**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ
LASER ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (CO₂) ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ
RAMAN ΔΙΚΤΥΑΚΩΝ ΔΟΜΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Διδακτορική Διατριβή
Υποβληθείσα στο
Τμήμα Χημικών Μηχανικών
του
Πανεπιστημίου Πατρών

Υπό του

ΑΓΓΕΛΟΥ Γ. ΚΑΛΑΜΠΟΥΝΙΑ

Φυσικού, Χημικού Μηχανικού

Για την απόκτηση του τίτλου του Διδάκτορα

Πάτρα, Οκτώβριος 2003

English title:

Development of new high temperature techniques using infrared laser heating for studying the behavior of network forming tetrahedral oxide and non-oxide glasses and melts with Raman spectroscopy.

Ελληνικός τίτλος:

Ανάπτυξη νέων τεχνικών υψηλής θερμοκρασίας για τη μελέτη της συμπεριφοράς των τετραεδρικών δικτύων οξυγονούχων και μη οξυγονούχων γυαλιών και τηγμάτων μέσω φασματοσκοπίας Raman χρησιμοποιώντας laser υπερύθρου ως θερμαντική πηγή

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΗΣ ΔΙΚΤΥΑΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΚΑΙ ΜΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ ΚΑΙ ΤΗΓΜΑΤΩΝ ΜΕΣΩ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN ΜΕ ΧΡΗΣΗ LASER ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΩΣ ΘΕΡΜΑΝΤΙΚΗ ΠΗΓΗ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ
LASER ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN
ΔΙΚΤΥΑΚΩΝ ΔΟΜΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

ΥΠΟ

ΚΑΛΑΜΠΟΥΝΙΑ ΑΓΓΕΛΟΥ ΤΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΥ

Εργαστήριο Φυσικοχημείας, Δομής και Δυναμικής Άμορφων Υλικών και Ρευστών
Τομέας Βασικών Επιστημών
Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Πολυτεχνική Σχολή
Πανεπιστήμιο Πατρών

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γ. Ν. ΠΑΠΑΘΕΟΔΩΡΟΥ

Καθηγητής, Πρόεδρος Εξεταστικής Επιτροπής

Π. ΚΟΥΤΣΟΥΚΟΣ

Καθηγητής, Παν. Πατρών

Σ. ΜΠΟΓΟΣΙΑΝ

Επ. Καθηγητής, Παν. Πατρών

Κ. ΓΑΛΙΩΤΗΣ

Καθηγητής, Παν. Πατρών

Σ. ΚΟΥΡΗΣ

Αν. Καθηγητής, Παν. Πατρών

Χ. ΚΟΝΤΟΓΙΑΝΝΗΣ

Αν. Καθηγητής, Παν. Πατρών

Β. ΜΑΥΡΑΤΖΑΣ

Αν. Καθηγητής, Παν. Πατρών

.....

στον Παναγιώτη και την Πατρούλα που
επιμένουν να με στηρίζουν

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών και του Ερευνητικού Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας (Ε.Ι.ΧΗ.Μ.Υ.Θ.), στο χρονικό διάστημα από τον Οκτώβριο του 1998 έως τον Οκτώβριο του 2003.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Γ. Ν. Παπαθεοδώρου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την εκπόνηση αυτής της διατριβής, για την επιστημονική καθοδήγηση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της και κυρίως για τη δυνατότητα που μου έδωσε να δω πράγματα στον επιστημονικό χώρο που δεν φανταζόμουν καν.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα υπόλοιπα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής καθηγητή κ. Π. Κουτσούκο και επίκουρο καθηγητή κ. Σ. Μπογοσιάν, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, καθηγητή κ. Κ. Γαλιώτη, αναπληρωτή καθηγητή κ. Σ. Κουρή, αναπληρωτή καθηγητή κ. Χ. Κοντογιάννη και αναπληρωτή καθηγητή κ. Β. Μαυρατζά για τη συμμετοχή τους στην επιτροπή καθώς και για το ενδιαφέρον τους. Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον ερευνητή Γ' κ. Σ. Ν. Γιαννόπουλο για τις πολύτιμες συζητήσεις και τις καθοδηγήσεις του σε θέματα σχετικά με το περιεχόμενο της παρούσας διατριβής καθώς και τον ερευνητή Β' κ. Γ. Βογιατζή για τη συνεργασία και βοήθεια του κατά το στήσιμο της πειραματικής διάταξης για τη λήψη φασμάτων Raman σε υψηλές θερμοκρασίες.

Θα ήταν παράλειψη αν δεν ευχαριστούσα τους τεχνικούς του Ε.Ι.ΧΗ.Μ.Υ.Θ. κ. Κώστα Λαμπρόπουλο και κ. Δημήτρη Τσεκούρα χωρίς τη βοήθεια των οποίων δεν θα ήταν

εφικτή η λειτουργία της πειραματικής διάταξης και τον υαλουργό κ. Θανάση Παναγιωτόπουλο, ο οποίος κατασκεύασε ένα πλήθος από γυάλινες συσκευές, απαραίτητες για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Ευχαριστώ ακόμα όλους τους συναδέλφους μεταπτυχιακούς φοιτητές για το φιλικό πνεύμα συνεργασίας που υπήρξε καθ' όλη τη διάρκεια της παραμονής και λειτουργίας μου στο εργαστήριο.

Σημαντική υπήρξε η υλικοτεχνική και η οικονομική υποστήριξη που μου παρείχε το Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας (Ε.Ι.ΧΗ.Μ.Υ.Θ.) για να επιβιώσω όλα αυτά τα χρόνια και να ολοκληρώσω αυτή τη διδακτορική διατριβή.

Κλείνοντας, ευχαριστώ και ευγνωμονώ την οικογένεια μου για την υπομονή, την ηθική και υλική στήριξη της σε ολόκληρη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Άγγελος Γ. Καλαμπούνιας

Πάτρα, Οκτώβριος 2003

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής έγινε προσπάθεια να μελετηθούν μέσω φασματοσκοπίας Raman τα δομικά και τα δυναμικά χαρακτηριστικά διαφόρων ανόργανων υγρών και γυαλιών σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Αναπτύχθηκαν μέθοδοι, με τις οποίες επιτεύχθηκε η φασματοσκοπική μελέτη υλικών υψηλής καθαρότητας σε θερμοκρασίες έως και 2000°C.

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα Raman διαφόρων γυαλιών και υγρών περιορίζονται σε θερμοκρασίες έως 1000°C λόγω διαφόρων πειραματικών δυσκολιών που παρουσιάζονται σε μετρήσεις δονητικής φασματοσκοπίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Η κυριότερη δυσκολία είναι η πολύ ισχυρή ακτινοβολία μέλανος σώματος, η οποία υπερκαλύπτει το ασθενές σήμα Raman μην επιτρέποντας από κάποιο σημείο και πέρα τη λήψη των φασμάτων. Προκειμένου να ξεπεραστούν οι πειραματικές δυσκολίες αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής ένα σύστημα Raman που συνδυάζει τις «τεχνικές ελλείψεως δοχείου» (“containerless techniques”) και τη χρήση ενός laser υπερύθρου (CO₂-laser) ως θερμαντική πηγή, επιτρέποντας τη λήψη φασμάτων για πρώτη φορά σε θερμοκρασίες έως και 2000°C. Οι «τεχνικές ελλείψεως δοχείου» χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, την «τεχνική αιώρησης» του δείγματος (“levitation technique”) όπου το υλικό αιωρείται υπό μορφή υγρής σταγόνας σε κατάλληλης γεωμετρίας ακροφύσιο με χρήση προωθητικού αερίου και την «τεχνική αυτοϋποστήριξης» του δείγματος (“self-support technique”) όπου το υγρό υποστηρίζεται από τη στερεά φάση του ίδιου υλικού. Το βασικότερο πλεονεκτήμα του συνδυασμού της φασματοσκοπίας Raman, των «τεχνικών ελλείψεως δοχείου» και της θέρμανσης με χρήση ενός laser υπερύθρου είναι ο σημαντικός περιορισμός της θερμικής εκπομπής, αφού απουσιάζει η ισχυρή θερμική εκπομπή του φούρνου, δίνοντας τη δυνατότητα μελέτης υψηλότηκτων υλικών αποφεύγοντας μολύνσεις, ετερογενή πυρηνοποίηση, αντιδράσεις

μεταξύ υλικών και δοχείων σε υψηλές θερμοκρασίες επιτρέποντας την εφαρμογή της επιθυμητής ατμόσφαιρας στο υπό εξέταση υλικό.

Μελετήθηκαν με δονητική φασματοσκοπία Raman μη-οξυγονούχες (ZnCl_2 , ZnBr_2 , $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$) και οξυγονούχες (SiO_2 , $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$, $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$) ενώσεις με ενδογενείς πειραματικές δυσκολίες, όπως πολύ υψηλά σημεία τήξης ($\sim 2000^\circ\text{C}$ για την περίπτωση των οξειδίων), υψηλή υγροσκοπικότητα, μεγάλες τάσεις ατμών κ.α. ξεπερνώντας τους διάφορους πειραματικούς περιορισμούς και πραγματοποιήθηκε προσπάθεια σύνδεσης ανάμεσα στο δομικό και δυναμικό χαρακτήρα τους λαμβάνοντας φάσματα Raman σε θερμοκρασιακό εύρος που περιλαμβάνει την κρυσταλλική, υαλώδη, υπέρψυκτη και υγρή κατάσταση.

Από τις πληροφορίες που λαμβάνονται για τα τοπικά πολύεδρα συναρμογής σε μικρής κλίμακας τάξη μέσω φασματοσκοπίας Raman γίνεται προσπάθεια να διασαφηνιστεί ο ρόλος των «τροποποιητών του δικτύου» (“network modifiers”) κατά την εισαγωγή τους σε υλικά με πλήρως πολυμερισμένες, τρισδιάστατες, δικτυακές τετραεδρικές δομές (“network formers”). Η δομή σε ενδιάμεσης κλίμακας τάξη (φάσμα Raman χαμηλών συχνοτήτων), η κορυφή Boson, η ημιελαστική κορυφή και χαρακτηριστικά όπως ο εύθραυστος/ισχυρός χαρακτήρας και η μη-εκθετική/εκθετική συμπεριφορά των υπό μελέτη υλικών προσδιορίστηκαν συναρτήσει της θερμοκρασίας και τα αποτελέσματα αναλύονται στα πλαίσια θεωρητικών και φαινομενολογικών μοντέλων που αφορούν την υαλώδη μετάβαση.

We present the Raman spectroscopic results concerning the structure and the dynamics of several inorganic melts and glasses in a broad temperature range. The development of pioneering methods appropriate for high temperature material research and their combination with Raman spectroscopy provided spectroscopic results of high-purity materials at temperatures up to 2000°C.

High-temperature Raman data are limited at temperatures below 1000°C due to several experimental difficulties concerning high-temperature vibrational measurements. The main difficulty is the intensive black body radiation, which overwhelms the weak Raman signal and consequently no spectrum can be recorded. In order to overcome the experimental difficulties, we developed a Raman setup, which combines the “containerless techniques” with the use of an infrared laser (CO₂-laser) as a heating source permitting the recording of Raman spectra at temperatures up to 2000°C. The “containerless techniques” are divided in two main categories. The “levitation technique”, where the liquid sample is levitated using a nozzle with the appropriate geometry and a supporting gas and the “self-support technique”, where the liquid sample is supported from the solid part of the same material. The main advantage of the Raman spectroscopy-containerless techniques-laser heating combination is the effective limitation of the black body radiation giving the opportunity to use the desirable atmosphere on the sample and study high-melting materials preventing contamination, heterogeneous nucleation, reactions between materials and containers at high temperatures.

We studied several non-oxide (ZnCl₂, ZnBr₂, xZnCl₂-(1-x)AlCl₃) and oxide (SiO₂, K₂Si₄O₉, xCaO-(1-x)SiO₂, xCaO-(1-x)Al₂O₃) systems with intrinsic experimental difficulties, such as high melting points (~2000°C), hygroscopic nature, high vapor pressures etc. We recorded Raman spectra in extensive temperature range covering the crystalline, the glassy, the supercooled and the molten state in order to elucidate the structure and the involved dynamics of these materials.

Information concerning the local coordination polyhedra in short range order have been used for clarifying the role of “network modifiers” inside the fully polymerized three-dimensional tetrahedral networks (“network formers”). The structure in medium range order (low-frequency Raman spectrum), the Boson peak, the Quasi-Elastic line and characteristics such as the fragile/strong character and the non-exponential/exponential behavior of these materials have been put under focus and the results are discussed in the framework of the current phenomenological status of the field.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος

Περίληψη

Εισαγωγή

Σκοπός της εργασίας – Εφαρμογές.....	1
Αναφορές.....	7

Κεφάλαιο 1: Οι καταστάσεις της ύλης

1.1. Σύγκριση των διαφόρων καταστάσεων της ύλης.....	8
1.2. Οι συναρτήσεις κατανομής.....	13
1.3. Τα τήγματα των αλάτων.....	18
1.3.1. Τα τήγματα των αλογονιδίων των μετάλλων.....	22
1.4. Τήγματα των οξειδίων.....	24
1.5. Υπέρψυκτα υγρά και γυαλιά.....	27
1.5.1. Η δομή των άμορφων υλικών.....	27
1.5.2. Η υαλώδης μετάβαση.....	29
1.5.3. Οι δυναμικές ιδιότητες των άμορφων υλικών – Δυναμική κοντά στο T_g	35
1.6. Αντιπαραβολή υγρών - γυαλιών.....	40
Αναφορές.....	45

Κεφάλαιο 2: Θεωρητική περιγραφή της φασματοσκοπίας

Raman

2.1.	Η αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης.....	48
2.2.	Φάσματα δόνησης (IR-Raman) – Το φαινόμενο Raman.....	55
2.2.1.	Η κλασσική περιγραφή του φαινομένου Raman και η θεωρία πολωσιμότητας δεσμού του Placzek.....	58
2.2.2.	Η κβαντομηχανική περιγραφή του φαινομένου Raman και η σχέση διασποράς των Kramers-Heisenberg-Dirac.....	61
2.2.3.	Τα φάσματα Raman συντονισμού και η προσέγγιση του Albrecht.....	64
2.2.4.	Λόγοι αποπόλωσης.....	67
2.3.	Μετατοπίσεις συχνότητας δόνησης με τη θερμοκρασία.....	71
	Αναφορές.....	74

Κεφάλαιο 3: Σκέδαση Raman από υλικά στις διάφορες

καταστάσεις της ύλης

3.1.	Σκέδαση Raman από κρυσταλλικά υλικά.....	76
3.2.	Σκέδαση Raman από ρευστά (αέρια και υγρά).....	78
3.3.	Εύρεση της δομής τηγμάτων αλάτων και οξειδίων με δονητική φασματοσκοπία Raman.....	82
3.4.	Σκέδαση Raman σε χαμηλές συχνότητες από υπέρψυκτα υγρά και γυαλιά.....	87
	Αναφορές.....	94

Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος – Χημικές ενώσεις

4.1.	Καθαρισμός, χειρισμός και διατήρηση των χημικών ενώσεων.....	96
4.2.	Παρασκευή δειγμάτων για τη λήψη φασμάτων Raman.....	104
4.2.1.	Μίγματα αλογονιδίων.....	104
4.2.2.	Μίγματα οξειδίων.....	106
4.2.2.1.	Μέθοδος παρασκευής μιγμάτων οξειδίων με χρήση υδρόψυκτης χάλκινης βάσης (Laser hearth melting technique).....	107
4.2.2.2.	Μέθοδος θερμικής κατεργασίας γέλης (Μέθοδος SOL-GEL).....	110
	Αναφορές.....	117

Κεφάλαιο 5: Πειραματικές διατάξεις – Φασματοσκοπικές τεχνικές σκέδασης

5.1.	Πειραματική διάταξη συμβατικού Raman.....	119
5.2.	Πειραματική διάταξη micro Raman.....	126
5.3.	Πειραματική διάταξη macro-Raman.....	132
5.4.	Πειραματική δονητική φασματοσκοπία σε υψηλές θερμοκρασίες.....	136
5.5.	Νέα πειραματική διάταξη Raman υψηλών θερμοκρασιών – «Τεχνικές χωρίς επαφή».....	141
5.5.1.	Ο συνδυασμός των τεχνικών «αιρούμενης σταγόνας» και «αυτοϋποστήριξης δείγματος» με τη φασματοσκοπία Raman.....	141
5.5.2.	CO ₂ lasers.....	148
5.5.3.	Μέτρηση της θερμοκρασίας.....	153
5.5.3.1.	Πυρομετρία (Pyrometry).....	153
5.5.3.2.	Φασματοσκοπική θερμοκρασία (Spectroscopic temperature).....	160
	Αναφορές.....	162

Κεφάλαιο 6:	Φασματοσκοπική μελέτη της δομής και της δυναμικής των συστημάτων ZnCl_2, ZnBr_2 και $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$ στην υαλώδη, υπέρψυκτη, υγρή και κρυσταλλική κατάσταση
6.1.	Τα συστήματα ZnCl_2 και ZnBr_2.....165
6.1.1.	Θερμοδυναμικές ιδιότητες και Φαινόμενα Μεταφοράς.....165
6.1.2.	Δομικές ιδιότητες.....166
6.1.2.1.	Δονήσεις.....166
6.1.2.2.	Μετρήσεις ηλεκτρονιακής απορρόφησης (Ligand field environments).....167
6.1.2.3.	Παράγοντες δομής167
6.1.3.	Πολυμορφισμός στη στερεά κατάσταση.....168
6.1.4.	Προσομοιώσεις με ηλεκτρονικό υπολογιστή.....171
6.1.5.	Δυναμικές ιδιότητες.....171
6.2.	Τα φάσματα των πολυκρυσταλλικών στερεών.....173
6.3.	Δονήσεις των γυαλιών και των τηγμάτων.....179
6.3.1.	Θερμοκρασιακή εξάρτιση των ανηγμένων ιστροπικών φασμάτων.....183
6.3.2.	Οι δονήσεις κάμψης των τετραέδρων “ ZnCl_2 ”.....198
6.3.3.	Περιγραφή της δομής του γυαλιού/τήγματος.....201
6.4.	Σύγκριση των φασμάτων του ιστροπικού, ανιστροπικού και του λόγου αποπόλωσης με τα αποτελέσματα προσομοίωσης σε υπολογιστή.....203

6.5.	Η περιοχή της κορυφής Boson.....	205
6.6.	Συμπεράσματα.....	211
6.7.	Το σύστημα $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$	213
6.8.	Υψηλής ενέργειας διεγέρσεις στο σύστημα $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$	214
6.9.	Χαμηλής ενέργειας διεγέρσεις στο σύστημα $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$	225
6.10.	Συμπεράσματα.....	234
	Αναφορές.....	236

Κεφάλαιο 7: Φασματοσκοπική μελέτη της δομής και της δυναμικής των συστημάτων SiO_2 , $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ και $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ στην υαλώδη, υπέρψυκτη, υγρή και κρυσταλλική κατάσταση

7.1.	Το σύστημα SiO_2	244
7.1.1.	Θερμοδυναμικές ιδιότητες.....	244
7.1.2.	Δομικές ιδιότητες.....	245
7.1.2.1.	Τρόποι δόνησης.....	245
7.1.2.2.	Ισοτοπική αντικατάσταση.....	246
7.1.2.3.	Παράγοντες δομής.....	246
7.1.3.	Κρυσταλλικός πολυμορφισμός του SiO_2	246
7.1.4.	Προσομοιώσεις με υπολογιστή.....	252
7.1.5.	Δυναμικές ιδιότητες.....	252
7.2.	Τροποποίηση της πειραματικής διάταξης για τη λήψη των φασμάτων του SiO_2	252
7.3.	Το φάσμα Raman του SiO_2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.....	255
7.4.	Τα φάσματα Raman του SiO_2 από την υαλώδη	

έως την υγρή κατάσταση.....	262
7.5. Σύγκριση των συστημάτων SiO_2 και ZnCl_2	269
7.6. Ανάλυση των φασμάτων Raman του SiO_2 σε χαμηλές συχνότητες-Περιοχή της κορυφής Boson.....	276
7.7. Συμπεράσματα.....	278
7.8. Το σύστημα $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ($0.2\text{K}_2\text{O}-0.8\text{SiO}_2$).....	280
7.9. Σύγκριση των φασμάτων Raman των SiO_2 και $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.....	282
7.10. Τα φάσματα Raman της ένωσης $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ από την υαλώδη έως και την υγρή κατάσταση.....	284
7.11. Ανάλυση των φασμάτων Raman της ένωσης $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ σε χαμηλές συχνότητες-Περιοχή της κορυφής Boson.....	290
7.12. Συμπεράσματα.....	292
7.13. Το δυαδικό σύστημα $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$	293
7.14. Σύνδεση δομικών-φυσικοχημικών ιδιοτήτων του συστήματος $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$	294
7.15. Συμπεράσματα.....	304
7.16. Το δυαδικό σύστημα $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$	305
7.17. Φασματοσκοπική μελέτη Raman συναρτήσει της θερμοκρασίας των κρυσταλλικών ενώσεων CaAl_2O_4 και $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	306
7.18. Συμπεράσματα.....	310
Αναφορές.....	312

Κεφάλαιο 8: Γενικά συμπεράσματα - Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες

8.1. Γενικά συμπεράσματα.....	319
8.2. Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες – εργασίες υπό εξέλιξη.....	322

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι Προσδιορισμός μοριακών δονήσεων μέσω θεωρίας ομάδων

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ Φωτογραφίες της πειραματικής διάταξης

Βιογραφικό σημείωμα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ - ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Στα πλαίσια της διατριβής αυτής αναπτύχθηκε ένα σύστημα Raman υψηλών θερμοκρασιών, χρησιμοποιώντας ως θερμαντική πηγή ένα CO₂-laser υπερύθρου, με στόχο να μελετηθούν η δομή και η δυναμική με φασματοσκοπία Raman ορατού τετραεδρικών ανόργανων υαλοποιήσιμων αλάτων και οξειδίων σε θερμοκρασίες έως και 2000°C. Η πειραματική διάταξη που αναπτύχθηκε για λήψη φασμάτων σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες, όπου δεν είναι εφικτή η χρήση συμβατικού οπτικού φούρνου, επιτρέπει να ξεπεραστούν δυσκολίες κατά την καταγραφή φασμάτων Raman σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω του ασθενούς σήματος Raman σε σχέση με την ισχυρή και συνεχή ακτινοβολία μέλανος σώματος (θερμική εκπομπή). Με χρήση αυτού του συστήματος Raman υψηλών θερμοκρασιών μελετήθηκαν κυρίως οξείδια με υψηλά σημεία τήξεως. Στο πρώτο μέρος της διατριβής παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη φασματοσκοπική μελέτη Raman για τα άλατα ZnCl₂, ZnBr₂ και για το δυαδικό σύστημα xZnCl₂-(1-x)AlCl₃ σε όλο το εύρος των συστάσεων και θερμοκρασιών που περιλαμβάνει την κρυσταλλική, υαλώδη, υπέρψυκτη και υγρή κατάσταση. Στο δεύτερο μέρος της διατριβής

παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη φασματοσκοπική μελέτη Raman για τα συστήματα SiO_2 , $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, τα δυαδικά πυριτικά οξείδια $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ και τα δυαδικά οξείδια με αλουμίνιο $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ σε ευρύ φάσμα συστάσεων και θερμοκρασιών που περιλαμβάνει την κρυσταλλική, υαλώδη, υπέρψυκτη και υγρή κατάσταση. Η εργασία αυτή εντάσσεται στο πλαίσιο μιας ευρύτερης ομάδας εργασιών που στόχο έχουν τη μελέτη της δομής και της δυναμικής της υγρής και υαλώδους κατάστασης της ύλης.

Το ενδιαφέρον τέτοιου είδους μελετών πηγάζει από τις πολλές και σημαντικές εφαρμογές τους. Τα τήγματα των αλάτων από φυσικοχημική άποψη ανήκουν σε μια κατηγορία υγρών με μακροσκοπικές και μικροσκοπικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτών των άλλων μοριακών/ατομικών υγρών. Μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελούνται από θετικά και αρνητικά ιόντα, τα οποία αλληλεπιδρούν μέσω ισχυρών απωστικών ή ελκτικών δυναμικών Coulomb μακράς εμβέλειας. Τα τελευταία 50 χρόνια, πειραματικές και θεωρητικές εργασίες απέδειξαν, με εξαίρεση ορισμένων περιπτώσεων, ότι τα τήγματα των αλάτων παρουσιάζουν ιδιαίτερη συμπεριφορά, η οποία κάνει πιο πολύπλοκη την κατανόηση της μορφολογίας τους.

Η πολωσιμότητα των ιόντων που συναποτελούν το τήγμα δημιουργεί τη σκέδαση του φωτός, λόγω διακυμάνσεων του ηλεκτροστατικού πεδίου γύρω από το ιόν ή/και αλλαγές στην πολωσιμότητα λόγω της δημιουργίας δεσμών στο τήγμα κατά το σχηματισμό συμπλόκων ιόντων.

Τα αλογονίδια των μετάλλων κατέχουν ιδιαίτερη θέση μέσα στο πλήθος των τηγμάτων των αλάτων, γεγονός που φαίνεται από το ότι έχουν μελετηθεί εκτενώς με διάφορες φυσικοχημικές τεχνικές, όπως επίσης και από το μεγάλο αριθμό των δημοσιευμένων εργασιών σχετικά με αυτά. Υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με θερμοδυναμικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες των τηγμάτων των αλογονιδίων στην καθαρή τους μορφή καθώς και σε μίγματα [1,2]. Οι δομικές τους ιδιότητες έχουν μελετηθεί με

περίθλαση νετρονίων [3 και λοιπές αναφορές εντός], με ακτίνες-X [4] καθώς και με δονητική φασματοσκοπία [5 και λοιπές αναφορές εντός, 6, 7].

Το αυξημένο ερευνητικό ενδιαφέρον για τα συστήματα αυτά οφείλεται κυρίως σε δύο λόγους. Ο πρώτος λόγος είναι ότι είναι σημαντικά για διαδικασίες, όπως η παραγωγή μετάλλων (π.χ. Al, Mg) που λαμβάνουν χώρα σε βιομηχανικό επίπεδο χρησιμοποιώντας λουτρά τηγμάτων καθώς και η ηλεκτρόλυση με τα εν λόγω συστήματα. Προκειμένου να βελτιστοποιηθούν αυτές οι βιομηχανικές διεργασίες απαιτείται η πληρέστερη δυνατή γνώση των φυσικών ιδιοτήτων καθώς και της χημείας των τηγμάτων που θα χρησιμοποιηθούν. Ο δεύτερος λόγος είναι ότι η πληθώρα των διαθέσιμων αλογονιδίων των μετάλλων, ξεκινώντας από τα μονοσθενή και καταλήγοντας στα πεντασθενή, επιτρέπει συστηματική έρευνα. Συνιστώσες σαν την πολωσιμότητα και το μέγεθος του ανιόντος και του κατιόντος μπορούν να μεταβληθούν και να μελετηθεί το αποτέλεσμα της επιφερόμενης μεταβολής σε κάποια συγκεκριμένη ιδιότητα, κάνοντας τελικά πληρέστερη τη γενικότερη γνώση γύρω από την τηγμένη κατάσταση της ύλης.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν όμως και τα τήγματα των οξειδίων, και ειδικότερα τα πυριτικά, τα οποία είναι βασικά συστατικά σε όλες σχεδόν τις διαδικασίες στο εσωτερικό της γης. Από γεωλογική σκοπιά, αυτά τα τήγματα παίζουν καθοριστικό ρόλο στη χημική και θερμική εξέλιξη της γης [8]. Η παρουσία της υγρής πυριτικής φάσης έχει διαδραματίσει πιθανότατα καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό και την εξέλιξη της γης στη σημερινή της μορφή. Εκτός από τα τήγματα που εμφανίζονται στην επιφάνεια της γης, τα οποία μπορούν να μελετηθούν άμεσα κατά τη διάρκεια ηφαιστειακών εκρήξεων, το μάγμα μπορεί να δημιουργηθεί με πλήρη ή μερική τήξη στο εσωτερικό της γης και ο μόνος τρόπος να μελετηθεί είναι έμμεσα, για παράδειγμα μέσω των σεισμικών παρατηρήσεων. Για αυτό το λόγο, είναι επιτακτική η ανάγκη να πραγματοποιούνται πειράματα εργαστηριακής κλίμακας προκειμένου να κατανοηθούν οι ιδιότητες του φυσικού ή τεχνητού μάγματος σε ευρύ φάσμα

συστάσεων με αποτέλεσμα να εξαχθούν συμπεράσματα για τη συμπεριφορά των τηγμάτων στο εσωτερικό της γης. Εκεί έγκειται και το αυξημένο ενδιαφέρον για την κατανόηση των διαδικασιών που οδηγούν σε ιξώδη ροή, φαινόμενα μεταφοράς και συμπύκνωσης των τηγμάτων των οξειδίων υπό καθορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας παρόμοιες με αυτές που επικρατούν στον εσωτερικό φλοιό της γης και στο μανδύα. Διαθέτοντας αυτό το επίπεδο κατανόησης, είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη συμπεριφορά των φυσικών συστημάτων, ξεκινώντας από εργαστηριακή κλίμακα.

Εκτός από τη γεωλογική σημασία της έρευνας των οξειδίων στην υγρή φάση, σημαντική είναι και η τεχνολογική σημασία τους σαν υαλώδη υλικά. Τα πρώτα οξυγονούχα γυαλιά δημιουργήθηκαν από την απότομη ψύξη γήινης λάβας και δημιουργήθηκαν έτσι τα φυσικά γυαλιά, όπως ο οψείδιος (obsidian). Τα πρώτα τεχνητά γυαλιά οξειδίων παράχθηκαν πριν από 4000 χρόνια περίπου σε φούρνους της αρχαίας Αιγύπτου. Λόγω της περιεκτικότητας τους σε χαλκό και σε σίδηρο, τα πρώτα γυαλιά χρησιμοποιούνταν σαν κοσμήματα λόγω των εντυπωσιακών χρωματισμών τους [9]. Η ευρεία χρήση των οξυγονούχων γυαλιών στο σύγχρονο κόσμο είναι αυτονόητη και οφθαλμοφανής σε κάθε βήμα. Ιδιότητες όπως η διαπερατότητα, η λάμψη και η αντοχή είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τα οξυγονούχα γυαλιά. Αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένες από τις εφαρμογές τους. Χρησιμοποιούνται σαν δοχεία, χωνευτήρια, παράθυρα, φωτιστικά, μονωτικά, ίνες, χειροποίητα αντικείμενα και λοιπά. Αξίζει να σημειωθεί ότι το 99% του συνολικά παραγόμενου γυαλιού για διάφορες χρήσεις είναι οξείδια [10].

Η παρούσα διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει τις εξής ενότητες:

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια εκτενής εισαγωγή σχετικά με την τηγμένη κατάσταση της ύλης. Καθορίζεται το στίγμα των τηγμάτων των αλάτων και των οξειδίων γενικότερα και γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στα αλογονίδια των μετάλλων. Αναφέρονται τα βασικά χαρακτηριστικά της άμορφης κατάστασης της ύλης με έμφαση στην υαλώδη

μετάβαση και τις δυναμικές ιδιότητες των γυαλιών. Στο τέλος του κεφαλαίου αντιπαραβάλλεται η υγρή με την υαλώδη κατάσταση.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται θεωρητική περιγραφή της φασματοσκοπικής τεχνικής που χρησιμοποιήθηκε και παρουσιάζονται οι βασικές αρχές των φαινομένων. Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει μια γενική και σύντομη περιγραφή των δονητικών φασμάτων, τη θεωρία του φαινομένου Raman, την περιγραφή των μηχανισμών διέγερσης των φασμάτων Raman Συντονισμού και Συντονισμένου φθορισμού.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται η σκέδαση Raman από την κρυσταλλική, υαλώδη, υπέρψυκτη, υγρή και αέρια κατάσταση της ύλης.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των χημικών ενώσεων και του χειρισμού τους. Ακόμα αναφέρονται και λεπτομέρειες σχετικά με την τεχνική SOL-GEL (θερμική κατεργασία γέλης) και την τεχνική παρασκευής γυαλιών χωρίς τη χρήση χωνευτηρίων (τεχνική χωρίς επαφή).

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη των φασμάτων Raman και η κατασκευαστική λογική των οπτικών φούρνων που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των δειγμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες. Αναφέρονται οι βασικές αρχές της τεχνικής της αιωρούμενης σταγόνας και της τεχνικής αυτοϋποστήριξης του δείγματος και ο τρόπος με τον οποίο αυτές οι τεχνικές συνδυάζονται με τη φασματοσκοπία Raman. Ακολουθούν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά-προβλήματα της πειραματικής φασματοσκοπίας σε υψηλές θερμοκρασίες, λίγα στοιχεία σχετικά με τα CO₂ lasers και τέλος ο τρόπος μέτρησης της θερμοκρασίας κάθε πειράματος πυρομετρικά και φασματοσκοπικά.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη φασματοσκοπική μελέτη της δομής και της δυναμικής των καθαρών αλάτων ZnX₂ (X: Cl, Br) και του δυαδικού συστήματος xZnCl₂-(1-x)AlCl₃ σε θερμοκρασιακό εύρος που περιλαμβάνει την κρυσταλλική, υαλώδη, υπέρψυκτη και υγρή κατάσταση. Επιχειρείται μια

ποιοτική και ποσοτική ερμηνεία των φασμάτων δόνησης των συγκεκριμένων αλάτων και μέσω αυτής η διατύπωση κάποιων αρχικών υποθέσεων σχετικά με τη δομή και τη δυναμική των υλικών αυτών. Διατυπώνονται επίσης και τα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν σχετικά με τα εν λόγω συστήματα.

Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη φασματοσκοπική μελέτη της δομής και της δυναμικής του SiO_2 , των πυριτικών (silicates) $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ και των αλουμινικών (aluminates) $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ υαλοποιήσιμων συστημάτων στην κρυσταλλική, υαλώδη, υπέρψυκτη και υγρή κατάσταση. Διατυπώνονται τα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την προσθήκη τροποποιητή (αλκάλιο/αλκαλικής γαίας, network modifiers) στην τετραεδρική δικτυακή δομή των δημιουργών δικτύου (SiO_2 , Al_2O_3 , network formers).

Στο όγδοο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι προτάσεις και τα σχέδια για τις μελλοντικές εργασίες σχετικά με τα οξυγονούχα και μη-οξυγονούχα συστήματα που μελετήθηκαν καθώς και περιγραφή των εργασιών υπό εξέλιξη σε παρεμφερή συστήματα, όπως το δυαδικό $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] *“Proceedings on Molten Salts”* published by the Electrochemical Society Incomp., (1998) New York (Proc. **Vol. 98**).
- [2] *“Progress in Molten Salt Chemistry”*, Elsevier, New York (1972-2000).
- [3] J. E. Enderby, S. Biggin, in *“Advances in Molten Salt Chemistry”*, ed. G. Mamantov, Elsevier, New York (1983) **vol. 5**
- [4] G. W. Neilson, A. K. Adya *Annual Reports C: Royal Soc. Chem.*, **93**, (1987) 101.
- [5] H. M. Brooker, G. N. Papatheodorou, in *“Advances in Molten Salt Chemistry”*, ed. G. Mamantov, Elsevier, New York, (1983) **vol. 5**
- [6] G. N. Papatheodorou, in *“Comprehensive Treatise of Electrochemistry”*, ed. B. E. Conway, J. O’M. Bockris and E. Yeager, Plenum Press, New York, **vol. 5**, (1983), p. 399.
- [7] S. N. Yannopoulos and G. N. Papatheodorou, in *“Light Scattering From Molten Salts: Structure and Dynamics, Molten Salts: From Fundamentals to Applications”*, ed. M. Gaune-Escard, NATO Science Series, **Vol. 52**, pp. 47-106, Kluwer Academic Publishers, (2001).
- [8] E. Takahashi, *J. Geophys. Res.*, **95**, (1990), 15941.
- [9] W. Vogel, in *“Glass Chemistry”*, Springer-Verlag (1994).
- [10] A. K. Varshneya, in *“Fundamentals of Inorganic Glasses”*, Academic Press, (1994).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΟΙ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ

1.1. Σύγκριση των διαφόρων καταστάσεων της ύλης

Η στερεή, υγρή και αέρια κατάσταση της ύλης εμφανίζονται ως αποτέλεσμα του ανταγωνισμού μεταξύ της κινητικής ενέργειας των συστατικών σωματιδίων και της δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ τους.

Στην αέρια φάση, τα μόρια των αερίων έχουν μεγάλη μέση κινητική ενέργεια και ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Σε χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες, οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις είναι αμελητέες, τα αέρια συμπεριφέρονται σαν ιδανικά (προσέγγιση των ιδανικών αερίων) ικανοποιώντας τη γνωστή καταστατική εξίσωση. Η ιδανική προσέγγιση θεωρεί ότι τα μόρια του ιδανικού αερίου έχουν αμελητέο όγκο και βρίσκονται σε συνεχή, ανεξάρτητη, χαοτική θερμική κίνηση. Σε υψηλότερες πιέσεις, οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις καθίστανται σημαντικές και ισχύουν πιο σύνθετες καταστατικές εξισώσεις (π.χ. Viral, Van der Waals) για να περιγράψουν τις ιδιότητες των αερίων. Η στατιστική μηχανική επιτρέπει τον υπολογισμό της συνάρτησης κατανομής ενός αερίου και στη συνέχεια τον υπολογισμό θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και ιδιοτήτων μεταφοράς του εν λόγω αερίου.

Η κρυσταλλική φάση χαρακτηρίζεται από κανονικό, περιοδικό πλέγμα των δομικών μονάδων σε άπειρη έκταση και στις τρεις διαστάσεις. Σε ένα κρυσταλλικό στερεό, τα άτομα απέχουν μικρές αποστάσεις μεταξύ τους, εμφανίζουν μεγάλη ενέργεια αλληλεπίδρασης, αμελητέα μεταφορική ενέργεια και δονούνται σε τυχαίες διευθύνσεις γύρω από μία θέση ισορροπίας. Μέσω της κρυσταλλικής δομής είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειας και της συνάρτησης κατανομής των κρυσταλλικών στερεών. Τα κρυσταλλικά στερεά διαίρονται σε τέσσερις κατηγορίες (μοριακά, ιοντικά, ομοιοπολικά και μεταλλικά) με βάση τους διαφορετικούς μηχανισμούς δεσμών μεταξύ των ατόμων που τα αποτελούν.

Οι μοριακοί κρύσταλλοι αποτελούνται από διακριτά μόρια που συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς Van der Waals, οι οποίοι παραμορφώνουν ελάχιστα τη δομή των συστατικών μορίων σε σχέση με αυτή στην απομονωμένη κατάσταση. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις κρυστάλλων, όπου ο μοριακός δεσμός παίζει σημαντικό ρόλο, είναι τα κρυσταλλικά στερεά των ευγενών αερίων, των μορίων των αλογόνων καθώς και πολλών πολυμερών μακρομορίων, όπως π.χ. το πολυαιθυλένιο και το πολυβινυλοχλωρίδιο.

Οι ιοντικοί κρύσταλλοι αποτελούνται από θετικά και αρνητικά ιόντα που δημιουργούνται από τη σχεδόν πλήρη μετακίνηση των ηλεκτρονίων σθένους ενός ατόμου σε ένα άλλο άτομο. Ο ιοντικός κρύσταλλος συγκροτείται από τα συστατικά ιόντα, επειδή οι ελκτικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ των αντιθέτως φορτισμένων ιόντων υπερσχύουν των απωστικών μεταξύ των ομοίως φορτισμένων ιόντων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας αποτελεί το NaCl.

Στην περίπτωση των ομοιοπολικών κρυσταλλικών στερεών, τα συστατικά άτομα ή μόρια συγκρατούνται με ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι εμφανίζουν ισχυρά κατευθυντική φύση και παρουσιάζεται αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε συγκεκριμένες θέσεις μεταξύ των αποστάσεων των ατόμων. Χαρακτηριστική περίπτωση ομοιοπολικού κρυσταλλικού στερεού είναι το διαμάντι.

Οι κρύσταλλοι των μετάλλων αποτελούνται ουσιαστικά από κατιόντα μετάλλων και ηλεκτρόνια που κινούνται ελεύθερα μεταξύ των ιόντων χωρίς να συνδέονται σε κάποιο συγκεκριμένο άτομο. Στην πράξη, τα περισσότερα κρυσταλλικά στερεά έχουν δύο ή περισσότερους τύπους δεσμών.

Τα υγρά διαφέρουν από τα στερεά στο ότι δεν παρουσιάζουν περιοδική συμμετρία και ακαμψία, ενώ από τα αέρια στο ότι εμφανίζουν επιφανειακή τάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υπό ατμοσφαιρική πίεση. Αξίζει να σημειωθεί ότι στερεά χαρακτηρίζονται υλικά που παρουσιάζουν ιξώδες μεγαλύτερο των 10^{14} poise, ενώ τα περισσότερα υγρά έχουν, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τιμές ιξώδους 10^{-2} poise. Η απουσία ακαμψίας σε ένα υγρό σε μικροσκοπικό επίπεδο σημαίνει ότι οι δομικές μονάδες κινούνται πιο εύκολα από ότι σε ένα στερεό. Οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών σωματιδίων είναι σημαντικές, με αποτέλεσμα να έλκονται ισχυρά. Στα υγρά παρουσιάζονται ο μοριακός, ο ιοντικός, ο ομοιοπολικός, ο μεταλλικός και ο δεσμός υδρογόνου. Η θερμική κίνηση των δομικών ομάδων έχει ως αποτέλεσμα οι τελευταίες να μη διατηρούν συγκεκριμένες θέσεις. Η συνεχόμενη αλλαγή της δομής και η έλλειψη περιοδικής συμμετρίας των κρυσταλλικών στερεών δημιουργεί δυσκολίες στη μελέτη της υγρής κατάστασης. Είναι γνωστό ότι η δομή των υγρών μεταβάλλεται χρονικά σε τάξη ns. Άρα οι περιγραφές σχετικά με τη δομή αφορούν μία μέση κατάσταση δομής και όχι τις πολλές και διαφορετικές καταστάσεις στις οποίες μπορεί να τοποθετηθεί κάθε μόριο. Όμως, πολλές από τις ιδιότητες των υλικών, όπως η μέση ταχύτητα, η μέση απόσταση, η μέση ενέργεια και άλλες, εξαρτώνται από μέσες τιμές. Μέσω, λοιπόν, του υπολογισμού των μέσων τιμών είναι δυνατή η κατανόηση της σχέσης δομής και ιδιοτήτων στη υγρή κατάσταση.

Τα άμορφα υλικά χαρακτηρίζονται από έλλειψη συγκεκριμένης δομής και προτιμητέας κατεύθυνσης, χαρακτηριστικό των κρυσταλλικών υλικών. Στα τελευταία υπάρχει τάξη μεγάλης κλίμακας, περιοδική συμμετρία, και είναι δυνατή η πρόβλεψη

της θέσης και του είδους του σωματιδίου σε κάποιο σημείο του πλέγματος. Τα υαλώδη υλικά παράγονται μέσω ψύξης του τήγματος και επομένως εμφανίζουν το φαινόμενο της υαλώδους μεταβάσεως σε κάποια θερμοκρασία, γνωστή ως T_g , η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό. Τα κρυσταλλικά και υαλώδη υλικά εμφανίζουν ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά, όπως παρόμοιο ιξώδες, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Η έλλειψη όμως της κατευθυντικότητας σε ένα άμορφο υλικό το καθιστά ισότροπο όπως στην περίπτωση των υγρών και των αερίων, και εμφανίζει περιοδικότητα στην τοποθέτηση των ατόμων του έκτασης ορισμένων μόνο Å. Η κίνηση των δομικών ομάδων στα υαλώδη υλικά είναι περιορισμένη και οι ατομικές κινήσεις είναι σχετικά «παγωμένες» στο χώρο. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παρασκευής των γυαλιών είναι η απότομη ψύξη τήγματος και συχνά θεωρούνται ως «παγωμένα» υπέρψυκτα υγρά ή ως προέκταση της υγρής κατάστασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ενδιάμεση μορφή μεταξύ κρυσταλλικής και υαλώδους κατάστασης αποτελούν τα υαλώδη κεραμικά, τα οποία είναι μίγματα γυαλιού-κρυστάλλου (glass ceramics) με πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Τα υαλώδη υλικά εμφανίζουν όλους τους τύπους δεσμών, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.1., καθώς και συνδυασμούς αυτών. Στο Σχήμα 1.1. απεικονίζεται η ατομική διεύθυνση σε ένα κρυσταλλικό στερεό και στο αντίστοιχο άμορφο σύστημα.

Πίνακας 1.1. Είδη δεσμών που εμφανίζονται στα διάφορα γυαλιά.

Είδος δεσμού	Υαλώδες υλικό
Ομοιοπολικός	As_2Se_3 , B_2O_3 , Se
Ιοντικός	KNO_3 - $Ca(NO_3)_2$
Μεταλλικός	Zr-Cu, Ni-Nb
Van der Waals	orthoterphenyl
Υδρογόνου	Υδατικό διάλυμα LiCl

Σχήμα 1.1. Δισδιάστατη αναπαράσταση (a) μιας υποθετικής κρυσταλλικής ένωσης A_2O_3 και (b) της υαλώδους μορφής αυτής [1].

Οι υγροί κρύσταλλοι (liquid crystals) ή μεσοφάσεις (mesophase states) έχουν δομή ενδιάμεση μεταξύ κρυσταλλικής και υγρής κατάστασης. Αποτελούνται από μη σφαιρικά, επιμήκη οργανικά μόρια με πολικές ομάδες που εμφανίζουν ισχυρή τάση ευθυγράμμισης με τα γειτονικά τους μόρια. Είναι ισχυρά ανισότροποι και παρά το γεγονός ότι σε κάποια διεύθυνση παρουσιάζουν ουσιαστικά κρυσταλλική τάξη, σε κάποιες άλλες εμφανίζουν την αταξία της υγρής κατάστασης. Χαρακτηριστικό των υγρών κρυστάλλων είναι η εμφάνιση ιδιαίτερων οπτικών ιδιοτήτων.

Οι φαινομενικώς κρύσταλλοι (quasicrystals) αποτελούν ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ των κρυσταλλικών και άμορφων στερεών. Είναι δομικές καταστάσεις που χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη κρυσταλλογραφικώς απαγορευμένων αξόνων συμμετρίας περιστροφής (π.χ. 5ης, 8ης, 10ης τάξης) και από την απουσία μεταφορικής συμμετρίας. Στους κρυστάλλους αυτούς υπάρχει μεταφορική περιοδικότητα της δομής. Οι άξονες συμμετρίας περιστροφής που μπορεί να υπάρξουν σε έναν κρύσταλλο είναι πρώτης, δεύτερης, τρίτης, τέταρτης και

έκτης τάξης και αυτό οφείλεται στη διατήρηση του ανύσματος μεταφοράς κατά την παράλληλη μεταφορά. Οι κρύσταλλοι χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη μικρής, μεσαίας και μεγάλης κλίμακας τάξης. Κατά τη στερεοποίηση ενός υγρού, αν επιτραπεί η εμφάνιση στο στερεό αξόνων συμμετρίας περιστροφής 2ης, 3ης, 4ης ή 6ης τάξης, τότε οι νόμοι της μεταφορικής περιοδικότητας αυτόματα ακολουθούνται και σχηματίζεται ο κρύσταλλος. Αν όμως η διαδικασία αυτή οδηγήσει σε άξονες συμμετρίας περιστροφής άλλων τύπων, τότε αυτή η συμμετρία δεν μπορεί να συνυπάρξει με τη μεταφορική περιοδικότητα και παρουσιάζονται οι quasicrystals, οι οποίοι εμφανίζουν τάξη μεγάλης έκτασης, όχι όμως και περιοδικότητα του πλέγματος στις τρεις διαστάσεις. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα κράματα μετάλλων $Al_{45}Cr_7$, $Al_{12}Mo_1$ και άλλα.

1.2. Οι συναρτήσεις κατανομής

Η περιγραφή της τοπικής δομής στα υγρά γίνεται με χρήση των συναρτήσεων κατανομής. Για ένα υλικό στην αέρια, υγρή ή στερεά κατάσταση με μέση πυκνότητα αριθμού των ατόμων (number density of atoms) $\rho_0 = n/V$, όπου n ο αριθμός των ατόμων και V ο συνολικός όγκος, η πυκνότητα αριθμού των ατόμων σε απόσταση r από ένα άτομο δίνεται από τη σχέση $\rho_0 g(r)$. Η συνάρτηση $g(r)$, γνωστή ως συνάρτηση κατανομής ζεύγους (pair distribution function), είναι ο λόγος της πυκνότητας του αριθμού των ατόμων στη θέση r προς την ομογενή πυκνότητα ρ_0 . Ο όρος $\rho_0 g(r)dr$ εκφράζει την πιθανότητα, dp , εύρεσης ενός ατόμου στο dr , δηλ. σε απόσταση r από ένα αρχικό άτομο. Για ένα σύστημα σε αταξία (disordered system), η πυκνότητα αριθμού είναι κατά προσέγγιση ίση με την τιμή ρ_0 σε πολύ μεγάλες αποστάσεις από το αρχικό άτομο:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (1.1)$$

Λόγω της αυξημένης άπωσης μεταξύ των αλληλεπικαλυπτόμενων τροχιακών των ηλεκτρονίων δεν επιτρέπεται η στενή προσέγγιση μεταξύ των δύο ατόμων, και ισχύει:

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0 \quad (1.2)$$

Μία τυπική γραφική παράσταση της συνάρτησης $g(r)$ ως προς την ακτινική απόσταση r παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2.(a). Το πλάτος των ταλαντούμενων διακυμάνσεων πάνω και κάτω από την τιμή 1, δίνει άμεσα την υψηλότερη ή χαμηλότερη πυκνότητα σε απόσταση r .

Η συνάρτηση συσχέτισης ζεύγους $h(r)$ (pair correlation function) ορίζεται ως:

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (1.3)$$

Οι συναρτήσεις $g(r)$ και $h(r)$ παρέχουν τις ίδιες πληροφορίες.

Η ακτινική συνάρτηση κατανομής (radial distribution function, *RDF*) ορίζεται ως:

$$RDF = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (1.4)$$

και αποτελεί την ακτινική πυκνότητα των ατόμων σε απόσταση r από αρχικό άτομο A . Με τον όρο $4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr$ περιγράφεται η μέση κατανομή των σωματιδίων γύρω από ένα συγκεκριμένο σωματίδιο και για την περίπτωση σφαιρικών σωματιδίων, καθορίζει το μέσο όρο των σωματιδίων, τα οποία έχουν κέντρα που βρίσκονται μέσα σε σφαιρική στοιβάδα εσωτερικής ακτίνας r και πλάτους dr . Καθώς το r αυξάνει, ο αριθμός αυτός επίσης αυξάνει ανάλογα με το r^2 . Η γραφική παράσταση της *RDF* ως προς την απόσταση r φαίνεται στο Σχήμα 1.2.(b). Η επιφάνεια κάτω από μία κορυφή που εκφράζεται από το ολοκλήρωμα

$\int_{r_2}^{r_1} 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr$, όπου τα όρια r_1 και r_2 δηλώνουν τα όρια μιας κορυφής, δίνει τον αριθμό των γειτόνων ενός ατόμου A μεταξύ των r_1 και r_2 . Εάν η συγκεκριμένη κορυφή είναι η πρώτη, τότε η παραπάνω έκφραση παρέχει τον αριθμό συναρμογής του A. Με τον αριθμό συναρμογής και την απόσταση στην οποία εμφανίζεται το πρώτο μέγιστο καθορίζεται η τάξη μικρής κλίμακας (short-range order) [2].

(b)

Σχήμα

1.2.

Τυπικές

γραφικές παραστάσεις των συναρτήσεων (a) $g(r)$,

(b) RDF και (c)

$d(r)$ ως προς την ακτινική απόσταση r

Η διαφορική συνάρτηση συσχέτισης (differential correlation function, $d(r)$) ορίζεται ως:

$$d(r) = [4\pi r \rho_0 g(r) - 4\pi r \rho_0] \quad (1.5)$$

και τυπική γραφική παράσταση της συνάρτησης φαίνεται στο Σχήμα 1.2.(c).

Με τις συναρτήσεις κατανομής περιγράφεται η αμοιβαία σχέση μεταξύ των θέσεων των διαφόρων ατόμων και ο προσδιορισμός τους γίνεται έμμεσα από τα πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτινών X ή νετρονίων. Η σκεδαζόμενη ένταση σε ένα πείραμα περίθλασης καταγράφεται ως συνάρτηση του ανύσματος σκέδασης $Q = (4\pi \sin\theta)/\lambda$, όπου λ το μήκος κύματος των ακτινών X ή των νετρονίων και θ η σκεδαζόμενη γωνία. Στη συνέχεια ακολουθούν οι διαδικασίες της διόρθωσης και της κανονικοποίησης και λαμβάνεται η συναφής ένταση $I_{\text{coh}}(Q)$ ως συνάρτηση του Q , από την οποία προκύπτει ο συνολικός παράγοντας δομής $S(Q)$. Ο μετασχηματισμός Fourier του $S(Q)$ είναι απλά η διαφορική συνάρτηση συσχέτισης $d(r)$.

Τυπικές γραφικές παραστάσεις της συνάρτησης κατανομής ζεύγους $g(r)$ και το σχηματικό διάγραμμα των ατόμων για αέριο, υγρό, άμορφο και κρυσταλλικό στερεό φαίνονται στο Σχήμα 1.3. Στα κρυσταλλικά υλικά το κανονικό, περιοδικό πλέγμα των ατόμων σε άπειρη έκταση και στις τρεις διαστάσεις, αναπαρίσταται στη συνάρτηση $g(r)$ με κάθετες γραμμές, οι οποίες όμως αποκτούν πλάτος και εμφανίζονται ως οξείες κορυφές λόγω ύπαρξης θερμικών δονήσεων γύρω από τη θέση ισορροπίας και λόγω ατελειών του κρυστάλλου. Στα αέρια φάση, λόγω της έλλειψης θέσης ισορροπίας των ατόμων, τα οποία συγκρούονται και «εισχωρούν» το ένα στο άλλο μέχρι κάποια απόσταση, οδηγεί στη γρήγορη αύξηση της συνάρτησης $g(r)$ προς ενιαία τιμή, ανεξάρτητη από την απόσταση από το αρχικό άτομο. (Για μοντέλο άκαμπτης σφαίρας, η $g(r)$ θα ήταν βηματική συνάρτηση στη διάμετρο της άκαμπτης σφαίρας). Στην υγρή κατάσταση, η μορφή της συνάρτησης $g(r)$ φανερώνει την ενδιάμεση θέση της υγρής κατάστασης σε σχέση με την κρυσταλλική και την αέρια ως προς την πιθανότητα εύρεσης της θέσης των ατόμων. Για τις πρώτες σφαίρες συναρμογής, δηλαδή τους πρώτους λίγους γείτονες, παρουσιάζονται καθορισμένες κορυφές σε θέσεις όπως και στην περίπτωση των κρυστάλλων και καθώς η απόσταση από το αρχικό άτομο αυξάνεται και λόγω μεταβολών στις διατομικές αποστάσεις, οι κορυφές πλαταίνουν.

Σχήμα 1.3. Τυπικές γραφικές παραστάσεις των συναρτήσεων κατανομής ζεύγους $g(r)$ και σχηματικό διάγραμμα των ατόμων για την αέρια, την υγρή, την άμορφη και κρυσταλλική κατάσταση της ύλης.

1.3. Τα τήγματα των αλάτων

Τα τήγματα των αλάτων και τα μίγματα αυτών αποτελούν μία ιδιαίτερη κατηγορία της υγρής κατάστασης, παρά τις ομοιότητες που παρουσιάζουν από φυσικοχημική άποψη, σε μικροσκοπικό και μακροσκοπικό επίπεδο με τις αντίστοιχες άλλων κατηγοριών (π.χ. μοριακών, ατομικών) υγρών. Τα τήγματα των αλάτων είναι υγρά που απαρτίζονται από

θετικά και αρνητικά ιόντα, τα οποία βρίσκονται σε άμεση επαφή και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω ισχυρού (ελκτικού ή απωστικού) δυναμικού Coulomb μεγάλης εμβέλειας [3]. Το κατιόν προτιμά να έχει ανιόντα ως εγγύτερους γείτονες και το ανιόν αντίστοιχα κατιόντα. Αυτό συμβαίνει λόγω των ισχυρών ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων με αντίθετο φορτίο και των ισχυρών απωστικών δυνάμεων μεταξύ αυτών με ίδιο φορτίο. Στον πίνακα 1.2. [4] παρουσιάζονται διάφορες ιδιότητες των ιοντικών τηγμάτων αλάτων, ιδιαίτερα χρήσιμες για βιομηχανικές εφαρμογές. Να σημειωθεί ότι όλα τα ιοντικά τήγματα των αλάτων δεν έχουν όλες τις ιδιότητες αυτές κοινές. Συχνά, συστήματα τηγμάτων με κοινά ανιόντα ή κοινές ομάδες ανιόντων εμφανίζουν παρόμοιες ως προς τη φύση και διαφορετικές ενδεχομένως ως προς το βαθμό ιδιότητες. Για αυτό το λόγο μελετώνται συνήθως συγκεκριμένες ομάδες συστημάτων, όπως αλογονίδια των μετάλλων, νιτρικά άλατα, θειικά άλατα κ.λ.π. [3, 5].

Κατά την τήξη των ιοντικών τηγμάτων αλάτων διατηρούνται οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μικρής κλίμακας, χαρακτηριστικό που εμφανίζεται και στον κρύσταλλο από τον οποίο προκύπτουν. Οι συναρτήσεις κατανομής που λαμβάνονται από πειράματα σκέδασης ακτινών X ή νετρονίων, στην υγρή φάση και σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο τήξεως δείχνουν ότι διατηρείται κάποια δομή που σχετίζεται με τη στερεά κατάσταση [6].

Πίνακας 1.2. Τυπικές ιδιότητες των (ιοντικών) τηγμάτων αλάτων

Φυσικές	Χημικές
Υψηλή θερμική αγωγιμότητα	Ευρεία περιοχή θερμοχημικής σταθερότητας
Υψηλή θερμοχωρητικότητα	Καλοί διαλύτες
Χαμηλή πυκνότητα	Υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης
Μέτριο ιξώδες	Καλή ηλεκτροχημική σταθερότητα
Οπτική διαύγεια (τα καθαρά)	Χαμηλές διαλυτότητες αερίων (εκτός αν υπάρχουν χημικές αλληλεπιδράσεις)
Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα	Χαμηλές διηλεκτρικές σταθερές
Αμοιβαία αναμιξιμότητα	Ρυθμιζόμενες οξειδοαστικές ιδιότητες

Υψηλή επιφανειακή ενέργεια, καλή διαβροχή	Μη υδατικό περιβάλλον
Συμπεριφορά ρευστών Newton	Διαβρωτικά
Χαμηλές τάσεις ατμών	Υγροσκοπικά

Με τον όρο τήγματα αλάτων, παραδοσιακά αναφέρονται ιοντικά υγρά. Στην πράξη όμως σε αυτή την κατηγορία μελετώνται πολλά τήγματα, όπως τηγμένες φάσεις που δεν προέρχονται καν από την τήξη κάποιου άλατος, στα οποία σημαντικό ρόλο παίζουν οι ομοιοπολικοί δεσμοί. Πολλά τήγματα αλάτων αποτελούνται από διακριτά μόρια, αν και μπορεί να συμβεί αυτοϊονισμός, όπως στο τήγμα του τριχλωριούχου σιδήρου που αποτελείται από διμερή μόρια Fe_2Cl_6 , τα οποία συμμετέχουν σε μία ισορροπία [7, 8].

Η καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος και η ύπαρξη μη κατειλημμένων θέσεων στο τήγμα του άλατος έχει ως αποτέλεσμα το τήγμα, με λίγες εξαιρέσεις, να έχει συνήθως μεγαλύτερο όγκο από τον κρύσταλλο από τον οποίο προκύπτει. Απλά άλατα παρουσιάζουν παρόμοια κρυσταλλική δομή, αλλά έχουν διαφορετική δομή στην υγρή κατάσταση. Τέτοια περίπτωση είναι το NaCl και ο AgCl , τα οποία εμφανίζουν την ίδια κρυσταλλική δομή. Πρόκειται για ιοντικές ενώσεις, οι οποίες σχηματίζονται από δύο παρόμοια πλέγματα M^+ ($\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$) και Cl^- , τα οποία διεισδύουν το ένα στο άλλο σχηματίζοντας τον κρύσταλλο, ενώ κάθε κατιόν περιβάλλεται από 6 ιόντα Cl^- και κάθε ιόν Cl^- από 6 κατιόντα μετάλλου. Η αύξηση του όγκου κατά την τήξη για το NaCl είναι 28%, ενώ για το AgCl είναι 13% [9].

Τα ιόντα που αποτελούν τα τήγματα αλάτων βρίσκονται συνεχώς σε ακατάπαυστη κίνηση και σχηματίζουν «ομάδες» με μεγάλο χρόνο ζωής, οι οποίες μπορεί να είναι ζεύγη ιόντων, σύμπλοκα ιόντα, μόρια ή δομικές καταστάσεις ομοιάζουσες στο κρυσταλλικό πλέγμα του κρυστάλλου από τον οποίο προέρχονται, παρά τη συνθήκη ολικής ηλεκτρικής ουδετερότητας που απαιτεί τα ανιόντα να περιβάλλονται από κατιόντα και το αντίστροφο. Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό των τηγμάτων των αλάτων είναι ότι διαφέρουν σε σχέση με τους ηλεκτρολύτες υδατικών διαλυμάτων και από τα μίγματα οργανικών υγρών στο

ότι δεν υπάρχει διαλύτης για το διαχωρισμό των δομικών τους ομάδων και για τη διάχυση του φορτίου. Αποτελούν τη μεγαλύτερη ομάδα μη-υδατικών διαλυτών και είναι ένα μέσο στο οποίο η συγκέντρωση των ανιοντικών υποκαταστατών μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι στα υδατικά διαλύματα [10]. Λόγω της απουσίας ανταγωνιστικών υποκαταστατών, όπως το H_2O , σχηματίζονται σύμπλοκα ιόντα που δεν μπορούν να υπάρξουν σε υδατικά διαλύματα, λόγω της τάσης τους να υδρολύονται. Δηλαδή, στα τήγματα των αλάτων λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις, οι οποίες δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν σε υδατικά διαλύματα, λόγω αντίδρασης των χημικών ουσιών που συμμετέχουν σε αυτές με το νερό. Ακόμα, σημαντική είναι η χρήση των τηγμάτων αλάτων στην παραγωγή των μετάλλων Al και Mg καθώς και των τηγμάτων αλογονιδίων ειδικότερα για παραγωγή αλογόνων, όπως το Cl_2 και το F_2 .

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί συστήματα τηγμάτων αλάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες, γνωστά ως «τήγματα αλάτων θερμοκρασίας δωματίου» (room temperature molten salts). Πολλά από τα συστήματα αλάτων που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία, έχουν ως συστατικό το χλωριούχο αλουμίνιο ($AlCl_3$). Τα τήγματα αλάτων χαμηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιούνται στην πραγματοποίηση αντιδράσεων χαμηλών θερμοκρασιών σε αυτά, ως διαλύτες και ως αντιδρώντα σε βολταϊκές κυψελίδες. Ένα άλλο μεγάλο πλεονέκτημα των συστημάτων αυτών είναι ότι πολλές χημικές ενώσεις με περιορισμένη θερμική σταθερότητα (π.χ. οργανικοί και οργανομεταλλικοί διαλύτες) μελετούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

1.3.1. Τα τήγματα των αλογονιδίων των μετάλλων

Για τη μελέτη της δομής των τηγμάτων των αλογονιδίων των μετάλλων χρησιμοποιούνται αρκετές μέθοδοι, όπως διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές: περίθλαση ακτινών X [11] και νετρονίων [12, 13], δονητική φασματοσκοπία [5], απορρόφηση UV/Vis [14], NMR, EPR [5] και υπολογιστικές τεχνικές μοριακής δυναμικής και Monte Carlo [15,

16]. Χρήσιμη είναι η συλλογή μακροσκοπικών δεδομένων τήξης (μεταβολή της εντροπίας και του όγκου κατά την τήξη), άλλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων (θερμότητα τήξης, ενθαλπία ανάμιξης, ενθαλπικός παράγοντας δομής λ [3]) και ιδιοτήτων μεταφοράς (ιοντική αγωγιμότητα σ , διατμητικό ιξώδες η) για τη μελέτη της δομής μετά από συσχέτιση μέσω θεωριών με μικροσκοπικές ιδιότητες [5, 6]. Πλήρη βιβλιογραφικά δεδομένα υπάρχουν σχετικά με θερμοδυναμικές, ηλεκτροχημικές και ιδιότητες μεταφοράς στις αναφορές [14, 17, 18] και σχετικά με τη δομή και τη δυναμική των αλογονιδίων των μετάλλων στις αναφορές [5, 6, 19-21].

Ο Tosi και οι συνεργάτες του [6] έδειξαν, κατόπιν εξέτασης της τοπικής δομής των κρυσταλλικών αλογονιδίων των μετάλλων, ότι η αντιστάθμιση του φορτίου που είναι απαραίτητη για τη μακροσκοπική τάξη των κρυστάλλων γίνεται με δύο διαφορετικούς ποιοτικά τρόπους. Ο πρώτος τρόπος περιλαμβάνει υψηλούς αριθμούς συναρμογής για τα ιόντα των μετάλλων, τα οποία μοιράζονται κοινά αλογόνα με γειτονικά ιόντα μετάλλων, όπως στην περίπτωση των κρυσταλλικών αλογονιδίων των αλκαλίων, των σπανίων γαιών και των λανθανιδών. Ο δεύτερος τρόπος αφορά το σχηματισμό καλά καθορισμένων μοριακών ομάδων, είτε μονομερών, όπως στα HgCl_2 και SbCl_3 , είτε διμερών, όπως Al_2Br_6 στο AlBr_3 . Η βασική υπόθεση που έχει γίνει στις μελέτες είναι ότι κατά την αλλαγή φάσης από τον κρύσταλλο στο τήγμα, η οποία συνοδεύεται από απώλεια της κρυσταλλικής τάξης μεγάλης κλίμακας, διατηρείται κατά ένα μεγάλο βαθμό ο τύπος της τοπικής δομής που εμφανίζει ο κρύσταλλος, γεγονός που έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά. Ενδεικτικά αναφέρονται η τήξη των ιοντικών κρυστάλλων MgCl_2 και YCl_3 που οδηγεί σε ιοντικά υγρά και η τήξη των μοριακών κρυστάλλων SbCl_3 και AlBr_3 που οδηγεί σε μοριακά υγρά. Εξαιρέσεις στον κανόνα υπάρχουν, όπου λαμβάνει χώρα τήξη ιοντικού κρυστάλλου προς μοριακό υγρό, ή αντίστροφα, μοριακού κρυστάλλου προς ιοντικό υγρό. Αποτελέσματα περίθλασης δείχνουν

ότι μπορεί να υπάρχει στα τήγματα ένας σημαντικός βαθμός τάξης μεσαίας κλίμακας, εκτεινόμενος σε 5-10 Å, λόγω διαφόρων τύπων συνέργειας.

Τα τήγματα των αλογονιδίων των μετάλλων, όσον αφορά τη δομή τους, διακρίνονται στις εξής πέντε κατηγορίες [6]:

- A. Τήγματα στα οποία κυριαρχεί απλή τάξη Coulomb, όπως τα τήγματα αλογονιδίων των αλκαλίων και υπεριοντικών αγωγών (BaCl_2 , SrCl_2).
- B. Τήγματα που σχηματίζουν δίκτυο, όπως τα τήγματα πολυσθενών αλογονιδίων των μετάλλων (ZnCl_2).
- Γ. Τήγματα στα οποία ο χαρακτήρας της τοπικής δομής μεταβάλλεται κατά την τήξη, όπως στην περίπτωση του χλωριούχου αλουμινίου.
- Δ. Μοριακά τήγματα αλογονιδίων, όπως HgCl_2 και Al_2Br_6 .
- E. Τήγματα που παρουσιάζουν τοπικές δομές μεγάλου χρόνου ζωής (σύμπλοκα), όπως τα τηγμένα μίγματα πολυσθενών αλογονιδίων των μετάλλων-αλογονιδίων των αλκαλίων.

Τα τήγματα των αλογονιδίων των αλκαλίων ανήκουν στην Α κατηγορία. Οι ιοντικοί κρύσταλλοι των αλογονιδίων των αλκαλίων έχουν σημεία τήξης περίπου 1000 K και συνοδεύονται από σχετικά μεγάλη μεταβολή του όγκου κατά την τήξη και αύξηση της αγωγιμότητας, η οποία στα τήγματα εμφανίζει τιμές καλών ιοντικών αγωγών ($\sigma \sim 1 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-1}$). Σχετικά με την τάξη μικρής έκτασης των ιοντικών αυτών τηγμάτων μπορούν να αναφερθούν τα εξής [6, 20]:

Η πρώτη σφαίρα συναρμογής των εγγύτατων ιόντων γύρω από ένα συγκεκριμένο ιόν αποτελείται από τα ιόντα αντιθέτου φορτίου, λόγω έλξεων Coulomb μεταξύ ανιόντων-κατιόντων και απώσεων λόγω αλληλοεπικάλυψης κλειστών ηλεκτρονικών φλοιών.

Η δεύτερη σφαίρα συναρμογής γύρω από ένα συγκεκριμένο ιόν αποτελείται από ιόντα ίδιου φορτίου, λόγω απώσεων Coulomb μεταξύ ομώνυμα φορτισμένων ιόντων. Η

εναλλαγή ανιόντος-κατιόντος, που εμφανίζεται στους κρυστάλλους, διατηρείται σαφώς σε μεγάλη έκταση και στα τήγματα, στα οποία η κατανομή του φορτίου γύρω από κάθε ιόν έχει «ταλαντούμενη μορφή» (oscillatory profile). Τα κύρια χαρακτηριστικά τήξης ερμηνεύονται από ιοντικά δυναμικά ζεύγους (ionic pair potentials).

1.4. Τήγματα των οξειδίων

Τα τήγματα των οξειδίων είναι και αυτά τήγματα αλάτων ουσιαστικά. Τα κατιόντα περιβάλλονται από ανιόντα και αντιστρόφως. Ανιόντα, όπως τα τετραεδρικά SiO_4^{4-} και AlO_4^{3-} , μπορούν να έχουν γεφυρωτικά άτομα στις κορυφές των τετραέδρων και να σχηματίζουν διμερή, αλυσίδες, δακτυλίους και δίκτυα δύο ή τριών διαστάσεων. Τα Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} , Ge^{4+} , Ga^{3+} και κατά περιπτώσεις τα Fe^{3+} , Ti^{4+} και Mg^{2+} δρουν σαν δημιουργοί δικτύου (network formers). Άλλα κατιόντα, όπως τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες και τα μεγάλα υψηλά φορτισμένα κατιόντα δε σχηματίζουν γεφυρωμένα τετράεδρα και δρουν σαν τροποποιητές του δικτύου (network modifiers). Από τα κατιόντα που αναφέρθηκαν παραπάνω, τα Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} και Mg^{2+} δρουν επίσης και σαν τροποποιητές του δικτύου, ανάλογα με τη σύσταση του τήγματος, την πίεση και τη θερμοκρασία [2]. Επικεντρώνοντας την ανάλυση στα πυριτικά οξείδια, η μεταφορά ενός ιόντος οξειδίου από ένα βασικό οξείδιο, τροποποιητή δικτύου, σε ένα όξινο οξείδιο, δημιουργό δικτύου, γίνεται μέσω της παρακάτω αντίδρασης (1.6), η οποία λαμβάνει χώρα όταν η περιεκτικότητα σε SiO_2 είναι χαμηλή και τα τετράεδρα του πυριτίου που σχηματίζονται είναι απομονωμένα. Η αντίδραση, λοιπόν, είναι:

Καθώς αυξάνεται το ποσοστό του SiO_2 τα τετράεδρα πολυμερίζονται μεταξύ τους με βάση το ακόλουθο σχήμα:

Από τον παραπάνω μηχανισμό φαίνεται ότι αλυσίδες από τετράεδρα μεγαλώνουν. Οι αλυσίδες αυτές μπορούν να διακλαδωθούν ή να κλείσουν και να δημιουργηθούν δακτύλιοι. Ο πολυμερισμός που λαμβάνει χώρα είναι ανάλογος με τον πολυμερισμό που εμφανίζεται στα οργανικά πολυμερή. Έχοντας ως αφετηρία το γεγονός αυτό, η θεωρία των οργανικών πολυμερών εφαρμόστηκε με σχετική επιτυχία και στα τήγματα των οξειδίων με υψηλό λόγο τροποποιητή δικτύου προς δημιουργό δικτύου. Οι σημαντικές διαφορές ανάμεσα στον οργανικό πολυμερισμό και στον πολυμερισμό των πυριτικών τηγμάτων είναι δύο. Η πρώτη διαφορά είναι ότι οι οργανικές αλυσίδες μετά τη δημιουργία τους παραμένουν μαζί, ενώ οι πυριτικές μονάδες δημιουργούν και σπάνε δεσμούς σε υψηλή θερμοκρασία, όπως έχει διαπιστωθεί από πειράματα *in situ* NMR [22,23]. Η δεύτερη διαφορά έγκειται στο ότι τα οργανικά πολυμερή είναι γενικά χωρίς φορτίο, ενώ οι πυριτικές αλυσίδες φέρουν μεγάλο αρνητικό φορτίο, όπως είναι φανερό και από τις εξισώσεις 1.7 έως 1.9. Το αρνητικό φορτίο αντισταθμίζεται τοπικά από τα κατιόντα που λειτουργούν σαν τροποποιητές του δικτύου. Οι οργανικές πολυμερικές αλυσίδες αλληλεπιδρούν στο εσωτερικό τους με ισχυρές αλληλεπιδράσεις και μεταξύ τους πολύ ασθενώς. Στην περίπτωση των πυριτικών αλυσίδων στην υγρή κατάσταση οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών μονάδων είναι ισχυρά ηλεκτροστατικά απωστικές και μεταξύ αυτών και των κατιόντων-τροποποιητών του δικτύου είναι ισχυρά ηλεκτροστατικά ελκτικές. Ο αριθμός συναρμογής των κατιόντων σε αυτά τα τήγματα φαίνεται να είναι ίδιος με τον αριθμό συναρμογής των αντιστοίχων κρυσταλλικών φάσεων, ενώ όπως φαίνεται από τον πίνακα 1.3. ο μέσος αριθμός συναρμογής φαίνεται να είναι ελαφρώς μικρότερος [24].

Πίνακας 1.3. Αποστάσεις κατιόντος-οξυγόνου: *Ab initio* υπολογισμένες τιμές και πειραματικές τιμές για κρυστάλλους, γυαλιά και τήγματα.

Ιόν	Αριθμός Συναρμογής	Υπολογισμένες τιμές	Κρύσταλλος 300K	Γυαλί 300K	Τήγμα >1473K
Si⁴⁻	4	1.63	1.62	1.62	1.62-1.63
Ge⁴⁻	4	1.71	1.76	1.73	
Al³⁻	4	1.72	1.75	1.72	
	6	1.79	1.89	1.76	
B³⁻	3	1.36	1.38	1.37	
	4	1.46	1.48	1.48	
Li	4	1.80	1.95		
	3.7-4.1			2.07	2.08
	6	1.97	2.10		
Mg²⁻	4	1.83	1.94		
	4.3-5.1			2.14	2.16
	4.1			2.08	
	6	1.91	2.08		
Na⁻	4	2.02	2.35		
	4.1-6.1			2.36	2.36
				2.4	
	5			2.3	
	6	2.07	2.38		
Ca²⁻	6		2.36		
	5.4-6.8			2.43	2.41
	7		2.43		
Fe²⁻	4		1.99		
	3.9-4.2				2.02-2.05
	6			2.07	
	6		2.13		

Μεγάλης γεωλογικής σημασίας είναι τα τήγματα εκείνα, στα οποία η σύσταση σε SiO₂ υπερβαίνει το 50% ανά γραμμομόριο ($x^{SiO_2} > 0.5$, κατά βάρος περιεκτικότητα >45%). Η συγκέντρωση των ελευθέρων ιόντων οξυγόνου O²⁻ στο μάγμα είναι μικρή και το τήγμα περιγράφεται καλύτερα με όρους αποπολυμερισμού ενός αρχικά πλήρως πολυμερισμένου τρισδιάστατου τετραεδρικού δικτύου SiO₄⁴⁻ τετραέδρων (ή και AlO₄⁵⁻ τετράεδρα για την περίπτωση των οξειδίων με Al₂O₃) [25]. Η ισορροπία είναι της μορφής:

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα ένα γεφυρωτικό άτομο οξυγόνου μετατρέπεται σε μη γεφυρωτικό, ενώ το κατιόν-τροποποιητής του δικτύου παραμένει στο τοπικό περιβάλλον για να εξισορροπηθεί το φορτίο, δημιουργώντας πιθανά ασθενές ή ισχυρό σύμπλοκο και ο

βαθμός πολυμερισμού τελικά μειώνεται [25]. Έχει καθιερωθεί να συμβολίζονται τα είδη με το σύμβολο Q από την αγγλική λέξη Quaternary, η οποία σημαίνει τετραδικός / τετραμελής. Ένα τετράεδρο συνδεδεμένο με τέσσερα άλλα τετράεδρα συμβολίζεται με Q^4 , όταν είναι συνδεδεμένο με τρία Q^3 , με δύο Q^2 , με ένα Q^1 και όταν δε συνδέεται με κανένα Q^0 . Είναι προφανές ότι το Q^4 αναπαριστά μία πλήρως πολυμερισμένη περιοχή της δομής, το Q^3 αναπαριστά στρώμα, το Q^2 αλυσίδες, το Q^1 αναπαριστά $Si_2O_7^{6-}$ ομάδες και το Q^0 απομονωμένα τετράεδρα. Όταν ένα Q^4 τετράεδρο είναι συνδεδεμένο με τρία SiO_4^{4-} τετράεδρα και με ένα AlO_4^{5-} τετράεδρο συμβολίζεται ως $Q^4(1Al)$ [26].

1.5. Υπέρψυκτα υγρά και γυαλιά

1.5.1. Η δομή των άμορφων υλικών

Στα άμορφα υλικά απουσιάζει η περιοδικότητα της δομής, χαρακτηριστική των κρυσταλλικών υλικών, και οι συνέπειες αυτής, όπως κανόνες επιλογής, κυματοσυναρτήσεις Bloch και λοιπά. Όμως παρά την έλλειψη της περιοδικότητας είναι δυνατό να αναφερθεί τάξη στα άμορφα υλικά, εφόσον οι δομικές διευθετήσεις των δομικών μονάδων δεν είναι τυχαίες. Η δομή στα γυαλιά διακρίνεται σε μικροσκοπική και σε μακροσκοπική. Το όριο διάκρισης μεταξύ των δύο περιοχών κυμαίνεται περί τα 100 Å.

Μακροσκοπικά, το γυαλί θεωρείται ομοιογενές αλλά εμφανίζονται περιπτώσεις ανομοιογένειας, όπως οι διαχωρισμοί φάσεων σε πολυσυστατικά οξυγονούχα γυαλιά παραγόμενα από γρήγορη ψύξη. Στις περιπτώσεις αυτές οι ανομοιογένειες περιγράφονται από τη μακροσκοπική δομή των άμορφων υλικών [Βλέπε για παράδειγμα αναφορά [24] και λοιπές αναφορές μέσα].

Η μικροσκοπική τάξη των άμορφων υλικών διακρίνεται σε τρεις υποκατηγορίες, την τάξη μικρής κλίμακας (short range order), την τάξη μεσαίας κλίμακας (intermediate range order) και την τάξη μεγάλης κλίμακας (long range order). Τα διαχωριστικά όρια

δεν είναι σαφή και καθορίζονται από τη χωρική έκταση στην οποία είναι ευαίσθητες οι διάφορες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται κατά τον προσδιορισμό της δομής των υλικών αυτών. Στη συνέχεια αναφέρονται τα βασικότερα χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής της δομής σε μικροσκοπικό επίπεδο.

Η τάξη μικρής κλίμακας (short range order) περιγράφει την εγγύτερη γειτνίαση ενός ατόμου σε ένα άμορφο υλικό και πιο ειδικά την πρώτη σφαίρα συναρμογής κάθε ατομικού είδους με τους πιο κοντινούς γείτονες [27]. Περιλαμβάνει τύπους δεσμών, αριθμούς συναρμογής, αποστάσεις (μήκη δεσμών) και γωνίες δεσμών και εκτείνεται σε όγκο περίπου διπλάσιο της τυπικής απόστασης των κοντινότερων γειτόνων (της τάξης 3-5 Å για τα περισσότερα υλικά) [28]. Η ακτινική συνάρτηση κατανομής που λαμβάνεται από πειράματα περίθλασης ακτινών X ή νετρονίων δίνει πληροφορίες για την τάξη μικρής κλίμακας.

Η τάξη μεσαίας κλίμακας (intermediate range order) περιγράφει τον τρόπο σύνδεσης μεταξύ των δομικών μονάδων μεταξύ τους για να παράγουν μία δομή με διαστάσεις περίπου 5-20 Å, καθορίζοντας τις σχετικές ατομικές θέσεις για έναν όγκο με διαστάσεις αρκετών αποστάσεων εγγύτερων γειτόνων. Πρόκειται για το επόμενο επίπεδο οργάνωσης μετά από την τάξη μικρής κλίμακας. Περιλαμβάνει τον τρόπο σύνδεσης των δομικών ομάδων (για παράδειγμα των πολυέδρων συναρμογής) και τους σχετικούς προσανατολισμούς τους. Επιπλέον, η τάξη μεσαίας κλίμακας περιγράφει την τάξη υπερδομικών μονάδων, οι οποίες αποτελούν χαρακτηριστικές δομικές ομάδες από τις οποίες κατασκευάζονται πιο πολύπλοκες διατάξεις, όπως οι δακτύλιοι και άλλες συναθροίσεις ατόμων.

Η τάξη μεγάλης κλίμακας (long range order) ορίζεται σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Σε αυτό το επίπεδο εμπλέκεται η πιθανότητα περιοδικής επανάληψης της τάξης μεσαίας κλίμακας για αρκετά επαναλαμβανόμενα μήκη, με τελικό αποτέλεσμα την πιθανή ύπαρξη περιοχών (γνωστών ως domains) στη δομή των άμορφων στερεών με χαρακτηριστικό παράδειγμα τις περιοχές μικροκρυστάλλων.

1.5.2. Η υαλώδους μετάβαση

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g μπορεί να οριστεί με πλήθος τρόπων. Ένας βολικός τρόπος είναι μέσω της μεταβολής του συντελεστή θερμικής διαστολής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4.. Η μεταβολή αυτή δε συμβαίνει ακαριαία, αλλά μέσα σε ένα εύρος, το οποίο ονομάζεται εύρος μετασχηματισμού (transformation range). Το κέντρο της περιοχής στην οποία συμβαίνει η αλλαγή της κλίσης ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g . Αντίστοιχη με τη συμπεριφορά του όγκου μειουμένης της θερμοκρασίας του υγρού παρουσιάζουν και άλλες εκτατικές θερμοδυναμικές μεταβλητές, όπως η ενθαλπία, H και η εντροπία, S .

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης διαφέρει ανάλογα με το ρυθμό ψύξης του τήγματος. Ο μικρός χρόνος ψύξης επιτρέπει στο δείγμα να είναι σε ισορροπία μέχρι χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως για παράδειγμα η περίπτωση ενός υπέρψυκτου υγρού. Με τον όρο υπέρψυκτο υγρό χαρακτηρίζεται ένα υγρό, το οποίο καταφέρνει να μην κρυσταλλώνει σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο τήξης του, T_m . Ο ειδικός όγκος και άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες των υπέρψυκτων υγρών μπορούν να θεωρηθούν σαν η επέκταση των ιδιοτήτων του υγρού σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξεως [29]. Τυπικά, η εξάρτηση του T_g από το ρυθμό ψύξης είναι ασθενής (μια τάξη μεγέθους μεταβολή στο ρυθμό ψύξης έχει ως αποτέλεσμα αλλαγή στο T_g μόνο 3-5K). Στο Σχήμα 1.4. φαίνεται ότι όσο πιο αργός είναι ο ρυθμός ψύξης, τόσο μεγαλύτερη είναι η περιοχή υπέρψυξης του υγρού και επομένως τόσο χαμηλότερο το T_g . Επομένως η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ενός υλικού εξαρτάται, σε κάποιο βαθμό, και από τη θερμική προϊστορία του δείγματος.

Σχήμα 1.4. Σχηματική παράσταση του ειδικού όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ψύξη ενός υγρού που μπορεί να κρυσταλλωθεί και να σχηματίζει γυαλί.

Κατά την ψύξη ενός υγρού συνήθως λαμβάνει χώρα κρυστάλλωση στο σημείο τήξεως, T_m . Η κρυστάλλωση είναι μία μετάβαση φάσης πρώτης τάξης και σχετίζεται με φαινόμενα πυρηνοποίησης. Για γρήγορους ρυθμούς ψύξης αποφεύγεται η κρυστάλλωση και το υγρό μπορεί να υπερψυχθεί για θερμοκρασίες χαμηλότερες του T_m , να γίνει πιο ιξώδες καθώς η θερμοκρασία μειώνεται και τελικά να σχηματίσει γυαλί. Τονίζεται ότι η υαλώδης μετάβαση δεν είναι πρώτης τάξης μετάβαση φάσης. Η υαλώδης μετάβαση που παρατηρείται σε εργαστηριακή κλίμακα είναι ένα κινητικό γεγονός, το οποίο εξαρτάται από τη διασταύρωση της χρονικής κλίμακας του πειράματος και τη χρονική κλίμακα των μοριακών διευθετήσεων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα γυαλιά δεν είναι κρύσταλλοι ή υγροί κρύσταλλοι, παρά είναι υγρά «παγωμένα» στη χρονική κλίμακα της πειραματικής

παρατήρησης. Στο Σχήμα 1.4. είναι φανερό ότι δεν υπάρχει μόνο μια υαλώδης κατάσταση και ότι οι θερμοδυναμικές και δυναμικές ιδιότητές της εξαρτώνται από το σχηματισμό της.

