις ύαλους με σίλικα μέσα στο διάλυμα της καλλιέργειας κυττάρων αυξάνει την αλκαλικότητα του λόγω της ιοντοανταλλαγής [229,230]. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι υπάρχει μια άμεση σχέση μεταξύ της αλκαλικότητας και του πολλαπλασιασμού των κυττάρων [231,232]. Η σίλικα είναι ένα ευρέως διαδεδομένο στοιχείο το οποίο συνδέεται με τις γλυκοσαμινογλυκάνες και παίζει σημαντικό ρόλο στη σύνδεση (cross-linking) αυτών των μορίων με το κολλαγόνο.

Στα πειράματα που γίνανε με κυτταρική καλλιέργεια ελέγχθηκε, σε ένα πρώτο ερευνητικό στάδιο, η βιολογική αντίδραση ενός πληθυσμού κυττάρων υπό την παρουσία δύο υάλων C4PB1 και C4PB2 απ' όπου προέκυψαν ενδιαφέρουσες πληροφορίες με κυριότερη το γεγονός ότι η παρουσία των δύο υάλων δεν θέτει σε κίνδυνο τον πληθυσμό των κυττάρων. Η αναγωγή όμως των συμπερασμάτων από τα κύτταρα στους ανθρώπινους ιστούς και όργανα απαιτεί διεξοδικότερη μελέτη και περαιτέρω in vivo πειράματα.



# **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Στην παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά, με τη μέθοδο ταχείας ψύξης τήγματος, δυαδικές φωσφορικές ύαλοι, μετα, πυρο και ορθο-στοιχειομετρίας, με υψηλό ποσοστό (>70mol%) σε CaO και MgO. Ο χαρακτηρισμός της δομής τους, που έγινε με φασματοσκοπίες  $\mu$ -Raman και υπερέθρου, έδειξε υψηλή τροποποίηση του φωσφορικού πλέγματος τόσο από τα κατιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  όσο κι από τα κατιόντα  $\text{Mg}^{2+}$ . Παρόλ' αυτά, παρατηρείται ότι η συνεχής προσθήκη ενός τροποποιητή πλέγματος, όπως είναι το CaO, προκαλεί ένα γρήγορο αποπολυμερισμό των αρχικών μεταφωσφορικών αλυσίδων οδηγώντας σε μια κατανομή που αρχικά αποτελείται από μικρότερες αλυσίδες που έχουν για άκρα μονάδες  $\text{PO}_3^{2-}$  (πολυφωσφορικές αλυσίδες) ενώ καθώς το ποσοστό του τροποποιητή αυξάνει εμφανίζονται οι πυρο-μονάδες  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  (ζεύγη τετραέδρων φωσφόρου) και στη συνέχεια οι ορθο-μονάδες  $\text{PO}_4^{3-}$  (απομονωμένα τετράεδρα φωσφόρου). Η τροποποίηση του υαλώδους φωσφορικού πλέγματος σταματά απότομα για  $x=0.72$  αφού η τάση για κρυσταλλοποίηση του συστήματος είναι υψηλή. Στην περίπτωση του MgO, η συνεχής προσθήκη σε οξειδίο οδηγεί στην ίδια κατανομή με προηγουμένως, μόνο που ο ρυθμός του αποπολυμερισμού τώρα είναι μικρότερος αναλογικά με το ποσοστό του MgO. Μια πιθανή εξήγηση γι' αυτήν την καθυστέρηση στην τροποποίηση που εμφανίζει το μαγνήσιο, έναντι του ασβεστίου, μπορεί να είναι το γεγονός ότι το κατιόν  $\text{Mg}^{2+}$  δρα κι ως υαλοσχηματιστής παράλληλα με την κύρια δράση του ως τροποποιητής. Εφόσον ο σχηματισμός υάλων μαγνησίου είναι ικανός ακόμη και άνω της οριακής τιμής 0.75, όπου το υαλώδες πλέγμα αποτελείται από απομονωμένες μονάδες  $\text{Q}^0$ , τότε αυτό λογικά θα οδηγεί σε περαιτέρω σχηματισμό γεφυρών Mg-O-Mg.

Η διαφοροποίηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική φύση των κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$ . Συγκεκριμένα, το κατιόν του μαγνησίου ( $\text{Mg}^{2+}$ ) έχει ιοντική ακτίνα ίση με 0.86nm ενώ αυτήν του κατιόντος ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ ) είναι 1.00nm επομένως η ισχύς του ηλεκτροστατικού πεδίου των δύο κατιόντων θα είναι αντίστοιχα  $\text{Mg}^{2+}=433.27 \times 10^{-19} \text{Cb/nm}^2$  και  $\text{Ca}^{2+}=320.4 \times 10^{-19} \text{Cb/nm}^2$ , αντίστοιχα η σταθερά επαναφοράς του μαγνησίου-οξυγόνου ( $F_{\text{Mg-O}}$ ) είναι μεγαλύτερη από αυτήν του ασβεστίου-οξυγόνου ( $F_{\text{Ca-O}}$ ) με αποτέλεσμα η τροποποίηση του φωσφορικού πλέγματος από τα κατιόντα μαγνησίου να γίνεται με πιο αργό ρυθμό, συγκριτικά με το ασβέστιο, και οδηγεί σε μεγαλύτερες αλυσίδες τετραέδρων φωσφόρου και σε μεγαλύτερες γωνίες μεταξύ του φωσφόρου και του οξυγόνου στο τετράεδρο.

Από την άλλη, στα φάσματα  $\mu$ -Raman και υπερέθρου των δύο υαλωδών συστημάτων εκδηλώθηκαν διαφοροποιήσεις στις συχνότητες δόνησης των ίδιων δομικών μονάδων καθώς και στις σχετικές εντάσεις αυτών, γεγονός που υποδηλώνει μια μεταβολή στον ομοιοπολικό χαρακτήρα των δεσμών P-O<sup>-</sup> η οποία καθορίζεται αναλόγως από την παρουσία των κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  ή  $\text{Mg}^{2+}$ . Καθώς το μαγνήσιο έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το ασβέστιο (1.3 έναντι 1.0), αναμένεται ότι οι δεσμοί Mg-O θα είναι περισσότερο ομοιοπολικοί από τους αντίστοιχους Ca-O (2.13 έναντι 2.44) κι

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

επομένως οι δεσμοί P-O<sup>-</sup> στο φωσφορικό τετράεδρο θα είναι πιο ιοντικοί όταν συνδέονται με ιόντα μαγνησίου παρά όταν συνδέονται με ιόντα ασβεστίου.

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής που έγιναν στα ίδια υαλώδη συστήματα επέδειξαν συμφωνία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη φασματοσκοπική μελέτη καθώς και με βιβλιογραφικές αναφορές. Από τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής που προέκυψαν, η σύγκριση των αποστάσεων του ζεύγους κατιόντος-P ανάμεσα στην ορθο-φωσφορική σύσταση και τη μετα-φωσφορική, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι για την περίπτωση του ασβεστίου η μείωση της ενδοατομικής απόστασης Ca-P που παρατηρείται στο υαλώδες πλέγμα της ύαλου (ορθο Ca) συνεπάγεται τη μεγαλύτερη επίδραση του ασβεστίου στο φωσφορικό πλέγμα ή την εντονότερη δράση του ως τροποποιητής. Από την άλλη, τα άτομα του Mg μπορούν να δράσουν αποτελεσματικά με τον παραπάνω τρόπο μόνο όταν το ποσοστό του MgO στην ύαλο αγγίζει το 80mol% και γενικότερα, τα κατιόντα Mg<sup>2+</sup> δείχνουν να διατηρούν μεγαλύτερες αποστάσεις από τα άτομα φωσφόρου σε σχέση με τα κατιόντα Ca<sup>2+</sup> κι αυτό αποδεικνύει την ταχύτερη κι αποτελεσματικότερη τροποποίηση του φωσφορικού πλέγματος από τα τελευταία. Παράλληλα, για το ζεύγος κατιόν-κατιόν μέσα στις ορθο και μετα φωσφορικές ύαλους, παρατηρείται ότι τα κατιόντα Mg<sup>2+</sup> συναθροίζονται σε κοντινές αποστάσεις μεταξύ τους στις ορθο συστάσεις, σε αντίθεση με τα κατιόντα Ca<sup>2+</sup> που φαίνεται να απομακρύνονται καθώς το ποσοστό του ασβεστίου μέσα στην ύαλο αυξάνει. Στην ύαλο με 80%mol MgO παρατηρείται ότι ένα συγκεκριμένο ποσοστό κατιόντων μαγνησίου αρχίζουν να κινούνται αρκετά κοντά μεταξύ τους. Η εξήγηση για την συμπεριφορά αυτή έχει να κάνει με το γεγονός ότι τα κατιόντα Ca<sup>2+</sup> προσεγγίζουν τα δομικά φωσφορικά τετράεδρα όπως αναμένεται για ένα κατιόν τροποποιητή. Αντίθετα, το γεγονός ότι υπάρχει ένας αριθμός κατιόντων Mg<sup>2+</sup> που πιθανότατα σχηματίζουν γέφυρες Mg-O-Mg και πολυέδρα Mg-O, μειώνει τον μέσο όρο των ενδοατομικών αποστάσεων μεταξύ τους καθώς η συνεχής τροποποίηση του φωσφορικού δικτύωματος, η οποία οδηγεί τα τετράεδρα PO<sub>4</sub> σε μεγαλύτερες αποστάσεις, δεν επηρεάζει τον αριθμό αυτών που σχηματίζουν ένα δικό τους δομικό δίκτυο.

Στο συμπέρασμα ότι το μαγνήσιο, σε υψηλά ποσοστά, δρα και ως υαλοσχηματιστής συγκλίνουν και τα αποτελέσματα της μοριακής δυναμικής σχετικά με τους αριθμούς σύνταξης των ατόμων μαγνησίου με άτομα οξυγόνου. Ο μέσος αριθμός σύνταξης Mg-O για τις ύαλους μαγνησίου είναι από 4,55 έως 5,14 ενώ για τις αντίστοιχες ύαλους ασβεστίου ο μέσος αριθμός σύνταξης Ca-O κυμαίνεται από 5,40 έως 5,84. Κατά Zachariassen, ένα οξείδιο για να δράσει ως υαλοσχηματιστής (glass-forming) θα πρέπει να έχει γύρω του έναν μικρό αριθμό οξυγόνων (συνήθως 3 ή 4), επομένως οι παραπάνω τιμές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι δρα περισσότερο ως υαλοσχηματιστής ενώ το ασβέστιο περισσότερο ως τροποποιητής του υαλώδους δικτύωματος.

Σε συμφωνία με το αποτέλεσμα της φασματοσκοπικής μελέτης, σχετικά με ταχύτερη τροποποίηση του φωσφορικού πλέγματος από τα κατιόντα ασβεστίου Ca<sup>2+</sup> εν συγκρίσει με τα κατιόντα μαγνησίου Mg<sup>2+</sup>, οδηγούν και τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων σχετικά με τον αριθμό

σύνταξης P-P. Στις μετα, πυρο και ορθο στοιχειομετρίας υάλους ασβεστίου ο αριθμός αυτός παίρνει τιμές 2,00→1,31→0,81 ενώ για τις αντίστοιχες υάλους μαγνησίου ο ίδιος αριθμός παίρνει τιμές 2,25→1,80→1,46→1,42. Θεωρητικά, σε μια μεταφωσφορική ύαλος που αποτελείται αποκλειστικά από αλυσίδες τετραέδρων  $Q^2$  θα πρέπει ο αριθμός σύνταξης P-P να είναι ίσος με 2 (CN, P-P=2) καθώς κάθε τετράεδρο  $Q^2$  έχει δύο γειτονικά όμοια τετράεδρα, για τις πυροφωσφορικές μονάδες ο αντίστοιχος αριθμός σύνταξης θα πρέπει να είναι ίσος με 1 (CN, P-P=1) και για τις ορθοφωσφορικές μονάδες ίσος με 0 (CN, P-P=0). Ενδιάμεσες τιμές αναμένονται όταν στην ίδια δομή συνυπάρχουν δύο ή περισσότερες από αυτές τις μονάδες ή ακόμα μονάδες μικρότερων φωσφορικών αλυσίδων ή δακτυλίων. Επομένως, η συστηματική διαφορά στον αριθμό σύνταξης P-P που προέκυψε από τις, αντίστοιχης στοιχειομετρίας, υάλους του ασβεστίου υποδηλώνει ένα αντίστοιχα μικρότερο βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού δικτύωματος στις υάλους του μαγνησίου.

Η σύγκριση των φασμάτων  $\mu$ -Raman που έγινε ανάμεσα στις φωσφορικές υάλους ασβεστίου και των αντίστοιχων κρυσταλλικών ενώσεων, που παρήχθησαν ως αποτέλεσμα της αργής ψύξης του αρχικού τήγματος, οδήγησε στην καλύτερη κατανόηση της δομής των αρχικών υάλων. Η επαγόμενη κρυστάλλωση με θερμική επεξεργασία των υάλων ασβεστίου οδήγησε σε υαλοκεραμικά που περιέχουν βιοενεργές ή βιοαποικοδομούμενες κρυσταλλικές φάσεις όπως είναι ο υδροξυαπατίτης, το  $\beta$ -TCP (tricalcium phosphate  $Ca_3(PO_4)_2$ ) και το  $\alpha,\beta$ -DCP (dicalcium phosphate:  $Ca_2P_2O_7$ ), συμπέρασμα που προέκυψε με την ταυτοποίηση των φάσεων αυτών μέσω περιθλάσης ακτίνων-X. Παρόλ' αυτά, οι υάλιοι του δυαδικού συστήματος  $CaO-P_2O_5$  δεν εμφανίζουν ασβεστοποιητική ικανότητα και επομένως βιοενεργότητα, αφού η παραμονή τους σε προσομοιωμένο βιολογικό υγρό για διάστημα 45 ημερών δεν επέφερε καμία αξιοσημείωτη μεταβολή στην επιφάνεια τους όπως επιβεβαιώνουν οι εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Στη συνέχεια της παρούσης διατριβής παρασκευάστηκαν τριαδικές φωσφορικές υάλιοι ασβεστίου του συστήματος  $xB_2O_3 \cdot [yCaO \cdot (1-x)P_2O_5]$ , όπου  $x=0,0.1, 0.2, 0.3$  και  $y=2, 2.6, 3, 4, 5$ , που εμφάνισαν ενδιαφέρουσες ιδιότητες καθώς μελετήθηκαν για πρώτη φορά ως προς την βιοενεργότητα τους. Η επιλογή του βορίου, εκτός της πιθανής καταλυτικής του δράσης για βιοενεργότητα, αναμένονταν να διευκολύνει και την διαδικασία παρασκευής των φωσφορικών υάλων αφού μπορεί να μεταβάλει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  των υάλων. Οι δομικές μεταβολές που προκύπτουν με την προσθήκη βορίου στην σύσταση των δυαδικών φωσφορικών υάλων με ασβέστιο μελετήθηκαν με φασματοσκοπίες  $\mu$ -Raman και υπερύθρου. Τα φάσματα έδειξαν ότι το υαλώδες δίκτυωμα κατακλύζεται από φορτισμένες μονάδες που αποτελούνται από τετράεδρα  $PO_4$  με 3 (πυρο) ή 4 (ορθο) αγεφύρωτα οξυγόνα ενώ ταυτόχρονα το βόριο δημιουργεί περισσότερο τριγωνικές μονάδες της μορφής  $BO_2O^-$  και λιγότερο τετράεδρα  $BO_4^-$  τα οποία εμφανίζονται στις υάλους με υψηλό ποσοστό  $CaO$ . Επιπλέον, τα φάσματα έδειξαν μικρότερο βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού πλέγματος λόγω της παρουσίας των βορικών μονάδων. Πράγματι η δημιουργία φορτισμένων τριγωνικών  $BO_2O^-$  ή τετραεδρικών μονάδων  $BO_4^-$  μέσα στο φωσφορικό πλέγμα περιορίζει τον αριθμό

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

των διαθέσιμων κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  για την τροποποίηση του φωσφορικού πλέγματος. Συγκεκριμένα οι βορικές δομικές μονάδες εφόσον φέρουν αρνητικά φορτία, απαιτούν κοντά τους κατιόντα ασβεστίου για λόγους ηλεκτροστατικής ισορροπίας. Η δέσμευση αριθμού των κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  για την τροποποίηση των βορικών μονάδων μειώνει τον βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού πλέγματος.

