

Διάδοση Ελαστικών/Ακουστικών Διεγέρσεων σε
Δομικές Αλλαγές σε Δοκίμια Πολυπροπυλενίου

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ

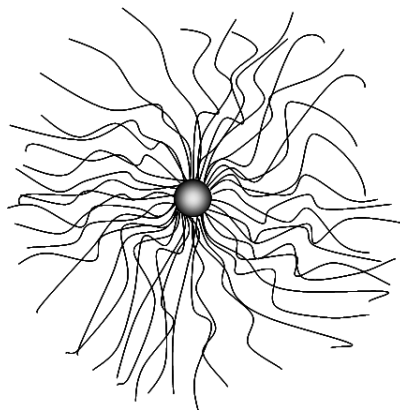
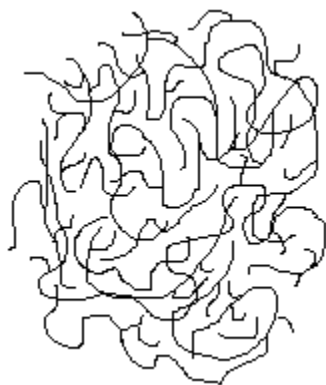
**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

Η ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΘΗΚΕ ΑΠΟ ΤΗΝ ΓΓΕΤ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ
ΕΝΩΣΗ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ «ΠΕΝΕΔ-2003»

Π. ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ

ΔΟΜΗ, ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

2009



Propagation of Acoustic/Elastic Excitations of
Polypropylene Industrial Samples

Panayiotis Voudouris

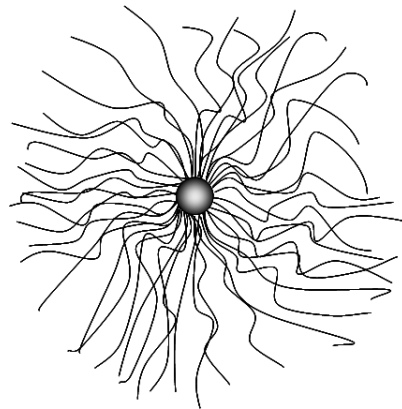
Philosophy Doctorate Thesis
Chemistry Department
University of Crete

The dissertation was founded by GGET and the European Union through «IENEΔ-
2003»

P. Voudouris

Structure, Dynamics and Mechanical Strength of
Polymer and Particle Based Nanocomposites

2009



Περίληψη

Στόχος της παρούσας εργασίας, ήταν η πειραματική μελέτη των ελαστικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων νανοσύνθετων υλικών που αποτελούνται από μια πολυμερική μήτρα, με εμπλουτισμένα σε αυτήν ανόργανα νανοσωματίδια. Για το προσδιορισμό των βασικών ιδιοτήτων των επιμέρους συστατικών τους μελετήθηκε η συμπεριφορά πρότυπων πολυμερικών συστημάτων και νανοσωματιδίων.

Για τα άμορφα πολυμερικά συστήματα πολυπροπυλενίου και πολυισοπρενίου, εφαρμόστηκε η φασματοσκοπία σκέδασης Brillouin (BLS) σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από το σημείο υαλώδους μετάβασης ($T \sim T_g + 100\text{K}$) και προσδιορίστηκε ένας χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης μέσω της διασποράς του μέτρου ελαστικότητας M^* . Βρέθηκε πως ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης τ_{BLS} που προσδιορίστηκε από την φασματοσκοπία BLS σχετίζεται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και ακολουθεί μια θερμοκρασιακή συμπεριφορά αντίστοιχη με αυτήν των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας τ_α . Για πολυμερικά συστήματα (πολυισοπρενίου και πολυπροπυλενίου) που η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης σε μια δεδομένη θερμοκρασία είναι ευρεία βρέθηκαν μεγάλες αποκλίσεις ανάμεσα στους χρόνους τ_{BLS} και τ_α . Αντίθετα συγκρίνοντας αυτούς τους δυο χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης για ένα πρότυπο μοριακό υαλοποιητή (όρθο-τερφαινύλιο), που η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης είναι σχεδόν δέλτα, βρέθηκε ότι η διαφορά μεταξύ των τ_α και τ_{BLS} να είναι πολύ μικρή. Το φαινόμενο αποδόθηκε στο ότι ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης που ανιχνεύουμε χρησιμοποιώντας την φασματοσκοπία BLS συνδέεται με τον χρόνο τ_α αλλά σε αντίθεση με τις υπόλοιπες κλασσικές τεχνικές που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό του: DS, PCS και DLS, τον ανιχνεύουμε στη γρήγορη περιοχή της κατανομής του.

Για να προστεθεί μια ακόμη πειραματική τεχνική στον πιθανό προσδιορισμό του τ_a σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες της T_g , διερευνήθηκε η εφαρμογή της φασματοσκοπίας συσχέτισης φθορισμού σε δείγματα άμορφων πολυμερών και βρέθηκε πως, υπό συνθήκες, είναι δυνατός ο προσδιορισμός του τ_a , αξιοποιώντας την τιμή του συντελεστή διάχυσης μιας χρωμοφόρας ένωσης μέσα στα υπό εξέταση πολυμερών.

Όσο αφορά τα νανοσωματίδια, χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια τύπου: πυρήνα (SiO_2)-μανδύα (πολυσττυρενίου) διαφορετικής πυκνότητας πρόσδεσης στο πυρήνα (600-1100 αλυσίδες/πυρήνα). Αυτά συνθέτονται από ένα μεγάλο αριθμό γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων χημικά ενωμένων σε ένα κοινό πυρήνα. Για τα σωματίδια αυτά (PS@SiO_2) προσδιορίστηκε το μέγεθος και το σχήμα τους σε αραιά διαλύματα μέσω τη τεχνικής της δυναμικής σκέδασης φωτός. Σε πυκνά διαλύματα, που τα σωματίδια έρχονται πολύ κοντά μεταξύ τους, μετά από μια κρίσιμη συγκέντρωση, βρέθηκε πως είναι δυνατή η 'διείσδυση' (interpenetration) των πολυμερικών τους αλυσίδων ανάμεσα σε δυο ίδια σωματίδια. Για το σωματίδιο που οι εμβολιασμένες αλυσίδες είναι λίγες και μακριές η διείσδυση των αλυσίδων παρουσιάζεται σε συγκεντρώσεις κοντά στη συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης. Παρόμοια δυναμική συμπεριφορά παρουσίασε και το δεύτερο PS@SiO_2 , που ο ανόργανος πυρήνας ήταν εμβολιασμένος με πολλές και μικρές αλυσίδες, αλλά, σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης.

Για παραπάνω σωματίδια τύπου πυρήνα-μανδύα (PS@SiO_2) έγινε η διασπορά τους μέσα σε μήτρα πολυσττυρενίου και παρασκευαστήκαν δείγματα λεπτών υμενίων συγκέντρωσης σε SiO_2 : 1.2 – 30% w/t. Εφαρμόζοντας την τεχνική BLS σε δυο διαφορετικές γεωμετρικές σκέδασης, προσδιορίστηκαν οι ελαστικές ιδιότητες των δειγμάτων, παράλληλα και κάθετα προς την επιφάνεια των υμενίων μέσω επιλεκτικής διεύθυνσης του κυματαριθμού σκέδασης. Εξετάζοντας δείγματα διαφορετικής σύστασης σε SiO_2 βρέθηκε πως οι ελαστικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών είναι διαφορετικές από αυτές της πολυμερικής μήτρας. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως, οι ελαστικές τους ιδιότητες των νανοσύνθετων υμενίων παράλληλα προς την επιφάνεια τους ενισχύονται, ενώ κάθετα προς την επιφάνεια εξασθενούν σε σχέση με τη μήτρα του πολυσττυρενίου.

Abstract

The aim of this thesis was the experimental investigation of the elastic properties of thin films of nanocomposite materials which consist of polymer reinforced with inorganic nano-sized particles. For the determination of the main properties of the individual components, the behavior of model polymers as well as nanoparticles was studied.

For amorphous polymer systems of polypropylene (PP) and polyisoprene (PI), we employed Brillouin light scattering (BLS) at temperatures far above the glass transition temperature ($T_g+100\text{K}$) where we obtained the characteristic relaxation time of the longitudinal modulus M^* . We found that the characteristic relaxation time, irrespectively of the fitting procedure, is faster than the α -relaxation which obeys the non-Arrhenius VFT equation. Albeit, this has been noticed, it remains a puzzling finding in glass forming systems. The available knowledge is based only on temperature dependent BLS experiments performed, however, at a single wave vector (frequency). Using a new BLS spectrometer, we studied the phonon dispersion at GHz frequencies in molecular (o-terphenyl, OTP) and polymeric (polyisoprene, PI and polypropylene, PP) glass formers. We found that the hypersonic dispersion does relate to the glass transition dynamics but the disparity between the BLS-relaxation time and τ_α is system dependent. In PI and PP, the former is more than one order of magnitude faster than τ_α , whereas the two relaxation times become comparable in the case of OTP. The difference between the two relaxation times appears to relate to the “breath” of the relaxation time distribution function. In OTP the α -relaxation process assumes a virtually single exponential decay at high temperatures well above the glass transition, in clear contrast to the case of the amorphous bulk polymers.

In order to add one more technique for the investigation of α -relaxation at temperatures far above T_g we employed fluorescence correlation spectroscopy experiments on amorphous polymer samples and we found that under specific conditions τ_α can be subtracted from the diffusion coefficient of a fluorescent molecule diffusing in polymer sample investigated.

Concerning the nanoparticles, we used two core (SiO_2) – shell (polystyrene) particles with different grafting densities (600- 1100 chains/core). For these particles we determined their shape and size in dilute suspensions using photon correlation spectroscopy. In concentrated samples where the particles are close to each other, we found that after a critical concentration the interpenetration of the polymeric shell is possible. For the particle where the grafting chains are long and few, the interpenetration appears at concentration close to the overlap concentration. For the particle where the grafting chains were more and shorter the interpenetration of the grafting chains appears at concentration much bigger than the overlap concentration.

The particles above were dispersed in polystyrene matrix and supported thin films samples were prepared with the concentration of SiO_2 varying from 1.2-30%wt. We employed Brillouin light scattering experiments at two different scattering geometries from where we obtained the elastic properties parallel and normal to the film surface. We found that the elastic properties of the polymer-coated particle thin films are different from the polymer matrix. Furthermore the results showed an unexpected mechanical anisotropy, the out-of-elastic properties in the particle films and particulate PS falls lower than the value in the neat PS. In contrast, the in-plane elastic properties increase in the particulate PS films above the bare PS value.

Δημοσιεύσεις που βασίζονται σε αυτή την εργασία

- **“Effect of shell architecture on the static and dynamic properties of polymer-coated particles in solution”** Voudouris P., Choi J., Dong H., Bockstaller M.R., Matyjaszewski K., and Fytas G., *Macromolecules*, 42, 2721-2728, (2009)
- **“Fluorescence correlation spectroscopy study of molecular probe diffusion in polymer melts”** Cherdhirankorn T., Harmandaris V., Juhari A., Voudouris P., Fytas G., Kremer K., Koynov K., *Macromolecules*, in press
- **“Does Brillouin light scattering probe the primary glass transition process at temperatures well above glass transition?”** Voudouris P., Gomopoulos N., Le Grand A., Hadjichristidis N., Floudas G. and Fytas G., to be submitted
- **“Elastic properties of polymer-coated particle thin films along the main directions”** Voudouris P., Gomopoulos N., Sainidou R., Choi J., Dong H., Bockstaller M.R., Matyjaszewski K. and Fytas G., in preparation

Πρόλογος

Η παρούσα μελέτη αναφέρεται στη διερεύνηση των βασικών ιδιοτήτων δυο εκ των κυριότερων αντιπρόσωπων της χαλαρής ύλης: Τα πολυμερή και τα νανοσωματίδια. Το αντικείμενο που εξετάζεται ειδικότερα, είναι η δομή και η δυναμική αυτών των συστημάτων καθώς και οι ελαστικές ιδιότητες λεπτών υμενίων κατά την ανάμειξη τους. Ένα σημαντικό κίνητρο αυτής της εργασίας αποτελεί το ενδιαφέρον του θέματος τόσο για τις διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές του, όσο και σε ζητήματα βασικής έρευνας.

Η παρούσα εργασία είναι δομημένη ως εξής: Στο κεφάλαιο 1 παρουσιάζεται μια γενική εισαγωγή καθώς και το υπόβαθρο της παρούσας μελέτης. Στα κεφάλαια 2 και 3 δίνονται οι βασικές αρχές για την πειραματική περιγραφή της υαλώδους μετάβασης των πολυμερικών συστημάτων καθώς και οι φυσικές έννοιες για τη διάδοση των ελαστικών κυμάτων. Το κεφάλαιο 4 είναι αφιερωμένο στη σύντομη περιγραφή των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν. Στα κεφάλαια 5-8 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των θερμομηχανικών ιδιοτήτων νανοςύνθετων υλικών, καθώς και η συμπεριφορά των επιμέρους συστατικών τους: πρότυπα πολυμερικά συστήματα και νανοσωματίδια. Τέλος στο κεφάλαιο 9 παρουσιάζεται μια σύντομη περίληψη καθώς και οι προοπτικές αυτής της εργασίας.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	I
Abstract.....	III
Δημοσιεύσεις που βασίζονται σε αυτή την εργασία.....	V
Πρόλογος.....	VI
Κεφάλαιο 1	
Εισαγωγή.....	1
Αναφορές.....	5
Κεφάλαιο 2	
Δυναμική άμορφων πολυμερικών τηγμάτων.....	6
2.1 Υπέρψυκτη υγρή και υαλώδης κατάσταση	6
2.2 Δυναμική συμπεριφορά υπέρψυκτων υγρών από τη θερμοκρασία.....	8
2.3 α- και β- Διαδικασίες χαλάρωσης.....	9
2.4 Κατανομή των διαδικασιών χαλάρωσης τ_a	10
2.5 Αναπαράσταση της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης με τη συχνότητα.....	11
2.6 α-Διαδικασία χαλάρωσης των πολυμερικών τηγμάτων.....	13
Αναφορές.....	13
Κεφάλαιο 3	
Διάδοση Ελαστικών Κυμάτων.....	14
3.1 Θεμελιώδη μεγέθη και εξισώσεις της θεωρίας ελαστικότητας.....	14
3.2 Διάδοση ελαστικών κυμάτων σε συνεχή ιστροπικά μέσα.....	16
3.2.1 Διαμήκη και Εγκάρσια Κύματα.....	16
3.3 Διάδοση ελαστικών κυμάτων σε λεπτά υμένια.....	17
Αναφορές.....	22
Κεφάλαιο 4	
Πειραματικές τεχνικές.....	23
4.1 Τεχνικές σκέδασης.....	23
4.1.1 Ελαστική σκέδαση φωτός Rayleigh.....	24
4.1.2 Ανελαστική σκέδαση φωτός Brillouin (Brillouin Light Scattering).....	28
4.1.3 Γεωμετρίες σκέδασης BLS.....	34
4.2 Φασματοσκοπία συσχέτισης φθορισμού.....	37
Αναφορές.....	40

Κεφάλαιο 5

Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_a σε άμορφα πολυμερή.....	41
5.1 Εισαγωγή.....	41
5.2 Πειραματικά συστήματα.....	44
5.3 Αποτελέσματα.....	45
5.3.1 Πολυισοπρένιο.....	48
5.3.2 Όρθο-τερφαινύλιο.....	53
5.3.3 Πολυπροπυλένιο.....	55
5.3.4 Κατανομή των χαρακτηριστικών BLS χρόνων χαλάρωσης.....	57
5.4 Εξήγηση – Μηχανισμός.....	61
5.5 Σύνοψη.....	63
Αναφορές.....	63

Κεφάλαιο 6

Συσχέτιση του χρόνου χαλάρωσης τ_a με τη διάχυση ενός μικρού μορίου μέσα στο πολυμερές.....	65
6.1 Εισαγωγή.....	65
6.2 Πειραματικά συστήματα.....	66
6.3 Αποτελέσματα.....	68
6.4 Σύνοψη.....	77
Αναφορές.....	78

Κεφάλαιο 7

Στατικές και δυναμικές ιδιότητες νανοσύνθετων σφαιρικών σωματιδίων σε διάλυμα.....	80
7.1 Εισαγωγή.....	80
7.2 Αραιή περιοχή – Χαρακτηρισμός πειραματικών συστημάτων.....	82
7.3 Ημιαραιή περιοχή.....	88
7.4 Πυκνή περιοχή.....	92
7.5 Συζήτηση – Εξήγηση.....	97
7.6 Σύνοψη.....	100
Αναφορές.....	101

Κεφάλαιο 8

Θερμομηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υμενίων.....	103
8.1 Εισαγωγή.....	103
8.2 Πειραματικό μέρος.....	105
8.3 Αποτελέσματα.....	
8.3.1 Ελαστικές ιδιότητες PS@SiO ₂ λεπτών υμενίων παράλληλα προς την επιφάνεια.....	107

8.3.2 Ελαστικές ιδιότητες PS@SiO ₂ λεπτών υμενίων κάθετα προς την επιφάνεια.....	115
8.3.3 Σύγκριση των Ελαστικών ιδιοτήτων PS@SiO ₂ λεπτών υμενίων παράλληλα και κάθετα προς την επιφάνεια.....	118
8.4 Σύνοψη.....	121
Αναφορές.....	121

Κεφάλαιο 9

Επίλογος.....	123
9.1 Συμπεράσματα.....	123
9.2 Προοπτικές.....	125

Παράρτημα

Θεωρίες περιγραφής του φαινομένου της υαλώδους μετάπτωσης	128
A) Θεωρία ελευθέρου όγκου (Free volume theory).....	129
B) Θεωρία εντροπίας απεικόνισης (Configurational entropy theory)..	131
Γ) Θεωρία σύζευξης τρόπων (Mode coupling theory).....	133

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Παρόλο που ένας πολύ μεγάλος αριθμός των υλικών που μας περιβάλλουν είναι άμορφα υλικά -υλικά που δεν έχουν δομή ευρείας κλίμακας, αυτή η κατηγορία υλικών σπάνια αναφέρεται στα βιβλία φυσικής στέρεας κατάστασης. Κατά την διάρκεια του 20^{ου} αιώνα έγιναν πολλές προσπάθειες για την κατανόηση των ιδιοτήτων τους, που όμως βασίζονται κυρίως σε θεωρίες που αναπτύχθηκαν για δομημένα (ordered) υλικά: όπως μέταλλα, ημιαγωγοί και μαγνητικά υλικά. Παρόλα αυτά, σήμερα η κατηγορία υλικών που αναπτύσσεται συνεχώς είναι τα άμορφα υλικά. Τα τελευταία χρόνια, άμορφα νανοσύνθετα υλικά που αποτελούνται από πολυμερική μήτρα με ανόργανα εγκλείσματα έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον, τόσο για τις διάφορες εφαρμογές τους, όσο και σε θέματα βασικής έρευνας¹⁻⁴. Ο εγκλεισμός των ανόργανων νανοσωματιδίων σε ένα πολυμερές μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παράδειγμα τόσο για την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων όσο και για την θερμική σταθερότητα του πολυμερούς⁴⁻⁶. Η πολυμερική μήτρα περιβάλλει και στηρίζει τα νανοσωματίδια στο υλικό διατηρώντας την θέση τους στον χώρο, ενώ τα σωματίδια δίνουν στο σύνθετο υλικό τις μηχανικές και φυσικές της ιδιότητες οι οποίες ενισχύουν και συμπληρώνουν αυτές της μήτρας. Η κατανόηση με στόχο την πρόβλεψη σημαντικών ιδιοτήτων αυτών των υλικών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον έλεγχο πρώτα της συμπεριφοράς των δυο επιμέρους συστατικών τους: τη πολυμερική μήτρα και τα νανοσωματίδια.

Για τα πολυμερικά συστήματα η μελέτη του μηχανισμού της μοριακής κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων που σχετίζεται με την υαλώδη μετάπτωση (T_g) εξακολουθεί να παραμένει ένα ανοικτό κεντρικό πρόβλημα⁷⁻¹¹. Η κινητικότητα των

αλυσίδων εκφράζεται μέσω των διακυμάνσεων, τοπικού χαρακτήρα, των δομικών διαμορφώσεων των πολυμερικών αλυσίδων^{12, 13}. Η συνεισφορά αυτής της μελέτης στο συγκεκριμένο πρόβλημα βρίσκεται ακριβώς στην πειραματική διερεύνηση της δυναμικής του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης αυτών των διακυμάνσεων (τ_a) σε θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες (T_g+100K) από το T_g . Οι τιμές του τ_a σε αυτές τις θερμοκρασίες είναι της τάξης των $\sim ns$ με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η άμεση σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής^{14, 15}. Ταυτόχρονα όμως αποτελεί και μια πειραματική πρόκληση, ελείπει πολλών πειραματικών τεχνικών τέτοιας διακριτικής ικανότητας. Θα δείξουμε πως μπορούμε να προσδιορίσουμε τον τ_a σε πολυμερικά συστήματα εφαρμόζοντας τεχνικές, που ήδη χρησιμοποιούνται ευρέως από την επιστημονική κοινότητα, αλλά πότε μέχρι τώρα για τον πειραματικό προσδιορισμό του τ_a . Συγκεκριμένα θα παρουσιάσουμε, πως, μέσω της φασματοσκοπίας σκέδασης Brillouin, μπορούμε να συσχετίσουμε τη διάχυση της ενέργειας (dissipation of energy) των φωνονίων με τον χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης τ_a σε άμορφα πολυμερικά τήγματα όπως και σε ένα καλά μελετημένο μοριακό ρευστό. Επιπλέον θα εξετάσουμε κατά πόσο μέσω φασματοσκοπίας συσχέτισης φθορισμού είναι δυνατός ο προσδιορισμός της δυναμικής της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας (τ_a) σε πολυμερικά ρευστά αξιοποιώντας την θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης ενός μικρού μορίου που διαχέεται μέσα στο πολυμερές.

Για τη περίπτωση των νανοσωματιδίων τα τελευταία χρόνια έχει προκύψει μεγάλο ενδιαφέρον για την μελέτη της συμπεριφοράς τους, σε μορφή λεπτών υμενίων και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του T_g , κυρίως, λόγω των πολλών τεχνολογικών εφαρμογών τους¹⁶⁻¹⁸. Το ενδιαφέρον αυτό, έχει να κάνει με τις θερμομηχανικές ιδιότητες αυτών των συστημάτων αφού χρησιμοποιούνται, ως προστατευτικά μέσα, για τις επιφάνειες που επικαλύπτουν¹⁹⁻²¹. Πέρα από το τεχνολογικό ενδιαφέρον, πρόσφατες θεωρητικές και πειραματικές εργασίες έδειξαν, την ανισότροπη κατανομή των σωματιδίων, μέσα σε λεπτά υμένα νανοςύνθετων υλικών¹⁶. Έτσι ένα επιπλέον κίνητρο για την μελέτη αυτών των συστημάτων έχει να κάνει με εάν αυτή η ανισότροπη κατανομή των σωματιδίων αντανακλά στις παράλληλες και κάθετες συνιστώσες των θερμομηχανικών τους ιδιοτήτων. Παρόλα αυτά, συναντώνται γενικά δυσκολίες για την διασπορά των σωματιδίων μέσα στη πολυμερική μήτρα αφού παρατηρούνται πολλές

φόρες διαχωρισμός φάσεων μεταξύ των δυο υλικών^{1, 3, 4}. Η βασική προσέγγιση για την αποφυγή του διαχωρισμού φάσης, είναι: να καλυφθούν τα σωματίδια με πολυμερικές αλυσίδες ίδιας χημείας με αυτή του πολυμερικού πλέγματος που διασπείρονται^{1, 3, 6, 16, 22}. Για αυτό το σκοπό αυτό γενικά χρησιμοποιούνται μικύλλια δισυσταδικών συμπολυμερών, αστεροειδή πολυμερή και σκληρές σφαίρες εμβολιασμένες με μεγάλο μοριακού βάρους γραμμικές αλυσίδες. Ένα ανεξερεύνητο πρόβλημα για τα παραπάνω νανোসύνθετα συστήματα παραμένει, εάν υπάρχει επιτρεπτός χώρος μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, του πλέγματος ή των εμβολιασμένων αλυσίδων των σωματιδίων έτσι ώστε ένα διεισδύει (interpenetrate) η μια μέσα στην άλλη²³.

Από τα παραπάνω γίνεται σαφές πως υπάρχει η ανάγκη για πρότυπα συστήματα νανοσωματιδίων με πολύ καθορισμένη αρχιτεκτονική για την μελέτη αυτών των φαινομένων. Συστήματα κατάλληλα για το σκοπό που περιγράψαμε παραπάνω είναι τα σωματίδια τύπου: πυρήνα-μανδύα. Αυτά συνθέτονται από ένα μεγάλο αριθμό γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων χημικά ενωμένων σε ένα κοινό πυρήνα²⁴. Τα συστήματα αυτά αναπαριστούν χαλαρές σφαίρες οι οποίες συνθέτονται από ένα κεντρικό ανόργανο πυρήνα και ένα εμβολιασμένο σε αυτόν πολυμερικό κέλυφος.

Εξετάζοντας αρχικά την απλή περίπτωση που τα νανοσωματίδια είναι διεσπαρμένα σε ένα διαλύτη, χρησιμοποιώντας τη τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός, θα δείξουμε πως η καλά καθορισμένη αρχιτεκτονική τους τα κάνει ιδανικά συστήματα για τη περεταίρω μελέτη τους σε κατάσταση τήγματος. Επιπλέον επεκτείνοντας, τις μετρήσεις μας και σε πιο πυκνά διαλύματα θα δούμε πως μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες σχετικά με κατά πόσο είναι δυνατή η διείσδυση των πολυμερικών τους αλυσίδων (interpenetration) ανάμεσα σε δυο ίδια σωματίδια.

Έχοντας προσδιορίσει τα βασικά χαρακτηριστικά των επί μέρους συστατικών μελετήσαμε τις ελαστικές ιδιότητες λεπτών υμενίων εμπλουτισμένα με ανόργανα νανοσωματίδια τύπου πυρήνα μανδύα. Γενικά η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων σε λεπτά υμένα μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας διαφορές τεχνικές όπως Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy-AFM)²⁵, curvature test²⁶, bulge test²⁷ και buckling-based metrology²⁸. Οι τεχνικές αυτές όμως έχουν το μειονέκτημα είτε να καταστρέφουν το δείγμα κατά τη μέτρηση είτε να απαιτούν πολύ περίπλοκη προετοιμασία του δείγματος. Η τεχνική φασματοσκοπίας σκέδασης Brillouin,

όμως δεν παρουσιάζει αυτά τα μειονεκτήματα και έχει αποδειχθεί ως ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη των ελαστικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων^{29,30}.

Εφαρμόσαμε την τεχνική της φασματοσκοπίας σκέδασης Brillouin σε δυο διαφορετικές γεωμετρίες σκέδασης για τον προσδιορισμό των ελαστικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων πολυστυρενίου εμπλουτισμένων με σφαιρικά σωματίδια τύπου πυρήνα-μανδύα: PS@SiO₂, παράλληλα και κάθετα προς την επιφάνεια των υμενίων. Με την τεχνική BLS γενικά μπορούν να προσδιοριστούν οι ελαστικές ιδιότητες λεπτών υμενίων σε μικρά μήκη κλίμακας ~200 nm και σε υψηλές συχνότητες (GHz). Επιπλέον οι ελαστικές ιδιότητες των υλικών εξαρτώνται από τη συχνότητα και στη GHz περιοχή συνδέονται με τοπικού χαρακτήρα αλληλεπιδράσεις και έχουν να κάνουν με το 'πακετάρισμα' (packing)³¹ των σωματιδίων που συνδέεται άμεσα με το T_g . Έτσι οι πληροφορίες που εξάγουμε από τις BLS μετρήσεις για τις ελαστικές ιδιότητες σε τέτοιες συχνότητες είναι πολύ σημαντικές διότι μπορεί να διαφέρουν από τις αντίστοιχες τιμές τους σε χαμηλότερες συχνότητες.

Αναφορές

1. Wang, X. R.; Foltz, V. J.; Rackaitis, M.; Bohm, G. G. A. *Polymer* **2008**, 49, (26), 5683-5691.
2. Warren, S.; Wang, X. Amphiphilic polymer micelles and use thereof. *US Pub 2005/0228074A1* **2005**.
3. Mackay, M. E.; Tuteja, A.; Duxbury, P. M.; Hawker, C. J.; Van Horn, B.; Guan, Z. B.; Chen, G. H.; Krishnan, R. S. *Science* **2006**, 311, (5768), 1740-1743.
4. Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russell, T. P. *Science* **2006**, 314, (5802), 1107-1110.
5. Kashiwagi, T.; Du, F. M.; Douglas, J. F.; Winey, K. I.; Harris, R. H.; Shields, J. R. *Nat. Mater.* **2005**, 4, (12), 928-933.
6. Zheng, Y. P.; Zheng, Y.; Ning, R. C. *Mater. Lett.* **2003**, 57, (19), 2940-2944.
7. Bedrov, D.; Liu, W.; Colby, R. H. *Philos. Mag.* **2008**, 88, (33-35), 3979-3989.
8. Gitsas, A.; Floudas, G. *Macromolecules* **2008**, 41, (23), 9423-9429.
9. Liu, J.; Wu, S. Z.; Cao, D. P.; Zhang, L. Q. *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, (15).
10. Ngai, K. L.; Capaccioli, S. *J.Phys. - Cond. Mat.* **2008**, 20, (24).
11. Logotheti, G. E.; Theodorou, D. N. *Macromolecules* **2007**, 40, (6), 2235-2245.

12. Elliot S. Physics of Amorphous materials *Longman Scientific and Technical, Harlow 1990*.
13. Angell, C. Relaxations in Complex Systems, *Springfield 1985*, 1985.
14. Doxastakis, M.; Theodorou, D. N.; Fytas, G.; Kremer, F.; Faller, R.; Muller-Plathe, F.; Hadjichristidis, N. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, (13), 6883-6894.
15. Doxastakis, M.; Kitsiou, M.; Fytas, G.; Theodorou, D. N.; Hadjichristidis, N.; Meier, G.; Frick, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, (19), 8687-8694.
16. Akcora, P.; Liu, H.; Kumar, S. K.; Moll, J.; Li, Y.; Benicewicz, B. C.; Schadler, L. S.; Acehan, D.; Panagiotopoulos, A. Z.; Pryamitsyn, V.; Ganesan, V.; Ilavsky, J.; Thiyagarajan, P.; Colby, R. H.; Douglas, J. F. *Nat. Mater.* **2009**, 8, (4), 354.
17. Harton, S. E.; Kumar, S. K. *J. Polym. Sci. Part B-Pol. Phys.* **2008**, 46, 351-358.
18. Oh, H.; Green, P. F. *Nat. Mater.* **2009**, 8, (2), 139-143.
19. Lu, Y. F.; Yang, Y.; Sellinger, A.; et.al. *Nature* **2001**, 410, (6831), 913-917.
20. Zhao, G.; Xu, J. J.; Chen, H. Y. *Electrochem. Comm.* **2006**, 8, (1), 148-154.
21. Asmatulu, R.; Claus, R. O.; Mecham, J. B.; Corcoran, S. G. *Mater. Sci.* **2007**, 43, (3), 415-422.
22. Krishnamoorti, R. *Mrs Bulletin* **2007**, 32, (4), 341-347.
23. Kim, J. U.; Matsen, M. W. *Macromolecules* **2009**, 42, (9), 3430-3432.
24. Bombalski, L.; Dong, H. C.; Listak, J.; Matyjaszewski, K.; Bockstaller, M. R. *Adv. Mater.* **2007**, 19, (24), 4486.
25. Kovalev, A.; Shulha, H.; Lemieux, M.; Myshkin, N.; Tsukruk, V. V. *J. Mater. Res.* **2004**, 19, (3), 716-728.
26. Zhao, J. H.; Ryan, T.; Ho, P. S.; McKerrow, A. J.; Shih, W. Y. *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, (5), 3029-3038.
27. Patterson, P. et al., *Appl. Phys. Let.* **2000**, 76, (15), 2008-2010.
28. Stafford, C. M.; Vogt, B. D.; Harrison, C.; Julthongpiput, D.; Huang, R. *Macromolecules* **2006**, 39, (15), 5095-5099.
29. Cheng, W.; Sainidou, R.; Burgardt, P.; Stefanou, N.; Kiyanova, A.; Efremov, M.; Fytas, G.; Nealey, P. F. *Macromolecules* **2007**, 40, (20), 7283-7290.
30. Forrest, J. A.; et.al, *J. R. Phys. Rev. E* **1998**, 58, (5), 6109-6114.
31. Kenneth, L.; Still, T.; Fytas, G.; Ediger, M. *submitted 2009*.

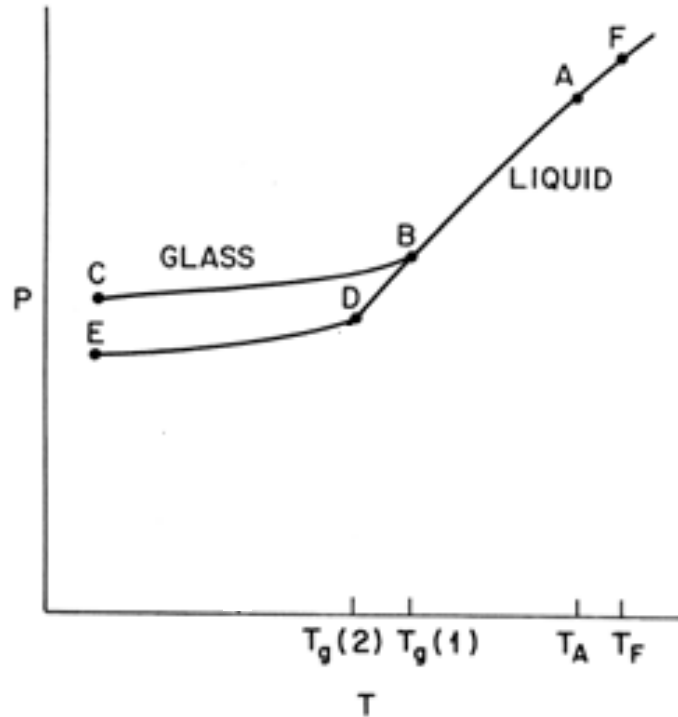
Κεφάλαιο 2

Δυναμική άμορφων πολυμερικών τηγμάτων

2.1 Υπέρψυκτη υγρή και υαλώδης κατάσταση

Το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης μπορούμε γενικά να το εξετάσουμε αναλύοντας ένα τυπικό πείραμα ταχείας ψύξης. Αν ένα υγρό (σε υψηλότερη θερμοκρασία από την θερμοκρασία τήξης T_F) ψυχθεί με αρκετά γρήγορο ρυθμό, τότε μπορεί να προσπεράσει τη θερμοκρασία τήξης χωρίς να κρυσταλλωθεί και να παραμείνει σε υγρή κατάσταση. Αυτή την κατάσταση την ονομάζουμε υπέρψυκτη υγρή (supercooled liquid) και είναι μια μετασταθής κατάσταση¹. Αν εφαρμόσουμε περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας θα παρατηρήσουμε πως το υπέρψυκτο υγρό προσαρμόζεται συνεχώς με μεγαλύτερη δυσκολία, καθώς οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης του γίνονται όλο και μεγαλύτεροι, που υποδεικνύεται από τη δραματική αύξηση του ιξώδους. Το σύστημα φθάνει τελικά σε μια κατάσταση που οι χρόνοι χαλάρωσης έχουν γίνει τόσο μεγάλοι, ώστε να είναι αδύνατο πια να προσαρμόσει την δομή του στη περαιτέρω διαταραχή της θερμοκρασίας¹⁻³. Ο ορισμός της μετάβασης υάλου (T_g), για τους σκοπούς της εργασίας μας, ορίζεται η θερμοκρασία που η τυπική κλίμακα χρόνου (time scale) των μοριακών διαμορφώσεων είναι της τάξης των 1000s. Παρόλο που αυτός ο ορισμός είναι σχετικά ασαφής, έρχεται σε καλή συμφωνία με τον ορισμό της υαλώδους μετάβασης μέσω των θερμοδυναμικών παραμέτρων για το συνήθως χρησιμοποιούμενο ρυθμό ψύξης $\sim 10\text{K}/\text{min}$ ^{3, 4}. Αυτή η μετάβαση στη κατάσταση υάλου παρουσιάζεται σχηματικά στο διάγραμμα 2.2. Η τιμή του T_g , όπως φαίνεται στο διάγραμμα, εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης. Αυτό δείχνει ξεκάθαρα πως η υαλώδης κατάσταση δεν είναι μια κλασική (δεύτερης τάξης) θερμοδυναμική ισορροπία, αλλά ένα κινητικό φαινόμενο^{1, 2}. Πολλά

όμως διαφορετικά υπέρψυκτα υγρά και εν συνεχεία υαλώδη στερεά (διαφορετικής χημείας, δομής, φύσης αλληλεπιδράσεων του συστήματος κτλ) παρουσιάζουν κάποιες εντυπωσιακά παρόμοιες ιδιότητες καθώς πλησιάζουν και προσπερνούν το σημείο υαλώδους μετάβασης^{1, 2, 5}.



Διάγραμμα 2.1: Μεταβολή μιας θερμοδυναμικής ιδιότητας P (πχ όγκος ή πίεση) κατά τη διάρκεια υαλοποίησης (glass forming) με γρήγορη ψύξη ενός υγρού. Το σημείο F αντιστοιχεί στο σημείο τήξης του υλικού, το A αποτελεί σημείο που το σύστημα βρίσκεται στην υπέρψυκτη υγρή κατάσταση, ενώ B και D αποτελούν σημεία υαλώδους μετάβασης κάτω από διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης του υπέρψυκτου υγρού, τα οποία στη συνέχεια οδηγούν στις υαλώδεις καταστάσεις C και E, αντίστοιχα. Η T_f είναι η θερμοκρασία τήξης του συστήματος και T_A είναι θερμοκρασία που το σύστημα βρίσκεται στην υπέρψυκτη υγρή κατάσταση⁶.

Αυτός είναι και ο κύριος λόγος που η επιστημονική κοινότητα αναζητά μια καθολική φυσική περιγραφή του φαινομένου. Όμως μοριακή εξήγηση δεν υπάρχει μέχρι

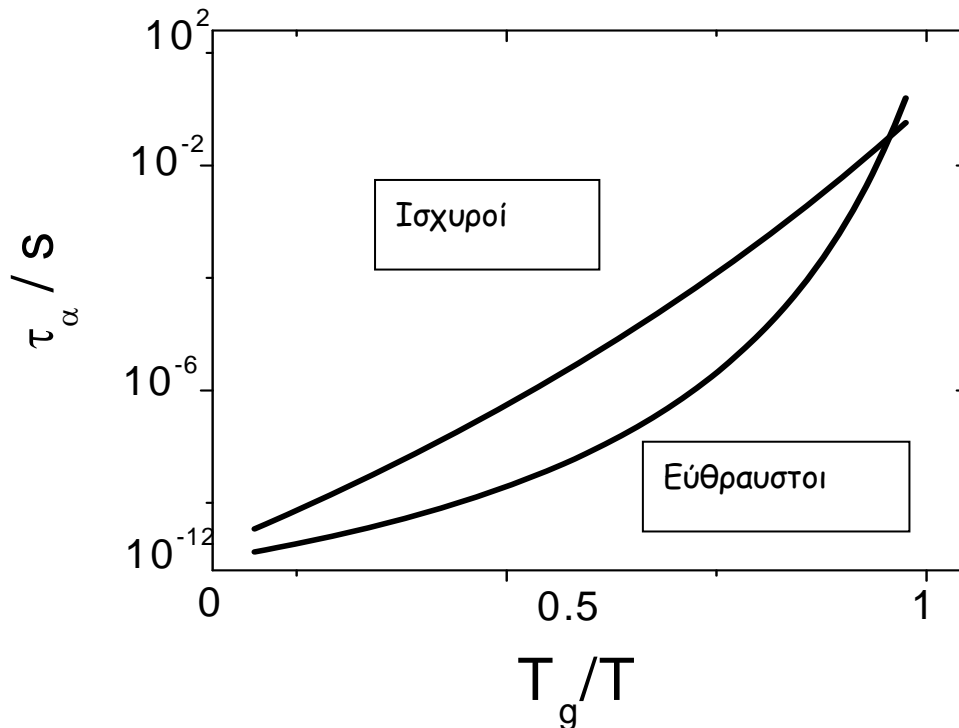
τώρα και απαιτούνται επιπλέον πειραματικές μετρήσεις για τη λύση του μεγάλου άλυτου προβλήματος της υαλώδους μετάβασης.

2.2 Δυναμική συμπεριφορά υπέρψυκτων υγρών από τη θερμοκρασία

Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της δυναμικής γύρω από το σημείο υαλώδους μετάβασης είναι η μη-Arrhenius συμπεριφορά του ιξώδους από την θερμοκρασία^{2, 3, 5}. Σύμφωνα με την πρόταση του Angell, γενικά τα υπέρψυκτα υγρά (supercooled liquids) μπορούν να διαχωριστούν σε δυο κατηγορίες ανάλογα της εξάρτησης του ιξώδους τους από την θερμοκρασία^{4, 5, 7}:

α) Τα υλικά για τα οποία η απόκλιση από την Arrhenius συμπεριφορά είναι μικρή ονομάζονται ‘ισχυροί’ υαλοποιητές (strong glass formers) ενώ αντίθετα

β) αυτά που παρουσιάζουν ισχυρές αποκλίσεις ονομάζονται ‘εύθραυστοι’ υαλοποιητές (fragile glass formers) (διάγραμμα 2.2).



Διάγραμμα 2.2: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης τα για ‘ισχυρούς’ και ‘ευθραύστους’ υαλοποιητές (strong – fragile glass formers)⁸

Επιπλέον το ιξώδες συνδέεται άμεσα με την κύρια δομική διαδικασία χαλάρωσης που ονομάζεται α-χαλάρωση. Έτσι για τις δυο παραπάνω κατηγορίες υπέρψυκτων υγρών (supercooled liquids) η εξίσωση Arrhenius αδυνατεί να περιγράψει το χαρακτηριστικό χρόνο για την α-διαδικασία (τ_a) (διάγραμμα 2.2). Παρόλα αυτά για την περιγραφή της θερμοκρασιακής εξάρτησης του χαρακτηριστικού χρόνου τ_a χρησιμοποιείται η εμπειρική εξίσωση Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)³:

$$\tau_a = \tau_0 \exp\left[\frac{A}{T - T_0}\right] \quad (2.1)$$

Όπου το τ_0 είναι η οριακή τιμή του τ_a στην υψηλότερη θερμοκρασία και για τα περισσότερα συστήματα είναι $\tau_0 \sim 10^{-13}$ s ενώ η ποσότητα AR (όπου R είναι παγκόσμια σταθερά των αερίων) είναι η ενέργεια ενεργοποίησης. Επιπλέον η ποσότητα A/T_0 περιγράφει την απόκλιση από την Arrhenius συμπεριφορά. Έτσι για μικρές τιμές A/T_0 αντιστοιχούν σε ‘εύθραυστους’ υαλοποιητές ενώ μεγάλες τιμές αντιστοιχούν σε ‘σκληρούς’ υαλοποιητές με βάση την κατηγοριοποίηση που περιγράψαμε προηγουμένως. Γενικά η εξίσωση VFT αδυνατεί να περιγράψει την πλήρη θερμοκρασιακή συμπεριφορά του τ_a για κλίμακες χρόνου που αντιστοιχούν από μοριακές δονήσεις έως την υαλώδη κατάσταση π.χ. 16 τάξεις μεγέθους (διάγραμμα 2.2). Παρόλα αυτά για περιορισμένο εύρος χρόνων έχει αποδειχτεί πως είναι γενικά επαρκής³.

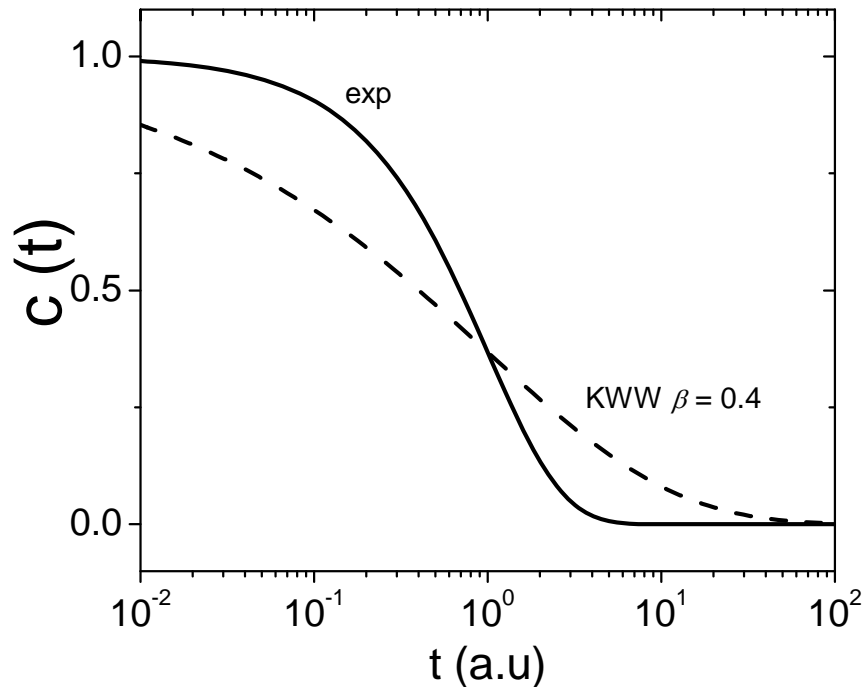
2.3 α- και β- Διαδικασίες χαλάρωσης

Η παρουσία μιας επιπλέον διαδικασίας χαλάρωσης πέρα από την πρωταρχική α- που περιγράψαμε προηγουμένως, είναι το κύριο χαρακτηριστικό σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο υαλώδους μετάβασης². Σε αυτές τις θερμοκρασίες η δυναμική των υπέρψυκτων υγρών (supercooled liquids) γίνεται πολύ αργή, και μπορεί να περιγραφεί από δυο διαδικασίες χαλάρωσης: α- και β-. Η α-διαδικασία αντιστοιχεί στην αργή δυναμική των δομικών (structural) διαμορφώσεων και ουσιαστικά καθορίζει το πάγωμα της δυναμικής στο σημείο υάλου. Η β-διαδικασία έχει να κάνει με πιο τοπικού χαρακτήρα διαδικασίες χαλάρωσης (πχ με τις διακυμάνσεις του ελευθέρου όγκου)². Αυτές οι δυο διαδικασίες χαλάρωσης μπορούν να παρουσιαστούν μέσω μιας ενεργειακής

τοπογραφικής εικόνας: που η πρωταρχική διαδικασία (α -) αντιστοιχεί στη μετάβαση διαφορετικών τοπικών ελαχίστων ενέργειας ενώ η β -διαδικασία στη μετάβαση ανάμεσα σε ολικά ελάχιστα². Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι μεταβάσεις μεταξύ των διαφορετικών τοπικών ελαχίστων γίνονται όλο και περισσότερες και τελικά οι δυο διαδικασίες δεν μπορούν να διακριθούν πια. Σε θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες από το T_g , που εστιάζεται το ενδιαφέρον αυτής της εργασίας, οι δυο διαδικασίες ουσιαστικά (ενώνονται) ‘γίνονται’ μια που ονομάζεται α - β διαδικασία χαλάρωσης ή απλά α -διαδικασία χαλάρωσης².

2.4 Κατανομή των διαδικασιών χαλάρωσης τ_α

Η κατανομή της α -διαδικασίας είναι ευρεία σε σχέση με τις κλασικές διαδικασίες χαλάρωσης που ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης του περιγράφεται από μια απλή εκθετική μείωση.



Διάγραμμα 2.3: Συνάρτηση Kolrausch-Williams-Watts (KWW): για $\beta = 0.4$ παρουσιάζεται με διακεκομμένη γραμμή και απλή εκθετική μείωση με συμπαγή γραμμή. Η $c(t)$ είναι η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης .

Έτσι για την περιγραφή της κατανομής για τη χαλάρωση αυτής της δομικής (structural) διαδικασίας (τ_a) χρησιμοποιείται η εμπειρική εξίσωση Kolrausch-Williams-Watts (KWW):

$$c(t) = c_0 \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right] \quad (2.2)$$

Οπού $c(t)$ είναι η γενική περιγραφή της χαλάρωσης των διακυμάνσεων της πυκνότητας, β είναι ο παράγοντας της μη-εκθετικότητας (ή έκτασης), που για $\beta = 1$ αντιστοιχεί σε εκθετική χαλάρωση. Για $\beta \neq 1$ ο μέσος χρόνος χαλάρωσης δίνεται από τη σχέση $\tau = (\tau_{\text{KWW}}/\beta)\Gamma(1/\beta)$ όπου $\Gamma(\chi)$ είναι η συνάρτηση Γάμμα.

Το πειραματικό τοπίο όμως δεν είναι ξεκάθαρο για την εξήγηση της μη-εκθετικής συμπεριφοράς του τ_a , για αυτό το λόγο έχουν χρησιμοποιηθεί δυο διαφορετικά σενάρια⁹: Το ανομοιογενές και το ομογενές. Το ανομοιογενές σενάριο αποδίδει τη μη-εκθετική συμπεριφορά στη κατανομή διαφορετικών διαδικασιών χαλάρωσης που η κάθε μια από αυτές ακολουθεί την εκθετική συμπεριφορά. Αντίθετα το ομογενές σενάριο εξηγεί την ευρεία κατανομή θεωρώντας πως η δυναμική της υαλώδους κατάστασης χαλαρώνει μέσω μιας μη-εκθετικής διαδικασίας

2.5 Αναπαράσταση της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης με τη συχνότητα

Στην προηγούμενη παράγραφο συζητήσαμε για την κατανομή των χρόνων χαλάρωσης. Πολλές φορές, μας ενδιαφέρει η γραφική παράσταση της συχνότητας με το χρόνο για να περιγράψουμε την κατανομή των χρόνων χαλάρωσης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε τον μετασχηματισμό κατά Fourier:

$$x(\omega) = x_\infty + (x_0 - x_\infty) \int_0^\infty \exp[i\omega t] \left[-\frac{dc(t)}{dt}\right] dt \quad (2.3)$$

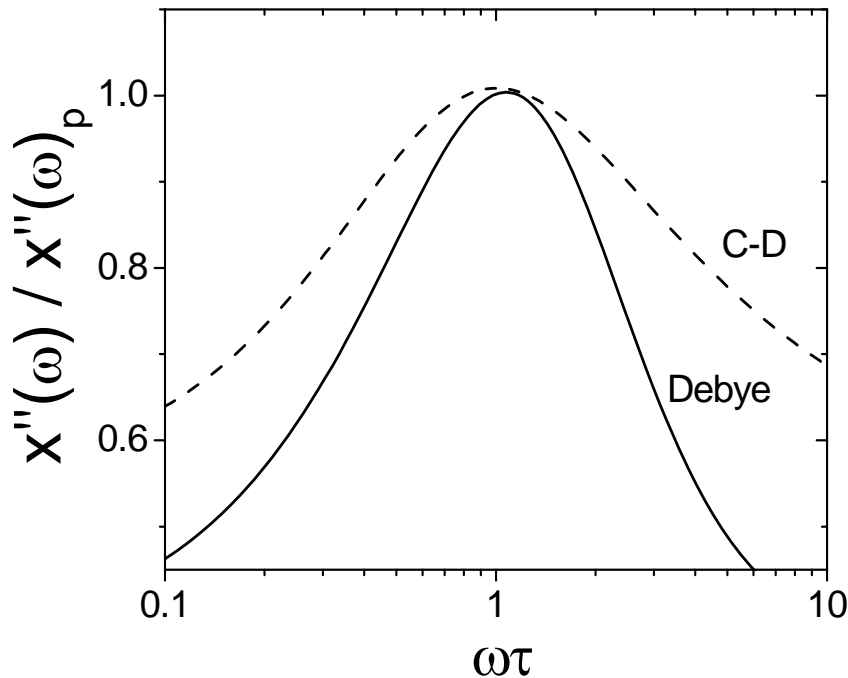
Όπου $c(t)$ είναι η περιγραφή της χαλάρωσης που παρουσιάσαμε προηγουμένως και $\chi(\omega)$ είναι η εξαρτωμένη από την συχνότητα σύνθετη επιδεκτικότητα (complex susceptibility). Χρησιμοποιώντας τη εξ. (2.3) μπορεί να αποδειχθεί πως για την απλή εκθετική μείωση αντιστοιχεί η εξίσωση:

$$x(\omega) = x_{\infty} + \frac{\Delta x}{1 + i\omega\tau} \quad (2.4)$$

που είναι γνωστή ως εξίσωση Debye και $\Delta x = \chi_0 - \chi_{\infty}$. Μόλις όμως θελήσουμε να κάνουμε την ανάλυση στο πεδίο της συχνότητας (frequency domain) λόγω πειραματικής επιταγής, θα παρατηρήσουμε πως για την εξίσωση KWW δεν υπάρχει αναλυτική μορφή. Για αυτό το λόγο για την περιγραφή της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης στο πεδίο της συχνότητας χρησιμοποιείται η γενική μορφή της εξίσωσης Havriliak-Negami (HN):

$$x(\omega) = x_{\infty} + \frac{\Delta x}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \quad (2.5)$$

Για τους σκοπούς αυτής της μελέτης, που μας ενδιαφέρει η κατανομή των τ_a , γενικά χρησιμοποιείται η ειδική έκφραση της εξ. (HN) για $\alpha_{HN} = 1$. Για αυτή την περίπτωση η (HN) έχει ασύμμετρη μορφή και ονομάζεται Cole-Davidson. Η σχηματική αναπαράσταση των δυο εξισώσεων παρουσιάζεται στο διάγραμμα 2.4.



