



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ  
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Φασματοσκοπική Μελέτη Raman σιδηροαπατιτών

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

Παρασκευοπούλου Σταυρούλας

Επιβλέπων: Λιαροκάπης Ευθύμιος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα  
2016

1



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ  
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Φασματοσκοπική Μελέτη Raman σιδηροαπατιτών

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

Παρασκευοπούλου Σταυρούλας

Ακαδημαϊκός  
Επιβλέπων: Λιαροκάπης Ευθύμιος,  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την

.....


Αθήνα  
2016

### **Σταυρούλα Παρασκευοπούλου**

© (2016) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Raman του Τομέα Φυσικής, της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις», υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Ε.Λιαροκάπη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Ε. Λιαροκάπη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντάς μου αυτή την εργασία. Τον ευχαριστώ για την πολύτιμη καθοδήγησή του, σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον Διδάκτορα Α. Αντωνάκο για τη βοήθεια και τη διάθεση σημαντικού υλικού που βοήθησε στην επίτευξη της διπλωματικής εργασίας.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα Π. Παππά που με βοήθησε στην εξοικείωση με τον εξοπλισμό του εργαστηρίου και μου έδωσε χρήσιμες συμβουλές για την μελέτη των δειγμάτων.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένειά μου και στους φίλους μου, για τη στήριξη που μου παρείχαν με κάθε τρόπο και που με την αγάπη τους με βοήθησαν να μπορέσω να πραγματοποιήσω αυτό το στόχο μου.

## Περίληψη

Οι απατίτες είναι ορθοφωσφορικά άλατα και αποτελούν αντικείμενο μελέτης διαφόρων κλάδων όπως βιολογίας, βιοφυσικής, μεταλλειολογίας κ.α. Ο λόγος που οι απατίτες αποτελούν αντικείμενο εκτενούς μελέτης τόσων κλάδων είναι γιατί καταρχάς αποτελούν το βασικό μεταλλικό συστατικό των οστών και των δοντιών. Επιπλέον ο απατίτης σαν μέταλλευμα αποτελεί βασική πηγή φωσφόρου, το οποίο χρησιμοποιείται κατά κόρον στην βιομηχανία λιπασμάτων και λαμπτήρων φθορισμού. Το γεγονός ότι το απατιτικό κρυσταλλικό πλέγμα επιτρέπει σχετικά εύκολα την εμφάνιση ιόντων αντικατάστασης δίνει μια πληθώρα παραλλαγών και αποκλίσεων του απατιτικού πλέγματος. Σαν αποτέλεσμα παρόλο που η κρυσταλλική δομή του απατίτη ήταν γνωστή από παλιά (1930) υπάρχουν αντίθετες απόψεις για τον τρόπο με τον οποίο διάφορα ιόντα αντικατάστασης επηρεάζουν το κρυσταλλικό πλέγμα του απατίτη και ποιες θέσεις καταλαμβάνουν. Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη δειγμάτων σιδηρο-απατίτη, όπου έχει γίνει αντικατάσταση του υδρογόνου με δευτέριο για διάφορες περιεκτικότητες σιδήρου. Ο σίδηρος είναι επίσης ένα μεταλλικό στοιχείο το οποίο βρίσκεται στους βιολογικούς ιστούς και ήδη υπάρχουν μελέτες που δείχνουν ότι η παρουσία του σε συγκεκριμένες περιεκτικότητες στο απατιτικό κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να παίζει ένα θετικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες του απατίτη. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ενίσχυση του ενδιαφέροντος για χρήση τέτοιων απατιτών σε βιοσυμβατά μοσχεύματα οστών και στην οδοντιατρική για ανάπλαση οδοντικών ιστών. Η μελέτη των δειγμάτων έγινε με χρήση φασματοσκοπίας Raman με σκοπό τον προσδιορισμό της επίδρασης που έχει στο κρυσταλλικό πλέγμα του απατίτη η προσθήκη του σιδήρου. Η φασματοσκοπία Raman μας δίνει ακριβώς αυτή την δυνατότητα αφού είναι εξαιρετικά ευαίσθητη σε αλλαγές που συντελούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στο κεφάλαιο 1 γίνεται μια σύντομη παρουσίαση των βασικών χαρακτηριστικών των απατιτών και γενικά όσον αφορά την δομή και τις φυσικές τους ιδιότητες. Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται η θεωρία της σκέδασης Raman με έμφαση στα βασικά χαρακτηριστικά που θα βοηθήσουν στην κατανόηση της ανάλυσης των φασμάτων. Στο κεφάλαιο 3 γίνεται περιγραφή της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε. Στο κεφάλαιο 4 γίνεται μια πολύ σύντομη αναφορά στην εφαρμογή της θεωρίας διακριτών ομάδων στον καθορισμό των κανονικών τρόπων ταλάντωσης. Τέλος στο κεφάλαιο 5 έχουμε μια σύντομη παρουσίαση των προς μελέτη δειγμάτων και την παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων μαζί με την ανάλυση που έγινε. Στο τελευταίο κεφάλαιο φαίνονται τα συμπεράσματα στα οποία καταλήγουμε.

### Λέξεις Κλειδιά

Φωσφορικά άλατα, απατίτες, σιδηροαπατίτες, κρυσταλλικό πλέγμα απατίτη, προσθήκη σιδήρου

## Abstract

Apatites are orthophosphates that are the subject of study for many disciplines like biology, biophysics and metallurgy. The reason why apatites are a subject of such interest is that they are the main metallic substance of bones and teeth. Furthermore, apatites are the main mineral that is used for phosphorus extraction. Phosphorus is mainly used from the fertilizer industry. The fact that the crystal structure of apatite is prone to ion substitution makes the -deviation from the perfect apatite structure very likely. As a result, despite the fact that the crystal structure of pure apatite is well known since 1930, until today there is a great debate about the exact changes of the crystal structure from ionic substitutions and the exact crystal positions that the substituting ions occupy in the apatite structure. The purpose of this thesis is to study a series of iron substituted hydroxyapatites, where hydrogen has been substituted with deuterium, for various concentrations of iron. Iron is also a very common metallic trace element at biological tissue, so iron substituted apatites are candidates for biocompatible bone implants with good mechanical characteristics or in dentistry for dental tissue regeneration. Raman spectroscopy was the tool that was used for the characterization of the samples in order to take advantage of the sensitivity of this technique to unravel the lattice effects that the iron substitution has. On chapter 1 we make a brief introduction to the apatite crystal structure and its main variants. On chapter 2 we present the main concepts of Raman scattering that are necessary to understand the analysis. On chapter 3 we present the -experimental apparatus that was used. On chapter 4 we briefly present some concepts of discrete group theory that are useful for the normal mode determination. On chapters 5 and 6 we present the analysis of the experimental results as well as the basic conclusions that we have reached.

### Keywords.

Phosphates, orthophosphates, apatites

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>Κεφάλαιο 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	9
1.1 Ορθοφωσφορικά άλατα ασβεστίου (CaP).....	9
1.2 Φθοροπατίτες (Fluorapatite)- Χλωροπατίτες (Clorapatite)...	10
1.3 Υδροξυπατίτες (hydroxyapatite OHAp).....	12
1.4 Απατίτες ανθρακικού άλατος.....	14
<b>Κεφάλαιο 2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ Raman</b> .....	15
2.1 Κλασική θεωρία της σκέδασης Raman.....	16
2.2 Τανυστής πολωσιμότητας.....	19
2.3 Κβαντική θεωρία της σκέδασης Raman.....	21
<b>Κεφάλαιο 3 Πειραματική διάταξη</b> .....	25
3.1 Το φασματόμετρο.....	25
3.2 Οπτικά και laser.....	29
<b>Κεφάλαιο 4 Ανάλυση συμμετρίας των κανονικών τρόπων ταλάντωσης</b> .....	31
4.1 Παραγοντική ανάλυση συμμετρίας των ατόμων της μοναδιαίας κυψελίδας.....	31
4.2 Βαθμοί ελευθερίας.....	36
4.3 Αναμενόμενες ταλαντώσεις των ιοντικών ομάδων.....	36
<b>Κεφάλαιο 5 Δείγματα και φασματοσκοπική μελέτη</b> .....	39
5.1 Εισαγωγή.....	39
5.2 Μελέτη του καθαρού $x=0.0$ DAp.....	40
5.3 Μελέτη του FeDAp $x=0.05$ .....	42
5.4 Μελέτη του FeDAp $x=0.1$ .....	45
5.5 Μελέτη του FeDAp $x=0.2$ .....	48
5.6 Μελέτη του FeDAp $x=0.3$ .....	51
5.7 Επίδραση του σιδήρου στο φάσμα Raman.....	54
5.8 Επίδραση του σιδήρου στα φωνόνια που σχετίζονται με τις ταλαντώσεις Ca-PO <sub>4</sub> .....	56
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	67
<b>Βιβλιογραφία</b> .....	69





# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Ορθοφωσφορικά άλατα ασβεστίου (CaP)

Στην κατηγορία των ορθοφωσφορικών αλάτων του ασβεστίου συναντάμε ανόργανες ενώσεις που αποτελούν άλατα του τριβασικού φωσφορικού οξέος  $H_3PO_4$ . Τέτοιες ενώσεις περιέχουν φωσφορικά ιόντα  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  ή  $PO_4^{3-}$ . Τα ιόντα  $HPO_4^{2-}$  και  $PO_4^{3-}$  έχουν μεγάλη βιολογική αξία καθώς υπάρχουν στα οστά και στα δόντια. Επιπλέον υπάρχουν και σε διάφορες αποτιτανώσεις. Σε αντιδιαστολή με τα δύο προηγούμενα ιόντα το  $H_2PO_4^-$  σπάνια βρίσκεται σε βιολογικούς ιστούς καθώς σχηματίζεται σε αρκετά οξειδωτικές συνθήκες. Τα CaP είναι στερεά λευκού χρώματος (εάν δεν έχουν κάποια πρόσμιξη) με μικρή ή και καθόλου διαλυτότητα στο νερό. Όλα όμως είναι ευδιάλυτα σε οξέα [1-3].

Μια υποκατηγορία των ορθοφωσφορικών αλάτων του ασβεστίου είναι οι απατίτες. Απατίτες ονομάζονται οι ενώσεις με χημικό τύπο  $Ca_5(PO_4)_3X$  όπου X μπορεί να είναι κάποιο ιόν όπως  $F^-$  (fluorapatite, Φθοροαπατίτης FAp)  $Cl^-$  (chlorapatite, Χλωροαπατίτης ClAp) και  $OH^-$  (hydroxyapatite, Υδροξυαπατίτης HAp). Συχνά αναφέρεται ο χημικός τύπος  $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$  διότι όπως θα δούμε στην κυψελίδα υπάρχουν δυο μονάδες απατίτη. Το όνομα απατίτης προέρχεται από το απατώ και δόθηκε από τον AG Werner το 1786 διότι έμοιαζε με άλλα ορυκτά οπότε συχνά οι γεωλόγοι μπερδευαν το συγκεκριμένο ορυκτό με άλλα. Η δομή των βιολογικών απατιτών είναι αρκετά γνωστή [4]. Ένα πολύ ενδιαφέρον χαρακτηριστικό της δομής του απατίτη είναι ότι επιτρέπει τις αντικαταστάσεις ιόντων και έτσι μπορούμε για παράδειγμα να έχουμε αντικατάσταση ιόντων  $Ca^{+2}$  με ιόντα  $Ba^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  κ.α. Με αυτό τον τρόπο προκύπτει μια ευρεία γκάμα μεταλλευμάτων που έχουν την δομή του απατίτη. Αυτές οι ιοντικές αντικαταστάσεις είναι συνήθως διπλές, δηλαδή ένα ιόν αντικαθίσταται από ένα άλλο ίδιου προσήμου αλλά διαφορετικού φορτίου με αποτέλεσμα για να διατηρηθεί η ουδετερότητα να γίνονται αντικαταστάσεις και άλλων ιόντων ή κάποιες θέσεις του πλέγματος να μένουν κενές. Τέτοιου είδους αστοιχειομετρία με κενές θέσεις συναντάται πολύ συχνά στους βιολογικούς απατίτες.

Πέρα από την παρουσία απατιτών στα κόκαλα και τα δόντια οι απατίτες αποτελούν σημαντικά μεταλλεύματα. Βρίσκονται σαν δευτερεύον συστατικό των πύρινων βράχων. Επιπλέον βρίσκονται στα περισσότερα μεταμορφικά στρώματα σε εναποθέσεις ασβεστόλιθου. Ακόμα κάποιες λιγότερο κρυσταλλικές εναποθέσεις απατιτών που λέγονται πετρο-φωσφορικά άλατα αποτελούν την μεγαλύτερη προμήθεια φωσφόρου για την βιομηχανία λιπασμάτων. Μια ακόμα βιομηχανική εφαρμογή των απατιτών είναι η χρήση φθοροαπατίτη και χλωροαπατίτη με προσμίξεις αντιμονίου και μαγνησίου σε λαμπτήρες φθορισμού.

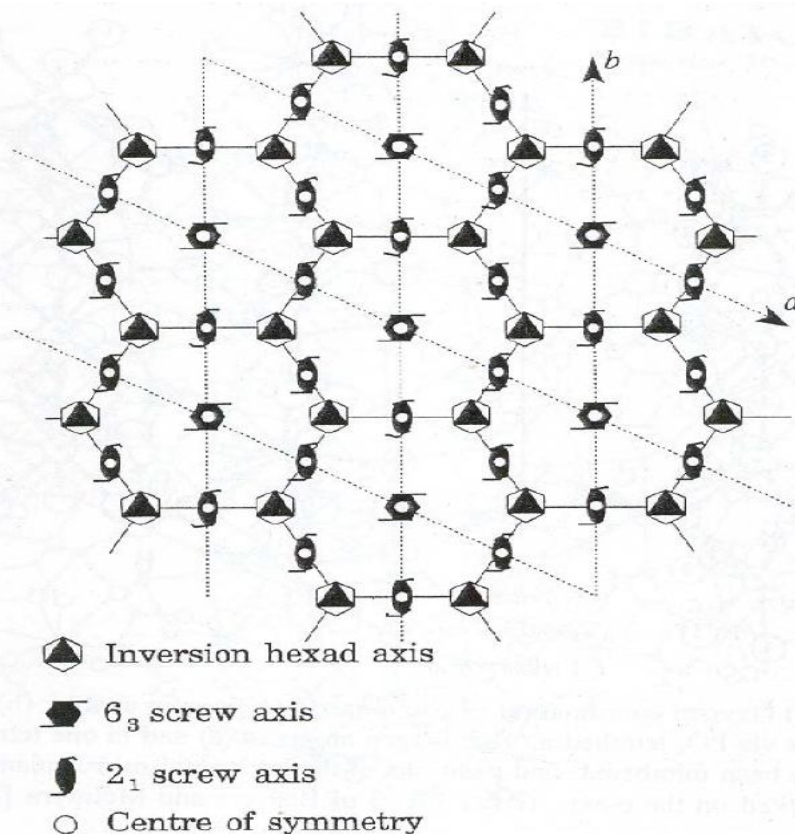
Η βασική κρυσταλλική δομή του απατίτη είναι εξαγωνική. Οι πιο πολλοί απατίτες ανήκουν στην ομάδα συμμετρίας  $R\bar{6}_3/m$  με κρυσταλλικές σταθερές που κυμαίνονται περίπου στο  $a=9.4 \text{ \AA}$  και  $c=6.9 \text{ \AA}$  με δυο μονάδες  $Ca_5(PO_4)_3X$  σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα. Οι τιμές των κρυσταλλικών σταθερών επηρεάζονται από τον τρόπο παρασκευής καθώς και από την αστοιχειομετρία. Συχνά κάποιες ιοντικές αντικαταστάσεις μειώνουν την συμμετρία του κρυστάλλου ή απλά την παραμορφώνουν λίγο (ψευδοεξαγωνική μορφή).

## 1.2 Φθοροαπατίτες (Fluorapatite)- Χλωροαπατίτες (Clorapatite)

Οι φθοροαπατίτες στην βιβλιογραφία αναφέρονται συχνά ως φθοροφοσφορικά άλατα του ασβεστίου και χρησιμοποιούνται κυρίως στην βιομηχανία παρασκευής λαμπτήρων φθορισμού. Οι φθοροαπατίτες (FAp) έχουν βιολογικό ενδιαφέρον καθώς στερεά διαλύματα τους με υδροξυαπατίτη (OHAp), που δημιουργούνται όταν πίνουμε φθορισμένο νερό, έχει αποδειχθεί ότι ενισχύουν την αποφυγή της τερηδόνας των δοντιών καθώς το σμάλτο των δοντιών έχει βρεθεί ότι είναι κυρίως καθαρός FAp [5, 6]. Οι FAp έχουν αρκετά υψηλό σημείο τήξης, περίπου 1644 °C [7] και είναι γενικά θερμικά σταθεροί. Παρόλα αυτά σε περίπτωση που έχουμε υλικό με μεγάλους κόκκους μπορεί να γίνει μετατροπή σε OHAp εάν το υλικό θερμανθεί στους 1360 °C για 48 ώρες [8]. Σε χαμηλότερη θερμοκρασία είναι δυνατόν να έχουμε μερική μετατροπή με απώλεια CaF<sub>2</sub> στους 1000 °C [9]. Επιπλέον ο FAp αναλύεται στα συστατικά του με απελευθέρωση φθορίου μέσω της χημικής ένωσης POF<sub>3</sub> στους 1600 °C [10]. Σε αντίθεση με τους φθοροαπατίτες, οι χλωροαπατίτες είναι περισσότερο θερμικά ασταθείς και εύκολα μετατρέπονται σε OHAp όταν θερμανθούν πάνω από τους 800 [11]. Επίσης θέρμανση σε κενό στους 900 με 1200°C για 16 ώρες [12] μπορεί να οδηγήσει σε μείωση κατά 23% του χλωρίου μέσω της ένωσης CaCl<sub>2</sub> με ταυτόχρονη διατήρηση της απατιτικής δομής.

Η δομή του φθοροαπατίτη και του χλωροαπατίτη αποτελεί πρότυπη δομή και για τους υπόλοιπους απατίτες. Ο FAp έχει εξαγωνική συμμετρία με ομάδα συμμετρίας χώρου την P6<sub>3</sub>/m και πλεγματικές σταθερές  $a=9.367 \text{ \AA}$  και  $c= 6.884 \text{ \AA}$  [13] με μία μονάδα Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> αντίστοιχα για τον ClAp) ανά μοναδιαία κυψελίδα. Η ομάδα χώρου P6<sub>3</sub>/m έχει τριών ειδών στοιχεία κάθετης συμμετρίας (Εικόνα 1.1) :

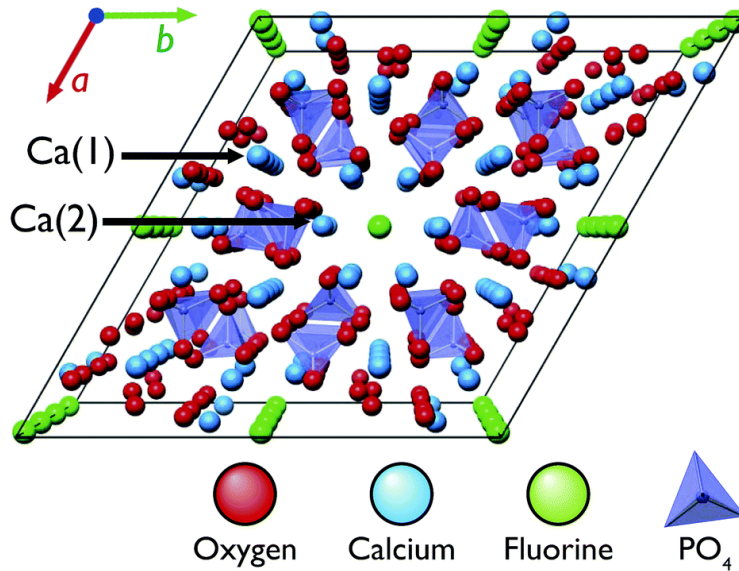
1. Εξαπλά εκφυλισμένους άξονες ελικώσεως (screw axis) που περνούν από τις γωνίες των μοναδιαίων κυψελίδων.
2. Τριπλούς άξονες περιστροφής που περνούν από τα (2/3,1/3,0) και (1/3,2/3,0) σημεία της κυψελίδας.
3. Διπλούς άξονες ελικώσεως (screw axis) που περνούν από τα κέντρα των ακμών των μοναδιαίων κυψελίδων και από τα κέντρα τους.



Εικόνα 1.1. Στοιχεία συμμετρίας της ομάδας χώρου  $P6_3/m$ .

Στην Εικόνα 1.2 βλέπουμε την κρυσταλλική δομή του FAp (την ίδια έχει και ο ClAp με αντικατάσταση του ιόντος του φθορίου με χλώριο). Όπως βλέπουμε από την κρυσταλλική δομή του FAp υπάρχουν 'στήλες' από ιόντα  $\text{Ca}^{+2}$  σε απόσταση περίπου μισό από την κρυσταλλική σταθερά του c-άξονα στα σημεία  $(2/3, 1/3, 0)$  και  $(1/3, 2/3, 0)$  που βρίσκονται οι δυο πεντάδες των ιόντων  $\text{Ca}^{+2}$ . Αυτά τα ιόντα θα τα συμβολίζουμε Ca(1). Οι θέσεις που καταλαμβάνουν λέγονται θέσεις στήλης και έχουν σημειακή ομάδα συμμετρίας  $C_3$ . Κάθε ένα από αυτά τα ιόντα  $\text{Ca}^{+2}$  συνδέεται από την μια πλευρά με τρία άτομα οξυγόνου O(1) σε απόσταση 2.397 Å, στην άλλη πλευρά με άλλα τρία άτομα οξυγόνου O(2) σε απόσταση 2.453 Å και με άλλα τρία πιο απομακρυσμένα άτομα οξυγόνου O(3) σε απόσταση 2.801 Å περίπου. Επομένως τα ιόντα  $\text{Ca}^{+2}$  συνδέονται συνολικά με εννιά άτομα οξυγόνου. Αυτές οι στήλες που σχηματίζονται από τα ιόντα  $\text{Ca}^{+2}$  και τα άτομα οξυγόνου με τα οποία συνδέονται ενώνονται επίσης με τετράεδρα  $\text{PO}_4$  τα οποία αποτελούνται από δυο οξυγόνα από την θέση O(3) και είτε ένα O(1) είτε ένα O(2) που προέρχεται από την μία στήλη και το τέταρτο οξυγόνο ( που είναι είτε O(2) ή O(1) αντίστοιχα) από την γειτονική της στήλη. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται ένα τρισδιάστατο πλέγμα από τετράεδρα  $\text{PO}_4$  και ιόντα ασβεστίου  $\text{Ca}^{+2}$ . Στην κρυσταλλική δομή τα ιόντα του ασβεστίου έχουν την δυνατότητα να βρεθούν και σε μια άλλη θέση με σημειακή ομάδα συμμετρίας  $C_{1v}$ . Αυτά τα ιόντα λέγονται τριγωνικά και θα τα συμβολίζουμε Ca(2). Τα ιόντα Ca(2) είναι περιστοιχισμένα από έξι άτομα οξυγόνου (ένα O(1) σε απόσταση 2.814 Å, ένα O(2) στα 2.384 Å, δύο O(3) στα 2.344 Å και δύο O(3) στα 2.398 Å καθώς και ένα ιόν  $\text{F}^-$  (Cl<sup>-</sup> για ClAp) στα 2.231 Å. Αυτή η εξαγωνική διάταξη του απατίτη που έχει, όπως βλέπουμε και στην Εικόνα 1.2, αρκετά κενά τμήματα στην δομή του μαζί με την ικανότητα του μορίου

$\text{PO}_4^{-3}$  να αντικατασταθεί από μια πληθώρα πολυατομικών ιόντων ίσως εξηγεί την ευελιξία που παρουσιάζουν οι απατίτες στο να δέχονται μεγάλο αριθμό αντικαταστάσεων των ιόντων  $\text{F}^-$  και  $\text{Ca}^{+2}$  χωρίς να υπάρχει μεγάλη διαταραχή της δομής.



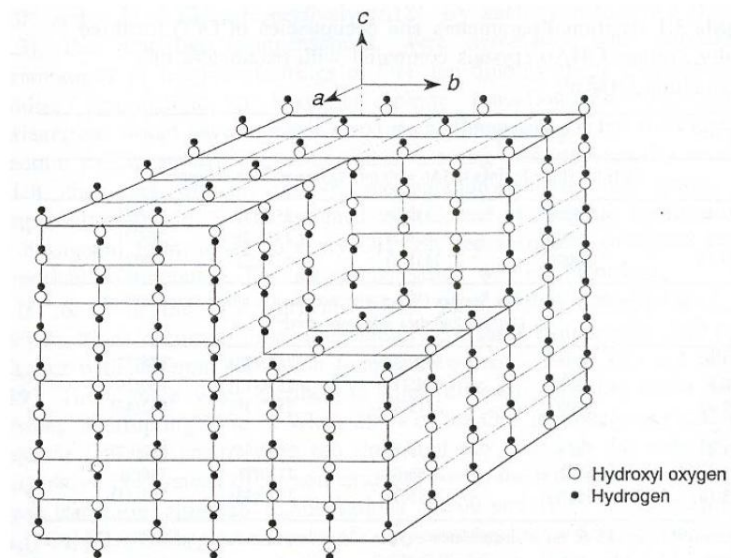
Εικόνα 1.2. Κρυσταλλική Δομή του FAp

### 1.3 Υδροξυαπατίτες (hydroxyapatite OHAp)

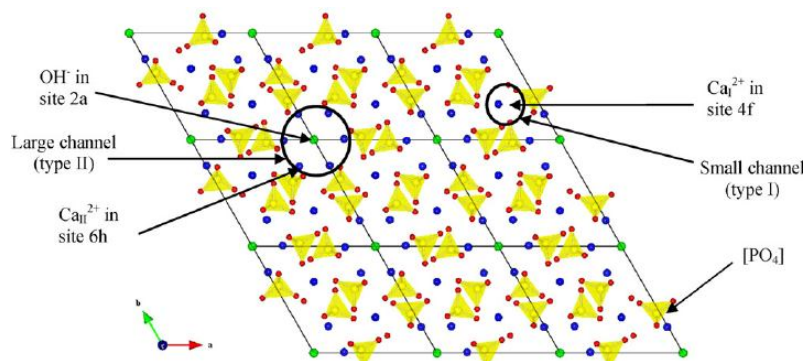
Η χημεία των υδροξυαπατιτών είναι πιο σύνθετη από αυτή του FAp, κυρίως γιατί όταν ιζηματοποιείται κατά την διάλυση τα απατιτικά προϊόντα που σχηματίζονται έχουν αναλογία mol Ca/P που κυμαίνεται από 1.55 μέχρι το θεωρητικό 1.66. Επιπλέον τα ιζηματοποιημένα προϊόντα είναι πολύ μικρά με αποτέλεσμα τα χημικά φαινόμενα που συσχετίζονται με την επιφάνεια των κόκκων του ιζήματος να παίζουν σημαντικό ρόλο. Προφανώς αυτοί οι παράγοντες περιπλέκουν την διαδικασία παρασκευής και μελέτης των OHAp. Σε σχέση με τον FAp, ο OHAp παρουσιάζει μεγαλύτερη θερμική αστάθεια. Επιπλέον τα ιζήματα OHAp περιέχουν αρκετή ποσότητα νερού και συχνά οξικά φωσφορικά άλατα και ανθρακικούς συνδυασμούς. Ο OHAp χάνει νερό με την μορφή  $\text{OH}^-$  όταν θερμανθεί σε θερμοκρασία πάνω από  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Το κύριο ενδιαφέρον των OHAp προκύπτει από το ότι είναι πρότυπο υλικό της ανόργανης σύστασης των οστών και των δοντιών αν και ο  $\text{CO}_3\text{Ap}$  παρουσιάζει πολύ μεγάλη ομοιότητα με τα συστατικά των οστών. Σε αυτή την βάση έχει αναπτυχθεί εμπορικό ενδιαφέρον στην ανάπτυξη απατιτικών βιοκεραμικών και πολυμερών με εγκλείσματα απατίτη για οστικά μοσχεύματα καθώς και επιστρώσεις OHAp σε μεταλλικές πρόσθετες αρθρώσεις.