Ο κρύσταλλος μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι μια κατάσταση ισορροπίας κάτω από το σημείο τήξης του υλικού. Το υπέρψυκτο υγρό και το γυαλί μπορούν να θεωρηθούν σαν μετασταθής και ασταθής κατάσταση, αντίστοιχα. Το υπέρψυκτο υγρό μπορεί να θεωρηθεί σαν κατάσταση ισορροπίας όσο δεν δημιουργούνται πυρήνες κρυστάλλωσης. Για ένα γυαλί που αποτελείται από ένα μόνο συστατικό και υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, η συνάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs δε βρίσκεται σε τοπικό ελάχιστο. Σε αντίθεση με το υπέρψυκτο υγρό, το γυαλί βρίσκεται συνέχεια σε κατάσταση αποκατάστασης (relaxation), πιθανά πολύ αργή για να μετρηθεί, έναντι μιας πιο σταθερής κατάστασης (τοπικό ελάχιστο στη συνάρτηση ελεύθερης ενέργειας Gibbs). Εάν οι πειραματικές παρατηρήσεις γίνονται σε γρήγορη χρονική κλίμακα συγκρινόμενη με τις μοριακές κινήσεις, οι οποίες επιτρέπουν στο γυαλί να αποκατασταθεί (relax), τότε το γυαλί είναι μηχανικά σταθερό για πρακτικούς σκοπούς παρά το γεγονός ότι είναι θερμοδυναμικά ασταθές. Η σταθερότητα της υπέρψυκτης φάσης (αποφυγή κρυστάλλωσης) εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης, την καθαρότητα του υγρού, το ιξώδες στο σημείο τήξης, την ομοιότητα του υγρού με τον αντίστοιχο κρύσταλλο και από άλλους παράγοντες [30].

Η σύγκριση των τιμών του T_g για διάφορα γυαλιά μπορεί να γίνει μόνο όταν έχει χρησιμοποιηθεί η ίδια πειραματική τεχνική και παρόμοιοι ρυθμοί ψύξης. Μετράται συνήθως με τις μεθόδους differential scanning calorimetry, DSC (διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης) και differential thermal analysis, DTA (διαφορική θερμική ανάλυση) κατά τις οποίες το υλικό θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό και καταγράφονται οι μεταβολές της θερμότητας (DSC) ή της θερμοκρασίας (DTA) σε σχέση με ένα πρότυπο υλικό.

Ο όγκος (βλέπε Σχήμα 1.4.), η ενθαλπία και η εντροπία (βλέπε Σχήμα 1.5b) δεν παρουσιάζουν ασυνέχεια κατά την υαλώδη μετάβαση, παρά μόνο αλλαγή στην κλίση του

διαγράμματος. Οι παράγωγες συναρτήσεις τους, οι οποίες είναι εντατικές ιδιότητες, όπως η

θερμική διαστολή, $\alpha_T = \frac{\partial \ln V}{\partial T}$, η ισόθερμη συμπιεστότητα, $\kappa_T = -(\frac{\partial \ln V}{\partial P})_T$ και η

θερμοχωρητικότητα, $C_P = (\frac{\partial H}{\partial T})_P$ (βλέπε Σχήμα 1.5.a), παρουσιάζουν απότομη μεταβολή στο

T_g . Γενικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.5.a, η θερμοχωρητικότητα του γυαλιού είναι συγκρίσιμη με αυτή του κρυστάλλου, αλλά σημαντικά μικρότερη από τη θερμοχωρητικότητα του υγρού.

Σχήμα 1.5. Σχηματική παράσταση της μεταβολής α) της θερμοχωρητικότητας C_p και β) της εντροπίας κατά την ψύξη ενός υγρού μέσω της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g προς σχηματισμό γυαλιού.

Η υαλώδης μετάβαση αρχικά θεωρήθηκε ιδιότητα συγκεκριμένης τάξης υλικών, τους υαλοποιητές. Το ερευνητικό ενδιαφέρον για νέα υλικά με αυτή την ιδιότητα υπήρξε και παραμένει ζωντανό αποτελώντας σημαντικό τομέα της επιστήμης των υλικών. Στις μέρες μας, πιστεύεται ότι η υαλώδης μετάβαση δεν είναι μία ιδιότητα ορισμένων μόνο υλικών, αλλά ένα γενικό φαινόμενο της ύλης και το ενδιαφέρον επικεντρώνεται όχι στο αν ένα υλικό σχηματίζει γυαλί αλλά στο ποιος είναι ο απαραίτητος ρυθμός ψύξης για την υαλοποίησή του.

Γεγονός είναι ότι τα υλικά χωρίζονται σε «καλούς» και «κακούς» υαλοποιητές, ανάλογα με το αν σχηματίζουν εύκολα ή όχι γυαλιά.

Προκειμένου να καλυφθούν οι σύγχρονες ανάγκες σε υαλώδη υλικά, τα τελευταία χρόνια για παρασκευή νέων κατηγοριών άμορφων υλικών, αναπτύχθηκαν νέες, μη συμβατικές μέθοδοι παρασκευής που κατηγοριοποιούνται ως εξής [2]:

1. Μη συμβατικές μέθοδοι τήξης με επίτευξη πολύ υψηλών ρυθμών ψύξης (π.χ. ψύξη splat σε ψυχρή πλάκα ή τήξη φιλμ με χρήση laser) είτε με προσθήκη ουσιών (καλοί υαλοποιητές, σταθεροποιητές) που μειώνουν την τάση κρυστάλλωσης του τήγματος.
2. Μέθοδοι εναπόθεσης, όπως εναπόθεση ατμών μέσω χημικής αέριας μεταφοράς.
3. Μέθοδοι διαλυμάτων, όπως καταβύθιση από υγρά διαλύματα ή μέθοδος sol gel (θερμική κατεργασία γέλης).
4. Μέθοδοι μετασχηματισμού στερεάς κατάστασης. Δίνοντας περαιτέρω ενέργεια σε μία κρυσταλλική φάση, (βομβαρδίζοντας με μικρά σωματίδια υψηλής ενέργειας) όπως ταχέως κινούμενα νετρόνια, λαμβάνει χώρα μετατροπή της σε άμορφη.
Επιπρόσθετα, αν εφαρμοστεί υψηλή πίεση, αλλάζουν σημαντικά οι ιδιότητες του γυαλιού.
5. Προσομοιώσεις σε υπολογιστή. Το γυαλί προσομοιώνεται στον υπολογιστή από το τήγμα εφαρμόζοντας μεγάλους ρυθμούς ψύξης και σε μικρούς χρόνους, επιτρέποντας έτσι την πρόβλεψη υλικών που μπορούν να υαλοποιηθούν.

1.5.3 Οι δυναμικές ιδιότητες των άμορφων υλικών – Δυναμική κοντά στο T_g

Το ιξώδες ενός υγρού αποτελεί ένα μακροσκοπικό μέτρο της αντίστασης του να ρέει. Στο Σχήμα 1.6. παρουσιάζεται ο λογάριθμος του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορα υλικά που σχηματίζουν γυαλιά. Η θερμοκρασία στον οριζόντιο άξονα βρίσκεται στην ανηγμένη της μορφή, έτσι ώστε το T_g για κάθε υγρό να βρίσκεται στο δεξί άκρο του διαγράμματος [31].

Σχήμα 1.6. Διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους η και του χρόνου δομικής αποκατάστασης τ ως συνάρτηση της ανηγμένης αντίστροφης θερμοκρασίας T_g/T για διάφορα υαλοποιήσιμα συστήματα, γνωστό και ως «Τροποποιημένο διάγραμμα Arrhenius».

Η τιμή του ιξώδους για μη πολυμερικά υαλοποιήσιμα υλικά είναι κοντά στα 10^{13} P, τιμή που στο παραπάνω διάγραμμα αντιστοιχεί στην τιμή του ιξώδους που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του T_g . Υλικά όπως το νερό και η αιθανόλη έχουν ιξώδη περίπου 10^{-2} P. Η χρονική κλίμακα των μοριακών κινήσεων αυξάνεται δραματικά καθώς το υπέρψυκτο υγρό ψύχεται προς τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, ενώ οι διαφοροποιήσεις στη δομή είναι πολύ μικρότερες. Στο Σχήμα 1.6. φαίνεται ότι το ιξώδες του SiO_2 έχει σχεδόν Arrhenius εξάρτηση από τη θερμοκρασία, ενώ το ιξώδες του ορθοτερφαινυλίου (OTP, o-terphenyl) δεν ακολουθεί αυτού του είδους τη συμπεριφορά. Με βάση αυτή την ιδιότητα, τα υπέρψυκτα υγρά κατατάσσονται σαν «ισχυρά» (strong) ή «εύθραυστα» (fragile) [32]. Οι όροι «ισχυρά» και «εύθραυστα» γυαλιά εισήχθησαν από τον Angell και αφορούν τη σταθερότητα της δομής μεσαίας κλίμακας με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όλα τα υπέρψυκτα υγρά, κατά την τοποθέτησή τους σε ένα διάγραμμα αυτής της μορφής, αντιστοιχούν σε καμπύλες που κείτονται ανάμεσα στις προηγούμενες δύο. Τα υαλοποιήσιμα υγρά με συμπεριφορά ενδιάμεση των ισχυρών και εύθραυστων, όπως ο ZnCl_2 , χαρακτηρίζονται ως «ενδιάμεσης ισχύος».

Τα ισχυρά υγρά, όπως η περίπτωση του SiO_2 , παρουσιάζουν Arrhenius διαδικασία αποκατάστασης και τυπικά έχουν δομή τρισδιάστατου δικτύου με ομοιοπολικούς δεσμούς. Στα ισχυρά συστήματα των οξειδίων, όπου κυριαρχούν οι ομοιοπολικοί δεσμοί, ο τετραεδρικός χαρακτήρας του δικτύου παρέχει αντίσταση έναντι της αλλαγής της δομής με σπάσιμο δεσμών. Ακολουθούν πολύ ικανοποιητικά τη θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου Arrhenius, όπως αναφέρθηκε, του ιξώδους η:

$$\eta = \eta_0 \exp(E/RT) \quad (1.11)$$

όπου E η ενέργεια ενεργοποίησης για τη ροή του ρευστού, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και η_0 το ανώτατο θερμοκρασιακά όριο του ιξώδους $\eta(T)$. Η εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης τ δίνεται από την εξίσωση:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/RT) \quad (1.12)$$

Τα υγρά της κατηγορίας αυτής εμφανίζουν υψηλή αλλά σχεδόν σταθερή ενέργεια ενεργοποίησης με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Τα εύθραυστα υγρά, όπως η περίπτωση του OTP, παρουσιάζουν απόκλιση από την Arrhenius διαδικασία αποκατάστασης και τυπικά αποτελούνται από μόρια που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με μη κατευθυντικές, μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις διασποράς). Στα εύθραυστα συστήματα, η απουσία του κατευθυντικού χαρακτήρα του δεσμού οδηγεί σε υψηλό εκφυλισμό της διαμόρφωσης και σε επακόλουθη γρήγορη υποβάθμιση της τάξης μεσαίας κλίμακας καθώς η θερμοκρασία αυξάνει. Το ιξώδες καθώς και ο χρόνος αποκατάστασης, εμφανίζουν μία συνεχώς μεταβαλλόμενη ενέργεια ενεργοποίησης με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Για τιμές του ιξώδους μέχρι της τάξεως $\sim 10^7$ poise, τα πειραματικά δεδομένα των συστημάτων αυτής της κατηγορίας ακολουθούν τον εμπειρικό νόμο:

$$\eta = A \exp [a/(T-T_\infty)] \quad (1.13)$$

Οι σταθερές A και T_∞ είναι παράμετροι που εξαρτώνται από το υλικό. Η σχέση (1.13) είναι γνωστή ως σχέση Vogel-Tammann-Fuchler (VTF). Για ιξώδη μεγαλύτερα των $\sim 10^7$ poise, η Arrhenius εξάρτηση από τη θερμοκρασία, δηλ. $T_\infty = 0$ στη σχέση (1.13),

δείχνει να κυριαρχεί σε αυτά τα συστήματα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6., για τα εύθραυστα υπέρψυκτα υγρά, η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι πολύ υψηλή .

Ως «δείκτης ευθραυστότητας», m , ορίζεται ως η κλίση του χρόνου αποκατάστασης ή του ιξώδους σε ένα τροποποιημένο διάγραμμα Arrhenius κοντά στο T_g :

$$m = \left. \frac{d \log \langle \tau \rangle}{d(T_g / T)} \right|_{T=T_g} \quad (1.14)$$

Ο ορισμός αυτός δεν εξαρτάται από τη λεπτομερειακή συναρτησιακή μορφή της σχέσης των τ ή η από τη θερμοκρασία και φανερώνει άμεσα τον εύθραυστο χαρακτήρα ενός υλικού [29, 33 και αναφορές μέσα].

Τα υπέρψυκτα υγρά παρουσιάζουν συχνά περισσότερες από μία διαδικασίες αποκατάστασης σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Στο Σχήμα 1.7. παρουσιάζεται η συμπεριφορά του o-terphenyl (OTP). Για μη πολυμερικά υγρά, η πιο αργή διαδικασία αποκατάστασης ονομάζεται α -διαδικασία αποκατάστασης και αντιστοιχεί κυρίως σε μοριακή περιστροφή. Δευτερεύουσες διαδικασίες αποκατάστασης συμβαίνουν σε μικρότερες χρονικές κλίμακες και δεν είναι ακόμα πλήρως χαρακτηρισμένες στη βιβλιογραφία. Στο Σχήμα 1.7. παρουσιάζονται δύο δευτερεύουσες διαδικασίες τύπου- β , η αργή (β_s) και η γρήγορη (β_f). Η β_s διαδικασία θεωρείται ότι οφείλεται σε αναδιευθέτηση των μορίων. Επί μακρόν η διαδικασία αυτή ονομαζόταν απλώς β -διαδικασία αποκατάστασης και πρόσφατα έγινε ο διαχωρισμός σε αργή και γρήγορη διαδικασία αποκατάστασης. Η β_f διαδικασία αποκατάστασης θεωρείται ότι είναι μια σύνθετη, συλλογική ενεργητική διαδικασία, η οποία είναι επίσης γνωστή με την ονομασία “Johari-Goldstein” διαδικασία [29 και ειδικότερα τις αναφορές 12-14 εντός].

Σχήμα 1.7. Διάγραμμα μεταβολής του χρόνου αποκατάστασης τ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το o-terphenyl (OTP)

Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι η δομική αποκατάσταση, η οποία εμφανίζεται σαν αποτέλεσμα μετά από μεταβολή της θερμοκρασίας, είναι γενικά μη-γραμμική και μη-εκθετική. Η μη γραμμικότητα αποδεικνύεται από το ότι ο ρυθμός αποκατάστασης εξαρτάται από το μέγεθος και την κατεύθυνση της μεταβολής της θερμοκρασίας, άρα και από τη δομή του δείγματος. Στην περίπτωση όπου η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι πολύ μικρή, τότε μόνο η απόκριση είναι γραμμική.

Η μη-εκθετική συμπεριφορά της δομικής αποκατάστασης εκφράζει ότι η αποκατάσταση μίας συγκεκριμένης ποσότητας του υλικού δεν πραγματοποιείται εκθετικά. Τα πειραματικά αποτελέσματα, για το υπέρψυκτο υγρό, περιγράφονται σε ικανοποιητικό βαθμό από την ακόλουθη εμπειρική σχέση για θερμοκρασίες κοντά στο σημείο της υαλώδους μετάβασης και για πολύ ευρεία περιοχή χρόνων:

$$\varphi(t)=\exp [-(t/\tau)^\beta], \quad 0<\beta\leq 1 \quad (1.15)$$

Η σχέση (1.15) είναι γνωστή ως σχέση των Kolhrausch -Williams-Watts (KWW) ή ως εκτεταμένη εκθετική (stretched exponential) εξίσωση. Ο εκθέτης β εκφράζει την απόκλιση από την απλή εκθετική (ή Debye) συμπεριφορά, όπου $\beta = 1$. Οι μικρότερες παρατηρούμενες τιμές του εκθέτη β είναι $\beta \cong 0.2$. [29]

Η εξάρτηση του ιξώδους η και του χρόνου δομικής αποκατάστασης τ από τη θερμοκρασία αποτελούν το αντικείμενο μελέτης ρεολογικών θεωριών, όπως τα μοντέλα ελευθέρου όγκου [34, 35] και εντροπίας διαμόρφωσης [36, 37] καθώς και των πρόσφατα αναπτυγμένων υδροδυναμικών θεωριών [38]. Οι κινητικές θεωρίες διαπραγματεύονται τη μορφή της συνάρτησης αποκατάστασης, ενώ οι θεωρίες αποκατάστασης το χρόνο αποκατάστασης και τη συνάρτηση αποκατάστασης [39].

1.6. Αντιπαραβολή υγρών - γυαλιών

Μέχρι και σήμερα, η μελέτη τη δομής των τηγμάτων οξειδίων με φασματοσκοπία έχει περιοριστεί σε ορισμένο μόνο αριθμό δημοσιευμένων εργασιών, λόγω κυρίως των δυσκολιών που παρουσιάζονται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων in-situ σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Ενδεικτικά αναφέρεται η δυσκολία κατά τη λήψη και καταγραφή των φασμάτων Raman υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες, λόγω του πολύ ασθενούς σήματος Raman σε σχέση με τη συνεχή, ισχυρή θερμική εκπομπή (ακτινοβολία μέλανος σώματος). Πιο πολλές λεπτομέρειες, σχετικά με τα προβλήματα που παρουσιάζονται στην πειραματική δονητική φασματοσκοπία σε υψηλές θερμοκρασίες, αναφέρονται στο κεφάλαιο πέντε (παράγραφος 5.4).

Μέχρι σήμερα τα προβλήματα που παρουσιάζονται στις μελέτες τηγμάτων οξειδίων σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν παρακαμφθεί, κατά κάποιο τρόπο, μελετώντας τη δομή των αντιστοίχων γυαλιών (παγωμένων τηγμάτων) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αυτή η

προσέγγιση θεωρεί δεδομένο ότι οι δομικές μονάδες έχουν παγώσει κατά την υαλώδη μετάβαση, κατά τη διάρκεια της ψύξης της υγρής κατάστασης. Παρά το γεγονός ότι παρατηρήθηκαν αλλαγές στα φάσματα με τη θερμοκρασία, γενικά επικρατεί η αντίληψη ότι το γυαλί αποτελεί ένα ικανοποιητικό μοντέλο για τη μελέτη της δομής του τήγματος, όπως προκύπτει από τη σχετική ομοιότητα των φασμάτων γυαλιού (20°C) και υγρού (λίγο πάνω από το σημείο τήξης) για ορισμένα υλικά, για παράδειγμα τα φάσματα του υλικού $\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:0.027\text{NaAl}_2\text{O}_4$ στο Σχήμα 1.8. [40]. Αντίστοιχη είναι η εικόνα των φασμάτων Raman στην υγρή και την αντίστοιχη υαλώδη κατάσταση για πλήθος άλλα οξείδια, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι οι ιοντικές δομικές οντότητες των τηγμάτων παραμένουν οι ίδιες πριν και μετά την ψύξη του τήγματος [41 και αναφορές εντός].

Οι ατομικές κινήσεις σε ένα υγρό μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες. Τις «δονητικές κινήσεις», όπου τα άτομα πραγματοποιούν μικρές περιοδικές μετατοπίσεις γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους και τους «τρόπους αποκατάστασης», όπου ο πυρήνας περιφέρεται γύρω από την αρχική του θέση. Και οι δύο τύποι κίνησης ανταλλάσσουν ενέργεια με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και η ανίχνευση και μελέτη τους μπορεί να γίνει με χρήση της δονητικής φασματοσκοπίας. Χαρακτηριστικό στοιχείο διάκρισης μεταξύ υγρού και γυαλιού είναι το γεγονός ότι στο γυαλί οι αλλαγές είναι μόνο δομικές στη φύση τους. Πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, όταν το σύστημα έχει αφεθεί να ισορροπήσει για χρόνο της τάξης του δομικού χρόνου αποκατάστασης, αυτές οι δομικές τροποποιήσεις συνοδεύονται από φαινόμενα αποκατάστασης, στα οποία το υπέρψυκτο υγρό ξεκινά να παρουσιάζει επιπλέον δομικές διαμορφώσεις λόγω διάχυσης. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, ένας μεγαλύτερος αριθμός από διαμορφώσεις είναι πιθανό να συμβούν, σε όλο και πιο γρήγορες χρονικές κλίμακες.

Είναι σημαντικό να γίνει διάκριση μεταξύ του χρόνου παραμονής του συστήματος σε μια καθορισμένη θερμοκρασία πριν ληφθεί η πειραματική μέτρηση (dwell time) και του

χρόνου «παρατήρησης» (οπτικό παράθυρο) της πειραματικής τεχνικής (probe time). Ο χρόνος παραμονής του συστήματος είναι καθορισμένος από το χρόνο δομικής αποκατάστασης του υγρού για τη θερμοκρασία που ενδιαφέρει. Εάν το σύστημα παραμένει στη θερμοκρασία αυτή λιγότερο χρόνο από αυτόν, τότε δεν θα έχει επιτευχθεί δομική αποκατάσταση (configurational relaxation). Για την περίπτωση της φασματοσκοπίας Raman το χρονικό παράθυρο (probe time) είναι 10^{-14} s (τάξη picosecond). Αυτός ο χρόνος είναι τάξεις μεγέθους μικρότερος από το δομικό χρόνο αποκατάστασης σε ένα τήγμα οξειδίων ($\tau < 10^{-9}$ - 10^{-1} s), αλλά και γενικότερα στις περισσότερες θερμοκρασίες που ενδιαφέρουν για μελέτη ακόμα και για τα πιο εύθραυστα υλικά. Όπως φαίνεται στο ένθετο του Σχήματος 1.6., σε θερμοκρασία διπλάσια από το T_g ($T_g/T=0.5$), ακόμα και για τα πιο εύθραυστα υλικά, ο χρόνος δομικής αποκατάστασης είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από το «οπτικό παράθυρο» της τεχνικής Raman (probe time= 10^{-14} s). Θα έπρεπε η θερμοκρασία να είναι πολλές φορές πολλαπλάσια του T_g για να είναι ο χρόνος δομικής αποκατάστασης συγκρίσιμος με το οπτικό παράθυρο της τεχνικής (10^{-14} s). Αυτό όμως για τα περισσότερα συστήματα οξειδίων αντιστοιχεί σε θερμοκρασία 3000-4000 K, θερμοκρασίες που είναι αδύνατο να προσεγγιστούν πειραματικά και ενδεχομένως το υγρό να έχει ξεπεράσει τα θερμοκρασιακά όρια αντοχής του και να έχει καταστραφεί. Έτσι σε αυτά τα συστήματα δεν λαμβάνει χώρα δομική αποκατάσταση μετά από επιβολή διακυμαινόμενου ηλεκτρικού πεδίου ακτινοβολίας (περιοδική συνάρτηση του χρόνου) σε ένα πείραμα δονητικής φασματοσκοπίας [42].

Σχήμα 1.8. Φάσματα Raman του γυαλιού και του υγρού της ένωσης $\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2:0.027\text{NaAl}_2\text{O}_4$. Το σημείο τήξης του κρυσταλλικού υλικού είναι 850°C (1123K) [40].

Τα τήγματα των οξειδίων μπορούν να μελετηθούν σε θερμοκρασίες αρκετά πάνω από τα σημεία τήξεώς τους και να θεωρηθούν υγρά λόγω της δομικής αποκατάστασης σε εργαστηριακή χρονική κλίμακα, εντούτοις συμπεριφέρονται σαν μη αποκατεστημένα γυαλιά (unrelaxed glasses) σε ένα πείραμα δονητικής φασματοσκοπίας. Αυτό σημαίνει ότι το σύστημα δεν έχει αρκετό χρόνο για δομική αποκατάσταση και παρουσιάζει μη αποκατεστημένη δονητική συμπεριφορά.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα υλικών, όπου λαμβάνουν χώρα δομικές αλλαγές μέσα στην υγρή περιοχή και το φάσμα του γυαλιού δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί έστω και έμμεσα για την παρατήρηση τους, είναι ο χλωριούχος ψευδάργυρος, ZnCl_2 [43] και το οξείδιο του πυριτίου, SiO_2 , όπως θα φανεί στα κεφάλαια 6 και 7, αντίστοιχα. Ο Handke και

οι συνεργάτες του έδειξαν επίσης, ότι η δομή των άμορφων υλικών διαφέρει ανάλογα με τη θερμική ιστορία των δειγμάτων [44]. Επιπλέον, ο Stebbins πρότεινε ότι η θερμοκρασιακή επίδραση δεν πρέπει να θεωρείται αμελητέα στα θερμοδυναμικά μοντέλα προσπαθώντας να υπολογιστούν διάφορες θερμοδυναμικές ιδιότητες ενώσεων, όπως το SiO_2 , οι οποίες εξαρτώνται άμεσα από την ύπαρξη σε αυτές πληθώρας δομικών μονάδων [45].

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι είναι σημαντικό να γίνονται πειράματα, απευθείας στην υγρή φάση, με στόχο να επιβεβαιωθεί η ισχύς των δομικών μοντέλων που έχουν προκύψει από τη μελέτη των αντιστοιχών γυαλιών. Ακόμα, υπάρχουν περιπτώσεις υλικών, τα οποία δε γίνονται γυαλιά παρά τη χρήση τεχνικών, όπου επιτυγχάνονται πολύ μεγάλοι ρυθμοί ψύξης. Επιπλέον, η συνεχής ανάπτυξη του θεωρητικού υποβάθρου σχετικά με την υαλώδη και υγρή κατάσταση, οδήγησε με τη σειρά της, στην ανάγκη να πραγματοποιούνται μελέτες σε υψηλές θερμοκρασίες, μιας και οι μικρές αλλαγές που συμβαίνουν στα δονητικά φάσματα, αυξανόμενης της θερμοκρασίας από την υπέρψυκτη μέχρι την υγρή περιοχή, μπορούν να αποδοθούν σε δομικές αποκαταστάσεις. Σε πολλές περιπτώσεις, οι αλλαγές αυτές στα φάσματα υψηλών θερμοκρασιών, καλύπτονται από την ενδογενή εξάρτηση των φασμάτων από τη θερμοκρασία καθώς και από φαινόμενα αναρμονικότητας. Οι πρόσφατες εξελίξεις στην οργανολογία με νέα φασματοσκοπικά συστήματα (UV Raman setups) και η καλύτερη κατανόηση των μεθόδων ανάλυσης των φασμάτων υψηλής θερμοκρασίας [46] ανοίγουν το δρόμο για τέτοιου είδους έρευνα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, (1932), 3841.
- [2] A. K. Varshneya, “*Fundamentals of Inorganic Glasses*”, Academic Press, San Diego, (1993), Ch. 2.
- [3] G. N. Papatheodorou, in: “*Comprehensive Treatise of Electrochemistry*”, eds. B. E. Conway, J. O’M. Bockris and E. Yeager, Plenum Press, New York, (1981), **Vol. 5**, Ch. 5.
- [4] D. G. Lovering, R. J. Gale, in: “*Molten Salt Techniques*”, eds. D. G. Lovering, R. J. Gale, Plenum Press, New York, (1983) **Vol. 1**, p. 1.
- [5] M. H. Brooker, G. N. Papatheodorou, in: “*Advances in Molten Salt Chemistry*”, eds. G. Mamantov, Elsevier, Amsterdam, (1983), **Vol. 5**, p. 26.
- [6] M. P. Tosi, D. L. Price, M.-L. Saboungi, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, (1993), 173.
- [7] G. N. Papatheodorou, G. A. Voyiatzis, *Chem. Phys. Lett.* **303**, (1999), 151.
- [8] G. A. Voyiatzis, A. G. Kalampounias, G. N. Papatheodorou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, (1999), 4797.
- [9] Z. Akdeniz, M. P. Tosi, *Proc. R. Soc. London*, **A437**, (1992), 85.
- [10] J. E. Huheey, “*Inorganic Chemistry*”, Harper International Edition, 2nd ed., New York, (1978), p. 305.
- [11] H. Ohno, K. Fuyukawa, K. Igarashi, J. Mochinaga, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **n78**, (1982), 1555.
- [12] J. E. Enderby, D. M. North, P. A. Egelstaff, *Phil. Mag.* **14**, (1996), 961.
- [13] J. C. Wasse, P. S. Salmon, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, (1999), 1381 και αναφορές εντός.
- [14] M. Blander ed., “*Molten Salt Chemistry*”, Wiley-Interscience, New York, (1964).

- [15] L. V. Woodcock, in: “*Advances in Molten Salt Chemistry*”, ed. by J. Braunstein, G. Mamantov, G. P. Smith), Plenum Press, New York, (1974) **Vol.3**, p.1; R. L. McGreevy, L. Pusztai, *Proc. R. Soc.London*, **A430**, (1990), 241.
- [16] E. A. Pavlatou, P.A. Madden, M. Wilson, *J. Chem. Phys.* **107**, (1997), 10446; F. Hutchinson, W. K. Walters, A. J. Rowley, P. A. Madden, *J. Chem. Phys.* **110**, **n12**, (1999), 5821.
- [17] B. R. Sundheim ed., “*Fused Salts*”, McGraw-Hill, New York, (1964).
- [18] G. Mamantov, J. Braunstein, in: “*Advances in Molten Salt Chemistry*”, eds. J. Braunstein, Plenum Press, New York, (1981), **Vol. 4**.
- [19] J. E. Enderby, S. Biggin, in: “*Advances in Molten Salt Chemistry*”, eds. G. Mamantov, Elsevier, Amsterdam, (1983), **Vol. 1**, p. 1.
- [20] M. Rovere, M. P. Tosi, *Rep. Prog. Phys.* **49**, (1986), 1001.
- [21] R. L. McGreevy, *Solid State Phys.* **40**, (1987), 247.
- [22] J. F. Stebbins, *Reviews in Mineralogy*, **18**, (1988), 405.
- [23] J. F. Stebbins, *MRS Bull.*, **17**, (1992), 45.
- [24] A. Navrotsky, in: “*Physics and Chemistry of Earth Materials*”, Cambridge Topics in Mineral Physics and Chemistry, Cambridge University Press, (1994).
- [25] P. F. McMillan, *Amer. Mineral.*, **69**, (1984), 622.
- [26] R. J. Kirkpatrick, *Reviews in Mineralogy*, **vol 18**, 341, Washington, DC: Mineralogical Society of America, (1988).
- [27] F. L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, (1990), 182.
- [28] L. Cervinka, *J. Non-Cryst. Solids*, **232-234**, (1998), 1.
- [29] M. D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996), 13201.
- [30] D. Turnbull, *Contemp. Phys.*, **10**, (1969) 473.
- [31] C. A. Angell, *J. Non Cryst. Solids*, **102**, (1988) 205.

- [32] C. A. Angell, *J. Non Cryst. Solids*, **131-133**, (1991),13.
- [33] C.A. Angell, “*Relaxations in Complex Systems*”, p. 1, eds. K.L. Ngai and G.B. Ngai (National Technical Information Service, US Department of Commerce, Springfield, VA, 1985).
- [34] M. H. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31**, (1959), 1164; D. Turnbull, M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.* **34**, (1961), 120; **52**, (1970), 3038.
- [35] M. H. Cohen, G. S. Grest, *Phys. Rev. B*, **20**, (1979), 1077.
- [36] J. H. Gibbs, E. A. Di Marzio, *J. Chem. Phys.* **28**, (1958), 373.
- [37] G. Adam, J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, (1965), 139.
- [38] A. Sjölander, *Physica*, **127B**, (1984), 327; U. Bengtzelius, A. Sjölander, *Ann. NY Acad. Sci.* **484**, (1986), 229.
- [39] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, (1990), 75.
- [40] F. A. Seifert, B. O. Mysen, D. Virgo, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, (1981), 1879.
- [41] B. O. Mysen, D. Virgo, C.M. Scarfe, *American Mineralogist*, **65**, (1980), 690.
- [42] C. T. Moynihan, in: “*Structural Relaxation and the Glass Transition*”, Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts, eds. J. F. Stebbins, P. F. McMillan and D. B. Dingwell, Reviews in Mineralogy, p. 1, **Vol. 32**, (1995).
- [43] S. N. Yannopoulos, A. G. Kalampounias, A. Chrissanthopoulos, G. N. Papatheodorou, *J. Chem. Phys.*, **118**, (2003), 3197.
- [44] M. Handke, W. Mozgawa, *Vibr. Spectrosc.*, **5**, (1993), 75.
- [45] J. F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids*, **106**, (1988), 359.
- [46] G. N. Papatheodorou and S.N. Yannopoulos, in: “*Light Scattering From Molten Salts: Structure and Dynamics*”, Molten Salts:From Fundamentals to Applications, eds. M. Gaune-Escard, NATO Science Series, p. 47, **Vol. 52**, (2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN

2.1. Η αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης

Οι αυθόρμητες καθώς και επαγόμενες διεργασίες μετάπτωσης που προκύπτουν κατά την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη είναι δυνατόν να μελετηθούν φασματοσκοπικά. Η αλληλεπίδραση αυτή παρουσιάζεται γενικά με τη μορφή του συντονισμού (resonance) και της σκέδασης (scattering). Στο περίπτωση που λαμβάνει χώρα συντονισμός, η ενέργεια της προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ανταποκρίνεται στην ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο σταθερών καταστάσεων της ύλης. Στην περίπτωση της ανελαστικής σκέδασης, η διαφορά ενέργειας της προσπίπτουσας από τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία αντιστοιχεί στη διαφορά ενέργειας δύο καταστάσεων της ύλης. Η ενεργειακή κατάσταση ενός μορίου μπορεί να εκφραστεί σαν το άθροισμα των συνεισφορών διαφορετικών ειδών κίνησης. Αυτές οι κινήσεις είναι η περιστροφή αυτού γύρω από το κέντρο μάζας του, οι περιοδικές κινήσεις των ατόμων του γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους, δηλαδή τις δονήσεις, την κίνηση των ηλεκτρονίων και τη μεταφορική κίνηση του μορίου στο χώρο. Με την ύπαρξη ενός μαγνητικού πεδίου είναι δυνατός ο διαχωρισμός

επιπλέον ενεργειακών επιπέδων που αντιστοιχούν σε διαφορετικές καταστάσεις (spin) των πυρήνων και των ηλεκτρονίων. Συνεπώς, η συνολική ενέργεια ενός μορίου στο χώρο είναι το άθροισμα της μεταφορικής, περιστροφικής, δονητικής και ηλεκτρονιακής ενέργειας.

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

Διαγραμματικά τα ενεργειακά επίπεδα ενός διατομικού μορίου φαίνονται στο Σχήμα 2.1.[1] Λόγω του κβαντισμένου χαρακτήρα των διαφόρων ειδών ενέργειας, η μετάβαση του μορίου μεταξύ δύο καταστάσεων, συνεπάγεται ένα καθορισμένο ενεργειακό ποσό. Στο Σχήμα 2.2. παρουσιάζονται οι περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι πραγματικές αποστάσεις των ηλεκτρονιακών επιπέδων είναι κατά πολύ μεγαλύτερες και αυτές των περιστροφικών επιπέδων είναι κατά πολύ μικρότερες, από αυτές που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1. Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης μεταξύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και της κίνησης των πυρήνων, ηλεκτρονίων ή μορίων είναι άρρηκτα συνδεδεμένος με τη δημιουργία κάποιας ηλεκτρικής ή μαγνητικής μεταβολής. Επομένως, μεταβαλλόμενα στοιχειώδη μαγνητικά (NMR, ESR) και ηλεκτρικά (μικροκύματα, υπέρυθρο, υπεριώδες, ορατό) δίπολα, αλληλεπιδρούν με τη μαγνητική και την ηλεκτρική συνιστώσα της ακτινοβολίας αντίστοιχα [2].

Σχήμα 2.1. Επίπεδα ενέργειας ενός διατομικού μορίου.

Αναλυτικότερα, κατά την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη συμβαίνουν απορρόφηση της ακτινοβολίας, εκπομπή της ακτινοβολίας ή φθορισμός και σκέδαση.

Στην απορρόφηση ακτινοβολίας με μεταφορά ενέργειας από το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο προς το σύστημα, η ενέργεια του φωτονίου $h\nu$ αντιστοιχεί στη διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο πραγματικών επιπέδων του μορίου, $\Delta E = h\nu$. Πληροφορίες σχετικά με τα ηλεκτρονιακά ενεργειακά επίπεδα λαμβάνονται από την απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους/ορατού, σχετικά με τα δονητικά επίπεδα από την απορρόφηση υπέρυθρου και σχετικά με τα περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα των μορίων από την

απορρόφηση της ακτινοβολίας στην περιοχή των μικροκυμάτων. Στην περίπτωση που η ενέργεια του φωτονίου που απορροφάται από το μόριο είναι στην περιοχή των ακτίνων X παρατηρείται διέγερση εσωτερικών ηλεκτρονίων. Όταν τα μόρια ή τα άτομα είναι τοποθετημένα μέσα σε μαγνητικό πεδίο, τότε η απορρόφηση της ακτινοβολίας στην περιοχή των μικροκυμάτων/ραδιοκυμάτων προκαλεί μεταπτώσεις μεταξύ γειτονικών ενεργειακών επιπέδων (φασματοσκοπικές μέθοδοι NMR, ESR αντιστοίχως).

Στην εκπομπή ακτινοβολίας ή φθορισμό λαμβάνει χώρα μεταφορά ενέργειας από το σύστημα στο πεδίο κατά τη μετάβαση του συστήματος από διεγερμένο σε χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο ή στο θεμελιώδες. Στην περίπτωση, όπου τα μόρια επιστρέφουν σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση χωρίς ακτινοβολία, τότε το φαινόμενο ονομάζεται μη-ακτινοβόλος απόσβεση.

Στη σκέδαση ένα μικρό μόνο μέρος (περίπου 0.1%) των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σκεδάζεται. Το μεγαλύτερο μέρος από τα φωτόνια που σκεδάζονται διατηρούν την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας $h\nu_0$ και η σκέδαση ονομάζεται ελαστική σκέδαση Rayleigh. Όταν μικρότερο μέρος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας παρουσιάζει συχνότητες $\nu_0 \pm \nu_B$, όπου $\nu_B = 1-100$ GHz, τότε η σκέδαση αυτή ονομάζεται σκέδαση Brillouin και το σκεδαζόμενο φως συνδέεται με μεταφορικούς και περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας του μορίου. Η σκέδαση Rayleigh και η σκέδαση Brillouin αναφέρονται μαζί ως ψευδοελαστική σκέδαση και παρέχουν πληροφορίες για τις δυναμικές ιδιότητες των μορίων. Ανελαστική σκέδαση Raman υφίσταται μόνο ένα μικρό μέρος της ακτινοβολίας (περίπου 10^{-7}) με συχνότητες $\nu_0 \pm \nu$, όπου $\nu > 1 \text{ cm}^{-1} = 30 \text{ GHz}$. Από τη σκέδαση Raman λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με δονητικά, περιστροφικά και ηλεκτρονιακά επίπεδα των μορίων. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται σαν δονητική φασματοσκοπία από κοινού με τη φασματοσκοπία

απορρόφησης στο υπέρυθρο παρέχοντας πληροφορίες για τη δομή των εξεταζόμενων χημικών ειδών.

Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη ερμηνεύεται ημικλασικά (semiclassical) και κβαντομηχανικά. Στην απλούστερη ημικλασική προσέγγιση, το πεδίο ακτινοβολίας περιγράφεται ως ένα κλασσικό ηλεκτρομαγνητικό κύμα και η ύλη περιγράφεται κβαντομηχανικά. Τα μόρια περιγράφονται με όρους σταθερών καταστάσεων, που χαρακτηρίζονται από τις κυματοσυναρτήσεις, οι οποίες είναι ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή Hamilton, με ιδιοτιμές ίσες με τις ενέργειες των καταστάσεων. Αυτές οι καταστάσεις αντιπροσωπεύουν σταθερές διαμορφώσεις ενός συστήματος φορτισμένων σωματιδίων, απουσία εξωτερικών πεδίων. Συνεπώς, οι φασματικές μεταπτώσεις περιγράφονται ως μετασχηματισμοί ενός μορίου από μια τέτοια σταθερή κατάσταση σε μια άλλη, ως αποτέλεσμα μιας διαταραχής, που προκαλείται όταν προσπίπτει στο μόριο ένα χρονοεξαρτώμενο ηλεκτρικό πεδίο. Σε τυπικά φασματοσκοπικά πειράματα, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από τις διαστάσεις των σωματιδίων με τα οποία αλληλεπιδρά. Έτσι λοιπόν θεωρείται ότι το μόριο υφίσταται την επίδραση ενός πρακτικά σταθερής έντασης - στην χωρική του κατανομή- ηλεκτρικού πεδίου [3]. Αυτό απλοποιεί κατά πολύ την μαθηματική μορφή του τελεστή Hamilton της διαταραχής, ανάγοντάς τον σε τελεστή διπόλου (προσέγγιση ηλεκτρικού διπόλου).

Type of quantum change:	Change of spin		Change of orientation	Change of configuration	Change of electron distribution		Change of nuclear configuration
	10^{-2}	1	100	10^4	10^6	10^8	Wavenumber, cm^{-1}
	10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1000 nm	10 nm	100 pm
							Wavelength
	3×10^6	3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	3×10^{16}	3×10^{18}
							Frequency, Hz
	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7	10^9
							Energy, J/mol
Type of spectroscopy:	NMR	ESR	Microwave	Infrared	Visible and ultraviolet	X-ray	γ -ray

Σχήμα 2.2. Οι περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος

Στην κβαντομηχανική προσέγγιση, η οποία είναι πιο πολύπλοκη από μαθηματικής απόψεως αλλά σημαντικά πιο ισχυρή, τόσο τα μόρια, όσο και το πεδίο της ακτινοβολίας θεωρούνται ως κβαντικά συστήματα. Σ' αυτήν το πεδίο της ακτινοβολίας συνίσταται από $n_{\kappa,\sigma}$ σωματίδια που καλούνται φωτόνια, με ενέργεια $h\nu_{\kappa,\sigma}$ και ορμή $(h/2\pi)\kappa$. Οι αρμονικοί ταλαντωτές του πεδίου ή «δυνάμει» ταλαντωτές («virtual oscillators») της ίδιας συχνότητας $\nu_{\kappa,\sigma}$ μπορεί να θεωρηθεί ότι προκαλούν τους κανονικούς τρόπους κίνησης (normal modes) ή στάσιμα κύματα, που καλούνται ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Αυτά χαρακτηρίζονται από το μήκος κύματος λ , την πόλωση σ και το διάνυσμα κύματος $\kappa=2\pi n/\lambda$, όπου n είναι διάνυσμα στη διεύθυνση διάδοσης του κύματος με μέγεθος ίσο με το δείκτη διάθλασης του μέσου. Επομένως, η αλληλεπίδραση του πεδίου ακτινοβολίας με την ύλη μπορεί ναδειχθεί από τη μεταβολή στους αριθμούς κατοχής $n_{\kappa,\sigma}$ συγκεκριμένων τρόπων κίνησης του πεδίου [4]. Στην περίπτωση όπου η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας δεν προσεγγίζει τη συχνότητα ηλεκτρονιακής μετάπτωσης του εξεταζόμενου συστήματος, τότε η ερμηνεία της σκέδασης μπορεί να γίνει με καλή προσέγγιση με χρήση της κλασσικής θεωρίας χωρίς την απαίτηση της ακριβέστερης κβαντικής θεωρίας.

Στα φαινόμενα απορρόφησης, εκπομπής και σκέδασης που λαμβάνουν χώρα κατά την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φωτός) με την ύλη, μετράται ο αριθμός (ένταση) η διεύθυνση (ορμή) και η συχνότητα (ενέργεια) των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην ύλη και εξερχόμενης ακτινοβολίας από αυτήν. Η γνώση των μεταβολών ενέργειας και ορμής των φωτονίων βοηθά στην εξαγωγή συμπερασμάτων για αντίστοιχες μεταβολές στην ύλη.

Στα φαινόμενα συντονισμού και σκέδασης ισχύουν οι αρχές διατήρησης ενέργειας και ορμής. Οι κανόνες επιλογής για τις μεταπτώσεις συντονισμού και τη σκέδαση του φωτός καθορίζουν τις επιτρεπόμενες μεταπτώσεις και χρησιμοποιούν θεωρήσεις συμμετρίας των εξεταζόμενων μορίων. Το μέγεθος της πιθανότητας είναι ανάλογο με στοιχεία μήτρας της μορφής:

$$\langle f | h | i \rangle \quad (2.2)$$

όπου i και f είναι οι κυματοσυναρτήσεις αρχικής και τελικής κατάστασης και h ο τελεστής της διαταραχής. Στην οπτική απορρόφηση ο τελεστής αυτός έχει τη μορφή της ηλεκτρικής διπολικής ροπής και μετασχηματίζεται όπως οι συντεταγμένες (x, y, z) ενός σημείου του χώρου από τις διεργασίες συμμετρίας της ομάδας σημείου του μορίου. Στη σκέδαση του φωτός ο τελεστής έχει τη μορφή του τανυστή πολωσιμότητας. Η συμμετρική μορφή του τανυστή μετασχηματίζεται σαν τον διανυσματικό χώρο των έξι συναρτήσεων: $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$.

2.2. Φάσματα δόνησης (IR, Raman) – Το φαινόμενο Raman

Όπως αναφέρθηκε, τα φάσματα δόνησης μπορούν να παρατηρηθούν πειραματικά με την απορρόφηση στο υπέρυθρο (IR) και τη σκέδαση Raman. Αυτές οι δύο τεχνικές δίνουν

πληροφορίες σχετικά με τις συχνότητες δόνησης των μορίων και μπορούν είτε να αλληλοσυμπληρώνονται, είτε να αλληλοκαλύπτονται, ανάλογα με τη συμμετρία του εξεταζόμενου μορίου. Παρά το γεγονός ότι αυτές οι δύο τεχνικές εξετάζουν τις ίδιες μοριακές μεταπτώσεις στηρίζονται σε πολύ διαφορετικές βασικές αρχές. Τα φάσματα υπερίθρου οφείλονται σε μεταπτώσεις ανάμεσα σε δύο δονητικά επίπεδα της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής κατάστασης του μορίου και συνήθως παρατηρούνται σαν φάσματα απορρόφησης IR σε μόρια που έχουν μόνιμη διπολική ροπή. Αντίθετα, τα φάσματα Raman συνδέονται με τη σκέδαση φωτός από τα μόρια. Το φως έχει συνήθως συχνότητα στην περιοχή του ορατού ή του υπεριώδους.

Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζεται σχηματικά ένα τυπικό φάσμα Raman για ένα χημικό είδος (μόριο, πολυατομικό ιόν). Στο κέντρο του φάσματος φαίνεται η κορυφή Rayleigh, πολύ υψηλής έντασης και συχνότητας ν_0 , όπου ν_0 είναι η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Οι υπόλοιπες κορυφές του φάσματος αντιστοιχούν στις συχνότητες περιστροφής και δόνησης. Τα σκεδαζόμενα ανελαστικά φωτόνια που υπόκεινται σε απώλεια ενέργειας σκεδαζονται με μικρότερη συχνότητα της ν_0 , ίση με $\nu_0 - \nu_k$ (περιοχή Stokes), ενώ αυτά που κερδίζουν ενέργεια από τα μόρια του συστήματος, αν τα τελευταία ήταν ήδη διηγεγμένα, σκεδαζονται με μεγαλύτερη συχνότητα της ν_0 , ίση με $\nu_0 + \nu_k$ (περιοχή anti-Stokes). Οι διαφορές των συχνοτήτων Stokes και anti-Stokes από το ν_0 ισούνται με τις συχνότητες δόνησης/περιστροφής του μορίου. Στην πράξη καταγράφεται το φάσμα στην περιοχή Stokes λόγω της υψηλότερης έντασης των κορυφών.

Σχήμα 2.3. Σκέδαση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (A), Τυπικό φάσμα Raman. Διακρίνονται οι κορυφές Stokes, anti-Stokes και η κορυφή Rayleigh που στην πραγματικότητα είναι πολύ μεγαλύτερη (B).

Η ανελαστική σκέδαση του φωτός (φαινόμενο Raman) παρατηρήθηκε στις αρχές του 1928, από τον Ινδό φυσικό C.V. Raman. Το φαινόμενο είχε προβλεφθεί θεωρητικά, στην προσπάθεια ερμηνείας της μοριακής σκέδασης του φωτός από άλλους ερευνητές. (Smekal (1923), Kramers και Heisenberg (1925), Schroedinger (1926) και Dirac (1927)). Για τη λήψη των πρώτων φασμάτων Raman χρησιμοποιήθηκαν οι ισχυρές γραμμές εκπομπής της λάμπας

υδραργύρου. Η επέκταση όμως της φασματοσκοπίας Raman για τη μελέτη των πολλών συστημάτων έγινε δυνατή μετά την ανακάλυψη των lasers σαν πηγών ισχυρής μονοχρωματικής ακτινοβολίας.

Όταν η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας ν_0 πλησιάζει τη συχνότητα μιας ηλεκτρονιακής απορρόφησης του μορίου, τότε η ένταση κάποιων κορυφών Raman αυξάνεται θεαματικά (φάσματα Raman προ-συντονισμού). Το φαινόμενο είναι ακόμη πιο έντονο όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει συχνότητα ν_0 , που βρίσκεται μέσα στη ζώνη της ηλεκτρονιακής απορρόφησης του μορίου (φαινόμενο Raman συντονισμού). Στο Σχήμα 2.4. παρουσιάζονται οι μηχανισμοί των διαφόρων διαδικασιών σκέδασης του φωτός, συγκριτικά με διαδικασίες απορρόφησης και εκπομπής.

Σχήμα 2.4. Συγκριτική παρουσίαση μηχανισμών σκέδασης, απορρόφησης και εκπομπής του φωτός. Τα κυματοειδή βέλη παριστάνουν μη ακτινοβόλες μεταπτώσεις.

2.2.1. Η κλασσική περιγραφή του φαινομένου Raman και η θεωρία πολωσιμότητας δεσμού του Placzek

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

- (i) Η θεμελιώδης ηλεκτρονιακή κατάσταση του μορίου δεν είναι εκφυλισμένη.

- (ii) Η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας υπερβαίνει κατά πολύ τη συχνότητα των μετατοπίσεων Raman ($\nu_0 \gg \nu_M$). Συγχρόνως η ν_0 πρέπει να είναι μικρή σε σύγκριση με οποιαδήποτε συχνότητα ηλεκτρονιακής απορρόφησης του μορίου ($\nu_0 \ll \nu_e$).

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

Όταν προσπίπτουσα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πολύ υψηλής συχνότητας ν_0 προσπίπτει σε μόριο τα ηλεκτρόνια του τείνουν να κινηθούν με την παλλόμενη ηλεκτρική συνιστώσα E της ακτινοβολίας και επάγεται στο μόριο ταλαντούμενη ηλεκτρική διπολική ροπή, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_{ind.} = \alpha \cdot E \quad (2.3)$$

όπου η σταθερά αναλογίας α είναι ο τανυστής ηλεκτρονιακής πολωσιμότητας του μορίου. Το μέγεθος και η διεύθυνση της επαγόμενης διπολικής ροπής $\mu_{ind.}$, εξαρτάται από την πόλωση των προσπιπτόντων φωτονίων και την εγγενή πολωσιμότητα του μορίου, η οποία είναι ένα μέτρο της «ελαστικότητας» σε παραμόρφωση του ηλεκτρονικού νέφους του μορίου. Η παραπάνω εξίσωση γράφεται υπό μορφή πινάκων στη μορφή:

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

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

$$E = E_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0.t \quad (2.5)$$

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

$$Q_\kappa = A_\kappa \cdot \cos 2\pi\nu_\kappa.t \quad (2.6)$$

όπου A_κ είναι το πλάτος της δόνησης.

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

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_\kappa} \right) \cdot Q_\kappa \quad (2.7)$$

όπου α_0 είναι ο τανυστής πολωσιμότητας στην θέση ισορροπίας (μια μη διαταραγμένη κατάσταση) και $(\partial\alpha/\partial Q_\kappa)_0$ είναι ο ρυθμός μεταβολής της πολωσιμότητας α καθώς μεταβάλλεται η κανονική συντεταγμένη Q_κ επίσης στη θέση ισορροπίας.

Ο συνδυασμός των εξισώσεων 2.3 και 2.5 έως 2.7 δίνει την εξίσωση:

$$\mu_{\text{ind.}} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_\kappa} \right)_0 A_\kappa E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_\kappa)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_\kappa)t] \quad (2.8)$$

Η εξίσωση αυτή προσδιορίζει την επαγόμενη διπολική ροπή ενός μορίου, στο οποίο επιδρά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας ν_0 , και το οποίο δονείται με συχνότητα ν_κ . Ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης αντιπροσωπεύει ένα ταλαντούμενο δίπολο, το οποίο ακτινοβολεί στη συχνότητα ν_0 , ίδια με τη συχνότητα του διεγείροντος φωτός (σκέδαση Rayleigh). Ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί σε σκέδαση Raman με συχνότητες $\nu_0 - \nu_\kappa$ (Stokes) και $\nu_0 + \nu_\kappa$ (anti-Stokes). Είναι φανερό από την εν λόγω εξίσωση ότι για να είναι η δόνηση κ ενεργή στο Raman, πρέπει η μεταβολή της πολωσιμότητας (στη θέση ισορροπίας) κατά τη διάρκεια της δόνησης κ , να είναι διάφορη του μηδενός, δηλαδή $(\partial\alpha/\partial Q_\kappa)_0 \neq 0$. Η ένταση της κορυφής Raman είναι ανάλογη με το τετράγωνο αυτής της μεταβολής, δηλαδή $I \propto [(\partial\alpha/\partial Q_\kappa)_0]^2$. Οι διαφορετικοί πληθυσμοί των θεμελιωδών και των διεγερμένων καταστάσεων δόνησης δεν έχουν ληφθεί υπόψη και αυτό συνεπάγεται ίση ένταση των κορυφών Raman στην περιοχή Stokes και στην περιοχή anti-Stokes. Η κβαντομηχανική ερμηνεία του φαινομένου Raman λαμβάνει υπόψη το θέμα αυτό και ερμηνεύει τα πειραματικά αποτελέσματα ικανοποιητικά.

2.2.2. Η κβαντομηχανική περιγραφή του φαινομένου Raman και η σχέση διασποράς

των Kramers-Heisenberg-Dirac

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

$$I_{mn} = \frac{2^7 \cdot \pi^5}{3^2 c^4} \cdot I_o \cdot (\nu_o - \nu_{mn})^4 \cdot \sum_{J,K} |(a_{JK})_{mn}|^2 \quad (2.9)$$

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

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

$$(a_{JK})_{mn} = \int \Psi_n^* a_{JK} \Psi_m d\tau = \langle n | a_{JK} | m \rangle = \frac{1}{h} \sum_e \left[\frac{M(K)_{em} M(J)_{ne}}{\nu_e - \nu_m - \nu_o} + \frac{M(J)_{em} M(K)_{ne}}{\nu_e - \nu_n + \nu_o} \right] \quad (2.10)$$

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

$$M(K)_{em} = \langle m | \mu_K | e \rangle \quad (2.11)$$

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

Η πολωσιμότητα του μορίου εξαρτάται από τη συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας ν_o , μέσω των παρονομαστών $(\nu_e - \nu_m - \nu_o)$ και $(\nu_e - \nu_n + \nu_o)$. Στο σύνηθες φαινόμενο Raman ($\nu_o \ll \nu_e$), το α_{JK} είναι ανεξάρτητο του ν_o , και η σκεδαζόμενη ένταση εξαρτάται μόνο από τις αρχικές και τελικές καταστάσεις. Τότε περιγράφεται σε μια πολύ καλή προσέγγιση από τη θεωρία πολωσιμότητας δεσμού του Placzek.

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

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

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

$$(\alpha_{JK})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_e \left[\frac{M(K)_{em} M(J)_{ne}}{\nu_e - \nu_m - \nu_o + i\Gamma_e} + \frac{M(J)_{em} M(K)_{ne}}{\nu_e - \nu_n - \nu_o + i\Gamma_e} \right] \quad (2.12)$$

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

Η εξίσωση 2.10, που εκφράζει τη σχέση διασποράς, δε διευκρινίζει τη φύση της αρχικής και τελικής κατάστασης του μορίου και δε δίνει πληροφορία σχετικά με το ποιες δονήσεις αυξάνονται λόγω του φαινομένου του συντονισμού.

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

$$\frac{I_{aS}}{I_S} = \frac{(\tilde{\nu}_o + \tilde{\nu}_K)^4}{(\tilde{\nu}_o - \tilde{\nu}_K)^4} \cdot \exp(-hc\tilde{\nu}_K / k_B T) \quad (2.13)$$

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

2.2.3. Τα φάσματα Raman συντονισμού και η προσέγγιση του Albrecht

Στην προσέγγιση του Albrecht [6, 14 - 16] ορίζεται η φύση των ενεργειακών καταστάσεων του μορίου και αποδεικνύεται ότι οι δονητικώς - ηλεκτρονικώς ενεργοί (vibronically active) κανονικοί τρόποι δόνησης (normal modes) πρέπει να εμφανίζουν τη μεγαλύτερη αύξηση έντασης στη σκέδαση Raman συντονισμού (σύζευξη δονητικών και ηλεκτρονικών μεταπτώσεων) σε μια ηλεκτρονική μετάπτωση κοντά στην ν_0 , γεγονός που παρατηρείται πειραματικά.

Η ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση, με δεδομένη τη διάκριση των δονητικών από τις ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις (αδιαβατική προσέγγιση), αναπτύσσεται σε μια σειρά Taylor κατά μήκος των κανονικών συντεταγμένων Q_a του μορίου (ανάπτυξη Herzberg-Teller). Διατηρώντας μόνο τον όρο συντονισμού, η JK συνιστώσα της μήτρας του τανυστή μοριακής πολωσιμότητας για τη μετάπτωση $g_i \rightarrow g_f$, εκφράζεται ως [15, 17]:

$$(\alpha_{JK})_{g_i, g_f} = A+B+C, \quad (2.14)$$

όπου

$$A = \sum_{e \neq g} \sum_{\nu} (M_J)_{ge} (M_K)_{eg} \cdot \frac{\langle gf | e\nu \rangle \langle e\nu | gi \rangle}{E_{e\nu} - E_{gi} - E_0 + i\Gamma} \quad (2.15a)$$

$$B = \sum_{e \neq g} \sum_{\nu} \sum_{s \neq e} \sum_{\alpha} \left[\frac{(M_J)_{gs} h_{se}^{\alpha} (M_K)_{eg}}{E_e - E_s} \cdot \frac{\langle gf | Q_{\alpha} | e\nu \rangle \langle e\nu | gi \rangle}{E_{e\nu} - E_{gi} - E_0 + i\Gamma} + \right. \\ \left. + \frac{(M_J)_{ge} h_{es}^{\alpha} (M_K)_{sg}}{E_e - E_s} \cdot \frac{\langle gf | e\nu \rangle \langle e\nu | Q_{\alpha} | gi \rangle}{E_{e\nu} - E_{gi} - E_0 + i\Gamma} \right] \quad (2.15\beta)$$

$$C = \sum_{e \neq g} \sum_{t \neq g} \sum_{\nu} \sum_{\alpha} \left[\frac{(M_J)_{ge} (M_K)_{et} h_{tg}^{\alpha}}{E_g - E_t} \cdot \frac{\langle gf | Q_{\alpha} | e\nu \rangle \langle e\nu | gi \rangle}{E_{e\nu} - E_{gi} - E_0 + i\Gamma} \right]$$

$$+ \frac{\hbar_{gt}^{\alpha}(M_J)_{te}(M_K)_{eg}}{E_g - E_t} \cdot \frac{\langle gf|e\nu\rangle\langle e\nu|Q_{\alpha}|gi\rangle}{E_{ev} - E_{gi} - E_o + i\Gamma} \Big] \quad (2.15\gamma)$$

Τα σύμβολα, στις εξισώσεις που δίνουν τα A,B,C, σημαίνουν τα εξής:

g :θεμελιώδης ηλεκτρονιακή κατάσταση

i,f :αρχική και τελική κατάσταση δόνησης της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής κατάστασης g

gi,gf :οι αντίστοιχες δονητικές - ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις

e,s,t :ηλεκτρονιακά επίπεδα υψηλότερης ενέργειας από την g

u,l,u :επίπεδα δόνησης των e,s και t αντίστοιχα

Στο Σχήμα 2.5. φαίνεται το διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων για τη σκέδαση Raman συντονισμού.

Σχήμα 2.5. Διάγραμμα επιπέδων ενέργειας και μεταπτώσεων για σκέδαση Raman συντονισμού

Οι μεταπτώσεις $g \rightarrow e$ και $g \rightarrow s$ θεωρούνται επιτρεπτές, ενώ η $g \rightarrow t$ δεν είναι απαραίτητως επιτρεπτή. Όλες οι ηλεκτρονιακές και δονητικές καταστάσεις θεωρούνται μη εκφυλισμένες.

Από τις εξισώσεις 2.15α έως γ, το πρόβλημα αναλύεται με όρους των δονητικών-ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων στο μόριο. Η ηλεκτρική διπολική ροπή της μετάπτωσης $g \rightarrow e$, κατά μήκος της διεύθυνσης J , είναι:

$$(M_J)_{ge} = \langle e | M_J | g \rangle \quad (2.16)$$

όπου M_J ο τελεστής διπολικής ροπής στη διεύθυνση J .

Τα ολοκληρώματα της μορφής h_{es}^α είναι τα στοιχεία της μήτρας δονητικής-ηλεκτρονιακής σύζευξης (vibronic coupling), η οποία συνδέει τις καταστάσεις e και s μέσω της δόνησης α :

$$h_{es}^\alpha = \langle s_o | \left(\partial H / \partial Q_\alpha \right)_o | e_o \rangle \quad (2.17)$$

όπου $(\partial H / \partial Q_\alpha)_o$ είναι ο τελεστής δονητικής-ηλεκτρονιακής σύζευξης για τον κανονικό τρόπο δόνησης α , H είναι ο ηλεκτρονιακός τελεστής Hamilton του μορίου και Q είναι η κανονική συντεταγμένη.

Σε ότι αφορά τις συνεισφορές των όρων, A, B και C στην ένταση κορυφής Raman ισχύουν τα εξής:

A όρος: Ο όρος A συνεπάγεται δονητική αλληλεπίδραση με μια και μοναδική διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση e , μέσω ολοκληρωμάτων αλληλοεπικάλυψης Franck-Condon. Η ορθογωνιότητα (orthogonality) των κυματοσυναρτήσεων δόνησης έχει ως αποτέλεσμα το γινόμενο αυτών (αλληλοεπικάλυψη Franck-Condon) να είναι μηδέν, εκτός αν υπάρχει μετατόπιση της θέσης ισορροπίας στη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση e . Αυτού του είδους μετατόπιση προκαλείται από ολικώς συμμετρικές δονήσεις, γι αυτό η αύξηση λόγω αυτού του όρου, απαντάται μόνο γι' αυτές [1]. Στις περισσότερες των περιπτώσεων ο A όρος κυριαρχεί σε μέγεθος ως προς τους B και C [11].

B όρος: Ο όρος αυτός περιλαμβάνει επιτρεπτές μεταπτώσεις μεταξύ της θεμελιώδους g και των δύο διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων e και s . Καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ένταση μιας κορυφής Raman, η οποία σχετίζεται με μια μη-ολικώς συμμετρική δόνηση. Η σημασία της δονητικής-ηλεκτρονιακής σύζευξης (vibronic coupling) στη δημιουργία των εντάσεων των κορυφών Raman είναι φανερή μέσω των ιδιοτήτων του όρου B . Οι κανονικές

δονήσεις, οι οποίες μπορούν να συνδυάζουν δύο διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις (e και s), υφίστανται μια εντυπωσιακή αύξηση στην έντασή τους, αν η ν_0 συντονίζεται στην συχνότητα της χαμηλότερης ενέργειας μετάπτωσης $g \rightarrow e$. Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των e και s (vibronic coupling) είναι τόσο πιο έντονο όσο πιο κοντά είναι η s προς την e [17].

C όρος: Ο όρος αυτός εξετάζει τις μεταπτώσεις $g \rightarrow e$ και $g \rightarrow t$ από τις οποίες η $g \rightarrow t$ δεν είναι απαραίτητα επιτρεπτή. Γενικά ισχύει ότι: $E_e - E_s < E_g - E_t$, άρα το μέγεθος του C όρου θα είναι μικρό σε σύγκριση με τον όρο B. Ο C όρος είναι σημαντικός για μόρια που έχουν χαμηλά κείμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις, προς τις οποίες οι μεταπτώσεις από την θεμελιώδη είναι απαγορευμένες.

2.2.4. Λόγοι αποπόλωσης

Ο τανυστής πολωσιμότητας α είναι συμμετρικός, δηλαδή $\alpha_{JK} = \alpha_{KJ}$ ($K, J = X, Y, Z$, $K \neq J$), και χαρακτηρίζεται από δύο ποσότητες, οι οποίες είναι αμετάβλητες σχετικά προς οποιονδήποτε προσανατολισμό του μορίου στο χώρο, τη μέση πολωσιμότητα $\bar{\alpha}$ και την ανισοτροπία γ^2 . Η μέση πολωσιμότητα $\bar{\alpha}$, αποτελεί το ισοτροπικό μέρος του τανυστή, ενώ η ανισοτροπία γ^2 , είναι ένα μέτρο του βαθμού απόκλισης του ελλειψοειδούς πολωσιμότητας από μια σφαίρα:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}) \quad (2.18)$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{XX} - \alpha_{YY})^2 + (\alpha_{YY} - \alpha_{ZZ})^2 + (\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX})^2 + 6(\alpha_{XY}^2 + \alpha_{XZ}^2 + \alpha_{YZ}^2)] \quad (2.19)$$

Στο Σχήμα 2.6. φαίνεται ένα πείραμα σκέδασης Raman, όπου χρησιμοποιείται γραμμικώς πολωμένο φως. Η προσπίπτουσα δέσμη με πόλωση στον άξονα Y διαδίδεται κατά

μήκος του X. Το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται στον άξονα Z, δηλαδή σε διεύθυνση κάθετη προς αυτήν της προσπίπτουσας. Το σκεδαζόμενο φως μπορεί να είναι πολωμένο, είτε παράλληλα με ένταση $I_{\parallel}$, είτε κάθετα με ένταση $I_{\perp}$ ως προς την πόλωση της προσπίπτουσας δέσμης. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογη προς το τετράγωνο των αντίστοιχων συνιστωσών του τανυστή πολωσιμότητας:

$$I_{\parallel} \sim \alpha_{YY}^2 \quad (2.20)$$

$$I_{\perp} \sim \alpha_{YX}^2 \quad (2.21)$$

$$I_T = I_{\parallel} + I_{\perp} \sim (\alpha_{YY}^2 + \alpha_{YX}^2) \quad (2.22)$$

Τα μόρια, στην υγρή και αέρια φάση, έχουν τυχαίο προσανατολισμό σχετικά προς το σταθερό ως προς τον χώρο, σύνολο των Καρτεσιανών αξόνων X, Y, Z. Εφόσον όλα τα μόρια συνεισφέρουν στην ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, είναι απαραίτητο να υπολογιστεί ο μέσος όρος των συνιστωσών της α , για όλους τους δυνατούς προσανατολισμούς του μορίου σχετικά προς το αδρανειακό (εργαστηριακό) Καρτεσιανό πλαίσιο X,Y,Z. Έτσι προκύπτει για πολυατομικό μη-γραμμικό μόριο [9, 18]:

$$I_{\parallel} = \frac{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2}{45} \quad (2.23)$$

$$I_{\perp} = \frac{3\gamma^2}{45} \quad (2.24)$$

Ο λόγος αποπόλωσης (depolarization ratio) σε κάθε πείραμα σκέδασης είναι ο λόγος που ορίζεται ως:

$$\rho_1 = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (2.25)$$

Από τις εξισώσεις 2.23 και 2.24 προκύπτει:

$$\rho_1 = \frac{3\gamma^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2} \quad (2.26)$$

Ο λόγος αποπόλωσης ρ_1 μιας κορυφής Raman σχετίζεται άμεσα με τη συμμετρία της κορυφής που με τη σειρά της είναι απαραίτητη στην απόδοση της κορυφής σε έναν από τους κανονικούς τρόπους δόνησης του μορίου (normal modes). Η μέγιστη τιμή $\rho_1 = 3/4$ εμφανίζεται όταν $\bar{\alpha}^2 = 0$ και οι κορυφές λέγονται αποπολωμένες.

Σχήμα 2.6. Γεωμετρία σκέδασης 90° . Η διεύθυνση διάδοσης σημειώνεται με τα απλά βέλη, ενώ με τα διπλά βέλη σημειώνεται η διεύθυνση πόλωσης του φωτός.

Στην περίπτωση που η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας ν_0 πλησιάζει ή συμπίπτει με τη συχνότητα μιας ηλεκτρονιακής μετάπτωσης του μορίου, δηλαδή κατά το φαινόμενο Raman προσυντονισμού και συντονισμού, τότε ο τανυστής πολωσιμότητας μπορεί να γίνει ασύμμετρος δηλαδή:

$$\alpha_{JK} \neq \alpha_{KJ} \quad (J, K = X, Y, Z, J \neq K)$$

Σύμφωνα με τον Placzek, απαιτούνται δύο ανισοτροπικές ποσότητες του τανυστή πολωσιμότητας, οι οποίες δε μεταβάλλονται από την περιστροφή του μορίου, αντί της ποσότητας γ^2 και μόνο που ισχύει για συμμετρικό τανυστή. Οι δύο ανισοτροπικές ποσότητες είναι ένα συμμετρικό μέρος γ_s^2 και ένα ασύμμετρο γ_{as}^2 , που ορίζονται ως εξής [19]:

$$\gamma_s^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{XX} - \alpha_{YY})^2 + (\alpha_{XX} - \alpha_{ZZ})^2 + (\alpha_{YY} - \alpha_{ZZ})^2] + \frac{3}{4}[(\alpha_{XY} + \alpha_{YX})^2 + (\alpha_{XZ} + \alpha_{ZX})^2 + (\alpha_{YZ} + \alpha_{ZY})^2] \quad (2.27)$$

$$\gamma_{as}^2 = \frac{3}{4}[(\alpha_{XY} - \alpha_{YX})^2 + (\alpha_{XZ} - \alpha_{ZX})^2 + (\alpha_{YZ} - \alpha_{ZY})^2] \quad (2.28)$$

Η σχετική έκφραση για το λόγο αποπόλωσης ρ_1 είναι:

$$\rho_1 = \frac{5\gamma_{as}^2 + 3\gamma_s^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma_s^2} \quad (2.29)$$

Αν ο τανυστής είναι συμμετρικός, τότε από τις εξισώσεις 2.27 και 2.28 $\gamma_{as}^2 = 0$ και άρα $\gamma_s^2 = \gamma^2$. Σε ασύμμετρο τανυστή είναι δυνατές τιμές $\rho_1 > 3/4$. Στην ακραία περίπτωση που $\bar{\alpha}^2 = \gamma_s^2 = 0$, συμβαίνει το φαινόμενο της αντίστροφης πόλωσης ($\rho_1 = \infty$), όπου τότε ο τανυστής είναι αντισυμμετρικός, δηλαδή $\alpha_{JK} = -\alpha_{KJ}$ ($J, K = X, Y, Z, K \neq J$) [1].

2.3. Μετατοπίσεις συχνότητας δόνησης με τη θερμοκρασία

Με βάση το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή, η συχνότητα μιας δόνησης είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία. Αυτό δεν παρατηρείται σε αναρμονικές δονήσεις, όπου συχνά παρουσιάζεται μια μείωση στη συχνότητα καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Η παρατηρούμενη μείωση μπορεί να ερμηνευτεί, σε πρώτη προσέγγιση, από το «οιονεί-αρμονικό» μοντέλο, στο οποίο η επίδραση της θερμοκρασίας εισάγεται μέσω της αύξησης του όγκου λόγω της θερμικής διαστολής [20]. Η παράμετρος Grüneisen ορίζεται ως:

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \ln V} = -\frac{V}{\nu_i} \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial V} \right)_P \quad (2.30)$$

Επειδή ο όγκος σε κάθε θερμοκρασία ορίζεται μέσω του συντελεστή θερμικής διαστολής:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P \quad (2.31)$$

Η θερμική παράμετρος Grüneisen μπορεί να γραφτεί ως:

$$\gamma_{i,T} = -\frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\alpha \nu_i} \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial T} \right)_P \quad (2.32)$$

Οι μετατοπίσεις των συχνοτήτων δόνησης συναρτήσει της θερμοκρασίας $(\partial \nu_i / \partial T)_P$ για τα πυριτικά τήγματα, γυαλιά και κρυστάλλους έχει βρεθεί ότι είναι της τάξης 0.01 έως 0.1 cm^{-1}/K [21, 22].

Το «οιονεί-αρμονικό» μοντέλο δεν προβλέπει καμία επίδραση της θερμοκρασίας στο εύρος των κορυφών από τη θερμοκρασία. Επιπλέον, οι μετατοπίσεις των συχνοτήτων των κορυφών με τη θερμοκρασία είναι μεγαλύτερες από αυτό που αναμένεται μόνο λόγω

θερμικής διαστολής. Έτσι απαιτείται ένα θεωρητικό μοντέλο, το οποίο να βασίζεται στις αναρμονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τρόπων δόνησης ή αλληλεπιδράσεις φωνονίου-φωνονίου (Φ-Φ) [20]. Σε αυτή την προσέγγιση, οι μετατοπίσεις συχνότητας Δ_i δίνονται από τη σχέση:

$$\Delta_i = \Delta_i^{QH} + \Delta_i^{\Phi-\Phi} \quad (2.33)$$

Η πρώτη συνεισφορά σχετίζεται με την απόκλιση από την αρμονικότητα και ο δεύτερος σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις φωνονίου-φωνονίου, οι οποίες λαμβάνονται εφαρμόζοντας τη θεωρία διαταραχών (perturbation theory) για την πρώτη και τη δεύτερη τάξη αλληλεπίδρασης [20]. Και οι δύο όροι έχουν ως αποτέλεσμα, σε πρώτη προσέγγιση, τη γραμμική μετατόπιση των συχνοτήτων με τη θερμοκρασία. Οποιαδήποτε μη-γραμμικότητα στη μεταβολή της συχνότητας με τη θερμοκρασία σχετίζεται με επιπρόσθετα αναρμονικά φαινόμενα. Οι αναρμονικές αλληλεπιδράσεις έχουν επίσης σαν αποτέλεσμα τη σχεδόν γραμμική αύξηση του εύρους των κορυφών ($2\Gamma_i = \text{FWHM}$, Full Width at Half Maximum). Οποιοσδήποτε αποκλίσεις από τη γραμμικότητα σχετίζονται επίσης με επιπρόσθετους μηχανισμούς αποκατάστασης για τη δονητική ενέργεια [23, 24].

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] J.R. Ferraro and K. Nakamoto, “*Introductory Raman Spectroscopy*”, Academic Press, Inc., London (1994).
- [2] C.N. Banwell, “*Fundamentals of Molecular Spectroscopy*”, 3rd ed., McGraw-Hill, London, (1983).
- [3] D.S. Kliger, J.W. Lewis and C. Einterz Randall “*Polarized Light in Optics and Spectroscopy*”, Academic Press Inc., London, (1990).
- [4] W. Heitler, “*The Quantum Theory of Radiation*”, 3rd ed., Oxford University Press, London, (1954).
- [5] G. Placzek, in, “*Handbuch der Radiologie*”, ed. E. Marx, **Vol. 6**, p. 205, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig; English translation by Ann Werbin UCRL Trans-526 (L), Federal Scientific and Technical Information, U.S. Department of Commerce, (1934).
- [6] A.C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **34**, (1961),1476.
- [7] H.A. Kramers and W. Heisenberg, *Z. Phys.* **31**, (1925), 681.
- [8] P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, **114**, (1927), 710.

- [9] E.B. Wilson, J.C. Decius and P.C. Cross, "*Molecular Vibrations*", McGraw-Hill, New York, (1955).
- [10] J. Behringer, in "*Raman Spectroscopy*", ed., H.A. Szymanski, **Vol.1**, Ch. 6, Plenum Press, New York, (1967).
- [11] R.J.H. Clark, in "*Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*", Eds., R.J.H. Clark and R.E. Hester, **Vol. 1**, Ch. 4, Heyden & Sons Ltd., London, (1975).
- [12] T.G. Spiro and T.M. Loehr, in "*Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*", eds. R.J.H. Clark and R.E. Hester, **Vol. 1**, Ch. 3, Heyden & Sons Ltd., London, (1975).
- [13] D.A. Long, "*Raman Spectroscopy*", McGraw Hill, New York, (1977).
- [14] J. Tang and A.C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **49**, (1968), 1144.
- [15] J. Tang and A.C. Albrecht, in "*Raman Spectroscopy*", ed., H.A. Szymanski, **Vol.**, **2**, Plenum Press, New York, (1970), p. 33.
- [16] A.C. Albrecht and M.C. Hutley, *J. Chem. Phys.*, **55**, (1971), 4438.
- [17] B.S. Galabov and T. Dudev, in "*Vibrational Spectra and Structure*", ed. J.R. Durig, **Vol. 22**, Ch. 8, Elsevier, Amsterdam, (1996).
- [18] S. Califano, "*Vibrational States*", John Wiley & Sons, London, (1976).
- [19] O.S. Mortensen and S. Hassing, in "*Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*", Eds., R.J.H. Clark and R.E. Hester, **Vol. 6**, Ch. 1, Heyden & Son Ltds., London, (1980).
- [20] D. C. Wallace, in "*Thermodynamics of Crystals*" John Wiley, New York., (1972).
- [21] P. F. McMillan, G. H. Wolf, B. T. Poe, *Chem. Geol.*, **96**, (1992), 351.
- [22] I. Daniel, Ph. Gillet, B. T. Poe, P. F. McMillan, *Phys. Chem. Minerals*, **22**, (1995), 74.
- [23] F. Garvais, in "*High-Temperature infrared reflectivity spectroscopy by scanning interferometry, Infrared and Millimeter Waves, Part 1*", Editor K. J. Burton, *Electromagnetic Waves in Matter*. **8**, (1983) Academic Press, Orlando FL.

- [24] Ph. Gillet, C. Biellmann, B. Reynard, P. F. McMillan, *Phys. Chem. Minerals*, **20**, (1993), 1.

ΣΚΕΔΑΣΗ RAMAN ΑΠΟ ΥΛΙΚΑ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ

3.1. Σκέδαση Raman από κρυσταλλικά υλικά

Στην περίπτωση πρόσπτωσης μιας μονοχρωματικής δέσμης με συχνότητα ν_i πάνω σε κρυσταλλικό στερεό, τότε ένα μικρό μέρος της ακτινοβολίας σκεδάζεται προς όλες τις διευθύνσεις με μεταβαλλόμενες συχνότητες ν_s . Διακρίνονται τρία είδη σκέδασης [1]:

- (i) Η σκέδαση Rayleigh, που συμβαίνει χωρίς μετατόπιση συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η οποία απλά διευρύνεται.
- (ii) Η σκέδαση Brillouin, όπου η διαφορά συχνότητας προσπίπτουσας ν_i και σκεδαζόμενης ν_s ακτινοβολίας, αντιστοιχεί στην συχνότητα ακουστικού φωνονίου ν_p . Φωνόνιο είναι το κβάντο ενέργειας ελαστικού κύματος σε στερεό κατ' αναλογία με τον όρο φωτόνιο για ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Η σκέδαση Brillouin συμβαίνει με μικρές μετατοπίσεις συχνότητας ($\nu_p \sim 10^8 - 10^{10}$ Hz ή $3 \cdot 10^{-3} - 0.3 \text{ cm}^{-1}$).
- (iii) Η σκέδαση Raman, όπου η συχνότητα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ν_s , διαφέρει από αυτήν της προσπίπτουσας ν_i , κατά τη συχνότητα ενός οπτικού φωνονίου ν_p :

$$\nu_i = \nu_s \pm \nu_p \quad (3.1)$$

Το φως σκεδάζεται με σχετικά μεγάλες μετατοπίσεις συχνότητας ($\nu_p \sim 10^{11}$ - 10^{14} Hz ή $3,3$ - 3.300 cm^{-1}).

Η σκέδαση Raman οφείλεται στα οπτικά φωνόνια και αντιστοιχούν σε δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις στην περίπτωση μορίων και πολυατομικών ιόντων και γενικά στην ύπαρξη «οπτικών» κανονικών τρόπων δόνησης του πλέγματος στα στερεά. Τότε η αλληλεπίδραση του φωτός με τον κρύσταλλο συνεπάγεται τη δημιουργία ή την καταστροφή αυτών των στοιχειωδών διεγέρσεων του πλέγματος.

Το φάσμα Raman μονοκρυσταλλικού στερεού εξαρτάται από τον προσανατολισμό των κρυσταλλογραφικών αξόνων σχετικά προς τη διεύθυνση και πόλωση, τόσο του διεγείροντος, όσο και του σκεδαζόμενου φωτός λόγω των κατευθυντικών ιδιοτήτων των φωνονίων [2]. Όταν υπάρχει δυνατότητα εφαρμογής συγκεκριμένης διάταξης ακτινοβολήσης, ανάλυσης και αξόνων του κρυστάλλου, τότε παρατηρείται μόνο το σκεδαζόμενο φως, το οποίο προέρχεται από τις δονήσεις αυτής της συμμετρίας. Έχει καθιερωθεί γενικά ένας κοινά αποδεκτός τρόπος περιγραφής μιας τέτοιας πειραματικής διάταξης από τους Damen, Porto και Tell [3]. Οι καρτεσιανές συντεταγμένες X,Y,Z ταυτίζονται, όπου αυτό είναι εφικτό, με τους κρυσταλλογραφικούς άξονες.

Ο παραπάνω συμβολισμός για το σκεδαζόμενο φως παράλληλα ($I_{\parallel}$) ή κάθετα ($I_{\perp}$) ως προς την πόλωση της προσπίπτουσας δέσμης έχει ως εξής (Σχήμα 2.6.):

$$I_{\parallel} \parallel X (Y,Y)Z \quad (3.2)$$

$$I_{\perp} \parallel X (Y,X)Z \quad (3.3)$$

Τα σύμβολα μέσα στην παρένθεση ορίζουν τη διεύθυνση πόλωσης της προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αντίστοιχα. Η χρησιμότητα έγκειται στο ότι τα εντός παρένθεσης στοιχεία ταυτοποιούν τη συγκεκριμένη συνιστώσα a_{JK} του τανυστή πολωσιμότητας α , η οποία αλληλεπιδρώντας με τη διεγείρουσα ακτινοβολία, προκαλεί μια συγκεκριμένη κορυφή σκέδασης Raman. Τα σύμβολα, αριστερά και δεξιά, εκτός της παρένθεσης ορίζουν τη διεύθυνση διάδοσης της προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αντίστοιχα.

Έτσι μπορεί να γίνει σαφής απόδοση των εσωτερικών τρόπων δόνησης μορίων ή πολυατομικών ιόντων και των εξωτερικών τρόπων δόνησης του κρυσταλλικού πλέγματος σε ένα φάσμα Raman μονοκρυστάλλου. Υπάρχει δυνατότητα εύρεσης των οπτικώς ενεργών τρόπων δόνησης με ανάλυση των συντελεστών ομάδας (factor group analysis) [4], όταν είναι γνωστή η δομή του μονοκρυσταλλικού στερεού.

Η συχνότητα, το εύρος και η ένταση των κορυφών Raman κρυσταλλικών στερεών παρουσιάζουν θερμοκρασιακή εξάρτηση. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται το εύρος των κορυφών, ενώ ταυτόχρονα ελαττώνονται οι συχνότητες των φωνονίων. Η ερμηνεία γίνεται ποιοτικά με όρους των αναρμονικών δυνάμεων στο κρυσταλλικό πλέγμα (αναρμονικότητα των δονήσεων). Η μεταβολή της συχνότητας των φωνονίων με τη θερμοκρασία, οφείλεται επίσης και στη θερμική διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος [1]. Η θερμοκρασιακή μεταβολή της έντασης συγκεκριμένης κορυφής Raman, σχετίζεται άμεσα με την κατανομή Boltzmann των πληθυσμών στις ενεργειακές καταστάσεις, μεταξύ των οποίων συμβαίνει η μετάπτωση που προκαλεί αυτήν την κορυφή.

3.2. Σκέδαση Raman από ρευστά (αέρια και υγρά)

Σε χαμηλές πιέσεις, τα φάσματα Raman των αερίων συνίστανται από αμιγώς περιστροφικές και δονητικές-περιστροφικές μεταπτώσεις με οξείες κορυφές. Αυξανόμενης

της πίεσης, οι κορυφές διευρύνονται και αλληλεπικαλύπτονται με αποτέλεσμα τις ζώνες Raman χαρακτηριστικές των υψηλής πίεσης αερίων και των υγρών [5, 2]. Η παραπάνω εικόνα στα φάσματα Raman διατομικού μορίου στην αέρια και υγρή φάση παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1. [6].

Σχήμα 3.1. Τυπικά φάσματα Rayleigh και Raman ενός διατομικού μορίου στην υγρή φάση (α) και στην αέρια φάση (β), όπου είναι εμφανής η «περιστροφική» δομή.