Διάγραμμα 2.4: Συνάρτηση Cole-Davidson για $\beta_{HN} = 0.4$ (διακεκομμένη γραμμή) και Debye (συμπαγής γραμμή).

2.6 α- Διαδικασία χαλάρωσης των πολυμερικών τμημάτων

Όσα αναφέραμε στη μέχρι τώρα συζήτηση αφορούν τόσο τους μοριακούς όσο και τους πολυμερικούς υαλοποιητές. Σε αυτό το σημείο μπορούμε να κάνουμε ένα διαχωρισμό όσο αφορά τη φύση, σε τοπικό επίπεδο, της α-διαδικασίας χαλάρωσης, για τα μοριακά και τα πολυμερικά άμορφα συστήματα⁷. Για κάθε πολυμερική αλυσίδα μπορούμε να ορίσουμε ένα χαρακτηριστικό μήκος τέτοιο ώστε τα διαδοχικά μέρη της αλυσίδας να θεωρούνται ανεξάρτητα (segment). Ο τ_α είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης της μέσης μετατόπισης του τοπικού τμήματος της αλυσίδας. Για αυτό το λόγο ο τ_α πολλές φορές για τα πολυμερικά συστήματα αναφέρεται και ως χαρακτηριστικός χρόνος της χαλάρωσης του τμήματος της αλυσίδας (segmental dynamics).

Επιπλέον, όπως θα δούμε και στο κεφ.5 για ορισμένους μοριακούς υαλοποιητές ο χρόνος χαλάρωσης τ_α και σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από το T_g (T_g+100K) μπορεί να ακολουθήσει μια απλή εκθετική χαλάρωση. Αντίθετα για όλα τα πολυμερικά συστήματα ακόμα και σε αυτές τις θερμοκρασίες κάτι τέτοιο είναι αδύνατο και χρειαζόμαστε την εξίσωση KWW με $\beta = 0.4 - 0.5$ για την περιγραφή της κατανομής τους

Αναφορές

1. Eliot, S. Physics of Amorphous materials, *Longman Scientific and Technical, Harlow, 1990*.
2. Debenedetti, P. Metastable Liquids: Concepts and Principles, *Princeton University Press, 1996*.
3. Ediger, M. D.; Angell, C. A.; Nagel, S. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, (31), 13200-13212.
4. Angell, C. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 131, 13-31.
5. Angell, C. A. *Science* **1995**, 267, (5206), 1924-1935.
6. Fredrickson, G. H. *An. Rev. Phys. Chem.* **1988**, 39, 149-180.
7. Angell C. A. Relaxations in Complex Systems, *Springfield, 1985*.
8. Angell, C. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, 73, (1-3), 1-17.
9. Sillescu, H. *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, 243, (2-3), 81-108.

Κεφάλαιο 3

Διάδοση ελαστικών κυμάτων

3.1 Θεμελιώδη μεγέθη και εξισώσεις της θεωρίας ελαστικότητας

Κάτω από την επίδραση δυνάμεων τα σώματα σε κάποιο βαθμό παραμορφώνονται. Η παραμόρφωση αυτή των σωμάτων (τα οποία θεωρούνται συνεχή, πλήρως ελαστικά μέσα) είναι το κεντρικό θέμα της ελαστικότητας. Η μετατόπιση ενός σημείου λόγω παραμόρφωσης δίνεται από το διάνυσμα μετατόπισης u , με συνιστώσες:

$$u_i = \chi_i' - \chi_i \quad (3.1)$$

Όπου χ_i και χ_i' οι συνιστώσες του διανύσματος θέσης, r , πριν και μετά την παραμόρφωση αντίστοιχα.

Όταν ένα σώμα παραμορφώνεται η απόσταση μεταξύ γειτονικών σημείων του, dl , αλλάζει κατά τέτοιο τρόπο ώστε:

$$(dl')^2 = (dl)^2 + 2u_{ij}dx_i dx_j \quad (3.2)$$

Όπου dl είναι η απόσταση των θεωρούμενων σημείων στο παραμορφωμένο σώμα και u_{ij} είναι οι συνιστώσες του γνωστού στη θεωρία ελαστικότητας τανυστή παραμόρφωσης οι οποίες σε καρτεσιανές συντεταγμένες και για μικρές παραμορφώσεις δίνονται από:

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.3)$$

Εκτός του τανυστή παραμόρφωσης ένας άλλος θεμελιώδης στη θεωρία ελαστικότητας τανυστής είναι ο λεγόμενος τανυστής τάσης. Ο τανυστής τάσης, σ_{ij} συνδέεται με τον τανυστή παραμόρφωσης¹ με την γενική σχέση:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} u_{kl} \quad (3.4)$$

C_{ijkl} είναι ο τανυστής ελαστικότητας, που είναι χαρακτηριστικός του μέσου.

Για τοπικά ιστροπικά μέσα ο C_{ijkl} μπορεί να γραφεί ως:

$$C_{ijkl} = \alpha \delta_{ik} \delta_{jl} + \beta \delta_{il} \delta_{jk} + \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} \quad (3.5)$$

Και η σχέση παραμόρφωσης-τάσης (εξ. (3.4)) παίρνει τη μορφή:

$$\sigma_{ij} = 2\mu u_{ij} + \lambda u_{ll} \delta_{ij} \quad (3.6)$$

Όπου $\mu = (\alpha + \beta)/2$. Οι συντελεστές $\lambda = \lambda(r)$ και $\mu = \mu(r)$ είναι οι λεγόμενοι συντελεστές Lamé του μέσου. Ο μ εκφράζει την αντίσταση στις διατμητικές τάσεις ενώ ο συνδυασμός

$$B = \lambda + (2/3)\mu \quad (3.7)$$

δίνει το υδροστατικό μέτρο ελαστικότητας (bulk modulus). Το μ ονομάζεται μέτρο διάτμησης και πολλές φορές παριστάνεται και ως G . Επιπλέον το μέτρο ελαστικότητας του Young (Young modulus) ορίζεται ως:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad (3.8)$$

Μέσω του τανυστή τάσης η δύναμη ανά μονάδα όγκου F σε μια περιοχή του παραμορφωμένου σώματος μπορεί εκφραστεί ως:

$$F_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_{ij}} \quad (3.9)$$

3.2 Διάδοση ελαστικών κυμάτων σε συνεχή ιστροπικά μέσα

3.2.1 Διαμήκη και εγκάρσια κύματα

Λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση (3.6) και το δεύτερο νόμο του Νεύτωνα η γενική εξίσωση κίνησης για ένα ελαστικό μέσο μπορεί να γραφεί ως:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_{ij}} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (3.10)$$

Όπου $\rho = \rho(r)$ η πυκνότητα του μέσου. Για την περίπτωση ιστροπικών μέσων και αντικαθιστώντας το σ_{ij} από τη αντίστοιχη έκφραση (εξ. (3.5)) η γενική εξίσωση της κίνησης (3.10) σε καρτεσιανές συντεταγμένες παίρνει τη μορφή:

$$\rho \frac{\partial^2 u^i}{\partial t^2} = \frac{1}{\rho} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \frac{\partial u^l}{\partial x_l} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\mu \left(\frac{\partial u^i}{\partial x_j} + \frac{\partial u^j}{\partial x_i} \right) \right] \right\} \quad (3.11)$$

Η σχέση (3.11) είναι η γενική κυματική εξίσωση σε ιστροπικό μέσο. Για ρευστά όπου η αντίσταση στη διάτμηση είναι μηδέν ($\mu = 0$), η εξ. (3.11) εισάγοντας την πίεση παίρνει τη μορφή:

$$\rho \frac{\partial^2 u^i}{\partial t^2} = \lambda \nabla \left(\frac{1}{\rho} \nabla \rho \right) \quad (3.12)$$

Στην περίπτωση των ομογενών μέσων δηλαδή με $\lambda, \mu, \rho = \text{σταθερά}$, η γενική εξίσωση του ελαστικού κύματος (εξ. (3.11)) θεωρώντας εξάρτηση της μορφής $e^{i\omega t}$ μπορεί να γραφεί σαν:

$$(\lambda + 2\mu) \nabla (\nabla \cdot u) - \mu \nabla \times \nabla \times u + \rho \omega^2 u = 0 \quad (3.13)$$

Θέτοντας $u = u_l + u_t$ όπου $\nabla \cdot u_l = \nabla \times u_t = 0$ δηλαδή χωρίζοντας το διάνυσμα παραμόρφωσης u σε διαμήκη και εγκάρσια συνιστώσα (u_l και u_t αντίστοιχα) η εξ. (3.13) χωρίζεται σε δυο ανεξάρτητες διανυσματικές εξισώσεις Helmholtz:

$$\nabla^2 u_l + \frac{\omega^2}{c_l^2} u_l = 0 \quad (3.14)$$

$$\nabla^2 u_t + \frac{\omega^2}{c_t^2} u_t = 0 \quad (3.15)$$

Φυσική συνέπεια είναι η ύπαρξη για ομογενή μέσα ασύζευκτων διαμήκων και εγκάρσιων κυμάτων τα οποία διαδίδονται με ταχύτητες:

$$c_l = \sqrt{(\lambda + \mu) / \rho} \text{ για το διάμηκες και } c_t = \sqrt{\mu / \rho} \text{ για το εγκάρσιο}$$

και έχουν κυματαριθμούς:

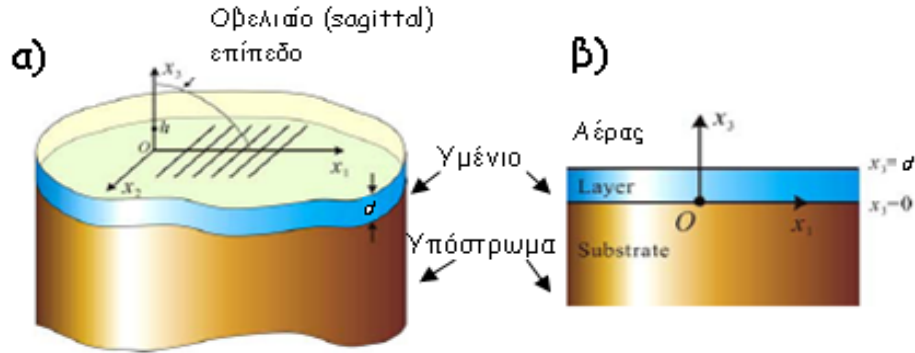
$$k_l = \frac{\omega^2}{c_l^2} \text{ για το διάμηκες και } k_t = \frac{\omega^2}{c_t^2} \text{ για το εγκάρσιο}^1$$

3.3 Διάδοση ελαστικών κυμάτων σε λεπτά υμένια

Στη μέχρι τώρα συζήτηση μας, αναφερθήκαμε στη διάδοση των ελαστικών κυμάτων μέσα σε ένα συνεχές μέσο χωρίς να λάβουμε, καθόλου υπόψη τα όρια του. Πρακτικά ένα ελαστικό μέσο περιορίζεται πάντα από τα όρια του. Εάν η επιφάνεια του ή το μέγεθος του είναι πολύ μικρό σε σχέση με το μήκος κύματος, τότε τα όρια του θα επηρεάζουν σημαντικά τη διάδοση του ελαστικού κύματος. Τέτοια χαρακτηριστικά συστήματα είναι τα λεπτά υμένια, που η μελέτη της διάδοσης των ελαστικών κυμάτων παρουσιάζει τόσο πρακτικό όσο και θεωρητικό ενδιαφέρον.

Στην συνέχεια θα παρουσιάσουμε μια μικρή εισαγωγή για τη διάδοση των ελαστικών κυμάτων σε συστήματα λεπτών υμενίων που η εναπόθεση τους έχει γίνει πάνω σε ένα υπόστρωμα (supported thin films).

Για τη διευκόλυνση της συζήτησης θα χρησιμοποιήσουμε τη γεωμετρία του σχήματος 3.1.



Σχήμα 3.1: Σύστημα συντεταγμένων για την διάδοση ελαστικών κυμάτων σε λεπτά υμένια πάνω σε ένα υπόστρωμα (supported thin film) **α)** Κατεύθυνση διάδοσης και το οβελιαίο (sagittal) επίπεδο **β)** Οι συνιστώσες του οβελιαίου επιπέδου².

Από το παραπάνω σχήμα θεωρούμε πως στο επίπεδο $x_3 = 0$ το υμένιο εφάπτεται με το υπόστρωμα ενώ στο επίπεδο $x_3 = d$ το υμένιο εφάπτεται με τον αέρα. Για τη μελέτη των ελαστικών κυμάτων σε λεπτά υμένια, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση του κύματος (εξ. (3.13)) εφαρμόζοντας, όμως τις απαραίτητες οριακές συνθήκες που προκύπτουν. Η εξ. (3.13) θα πρέπει να εφαρμοστεί τόσο για την περίπτωση του υμενίου όσο και για την περίπτωση του υποστρώματος, λαμβάνοντας επιπλέον υπόψη τις οριακές συνθήκες για τις μηχανικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα πρέπει να λάβουμε υπόψη **α)** ότι η τάση και η παραμόρφωση παραμένουν συνεχείς στην διεπιφάνεια του υμενίου $x_3 = 0$, αφού δεν περιορίζονται από κάποιο όριο σε αυτή την κατεύθυνση **β)** η τάση μηδενίζεται στην ελεύθερη διεπιφάνεια ($x_3 = d$). Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα η εξίσωση της διάδοσης του κύματος σε αυτή την περίπτωση να έχει μια πιο περίπλοκη μορφή σε σχέση με αυτή για ένα ιστροπικό μέσο:

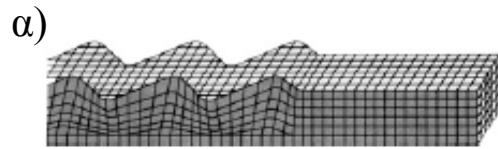
$$u_j = a_j \exp(ikbx_3) \exp[ik(x_1 - vt)] \quad (3.16)$$

Το a_j είναι η σχετική συνεισφορά των τριών διαφορετικών συστατικών (αέρας, υμένιο και υπόστρωμα) για κάθε επί μέρους κύμα και v η ταχύτητα φάσης. Το b , για την

περίπτωση των λεπτών υμενίων πάνω σε ένα υπόστρωμα (supported thin films). εκφράζει την αλλαγή του πλάτους και της φάσης των επί μέρους κυμάτων με το πάχος του υμενίου. Για την σχέση (3.16) μπορούμε να θεωρήσουμε ότι: Τα επιμέρους μέσα (υμένιο, υπόστρωμα και αέρας) του συστήματος είναι ισοτροπικά, δηλαδή δεν υπάρχουν διακυμάνσεις στις συνιστώσες της μετατόπισης παράλληλα και κάθετα στην κατεύθυνση του φιλμ. Αν θεωρήσουμε ως κατεύθυνση διάδοσης την χ_1 , η διαταραχή (disturbance) θα έχει σταθερή φάση και πλάτος για το υμένιο και το υπόστρωμα για κάθε γραμμή παράλληλα προς τον άξονα χ_2 .

Με βάση τις παραπάνω παραδοχές μπορεί ναδειχθεί ότι η εξίσωση του κύματος μπορεί να χωριστεί πάλι σε δυο ασύζευκτα κύματα. Ένα που περιλαμβάνει μόνο τις συνιστώσες του παράλληλου επιπέδου και άλλο ένα που περιλαμβάνει τις συνιστώσες του οβελιαίου (sagittal) επιπέδου³. Έτσι μπορεί ναδειχθεί πως οι τελικές λύσεις της εξ. (3.16) για τη διάδοση του ελαστικού κύματος σε λεπτά υμένια πάνω σε ένα υπόστρωμα (supported thin films) χωρίζονται σε δυο κατηγορίες:

α) Κύματα Love



β) Κύματα Lamb



Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση των δυο ασύζευκτων κυμάτων στην επιφάνεια του υμενίου: α) κύματα Love β) κύματα Lamb

Τα Love κύματα έχουν μετατόπιση μόνο παράλληλα προς την επιφάνεια ενώ τα Lamb κύματα έχουν μετατόπιση μόνο στο οβελιαίο επίπεδο (sagittal). Η μετατόπιση τους παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα 3.2. Έχειδειχθεί πως μόνο τα κύματα Lamb είναι ικανά να προκαλέσουν κορυφές και κοιλάδες (corrugation) ανάμεσα στις επιφάνειες των

συστατικών (σχήμα 3.2). Για αυτό το λόγο, πειραματικά μέσω της σκέδασης φωτός, μπορούν να ανιχνευθούν μόνο τα κύματα Lamb. Αντίθετα η ένταση από τα Love κύματα είναι πολύ ασθενής και είναι αδύνατος ο πειραματικός προσδιορισμός τους^{2,3}.

Γνωρίζοντας τις μηχανικές ιδιότητες των επιμέρους μέσων του συστήματος: του υποστρώματος και του υμενίου, μπορεί να οριστεί μια πεπλεγμένη (implicit) συνάρτηση που η ταχύτητα φάσης του κύματος είναι συνάρτηση μόνο του γινομένου του μήκους του επιφανειακού κύματος και του πάχους του υμενίου (kd). Αυτή η σχέση $v = v(kd)$ συχνά αναφέρεται ως σχέση διασποράς. Αντίστοιχα για τα συνεχή μέσα (bulk) ως σχέση διασποράς αναφέρεται η σχέση $c = c(k)$ αφού το d δεν παίζει κανένα ρόλο.

Εάν θεωρήσουμε την ακραία περίπτωση που το $d = 0$ ($kd = 0$), η λύση της v για συγκεκριμένο σετ παραμέτρων του υποστρώματος είναι μια σταθερή τιμή που αντιπροσωπεύει ένα κύμα που δεν έχει διασπορά, και ονομάζεται Rayleigh κύμα. Σε αυτή την περίπτωση, τα Love κύματα εκφυλίζονται σε οριζοντίως πολωμένα κύματα διάτμησης και διαδίδονται παράλληλα προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Η ταχύτητα του Rayleigh κύματος είναι μικρότερη από του συνεχούς μέσου (bulk) και κυμαίνεται σε τιμές $0.874vt - 0.955vt$.

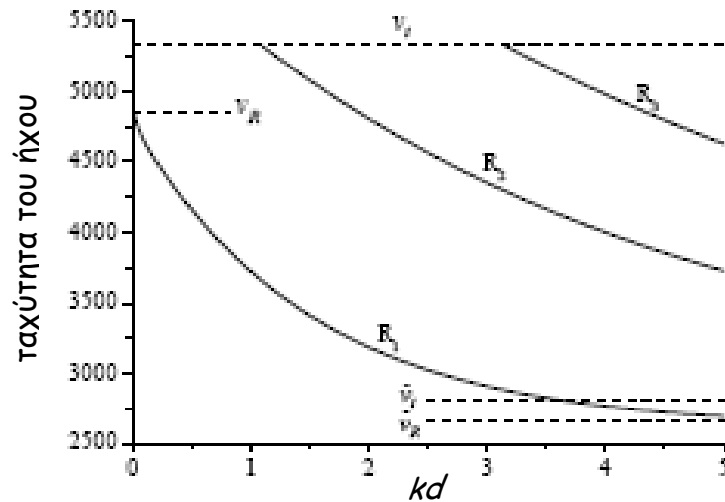
Αν τώρα θεωρήσουμε την παρουσία του υμενίου (δηλαδή $d \neq 0$) οι ταχύτητες φάσης θα εξαρτώνται τώρα από το γινόμενο kd . Για αυτή την περίπτωση μπορούμε να θεωρήσουμε δυο περιπτώσεις:

- I) Το υμένιο 'σκληραίνει' το υπόστρωμα. (layer stiffens the substrate)
- II) Το υμένιο 'μαλακώνει' το υπόστρωμα (layer loads the substrate)

Για την πρώτη περίπτωση η παρουσία του υμενίου αυξάνει την ταχύτητα του επιφανειακού κύματος σε σχέση με την ταχύτητα Rayleigh για το υπόστρωμα. Για τη δεύτερη περίπτωση η ταχύτητα του κύματος Rayleigh για το υπόστρωμα ελαττώνεται με την παρουσία του υμενίου. Σε αυτή την εργασία θα ασχοληθούμε μόνο με τη δεύτερη περίπτωση, που παρουσιάζεται στην συνέχεια.

Όταν το υπόστρωμα 'μαλακώνει' από το υμένιο (layer loads the substrate) παρουσιάζεται το εξής ιδιαίτερο χαρακτηριστικό: Έχουμε την παρουσία απεριόριστων αριθμών κυμάτων Lamb υψηλότερης τάξης (κύματα Sewaza)³. Σε αυτή την περίπτωση η

καμπύλη διασποράς της πρώτης τάξης κύματος Lamb, πολλές φορές αναφέρεται και απλά ως Rayleigh, ξεκινά με αρνητική κλίση από την Rayleigh ταχύτητα του υποστρώματος με $kd = 0$. Με την αύξηση του kd η ταχύτητα φάσης συνεχίζει να μειώνεται και όταν το πάχος του υμενίου γίνει πολύ μεγαλύτερο από το μήκος κύματος $kd \gg 1$ τείνει ασυμπτωτικά στη Rayleigh ταχύτητα της ελεύθερης επιφάνειας του υμενίου (διεπιφάνεια: αέρας-υμένιο). Τα υψηλότερης τάξης κύματα αρχίζουν να φθίνουν σε μικρότερη συχνότητα και τείνουν ασυμπτωτικά στην ταχύτητα διάτμησης του υποστρώματος. Οι ταχύτητες φάσης τους επίσης ελαττώνονται με την αύξηση του kd και σε μεγάλες συχνότητες τείνουν ασυμπτωτικά στην ταχύτητα διάτμησης του υμενίου. Ένα τυπικό παράδειγμα της σχέσης διασποράς $v = v(kd)$ των διαφορετικής τάξης κυμάτων Lamb παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα.3.3



Διάγραμμα 3.3: Παράδειγμα της σχέσης διασποράς $v = v(kd)$ των διαφορετικής τάξης κυμάτων Lamb για την περίπτωση που το υμένιο ‘μαλακώνει’ το υπόστρωμα. Το υμένιο αποτελείται από οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO με $v_l = 6000\text{m/s}$, $v_t = 2831\text{ m/s}$, $v_R = 2649\text{ m/s}$ και το υπόστρωμα από SiO_2 με $v_l = 8945\text{ m/s}$, $v_t = 5341\text{ m/s}$, $v_R = 4890\text{ m/s}$. Δεν παρουσιάζονται τα κύματα Lamb όλων των τάξεων³.

Συμπερασματικά, από την παραπάνω συζήτησή μας, βλέπουμε πως, η φύση των ελαστικών κυμάτων, σε λεπτά υμένια, είναι τέτοια που φθίνουν εκθετικά με τη μείωση

του πάχους του υμενίου. Επιπλέον όταν το πάχος του υμενίου γίνει συγκρίσιμο με το μήκος κύματος ($d \sim \lambda$), το πλάτος του κύματος μηδενίζεται. Επομένως, τα ελαστικά κύματα σε λεπτά υμένια μπορούν να θεωρηθούν ως επιφανειακές ή ελαστικές διεγέρσεις.

Αναφορές

1. Landau, L. D.; Lifshitz, E. Theory of elasticity, 3 ed. *Reed Educational and Professional, Oxford, 1986.*
2. Cheng, W.; Sainidou, R.; Burgardt, P.; Stefanou, N.; Kiyanova, A.; Efremov, M.; Fytas, G.; Nealey, P. F. *Macromolecules* **2007**, 40, (20), 7283-7290.
3. Farnell, G.; Adler, E. L. Elastic wave propagation in thin layers, in Physical acoustics, principles and methods, eds. *Mason, W. P. and Thurston, R. N Academic Press, New York 1972.*

Κεφάλαιο 4

Πειραματικές τεχνικές

4.1 Τεχνικές σκέδασης

Οι τεχνικές σκέδασης είναι από τα πιο σημαντικά και ευρέως διαδεδομένα εργαλεία για τη μελέτη της δομής και της δυναμικής της ύλης. Οι πιο συνήθεις τεχνικές σκέδασης είναι η σκέδαση ακτίνων X, νετρονίων και φωτός. Η επιλογή της κατάλληλης τεχνικής εξαρτάται από τη συγκεκριμένη κλίμακα μήκους των δομών που θέλουμε να μελετήσουμε η οποία καθορίζεται από το μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, για τη σκέδαση φωτός που το μήκος κύματος είναι περίπου $0.5\mu\text{m}$ το ανώτατο όριο είναι συνήθως μερικά μικρόμετρα.

Για μια δεδομένη προσπίπτουσα ακτινοβολία με μήκος κύματος λ και γωνία σκέδασης θ , η σκεδαζόμενη ένταση $I(\theta)$ σχετίζεται με τη χωρική κατανομή της πυκνότητας των σκεδαστών μέσω της παρακάτω σχέσης^{1, 2}:

$$I(\theta) = \int \bar{\rho}(\vec{r}-\vec{r}') \bar{\rho}(\vec{r}') \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}) d^3 r d^3 r' \quad (4.1)$$

όπου $q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda$ είναι το κυματοδιάνυσμα σκέδασης, n ο δείκτης διάθλασης του μέσου σκέδασης, ενώ η ποσότητα $\bar{\rho}(\vec{r})$ συμβολίζει τη χωρική κατανομή της σκεδαζουσας πυκνότητας. Η $\bar{\rho}(\vec{r})$ είναι ουσιαστικά, η ιδιότητα του υλικού η οποία αλληλεπιδρά με την ακτινοβολία. Συγκεκριμένα για το φως η

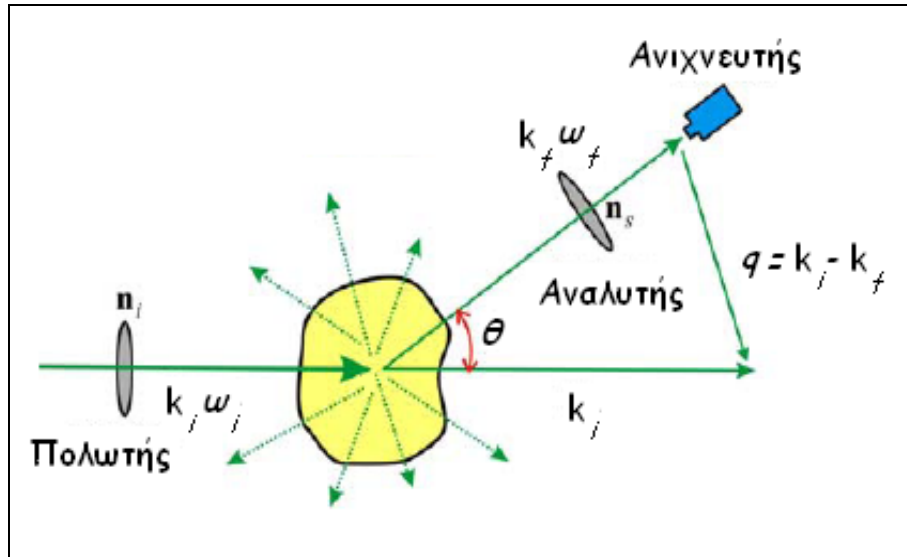
$\bar{\rho}(\vec{r})$ αντιστοιχεί στη συνάρτηση της κατανομής της τοπικής πολωσιμότητας. Με βάση τη θεωρία σκέδασης που αναπτύχθηκε στις αρχές του αιώνα τα ρευστά θεωρούνται ως ένα συνεχές μέσο στο οποίο οι θερμικές διακυμάνσεις δημιουργούν τοπικές ανομοιογένειες και κατά συνέπεια διακυμάνσεις στην πυκνότητα και στην διηλεκτρική σταθερά. (Θεωρία διακυμάνσεων της σκέδασης φωτός- (fluctuation or thermodynamic theory of light scattering)). Το μέσο τετράγωνο αυτών των διακυμάνσεων είναι ανάλογο της σκεδαζόμενης έντασης ενώ εάν δεν υπάρχουν διακυμάνσεις της πυκνότητας στο υλικό, δεν υπάρχει σκεδαζόμενη ένταση (εκτός από την μπροστινή κατεύθυνση). Ισοδύναμα στην παραπάνω φαινομενολογική προσέγγιση, υπάρχει και η μοριακή, η οποία αποδίδει τη σκέδαση στις διακυμάνσεις του ταυστή της πολωσιμότητας των μορίων³.

Γενικά οι διαδικασίες σκέδασης μπορούν να χωριστούν σε δυο κατηγορίες όσο αφορά την διεύθυνση του κυματοδιανύσματος: σε ελαστική σκέδαση όταν δεν υπάρχει αλλαγή στο μήκος κύματος του $\lambda = \lambda_0$ ανάμεσα στην σκεδαζόμενη και στην προσπίπτουσα ακτινοβολία και σε ανελαστική όταν $\lambda \neq \lambda_0$. Συγκεκριμένα για το φως η ελαστική σκέδαση ονομάζεται σκέδαση Rayleigh ενώ η ανελαστική διακρίνεται σε σκέδαση Brillouin ($0.1 - 1 \text{ cm}^{-1}$) και Raman ($\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) ανάλογα με την μετατόπιση του μήκους κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε σχέση με την προσπίπτουσα. Τα πειράματα σκέδασης φωτός που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία είναι πειράματα ελαστικής σκέδασης Rayleigh και ανελαστικής σκέδασης Brillouin που παρουσιάζονται στη συνέχεια.

4.1.1 Ελαστική σκέδαση φωτός Rayleigh

Γενικά σε ένα πείραμα σκέδασης Rayleigh, ακτινοβολία από ένα laser πέφτει στο υλικό αφού περάσει από ένα πολωτή για να καθοριστεί η πόλωση της εισερχόμενης δέσμης. Το σκεδαζόμενο φως αφού περάσει από ένα αναλυτή ώστε να οριστεί η πόλωση του, προσπίπτει στον ανιχνευτή, η θέση του οποίου ορίζει την γωνία σκέδασης θ . Η τομή της εισερχόμενης δέσμης καθορίζει τον όγκο

σκέδασης V . Μια τυπική διάταξη των πειραμάτων ελαστικής σκέδασης Rayleigh παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4.1: Τυπική διάταξη για πειράματα ανελαστικής σκέδασης φωτός. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία με πόλωση n_i και κυματοδιάνυσμα k_i σκεδάζεται από το δείγμα προς όλες τις κατευθύνσεις. Μόνο το σκεδαζόμενο φως με n_f και k_f , μετρίεται από τον ανιχνευτή σε γωνία θ .

Γενικά στα πειράματα Rayleigh η μετρούμενη ποσότητα είναι η ολική σκεδαζόμενη ένταση $I(q,t)$ και μπορούμε να τη αξιοποιήσουμε είτε απευθείας, με σκοπό να εξάγουμε πληροφορίες για τις στατικές ιδιότητες του υπό εξέταση συστήματος μας (Στατική σκέδαση φωτός), είτε να τη χρησιμοποιήσουμε με την μορφή της κανονικοποιημένης συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (Δυναμική σκέδαση φωτός - πολύ συχνά αναφέρεται και ως φασματοσκοπία συσχέτισης φωτονίων):

$$g(q,t) = \frac{\langle I_{sc}(q,t)I_{sc}(q,0) \rangle}{\langle I_{sc}(q,0) \rangle^2} \quad (4.2)$$

Η εξ. (4.2) προσδιορίζεται πειραματικά με την χρήση κατάλληλης ηλεκτρονικής κάρτας (συσχετιστής φωτονίων) που τοποθετείται αμέσως μετά τον ανιχνευτή. Χρησιμοποιώντας την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης μπορούμε να

εξετάσουμε τη χαλάρωση των διακυμάνσεων σε μια χωρική συνιστώσα Fourier, μήκους $2\pi/q$. Η σκεδαζόμενη ένταση συνήθως μετράται σε δύο γεωμετρίες, την πολωμένη (VV) όπου η προσπίπτουσα στο δείγμα και η μετρούμενη από τον ανιχνευτή ακτινοβολία είναι πολωμένες κάθετα στο επίπεδο σκέδασης, και την αποπολωμένη γεωμετρία (VH) όπου η προσπίπτουσα δέσμη είναι πολωμένη κάθετα και η σκεδαζόμενη δέσμη οριζόντια (στο επίπεδο σκέδασης). Μέσω της $g(q,t)$ η πολωμένη γεωμετρία δίνει πληροφορίες για τις διακυμάνσεις στη συγκέντρωση ή στην πυκνότητα του υλικού, ενώ η αποπολωμένη γεωμετρία για τις διακυμάνσεις στον προσανατολισμό.

Η συνάρτηση που μας ενδιαφέρει θεωρητικά είναι η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $C(q,t)$ του ηλεκτρικού πεδίου. Πειραματικά αυτή η ποσότητα εξάγεται από την μετρούμενη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $g(q,t)$ μέσω της συνθήκης Siegert:

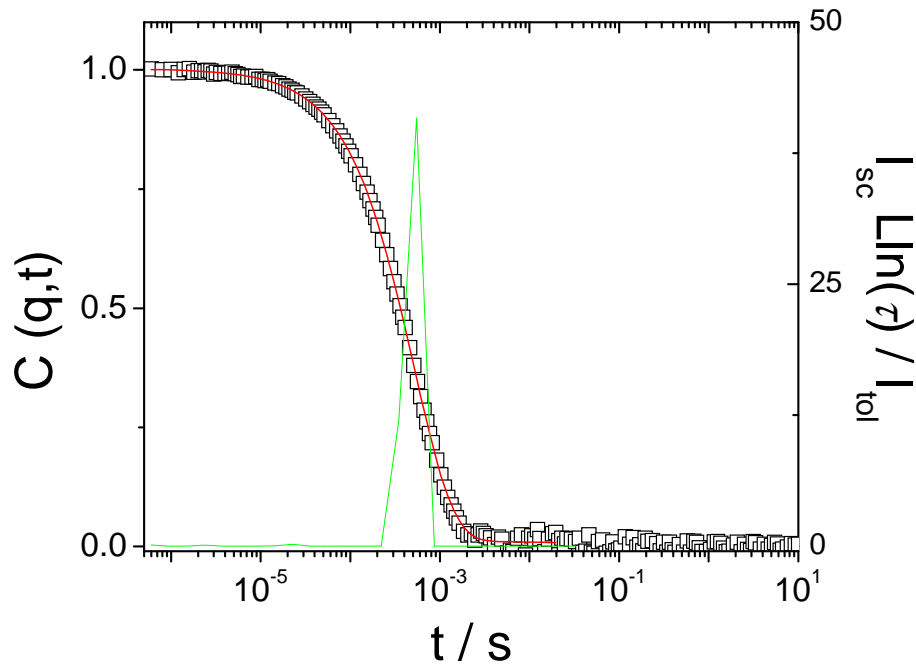
$$g(q,t) = 1 + f^* C(q,t)^2 \quad (4.3)$$

Όπου f^* είναι ένας παράγοντας που εξαρτάται από την πειραματική διάταξη και συνδέεται με τον όγκο σκέδασης. Μια τυπική μέτρηση συνάρτησης αυτοσυσχέτισης $C(q,t)$ του ηλεκτρικού πεδίου φαίνεται στο διάγραμμα 4.2 για πολύ αραιό διάλυμα CCl_4 συγκέντρωσης $c = 0.004\%$ w/w σωματιδίων τύπου πυρήνα(SiO_2)-μανδύα(PS) μοριακού βάρους $M_w = 1.15 \cdot 10^8$ σε καλό διαλύτη CCl_4 . Στην συγκεκριμένη περίπτωση η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $C(q,t)$ μπορεί να περιγραφεί σαν μια απλή εκθετική χαλάρωση όπου προσαρμογή με μια συνάρτηση της μορφής $C(q,t) = a \exp(-t/\tau)$ μας δίνει το χρόνο χαλάρωσης της κίνησης (τ) και την ένταση ($\propto a$). Τις περισσότερες φορές όμως η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης έχει πολύ πιο πολύπλοκο σχήμα, δηλώνοντας έτσι είτε την ευρεία κατανομή του χρόνου χαλάρωσης της κίνησης είτε την ύπαρξη πολλαπλών μηχανισμών χαλάρωσης. Στην πρώτη περίπτωση για την ποσοτικοποίηση του εύρους της κατανομής χρησιμοποιούμε την συνάρτηση KWW: $C(q,t) = a \exp[-(t/\tau)^\beta]$ όπου β είναι ο παράγοντας εκθετικότητας (για $\beta = 1$ αντιστοιχεί σε εκθετική

συνάρτηση) ενώ ο μέσος χρόνος χαλάρωσης δίνεται από τη σχέση:

$$\tau_{aver} = \frac{\tau_{kww}}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \text{ όπου } \Gamma(x) \text{ είναι η συνάρτηση γάμμα.}$$

Στη δεύτερη περίπτωση η ανάλυση της $C(q,t)$ απαιτεί την εκτέλεση ενός αντίστροφου μετασχηματισμού Laplace (ILT).



Διάγραμμα 4.2: Χρονική συνάρτηση αυτο-συσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου $C(q,t)$ σε γωνία σκέδασης $\theta = 90^\circ$ ($q = 0.024 \text{ nm}^{-1}$) για διάλυμα σωματιδίων πυρήνα(SiO_2)-μανδύα(PS) μοριακού βάρους $M_w = 1.15 \cdot 10^8$ συγκέντρωσης $c = 0.004\%$ w/w σε καλό διαλύτη CCl_4 και θερμοκρασία $T = 293\text{K}$. Με κόκκινη γραμμή παρουσιάζεται η προσαρμογή των πειραματικών σημείων με τον μετασχηματισμό Laplace $L(t)$ καθώς και η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης (πράσινη γραμμή) εξαγόμενες από τον αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace $L(t)$ της $C(q,t)$ πολλαπλασιασμένοι με τον λόγο της ολικής σκεδαζόμενης έντασης προς αυτής ενός standard (τολουολίου).

Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση του προγράμματος CONTIN^{4, 5}. Ο αλγόριθμος θεωρεί την $C(q,t)$ σαν μία υπέρθεση εκθετικών της μορφής

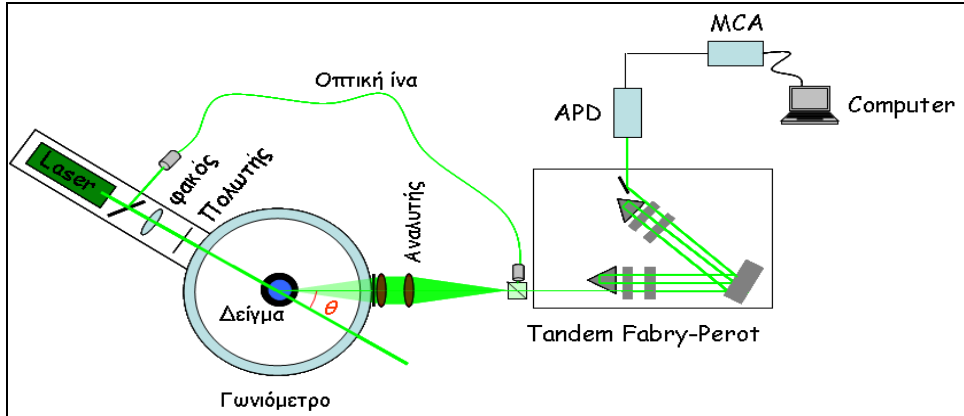
$$C(q, l) = \int_{+\infty}^{-\infty} L(\ln \tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau \quad (4.4)$$

η οποία περιγράφει την κατανομή των χρόνων χαλάρωσης $L(\ln \tau)$ (διάγραμμα 4.2-πράσινη γραμμή). Από την ανάστροφη $L(\ln \tau)$ προσδιορίζεται ο μέσος χαρακτηριστικός χρόνος (τ) χαλάρωσης από τη θέση της κορυφής της κατανομής καθώς και η συνεισφορά της έντασης της διαδικασίας σε σχέση με την συνολική, από το εμβαδόν της κορυφής.

4.1.2 Ανελαστική σκέδαση φωτός Brillouin (Brillouin Light Scattering)

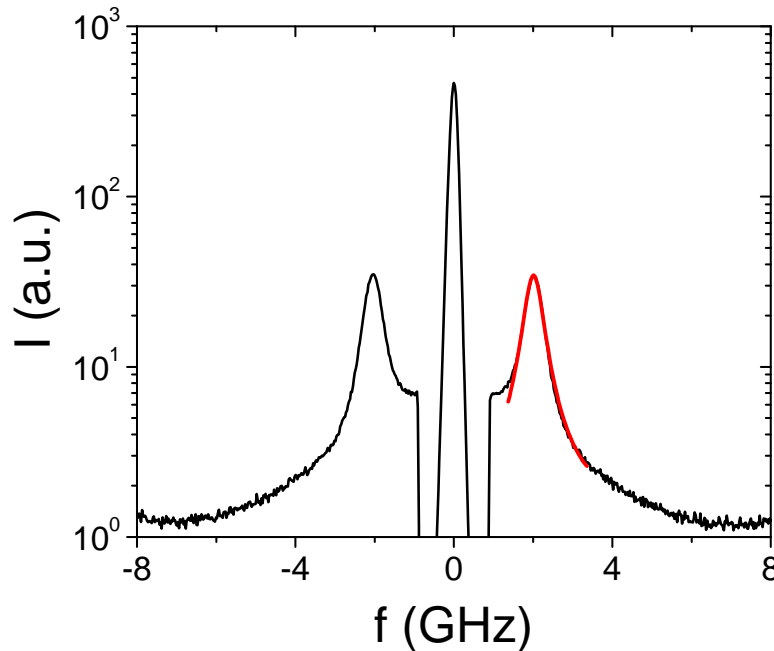
Στα πειράματα σκέδασης Brillouin, σε αντιστοιχία με τα πειράματα σκέδασης Rayleigh, η ακτινοβολία από ένα laser περνά από έναν πολωτή και αφού οριστεί η πόλωση του πέφτει στο υλικό. Το σκεδαζόμενο φως αφού περάσει από ένα αναλυτή (που είναι και αυτός ένας πολωτής) ώστε να επιλεγεί η πόλωση του, φτάνει σε ένα συμβολόμετρο Tandem διευθέτησης, υψηλής διακριτικής ικανότητας. Η θέση του συμβολόμετρου σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία ορίζει την γωνία σκέδασης θ . Για λόγους σταθερότητας του συμβολόμετρου, ένα κλείστρο (shutter) αφήνει να περνάει εναλλάξ η σκεδαζόμενη ακτινοβολία και η ακτινοβολία από το laser. Το σήμα αφού περάσει από το συμβολόμετρο φτάνει στον ανιχνευτή που καταγράφει το φάσμα της σκεδαζόμενης έντασης $I(q, \omega)$.

Η διάταξη που χρησιμοποιήσαμε για τα πειράματα BLS παρουσιάζεται σχηματικά στο παρακάτω σχήμα. Σε αντίθεση με τις κλασσικές πειραματικές διατάξεις BLS χρησιμοποιώντας την διάταξη του σχήματος 4.3 έχουμε την δυνατότητα να μεταβάλλουμε τη γωνία θ με αποτέλεσμα να είναι δυνατός ο προσδιορισμός της $I(q, \omega)$ σε διαφορετικά κυματοδιανύσματα q . Στα πειράματα ανελαστικής σκέδασης Brillouin η μετρούμενη ποσότητα είναι το φάσμα της ολικής σκεδαζόμενης έντασης $I(q, \omega)$. Θεωρητικά η $I(q, \omega)$, για ένα ομογενές σύστημα και σε κλίμακα μικρότερη του $2\pi/q$ εμφανίζει μια doublet σε συχνότητες ω_B (για ένα δεδομένο q) εκατέρωθεν μιας κεντρικής κορυφής



Σχήμα 4.3: Τυπική διάταξη για πειράματα ανελαστικής σκέδασης φωτός Brillouin (BLS)

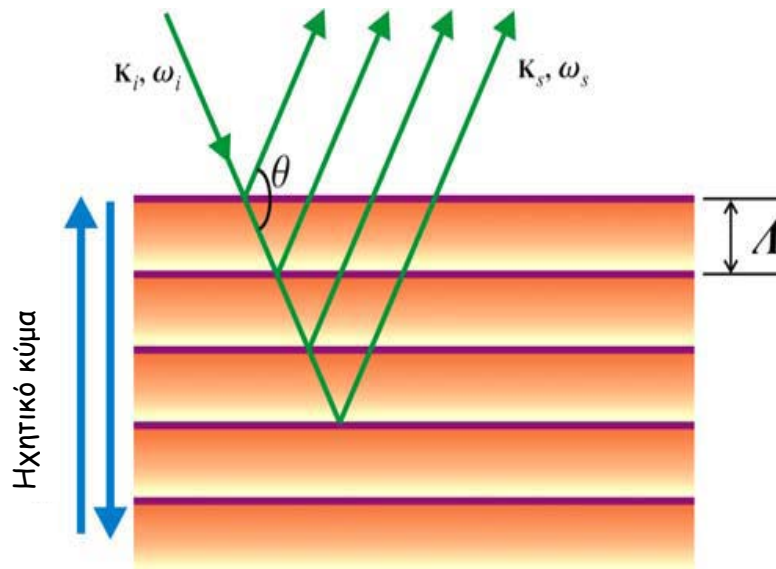
Η κεντρική κορυφή αντιστοιχεί στην ελαστική σκέδαση Rayleigh και εμφανίζεται στη ίδια συχνότητα με του laser, δηλαδή σε μηδενική μετατόπιση. Μια τυπική μέτρηση του φάσματος της $I(q, \omega)$ παρουσιάζεται στο



Διάγραμμα 4.4: Ένταση της ολικής σκεδαζόμενης έντασης $I(q, \omega)$ σαν συνάρτηση με τη συχνότητα σε γωνία σκέδασης $\theta = 30^\circ$ ($q = 0.024 \text{ nm}^{-1}$) για δείγμα Orthoterphenyl σε θερμοκρασία $T = 293 \text{ K}$. Η κόκκινη γραμμή είναι προσαρμογή των πειραματικών σημείων με εξίσωση Lorentzian.

διάγραμμα 4.4 για το δείγμα Όρθο-τερφαινύλιο (ΟΤΡ) απουσία διαλύτη (bulk). Σε αυτό το σημείο θα προσπαθήσουμε να περιγράψουμε σχετικά απλά, τους λόγους που έχουμε την εμφάνιση των δυο κορυφών εκατέρωθεν της κεντρικής Rayleigh στο φάσμα της $I(q,\omega)$ χρησιμοποιώντας κυρίως την κυματική θεωρία.

Στην παράγραφο 4.1 αναφέραμε πως η σκεδαζόμενη ακτινοβολία οφείλεται στις θερμικές διακυμάνσεις οι οποίες δημιουργούν τοπικές ανομοιογένειες και κατά συνέπεια διακυμάνσεις στην πυκνότητα και στη διηλεκτρική σταθερά. Το 1922 ο Leon Brillouin προέβλεψε πως οι διακυμάνσεις της διηλεκτρικής σταθεράς μπορούν να προκύψουν από τις διακυμάνσεις της πίεσης ενός ακουστικού κύματος που διαδίδεται μέσα στο σύστημα. Η παρουσία αυτού του ελαστικού κύματος μπορεί να 'αλλάξει' (modulate) την τοπική διηλεκτρική σταθερά που επίσης μπορεί να θεωρηθεί μια μορφή επιπέδου κύματος με ίδιο μήκος και ίδια κατεύθυνση διάδοσης.



Σχήμα 4.5: Η διαδικασία σκέδασης μπορεί να περιγραφεί ως η ενισχυτική συμβολή μεταξύ πολλαπλά ανακλώμενων δεσμών του φωτός και των ακουστικών κυμάτων⁶.

Πιο συγκεκριμένα προέβλεψε πως για να υπάρξει σκέδαση θα πρέπει να πραγματοποιηθεί ενισχυτική συμβολή μεταξύ πολλαπλά ανακλώμενων δεσμών

(multiply reflected beams) του φωτός και των ακουστικών κυμάτων του δείγματος (σχήμα 4.5): Όταν μια ακτινοβολία laser χτυπήσει ένα ακουστικό κύμα με μήκος κύματος Λ και συχνότητα Ω υπό μια γωνία θ τότε θα έχουμε σκέδαση μόνο όταν ικανοποιείται η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή:

$$2n\Lambda \sin \frac{\theta}{2} = \lambda_i \quad (4.5)$$

Όπου Λ είναι το μήκος κύματος του ακουστικού κύματος, n είναι ο δείκτης διάθλασης, λ_i είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης και θ είναι η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα και την ανακλώμενη δέσμη. Η παραπάνω εξ. (4.5) (Bragg) μπορεί να γραφεί και ως:

$$\frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2} \quad (4.6)$$

Επίσης χρησιμοποιώντας ότι $q = 4\pi n/\lambda \sin(\theta/2)$ η εξ. (4.6) γράφεται:

$$q = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (4.7)$$

Από την παραπάνω σχέση μπορούμε να επισημάνουμε πως το κυματοδιάνυσμα κ ($\kappa = 2\pi/\Lambda$) του κύματος του ήχου είναι ισοδύναμο με το κυματοδιάνυσμα σκέδασης q . Έτσι μεταβάλλοντας τη γωνία σκέδασης (σχήμα 4.5) μπορούμε να προσδιορίσουμε διαφορετικά q που θα αντιστοιχούν σε διαφορετικά ηχητικά κύματα. Επιπλέον η σχέση (4.7) $\kappa = q$ αντικατοπτρίζει την ανταλλαγή ορμής μεταξύ κυμάτων του ήχου και του φωτός κατά την διαδικασία σκέδασης.

Η διάδοση του ηχητικού κύματος πραγματοποιείται με μια συγκεκριμένη ταχύτητα φάσης v , έτσι η συχνότητα f_s του σκεδαζόμενου φωτός που περνούμε από τον ανιχνευτή είναι μετατοπισμένη λόγω του φαινομένου Doppler σε συχνότητες:

$$f_s = f_i \left(1 \pm 2 \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2} \right) \quad (4.8)$$

Όπου f_i είναι η συχνότητα της προσπίπτουσας δέσμης και $c = f_i \lambda_i / n$ είναι η ταχύτητα του φωτός μέσα στο σύστημα. Το θετικό και το αρνητικό πρόσημο αντιπροσωπεύει τις δυο πιθανές κατευθύνσεις διάδοσης του ακουστικού κύματος: μια προς την κατεύθυνση του ανιχνευτή ('+') που οδηγεί σε αύξηση της συχνότητας του σκεδαζόμενου φωτός (anti-stokes) ενώ η άλλη προς την ακριβώς αντίθετη ('-') κατεύθυνση που οδηγεί σε μείωση της συχνότητας (Stokes). Έτσι η εξ. (4.8) μπορεί να γραφεί πιο απλά:

$$fs = fi \pm \frac{v}{2\pi} \frac{4\pi m}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2} \quad (4.9)$$

$$fs = fi \pm \frac{v}{2\pi} q \quad (4.10)$$

Ενώ για την γωνιακή κατανομή της συχνότητας:

$$\omega = \omega_{sc} - \omega_i = \pm vq \quad (4.11)$$

Η σχέση (4.11) ουσιαστικά αντικατοπτρίζει την ανταλλαγή ενέργειας ανάμεσα στα ηχητικά κύματα και στο φως. Επιπλέον μέσω της σχέσης 4.7 δείξαμε πως το q που είναι το κυματοδιάνυσμα του φωτός είναι και το κυματοδιάνυσμα των ηχητικών κυμάτων που διαδίδονται με ταχύτητα v . Αντίστοιχα χρησιμοποιώντας την 4.11 το ω μπορεί να θεωρηθεί ως η γωνιακή κατανομή της συχνότητας των ηχητικών κυμάτων.