Αρχικές μετρήσεις είχαν δείξει ότι οι πλήρως στοιχειομετρικοί υδροξυαπατίτες έχουν μονοκλινή συμμετρία με ομάδα χώρου την  $\text{P2}_1/\text{b}$  {14} και πλεγματικές σταθερές  $a=9.4214\text{ \AA}$ ,  $b=2a$ ,  $\gamma=120^\circ$  [15]. Μετέπειτα μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X με χρήση ακτινοβολίας συγχρότρου έδειξαν ότι ο άξονας b είναι λίγο πιο μεγάλος από 2a [16]. Στην πιο γενική

περίπτωση του  $\text{OHAp}$  είχε προταθεί ότι έχει ομάδα συμμετρίας χώρου την  $P6_3/m$  [17]. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3 τα ιόντα  $\text{OH}^-$  έχουν μια έστω και μικρού εύρους διάταξη σε στήλες που το ένα ιόν υδροξυλίου διαδέχεται το άλλο. Αυτή η διάταξη προκύπτει από την ανάγκη να μην βρεθούν πολύ κοντά τα άτομα του υδρογόνου. Έχουν προταθεί δύο μοντέλα που περιγράφουν αυτή την διάταξη, το πρώτο λέγεται μοντέλο ‘αταξίας στήλης’ στο οποίο προσανατολισμός των ιόντων  $\text{OH}^-$  αντιστρέφεται σε διάφορα μέρη της στήλης και το δεύτερο μοντέλο λέγεται μοντέλο ‘διατεταγμένης στήλης’ όπου όλα τα ιόντα  $\text{OH}^-$  σε κάθε δοθείσα στήλη είναι προσανατολισμένα μεταξύ τους με τον ίδιο τρόπο αλλά η κατεύθυνση της κάθε στήλης είναι τυχαία. Αυτά τα δυο μοντέλα διάταξης των  $\text{OH}^-$  δεν μπορούσαν να ερμηνευτούν με βάση τα πειράματα περίθλασης οπότε προτάθηκε ότι η αντιστροφή στην διάταξη των  $\text{OH}^-$  που συμβαίνει στο μοντέλο αταξίας στήλης οφείλεται σε πρόσμιξη  $F^-$  που προκαλούσε αντιστροφή της μορφής  $-\text{OH} \text{ OH} \text{ F} \text{ HO} \text{ HO}-$ . Επιπλέον ο συνθετικός απατίτης  $\text{OHAp}$  έχει βρεθεί ότι μπορεί να ακολουθήσει είτε το μοντέλο της διατεταγμένης στήλης είτε αυτό της αταξίας στήλης με ένα τυχαίο ιόν  $\text{OH}^-$  να βρίσκεται σε ένα επίπεδο ψευδο-ανάκλασης στο  $\zeta=1/4$  σημείο ή ένα τυχαίο ζεύγος ιόντων  $\text{OH}^-$  να βρίσκεται γενικά εναλλάξ από τα γειτονικά επίπεδα ψευδο-ανάκλασης, δημιουργώντας όμως μια αρκετά μεγάλη γωνία με τον άξονα  $c$  ώστε να διασφαλίζεται ότι τα άτομα του υδρογόνου να μην πλησιάζουν μεταξύ τους [17].



Εικόνα 1.3. Διάταξη των ιόντων  $\text{OH}^-$  στην δομή του  $\text{OHAp}$



Εικόνα 1.4. Η κρυσταλλική δομή του OHAp

Μια μελέτη XRD [15] σε μονοκρύσταλλο συνθετικού υδροξυαπατίτη έδειξε ότι η ομάδα συμμετρίας χώρου είναι η P21/b και όχι η εξαγωνική. Η εξήγηση που δόθηκε για αυτήν την διαφοροποίηση ήταν ότι ο κρύσταλλος ήταν αρκετά καθαρός επομένως δεν είχε αρκετά σημεία αντιστροφής στις στήλες των ιόντων OH<sup>-</sup> με αποτέλεσμα ο κρύσταλλος να μην μπορεί να έχει δομή που να ταιριάζει με το μοντέλο 'αταξίας στήλης'. Περαιτέρω ανάλυση της δομής όντως ανέδειξε ότι τα ιόντα σε διατάξη σε κάθε στήλη ώστε όλα να έχουν την ίδια κατεύθυνση μετατόπισης από το σημείο  $z=1/4$ .

Μελέτες πολωμένου φωτός σε μονοκρύσταλλο σε δείγματα OHAp και ODAp (ισοτοπική αντικατάσταση υδρογόνου με δευτέριο), που βρέθηκε ότι είναι μονοκλινής μετά από πειράματα περίθλασης ακτίνων X, έδειξαν ότι η διπλοθλαστικότητα που παρατηρήθηκε στον c-άξονα εξαφανίστηκε στους 211.5 °C κάτι που μαρτυρά μετάβαση φάσης από την μονοκλινή στην εξαγωνική δομή [18]. Παρόλα αυτά δεν φάνηκε κάποια αλλαγή στα φάσματα Raman σκόνης OHAp στους 211 °C πιθανόν λόγω της διεύρυνσης των κορυφών λόγω θερμοκρασίας [19,20]. Έχει βρεθεί με μετρήσεις ακριβείας ότι μια πολύ ασθενική διπλοθλαστικότητα υπάρχει και σε πιο υψηλή θερμοκρασία μέχρι τους 370 °C περίπου [16]. Επομένως η μετάβαση από την μονοκλινή στην εξαγωνική φάση πρέπει να γίνεται σε πιο υψηλή θερμοκρασία από ότι είχε αρχικά προταθεί.

#### 1.4 Απατίτες ανθρακικού άλατος

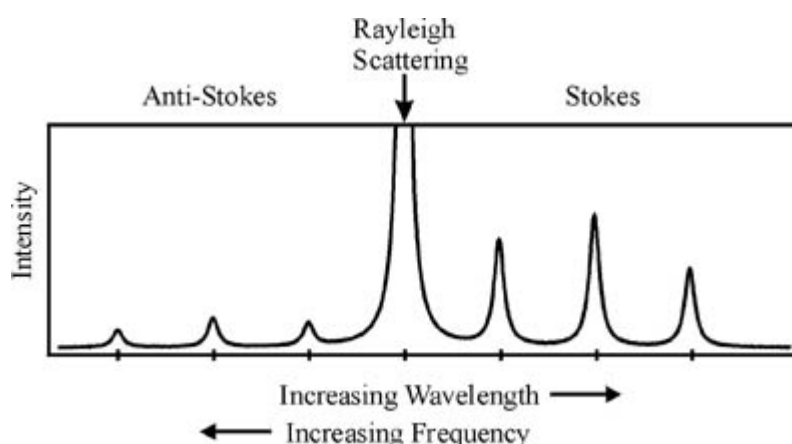
Η επίδραση που έχει το ανθρακικό άλας στους απατίτες είναι πολύ σημαντική καθώς έχει αποδειχθεί ότι το ανθρακικό άλας αυξάνει την χημική δραστηριότητά τους. Οι απατίτες ανθρακικού άλατος (CO<sub>3</sub>Ap) συναντώνται κυρίως ως τα ορυκτά φραγκολίτης και δαγλίτης, ως προϊόντα ποικίλων συνθετικών παρασκευών και σαν ανόργανα συνθετικά στοιχεία των δοντιών και των οστών. Συνθετικοί CO<sub>3</sub>Ap μπορούν να παρασκευαστούν με μεθόδους υψηλών θερμοκρασιών με αντιδράσεις διάλυσης. Εν γένει χωρίζονται σε δυο κλάσεις που φέρουν τον αντίστοιχο συμβολισμό A-CO<sub>3</sub>Ap και B-CO<sub>3</sub>Ap [21]. Αυτή η διάκριση οφείλεται στα φάσματα απορρόφησης IR και του α-άξονα σε σύγκριση με εκείνον του OHAp και του FAp. Οι A-τύπου CO<sub>3</sub>Ap έχουν αυξημένη την παράμετρο του α-άξονα με τα ιόντα CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> στον εξαπλό άξονα ελικώσεως και οι B-CO<sub>3</sub>Ap έχουν ελαττωμένη παράμετρο για τον α-άξονα και τη θέση του ιόντος CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> να αντιστοιχεί σε εκείνη του φραγκολίτη.

## 2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ Raman

Η φασματοσκοπία Raman στηρίζεται στην σκέδαση Raman που είναι η ανελαστική σκέδαση του φωτός από την ύλη. Οι πρώτες ερμηνείες του φαινομένου το περιέγραφαν μέσα από ένα μοντέλο όπου το φως προκαλούσε μια διαμόρφωση στην επιδεκτικότητα του κρυστάλλου ή την πολωσιμότητα των μορίων λόγω των ταλαντώσεων που εκτελούσαν. Αργότερα συμπέραναν ότι και άλλες στοιχειώδεις διεγέρσεις ενός στερεού μπορούν να συνεισφέρουν στην ανελαστική σκέδαση του φωτός. Το φαινόμενο Raman ανακαλύφθηκε πειραματικά από τον C.V Raman ο οποίος μαζί με τον K.S Krishnan [22] πραγματοποιούσαν πειράματα μοριακής σκέδασης φωτός από υγρά. Παράλληλα με αυτούς, οι σοβιετικοί G. Landsberg και ο L.Madelstam παρατήρησαν το ίδιο φαινόμενο σε κρύσταλλο κουάρτς [23].

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία συχνότητας  $\omega_0$  προσπίπτει σε ένα υλικό σώμα τότε ένα ποσοστό της ανακλάται ή διαδίδεται μέσα σε αυτή και ένα πολύ μικρό ποσοστό σκεδάζεται. Αυτό το ποσοστό που σκεδάζεται αποτελείται από ακτινοβολία συχνότητας  $\omega_0$  αλλά και από ακτινοβολία με ζεύγη συχνοτήτων  $\omega_0 \pm \omega_i(q)$ . Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό είναι ότι η πόλωση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας διαφέρει από την πόλωση της προσπίπτουσας.

Στο φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας η γραμμή που έχει συχνότητα  $\omega_0$  είναι πολύ ισχυρή και ονομάζεται ελαστική σκέδαση Rayleigh ενώ τα ζευγάρια γραμμών  $\omega_0 \pm \omega_i$ , που κείται αριστερά και δεξιά της γραμμής Rayleigh, αποτελούν το φάσμα Raman. Παρόμοια ζεύγη γραμμών υπάρχουν και σε πολύ κοντινές συχνότητες, της τάξης του  $1\text{cm}^{-1}$  σε σχέση με την  $\omega_0$ , αυτές οι γραμμές αποτελούν το φάσμα Brillouin το οποίο οφείλεται στην σύζευξη του φωτός με τα ακουστικά φωνόνια του υλικού. Όπως είδαμε ένα φάσμα Raman υποδιαιρείται σε δύο μέρη, κορυφές με συχνότητα  $\omega_s = \omega_0 - \omega_i$  που καλούνται γραμμές Stokes, και σε κορυφές με συχνότητα  $\omega_s = \omega_0 + \omega_i$ , που καλούνται γραμμές Anti-Stokes. Οι γραμμές Stokes συνδέονται με την 'δημιουργία' ενός φωνονίου μέσω της μεταφοράς ενέργειας και στροφορμής από το προσπίπτον φωτόνιο και αντίθετα οι γραμμές Anti-Stokes συνδέονται με την καταστροφή ενός φωτονίου και απορρόφηση ενέργειας και ορμής από το σκεδαζόμενο φωτόνιο. Η Εικόνα 2.1 δείχνει ένα χαρακτηριστικό φάσμα σκέδασης.



Εικόνα 2.1. Φάσμα σκέδασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας

Είναι αξιοσημείωτο ότι η σκέδαση γενικά είναι ένα αρκετά ασθενές φαινόμενο αν λάβει κανείς υπόψη του ότι η σκέδαση Rayleigh είναι μόλις το  $\sim 10^{-3}$  της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ενώ η ένταση των ζωνών Raman είναι το  $10^{-7}$  της προσπίπτουσας. Προφανώς οι συγκεκριμένοι λόγοι εντάσεων εξαρτώνται και από μια σειρά παραγόντων που έχουν να κάνουν με το δείγμα και την διεύθυνση παρατήρησης του φωτός.

Στο φαινόμενο της σκέδασης όπου έχουμε την αλληλεπίδραση H/M ακτινοβολίας μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ένα φωτόνιο ενέργειας  $\hbar\omega_0(\mathbf{k}_0)$  ‘καταστρέφεται’ με την ταυτόχρονη δημιουργία ενός φωτονίου ενέργειας  $\hbar(\omega_0 - \omega_i(\mathbf{q}))$ , που αποτελεί την σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Αυτή η διαφορά ενέργειας αποδίδεται σε έναν κανονικό τρόπο ταλάντωσης του συστήματος. Κατά αναλογία το αντίστοιχο συμβαίνει και στην περίπτωση της σκέδασης Anti-Stokes. Στην περίπτωση της σκέδασης Rayleigh παρόλο που δεν υπάρχει διαφορά ενέργειας μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και πάλι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι κατά την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το υλικό έχουμε καταστροφή ενός φωτονίου ενέργειας  $\hbar\omega_0(\mathbf{k}_0)$  και δημιουργία ενός φωτονίου ενέργειας  $\hbar\omega_0(\mathbf{k}_0)$ .

Αυτό που ενδιαφέρει στην φασματοσκοπία Raman δεν είναι τόσο η απόλυτη τιμή της συχνότητας μιας κορυφής Raman όσο η σχετική μετατόπιση της συχνότητας σε σχέση με την διεγείρουσα δέσμη. Από εδώ και στο εξής όταν αναφερόμαστε σε συχνότητα Raman ενός τρόπου ταλάντωσης θα εννοούμε αυτή την μετατόπιση. Προφανώς αυτή η μετατόπιση έχει θετική τιμή για την σκέδαση Stokes και αρνητική τιμή για την σκέδαση Anti-Stokes. Η σχετική ένταση της σκέδασης Anti-Stokes και της σκέδασης Stokes μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας και την μείωση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί στην σκέδαση Anti-Stokes έχουμε μετάπτωση από μια κατελημμένη κατάσταση υψηλότερης ενέργειας σε μία χαμηλότερης ενέργειας. Η δυνατότητα θερμικής κατάληψης τέτοιων καταστάσεων μειώνεται εκθετικά καθώς αυξάνεται η ενέργεια  $\hbar\omega_i(\mathbf{q})$ . Επιπλέον σύμφωνα με την κατανομή Maxwell-Boltzmann το ποσοστό κατάληψης διεγερμένων καταστάσεων σε σχέση με την θεμελιώδη κατάσταση μειώνεται εκθετικά με την μείωση της θερμοκρασίας.

## 2.1 Κλασική θεωρία της σκέδασης Raman

Η κλασική προσέγγιση της σκέδασης Raman βασίζεται στην ιδέα ότι το ηλεκτρομαγνητικό κύμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας προκαλεί στο σύστημα μια χρονοεξαρτώμενη διπολική ροπή  $M(t) = \sum_i e_i r_i(t)$ . Σύμφωνα με την κλασική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού όταν ένα ηλεκτρικό φορτίο  $e$  επιταχύνεται με επιτάχυνση  $a(t)$  τότε εκπέμπεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έντασης ανάλογη του  $\left| \ddot{M}(t) \right|^2$ .

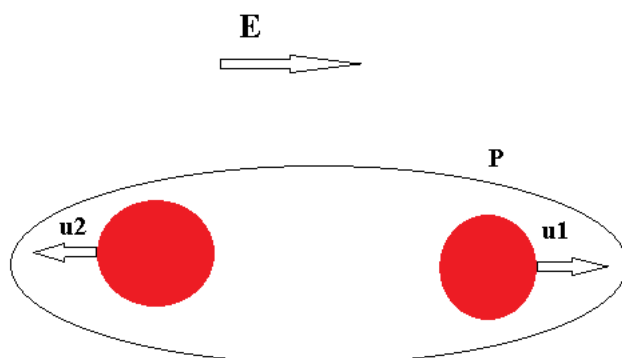
Έστω ότι το ηλεκτρικό πεδίο του προσπίπτοντος φωτός έχει την χρονική εξάρτηση  $E = E_0 \cos(\omega_0 t)$ . Εάν η συχνότητα  $\omega_0$  είναι πολύ μεγαλύτερη από την συχνότητα ταλάντωσης των ατόμων, μόνο τα ηλεκτρόνια ακολουθούν το ηλεκτρικό πεδίο και όχι οι πυρήνες. Η διπολική ροπή που επάγεται από το ηλεκτρικό πεδίο είναι:

$$M = \alpha E + \frac{1}{2} \beta E^2 + \dots$$



Όπου  $\alpha$  είναι η ηλεκτρονική πολωσιμότητα και  $\beta$  ένας τανυστής τρίτης τάξης. Στην γενικότερη των περιπτώσεων η διπολική ροπή δεν έχει την ίδια διεύθυνση με το  $E$  και άρα η ηλεκτρονική πολωσιμότητα είναι ένας τανυστής δεύτερης τάξης. Σε περίπτωση ισοτροπικού συστήματος, ή αν το  $E$  είναι παράλληλο σε άξονα υψηλής συμμετρίας, η διπολική ροπή θεωρείται παράλληλη του  $E$ . Η ηλεκτρονική πολωσιμότητα εξαρτάται από την ηλεκτρονική κατανομή του συστήματος. Αν η ηλεκτρονική κατάσταση αλλάζει κατά την ταλάντωση τότε αλλάζει και η πολωσιμότητα. Το προσπίπτον ηλεκτρομαγνητικό κύμα προκαλεί μια χρονοεξαρτώμενη ταλάντωση της πολωσιμότητας και τα φωνόνια τα οποία επάγουν αλλαγή τα πολωσιμότητας προκαλούν πρακτικά μια διαμόρφωση πάνω στην ταλάντωση που έχει επάγει το προσπίπτον φως. Πιο συγκεκριμένα αν σκεφτούμε την ταλάντωση ενός διατομικού μορίου θεωρούμε την κανονική συντεταγμένη  $Q = \sqrt{\mu}(\chi_2 - \chi_1)$  όπου  $\mu$  η ανηγμένη μάζα του συστήματος. Αναπτύσσοντας την ηλεκτρονική πολωσιμότητα ως προς την κανονική συντεταγμένη  $Q$  έχουμε:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 + \dots$$



Εικόνα 2.2. Ταλάντωση διατομικού μορίου.

Η πρώτης τάξης σκέδαση Raman προσδιορίζεται από τον γραμμικό όρο του αναπτύγματος της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας ως προς το  $Q$ , ενώ ο τετραγωνικός όρος αντιστοιχεί στην δεύτερης τάξης σκέδαση Raman. Με δεδομένο ότι η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει συχνότητα  $\omega_0$  ενώ η συχνότητα ταλάντωσης του συστήματος είναι  $\omega_j$  η χρονοεξαρτώμενη συνάρτηση της κανονικής συντεταγμένης είναι  $Q = Q_0 \cos(\omega_j t)$ . Επομένως το ανάπτυγμα της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας είναι:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cos(\omega_j t)$$

και άρα η συνολική διπολική ροπή μετά από τους αντίστοιχους τριγωνομετρικούς μετασχηματισμούς είναι:

$$M(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) Q_0 E_0 [\cos(\omega_0 - \omega_j)t + \cos(\omega_0 + \omega_j)t]$$

Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι η επαγόμενη διπολική ροπή δεν ταλαντώνεται μόνο με την συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας  $\omega_0$  αλλά και με άλλες δύο συχνότητες  $\omega_0 - \omega_j$  και  $\omega_0 + \omega_j$  αντίστοιχα. Έχουμε δηλαδή σύζευξη της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας του προσπίπτοντος φωτός και των ταλαντώσεων του συστήματος.

Σύμφωνα με την κλασική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού η ακτινοβολία που εκπέμπεται λόγω της διπολικής ροπής  $M(t)$  σε στερεά γωνία  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  είναι:

$$dI = \frac{d\Omega}{4\pi c^3} \sin^2\theta \left| \ddot{M}(t) \right|^2$$

όπου ανά μονάδα στερεάς γωνίας είναι

$$I(t) = \frac{1}{4\pi c^3} \sin^2\theta \left| \ddot{M}(t) \right|^2 = A \left| \ddot{M}(t) \right|^2$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση της διπολικής ροπής παίρνουμε την εξής έκφραση για την εκπεμπόμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία:

$$\begin{aligned} I(t) = & AE_0^2 [k_0^2 \cos^2(\omega_0 t) + k_1^2 \cos^2(\omega_0 - \omega_j)t + k_2^2 \cos^2(\omega_0 + \omega_j)t] + \\ & + 2k_0 k_1 \cos(\omega_0 t) \cos[(\omega_0 - \omega_j)t] + 2k_0 k_2 \cos(\omega_0 t) \cos[(\omega_0 + \omega_j)t] + \\ & + 2k_1 k_2 [\cos[(\omega_0 - \omega_j)t] \cos[(\omega_0 + \omega_j)t]] \end{aligned} \quad (1)$$

Όπου

$$\begin{aligned} k_0 &= a_0^2 \omega_0^4 \\ k_1^2 &= \frac{1}{4} \left( \frac{\partial a}{\partial Q} \right)_0^2 Q_0 (\omega_0 - \omega_j)^4 \\ k_2^2 &= \frac{1}{4} \left( \frac{\partial a}{\partial Q} \right)_0^2 Q_0 (\omega_0 + \omega_j)^4 \end{aligned}$$

Από την Εξίσωση 1 προκύπτει άμεσα γιατί στο φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας έχουμε εμφάνιση μιας κορυφής  $\omega_0$  και ζεύγη κορυφών  $\omega_0 \pm \omega_j$ . Η μέση ισχύς που ακτινοβολείται είναι:

$$I(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau I(t) dt = \frac{1}{2} AE_0 (k_0^2 + k_1^2 + k_2^2)$$

Από τον λόγο των μέσων εντάσεων του κομματιού της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας που αντιστοιχεί στην σκέδαση Stokes και Anti-Stokes καταλήγουμε στην εξής σχέση:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{Anti-Stokes}} = \frac{(\omega_0 - \omega_j)^4}{(\omega_0 + \omega_j)^4}$$

Σύμφωνα με την κλασική προσέγγιση δηλαδή περιμένει κανείς το φάσμα Stokes να είναι πιο ασθενές από αυτό του Anti-Stokes κάτι που διαψεύδεται πειραματικά. Η κλασική προσέγγιση παρότι προβλέπει την εμφάνιση των κορυφών σκέδασης Raman δεν προβλέπει σωστά τις σχετικές εντάσεις του φάσματος Stokes και Anti-Stokes.

## 2.2 Τανυστής πολωσιμότητας

Η σχέση  $M=aE$  είναι διανυσματική σχέση επομένως η πόλωση είναι ένας τανυστής δευτέρας τάξης. Με αυτή την έννοια η παραπάνω σχέση γράφεται ως εξής:

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

δηλαδή  $M_p = \sum_p a_{p\sigma} E_\sigma$

Μπορεί να αποδειχθεί ότι υπάρχει πάντα ένα σύστημα συντεταγμένων ώστε ο πίνακας της πολωσιμότητας να είναι διαγώνιος. Οι άξονες που διαγωνιοποιούν τον τανυστή της πολωσιμότητας λέγονται κύριοι άξονες και σε ένα κρυσταλλικό σύστημα αντιστοιχούν σε άξονες συμμετρίας που είναι κάθετοι σε επίπεδα συμμετρίας του συστήματος. Αν αναπτύξουμε κάθε στοιχείο του τανυστή  $a_{p\sigma}$  ως προς τις κανονικές συντεταγμένες  $Q_j$  έχουμε την σχέση:

$$\alpha_{p\sigma} = \alpha_{p\sigma}^0 + \sum_j a_{p\sigma,j} Q_j + \frac{1}{2} \sum_{j',j''} a_{p\sigma,j'j''} Q_{j'} Q_{j''} + \dots$$

Εάν θεωρήσουμε ότι έχουμε ένα συγκεκριμένο ζεύγος κανονικών συντεταγμένων  $(x,y,z)$  τότε οι μεταβολές της πολωσιμότητας ως προς τις κανονικές συντεταγμένες, που είναι και το μέγεθος που μας απασχολεί στην σκέδαση, δίνονται από την σχέση:

$$\Delta \alpha_{p\sigma} = \alpha_{p\sigma,j} Q_j = \left( \frac{\partial \alpha_{p\sigma}}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j$$

και επίσης ορίζεται πίνακας με στοιχεία τα  $\alpha_{p\sigma,j} = \left( \frac{\partial \alpha_{p\sigma}}{\partial Q_j} \right)_0$  και είναι ο εξής:

$$\delta\alpha^j = \begin{pmatrix} a_{xx,j} & a_{xy,j} & a_{xz,j} \\ a_{yx,j} & a_{yy,j} & a_{yz,j} \\ a_{zx,j} & a_{zy,j} & a_{zz,j} \end{pmatrix}$$

Γυρνώντας στην διανυσματική σχέση  $M=aE$  και αντικαθιστώντας  $E_\sigma = E_{0\sigma} \cos \omega_0 t$ ,  $Q_j = Q_{j0} \cos \omega_j t$  έχουμε:

$$M_\rho = \alpha_\rho \cos \omega_0 t + \sum_j b_{j\rho} [\cos(\omega_0 - \omega_j)t + \cos(\omega_0 + \omega_j)t] \quad (2)$$

όπου

$$b_{j\rho} = \frac{1}{2} Q_{j0} \sum_\sigma \alpha_{\rho\sigma,j} E_{0\sigma}$$

$$\alpha_\rho = \sum_\rho \alpha_{\rho\sigma}^0 E_{0\sigma}$$

Ο πρώτος όρος της Εξίσωσης 2 είναι πρακτικά η σκέδαση Rayleigh ενώ οι υπόλοιποι είναι οι ζώνες Raman. Από τον όρο  $b_{j\rho}$  μπορούμε να βγάλουμε το συμπέρασμα ότι για να δώσει ένα φωνόνιο σκέδαση Raman πρέπει ένα τουλάχιστον από τα έξι στοιχεία  $\alpha_{\rho\sigma,j}$  του πίνακα  $\delta\alpha^j$  να είναι διάφορο του μηδενός. Στην περίπτωση αυτή ο κανονικός τρόπος ταλάντωσης  $Q_j$  είναι ενεργός κατά Raman. Επομένως το αν ένας τρόπος ταλάντωσης είναι ενεργός κατά Raman ή όχι, εξαρτάται από τη συμμετρία της κατάστασης ισορροπίας του συστήματος και από την συμμετρία του τρόπου ταλάντωσης  $Q_j$ .

Για να είναι ένα φωνόνιο ενεργό κατά Raman πρέπει να έχει άρτια συμμετρία και επιπλέον να μη δίνει μηδενικό πλάτος σκέδασης, να μετασχηματίζεται σύμφωνα με μια από τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις που αντιστοιχούν στις συνιστώσες ενός συμμετρικού ταυυστή δεύτερης τάξης. Από την άλλη οι τρόποι ταλάντωσης περιττής συμμετρίας είναι ανενεργοί κατά Raman και ενεργοί στο υπέρυθρο (IR), όπου γίνεται άμεση σύζευξη του φωτός με την διπολική ροπή. Η διπολική ροπή σαν διάνυσμα αλλάζει πρόσημο με την αντιστροφή για αυτό οι ενεργοί στο υπέρυθρο τρόποι ταλάντωσης είναι περιττοί. Επομένως σε ένα κεντροσυμμετρικό υλικό οι τρόποι ταλάντωσης που είναι ενεργοί κατά Raman είναι ανενεργοί κατά IR και το αντίστροφο.

