



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**«ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ RAMAN
ΝΗΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥΕΘΥΛΕΝΙΟΥ, NYLON ΚΑΙ
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ»**

Διπλωματική εργασία του σπουδαστή Τσιακλάγκανου Παρασκευά

Επιβλέπων Καθηγητής: Ευθύμιος Λιαροκάκης

Αθήνα, Φεβρουάριος 2012

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας τη διπλωματική μου εργασία ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Λιαροκάπη για τη συνεργασία μας, για την υπομονή που επέδειξε και τη βοήθεια που μου προσέφερε τόσο κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων όσο και κατά τη συγγραφή της εργασίας.

Και ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου και τους φίλους μου για τη συμπαράστασή τους σε όλη τη μακρόχρονη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	1
Abstract.....	2
Κεφάλαιο 1 ^ο : Εισαγωγή στους νανοσωλήνες άνθρακα	
1.1: Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.....	3
1.2: Δομή και Ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα.....	5
1.3 Τεχνικές παρασκευής.....	8
1.4 Εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα.....	11
Κεφάλαιο 2 ^ο : Φασματοσκοπία Raman	
2.1: Η φύση της σκέδασης Raman.....	13
2.2 Ένα μοντέλο μεταφοράς ενέργειας για τη σκέδαση Raman και Rayleigh.....	15
2.3 Η κλασσική θεωρία της σκέδασης Raman.....	18
2.4 Η κβαντική θεωρία της σκέδασης Raman.....	30
Κεφάλαιο 3 ^ο : Περιγραφή των πειραματικών διατάξεων.....	40
Κεφάλαιο 4 ^ο : Περιγραφή των δειγμάτων	
4.1 Τα δείγματα.....	48
4.2 Παρασκευή των δειγμάτων.....	49
4.3 Η σκλήρυνση μέσω προέντασης.....	50
Κεφάλαιο 5 ^ο : Ταυτοποίηση των ζωνών Raman στους νανοσωλήνες άνθρακα και το πολυεθυλένιο	
5.1 Εισαγωγή.....	52
5.2 Δείγματα καθαρών νανοσωλήνων άνθρακα.....	53
5.2.1 Ο ακτινικός τρόπος αναπνοής (RBM).....	52
5.2.2 Οι ζώνες D και G'.....	56
5.2.3 Οι ζώνες G ⁺ και G ⁻	58
5.3 Δείγματα καθαρού πολυεθυλενίου εξαιρετικά υψηλού μοριακού βάρους	

Κεφάλαιο 6ο: Φάσματα Raman των μειγμάτων πολυεθυλενίου εξαιρετικά υψηλού μοριακού βάρους και νανοσωλήνων άνθρακα

6.1 Εισαγωγή.....	67
6.2 Περιγραφή των φασμάτων Raman πριν και μετά την εφαρμογή της σκλήρυνσης μέσω προέντασης.....	67
6.2.1 Δείγματα UHMWPE + SWCNT (2%).....	67
6.2.2 Δείγματα UHMWPE + SWCNT (2%) + Nylon-6 (20%).....	69
6.2.3 Δείγματα UHMWPE + MWCNT (2%).....	73
6.3 Επίδραση της γωνίας μεταξύ του άξονα πόλωσης του προσπίπτοντος laser και της παραμόρφωσης του δείγματος στη σχετική ένταση των κορυφών G^+ και G^-	74
Συμπεράσματα.....	80
Βιβλιογραφία.....	81

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ταυτοποίηση των ενεργών κατά Raman φωνονίων των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος και πολλαπλών τοιχωμάτων, καθώς και του Πολυεθυλενίου Εξαιρετικά Υψηλού Μοριακού Βάρους. Επίσης, μελετάται η επίδραση της σκλήρυνσης μέσω προέντασης στα φάσματα Raman των υπό μελέτη δειγμάτων, αλλά και η σχέση της προέντασης των δειγμάτων και της σχετικής διεύθυνσης της πόλωσης του προσπίπτοντος laser. Αρχικά παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα φάσματα Raman δειγμάτων καθαρών νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος και πολυεθυλενίου εξαιρετικά υψηλού μοριακού βάρους σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, μέσω των οποίων ταυτοποιούνται οι συμμετρίες των ενεργών κατά Raman φωνονίων τόσο των νανοσωλήνων άνθρακα όσο και του πολυεθυλενίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα Raman νανოსύνθετων δειγμάτων πολυεθυλενίου και νανοσωλήνων. Η μετατόπιση των ζωνών Raman μετά την επιβολή του strain hardening οδηγεί στην εξαγωγή συμπερασμάτων για την επίδραση της μηχανικής παραμόρφωσης στη δομή των δειγμάτων αλλά και για την κατανομή του φορτίου στο πολυεθλένιο και τους νανοσωλήνες άνθρακα. Τέλος, μελετάται η σχέση μεταξύ της μηχανικής παραμόρφωσης, της σχετικής έντασης των ζωνών G και της γωνίας ανάμεσα στην πόλωση του προσπίπτοντος laser και την διεύθυνση της παραμόρφωσης.

Abstract

The object of this diploma thesis is the assignment of the Raman active phonons of carbon nanotubes, single- and multiwall and of Ultra High Molecular Weight Polyethylene. Also, we study the effect of strain hardening on the structure of nanocomposite samples of UHMWPE and SWCNT or UHMWPE and MWCNT, as well as the effect of shifting the angle between the incident laser and the strain direction on specific characteristics of the Raman spectra. Initially, Raman spectra of pure SWCNT's and UHMWPE at ambient conditions of temperature and pressure are presented and commented upon. Through them, the symmetries the Raman active phonons of the samples are assigned. Afterwards, the Raman spectra of nanocomposite samples are presented and through the shifts of the Raman active modes conclusions are drawn on the effect of uniaxial strain on the samples' structure as well as on the strain dispersion among the sample components. Finally, we study the correlation between the sample strain, the relative intensity of the G-bands and the angle between the incident laser and the direction of the strain.

Κεφάλαιο 1^ο : Εισαγωγή στους νανοσωλήνες άνθρακα

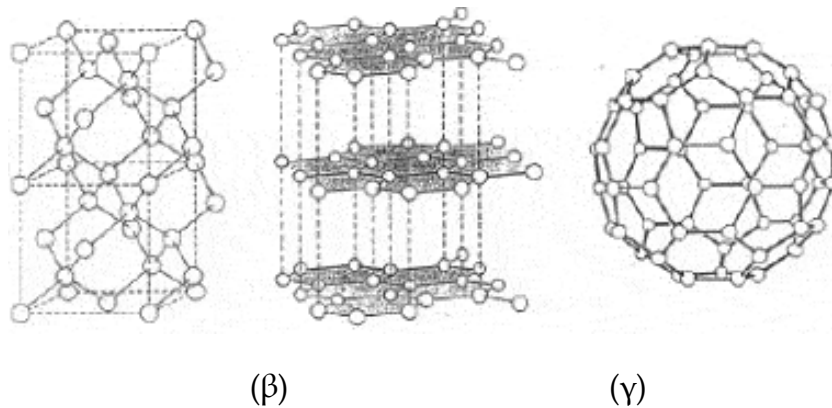
1.1 Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

Ο άνθρακας συναντάται στη φύση σε δύο αλλοτροπικές κρυσταλλικές μορφές (allotropic crystalline form) ως διαμάντι και ως γραφίτης. Στο διαμάντι, κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με τα γειτονικά του μέσω υβριδικών sp^3 δεσμών ισοδύναμα άκαμπτων και με μεγάλη αντοχή (σχήμα 1.1α), σχηματίζοντας ένα κανονικό τετράεδρο με ίσες μεταξύ τους γωνίες των 109 μοιρών. Τα άτομα ισαπέχουν μεταξύ τους με μήκος δεσμού 1.54 Å και ενέργεια 711 kJ/mol. Είναι ικανό να αντέξει μέχρι τους 1800 °C πέραν των οποίων μετατρέπεται σε γραφίτη, λόγω της μεγάλης ενεργειακής σταθερότητας της sp^2 κατάστασης πέρα από αυτή τη θερμοκρασία^(1,2). Επιπλέον, η πυκνότητά του, ίση με 3.52 g/cm³, είναι μεγαλύτερη από αυτή του γραφίτη, που κυμαίνεται μεταξύ 2.09-2.23 g/cm³.

Ο γραφίτης έχει διαδιάστατη δομή αποτελούμενος από παράλληλα επίπεδα ατόμων άνθρακα τοποθετημένα σε εξαγωνικό πλέγμα. Τα άτομα συγκρατούνται στο πλέγμα με υβριδικούς sp^2 δεσμούς, σχηματίζοντας τη χαρακτηριστική δομή του σχήματος (1.1 β). Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (απόσταση 1.42 Å) είναι ισχυροί και άκαμπτοι, κάνοντας έτσι ένα υλικό που μπορεί να παραμείνει σε στερεά κατάσταση (απουσία οξυγόνου) μέχρι και τους 3300 °C. Οι δεσμοί αντίθετα που ενώνουν άτομα άνθρακα μεταξύ δύο επιπέδων (απόσταση 3.35 Å) είναι ασθενείς τύπου van der Waals και άρα παρουσιάζουν χαμηλή αντίσταση στη διάτμηση.

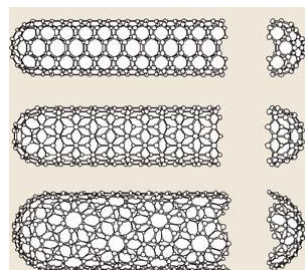
Ο γραφίτης και το διαμάντι όμως δεν είναι οι μόνες αλλοτροπικές κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα. Το 1985 κατά την εκπομπή μιας δέσμης laser σε γραφίτη κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, δημιουργήθηκε μια νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα γνωστή ως φουλλερένιο (fullerene). Τα άτομα άνθρακα ενώνονται μεταξύ τους με υβριδικούς sp^2 δεσμούς και το μήκος του δεσμού είναι 1.44 Å. Τα μόρια των φουλλερενίων απαρτίζονται από ένα δίκτυο ατόμων άνθρακα σε πεντάγωνα και εξαγωνα με αποτέλεσμα να σχηματίζουν ένα σφαιρικό μόριο. Το πιο κοινό μόριο φουλλερενίων είναι αυτό που απαρτίζεται από 60 άτομα άνθρακα (C₆₀) και φαίνεται στο σχήμα

1.1γ, αλλά υπάρχουν και αυτά με 70, 76 και 84 άτομα άνθρακα. Η πυκνότητά τους είναι 1.72 g/cm^3 , μικρότερη από αυτές του γραφίτη και του διαμαντιού.



Σχήμα 1.1 (α):διαμάντι, (β):γραφίτης, (γ):φουλλερένιο

Το 1991 και κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής ερευνών για τα φουλλερένια ανακαλύφθηκε μια άλλη, νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes). Οι νανοσωλήνες είναι δομές σχετικές με τα φουλλερένια και είναι φτιαγμένα από γραφιτικά επίπεδα που έχουν περιστραφεί για να δημιουργήσουν κυλίνδρους των οποίων τα άκρα στη συνέχεια κλείνονται από ημισφαιρικά φουλλερένια (σχήμα 1.2). Η διάμετρος των νανοσωλήνων καθορίζει ποιο από τα φουλλερένια θα χρησιμοποιηθεί για να κλείσουν τα άκρα αυτών.



Σχήμα 1.2 Χρήση διαφορετικών φουλλερενίων για το κλείσιμο νανοσωλήνων με διαφορετικές διαμέτρους. Από πάνω προς τα κάτω: νανοσωλήνας τύπου «armchair», «zigzag» και τυχαίος χειραλικός.

1.2 Δομή και ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα

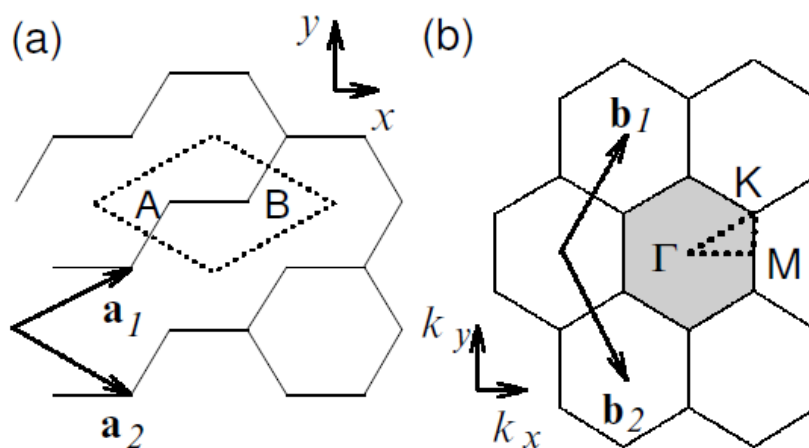
Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες νανοσωλήνων άνθρακα (σχήμα 1.2)

α) Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, SWCNT (Single-Walled Carbon Nano Tubes),

β) οι νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος, DWCNT (Double-Walled Carbon Nano Tubes) και

γ) οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων, MWCNT (Multi-Walled Carbon Nano Tubes).

Ένας νανοσωλήνας άνθρακα (carbon nanotube, CNT) μπορεί να περιγραφεί σαν ένα φύλλο γραφενίου (graphene) τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου με διάμετρο 1-3 nm και μήκος 3-50 μm . Αποτελεί επομένως μονοδιάστατη νανοδομή, ενώ και ο λόγος μήκους προς διάμετρο μπορεί να ξεπερνά το 10000. Το μήκος δεσμού C-C είναι 1.44 \AA , όμοιο με αυτό του φουλλερενίου, ενώ η πυκνότητα ποικίλει³ από 0.8-2.2 g/cm^3 .



Σχήμα 1.3: α) Η μοναδιαία κυψελίδα και β) η ζώνη Brillouin του διδιάστατου γραφίτη αναπαρίστανται από τον διακεκομμένο ρόμβο και το σκιασμένο εξάγωνο αντίστοιχα. \mathbf{a}_i και \mathbf{b}_i είναι τα διανύσματα βάσης και τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος αντίστοιχα. Οι σχέσεις ενεργειακής διασποράς προκύπτουν από την περίμετρο του διακεκομμένου τριγώνου που ενώνει τα σημεία υψηλής συμμετρίας Γ , K και M.

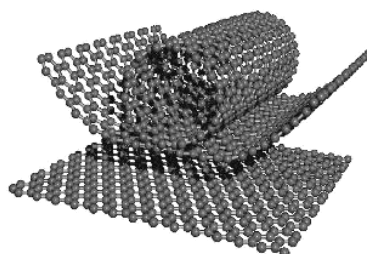
Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων αποτελούνται συνήθως από 3 έως 30 ομόκεντρα γραφίτικα φύλλα και έχουν εξωτερική διάμετρο 3-50 nm, ανάλογα με τον αριθμό των γραφίτικών φύλλων που διαθέτουν. Η απόσταση μεταξύ των γραφίτικών φύλλων είναι περίπου 0.34 nm. Έχουν ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων που τους δίνει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε πολλές τρέχουσες και μελλοντικές εφαρμογές.

Κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η ιδιαίτερη σωληνοειδής δομή τους καθώς και οι πολύ καλές ιδιότητες (θερμικές, ηλεκτρικές, μηχανικές) που εμφανίζουν συγκριτικά με τα συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα. Αυτές εξαρτώνται από τη χειραλικότητα, το μήκος και τη διάμετρο των νανοσωλήνων.

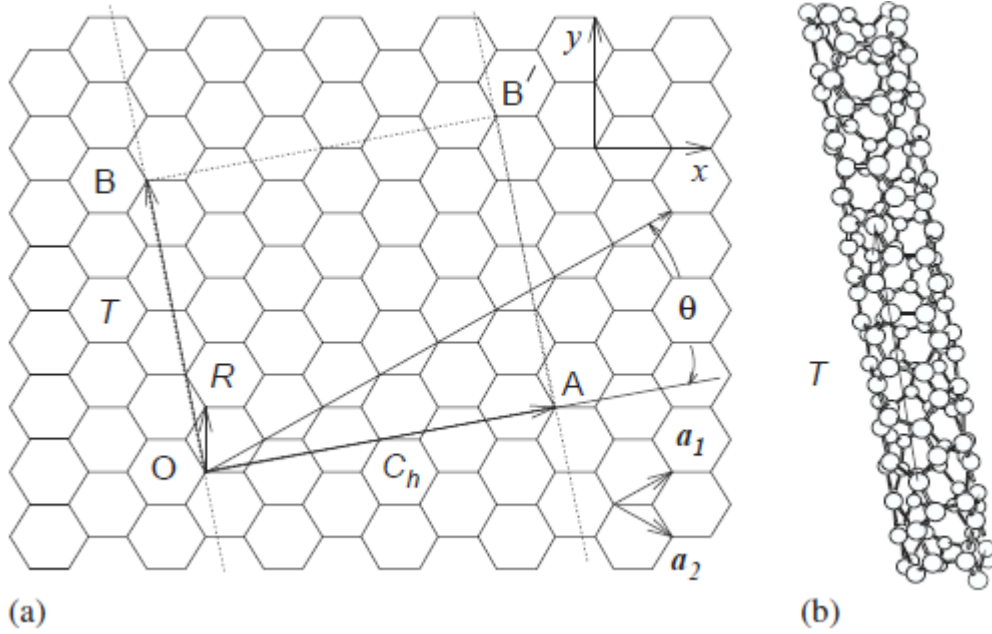
Για την περιγραφή της δομής ενός νανοσωλήνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί η έννοια του χειραλικού διανύσματος \vec{C}_h (chiral vector). Θεωρώντας το νανοσωλήνα σαν αποτέλεσμα διπλώσης ενός γραφίτικού διοδιάστατου φύλλου (σχήμα 1.5) το διάνυσμα υποδεικνύει τη διεύθυνση της διπλώσης αυτής. Κατά αυτόν τον τρόπο, μετά τη διπλώση, το άτομο στην αρχή και το τέλος του διανύσματος συμπίπτουν. Ορίζεται ως

$$\vec{C}_h = n\vec{a} + m\vec{b} \quad (1.1)$$

Όπου \vec{a} και \vec{b} τα μοναδιαία διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος του γραφίτη (τα οποία σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία $\pi/3$) και n,m ακέραιοι αριθμοί (σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.4 Νανοσωλήνας άνθρακα ως προϊόν διπλώσης γραφίτικού φύλλου



Σχήμα 1.5: (a) Το διδιάστατο πλέγμα «honeycomb» ενός νανοσωλήνα. Όταν ενωθούν τα πλεγματικά σημεία O και A και τα σημεία B και B', μπορεί να κατασκευαστεί ένας νανοσωλήνας. Τα διανύσματα OA και OB ορίζουν το χειραλικό διάνυσμα C_h και το μεταφορικό διάνυσμα T του νανοσωλήνα αντίστοιχα. Το παραλληλόγραμμο OAB'B ορίζει τη μοναδιαία κυψελίδα του νανοσωλήνα. Το σχήμα αντιστοιχεί σε νανοσωλήνα με $(n,m)=(4,2)$. (b) Ο $(4,2)$ νανοσωλήνας, όπου διακρίνεται το διάνυσμα μετατόπισης T.