Από τα παραπάνω γίνεται ξεκάθαρο πως το φάσμα της σκεδαζόμενης έντασης $I(q, \omega)$ αποτελείται από μια doublet κορυφή και εμφανίζεται σε συχνότητες $\omega = \pm vq$.

Πέρα από τη κυματική εξήγηση που περιγράψαμε, υπάρχει και η κβαντομηχανική προσέγγιση της BLS. Η σκέδαση Brillouin μπορεί να περιγραφεί κβαντομηχανικά, θεωρώντας πως ένα προσπίπτον φωτόνιο με ενέργεια $\hbar\omega_i$ και ορμή $\hbar k_i$ σκεδάζεται ανελαστικά από ένα φωνόνιο ενέργειας $\hbar\omega$ και ορμής $\hbar k$ μέσα στο σκεδαζόμενο μέσο ($\hbar = h/2\pi$ και h η σταθερά του Planck). Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας ένα φωνόνιο είτε δημιουργείται, με το σκεδαζόμενο φωτόνιο να χάνει την αντίστοιχη ενέργεια, είτε καταστρέφεται, με το σκεδαζόμενο φωτόνιο να “κερδίζει” την αντίστοιχη ενέργεια. Σύμφωνα με την

αρχή διατήρησης της ορμής και της ενέργειας κατά τη διαδικασία σκέδασης θα πρέπει να τηρούνται:

$$\text{Διατήρηση της ορμής:} \quad \hbar k_{sc} = \hbar k_i \pm \hbar q \quad (4.12)$$

$$\text{Διατήρηση της ενέργειας:} \quad \hbar \omega_{sc} = \hbar \omega_i \pm \hbar \omega \quad (4.13)$$

Το θετικό πρόσημο αντιστοιχεί στην καταστροφή των φωνονίων (anti-Stokes σκέδαση) ενώ το αρνητικό αντιστοιχεί στην δημιουργία των φωνονίων (Stokes σκέδαση). Από τα παραπάνω μπορούμε να πούμε πως το φωνόνιο μπορεί να θεωρηθεί το ελαστικό ανάλογο του φωτονίου το οποίο είναι μέρος της κβαντισμένης ενέργειας.

Η παραπάνω συζήτησή μας είναι ικανοποιητική για να περιγράψει τα βασικά χαρακτηριστικά της BLS. Παρόλα αυτά οι παράγοντες που επηρεάζουν την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός δεν περιλαμβάνονται. Για να έχουμε πιο ολοκληρωμένη άποψη πρέπει να θυμηθούμε την εξ.(4.1) και να λάβουμε υπόψη ότι στη BLS το $\bar{\rho}(\vec{r})$ αντιπροσωπεύει για το BLS τις διακυμάνσεις της διηλεκτρικής σταθεράς. Τότε η ένταση μπορεί να γραφεί ως $I(q,t) = \langle \delta \varepsilon^*(q,0) \delta \varepsilon(q,t) \rangle$. Τα θερμικά κύματα του ήχου σε ένα μέσο είναι ουσιαστικά οι διακυμάνσεις της πυκνότητας και της πίεσης που προκαλούνται από την τυχαία κίνηση των μορίων στο μέσο. Έτσι τα θερμικά κύματα του ήχου μπορούν να θεωρηθούν ως διακυμάνσεις των τοπικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του μέσου. Η αναλυτική περιγραφή της σκεδαζόμενης έντασης με τις τοπικές θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός ομογενούς μέσου παρουσιάζεται στην αναφορά³.

Επιπλέον το εύρος της Brillouin κορυφής αντανακλά στο χρόνο ζωής των φωνονίων. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που μπορούν να οδηγήσουν στην μείωση του χρόνου ζωής του φωνονίου, όπως ο συντελεστής απόσβεσης του, ήχου, η σκέδαση των φωνονίων, η χαλαρωτική διαδικασία ενός μορίου κτλπ. Το εύρος της Brillouin κορυφής είναι το συνολικό αποτέλεσμα όλων αυτών των παραγόντων. Έτσι η ακριβής περιγραφή του εύρους της κορυφής απαιτεί να γνωρίζουμε όλες τις παραμέτρους, κάτι που όμως είναι δύσκολο πρακτικά. Για

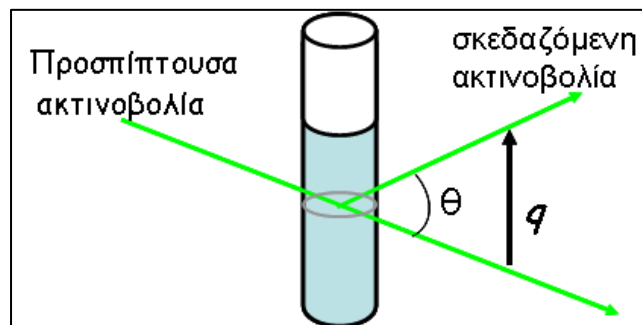
απλά συστήματ όμως, που κυριαρχεί μόνο ένας από αυτούς τους παράγοντες το εύρος της κορυφής μπορεί να περιγράψει θεωρητικά. Για ομογενή νευτωνικά υγρά έχει αποδειχθεί θεωρητικά πως το εύρος της κορυφής είναι ανάλογο του τετραγώνου του κυματοδιανύσματος: $\Gamma_B \propto q^2$. Πρακτικά το φάσμα που προσδιορίζουμε είναι ‘συνέλιξη’ (convolution) του πραγματικού φάσματος και μιας συνάρτησης της πειραματικής συσκευής. Για το προσδιορισμό του Γ_B απαιτείται η αποσυνέλιξη (deconvolution) των δυο, ενώ αντίθετα για τη συχνότητα δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στις τιμές τους όταν προσδιορίζονται από το πειραματικό φάσμα ή μετά την αποσυνέλιξη του.

4.1.3 Γεωμετρίες σκέδασης BLS

Γενικά η γεωμετρία σκέδασης καθορίζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δείγματος που εξετάζουμε. Συνήθως χρησιμοποιούνται δυο είδη δειγμάτων για τη μελέτη: τα κυλινδρικά δείγματα και τα φιλμ. Στη συνέχεια θα περιγράψουμε τις γεωμετρίες σκέδασης για τα παραπάνω δείγματα κάνοντας την παραδοχή πως οι άξονες περιστροφής των κυλινδρικών δειγμάτων και των φιλμ είναι κάθετοι στο επίπεδο σκέδασης.

Γεωμετρία σκέδασης για κυλινδρικά δείγματα.

Αυτή είναι η πιο απλή γεωμετρία σκέδασης που χρησιμοποιείται στα πειράματα BLS. Τα δείγματα είναι κυρίως ρευστά και τοποθετούνται σε κυλινδρικές κυψελίδες π.χ. κυψελίδες NMR ή οπτικές κυψελίδες.



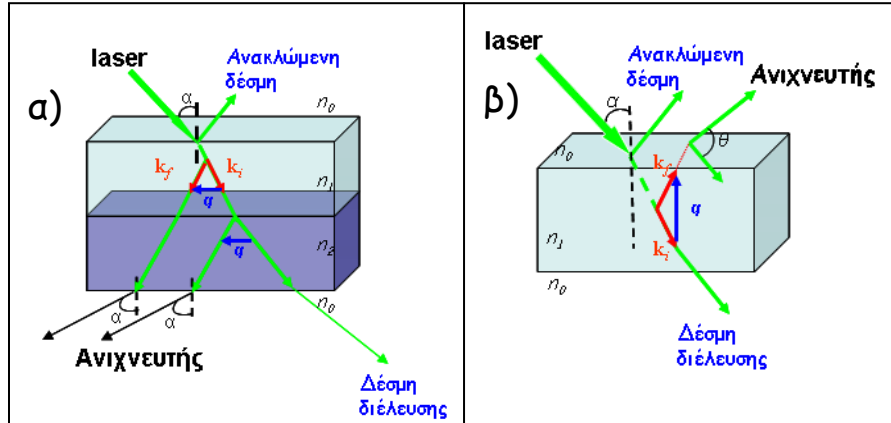
Σχήμα 4.6: BLS γεωμετρία σκέδασης για κυλινδρικά δείγματα.

Το κυματοδιάνυσμα σκέδασης για αυτή τη γεωμετρία είναι $q = 4pn\sin(\theta/2)/\lambda_0$ όπου n ο δείκτης διάθλασης του μέσου σκέδασης και λ_0 είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Γεωμετρία σκέδασης για λεπτά υμένια

Σε αυτή τη γεωμετρία τα δείγματα είναι κυρίως στερεά και μπορούμε να τα μελετήσουμε είτε όταν βρίσκονται σε μορφή υμενίων (free standing films) είτε όταν εναποθέτονται πάνω σε ένα υπόστρωμα που είναι συνήθως ένα οπτικό πλακίδιο γυαλιού (supported films).

Η γεωμετρία σκέδασης για φιλμ διακρίνεται σε δυο κατηγορίες: στη γεωμετρία διέλευσης και στη γεωμετρία ανάκλασης. Για την πρώτη περίπτωση η προσπίπτουσα και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία βρίσκονται σε διαφορετικές πλευρές του υμενίου, ενώ στη γεωμετρία ανάκλασης η προσπίπτουσα και η σκεδαζόμενη δέσμη βρίσκονται στην ίδια πλευρά. Η σχηματική αναπαράσταση των δυο γεωμετριών παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 4.7: Σχηματική αναπαράσταση BLS πειράματος για ένα **α)** στερεό υμένιο πάνω σε ένα υπόστρωμα (supported film) σε γεωμετρία διέλευσης **β)** στερεό υμένιο (free standing film) σε γεωμετρία ανάκλασης

Στην γεωμετρία διέλευσης, το κυματοδιάνυσμα q καθορίζεται από τα κυματοδιανύσματα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μέσα στο υμένιο και είναι

συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης α της γωνίας σκέδασης θ (σχήμα 4.7). Χρησιμοποιώντας μια τροποποιημένη μορφή για το νόμο του Snell, το q και η παράλληλη συνιστώσα του q_{para} ως προς το επίπεδο του φιλμ μπορεί να γραφεί:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \left[\frac{1}{2} \left[\text{Arc sin} \left(\frac{1}{n} \sin(\theta + \alpha) \right) - \text{Arc sin} \left(\frac{1}{n} \sin \alpha \right) \right] \right] \quad (4.14)$$

$$q_{para} = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \cos \left[\frac{1}{2} \left[\text{Arc sin} \left(\frac{1}{n} \sin(\theta + \alpha) \right) + \text{Arc sin} \left(\frac{1}{n} \sin \alpha \right) \right] \right] \quad (4.15)$$

Η θ μπορεί να πάρει τιμές από 0° έως 180° ενώ η α από 90° έως -90° . Να σημειώσουμε πως οι αρνητικές τιμές της α αντιστοιχούν σε δεξιόστροφη περιστροφή της προσπίπτουσας δέσμης γύρω από το επίπεδο σκέδασης όπως φαίνεται στο σχήμα 4.7α. Πειραματικά έχουμε τη δυνατότητα να αλλάζουμε τις γωνίες α και θ . Συγκεκριμένα επιλέγουμε τις μετρήσεις μας σε $\alpha = -\theta/2$ δηλαδή όταν η προσπίπτουσα γωνία είναι ίση με το μισό της γωνίας σκέδασης. Σε αυτή την περίπτωση:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (4.16)$$

το q είναι πλήρως παράλληλο με τη επιφάνεια του φιλμ και μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε αυτή τη γεωμετρία για την μελέτη της διάδοσης των κυμάτων παράλληλα στην επιφάνεια του φιλμ.

Η γεωμετρία ανάκλασης παρουσιάζεται στο σχήμα 4.7β. Ακλουθώντας την ίδια διαδικασία με προηγουμένως για το νόμο του Snell μπορούμε να γράψουμε το q και τη καθετή συνιστώσα του ως εξής:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \left[\frac{1}{2} \left[\text{Arc sin} \left(\frac{1}{n} \sin(\theta + \alpha) \right) - \text{Arc sin} \left(\frac{1}{n} \sin \alpha \right) \right] \right] \quad (4.17)$$

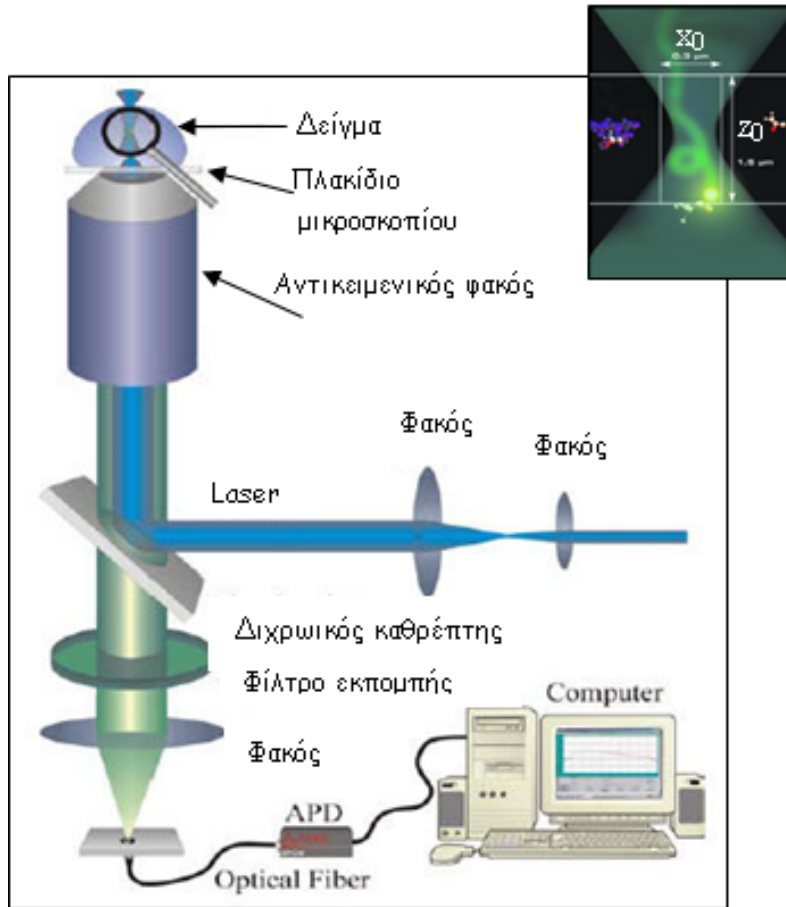
$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \cos \left[\frac{1}{2} \left[\text{Arc sin} \left(\frac{1}{n} \sin(\theta + \alpha) \right) + \text{Arc sin} \left(\frac{1}{n} \sin \alpha \right) \right] \right] \quad (4.18)$$

Αξίζει να σημειώσουμε σε αυτό το σημείο πως η έκφραση του q στην γεωμετρία ανάκλασης είναι η ίδια με του q_{para} στην γεωμετρία διέλευσης. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, πειραματικά, έχουμε την δυνατότητα να μεταβάλουμε τις α και θ . Στη γεωμετρία ανάκλασης τα πειράματα διεξάγονται σε $\alpha = \pi/2 - \theta$. Σε αυτή την περίπτωση το $q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda_0$ και η διεύθυνση του είναι κάθετη στο επίπεδο του υμενίου. Έτσι χρησιμοποιώντας αυτή τη γεωμετρία σκέδασης BLS προσδιορίζουμε την διάδοση των κυμάτων κάθετα στην επιφάνεια του φιλμ.

4.2 Φασματοσκοπία συσχέτισης φθορισμού

Η φασματοσκοπία συσχέτισης φθορισμού (Fluorescence Correlation Spectroscopy) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης για την μελέτη της δυναμικής φθορίζουσών ουσιών. Με τον όρο φθορίζουσες ουσίες ονομάζουμε τις ενώσεις οι οποίες, όταν διεγερθούν από μια φωτεινή δέσμη, εκπέμπουν ακτινοβολία σε διαφορετικό μήκος κύματος από την αρχική δέσμη (διεγείρουσα). Γενικά η τεχνική FCS βασίζεται στην ανίχνευση και ανάλυση του φθορισμού που εκπέμπεται από φθορίζουσες ουσίες όταν διαχέονται μέσα σε ένα πολύ μικρό όγκο V_{obs} (fL) (observation ή illuminated volume). Μια δέσμη laser εστιάζεται (π.χ. μπλε δέσμη στο σχήμα 4.8) στο δείγμα μέσω ενός αντικειμενικού φακού (objective lens) ενός συνεστιακού μικροσκοπίου (confocal microscope), δημιουργώντας έναν ‘φωτισμένο’ όγκο V (illuminated volume). Οι φθορίζουσες ουσίες του δείγματος, όταν βρίσκονται μέσα σε αυτόν τον όγκο διεγείρονται, με αποτέλεσμα να προκαλούν διακυμάνσεις της φθορίζουσας ακτινοβολίας $\delta F(t')$, διαφορετικό μήκος κύματος από αυτό με το οποίο διεγείρονται, (πράσινη δέσμη στο σχήμα 4.8) οι οποίες συλλέγονται μέσω του ίδιου αντικειμενικού φακού και στην συνέχεια κατευθύνονται σε έναν ανιχνευτή. Μια τυπική διάταξη που χρησιμοποιείται στα πειράματα FCS παρουσιάζεται στο σχήμα 4.8. Ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία της φασματοσκοπίας συσχέτισης φθορισμού είναι οι πολύ μικρές συγκεντρώσεις των φθορίζουσών ενώσεων ($c \cong 10^{-8}M$) που απαιτούνται έτσι ώστε να μην έχουμε φωτοκαταστροφή (photobleaching). Ταυτόχρονα αυτό

κάνει την τεχνική, ιδανική για την μελέτη της κίνησης μικρού αριθμού μορίων ακόμη και ενός (single molecule technique)⁷.



Σχήμα 4.8: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιείται στα πειράματα φασματοσκοπίας συσχέτισης φθορισμού (FCS). **Ένθετο:** Σχηματική αναπαράσταση του παρατηρουμένου όγκου V_{obs} με αξονικές (x_0) και -ακτινικές (z_0) διαστάσεις⁸.

Στα πειράματα FCS ουσιαστικά η μετρούμενη ποσότητα είναι η ένταση της φθορίζουσας ακτινοβολίας $\delta F(t')$ η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί απευθείας για καταγραφή της σαν συνάρτηση με το χρόνο είτε να τη χρησιμοποιήσουμε μέσω της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης:

$$G(t) - 1 = \frac{\langle F(t') F(t'+t) \rangle}{\langle F(t') \rangle} \quad (4.19)$$

Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προσδιορίζεται πειραματικά χρησιμοποιώντας ένα συσχετιστή φωτονίων που τοποθετείται αμέσως μετά τον ανιχνευτή. Η εξ. (4.19) χρησιμοποιείται (όπως και στη περίπτωση της φασματοσκοπίας συσχέτισης φωτονίων (PCS)) για να μελετήσουμε την χαλάρωση των διακυμάνσεων μέσα στο παρατηρούμενο όγκο. Το μέγεθος (z_0, x_0) του παρατηρούμενου όγκου (V_{obs}) εξαρτάται από τον αντικειμενικό φακό που χρησιμοποιείται κάθε φορά και οι τυπικές του διαστάσεις (z_0, x_0) είναι της τάξης των ~ 200 nm. Το μέγεθος των ~ 200 nm είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με το μήκος των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης για όλα τα συστήματα που χρησιμοποιήσαμε σε αυτή τη μελέτη. Έτσι χρησιμοποιώντας την τεχνική FCS προσδιορίζουμε την κίνηση των φθορίζουσών σωματιδίων όταν έχουν διανύσει απόσταση πολύ μεγαλύτερη από την ακτίνα τους. Επιπλέον συνδυάζοντας τις τεχνικές FCS και PCS μπορούμε να τις θεωρήσουμε, πλήρως συμπληρωματικές μιας και χρησιμοποιώντας την πρώτη μελετάμε την χαλάρωση των διακυμάνσεων σε μικρού μήκους χωρικές συνιστώσες ($2\pi/q$) ενώ χρησιμοποιώντας την δεύτερη σε πολύ μεγαλύτερες (long time relaxation).

Για την περίπτωση που φθορίζουσες ενώσεις πραγματοποιούν ελεύθερη κίνηση διάχυσης, η εξ. (4.19) μπορεί να γραφεί:

$$G(t) = 1 + \left[1 + \frac{T_r}{1-t_r} e^{-t/\tau_r} \right] \frac{1}{N} \frac{1}{\left[1 + \frac{t}{\tau_D} \right] \sqrt{1 + \frac{t}{S^2 \tau_D}}} \quad (4.20)$$

Προσαρμόζοντας τα πειραματικά αποτελέσματα στη παραπάνω σχέση μπορούμε να προσδιορίσουμε: το N που είναι ο μέσος όρος των φθορίζόντων μορίων μέσα στον παρατηρούμενο όγκο, το τ_D που είναι ο χρόνος διάχυσης των χρωμοφώρων μέσα στον V_{obs} , το T_r που είναι ο λόγος της συνεισφοράς της τριπλής μετάβασης σε σχέση με την απλή και το t_r που είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης της τριπλής μετάβασης. Επίσης το S είναι ο παράγοντας δομής $S = z_0/x_0$ και αντιπροσωπεύει τις αξονικές (x_0) και τις ακτινικές διαστάσεις (z_0) του παρατηρουμένου όγκου (ένθετο σχήματος 4.8). Το x_0 και το z_0 εξαρτώνται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της οπτικής διάταξης και από τον—δείκτη

διάθλασης του δείγματος που χρησιμοποιούμε κάθε φορά, ενώ με κατάλληλη βαθμονόμηση μπορούμε να προσδιορίσουμε τις τιμές τους για κάθε δείγμα που μετράμε. Επιπλέον γνωρίζοντας τις διαστάσεις του $V_{obs}(x_0, z_0)$ και λόγω της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης φθορίζουσών ουσιών που χρησιμοποιούμε στα πειράματα FCS μπορούμε να προσδιορίζουμε το τετράγωνο της μέσης μετατόπισης (mean square displacement) $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ τους μέσω της σχέσης:

$$G(t) = 1 + \frac{1}{N} \left(1 + \frac{2 \langle \Delta r^2(t) \rangle}{3 x_0^2} \right)^{-1} \left(1 + \frac{2 \langle \Delta r^2(t) \rangle}{3 z_0^2} \right)^{-1/2} \quad (4.21)$$

Αναφορές

1. Higgins, J.; Benoit, H. *Polymers and Neutron Sattering*, OXFORD 1994.
2. Grest, G.; Fetters, L.; Huang, J.; Richter, D. *Adv. Chem. Phys.*, 67. 1996.
3. Berne, B.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*, WILEY, NEW YORK 1976 .
4. Provencher, S. *Makromol. Chem.* 1979, 201.
5. Provencher, S. *Comp. Phys. Com.* 1982, 27, (213).
6. Cheng, W. *PhD Thesis*, 2007.
7. Rigler. *Fluorescence Correlation Spectroscopy*, Springer-Verlag, New York, 2001.
8. Maji, S.; Urakawa, O.; Adachi, K. *Polymer*, 2007, 48, 1343-1351.

Κεφάλαιο 5

Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_a σε άμορφα πολυμερή

5.1 Εισαγωγή

Ο σχηματισμός της κατάστασης υάλου στα πολυμερικά όπως και στα μοριακά συστήματα σχετίζεται με τις διακυμάνσεις των δομικών (structural) διαμορφώσεων του συστήματος. Ο χαρακτηριστικός χρόνος τ_a των διακυμάνσεων αυτών, ανιχνεύεται σε χρόνους $\sim 10^{-12}$ s κοντά στο σημείο υαλώδους μετάβασης (T_g) του υλικού ενώ αυξάνεται απότομα καθώς πλησιάζουμε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_g \sim 10^2$ s. Λόγω του μεγάλου εύρους του τ_a (~ 14 τάξεις μεγέθους), χρειάζεται παραπάνω από μια τεχνική για να ακολουθηθεί αυτή η δυναμική. Έτσι για την ανίχνευση του τ_a , χρησιμοποιούμε συνήθως τις τεχνικές της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (Dielectric Spectroscopy), της δυναμικής σκέδασης φωτός (Dynamic Light Scattering) και τη φασματοσκοπία συσχέτισης φωτονίων (Photon Correlation Spectroscopy). Ο χρόνος χαλάρωσης που ανιχνεύεται από τις παραπάνω τεχνικές, επαληθεύεται από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD)¹⁻³ και η εξάρτηση του από την θερμοκρασία μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Vogel-Fulcher-Tammann (VFT):

$$\tau_a = \tau_0 \exp [A/(T-T_0)] \quad (5.1)$$

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_a σε άμορφα πολυμερή

όπου τ_0 ($\sim 10^{-13}$ s) είναι η οριακή τιμή του τ_a στην θεωρητικά υψηλότερη θερμοκρασία, AR είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (όπου R είναι παγκόσμια σταθερά των αερίων $R=0.082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$) και $T_0 \sim (T_g - 50\text{K})$ είναι η ιδανική θερμοκρασία μετάβασης υάλου.

Για την προσέγγιση των πολύ γρήγορων χρόνων χαλάρωσης (10-100ps) χρησιμοποιούμε μια άλλη τεχνική σκέδασης: την ανελαστική φασματοσκοπία σκέδασης Brillouin (Brillouin Light Scattering). Χρησιμοποιώντας αυτή την τεχνική, και καταγράφοντας την κατανομή του διαμήκους μέτρου ελαστικότητας M^* μπορούμε να προσδιορίσουμε πολύ γρήγορους χρόνους χαλάρωσης τ (10-100ps) που σχετίζονται με τη διάχυση της ενέργειας των φωνονίων στο υλικό. Συγκεκριμένα το μέτρο ελαστικότητας ισούται με $M^* = M' + iM''$:

$$M' = M_0 + R^* \omega \int_0^{\infty} \sin[\omega \tau_{BLS} \varphi(\tau_{BLS})] \quad (5.2\alpha)$$

$$M'' = R^* \omega \int_0^{\infty} \cos[\omega \tau_{BLS} \varphi(\tau_{BLS})] \quad (5.2\beta)$$

όπου R^* είναι η 'ισχύς της χαλάρωσης' (relaxation strength). Κατά αυτό το τρόπο μπορεί να προσδιοριστεί τόσο ο χρόνος χαλάρωση (τ_{BLS}) όσο και η κατανομή του $\varphi(\tau_{BLS})$.

Στα πειράματα BLS για ένα δεδομένο κυματοδιάνυσμα $q = (4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$ (n είναι ο δείκτης διάθλασης και λ είναι το μήκος κύματος του laser στο κενό) ανιχνεύουμε την ανελαστική σκέδαση σε συχνότητες $\omega_0 \pm \omega_B$, εκατέρωθεν της ελαστικής κορυφής Rayleigh (Stokes – anti-Stokes) που εμφανίζεται στην ίδια συχνότητα με αυτή του laser, δηλαδή με μηδενική μετατόπιση ω_0 ($f = 0$ GHz). Το BLS φάσμα, μπορεί να περιγραφεί από μια εξίσωση της μορφής (Damped Harmonic Oscillator)

$$I(q, \omega)_{DHO} \propto \frac{2\Gamma_p \omega_p^2}{[\omega_p^2 - \omega^2]^2 + [2\omega \Gamma_p]^2} \quad (5.3)$$

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

και αποτελείται από μια Brillouin doublet φωνονική κορυφή που εμφανίζεται σε συχνότητες $f = \frac{\omega_B}{2\pi} = \frac{c_l q}{2\pi}$, όπου c_l είναι η διαμήκης ταχύτητα του ήχου, ενώ το εύρος της κορυφής $2\Gamma_p(q)$ ορίζεται ως το ολικό εύρος στο μισό του μέγιστου (full width at half maximum - FWHM). Αυτές οι δυο ποσότητες καθορίζουν και τα μέτρα ελαστικότητας του υλικού $M' = \rho c_l^2$ και $M'' = M'(\Gamma_B/\omega_B)$ (όπου ρ είναι η πυκνότητα του μέσου).

Τα τελευταία χρόνια έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες προσεγγίσεις για την ανάλυση του φάσματος με σκοπό τον προσδιορισμό του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης (τ_{BLS}) από τη BLS. Οι πιο διαδομένες από αυτές χρησιμοποιούν είτε το μοντέλο της γενικευμένης υδροδυναμικής θεωρίας (generalized hydrodynamic model)⁴⁻⁷ είτε το μοντέλο της θεωρίας σύζευξης τρόπων (mode coupling theory)^{4, 8, 9}. Δεδομένου όμως των πολλών παραμέτρων (~7) που απαιτούνται για να προσαρμοστεί όλο το BLS φάσμα, πολλές φορές ο χρόνος που προσδιορίζεται δεν είναι απαραίτητα αξιόπιστος, ενώ μερικές φορές φαίνεται να εξαρτάται από το θεωρητικό μοντέλο που εφαρμόζεται κάθε φορά^{8, 10}. Η διαδικασία που χρησιμοποιήσαμε για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, δεν άπτεται σε επιπλέον παραμέτρους πέρα του ω_B και του Γ_B που προσδιορίζονται από το φάσμα και είναι η ίδια με αυτή που ακολουθείται στα πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και ρεολογίας. Αρχικά υπολογίζουμε το $\tan\delta = M''/M' = \Gamma/\omega_B$ το οποίο παρουσιάζει ένα μέγιστο σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία T_{\max} . Στη θερμοκρασία αυτή ο τ_{BLS} , που είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης και το $\omega_B(T_{\max})$, που είναι η συχνότητα σε αυτή τη θερμοκρασία, συνδέονται μέσω της σχέσης $\omega_B(T_{\max})\tau_{BLS} \sim 1$. Στις BLS μελέτες που έχουν γίνει μέχρι στιγμής, χρησιμοποιώντας αυτή την ανάλυση των δεδομένων, τα φάσματα λαμβάνονταν για ένα σταθερό q (μια συχνότητα) ενώ γίνονταν αλλαγές στη θερμοκρασία και μερικές φορές στην πίεση, με αποτέλεσμα την εξαγωγή ενός μόνο σημείου του $\tau(T_{\max})$ στην θερμοκρασία T_{\max} . Αυτό το σημείο $\tau(T_{\max})$ εμφανίζεται να είναι σε χρόνους πολύ πιο γρήγορους (περίπου μια τάξη μεγέθους) από ότι προβλέπει η εξίσωση VFT σε αυτή την θερμοκρασία για όλα τα πολυμερή που έχουν μελετηθεί μέχρι στιγμής^{11, 12}. Μια ικανοποιητική εξήγηση για το φαινόμενο αυτό καθώς και μια άμεση σχέση με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης δεν έχει βρεθεί ακόμα. Βρίσκουμε απαραίτητο να καλύψουμε αυτό το κενό διεξάγοντας μια συστηματική BLS q -dependent μελέτη, για τον ακριβή προσδιορισμό της κατανομής του M^* . Η πρώτη

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

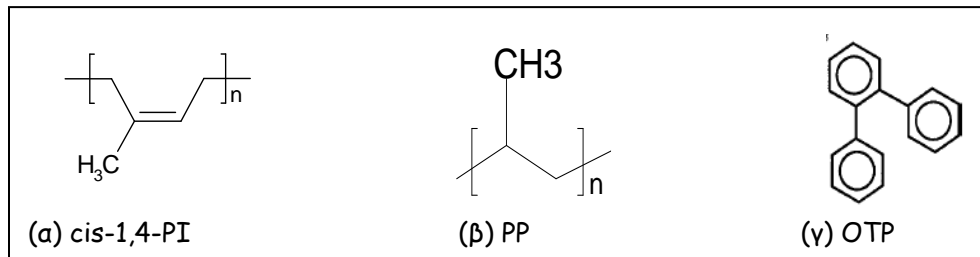
ερώτηση στην οποία θέλουμε να απαντήσουμε είναι: εάν το BLS σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από την T_g (σε GHz συχνότητες) συνδέεται με την τμηματική κίνηση των αλυσίδων. Θεωρήσαμε πως ένας άμεσος τρόπος για να το εξετάσουμε αυτό, είναι να μελετήσουμε δυο άμορφα πολυμερή ίδιας χημικής σύστασης (1,4-πολυισοπρένιο) αλλά με διαφορετικό μοριακό βάρος και κατ' επέκταση διαφορετική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Επιπλέον θέλοντας να ερευνήσουμε το μηχανισμό καθώς και για ποια συστήματα (πολυμερικά ή μοριακά) οι BLS χρόνοι (τ_{BLS}) είναι πιο γρήγοροι από τον τ_α εξετάσαμε ένα από τους πιο καλά μελετημένους μοριακούς υαλοποιητές: το όρθο-τερφαινύλιο (OTP). Τέλος εξετάσαμε την δυναμική συμπεριφορά ενός επιπλέον πολυμερικού συστήματος εκτός του πολυισοπρενίου: το ατακτικό πολυπροπυλένιο (PP). Τα μοριακά χαρακτηριστικά για όλα τα παραπάνω συστήματα παρουσιάζονται στην επόμενη παράγραφο.

5.2 Πειραματικά συστήματα

Επιλέξαμε δυο πρότυπα δείγματα 1,4-πολυισοπρενίου, μοριακού βάρους $M_w = 1800$ g/mol (PI1.5k) και $M_w = 5000$ g/mol (PI5k) που είχαν θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_g = 188$ K και $T_g = 229$ K αντίστοιχα. Η σύνθεση των δυο πολυισοπρενίων έγινε μέσω ανιοντικού πολυμερισμού, από τον Καθ. Ν. Χατζηχρηστίδη στο Πανεπιστημίο Αθηνών. Λεπτομέρειες σχετικά με την σύνθεση και τα μοριακά χαρακτηριστικά των δυο PI παρουσιάζονται στην αναφορά². Επιπλέον χρησιμοποιήσαμε ένα άμορφο ατακτικό πολυπροπυλένιο (Polymer Standards, PSS, Mainz) μοριακού βάρους $M_w = 1800$ g/mol με θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_g = 258$ K προσδιορίστηκε από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (DS) και θερμιδομετρίας διαφορικής σάρωσης (DSC)¹³ Οι μετρήσεις DS και DSC πραγματοποιήθηκαν από τον Δρ. Α. Γίτσα και τον Καθ. Γ. Φλούδα στις εγκαταστάσεις του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για τη παρασκευή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε διάλυση του πολυμερούς σε οργανικό διαλύτη (κυκλοεξάνιο για το PI και τολουόλιο για το PP) που στη συνέχεια φιλτράρεται και καταλήγει μέσα σε οπτική κυψελίδα. Το διάλυμα που πρόεκυψε, τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για 1-2 εβδομάδες μέχρι να εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης. Για να διασφαλίσουμε πως είχαμε πλήρη εξάτμιση του διαλύτη, οι μετρήσεις

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

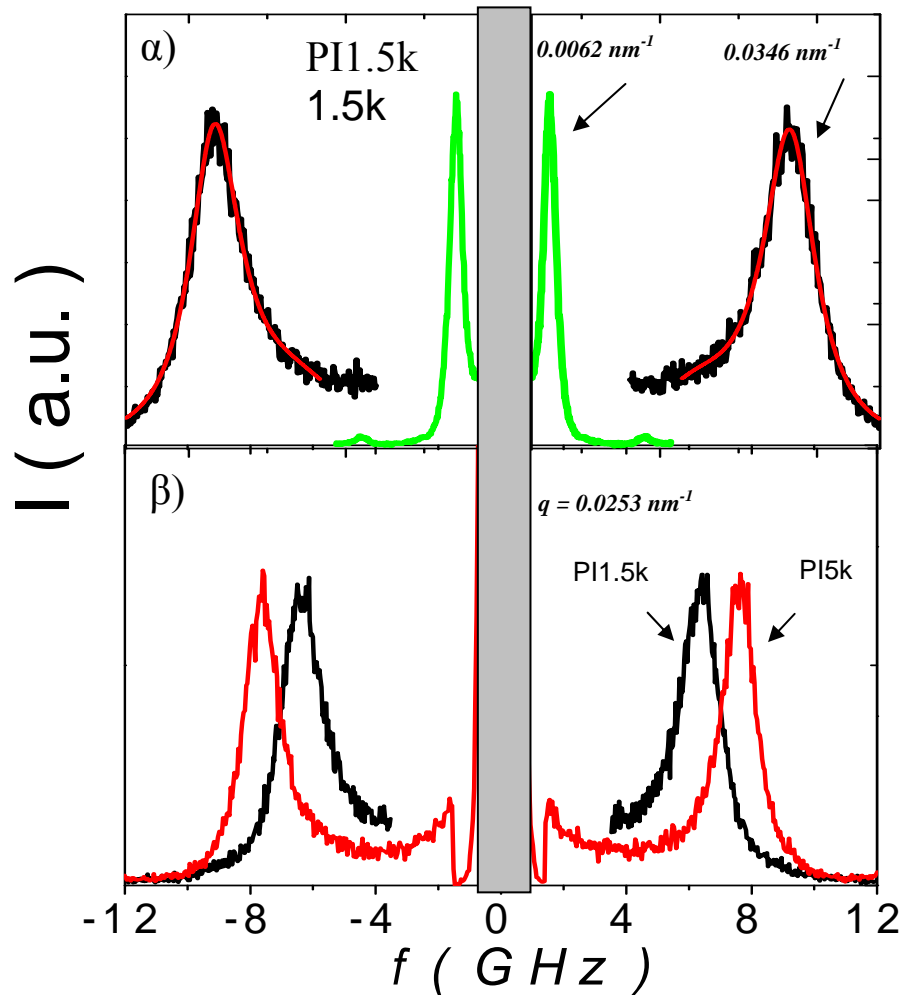
επαναλήφθηκαν 4 μέρες μετά την αρχική τους μέτρηση, αφήνοντας τα δείγματα αυτό το διάστημα υπό κενό. Το δείγμα όρθο-τερφαινύλιο (OTP) που χρησιμοποιήσαμε παρασκευάστηκε από ανακρυστάλλωση του διαλύματος OTP (97.5% καθαρότητα Merck-Schuchardt) με μεθανόλη και εν συνεχεία απόσταξη του προϊόντος μέσα σε οπτική κυψελίδα υπό κενό. Το καθαρό (χωρίς προσμίξεις) δείγμα είχε θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_g = 243\text{K}$. Οι χημικοί τύποι των πολυμερών που χρησιμοποιήσαμε παρουσιάζονται στο σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1 Μοριακές δομές των **α)** cis-1,4 πολυισοπρενίου (PI) **β)** πολυπροπυλενίου (PP) και **γ)** όρθο-τερφαινύλιο (OTP).

5.3 Αποτελέσματα

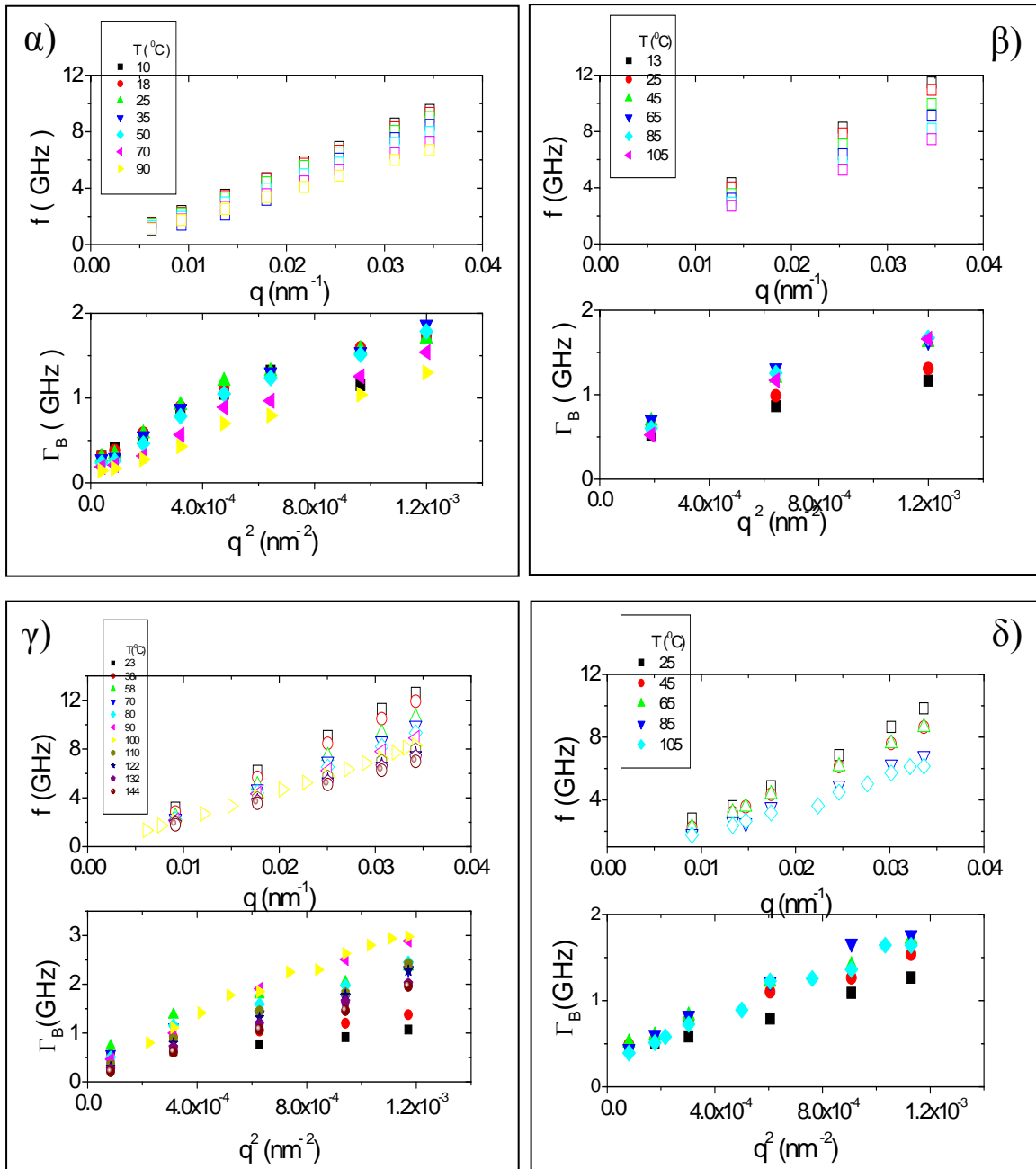
Στο διάγραμμα 5.2α παρουσιάζονται τα φάσματα BLS για το δείγμα PI1.5k σε θερμοκρασία $T = 291\text{K}$ για δυο γωνίες $\theta = 20^\circ$ και $\theta = 150^\circ$ που αντιστοιχούν σε $q = 0.0062\text{ nm}^{-1}$ και $q = 0.0346\text{ nm}^{-1}$ αντίστοιχα. Για να είναι πιο εύκολη η σύγκριση των Brillouin κορυφών έχουμε καλύψει την κεντρική κορυφή Rayleigh. Αρχικά από το διάγραμμα 5.2 μπορούμε να παρατηρήσουμε πως η συχνότητα f ($\omega_B = 2\pi f$) όπως επίσης και το εύρος της φωνονικής κορυφής (Γ_B) παρουσιάζουν εξάρτηση από το κυματοδιάνυσμα. Για την ποσοτικοποίηση αυτής της εξάρτησης, χρησιμοποιήσαμε την εξίσωση DHO (εξ. (5.3)) για να εξαγάγουμε τιμές για τη συχνότητα f_B και για το εύρος Γ_B των Brillouin κορυφών. Τα f_B και Γ_B παρουσιάζονται σε συνάρτηση με το q και το q^2 αντίστοιχα, στο διάγραμμα 5.3.



Διάγραμμα 5.2: α) Φάσματα ανελαστικής σκέδασης Brillouin (BLS) για 1,4-πολυισοπρένιο μοριακού βάρους 1.5kg/mol (PI1.5k) σε δυο κυματοδιανύσματα $q = 0.0062 \text{ nm}^{-1}$ (πράσινη γραμμή) και $q = 0.0346 \text{ nm}^{-1}$ (μαύρη γραμμή) σε θερμοκρασία $T = 291\text{K}$. Η κόκκινη γραμμή του φάσματος σε $q = 0.0346 \text{ nm}^{-1}$ είναι προσαρμογή των πειραματικών σημείων με την εξ. (5.3). β) Φάσματα BLS πολυισοπρενίου μοριακού βάρους 1.5kg/mol (PI1.5k) (μαύρη γραμμή) και 5Kg/mol (PI5k) (κόκκινη γραμμή) για γωνία σκέδασης $\theta = 90^\circ$ που αντιστοιχεί σε $q = 0.0253 \text{ nm}^{-1}$.

Στα μέρη α, β, γ και δ του διαγράμματος παρουσιάζονται τα πειραματικά μας αποτελέσματα για τα δείγματα PI1.5k, PI5k, OTP και PP αντίστοιχα.

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή



Διάγραμμα 5.3: f_B και Γ_B σαν συνάρτηση με το q και το q^2 αντίστοιχα για το: **α)** P11.5k, **β)** PI5k, **γ)** OTP και **δ)** PP

Από το παραπάνω διάγραμμα αρχικά παρατηρούμε πως για τα τέσσερα δείγματα σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήσαμε η θέση των Brillouin κορυφών δεν εξαρτάται γραμμικά από το q . Ο λόγος είναι, ότι η διαμήκης ταχύτητα του ήχου $c_1 = 2\pi f/q$ δεν είναι

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

ανεξάρτητη από το κυματοδιάνυσμα q σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών. Εκτενής συζήτηση σχετικά με την συμπεριφορά της $c_1(q)$ θα γίνει στην παράγραφο 5.4. Για το εύρος των Brillouin κορυφών το θεωρητικό πλαίσιο¹⁴ προβλέπει πως ο χρόνος ζωής των φωνονίων (Γ_B) στο σύστημα εξαρτάται γραμμικά με το τετράγωνο του κυματοδιανύσματος (q^2) μέσω της σχέσης:

$$\Gamma_B = u q^2 \quad (5.4)$$

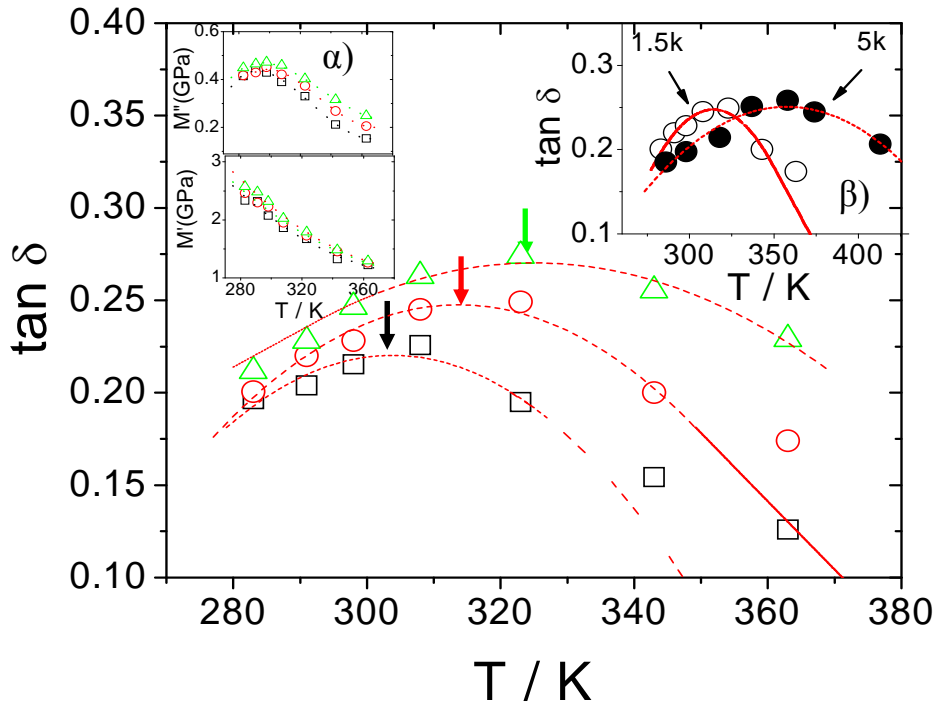
Όπου u είναι ο συντελεστής απόσβεσης του ήχου (attenuation coefficient of sound). Την παραπάνω σχέση, όμως τα πειραματικά μας αποτελέσματα δεν φαίνεται να την επιβεβαιώνουν. Πέρα από τη παραπάνω θεωρητική περιγραφή η συμπεριφορά του $\Gamma_B(q)$ δεν έχει μελετηθεί πειραματικά. Έτσι εικάζοντας για αυτή την ασυμφωνία ανάμεσα στα πειραματικά αποτελέσματα και στη θεωρία θα μπορούσαμε να πούμε πέρα από την κυρία διαδικασία χαλάρωσης, που προβλέπεται πως είναι αποκλειστικά υπεύθυνη για την μείωση του χρόνου ζωής των φωνονίων από την εξ.(5.4) μπορεί να έχουμε συνεισφορά και από άλλους παράγοντες όπως τη παρουσία μιας πιο γρήγορης διαδικασίας χαλάρωσης π.χ. τη τοπική μεταφορική κίνηση των μορίων του συστήματος (internal degrees of freedom)^{15, 16}. Παρόλα αυτά, όπως αναφέραμε και προηγουμένως, για τον προσδιορισμό του χαρακτηριστικού χρόνου BLS χρησιμοποιούμε την ανάλυση των αποτελεσμάτων μας μέσω του $\tan\delta$. Η εξαγωγή του τ_{BLS} δεν επηρεάζεται από την απρόσμενη συμπεριφορά του $\Gamma_B(q^2)$ αφού μας ενδιαφέρει μόνο η θερμοκρασία στην οποία το $\tan\delta$ παρουσιάζει μέγιστο.

5.3.1 Πολυισοπρένιο

Στο διάγραμμα 5.4 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα M' και M'' (εσωτερικό διάγραμμα 5.4) όπως επίσης και τα πειραματικά $\tan\delta = M'/M''$ για το PI1.5k σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τρία διαφορετικά q . Συγκρίνοντας αρχικά την συμπεριφορά του $\tan\delta$ για το PI 1.5k παρατηρούμε τη μετατόπιση της κορυφής του σε υψηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της συχνότητας $\omega_B(\sim q)$. Αυτή η συμπεριφορά είναι κάτι το οποίο περιμέναμε αφού ο χαρακτηριστικός χρόνος $\tau_{BLS} = 1/\omega_B$ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκρίνοντας τώρα το $\tan\delta$ για τα δείγματα PI1.5k και

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

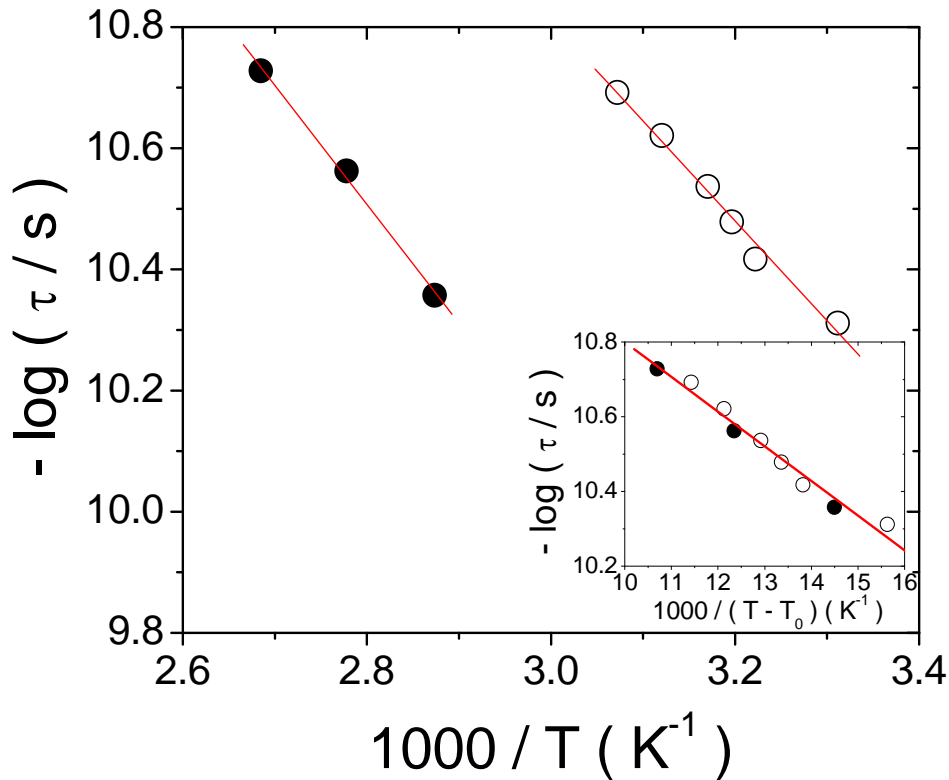
PI5k, σε ένα συγκεκριμένο q , παρατηρούμε πως για την περίπτωση του PI5k το μέγιστο (T_{max}) εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από ότι στο PI1.5k ενώ η διαφορά



Διάγραμμα 5.4: Πειραματικό $\tan\delta$ για πολυισοπρένιο με μοριακό βάρος 1.5kg/mol (PI1.5k) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για $q = 0.017 \text{ nm}^{-1}$ (\square), 0.025 nm^{-1} (\circ) και 0.0346 nm^{-1} (\triangle) που εμφανίζουν μέγιστο σε T_{max} το οποίο υποδεικνύεται από τα βέλη. **Εσωτερικό διάγραμμα α):** Εξάρτηση των M' και M'' με τη θερμοκρασία για το δείγμα πολυισοπρενίου PI1.5k στα ίδια q . **β):** Σύγκριση των $\tan\delta$ του πολυισοπρενίου με μοριακό βάρος 1.5 kg/mol (PI1.5k) (ανοικτά σύμβολα) και 5 kg/mol (PI 5k) (κλειστά σύμβολα) για $q = 0.025 \text{ nm}^{-1}$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

ανάμεσα στις δυο κορυφές είναι σχεδόν ίδια με αυτή που έχουν τα δυο πολυμερή στις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασής τους. Από το T_{max} του $\tan\delta$ προσδιορίσαμε τους χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης μέσω της σχέσης $\omega_B(T_{max})\tau_{BLS} = 1$, για τα δυο δείγματα PI, οι οποίοι παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.5 σε συνάρτηση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας.