Οι τριαδικές φωσφορικοί ύαλοι με βόριο και ασβέστιο που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν *in vitro* με εμβάπτιση και παραμονή σε προσομοιωμένο διάλυμα SBF προκειμένου να γίνει εκτίμηση της πιθανής βιοδραστηριότητάς τους. Τα φάσματα Raman των υάλων με ίδιο ποσοστό (10mol%) βόριο και λόγους Ca/P=2, 3 αντίστοιχα, έδειξαν σταδιακές δομικές μεταβολές με το πέρασ του χρόνου και έπειτα από παραμονή τους για 28 ημέρες σε SBF τα φάσματα των δύο υάλων ομοιάζανε με το φάσμα του συνθετικού υδροξυαπατίτη. Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγει και η σύγκριση των φασμάτων Raman για τις υάλους με ίδιο ποσοστό βορίου (20mol%) και λόγο Ca/P=3, 4, 5 με επιπλέον την διαπίστωση ότι οι ύαλοι με υψηλό ποσοστό σε ασβέστιο δείχνουν να έχουν μια εντονότερη αλλά και ταχύτερη τάση να προσεγγίσουν επιφανειακά τη δομή του υδροξυαπατίτη καθώς τα φάσματά τους εμφανίζουν υψηλότερη κρυσταλλικότητα. Τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X των υάλων με 20mol%βόριο και λόγο Ca/P=4, 5 έπειτα από παραμονή τους στο διάλυμα SBF εμφανίζουν έντονες και οξείες ταινίες κρυστάλλωσης στο εύρος των γωνιών 10-80° [2θ], οι οποίες αποδίδονται στο μονοκλινή υδροξυαπατίτη που σχηματίζεται στην επιφάνεια των υάλων. Για την ύαλο με λόγο Ca/P=4 το ποσοστό κρυσταλλικότητας του σχηματιζόμενου υδροξυαπατίτη είναι ιδιαίτερος υψηλό λαμβάνοντας υπόψιν την οξύτητα των ταινιών στο αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης.

Η μορφολογία της επιφάνειας της υάλου με 10mol% βόριο και λόγο Ca/P=3 και οι μεταβολές που λαμβάνουν χώρα μετά την παραμονή της σε SBF για διαφορετικά χρονικά διαστήματα, καταγράφηκαν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Από τις φωτογραφίες φαίνεται ξεκάθαρα η ανάπτυξη κρυσταλλιτών σε ποικίλους άλλους σχηματισμούς πάνω στην επιφάνεια της υάλους ενώ η χημική ανάλυση EDX (Energy Dispersive X-Ray analysis) η οποία έγινε στη σύσταση των κρυσταλλιτών έδωσε γραμμομοριακό κλάσμα Ca/P περίπου ίσο με 1.67, με απόκλιση  $\pm 0.03$ , τιμή που ταιριάζει με την αντίστοιχη του υδροξυαπατίτη ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ).

Η διεξοδικότερη μελέτη μιας αντιπροσωπευτικής υάλου από το σύστημα  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  -με σύσταση  $0.64\text{CaO-0.16P}_2\text{O}_5\text{-0.20B}_2\text{O}_3$  (ύαλος C4PB2)-έγινε με σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού με τον οποίο σχηματίζεται ο υδροξυαπατίτης στην επιφάνεια της υάλου κατά τον έλεγχο της ασβεστοποιητικής ικανότητας που αξιολογήθηκε μέσω πειραμάτων με SBF. Τα δείγματα της υάλου παρέμειναν σε SBF για χρονικά διαστήματα από λίγες ώρες (1) έως και αρκετές ημέρες (14). Οι παρατηρούμενες, μέσω οπτικού μικροσκοπίου και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, επιφανειακές μεταβολές αποδόθηκαν στην ανάπτυξη μικροκρυσταλλιτών απατίτη πάνω στην επιφάνεια της υάλου. Η στοιχειακή ανάλυση EDX, στους μικροκρυσταλλίτες πιστοποίησαν τον σχηματισμό βοροαπατίτη με κυμαινόμενο ποσοστό βορίου έως 10mol%.



Οι μετρήσεις ατομικής απορρόφησης των διαλυμάτων SBF, όπου υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των ιόντων  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , έδειξαν την σταδιακή απομάκρυνση ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  από την επιφάνεια της υάλου ως αποτέλεσμα της ιοντοανταλλαγής που συμβαίνει στη διεπιφάνεια από τις πρώτες κιόλας ώρες μεταξύ υάλου-διαλύματος. Με τον ίδιο ρυθμό απομακρύνονται από την επιφάνεια της υάλου και ιόντα  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  που παράγονται από τη διάβρωση του υαλώδους πλέγματος. Το βόριο στην τριγωνική του συμμετρία μπορεί εύκολα να αλλάξει αριθμό σύνταξης από τρία σε τέσσερα και να αναπτύξει δεσμούς B-OH. Ταυτόχρονα οι ιοντικοί δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ των δεσμών B-O<sup>-</sup> και των κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  είναι ασθενέστεροι από ότι οι αντίστοιχοι μεταξύ P-O<sup>-</sup> και  $\text{Ca}^{2+}$ , με αποτέλεσμα να ευνοείται η απομάκρυνση των βορικών μονάδων προς το διάλυμα. Το στάδιο αυτό της ιοντοανταλλαγής είναι παρόμοιο με το στάδιο-1 του μηχανισμού αποσύνθεσης των βιοϋάλων κατά Hench. Η σχετική διαφοροποίηση έγκειται στο γεγονός ότι δεν υφίσταται ιοντοανταλλαγή με κατιόντα  $\text{Na}^+$  (δεν εμπεριέχονται στην υάλο C4PB2) αλλά με  $\text{Ca}^{2+}$ .

Σε ένα δεύτερο στάδιο του μηχανισμού βιοενεργότητας της υάλου C4PB2, σχηματίζονται δεσμοί P-OH και B-OH με διάλυση στο διάλυμα βορικών (κυρίως) και φωσφορικών μονάδων. Οι βορικές μονάδες που σχηματίζονται μπορεί να είναι μονομερείς όπως  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$  ή πολυβορικές ομάδες όπως  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ ,  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ , σε εξάρτηση από το pH του SBF το οποίο θα πρέπει να αυξάνει λόγω της διάλυσης των κατιόντων σε αυτό, γεγονός που επιβεβαιώθηκε με τις μετρήσεις των pH των διαλυμάτων SBF. Παρομοίως είναι γνωστό ότι οι φωσφορικές μονάδες μπορεί γενικά να σχηματίζουν στο διάλυμα μόρια ή ιόντα όπως  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  σε σχέση πάντα με την τιμή του pH. Από αυτές, το ανιόν  $\text{HPO}_4^{2-}$  είναι σταθερότερο για  $\text{pH} > 7$ , ενώ το ανιόν  $\text{PO}_4^{3-}$  για  $\text{pH} \geq 11$ . Καθώς τα ανιόντα  $\text{HPO}_4^{2-}$  κυριαρχούν στην συγκέντρωση των φωσφορικών μονάδων στο SBF, ο σχηματισμός  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  φαίνεται να ευνοείται ενεργειακά στα αρχικά στάδια (1-3 ώρες) των πειραμάτων.

Στην υάλο C4PB2 ο σχηματισμός του απατίτη φαίνεται να λαμβάνει χώρα μετά την δημιουργία σημαντικού αριθμού δραστικών ομάδων B-OH και P-OH στην επιφάνεια της όπου αρχίζουν αυθόρμητα να συνδυάζονται οι ομάδες αυτές με τα κατιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  από το διάλυμα ώστε να σχηματιστεί μια άμορφη βοριοφωσφορική φάση ασβεστίου που μετασχηματίζεται σε απατίτη με την προσθήκη επιπλέον ανιόντων φωσφόρου από το διάλυμα. Ο σχηματισμός του απατίτη ξεκινάει από τις πρώτες ώρες του πειράματος αλλά κορυφώνεται στις 7 ώρες έκθεσης της υάλου στο SBF.

Τα φάσματα  $\mu$ -Raman και υπερύθρου έδειξαν ότι μετά την εμβάπτιση και παραμονή της υάλου C4PB2 στο SBF φαίνεται να λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός βοροαπατίτη που κορυφώνεται για 7 ώρες παραμονής στο διάλυμα και με αντικατάσταση φωσφορικών μονάδων  $\text{PO}_4^{3-}$  από ιόντα  $\text{BO}_3^{3-}$  (B-τύπου). Το βόριο μπορεί να σχηματίσει, στην μορφή ορισμένων ανιόντων, κατάλληλης δομής μονάδες προς αντικατάσταση των υδροξυλίων ή των φωσφορικών τετραέδρων του υδροξυαπατίτη, παρόμοια με τα ανθρακικά ιόντα, σχηματίζοντας αντίστοιχα είδη βοροαπατίτη. Μετά την πάροδο 7 ημερών τα βορικά ιόντα παύουν να ανιχνεύονται πιθανότατα λόγω της εκ νέου αντικατάστασης τους

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

με τα φωσφορικά τετράεδρα  $\text{PO}_4^{3-}$ , με το συνολικό φάσμα να τείνει να ομοιάσει σε αυτό του υδροξυαπατίτη αναφοράς.

Τα ακτινογραφήματα ακτίνων-X σκόνης της υάλου C4PB2 μετά την εμφάνιση και παραμονή στο SBF για 12 ώρες έδειξαν ανακλάσεις που ταυτοποιούνται με αυτές του κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη συμμετρίας  $\text{P6}_3/\text{m}$ . Από τα ίδια ακτινογραφήματα συμπεραίνεται ότι το περιεχόμενο σε βόριο στον απατίτη που σχηματίζεται είναι μικρότερο από 10% mole.

Τέλος, η βιοσυμβατότητα και η μη τοξικότητα δύο χαρακτηριστικών υάλων  $0.72\text{CaO}-0.18\text{P}_2\text{O}_5-0.10\text{B}_2\text{O}_3$  (ύαλος C4PB1) και  $0.64\text{CaO}-0.16\text{P}_2\text{O}_5-0.20\text{B}_2\text{O}_3$  (ύαλος C4PB2) ελέγχθηκε φέρνοντας σε επαφή διάλυμα που περιείχε σκόνη των βιοϋάλων με οστεοβλάστες προερχόμενοι από επιμές τύπου Whistar. Η έρευνα επικεντρώθηκε στον έλεγχο της βιωσιμότητας των κυττάρων, στην παραγωγή αλκαλικής φωσφατάσης και στην έκκριση κολλαγόνου όπου και οι δύο υάλι έδειξαν ομαλή συμπεριφορά που οδηγεί στο συμπέρασμα, σε ένα πρώτο επίπεδο έρευνας, ότι η συνύπαρξή τους με τα βιολογικά κύτταρα δεν διατρέχει κινδύνους για τα κύτταρα.

**ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ**

Στα πλαίσια της παρούσης διατριβής διεξήχθησαν επιπλέον μελέτες πάνω στα ήδη παρασκευασμένα υαλώδη συστήματα προκειμένου να διευρυνθούν τα όρια της έρευνας και να διανοιχτούν νέες προοπτικές σε πιθανή εφαρμογή τους. Πιο συγκεκριμένα:

- Στα πλαίσια διμερούς συνεργασία με το Εθνικό Ινστιτούτο Φυσικής των Υλικών του Βουκουρεστίου επιχειρήθηκε επικάλυψη λεπτών ημενίων τιτανίου με σκόνη των βιοενεργών τριαδικών υάλων καθώς και με σκόνη της βιοενεργούς υάλου 45S5 προς σύγκριση. Τα νέα δείγματα εμφανίσανε ενδιαφέρουσες ιδιότητες κυρίως λόγω των βιοενεργών ιδιοτήτων των υάλων σε συνδυασμό με την μηχανική αντοχή του τιτανίου και θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε ιατρικά εμφυτεύματα διαφόρων χρήσεων.

-Σε συνεργασία με τον κ. Νούσια Γεώργιο, κατά τη διάρκεια της Ερευνητικής Εργασίας Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (M.Sc.) του, πραγματοποιήθηκαν επικαλύψεις με σκόνη των βιοενεργών τριαδικών υάλων σε υπόστρωμα αλούμινας με στόχο την παρασκευή νέων βιοενεργών υλικών με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες.

- Σε συνεργασία με τον κ. Δήμο Κων/νο, κατά τη διάρκεια της Ερευνητικής Εργασίας Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (M.Sc.) του, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και η μελέτη της δομής και των βιοιδιοτήτων σε υάλους και υαλοκεραμικά του συστήματος  $MgO-CaO-P_2O_5-B_2O_3$  που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel ή με ταχεία ψύξη τήγματος. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι αφενός η παρουσία βορίου βοηθά στην παρασκευή και βιοενεργότητα των gels κι αφετέρου σε δεδομένα gels αναπτύσσεται φάση υποκατεστημένου υδροξυαπατίτη η οποία με την πάροδο του χρόνου τείνει να μετασχηματιστεί σε καθαρό υδροξυαπατίτη. Η σύγκριση των δύο μεθόδων για τις μελετώμενες συστάσεις και η βιοενεργότητα αυτών των συστάσεων αναφέρονται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία.

Προσπάθεια διερεύνησης του τριαδικού συστήματος υάλων  $xB_2O_3 \cdot [yMgO(1-x)P_2O_5]$ ,  $x=0, 0.1, 0.2$  και  $y=3$ , μέσω in vitro πειραμάτων έγινε χωρίς παρόλ' αυτά να αποδοθεί βιοενεργή δραστηριότητα στις εν λόγω υάλους.

Στο τριαδικό σύστημα βοριοφωσφορικών υάλων με ασβέστιο που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή, έχουν ήδη ξεκινήσει προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής προς ολοκλήρωση της δομικής μελέτης των υάλων του συστήματος.

Ο πλήρης δομικός χαρακτηρισμός που έγινε στις τριαδικές φωσφορικές υάλους με ασβέστιο και βόριο καθώς και η βιοενεργή δραστηριότητα που αυτές επέδειξαν αποτελούν αναμφισβήτητα μια ισχυρή βάση για περαιτέρω έρευνα. Στα πλαίσια της μελλοντικής έρευνας πάνω στο ίδιο σύστημα υάλων έγκειται η παρασκευή νέων σύνθετων υλικών με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες όπως ένα σύνθετο πολυμερές/κεραμικό το οποίο παράγεται με εγκλεισμό της άκαμπτης κεραμικής φάσης

## ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

(ύαλος) σε μορφή σωματιδίων, ινών ή ινιδίων μέσα σε μια πολυμερική μήτρα (αποικοδομούμενα πολυλακτίδια). Η βιοενεργότητα καθώς και η βιοσυμβατότητα των νέων σύνθετων υλικών χρίζει εκ νέου *in vitro* και *in vivo* πειραματική μελέτη.

Προς μελλοντική έρευνα τίθεται και ένα νέο σύστημα υάλων  $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  στην σύσταση του οποίου το  $\text{Na}_2\text{O}$  θα αντικαθιστά το  $\text{CaO}$  με στόχο την παρασκευή υάλων με σύσταση παρόμοια αυτής της βιοενεργούς υάλου 45S5 στην οποία όμως το  $\text{SiO}_2$  αντικαθίσταται πλήρως από το  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Η δομή των νέων υάλων θα μελετηθεί διεξοδικά με φασματοσκοπίες  $\mu\text{-Raman}$  και υπερύθρου και η βιοενεργότητά τους θα διερευνηθεί με *in vitro* πειράματα κατά όμοιο τρόπο με τον οποίον διεξαχθήκανε τα πειράματα στην παρούσα διατριβή. Στην έρευνα του νέου συστήματος μπορεί να συμβάλλουν σημαντικά και οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Κατά παρόμοιο τρόπο προβλέπεται και η παρασκευή φωσφορικών, βοριοφωσφορικών και ή φωσφοροπυριτικών υάλων με σίδηρο, ψευδάργυρο, κατάλληλης στοιχειομετρίας από τήγματα υψηλών θερμοκρασιών. Τα βασικά οξείδια για κάθε ύαλο θα είναι το  $\text{P}_2\text{O}_5$  και το  $\text{CaO}$ . Θα χρησιμοποιηθούν συμβατικές μέθοδοι ψύξης αλλά και η μέθοδος ταχείας ψύξης με συσκευή περιστρεφόμενων κυλίνδρων (*twin roller device*) με σκοπό την υαλοποίηση των συστημάτων σε περιοχές σύστασης που η τάση για κρυστάλλωση τους είναι ιδιαίτερα μεγάλη. Στόχος του συνθετικού αυτού δρόμου είναι η ανάπτυξη νέων συστημάτων υάλων με βιοενεργές ιδιότητες.