Η παρατηρούμενη διεύρυνση των κορυφών στα φάσματα Raman των υψηλής πίεσης αερίων και των υγρών οφείλεται σε δύο λόγους [7]:

- (i) Ο χρόνος ζωής των ενεργειακών καταστάσεων, οι οποίες εμπλέκονται στη φασματική μετάπτωση, περιορίζεται από διαμοριακές συγκρούσεις. Η διεύρυνση λόγω των

συγκρούσεων είναι ιδιαίτερα έντονη στα φάσματα των υγρών λόγω της μεγάλης πυκνότητάς τους.

- (ii) Οι ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις προκαλούν διατάραξη των επιπέδων ενέργειας των μορίων, που μετατοπίζονται και διαχωρίζονται με άρση του εκφυλισμού τους. Οι έντονες αλληλεπιδράσεις αίρουν τον $2J+1$ εκφυλισμό των προσανατολισμών της περιστροφικής γωνιακής ορμής, όπου J : ο κβαντικός αριθμός περιστροφής και παραμορφώνουν τη συμμετρία των κυματοσυναρτήσεων περιστροφής, μεταβάλλοντας έτσι τους κανόνες επιλογής και κατά συνέπεια και τις εντάσεις των κορυφών Raman.

Η μέση πολωσιμότητα $\bar{\alpha}$ και η ανισοτροπία γ^2 (συμμετρική γ_s^2 και ασύμμετρη γ_{as}^2) είναι σταθερές ποσότητες του τανυστή πολωσιμότητας α στα υγρά και στα αέρια, παρά τον τυχαίο μοριακό προσανατολισμό. Χρήσιμος στην εξέταση των φασμάτων Raman υγρών και αερίων είναι ο παρακάτω εναλλακτικός τρόπος γραφής [2]:

$$\sum^0 = \frac{1}{3} |\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}|^2 \quad (3.4)$$

$$\sum^1 = \frac{1}{2} (|\alpha_{xy} - \alpha_{yx}|^2 + |\alpha_{yz} - \alpha_{zy}|^2 + |\alpha_{zx} - \alpha_{xz}|^2) \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \sum^2 = & \frac{1}{2} (|\alpha_{xy} + \alpha_{yx}|^2 + |\alpha_{yz} + \alpha_{zy}|^2 + |\alpha_{zx} + \alpha_{xz}|^2) + \\ & + \frac{1}{3} (|\alpha_{xx} - \alpha_{yy}|^2 + |\alpha_{yy} - \alpha_{zz}|^2 + |\alpha_{zz} - \alpha_{xx}|^2) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Τα $\sum^K$ ($K=0,1,2$) σχετίζονται με άλλες χρησιμοποιούμενες παραμέτρους σύμφωνα με τις εξισώσεις [6]:

$$\sum^0 = 3\bar{\alpha}^2 \quad \text{Ισοτροπικό μέρος του τανυστή} \quad (3.7)$$

$$\Sigma^1 = \frac{2}{3} \gamma_{as}^2 \quad \text{Αντισυμμετρικό μέρος της ανισοτροπίας} \quad (3.8)$$

$$\Sigma^2 = \frac{2}{3} \gamma_s^2 \quad \text{Συμμετρικό μέρος της ανισοτροπίας} \quad (3.9)$$

Οι εκφράσεις της έντασης για το σκεδαζόμενο φως παράλληλα ($I_{\parallel}$) και κάθετα ($I_{\perp}$) ως προς την πόλωση της διεγείρουσας ακτινοβολίας είναι [2]:

$$I_{\parallel} = K (a_{YY})^2 = K \left(\frac{1}{3} \Sigma^0 + \frac{2}{15} \Sigma^2 \right) \quad (3.10)$$

$$I_{\perp} = K (a_{YX})^2 = K \left(\frac{1}{6} \Sigma^1 + \frac{1}{10} \Sigma^2 \right) \quad (3.11)$$

με $K = 4\pi^2 \alpha^2 \bar{\nu}_s^4$, όπου $\alpha = 1/137$ η σταθερά λεπτής δομής (fine structure constant) και $\bar{\nu}_s$ ο κυματαριθμός (cm^{-1}) του σκεδαζόμενου φωτός.

Ο λόγος αποπόλωσης, $\rho_1 = I_{\perp}/I_{\parallel}$ στη γενική αυτή περίπτωση είναι:

$$\rho_1 = \frac{5\Sigma^1 + 3\Sigma^2}{10\Sigma^0 + 4\Sigma^2} \quad (3.12)$$

Ο τανυστής πολωσιμότητας, στη γενική περίπτωση του φαινομένου Raman, είναι συμμετρικός και ισχύει $\Sigma^1 = 0$. Τότε, η ένταση του αποπολωμένου σκεδαζόμενου φωτός $I_{\perp}$ δίνει μια σχετική τιμή της ανισοτροπίας:

$$I_{\perp} = I_{\text{ANISO}} \sim \frac{K}{10} \Sigma^2 \quad (3.13)$$

Για το ισοτροπικό μέρος της σκεδαζόμενης έντασης ισχύει :

$$I_{\text{ISO}} \sim \frac{K}{3} \Sigma^0 \quad (3.14)$$

Ο συνδυασμός των εξισώσεων δίνει:

$$I_{\text{II}} = I_{\text{ISO}} + \frac{4}{3} I_{\perp} = I_{\text{ISO}} + \frac{4}{3} I_{\text{ANISO}} \quad \text{ή}$$

$$I_{\text{VV}} = I_{\text{ISO}} + \frac{4}{3} I_{\text{VH}} \Rightarrow I_{\text{ISO}} = I_{\text{VV}} - \frac{4}{3} I_{\text{VH}} \quad (3.15)$$

Αξίζει να τονιστεί, σχετικά με την παραπάνω εξίσωση, ότι η καταγραφή των φασμάτων σε δύο διαφορετικές πειραματικές συνθήκες πόλωσης, δηλαδή I_{VV} και $I_{\text{HV}}=I_{\text{ANISO}}$, επιτρέπει την άμεση αποτίμηση του ανισοτροπικού, $I_{\text{HV}} = I_{\text{ANISO}}$ και την έμμεση του ισοτροπικού μέρους της σκεδαζόμενης έντασης από την εξίσωση 3.15.

3.3. Εύρεση της δομής τηγμάτων αλάτων και οξειδίων με δονητική φασματοσκοπία Raman

Προκειμένου να ερμηνευτούν οι θερμοχημικές και οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των τηγμάτων, έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην ύπαρξη διακριτών χημικών οντοτήτων ή συμπλόκων ιόντων. Η δονητική φασματοσκοπία Raman είναι κατάλληλη πειραματική τεχνική γιατί παρέχει τη δυνατότητα ανίχνευσης της συμμετρίας μιας τοπικής δομής, με χρόνο ζωής της τάξεως των psecs [8]. Η παρουσία συμπλόκων ιόντων υψηλής συμμετρίας, π.χ. τετραεδρικά MX_4^{n-} , οκταεδρικά MX_6^{m-} ακόμη και σε ιοντικά τήγματα, είναι κυρίως αποτέλεσμα απλών απώσεων Coulomb μεταξύ των υποκαταστατών X^- , παρά συνέπεια ομοιοπολικών δεσμών. Με την ευαίσθητη στην ταυτοποίηση τοπικής δομής φασματοσκοπία Raman, είναι δυνατό να εξεταστεί η μεταβολή αυτής της τοπικής τάξης θερμοκρασιακά και σε σχέση με τη σύσταση, π.χ. σε δυαδικά μίγματα τηγμάτων αλάτων $\text{MX}_n\text{-AX}$. Ο κύριος

στόχος είναι ο προσδιορισμός της γεωμετρίας συναρμογής των ανιόντων X^- , γύρω από το κεντρικό κατιόν M^{n+} , πληροφορία καθοριστική για την κατανόηση των δομικών ιδιοτήτων του τήγματος [9]. Στην πράξη, τα φάσματα Raman των τηγμάτων αλάτων και οξειδίων εμφανίζουν ευρείες, αλληλεπικαλυπτόμενες ή και χαμηλής εντάσεως κορυφές και είναι απαραίτητη η γνώση όσο το δυνατόν περισσότερων πληροφοριών, για τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εξεταζόμενου συστήματος. Η ερμηνεία των φασμάτων Raman από τήγματα υποστηρίζεται σημαντικά από μελέτες του ίδιου συστήματος στην κρυσταλλική, υαλώδη και αέρια φάση αλλά και στην κατάσταση διαλύσεώς του σε διάφορα μέσα (διαλύτες).

Οι βασικές αρχές των φασμάτων δόνησης εφαρμόζονται άμεσα και στα τήγματα αλάτων και οξειδίων. Εντούτοις, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας αλλά και της ιδιαίτερης φύσης της τηγμένης κατάστασης είναι χρήσιμες οι ακόλουθες επισημάνσεις [10]:

- (i) Οι πληθυσμοί των επιπέδων ενέργειας δόνησης, πέραν του βασικού, ενδέχεται να μην είναι αμελητέοι (κατανομή Boltzmann) λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας. Η αυξημένη πιθανότητα μεταπτώσεων μεταξύ των διεγερμένων δονητικών επιπέδων, σε συνδυασμό με την αναρμονικότητα των δονήσεων, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα είτε ασυμμετρία της ζώνης της θεμελιώδους μετάπτωσης $v=0 \rightarrow v=1$, όπου v ο κβαντικός αριθμός της δόνησης ή ακόμη και την εμφάνιση μιας νέας «θερμής» ζώνης («hot» band), π.χ. $v=1 \rightarrow v=2$. Συγχρόνως, η αύξηση της πιθανότητας εκπομπής μπορεί να οδηγήσει στην ύπαρξη ανεπιθύμητου υποβάθρου, ιδίως στην περιοχή του ερυθρού (ακτινοβολία μέλανος σώματος).
- (ii) Τα φάσματα Raman των υγρών παρουσιάζουν μεταπτώσεις όχι αμιγώς δονητικές, αλλά ζώνες δόνησης-περιστροφής. Αυτές στα υψηλής θερμοκρασίας τήγματα διευρύνονται ακόμη περισσότερο.
- (iii) Στα ιοντικά τήγματα, θα εμφανίζεται ένας τρόπος δόνησης, εφόσον τα ανιόντα συνδέονται γύρω από το κεντρικό κατιόν για να σχηματίσουν διακριτά πολυατομικά είδη

ή «σύμπλοκα» ιόντα. Ακόμη, αν υπάρχει κάποιας μορφής «πολυμερική» ή «σαν πλέγμα» («lattice like») δομή, αυτή θα έχει τους δικούς της χαρακτηριστικούς τρόπους δόνησης.

- (iv) Η ταυτοποίηση μέσω ενός τρόπου δόνησης, μιας «τοπικής» δομής ή ενός «συμπλόκου» ιόντος με χρόνο ζωής της τάξεως των psecs, δεν εγγυάται τη σταθερότητά για μεγαλύτερους χρόνους. Λόγω της έντονης θερμικής κίνησης, η στιγμιαία δομή μπορεί να αλλάζει, και η καταγραφόμενη ζώνη Raman να αντιστοιχεί σε μια μέση κατάσταση. Το αποτέλεσμα αυτό συνεισφέρει επίσης στην ευρύτητα των ζωνών.

Στα φάσματα Raman των τηγμάτων αλάτων και των οξειδίων εμφανίζεται στις χαμηλές συχνότητες ένα ευρύ υπόβαθρο με χαρακτήρα αποπολωμένο, που εκτείνεται από τη γραμμή Rayleigh ως περίπου τους 200 cm^{-1} . Για το λόγο αυτό καλείται πτέρυγα Rayleigh (Rayleigh wing). Το μεγάλο εύρος και χαμηλής συχνότητας χαρακτηριστικό είναι συνέπεια της θερμικής κίνησης στα υγρά. Η «αποπολωμένη σκέδαση Rayleigh» (depolarized Rayleigh scattering) των υγρών οφείλεται σε διακυμάνσεις του ανισοτροπικού μέρους του τανυστή πολωσιμότητας α_0 της μη διαταραγμένης κατάστασης. Οι αυξομειώσεις της πολωσιμότητας προκαλούνται από κινήσεις επαναπροσανατολισμού (reorientation) των μορίων ή ομάδων μορίων. Ταυτόχρονα, οι μοριακές συγκρούσεις ελαχιστοποιούν τη χρονική διάρκεια αυτών των κινήσεων επαναπροσανατολισμού. Επομένως, η DRS στα υγρά εμφανίζεται με:

- (i) Μια σχετικά οξεία γραμμή με εύρος $\sim 5\text{ cm}^{-1}$ (reorientational motion).
- (ii) Ένα ευρύ υπόβαθρο (πτέρυγα Rayleigh) που μπορεί να εκτείνεται ως και $\pm 200\text{ cm}^{-1}$ από τη διεγείρουσα γραμμή (collision induced scattering).

Η πτέρυγα Rayleigh αντανακλά την ταχύτατη διαδικασία επαναπροσανατολισμού των μορίων. Ο αποπολωμένος χαρακτήρας, ακόμη και σε σφαιρικά μόρια, ερμηνεύεται θεωρώντας την ανισοτροπία της πολωσιμότητας, λόγω των μοριακών συγκρούσεων αλλά και μηχανισμών διπόλου-επαγομένου διπόλου (D.I.D.) [9 και αναφορές εντός]. Η επαγόμενη

αποκλειστικά λόγω συγκρούσεων σκέδαση Raman (collision-induced scattering) των ευγενών αερίων εμφανίζεται μόνο σε χαμηλές συχνότητες ($\leq 100 \text{ cm}^{-1}$) [11]. Από αυτό επιβεβαιώνονται σε μεγάλο βαθμό οι παραπάνω εκτιμήσεις για την προέλευση της πτέρυγας Rayleigh.

Σχετικά με τα τήγματα αλάτων, οι πλέον εκτεταμένες μελέτες στην περιοχή συχνοτήτων της «πτέρυγας Rayleigh» αφορούν τα ANO_3 και τα AX (A= αλκαλιμέταλλο, X= αλογόνο). Στα τήγματα των ANO_3 , η ευρεία, χαμηλής συχνότητας ($20\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$) αποπολωμένη ζώνη φαίνεται πως οφείλεται σε κινήσεις επαναπροσανατολισμού του ανισοτροπικού μοριακού ιόντος NO_3^- . Τα φάσματα Raman των κρυσταλλικών ANO_3 εμφανίζουν επίσης μια χαμηλής συχνότητας ευρεία ζώνη (το εύρος αυξάνεται με τη θερμοκρασία), η οποία οφείλεται σε λικνιστικές κινήσεις ή αλλιώς στρεπτικές δονήσεις (librations, torsional vibrations) της ομάδας NO_3^- . Αυτή έχει συσχετιστεί άμεσα με την παρόμοια ζώνη των τηγμάτων. Τα φάσματα Raman της υγρής και υαλώδους κατάστασης των ANO_3 είναι παρόμοια. Η θερμοκρασιακή μεταβολή αυτών για τα υαλώδη ANO_3 , παρουσιάζει μια μετατόπιση της πτέρυγας Rayleigh, προς χαμηλότερες ενέργειες, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Αυτό προτάθηκε ότι αντανακλά την πυκνότητα των καταστάσεων δόνησης (vibrational density of states). Τα αμιγώς ιοντικά τήγματα των αλκαλιαλογονιδίων εμφανίζουν σκέδαση Raman με σχεδόν εκθετική πτώση της έντασης καθώς αυξάνεται η συχνότητα. Η σκέδαση σ' αυτά τα τήγματα φαίνεται πως οφείλεται σε μεταβολές της ιοντικής πολωσιμότητας, που προκαλούνται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων (interaction induced effect). Μάλιστα, η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται όσο πιο πολώσιμο είναι τόσο το ανιόν X^- όσο και το κατιόν A^+ [12]. Γενικά, η ένταση των φασμάτων Raman στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων μπορεί να λεχθεί ότι είναι ένα άθροισμα επιμέρους συνεισφορών [13]:

$$I = I^{or} + I^{ii} + I^{cr} \quad (3.16)$$

όπου I^{or} είναι η συνεισφορά στην ένταση λόγω προσανατολισμού, I^{ii} η επαγόμενη λόγω αλληλεπίδρασης και I^{cr} η σύνθετη συνεισφορά των I^{or} και I^{ii} .

Ένας αριθμός των δονητικών τρόπων κίνησης έχουν ενέργειες, που βρίσκονται στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων ($<200 \text{ cm}^{-1}$). Γενικά, η γραμμή Rayleigh στα φάσματα Raman των υγρών έχει μεγάλη ένταση. Επομένως, οι χαμηλής συχνότητας δονήσεις, στη σκέδαση Raman των τηγμάτων, μπορεί να καλύπτονται από την πτέρυγα της γραμμής Rayleigh. Ένας τρόπος για την απομάκρυνση αυτής είναι ο υπολογισμός της έντασης σε μια ανηγμένη μορφή (reduced) [9]:

$$R(\omega) = I(\omega) \cdot \omega (\omega_0 - \omega)^{-4} [n(\omega) + 1]^{-1} \quad (3.17)$$

όπου $I(\omega)$ είναι η καταγραφόμενη ένταση Raman, ω_0 η συχνότητα διέγερσης του laser και $[n(\omega) + 1] = [\exp(h\omega/k_B T) - 1]^{-1} + 1$ ο συντελεστής θερμοκινητικής πληθυσμού του Boltzmann. Στα ανηγμένα φάσματα Raman (reduced spectra), οι οφειλόμενες στο συντελεστή θερμοκινητικής πληθυσμού, παραμορφώσεις στη συχνότητα και την ένταση των ζωνών απομακρύνονται. Με τον τρόπο αυτό αποκαλύπτονται αποτελέσματα, τα οποία εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Στην περιοχή θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, η παραπάνω συνάρτηση $R(\omega)$ επιδρά στα φάσματα σε μετατοπίσεις Raman κάτω από $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$. Η συγκεκριμένη μορφή του $R(\omega)$ αποσβένει την πτέρυγα Rayleigh κι επομένως δε δίνει καμία πληροφορία για τυχόν δονήσεις σε χαμηλές συχνότητες ($\omega < 100 \text{ cm}^{-1}$).

Σύμφωνα με τις εξ. 3.13, 3.15 οι αντίστοιχες ποσότητες για τις ανηγμένες εντάσεις ιστροπικής κι ανιστροπικής σκέδασης είναι:

$$R_{\text{ISO}} = R_{\text{VV}} - \frac{4}{3} R_{\text{HV}} \quad (3.18)$$

$$R_{\text{ANISO}} = R_{\text{HV}} \quad (3.19)$$

3.4. Σκέδαση Raman σε χαμηλές συχνότητες από υπέρψυκτα υγρά και γυαλιά

Το φάσμα Raman σε χαμηλές συχνότητες (κάτω από $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) παρέχει πληροφορίες για τη δομή και τη δυναμική του συστήματος σε ενδιάμεσης κλίμακας τάξη. Τελευταίως, οι χαμηλής ενέργειας διεγέρσεις των άμορφων στερεών έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών, τόσο σε θεωρητικό, όσο και σε πειραματικό επίπεδο προκειμένου να βρεθεί μια αναλυτική έκφραση για την εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης από τη συχνότητα [14, 15]. Σε χαμηλές συχνότητες, το φάσμα Raman των άμορφων υλικών αποτελείται από δύο κυρίως συνεισφορές, την ημιαστική κορυφή (QE: Quasi-Elastic line) και την κορυφή Boson (Boson peak), όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2. [16]. Η συνεχής γραμμή, η οποία περνά μέσα από τα πειραματικά σημεία, είναι το αποτέλεσμα προσαρμογής του φάσματος. Η διακεκομμένη γραμμή αναπαριστά την κορυφή Boson, ενώ η διακεκομμένη με τελείες αναπαριστά την ημιαστική κορυφή. Παρουσιάζεται ακόμα και η εξάρτηση της δονητικής πυκνότητας καταστάσεων από τη συχνότητα (ω^2 , συμπεριφορά Debye). Η ημιαστική κορυφή αποτελεί το δυναμικό μέρος, ενώ η κορυφή Boson αποτελεί το δονητικό μέρος του φάσματος Raman σε χαμηλές συχνότητες.

Η ημιαστική κορυφή εμφανίζεται ως μια κορυφή τύπου Lorentz με κέντρο το μηδέν των συχνοτήτων και ημίσειο εύρος που δεν ξεπερνά τους 10 cm^{-1} . Σχετικά με την προέλευση της κυριαρχούν κυρίως δύο απόψεις. Η πρώτη άποψη θεωρεί την ημιαστική κορυφή ως το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης φωτός και διπλών πηγαδιών δυναμικού που παίζουν το ρόλο τοπικών ατελειών (double well potentials). Η δεύτερη άποψη θεωρεί ότι είναι το αποτέλεσμα της διαδικασίας σκέδασης δύο φωνονίων (two phonons scattering processes). Η

σκέδαση δεύτερης τάξης προβλέπει για την ημιελαστική κορυφή πολύ ισχυρότερη εξάρτηση από τη θερμοκρασία από αυτή που παρουσιάζεται πειραματικά.

Η κορυφή Boson εμφανίζεται ως μια φαρδιά ασύμμετρη κορυφή, με κέντρο που εκτείνεται ως τους 150 cm^{-1} περίπου, ανάλογα το υλικό. Υπάρχουν τέσσερις απόψεις σχετικά με το μηχανισμό που κρύβεται πίσω από αυτή την κορυφή. Η πρώτη άποψη την αποδίδει σε ακουστικές δονήσεις που είναι ενεργές στο Raman λόγω της κατάργησης των κανόνων επιλογής στα άμορφα υλικά και ακολουθεί τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του παράγοντα Bose-Einstein [17]. Η δεύτερη άποψη θεωρεί ότι η μακροσκοπική προέλευση της κορυφής Boson σχετίζεται με δονήσεις σε τοπικό επίπεδο (localized vibrations) [18]. Η τρίτη άποψη θεωρεί ότι οφείλεται σε διαδιδόμενες εγκάρσιες ακουστικές δονήσεις (propagating transverse acoustic vibrations) [19]. Η τέταρτη άποψη αποδίδει τη μικροσκοπική προέλευση της κορυφής Boson σε ακουστικές ή οπτικές δονήσεις μικρού μήκους κύματος, ισχυρά υβριδισμένες με ακουστικά κύματα [20].

Σχήμα 3.2. Φάσμα χαμηλών συχνοτήτων του As_2O_3 σε 20°C .

Η ημιελαστική κορυφή (δυναμική συνεισφορά) και η κορυφή Boson (δονητική συνεισφορά) εμφανίζονται και στα φάσματα ανελαστικής σκέδασης νετρονίων. Τα αναπάντητα ερωτήματα σχετικά με τη φαινομενολογία Raman σε χαμηλές συχνότητες εντοπίζονται στα εξής:

- Η συσχέτιση της αναλογίας δονητικής και δυναμικής συνεισφοράς στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης με το δυναμικό χαρακτήρα του υλικού.
- Η εξάρτηση από τη συχνότητα του συντελεστή σύζευξης φωτός – διεγέρσεων.
- Η συναρτησιακή μορφή, η οποία είναι ικανή να περιγράψει την εξάρτηση από τη συχνότητα της έντασης Raman.

Η κατασκευή θεωρητικών μοντέλων, σχετικά με το φάσμα Raman σε χαμηλές συχνότητες, στηρίζεται στη διάκριση της αταξίας σε ηλεκτρική και μηχανική αταξία. Η ηλεκτρική αταξία σχετίζεται με τη χωρική διακύμανση της πολωσιμότητας [21], ενώ η μηχανική αταξία σχετίζεται με την ανυπαρξία των δονητικών τρόπων που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των κρυσταλλικών υλικών.

Στο μοντέλο τους οι Shuker και Gammon [17], λαμβάνοντας υπόψη τις συνέπειες της μηχανικής αταξίας και με βάση την αρμονική προσέγγιση, έδειξαν ότι η ένταση Raman πρώτης τάξης ενός άμορφου υλικού δίνεται από την εξίσωση:

$$I_{\text{exp}}^{\alpha\beta}(\omega, T) = C^{\alpha\beta}(\omega) g(\omega) \omega^{-1} [n(\omega, T) + 1] \quad (3.20)$$

όπου $C^{\alpha\beta}(\omega)$ είναι ο συντελεστής σύζευξης φωτός – διεγέρσεων στο Raman, ο οποίος υποδηλώνει την ενεργότητα Raman μιας δόνησης και $g(\omega)$ είναι η δονητική πυκνότητα καταστάσεων. Ο εκθέτης $\alpha\beta$ καθορίζει τον τύπο της πόλωσης, VV ή HV. Ο συντελεστής σύζευξης φωτός – διεγέρσεων $C^{\alpha\beta}(\omega)$ είναι ανάλογος με το μετασχηματισμό Fourier της

συνάρτησης συσχετισμού της διαμόρφωσης της οπτικής διηλεκτρικής σταθεράς, όπως φαίνεται και από την εξίσωση:

$$C^{\alpha\beta}(\omega) \propto FT \left\langle \frac{\partial \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{r}')}{\partial Q_j} \frac{\partial \varepsilon_{\beta}(\mathbf{r}' + \mathbf{r})}{\partial Q_j} \right\rangle \quad (3.21)$$

όπου $\partial \varepsilon / \partial Q_j$ αναπαριστά το βάρος της διαμόρφωσης της διηλεκτρικής σταθεράς του τρόπου j. Η ποσότητα $C^{\alpha\beta}(\omega)$ εξαρτάται από τον τύπο της πόλωσης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, και επομένως μπορεί να εκφραστεί ο λόγος αποπόλωσης σαν το πηλίκο $\rho(\omega) = C^{HV}(\omega) / C^{VV}(\omega)$.

Η ανηγμένη ένταση Raman (reduced Raman intensity) και η επιδεκτικότητα $\chi''(\omega)$ (susceptibility) δίνονται από τις εξισώσεις:

$$I_{red}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{I^{\alpha\beta}(\omega)}{\omega^{-1} [n(\omega, T) + 1]} = C^{\alpha\beta}(\omega) g(\omega) \quad (3.22)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{I^{\alpha\beta}(\omega)}{[n(\omega, T) + 1]} \quad (3.23)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις χρησιμοποιούνται προκειμένου να απομονωθεί η δονητική πυκνότητα καταστάσεων έχοντας ως αφετηρία την εξίσωση (3.20).

Το μοντέλο των Martin και Brenig [22], σχετικά με την κορυφή Boson, λαμβάνει υπόψη τη συνεισφορά της ηλεκτρικής και της μηχανικής αταξίας. Δέχεται ότι η έλλειψη της περιοδικότητας στο γυαλί και κατά συνέπεια η επαγόμενη μηχανική και ηλεκτρική αταξία,

έχουν ως αποτέλεσμα διακυμάνσεις στις ελαστικές και φωτο-ελαστικές σταθερές, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$C_{HV}(\omega) = x^2 [g_{TA}(x)E^{TA} + g_{LA}(x)E^{LA}] \quad (3.24)$$

όπου $x = R_c \omega / c_{LA}$, $g_{LA}(\omega) = \exp(-x^2)$, $g_{TA}(x) = (c_{LA} / c_{TA})^5 \exp[-x^2 (c_{LA} / c_{TA})^2]$, R_c είναι το μήκος δομικής συσχέτισης, c_{LA} και c_{TA} είναι η εγκάρσια και διαμήκης ταχύτητα του ήχου και E είναι οι κατάλληλοι συνδυασμοί των φωτο-ελαστικών συντελεστών. Η εξίσωση (3.24) προβλέπει μια περίπου τύπου Gauss μορφή για την κορυφή Boson, η οποία αποσβένει σύμφωνα με το ω^2 καθώς $\omega \rightarrow 0$. Η μορφή αυτή δεν ικανοποιεί επαρκώς τα πειραματικά δεδομένα για διάφορα γυαλιά. Η τροποποίηση της $g_i(\omega)$ ($i = LA, TA$) αλλάζει τον τύπο της κορυφής Boson από τύπου Gauss σε τύπου Lorentz και ικανοποιεί σε ικανοποιητικότερο βαθμό τα πειραματικά δεδομένα [23].

Το μοντέλο των Theodorakopoulos και Jäckle, σχετικά με την ημιελαστική κορυφή, θεωρεί ότι η κορυφή αυτή είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των πληθυσμών δύο ίσων ενεργειακά επιπέδων, τα οποία περιγράφονται από διαφορετική πολωσιμότητα και αναπαρίστανται από συμμετρικά διπλά πηγάδια δυναμικού [24]. Η έκφραση είναι της μορφής:

$$I_{VV}^{QE}(\omega) \propto \omega \left[n(\omega) + \frac{1}{0} \right] \int \frac{\tau(V)}{1 + \omega^2 \tau^2(V)} P(V) dV \approx \omega \left[n(\omega) + \frac{1}{0} \right] \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.25a)$$

όπου η κατανομή των ενεργειών ενεργοποίησης ή φραγμάτων δυναμικού V είναι τύπου Gauss:

$$P(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}V_0} \exp\left[-\frac{(E - E_m)^2}{2E_0^2}\right] \quad (3.25\beta)$$

και ο χρόνος αποκατάστασης, δηλαδή ο χρόνος παραμονής ενός σωματιδίου στο πηγάδι δυναμικού, ακολουθεί θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου Arrhenius:

$$\tau(V) = \tau_0 \exp(V / k_B T) \quad (3.25\gamma)$$

Συνήθως χρησιμοποιείται η δεύτερη ισότητα της εξίσωσης (3.25α), η οποία προϋποθέτει ότι όλες οι τιμές V είναι ίδιες και ότι το $1/\tau$ αναπαριστά το ημίσειο εύρος του μισού της μέγιστης τιμής (HWHM: Half Width at Half Maximum) της ημιελαστικής κορυφής.

Το μοντέλο του Elliot [25], προκειμένου να περιγράψει γενικά χαρακτηριστικά χαμηλών συχνοτήτων στα άμορφα υλικά, βασίζεται κυρίως στη διατήρηση ενδιάμεσης της τάξης σε ενδιάμεση κλίμακα. Εγγενείς περιοχές διακύμανσης πυκνότητας (intrinsic density fluctuation domains) είναι υπεύθυνες για τη σκέδαση των φωνονίων και την αύξηση της έντασης στο φάσμα Raman σε χαμηλές συχνότητες. Με χρήση της συνθήκης εντοπισμού (localization) Ioffe – Regel, $q\ell \approx 2\pi$, προσδιορίζονται η περιοριστική παράμετρος της μέσης ελεύθερης διαδρομής ℓ και το μέγεθος των περιοχών (domains) με μεσαίας κλίμακας τάξη, όπου λαμβάνει χώρα η αλληλεπίδραση φωνονίων – διακυμάνσεων της πυκνότητας. Η εξίσωση που συνδέει τη θέση του μεγίστου με τη μέση ταχύτητα του ήχου c και τη διάμετρο της περιοχής με μεσαίας κλίμακας τάξη, $2R$, είναι: $\Omega^{BP} \approx c / 2R$. Θέτοντας στην θέση της κορυφής Boson Ω^{BP} και στη μέση ταχύτητα του ήχου c , τις πειραματικές τιμές που έχουν προκύπτει για διάφορα συστήματα, από την εξίσωση αυτή λαμβάνεται μια εκτίμηση για την τιμή του R που κυμαίνεται από 10–15 Å. Η ειδοποιός διαφορά μεταξύ του μοντέλου των

Martin - Brenig και του Elliot έγκειται στο ότι στο μοντέλο Elliot η κορυφή Boson είναι το αποτέλεσμα της αύξησης της δονητικής πυκνότητας των καταστάσεων και όχι το αποτέλεσμα της αύξησης του συντελεστή σύζευξης φωτός – διεγέρσεων (Raman coupling coefficient), όπως προβλέπει το μοντέλο των Martin – Brenig.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] R. Loudon, *Adv. Phys.* **13**, (1964), 423.
- [2] G. Turell, in “*Raman Microscopy-Developments and Applications*”, eds., G. Turell and J. Corset, Academic Press, Harcourt Brace & Company, London, (1996).
- [3] T.C. Damen, S.P.S Porto and B. Tell, *Phys. Rev.*, **142**, (1966), 570.
- [4] W.G. Fateley, F.R. Dollish, N.T. McDevitt and F.F. Bentley, “*Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*”, John Wiley-Interscience, New York, (1972).
- [5] G. Herzberg, “*Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*”, Van Nostrand, New York, (1945).
- [6] D. A. Long, “*Raman Spectroscopy*”, McGraw Hill, New York, (1977).
- [7] L.J. Marabella, in “*Applied Spectroscopy Reviews*”, ed. E.G. Bramer Jr., **Vol. 7**, pp. 313-355, Marcel Dekker, Inc., New York, (1974).
- [8] G.N. Papatheodorou, in “*Comprehensive Treatise of Electrochemistry*”, eds, B.E. Conway, J.O’M’Bockris and E. Yeager, **Vol. 5**, Ch. 5, Plenum Press, New York, (1983).
- [9] M.H. Brooker and G.N. Papatheodorou, “*Adv. Molten Salt Chem.*”, ed. G. Mamantov, **Vol. 5**, p. 26, Elsevier, Amsterdam, (1983).
- [10] B.P. Gilbert, in “*Molten Salt Chemistry - An Introduction and Selected Applications*”, eds., G. Mamantov and R. Marassi, NATO ASI Series, Ser. C., **Vol. 202**, pp. 201-216, D. Reidel Publishing Company, Pordrecht, (1987).

- [11] G.C. Tabisz, in “*Specialists Periodical Reports*”, Molecular Spectroscopy, **Vol. 6**, Chem. Soc., London, (1979).
- [12] G.N. Papatheodorou, S.G. Kalogrianitis, T.G. Mihopoulos and E.A. Pavlatou, *J. Chem. Phys.*, **105**, (1996), 2660.
- [13] O. Faurkov Nielsen, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C, Phys. Chem.*, **91**, (1994), 57.
- [14] J. Jäckle, in “*Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*”, ed. By W. A. Phillips (Springer, Berlin, 1981) p.151
- [15] Proceedings of the Third International Discussion Meeting on “*Relaxations in Complex Systems*”, ed. By K. L. Ngai, E. Riande, M. D. Ingram (1998), *J. Non-Cryst. Solids* **235-237**, (1998).
- [16] S. N. Yannopoulos and G. N. Papatheodorou, in “*Light Scattering From Molten Salts: Structure and Dynamics, Molten Salts: From Fundamentals to Applications*”, ed. M. Gaune-Escard, NATO Science Series, **Vol. 52**, pp. 47-106, Kluwer Academic Publishers, (2001).
- [17] R. Shuker, R. Gammon, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, (1970), 222.
- [18] M. Foret, E. Courtens, R. Vacher, J-B Suck, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, (1996), 3831.
- [19] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, *J. Non-Cryst. Solids*, **235-237**, (1998), 320.
- [20] S. N. Taraskin, S. R. Elliot, *Europhys. Lett.*, **39**, (1999), 37; *Phys. Rev. B*, **59**, 8572.
- [21] E. Whalley, J. E. Bertie, *J. Chem. Phys.*, **46**, (1967), 1264.
- [22] A. J. Martin, W. Brenig, *Phys. Stat. Solid (b)*, **64**, (1974), 163.
- [23] V. K. Malinovski, A. P. Sokolov, *Solid State Commun.*, **57**, (1986), 757.
- [24] N. Theodorakopoulos, J. Jäckle, *Phys. Rev. B*, **14**, (1976), 2637.
- [25] S. R. Elliot, *Europh. Lett.*, **19**, (1992), 201.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

4.1. Καθαρισμός, χειρισμός και διατήρηση των χημικών ενώσεων

Τα συστήματα των οξειδίων που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή δεν ήταν υγροσκοπικά και δεν απαιτήθηκε ιδιαίτερος χειρισμός τους και περαιτέρω καθαρισμός τους. Σε αντίθεση, τα αλογονίδια έτυχαν ιδιαίτερης μεταχείρισης, λόγω της υψηλής υγροσκοπικότητάς τους και επιπλέον διαδικασιών για τον καθαρισμό τους. Οι διαδικασίες χειρισμού και καθαρισμού των χημικών ενώσεων περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια.

Σε πολλές περιπτώσεις οι κρύσταλλοι ορισμένων αλογονιδίων, όπως για παράδειγμα το FeCl_3 , απορροφούν σε μεγάλο βαθμό την υγρασία του περιβάλλοντος και μετατρέπονται σε σταγονίδια υδατικού διαλύματος του αντιστοίχου αλογονιδίου. Είναι επιτακτική λοιπόν η ανάγκη για χειρισμό των συγκεκριμένων χημικών ενώσεων σε περιβάλλον αδρανούς ατμόσφαιρας, λόγω της αυξημένης χημικής δραστηριότητας αυτών των ουσιών ως προς το νερό και το οξυγόνο. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η αντίδραση των αλογονιδίων MX_n ακόμη και με ελάχιστες ποσότητες υγρασίας και ατμοσφαιρικού οξυγόνου, οδηγεί στο σχηματισμό οξυαλογονιδίων ή ακόμη και οξειδίων:

Για το λόγο αυτό οι εργασίες με τα αλογονίδια των μετάλλων πραγματοποιούνται είτε υπό κενό σε ερμητικά κλειστούς σωλήνες από βοριοπυριτικό γυαλί (Pyrex) ή υαλώδες SiO₂ (vitreous silica ή quartz), είτε σε περιβάλλον αδρανούς ατμόσφαιρας. Απαραίτητη για το σκοπό αυτό είναι η γραμμή κενού που φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Στην απλή περίπτωση που απαιτείται η φόρτωση σε γυάλινο σωλήνα μιας χημικής ουσίας για τον καθαρισμό της με εξάχνωση ή απόσταξη υπό στατικό κενό, ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Σχήμα 4.1. Γραμμή κενού με μηχανική αντλία λαδιού

- (1) Κοχλιωτά πλαστικά πώματα
- (2) Ελαστικός σωλήνας που στεγανοποιεί τη σύνδεση μεταξύ των γυάλινων σωλήνων
- (3) Υποδοχή εσμυρίσματος
- (4) Υποδοχή για την εισαγωγή του υγρού καθαρισμού (NaOH 0.1N) της γραμμής κενού
- (5) Μετρητής πίεσης 5-10⁻³ Torr (Balzers)
- (6) Στρόφιγγα

- (7) Γυάλινος σωλήνας pyrex ή quartz
- (8) Διαφορικό μανόμετρο (Wika) ελέγχου της πίεσης του εισαγόμενου αερίου
- (9) Πλευρική σύνδεση για τη διοχέτευση αερίου (N_2 , Ar, αλογόνου κ.λ.π.) στη γραμμή κενού
- (10) Προς μηχανική αντλία λαδιού
- (11) Παγίδα υγρού αζώτου (LN_2)
- (12) Δοχείο υγρού αζώτου (Dewar)

Έτσι γυάλινος σωλήνας από pyrex ή quartz (i.d. 8 - 10 mm, o.d. 10 - 12 mm, 1 ~ 30 cm) καθαρός, έπειτα από πλύση με απιονισμένο ύδωρ και σταγόνες διαλύματος HF 40 % και κλειστός στο ένα άκρο (Σχ. 4.1.7) προσαρμόζεται στεγανά μέσω ελαστικού σωλήνα από latex (Σχ 4.1.2) σε ειδική στρόφιγγα (stopcock, Σχ. 4.1.6) που έχει βαλβίδα απομόνωσης. Ο συνδυασμός αυτός συνδέεται στη γραμμή κενού, όπου εκκενώνεται. Συγχρόνως, ο σωλήνας θερμαίνεται με φλόγα βουτανίου - O_2 για την απομάκρυνση της προσροφημένης υγρασίας. Όταν ο μετρητής πίεσης (Σχ. 4.1.5.) δείξει ότι έχει επιτευχθεί το βέλτιστο κενό της γραμμής (συνήθως $5 \cdot 10^{-2}$ Torr), τότε κλείνεται η βαλβίδα της στρόφιγγας και ο συνδυασμός της τελευταίας με το γυάλινο σωλήνα υπό κενό, μεταφέρεται στο θάλαμο ατμόσφαιρας αζώτου (model HE-493, Vacuum Atmospheres, Hawthorne, California, USA) όπου εκτελούνται γενικά όλες οι εργασίες με υγροσκοπικά χημικά. Η συσκευή αυτή έχει ελεγχόμενη ατμόσφαιρα αζώτου, με πολύ χαμηλό ποσοστό υγρασίας (<1 ppm) και οξυγόνου. Αυτό επιτυγχάνεται με τη συνεχή δέσμευση των ανεπιθύμητων υγρασίας και οξυγόνου, μέσω συνεχούς κυκλοφορίας του ρεύματος αζώτου από τον κύριο χώρο του θαλάμου σε ενσωματωμένη καταλυτική διάταξη. Αφού φορτωθεί η χημική ουσία στο γυάλινο σωλήνα, προσαρμόζεται σε αυτόν η προσωρινή προστατευτική στρόφιγγα (Σχ. 4.1.6) και συνδέεται στη γραμμή κενού. Εκεί αντλείται το άζωτο και κλείνεται ο σωλήνας με τη φλόγα βουτανίου- O_2 . Θεωρούμε την απλούστερη περίπτωση, όπου το φορτωμένο στον ερμητικά κλειστό γυάλινο σωλήνα χημικό π.χ. αλογονίδιο μετάλλου, ευρισκόμενο υπό στατικό κενό $-5 \cdot 10^{-2}$

Τοπρ, θα καθαριστεί μέσω εξάχνωσης ή απόσταξης. Για να γίνει αυτό, απαιτείται η ύπαρξη κάποιας θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ των δύο άκρων του σωλήνα. Στο ψυχρότερο άκρο συλλέγεται κατά κανόνα το καθαρό αλογονίδιο ενώ στο θερμότερο άκρο παραμένουν οι «προσμίξεις» των λιγότερο πτητικών οξειδίων (οξυαλογονιδίων). Γενικά, είναι καλό να υπάρχει μικρή βαθμίδα θερμοκρασίας από άκρο σε άκρο στο σωλήνα. Διαφορετικά η ταχεία εξάχνωση ή απόσταξη έχει ως αποτέλεσμα το αλογονίδιο να συμπαρασύρει μηχανικά και οξείδιο ή οξυαλογονίδιο στο άκρο που συλλέγεται το καθαρό αλογονίδιο. Για την εργασία αυτή χρησιμοποιούνται φούρνοι που συνίστανται από κυλινδρικό σωλήνα από quartz με διαπεριελλυσόμενη σ' αυτόν ηλεκτρική αντίσταση από σύρμα Kanthal. Ο σωλήνας αυτός περιβάλλεται από δεύτερο γυάλινο σωλήνα από pyrex ή quartz που παρέχει θερμική και ηλεκτρική μόνωση. Η χρήση αυτών των γυάλινων φούρνων (Σχήμα 4.2.) επιτρέπει τόσο την επίτευξη ενός επιθυμητού εύρους θερμοκρασιακών βαθμίδων όσο και την άμεση οπτική παρατήρηση της πορείας της εξάχνωσης.

Σχήμα 4.2. Γυάλινος φούρνος για καθαρισμό των χημικών ουσιών με εξάχνωση ή απόσταξη

(1) Εσωτερικός σωλήνας από quartz

(2) Εξωτερικός σωλήνας από quartz ή pyrex

(3) Αντίσταση σύρματος (kanthal wire) που συνδέεται με πηγή διαφοράς δυναμικού (Variac)

(4) Στρώματα ταινίας αμιάντου (asbestos tape)

Γυάλινη ράβδος συγκολλημένη στην κυψελίδα καθαρισμού της χημικής ουσίας

Η παραπάνω διαδικασία χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό του AlCl_3 . Πιο αναλυτικά, στο σωλήνα που τοποθετείται το εμπορικό AlCl_3 τοποθετείται επίσης μια μικρή ποσότητα αλουμινίου υπό μορφή ελάσματος και ξηρό NaCl μάζας ίσης με το 10% περίπου της μάζας του προς απόσταξη AlCl_3 . Ο FeCl_3 , ο οποίος είναι και η σημαντικότερη πρόσμιξη στο AlCl_3 , ανάγεται στο λιγότερο πτητικό FeCl_2 σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:

Το FeCl_2 παραμένει ως υπόλειμμα στο σωλήνα, ενώ οι υπόλοιπες προσμίξεις διαλύονται και παραμένουν στην υγρή, χαμηλότηκτη και μη πτητική φάση χλωριούχου αλουμινίου-χλωριούχου νατρίου που δημιουργείται [1 και αναφορές εντός]. Η διαδικασία της απόσταξης πραγματοποιείται κατά αυτόν τον τρόπο την πρώτη φορά, ενώ στη συνέχεια επαναλαμβάνεται χωρίς την προσθήκη φύλλου Al και NaCl . Ο καθαρισμός του AlCl_3 θεωρήθηκε ότι είχε ολοκληρωθεί έπειτα από τουλάχιστον τρεις επαναληπτικές αποστάξεις υπό στατικό κενό ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ Torr) σε ερμητικά κλειστούς σωλήνες pyrex σε θερμοκρασιακή βαθμίδα $210 \rightarrow 180^\circ\text{C}$. Η διάρκεια της κάθε απόσταξης διαρκούσε περίπου 24 ώρες. Πρέπει

να σημειωθεί ότι λόγω της πολύ υψηλής τάσης ατμών του AlCl_3 απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή, γιατί μικρή αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα μεγάλη και απότομη αύξηση της πίεσης στο εσωτερικό του σωλήνα και ενδεχομένως έκρηξη και σπάσιμο του σωλήνα.

Για τον καθαρισμό των ZnCl_2 και ZnBr_2 χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που φαίνεται στο Σχήμα 4.3. Αυτή είναι μια γραμμή πολύ υψηλού κενού ($\sim 10^{-6}$ Torr) που επιτυγχάνεται μέσω αντλίας διάχυσης (Balzers) στην οποία συνδέεται μέσω βαλβίδας υψηλού κενού γυάλινος σωλήνας από quartz. Ο τελευταίος περιβάλλει υπό κενό ένα δεύτερο σωλήνα quartz κλειστό στο ένα άκρο, μέσα στον οποίο τοποθετείται γυάλινη «βάρκα» από quartz, που περιέχει το προς εξάχνωση/απόσταξη χημικό. Με τη βοήθεια του μεταλλικού φούρνου με κεραμικά (Heraeus) μπορούν να επιτευχθούν θερμοκρασίες ως 1100°C . Το αλκαλιαλογονίδιο θερμάνθηκε αρχικά στο υψηλό δυναμικό κενό αυτής της διάταξης ($\sim 10^{-6}$ Torr για ~ 3 ώρες) ως τους 600°C και ακολούθησε η απόσταξή του από το υγρό για ~ 2 ώρες.

Μέρος των ποσοτήτων ZnCl_2 και ZnBr_2 που χρησιμοποιήθηκαν, είχαν καθαριστεί με άλλη διαδικασία καθαρισμού, η οποία βασίζεται στη διέλευση υδραλογόνων μέσα από το τήγμα και περιγράφεται συνοπτικά στη συνέχεια. Λαμβάνει χώρα διέλευση HCl ή HBr από το τήγμα ZnCl_2 ή ZnBr_2 αντίστοιχα, διάρκειας λίγων ωρών, μέχρι το σημείο όπου θα έχει εξαλειφθεί όλη η ποσότητα του οξειδίου που υπάρχει μέσα στο αλογονίδιο. Για συντομότερο χρονικό διάστημα περνά και οξυγόνο προκειμένου να καούν οι όποιες οργανικές ενώσεις που παρέμειναν μετά την ανακρυστάλλωση των αλογονιδίων στους οργανικούς διαλύτες. Για να εξασφαλιστεί η μη εμφάνιση οξειδίου από τη δίοδο οξυγόνου, γίνεται νέα διέλευση HCl ή HBr από το τήγμα. Το τελικό προϊόν της παραπάνω διαδικασίας, θερμαίνεται στους 650°C περίπου για 2-3 ώρες και στη συνέχεια διηθείται. Η επιλογή της θερμοκρασίας των 650°C έγινε με βάση την τιμή του ιξώδους του άλατος, αφού απαιτείται το ιξώδες να είναι τέτοιο

που να μην επιτρέπει γρήγορη διέλευση από το φίλτρο. Η διαδικασία ολοκληρώνεται σε μερικές ώρες [2].

Σχήμα 4.3. Πειραματική διάταξη απόσταξης/εξάχνωσης υπό υψηλό κενό, που επιτυγχάνεται με αντλία διαχύσεως (Balzers)

- (1) Φούρνος (Heraus)
- (2) Θερμοστοιχείο Cu-Ni
- (3) Καθαρή χημική ουσία-προϊόν απόσταξης/εξάχνωσης
- (4) Υπόλειμμα απόσταξης/εξάχνωσης
- (5) Μεταλλικός σωλήνας συγκολλημένος, μέσω κόλλας ταχείας πήξεως δύο συστατικών (Araldit), με το γυάλινο σωλήνα από quartz
- (6) Μεταλλικός σφικτήρας σύνδεσης των σωλήνων από γυαλί ή μέταλλο
- (7) Βαλβίδα υψηλού κενού
- (8) Παγίδα υγρού αζώτου
- (9) Δοχείο υγρού αζώτου (Dewar)
- (10) Προς υψηλό κενό ($\sim 10^{-6}$ mbar)

Τα προϊόντα του καθαρισμού, σε όλες τις περιπτώσεις, μεταφέρθηκαν σε σωλήνες quartz υπό κενό, και τήχθηκαν δίνοντας διαυγές υγρό. Όλα τα άλατα καθώς και τα οξείδια, σε πρώτο στάδιο, τοποθετούνταν στη γραμμή κενού (Σχήμα 4.1.) και αφυδατώνονταν με προοδευτική αύξηση της θερμοκρασίας ως τους 70°C σε ένα διάστημα 2-2.5 ημερών.

Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της εργασίας αυτής, η προέλευση και η ονομαστική τους καθαρότητα (ως προς το μέταλλο πλην διαφορετικής αναφοράς) φαίνονται στον Πίνακα 4.1. Οι τέσσερις τελευταίες γραμμές του πίνακα αφορούν τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή οξειδίων σύμφωνα με την τεχνική Sol Gel.

Πίνακας 4.1. Προέλευση και καθαρότητα των χημικών

Χημική Ουσία	Προέλευση	Καθαρότητα
AlCl ₃	Alfa	reagent grade
ZnCl ₂	Merck	98%
ZnBr ₂	Cerac	99.5%
SiO ₂ ράβδοι, Suprasil 300	Heraeus	10 ppb ≥ impurities, 1 ppm ≥ OH
SiO ₂ (granular form)	Merck	99.9%
CaO	Alfa	99.95%
K ₂ CO ₃	Alfa	99.999%
Na ₂ CO ₃	Alfa	99.999%
GeO ₂	Alfa	99.999%
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Merck	98%, reagent grade
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Alfa	98%, assay
Citric acid monohydrate	Alfa	99.0%, assay
Ethylene Glycol	Alfa	99+%, assay

4.2. Παρασκευή δειγμάτων για τη λήψη φασμάτων Raman

4.2.1. Μίγματα αλογονιδίων

Οι οπτικές κυψελίδες για τη λήψη φασμάτων Raman στα πλαίσια της εργασίας αυτής, ήταν κατασκευασμένες από κυλινδρικούς σωλήνες υαλώδους SiO₂ (vitreous silica-quartz τύπου Herasil I της Heraeus Quarzschmelze GmbH-Germany).

Για τη μελέτη της συμπυκνωμένης φάσης (στερεό και υγρό) ο σωλήνας από quartz που θα αποτελούσε και την οπτική κυψελίδα (i.d. 3mm, o.d.4mm και i.d. 3mm, o.d.4mm, l=6cm) συγκολλούνταν από τον υαλουργό με σωλήνα quartz μεγαλύτερης διαμέτρου (i.d. 4mm, o.d. 6mm και i.d. 6 mm, o.d. 6mm, l ~8 cm). Αυτό γίνεται για την ευχερέστερη φόρτωση της κυψελίδας με τους κρυστάλλους των χημικών ουσιών. Ο σύνδεσμος αυτός των δύο σωλήνων καθαρίζεται καλά με απιονισμένο ύδωρ και σύγχρονη ρίψη σταγόνων HF 40%, ξηραίνεται και «ψηίνεται» όλη του η εξωτερική επιφάνεια με φλόγα βουτανίου-οξυγόνου. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται για την αποφυγή δημιουργίας κοιλοτήτων στο μικρότερης

διαμέτρου σωλήνα (οπτική κυψελίδα), ο οποίος κλείνεται με τη φλόγα (Σχήμα 4.4.α.1). Στο σύνδεσμο προσαρμόζεται στρόφιγγα και εκκενώνεται υπό θέρμανση με τη φλόγα, στη γραμμή κενού (Σχήμα 4.1.). Απομονώνεται σε κενό με το κλείσιμο της στρόφιγγας και μεταφέρεται στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας αζώτου (glove box) όπου και φορτώνονται τα καθαρά χημικά. Οι ποσότητες αυτών σε κάθε κυψελίδα είναι από 150 έως 200 mg. Η ακριβής ζύγιση επιτυγχάνεται με τη χρήση ζυγού τύπου AE166 της Mettler Instrumente AG (Greifensee, Switzerland), του οποίου η ακρίβεια για το 1g είναι 4 δεκαδικά ψηφία. Στη συνέχεια, στο γυάλινο σωλήνα ενσωματώνεται η προσωρινή προστατευτική στρόφιγγα και μεταφέρεται στη γραμμή κενού, όπου αντλείται το άζωτο (Σχήμα 4.4.α.2). Κατόπιν κλείνεται υπό κενό με τη φλόγα στο μέσο περίπου του μεγαλύτερης διαμέτρου σωλήνα. Με θέρμανση σε γυάλινο φούρνο υπό κατακόρυφη θέση, τα χημικά μετακινούνται και περιορίζονται στο άκρο του μικρότερης διαμέτρου σωλήνα. Ο τελευταίος βυθίζεται σε υγρό άζωτο και κλείνεται ερμητικά με τη φλόγα λίγο κάτω από το σημείο που συνδέεται με τον άλλο σωλήνα (Σχήμα 4.4.α.3). Στην οπτική κυψελίδα (l ~3 cm) συγκολλείται ράβδος από quartz (d= 4 mm, l ~8 cm), όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4.(4)

Η κυψελίδα μεταφέρεται σε γυάλινο φούρνο (Σχήμα 4.2.), όπου τήκεται το χημικό ή επιτυγχάνεται η πλήρης ανάμιξη στην υγρή φάση για τα μίγματα. Απαραίτητη είναι η δοκιμή της κυψελίδας στις θερμοκρασιακές συνθήκες υπό τις οποίες θα ληφθούν τα φάσματα στον οπτικό φούρνο Raman για την αποφυγή ανεπιθύμητων εκρήξεων με αποτέλεσμα τη μόλυνση του εσωτερικού του οπτικού φούρνου και των οπτικών παραθύρων του.

Σχήμα 4.4. Παρασκευή οπτικών κυψελίδων Raman για τη μελέτη υγρών και στερεών.

Στον Πίνακα 4.2. παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι συστάσεις των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής.

Πίνακας 4.2. Συστάσεις που παρασκευάστηκαν στο δυαδικό σύστημα $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$.

ZnCl₂ (σύσταση σε % mol)	AlCl₃ (σύσταση σε % mol)
100	0
90	10
80	20
70	30
60	40
40	60
20	80
10	90
0	100

Τα μίγματα του συστήματος $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$ κρατήθηκαν περίπου $100\text{ }^\circ\text{C}$ πάνω από τα σημεία τήξης τους για αρκετές ημέρες και στη συνέχεια ψύχθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο καθαρός χλωριούχος ψευδάργυρος υαλοποιήθηκε εύκολα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε όλων των διαμέτρων κυψελίδες, ενώ ο βρωμιούχος ψευδάργυρος υαλοποιήθηκε σε οπτική κυψελίδα εσωτερικής διαμέτρου 3mm, λόγω της δυσκολίας που παρουσιάζει να υαλοποιηθεί. Όλα τα παραγόμενα γυαλιά ήταν άχρωμα, διαυγή και χωρίς ατέλειες ή σπασίματα.

4.2.2. Μίγματα οξειδίων

Η παρασκευή των μιγμάτων των οξειδίων γίνεται με τρεις μεθόδους. Οι δύο μέθοδοι διαφέρουν από τις κλασσικές συμβατικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται ευρέως σε εργαστηριακή κλίμακα. Η πρώτη μέθοδος βασίζεται στη συνδυασμένη χρήση μιας κατάλληλα κατασκευασμένης υδρόψυκτης βάσης από χαλκό για την τοποθέτηση του υλικού και ενός CW (συνεχούς κύματος) laser CO_2 που λειτουργεί στα $10.6\text{ }\mu\text{m}$ και χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του υλικού στα επιθυμητά επίπεδα (laser hearth melting technique). Είναι γενικά γνωστό ότι οι ενώσεις οξειδίων απορροφούν ιδιαίτερα σε αυτή την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (υπέρυθρο έως και μακρύ υπέρυθρο). Με την τεχνική αυτή παρασκευάστηκαν όλες οι συστάσεις του συστήματος $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ και η ένωση $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$. Η δεύτερη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των μιγμάτων είναι η θερμική κατεργασία γέλης, γνωστή και ως Sol-Gel. Η μέθοδος αυτή έχει γνωρίσει μεγάλη άνθιση τα τελευταία χρόνια, τόσο σε ερευνητικό, όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Αρχικά, η μέθοδος εφαρμόστηκε στην παρασκευή πυριτικών γυαλιών, αλλά προοδευτικά επεκτάθηκε σε πολλά κεραμικά και σύνθετα υλικά, ανοίγοντας το δρόμο για τη δημιουργία νέων υλικών. Με την τεχνική αυτή παρασκευάστηκαν όλες οι συστάσεις του συστήματος $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$. Η τρίτη μέθοδος (συμβατική μέθοδος) βασίζεται στη χρήση χωνευτηρίων για την τήξη των

υλικών προκειμένου να παρασκευαστούν διάφορες συστάσεις. Κατάλληλες ποσότητες ανθρακικών, νιτρικών και/ή οξειδίων αναμειγνύονται στο χωνευτήρι από πλατίνα και διατηρούνται για 12 ώρες σε θερμοκρασίες πάνω από τα σημεία τήξης, ανάλογα με τη σύσταση και το ιξώδες. Τα γυαλιά παράγονται έπειτα από ψύξη των τηγμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. (π.χ. $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$, εργασία υπό εξέλιξη). Στη συνέχεια περιγράφονται οι δύο μη συμβατικές μέθοδοι παρασκευής μιγμάτων οξειδίων.

4.2.2.1. Μέθοδος παρασκευής μιγμάτων οξειδίων με χρήση υδρόψυκτης χάλκινης βάσης (Laser hearth melting technique)

Σε πολλές εφαρμογές, όπως οι τεχνικές χωρίς επαφή που θα αναλυθούν στο επόμενο κεφάλαιο, απαιτείται το κεραμικό ή υαλώδες υλικό να βρίσκεται υπό σφαιρική μορφή διαμέτρου 0.3-0.6 cm και να χαρακτηρίζεται από υψηλή καθαρότητα. Η κλασσική μέθοδος χρήσης χωνευτηρίων (κυρίως από πλατίνα ή γραφίτη) οδηγεί αναπόφευκτα, έστω και σε μικρό ποσοστό κατά περιπτώσεις, σε μόλυνση του υλικού κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ομογενοποίησης του μίγματος ή κατά τη διάρκεια της σύνθεσης της ένωσης από τα συστατικά της. Η μέθοδος που περιγράφεται στο σημείο αυτό, χρησιμοποιείται για τη σύνθεση υψηλής καθαρότητας δειγμάτων ξεκινώντας από σκόνες των αρχικών ενώσεων ή από μεγαλύτερα κομμάτια, ανάλογα με την περίπτωση, υπό το επιθυμητό περιβάλλον (N_2 , O_2 , Ar). Στο Σχήμα 4.5. παρουσιάζονται σχηματικά τα μέρη της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της τεχνικής. Η βάση είναι κατασκευασμένη από χαλκό (ελεύθερο οξυγόνου) υψηλής θερμικής αγωγιμότητας, κυλινδρικού σχήματος ακτίνας 10 cm και ύψους 5 cm περίπου. Στο κέντρο του χάλκινου στελέχους υπάρχει μια κοιλότητα διαμέτρου περίπου 0.5 cm και βάθους 0.2 cm, στην οποία τοποθετείται το υλικό. Κατάλληλα κατασκευασμένο κανάλι παρέχει δυνατότητα ψύξης ολόκληρης της χάλκινης κατασκευής,

όπως φαίνεται στο σχέδιο. Όλη η διάταξη είναι τοποθετημένη πάνω σε μια πλατφόρμα (X-Y stage) με δυνατότητα μικροκίνησης στο επίπεδο X-Y.

Η τήξη γίνεται χρησιμοποιώντας ένα cw-laser CO₂ ισχύος 240 W, το οποίο λειτουργεί σε TEM-00 τρόπο. Η θερμοκρασία μετράται χρησιμοποιώντας ένα οπτικό πυρόμετρο. Περισσότερες λεπτομέρειες για τις βασικές αρχές και τη λειτουργία των laser αυτής της κατηγορίας και του πυρομέτρου, θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο. Το υλικό τήκεται μετακινώντας την πλατφόρμα με τέτοιο τρόπο, ώστε ολόκληρη η ποσότητα του υλικού να ακτινοβοληθεί από τη δέσμη του laser. Η αρχική τήξη του υλικού είχε ως αποτέλεσμα ένα προϊόν γεμάτο προεξοχές. Το δείγμα ομογενοποιείται με διαδοχικές τήξεις αρκετές φορές ανοιγοκλείνοντας το laser.

Σχήμα 4.5. Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής. A: cw-CO₂ laser (240W), B: σύστημα εστίασης της δέσμης, C: χάλκινη υδρόψυκτη βάση, D: είσοδος του νερού ψύξης, E: έξοδος του νερού ψύξης, F: X-Y κίνηση, G: τηγμένο υλικό, H: «κουβέρτα» του επιθυμητού αερίου, J: οπτικό πυρόμετρο για μέτρηση της θερμοκρασίας, K: φράγμα της δέσμης, A: απαγωγός καυσαερίων (δεν παρουσιάζεται στο σχήμα)

Αναλύσεις των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με αυτή την τεχνική έχουν δείξει ότι το ποσοστό χαλκού στα παραγόμενα δείγματα είναι χαμηλότερο των 6 ppm και κάτω από τα όρια ανίχνευσης των φασματοσκοπικών τεχνικών [3]. Τα παραγόμενα υλικά έχουν σφαιρικό σχήμα διαμέτρου από 0.1-0.5 cm, ανάλογα με την ποσότητα της αρχικής σκόνης που τοποθετείται στην κοιλότητα, λόγω επιφανειακών τάσεων. Η ισχύς του laser παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας και επιλέγεται εμπειρικά. Τα δείγματα αφήνονται να παγώσουν είτε ομαλά χαμηλώνοντας σταδιακά την ισχύ του laser, είτε απότομα με απότομη παύση του laser. Τα τελικά σφαιρικά υλικά είναι κρυσταλλικά για αργούς ρυθμούς ψύξης (σταδιακή μείωση της ισχύος του laser) ή άμορφα για γρήγορους ρυθμούς ψύξης (απότομη μείωση της ισχύος του laser). Τα κρυσταλλικά οξειδία που μελετήθηκαν είχαν άσπρο χρώμα, ενώ τα άμορφα ήταν άχρωμα, διαυγή και χωρίς σπασίματα. Ενδιάμεσοι ρυθμοί ψύξης είχαν ως αποτέλεσμα τα τελικά υλικά να είναι ημικρυσταλλικά, γνωστά και ως κεραμικά γυαλιά (glass-ceramics). Οι μέγιστοι ρυθμοί ψύξης που επιτυγχάνονται με αυτή τη μέθοδο είναι της τάξης των 200-300 °C/sec, ανάλογα με την εφαρμογή. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες που επιτεύχθηκαν είναι της τάξης των 2900°C, τήκοντας ακόμα και τα πιο υψηλότεκτα καθαρά οξειδία καθώς και τα μίγματα τους [4]. Σε υψηλές θερμοκρασίες και ειδικότερα για τα μίγματα οξειδίου του πυριτίου με άλλα οξειδία, παρατηρήθηκε απώλεια μάζας, λόγω εξάτμισης του οξειδίου του πυριτίου, αλλά το ποσοστό ήταν αμελητέο και δεν

επηρέασε αισθητά τη χημική σύσταση των μιγμάτων, όπως έδειξαν οι αναλύσεις [3, 4]. Ενδεικτικά αναφέρεται απώλεια μάζας 0.03 mg του υλικού Al_2O_3 , σε σύνολο 55.05 mg στους 2810 °C για διάρκεια τήξης 30 δευτερολέπτων [5]. Έτσι προέκυψε το συμπέρασμα ότι η απώλεια μάζας είναι αμελητέα όσο δεν είναι ορατός καπνός από την εξάχνωση των υλικών κατά τη διάρκεια της τήξης.

4.2.2.2.Μέθοδος θερμικής κατεργασίας γέλης (Μέθοδος SOL – GEL)

Η τεχνική Sol-Gel για την παρασκευή μιγμάτων είναι μια σχετικά νεοαναπτυσσόμενη δραστηριότητα σε ερευνητικό και βιομηχανικό επίπεδο. Ειδικά τα τελευταία δέκα χρόνια, ο αριθμός των σχετικών δημοσιεύσεων παρουσιάζει εκθετική αύξηση. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα ατομικά εργαστήρια ενέργειας στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής είχαν αναπτύξει εκτενώς την τεχνική Sol-Gel για παρασκευές σκονών και πελετών, μειώνοντας τους κινδύνους μόλυνσης, αλλά η έρευνα αυτή παρέμεινε μυστική μέχρι τη δεκαετία του 70 [6]. Το ενδιαφέρον για την εφαρμογή της τεχνικής Sol-Gel στα πλαίσια της εργασίας αυτής, αλλά και γενικότερα, οφείλεται στην ανάγκη εύρεσης μια μεθόδου παρασκευής υψηλόηκτων ομογενών μιγμάτων οξειδίων, τα οποία παρασκευάζονται δύσκολα με τήξη.

Η μέθοδος παρουσιάζει τα παρακάτω βασικά πλεονεκτήματα:

- Χαμηλή θερμοκρασία κατά τη διαδικασία. Για την περίπτωση των υαλωδών υλικών, η μέθοδος είναι εξαιρετικά ελκυστική για συστάσεις που παρουσιάζουν υψηλά σημεία τήξης. Η σύσταση του τελικού γυαλιού εξαρτάται ισχυρά από τη διαδικασία έψησης (sintering), η οποία επιτυγχάνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και μειώνει τον κίνδυνο για μόλυνση και απώλεια των πιο πτητικών συστατικών (π.χ. SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5). Με άλλες μεθόδους παρασκευής, όπως η τήξη σε χωνευτήρια, σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται η επανάτηξη του μίγματος για να εξασφαλιστεί η επιθυμητή ομογένεια του τελικού προϊόντος. Αυτό αυξάνει την πιθανότητα μόλυνσης κατά τις

επαναλαμβανόμενες τήξεις και κατά τη θραύση του υλικού προκειμένου να εξαχθεί από τα χωνευτήρια μετά την ψύξη.

- Ομογενή και υψηλής καθαρότητας τελικά υλικά. Σημαντικό χαρακτηριστικό της διαδικασίας είναι ότι η τελική ομοιογένεια αποκτάται ήδη στο διάλυμα (Sol) σε μοριακό επίπεδο, πριν την μετατροπή σε πήκτωμα (Gel).
- Ύπαρξη εναλλακτικών κατευθύνσεων-δρόμων με το ίδιο τελικό προϊόν.

Τα βασικά στάδια της μεθόδου Sol-Gel είναι τέσσερα: η αρχική δημιουργία του διαλύματος (initial Sol formation)- και εν συνεχεία του πηκτώματος (Gelling), η ξήρανση (Drying), η «θεραπεία» (Curing) και η έψηση (Sintering). Αναφέρονται επιγραμματικά τα βασικά χαρακτηριστικά του κάθε σταδίου.

Κατά την αρχική δημιουργία του διαλύματος (initial Sol formation)- και εν συνεχεία του πηκτώματος (Gelling), οι διαφορές στην αντιδραστικότητα των διαφόρων συστατικών, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε τοπικές ανομοιογένειες, εξομαλύνονται. Η εξομάλυνση γίνεται είτε με την προσθήκη αλκοολικών διαλυτών, είτε με χρήση υπερηχητικής ακτινοβολήσης (sonogels). Η υπερηχητική ακτινοβολήση επιτυγχάνει ομογένεια σε πολυσυστατικά συστήματα και επιταχύνει το ρυθμό δημιουργίας του πηκτώματος (Gel) [7]. Ο έλεγχος της δομής του πηκτώματος (Gel) οδηγεί σε βελονοειδή Sols (τελικά προϊόντα του πρώτου σταδίου), τα οποία χρησιμοποιούνται στη δημιουργία υαλωδών ινών.

Το στάδιο της ξήρανσης (Drying) είναι πολύ κρίσιμο, ειδικότερα όταν παρασκευάζονται ενιαία κομμάτια πηκτώματος με τελικό επιθυμητό αποτέλεσμα τη δημιουργία συμπαγούς όγκου γυαλιού. Το στάδιο αυτό καθορίζει τη διάμετρο του πορώδους οξειδίων, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια σαν καταλύτες. Αναπτύσσονται διαρκώς νέοι τρόποι για τη δημιουργία τεμαχίων με το επιθυμητό πορώδες και χωρίς σπασίματα (monolithic objects). Η τεχνική “double processing” προσφέρει ακόμα

μεγαλύτερο μέγεθος πόρων και χωρίς σπασίματα, αλλά με μεγαλύτερο κόστος κατά την υψηλότερης θερμοκρασίας έψηση.

Στο στάδιο της «θεραπείας» (Curing) προστίθενται κατάλληλα πρόσθετα στα πηκτώματα (Gels), με στόχο τη βελτίωση ιδιοτήτων του προϊόντος που καθορίζονται από την τελική χρήση του (οπτικά για φασματοσκοπία, ίνες, κ.λ.π.). Κατά τη φάση αυτή γίνεται και κατάλληλος χειρισμός με αέρια, όπως το οξυγόνο, προκειμένου να μην υπάρχουν υπολείμματα οργανικών ενώσεων στο τελικό προϊόν.

Το ακριβές πρόγραμμα έψησης (Sintering) καθορίζει αν θα είναι άμορφο ή κρυσταλλικό το τελικό προϊόν. Υπάρχουν κατάλληλα διαγράμματα Χρόνου-Θερμοκρασίας-Μετασχηματισμού (TTT diagrams, Time-Temperature-Transformation), τα οποία φανερώνουν το συναγωνισμό μεταξύ έψησης και κρυστάλλωσης και καθοδηγούν τον πειραματιστή στην καλύτερη επιλογή προγράμματος έψησης, προκειμένου να αποφευχθεί η κρυστάλλωση, όταν αυτή δεν είναι επιθυμητή.

Δεν υπάρχει μέχρι σήμερα υαλώδες υλικό, το οποίο να έχει παρασκευαστεί με την τεχνική Sol-Gel και να μην έχει κατασκευαστεί με άλλες μεθόδους. Απλώς, ορισμένα συστήματα είναι ευκολότερο να συνθεθούν με την τεχνική αυτή. Ακόμα, η μέθοδος Sol-Gel δεν μπορεί να συναγωνιστεί τις κλασσικές μεθόδους στο σχηματισμό συμπαγών τεμαχίων υαλωδών υλικών, παρ'όλα αυτά, η πολυπλοκότητα της μεθόδου επιτρέπει, μέσω των πολλών ενδιάμεσων σταδίων, την παραγωγή πλήθους υλικών με συγκεκριμένες ιδιότητες που είναι δύσκολο να γίνει με κλασσικές μεθόδους. Το πήκτωμα (Gel) είναι ένα σύστημα δύο φάσεων, της βάσης-«ραχοκοκαλιάς» (backbone) και του υγρού που καλύπτει τα διάκενα (interstitial liquid). Τα δύο αυτά μέρη είναι σχεδόν ανεξάρτητα μεταξύ τους και μπορούν να υποστούν ξεχωριστά χημική ή φυσική επεξεργασία σε θερμοκρασίες αρκετά χαμηλότερες από τη θερμοκρασία έψησης [9].

Πρέπει να τονιστεί ότι με τα παραπάνω δεν εξαντλείται η παρουσίαση της τεχνικής Sol-Gel, ούτε καν σε βασικό επίπεδο. Πληροφορίες για το σύνολο των εφαρμογών της μεθόδου Sol-Gel μπορούν να βρεθούν στην αναφορά [10]. Ωστόσο, εδώ παρατέθηκαν μόνο οι απαραίτητες λεπτομέρειες για να γίνει κατανοητή η πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των διαφόρων συστάσεων του δυαδικού συστήματος $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$.

Η πορεία παρασκευής των ενώσεων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6.

Σχήμα 4.6. Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής συστάσεων του δυαδικού συστήματος $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ με Sol-Gel [4].

Η μέθοδος μέσω Sol-Gel που χρησιμοποιήθηκε είναι γνωστή και ως μέθοδος πολυμερισμένου συμπλόκου (complex polymerized method) ή μέθοδος Pechini. Ελάχιστη ποσότητα απιονισμένου νερού και ενυδατωμένο κιτρικό οξύ προστίθενται στην αιθυλενογλυκόλη και το τελικό μίγμα αναδεύεται στους 100°C μέχρι το τελικό διάλυμα να γίνει διαυγές. Στη συνέχεια προστίθενται το ένυδρο νιτρικό ασβέστιο και ένυδρο νιτρικό αλουμίνιο. Το διαυγές διάλυμα αναδεύεται συνεχώς μέχρι τη θερμοκρασία των 130°C περίπου. Στο στάδιο αυτό προωθείται η εστεροποίηση και η δημιουργία πηκτώματος (Gel)

μεταξύ της αιθυλενογλυκόλης και του κιτρικού οξέος. Σταδιακά, το τελικό διάλυμα γίνεται πιο πυκνό, αυξάνεται το ιξώδες και είναι πλέον φανερό η δημιουργία ενός οργανικού πολυμερικού πηκτώματος (Gel). Το πήκτωμα θερμάνθηκε με ρυθμό 1 °C/min μέχρι τους 1000 °C παρουσία αέρα, παραμένοντας στη θερμοκρασία αυτή για 24 ώρες. Κατά το χρονικό διάστημα αυτό, αποβάλλεται όλος ο διαλύτης, καθώς και τα πιθανά οργανικά παραπροϊόντα [11].

Ο μηχανισμός της αντίδρασης υψηλής θερμοκρασίας σε στερεά φάση (High-temperature solid state reaction) μεταξύ κρυσταλλικού CaO και Al_2O_3 παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.7. (αριστερά).

Σχήμα 4.7. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ανάπτυξης της ένωσης CaAl_2O_4 .
Αριστερά: Ο μηχανισμός της αντίδρασης στερεάς φάσης σε υψηλή θερμοκρασία (high temperature solid state reaction). ($n=2$)
Δεξιά: Ο μηχανισμός της κρυστάλλωσης μέσα στην άμορφη μήτρα με την τεχνική Sol-Gel. ($n=1.68$)

Η ανάπτυξη του κρυσταλλικού CaAl_2O_4 λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια CaAl_2O_4 - Al_2O_3 και απαιτεί τη διάχυση των κατιόντων Ca μέσω της παραγόμενης φάσης του CaAl_2O_4 προς το Al_2O_3 . Κατά συνέπεια, όσο μεγαλώνει το πάχος του CaAl_2O_4 , τόσο μειώνεται ο ρυθμός ανάπτυξης του επιθυμητού προϊόντος. Ο κινητικός δείκτης ανάπτυξης του προϊόντος, n , για αυτό τον τύπο αντίδρασης βρέθηκε να είναι ίσος με 2 [12, 13].

Ο μηχανισμός ανάπτυξης του CaAl_2O_4 μέσω της άμορφης μήτρας παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.7. (δεξιά). Η ανάπτυξη συμβαίνει με ιξωδοελαστική αποκατάσταση (viscoelastic relaxation) της άμορφης φάσης και αφορά μικρό αριθμό ατομικών μεταπηδήσεων στη διεπιφάνεια άμορφης-κρυσταλλικής φάσης. Η κρυσταλλική ανάπτυξη είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος του κρυστάλλου και είναι σταθερή. Ο κινητικός δείκτης ανάπτυξης του προϊόντος, n , βρέθηκε να είναι ίσος με 1.68. Η χαμηλότερη τιμή του δείκτη σε αυτή την περίπτωση ($1.68 < 2$) φανερώνει ότι ο μηχανισμός αυτός παρουσιάζει γρηγορότερο ρυθμό ανάπτυξης της κρυσταλλικής φάσης. Σε γενικές γραμμές, η διαδικασία είναι ανάλογη με τον πολυμορφικό μετασχηματισμό στα κρυσταλλικά υλικά, όπου εμφανίζονται ατομικές μεταπηδήσεις στο μέτωπο του μετασχηματισμού, χωρίς να λαμβάνει χώρα μεταβολή στη σύσταση και χωρίς να απαιτείται διάχυση μακράς εμβέλειας.

Η μέθοδος Pechini είχε ως τελικό αποτέλεσμα πλήρως ομογενή κρυσταλλικά οξείδια της επιθυμητής σύστασης και υψηλής καθαρότητας. Πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν και άλλοι τρόποι μέσω Sol-Gel, οι οποίοι έχουν ως τελικό προϊόν τα συγκεκριμένα οξείδια με αντίστοιχα ποιοτικά χαρακτηριστικά [14-16]. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί διαφορές σε δομικά χαρακτηριστικά (στον αριθμό συναρμογής του ατόμου του αλουμινίου σε σχέση με τα γειτονικά άτομα οξυγόνου) ανάμεσα σε γυαλιά παρασκευασμένα με την τεχνική Sol-Gel και σε γυαλιά παρασκευασμένα με συμβατικές μεθόδους [17 και αναφορές εντός]. Κάτι τέτοιο στην παρούσα εργασία δεν παρατηρήθηκε.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] J. D. Smith, in: “*Comprehensive Inorganic Chemistry*”, eds. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon, Oxford (1973).
- [2] Σ. Ν. Γιαννόπουλος, (1996) *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [3] J. K. R. Weber, J. J. Felten and P. C. Nordine, *Rev. Scient. Instrum.*, **67**, (1997), 522.
- [4] A.G. Kalampounias and G. N. Papatheodorou, in: “*Proceedings of the 201st Meeting of the Electrochemical Society*”, Philadelphia, PA, USA, (2002), p.485.
- [5] Α. Γ. Καλαμπούνιας και Γ. Ν. Παπαθεοδώρου, αδημοσίευτες μετρήσεις.
- [6] J. Zarzycki, *J. Sol-Gel Science and Technology*, **8**, (1997), 17.
- [7] J. Zarzycki, *Heterogeneous Chemistry Reviews*, **1**, (1994), 243.
- [8] S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita and Y. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Sol.*, **63**, (1984), 223.
- [9] S. S. Kistler, *Nature*, **127**, (1931), 741.
- [10] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, “*Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*”, San Diego: [Academic Press](#), (1990).
- [11] M. A. Gulgun, O. O. Poola and W. M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, (1994), 531.

- [12] R. J. Brook, “*Controlled Grain Growth*” in *Treatise on Materials Science and Technology*, **Vol.9**, Ceramic Fabrication Processes, Editor F. F. Wang, Academic Press, New York, (1976).
- [13] A. M. Glaesar, “*Microstructure Development in Ceramics: The Role of Grain Growth*”, *Yogyo Kyokaishi*, **92**, (1984), 537.
- [14] M. Uberoi and S. H. Risbud, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, (1990), 1768.
- [15] A. A. Goktas and M. C. Weinberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, (1991), 1066.
- [16] D. M. Roy, R. R. Neurgaonkar, T. P. O’Hollaran and R. Roy, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, (1977), 1023.
- [17] L. Kerns, M. Weinberg, S. Myers and R. Assink, *J. Non-Cryst. Sol.*, **232**, (1998), 86.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ – ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΚΕΛΑΣΗΣ

5.1. Πειραματική διάταξη συμβατικού Raman

Η πειραματική διάταξη συμβατικού Raman, με την οποία ελήφθησαν τα φάσματα Raman των ZnCl_2 , ZnBr_2 και των μιγμάτων $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$ παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1.. Ως πηγές συνεχούς μονοχρωματικής ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται δύο lasers Ar^+ and Kr^+ (Spectra Physics, models 164 και 2017 αντιστοίχως). Οι μονοχρωματικές ακτινοβολίες που παρέχονται από το laser Ar^+ κυμαίνονται στην περιοχή του πράσινου έως βαθύ μπλε με μήκη κύματος: 514.5, 501.7, 496.5, 488, 476.5, 472.7, 465.8 και 457.9 nm ενώ από το laser Kr^+ στην περιοχή του κόκκινου χρώματος: 647.1, 676.4, 568.2 και 530.9 nm. Κατάλληλη οπτική διάταξη δίνει τη δυνατότητα ευθυγράμμισης και ρύθμισης της δέσμης του laser προς το εξεταζόμενο δείγμα. Η δέσμη του laser κατευθύνεται προς το δείγμα μέσω ανάκλασης από ειδικά κάτοπτρα με επίστρωση Ag και υψηλή ανακλαστικότητα (99.6%). Οι ίριδες (Iris diaphragms) χρησιμοποιούνται στην ευθυγράμμιση της ακτινοβολίας, ενώ με τον εξασθενητή (attenuator) γίνεται η ρύθμιση της επιθυμητής ισχύος της προσπίπτουσας στο δείγμα ακτινοβολίας. Η εστίαση της δέσμης στο κέντρο του δείγματος επιτυγχάνεται με τη χρήση αμφίκυρτου συγκλίνοντος φακού. Η οπτική διάταξη για τη συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας βοηθά στην αποτελεσματική συλλογή και εστίασης της στην είσοδο διπλού

μονοχρωμάτορα, πράγμα πολύ σημαντικό μιας και το φαινόμενο Raman είναι πολύ ασθενές από τη φύση του. Οπτικός φούρνος ειδικής κατασκευής, στον οποίο τοποθετούνται τα δείγματα, χρησιμεύει για τη λήψη φασμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες. Το τελικό τμήμα της πειραματικής διάταξης είναι τα συστήματα ανίχνευσης, επεξεργασίας και τελικής καταγραφής του σήματος της σκεδασζόμενης ακτινοβολίας

Η διέγερση των φασμάτων Raman έγινε με χρήση των γραμμών laser 488 και 514.5 nm.

Σχήμα 5.1. Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας Raman

(G= φράγματα περίθλασης, L= φακοί, M= κάτοπτρα, S= σχισμές)

Το επίπεδο σκέδασης ορίζεται από τη διεύθυνση της προσπίπτουσας στο δείγμα δέσμης του laser και τη διεύθυνση συλλογής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το δείγμα. Τα φάσματα που λαμβάνονται με αυτό τον τρόπο είναι τα αποπολωμένα (HV) εφόσον το επίπεδο πόλωσης του προσπίπτοντος φωτός είναι παράλληλο (H-Horizontal) ως προς το επίπεδο σκέδασης, ενώ το επίπεδο πόλωσης του συλλεγόμενου σκεδαζόμενου φωτός είναι κάθετο, (V-Vertical). Με την παρεμβολή ημικυματικού πολωτή (half wave plate -polarizator, Σχήμα 5.1.) στο δείγμα προσπίπτει ακτινοβολία με επίπεδο πόλωσης κάθετο στο επίπεδο σκέδασης (V-). Έτσι λαμβάνονται και τα πολωμένα (VV) φάσματα.

Η οπτική κυψελίδα Raman τοποθετείται σε μεταλλικό υποδοχέα από Ni (holder), ο οποίος εισάγεται στον ειδικής κατασκευής [1] οπτικό φούρνο που φαίνεται στο Σχήμα 5.2. [2]. Με τον τρόπο αυτό το δείγμα διατηρεί σταθερή θέση ως προς την προσπίπτουσα δέσμη του laser. Συγχρόνως, απαιτούνται ελάχιστονες διορθώσεις στη θέση του φακού συλλογής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, όταν μελετώνται διαφορετικά δείγματα. Ο συγκεκριμένος οπτικός φούρνος παρέχει τη δυνατότητα μέτρησης φασμάτων Raman σε υψηλές θερμοκρασίες, έως τους 850°C. Έτσι είναι δυνατή η εξέταση της επίδρασης της θερμοκρασίας, σε ένα μεγάλο αριθμό ενώσεων στη στερεά, υγρή και αέρια κατάσταση.

Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται από συγκλίνοντα φακό και εισάγεται στη σχισμή εισόδου (S_i , entrance slit) του μονοχρωμάτορα. Ο φακός αυτός, όπως και ο φακός εστίασης της δέσμης στο δείγμα, είναι στερεωμένος σε ειδική βάση μεταβλητής γεωμετρίας στις τρεις διαστάσεις (x-y-z, micropositioner). Η θέση των φακών μπορεί να μεταβάλλεται σε αποστάσεις της τάξεως των μm , δίνοντας έτσι τη δυνατότητα μεγιστοποίησης του σήματος Raman. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία μετά την εστίασή της από το συγκλίνοντα φακό, διέρχεται από τον αναλυτή. Ο αναλυτής μπορεί με κατάλληλη στροφή του, να επιτρέπει τη δίοδο τμήματος του σκεδαζόμενου φωτός, με το επίπεδο πόλωσης αυτού κάθετο (-V) ή οριζόντιο (-H) ως προς το επίπεδο σκέδασης. Τα φράγματα περίθλασης (gratings)

εμφανίζουν διαφορετική απόδοση, όταν αλληλεπιδρούν με διαφορετικής πόλωσης φως. Για το λόγο αυτό μετά τον αναλυτή και πριν τη σχισμή εισόδου του μονοχρωμάτορα πρέπει να παρεμβάλλεται ένας ειδικός μετατροπέας (scrambler). Αυτός μετατρέπει το επίπεδα πολωμένο σε κυκλικά πολωμένο φως [3]. Τα οπτικά κελιά τοποθετούνται κατακόρυφα μέσα στον οπτικό φούρνο και η γεωμετρία σκέδασης είναι 90° .