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή



Διάγραμμα 5.5: Διάγραμμα των τ_{BLS} του PI1.5k (ανοιχτά σύμβολα) και του PI5k (κλειστά σύμβολα). **Εσωτερικό διάγραμμα:** Οι χαρακτηριστικοί BLS χρόνοι χαλάρωσης του κυρίου διαγράμματος σε ίση απόσταση από την ιδανική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_0 = T_g - 50K$. Οι κόκκινες γραμμές είναι προσαρμογή της εξ. (5.1) στα πειραματικά σημεία.

Από το παραπάνω διάγραμμα μπορούμε να επισημαίνουμε πως οι τ_{BLS} για το PI5k είναι μετατοπισμένοι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες σε σχέση με τους αντίστοιχους χρόνους χαλάρωσης τ_{BLS} του PI1.5k. Η μετατόπιση αυτή οφείλεται στην διαφορετική T_g που έχουν τα δυο πολυμερή κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται όταν οι BLS χρόνοι των δυο δειγμάτων παρουσιαστούν όχι ως συνάρτηση του $1/T$, αλλά ως συνάρτηση του αντιστρόφου της ίσης απόστασης από την ιδανική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $1/(T-T_0)$ (εσωτερικό διάγραμμα 5.5), που έχουμε μια πολύ καλή υπέρθεση των χρόνων.

Επιπλέον χρησιμοποιώντας την εξίσωση VFT και προεπιλέγοντας $T_0 = T_g - 50K$ για την προσαρμογή των πειραματικών σημείων, οι τιμές που παίρνουμε για το τ_0 είναι $\tau_0 =$

5. Σύσχεση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

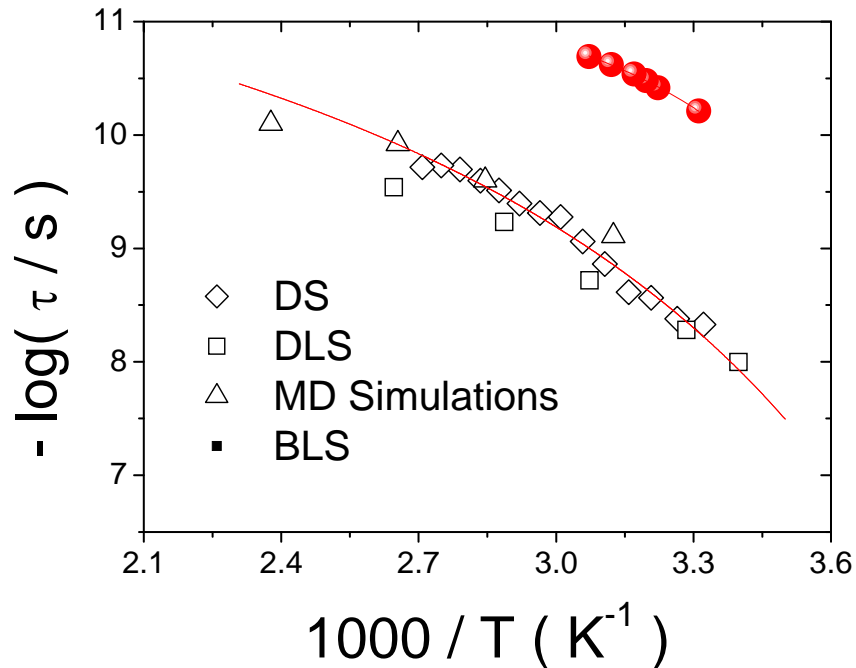
1.210^{-13} s ενώ για το $A = 1912\text{K}$ που αντιστοιχεί σε ενέργεια ενεργοποίησης $E_a = 15.8\text{kJ}$. Αυτή η τιμή της E_a για τους χρόνους BLS είναι παρόμοια με την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης των τ_α ($T_0 = T_g - 50\text{K}$, $\tau_0 = 5.210^{-13}\text{s}$ και $A = 1609\text{K}$ που οδηγεί σε $E_a = 13.6\text{kJ}$). Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεραίνουμε ότι οι BLS χρόνοι σχετίζονται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και εξαρτώνται από αυτήν. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται πως τα διαμήκη φωνόνια (ή αντίστοιχα το μέτρο συμπίεστικότητας (compressional modulus)) εξαρτώνται από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και ακολουθούν μια Arrhenius συμπεριφορά αντίστοιχη με αυτήν των τ_α .

Για το δείγμα PI1.5k η δυναμική του τ_α σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (διαγραμμα 5.6) έχει μελετηθεί εκτενώς χρησιμοποιώντας τις τεχνικές: DS, DLS όπως και προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD)². Με τις μεθόδους αυτές, ουσιαστικά, υπολογίζονται οι διακυμάνσεις των δομικών διαμορφώσεων (πειραματικά αυτό μετράται μέσω των διακυμάνσεων της πυκνότητας) του συστήματος που αντιστοιχούν στην τμηματική κίνηση των αλυσίδων (segmental dynamics). Επιπλέον οι τιμές του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσής τους, τ_α , που προσδιορίζονται, σε κάθε θερμοκρασία αποκλίνουν από την εκθετική συμπεριφορά με αποτέλεσμα να χρειαζόμαστε μια σχέση KWW της μορφής: $\exp(-t/\tau)^\beta$ όπου $\beta \cong 0.4$ για να περιγράψουμε την δυναμική τους. Πέρα από τις παραπάνω μετρήσεις, η μη-εκθετική συμπεριφορά των τ_α για το PI επιβεβαιώνεται ακόμα από την απόκλιση των πειραματικών μας $\tan\delta$ από την συνάρτηση Debye (θα συζητηθεί εκτενώς στη παράγραφο 5.4).

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η σύγκριση των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης τ_α με τους BLS για το δείγμα PI1.5k. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων γίνεται με τις τιμές του τ_α της βιβλιογραφίας για το ίδιο δείγμα PI1.5k. Αξίζει να επισημάνουμε πως για την εξαγωγή των τ_{BLS} χρησιμοποιώντας την ανάλυση μέσω του $\tan\delta$ δεν χρειάστηκε να γίνει καμία θεώρηση σχετικά με την κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης ($\varphi(\tau_\alpha)$). Στο διάγραμμα 5.6 παρατηρούμε πως για το ίδιο εύρος θερμοκρασιών, οι BLS χρόνοι εμφανίζονται να είναι πολύ πιο γρήγοροι (περίπου μια τάξη μεγέθους) από τον χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης τ_α της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας. Όπως αναφέραμε προηγουμένως ο τ_α για το PI

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

αποκλίνει από την εκθετική συμπεριφορά ($\beta \cong 0.4$). Μια πιθανή εξήγηση για την μεγάλη διαφορά



Διάγραμμα 5.6: Διάγραμμα ενεργοποίησης των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης τ_α του P11.5k όπως ανιχνεύονται από τις πειραματικές τεχνικές της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (\diamond) και δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) (\square). Θεωρητικές προβλέψεις από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD) για τον προσδιορισμό του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης της δίδερης γωνίας (\triangle). Χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης (τ_{BLS}) όπως ανιχνεύονται από την ανελαστική σκέδαση Brillouin (\bullet)

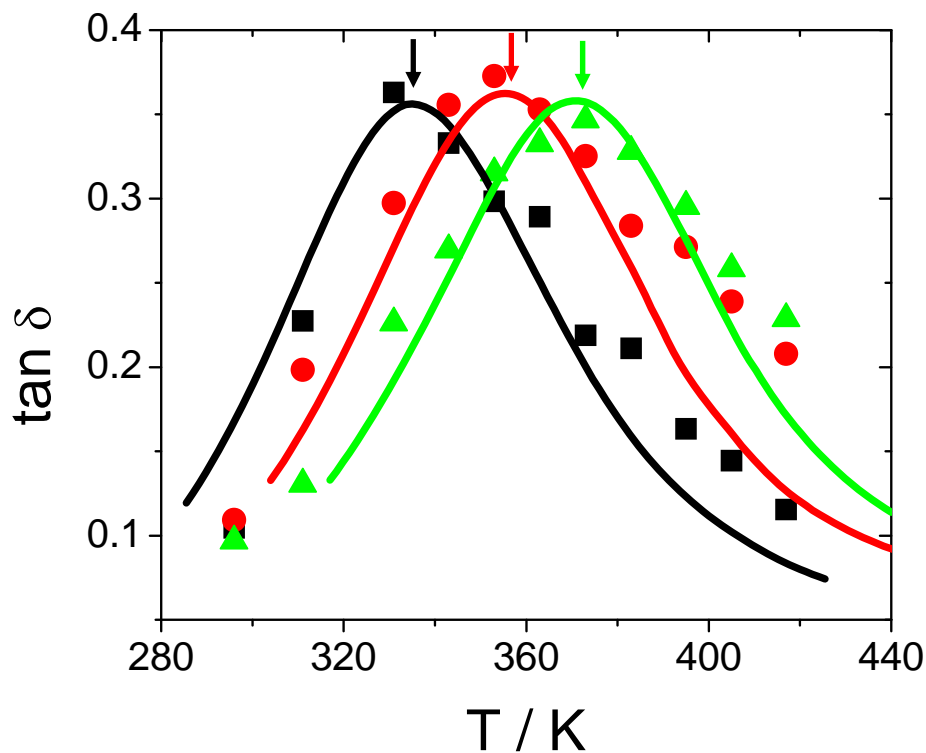
ανάμεσα στους τ_α και στους BLS χρόνους, είναι ότι η διάχυση των φωνονίων μέσα στο πολυμερές είναι ευαίσθητη στην κατανομή των χρόνων χαλάρωσης.

Θέλοντας να εξετάσουμε εάν ο παραπάνω ισχυρισμός μας είναι σωστός, μελετήσαμε, ένα μοριακό υαλοποιητή (glass former): το όρθο-τερφαινύλιο. Σε αντίθεση με τα πολυμερή ορισμένα μοριακά συστήματα, εμφανίζουν στενή (σχεδόν δέλτα)

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_a σε άμορφα πολυμερή κατανομή των τ_a σε θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες (T_g+100K) από το T_g και υπακούουν στην εκθετική συμπεριφορά.

5.3.2 Όρθο-τερφαινύλιο

Ακολουθώντας την ίδια ανάλυση των αποτελεσμάτων όπως και στο PI στο διάγραμμα 5.7 παρουσιάζονται τα πειραματικά $\tan\delta$ για το όρθο-τερφαινύλιο (OTP) σαν συνάρτηση με την θερμοκρασία για τρία διαφορετικά κυματοδιανύσματα q .

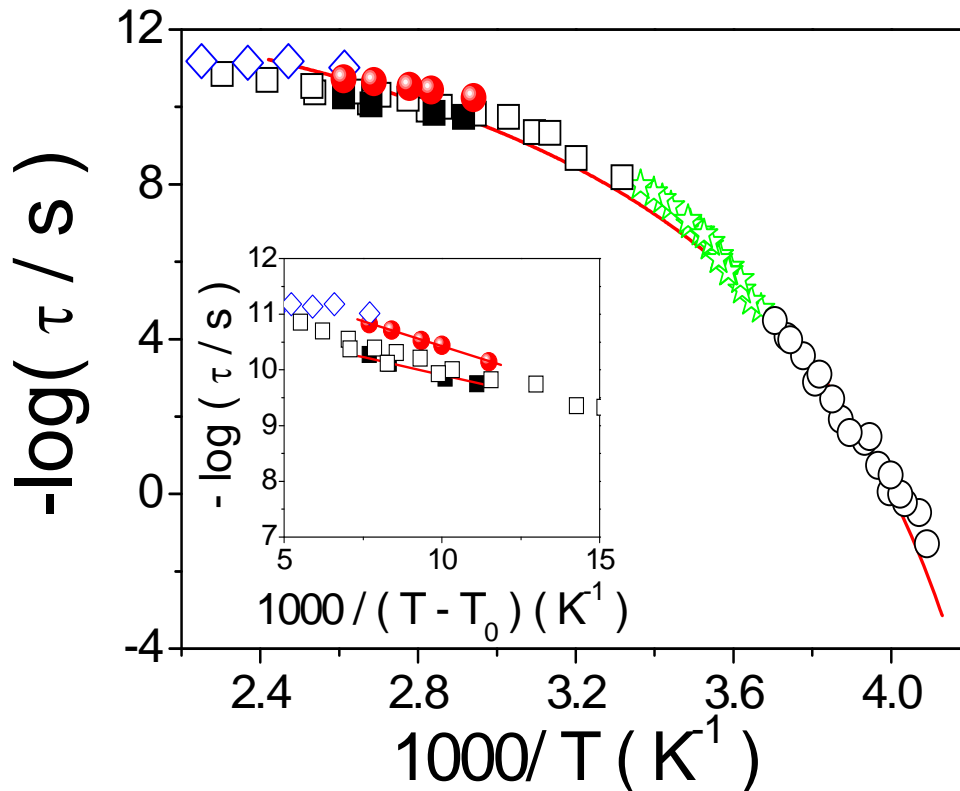


Διάγραμμα 5.7: Πειραματικό $\tan\delta$ για το OTP σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τρία q (0.0097 nm^{-1} (■), 0.01878 nm^{-1} (●) και 0.03628 nm^{-1} (▲). Τα βέλη υποδεικνύουν την θερμοκρασία που το $\tan\delta$ εμφανίζει μέγιστο T_{max} ενώ οι γραμμές είναι οι προβλέψεις της εξίσωσης Debye (εξ. 5.6)

Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης τ_{BLS} (κλειστοί κύκλοι) που προσδιορίσαμε από τις παραπάνω μετρήσεις παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.8 μαζί με τις τιμές του τ_a από τις DLS (κλειστά τετράγωνα) μετρήσεις μας στο ίδιο δείγμα. Στο διάγραμμα 5.8 ακόμα

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων μας με αυτά της βιβλιογραφίας. Να σημειώσουμε εδώ πως τεχνικές DLS και PCS ανιχνεύουν τις διακυμάνσεις της πυκνότητας του OTP που όμως τώρα αντιστοιχούν στον προσανατολισμό των φαινυλικών δακτυλίων (orientational dynamics), σε αντίθεση με την περίπτωση των πολυμερικών υαλοποιητών που αντιστοιχούσε στην τμηματική κίνηση της αλυσίδας (segmental dynamics).



Διάγραμμα 5.8: Διάγραμμα ενεργοποίησης των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης, τ_α που σχετίζονται με την μετάβαση στην κατάσταση υάλου του OTP όπως ανιχνεύονται από τις διάφορες πειραματικές τεχνικές στην βιβλιογραφία: φασματοσκοπία συσχέτισης φωτονίων (PCS)¹⁷⁻¹⁹ (○), δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) (□)^{18, 20}, ακουστικές μετρήσεις (Optical heterodyne detected transient grating) (☆)²¹ και ανελαστική σκέδαση Brillouin (BLS) (◇)⁶. Οι δικές μας μετρήσεις: BLS (●) και (DLS) (■). Η κόκκινη γραμμή είναι η προσαρμογή των πειραματικών σημείων χρησιμοποιώντας την εξ. (5.1). **Εσωτερικό διάγραμμα:** Σύγκριση των χρόνων χαλάρωσης του κυρίου διαγράμματος για τις μετρήσεις BLS και DLS.

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

Αρχικά μπορούμε να δούμε πως υπάρχει μια πολύ καλή συμφωνία ανάμεσα στις μετρήσεις μας και στα αποτελέσματα τις βιβλιογραφίας για τις DLS μετρήσεις και για τις BLS μετρήσεις. Τα BLS αποτελέσματα της βιβλιογραφίας προέκυψαν χρησιμοποιώντας το μοντέλο της γενικευμένης υδροδυναμικής θεωρίας (generalized hydrodynamic model)⁶. Επιπλέον παρατηρούμε ότι οι BLS χρόνοι είναι πιο γρήγοροι από τους τ_α στις ίδιες θερμοκρασίες ενώ η διαφορά ανάμεσα τους είναι πολύ μικρότερη (περίπου 3 φορές) από ότι στην περίπτωση του PI.

Η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης για το OTP είναι στενή ($\beta = 1$) και υπακούει στην εκθετική συμπεριφορά σε αντίθεση με το πολυισοπρένιο, και γενικά με τους πολυμερικούς υαλοποιητές, όπου η κατανομή είναι πολύ πιο ευρεία ($\beta = 0.4$). Έτσι η εξήγηση του φαινομένου που είχαμε δώσει προηγουμένως, ότι η διαφορά ανάμεσα τ_{BLS} και στους τ_α επηρεάζεται από την απόκλιση στην εκθετική συμπεριφορά των τ_α , φαίνεται πως επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις του OTP.

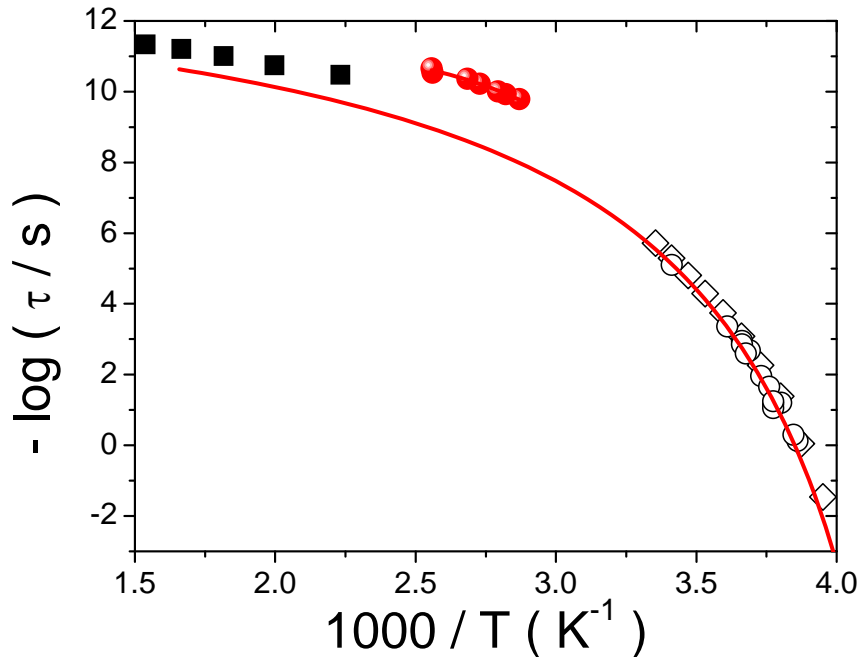
5.3.3 Πολυπροπυλένιο

Θέλοντας να εξετάσουμε εάν η μεγάλη διαφορά, ανάμεσα στους χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης τ_{BLS} και τ_α , που εμφανίζεται στο PI, είναι παρόμοια και για άλλα πολυμερικά συστήματα, επιλέξαμε να μελετήσουμε ένα άμορφο ατακτικό πολυπροπυλένιο (PP). Ο κύριος λόγος που επιλέξαμε το PP είναι η απλή μορφή του μονομερούς του, καθώς επίσης και ότι είναι δύσκολο να μετρηθεί ο τ_α σε υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της ασθενούς διπολικής ροπής που κάνει τις μετρήσεις DLS και DS αδύνατες σε αυτές τις θερμοκρασίες. Αντίθετα οι μετρήσεις BLS είναι εφικτές αφού η παρουσία θερμικών κυμάτων είναι ανεπηρέαστη από την διπολική ροπή.

Στο διάγραμμα 5.9 συγκρίνουμε τους BLS χρόνους για το PP (χρησιμοποιώντας την ίδια επεξεργασία των αποτελεσμάτων όπως και προηγουμένως) με τους χρόνους τ_α από τις PCS και DS μετρήσεις μας για το ίδιο δείγμα. Οι μετρήσεις DS πραγματοποιήθηκαν από τον Δρ. Α. Γίτσα και τον Καθ. Γ. Φλούδα στις εγκαταστάσεις του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Επιπλέον παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής λαμβάνοντας υπόψη τα μοριακά χαρακτηριστικά

5. Σύσχετιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

του υπό εξέταση πολυπροπυλενίου²². Οι προσομοιώσεις MD πραγματοποιήθηκαν από τη Δρ. Γ.Ε. Λογοθέτη και τον Καθ. Δ.Ν. Θεοδώρου στο εθνικό Μετσόβιο πολυτεχνείο.



Διάγραμμα 5.9: Διάγραμμα ενεργοποίησης των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης, τ_α που σχετίζονται με την μετάβαση στην κατάσταση υάλου του PP όπως ανιχνεύονται από τις διάφορες πειραματικές τεχνικές: Διηλεκτρική φασματοσκοπία (DS)¹³ (\diamond), φασματοσκοπία συσχέτισης φωτονίων (PCS) (\square), και ανελαστική σκέδαση Brillouin (\bullet). Η κόκκινη γραμμή είναι η προσαρμογή των πειραματικών σημείων χρησιμοποιώντας την εξ. (5.1). Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής χρησιμοποιώντας τα μοριακά χαρακτηριστικά του δείγματος (\blacksquare)²²

Παρατηρούμε για το PP, πως για στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών (προέκταση των πειραματικών σημείων), οι BLS χρόνοι εμφανίζονται να είναι πολύ πιο γρήγοροι (παραπάνω μια τάξη μεγέθους) από τον χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης τ_α . Επιπλέον η εξάρτηση του $\tau_{BLS}(T)$ από την θερμοκρασία μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση VFT χρησιμοποιώντας $T_0 = T_g - 35K$, $\tau_0 = 1.110^{-13}s$ και $A = 1021K$ που αντιστοιχεί σε ενέργεια ενεργοποίησης $E_a = 8.5kJ$. Συγκρίνοντας αυτές τις

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

τιμές, με τις αντίστοιχες που παίρνουμε προσαρμόζοντας την VFT για τους τ_α $T_0 = T_g - 35\text{K}$, $\tau_0 = 5.110^{-13}\text{s}$ και $A = 989\text{K}$ ($E_a = 8.5\text{kJ}$) παρατηρούμε πως και σε αυτή την περίπτωση οι BLS χρόνοι έχουν παρόμοια ενέργεια ενεργοποίησης με τους τ_α .

5.3.4 Κατανομή των χαρακτηριστικών BLS χρόνων χαλάρωσης

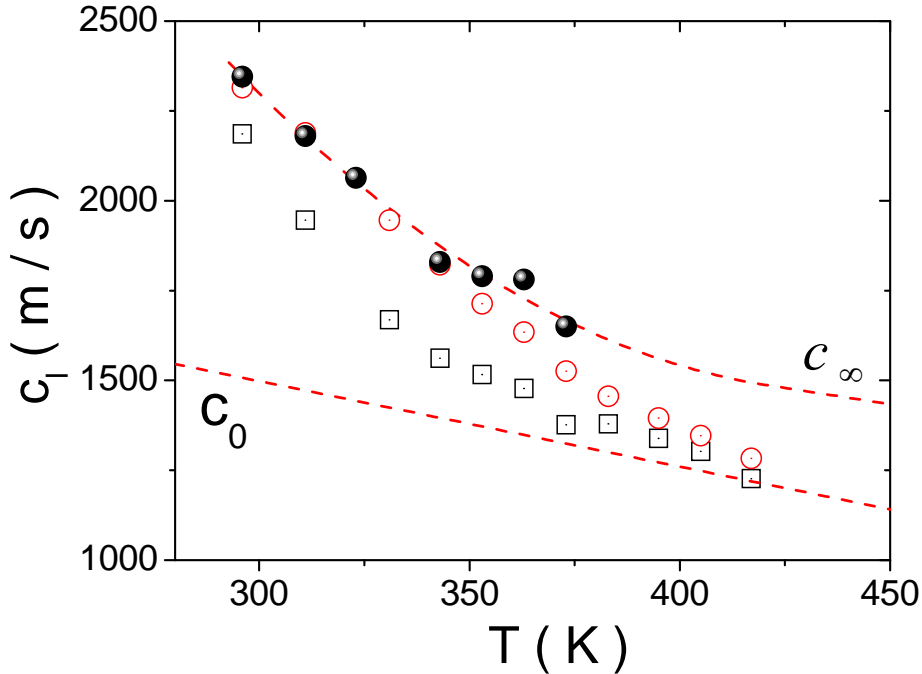
Συνοψίζοντας τα παραπάνω αποτελέσματα, είδαμε ότι για τα πολυμερικά συστήματα που μελετήσαμε, ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης του τμήματος της αλυσίδας τ_α για μια θερμοκρασία αποκλίνει από την εκθετική συμπεριφορά και περιγράφεται από μια συνάρτηση της μορφής $\exp(-t/\tau)^\beta$ όπου $\beta \cong 0.4$. Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης που ανιχνεύονται από τη BLS εμφανίζονται να είναι πολύ πιο γρήγοροι (περίπου μια τάξη μεγέθους) από τους τ_α στις ίδιες θερμοκρασίες ενώ η ενέργεια ενεργοποίησής τους είναι παρόμοια με αυτή των τ_α . Από τα παραπάνω προκύπτει το ερώτημα για το ποια είναι η μορφή της κατανομής των BLS χρόνων που προσδιορίσαμε.

Για την περίπτωση του OTP η συνάρτηση Debye:

$$\tan \delta = \frac{(R^* - 1)\omega\tau}{1 + R^*(\omega\tau)^2} \quad (5.5)$$

όπου $R^* = M'_\infty/M'_0$ 'ισχύς χαλάρωσης' με M'_∞ , M'_0 είναι οι οριακές τιμές του M' στην υψηλότερη και χαμηλότερη συχνότητα, μπορεί να περιγράψει πολύ καλά τα πειραματικά αποτελέσματα για το $\tan\delta$ (διάγραμμα 5.10). Η συνάρτηση Debye προβλέπει μια στενή κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης αντίστοιχη με την εκθετική. Να σημειώσουμε εδώ πως για την κατασκευή της καμπύλης Debye δεν χρειάστηκαν ελεύθερες παράμετροι αφού χρησιμοποιήσαμε τον χρόνο τ_{BLS} μέσω της T_{max} στην κορυφή του $\tan\delta$ (διάγραμμα 5.7) ενώ το η 'ισχύς της χαλάρωσης' R^* προσδιορίστηκε από την κατανομή της ταχύτητας του ήχου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία που παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα 5.10 για δυο χαρακτηριστικά κυματοδιανύσματα q .

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

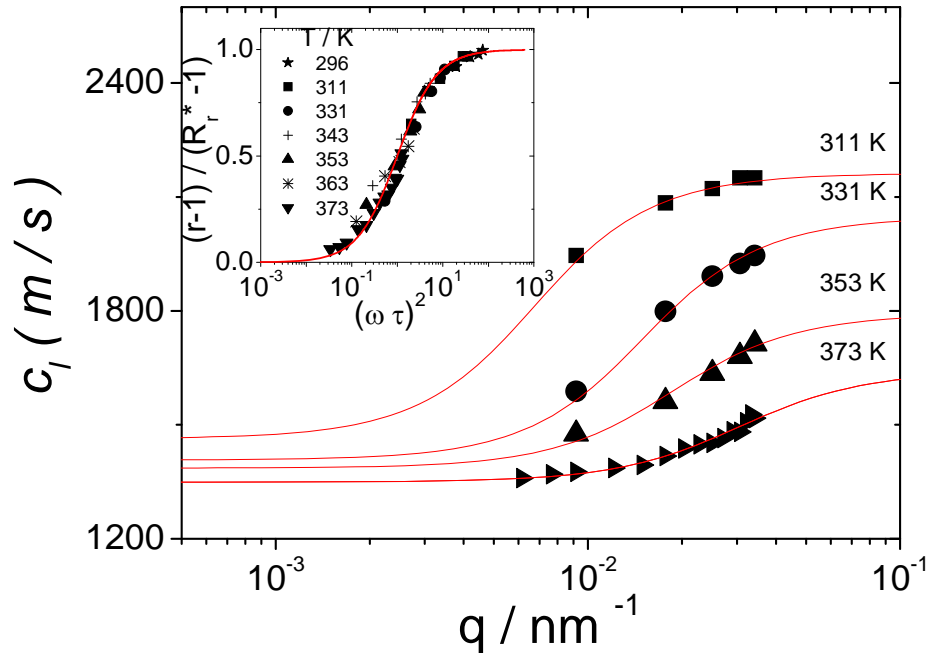


Διάγραμμα 5.10: Ταχύτητα του ήχου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για το OTP σε δυο κυματοδιανύσματα q (0.0097 nm^{-1} (\square) και 0.0362 nm^{-1} (\circ)). Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τιμή του c_0 στην οριακά χαμηλότερη συχνότητα ενώ οι κλειστοί κύκλοι (\bullet) αντιστοιχούν στις τιμές του c_∞ στην οριακά υψηλότερη συχνότητα. Η κατανομή της $c_l(q)$ χάνεται σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες καθώς το σύστημα προσεγγίζει την υγρή ($c_l \rightarrow c_0$) και την υαλώδη ($c_l \rightarrow c_\infty$) κατάσταση αντίστοιχα.

Για το προσδιορισμό του R^* ($= c_\infty^2/c_0^2$) θεωρήσαμε ότι $c_0 = a-bT^{21}$ και με προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων μας στην $c_l(q)$ για διαφορετικές θερμοκρασίες με την εξίσωση Debye:

$$(r-1) = (R^*-1) (\omega\tau)^2 / [1 + (\omega\tau)^2] \quad (5.6)$$

όπου $r \equiv [c_l(q, T)/c_0(T)]^2$, βρέθηκε πως το R^* ($= c_\infty^2/c_0^2$) εξαρτάται από την θερμοκρασία και παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα 5.11.



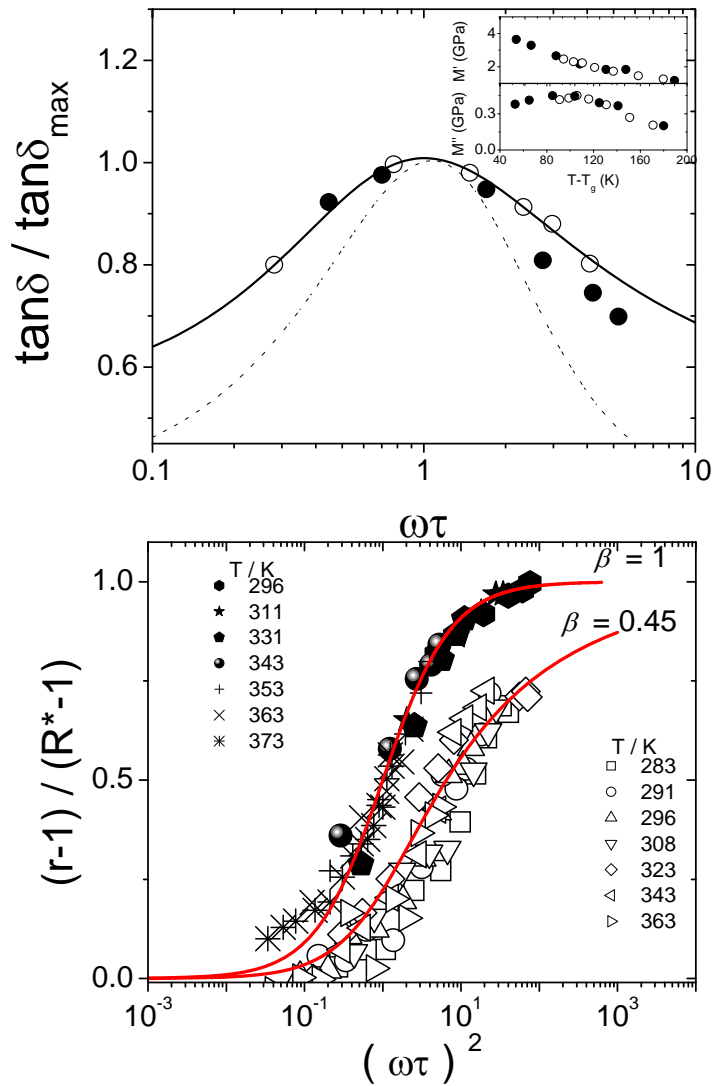
Διάγραμμα 5.11: Κατανομή της ταχύτητας του ήχου για το OTP σε διαφορετικές θερμοκρασίες (311K (■), 331K (●), 353K (▲) and 373K (►)) σε συνάρτηση με το κυματοδιάνυσμα q . Οι γραμμές είναι προσαρμογή των πειραματικών σημείων στην εξίσωση 5.6. Στο **εσωτερικό διάγραμμα** παρουσιάζεται η κανονικοποιημένη κατανομή σύμφωνα με την εξ. (5.6) σε συνάρτηση με το αδιάστατο μέγεθος $\omega\tau$.

Από το παραπάνω διάγραμμα μπορούμε να διακρίνουμε πως η προσαρμογή είναι πολύ καλή και ο τ_{BLS} μπορεί να περιγράψει επαρκώς την συμπεριφορά της $c_l(q)$ για το OTP. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης που χρησιμοποιήσαμε είναι ο ίδιος με αυτόν που προσδιορίσαμε μέσω της T_{max} στην κορυφή του $\tan\delta$. Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεραίνουμε πως ένας χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης τ_{BLS} μπορεί να περιγράψει τις δυο ποσότητες: $\tan\delta$ και $c_l(q)$ χρησιμοποιώντας την εξίσωση Debye, υποδεικνύοντας μια στενή κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης αντίστοιχη με την κατανομή των τ_a όπως ανιχνεύεται από τις τεχνικές DLS και PCS για το OTP.

Για την περίπτωση όμως των πολυμερικών συστημάτων η κατάσταση αλλάζει. Στα διαγράμματα 4.11α και 4.11β παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες κατανομές της

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

ταχύτητας του ήχου (c_l) όπως και της απορρόφησης στις υπερηχητικές (hypersonic) συχνότητες) σα συνάρτηση με το αδιάστατο μέγεθος $\omega\tau$ σε διαφορετικές θερμοκρασίες



Διάγραμμα 5.12: α) Κανονικοποιημένη κατανομή για το OTP (κλειστά σύμβολα) και για το PI1.5k (ανοικτά σύμβολα) σα συνάρτηση με το αδιάστατο μέγεθος $(\omega\tau_{\text{BLS}})^2$. Οι κόκκινες γραμμές είναι κατασκευή της εξ.(4.6.α) με $\beta' = 1$ και $\beta' = 0.45$. β) Κανονικοποιημένα πειραματικά $\tan\delta$ για το PI1.5k (●) και για το PI5k (○) σε $q = 0.0253 \text{ nm}^{-1}$ σα συναρτηση με το $\omega\tau_{\text{BLS}}$. Οι διακεκομμένες γραμμές είναι οι προβλέψεις της εξ.(4.6.β) για $\beta' = 1$ ενώ οι συμπαγείς γραμμές είναι για $\beta' = 0.45$. **Εσωτερικό διάγραμμα:** παρουσιάζεται το M' και το M'' για $q = 0.025 \text{ nm}^{-1}$ για τα δυο PI σαν συνάρτηση με την κανονικοποιημένη θερμοκρασία $T-T_g$

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

Από το διάγραμμα 5.12 παρατηρούμε πως η εξίσωση Debye (διακεκομμένη καμπύλη στο διαγρ. 5.12α) αδυνατεί να περιγράψει την κατανομή των χρόνων χαλάρωσης. Αντίθετα όταν χρησιμοποιήσουμε μια συνάρτηση Cole-Davidson (συνάρτηση αντίστοιχη της $\exp(-t/\tau)^\beta$) που είναι της μορφής:

$$\text{Re}[1-(1+i\omega\tau)^{-\beta}] = 1 - (\cos(\beta \arctan(\omega\tau)) * (1+(\omega\tau)^2)^{-\beta/2}) \quad (5.7.a)$$

$$\text{Im}[1-(1+i\omega\tau)^{-\beta}] = -\sin(\beta \arctan(\omega\tau)) * (1+(\omega\tau)^2)^{-\beta/2} \quad (5.7.β)$$

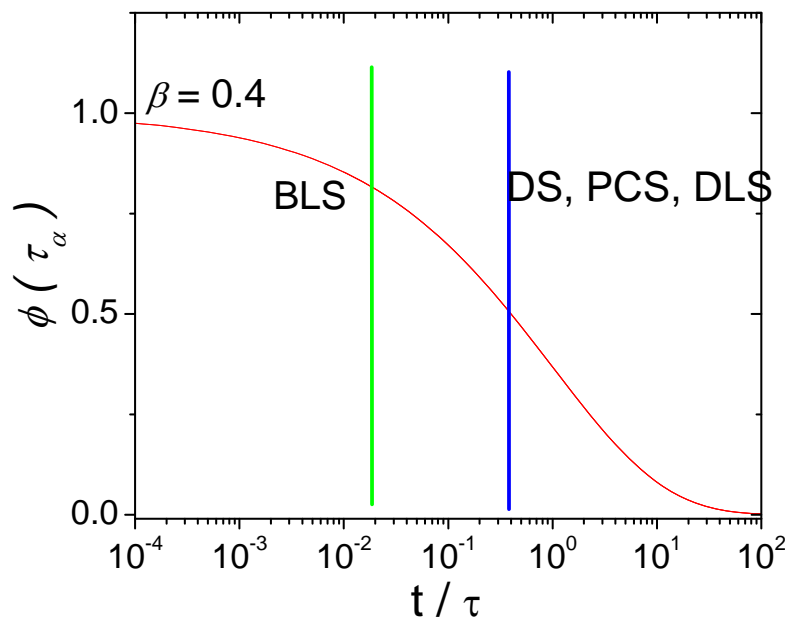
με $\beta' = 0.45$ (συμπαγής γραμμή στο διαγρ. 5.12β) βλέπουμε πως μπορούμε να περιγράψουμε ικανοποιητικά την κατανομή των BLS χρόνων καθώς και την διάχυση της ενέργειας των φωνονίων για τα δυο δείγματα PI. Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε πως η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης για τα πολυμερικά συστήματα είναι πολύ πιο ευρεία ($\beta' = 0.45$) σε αντίθεση με την περίπτωση του OTP που η κατανομή είναι στενή ($\beta' = 1$).

5.4 Εξήγηση – Μηχανισμός

Από την παραπάνω συζήτηση συμπεραίνουμε πως οι BLS χρόνοι σχετίζονται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και έχουν παρόμοια ενέργεια ενεργοποίησης με τους τ_α για όλα τα άμορφα συστήματα που εξετάσαμε. Επομένως δεν έχουμε παρά να θεωρήσουμε πως οι δυο χρόνοι χαλάρωσης συνδέονται μεταξύ τους. Επιπλέον όπως είδαμε, προηγουμένως η διαφορά ανάμεσα στους τ_{BLS} και τους τ_α εξαρτάται από την κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης. Συγκεκριμένα όσο πιο στενή (OTP) είναι κατανομή σε μια δεδομένη θερμοκρασία τόσο πιο μικρή είναι η διαφορά ανάμεσα στους τ_α και στους τ_{BLS} . Αντίθετα όταν η κατανομή είναι ευρεία (πολυμερικά συστήματα) παρατηρούμε μεγάλες αποκλίσεις ανάμεσα σε αυτούς τους δυο χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης. Με τις τρεις τεχνικές που επιλέξαμε (DS, PCS, DLS) για τον προσδιορισμό του τ_α ουσιαστικά μετράμε τις διακυμάνσεις της πυκνότητας μέσω της ίδιας ποσότητας που είναι οι αλλαγές της διηλεκτρικής σταθεράς του

5. Συσχέτιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

συστήματος. Με αυτές τις τρεις τεχνικές ανιχνεύουμε το μέσο χρόνο της κατανομής της διαδικασίας χαλάρωσης, σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Αντίθετα δεν μπορούμε να ισχυριστούμε το ίδιο για την περίπτωση του BLS. Σε αυτή την περίπτωση προσδιορίζουμε τις διακυμάνσεις της πυκνότητας μέσω των διακυμάνσεων της διηλεκτρικής σταθεράς αλλά κατά τη διάχυση της ενέργειας των φωνονίων στο σύστημα. Τα θερμικά κύματα σε ένα μέσο είναι ουσιαστικά οι διακυμάνσεις της πίεσης και της πυκνότητας που προκαλούνται από τη θερμική κίνηση των μορίων. Μέσω αυτής της διαδικασίας φαίνεται πως χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης που προσδιορίζουμε για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία σχετίζεται με τον τ_α , αλλά σε αντίθεση με τις υπόλοιπες τεχνικές τον ανιχνεύουμε σε πιο γρήγορες περιοχές από τον μέσο χρόνο της κατανομής του. Για αυτό το λόγο όταν το $\beta = 1$ η διαφορά ανάμεσα στους δυο χαρακτηριστικούς χρόνους σχεδόν μηδενίζεται. Για να γίνει αυτή η ερμηνεία μας πιο σαφής παραθέτουμε το παρακάτω διάγραμμα 5.13 το οποίο παρουσιάζει ενδεικτικά, για συγκεκριμένη θερμοκρασία, μια ευρεία κατανομή ($\beta = 0.4$) των χρόνων χαλάρωσης τ_α καθώς και τις περιοχές της κατανομής του τ_α που ανιχνεύουμε από τις διαφορετικές τεχνικές.



Διάγραμμα 5.13: Σχηματική αναπαράσταση μιας ευρείας κατανομής ($\beta = 0.4$) $\rho(\tau)$ των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης τ_α καθώς και η σχηματική περιγραφή των περιοχών που ανιχνεύουμε χρησιμοποιώντας τις διάφορες τεχνικές.

5.5 Σύνοψη

Ο σχηματισμός της κατάστασης υάλου στα άμορφα υλικά σχετίζεται με τις διακυμάνσεις των δομικών διαμορφώσεων του συστήματος. Ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης τ_a των διακυμάνσεων αυτών όπως ανιχνεύεται από τις τεχνικές της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, της δυναμικής σκέδασης φωτός και της φασματοσκοπίας συσχέτισης φωτονίων επαληθεύεται από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD). Επιπλέον για $T > T_g$ η δυναμική εξάρτηση του τ_a από τη θερμοκρασία μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). Χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία σκέδασης Brillouin (BLS) σε θερμοκρασίες $T \sim T_g + 100\text{K}$ ανιχνεύουμε ένα χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης μέσω της κατανομής του M^* . Στο κεφάλαιο αυτό δείξαμε πως οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης που προσδιορίζονται από την BLS σχετίζονται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και ακολουθούν μια συμπεριφορά από τη θερμοκρασία αντίστοιχη με αυτήν των χρόνων τ_a . Επιπλέον για όλα τα δείγματα που εξετάσαμε, βρήκαμε πως για το ίδιο εύρος θερμοκρασιών, οι BLS χρόνοι εμφανίζονται να είναι πιο γρήγοροι από τους τ_a , ενώ η διαφορά ανάμεσα τους φαίνεται να εξαρτάται από το πειραματικό σύστημα. Συγκεκριμένα για τα πολυμερικά συστήματα (PP και PI) οι BLS χρόνοι είναι πιο γρήγοροι από τους τ_a (μια τάξη μεγέθους) στις ίδιες θερμοκρασίες, ενώ αυτή η διαφορά για την περίπτωση ενός μοριακού συστήματος (OTP) είναι πολύ μικρότερη (περίπου 3 φορές). Δείξαμε πως αυτή η διαφορά εξαρτάται από την κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης και συγκεκριμένα όσο πιο στενή (εκθετική ή Debye) είναι η κατανομή τόσο πιο μικρή είναι και η διαφορά ανάμεσα στους τ_{BLS} και τους τ_a . Τέλος αποδώσαμε αυτό το φαινόμενο στο ότι ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης που προσδιορίζουμε χρησιμοποιώντας την BLS συνδέεται με τον τ_a αλλά σε αντίθεση με τις υπόλοιπες τεχνικές DS, PCS και DLS τον προσδιορίζουμε σε πιο γρήγορες περιοχές από τον μέσο χρόνο της κατανομής του.

Αναφορές

1. Doxastakis, M.; Kitsiou, M.; Fytas, G.; Theodorou, D. N.; Hadjichristidis, N.; Meier, G.; Frick, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, (19), 8687-8694.
2. Doxastakis, M.; Theodorou, D. N.; Fytas, G.; Kremer, F.; Faller, R.; Muller-Plathe, F.; Hadjichristidis, N. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, (13), 6883-6894.

5. Σύσχετιση της διάχυσης της ενέργειας των φωνονίων με τον τ_α σε άμορφα πολυμερή

3. Antoniadis, S. J.; Samara, C. T.; Theodorou, D. N. *Macromolecules* **1998**, 31, (22), 7944-7952.
4. Tao, N. J.; Li, G.; Cummins, H. Z. *Phys. Rev. B* **1991**, 43, (7), 5815-5830.
5. Dreyfus, C.; Lebon, M. J.; Cummins, H. Z.; Toulouse, J.; Bonello, B.; Pick, R. M. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, (25), 3666-3669.
6. Monaco, G.; Fioretto, D.; Comez, L.; Ruocco, G. *Phys. Rev. E* **2001**, 63.
7. Dreyfus, C.; Lebon, M. J.; Vivicorsi, F.; Aouadi, A.; Pick, R. M.; Cummins, H. Z. *Phys. Rev. E* **2001**, 63, (4).
8. Brodin, A.; Frank, M.; Wiebel, S.; Shen, G. Q.; Wuttke, J.; Cummins, H. Z. *Phys. Rev. E* **2002**, 65, (5).
9. Tao, N. J.; Li, G.; Cummins, H. Z. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, (2), 686-696.
10. Du, W. M.; Li, G.; Cummins, H. Z.; Fuchs, M.; Toulouse, J.; Knauss, L. A. *Phys. Rev. E* **1994**, 49, (3), 2192-2205.
11. Floudas, G.; Fytas, G.; Alig, I. *Polymer* **1991**, 32, (13), 2307-2311.
12. Patterson, G. D. *J. Pol. Sci. P. B-Pol. Phys.* **1977**, 15, (3), 455-464.
13. Gitsas, A.; Floudas, G. *Macromolecules* **2008**, 41, (23), 9423-9429.
14. Berne, B.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*, WILEY, NEW YORK **1976**, .
15. Kriegs, H.; Meier, G.; Gapinski, J.; Patkowski, A. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, (1).
16. Patkowski, A.; Gapinski, J.; Meier, G.; Kriegs, H. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, (1).
17. Steffen, W.; Patkowski, A.; Glaser, H.; Meier, G.; Fischer, E. W. *Phys. Rev. E* **1994**, 49, (4), 2992-3002.
18. Steffen, W.; Patkowski, A.; Meier, G.; Fischer, E. W. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, (6), 4171-4179.
19. Patkowski, A.; Fischer, E. W.; Steffen, W.; Glaser, H.; Baumann, M.; Ruths, T.; Meier, G. *Phys. Rev. E* **2001**, 63, (6), art. no.-061503.
20. Cummins, H. Z.; Li, G.; Du, W. M.; Hwang, Y. H.; Shen, G. Q. *Progr. Theor. Phys. Suppl.* **1997**, (126), 21-34.
21. Torre, R.; Taschin, A.; Sampoli, M. *Phys. Rev. E* **2001**, 64, (6).
22. Logotheti, G. E.; Theodorou, D. N. *Macromolecules* **2007**, 40, (6), 2235-2245.

Κεφάλαιο 6

Συσχέτιση του χρόνου χαλάρωσης τ_α με τη διάχυση ενός μικρού μορίου μέσα στο πολυμερές

6.1 Εισαγωγή

Η μελέτη της διάχυσης μικρών μορίων μέσα σε πολυμερικά πλέγματα έχει προσελκύσει τον ενδιαφέρον πολλών ερευνητών εδώ και πολλά χρόνια¹⁻⁵ τόσο για τις τεχνολογικές εφαρμογές τους όσο και σε θέματα βασικής έρευνας. Η δυναμική συμπεριφορά μικρών μορίων μέσα σε άμορφα συστήματα έχει μελετηθεί εκτενώς, χρησιμοποιώντας κυρίως ως τέτοια μόρια: φθορίζουσες ουσίες, ώστε να είναι εύκολο πειραματικά να ακολουθηθεί η κίνηση τους. Συγκεκριμένα, η διάχυση τέτοιων σωματιδίων μέσα σε άμορφα πολυμερή, έχει εξεταστεί χρησιμοποιώντας τις τεχνικές Fluorescence Recovery After Photobleaching (FRAP)^{4, 6}, Fluorescence Nonradiative Energy Transfer (NRET)⁵ και Force Rayleigh Scattering (FRS)^{1, 7}. Οι μελέτες αυτές έχουν δείξει πως η διάχυση των μικρών σωματιδίων μέσα σε άμορφα υλικά αποκλίνει^{2, 5, 6} από την Debye – Stokes – Einstein συμπεριφορά:

$$D = k_B T / 6\pi\eta R_p \quad (6.1)$$

όπου k_B είναι η σταθερά του Boltzmann και η το ιξώδες του διαλύτη και R_p η ακτίνα του σωματιδίου. Επιπλέον έχει δειχθεί πως η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης D των σωματιδίων από τη θερμοκρασία εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα του μορίου^{1, 5}.

Παρά τις εκτενείς μελέτες που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια, δεν έχει βρεθεί μια άμεση σχέση που να συνδέει την διάχυση των μικρών μορίων, με την τμηματική κίνηση της αλυσίδας του πολυμερούς που είναι υπεύθυνη για με την υαλώδη μετάπτωση.

Η φασματοσκοπία συσχέτιση φθορισμού (FCS) παρά τη μεγάλη της, δυνατότητα για την μελέτη διαδικασιών διάχυσης, η εφαρμογή της μέχρι τώρα, είχε περιοριστεί μόνο σε βιολογικά π.χ. υδατικά συστήματα⁸ ενώ μόνο πρόσφατα εφαρμόστηκε η FCS για την μελέτη πολυμερικών συστημάτων^{3, 9-11}. Η πρώτη FCS μελέτη για τη διάχυση ενός μικρού μορίου μέσα σε ένα πολυμερικό πλέγμα έδειξε πως η διάχυση του μορίου εξαρτάται από την τοπικό ιξώδες του πολυμερούς. Παρόλα αυτά η σύγκριση ήταν σχετικά περιορισμένη, αφού οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν χωρίς την δυνατότητα της αλλαγής της θερμοκρασίας³.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αρχικά θα περιγράψουμε πώς μπορούμε να προσδιορίσουμε τον συντελεστή διάχυσης D μικρών μορίων μέσα σε άμορφους πολυμερικούς υαλοποιητές (polymer glass former) χρησιμοποιώντας την τεχνική της φασματοσκοπίας συσχέτισης φθορισμού. Στη συνέχεια θα περιγράψουμε την εξάρτηση του D μιας φθορίζουσας ουσίας μέσα σε ένα άμορφο δείγμα 1,4-πολυισοπρενίου (PI) από τη θερμοκρασία και θα αξιολογήσουμε μια ημι-εμπειρική προσέγγιση που χρησιμοποιήσαμε για τον προσδιορισμό της δυναμικής της τμηματικής κίνησης του πολυμερούς. Επίσης θα δείξουμε πως μέσω, της τεχνικής FCS, χρησιμοποιώντας αυτή την ημι-εμπειρική προσέγγιση, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της δυναμικής της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας για το δείγμα πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS) σε θερμοκρασίες $T = T_g + 100K$, που μέχρι τώρα ήταν πολύ δύσκολο. Τέλος θα δείξουμε πως εφαρμόσαμε την τεχνική FCS για τη μελέτη της δυναμικής μια φθορίζουσας ουσίας μέσα σε ένα αναμίξιμο πολυμερικό μείγμα.