Επιπλέον για τη χειραλική γωνία θ (chiral angle) μεταξύ \vec{C}_h και \vec{a} θα ισχύει

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}}{|\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \quad (1.2)$$

Η περίμετρος L και η διάμετρος d του νανοσωλήνα δίνονται από τις σχέσεις

$$L = |\vec{C}_h| = \alpha \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.3)$$

$$d = L/\pi \quad (1.4)$$

όπου α το μήκος του μοναδιαίου διανύσματος, ($\alpha = \sqrt{3}a_{c-c}$, με a_{c-c} το μήκος δεσμού C-C).

Χειραλικοί ονομάζονται οι νανοσωλήνες όπου έχουν τέτοια δομή ώστε η κατοπτρική τους εικόνα να μην μπορεί να ταυτιστεί με κανέναν τρόπο με την αρχική. Όσοι νανοσωλήνες δεν εμπίπτουν σε αυτή την κατηγορία

ονομάζονται μη χειραλικοί. Αν ισχύει $n \neq m$ (και επομένως $\theta = 30^\circ$ ο νανοσωλήνας είναι τύπου «armchair». Αν πάλι ισχύει $n=0$, $m \neq 0$ ή $n \neq 0$, $m=0$ (κι επομένως $\theta = 0^\circ$) ο νανοσωλήνας είναι τύπου «zigzag». Και τα δύο παραπάνω ανήκουν στην κατηγορία των μη χειραλικών (achiral) νανοσωλήνων. Οποιαδήποτε άλλη τιμή της γωνίας θ χαρακτηρίζει νανοσωλήνες χειραλικούς^(2,3) (σχήμα 1.7). Ανάλογα με τον τύπο του νανοσωλήνα διαφορετική τιμή παίρνει και η απόσταση μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων άνθρακα στους νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων. Για (n,n) και $(n,0)$ νανοσωλήνες, αυτή είναι αντίστοιχα 3.38 Å και 3.41 Å.

Η ονομασία για τους χειραλικούς νανοσωλήνες προέρχεται από την ανάθεση της ελικοειδούς συμμετρίας στη χημεία. Η αξονική χειραλικότητα αναφέρεται συνήθως κατά τη μελέτη της οπτικής συμπεριφοράς⁽¹⁹⁾.

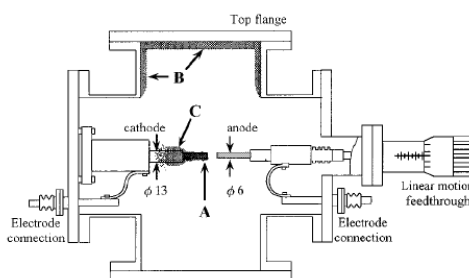
1.3 Τεχνικές παρασκευής

Από τότε που ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα περίπου πριν μια εικοσαετία, έχουν ανακαλυφθεί πολλές τεχνικές παραγωγής τους. Ο Iijima πρώτος⁶ παρατήρησε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος και οι Iijima et al.⁷ και οι Bethune et al.⁸ ανεξάρτητα ανέφεραν την σύνθεση των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος λίγα χρόνια αργότερα. Οι πρωταρχικές μέθοδοι σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα μονού και πολλαπλού τοιχώματος περιλαμβάνουν την τεχνική ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου (arc-discharge)^{7,9}, την τεχνική εξάχνωσης γραφίτη με χρήση δεσμών laser (laser ablation)¹⁰, την καταλυτική ανάπτυξη αέριας φάσης από μονοξείδιο του άνθρακα HiPCO¹¹, και την χημική εναπόθεση με ατμό (chemical vapor deposition, CVD) από υδρογονάνθρακες^{12,13}. Οι διαδικασίες αέριας φάσης ανάπτυξης νανοσωλήνων, όπως η CVD, προσφέρουν το μεγαλύτερο δυναμικό για την αύξηση της παραγωγής των νανοσωλήνων και χρήση τους σε σύνθετα υλικά.

Τεχνική Ηλεκτρικής Εκκένωσης Τόξου (Arc-Discharge)

Ο Iijima³ πρώτος παρατήρησε τους νανοσωλήνες που παράγονται με την τεχνική της ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.8, αυτή η τεχνική γενικά περιέχει την χρήση δύο υψηλής καθαρότητας γραφιτικών πόλων ως ανόδου και καθόδου. Οι πόλοι πλησιάζουν ο ένας τον

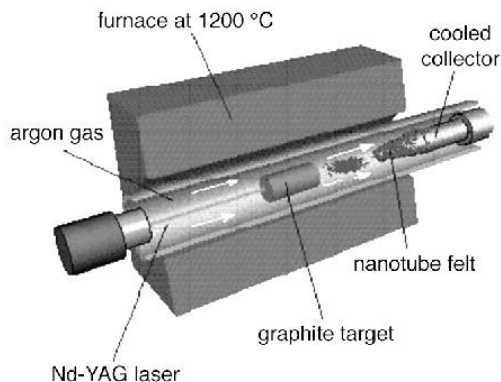
άλλο υπό ατμόσφαιρα ηλίου και εφαρμόζεται μια τάση, μέχρι να επιτευχθεί ένα σταθερό ηλεκτρικό τόξο (arc). Η ακριβής διαδικασία ποικίλλει ανάλογα με το μέγεθος των γραφιτικών πόλων. Καθώς καταναλώνεται η άνοδος, ένα σταθερό κενό μεταξύ της ανόδου και της καθόδου διατηρείται προσαρμόζοντας τη θέση της ανόδου. Το υλικό έπειτα εναποτίθεται πάνω στην κάθοδο για να σχηματίσει μια ανάπτυξη (build-up) που αποτελείται από ένα εξωτερικό κέλυφος από τηγμένο υλικό και ένα μαλακότερο ινώδη πυρήνα που περιέχει νανοσωλήνες και άλλα σωματίδια άνθρακα. Για να παραχθούν νανοσωλήνες άνθρακα, τα ηλεκτρόδια εμποτίζονται με μια μικρή ποσότητα από σωματίδια μεταλλικού καταλύτη^{7,8,14}.



Σχήμα 1.6: Γραφική αναπαράσταση της μεθόδου arc-discharge¹⁴

Η Τεχνική Εξάχνωσης Γραφίτη με τη χρήση δεσμών Laser (Laser Ablation)

Η τεχνική εξάχνωσης γραφίτη με τη χρήση δεσμών laser αρχικά χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση φουλλερενίων. Έπειτα από χρόνια, η τεχνική έχει βελτιωθεί για να επιτρέπει την παραγωγή νανοσωλήνων απλού τοιχώματος^{10,15}. Σε αυτή την τεχνική ένα laser χρησιμοποιείται για να εξαερώνει ένα γραφιτικό στόχο που συγκρατείται σε ένα φούρνο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας σε θερμοκρασίες κοντά στους 1200 °C. Η διάταξη αυτής της τεχνικής φαίνεται στο σχήμα 1.9. Για να παραχθούν νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, ο γραφιτικός στόχος εμποτίζεται με καταλύτη κοβάλτιο και νικέλιο¹⁰. Το συμπυκνωμένο υλικό έπειτα συλλέγεται πάνω σε ένα υδρόψυκτο στόχο.



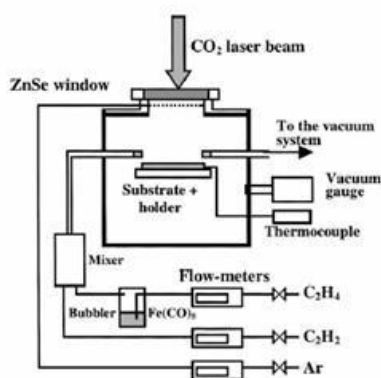
Σχήμα 1.7 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας laser ablation

Και οι δύο προηγούμενες τεχνικές περιορίζονται από τον όγκο του δείγματος που μπορούν να παράγουν σε σχέση με το μέγεθος της πηγής άνθρακα (η άνοδος στην τεχνική ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου και ο στόχος στην τεχνική εξάχνωσης γραφίτη με τη χρήση δεσμών laser). Επιπρόσθετα απαιτούνται επιπλέον βήματα καθαρισμού για να διαχωρίσουμε τους νανοσωλήνες από ανεπιθύμητα παρα-προϊόντα. Αυτοί οι περιορισμοί έχουν υποκινήσει την ανάπτυξη των τεχνικών αέριας φάσης, όπως τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης με ατμό (chemical vapor deposition, CVD), όπου οι νανοσωλήνες σχηματίζονται από την αποσύνθεση ενός αερίου που περιέχει άνθρακα. Οι τεχνικές αέριας φάσης είναι αποδεκτές για συνεχείς διαδικασίες αφού η πηγή άνθρακα αντικαθίσταται συνεχώς από ρέον αέριο. Επί πρόσθετα, η τελική καθαρότητα των νανοσωλήνων που παράγονται μπορεί να είναι αρκετά υψηλή, ελαχιστοποιώντας έτσι τα επιπλέοντα βήματα καθαρισμού.

Η Τεχνική χημικής Εναπόθεσης Ατμών (CVD-Chemical Vapour Deposition)

Οι τεχνικές αέριας φάσης χρησιμοποιούν αέριους υδρογονάνθρακες ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή και των νανοσωλήνων άνθρακα μονού και διπλού τοιχώματος μέσω της CVD^{16,17} (σχήμα 1.10). Ο Nikolaev και οι συνεργάτες του¹¹ συμπέραναν ότι οι υδρογονάνθρακες πυρολύονται γρήγορα πάνω σε επιφάνειες γύρω στους 600-700 °C. Ως συνέπεια αυτού, οι νανοσωλήνες που αναπτύσσονται από υδρογονάνθρακες μπορούν να έχουν ουσιαστικά αποθέματα άμορφου άνθρακα πάνω στην επιφάνεια των

σωλήνων και θα απαιτούσαν περισσότερα βήματα καθαρισμού. Παρόλο που η αδράνεια των υδρογονανθράκων σε χαμηλές θερμοκρασίες επιδρά στην καθαρότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων, η χαμηλότερη θερμοκρασία επεξεργασίας ενεργοποιεί την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα σε μια ποικιλία υποστρωμάτων, περιλαμβανομένου και του γυαλιού.



Σχήμα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου Chemical Vapour Deposition

Η Τεχνική μετατροπής CO με υψηλή πίεση (HiPCO)

Οι Nikolaev et al.¹¹ περιγράφουν την ανάπτυξη αέριας φάσης των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος με το μονοξείδιο του άνθρακα ως πηγή άνθρακα. Αυτοί ανέφεραν την παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις (1200 °C και 10 atm). Οι νανοσωλήνες HiPCO (high pressure conversion of carbon monoxide) είναι ιδιαίτερα προσεγμένοι και έχουν εμπορευματοποιηθεί από την Carbon Nanotechnologies Inc (Houston, TX) η οποία ασχολείται με την μεγάλης κλίμακας παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος υψηλής καθαρότητας.

1.4. Εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα

Από εμπορικής πλευράς οι νανοσωλήνες άνθρακα ως προϊόν έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, προσφέροντας σημαντικά περιθώρια κέρδους και ανάπτυξης για την εταιρία που θα κατορθώσει να επιτύχει και να διαθέσει στην αγορά τεχνικά άρτιους και ταυτόχρονα οικονομικά προσιτούς

νανοσωλήνες. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενίσχυση σύνθετων υλικών με πολυμερική, κεραμική ή άλλου τύπου μήτρα, στη δημιουργία αγωγίων πολυμερών, απορροφητικών υλικών για καθαρισμό και διαχωρισμούς αερίων, καθώς και σε υφάσματα και επικαλύψεις (αντιστατικές, αγωγίμες, αντιδιαβρωτικές). Στον τομέα της ηλεκτρονικής εφαρμόζονται σε ηλεκτρονικά κυκλώματα, επίπεδες οθόνες, εκπομπούς πεδίου για τη βιομηχανία ηλεκτρονικών και φωτιστικών, οθόνες τηλεοράσεων (plasma display panel) και εφαρμογές ESD (electronic service delivery) όπως πχ. Πρίζες υψηλής αγωγιμότητας. Χρησιμοποιούνται επίσης σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, συσσωρευτές ηλεκτρικής ενέργειας, μπαταρίες λιθίου) και υλικά κελιών καυσίμου (φορείς καταλυτών και αποθήκευση υδρογόνου). Τέλος βρίσκουν εφαρμογή και στην αυτοκινητοβιομηχανία (επικαλύψεις, εξαρτήματα, πλαστικά τμήματα), την άμυνα (υλικά για ανθεκτικές στολές πολέμου, πολεμικά αεροσκάφη, αλεξίσφαιρα γιλέκα) και την ιατρική (ελεγχόμενη μεταφορά και αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών, βιοαισθητήρες).

Κεφάλαιο 2^ο :Φασματοσκοπία Raman

2.1 Η φύση της σκέδασης Raman

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία συχνότητας (κυματαριθμού) $\omega_0(k_0)$ προσπίπτει στην ύλη, τότε ενώ το μεγαλύτερο μέρος της ανακλάται ή συνεχίζει να διαδίδεται (στην περίπτωση που έχουμε π.χ. διαφανές μέσο) χωρίς αλλαγή στη συχνότητα, ένα μικρό ποσοστό της σκεδαζεται. Όταν η σκεδαζόμενη ακτινοβολία αναλύεται ως προς τη συχνότητα, τότε παρατηρείται ότι εκτός από τη συχνότητα ω_0 , που σχετίζεται με την προσπίπτουσα ακτινοβολία, υπάρχουν καινούρια ζευγάρια συχνοτήτων της μορφής $\omega_0(k_0) \pm \omega_j(q)$. Τα χαρακτηριστικά της πόλωσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι γενικά διαφορετικά από αυτά της προσπίπτουσας και επίσης, τόσο η ένταση όσο και η πόλωση της σκεδαζόμενης εξαρτώνται από την κατεύθυνση της παρατήρησης.

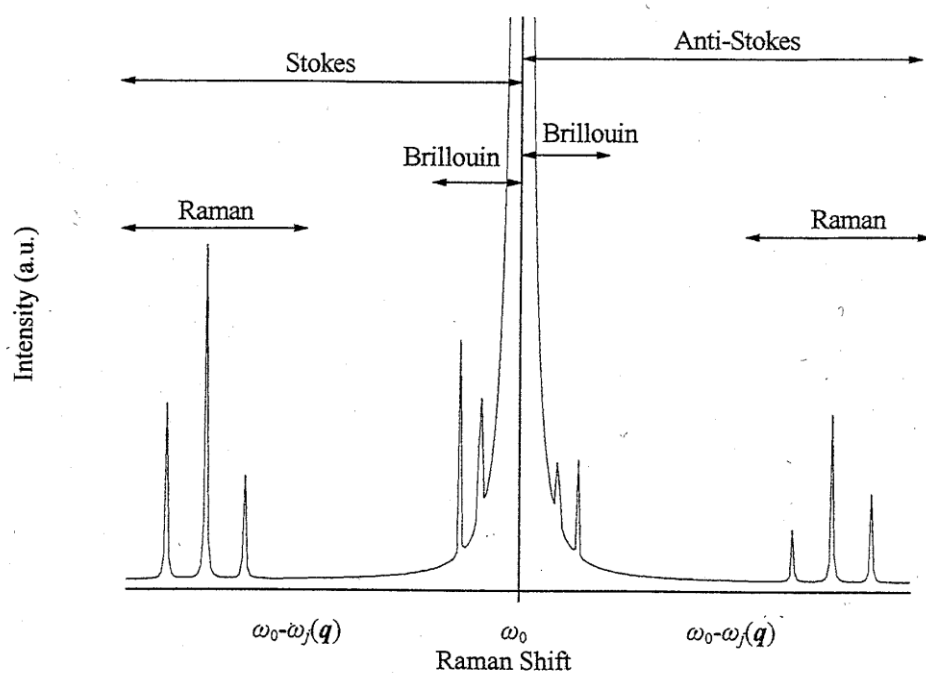
Αυτή η σκέδαση της ακτινοβολίας με αλλαγή της συχνότητας (ή του κυματαριθμού) οφείλεται στην μη ελαστική σκέδαση του φωτός και ονομάζεται *σκέδαση Raman* από τον Ινδό φυσικό C.V. Raman, που μαζί με τον K.S. Krishnan παρατήρησαν πρώτοι αυτό το φαινόμενο στα υγρά το 1928, χρησιμοποιώντας το φως του Ήλιου ως πηγή, ένα τηλεσκόπιο (εστιακής απόστασης 230 cm) ένα φακό (εστιακής απόστασης 5 cm) για τη συγκέντρωση του φωτός, ενώ ο ανιχνευτής ήταν τα μάτια τους, όπου η αλλαγή της συχνότητας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας παρατηρήθηκε με τη μέθοδο των συμπληρωματικών οπτικών φίλτρων (*method of complimentary light filters*). Το αποτέλεσμα αυτό είχε προβλεφθεί, σε θεωρητική βάση, από τον A. Smekal. Σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα από τη δημοσίευση του άρθρου των C.V. Raman και K.S. Krishnan, οι G. Landsberg και L. Mandelstam στη Ρωσία ανέφεραν ότι παρατήρησαν σκέδαση φωτός από χαλαζία (quartz) με αλλαγή της συχνότητας. Την ίδια χρονιά οι Cabannes και Rocard στη Γαλλία επιβεβαίωσαν τις παρατηρήσεις των C.V. Raman και K.S. Krishnan.

Στο φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, οι νέες συχνότητες (κυματαριθμοί) ονομάζονται γραμμές ή ζώνες Raman και όλες μαζί συνιστούν ένα φάσμα Raman. Οι ζώνες Raman με συχνότητες μικρότερες της προσπίπτουσας $\omega_0(k_0)$, δηλαδή της μορφής $\omega_0(k_0) - \omega_j(q)$ αναφέρονται ως *ζώνες Stokes* και εκείνες με συχνότητες μεγαλύτερες της προσπίπτουσας ω_0 , δηλαδή της μορφής $\omega_0(k_0) + \omega_j(q)$ ως ζώνες *anti-Stokes*.

Εκτός από την κανονική σκέδαση Raman, υπάρχει και η περίπτωση (α) της σκέδασης Raman συντονισμού (*Resonance Raman Scattering*), στην οποία

λαμβάνει χώρα μεγάλη αύξηση της έντασης των ζωνών Raman, και (β) ο φθορισμός (*fluorescence*), που είναι ένας μηχανισμός απορρόφησης. Η φύση των σκεδάσεων αυτών καθώς και οι διαφορές τους θα συζητηθούν στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού.