Παράλληλα είναι δυνατόν να επιχειρηθεί η ανάπτυξη νέων συστημάτων στα συστήματα  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  και  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  μέσω της μεθόδου *sol-gel*, ξεκινώντας από πρόδρομες ενώσεις αλκοξειδίων όπως  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Ο συνθετικός αυτός δρόμος θα χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική λύση για την σύνθεση βιοκεραμικών υλικών σε περιοχές συστάσεων όπου με συμβατικές μεθόδους δεν επιτυγχάνεται υαλοποίηση των πρώτων υλών αλλά και για την παραγωγή τελικών προϊόντων υψηλής καθαρότητας. Η μέθοδος *sol-gel* δίνει επιπλέον την δυνατότητα της ανάπτυξης των βιοϋλικών σε διάφορες μορφολογίες όπως κοκκόμορφα, συμπαγή, νανοπορώδη, επιστρώματα, ίνες και λεπτά υμένια.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε η σύνθεση δυαδικών φωσφορικών υάλων με μαγνήσιο  $x\text{MgO}\cdot(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ , όπου  $0.50\leq x\leq 0.80$  και με ασβέστιο  $x\text{CaO}\cdot(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ , όπου  $0.50\leq x\leq 0.72$ . Η σύνθεση υάλων με τόσο υψηλά ποσοστά αλκαλίου αναφέρεται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία και επιτεύχθηκε με μέθοδο ταχείας ψύξης τήγματος ( $10^5$  °C/s) μέσω περιστρεφόμενων μεταλλικών κυλίνδρων. Ο δομικός χαρακτηρισμός των υάλων πραγματοποιήθηκε μέσω των φασματοσκοπιών  $\mu$ -Raman και υπερύθρου απ' όπου προέκυψε ότι το αρχικό υαλώδες πλέγμα αποτελούμενο από φωσφορικά τετράεδρα συνδεδεμένα μεταξύ τους σε μακριές αλυσίδες τροποποιείται σταδιακά με την προσθήκη των οξειδίων μαγνησίου και ασβεστίου. Η προσθήκη των οξειδίων έχει ως αποτέλεσμα να διαρρηγνύονται οι γέφυρες P-O-P που σχηματίζουν τις αλυσίδες και για υψηλά ποσοστά αλκαλίου ( $x>0.70$ ) το φωσφορικό πλέγμα καταλήγει να αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από μεμονωμένα τετράεδρα φωσφόρου.

Οι φασματοσκοπίες  $\mu$ -Raman και υπερύθρου έδειξαν ότι τα κατιόντα του ασβεστίου δρουν πιο αποτελεσματικά ως τροποποιητές του φωσφορικού πλέγματος από αυτά του μαγνησίου τα οποία παράλληλα σχηματίζουν γέφυρες με τα οξυγόνα δημιουργώντας έτσι δομικά συγκροτήματα Mg-O. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής που έγιναν για τα παραπάνω δύο συστήματα υάλων με βάση τα οποία μπορεί να μελετηθούν θεωρητικά τα ίδια τα κατιόντα και οι αλληλεπιδράσεις τους με το περιβάλλον.

Η επαγόμενη κρυστάλλωση με θερμική επεξεργασία των υάλων ασβεστίου με  $x=0.67$ ,  $0.70$  και  $0.72$  οδήγησε στο σχηματισμό υαλοκεραμικών τα οποία, με βάση τη μελέτη περίθλασης ακτίνων-X, εμφανίζουν κρυσταλλικές φάσεις με βιοενεργές ιδιότητες όπως το  $\beta$ -TCP και τα  $\alpha$ ,  $\beta$ -DCP.

Με τη μέθοδο ταχείας ψύξης τήγματος πραγματοποιήθηκε και η σύνθεση των τριαδικών φωσφορικών υάλων  $x\text{B}_2\text{O}_3\cdot[y\text{CaO}\cdot(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ , όπου  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  και  $y=2, 2.6, 3, 4, 5$ . Η δομή των υάλων μελετήθηκε με φασματοσκοπίες  $\mu$ -Raman και υπερύθρου. Η ανάλυση των φασμάτων για την πλειοψηφία των δειγμάτων έδειξε ότι η υαλώδης δομή τους αποτελείται κυρίως από δομικές φωσφορικές μονάδες υψηλού αρνητικού φορτίου  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  και τριγωνικές μονάδες  $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ . Στις υάλους αυτές η τροποποίηση του φωσφορικού πλέγματος από το οξείδιο του ασβεστίου φαίνεται να καθυστερεί καθώς ένας αριθμός ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  δεσμεύονται στην τροποποίηση του βορικού πλέγματος που φαίνεται να σχηματίζεται παράλληλα με το φωσφορικό. Τα φάσματα  $\mu$ -Raman και υπερύθρου των υάλων αυτών έδειξαν επίσης ότι οι υάλοι με βόριο εμφάνισαν βιοενεργότητα εντός ολίγων ημερών μετά από in-vitro πειράματα που έγιναν με την εμφάνισή και παραμονή τους σε προσομοιωμένο βιολογικό υγρό (SBF).

Με σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού με τον οποίο σχηματίζεται ο υδροξυαπατίτης στην επιφάνεια της αντιπροσωπευτικής τριαδικής υάλου  $0.64\text{CaO}\cdot 0.16\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0.20\text{B}_2\text{O}_3$ , η υάλος παρέμεινε

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

σε διάλυμα SBF για διάφορα χρονικά διαστήματα και κατόπιν αξιολογήθηκε με φασματοσκοπία μ-Raman και υπερύθρου όπου επιβεβαιώθηκε ο σχηματισμός υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια της υάλου από τις πρώτες κιόλας ώρες παραμονής της στο προσομοιωμένο υγρό. Οι παρατηρούμενες, μέσω οπτικού μικροσκοπίου και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, επιφανειακές μεταβολές αποδόθηκαν στην ανάπτυξη μικροκρυσταλλιτών απατίτη πάνω στην επιφάνεια της υάλου.

Οι μετρήσεις ατομικής απορρόφησης των διαλυμάτων SBF, όπου υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των ιόντων  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , έδειξαν την σταδιακή απομάκρυνση κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  από την επιφάνεια της υάλου ως αποτέλεσμα της ιοντοανταλλαγής που συμβαίνει στη διεπιφάνεια μεταξύ υάλου-διαλύματος από τις πρώτες κιόλας ώρες παραμονής της στο SBF. Με τον ίδιο ρυθμό απομακρύνονται από την επιφάνεια της υάλου και ιόντα  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  που οφείλεται στη διάβρωση του υαλώδους πλέγματος. Η στοιχειακή ανάλυση EDS, στους επιφανειακούς μικροκρυσταλλίτες πιστοποίησαν τον σχηματισμό βοροαπατίτη με κυμαινόμενο ποσοστό βορίου έως 10mol%. Σε συνδυασμό με τις μετρήσεις στη μεταβολή του pH των ίδιων διαλυμάτων SBF και τα φάσματα μ-Raman και υπερύθρου, διαπιστώθηκε ότι ο σχηματισμός του απατίτη στα πρώτα στάδια γίνεται μέγιστος στις 7 ώρες, ενώ η κρυσταλλική του δομή μεταβάλλεται με τον χρόνο από βοροαπατίτη σε υδροξυαπατίτη. Ενεργό ρόλο στη βιοενεργότητα των υάλων φαίνεται να παίζει ο σχηματισμός ομάδων P-OH<sup>-</sup> και B-OH<sup>-</sup> στην επιφάνειά τους.

Η βιοσυμβατότητα και η μη τοξικότητα δύο χαρακτηριστικών υάλων  $0.72\text{CaO}-0.18\text{P}_2\text{O}_5-0.10\text{B}_2\text{O}_3$  και  $0.64\text{CaO}-0.16\text{P}_2\text{O}_5-0.20\text{B}_2\text{O}_3$  ελέγχθηκε με επώση οστεοβλαστών προερχόμενοι από επιμύες τύπου Whistar σε διάλυμα με συγκέντρωση 0,005gr σκόνης βιοϋάλων/ml διαλύματος RPMI. Η έρευνα επικεντρώθηκε στον έλεγχο της βιωσιμότητας των κυττάρων, στην παραγωγή αλκαλικής φωσφατάσης και στην έκκριση κολλαγόνου όπου και οι δύο υάλοι επέδειξαν γενικά ομαλή συμπεριφορά που οδηγεί στο συμπέρασμα, σε ένα πρώτο επίπεδο έρευνας, ότι η συνύπαρξή τους με τα βιολογικά κύτταρα δεν διατρέχει κινδύνους.

**ABSTRACT**

---

---

In the present ph.D. Thesis, it is reported the synthesis of binary phosphate glasses with magnesium  $x\text{MgO}\cdot(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ , where  $0.50\leq x\leq 0.80$  and calcium  $x\text{CaO}\cdot(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ , where  $0.50\leq x\leq 0.72$ . The synthesis of glasses with such a high content of alkali is reported for the first time in the literature and was achieved by fast quenching of high temperature melts ( $10^5$  °C/s) using a twin-roller device. Every glass structure was studied by Raman and IR spectroscopy and the results have shown that the glassy network consists of phosphorous tetrahedra that are connected with each other creating long chains, can be modified with the addition of the magnesium and calcium oxides. The addition of the oxides induce the disruption of the P-O-P bridges that connect the phosphate tetrahedra into chains and the glassy network turns out to consists almost exclusively of isolated tetrahedral.

The Raman and IR spectra have shown that the calcium cations act more as modifiers than the magnesium cations which seems to create bridges with the oxygens configuring Mg-O unit clusters. The nature of the cations and the reactions between them was able to be theoretically studied by molecular dynamics simulations which result to the same conclusion as above.

The induced nucleation and crystallization after two step heat treatment of the calcium phosphate glasses of  $x=0.67$ ,  $0.70$  and  $0.72$  lead to glassceramics that reveal crystalline phases with bioactive properties such as  $\beta$ -TCP and  $\alpha$ ,  $\beta$ -DCP according to X-rays diffraction results.

By the fast quenching of high temperature melts method, it was able to be synthesized ternary phosphate glasses  $x\text{B}_2\text{O}_3\cdot[y\text{CaO}\cdot(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ , where  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  και  $y=2, 2.6, 3, 4, 5$ . The structure of these glasses was studied by Raman and IR spectroscopies. The analysis of the spectra for the majority of the samples has shown that the glassy network consists mostly of phosphate units with high negative charge such as  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and triangular borate units such as  $\text{B}\text{O}_2\text{O}$ . In ternary glasses, the modification of the phosphate lattice by the calcium oxide seems to be dawdled as a number of the  $\text{Ca}^{2+}$  cations can also act as modifiers of the boron lattice that generates at the same time with the phosphate lattice. During in vitro experiments, the glasses with boron immersed into simulated body fluid (SBF) for a few days and the Raman and IR spectra revealed that all the samples have shown bioactivity.

In order to understand the mechanism in which hydroxyapatite forms on the surface of a representable  $0.64\text{CaO}\cdot 0.16\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0.20\text{B}_2\text{O}_3$  ternary glass, the glass remained into SBF for variety durations and afterwards surveyed by Raman and IR spectroscopies that submitted hydroxyapatite forming on the glass surface even after a few hours immersion in the body fluid. Observations by optical and electronic microscopy have shown that there are changes that occur on the glass surface that can be attributed to the development of microcrystalline apatite over the glassy surface.

## *ABSTRACT*

Through atomic absorption measurements in the SBF fluids it was possible to calculate the concentrations of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  ions where the results have shown that  $\text{Ca}^{2+}$  cations abandon step-by-step the surface of the glass as result of the ionic exchange that take place in the middle surface between glass and fluid during the first hours of the immersion. In the same rate  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  ions abandon the glassy surface because of the corrosion of the glassy network. The chemical analysis EDX, on the surface microcrystallines confirmed the forming of boroapatite with fluctuant boron percentage up to 10mol%. Joint with the pH measurements in the same SBF fluids and the Raman and IR spectra, it was ascertained maximum apatite's formation during the first stages whereas its crystalline structure alters by time from boroapatite to hydroxyapatite. Effective role in the bioactivity of the glasses seems to play the formation of P-OH<sup>-</sup> and B-OH<sup>-</sup> groups on the glasses surfaces.

The biocompatibility and the non-toxicity of two  $0.72\text{CaO}-0.18\text{P}_2\text{O}_5-0.10\text{B}_2\text{O}_3$  and  $0.64\text{CaO}-0.16\text{P}_2\text{O}_5-0.20\text{B}_2\text{O}_3$  representable glasses was examined by incubation of osteoblasts from rat calvariae primary culture in a solution with concentration 0,005gr bioglass powder/ml RPMI medium. The research was focused to the cell's viability and proliferation and to alkaline phosphatase and collagen production. Generally, both glasses behaved normally and, in a matter of a first researching level, the coexistence between glasses and biological cells doesn't run any risk.



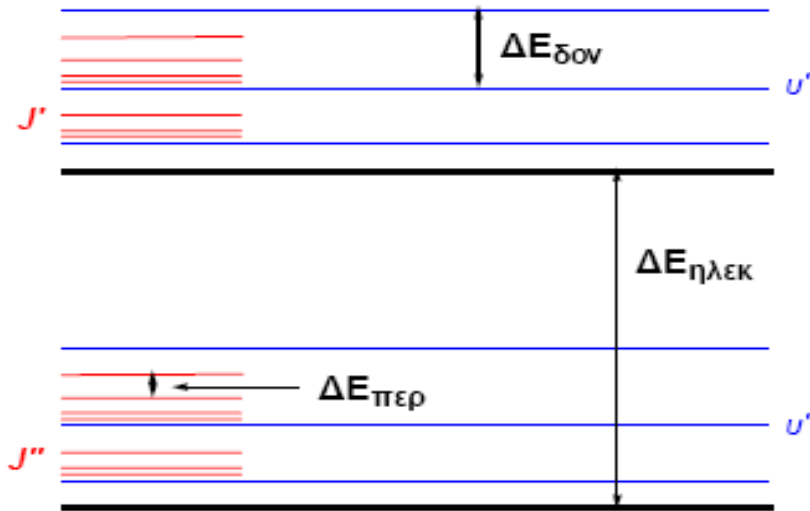
# **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**



**I. ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ RAMAN**

Όπως προαναφέρθηκε, η σκέδαση Raman είναι ένα από τα φαινόμενα που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης. Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της σκέδασης Raman είναι η αλλαγή στην συχνότητα του σκεδαζόμενου φωτός, η συχνότητα δηλαδή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι διαφορετική από αυτήν της προσπίπτουσας [233].

Σε μια πρώτη προσέγγιση είναι δυνατόν να θεωρηθεί ότι η ενέργεια ενός μορίου μπορεί να χωριστεί σε τρεις συνιστώσες: (α) την περιστροφή του μορίου σαν σύνολο, (β) τις δονήσεις των



**Εικόνα 1.**  $\Delta E_{\eta\lambda\epsilon\kappa} > \Delta E_{\delta\omicron\nu} > \Delta E_{\pi\epsilon\rho}$

ατόμων που το αποτελούν και (γ) την κίνηση των ηλεκτρονίων του. Κατά τους Born-Oppenheimer, επειδή η κίνηση του πυρήνα είναι πολύ πιο αργή σε σχέση με την κίνηση του ηλεκτρονίου, οι ενέργειες οι οποίες οφείλονται σε αυτές τις κινήσεις είναι διαχωρήσιμες σε πρώτη προσέγγιση και ισχύει ότι  $\Delta E_{\eta\lambda\epsilon\kappa} > \Delta E_{\delta\omicron\nu} > \Delta E_{\pi\epsilon\rho}$  (Εικόνα 1). Η επίδραση ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου (π.χ. φως από laser) πάνω σε ένα μόριο έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση ενέργειας από αυτό όταν ικανοποιείται η συνθήκη:

$$\Delta E = h\nu \tag{1}$$

όπου  $\Delta E$  είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο κβαντικών καταστάσεων του μορίου,  $h$  η σταθερά του Planck ( $h = 6.6262 \times 10^{-34}$  J s) και  $\nu$  η συχνότητα του προσπίπτοντος φωτός. Αν η

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ποσότητα  $\Delta E$  ορίζει την διαφορά δύο ενεργειακών επιπέδων, του  $E'$  και ενός υψηλότερου κβαντικού επιπέδου  $E''$ ,

$$\Delta E = E'' - E' \quad (2)$$

τότε το μόριο απορροφά ενέργεια όταν διεγείρεται από το  $E'$  στο  $E''$ , ενώ εκπέμπει ακτινοβολία στην αντίθετη περίπτωση.