6.2 Πειραματικά συστήματα

Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήσαμε πρότυπα δοκίμια 1,4-πολυισοπρενίου (PI), πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS) και πολύ-βινυλαιθυλενίου (PVE). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των πολυμερών προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry (DSC)) και

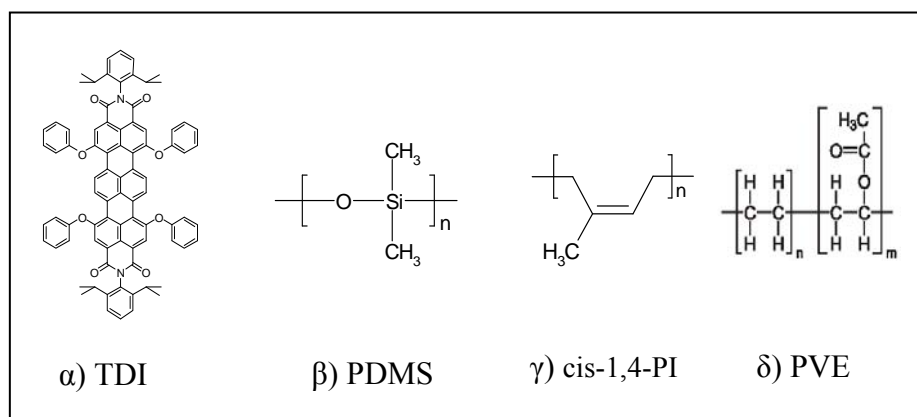
6. Συσχέτιση του τ_α με τη διάχυση ενός μικρού μορίου μέσα στο πολυμερές

παρουσιάζεται στον πίνακα 6.1 μαζί με τα υπόλοιπα μοριακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων.

Πινάκας 6.1: Μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερικών δειγμάτων

Πολυμερή	Σύνθεση	M_w (g/mol)	M_w/M_n	T_g (K)
PDMS	Alfa Aesar,	770	1.26	137
PDMS	Alfa Aesar,	63000	1.71	147.6
PI-1.4	PSS,	1450	1.10	191.8
PI-1.4	MPIP	3420	1.07	201.4
PI-1.4	MPIP	6770	1.06	205.4
PVE-1.2	PSS,	3690	1.06	250.3

Ως φορίζον μόριο χρησιμοποιήσαμε την οργανική ένωση terrylene (TDI), που έχει χημικό τύπο *N,N'*-bis(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetraphenoxyterrylene-3,4:11,12-etracarboxidiimide. Οι χημικοί τύποι της TDI καθώς και των πολυμερικών συστημάτων που χρησιμοποιήσαμε παρουσιάζονται στο σχήμα 6.3.



Σχήμα 6.2: Χημικές δομές των **α)** terrylene (TDI), **β)** πολύ (διμεθυλοσιλοξάνης)(PDMS), **γ)** πολυισοπρενίου και **δ)** πολύ-βινυλαιθυλενίου. πολυβινυλαιθυλενίου

Για τη παρασκευή των δειγμάτων έγινε η διάλυση του πολυμερούς σε οργανικό διαλύτη (τετραυδροφουράνιο (THF) για το PDMS και κυκλοεξάνιο για το PI) που στη συνέχεια αναμείχθηκε με διάλυμα της φθορίζουσας ουσίας (ίδιου διαλύτη) συγκέντρωσης 10^{-6} M υπό συνεχή ανάδευση. Το ομογενοποιημένο μείγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για 1-2 εβδομάδες μέχρι να εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης. Η εξάτμιση του διαλύτη διαπιστώνεται από τις συνεχείς μετρήσεις του βάρους του δείγματος μετά την παραμονή του υπό κενό μέχρι αυτό να σταθεροποιηθεί. Η συγκέντρωση της φθορίζουσας ουσίας στο τελικό δείγμα ήταν $\sim 10^{-8}$ M. Για να διασφαλίσουμε πως είχαμε πλήρη εξάτμιση του διαλύτη, οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν 2 εβδομάδες μετά την αρχική τους πειραματική διαδικασία αφήνοντας τα δείγματα για άλλες δυο εβδομάδες σε φούρνο κενού.

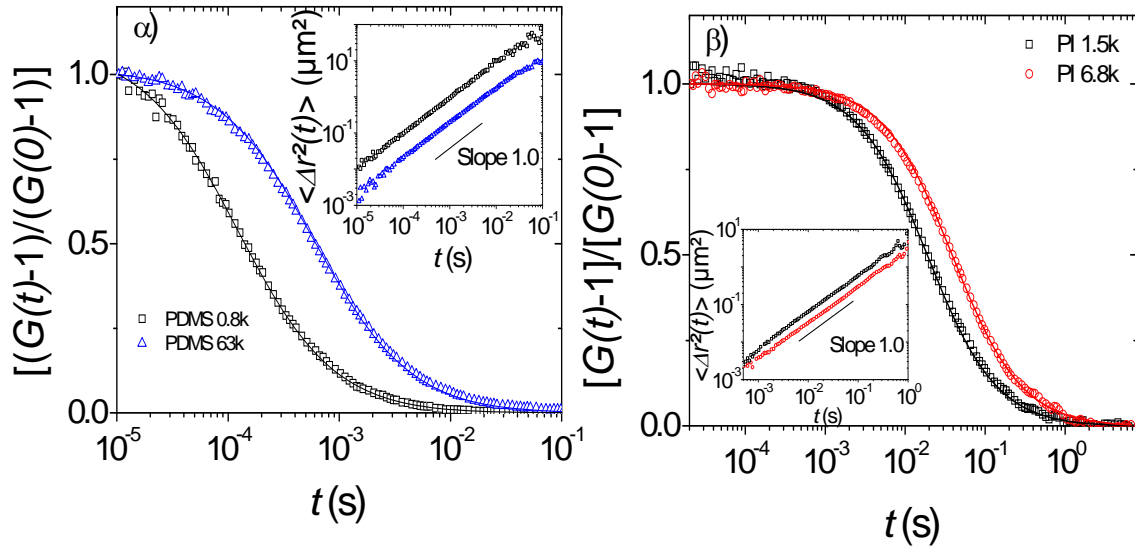
6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο διάγραμμα 6.3 παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης $G(t)$ για την διάχυση του μορίου TDI μέσα σε δοκίμια PDMS και PI σε θερμοκρασία $T = 293\text{K}$. Η πειραματική συνάρτηση $G(t)$ μπορεί να περιγραφεί από μια συνάρτηση⁸ της μορφής:

$$G(t) = 1 + \left[1 + \frac{Tr}{1 - Tr} e^{-t/\tau_r} \right] \frac{1}{N} \frac{1}{\left[1 + \frac{t}{\tau_D} \right] \sqrt{1 + \frac{t}{S^2 \tau_D}}} \quad (6.2)$$

Με προσαρμογή της εξ.(6.2) στα πειραματικά μας αποτελέσματα μπορούμε να προσδιορίσουμε: τις τιμές: του N που είναι ο μέσος όρος των TDI σωματιδίων μέσα στον παρατηρούμενο όγκο (observation volume (V_{obs})), του τ_D που είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος για την διάχυση των μορίων TDI, καθώς και την παράμετρο δομής S (structure parameter) του V_{obs} . Το S είναι $S = x_0/z_0$ όπου x_0 και z_0 είναι οι αξονικές και οι ακτινικές διαστάσεις του V_{obs} αντίστοιχα. Οι παράμετροι Tr και τ_r σχετίζονται με την διέγερση από την απλή στην τριπλή κατάσταση και δεν θα μας απασχολήσουν για την παρακάτω

ανάλυση των αποτελεσμάτων μας. Το x_0 και το z_0 εξαρτώνται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της οπτικής διάταξης και



Διάγραμμα 6.3: **α)** Κανονικοποιημένες συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης σε θερμοκρασία $T = 293\text{K}$ για την διάχυση του μορίου terylene (TDI) μέσα σε δοκίμιο πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS) και **β)** σε πολυισοπρένιο (PI) για τα μοριακά βάρη που αναγράφονται στα διαγράμματα. Στα **εσωτερικά διαγράμματα** παρουσιάζεται το τετράγωνο της μέσης μετατόπισης (mean square displacement) σα συνάρτηση με το χρόνο t σε log-log απεικόνιση.

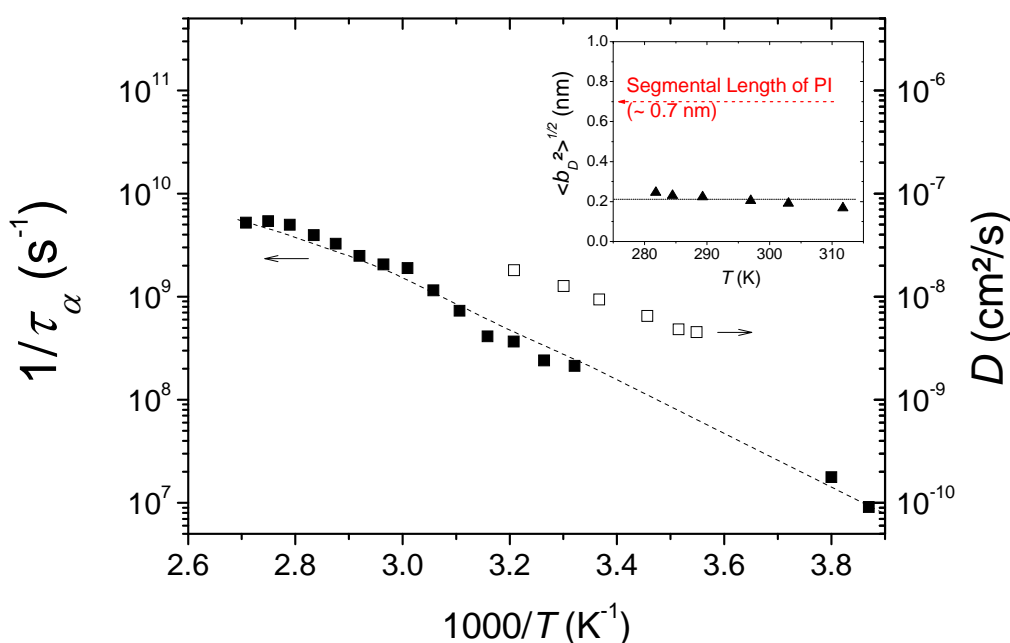
από το δείκτη διάθλασης του δείγματος που χρησιμοποιούμε κάθε φορά. Για τα δείγματα PDMS προσδιορίσαμε το $x_0 = 0.23 \mu\text{m}$ και το $z_0 = 2.3 \mu\text{m}$ ενώ για τα PI $x_0 = 0.28 \mu\text{m}$ και το $z_0 = 2.8 \mu\text{m}$.

Γνωρίζοντας τις διαστάσεις του V_{obs} και λόγω της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης των μορίων TDI ($\sim 10^{-8}\text{M}$) στα δείγματα, μπορούμε να προσδιορίσουμε το τετράγωνο της μέσης μετατόπισης (mean square displacement) $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ (εσωτερικά διαγράμματα 6.3). Για όλα τα συστήματα που εξετάσαμε σε αυτή τη μελέτη, τα διαγράμματα log-log του $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ σαν συνάρτηση με το t μας δίνουν κλίση 1, κάτι το οποίο είναι τυπική ένδειξη ότι η κίνηση των TDI μέσα στα δοκίμια των πολυμερών είναι τυχαία κίνηση διάχυσης Brown. Επιπλέον γνωρίζοντας την τιμή του x_0 μπορούμε να προσδιορίσουμε το συντελεστή της μεταφορικής διάχυσης D των σωματιδίων μέσω της σχέσης:

$$\tau_D = x_0^2 / 4D \quad (6.3)$$

Ο D που προσδιορίζεται με αυτό τον τρόπο, είναι ουσιαστικά ο συντελεστής διάχυσης μεγάλης εμβέλειας (long range), αφού το μόριο πρέπει να καλύψει απόσταση (~ 400 nm), πολύ μεγαλύτερη από την ακτίνα του (TDI ~ 0.8 nm).

Στο διάγραμμα 6.4 παρουσιάζεται ο συντελεστής διάχυσης D (ανοικτά σύμβολα) του μορίου TDI μέσα σε άμορφο PI 1.5k σε συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Στο ίδιο διάγραμμα οι τιμές του D , συγκρίνονται με τους χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης (τ_α) (κλειστά σύμβολα) της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας για το ίδιο πολυμερές. Οι τ_α για κάθε θερμοκρασία προσδιορίστηκαν από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας της βιβλιογραφίας¹² και έρχονται σε συμφωνία με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής για 1,4-PI παρόμοιου μοριακού βάρους.



Διάγραμμα 6.4: Διάγραμμα ενεργοποίησης των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας (τ_α) για το (■) PI-1.5k και των συντελεστών διάχυσης D (□) για την κίνηση του μορίου TDI μέσα στο δείγμα PI-1.5k. Η διακεκομμένη γραμμή είναι προσαρμογή των πειραματικών σημείων στην εξ. VFT. **Εσωτερικό διάγραμμα:** Το χαρακτηριστικό μέγεθος (\blacktriangle) $\langle b_D^2 \rangle^{1/2}$ ($\langle b_D^2 \rangle = 6Dt$) σαν συνάρτηση με την θερμοκρασία.

Από το παραπάνω διάγραμμα ενεργοποίησης, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι για το ίδιο εύρος θερμοκρασιών ο συντελεστής διάχυσης του δείκτη D έχει την ίδια εξάρτηση από τη θερμοκρασία με τον τ_α . Γενικά για τα άμορφα πολυμερή (απουσία φθοριζόντων μορίων) οι διαφορές δυναμικές ποσότητες όπως το ιξώδες, η αυτοδιάχυση και η δυναμική της τμηματικής κίνησης των αλυσίδων μπορούν να περιγραφούν από την εξίσωση VFT. Επιπλέον χρησιμοποιώντας αυτή τη σχέση μπορούμε επίσης να περιγράψουμε την εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης D ενός μικρού μορίου μέσα σε άμορφα πολυμερή από τη θερμοκρασία. Για αυτή την περίπτωση μπορούμε να γράψουμε την VFT:

$$D = D_\infty \exp\left[-\frac{B_D}{(T - T_0)}\right] \quad (6.4)$$

Όπου D_∞ είναι η τιμή του D στην οριακά υψηλότερη θερμοκρασία, $T_0 = T_g - c_2$ είναι η ιδανική θερμοκρασία μετάβασης υάλου, $B_D R$ είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων) ενώ για την τιμή c_2 θεωρήσαμε πως είναι 20K και 50K για το δοκίμια PDMS και PI αντίστοιχα. Στη συνέχεια θα προσπαθήσουμε να συσχετίσουμε την διάχυση του μορίου TDI μέσα στο PI1.5k, με την δυναμική της τμηματικής κίνησης των αλυσίδων του πολυμερούς.

Όταν εισάγουμε μικρά μόρια μέσα σε πολυμερικά δοκίμια μπορούμε να θεωρήσουμε πως το T_0 του δείγματος είναι το ίδιο με αυτό του πολυμερούς, αφού η συγκέντρωση των μορίων είναι παρά πολύ μικρή για να την επηρεάσει. Παρόλα αυτά δεν μπορούμε να θεωρήσουμε το ίδιο για την παράμετρο B που θα εξαρτάται από το πολυμερές καθώς και από τα φθορίζοντα σωματίδια (σε αυτή την περίπτωση TDI) που εισάγουμε.

Για την διάχυση των μορίων μέσα στα δοκίμια πολυμερών πρέπει να λάβουμε υπόψη μας τρεις παραμέτρους: το μέγεθος των μορίων, το μοριακό βάρος του πολυμερούς και τη θερμοκρασία του συστήματος. Η συμπεριφορά της διάχυσης των μορίων από τη θερμοκρασία μπορεί να περιγραφεί από την εξ. (6.4), ενώ πρόσφατα αποδεδείξαμε πειραματικά και θεωρητικά πως ο συντελεστής διάχυσης D είναι ανεξάρτητος από το μοριακό βάρος του πολυμερούς μέσα στο οποίο διαχέεται¹³.

Επιπλέον για ένα μόριο συγκεκριμένου μεγέθους η κίνηση διάχυσής του μπορούμε να θεωρήσουμε πως σχετίζεται με την τμηματική κίνηση της αλυσίδας μέσω της εξίσωσης Einstein:

$$\langle b^2 \rangle = 6D\tau \quad (6.5)$$

Όπου το $\langle b^2 \rangle^{1/2}$ είναι το μέσο μήκος μετατόπισης που διανύει το μόριο κατά την διάρκεια που χαλαρώνει μια κίνηση του τμήματος της αλυσίδας. Η παραπάνω σχέση έχει ήδη χρησιμοποιηθεί στην βιβλιογραφία και βασίζεται στις εξής παραδοχές^{3, 7}: α) Το μέσο μήκος μετατόπισης, για το χρονικό διάστημα που χαλαρώνει μια κίνηση του τμήματος της αλυσίδας $\langle b^2 \rangle^{1/2}$ είναι ανεξάρτητο από την θερμοκρασία. Για να ισχύει αυτό θα πρέπει η παράμετρος ενεργοποίησης για τον συντελεστή διάχυσης B_D να είναι ίση με την αντίστοιχη παράμετρο για την τμηματική κίνηση της αλυσίδας ($B = B_D$). β) Ο συντελεστής διάχυσης μεγάλης εμβέλειας D (long range), ισούται με το συντελεστή διάχυσης μικρής εμβέλειας ($D = D_s$).

Στη συνέχεια θα προσπαθήσουμε να αξιολογήσουμε κατά πόσο αυτές οι δυο παραδοχές είναι έγκυρες κάνοντας μια άμεση σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων για το D του μορίου TDI και τους τ_α στο δείγμα του PI 1.5k.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση VFT και προεπιλέγοντας $T_o = T_g - 50K$ για την προσαρμογή των πειραματικών σημείων για τον συντελεστή διάχυσης του TDI, παίρνουμε $B_D = 1060K$ που αντιστοιχεί σε ενέργεια ενεργοποίησης 8.8kJ. Αυτή η τιμή είναι παρόμοια με την αντίστοιχη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης για τον τ_α που αναφέρεται στη βιβλιογραφία σε θερμοκρασίες κοντά στο T_g ($T_o = T_g - 50K$, και $B = 1035K$ (8.6kJ). Αντίθετα συγκρίνοντας το B_D με το B που προσδιορίζουμε προσαρμόζοντας την εξ. VFT στα πειραματικά τ_α παρατηρούμε πως αποκλίνουν αρκετά, $B = 1570 \pm 60K$ (13 KJ). Αυτό οφείλεται στο ότι η διηλεκτρική φασματοσκοπία για τέτοιες υψηλές θερμοκρασίες ($T = T_g + 100K$) για το PI δίνει αρκετά μεγάλο σφάλμα στις μετρήσεις και μια τέτοια ασυμφωνία είναι λογική.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, συμπεραίνουμε πως η αρχική παραδοχή μας α) για το $\langle b^2 \rangle^{1/2}$ είναι σωστή. Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε το $\langle b^2 \rangle^{1/2}$ για την περίπτωση της διάχυσης του μορίου TDI μέσα στο δοκίμιο του PI 1.5k. Βρήκαμε πως το

$\langle b^2 \rangle^{1/2} = 0.2$ nm και είναι ανεξάρτητο για το εύρος των θερμοκρασιών που πραγματοποιήσαμε τις FCS μετρήσεις (εσωτερικό διάγραμμα 6.4).

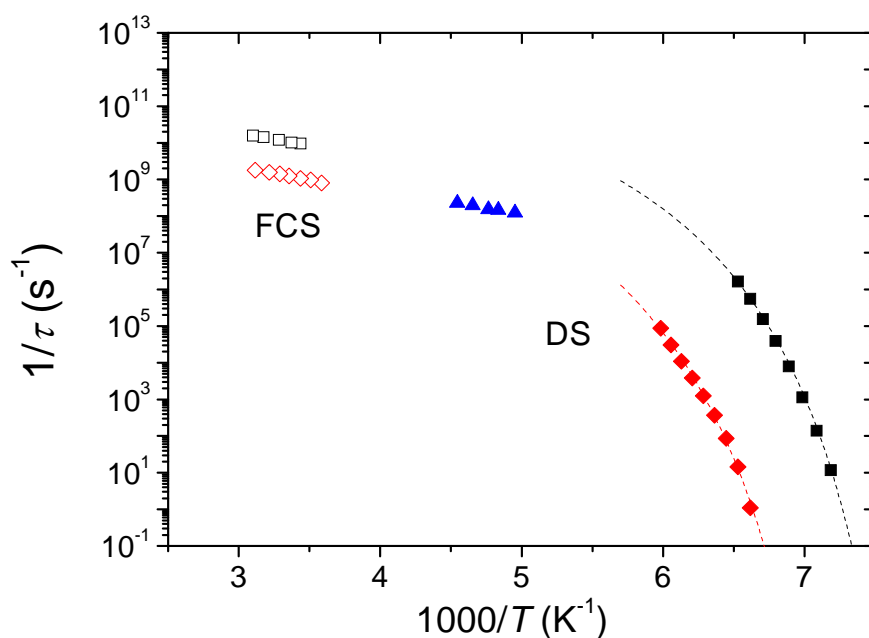
Για την δεύτερη παραδοχή ($D = D_s$) αξίζει να αναφέρουμε πάλι πως με την τεχνική FCS προσδιορίζουμε το συντελεστή διάχυσης μεγάλης εμβέλειας (long range diffusion coefficient). Ουσιαστικά ο D που μετράμε είναι σε μια κλίμακα μήκους (~ 500 nm) πολύ μεγαλύτερη από το μήκος του τμήματος της αλυσίδας (~ 0.7 nm) (Kuhn segment). Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, που πραγματοποιήθηκαν πρόσφατα για παρόμοια συστήματα πολυμερών (πολυμερική μήτρα/μικρό-μόριο: πολυστυρένιο/αιθυλβενζένιο:PS/EB)¹³ με φθορίζουσες ουσίες, για αντίστοιχες θερμοκρασίες με τα πειράματά μας ($T = T_g + 100\text{K}$), έδειξαν, ότι για την διάχυση μικρής εμβέλειας η σχέση ανάμεσα στο μέσο μήκος μετατόπισης (mean square displacement) και του χρόνου t δεν είναι γραμμική. Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε συμφωνία με πολλές αντίστοιχες εργασίες μοριακής δυναμικής για την πρόβλεψη διάχυση μικρής εμβέλειας^{14, 15}. Έτσι ο υπολογισμός του $\langle b^2 \rangle^{1/2}$ από το FCS γίνεται ασαφής και χρησιμοποιώντας την σχέση 6.5 και δεν θα πρέπει να θεωρούμε πως είναι ένας άμεσος τρόπος για τον προσδιορισμό της μικρής κλίμακας μετατόπισης για τη χαλάρωση της τμηματική κίνησης.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω για τη διάχυση του μορίου TDI μέσα στο δοκίμιο του PI1.5k, βρήκαμε πως το $\langle b^2 \rangle^{1/2}$ είναι ανεξάρτητο για τις θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν οι FCS μετρήσεις και έχει τιμή $\langle b^2 \rangle^{1/2} = 0.2$ nm. Αυτή η τιμή είναι σχετικά μικρή για δυο λόγους: α) το μόριο TDI είναι σχετικά μεγάλο σε σύγκριση με το μονομερές του PI β) δεν μπορούν να προκύψουν πληροφορίες από τα πειράματα FCS σχετικά με την δυναμική του μορίου TDI σε μικρή κλίμακα μήκους.

Παρόλο που αυτή η τιμή του $\langle b^2 \rangle^{1/2}$ είναι σχετικά μικρή, από τη στιγμή που είναι πολύ δύσκολο, πειραματικά, να προκύψουν αποτελέσματα για τον χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης τ_α σε μικρού μήκους κλίμακα, προσπαθήσαμε να προβλέψουμε μέσω των FCS μετρήσεων, τον τ_α και για άλλα άμορφα πολυμερή. Στη συνέχεια θα χρησιμοποιήσουμε την παραπάνω ημι-εμπειρική προσέγγιση για να προσδιορίσουμε τις τιμές του τ_α για το PDMS σε θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες από το T_g . Μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (DS), ο προσδιορισμός των τ_α , για το PDMS, είναι δυνατός μόνο σε θερμοκρασίες κοντά στο T_g ¹⁶. Για μια άμεση σύγκριση των FCS αποτελεσμάτων προσδιορίσαμε τους τ_α χρησιμοποιώντας την DS, για δοκίμια PDMS

μοριακού βάρους $M_w = 0.77k$ και $M_w = 63k$ σε θερμοκρασίες κοντά στο T_g . Οι μετρήσεις DS πραγματοποιήθηκαν από τον κ. A. Juhari στο ινστιτούτο MPIP-Mainz-Germany.

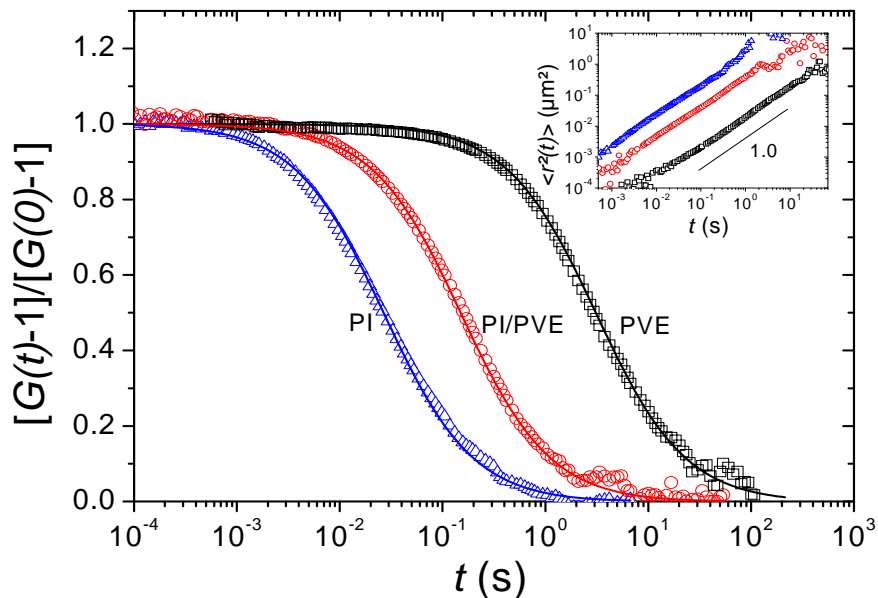
Στο διάγραμμα 6.5 παρουσιάζονται οι τιμές του τ_α (κλειστά σύμβολα) για τα δύο δείγματα μαζί με τις προβλέψεις μας από το FCS ($\tau = \langle b^2 \rangle / 6D$) (ανοικτά σύμβολα). Αρχικά βλέπουμε πως χρησιμοποιώντας την εξίσωση VFT δεν μπορούμε να περιγράψουμε ικανοποιητικά και τις δυο σειρές αποτελεσμάτων (FCS και DS). Επιπλέον για το ίδιο εύρος θερμοκρασιών (προέκταση των πειραματικών σημείων του τ_α) παρατηρούμε πως οι τ_α είναι πιο αργοί σε σχέση με τις προβλέψεις του FCS.



Διάγραμμα 6.5: Διάγραμμα ενεργοποίησης των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας για το πολυμερές πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS) μοριακού βάρους 0.77k (■) και 63k (◆) όπως προσδιορίστηκαν από μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (DS). Με σύμβολο (▲) παρουσιάζονται τιμές για των τ_α για ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Με ανοικτά σύμβολα: οι τιμές για τους τ_α που προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας τις FCS μετρήσεις για τη διάχυση του μορίου TDI μέσα στα παραπάνω δείγματα PDMS. Με διακεκομμένες γραμμές παρουσιάζεται η προσαρμογή των DS αποτελεσμάτων σε θερμοκρασίες κοντά στο T_g (μαύρα και κόκκινα πειραματικά σημεία) χρησιμοποιώντας την εξίσωση VFT κρατώντας σταθερό το $D_\infty = 5.5 \times 10^{13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Αυτή την ασυμφωνία θα μπορούσαμε να την αποδώσουμε στους περιορισμούς που προκύπτουν χρησιμοποιώντας την ημι-εμπειρική προσέγγιση, που περιγράψαμε προηγουμένως, το πιθανότερο όμως είναι, πως αυτή η ασυμφωνία, προκύπτει από τη διαφορετική δυναμική των τμημάτων της αλυσίδας του PDMS σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες¹⁷. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται από την απόκλιση των πειραματικών τ_α στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες (μπλε σημεία του διαγράμματος 6.5) που αποκλίνουν από την εξίσωση VFT που περιγράφει τους τ_α σε θερμοκρασίες κοντά στο T_g (μαύρα και κόκκινα σύμβολα του διαγράμματος 6.5).

Στη συνέχεια θα περιγράψουμε πως μπορούμε να μελετήσουμε τη δυναμική ενός μικρού σωματιδίου μέσα σε ένα αναμίξιμο πολυμερικό μείγμα χρησιμοποιώντας την τεχνική FCS. Γενικά τα συμμετρικά πολυμερικά μείγματα για μικρής κλίμακας μήκη εμφανίζουν δυο χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης λόγω των τοπικών ανομοιογενών ανομοιογενειών που σχετίζονται με τη δυναμική της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας, του κάθε συστατικού¹². Για μεγάλης κλίμακας μήκη όμως, το μείγμα είναι τοπικά ομοιογενές και παρουσιάζει μόνο μια θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (το μέσο όρο των δυο συστατικών).

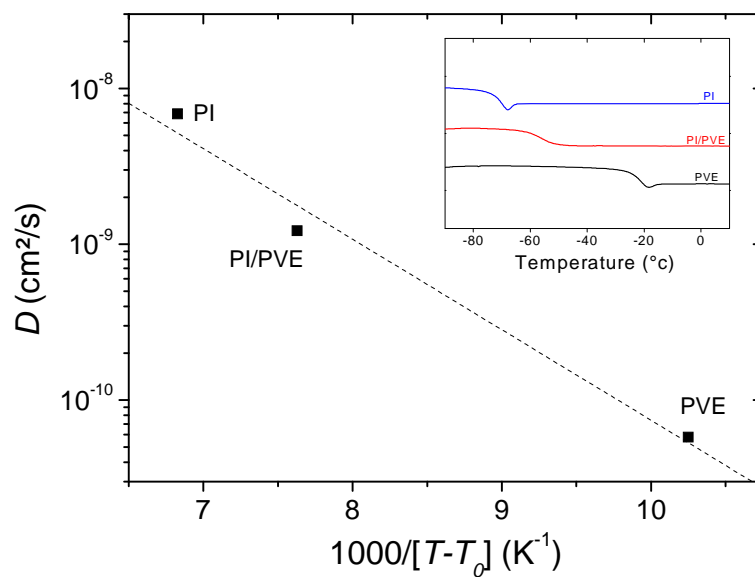


Διάγραμμα 6.6: Κανονικοποιημένες συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης του χρόνου σε θερμοκρασία $T = 293\text{K}$ για την διάχυση του μορίου TDI μέσα σε 1,4-πολυισοπρένιο (PI) μοριακού βάρους 3.5k (Δ), πολύβινυλ-αιθυλενίου μοριακού βάρους 3.7k (PVE) (\square), και του συμμετρικού τους μείγματος (PI/PVE) (50% wt) (\circ).

Μελετήσαμε το συμμετρικό αναμίξιμο μείγμα: 1,4-πολυισοπρενίου (PI $M_w \sim 3.5k$, $T_g = 201K$) και πολύ-βινυλαιθυλενίου (PVE, $M_w \sim 3.7k$, $T_g = 250K$) έτσι ώστε να μελετήσουμε την ομοιογένεια του συστήματος σε μεγάλα μήκη κλίμακας χρησιμοποιώντας την τεχνική FCS.

Στο διάγραμμα 5.6 παρουσιάζεται η κανονικοποιημένη $G(t)$ για τη διάχυση του μορίου της TDI μέσα στο μείγμα PI/ PVE καθώς και για τη διάχυση του ίδιου μορίου στα επί μέρους συστατικά του μείγματος. Παρόλο που οι χαρακτηριστικοί χρόνοι διάχυσης του TDI για τα δυο ομοπολυμερή απέχουν 2 τάξεις μεγέθους, προσδιορίζεται μόνο μια ενδιάμεση διαδικασία διάχυσης για το μείγμα. Επιπλέον παρατηρούμε πως η κίνηση του TDI και στα τρία δείγματα είναι τυχαία κίνηση διάχυσης Brown όπως υποδεικνύεται από την κλίση 1 στο διάγραμμα log-log του τετράγωνου της μέσης μετατόπισης $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ με το χρόνο t (εσωτερικό διάγραμμα 6.6). Όπως ήδη έχουμε αναφέρει, ο χρόνος διάχυσης (τ_D) που προσδιορίζεται από τη τεχνική FCS, είναι ο τ_D του φθορίζοντος μορίου σε μεγάλα μήκη κλίμακας (~ 500 nm). Έτσι φαίνεται πως η διάχυση του TDI για μεγάλα μήκη κλίμακας δεν είναι ευαίσθητη, ώστε να διακρίνει το PI και το PVE. Αντίθετα διακρίνει μόνο ένα συνεχές μέσο με σύσταση που θα είναι ο μέσος όρος των δυο επί μέρους συστατικών. Για να κάνουμε μια άμεση σύγκριση των διαδικασιών διάχυσης, στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται ο συντελεστής διάχυσης του TDI σε συνάρτηση με το $1/(T-T_0)$ για τα τρία δείγματα που μελετήσαμε. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζονται οι καμπύλες από τις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για τον προσδιορισμό του T_g . Αρχικά από το διάγραμμα 6.7 φαίνεται πως η τιμή του συντελεστή διάχυσης του TDI στο μείγμα είναι πιο κοντά στην αντίστοιχη τιμή για το δείγμα του PI. Αυτή τη συμπεριφορά μπορούμε να την αποδώσουμε στην διαφορά των τιμών των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης που έχουν τα δείγματα.

Επιπλέον, από τις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης φαίνεται πως το T_g του μείγματος είναι πιο κοντά στο T_g του δείγματος PI. (εσωτερικό διάγραμμα 6.7). Επιπλέον από τις μετρήσεις DSC φαίνεται πως η καμπύλη για το μείγμα είναι πολύ πιο ευρεία από ότι στα επί μέρους συστατικά κάτι που οφείλεται στις μεγάλες διακυμάνσεις της σύστασης του μείγματος. Τέλος προσαρμόζοντας τα πειραματικά αποτελέσματα του D στη εξίσωση VFT ($D_\infty = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ και $B_D = 11.2 \text{ kJ/mol}$) παρατηρούμε πως μπορεί να τα περιγράψει ικανοποιητικά.



Διάγραμμα 6.7: Συντελεστής διάχυσης του μορίου TDI μέσα σε PI, PVE και στο συμμετρικό μείγμα τους PI/PVE σε θερμοκρασία $T = 298\text{K}$ σαν συνάρτηση με το αντίστροφο της κανονικοποιημένης θερμοκρασίας $T-T_0$. Οι διακεκομμένες γραμμές είναι προσαρμογή των σημείων με την εξίσωση VFT. **Εσωτερικό διάγραμμα:** Μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τον προσδιορισμό του T_g των τριών δειγμάτων.

Αυτό υποδεικνύει πως η διάχυση του TDI, για μεγάλη μήκη κλίμακας, μέσα στο PI/PVE, ‘καταλαβαίνει’ μόνο ένα συνεχές μέσο, και όχι τα επί μέρους συστατικά, με ένα T_g που είναι γραμμικός συνδυασμός των T_g των δυο πολυμερών.

6.4 Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό δείξαμε ότι χρησιμοποιώντας την τεχνική της φασματοσκοπίας συσχέτισης φθορισμού είναι δυνατός ο προσδιορισμός του συντελεστή διάχυσης μιας χρωμοφόρας ένωσης μέσα σε δοκίμια PDMS, PI και PE σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από τη T_g . Συγκεκριμένα σε δείγμα PI μικρού μοριακού βάρους προσδιορίστηκε η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης του φθορίζοντος μορίου του TDI και βρέθηκε πως είναι παρόμοια με αυτή του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας. Χρησιμοποιώντας μια ημι-εμπειρική μέθοδο μέσω αυτών των δυο διαδικασιών προσδιορίσαμε τη μέση μετατόπιση του TDI

($\langle b^2 \rangle^{1/2}$) κατά τη χρονική περίοδο που πραγματοποιείται μια τμηματική κίνηση της αλυσίδας. Για τις θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν οι FCS μετρήσεις. Βρέθηκε πως το $\langle b^2 \rangle^{1/2} = 0.2$ nm. Παρόλο που αυτή η τιμή είναι σχετικά μικρή, τη χρησιμοποιήσαμε για να προσδιορίσουμε τους χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας μέσω της ίδιας ημι-εμπειρικής προσέγγισης για δυο δείγματα PDMS διαφορετικού μοριακού βάρους σε θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες από την T_g . Επίσης χρησιμοποιήσαμε την τεχνική FCS για να μελετήσουμε τη διάχυση της φθορίζουσας ένωσης TDI σε πολυμερικό μείγμα PI/PVE. Παρόλο που το μείγμα παρουσιάζει δυο διαφορετικούς τ_α προσδιορίσαμε ένα συντελεστή διάχυσης. Ο λόγος είναι ότι χρησιμοποιώντας την τεχνική FCS προσδιορίζουμε το D σε μεγάλες κλίμακες μήκους με αποτέλεσμα να ανιχνεύουμε των μέσο όρο των δυο χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας του κάθε πολυμερούς του μίγματος.

Αναφορές

1. Ehlich, D.; Sillescu, H. *Macromolecules* **1990**, 23, (6), 1600-1610.
2. Ediger, M. D. *An. Rev. Phys. Chem.* **2000**, 51, 99-128.
3. Best, A.; Pakula, T.; Fytas, G. *Macromolecules* **2005**, 38, (10), 4539-4541.
4. Cicerone, M. T.; Blackburn, F. R.; Ediger, M. D. *Macromolecules* **1995**, 28, (24), 8224-8232.
5. Deppe, D. D.; Miller, R. D.; Torkelson, J. M. *J. Polym. Sci. P. B-Polym. Phys.* **1996**, 34, (17), 2987-2997.
6. Rajian, J. R.; Quitevis, E. L. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, (22).
7. Maji, S.; Urakawa, O.; Adachi, K. *Polymer* **2007**, 48, (5), 1343-1351.
8. Rigler. Fluorescence Correlation Spectroscopy, *Springer-Verlag, New York* **2001**.
9. Gianneli, M.; Beines, P. W.; Roskamp, R. F.; Koynov, K.; Fytas, G.; Knoll, W. *J. Phy. Chem. C* **2007**, 111, (35), 13205-13211.
10. Cherdhirankorn, T.; Best, A.; Koynov, K.; Peneva, K.; Muellen, K.; Fytas, G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, (11), 3355-3359.
11. Kim, B. S.; Lebedeva, O. V.; Koynov, K.; Gong, H. F.; Glasser, G.; Lieberwith, I.; Vinogradova, O. I. *Macromolecules* **2005**, 38, (12), 5214-5222.

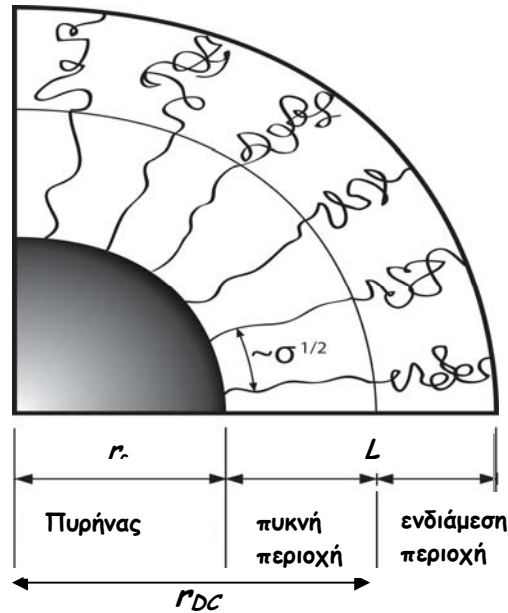
12. Doxastakis, M.; Chrissopoulou, K.; Aouadi, A.; Frick, B.; Lodge, T. P.; Fytas, G. *J.Chem. Phys.* **2002**, 116, (11), 4707-4714.
13. Cherdhirankorn, T.; Harmandaris, V.; Juhari, A.; Voudouris, P.; Fytas, G.; Kremer, K.; Koynov, K. *Macromolecules* **2009**, in press.
14. Harmandaris, V. A.; Angelopoulou, D.; Mavrantzas, V. G.; Theodorou, D. N. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, (17), 7656-7665.
15. Theodorou, D. Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers, *Marcel Dekker: New York* **1996**.
16. Ferry, J. Viscoelastic Properties of Polymers, *John Wiley and Sons: New York* **1980**.
17. Kremer, F.; Schonhals, A. Broadband Dielectric Spectroscopy, *Springer-Verlag: Berlin* **2003**.

Κεφάλαιο 7

Στατικές και δυναμικές ιδιότητες νανοσύνθετων σφαιρικών σωματιδίων σε διάλυμα

7.1 Εισαγωγή

Στα δυο προηγούμενα κεφάλαια αναφερθήκαμε στις βασικές ιδιότητες των πολυμερικών άμορφων συστημάτων. Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει η συζήτηση γύρω από το χαρακτηρισμό και τις δυναμικές ιδιότητες του δευτέρου συστατικού των νανοσύνθετων υλικών: τα νανοσωματίδια. Τα σωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη είναι κολλοειδής σφαίρες με εμβολιασμένες σε αυτές πολυμερικές αλυσίδες. Τέτοιου τύπου σωματίδια γενικά ονομάζονται ‘σωματίδια πυρήνα-μανδύα’ και μπορούν να διακριθούν σε δυο κύριες κατηγορίες με βάση τον αριθμό των πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια της σφαίρας καθώς και του μοριακού τους βάρους^{1, 2}. Η πρώτη κατηγορία ονομάζεται πυκνή περιοχή και οι εμβολιασμένες αλυσίδες είναι πλήρως εκτεταμένες με αποτέλεσμα να μην έχουν μεγάλη δυνατότητα κίνησης. Η δεύτερη κατηγορία ονομάζεται ημιραϊή περιοχή και οι αλυσίδες έχουν μεγαλύτερη ελευθερία κίνησης με αποτέλεσμα η κίνηση τους να είναι παρόμοια με υψηλής συγκέντρωσης διάλυμα ομοπολυμερών. Σχηματική αναπαράσταση της πυκνής και της ημιραϊής περιοχής παρουσιάζεται στο σχήμα 7.1.



Σχήμα 7.1 Σχηματική αναπαράσταση των δυο κύριων κατηγοριών που μπορούν να διακριθούν τα σωματίδια τύπου: ‘πυρήνα-μανδύα’ (κολλοειδών σφαιρών με εμβολιασμένες σε αυτές πολυμερικές αλυσίδες): α) Μία πυκνή περιοχή β) Μια ενδιάμεση περιοχή. Ο διαχωρισμός γίνεται με βάση τον αριθμό των κλάδων στην επιφάνεια της σφαίρας (πυκνότητα εμβολιασμού) καθώς και από τον αριθμό των μονομερών της κάθε αλυσίδας

Για κάθε μια από τις δυο περιοχές υπάρχει ένας χώρος που επιτρέπει στους κλάδους των πολυμερικών αλυσίδων να κινηθούν ελεύθερα. Αυτός ο χώρος αυξάνεται με την απόσταση r από το κέντρο του σωματιδίου. Αυτή η ακτινική εξάρτηση μπορεί να περιγραφεί ως μια φθίνουσα συνάρτηση μιας φαινομενικής πυκνότητας εμβολιασμού $\sigma_{\text{eff}}(r) = \sigma_0(r_c/r)^2$ όπου το r_c είναι η ακτίνα του πυρήνα και σ_0 είναι η πυκνότητα εμβολιασμού στη επιφάνεια του πυρήνα. Η μετάβαση από την πυκνή στην ενδιάμεση περιοχή προβλέπεται σε μια απόσταση r_{DC} από τον πυρήνα. Το 1982 οι Daoud & Cotton², επεκτείνοντας τα εκθετικά μοντέλα (scaling model) του de Gennes για γραμμικά πολυμερή σε αστεροειδή πολυμερή πρότειναν πως αυτή η μετάβαση πραγματοποιείται σε απόσταση $r_{DC} = 2\nu r_c (\pi \sigma^*)^{1/2}$ όπου το $\sigma^* = \sigma_0 a$ είναι το αδιάστατο μέγεθος για την επικάλυψη της

επιφάνειας, (a είναι το μήκος του μονομερούς) και ν είναι η παράμετρος του εξαιρετέου όγκου. Για την περίπτωση που τα σωματίδια είναι διεσπαρμένα σε αθερμικό διαλύτη² το $\nu = b/a$, όπου b είναι το τμήμα της αλυσίδας Kuhn. Για αυτή την περίπτωση ο αριθμός των αλυσίδων f συνδέεται με την ακτίνα του πυρήνα του σωματιδίου $\sigma_0 = f/(4\pi r_c^2)$ και με το μήκος $r_{DC} = bf^{1/2}$.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε τη συστηματική μελέτη, μέσω της τεχνικής της φασματοσκοπίας συσχέτισης φωτονίων, δυο νανοσωματιδίων ίδιας χημείας που όμως η πυκνότητα εμβολιασμού και το μοριακό βάρος των εμβολιασμένων αλυσίδων στην επιφάνεια του πυρήνα έχουν τροποποιηθεί κατά τέτοιο τρόπο, ώστε το πρώτο από τα δυο να ανήκει στη κατηγορία της πυκνής ενώ το δεύτερο να ανήκει στην κατηγορία της ενδιάμεσης περιοχής.

Μέχρι τώρα αναφερθήκαμε όμως, μόνο στην περίπτωση των απομονωμένων σωματιδίων σε καλό διαλύτη. Σε αναλογία με αυτά που ισχύουν στα συστήματα των γραμμικών αλυσίδων πολυμερών, και στην περίπτωση των αστεροειδών πολυμερών^{2, 3} μπορούμε να διακρίνουμε τρεις περιοχές με βάση τη συγκέντρωση των διαλυμάτων: την αραιή, ημιαραιή και πυκνή. Η συγκέντρωση που διαχωρίζει τις δύο τελευταίες περιοχές συγκεντρώσεων ονομάζεται συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης των σωματιδίων c^* (όταν εκφράζεται σε κλάσμα όγκου: ϕ^*) και ορίζεται ως η συγκέντρωση στην οποία οι πολυμερικές αλυσίδες που βρίσκονται στην επιφάνεια του πυρήνα των σωματιδίων αρχίζουν να αλληλεπικαλύπτονται. Στην επόμενη ενότητα θα γίνει ο μοριακός χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων, στην αραιή περιοχή, ενώ στην συνέχεια θα παρουσιαστούν οι στατικές και οι δυναμικές ιδιότητες αυτών των συστημάτων στην ημιαραιή και στην πυκνή περιοχή συγκέντρωσης.

7.2 Αραιή περιοχή – Χαρακτηρισμός πειραματικών συστημάτων

Για τα σωματίδια που χρησιμοποιήσαμε ο πυρήνας αποτελείται από ανόργανο υλικό SiO_2 ακτίνας $r_c = 10\text{nm}$ ενώ είναι εμβολιασμένες σε αυτόν γραμμικές αλυσίδες πολυστυρενίου μοριακού βάρους $M_w = 15.6\text{kg/mol}$ και $M_w = 80.4\text{kg/mol}$ οι οποίες οδηγούν σε δυο διαφορετικά σωματίδια που θα

7. Στατικές και δυναμικές ιδιότητες νανοσύνθετων σφαιρικών σωματιδίων

παρουσιάζονται στη συνέχεια στο κείμενο με κωδικό: DP150 και DP770 αντίστοιχα. Για το DP150 ο αριθμός των εμβολιασμένων αλυσίδων στην επιφάνεια του είναι $f = 1056$ και για το DP770 είναι $f = 628$. Η σύνθεση των σωματιδίων πραγματοποιήθηκε μέσω ριζικού πολυμερισμού μμεταφοράς ατόμων (Atom Transfer Radical Polymerization) από την ομάδα του Καθ. Κ. Matjasezewski στο πανεπιστήμιο Carnegie Mellon Pittsburgh-USA. Πληροφορίες σχετικά με την συνθετική διαδικασία που ακολουθήθηκε βρίσκονται στην αναφορά⁴. Ο πίνακας 7.2 περιλαμβάνει μερικά από τα πιο κύρια μοριακά χαρακτηριστικά τους. Κάνοντας του απαραίτητους υπολογισμούς με βάση τα μοριακά χαρακτηριστικά των δυο δειγμάτων PS@SiO₂ μπορούμε να διακρίνουμε πως το DP150 ανήκει στη κατηγορία της πυκνής ενώ το DP770 ανήκει στη κατηγορία της ενδιάμεσης περιοχής.

Πίνακας 7.2: Μοριακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων PS@SiO₂

Δείγματα	$M_n^{(a)}$	$\sigma \text{ (nm}^{-2}\text{)}^{(b)}$	$f^{(\gamma)}$	$m \text{ (PS) } / m \text{ (SiO}_2\text{)}^{(\delta)}$	$M_w \text{ (g/mol)}^{(\epsilon)}$	$R_h \text{ (nm)}^{(\zeta)}$
DP 150	15.6k	0.84	1056	2.5	2.3×10^7	29
DP 760	80.4k	0.5	628	7.5	1.15×10^8	67

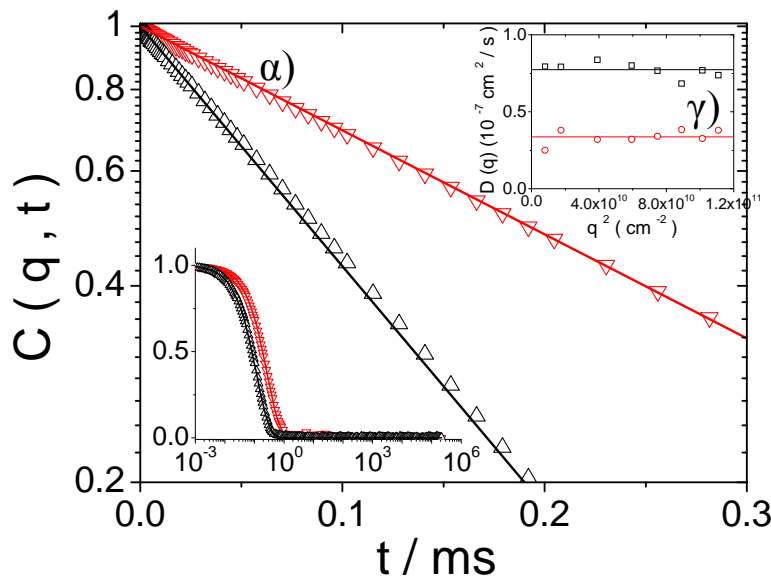
^a Μοριακό βάρος των προσδεμένων αλυσίδων στην επιφάνεια του ανόργανου πυρήνα⁴. ^b Πυκνότητα εμβολιασμού των προσδεμένων αλυσίδων στην επιφάνεια του πυρήνα SiO₂^{4, γ} Αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων που είναι προσδεμένες στην επιφάνεια του πυρήνα^{4, δ} Σύσταση της μάζας του συνολικού σωματιδίου PS@SiO₂ $m(\text{PS})/m(\text{SiO}_2)$ ^ε Μοριακό βάρος του συνολικού σωματιδίου ^ζ Υδροδυναμική ακτίνα του συνολικού σωματιδίου PS@SiO₂

Για τη μελέτη αυτή παρασκευάσαμε διαλύματα των παραπάνω PS@SiO₂ σε διαλύτη τετραχλωράνθρακα (CCl₄) και τολουόλιο. Στα πολύ αραιά διαλύματα οι συσχετίσεις μεταξύ των σωματιδίων μπορούν να αγνοηθούν⁵ και έτσι μπορεί

να γίνει ο προσδιορισμός της υδροδυναμικής ακτίνας των σωματιδίων, μέσω του μετρούμενου συντελεστή μεταφορικής διάχυσης D θεωρώντας έγκυρη την σχέση Stokes-Einstein για σφαίρες αιωρούμενες σε ένα συνεχές μέσο:

$$R_h = k_B T / 6\pi\eta D \quad (7.1)$$

όπου k_B είναι η σταθερά του Boltzmann και η το ιξώδες του διαλύτη.