Σκέδαση με αλλαγή της συχνότητας που προέρχεται, κυρίως, από ένα φαινόμενο Doppler μπορεί επίσης να παρατηρηθεί σε αέριο, υγρό ή στερεό δείγμα. Σκέδαση αυτής της μορφής παρατηρήθηκε το 1922 από τον Brillouin και παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τον Gross το 1930. Στη σκέδαση Brillouin η αλλαγή της συχνότητας είναι πολύ μικρή (της τάξης του 0.1 cm^{-1}). Η σκέδαση Brillouin δεν διαχωρίζεται από τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία συχνότητας ω_0 με τις ίδιες πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της σκέδασης Raman. Χρειάζεται μια τεχνική πολύ μεγαλύτερης διακριτικής ικανότητας για να απομονωθούν οι κορυφές από το ισχυρό υπόβαθρο της ω_0 (k_0).



Σχήμα 2.1: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman. Στην πραγματικότητα η σκέδαση Brillouin είναι πολύ ασθενέστερη σε ένταση και πολύ πλησιέστερα στην ω_0 , ώστε να είναι πρακτικά μη ορατή.

Η σκέδαση της ακτινοβολίας που λαμβάνει χώρα χωρίς αλλαγή της συχνότητας και που οφείλεται σε ελαστικώς σκεδαζόμενα φωτόνια ήταν γνωστή αρκετό καιρό πριν την ανακάλυψη του φαινομένου Raman. Στην

περίπτωση που η σκέδαση αυτή προέρχεται από κέντρα σκέδασης που το μέγεθός τους είναι πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ονομάζεται *σκέδαση Rayleigh*. Η σκέδαση Rayleigh συνοδεύει πάντα τη σκέδαση Raman και επομένως αυτά τα δύο είδη σκεδάσεων θα παρατηρούνται μαζί εκτός αν πειραματικές διατάξεις ή ειδικά φίλτρα χρησιμοποιηθούν για την απόρριψη της μίας εκ των δύο, όπως π.χ. στην εργασία αυτή απορρίπτουμε την σκέδαση Rayleigh (βλ. Περιγραφή φασματομέτρου). Όσον αφορά τις σχετικές εντάσεις μεταξύ των ακτινοβολιών που εμπλέκονται, η ένταση της σκέδασης Rayleigh είναι γενικά περίπου το 10^{-3} της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας διέγερσης, ενώ η ένταση των ισχυρών ζωνών Raman είναι περίπου το 10^{-3} της έντασης της σκέδασης Rayleigh. Βέβαια, αυτές οι σχετικές εντάσεις εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως η φυσική κατάσταση, η χημική στοιχειοσύνθεση και η κατεύθυνση παρατήρησης σχετικά με την κατεύθυνση της ακτινοβολίας.

Ένα τυπικό φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από ένα υλικό αποτελείται από ένα πλήθος ζευγών τιμών (συχνότητας σκεδαζόμενου φωτός-ένταση σκεδαζόμενου φωτός της συγκεκριμένης συχνότητας) και μια σχηματική αναπαράστασή του φαίνεται στο σχήμα 2.1

2.2 Ένα μοντέλο μεταφοράς ενέργειας για τη σκέδαση Raman και Rayleigh

Η προέλευση των τροποποιημένων συχνοτήτων που παρατηρούνται στη σκέδαση Raman μπορεί να εξηγηθεί με τη βοήθεια ενός μοντέλου μεταφοράς ενέργειας μεταξύ του συστήματος σκέδασης και της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Όταν ένα σύστημα αλληλεπιδρά με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας $\omega_0(\mathbf{k}_0)$ και υφίσταται μια διέγερση από ένα χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο E_1 σε ένα υψηλότερο ενεργειακό E_2 τότε το σύστημα αποκτά την απαιτούμενη ενέργεια $\Delta E = E_2 - E_1$ από την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Η ενέργεια ΔE μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της συχνότητας $\omega_j(\mathbf{q})$, που συσχετίζεται με τα δύο ενεργειακά επίπεδα που εμπλέκονται, ως $\Delta E = \hbar \omega_j(\mathbf{q})$. Αυτή η απαίτηση της διατήρησης της ενέργειας μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από την καταστροφή ενός φωτονίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ενέργειας $\hbar\omega_0(\mathbf{k}_0)$, και την ταυτόχρονη δημιουργία ενός φωτονίου χαμηλότερης ενέργειας $\hbar(\omega_0 - \omega_j(\mathbf{q}))$, και ενός φωτονίου ενέργειας $\hbar\omega_j$, έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα σκέδαση ακτινοβολίας χαμηλότερης συχνότητας $\omega_0 - \omega_j(\mathbf{q})$. Βέβαια, η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το σύστημα μπορεί να προκαλέσει επίσης μια μετάπτωση

απο ένα υψηλότερο επίπεδο ενέργειας E_2 (αν βέβαια το σύστημα βρίσκεται ήδη σε αυτό το διεγερμένο επίπεδο), σε ένα χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο E_1 . Τότε έχουμε διαθέσιμο ποσό ενέργειας $E_2 - E_1 = \hbar \omega_j(\mathbf{q})$. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε και πάλι καταστροφή ενός φωτονίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ενέργειας $\hbar\omega_0(\mathbf{k}_0)$, και ταυτόχρονη δημιουργία ενός φωτονίου υψηλότερης ενέργειας $\hbar(\omega_0 + \omega_j(\mathbf{q}))$ και ενός φωτονίου ενέργειας $\hbar\omega_j$, έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα σκέδαση ακτινοβολίας μεγαλύτερης συχνότητας $\omega_0 + \omega_j(\mathbf{q})$.

Στην περίπτωση της σκέδασης Rayleigh δεν υπάρχει απορρέουσα αλλαγή στην ενεργειακή κατάσταση του συστήματος. Το σύστημα εξακολουθεί να συνεισφέρει απευθείας στην σκέδαση, προκαλώντας την καταστροφή ενός φωτονίου ενέργειας $\hbar\omega_0(\mathbf{k}_0)$ και τη δημιουργία ενός φωτονίου της ίδιας ενέργειας ταυτόχρονα, έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα σκέδαση ακτινοβολίας αμετάβλητης συχνότητας $\hbar\omega_0(\mathbf{k}_0)$. Αν και η συμμετοχή του συστήματος δεν είναι προφανής στην συχνότητα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, άλλες ιδιότητες της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικές του συστήματος σκέδασης και με αυτόν τον τρόπο επιβεβαιώνεται η συμμετοχή του στην σκέδαση.

Σχετικά με τη συχνότητα, είναι σαφές ότι μια ζώνη Raman δεν χαρακτηρίζεται από την απόλυτη τιμή της συχνότητας $\omega' = \omega_0(\mathbf{k}_0) \pm \omega_j(\mathbf{q})$, αλλά από το μέγεθος της μετατόπισης συχνότητας $\Delta\omega$ από τη συχνότητα της προσπίπτουσας, δηλαδή $|\Delta\omega| = |\omega_0(\mathbf{k}_0) - \omega'| = \omega_j(\mathbf{q})$. Τέτοιες μετατοπίσεις συχνότητας ονομάζονται *συχνότητες Raman*. Όταν είναι απαραίτητο να διαχωρίσουμε την Stokes από την anti-Stokes σκέδαση Raman, ορίζουμε το $\Delta\omega$ ώστε να είναι θετικό για σκέδαση Stokes και αρνητικό για anti-Stokes. Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε ότι συνήθως μελετάται η σκέδαση Stokes, καθώς, όπως φαίνεται και στο Σχ. 2.1, η σχετική ένταση της anti-Stokes σκέδασης ως προς αυτήν της Stokes ελαττώνεται γρήγορα με την αύξηση της συχνότητας Raman και τη μείωση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί η anti-Stokes σκέδαση Raman εμπλέκει μεταπτώσεις από μια κατειλημμένη υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση σε μια χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση. Η δυνατότητα θερμικής κατάληψης (thermal population) τέτοιων υψηλότερων ενεργειακά καταστάσεων μειώνεται εκθετικά καθώς αυξάνεται η διαφορά ενέργειας $\hbar \omega_j(\mathbf{q})$ από τη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Γενικά, σύμφωνα με την κατανομή Maxwell-Boltzman το ποσοστό κατάληψης μιας διεγερμένης στάθμης, P_j , είναι μικρότερο από το αντίστοιχο ποσοστό της θεμελιώδους, P_0 , εκτός από την περίπτωση πολύ υψηλών θερμοκρασιών όπου τείνουν να εξισωθούν (αγνοούμε την περίπτωση εκφυλισμού), και εξαρτάται από το νόμο:

$$\frac{P_j}{P_0} = \exp(-\Delta E / kT)$$

Όπου $\Delta E = E_j - E_0$ είναι η ενεργειακή διαφορά της διεγερμένης από τη θεμελιώδη στάθμη και T η απόλυτη θερμοκρασία. Για παράδειγμα, στην θερμοκρασία των 300 K, το ποσοστό της κατάληψης μιας ανώτερης μη-εκφυλισμένης καταστάσης που βρίσκεται στα $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ πάνω από την βασική κατάσταση (ground state) είναι μικρότερο του 1% της κατάληψης της βασικής κατάστασης.

Τέλος, από το κέντρο της κάθε κορυφής που εμφανίζεται σε ένα φάσμα Raman προσδιορίζεται η ενέργεια της αντίστοιχης διέγερσης, ενώ από το εύρος της Γ (Εύρος ημίσειας εντάσεως \equiv Full Width at Half Maximum) προσδιορίζεται ο μέσος χρόνος ζωής, $\tau = 1/\Gamma$, της διέγερσης.

2.3 Η Κλασική Θεωρία της Σκέδασης Raman

Βασικό μοντέλο

Η κλασική θεωρία της σκέδασης Raman βασίζεται στην ιδέα ότι το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο της προσπίπτουσας δέσμης προκαλεί στο σύστημα μια χρονικά εξαρτώμενη διπολική ροπή $M(t) = \sum e_i R_i(t)$. Σύμφωνα με την ηλεκτρομαγνητική θεωρία⁽¹⁰⁾, ένα φορτίο e_j που επιταχύνεται με $\ddot{r}(t)$ ακτινοβολεί ηλεκτρομαγνητικά κύματα, έτσι ώστε η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας να είναι ανάλογη του $|\ddot{M}(t)|^2$. Έστω $E = E_0 \cos \omega_0 t$ η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου της προσπίπτουσας δέσμης. Εφόσον το ω_0 είναι πολύ μεγαλύτερο από τις συχνότητες ταλάντωσης των ατόμων, μόνο τα ηλεκτρόνια και όχι τα άτομα αντιδρούν στο ηλεκτρικό πεδίο E της δέσμης. Η διπολική ροπή M που επάγεται από το E είναι

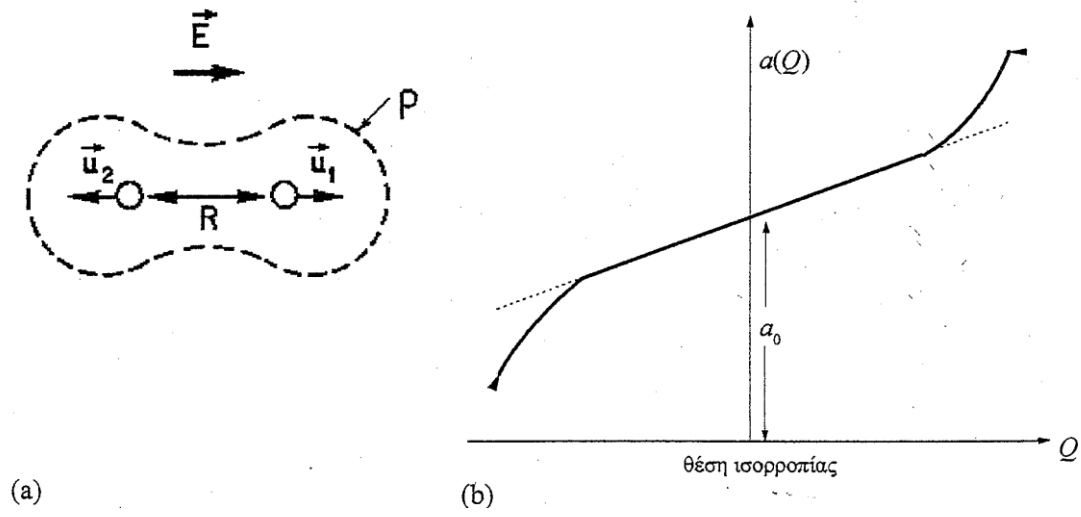
$$M = aE + (1/2)\beta E^2 + \dots \quad (2.1)$$

όπου a η ηλεκτρονική πολωσιμότητα και όπου β είναι ένας τρίτης τάξης τανυστής που ονομάζεται υπερ-πολωσιμότητα (hyperpolarizability) που οδηγεί στο φαινόμενο HyperRaman (το οποίο δεν θα συζητηθεί στην εργασία αυτή).

Στην γενική περίπτωση, η διεύθυνση της M δεν συμπίπτει με την διεύθυνση του E , οπότε το a είναι ένας δευτέρης τάξης τανυστής με στοιχεία της μορφής a_{rs} . Ωστόσο, στην περίπτωση ενός ισοτροπικού συστήματος ή στην περίπτωση που το E είναι παράλληλο προς την διεύθυνση ενός από τους υψηλής συμμετρίας άξονες του συστήματος, η διπολική ροπή M μπορεί να θεωρηθεί παράλληλη προς το ηλεκτρικό πεδίο E . Η ηλεκτρονική πολωσιμότητα a εξαρτάται από την κατανομή ηλεκτρικού φορτίου, ρ , του

συστήματος, δηλαδή $a = a(\rho)$. Αν η ατομική διάταξη αλλάζει κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης, τότε αλλάζει και η κατανομή P του φορτίου και φυσικά η πολωσιμότητα a .

Ένα παράδειγμα φαίνεται στο Σχ. 2.1 όπου παρουσιάζεται η ταλάντωση ενός διατομικού μορίου, θεωρώντας το ηλεκτρικό πεδίο E παράλληλο στον κύριο άξονα συμμετρίας του. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1, κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης το P και το a μεταβάλλονται, και επιπλέον, η τιμή του a είναι μεγαλύτερη της τιμής a_0 στην θέση ισορροπίας στο μισό της περιόδου και μικρότερη στο άλλο μισό. Ακόμη, για αρκετά μικρές μετατοπίσεις των πυρήνων από τις θέσεις ισορροπίας τους, το a μεταβάλλεται γραμμικά με την κανονική συντεταγμένη $Q = \sqrt{\mu}(u_2 - u_1)$ όπου μ η ανηγμένη μάζα (reduced mass).



Σχήμα 2.2 (α) Κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης ενός διατομικού μορίου, η ηλεκτρονική κατανομή φορτίου P και, κατ' επέκταση, η ηλεκτρονική πολωσιμότητα a μεταβάλλονται. (β) η ηλεκτρονική πολωσιμότητα a ως συνάρτηση της κανονικής συντεταγμένης Q ενός διατομικού μορίου.

Αναπτύσσοντας το a σε μια σειρά Taylor έχουμε:

$$a = a_0 + \left(\frac{\partial a}{\partial Q} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial^2 Q} \right) + \dots \quad (2.2)$$

Η πρώτη τάξης σκέδαση Raman προσδιορίζεται από τον γραμμικό όρο στον Q όρο ενώ η δεύτερης τάξεως σκέδαση Raman από τον τετραγωνικό όρο στον Q όρο. Αν η συχνότητα ταλάντωσης των ατόμων του συστήματος είναι ω_j , τότε έχουμε $Q = Q_0 \cos \omega_j t$.

Οπότε, από την εξίσωση 2.2 έχουμε

$$a(t) = a_0 + \left(\frac{\partial a}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cos \omega_j t \quad (2.3)$$

Αντικαθιστώντας την 2.3 στην 2.1 και με γνωστούς τύπους της τριγωνομετρίας παίρνουμε

$$M(t) = a \cos \omega_0 t + b [\cos(\omega_0 - \omega_j)t + \cos(\omega_0 + \omega_j)t] \quad (2.4)$$

Όπου

$$A = a_0 E_0 \text{ και } b = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \quad (2.5)$$

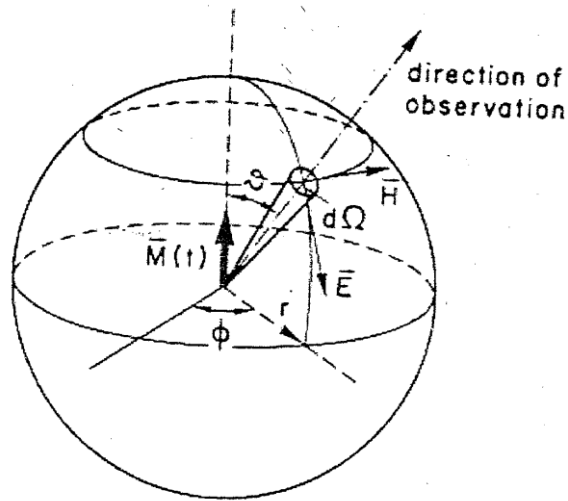
Η εξ.(2.4) δείχνει ότι η επαγόμενη διπολική ροπή M ταλαντώνεται όχι μόνο με τη συχνότητα ω_0 της προσπίπτουσας δέσμης, αλλά επίσης με τις συχνότητες $\omega_0 \pm \omega_j$. Οι τελευταίες προκύπτουν από τη μεταβολή της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας a εξαιτίας της ταλάντωσης των ατόμων. Η κλασική θεωρία ακτινοβολίας ενός ταλαντώμενου διπόλου βασίζεται στην περιγραφή ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου που παράγεται από ένα επιταχυνόμενο φορτίο με τη χρησιμοποίηση των εξισώσεων του Maxwell.

Η κλασική θεωρία ακτινοβολίας ενός ταλαντώμενου διπόλου βασίζεται στην περιγραφή ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου που παράγεται από ένα επιταχυνόμενο φορτίο με την χρησιμοποίηση των εξισώσεων του Maxwell. Η ένταση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη διπολική ροπή $M(t)$ σε μια στερεά γωνία $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ (Σχ. 2.3) δίνεται από τη σχέση

$$dI(t) = \frac{d\Omega}{4\pi^3} \sin^2 \theta |\ddot{M}(t)|^2 = A |\ddot{M}(t)|^2 \quad (2.6a)$$

Και ανα μονάδα στερεάς γωνίας

$$I(t) = \frac{1}{4\pi c^3} \sin^2 \theta |\ddot{M}(t)|^2 = A |\ddot{M}(t)|^2 \quad (2.6\beta)$$



Σχήμα. 2.3 Πόλωση του πεδίου ακτινοβολίας που εκπέμπεται από ένα ταλαντούμενο ηλεκτρικό δίπολο $M(t)$. Όπου E και H είναι τα διανύσματα του πεδίου της ακτινοβολίας που διαδίδονται στη διεύθυνση παρατήρησης.