Μέσω μιας κλασσικής προσέγγισης, οι θεμελιώδεις φυσικές αρχές που διέπουν την κλασσική ερμηνεία του φαινομένου μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- Το προσπίπτον φως πολώνει τα μόρια του μέσου με το οποίο αλληλεπιδρά επάγοντας κατά τον τρόπο αυτό ταλαντούμενα ηλεκτρικά δίπολα. Σύμφωνα με την κλασσική ηλεκτροδυναμική θεωρία επιταχυνόμενα φορτία έχουν την δυνατότητα να ακτινοβολούν. Η δευτερογενής αυτή ακτινοβολία των διπόλων είναι η σκέδαση Raman.
- Η σκέδαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προέρχεται από την αλληλεπίδραση των φωτονίων με το ηλεκτρονιακό νέφος. Με άλλα λόγια το φως σκεδάζεται από τα ηλεκτρόνια του μορίου και όχι από τους πυρήνες.
- Η σκέδαση Raman αποδίδεται στην σύζευξη των κινήσεων των ηλεκτρονίων και των πυρήνων. Η διαμόρφωση των θέσεων των πυρήνων καθορίζει το ενδομοριακό πεδίο το οποίο “καταλαβαίνουν” τα ηλεκτρόνια. Η παραμορφωσιμότητα του ηλεκτρονιακού νέφους από το προσπίπτον ηλεκτρικό πεδίο εξαρτάται από την στιγμιαία διαμόρφωση των πυρηνικών συντεταγμένων. Έτσι, καθώς οι πυρήνες δονούνται γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους, η παραμορφωσιμότητα των ηλεκτρονιακών νεφών μεταβάλλεται με την συχνότητα δόνησης των πυρήνων. Επιπλέον, η ταλάντωση του ηλεκτρονιακού νέφους με την σειρά της επηρεάζει την δόνηση των πυρήνων του μορίου.

Μπορούμε τώρα να δούμε την τάξη των ενεργειακών διαφορών που προκύπτουν στο σκεδαζόμενο φως. Τα χαμηλότερης ενέργειας περιστροφικά επίπεδα εμφανίζονται στην περιοχή  $1-100 \text{ cm}^{-1}$ . Το γεγονός ότι τα δονητικά επίπεδα ενός μορίου απέχουν περισσότερο από τα περιστροφικά συνεπάγεται ότι οι μεταβάσεις μεταξύ αυτών θα γίνονται σε μεγαλύτερες συχνότητες, βλ. Σχέση (1). Έτσι, οι τυπικές τιμές συχνοτήτων (ή κυματαριθμών) στις οποίες παρατηρούνται τα δονητικά φάσματα κυμαίνονται στο διάστημα  $102-104 \text{ cm}^{-1}$ . Τέλος, οι ηλεκτρονιακές ενεργειακές στάθμες απέχουν αρκετά περισσότερο μεταξύ τους και καταγράφονται στην περιοχή πάνω από  $104 \text{ cm}^{-1}$ .

Πρέπει εδώ να τονίσουμε το γεγονός ότι δεν είναι όλες οι μεταβάσεις αυτές πιθανές. Η εξακρίβωση για το αν μια μετάβαση είναι επιτρεπτή ή απαγορευμένη γίνεται μέσω ειδικών σχέσεων που, όπως προαναφέρθηκε, ονομάζονται κανόνες επιλογής κι οι οποίοι καθορίζονται από την συμμετρία του μορίου. Τέτοια θέματα παρ' όλο που δείχνουν αρκετά δύσκολα για πολυατομικά μόρια αντιμετωπίζονται σχετικά εύκολα με έναν μεθοδικό τρόπο με την βοήθεια της θεωρίας ομάδων.

Επανερχόμενοι στο θέμα της κλασσικής ερμηνείας του φαινομένου Raman μπορούμε να προσεγγίσουμε το θέμα ως ακολούθως. Το προσπίπτον φως περιγράφεται από ένα επίπεδο κύμα για το οποίο η ισχύς του ηλεκτρικού του πεδίου (πλάτος ταλάντωσης) περιγράφεται από την σχέση,

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad (3)$$

Το πεδίο αυτό επάγει μια διπολική ροπή σε ένα μόριο ανάλογη του μεγέθους του,

$$P(t) = \alpha E \quad (4)$$

όπου η ποσότητα  $\alpha$  είναι η πολωσιμότητα του μορίου,

Στην κλασσική προσέγγιση του φαινομένου, η πολωσιμότητα είναι μια φαινομενολογική παράμετρος. Ας υποθέσουμε τώρα ότι η πολωσιμότητα  $\alpha$  εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των πυρήνων για κάθε χρονική στιγμή. Αν  $q_i$  είναι μια “δονητική συντεταγμένη” που περιγράφει την δόνηση ενός μορίου, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι  $\alpha = \alpha(q_i)$ . Θεωρώντας την ποσότητα  $q_i$  αρκετά μικρή μπορούμε να αναπτύξουμε την πολωσιμότητα σε μια σειρά δυνάμεων γύρω από το σημείο ισορροπίας της συντεταγμένης  $q_i = 0$ :

$$\alpha(q_i) = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \text{όροι υψηλότερης τάξης} \quad (5)$$

Η ποσότητα  $\alpha_0$  είναι η πολωσιμότητα στην θέση ισορροπίας και  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0$  είναι ο ρυθμός αλλαγής της πολωσιμότητας σε σχέση με την αλλαγή στην μεταβλητή  $q_i$ . Θεωρώντας ότι το μόριο δονείται με συχνότητα  $\omega_i$  μπορούμε να γράψουμε,

$$q_i = q_{i0} \cos(\omega_i t) \quad (6)$$

από τις εξισώσεις (3)-(6) παίρνουμε:

$$\begin{aligned} P(t) &= \left[ \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_{i0} \cos(\omega_i t) \right] E_0 \cos \omega t = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 E_0 q_{i0} \cos[(\omega + \omega_i)t] + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 E_0 q_{i0} \cos[(\omega - \omega_i)t] \end{aligned} \quad (7)$$

Η εξίσωση αυτή περιέχει τρεις όρους. Ο πρώτος όρος περιγράφει ένα ταλαντωμένο δίπολο το οποίο ακτινοβολεί στην συχνότητα του προσπίπτοντος φωτός  $\omega$ , (σκέδαση Rayleigh). Οι επόμενοι δύο όροι εμπεριέχουν διαφορές στην συχνότητα ακτινοβολίας του δίπολου. Έτσι το σκεδαζόμενο φωτόνιο μπορεί να κερδίσει ενέργεια και να εκπεμφθεί με συχνότητα  $\omega + \omega_i$  (σκέδαση anti-Stokes) ή να εκπεμφθεί χάνοντας ενέργεια, σε συχνότητα  $\omega - \omega_i$  (σκέδαση Stokes). Παρατηρούμε ότι αν η ποσότητα  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0$  είναι μηδέν τότε επιβιώνει μόνο ο πρώτος όρος της σχέσης (7) δίνοντας

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

αποκλειστικά ελαστική σκέδαση. Άρα, για να έχουμε σκέδαση Raman, απαραίτητη προϋπόθεση είναι

$$\left(\frac{\theta\alpha}{\theta q_i}\right)_0 \neq 0, \text{ δηλαδή μεταβολή της πολωσιμότητας κατά την διάρκεια της δόνησης.}$$

Τέλος ενδεικτικά αναφέρουμε ότι η σκέδαση Raman είναι ένα αρκετά ασθενές και σπάνιο να συμβεί φαινόμενο. Έτσι, αν  $I_{\text{προσπ.}}$ ,  $I_{\text{Rayl.}}$  και  $I_{\text{Raman}}$  είναι οι εντάσεις του προσπίπτοντος, του ελαστικά σκεδαζόμενου και του κατά Raman σκεδαζόμενου φωτός, ισχύει προσεγγιστικά η σχέση αναλογίας:  $I_{\text{προσπ.}} / I_{\text{Rayl.}} / I_{\text{Raman}} \sim 1 / 10^{-3} / 10^{-7}$ , δηλαδή μόνο το ένα στα 10 δις. προσπίπτοντα φωτόνια σκεδαζονται κατά Raman. Η ασθενής φύση του φαινομένου απαιτεί την ύπαρξη πολύ ισχυρών πηγών ακτινοβολίας όπως π.χ. ενός laser.

Η μέχρι τώρα περιγραφή είναι μια πολύ απλοποιημένη εικόνα προσέγγισης του φαινομένου. Για παράδειγμα η παράμετρος αναλογίας μεταξύ  $\mathbf{P}$  και  $\mathbf{E}$  δηλαδή η πολωσιμότητα, δεν είναι απλός αριθμός αλλά τανυστής. Αυτό σημαίνει ότι το ηλεκτρονικό νέφος των ατόμων εμφανίζει διαφορετικό βαθμό στην ευκολία ή δυσκολία πόλωσής του στις διάφορες διευθύνσεις. Μπορεί να δειχτεί ότι η σκεδαζόμενη ένταση Raman είναι ανάλογη του τετραγώνου της μεταβολής της πολωσιμότητας και της τετάρτης δύναμης της σκεδαζόμενης συχνότητας του μη-ελαστικά σκεδαζόμενου φωτονίου,

$$I_{\text{σκεδ}}^{\text{Raman}} \propto (\omega \pm \omega_i)^4 \left(\frac{\theta\alpha}{\theta q_i}\right)_0^2 \quad (8)$$

όπου  $\omega$  και  $\omega_i$  είναι οι κυματάρθρωμοι φωτός και δόνησης αντίστοιχα, ενώ τα πρόσημα αντιστοιχούν σε σκέδαση Stokes (-) και anti-Stokes (+). Επίσης, λόγω του ότι η κατάληψη των δονητικών επιπέδων ακολουθεί κατανομή Boltzmann, ο λόγος των εντάσεων Stokes και anti-Stokes δίνεται από την σχέση,

$$\frac{I^{aS}}{I^S} = \frac{(\omega + \omega_i)^4}{(\omega - \omega_i)^4} e^{h\omega_i / k_B T} \quad (9)$$

Η διεύθυνση της επαγόμενης από το ηλεκτρικό πεδίο διπολικής ροπής εξαρτάται από την *συμμετρία* του μορίου. Η κατανομή στον χώρο της ποσότητας  $\left(\frac{\theta\alpha}{\theta q_i}\right)_0$  για μια δόνηση μπορεί να είναι ισότροπη ή ανισότροπη, εξαρτώμενη από το αν η δόνηση αυτή είναι *πλήρως συμμετρική* ή *αντισυμμετρική*.

Ο λόγος αποπόλωσης ορίζεται ως ο λόγος της σκεδαζόμενης έντασης που είναι κάθετη στο επίπεδο σκέδασης ( $I_z$ ) ως προς την ένταση που είναι παράλληλη με το επίπεδο σκέδασης ( $I_y$ ),

$$\rho = \frac{I_z}{I_y} \quad (10)$$

Η ποσότητα αυτή σχετίζεται άμεσα με τα στοιχεία του τανυστή της πολωσιμότητας και μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με την συμμετρία κάποιου τρόπου δόνησης. Έτσι στην περίπτωση που το προσπίπτον φως είναι πολωμένο ο λόγος αυτός κυμαίνεται στα όρια  $0 \leq \rho \leq 3/4$ . Όταν για κάποια δόνηση ισχύει  $0 \leq \rho \leq 3/4$ , τότε η μετρούμενη κορυφή στο φάσμα που οφείλεται στην δόνηση αυτή λέγεται *πολωμένη* ενώ όταν  $\rho=3/4$  *αποπολωμένη*.

## II. ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ RAMAN

Όπως έχει ήδη αναφερθεί για κάθε μόριο, μόνο οι ταλαντώσεις οι οποίες υπακούουν στους κανόνες επιλογής εμφανίζουν κορυφές στα φάσματα Raman και IR και οι κανόνες αυτοί καθορίζονται άμεσα από τη συμμετρία του μορίου [139].

Η συμμετρία ενός μορίου καθορίζεται από την γεωμετρική διάταξη των πυρήνων που το αποτελούν. Συμμετρική μετάβαση (κατοπτρισμός, περιστροφή ή και συνδυασμός αυτών) ενός μορίου θεωρείται εκείνη η οποία τοποθετεί ξανά τους πυρήνες του μορίου σε τέτοιες συντεταγμένες όμοιες με την αρχική κατάσταση. Σε αυτήν την περίπτωση το μόριο έχει στοιχεία συμμετρίας.

Τέτοιες στοιχεία συμμετρίας μπορεί να είναι τα ακόλουθα:

1. Ταυτότητα I, αυτό το στοιχείο συμμετρίας υπάρχει σε κάθε μόριο, όσο αντισυμμετρικό κι αν είναι.
2. Συμμετρία ως προς επίπεδο  $\sigma$ , αυτό προϋποθέτει την ύπαρξη τουλάχιστον ενός επιπέδου στη γεωμετρία του μορίου όπου ο κατοπτρισμός του μορίου ως προς αυτό το επίπεδο να επαναφέρει το μόριο στην αρχική του κατάσταση.
3. Κέντρο συμμετρίας  $i$ , όμοια με προηγουμένως, αυτό το στοιχείο συμμετρίας απαιτεί ένα σημείο στη γεωμετρία του μορίου όπου η οποιαδήποτε μεταβολή γύρω από αυτό να επαναφέρει το μόριο στην αρχική του κατάσταση.
4. Άξονας συμμετρίας  $C_p$ , η περιστροφή του μορίου γύρω από αυτόν τον άξονα κατά γωνία  $360^\circ/p$  επαναφέρει το μόριο στην αρχική του κατάσταση. Σε αυτήν την περίπτωση είναι δυνατόν ένα μόριο να έχει παραπάνω από έναν άξονα συμμετρίας ενώ ένα γραμμικό μόριο θεωρείται ότι έχει άπειρο άξονα συμμετρίας που συμβολίζεται με  $C_\infty$ .
5. Άξονας στροφοκατοπτρισμού  $S_p$ , η περιστροφή του μορίου γύρω από αυτόν τον άξονα κατά γωνία  $360^\circ/p$  με ταυτόχρονο κατοπτρισμό ως προς ένα επίπεδο κάθετο στον εν λόγω άξονα επαναφέρει το μόριο στην αρχική του κατάσταση. Ομοίως ένα μόριο μπορεί να έχει πάνω από έναν άξονα στροφοκατοπτρισμού όπως κι ένα γραμμικό μόριο έχει άπειρο άξονα στροφοκατοπτρισμού  $S_\infty$ .

Σύμφωνα με τα προηγούμενα είναι αυτονόητο ότι ένα μόριο μπορεί να έχει παραπάνω από ένα στοιχείο συμμετρίας και ο συνδυασμός αυτών των στοιχείων οδηγεί σε συστήματα όλο και υψηλότερης συμμετρίας. Παρόλ' αυτά δεν είναι βέβαιο ότι όλοι οι συνδυασμοί αυτών των στοιχείων συμμετρίας είναι δυνατοί.