Η ανάλυση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας γίνεται σε διπλό μονοχρωμάτορα εστιακής απόστασης 0.85 m (model 1403, SPEX Industries Inc. NJ USA) από δύο φράγματα περίθλασης (gratings) που έχουν 1800 εγκοπές ανά mm. Η δυνατότητα διαχωρισμού δύο γειτονικών στο φάσμα κορυφών ή αλλιώς η διαχωριστική ικανότητα (resolution) του μονοχρωμάτορα, καθορίζεται από το εύρος των κατακόρυφων σχισμών εισόδου (S_1) και εξόδου (S_4) αλλά και από το εύρος των ενδιάμεσων σχισμών (S_3 , S_4). Οι τελευταίες, οι οποίες αποτελούν την έξοδο από τον πρώτο (S_2) και την είσοδο στο δεύτερο (S_3) μονοχρωμάτορα, πρέπει να έχουν λίγο μεγαλύτερο εύρος από τις S_1 , S_4 , ούτως ώστε να λαμβάνονται υπόψη μικρές μηχανικές ατέλειες στην ευθυγράμμιση μεταξύ των δύο μονοχρωματόρων. Η θεωρητικά μέγιστη διαχωριστική ικανότητα (cm^{-1}), δίνεται από το λόγο του μηχανικού εύρους της σχισμής (μm) προς τη γραμμική ανάλυση του φράγματος ($\text{cm}^{-1}/\mu\text{m}$). Στον συγκεκριμένο διπλό μονοχρωμάτορα επιτυγχάνεται θεωρητικά μέγιστη διακριτική ικανότητα 1 cm^{-1} με εύρος σχισμών $70 \mu\text{m}$ για την μπλε γραμμή (488nm) και $80 \mu\text{m}$ για την πράσινη γραμμή (514.5 nm). Επειδή η ένταση του σήματος Raman είναι ανάλογη του τετραγώνου του εύρους της σχισμής, ένας διπλασιασμός της διακριτικής ικανότητας οδηγεί σε υποτετραπλασιασμό του σήματος [3]. Η ολική ευθυγράμμιση του διπλού μονοχρωμάτορα μετά από μεταφορά του, γίνεται κυρίως ως προς την κορυφή στα 17268 cm^{-1} του φάσματος εκπομπής λάμπας Hg, επιτυγχάνοντας μέγιστη διακριτική ικανότητα περίπου 0.2 cm^{-1} [2].

Σχήμα 5.2. Τομή του οπτικού φούρνου για τη λήψη φασμάτων Raman σε υψηλές θερμοκρασίες. A: κεραμικοί δακτύλιοι, B: κύριος θερμαντής από inconel, C: μονωτικό πληρωτικό υλικό, D: οπτικό παράθυρο για τη διέλευση της δέσμης laser, E: κωνικό οπτικό παράθυρο για τη συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, F: οπτικά παράθυρα από χαλαζία, G: σπείρες για την κυκλοφορία του νερού ψύξης, H: ορειχάλκινες βάσεις στήριξης, I: θερμοστοιχείο για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας, J: θερμοστοιχείο για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας, K: κεραμικά καλύμματα.

Πολύ μικρότερης έκτασης μερική ευθυγράμμιση γίνεται μετά από κάθε αλλαγή της σχισμής εισόδου (S_1 ή S_1') χρησιμοποιώντας την κορυφή στα $18312,5 \text{ cm}^{-1}$ της ίδιας λάμπας. Αυτό γίνεται με μεγιστοποίηση του σήματος μέσω μετακίνησης των κατόπτρων M_1 και M_5 .

Η ανίχνευση του εξερχόμενου από τον διπλό μονοχρωμάτορα σήματος γίνεται, είτε με το φωτοπολλαπλασιαστή, είτε με τον πολυδιαυλικό αναλυτή σύγχρονης ανίχνευσης μιας περιοχής μηκών κύματος (Optical Simultaneous Multichannel Analyzer, OSMA) [4]. Για το σύστημα με το διπλό μονοχρωμάτορα χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά ο φωτοπολλαπλασιαστής (model C31034, RCA Electrooptics and Devices, Lancaster, PA, USA). Ο σωλήνας του φωτοπολλαπλασιαστή (PMT) συνίσταται από μια φωτοκάθοδο, η οποία εκπέμπει ηλεκτρόνια όταν προσπίπτουν σ' αυτήν φωτόνια, μέσω του εξωτερικού φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Ακολουθεί μια σειρά από δυνόδους, κάθε μια από τις οποίες εκπέμπει έναν αριθμό δευτερογενών ηλεκτρονίων όταν πέφτει πάνω της ένα ηλεκτρόνιο. Ο κύριος περιοριστικός παράγοντας στην απόδοση του PMT είναι ο θόρυβος λόγω σήματος υποβάθρου. Για την ελάττωση των πλαστών εκπομπών, ένα μεγάλο μέρος των οποίων είναι

θερμιονικής προέλευσης, ο σωλήνας ψύχεται (model TE-104-RF, Products for Research, Inc., Denvers-Massachussetts USA) θερμοηλεκτρικά (φαινόμενο Peltier) στους -20°C .

Η ενίσχυση και μέτρηση του σήματος του φωτοπολλαπλασιαστή γίνεται με ηλεκτρονικά της EG&G Ortec (Oak Ridge, Tennessee, USA). Στη μελέτη των στερεών και υγρών, όπου το σήμα της σκέδασης Raman είναι συνήθως ισχυρό, χρησιμοποιείται ένας αναλογικός τρόπος ανίχνευσής του (συστήματα ενίσχυσης συνεχούς ρεύματος). Ο log Lin Ratemeter (model 9349, EG&G Ortec) ενισχύει άμεσα τα συνεχή μικρορεύματα που αναγεννά ο φωτοπολλαπλασιαστής και ολοκληρώνει στο χρόνο παλμούς ηλεκτρονίων. Το σύστημα μέτρησης φωτονίων (Photon Counter, Model 9315, EG&G Ortec) ανιχνεύει τους παλμούς ηλεκτρονίων, οι οποίοι προκαλούνται από μεμονωμένα φωτόνια που φθάνουν στην φωτοκάθοδο. Το ουσιαστικό πλεονέκτημα είναι ότι ένα σημαντικό κλάσμα του σήματος υποβάθρου μπορεί να διακριθεί ηλεκτρονικά από τους παλμούς των φωτονίων. Έτσι η απόλυτη ευαισθησία αυτού του ανιχνευτή μπορεί να αυξηθεί κατά ένα συντελεστή 10 σε σχέση με ένα σύστημα συνεχούς ρεύματος. Το μειονέκτημα είναι ότι το μέγιστο σήμα περιορίζεται μέχρι ένα ρυθμό μέτρησης φωτονίων, στον οποίο τα αποτελέσματα αυτών δεν συμπίπτουν χρονικώς. Επομένως, το σύστημα αυτό είναι κατάλληλο για όλα, πλην των ισχυρότερων σημάτων Raman. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται για τη μέτρηση ασθενών σημάτων, κυρίως δειγμάτων αερίων.

Τα σήματα, μετά την έξοδό τους από το σύστημα ανίχνευσης, μεταβιβάζονται στον ποτενσιομετρικό καταγραφέα (chart recorder) που είναι συνδεδεμένος με τον οδηγό κίνησης (CD2-A, Compudrive) των φραγμάτων περίθλασης του μονοχρωμάτορα. Έτσι, η ταχύτητα καταγραφής των φασμάτων Raman βρίσκεται σε συγχρονισμό με την ταχύτητα σάρωσης των μηκών κύματος στο μονοχρωμάτορα. Η καταγραφή, αποθήκευση και επεξεργασία των φασμάτων Raman γίνεται με χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή. Αυτό κατέστη δυνατό μετά την ανάπτυξη προγράμματος αυτοματοποίησης της διαδικασίας λήψης των φασμάτων [5, 6]

με τη χρήση του λογισμικού πακέτου Asyst (Asyst Software Technologies, Inc., Rochester-New York, USA). Ο υπολογιστής λαμβάνει τα σήματα εξόδου από το σύστημα ανίχνευσης ενώ συγχρόνως είναι συνδεδεμένος με το CD2-A CompuDrive. Το σήμα εξόδου, πριν εισαχθεί στον υπολογιστή, μετατρέπεται σε ψηφιακό με την παρεμβολή κατάλληλης κάρτας (A/D card, τύπου DAS-16, Omega Engineering Inc., Stamford-Connecticut, USA). Τα συγκριτικά πλεονεκτήματα της αυτοματοποίησης αυτής τόσο για τη λήψη, όσο και κυρίως για την ποικίλη επεξεργασία των φασμάτων είναι προφανή.

5.2. Πειραματική διάταξη micro-Raman

Η πειραματική διάταξη του micro-Raman παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχήμα 5.3. και χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη φασμάτων Raman των γυαλιών του δυαδικού συστήματος $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ως πηγή συνεχούς μονοχρωματικής ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ένα laser Ar^+ (Spectra Physics, model 164) με μήκος κύματος 514.5 nm. Οι μονοχρωματικές ακτινοβολίες που παρέχονται από το laser Ar^+ , όπως αναφέρθηκε ήδη, κυμαίνονται στην περιοχή του πράσινου έως βαθύ μπλε με μήκη κύματος: 514.5, 501.7, 496.5, 488, 476.5, 472.7, 465.8 και 457.9 nm.

Η δέσμη της ακτινοβολίας με τη βοήθεια κατόπτρων υψηλής ανακλαστικότητας, ίριδας και διαχωριστή δέσμης (ανακλαστικότητα 30 / διαπερατότητα 70) κατευθύνεται στον αντικειμενικό φακό ενός μεταλλουργικού μικροσκοπίου (Olympus BHSM-BHZ) και εστιάζεται στο δείγμα, το οποίο είναι τοποθετημένο σε οριζόντιο επίπεδο με δυνατότητα κίνησης και στις τρεις διαστάσεις με χρήση κατάλληλης πλατφόρμας. Η εστίαση της δέσμης με τη βοήθεια του μικροσκοπίου σε συγκεκριμένες θέσεις πάνω στο υπό εξέταση δείγμα, επιτρέπει τη λήψη φασμάτων από εξαιρετικά μικρές περιοχές.

Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία, υπό γωνία 180° , διαπερνά μέσω του αντικειμενικού φακού του μικροσκοπίου το διαχωριστή δέσμης και οδηγείται στη σχισμή εισόδου του

μονοχρωμάτορα. Ο μονοχρωμάτορας που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένας τριπλός μονοχρωμάτορας (Jobin Yvon T-64000) αποτελούμενος από ένα διπλό προ-μονοχρωμάτορα και ένα απλό φασματογράφο. Ο διπλός μονοχρωμάτορας απορρίπτει οπτο-μηχανικά την ισχυρή ελαστική σκέδαση Rayleigh. Στη συνέχεια, η ακτινοβολία εισέρχεται στο φασματογράφο και αναλύεται από ένα φράγμα περίθλασης υψηλής διασποράς (grating 1800 εγχοπών ανά mm επιφάνειας). Η ανίχνευση της αμιγούς σκέδασης Raman γίνεται από ένα ανιχνευτή CCD (Charged-coupled-devices). Η διακριτική ικανότητα του μονοχρωμάτορα για καθορισμένο μήκος κύματος ακτινοβολίας καθορίζεται από τις δύο σχισμές εισόδου και εξόδου καθώς και από τις ενδιάμεσες. Για την περίπτωση όπου χρησιμοποιείται μόνο ο τελικός φασματογράφος χωρίς τον προ-μονοχρωμάτορα, η απόρριψη της ακτινοβολίας Rayleigh κατά την καταγραφή ενός φάσματος επιτυγχάνεται με τη χρήση φίλτρου Notch (οπτικό φίλτρο, το οποίο δεν επιτρέπει τη διέλευση συχνοτήτων σε ένα σχετικά μικρό εύρος, ανάλογα με την ποιότητα του, περί τη συχνότητα διέγερσης).

Σχήμα 5.3. Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας micro-Raman

Ο δύο διαστάσεων ανιχνευτής CCD (Jobin Yvon Spectraview-2D/spectrum One) που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή αποτελείται από 1024X256 pixels παρατεταγμένα σε ένα πλέγμα 27.6X7 mm [7, 8]. Το κάθε pixel έχει σχήμα τετραγώνου με εμβαδόν επιφάνειας $27\mu\text{m}^2$. Προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η λαμβανόμενη φασματική περιοχή, η ανιχνευτική συσκευή είναι τοποθετημένη έτσι ώστε ο άξονας με τα περισσότερα pixels να είναι σε οριζόντια θέση και παράλληλος προς τη διασπορά των κυματαριθμών που έρχεται από το φασματογράφο. Η μικρή πλευρά αυτού του παραλληλεπίπεδου πλέγματος είναι παράλληλη προς τη σχισμή εισόδου του φασματοφωτομέτρου. Πληροφορία μπορεί να προέλθει και με συνδυασμό γειτονικών pixels, οπότε δημιουργείται ένα superpixel ή μια περιοχή από αυτά.

Σημαντικό είναι να μειωθεί ο λόγος σήματος / θόρυβο της προβολής του δείγματος στη σχισμή εισόδου και κατά συνέπεια του τελικού φάσματος. Αυτό επιτυγχάνεται με προσεκτική χαρτογράφηση της περιοχής. Απαραίτητη είναι η ταύτιση του μεγέθους της

Σχήμα 5.4. Αρχή λειτουργίας CCD.

περιοχής με το μέγεθος της προβολής του φωτός από το δείγμα, προερχόμενο από τη σχισμή εισόδου, προκειμένου να μειωθεί σημαντικά το ρεύμα υποβάθρου από μη φωταγωγημένα pixels. Ο σχεδιασμός σε πάνω στην επιφάνεια μιας περιοχής από 1024X50 pixels έχει ως αποτέλεσμα τη λήψη ενός φάσματος με 1024 σημεία, ενώ ο σχεδιασμός στην επιφάνεια μιας περιοχής με 1024X200 pixels έχει ως αποτέλεσμα στο ληφθέν φάσμα το σήμα να είναι τέσσερις φορές πιο ισχυρό και ο λόγος σήματος προς θόρυβο να διπλασιαστεί.

Μια άλλη σημαντική παράμετρος, κυρίως για τον τρόπο ανάγνωσης, είναι ο προσανατολισμός του καταχωρητή ανάγνωσης σε σχέση με το επίπεδο της φασματικής διασποράς. Αν αυτός είναι παράλληλος με το επίπεδο αυτό, τότε λαμβάνονται αρκετά γρήγορα φάσματα γιατί τότε κάθε γραμμή του πλέγματος έχει πληροφορία από όλο το φάσμα. Στην αντίθετη περίπτωση, πρέπει να διαβαστούν όλες οι γραμμές πριν το φάσμα καταχωρηθεί στη μνήμη. Με το δεύτερο τρόπο, η διαδικασία καταγραφής γίνεται πάρα πολύ

αργή. Στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε λαμβάνει χώρα η πρώτη διαμόρφωση για τον καταχωρητή. Στην τεχνολογία των φωτοπολλαπλασιαστών η καταγραφή γίνεται με σάρωση της περιοχής φασματικού ενδιαφέροντος έχοντας ως αρχή τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στη περίπτωση των CCD, η καταγραφή γίνεται ορίζοντας κάποια κεντρική θέση. Αυτό ανταποκρίνεται στον κυματαριθμό που θα επιλεγεί, ώστε να “πέφτει” στη κεντρική στήλη του πλέγματος. Η φασματική περιοχή που μπορεί να καλυφθεί εξαρτάται από την απόσταση εστίασης, την πυκνότητα εγκοπών του φράγματος περίθλασης καθώς και του κεντρικού κυματαριθμού που θα επιλεγεί. Ενδεικτικά, για ακτινοβολία διέγερσης στα 488nm, φράγματος περίθλασης 1800 εγκοπών και κεντρικού κυματαριθμού στα 450cm^{-1} , η φασματική περιοχή που καλύπτεται είναι περίπου 770cm^{-1} .

Οι κύριοι παράμετροι (εκτός της δημιουργίας superpixel) για τη βελτίωση του λόγου Σ/Θ είναι ο χρόνος ολοκλήρωσης, το πλάτος του ανοίγματος της σχισμής εισόδου και το κέρδος από τον ενισχυτή. Ο χρόνος ολοκλήρωσης είναι ο χρόνος, στον οποίο γίνεται η καταγραφή ενός φάσματος. Αν σε 1s καταγράφονται 100 παλμοί (counts), τότε στο διπλάσιο χρόνο καταγράφονται οι διπλάσιοι. Αυτός ο διπλασιασμός αυξάνει το λόγο Σ/Θ κατά ένα παράγοντα $\sqrt{2} = 1.414$. Αύξηση του πλάτους ανοίγματος της σχισμής εισόδου αυξάνει την ένταση του σήματος και το λόγο Σ/Θ αλλά μειώνει τη διακριτική ικανότητα του μονοχρωμάτορα. Στα πειράματα που διεξήχθησαν το άνοιγμα της σχισμής εισόδου ήταν τόσο microns (μm), ώστε να αντιστοιχεί στην επιθυμητή διακριτική ικανότητα, ανάλογα με τη συχνότητα της χρησιμοποιούμενης πηγής διέγερσης. Το κέρδος από τον ενισχυτή σχετίζεται με την ηλεκτρονική ευαισθησία της CCD. Στην καλύτερη περίπτωση για κάθε ένα παλμό απαιτείται ένα ηλεκτρόνιο. Επειδή το άνω όριο κορεσμού από παλμούς είναι 65532 παλμοί, δεν θα πρέπει η κύρια κορυφή του φάσματος να ξεπερνά αυτό το όριο. Αυτό αποφεύγεται με αλλαγή στο χρόνο ολοκλήρωσης, του πλάτους της σχισμής εισόδου και της περιοχής που

ορίζουν τα superpixels. Οι κύριες παράμετροι που επηρέασαν την ποιότητα των φασμάτων ήταν οι χρόνοι ολοκλήρωσης και το πλάτος της σχισμής εισόδου.

Το πιο σημαντικό πρόβλημα που παρουσιάζει ένας ανιχνευτής τύπου CCD είναι το ρεύμα υποβάθρου (dark current). Αυτό το θερμικά επαγόμενο σήμα οφείλεται στη στατιστική διακύμανση των φορτίων στο κυρίως στρώμα πυριτίου της συσκευής ή σε ατέλειες των άνω και κάτω επιφανειών του μονωτή SiO_2 που χρησιμοποιείται. Αυτό το πρόβλημα συναντάται κυρίως στη θερμοκρασία δωματίου. Ψύχοντας τη συσκευή $7-8^\circ\text{C}$ μειώνουμε το ρεύμα υποβάθρου κατά ένα παράγοντα 2. Ένα τυπικό ρεύμα υποβάθρου περίπου $3.5 \text{ e pixel}^{-1} \text{ s}^{-1}$ επιτυγχάνεται με ψύξη στους -60°C . Αυτό βέβαια δεν είναι ικανό για μετρήσεις στις περισσότερες φασματοσκοπικές μελέτες όπου το κάθε pixel διαβάζεται χωριστά και η συσσώρευση τέτοιου φορτίου στο τέλος της ανάγνωσης θα ήταν αρκετά υψηλό. Η αποφυγή αυτού του προβλήματος επιτυγχάνεται με τη χρήση κρυογενικών διατάξεων, όπου η ψύξη γίνεται με υγρό άζωτο. Τέτοιου είδους ψύξη χρησιμοποιείται και στην παρούσα ανιχνευτική συσκευή, όπου το ρεύμα υποβάθρου είναι μικρότερο από $1 \text{ e pixel}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Δύο πολύ σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη αποτελεσματικότητα και την απόδοση μιας τέτοιας ανιχνευτικής συσκευής, για τη χρήση της σε φασματοσκοπικές τεχνικές, είναι η κβαντική ικανότητα καθώς και η ικανότητα μεταφοράς φορτίου. Στις συνήθεις CCD η κβαντική ικανότητα παρουσιάζει ένα μέγιστο 30% περίπου στη περιοχή των 650-700 nm. Για τη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη, η ευαίσθητη επιφάνεια είναι ειδικά κατασκευασμένη ούτως ώστε να έχει κβαντική αποτελεσματικότητα στη περιοχή 400-600 nm της τάξης του 60-70%. Η αποτελεσματικότητα μεταφοράς φορτίου εκφράζει την πιθανότητα να μεταφερθεί με σωστό τρόπο το πακέτο φορτίου από το ένα pixel στο άλλο. Για υψηλής ποιότητας CCD αυτή η πιθανότητα είναι 0.99999 ή και καλύτερη. Η σχέση που εκφράζει τη συνολική αποτελεσματικότητα μεταφοράς φορτίου δίνεται από τον τύπο:

$$(0.99999)^a = \text{Συνολική Μεταφορά Φορτίου (ΣΜΦ)} \quad (5.1)$$

Ο παράγοντας a ισούται με το άθροισμα των μεταφορέων φορτίου (pixels) επί τον αριθμό των φάσεων. Στην προκειμένη περίπτωση, οι μεταφορείς είναι $1024+256 \times 3=3840$ και η ΣΜΦ θα ισούται με 0.96. Αυτό σημαίνει ότι μόνο το 4% του συνολικού φορτίου χάνεται.

Από τη στιγμή που το σήμα εξόδου διαβάζεται και ενισχύεται στη συνέχεια γίνεται η καταγραφή του και η διαχείρισή του μέσω προσωπικού υπολογιστή (Datamicro 486). Η διαχείριση του φάσματος γίνεται μέσω λογισμικού πακέτου Spectramax κατασκευασμένο από την Jobin Yvon.

Η οπτική κυψελίδα Raman τοποθετείται σε ειδικό μεταλλικό υποδοχέα, ο οποίος τοποθετείται πάνω στην οπτική πλατφόρμα και με τον τρόπο αυτό το δείγμα διατηρεί σταθερή θέση ως προς την προσπίπτουσα δέσμη του laser, επιτρέποντας καταγραφή φασμάτων Raman μέσω οπισθοσκέδασης. Η δέσμη του laser εστιάζεται μέσω ενός αντικειμενικού φακού με εστιακή απόσταση $f = 8 \text{ mm}$ σε ένα σημείο του υλικού μέσα από τα τοιχώματα του οπτικού κελιού. Κατά αυτό τον τρόπο λαμβάνεται ένα φάσμα που παρουσιάζει μια συνδυασμένη εικόνα του φάσματος του χημικού και του φάσματος του υλικού του οπτικού κελιού (χαλαζία). Ωστόσο, ένα κατάλληλο φίλτρο τοποθετημένο μεταξύ του μεγενθυμένου ειδώλου και της ίριδας επιτρέπει την απομόνωση μιας περιοχής σχεδόν συμπίπτουσας με την ακτινοβολούμενη περιοχή, δίνοντας τη δυνατότητα βελτίωσης του βάθους πεδίου και της αξονικής ανάλυσης. Χρησιμοποιώντας δύο στενές ίριδες των 500 και 1000 microns είναι δυνατόν να επιτυγχάνονται διαφορετικοί βαθμοί μερικής απόρριψης του σήματος Raman από το χαλαζία και επομένως να καταγραφεί το φάσμα του υλικού υπό εξέταση χωρίς τη συνεισφορά από τα τοιχώματα του οπτικού κελιού.

5.3. Πειραματική διάταξη macro-Raman

Η πειραματική διάταξη macro-Raman μοιράζεται ορισμένα κοινά μέρη με το σύστημα micro-Raman. Τα κοινά μέρη είναι ο μονοχρωμάτορας, το σύστημα ανίχνευσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (CCD) και το laser διέγερσης. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του συστήματος αυτού είναι ότι χρησιμοποιείται οπτικός φούρνος, ο οποίος φθάνει μέχρι τους 1100 °C περίπου λειτουργώντας οριακά, και επιπλέον ότι η γεωμετρία σκέδασης σε αυτή την περίπτωση είναι 90° [8]. Με τη διάταξη αυτή ελήφθησαν τα φάσματα των συστημάτων $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$ (εργασία υπό εξέλιξη) και $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$. Η διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.5..

Λόγω της αναγκαιότητας να μελετηθούν υλικά με υψηλότερα σημεία τήξεως από τους 850°C, ανώτατο όριο της θερμοκρασίας λειτουργίας του οπτικού φούρνου που περιγράφηκε στη διάταξη του συμβατικού Raman, χρησιμοποιήθηκε ένας οπτικός φούρνος με δυνατότητες λειτουργίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες έως και 1100 °C. Το σύστημα αυτό χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη φασμάτων οξειδίων μέχρι το συγκεκριμένο θερμοκρασιακό όριο. Στη συνέχεια, για τη λήψη φασμάτων σε υψηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκε η νέα διάταξη υψηλών θερμοκρασιών που περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο. Ο οπτικός φούρνος παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6.. Επιγραμματικά, ο φούρνος έχει τέσσερα οπτικά παράθυρα για τη μείωση της ακτινοβολίας μέλανος σώματος που συλλέγεται από τους φακούς εστίασης προς το μονοχρωμάτορα.

Σχήμα 5.5. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης macro-Raman.

Το εξωτερικό περίβλημα του φούρνου είναι κατασκευασμένο από ορείχαλκο πάχους 2 mm, ενώ το εσωτερικό του αποτελείται από πέντε πυρότουβλα διαστάσεων 7.5x7.5x2.5 (σε cm). Διαθέτει οπές για την τοποθέτηση κεραμικών σωλήνων από αλούμινα (OD: 4 mm, ID: 2mm) καθώς και μία οπή στο κέντρο διαμέτρου 26 mm. Ακόμα, οπές υπάρχουν στο μεσαίο πυρότουβλο του φούρνου, στο οποίο βρίσκονται τα οπτικά παράθυρα εστίασης- σκέδασης του φούρνου και κάθετα προς το επίπεδο που ορίζουν αυτά. Η ηλεκτρική αντίσταση (Kanthal, διαμέτρου 5.27 mm, ειδικής αντίστασης 4.5 Ohm/m) βρίσκεται μέσα στους κεραμικούς σωλήνες. Δύο ξεχωριστά τμήματα αντιστάσεων είναι τοποθετημένα στο φούρνο, ένα κατά μήκος του σωλήνα διεργασίας (~11 Ω) και ένα στο πυρότουβλο των

Η βάρθρωση της θερμοκρασίας είναι ± 5 °C/cm. Η αντίσταση που περιβάλλει τα οπτικά παράθυρα είναι συνδεδεμένη με ένα ηλεκτρονικό ρυθμιστή θερμοκρασίας (NEWPORT OMEGA Model CN4801-F1). Το θερμοκρασιακό εύρος 0-1600°C (± 1 °C) καλύπτεται με θερμοστοιχείο τύπου S (Pt-Pt10%Rh Watlow Gordon Inc.). Το θερμοστοιχείο είναι τοποθετημένο έτσι ώστε να βρίσκεται σχεδόν σε επαφή με το κάτω μέρος της κυψελίδας. Ο ρυθμιστής της θερμοκρασίας είναι συνδεδεμένος με ένα ηλεκτρονικό τροφοδοτικό μεταβλητής τάσης εναλλασσόμενου ρεύματος (Variac) (EUROTHERM thyristor Model 425A), το οποίο τροφοδοτεί τη συγκεκριμένη αντίσταση με την κατάλληλη τάση. Η μεγάλη αντίσταση R_1 είναι συνδεδεμένη σε ένα συμβατικό τροφοδοτικό (Variac). Ένα δεύτερο θερμοστοιχείο τύπου S είναι τοποθετημένο ακριβώς πάνω από τα οπτικά παράθυρα του φούρνου, σε επαφή με τον κεντρικό σωλήνα διεργασίας, δίνοντας μια ενδεικτική τιμή σε ένα δεύτερο σημείο για έλεγχο της βάρθρωσης της θερμοκρασίας γύρω από το κεντρικό σημείο του φούρνου. Αυτό το θερμοστοιχείο είναι συνδεδεμένο με ένα ενδεικτικό θερμοκρασίας για τύπου S θερμοστοιχεία (NEWPORT OMEGA Model DP18-SC temperature range 0-1750°C). Ο χώρος γύρω από τον κεντρικό πύργο μέχρι τα μεταλλικά εξωτερικά τοιχώματα του φούρνου είναι γεμάτος με θερμομονωτικό υλικό από οξείδιο του αλουμινίου (NORTON COMPANY E163 Alundum). Η οπτική διαδρομή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μέσα από το υλικό πλήρωσης προστατεύεται με ένα σωλήνα από χαλαζία μήκους 5 cm (OD: 10mm, ID: 8mm). Η αντίστοιχη οπτική διαδρομή του σκεδαζόμενου φωτός προστατεύεται με ένα ειδικά κατασκευασμένο κεραμικό (STENAN) σε σχήμα κόλουρου κώνου. Τα άκρα των προστατευτικών/οδηγών της ακτινοβολίας, τα οποία εφάπτονται του εξωτερικού μεταλλικού περιβλήματος του οπτικού φούρνου, κλείνονται από επίπεδα κυκλικά παράθυρα χαλαζία υψηλής καθαρότητας (JENCONS Co.). Η κεντρική μεγάλη οπή χρησιμοποιείται για την τοποθέτηση του σωλήνα διεργασίας, στο εσωτερικό του οποίου τοποθετείται το δείγμα. Η ψύξη του φούρνου γίνεται με νερό μέσω σωλήνων από χαλκό (OD: 6 mm, ID: 4 mm), οι

οποίοι είναι κολλημένοι στο εσωτερικό του μεταλλικού περιβλήματος, μέσω κλειστού συστήματος ψύξης. Ο φούρνος είναι τοποθετημένος σε βάση και υπάρχει η δυνατότητα κίνησης στις τρεις διαστάσεις [8].

5.4. Πειραματική δονητική φασματοσκοπία σε υψηλές θερμοκρασίες

Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 80, σε όλα τα συστήματα φασματοσκοπίας Raman το φάσμα καταγραφόταν με σάρωση. Στη δονητική φασματοσκοπία Raman υψηλών θερμοκρασιών, ο χρόνος σάρωσης ήταν γενικά μεγάλος προκειμένου να καταγραφούν φάσματα υψηλής ποιότητας και κατάλληλης φασματοσκοπικής ανάλυσης. Ωστόσο, η μεγάλη χρονική διάρκεια καταγραφής του φάσματος απαιτούσε σταθερότητα της θερμοκρασίας του φούρνου για την αποφυγή αλλαγής της σύστασης του δείγματος, λόγω της υψηλής πτητικότητας ορισμένων συστατικών του. Η φασματοσκοπία Raman απαιτεί ανιχνευτή, ο οποίος να έχει ιδιαίτερη ευαισθησία για την καταγραφή του ασθενούς σήματος Raman καθώς και δυνατότητα διάκρισης της ακτινοβολίας λόγω ελαστικής σκέδασης της δέσμης του laser από ατέλειες του δείγματος. Με τον όρο ατέλειες εννοούνται διακυμάνσεις πυκνότητας, εγκλωβισμένος αέρας στο τήγμα (φυσαλίδες/μπουρμπουλήθρες), σπασίματα κ.λ.π.. Σε υψηλές θερμοκρασίες, ένα επιπλέον πρόβλημα προστίθεται, η ακτινοβολία μέλανος σώματος (black body radiation) από το φούρνο και από το υπό εξέταση δείγμα.

Μέλαν σώμα κατά τον Kirchhoff (1860) είναι μια επιφάνεια, η οποία απορροφά όλη την ακτινοβολία που προσπίπτει πάνω της, ανεξάρτητα από την κατεύθυνση και το μήκος κύματος της (Σχήμα 5.7.) [9]. Η ακτινοβολία μέλανος σώματος εκπέμπεται από οποιοδήποτε υλικό, το οποίο θερμαίνεται. Η ένταση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη με την τέταρτη δύναμη της θερμοκρασίας σε δεδομένο μήκος κύματος. Η εξάρτηση από τη συχνότητα της έντασης μέλανος σώματος δίνεται από το νόμο του Planck [10, 11]:

$$I_{blackbody}(\nu, T) = \frac{2\pi\nu^3 h}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (5.2)$$

όπου h η σταθερά του Planck και k η σταθερά του Boltzmann. Για πραγματικά υλικά, η ποσότητα αυτή πρέπει να πολλαπλασιαστεί με ένα συντελεστή, ο οποίος εξαρτάται από τη συχνότητα και τη θερμοκρασία, $\lambda(\nu, T)$. Στο Σχήμα 5.7. φαίνεται η εκπομπή του μέλανος σώματος συναρτήσει του μήκους κύματος και για διάφορες θερμοκρασίες. Τα μέγιστα των καμπυλών ακολουθούν τη γραμμική κατανομή του Wien: $\lambda_{max}T = \text{constant}$. Σε θερμοκρασίες πάνω από τους 1000 K περίπου, η ακτινοβολία μέλανος σώματος εκτείνεται έως την ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και είναι τάξεις μεγέθους πιο ισχυρή από το σήμα Raman του υλικού. Αυτός είναι ο βασικός λόγος για τον οποίο είναι περιορισμένα τα φασματοσκοπικά δεδομένα Raman σε θερμοκρασίες άνω των 1000 K.

Σχήμα 5.7. Αριστερά: Το μέλαν σώμα

Δεξιά: Η θερμική εκπομπή μέλανος σώματος από τον Planck [9]. Τα μέγιστα των καμπυλών παρουσιάζουν γραμμική εξάρτηση με το μήκος κύματος σύμφωνα με το νόμο του Wien [10, 11].

Τα σύγχρονα συστήματα Raman χρησιμοποιούν τριπλούς μονοχρωμάτορες, CCD camera για την ανίχνευση του σήματος και συμβατικούς φούρνους θέρμανσης για τη λήψη

και την καταγραφή φασμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα περισσότερα από αυτά τα συστήματα είναι κατασκευασμένα για λειτουργία στην υπεριώδη περιοχή των συχνοτήτων προς αποφυγή, κατά το δυνατόν, της ακτινοβολίας μέλανος σώματος (UV-Raman systems).

Σε θερμοκρασίες όπου αρχίζει να εμφανίζεται η θερμική ακτινοβολία μέλανος σώματος και μέχρι κάποιο σημείο, είναι δυνατή η απόρριψη της από το φάσμα Raman ακολουθώντας την εξής διαδικασία δύο σταδίων. Αρχικά καταγράφεται το φάσμα Raman του υλικού μαζί με την ακτινοβολία μέλανος σώματος. Εν συνεχεία, με κλείσιμο του laser της διέγερσης του φαινομένου Raman καταγράφεται το φάσμα μόνο του μέλανος σώματος. Η αφαίρεση των δύο φασμάτων δίνει το τελικό φάσμα, όπου περιέχει μόνο το σήμα Raman του υλικού. Στο Σχήμα 5.8. παρουσιάζεται το φάσμα του οξειδίου του πυριτίου σε θερμοκρασία 1035 °C, όπου έχει ακολουθηθεί η διαδικασία της αφαίρεσης των φασμάτων. Σε θερμοκρασίες πάνω από 2000 K, η ακτινοβολία μέλανος σώματος γίνεται τόσο ισχυρή που υπερσχύει του σήματος Raman και είναι αδύνατη η λήψη του φάσματος, παρά τη χρήση ευαίσθητων ανιχνευτών. Σε αυτές τις οριακές περιπτώσεις ενδείκνυται η χρήση τεχνικών (chopping techniques, pulsed-excitation method), όπου το laser διέγερσης είναι παλμικό και το σύστημα ανίχνευσης είναι γεφυρωμένο σύγχρονα με ένα ενισχυτή εγκλείδωσης ρυθμού (lock-in amplifier). Κατά τη διάρκεια ενός παλμού, ο ανιχνευτής καταγράφει το σήμα Raman και την ακτινοβολία μέλανος σώματος από κοινού. Όταν ο παλμός του laser δεν υπάρχει, το σύστημα ανίχνευσης καταγράφει μόνο την ακτινοβολία μέλανος σώματος. Αφαιρώντας τα δύο αυτά σήματα λαμβάνεται μόνο το σήμα Raman του υλικού. Στη συνέχεια, αυτό είναι το τελικό σήμα που θα ενισχυθεί από τα ηλεκτρονικά συστήματα και τελικά θα καταγραφεί στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Πρέπει να σημειωθεί ότι η λειτουργία συστημάτων κατά αυτό τον τρόπο, προϋποθέτει λήψη του φάσματος με σάρωση [12, 13].

Σχήμα 5.8. Κάτω: Φάσματα SiO_2 και του μέλανος σώματος στους 1035°C .

Πάνω: Το φάσμα του οξειδίου του πυριτίου απαλλαγμένο από το φάσμα του μέλανος σώματος, έπειτα από αφαίρεση.

Σε πολλές περιπτώσεις, καταγράφονται τα φάσματα υψηλών θερμοκρασιών στην περιοχή anti-Stokes, αφού επεκτείνεται το όριο λήψης φάσματος σε ακόμα πιο υψηλές θερμοκρασίες [14]. Στο Σχήμα 5.9. παρουσιάζεται το φάσμα της θερμικής εκπομπής του υλικού και του φούρνου σε διάφορες θερμοκρασίες. Είναι φανερό ότι στην anti-Stokes περιοχή η ένταση της ακτινοβολίας μέλανος σώματος είναι σημαντικά μικρότερη από ότι στην Stokes περιοχή.

Σχήμα 5.9. Η θερμική εκπομπή στις περιοχές Stokes και anti-Stokes για διάφορες θερμοκρασίες.

Ο λόγος των εντάσεων Stokes και anti-Stokes πλησιάζει στη μονάδα αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Η ένταση anti-Stokes είναι πρακτικά η ίδια με την ένταση Stokes σε θερμοκρασίες άνω των 1000 °C. Ενδεικτικά παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.10. τα φάσματα Raman του HfO₂ σε θερμοκρασία 20 °C και 1500 °C στις περιοχές Stokes και anti-Stokes για σύγκριση.

Σχήμα 5.10. Φάσματα Raman του HfO_2 σε θερμοκρασία 20°C και 1500°C στις περιοχές Stokes και anti-Stokes.

5.5. Νέα πειραματική διάταξη Raman υψηλών θερμοκρασιών – «Τεχνικές χωρίς επαφή»

5.5.1. Ο συνδυασμός των τεχνικών «αιωρούμενης σταγόνας» και «αυτοϋποστήριξης δείγματος» με τη φασματοσκοπία Raman

Η νέα πειραματική διάταξη Raman υψηλών θερμοκρασιών που εικονίζεται στο Σχήμα 5.11. και παρουσιάζεται στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των φασμάτων Raman των συστημάτων $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 και μοιράζεται ορισμένα κοινά μέρη με τη διάταξη macro-Raman. Τα μέρη αυτά είναι ο τριπλός μονοχρωμάτορας, το σύστημα ανίχνευσης (CCD camera) και το laser διέγερσης (Ar^+ laser). Για τη θέρμανση του υλικού δε χρησιμοποιείται κλασικός οπτικός φούρνος, παρά υπέρυθρη ακτινοβολία προερχόμενη από ένα CO_2 laser, η οποία εστιάζεται από ένα σύστημα οπτικών από την εταιρία SPECAC. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται καθρέπτες από χαλκό με επίστρωση χρυσού υψηλής

ονομαστικής ανακλαστικότητας (>99.8% @10.6 μm). Οι καθρέπτες ψύχονται από κατάλληλα κατασκευασμένα κανάλια εντός του χάλκινου σώματος, στα οποία περνά νερό προερχόμενο από δίκτυο κυκλοφορίας-ψύξης. Οι βάσεις στήριξης των οπτικών, λόγω του μεγάλου βάρους του κάθε καθρέπτη (~1 Kg), της πολυπλοκότητας του συστήματος ψύξης και της απαίτησης για λεπτές ρυθμίσεις της δέσμης, δεν υπήρχαν διαθέσιμες στο εμπόριο και για αυτό κατασκευάστηκαν, έπειτα από λεπτομερή σχεδιασμό, από την τεχνική υπηρεσία του Ε.Ι.ΧΗ.Μ.Υ.Θ.. Εκτός από τους καθρέπτες που χρησιμοποιούνται για τον προσανατολισμό της δέσμης, χρησιμοποιείται και κυρτός καθρέπτης, προεπιλεγμένης ακτίνας καμπυλότητας, για την εστίαση της δέσμης. Με χρήση ενός ορατού diode laser, συγγραμμικού με το CO₂ laser, είναι δυνατή η ορατή παρατήρηση της υπέρυθρης δέσμης.

Συνδυάζεται για πρώτη φορά η φασματοσκοπία Raman με τεχνικές όπου δεν υπάρχει απαίτηση οπτικής κυψελίδας. Οι τεχνικές αυτές, γνωστές και ως τεχνικές «έλλειψης δοχείου» (containerless methods) ή «τεχνικές χωρίς επαφή» (non-contact techniques) χρησιμοποιούνται, κυρίως την τελευταία δεκαετία, στη μελέτη ιδιοτήτων και της δομής υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες.

Μέχρι τώρα, οι τεχνικές αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορους ερευνητικούς τομείς για τη μελέτη τηγμάτων οξειδίων κυρίως, αλλά και άλλων υλικών όπως καθαρά μέταλλα, σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι έρευνες επικεντρώνονται σε:

1) μελέτη διεργασιών

- υπέρψυκτα υγρά [15, 16]
- σχηματισμός υάλων (υαλοποίηση) [17, 18]
- καθαρισμός υλικών [19]
- μορφοποίηση υλικών [20]
- δημιουργία ινών [21, 22]
- διαχωρισμοί φάσεων [23]

2) in-situ μελέτες ιδιοτήτων των τηγμάτων

- θερμοχωρητικότητες [24]
- συντελεστές απορρόφησης [25]
- δείκτες διάθλασης [26, 27]

3) in-situ μετρήσεις της δομής των υγρών

- NMR μετρήσεις [28]
- πειράματα ακτινών-X [29]
- πειράματα με την τεχνική EXAFS [30].

Οι τεχνικές αυτές χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις τεχνικές «αιωρούμενης σταγόνας» (levitation techniques) και τις τεχνικές “αυτοϋποστήριξης του δείγματος” (self-support techniques). Στην «τεχνική αιωρούμενης σταγόνας», με χρήση ακουστικών, αεροδυναμικών, αερο-ακουστικών (υβριδικό σύστημα), ηλεκτροστατικών ή ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων, είναι δυνατή η αιώρηση του υγρού δείγματος, μηχανικά και θερμοδυναμικά σταθερά, για μεγάλα χρονικά διαστήματα, ανάλογα και από την τάση εξαέρωσης του υπό εξέταση υλικού. Το δείγμα ισορροπεί όταν η εξωτερικά εφαρμοζόμενη δύναμη γίνεται ίση με το βάρος του δείγματος. Όταν η συνισταμένη δύναμη γίνει μηδέν και οι συνιστώσες δυνάμεις είναι τελείως κατακόρυφες, τότε λαμβάνει χώρα σταθερή αιώρηση του σφαιρικού, λόγω επιφανειακών τάσεων, υλικού. Στις τεχνικές «αυτοϋποστήριξης του δείγματος», το υλικό είναι μερικώς τηγμένο με τέτοιο τρόπο, ώστε το υγρό να υποστηρίζεται από τη στερεά φάση του ιδίου υλικού [31, 32]. Και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει σχεδόν πλήρης οπτική επαφή με το δείγμα, επιτρέποντας την εφαρμογή φασματοσκοπικών και φωτογραφικών τεχνικών.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.11., στο σύστημα Raman που αναπτύχθηκε υπάρχει δυνατότητα εφαρμογής της «τεχνικής αιωρούμενης σταγόνας» (ένθετο “levitation technique”) ή της «τεχνικής αυτοϋποστήριξης του δείγματος» (ένθετο “self support

technique”). Στην «τεχνική της αιωρούμενης σταγόνας» χρησιμοποιείται κατάλληλης γεωμετρίας ακροφύσιο από γραφίτη, το οποίο εκτοξεύει αδρανές αέριο αργό με αποτέλεσμα τη σταθερή αιώρηση του σφαιρικού δείγματος. Το ακροφύσιο είναι τοποθετημένο σε κατάλληλη πλατφόρμα, επιτρέποντας ελεύθερα την κίνηση του στις τρεις διαστάσεις. Η παροχή του αερίου ρυθμίζεται χρησιμοποιώντας ψηφιακό ροόμετρο μάζας και ψηφιακή μονάδα ελέγχου της ροής από την εταιρία Brooks (Brooks Smart Series Mass Flow Meter (TFM): model 5850S/ Brooks Microprocessor Control and Read Out Unit: model 0154). Τα τεχνικά χαρακτηριστικά αυτών των μονάδων παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1..

Πίνακας 5.1. Τεχνικά χαρακτηριστικά του ροομέτρου μάζας και της μονάδας ελέγχου του.

Mass Flow Meter	Model 5850S
Gas Type:	Ar
Range:	0-10 lt/min
Upstream Pressure:	pe=3.5-4 bar
Downstream Pressure:	pe=1.1-1.5 bar
Temperature:	20°C
Orifice:	0.0320 inch
Factor:	1
Cal. Gas:	Ar
Cal. In. Pres.:	pe=3.5 bar
Cal. Out. Pres.:	pe=1.5 bar
Cal. Ref. Temp.:	0°C
Cal. Position:	1
Control and Read Out Unit	Model 0154
Four channel Read Out Total

Σχήμα 5.11. Νέα πειραματική διάταξη Raman υψηλών θερμοκρασιών

Όταν χρησιμοποιείται η «τεχνική αυτοϋποστήριξης του δείγματος», η σφαιρική σταγόνα αυτοϋποστηρίζεται από το ίδιο το υλικό πάνω σε κατάλληλη βάση. Η βάση αυτή έχει ήδη περιγραφεί στην παράγραφο 4.2.2.1.. Οι «τεχνικές χωρίς επαφή» προσφέρουν μοναδικά πλεονεκτήματα και δυνατότητες στη μελέτη υλικών. Ο περιορισμός της μόλυνσης των υλικών από τα δοχεία (containers), η αποφυγή ετερογενούς πυρηνοποίησης των υγρών, η δυνατότητα ελέγχου της χημείας (ελεύθερη επιλογή της ατμόσφαιρας εργασίας, αναγωγική, οξειδωτική ή ουδέτερη) των υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες είναι μόνο ορισμένες από τις δυνατότητες που προσφέρονται κατά τη χρήση των τεχνικών αυτών. Στο Σχήμα 5.12. παρουσιάζεται σχηματικά η σύγκριση συμβατικών (χρήση χωνευτηρίων, οπτικών κυψελίδων) και των «τεχνικών χωρίς επαφή».

Σχήμα
5.12.

Σχηματική αναπαράσταση των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζονται μετά την αποφυγή της χρήσης δοχείων.

Στον πίνακα 5.2. συγκεντρώνονται όλες οι πειραματικές λεπτομέρειες και απαιτήσεις των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της διατριβής.

Πίνακας 5.2. Επισκόπηση των πειραματικών λεπτομερειών και απαιτήσεων

Δείγματα	
Αριθμός δειγμάτων:	5 (κάθε σύσταση)
Διαστάσεις (Διάμετρος υγρής σταγόνας):	0.30 – 0.50 cm
Μάζα:	30 – 60 mg
Αποθήκευση:	Σε κοινή ατμόσφαιρα ($T < 40^{\circ}\text{C}$, χαμηλή υγρασία)
Περιβάλλον διαδικασίας	
Ατμόσφαιρα διαδικασίας:	Κοινή ατμόσφαιρα
Περιβάλλον αέριο (Blanket gas):	Ar ή N_2
Έλεγχος πίεσης:	χειροκίνητα, επιλεγόμενη από χρήστη
Έλεγχος θέρμανσης και θερμοκρασίας	
Θερμοκρασιακό εύρος της διαδικασίας:	$20^{\circ}\text{C} - 2000^{\circ}\text{C}$
Ακρίβεια μέτρησης θερμοκρασίας:	$\pm 1^{\circ}\text{C}$
Αξιοπιστία μέτρησης θερμοκρασίας:	$\pm 50^{\circ}\text{C}$ @ 2000°C
Συχνότητα μετρήσεων θερμοκρασίας:	30-200 Hz, επιλεγόμενη από το χρήστη
Ρυθμός θέρμανσης:	$< 100 \text{ K/s}$
Θερμοκρασιακή βαθμίδα υγρής σταγόνας:	30°C
Απορροφούμενη θερμική ισχύς*:	$< 30 \text{ Watts}$
Τοποθέτηση (Positioning)	
Ακρίβεια τοποθέτησης δείγματος:	απόλυτη, στα πλαίσια του FOV του πυρομέτρου
Διάρκεια:	απεριόριστη (χωρίς περιορισμούς)
Χαρακτηριστικά διάγνωσης / λήψη φασμάτων (Diagnostics and Data Acquisition)	
CCD acquisition time:	120 s (κάθε οπτικού παραθύρου)
Οπτ. πυρόμετρο, δεδομένα συναρτήσεως του χρόνου:	30-200 Hz, επιλεγόμενο από το χρήστη
Θερμική ισχύς του laser:	Συνεχής

* Τα οξείδια απορροφούν ισχυρά την υπέρυθη ακτινοβολία (CO_2 laser: $\lambda_0 = 10.6 \mu\text{m}$).

Στις επόμενες παραγράφους αναφέρονται κάποια βασικά στοιχεία σχετικά με το CO_2 laser που χρησιμοποιήθηκε στη διατριβή καθώς και περιγραφή του τρόπου με τον οποίο μετρήθηκε η θερμοκρασία των πειραμάτων.

5.5.2. CO₂ lasers

Τα CO₂ lasers χρησιμοποιούνται σήμερα σε όλο και περισσότερες εφαρμογές, όπως κοπή, τήξη, λείανση, χάραξη, συγκόλληση και άλλες. Το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι 10.6 μm . Η παραγόμενη ισχύς κυμαίνεται από μερικά mW έως και kW. Η εκπομπή είναι συνεχής ή παλμική. Στο παρελθόν τα CO₂ lasers ήταν βαριά, μεγάλων διαστάσεων και με μεγάλο κόστος λειτουργίας. Τα σύγχρονα laser αυτού του τύπου είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές, καλύπτοντας όλο το εύρος από βιομηχανικές, στρατιωτικές (Hecht/1984, ισχύος εκατοντάδων kW) μέχρι ερευνητικές εφαρμογές (laser induced nuclear fusion/Los Alamos, 1982, παλμική λειτουργία nanosec και ισχύος 40kJ).

Το ενεργό μέσο σε ένα CO₂ laser είναι ένα μίγμα από διοξείδιο του άνθρακα, αζώτου και ηλίου. Κάθε αέριο παίζει ένα ξεχωριστό ρόλο.

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ο εκπομπός του φωτός. Τα μόρια του διοξειδίου του άνθρακα διεγείρονται αρχικά έτσι ώστε να δονούνται και η δόνηση είναι ασύμμετρη δόνηση τάνυσης. Τα μόρια στη συνέχεια χάνουν μέρος της ενέργειας τους μεταβαίνοντας σε ένα εκ των δύο χαμηλότερων ενεργειακά επιπέδων που εικονίζονται στο Σχήμα 5.13.. Οι δύο πορείες αποδιέγερσης που παρουσιάζονται αποτελούν τις βασικές μεταβάσεις του laser. Πρόκειται για μετάβαση σε συμμετρική δόνηση τάνυσης, η οποία συνοδεύεται από εκπομπή ενός φωτονίου 10.6 μm ή για μετάβαση σε δόνηση κάμψης, η οποία συνοδεύεται από εκπομπή 9.6 μm . Υπέρθεση των αλλαγών των περιστροφικών επιπέδων των μορίων στις δονητικές μεταβάσεις οδηγεί σε μεγάλο πλήθος από γραμμές laser που κυμαίνονται από 9.6 – 10.6 μm μεταβάσεις. Όταν τα μόρια έχουν εκπέμψει τα φωτόνια laser τους, συνεχίζουν να μεταβαίνουν σε όλο χαμηλότερο επίπεδο μέχρι το βασικό ενεργειακό επίπεδο.

Τα μόρια του διοξειδίου του άνθρακα μπορούν να ανέλθουν στο ανώτερο ενεργειακό επίπεδο και με άλλους τρόπους. Μπορούν απευθείας να απορροφήσουν ενέργεια από τα

ηλεκτρόνια που εισέρχονται στο αέριο κατά τη διάρκεια μιας εκκένωσης. Ένας εναλλακτικός τρόπος για την παραγωγή αντιστροφής πληθυσμού, η οποία απαιτείται για τη λειτουργία του laser, είναι να εκτονωθεί απότομα ζεστό και υψηλής πίεσης αέριο CO_2 σε ψυχρό χώρο με ενδιάμεσης τάξης κενό. Αυτή είναι η βασική αρχή πίσω από τη δυναμική του αερίου CO_2 του συγκεκριμένου laser.

Τα μόρια του αζώτου βοηθούν στη διέγερση του διοξειδίου του άνθρακα στο ανώτερο ενεργειακό επίπεδο. Το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο του αζώτου είναι μόνο 18 cm^{-1} χαμηλότερο σε ενέργεια από το ενεργειακό επίπεδο της ασύμμετρης δόνησης του CO_2 , διαφορά η οποία είναι μικρότερη από το ένα δέκατο της μέσης θερμικής ενέργειας των μορίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και επομένως δεν είναι σημαντική από πρακτικής απόψεως. Έτσι επιτρέπεται στα μόρια του αζώτου να απορροφούν και να μεταφέρουν ενέργεια στα μόρια του διοξειδίου του άνθρακα ανεβάζοντας τα στο ανώτερο ενεργειακό επίπεδο του laser. Πρακτικά, η παρουσία των μορίων του αζώτου ενισχύει σημαντικά τη λειτουργία του laser και για αυτό το λόγο το αέριο αυτό είναι πάντα παρόν σε αυτής της κατηγορίας των lasers.

Το αέριο ήλιο παίζει διπλό ρόλο. Εξυπηρετεί στη θερμική μεταφορά και βοηθά τα μόρια του CO_2 να μεταβούν από τα χαμηλά ενεργειακά επίπεδα του laser στο θεμελιώδες, οδηγώντας έτσι στην επιθυμητή αντιστροφή πληθυσμού για τη λειτουργία του laser.

Η βέλτιστη σύσταση και πίεση του αερίου στα CO_2 lasers ποικίλει ανάλογα με το σχεδιασμό του laser. Σε ένα τυπικό CO_2 laser, η συνολική πίεση είναι περίπου 15 Torr (2000Pa) με 10% αέριο CO_2 και 10% αέριο άζωτο. Το υπόλοιπο αέριο (αέριο ισορροπίας) είναι ήλιο. Γενικά, οι συγκεντρώσεις του αζώτου και του διοξειδίου του άνθρακα είναι συγκρίσιμες και κατά πολύ χαμηλότερες σε σχέση με τη συγκέντρωση του ηλίου. Χαμηλές πιέσεις απαιτούνται για συνεχή λειτουργία του laser (CW), ενώ για παλμική λειτουργία απαιτείται πίεση αρκετά μεγαλύτερη από 1 atm.

Σε πολλές περιπτώσεις, άλλα αέρια μπορούν να προστεθούν στο αέριο μίγμα. Για παράδειγμα αναφέρεται η προσθήκη υδρογόνου ή νερού στο σωλήνα του αερίου για την προώθηση αναγέννησης του CO_2 κατά τη διάρκεια λειτουργίας του laser. Μερικές φορές προστίθεται CO για τους ίδιους λόγους. Είναι επίσης δυνατή η λειτουργία του laser με μίγμα 50:50 αέρα και CO_2 με χαμηλή αρκετά ισχύ εξόδου.

Σχήμα 5.13. Τα ενεργειακά επίπεδα ενός CO_2 laser. Τα νούμερα στις παρενθέσεις υποδηλώνουν τα ενεργειακά επίπεδα στα οποία έχουν διεγερθεί τα μόρια εκτελώντας συμμετρικές δονήσεις τάνυσης και κάμψης, καθώς και ασύμμετρη δόνηση τάνυσης.

Σε ότι αφορά την ασφαλή λειτουργία αυτών των lasers πρέπει να σημειωθούν ότι οι κυριότεροι κίνδυνοι είναι δύο. Η πολύ υψηλή τάση λειτουργίας και η δέσμη του laser. Οι δεκάδες των kiloVolts που απαιτούνται για τη λειτουργία είναι εξαιρετικά επικίνδυνα για ηλεκτροπληξία. Σε ολοκληρωμένα (κλειστά) συστήματα, συνήθως αυτά τα δυναμικά

εφαρμόζονται στο εσωτερικό της συσκευασίας, αλλά όταν υπάρχει εξωτερική μονάδα παροχής τάσης (όπως στη δική μας περίπτωση) οι συνδέσεις είναι εξωτερικές. Οι δέσμες από όλα τα CO₂ laser ανήκουν στην κλάση IV με βάση την ταξινόμηση που χρησιμοποιείται διεθνώς. Αυτό σημαίνει ότι οι δέσμες μπορούν να προκαλέσουν κάψιμο του ανθρώπινου ιστού ή των ματιών (τα μήκη κύματος της τάξης των 10 μm δεν μεταδίδονται από το μάτι, παρά απορροφώνται σχεδόν κατά 100%). Ο διεθνής κώδικας λειτουργίας αυτών των lasers απαγορεύει τη χρήση και λειτουργία από μη εξειδικευμένο και μη εξουσιοδοτημένο προσωπικό. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η υπέρυθη ακτινοβολία «κλείνεται» σε σωλήνες από plexiglass, το οποίο είναι διαπερατό στο ορατό φως, αλλά απορροφά ισχυρά στο υπέρυθρο [33-35].

Το laser (240W SYNRAD, Evolution Series) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία έχει τα τεχνικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3..

Πίνακας 5.3. Τεχνικά χαρακτηριστικά του CO₂ laser που χρησιμοποιήθηκε.

Model	Evo240 (S)
Output power	240 W
Mode quality	TEM ₀₀ , 90% Purity, M ² <1.2
Ellipticity	<1.2
Rise time	<150 μm
Beam diameter	4.4 mm
Beam divergence (full angle)	3.2 mR
Wavelength	10.59 μm
Power stability, from cold start	±5%
Polarization	Random
Cooling	Water
Heat load (max)	6000 W
Flow rate (18-22°C)	4 GMP
Input voltage / Current	30 VDC / 190A
Dimensions, laser head (mm)	1336×175×274
Dimensions, power supply (mm)	305×483×226(×2)
Weight, laser head	38.1Kg
Weight, RF supply	13.2 Kg (×2)

5.5.3. Μέτρηση της θερμοκρασίας

Η μέτρηση της θερμοκρασίας με ακρίβεια σε μελέτες Raman υψηλών θερμοκρασιών (άνω των 1000°C), παρουσιάζει τις πιο πολλές πειραματικές δυσκολίες. Σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 1000°C είναι δύσκολη έως και αδύνατη η χρήση θερμοστοιχείων. Χρησιμοποιούνται κυρίως δύο τρόποι, ένα καθαρά πειραματικό, χρησιμοποιώντας οπτικό πυρόμετρο, και ένα «ημι-θεωρητικό», χρησιμοποιώντας μια θεωρητική εξίσωση και πειραματικά δεδομένα. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά της κάθε μεθόδου.

5.5.3.1.Πυρομετρία (Pyrometry)

Η μέτρηση της θερμοκρασίας μέσω πυρομετρίας, χρησιμοποιώντας αισθητήρες υπέρυθρης ακτινοβολίας, γίνεται μετρώντας τη θερμοκρασία της επιφάνειας ενός αντικειμένου χωρίς επαφή. Η οπτική πυρομετρία παρέχει ένα βολικό τρόπο μέτρησης της θερμοκρασίας σε συνδυασμό με τις «τεχνικές χωρίς επαφή» που έχουν ήδη αναφερθεί. Η λειτουργία των υπέρυθρων θερμομέτρων βασίζεται στο ότι «η υπέρυθρη ενέργεια που εκπέμπεται από ένα αντικείμενο είναι ανάλογη με τη θερμοκρασία του και με το συντελεστή εκπομπής του (emissivity, εναλλακτικά ο όρος συναντάται στα ελληνικά και ως εκπεμπτικότητα ή εκπεψιμότητα)».

Ο συντελεστής εκπομπής είναι ένα μέγεθος χαρακτηριστικό της επιφάνειας του υλικού, το οποίο ορίζεται ως το ποσοστό της ενέργειας που εκπέμπεται από το αντικείμενο συγκρινόμενο με το μέγιστο, θεωρητικά υπολογιζόμενο (περίπτωση μέλανος σώματος), ποσό ενέργειας που εκπέμπει το αντικείμενο σε δεδομένη θερμοκρασία. Για παράδειγμα, ένα υλικό με συντελεστή εκπομπής 0.90 εκπέμπει 90% της ενέργειας που θεωρητικά αναμένεται να εκπέμπει σε κάποια θερμοκρασία. Είναι προφανές ότι ο συντελεστής του μέλανος σώματος είναι 1. Ένας πιο κατανοητός ορισμός του συντελεστή εκπομπής μπορεί να δοθεί μέσω του συντελεστή ανακλαστικότητας (reflectivity). Για ένα αδιαφανές υλικό, το άθροισμα του

συντελεστή εκπομπής και του συντελεστή ανακλαστικότητας είναι ίσο με τη μονάδα. Για τα περισσότερα υλικά, όπως το χαρτί, το ύφασμα, τα τούβλα, η άσφαλτος κ.λ.π. δεν είναι ανακλαστικά και έχουν συντελεστή εκπομπής σχεδόν μονάδα, ενώ πιο ανακλαστικά υλικά, όπως σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέταλλα έχουν συντελεστές εκπομπής που κυμαίνονται από 0.85 για το ατσάλι έως 0.1 για το αλουμίνιο ή 0.02 για την περίπτωση του χρυσού. Συνεπώς, ο συντελεστής εκπομπής είναι μια σημαντική παράμετρος προκειμένου να ληφθούν ρεαλιστικές μετρήσεις για τη θερμοκρασία ενός αντικειμένου μέσω πυρομετρίας (χωρίς επαφή) [36]. Ο συντελεστής εκπομπής των υλικών αλλάζει σε πολλές περιπτώσεις ακόμα και κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Για παράδειγμα αναφέρεται ότι η απομάκρυνση της λεπτής επιφάνειας οξειδίου ενός δείγματος αλουμινίου, κατά τη διάρκεια της τήξης, έχει ως αποτέλεσμα τη δραστική μείωση του συντελεστή εκπομπής του υλικού μετρημένου στα 650 nm [37]. Οι ακριβείς μετρήσεις του συντελεστή εκπομπής έχουν ως αποτέλεσμα και ακριβέστερες μετρήσεις της θερμοκρασίας των πειραμάτων. Στο Σχήμα 5.14. παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλοι οι τύποι υλικών, όπως αυτοί διακρίνονται με βάση το συντελεστή εκπομπής.

Ανάλογα με την εξάρτηση του συντελεστή εκπομπής ενός υλικού με το μήκος κύματος έχουν αναπτυχθεί διαφορετικοί τύποι πυρομέτρων, ώστε η μέτρηση της θερμοκρασίας να μην επιβαρύνεται με σφάλματα λόγω αυτής της μεταβολής. Στις περισσότερες εφαρμογές ο συντελεστής εκπομπής των υλικών είναι σχετικά υψηλός και σχεδόν σταθερός. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιούνται «πυρόμετρα ενός μήκος κύματος ή ενός χρώματος» (single color pyrometer). Σε περιπτώσεις όπου ο συντελεστής εκπομπής μεταβάλλεται, τότε χρησιμοποιούνται τα «πυρόμετρα δύο μηκών κύματος ή δύο χρωμάτων» για τη μέτρηση της θερμοκρασίας (two color pyrometer). Η περιγραφή των δύο τύπων πυρομέτρων παρουσιάζεται στη συνέχεια.

Σχήμα 5.14. Χαρακτηριστικά συντελεστή εκπομπής

Όπως και σε μια κοινή camera, οι αισθητήρες των πυρομέτρων χρησιμοποιούν ένα σύστημα οπτικών για τη συλλογή της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το αντικείμενο-στόχο. Κατά περιπτώσεις χρησιμοποιούνται και οπτικές ίνες για το σκοπό αυτό. Αυτή η ενέργεια εστιάζεται σε ένα ανιχνευτή υπέρυθρης ακτινοβολίας, ο οποίος στη συνέχεια παράγει ένα σήμα στη έξοδο του που κυμαίνεται ανάλογα με την ένταση της ακτινοβολίας. Το σήμα λαμβάνεται από μια σειρά ηλεκτρονικές διατάξεις, οι οποίες παρουσιάζουν τελικά σε κάποια οθόνη την τιμή της μετρούμενης θερμοκρασίας του στόχου. Η ένδειξη μπορεί να είναι υπό ψηφιακή μορφή σε κάποια ψηφιακή οθόνη ή υπό αναλογική μορφή (τάση ή ρεύμα), μεταβαλλόμενη γραμμικά ανάλογα με τη θερμοκρασία. Αυτές οι μετρήσεις μπορούν να αποθηκεύονται και να αναλύονται κατά τη διάρκεια του πειράματος (in-situ) σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η ευαισθησία του αισθητήρα καθορίζει και τα θερμοκρασιακά όρια, τα οποία μπορεί να μετρήσει το πυρόμετρο. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η ευαισθησία

του πυρομέτρου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι τέτοια που επιτρέπει μέτρηση θερμοκρασιών μεταξύ 900-3000°C.

Μπορεί να γίνει κατάλληλη επιλογή του πυρομέτρου, λειτουργώντας σε κατάλληλο μήκος κύματος, ανάλογα με την εφαρμογή. Αυτός ο τύπος πυρομέτρου λέγεται «πυρόμετρο ενός μήκους κύματος ή χρώματος». Η φασματοσκοπική απόκριση του αισθητήρα καθορίζει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που ανιχνεύεται από τον αισθητήρα. Για τις περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιούνται μήκη κύματος για τον ανιχνευτή 1-2 μm , ώστε να περιοριστούν σφάλματα από μεταβολές του συντελεστή εκπομπής του υλικού. Η ένδειξη του πυρομέτρου εξαρτάται από την πραγματική θερμοκρασία της επιφάνειας του υλικού και το συντελεστή εκπομπής του. Βασικό χαρακτηριστικό των πυρομέτρων, το οποίο πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη σε κάθε εφαρμογή, είναι η επιλογή της οπτικής ανάλυσης του αισθητήρα ή οπτικό πεδίο του αισθητήρα (FOV: Field Of View). Ορίζει την περιοχή του στόχου που χρησιμοποιείται κατά τη μέτρηση της θερμοκρασίας. Ειδικότερα, ο αισθητήρας υπολογίζει τη θερμοκρασία ενός αντικειμένου, βασιζόμενος στην ενέργεια που εκπέμπεται από τη μετρούμενη περιοχή του στόχου, την οποία «βλέπει» ο αισθητήρας. Όπως και σε μια camera, η διάμετρος της περιοχής του στόχου μεταβάλλεται καθώς μεταβάλλεται η απόσταση αντικειμένου-πυρομέτρου. Η σχέση της διαμέτρου του στόχου που βλέπει ο αισθητήρας και της απόστασης αντικειμένου-πυρομέτρου είναι αυτή που θα καθορίσει το μέγεθος FOV του αισθητήρα. Για παράδειγμα, αναφέρεται μια ενδεικτική τιμή FOV ενός πυρομέτρου ως 1 inch διάμετρος στόχου σε 12 inches εστιακή απόσταση. Με βάση την τιμή FOV του κάθε πυρομέτρου, υπάρχει διαθέσιμη μια καμπύλη FOV, η οποία καθορίζει τη διάμετρο του στόχου που βλέπει το πυρόμετρο για διάφορες αποστάσεις αντικειμένου-πυρομέτρου. Στο Σχήμα 5.15. παρουσιάζεται σχηματικά η διαδικασία μέτρησης της θερμοκρασίας ενός αντικειμένου καθώς και ο ρόλος της παραμέτρου FOV κατά τη διαδικασία της μέτρησης.

Σχήμα 5.15. Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας μέτρησης θερμοκρασίας ενός στόχου με πυρόμετρο (πάνω). Σχηματική απεικόνιση της παραμέτρου FOV ενός πυρομέτρου (κάτω).

Το πυρόμετρο που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη διατριβή ανήκει στην κατηγορία των «πυρομέτρων δύο χρωμάτων». Οι αισθητήρες δύο μηκών κύματος, γνωστοί και ως αισθητήρες δύο χρωμάτων, έχουν αναπτυχθεί για να ελαχιστοποιηθούν οι περιορισμοί από τη χρήση των πυρομέτρων ενός μήκους κύματος. Ειδικότερα, τα δύο χρωμάτων πυρόμετρα χρησιμοποιούνται προκειμένου να μετρηθεί με ακρίβεια η θερμοκρασία μιας εφαρμογής όπου λαμβάνει χώρα είτε μεταβολή του συντελεστή εκπομπής, είτε είναι πολύ χαμηλή η τιμή του, είτε η ενέργεια που λαμβάνεται από τον αισθητήρα είναι πολύ χαμηλής ισχύος. Τα πυρόμετρα δύο χρωμάτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μετρήσεις θερμοκρασίας από 150°C – 3000°C και υπάρχει δυνατότητα χρήσης απλού συστήματος φακών ή χρήση οπτικών

ινών για την εστίαση της θερμικής ενέργειας στον ανιχνευτή, όπως και στα πυρόμετρα μονού μήκους κύματος (ενός χρώματος).

Η λειτουργία των πυρομέτρων αυτής της κατηγορίας στηρίζεται στον υπολογισμό του λόγου της υπέρυθρης ακτινοβολίας σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος. Ειδικότερα, η ενέργεια στο μήκος κύματος «Α» τοποθετείται στον αριθμητή του λόγου και η ενέργεια του μήκους κύματος «Β» τοποθετείται στον παρονομαστή του λόγου. Επειδή ο συντελεστής εκπομπής του υλικού είναι ένας παράγοντας και στα δύο μήκη κύματος, απλοποιείται κατά τον υπολογισμό της τελικής τιμής του λόγου των ενεργειών. Με αυτό τον υπολογισμό είναι δυνατό να παρακαμφθούν δυσκολίες κατά τη μέτρηση της θερμοκρασίας όταν η ενέργεια που λαμβάνεται από τον αισθητήρα είναι πολύ χαμηλής ισχύος. Ακόμα επιτρέπεται μέτρηση θερμοκρασίας ενός υλικού και στις περιπτώσεις όπου το FOV δεν είναι πλήρως γεμάτο ή μεσολαβεί κάποιο ενδιάμεσο μέσο, όπως γυάλινα παράθυρα. Έτσι είναι δυνατή μια πιο αξιόπιστη μέτρηση της θερμοκρασίας για την περίπτωση που τα ενεργειακά σήματα που φθάνουν στους ανιχνευτές επηρεάζονται το ίδιο μέχρι να φθάσουν σε αυτούς. Για τις περισσότερες εφαρμογές αυτή η θεώρηση είναι ρεαλιστική. Σε περιπτώσεις μέτρησης της θερμοκρασίας υλικού, του οποίου η συμπεριφορά απέχει από αυτή του μέλανος σώματος (non-greybody), ο συντελεστής εκπομπής μεταβάλλεται σημαντικά σε διαφορετικά μήκη κύματος, ή σε εφαρμογές όπου απαιτείται μέτρηση θερμοκρασίας μέσω παραθύρων ή ενδιάμεσων υλικών, τα οποία δεν εκπέμπουν τη θερμική ενέργεια ομοίως σε διαφορετικά μήκη κύματος. Για μετρήσεις θερμοκρασίας ενός στόχου με χρήση πυρομέτρου δύο χρωμάτων, όπου το FOV δεν είναι πλήρες, απαιτείται η θερμοκρασία του υποβάθρου να είναι σχετικά ψυχρή συγκριτικά με τη θερμοκρασία του στόχου. Επειδή τα πυρόμετρα δύο χρωμάτων παρουσιάζουν την τάση να μετρούν τη θερμότερη θερμοκρασία του στόχου, είναι επιρρεπή σε σφάλματα όταν στην εφαρμογή λαμβάνει χώρα εκτεταμένα ανάκλαση της θερμικής ενέργειας. Για παράδειγμα, ένα πρόβλημα ανάκλασης μπορεί να προκύψει όταν ένα

αντικείμενο θερμαίνεται μέσα σε φούρνο, τα τοιχώματα του οποίου είναι θερμότερα από το δείγμα. Σε αυτή την περίπτωση, η ανακλώμενη θερμική ενέργεια του αντικειμένου θα μετρηθεί από τον ανιχνευτή με αποτέλεσμα την εσφαλμένη μέτρηση της θερμοκρασίας του αντικειμένου (υπερεκτίμηση). Για ακριβείς μετρήσεις σε αυτές τις περιπτώσεις, η θερμοκρασία του αντικειμένου θα πρέπει να μετρηθεί έξω από το φούρνο.

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του φορητού οπτικού πυρομέτρου που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 5.4..

Πίνακας 5.4. Τεχνικά χαρακτηριστικά του φορητού οπτικού πυρομέτρου που χρησιμοποιήθηκε.

Model	OS3722 Portable Infrared Thermometer
Temperature range	900-3000°C
Spectral response	2-color near 0.9 μm
Field of View (FOV)	180:1 [0.14'']
Accuracy	$\pm 1\%$ of reading
Response time	0.5 sec
Focusing	21'' to 7.5''
Viewfinder	9° sighting, eye piece adjustable, illuminated temperature display in viewfinder
Operating modes	Run, Peak, Valley, Average, Hold
Resolution	1°
Emissivity range	0.1 to 1.00 in 0.01 steps, digitally set
Response time	2 readings per second
Digital output	RS-232, 2400 baud, to printer or computer, mini DIN connector
Analog output	1 mV/°C or 0-1 Volt, externally selectable, 1/8 in. phone plug, output impedance 100ohms
Ambient operating temperature	0 to 50°C, 0 to 90% RH non-condensing
Storage temperature	-20 to 65°C
Battery type	Rechargeable Ni-Cd, type AA, 12 V dc at 200 mA
Battery charge life	
Weight	1.1 Kg with lens and batteries
Mounting	Built-in tripod socket, 1/4-20 tapped hole

5.5.3.2. Φασματοσκοπική θερμοκρασία (Spectroscopic temperature)

Αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2, ότι η κβαντομηχανική ερμηνεία του φαινομένου Raman από τον Placzek δίνει, σχετικά με το λόγο των εντάσεων των κορυφών Raman Stokes και anti-Stokes, τη σχέση:

$$\frac{I_{aS}}{I_S} = \frac{(\tilde{\nu}_o + \tilde{\nu}_k)^4}{(\tilde{\nu}_o - \tilde{\nu}_k)^4} \cdot \exp(-hc\tilde{\nu}_k / k_B T) \quad (2.13)$$

όπου οι συχνότητες εκφράζονται σε κυματαριθμούς (cm^{-1}). Η σχέση αυτή φανερώνει την εξάρτηση του λόγου των εντάσεων από την απόλυτη θερμοκρασία του δείγματος. Λύνοντας αυτή την εξίσωση ως προς T και έχοντας ήδη μετρήσει τις εντάσεις στις περιοχές Stokes και anti-Stokes, είναι δυνατή μια πρώτη εκτίμηση για τη θερμοκρασία του πειράματος σε Kelvin (K). Σημειώνεται ότι σε υψηλές θερμοκρασίες οι εντάσεις των κορυφών στις περιοχές Stokes και anti-Stokes εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές, πράγμα το οποίο δε συμβαίνει για παράδειγμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η εκτίμηση της θερμοκρασίας με αυτό τον τρόπο παρέχει μια τιμή, η οποία τις περισσότερες φορές είναι πολύ κοντά στην τιμή που μετράται από ταυτόχρονη χρήση θερμοστοιχείων κατά τη λήψη των φασμάτων Raman (διαφέρουν κατά 10-20°C συνήθως).

Εναλλακτικά, μπορεί να εκτιμηθεί η θερμοκρασία και ως εξής: Η θερμική ενέργεια ανά μονάδα χρόνου (ισχύς), η οποία απαιτείται για τη δημιουργία της υγρής σταγόνας μπορεί να προσδιοριστεί από τη συνολική ακτινοβολούσα ισχύ, Q, του σφαιρικού δείγματος γνωστής διαμέτρου, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Stefan - Boltzmann:

$$Q = A \epsilon K_B T^4, \quad (5.3)$$

όπου A είναι το εμβαδόν της επιφάνειας σε cm^2 , K_B είναι η σταθερά Stefan – Boltzmann, $5.67 \times 10^{-12} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-4}$, ϵ είναι ο συνολικός συντελεστής εκπομπής του δείγματος δεδομένης γεωμετρίας και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε K . Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί η δεύτερη εξίσωση, πρέπει να εκτιμηθεί αρχικά το ποσό της ισχύος που απορροφά το δείγμα. Το ποσό αυτό όμως, δε μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] G. N. Papatheodorou (1979) in: “*Proceedings of 10th Materials Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapor and Gases*”, Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., 561, 647.
- [2] Λ. Ναλμπαντιάν (1989) *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [3] D. P. Strommen and K. Nakamoto (1984) “*Laboratory Raman Spectroscopy*”, John Wiley & Sons, New York.
- [4] Γ. Βογιατζής (1992) *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [5] Σ. Καλογριανίτης και Θ. Μιχόπουλος (1992) *Διπλωματική Εργασία*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [6] Ε. Παυλάτου (1994) *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

- [7] “CCD Acquisition Manual”, Jobin Yvon, (1993).
- [8] Β. Δρακόπουλος (2000) *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [9] <http://www.omega.com/literature/transactions/volume1/theoretical2.html>
- [10] Σ. Τραχανάς, (1981) «*Κβαντομηχανική, Τόμοι I και II*», Σύγχρονες επιστήμες, Αθήνα.
- [11] D. Halliday and R. Resnick, (1976) «*Σύγχρονη Φυσική, Τόμοι III*», Γ. Πνευματικός.
- [12] Y. Iida, M. Furukawa and H. Morikawa, *Applied Spectroscopy*, **51**, (1997), 1426.
- [13] G. J. Exarhos and J. W. Schaaf, *J. Appl. Phys.*, **69**, (1991), 2543.
- [14] H. Fujimori, M. Kakihana, K. Ioku, S. Goto and M. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, (2001), 937.
- [15] J. K. R. Weber, C. D. Anderson, S. Krishnan and P. C. Nordine, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, (1995), 577.
- [16] J. R. Olive, W. H. Hofmaeister, R. J. Bayuzick, G. Carro, J. P. McHugh, R. H. Hopkins, M. Vlasse, J. K. R. Weber, P. C. Nordine and M. McElfresh, *J. Mat. Res.*, **9**, (1994), 1.
- [17] C. S. Ray and D. E. Ray, *National SAMPE Tech. Conf. Series*, **15**, (1983), 135.
- [18] J. K. R. Weber, D. R. Merkley, C. D. Anderson, P. C. Nordine, C. S. Ray and D. E. Day., *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, (1993), 2139.
- [19] A. B. Biswas, J. K. R. Weber and P. C. Nordine, *J. Mat. Res.*, **10**, (1995), 1823.
- [20] J. K. R. Weber, D. S. Hampton, D. R. Merkley, C. A. Ray, M.M. Zatarski and P. C. Nordine, *Rev. Scient. Instrum.*, **65**, (1994), 456.
- [21] W. M. Kriven, M. H. Jivali, D. Zhu, J. K. R. Weber, B. Cho, J. J. Felten and P. C. Nordine, “*Synthesis and Microstructure of Mullite Fibers Grown from Deeply Undercooled Melts*”, Ceramic Microstructures 1996, Eds. A. P. Tomsia and A. Glaesser, Plenum (1996).

- [22] J. K. R. Weber, B. Cho, J. J. Felten and P. C. Nordine, αδημοσίευτη εργασία.
- [23] P. H. Poole, T. Grande, C. A. Angell and P. F. McMillan, *Science* **275**, (1997), 322.
- [24] J. Magill, F. Capone, R. Beukers and R. W. Ohse, *Proc. 10th European Conference on Thermophysical Properties*, Rome, 22-25 Sep., (1986), 571.
- [25] J. K. R. Weber, S. Krishnan and P. C. Nordine, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, (1995), 3067.
- [26] S. Krishnan, J. K. R. Weber, R. A. Schiffman, P. C. Nordine and R. A. Reed, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, (1991), 881.
- [27] J. P. Coutures, J. C. Rifflet, D. Billard and P. Coutures, *Proc. 6th European Symposium on Materials Science under Microgravity Conditions*, Bordeaux, France, **ESA-256**, (1987), 427.
- [28] J. P. Coutures, D. Massiot, C. Bessada, P. Echegut, J. C. Rifflet and F. Taulelle, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **310 II**, (1990), 1041.
- [29] S. Ansell, S. Krishnan, J. K. R. Weber, J. J. Felten, P. C. Nordine, M. A. Beno, D. L. Price and M-L Saboungi, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, (1997), 464.
- [30] X. Launay, N. Gautier, D. Ruffier, C. Landron, J. P. Coutures and D. Bazin, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **324**, (1997), 527.
- [31] C. C. Herrick and R. G. Behrens, *J. Cryst. Growth*, **51**, (1981), 183.
- [32] L. S. Nelson, N. L. Richardson, K. Keil and S. R. Skaggs, *High Temp. Sci.*, **5**, (1973), 138.
- [33] MELLES GRIOT, “CO₂ lasers & optics report”.
- [34] Jeff Hecht, “The laser guidebook”, (1986).
- [35] David L. Andrews, “Lasers in Chemistry”, Springer-Verlag Berlin – Heidelberg, (1986).
- [36] WILLIAMSON Corporation, “Fiber Optic, Dual Wavelength Temperature Sensors”.
- [37] J. K. R. Weber, S. Krishnan and P. C. Nordine, *JOM*, (1991), 8.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ZnCl_2 , ZnBr_2 ΚΑΙ $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$ ΣΤΗΝ ΥΑΛΩΔΗ, ΥΠΕΡΨΥΚΤΗ, ΥΓΡΗ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

6.1. Τα συστήματα ZnCl_2 και ZnBr_2

Για παραπάνω από 50 χρόνια οι ύαλοι και τα τήγματα των αλογονιδίων του ψευδαργύρου ZnCl_2 και ZnBr_2 και ειδικότερα το χλωρίδιο αποτελούν το αντικείμενο πολλών πειραματικών και θεωρητικών μελετών. Ο κύριος στόχος αυτών των μελετών ήταν η κατανόηση της δομής του τήγματος, η συσχέτιση με το γυαλί και η δυναμική που εμπλέκεται. Η σημερινή γνώση βασίζεται σε μια σειρά από φυσικοχημικές μελέτες, οι οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια.

6.1.1. Θερμοδυναμικές ιδιότητες και Φαινόμενα μεταφοράς

Κάποιες από αυτές τις ιδιότητες, όπως κανονικές θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού, σημεία τήξης, ενθαλπίες τήξης και εξάτμισης, θερμοχωρητικότητες, ιξώδη, πυκνότητες και ηλεκτρικές αγωγιμότητες, έχουν αξιολογηθεί και ερμηνευτεί σε ικανοποιητικό βαθμό [1]. Μετρήσεις από τους Cubiccioty [2], Bockris [3], Bloom [4], Susic [5], Cleaver [6] και των συνεργατών τους χαρακτηρίζονται από την υψηλή καθαρότητα των

υλικών που χρησιμοποιήθηκαν και την ακρίβεια των πειραματικών αποτελεσμάτων. Ο καθαρισμός και η διαχείριση των εξαιρετικά υγροσκοπικών αλογονιδίων του ψευδαργύρου παίζουν σημαντικό ρόλο στις τελικές πειραματικές τιμές. Σαν συνέπεια των μελετών αυτών προέκυψε το συμπέρασμα ότι ο ZnCl_2 και ο ZnBr_2 συμπεριφέρονται διαφορετικά σχετικά με άλλα δισθενή άλατα των αλογονιδίων των μετάλλων. Τα μερικώς ιονισμένα υγρά με δομή δικτύου φαίνεται να σχηματίζουν γυαλιά κατά την ψύξη τους από το τήγμα. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε υψηλότερες τιμές ιξώδους και ιονισμού. Μετρήσεις της ενθαλπίας μίξης των δυαδικών συστημάτων $\text{ZnX}_2\text{-AX}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Cs}$) έδειξαν υψηλή και θετική τάση των μερικών ενθαλπιών διάλυσης των AX σε ZnX_2 , οι οποίες σχετίζονται με ρήξη του δικτύου ZnX_2 [7].

6.1.2. Δομικές ιδιότητες

Πλήθος φασματοσκοπικών τεχνικών έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό ιδιοτήτων σχετικών με τη δομή του γυαλιού και του τήγματος:

6.1.2.1. Δονήσεις

Οι δονήσεις έχουν μελετηθεί με φασματοσκοπία Raman (κυρίως) και IR. Το πρώτο φάσμα Raman του τήγματος ZnCl_2 και ZnBr_2 που αναφέρθηκε βρίσκεται στην αναφορά [8]. Φάσματα Raman μετρήθηκαν αργότερα από τους Bues [9], Young και τους συνεργάτες του [10], Wilmschurst [11], Moyer, και τους συνεργάτες του [12] και Ellis [13] και μετά την είσοδο των lasers σαν πηγές διέγερσης τα τήγματα και τα γυαλιά των ZnCl_2 και ZnBr_2 έγιναν το θέμα διαφόρων μελετών Raman [14-22]. Οι μελέτες υπέρυθρης απορρόφησης είναι σχετικά περιορισμένες [14, 23]. Όλες αυτές οι μελέτες δε μπορεί να θεωρηθεί ότι παρέχουν αδιαμφισβήτητη περιγραφή της δομής του τήγματος του ZnX_2 και των αλλαγών που συμβαίνουν κατά τη θέρμανση του γυαλιού. Τα φάσματα Raman δείχνουν πράγματι ότι

σταθερές και με μεγάλο χρόνο ζωής τετραεδρικές μονάδες υπάρχουν στο υγρό και στο γυαλί έως και πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Η παρουσία στα φάσματα Raman και άλλων δονήσεων εκτός από αυτές που αναμένονται με βάση την οιονεί- T_d συμμετρία των $ZnCl_{4/2}$ τετραεδρικών μονάδων, έχουν αποδοθεί είτε σε πολυπυρηνικά $(ZnCl_2)_n$ τμήματα (fragments) [11] διαφόρων μεγεθών n , είτε σε διαφορετικά χημικά είδη [14, 20, 21], είτε σε διαχωρισμό εγκάρσιων και διαμήκων οπτικών τρόπων ορισμένων δονήσεων (transversal optical – longitudinal optical (TO-LO) splitting) [16, 18], όπως για παράδειγμα τις ν_3 και ν_4 δονήσεις των τετραέδρων.