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι ένα δίπολο δεν εκπέμπει ακτινοβολία παράλληλα σε αυτό ($\theta=0$). Ολοκληρώνοντας την εξ. (2.6α) ως προς θ και ϕ παίρνουμε τη συνολική ένταση που εκπέμπεται στην στερεά γωνία $\Omega = 4\pi$

$$\hat{I}(t) = \frac{2}{3c^3} |\ddot{M}(t)|^2 \quad (2.7)$$

Από τις εξισώσεις (2.4-6) προκύπτει ακόμα ότι η ένταση της σκεδαζόμενης δέσμης φωτός ανά μονάδα στερεάς γωνίας δίνεται από τη σχέση

$$\begin{aligned}
I(t) &= AE_0^2 [k_0^2 \cos^2 \omega_0 t + k_1^2 \cos^2(\omega_0 - \omega_j)t + k_2^2 \cos^2[(\omega_0 + \omega_j)t] \\
&+ 2k_0 k_1 \cos(\omega_0 t) \cdot \cos[(\omega_0 - \omega_j)t] \\
&+ 2k_0 k_2 \cos(\omega_0 t) \cdot \cos[(\omega_0 + \omega_j)t] \\
&+ 2k_1 k_2 \cos[(\omega_0 - \omega_j)t] \cdot \cos[(\omega_0 + \omega_j)t]] \quad (2.8)
\end{aligned}$$

Όπου

$$k_0^2 = a_0^2 \omega_0^2 \quad (2.9)$$

$$k_1^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial a}{\partial Q} \right)_0^2 Q_0^2 (\omega_0 - \omega_j)^4 \quad (2.10)$$

$$k_2^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial a}{\partial Q} \right)_0^2 Q_0^2 (\omega_0 + \omega_j)^4, \quad (2.11)$$

Η μέση ισχύς που ακτινοβολείται μπορεί εύκολα να βρεθεί ότι είναι:

$$I(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau I(t) dt = \frac{1}{2} AE_0^2 (k_0^2 + k_1^2 + k_2^2) \quad (2.12)$$

Από την εξ. 2.8 αναμένεται ότι το σκεδαζόμενο φως θα παρουσιάζει κορυφές στις συχνότητες ω_0 και $\omega_0 \pm \omega_j$. Αυτό μπορεί να υπολογισθεί απευθείας υπολογίζοντας την εξάρτηση της συχνότητας του σκεδαζόμενου φωτός, το φάσμα ισχύος, το οποίο λαμβάνεται σχηματίζοντας το τετράγωνο του μετασχηματισμού Fourier του $\mathbf{M}(t)$. Χρησιμοποιώντας την εξ. (2.6β) το φάσμα ισχύος ορίζεται [1.11] ως

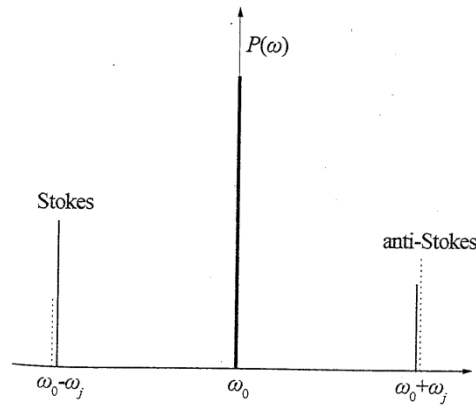
$$P(\omega) = A \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{2}{\tau} \left| \int_{-\tau/2}^{\tau/2} \ddot{\mathbf{M}}(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (2.13)$$

Ο υπολογισμός της παραπάνω σχέσης οδηγεί στο αποτέλεσμα

$$P(\omega) = \pi AE_0^2 \{k_0^2 \delta(\omega - \omega_0) + k_1^2 \delta[\omega - (\omega_0 - \omega_j)] + k_2^2 \delta[\omega - (\omega_0 + \omega_j)]\} \quad (2.14)$$

Οπότε από τις εξ. (2.12, 2.14) έχουμε

$$I = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty P(\omega) d\omega \quad (2.15)$$



Σχήμα. 2.4 Φάσμα ισχύος σύμφωνα με την κλασσική [- -] και κβαντική [-] θεωρία.

Το φάσμα της ισχύος που δίνεται από την εξ. (2.14) παρουσιάζεται στο Σχ, 2.3. Ο πρώτος όρος στην εξ. (2.14) είναι η ισχύς που σκεδάζεται ανά μονάδα στερεάς γωνίας στη συχνότητα ω_0 της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, δηλαδή είναι ο όρος που εκφράζει τη σκέδαση Rayleigh. Ο δεύτερος και ο τρίτος όρος αντιπροσωπεύει τη σκέδαση Raman που αποτελείται από την ακτινοβολία που σκεδάζεται στη συχνότητα Stokes $\omega_0 - \omega_j$ και στη συχνότητα anti-Stokes $\omega_0 + \omega_j$, αντίστοιχα.

Συνεπώς, ενώ η κλασσική θεωρία προβλέπει σωστά την εμφάνιση και τη θέση των γραμμών Stokes και anti-Stokes, οδηγεί σε λάθος αποτέλεσμα ως αναφορά το λόγο των σχετικών εντάσεων τους, καθώς, όπως προκύπτει από τις εξ. (2.10-12), έχουμε

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

Ο παραπάνω λόγος είναι βέβαια μικρότερος της μονάδας, οπότε είναι σε ασυμφωνία με το γεγονός ότι οι γραμμές Stokes είναι περισσότερο ισχυρές από τις anti-Stokes. Η ασυμφωνία αυτή εξαλείφεται στη κβαντική θεωρία του φαινομένου Raman (βλ. παρ. 2.4).

Έχουμε ήδη αναφέρει στη προηγούμενη παράγραφο ότι, γενικά, η διεύθυνση της επαγόμενης διπολικής ροής M δεν συμπίπτει με τη διεύθυνση

της εντάσεως E του ηλεκτρικού πεδίου. Η σχέση $M = aE$ είναι μια διανυσματική σχέση και, επομένως, η πόλωση είναι ένας τανυστής δεύτερης σχέσης. Αγνοώντας τον τετραγωνικό όρο της εξ.(1.1), αυτή, στην πλήρη της μορφή, μπορεί να γραφεί ως

$$\begin{aligned} M_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xs}E_s \\ M_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{ys}E_s \end{aligned} \quad (2.17 \alpha)$$

$$M_s = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

Ή

$$M_\rho = \sum_\sigma \alpha_{\rho\sigma} E_\sigma \quad (2.17\beta)$$

Όπου τα M και E αναφέρονται στο σύστημα αναφοράς (x, y, z) , το οποίο συνήθως το θεωρούμε να συμπίπτει με το σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου. Ακόμη, με τη μορφή πινάκων, η εξ. (2.17) μπορεί να γραφεί ως

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{yz} & a_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Μελετώντας το πολωμένο σύστημα ως προς την ενέργειά του μπορεί να αποδειχτεί ότι ο τανυστής a είναι ένας συμμετρικός τανυστής [2.12], δηλαδή

$$\begin{aligned} a^T &= a \\ \text{ή} \\ \alpha_{\rho\sigma} &= \alpha_{\sigma\rho} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Περαιτέρω μπορεί να αποδειχτεί ότι υπάρχει πάντα ένα σύστημα συντεταγμένων με άξονες (x', y', z') έτσι ώστε η σχέση μεταξύ των \mathbf{M} και \mathbf{E} , όταν αναφέρεται σε αυτούς τους άξονες να μπορεί να γραφεί στην απλή μορφή (1.12)

$$\begin{pmatrix} M'_{x'} \\ M'_{y'} \\ M'_{z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a'_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & a'_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & a'_{z'z'} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Η

$$\mathbf{M}' = \alpha' \mathbf{E}' \quad (2.21)$$

όπου a' είναι ένας διαγώνιος πίνακας. Τέτοιοι άξονες ονομάζονται *κύριοι άξονες πόλωσης*. Είναι εύκολο να βρούμε τους κύριους άξονες πόλωσης για ένα συμμετρικό σύστημα (κρύσταλλο), καθώς θα πρέπει να ταυτίζονται (ή να είναι παράλληλοι) με τους άξονες συμμετρίας που υπάρχουν στο σύστημα και κάθετοι σε κάθε επίπεδο συμμετρίας.

Έστω R ένας πίνακας μετασχηματισμού από το σύστημα αναφοράς (x, y, z) στο σύστημα των κύριων αξόνων (x', y', z') . Τότε

$$\mathbf{M}' = R\mathbf{M}, \mathbf{E}' = R\mathbf{E} \quad (2.22)$$

όπου \mathbf{E}' και \mathbf{M}' τα διανύσματα της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και της διπολικής ροπής, αντίστοιχα, στο σύστημα των κύριων αξόνων. Ο R είναι ένας ορθογώνιος πίνακας; τέτοιος ώστε $R^{-1} = R^T$ και τα στοιχεία του είναι τα συνημίτονα διεύθυνσης του συστήματος (x', y', z') σε σχέση με το σύστημα (x, y, z) . Από τις εξ. (2.1, 2.21, 2.22) παίρνουμε

$$\mathbf{M}' = R\mathbf{M} = R\alpha\mathbf{E} = \alpha'\mathbf{E}' = a'\mathbf{R}\mathbf{E}$$

ή

$$\alpha = R^T \alpha' R \quad (2.23)$$

Είναι βολικό να ορίσουμε το σύστημα (x,y,z) με τέτοιο τρόπο ώστε να συμπίπτει με τους κύριους άξονες της κατάστασης ισορροπίας του κρυστάλλου ή του μορίου. Στην κατάσταση ισορροπίας τα στοιχεία του τανυστή a είναι

$$a_{\rho\sigma} = \delta_{\rho\sigma} a_{\rho\sigma}^{(0)}, \text{ δηλαδή}$$

$$a = \begin{pmatrix} a_{xx}^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{zz}^{(0)} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Αν, ως αποτέλεσμα της θερμικής διακύμανσης, το σύστημα είναι σε μια διαταραγμένη κατάσταση, τότε θα έχουμε ένα νέο σύστημα κύριων αξόνων, έστω το (x',y',z') , που γενικά, δεν συμπίπτει με το (x,y,z) . Τότε η πόλωση θα είναι και πάλι διαγώνια αν αναφέρεται στο σύστημα (x',y',z') αλλά όχι απαραίτητα αν αναφέρεται στο (x,y,z) . Στην τελευταία περίπτωση μπορούμε να αναπτύξουμε κάθε στοιχείο $a_{\rho\sigma}$ ως προς τις κανονικές συντεταγμένες Q_j όπως στην εξ. (2.2), οπότε έχουμε

$$a_{\rho\sigma} = a_{\rho\sigma}^{(0)} + \sum_j a_{\rho\sigma,j} Q_j + \frac{1}{2} \sum_{j,j''} a_{\rho\sigma,j,j''} Q_j Q_{j''} + \dots \quad (2.25)$$

Για δεδομένες κανονικές συντεταγμένες Q_j μπορούμε να ορίσουμε τις αλλαγές στα στοιχεία του τανυστή πόλωσης ως

$$\Delta a_{\rho\sigma} = a_{\rho\sigma,j} Q_j = \left(\frac{\partial a_{\rho\sigma}}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j \quad (2.26)$$

Και επίσης, έναν πίνακα με στοιχεία της μορφής

$$a_{\rho\sigma,j} = \left(\frac{\partial a_{\rho\sigma}}{\partial Q_j} \right)_0 \quad (2.27)$$

Οπότε

$$\delta\alpha^{(j)} = \begin{pmatrix} a_{xx,j} & a_{xy,j} & a_{xz,j} \\ a_{yx,j} & a_{yy,j} & a_{yz,j} \\ a_{zx,j} & a_{zy,j} & a_{zz,j} \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Αντικαθιστώντας την εξ.(2.25) στην (2.17β) και χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις

$$E_{\sigma} = E_{0\sigma} \cos \omega_0 t \quad (2.29\alpha)$$

$$Q_j = Q_{j0} \cos \omega_j t \quad (2.29\beta)$$

Παίρνουμε

$$M_{\rho}(t) = a_{\rho} \cos \omega_0 t + \sum_j b_{j\rho} [\cos(\omega_0 - \omega_j)t + \cos(\omega_0 + \omega_j)t] \quad (2.30)$$

Όπου

$$a_{\rho} = \sum_{\sigma} \alpha_{\rho\sigma}^{(0)} E_{0\sigma} \quad (2.31\alpha)$$

$$b_{j\rho} = \frac{1}{2} Q_{j0} \sum_{\sigma} a_{\rho\sigma,j} E_{0\sigma} \quad (2.31\beta)$$

Η έκφραση (2.30) είναι ουσιαστικά μια γενίκευση της αντίστοιχης έκφρασης (2.4). Ο πρώτος όρος της εξ. (2.30) είναι υπεύθυνος για τη σκέδαση Rayleigh, ενώ οι υπόλοιποι για τη σκέδαση Raman και, σύμφωνα και με την προηγούμενη παράγραφο, οι γραμμές Raman αναμένονται στις συχνότητες $\omega_0 \pm \omega_j$. Από την εξ. (2.31β) είναι, ωστόσο, προφανές ότι ο κανονικός τρόπος ταλάντωσης Q_j θα εμφανιστεί στο φάσμα Raman αν τουλάχιστον ένα από τα έξι στοιχεία $a_{\rho\sigma,j}$ του πίνακα δα ⁽ⁱ⁾ είναι διαφορετικό του μηδενός. Στην

περίπτωση αυτή ο κανονικός τρόπος ταλάντωσης Q_j είναι ενεργός κατά Raman. Αν ένας κανονικός τρόπος ταλάντωσης Q_j είναι ενεργός κατά Raman ή όχι εξαρτάται από τη συμμετρία της κατάστασης ισορροπίας του συστήματος και από τη συμμετρία του τρόπου ταλάντωσης Q_j .

Τέλος, θα εξετάσουμε την ακτινοβολία που εκπέμπεται ανά μονάδα στερεάς γωνίας σε μια συγκεκριμένη διεύθυνση. Αν επιλέξουμε η διεύθυνση αυτή να είναι π.χ, ο άξονας x , τότε στην εξ. (2.6) η γωνία θ είναι η γωνία μεταξύ της διπολικής ροπής M και του άξονα x και ακόμη, $\sin^2 \theta |\ddot{M}_y(t)|^2 = \ddot{M}_y^2(t) + \ddot{M}_z^2(t)$, οπότε, από την εξ.(2.6β) παίρνουμε

$$I(t) = \frac{1}{4\pi c^3} [\ddot{M}_y^2(t) + \ddot{M}_z^2(t)] \quad (2.32)$$

Αντικαθιστώντας την εξ.(2.30) στην (2.32), βρίσκοντας τη μέση τιμή ως προς το χρόνο, όπως και στην περίπτωση της εξ(2.12) και παρατηρώντας ότι όλοι οι διαγώνιοι όροι μηδενίζονται, τελικά έχουμε

$$I = \frac{1}{8\pi c^3} \left\{ A_x \omega_0^4 + \sum_j B_{jx} [(\omega_0 - \omega_j)^4 + (\omega_0 + \omega_j)^4] \right\} \quad (2.33)$$

Όπου

$$A_x = \alpha_y^2 + \alpha_z^2 \text{ και } B_{jx} = b_{jy}^2 + b_{jz}^2$$

με τα α_p και b_{jp} να δίνονται από την εξ (2.31). Χρησιμοποιώντας τις εξ (2.26, 2.31) και θεωρώντας ότι η ένταση E του προσπίπτοντος φωτός είναι παράλληλη στον άξονα z , έχουμε για την ένταση της γραμμής Stokes του κανονικού τρόπου ταλάντωσης j

$$I_j(z) = \frac{1}{4c^4} (\omega_0 - \omega_j)^4 (\Delta\alpha_{yz,j0}^2 + \Delta\alpha_{zz,j0}^2) I_0 \quad (2.34)$$

Όπου $\Delta a_{\rho\sigma,j0} = a_{\rho\sigma,j} Q_{j0}$ είναι το πλάτος της μεταβολής του $a_{\rho\sigma,j}$ εξαιτίας του τρόπου ταλάντωσης j και

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} E_{0z}^2 \quad (2.35)$$

είναι η ένταση του προσπίπτοντος φωτός. Αν το σκεδαζόμενο φως παρατηρείται, με τη βοήθεια ενός αναλυτή, π.χ. στη διεύθυνση του άξονα y , μόνο το $\ddot{M}(t)$ παρατηρείται, δηλαδή

$$I_j(z,y) = \frac{1}{4c^4} (\omega_0 - \omega_j)^4 \Delta_{yz,j0}^2 I_0 \quad (2.36\alpha)$$

Οπότε, αν γενικά η πόλωση του σκεδαζόμενου φωτός είναι στη διεύθυνση P ενώ του σκεδαζόμενου, με τη βοήθεια ενός αναλυτή, είναι στη διεύθυνση σ παίρνουμε (εφόσον $a_{\rho\sigma} = a_{\sigma\rho}$)

$$I_j(\rho\sigma) = \frac{1}{4c^4} (\omega_0 - \omega_j)^4 \Delta\alpha_{\rho\sigma,j0}^2 I_0 \quad (2.36\beta)$$

Όπου

$$\Delta\alpha_{\rho\sigma,j0}^2 = \alpha_{\rho\sigma,j} Q_{j0} \quad (2.37)$$

2.4 Η ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ RAMAN

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η σκέδαση Rayleigh του φωτός αντιστοιχεί σε μια ελαστική διαδικασία κρούσης μεταξύ του φωτονίου και του κρυστάλλου, ενώ η σκέδαση Raman αντιστοιχεί σε μια ανελαστική διαδικασία κρούσης όπου το φωτόνιο είτε χάνει (γραμμές Stokes) ένα ή περισσότερα κβάντα ταλαντωτικής (vibrational) ενέργειας είτε κερδίζει (γραμμές anti-Stokes). Η πρώτη τάξης σκέδαση Raman (που μελετήθηκε στην εργασία αυτή) αντιστοιχεί στους όρους της εξ. (2.25) που είναι γραμμικοί ως προς τις κανονικές συντεταγμένες Q_j και εμπλέκεται μόνο ένα φωνόνιο, ενώ στην δεύτερης τάξης σκέδαση Raman, εμπλέκονται δύο φωνόνια και αντιστοιχεί στους όρους της εξ. (2.25) που είναι ανάλογοι του $Q_j Q_{j'}$ ή στην αναρμονική ζεύξη ενός φωνονίου που είναι ενεργό στην πρώτη τάξης σκέδαση Raman ή Brillouin με άλλα φωνόνια.