Μία δόνηση είναι ενεργή στο IR όταν αλλάζει η διπολική ροπή του μορίου κατά τη δόνηση αυτή και ενεργή στο Raman όταν αλλάζει η πολωσιμότητα αυτού. Όπως έχει ήδη υπωθεί, η σχέση που συνδέει αυτές τις δύο έννοιες με το ηλεκτρικό πεδίο είναι η ακόλουθη:



$$P = \alpha E \quad (11)$$

Μόνο που η διεύθυνση της πολωσιμότητας  $\alpha$  δεν συμπίπτει με τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου κι αυτό διότι η διεύθυνση των χημικών δεσμών ενός μορίου πάντα επηρεάζει την διεύθυνση της πολωσιμότητας. Για τον λόγο αυτό η παραπάνω σχέση μπορεί να αναλυθεί ως εξής:

$$\begin{aligned} P_x &= a_{xx} E_x + a_{xy} E_y + a_{xz} E_z \\ P_y &= a_{yx} E_x + a_{yy} E_y + a_{yz} E_z \\ P_z &= a_{zx} E_x + a_{zy} E_y + a_{zz} E_z \end{aligned} \quad (12)$$

Σε μορφή πινάκων η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφτεί:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (13)$$

όπου ο πρώτος πίνακας του δεξιού σκέλους ονομάζεται μήτρα πολωσιμότητας. Στην απλή σκέδαση Raman η μήτρα της πολωσιμότητας είναι συμμετρική:  $a_{xy}=a_{yx}$ ,  $a_{yz}=a_{zy}$  και  $a_{xz}=a_{zx}$ . Σύμφωνα λοιπόν με την κβαντομηχανική θεωρία για να είναι μια δόνηση ενεργή στο Raman θα πρέπει μία από τις 6 συντεταγμένες της πολωσιμότητας να αλλάξει κατά τη διάρκεια της δόνησης.

### III. ΕΙΔΗ ΔΟΝΗΣΕΩΝ ΜΟΡΙΩΝ

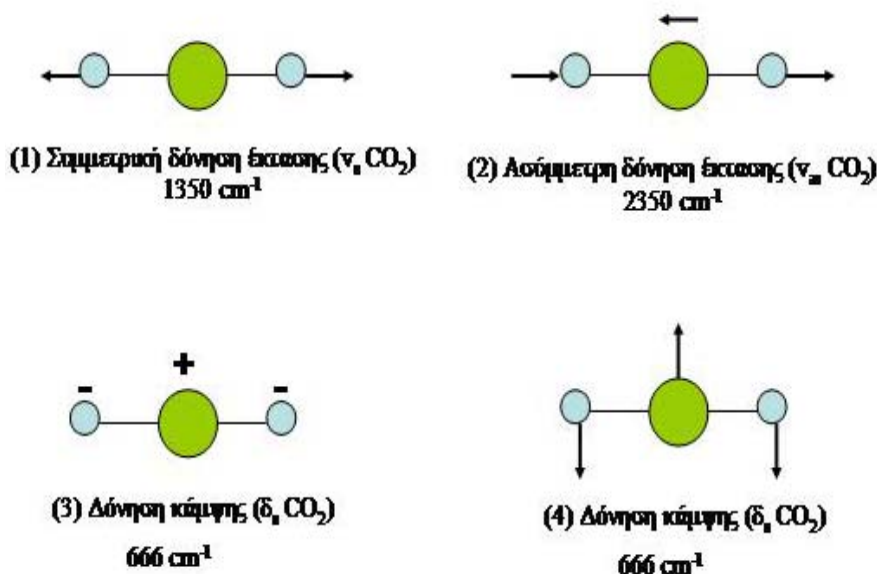
Η συχνότητα της απορρόφησης ενός μορίου εξαρτάται άμεσα από τις σχετικές μάζες των ατόμων, την ισχύ των δεσμών και την γεωμετρία των ατόμων. Υπάρχουν δύο ειδών δονήσεις τις οποίες μπορεί να εκτελεί ένα μόριο:

- δόνηση κάμψης είναι εκείνη η ταλάντωση η οποία αλλάζει την γωνία ανάμεσα στους δεσμούς των ατόμων ή μιας ομάδας ατόμων σε σχέση με το υπόλοιπο μόριο και
- δόνηση έκτασης είναι εκείνη η ταλάντωση που συμβαίνει κατά μήκος του άξονα ενός δεσμού με αποτέλεσμα να αυξομειώνεται η ενδοατομική απόσταση.

Παραδείγματα τέτοιων δονήσεων δίνονται στην παρακάτω Εικόνα 2 με αφορμή το γραμμικό μόριο του διοξειδίου του άνθρακα.

Η μόνη προϋπόθεση η οποία απαιτείται για να εμφανίσει μια δόνηση μπάντα στο φάσμα του υπερόθρου είναι κατά την δόνηση αυτή να μεταβάλλεται η διπολική ροπή του μορίου. Το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, που παράγεται από την ανακατανομή του ηλεκτρικού φορτίου που προκαλεί μία δόνηση, συνδέει την μοριακή ταλάντωση με το μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Ένα μόριο έχει τόσους βαθμούς ελευθερίας όσοι είναι συνολικά οι βαθμοί ελευθερίας των μεμονωμένων του ατόμων. Κάθε άτομο έχει τρεις βαθμούς (που αντιστοιχούν σε καρτεσιανές συντεταγμένες  $x, y, z$ ) απαραίτητους να περιγράψουν την θέση του μέσα σε ένα μόριο. Επομένως ένα μόριο με  $n$  άτομα έχει  $3n$  βαθμούς ελευθερίας. Για μη γραμμικά μόρια, τρεις βαθμοί ελευθερίας περιγράφουν την περιστροφή και τρεις την μετατόπιση. Οι εναπομείναντες  $3n-6$  βαθμοί ελευθερίας



*Εικόνα 2. Πιθανοί τρόποι δόνησης του γραμμικού μορίου του  $\text{CO}_2$  (το + δηλώνει κίνηση εμπρός από το επίπεδο του χαρτιού ενώ το - κίνηση πίσω από το επίπεδο αυτού).*

οφείλονται σε κινήσεις δόνησης. Στα γραμμικά μόρια οι αντίστοιχοι βαθμοί ελευθερίας είναι  $3n-5$  μιας και απαιτούνται μόλις δύο βαθμοί για να περιγράψουν την περιστροφή.

Στο παράδειγμα του μορίου του  $\text{CO}_2$  υπάρχουν  $(3 \times 3 - 5)$  βασικοί τρόποι δόνησης. Η συμμετρική δόνηση έκτασης (1) είναι ανενεργή στο υπέρυθρο εφόσον δεν προκαλεί αλλαγή στην διπολική ροπή του μορίου. Οι δονήσεις κάμψης (3) και (4) είναι ισοδύναμες και εμφανίζονται στην ίδια συχνότητα γι' αυτό και ονομάζονται διπλά εκφυλισμένες.

Ο αριθμός των μπαντών, που αναμένεται θεωρητικά να εμφανίζει ένα μόριο στο φάσμα του εξαιτίας των βασικών του δονήσεων, μπορεί να αυξηθεί εξαιτίας ενός συνδυασμού ταλαντώσεων ή να μειωθεί εξαιτίας διαφόρων φαινομένων όπως η περίπτωση δύο ταλαντώσεων που είναι κοντά και ενώνονται ή ταλαντώσεις οι οποίες δίνουν πολύ ασθενείς μπάντες κ.α.

Η σχέση που συνδέει προσεγγιστικά την συχνότητα ταλάντωσης με τις ατομικές μάζες και την σταθερά της ισχύος του δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα  $x$  και  $y$  πηγάζει από τον νόμο του Hooke και είναι η ακόλουθη:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{f}{(M_x M_y)(M_x + M_y)} \right]^{1/2} \quad (14)$$

όπου  $\bar{\nu}$  = η συχνότητα δόνησης ( $\text{cm}^{-1}$ )

$c$  = η ταχύτητα του φωτός ( $\text{cm/s}$ )

$f$  = η σταθερά της ισχύος του δεσμού ( $\text{dyne/cm}$ ). Για απλό δεσμό η τιμή της είναι  $5 \times 10^5 \text{ dyne/cm}$  και περίπου 2 με 3 φορές μεγαλύτερη τους διπλούς και τριπλούς δεσμούς αντίστοιχα.

$M_x, M_y$  = οι μάζες ( $\text{gr}$ ) των ατόμων  $x$  και  $y$  αντίστοιχα

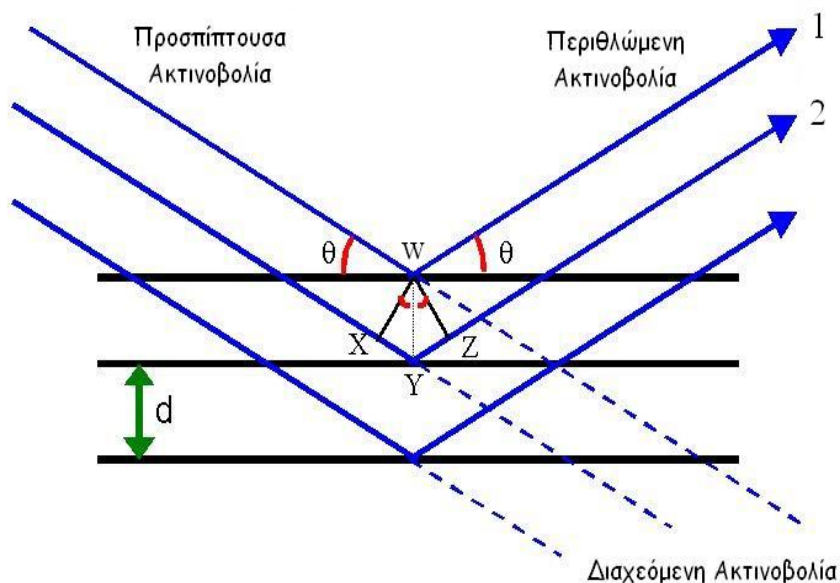
#### IV. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-X, ΕΙΣΩΣΗ BRAGG

Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας που ανακαλύφθηκαν από τον Γερμανό Φυσικό Wilhelm Conrad Röntgen (Nobel φυσικής 1901) στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα καθώς πειραματιζόταν σε σωλήνες ηλεκτρικών εκκενώσεων. Πρόκειται για ακτινοβολία πολύ μικρού μήκους κύματος (0.01-100 Å), αόρατη, άκρως διεισδυτική στα σώματα και με ισχυρή φωτοχημική δράση ώστε να μαυρίζει τις φωτογραφικές πλάκες δίνοντας έτσι μια πληθώρα εφαρμογών.

Το 1912, ο Max von Laue (1914 Nobel φυσικής) εκτελώντας πειράματα πρόσπτωσης ακτινών-X σε κρύσταλλο κατάφερε να καταγράψει σε φωτογραφικό φιλμ ένα διαμόρφωμα περίθλασης. Το γεγονός αυτό οδήγησε γρήγορα στην διαπίστωση της κυματικής φύσης των ακτίνων-X, των οποίων το μήκος κύματος αποδείχθηκε να είναι ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των διατεταγμένων ατόμων μέσα σε κρυστάλλους. Την ανακάλυψη αυτή, ακολούθησαν τα πειράματα των πατέρα W.H. και υιού W.L. Bragg (1915 Nobel φυσικής) που χρησιμοποίησαν τις ακτίνες-X ως μέσο υπολογισμού της δομής διαφόρων κρυσταλλικών ενώσεων καταλήγοντας έτσι στην διατύπωση του γνωστού νόμου του Bragg.

Στην Εικόνα 3 περιγράφεται, σε δύο διαστάσεις, η ανάκλαση ακτίνων-X από δύο παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα που έχουν μεταξύ τους απόσταση  $d$ . Η προσπίπτουσα δέσμη σχηματίζει γωνία  $\theta$  με το ένα κρυσταλλικό επίπεδο και μέρος αυτής ανακλάται προς το πάνω μέρος του επιπέδου ενώ ένα μέρος της προς τα κάτω. Από την Εικόνα 3 φαίνεται ότι το μέρος της ακτινοβολίας που ακολούθησε τον δεύτερο δρόμο εκτελεί μεγαλύτερη διαδρομή από το μέρος της ακτινοβολίας που ανακλάστηκε προς τα πάνω.

Ο νόμος του Bragg καθορίζει ότι αυτή η διαφορά δρόμου που ακολουθούν οι δύο



Εικόνα 3. Περίθλαση ακτίνων-X από κρύσταλλο.

ακτινοβολίες είναι ίση με  $2d\sin\theta$  και όταν αυτή είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος  $\lambda$  τότε έχουμε ενισχυτική συμβολή, μέγιστο δηλαδή ανακλώμενο κύμα. Ο νόμος του Bragg για ενισχυτική συμβολή όταν τα άτομα βρίσκονται σε δύο πλεγματικά επίπεδα  $hkl$  αναγράφεται όπως ακολούθως:

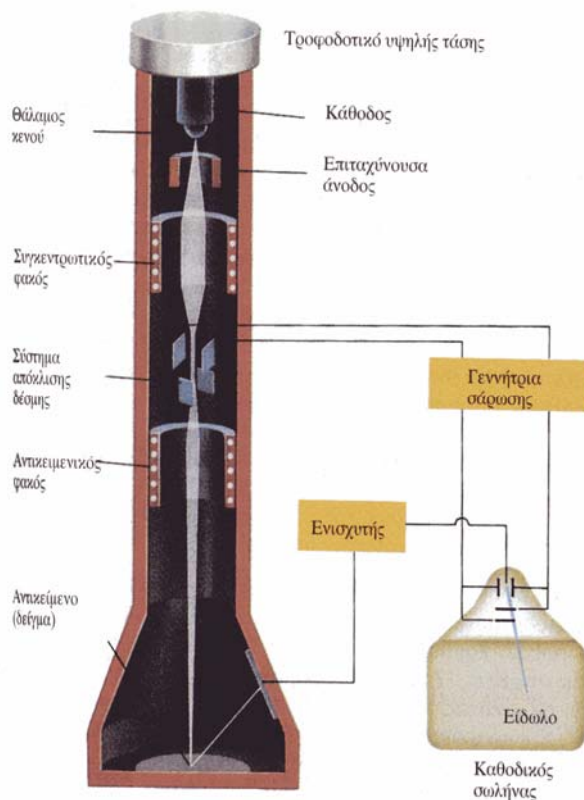
$$2d_{hkl}\cdot\sin\theta_{hkl} = n\cdot\lambda \quad (15)$$

Εάν λοιπόν γνωρίζουμε το μήκος κύματος των ακτίνων- $X$  και τις γωνίες πρόσπτωσης αυτής που δίνουν ενισχυτική συμβολή, τότε από τη εξίσωση Bragg μπορούμε να υπολογίσουμε την απόσταση  $d$  των κρυσταλλικών επιπέδων δηλαδή μπορούμε να εξερευνήσουμε τη δομή των κρυσταλλικών ουσιών.

Η περίθλαση ακτίνων- $X$  από μία ύαλο δεν διαφέρει από αυτήν σε έναν κρύσταλλο. Μέσα σε ένα περιθλασίμετρο, οι ακτίνες προσπίπτουν στο δείγμα υπό γωνία  $\theta$  και περιθλώνται υπό γωνία  $2\theta$  σε σχέση με την αρχική κατεύθυνση πρόσπτωσης. Οι εντάσεις των περιθλώντων ακτίνων καταγράφονται σε συνάρτηση αυτής της γωνίας  $2\theta$ .

## V. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική για τη μορφολογική μελέτη των υλικών με αρκετά υψηλή ανάλυση (~10 nm). Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής στηρίζεται στην παραγωγή ισχυρών ενεργειακά ηλεκτρονίων τα οποία προσπίπτουν στο δείγμα προκαλώντας πλήθος φαινομένων. Αρχικά μια ηλεκτρικά θερμαινόμενη κάθοδος λόγω θερμιονικού φαινομένου λειτουργεί ως πηγή και εκπέμπει ηλεκτρόνια. Ως υλικό για την κάθοδο χρησιμοποιείται εξαβορίδιο του λανθανίου (LaB<sub>6</sub>) ή συνηθέστερα βολφράμιο το οποίο έχει το υψηλότερο σημείο τήξης και τη χαμηλότερη πίεση ατμών απ' όλα τα μέταλλα, επιτρέποντας του με αυτόν τον τρόπο να θερμανθεί για την εκπομπή ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο αποκτώντας ενέργειες από μερικές εκατοντάδες eV ως 100 keV και με κατάλληλες διατάξεις από συγκεντρωτικούς φακούς και σύστημα απόκλισης δίνουν μια πολύ καλά εστιασμένη δέσμη ακτίνας 0.4 nm έως 5 nm. Αυτή διέρχεται από αντικειμενικό φακό και προσπίπτει στο δείγμα σαρώνοντας την επιφάνειά του. Εκεί τα ηλεκτρόνια λόγω σκέδασης ή απορρόφησης χάνουν την ενέργειά τους και αλληλεπιδρούν με το δείγμα σε βάθος που κυμαίνεται από 100 nm έως 5 μm από την επιφάνεια του, κάτι που εξαρτάται από την αρχική τους ενέργεια και τη φύση του δείγματος.