6.1.2.2. Μετρήσεις ηλεκτρονιακής απορρόφησης (Ligand field environments)

Μετρήσεις ηλεκτρονιακής απορρόφησης των μεταβάσεων $d \leftarrow d$ των κέντρων Ni^{2+} και Co^{2+} στο τήγμα του $ZnCl_2$ έδειξαν ότι η προτιμώμενη γεωμετρία του μεταλλικού ιόντος στο φιλοξενούμενο «πλέγμα του υγρού» είναι τετραεδρική [24, 25]. Κοντά στο σημείο τήξης βρέθηκαν δύο τύποι τετραεδρικών κέντρων, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζονται και άλλες γεωμετρίες συναρμογής [24].

6.1.2.3. Παράγοντες δομής

Τεχνικές περίθλασης νετρονίων [26-32], περίθλασης ακτινών-X [33-36] και EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) [237,38] έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διεξαγωγή πειραμάτων προκειμένου να διαλευκανθεί η δομή του $ZnCl_2$. Έχει επίσης αναφερθεί μια μελέτη περίθλασης νετρονίων του $ZnBr_2$ [28]. Η γενικά αποδεκτή αναπαράσταση της δομής του μη κρυσταλλικού $ZnCl_2$ στηρίζεται σε μια σαφώς καθορισμένη τετραεδρική τοπική δομή στην οποία τα ανιόντα χλωρίου περιβάλλουν τα κατιόντα ψευδαργύρου. Τα τετράεδρα φαίνονται να είναι ως επί το πλείστον μη παραμορφωμένα, όπως αποδεικνύεται από τη σχετικά αμελητέα απόκλιση του λόγου r_{--}/r_{+-} από την αντίστοιχη ιδανική τετραεδρική

γεωμετρία, δηλ. 1.63. Ασυμφωνία παρουσιάζεται ανάμεσα στις αναφερόμενες τιμές του αριθμού συναρμογής Zn–Cl στο σημείο τήξης, η οποία είναι $n_{Zn-Cl}=4.3$ σε απόσταση $r_{Zn-Cl}=2.29$ Å στην αναφορά [26], ενώ $n_{Zn-Cl}=3.93$ στην ίδια απόσταση r_{Zn-Cl} στην αναφορά [28]. Η αύξηση της θερμοκρασίας περίπου κατά 300 °C πάνω από το σημείο τήξης οδηγεί σε αναγωγή του n_{Zn-Cl} από 3.93 ± 0.06 σε 3.67 ± 0.07 για $r_{Zn-Cl}=2.31$ Å [28]. Η «προ-κορυφή» (prepeak ή FSDP) για $Q \approx 1$ Å⁻¹ στο συνολικό παράγοντα δομής έχει θεωρηθεί σαν ενδεικτικό της ενδιάμεσης κλίμακας τάξης των ιόντων του ψευδαργύρου [28]. Τα δεδομένα για την υαλώδη και την υγρή κατάσταση έδωσαν μη ρεαλιστικές υψηλές τιμές του αριθμού συναρμογής n_{Zn-Cl} , 5.22 και 5.07, αντίστοιχα. Μια επανεξέταση [39] των μερικών παραγόντων δομής στην αναφορά [26] απέδειξε την απουσία της FSDP στο μερικό παράγοντα δομής Zn–Zn και τη διαφοροποίηση του ZnCl₂ από τα υπόλοιπα τετραεδρικά γυαλιά (GeO₂, SiO₂) κυρίως στον μερικό παράγοντα δομής κατιόντος-κατιόντος.

6.1.3. Πολυμορφισμός στη στερεά κατάσταση

Έως το 1978 ήταν γενικά αποδεκτό ότι ο ZnCl₂ υπήρχε σε τουλάχιστον τέσσερις αλλοτροπικές κρυσταλλικές δομές [14, 40, 41]. Αποδείχθηκε από τους Brynestad και Yakel [42, 43] ότι προσεκτική παρασκευή του άνυδρου ZnCl₂ οδηγεί σε σχηματισμό μόνο μιας κρυσταλλικής δομής, την ορθορομβική μορφή (δ-ZnCl₂), ενώ οι προηγούμενα αναφερθείσες αλλοτροπικές μορφές (γνωστές ως α-, β- και γ- ZnCl₂ μορφές) σχηματίζονταν από μερικά ενυδατωμένο ZnCl₂. Η δ-ZnCl₂ δομή προσεγγίζει μια εξαγωνική ακολουθία στρωμάτων ιόντων χλωρίου, στενά συνδεδεμένων, όπου τα ιόντα ψευδαργύρου καταλαμβάνουν τετραεδρικές τρύπες. Σχηματική περιγραφή αυτής της δομής δίνεται στο Σχήμα 6.1.A

Σχήμα 6.1. Δομικά μοντέλα προτεινόμενα για κρυσταλλικό, υαλώδες και υγρό ZnX_2 . Οι σκουρόχρωμες και ανοιχτόχρωμες μπάλες αντιστοιχούν σε άτομα ψευδαργύρου και αλογόνου αντίστοιχα. A: Η «ανοικτή» δομή των συνδεδεμένων σε κορυφές τετραέδρων των κρυστάλλων $\delta\text{-ZnCl}_2$ [43], B: Τα τετράεδρα των «συσσωματωμάτων» (“clusters”) συνδεδεμένα σε κορυφές

στους κρυστάλλους ZnBr_2 [49], C: «Αλυσίδες» από τετράεδρα συνδεδεμένα σε ακμές όπως στους $\alpha\text{-BeCl}_2$ κρυστάλλους [50], D, E: Τριγωνική ουδέτερη ακραία μονάδα συνδεδεμένη στο δίκτυο με κορυφές (D) ή με ακμή (E), F: Αρνητικά φορτισμένη ακραία μονάδα ενωμένη με το δίκτυο είτε με κορυφές, είτε με ακμή; G: Θετικά φορτισμένη ακραία μονάδα συνδεδεμένη με το δίκτυο είτε με κορυφές, είτε με ακμή; H: Τμήμα του δικτύου αποτελούμενο από μίγμα τετραέδρων συνδεδεμένων σε ακμές και κορυφές, I, J: Το $[\text{Zn}_4\text{X}_{6/2}\text{X}_{4/2}]$ συσσωμάτωμα (cluster) με γεφυρωτικά κατά κορυφές τετράεδρα (I) ή με γεφυρωτικά κατά ακμή/κορυφές τετράεδρα (J).

Παρά την απόδειξη που δόθηκε στις αναφορές [42] και [43] για την ύπαρξη μόνο μίας αλλοτροπικής δομής του ZnCl_2 , αποτέλεσμα επίσης σύμφωνο με το εγχειρίδιο του Wells [44], πολλοί συγγραφείς αμελούν αυτό το στοιχείο και μπερδεύουν τις α -, β - και γ - μορφές του ένυδρου ZnCl_2 με τις αλλοτροπικές μορφές του άνυδρου ZnCl_2 [22, 45, 46]. Μελέτες Raman και ακτινών-X σε υψηλές πιέσεις δείχνουν την ύπαρξη μιας δευτέρης φάσης ZnCl_2 , η οποία έχει δομή του τύπου CdCl_2 , δομή τύπου δικτύου με αριθμό συναρμογής για τα κατιόντα του ψευδαργύρου έξι [22, 46]

Μελέτες περίθλασης ακτινών X του άνυδρου ZnBr_2 έδειξαν τετραγωνική δομή [47, 48]. Το βασικό χαρακτηριστικό της δομής είναι ο σχηματισμός μιας «υπέρ-τετραεδρικής μονάδας» ($\text{Zn}_4\text{Br}_6\text{Br}_{4/2}$), η οποία έχει ως αποτέλεσμα ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Κάθε ιόν ψευδαργύρου είναι τετραεδρικά συνδεδεμένο με τέσσερα ιόντα Br και τα τετράεδρα ZnBr_4 είναι συνδεδεμένα με κορυφές (Σχήμα 6.1.B). Η δομή είναι παρόμοια με αυτή του $\beta\text{-BeCl}_2$ [49], αλλά η αλυσίδα του ισόμορφου $\alpha\text{-BeCl}_2$, με τετράεδρα γεφυρωμένα με ακμές, [50] [Σχήμα 6.1.C] δε σχηματίζεται ούτε από το ZnBr_2 , ούτε από το ZnCl_2 .

6.1.4. Προσομοιώσεις με ηλεκτρονικό υπολογιστή

Ένας μεγάλος αριθμός από δεδομένα προσομοιώσεων είναι διαθέσιμα για το γυαλί και το τήγμα του ZnCl_2 , όπου περιλαμβάνονται εργασίες με μοριακή δυναμική (MD) [51-59], στιγμιαία ανάλυση των κανονικών τρόπων (instantaneous normal mode analyses (INM)) [58, 59], Monte Carlo (MC) [60] και αντίστροφος Monte Carlo (reverse Monte Carlo (RMC)) [60-62]. Η απουσία ενός ρεαλιστικού ενδοατομικού δυναμικού για το ZnCl_2 παραμένει ακόμα μια πρόκληση. Ο Madden και οι συνεργάτες του σε μια σειρά δημοσιεύσεων [54, 56-59, 63] έδειξαν το σημαντικό ρόλο των φαινομένων πόλωσης ενσωματώντας τα σε ένα τρόπο δόνησης ενός ιόντος, το οποίο αναπαριστά τουλάχιστον σε ποιοτική βάση την αναπαραγωγή των φασμάτων περίθλασης και σκέδασης Raman και τη μετάβαση φάσης από επιβολή πίεσης του $\delta\text{-ZnCl}_2$ κρυστάλλου [63].

6.1.5. Δυναμικές ιδιότητες

Δυναμικές ή ιδιότητες αποκατάστασης των αλογονιδίων του ψευδαργύρου έχουν συνεισφέρει στην κατανόηση των θεμάτων σχετικών με τη δομή της υαλώδους και της υγρής κατάστασης. Αρχικά, μελέτες σχετικά με τη δυναμική για το τήγμα του ZnCl_2 πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια υπερήχων (ultrasonics) [64], αποκατάστασης του όγκου [65] και με μετρήσεις ιξώδους [5]. Τα δεδομένα υπερήχων υποστηρίζουν την ύπαρξη συμπλόκων μεγάλων ιόντων και την απουσία χαρακτήρα δικτύου ακόμα και κοντά στο σημείο τήξης [64]. Το ποσό της υγρασίας ($\sim 3 \text{ mol}\%$) στον ZnCl_2 είναι πιθανότατα ο κύριος λόγος για τα λανθασμένα αποτελέσματα της μελέτης αυτής [64], οδηγώντας σε ανακριβή αποτελέσματα σχετικά με την παρουσία δικτύου ακόμα και κοντά στο σημείο τήξης. Οι δυναμικές ιδιότητες του ZnCl_2 σε υπερηχητικές συχνότητες έχουν επανειλημμένα εξεταστεί με φασματοσκοπία Brillouin [66-71]. Ο Soltwisch και οι συνεργάτες του [67] ήταν οι πρώτοι που εφάρμοσαν το γενικό υδροδυναμικό φορμαλισμό προκειμένου να λάβουν γρήγορους και

αργούς χρόνους αποκατάστασης. Παρόμοιες αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν πρόσφατα σε διαμήκη και εγκάρσια δεδομένα φασματοσκοπίας Brillouin [69]. Μια μελέτη σκέδασης με αποπολωμένο φως [72] για το υγρό ZnCl_2 έχει πραγματοποιηθεί προκειμένου να ελεγχθούν κρίσιμες προβλέψεις θεωριών μετάβασης υγρού-γυαλιού (θεωρία σύζευξης των τρόπων - mode coupling theory). Η δυναμική της πυκνότητας και των διακυμάνσεων επαναπροσανατολισμού σε μακροσκοπικούς χρόνους (κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης) έχουν επανειλημμένα μελετηθεί με φασματοσκοπία photon correlation για τα υπέρψυκτα ZnCl_2 , ZnBr_2 και το συμμετρικό τους μίγμα [71]. Η μελέτη έδειξε ότι ο ZnCl_2 είναι ένα ενδιάμεσο υγρό (σε ότι αφορά την ταξινόμηση με βάση τον ισχυρό-εύθραυστο χαρακτήρα) με δείκτη ευθραυστότητας συγκρίσιμο με αυτό του B_2O_3 , ενώ ο ZnBr_2 είναι πιο εύθραυστος. Παρά το ότι το μίγμα είναι συμμετρικό, παρουσιάζει μια δυναμική ασυμμετρία, εμφανίζοντας παρόμοια δυναμική με το ZnBr_2 . Τελικά, μια μελέτη σκέδασης Brillouin [73] για τα συστήματα $x\text{ZnCl}_2 - (1-x)\text{ZnBr}_2$ ($x=0, 25, 50, 75, 100 \text{ mol}\%$) σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό εύρος ($20\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$) έδειξε μια γραμμική εξάρτηση της ταχύτητας του ήχου σαν συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος. Αυτό φανερώνει ότι τα μίγματα είναι μη ομοιόμορφα αναμεμιγμένα στην κλίμακα του πειράματος Brillouin, δηλ. της τάξης του ορατού φωτός και καμία δυναμική ασυμμετρία δεν είναι εμφανής σε αυτή την περίπτωση.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια λεπτομερής θερμοκρασιακή μελέτη των ZnCl_2 και ZnBr_2 στην κρυσταλλική, υαλώδη, υπέρψυκτη και υγρή κατάσταση. Ο στόχος είναι να αποσαφηνιστεί η μικροσκοπική προέλευση των δομικών αλλαγών που επιφέρει η θερμοκρασία. Οι δομικές αλλαγές είναι πραγματικά σημαντικές και μπορούν να θεωρηθούν υπεύθυνες για την ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση των δομικών χρόνων αποκατάστασης και του ιξώδους που παρατηρείται με διάφορες πειραματικές τεχνικές καθώς προσεγγίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Τα φάσματα Raman σε διάφορες θερμοκρασίες για τα κρυσταλλικά υλικά, έχοντας παραχθεί με διαφορετικούς τρόπους (ανακρυστάλλωση

γυαλιού/τήγματος, μεταφορά ατμών), έχουν επίσης αναλυθεί. Η σύγκριση ανάμεσα στα φάσματα Raman του γυαλιού και του κρυστάλλου αποδείχθηκε χρήσιμη στον προσδιορισμό σημαντικών δομικών χαρακτηριστικών του γυαλιού. Αναλύονται επίσης στη συνέχεια οι χαμηλής ενέργειας διεγέρσεις (κορυφή Boson, ημι-ελαστική κορυφή (QE)) παρούσες πάντα σε ένα φάσμα Raman χαμηλών συχνοτήτων ενός μη κρυσταλλικού στερεού και υγρού.

6.2. Τα φάσματα των πολυκρυσταλλικών στερεών

Τα πολυκρυσταλλικά ZnCl_2 και ZnBr_2 μπορούν να παρασκευαστούν με τρεις διαφορετικές μεθόδους. Πρώτον με θέρμανση των γυαλιών ZnX_2 σε θερμοκρασίες πάνω από το T_g , δεύτερον με αργή ψύξη του υπέρψυκτου υγρού και τρίτον με εξάχνωση από τα αντίστοιχα στερεά. Για κάθε ένωση, ZnCl_2 και ZnBr_2 , τα φάσματα του κρυσταλλωμένου γυαλιού και του στερεού από εξάχνωση βρέθηκαν να είναι ίδια και αντιστοιχούν στο $\delta\text{-ZnCl}_2$ κρύσταλλο και στην υπερ-τετραεδρική δομή (super-tetrahedral "cluster") του ZnBr_2 , αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 6.2. φαίνονται τα φάσματα των δύο πολυκρυσταλλικών στερεών από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι μερικούς βαθμούς κάτω από το σημείο τήξης. Τα φάσματα θερμοκρασίας δωματίου βρέθηκαν να είναι ίδια με αυτά που έχουν παρθεί πρόσφατα σε θερμοκρασία δωματίου για τη μορφή $\delta\text{-ZnCl}_2$ [18, 22, 45, 46] και της υπερδομής του ZnBr_2 [48]. Οι μετρήσεις με τη θερμοκρασία ξεκινώντας από τη θερμοκρασία υγρού αζώτου LN_2 έως και το σημείο τήξης έδειξαν ότι τα φάσματα των ZnCl_2 και ZnBr_2 (Σχήμα 6.2. και Πίνακας 6.1.) δεν αλλάζουν σημαντικά. Μόνο μικρές διευρύνσεις στις κορυφές και ελαφρές μετατοπίσεις συχνότητας παρατηρούνται. Μερικές αλλαγές στις σχετικές εντάσεις παρατηρούνται σε χαμηλές συχνότητες λόγω των ιδιοτήτων πόλωσης των πολυκρυσταλλικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν. Η θερμική μεταχείριση των στερεών, αφήνοντας τα κατά τη διάρκεια μιας νύκτας σε διάφορες θερμοκρασίες από 100°C έως και

θερμοκρασίες κοντά στο σημείο τήξης δεν έδειξε φασματικές αλλαγές. Επιπλέον, φάσματα ελήφθησαν μετά από αργή ή γρήγορη ψύξη των κρυστάλλων και είναι πανομοιότυπα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2.. Γενικά παρατηρήθηκε ότι κρατώντας τα δείγματα σε σφραγισμένες γυάλινες αμπούλες, εξασφαλίζοντας την απουσία υγρασίας, λαμβάνεται μόνο ένα Raman φάσμα για κάθε υλικό ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία, τη θερμική κατεργασία και τη μέθοδο παρασκευής του κρυστάλλου (π.χ. μέσω αέριας μεταφοράς ή κρυστάλλωση γυαλιού/υγρού)

Σχήμα 6.2.: Αντιπροσωπευτικά Stokes-side φάσματα Raman του κρυσταλλικού ZnCl_2 (a) και ZnBr_2 (b) σε διάφορες θερμοκρασίες. Φασματικές συνθήκες: scan rate = $0.1 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$, time constant = 0.3, spectral slit width = 1 cm^{-1} , laser line: 488 nm

Συμβολισμοί Πίνακα 6.1.: s=strong, m=medium, v=very, w=weak, sh=shoulder, br=broad, p=polarized, dp=depolarized

^a Στην αναφορά [48] οι κορυφές αποδίδονται σε τρία groups που συμβολίζονται ως A, B και C.

^b Οι αποδόσεις βασίζονται σε ημιεμπειρικούς M.O. υπολογισμούς για το ελεύθερο μόριο (“cluster”) M_4X_{10} [76].

^c Παρατηρούνται με μεγάλη ενίσχυση του σήματος και αποδίδονται σε αρμονικές/συνδιασμούς κορυφών (overtone/combination bands).

Στο Σχήμα 6.3. παρουσιάζονται τα φάσματα θερμοκρασίας δωματίου του $ZnCl_2 \cdot xH_2O$, το οποίο αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως γ - $ZnCl_2$. Όταν αυτό το δείγμα θερμαίνεται σε ένα μακρύ σφραγισμένο γυάλινο σωλήνα, λαμβάνει χώρα εξάτμιση του νερού (η οποία είναι και οπτικά εμφανής αφού σχηματίζονται σταγονίδια νερού στο μέρος του σωλήνα που βρίσκεται έξω από το φούρνο) και πάνω από τους 50 °C το φάσμα Raman αλλάζει εντελώς (Σχήμα 6.3.) δίνοντας το φάσμα του $ZnCl_2 \cdot yH_2O$ ($y < x$) αναφερόμενο στη βιβλιογραφία σαν α - ή β - $ZnCl_2$. Περαιτέρω θέρμανση του δείγματος οδηγεί σε επιπλέον εξάτμιση του νερού και τελικά στους 200 °C εμφανίζεται το φάσμα του δ - $ZnCl_2$. Η διαδικασία είναι μερικώς αντιστρέψιμη μόνο αν δεν αφαιρεθεί το νερό από το σωλήνα. Επιπλέον, εάν το νερό αφαιρεθεί, τα φάσματα του δ - $ZnCl_2$ δεν αλλάζουν με το χρόνο και/ή με τη θερμοκρασία. Αυτές οι παρατηρήσεις επιβεβαιώνουν επιπλέον την άποψη ότι υπάρχει μόνο μια κρυσταλλική φάση για τα άνυδρα $ZnCl_2$ (και $ZnBr_2$), όπως φαίνεται και στα φάσματα (Σχήμα 6.2.) Έτσι είναι φανερό ότι συσχετισμοί (όπως αυτοί στις αναφορές [14] και [22]) που αφορούν τα ένυδρα υλικά πρέπει να αναθεωρηθούν αφού δεν είναι ρεαλιστικοί.

Η κρυσταλλική συμμετρία ομάδας του άνυδρου δ - $ZnCl_2$ και $ZnBr_2$ είναι $R\bar{3}m2_1$ [43] και $I4_1/acd$ [47], αντίστοιχα. Ανάλυση έδωσε τις ακόλουθες αναπαραστάσεις:

$$\Gamma_{(ZnCl_2)}^{vibr} = 8A_1(R, IR) + 9A_2(R) + 8B_1(R, IR) + 8B_2(R, IR)$$

$$\Gamma_{(ZnBr_2)}^{vibr} = 10A_{1g}(R) + 11A_{2g}(ia) + 11B_{1g}(R) + 10B_{2g}(R) + 15E_g(R) +$$

$$10A_{1u}(ia) + 10A_{2u}(IR) + 11B_{1u}(ia) + 11B_{2u}(ia) + 14E_u(IR).$$

Σχήμα 6.3. Stokes-side φάσματα Raman του πολυκρυσταλλικού $ZnCl_2$ με διάφορα ποσοστά υγρασίας. Το πάνω φάσμα αφορά το καθαρό, ελεύθερο υγρασίας δ- $ZnCl_2$. Η επίδραση της υγρασίας στη δομή του $ZnCl_2$ φαίνεται στο μεσαίο και

στο κάτω φάσμα για δύο διαφορετικά ποσοστά υγρασίας x, y όπου $x > y$.

Φασματικές συνθήκες όπως στο Σχήμα 6.2.

Ο αριθμός των παρατηρούμενων κορυφών Raman (R) είναι πολύ λιγότερος από τις αναμενόμενες (βλέπε Πίνακα 6.1. τιμές για τα φάσματα που λήφθηκαν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου LN_2). Λόγω ελλείψεως φασμάτων Raman σε διάφορες γεωμετρίες πόλωσης μόνο αβέβαιες σε κάποιο βαθμό αποδόσεις μπορούν να γίνουν (Πίνακας 6.1.). Και για τα δύο στερεά η ισχυρή έντασης κορυφή (ν_{T_d}) αποδίδεται σε δόνηση τάνυσης των γεφυρωμένων σε κορυφές τετραέδρων ($\text{ZnX}_{4/2}$). Επιπλέον, δεν υπάρχει πλήρης ισομορφισμός στις χαμηλές συχνότητες των φασμάτων των δύο κρυστάλλων. Ο λόγος $\nu_{T_d}(\text{ZnBr}_2) / \nu_{T_d}(\text{ZnCl}_2) \approx 0.72$ δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κλιμάκωση (scaling) των φασμάτων σε χαμηλές συχνότητες των δύο στερεών, γεγονός που εκφράζει ότι οι κρυσταλλικές δομές των δύο στερεών είναι διαφορετικές. Το ημίσειο εύρος στα μισά των μεγίστων (half widths at half maximum) των δονήσεων ν_{T_d} σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι $\sim 3.0 \text{ cm}^{-1}$ για το ZnBr_2 και $\sim 9.9 \text{ cm}^{-1}$ για το ZnCl_2 . Αυτή η διαφορά μπορεί να είναι μια ένδειξη ότι η δονητική ισχύς (vibrational amplitudes) των γεφυρωμένων σε γωνίες τετραέδρων στα “clusters” της δομής του ZnBr_2 είναι περιορισμένη σχετικά με αυτή του πιο «ανοικτού» δικτύου της δομής του ZnCl_2 . Αυτό μπορεί να υποδηλώνει μια ενδο-συσχέτιση των δονητικών τρόπων στο (υπερ-τετραεδρικό) “cluster”. Εναλλακτικά, φαίνεται ότι το τοπικό περιβάλλον γύρω από τις $\text{ZnCl}_{4/2}$ τετραεδρικές μονάδες δεν είναι ομοιόμορφο, όπως στην περίπτωση των $\text{ZnBr}_{4/2}$, οδηγώντας έτσι σε μια διεύρυνση της κορυφής ν_{T_d} του ZnCl_2 .

6.3. Δονήσεις των γυαλιών και των τηγμάτων

Τα φάσματα Raman των γυαλιών/τηγμάτων ZnCl_2 και ZnBr_2 μετρήθηκαν από τη θερμοκρασία δωματίου έως και τους $800\text{ }^\circ\text{C}$ με βήματα $\sim 30 - 50\text{ }^\circ\text{C}$. Διαφορετικοί θερμοκρασιακοί κύκλοι πραγματοποιήθηκαν αυξάνοντας ή χαμηλώνοντας τη θερμοκρασία πάνω ή κάτω από το σημείο τήξης και την περιοχή κρυστάλλωσης. Προσεκτική εξέταση έδειξε ότι δεν υπάρχουν φαινόμενα υστέρησης και ότι η θερμική ιστορία των δειγμάτων δεν επηρέασε τα φάσματα. Οι μετρούμενες συχνότητες για τα γυαλιά σε θερμοκρασία υγρού αζώτου LN_2 και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος καθώς και των τηγμάτων λίγους βαθμούς πάνω από το σημείο τήξης και στους $800\text{ }^\circ\text{C}$ δίνονται στον Πίνακα 6.1.. Διαφορετικοί ρυθμοί ψύξης για τη δημιουργία γυαλιών δεν έδειχναν διαφορές στα μετρούμενα φάσματα. Επιπλέον, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.4. υπάρχει μια σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας στα φάσματα. Στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων η σχετική ένταση της κορυφής (Σχήμα 6.4., αριθμοί στις παρενθέσεις) μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας και νέες κορυφές εμφανίζονται στα φάσματα. Σε πολύ χαμηλές συχνότητες στα φάσματα των γυαλιών φαίνεται η κορυφή Boson (σημειωμένη ως B στο Σχήμα 6.4.), η οποία για τα δύο υλικά παρατηρείται ακόμα και πάνω από το σημείο τήξης, γεγονός πιο έντονο για τον ZnCl_2 . Αυξανόμενης της θερμοκρασίας η συχνότητα της κορυφής Boson μειώνεται και η ένταση της κορυφής καλύπτεται από την αυξανόμενη ημι-ελαστική συνεισφορά (Rayleigh wing). Πρέπει να σημειωθεί ότι στα περισσότερα δημοσιευμένα φάσματα Raman στη βιβλιογραφία του ευρύτατα μελετημένου ZnCl_2 δεν έχει αποτυπωθεί η κορυφή Boson (στους $\sim 23\text{ cm}^{-1}$ στο γυαλί) και σε πολλές περιπτώσεις η κορυφή στους $\sim 70\text{ cm}^{-1}$ συχνά αναφέρεται σαν κορυφή Boson (δες την αναφορά [22]). Εξαίρεση αποτελούν εργασίες σε αρχικό στάδιο του εργαστηρίου μας [20, 21] και τα υψηλής ποιότητας φάσματα του Cacciola και των συνεργατών του [18] για τον ZnCl_2 , τα οποία έχουν μετρηθεί από τη θερμοκρασία δωματίου

μέχρι το σημείο τήξης χρησιμοποιώντας προσεκτικά καθαρισμένα υλικά. Αυτά τα φάσματα είναι σχεδόν ίδια με τα δικά μας (Κάτω μέρος του Σχήματος 6.4.a (20-350 °C)).

Σχήμα 6.4. Αντιπροσωπευτικά Stokes-side φάσματα Raman του ZnCl_2 (a) και του ZnBr_2 (b) στην υαλώδη, υγρή και υπέρψυκτη κατάσταση (s.l.) σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Οι χαμηλότερες και οι υψηλότερες καμπύλες

χαρακτηρίζουν τα αποπολωμένα (HV) και πολωμένα (VV) φάσματα, αντίστοιχα. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις δηλώνουν τη σχετική ένταση της κορυφής σχετικά με την ένταση αυτής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η οποία έχει την αυθαίρετη τιμή 100. Το ένθετο στο χαμηλότερο μέρος του (b) δείχνει μια μεγέθυνση των δονήσεων κάμψης του ZnBr_2 σε θερμοκρασία υγρού αζώτου LN_2 . Φασματικές συνθήκες: spectral slit width 1.5 cm^{-1} , λοιπές συνθήκες όπως στο Σχήμα 6.2.

Η αποτυχία σε άλλες εργασίες να ξεχωρίσουν την κορυφή Boson και να καταγράψουν φάσματα με χαμηλό υπόβαθρο σε χαμηλές συχνότητες οφείλεται στην περιορισμένη καθαρότητα των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση των φασμάτων των κρυστάλλων και των γυαλιών του ZnCl_2 και του ZnBr_2 . Για να γίνει αυτή η σύγκριση πιο διαφωτιστική παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.5. τα φάσματα θερμοκρασίας δωματίου των γυαλιών και των κρυστάλλων σε κλίμακες ανηγμένης συχνότητας (reduced frequency scales). Στο Σχήμα 6.5a παρουσιάζονται τα φάσματα ανηγμένης συχνότητας, όπου η συχνότητα του μεγίστου της κορυφής ν_{T_d} έχει αναχθεί στη μονάδα. Οι δύο βασικές παρατηρήσεις είναι: (i) Η φαρδύτερη κορυφή ν_{T_d} του ZnCl_2 συγκρινόμενη με την αντίστοιχη κορυφή του ZnBr_2 και (ii) η απουσία σύμπτωσης των συχνοτήτων σε χαμηλές συχνότητες, χαρακτηριστικών των συγκεκριμένων κρυσταλλικών πλεγμάτων των υλικών αυτών. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται και στα φάσματα θερμοκρασίας δωματίου για τα γυαλιά. Τελικά, στα ένθετα των Σχημάτων 6.5.(a) και 6.5.(b) έχει γίνει μια εναλλακτική αναγωγή, όπου έχει χρησιμοποιηθεί ο παράγοντας του απλού αρμονικού ταλαντωτή ανάλογος του $\sqrt{M_{Cl} / M_{Br}}$ για να αναχθεί ο άξονας των συχνοτήτων του ZnCl_2 , όπου M_{Cl} και M_{Br} οι μάζες των ατόμων χλωρίου και βρωμίου, αντίστοιχα.

Σχήμα 6.5. Stokes-side φάσματα Raman των πολυκρυσταλλικών (a) και γυαλιών (b) ZnCl_2 και ZnBr_2 θερμοκρασίας δωματίου σε κανονικοποιημένο άξονα συχνοτήτων ν/ν_{Td} . Τα ένθετα δείχνουν φάσματα Raman του κρυσταλλικού (a) και υαλώδους (b) ZnCl_2 και ZnBr_2 , όπου ο άξονας των συχνοτήτων του ZnCl_2 έχει αναχθεί με τον παράγοντα του αρμονικού ταλαντωτή $\sqrt{M_{\text{Cl}}/M_{\text{Br}}}$.

Η σημαντική διαφορά ανάμεσα στο γυαλί και στον κρύσταλλο είναι η σύμπτωση των κυρίων κορυφών ν_{Td} στην περίπτωση των γυαλιών και η προφανής μη σύμπτωση στην περίπτωση των κρυστάλλων. Αυτή η προσέγγιση ενισχύει ότι έχει αναφερθεί ήδη σχετικά με τα τοπικά περιβάλλοντα γύρω από τις τετραεδρικές μονάδες στην κρυσταλλική και την υαλώδη φάση. Ειδικότερα, το πέρασμα από την κρυσταλλική στη υαλώδη κατάσταση για το $ZnBr_2$ χαλαρώνει τους περιορισμούς που επιβάλλονται από την υψηλή συμμετρία των υπερ-τετραεδρικών μονάδων του κρυστάλλου, επομένως ομογενοποιείται το τοπικό περιβάλλον γύρω από τις απλές “ $ZnBr_{4/2}$ ” τετραεδρικές μονάδες, το οποίο τελικά οδηγεί σε σύμπτωση των ν_{Td} συχνοτήτων.

6.3.1. Θερμοκρασιακή εξάρτηση των ανηγμένων ισοτροπικών φασμάτων

Οι εντάσεις Raman $I_{VV}(\nu)$ και $I_{HV}(\nu)$ σε γεωμετρίες πόλωσης VV και HV χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό των ισοτροπικών και ανισοτροπικών εντάσεων σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$I_{ISO}(\nu) = I_{VV}(\nu) - \frac{4}{3} I_{HV}(\nu) ; I_{ANISO}(\nu) = I_{HV}(\nu) \quad (3.15)$$

, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Η ανηγμένη ένταση Raman $R_\sigma(\nu)$ σχετίζεται με τη μετρούμενη/υπολογισμένη ένταση $I_\sigma(\nu)$ [74, 76] σύμφωνα με την εξίσωση:

$$R_\sigma(\nu) = I_\sigma(\nu) \nu (\nu - \nu_0)^{-4} [n(\nu, T) + 1]^{-1} \quad (3.17)$$

Όπου το σ αφορά τις ISO, ANISO και VV αναπαραστάσεις, ν_0 είναι η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας και $n(\nu, T) = [\exp(\hbar \nu / k_B T) - 1]^{-1}$ είναι ο θερμικός παράγοντας Bose για την Stokes περιοχή του φάσματος. Τα πλεονεκτήματα χρήσης των ανηγμένων, ISO και ANISO αναπαραστάσεων στην ανάλυση των φασμάτων έχουν αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο [74]. Η διόρθωση των φασμάτων με το θερμικό παράγοντα είναι σημαντική για

ποσοτικές μετρήσεις των σχετικών εντάσεων «ειδών» σε ισορροπία, τα οποία χαρακτηρίζονται από κορυφές Raman στην ενδιάμεση και χαμηλή περιοχή συχνοτήτων ($\nu < 500 \text{ cm}^{-1}$), όπως στην περίπτωση που εξετάζεται στο σημείο αυτό. Η χρήση των $R_\sigma(\nu)$ αναπαραστάσεων διώχνει τις επιδράσεις στη συχνότητα και την ένταση των κορυφών λόγω του θερμικού παράγοντα και επομένως είναι ξεκάθαρες οι αλλαγές που προκαλούνται από τη θερμοκρασία.

Σχήμα 6.6. Ανηγμένα ιστροπικά (R_{ISO}), ανισοτροπικά (R_{ANISO}) και πολωμένα (R_{VV}) Stokes-side χαμηλών-συχνοτήτων φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωματίου για το ZnCl_2 (a) και για το ZnBr_2 (b).

Στο Σχήμα 6.6. έχουν χρησιμοποιηθεί οι αναπαραστάσεις $R_\sigma(\nu)$ για να γίνουν ξεκάθαρα και να αναλυθούν τα χαρακτηριστικά πόλωσης κορυφών που εμφανίζονται για το ZnCl_2 και για το ZnBr_2 σε χαμηλές συχνότητες ($<150 \text{ cm}^{-1}$). Δύο αποπολωμένες και μια ασθενής πολωμένη κορυφή είναι παρούσες και στα δύο συστήματα. Αυξανομένης της θερμοκρασίας παρατηρείται μια γενική μείωση της έντασης και διεύρυνση των κορυφών, αλλά οι σχετικές εντάσεις των τριών κορυφών δεν αλλάζουν δραστικά. Επιπλέον, η πολωμένη κορυφή που φαίνεται στα ισοτροπικά φάσματα (συμβολίζεται ως ν_{4a} στους $\sim 128 \text{ cm}^{-1}$ για το ZnCl_2 και στους $\sim 99 \text{ cm}^{-1}$ για το ZnBr_2) ήταν παρούσα σε όλες τις θερμοκρασίες με αμελητέα μετατόπιση στη συχνότητα της. Η προέλευση των κορυφών αυτών σχετίζεται με το διαχωρισμό των δονήσεων κάμψης των τετραέδρων “ $\text{ZnX}_{4/2}$ ”, όπως θα συζητηθεί στη συνέχεια.

Στα Σχήματα 6.7. και 6.8. παρουσιάζεται μια επιλογή από ανηγμένα ισοτροπικά φάσματα, $R_{\text{iso}}(\nu)$, για το ZnCl_2 και το ZnBr_2 γυαλί/τήγμα, αντίστοιχα. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι εκτός από την ασθενή κορυφή ν_{4a} (βλέπε Σχήμα 6.6.), φαίνονται τρεις κύριες κορυφές, οι οποίες χαρακτηρίζουν και τις δύο ομάδες φασμάτων σε όλες τις θερμοκρασίες, των οποίων οι συχνότητες παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2. και συμβολίζονται ως ν_1^B , ν_1^E και ν_1^T . Στην υαλώδη κατάσταση και σε θερμοκρασίες κάτω από την κρυστάλλωση, οι σχετικές εντάσεις των τριών κορυφών αλλάζουν σταδιακά, ενώ το εύρος των κορυφών αυξάνονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Δραστικές αλλαγές στις σχετικές εντάσεις των κορυφών αρχίζουν να συμβαίνουν στο υπέρψυκτο υγρό και συνεχίζουν έως τους 800°C , τη μέγιστη πειραματικά θερμοκρασία. Όπως μπορεί να φανεί καλύτερα από τα προβαλλόμενα φάσματα στα ένθετα των Σχημάτων 6.7. και 6.8., σε υψηλές θερμοκρασίες η ένταση της κορυφής ν_1^B μειώνεται, ενώ οι εντάσεις των κορυφών ν_1^E και ν_1^T αυξάνονται. Η συμπεριφορά είναι πιο έκδηλη για το ZnBr_2 , όπου η ένταση της κορυφής ν_1^E υπερβαίνει την ένταση της ν_1^B σε

υψηλές θερμοκρασίες. Η συχνότητα της ν_1^B κορυφής για το ZnCl_2 και το ZnBr_2 είναι κοντά στη συχνότητα ν_{Td} του αντιστοίχου κρυστάλλου (Πίνακας 6.1.) και επομένως αποδίδεται σε τάνυση Zn-X των γεφυρωμένων σε κορυφές $\text{ZnX}_{4/2}$ τετραέδρων που συμμετέχουν στο «ανοικτό» ($\delta\text{-ZnCl}_2$) και/ή στο “cluster” τύπου δίκτυο (ZnBr_2 υπερ-τετράεδρα).

Σχήμα 6.7. Αντιπροσωπευτικά ανηγμένα ιστροπικά (R_{ISO}) φάσματα Raman του γαλιού, υπέρψυκτου και υγρού ZnCl_2 . Τα φάσματα παρουσιάζουν δραστικές αλλαγές κατά τη θέρμανση του γαλιού. Στο ένθετο παρουσιάζεται μια σύγκριση μεταξύ του υπέρψυκτου υγρού (300 °C) και του τήγματος σε υψηλή θερμοκρασία (800 °C).

Πίνακας 6.2. Συχνότητες δόνησης (cm^{-1}) μετάλλου-αλογονιδίου στα υαλοποιήσιμα MX_2 τήγματα

Description of structure / vibrational mode			BeCl_2 glass/melt	ZnCl_2 glass/melt	ZnBr_2 glass/melt
$[\text{MX}_4]^{2-}$	ν_{Td}	288 ^a (A=Cs)	275 ^b (A=Cs) 280 ^b (A=K)	170 ^b (A=Cs) 173 ^b (A=K)
$(\text{MX}_{4/2}) \text{M}$	ν_{1a}^{B}	(240) ^c	232	(140)
$(\text{M}_4\text{X}_6\text{X}_{4/2}) \text{M}$	ν_{1b}^{B}	274 ^d	(265)	152
$(\text{M}_2\text{X}_2\text{X}_{4/2}) \text{M}$	ν_1^{E}	328 ^d	300 {326} ^f	175 {165} ^f
$(\text{MXX}_{2/2}) \text{M}$	ν_1^{T}	[370-450] ^e	380 {385} ^f	280 {300} ^f
$(\text{MX}_{2/2}\text{X}_2) \text{M}^-$	$\nu_1^{\text{T}*}$		{355} ^f	{230} ^f
$(\text{M}_2\text{X}_{1/2}\text{X}_{1/2})^+ \text{M}$			{357} ^f	{259} ^f

a $\text{BeCl}_2 - \text{CsCl}$ τηγμένα μίγματα [75].

b Αδημοσίευτα δεδομένα για 20% $\text{ZnX}_2 - 80\% \text{AX}$ (X= Cl, Br).

c Οι αριθμοί σε παρενθέσεις δηλώνουν εκτιμώμενες συχνότητες.

d Καθαρό BeCl_2 [75].

e Υπολογισμένο για το Be-Cl_i σε τριγωνική συναρμογή [77].

f Υπολογισμένο [76].

όταν ο κρύσταλλος του ZnBr_2 τακεί το φάσμα κυριαρχείται από τις δονήσεις του “cluster” (ZnBr_2) τύπου ($\nu_{1b}^B \approx \nu_1^B \approx 150 \text{ cm}^{-1}$) και εν μέρη από το «ανοικτό» ($\delta\text{-ZnCl}_2$) τύπου ($\nu_{1a}^B \approx 138 \text{ cm}^{-1}$). Ομοίως, η τήξη του κρυστάλλου ZnCl_2 συνοδεύεται από δονήσεις και του «ανοικτού» τύπου δομής ($\nu_{1a}^B \approx \nu_1^B \approx 230 \text{ cm}^{-1}$) και του “cluster” τύπου δομής ($\nu_{1b}^B \approx 240 \text{ cm}^{-1}$).

Σχήμα 6.9. Προσαρμογή στα ανηγμένα ιστροπικά φάσματα Raman του υγρού ZnCl_2 στους 500 °C (a) και του υγρού ZnBr_2 στους 400 °C (b). Ανοικτοί κύκλοι: πειραματικά δεδομένα (μόνο 20 % των πειραματικών σημείων φαίνονται για μεγαλύτερη ευκρίνεια). Παχιά συμπαγής γραμμή: η συνολική προσαρμογή. Διακεκομμένη, εστιγμένη και λεπτή γραμμή: επιμέρους δονήσεις προσαρμοσμένες με συναρτήσεις τύπου Gauss.

Στο Σχήμα 6.10. φαίνεται η θερμοκρασιακή μεταβολή του λόγου των σχετικών εντάσεων I^E / I^B (όπου I^B αναπαριστά το άθροισμα των ολοκληρωμένων εντάσεων των κορυφών ν_{1a}^B και ν_{1b}^B) για το γυαλί και το τήγμα. Οι λόγοι των εντάσεων για το γυαλί από τη θερμοκρασία υγρού αζώτου LN_2 έως και το σημείο κρυστάλλωσης δεν αλλάζουν σημαντικά σε αντίθεση με το υγρό, όπου λαμβάνουν χώρα σημαντικές αλλαγές. Επιπλέον, η ένταση της κορυφής ν_1^T είναι σχετικά ασθενής στο γυαλί και στο υπέρψυκτο υγρό, αλλά ενδυναμώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία, οι αλλαγές των σχετικών εντάσεων των κορυφών ν_1^E και ν_1^T ακολουθούν διαφορετικούς ρυθμούς, το οποίο υποδηλώνει ότι προέρχονται πιθανά από διαφορετικά «είδη». Πρόσθετη ένδειξη δίνεται από το γεγονός ότι το περίγραμμα της κορυφής ν_1^B καλύπτει δύο συνιστώσες, μετρώντας το μισό εύρος του μισού μεγίστου (half width at half maximum (hw)), το οποίο για το γυαλί στη θερμοκρασία δωματίου είναι $\sim 17 \text{ cm}^{-1}$ και $\sim 34 \text{ cm}^{-1}$ για το $ZnBr_2$ και το $ZnCl_2$, αντίστοιχα. Άρα σε θερμοκρασία δωματίου ο λόγος του ημισείου εύρους (half width ratio) $r = \text{hw}(ZnCl_2)/\text{hw}(ZnBr_2)$ είναι $r(gl) \approx 2$ για τα γυαλιά και $r(lt) \approx 3.2$ για τους αντιστοίχους κρυστάλλους. Πηγαίνοντας από το κρυσταλλικό $\delta\text{-ZnCl}_2$ (“ανοικτή” δομή) στο γυαλί το hw αυξάνεται κατά ένα παράγοντα ~ 3.5 , ενώ η αντίστοιχη αύξηση από το κρυσταλλικό $ZnBr_2$ (“cluster” δομή) στο γυαλί είναι ~ 5.7 . Αυτό υποδηλώνει ότι η υψηλή ισχύς των δονήσεων των $ZnX_{4/2}$ τετραέδρων που συμμετέχουν στις “ανοικτές” δομές θα συνεισφέρουν επίσης στο hw του γυαλιού $ZnBr_2$. Ακόμα, η απομάκρυνση από αυστηρούς τοπολογικούς περιορισμούς που θέτονται από την περιοδικότητα του κρυστάλλου, στο γυαλί και υγρό $ZnBr_2$, «εμπλουτίζει» την ποικιλία των τοπικών περιβαλλόντων γύρω από τις “ $ZnBr_{4/2}$ ” τετραεδρικές μονάδες στις μη κρυσταλλικές φάσεις μιας και η “ανοικτού” και η “cluster” μεσαίας κλίμακας τάξη είναι πιθανή.

Σχήμα 6.10. Θερμοκρασιακή εξάρτιση του λόγου των εντάσεων I^E / I^B intensity του ZnCl_2 (a) και του ZnBr_2 (b). Οι οριζόντιες διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν τις θερμοκρασίες T_g και T_m των ZnX_2 αλάτων. Τα ένθετα παρουσιάζουν Arrhenius τύπου διαγράμματα της θερμοκρασιακής εξάρτισης του λόγου των εντάσεων I^E / I^B . Οι συμπαγείς γραμμές αναπαριστούν τις καλύτερες προσαρμογές (fits) χρησιμοποιώντας την εξίσωση (6.1).

Η ενέργεια των κορυφών ν_1^E και ν_1^T είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια της κορυφής ν_1^B , το οποίο υποδηλώνει «είδη» με ισχυρότερη Zn–X σύνδεση σχετικά με τη σύνδεση των γεφυρωμένων σε κορυφές $\text{ZnX}_{4/2}$ τετραέδρων. Όπως και στην περίπτωση του συστήματος BeCl_2 γυαλιού/τήγματος [75], τέτοια «είδη» μπορεί να αφορούν τετράεδρα γεφυρωμένα σε ακμές και/ή «ακραίες» συνδέσεις. Το κρυσταλλικό BeCl_2 υπάρχει σε δύο αλλοτροπικές μορφές, το $\beta\text{-BeCl}_2$ που είναι ίδιας δομής με τη “cluster” μορφή του ZnBr_2 [49] (Σχήμα 6.1.B), ενώ το $\alpha\text{-BeCl}_2$ σχηματίζει «αλυσίδες» τετραέδρων γεφυρωμένων σε ακμές [50] (Σχήμα 6.1.C). Και η “cluster” και η «αλυσίδας» δικτυακή δομή συνεισφέρουν στο σχηματισμό του υαλώδους/υγρού BeCl_2 . Οι συχνότητες και οι αποδόσεις των δομών του BeCl_2 δίνονται στον Πίνακα 6.2.. Η ανάλυση που παρουσιάζεται στην αναφορά [75] οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το BeCl_2 δομή του γυαλιού/υγρού αποτελείται από τετράεδρα $\text{BeCl}_{4/2}$, τα οποία συμμετέχουν σε μια θερμοκρασιακά εξαρτώμενη ισορροπία μεταξύ γεφυρωμένων αλυσίδων σε ακμές και γεφυρωμένων σε κορυφές clusters. Αυξανόμενη της θερμοκρασίας τα γεφυρωμένα σε κορυφές τετράεδρα της “cluster” δομής μετασχηματίζονται σε γεφυρωμένα σε ακμές τετράεδρα της δομής τύπου «αλυσίδας».

Για τα ZnX_2 συστήματα η συχνότητα της κορυφής ν_1^E είναι κοντά σε αυτή που αναμένεται για τα γεφυρωμένα σε ακμή τετράεδρα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η (οι) συχνότητα (-ες) της ν_1^B (και των συνιστωσών της ν_{1a}^B και ν_{1b}^B) σχετίζονται με τα γεφυρωμένα σε κορυφές τετράεδρα. Στον Πίνακα 6.2. προτείνονται αποδόσεις για όλες αυτές τις κορυφές, οι οποίες μπορεί να συσχετιστούν με τα φάσματα του BeCl_2 .

Με βάση αυτές τις αποδόσεις, οι παρατηρούμενες φασματικές αλλαγές με τη θερμοκρασία υποδηλώνουν ότι ο πληθυσμός των γεφυρωμένων σε κορυφές τετραέδρων μειώνεται αυξανόμενη της θερμοκρασίας και παρατηρείται αύξηση του πληθυσμού των γεφυρωμένων σε ακμές τετραέδρων. Υποθέτοντας ότι οι ολοκληρωμένες εντάσεις I^E και I^B

των κορυφών v_1^E και v_1^B , αντίστοιχα, είναι ανάλογες με τους πληθυσμούς (n^i) των εμπλεκόμενων ειδών, μπορεί να γραφτεί:

$$\frac{I^E}{I^B} \propto \frac{n^E}{n^B} = \frac{g^E}{g^B} \exp(-\Delta E / RT) \quad (6.1)$$

Όπου g^i αναπαριστά τους «εκφυλισμούς» των ενεργειακών καταστάσεων και ΔE είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των γεφυρωμένων σε ακμές και γεφυρωμένων σε κορυφές τετραεδρικών καταστάσεων. Από τις Arrhenius τύπου γραφικές παραστάσεις (ένθετα στο Σχήμα 6.10.) μπορεί να υπολογιστεί το ΔE ως η κλίση των εν λόγω διαγραμμάτων. Αυτές οι κλίσεις είναι διαφορετικές για δύο θερμοκρασιακές περιοχές, κάτω και πάνω από τη θερμοκρασία ναλώδους μεταβάσεως T_g , αλλά έχουν σχεδόν την ίδια τιμή για το βρωμιούχο και το χλωριούχο άλας:

$$\Delta E_1 \approx 8.8 \pm 0.8 \quad \text{kJ/mol} \quad \text{για } T > T_g$$

$$\Delta E_2 \approx 0.20 \pm 0.05 \quad \text{kJ/mol} \quad \text{για } T < T_g.$$

Αυτές οι κοινές τιμές υποδηλώνουν, μέσα στο πειραματικό σφάλμα, ότι οι σχετικές ενεργειακές αλλαγές, κατά το μετασχηματισμό των $\text{ZnX}_{4/2}$ τετραέδρων από γεφυρωμένα σε κορυφές σε γεφυρωμένα σε ακμές, είναι παρόμοιες για τα δύο άλατα. Ανάλογη είναι η κατάσταση των ενθαλπιών μίξης των δυαδικών συστημάτων $\text{ZnX}_2 - \text{AX}$ ($A = \text{Cs}, \text{Li}$), όπου ο μετασχηματισμός των γεφυρωμένων “ $\text{ZnX}_{4/2}$ ” στο τήγμα με δομή δικτύου του ZnX_2 στα απομονωμένα ιοντικά ZnX_4^{2-} τετράεδρα στα μίγματα $\text{ZnX}_2 - \text{AX}$, οδηγεί στο ίδιο εξωθερμικό φαινόμενο για το χλωριούχο και βρωμιούχο σύστημα [7].

Στο τήγμα του ZnX_2 η κινητικότητα μέσα στο δίκτυο και τις υποδομές του επιτρέπει ένα πιο ορισμένο ελάχιστο της ενέργειας των διαφορετικών τετραεδρικών μονάδων που περιλαμβάνουν δονητικές, περιστροφικές και μεταφορικές συνεισφορές. Όταν η θερμοκρασία μειωθεί κάτω από το T_g , η δημιουργούμενη ενδιάμεσης κλίμακας τάξη και η έναρξη της δυναμικής λόγω συλλογικότητας (cooperative dynamics), επιβάλλουν

ενδοσυσχέτιση των ενεργειών των τετραέδρων. Μιας και οι συχνότητες δόνησης ν_1^E και ν_1^B των τετραέδρων είναι προσεγγιστικά οι ίδιες στο γυαλί και στο τήγμα, είναι αναμενόμενο ότι το φαινόμενο συσχετισμού στο γυαλί καθώς και οι επιπρόσθετοι μεταφορικοί/περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας στο τήγμα επιδρούν στα συνολικά ελάχιστα των ενεργειών των τετραέδρων οδηγώντας σε διαφορετικές τιμές στο γυαλί και στο τήγμα. Το γεγονός αυτό ερμηνεύει την αλλαγή της κλίσης κατά το πέρασμα από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (βλέπε ένθετο Σχήματος 6.10.). Τελικά, πρέπει να σημειωθεί ότι μελέτες μοριακής δυναμικής για μονοατομικά γυαλιά/τήγματα έδειξαν ότι η διαφορά στην ενέργεια μιας ποικιλίας δομών τύπου cluster, οι οποίες σχηματίζονται στο σύστημα, παρουσιάζει ένα χάσμα κατά το πέρασμα από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης [78]. Arrhenius τύπου διαγράμματα με διαφορετικές κλίσεις λαμβάνονται, τα οποία είναι παρόμοια με αυτά που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.10.

Η υψηλής συχνότητας κορυφή ν_1^T κυρίως παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου το ιξώδες μειώνεται και η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται [2-6]. Παράλληλα με αυτό, ο μέσος αριθμός συναρμογής του ψευδαργύρου μειώνεται κάτω από τέσσερα σε υψηλές θερμοκρασίες [28]. Άρα είναι πιο πιθανό η κορυφή ν_1^T να σχετίζεται με είδη, ή μοριακά συσσωματώματα, τα οποία δημιουργούνται από το σπάσιμο των υποδομών του δικτύου. Ο σχηματισμός μικρότερων δικτυακών μονάδων μειώνει τον πληθυσμό των γεφυρωτικών αλογόνων και αυξάνει τους ακραίους δεσμούς αλογόνου στις επιφάνειες των υποδομών. Ακραίοι δεσμοί μπορεί να είναι προσαρτημένοι σε ουδέτερες ή φορτισμένες τερματικές μονάδες. Στην πρώτη περίπτωση, η πιο προτιμητέα δομή είναι αυτή με τριπλά συναρμοζόμενο (τριγωνικό) ψευδάργυρο έχοντας δύο γεφυρωτικά αλογόνα συνδεδεμένα στα τετράεδρα του δικτύου και ένα τερματικό αλογόνο (βλέπε πιθανή αναπαράσταση στα Σχήματα 6.1.D και 6.1.E). Στη δεύτερη περίπτωση, φορτισμένες τετραεδρικές ακραίες μονάδες μπορεί να υπάρχουν έχοντας, για παράδειγμα, δύο αλογόνα γεφυρωμένα στο δίκτυο

(Σχήμα 6.1.F) και φορτισμένες γενικά αρνητικά. Μιας και το υγρό με δομή δικτύου διατηρεί την ηλεκτροουδετερότητα του, η παρουσία αυτών των αρνητικά φορτισμένων ακραίων μονάδων ($[\text{ZnX}_{2/2}\text{X}_2]^-$) απαιτεί ταυτόχρονα την ύπαρξη θετικά φορτισμένων ακραίων ειδών. Αυτά μπορεί να είναι είτε Zn^{2+} κατιόντα ή άτομα ψευδαργύρου με έλλειψη ηλεκτρονίων μερικώς συνδεδεμένων με το δίκτυο με γεφυρωτικά αλογόνα (π.χ. $[\text{ZnX}_{1/2}\text{X}_{1/2}]^+$ βλέπε Σχήμα 6.1.G).

Ένα πιθανό σχήμα για το σπάσιμο των «αλυσίδων» των υποδομών και του σχηματισμού ειδών με ακραίους δεσμούς δίνεται στο Σχήμα 6.11..

Σχήμα 6.11. Το σπάσιμο του τμήματος «αλυσίδας» εντός του δικτύου του ZnX_2 σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα δομικά μοντέλα C, E, F και G είναι τα ίδια όπως και στο Σχήμα 6.1.. Τα ατομικά φορτία, εκτιμημένα μέσω της ανάλυσης πληθυσμού του Mulliken [76], είναι γραμμένα δίπλα στα άτομα.

Παρόμοια σχήματα μπορούν να δοθούν ξεκινώντας από γεφυρωμένες σε κορυφές δομές (π.χ. με A, B, D, κ.λ.π. αναπαραστάσεις που φαίνονται στο Σχήμα 6.1.). Για όλες τις δομές του Σχήματος 6.11. έχουν υπολογιστεί τα φορτία κάθε εμπλεκόμενου ατόμου με βάση την ανάλυση πληθυσμών του Mulliken [76]. Οι συνολικές δομές C και E έχουν ουδέτερο φορτίο, ενώ οι δομές F και G έχουν αρνητικό και θετικό πλεόνασμα φορτίου, αντίστοιχα. Ο μέσος αριθμός συναρμογής του ακραίου ψευδαργύρου που εμπλέκεται στο αρνητικό-θετικό σετ των δομών F και G είναι τρία, όπως είναι για τις δομές D και E. Άρα, ο σχηματισμός αυτών

των τμημάτων (fragments) (Σχήμα 6.11.) μειώνει τον αριθμό συναρμογής του «τετραεδρικού» δικτύου σε τιμές κάτω από τέσσερα. Αυτό είναι σε συμφωνία με μετρήσεις περίθλασης νετρονίων, οι οποίες δίνουν ένα μέσο αριθμό συναρμογής 3.67 για τον ψευδάργυρο στο ZnCl_2 σε υψηλές θερμοκρασίες (600 °C) [28]. Επίσης υπολογισμοί σε αρχικό στάδιο [76] έδειξαν ότι η συχνότητα τάνυσης Zn-X και των τεσσάρων προτεινόμενων ακραίων μονάδων είναι σε περιοχή συχνοτήτων κοντά και κάτω από αυτή που καλύπτεται από την παρατηρούμενη στα φάσματα ν_1^T κορυφή. Οι υπολογισμένες τιμές συχνοτήτων για τις δομές D, E, F και G παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2.. Από την προσαρμογή των κορυφών που φαίνονται στο Σχήμα 6.9. φαίνεται ότι τουλάχιστον για τον ZnBr_2 μια ευρεία κορυφή βρίσκεται στους $\approx 220 \text{ cm}^{-1}$, η οποία καλύπτει την περιοχή συχνοτήτων των δομών F και G (ν_1^{T*} στον Πίνακα 6.2.). Η παρουσία επιπλέον συχνοτήτων ν_1^{T*} στον ZnBr_2 σχετίζεται με ακραίους δεσμούς, οι οποίοι είναι πιθανά υπεύθυνη για την αυξανόμενη ευθραυστότητα του υγρού αυτού συγκρινόμενου με το ZnCl_2 [73]. Τελικά, πρέπει να σημειωθεί ότι οι φορτισμένοι ακραίοι δεσμοί μπορεί να σχηματίζονται από τετράεδρα συνδεδεμένα στο δίκτυο με ένα (π.χ. $\text{X}_{1/2}\text{ZnX}_3$) ή τρία (π.χ. $\text{X}_{3/2}\text{ZnX}$) γεφυρωτικά αλογόνα. Αυτές οι διαμορφώσεις όμως βρέθηκε [76] να είναι μάλλον ασταθείς και η παρουσία τους θεωρείται απίθανη.

Τα φασματικά δεδομένα (Σχήματα 6.7. και 6.8.), οι αποδόσεις των κορυφών (Πίνακες 6.1. και 6.2.) και η παραπάνω ανάλυση που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο μέρος οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η δομή του δικτύου που σχηματίζεται στα ZnX_2 γυαλιά και τήγματα εμπλέκει τουλάχιστον τρία διαφορετικά «κέντρα» ψευδαργύρου συνδεδεμένα σε:

(1) τετράεδρα “ $\text{ZnX}_{4/2}$ ” γεφυρωμένα σε κορυφές. Το γεφύρωμα μπορεί να προκύψει στις τύπου “cluster” δομές (π.χ. κρύσταλλος ZnBr_2) και/ή σε πιο «ανοικτές» δομές (κρύσταλλος δ-

ZnCl_2). Αυτοί οι δύο τύποι κέντρων οδηγούν σε ενίσχυση των ν_{1a}^B και ν_{1b}^B κορυφών, οι οποίες καλύπτονται από την κορυφή ν_1^B στα φάσματα.

(2) τετράεδρα “ $\text{ZnX}_{4/2}$ ” γεφυρωμένα σε ακμές συνδεδεμένα στο δίκτυο είτε με άλλη ακμή ή με γεφύρωση σε δύο κορυφές. Προτείνεται ότι η κορυφή ν_1^E που παρατηρείται στα φάσματα σχετίζεται με αυτά τα «κέντρα».

(3) ακραίες μονάδες, οι οποίες καταλαμβάνουν ακραίους δεσμούς αλογόνου με το δίκτυο και μέσο αριθμό συναρμογής για το Zn-X τρία. Η ν_1^T (και ν_1^{T*}) κορυφή σχετίζεται με τη (τις) συχνότητα (-ες) δόνησης του (των) ακραίου (-ων) δεσμού (-ων).

Οι σχετικές συγκεντρώσεις των τριών τύπων «κέντρων» δε αλλάζουν πολύ στο γυαλί και σε θερμοκρασίες κάτω από την κρυστάλλωση. Δραστικές αλλαγές συμβαίνουν στο υγρό, ειδικότερα σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου τα γεφυρωμένα σε κορυφές “ $\text{ZnX}_{4/2}$ ” τείνουν να γίνουν γεφυρωμένα σε ακμές και επιπρόσθετα δημιουργείται ένας μεγάλος αριθμός από ακραίους δεσμούς από αλογόνα. Η κατάσταση εδώ είναι ελαφρά διαφορετική από αυτή του γυαλιού/τήγματος BeCl_2 , όπου ο πληθυσμός των τετραεδρικών δεσμών που συμμετέχουν στο δίκτυο, εμφανίζεται να είναι χαμηλότερος από αυτόν των τριγωνικών δεσμών και επομένως δεν μπορούν να φανούν στα φάσματα. Με άλλα λόγια, σε υψηλές θερμοκρασίες το BeCl_2 διατηρεί τη δομή δικτύου σε μεγαλύτερο βαθμό σχετικά με το ZnX_2 , όπου το δίκτυο είναι υψηλά υποβαθμισμένο με μεγάλο πληθυσμό ακραίων δεσμών, το οποίο σημαίνει έναν πιο μοριακού τύπου χαρακτήρα για τα υψηλής θερμοκρασίας υγρά ZnX_2 .

Τελικά, πρέπει να σημειωθεί ότι οι αποδόσεις που δόθηκαν εδώ για τις κορυφές ν_1^T και ν_1^E είναι σε διαφωνία με αυτές των Cacciola και των συνεργατών του [18]. Με βάση κυρίως τα φάσματα των γυαλιών υποστηρίχθηκε [16, 18] ότι αυτές οι κορυφές προέρχονται από το διαχωρισμό TO–LO της ν_3 δόνησης των γεφυρωμένων τετραέδρων “ $\text{ZnCl}_{4/2}$ ”. Βλέποντας όμως τις δραστικές αλλαγές των σχετικών εντάσεων (Σχήμα 6.7.) των κορυφών

αυτών με τη θερμοκρασία, το προτεινόμενο σχήμα διαχωρισμού TO–LO δε φαίνεται να είναι ρεαλιστικό.

6.3.2. Οι δονήσεις κάμψης των τετραέδρων " $\text{ZnCl}_{4/2}$ "

Εκτός από τους τρόπους δόνησης τάνυσης των Zn-X ν_{1a}^B , ν_{1b}^B και ν_1^E των διαφορετικά γεφυρωμένων τετραέδρων που συμμετέχουν στη δομή του γυαλιού/τήγματος, θα ήταν αναμενόμενο να φανούν στα φάσματα κορυφές σχετικές με τις δονήσεις κάμψης ν_2 (E), $\nu_4(\text{F}_2)$ και την αντισυμμετρική δόνηση τάνυσης $\nu_3(\text{F}_2)$. Για τα περισσότερα MX_4 τετράεδρα αλογονιδίων, η ένταση Raman των δονήσεων κάμψης είναι σχετικά υψηλή, ενώ η ένταση της $\nu_3(\text{F}_2)$ δόνησης στις περισσότερες περιπτώσεις είναι πολύ ασθενής [74 (c), (d)]. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 6.4. και 6.6., τόσο το ZnCl_2 , όσο και το ZnBr_2 παρουσιάζουν δύο σχετικά ισχυρές αποπολωμένες κορυφές σε συχνότητες κάτω από 150 cm^{-1} . Αυτές οι κορυφές αποδίδονται σε $\nu_2(\text{E})$ και $\nu_4(\text{F}_2)$ δονήσεις κάμψης των $\text{ZnX}_{4/2}$ τετραέδρων. Η ανάλυση των R_{ISO} και R_{ANISO} των φασμάτων που δίνονται στο Σχήμα 6.6 δείχνει ότι:

- (1) η $\nu_4(\text{F}_2)$ δόνηση αποτελείται από μια σχετικά οξεία ισοτροπική κορυφή και μια ευρεία ανισοτροπική κορυφή, η οποία πιθανότατα περιλαμβάνει περισσότερες από μια κορυφές,
- (2) η $\nu_2(\text{E})$ δόνηση έχει μια ασθενή ισοτροπική συνεισφορά στην ίδια περίπου περιοχή συχνοτήτων με την ανισοτροπική κορυφή

Φαίνεται ότι υπάρχει διαχωρισμός των δύο δονήσεων κάμψης οδηγώντας σε ένα σύνολο δύο ισοτροπικών και πιο πιθανά τριών ανισοτροπικών κορυφών. Το διάγραμμα συσχετισμού (correlation diagram) (Πίνακας 6.3.) δείχνει ότι σε σημαντικές παραμορφώσεις των τετραεδρικών μονάδων ($T_d \rightarrow C_s$ ή C_1 συμμετρία) οι ν_2 και ν_4 τρόποι δόνησης διαχωρίζονται σε ένα μεγάλο αριθμό ισοτροπικών κορυφών, ενώ για πιο ασθενείς παραμορφώσεις ($T_d \rightarrow C_{3v}$ συμμετρία) πρέπει να είναι παρούσα μια ισοτροπική κορυφή. Μόνο ο διαχωρισμός σε C_{2v} συμμετρία προβλέπει δύο ισοτροπικές κορυφές στην περιοχή

δονήσεων κάμψης, πράγμα συμβατό με τα φάσματα του Σχήματος 6.6.. Ο διαχωρισμός της C_{2v} παραμόρφωσης ενισχύεται επίσης από τα φάσματα στην υψηλή περιοχή συχνοτήτων του αντισυμμετρικού τρόπου τάνυσης $\nu_3(F_2)$ που λήφθηκε σε θερμοκρασία υγρού αζώτου LN_2 με υψηλή ενίσχυση του σήματος. Εμφανίζεται ότι για το γυαλί του $ZnBr_2$ η $\nu_3(F_2)$ δόνηση διαχωρίζεται σε τρεις δονήσεις, μια πολωμένη και δύο αποπολωμένες (βλέπε ένθετο Σχήματος 6.4.). Αυτός ο διαχωρισμός υπονοεί επίσης (Πίνακας 6.3.) μια C_{2v} παραμόρφωση των τετραέδρων $ZnBr_{4/2}$. Προσπάθειες να μετρηθεί με υψηλή ενίσχυση του σήματος η $\nu_3(F_2)$ δόνηση του $ZnCl_2$ απέβησαν άκαρπες, λόγω πιθανότατα της χαμηλής πολωσιμότητας του χλωρίου και της εγγύτητας της ασθενούς κορυφής $\nu_3(F_2)$ (αναμένεται για τον $ZnCl_2$ στους $\sim 290\text{ cm}^{-1}$) με μια πιο ισχυρή ν_1^E κορυφή. Πρέπει να σημειωθεί ότι πηγαίνοντας από το χλώριο στο βρώμιο, οι τρεις καλά ορισμένες συχνότητες στην περιοχή δονήσεων κάμψης (Σχήμα 6.6.) έχουν ένα προσεγγιστικά κοινό λόγο ($\nu_{Cl}/\nu_{Br} \approx 1.35 \pm 0.02$), γεγονός το οποίο είναι ενδεικτικό της κοινής τους δομικής προέλευσης. Με άλλα λόγια, για τον $ZnCl_2$ και τον $ZnBr_2$, ο διαχωρισμός του τρόπου δόνησης κάμψης μπορεί να σχετιστεί με παραμορφώσεις $T_d \rightarrow C_{2v}$ και οι παρατηρούμενες κορυφές μπορούν να αποδοθούν σε χαμηλότερης συμμετρίας είδη, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.3.

Λόγω των μη ισοδύναμων δεσμών των αλογόνων με τον ψευδάργυρο, οι παραμορφώσεις $T_d \rightarrow C_{2v}$ αναμένονται για τη C δομή και για την ακραία μονάδα ψευδαργύρου της δομής F (Πίνακας 6.2. ή Σχήμα 6.1.). Στους κρυστάλλους δ - $ZnCl_2$ (ανοικτό δίκτυο), $ZnBr_2$ (δίκτυο τύπου cluster) και α - $BeCl_2$ (δίκτυο αλυσίδας) η συμμετρία σημείων των κατιόντων που περιτριγυρίζονται από τέσσερα ανιόντα αλογόνου είναι σχετικά χαμηλή (C_i , C_1). Όπως έχει δειχθεί στις αναφορές [44] και [48], τόσο για το δ - $ZnCl_2$, όσο και για το $ZnBr_2$, ο ψευδάργυρος είναι συναρμοσμένος με τέσσερα αλογόνα δημιουργώντας σχεδόν τέλεια τετράεδρα. Το παραπάνω προτεινόμενο μοντέλο διαχωρισμού των $\nu_2(E)$ και $\nu_4(F_2)$ δονήσεων κάμψης και το γεγονός ότι οι σχετικές εντάσεις των δημιουργούμενων κορυφών

σε χαμηλές συχνότητες δεν αλλάζει με τη θερμοκρασία, υπονοώντας ότι τα γεφυρωμένα τετράεδρα που υπάρχουν στις υποδομές του γυαλιού/τήγματος έχουν μια κοινή C_{2v} παραμόρφωση. Με άλλα λόγια, η θερμοκρασία και τα σχετικά ποσά των τριών τύπων δικτύου ψευδαργύρου-χλωρίου που εμφανίζονται στο υποδίκτυο του γυαλιού δεν επηρεάζουν σημαντικά το βαθμό της παραμόρφωσης των τετραέδρων και άρα τα φάσματα χαμηλών συχνοτήτων δεν εμφανίζουν δραστικές αλλαγές όπως παρατηρείται στην περιοχή συχνοτήτων τάνυσης.

Πίνακας 6.3. Συσχέτιση των ειδών της τετραεδρικής T_d συμμετρίας με τα παραμορφωμένα τετράεδρα C_{3v} , C_{2v} και C_s συμμετριών.

T_d	C_{3v}	C_{2v}	C_s	C_1
$\nu_1(A_1)$	$\longrightarrow \nu_1(A_1)$	$\longrightarrow \nu_1(A_1)^{(1)}$	$\longrightarrow \nu_1(A')^{(1)}$	$\longrightarrow \nu_1(A)^{(1)}$
$\nu_2(E)$	$\longrightarrow \nu_2(E)$	$\begin{matrix} \nearrow \nu_{2a}(A_1) \\ \searrow \nu_{2b}(A_2)^{(2)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \longrightarrow \nu_{2a}(A') \\ \longrightarrow \nu_{2b}(A'')^{(2)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \longrightarrow \nu_{2a}(A) \\ \longrightarrow \nu_{2b}(A) \end{matrix}$
$\nu_3(F_2)$	$\begin{matrix} \nearrow \nu_{3a}(A_1) \\ \searrow \nu_{3b}(E) \end{matrix}$	$\begin{matrix} \longrightarrow \nu_{3a}(A_1) \\ \longrightarrow \nu_{3b}(B_1)^{(2)} \\ \longrightarrow \nu_{3c}(B_2)^{(2)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \longrightarrow \nu_{3a}(A') \\ \longrightarrow \nu_{3b}(A') \\ \longrightarrow \nu_{3c}(A'') \end{matrix}$	$\begin{matrix} \longrightarrow \nu_{3a}(A) \\ \longrightarrow \nu_{3b}(A) \\ \longrightarrow \nu_{3c}(A) \end{matrix}$
$\nu_4(F_2)$	$\begin{matrix} \nearrow \nu_{4a}(A_1) \\ \searrow \nu_{4b}(E) \end{matrix}$	$\begin{matrix} \longrightarrow \nu_{4a}(A_1) \\ \longrightarrow \nu_{4b}(B_1) \\ \longrightarrow \nu_{4c}(B_2) \end{matrix}$	$\begin{matrix} \longrightarrow \nu_{4a}(A') \\ \longrightarrow \nu_{4b}(A') \\ \longrightarrow \nu_{4c}(A'') \end{matrix}$	$\begin{matrix} \longrightarrow \nu_{4a}(A) \\ \longrightarrow \nu_{4b}(A) \\ \longrightarrow \nu_{4c}(A) \end{matrix}$

⁽¹⁾ Raman ενεργές πολωμένες κορυφές: A_1 , A' και A

⁽²⁾ Raman ενεργές αποπολωμένες: A_2 , B_1 , B_2 και A''

Τα παραπάνω ενισχύονται από την πρόσφατη δουλειά περίθλασης νετρονίων μεταβάλλοντας πίεση και θερμοκρασία για τον $ZnCl_2$ [39 (b)]. Αυξανόμενη της

θερμοκρασίας και της πίεσης παρατηρείται μια αναγωγή της ενδιάμεσης κλίμακας τάξης και μια τάση διαλύσεως του δικτύου. Βρέθηκε αριθμός συναρμογής ίσος με τέσσερα, ανεξάρτητος από την πίεση και τη θερμοκρασία (έως τους 500 °C). Η ισχυριζόμενη σταθερότητα των τετραέδρων συμφωνεί με τα φάσματα που παρουσιάστηκαν στο γυαλί, στο τήγμα χαμηλών θερμοκρασιών (έως τους 500 °C) και στη συμπεριφορά των τρόπων δόνησης κάμψης των τετραέδρων. Οι δονήσεις τάνυσης είναι σχετικά ευαίσθητες στα φασματοσκοπικά πειράματα Raman και επομένως μπορούν να αντιστοιχηθούν τετράεδρα σε μια ποικιλία από τετραεδρικά δίκτυα. Επιπλέον, στο υψηλής θερμοκρασίας τήγμα μπορούν να παρατηρηθούν τριγωνικού τύπου συναρμογές.

6.3.3. Περιγραφή της δομής του γυαλιού/τήγματος

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που μελετήθηκαν και τα δομικά μοντέλα που παρουσιάστηκαν στην εισαγωγική παράγραφο καθώς επίσης και η παραπάνω ανάλυση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η δομή του γυαλιού και του τήγματος ZnX_2 είναι τύπου δικτύου. Παρ'όλα αυτά, προκειμένου να περιγραφθεί η συνολική δομή θα ήταν απαραίτητο να θεωρηθεί μια ποικιλία από γεφυρωτικούς δεσμούς και γεωμετρίες συναρμογής όπως αναφέρθηκαν παραπάνω. Καταρχήν, εμφανίζεται να συναποτελεί τη δομή ένα μίγμα από δίκτυα τύπου “cluster” και από «ανοικτού» τύπου με τετράεδρα “ $ZnX_{4/2}$ ” γεφυρωμένα σε κορυφές. Η έκταση του δικτύου εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τις συνθήκες που επιβάλλονται στις άκρες του δικτύου, οι οποίες αφορούν το σχηματισμό ουδέτερων ή φορτισμένων ακραίων δεσμών με μέσο αριθμό συναρμογής για τον ψευδάργυρο τρία (Σχήματα 6.1.D έως 6.1.G).

Τα γεφυρωμένα σε ακμές τετράεδρα μπορεί να συμμετέχουν στο δίκτυο προς σχηματισμό δομών τύπου «αλυσίδας» (Σχήμα 6.1.C) ή για σύνδεση άλλων γεφυρωμένων σε ακμές τετραέδρων (π.χ. Σχήμα 6.1.H). Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι οι επαναδιευθετήσεις

των δεσμών στο υπερ-τετραεδρικό “cluster” (Σχήμα 6.1.I) μπορεί να οδηγήσουν σε “cluster” τύπου δακτυλίου που εμπλέκονται τετράεδρα γεφυρωμένα σε ακμές (Σχήμα 6.1.J). Υπολογισμοί σε αρχικό στάδιο [76] έδειξαν ότι στην περίπτωση του $ZnCl_2$ και οι δύο δομές cluster τύπου έχουν προσεγγιστικά την ίδια σταθερότητα, ενώ στην περίπτωση της δομής του $ZnBr_2$ 6.1.I είναι περίπου 30 kJ/mol πιο σταθερή από τη δομή 6.1.J. Το σπάσιμο των δεσμών με γεφυρωτικές κορυφές σε αυτά τα “clusters” οδηγεί σε ακραίους δεσμούς όπως στο Σχήμα 6.1.D.

Αρα, μια πιθανή δομική περιγραφή του γυαλιού/τήγματος θα ήταν ένα δίκτυο που αποτελείται από μια ποικιλία υποδομών τύπου “cluster”, «ανοικτού» και τύπου «αλυσίδας», οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με γεφυρωτικά αλογόνα. Για κάθε υποδομή τα όρια του δικτύου θα περιελάμβαναν ακραίους δεσμούς του τύπου που φαίνεται στα Σχήματα 6.1D έως 6.1.G. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα το σπάσιμο της υποδομής σε μικρότερα μέρη, με συνέπεια την αύξηση του σχετικού ποσού των ακραίων δεσμών και λόγω των απαναδιευθετήσεων του δικτύου των γεφυρωμένων σε κορυφές τετραέδρων αυξάνεται ο αριθμός των γεφυρωτικών σε ακμές μονάδων. Με άλλα λόγια, μικρότερες πιο μοριακές δικτυακές δομές σχηματίζονται έχοντας μέσο αριθμό συναρμογής του ψευδαργύρου λιγότερο από τέσσερα. Για παράδειγμα, εάν ο μέσος αριθμός συναρμογής αναχθεί σε ≈ 3.67 (όπως έχει αναφερθεί σε πειράματα σκέδασης νετρονίων για το $ZnCl_2$ στους 600 °C [28]) ή σε 3.5 το ποσοστό των ακραίων δεσμών είναι ≈ 33 ή 50%, αντίστοιχα, το οποίο κάνει το τήγμα πιο μοριακό.

Το παραπάνω προτεινόμενο μίγμα δομών τύπου “cluster”, «ανοικτού» και «αλυσίδας» στο σχηματισμό του δικτύου του υγρού μπορεί να βοηθήσει στην κατανόηση της δυνατότητας παραγωγής γυαλιών από τα τήγματα των αλογονιδίων του ψευδαργύρου. Ο σχηματισμός του κρυστάλλου απαιτεί επαναδιευθέτηση των δομικών μονάδων του τήγματος, έτσι ώστε να σχηματιστούν πιο ομοιόμορφες δομές, οι οποίες στο σημείο τήξης θα

διευκολύνουν τη δημιουργία της περιοδικής συμμετρίας του κρυστάλλου. Φαίνεται ότι για τα τήγματα ZnX_2 αυτές οι επαναδιευθετήσεις αναστέλλονται από την παρουσία ενός μίγματος από μια ποικιλία ατομικών μονάδων διαφορετικής τοπικής τοπολογίας μέσα στην υποδομή. Η ενέργεια που απαιτείται για το μετασχηματισμό αυτού του μίγματος σε ένα κοινό, πιο ομοιόμορφο και συμμετρικό δίκτυο είναι μάλλον υψηλή. Άρα, ο χρόνος αποκατάστασης της υποδομής αυξάνεται και καθώς χαμηλώνει η θερμοκρασία παγώνει το τήγμα σε μια μετασταθή στερεά διαμόρφωση, δηλαδή το γυαλί.

6.4. Σύγκριση των φασμάτων του ισοτροπικού, ανισοτροπικού και του λόγου αποπόλωσης με τα αποτελέσματα προσομοίωσης σε υπολογιστή

Οι μελέτες προσομοίωσης σε υπολογιστή αντιμετωπίζουν συγκεκριμένα προβλήματα στην περιγραφή δομικών και δυναμικών χαρακτηριστικών των γυαλιών και των υγρών εξαιτίας των εκτεταμένων υποθέσεων που εμπεριέχονται στο ενδοατομικό δυναμικό που χρησιμοποιείται. Παρόλα αυτά, τέτοιες προσεγγίσεις έχουν το πλεονέκτημα της διαμόρφωσης μιας λεπτομερούς ατομιστικής εικόνας δομικών μετασχηματισμών και δυναμικών διαδικασιών σε κοντινές χρονικές κλίμακες. Ο Madden και οι συνεργάτες του έχουν χρησιμοποιήσει εκτεταμένα το μοντέλο τους (polarizable ion model) στη μελέτη πλήθους τηγμάτων αλάτων. Στα πλαίσια αυτού του μοντέλου, το ανισοτροπικό ή αποπολωμένο φάσμα επηρεάζεται από τέσσερις διαφορετικές συνεισφορές, οι οποίες είναι οι όροι που συνεισφέρουν επίσης στις αυθόρμητες διακυμάνσεις της πυκνότητας της πολωσιμότητας. Σε μια εκτεταμένη μελέτη των δονητικών τρόπων του $ZnCl_2$ από τον Ribeiro και τους συνεργάτες του [56], παρουσιάζεται μια σύγκριση φασμάτων Raman που έχουν παραχθεί από τον υπολογιστή και από INM ανάλυση.

Τα πειραματικά δεδομένα που φαίνονται στο Σχήμα 6.12. για το $ZnCl_2$ επιδέχονται μια ποιοτική ομοιότητα με τα φάσματα που έχουν προκύψει από υπολογιστή μέσω INM

ανάλυσης (βλέπε Σχήμα 1 της αναφοράς [56]) σε ότι αφορά την κατανομή της συχνότητας των τρόπων δόνησης. Έχει επίσης σημειωθεί [56] ότι κάτω από τους 100 cm^{-1} περίπου, το ανισοτροπικό φάσμα είναι πολύ μεγαλύτερο από το ισοτροπικό στα INM φάσματα, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ανισοτροπική πολωσιμότητα είναι πιο ισχυρά συζευγμένη με τους ακουστικούς τρόπους. Αυτό επίσης επιβεβαιώνεται πειραματικά για τα άλατα ZnCl_2 και ZnBr_2 (Σχήμα 6.12.)

Σχήμα 6.12. Ανηγμένα ισοτροπικά (συμπαγής γραμμή) και ανισοτροπικά (διακεκομμένη γραμμή) Stokes-side φάσματα Raman του υαλώδους και τηγμένου ZnCl_2 (αριστερά) και ZnBr_2 (δεξιά). Τα ένθετα δείχνουν τους αντίστοιχους λόγους αποπόλωσης.

Όμως, σε μια πιο ποσοτική βάση υπάρχει διαφωνία μεταξύ INM και πειραματικών φασμάτων, η οποία αφορά τις σχετικές εντάσεις των ισοτροπικών και ανισοτροπικών συνιστωσών. Πιο συγκεκριμένα, η ανισοτροπική ένταση έχει υπερεκτιμηθεί (ή η ισοτροπική υποεκτιμηθεί) στα φάσματα που έχουν παραχθεί από τον υπολογιστή και επομένως ο λόγος I^{ANISO} / I^{ISO} είναι κοντά στο 0.5, ενώ αυτός ο λόγος κυμαίνεται σε μια τιμή μικρότερη από 0.1, όπως προσδιορίζεται από τα πειραματικά δεδομένα. Αυτό είναι πιο εμφανές από το λόγο αποπόλωσης, $\rho(\nu)$, ο οποίος παρουσιάζεται στα ένθετα του Σχήματος 6.12.. Φαίνεται ότι η πειραματική τιμή $\rho(\nu)$ έχει πολύ μικρή τιμή, ~ 0.025 για το γυαλί και ~ 0.05 για το τήγμα του $ZnCl_2$ γύρω από την κύρια κορυφή ν_1^B , ενώ $\rho(\nu) \approx 0.23$ για τα INM δεδομένα. Όπως έχουν ήδη παρατηρήσει οι συγγραφείς της αναφοράς [56], μια ποσοτική συμφωνία μεταξύ των πειραμάτων και των προσομοιώσεων είναι αναμενόμενη, λόγω του γεγονότος ότι πολλοί παράμετροι για τη μοντελοποίηση του $ZnCl_2$ έχουν δανειστεί από μελέτες αλογονιδίων των αλκαλίων. Είναι αναμενόμενο ότι οι πειραματικές παρατηρήσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω θα μπορούσαν να βοηθήσουν στη βελτίωση των θεωρητικών προσεγγίσεων που στοχεύουν τον υπολογισμό φασμάτων Raman υαλοποιήσιμων υγρών.