α) Πρώτης Τάξης Σκέδαση

Στο Σχ. 1.5 παρουσιάζονται γραφικά οι μεταπτώσεις για τη σκέδαση Rayleigh και την πρώτη τάξης σκέδαση Stokes και anti-Stokes. Η ενέργεια και η ορμή διατηρούνται μεταξύ της αρχικής και τελικής κατάστασης του συστήματος. Για τη σκέδαση Rayleigh έχουμε

$$\omega_0 = \omega_s \quad (2.38)$$

$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_s \quad (2.39)$$

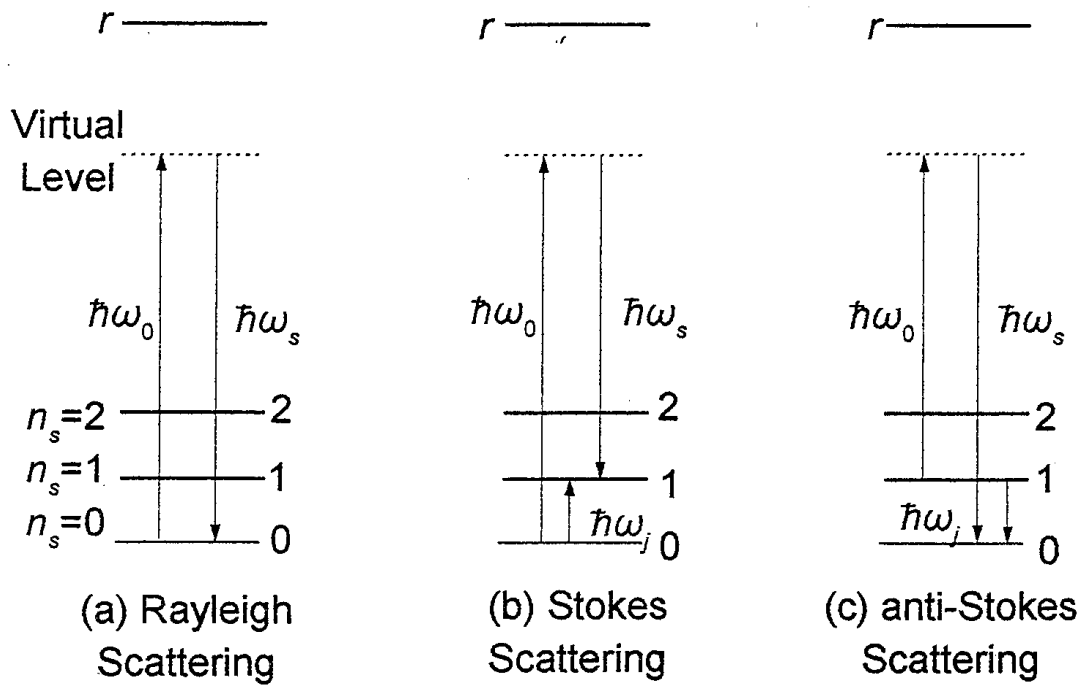
Για τη σκέδαση Raman η διατήρηση της ενέργειας και της ορμής είναι

$$\omega_0 = \omega_s \pm \omega_j(\mathbf{q}) \quad (2.40)$$

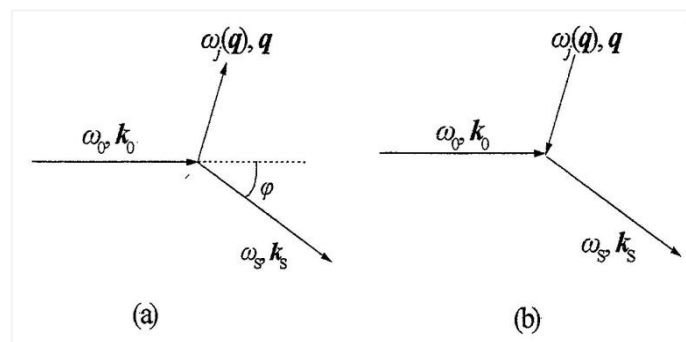
$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_s \pm \mathbf{q} \quad (2.41)$$

όπου το πρόσημο (+) αντιστοιχεί στη σκέδαση Stokes, καθώς έχουμε τη δημιουργία ενός φωνονίου $\omega_j(\mathbf{q})$, ενώ το πρόσημο (-) αντιστοιχεί στην anti-

Stokes όπου έχουμε την καταστροφή ενός $\omega_j(\mathbf{q})$ (βλ. Σχ. 2.5). Οι ίδιες σκεδάσεις φαίνονται επίσης διαγραμματικά στο Σχ. 2.6



Σχήμα. 2.5 Μεταπτώσεις για την (a) σκέδαση Rayleigh, (b) πρώτης τάξης σκέδαση Stokes και (c) πρώτης τάξης σκέδαση Anti.-Stokes.



Σχήμα 2.6 Διανυσματικά διαγράμματα διατήρησης της ορμής κατά την σκέδαση (a) Stokes και (b) Anti.-Stokes σε κρυστάλλους με μεγάλο αριθμό κυψελίδων.

Εφόσον τα πειράματα σκέδασης φωτός πραγματοποιούνται συνήθως με ορατό φως από λέιζερ τυπικού μήκους κύματος $\lambda_L \equiv \lambda_0 \sim 500 \text{ nm}$ και επομένως

$$\omega_0/2\pi \sim c/\lambda_0 \approx (3 \times 10^{10} \text{ cm/s}) / (5 \times 10^{-5} \text{ cm})$$

σε Hz, ή απλώς

$$\omega_0/2\pi \sim 1/\lambda_0 = 1/(5 \times 10^{-5} \text{ cm}) \approx 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

στα περισσότερα πειράματα ισχύει (πρβλ. παραπάνω $\omega_j(\mathbf{q})/2\pi \sim 10\text{-}3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) ότι: $\omega_0 \gg \omega_j(\mathbf{q})$. Οπότε, από την εξ. (2.40) προκύπτει ότι $\omega_0 \approx \omega_s$. Προκύπτει ακόμη ότι το προσπίπτον και το σκεδαζόμενο φως διαδίδονται σε μέσα με ίσους δείκτες διάθλασης. Εφόσον τα \mathbf{k}_0 και \mathbf{k}_s είναι τα κυματοδιανύσματα μέσα στον κρύσταλλο, έχουμε $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ και $k_s = 2\pi/\lambda_s$, όπου $\lambda_0 = \lambda_k/n(\omega_0)$ και $\lambda_s = \lambda_k/n(\omega_s)$ (λ_k : το μήκος κύματος στο κενό). Με βάση τη σχέση $c = v\lambda_k$ παίρνουμε $k_0 = n(\omega_0)\omega_0/c$ και $k_s = n(\omega_s)\omega_s/c$ και εφόσον, όπως προαναφέρθηκε $\omega_0 \approx \omega_s$ προκύπτει $k_0 \approx k_s$. Περαιτέρω, στην περίπτωση όπου δεν έχουμε σκέδαση σε μικρές γωνίες φ , οι τριγωνομετρικές σχέσεις από το Σχ. 2.6 δίνουν προσεγγιστικά $q = 2k_0 \sin(\varphi/2)$ και για τις δύο περιπτώσεις Stokes και anti-Stokes. Αυτό σημαίνει ότι το μέτρο του κυματανύσματος q λαμβάνει τιμές μόνο στο διάστημα

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

με τη μέγιστη τιμή να αντιστοιχεί στην περίπτωση της οπισθοσκέδασης

$$(\varphi \approx 180^\circ, \mathbf{k}_s = -\mathbf{k}_0).$$

Αυτή η μέγιστη τιμή συγκρινόμενη με τις χαρακτηριστικές διαστάσεις της 1ης ζώνης Brillouin, $2\pi/a \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ (όπου a μία πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου) είναι κατά 3 περίπου τάξεις μεγέθους μικρότερη. Συνέπεια του μεγάλου μήκους κύματος του ορατού φωτός είναι ότι σε όλα τα πειράματα μη ελαστικής σκέδασης φωτός (IR, Raman) υπάρχει δυνατότητα διέγερσης καταστάσεων (π.χ. ιδιοταλαντώσεων) μόνο από μία μικρή, σχεδόν μηδενική, περιοχή γύρω από το κέντρο της ζώνης Brillouin, δηλαδή, στην πρώτη τάξης σκέδαση Raman μπορούν να διεγερθούν μόνο οι οπτικοί τρόποι ταλάντωσης με $q \approx 0$. Η σημαντική αυτή αδυναμία των οπτικών μετρήσεων σκέδασης αναιρείται στην περίπτωση της φασματοσκοπίας περίθλασης νετρονίων, των

οποίων το πολύ μικρότερο μήκος κύματος, $\lambda_n \sim 0.5 \text{ nm}$. (πρβλ. $\lambda_L \sim 500 \text{ nm}$), δίνει τη δυνατότητα κάλυψης όλης της ζώνης Brillouin διαφόρων τύπων διεγέρσεων. Το ίδιο θα συνέβαινε αν εκτελούνταν πειράματα σκέδασης Raman με ακτίνες X, όπου το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (από μια συνήθη πηγή CuK α) είναι $\sim 0.15 \text{ nm}$.

Μια βαθύτερη εξέταση της σκέδασης του φωτός μπορεί να πραγματοποιηθεί θεωρώντας ένα μοντέλο για το φαινόμενο των στοιχειωδών διαταραχών που εμπλέκουν ένα φωτόνιο και έναν κρύσταλλο. Αν ένα φωτόνιο ενέργειας $\hbar\omega_0$ στην ορατή ή στην υπεριώδη (uv) περιοχή του φάσματος, πλησιάζει 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 συστήματος αποκτούν ένα μικτό χαρακτήρα και καθίστανται γραμμικοί συνδυασμοί όλων των δυνατών κυματοσυναρτήσεων του μη-διαταραγμένου συστήματος με χρονικά εξαρτώμενους συντελεστές. Μπορούμε κατά σύμβαση να θεωρήσουμε ότι ο κρύσταλλος βρίσκεται σε ένα μη στάσιμο ενεργειακό επίπεδο, θεωρώντας ότι η διαταραχή ανήκει στον συγκεκριμένο κρύσταλλο. Αυτή η κατά σύμβαση περιγραφή δεν έχει τίποτα να κάνει με την έννοια των ενεργειακών επιπέδων που παρουσιάζονται στο Σχ. 2.5 και χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της διαδικασίας απορρόφησης. Για το λόγο αυτό μιλάμε για ένα *εικονικό επίπεδο* (*virtual level*) για να υποδηλώσουμε ότι αυτό έχει εισαχθεί στη συζήτηση αποκλειστικά και μόνο για την περιγραφή αυτού του φαινομένου της διαταραχής. Τα εικονικά επίπεδα φαίνονται και στο Σχ. 2.5. Στην κλασική θεωρία ένα εικονικό επίπεδο αντιστοιχεί σε μια εξαναγκασμένη ταλάντωση των ηλεκτρονίων με την συχνότητα ω_0 του προσπίπτοντος φωτός.

Αφού το φωτόνιο «αντιληφθεί» ότι δεν υπάρχουν στο σύστημα στάσιμες καταστάσεις ενέργειας $\hbar\omega_0$ αφήνει την ασταθή κατάσταση στην οποία έχει «παγιδευτεί». Με άλλα λόγια, θα μπορούσαμε να πούμε ότι, το

φωτόνιο εκπέμπεται από τον διαταραγμένο κρύσταλλο, ο οποίος με τη σειρά του επιστρέφει σε μια από τις στάσιμες καταστάσεις του. Αν ο κρύσταλλος επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση, τότε έχουμε τη σκέδαση Rayleigh όπου η συχνότητα του φωνονίου παραμένει αμετάβλητη, και, που όπως αναφέραμε, ονομάζεται και ελαστική σκέδαση του φωτός, καθώς το μοναδικό που μπορεί να συμβεί στο φωτόνιο είναι η αλλαγή στη διεύθυνσή διάδοσής του (βλ εξ. 2.39). Με πολύ μικρότερη πιθανότητα, ωστόσο, το φωτόνιο μπορεί να χάσει μέρος της ενέργειάς του κατά τη διαδικασία αλληλεπίδρασης και έτσι να αφήσει το σύστημα με χαμηλότερη ενέργεια $\hbar\omega_s$ (σκέδαση Stokes). Εφόσον ο κρύσταλλος πρέπει να επιστρέψει σε μια στάσιμη κατάσταση, η διαφορά $\hbar\omega_i - \hbar\omega_s$ πρέπει να αντιστοιχεί στην ενέργεια ενός φωνονίου $\hbar\omega_j$ (βλ Σχ, 2.5b). Με τον ίδιο τρόπο, το φωτόνιο μπορεί να έχει σύστημα με υψηλότερη ενέργεια από την αρχική, αν κατά τύχη βρει τον κρύσταλλο σε μια διεγερμένη ταλαντωτική κατάσταση και ο κρύσταλλος μεταπηδήσει, μετά την αλληλεπίδραση στο βασικό ενεργειακό επίπεδο. Αυτό αντιστοιχεί στην σκέδαση anti-Stokes που συνδέεται με την καταστροφή ενός φωνονίου (βλ Σχ, 2.5c). Για το λόγο αυτό, οι σκεδάσεις Stokes και anti-Stokes αναφέρονται και ως ανελαστικές σκεδάσεις του φωτός (βλ εξ. (2. 41)).

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η 'απορρόφηση' φωτονίου ενέργειας $\hbar\omega_i$ και η εκπομπή ενός άλλου $\hbar\omega_s$ είναι ταυτόχρονα γεγονότα και δεν μπορούν να διαχωριστούν χρονικά το ένα από το άλλο. Στη περιγραφή μας ωστόσο, έχουμε δεχθεί μια διαδοχική σειρά των γεγονότων στην οποία το φωτόνιο πρώτα 'απορροφάται' και κατόπιν εκπέμπεται από το εικονικό επίπεδο.

Καθώς η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας προσεγγίζει την συχνότητα μιας υπαρκτής ηλεκτρονικής μετάβασης (ηλεκτρονικό επίπεδο r , στο Σχ, 1.5), η ένταση των ζωνών Raman αυξάνεται έντονα. Τα φάσματα Raman που λαμβάνονται κοντά στις ζώνες απορρόφησης ονομάζονται *φάσματα Raman συντονισμού (resonance Raman spectra)*. Το φαινόμενο

συντονισμού Raman (εκτός της περίπτωσης του πλήρους συντονισμού) δεν είναι αποτέλεσμα των διαδικασιών απορρόφησης και εκπομπής, όπως είναι για παράδειγμα ο φθορισμός (fluorescence). Πρέπει επομένως ο φθορισμός και το φαινόμενο συντονισμού Raman να μην συγχέονται. Στην περίπτωση του φθορισμού το προσπίπτον φωτόνιο απορροφάται εντελώς από το σύστημα, που φτάνει σε διεγερμένη στάσιμη κατάσταση r (βλ Σχ, 2.5) με έναν καλά καθορισμένο χρόνο ζωής. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα το σύστημα επιστρέφει σε μια χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση και αν αυτή είναι διαφορετική από την αρχική κατάσταση, ακτινοβολεί φως χαμηλότερης συχνότητας από αυτήν του προσπίπτοντος φωτός. Αντίθετα με το κανονικό και συντονισμού φαινόμενο Raman, τα δύο στάδια στην περίπτωση του φθορισμού είναι πραγματικά διαδοχικά ως προς το χρόνο. Στην πραγματικότητα, ο φθορισμός μπορεί να κατασταλεί προσθέτοντας στο σύστημα ένα είδος (ατόμου, ιόντος ή πυρήνα) που μπορεί να αφαιρέσει την ενέργεια διέγερσης από το διεγερμένο σύστημα στο χρονικό διάστημα μεταξύ της απορρόφησης και της εκπομπής. Αυτό δεν είναι δυνατό στην περίπτωση του φαινομένου της σκέδασης Raman, αφού η καταστροφή του προσπίπτοντος φωνονίου και η δημιουργία του σκεδαζόμενου λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Το γεγονός ότι η σκεδαζόμενη ένταση είναι πολύ μεγαλύτερη όταν η συχνότητα ω_0 είναι πολύ κοντά σε μια συχνότητα απορρόφησης απλά εκφράζει μια μεγαλύτερη αποδοτικότητα (ικανότητα) της διαταραχής κάτω από αυτές τις συνθήκες.

Η εικόνα που αναπτύχθηκε σε αυτήν την παράγραφο και απεικονίζεται στο Σχ. 2.5 θεωρεί την ένταση των γραμμών Stokes υψηλότερη από αυτήν των γραμμών anti-Stokes, καθώς ο πληθυσμός του βασικού (ground) ταλαντωτικού επιπέδου (βλ Σχ. 2.5b) είναι πολύ μεγαλύτερος για οπτικά φωνόνια και όχι πολύ υψηλές θερμοκρασίες από τον πληθυσμό των διεγερμένων ταλαντωτικών επιπέδων (βλ Σχ, 15c). Έτσι, η πιθανότητα το προσπίπτον φωτόνιο να βρει το σύστημα σε μια διεγερμένη κατάσταση είναι πολύ μικρότερη από ότι να το συναντήσει στη βασική κατάσταση. Επειδή ο λόγος των δυο πληθυσμών, σύμφωνα με τη στατιστική Bose-Einstein [αναφ.

2.13 εξ. (2.126)] είναι ανάλογος προς $\exp(\hbar\omega_j/k_B T)$, τότε ο λόγος των εντάσεων μιας γραμμής Stokes προς την αντίστοιχη της γραμμή anti-Stokes αναμένεται να είναι ανάλογος προς

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

και ο λόγος αυτός είναι κατά πολύ μεγαλύτερος της μονάδας, σε αντίθεση με την κλασσική περίπτωση (βλ. εξ. 2.16).