**Εικόνα 4.** Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

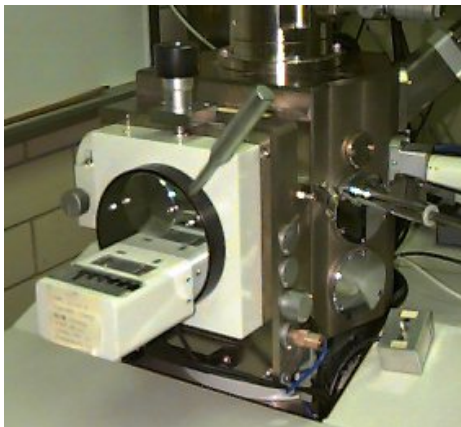
Αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι η δημιουργία:

- 1) οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που αποτελούνται από ηλεκτρόνια της αρχικής δέσμης που είτε ανακλάστηκαν είτε σκεδάστηκαν ελαστικώς προς τα πίσω από την επιφάνεια του δείγματος,
- 2) δευτερογενών ηλεκτρονίων που προέκυψαν από τον ιονισμό των ατόμων του δείγματος,
- 3) ακτίνων-X και συνηθέστερα ακτινοβολίας K<sub>α</sub> από τα άτομα του δείγματος που παράγονται από μεταπτώσεις ηλεκτρονίων,
- 4) ηλεκτρονίων Auger τα οποία προέρχονται από τις εξωτερικές στοιβάδες των ατόμων και ιονίζονται χάρη στην ενέργεια που αποβάλλουν άλλα ηλεκτρόνια που μεταπίπτουν σε κοντινότερες στον πυρήνα στοιβάδες, και
- 5) ακτινοβολίας φθορισμού (cathodoluminescence) που παράγεται από

άτομα που έχουν διεγερθεί από υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια και επιστρέφουν στη βασική τους κατάσταση με εκπομπή ακτινοβολίας ανάλογης του φωσφορισμού στο υπεριώδες-ορατό.

Για τις πρώτες δύο κατηγορίες στον θάλαμο του δείγματος υπάρχουν κατάλληλοι ανιχνευτές που συλλέγουν τα ηλεκτρόνια, περνάνε το σήμα από ενισχυτή και σχηματίζουν είδωλο σε καθοδικό σωλήνα. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Παράλληλα η διακύμανση στην ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα στα αντίστοιχα σημεία του ειδώλου που σχηματίζεται εντός του καθοδικού σωλήνα (CRT) ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό αναπαράγεται η τρισδιάστατη εικόνα της επιφάνειας του δείγματος στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα. Στην Εικόνα 4 υπάρχει η σχηματική απεικόνιση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και στην Εικόνα 5 φαίνεται ένα τέτοιο όργανο (αριστερά) καθώς και ο αντικειμενικός φακός εστίασης (δεξιά).

Το SEM χαρακτηρίζεται από αρκετά πλεονεκτήματα. Το δείγμα μπορεί να είναι παχύ, αφού η δέσμη δεν χρειάζεται να περάσει δια μέσου αυτού. Επίσης, η παραγωγή των δευτερογενών ηλεκτρονίων εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης στην επιφάνεια. Επομένως, οι μικρογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης έχουν πολύ καλύτερη τρισδιάστατη εμφάνιση από τις συνήθεις. Τέλος η διακριτική ικανότητα όπως αναφέρθηκε είναι της τάξης των 10 nm, δηλαδή πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των καλύτερων οπτικών μικροσκοπίων [234].



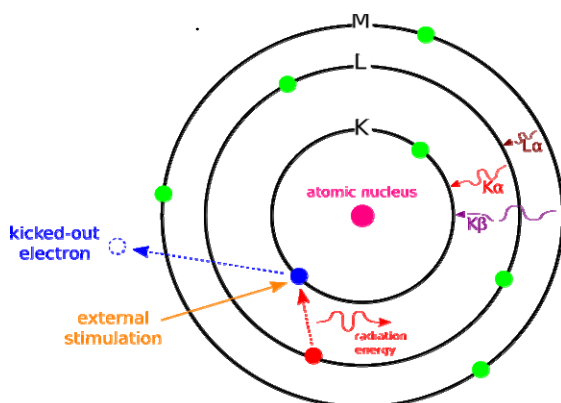
**Εικόνα 5.** Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και αντικειμενικός φακός εστίασης.



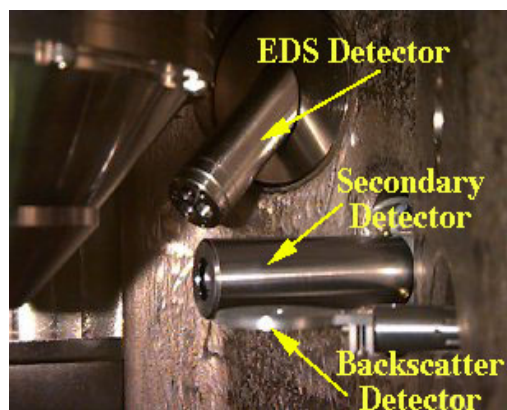
## VI. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (EDS)

Σε ένα μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων μπορεί να επιτευχθεί χημική μικρο-ανάλυση της επιφάνειας μετρώντας τη διασπορά των κυματαριθμών (WDS) ή των ενεργειών (EDS) των ακτινών-X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της ενεργειακής διασποράς των ακτινών-X σε ένα τέτοιο μικροσκόπιο είναι δυνατόν αυτό να μας δώσει ημιποσοτική ή και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο υποκεφάλαιο η καλά εστιασμένη προσπίπτουσα στο δείγμα δέσμη ηλεκτρονίων έχει αρκετά μεγάλη ενέργεια ώστε να αποβάλει ένα ηλεκτρόνιο από την εσωτερική στοιβάδα K κάποιου ατόμου του δείγματος δημιουργώντας μια κενή θέση ηλεκτρονίου. Αυτή καλύπτεται αμέσως με την μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου του ατόμου από άλλη στοιβάδα, συνήθως την αμέσως επόμενη, δηλαδή στην περίπτωση αυτή L, αποβάλλοντας την επιπλέον ενέργεια που είχε το ηλεκτρόνιο, καθώς βρισκόταν πιο μακριά από τον πυρήνα, υπό τη μορφή ακτινών-X και πιο συγκεκριμένα ακτινοβολίας  $K_{\alpha}$  (Εικόνα 6). Ομοίως παράγονται και άλλες ακτινοβολίες ( $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$  κτλ.) με πολύ μικρότερη όμως ένταση.

Αυτές οι ακτινοβολίες έπειτα συλλέγονται από κατάλληλο ανιχνευτή που βρίσκεται στα πλάγια του δείγματος (Εικόνα 7) και αναλύονται με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς. Το τελικό φάσμα είναι ένα γράφημα της έντασης των ακτινών-X συναρτήσει της ενέργειά τους, με τις κορυφές του φάσματος να ταυτοποιούνται με χαρακτηριστικές κορυφές των στοιχείων του περιοδικού πίνακα καθώς είναι γνωστό ότι το άτομο του κάθε στοιχείου έχει χαρακτηριστικές ακτινοβολίες  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$  κτλ. οι οποίες είναι καταχωρημένες σε πίνακες. Από τη σχετική ένταση αυτών των κορυφών προκύπτει τελικά η σημαντική πληροφορία της χημικής μικρο-ανάλυσης της επιφάνειας του δείγματος.



**Εικόνα 6.** Σχηματικό διάγραμμα παραγωγής ακτινών-X από δείγμα σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης



**Εικόνα 7.** Ανιχνευτής EDS σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



## VII. ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΙ VERLET ΚΑΙ GEAR PREDICTOR-CORRELATOR

Προς εξοικονόμηση χρόνου εξαιτίας πολύπλοκων υπολογισμών, κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής αναπτύχθηκαν αρκετοί αλγόριθμοι, οι οποίοι διευκόλυναν τους υπολογισμούς εξοικονομώντας χρόνο, και επιτρέπουν πια την ακριβή ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης.

Δύο από τους πιο διαδεδομένους μηχανισμούς αυτού του είδους είναι ο αλγόριθμος *Verlet* και ο αλγόριθμος *Gear predictor-correlator* (PC). Αν και ο αλγόριθμος Verlet είναι ταχύτερος, ο αλγόριθμος PC θεωρείται σήμερα πιο ακριβής. Παρακάτω περιγράφονται εν συντομία οι δύο αλγόριθμοι και οι βασικές τους αρχές.

- **Αλγόριθμος Verlet:**

Η βάση του αλγορίθμου Verlet έγκειται στη θεώρηση ότι η μετατόπιση των σωματιδίων στο μικρό χρονικό διάστημα  $\Delta t$  μπορεί να εκφραστεί κατά Taylor σειρά της μορφής,

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \frac{F(t)}{m} (\Delta t)^2 \quad (20)$$

Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι επιτρέπει την εύκολη κωδικοποίηση ενός προγράμματος το οποίο ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

Βήμα 1: Καθορισμός της αρχικής θέσης  $x(t_0)$  και της επόμενης θέσης  $x(t_0 + \Delta t)$ .

Βήμα 2: Υπολογισμός της δύναμης  $F(t_0 + \Delta t)$ .

Βήμα 3: Υπολογισμός μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή της θέσης  $x(t_0 + 2\Delta t)$  από την σχέση 20.

Βήμα 4: Επανάληψη των βημάτων 2 και 3 όταν  $t_0 \rightarrow t_0 + \Delta t$ .

Τέλος, η ταχύτητα των σωματιδίων υπολογίζεται από την σχέση:

$$v(t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (21)$$

Αυτός ο αλγόριθμος συνεπώς απαιτεί χωρητικότητα μνήμης για τρεις παραμέτρους ανά σωματίδιο (την ταχύτητα και τις δύο τελευταίες θέσεις του σωματιδίου).

- **Αλγόριθμος Gear predictor - correlator (μέθοδος PC)**

Η μέθοδος PC από την άλλη, χρησιμοποιεί υψηλές παραγώγους για την στρογγυλοποίηση των σειρών Taylor, και οι σχέσεις τόσο της θέσης όσο και της ταχύτητας των σωματιδίων επιδέχονται διορθωτικούς όρους για μια λεπτομερέστερη πρόγνωση της κίνησης των σωματιδίων. Έτσι η ταχύτητα και η θέση καθορίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις 2.22 και 2.23 αντίστοιχα:

$$v_i'(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2} [a_i(t) + a_i(t + \Delta t)] \Delta t \quad (22)$$

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

$$r_i'(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{1}{2} [v_i(t) + v_i'(t + \Delta t)] \Delta t \quad (23)$$

Η μέθοδος PC θεωρείται ακριβέστερη της Verlet ωστόσο απαιτεί τουλάχιστον έξι παραμέτρους που να περιγράφουν το κάθε σωματίδιο κι άρα μεγαλύτερη αποθηκευτική μνήμη για τον υπολογιστή που θα εκτελέσει τους υπολογισμούς.

Η γλώσσα προγραμματισμού που υποστηρίζει τους παραπάνω υπολογισμούς της μοριακής δυναμικής είθισται να είναι η FORTRAN αλλά και γλώσσες όπως η C, C++, Fortran90 και η JAVA χρησιμοποιούνται αρκετά συχνά.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 
- 
- [1] A.S. Poster, F. Betts, *Acc. Chem. Res.*, 8, 273-81, **1975**
- [2] L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen, T.K. Greenlee, *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, 2, 117-41, **1971**
- [3] L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1487, **1991**
- [4] L.L. Hench, D.B. Spilman and D.E. Nolletti, “*Biological and Biomechanical performance of Biomaterials*”, edited by P. Christel, A. Meunier and A.J.C. Lee, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 99-104, **1986**
- [5] L.L. Hench, D.B. Paschall, W.C. Allen, and G. Piotrowski, *National Bureau of Standards Special Publication*, 415, 19-35, **1975**
- [6] L.L. Hench, D.B. Paschall, *J. Biomed. Mater. Res.*, 5 [1], 49-64, **1974**
- [7] L.L. Hench, A.E. Clark, “*Biocompatibility of orthopedic implants*”, Edited by D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton FL, vol 2, chapter 6, **1982**
- [8] U. Gross, R. Kinne, H.J. Schmitz, V. Strunz, *Critical Reviews in Biocompatibility*, 4, 2, **1988**
- [9] T. Kokubo, “*An Introduction to Bioceramics*”, edited by L.L. Hench and J. Wilson, World Scientific, Singapore, p.75, **1993**
- [10] G.H. Beall, M.R. Montierth, G.P. Smith, *Glas-Email-Keramo Techn.*, 11, 409, 1971
- [11] S.F. Hulbert, J.C. Bokros, L.L. Hench, J. Wilson and G. Heimke, “*Ceramics in clinical applications: past, present and future in High Tech Ceramics*”, edited by P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam, p.p. 189-213, **1987**
- [12] J.D. Currey, “*The mechanical adaptations of bones*”, Princeton University Press, **1984**
- [13] K. De Groot, “*Bioceramics of calcium phosphate*”, CRC Press, **1984**
- [14] K. De Groot, *Biomaterials*, 1, 47-50, **1980**
- [15] F.H. Lin, C.C. Lin, H.C. Liu, Y.Y. Huang, C.Y. Wang, C.M. Lu, *Biomaterials*, 15, 1087-1098, **1994**
- [16] M.G.S. Murray, J. Wang, C.B. Ponto, P.M. Marquis, *J. Mater. Sci.*, 30, 3061-3074, **1995**
- [17] S. Best, W. Bonfield, C. Doyle, *Proceedings of the 1st International Bioceramics Symposium*, edited by H. Oonishi, H. Aoki and K. Sawai. Ishiyaka-Euromerica, p.68-73, **1989**
- [18] R.Z. LeGeros, J.P. LeGeros, “*An Introduction to Bioceramics*”, edited by L.L. Hench, J. Wilson, World Scientific: Singapore, p.139-80, 1993
- [19] M.A. Lopes, J.D. Santos, F.J. Monteiro, J.C. Knowles, *J. Biomed. Mater. Res.*, 39 (2), 244-51, **1998**
- [20] C. Rey, *Biomaterials*, 11, 13-5, **2000**
- [21] O. Peitl, E.D. Zanotto, L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 292, 115-126, **2001**
- [22] Vallet-Regi, M., Ragel CV, Salinas AJ. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 6, 1029-42
- [23] Li, R., Clark, AE, Hench LL. *J. Appl. Biomater.*, 1991, 2, 231-9
- [24] M. Vallet-Regi, A.J. Salinas, J. Roman, M. Gil, *J. Mater. Chem.*, 9, 515-8, **1999**
- [25] J. Perez-Pariente, F. Balas, J. Roman, A.J. Salinas, M. Vallet-Regi, *J. Biomed. Mater. Res.*, 44, 12-21, **1999**