6.5. Η περιοχή της κορυφής Boson

Το φάσμα Raman χαμηλών συχνοτήτων των άμορφων υλικών διαφέρει σημαντικά από αυτό των αντίστοιχων κρυσταλλικών στερεών (Βλέπε π.χ. Σχήμα 6.13. (a), (b) το φάσμα Raman χαμηλών συχνοτήτων σε θερμοκρασία δωματίου για το γυαλί και τον κρύσταλλο του $ZnCl_2$ και του $ZnBr_2$). Πιο συγκεκριμένα, οι χαμηλής ενέργειας διεγέρσεις είναι αδιαμφισβήτητα παρούσες στα φάσματα Raman του γυαλιού και του υπέρψυκτου υγρού κάτω από τους 100 cm^{-1} περίπου [79]. Δύο κυρίως συνεισφορές είναι παρούσες σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων: (i) το δονητικό μέρος ή κορυφή Boson, η οποία ακολουθεί

θερμοκρασιακή εξάρτηση ίδια με του θερμικού παράγοντα Bose (thermal population factor) και (ii) η ημι-ελαστική συνεισφορά (quasi-elastic (QE)) σχετική με την παρουσία γρήγορων αποκαταστάσεων (picosecond). Η κορυφή Boson εμφανίζεται σαν μια ασύμμετρη κορυφή με το μέγιστο της να κυμαίνεται από $10\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ και η υψηλής ενέργειας ουρά της (high-frequency wing) επεκτείνεται έως τους $50\text{--}150\text{ cm}^{-1}$, ανάλογα με το υλικό. Η ημιελαστική συνεισφορά (QE) εμφανίζεται σαν μια επιπλέον ένταση με θέση μεγίστου στη θέση $\omega=0$, παρουσιάζει πιο ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση από αυτή που προβλέπεται από τον παράγοντα Bose και χαρακτηρίζεται από ημίσειο εύρος $10\text{--}15\text{ cm}^{-1}$ περίπου. Το εύρος αυτής της κεντρικής κορυφής (ρυθμός γρήγορης αποκατάστασης) παρουσιάζει πολύ ασθενή θερμοκρασιακή εξάρτηση σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, π.χ. από αρκετά κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μεταβάσεως έως πάνω από το σημείο τήξης.

Οι αρχικές μελέτες [80, 81] των φασμάτων Raman χαμηλών συχνοτήτων προσανατολίζονταν στην εύρεση μιας αναλυτικής έκφρασης, ικανής να περιγράψει συγκεκριμένες φασματικές ιδιότητες όπως ένταση, πόλωση, θερμοκρασιακή εξάρτηση κ.λ.π. των διαφόρων συνιστωσών. Η περιορισμένη επιτυχία αυτών των προσεγγίσεων καθώς επίσης και η εμφάνιση νέων πειραματικών δεδομένων έχει τελικά οδηγήσει στην αναζήτηση εμπειρικών συσχετισμών μεταξύ των διαφόρων πειραματικά μετρούμενων παραμέτρων και στην καθιέρωση των λεγομένων γενικεύσεων (universalities). Επιγραμματικά, μερικά από τα πιο πολυσυζητημένα θέματα παρατίθενται στη συνέχεια. (i) Μερικές δυναμικές ιδιότητες άμορφων υλικών (όπως η ευθραυστότητα, fragility [82]) σχετίζονται με τη γρήγορη δυναμική, όπως αυτή περιγράφεται από τη σχετική ένταση της ημιελαστικής κορυφής QE και την κορυφή Boson στο T_g . (ii) Ο συντελεστής σύζευξης φωνονίου-φωτονίου (phonon-photon coupling coefficient ή Raman cross section), ο οποίος περιγράφει την αποδοτικότητα σκέδασης ενός συγκεκριμένου δονητικού τρόπου, είναι σταθερός σε ένα εύρος συχνοτήτων, το οποίο περιλαμβάνει την ημι-ελαστική κορυφή (QE) και το μέγιστο της κορυφής Boson.

(iii) Ο λόγος αποπόλωσης, $\rho(\nu)$, της σκεδαζόμενης έντασης Raman είναι σταθερός, δηλαδή ανεξάρτητος από τη συχνότητα, σε μια φασματική περιοχή που περιλαμβάνει την ημι-ελαστική κορυφή (QE) και την κορυφή Boson. Αυτοί οι θεωρούμενοι συσχετισμοί έχουν χρησιμοποιηθεί σαν απόδειξη ότι η κορυφή Boson και η ημι-ελαστική κορυφή (QE) έχουν κοινή δομική προέλευση. Όμως, όπως έχει πρόσφατα δειχθεί [83–87], οι παραπάνω παρατηρήσεις δεν είναι γενικές μιας και βασίζονται σε περιορισμένο αριθμό γυαλιών και/ή σε λανθασμένες αρχές.

Σχήμα 6.13. Χαμηλών συχνοτήτων, αποπολωμένα φάσματα Raman για το ZnCl₂ (a) και το ZnBr₂ (b) στην υαλώδη και κρυσταλλική φάση. Τα γραφήματα (c) και (d)

αναπαριστούν τις προσαρμογές (fittings) των φασμάτων χαμηλών συχνοτήτων των ZnCl_2 και ZnBr_2 , αντίστοιχα.

Ένας άλλος παράγοντας, ο οποίος συχνά περιπλέκει την κατάσταση στο φάσμα Raman χαμηλών συχνοτήτων ενός γυαλιού, είναι η ισχυρή επίδραση των δονήσεων σε χαμηλές συχνότητες (οπτικών ή ακουστικών), οι οποίες επικαλύπτονται από την κορυφή Boson και την ημι-ελαστική κορυφή (QE). Αυτή η κατάσταση φαίνεται στο Σχήμα 6.13 (c), (d), όπου παρουσιάζονται οι διάφορες συνεισφορές στα αποπολωμένα φάσματα Raman των ZnCl_2 (c) και ZnBr_2 (d) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε αυτό το Σχήμα έχει γίνει προσαρμογή (fitting) των διαφόρων συνεισφορών χρησιμοποιώντας Lorentzian συνάρτηση για την ημι-ελαστική κορυφή (QE) (διακεκομμένη γραμμή), την ασύμμετρη συνάρτηση του log-normal μοντέλου [88] για την προσαρμογή (fitting) της κορυφής Boson (διακεκομμένη-εστιγμένη γραμμή) και τρεις Gaussian συναρτήσεις (εστιγμένες γραμμές), οι οποίες χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή δονητικών τρόπων σε χαμηλές συχνότητες που βρίσκονται στους 87 cm^{-1} , 108 cm^{-1} , 128 cm^{-1} για τον ZnCl_2 και 64 cm^{-1} , 82 cm^{-1} , 99 cm^{-1} για τον ZnBr_2 . Οι θέσεις της κορυφής Boson βρίσκονται στους 23 cm^{-1} και 17 cm^{-1} για τον ZnCl_2 και τον ZnBr_2 , αντίστοιχα. Επιγραμματικά, το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή της κορυφής Boson είναι από τα πιο απλά διαθέσιμα μοντέλα με τον ελάχιστο δυνατό αριθμό ελευθέρων παραμέτρων της προσαρμογής. Τα βασικά σημεία του μοντέλου είναι τα εξής:

- Τα γυαλιά αποτελούνται από συσσωματώματα μορίων τα οποία ορίζουν μικροπεριοχές στο άμορφο μέσο σε μια ενδιάμεσης τάξης κλίμακα.
- Το μέγεθος των συσσωματωμάτων ακολουθεί μια log-normal κατανομή.

- Η δονητική πυκνότητα των καταστάσεων μπορεί επίσης να μοντελοποιηθεί από την ίδια log-normal κατανομή.

Η μαθηματική έκφραση του μοντέλου είναι η ακόλουθη:

$$I^R(\omega) = \frac{I_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\log \omega - \log \Omega_{\max}^{BP})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6.2)$$

όπου $I^R(\omega)$ η ανηγμένη ένταση Raman, I_0 συντελεστής έντασης, σ το ημίσειο εύρος της κατανομής log-normal και $\Omega_{\max}^{BP}$ η θέση του μεγίστου της κορυφής Boson.

Ίσως το πιο ενδιαφέρον γεγονός στα φάσματα Raman χαμηλών συχνοτήτων των αλογονιδίων του ψευδαργύρου είναι η παρατήρηση της κορυφής Boson σε θερμοκρασίες αρκετά πάνω από το σημείο τήξης του αντιστοίχου κρυστάλλου. Ειδικότερα, αυτή η πειραματική παρατήρηση είναι σε αντίθεση με την ιδέα ότι η κορυφή είναι μια εκδήλωση των δονήσεων στερεού (solid-like vibrations) τμημάτων δομών πολλών σωματιδίων αποτελώντας τη μεσαίας κλίμακας τάξη, αφού εάν ίσχυε αυτό δεν θα μπορούσε να παρατηρηθεί η κορυφή Boson στην κανονική υγρή φάση. Από την άλλη μεριά, η δυνατότητα παρατήρησης της κορυφής Boson πάνω από το T_m μπορεί να είναι το αποτέλεσμα ενός αργού ρυθμού αύξησης της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line/relaxational mode). Ενώ για μερικά υγρά η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από το T_g οδηγεί σε γρήγορη αύξηση της συνεισφοράς αποκατάστασης (QE) με αποτέλεσμα τελικά την κάλυψη της κορυφής Boson μερικώς βαθμούς πάνω από το T_g , για μερικά υγρά όπως του $ZnCl_2$ και του $ZnBr_2$ ο ρυθμός αύξησης της ημι-ελαστικής κορυφής είναι πολύ μικρότερος, επιτρέποντας στην κορυφή Boson να είναι ξεκάθαρη ακόμα και πάνω από το T_m . Αυτό επιβεβαιώνεται περαιτέρω από τα πειραματικά αποτελέσματα της αναφοράς [84], όπου το σχετικό βάρος των εντάσεων της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line) και της κορυφής Boson δε συσχετίζονται σε καμία περίπτωση με τον ισχυρό ή εύθραυστο χαρακτήρα του υγρού. Πράγματι, για συστήματα όπως το As_2O_3 , τα οποία είναι ισχυρότερα (ως προς την ευθραυστότητα (fragility)) από το

ZnCl_2 , η ημι-ελαστική κορυφή (QE line) καλύπτει ήδη την κορυφή Boson μερικούς βαθμούς πάνω από το T_g [83].

Κλείνοντας αυτή την ενότητα κρίνεται χρήσιμο να αναφερθούν δύο σχετικά πρόσφατες θεωρίες υαλώδους μετάβασης, οι οποίες πραγματεύονται το πρόβλημα της δομής και της δυναμικής από τη σκοπιά του «υγρού», προβλέποντας χαρακτηριστικές ή κρίσιμες θερμοκρασίες πάνω από το σημείο τήξης του υλικού. Η θεωρία που αναφέρεται στην αναφορά [89] (frustration-limited domain theory) επικαλείται την ύπαρξη τοπικά προτιμώμενων δομών ακόμα και στο κανονικό υγρό πάνω από το T_m , οι οποίες σχηματίζονται για να ελαχιστοποιηθεί η τοπική ελεύθερη ενέργεια. Προλαμβάνεται η περιοδική κάλυψη του χώρου με τοπικά προτιμώμενες δομές δημιουργώντας κατά αυτό τον τρόπο τάσεις στο εσωτερικό. Ο ανταγωνισμός μεταξύ τοπικής τάξης και τάσεων οδηγεί τη δομή του υγρού σε διαίρεση σε μικρότερες περιοχές κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία T^* , η οποία εξαρτάται από το υλικό. Αυτή η θερμοκρασία σηματοδοτεί τη «διασταύρωση» μεταξύ του κανονικού μοριακού τύπου ($T > T^*$) και συλλογικού (collective) τύπου ($T < T^*$) συμπεριφοράς. Σε μια άλλη προσέγγιση, ο Tanaka εξέτασε ένα μοντέλο με δύο παραμέτρους τάξης (two-order-parameter model of liquids) για τα υγρά [90(a)]. Σε αυτό το πλαίσιο, δύο τύποι δομών προτιμώνται στα υγρά, οι δομές κανονικού υγρού (normal liquid structures) που υπακούουν στην πυκνότητα σαν παράμετρο τάξης και σε τοπικά προτιμώμενες δομές που υπακούουν σε δεσμούς. Η παράμετρος τάξης σε αυτή την περίπτωση είναι ο δεσμός. Πέραν άλλων θεμάτων το πιο πάνω μοντέλο έχει επίσης χρησιμοποιηθεί στη λογική αιτιολόγηση των πειραματικών δεδομένων σχετικά με την ύπαρξη της κορυφής Boson στην κανονική υγρή κατάσταση [90(b)]. Η φυσική προέλευση της κορυφής Boson έχει αποδοθεί σε συλλογικούς δονητικούς τρόπους τοπικά συντονισμένους σε τοπικά προτιμώμενες δομές, οι οποίες πιθανότατα υπάρχουν πάνω από το σημείο τήξης. Το γεγονός της επιβίωσης της κορυφής Boson στα τετραεδρικά ZnX_2 υγρά που μελετώνται στα πλαίσια της διατριβής

φανερώνει τη χρησιμότητα τέτοιων θεωριών και κάνει επιτακτική την ανάγκη για περαιτέρω θεωρητική δουλειά από τη σκοπιά της υγρής κατάστασης.

6.6. Συμπεράσματα

Η λεπτομερής θερμοκρασιακή μελέτη των ZnCl_2 και ZnBr_2 με φασματοσκοπία Raman στην κρυσταλλική, υαλώδη και υγρή κατάσταση οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με τη δομή των κρυστάλλων και τη δομική και δυναμική ισορροπία των ειδών στις μη κρυσταλλικές φάσεις:

(i) Αντίθετα με την αποδεκτή άποψη σε πρόσφατες δημοσιεύσεις που αφορά τις διάφορες κρυσταλλικές διαμορφώσεις του ZnCl_2 (α -, β -, δ -forms κ.λ.π.), τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής υποστηρίζουν τις απόψεις των συγγραφέων των αναφορών [42] και [43] ότι ο καθαρός άνυδρος ZnCl_2 κρυσταλλώνει σε μια και μόνη κρυσταλλική μορφή, και συγκεκριμένα στη μορφή που είναι ήδη γνωστή ως δ - ZnCl_2 κρύσταλλος. Επιπλέον, σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασίες από -196°C έως το σημείο τήξης κανένας μετασχηματισμός φάσης δεν παρατηρείται για τα ZnCl_2 και ZnBr_2 κρυσταλλικά στερεά.

(ii) Τα φάσματα των κρυστάλλων και των γυαλιών μοιάζουν ισόμορφα σε περιοχή συχνοτήτων κοντά και πάνω από τη συχνότητα τάνυσης των $\text{ZnX}_{4/2}$ τετραέδρων, ν_{Td} , αλλά δείχνουν σημαντική διαφορά σε χαμηλότερες συχνότητες, όπου βρίσκονται οι δονήσεις κάμψης των τετραέδρων. Κατά το πέρασμα από τον κρύσταλλο στο γυαλί αυξάνεται το ημίσειο εύρος της ν_{Td} κορυφής περίπου 3.4 φορές για το ZnCl_2 και 5.7 φορές για το ZnBr_2 .

Αυτή η διεύρυνση της ν_{Td} δόνησης του ZnBr_2 προκύπτει από την εξαφάνιση των υψηλής

συμμετρίας «υπερ-τετραεδρικών» μονάδων που υπάρχουν στον κρύσταλλο και την επακόλουθη δημιουργία διαφόρων τοπικών δικτύων με διαφορετική τοπολογία στο γυαλί.

(iii) Στο τήγμα και στο γυαλί τα άτομα του ψευδαργύρου μπορούν να βρεθούν σε διάφορα τοπικά περιβάλλοντα, μεταξύ των οποίων τα πιο πιθανά είναι: (a) τετράεδρα “ $\text{ZnX}_{4/2}$ ” γεφυρωμένα σε κορυφές που υπάρχουν είτε μέσα σε δομές τύπου “cluster” και/ή πιο «ανοικτού» τύπου δομές. Οι ν_{1a}^B και ν_{1b}^B συχνότητες δόνησης έχουν αποδοθεί σε αυτούς τους δύο τύπους κέντρων. (b) τετράεδρα “ $\text{ZnX}_{4/2}$ ” γεφυρωμένα σε ακμές σχετικά με την ν_1^E κορυφή και τη δομή τύπου «αλυσίδας». (c) Ακραίες μονάδες που έχουν ακραίους δεσμούς αλογόνων με μέσο αριθμό συναρμογής Zn-X τρία σχετικών με την ν_1^T κορυφή. Επιπλέον, η δυνατότητα παρασκευής γυαλιών των τηγμάτων ZnX_2 σχετίζεται με την ύπαρξη και τη μίξη των δομών τύπου “cluster”, «ανοικτού» και «αλυσίδας» στο δίκτυο.

(iv) Οι πληθυσμοί των γεφυρωμένων σε κορυφές και των γεφυρωμένων σε ακμές μονάδων, ανάλογοι με τις εντάσεις των συχνοτήτων ν_1^B και ν_1^E , αντίστοιχα, ακολουθούν μια δυναμική ισορροπία που υπακούει στη στατιστική Boltzmann. Δύο διαφορετικές περιοχές, κάτω και πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους κατάστασης, βρέθηκαν με διαφορετικά ενεργειακά χαρακτηριστικά. Το ξεκίνημα της συλλογικής δυναμικής καθώς πλησιάζεται το T_g καθώς επίσης και το πάγωμα των μεταφορικών/περιστροφικών βαθμών ελευθερίας πρέπει να επικαλεστούν για να αιτιολογηθούν λογικά τα αποτελέσματα.

(v) Ο παρατηρούμενος αριθμός των δονήσεων κάμψης και τα χαρακτηριστικά πόλωσης τους υποδηλώνουν παραμορφώσεις $T_d \rightarrow C_{2v}$ των $\text{ZnX}_{4/2}$ τετραέδρων που συμμετέχουν στις υποδομές του δικτύου.

(vi) Πειράματα και προσομοιώσεις υπολογιστή δίνουν μια ποιοτική ομοιότητα για το γυαλί του ZnCl_2 σχετικά με την κατανομή της συχνότητας των δονητικών τρόπων. Από την

άλλη μεριά, ασυμφωνίες βρέθηκαν να υπάρχουν σχετικά με το λόγο αποπόλωσης, όπου οι προσομοιώσεις υπερεκτιμούν το μέγεθος του λόγου.

(vii) Η κορυφή Boson, ένα αδιαμφισβήτητο δονητικό χαρακτηριστικό των άμορφων υλικών, παρατηρείται ξεκάθαρα ακόμα και σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο τήξης και για τα δύο υγρά, αποκλείοντας την πιθανότητα ερμηνείας βασισμένης σε τμήματα της δομής με χαρακτήρα στερεού (solid-like). Ο παράγοντας συσχέτισης των συχνοτήτων των κορυφών Boson για το ZnCl_2 και για το ZnBr_2 είναι 1.35, ίδιος με τον αντίστοιχο παράγοντα των δονήσεων κάμψης των τετραέδρων ψευδαργύρου. Αυτό πιθανόν οδηγεί στο συμπέρασμα συσχέτισης της μικροσκοπικής προέλευσης της κορυφής Boson με τις δονήσεις κάμψης των τετραεδρικών μονάδων.

6.7. Το σύστημα $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$

Είναι γνωστό πλέον ότι παρά τη συνεχή έρευνα των τελευταίων δεκαετιών πάνω στα άμορφα υλικά, η μετάβαση υγρού σε γυαλί θεωρείται μια από τις λιγότερο κατανοητές μεταβάσεις στη φυσική συμπυκνωμένης ύλης [91]. Η δυσκολία στην κατανόηση διαφόρων θεμάτων σχετικά με αυτή τη θεμελιώδη μετάβαση οφείλεται κυρίως σε ενδογενείς δυσκολίες της υαλώδους κατάστασης και σε κάποιο βαθμό στο γεγονός ότι πολλές μελέτες εστιάζονται επανειλημμένα σε ορισμένα μόνο υαλοποιήσιμα υλικά, κυρίως μοριακά με μικρό μέγεθος μορίων οργανικά και πολυμερικά γυαλιά. Από την άλλη μεριά, εκτός από μερικά οξείδια και χαλκογενή, οι μελέτες ανόργανων γυαλιών είναι σποραδικές και μη συστηματικές. Όμως τα ανόργανα γυαλιά παρουσιάζουν μια σειρά από σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των οργανικών ή πολυμερικών γυαλιών, με πιο σημαντικό τη δομική απλότητα τους. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα αλογονούχα γυαλιά κατέχουν μια εξαιρετική θέση ανάμεσα στα υπόλοιπα ανόργανα γυαλιά, αφού χαρακτηρίζονται από χαμηλά σημεία τήξης και θερμοκρασίες

υαλώδους μεταβάσεως (T_m , T_g) και συχνά από την απουσία περιοχής κρυστάλλωσης μέσα στην υπέρψυκτη περιοχή ($T_g < T < T_m$).

Ο καθαρός ZnCl_2 , όπως έχει ήδη δειχθεί, παρά το γεγονός ότι είναι σχετικά εύκολα υαλοποιήσιμη ένωση, παρουσιάζει το μειονέκτημα της εκτεταμένης κρυστάλλωσης μέσα στην υπέρψυκτη περιοχή, η οποία είναι η πλουσιότερη περιοχή σε πληροφορίες σχετικά με τη δυναμική (structural dynamics). Η προσθήκη μικρής ποσότητας AlCl_3 έχει ως αποτέλεσμα το δίκτυο του ZnCl_2 να γίνει πιο «μαλακό» (softening), ενδυνάμωση της υαλοποιήσιμης συμπεριφοράς, αύξηση του ελευθέρου όγκου του γυαλιού και επομένως μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης [92].

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι με την προσθήκη AlCl_3 δεν παρατηρείται κρυστάλλωση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Για το λόγο αυτό το υαλοποιήσιμο σύστημα $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$ μοιάζει ιδανικό για τη συνεχή παρατήρηση δομικών και δυναμικών αλλαγών από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως και θερμοκρασίες πάνω από το σημείο τήξης του υλικού. Ελήφθησαν δύο σειρές φασμάτων, μία καθώς αυξανόταν και μία καθώς μειωνόταν η θερμοκρασία. Τόσο κατά την άνοδο, όσο και κατά την κάθοδο τα φάσματα βρέθηκαν να είναι ίδια στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος. Παρουσιάζονται στη συνέχεια τα αποτελέσματα της θερμοκρασιακής εξάρτησης και των αναλύσεων σε χαμηλές συχνότητες των φασμάτων Raman για συστάσεις $x = 1, 0.9, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1$ και 0.

6.8. Υψηλής ενέργειας διεγέρσεις στο σύστημα $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$

Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία και η εξάρτηση από τη σύσταση είναι δύο από τα βασικότερα εργαλεία στη μελέτη υαλοποιήσιμων συστημάτων. Διάφορα μοντέλα που αφορούν την αποσαφήνιση της δομής έχουν βασισθεί στην εξάρτηση από τη θερμοκρασία και τη σύσταση της σκεδαζόμενης έντασης, της πόλωσης, του εύρους των κορυφών, των μετατοπίσεων των συχνοτήτων κ.λ.π..

Αντιπροσωπευτικά φάσματα Raman για τις συστάσεις με 90, 80 και 60 mol % σε ZnCl_2 παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.14.-6.16. σε θερμοκρασιακό εύρος που περιλαμβάνει την υαλώδη, υπέρψυκτη και υγρή κατάσταση, ενώ στο Σχήμα 6.17. παρουσιάζεται η αντίστοιχη ανηγμένη μορφή των φασμάτων μόνο για το μίγμα με σύσταση 80 mol % σε ZnCl_2 .

Σχήμα 6.14. Φάσματα Raman του μίγματος 0.9ZnCl₂-0.1AlCl₃ στην υαλώδη, υπέρψυκτη (s.l.: supercooled liquid) και υγρή κατάσταση.

Σχήμα 6.15. Φάσματα Raman του μίγματος 0.8ZnCl₂-0.2AlCl₃ στην υαλώδη, υπέρψυκτη (s.l.: supercooled liquid) και υγρή κατάσταση.

Σχήμα 6.16. Φάσματα Raman του μίγματος 0.6ZnCl₂-0.4AlCl₃ στην υαλώδη, υπέρψυκτη (s.l.: supercooled liquid) και υγρή κατάσταση.

Σχήμα 6.17. Ανηγμένα Φάσματα Raman του μίγματος 0.8ZnCl₂-0.2AlCl₃ στην υαλώδη, υπέρψυκτη (s.l.: supercooled liquid) και υγρή κατάσταση.

Από τα παραπάνω φάσματα έγινε φανερό ότι ήταν προσπελάσιμη η υπέρυγκη περιοχή σε όλο το εύρος της λόγω απουσίας κρυστάλλωσης. Τα φάσματα παρουσιάζουν τη συνηθισμένη θερμοκρασιακή εξάρτηση, χαρακτηριστική του μηχανισμού σκέδασης πρώτης τάξης. Οι πιο σημαντικές αλλαγές συμβαίνουν στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων (κάτω από $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$), δηλαδή στην περιοχή της κορυφής Boson. Η ένταση της κορυφής αυτής φαίνεται να αυξάνει με τη θερμοκρασία και ταυτόχρονα η θέση του μεγίστου μετατοπίζεται προς χαμηλότερες συχνότητες. Η πιο ισχυρά αυξανόμενη ημι-ελαστική συνεισφορά (QE line) υπερισχύει της κορυφής Boson σε υψηλότερες θερμοκρασίες μέσα στην υγρή κατάσταση. Σημαντικές, επίσης, αλλαγές συμβαίνουν και στο εύρος συχνοτήτων $150\text{-}350 \text{ cm}^{-1}$, όπου εντοπίζονται οι κύριες κορυφές του ZnCl_2 και του AlCl_3 . Αυτές οι αλλαγές αφορούν δομικές τροποποιήσεις σε κοντινής κλίμακας τάξη.

Στο Σχήμα 6.18. παρουσιάζονται τα πολωμένα (VV) και αποπολωμένα (HV) φάσματα Raman για όλο το εύρος των συστάσεων στην υγρή κατάσταση. Εμφανίζονται τα εξής χαρακτηριστικά: (i) ο λόγος των κυριοτέρων δονήσεων των δύο καθαρών αλάτων, δηλαδή, 228 cm^{-1} και 342 cm^{-1} για το ZnCl_2 και το AlCl_3 , αντίστοιχα, φαίνεται να ακολουθεί μια σχεδόν γραμμική εξάρτηση (με μικρές αποκλίσεις) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης x. (ii) Η χαμηλών συχνοτήτων κορυφή (κορυφή Boson) στους $\sim 23 \text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστική των μιγμάτων που είναι πλούσια σε ZnCl_2 , τα οποία είναι και υαλοποιήσιμα, και η ένταση της κορυφής Boson σχετικά με την ουρά της Rayleigh (Rayleigh wing) μειώνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό του AlCl_3 .

Σχήμα 6.18. Εξάρτιση από τη συχνότητα των πολωμένων (VV) και αποπολωμένων (HV) φασμάτων Raman του συστήματος $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$ στην υγρή κατάσταση. Τα καθαρά ZnCl_2 και AlCl_3 φαίνονται πάνω και κάτω, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 6.19. παρουσιάζονται τα ανηγμένα ιστροπικά φάσματα Raman του ZnCl_2 (350 °C), AlCl_3 (220 °C) και $0.8\text{ZnCl}_2-0.2\text{AlCl}_3$ (250 °C). Προκειμένου να γίνει διάκριση και

να αποκαλυφθούν λεπτομέρειες σχετικά με τις δονήσεις που εμφανίζονται πραγματοποιήθηκε μια διαδικασία προσαρμογής (fitting) χρησιμοποιώντας τρεις συναρτήσεις τύπου Gauss. Στο Σχήμα 6.19.(b), (c) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για $x=0.8$ σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, μία κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και μία κοντά στο σημείο τήξης του υλικού, φανερώνοντας τις θερμοκρασιακά-επαγόμενες φασματικές αλλαγές. Η γενική πορεία που φανέρωσε η διαδικασία της προσαρμογής (fitting) έδειξε ότι οι κορυφές μετατοπίζονται ελαφρά προς χαμηλότερες συχνότητες και φαρδαίνουν μονοτονικά αυξανόμενης της θερμοκρασίας.

Σχήμα 6.19. (a) Ανηγμένα ιστροπικά φάσματα Raman του συστήματος $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$ για $x=1$, 0.8 και 0 . (b), (c) Αποτελέσματα προσαρμογής (fitting) τμημάτων φασμάτων για $x=0.8$ που χαρακτηρίζονται από τις χαρακτηριστικές

κορυφές του καθαρού ZnCl_2 ν_1^B (ν_{1a}^B και ν_{1b}^B) και καθαρού AlCl_3 ν_b σε δύο θερμοκρασίες. Ανοικτοί κύκλοι: πειραματικά δεδομένα, έντονη συνεχής γραμμή: συνολική προσαρμογή (total fit curve), εστιγμένη γραμμή: συνιστώσες της προσαρμογής.

Είναι γνωστό [93] ότι το χλωριούχο αλουμίνιο σχηματίζει ένα μοριακό υγρό αποτελούμενο από διμερή Al_2Cl_6 , όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.20.(a). Η ισχυρή κορυφή του παρατηρείται στους $\nu_b=342 \text{ cm}^{-1}$ και σχετίζεται με τον Al-Cl-Al γεφυρωτικό τρόπο δόνησης, ενώ η κορυφή στους $\nu_t=530 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στην ακραία συχνότητα τάνυσης Al-Cl [94]. Οι χαρακτηριστικές συχνότητες του ZnCl_2 εντοπίζονται στους $\nu_{1a}^B \approx 228 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{1b}^B \approx 244 \text{ cm}^{-1}$, και $\nu_1^E \approx 300 \text{ cm}^{-1}$. Οι πρώτες δύο εμφανίζονται σαν μία κορυφή στο φάσμα, όπως αποδείχθηκε μέσω διαδικασίας προσαρμογής (fitting). Η διαδικασία της προσαρμογής και η απόδοση των κορυφών ν_{1a}^B και ν_{1b}^B έχει προηγηθεί σε προηγούμενη παράγραφο. Ακραίοι δεσμοί Zn-Cl εμφανίζονται στο φάσμα πάνω από τους 350 cm^{-1} μόνο σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 500°C .

Τα φάσματα των μιγμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζονται ως υπέρθεση των φασμάτων των καθαρών συστατικών περιλαμβάνοντας όλες τις προαναφερθείσες χαρακτηριστικές δονήσεις των καθαρών συστατικών. Πράγματι, για παράδειγμα τα φάσματα του μίγματος με 80% mol σε ZnCl_2 χαρακτηρίζονται από τις ν_{1a}^B , ν_{1b}^B και ν_1^E κορυφές σε συχνότητες πολύ κοντά σε αυτές του καθαρού ZnCl_2 . Η κορυφή ν_1^E εμφανίζεται ελαφρά μετατοπισμένη κυρίως λόγω εγγύτητας της με την κορυφή ν_b του Al-Cl-Al

γεφυρωτικού τρόπου. Σε χαμηλές συχνότητες η κορυφή Boson και οι δονήσεις του ZnCl_2 σε χαμηλές συχνότητες χαρακτηρίζουν τα φάσματα σε όλες τις υαλοποιήσιμες συστάσεις.

Σχήμα 6.20. (a) Σχηματική αναπαράσταση του διμερούς Al_2Cl_6 , (b), (c) δύο πιθανοί τρόποι ενσωμάτωσης του χλωριούχου αλουμινίου στο δίκτυο του χλωριούχου ψευδαργύρου, (d) το 3-Δ δίκτυο του ZnCl_2 .

Η ν_b συχνότητα του Al-Cl-Al γεφυρωτικού τρόπου δε φαίνεται να αλλάζει στα μίγματα, ίσως εκτός από τη σύσταση για $x=0.9$, στην οποία η ν_b συχνότητα φαίνεται μετατοπισμένη ελαφρά προς υψηλότερες συχνότητες. Αυτό σημαίνει ότι τα διμερή Al_2Cl_6 ούτε διασπώνται, ούτε αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον τους στα πλούσια σε ZnCl_2 τήγματα, όπως επίσης προτείνεται στην αναφορά [92]. Επιπλέον, η παρουσία απομονωμένων μοριακών ειδών Al_2Cl_6 στο δίκτυο (διαλύτη) του ZnCl_2 είναι αμφισβητήσιμη. Η προσθήκη

$AlCl_3$ στο καθαρό $ZnCl_2$ ενδυναμώνει τη δυνατότητα υαλοποίησης του δυαδικού συστήματος, το οποίο εμμέσως υπονοεί ότι το $AlCl_3$ συνεισφέρει στη σταθερότητα του δικτύου. Η παρουσία γεφυρωτικών ατόμων χλωρίου ανάμεσα στα άτομα αλουμινίου και ψευδαργύρου που συμμετέχουν στο δίκτυο πιθανότατα εξηγεί την παραμονή της ν_b κορυφής στα μίγματα. Στο Σχήμα 6.20. (b), (c) παρουσιάζονται δύο τέτοιες περιπτώσεις. Στην περίπτωση (b) τα $AlCl_4^-$ τετράεδρα, που δημιουργούνται με διαχωρισμό των διμερών (a), συνδέονται με δύο γεφυρωτικά άτομα χλωρίου με το δίκτυο του $ZnCl_2$, ενώ στην περίπτωση (c) μια δομή τύπου $Al_2Cl_7^-$ [93] γεφυρώνει ένα άτομο αλουμινίου με ένα άλλο και με το δίκτυο του $ZnCl_2$. Στο διμερές (a) τα άτομα αλουμινίου συναγωνίζονται για το γεφυρωτικό χλώριο, ενώ στις δομές (b) και (c) ο συναγωνισμός είναι ανάμεσα στο αλουμίνιο και σε δύο ή περισσότερα άτομα ψευδαργύρου που συμμετέχουν στο δίκτυο. Υποθέτοντας ότι και στις δύο περιπτώσεις ο συναγωνισμός είναι ενεργειακά παρόμοιος, τότε αναμένονται αλλαγές στη γεφυρωτική συχνότητα ν_b μεταβαίνοντας από το τήγμα του χλωριούχου αλουμινίου στο μίγμα, όπου δημιουργούνται οι δομές (b) και (c).

Η ακραία συχνότητα τάνυσης ν_t του διμερούς μετατοπίζεται σε χαμηλότερες ενέργειες στα μίγματα $ZnCl_2-AlCl_3$ (ν_t') φανερώνοντας ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα των ακραίων ατόμων χλωρίου μετατοπίζεται προς τη γεφυρωτική δόνηση και ενδυναμώνει τη σύνδεση μεταξύ του ατόμου του αλουμινίου και του δικτύου. Αυτή η συμπεριφορά είναι βαθμιαία από $x=0$ έως $x=0.4$, όπου δε συμβαίνουν πλέον αλλαγές στην ν_t' .

Οι κύριες κορυφές του $ZnCl_2$ ν_1^B (ν_{1a}^B και ν_{1b}^B) και του $AlCl_3$ ν_b παραμένουν στην ίδια ενέργεια μεταβαίνοντας από το γυαλί στο τήγμα για διάφορες συστάσεις, ειδικότερα για 60, 80 και 90 % mol σε $ZnCl_2$. Και οι δύο φαρδαίνουν καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, ενώ ο λόγος των εντάσεων τους παραμένει σχεδόν σταθερός. Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα

ότι η θερμοκρασία δε μεταβάλλει δραστικά το δίκτυο και ότι οι κορυφές ν_b και ν_1^B δε μπορεί να σχετίζονται με ξεχωριστά είδη σε χημική ισορροπία. Επιπλέον, όπως και στην περίπτωση του καθαρού $ZnCl_2$, στα πλούσια σε $ZnCl_2$ μίγματα υπάρχουν παρατηρούμενες αλλαγές στις σχετικές εντάσεις των ν_1^B και ν_1^E , αυξανόμενης της θερμοκρασίας, με την τελευταία να κερδίζει ένταση σε σχέση με την προηγούμενη.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι φασματικές αλλαγές των δονήσεων του καθαρού $ZnCl_2$ στα μίγματα συναρτήσει του ποσοστού σε $AlCl_3$. Πράγματι, όπως μπορεί να δει κανείς στο Σχήμα 6.18. υπάρχει μια φαινομενική μετατόπιση της κορυφής ν_1^B σε υψηλότερες συχνότητες καθώς μειώνεται το x , (αυτή η τάση φαίνεται από την διακεκομμένη καμπύλη γραμμή). Ειδικότερα, για $x=1$ φαίνεται $\nu_1^B \approx 228 \text{ cm}^{-1}$, ενώ για $x=0.8$ και 0.6 η ν_1^B «μετατοπίζεται» στους $\approx 234 \text{ cm}^{-1}$ και $\approx 241 \text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Επιπλέον, με βάση το γεγονός ότι ο λόγος των εντάσεων I^E / I^B μεγαλώνει αυξανόμενης της θερμοκρασίας, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι δεν υπάρχει πραγματική μετατόπιση της κορυφής ν_1^B στο Σχήμα 6.18. συναρτήσει του x , σε αντίθεση μια αύξηση της έντασης της κορυφής ν_1^E σε σχέση με την ένταση της κορυφής ν_1^B φαίνεται να είναι ο καθοριστικός παράγοντας για τις παρατηρούμενες αλλαγές. Είναι πιθανόν η εισαγωγή του $AlCl_3$ στο $ZnCl_2$ να προκαλεί στο δίκτυο του δομικές αλλαγές ανάλογες με αυτές που προκαλεί η θερμοκρασία, όπως για παράδειγμα η παρουσία των μονάδων Al_2Cl_6 να ευνοεί τη μετάβαση από γεφυρωμένα σε κορυφές τετράεδρα προς γεφυρωμένα σε ακμές τετράεδρα $ZnCl_4$.

6.9. Χαμηλής ενέργειας διεγέρσεις στο σύστημα $xZnCl_2-(1-x)AlCl_3$

Στο Σχήμα 6.21. παρουσιάζεται η ημιλογαριθμική αναπαράσταση των ανηγμένων αποπολωμένων φασμάτων Raman σε χαμηλές συχνότητες συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η απομένουσα θερμοκρασιακή εξάρτιση, μετά την αναγωγή με τον θερμοκρασιακό παράγοντα Bose, παρουσιάζει τη συνηθισμένη συμπεριφορά.. Δηλαδή όλα τα φασματικά δονητικά

χαρακτηριστικά που περιγράφουν πρώτης τάξης σκέδαση συμπίπτουν, ενώ η ημι-ελαστική κορυφή (QE line), η οποία προέρχεται από αναρμονικές διαδικασίες, παρουσιάζει μια συνεχή αύξηση με τη θερμοκρασία. Για να ακολουθηθούν ποσοτικά οι παρατηρούμενες αλλαγές, έχει επιλεγθεί να περιγραφθεί το φάσμα με χρήση ενός απλού θεωρητικού μοντέλου, το οποίο εμπλέκει μόνο μερικές ελεύθερες παραμέτρους προσαρμογής (free fitting parameters).

Yannopoulos et al.: Fig. 1

Σχήμα 6.21. Ημιλογαριθμική αναπαράσταση των ανηγμένων αποπολωμένων φασμάτων Raman σε χαμηλές συχνότητες. Το βέλος δηλώνει τη θέση του μεγίστου της κορυφής Boson σε θερμοκρασία δωματίου.

Πρέπει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι δύο τύποι μοντέλων έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι τώρα, στο πρώτο η δονητική συνεισφορά και η συνεισφορά αποκατάστασης θεωρούνται ως επιμέρους στοιχεία ενός αθροίσματος (προσέγγιση υπέρθεσης, superposition approach) και

το δεύτερο θεωρεί μια αλληλοσυσχέτιση μεταξύ των συνεισφορών (προσέγγιση συνέλιξης, convolution approach). Τα πειραματικά δεδομένα στα οποία βασίζεται η προσέγγιση της συνέλιξης είναι μάλλον σποραδικά και όχι γενικά [84, 85, 95]. Για την ανάλυση των

Yannopoulos et al., JNCS: Fig. 2

φασμάτων του Σχήματος 6.22. χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση της υπέρθεσης, όπου η ημι-ελαστική κορυφή (QE line) προσαρμόστηκε με Lorentz τύπου συνάρτηση για απλότητα και η κορυφή Boson προσαρμόστηκε με την κατανομή log-normal [88].

Σχήμα 6.22. Πολωμένα (a) και αποπολωμένα (b) φάσματα Raman χαμηλών συχνοτήτων σε ανηγμένη μορφή. Τα πειραματικά δεδομένα έχουν αναπαρασταθεί με σύμβολα, ενώ οι προσαρμογές (fits), οι οποίες έχουν γίνει με χρήση της προσέγγισης της υπέρθεσης, φαίνονται σαν συνεχείς γραμμές.

Στο Σχήμα 6.22. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσαρμογών (fits), που πραγματοποιήθηκαν στα ανηγμένα φάσματα σε γεωμετρίες πόλωσης VV και HV, σαν συνεχείς γραμμές. Οι δύο οπτικοί τρόποι δόνησης που βρίσκονται σε χαμηλές συχνότητες και ειδικότερα στους $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$ και $\sim 110 \text{ cm}^{-1}$ έχουν επίσης ληφθεί υπόψη για τον πιο ακριβή προσδιορισμό των συνιστωσών που βρίσκονται σε χαμηλές συχνότητες. Προσαρμογές πραγματοποιήθηκαν για τα πειραματικά δεδομένα σε γεωμετρίες πόλωσης VV και HV. Σε κάθε προσαρμογή το εύρος της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line), οι θέσεις και το εύρος των οπτικών τρόπων έχουν κρατηθεί κοινές, αλλά ελεύθερες παράμετροι προσαρμογής (free fitting parameters) για όλες τις θερμοκρασίες. Η ένταση της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line), καθώς επίσης η ένταση, η συχνότητα του μεγίστου και το εύρος της κορυφής Boson θεωρήθηκαν ως μεταβλητές. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα, σε 20°C και 175°C , των προσαρμογών των ανηγμένων πολωμένων και αποπολωμένων φασμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.23. για το μίγμα με σύσταση $0.8\text{ZnCl}_2\text{-}0.2\text{AlCl}_3$. Η επιτυχία της προσέγγισης που χρησιμοποιήθηκε (προσέγγιση υπέρθεσης) γίνεται φανερή από τις σχεδόν τέλειες προσαρμογές και επίσης από το γεγονός ότι όλες οι δονήσεις έχουν μηδενική ένταση στο μηδέν των συχνοτήτων, $\omega=0$.

Το ενδιαφέρον στη συνέχεια επικεντρώνεται στην εξάρτηση από τη συχνότητα του λόγου αποπόλωσης. Είναι προφανές ότι η επιτυχημένη προσαρμογή και στις δύο γεωμετρίες σκέδασης παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού του πειραματικού λόγου αποπόλωσης των επιμέρους συνιστωσών. Πράγματι, όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.24. υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ του πειραματικού λόγου αποπόλωσης (ανοικτοί κύκλοι) και του λόγου αποπόλωσης που λαμβάνεται από τις δύο καμπύλες της προσαρμογής για τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα και για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες.

Σχήμα 6.23. Αντιπροσωπευτικές προσαρμογές στους 20°C και 175°C των ανηγμένων πολωμένων και αποπολωμένων φασμάτων για το μίγμα με σύσταση 0.8ZnCl₂-0.2AlCl₃.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξάρτηση από τη συχνότητα του λόγου αποπόλωσης της κορυφής Boson. Ενώ ο συνολικός λόγος αποπόλωσης φαίνεται να είναι σχεδόν ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία, στην περίπτωση όπου απομονωθεί/ξεχωριστεί μόνο ο λόγος αποπόλωσης της κορυφής Boson, παρατηρείται μια ξεκάθαρη μονότονη μείωση (βλέπε Σχήμα 6.24., διακεκομμένη γραμμή). Το γεγονός αυτό δεν είναι τυχαίο και παρατηρείται επίσης σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν πειραματικά. Ο λόγος αποπόλωσης ξεκινά από την σχεδόν υψηλότερη δυνατή τιμή ($\rho=3/4$) σε πολύ χαμηλές συχνότητες και μειώνεται με τρόπο που θυμίζει την πρόβλεψη των Martin και Brenig (MB) στο μοντέλο τους [80(b)]. Η θεωρητική βάση του μοντέλου των MB έχει αμφισβητηθεί περιστασιακά. Ένα κριτήριο που συχνά έχει χρησιμοποιηθεί εναντίον του μοντέλου αυτού είναι η θεωρούμενη

ανεξαρτησία του λόγου αποπόλωσης $\rho(\omega)$ από τη συχνότητα για ορισμένα γυαλιά, όπως για παράδειγμα στις αναφορές [96] και [97]. Σε αυτές τις εργασίες το σύστημα $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ [96] και η γλυκερόλη (glycerol) [97] παρουσιάζουν πολλούς οπτικούς δονητικούς τρόπους σε χαμηλές συχνότητες, οι οποίοι επηρεάζουν σημαντικά τη σκεδαζόμενη ένταση σε πολύ χαμηλές συχνότητες. Έτσι, η ποσότητα που εμφανίζεται σαν σχεδόν σταθερή δεν είναι σε καμία περίπτωση ο λόγος αποπόλωσης της κορυφής Boson, απομονωμένα, παρά ένα σύνολο από συνεισφορές άλλων δονήσεων.

Yannopoulos et al., JNCS: Fig. 4

Σχήμα 6.24. Πειραματικός λόγος αποπόλωσης του φάσματος των 20 °C (ανοικτοί κύκλοι), λόγος αποπόλωσης των προσαρμογών (συνεχής γραμμή) και ξεχωριστός λόγος αποπόλωσης της κορυφής Boson μόνο (διακεκομμένη γραμμή).

Λόγοι αποπόλωσης εξαρτώμενοι από τη συχνότητα, στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, παρουσιάζονται συχνά σε πολλά υαλοποιήσιμα υγρά [83, 86]. Πιο συγκεκριμένα, στην αναφορά [86] δείχθηκε ότι μετά το διαχωρισμό της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line) και της κορυφής Boson με μια διαδικασία, η οποία δεν απαιτούσε

προσαρμογές φασμάτων (fittings), ο λόγος αποπόλωσης της κορυφής Boson βρέθηκε να εξαρτάται ισχυρά από τη συχνότητα. Από το γεγονός αυτό μπορεί να εξαχθεί ένα σημαντικό συμπέρασμα. Ειδικότερα, το γεγονός αυτό μπορεί πιθανότατα να εξηγηθεί θεωρώντας ότι διαφορετικοί ξεχωριστοί μηχανισμοί μπορεί να συνεισφέρουν στην περιοχή συχνοτήτων της κορυφής Boson. *Ab initio* υπολογισμοί μοριακών τροχιακών (*ab initio* molecular orbital calculations) για τη γλυκερόλη (glycerol) [98] και το B_2O_3 [99] έδειξαν ότι διαφορετικοί δονητικοί τρόποι είναι ενεργοί στην περιοχή συχνοτήτων της κορυφής Boson. Αυτή η ιδέα είχε θεωρηθεί και στην περίπτωση του As_2O_3 [83], όπου το φάσμα Raman χαμηλών συχνοτήτων του αντιστοίχου κρυστάλλου δομής στρωμάτων (layerlike crystal) παρουσιάζει ευδιάκριτα χαρακτηριστικά, καθένα εκ των οποίων αναπαριστά ένα διαφορετικό δονητικό μηχανισμό.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η θερμοκρασιακή εξάρτηση των δύο παραμέτρων της προσαρμογής με μεγάλη σημασία, της θέσης του μεγίστου της κορυφής Boson και της έντασης της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line). Στο Σχήμα 6.25.(πάνω) παρουσιάζεται η εξάρτηση της θέσης του μεγίστου της κορυφής Boson, όπου είναι φανερό ότι και στα VV και στα HV φάσματα η τάση είναι σχεδόν ταυτόσημη. Η συχνότητα του μεγίστου της κορυφής Boson παρουσιάζεται να μειώνεται καθώς το σύστημα μεταβαίνει από το γυαλί στο υγρό μέσω της υπέρψυκτης περιοχής. Η ένταση της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line) παρουσιάζει μια συνεχή αύξηση με ελαφρά διαφορετικό ρυθμό για τις δύο γεωμετρίες πόλωσης του φωτός (VV και HV), όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.25.(κάτω). Το ένθετο στο Σχήμα 6.25. (κάτω) παρουσιάζει την εξάρτηση από τη θερμοκρασία του λόγου αποπόλωσης της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line).

Yannopoulos et al., JNCS: Fig. 5

Σχήμα 6.25. Θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων που προέκυψαν από τη διαδικασία προσαρμογής: (πάνω) θέση του μεγίστου της κορυφής Boson και (κάτω) ένταση της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line). Στο ένθετο παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του λόγου αποπόλωσης της έντασης της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line).

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line) έχει συσχετιστεί με τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της εξασθένησης των υπερήχων (hypersonic attenuation) [81], η οποία προσδιορίζεται από το συντελεστή εξασθένησης του ήχου (sound attenuation coefficient) μέσω φασματοσκοπίας Brillouin. Συνεπώς, σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η ένταση της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line) θα έπρεπε να μειωθεί σε θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτές, όπου η κορυφή Brillouin παρουσιάζει το μέγιστο εύρος της. Ένα πρόσφατο θεωρητικό μοντέλο [100] έδειξε επίσης ότι η ένταση της ημι-ελαστικής κορυφής

(QE line) πρέπει να φθάνει σε κορεσμό ή ακόμα και να μειώνεται πάνω από κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία, όπου αναρμονικοί (anharmonic) όροι τετάρτου βαθμού στη δονητική δυναμική ενέργεια (vibrational potential energy) γίνονται συγκρίσιμοι με τους αρμονικούς όρους (harmonic). Και στα δύο μοντέλα που αναφέρθηκαν παραπάνω, η ένταση της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line) πρέπει να περνά από ένα μέγιστο σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία και μετά να μειώνεται πάλι. Ωστόσο, τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 6.25.(κάτω) καθώς επίσης και ένας μεγάλος αριθμός πειραματικών δεδομένων από άλλα υαλοποιήσιμα υγρά [84, 85, 95, 83] δεν παρουσιάζουν ενδείξεις τέτοιας συμπεριφοράς.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η μόνη πειραματική εργασία που έχει αναφερθεί μέχρι τώρα και παρουσιάζει μείωση στην ένταση της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line), σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι η αναφορά [101] για το B_2O_3 . Σε αυτή την εργασία, μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι υπάρχει μια μείωση στην ένταση σε υψηλές θερμοκρασίες ξεκινώντας από τους 873 K. Κανονικά, αναμένεται ότι τα πρώτης τάξης δονητικά φάσματα (Boson κορυφή) πρέπει να συμπίπτουν σε συχνότητα πριν και μετά την αναγωγή με το θερμικό παράγοντα Bose, αλλά αυτό δε συμβαίνει στην περίπτωση του B_2O_3 (Σχήμα 1 στην αναφορά [101]). Επομένως, η παρατηρούμενη μείωση της έντασης της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line) μπορεί να συμβαίνει λόγω απώλειας της σκεδαζόμενης έντασης σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που υποστηρίζεται επίσης από την απουσία σύμπτωσης του ανηγμένου δονητικού τμήματος του φάσματος. Συμπερασματικά, η πρόβλεψη του μοντέλου που αναπτύχθηκε στις εργασίες [81, 100] δεν υποστηρίζεται από τα πειραματικά δεδομένα. Βέβαια είναι πιθανό αυτό να μην παρατηρείται σε εύθραυστα υγρά, όπου η α -αποκατάσταση (α -relaxation) μπορεί να παρεμβαίνει συγχέοντας την εικόνα, αλλά η μειούμενη ένταση της ημι-ελαστικής κορυφής (QE line) δεν παρατηρείται ούτε και για ισχυρά γυαλιά, όπως το As_2O_3 και το Sb_2O_3 [83].

6.10. Συμπεράσματα

Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση των φασμάτων Raman σε υψηλές συχνότητες (υψηλής ενέργειας διεγέρσεις) του υαλοποιήσιμου συστήματος $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$ έδειξαν ότι η προσθήκη AlCl_3 στον καθαρό ZnCl_2 οδηγεί σε «μαλάκωμα» (softening) του δικτύου του χλωριούχου ψευδαργύρου, ενδυναμώνοντας την ευκολία σχηματισμού γυαλιών στο δυαδικό σύστημα. Ο καθαρός ZnCl_2 παρουσιάζει μια ευρεία περιοχή κρυστάλλωσης μέσα στην υπέρψυκτη περιοχή, απρόσιτη στο πείραμα. Με την προσθήκη AlCl_3 στον ZnCl_2 δεν παρατηρείται κρυστάλλωση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Αυτό καθιστά το δυαδικό σύστημα $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$ ιδανικό για τη συνεχή παρατήρηση δομικών και δυναμικών αλλαγών από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως και θερμοκρασίες πάνω από το σημείο τήξης του υλικού. Τα φάσματα των μιγμάτων σε συχνότητες πάνω από 200 cm^{-1} εμφανίζονται ως υπέρθεση των φασμάτων των καθαρών συστατικών παρουσιάζοντας ταυτόχρονα τις κύριες κορυφές του χλωριούχου αλουμινίου ν_b , ν_t και του χλωριούχου ψευδαργύρου ν_1^B (ν_{1a}^B και ν_{1b}^B). Για συγκεκριμένη τιμή του x η ν_b γεφυρωτική συχνότητα στα μίγματα δεν είναι ευαίσθητη στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το διμερές Al_2Cl_6 δε διασπάται, ούτε αλληλεπιδρά ισχυρά με το περιβάλλον του στα πλούσια σε ZnCl_2 τήγματα. Μια πιθανή εξήγηση για την εμφάνιση της κορυφής ν_b στα μίγματα μπορεί να προκύψει υποθέτοντας την παρουσία γεφυρωτικών ατόμων χλωρίου μεταξύ των ατόμων αλουμινίου και των ατόμων ψευδαργύρου που συμμετέχουν στο δίκτυο. Τελικά, η εξάρτηση από τη συγκέντρωση των δονήσεων του ZnCl_2 στα μίγματα έδειξε ότι η ενσωμάτωση του AlCl_3 στο δίκτυο του ZnCl_2 μεγαλώνει το κλάσμα τετραέδρων $\text{ZnCl}_{4/2}$ γεφυρωμένων σε ακμές προς τα γεφυρωμένα σε κορυφές ZnCl_4 τετράεδρα.

Η θερμοκρασιακή εξάρτιση και η εξάρτιση από τη γεωμετρία πόλωσης του φωτός της ημι-ελαστικής κορυφής (quasi-elastic line) και της κορυφής Boson στα φάσματα Raman σε χαμηλές συχνότητες (χαμηλής ενέργειας διεγέρσεις, $5\text{--}120\text{ cm}^{-1}$) του υαλοποιήσιμου συστήματος $x\text{ZnCl}_2\text{--}(1-x)\text{AlCl}_3$ και πιο συγκεκριμένα για το μίγμα $0.8\text{ZnCl}_2\text{--}0.2\text{AlCl}_3$ έδωσαν πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την εξάρτιση από τη συχνότητα της σκεδαζόμενης έντασης σε χαμηλές συχνότητες. Ειδικότερα, προσδιορίστηκε ο λόγος αποπόλωσης της κορυφής Boson, έπειτα από διαχωρισμό από άλλες συνεισφορές, όπως η ημι-ελαστική συνεισφορά και δονήσεις σε χαμηλές συχνότητες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο λόγος αποπόλωσης ξεχωριστά της κορυφής Boson είναι ισχυρά εξαρτώμενος από τη συχνότητα και διαφορετικός από το λόγο αποπόλωσης της ημι-ελαστικής συνεισφοράς. Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με πειραματικά αποτελέσματα, στα οποία έχουν στηριχθεί θεωρητικές προσπάθειες. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της έντασης της ημι-ελαστικής κορυφής προσδιορίστηκε φανερώνοντας μονότονη αύξηση, ενώ η θερμοκρασιακή εξάρτηση της θέσης του μεγίστου της κορυφής Boson παρουσίασε αλλαγή της κλίσης σε θερμοκρασία κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] G.J. Janz, “*Molten Salt Handbook*”, Academic Press, New York (1967).

- [2] D. Cubiccioty and H. Eding, *J. Chem. Phys.*, **40**, (1964), 978.
- [3] J.O'M.Bockris, S.R. Richards and L. Nanis, *J. Phys. Chem.*, **69**, (1965), 1627.
- [4] H. Bloom and I.A. Weeks, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969), 2028.
- [5] M.V. Susic and S.V. Mentus, *J. Chem. Phys.*, **62**, (1975), 744.
- [6] B. Cleaver and P. Koronaio, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, (1997), 1601.
- [7] G.N. Papatheodorou and O.J. Kleppa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **401**, (1973), 132.
- [8] E. J. Salstrom and L. Haris, *J. Chem. Phys.*, **3**, (1935), 241.
- [9] W. Bues, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **279**, (1955), 104.
- [10] (a) B. Mc Carrol and T.F. Young, ONR Report No.5, University of Chicago (1959);
(b) D.E. Irish and T.F. Young, *J. Chem. Phys.*, **43**, (1965), 1765.
- [11] J.K. Wilmshurst, *J. Chem. Phys.*, **39**, (1963), 1779.
- [12] J.R. Moyer, J.C. Evans and G.Y-S. Lo, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, (1966), 158.
- [13] R.B. Ellis, *J. Electrochem Soc.*, **113**, (1966), 485.
- [14] C.A. Angell and J. Wong, *J. Chem. Phys.*, **53**, (1970), 2053.
- [15] F.L. Galeener, I.C. Mikkelsen, A.C. Wright, R.N. Sinclair, J.A.E. Desa and J. Wong, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, (1980), 23.
- [16] F. Aliotta, G. Maisano, P. Migliardo, C. Vasi, F. Wanderlingh, G. Pedro Smith and R. Triolo, *J. Chem. Phys.*, **75**, (1981), 613.
- [17] M. Itoh, K. Sakai and T. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **21**, (1982), 3552.
- [18] M.L. Cacciola, S. Magazu, P. Migliardo, F. Aliotta and C. Vasi, *Solid State Commun.*, **57**, (1986), 513.
- [19] K. Kinugawa, K. Kodono and H. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **110**, (1989), 265.
- [20] E.A. Pavlatou and G.N. Papatheodorou, in "*Proceedings of the 8th International Symposium on Molten Salts*", edited by R.J. Gale, G. Blomgren and H. Kojima, (The Electrochemical Society Inc., Pennington, 1992) **Vol. PV 92-16**, 72.

- [21] E.A. Pavlatou, *Chim. Chron.*, **23**, (1994), 265.
- [22] C.H. Polsky, L.M. Martinez, K. Leinenweber, M.A. VerHelst, C.A. Angell and G.H. Wolf, *Phys. Rev. B*, **61**, (2000), 5934.
- [23] C.A. Angell, G.H. Wegdam and J. Van der Elsken, *Spectrochim. Acta*, **30A**, (1974), 665.
- [24] (a)W.E. Smith, J. Brynestad and G.P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, (1967), 5983; (b) W.E. Smith, J. Brynestad and G.P. Smith, *J. Chem. Phys.*, **52**, (1970), 3890.
- [25] C.A. Angell and D.M. Gruen, *J. Phys. Chem.*, **70**, (1967), 1601.
- [26] S. Biggin and J.E. Enderby, *J. Phys. C*, **14**, (1981), 3129.
- [27] J.A.E. Desa, A.C. Wright, J. Wong and R.B. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids*, **51**, (1982), 57.
- [28] D.A. Allen, R.A. Howe, N.D. Wood and W.S. Howells, *J. Chem. Phys.*, **94**, (1991), 5071.
- [29] D.L. Price, M. L. Saboungi, S. Susman, K. J. Volin and A.C. Wright, *J. Phys. Condens. Matter*, **3**, (1991), 9835.
- [30] D.A. Allen, R.A. Howe, N.D. Wood and W.S. Howells, *J. Phys. Condens. Matter*, **4**, (1992), 1407.
- [31] Y.S. Badyal and R.A. Howe, *J. Phys. Condens. Matter*, **5**, (1993), 7189.
- [32] Y.S. Badyal and R.A. Howe, *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, (1996), 81.
- [33] R. Triolo and A.H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **74**, (1981), 703.
- [34] Y. Takagi and T. Nakamura, *J. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, (1982), 928.
- [35] Y. Takagi and T. Nakamura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **81**, (1985), 1901.
- [36] J. Neuefeind, K. Tödheide, A. Lemke and H. Bertagnolli, *J. Non-Cryst. Solids*, **224**, (1998), 205.
- [37] J. Wong and E.W. Lytle, *J. Non-Cryst. Solids*, **37**, (1980), 273.

- [38] L. Hefeng, L. Kunquan, W. Zhonghua and D. Jun, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, (1994), 3629.
- [39] J. Neufeind, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, (2001), 3987.
- [40] B. Brehler, *Z. Kristalogr.*, **115**, (1961), 373.
- [41] H.R. Oswald and H. Jaggi, *Helv. Chim. Acta*, **43**, (1960), 72.
- [42] J. Brynestad and H.L. Yakel, *Inorg. Chem.*, **17**, (1978), 1376.
- [43] H.L. Yakel and J. Brynestad, *Inorg. Chem.*, **17**, (1978), 3294.
- [44] A.F. Wells, “*Structural Inorganic Chemistry*”, Oxford Univ. Press (1986).
- [45] D.W. James, R.M. Parry and W.H. Leong, *J. Raman Spect.*, **7**, (1978), 71.
- [46] M. Sakai, N. Kuroda and Y. Nishina, *J. Phys. Soc. Japan*, **54**, (1985), 4081.
- [47] C. Chieh and M.A. White, *Z. Kristallographie*, **166**, (1984), 189.
- [48] M.A. White, C. Chieh, A. Anderson and I.A. Stavelly, *J. Chem. Phys.*, **80**, (1984), 254.
- [49] E. Spundflasche, H. Fink and H.J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, (1995), 1723.
- [50] R.E. Rundle and P.H. Lewis, *J. Chem. Phys.*, **20**, (1952), 132.
- [51] L.V. Woodcock, C.A. Angel and P. Cheesman, *J. Chem. Phys.*, **65**, (1976), 1565.
- [52] P. Ballone, G. Pastore, J.S. Thakur and M.P. Tosi, *Physica B*, **142**, (1986), 284.
- [53] P.N. Kumta, P.A. Deymier and S.H. Risbud, *Physica B*, **153**, (1988), 85.
- [54] M. Wilson and P.A. Madden, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, (1993), 6833.
- [55] M.C. Abramo and A. Consolo, *Physica B*, **205**, (1995), 408.
- [56] M.C.C. Ribeiro, M. Wilson and P.A. Madden, *J. Chem. Phys.*, **110**, (1999), 4803.
- [57] E.A. Pavlatou, P.A. Madden and M. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **107**, (1997), 10446.
- [58] M.C.C. Ribeiro, M. Wilson and P.A. Madden, *J. Chem. Phys.*, **108**, (1998), 9027.
- [59] M.C.C. Ribeiro, M. Wilson and P.A. Madden, *J. Chem. Phys.*, **109**, (1998), 9859.
- [60] A. Bassen, A. Lemke and H. Bertagnolli, *Phys. Chem. Phys.*, **2**, (2000), 1445.

- [61] L. Pusztai and R.L. McGreevy, *J. Non-Cryst. Solids*, **117-118**, (1990), 627.
- [62] L. Pusztai and R.L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, (2001), 7213.
- [63] M. Wilson, F. Hutchinson and P.A. Madden, *Phys. Rev. B*, **65**, (2002), 094109.
- [64] G. J. Gruber and T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.*, **40**, (1964), 13.
- [65] M. Goldstein and M. Nakonecznyj, *Phys. Chem Glasses*, **6**, (1965), 126.
- [66] H. E. Gunilla Knappe, *J. Chem. Phys.*, **80**, (1984), 4788.
- [67] M. Soltwisch, J. Sukmanowski and D. Quitmann, *J. Chem. Phys.*, **86**, (1987), 3607.
- [68] H. Zhu, Y. Sato, T. Yamamura, K. Sugimoto and Y. Sato, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, (1993), 583.
- [69] C. Dreyfus, M. J. Lebon, F. Vivicorsi, A. Aouadi, R. M. Pick and H. Z. Cummins, *Phys. Rev. E*, **63**, (2001), 041509.
- [70] S. N. Yannopoulos and E. A. Pavlatou, *Chim. Chron.*, **23**, 257 (1994), 257.
- [71] S. N. Yannopoulos and G. N. Papatheodorou, αδημοσίευτα δεδομένα; S. N. Yannopoulos, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1996.
- [72] M. J. Lebon, C. Dreyfus, G. Li, A. Aouadi, H. Z. Cummins, and R. M. Pick, *Phys. Rev. E*, **51**, (1995), 4537.
- [73] E. A. Pavlatou, S. N. Yannopoulos, G. N. Papatheodorou and G. Fytas, *J. Phys. Chem. B*, **101**, (1997), 8748.
- [74] (a) G.N. Papatheodorou, S.G. Kalogrianitis, T.G. Mihopoulos and E.A. Pavlatou, *J. Chem. Phys.*, **105**, (1996), 2662; (b) S. Boghosian and G.N. Papatheodorou, *J. Phys. Chem.*, **93**, (1989), 415; (c) M. Brooker and G.N. Papatheodorou in G. Mamantov and C.B. Mamantov (eds.) “*Advances in Molten Salt Chemistry*”, Elsevier, New York (1983) pp. 27-184; (d) G. N. Papatheodorou and S. N. Yannopoulos, in M. Gaune-Escard (ed.) “*Molten Salts: From Fundamentals to Applications*”, Kluwer Academic Publishers (2002), pp 47-106.

- [75] E.A. Pavlatou and G.N. Papatheodorou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, (2000), 1035.
- [76] (a) Υπολογισμοί δονητικών συχνοτήτων, ατομικών φορτίων και σταθερότητας της μοριακής γεωμετρίας πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας την παραμετρική μέθοδο (PM5) και το μοντέλο Austin (AM1) του πακέτου MOPAC-2002 [J.J.P. Stewart, Fujitsu Limited Tokyo, Japan (1999)]; (b) Λεπτομέρειες σχετικά με το χρησιμοποιούμενο μοντέλο και τα αποτελέσματα των υπολογισμών πρόκειται να δημοσιευθούν [A. Chrissanthopoulos].
- [77] (a) B.K. Ystenes, *Spectrochim. Acta A*, **54**, (1998), 855; (b) M. Wilson and M. C. C. Ribeiro, *Mol. Phys.*, **96**, (1999), 867.
- [78] T. Tomita and T. Egami, *Phys. Rev. B*, **52**, (1995), 3290.
- [79] J. Jäckle in *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*, edited by W. A. Phillips (Springer, Berlin, 1981) p. 135.
- [80] (a) R. Shuker and R. Gammon, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, (1970), 222 (b) A. J. Martin and W. Brenig, *Phys. Stat. Solid (b)*, **64**, (1974), 163.
- [81] N. Theodorakopoulos and J. Jäckle, *Phys. Rev. B*, **14**, (1976), 2637.
- [82] Η ευθραυστότητα (Fragility) μπορεί να προσδιοριστεί ως η κλίση $m = d \log \langle \tau, \eta \rangle / d(T_g / T)$, του λογαρίθμου της δυναμικής μεταβλητής (χρόνος αποκατάστασης τ , ή ιξώδες η) κοντά στο T_g , σε ένα τροποποιημένο διάγραμμα Arrhenius. Για λεπτομέρειες δεξ, C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, **131–133**, (1991), 15.
- [83] S. N. Yannopoulos, G. N. Papatheodorou, and G. Fytas, *J. Chem. Phys.*, **107**, (1997), 1341.
- [84] S. N. Yannopoulos and G. N. Papatheodorou, *Phys. Rev. B*, **62**, (2000), 3728.
- [85] S. N. Yannopoulos, *J. Chem. Phys.*, **113**, (2000), 5868.
- [86] S. N. Yannopoulos and D. Th. Kastrissios, *Phys. Rev. E*, **65**, (2002), 021510.

- [87] S. N. Yannopoulos, A. G. Kalampounias, and G. N. Papatheodorou, *J. Non-Cryst. Solids*, **307-310**, (2002), 142.
- [88] Το log-normal μοντέλο [για λεπτομέρειες δεξ T. Pang, *Phys. Rev. B*, **45**, (1992), 2490] έχει χρησιμοποιηθεί εδώ αφού αποτελεί μια από τις απλούστερες προσεγγίσεις στην προσαρμογή της κορυφής Boson με τον ελάχιστο αριθμό ελευθέρων παραμέτρων.
- [89] Για πρόσφατη επισκόπηση (review), G. Tarjus, D. Kivelson, and P. Viot, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, (2000), 6497; και αναφορές εντός.
- [90] (a) H. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999), 3163; **111**, (1999), 3175; (b) H. Tanaka, *J. Phys. Soc. Japan*, **70**, (2001), 1178.
- [91] Δες για παράδειγμα τα (πρακτικά) proceedings of the Second Workshop on “Non-Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials”, Pisa, Italy, published in 1999 *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**(10A).
- [92] G. M. Begun, J. Brynestad, K. W. Fung, G. Mamantov, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **8** (1972), 79.
- [93] M. H. Brooker, G. N. Papatheodorou, in “*Advances in Molten Salt Chemistry*” **Vol. 5**, edited by G. Mamantov, (Elsevier, Amsterdam, 1983), 25-184.
- [94] T. Tomita, C. E. Sjogren, P. Klaeboe, G. N. Papatheodorou, E. Rytter, *J. Raman Spectrosc.*, **14**, (1983), 415.
- [95] S. A. Kirillov and S. N. Yannopoulos, *Phys. Rev. B*, **61**, (2000), 11391.
- [96] N. J. Tao, G. Li, X. Chen, W. M. Du, and H. Z. Cummins, *Phys. Rev. A*, **44**, (1991), 6665.
- [97] S. Kojima, *Phys. Rev. B*, **47**, (1993), 2924.
- [98] T. Uchino and T. Yoko, *Science*, **273**, (1996), 480.
- [99] T. Uchino and T. Yoko, *J. Chem. Phys.*, **105**, (1996), 4140.

- [100] V. N. Novikov, *Phys. Rev. B*, **58**, (1998), 8367, και αναφορές εντός.
- [101] A. Brodin, L. Börjesson, D. Engberg, and L. M. Torell, and A. P. Sokolov, *Phys. Rev. B*, **53**, (1996), 11511.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ SiO_2 , $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ ΚΑΙ $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ ΣΤΗΝ ΥΑΛΩΔΗ, ΥΠΕΡΨΥΚΤΗ, ΥΓΡΗ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια προσπάθεια να μελετηθεί μέσω φασματοσκοπίας Raman η συμπεριφορά τετραεδρικών, πλήρως πολυμερισμένων, δικτυακών δομών (όπως οι δομές των οξειδίων του πυριτίου, του αλουμινίου και του γερμανίου) κατόπιν εισαγωγής τροποποιητών (αλκάλια/αλκαλικές γαίες) σε διάφορες συστάσεις με ταυτόχρονη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Ειδικότερα, εξετάζεται αρχικά η δομή του εξαιρετικά πολύπλοκου οξειδίου του πυριτίου στην καθαρή του μορφή μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία και ο τρόπος με τον οποίο αυτό το πολυμερισμένο τετραεδρικό δίκτυο τροποποιείται μετά την εισαγωγή τροποποιητών, όπως το οξείδιο του καλίου (μελέτη μιας σύστασης σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος) και το οξείδιο του ασβεστίου (μελέτη μεγάλου εύρους συστάσεων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος). Στη συνέχεια μελετάται η συμπεριφορά του δικτύου του οξειδίου του αλουμινίου μετά την εισαγωγή του τροποποιητικού οξειδίου του ασβεστίου σε διάφορες θερμοκρασίες (ταυτόχρονη μελέτη με τη σύσταση και τη θερμοκρασία).

7.1. Το σύστημα SiO_2

Το οξείδιο του πυριτίου, SiO_2 (silica), είναι πιθανότατα ένα από τα πιο σημαντικά υλικά από γεωλογικής απόψεως, από άποψη εφαρμογών, ειδικά στην μικροηλεκτρονική και τις τηλεπικοινωνίες, ενώ από άποψη βασικής έρευνας είναι σημαντικό για την κατανόηση της δομής των γυαλιών. Οι κρυσταλλικές μορφές, η υαλώδης και η υγρή κατάσταση έχουν αποτελέσει και αποτελούν το αντικείμενο μελέτης πληθώρας πειραματικών και θεωρητικών μελετών. Η δομή του οξειδίου του πυριτίου σε όλες τις παρατηρούμενες καταστάσεις της ύλης και η εμπλεκόμενη δυναμική, παρά τη χημική απλότητα του υλικού, είναι ακόμα ένα πολύ παραγωγικό ερευνητικό πεδίο. Στις ακόλουθες παραγράφους συνοψίζονται μερικές από τις πιο αντιπροσωπευτικές φυσικοχημικές μελέτες που έχουν εμφανιστεί στη βιβλιογραφία τα τελευταία 50 χρόνια.

7.1.1. Θερμοδυναμικές ιδιότητες

Ορισμένες θερμοδυναμικές ιδιότητες των κρυσταλλικών φάσεων quartz, cristobalite και άμορφης silica, όπως κανονικές θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού, σημεία τήξης και μετασχηματισμών, ενθαλπίες τήξης, θερμοχωρητικότητες έχουν ανασκοπηθεί σε θερμοκρασιακό εύρος από 0 έως 2000 K από τον Richet και τους συνεργάτες του [1, 2]. Ένα μεγάλο πλήθος από μελέτες έχει πραγματοποιηθεί και αφορά πυκνότητα, θερμοχωρητικότητα και άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες του άμορφου οξειδίου του πυριτίου στην υαλώδη κατάσταση και σε δείγματα κατόπιν ακτινοβόλησης με νετρόνια (neutrons). Ενδεικτικά αναφέρεται η αναφορά [3].

Πρόσφατα θερμοδυναμικά δεδομένα μπορούν να βρεθούν στις σειρές [4, 5].

Η χημική καθαρότητα και το ποσοστό της υγρασίας που περιέχεται σε αυτό το μη-υγροσκοπικό οξείδιο είναι μια σημαντική παράμετρος προκειμένου να μελετηθούν δομικά

και δυναμικά χαρακτηριστικά, αφού ακόμα και μικρά ποσοστά υγρασίας μπορούν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά του SiO_2 .

7.1.2. Δομικές ιδιότητες

Διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό ιδιοτήτων σχετικά με τη δομή του οξειδίου του πυριτίου στην κρυσταλλική, άμορφη και υγρή κατάσταση. Τα αποτελέσματα αυτών των τεχνικών κατηγοριοποιούνται ως εξής:

7.1.2.1. Τρόποι δόνησης

Οι δονητικές φασματοσκοπίες, δηλαδή η φασματοσκοπία υπερύθρου και η φασματοσκοπία Raman, αποτελούν ένα ισχυρό εργαλείο στη μελέτη των ιδιοτήτων του SiO_2 στη κρυσταλλική, υαλώδη, υπέρψυκτη και υγρή κατάσταση. Αυτές οι μελέτες διακρίνονται σε:

- Μελέτες σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος [6-13]
- Μελέτες σε ατμοσφαιρική πίεση συναρτήσει της θερμοκρασίας [14-19]
- Μελέτες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος συναρτήσει της πίεσης [20-24]
- Μελέτες με συνδυασμένη μεταβολή πίεσης και θερμοκρασίας [25-30].

Τα φάσματα υπερύθρου είναι σχετικά περιορισμένα. Οι Markin και Sobolev μελέτησαν πρώτοι την υπέρυθρη ανακλαστικότητα (reflectivity) στην περιοχή $870\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ έως 2000°C [31]. Ο Gaskell έλαβε φάσματα (infrared reflectance) πάνω από 420 cm^{-1} για το γυαλί σε θερμοκρασιακό εύρος από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 900°C [32].

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η δομή του υαλοποιήσιμου SiO_2 βασίζεται σε ένα συνεχές δίκτυο από SiO_4 τετράεδρα συνδεδεμένα σε κορυφές, ενώ έχει προταθεί διαχωρισμός ορισμένων κορυφών σε εγκάρσιους και διαμήκεις οπτικούς δονητικούς τρόπους (transverse optical-longitudinal optical (TO-LO) splitting) [33].

Διάφορα θέματα που αφορούν την ενδιάμεσης κλίμακας τάξη και τη συνεκτικότητα αυτών των τετραεδρικών μονάδων που εμπλέκονται στη δομή παραμένουν ακόμα υπό συζήτηση.

7.1.2.2.Ισοτοπική αντικατάσταση

Η ισοτοπική αντικατάσταση (κατιόν: $^{30}\text{SiO}_2$ και ανιόν: Si^{18}O_2) έχει χρησιμοποιηθεί σαν έλεγχος για την παρουσία διαφόρων ειδών ατελειών (defects), συμπεριλαμβανομένων των κανονικών δακτυλίων, στο γυαλί [34, 35] και στο κρυσταλλικό α-quartz [36].

7.1.2.3.Παράγοντες δομής

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλά πειράματα ελαστικής και ανελαστικής σκέδασης νετρονίων [33, 37-40] και περίθλασης ακτινών-X [41, 42] προκειμένου να αποσαφηνιστεί η δομή του SiO_2 . Η γενικά αποδεκτή αναπαράσταση της δομής του SiO_2 βασίζεται σε μια καλά καθορισμένη τετραεδρική τοπική δομή στην οποία τα ανιόντα οξυγόνου περιβάλλουν τα κατιόντα του πυριτίου. Επισκόπηση των δεδομένων σκέδασης νετρονίων των τελευταίων 60 ετών για το υαλώδες SiO_2 μπορεί να βρεθεί στην αναφορά [43].

7.1.3. Κρυσταλλικός πολυμορφισμός του SiO_2

Το διοξείδιο του πυριτίου μπορεί να βρεθεί σε κρυσταλλική ή μη-κρυσταλλική (άμορφη) δομή. Στις κρυσταλλικές μορφές του SiO_2 , το πυρίτιο και τα άτομα του οξυγόνου είναι διευθετημένα σε σταθερές γεωμετρικές μορφές. Σε αντίθεση, στην άμορφη silica δεν παρουσιάζεται ιδιαίτερα αυστηρή τάξη των ατόμων. Οι χημικές ιδιότητες και η σταθερότητα των πολυμόρφων του SiO_2 έχουν εκτεταμένα μελετηθεί επειδή αυτές οι φάσεις αναπαριστούν αρχέτυπες δομές, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες για τη συμπεριφορά του δεσμού Si-O. Οι κρυσταλλικές ενώσεις Quartz, Cristobalite και Trydimite είναι οι γνωστές θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ Coesite (ή Silica C), Keatite (ή Silica K) και

Stishovite είναι οι κρυσταλλικές φάσεις που δημιουργούνται σε υψηλές πιέσεις και μπορούν να σταθεροποιηθούν σε πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Υπάρχουν ακόμα και οι μετασταθείς κρυσταλλικές μορφές, Melanophlogite και Silica M, οι οποίες λαμβάνονται από silica-gel και έπειτα από ακτινοβολήση με νετρόνια (neutrons), αντίστοιχα. Περαιτέρω, οι κρυσταλλικές μορφές χαμηλών πιέσεων Quartz, Cristobalite και Trydimite διακρίνονται σε α- και β- μορφές, σταθερές σε χαμηλή και υψηλή θερμοκρασία, αντίστοιχα.

Η παρουσία του α-Quartz στο μανδύα της γης ξεπερνά το 99.5% κατά βάρος σε σύνολο 13.6% κατά βάρος ορυκτών οξειδίων. Η συμμετρία του χαμηλής θερμοκρασίας α-Quartz είναι τριγωνική (space group: $P3_221$). Τα τετράεδρα δημιουργούν έλικες, οι οποίοι κείτονται στους τριών διαστάσεων άξονες [44]. Πάνω από τους 573°C είναι ευσταθής η β-Quartz κρυσταλλική μορφή με εξαγωνική συμμετρία (space group: $P6_322$). Τα τετράεδρα SiO_4 σχηματίζουν εξαγωνικούς και τριγωνικούς άξονες με άξονες παράλληλους στον κρυσταλλογραφικό άξονα c [45].

Η συμμετρία του α-cristobalite είναι τετραγωνική (space group: $P4_12_1$). Η δομή του βασίζεται σε εξαμελείς δακτυλίους ως προς τα άτομα O των τετραέδρων SiO_4 και περιέχει μόνο ένα τύπο από αυτούς τους δακτυλίους. Οι δακτύλιοι έχουν υποστεί μια οβάλ παραμόρφωση από την ιδανική εξαγωνική μορφή [46]. Η συμμετρία του β-cristobalite είναι κυβική με 8 SiO_2 μονάδες στη θεμελιώδη κυψελίδα (space group: $Fd3m$). Οι εξαμελείς δακτύλιοι σε αυτή την περίπτωση έχουν παραμορφωθεί σχηματίζοντας μια διτριγωνική μορφή. Η β-cristobalite κρυσταλλική φάση παρουσιάζει μια μορφή στατικής αταξίας σε σχέση με την α-cristobalite φάση [47]. Ο μετασχηματισμός από την α- στη β- μορφή λαμβάνει χώρα στους 230°C όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, ενώ όταν η θερμοκρασία μειώνεται ο μετασχηματισμός εμφανίζεται στους 270°C. Οι δημοσιευμένες τιμές των θερμοκρασιών μετασχηματισμού διαφέρουν από εργασία σε εργασία, αλλά είναι σε αυτά τα επίπεδα περίπου. Η υστέρηση οφείλεται στο ότι μικροί όγκοι cristobalite μετασχηματίζονται

ανεξάρτητα ο ένας από των άλλο μέσω μιας διαδικασίας πρώτης τάξης όχι την ίδια χρονική στιγμή [48].

Η χαμηλής θερμοκρασίας α -tridymite κρυσταλλική μορφή είναι σταθερή από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως και 110°C. Έχει συμμετρία μονοκλινική (space group: Cc). Όλες οι α -tridymite μορφές που έχουν προέλθει από μετεωρίτες ή είναι τεχνητές μορφές κρυσταλλώνουν στην ίδια συμμετρία και έχουν την ίδια διάσταση θεμελιώδους κυψελίδας [49]. Μεταξύ 150-190°C έχει αναφερθεί μια άλλη κρυσταλλική υπερδομή με συμμετρία ορθορομβική (space group: $P2_12_12_1$) [50]. Η ιδανική β -tridymite κρυσταλλική μορφή αποτελείται από εξαμελείς δακτυλίους με εξαγωνική συμμετρία (space group: $P6_3mmc$), δημιουργώντας στρώματα. Αυτά τα στρώματα συνδέονται με γέφυρες οξυγόνου δημιουργώντας ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Αυτή η κρυσταλλική μορφή είναι σταθερή πάνω από 500°C [51].

Σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας μόνο μια κρυσταλλική φάση είναι θερμοδυναμικά ευσταθής, αλλά λόγω των ασαφών ορίων μετασχηματισμού των διαφόρων μορφών αυτό που συμβαίνει συχνά είναι μια φάση να παρουσιάζεται σταθερή εκτός των ορίων ευστάθειας της ακόμα και για εκατομμύρια χρόνια. Αυτή η φαινόμενη σταθερότητα μπορεί να διατηρηθεί και να αυξηθεί κατόπιν εισαγωγής στη δομή μικρής ποσότητας ξένων ατόμων, τα οποία λειτουργούν σαν σταθεροποιητές (stabilizers) [52].

Στη συνέχεια παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.1. η ανάλυση των κανονικών τρόπων δόνησης, όπως αυτή προκύπτει από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, για διάφορες κρυσταλλικές φάσεις του SiO_2 . Τα φάσματα Raman των κρυσταλλικών μορφών σε πίεση 1 atm καθώς και ορισμένων φάσεων που δημιουργούνται σε υψηλότερες πιέσεις φαίνονται στο Σχήμα 7.1. [53].

Πίνακας 7.1. Δομές και είδη συμμετρίας

Κρυσταλλική φάση	Ομάδα χώρου (Space group)	Οπτικοί τρόποι (Optical modes)	Ακουστικοί τρόποι (Acoustical modes)
α -Quartz ^[1,2]	P3 ₁ 21 (D ₃ ⁴)	4A ₁ (R)+4A ₂ (IR)+8E(R, IR)	A ₂ +E
β -Quartz ^[1,2]	P6 ₂ 22 (D ₆ ⁴)	A ₁ (R)+3B ₁ +2A ₂ (IR)+2B ₂ +4E ₁ (R, IR)+4E ₂ (R)	A ₂ +E
β -Tridymite ^[3]	P6 ₃ /mmc (D _{6h} ⁴)	A _{1g} (R)+2B _{2g} +E _{1g} (R)+2E _{2g} (R)+A _{1u} +3A _{2u} (IR)+3B _{1u} +B _{2u} +4E _{1u} (IR)+4E _{2u}	A _{2u} +E _{1u}
α -Cristobalite ^[3,4]	D ₄ ⁴ (P4 ₁ 2 ₁)	4A ₁ (R)+4A ₂ (IR)+5B ₁ (R)+4B ₂ (R) +8E(R, IR)	A _{2u} +E
β -Cristobalite ^[3]	Fd3m (O _h ⁷)	A _{1u} +E _u +F _{2g} (R)+2F _{1u} (IR)+F _{2u}	F _{1u}
	(D ₄)	A ₁ (R)+2A ₂ (IR)+2B ₁ (R)+2B ₂ (R) +4E(R, IR)	A ₂ +E
β -Cristobalite ^[4]	Fd3m (O _h ⁷)	A _{2u} +E _u +F _{2g} (R)+2F _{1u} (IR)+F _{2u}	
	P2 ₁ 3 (T ⁴)	9A(R)+9E(R)+14F(R, IR)	

[1] J. F. Scott, S. P. S. Porto, *Physical Review*, **161**, (1967), 903.

[2] J. Etchepare, M. Merian, L. Smetankine, *J. Chem. Phys.*, **60**, (1974), 1873.

[3] J. Etchepare, M. Merian, P. Kaplan, *J. Chem. Phys.*, **68**, (1978), 1531.

[4] J. B. Bates, *J. Chem. Phys.*, **57**, (1972), 4042.

Σχήμα 7.1. Φάσματα Raman διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων του SiO₂ σε ατμοσφαιρική και υψηλότερες πιέσεις

Οι συχνότητες των κορυφών καθώς και οι αποδόσεις τους, όπου αυτές είναι διαθέσιμες, συγκεντρώνονται στον Πίνακα 7.2..