β) Δεύτερης Τάξης Σκέδαση

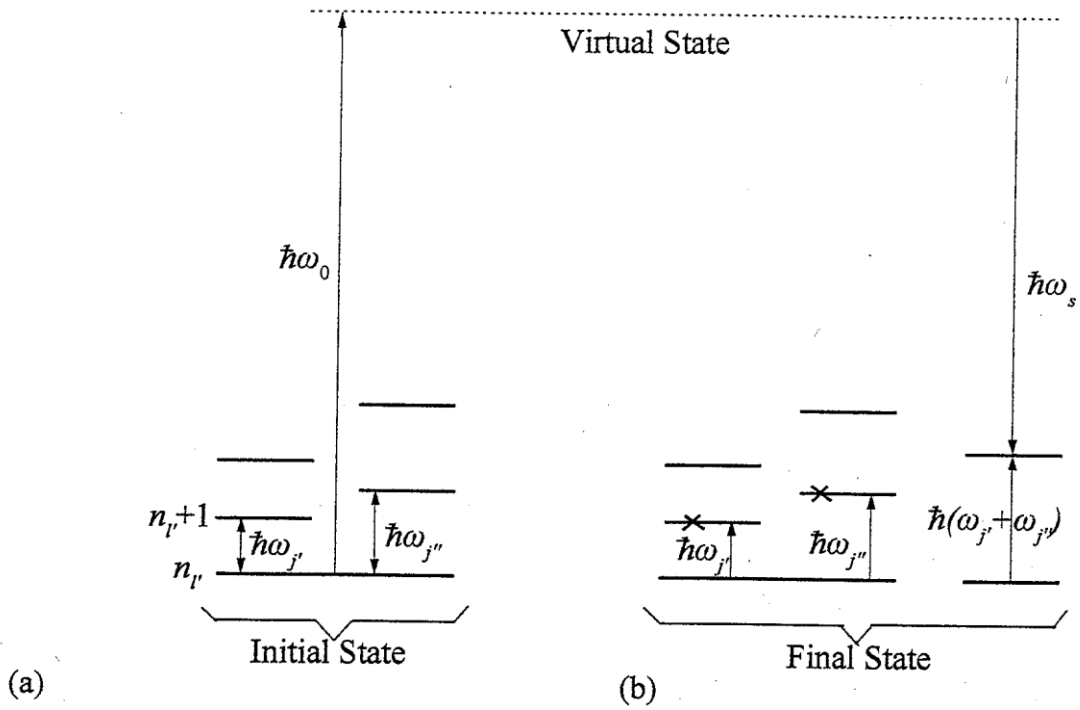
Στην δεύτερης τάξης σκέδαση, το φωτόνιο $\omega_0(k_0)$ διεγείρει το σύστημα από μια αρχική ηλεκτρονική και ταλαντωτική κατάσταση σε μια εικονική κατάσταση. Το σύστημα κατόπιν εκπέμπει ένα φωτόνιο $\omega_s(k_s)$ και εκτελεί μια μετάβαση από την εικονική κατάσταση σε μια τελική ηλεκτρονική και ταλαντωτική κατάσταση που διαφέρει από την αρχική κατά ορισμένα κβάντα ταλαντωτικής ενέργειας (vibrational quanta). Σε αυτές τις διαδικασίες σκέδασης, τα φωνόνια που εμπλέκονται μπορεί να είναι είτε οπτικά είτε ακουστικά (είτε ένας συνδυασμός οπτικών και ακουστικών φωνονίων). Αν εμπλέκονται δύο οπτικοί τρόποι ταλάντωσης τότε έχουμε την δεύτερης τάξης σκέδαση Raman, ενώ, αν εμπλέκονται δύο ακουστικοί τότε έχουμε την δεύτερης τάξης σκέδαση Brillouin. Οι μεταβολές στους κβαντικούς αριθμούς ταλάντωσης (vibrational quantum numbers) που μπορούν να λάβουν χώρα μεταξύ της αρχικής και τελικής κατάστασης στη δεύτερης τάξης σκέδαση Raman είναι $n_1' \rightarrow n_1' \pm 1$ και $n_1'' \rightarrow n_1'' \pm 1$ για συνδυασμό των συχνοτήτων $\omega_1' \pm \omega_1''$ και $n_1 \rightarrow n_1 \pm 2$ για συχνότητα; αρμονικών (overtone frequencies) $2\omega_1$. Στην περίπτωση αυτή, η διατήρηση της ενέργειας και της ορμής εκφράζεται από τις σχέσεις

$$\omega_0 = \omega_s \pm \omega_1'(q') \pm \omega_1''(q'') \quad (1.42)$$

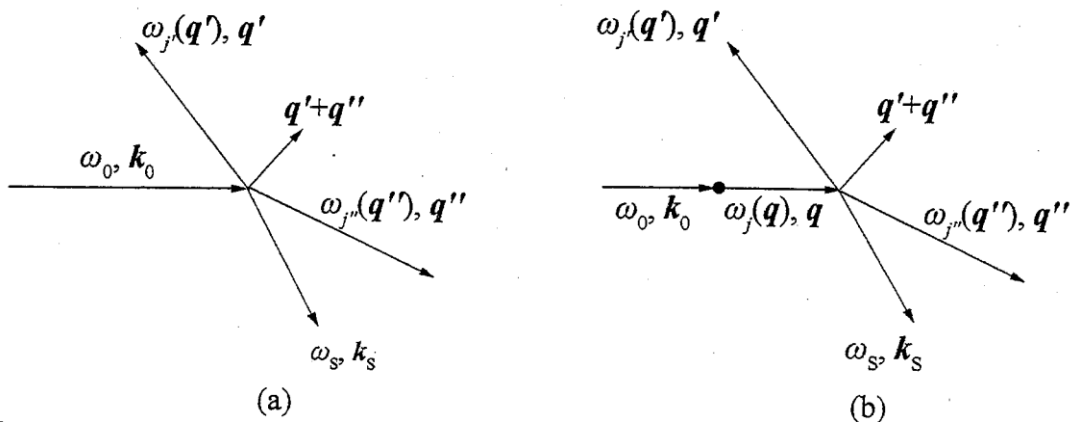
$$k_0 = k_s \pm q_1' \pm q_1'' \quad (1.43)$$

Όπως στην πρώτη τάξης σκέδαση $k_0 \approx k_s \ll \pi/a$. Τα Σχ. 2.7 και 2.8 απεικονίζουν μια δεύτερης τάξης σκέδαση Stokes. Μια δεύτερης τάξης σκέδαση Stokes ($\omega_s < \omega_0$) έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία δυο φωνονίων $\omega_1(q')$ και $\omega_2(q'')$ ή τη δημιουργία ενός φωνονίου και την καταστροφή ενός δεύτερου, χαμηλότερης συχνότητας, φωνονίου. Από την άλλη, μια δεύτερης τάξης σκέδαση anti-Stokes ($\omega_s > \omega_0$) έχει σαν αποτέλεσμα την καταστροφή δυο φωνονίων $\omega_1(q')$ και $\omega_2(q'')$ ή την καταστροφή ενός φωνονίου και την δημιουργία ενός δεύτερου, χαμηλότερης συχνότητας, φωνονίου.

Τα φάσματα της δεύτερης τάξης σκέδασης Raman εμπλέκουν συνεισφορές από ζευγάρια φωνονίων από όλη την πρώτη ζώνη Brillouin, όπως προκύπτει από την εξ. (2.43). Επίσης, υπάρχουν δυο μηχανισμοί που μπορούν να δώσουν δεύτερης τάξης σκέδαση: (α) ο ένας περιλαμβάνει μια δεύτερης τάξης μεταβολή στην ηλεκτρονική πολωσιμότητα που προέρχεται από τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης (трίτος όρος στην εξ. (2.25)). Στον μηχανισμό αυτό, η ακτινοβολία σκεδαζείται απευθείας από τα δύο φωνόνια $Q_{j'}$ και $Q_{j''}$ (Σχ.2.7a) και η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από το μέγεθος των συντελεστών $a_{rs,j',j''}$ στην εξ. (2.25), (β) στο δεύτερο μηχανισμό έχουμε την αναρμονική ζεύξη κανονικών τρόπων ταλάντωσης που είναι ενεργοί στην πρώτη τάξης σκέδαση Raman (ή Brillouin) με δύο άλλα φωνόνια. Στο μηχανισμό αυτό, το ενεργό φωνόνιο λειτουργεί ως μια ενδιάμεση κατάσταση και το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι η ακτινοβολία σκεδαζείται έμμεσα από τα δύο άλλα φωνόνια (βλ. Σχ. 2.7b). Η αλληλεπίδραση αυτή συνθέτει έναν μηχανισμό μέσω του οποίου το ενεργό κατά Raman (ή Brillouin) φωνόνιο $\omega_j(q)$ αποσβένεται, δηλαδή παρουσιάζει έναν πεπερασμένο χρόνο ζωής $\tau_j(q)$ που οδηγεί σε ένα πλάτος $\Gamma_j(q, \omega, \tau)$ της γραμμής Raman (ή Brillouin). Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από το μέγεθος των συντελεστών $a_{rs,j}$ στη εξ. (2.25) και από τους τρίτης τάξης συντελεστές αναρμονικής ζεύξης.



Σχήμα. 2.7 Μεταπτώσεις για μια δεύτερης τάξης σκέδαση Stokes όπου δημιουργούνται δυο φωνόνια $\omega_{j'}$ και $\omega_{j''}$



Σχήμα. 1.8 (a) Δεύτερης τάξης σκέδαση Stokes που περιέχει την δεύτερης τάξης μεταβολή της ηλεκτρονική; πολωσιμότητας. (b) Δεύτερης τάξης σκέδαση Stokes που περιέχει τον μηχανισμό αναρμονικής ζεύξης

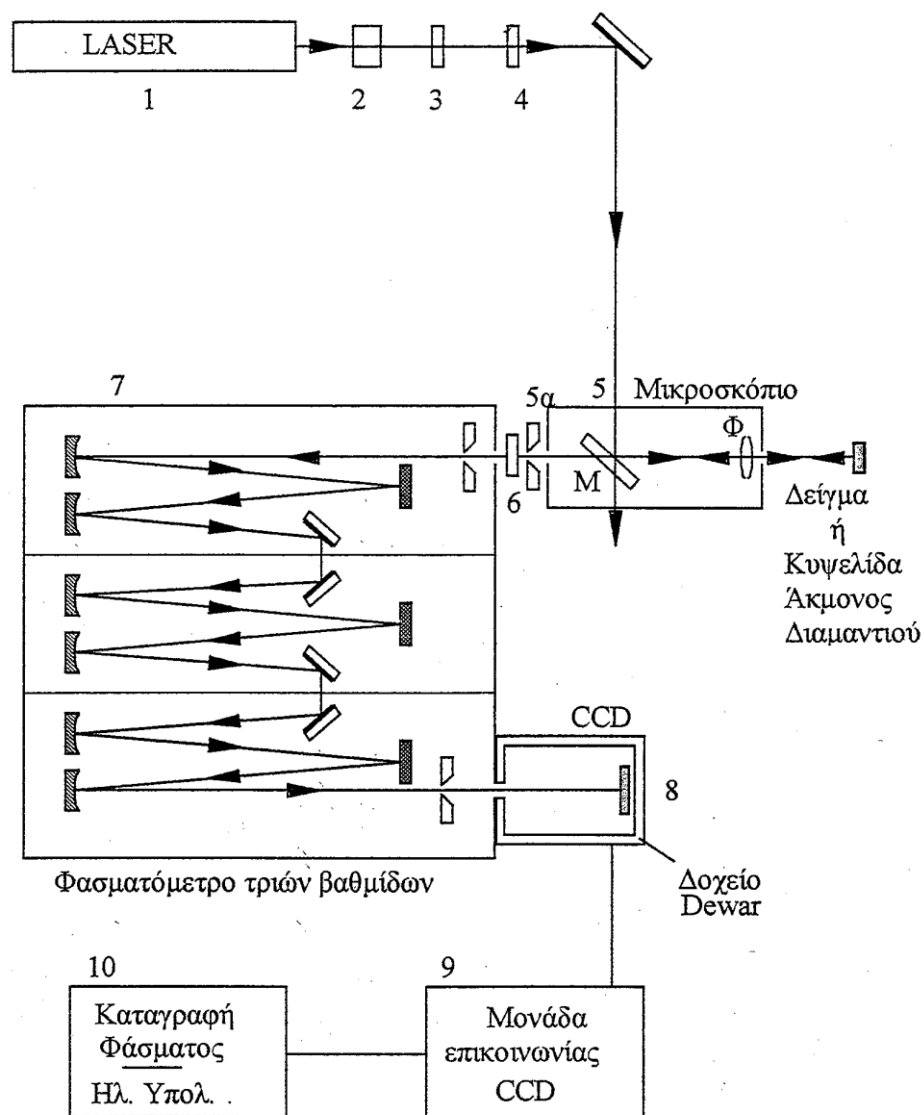
Ανεξάρτητα του μηχανισμού που εμπλέκεται, τα δεύτερης τάξης

φάσματα Raman αναμένεται να παρουσιάζουν κάποια δομή που προκύπτει από τη δομή που υπάρχει στην πυκνότητα καταστάσεων δύο φωνονίων (two phonon density of states) $g_{j'j''}(\omega)$ των ζευγαριών των φωνονίων $\omega_{j'}(q')$ και $\omega_{j''}(q'')$ που συνδέονται με τα κρίσιμα σημεία (critical points) στις καμπύλες διασποράς (dispersion curves). Όταν οι κύριες συνεισφορές προέρχονται από τα φωνόνια με κυματοδιανύσματα κοντά στα άκρα της ζώνης Brillouin, που είναι τάξης μεγέθους μεγαλύτερα από τα κυματοδιανύσματα των φωτονίων, το τελευταίο μπορεί να παραληφθεί στην εξ. (2.43), που ανάγεται έτσι στην $\pm q'' = 0$.

Κεφάλαιο 3^ο: Περιγραφή των πειραματικών διατάξεων

Οι μετρήσεις από όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή έγιναν σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η λήψη φασμάτων micro-Raman σε όλες τις περιπτώσεις έγινε με ένα τριπλό φασματοόμετρο T6400 Jobin-Yvon εφοδιασμένο με καταγραφή μέσω CCD (Charge Coupled Device) ψύξεως υγρού αζώτου και μικροσκόπιο με αντικειμενικό φακό x50. Για τη διέγερση των υλικών, χρησιμοποιήθηκαν λέιζερ (laser) αερίου Ar⁺ και He-Ne που εκπέμπουν μονοχρωματικό και πολωμένο ορατό φως. Το μήκος κύματος που χρησιμοποιήθηκε κυρίως για τις μετρήσεις ήταν τα 514.5 nm του Ar⁺ και προκειμένου να απορριφθούν τυχόν γραμμές πλάσματος σε κάποιες περιπτώσεις λήφθηκαν φάσματα και με τη γραμμή στα 488nm του laser Ar⁺ και τη γραμμή των 622 nm του laser He-Ne.

Το λέιζερ αερίου (No 1, Σχ, 3.1), εκτός από το ορατό φως, εκπέμπει και γραμμές πλάσματος (plasma lines) και ένα ασθενές υπόβαθρο (συνεχές φάσμα) από την καθοδική αίγλη, που είναι δυνατόν να βρεθούν στην μετρούμενη Stokes ή anti-Stokes περιοχή του φάσματος. Για την απόρριψη αυτών των γραμμών πλάσματος και του υποβάθρου η εκπεμπόμενη από το λέιζερ δέσμη φωτός διέρχεται από ένα ρυθμιζόμενο φίλτρο διέγερσης (SPEX 1450 Tunable Excitation Filter monochromator) (No 2, Σχ, 3.1). Το φίλτρο καθώς και η πορεία της δέσμης σε αυτό φαίνεται στο Σχ, 4.2. (από την αναφορά [3.1]). Το φίλτρο αυτό αποτελείται από (α) έναν μικρό καθρέπτη ο οποίος αυξάνει τη διάμετρο του ίχνους του λέιζερ στο φράγμα περίθλασης, αφού αυτό ανακλαστεί πρώτα στον μεγάλο καθρέπτη, (β) ένα φράγμα περίθλασης, περιοχής λειτουργίας 400-633 nm, εύρους ζώνης διέλευσης 0,5 nm (ή ~17-20 cm⁻¹ αναλόγως του μήκους κύματος), βαθμού απόδοσης 50%, 1200 εγχαράξεων/mm και διαστάσεων 12,7x12,7 mm, το οποίο προκαλεί φασματική διασπορά του εισερχόμενου φωτός λέιζερ και (γ) έναν μεγάλο καθρέπτη ο οποίος μετά τη δεύτερη ανάκλαση της δέσμης που έχει πλέον υποστεί διασπορά, εστιάζει και κατευθύνει το φως διαμέσου της σχισμής εξόδου (δ). Οι γραμμές πλάσματος εμποδίζονται από το σώμα της σχισμής. Η επιλογή του μήκους κύματος επιτυγχάνεται μέσω ενός μικρομέτρου συνδεδεμένου με τη βάση στήριξης του οπτικού φράγματος. Το τυπικό εύρος της ζώνης διέλευσης των φίλτρων συμβολής είναι περίπου 1 nm ή 35-40 cm⁻¹.



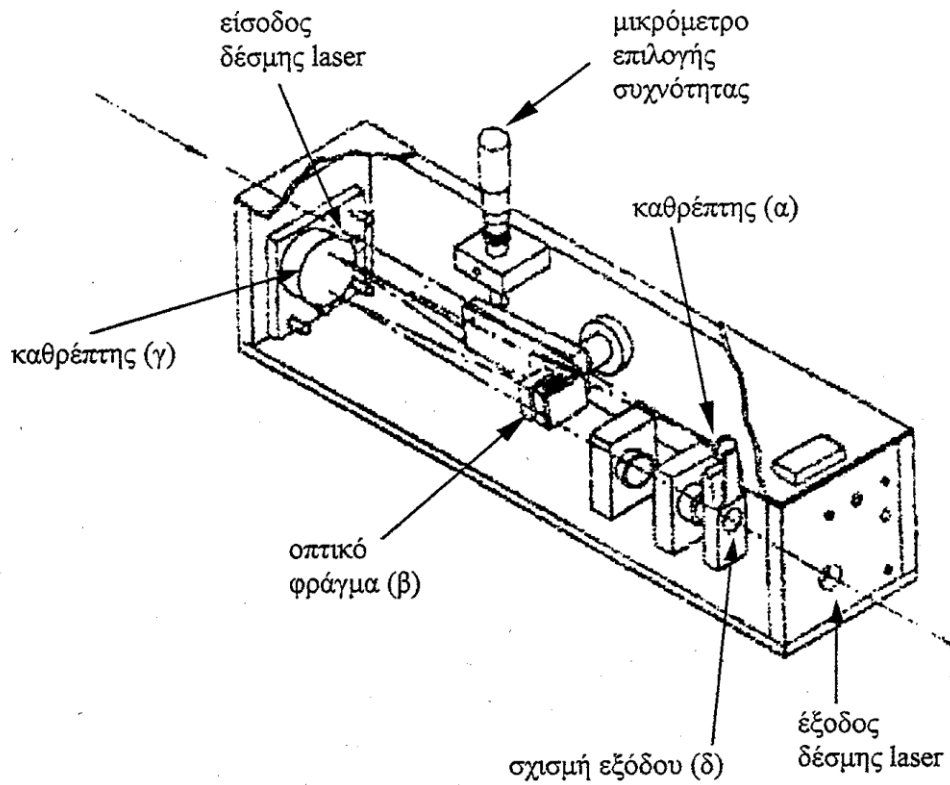
Σχ. 3.1. Η πειραματική διάταξη της σκέδασης Raman.