Οι κανόνες επιλογής που σχετίζονται με το αν ένας τρόπος ταλάντωσης είναι ενεργός κατά Raman ή όχι μπορούν να παραβιαστούν λόγω της αταξίας και έτσι να έχουμε ενεργά κατά IR φωνόνια να γίνονται ενεργά και κατά Raman. Ένας λόγος που μπορεί να συμβεί αυτό είναι παραμορφώσεις στην κυψελίδα λόγω κίνησης κάποιου ιόντος από την κανονική θέση ισορροπίας του. Επίσης η παραβίαση της συνθήκης  $k=0$  μπορεί να προκαλέσει σκέδαση και από άλλα σημεία της ζώνης Brillouin με αποτέλεσμα να παρατηρούμε και άλλους τρόπους ταλάντωσης.

## 2.3 Κβαντική θεωρία της σκέδασης Raman

Όπως είπαμε προηγουμένως η πρώτης τάξης σκέδαση Raman αντιστοιχεί σε όρους που είναι γραμμικοί ως προς την κανονική συντεταγμένη  $Q_j$  και άρα εμπλέκεται ένα μόνο φωνόνιο. Από την άλλη στην δεύτερης τάξης σκέδαση Raman εμπλέκονται δύο φωνόνια, και άρα όροι της μορφής  $Q_j Q_i$ , ή εμπλέκεται αναρμονική σύζευξη ενός φωνονίου που είναι ενεργό στην πρώτης τάξης σκέδαση Raman με δύο άλλα φωνόνια.

### A) Πρώτης τάξης σκέδαση Raman

Κατά την πρώτης τάξης σκέδαση Raman η ενέργεια και η ορμή διατηρούνται. Στην σκέδαση Rayleigh έχουμε:

$$\begin{aligned}\omega_0 &= \omega_s \\ k_0 &= k_s\end{aligned}$$

Αντίστοιχα στην σκέδαση Raman έχουμε:

$$\begin{aligned}\omega_0 &= \omega_s \pm \omega_j(q) \\ k_0 &= k_s \pm q\end{aligned}$$

Το θετικό πρόσημο αντιστοιχεί στη σκέδαση Stokes όπου έχουμε μια δημιουργία φωνονίου συχνότητας  $\omega_j(q)$  ενώ το αρνητικό πρόσημο στην σκέδαση Anti-Stokes όπου έχουμε την καταστροφή ενός φωνονίου συχνότητας  $\omega_j(q)$ .

Στην φασματοσκοπία σκέδασης χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ορατό φως από Laser με τυπικό μήκος κύματος περίπου 500nm. Επομένως μπορούμε να δούμε το εξής:

$$\begin{aligned}\frac{\omega_0}{2\pi} \approx \frac{c}{\lambda_0} &\cong \frac{(3 \times 10^{10} \text{ cm/s})}{(5 \times 10^{-5} \text{ cm})} \\ \text{ή } \frac{\omega_0}{2\pi} \approx \frac{1}{\lambda_0} &\cong 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

στα περισσότερα πειράματα ισχύει ότι  $\omega_j(q)/2\pi \sim 10^{-2} \cdot 10^3$ , επομένως  $\omega_0 \gg \omega_j(q)$ . Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι  $\omega_0 = \omega_s$ . Επιπλέον υποθέτουμε ότι η προσπίπτουσα ακτινοβολία και η σκεδαζόμενη κινούνται σε μέσα που έχουν τον ίδιο δείκτη διάθλασης. Εφόσον τα  $k_0$  και  $k_s$  βρίσκονται μέσα στον κρύσταλλο έχουμε:

$$k_0 = n(\omega_0)\omega_0 / c \text{ και } k_s = n(\omega_s)\omega_s / c$$

Και αφού όπως είπαμε  $\omega_0 = \omega_s$  προκύπτει ότι  $k_0 = k_s$ . Στην περίπτωση όπου δεν έχουμε σκέδαση σε μικρές γωνίες  $\phi$  το κυματάνυσμα έχει προσεγγιστικά την μορφή

$q = 2k_0 \sin(\varphi / 2)$ . Άρα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το κυματόνισμα κινείται στο εξής διάστημα τιμών:

$$0 \leq q \leq 2k_0 = 4\pi / \lambda_0 \approx 2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

Η μέγιστη τιμή του κυματόνισματος είναι συγκρίσιμη και μάλιστα μικρότερη των τυπικών διαστάσεων που έχει η πρώτη ζώνη Brillouin. Αποτέλεσμα αυτού είναι στα πειράματα ανελαστικής σκέδασης, λόγω του μεγάλου μήκους κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας να μπορούν να διεγερθούν καταστάσεις μόνο από μια πολύ μικρή περιοχή γύρω από το κέντρο της ζώνης Brillouin. Για αυτό στην σκέδαση Raman πρώτης τάξης λέμε ότι έχουμε συμμετοχή μόνο των φωνονίων με  $k=0$ . Η σημαντική αυτή αδυναμία αντιμετωπίζεται με την χρήση νετρονίων που έχουν πολύ μικρότερο μήκος κύματος και άρα διεγείρουν καταστάσεις από μια πολύ μεγαλύτερη περιοχή του αντιστρόφου χώρου ή και με ανελαστική σκέδαση με χρήση ακτινών X.

Αν ένα φωτόνιο ενέργειας  $\hbar\omega_0$  πλησιάσει έναν κρύσταλλο τότε προκαλεί μια διαταραχή των ηλεκτρονικών του κυματοσυναρτήσεων καθώς μόνο τα ηλεκτρόνια είναι αρκετά ελαφριά ώστε να μπορούν να ακολουθήσουν την γρήγορη μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου του φωτονίου. Τότε οι κυματοσυναρτήσεις του διαταραγμένου πλέον συστήματος είναι ουσιαστικά γραμμικός συνδυασμός όλων των δυνατών κυματοσυναρτήσεων του μη-διαταραγμένου συστήματος με χρονικά εξαρτημένους συντελεστές. Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο κρύσταλλος βρίσκεται σε ένα μη-στάσιμο ενεργειακό επίπεδο, θεωρώντας ότι η διαταραχή ανήκει στον κρύσταλλο. Για αυτό το λόγο κατά σύμβαση μιλάμε για μετάβαση σε ένα εικονικό ενεργειακό επίπεδο όταν περιγράφουμε την σκέδαση.

Το φωτόνιο που έχει προκαλέσει την διαταραχή στον κρύσταλλο μεταπίπτει από την διαταραγμένη μη-στάσιμη κατάσταση εφόσον δεν υπάρχει κάποια στάσιμη κατάσταση του συστήματος με ενέργεια  $\hbar\omega_0$ . Αν ο κρύσταλλος επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση έχουμε σκέδαση Rayleigh όπου όπως έχουμε πει η συχνότητα του φωτονίου παραμένει αμετάβλητη. Με πολύ μικρότερη πιθανότητα μπορεί να υπάρξει σύζευξη με κάποιο φωνόνιο. Το φωτόνιο είτε μπορεί να χάσει ενέργεια κατά την μετάπτωση προς μια στάσιμη κατάσταση, όπου η ενέργεια που χάνει αντιστοιχεί σε έναν κανονικό τρόπο ταλάντωσης του συστήματος (σκέδαση Stokes), είτε μπορεί να αλληλεπιδράσει με ένα φωνόνιο να πάρει ενέργεια και έτσι να εξέλθει με μεγαλύτερη ενέργεια από το προσπίπτον (σκέδαση Anti-Stokes). Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η διαδικασία της αλληλεπίδρασης του φωτονίου με τον κρύσταλλο και η εκπομπή ενός φωτονίου είναι διαδικασίες ακαριαίες. Πρακτικά δεν γίνεται πρώτα απορρόφηση του φωτονίου και μετά επανεκπομπή του ίδιου φωτονίου.

Καθώς η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας προσεγγίζει την συχνότητα μιας υπαρκτής ηλεκτρονικής μετάβασης η ένταση της σκέδασης Raman αυξάνεται δραματικά. Η σκέδαση Raman που λαμβάνει χώρα κοντά στις ζώνες απορρόφησης λέγεται σκέδαση συντονισμού Raman. Όμως αυτό το φαινόμενο διαφέρει από το φαινόμενο του φθορισμού όπου έχουμε απορρόφηση και εν συνεχεία επανεκπομπή. Αντίθετα με την σκέδαση Raman στο φαινόμενο του φθορισμού έχουμε μετάβαση του συστήματος σε πραγματικά διαδοχικά ως προς τον χρόνο στάδια (απορρόφηση- εκπομπή). Το γεγονός ότι στην σκέδαση συντονισμού Raman έχουμε ενίσχυση της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός εκφράζει απλά μια καλύτερη αποδοτικότητα της διαταραχής κάτω από αυτές τις συνθήκες.

Σύμφωνα με την κβαντική προσέγγιση της σκέδασης Raman είναι λογικό να περιμένει κανείς ότι οι ζώνες Stokes θα είναι πιο ισχυρές από τις Anti-Stokes καθώς ο πληθυσμός του βασικού ταλαντωτικού επιπέδου είναι μεγαλύτερος από τον πληθυσμό των διεγερμένων ταλαντωτικών επιπέδων. Έτσι η πιθανότητα το προσπίπτον φωτόνιο να βρει το σύστημα σε διεγερμένη κατάσταση είναι πολύ μικρότερη από το να το βρει στην θεμελιώδη κατάσταση. Επίσης ο λόγος αυτών των πληθυσμών σύμφωνα με την στατιστική Bose-Einstein είναι  $\exp(\hbar\omega_j / k_B T)$ . Ο λόγος των εντάσεων μια γραμμής Stokes και της αντίστοιχης Anti-Stokes είναι ανάλογος με την σχέση:

$$\left( \frac{\omega_0 - \omega_j}{\omega_0 + \omega_j} \right)^4 \exp\left( \frac{\hbar\omega_j}{k_B T} \right)$$

Ο λόγος αυτό είναι πολύ μεγαλύτερος της μονάδας σε αντίθεση με την κλασική προσέγγιση.

### *B) Δεύτερης τάξης σκέδαση Raman*

Στην δεύτερης τάξης σκέδαση το φωτόνιο με συχνότητα  $\omega_0(k_0)$  διεγείρει το σύστημα από μια αρχική ηλεκτρονική και ταλαντωτική κατάσταση σε μία εικονική κατάσταση. Το σύστημα κατόπιν εκπέμπει ένα φωτόνιο  $\omega_s(k_s)$  και εκτελεί μια μετάβαση από την εικονική κατάσταση σε μία τελική ηλεκτρονική και ταλαντωτική κατάσταση που διαφέρει από την αρχική κατά μερικά κβάντα ταλαντωτικής ενέργειας. Σε αυτές τις διαδικασίες σκέδασης εμπλέκονται οπτικοί ή ακουστικοί τρόποι ταλάντωσης είτε και συνδυασμός των δυο. Η διατήρηση της ενέργεια και της ορμής έχει την μορφή:

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \omega_s \pm \omega_{l'}(q') \pm \omega_{l''}(q'') \\ k_0 &= k_s \pm q_{l'} \pm q_{l''} \end{aligned}$$

Η περίπτωση της δεύτερης τάξης σκέδαση Stokes ( $\omega_s < \omega_0$ ) έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία δύο φωνονίων  $\omega_{l'}(q')$  και  $\omega_{l''}(q'')$  και αντίστροφα την καταστροφή δυο φωνονίων στην περίπτωση της σκέδασης Anti-Stokes.

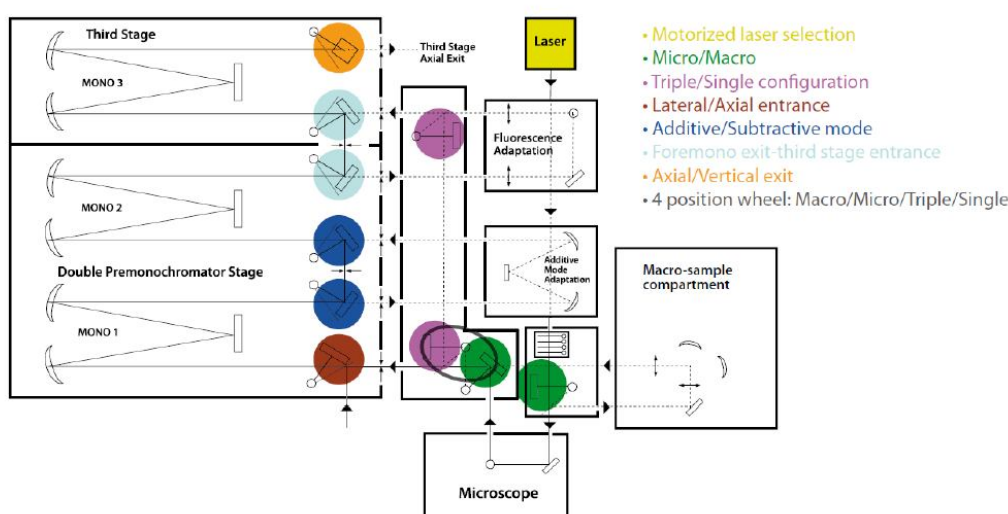
Τα φάσματα της δεύτερης τάξης σκέδασης Raman εμπλέκουν συνεισφορές από ζευγάρια φωνονίων από όλη την πρώτη ζώνη Brillouin. Οι μηχανισμοί που μπορούν να δώσουν σκέδαση δεύτερης τάξης είναι δύο. Ο ένας περιλαμβάνει μια δεύτερης τάξης μεταβολή της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας που προέρχεται από τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης. Στον μηχανισμό αυτό έχουμε απευθείας σκέδαση της ακτινοβολίας από δύο φωνόνια. Στο δεύτερο μηχανισμό έχουμε την αναρμονική σύζευξη ενός τρόπου ταλάντωσης που είναι ενεργός στην πρώτης τάξης σκέδαση με δύο άλλα φωνόνια. Σε αυτό το μηχανισμό το ενεργό στην πρώτης τάξης σκέδαση φωνόνιο λειτουργεί σαν ενδιάμεση κατάσταση και η τελική σκέδαση προκύπτει από τα δυο άλλα φωνόνια.

Ασχέτως του μηχανισμού που εμπλέκεται η δεύτερης τάξης σκέδαση Raman παρουσιάζει κάποια δομή η οποία προκύπτει από την πυκνότητα καταστάσεων δυο φωνονίων.



### 3. Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από ένα τριπλό φασματόμετρο T64000 Jobin-Yvon micro-Raman εφοδιασμένο με μια CCD κάμερα. Σαν μέσο διέγερσης χρησιμοποιείται ένα Laser ιόντων αργού. Κυρίως χρησιμοποιήθηκε η 514.5nm γραμμή του Laser για τις μετρήσεις.



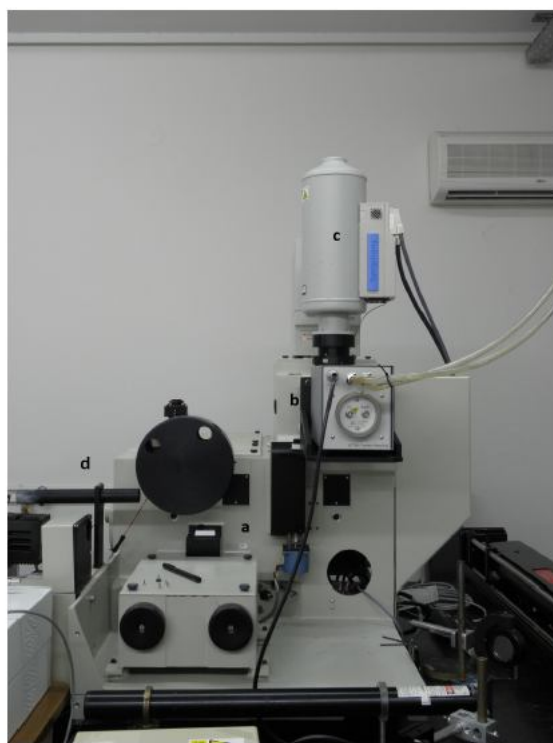
Εικόνα 3.1. Το φασματόμετρο T64000 Jobin Yvon. Ξεκάθαρα φαίνονται οι τρεις βαθμίδες του φασματόμετρου που είναι οι τρεις εν σειρά μονοχρωμάτορες. Κατά τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε μόνο η διάταξη micro-Raman.

#### 3.1 Το φασματόμετρο

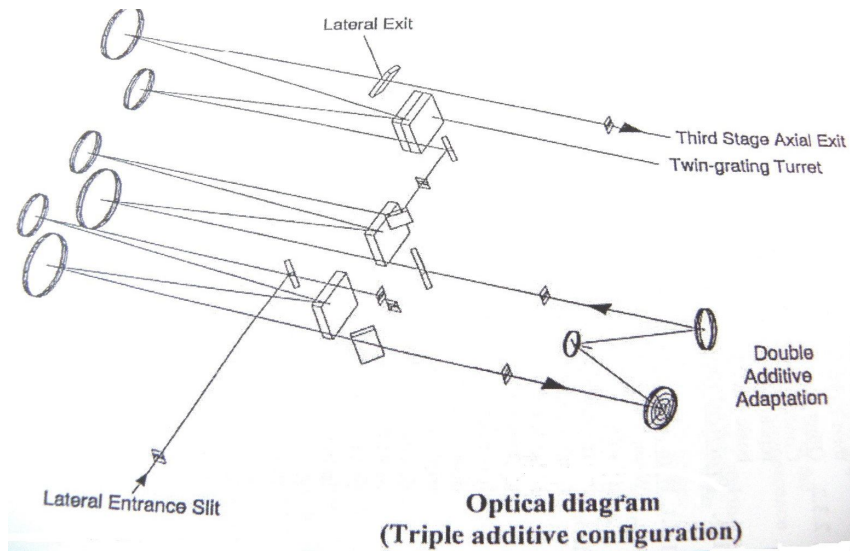
Ένας μονοχρωμάτορας είναι μια διάταξη η οποία χρησιμοποιείται για να αναλύει το πολυχρωματικό φως. Απαρτίζεται από κάποιους καθρέφτες που οδηγούν το φως μέσα και έξω από τον μονοχρωμάτορα. Το βασικό κομμάτι του είναι το περιθλαστικό διάφραγμα. Όταν το πολυχρωματικό φως πέφτει πάνω στο διάφραγμα αναλύεται καθώς και η γωνία περίθλασης είναι συνάρτηση του μήκους κύματος του φωτός. Συνήθως δυο ή τρεις τέτοιοι μονοχρωμάτορες συνδυάζονται σε ένα τυπικό φασματόμετρο. Στο φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε οι δυο πρώτοι μονοχρωμάτορες είναι μόνιμα συζευγμένοι και η σύζευξη με τον τρίτο μπορεί να γίνει με δύο τρόπους, είτε στο subtractive mode είτε στο additive mode (Εικόνα 3.3 και Εικόνα 3.4). Όπως βλέπουμε στην Εικόνα 3.3A το φως περνάει από τους δυο πρώτους μονοχρωμάτορες στον τρίτο και όπως βλέπουμε στην εικόνα 3.3B το φως αναλύεται διαδοχικά από τα τρία gratings που συναντάει και περνώντας από την μία σχισμή στην άλλη μένει η κεντρική περιοχή που θα αναλυθεί περαιτέρω μετά το επόμενο Grating. Αποτέλεσμα δηλαδή του additive mode είναι η επίτευξη μέγιστης

διακριτικής ικανότητας στην συχνότητα η οποία όμως συνοδεύεται από έναν περιορισμό της φασματικής περιοχής που μετράμε κάθε φορά. Αντίθετα στο subtractive mode όπως βλέπουμε στην Εικόνα 3.4Α παρακάμπτει μια περιοχή του φασματομέτρου και όπως βλέπουμε στην Εικόνα 3.4Β σε αντίθεση με το additive το φως αφού υποστεί διασπορά στο πρώτο grating μετά το δεύτερο επανασυνθέεται και στο τρίτο υφίσταται ξανά διασπορά. Με αυτό τον τρόπο έχουμε μια αρκετά ευρεία φασματική περιοχή χωρίς όμως να έχουμε πετύχει την μέγιστη διακριτική ικανότητα του additive. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά το subtractive mode καθώς μας ενδιέφερε να μελετήσουμε μια ευρεία φασματική περιοχή και όχι να διακρίνουμε κορυφές μια μικρή διαφορά στην συχνότητα.

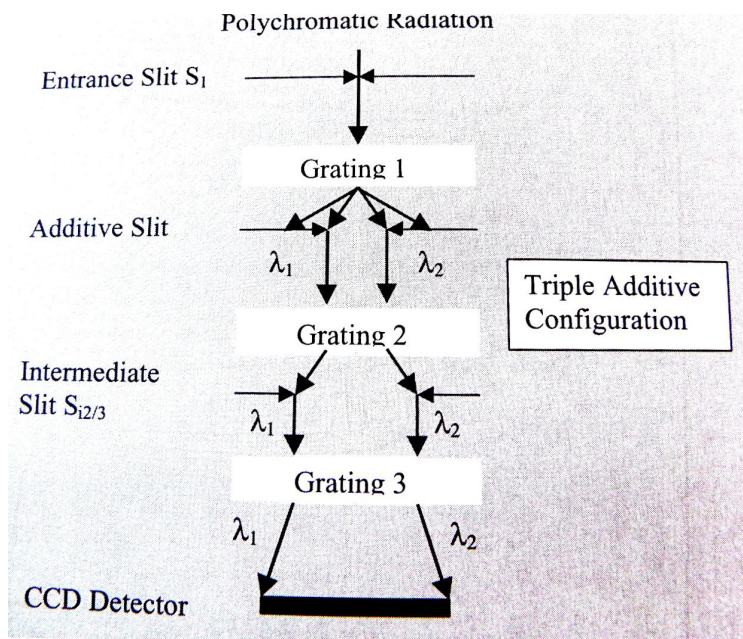
Το φως αφότου αναλυθεί από τους μονοχρωμάτορες καταλήγει σε μια CCD κάμερα η οποία και καταγράφει το φάσμα του δείγματος. Για να μπορέσει να ανιχνευθεί το πολύ ασθενικό φως που προέρχεται από την σκέδαση Raman η CCD βρίσκεται διαρκώς σε θερμοκρασία υγρού αζώτου έτσι ώστε ο λόγος σήματος προς θόρυβο να διατηρείται σε αποδεκτά επίπεδα. Παρόλα αυτά όπως είναι λογικό ηλεκτρονικός θόρυβος από τα ηλεκτρονικά της ίδιας της CCD, από άλλες ηλεκτρονικές συσκευές του εργαστηρίου ή και το δίκτυο της ΔΕΗ είναι παρών.



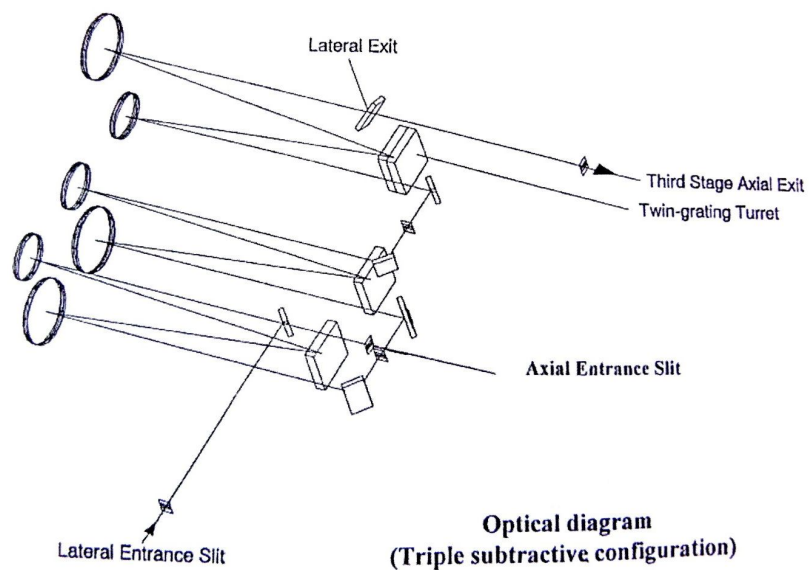
*Εικόνα 3.2. a) Οι πρώτοι δυο μονοχρωμάτορες b) Ο τρίτος μονοχρωμάτορας c) Η CCD και το δοχείο του υγρού αζώτου για την ψύξη της d) Η είσοδος του φωτός από το μικροσκόπιο*



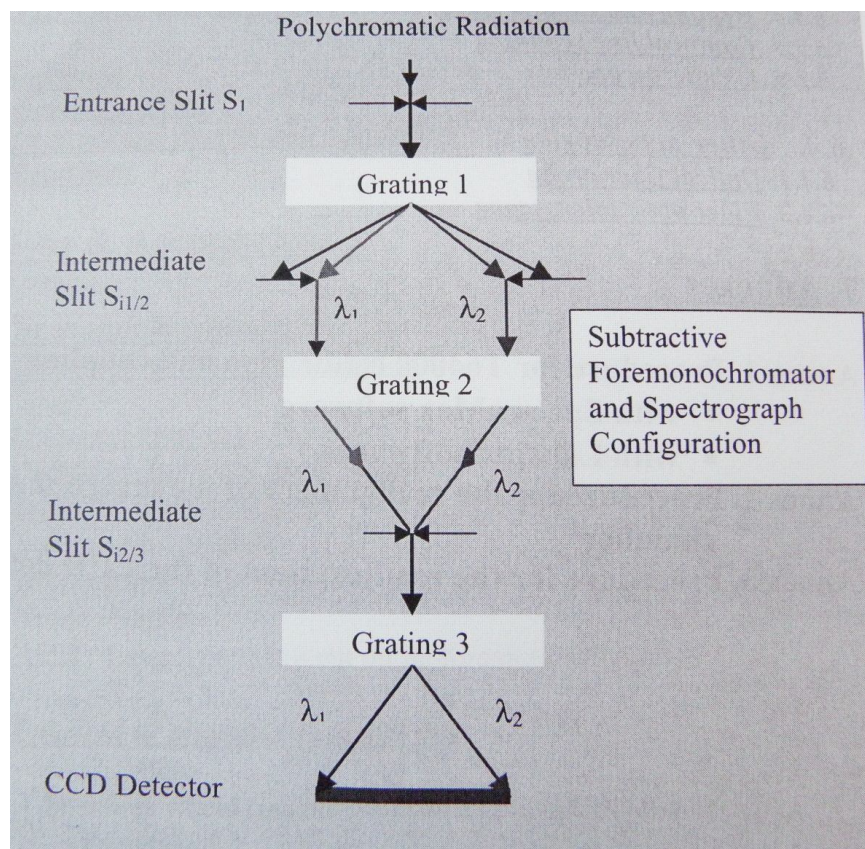
Εικόνα 3.3Α. Διάταξη των μονοχρωματόρων όταν βρίσκονται σε σύζευξη additive.