Πίνακας 7.2. Συχνότητες και αποδόσεις των κορυφών των κρυσταλλικών φάσεων του SiO₂

α-Quartz	Assign. ^[1,2]	β-Quartz	Assign. ^[1,2]	Tridymite	α-Cristobalite	Assign. ^[3,4]	β-Cristobalite	Assign. ^[4]	α-Cristobalite	β-Cristobalite	Glass
20°C ^[1,2]		20°C ^[1,2]		20°C ^[3]	20°C ^[3,4]		278°C ^[4]		25°C ^[5]	397°C ^[5]	20°C
128	E _t +E _i	99 ^[1] (97) ^[2]	E ₁ (E ₂)	58	,110	E _t +E _i			237		50 (BP)
207	A ₁	245 (250)	E ₂ (E _i)	67	230	A ₁			281		264
265	E _t +E _i	409 (395)	E ₂	79	275	B ₁ or B ₂	292	Multiphonon	294	315	398
								mode			
356	A ₁	461 (453)	A ₁	92	287	E _t +E _i			421	394	473
394	E _i	688 (686)	E ₂	100	368	B ₁			442		497
(401) ^[2]	E _i	788 (792)	E ₁	108	380	E _t				619	608
450	E _i	1067 (1060)	E ₁	152	416	A ₁			786	778	602 ^[6]
464	A ₁	1173 (1154)	E ₂	179	485	E _t +E _i			798		735 ^[6]
(509) ^[2]	(E _i)			205	785	E _i	777	F _{2g}	904	879	794
697	E _t +E _i			230	795	E _i			923	912	832
795	E _i			242	1079	A ₁	1077	F _{1u}	995		906
(807) ^[2]	(E _i)			250	1089	E _t			1054	1062	1062
1072	E _i			271	1195				1083		1156
1085	A ₁			293					1113	1096	1208
1162	E _t +E _i			317					1200	1177	1319 ^[6]
(1231) ^[2]	(E _i)			321							
(1235) ^[2]	(E _i)			336							
				368							
				407							
				426							
				456							
				786							
				833							
				929							
				1086							

[1] J. Etchepare, M. Merian, L. Smetankine, J. Chem. Phys., 60, (1974), pp 1873-1876

[4] J. B. Bates, J. Chem. Phys., 57, (1972), pp 4042-4047

[2] J. F. Scott, S. P. S. Porto, Physical Review, 161, (1967), pp903-910

[5] P. Richet, B. O. Mysen, Geophys. Research. Letters, 26, (1999), pp 2283-2286

[3] J. Etchepare, M. Merian, P. Kaplan, J. Chem. Phys., 68, (1978), pp 1531-1537

[6] Αυτές οι κορυφές χρησιμοποιούνται για να βελτιστοποιηθεί η ποιότητα της προσαρμογής στο φάσμα

των 20°C (Μετρήσεις Raman σε πολυκρυσταλλικά δείγματα tridymite υπό μορφή σκόνης)

Οι συχνότητες στις παρενθέσεις αναφέρονται μόνο στην αναφορά [2]. l: longitudinal (διαμήκης δόνηση), t: transverse (εγκάρσια δόνηση)

7.1.4. Προσομοιώσεις με υπολογιστή

Ένα μεγάλο πλήθος από προσομοιώσεις με υπολογιστές έχει δημοσιευτεί για το SiO₂ στην κρυσταλλική, υαλώδη και υγρή κατάσταση και αφορά *ab initio* υπολογισμούς μοριακών τροχιακών (*ab initio molecular orbital calculations*) [54-57], υπολογισμούς μοριακής δυναμικής (*molecular dynamics (MD) calculations*) [58-62]. Η απουσία ενός ρεαλιστικού ενδοατομικού δυναμικού για τη silica παραμένει ακόμα μια σημαντική πρόκληση προκειμένου να αναπαραχθούν τα δεδομένα περίθλασης και σκέδασης Raman [63].

7.1.5. Δυναμικές ιδιότητες

Είναι απαραίτητη μια λεπτομερής μελέτη συναρτήσει της θερμοκρασίας για το SiO₂ στην υαλώδη και υγρή κατάσταση, λόγω του γεγονότος ότι αυτή η σύσταση αποτελεί το αρχέτυπο «ισχυρό» (“strong”) υγρό με αυστηρά Arrhenius συμπεριφορά αποκατάστασης [64, 65], η οποία συνοδεύεται και από μια ισχυρή αλλαγή στη θερμοχωρητικότητα κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης [2].

7.2. Τροποποίηση της πειραματικής διάταξης για τη λήψη των φασμάτων του SiO₂

Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν υψηλής καθαρότητας ράβδοι οξειδίου του πυριτίου (Suprasil 300-type) με χαμηλή περιεκτικότητα υγρασίας (<1 ppm OH) και μεταλλικών ακαθαρσιών (<10 ppb) από την εταιρία Heraeus (Hanau, Germany). Η διάμετρος και το μήκος κάθε δείγματος ήταν ~4 mm και 10 cm, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αυτού του υλικού είναι 1207 °C, ενώ το σημείο τήξης είναι 1720 °C [2]. Οι τιμές αυτές μπορούν να μεταβάλλονται ανάλογα με τη θερμική ιστορία του γυαλιού.

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε ως εξής: Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτρικός φούρνος και η διάταξη macro-Raman που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 5.3.

για την καταγραφή των φασμάτων Raman έως τους 1100 °C από το SiO₂ ραβδί. Στη συνέχεια, τρυπήθηκε ένα SiO₂ ραβδί από την ίδια πηγή (τα δύο ραβδιά SiO₂ έχουν την ίδια θερμική ιστορία) με ένα τρυπάνι καρβιδίου του πυριτίου (silicon carbide) δημιουργώντας μια τρύπα διαμέτρου μικρότερης από 0.5 mm. Αυτή η μικροσκοπική τρύπα πραγματοποιήθηκε κατά την ακτινική διεύθυνση, πολύ κοντά (λιγότερο από ~1 mm) στον σκεδάζοντα όγκο προκειμένου να αποφευχθεί-ελαχιστοποιηθεί η θερμοκρασιακή βάρθρωση. Σε αυτή την τρύπα εισήχθη ένα θερμοστοιχείο πλατίνας – πλατίνας με 10% ρόδιο (Pt-10%Rd/Pt) κατάλληλο για μετρήσεις σε υψηλή θερμοκρασία έπειτα από διαδικασία βαθμονόμησης. Τα φάσματα καταγράφηκαν πάλι ξεκινώντας από τη θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας μόνο το CO₂ laser σαν θερμαντική πηγή όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 5.5.1. με ίδια γεωμετρία σκέδασης (90°). Έως τους 1100 °C χρησιμοποιήθηκαν τα φάσματα που καταγράφηκαν με το φούρνο για ταύτιση και συσχέτιστηκε η θερμοκρασία του φούρνου με τη θερμαντική ισχύ του CO₂ laser. Για υψηλότερες θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκε γραμμικός συσχετισμός (extrapolation) μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος και της θερμαντικής ισχύος του CO₂ laser. Η ορθότητα αυτού του συσχετισμού ελέγχθηκε επιπλέον χρησιμοποιώντας τις ενδείξεις θερμοκρασίας του θερμοστοιχείου. Η συνολική πειραματική διαδικασία επαναλήφθηκε πολλές φορές δίνοντας τα ίδια θερμοκρασιακά αποτελέσματα εντός του πειραματικού σφάλματος της τάξης περίπου $\pm 2 \%$ σε θερμοκρασίες έως 1500 °C και $\pm 3-4 \%$ σε θερμοκρασίες κοντά στους 2000 °C. Πρόσθετες μετρήσεις θερμοκρασίας πάνω από τους 900°C ελήφθησαν χρησιμοποιώντας το οπτικό πυρόμετρο δύο-χρωμάτων που περιγράφηκε στην παράγραφο 5.5.3.1.. Οι διαστάσεις του θερμαινόμενου στόχου ήταν μικρότερες από τις ελάχιστες απαιτήσεις του πυρομέτρου (ελάχιστη διάμετρος στόχου ~5 mm). Λόγω της μη πλήρους καλύψεως του οπτικού πεδίου (field of view) του πυρομέτρου, οι μετρήσεις της θερμοκρασίας του στόχου μπορεί να επιβαρύνονται με σφάλματα και έχουν χρησιμοποιηθεί μόνο ως ενδεικτικές για συμπληρωματικό έλεγχο. Πάνω από το σημείο

τήξης, η κορυφή του ραβδίου SiO_2 έγινε ημισφαιρική λόγω των επιφανειακών τάσεων της υψηλού ιξώδους υγρής σταγόνας.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.2.

Σχήμα 7.2. Πειραματική διάταξη για τη λήψη των φασμάτων του SiO_2

7.3. Το φάσμα Raman του SiO₂ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Πριν προχωρήσει κανείς σε ανάλυση των φασμάτων και παρατήρηση των αλλαγών που επιφέρει η θερμοκρασία σε αυτά, είναι απαραίτητο να ανακεφαλαιωθούν οι αποδόσεις των κορυφών του φάσματος Raman σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στο Σχήμα 7.3. παρουσιάζεται το φάσμα Raman στους 20°C για το SiO₂.

Σχήμα 7.3. Το φάσμα Raman του SiO₂ στους 20°C

Το φάσμα Raman του SiO₂ χαρακτηρίζεται από κορυφές με χαρακτηριστικά χαμηλό λόγο αποπόλωσης. Το φάσμα ερμηνεύτηκε σε μια πρώτη προσέγγιση από το «μοντέλο του συνεχούς τυχαίου δικτύου» (“continuous random network model”, CRN). Το μοντέλο αυτό δέχεται την ύπαρξη παραμορφωμένων τετραέδρων SiO₄ συνδεδεμένων μεταξύ τους σε κορυφές. Οι ατομικές θέσεις μετρήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν σε υπολογισμούς δυναμικής

πλέγματος (lattice dynamics calculations), θεωρώντας ένα απλό δυναμικό για την τάνυση και κάμψη των δεσμών κατά την αλληλεπίδραση των τετραεδρικών μονάδων [66]

Σε χαμηλές συχνότητες, $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$, το φάσμα κυριαρχείται από την κορυφή Boson για την οποία θα γίνει λόγος σε επόμενη παράγραφο.

Οι κορυφές που υπάρχουν μέχρι τους 500 cm^{-1} αποδίδονται σε OSiO και SiOSi δονήσεις κάμψης και είναι ουσιαστικά κινήσεις ατόμων O με πολύ μικρή συμμετοχή του Si στην κίνηση [8, 67].

Η ισχυρά πολωμένη κορυφή στους 440 cm^{-1} σχετίζεται κυρίως με δόνηση του O και έχει αποδοθεί ως

- Συμμετρική δόνηση τάνυσης του O στη γέφυρα SiOSi
- Συμμετρική δόνηση κάμψης των αλυσίδων OSiO με την κίνηση του O κάθετα στη γραμμή Si...Si
- Συμμετρική μεταβολή της γωνίας OSiO των συνδεδεμένων SiO_4 τετραέδρων

Όλες οι παραπάνω αποδόσεις είναι σε ένα μεγάλο βαθμό ισοδύναμες [35, 67-69].

Οι δύο οξείες, ισχυρά πολωμένες κορυφές στους $492 \text{ (D}_1\text{)}$ και $606 \text{ cm}^{-1} \text{ (D}_2\text{)}$, γνωστές και ως “Defects” είναι ασυνήθιστα οξείες κορυφές για φάσμα γυαλιού. Οι κορυφές αυτές δεν προβλέπονται από το «μοντέλο του τυχαίου δικτύου» (“random network model”), ούτε και από οποιοδήποτε άλλο μοντέλο που βασίζεται στη δομή των κρυσταλλικών φάσεων του SiO_2 . Υπήρξε πολύ μεγάλη διαμάχη στη βιβλιογραφία σχετικά με την απόδοση αυτών των κορυφών. Στη συνέχεια αναφέρονται επιγραμματικά τα βασικότερα και σοβαρότερα μοντέλα που εμφανίστηκαν.

- **1^ο μοντέλο**

Οι κορυφές $492, 606 \text{ cm}^{-1}$: αποδίδονται σε δομικές ατέλειες που οφείλονται σε σπάσιμο των δεσμών Si-O-Si, «μοντέλο του σπασμένου δεσμού» (Broken-bond defect model) [70-73].

- **2^ο μοντέλο**

Η κορυφή 492 cm^{-1} : αποδίδεται σε διαμήκη δόνηση σχετική με την ισχυρή δόνηση που εμφανίζεται στο φάσμα στους 440 cm^{-1} .

Η κορυφή στους 606 cm^{-1} : ερμηνεύεται με βάση το «μοντέλο του σπασμένου δεσμού» (Broken-bond defect model) [74]. Το δεύτερο μοντέλο δέχθηκε ισχυρή κριτική από τους συγγραφείς της αναφοράς [75].

- **3^ο μοντέλο**

Η κορυφή στους 606 cm^{-1} : αποδίδεται σε συγκεκριμένη δόνηση των πυριτικών δακτυλίων (silixane rings) στη δομή του γυαλιού [76, 77].

- **4^ο μοντέλο**

Η κορυφή στους 492 cm^{-1} : αποδίδεται σε συγκεκριμένη δόνηση των πυριτικών δακτυλίων (siloxane rings) στη δομή του γυαλιού («μοντέλο των δακτυλίων»), ενώ

Η κορυφή στους 606 cm^{-1} : ερμηνεύεται με βάση το «μοντέλο του σπασμένου δεσμού» (Broken-bond defect model) [78].

- **5^ο μοντέλο**

Η κορυφή στους 606 cm^{-1} : ερμηνεύεται με βάση το συνδυασμό των «μοντέλων του σπασμένου δεσμού» και του «μοντέλου των δακτυλίων» (broken-bond and ring model) [75].

- **6^ο μοντέλο**

Οι κορυφές στους 492 και 606 cm^{-1} : αποδίδονται σε τετραμελείς και τριμελείς πυριτικούς δακτυλίους (siloxane rings), αντίστοιχα («μοντέλο των δακτυλίων») [79].

- **7^ο μοντέλο**

Οι κορυφές στους 492 και 606 cm^{-1} : αποδίδονται σε δόνηση διπλού δεσμού που συνδέει Si και O, «μοντέλο του διπλού δεσμού» (doubly-bonded silicon-oxygen linkages ή Phillips model) [80]. Το μοντέλο αυτό δέχθηκε ισχυρή κριτική από τους P. F. McMillan και M.

Ο'Keeffe και G. V. Gibbs (1983). Οι *ab initio* μοριακοί υπολογισμοί των δύο τελευταίων δεν φαίνεται να ικανοποιούνται από το «μοντέλο του διπλού δεσμού» (Phillips model).

Ανακεφαλαιώνοντας, τα βασικά μοντέλα είναι τρία, το «μοντέλο του σπασμένου δεσμού» (Broken-bond defect model), το «μοντέλο των δακτυλίων» (Ring model) και το «μοντέλο του διπλού δεσμού» (Doubly-bonded silicon-oxygen linkages model). Όλα τα υπόλοιπα αποτελούν παραλλαγές και συνδυασμούς των παραπάνω. Σήμερα, γενικά αποδεκτό είναι ότι οι κορυφές αυτές οφείλονται σε συμμετρικές δονήσεις αναπνοής των ατόμων Ο των τετραμελών (492 cm^{-1}) και τριμελών (606 cm^{-1}) ως προς τα άτομα του Si, siloxane δακτυλίων που σχηματίζονται από τα τετράεδρα SiO_4 , γνωστά και ως ατέλειες στη δομή (defects). Οι δονήσεις αυτές είναι ανεξάρτητες από το υπόλοιπο δίκτυο, δηλαδή έχουν χαρακτήρα ισχυρά τοπικό, αφού αφορούν μόνο τους περιορισμένης γεωμετρίας (constrained geometry) δακτυλίους και αυτός είναι πιθανότατα και ο λόγος για την οξεία μορφή των κορυφών αυτών στο φάσμα σε σχέση με τις υπόλοιπες κορυφές. Η γωνία SiOSi εντός των τριμελών δακτυλίων είναι 130° , ενώ εντός των τετραμελών δακτυλίων είναι 160° (κανονικός δακτύλιος). Η ενθαλπία σχηματισμού των τριμελών και τετραμελών δακτυλίων έχει προσδιοριστεί ίση με 42 και 15 KJ/mol, αντίστοιχα [81]

Η κορυφή κοντά στους 800 cm^{-1} καθώς και μέρος της έντασης κοντά στους 550 cm^{-1} αποδίδονται με βάση τους Bell και Dean σε κίνηση Ο κάθετα στις γραμμές $\text{Si}\dots\text{Si}$, στα επίπεδα των αλυσίδων SiOSi [66].

Οι δύο κορυφές στους ~ 1060 και $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ έχει προταθεί από τον F. L. Galeener [33] ότι αποτελούν το αποτέλεσμα του διαχωρισμού σε διαμήκη και εγκάρσια δόνηση (TO-LO splitting) με βάση τη σύγκριση του φάσματος Raman και του φάσματος υπέρυθρης ανακλαστικότητας. Από το τελευταίο είναι δυνατός ο υπολογισμός της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ_2 (dielectric function) που δηλώνει τους (TO: transverse optical modes) εγκάρσιους τρόπους δόνησης και ο υπολογισμός της απώλειας ενέργειας που εκφράζεται από

το φανταστικό μέρος $-\text{Im}(1/\epsilon)$ και δηλώνει τους (LO: longitudinal optical modes) διαμήκεις τρόπους δόνησης. Τα παραπάνω φαίνονται στο Σχήμα 7.4. [33].

Σχήμα 7.4. Τα φάσματα Raman, υπέρυθρης ανακλαστικότητας, διηλεκτρικής συνάρτησης και απώλειας ενέργειας του SiO_2 στους 20°C. Απ' τη σύγκριση των φασμάτων προκύπτει ο διαχωρισμός σε διαμήκεις και εγκάρσιες δονήσεις [33].

Ειδικότερα για την κορυφή στους $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ έχει προταθεί ότι αποτελείται από δύο συνιστώσες, μία με θέση που βρίσκεται μεταξύ $1157\text{-}1162\text{ cm}^{-1}$ και μία με θέση μεταξύ $1209\text{-}1213\text{ cm}^{-1}$ [82, 83], όπως πράγματι φαίνεται στα φάσματα που μετρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 7.5.).

Σχήμα 7.5. Προσαρμογή της περιοχής $750\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ του φάσματος του SiO₂ στους 20°C.

Προκειμένου να εξηγηθεί η παρουσία αυτής της διπλής κορυφής στους $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ έχει προταθεί ένα μοντέλο, το «μοντέλο των δύο καταστάσεων» (“two-state model”) από τον Vukcevitich [84], το οποίο θεωρεί ότι υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι υποδομών μέσα στη συνολικότερη δομή του γυαλιού, δηλαδή ότι υπάρχουν δύο διαφορετικοί πληθυσμοί τετραέδρων που συνδέονται μέσα στο δίκτυο με γωνίες SiOSi περίπου 138° και 145° , αντίστοιχα. Στα πλαίσια του παραπάνω μοντέλου είναι πλέον κοινά αποδεκτό ότι οι δύο υψηλής συχνότητας κορυφές που εμφανίζονται στους ~ 1060 και $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε ασυμμετρικές δονήσεις τάνυσης που σχετίζονται με δύο πληθυσμούς διαφορετικών SiOSi γωνιών εντός της δομής του γυαλιού.

Το φάσμα Raman του SiO_2 δεν μπορεί να εξηγηθεί εάν δεν ληφθούν υπόψη υποδομές στο εσωτερικό της συνολικής δομής. Αν απορριφθεί το «μοντέλο των δύο καταστάσεων» (“two-state model”) του Vukcevitich, τότε πρέπει να απορριφθεί και η θεώρηση του διαχωρισμού σε εγκάρσιους και διαμήκεις τρόπους (TO-LO splitting). Επιπλέον, η ασυμμετρία που εμφανίζει η κορυφή στους $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ υποδηλώνει ότι είναι και αυτή διπλή, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.5.. Πρόχειροι ab initio υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν για απομονωμένο SiO_4 τετράεδρο, καθώς και για πλήθος πέντε τετραέδρων συνολικά (ένα κεντρικό τετράεδρο και τέσσερα τετράεδρα γύρω από αυτό) [85], έδειξαν ότι η ν_1 (δόνηση αναπνοής) του τετραέδρου θα βρίσκεται περίπου σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$). Η παρουσία δύο κορυφών στους $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα 7.5.) ενδεχομένως να σχετίζεται με την ύπαρξη δύο διαφορετικών τύπων υποδομών μέσα στη συνολικότερη δομή του γυαλιού, δηλαδή την ύπαρξη δύο διαφορετικών πληθυσμών τετραέδρων με διαφορετικές γωνίες SiOSi μέσα στο δίκτυο. Το θέμα που πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω είναι ο διαφορετικός λόγος αποπόλωσης των δύο κορυφών « ν_1 », ο οποίος είναι και για τις δύο κορυφές μεγαλύτερος από την αναμενόμενη τιμή του λόγου αποπόλωσης της « ν_1 » ενός τετραέδρου.

7.4. Τα φάσματα Raman του SiO₂ από την υαλώδη έως την υγρή κατάσταση

Είναι πλέον προφανές ότι προκειμένου να παρατηρηθούν οι αλλαγές που επιφέρει η μεταβολή της θερμοκρασίας απαιτείται η λήψη φασμάτων σε εύρος που καλύπτει την υαλώδη, την υπέρψυκτη και την υγρή κατάσταση, όπου αυτό είναι δυνατό.

Είναι η πρώτη φορά που παρουσιάζεται φάσμα Raman υγρού SiO₂, με εξαίρεση το φάσμα στους 2400 K που παρουσιάστηκε σε πρακτικά συνεδρίου το 1988 [15] από τον Exarhos και τους συνεργάτες του, το οποίο έχει ισχυρό υπόβαθρο, μικρό λόγο σήματος προς θόρυβο, ενώ παρουσιάζονται κορυφές στην anti-Stokes περιοχή που δεν εμφανίζονται στη Stokes περιοχή καθιστώντας το φάσμα μάλλον μη ρεαλιστικό. Στο Σχήμα 7.6. παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων Raman από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως και την υγρή κατάσταση, ενώ στο Σχήμα 7.7. παρουσιάζονται τα ανηγμένα φάσματα, όπου τα δεδομένα έχουν αναχθεί προκειμένου να απαλλαγθούν από επιδράσεις λόγω εξάρτισης από τη συχνότητα και/ή τη θερμοκρασία.

Σχήμα 7.6. Φάσματα Raman του SiO_2 από τη θερμοκρασία δωματίου έως και την υγρή κατάσταση.

Σχήμα 7.7. Ανηγμένα φάσματα Raman του SiO₂ από τη θερμοκρασία δωματίου έως και την υγρή κατάσταση.

Οι αλλαγές που παρατηρούνται στα φάσματα είναι συνεχείς και ξεκινούν αρκετά κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T_g \sim 1480^\circ\text{C}$). Στα φάσματα του Σχήματος 7.6. οι αλλαγές εστιάζονται κυρίως στις χαμηλές συχνότητες (περιοχή κορυφής Boson). Περαιτέρω ανάλυση του φάσματος σε χαμηλές συχνότητες θα ακολουθήσει στην επόμενη παράγραφο. Η εικόνα που παρουσιάζουν τα ανηγμένα φάσματα Raman του Σχήματος 7.7. είναι πιο διαφωτιστική σε ότι αφορά τις αλλαγές που επιφέρει η θερμοκρασία. Παρατηρείται μια αύξηση της έντασης υπό μορφή υποβάθρου στην περιοχή από $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$. Έχει προταθεί ότι αυτή η αύξηση στην ένταση προέρχεται από δεύτερης τάξης συνεισφορά στο φάσμα Raman, η οποία κυρίως προκύπτει από αρμονικές και συνδυασμούς των κορυφών που βρίσκονται κάτω από τους 600 cm^{-1} [14] κατά αντιστοιχία με τις κορυφές που εμφανίζονται σε πολύ υψηλότερες συχνότητες και οφείλονται σε αρμονικές και συνδυασμούς των κορυφών στους $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ [73]. Η ερμηνεία της αύξησης της έντασης της περιοχής $600-800 \text{ cm}^{-1}$ καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία δε φαίνεται αρκετά πειστική και μάλλον πρέπει να αναζητηθεί σε δομικές αλλαγές.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η θερμοκρασιακή εξάρτιση των κορυφών D_1 (492 cm^{-1}) και D_2 (606 cm^{-1}) (defects) που όπως αναφέρθηκε αποδίδονται σε δονήσεις αναπνοής τετραμελών και τριμελών δακτυλίων, αντίστοιχα. Η D_2 (606 cm^{-1}) κορυφή παραμένει ορατή ακόμα και στην πιο υψηλή θερμοκρασία που μελετήθηκε. Παρουσιάζει μια πολύ μικρή μετατόπιση προς χαμηλότερες συχνότητες από 606 cm^{-1} σε 603 cm^{-1} αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Το γεγονός της μικρής μετατόπισης με τη θερμοκρασία είναι μια ένδειξη της ορθότητας της υπόθεσης για την περιορισμένη γεωμετρία (constrained geometry) των τριμελών δακτυλίων. Η D_1 (492 cm^{-1}) κορυφή εμφανίζεται σχεδόν ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία, ενώ αυξανόμενης της θερμοκρασίας εμφανίζει ισχυρή αλληλοεπικάλυψη με την κορυφή στους 440 cm^{-1} .

Η ισχυρή κορυφή στους 440 cm^{-1} (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) φαίνεται να εμφανίζει ανώμαλη συμπεριφορά αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Η συχνότητα της κορυφής αυτής αυξάνεται και σε υψηλές θερμοκρασίες δύσκολα διαχωρίζεται από τη γειτονική της κορυφή (D_1) στους $\sim 492\text{ cm}^{-1}$. Η αύξηση της συχνότητας της κορυφής αυτής ξεκινά να εμφανίζεται αρκετά κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g . Το φαινόμενο αυτό που παρατηρείται οφείλεται σε αναρμονικότητα των δονητικών κινήσεων [86, 87]. Στο Σχήμα 7.8. παρουσιάζεται η μεταβολή της θέσης της κορυφής αυτής έως τη θερμοκρασία υαλώδους μεταβάσεως, όπως προκύπτει έπειτα από προσαρμογή, συναρτήσεως της θερμοκρασίας.

Σχήμα 7.8. Εξάρτηση της συχνότητας της κορυφής των 440 cm^{-1} (στο φάσμα των 20°C) από τη θερμοκρασία.

Η κλίση της αύξησης της συχνότητας για θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης εμφανίζεται να είναι περίπου διπλάσια σε σχέση με την κλίση για θερμοκρασίες κάτω από το T_g [5]. Έχει αναφερθεί ότι η δόνηση αυτή αποδίδεται σε κινήσεις ατόμων O στις αλυσίδες SiOSi. Αυτά τα άτομα O δεν συμμετέχουν στους περιορισμένους γεωμετρικά δακτυλίους που εμφανίζονται στη δομή. Έχει υπολογιστεί από τους Mozzi και Warren [86] ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η μέση τιμή της γωνίας SiOSi είναι $\sim 143^\circ$.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αρκετά πάνω από το T_g , βρέθηκε ότι αυτή η γωνία είναι $\sim 137^\circ$. Η κίνηση του διπλά συναρμοσμένου ατόμου O στην αλυσίδα SiOSi είναι κάθετη στη γραμμή Si...Si. Η δόνηση αυτή είναι υψηλά αναρμονική, όπως δείχθηκε θεωρητικά από τον Smyth και τους συνεργάτες του [87] και είναι αναμενόμενο αύξηση της δονητικής διέγερσης που επιφέρεται από τη θερμοκρασία να οδηγήσει σε πιο έντονη κίνηση του ατόμου O στη γραμμή Si...Si, όπως βρέθηκε θεωρητικά από τους Mozzi και Warren [86]. Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία με το πνεύμα του «μοντέλου των δύο καταστάσεων» του Vukceovich για τη silica [85].

Στην υψηλή περιοχή συχνοτήτων, οι συχνότητες των Si-O στους ~ 1060 και ~ 1200 cm^{-1} μειώνονται ακόμα και αρκετά κάτω από το T_g , όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.9.. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μείωση της μέσης γωνίας SiOSi που συμβαίνει σε υψηλή θερμοκρασία [68, 88]. Σε υψηλές θερμοκρασίες, κοντά στο σημείο τήξης, αυτές οι κορυφές μειώνονται σε ένταση και διευρύνονται, κάνοντας το διαχωρισμό τους πλέον δύσκολο.

Σχήμα 7.9. Εξάρτηση των συχνοτήτων της κορυφής στους ~1060 cm⁻¹ (στο φάσμα των 20°C) και των συνιστωσών της κορυφής στους ~1200 cm⁻¹ (στο φάσμα των 20°C) από τη θερμοκρασία.

7.5. Σύγκριση των συστημάτων SiO_2 και ZnCl_2

Εκ πρώτης όψεως, τα φάσματα των γυαλιών του ZnCl_2 και του SiO_2 φαίνονται διαφορετικά, παρά το γεγονός ότι η δομή και των δύο υλικών σε γενικές γραμμές περιγράφεται από ένα πλήρως πολυμερισμένο δίκτυο τετραέδρων, το οποίο επεκτείνεται στις τρεις διαστάσεις.

Ειδικότερα το φάσμα του SiO_2 παρουσιάζει ορισμένα ιδιαίτερα φασματικά χαρακτηριστικά, όπως οι κορυφές D_1 , D_2 και η πολύ ισχυρή σε ένταση περιοχή των δονήσεων κάμψης ($<500 \text{ cm}^{-1}$) που φαίνεται να υπερσχύει ακόμα και της έντασης στην περιοχή των δονήσεων τάνυσης ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$), χαρακτηριστικά τα οποία απουσιάζουν από το φάσμα του ZnCl_2 , όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.10.

Σχήμα 7.10. Τα πολωμένα και αποπολωμένα φάσματα Raman των SiO_2 και ZnCl_2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Προκειμένου να γίνει άμεση σύγκριση των δύο φασμάτων, έστω και σε ποιοτικό επίπεδο, πρέπει τα δύο φάσματα να αναχθούν ως προς μία κοινή βάση αναφοράς. Η κοινή βάση αναφοράς είναι η συχνότητα ν_1 των τετραέδρων και των δύο συστημάτων. Για την περίπτωση του SiO_2 η $\nu_1=795 \text{ cm}^{-1}$, ενώ για το ZnCl_2 η $\nu_1=228 \text{ cm}^{-1}$. Διαιρώντας και για τα δύο συστήματα τον άξονα των συχνοτήτων με τις αντίστοιχες ν_1 λαμβάνονται τα κανονικοποιημένα φάσματα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.11.

Σχήμα 7.11. Τα κανονικοποιημένα πολωμένα και αποπολωμένα φάσματα Raman των SiO_2 και ZnCl_2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Στο Σχήμα 7.12. παρουσιάζεται μια πιο διαφωτιστική εικόνα σχετικά με τη σύγκριση των δύο φασμάτων. Ξεκινώντας από τις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται η σχεδόν πλήρης σύμπτωση της κορυφής Boson στα φάσματα υποδηλώνοντας ενδεχομένως δομικές ομοιότητες σε ενδιάμεσης κλίμακας τάξη. Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης και η σύμπτωση των δονήσεων κάμψης των δύο γυαλιών που σημειώνονται με τις κατακόρυφες γραμμές στο

Σχήμα 7.12., πράγμα που σημαίνει ότι είναι πιθανόν και στην περίπτωση του SiO_2 τα τετράεδρα να είναι παραμορφωμένα με συμμετρία C_{2v} τουλάχιστον, όπως στον ZnCl_2 .

Σχήμα 7.12. Τα κανονικοποιημένα φάσματα Raman των SiO_2 και ZnCl_2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τμήμα του φάσματος του SiO_2 πολλαπλασιασμένο επί τον παράγοντα 6.5. Οι τρεις τύπου Gauss κορυφές είναι το αποτέλεσμα προσαρμογής του φάσματος του ZnCl_2 στην περιοχή των δονήσεων κάμψης.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων του SiO_2 , όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.13., εμφανίζει αρκετές ομοιότητες με τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων του ZnCl_2 . Όπως έχει ήδη αναφερθεί για την περίπτωση του ZnCl_2 το φάσμα χαρακτηρίζεται από τις κορυφές ν_{1a}^B , ν_{1b}^B , ν_1^E και ν_1^T (βλέπε Σχήμα 7.13. πάνω) που αποδίδονται σε τετραεδρικές μονάδες γεφυρωμένες σε κορυφές δημιουργώντας δομή ανοικτού τύπου, τετραεδρικές μονάδες γεφυρωμένες σε κορυφές δημιουργώντας δομές τύπου-cluster,

τετραεδρικές μονάδες γεφυρωμένες σε ακμές και τερματικές μονάδες με ένα τερματικό άτομο αλογόνου, αντίστοιχα (βλέπε σχηματική απεικόνιση των εν λόγω δομικών μονάδων στον Πίνακα 6.2.).

Σχήμα 7.13. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων Raman των SiO_2 και ZnCl_2 υπό κανονικοποιημένη μορφή.

Ανάλογη είναι η εικόνα και στην περίπτωση του SiO_2 , όπου εμφανίζονται όλες οι προαναφερθείσες κορυφές. Αυξανομένης της θερμοκρασίας η κορυφή ν_{1a}^B μετατοπίζεται προς χαμηλότερες συχνότητες, ενώ ενισχύεται η ένταση της. Η ν_{1b}^B εμφανίζεται να διατηρεί σταθερά τα φασματικά χαρακτηριστικά της. Η κορυφή ν_1^E ενισχύεται σε ένταση, ενώ

παραμένει στην ίδια θέση. Τέλος, η ν_1^T εμφανίζεται ελαφρά ενισχυμένη σε ένταση, ενώ μετατοπίζεται αρκετά προς χαμηλότερες συχνότητες αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Οι βασικότερες διαφορές της συμπεριφοράς του SiO_2 σχετικά με τη συμπεριφορά του ZnCl_2 είναι ότι οι αλλαγές στα φάσματα του SiO_2 συμβαίνουν σταδιακά, ακόμα και κάτω από το T_g , ενώ στην περίπτωση του ZnCl_2 οι αλλαγές εμφανίζονται κυρίως μέσα στην υγρή φάση. Επιπλέον, στο SiO_2 ορισμένες από τις κορυφές εμφανίζουν μικρές μετατοπίσεις προς χαμηλότερες συχνότητες αυξανόμενης της θερμοκρασίας πράγμα που δεν συναντάται έντονα στον ZnCl_2 . Ακόμα, στη silica γίνεται φανερό ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται ο πληθυσμός των τετραεδρικών μονάδων που είναι γεφυρωμένες σε κορυφές σχηματίζοντας ανοικτού τύπου δομές (αύξηση της έντασης της κορυφής ν_{1a}^B) σε σχέση με το σταθερό πληθυσμό των τετραεδρικών μονάδων που σχηματίζουν τις cluster τύπου δομές (σταθερή ένταση της κορυφής ν_{1b}^B).

Πίνακας 7.3. Συχνότητες δόνησης (cm^{-1}) των δομικών μονάδων των ZnCl_2 και SiO_2 .

(σε cm^{-1})	ZnCl_2 glass/melt	SiO_2 glass (20°C)	SiO_2 melt (1729°C)
ν_{1a}^B	232	795	739
ν_{1b}^B	265	835	835
ν_1^E	300 (326)*	898	890
ν_1^T	380 (385)*	1121	1010

* Υπολογισμένες τιμές [76]

Στα φάσματα Raman του SiO_2 εμφανίζονται ασυνήθιστα οξείες κορυφές, οι D_1 και D_2 , οι οποίες όπως έχει ήδη αναφερθεί αποδίδονται σε δονήσεις αναπνοής τετραμελών και τριμελών δακτυλίων, αντίστοιχα. Οι δακτύλιοι αυτοί έχουν επίπεδη γεωμετρία, είναι περιορισμένοι τοπικά και σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητοι από την υπόλοιπη δομή όπως έγινε φανερό από τη θερμοκρασιακή τους εξάρτηση. Τέτοιου είδους κορυφές δεν παρουσιάζονται στα φάσματα του ZnCl_2 . Μια πιθανή ερμηνεία για την απουσία τέτοιων δομών στον ZnCl_2 είναι ότι δεν ευνοείται ενεργειακά η δημιουργία των εν λόγω δακτυλίων, δηλαδή δεν ευνοείται η δημιουργία σταθερών επίπεδων δακτυλίων, οι οποίοι να μπορούν να δονούνται ανεξάρτητα από το υπόλοιπο δίκτυο, έτσι ώστε στο φάσμα Raman να παρουσιάζονται οξείες και ισχυρά πολωμένες κορυφές.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση των λόγων αποπόλωσης των δύο υλικών που παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.14..

Σχήμα 7.14. Οι κανονικοποιημένοι λόγοι αποπόλωσης των SiO_2 και ZnCl_2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Παρουσιάζονται δύο έντονες διαφορές μεταξύ των λόγων αποπόλωσης των δύο υλικών. Η πρώτη διαφορά σχετίζεται με το λόγο αποπόλωσης των δονήσεων κάμψης (περιοχή 0.25-0.6 περίπου), όπου είναι φανερός ο αποπολωμένος χαρακτήρας των δονήσεων του ZnCl_2 σε σχέση με τον πολωμένο χαρακτήρα των δονήσεων κάμψης του SiO_2 . Επιπλέον, ο λόγος αποπόλωσης της ν_1 δόνησης του ZnCl_2 είναι πολύ μικρός (ισχυρά πολωμένη κορυφή), όπως είναι αναμενόμενο, ενώ ο αντίστοιχος λόγος αποπόλωσης της ν_1 του SiO_2 είναι περίπου 0.4. Αυτό είναι ένα χαρακτηριστικό, το οποίο είναι μάλλον μη αναμενόμενο. Ενδεχομένως σχετίζεται με το διαφορετικό βαθμό παραμόρφωσης των τετραέδρων που συμμετέχουν στη δομή των δύο γυαλιών. Στο ZnCl_2 λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των δύο δονήσεων κάμψης σε δύο ισοτροπικές και τρεις ανισοτροπικές κορυφές. Το διάγραμμα συσχετισμού (Πίνακας 6.3.) δείχνει ότι μόνο ο διαχωρισμός σε C_{2v} συμμετρία προβλέπει δύο ισοτροπικές κορυφές στην περιοχή των δονήσεων κάμψης ($T_d \rightarrow C_{2v}$: $E \rightarrow A_1(p) + A_2(dp)$, $F_2 \rightarrow A_1(p) + B_1(dp) + B_2(dp)$). Η αντιστοιχία σε πλήθος και θέσεις συχνοτήτων των δονήσεων κάμψης που εμφανίζεται στα δύο γυαλιά οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η συμμετρία για το SiO_2 θα είναι C_{2v} τουλάχιστον, όπως και στον ZnCl_2 . Επιπλέον, ο λόγος αποπόλωσης του SiO_2 εμφανίζεται πολύ μικρότερος στην περιοχή συχνοτήτων των δονήσεων κάμψης σε σχέση με τον αντίστοιχο λόγο αποπόλωσης του ZnCl_2 . Το γεγονός αυτό υποδηλώνει μάλλον μεγαλύτερη παραμόρφωση, τύπου C_s , για το SiO_2 λόγω του μεγαλύτερου πλήθους πολωμένων συχνοτήτων που εμφανίζει αυτή η συμμετρία σε σχέση με τη συμμετρία C_{2v} ($T_d \rightarrow C_s$: $E \rightarrow A'(p) + A''(dp)$, $F_2 \rightarrow A'(p) + A'(p) + A''(dp)$).

7.6. Ανάλυση των φασμάτων Raman του SiO₂ σε χαμηλές συχνότητες –Περιοχή της κορυφής Boson

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενες παραγράφους το φάσμα Raman ενός άμορφου υλικού διαφέρει σημαντικά σε χαμηλές συχνότητες σε σχέση με το φάσμα του αντίστοιχου κρυσταλλικού, παρουσιάζοντας μια ευρεία ασύμμετρη κορυφή, την κορυφή Boson καθώς και την ημιελαστική συνεισφορά (Quasi-Elastic line, QE). Ειδικότερα η κορυφή Boson εμφανίζεται και στη δονητική πυκνότητα καταστάσεων, $g(\omega)$, η οποία λαμβάνεται από πειράματα ανελαστικής σκέδασης νετρονίων (inelastic neutron scattering, INS).

Η πλειοψηφία των γυαλιών εμφανίζει την ίδια συμπεριφορά όσον αφορά την εξάρτηση της θέσης της κορυφής Boson από τη θερμοκρασία. Αυξανομένης της θερμοκρασίας, όπως έχει ήδη δειχθεί και στην περίπτωση των αλογονιδίων του ψευδαργύρου, η θέση της κορυφής Boson μετατοπίζεται προς χαμηλότερες συχνότητες λόγω «μαλακώματος» (softening) της δομής, ενώ η κλίση του διαγράμματος της θέσης του μεγίστου της κορυφής Boson συναρτήσει της θερμοκρασίας φαίνεται να είναι διαφορετική σε θερμοκρασίες κάτω και πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g . Επιπλέον, η ισχυρή αύξηση με τη θερμοκρασία της έντασης της ημιελαστικής κορυφής (QE) καθιστά τις περισσότερες φορές αδύνατη την παρατήρηση της κορυφής Boson σε θερμοκρασίες ακόμα και κάτω από το σημείο τήξεως.

Στην περίπτωση του SiO₂ στα φάσματα Raman χαμηλών συχνοτήτων παρουσιάζονται δύο εξαιρετικής σημασίας χαρακτηριστικά αυξανομένης της θερμοκρασίας έως και πάνω από το σημείο τήξης. Το πρώτο χαρακτηριστικό είναι ότι στην άμορφη silica, σε αντίθεση με τις άλλες περιπτώσεις, η θέση του μεγίστου της κορυφής Boson μετατοπίζεται προς υψηλότερες τιμές ενέργειας έως το T_g [89]. Η ίδια συμπεριφορά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.15., συνεχίζεται και σε θερμοκρασίες πάνω από το T_g , ενώ στη

συνέχεια η κορυφή Boson αρχίζει να μετατοπίζεται προς χαμηλότερες συχνότητες ακολουθώντας πλέον τη συνήθη συμπεριφορά των υπολοίπων γυαλιών. Το δεύτερο χαρακτηριστικό είναι ότι η κορυφή Boson εξακολουθεί να είναι εμφανής στα φάσματα σε όλες τις θερμοκρασίες, ακόμα και στην υγρή φάση, χαρακτηριστικό που συναντάται σε πολύ μικρό αριθμό τηγμάτων.

Σχήμα 7.15. Φάσματα Raman χαμηλών συχνοτήτων σε γεωμετρία πόλωσης VH του SiO₂ από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως και την υγρή κατάσταση. Οι γραμμές έχουν μπει σαν οδηγός για το μάτι.

Στο άμορφο SiO₂, αντίθετα από ότι συμβαίνει στα άλλα γυαλιά, η ταχύτητα του ήχου σε χαμηλή συχνότητα που προκύπτει από μετρήσεις σκέδασης Brillouin (Brillouin Light Scattering, BLS) [90] και η ενέργεια της κορυφής Boson [91], όπως προκύπτει από πειράματα ανελαστικής σκέδασης νετρονίων και σκέδασης Raman, μετατοπίζονται προς

υψηλότερες τιμές αυξανόμενης της θερμοκρασίας, ενώ εμφανίζεται διαφορετικός ρυθμός μεταβολής για αυτές τις δύο περιπτώσεις. Το φαινόμενο αυτό έχει αποδοθεί στην ιδιαίτερη μορφή του ενδοατομικού δυναμικού του SiO_2 , το οποίο περιέχει και μη αρμονικούς όρους. Ειδικότερα, η παρουσία θετικής τέταρτης τάξης αναρμονικότητας στο δυναμικό που αφορά την αλληλεπίδραση των δεύτερης τάξης εγγυτάτων γειτόνων είναι πιθανό να ευθύνεται για το φαινόμενο αυτό [92].

Η παρουσία της κορυφής Boson στα φάσματα σε όλες τις θερμοκρασίες μπορεί να οφείλεται στην αργή αύξηση της ημιελαστικής κορυφής (QE), η οποία σε συνδυασμό με την απομακρυσμένη θέση της κορυφής Boson σχετικά με το μηδέν των συχνοτήτων, επιτρέπει τον καλό διαχωρισμό της κορυφής Boson σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν στην υγρή φάση. Επιπλέον, η παρουσία της κορυφής Boson στην υγρή φάση μπορεί να σχετίζεται με τον ισχυρό (strong) χαρακτήρα του SiO_2 , αφού αποτελεί το αρχέτυπο του ισχυρού γυαλιού με βάση το διαχωρισμό σε εύθραυστα και ισχυρά, ανάλογα με το αν ακολουθείται η συμπεριφορά τύπου Arrhenious, όπως αναφέρθηκε στα εισαγωγικά κεφάλαια.

7.7. Συμπεράσματα

Το SiO_2 αποτελεί ένα από τα πιο καλά μελετημένα χημικά συστήματα και πλήθος μελετών δημοσιεύεται στη σύγχρονη βιβλιογραφία. Παρά όμως τη χημική του απλότητα και το πλήθος των δημοσιευμένων εργασιών σχετικά με αυτό, πολλά είναι τα θέματα που είναι ακόμα ανοικτά και άλλα που τίθενται υπό συνεχή αμφισβήτηση. Σήμερα είναι γενικά αποδεκτό ότι η δομή του SiO_2 , στα πλαίσια του «μοντέλου του τυχαίου δικτύου» (“random network model”), αποτελείται από παραμορφωμένα τετράεδρα SiO_4 συνδεδεμένα μεταξύ τους σε κορυφές δημιουργώντας ένα πλήρως πολυμερισμένο δίκτυο. Όμως, στο φάσμα του SiO_2 εμφανίζονται δύο χαρακτηριστικά οξείες κορυφές για φάσμα γυαλιού, οι κορυφές D_1 και D_2 , οι οποίες δεν ερμηνεύονται ικανοποιητικά από το «μοντέλο του τυχαίου δικτύου». Η

επικρατούσα άποψη σχετικά με την απόδοση αυτών των κορυφών είναι η «θεωρία των δακτυλίων» (“ring model”), η οποία θεωρεί ότι αποδίδονται σε δονήσεις αναπνοής τετραμελών (D_1) και τριμελών (D_2) κανονικών δακτυλίων, οι οποίοι είναι γεωμετρίες σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητες από την υπόλοιπη δομή. Εξέλιξη του «μοντέλου του τυχαίου δικτύου» αποτελεί το «μοντέλο των δύο καταστάσεων» (“two-state model”), το οποίο δέχεται την ύπαρξη δύο διαφορετικών τύπων δομών στο δίκτυο με διαφορετικές μέσες τιμές της γωνίας SiOSi μεταξύ γειτονικών συνδεδεμένων τετραέδρων και με βάση αυτό το μοντέλο εξηγείται η ύπαρξη της διπλής κορυφής στους $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ καθώς και της διπλής κορυφής στους $\sim 800\text{ cm}^{-1}$.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων Raman έδειξε ότι η αύξηση της έντασης στην περιοχή $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ έχει χαρακτήρα μάλλον δομικό και δεν προέρχεται από σκέδαση Raman δεύτερης τάξης (two-phonon scattering). Οι κορυφές D_1 και D_2 έδειξαν να μην επηρεάζονται σημαντικά από τη μεταβολή της θερμοκρασίας, επιβεβαιώνοντας ότι οι τριμελείς και τετραμελείς δακτύλιοι βρίσκονται σε περιορισμένες γεωμετρίες και δονούνται, σε ένα βαθμό, ανεξάρτητα από το υπόλοιπο δίκτυο. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μετατόπιση της κορυφής των 440 cm^{-1} προς υψηλότερες συχνότητες αυξανόμενης της θερμοκρασίας, γεγονός που οφείλεται σε αναρμονικότητα. Σε χαμηλές συχνότητες τα φάσματα Raman κυριαρχούνται από την παρουσία της κορυφής Boson σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών που μελετήθηκαν. Η θέση του μεγίστου της κορυφής Boson μετατοπίζεται μέχρι και λίγο πάνω από τη θερμοκρασία T_g προς υψηλότερες συχνότητες, ενώ για θερμοκρασίες πάνω από αυτό το σημείο εμφανίζεται η συνήθης συμπεριφορά με μετατόπιση του μεγίστου προς χαμηλότερες συχνότητες, λόγω «μαλακώματος» (“softening”) της δομής. Η ανώμαλη μετατόπιση φαίνεται να οφείλεται στην ύπαρξη αναρμονικών όρων στο ενδοατομικό δυναμικό του SiO_2 (αναρμονικότητα). Η εμφάνιση της κορυφής Boson στα φάσματα Raman χαμηλών συχνοτήτων ακόμα και στη υγρή φάση ενδεχομένως σχετίζεται με τον ισχυρό

χαρακτήρα (“strong”), Arrhenious τύπου συμπεριφορά, του συγκεκριμένου γυαλιού αφού αποτελεί και το αρχέτυπο ισχυρού γυαλιού με βάση την ταξινόμηση σε ισχυρά και εύθραυστα [64, 65].

7.8. Το σύστημα $K_2Si_4O_9$ ($0.2K_2O-0.8SiO_2$)

Παράλληλα με το SiO_2 , το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί και στα συστήματα οξειδίων αλκαλίων και/ή αλκαλικών γαιών με οξείδιο του Si, κυρίως για δύο λόγους. Ο πρώτος λόγος είναι το μεγάλο γεωλογικό ενδιαφέρον που παρουσιάζουν τα εν λόγω συστήματα, ενώ ο δεύτερος λόγος έγκειται στην αποσαφήνιση της δομής του καθαρού SiO_2 μέσω της μελέτης των μιγμάτων, όπου το οξείδιο του αλκαλίου και/ή της αλκαλικής γαίας παίζει το ρόλο του διαλύτη.

Τα βασικά δομικά μοντέλα σχετικά με τη δομή των μιγμάτων είναι δύο. Σύμφωνα με το πρώτο δομικό μοντέλο, η προσθήκη οξειδίου μετάλλου (M_2O : οξείδιο αλκαλίου και/ή MO : οξείδιο αλκαλικής γαίας) στο πλήρως πολυμερισμένο δίκτυο του SiO_2 προκαλεί αποπολυμερισμό του δικτύου δημιουργώντας μη γεφυρωτικά άτομα O (“non-bridging oxygens (NBO)”) ανάλογα με τη συγκέντρωση του MO και/ή M_2O στο μίγμα. Η αλλαγή του πολυμερισμού του πυριτικού δικτύου εκφράζεται βαθμιαία με την εμφάνιση τετραεδρικών πυριτικών μονάδων με 1, 2, 3 και 4 μη γεφυρωτικά άτομα O που αντιστοιχούν στην διπυριτική (disilicate) ($-Si_2O_5$), μεταπυριτική (metasilicate) ($-SiO_3$) πυροπυριτική (pyrosilicate) (Si_2O_7) και ορθοπυριτική (orthosilicate) (SiO_4) περιοχή συστάσεων, κατά αντιστοιχία με τις κρυσταλλικές ενώσεις. Οι δομικές μονάδες συμβολίζονται με Q^n , όπου n είναι ο αριθμός των γεφυρωτικών ατόμων O όπως αναφέρθηκε ήδη στα εισαγωγικά κεφάλαια της διατριβής.

Η αλλαγή του πολυμερισμού του SiO_2 δικτύου εκφράζεται στα φάσματα Raman με την προοδευτική εμφάνιση των ισχυρά πολωμένων κορυφών κοντά στους $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$,

$\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ μειώνοντας το ποσοστό σε SiO_2 , οι οποίες

Σχήμα 7.16. Πυριτικές δομικές μονάδες.

αποδίδονται σε συμμετρικές δονήσεις τάνυσης Si-O των Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 και Q^0 μονάδων, αντίστοιχα [5, 8 και αναφορές εντός αυτών]. Για δεδομένη σύσταση σε SiO_2 στα μίγματα είναι δυνατή η ταυτόχρονη συνύπαρξη των Q^n ειδών και επιπλέον οι συμμετρικές δονήσεις τάνυσης είναι αρκετά διακριτές μεταξύ τους, ανάλογα με το υπό εξέταση σύστημα. Ο διαχωρισμός και η απομόνωση των κορυφών γίνεται με χρήση προσαρμογών (curve-fitting).

Σύμφωνα με το δεύτερο δομικό μοντέλο, η δομή του γυαλιού θεωρείται ότι αποτελείται κυρίως από στρωματοειδείς μονάδες (sheet units ($\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$)) στην διπυριτική περιοχή συστάσεων (disilicate composition (67% SiO_2)) και αλυσίδες (chains ($\text{Si}_2\text{O}_6^{-4}$)) στην μεταπυριτική περιοχή συστάσεων (metasilicate composition (60% SiO_2)) [93]. Το μοντέλο αυτό υποστηρίζει την απουσία δομών με ενδιάμεσο χαρακτήρα μεταξύ στρωματοειδούς δομής (sheet) και αλυσίδων (chains) στο γυαλί. Για συστάσεις μεταξύ της διπυριτικής (disilicate) και μεταπυριτικής (metasilicate) περιοχής, οι

στρωματοειδείς μονάδες και οι αλυσίδες συνυπάρχουν σαν ξεχωριστές δομικές μονάδες σε μεταβαλλόμενες αναλογίες. Έχει επίσης προταθεί η παρουσία τριών άλλων πυριτικών

δομικών μονάδων, των τρισδιάστατων μονάδων του δικτύου (three-dimensional network units (Si_2O_4)), το διμερές (dimer ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$)) και το μονομερές (monomer (SiO_4^{4-})) [93]. Θεωρείται επίσης ότι δεν υπάρχουν φασματοσκοπικές ενδείξεις για την ύπαρξη δομών ενδιάμεσου χαρακτήρα μεταξύ διμερούς και αλυσίδας (chain ($\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$)). Οι παραπάνω δομικές μονάδες παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχήμα 7.16.. Τα δύο μοντέλα που αναφέρθηκαν βασίζονται μόνο σε φασματοσκοπικά δεδομένα Raman και η διαφορά μεταξύ τους προκύπτει από την ερμηνεία των συνδέσεων μεταξύ των τετραεδρικών πυριτικών μονάδων στην υαλώδη κατάσταση [8].

7.9. Σύγκριση των φασμάτων Raman των SiO_2 και $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Η προσθήκη 20% mol K_2O στο SiO_2 είναι ικανή να επιφέρει σημαντικές αλλαγές στη δομή, όπως φαίνεται από τα φάσματα των SiO_2 και $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ που παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.17.. Εικονίζονται τα φάσματα υπό κανονική (Σχήμα 7.17. κάτω) και ανηγμένη (Σχήμα 7.17. πάνω) μορφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προκειμένου να είναι δυνατή η απευθείας σύγκριση των εντάσεων και των θέσεων διαφόρων κορυφών.

Η παρουσία της κορυφής Boson είναι φανερή στα φάσματα και των δύο γυαλίων στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων. Ειδικότερα, η ένταση της κορυφής Boson της ένωσης $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ένταση της κορυφής Boson του SiO_2 . Και στις δύο περιπτώσεις εμφανίζονται οι κορυφές D_1 και D_2 που, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αποδίδονται σε δονήσεις αναπνοής τετραμελών και τριμελών (siloxane rings) ως προς το Si δακτυλίων. Η D_1 του $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή του SiO_2 κατά $\Delta D_1=492-519=-27 \text{ cm}^{-1}$, ενώ η D_2 του $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ είναι μετατοπισμένη προς χαμηλότερες συχνότητες σχετικά με την αντίστοιχη κορυφή του SiO_2 κατά $\Delta D_2=606-593=13 \text{ cm}^{-1}$. Επιπλέον, αν κανονικοποιηθούν οι εντάσεις των κορυφών

D₁, φαίνεται ότι η ένταση της D₂ του K₂Si₄O₉ είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την D₂ του SiO₂.

Σχήμα 7.17. Φάσματα Raman υπό κανονική και ανηγμένη μορφή των ενώσεων SiO₂ και K₂Si₄O₉ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Οι δονήσεις κάμψης που εμφανίζονται στη silica κάτω από τους 500 cm^{-1} φαίνεται να είναι πιο ασθενείς στο φάσμα του $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$. Ασθενής και ελαφρά μετατοπισμένη εμφανίζεται επίσης η κορυφή στους $\sim 800\text{ cm}^{-1}$. Οι σημαντικότερες διαφορές όμως μεταξύ των δύο φασμάτων βρίσκονται στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων, όπου για την περίπτωση του $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, εμφανίζονται οι δονήσεις που αποδίδονται στα είδη Q^n , όπου n ο αριθμός των γεφυρωτικών ατόμων O, ενώ για την περίπτωση του SiO_2 οι δονήσεις στην περιοχή αυτή αποδίδονται σε ασυμμετρικές δονήσεις τάνυσης που σχετίζονται με δύο πληθυσμούς τετραέδρων με διαφορετικές SiOSi γωνίες.

7.10. Τα φάσματα Raman της ένωσης $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ από την υαλώδη έως και την υγρή κατάσταση

Η ένωση $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ με θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_g=479^\circ\text{C}$ και σημείο τήξης του αντίστοιχου κρυστάλλου $T_m=770^\circ\text{C}$ [5] μελετήθηκε θερμοκρασιακά σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών όπου περιλαμβάνεται η υαλώδης, η υπέρψυκτη και η υγρή κατάσταση. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.18..

Οι αλλαγές που επιφέρει η θερμοκρασία στα φάσματα εμφανίζονται σε όλο το εύρος των συχνοτήτων, δηλαδή εμφανίζονται αλλαγές στην περιοχή της κορυφής Boson (περιοχή χαμηλών συχνοτήτων), στην περιοχή των D_1 και D_2 (περιοχή μεσαίων συχνοτήτων) και στην περιοχή των ειδών Q^n (περιοχή υψηλών συχνοτήτων). Η ανάλυση των χαμηλών συχνοτήτων θα παρουσιαστεί σε επόμενη παράγραφο.

Στο Σχήμα 7.19. παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων υπό ανηγμένη μορφή προκειμένου να απαλλαχθούν από επιδράσεις λόγω εξάρτησης από τη συχνότητα και/ή τη θερμοκρασία και να φανούν μόνο οι δομικές αλλαγές. Προκύπτουν δύο θερμοκρασιακά επαγόμενες αλλαγές. Φαίνεται ότι η D_1 μετατοπίζεται περίπου 10 cm^{-1} προς

Σχήμα 7.18. Φάσματα Raman της ένωσης $K_2Si_4O_9$ σε θερμοκρασιακό εύρος που περιλαμβάνει την υαλώδη, υπέρψυκτη και υγρή κατάσταση.

χαμηλότερες συχνότητες αυξανόμενης της θερμοκρασίας, ενώ η θέση της D_2 φαίνεται να μη μετατοπίζεται αισθητά. Επιπλέον, εάν κανονικοποιηθούν όλα τα φάσματα ως προς την D_2 , τότε η ένταση της κορυφής D_1 φαίνεται να μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.

Σχήμα 7.19. Ανηγμένα Φάσματα Raman της ένωσης $K_2Si_4O_9$ στην περιοχή 450-650 cm^{-1} , όπου φαίνεται η εξάρτιση των εντάσεων και των συχνοτήτων των κορυφών D_1 και D_2 σε θερμοκρασιακό εύρος που περιλαμβάνει την ναλώδη, υπέρψυκτη και υγρή κατάσταση. Οι διακεκομμένες δείχνουν τη μετατόπιση της D_1 .

Από τα παραπάνω προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα. Η D_1 φαίνεται να μετατοπίζεται ελαφρά και να χάνει σε ένταση αυξανόμενης της θερμοκρασίας, ενώ η D_2 εμφανίζεται ανεπηρέαστη. Αυτό πιθανότατα σημαίνει ότι οι τετραμελείς δακτύλιοι (D_1), παρά το γεγονός ότι είναι περιορισμένες τοπικά γεωμετρίες (constrained geometry) και ανεξάρτητοι από την υπόλοιπη δομή, επηρεάζονται σε κάποιο βαθμό από την αύξηση της θερμοκρασίας μετά την προσθήκη του τροποποιητή K_2O στο δίκτυο του SiO_2 , ενώ αντίθετα οι τριμελείς δακτύλιοι (D_2) φαίνεται να μην επηρεάζονται καθόλου. Επιπλέον, φαίνεται ότι μειώνεται ο πληθυσμός των τετραμελών δακτυλίων σε σχέση με τους τριμελείς δακτυλίους καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.

Προκειμένου να ληφθεί ένα μέτρο της ενέργειας αποσχηματισμού των τετραμελών δακτυλίων (D_1) ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Αρχικά, κανονικοποιήθηκαν όλα τα ανηγμένα φάσματα ως προς την κορυφή D_2 . Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσαρμογή του φάσματος στην περιοχή $350-700\text{ cm}^{-1}$ με δύο τύπου Gauss συναρτήσεις για τις δονήσεις κάμψης και με δύο τύπου Lorentz συναρτήσεις για τις D_1 και D_2 δονήσεις, λόγω του πολύ στενού εύρους τους. Η διαδικασία της προσαρμογής φαίνεται στο ένθετο του Σχήματος 7.20.. Είναι φανερό ότι η συνολική προσαρμογή περνά σε ικανοποιητικό βαθμό από τα πειραματικά δεδομένα. Από τις τιμές των εμβαδών της κορυφής D_1 σε όλες τις θερμοκρασίες ήταν δυνατός ο υπολογισμός του Arrhenious τύπου διαγράμματος, το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.20.. Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι η κλίση αλλάζει σε θερμοκρασία κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , ενώ η ενέργεια αποσχηματισμού των τετραμελών δακτυλίων υπολογίστηκε ίση με $E_1=0.029\text{ Kcal mol}^{-1}$ για θερμοκρασίες μέχρι το T_g , ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες υπολογίστηκε ίση με $E_2=0.612\text{ Kcal mol}^{-1}$.

Σχήμα 7.20. Arrhenious τύπου διάγραμμα για την κορυφή D_1 . Η λεπτή διακεκομμένη γραμμή υποδηλώνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g . Στο ένθετο παρουσιάζεται το αποτέλεσμα της προσαρμογής της περιοχής $350-700\text{ cm}^{-1}$ με δύο τύπου Gauss και δύο τύπου Lorentz συναρτήσεις.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αλλαγές που επιφέρει η θερμοκρασία στην υψηλή περιοχή συχνοτήτων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.21.. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσαρμογών της φασματικής περιοχής $1000-1250\text{ cm}^{-1}$ με Gauss τύπου συναρτήσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C), σε μια θερμοκρασία κοντά στην υαλώδη μετάβαση (450°C) και σε μια θερμοκρασία εντός της υγρής κατάστασης (900°C). Και σε αυτή την περίπτωση οι συνολικές προσαρμογές περνούν σε ικανοποιητικό βαθμό από τα πειραματικά δεδομένα.

Σχήμα 7.21. Προσαρμογές των ανηγμένων φασμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μεταβάσεως και στην υγρή κατάσταση.

Η δόνηση στους $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε Q^4 είδη, τετράεδρα δηλαδή με τέσσερα γεφυρωτικά άτομα O. Η δόνηση στους $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε Q_a^3 είδη, δηλαδή τετράεδρα με τρία γεφυρωτικά άτομα O, ενώ η κορυφή στους $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ έχει χρησιμοποιηθεί για βελτίωση της προσαρμογής, ωστόσο έχει

προταθεί ότι είναι πιθανό να οφείλεται σε Q_b^3 είδη, δηλαδή επίσης τετράεδρα με τρία γεφυρωτικά άτομα O, αλλά με διαφορετικό βαθμό παραμόρφωσης σε σχέση με τα είδη Q_a^3 [10]. Το συμπέρασμα που προκύπτει από το Σχήμα 7.21. είναι ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας μειώνεται η ένταση της κορυφή στους $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$, γεγονός που σημαίνει ότι ενισχύεται περαιτέρω ο αποπολυμερισμός του δικτύου, ο οποίος έχει ήδη αρχίσει μετά την προσθήκη του τροποποιητή K_2O στο δίκτυο του SiO_2 .

7.11. Ανάλυση των φασμάτων Raman της ένωσης $K_2Si_4O_9$ σε χαμηλές συχνότητες – Περιοχή της κορυφής Boson

Η ανάλυση των φασμάτων Raman της ένωσης $K_2Si_4O_9$ που πραγματοποιήθηκε έδωσε αποτελέσματα, τα οποία σε μεγάλο βαθμό ήταν αναμενόμενα. Και σε αυτή την περίπτωση, όπως και σε όλες τις περιπτώσεις των άμορφων υλικών, τα φάσματα Raman σε χαμηλές συχνότητες κυριαρχούνται από την παρουσία δύο συνεισφορών, την ημι-ελαστική κορυφή που αποδίδεται σε γρήγορες διαδικασίες αποκατάστασης σε τάξη picosecond και την ασύμμετρη κορυφή Boson δονητικού χαρακτήρα σε ενδιάμεσης κλίμακας τάξη.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων υπό ανηγμένη μορφή παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.22.. Στο ένθετο παρουσιάζεται η ημιλογαριθμική αναπαράσταση των ανηγμένων φασμάτων προκειμένου να φανούν καλύτερα τα φασματικά χαρακτηριστικά σε πολύ χαμηλές συχνότητες. Η παρουσία της κορυφής Boson είναι εμφανής σε όλες τις θερμοκρασίες, από θερμοκρασία δωματίου έως και την υγρή κατάσταση, θυμίζοντας την περίπτωση του SiO_2 . Το σύστημα $K_2Si_4O_9$ πιθανόν διατηρεί σε μεγάλο βαθμό τον ισχυρό χαρακτήρα του SiO_2 , παρά την επιβαλλόμενη τροποποίηση του δικτύου, και ενδεχομένως η παρουσία της κορυφής Boson στην υγρή κατάσταση σχετίζεται με το γεγονός αυτό.

Σχήμα 7.22. Ανηγμένα φάσματα Raman χαμηλών συχνοτήτων. Στο ένθετο παρουσιάζονται τα ανηγμένα φάσματα Raman σε ημιλογαριθμική κλίμακα.

Για την ανάλυση των φασμάτων του Σχήματος 7.22. χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση της υπέρθεσης, όπου η ημι-ελαστική κορυφή (QE line) προσαρμόστηκε με Lorentz τύπου συνάρτηση για απλότητα και η κορυφή Boson προσαρμόστηκε με την κατανομή log-normal [94]. Στο Σχήμα 7.22. παρουσιάζεται η εξάρτηση της θέσης του μεγίστου της κορυφής

Boson, όπου είναι φανερό ότι και στα ανηγμένα VV και στα ανηγμένα VH φάσματα η τάση είναι σχεδόν ταυτόσημη. Η συχνότητα του μεγίστου της κορυφής Boson παρουσιάζεται να «μαλακώνει» (softening) καθώς το σύστημα μεταβαίνει από το γυαλί στο υγρό μέσω της υπέρψυκτης περιοχής, ενώ παρουσιάζεται αλλαγή των κλίσεων του διαγράμματος σε θερμοκρασία κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g .

Σχήμα 7.23. Εξάρτιση της θέσης του μεγίστου της κορυφής Boson από τη θερμοκρασία και για τις δύο γεωμετρίες πόλωσης του φωτός

7.12. Συμπεράσματα

Η τροποποίηση του δικτύου του SiO_2 με 20% mol K_2O έχει ως αποτέλεσμα δραστικές αλλαγές στο φάσμα Raman. Οι κορυφές D_1 και D_2 που αποδίδονται σε δονήσεις αναπνοής τετραμελών και τριμελών δακτυλίων, αντίστοιχα, εμφανίζονται επίσης στο φάσμα της ένωσης $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ αλλά ελαφρά μετατοπισμένες. Παρατηρείται ακόμα μείωση των εντάσεων των δονήσεων κάμψης του SiO_2 κάτω από τους 500 cm^{-1} , ενώ μετατοπισμένη προς χαμηλότερες συχνότητες και με μειωμένη ένταση εμφανίζεται η κορυφή των ~ 800

cm^{-1} στο φάσμα του $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$. Χαρακτηριστική είναι η εμφάνιση των ειδών Q^4 και Q^3 με τέσσερα και τρία γεφυρωτικά άτομα O, αντίστοιχα, στην υψηλή περιοχή συχνοτήτων.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων της ένωσης $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ έδειξε ότι η D_1 μετατοπίζεται προς χαμηλότερες συχνότητες και χάνει σε ένταση, ενώ η D_2 παραμένει ανεπηρέαστη. Αυτό σημαίνει ότι οι τετραμελείς δακτύλιοι επηρεάζονται από τη θερμοκρασία σε κάποιο βαθμό, ενώ μειώνεται ο πληθυσμός τους σε σχέση με τον πληθυσμό των τριμελών δακτυλίων. Στην υψηλή περιοχή συχνοτήτων η μείωση της έντασης της Q^4 κορυφής με τη θερμοκρασία φανερώνει περαιτέρω αποπολυμερισμό του δικτύου του SiO_2 , το οποίο έχει ήδη αποπολυμεριστεί σε κάποιο βαθμό από την προσθήκη 20% mol τροποποιητή K_2O . Σε χαμηλές συχνότητες κυριαρχεί η κορυφή Boson και εμφανίζει τη συνήθη συμπεριφορά αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Η θέση του μεγίστου μετατοπίζεται προς χαμηλότερες συχνότητες φανερώνοντας «μαλάκωμα» ("softening") της δομής, ενώ εμφανίζεται και αλλαγή της κλίσης στο διάγραμμα της θέσης του μεγίστου της κορυφής Boson συναρτήσει της θερμοκρασίας σε θερμοκρασίες κοντά στο T_g . Η παρουσία της κορυφής Boson στα φάσματα της υγρής κατάστασης ενδεχομένως να σχετίζεται με τον «ισχυρό» χαρακτήρα του συγκεκριμένου γυαλιού, ο οποίος βέβαια είναι ασθενέστερος σε σχέση με την καθαρή SiO_2 .

7.13. Το δυαδικό σύστημα $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$

Η δομή του γυαλιού είναι γνωστό ότι αποτελείται από πολύεδρα συναρμογής που ορίζουν την κοντινής κλίμακας τάξη, η οποία διαθέτει όλα εκείνα τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, όπως τα αντίστοιχα πολύεδρα που αποτελούν τη δομή του κρυστάλλου [95]. Η αταξία εμπλέκεται με τέτοιο τρόπο, ώστε τα πολύεδρα συναρμογής συνδυάζονται προς σχηματισμό τρισδιάστατων (3Δ) ή χαμηλότερων διαστάσεων δομών ανάλογα με τη σύσταση. Η πρόκληση έγκειται στον καθορισμό της σχέσης που συνδέει τη δομή με

διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες, πράγμα που είναι εφικτό μέσα από τη βαθύτερη κατανόηση της δομής του γυαλιού σε μοριακό επίπεδο. Η φασματοσκοπία Raman, όπως έχει ήδη αναφερθεί, έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της δομής πολυσυστατικών πυριτικών κρυστάλλων και γυαλιών καθώς και της σχέσης που τη συνδέει με τις διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες [95, 96].

Η εργασία πάνω στο συγκεκριμένο δυαδικό σύστημα είχε ως κίνητρο την κατανόηση της δομής λόγω της τεχνολογικής και γεωλογικής σημασίας των πυριτικών υλικών, αφού σχεδόν όλες οι πυριγενείς διαδικασίες σχετίζονται με την παρουσία πυριτικής υγρής φάση ή μάγματος [96]. Επιπλέον, επειδή η δομή των πολυσυστατικών γυαλιών που εμφανίζονται στη φύση είναι πολύπλοκη, έγινε η επιλογή να μελετηθεί το απλούστερο δυαδικό σύστημα συστηματικά. Το δυαδικό σύστημα $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ θεωρείται ως το απλούστερο ανάλογο των περισσότερων προερχομένων από λάβα υλικών (igneous products) και έγινε μια προσπάθεια συσχετισμού της επίδρασης του τροποποιητή CaO στο τριών διαστάσεων (3Δ) δίκτυο της δομής του οξειδίου του πυριτίου σε πιο πολύπλοκα πυριτικά υλικά.

7.14. Σύνδεση δομικών – φυσικοχημικών ιδιοτήτων του συστήματος $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$

Αντιπροσωπευτικά φάσματα Raman σε γεωμετρίες πόλωσης VV και VH των γυαλιών του δυαδικού συστήματος $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ για συστάσεις $x= 0, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55$ και 0.6 παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.24.. Τα αποπολωμένα φάσματα παρουσιάζονται μόνο για τις συστάσεις $x=0$ και $x=0.6$ για ευκρίνεια.

Αλλαγές εμφανίζονται με την προσθήκη 30 mol% σε CaO στο οξείδιο του πυριτίου. Παρατηρείται μια σημαντική αύξηση στην ένταση της φασματικής περιοχής $900-1150 \text{ cm}^{-1}$, ενώ η κορυφή στους 800 cm^{-1} δεν εμφανίζεται. Η ένταση της D_2 αυξάνεται, ενώ η ένταση της D_1 είναι πολύ μικρότερη. Η κορυφή στους 440 cm^{-1} του γυαλιού του οξειδίου του πυριτίου μειώνεται σε ένταση και τελικά αντικαθιστάται από μια ομάδα κορυφών σε

χαμηλότερη συχνότητα (F κορυφή στους $\sim 366 \text{ cm}^{-1}$) μειώνοντας το ποσοστό σε SiO_2 . Αυτές οι αλλαγές παρατηρούνται στο εύρος συστάσεων $0.3 \leq x \leq 0.45$.

Σχήμα 7.24. Πολωμένα (VV) Stokes-side φάσματα Raman των γυαλιών όλων των συστάσεων που εξετάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επιλεγμένα αποπολωμένα (VH) φάσματα παρουσιάζονται μόνο για συστάσεις $x=0$ και $x=0.6$.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εικόνα των φασμάτων μόλις το ποσοστό σε οξείδιο αλκαλικής γαίας ξεπεράσει το 45 mol%. Πράγματι, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.24. παρουσιάζεται μια ασυνέχεια στην αλλαγή των σχετικών εντάσεων και των συχνοτήτων ορισμένων κορυφών. Ειδικότερα, προσθέτοντας CaO στο SiO₂ για συστάσεις μεταξύ του καθαρού οξειδίου του πυριτίου (x=0) και του ορθοπυριτίου (orthosilicate, 33 mol% σε SiO₂) τέσσερις κορυφές κυριαρχούν τα φάσματα στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων: ~855 cm⁻¹ (A), ~920 cm⁻¹ (B), ~960 cm⁻¹ (C) και ~1065 cm⁻¹ (D). Οι εντάσεις και των τεσσάρων κορυφών αυξάνονται καθώς αυξάνεται το x, ενώ οι σχετικοί λόγοι τους παραμένουν σχεδόν σταθεροί για όλες τις συστάσεις στο εύρος από x=0.3 έως x=0.45. Για μεγαλύτερες τιμές του x παρατηρούνται αλλαγές. Πιο συγκεκριμένα, (i) η κορυφή A κερδίζει σε ένταση με γρηγορότερο ρυθμό σε σχέση με τις υπόλοιπες κορυφές, (ii) το εύρος της κορυφής B αυξάνεται σχετικά με το εύρος που είχε για x ≤ 0.45 και (iii) η κορυφή D χάνει σε ένταση και γίνεται η πιο ασθενής κορυφή στο σύνολο αυτών των κορυφών.

Το φάσμα σε χαμηλές συχνότητες 10-150 cm⁻¹, όπως έχει ήδη αναφερθεί, μπορεί να προσφέρει πληροφορίες σχετικά με την ενδιάμεσης κλίμακας τάξη της δομής των άμορφων υλικών [96]. Πιο συγκεκριμένα, ο συνδυασμός του μεγίστου της συχνότητας της κορυφής Boson με την ταχύτητα του ήχου στο γυαλί μπορεί να δώσει ένα χαρακτηριστικό μήκος (length scale), το οποίο σχετίζεται με την ενδιάμεσης κλίμακας τάξη της δομής του άμορφου υλικού. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.24., η ένταση και η θέση του μεγίστου της κορυφής Boson παρουσιάζει μια αλλαγή μεταξύ x=0.45 και x = 0.5. Μια ποσοτική περιγραφή αυτών των αποτελεσμάτων θα συζητηθεί στη συνέχεια.

Εκτός από την εξέταση φασματικών χαρακτηριστικών των δονητικών τρόπων, επιπλέον πληροφορίες ανεξάρτητες από μοντέλα μπορούν να ληφθούν αναλύοντας τις ιδιότητες πόλωσης του σκεδαζόμενου φωτός. Στο Σχήμα 7.25. αναφέρονται επιλεγμένοι λόγοι αποπόλωσης, $\rho = I^{VH} / I^{VV}$, σε όλο το εύρος των συχνοτήτων των φασμάτων που

καταγράφηκαν. Αυτή η εικόνα αποκαλύπτει ότι το φάσμα του SiO_2 χαρακτηρίζεται από μια αρκετά ισχυρή ισοτροπική ένταση ή ισοδύναμα από ισχυρά πολωμένες δονήσεις στη φασματική περιοχή $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, όπου ο λόγος αποπόλωσης είναι $\rho < 0.12$ [97].

Σχήμα 7.25. Λόγοι αποπόλωσης για επιλεγμένες συστάσεις.

Οι δονητικές κινήσεις στην περιοχή αυτή, όπως ήδη αναφέρθηκε, σχετίζονται με συμμετρικές δονήσεις τάνυσης του οξυγόνου των κεκαμένων συνδέσεων Si-O-Si , συμμετρικές δονήσεις κάμψης των συνδέσεων Si-O-Si με κινήσεις του οξυγόνου κάθετα στη γραμμή $\text{Si}\cdots\text{Si}$ και συμμετρικές O-Si-O γωνιακές παραμορφώσεις των συζευγμένων SiO_4 μονάδων [8]. Όλες αυτές οι αποδόσεις είναι ισοδύναμες εκτός από τη σχετική φάση που

εννοείται για τις γειτονικές παραμορφώσεις O-Si-O ή Si-O-Si. Μια άλλη ισχυρά πολωμένη (ασθενής) κορυφή βρίσκεται στους $\sim 900\text{ cm}^{-1}$, ενώ οι δονήσεις σε υψηλότερες συχνότητες είναι πλήρως αποπολωμένες.

Η προσθήκη CaO προκαλεί δομικές αλλαγές που επηρεάζουν τις ιδιότητες πόλωσης του σκεδαζόμενου φωτός. Ειδικότερα, για το γυαλί με σύσταση $x=0.3$ οι δονήσεις γίνονται πιο αποπολωμένες και η ασθενώς πολωμένη περιοχή μεταφέρεται στους 600 cm^{-1} , ενώ περίπου στους 350 cm^{-1} μια νέα δόνηση εμφανίζεται, η οποία είναι αποπολωμένη. Αυτές οι αλλαγές είναι πιο έκδηλες στο γυαλί με σύσταση $x=0.45$, όπου οι δονήσεις μεταξύ 600 και 700 cm^{-1} γίνονται τώρα ισχυρά πολωμένες. Οι κορυφές στο Σχήμα 7.25. που συμβολίζονται με αστερίσκο για $x=0.5$ και 0.7 είναι τεχνητές και έχουν προκληθεί από την εγγύτητα των εντάσεων VV και VH με τη γραμμή βάσης σε αυτές τις συχνότητες.

Η ερμηνεία των φασμάτων Raman του τροποποιημένου με CaO οξειδίου του πυριτίου δεν είναι σε καμία περίπτωση εύκολη. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι ακόμα και οι ερμηνείες του φάσματος του καθαρού SiO₂ που έχουν δοθεί είναι πολύπλοκες και σε πολλές περιπτώσεις αντιφατικές [29, 80]. Παρόλα αυτά, προκειμένου να κατανοηθεί ο ρόλος των τροποποιητών του δικτύου (στη συγκεκριμένη περίπτωση ο ρόλος του CaO) πρέπει πρώτα να γίνει αποδεκτό ένα δομικό μοντέλο, το οποίο θα μπορεί να ερμηνεύσει τα φασματικά χαρακτηριστικά του SiO₂. Ορισμένες ερμηνείες των πειραματικών δεδομένων έδειξαν ότι πρέπει να αφεθεί κατά μέρος το «μοντέλο του συνεχούς τυχαίου δικτύου» (continuous random network model (CRN)) λόγω της αδυναμίας του να ερμηνεύσει τα πειραματικά δεδομένα γυαλιών δομής δικτύου που έχουν υποστεί τροποποίηση [98, 80].

Σύμφωνα με το πρώτο δομικό μοντέλο [8], οι τέσσερις κορυφές D, C, B και A αποδίδονται σε συμμετρικές πυριτίου-οξυγόνου δονήσεις τάνυσης των πυριτικών μονάδων που περιέχουν SiO₄ τετράεδρα με ένα, δύο, τρία και τέσσερα μη γεφυρωτικά άτομα οξυγόνου, αντίστοιχα. Σύμφωνα με το δεύτερο δομικό μοντέλο, η δομή του γυαλιού

αποτελείται κυρίως από στρωματοειδείς μονάδες (sheet units ($\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$)) στην διπυριτική περιοχή συστάσεων (disilicate composition (67% SiO_2)) και αλυσίδες (chains ($\text{Si}_2\text{O}_6^{-4}$)) στην μεταπυριτική περιοχή συστάσεων (metasilicate composition (60% SiO_2)) [93]. Απουσιάζουν δομές ενδιάμεσου χαρακτήρα μεταξύ στρωματοειδούς δομής (sheet) και αλυσίδων (chains) στο γυαλί. Για συστάσεις ενδιάμεσες της διπυριτικής (disilicate) και μεταπυριτικής (metasilicate) περιοχής, οι στρωματοειδείς μονάδες και οι αλυσίδες συνυπάρχουν σαν ξεχωριστές δομικές μονάδες σε μεταβαλλόμενες αναλογίες. Υπάρχουν ακόμα τρεις άλλες πυριτικές δομικές μονάδες, αυτή του τρισδιάστατου δικτύου (three-dimensional network units (Si_2O_4)), το διμερές (dimer ($\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}$)) και το μονομερές (monomer (SiO_4^{-4})) [93]. Δεν υπάρχουν φασματοσκοπικές ενδείξεις για την ύπαρξη δομών ενδιάμεσου χαρακτήρα μεταξύ διμερούς και αλυσίδας (chain ($\text{Si}_2\text{O}_6^{-4}$)). Οι ερμηνείες των δύο μοντέλων είναι σε μεγάλο βαθμό ισοδύναμες [8].

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι απότομες αλλαγές πολλών φασματικών χαρακτηριστικών που εμφανίζονται στα μίγματα CaO-SiO_2 κοντά στην πυροπυριτική περιοχή συστάσεων (pyrosilicate composition (50% SiO_2)), οι οποίες δεν έχουν σχολιαστεί σε προηγούμενες μελέτες του συγκεκριμένου δυαδικού συστήματος [99]. Προκειμένου να ποσοτικοποιηθεί το γεγονός αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.26. η εξάρτηση από τη συγκέντρωση των λόγων των εντάσεων επιλεγμένων πολωμένων κορυφών.

Σχήμα 7.26. Εξάρτηση από τη συγκέντρωση των λόγων των σχετικών εντάσεων επιλεγμένων κορυφών. Φαίνεται η ασυνέχεια στις αλλαγές για σύσταση πάνω από $x=0.45$. Οι διακεκομμένες γραμμές έχουν μπει σαν οδηγός για το μάτι.

Είναι φανερό σε όλες τις περιπτώσεις ότι οι λόγοι των εντάσεων παρουσιάζουν μια απότομη αλλαγή για συστάσεις μεταξύ $x=0.45$ και $x=0.5$. Ανάλογα φαινόμενα παρατηρούνται και στις μετατοπίσεις συχνότητας συγκεκριμένων κορυφών. Πιο συγκεκριμένα, η εξάρτηση από τη συγκέντρωση της συχνότητας της κορυφής Boson και της κορυφής D_2 (defect peak, κοντά στους $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ για χαμηλές συγκεντρώσεις σε CaO) παρουσιάζει μια απότομη αλλαγή μεταξύ $x=0.45$ και $x=0.5$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.27.. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για τα γυαλιά $xM_2O - (1-x)SiO_2$ (M: Li, K, Na, Rb, Cs με $0 < x < 0.3$) [75].

Σχήμα 7.27. Εξάρτηση από τη συγκέντρωση των μετατοπίσεων της συχνότητας της κορυφής Boson και της κορυφής D₂. Παρουσιάζονται απότομες αλλαγές πάνω από x=0.45. Η διακεκομμένη γραμμή έχει μπει σαν οδηγός για το μάτι.

Όλα τα δεδομένα των Σχημάτων 7.26. και 7.27. καθώς και ανάλυση άλλων δεδομένων [100], τα οποία συγκεντρώθηκαν από τη βιβλιογραφία, όπως οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (Σχήμα 7.28.), η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ιξώδους (Σχήμα 7.29.), του δείκτη διάθλασης, της επιφανειακής τάσης και του συντελεστή θερμικής διαστολής (Σχήμα 7.30.) παρουσιάζουν μια ασυνέχεια κοντά στην πυροπυριτική περιοχή συστάσεων (pyrosilicate composition) και είναι ενδεικτική της ύπαρξης διαχωρισμού μικροφάσεων (microphase separation) κοντά στη σύσταση x=0.45. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι κοντά σε αυτή τη σύσταση υπάρχει ένα περιτηκτικό σημείο (τοπική ευτηκτική) για $x_p \approx 0.42$ του δυαδικού CaO-SiO₂ συστήματος. Τα παραπάνω ενισχύονται περαιτέρω από την

εξάρτηση από τη συγκέντρωση της κορυφής D₂ στα μίγματα, όπου παραμένει αρχικά στους ~600 cm⁻¹ περίπου και μετατοπίζεται περίπου κατά 40 cm⁻¹ για x>0.45.