Ενας απορροφητής δέσμης (No 3, Σχ. 3.1) χρησιμοποιείται στην περίπτωση που η φωτεινή ισχύς του laser δεν μπορεί να μειωθεί κάτω από ένα όριο χωρίς το laser να παρουσιάσει αστάθεια λειτουργίας ή άλλα προβλήματα.

Κατόπιν, η δέσμη διέρχεται από έναν περιστροφέα πόλωσης (No 4 Σχ. 3.1)

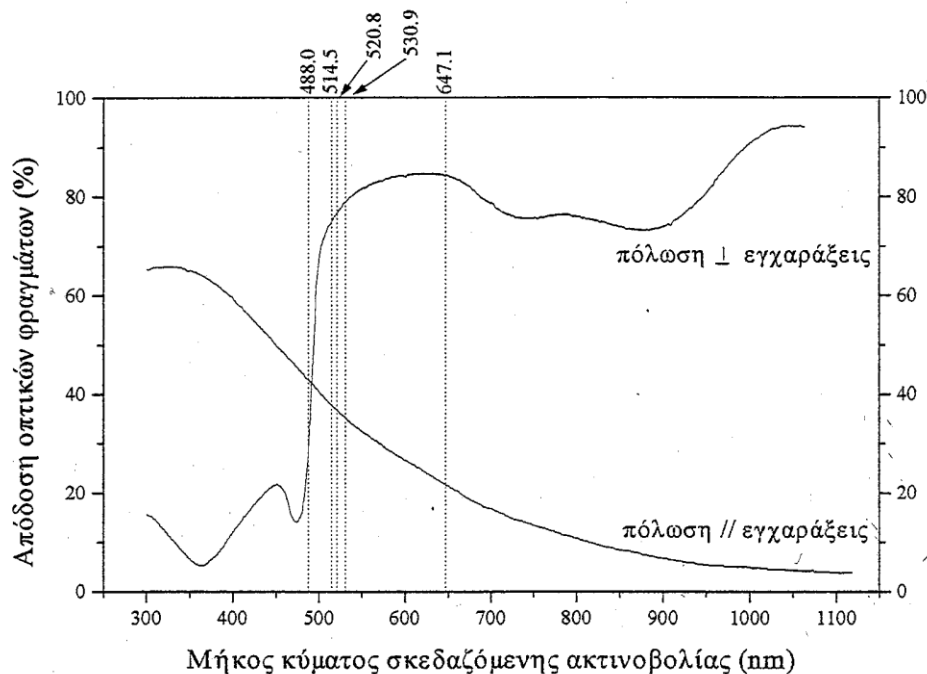
μέσω του οποίου ρυθμίζουμε την κατεύθυνση της πόλωσης του προσπίπτοντος φωτός στο δείγμα.

Στη συνέχεια η δέσμη οδηγείται στο μικροσκόπιο (No 5, Σχ, 3.1), όπου το μεγαλύτερο μέρος της ανακλάται, με τη βοήθεια ενός διαχωριστή δέσμης M (beam splitter), στον αντικειμενικό φακό Φ , κάτω από τον οποίο έχει τοποθετηθεί το δείγμα Ταυτόχρονα, το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται από τον ίδιο φακό και μέσω του διαχωριστή δέσμης οδηγείται στην είσοδο του φασματομέτρου (No 7, Σχ, 3.1). Η επιλογή της πόλωσης του σκεδαζόμενου φωτός γίνεται με τη βοήθεια ενός αναλυτή ο οποίος παρεμβάλλεται στη δέσμη πριν την είσοδό της στο φασματομέτρο (No 6, Σχ, 3.1). Ο συνδυασμός του αναλυτή με τον περιστροφέα πόλωσης (No 3), επιτρέπει την επιλογή των διεθύνσεων πόλωσης του σκεδαζόμενου και προσπίπτοντος φωτός να συμπίπτουν με ορισμένες κρυσταλλικές διεθύνσεις του δείγματος. Αυτοί είναι οι λεγόμενοι κανόνες επιλογής της σκέδασης Raman, με τους οποίους καθίσταται δυνατός ο έλεγχος των στοιχείων του τανυστή Raman των φωνονίων της υπό μελέτη ένωσης. Η απόδοση των οπτικών φραγμάτων είναι διαφορετική όταν η πόλωση του σκεδαζόμενου από αυτά φωτός είναι παράλληλη ή κάθετη στις εγχαραξείς τους (Σχ, 4.3, από τις αναφορές [2.20] και [3.1]) και εξαρτάται από το μήκος κύματος της δέσμης λέιζερ. Έτσι, ανάλογα με τις γεωμετρίες σκέδασης που ενδιαφέρουν κάθε φορά και το μήκος κύματος της δέσμης λέιζερ που επιλέγεται, γίνεται προσπάθεια ώστε ο αναλυτής (μετά από τους απαραίτητους ελέγχους με λήψεις των ίδιων φασμάτων με και χωρίς αναλυτή) να μην χρησιμοποιείται. Αυτή η πρακτική βελτιώνει σημαντικά την ποιότητα των φασμάτων, καθώς ο αναλυτής απορροφά προσεγγιστικά τα $2/3$ της διερχόμενης από το διαχωριστή M σκεδαζόμενης δέσμης.



Σχ.3.2 Το φίλτρο διέγερσης στην πειραματική διάταξη.

Μέσα στο φασματόμετρο με κατάλληλη περιστροφή των ολογραφικών φραγμάτων περίθλασης, αφού απορριφθεί η ελαστικά σκεδαζόμενη δέσμη (Rayleigh) του λέιζερ, επιλέγεται και οδηγείται αναλυμένο επάνω στην υψηλής ευαισθησίας (Ρεύμα σκότους: 1 ηλεκτρόνιο/κουπελίδα/ώρα) επιφάνεια του CCD (No 8, Σχ. 3.1) εκείνο το τμήμα της σκεδαζόμενης δέσμης που περιέχει τις διεγέρσεις (φωνόνια, μαγνόνια, κ.λ.π.) που ενδιαφέρουν. Ανάλογα με το ποιο μέρος της σκεδαζόμενης δέσμης έχει οδηγηθεί αναλυμένο στον ανιχνευτή, μπορεί να ληφθεί ένα τμήμα του φάσματος Stokes ή anti-Stokes του υλικού.



Σχ. 3.3. Απόδοση των οπτικών φραγμάτων του φασματομέτρου ως συνάρτηση του μήκους κύματος για πόλωση του εισερχομένου μονοχρωματικού φωτός κάθετα και παράλληλα στις εγχαραάξεις τους.

Ο ανιχνευτής CCD είναι μια σύγχρονη, πολύ υψηλής ευαισθησίας, τεχνική πολυκαναλικής καταγραφής δεδομένων. Η καταγραφή της αναλυμένης δέσμης εκτελείται πάνω σε μια επιφάνεια χωρισμένη σε πολύ μικρές φωτοευαίσθητες κυψελίδες (pixels). Σε κάθε κυψελίδα αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό φορτίο ανάλογο του αριθμού των προσπιπόντων σε αυτό φωτονίων. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η διδιάστατη χωρική απεικόνιση των συχνοτήτων της αναλυμένης φωτεινής δέσμης. Επιπλέον, η επιφάνεια του CCD ψύχεται με υγρό άζωτο για τη μείωση του ρεύματος σκότους (dark current), δηλαδή του θερμικού θορύβου όταν δεν προσπίπτει καθόλου φως. Το πλήθος και οι διαστάσεις των κυψελίδων του ανιχνευτή (άξονας ενέργειας ή διασποράς 1152 κυψελίδες \times 22.5 $\mu\text{m}/\text{κυψελίδα}$ =25.9 mm, άξονας εγκάρσιος στη διασπορά 298 κυψελίδες \times 22.5 $\mu\text{m}/\text{κυψελίδα}$ =6.7 mm) θέτουν όρια στη φασματική περιοχή που μπορεί ταυτόχρονα να σαρωθεί από το φασματομέτρο και καθορίζουν τη διακριτική

ικανότητά του. Επειδή, κατ' αναλογία με την ανάλυση λευκού φωτός από πρίσμα, η διασπορά που προκαλούν τα οπτικά φράγματα εξαρτάται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας σε αυτά ακτινοβολίας (αύξουσα συνάρτηση του μήκους κύματος) η φασματική περιοχή που μπορεί ταυτόχρονα να σαρωθεί από το φασματομέτρο εξαρτάται από το μήκος κύματος της γραμμής λέιζερ που χρησιμοποιείται. Κατά συνέπεια, το ίδιο ισχύει και για την διακριτική ικανότητα του φασματομέτρου. Επιπλέον το λογισμικό του φασματομέτρου παρέχει τη δυνατότητα, χρησιμοποίησης των κυψελίδων κατά ομάδες των 2, 3, 4 κ.λ.π. κυψελίδων κατά μήκος και των δυο αξόνων του ανιχνευτή. Αυτό σημαίνει ότι το φορτίο που μετράται στις κυψελίδες του ανιχνευτή που ανήκουν στην ίδια ομάδα, αθροίζεται και αντιστοιχίζεται σε μια «συνισταμένη κυψελίδα». Το πλεονέκτημα αυτής της ομαδοποίησης (binning) των κυψελίδων ανά m σε πλήθος είναι ότι βελτιώνει το λόγο σήματος (S , signal) προς θόρυβο (N , noise) του φάσματος, S/N κατά έναν παράγοντα: $(S/N)(\text{binning } m) = (S/N)(\text{binning } 1) \sqrt{m}$ σε σχέση με την ομαδοποίηση ανά μία κυψελίδα. Το μειονέκτημα είναι ότι έτσι ελαττώνεται η διακριτική ικανότητα (ΔI) του φασματομέτρου, προφανώς κατά έναν παράγοντα: $\Delta I(\text{binning } m) \sim (\text{binning } 1)$. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε ομαδοποίηση ανά μια κυψελίδα μόνο, ενώ, για τα μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν και για φασματικές περιοχές Stokes κοντά στη συχνότητα του λέιζερ η διακριτική ικανότητα του φασματομέτρου φαίνεται στον πίνακα 3.1 .

Πίνακας 3.1 Εξάρτηση της διακριτικής ικανότητας του φασματόμετρου από το μήκος κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας

Μήκος κύματος (nm)	Συχνότητα (cm^{-1})	Διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου (cm^{-1} /κυψελίδα) για ομαδοποίηση ανά 1 κυψελίδα
488.0	20491.8	0.7
514.5	18835.9	0.5
530.9	15453.6	0.5

Στη συνέχεια μια μονάδα επικοινωνίας (No 9, Σχ. 4.1) συνδέει το CCD με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή ελέγχου (No 10, Σχ. 4.1). Αυτή η μονάδα τροφοδοτεί με ισχύ το CCD και ενισχύει και ψηφιοποιεί το σήμα του, δηλαδή το ηλεκτρικό φορτίο ανά κυψελίδα. Το σήμα, τέλος, αποθηκεύεται στη μνήμη του υπολογιστή με τη μορφή του φάσματος του Σχ.2.1, όπου στον έναν άξονα είναι οι συχνότητες (ή οι κυψελίδες) και στον άλλο άξονα η ένταση του φωτός (ή αριθμός φωτονίων/κυψελίδα).

Επί προσθέτως, θα πρέπει να αναφερθεί ότι ένα πολύ βασικό στοιχείο για την μέγιστη δυνατή εκμετάλευση της προσφερόμενης από το όργανο είναι η βαθμονόμησή του. Καθώς το τμήμα της σκεδαζόμενης δέσμης που προσπίπτει στον φωτοευαίσθητο ανιχνευτή ελέγχεται από τη θέση των φραγμάτων περίθλασης και των διαφόρων σχισμών και τα εξαρτήματα με τη σειρά τους ελέγχονται ή αποτελούνται από διάφορα μηχανικά μέρη, είναι αναμενόμενο να υπάρχουν μικρο μεταβολές της φασματικής περιοχής που ανιχνεύεται από το φασματόμετρο. Αυτές οι μεταβολές, της τάξης μερικών cm^{-1} , μπορεί να οφείλονται είτε στις μη γραμμικές μετατοπίσεις των φραγμάτων περίθλασης

σε περίπτωση αλλαγής φασματικής περιοχής, είτε σε φαινόμενα διαστολής/συστολής λόγω μεταβολών στη θερμοκρασία δωματίου. Στην περίπτωσή μας η συνηθέστερη αιτία είναι η δεύτερη: ο ρυθμός μετατόπισης του οργάνου στη θερμοκρασιακή περιοχή των 295K είναι $\sim 1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Είναι έτσι απαραίτητη η βαθμονόμηση του οργάνου πριν και μετά από κάθε μέτρηση. Η βαθμονόμηση πραγματοποιείται με τη χρήση είτε του τοπικού φωνονίου του κρυσταλλικού Si (521 cm^{-1}) από μια ψηφίδα Si, είτε κάποιας ηλεκτρονικής διέγερσης εκπεμπόμενης από μια λυχνία ευγενούς αερίου (He, Ne, Xe, Kr), είτε από κάποια χαμηλής συχνότητας γραμμής πλάσματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις (90-95%) η ανιχνευόμενη μετατόπιση ήταν της τάξης του 0.5 cm^{-1} , ενώ σε λίγες περιπτώσεις (5-10%) έφτανε μέχρι $2-3 \text{ cm}^{-1}$ και τα φάσματα διορθώθηκαν ανάλογα.

Η πειραματική διάταξη που απεικονίζεται στο Σχ. 3.1 μπορεί να εφαρμοστεί στη μελέτη εκτός των οπτικών φωνονίων, σε μια μεγάλη ποικιλία στοιχειωδών κρυσταλλικών διεγέρσεων, όπως τα μαγνόνια, οι ηλεκτρονικές διεγέρσεις, τα πλασμόνια, κ.α. Η ίδια βασικά πειραματική διάταξη, με την αφαίρεση του μικροσκοπίου και την τοποθέτηση κατάλληλων φακών συλλογής, τόσο πριν όσο και μετά το δείγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μακροσκοπικές μετρήσεις. Σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε γεωμετρία σκέδασης.

Κεφάλαιο 4^ο : Περιγραφή των δειγμάτων που μελετήθηκαν

4.1 Τα δείγματα

Αρχικά μελετήθηκαν τα φάσματα Raman δύο δειγμάτων καθαρών νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος και δύο δειγμάτων καθαρού πολυεθυλενίου πριν και μετά τη διαδικασία της κράτωσης (strain hardening), ώστε να χρησιμοποιηθούν σαν φάσματα αναφοράς σε σχέση με τα νανოსύνθετα δείγματα πολυεθυλενίου και νανοσωλήνων άνθρακα.

Στη συνέχεια μελετήθηκαν 3 ομάδες δειγμάτων πολυεθυλενίου και νανοσωλήνων άνθρακα, μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων και ερευνήθηκαν οι φασματοσκοπικές διαφορές αυτών με τα αρχικά φάσματα αναφοράς.

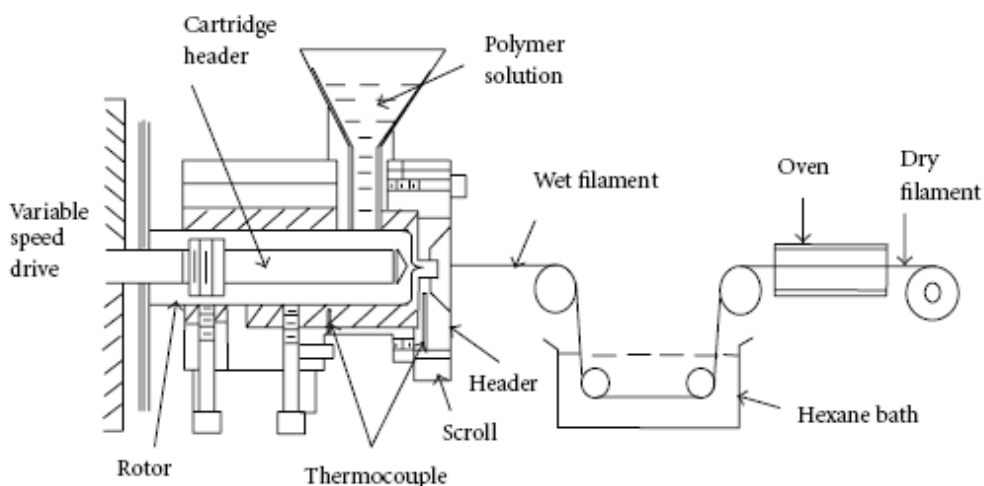
Πιο αναλυτικά, μελετήθηκαν 10 κατηγορίες δειγμάτων, η σύσταση των οποίων ήταν η παρακάτω:

1. Νανοςωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος, κλεισμένοι με φουλλερένιο C-60.
2. Νανοςωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος, με ανοιχτά άκρα, οι οποίοι περικλείουν μόρια β-καρροτίνης.
3. Καθαρό Πολυαιθυλένιο Εξαιρετικά Υψηλού Μοριακού Βαρους (Neat Ultra High Molecular Weight Polyethylene - UHMWPE)
4. UHMWPE μετά από Κράτωση (Strain Hardening)
5. UHMWPE + 2% Νανοςωλήνες Άνθρακα Μονού Τοιχώματος (Single Wall Carbon Nanotubes-SWCNTs)
6. UHMWPE + 2% SWCNTs after Strain Hardening
7. UHMWPE + 2% Νανοςωλήνες Άνθρακα Πολλαπλών Τοιχωμάτων (Multi Wall Carbon Nanotubes - MWCNTs)
8. UHMWPE + 2% MWCNTs after Strain Hardening
9. UHMWPE + 2% SWCNTs + 20% Nylon-6
10. UHMWPE + 2% SWCNTs + 20% Nylon-6 after Strain Hardening

4.2 Παρασκευή των δειγμάτων.

Τα δύο δείγματα καθαρών νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος μας απεστάλησαν από τον καθηγητή κ. Κουρούκλη, οπότε και δεν έχουμε πληροφορίες για την παρασκευή τους.

Τα νανοσύνθετα δείγματα πολυεθυλενίου και νανοσωλήνων άνθρακα καθώς και τα δείγματα καθαρού πολυεθυλενίου παρασκευάστηκαν με σκοπό τη μελέτη των επιπτώσεων της σκλήρυνσης μέσω προέντασης στο πολυεθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους για λογαριασμό του M.R. Khan, στο *Mechanical Engineering Department, The University of Texas at El Paso, El Paso, TX 79968, USA* και μας απεστάλησαν ώστε να εκτελέσουμε τις φασματοσκοπικές μετρήσεις πάνω σε αυτά.



Σχ.4.1: Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής για την εξαγωγή ινών.