Εικόνα 3.3Β. Ο τρόπος που αναλύεται το φως καθώς διέρχεται από τους μονοχρωματόρες όταν αυτοί βρίσκονται σε additive mode



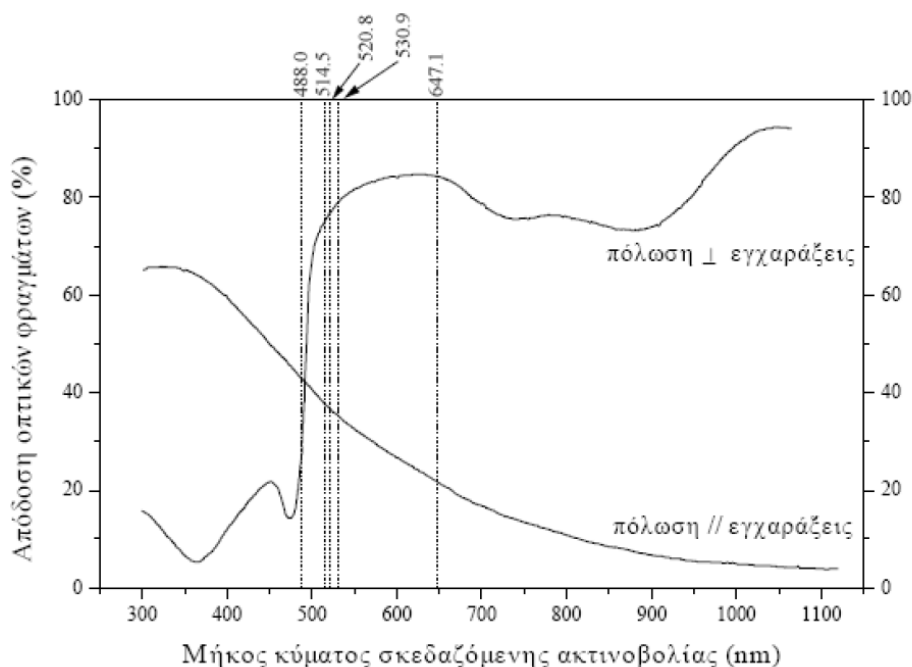
Εικόνα 3.4Α. Διάταξη των μονοχρωματόρων όταν βρίσκονται σε σύζευξη *subtractive*.



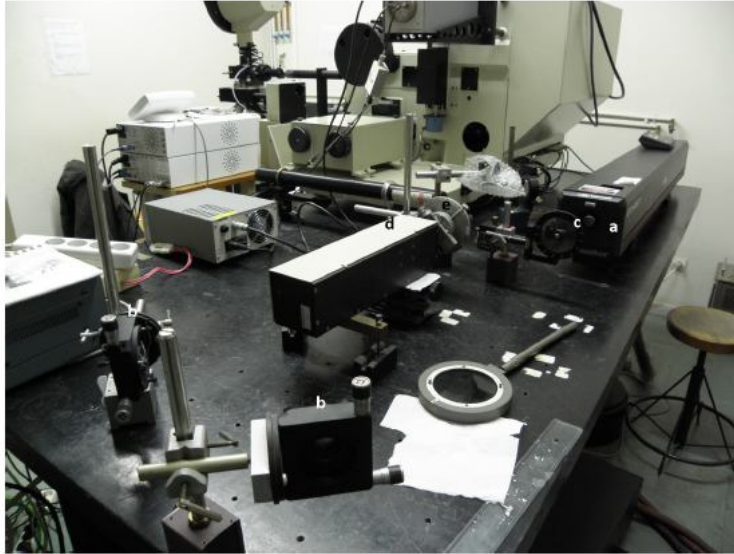
Εικόνα 3.4Β . Ο τρόπος που αναλύεται το φως καθώς διέρχεται από τους μονοχρωματόρες όταν αυτοί βρίσκονται σε *subtractive mode*

### 3.2 Οπτικά και laser

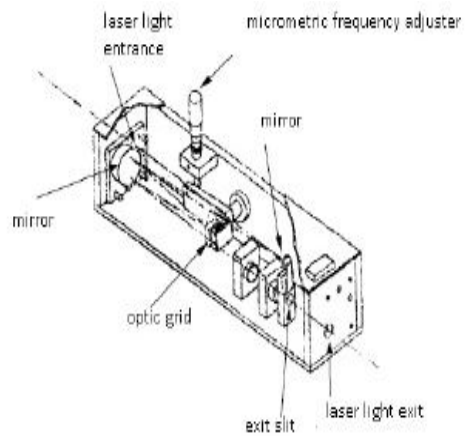
Το laser που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα ιόντων αργού. Οι 488nm και 514.5nm γραμμές είναι οι πιο ισχυρές. Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά η 514.5nm γραμμή. Μετά το laser το φως συναντούσε ένα μειωτή ισχύος όπου μείωνε την ισχύ του φωτός έτσι ώστε να μην προκαλείται θέρμανση του δείγματος. Το laser εκπέμπει και κάποιες επιπλέον παρασιτικές γραμμές που εμφανίζονται στο φάσμα μας ή και ακόμα δίνουν και φάσμα Raman. Προκειμένου να κοπούν αυτές οι γραμμές χρησιμοποιούμε ένα ρυθμιζόμενο φίλτρο SPEX 1450. Αυτό το φίλτρο αποτελείται από ένα καθρέφτη που αυξάνει την διάμετρο της δέσμης του φωτός που στην συνέχεια πέφτει πάνω σε ένα διάφραγμα. Το διάφραγμα έχει 1200 σχισμές/nm και δουλεύει σε μήκη κύματος από 400 έως 633nm με εύρος ζώνης 0.5nm. Μετά το φίλτρο, το φως περνάει από έναν πολωτή από όπου μπορούμε να διαλέξουμε την πόλωση του προσπίπτοντος φωτός. Στα πειράματά μας χρησιμοποιήσαμε παράλληλη πόλωση. Η απόδοση του φασματόμετρου εξαρτάται έντονα από την πόλωση του φωτός ως προς τα Grating για το εκάστοτε μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιούμε, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.5. Με το μήκος κύματος που χρησιμοποιήσαμε η πόλωση κάθετα στα gratings είχε την μεγαλύτερη απόδοση οπότε και χρησιμοποιήθηκε. Σε συνδυασμό με έναν αναλυτή μετά το μικροσκόπιο μπορεί κανείς να μετρήσει συγκεκριμένα στοιχεία του τανυστή Raman.



Εικόνα 3.5. Η απόδοση του φασματόμετρου για τα διάφορα μήκη κύματος και την πόλωση σε σχέση με τα Gratings



Εικόνα 3.6. a) Η λυχνία του laser. b) Καθρέφτες. c) Ο μειωτής ισχύος. d) Φίλτρο γραμμών πλάσματος. e) Πολωτής.



Εικόνα 3.7. Το εσωτερικό του φίλτρου γραμμών πλάσματος.

## 4 Ανάλυση συμμετρίας των κανονικών τρόπων ταλάντωσης

Η μελέτη του φάσματος Raman ενός υλικού προϋποθέτει τη γνώση των τρόπων ταλάντωσης που είναι ενεργά κατά Raman, κάτι που καθορίζεται από την συμμετρία του εκάστοτε τρόπου ταλάντωσης. Με την χρήση της θεωρίας ομάδων μπορεί κανείς αν γνωρίζει ποια είναι η κρυσταλλική δομή του υλικού να προσδιορίσει την συμμετρία των κανονικών τρόπων ταλάντωσης και έτσι να γνωρίζει πόσα φωνόνια αναμένονται να είναι ενεργά κατά Raman και ποια είναι η ακριβής συμμετρία τους. Όσον αφορά τους απατίτες είναι γνωστό ότι η ομάδα χώρου που περιγράφει τη συμμετρία του κρυστάλλου τους είναι η εξαγωνική  $P6_3/m$  (είναι σύμμορφη της ομάδας σημείου  $C6h$ ). Στην συνέχεια θα προσδιορίσουμε τους αναμενόμενους τρόπους ταλάντωσης με την χρήση της μεθόδου της παραγοντικής ανάλυσης ομάδας.

### 4.1 Παραγοντική ανάλυση συμμετρίας των ατόμων της μοναδιαίας κυψελίδας

Για λόγους απλότητας στην ανάλυση που θα ακολουθήσει θα πάρουμε σαν μοναδιαία κυψελίδα την κυψελίδα του  $Ca_{10}(PO_4)_6Y_2$  και θα αναλύσουμε τα φωνόνια αυτής. Εν γένει σε μια κυψελίδα ενός κρυστάλλου υπάρχουν σύνολα σημείων όπου το περιβάλλον τους είναι ταυτόσημο. Αν κάποια σημεία ανήκουν στο ίδιο σύνολο λέγονται ισοδύναμα σημεία. Οι πράξεις συμμετρίας που συνδέονται με ένα από αυτά τα σημεία ορίζουν μια ομάδα συμμετρίας θέσης, η οποία είναι υποσύνολο της ομάδας παραγόντων και ισόμορφη με μια ομάδα συμμετρίας σημείου που αντιστοιχούν σε υπαρκτές κρυσταλλικές δομές. Αυτά τα σύνολα των ισοδύναμων σημείων προκύπτουν αν πάρουμε μια τυχαία κρυσταλλική θέση και εφαρμόσουμε όλες τις συμμετρίας της ομάδας που περιγράφει την συγκεκριμένη θέση. Το πλήθος των ισοδύναμων θέσεων που θα βρούμε από αυτή την διαδικασία είναι όσο το πηλίκο της τάξης της ομάδας παραγόντων προς την τάξη της ομάδας θέσης. Εάν το σημείο που έχουμε επιλέξει έχει ομάδα θέσης με τάξη ίση αυτής της ομάδας παραγόντων τότε το σημείο αυτό είναι κέντρο αντιστροφής και παραμένει αναλλοίωτο από όλες τις συμμετρίες του κρυστάλλου.

Η δομή του  $Ca_{10}(PO_4)_6Y_2$  έχει σαρανταδύο άτομα στην μοναδιαία κυψελίδα του. Εφαρμόζοντας τις πράξεις συμμετρίας στα άτομα της μοναδιαίας κυψελίδας μπορούμε να προσδιορίσουμε την ομάδα θέσης για κάθε ένα άτομο. Για την κρυσταλλική δομή των διαφόρων απατιτών μιλήσαμε στο κεφάλαιο 1. Τα άτομα του ασβεστίου έχουν δύο μη ισοδύναμες θέσεις που όπως είπαμε τις ονομάζουμε  $Ca1$  και  $Ca2$ . Οι αντίστοιχες ομάδες θέσης είναι  $C3$  και  $Cs$ . Επομένως με βάση τα προηγούμενα οι ισοδύναμες θέσεις θα είναι  $nCa1=HC6h/hC3=4$  και  $nCa2=HC6h/hCs=6$ . Άρα στην μοναδιαία κυψελίδα έχουμε 4 άτομα  $Ca1$  και 6  $Ca2$ . Για τα άτομα του οξυγόνου έχουμε τρεις μη ισοδύναμες θέσεις τις οποίες ονομάσαμε  $O1$  (συμμετρία θέσης  $Cs$ ),  $O2$  (συμμετρία θέσης  $Cs$ ) και  $O3$  (συμμετρία θέσης  $C1$ ). Με το ίδιο σκεπτικό που ακολουθήσαμε και για τα άτομα του ασβεστίου στην μοναδιαία κυψελίδα έχουμε  $nO1,2=HC6h/hCs=6$  ισοδύναμες θέσεις  $O1$  και  $O2$  και  $nO3=HC6h/hC1=12$  ισοδύναμες θέσεις  $O3$ . Τα άτομα του φωσφόρου έχουν συμμετρία θέσης  $Cs$  άρα έχουμε 6 ισοδύναμες θέσεις φωσφόρου ανά μοναδιαία

κυψελίδα. Τέλος το άτομο Y έχει θέση συμμετρίας C<sub>3h</sub> και άρα έχουμε 2 ισοδύναμες θέσεις ανά μοναδιαία κυψελίδα.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η ομάδα χώρου P6<sub>3</sub>/m είναι σύμμορφη της ομάδας σημείου C<sub>6h</sub>. Ο Πίνακας 4.1 είναι ο πίνακας χαρακτήρων των μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων της ομάδας σημείου. Όσον αφορά το συμβολισμό των μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων το σύμβολο A χρησιμοποιείται για τις μονοδιάστατες αναπαραστάσεις που είναι συμμετρικές ως προς περιστροφή γύρω από τον κύριο άξονα. Όταν η αναπαράσταση είναι συμμετρική και ως προς τον άξονα που είναι κάθετος στον κύριο συμβολίζεται A<sub>1</sub> ενώ αν είναι αντισυμμετρική A<sub>2</sub>. Στην περίπτωση που μια μονοδιάστατη αναπαράσταση είναι αντισυμμετρική ως προς περιστροφή περί του κύριου άξονα τότε συμβολίζεται B και αντίστοιχα B<sub>1</sub> και B<sub>2</sub> για την συμμετρική και αντισυμμετρική περίπτωση περιστροφής περί του κάθετου στον κύριο άξονα. Το σύμβολο E εκφράζει διπλά εκφυλισμένες αναπαραστάσεις. Τον εκφυλισμό μίας αναπαράστασης μπορούμε να τον δούμε στον πίνακα χαρακτήρων από τον χαρακτήρα του ταυτοτικού στοιχείου κάθε αναπαράστασης. Οι δείκτες g(gerade) και u(ungerade) αναφέρονται σε άρτιες και περιττές αντίστοιχα μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις ως προς την αντιστροφή. Η τελευταία σειρά του πίνακα αντιστοιχεί στον χαρακτήρα κάθε πράξης συμμετρίας. Για καρτεσιανές συντεταγμένες οι χαρακτήρες κάθε πράξης συμμετρίας δίνονται από την σχέση

$$\chi_{\tau}(R) = \pm 1 + 2 \cos \varphi$$

Όπου (+) αντιστοιχεί στην περίπτωση δόκιμης περιστροφής και (-) στην περίπτωση αδόκιμης περιστροφής, Η γωνία φ είναι η γωνία περιστροφής που αντιστοιχεί στην πράξη συμμετρίας R

	E	C <sub>6</sub> (z)	C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	(C <sub>3</sub> ) <sup>2</sup>	(C <sub>6</sub> ) <sup>5</sup>	i	(S <sub>3</sub> ) <sup>5</sup>	(S <sub>6</sub> ) <sup>5</sup>	σ <sub>h</sub>	S <sub>6</sub>	S <sub>3</sub>
A <sub>g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R <sub>z</sub>
B <sub>g</sub>	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
E <sub>1g</sub>	1	e	-e*	-1	-e	e*	1	e	-e*	-1	-e	e*
	1	e*	-e	-1	-e*	e	1	e*	-e	-1	-e*	e
E <sub>2g</sub>	1	-e*	-e	1	-e*	-e	1	-e*	-e	1	-e*	-e
	1	-e	-e*	1	-e	-e*	1	-e	-e*	1	-e	-e*
A <sub>u</sub>	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
B <sub>u</sub>	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
E <sub>1u</sub>	1	e	-e*	-1	-e	e*	-1	-e	e*	1	e	-e*
	1	e*	-e	-1	-e*	e	-1	-e*	e	1	e*	-e
E <sub>2u</sub>	1	-e*	-e	1	-e*	-e	-1	e*	e	-1	e*	e
	1	-e	-e*	1	-e	-e*	-1	e	e*	-1	e	e*

$$e = \exp(\pi i/3)$$

Πίνακας 4.1 Πίνακας χαρακτήρων των μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων της ομάδας σημείου C<sub>6h</sub>



Για να υπολογίσουμε τις συμμετρίες των κανονικών τρόπων ταλάντωσης χρησιμοποιούμε την παραγοντική ανάλυση της ομάδας αξιοποιώντας το γεγονός ότι οι ταλαντώσεις πρέπει να έχουν συμμετρίες που αντιστοιχούν στην σημειακή ομάδα συμμετρίας. Αρχικά εφαρμόζουμε όλες τις πράξεις συμμετρίας της ομάδας παραγόντων σε κάθε άτομο της μοναδιαίας κυψελίδας. Κάτω από μια συγκεκριμένη συμμετρία R υπάρχει ένας αριθμός U(R) που θα παραμείνει αναλλοίωτος.

Στον Πίνακα 4.2 φαίνονται οι τιμές του U(R) για το εξαγωνικό Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Y<sub>2</sub> όπου τα άτομα O1, O2, P και Ca2 έχουν ίδιες τιμές U(R) για κάθε πράξη συμμετρίας (το συμβολίζουμε Ucs) αφού έχουν ίδια συμμετρία πλεγματικής θέσης. Καθένα από τα παρακάτω άτομα συνεισφέρει κατά xT(R) στο χαρακτήρα της αντίστοιχης κλάσης της αναγωγίμης αναπαράστασης του πίνακα των κανονικών τρόπων ταλάντωσης. Επομένως η συνολική συνεισφορά από όλα τα άτομα σε μια αναγωγή αναπαράσταση κατά μια πράξη R είναι x(R)=U(R)XT(R). Τα γινόμενα αυτά αποτελούν τους χαρακτήρες της αναγωγίμης αναπαράστασης των ταλαντώσεων των ατόμων της μοναδιαίας κυψελίδας. Η αναπαράσταση αυτή μπορεί και να γίνει με την εξής σχέση

$$n_j = \frac{1}{H} \sum_R c(R) c_j(R)$$

Επειδή όμως κάθε κλάση k έχει τα ίδια χ<sub>j</sub>(R) η παραπάνω σχέση ξαναγράφεται ως εξής

$$n_j = \frac{1}{H} \sum_R g_k c(R_k) c_j(R_k)$$

Όπου το n<sub>j</sub> εκφράζει πόσες φορές εμφανίζεται η μη αναγωγή αναπαράσταση συμμετρίας Γ<sub>j</sub> στην αναγωγή αναπαράσταση και άρα πρακτικά πόσα φωνόνια συμμετρίας Γ<sub>j</sub> υπάρχουν. Τα c<sub>j</sub>(R<sub>k</sub>) και c(R) είναι οι χαρακτήρες της αναγωγίμης και μη αναγωγίμης αναπαράστασης αντίστοιχα της κ<sub>h</sub> σημειακής ομάδας που περιέχει g<sub>k</sub> στοιχεία. Συνδυάζοντας την παραπάνω εξίσωση με τα δεδομένα του πίνακα 4.1 υπολογίζουμε τον αριθμό των τρόπων ταλάντωσης που αντιστοιχούν σε κάθε άτομο όπως φαίνεται στον πίνακα 4.3

$C_{6h}$	E	$C_6$	$C_6^5$	$C_3$	$C_3^2$	$C_2$	$\sigma_h$	$S_6$	$S_6^5$	$S_3$	$S_3^2$	i
$U_{Ca1}$	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$U_{O3}$	12	0	0	12	12	0	0	0	0	0	0	0
$U_{cs}$	6	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0
$U_Y$	2	0	0	2	2	0	2	0	0	2	2	0
$\chi_T$	3	2	2	0	0	-1	1	0	0	-2	-2	-3
$U_{Ca1} \chi_T$	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$U_{O3} \chi_T$	36	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$U_{cs} \chi_T$	18	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0
$U_Y \chi_T$	6	0	0	0	0	0	2	0	0	-4	-4	0

Πίνακας 4.2

Άτομο	$n_{Ag}$	$n_{Au}$	$n_{Bg}$	$n_{Bu}$	$n_{E1g}$	$n_{E1u}$	$n_{E2g}$	$n_{E2u}$
Ca1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ca2	2	1	1	2	1	2	2	1
P	2	1	1	2	1	2	2	1
O1	2	1	1	2	1	2	2	1
O2	2	1	1	2	1	2	2	1
O3	3	3	3	3	3	3	3	3
Y	0	1	1	0	0	1	1	0

Πίνακας 4.3

Συνδυάζοντας τους παραπάνω πίνακες καταλήγουμε στον συγκεντρωτικό Πίνακα 4.4 όπου φαίνονται τα αποτελέσματα της παραγοντικής ανάλυσης. Συγκεκριμένα προκύπτει ότι το υλικό μας θα έχει 55 φωνόνια στο κέντρο της ζώνης Brillouin από τα οποία τα 33 είναι ενεργά κατά Raman και είναι τα  $12A_g+8E_{1g}+13E_{2g}$ . Ενεργά στο IR είναι 22 φωνόνια τα οποία είναι τα εξής  $9A_u+13E_{1u}$ .

Άτομο	Πλήθος ισοδύναμων θέσεων (συμβολισμός κατά Wyckoff)	Συμμετρία θέσης	Μη αναγώγιμη αναπαράσταση των κανονικών τρόπων ταλάντωσης
Ca1	4(f)	C <sub>3</sub>	$A_g + A_u + B_g + B_u + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}$
Ca2	6(h)	C <sub>s</sub>	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$
P	6(h)	C <sub>s</sub>	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$
O1	6(h)	C <sub>s</sub>	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$
O2	6(h)	C <sub>s</sub>	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$
O3	12(i)	C <sub>1</sub>	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u + 3E_{1g} + 3E_{1u} + 3E_{2g} + 3E_{2u}$
Y	2(a)	C <sub>3h</sub>	$A_u + B_g + E_{1u} + 2E_{2g}$
<i>Μή ενεργοί (silent) : B<sub>g</sub>, B<sub>u</sub>, E<sub>2u</sub></i>			
<b><u>Ενεργοί κατά Raman</u></b>		<b><u>Ενεργοί στο υπέρυθρο</u></b>	
$G_{Ca1}^{Raman} = A_g + E_{1g} + E_{2g}$ $G_{Ca2}^{Raman} = 2A_g + E_{1g} + 2E_{2g}$ $G_P^{Raman} = 2A_g + E_{1g} + 2E_{2g}$ $G_{O1}^{Raman} = 2A_g + E_{1g} + 2E_{2g}$ $G_{O2}^{Raman} = 2A_g + E_{1g} + 2E_{2g}$ $G_{O3}^{Raman} = 3A_g + 3E_{1g} + 3E_{2g}$ $G_Y^{Raman} = E_{2g}$		$G_{Ca1}^{IR} = A_u + E_{1u}$ $G_{Ca2}^{IR} = A_u + 2E_{1u}$ $G_P^{IR} = A_u + 2E_{1u}$ $G_{O1}^{IR} = A_u + 2E_{1u}$ $G_{O2}^{IR} = A_u + 2E_{1u}$ $G_{O3}^{IR} = 3A_u + 3E_{1u}$ $G_Y^{IR} = A_u + E_{1u}$	

Πίνακας 4.4

Στην περίπτωση του απατίτη, όπως και σε άλλα κρυσταλλικά υλικά, η παρουσία ξεχωριστών ιοντικών ομάδων όπως του PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> και του CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> δίνει την δυνατότητα οι τρόποι ταλάντωσης των ατόμων αυτής της ιοντικής ομάδας να διαχωριστούν από τους τρόπους ταλάντωσης που περιλαμβάνουν συνολική κίνηση της ιοντικής ομάδας σαν ένα σύστημα. Οι πρώτοι τρόποι ταλάντωσης καλούνται εσωτερικοί τρόποι ταλάντωσης ενώ οι δεύτεροι καλούνται εξωτερικοί τρόποι ταλάντωσης. Οι συχνότητες των εσωτερικών τρόπων ταλάντωσης είναι εν γένει μεγαλύτερες από εκείνες των εξωτερικών.

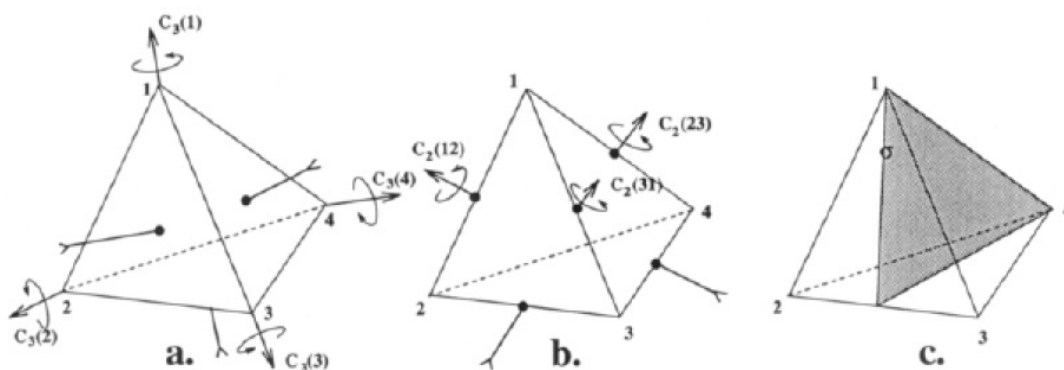
Οι εξωτερικοί τρόποι ταλάντωσης είναι δυο ειδών και μπορούν να περιγραφούν σαν περιστροφές και μεταφορές της ομάδας. Οι μεταφορές αναφέρονται ακόμα και σε μεμονωμένα άτομα ενώ οι περιστροφές εφαρμόζονται σε δυατομικά και πολυατομικά σύνολα. Οι ακουστικοί τρόποι ταλάντωσης του πλέγματος μπορούν να θεωρηθούν ως περιστροφικοί τρόποι ταλάντωσης της κυψελίδας συνολικά. Ο αριθμός των εσωτερικών και εξωτερικών τρόπων ταλάντωσης μπορεί να υπολογιστεί με βάση τους χαρακτήρες των αναπαραστάσεων που αντιστοιχούν στους διάφορους τύπους κίνησης.

## 4.2 Βαθμοί ελευθερίας

Ένα μόριο N ατόμων μπορεί να περιγραφεί από τις θέσεις του κάθε ατόμου στον χώρο με βάση τις καρτεσιανές συντεταγμένες του. Ο συνολικός αριθμός τέτοιων συντεταγμένων είναι 3N και επίσης 3N είναι και ο συνολικός αριθμός των βαθμών ελευθερίας. Η μεταφορική κίνηση ενός μορίου έχει 3 βαθμούς ελευθερίας ενώ η περιστροφική έχει 3 για μη γραμμικό μόριο και 2 για γραμμικό μιας και η περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού του γραμμικού μορίου αφήνει όλες τις θέσεις των ατόμων αναλλοίωτες. Συνεπώς υπάρχουν 3N-6 βαθμοί ελευθερίας μιας εσωτερικής ταλάντωσης ενός μη γραμμικού μορίου και 3N-5 βαθμοί ελευθερίας εσωτερικής ταλάντωσης ενός γραμμικού μορίου. Έτσι επί παραδείγματι η ιοντική ομάδα του  $\text{PO}_4^{3-}$  έχει 9 εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας ενώ η ιοντική ομάδα του  $\text{CO}_3^{2-}$  έχει 6. Οι ταλαντώσεις των μορίων χωρίζονται σε συμμετρικές και αντισυμμετρικές με βάση το αν διατηρείται η συμμετρία του μορίου κατά τη συγκεκριμένη ταλάντωση.

## 4.3 Αναμενόμενες ταλαντώσεις των ιοντικών ομάδων

Το φάσμα του ελεύθερου ιόντος  $\text{PO}_4^{3-}$  έχει συμμετρία Td (στην Εικόνα 4.1 φαίνονται όλες οι πράξεις συμμετρίας που περιλαμβάνει η ομάδα), εμφανίζει έναν συμμετρικό τρόπο ταλάντωσης έκτασης ( $\nu_1$ ) στα  $938 \text{ cm}^{-1}$ , τον συμμετρικό τρόπο ταλάντωσης ( $\nu_2$  που είναι διπλά εκφυλισμένος) στα  $420 \text{ cm}^{-1}$ , τον αντισυμμετρικό τρόπο ταλάντωσης ( $\nu_3$ , τριπλά εκφυλισμένος) στα  $1017 \text{ cm}^{-1}$  και τον αντισυμμετρικό τρόπο ταλάντωσης παραμόρφωσης ( $\nu_4$ , τριπλά εκφυλισμένος) στα  $567 \text{ cm}^{-1}$ [2]. Όλες οι παραπάνω ταλαντώσεις είναι ενεργές κατά Raman ενώ οι δύο τελευταίες είναι ενεργές στο υπέρυθρο. Καθώς το ιόν  $\text{PO}_4^{3-}$  βρίσκεται σε επίπεδο ανάκλασης έχουμε άρση των εκφυλισμών και επομένως παρατηρούνται έξι εντός επιπέδου και τρεις εκτός επιπέδου ταλαντώσεις[3]. Η παρουσία ιόντων OH- αναμένεται να συνεισφέρει στο φάσμα μια ταλάντωση έκτασης, μια περιστροφής και μια μεταφοράς στα  $3600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $630 \text{ cm}^{-1}$  και  $340 \text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα.