Τα φάσματα Raman χαμηλών συχνοτήτων των γυαλιών CaO-SiO₂ αναλύονται για πρώτη φορά στα πλαίσια αυτής της διατριβής. Παρατηρούνται και στα φάσματα των γυαλιών αυτών δύο συνεισφορές, κοινές σε κάθε μη κρυσταλλικό υλικό.

Σχήμα 7.28. Μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης με τη σύσταση.

Σχήμα 7.29. Εξάρτηση από τη συγκέντρωση του ιζώδους για διάφορες θερμοκρασίες.

Σχήμα 7.30. Εξάρτηση από τη συγκέντρωση της επιφανειακής τάσης, του συντελεστή θερμικής διαστολής και του δείκτη διάθλασης.

Η πρώτη είναι η ημι-ελαστική κορυφή, η οποία εμφανίζεται στο φάσμα σαν κορυφή με κέντρο το μηδέν των συχνοτήτων, με σχεδόν θερμοκρασιακά ανεξάρτητο ημίσειο εύρος στο μισό της μέγιστης τιμής (half width at half height) της τάξης $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$, και αποδίδεται σε γρήγορες διαδικασίες αποκατάστασης σε τάξη picosecond. Η δεύτερη συνεισφορά είναι η αντισυμμετρική ευρεία κορυφή Boson, της οποίας η θέση του μεγίστου εντοπίζεται μεταξύ $10\text{--}80 \text{ cm}^{-1}$, ανάλογα με το υλικό.

Η ποσοτική ανάλυση της κορυφής Boson στα γυαλιά του οξειδίου του πυριτίου που έχουν τροποποιηθεί με CaO, έδειξε τα παρακάτω χαρακτηριστικά. Η ένταση της κορυφής Boson αυξάνεται σχετικά με την ένταση των κυριότερων δονήσεων στο φάσμα πηγαίνοντας από το καθαρό SiO_2 στο μίγμα με 30% CaO, όπου παραμένει χωρίς καμία αλλαγή μέχρι τη

σύσταση $x=0.45$. Περαιτέρω αύξηση του CaO προκαλεί πάλι μείωση της έντασης της κορυφής Boson, η οποία παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τη σύσταση $x=0.60$. Αυτή η τάση πρέπει να συγκριθεί με αυτή των αντιστοιχών $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ γυαλιών [101], όπου η ένταση της κορυφής Boson για 20% και 33% Na_2O είναι πολύ μικρότερη από αυτή του καθαρού SiO_2 , ενώ η μετατόπιση της κορυφής Boson είναι μόνο της τάξης του ~4%.

7.15. Συμπεράσματα

Η φασματοσκοπική Raman μελέτη συναρτίζει της σύστασης και της γεωμετρίας πόλωσης του φωτός για το υαλοποιήσιμο δυαδικό σύστημα $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ πραγματοποιήθηκε σε ευρεία περιοχή συστάσεων οξειδίου του ασβεστίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα γυαλιά του εν λόγω δυαδικού συστήματος μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο μεγάλες περιοχές συστάσεων και χωρίζονται από μια στενότερη περιοχή όπου συμβαίνουν μεγάλες αλλαγές στα φάσματα Raman. Στην περιοχή συστάσεων $0.3 < x < 0.45$ τα φάσματα δείχνουν ότι η δομή διαφέρει από αυτή του καθαρού SiO_2 , αλλά δεν εμφανίζονται σημαντικές αλλαγές σε σχετικές εντάσεις και μετατοπίσεις κορυφών στην περιοχή αυτών των συστάσεων. Για $x > 0.45$ λαμβάνουν χώρα δομικές αλλαγές, όπως φαίνεται από τις απότομες αλλαγές των σχετικών εντάσεων και από τις μετατοπίσεις των κορυφών. Η συχνότητα της κορυφής Boson και της κορυφής D_2 (καθώς και άλλων φυσικοχημικών παραμέτρων) αλλάζει περνώντας από το σημείο $x=0.45$. Ομοίως, η τετράδα των χαρακτηριστικών κορυφών των τετραεδρικών μονάδων με ένα, δύο, τρία και τέσσερα μη γεφυρωτικά άτομα οξυγόνου παρουσιάζει σημαντικές αλλαγές με αποτέλεσμα την εξαφάνιση της D κορυφής (1070 cm^{-1}), χαρακτηριστικής των πλήρως γεφυρωμένων τετραεδρικών SiO_4 μονάδων. Αυτό εκφράζει σημαντικό αποπολυμερισμό του δικτύου καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του τροποποιητή CaO .

7.16. Το δυαδικό σύστημα $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$

Τα οξειδία του ασβεστίου και του αλουμινίου είναι μερικά από τα πιο σημαντικά συστατικά των πολυσυστατικών οξειδίων που συναντώνται στη φύση μεγάλης γεωλογικής σημασίας. Τα γυαλιά του οξειδίου του αλουμινίου τροποποιημένα με ασβέστιο (calcium aluminate oxides) παρουσιάζουν μεγάλη διαφάνεια από το κοντινό UV ($0.2\ \mu\text{m}$) έως το μέσο υπέρυθρο (mid-IR) ($5\text{-}6\ \mu\text{m}$). Η οικογένεια των παραπάνω γυαλιών κατέχει μια εξαιρετική θέση ανάμεσα σε άλλα γυαλιά αφού λόγω των εξαιρετικά χαμηλών οπτικών απωλειών χρησιμοποιούνται σαν οπτικές ίνες [102-104]. Λόγω των ιδιοτήτων που εμφανίζουν στο υπέρυθρο (high infrared cut-off wavelength) χρησιμοποιούνται σαν κυματοηγοί υπερύθρου (infrared waveguides). Μικρή προσθήκη οξειδίου του πυριτίου στα γυαλιά αυτής της κατηγορίας έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερες εγγενείς απώλειες σκέδασης Rayleigh (lower intrinsic Rayleigh scattering loss) από αυτή που παρατηρείται στο οξείδιο του πυριτίου στην υαλώδη κατάσταση (fused silica) [105-107]. Με βάση όλα τα παραπάνω είναι ξεκάθαρο ότι αυτά τα υλικά είναι χρήσιμα σε εφαρμογές όπως IR domes, παράθυρα για lasers και οπτικές ίνες υπερύθρου. Επιπρόσθετα, έχουν μεγάλη αντοχή σε θερμικά σοκ και εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες με αποτέλεσμα τη χρήση τους σαν ενισχυτικά σε τσιμέντα [108].

Προκειμένου να αποκτηθεί μια πιο ολοκληρωμένη ιδέα σχετικά με τη δομή των φυσικών συστημάτων οξειδίων που εμπεριέχουν αυτά τα οξείδια, κρίνεται σκόπιμο να μελετηθούν σε πρώτο στάδιο τα απλούστερα δυαδικά συστήματα. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Raman, in-situ, για τις κρυσταλλικές ενώσεις που δημιουργούνται στο δυαδικό σύστημα $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, όπως CaAl_2O_4 ($50.0\text{CaO-}50.0\text{Al}_2\text{O}_3$ mole %, θερμοκρασία τήξης: 1605°C) και $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ($64.2\text{CaO-}35.8\text{Al}_2\text{O}_3$ mole %, θερμοκρασία τήξης: 1455°C) [109] σε θερμοκρασιακό εύρος από τη θερμοκρασία δωματίου έως και λίγο κάτω από το σημείο τήξης. Ελήφθησαν δύο σειρές φασμάτων, μία καθώς αυξανόταν και μία καθώς μειωνόταν η

θερμοκρασία. Τόσο κατά την άνοδο, όσο και κατά την κάθοδο τα φάσματα βρέθηκαν να είναι ίδια στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος.

7.17. Φασματοσκοπική μελέτη Raman συναρτήσει της θερμοκρασίας των κρυσταλλικών ενώσεων CaAl_2O_4 και $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

Στα Σχήματα 7.31. και 7.32. παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ και $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ συστάσεων, οι οποίες είναι γνωστό ότι σχηματίζουν τις κρυσταλλικές ενώσεις CaAl_2O_4 [110, 111] και $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ [112]. Χρησιμοποιήθηκαν πολυκρυσταλλικά δείγματα και τα φάσματα μετρήθηκαν μέχρι τους 1500 °C περίπου.

Ο κρύσταλλος CaAl_2O_4 είναι μονοκλινικός με $\text{C}_{2h}^5 - \text{P}2_1/\text{b}$ ή $\text{P}2_1/\text{c}$ συμμετρία. Υπάρχουν δώδεκα μόρια ανά πλέγμα Bravais και η δομή του αποτελείται από ένα τριών διαστάσεων δίκτυο «τετράεδρων» $[\text{AlO}_{4/2}]$ συνδεδεμένα σε κορυφές, ενώ τα κατιόντα του ασβεστίου καταλαμβάνουν τα μεγάλα κενά μέσα στο δίκτυο [110, 111] (Σχήμα 7.33.αριστερά). Η ανάλυση των κανονικών τρόπων δόνησης έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

$$\Gamma_{\text{CaAl}_2\text{O}_4}^{\text{vib}} = 63\text{A}_g(\text{R}) + 63\text{B}_g(\text{R}) + 62\text{A}_u(\text{IR}) + 61\text{B}_u(\text{IR})$$

Από τους 126 Raman ενεργούς τρόπους δόνησης περίπου σαράντα μπορούν να διακριθούν στο φάσμα θερμοκρασίας δωματίου (Σχήμα 7.31.). Η απουσία φασματοσκοπικών δεδομένων σε διάφορες γεωμετρίες πόλωσης, λόγω της πολυκρυσταλλικής φύσης των υλικών δεν επιτρέπει ακριβείς αποδόσεις των κορυφών. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας, οι δύο κορυφές G (520 cm^{-1}) και H (545 cm^{-1}) μαζί με τη γειτονική κορυφή F επικαλύπτονται σχηματίζοντας μια ευρεία ισχυρή κορυφή, ενώ οι δύο κορυφές D και E φαίνεται να αυξάνουν την ένταση τους. Στη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων (κάτω από 200 cm^{-1}) εμφανίζονται πάνω από δέκα

σχετικά αδύναμες κορυφές στο φάσμα θερμοκρασίας περιβάλλοντος, οι οποίες σε υψηλές θερμοκρασίες επικαλύπτονται και συνεισφέρουν στη δημιουργία δύο ξεχωριστών κορυφών Α και Β στους ~ 60 και $\sim 120\text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Παρόμοια είναι η κατάσταση της κορυφής κοντά στους 780 cm^{-1} , η οποία σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζει την κορυφή Ι. Αυξανόμενη της θερμοκρασίας, οι κορυφές Ι και G μετατοπίζονται σε χαμηλότερες ενέργειες κατά ~ 40 και $\sim 30\text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα, ενώ πολύ μικρότερες μετατοπίσεις παρατηρούνται στις υπόλοιπες κορυφές.

Μια απλοποιημένη εικόνα του φάσματος υψηλής θερμοκρασίας αφορά εννέα κορυφές συνολικά, τις τρεις επικαλυπτόμενες F, G, H κορυφές δημιουργώντας την κυρίαρχη κορυφή στα φάσματα και έξι ακόμα λιγότερο ισχυρές κορυφές. Αυτές οι κορυφές μπορούν να συσχετιστούν με τις αναμενόμενες εννέα δονήσεις των τετραεδρικών $[\text{AlO}_4/2]$ «ειδών» σε μια ισχυρά παραμορφωμένη τετραεδρική συμμετρία (π.χ.: $T_d \rightarrow C_s / C_{2v}$). Σε μια τέτοια περίπτωση, η κορυφή Ι σε υψηλές συχνότητες και η ισχυρή κορυφή G μπορούν να αποδοθούν σε αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάνυσης ατόμων αλουμινίου – (γεφυρωτικού) οξυγόνου, αντίστοιχα. Ο διαχωρισμός των $[\text{AlO}_4/2]$ δονήσεων κάμψης οδηγεί σε όλες τις κορυφές κάτω από 500 cm^{-1} (Α έως Ε).

Σχήμα 7.31. Πολωμένα Stokes-side φάσματα Raman του πολυκρυσταλλικού CaAl_2O_4 συναρτήσει της θερμοκρασίας. Πηγή διέγερσης: 488.0 nm, φασματική ανάλυση: 2 cm^{-1} .

Στο Σχήμα 7.32. παρουσιάζονται τα φάσματα Raman της πολυκρυσταλλικής ένωσης $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ξεκινώντας από τη θερμοκρασία δωματίου έως μια θερμοκρασία κοντά στο σημείο τήξης ($\sim 1450^\circ\text{C}$). Όπως και στην περίπτωση του CaAl_2O_4 , τα φάσματα υψηλής θερμοκρασίας κυριαρχούνται από ορισμένες σχετικά ισχυρές κορυφές, οι οποίες στις περισσότερες περιπτώσεις προκύπτουν από την επικάλυψη κορυφών καλά διαχωρισμένων στα φάσματα θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Η δομή του κρυσταλλικού $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ είναι κυβική $T_d^6 - I\bar{4}3d$ και βασίζεται σε άτομα αλουμινίου με αριθμό συναρμογής τέσσερα ως προς το οξυγόνο [112]. Δώδεκα «τετράεδρα» μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα είναι πλήρως «πολυμερισμένα» και μοιράζονται κορυφές με άλλες $[\text{AlO}_{4/2}]$ μονάδες. Τα υπόλοιπα δεκαέξι «τετράεδρα» έχουν το καθένα ένα μη γεφυρωτικό και τρία γεφυρωτικά σε κορυφές άτομα

οξυγόνου σχηματίζοντας $[\text{AlO}_{3/2}\text{O}]$ μονάδες, οι οποίες είναι συνδεδεμένες στο «πολυμερισμένο» δίκτυο. Δύο άτομα οξυγόνου ανά μοναδιαία κυψελίδα δεν είναι συνδεδεμένα με το άτομο του αλουμινίου, παρά είναι συναρμοσμένα με το άτομο του ασβεστίου.

Σχήμα 7.32. Πολωμένα Stokes-side φάσματα Raman του πολυκρυσταλλικού $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας. Πηγή διέγερσης: 488.0 nm, φασματική ανάλυση: 2 cm^{-1} .

Επτά σημεία (sites) υπάρχουν γύρω από κάθε άτομο ασβεστίου, από τα οποία τα έξι είναι πάντοτε κατειλημμένα από άτομα οξυγόνου, ενώ ένα είναι κατειλημμένο στατιστικά από ένα άτομο οξυγόνου σε κάθε έξι άτομα ασβεστίου. Άρα, η συνολική εικόνα της δομής μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από πολυμερισμένες «τετραεδρικές» μονάδες $[\text{AlO}_{4/2}]$ γεφυρωμένες σε γωνίες (μέσω ατόμων οξυγόνου) και «τετραεδρικές» μονάδες $[\text{AlO}_{3/2}\text{O}]$ με ένα μη γεφυρωτικό άτομο οξυγόνου (Σχήμα 7.33.δεξιά).

Αυτές οι μονάδες παρουσιάζουν σαράντα ενεργές Raman δονήσεις (A_1 , E και F_2 συμμετρίες), από τις οποίες περίπου οι μισές φαίνονται στο φάσμα θερμοκρασίας περιβάλλοντος (Σχήμα 7.32.). Αυξανόμενη της θερμοκρασίας, ομάδες τριών κορυφών επικαλύπτονται οδηγώντας σε φάσματα που κυριαρχούνται από έξι σχετικά ισχυρές κορυφές σημειωμένες σαν A' , B' , C' , D' , E' και F' . Είναι πιθανό αυτές οι κορυφές να σχετίζονται με δονήσεις των $[AlO_{4/2}]$ και $[AlO_{3/2}O]$ στον κρύσταλλο. Για τις μονάδες $[AlO_{3/2}O]$ μια ισχυρή C_{3v} παραμόρφωση των «τετραέδρων» αναμένεται να οδηγήσει σε έξι Raman ενεργές δονήσεις ($T_d \rightarrow C_{3v}$: $A \rightarrow A$, $E \rightarrow E$, $T_2 \rightarrow E+A$). Πιθανώς, στα πλαίσια του παραπάνω σχήματος οι κορυφές D' και F' μπορούν να αποδοθούν σε γεφυρωτικές και ακραίες δονήσεις αλουμινίου-οξυγόνου, αντίστοιχα.

Σχήμα 7.33. Σχηματική αναπαράσταση της δομής των κρυστάλλων $CaAl_2O_4$ (αριστερά) και $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (δεξιά).

7.18. Συμπεράσματα

Η νέα διάταξη Raman υψηλών θερμοκρασιών, χρησιμοποιώντας υπέρυθη ακτινοβολία ως θερμαντική πηγή, βοήθησε στην καταγραφή καλής ποιότητας φασμάτων Raman των κεραμικών ενώσεων $CaAl_2O_4$ και $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, σε θερμοκρασίες έως και $1500^\circ C$.

με σχεδόν αμελητέα εκπομπή μέλανος σώματος. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των δονήσεων του πολυκρυσταλλικού CaAl_2O_4 έδειξε ότι οι πιο ισχυρές κορυφές που εμφανίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να σχετιστούν με δονήσεις των ισχυρά παραμορφωμένων τετραεδρικών $[\text{AlO}_{4/2}]$ μονάδων. Ακολουθώντας τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των δονήσεων του πολυκρυσταλλικού $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ είναι δυνατή η απόδοση των κυρίαρχων Raman κορυφών σε τετραεδρικές $[\text{AlO}_{4/2}]$ και $[\text{AlO}_{3/2}\text{O}]$ μονάδες με γεφυρωτικά και μη γεφυρωτικά άτομα οξυγόνου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] P. Richet, Y. Bottinga, L. Denielou, J. P. Petit et C. Tequi, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, (1982), 2639.
- [2] P. Richet and Y. Bottinga, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, (1984), 453.
- [3] I. A. Belitskii, O. D. Davronov, V. A. Drebuschak and A. Z. Patashinskii, Preprint No. 97-156, Iyaf SO ANSSSR (Inst. Of Nuclear Physics, Siberian Division, Russian Academy of Sciences), (1987).
- [4] Reviews in Mineralogy, “*SILICA: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications*”, **Vol. 29**, (1994), Editors: P. J. Heaney, C. T. Prewitt, G. V. Gibbs, Mineralogical Society of America.
- [5] Reviews in Mineralogy, “*Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*”, **Vol. 32**, (1995), Editors: J. F. Stebbins, P. F. McMillan, D. G. Dingwell, Mineralogical Society of America.
- [6] J. Wong and C. A. Angell. “*Glass structure by spectroscopy*”, Marcel Dekker, (1976).
- [7] B. O. Mysen, D. Virgo, F. A. Seifert, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **20**, (1982), 353.
- [8] P. F. McMillan, *Amer. Mineral.*, **69**, (1984), 622.
- [9] P. F. McMillan, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **17**, (1989), 255.
- [10] B. O. Mysen, “*Structure and Properties of silicate melts*”, Elsevier, (1988).
- [11] J. F. Scott, S. P. S. Porto, *Physical Review*, **161**, (1967), 903.
- [12] J. Etchepare, M. Merian, P. Kaplan, *J. Chem. Phys.*, **68**, (1978), 1531.
- [13] V. N. Sigaev, E. N. Smelyanskaya, V. G. Plotnichenko, V.V. Koltashev, A. A. Volkov, P. Pernice, *J. Non-cryst. Solids*, **248**, (1999), 141.

- [14] P. F. McMillan, B. T. Poe, Ph. Gillet, B. Reynard, *Geochim et Comochim. Acta*, **58**, (1994), 3653.
- [15] G. J. Exarhos, W. S. Frydrych, G. E. Walrafen, M. Fisher, E. Pugh, S. Garofalini, in “*Proc. 11th Conf. Raman Spectroscopy*”, ed. R. J. H. Clark and D. A Long, (1988), 503.
- [16] M. Hass, *Solid state communications*, **7**, (1969), 1069.
- [17] P. Richet, B. O. Mysen, *Geophysical Research Letters*, **26**, (1999), 2283.
- [18] J. B. Bates, *Journal of Chem. Phys.*, **57**, (1972), 4042.
- [19] A. S. Pine, P. E. Tannenwald, *Physical Review*, **178**, (1969), 1424.
- [20] S. Sugai, H. Sotokawa, D. Kyokane, A. Onodera, *Physica B*, **219-220**, (1996), 293.
- [21] V. B. Prokopenko, L. S. Dubrovinsky, V. Dmitriev, H.P. Weber, *Journal of Alloys and Compounds*, **327**, (2001), 87.
- [22] R. J. Hemley, H. K. Mao, P. M. Bell, B. O. Mysen, *Physical Review Letters*, **57**, (1986), 747.
- [23] M. Grimsditch, *Physical Review Letters*, **52**, (1984), 2379.
- [24] C. H. Polsky, K. H. Smith, G. H. Wolf, *J. Non-cryst. Solids*, **248**, (1999), 159.
- [25] Ph. Gillet, “*Introduction to Raman Spectroscopy at extreme Pressure and Temperature Conditions*”, in “*Microscopic Properties and Processes in Minerals*”, eds. K. Wright and R. Catlow, Kluwer Academic Publishers, (1999), 43.
- [26] Ch. Schmidt, M. A. Ziemann, *American Mineralogist*, **85**, (2000), 1725.
- [27] L. Liu, T. P. Mernagh, W. O. Hibberson, *Phys. Chem. Minerals*, **24**, (1997), 396.
- [28] P. F. McMillan, B. Piriou, R. Couty, *J. Chem. Phys.*, **81**, (1984), 4234.
- [29] G. E. Walrafen, Y. C. Chu, M. S. Hokmabadi, *J. Chem. Phys.*, **92**, (1990), 6987.
- [30] M. Okuno, B. Reynard, Y. Shimada, Y. Syono, *Phys. Chem. Minerals*, **26**, (1999), 304.

- [31] E. P. Markin, N. N. Sobolev, *Opticas Spectrosc.*, **9**, (1960), 309.
- [32] P. H. Gaskell, *Trans Faraday Soc.*, **62**, (1966), 1493.
- [33] F. L. Galeener, A. J. Leadbetter, M. W. Stringfellow, *Physical Review B*, **27**, (1983), 1052.
- [34] F. L. Galeener, J. C. Mikkelsen Jr, *Physical Review B*, **23**, (1981), 5527.
- [35] F. L. Galeener, A. E. Geissberger, *Physical Review B*, **27**, (1983), 6199.
- [36] R. K. Sato, P. F. McMillan, *J. Phys. Chem.*, **91**, (1987), 3494.
- [37] O. Pilla, A. Fontana, S. Caponi, F. Rossi, G. Viliani, M. A. Gonzalez, E. Fabiani, C. P. E. Varsamis, *J. Non-cryst. Solids*, **322**, (2003), 53.
- [38] O. Pilla, S. Caponi, A. Fontana, M. Montagna, L. Righetti, F. Rossi, G. Viliani, *Philosophical Magazine B*, **82**, (2002), 223.
- [39] U. Buchenau, M. Prager, N. Nucker, A. J. Dianoux, N. Ahmad, W. A. Phillips, *Physical Review B*, **34**, (1986), 5665.
- [40] J. M. Carpender, D. L. Price, *Physical Review Letters*, **54**, (1985), 441.
- [41] R. Le Parc, B. Champagnon, L. David, A. Faivre, C. Levelut, Ph. Guenot, J. L. Hazemann, C. Rochas, J. P. Simon, *Philosophical Magazine B*, **82**, (2002), 431.
- [42] Ch. Meade, R. J. Hemley, H. K. Mao, *Physical Review Letters*, **69**, (1992), 1387.
- [43] A. C. Wright, *J. Non-cryst. Solids*, **179**, (1994), 84.
- [44] Y. Le Page, G. Donnay, *Acta Cryst.*, **B32**, (1976), 2456.
- [45] J. J. Papike, M. Cameron, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **14**, (1976), 37.
- [46] W. Nieuwenkamp, *Z. Krist.*, **92**, (1935), 82.
- [47] M. O'Keefe, B. G. Hyde, *Acta Cryst.*, **B32**, (1976), 2923.
- [48] A. F. Wright, A. J. Leadbetter, *Phil. Mag.*, **31**, (1975), 1391.
- [49] W. H. Baur, *Acta Cryst. B*, **33**, (1977), 2615.
- [50] A. Nukui, H. Nakazawa, M. Akao, *Am. Mineral.*, **61**, (1978), 1252.

- [51] R. E. Gibbs, *proc. Roy. Soc. London*, **A113**, (1926), 351.
- [52] E. Goerlich, *Ceramics International*, **8** (1982), 3.
- [53] <http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman>
- [54] S. N. Taraskin, S. R. Elliott, *J. Non-cryst. Solids*, **232-234**, (1998), 205.
- [55] T. Uchino, Y. Kitagawa, T. Yoko, *Physical Review B*, **61**, (2000), 234.
- [56] M. O'Keeffe, G. V. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **81**, (1984), 876.
- [57] T. Uchino, Y. Tokuda, T. Yoko, *Physical Review B*, **58**, (1998), 5322.
- [58] B. Guilliot, Y. Guissani, *Physical Review Letters*, **78**, (1997), 2401.
- [59] J. P. Rino, I. Ebbsjo, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, *Physical Review B*, **47**, (1993), 3053.
- [60] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, *J. Non-cryst. Solids*, **235-237**, (1998), 320.
- [61] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, *Philosophical Magazine B*, **77**, (1998), 297.
- [62] A. Pasquarello, R. Car, *Physical Review Letters*, **80**, (1998), 5145.
- [63] M. Hemmati, C. A. Angell, in “*Comparison of Pair-Potential Models for the Simulation of Liquid SiO₂: Thermodynamic, Angular-Distribution, and Diffusional Properties*”, “Physics meets Mineralogy, Condensed-Matter Physics in Geosciences”, Eds. H. Aoki, Y. Syono, R. J. Hemley, (2000), Cambridge University Press.
- [64] C. A. Angell, in: “*Relaxation in complex systems*” (ed. K. Ngai and G. B. Wright), (1985), 3.
- [65] C. A. Angell, *J. Non-crystalline solids*, **131-133**, (1991), 13.
- [66] R. J. Bell, P. Dean, *Nature*, **212**, (1966), 1354.
- [67] P. F. McMillan, A. C. Hess, *Phys. Chem. Minerals*, **17**, (1990), 97.
- [68] N. Sen, M. F. Thorpe, *Phys. Rev. B*, **15**, (1977), 4030.
- [69] P. F. McMillan, *Rev. Mineral.*, **30**, (1994), 131.

- [70] R. H. Stolen, J. T. Krause, C. R. Kurkjian, *Discussions of the Faraday Society*, **50**, (1970), 103.
- [71] J. B. Bates, *Journal of Chemical Physics*, **56**, (1972), 1910.
- [72] J. B. Bates, R. W. Hendricks and L. B. Shaffer, *Journal of Chemical Physics*, **61**, (1974), 4163.
- [73] R. H. Stolen and G. E. Walrafen, *Journal of Chemical Physics*, **64**, (1976), 2623.
- [74] F. L. Galeener and G. Lucovsky, *Physical Review Letters*, **17**, (1976), 1474.
- [75] D. W. Matson, S. K. Sharma, J. A. Philpotts, *Journal of non-crystalline solids*, **58**, (1983), 323.
- [76] J. C. Mikkelsen and F. L. Galeener, *Journal of non-crystalline solids*, **37**, (1980), 71.
- [77] F. L. Galeener, *Journal of non-crystalline solids*, **49**, (1982), 53.
- [78] S. K. Sharma, B. Simons, H. S. Jr. Yoder, *American Mineralogist*, **68**, (1981), 1113.
- [79] F. L. Galeener, In M. F. Thorpe, Ed., *Excitations in Disordered systems*, Plenum Press, New York, (1982), 359.
- [80] J. C. Phillips, *Solid state physics*, **37**, (1982), 93.
- [81] A. E. Geissberger, F. L. Galeener, *Phys. Rev. B*, **28**, (1983), 3266.
- [82] F. A. Seifert, B. O. Mysen, D. Virgo, *Am. Mineral.*, **67**, (1982), 696.
- [83] B. O. Mysen, D. Virgo, F. A. Seifert, *Am. Mineral.*, **67**, (1982), 686.
- [84] M. R. Vukcevitich, *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, (1972), 25.
- [85] B. Μαυρατζάς, O. Φαλαγγάρα, Σ. Ν. Γιαννόπουλος, αδημοσίευτα δεδομένα.
- [86] R. L. Mozzi, B. E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **2**, (1969), 164.
- [87] H. T. Smyth, H. S. Skogen, W. B. Harsell, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **36**, (1953), 327.
- [88] F. L. Galeener, N. Sen, *Phys. Rev. B*, **17**, (1978), 1928.
- [89] C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, T. Scopigno, F. Sette, P. Benassi, A. Cunsolo, A. Fontana, M. Krish, A. Mermet, M. Montagna, F. Rossi, M.

- Sampoli, G. Signorelli, R. Verbeni, arXiv:cond-mat/9911022 **v1** (1999), *Los Alamos archives*.
- [90] R. Vacher, J. Pelous, *Phys. Rev. B*, **14**, (1976), 823.
- [91] A. Wischnewski, U. Buchenau, A. J. Dianoux, W. A. Kamitakarha, J. L. Zarestky, *Phil. Mag. B*, **77**, (1998), 579.
- [92] T. Scopigno, *Διδακτορική διατριβή*, Πανεπιστήμιο L' Aquila, (1997).
- [93] B. O. Mysen, D. Virgo, C. M. Scarfe, *American Mineralogist*, **65**, (1980), 690.
- [94] Το log-normal μοντέλο [για λεπτομέρειες δες T. Pang, *Phys. Rev. B*, **45**, (1992), 2490] έχει χρησιμοποιηθεί εδώ αφού αποτελεί μια από τις απλούστερες προσεγγίσεις στην προσαρμογή της κορυφής Boson με τον ελάχιστο αριθμό ελευθέρων παραμέτρων.
- [95] S. R. Elliott, "*Physics of Amorphous Materials*", (Longman Scientific, London, 1990)
- [96] See for example the "*Proceedings of the 6th Silicate Melt Workshop*" edited by Y. Bottinga, D. B. Dingwell and P. Richet, *Chem. Geol.* **174**, (2001) (ολόκληρος ο τόμος).
- [97] Ο λόγος αποπόλωσης του καθαρού SiO₂ στην περιοχή της D₁ κορυφής είναι χαμηλότερος από 0.05 [δες αναφορά [75]]. Παρόλα αυτά, στην εργασία αυτή οι επιφάνειες των δειγμάτων δεν ήταν οπτικά γυαλισμένες ώστε να έχουν την απαιτούμενη οπτική ποιότητα (χρησιμοποιήθηκε κοκκώδης μορφή (granular form) απευθείας από την εταιρία) και επομένως παρουσιάστηκαν μικρές διαφορές στην πόλωση του προσπίπτοντος φωτός. Το παραπάνω γεγονός εξηγεί τον υψηλότερο λόγο αποπόλωσης του SiO₂ που παρουσιάζεται στο σημείο αυτό.
- [98] F. L. Galeener, R. A. Barrio, E. Martinez, R. J. Elliott, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, (1984) 2429.
- [99] B. O. Mysen, D. Virgo, C. M. Scarfe, *American Mineralogist*, **65**, (1980), 690.

- [100] Α. Γ. Καλαμπούνιας, Σ. Ν. Γιαννόπουλος, *αδημοσίευτα δεδομένα*.
- [101] C. Chemarin, B. Champagnon. *J. Non-Cryst. Solids*, **243**, (1999), 281.
- [102] H.C. Hafner, N.J. Kreidl, R.A. Weidel, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **41**, (1958), 315.
- [103] J.R. Davy, *Glass Technol.*, **19**, (1978), 32.
- [104] P.L. Higby, R.J. Ginther, I.D. Aggarwal, E.J. Friebele, *J. Non-Cryst. Sol.*, **126**, (1990), 209.
- [105] M.E. Lines, J.B. MacChesney, K.B. Lyons, A.J. Bruce, A.E. Miller, K. Nassau, *J. Non-Cryst. Solids*, **107**, (1989), 251.
- [106] L.G. Hwa, C.C. Chen, S.L. Hwang, *Chin. J. Phys.*, **35**, (1997), 78.
- [107] L.G. Hwa, *Journal of Raman Spectroscopy*, **29**, (1998), 69.
- [108] F. T. Wallenberger and S. D. Brown, *Comp. Sci. Technol.*, **51**, (1994), 243.
- [109] D.A. Jerebtsov and G.G. Mikhailov, *Ceram. Intern.*, **27**, (2001), 25.
- [110] M.W. Dougill, *Nature*, **180**, (1957), 292.
- [111] W. Horkner and H.K. Muller-Buschbaum, *J. Nucl. Inorg. Chem.*, **38**, (1976), 983.
- [112] H. Barth and T. Scheller, *Neues Jahrb. Fur Mineral. Monatsh.*, (1970), 547.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

8.1. Γενικά συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής έγινε προσπάθεια να μελετηθούν μέσω φασματοσκοπίας Raman τα δομικά και τα δυναμικά χαρακτηριστικά διαφόρων ανόργανων υγρών και γυαλιών σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Το κοινό δομικό χαρακτηριστικό των υλικών που μελετήθηκαν είναι η τριών-διαστάσεων τετραεδρική δικτυακή δομή. Με τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν επιτεύχθηκε η φασματοσκοπική μελέτη υλικών υψηλής καθαρότητας σε θερμοκρασίες έως και 2000°C, θερμοκρασιακή περιοχή που περιλαμβάνει την κρυσταλλική, υαλώδη, υπέρψυκτη και υγρή κατάσταση της ύλης.

Προκειμένου να ξεπεραστούν οι πειραματικές δυσκολίες που οφείλονται στην ισχυρή ακτινοβολία μέλανος σώματος σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C, αναπτύχθηκε ένα σύστημα Raman που συνδυάζει τις «τεχνικές ελλείψεως δοχείου» (“containerless techniques”) και τη χρήση ενός laser υπερύθρου (CO₂-laser) ως θερμαντική πηγή, επιτρέποντας τη λήψη φασμάτων για πρώτη φορά σε θερμοκρασίες έως και 2000°C. Οι «τεχνικές ελλείψεως δοχείου» χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, την «τεχνική αιώρησης» του δείγματος (“levitation technique”) όπου το υλικό αιωρείται υπό μορφή υγρής σταγόνας σε κατάλληλης γεωμετρίας ακροφύσιο με χρήση προωθητικού αερίου και την «τεχνική αυτοϋποστήριξης» του δείγματος

(“self-support technique”) όπου το υγρό υποστηρίζεται από τη στερεά φάση του ίδιου υλικού. Το βασικότερο πλεονεκτήμα του συνδυασμού της φασματοσκοπίας Raman, των «τεχνικών ελλείψεως δοχείου» και της θέρμανσης με χρήση ενός laser υπερύθρου είναι ο σημαντικός περιορισμός της θερμικής εκπομπής, αφού απουσιάζει η ισχυρή θερμική εκπομπή του φούρνου, δίνοντας τη δυνατότητα μελέτης υψηλότηκτων υλικών αποφεύγοντας μολύνσεις, ετερογενή πυρηνοποίηση, αντιδράσεις μεταξύ υλικών και δοχείων σε υψηλές θερμοκρασίες επιτρέποντας την εφαρμογή της επιθυμητής ατμόσφαιρας στο υπό εξέταση υλικό.

Μελετήθηκαν με δονητική φασματοσκοπία Raman μη-οξυγονούχες (ZnCl_2 , ZnBr_2 , $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$) και οξυγονούχες (SiO_2 , $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$, $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$) ενώσεις τετραεδρικής δικτυακής δομής με ενδογενείς πειραματικές δυσκολίες, όπως πολύ υψηλά σημεία τήξης ($\sim 2000^\circ\text{C}$ για την περίπτωση των οξειδίων), υψηλή υγροσκοπικότητα, μεγάλες τάσεις ατμών κ.α. ξεπερνώντας τους διαφόρους πειραματικούς περιορισμούς και πραγματοποιήθηκε προσπάθεια σύνδεσης ανάμεσα στο δομικό και δυναμικό χαρακτήρα τους λαμβάνοντας φάσματα Raman σε θερμοκρασιακό εύρος που περιλαμβάνει την κρυσταλλική, υαλώδη, υπέρψυκτη και υγρή κατάσταση.

Σε ότι αφορά τη δομή, από τις πληροφορίες που λαμβάνονται για τα τοπικά πολύεδρα συναρμογής σε μικρής κλίμακας τάξη μέσω φασματοσκοπίας Raman στα οξείδια, γίνεται προσπάθεια να διασαφηνιστεί ο ρόλος των «τροποποιητών του δικτύου» (οξειδίου του αλκαλίου ή αλκαλικής γαίας, “network modifiers”) κατά την εισαγωγή τους σε υλικά με πλήρως πολυμερισμένες, τρισδιάστατες, δικτυακές τετραεδρικές δομές (SiO_2 , Al_2O_3 , “network formers”). Επιπλέον καθορίστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στη δομή των καθαρών τετραεδρικών υλικών ή ενώσεων κατόπιν προσθήκης τροποποιητή. Διαπιστώθηκε ότι η συνοχή του τετραεδρικού δικτύου επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία τροποποιητή, πράγμα που επιδρά έντονα σε διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες των εν λόγω συστημάτων. Σε αρκετά πλούσια μίγματα σε οξείδιο του αλκαλίου ή οξειδίου αλκαλικής

γαίας, το δίκτυο καταστρέφεται πλήρως με ταυτόχρονη εμφάνιση απομονωμένων τετραεδρικών μονάδων με μη γεφυρωτικά άτομα οξυγόνου. Η επίδραση της θερμοκρασίας επιφέρει παρόμοια αποτελέσματα, δηλαδή αυξανόμενο αποπολυμερισμό του δικτύου. Πιο έντονος είναι ο αποπολυμερισμός όταν λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα τροποποίηση με προσθήκη τροποποιητή και αύξηση της θερμοκρασίας. Σχετικά με τις μη οξυγονούχες ενώσεις με τετραεδρικό δικτυακό χαρακτήρα (ZnCl_2 , ZnBr_2), μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στις δομές των καθαρών υλικών και των μιγμάτων με AlCl_3 σε μεγάλο εύρος συστάσεων. Στα τήγματα και στα γυαλιά, τα άτομα του ψευδαργύρου μπορούν να βρεθούν σε διάφορα τοπικά περιβάλλοντα, όπως:

τετράεδρα " $\text{ZnX}_{4/2}$ " γεφυρωμένα σε κορυφές που υπάρχουν σε δομές τύπου "cluster" και/ή πιο «ανοικτού» τύπου

, τετράεδρα " $\text{ZnX}_{4/2}$ " γεφυρωμένα σε ακμές

και ακραίες μονάδες με ακραίους δεσμούς αλογόνων.

Η προσθήκη AlCl_3 στον ZnCl_2 οδηγεί σε «μαλάκωμα» (softening) του τετραεδρικού δικτύου του ZnCl_2 , διευκολύνοντας το σχηματισμό γυαλιών στα μίγματα.

Τα διμερή Al_2Cl_6 δε διασπώνται και δεν αντιδρούν προς σχηματισμό μοριακών ενώσεων κατά την εισαγωγή τους στο δίκτυο. Επιπλέον, είναι πιθανή η ύπαρξη γεφυρωτικών ατόμων χλωρίου ανάμεσα σε άτομα αλουμινίου και ψευδαργύρου που αποτελούν το δίκτυο

, ενώ η θερμοκρασία δεν μεταβάλλει δραστικά το δίκτυο και δεν υπάρχει ισορροπία μεταξύ ξεχωριστών ειδών.

Σε ότι αφορά τη δυναμική και τις πληροφορίες για δομή σε ενδιάμεσης κλίμακας τάξη μέσω των φασμάτων Raman σε χαμηλές συχνότητες, διαπιστώθηκε ότι οι δύο βασικές συνεισφορές σε χαμηλές συχνότητες, δηλαδή η ημιαστική συνεισφορά και η κορυφή Boson αποτελούν μάλλον άθροισμα και όχι συνέλιξη όπως έχει αναφερθεί σε πλήθος εργασιών. Η παρουσία της κορυφής Boson σε θερμοκρασίες ακόμα και πάνω από το σημείο τήξης για τα συστήματα που μελετήθηκαν ενδεχομένως σχετίζεται με το δυναμικό χαρακτήρα (ισχυρό / εύθραυστο) του υγρού, ενώ παράλληλα αποκλείεται ερμηνεία της με βάση τμήματα της δομής με χαρακτήρα στερεού. Η ανάλυση των φασμάτων σε χαμηλές συχνότητες έδειξε ότι ο λόγος αποπόλωσης της κορυφής Boson και της ημιαστικής κορυφής, όταν απομονωθεί, δεν είναι σταθερός

, αλλά εξαρτάται ισχυρά από τη συχνότητα. Παρόμοια συμπεριφορά εμφάνισε και ο συντελεστής σύζευξης φωτός-διεγέρσεων δείχνοντας ισχυρή εξάρτηση από τη συχνότητα και την πόλωση του φωτός. Τέλος, επιβεβαιώθηκε ότι η ημιαστική συνεισφορά περιγράφεται από συμμετρική καμπύλη, τύπου Lorentz με κέντρο το μηδέν των συχνοτήτων.

Τα αποτελέσματα αναλύονται στα πλαίσια διαφόρων θεωρητικών και φαινομενολογικών μοντέλων που αφορούν την υαλώδη μετάβαση.

8.2. Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες – εργασίες υπό εξέλιξη

Όπως έχει φανεί από τα όσα εκτέθηκαν μέχρι το σημείο αυτό, πολλές χρήσιμες πληροφορίες μπορούν να ληφθούν για τη δομή και τη δυναμική υαλοποιήσιμων συστημάτων μέσω φασματοσκοπίας Raman σε υψηλές θερμοκρασίες. Όπως φάνηκε από την εργασία αυτή, είναι δυνατό με την πειραματική διάταξη που αναπτύχθηκε σε συνδυασμό με τις «τεχνικές χωρίς επαφή», να ληφθούν καλής ποιότητας φάσματα από ανόργανα υλικά σε

θερμοκρασίες έως και 2000°C, παρακάμπτοντας πολλές από τις πειραματικές δυσκολίες που παρουσιάζονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Θα μπορούσαν επομένως να επεκταθούν οι μελέτες με φασματοσκοπία Raman υψηλών θερμοκρασιών και σε άλλα συστήματα υψηλότηκτων οξειδίων, αλλά και μη οξυγονούχων ενώσεων μεγάλου ερευνητικού και πρακτικού ενδιαφέροντος.

Υπό εξέλιξη βρίσκονται οι παρακάτω εργασίες:

- Η μελέτη με φασματοσκοπία Raman υψηλών θερμοκρασιών του GeO_2 τόσο στην καθαρή του μορφή, όσο και σε μίγματα με Na_2O σε όλο το εύρος των συστάσεων, προκειμένου να μελετηθεί φασματοσκοπικά η συμπεριφορά της τετραεδρικής δικτυακής δομής του (όπως οι δομές των οξειδίων του πυριτίου, του αλουμινίου κ.λ.π.) κατόπιν εισαγωγής τροποποιητή (οξειδίου του αλκαλίου, Na_2O) σε διάφορες συστάσεις με ταυτόχρονη μεταβολή της θερμοκρασίας.
- Η φασματοσκοπική μελέτη Raman υψηλών θερμοκρασιών του μη οξυγονούχου συστήματος $0.5\text{ZnCl}_2\text{-}0.5\text{ZnBr}_2$, δηλαδή του ισομοριακού μίγματος των αλογονιδίων του ψευδαργύρου προκειμένου να συγκριθεί η συμπεριφορά του με αυτή των καθαρών συστατικών.
- Η μελέτη των μιγμάτων $x\text{ZnCl}_2\text{-(}1\text{-}x\text{)AlCl}_3$ με τη φασματοσκοπική τεχνική Photon Correlation για τη μελέτη ιξωδοελαστικών και δυναμικών ιδιοτήτων.
- Η εγκατάσταση του υπάρχοντος CO_2 laser και των οπτικών του σε σύστημα UV-Raman, το οποίο χρησιμοποιεί ως πηγή διέγερσης του φαινομένου Raman ένα UV-laser (He-Cd), ώστε να είναι εφικτή η λήψη φασμάτων Raman σε ακόμα πιο υψηλές θερμοκρασίες αφού επιτυγχάνεται επιπλέον περιορισμός της θερμικής ακτινοβολίας (black body radiation) του εξεταζόμενου υλικού σε αυτά τα μήκη κύματος (UV-region).

Προγραμματίζεται για το μέλλον η συμπλήρωση των αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας Raman των υαλοποιήσιμων συστημάτων οξειδίων, τα οποία παρουσιάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, με αποτελέσματα από φασματοσκοπικές μετρήσεις τεχνικών, όπως η φασματοσκοπία Rayleigh-Brillouin και η φασματοσκοπία Photon Correlation για τη μελέτη ιξωδοελαστικών και δυναμικών ιδιοτήτων. Ειδικότερα για την περίπτωση των οξειδίων με υψηλές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και τήξης, προβλέπεται η ανάπτυξη μιας πειραματικής διάταξης, η οποία θα χρησιμοποιεί υπέρυθρη ακτινοβολία εκπεμπόμενη από CO₂ laser, για τη θέρμανση των υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες αντικαθιστώντας το συμβατικό οπτικό φούρνο, έτσι ώστε να μπορέσει να αυξηθεί σημαντικά το υπάρχον ανώτατο θερμοκρασιακό όριο για τη λήψη φασμάτων Brillouin και Photon Correlation.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΟΝΗΣΕΩΝ ΜΕΣΩ ΘΕΩΡΙΑΣ ΟΜΑΔΩΝ

Π1.1. Μοριακές δονήσεις

Οι δονήσεις ενός μορίου αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες συχνότητες που καθορίζονται αυστηρά από τη δομή του. Η εξαγωγή της σχέσης που συνδέει τις συχνότητες σε ένα δονητικό φάσμα με τις αντίστοιχες μοριακές δονήσεις γίνεται κατόπιν αρχικής υπόθεσης για τη δομή του μορίου και προσδιορισμού των επιτρεπόμενων δονήσεων από τη δομή αυτή. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως δομική ανάλυση και έγκειται στην επιλογή ενός μοντέλου που θα ικανοποιεί το καταγεγραμμένο δονητικό φάσμα.

Το μοντέλο που χαρακτηρίζει τη μοριακή δομή εμπεριέχει ένα σύνολο από στοιχεία συμμετρίας (symmetry elements). Οι δονήσεις του μορίου προσδιορίζονται από λειτουργίες συμμετρίας (symmetry operations) μεταξύ των στοιχείων συμμετρίας. Πρακτικά, μια λειτουργία συμμετρίας είναι η μετατόπιση ενός αντικειμένου, η οποία το φέρει σε μία τελική κατάσταση πανομοιότυπη με την αρχική κατάσταση. Από μαθηματικής απόψεως, το σύνολο των λειτουργιών συμμετρίας αποτελεί μια ομάδα (group). Στην περίπτωση των δονητικών κινήσεων ενός μορίου, δηλαδή των δονήσεων όπου τουλάχιστον ένα σημείο του μορίου

μένει ακίνητο (κέντρο συμμετρίας) αναφερόμαστε στην ομάδα σημείου (point group). Η θεωρία εκείνη που διαπραγματεύεται τη συμμετρία και τις δονήσεις ενός μορίου είναι η μαθηματική θεωρία των ομάδων σημείου (point group theory).

Π1.2. Στοιχεία συμμετρίας

Η συμμετρία ενός μορίου προσδιορίζεται από τα στοιχεία συμμετρίας υπό συνθήκες ισορροπίας. Για οποιοδήποτε μόριο ο μέγιστος αριθμός του πλήθους των στοιχείων συμμετρίας είναι ίσος με πέντε. Είναι αυτονόητο ότι όσο πιο ασύμμετρο είναι ένα μόριο, τόσο λιγότερα στοιχεία συμμετρίας θα έχει. Ένα τελείως ασύμμετρο μόριο θα έχει μοναδικό στοιχείο συμμετρίας το ταυτοτικό.

Τα στοιχεία συμμετρίας ορίζονται από τις λειτουργίες συμμετρίας στις οποίες συμμετέχουν. Το στοιχείο συμμετρίας είναι ένα γεωμετρικό στοιχείο, όπως σημείο, γραμμή, επίπεδο κ.λ.π. ανάλογα με τη λειτουργία συμμετρίας που πραγματοποιείται.

Τα πέντε στοιχεία συμμετρίας είναι τα ακόλουθα:

Το ουδέτερο στοιχείο ή ταυτοτικό στοιχείο (E), ο άξονας συμμετρίας (C_n), το επίπεδο συμμετρίας (σ), το κέντρο συμμετρίας (i) και ο άξονας στροφοκατοπτρισμού (S_n).

Ουδέτερο στοιχείο ή ταυτοτικό στοιχείο (E): Αυτό το στοιχείο σημαίνει ότι το μόριο είναι ίδιο με τον εαυτό του. Από μαθηματικής απόψεως, χωρίς την ύπαρξη αυτού του στοιχείου δεν ορίζεται η ομάδα. Το στοιχείο αυτό το διαθέτουν όλα τα μόρια.

Άξονας συμμετρίας (C_n): Η περιστροφή ενός μορίου περί τον άξονα συμμετρίας κατά μια καθορισμένη γωνία δίνει μια αναπαράσταση, η οποία δε διαφέρει από την αρχή εικόνα του μορίου. Η γωνία περιστροφής που πληρεί την παραπάνω συνθήκη είναι $360^\circ/n$. Ο δείκτης n λέγεται τάξη του άξονα περιστροφής και παίρνει τιμές $n=1, 2, \dots, 8$ και ∞ . Ο άξονας πρώτης τάξης C_1 σημαίνει ότι μόνο μια πλήρης περιστροφή κατά 360° φέρνει το μόριο σε μια κατάσταση όμοια με την αρχική. Ο άξονας C_∞ σημαίνει ότι το μόριο έχει την αρχική του

εικόνα έπειτα από περιστροφή κατά μια γωνία, η οποία είναι απείρως μικρή. Όταν ένα μόριο έχει πολλούς άξονες συμμετρίας, τότε ο άξονας εκείνος με τη μεγαλύτερη τάξη είναι κατακόρυφος.

Επίπεδο συμμετρίας (σ): Η ύπαρξη του επιπέδου συμμετρίας σε ένα μόριο σημαίνει ότι η κατανομή των ατόμων που κείτονται στη μια πλευρά του επιπέδου είναι καθρέπτης των ατόμων που βρίσκονται στην άλλη πλευρά του επιπέδου. Το επίπεδο συμμετρίας που περιέχει τον άξονα με τη μεγαλύτερη τάξη και το επίπεδο που είναι κάθετο σε αυτό συμβολίζονται σ_v και σ_h αντίστοιχα. Το σύμβολο σ_d συμβολίζει το διαγώνιο επίπεδο μεταξύ των δύο άλλων επιπέδων σ_v και σ_h .

Κέντρο συμμετρίας (i): Το μόριο έχει ένα κέντρο συμμετρίας και αν σε κάθε θέση στον τρισδιάστατο χώρο (x, y, z) τεθεί $(-x, -y, -z)$, τότε προκύπτει μια αναπαράσταση του μορίου, η οποία είναι πανομοιότυπη της αρχικής. Το κέντρο της συμμετρίας είναι η αρχή του συστήματος των συντεταγμένων. Ελάχιστα είναι τα μόρια που διαθέτουν αυτό το στοιχείο συμμετρίας σαν μοναδικό στοιχείο συμμετρίας εκτός του ταυτοτικού.

Άξονας στροφοκατοπτρισμού (S_n): Η λειτουργία συμμετρίας που είναι συνδεδεμένη με αυτό το στοιχείο συμμετρίας είναι το άθροισμα δύο λειτουργιών: της περιστροφής γύρω από ένα άξονα κατά γωνία $360^\circ/n$ και του κατοπτρισμού σε ένα επίπεδο κάθετο σε αυτό τον άξονα περιστροφής.

Τα μόρια, ανάλογα με τη δομή τους, έχουν διάφορους συνδυασμούς μεταξύ των στοιχείων συμμετρίας αποτελώντας ένα σύνολο. Το πλήθος αυτών των συνδυασμών είναι γενικά περιορισμένο.

Π1.3. Ομάδες σημείου

Ένα σύνολο από στοιχεία συμμετρίας αποτελεί ομάδα σημείου όταν πληρούνται οι παρακάτω συνθήκες:

1. Το γινόμενο δύο στοιχείων (A, B) της ομάδας είναι επίσης στοιχείο (C) της ομάδας, δηλαδή: $AB=C$
2. Για το γινόμενο των στοιχείων που αποτελούν την ομάδα ισχύει: $A(BC)=(AB)C$.
3. Το σύνολο των στοιχείων που αποτελούν την ομάδα περιέχει το ουδέτερο στοιχείο E και γενικά ισχύει: $EC=CE=C$
4. Κάθε στοιχείο της ομάδας έχει το αντίστροφο του C^{-1} , δηλαδή ισχύει: $C C^{-1}= C^{-1}C=E$.

Τα στοιχεία συμμετρίας είναι χαρακτηριστικά του γεωμετρικού σχήματος του μορίου και προσδιορίζουν ένα σύνολο λειτουργιών συμμετρίας που αποτελεί μία ξεχωριστή ομάδα σημείου και συμβολίζεται με ένα σύμβολο. Μια ομάδα σημείου μπορεί να περιγράφει τις ιδιότητες συμμετρίας ενός πλήθους από διαφορετικά μόρια με ίδια βασική συμμετρία. Οι ομάδες σημείου χαρακτηρίζονται από τα σύμβολα C, S, D, T, O με διαφόρους δείκτες.

Το σύμβολο C με δείκτη n περιέχει περιστροφή περί άξονα τάξης n ή κέντρο συμμετρίας στην περίπτωση όπου $n=1$. Εάν το γράμμα C έχει δείκτη τα γράμματα n ή h, τότε η ομάδα σημείου έχει εκτός από n-ιοστής τάξης άξονα και n επίπεδα συμμετρίας που περιλαμβάνουν αυτό τον άξονα.

Το γράμμα S με αριθμητικό δείκτη, ο οποίος είναι πάντα άρτιος, μπορεί να έχει άξονα περιστροφής, άξονα στροφοκατοπτρισμού και κέντρο συμμετρίας.

Το γράμμα D δηλώνει ομάδες σημείου που περιέχουν κάθετους άξονες περιστροφής. Ο αριθμητικός δείκτης n υποδηλώνει ομάδες, οι οποίες έχουν n-ιοστής τάξης άξονα και $n C_2$ άξονες κάθετους μεταξύ τους δημιουργώντας ίσες γωνίες μεταξύ τους. Εάν εκτός από τον αριθμό n έχει προστεθεί και ένα γράμμα σαν δείκτης, τότε η ομάδα σημείου έχει ακόμα επίπεδα συμμετρίας εκτός των αξόνων περιστροφής. Αν χρησιμοποιείται το γράμμα d, αυτά τα επίπεδα είναι διαγώνια και κείτονται μεταξύ των C_2 αξόνων, ενώ αν χρησιμοποιείται το

γράμμα h , σημαίνει ότι υπάρχουν n κατακόρυφα επίπεδα, τα οποία περιλαμβάνουν τους n -ιοστής τάξης άξονες και ένα οριζόντιο επίπεδο συμμετρίας κάθετο σε αυτό τον άξονα.

Το γράμμα T περιγράφει ομάδες σημείου με συμμετρία τετραεδρικών μορίων, ενώ το γράμμα O περιγράφει ομάδες σημείου με συμμετρία οκταεδρικών μορίων.

Π1.4. Λειτουργίες συμμετρίας, τύποι μοριακών δονήσεων και πίνακες χαρακτήρων

Τα στοιχεία συμμετρίας που εμπεριέχονται στο δομικό μοντέλο ενός μορίου και οι σχετικές λειτουργίες συμμετρίας καθορίζουν όλες τις δονητικές κινήσεις των ατόμων που αποτελούν το μόριο.

Οι λειτουργίες συμμετρίας μπορούν για τα απλά μόρια να αναπαρασταθούν υπό διαγραμματική μορφή δείχνοντας τις διευθύνσεις των μετατοπίσεων των ατόμων που υπόκεινται σε κάποια λειτουργία συμμετρίας. Όταν όμως το μόριο είναι πολύπλοκο αυτή η αναπαράσταση δεν είναι διαφωτιστική. Οι λειτουργίες συμμετρίας σε αυτή την περίπτωση μπορούν να αναπαρασταθούν με τη μορφή πινάκων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως μαθηματικός μετασχηματισμός των διανυσμάτων μετατόπισης και ανάγει τη λειτουργία συμμετρίας σε αλγεβρικό πρόβλημα μεταξύ πινάκων.

Θεωρούνται τα διανύσματα μετατόπισης στο Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων σαν μεταφορικές (translational) (T_x , T_y , T_z) και περιστροφικές (rotational) (R_x , R_y , R_z) κινήσεις του σημείου που αναπαριστά το μόριο. Τα διανύσματα μεταφοράς και περιστροφής, τα οποία μετασχηματίζονται ανεξάρτητα σύμφωνα με τις λειτουργίες συμμετρίας αναπαρίστανται με ένα πίνακα μετασχηματισμού. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει ξεχωριστά το χειρισμό των μεταφορικών, των περιστροφικών και των δονητικών κινήσεων και επομένως τον προσδιορισμό του αριθμού και του είδους των δονήσεων που παρουσιάζονται στο υπό εξέταση μόριο.

Η αναπαράσταση της ομάδας εμπεριέχει τις διάφορες λειτουργίες συμμετρίας και τους αντίστοιχους πίνακες μετασχηματισμού. Θεωρώντας την επίδραση του μετασχηματισμού σε ένα σημείο που παριστά το μόριο, λαμβάνεται η απλούστερη αναπαράσταση της ομάδας σημείου. Αναπαραστάσεις υψηλότερης τάξης λαμβάνονται όταν οι μετατοπίσεις όλων των ατόμων του μορίου θεωρηθούν ανεξάρτητα.

Το σύνολο των πινάκων που αναπαριστούν την ομάδα σημείου αποτελεί τον πίνακα χαρακτήρων. Ο πίνακας χαρακτήρων έχει την παρακάτω γενική μορφή:

I	II	III	IV
Σύμβολο της ομάδας σημείου	(α) Στοιχεία συμμετρίας που περιλαμβάνονται στην ομάδα σημείου (β) Τάξεις συμμετρίας: ο αριθμός που προηγείται του συμβόλου δίνει τον αριθμό των στοιχείων συμμετρίας που περιέχονται στην τάξη	Μεταφορική δραστηριότητα	Μεταφορική δραστηριότητα
Τύποι μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων (τύποι δονήσεων)	Χαρακτήρες των μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων που αποδίδονται στα στοιχεία συμμετρίας (τάξεις) και τύπους αναπαραστάσεων	Περιστροφές και μεταφορικές κινήσεις (σε Καρτεσιανές συντεταγμένες)	Γινόμενα Καρτεσιανών συντεταγμένων και των συνδυασμών τους

Πίνακας Π1.1. Διαγραμματική μορφή του πίνακα χαρακτήρων.

Η στήλη I περιέχει κάποιο από τα γράμματα A, B, E και F, δηλαδή κάποιο τύπο αναπαράστασης. Ο συγκεκριμένος τύπος αναπαράστασης σχετίζεται με το είδος των δονήσεων του σημείου που αναπαριστά το μόριο. Αυτές οι δονήσεις περιγράφονται από ένα πλήθος από λειτουργίες συμμετρίας που περιέχονται στη δεδομένη ομάδα συμμετρίας. Οι

δονήσεις είναι ταξινομημένες στους τύπους A και B ανάλογα με το αν είναι συμμετρικές (A) ή αντισυμμετρικές (B) σχετικά με τον άξονα συμμετρίας μεγίστης τάξης. Οι δονήσεις που ανήκουν στους τύπους A και B δεν είναι εκφυλισμένες. Οι διπλά εκφυλισμένες δονήσεις ανήκουν στον τύπο E και οι τριπλά εκφυλισμένες δονήσεις ανήκουν στον τύπο F ή T. Οι δείκτες εισάγουν περαιτέρω διαχωρισμό μεταξύ των τύπων αναπαράστασης.

Οι αριθμοί στη στήλη II είναι οι χαρακτήρες της αναπαράστασης. Είναι ποσότητες που αν συνδυαστούν με τα στοιχεία συμμετρίας και τους τύπους της δόνησης προσδιορίζονται πλήρως οι ιδιότητες μετασχηματισμού της ομάδας σημείου. Οι χαρακτήρες αυτοί λαμβάνονται με αναγωγή του πίνακα μετασχηματισμού σε μια μορφή που δε μπορεί περαιτέρω να αναχθεί. Συνήθως οι αρχικοί πίνακες μετασχηματισμού δεν έχουν αναχθεί (αναγώγιμοι) και μπορούν να αναχθούν μέχρι μια τελική μορφή (μη αναγώγιμοι). Οι χαρακτήρες που δίνονται σε ένα πίνακα χαρακτήρων είναι αριθμοί που προκύπτουν από άθροιση των διαγωνίων στοιχείων των μη αναγώγιμων πινάκων. Κάθε μη αναγώγιμος πίνακας και ο χαρακτήρας του μπορεί να αποδοθεί σε ένα κατάλληλο στοιχείο συμμετρίας και σε ένα τύπο αναπαράστασης της δόνησης. Τα σύμβολα + και - που εμφανίζονται μαζί με τους χαρακτήρες φανερώνουν ότι η δόνηση είναι συμμετρική ή αντισυμμετρική ως προς το δεδομένο στοιχείο συμμετρίας.

Στη στήλη III του πίνακα χαρακτήρων εμφανίζονται τα σύμβολα x , y , z (ή T_x , T_y , T_z) και R_x , R_y , R_z . Αυτά αποδίδονται σε διάφορους τύπους αναπαραστάσεων. Αναπαριστούν μεταφορικές κινήσεις και περιστροφές γύρω από τους άξονες που αντιστοιχούν στους δείκτες του R. Η γνώση των x , y , z (ή T_x , T_y , T_z) και R_x , R_y , R_z είναι απαραίτητη για τον προσδιορισμό του αριθμού και του τύπου των δονήσεων του μορίου και για το αν εμφανίζεται μια δόνηση στο φάσμα απορρόφησης στο υπέρυθρο.

Η στήλη IV περιέχει τα γινόμενα των Καρτεσιανών συντεταγμένων και των συνδυασμών αυτών. Οι συντεταγμένες αυτές αποδίδονται επίσης σε τύπους αναπαραστάσεων, σύμφωνα με τους οποίους λαμβάνει χώρα ένας μετασχηματισμός. Η

γνώση των ιδιοτήτων μετασχηματισμού των συναρτήσεων αυτών είναι καθοριστική προκειμένου να προσδιοριστούν οι κανόνες επιλογής για τις δονήσεις σε ένα φάσμα Raman.

Π1.5. Κανόνες επιλογής για δονητικές μεταβάσεις

Όταν ένα μόριο απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία μεταβάλλει τη διπολική ροπή του μ . Η διπολική ροπή είναι ένα διάνυσμα με συνιστώσες μ_x, μ_y, μ_z . Κατά την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας οι συνιστώσες της διπολικής ροπής μετασχηματίζονται σαν συνέπεια της λειτουργίας μετασχηματισμού, με τρόπο όμοιο με αυτό των διανυσμάτων T_x, T_y, T_z ή των Καρτεσιανών συντεταγμένων x, y, z . Οι αλλαγές στη διπολική ροπή σχετίζονται με βασικές μεταβάσεις μεταξύ δονητικών ενεργειακών επιπέδων του μορίου κατά την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Μια θεμελιώδης μετάβαση είναι ενεργή στο υπέρυθρο, εάν η κανονική δόνηση ανήκει στην ίδια αναπαράσταση με αυτή των Καρτεσιανών συντεταγμένων. Οι δονήσεις, οι οποίες είναι ενεργές στο υπέρυθρο, μπορούν να προκύψουν απευθείας από τη σχετική στήλη του πίνακα χαρακτήρων.

Μια δόνηση είναι ενεργή στο Raman, εάν σχετίζεται με μεταβολή στη διπολική ροπή λόγω μεταβολής στη μοριακή πολωσιμότητα. Η πολωσιμότητα είναι και αυτή ένα διάνυσμα με συνιστώσες $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$. Οι συνιστώσες του διανύσματος της πολωσιμότητας μετασχηματίζονται όμοια με τα γινόμενα και τους συνδυασμούς των Καρτεσιανών συντεταγμένων που δηλώνονται σαν δείκτες στην πολωσιμότητα. Μια θεμελιώδης δονητική μετάβαση είναι ενεργή στο φάσμα Raman, εάν η κανονική δόνηση ανήκει στην ίδια αναπαράσταση με αυτή των γινομένων των Καρτεσιανών συντεταγμένων. Οι δονήσεις, οι οποίες είναι ενεργές στο Raman, μπορούν να προκύψουν και αυτές απευθείας από τη σχετική στήλη του πίνακα χαρακτήρων.

Π1.6. Προσδιορισμός του πλήθους και του τύπου των μοριακών μεταβάσεων

Προκειμένου να προσδιοριστεί το πλήθος των δονήσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα δεδομένο μόριο και είναι ενεργές στο Raman ή/και στο IR, ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

1. Αρχικά γίνεται εκτίμηση των στοιχείων συμμετρίας του μορίου και της ομάδας σημείου που ανήκει.
2. Γνωρίζοντας το πλήθος των ατόμων που περιέχει το μόριο, μπορεί να προσδιοριστεί η γενική αναπαράσταση Γ του μορίου. Η αναπαράσταση αυτή λαμβάνεται εφαρμόζοντας σε όλα τα άτομα, όλες τις δυνατές λειτουργίες συμμετρίας του μορίου.

Η ανάλυση της κίνησης ενός μορίου γίνεται σε τρεις διευθύνσεις κατά τους άξονες x , y , z του Καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων. Έτσι αν N είναι το πλήθος των ατόμων στο μόριο, τότε προκύπτουν $3N$ μετατοπίσεις, όσοι είναι και οι βαθμοί ελευθερίας όλων των ατόμων στο μόριο. Οι δονήσεις που ορίζονται κατά αυτό τον τρόπο περιλαμβάνουν και τις εσωτερικές δονήσεις του μορίου (ελεύθερες δονήσεις) και τις δονήσεις του μορίου θεωρούμενου σαν σύνολο. Κάθε λειτουργία συμμετρίας εφαρμόζεται σε όλα τα άτομα του μορίου και εκφράζεται μέσω ενός πίνακα με $3N$ γραμμές και $3N$ στήλες. Εάν μετρηθούν οι χαρακτήρες των πινάκων αυτών, δηλαδή το άθροισμα των στοιχείων της κύριας διαγώνιου, λαμβάνονται οι χαρακτήρες της αναπαράστασης Γ που προκύπτει για όλες τις δονήσεις του μορίου. Η θεωρία ομάδων επιτρέπει τον υπολογισμό του συνολικού αριθμού των δονήσεων. Προκειμένου να εξαχθεί ο αριθμός των δονήσεων που ενδιαφέρουν από τη σκοπιά της μοριακής φασματοσκοπίας, πρέπει να αφαιρεθούν από το συνολικό αριθμό δονήσεων οι μεταφορικές και περιστροφικές δονήσεις του μορίου σαν σύνολο. Οι μεταφορικές και περιστροφικές κινήσεις κατά τις διευθύνσεις x , y , z είναι συνολικά έξι, ενώ αν το μόριο είναι γραμμικό ανέρχονται σε πέντε.

Μετά τον προσδιορισμό της γενικής αναπαράστασης, η οποία σχετίζεται με τις μετατοπίσεις όλων των ατόμων του μορίου, μπορεί να βρεθεί ο αριθμός των ενεργών

μεταβάσεων ενός μορίου, δηλαδή ο αριθμός των κορυφών σε ένα φάσμα. Αυτό γίνεται αφαιρώντας τις μεταφορικές και περιστροφικές κινήσεις του μορίου από το συνολικό αριθμό των δονήσεων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Interscience, Wiley, New York, London, (1990).
- [2] R. S. Drago, *Physical Methods in Inorganic Chemistry*, Reinhold Publishing

Corporation, New York, (1965).

- [3] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, (1994).
- [4] H. Baranska, A. Labudzinska, J. Terpinski, *Laser Raman Spectrometry – Analytical Applications*, Polish Scientific Publishers, (1987).
- [5] W. G. Fateley, F. R. Dollish, *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*, Wiley, (1972).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ

Σχήμα Π2.1. Αριστερά: Απεικόνιση του αιωρούμενου δείγματος πάνω από το ακροφύσιο.

(Διάμετρος δείγματος 4 mm, υποστηρίζον αέριο Ar)

Δεξιά: Σχηματική απεικόνιση της γεωμετρίας του ακροφυσίου

Σχήμα Π2.2. Αριστερά: Απεικόνιση του αιωρούμενου δείγματος πάνω από το ακροφύσιο, του υδρόψυκτου οπτικού εστίασης της δέσμης του CO₂-laser και της κατάλληλα κατασκευασμένης βάσης στήριξης του οπτικού πάνω από το αιωρούμενο δείγμα.

Δεξιά: Απεικόνιση της υγρής σταγόνας μετά την τήξη. Είναι χαρακτηριστικό το τέλειο σφαιρικό σχήμα της σταγόνας λόγω επιφανειακών τάσεων και η ισχυρή θερμική εκπομπή.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Άγγελος Γ. Καλαμπούνιας

Φυσικός

Χημικός Μηχανικός

Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας – Ίδρυμα
Τεχνολογίας και Έρευνας (Ε.Ι.ΧΗ.Μ.Υ.Θ. – Ι.Τ.Ε.)

και

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Σχολή Πολυτεχνική, Πανεπιστήμιο Πατρών,
Πανεπιστημιούπολη Ρίου, Τ.Θ. 1414, 26500, Πάτρα.

Τηλ. :+30 2610 997570

Fax. :+30 2610 993255

E-mail :angelos@chemeng.upatras.gr

angelos@iceht.forth.gr

Προσωπικά στοιχεία:

Ημερομηνία γέννησης : 25/01/1976

Τόπος γέννησης: Αθήνα

Οικογενειακή κατάσταση: Ανύπαντρος

Υπηκοότητα: Ελληνική

Σπουδές:

1. Βασικές: 1990 - 1993 2^ο Λύκειο Νέας Σμύρνης (Βαθμός Απολυτηρίου: 18^{6/10},
Άριστα).

2. Ανώτατες: 1993 – 1998 Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών,
Τμήμα Φυσικής (Βαθμός Πτυχίου : 7.17, Λίαν Καλώς).

1998 – 2002 Πανεπιστήμιο Πατρών, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα
Χημικών Μηχανικών (Βαθμός Πτυχίου : 7.89, Λίαν Καλώς).

3. Μεταπτυχιακές: 1998- 2002 Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στην Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Πολυτεχνική, Τμήμα Χημικών Μηχανικών. (Βαθμός : 9.25, Άριστα)
Τίτλος: *“Μελέτη της Δομής Τηγμένων Μιγμάτων Τριχλωριούχου Σιδήρου–Χλωριούχου Καισίου με Χρήση Δονητικής Φασματοσκοπίας Raman”*
Επιβλέπων καθηγητής: Γεώργιος Ν. Παπαθεοδώρου.

1998 - σήμερα Εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Πολυτεχνική, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

Τίτλος: *“Ανάπτυξη νέων τεχνικών υψηλών θερμοκρασιών με χρήση Laser υπερύθρου για τη μελέτη με φασματοσκοπία Raman δικτυακών δομών ανοργάνων υλικών”*

Επιβλέπων καθηγητής: Γεώργιος Ν. Παπαθεοδώρου.

Υποτροφίες – Διακρίσεις:

1990 – 1991: Άριστεία και Βραβεία προόδου του Υπουργείου
1991 - 1992 Παιδείας και Θρησκευμάτων για τις επιδόσεις
1992 - 1993 μου στη μέση εκπαίδευση.
1993 – 1994: Υποτροφία από το ΙΚΥ (Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών)
1998 - σήμερα: Υποτροφία από το Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας.
2000 – 2001: Υποτροφία στα πλαίσια του προγράμματος INTERREG II μέτρο 5.4 για την εκμάθηση της Ιταλικής Γλώσσας.
Μάιος 2001: Βραβείο καλύτερου poster με τίτλο: “Light Scattering in the Binary System $\text{ZnCl}_2\text{-AlCl}_3$ ”, το οποίο παρουσιάστηκε στα πλαίσια του NATO-Advanced Study Institute “Molten Salts: From Fundamental to Applications”, May 4-14, Kas, Turkey

Σεμινάρια:

1. «Ενεργειακός Εκσυγχρονισμός κτιρίων», πραγματοποιήθηκε στην Αθήνα στα πλαίσια του προγράμματος SAVE από το Κέντρο Ενεργειακής Εκπαίδευσης του

Πανεπιστημίου Αθηνών σε συνεργασία με τη 17^η Γενική Διεύθυνση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, για την ενέργεια.

2. Επιμόρφωση στο φωτοβολταϊκό σταθμό και στο αιολικό πάρκο Κύθνου υπό την αιγίδα της Διεύθυνσης Εναλλακτικών Μορφών Ενέργειας της Δημόσιας Επιχείρησης Ηλεκτρισμού (ΔΕΗ).
3. Επιμόρφωση στο Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Κ.Α.Π.Ε.).
4. Παρακολούθηση του προγράμματος εκμάθησης της Ιταλικής Γλώσσας στα πλαίσια του μέτρου **5.4 «ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ» του προγράμματος INTERREG II.**

Εργαστηριακή Εμπειρία:

- 1996 - 1998: Πρακτική Εξάσκηση στο εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών.
(Διπλωματική εργασία)
- 1998 – σήμερα: Πρακτική Εξάσκηση στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών και στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μοριακής Φασματοσκοπίας του Ε.Ι.ΧΗ.Μ.Υ.Θ.
(Διπλωματική εργασία)
και στα πλαίσια του Διπλώματος Ειδίκευσης και της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Ξένες Γλώσσες:

Αγγλικά (Πολύ καλά)

Γερμανικά (Αρκετά καλά)

Ιταλικά (Βασικές γνώσεις / γλωσσολογία)

Γαλλικά (Βασικές γνώσεις)

Διδακτική Εμπειρία (στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών):

Εκτέλεση επικουρικού έργου κατά τη διάρκεια πέντε εξαμηνιαίων μαθημάτων:

- Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας (δύο φορές)
- Εργαστήριο Οργανικής Χημείας
- Χημική Θερμοδυναμική Ι
- Χημική Θερμοδυναμική ΙΙ

Λοιπές Δραστηριότητες:

1999 - 2001: Μέλος του Δ.Σ. του συλλόγου των μεταπτυχιακών φοιτητών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών.

2002 - : Μέλος του Electrochemical Society of America (ECS)

2003- : Μέλος του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας (TEE)

- Κριτής στο Διεθνές περιοδικό *Journal of Non-Crystalline Solids* του οίκου Elsevier

Επιστημονική περιοχή ενδιαφέροντος – Γνώση τεχνικών:

- Φυσικοχημεία Υλικών
- Χημεία τηγμάτων αλάτων
- Δυναμική υγρών εγκλωβισμένων σε πορώδη υλικά
- Σύνθεση και καθαρισμός αλογονιδίων μετάλλων υψηλής χημικής και οπτικής καθαρότητας
- Δομή και δυναμική τηγμάτων αλάτων, κρυσταλλικών και άμορφων ανοργάνων υλικών
- Φασματοσκοπίες υψηλών θερμοκρασιών
- Φασματοσκοπία Rayleigh – Brillouin
- Φασματοσκοπία Photon – Correlation
- Φασματοσκοπία Raman (visible region)
- Φασματοσκοπία UV-Raman
- Τεχνικές κενού και αδρανούς ατμόσφαιρας
- Τεχνικές υψηλών και χαμηλών θερμοκρασιών
- Αναλυτική Χημεία
- Συνθήκες έλλειψης βαρύτητας
- Χρήση και ασφαλής λειτουργία των:
 - CO₂-lasers (IR region)
 - He-Cd -lasers (UV region)
 - He-Ne, Ar⁺, Kr⁺, Diode -lasers (Visible region)

Προσκεκλημένα κεφάλαια σε βιβλία:

“Experimental investigation on liquid Sulfur’s λ-transition: *In situ* determination of the extent of polymerization and “rounding” effects on the transition of confined sulfur”.

K. S. Andrikopoulos, A. G. Kalampounias, S. N. Yannopoulos

in *Recent Research Developments in Applied Physics*, (Editors: Transworld Research Network and Research Signpost, India), 2003.

Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά με κριτές:

1. **“The Structure of Molten Mixtures of Iron(III) Chloride with Cesium Chloride”**.
G. A. Voyiatzis, A. G. Kalampounias and G. N. Papatheodorou
Physical Chemistry Chemical Physics, 1999, **1**, 4797 – 4803.
2. **“Light Scattering from Glass-forming Molten Salts”**
A. G. Kalampounias, G. N. Papatheodorou and S. N. Yannopoulos
Zeitschrift fur Naturforschung. **57a**, 2002, 65-70
3. **“Low-frequency Raman Scattering from the 0.8ZnCl₂-0.2AlCl₃ Glass-forming System”**
S. N. Yannopoulos, A. G. Kalampounias and G. N. Papatheodorou
Journal of Non-Crystalline Solids, **307-310**, 2002, 142-147
4. **“Temperature Induced Changes on the Structure and the Dynamics of the “tetrahedral” Glasses and Melts of ZnCl₂ and ZnBr₂”**
S. N. Yannopoulos, A.G. Kalampounias, A. Chrissanthopoulos and G.N. Papatheodorou
Journal of Chemical Physics, v118, n7, 2003, p.3197
5. **“Short-time Dynamics of Glass-forming Liquids Phenyl Salicylate (salol) in Bulk Liquid, Dilute Solution and Confining Geometries”**
A. G. Kalampounias, S. N. Yannopoulos, W. Steffen, L. I. Kirillova and S. A. Kirillov
Journal of Chemical Physics, v118, n18, 2003, p.8340
6. **“Structure and Vibrational Modes of Sulfur Around the λ-Transition and the Glass-Transition”**
A. G. Kalampounias, D. Th. Kastrissios and S. N. Yannopoulos
Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 326-327, 2003, Pages 115-119

7. **“Structural Investigation of the $x\text{ZnCl}_2\text{-(1-x)AlCl}_3$ Glass-forming System: A Raman Spectroscopic Study”**
A. G. Kalampounias and S. N. Yannopoulos
Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 326-327, October 2003, Pages 109-114

8. **“Inelastic Light Scattering from $x\text{CaO-(1-x)SiO}_2$ Glasses”**
A. G. Kalampounias, G. N. Papatheodorou and S. N. Yannopoulos
Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 322, 2003, 35-40

9. **“Raman Spectra and Microscopic Dynamics of Bulk and Confined Salol”**
A. G. Kalampounias, S. A. Kirillov, W. Steffen and S. N. Yannopoulos
Journal of molecular structure, Vol. 651-653, 2003, p. 475

10. **“Probing the sulfur polymerization transition *in situ* with Raman spectroscopy”**
A. G. Kalampounias, K. S. Andrikopoulos and S. N. Yannopoulos
Journal of Chemical Physics, v118, n18, 2003, p.8460

11. **“Rounding” of the sulfur living polymerization transition under spatial confinement**
A. G. Kalampounias, K. S. Andrikopoulos and S. N. Yannopoulos
Journal of Chemical Physics, v119, n14, 2003, p.7543

12. **The effect of "impurities" on the living polymerization of sulfur:
The case of As and Se**
A. G. Kalampounias, K. S. Andrikopoulos and S. N. Yannopoulos
submitted in *Journal of Chemical Physics*, 2003

Δημοσιεύσεις σε πρακτικά διεθνών συνεδρίων με κριτές:

1. **“Raman Spectra of Liquid Sulfur Around the Polymerization Transition”**
A.G. Kalampounias, G.N. Papatheodorou and S.N. Yannopoulos

Proceedings of the 201st Meeting of the Electrochemical Society, May 12-17, 2002, Philadelphia, PA, USA, p.473

2. “Raman Spectroscopic Measurements of Molten Ceramic Materials at High Temperature”

A.G. Kalampounias and G. N. Papatheodorou

Proceedings of the 201st Meeting of the Electrochemical Society, May 12-17, 2002, Philadelphia, PA, USA, p.485

3. “Structure and Vibrational Modes of Sulfur Around the λ -Transition and the Glass-Transition”

A. G. Kalampounias, D. Th. Kastrissios and S. N. Yannopoulos

XIIIth International Symposium on Non-oxide Glasses and New Optical Glasses, September 9-13, 2002, Pardubice, Czech Republic

4. “Structural Investigation of the $x\text{ZnCl}_2-(1-x)\text{AlCl}_3$ Glass-forming System: A Raman Spectroscopic Study”

A. G. Kalampounias and S. N. Yannopoulos

XIIIth International Symposium on Non-oxide Glasses and New Optical Glasses, September 9-13, 2002, Pardubice, Czech Republic

5. “Raman Spectra of Glass-forming Oxides”

A. G. Kalampounias and G. N. Papatheodorou

International Symposium on Ionic Liquids in Honor of Marcelle Gaune-Escard
Carré 1e Rouet, France, June 27-28, 2003, pp105-113

Παρουσιάσεις σε Ελληνικά και Διεθνή Συνέδρια :

1. “Raman Spectroscopic Studies of $\text{ZrF}_4 - \text{KF}$ molten binary mixtures and of A_2ZrF_6 , A_3ZrF_7 (A: Li, K, Cs) polycrystalline compounds”.

V. Dracopoulos, A.G. Kalampounias, G.N. Papatheodorou

EUCHEM Conference on Molten Salts, Karrebaksminde, Denmark 2000 (poster)

2. “Light Scattering in the Binary System $\text{ZnCl}_2\text{-AlCl}_3$ ”

A.G. Kalampounias, S.N. Yannopoulos and G.N. Papatheodorou

NATO-Advanced Study Institute: Molten Salts-From Fundamentals to Applications,
May 4-14, 2001, (poster, 1^o βραβείο)

3. **“Μελέτη της Δομής και της Δυναμικής Ανοργάνων Υάλων Μέσω Σκέδασης
Φωτός: Εφαρμογή στο Σύστημα 0.8ZnCl₂-0.2AlCl₃.”**

A.Γ. Καλαμπούνιας, B. Δρακόπουλος, Σ.Ν. Γιαννόπουλος

3^o Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 31-2 Ιουνίου
2001 (Ομιλία)

Δημοσιευμένη εργασία στα Πρακτικά του Συνεδρίου, σελ. 65-68.

4. **“Glass transition dynamics in the xZnCl₂-(1-x)AlCl₃ (x=1.0, 0.8, 0.6) system
studied through light scattering”**

S.N. Yannopoulos, A.G. Kalampounias and G.N. Papatheodorou

4th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems,
Hersonissos, Heraklion, Crete, June 17-23, 2001 (poster)

5. **“Raman Spectra of Liquid Sulfur Around the Polymerization Transition”**

A.G. Kalampounias, G.N. Papatheodorou and S.N. Yannopoulos

201st Meeting of the Electrochemical Society, May 12-17, 2002, Philadelphia, PA,
USA (poster)

6. **“Raman Spectroscopic Measurements of Molten Ceramic Materials at High
Temperature”**

A.G. Kalampounias and Papatheodorou

201st Meeting of the Electrochemical Society, May 12-17, 2002, Philadelphia, PA,
USA (poster)

7. **“Structure and Vibrational Modes of Sulfur Around the λ-Transition and the
Glass-Transition”**

A. G. Kalampounias, D. Th. Kastrissios and S. N. Yannopoulos

XIIIth International Symposium on Non-oxide Glasses and New Optical Glasses,
September 9-13, 2002, Pardubice, Czech Republic (poster)

8. **“Structural Investigation of the $x\text{ZnCl}_2\text{-(1-x)AlCl}_3$ Glass-forming System: A Raman Spectroscopic Study”**
A. G. Kalampounias and S. N. Yannopoulos
XIIIth Interntional Symposium on Non-oxide Glasses and New Optical Glasses, September 9-13, 2002, Pardubice, Czech Republic (poster)
9. **“Structural Studies of $x\text{CaO-(1-x)SiO}_2$ ($x=0, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 1$) Glasses Through Inelastic Light Scattering Experiments”**
A. G. Kalampounias, G.N. Papatheodorou and S. N. Yannopoulos
IV Symposium SiO_2 and Advanced Dielectrics, September 16-18, 2002, Trento, Italy (poster)
10. **“Raman Spectra and Dynamics of Phenyl Salicylate in Dilute Solution, Bulk Liquid and Restricted Geometries”**
S. N. Yannopoulos, A. G. Kalampounias and S. A. Kirillov
EUCMOS XXVI, European Congress on Molecular Spectroscopy, 1-6 September 2002, Villeneuve d’Ascq, France (ομιλία)
11. **“Δυναμική Μικροσκοπικών Χρόνων του Salol στην υγρή φάση, σε αραιά διαλύματα και σε περιορισμένη γεωμετρία ”**
A.Γ. Καλαμπούνιας και Σ.Ν. Γιαννόπουλος
4^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 29-31 Μαΐου 2003 (Ομιλία)
Δημοσιευμένη εργασία στα Πρακτικά του Συνεδρίου, σελ. 537-540
12. **“Μελέτη της Δομής Οξειδίων σε θερμοκρασίες έως και 2000 Κ μέσω Φασματοσκοπίας Raman: Εφαρμογή στο σύστημα $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ”**
A.Γ. Καλαμπούνιας
4^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 29-31 Μαΐου 2003 (Ομιλία)
Δημοσιευμένη εργασία στα Πρακτικά του Συνεδρίου, σελ. 217-220
13. **“Raman Spectra of Glass-forming Oxides”**

Α. Γ. Καλαμπούνιας και Γ. Ν. Παπαθεοδώρου

International Symposium on Ionic Liquids in Honor of Marcelle Gaune-Escard

Carry 1e Rouet, France, June 27-28, 2003

(poster)