Διάγραμμα 7.3: Χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου $C(q,t)$ σε θερμοκρασία $T = 293\text{K}$ για το DP150 (Δ) σε συγκέντρωση $c = 1.1 \times 10^{-4} \text{ g/ml}$ και το DP770 (∇) σε συγκέντρωση $c = 3.4 \times 10^{-5} \text{ g/ml}$ σε διάλυμα τετραχλωράνθρακα CCl_4 και σε $q = 0.033 \text{ nm}^{-1}$ σε δυο διαφορετικές αναπαραστάσεις **α)** log-lin και **β)** lin-log. **γ)** Συντελεστής μεταφορικής διάχυσης $D = \Gamma/q^2$ για το DP150 (\square) και το DP 770 (\circ) είναι ανεξάρτητος του q^2 , ένδειξη ότι η διαδικασία είναι κίνηση διάχυσης. Προσδιορισμός του συντελεστή μεταφορικής αυτοδιάχυσης D_0 από την προέκταση του $D = \Gamma/q^2$ σε $q^2 \rightarrow 0$ (μαύρη και κόκκινη γραμμή).

Μια τυπική μέτρηση φαίνεται στο διάγραμμα 7.3 όπου παρουσιάζεται η χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $C(q,t)$ για τα σωματίδια DP770 και DP150 σε τετραχλωράνθρακα CCl_4 σε ένα συγκεκριμένο κυματοδιάνυσμα σκέδασης q και

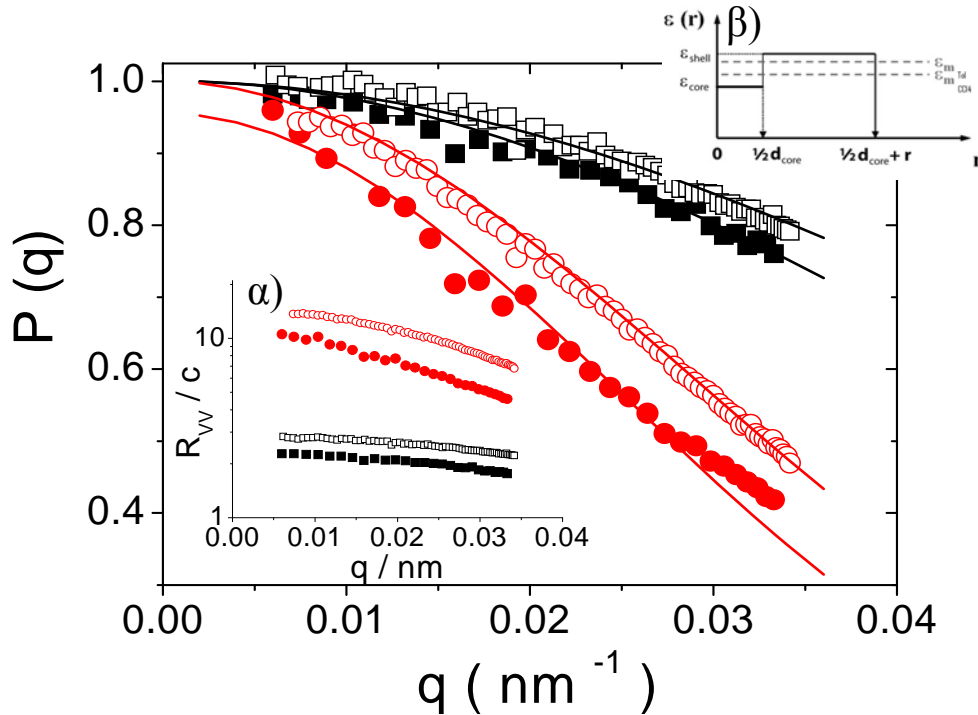
σε θερμοκρασία $T = 293\text{K}$. Η $C(q,t)$ μπορεί να περιγραφεί σαν μια απλή εκθετική χαλάρωση, ενώ ο συντελεστής διάχυσης μικρής εμβελείας (δηλαδή όταν σωματίδιο διανύει αποστάσεις μικρότερες σε σχέση με την ακτίνα του) μπορεί να προσδιοριστεί με γραμμική προσαρμογή της αρχικής κλίσης της $\ln(C(q,t))$ από τη σχέση⁵:

$$D_{sh}(q) = \frac{\Gamma}{q^2} = \left(\frac{1}{q^2} \right) \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{d[\ln c(q,t)]}{dt} \right) \quad (7.2)$$

Όπου Γ είναι ο ρυθμός χαλάρωσης, ο οποίος σχετίζεται με την μεταφορική κίνηση των σωματιδίων στο διάλυμα. Για τις μετρήσεις μας, ο D_{sh} είναι ανεξάρτητος του q^2 (διάγραμμα 7.3β), το οποίο είναι ένα τυπικό αποτέλεσμα για αραιά διαλύματα και το οποίο είναι ένδειξη ότι η χαλαρωτική διαδικασία είναι κίνηση διάχυσης. Από την προέκταση του $D_{sh}(q \rightarrow 0)$ προσδιορίζουμε την τιμή του συντελεστή μεταφορικής διάχυσης D_0 (διάγραμμα 7.3γ) η οποία και εισέρχεται στην σχέση 7.1 για τον υπολογισμό της υδροδυναμικής ακτίνας R_h των σωματιδίων. Οι συντελεστές διάχυσης του DP150 και του DP 770 βρέθηκαν να είναι $D_0 = 7.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ και $D_0 = 3.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ενώ οι υδροδυναμικές ακτίνες R_h βρέθηκαν να είναι 29 nm και 67 nm αντίστοιχα.

Η γωνιακή κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης $I(q)$, για διασπορές σωματιδίων, μπορεί να αναπαρασταθεί από το γινόμενο $I(q) \sim S(q)P(q)$. Η ποσότητα $S(q)$ παριστάνει τον ενδομοριακό παράγοντα δομής ο οποίος ορίζεται από το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων ενώ η ποσότητα $P(q)$ παριστάνει τον παράγοντα μορφής του σωματιδίου. Στα πολύ αραιά διαλύματα που οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων μπορούν να αγνοηθούν η ποσότητα $S(q) = 1$ και ουσιαστικά η σκεδαζόμενη ένταση είναι $I(q) \sim P(q)$. Με αυτόν τον τρόπο από τις στατικές μετρήσεις στην αραιή περιοχή μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για το μοριακό βάρος και το μέγεθος των σωματιδίων. Τέτοιες στατικές μετρήσεις παρουσιάζονται στο διάγραμμα 7.4 για πολύ αραιές διασπορές των σωματιδίων DP770 και DP150 σε διαλύτη: τετραχλωράνθρακα

CCl_4 (κλειστά σύμβολα) και τολουόλιο (ανοικτά σύμβολα) και σε θερμοκρασία $T = 293\text{K}$.



Διάγραμμα 7.4: Παράγοντας μορφής $P(q)$ των σωματιδίων DP150 (\square) και DP 770 (\circ). Οι μετρήσεις έγιναν σε πολύ αραιά διαλύματα DP150 συγκέντρωσης $c = 1.1 \times 10^{-4} \text{ g/ml}$ και DP770 συγκέντρωσης $c = 3.4 \times 10^{-5} \text{ g/ml}$ σε δυο διαφορετικούς διαλύτες: τετραχλωράνθρακα CCl_4 (κλειστά σύμβολα) και τολουόλιο (ανοικτά σύμβολα). Η κόκκινη και η μαύρη γραμμή είναι η προσαρμογή της εξ. (7.3) στα πειραματικά δεδομένα. **α):** Λόγος της σκεδαζόμενης έντασης Rayleigh προς τη συγκέντρωση R_V/c για τις ίδιες μετρήσεις **β)** Προφίλ των δεικτών διάθλασης του πυρήνα του μανδύα καθώς και των δυο διαλυτών: τετραχλωράνθρακα CCl_4 και τολουόλιο.

Για την $I(q)$ στο όριο $q \rightarrow 0$ (θερμοδυναμικό όριο) δεν ανιχνεύεται τίποτα άλλο εκτός από τον αριθμό των σκεδαστών στο δείγμα, και επομένως μας παρέχεται η πληροφορία για την μέση πυκνότητα ή ισοδύναμα για το μοριακό βάρος των σωματιδίων. Πράγματι ο λόγος $R_V/c(q=0)$ (διαγράμμα 7.4α) των σκεδαζόμενων εντάσεων (~ 5) των δυο σωματιδίων εκφράζει το λόγο των μοριακών βαρών τους

(πινάκας 7.2). Σε μεγαλύτερα κυματοδιαυγίσματα που το q γίνεται συγκρίσιμο με το μέγεθος των σωματιδίων R_p είναι δυνατός ο προσδιορισμός του, μέσω του $P(q)$. Η προσαρμογή των πειραματικών $P(q)$ έγινε με μια συνάρτηση της μορφής^{2, 6-8}:

$$P(q)=[b_c F_c(q, r_c) + b_s F_s(q, r_c, R_p)]^2 \quad (7.3)$$

όπου b_c , b_s είναι οι παράγοντες αντίθεσης (contrast factors) για τον πυρήνα (c) και τον μανδύα (s), r_c η ακτίνα πυρήνα και R_p η συνολική ακτίνα του σωματιδίου. Τα $F_c(q)$ και $F_s(q)$ είναι η συνεισφορά του πυρήνα και του μανδύα στη συνολική σκεδαζόμενη ένταση του σωματιδίου. Οι τιμές των b_c και b_s ουσιαστικά εξαρτώνται από την διαφορά ανάμεσα στον δείκτη διάθλασης του διαλύτη και του σωματιδίου. Για αυτό το λόγο η σκεδαζόμενη ένταση για το DP150 στο τολουόλιο είναι μεγαλύτερη από ότι σε CCl_4 λόγω της μεγαλύτερης συνεισφοράς του πυρήνα SiO_2 σε CCl_4 . Για την προσαρμογή των αποτελεσμάτων μας, χρησιμοποιήσαμε την παραδοχή ότι η κατανομή της πυκνότητας (ή ισοδύναμα του δείκτη διάθλασης) των πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια του πυρήνα και μακριά από αυτή δεν είναι ίδια αλλά φθίνει ακολουθώντας την κατανομή $\phi(r) \sim r^{-4/3}$. Η ίδια παραδοχή έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την περίπτωση των αστεροειδών πολυμερών όπως και σωματιδίων τύπου πυρήνα-μανδύα. Χρησιμοποιώντας $r_c = 10$ nm προσδιορίστηκαν οι τιμές για το πάχος του μανδύα των σωματιδίων DP150 και DP760: $L = 26$ nm και $L = 60$ nm αντίστοιχα. Η τιμή του $r_c = 10$ nm, επιβεβαιώθηκε από πειράματα σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες που πραγματοποιήθηκαν από την κ. Ελένη Παυλοπούλου στις εγκαταστάσεις του ινστιτούτου ESRF-DUBBLE, Grenoble- France.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειώσουμε πως οι παραπάνω τιμές για το πάχος του μανδύα έρχονται σε καλή συμφωνία, με τις προβλέψεις από τη βιβλιογραφία για τα αστεροειδή πολυμερή. Συγκεκριμένα το μοντέλο Daoud-Cotton² για πολύκλινα αστεροειδή πολυμερή προβλέπει την απόσταση μεταξύ των άκρων της αλυσίδας (end to end distance) του κάθε κλάδου με βάση τον τύπο:

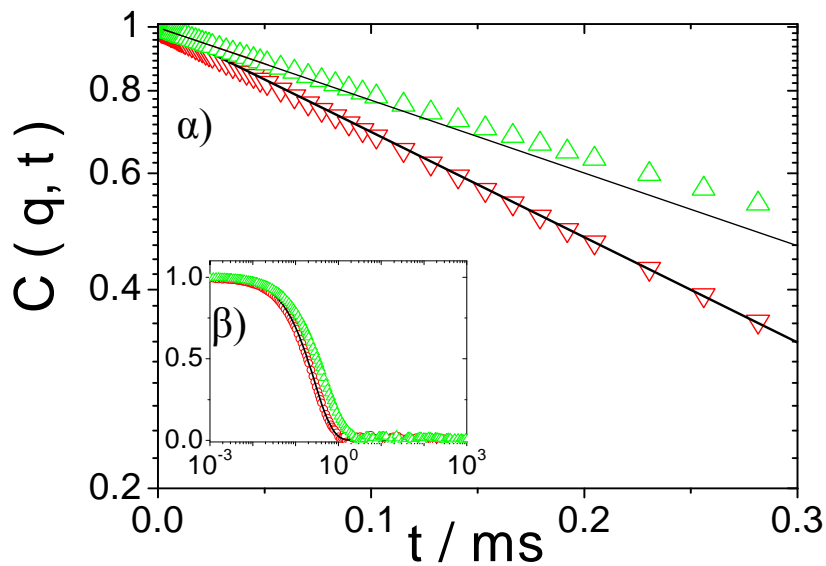
$$R = b N^{\nu} f^{(1-\nu)/2} \quad (7.4)$$

Όπου N είναι ο βαθμός πολυμερισμού του κάθε κλάδου. Αυτή η εξίσωση μπορεί να περιγράψει τα πειραματικά μας αποτελέσματα χρησιμοποιώντας ως μήκος του τμήματος της αλυσίδας $Kuhn$ για το πολυστυρένιο $b = 0.81 \pm 0.02$ nm και για τα δυο PS@SiO₂ σωματίδια.

7.3 Ημιαραιή περιοχή

Αυξάνοντας τη συγκέντρωση και πλησιάζοντας προς την συγκέντρωση αλληλεπικάλυψης των σωματιδίων c^* (ή ϕ^*) στις μεγάλες τιμές του κυματοδιανύσματος σκέδασης q έχουμε την εμφάνιση ενός μεγίστου στην σκεδαζόμενη ένταση $I(q)$ (το $S(q)$ δεν είναι πια ίσο με την μονάδα), το οποίο δηλώνει μια προτιμητέα απόσταση μεταξύ των σωματιδίων⁵ σε μια απόσταση $2\pi/q$. Αυτό ουσιαστικά σημαίνει ότι έχουμε ένα είδος αυτοοργάνωσης σε αυτά τα διαλύματα σωματιδίων τύπου πυρήνα-μανδύα και το οποίο παρουσιάζεται μέσω της εμφάνισης μιας κορυφής στο παράγοντα δομής $S(q) = I(q)/P(q)$. Η εμφάνιση αυτής της κορυφής δηλώνει την ύπαρξη αυτοοργάνωσης των σωματιδίων και ο χαρακτήρας της αυτοοργάνωσης μπορεί να θεωρηθεί ως ένα πλέγμα χαλαρής δομής, το οποίο ονομάζεται ‘υγρή’ δομή (Liquid-like ordering). Η περιοχή όμως που έχουμε την εμφάνιση του μεγίστου του $S(q)$ εξαρτάται από το γινόμενο qR_p . Λόγω της μικρής ακτίνας των σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν, για το δεδομένο εύρος των q από την φασματοσκοπία συσχέτισης φωτονίων (PCS) μπορούμε να προσδιορίσουμε μόνο ένα μικρό κομμάτι αυτής της κορυφής (διάγραμμα 7.6). Για παρόμοια σωματίδια τύπου πυρήνα-μανδύα (PDMS@SiO₂) μεγαλύτερης ακτίνας ($R_p = 250$ nm) έχει επιδεχθεί ο πειραματικός προσδιορισμός ολόκληρης της κορυφής μέσω της τεχνικής PCS⁹. Αυτή η αυτοδιοργάνωση των σωματιδίων όπως είναι φυσικό θα επηρεάζει και την δυναμική συμπεριφορά των σωματιδίων (συχνά αναφέρονται ως άμεσες αλληλεπιδράσεις λόγω της μικρής εμβέλειας τους) που εκφράζονται μέσω του $S(q)$. Πέρα από τις άμεσες αλληλεπιδράσεις η δυναμική του συστήματος θα επηρεάζεται και από τις έμμεσες

υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις. Με τον όρο υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις εννοούμε ότι καθώς η κίνηση ενός σωματιδίου διαταράσσει τα μόρια του διαλύτη, η διαταραχή μεταφέρεται μέσω του διαλύτη μέχρι ένα άλλο σωματίδιο με αποτέλεσμα να επηρεάζει την κίνηση του. Οι παραπάνω άμεσες και έμμεσες αλληλεπιδράσεις αντανακλούν και στη μορφή της χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου $C(q,t)$, που παρόλο που εξακολουθεί να εμφανίζει μια διαδικασία χαλάρωσης, αποκλίνει από την απλή εκθετική συμπεριφορά. Αυτό το φαινόμενο είναι τυπικό για την περίπτωση της διάχυσης των σκληρών σφαιρών σε αντίστοιχες περιοχές συγκέντρωσης. Το γρήγορο κομμάτι της $C(q,t)$ σχετίζεται με τη συνεργατική κίνηση των σωματιδίων ενώ το αργό κομμάτι σχετίζεται με τις υδροδυναμικές τους αλληλεπιδράσεις, που όμως για αυτές δεν υπάρχει κάποια θεωρητική περιγραφή.



Διάγραμμα 7.5: Χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου $C(q,t)$ σε θερμοκρασία $T = 293\text{K}$ για το DP770 σε τολουόλιο σε συγκέντρωση $c = 3.4 \times 10^{-5} \text{g/ml}$ (∇) και $c = 0.024 \text{g/ml}$ (\triangle) σε $q = 0.033 \text{ nm}^{-1}$ σε δυο διαφορετικές αναπαραστάσεις **α)** log-lin και **β)** lin-log.

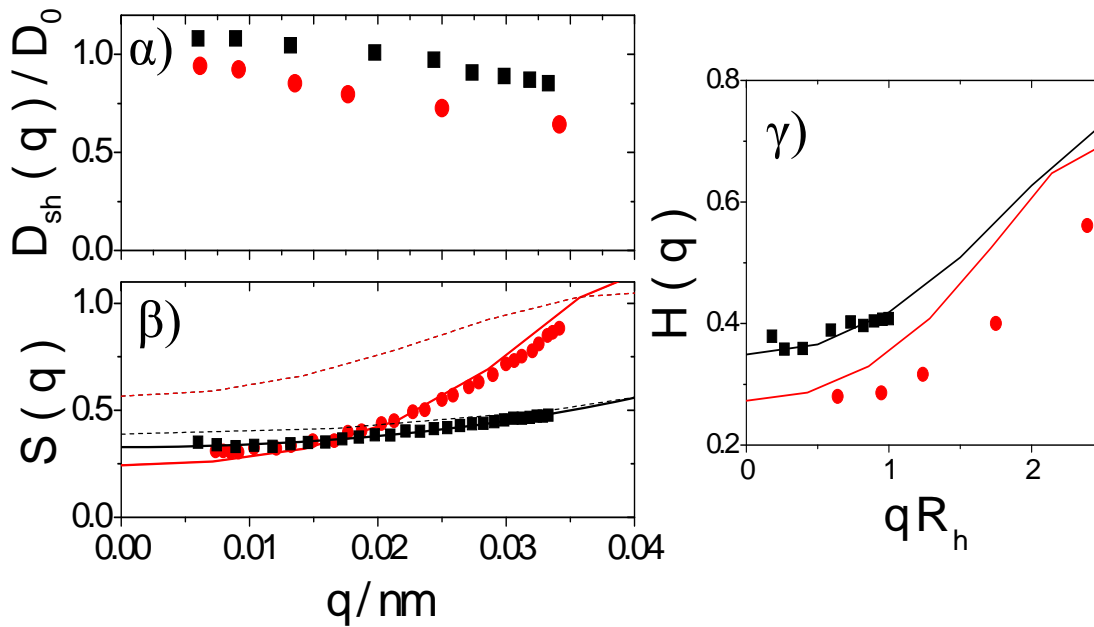
Μια τυπική μέτρηση παρουσιάζεται στο διάγραμμα 7.5 για το DP 770 σε τολουόλιο, σε συγκέντρωση $c = 0.024 \text{g/ml}$ για $q = 0.033 \text{ nm}^{-1}$ και σε

θερμοκρασία $T = 293\text{K}$. Για τη γρήγορη διαδικασία χαλάρωσης, χρησιμοποιώντας την ίδια ανάλυση με προηγουμένως, δηλαδή προσαρμόζοντας γραμμικά μόνο την αρχική κλίση της $\ln(C(q,t))$, μπορούμε να προσδιορίσουμε το $D_{sh}(q)$ που θα αντιστοιχεί τώρα σε συνεργατικές διαδικασίες χαλάρωσης.

Στο διάγραμμα 7.6 παρουσιάζονται οι τιμές για το $D_{sh}(q)$ μαζί με το $S(q)$ για τα δείγματα DP150 και DP760 σε διαλύτη τολουόλιο και σε συγκεντρώσεις: $c = 0.017\text{ g/ml}$ και $c = 0.024\text{ g/ml}$ αντίστοιχα. Σε αντίθεση με την αραιή περιοχή, ο $D_{sh}(q)$ δεν είναι ανεξάρτητος από το q^2 αλλά επιβραδύνεται με την αύξηση του q^2 . Αυτή η επιβράδυνση οφείλεται στην παρουσία των άμεσων στατικών και των έμμεσων υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων που περιγράψαμε προηγουμένως, και εκφράζεται μέσω της σχέσης⁵:

$$D_{sh}(q) = D_0 \frac{H(q)}{S(q)} \quad (7.5)$$

Όπου $H(q)$ είναι ο υδροδυναμικός παράγοντας. Στο διάγραμμα 7.6 γίνεται η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων για τα δυο σωματίδια PS@SiO₂ που χρησιμοποιήσαμε (DP150 και DP770) μαζί με τις θεωρητικές προβλέψεις του $S(q)$ και του $H(q)$ για τις σκληρές σφαίρες. Οι θεωρητικές προσομοιώσεις για τις σκληρές σφαίρες πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα υπολογιστικό πακέτο που φτιάχτηκε από τους Καθηγητές G. Nägele (IFF- Research Center Juelich-Germany) και J. Garpinski (Πανεπιστήμιο Umultowska Poznań-Poland). Η πρόβλεψη των στατικών ιδιοτήτων ($S(q)$) έγινε μέσω του μοντέλου Percus-Yevick ενώ για τις υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις ($H(q)$), χρησιμοποιήθηκε το θεωρητικό μοντέλο των Beenaker και Mazur¹⁰. Γενικά για την σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων μας, με τη συμπεριφορά των σκληρών σφαιρών, πρέπει να μετατρέψουμε την συγκέντρωση c (g/ml) σε κλάσμα όγκου ϕ . Για τη μετατροπή, χρησιμοποιήθηκε η σχέση $\phi = cN_A V_p / M_w$, με N_A είναι ο αριθμός Avogadro, ενώ ο όγκος του σωματιδίου V_p υπολογίστηκε μέσω της υδροδυναμικής ακτίνας R_h , $V_p = 4\pi R_h^3 / 3$.



Διάγραμμα 7.6: α) Γραφική παράσταση των κανονικοποιημένων συντελεστών διάχυσης προς τις τιμές τους για άπειρη αραιώση D_0 και β) δυναμικός παράγοντας δομής συναρτήσει του q για τα σωματίδια DP150 (■) και DP770 (●) σε τολουόλιο σε συγκεντρώσεις $c = 0.017$ g/ml ($\phi = 0.11$) και $c = 0.024$ g/ml ($\phi = 0.072$) αντίστοιχα. Η διακεκομμένες γραμμές είναι θεωρητικές προβλέψεις Percus-Yevick για σκληρές σφαίρες για ίδιο κλάσμα όγκου με αυτό των σωματιδίων. Η μαύρη και η κόκκινη γραμμή είναι οι προβλέψεις PY για το DP150 σε $\phi = 0.14$ και για το DP770 σε $\phi = 0.18$ αντίστοιχα. γ) Υδροδυναμικός παράγοντας $H(q)=D(q)S(q)$ για το DP 150 (■) και το DP 770 (●) στις ίδιες συγκεντρώσεις με τα α) και β). Οι συμπαγείς γραμμές είναι οι θεωρητικές προβλέψεις για κλάσμα όγκου $\phi = 0.14$ (DP150) και $\phi = 0.18$ (DP770) με βάση την θεωρία των Beenaker και Mazur.

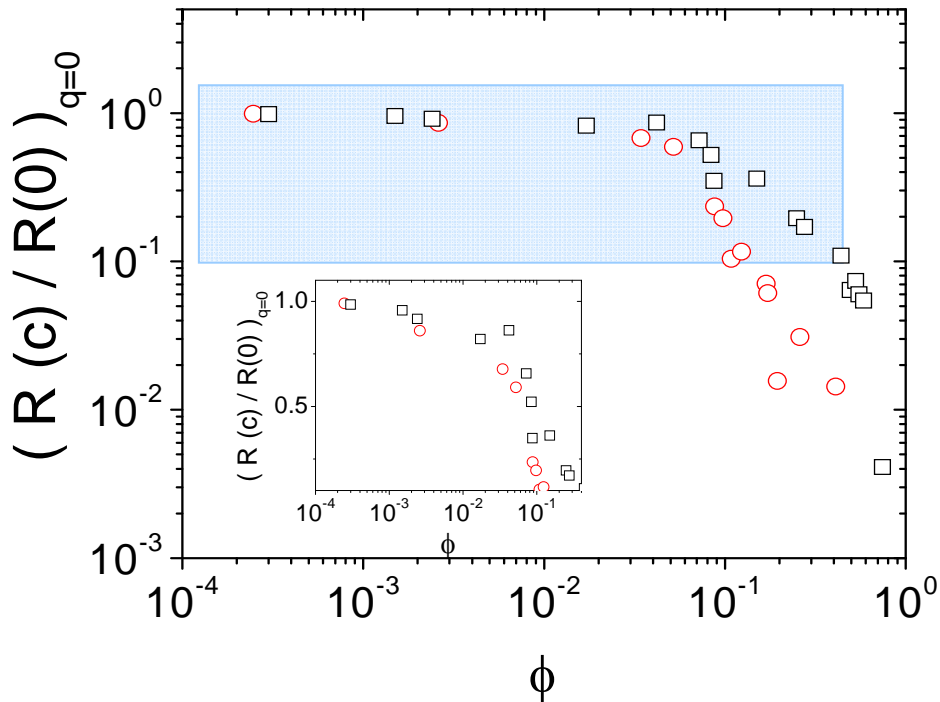
Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε πως χρησιμοποιώντας το ίδιο κλάσμα όγκου ϕ οι θεωρητικές προβλέψεις για τις σκληρές σφαίρες αδυνατούν να περιγράψουν τα πειραματικά αποτελέσματα και για τα δυο δείγματα (διακεκομμένες γραμμές διαγράμματος 7.6). Παρόλα αυτά η κατάσταση είναι διαφορετική όταν χρησιμοποιούμε μεγαλύτερο κλάσμα όγκου για τις προβλέψεις

των σκληρών σφαιρών (συμπαγείς γραμμές διαγράμματος 7.6). Χρησιμοποιώντας για το DP150 μια μικρή αύξηση 25% του ϕ των HS^{5, 10} παρατηρούμε παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των σκληρών σφαιρών. Αντίθετα για το DP770 το ϕ πρέπει να αυξηθεί πολύ παραπάνω $\phi_{HS} = 2.5\phi_{DP770}$ για να περιγράψει τα πειραματικά αποτελέσματα. Αυτή η μεγάλη διαφορά για το DP770 υποδεικνύει μια πιο ‘μαλακή’ συμπεριφορά σε σχέση με αυτή των σκληρών σφαιρών, με αποτέλεσμα την παρουσία αλληλεπιδράσεων σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις από ότι στις σκληρές σφαίρες.

7.4 Πυκνή περιοχή

Μέχρι την συγκέντρωση ~ 0.01 g/ml οι στατικές και οι δυναμικές ιδιότητες των δυο PS@SiO₂ σωματιδίων είναι παρόμοιες. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όμως η θερμοδυναμική των δυο διαλυμάτων αλλάζει. Αυτό φαίνεται στη συμπεριφορά της συνολικής σκεδαζόμενης έντασης στο όριο $q = 0$ από την συγκέντρωση (διάγραμμα 7.8). Παρατηρούμε μια μεγάλη μείωση της $(R(c)/c/R(0)/c)_{(q=0)}$ σε $\phi^* = 0.04$ και για τα δυο συστήματα. Από εδώ και στο εξής θα θεωρούμε ως ϕ^* την συγκέντρωση που εμφανίζεται η αλλαγή της κλίσης της σκεδαζόμενης έντασης σε $q = 0$ για τα δυο συστήματα και θα ταυτίσουμε το ϕ^* με την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης για το διάλυμα του DP770. Παρατηρώντας καλύτερα μπορούμε να επισημάνουμε (ένθετο διαγράμματος 7.8) πως έχουμε δυο διαφορετικές κλίσεις στη $(R(c)/c/R(0)/c)_{(q=0)}$ με την αύξηση της συγκέντρωσης.

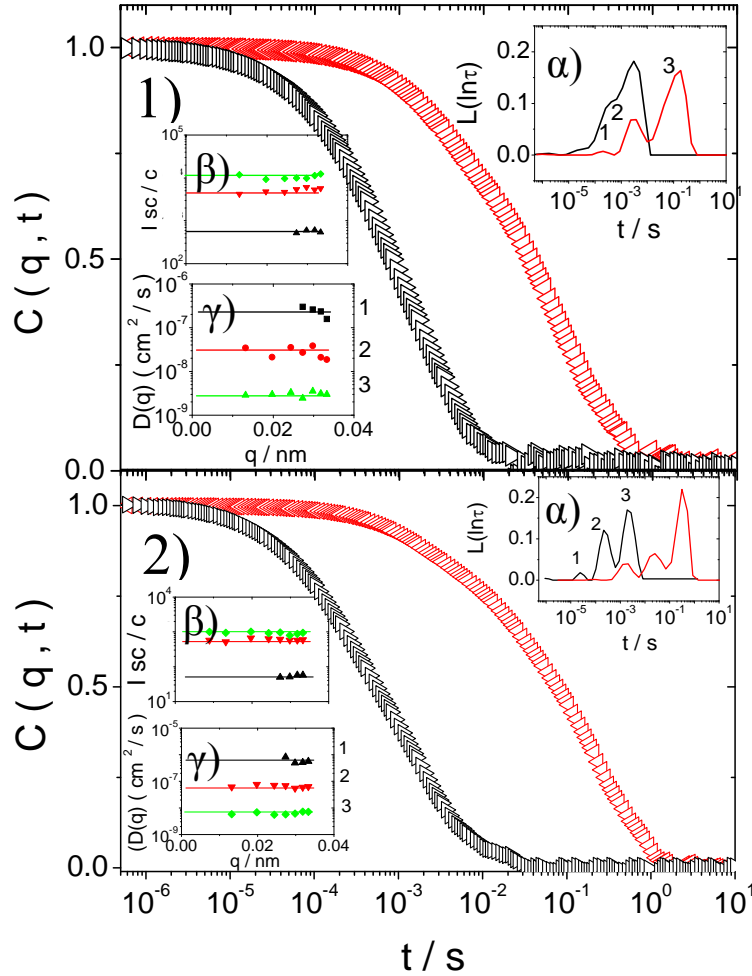
Η πρώτη κλίση, $\phi = \phi^*$ έχει να κάνει με τις προτιμητέες αλληλεπιδράσεις μεταξύ μανδύα και διαλύτη καθώς τα σωματίδια αρχίζουν να αλληλεπικαλύπτονται, ενώ η δεύτερη $\phi \gg \phi^*$ έχει να κάνει με την αύξηση της ωσμωτικής πίεσης των αλυσίδων καθώς τα σωματίδια έρχονται πολύ κοντά το ένα στο άλλο. Η δεύτερη κλίση για την περίπτωση του DP770 είναι πιο απότομη από ότι στο DP150. Αυτό είναι κάτι που θα το περιμέναμε, αφού το DP770 έχει πιο μαλακό ‘μανδύα’ με αποτέλεσμα η αύξηση της ωσμωτικής πίεσης να είναι πιο έντονη¹¹.



Διάγραμμα 7.8: Εξάρτηση του κανονικοποιημένου λόγου της Rayleigh έντασης $R(c)_{q=0}$ του DP 150 (\square) και του DP 770 (\circ) προς τις τιμές τους για άπειρη αραιώση $R(0)_{q=0}$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου των σωματιδίων σε CCl_4 και σε $T = 293\text{K}$. **Ένθετο:** Τα σημεία της γραμμοσκιασμένης περιοχής του κύριου διαγράμματος σε lin-log παρουσίαση.

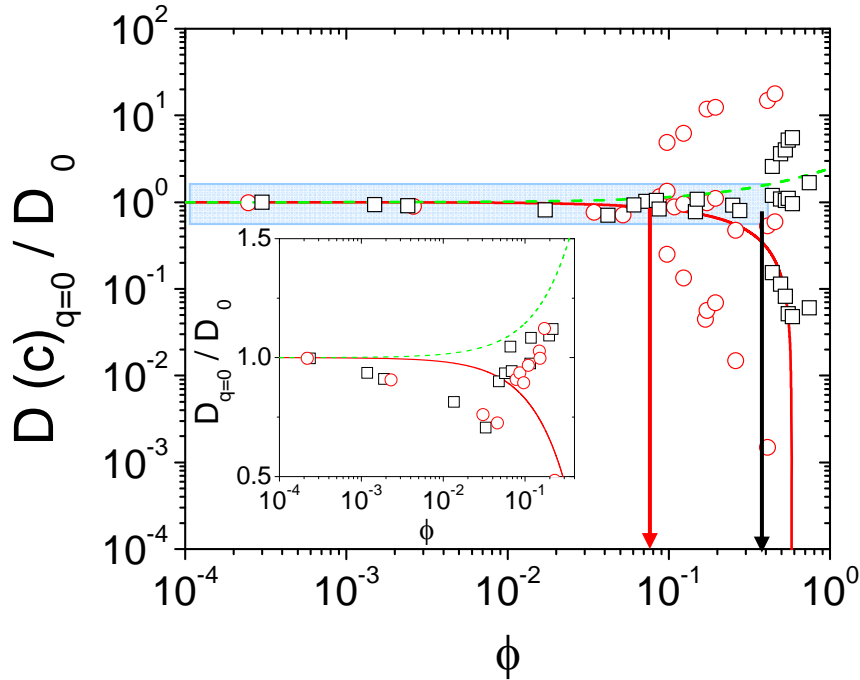
Όσο αφορά τις δυναμικές ιδιότητες των δύο διαλυμάτων, παρατηρούμε τα εξής: Καθώς η συγκέντρωση των PS@SiO_2 νανოსωματιδίων αυξάνει, η $C(q,t)$ (διάγραμμα 7.9) και για τα δυο συστήματα χαλαρώνει μέσω επιπλέον δυο διαδικασιών. Τα χαρακτηριστικά των διαδικασιών αυτών, εξάγονται από τον αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace (ILT) της χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης $C(q,t)$ του σκεδαζόμενου πεδίου η οποία μας δίνει την κατανομή χρόνων με ρυθμό χαλάρωσης $\Gamma^{t/2}$. Τέτοιες κατανομές φαίνονται στο διάγραμμα 7.9α που από το κέντρο της κατανομής και το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη εξάγουμε τον χρόνο και την ένταση αντίστοιχα της χαλαρωτικής διαδικασίας. Οι συντελεστές διάχυσης και για τις τρεις διαδικασίες είναι ανεξάρτητοι του q^2 όπως

επίσης και οι αντίστοιχες εντάσεις της κάθε διαδικασίας όπως υποδεικνύεται από τα διαγράμματα 7.9β και 7.9γ αντίστοιχα



Διάγραμμα 7.9: Χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου $C(q,t)$ σε δυο διαφορετικά κυματοδιανύσματα ($q = 0.033 \text{ nm}^{-1}$ (\blacktriangleright) και $q = 0.0089 \text{ nm}^{-1}$ (\blacktriangleleft)) σε συγκέντρωση DP770 $\phi = 0.15$ **1**) και DP150 $\phi = 0.53$ **2**) σε CCl_4 . Τρεις διαδικασίες χαλάρωσης προσδιορίζονται από την IL με (1-3) **α**) που η ένταση **β**) και ο συντελεστής διάχυσης τους **γ**) είναι ανεξάρτητοι του q .

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται συνολικά οι εξαγόμενοι κανονικοποιημένοι συντελεστές διάχυσης $D = \Gamma/q^2$ προς τη τιμή τους για άπειρη αραιώση.



Διάγραμμα 7.10: Γραφική παράσταση log-log των κανονικοποιημένων συντελεστών διάχυσης $D_{(q=0)}$ προς τις τιμές τους για άπειρη αραιότητα D_0 , συναρτήσεως του κλάσματος όγκου ϕ για τα DP 150 (\square) και DP 770 (\circ) σε CCl_4 και σε θερμοκρασία $T = 293\text{K}$. **Ένθετο:** Τα σημεία της γραμμοσκιασμένης περιοχής του κύριου διαγράμματος σε lin-log παρουσίαση. Οι συνεχείς και οι διακεκομμένες γραμμές είναι οι προβλέψεις με βάση την θεωρία του Batchelor για την αυτοδιάλυση και την συνεργατική διάχυση, αντίστοιχα, σκληρών σφαιρών μέσα σε ένα συνεχές μέσο. Τα δυο βέλη υποδεικνύουν την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης για τα δυο συστήματα.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε πως στην αραιή περιοχή η τιμή του $D(q=0)$ μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης μέχρι την τιμή $\phi = 0.04$. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως στην αραιή περιοχή σε ο συντελεστής διάχυσης μικρής εμβέλειας σε $q = 0$ είναι ουσιαστικά ο συντελεστής αυτοδιάχυσης αφού το $D_{sh}(q)$ είναι ανεξάρτητο του q^2 ($D_{sh} = D_s$). Έτσι η μείωση του D_s σε αυτή τη περιοχή οφείλεται στην αύξηση της τιμής του ιξώδους με την αύξηση της συγκέντρωσης. Για να εκτιμήσουμε την παραπάνω εξήγηση αρκεί να θυμηθούμε την εξ. (7.1). Πειραματικές¹³⁻¹⁶ και θεωρητικές^{10, 17} μελέτες για την

περίπτωση των σκληρών σφαιρών, έχουν δείξει πως το D_s ακολουθεί τις προβλέψεις του Batchelor¹⁸:

$$D_s/D_0 = 1 - 1.73\varphi + O(\varphi^2) \quad (7.6)$$

Όπως ίσως θα περιμέναμε αυτή η σχέση (κόκκινη γραμμή διαγράμματος 7.10) μπορεί να περιγράψει μόνο ποιοτικά τα πειραματικά μας αποτελέσματα αφού η σύγκριση γίνεται χρησιμοποιώντας το ίδιο φ για το σύστημα μας και για τις σκληρές σφαίρες.

Για τα πειραματικά μας αποτελέσματα, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, σε $\varphi = 0.08$ ο $D_{(q=0)}$ δεν συνεχίζει να παρουσιάζει μείωση με την αύξηση της συγκέντρωσης αλλά αντίθετα αυξάνεται. Στην ημιαραιή περιοχή όπως αναφέραμε και προηγουμένως το $S(q) \neq 1$ και το $D(q)$ παύει να είναι ανεξάρτητο του q^2 . Σε $q = 0$ δεν μπορούμε να σχετίζουμε πια το $D(q)$ με το συντελεστή αυτοδιάχυσης (D_s) αλλά με τον συντελεστή της συνεργατικής κίνησης των σωματιδίων (D_c). Για την περίπτωση των σκληρών σφαιρών ο D_c περιγράφεται από την σχέση του Batchelor¹⁸:

$$D_c/D_0 = 1 + 1.454\varphi - 0.45\varphi^2 + O(\varphi^3) \quad (7.7)$$

Όπως και προηγουμένως αυτή η σχέση (πράσινες διακεκομμένες γραμμές του διαγράμματος 7.10) μπορεί να περιγράψει μόνο ποιοτικά τα πειραματικά μας αποτελέσματα για τα σωματίδια PS@SiO₂.

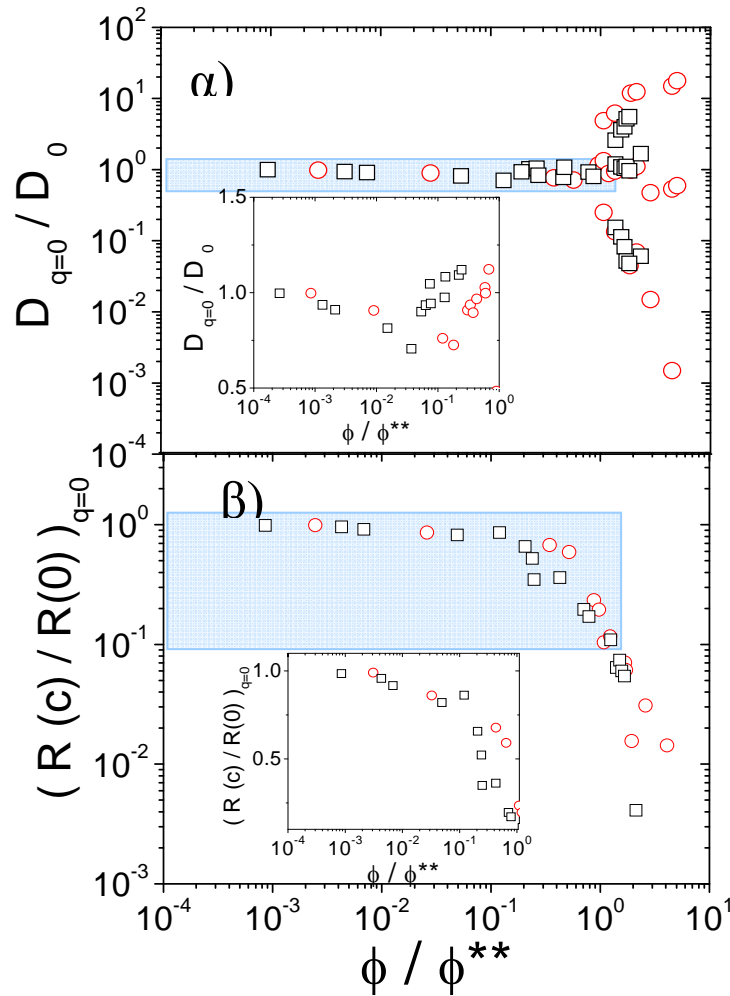
Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης φ^* βλέπουμε πως έχουμε σημαντικές αλλαγές τόσο στις στατικές όσο και στις δυναμικές ιδιότητες των δυο συστημάτων. Αξίζει να υπενθυμίσουμε πως το DP770 ανήκει στην κατηγορία της ενδιάμεσης περιοχής ενώ το DP150 της πυκνής. Για το DP770 παρουσιάζονται δύο επιπλέον διαδικασίες διάχυσης σε συγκέντρωση $\varphi \sim 0.08$ που είναι πολύ κοντά στη φ^* . Επιπλέον για το DP150 η ίδια συμπεριφορά παρουσιάζεται σε πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση $\varphi \sim 0.35$. Επίσης παρατηρούμε πως η γρήγορη διαδικασία διάχυσης επιταχύνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης φ κάτι που υποδεικνύει πως σχετίζεται με τις

συνεργατικές διαδικασίες διάχυσης των πολυμερών (D_{coop}). Η πολυμερική φύση αυτής της διαδικασίας επιβεβαιώθηκε όταν πραγματοποιήσαμε μετρήσεις σε διαλύτη με ίδιο δείκτη διάθλασης με το PS ($CHBr_3$) όπου, δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της γρήγορης διαδικασίας διάχυσης. Έτσι ουσιαστικά ‘κρύβοντας’ το πολυμερές δείξαμε πως η γρήγορη διαδικασία δεν είναι κολοειδούς φύσης αλλά πολυμερικής. Στη ίδια περιοχή συγκεντρώσεων όμως η αργή διαδικασία χαλάρωσης επιβραδύνεται με την συγκέντρωση αντιστοιχώντας στην αυτοδιάχυση των σωματιδίων. Η αυτοδιάχυση των σωματιδίων είναι δυνατόν να ανιχνευθεί μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός λόγω της μικρής πολυδιασποράς στον αριθμό των κλάδων που είναι στην επιφάνεια του πυρήνα. Αυτή η διαδικασία διάχυσης έχει παρατηρηθεί τόσο σε συστήματα σκληρών σφαιρών όσο και σε συστήματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών³.

7.5 Συζήτηση – Εξήγηση

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, είδαμε πως ο συντελεστής διάχυσης μικρής εμβέλειας αρχικά μειώνεται με τη αύξηση της συγκέντρωσης μέχρι την τιμή φ^* ενώ στην συνέχεια αρχίζει και αυξάνεται. Το γεγονός ότι αυτή η συμπεριφορά του $D(q=0)$ συμβαίνει στο ίδιο κλάσμα όγκου και για τα δυο συστήματα υποδεικνύει πως η αρχική μας θεώρηση για τον υπολογισμό του φ μέσω του R_h είναι σωστή. Η συμφωνία αυτή όμως στις στατικές ιδιότητες των δυο συστημάτων δεν αντανακλά και στις δυναμικές τους. Προσπαθώντας λοιπόν να κάνουμε μια υπέρθεση των στατικών και των δυναμικών ιδιοτήτων των δυο συστημάτων χρειαζόμαστε παραπάνω από μια παράμετρο. Θεωρήσαμε πως αυτό σχετίζεται με τις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις στα δυο συστήματα. Συγκεκριμένα για το DP770 λόγω της χαμηλής πυκνότητας εμβολιασμού (grafting density) των αλυσίδων στην επιφάνεια του πυρήνα, θα περιμέναμε να διεισδύουν περισσότερο οι αλυσίδες των σωματιδίων μεταξύ τους (interpenetration)^{11, 19}. Πράγματι η παρουσία της πολυμερικής φύσεως διαδικασία διάχυσης D_{coop} είναι πιο έντονη για την περίπτωση του DP770 και εμφανίζεται σε πιο χαμηλές συγκεντρώσεις. Σε $\varphi \sim \varphi^*$ για το DP770 έχουμε την παρουσία τριών διαδικασιών διάχυσης ενώ για το σύστημα του DP150 η παρουσία των τριών

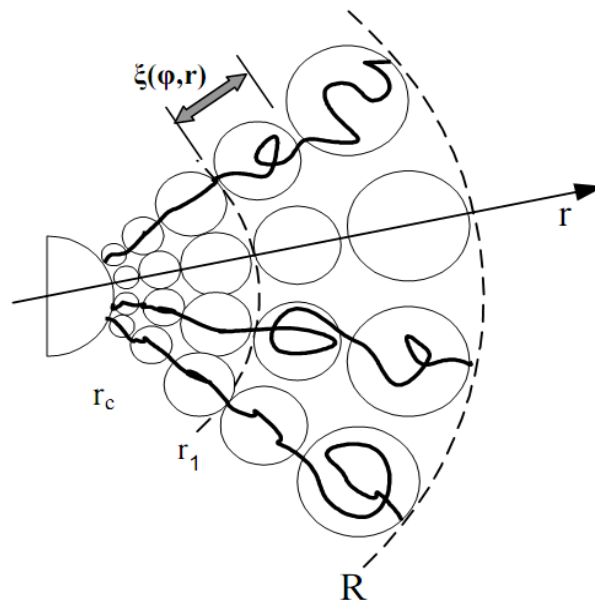
διαδικασιών εμφανίζεται σε πολύ μεγαλύτερα $\phi = \phi^{**} = 0.35$. Σε αυτό το σημείο θα ορίσουμε ως ϕ^{**} την συγκέντρωση που στη μορφή της $C(q,t)$ έχουμε την εμφάνιση οι τριών χαλαρωτικών διαδικασιών διάχυσης. Για την περίπτωση των ημιαιαίων ομοπολυμερών διαλυμάτων είναι δυνατή η υπέρθεση τόσο των στατικών όσο και των δυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος χρησιμοποιώντας μονό ως παράμετρο την συγκέντρωση που παρουσιάζονται στη $C(q,t)$ τρεις διαδικασίες χαλάρωσης αντί για μια.



Διάγραμμα 7.11: Υπέρθεση των κανονικοποιημένων συντελεστών διάχυσης προς τις τιμές τους για άπειρη αραιώση D_0 , **α)** και της σκεδαζόμενη έντασης **β)** χρησιμοποιώντας $\phi^{**} \approx 0.35$ και $\phi^* \approx 0.08$ για τα DP 150 (\square) και DP 770 (\circ) αντίστοιχα. **Ένθετα:** Τα σημεία της γραμμοσκιασμένης περιοχής του κύριου διαγράμματος σε lin-log παρουσίαση.

Θεωρώντας για το D_{coop} πως η διαδικασία διάχυσης είναι παροιμία με αυτή των ομοπολυμερών διαλυμάτων χρησιμοποιήσαμε τη φ^{**} για την υπέρθεση των $D(q=0)$ και $R_{\text{vv}}(q=0)$. Χρησιμοποιήσαμε για το DP770 $\varphi^{**} = \varphi^*$ και για το DP150 $\varphi^{**} = 0.35$. Πράγματι όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα 7.11 η συνολική υπέρθεση των στατικών και των δυναμικών ιδιοτήτων είναι σχετικά ικανοποιητική. Αυτό υποδεικνύει πως η διείσδυση των αλυσίδων (interpenetration) για τα δυο σύστημα είναι παρόμοια σε $\varphi = \varphi^{**}$ που για το DP150 εμφανίζεται κατά 4.4 φορές σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από ότι στο DP770. Να σημειώσουμε πως εκτός από τη καλή υπέρθεση των D_{coop} των δυο συστημάτων υπάρχει και καλή υπέρθεση των συντελεστών αυτοδιάχυσης (D_s) και συνεργατικής κίνησης των σωματιδίων D_c (ένθετα διαγράμματος 7.11).

Θέλοντας να δώσουμε μια φυσική σημασία για αυτήν την μεγάλη διαφορά στο φ^{**} των δυο σωματιδίων θα μπορούσαμε να την αποδώσουμε στο ιξώδες των δυο συστημάτων που θα εξαρτάται από τη διείσδυση των αλυσίδων. Για να το εξηγήσουμε καλύτερα αυτό θα χρειαστούμε τη θεωρητική περιγραφή του μήκους blob με βάση την θεωρία των Daoud και Cotton² για γραμμικές αλυσίδες και πολύκλινα αστεροειδή πολυμερή:



Σχήμα 7.12 : Σχηματική αναπαράσταση μιας πολύκλωνης αστεροειδούς πολυμερικής αλυσίδας σε καλό διαλύτη

Για ένα δεδομένο κλάδο μιας αστεροειδούς πολυμερικής αλυσίδας ο χώρος που είναι επιτρεπτός να κινηθεί ελεύθερα, αυξάνεται με την απόσταση r από το κέντρο του πυρήνα ενώ η ακτινική εξάρτηση της κατά όγκο συγκέντρωσης των μονομερών $\varphi(r)$ περιμένουμε να είναι φθίνουσα συνάρτηση του r . Έτσι κάθε κλάδος μπορεί να θεωρηθεί σαν μια συνεχής διάταξη από όλο και αυξανόμενων σε μέγεθος υποθετικών σφαιρών (blobs) (Σχήμα 7.12). Το μέγεθος ξ των υποθετικών σφαιρών (blobs) καθορίζεται από την τάση για μέγιστη εντροπική διαμόρφωση λαμβάνοντας υπόψη τους γεωμετρικούς τοπολογικούς περιορισμούς. Άρα το μέγεθος των σφαιρών αυτών (blobs) εξαρτάται όχι μόνο από την συγκέντρωση φ (περίπτωση γραμμικών αλυσίδων) αλλά και από την απόσταση r από το κέντρο του σωματιδίου, δηλαδή $\xi(\varphi, r)$ (περίπτωση αστεροειδών πολυμερών).