Εικόνα 4.1. a) οι τέσσερις άξονες C3 που διέρχονται από το κέντρο και από τις κορυφές b) τρεις άξονες C2 που περνούν από το κέντρο και διχοτομούν την ακμή

μεταξύ δυο επιπέδων c) επίπεδα ανάκλασης που το καθένα περιέχει μια ακμή και διχοτομεί την απέναντι πλευρά

Το ελεύθερο ιόν  $\text{CO}_3^{2-}$  είναι επίπεδο με τρεις συμμετρικά τοποθετημένους ίσους δεσμούς C-O και επομένως έχει συμμετρία ομάδας σημείου την  $D_{3h}$ [3]. Τα τέσσερα άτομα που περιέχει το μόριο του έχουν σαν αποτέλεσμα να παρατηρούνται έξι εσωτερικοί τρόποι ταλάντωσης, τέσσερις εκ των οποίων σχηματίζουν διπλά εκφυλισμένα ζεύγη [3]. Αυτοί οι τρόποι ταλάντωσης είναι ο  $\nu_1$  στα  $1063 \text{ cm}^{-1}$ , ο  $\nu_2$  στα  $879 \text{ cm}^{-1}$  και οι διπλά εκφυλισμένοι  $\nu_3$  στα  $1415 \text{ cm}^{-1}$  και  $\nu_4$  στα  $680 \text{ cm}^{-1}$ . Ο  $\nu_1$  είναι ενεργός κατά Raman και πιο ισχυρός ενώ ο  $\nu_2$  είναι ενεργός μόνο στο υπέρυθρο. Η συμμετρία του ιόντος μειώνεται αν τοποθετηθεί σε θέση χαμηλότερης σημειακής ομάδας από την  $D_{3h}$  και έτσι θα έχουμε άρση του εκφυλισμού. Στους παρακάτω πίνακες γίνεται ταυτοποίηση των τρόπων ταλάντωσης του  $\text{PO}_4^{3-}$  ιόντος αλλά και του υδροξυαπατίτη. Με βάση αυτή την ανάλυση θα προχωρήσουμε και στην ταυτοποίηση των κορυφών των δειγμάτων μας.

Τρόπος ταλάντωσης	Ενεργός	$\nu_1$	$\nu_{2a}$	$\nu_{2b}$	$\nu_{3a}$	$\nu_{3b}$	$\nu_{3c}$	$\nu_{4a}$	$\nu_{4b}$	$\nu_{4c}$
$A_g$	R	963 vs	451 vw	-	1078 w	1051 m	-	606 w	591 m	-
$E_{2g}$	R	963 w	446 w	-	1059 w	1033 w	-	615 vw	580 m	-
$E_{1u}$	IR	962 w	460 vw	-	1090 vs	1040 vs	-	601 s	575 w	-
$E_{1g}$	R	-	-	429 m	-	-	1040 w	-	-	591 w
$A_u$	IR	-	-	470 vw	-	-	1032 vs	-	-	560 s

Πίνακας 4.5 Ταυτοποίηση των εσωτερικών τρόπων ταλάντωσης του  $\text{PO}_4^{3-}$  [3]

IR <sup>a</sup>	Raman <sup>a</sup>	Assignment
3572	3572m	OH stretch
1087 <input type="checkbox"/> 1072 sh 1046 <input type="checkbox"/> 1032 sh	1075 s    1046 s 1061 w,sh    1039 m 1053 sh    1028 s	}V <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
962	962 vs 641 vw	V <sub>1</sub> PO <sub>4</sub>
630	630 vw 615 m	OH libration
601 571	608 s    593 s 447 s    580 s	}V <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>
474 <input type="checkbox"/> 462 sh	432 s	}V <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
	376 w	Lattice mode
<input type="checkbox"/> 355 sh 343	333 w <sup>b</sup>	Ca <sub>3</sub> -(OH) "v <sub>3</sub> stretch"
	306 w <sup>b</sup> 289 w <sup>b</sup> 175 w 267 w <sup>b</sup> 157 w	
<input type="checkbox"/> 290 <input type="checkbox"/> 275 <input type="checkbox"/> 228	237 w    153 w 222 w    140 w 206 w    132 w 196 w    114 w <sup>a</sup>	}Ca-PO <sub>4</sub> lattice modes

Πίνακας 4.6 ταυτοποίηση κανονικών τρόπων ταλάντωσης του ΟΗΑρ[3]

## 5 Δείγματα και φασματοσκοπική μελέτη

### 5.1 Εισαγωγή

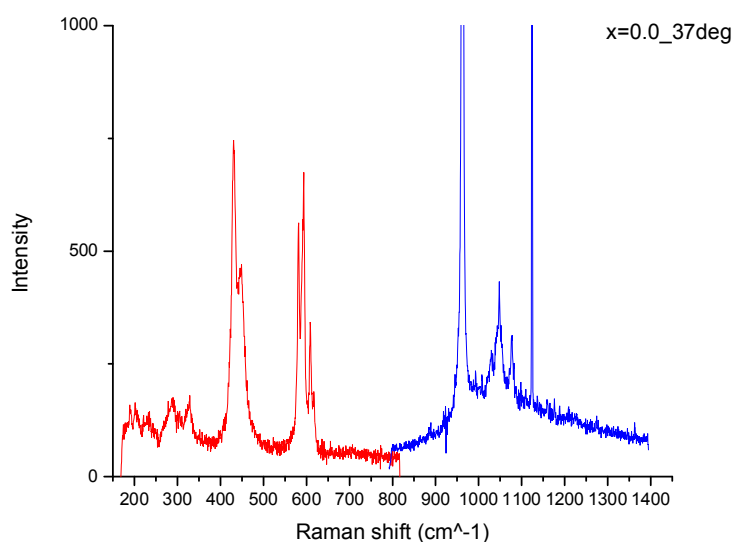
Χρησιμοποιήσαμε δύο σειρές δειγμάτων σε μορφή σκόνης, η μία είχε επεξεργαστεί στους 37 βαθμούς Κελσίου και η άλλη στους 80 βαθμούς. Για κάθε μια από τις δύο σειρές είχαμε δείγματα σιδηροαπατίτη με περιεκτικότητες σε σίδηρο  $x=0.0$ ,  $x=0.05$ ,  $x=0.1$ ,  $x=0.2$  και  $x=0.3$ . Όλα τα δείγματα μελετήθηκαν υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες και με την ίδια διάταξη χρησιμοποιώντας φακό μεγέθυνσης  $\times 100$  και παίρνοντας δυο φασματικές περιοχές ανά δείγμα, μια με το φασματόμετρο στα  $500\text{ cm}^{-1}$  και μια στα  $1100\text{ cm}^{-1}$  ώστε να μπορέσουμε να μελετήσουμε το σύνολο των κανονικών τρόπων ταλάντωσης. Στην περιοχή των  $500\text{ cm}^{-1}$  χρησιμοποιήθηκε ένα κομμάτι πυριτίου για την βαθμονόμηση του οργάνου ενώ στην περιοχή των  $1100\text{ cm}^{-1}$  χρησιμοποιήθηκε μια από τις γραμμές εκπομπής μιας λάμπας κρυπτού. Σκοπός της μελέτης μας είναι να προσδιορίσουμε την επίδραση που έχει πρώτον η θερμοκρασία παρασκευής στην κρυσταλλική δομή των δειγμάτων και στην αντικατάσταση του σιδήρου στο κρυσταλλικό πλέγμα καθώς επίσης και το πώς εξελίσσεται αυτή η ενσωμάτωση του σιδήρου στο πλέγμα αν αυξηθεί η περιεκτικότητα του σιδήρου στο δείγμα.

Μια μικρή ποσότητα του δείγματος τοποθετούνταν σε ένα γυαλάκι και έπειτα κάτω από το μικροσκόπιο. Με την παρατήρηση του δείγματος φαίνονταν περιοχές που είχαν έντονο λευκό χρώμα αλλά και κάποιες άλλες που παρουσίαζαν πιο θαμπό άσπρο-μπεζ χρώμα. Φάσματα πάρθηκαν και από τις δυο περιοχές χωρίς όμως να παρατηρηθεί κάποια διαφορά στην μορφή του φάσματος. Οι πιο έντονες περιοχές φαίνεται να έδιναν πιο ισχυρές κορυφές κάτι που μπορεί να μεταφραστεί σαν περιοχές όπου η σκόνη ήταν πιο καλά πατημένη και άρα σκέδαζε το φως πιο συνεκτικά.

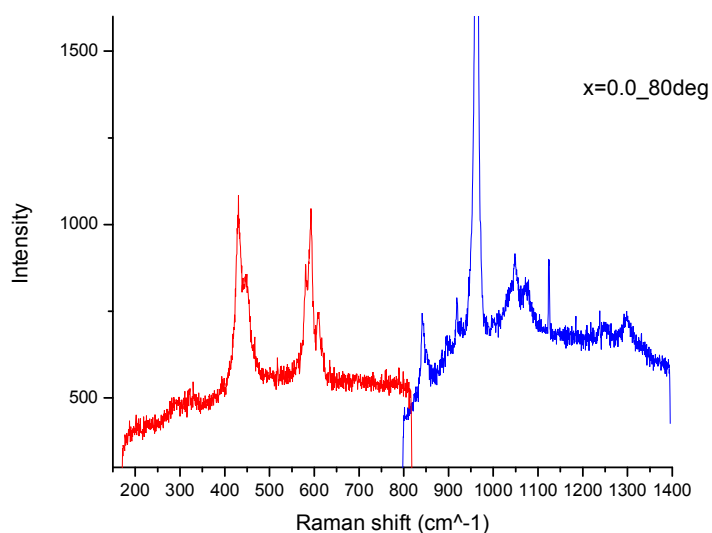
Για την ανάλυση των φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν δυο λογισμικά, το Matlab και το Origin. Αρχικά με το Matlab κάναμε το fitting των κορυφών των φασμάτων χρησιμοποιώντας λορεντζιανές κορυφές. Τα τελικά αποτελέσματα του fitting που παρουσιάζονται προέκυψαν μετά από αρκετές δοκιμές με τις διάφορες παραμέτρους. Η τελική παρουσίαση των διαγραμμάτων των διαφόρων μεγεθών σε σχέση με την συγκέντρωση σιδήρου έγινε με χρήση του Origin. Όπου ήταν εφικτό χρησιμοποιήθηκαν πολυώνυμα για να δείξουν την εξέλιξη με βάση την συγκέντρωση σιδήρου.

## 5.2 Μελέτη του καθαρού $x=0.0$ DAr

Στην Εικόνα 5.1 φαίνεται το φάσμα του καθαρού DAr που παρασκευάστηκε στους  $37^{\circ}\text{C}$ . Αντίστοιχα στην εικόνα 5.2 έχουμε το φάσμα του καθαρού DAr με θερμοκρασία παρασκευής τους  $80^{\circ}\text{C}$ .



Εικόνα 5.1



Εικόνα 5.2

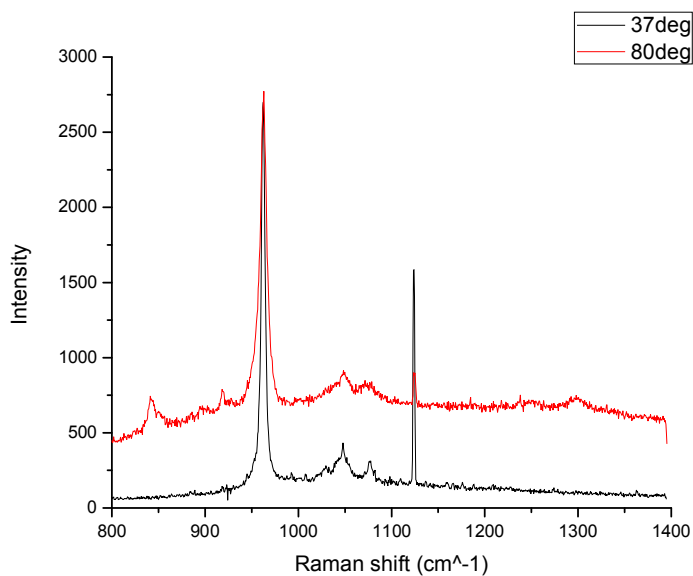
Οι πιο εμφανείς κορυφές για τα δύο δείγματα συνοψίζονται στον Πίνακα 5.1. Επιπλέον έχει συμπεριληφθεί και η αντιστοίχισή τους με βάση το διάστημα στο οποίο βρίσκεται η συχνότητα κάθε κορυφής [24].



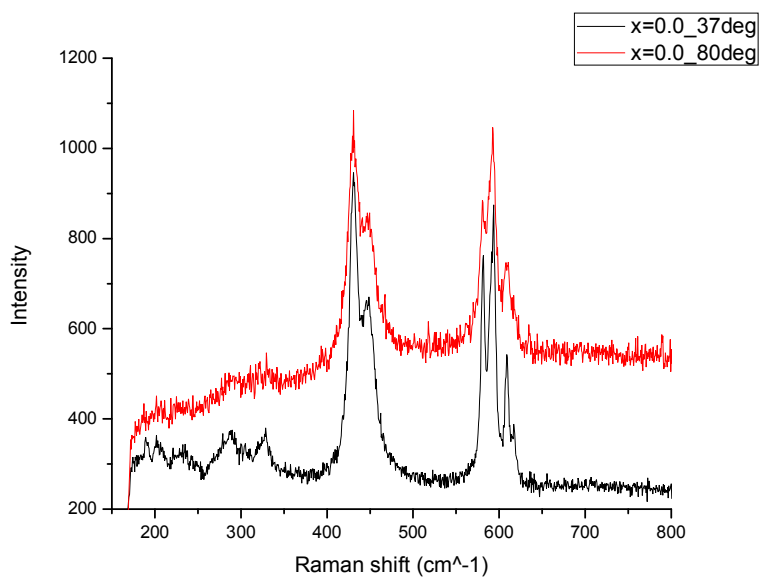
FeDAp <sub>x=0.0</sub> cm <sup>-1</sup>	37-°C	80-°C	Αντιστοίχιση
	190		Ca-PO <sub>4</sub>
	202	202 πολύ ασθενικό	
	208		
	228		
	235		
	245		
	288	291 πολύ ασθενικό	
	328		Ca3-(OH)
	430	430	v2 PO <sub>4</sub>
	446	447	
	581	580	v4 PO <sub>4</sub>
	593	592	
	609	608	v4 CO <sub>3</sub>
		842	
		850	
		918	
	962	963	v1 PO <sub>4</sub>
	1047	1048	v3 PO <sub>4</sub> ή και v1 CO <sub>3</sub>
	1076		
		1298	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> κακή κρυστάλλωση

Πίνακας 5.1

Παρατηρούμε ότι το δείγμα που κατασκευάστηκε στους 80-°C έχει πολύ ασθενικές κορυφές, σχεδόν απύσες, σε συχνότητες μικρότερες από 400 cm<sup>-1</sup>. Ενώ από την άλλη εμφανίζει κορυφές στα 800 cm<sup>-1</sup> που σχετίζονται με το CO<sub>3</sub> οι οποίες απουσιάζουν από το δείγμα που παρασκευάστηκε στους 37-°C. Επιπλέον οι κορυφές του δείγματος των 80° είναι πιο φαρδιές και συν τοις άλλοις η εμφάνιση της κορυφής στα 1298 cm<sup>-1</sup> που σχετίζεται με κακή κρυστάλλωση μας δίνει μια ένδειξη ότι η παρασκευή δείγματος στους 80° οδηγεί σε όχι και τόσο καλή κρυσταλλικότητα καθώς και έντονη παρουσία CO<sub>3</sub>.



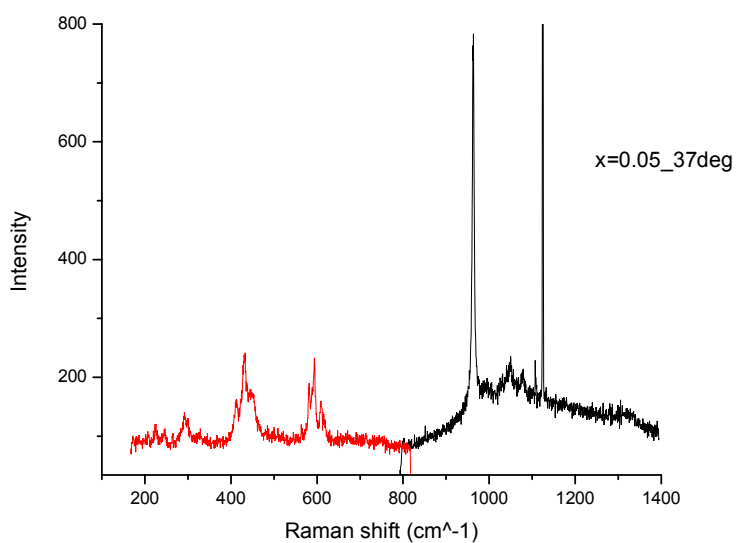
Εικόνα 5.3



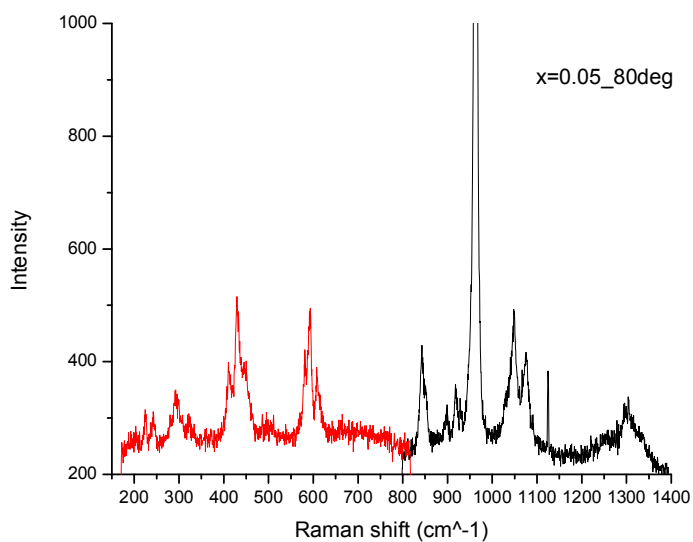
Εικόνα 5.4

### 5.3 Μελέτη του FeDAp $x=0.05$

Στις Εικόνες 5.5 και 5.6 βλέπουμε τα φάσματα των δειγμάτων με 5% περιεκτικότητα σε σίδηρο. Στον πίνακα 2 εμφανίζονται οι παρατηρούμενες κορυφές για τις δύο θερμοκρασίες που έχουν να κάνουν με την παρασκευή.



Εικόνα 5.5



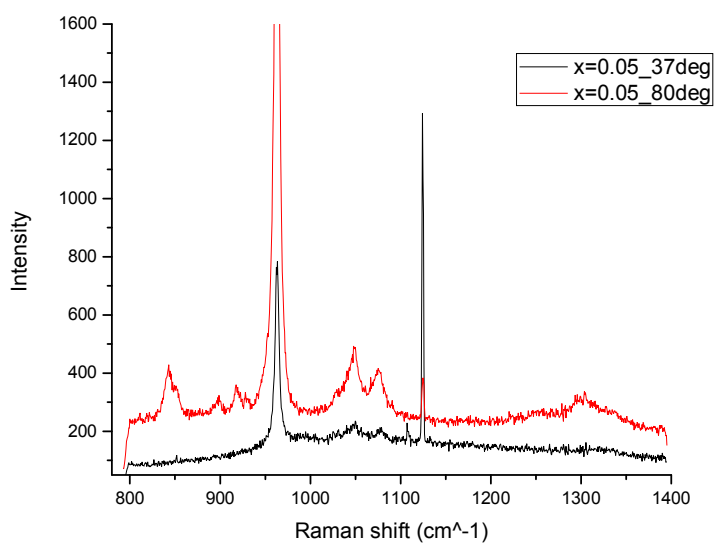
Εικόνα 5.6

FeDAp_x=0.05 (cm <sup>-1</sup> )	37-°C	80-°C	Αντιστοίχιση
	224	225	Ca-PO <sub>4</sub>
	245	243	
	291	292	
	299	298	
	326	322	Ca3-(OH)
	431	430	v2 PO <sub>4</sub>

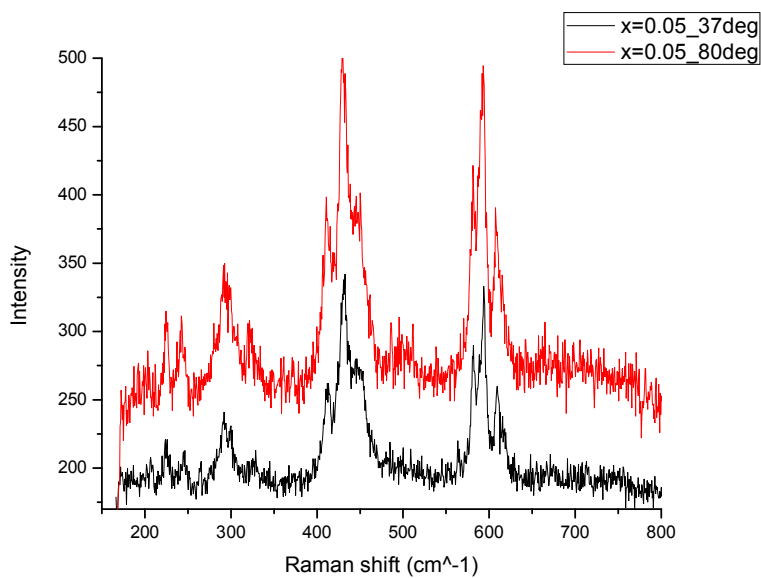
	446	447	
		498	Αιματίτης?
	581	581	v4 PO <sub>4</sub>
	594	593	
	609	608	
	616	615	
		842	v4 CO <sub>3</sub>
		850	
		898	
		917	
		929	
	963	962	v1 PO <sub>4</sub>
	1049	1049	v3 PO <sub>4</sub>
	1078	1075	ή και v1 CO <sub>3</sub>
		1253	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> κακή κρυστάλλωση
		1302	Αιματίτης?

Πίνακας 5.2

Όπως παρατηρούμε από τον Πίνακα 5.2 αλλά και από τις Εικόνες 5.7 και 5.8 που παρουσιάζουν μαζί τα φάσματα για τις δύο θερμοκρασίες παρασκευής, πάλι έχουμε εμφάνιση των κορυφών που σχετίζονται κυρίως με το CO<sub>3</sub> στο δείγμα που παρασκευάστηκε στους 80-°C καθώς και των φαρδιών κορυφών στα 1300 cm<sup>-1</sup> που μαρτυρούν και σε αυτά τα δείγματα την έλλειψη καλής κρυσταλλικότητας. Συγκρίνοντας τα δεδομένα του πίνακα 5.1 με αυτά του πίνακα 5.2 βλέπουμε ότι με την προσθήκη σιδήρου απουσιάζουν οι κορυφές σε συχνότητες κάτω από 220 cm<sup>-1</sup>. Αυτά τα φωνόνια σχετίζονται με ταλαντώσεις του ασβεστίου με τον ιοντική ομάδα PO<sub>4</sub>. Μιας και ο σίδηρος καταλαμβάνει θέσεις του ασβεστίου στο πλέγμα αυτή είναι μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση. Κατά την εισαγωγή του σιδήρου είναι πιθανόν να δημιουργηθούν οξειδία του με την μορφή παρασιτικών φάσεων. Ένα τέτοιο οξείδιο είναι και ο αιματίτης του οποίου τα ενεργά κατά Raman φωνόνια έχουν συχνότητα 223 cm<sup>-1</sup>, 289 cm<sup>-1</sup>, 404 cm<sup>-1</sup>, 491 cm<sup>-1</sup>, 608 cm<sup>-1</sup>, 659 cm<sup>-1</sup> και 1305 cm<sup>-1</sup>. Πιθανόν οι φαρδιές κορυφές που εμφανίστηκαν με την εισαγωγή σιδήρου στα 1302 cm<sup>-1</sup> και 498 cm<sup>-1</sup> να μπορούν να αποδοθούν στον αιματίτη. Οι υπόλοιπες κορυφές του αιματίτη «πέφτουν» σε κορυφές που υπάρχουν και στο καθαρό DAr επομένως δεν μπορούμε να τις ξεχωρίσουμε, χωρίς να αποκλείεται να υπάρχει μια συνεισφορά και από αιματίτη σε αυτές τις συχνότητες.



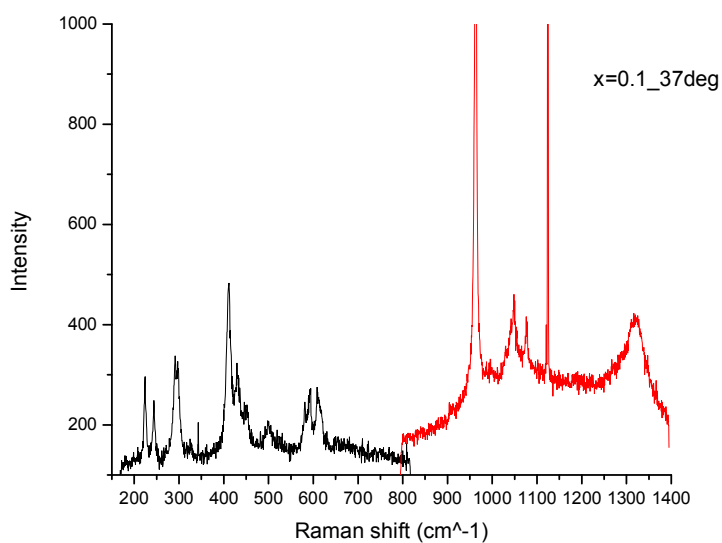
Εικόνα 5.7



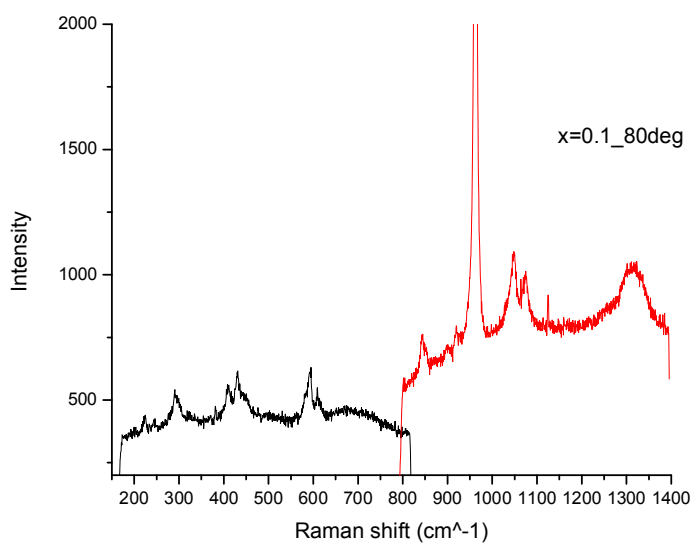
Εικόνα 5.8

#### 5.4 Μελέτη του FeDAp $x=0.1$

Στις Εικόνες 5.9 και 5.10 φαίνονται τα φάσματα στις δυο θερμοκρασίες παρασκευής για τα δείγματα με 10% συγκέντρωση σιδήρου.