## BIBΛIOΓPAPHIA

- [26]A.Martinez, I.Barba, M.Vallet-Regi, *Chem.Mater.*, 12, 3080-8, **2000**
- [27]C.F. Drake, W.M. Allen, *Biochem. Soc. Trans.*, 13, 512-20, **1985**
- [28]J.Black, *Biological Performance of Materials in Research and Practice*, NY:Churchill Livingstone, 197-210, **1988**
- [29]J.R. Jones, L.L. Hench, *Biomedical Materials*, 108-115, **2005**
- [30]M. Vallet-Regi, *J. Chem. Soc.*, 97-108, **2001**
- [31]N.Μπουρόπουλος, Ο.Παύλου, *Παν/κες Παραδόσεις Επιστήμης Υλικών IV, Βιογενή, Βιοσυμβατά υλικά και Βιοϋλικά*, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Παν/μιο Πατρών, **2005**
- [32]S.Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, K.W. Leong, *Composites Sc. and Tech.*, 61, 1189-1224, **2001**
- [33]J.Black, G.W.Hastings, *Handbook of Biomaterials Properties*, London UK:Chapman and Hall, **1998**
- [34]L.L.Hench, H.A.Paschall, *J.Biomed.Mater.Res.*, 7, 25-42, **1973**
- [35]S.F.Hulbert, L.L.Hench, D.Forbers and L.S.Bowman, *Ceram. Int.*, 8, 121, **1982**
- [36]L.L.Hench, *Encyclopedia of Materials: Science and Tech.*, 563-568, **2001**
- [37]D.Greenspan, *Medical Device and Diagnostic Industry Magazine*, **1999**
- [38]J.R.Jones, P.Sepulveda, L.L.Hench, *J. Biomed. Mater. Res.*, 58, 720-726, **2001**
- [39]T.Himeno, H.M.Kim, H.Kaneko, M.Kawashita, T.Kokubo, T.Nakamura, *Bioceramics*, 15, 457-60, **2002**
- [40]T.Himeno, M.Kawashita, H.M.Kim, T.Kokubo, T.Nakamura, *Bioceramics*, 14, 641-4, **2001**
- [41]H.Takadama, H.M.Kim, T.Kokubo, T.Nakamura, *Chem. Mater.*, 13, 1108-13, **2001**
- [42]H.Takadama, H.M.Kim, T.Kokubo, T.Nakamura, *J.Am.Ceram.Soc.*, 85, 1933-6, **2002**
- [43]T.Kokubo, H.M.Kim, M.Kawashita, *Biomaterials*, 24, 2161, **2003**
- [44]F.Kitahara, K.Furusawa, T.Ozaki, H.Oshima, *Zeta potential*, Tokyo:Saiensisuto-sha, **1997**
- [45]P.Sepulveda, J.R.Jones, L.L.Hench, *J.Biomed.Mater.Res*, 61, 301-311, **2002**
- [46]S.Radin, P.Ducheyne, S.Falaize, A.Hammond, *J.Biomed.Mater.Res.*, 49, 264-272, **2000**
- [47]Y.L.Zhang, M.Mizuno, M.Yanagisawa, H.Takadama, *Journal of Materials Research*, 18, 433-441, **2003**
- [48]L.Rybarikova, J.Had, I.Holubova, *Ceramics-Silikaty*, 39, 34-39, **1995**
- [49]D.Lukito, J.M.Xue, J.Wang, *Materials Letters* 59, 3267 - 3271, **2005**
- [50]R.Cusco, F.Guitian, S.De Aza, L.Artus, *J. of Eur. Cer. Soc.*, 18, 1301-1305, **1998**
- [51]H.A.ElBatal, E.M.A.Khalil, Y.M.Hamdy, *Ceramic International*, Article in press, **2008**
- [52]A.G.Dias, I.R.Gibson, J.D.Santos, M.A.Lopes, *Acta Biomaterialia*, 3, 263-269, **2007**
- [53]M.S.Laranjeira, A.G.Dias, J.S.Santos, M.H.Fernandes, *Materials Science and Engineering*, Article in press, **2008**
- [54]M.Navarro, S.del Valle, S.Martinez, S.Zepetelli, L.Ambrosio, J.A.Plannel, M.Pau Ginebra, *Biomaterials*, 25, 4233-4241, **2004**

- [55] E.S.Sanzana, M.Navarro, F.Macule, S.Suso, J.A.Planell, M.P.Ginebra, *Acta Biomaterialia*, 4, 1924-1933, **2008**
- [56] I.Ahmed, M.Lewis, I.Olsen, J.C.Knowles, *Biomaterials*, 25, 501-507, **2004**
- [57] I.Ahmed, M.Lewis, I.Olsen, J.C.Knowles, *Biomaterials*, 25, 491-499, **2004**
- [58] A.Marikani, A.Maheswaran, M.Premanathan, L.Amalraj, *J.Non-Crystal.Solids*, 354, 3929-3934, **2008**
- [59] E.A.A.Neel, J.C.Knowles, *J.Mater.Med.*, 19, 377-386, **2008**
- [60] M.F.Barba, P.Callejas, J.O.Arzabe, J.M.Villora, *J.Europ.Ceram.Soc.*, 23, 2893-2896, **2003**
- [61] E.A.A.Neel, L.A.O'Dell, M.E.Smith, J.C.Knowles, *J.Mater.Med.*, 19, 1669-1679, **2008**
- [62] A.Behnamghader, N.Bagheri, B.Raissi, F.Moztaradeh, *J.Mater.Med.*, 19, 197-201, **2008**
- [63] D.S.Brauer, C.Russel, S.Vogt, J.Weisser, M.Schnabelrauch, *J.Mater.Med.*, 19, 121-127, **2008**
- [64] Μπέλτσιος Κ., *Σημειώσεις για το μάθημα Βιοκεραμικών Υλικών*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2004**
- [65] M.Brinker, D.O'Connor, Basic Sciences – Bone, In: Mark Miller, *Review of Orthopaedics*, 5<sup>th</sup> ed., Saunders, p 1-20, **2008**
- [66] L.A.Woodward, *Raman spectroscopy-Theory and practice*, University of Oxford, England
- [67] B.J.Frushour, J.L.Koenig, *Raman Spectroscopy of proteins*, edited by R.J.H.Clark, and Hester, R.E., Vol 1, 35-97, Heyden London, **1975**
- [68] V.A.Iconomidou, G.D.Chryssikos, V.Gionis, M.A.Pavlidis, A.Paipetis, and S.J.Hamodrakas, *J. Struct Biol*, 132, 112-122, **2000**
- [69] T.G.Spiro, B.P.Gaber, *Annu.Rev.Biochem.*, 46, 553-572, **1977**
- [70] N.T.Yu, *Crit. Rev. Biochem.* 4, 229-280, **1977**
- [71] P.I.Haris, D.Chapman, *Biopolymers (Peptide Sci.)* 37, 251-263, **1995**
- [72] V.A.Iconomidou, G.D.Chryssikos, , V.Gionis, , J.H.Willis and S.J.Hamodrakas, *Insect Biochem.Molec.Biol.*, 31, 877-855, **2001**
- [73] M.Jackson, H.H.Mantsch, *Crit.Rev.Biochem.Mol.Biol.*, 30 (2), 95-120, **1995**
- [74] W.E.Morrel, and J.H. Hildebran, *J.Chem.Phys.*, 4, 224, **1936**
- [75] J.D.Bernal, S.V.King, edited by H.N.V.Temperley, J.S.Rowlinson, G.S.Rushbrooke, *Physics of Simple Liquids*, North-Holland, Amsterdam, p. 231, **1968**
- [76] M.P.Allen, D.J.Tildesley. “*Computer Simulation of Liquids*”. Oxford University Press, **1987**
- [77] A.W.Lees, S.F.Edwards, *J. Phys.*, C5, p.1921, **1972**
- [78] W.G.Hoover, W.T.Ashurst, edited by H.Eyring, D.Henderson, “*Theoretical Chemistry, Advances and Perspectives I*”, Academic Press, New York, p.1, **1975**
- [79] G.Ciccotti, G.Jacucci and I.R.McDonald, *J. Stat. Phys.* 21, 1-22, **1979**
- [80] P.Turq, F.Lantelme and H.L.Friedman, *J. Chem. Phys.*, 66, 3039-44, **1977**
- [81] N.Corbin and K.Singer, *Mol. Phys.*, 46, 671-7, **1982**
- [82] D.M.Ceperley and M.H.Kalos, “*Quantum many-body problems. In Monte Carlo methods in statistical physics*” 2<sup>nd</sup> ed, edited by K. Binder, Topics in Current Physics, Vol 7, p. 145-94, Springer, Berlin, **1986**

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [83]G.D.Harp and B.J.Berne, *J. Chem Phys.*, 49, 1249-54, **1968**
- [84]B.J.Berne and G.D.Harp, *Adv. Chem. Phys.*, 17, 63-227, **1970**
- [85]J.A.Barker and R.O.Watts, *Chem. Phys. Lett.*, 3, 144-145, **1969**
- [86]A.Rahman and F.H.Stillinger, *J. Chem. Phys.*, 55, 3336-59, **1971**
- [87]Stillinger F.H. *Adv. Chem. Phys.*, 31, 1-101, (1975)
- [88]D.W.Wood, *Computer Simulation of Water and Aqueous Solutions. In Water: a comprehensive treatise*, edited by F. Franks, Vol 6, p. 279-409, Plenum Press, N.Y., **1979**
- [89]M.D.Morse, S.A.Rice, *J. Chem. Phys.*, 76, 650-60, **1982**
- [90]J.Barojas, D.Levesque, B.Quentrec, *Phys. Rev.*, A7, 1092-105, **1973**
- [91]J.P.Ryckaert, A.Bellemans, *Chem. Phys. Lett.*, 30, 123-5, **1975**
- [92]J.A.McCammon, B.R.Gelin, M.Karplus, *Nature*, 267, 585-590, **1977**
- [93]J.K.Lee, J.A.Barker, G.M.Pound, *J. Chem. Phys.*, 60, 1976-80, **1974**
- [94]G.Chapela, G.Saville, S.M.Thompson, J.S.Rowlinson, *J. Chem. Soc., Faraday II*, 73, 1133-44, **1977**
- [95]D.Frenkel, J.P.McTague, *A. Rev. Phys. Chem.*, 31, 491-521, **1980**
- [96]P.N.Keating, a *Phys. Rev.*, 145, 637-45, **1966**  
b *Phys. Rev.*, 149, 674-8, **1966**
- [97]F.H.Stillinger, T.A.Weber; *Phys. Rev. B*, 31, 5262-5271, **1985**
- [98]P.Vashishta, *Phys. Rev. B*, 41, 121-197, **1990**
- [99]S.Tsuneyuki, M.Tsukada, H.Aoki, Y.Matsui, *Phys. Rev. Lett.*, 61, 869-872, **1988**
- [100]S.Tsuneyuki, Y.Matsui, H.Aoki, M.Tsukada, *Nature*, 339, 209-211, **1989**
- [101]S.Tsuneyuki, H.Aoki, M.Tsukada, *Phys. Rev. Lett.*, 64, 776-779, **1990**
- [102]J. Berak, *Rocz. Chem.*, 32 [1], 17-22, **1958**
- [103]G. Troemel and W. Fix, *Arch. Eisenhuettenwes.*, 32 [4], 209-212, **1961**
- [104]W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3841, **1932**
- [105]E.Kordes and R. Nieder, *Glastech. Ber.*, 41, 41, **1968**
- [106]D.Stachel, A.Schope and W.Gatz, *Silicattechnik*, 35, 172, **1984**
- [107]M.A.Tindiyala and W.R.Ott, *Amer.Ceram.Soc.Bull.*, 57, 432, **1978**
- [108]S.W.Martin, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 74, 1767, **1991**
- [109]R.K.Brow, C.A.Click, T.M.Alam, *J.Non-Cryst. Solids*, 274, 9-16, **2000**
- [110]F.Liebau, edited by M.O'Keefe, A.Novrotsky, "Structure and Bonding in Crystals II", Academic, New York, vol. 197, p.232, **1981**
- [111]U.Selvaraj, K.J.Rao, *J.Non-Crystal.Solids*, 104, 300, **1988**
- [112]S.Chakraborty, A.Paul, *J.Mater.Sci.Lett.*, 8, 1358, **1989**
- [113]U.Hoppe, G.Walter, R.Kranold, D.Stachel, A.Barz, *J.Non-Cryst.Solids*, 195, 138, **1996**

- [114]U.Hoppe, D.Stachel&D.Beyer, *Physica Scripta*, T57, 122, **1992**
- [115]U.Hoppe, R.Kranold&D.Stachel, *Phosphorous Res.Bull.*, 10, 546, **1999**
- [116]G.Walter, U.Hoppe, T.Baade, R.Kranold&D.Stachel, *J.Non-Cryst.Solids*, 217, 299, **1997**
- [117]D.Stachel, H.Paulus, C.Ginther and H.Fuess, *Z.Kristallogr.*, 199, 275, **1992**
- [118]O.V.Yakubovich, O.V.Dimitrova and A.I.Vichevich, *Kristallografia*, 38, 77, **1993**
- [119]C.BizDiSille, D.Stachel, Svoboda and H.Fuess, *Z.Kristallogr.*, 203, 282, **1993**
- [120]I.Tordjman, M.Bagieu-Beucher and R.Zilber, *Z.Kristallogr.*, 140, 145, **1974**
- [121]E.Schultz and F.Liebau, *Z.Kristallogr.*, 154, 115, **1981**
- [122]H.Van der Meer, *Acta Crystallogr.*, B32, 2423, 1976
- [123]K.R.Albrund, R.Attig, J.Feener, J.P.Jeser and D.Mootz, *Mater. Res. Bull.*, 9, 129, **1974**
- [124]R.K.Brow, D.R.Tallant,J.J.Hudgens, S.W.Martin, *J. Non-Crystal. Solids*, 117, 221, **1994**
- [125]J.J.Hudgens, S.W.Martin, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 76, 1691, **1993**
- [126]K.Meyer, *Phys.Chem.Glasses*, 42, 79-87, **2001**
- [127]J.J. Koo et al., *J.Non-Crystal.Solids*, 212, 173-179, **1997**
- [128]R.K.Brow, D.R.Tallant, S.T.Myers, C.C.Phifer, *J.Non-Cryst.Solids*, 191, 45-55, **1995**
- [129]J.E.Pemberton, L.Latifzadeh, J.P.Fletcher, S.H.Risbud, *Chem.Mater.*, 3, 195-200, **1991**
- [130]M.Tatsumisago et al., *Phys.Chem.Glasses*, 29, 63-66, **1988**
- [131]G.L.Saout et al., *J.Raman Spectr.* 33, 740-746, **2002**
- [132]J.J.Hudgens et al., *J. Non-Crystal Solids*, 223, 21-31, **1988**
- [133]S.Bruni, F.Cariati, D.Narducci, *Vibrational Spectroscopy*, 7, 119-173, **1994**
- [134]G.B.Rouse Jr., P.J.Miller, W.M.Risen, *J.Non-Cryst.Solids*, 28, 193, **1978**
- [135]R.D.Shannon, *Acta Crystallographica*, A32, 751-767, **1976**
- [136]M.Harcharras, A. Ennaciri, A. Rulmont, B. Gilbert, *Spectrochimica Acta Part A*, 53, 345-352, **1997**
- [137]P.Y.Shih, S.W.Yung, T.S.Chin, *J.Non-Crystal.Solids*, 244, 211-222, **1999**
- [138]Y.M.Moustafa, K.El-Egili, *J.Non-Crystal.Solids*, 240, 144-153, **1998**
- [139]K.Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of Inorganic and coordination compounds*, John Wiley & Sons: New York, 138, **1986**
- [140]K.W.F.Kohlrausch, *Der Smekal-Raman-Effekt Ergänzungsband, 1931-1937*, J. Springer: Berlin, **1938**
- [141]E.Steger, K.Z. Herzog, *Anorg. Allg. Chem.*, 331, 169, **1964**
- [142]W.J. Ray Jr., J.W. Burgner II, H.Deng, R.Callender, *Biochemistry* 1993, 32, **1977**
- [143]D.M.Adams, I.R.Gardner, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1505, **1974**
- [144]H.Poulet, J.P.Mathieu, Gordon and Breach: New York, **1976**
- [145]P.N.de Aza, F.Guitian, and C.Santos, S.de Aza, R.Cusco' and L.Artus, *Chem. Mater.*, 9, 916-922, **1997**