Για τη περίπτωση των δυο σωματιδίων πυρήνα-μανδύα σε $\varphi = \varphi^*$ το μέγεθος των εξωτερικών blobs είναι $\xi \sim Rf^{1/2}$ και είναι περίπου διπλάσιο για το DP770 σχέση με το DP150. Έτσι η ‘διείσδυση’ (interpenetration) των αλυσίδων είναι πιο έντονη για το DP770 λόγω της χαμηλότερης εντροπίας που θα εκφράζεται μέσω της ωσμωτικής πίεσης $\pi = k_B T / \xi^3$. Η διείσδυση των αλυσίδων και (κατά συνέπεια η εμφάνιση του D_{coop}) για το DP150 λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας εμβολιασμού θα είναι πιο δύσκολη και θα απαιτείται μεγαλύτερη οσμωτική πίεση. Έτσι σε αντιστοιχία με τα παραπάνω, η συγκέντρωση φ^{**} ($\sim \xi^{-3} \sim \pi$) όπου αρχίζουμε να ανιχνεύουμε για τα δυο συστήματα τις τρεις διαδικασίες χαλάρωσης διαφέρει περίπου μια τάξη μεγέθους στα δυο συστήματα λόγω της διαφορετικής ωσμωτικής πίεσης που πρέπει να ασκηθεί ώστε να έχουμε τη διείσδυση των αλυσίδων για δυο συστήματα. Αυτή η εξήγηση έρχεται σε συμφωνία με πρόσφατες θεωρητικές προβλέψεις για την αλληλεπίδραση δυο σωματιδίων τύπου πυρήνα μανδύα¹⁹.

7.6 Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάσαμε τα αποτελέσματα της μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης στις στατικές και δυναμικές ιδιότητες σωματιδίων τύπου πυρήνα μανδύα σε διάλυμα, μέσω της φασματοσκοπίας συσχέτισης

φωτονίων. Τα σωματίδια είχαν τον ίδιο ανόργανο πυρήνα SiO₂ και διαφορετικό αριθμό, εμβολιασμένων σε αυτόν, πολυμερικών αλυσίδων πολυστυρενίου. Συγκεκριμένα για το σωματίδιο με χαμηλή πυκνότητα εμβολιασμού (grafting density)-DP770 δείξαμε πως οι πολυμερικές αλυσίδες των σωματιδίων ‘διδεισδύουν’ η μια μέσα στην άλλη (interpenetrate), σε συγκέντρωση πολύ κοντά στη συγκέντρωση αλληλοεπικάλυσης. Αυτή η διείσδυση των αλυσίδων είχε σαν αποτέλεσμα να προσδιοριστούν σημαντικές αλλαγές στις δυναμικές ιδιότητες των σωματιδίων: πχ η αργοπορία του συντελεστή αυτοδιάχυσης όπως και η παρουσία μιας γρήγορης συνεργατικής διαδικασίας χαλάρωσης. Για αυτή τη διαδικασία χαλάρωσης δείξαμε πως είναι πολυμερικής φύσεως και επιταχύνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης. Για το δεύτερο σωματίδιο με μεγάλο αριθμό εμβολιασμένων αλυσίδων στην επιφάνεια του ανόργανου πυρήνα, παρουσιάστηκαν οι ίδιες δυναμικές διαδικασίες αλλά σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυσης. Αυτή η διαφορά αποδόθηκε στη στη μεγάλη διαφορά της ωσμωτικής πίεσης που πρέπει να ασκηθεί ώστε να έχουμε τη διείσδυση των πολυμερικών αλυσίδων στα δυο συστήματα.

Αναφορές

1. Morinaga, T.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2008**, 41, (10), 3620-3626.
2. Daoud, M.; Cotton, J. P. *J. Phys.* **1982**, 43, (3), 531-538.
3. Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Pakula, T.; Roovers, J. *J. Phys.-Cond. Mat.* **2001**, 13, (41), R855-R876.
4. Bombalski, L.; Dong, H. C.; Listak, J.; Matyjaszewski, K.; Bockstaller, M. R. *Adv. Mat.* **2007**, 19, (24), 4486.
5. Pusey, P. N. Colloidal Suspensions in Liquids, Freezing and the Glass Transition, *Les Houches Lectures, edited by J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin Elsevier, Amsterdam, 1991.*
6. Sigel, R.; Pispas, S.; Vlassopoulos, D.; Hadjichristidis, N.; Fytas, G. *Phys. Rev. Let.* **1999**, 83, (22), 4666-4669.

7. Laurati, M.; Stellbrink, J.; Lund, R.; Willner, L.; Zaccarelli, E.; Richter, D. *Phys. Rev. E* **2007**, 76, (4).
8. Forster, S.; Wenz, E.; Lindner, P. *Phys. Rev. Let.* **1996**, 77, (1), 95-98.
9. Petekidis, G.; Gapinski, J.; Seymour, P.; van Duijneveldt, J. S.; Vlassopoulos, D.; Fytas, G. *Phys. Rev. E* **2004**, 69, (4).
10. Beenakker, C. W. J.; Mazur, P. *Phys. A* **1984**, 126, (3), 349-370.
11. Kim, J. U.; Matsen, M. W. *Macromolecules* **2008**, 41, (12), 4435-4443.
12. Fytas, G. Scattering. Scattering and Inverse Scattering in Pure and Applied Science, R. Pike, P. Sabatier, Eds., Academic Press, New York **2002**.
13. Vanmegen, W.; Underwood, S. M. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, (1), 552-559.
14. Pusey, P. N.; Vanmegen, W. *J. Phys.* **1983**, 44, (3), 285-291.
15. Ottewill, R. H.; Williams, N. S. J. *Nature* **1987**, 325, (6101), 232-234.
16. Michailidou, V. N.; Petekidis, G.; Swan, J. W.; Brady, J. F. *Phys. Rev. Let.* **2009**, 102, (6).
17. Glendinning, A. B.; Russel, W. B. *J. Col. Interf. Sci.* **1982**, 89, (1), 124-143.
18. Batchelor, G. K. *J. Fluid Mech.* **1976**, 74, (MAR9), 1-29.
19. Kim, J. U.; Matsen, M. W. *Macromolecules* **2008**, 41, (1), 246-252.

Κεφάλαιο 8

Θερμομηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υμενίων

8.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια έχει προκύψει μεγάλο ενδιαφέρον για την μελέτη της συμπεριφοράς των άμορφων νανοσύνθετων υλικών σε μορφή λεπτών υμενίων. Ο εμπλουτισμός της πολυμερικής μήτρας με ανόργανα σωματίδια, της τάξης των μερικών νανομέτρων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση των θερμικών και κυρίως των ελαστικών ιδιοτήτων του πολυμερούς¹⁻⁴. Πέρα από το τεχνολογικό ενδιαφέρον, πρόσφατες θεωρητικές και πειραματικές εργασίες, πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της αυτοργάνωσης των σωματιδίων μέσα σε λεπτά υμένα νανοσύνθετων υλικών⁴. Συγκεκριμένα ο Καθ. S. Kumar και οι συνεργάτες του εξέτασαν την αυτοργάνωση σωματιδίων τύπου πυρήνα-μανδύα συγκέντρωσης 5% w/t μέσα σε πολυμερική μήτρα πολυστυρενίου. Το νανοσωματίδια που χρησιμοποίησαν είχαν ανόργανο πυρήνα SiO₂ ακτίνας $r_c = 14$ nm και ήταν εμβολιασμένες σε αυτόν πολυμερικές αλυσίδες πολυστυρενίου. Παρόλο που ο πυρήνας και ο μανδύας των σωματιδίων ήταν ισοτροπικός παρατήρησαν πως μετά από θέρμανση των δειγμάτων τα σωματίδια αυτοργανώνονται ανισοτροπικά μέσα στο πολυμερικό πλέγμα. Χρησιμοποιώντας θεωρία, πειράματα και προσομοιώσεις απέδωσαν αυτό το φαινόμενο στο αποτέλεσμα δυο διαφορετικών μηχανισμών αλληλεπίδρασης: Στην παρουσία

ελκτικών δυνάμεων μικρής εμβέλειας ανάμεσα στα σωματίδια και στη δαπάνη του εντροπικού κόστους του πολυμερικού μανδύα κατά την διαδικασία της αυτοργάνωσης.

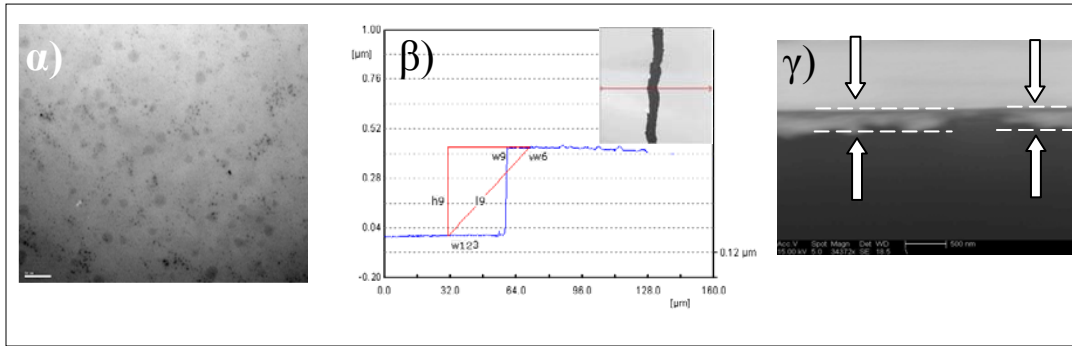
Ο χαρακτηρισμός των μηχανικών ιδιοτήτων λεπτών υμένων πάνω σε ένα υπόστρωμα είναι πολύ σημαντικός για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών όπως π.χ. η λιθογραφία. Η ανάγκη για πειραματικές μεθόδους που δεν απαιτούν καταστροφή του δείγματος έχει οδηγήσει στην χρησιμοποίηση φωτό-ακουστικών τεχνικών όπως η Brillouin σκέδαση φωτός, η εξαναγκασμένη παλμικών-ανοδικών κυμάτων θερμική σκέδαση (impulsive stimulated thermal scattering) που βασίζονται στη μέτρηση των αυθόρμητων (spontaneous) ή laser-εξαναγκασμένων ακουστικών κυμάτων^{1, 5-7}. Για τον προσδιορισμό όμως ανισότροπων μηχανικών ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων οι διαθέσιμες τεχνικές είναι πολύ πιο περιορισμένες. Τελευταία παρουσιάστηκε η εφαρμογή της φασματοσκοπίας σκέδασης Brillouin σε γεωμετρία διέλευσης για τον προσδιορισμό του διαμήκους και του διατμητικού μέτρο ελαστικότητας λεπτών πολυμερικών υμενίων πολυστυρενίου και πολυμεμεθακρυλικού-μεθυλίου (PMMA) παράλληλα προς την επιφάνεια του φιλμ⁸. Επιπλέον μόνο πρόσφατα η ίδια τεχνική χρησιμοποιώντας γεωμετρία ανάκλασης, εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό των ελαστικών ιδιοτήτων των ίδιων πολυμερικών λεπτών υμενίων κάθετα προς την επιφάνεια των ίδιων δειγμάτων⁹. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από τις δυο γεωμετρίες σκέδασης δεν βρέθηκαν διαφορές ανάμεσα στις ελαστικές ιδιότητες παράλληλα και κάθετα προς την επιφάνεια του φιλμ για δείγματα πάχους 40 nm – 3μm.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα δείξουμε τα αποτελέσματα κατά την εφαρμογή της φασματοσκοπίας σκέδασης Brillouin χρησιμοποιώντας αυτές τις δυο διαφορετικές γεωμετρίες σκέδασης σε λεπτά υμενία πολυστυρενίου εμπλουτισμένα με σωματίδια τύπου πυρήνα-μανδύα PS@SiO₂ τα οποία είναι ομογενώς διεσπαρμένα μέσα στην πολυμερική μήτρα. Έχοντας προσδιορίσει τα βασικά χαρακτηριστικά των επιμέρους συστατικών, στα προηγούμενα κεφάλαια προσδιορίσαμε τις μηχανικές ιδιότητες, παράλληλα και κάθετα προς την

επιφάνεια αυτών των υμενίων και τα συγκρίναμε με τις μηχανικές ιδιότητες τις πολυμερική τους μήτρας.

8.2 Πειραματικό μέρος

Τα σωματίδια που χρησιμοποιήσαμε είναι ίδια με αυτά που περιγράψαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Υπενθυμίζουμε ότι τα σωματίδια αυτά είναι τύπου πυρήνα – μανδύα και ο πυρήνας αποτελείται από ανόργανο υλικό SiO_2 ακτίνας $r_c = 10\text{nm}$ ενώ είναι εμβολιασμένες σε αυτόν γραμμικές αλυσίδες πολυστυρενίου μοριακού βάρους $M_w = 15.6 \text{ kg/mol}$ και $M_w = 80.4 \text{ kg/mol}$ οι οποίες οδηγούν σε δυο διαφορετικά σωματίδια: DP150 και DP760 αντίστοιχα¹⁰. Για το DP150 ο αριθμός των εμβολιασμένων αλυσίδων στην επιφάνεια του είναι $f = 1056$ και για το DP770 είναι $f = 628$. Χρησιμοποιώντας τα παραπάνω μοριακά χαρακτηριστικά υπολογίστηκε η ακτίνα τους και βρέθηκε $R_{\text{DP150}} = 20\text{nm}$ και $R_{\text{DP760}} = 27\text{nm}$. Οι τιμές αυτές έρχονται σε καλή συμφωνία με τις τιμές που προσδιορίστηκαν από μετρήσεις SEM των σωματιδίων σε κατάσταση τήγματος (διάγραμμα 8.1α). Τα δείγματα παρασκευάστηκαν από την ομάδα του καθ. MR Bockstaller στο πανεπιστήμιο Carnegie Mellon Pittsburgh USA και ήταν όλα διαφανή. Για την προετοιμασία των δειγμάτων, αναμείχθηκαν τα σωματίδια PS@SiO_2 με πολυμερές PS μοριακού βάρους $M_w = 50000 \text{ g/mol}$ σε διαλύτη τολουόλιο. Μικρή ποσότητα από το διάλυμα απλώνεται με σιφώνιο Pasteur πάνω σε πλακίδιο μικροσκοπίου, το οποίο στη συνέχεια καλύπτεται (π.χ με ποτήρι ζέσεως) για την επίτευξη της αργής εξάτμισης του διαλύτη (5-7 ημέρες). Το τολουόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση, είναι πολύ πτητικό και η γρήγορη εξάτμιση έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ‘ανωμαλιών’ στη στερεή πια επιφάνεια του δείγματος. Επομένως, με την αργή εξάτμιση, εξασφαλίζεται η καλή οπτική ποιότητα της επιφάνειας. Στην συνέχεια το δείγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο υπό κενό και σε θερμοκρασία $T = 413\text{K}$ για τρεις ημέρες. Η ομοιογένεια των σωματιδίων στο υμένιο επιβεβαιώθηκε (δεν έχουμε την εμφάνιση συσσωματωμάτων) από μετρήσεις μικροσκοπίας με σάρωση ηλεκτρονίου (Scanning Electron Microscopy-SEM) στην επιφάνεια των υμενίων (διαγ. 8.1α).



Διάγραμμα 8.1: α) Μετρήσεις μικροσκοπίας με σάρωση ηλεκτρονίου στην επιφάνεια του δείγματος (PS50/770) (η κλίμακα αντιστοιχεί σε 50 nm) β) Μετρήσεις σάρωσης συνεστιακού μικροσκοπίου (Scanning Confocal Microscopy-Nanofocus AG μSurf) για το δείγμα PS50/770 για τον προσδιορισμό του πάχους του. Στο ένθετο: Εικόνα συνεστιακού μικροσκοπίου στο σημείο που γίνεται η χάραξη της επιφάνειας του φιλμ. Η κόκκινη γραμμή είναι η περιοχή που πραγματοποιείται η μέτρηση. Για τον προσδιορισμό του πάχους παίρνουμε τον μέσο όρο για όλες τις περιοχές του δείγματος. γ) Μετρήσεις μικροσκοπίας με σάρωση ηλεκτρονίου κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος PS50/770 για τον προσδιορισμό του πάχους του (η κλίμακα αντιστοιχεί σε 1μm).

Το υπόστρωμα είναι πλακίδιο μικροσκοπίου και αποτελείται από οπτικό πυρίτιο του βορίου (boriumsilicate) που πριν τη χρήση του, είχε καθαριστεί με πλάσμα οξυγόνου σε PE-200 Oxygen Plasma Surface Treatment and Etching System (Plasma Etch) με $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ροή οξυγόνου και ισχύ ραδιοσυχνότητας 250 W για 10 λεπτά. Για τη μέτρηση του πάχους των υμενίων έγινε χάραξη της επιφάνειας του δείγματος με μια λεπτή βελόνα μέχρι την επιφάνεια του υποστρώματος και στην συνέχεια έγινε ο προσδιορισμός του πάχους του υμενίου με σάρωση συνεστιακού μικροσκοπίου (Scanning Confocal Microscopy-Nanofocus AG μSurf) (διάγραμμα 8.1β). Το πάχος των υμενίων που προσδιορίσαμε με την παραπάνω μέθοδο επιβεβαιώθηκε και από μετρήσεις SEM κάθετα στην επιφάνεια του φιλμ (διάγραμμα 8.1γ). Οι μετρήσεις σάρωσης

συνεστιακού μικροσκοπίου πραγματοποιήθηκαν στο ινστιτούτο MPIP Mainz-Germany ενώ όλες οι μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης στο πανεπιστήμιο Carnegie Mellon, από την κ. J. Choi. Ο παρακάτω πίνακας περιλαμβάνει τα χαρακτηριστικά όλων των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

<i>PS@SiO₂</i> φιλμ	Σωματίδια	Πολυμερές	Λόγος μάζας (% $m_{\text{particles}} / m_{\text{total}}$)	$m_{\text{SiO}_2} / m_{\text{total}}$ (%)	<i>h</i> (nm)
DP150	DP150	-	100	30	900 ± 60
DP770	DP 770	-	100	12	520 ± 60
PS50/150	DP 150	50k	33.2	10	400 ± 30
PS50/770	DP 770	50k	10.5	1.2	340 ± 30
PS50/770thick	DP 770	50k	10.8	1.3	2250 ± 30

Πίνακας 8.2: Χαρακτηριστικά των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

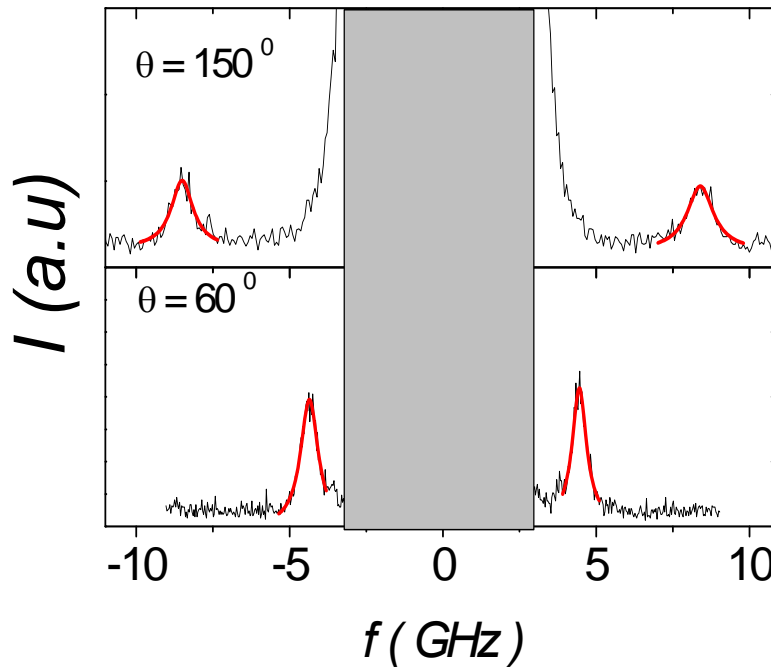
8.3 Αποτελέσματα

8.3.1 Ελαστικές ιδιότητες *PS@SiO₂* λεπτών υμενίων παράλληλα προς την επιφάνεια

Για τον προσδιορισμό των ελαστικών ιδιοτήτων των παραπάνω δειγμάτων χρησιμοποιήσαμε την τεχνική BLS σε γεωμετρίες ανάκλασης και διέλευσης. Για την πρώτη γεωμετρία το κυματοδιάνυσμα *q* είναι κάθετο προς την επιφάνεια του υμενίου με αποτέλεσμα να έχουμε τη δυνατότητα να μελετήσουμε την διάδοση των φωνονίων προς αυτή την κατεύθυνση. Αντίθετα στην γεωμετρία διέλευσης

που το $q = q_{//}$ μελετήσαμε την διάδοση των φωνονίων παράλληλα προς αυτή την επιφάνεια των φιλμ.

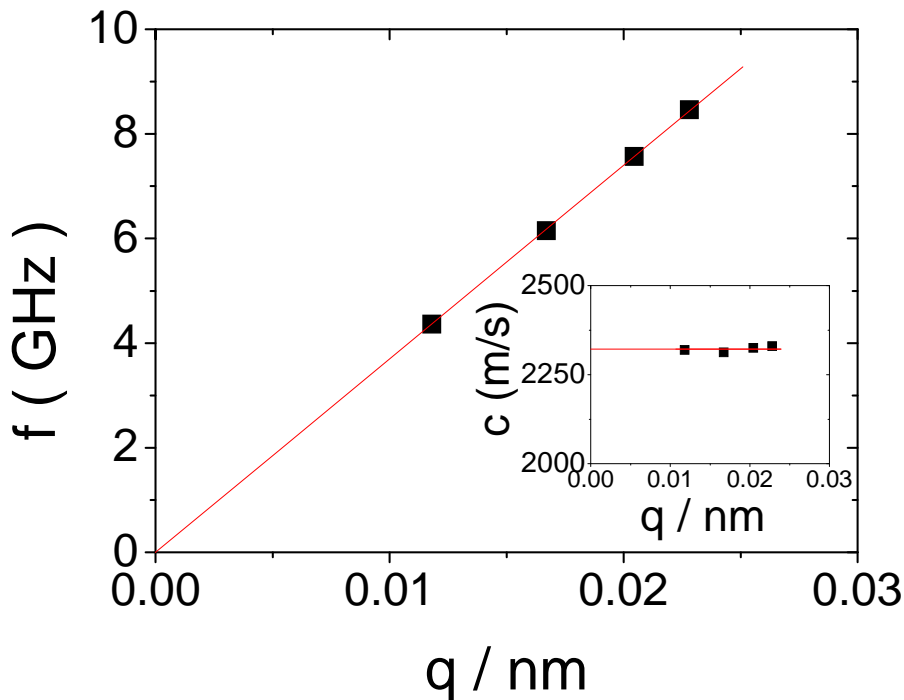
Στο διάγραμμα 8.3 παρουσιάζονται τα BLS φάσματα σε πολωμένη (VV) γεωμετρία διέλευσης για το δείγμα με το μεγαλύτερο πάχος (PS50/770thick) σε θερμοκρασία $T = 296\text{K}$ για δυο διαφορετικές γωνίες. Για να είναι ευκολότερη η σύγκριση των Brillouin κορυφών έχουμε καλύψει την κεντρική κορυφή Rayleigh.



Διάγραμμα 8.3: BLS φάσματα σε VV γεωμετρία διέλευσης και σε $T = 296\text{K}$ για το δείγμα PS50/770thick σε α) $\theta = 150^\circ$ που αντιστοιχεί σε $q_{//} = 0.0237 \text{ nm}^{-1}$ και β) $\theta = 60^\circ$ που αντιστοιχεί σε $q_{//} = 0.0118 \text{ nm}^{-1}$. Οι κόκκινες γραμμές αντιπροσωπεύουν προσαρμογή του πειραματικού φάσματος με μια Lorentzian συνάρτηση.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε πως και στις δυο γωνίες, το φάσμα παρουσιάζει μόνο μια Brillouin κορυφή. Το πάχος του υμενίου είναι σχετικά μεγάλο σε σύγκριση με το μήκος κύματος του ελαστικού κύματος ($k_{//} = q_{//} \ll h$), με αποτέλεσμα η Brillouin κορυφή που ανιχνεύουμε σε κάθε γωνία να είναι λόγω της σκέδασης των διαμήκων ακουστικών φωνονίων από το δείγμα, χωρίς να

ανιχνεύουμε καμία συνεισφορά από το υπόστρωμα. Δηλαδή σε αυτή τη περίπτωση προσδιορίζονται οι διαμήκης ακουστικές διεγέρσεις (longitudinal acoustic-LA) παράλληλα προς την επιφάνεια του υμενίου¹¹. Γενικά στα πειράματα BLS, η συχνότητα των ελαστικών κυμάτων ακολουθεί γραμμική εξάρτηση από το κυματοδιάνυσμα των φωνονίων k . Αξίζει να σημειώσουμε πως το κυματοδιάνυσμα των φωνονίων k είναι ίδιο με το κυματοδιάνυσμα των φωτονίων q . Στο διάγραμμα 8.4 παρουσιάζεται ένα τέτοιο τυπικό διάγραμμα διασποράς για το δείγμα PS50/770thick. Οι τιμές της συχνότητας προσδιοριστήκαν με προσαρμογή του φάσματος σε μια εξίσωση της μορφής Lorentzian.



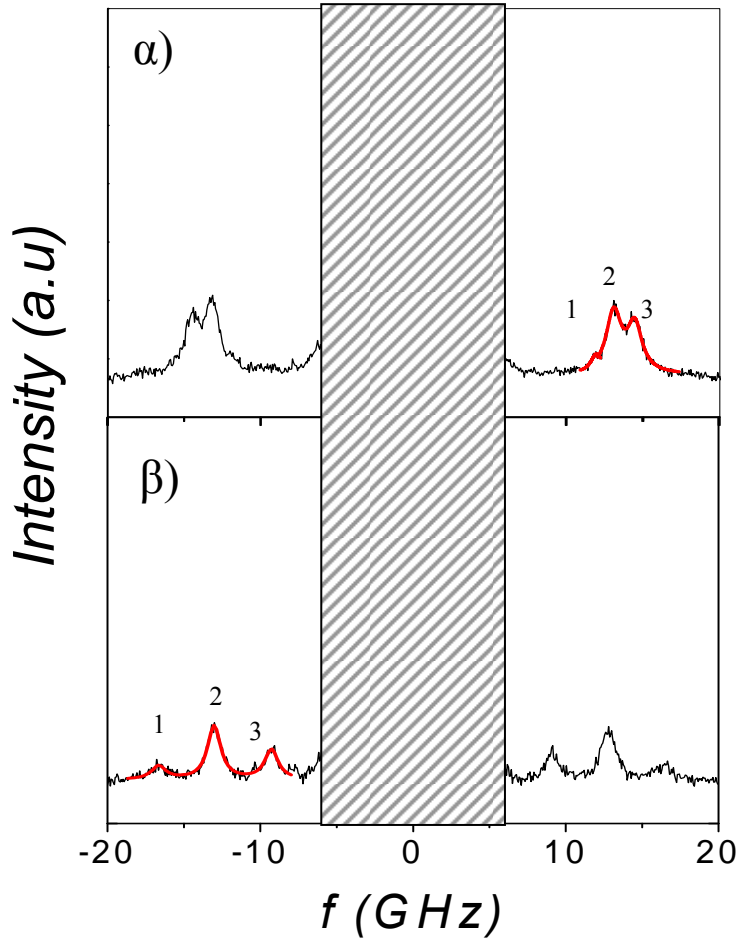
Διάγραμμα 8.4: Η συχνότητα f για το δείγμα PS50/770thick σε συνάρτηση με το κυματοδιάνυσμα q που ισούται με το κυματοδιάνυσμα των φωνονίων (κ) σε $T = 296\text{K}$. Η κόκκινη γραμμή είναι προσαρμογή των πειραματικών σημείων με εξίσωση της μορφής $y = ax$. **Εσωτερικό διάγραμμα:** Καμπύλη διασποράς για το δείγμα PS50/770thick είναι ανεξάρτητη της συχνότητας f .

Όπως αναμενόταν η συχνότητα των θερμικών LA μπορεί να περιγραφεί από μια απλή γραμμική εξάρτηση χρησιμοποιώντας ένα μόνο q , τέτοια ώστε $f = c_l q / 2\pi$ όπου c_l είναι η διαμήκης ταχύτητα φάσης του φωνονίου που είναι ανεξάρτητη από τη συχνότητα όπως υποδεικνύεται από το εσωτερικό διάγραμμα 8.4. Η τιμή που παίρνουμε για την ταχύτητα φάσης των φωνονίων στο δείγμα PS50/770thick είναι $c_l = 2320$ m/s και είναι πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή για το bulk πολυστυρένιο $c_l = 2350$ m/s. Από τα παραπάνω δεν μπορούμε να εξαγάγουμε κάποιο συμπέρασμα για τις ελαστικές ιδιότητες του μείγματος PS50/770thick παράλληλα προς την επιφάνεια του αφού ανιχνεύουμε μόνο τις bulk ιδιότητές του, και βρίσκουμε πως είναι παρόμοιες με αυτές του πολυστυρενίου.

Εκτός από τη περίπτωση του PS50/770thick που το πάχος του ήταν πολύ μεγαλύτερο από το μήκος διάδοσης του ελαστικού κύματος k για τα υπόλοιπα 4 δείγματα που εξετάσαμε η τιμή του d ήταν συγκρίσιμη με την τιμή του k . Σε αυτή τη μελέτη για τα δείγματα που το d του υμενίου είναι συγκρίσιμο με το k θα θεωρούμε πως ανήκουν στην κατηγορία των λεπτών υμενίων. Χρησιμοποιώντας την ίδια γεωμετρία (διέλευσης) στο διάγραμμα 8.5 παρουσιάζονται τα BLS φάσματα για τα δείγματα DP150 και PS50/150 σε θερμοκρασία $T = 296$ K και σε $q = q_{//} = 0.0118$ nm⁻¹ και $q = q_{//} = 0.0167$ nm⁻¹ αντίστοιχα.

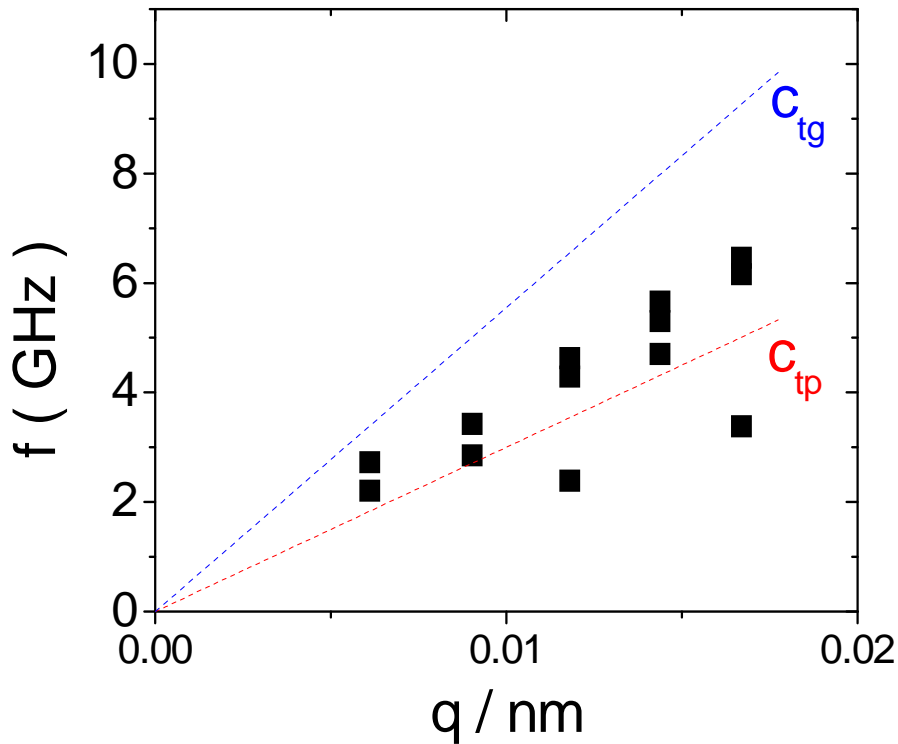
Μπορούμε να διακρίνουμε πως και για τα δυο δείγματα σε μια συγκεκριμένη γωνία στο φάσμα εμφανίζονται τρεις κορυφές. Το πάχος του δειγμάτων είναι τώρα $d \sim q$, έτσι εκτός από τη σκέδαση των φωνονίων που προέρχεται από το υμένιο, έχουμε και τη συνεισφορά των δυο επιφανειών που περιορίζουν το υλικό.

Σε αυτή τη περίπτωση οι τρεις κορυφές που ανιχνεύουμε στο φάσμα οφείλονται στον διαφορετικών τάξεων κυμάτων Lamb και μπορούμε να θεωρήσουμε πως έχουμε τις ελαστικές (ή επιφανειακές) διεγέρσεις της επιφάνειας, αφού τα κύματα φθίνουν εκθετικά με τη μείωση του πάχους του υμενίου ενώ το πλάτος τους μηδενίζεται, όταν το πάχος του υμενίου γίνει συγκρίσιμο με το μήκος κύματος ($d \sim k$).



Διάγραμμα 8.5: BLS φάσματα σε πολωμένη γεωμετρία διέλευσης και θερμοκρασία $T = 296\text{K}$ για τα δείγματα: **α)** DP150 σε $q_{\parallel} = 0.0118 \text{ nm}^{-1}$ και **β)** PS 50/150 σε $q_{\parallel} = 0.0167 \text{ nm}^{-1}$. Οι κόκκινες γραμμές είναι προσαρμογή των φασμάτων χρησιμοποιώντας την εξίσωση Lorentzian.

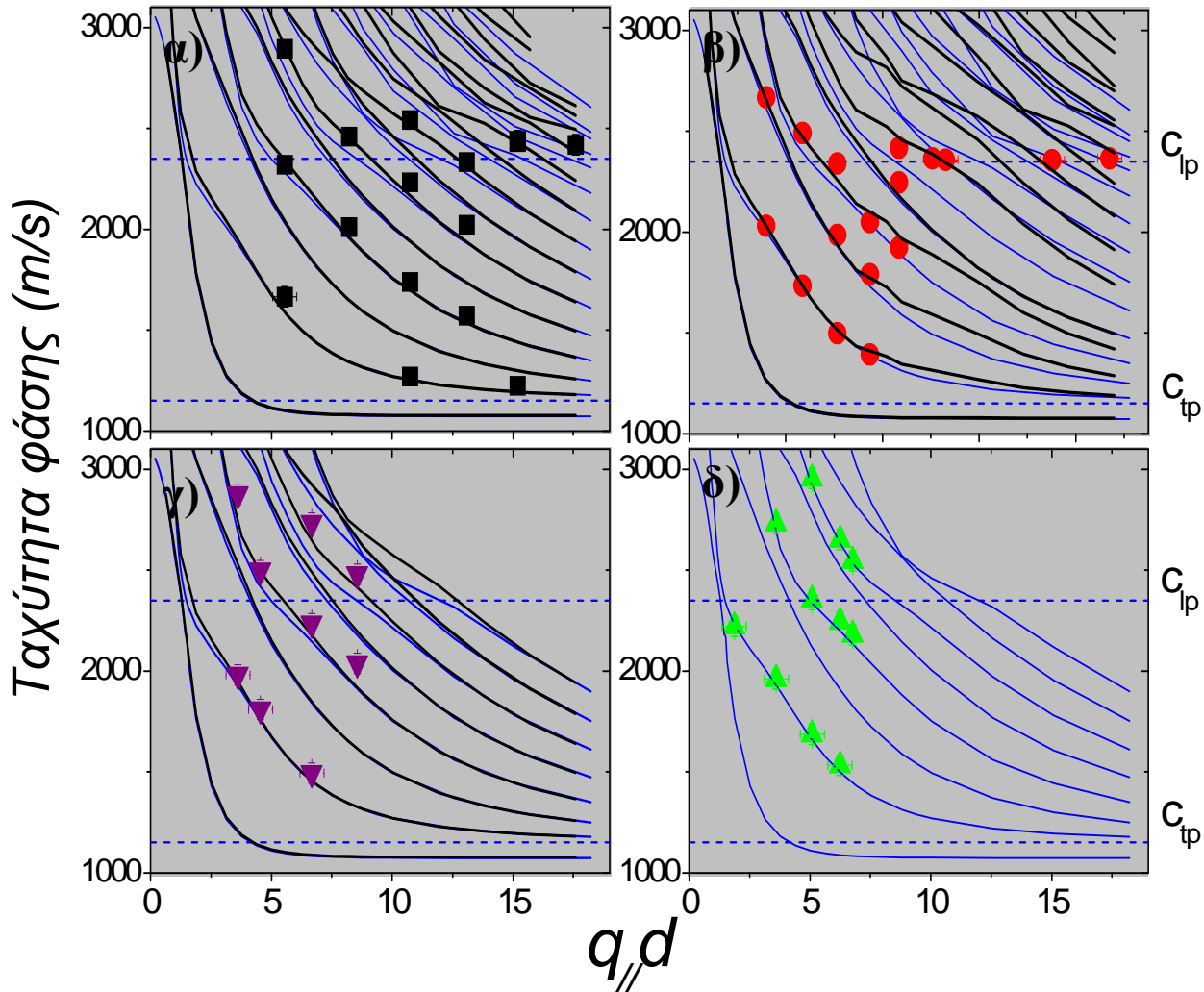
Σε αντίθεση με τα LA κύματα οι καμπύλες διασποράς των Lamb κυμάτων δεν μπορούν να περιγραφούν από μια απλή γραμμική εξάρτηση χρησιμοποιώντας ένα μόνο q και συνήθως οι συχνότητες τους εμφανίζονται ανάμεσα στη διασπορά των εγκάρσιων φωνονίων του υποστρώματος και του bulk υλικού (διάγραμμα 8.6). Γενικά για τα λεπτά υμένια ($k \sim d$), η ταχύτητα φάσης των διεγέρσεων του ελαστικού κύματος πάνω στην επιφάνεια δεν παρουσιάζεται σε συνάρτηση του q αλλά σε συνάρτηση του γινομένου qd ⁸.



Διάγραμμα 8.6: Η συχνότητα f των τριών καταστάσεων για το δείγμα DP150 σε συνάρτηση με το κυματοδιάνυσμα $k (=q_{||})$ των φωνονίων σε $T = 296\text{K}$. Η κόκκινη γραμμή είναι η διασπορά των εγκάρσιων φωνονίων του bulk πολυστυρενίου και η μπλε γραμμή είναι η διασπορά των εγκάρσιων φωνονίων του γυαλιού.

Γνωρίζοντας τις μηχανικές ιδιότητες των επιμέρους μέσων του συστήματος: του υποστρώματος και του υμενίου, η ταχύτητα φάσης του κύματος είναι συνάρτηση μόνο του γινομένου του μήκους του επιφανειακού κύματος και του πάχους του υμενίου (kd). Στο διάγραμμα 8.7 παρουσιάζονται, με σύμβολα, τα πειραματικά αποτελέσματα για τη διαμήκη ταχύτητα του ήχου c_l των τεσσάρων λεπτών υμενίων PS@SiO₂ σε συνάρτηση του γινομένου qd .

Στα μέρη α, β, γ και δ του διαγράμματος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δείγματα DP150, DP770, PS50/150 και PS50/770 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 8.7: Καμπύλες διασποράς των διαφορετικής τάξεως κυμάτων Lamb για τα δείγματα PS@SiO₂: **α)** DP150 **β)** DP770 **γ)** PS50/150 και **δ)** PS50/770. Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τις πειραματικές μετρήσεις, οι μπλε γραμμές τις θεωρητικές διασπορές για την διάδοση των Lamb καταστάσεων σε ένα υμένιο πολυστυρενίου. Οι μαύρες γραμμές είναι η βέλτιστη προσαρμογή των πειραματικών σημείων. Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν τις ταχύτητες φάσης για τα διαμήκη (c_l) και για τα εγκάρσια (c_t) φωνόνια του bulk πολυστυρενίου.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν θεωρητικές προσομοιώσεις για την πρόβλεψη των ελαστικών ιδιοτήτων λεπτού υμενίου πολυστυρενίου. Πρόσφατες

μελέτες έδειξαν πως τα πειραματικά αποτελέσματα για την καμπύλη διασποράς των Lamb κυμάτων, συμφωνούν πλήρως με τις θεωρητικές προβλέψεις για υμένια πολυστυρενίου για πάχη έως και $d = 38$ nm. Κατά αυτό το τρόπο, λοιπόν μπορούμε να συγκρίνουμε άμεσα τις ελαστικές ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας παράλληλα προς την επιφάνεια με αυτές των νανοσύνθετων υμενίων.

Οι θεωρητικές προσομοιώσεις των διασπορών έγιναν από την Δρ. Ρ. Σαϊνίδου στο Πανεπιστήμιο Αθηνών, και πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις ελαστικές ιδιότητες των υλικών για το πολυστυρένιο, τον αέρα και το υπόστρωμα (γυαλί) (πίνακας 8.8)

Πίνακας 8.8: Τιμές των ελαστικών παραμέτρων των υλικών για τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

	Διαμήκης ταχύτητα του ήχου c_l (m / s)	Εγκάρσια ταχύτητα του ήχου c_t (m / s)	Πυκνότητα ρ (g/cm ³)
Πολυστυρένιο	2350	1150	1.05
Υπόστρωμα γυαλιού	5665	3340	2.5
Αέρας	340	0	0.00123

Οι θεωρητικές καμπύλες διασποράς για τα Lamb κύματα σε υμένιο πολυστυρενίου παρουσιάζονται με μπλε γραμμές στο διάγραμμα 8.7. Αξίζει να σημειώσουμε σε αυτό το σημείο πως για την κατασκευή των θεωρητικών γραμμών χρησιμοποιούνται οι ίδιες ελαστικές σταθερές κάθετα και παράλληλα προς την επιφάνεια. Από τα τέσσερα δείγματα, μόνο για την περίπτωση του PS50/770, τα πειραματικά αποτελέσματα για τα νανοσύνθετα υμένια μπορούν να περιγραφούν ικανοποιητικά από τις θεωρητικές προβλέψεις των Lamb κυμάτων του PS (διάγραμμα 8.7). Έτσι για το μείγμα PS50/770 μπορούμε να θεωρήσουμε

πως οι ελαστικές σταθερές του μείγματος είναι οι ίδιες με αυτές του πολυστυρενίου και επιπλέον δεν προσδιορίζεται κάποια μηχανική ανισοτροπία προς την παράλληλη και την κάθετη διεύθυνση του υμενίου.

Για τα υπόλοιπα τρία PS@SiO₂ λεπτά υμένια παρατηρούμε πως μόνο ο πρώτος πειραματικός κλάδος μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τις θεωρητικές Lamb καμπύλες του PS ενώ αντίθετα για τους υψηλότερης συχνότητας κλάδους υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις. Για τη βέλτιστη προσαρμογή όλων των πειραματικών κλάδων (μαύρες καμπύλες του διαγράμματος 8.8) χρησιμοποιήθηκαν ως ελεύθερες παράμετροι οι τιμές των c_1 και c_t με σημείο αναφοράς τις αντίστοιχες τιμές του πολυστυρενίου. Οι τιμές που προσδιορίσαμε για τις c_1 των τριών δειγμάτων ήταν μεγαλύτερες από την αντίστοιχη τιμή του PS ενώ οι τιμές των c_t ήταν ίδια για όλες τις περιπτώσεις με αυτή του PS. Η μεγαλύτερη διαφορά για την τιμή της c_1 βρέθηκε στο δείγμα DP150 (~8%) το οποίο έχει την υψηλότερη σύσταση σε SiO₂. Όλες οι τιμές των c_1 για τα τέσσερα δείγματα θα παρουσιαστούν στην συνέχεια στο διάγραμμα 8.10.

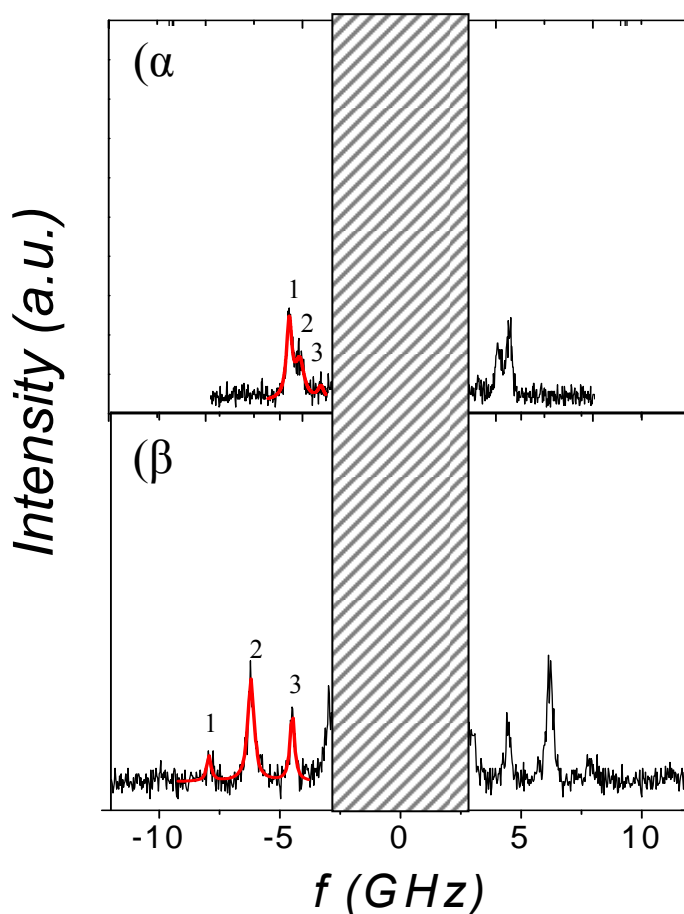
8.3.2 Ελαστικές ιδιότητες PS@SiO₂ λεπτών υμενίων κάθετα προς την επιφάνεια

Μέχρι τώρα συζητήσαμε για τις ελαστικές ιδιότητες των δειγμάτων με κατεύθυνση παράλληλη προς την επιφάνεια των φιλμ. Στην συνέχεια θα εξετάσουμε τις ελαστικές ιδιότητες κάθετα προς την επιφάνεια των υμενίων χρησιμοποιώντας την τεχνική BLS σε γεωμετρία ανάκλασης.

Σε αυτή τη γεωμετρία το q είναι κάθετο σε σχέση με την επιφάνεια του υμενίου και έτσι μπορούμε να προσδιορίσουμε την διάδοση των φωνονίων κάθετα προς την επιφάνεια του. Στο διάγραμμα 8.9 παρουσιάζονται τα φάσματα για τα δείγματα DP150 και PS50/150 χρησιμοποιώντας την πολωμένη (VV) γεωμετρία ανάκλασης σε θερμοκρασία $T = 298\text{K}$ και σε $q_{\perp} = 0.035 \text{ nm}^{-1}$. Αρχικά μπορούμε να παρατηρήσουμε πως έχουμε την εμφάνιση πολλαπλών κορυφών στο φάσμα όπως και στην παράλληλη γεωμετρία. Σε αυτή την περίπτωση όμως οι Brillouin κορυφές αντιστοιχούν στις Lamb καταστάσεις με $q_{\parallel} = 0$ που είναι

ουσιαστικά στάσιμα ηχητικά κύματα με κατεύθυνση διάδοσης κάθετη προς την επιφάνεια του υμενίου.

Σε αυτό το σημείο θα προσπαθήσουμε να εξηγήσουμε που οφείλεται η παρουσία των πολλαπλών κορυφών στο φάσμα στη γεωμετρία ανάκλασης. Όταν το πάχος του υμεναίου είναι πολύ μεγαλύτερο από μήκος κύματος $d \gg \lambda$ όπως και στη γεωμετρία διέλευσης έτσι και στη γεωμετρία ανάκλασης προσδιορίζεται μόνο μια κορυφή στο φάσμα που αντιστοιχεί στα LA φωνόνια.



Διάγραμμα 8.9: BLS φάσματα σε πολωμένη (VV) γεωμετρία ανάκλασης και θερμοκρασία $T = 298\text{K}$ για τα δείγματα: α) DP150 και β) PS50/150 σε $q = q_{\perp} = 0.035 \text{ nm}^{-1}$. Οι κόκκινες γραμμές αντιπροσωπεύουν προσαρμογή του φάσματος με μια Lorentzian συνάρτηση.

Για τη γεωμετρία ανάκλασης όμως αυτή η κορυφή θα αντιστοιχεί στις διαμήκεις ακουστικές διεγέρσεις κάθετα προς την επιφάνεια του υμενίου. Παρόλα αυτά όταν το πάχος του υμενίου μειώνεται οι LA κορυφή πλαταίνει και τελικά όταν το πάχος του υμενίου d γίνει συγκρίσιμο του κ , η LA τελικά χωρίζεται σε πολλές ισαπέχουσες κορυφές. Η φυσική σημασία για τη διεύρυνση της LA κορυφής στο φάσμα Brillouin είναι γνωστή^{12, 13}. Η διάδοση του LA φωνονίου τώρα είναι περιορισμένη μόνο μέσα στο υμένιο του υλικού. Λόγω της αρχής της αβεβαιότητας, η ορμή του φωνονίου ($\Delta p = d/h$) παρουσιάζει μια ευρεία κατανομή γύρω από την τιμή $\hbar q$ (όπου h σταθερά του Planck και $\hbar = h / 2\pi$). Με άλλα λόγια το q δεν έχει συγκεκριμένη τιμή αλλά έχει μια κατανομή $\Delta q = 2\pi/d$, ενώ η κορυφή Brillouin έχει εύρος $\Delta f = c/d$.

Οι πολλαπλές ανακλάσεις μιας ακουστικής διεγερσης μέσα στο υμένιο ή και στις διεπιφάνειες του (αέρας – υμένιο, υμένιο-υπόστρωμα) μπορούν να δημιουργήσουν ένα στάσιμο κύμα. Για την δημιουργία του στάσιμου κύματος θα πρέπει να έχουμε ενισχυτική συμβολή που να ικανοποιείται η συνθήκη:

$$2q_{\perp}d + \pi/2 = m\pi \quad (8.1)$$

όπου $\pi/2$ είναι η διαφορά φάσης λόγω των ανακλάσεων στις διεπιφάνειες του υμένιο και m είναι ένας ακέραιος αριθμός. Για τις συγκεκριμένες τιμές του q που χρησιμοποιούμε στην φασματοσκοπία BLS, και λόγω της αρχής της αβεβαιότητας γίνεται η ανίχνευση των στάσιμων κυμάτων δυνατή. Κατά αυτό το τρόπο οι επιμέρους καταστάσεις (sub-modes) καταλαμβάνουν την LA κορυφή με αποτέλεσμα τη παρουσία πολλαπλών κορυφών στο φάσμα που η διαφορά των συχνοτήτων ανάμεσα σε δυο γειτονικές καταστάσεις λόγω της εξ.(8.1) είναι:

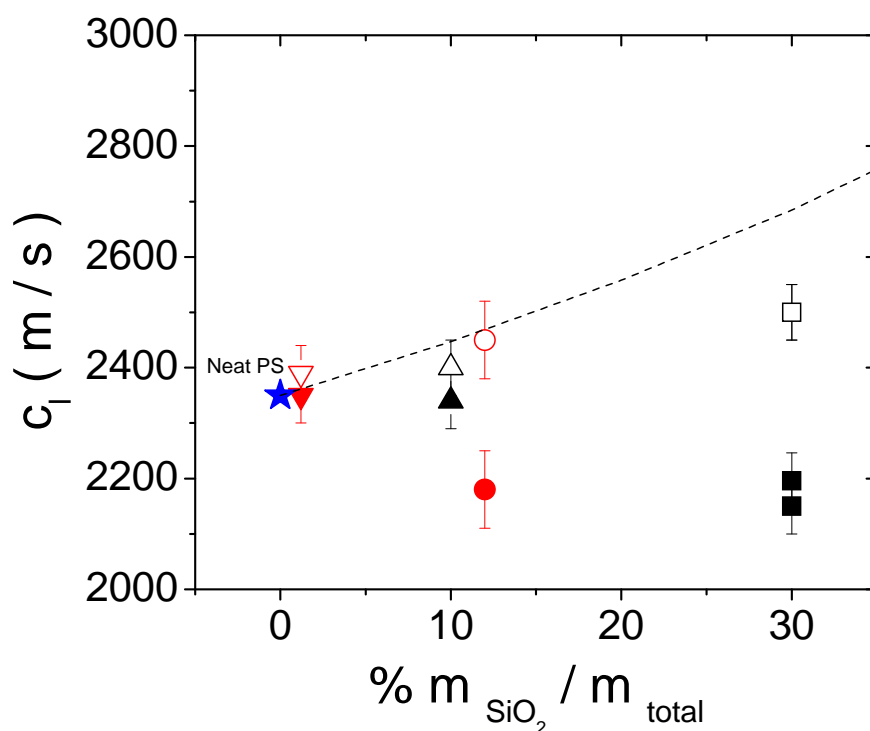
$$\Delta f = c_1/2d \quad (8.2)$$

Όπου Δf η διαφορά των συχνοτήτων ανάμεσα σε δυο γειτονικών τάξεων κυμάτων, d το πάχος του υμενίου και c_1 η ταχύτητα φάσης. Από τη παραπάνω σχέση βλέπουμε πως η Δf ανάμεσα σε δυο γειτονικές κορυφές του φάσματος (π.χ

1 και 2) συνδέεται άμεσα με την διαμήκη ταχύτητα του ήχου. Χρησιμοποιώντας την σχέση (8.2) προσδιορίσαμε την ταχύτητα του ήχου με κατεύθυνση κάθετα προς την επιφάνεια του υμενίου για τα τέσσερα δείγματα.