Εικόνα 5.9



Εικόνα 5.10

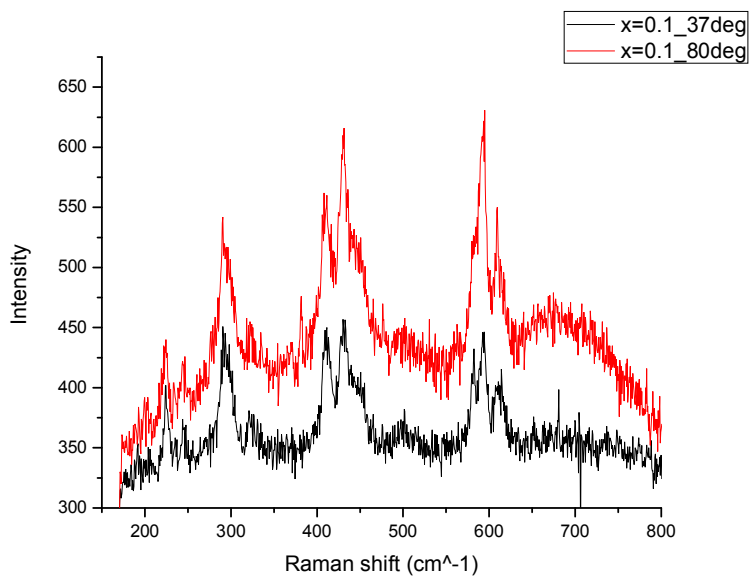
Όπως βλέπουμε και από τα φάσματα αλλά και από τον Πίνακα 5.3, τα βασικά χαρακτηριστικά των φασμάτων του δείγματος με 5% και 10% σίδηρο είναι ίδια.

FeDAp_x=0.1(cm <sup>-1</sup> )	37 °C	80 °C	Αντιστοίχιση
	224	224	Ca-PO <sub>4</sub>
	244	244	
	291	292	

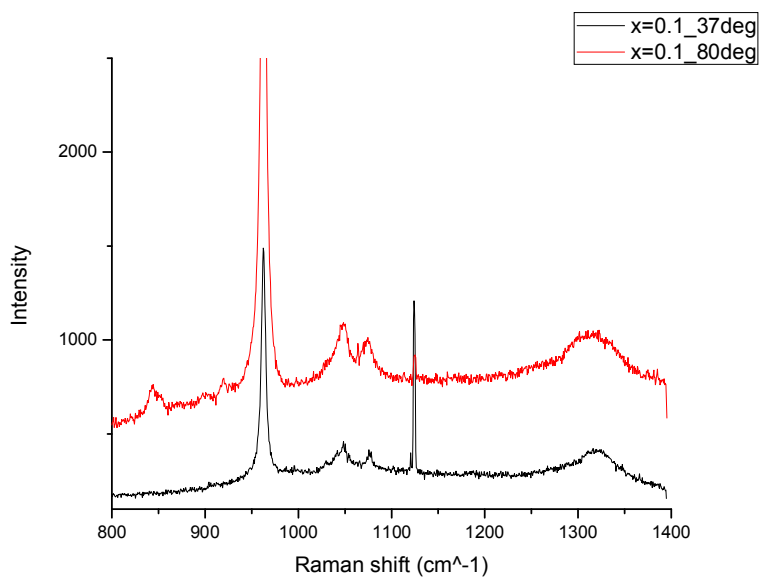
	298	297	
	327	323	Ca3-(OH)
	430	430	v2 PO <sub>4</sub>
	449	449	
	499		Αιματίτης?
	581	584	v4 PO <sub>4</sub>
	593	592	
	614	613	
		844	v4 CO <sub>3</sub>
		851	
		901	
		919	
	962	961	v1 PO <sub>4</sub>
	1047	1047	v3 PO <sub>4</sub> ή και v1
	1077	1074	CO <sub>3</sub>
			CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> κακή κρυστάλλωση
	1320	1317	Αιματίτης?

Πίνακας 5.3

Οι μόνες διαφοροποιήσεις που βλέπουμε μεταξύ του δείγματος με σίδηρο 5 % και με 10% είναι ότι στο τελευταίο η κορυφή στα 1320 cm<sup>-1</sup> εμφανίζεται και για το δείγμα που παρασκευάστηκε στους 37-°C. Επιπλέον απουσιάζουν οι κορυφές στα 1253 cm<sup>-1</sup> που στα προηγούμενα δείγματα των 80-°C είχαν συσχετιστεί με κακή κρυσταλλικότητα. Μάλιστα για το δείγμα με 10% σίδηρο η διαφορά στα πλάτη των κορυφών μεταξύ των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στους 37-°C και στους 80-°C δεν είναι τόσο σημαντική όπως συνέβαινε για τα δείγματα με 0% και 0.05% σίδηρο. Πιθανόν η περαιτέρω εισαγωγή σιδήρου να δημιουργεί ούτως ή άλλως κρυσταλλική αταξία και επομένως να μην μπορούμε να διακρίνουμε πλέον την επίδραση της θερμοκρασίας παρασκευής στην κρυσταλλικότητα του δείγματος. Μόνο στην κορυφή που αντιστοιχεί στο v1 PO<sub>4</sub> φωνόνιο διακρίνεται μια διαπλάτυνση για θερμοκρασία παρασκευής στους 80 °C.



Εικόνα 5.11

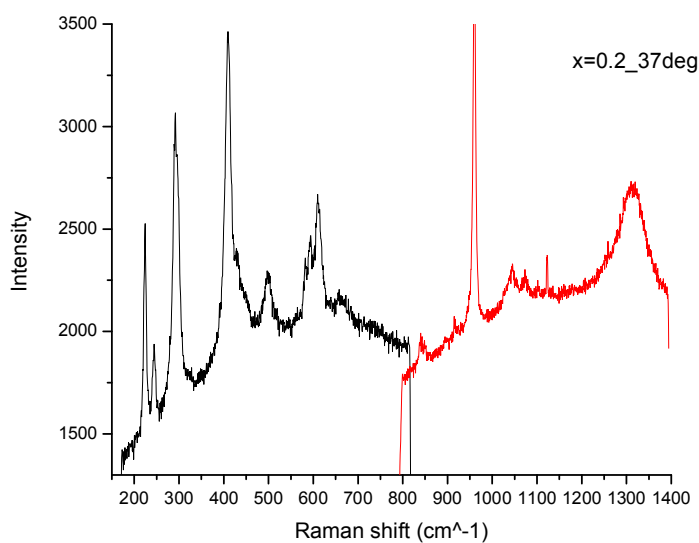


Εικόνα 5.12

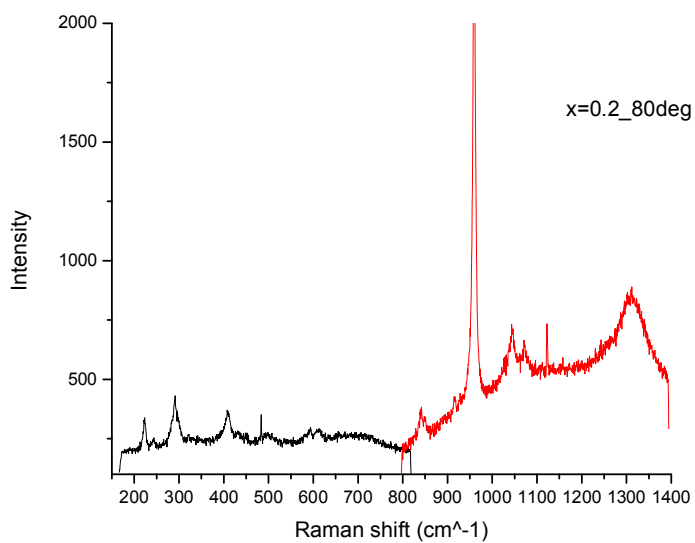
### 5.5 Μελέτη του FeDAp $x=0.2$

Από τα φάσματα του δείγματος με περιεκτικότητα 20% σε σίδηρο φτιάχνουμε τον Πίνακα 5.4 όπου φαίνονται οι παρατηρούμενες κορυφές.





Εικόνα 5.13



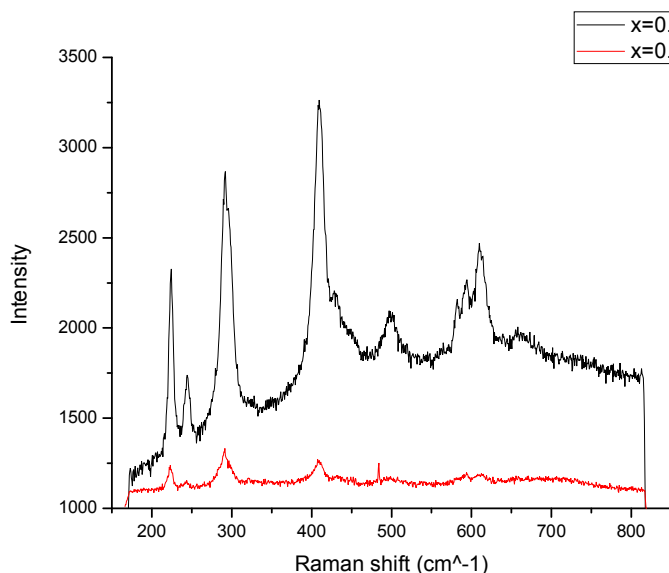
Εικόνα 5.14

FeDAp_x=0.2(cm <sup>-1</sup> )	37 °C	80 °C	Αντιστοίχιση
	224	224	Ca-PO <sub>4</sub>
	244	244	
	293	292	
	410	410	Αιματίτης?

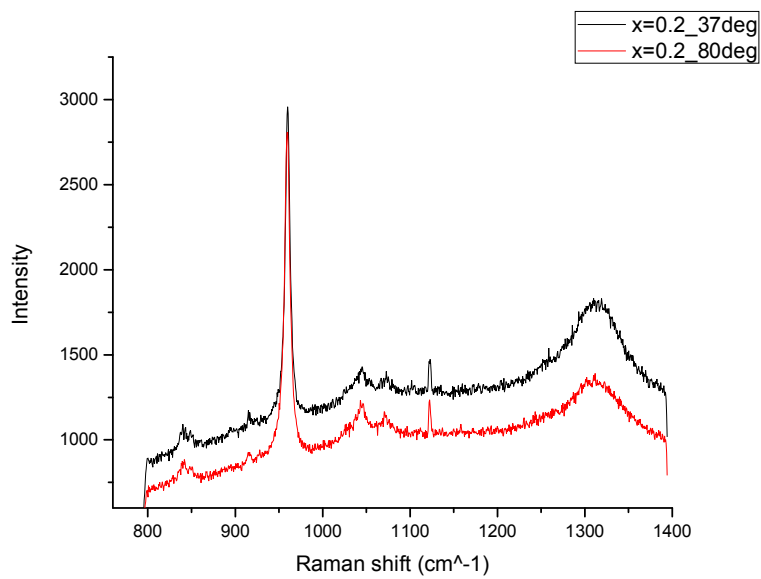
	430	433	v2 PO <sub>4</sub>
	446	445	
	498	496	Αιματίτης?
	582	582	v4 PO <sub>4</sub>
	593	594	
	611	613	
	661	657	Αιματίτης?
	840	840	v4 CO <sub>3</sub>
	848	849	
	897		
	916	916	
	960	958	v1 PO <sub>4</sub>
	1044	1044	v3 PO <sub>4</sub> ή και v1
	1072	1072	CO <sub>3</sub>
	1312	1311	Αιματίτης?

Πίνακας 5.4

Μια αξιοσημείωτη διαφορά σε σχέση με τα φάσματα με μικρότερες περιεκτικότητες σιδήρου είναι ότι οι κορυφές που σχετίζονται με τον αιματίτη αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου κάτι που δείχνει ότι σίγουρα ένα μέρος του σιδήρου που προστίθεται δεν αντικαθιστά ασβέστιο αλλά δημιουργεί αιματίτη. Επιπλέον κορυφές που σχετίζονται με το CO<sub>3</sub> εμφανίστηκαν σε αυτή τη συγκέντρωση και για θερμοκρασία 37-°C (κορυφές στα 840 cm<sup>-1</sup>).

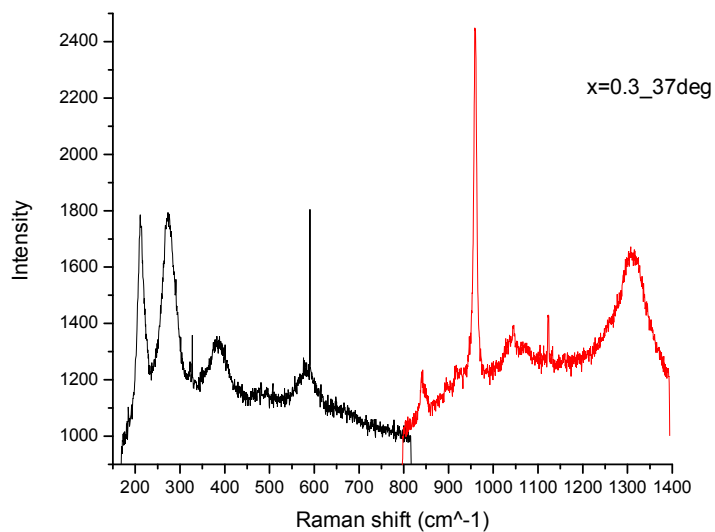


Εικόνα 5.15

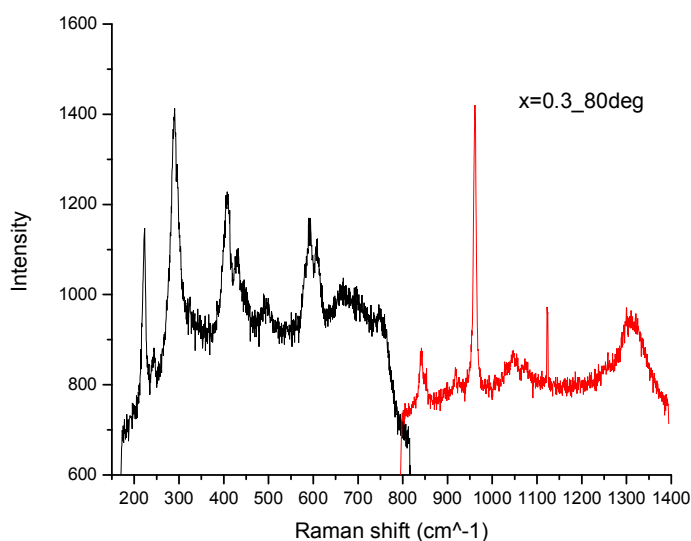


Εικόνα 5.16

### 5.6 Μελέτη του FeDAp x=0.3



Εικόνα 5.17



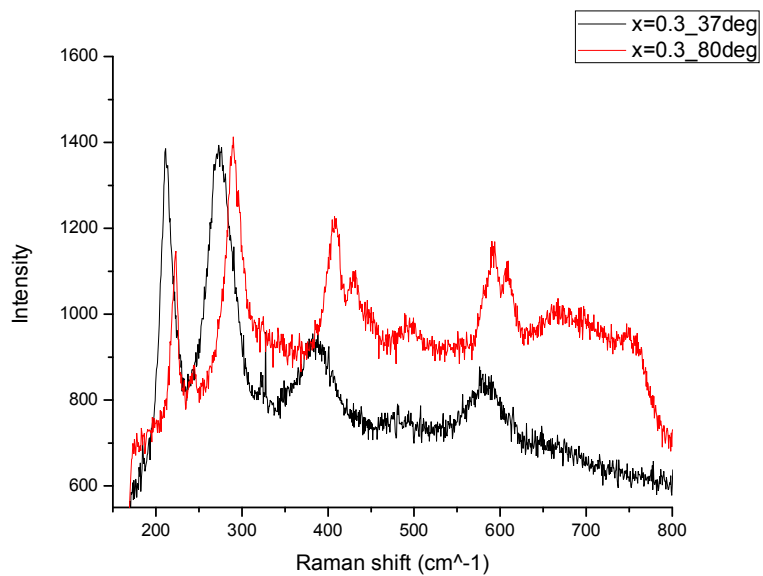
Εικόνα 5.18

Στον πίνακα 5.5 φαίνονται οι βασικές κορυφές του δείγματος με 30% σίδηρο. Το φάσμα έχει τα ίδια βασικά χαρακτηριστικά με τα προηγούμενα. Σε όλα τα φάσματα έχουμε μετατόπιση των κορυφών από μια περιεκτικότητα σιδήρου στην άλλη. Η ακριβής ανάλυση της μετατόπισης των κορυφών γίνεται παρακάτω. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τα δείγματα με 30% σίδηρο έχουμε ευδιάκριτες μετατοπίσεις κορυφών όπως αυτές που σχετίζονται με τις ταλαντώσεις  $\text{Ca-PO}_4$  και την  $\nu_1 \text{PO}_4$ . Επιπλέον οι κορυφές του αιματίτη έχουν αυξηθεί πολύ σε αυτή την συγκέντρωση. Για την ακρίβεια οι 20% και 30% είναι οι συγκεντρώσεις που ο αιματίτης έχει την μεγαλύτερη συνεισφορά στο φάσμα.

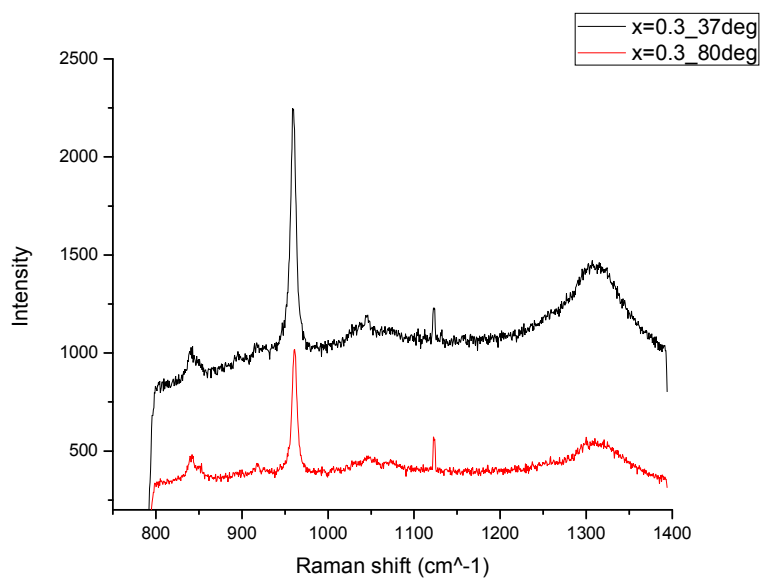
FeDAp_x=0.3(cm <sup>-1</sup> ) <sup>1)</sup>	37 °C	80 °C	Αντιστοίχιση
	211	222	Ca- PO <sub>4</sub>
		244	
	273	290	
	410	408	Αιματίτης?
	352		Πλεγματικές ταλαντώσεις
	381		
		430	$\nu_2 \text{PO}_4$
		494	Αιματίτης?
	583		$\nu_4 \text{PO}_4$
		592	
		607	
		667	Αιματίτης?
	840	841	$\nu_4 \text{CO}_3$
		850	

	896		
	917	918	
	958	961	$\nu_1 \text{PO}_4$
	1043	1046	$\nu_3 \text{PO}_4$ ή και $\nu_1 \text{CO}_3$
	1072	1073	$\text{CO}_3$
	1310	1310	Αιματίτης?

Πίνακας 5.5



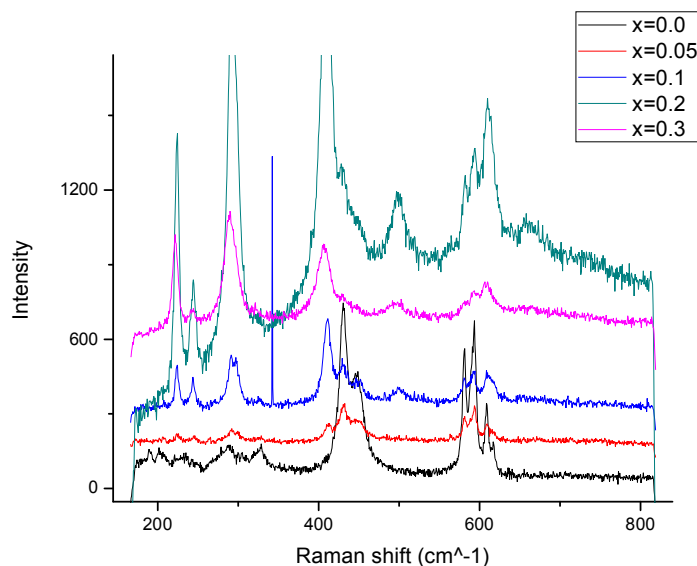
Εικόνα 5.19



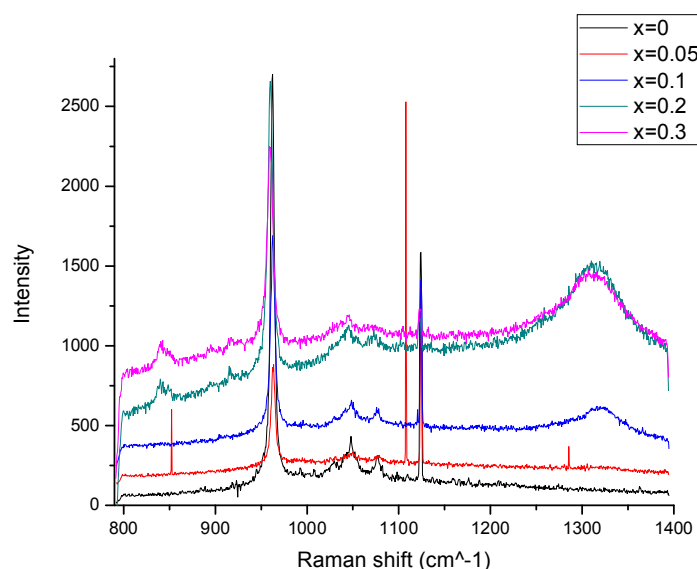
Εικόνα 5.20

## 5.7 Επίδραση του σιδήρου στο φάσμα Raman

Στις εικόνες 5.20 και 5.21 φαίνονται συγκεντρωτικά τα φάσματα για τις διάφορες συγκεντρώσεις σιδήρου για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν στους 37°C.



Εικόνα 5.20

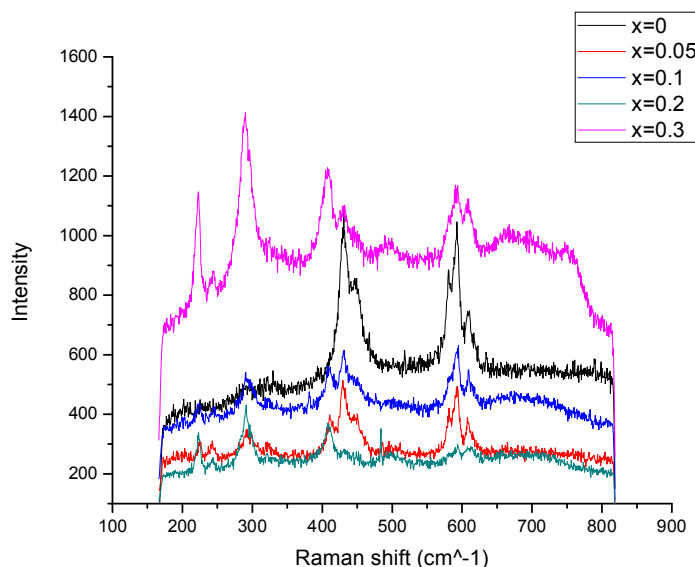


Εικόνα 5.21

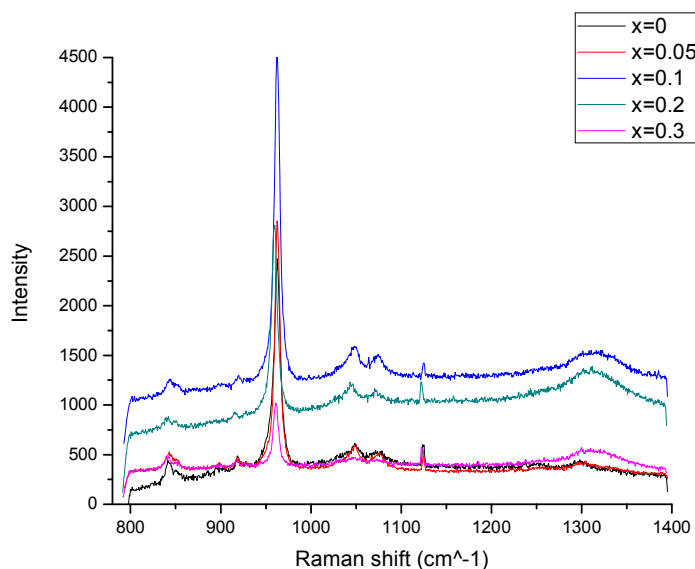
Οι πιο σημαντικές αλλαγές που προκαλεί η παρουσία του σιδήρου είναι στις εξής φασματικές περιοχές. Πρώτον στα 200 cm<sup>-1</sup> με 300 cm<sup>-1</sup> όπου βρίσκονται τρόποι ταλάντωσης που συσχετίζονται με ταλαντώσεις του ασβεστίου σε σχέση με την φωσφορική ομάδα. Δεύτερον έχουμε εμφάνιση κορυφής στα 410 cm<sup>-1</sup> που σχετίζεται με την παρασιτική φάση του αιματίτη με την προσθήκη σιδήρου. Τρίτον στα 498 cm<sup>-1</sup> έχουμε εμφάνιση φαρδιάς κορυφής για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σιδήρου η οποία πάλι σχετίζεται με την δημιουργία της παρασιτικής φάσης του αιματίτη.

Τέταρτον έχουμε ενίσχυση της κορυφής στα  $840\text{ cm}^{-1}$  που σχετίζεται με τον ν4 τρόπο ταλάντωσης του  $\text{CO}_3$ . Πέμπτον μετατοπίζεται η κορυφή του ν1  $\text{PO}_4$  στα  $960\text{ cm}^{-1}$  με την προσθήκη σιδήρου και επίσης στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σιδήρου η εμφάνιση της φαρδιάς κορυφής στα  $1300\text{ cm}^{-1}$  που σχετίζεται με τον αιματίτη.

Αντίστοιχα στις εικόνες 5.22 και 5.23 βλέπουμε τα φάσματα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στους  $80^\circ\text{C}$ .



Εικόνα 5.22



Εικόνα 5.23

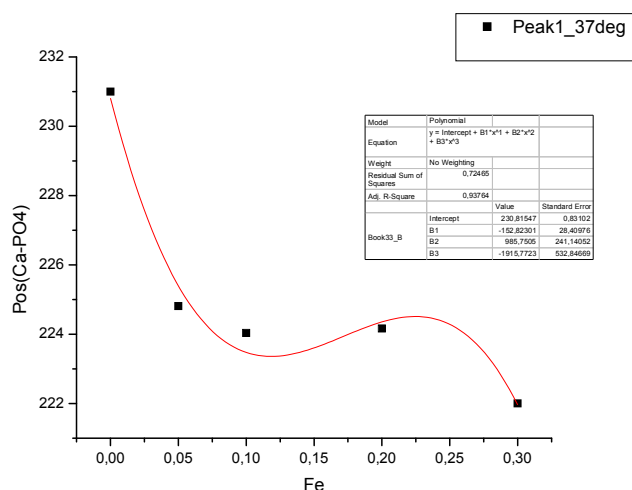
Και για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν στους  $80^\circ\text{C}$  οι αλλαγές με την προσθήκη του σιδήρου εντοπίζονται στις ίδιες φασματικές περιοχές χωρίς όμως να είναι και ταυτόσημες με τις αλλαγές που παρουσιάζουν τα δείγματα των  $37^\circ\text{C}$ .