- [146]G.R.Sauer, W.B.Zunic, J.R.Durig, R.E.Wuthier, *Calcif. Tissue Int.*, 54, 414–420, **1994**
- [147]H.Tsuda, J.Arends, *J.Dent Res.*, 72, 1609–1613, **1993**
- [148]D.C.O’Shea, M.L.Bartlett, R.A.Young. *Arch Oral Biol.*, 19, 995-1006, **1974**
- [149]W.P.Griffith, *J Chem Soc.*, (A), 286–291, **1970**
- [150]S.Koutsopoulos, *J. Biomed. Mater. Res.*, 62, 600, **2002**
- [151]T.Nakamura, T.Yamamuro, S.Higashi, T.Kokubo, S.Ito, *J.Biomed.Mater.Res.*, 19, 685 **1985**
- [152]H.Hosono, Z.Zhang, Y.Abe, *J.Am.Ceram.Soc.*, 72, 1587, **1989**
- [153]K.Suzuya, D.L.Price, C.K.Loong, S.Kohara, *J.Phys.Chem.Solids*, 60, 1457, **1999**
- [154]T.Okura, K.Yamashita, T.Kanazawa, *Phys.Chem.Glasses*, 29, 13, **1988**
- [155]F.Fayon, D.Massiot, K.Suzuya, D.L.Price, *J.Non-Cryst.Solids*, 283, 88–94, **2001**
- [156]J.Zarzycki, F.Naudin, *Phys.Chem.Glasses*, 8, 11–18, **1967**
- [157]H.Hosono, Z.Zhang, Y.Abe, *J.Am.Ceram.Soc.*, 72, 1587, **1989**
- [158]T.Kanazawa, *J.Non-Cryst.Solids*, 52, 187, **1982**
- [159]R.Dovesi, V.R.Saunders, C.Roetti: CRYSTAL92 Users Manual Universita` di Torino, Torino, **1993**  
R.Dovesi, V.R.Saunders, C.Roetti: CRYSTAL Accelrys Inc., Materials Studio CASTEP, San Diego, Accelrys Inc., **2001**
- [160]V.Milman, B.Winkler, J.A.White, C.J.Pickard, M.C.Payne, E.V.Akhmatskaya, R.H.Nobes, *Int. J. Quantum. Chem.*, 77, 895, **2000**
- [161]G.Berthet, J.C.Joubert, E.F.Bertaut, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, 136, 98, **1972**
- [162]S.Jaulmes, A.Elfakir, M.Quarton, F.Brunet, C.Chopin, *J.Solid State Chem.*, 129, 341, **1997**
- [163]A.G.Nord, P.Kierkegaard, *Acta Chem. Scandin.*, 22, 1466, **1968**
- [164]K.Lukaszewicz, *Roczniki Chemii*, 35, 31, **1961**
- [165]C.Calvo, *Can. J. Chem.*, 43, 1139, **1965**
- [166]A.G.Nord, K.B.Lindberg, *Acta Chem. Scandin*, Ser A, 29, **1975**
- [167]P.Roux, D.Louer, G.Bonel, *Phase Transition*, 38, 127, **1992**
- [168]S.Boudin, A.Grandin, M.M.Borel, A.Leclaire, B.Raveau, *Acta Crystallogr.*, Sect. C, 49, 2062, **1993**
- [169]W.Rothammel, H.Burzlaff, R.Specht, *Acta Crystallogr.*, Sec. C, 45, 551, **1989**
- [170]M.Schneider, K.H.Jost, P.Leibnitz, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 527, 99, **1985**
- [171]J.J.Liang, R.T.Cygan, T.M.Alam, *J.Non-Cryst.Solids*, 263, 167, **2000**
- [172]B.C.Tischendorf, T.M.Alam, R.T.Cygan, J.U.Otaigbe, *J.Non-Cryst.Solids*, 316, 261-272, **2003**
- [173]B.Dickens, W.E.Brown, *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 16, 79, **1971**



- [174]J.D.Gale, Program GULP (General Utility Lattice Program) Royal Institution of Great Britain/Imperial College, **1992**
- [175]E.Kordes, W.Vogel, R.Feterowsky, *Z.Elektrochem.*, 57, 282, **1953**
- [176]U.Hoppe, G.Walter, D.Stachel, A.C.Hannon, *Z.Naturforsch.*, 50a, 684, **1995**
- [177]G.Walter, J.Vogel, U.Hoppe, P.Hartmann, *J.Non-Cryst.Solids*, 296, 212, **2001**
- [178]S.Toyoda, S.Fujino, K.Morinaga, *J.Non-Cryst.Solids*, 321, **2003**
- [179]R.K.Sistla, M.Seshasayee, *J.Non-Cryst.Solids*, 349, 22-29, **2004**
- [180]G.G.Boiko, N.S.Andreev, A.V.Parkachev, *J.Non-Cryst.Solids*, 238, 175-182, **1998**
- [181]R.G.Frieser, “*Electrocomponent Science and Technology*”, edited by Gordon & Breach, Vol. 2, p. 163, New York, **1975**
- [182]J.F.Ducel, J.J.Videau, *Mater. Lett.*, 13, 271, **1992**
- [183]J.J.Videau, J.F.Ducel, M.Couzi, *Phys.Chem.Glasses*, 35 (6), 253, **1994**
- [184]N.H.Youssef, M.S.Belkhiria, J.J.Videau, M.B.Amara, *Materials Letters*, 44, 269-274, **2000**
- [185]N.H.Ray, *J.Non-Cryst.Solids*, 15, 423, **1974**
- [186]Y.H.Yun, P.J.Bray, *J.Non-Cryst.Solids*, 30, 45, **1978**
- [187]M.Villa, K.R.Carduner, G.Chiodelli, *J.Solid State Chem.*, 69, 19, **1987**
- [188]M.Villa, M.Scagliotti, G.Chiodelli, *J.Non-Cryst.Solids*, 94, 101, **1987**
- [189]F.Tian, L.Pan, *J.Non-Cryst.Solids*, 112, 142, **1989**
- [190]Y.Jin, X.Chen, X.Huang, *J.Non-Cryst.Solids*, 112, 147, **1989**
- [191]J.F.Ducel, J.J.Videau, K.S.Such, J.Senegas, *Phys.Chem.Glasses*, 35 (1), 10, **1994**
- [192]M.A.Karakassides, A.Saranti, I.Koutselas, *J.Non-Cryst.Solids*, 347, 69, **2004**
- [193]L.Koudelka, P.Mosner, *J.Non-Cryst.Solids*, 293, 635, **2001**
- [194]M.Villa, M.Scagliotti, G.Chiodelli, *J.Non-Cryst.Solids*, 94, 101, **1987**
- [195]P.N.de Aza, C.Santos, A.Pazo, S.de Aza, R.Cusco, L.Artus, *Chem.Mater.*, 9, 912, **1997**
- [196]G.D.Chryssikos, M.S.Bitsis, J.A.Kapoutsis, E.I.Kamitsos, *J.Non-Cryst.Solids*, 217, 278 **1997**
- [197]E.I.Kamitsos, M.A.Karakassides, *Phys.Chem.Glass.*, 30, 19, **1989**
- [198]E.I.Kamitsos, M.A.Karakassides, G.D.Chryssikos, *Phys.Chem.Glass.*, 28, 203, **1987**
- [199]E.I.Kamitsos, A.P.Patsis, M.A.Karakassides, G.D.Chryssikos, *J.Non-Cryst.Solids*, 126, 52, **1992**
- [200]E.I.Kamitsos, M.A.Karakassides, G.D.Chryssikos, *J.Phys.Chem.*, 91, 1073, **1987**
- [201]G.D.Chryssikos, E.I.Kamitsos, M.A.Karakassides, *Phys.Chem.Glass.*, 31, 109, **1990**
- [202]P.Y. Shih, J.Y. Ding, S.Y. Lee, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 391–396.
- [203]K.Meyer, *J.Non-Cryst.Solids*, 209, 227 **1997**
- [204]A.M.Efimov, *J.Non-Cryst.Solids*, 209, 209, **1997**
- [205]Y.AiHua, W.DePing, F.Qiang, H.WenHai and M.N.Rahaman, *Chinese Science Bulletin* 52, 272-276, **2007**

- [206]R.C.Ropp, Inorganic polymeric glasses: “*Studies In Inorganic Chemistry*”, 15, 132 **1992**
- [207]Y.W.Gu, K.A.Khor, P.Cheang, *Biomaterials*, **2003**
- [208]H.M.Kim, F.Miyaji, T.Kokubo, M.Kobayashi, T.Nakamura, *Bull Chem. Soc., Japan*, 69, 2387–94, **1996**
- [209]K.Ohura, T.Yamamuro, T.Nakamura, T.Kokubo, Y.Ebisawa, Y.Kotoura, M.Oka, *J. Biomed. Mater. Res.*, 25, 357–65, **1991**
- [210]C.Ohtsuki, T.Kokubo, T.Yamamuro, *J.Non-Cryst.Solids*, 143, 84–92, **1992**
- [211]R.Z.LeGeros, “Crystallography studies of the carbonate substitution in the apatite structure”, *Thesis*, University of New York, **1967**
- [212]R.Legros, N.Balmain and G.Bonel, *J.Chem.Res.*, S, 8–9, **1986**
- [213]J.C.Elliott, D.W.Holcomb and R.A.Young, *Calcif. Tissue Int.*, 37, 372–375, **1985**
- [214]C.Calvo, R.Faggiani, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 714, **1974**
- [215]C.Calvo, R.Faggiani, N.Krishnamachari, *Acta Crystallogr.*, B31, 188, **1975**
- [216]A.Ito, H.Aoki, M.Akao, N.Miura, R.Otsuka, S.Tsutsumi, *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 96 (3), 305 **1988**
- [217]A.Ito, H.Aoki, M.Akao, N.Miura, R.Otsuka, S.Tsutsumi, *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 96 (6), 707 **1988**
- [218]R.Ternane, M.Th.Cohen-Adad, G.Boulon, P.Florian, D.Massiot, M.Trabelsi-Ayedi, N.Kbir-Arighuib, *Solid State Ionics*, 160, 183– 195, **2003**
- [219]R.Ternane, M.Th.Cohen-Adad, G.Panczer, C.Goutaudier, N.Kbir-Arighuib, M.Trabelsi-Ayedi, P.Florian, D.Massiot, *Journal of Alloys and Compounds*, 333, 62–71, **2002**
- [220]G.Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, NJ, **1964**
- [221]J.C.Elliott, “*Studies in inorganic chemistry, 18 structure and chemistry of apatites and other calcium orthophosphates*”, Elsevier, **1994**
- [222]J.H.Brekke, J.M.Toth, E.Vogelin, N.F.Jones, *Bioceramics* 11, 57–62, **1998**
- [223]P.Ducheyne, Q.Qiu, *Biomaterials*, 20, 2287–303, **1999**
- [224]P.Langer, *Tissue Eng. Mol. Ther.*, 1, 12–5, **2000**
- [225]T.Cate, *Oral histology*, 6<sup>th</sup> edition, edited by Mosby Co., **2003**
- [226]J.M.Berg, J.L.Tymoczko, L.Stryer, *Biochimica*, Bologna, Zanichelli, **2003**
- [227]D.L.Nelson, *Principi di Biochimica di Lehninger*, Bologna, Zanichelli, **2002**
- [228]R.H.Tullberg, G.Jundt, *Histochem. Cell Biol.*, 112, 271–6, **1999**
- [229]I.A.Silver, J.Deas, M.Erecinska, *Biomaterials*, 22, 175–85, **2001**
- [230]M.Bosetti, L.Zanardi, L.L. Hench, M.Cannas, *J. Biomater. Res.*, 1, 89–95, **2003**
- [231]W.C.Vrouwenvelder, C.G.Groot, K.deGroot, *Biomaterials*, 13, 382–92, **1992**
- [232]L.A.Cuervo, J.C.Pita, D.S.Howell, *Calcif. Tissue Res.*, 7, 220–31, **1971**
- [233]Γ.Βογιατζής, Σ.Γιαννόπουλος, Δ.Παπαθεοδώρου, *Στοιχεία φασματοσκοπίας Raman*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών
- [234]H.D Young, *Πανεπιστημιακή Φυσική*, τόμος Β’, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα **1994**

**ΛΙΣΤΑ ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ**  
**ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ**

- (1) Bioactivity performance of glasses in the system CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
**In preparation**
- (2) Formation of hydroxyapatite onto glasses of the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> system.  
D.U.Tulyaganov, S. Agathopoulos, P. Valerio, A. Balamurugan, **A.Saranti**, M.A.Karakassides,  
J.M.F.Ferreira.  
J.Mater.Sci.Mater.Med, (2009, submitted).
- (3) Rough bioglass films prepared by magnetron sputtering  
A.Slav, A.Ianculescu, C.Morosanu, **A.Saranti**, I.Koutselas, S. Agathopoulos, M.A.Karakassides.  
Key Eng.Mater., 361-363, [245-248], **2008**
- (3) Catalytic production of carbon nanotubes over Fe-Ni bimellic catalysts supported on MgO, T.  
Tsoufis, P.Xidas, L.Jankovic, D.Gournis, **A.Saranti**, T.Bakas, M.A.Karakassides  
Diamond&Related Mat., 16, [1], 155-160, **2007**
- (4) Structural analysis and devitrification of glasses based on the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
CaF<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additives, .Agathopoulos, D.U.Tulyaganov, S.Kannan, **A.Saranti**,  
M.A.Karakassides, J.M.F.Ferreira, J.Non-Cryst. Sol., 352, [4], 322-328, **2006**
- (5) Bioactive glasses in the system CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Preparation, structural study and in vitro  
evaluation, **A. Saranti**, I. Koutselas, M.A.Karakassides, J. Non-Cryst. Sol., 352, [5], 390-398,  
**2006**
- (6) Preparation and structural study of binary phosphate glasses with high Calcium and/or Magnesium  
content, **A.Saranti**, M.A.Karakassides and I.Koutselas, J. Non-Cryst. Sol., 347, [1-3], 69-79, **2004**

**ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ**

- (1) Rough bioglass films prepared by magnetron sputtering.  
A.Slav, A.Ianculescu, C.Morosanu, A.Saranti, I.Koutselas, S.Agathopoulos, M.A.Karakassides.  
20<sup>th</sup> International Symposium on Ceramics in Medicine “Bioceramics-20”, Οκτώβριος **2007**,  
Nantes, Γαλλία
- (2) Βιοενεργοί ύαλοι στο σύστημα CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Παρασκευή, δομική μελέτη και in vitro  
αξιολόγηση.  
**A. Σαράντη**, I. Κούτσελας και M.A. Καρακασίδης  
1<sup>η</sup> Διημερίδα Ελληνικής Εταιρίας Βιοϋλικών, Οκτώβριος **2006**, Αθήνα
- (3) Bioceramics in medical applications (in Greek).  
S.Agathopoulos, D.U.Tulyaganov, A. Saranti, M.A.Karakassides.  
**Invited Lecture**, 1<sup>st</sup> National Congress of the Hellenic Society of Biomechanics, Απρίλιος **2006**,  
Τρίκαλα

- (4) Βιοενεργοί ύαλοι στο σύστημα  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ : Παρασκευή, δομική μελέτη και in vitro αξιολόγηση.  
**A. Σαράντη**, I. Κούτσελας και M.A. Καρακασίδης  
 4<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, Δεκέμβριος **2005**, Πολεμικό μουσείο, Αθήνα
- (5) Bioactive glasses in the system  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ : Preparation, structural study and in vitro evaluation.  
M.A.Karakassides, **A. Saranti**, I. Koutselas and M.Louloudi  
 XIV International Materials Research Congress 2005, August **2005**, Cancun, Μεξικό
- (6) Σύνθεση και μελέτη υάλων χαμηλού Tg στο σύστημα  $\text{SnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$   
Τζιτζεκλής X., **Σαράντη A.**, Καρακασίδης M.A.  
 20<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως, Σεπτέμβριος **2004**, Ιωάννινα
- (7) Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων βιοενεργών υάλων και υαλοκεραμικών στο σύστημα  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$   
Πινκά Α., **Σαράντη A.**, Καρακασίδης M.A.  
 20<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως, Σεπτέμβριος **2004**, Ιωάννινα
- (8) Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων σύνθετων βιοϋλικών από πολυμερές PLLA και ινίδια υδροξυαπατίτη  
Κορδίστα Α., Δήμος Κ., **Σαράντη A.**, Μπέλτσιος Κ., Γουρνής Δ., Καρακασίδης M.A.  
 20<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως, Σεπτέμβριος **2004**, Ιωάννινα
- (9) Preparation structural and MD study of phosphate glasses with high magnesium content.  
**A. Saranti**, M.A.Karakassides and I. Koutselas  
 ΥΑΛΟΣ 2004, 7<sup>th</sup> ESG Conference on Glass Science and Technology, Απρίλιος **2004**, Αθήνα
- (10) Σύνθεση και δομική μελέτη αντίστροφων φωσφορικών υάλων με ασβέστιο  
**A. Σαράντη**, I. Κούτσελας και M.A. Καρακασίδης  
 19<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως, Σεπτέμβριος **2003**, Θεσσαλονίκη

## ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΣΕΜΙΝΑΡΙΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΗ

- (1) Παρακολούθηση σεμιναρίου και πρακτική εξάσκηση στον «in-vitro έλεγχο τοξικότητας και προσδιορισμού βιοσυμβατότητας και βιοενεργότητας βιοϋλικών με κυτταρική καλλιέργεια οστεοβλαστών» από την Δρ. Patricia Valerio, Πανεπιστήμιο Μαρμαρά, Κωνσταντινούπολη, Μάρτιος **2008**
- (2) Εκπαίδευση σε επικαλύψεις, με τη μέθοδο sputtering, στο Εθνικό Ινστιτούτο Φυσικής Υλικών, Magurele, Βουκουρέστι, Ιούνιος **2007**