8.3.3 Σύγκριση των Ελαστικών ιδιοτήτων PS@SiO₂ λεπτών υμενίων παράλληλα και κάθετα προς την επιφάνεια

Στο διάγραμμα 8.9 παρουσιάζονται οι τιμές για τις c_l των τεσσάρων δειγμάτων PS@SiO₂ λεπτών υμενίων που προσδιορίσαμε για τις δυο γεωμετρίες σε συνάρτηση με ποσοστό της σύστασης του SiO₂.



Διάγραμμα 8.9: Διαμήκης ταχύτητα φάσης για τα δείγματα PS50/150 (▲), PS50/770 (▼), DP 150 (■) και DP770 (●) σε κάθετη (ανοικτά σύμβολα) και παράλληλη (κλειστά σύμβολα) διεύθυνση διάδοσης των ελαστικών κυμάτων. Η ταχύτητα του ήχου ενός ιστροπικού υμενίου πολυστυρενίου παρουσιάζεται με το σύμβολο (★). Η διακεκομμένη γραμμή είναι η πρόβλεψη της c_l για το συνεχές μέσο λαμβάνοντας υπόψη τη πυκνότητα των υμενίων.

Από το παραπάνω διάγραμμα μπορούμε να επισημάνουμε τα εξής: Η ταχύτητα του ήχου κάθετα στην επιφάνεια των υμενίων εμφανίζεται συστηματικά μικρότερη από την αντίστοιχη ταχύτητα παράλληλα προς την επιφάνεια. Ακόμα η c_l κάθετα προς την επιφάνεια των υμενίων είναι μικρότερη από την c_l του ομογενούς πολυστυρενίου ενώ αντίθετα η c_l παράλληλα προς την επιφάνεια είναι συστηματικά μεγαλύτερη. Επιπλέον αυτή η διαφορά φαίνεται πως αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού του SiO_2 των δειγμάτων. Παρατηρούμε επίσης πως δεν ανιχνεύουμε κάποια διαφορά ανάμεσα στις θερμοελαστικές ιδιότητες των νανοςύνθετων υμενίων των DP760 και των D150. Δηλαδή η διαφορετική αρχιτεκτονική του μανδύα δεν επηρεάζει καθόλου τις ελαστικές ιδιότητες των δειγμάτων.

Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε πως παρόλο που τα σωματίδια είναι ομοιογενή και επιπλέον είναι ομογενής και η διασπορά τους μέσα στην πολυμερική μήτρα έχουμε την εμφάνιση μιας απρόσμενης ανισοτροπίας στις ελαστικές ιδιότητες των PS@SiO_2 λεπτών υμενίων. Επιπλέον παρατηρούμε πως αυτή η ανισοτροπία γίνεται πιο εμφανής με την αύξηση του ποσοστού της σύστασης SiO_2 .

Σε αυτό το σημείο αξίζει να θυμηθούμε πως για το υμένιο μεγάλου πάχους (PS50/770thick) δεν βρίσκαμε διαφορές στις ελαστικές του ιδιότητες σε σχέση με αυτές του πολυστυρενίου. Έτσι μπορούμε αρχικά να θεωρήσουμε πως η παρουσία της ανισότροπης συμπεριφοράς αυτών των νανοςύνθετων παρουσιάζεται σε δείγματα λεπτών υμενίων. Επιπρόσθετα χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική στις γεωμετρίες ανάκλασης και διέλευσης σε δείγματα πολυστυρενίου^{8, 9} δεν παρατηρήθηκε καμία ανισότροπη συμπεριφορά των ελαστικών ιδιοτήτων των υμενίων, κάτι το οποίο επιβεβαιώθηκε και από θεωρητικές μελέτες.

Έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε πως αυτή η ανισοτροπία των ελαστικών ιδιοτήτων των PS@SiO_2 λεπτών υμενίων τους παρουσιάζεται λόγω του περιορισμού των νανοςωματιδίων.

Από τη στιγμή όμως που δεν έχουμε πληροφορίες σχετικά με την κατανομή των σωματιδίων μέσα στο υμένιο αλλά παρά μόνο στην επιφάνεια του,

κάθε προσπάθεια για εμπειριστατωμένη μικροσκοπική περιγραφή αυτής της μηχανικής ανισοτροπίας θα οδηγήσει σε αδιέξοδο. Παρόλα αυτά θα προσπαθήσουμε να δώσουμε παρακάτω μια διαισθητική εξήγηση.

Το μήκος κλίμακας της τεχνικής μας είναι πολύ μεγαλύτερο από το μέγεθος των σωματιδίων με αποτέλεσμα να μη μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για το καθένα από τα συστατικά του νανοσύνθετου υλικού. Για τέτοιες κλίμακες μήκους μπορούμε να θεωρήσουμε πως προσδιορίζουμε ένα συνεχές μέσο που η πυκνότητά του είναι ο μέσος όρος των επιμέρους συστατικών του μέσου, ενώ η ταχύτητα διάδοσης των ελαστικών κυμάτων θα δίνεται από το τύπο:

$$\rho c_l^2 = (1 - x) \frac{1}{\rho c_{lPS}^2} + x \frac{1}{\rho c_{lSiO_2}^2} \quad (8.3)$$

Το SiO₂ έχει μεγαλύτερη πυκνότητα και c_l από το πολυστυρενίο (πίνακας 8.8). Έτσι η c_l του συνεχούς μέσου θα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή του πολυστυρενίου. Χρησιμοποιώντας την σχέση (8.3) για τη πρόβλεψη της ταχύτητας της φάσης του συνεχούς μέσου παρατηρούμε πως ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με τα πειραματικά αποτελέσματα μας μόνο για την περίπτωση της παράλληλης κατεύθυνσης.

Αντίθετα κάθετα προς την επιφάνεια παρουσιάζεται η εξασθένηση των ελαστικών η ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υμενίων σε σχέση με το πολυστυρένιο. Τα παραπάνω αποτελέσματα ίσως να μπορούσαν να αποδοθούν στην παρουσία ενός ‘στρώματος διαβροχής’ (wetting layer) της επιφάνειας του υμενίου από τα νανοσωματίδια σε περίπτωση ελκτικών αλληλεπιδράσεων (εμβελείας μερικών σωματιδίων) ανάμεσα στην επιφάνεια και τα σωματίδια. Κατά την προετοιμασία των δειγμάτων γίνεται η θέρμανση των υμενίων και έτσι τα σωματίδια μπορούν να κινηθούν και να σχηματίσουν το στρώμα διαβροχής. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την παρουσία περισσότερων σωματιδίων παράλληλα προς την επιφάνεια υμενίου και κατά συνέπεια μεγαλύτερη σύσταση σε SiO₂ με

αποτέλεσμα την ενίσχυση των ελαστικών ιδιοτήτων προς αυτή την κατεύθυνση σε σχέση με τη πολυμερική μήτρα. Κατά αυτή τη διαδικασία της κίνησης τους μπορεί έχουμε τη δημιουργία περιοχών μέσα στο υμένιο χαμηλότερης πυκνότητας. Δηλαδή κατά την κίνηση των σωματιδίων να δημιουργούνται κενά με αέρα μέσα στη πολυμερική μήτρα. Ο αέρας έχει πολύ μικρότερη πυκνότητα και ταχύτητα φάσης από το πολυστυρενίου. Έτσι, κάθετα προς την επιφάνεια θα προσδιορίζουμε ένα συνεχές μέσο με μικρότερη πυκνότητα από αυτή του πολυστυρενίου, και μικρότερη ταχύτητα διάδοσης της φάσης του ελαστικού κύματος.

8.4 Σύνοψη

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάστηκε η πειραματική μελέτη για τον προσδιορισμό των ελαστικών ιδιοτήτων σε GHz συχνότητες, λεπτών υμενίων πολυστυρενίου εμπλουτισμένων με σφαιρικά σωματίδια SiO_2 που έχουν εναποτεθεί σε ένα υπόστρωμα. Ο προσδιορισμός τους πραγματοποιήθηκε με την φασματοσκοπία σκέδασης Brillouin σε δυο διαφορετικές γεωμετρίες για τον προσδιορισμό των ελαστικών ιδιοτήτων παράλληλα και κάθετα προς την επιφάνεια των υμενίων. Για την επιτυχή διασπορά των σωματιδίων επιλέξαμε δυο διαφορετικά σωματίδια πυρήνα-μανδύα που είχαν τον ίδιο ανόργανο σφαιρικό πυρήνα αλλά διαφορετικό μανδύα πολυστυρενίου. Βρέθηκε πως οι ελαστικές ιδιότητες παράλληλα και κάθετα στην επιφάνεια δεν επηρεάζονται από τη διαφορετική αρχιτεκτονική των μανδύων. Επιπλέον εξετάζοντας δείγματα διαφορετικής σύστασης σε SiO_2 βρέθηκε πως παράλληλα με την επιφάνεια των υμενίων οι ελαστικές ιδιότητες ενισχύονται σε σχέση με τη πολυμερική μήτρα του πολυστυρενίου με την αύξηση του SiO_2 . Αντίθετα οι ελαστικές ιδιότητες κάθετα προς την επιφάνεια των υμενίων βρέθηκαν πως εξασθενούν.

Αναφορές

1. Forrest, J. A.; DalnokiVeress, K.; Stevens, J. R.; Dutcher, J. R. *Phys. Rev. Let.* **1996**, *77*, (19), 4108-4108.

2. Zheng, D. W.; Xu, Y. H.; Tsai, Y. P.; Tu, K. N.; Patterson, P.; Zhao, B.; Liu, Q. Z.; Brongo, M. *Appl. Phys.Let.* **2000**, 76, (15), 2008-2010.
3. Arceo, A.; Meli, L.; Green, P. F. *Nano Let.* **2008**, 8, (8), 2271-2276.
4. Akcora, P.; Liu, H.; Kumar, S. K.; Moll, J.; Li, Y.; Benicewicz, B. C.; Schadler, L. S.; Acehan, D.; Panagiotopoulos, A. Z.; Pryamitsyn, V.; Ganesan, V.; Ilavsky, J.; Thiyagarajan, P.; Colby, R. H.; Douglas, J. F. *Nat. Mater.s* **2009**, 8, (4), 354-U121.
5. Mathieu, C.; Jorzick, J.; Frank, A.; Demokritov, S. O.; Slavin, A. N.; Hillebrands, B.; Bartenlian, B.; Chappert, C.; Decanini, D.; Rousseaux, F.; Cambri, E. *Phys. Rev. Let.* **1998**, 81, (18), 3968-3971.
6. Penciu, R. S.; Kriegs, H.; Petekidis, G.; Fytas, G.; Economou, E. N. *J. Chem.Phys.* **2003**, 118, (11), 5224-5240.
7. Rogers, J. A.; Maznev, A. A.; Banet, M. J.; Nelson, K. A. *An. Rev.fMat. Sci.e* **2000**, 30, 117-157.
8. Cheng, W.; Sainidou, R.; Burgardt, P.; Stefanou, N.; Kiyanova, A.; Efremov, M.; Fytas, G.; Nealey, P. F. *Macromolecules* **2007**, 40, (20), 7283-7290.
9. Gomopoulos, N.; Cheng, W.; Efremov, M.; Nealey, P. F.; Fytas, G. *submitted to Macromolecules* **2009**.
10. Bombalski, L.; Dong, H. C.; Listak, J.; Matyjaszewski, K.; Bockstaller, M. R. *Adv.Mat.s* **2007**, 19, (24), 4486-+.
11. Landau, L. D.; Lifshitz, E. *Theory of elasticity, 3 ed. (Reed Educational and Professional, Oxford,)* **1986**.
12. Sandercock, Jr. *Phys. Rev. Let.* **1972**, 29, (26), 1735-&.
13. Sandercock, Jr. *Phys. Rev. Let.* **1972**, 28, (4), 237-&.

Κεφάλαιο 9

Επίλογος

9.1 Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας εργασίας, ήταν η πειραματική μελέτη των θερμομηχανικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων υλικών που αποτελούνται από μια πολυμερική μήτρα, με εμπλουτισμένα σε αυτήν υβριδικά νανοσωματίδια. Οι βασικές ιδιότητες των συστημάτων αυτών καθορίζονται κυρίως από την συμπεριφορά των επιμέρους συστατικών τους και με γνώμονα αυτό, μελετήθηκε η συμπεριφορά πρότυπων πολυμερικών συστημάτων και νανοσωματιδίων.

Όσο αφορά τα άμορφα πολυμερικά συστήματα, ο σχηματισμός της μετάβασης υάλου σχετίζεται με τις διακυμάνσεις των δομικών (structural) διαμορφώσεων τους. Βασική επιδίωξη ήταν η πειραματική μελέτη του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης τ_a των διακυμάνσεων αυτών, σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από το σημείο υαλώδους μετάβασης ($T \sim T_g + 100K$) όπου υπάρχει έλλειψη πειραματικών τεχνικών. Εφαρμόζοντας τη φασματοσκοπία σκέδασης Brillouin (BLS) σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών προσδιορίσαμε ένα χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης τ_{BLS} μέσω της διασποράς του μέτρου ελαστικότητας M^* . Βρέθηκε πως οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης που προσδιορίζονται από την φασματοσκοπία BLS σχετίζονται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και ακολουθούν μια θερμοκρασιακή συμπεριφορά αντίστοιχη με αυτήν των χρόνων τ_a . Για όλα τα πολυμερικά δείγματα που εξετάσαμε βρήκαμε πως για το ίδιο εύρος θερμοκρασιών, οι χρόνοι τ_{BLS} εμφανίζονται να είναι πιο γρήγοροι από το χαρακτηριστικό χρόνο τ_a , ενώ η διαφορά ανάμεσα τους, φαίνεται να εξαρτάται από την

κατανομή των χρόνων χαλάρωσης του συστήματος. Αυτό επιβεβαιώθηκε συγκρίνοντας τα αποτελέσματά μας από τα πολυμερικά συστήματα με αυτά από ένα πρότυπο μοριακό ρευστό (Ορθο-τερφαινύλιο - OTP). Συγκεκριμένα βρέθηκε πως όσο πιο στενή είναι κατανομή σε μια δεδομένη θερμοκρασία τόσο πιο μικρή είναι η διαφορά ανάμεσα στους χρόνους τ_a και τ_{BLS} . Αντίθετα όταν η κατανομή είναι ευρεία (πολυισοπρένιο (PI) και πολυπροπυλένιο (PP)) παρατηρούμε μεγάλες αποκλίσεις ανάμεσα σε αυτούς τους δυο χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης.

Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στο ότι ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης που ανιχνεύουμε χρησιμοποιώντας την φασματοσκοπία BLS συνδέεται με τον χρόνο τ_a αλλά σε αντίθεση με τις υπόλοιπες κλασσικές τεχνικές που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό του: DS, PCS και DLS, τον ανιχνεύουμε σε πιο γρήγορες περιοχές από την κορυφή της κατανομής του.

Οι χρόνοι τ_{BLS} που προσδιορίσαμε για τα δείγματα PI και OTP συγκριθήκαν με τιμές της βιβλιογραφίας για τους τ_a . Για το δείγμα PP ο προσδιορισμός των τ_a έγινε από πειραματικές μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας που πραγματοποιήθηκαν από τον Καθ. Γ. Φλούδα και από μετρήσεις φασματοσκοπίας συσχέτισης φωτονίων. Τα αποτελέσματα για τους τ_a από τις δυο τεχνικές επιβεβαιώθηκαν από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής που έγιναν από τον Καθ. Δ.Ν. Θεοδώρου.

Ως επέκταση της πειραματικής μας μελέτης για τον προσδιορισμό του τ_a σε άμορφα πολυμερή, εφαρμόσαμε την τεχνική της φασματοσκοπίας συσχέτισης φθορισμού σε πρότυπα δοκίμια πολυμερών. Από τα πειραματικά μας αποτελέσματα έγινε σαφές πως είναι δυνατός ο προσδιορισμός του τ_a σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από τη T_g , μέσω μιας ημιεμπειρικής σχέσης, αξιοποιώντας την τιμή του συντελεστή διάχυσης μιας χρωμοφόρας ένωσης μέσα στα υπο εξέταση δοκίμια πολυμερών (πολυισοπρένιο (PI) και πολύ (διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS)).

Όσο αφορά τα νανοσωματίδια, χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικά σφαιρικά σωματίδια τύπου: πυρήνα-μανδύα (core-shell) που είχαν τον ίδιο ανόργανο πυρήνα SiO_2 αλλά διαφορετικής αρχιτεκτονικής μανδύα πολυστυρενίου. Εξετάζοντας αρχικά την απλή περίπτωση που τα νανοσωματίδια ήταν διεσπαρμένα σε αραιό διάλυμα, χαρακτηρίστηκαν, μέσω τη τεχνικής της δυναμικής σκέδασης φωτός. Επεκτείνοντας, τις μετρήσεις, και σε πιο πυκνά διαλύματα, τα αποτελέσματα έδειξαν πως μετά από μια

κρίσιμη συγκέντρωση, που τα σωματίδια έρχονται πολύ κοντά μεταξύ τους, είναι δυνατή η διείσδυση των πολυμερικών τους αλυσίδων (interpenetration) που είναι εμβολιασμένες στην επιφάνεια του πυρήνα. Συγκεκριμένα για το σωματίδιο που οι εμβολιασμένες αλυσίδες είναι λίγες και μακριές η διείσδυση των πολυμερικών αλυσίδων παρουσιάζεται σε συγκεντρώσεις κοντά στη συγκέντρωση αλληλοεπικάλυσης. Επιπλέον με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης αυτή η διείσδυση των αλυσίδων γίνεται μεγαλύτερη, λόγω της αύξησης της ωσμωτικής πίεσης. Για το σωματίδιο, που ο ανόργανος πυρήνας ήταν εμβολιασμένος με πολλές και μικρές αλυσίδες, παρουσίασε παρόμοια συμπεριφορά αλλά, η διείσδυση των αλυσίδων εμφανίζεται σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυσης. Αυτή η διαφορά αποδόθηκε στη μεγάλη διαφορά της ωσμωτικής πίεσης που πρέπει να ασκηθεί ώστε να έχουμε την διείσδυση των πολυμερικών αλυσίδων στα δυο συστήματα.

Έχοντας προσδιορίσει τα βασικά χαρακτηριστικά των επί μέρους συστατικών μελετήσαμε τις ελαστικές ιδιότητες λεπτών υμενίων πολυστυρενίου εμπλουτισμένα με τα παραπάνω ανόργανα σωματίδια τύπου πυρήνα-μανδύα. Εφαρμόσαμε την τεχνική της φασματοσκοπίας σκέδασης Brillouin σε δυο διαφορετικές γεωμετρίες σκέδασης για τον προσδιορισμό των ελαστικών ιδιοτήτων, παράλληλα και κάθετα προς την επιφάνεια των υμενίων. Εξετάζοντας δείγματα διαφορετικής συγκέντρωσης σωματιδίων και κατά συνέπεια διαφορετικής σύστασης σε SiO_2 βρέθηκε πως οι ελαστικές ιδιότητες των νανოსύνθετων υλικών είναι διαφορετικές από αυτές της πολυμερικής μήτρας. Συγκεκριμένα τα αποτελέσματα έδειξαν πως, οι ελαστικές τους ιδιότητες των νανοςύνθετων υμενίων παράλληλα προς την επιφάνεια τους ενισχύονται, ενώ κάθετα προς την επιφάνεια εξασθενούν σε σχέση με πολυμερική μήτρα του πολυστυρενίου.

9.2 Προοπτικές

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δημιούργησαν καινούργια ερωτήματα και υποδεικνύουν μελλοντικές προσπάθειες για την κατανόηση της συμπεριφοράς τόσο των νανοςωματιδίων σε διάλυμα όσο και των νανοςύνθετων λεπτών υμενίων.

- Μέσω της πειραματικής μας μελέτης έγινε η κατανόηση των θεμάτων που αφορούν τις δυναμικές διαδικασίες των νανοσύνθετων σωματιδίων τύπου πυρήνα-μανδύα σε διάλυμα. Παρόλα αυτά η περιγραφή των ίδιων διαδικασιών όταν πραγματοποιούνται κοντά σε μια επιφάνεια θα περιμένουμε να διαφέρει σε μεγάλο βαθμό λόγω της επιπρόσθετης πολυπλοκότητας πχ χωρικός περιορισμός που εισάγεται εξαιτίας της επιφάνειας. Γνωρίζοντας τη δυναμική συμπεριφορά πιο ‘σκληρών’ συστημάτων όπως τα κολλοειδή κοντά σε μια επιφάνεια θα ήταν πολύ ενδιαφέρον να μελετηθεί η επίδραση του πολυμερικού μανδύα στην κίνηση των σωματιδίων κοντά στην επιφάνεια. Επιπλέον η δυναμική συμπεριφορά που εμφανίζουν τα σωματίδια τύπου πυρήνα-μανδύα κοντά σε μια επιφάνεια πυρήνα-μανδύα θα μπορούσε να συγκριθεί και με πιο εύπλαστα συστήματα όπως πολύκλινα πολυμερή και γραμμικές αλυσίδες. Επιπλέον για να εξασφαλίσουμε τις ίδιες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο εξεταζόμενο δείγμα και την επιφάνεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ίδιας χημείας συστήματα. Για την μελέτη αυτή μπορούμε να προτείνουμε την τεχνική της σκέδασης φωτός από ένα αποσβεννόμενο κύμα (Evanescent Wave Dynamic Light Scattering) που έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για την μελέτη αραιών και πυκνών διασπορών κολλοειδών κοντά σε μια επιφάνεια.

- Τα συγκεκριμένα συστήματα είναι καλά χαρακτηρισμένα, από πλευράς χημείας και επιπλέον είναι “πρότυπα” (model) με την έννοια ότι υπάρχουν μόνο εντροπικές αλληλεπιδράσεις εξαιρετικού όγκου. Έτσι τα συστήματα αυτά μπορούν να θεωρηθούν πρότυπα για τη μελέτη της δυναμικής τους απόκρισης κατά την εφαρμογή μικρών μεταβολών εξωτερικών παραμέτρων π.χ. ασθενών εξωτερικών πεδίων όπως είναι οι οσμωτικές και οι ενθάλπικές δυνάμεις. Παρόλο που τα κολλοειδή και τα πολύκλινα πολυμερή έχουν ερευνηθεί εκτενώς, κατά την εφαρμογή τέτοιων δυνάμεων εμφανίζοντας μοναδικά αποτελέσματα, η ενδιάμεση δυναμική περιοχή που παρουσιάζεται στα συστήματα τύπου πυρήνα-μανδύα με συστηματική μεταβολή της ακτίνας του πυρήνα προς αυτή του μανδύα (R_c/L_{layer}) δεν έχει μελετηθεί πειραματικά. Αναμένεται οι μέσες διαστάσεις των υβριδικών σωματιδίων να αντικατοπτρίζουν τις αλληλεπιδράσεις αυτές. Για αυτό ακριβώς το λόγο τα νανοσωματίδια αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πρότυπα για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης δομής και δυναμικής χαλαρών υλικών με μεσοσκοπικές διαστάσεις.

- Όσο αφορά τις ελαστικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων λεπτών υμένων θα ήταν ενδιαφέρον να επεκταθούν οι μελέτες μας και σε συστήματα που τα σωματίδια δεν είναι πλήρως διεσπαρμένα στην μήτρα αλλά μέρος τους αυτοργανώνεται στην επιφάνεια του υμενίου. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν πως οι μηχανικές ιδιότητες αυτών των συστημάτων ενισχύονται σημαντικά σε σχέση με αυτές της πολυμερικής μήτρας. Εφαρμόζοντας φασματοσκοπία BLS θα είναι δυνατό να προσδιοριστεί η ελαστική συμπεριφορά των νανοσύνθετων υμενίων σε GHz συχνότητες και επιπλέον θα είναι δυνατό να ελεγχθεί κατά πόσο αυτά τα συστήματα παρουσιάζουν ανισοτροπικές ελαστικές ιδιότητες. Επιπλέον με την εφαρμογή ροής ή εξωτερικών πεδίων (π.χ. ηλεκτρικού πεδίου) τα σωματίδια θα είχαν τη δυνατότητα να οργανωθούν από τυχαίες δομές σε προσανατολισμένες, που θα μπορούσε να εφαρμοστεί η ανισοτροπική συμπεριφορά τους με νέες προοπτικές εφαρμογής-απόκρισης.

- Τέλος θα ήταν ενδιαφέρον να γίνει η μελέτη της επίδρασης της παρουσίας των νανοσωματιδίων στην υαλώδη μετάβαση της μήτρας και στους μηχανισμούς της μοριακής κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων στο κύριο μηχανισμό που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση. Για αυτό το σκοπό μπορεί να χρησιμοποιηθεί η φασματοσκοπία συσχέτισης φθορισμού σε συνδυασμό τη διηλεκτρική φασματοσκοπία και την θερμοδομετρία σάρωσης.

Παράρτημα

Θεωρίες περιγραφής του φαινομένου της υαλώδους μετάπτωσης

Έχουν γίνει πολλές θεωρητικές προσπάθειες για την περιγραφή της υαλώδους μετάβασης. Μέχρι στιγμής όμως δεν υπάρχει κάποια που να μπορεί να περιγράψει το σύνολο των φαινομένων που παραιτούνται πειραματικά. Για αυτό το λόγο η ανάπτυξη μιας γενικής θεωρίας για την κατανόηση του φαινομένου είναι μια από μεγαλύτερες προκλήσεις της φυσικής στέρεας κατάστασης. Στη παρακάτω συζήτηση θα περιγράψουμε τις βασικές αρχές που χρησιμοποιούν τρεις από τις κυριότερες υπάρχουσες θεωρίες καθώς και τις προβλέψεις τους για τους χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης των δομικών διαμορφώσεων τ_a .

Οι ήδη υπάρχουσες θεωρίες μπορούν να χωριστούν σε δυο γενικές κατηγορίες: Σε αυτές που βασίζονται στη θερμοδυναμική και σε αυτές που βασίζονται στη δυναμική περιγραφή του φαινομένου. Οι θεωρίες που βασίζονται στη θερμοδυναμική, θεωρούν το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης ως ένα κινητικό φαινόμενο ανάμεσα σε δυο θερμοδυναμικές (δευτέρας τάξης) ισορροπίες. Οι θεωρίες που βασίζονται στη δυναμική προσεγγίζουν το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης σαν ένα πλήρως δυναμικό φαινόμενο. Οι βασικές αρχές των πιο σημαντικών θεωριών που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι στιγμής παρουσιάζονται παρακάτω:

A) Θεωρία ελευθέρου όγκου (Free volume theory)

Η θεωρία αυτή προτάθηκε αρχικά από τους Fox και Flory^{1, 2} και βασίζεται στη συσχέτιση της ικανότητας των ατόμων να διαχέονται με το διαθέσιμο χώρο που αυτά έχουν για τη κίνηση τους. Σύμφωνα με αυτή την εικόνα, η απώλεια της δυνατότητας διαχυτικής κίνησης των ατόμων στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης πηγάζει από τη μείωση της τιμής του «ελευθέρου όγκου» που είναι διαθέσιμος για την κίνηση τους, κάτω από ένα χαρακτηριστικό όριο. Για την κατανόηση της εννοίας του ελευθέρου όγκου είναι χρήσιμη η εικόνα ενός απλού προτύπου συστήματος: του μοντέλου των σκληρών σφαιρών. Το μοντέλο αυτό αποτελείται από σφαιρικά μόρια διαμέτρου σ που δεν παρουσιάζουν ελκτικές αλληλεπιδράσεις παρά μόνο, άπειρη άπωση όταν αλληλεπικαλυφθούν (το μοντέλο αυτό μπορούμε να το φανταστούμε σαν τις μπάλες του μπιλιάρδο). Το δυναμικό αλληλεπίδρασης τους δίνεται από την σχέση:

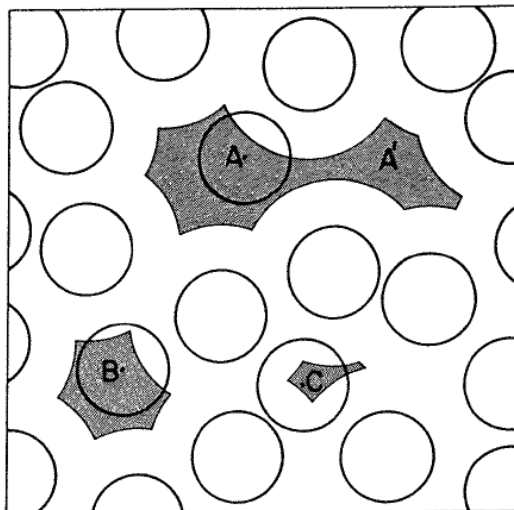
$$u_{HS} = +\infty, r_{ij} < \sigma \quad (\text{I.1})$$

$$u_{HS} = 0, r_{ij} > \sigma \quad (\text{I.2})$$

Όπου r_{ij} η απόσταση ανάμεσα στις σφαίρες i και j . Στο σχήμα I.1 βλέπουμε την σχηματική απεικόνιση ενός τέτοιου συστήματος σκληρών σφαιρών (ακριβέστερα πρόκειται για σύστημα σκληρών δίσκων). Στο σχήμα αυτό παρουσιάζονται με σκίαση οι ‘ελεύθεροι όγκοι’ για τα τρία διαφορετικά μόρια της απεικόνισης A, B και C. Η χαρακτηριστική αυτή περιοχή για κάθε μόριο, ορίζεται ως ο γεωμετρικός τόπος των σημείων τα οποία είναι δυνατόν να επισκεφτεί το κέντρο του αντίστοιχου μορίου χωρίς να παρουσιάσει αλληλοεπικάλυψη με κάποιο από τα υπόλοιπα μόρια, αν οι θέσεις όλων το υπόλοιπων μορίων παραμείνουν σταθερές. Ένα στοιχείο που πρέπει να τονίσουμε είναι ότι η πιθανή διαισθητική παρατήρηση πως ο ελεύθερος όγκος ενός συστήματος ισούται με το κενό όγκο είναι λανθασμένη (σχήμα I.1).

Με βάση το παραπάνω μοντέλο σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης συνδέεται με τις αλλαγές στην κατανομή του ελευθέρου όγκου των μορίων. Αρχικά όσο το σύστημα ψύχεται και βρίσκεται στη υγρή κατάσταση, ο ελεύθερος όγκος των μορίων είναι μεγάλος και κατά συνέπεια τα διαχυτικά άλματα από

τη μια περιοχή στη άλλη είναι εύκολα. Καθώς όμως η θερμοκρασία μειώνεται ο μοριακός ελεύθερος όγκος γίνεται όλο και μικρότερος με αποτέλεσμα τα άλατα αυτά να γίνονται σπανιότερα και δυσκολότερα.



Σχήμα I.1: Σχηματική αναπαράσταση της έννοιας του «ελεύθερου όγκου» για ένα δισδιάστατο σύστημα σκληρών σφαιρών. Οι γραμμόσκιασμένες περιοχές αποτελούν το γεωμετρικό χώρο των σημείων στα οποία μπορούν να βρεθούν τα μόρια A, B και C αν όλα τα υπόλοιπα μόρια παραμείνουν ακίνητα. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε ενώ το μόριο A έχει την ελευθερία να κινηθεί ώστε να αλλάξουν οι πρώτοι γείτονες του, τα B και C είναι παγιδευμένα ανάμεσα στους πρώτους γείτονες τους και μπορούν να μετακινηθούν μόνο σε πολύ μικρό ελεύθερο όγκο.

Μόλις η θερμοκρασία φτάσει στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης T_g ο ελεύθερος όγκος των μορίων έχει γίνει πια τόσο μικρός, που τα μόρια πλέον είναι παγιδευμένα και η συμπεριφορά τους είναι αντίστοιχη με αυτή ενός στέρεου.

Η θεωρία προβλέπει πως για θερμοκρασίες πάνω από το σημείο υαλώδους μετάβασης ο ελεύθερος όγκος των μορίων έχει εξάρτηση από τη θερμοκρασία συμφωνά με τη σχέση:

$$vf = vf_{\text{glass}} + v_g \Delta\alpha_T (T - T_g) \quad (\text{I.3})$$

όπου v_{glass} είναι ο ελεύθερος όγκος του κάθε μορίου στη υαλώδη μετάβαση, v_g είναι ο συνολικός όγκος στη υαλώδη μετάβαση και $\Delta\alpha_T$ είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής. Παρόλο που η οι σχέσεις της θεωρίας ελευθέρου όγκου δεν χρησιμοποιούνται πολύ σήμερα για να περιγράψουν την υαλώδη μετάπτωση στα πολυμερή παραμένει πολύ σημαντική ως μια απλή περιγραφή για την άμεση αντίληψη της παγίδευσης της δυναμικής στην υαλώδη μετάβαση.

B) Θεωρία εντροπίας απεικόνισης (Configurational entropy theory)

Μια εναλλακτική θεωρία για την περιγραφή του φαινομένου της υαλώδους μετάβασης αποτελεί η θεωρία ‘εντροπίας απεικόνισης’ (configurational entropy theory) ή αλλιώς θεωρία ‘συνεργατικής χαλάρωσης’ (cooperative relaxations theory). Αναπτύχθηκε από τους Gibbs και Dimarzio³ και στη συνέχεια από τους Adam και Gibbs και εξετάζει τη δυναμική συμπεριφορά χαλάρωσης υπέρψυκτων υγρών και υαλωδών στερεών από στατιστικομηχανική σκοπιά. Η αρχική προσέγγιση των Gibbs και Dimarzio θεωρεί ότι η υαλώδης μετάπτωση στη θερμοκρασία T_g συνδέεται με θερμοδυναμική μετάβαση σε μια χαμηλότερη θερμοκρασία T_2 . Η απότομη αύξηση των χρόνων χαλάρωσης που παρατηρείται στη θερμοκρασία T_g αποδίδεται στη σημαντική μείωση διαθέσιμων μικροκαταστάσεων για το σύστημα, μέτρο των οποίων αποτελεί η ‘εντροπία απεικόνισης’ του. Ως ιδανική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_2 ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία η εντροπία απεικόνισης του συστήματος γίνεται μηδέν και στη θερμοκρασία αυτή η υαλώδης μετάπτωση αποτελεί θερμοδυναμική μετάβαση δεύτερης τάξης.

Συνέχεια της θεωρίας των Gibbs και Dimarzio αποτέλεσε η εργασία των Adam και Gibbs⁴. Η βασική ιδέα στην οποία στηρίχτηκαν είναι ότι η χαλάρωση του μακροσκοπικού συστήματος πραγματοποιείται με συνεργατικές διαμορφώσεις των τμημάτων των μορίων. Τα τμήματα αυτά ορίζουν τις ‘περιοχές συνεργατικής διαμόρφωσης’ (Cooperatively Rearranging Regions - CRR) των τμημάτων ως ανεξάρτητα υποσυστήματα του μακροσκοπικού συστήματος στα οποία είναι δυνατόν

λόγω των διακυμάνσεων της ενέργειας να παρατηρηθούν τοπικού χαρακτήρα δομικές διαμορφώσεις χωρίς αυτές οι διαμορφώσεις να επηρεάζονται από τα περιβάλλοντα μόρια. Οι περιοχές συνεργατικής διαμόρφωσης συνυπάρχουν μέσα στο μακροσκοπικό σύστημα σε συνθήκες μηχανικής και θερμικής ισορροπίας. Για την περιγραφή του στατιστικού συνόλου χρησιμοποίησαν το ισόθερμο-ισοβαρές (N, P, T) σύνολο και θεώρησαν z αριθμό των μορίων του υποσυστήματος που εκτελούν τις συνεργατικές διαμορφώσεις. Ξεκινώντας από τη συνάρτηση επιμερισμού προέβλεψαν την ‘πιθανότητα μετάβασης’ (transition probability) μεταξύ διαφορετικών δομικών διαμορφώσεων ως:

$$p = A \exp\left(-\frac{z\delta\mu}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

Όπου το $\delta\mu$ είναι η διάφορα χημικού δυναμικού μεταξύ των διαφορετικών διαμορφώσεων. Η μέση πιθανότητα μετάβασης δίνεται τότε από:

$$\bar{p} = \sum_{z=z^*}^{\infty} A \exp\left(-\frac{z\delta\mu}{k_B T}\right) \approx A \exp\left(-\frac{z^* \delta\mu}{k_B T}\right) \quad (1.5)$$

Όπου z^* είναι το κατώτατο όριο των συνεργατικών διαμορφώσεων. Η εντροπία απεικόνισης όλου του συστήματος θα είναι $S_{\text{conf}} = n s_{\text{conf}}$ όπου n είναι ο αριθμός των CRR και s_{conf} είναι η εντροπία απεικόνισης μιας CRR. Αυτό προκύπτει από την παραπάνω μας παραδοχή ότι η κάθε περιοχή συνεργατικής διαμόρφωσης είναι ανεξάρτητη από το περιβάλλον της. Από τη σχέση I.15 ο μέσος όρος της πιθανότητας μετάβασης μπορεί να υπολογιστεί και τελικά να προκύψει ένας χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης:

$$\tau = \exp\left(\frac{C}{TS_{\text{conf}}}\right) \quad (1.6)$$

Όπου C είναι η διαφορά του χημικού δυναμικού. Η σχέση I.6 αποτελεί και το κύριο αποτέλεσμα της θεωρίας ‘εντροπίας απεικόνισης’. Συνδέει άμεσα το χρόνο χαλάρωσης τ του συστήματος με τη θερμοκρασία και την εντροπία απεικόνισης. Η παραπάνω σχέση

επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα των πειραμάτων αφού με τη μείωση της θερμοκρασίας έχουμε την αύξηση της τιμής των χρόνων χαλάρωσης. Παρόλα αυτά η θεωρία έχει δεχθεί κριτική τα τελευταία, με κύριο επιχείρημα πως η συνεργατικότητα δεν είναι αποτέλεσμα της θεωρίας αλλά προϋπόθεση.

Γ) Θεωρία σύζευξης τρόπων (Mode coupling theory)

Τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν προσπάθειες μελέτης του φαινομένου υαλώδους μετάπτωσης οι οποίες βασίζονται στη χρήση υδροδυναμικών και κινητικών μοντέλων για την περιγραφή της δυναμικής συμπεριφοράς της υπέρψυκτης υγρής φάσης του συστήματος. Στις θεωρίες αυτές, η υαλώδης μετάβαση δεν θεωρείται ως συνήθης θερμοδυναμική μετάπτωση αλλά σαν ένα φαινόμενο απώλειας εργοδικότητας του συστήματος που σχετίζεται με την ύπαρξη ‘ανωμαλιών’ (singularities) στην δυναμική του. Μεγάλη συνεισφορά σε αυτού του είδους τις προσεγγίσεις αποτέλεσαν ανεξάρτητες εργασίες του Leutheuser⁵ και των Bengtzelius, Gotze και Sjolander⁶ το 1984. Σε αυτές παρουσιάστηκε ότι μια μορφή της ‘θεωρίας σύζευξης τρόπων’ (mode coupling theory MCT) των υγρών μπορεί να οδηγήσει σε δυναμική ανωμαλία με χαρακτηριστικά παρόμοια με αυτά της υαλώδους μετάπτωσης. Στο φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης οι διαταραχές παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι αυτές της πυκνότητας, καθώς η ‘παγίδευση’ της δυναμικής του συστήματος κατά την υαλώδη μετάπτωση σχετίζεται με την απώλεια διαχυτικής ικανότητας των μορίων που τη συνοδεύει που έχει σαν αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση (σε πολύ μεγάλους χρόνους) των διαταραχών πυκνότητας που υπήρχαν. Για την περιγραφή των διαταραχών αυτών, είναι χρήσιμη η ενδιάμεση συνάρτηση σκέδασης (intermediate scattering function), η οποία αποτελεί τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του χωρικού μετασχηματισμού Fourier της συνάρτησης πυκνότητας και μπορεί να μετρηθεί άμεσα με πειράματα σκέδασης. Η κανονικοποιημένη μορφή της δίνεται από τη σχέση:

$$\phi(t) = \frac{\langle \rho^*(q,t)\rho(q,t) \rangle}{\langle |\rho(q,0)| \rangle} \quad (I.7)$$

Συμφωνά με τη κλασσική υδροδυναμική θεωρία, σε ένα θερμοδυναμικό υγρό υψηλής θερμοκρασίας, η εξίσωση που διέπει τη $\phi(t)$ είναι:

$$\ddot{\phi}(t) + \gamma_p \dot{\phi}(t) + \omega_p^2 \phi(t) = 0 \quad (\text{I.8})$$

Όπου $\omega_p = cq$, c η αδιαβατική ταχύτητα του ήχου και $\gamma_p \propto q^2$ ο παράγοντας απόσβεσης. Για υγρά που παρουσιάζουν φαινόμενα χαλάρωσης η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γενικευτεί με αντικατάσταση του παράγοντα απόσβεσης γ_p από μια σύνθετη συνάρτηση απόσβεσης $\gamma_p + m_p(\omega)$. Στη γενική αυτή περίπτωση, η εξίσωση κίνησης για τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης των διαταραχών της πυκνότητας δίνεται από τη σχέση:

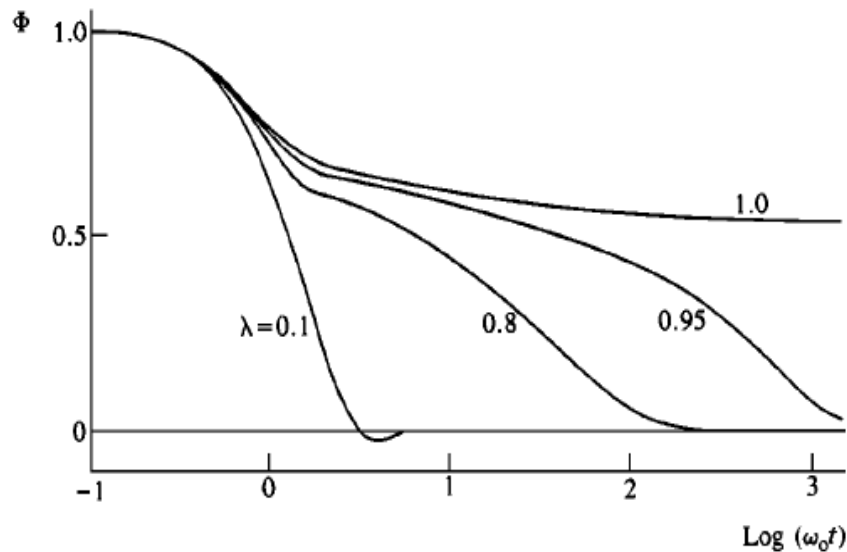
$$\ddot{\phi}(t) + \gamma_p \dot{\phi}(t) + \Omega_p^2 \phi(t) + \Omega_p^2 \int_0^t m_p(t-t')\phi(t')dt' = 0 \quad (\text{I.9})$$

Η οποία θα πρέπει να ικανοποιεί τις αρχικές συνθήκες: $\phi(0) = 1$ και $\dot{\phi}(0) = 1$. Στη σχέση (I.9) η παράμετρος Ω_p εκφράζει μια μικροσκοπική συχνότητα η οποία εξαρτάται από το στατικό παράγοντα δομής $S(q)$ συμφωνά με τη σχέση $\Omega_p^2 = q^2 k_B T / [mS(q)]$ ενώ η συνάρτηση $m_p(t)$ αποτελεί μια συνάρτηση μνήμης και επιβάλει στη συνάρτηση του συστήματος μια δύναμη τριβής κατά τη χρονική στιγμή t η οποία εξαρτάται από τις χρόνο-παραγώγους $\dot{\phi}_q$ ('ταχύτητες') για όλες τις χρονικές στιγμές t' πριν το χρόνο t . Αξίζει να επαναλάβουμε στο σημείο αυτό, ότι η υδροδυναμική εξίσωση του θερμοδυναμικού υγρού (εξ. (I.8)) αποτελεί ειδική περίπτωση της εξ.(I.9) για μηδενική τιμή της συνάρτησης μνήμης.

Σε αυτήν ακριβώς την γενικευμένη σχέση (I.9) βασίζεται η θεωρία σύζευξης τρόπων. Στην απλούστερη εκδοχή της ('ιδανική' θεωρία σύζευξης τρόπων – ideal MCT), γίνεται η αυτοσυνεπή παραδοχή ότι η συνάρτηση μνήμης παρουσιάζει παραβολική εξάρτηση ως προς τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $\phi(t)$. Στην απλούστερη μορφή:

$$m_p(t) \cong 4\lambda\phi^2(t) \quad (\text{I.10})$$

Όπου λ είναι η παράμετρος σύζευξης. Η παράμετρος αυτή σύζευξης, εξαρτάται από στατικές συσχετίσεις στο υγρό και το μέγεθος της αναμένεται να είναι πολύ μικρό στην υγρή φάση και να αυξάνει καθώς μειώνεται η θερμοκρασία. Με χρήση της παραβολικής συνάρτησης μνήμης στην εξ. (I.9) οδηγούμαστε στα εξής αποτελέσματα: Πρώτον η πρόβλεψη που γίνεται για τη χαλάρωση της $\phi(t)$ από απλή εκθετική που είναι για μικρές τιμές του λ , αρχίζει να παρουσιάζει συμπεριφορά τύπου ‘εκτεταμένης’ εκθετικής (stretched exponential) (πχ για $\lambda = 0.8$ στο σχήμα I.2) καθώς η παράμετρος σύζευξης λ αυξάνει πλησιάζοντας την κρίσιμη τιμή $\lambda_c = 1$ ή κατά αντιστοιχία καθώς η θερμοκρασία μειώνεται πλησιάζοντας την κρίσιμη τιμή T_c . Το πιο σημαντικό αποτέλεσμα όμως είναι ότι για την κρίσιμη τιμή της παραμέτρου σύζευξης $\lambda_c = 1$ ($T = T_c$) η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $\phi(t)$ παύει να χαλαρώνει σε πεπερασμένο χρονικό διάστημα αλλά αντίθετα παραμένει «παγωμένη» σε μη μηδενική τιμή (σχήμα I.2).



Σχήμα I.2: Επιβράδυνση της χαλάρωσης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης $\phi(t)$ καθώς η τιμή της παραμέτρου σύζευξης λ αυξάνει και πλησιάζει την κρίσιμη τιμή $\lambda_c = 1$.

Με αλλά λόγια το μοντέλο αυτό οδηγεί στη πρόβλεψη μιας δυναμικής ιδανικής υαλώδους μετάπτωσης η οποία είναι καθαρά κινητικής προέλευσης και αντικατοπτρίζει την αδυναμία χαλάρωσης σε πεπερασμένο χρόνο μικρών διαταραχών της πυκνότητας

στην υπέρψυκτη κατάσταση. Η μετάπτωση όμως αυτή από μηδενικές σε μη-μηδενικές τιμές του ορίου $f_p \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \phi(t)$ εμφανίζεται ξαφνικά στην κρίσιμη θερμοκρασία $T = T_c$, κάτι που υποδηλώνει πως η μετάβαση είναι πρώτης τάξης. Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα I.2. στην κρίσιμη τιμή $\lambda_c = 1$ η $\phi(t)$ παρουσιάζει ένα ‘πλατώ’. Σε αυτό το σημείο θα προσπαθήσουμε να δώσουμε μια φυσική εικόνα της εμφάνισης του ‘πλατώ’ με βάση αυτή τη θεωρία.

Αρχικά για πολύ μικρούς χρόνους η κίνηση των μορίων θεωρείται βαλλιστική χωρίς να επηρεάζονται από την ύπαρξη των γειτόνων τους. Μετά όμως από ένα μικροσκοπικό χρόνο κάθε μόριο αρχίζει να καταλαβαίνει πως είναι παγιδευμένο μέσα σε ένα ‘κλουβί’ από τους γείτονες του (περιοχή β-χαλάρωσης). Η παγίδευση αυτή είναι ανεπαίσθητη όταν η θερμοκρασία είναι υψηλή και γίνεται τόσο πιο έντονη όσο αυτή μειώνεται με αποτέλεσμα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες να μη χαλαρώνει η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης και ένα έχουμε την εμφάνιση του πλατώ. Μόνο σε πολύ μεγαλύτερους χρόνους και εφόσον η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από τη κρίσιμη τιμή T_c το κλουβί των γειτόνων ανοίγει και το μόριο είναι σε θέση να κινηθεί σε καινούργιες περιοχές που η $\phi(t)$ τείνει στο μηδέν (περιοχή α-χαλάρωσης). Σύμφωνα λοιπόν με τη περιγραφή αυτή η τιμή της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης στο ‘πλατώ’ αποτελεί μέτρο της απουσίας εργοδικότητας του συστήματος και για αυτό το λόγο ονομάζεται παράμετρος ‘μη-εργοδικότητας’ (non-ergodicity parameter) και συμβολίζεται f_q^c . Για περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας σε τιμές χαμηλότερες της T_c σύμφωνα με τη ιδανική θεωρία σύζευξης τρόπων, συνεχίζει να απουσιάζει η περιοχή α-χαλάρωσης και αυτό που αλλάζει είναι η αύξηση της τιμής της παραμέτρου μη-εργοδικότητας σύμφωνα με τη σχέση:

$$f_q(T) = f_q^c + h'_q \sqrt{\psi} \quad (\text{I.11})$$

όπου ψ ονομάζεται παράμετρος διαχωρισμού των δυο περιοχών χαλάρωσης α, β και είναι $\psi = (T_c - T)/T_c$. Η θεωρία σύζευξης τρόπων προβλέπει αναγωγή της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης σε πρότυπες καμπύλες για τις δυο περιοχές χαλάρωσης α- και β-. Για θερμοκρασίες $T > T_c$ δηλαδή για την περιοχή της α-χαλάρωσης ισχύει η γενική σχέση κλιμάκωσης:

$$\phi(t) = F_q^\alpha (t/\tau) \quad (\text{I.12})$$

Όπου η F_q^α είναι μια πρότυπη συνάρτηση και είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Η $\phi(t)$ όμως για την περιοχή της α-χαλάρωσης δεν μπορεί να διαχωριστεί σε κάποια συνάρτηση ανεξάρτητη του διανύσματος σκέδασης q . Έτσι αριθμητική λύση των εξισώσεων της θεωρίας οδηγεί σε εκτεταμένη εκθετική χαλάρωση που περιγράφεται από την εξίσωση KWW:

$$\phi q(t) = f_q^c \exp(-(t/\tau_q)\beta_q) \quad (\text{I.13})$$

Με τις σταθερές τ_q, β_q να εξαρτώνται από το q .

Παρόλο που η θεωρία σύζευξης τρόπων έχει αποδεδειχθεί αποτελεσματική για την περιγραφή του φαινομένου της υαλώδους μετάβασης απλών συστημάτων (πχ κolloειδείς σφαίρες) για τα πολυμερικά συστήματα τα αποτελέσματα της σύγκρισης με τα πειραματικά αποτελέσματα ποικίλουν ως προς το βαθμό επιτυχίας της θεωρίας. Ο κύριος λόγος είναι ότι οι παραδοχές και οι απλοποιήσεις που έγιναν στην ‘ιδανική θεωρία σύζευξης τρόπων’ και οι οποίες οδήγησαν στην περιγραφή της συνάρτησης μνήμης με παραβολικού τύπου εξάρτηση από τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης δεν είναι απολύτως σωστές. Προσπάθειες που έχουν γίνει τελευταία αναπτύσσοντας την ‘ιδανική θεωρία σύζευξης τρόπων’ έχει οδηγήσει σε πολύ καλύτερη περιγραφή του φαινομένου της υαλώδους μετάβασης. Παρόλα αυτά όμως ούτε σε αυτή τη μορφή της μπορεί να περιγράψει πλήρως τα πειραματικά αποτελέσματα.

Αναφορές

1. Fox, T.; Flory, P. J. *Appl Phys.* **1950**, 21, (581).
2. Fox, T.; Flory, P. J. *Phys. Chem.* **1951**, 55, (221).
3. Gibbs, J.; DiMarzio, E. *J. Chem. Phys* **1958**, 28, (3), 373-383.
4. Adam, G.; Gibbs, J. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, (1), 139-146.
5. Leutheusser, E. *Phys Rev, A* **1984**, 29, (5), 2765-2773.
6. Bengtzelius, U.; Gotze, W.; Sjolander, A. *J. Phys C-Sol. State Phys.* **1984**, 17, (33), 5915-5934.