Παρακάτω ακολουθεί ποσοτική ανάλυση των κορυφών που μεταβάλλονται με τον σίδηρο σε κάθε μια φασματική περιοχή για τις δύο θερμοκρασίες παρασκευής.

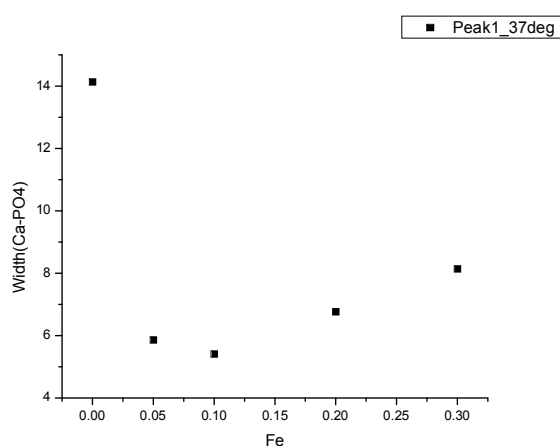
### 5.8 Επίδραση του σιδήρου στα φωνόνια που σχετίζονται με τις ταλαντώσεις Ca-PO<sub>4</sub>

Είναι γνωστό ότι στην αντικατάσταση με σίδηρο ο σίδηρος καταλαμβάνει θέσεις ασβεστίου στο απατιτικό πλέγμα φτιάχνοντας μια δομή της μορφής Ca<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Επομένως οι τρόποι ταλάντωσης που σχετίζονται με ταλαντώσεις ατόμων ασβεστίου αναμένεται να επηρεαστούν από την προσθήκη του σιδήρου. Στις εικόνες 5.24 έως 5.28 φαίνεται η θέση των κορυφών στα 224 και 244 cm<sup>-1</sup> σαν συνάρτηση της προθήκης σιδήρου για τις δυο θερμοκρασίες παρασκευής.

#### Δείγματα που παρασκευάστηκαν στους 37 °C



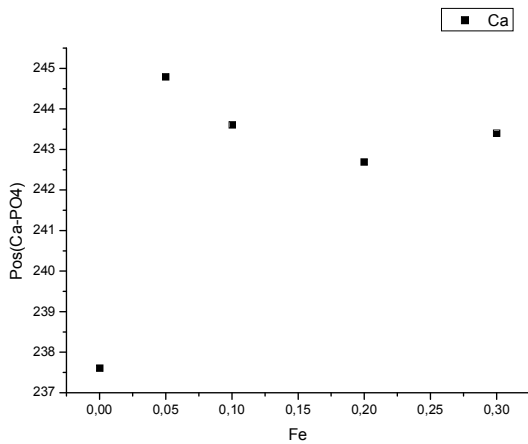
Εικόνα 5.24 A



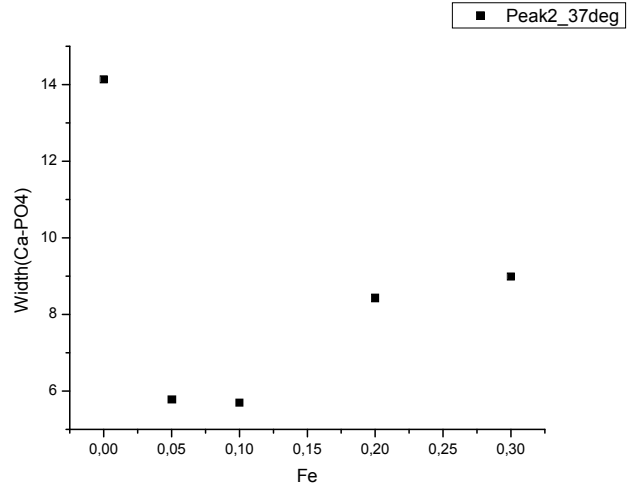
Εικόνα 5.24 B

Στην εικόνα 5.24 A) βλέπουμε ότι η πρώτη κορυφή που σχετίζεται με τις ταλαντώσεις Ca-PO<sub>4</sub> υφίσταται μια απότομη μετατόπιση με την προσθήκη σιδήρου κατά 6 cm<sup>-1</sup> περίπου προς χαμηλότερες συχνότητες. Το γεγονός ότι ο σίδηρος είναι πιο βαρύς από το ασβέστιο εξηγεί γιατί έχουμε μετατόπιση του φωνονίου προς χαμηλότερες συχνότητες με την αντικατάσταση του ασβεστίου από το σίδηρο. Με την περαιτέρω προσθήκη σιδήρου η συχνότητα του φωνονίου μειώνεται με πιο αργό ρυθμό. Όταν η συγκέντρωση του σιδήρου φτάνει το 30% έχουμε πάλι μια απότομη μείωση της συχνότητας σχεδόν κατά 2cm<sup>-1</sup>. Στην εικόνα 5.24 B βλέπουμε την εξέλιξη του πλάτους της κορυφής με το σίδηρο. Με την προσθήκη σιδήρου έχουμε απότομη μείωση το πλάτους το μετά από την τιμή x=0.1 αυξάνεται γραμμικά.



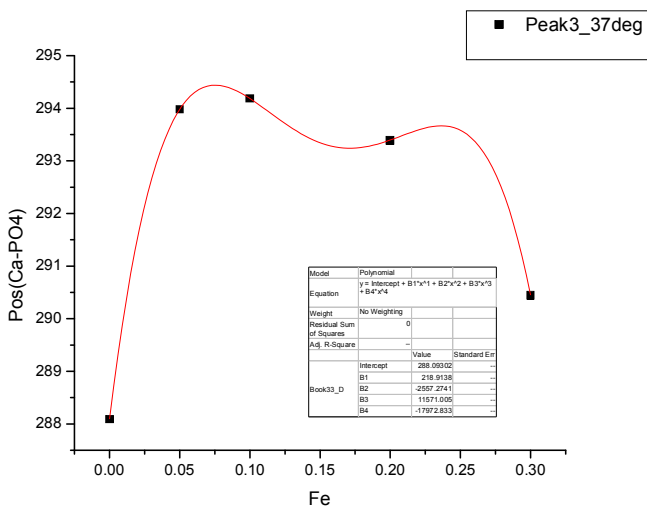


Εικόνα 5.25 A

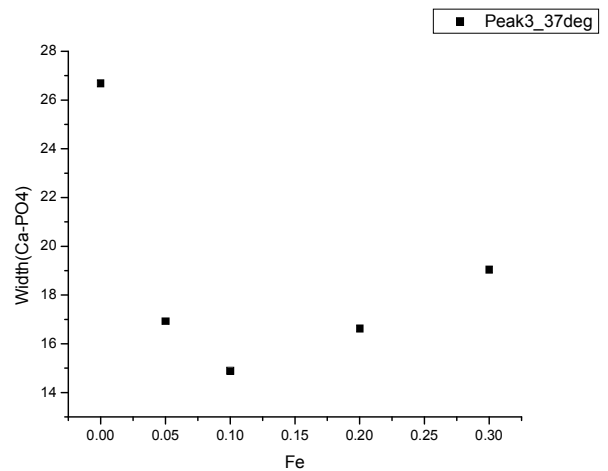


Εικόνα 5.25 B

Η συμπεριφορά του δεύτερου φωνονίου της ταλάντωσης Ca-PO<sub>4</sub> όπως φαίνεται στην εικόνα 5.25 A δεν είναι ξεκάθαρη. Αρχικά έχουμε μεγάλη αύξηση της συχνότητας και μετά φαίνεται πάλι μια απότομη μείωση κατά 1cm<sup>-1</sup> της συχνότητας του φωνονίου στην 5% περιεκτικότητα. Με περαιτέρω προσθήκη σιδήρου η συμπεριφορά του φωνονίου δεν είναι τόσο ξεκάθαρη αν και φαίνεται μια τάση μείωσης. Το γεγονός ότι η κορυφή είναι αρκετά ασθενική επηρεάζει την ακρίβεια του fitting. Στην εικόνα 5.25 B βλέπουμε το εύρος της κορυφής σε σχέση με την ποσότητα του σιδήρου. Πάλι υπάρχει μια απότομη μείωση με την προσθήκη σιδήρου. Το εύρος αυξάνεται απότομα για x=0.1 και μετά αυξάνεται γραμμικά.



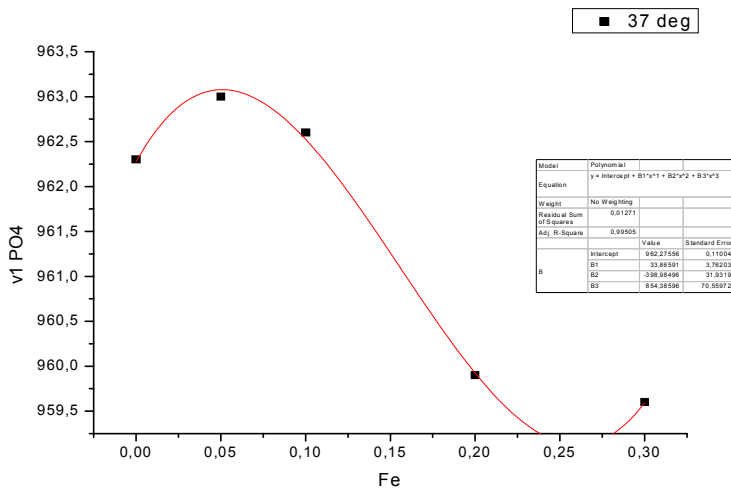
Εικόνα 5.26 A



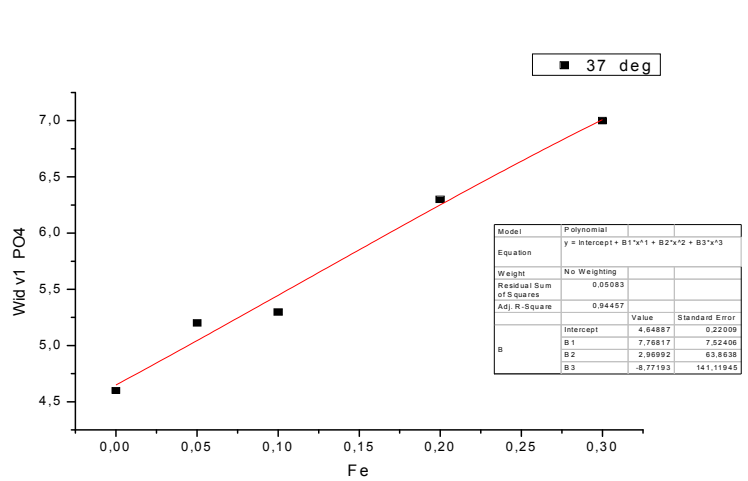
Εικόνα 5.26 B

Στην Εικόνα 5.26 A βλέπουμε την συμπεριφορά της θέσης της κορυφής που σχετίζεται με την ταλάντωση Ca-PO<sub>4</sub>. Η συμπεριφορά αυτού του φωνονίου είναι περίεργη καθώς με την προθήκη σιδήρου η συχνότητα αυξάνεται. Η ενσωμάτωση του σιδήρου στο πλέγμα πέρα από την αντικατάσταση του ελαφρύτερου ασβεστίου

οδηγεί και στο σπάσιμο δεσμών με οξυγόνα της φωσφορικής ομάδας [25] που μπορεί να επηρεάζουν συγκεκριμένους τρόπου ταλάντωσης. Στη συγκεκριμένη συχνότητα όμως έχει φωνόνιο και ο αιματίτης, επομένως έχουμε και συνεισφορά του αιματίτη. Παρόλα αυτά το εύρος ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με αυτό των δυο προηγούμενων κορυφών. Δηλαδή μειώνεται απότομα με την προσθήκη σιδήρου, η ελάχιστη τιμή του είναι για  $x=0.1$ . Στην συνέχεια αυξάνεται γραμμικά.

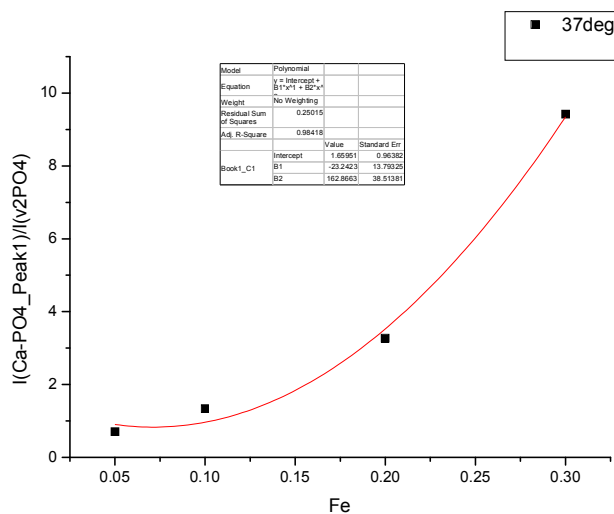


Εικόνα 5.27 Α



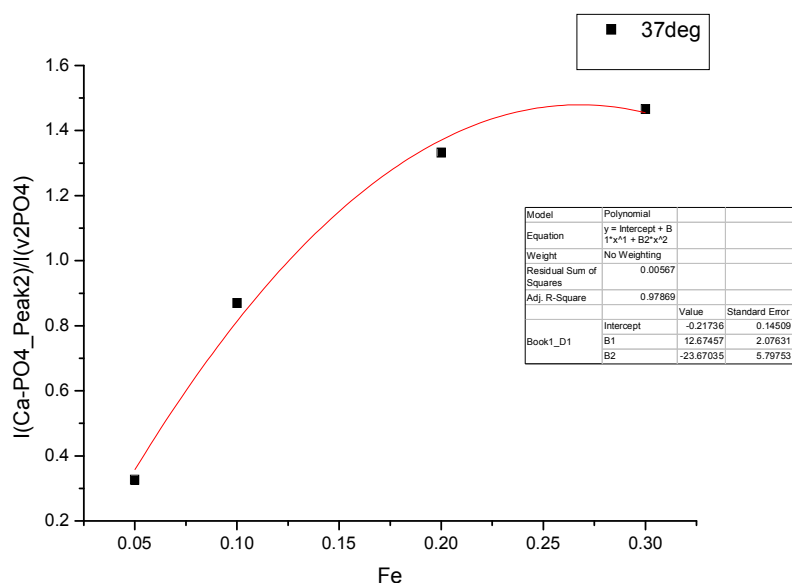
Εικόνα 5.27 Β

Στην Εικόνα 5.27 Α βλέπουμε ότι ο  $\nu_1$  τρόπος ταλάντωσης του  $\text{PO}_4$  υφίσταται μια αρχικά μια μικρή αύξηση και έπειτα μια μείωση που γίνεται πιο έντονη για συγκέντρωση 20%. Στη συνέχεια μειώνεται ελάχιστα. Το εύρος της κορυφής έχει μια μονότονα αύξουσα συμπεριφορά με την προσθήκη σιδήρου όπως βλέπουμε στην εικόνα 5.27 Β.



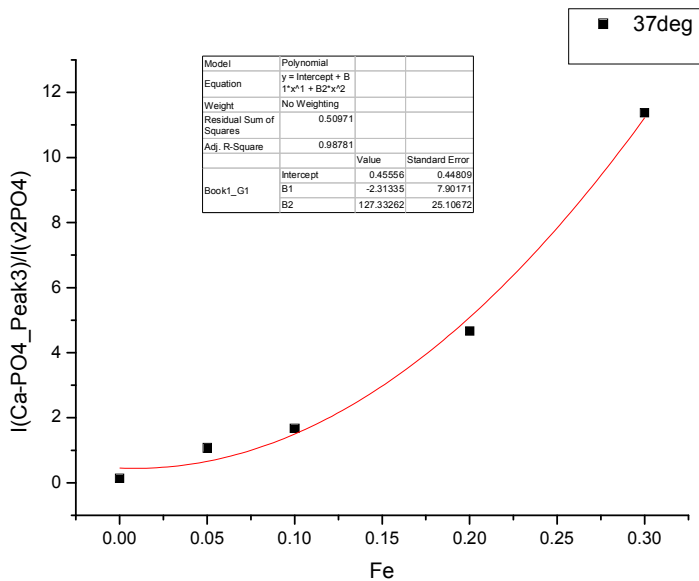
Εικόνα 5.28

Προκειμένου να διακρίνουμε τον τρόπο με τον οποίο αντικαθιστά ο σίδηρος το ασβέστιο στο πλέγμα παρακολουθούμε την αύξηση της έντασης των κορυφών που σχετίζονται με κινήσεις του ασβεστίου σε σχέση με μια άλλη κορυφή η οποία δεν έχει κάποια σχέση με το ασβέστιο. Στην προκειμένη περίπτωση αυτή η κορυφή επιλέχτηκε να είναι η  $\nu_2 \text{PO}_4$ . Στην Εικόνα 5.28 βλέπουμε την σχετική ένταση της πρώτης κορυφής των  $\text{Ca-PO}_4$  τρόπων ταλάντωσης. Όπως παρατηρούμε υπάρχει μια γραμμική αύξηση της έντασης της με την προσθήκη σιδήρου, η οποία ξεφεύγει από την γραμμική συμπεριφορά για 30% περιεκτικότητα.



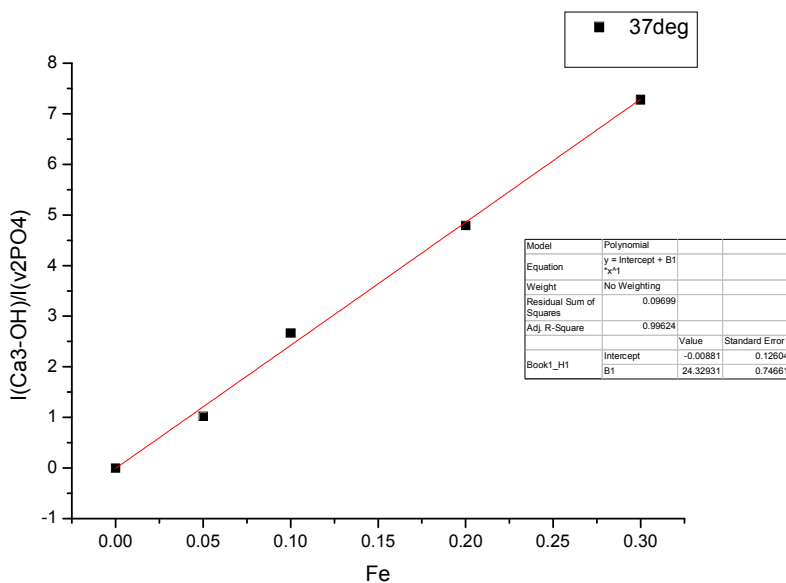
Εικόνα 5.29

Όπως βλέπουμε στην Εικόνα 5.29 για την δεύτερη κορυφή υπάρχει πάλι μια αρχικά γραμμική αύξηση η οποία όμως φτάνει σε ένα πλατό στην 30% περιεκτικότητα.



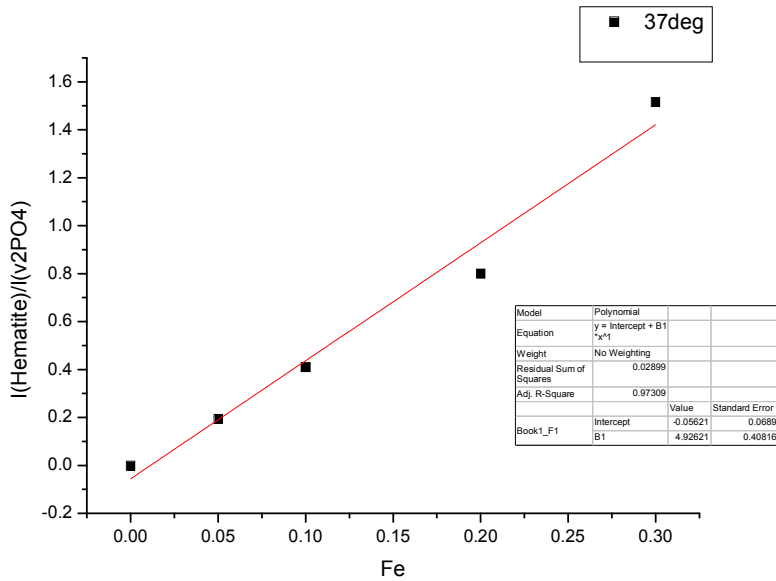
Εικόνα 5.30

Η τρίτη κορυφή, όπως βλέπουμε στην Εικόνα 5.30, παρουσιάζει μια συμπεριφορά όμοια με αυτή της πρώτης, γραμμική αύξηση δηλαδή μέχρι τη 30% περιεκτικότητα και μετά απότομη αύξηση.



Εικόνα 5.31

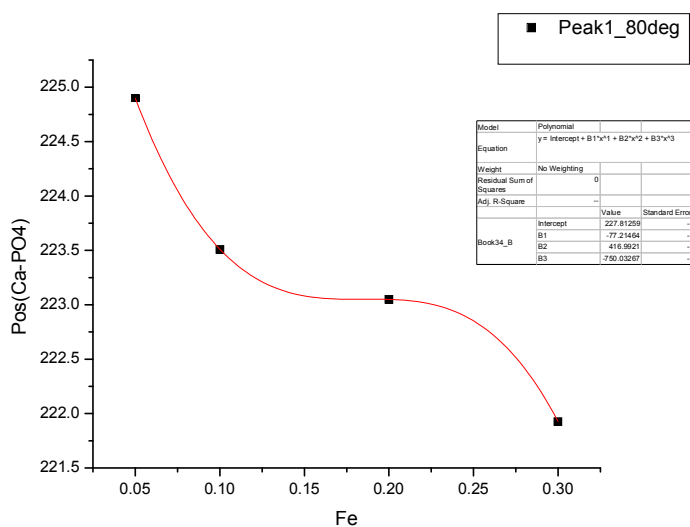
Η κορυφή που σχετίζεται με τις ταλαντώσεις Ca<sub>3</sub>-(OH) παρουσιάζει μια γραμμική αύξηση με την περιεκτικότητα του σιδήρου όπως βλέπουμε στην Εικόνα 5.31.



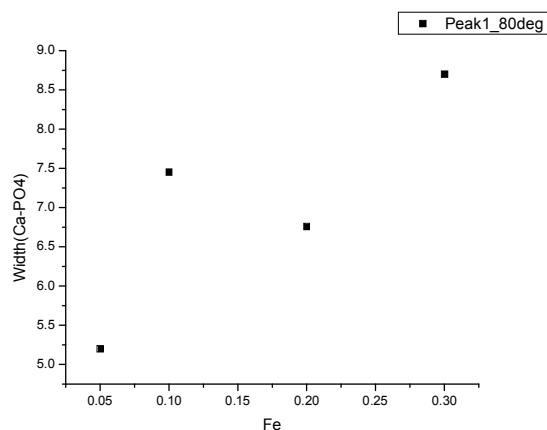
Εικόνα 5.32

Όπως είδαμε σε όλα τα φάσματα υπήρχαν φαρδιές κορυφές από την παρασιτική φάση του αιματίτη. Η προσθήκη σιδήρου στο δείγμα μας εγκυμονεί τον κίνδυνο ο σίδηρος να μην αντικαθιστά το ασβέστιο στο απατιτικό πλέγμα και απλά να αυξάνεται η φάση του αιματίτη. Για να διερευνηθεί αυτή η πιθανότητα σχεδιάστηκε η σχετική ένταση (Εικόνα 5.32) μιας από τις κορυφές του αιματίτη σε συνάρτηση με την συγκέντρωση σιδήρου. Όπως φαίνεται υπάρχει μια σχετική γραμμική αύξηση με την περιεκτικότητα του σιδήρου. Όπως είδαμε οι κορυφές που σχετίζονται με θέσεις ασβεστίου είχαν επίσης αύξηση που σε ορισμένες περιπτώσεις ξεπερνούσε την γραμμική εξάρτηση από την περιεκτικότητα σε σίδηρο. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι στα δείγματά μας παρόλο που σχηματίζεται αιματίτης, μια ποσότητα σιδήρου αντικαθιστά το ασβέστιο για όλες τις περιεκτικότητες.

## Δείγματα που παρασκευάστηκαν στους 80 °C

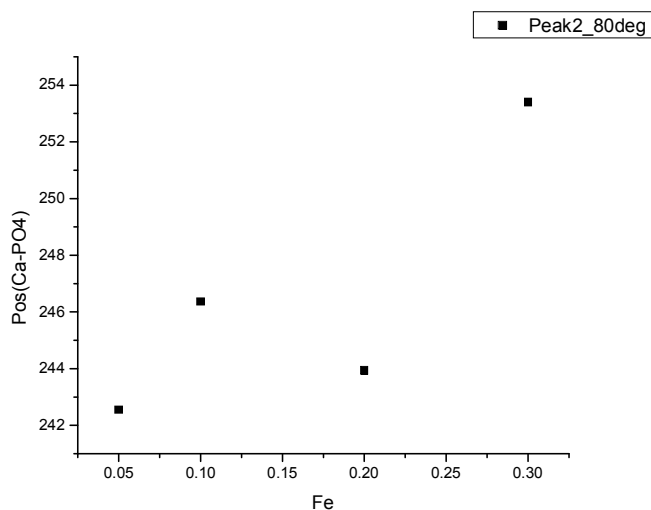


Εικόνα 5.33 A

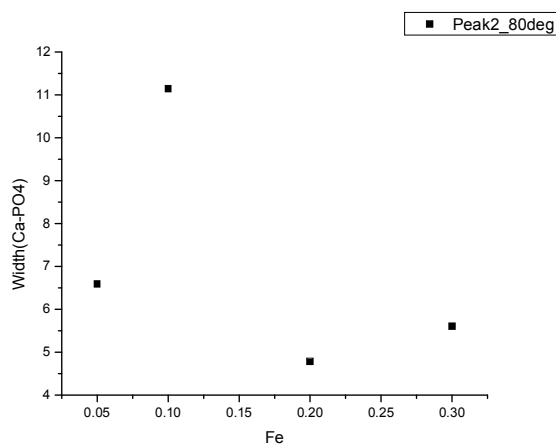


Εικόνα 5.33 B

Στην Εικόνα 5.33 A φαίνεται η θέση της πρώτης κορυφής που σχετίζεται με την ταλάντωση Ca-PO<sub>4</sub> σε σχέση με την περιεκτικότητα σιδήρου. Παρατηρούμε και πάλι μείωση στη συχνότητα του φωνονίου με την προσθήκη σιδήρου κατά 1.5 cm<sup>-1</sup>. Η μετατόπιση είναι μικρότερη από ότι στην περίπτωση των 37°C όπου ήταν 6 cm<sup>-1</sup>. Παρόλα αυτά και σε αυτή την θερμοκρασία βλέπουμε πάλι ότι στην συγκέντρωση 30% έχουμε μια απότομη μείωση κατά 1 cm<sup>-1</sup> περίπου. Στην εικόνα 5.33 B βλέπουμε το εύρος της κορυφής. Το εύρος αυξάνεται με την προσθήκη σιδήρου.



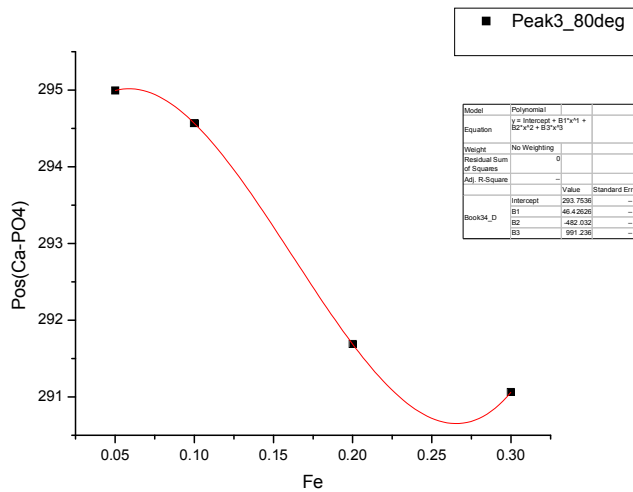
Εικόνα 5.34 A



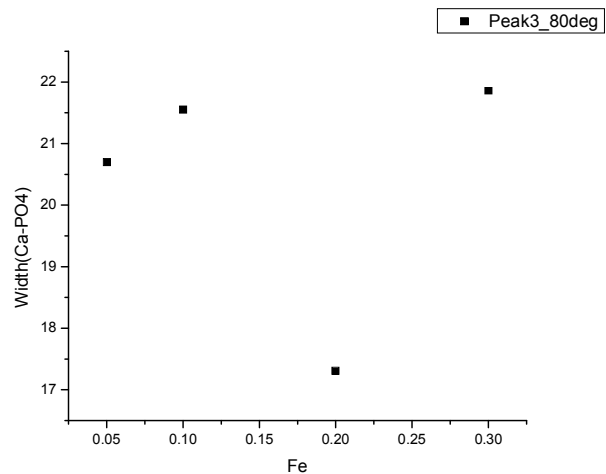
Εικόνα 5.34 B

Στην περίπτωση της δεύτερης κορυφής που βλέπουμε στην Εικόνα 5.34 A η εικόνα

δεν είναι ξεκάθαρη, όπως και στους 37°C, αλλά δεν φαίνεται να υπάρχει η πτωτική τάση στην συχνότητα που είδαμε στους 37°C. Αντίστοιχα με την περίεργη ανωμαλία στην θέση της κορυφής για  $x=0.1$  έχουμε μια απότομη αύξηση του εύρους για  $x=0.1$  όπως βλέπουμε στην εικόνα 5.34 B. Αυτή η συμπεριφορά δεν είναι ξεκάθαρο που οφείλεται. Παρόλα αυτά η γενικότερη τάση φαίνεται να είναι μείωση του εύρους με προσθήκη σιδήρου.

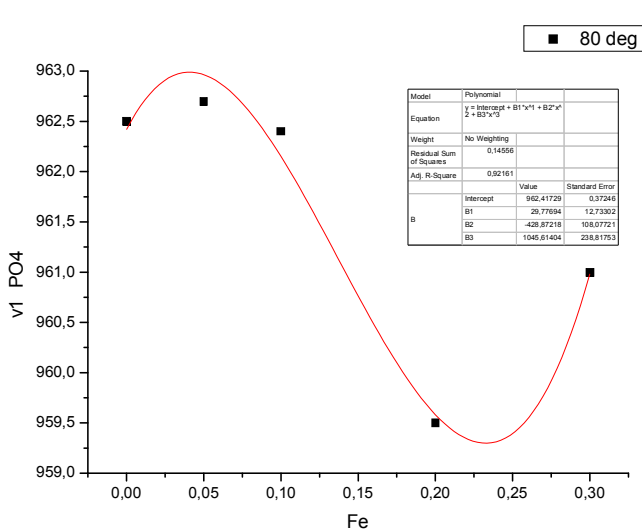


Εικόνα 5.35 A

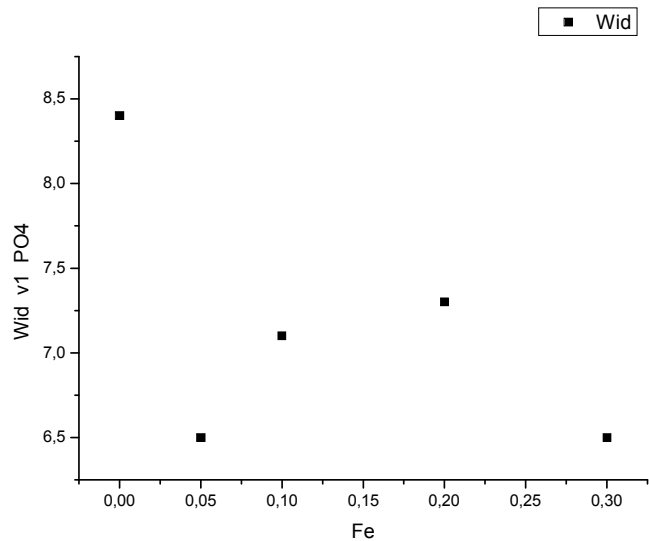


Εικόνα 5.35 B

Σε αντίθεση με τα δείγματα των 37°C όπου η τρίτη κορυφή (εικόνα 5.35 A) αυξάνει την συχνότητά της με την προθήκη σιδήρου εδώ έχουμε μια ξεκάθαρη μείωση της συχνότητας κάτι που υποδηλώνει ότι η θερμοκρασία παρασκευής φαίνεται να παίζει ρόλο στο πώς ο σίδηρος ενσωματώνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα του απατίτη. Το εύρος της κορυφής (εικόνα 5.35 B) δεν έχει ξεκάθαρη συμπεριφορά. Φαίνεται να υπάρχει μια μικρή αύξηση αν εξαιρέσουμε την απότομη πτώση στα  $x=0.2$  η οποία φαίνεται να είναι κάποια ανωμαλία.

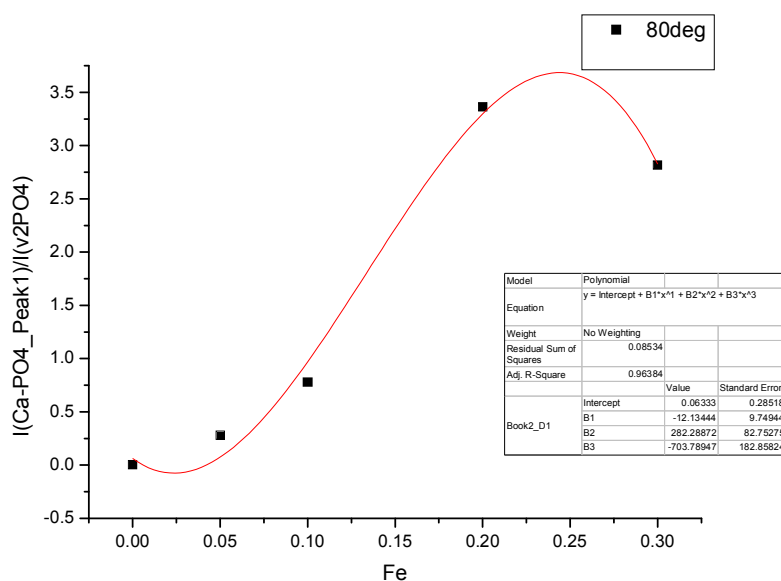


Εικόνα 5.36 A



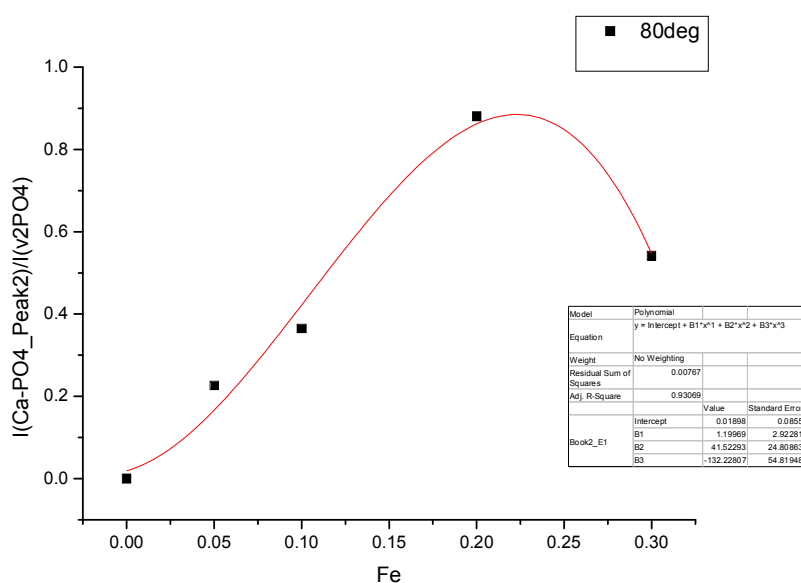
Εικόνα 5.36 B

Στην Εικόνα 5.36 Α βλέπουμε την εξάρτηση του  $v_1 PO_4$  από την περιεκτικότητα σιδήρου, με παρόμοια συμπεριφορά όπως και στα δείγματα των  $37^\circ C$  Στην εικόνα 5.36 Β βλέπουμε μια μη ξεκάθαρη εικόνα για το εύρος.



Εικόνα 5.37

Η σχετική ένταση της πρώτης κορυφής παρουσιάζει μια αρχικά γραμμική αύξηση, όπως και στους  $37^\circ C$ , που όμως για περιεκτικότητα 20% ξεφεύγει από την γραμμική συμπεριφορά, σε αντίθεση με τους  $37^\circ C$  που αυτό γίνεται σε περιεκτικότητα 30% σίδηρο, και μετά μειώνεται ελαφρά σε 30% περιεκτικότητα.

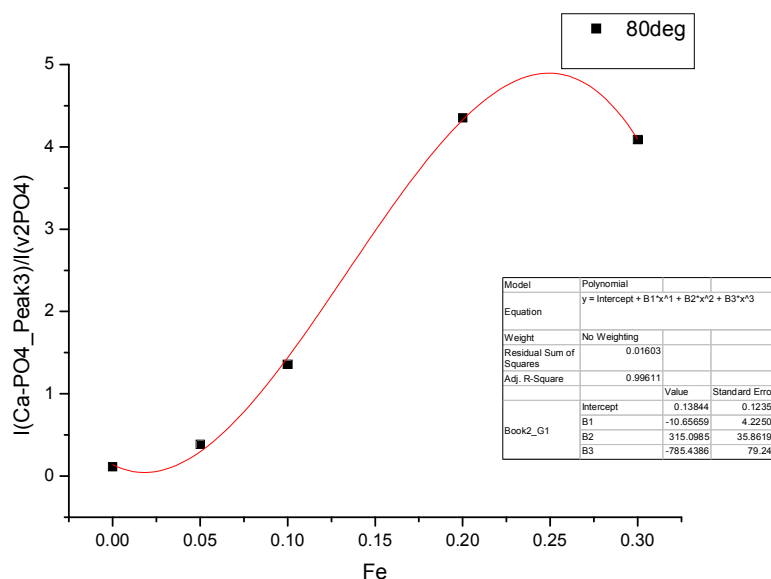


Εικόνα 5.38

Όπως βλέπουμε στην εικόνα 5.38 η δεύτερη κορυφή έχει αύξηση γραμμική μέχρι τα 20%, όπως και στους  $37^\circ C$ , που όμως στην επόμενη συγκέντρωση των 30%

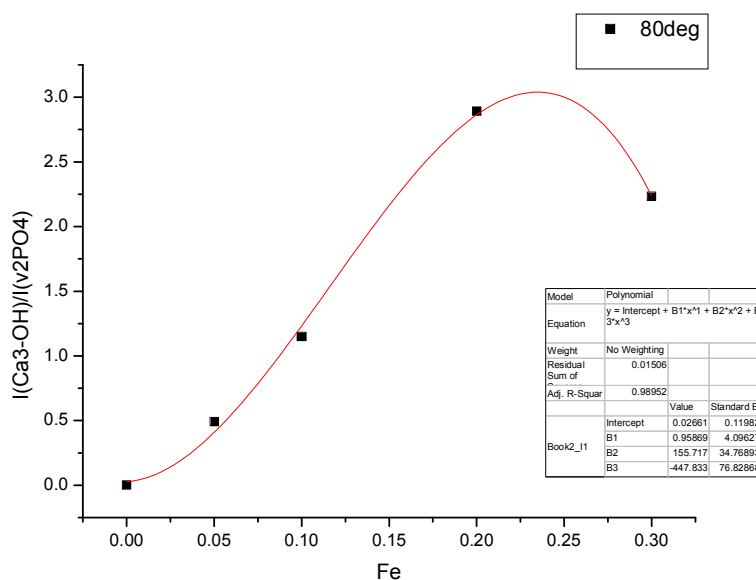


μειώνεται σε αντίθεση με τα δείγματα στην άλλη θερμοκρασία όπου υπάρχει σταθεροποίηση της σχετικής έντασης.



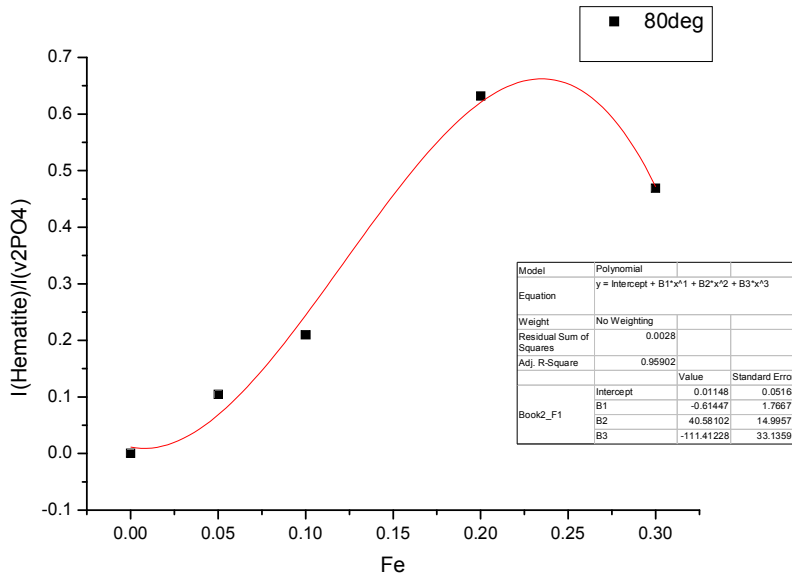
Εικόνα 5.39

Η τρίτη κορυφή αυξάνει με μη γραμμικό τρόπο και πιάνει ένα πλατό για συγκέντρωση 20%, σε αντίθεση με τα δείγματα των 37°C όπου υπήρχε διαρκής αύξηση μέχρι την μέγιστη συγκέντρωση.



Εικόνα 5.40

Όπως βλέπουμε στην Εικόνα 5.40 η σχετική ένταση της Ca<sub>3</sub>-(OH) ταλάντωσης αυξάνεται μέχρι την 20% συγκέντρωση και μετά μειώνεται σε αντίθεση με τους 37°C όπου έχουμε μια ξεκάθαρα γραμμική αύξηση μέχρι την 30% συγκέντρωση.



Εικόνα 5.41

Η κορυφή του αιματίτη παρουσιάζει αύξηση όπως ήταν αναμενόμενο με την προσθήκη σιδήρου, η οποία παρουσιάζει μείωση στην 30% περιεκτικότητα. Αυτή η μείωση της έντασης για τα δείγματα των 80 °C στην 30% περιεκτικότητα που παρατηρήθηκε και σε άλλες σχετικές εντάσεις όπως είδαμε μάλλον έχει να κάνει με κακής ποιότητας δείγμα.

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αρχικά, εκτιμώντας τις διαφορές μεταξύ των φασμάτων του καθαρού Dar για τις δυο θερμοκρασίες παρασκευής, προκύπτουν κάποια ενδιαφέροντα συμπεράσματα σχετικά με το πώς η θερμοκρασία επηρεάζει την δομή των υλικών πριν ακόμα προβούμε σε αντικατάσταση με σίδηρο. Όπως είδαμε παραπάνω, τα φάσματα από τα δείγματα των 80-°C παρουσιάζουν πολύ πιο ασθενικές κορυφές σε σχέση με αυτά των 37-°C και μάλιστα στις χαμηλές συχνότητες έχουμε πλήρη απουσία κορυφών. Επιπλέον στο δείγμα των 80-°C παρατηρήσαμε κορυφές οι οποίες σχετίζονται με ταλαντώσεις του CO<sub>3</sub>. Η παρουσία αυτών των κορυφών σημαίνει ότι η θερμοκρασία των 80- °C διευκολύνει την εισροή διοξειδίου του άνθρακα από το περιβάλλον κατά την παρασκευή του δείγματος. Τέλος το μεγαλύτερο εύρος των κορυφών των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στους 80-°C σε σχέση με αυτά που παρασκευάστηκαν στους 37-°C μαρτυρά την ύπαρξη μεγαλύτερης διαταραχής στο κρυσταλλικό πλέγμα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στην υψηλότερη θερμοκρασία. Επομένως φαίνεται ότι η θερμοκρασία των 37-°C δίνει δείγματα με καλύτερα χαρακτηριστικά από πλευράς κρυσταλλικής τάξης και περιορισμού της δημιουργίας CO<sub>3</sub>.

Με την προσθήκη σιδήρου φαίνεται ότι για τα δείγματα των 37-°C οι δυο πρώτες κορυφές που σχετίζονται με ταλαντώσεις Ca-PO<sub>4</sub> υφίστανται απότομη μείωση της συχνότητας τους με μικρή προσθήκη σιδήρου, με ταυτόχρονη μείωση και του εύρους τους. Αυτό μας δείχνει ότι ο σίδηρος όντως αντικαθιστά το ασβέστιο στις κρυσταλλικές θέσεις και για τον λόγο αυτό έχουμε και την μείωση στη συχνότητα. Περαιτέρω προσθήκη σιδήρου εξακολουθεί να μειώνει την συχνότητα αυτών των δυο κορυφών, δείχνοντας ότι εξακολουθούμε να έχουμε αντικατάσταση στις κρυσταλλικές θέσεις. Από την άλλη, το γεγονός ότι το εύρος αρχίζει και αυξάνει μετά από το  $x=0.1$  δείχνει ότι ναι μεν έχουμε αντικατάσταση του ασβεστίου από το σίδηρο στις κρυσταλλικές θέσεις αλλά το σπάσιμο δεσμών που προκαλείται λόγω διαφοράς στο σθένος των δυο ιόντων φαίνεται να προκαλεί μια διαταραχή στο πλέγμα. Όσον αφορά την τρίτη κορυφή, -αυτή παρουσιάζει μια διαφορετική συμπεριφορά, όπως είδαμε, όπου η συχνότητα αυξάνεται με την προσθήκη σιδήρου μέχρι  $x=0.1$  και μετά μειούται. Επίσης και το πλάτος της αρχικά μειώνεται μέχρι πάλι  $x=0.1$  και μετά αυξάνεται. Πιθανόν να έχουμε την δημιουργία μιας νέας κορυφής με την αρχική προσθήκη σιδήρου και όχι την μετατόπιση της προυπάρχουσας και από ένα σημείο και μετά η περαιτέρω προσθήκη σιδήρου ( $x>0.2$ ) δεν ενισχύει πια αυτό τον μηχανισμό αλλά αρχίζουμε να έχουμε αντικατάσταση σιδήρου στη θέση του ασβεστίου και άρα μετατόπιση του φωνονίου του σε μικρότερη συχνότητα. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν στους 80-°C παρουσιάζουν λίγο πολύ την ίδια συμπεριφορά σε σχέση με τις τρεις κορυφές που σχετίζονται με την ταλάντωση Ca-PO<sub>4</sub>. Παρόλα αυτά, φαίνεται το εύρος το κορυφών να αυξάνει με την προσθήκη σιδήρου αν και η ποιότητα των φασμάτων δυσχεραίνει την καλή προσαρμογή. Φαίνεται ότι στα δείγματα των 80-°C η διαταραχή που προκαλεί ο σίδηρος είναι πολύ πιο έντονη μιας και όπως είπαμε αυτά τα υλικά έχουν ούτως ή άλλως διαταραγμένο πλέγμα.

Ένα άλλο κοινό χαρακτηριστικό των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στους 37-°C και αυτών που παρασκευάστηκαν στους 80-°C είναι η συμπεριφορά του εσωτερικού τρόπου ταλάντωσης  $\nu_2$  του PO<sub>4</sub>. Και στις δυο περιπτώσεις έχουμε μείωση της συχνότητας με την προσθήκη σιδήρου και αύξηση του πλάτους του τρόπου ταλάντωσης. Η διάσπαση δεσμών μεταξύ ασβεστίου και του PO<sub>4</sub> λόγω της

εισαγωγής σιδήρου έχει σαν αποτέλεσμα όπως είναι λογικό να υπάρχει διαταραχή γύρω από τα  $\text{PO}_4$  και άρα να αυξάνονται τα εύρη και των εσωτερικών τρόπων ταλάντωσης του  $\text{PO}_4$ . Η αλλαγή της συχνότητας ίσως είναι και αυτή αποτέλεσμα του γεγονότος ότι με την προσθήκη σιδήρου αλλάζει το κρυσταλλικό περιβάλλον που βρίσκονται τα  $\text{PO}_4$  και επομένως αλλάζει και η συχνότητα των ταλαντώσεών του.

Από τις σχετικές εντάσεις, που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, βλέπουμε ότι και για τις δυο θερμοκρασίες αυξάνονται με την προσθήκη σιδήρου. Στα δείγματα των  $37^\circ\text{C}$  αυτή η αύξηση συνεχίζεται μέχρι και την μεγαλύτερη συγκέντρωση σιδήρου που μετρήσαμε, ενώ για τα δείγματα των  $80^\circ\text{C}$  έχουμε πτώση της έντασης για  $x=0.3$ . Αν συγκρίνουμε αυτές τις παρατηρήσεις με το γεγονός ότι στους  $37^\circ\text{C}$  η ένταση της κορυφής του αιματίτη αυξάνει γραμμικά ενώ στους  $80^\circ\text{C}$  ο αιματίτης αυξάνει αλλά παρουσιάζει πτώση της σχετικής έντασης για  $x=0.3$  υποδεικνύει ότι για τα δείγματα των  $37^\circ\text{C}$  (α) έχουμε δημιουργία αιματίτη ακόμα και για την μικρότερη προσθήκη σιδήρου και (β) η περαιτέρω προσθήκη σιδήρου από την μια αυξάνει τον αιματίτη αλλά εξακολουθεί να αντικαθιστά και ασβέστιο. Μάλιστα φαίνεται, από το ρυθμό αύξησης της έντασης των φωνονίων του αιματίτη σε σχέση με του αιματίτη, ότι μεγαλύτερο μέρος του προστιθέμενου σιδήρου πάει σε αντικατάσταση ασβεστίου και όχι σε δημιουργία αιματίτη. Από την άλλη στα δείγματα των  $80^\circ\text{C}$  η εξέλιξη των εντάσεων των κορυφών του αιματίτη και του αιματίτη φαίνεται να έχουν σχεδόν ίδια συμπεριφορά που επομένως σημαίνει ότι με την προσθήκη σιδήρου έχουμε ταυτόχρονη αντικατάσταση ιόντων ασβεστίου και δημιουργία αιματίτη. Η πτώση της έντασης στα  $x=0.3$  τόσο για τα φωνόνια του αιματίτη όσο και για αυτά του αιματίτη μας δείχνει ότι ο προστιθέμενος σίδηρος δεν 'πηγαίνει' κάπου αλλά πιθανόν κάθεται σε ενδοπλεγματικές θέσεις και έχουμε αύξηση της πλεγματικής διαταραχής.

Συνοπτικά μπορούμε να πούμε ότι η παρασκευή δειγμάτων στους  $37^\circ\text{C}$  δίνει καλύτερη αντικατάσταση του σιδήρου, ο οποίος φαίνεται να αντικαθιστά κανονικά το ασβέστιο μέχρι και την μεγαλύτερη συγκέντρωση που μελετήσαμε. Τα δείγματα των  $80^\circ\text{C}$  εμφάνισαν πολύ μεγαλύτερη διαταραχή και η διαδικασία αντικατάστασης του ασβεστίου φαίνεται να μην γινόταν τόσο αβίαστα. Και στις δυο σειρές δειγμάτων είχαμε εμφάνιση της παρασιτικής φάσης του αιματίτη η οποία, να μεν αυξανόταν με την προσθήκη σιδήρου, αλλά δεν φαινόταν να αναστέλλει την αντικατάσταση του ασβεστίου.

## BIBΛIOΓPAΦIA

1. Eisenberger S, Lehrman A, Turner WD: The basic calcium phosphates and related systems, some theoretical and practical aspects. *Chem Rev* 1940; 26:257-296
2. Bjerrum N: Calciumorthophosphate. I. Die Festen Calciumorthophosphate. II. Komplexbildung in Lösung von Calcium- und Phosphate-Ionen. *Math.-fys Medd Kong Danske Viden Selskab* 1958; 31:1-79 (Translated by M H Rand, Atomic Energy Res Est, Harwell, UK, Trans 841, 1959)
3. Newesely H: Kristallchemische und mikromorphologische Untersuchungen schwerlöslicher Calciumphosphate *Fortschr Chem Forsch* 1966; 5:688-746
4. Young RA, Brown WE: Structures of biological minerals : in Nancollas GH (ed): *Biological Mineralisation and Demineralisation*, Dahlem Konferenzen, 1981. Berlin, Springer-Verlag, 1982, pp. 101-141
5. Glas J-E : Studies on the ultrastructure of dental enamel. VI. Crystal chemistry of shark's teeth. *Odont Revy* 1962 ; 13:315-326
6. Daculsi G, Kerebel LM : Ultrastructural study and comparative analysis of fluoride content of enameloid in sea-water and fresh water sharks. *Arch Oral Biol* 1980; 25:145-151
7. Mazelsky R, Hopkins RH, Kramer WE: Czochralski growth of calcium fluorophosphates. *J Cryst Growth* 1968; 3,4:360-364
8. Schleede A, Meppen B, Jorgensen OB: Zur Frage der Citronensaurelöslichkeit von Naturphosphaten (Apatiten). *Angew Chem* 1939; 52:316-319
9. Prener JS, Piper WW, Chrenko RM : Hydroxide and oxide impurities in calcium halophosphates. *J Phys Chem Solids* 1969; 30:1465-1481
10. Dzyuba ED, Sokolov MT, Valyukevich LP: Thermal stability of calcium phosphates. *Inorganic Materials* 1982; 18:89-92. Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* ; 18:107-110
11. Wallaey R: Contribution a l' etude des apatites phosphocalciques. *Ann Chim (Paris) 12<sup>th</sup> series* 1952;7:808-848
12. Prener JS: Nonstoichiometry in calcium chlorapatite. *J Solid State Chem* 1971;3:49-55
13. Gerhard CA: *Grundriss des Mineral-Systems*, 1786, pp.281. Cited by : AH Chester, *A Dictionary of the names of minerals*, New York, John Wiley, 1896, p.15
14. Elliott JS: monoclinic space group of hydroxyapatite, *Nature, Physical Science* 1971;230:72
15. Elliott JS, Mackie PE, Young RA: Monoclinic hydroxyapatite. *Science* 1973;180:1055-1057
16. Bauer M: *Röntgenographische und Dielektrische Untersuchungen an Apatiten*. Dissertation, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe, 1991
17. Kay MI, Young RA, Posner AS: Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature* 1964;204:1050-1052
18. Van Rees HB, Mengeot M, Kostiner E: Monoclinic-hexagonal transition in hydroxyapatite and deuterohydroxyapatite single crystals. *Mater res Bull* 1973;8:1307-1310

19. Fowler BO: Raman and infrared vibrational spectra of apatites. Abstract No 129 J Dent Res (Special Issue A) 1975;54:77
20. Fowler BO: Raman and infrared vibrational spectra of apatites. Mineralized Tissue Research Communications 1975;1 no 129
21. Bonel G, Montel G: Sur une nouvelle apatite carbonate synthétique. Comp Rend Acad Sci (Paris) 1964;258:923-926
22. C.V. Raman and K.S. Krishnan, Nature 121, 501 (1928)
23. G. Landsberg and L. Mandelstam, Naturewiss. 16 557, 772 (1928)
24. Antonakos A, et al. Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. Biomaterials (2007), doi:10.1016/j.biomaterials.2007.02.028
25. A. Kyriacou, Th. Leventouri, B.C. Chakoumakos. Combined X-ray and neutron diffraction Rietveld refinement in iron-substituted nano-hydroxyapatite. Springer Science-Business Media New York 2013