Χρησιμοποιήθηκε σκόνη UHMWPE του εμπορίου, έλαιο παραφίνης και αντιοξειδωτικό 2,6-δι-τ-βουτυλο, 4- μέθυλοκρεσόλη. Η μέση πυκνότητα, το σημείο τήξης και το μοριακό βάρος του πολυεθυλενίου ήταν 0.94 g/cm^3 , $138 \text{ }^\circ\text{C}$ και $3 \times 10^8 \text{ g/mole}$ αντίστοιχα. Οι αρχικοί νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων είχαν διαμέτρους $110 - 170 \text{ nm}$ και κατά προσέγγιση μήκος $4-9 \text{ }\mu\text{m}$. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν μέσω της συσκευής που αναπαρίσταται παραπάνω.

Παρήχθησαν 4 τύποι ινών:

- α) καθαρό πολυεθυλένιο εξαιρετικά υψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE),
- β) UHMWPE με 2% N.A. πολλαπλών τοιχωμάτων(MWCNT),
- γ) UHMWPE με 2% N.A. μονού τοιχώματος(SWCNT),
- δ) UHMWPE με 2% SWCNT και 20% nylon-6.

Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι η 2% κατά βάρος συγκέντρωση των νανοσωλήνων άνθρακα προέκυψε μετά από αρκετές δοκιμές. Όταν η συγκέντρωση των νανοσωλήνων ήταν πάνω από 2% κ.β. το ιξώδες του αρχικού διαλύματος αυξήθηκε και η συνεχής παραγωγή των ινών δεν ήταν δυνατή χωρίς την εφαρμογή υπερβολικής διατμητικής δύναμης από τον περιστρεφόμενο ρότορα. Η εφαρμογή αυτή κατά τη διαδικασία εξαγωγής των ινών προκαλούσε το σπάσιμο των πολυμερικών αλυσίδων και περιόριζε την παραγωγή των ινών. Από την άλλη, η χαμηλή συγκέντρωση (0,5% κ.β.) νανοσωλήνων άνθρακα δεν είχε μεν αρνητικές επιπτώσεις στην παραγωγή των ινών, αλλά είχε αμελητέα επίδραση στις ιδιότητες των τελικών δειγμάτων. Επίσης, πρόσφατες μελέτες^(2,3,4,5) έχουν δείξει ότι κατά την ενίσχυση θερμοπλαστικών πολυμερών με νανοσωματίδια/νανοσωλήνες, η συγκέντρωση των νανοσωλήνων άνθρακα συνήθως κυμαίνεται ανάμεσα στο 1-2% κ.β., ειδικά με τη μέθοδο περαγωγής που χρησιμοποιήθηκε εδώ. Στην αναφορά 5, οι Ruan *et al.* μελέτησαν πολυεθυλένιο με ενίσχυση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων 5% κ.β. Η υψηλότερη συγκέντρωση νανοσωλήνων στην περίπτωση τους κατέστη δυνατή επειδή η μέθοδος παραγωγής ήταν διαφορετική.

4.3 Σκλήρυνση των δειγμάτων

Στη συνέχεια, δείγματα και από τις 4 κατηγορίες νανοσύνθετων δειγμάτων υπέστησαν σκλήρυνση μέσω προέντασης. Πιο συγκεκριμένα, αφού μετρήθηκαν οι διάμετροι των δειγμάτων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, διενεργήθηκαν καταστροφικές μετρήσεις της αντοχής των δειγμάτων σε εφελκυσμό. Οι μετρήσεις έγιναν με έλεγχο της παραμόρφωσης με σταθερή ταχύτητα εφελκυσμού 2mm/λεπτό και με τη χρήση φορτίου 20N. Η διαδικασία της σκλήρυνσης των δειγμάτων ήταν απλές μετρήσεις προέντασης κατά τις οποίες τα δείγματα πρώτα φορτίστηκαν έως ένα σημείο ελάχιστα πέραν του σημείου αστοχίας και έπειτα αποφορτίστηκαν πλήρως. Αυτός ήταν ο πρώτος κύκλος της σκλήρυνσης. Στο επόμενο στάδιο τα

δείγματα φορτίστηκαν ξανά μέχρι ενός υψηλότερου σημείου που περιελάμβανε το φορτίο της φόρτισης και την αρχική παραμόρφωση και κατόπιν αποφορτίστηκαν ξανά. Αυτός ήταν ο δεύτερος κύκλος. Αντίστοιχες φορτίσεις και αποφορτίσεις επαναλήφθηκαν μέχρι την αστοχία των δειγμάτων.

Κεφάλαιο 5ο: Ταυτοποίηση των ζωνών Raman στους νανοσωλήνες άνθρακα και στο πολυεθυλένιο

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα 2 δείγματα νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος και τα 2 δείγματα καθαρού πολυεθυλενίου προκειμένου να ληφθούν σαφείς κορυφές αναφοράς για τους νανοσωλήνες άνθρακα και το πολυεθυλένιο αντίστοιχα, πριν περάσουμε στη μελέτη των σύνθετων δειγμάτων πολυεθυλενίου-νανοσωλήνων άνθρακα.

Κατ'αρχήν, παρατίθεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας των κορυφών που παρατηρήθηκαν στο σύνολο των δειγμάτων που μελετήθηκαν και οι ακριβείς συχνότητες για την κάθε κορυφή ανά δείγμα^(1,2,3,19).

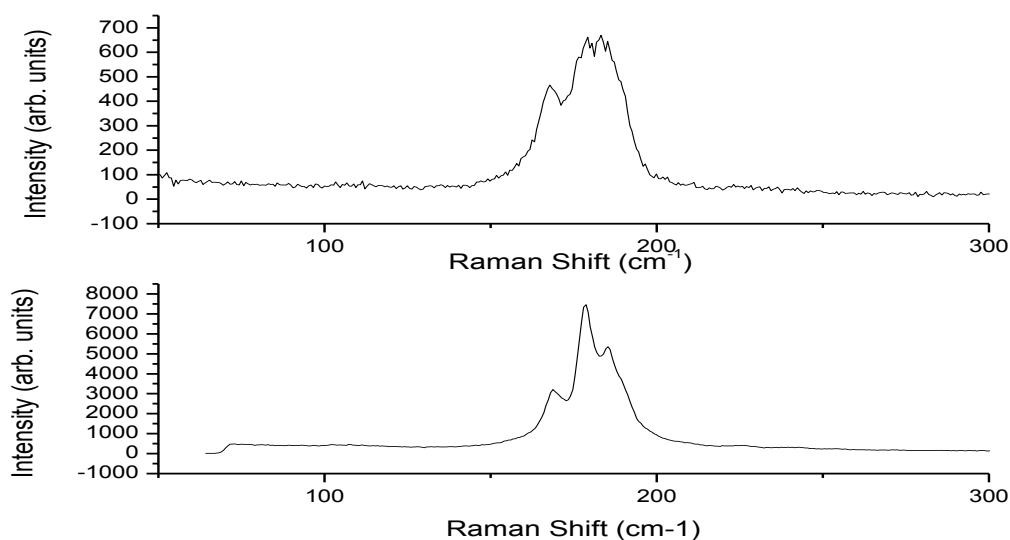
Φωνόνια του πολυεθυλενίου		
Συχνότητα (cm ⁻¹)	Υπαίτιο χαρακτηριστικό	Συμμετρία
1063	assymetric stretching mode	B _{1g}
1130	symmetric stretching mode	A _{1g}
1296	ethylene twisting mode	B _{3g}
1417	ethylene bending mode	A _{1g}
1445	orthorhombic crystalline phase	A _{1gδ}
Φωνόνια των νανοσωλήνων άνθρακα		
Συχνότητα (cm ⁻¹)	Υπαίτιο χαρακτηριστικό	Συμμετρία
180-350	radial breathing mode	A _{1g}
1356	D band	E _{2g2}
1572	G- band	E _{2g}
1596	G ⁺ band	E _{2g}
2687	G' band	E _{2g2}

5.2 Δείγματα καθαρών νανοσωλήνων άνθρακα

Για τη μελέτη των δειγμάτων αναφοράς ελήφθησαν φάσματα Raman σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων, οπότε για λόγους ευκρίνειας θα παρουσιαστούν οι σημαντικότερες κορυφές των CNT σε ξεχωριστά φάσματα, ώστε να είναι πιο ευδιάκριτα τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους.

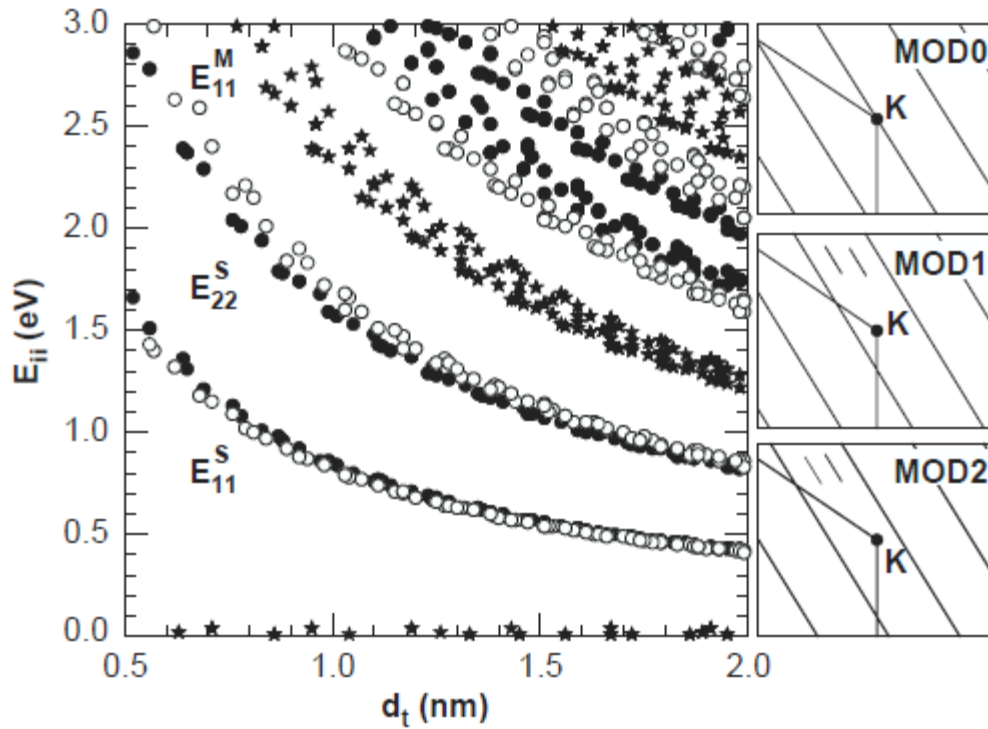
5.2.1 Ο ακτινικός τρόπος αναπνοής (RBM)

Η κορυφή των $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$ αναπαριστά την «ακτινική αναπνοή» (radial breathing mode, RBM) των νανοσωλήνων άνθρακα, ένα φαινόμενο μοναδικό στη συγκεκριμένη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, ακριβώς λόγω της ιδιαίτερης δομής του και η συχνότητά του κυμαίνεται αναμεσα στα 120 με 350 cm^{-1} για νανοσωλήνες με διάμετρο στο διάστημα $0.7 \text{ nm} < d_t < 2 \text{ nm}$. Κατά συνέπεια, οι κορυφές RB είναι εξαιρετικά χρήσιμες για την διαπίστωση της ύπαρξης νανοσωλήνων άνθρακα σε ένα υλικό, καθώς και για τον χαρακτηρισμό της κατανομής των διαμέτρων των νανοσωλήνων άνθρακα στο δείγμα, καθώς το συγκεκριμένο φωνόνιο έχει άμεση σχέση με τη διάμετρο των υπό μελέτη νανοσωλήνων. Πιο συγκεκριμένα, για μεμονωμένο νανοσωλήνα δεδομένης χειραλικότητας (n,m) , έχει δειχθεί θεωρητικά ότι η συχνότητα ω_{RBM} είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη διάμετρο του νανοσωλήνα, δηλαδή $\omega_{RBM} = A/d_t + B$, με το ω_{RBM} σε cm^{-1} και το d_t σε nm , και τις παραμέτρους A και B να υπολογίζονται πειραματικά^(3,4,5). Για τις συνήθεις δεσμίδες νανοσωλήνων εύρος διαμέτρου $d_t = 1.5 \pm 0.2 \text{ nm}$ έχει βρεθεί⁽⁵⁾ $A = 234 \text{ cm}^{-1}$ και $B = 10 \text{ cm}^{-1}$. Όμως, για $d_t < 1 \text{ nm}$ η απλή σχέση $\omega_{RBM} = A/d_t + B$ δεν αναμένεται να ισχύει απόλυτα, λόγω διαταραχών στο πλέγμα του νανοσωλήνα που έχει σαν συνέπεια την εξάρτηση του ω_{RBM} από τη χειραλικότητα του νανοσωλήνα⁽⁶⁾. Για νανοσωλήνες μεγάλης διαμέτρου ($d_t > 2 \text{ nm}$), η ένταση του ακτινικού τρόπου αναπνοής είναι πολύ μικρή και δύσκολα ανιχνεύεται⁽³⁾.



Σχήμα 5.1: Ο ακτινικός τρόπος αναπνοής σε δείγμα νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος α) με ανοικτά άκρα και β) με άκρα που κλείνουν με φουλλερένια C₆₀. Η παρουσία κορυφών διαφορετικών συχνοτήτων δείχνει ότι τα δείγματα αποτελούνται από νανοσωλήνες άνθρακα διαφορετικών διαμέτρων.

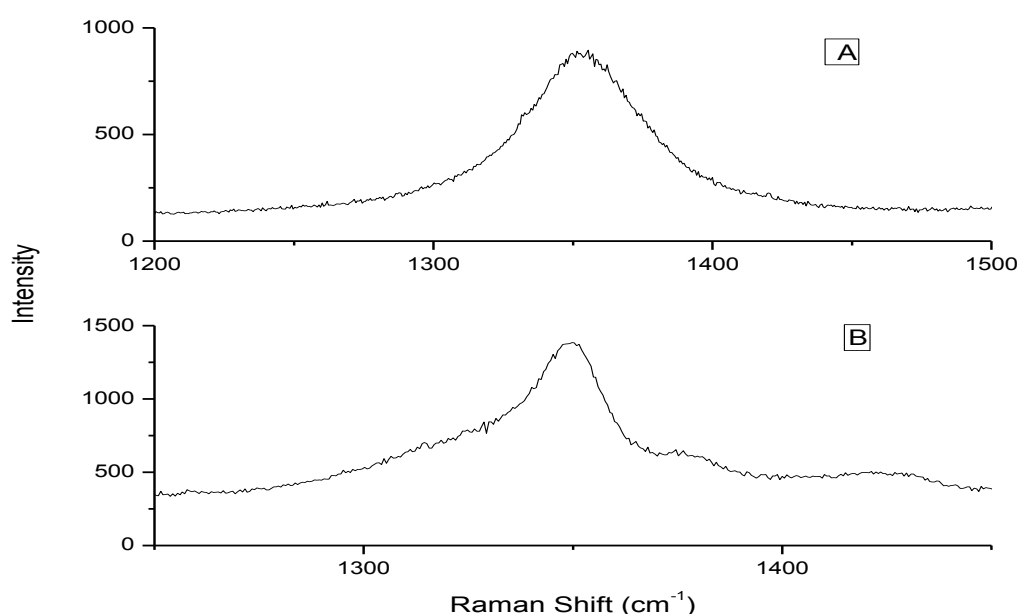
Τα φάσματα Raman από δεσμίδες νανοσωλήνων άνθρακα περιέχουν συνεισφορές ως προς τον τρόπο ακτινικής αναπνοής από διαφορετικής διαμέτρου νανοσωλήνες, κάτι που εξηγεί την πολλαπλή φύση των κορυφών στο σχήμα 5.1. Προκειμένου να γίνει χαρακτηρισμός των διαμέτρων των νανοσωλήνων στο δείγμα πρέπει να αναλυθεί η συνθήκη συντονισμού, οπότε είναι χρήσιμο να υπάρχει ένα διάγραμμα Kataura (E_{ii} προς d_t) (σχήμα 5.2) πρόχειρο κατά τη λήψη φασμάτων του RBM από κάποιο δείγμα νανοσωλήνων άνθρακα⁽⁷⁾. Προφανώς, μία μέτρηση Raman μπορεί να μας δώσει μια καλή ιδέα για τους νανοσωλήνες που περιλαμβάνει το δείγμα μας, όμως για έναν καλό χαρακτηρισμό της κατανομής διαμέτρων στο δείγμα μας θα πρέπει να ληφθούν φάσματα με τη χρήση διαφορετικών γραμμών laser⁽⁵⁾. Καθώς οι ημιαγώγιμοι και οι μεταλλικοί νανοσωλήνες δεν απαντώνται σε παρόμοια E_{ii} , μετρήσεις του ω_{RBM} με τη χρήση διαφορετικών ενεργειών laser E_L μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εύρεση του λόγου των μεταλλικών προς τους ημιαγώγιμους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος σε ένα δεδομένο δείγμα⁽⁸⁾.



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα Kataura⁽¹⁾: Το διάγραμμα στα αριστερά περιγράφει τις ηλεκτρονικές ενέργειες μετάβασης E_{ii} προς τη διάμετρο d_t για νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδο tight binding πρώτου γείτονα, με το διαφορικό μετάβασης $\gamma_0 = 2.9$ eV, την απόσταση άνθρακα-άνθρακα $a_{C-C} = 0.142$ nm και αγνοώντας τα φαινόμενα καμπυλότητας του νανοσωλήνα. Οι αστερίσκοι, οι γεμάτοι και οι κενοί κύκλοι αναπαριστούν τους MOD0, MOD1 και MOD2 νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος αντίστοιχα⁽⁹⁾. Στο δεξιό μέρος, οι τρεις σχηματικές αναπαραστάσεις ορίζουν τις κλάσεις των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος: MOD0-μεταλλικοί, όπου μία γραμμή διασχίζει το σημείο K, MOD1 και MOD2-ημιαγώγιμοι, με αντίθετη εξάρτηση της χειραλικότητας από την ενέργεια του laser E_{ii}^S .

5.2.2 Οι ζώνες D και G'

Η κορυφή στα 1353 cm^{-1} είναι γνωστή ως ζώνη-D (D-band), προκύπτει από σκέδαση Raman 2^{ης} τάξης, οφείλεται δε σε φωνόνιο συμμετρίας $E_{2g}^{(3)}$. Αν και συνήθως τα χαρακτηριστικά Raman δεύτερας τάξης είναι ασθενέστερα σε ένταση από εκείνα της πρώτης τάξης, μπορούν να μας δώσουν ένα μεγάλο όγκο πληροφορίας για τις ηλεκτρονιακές και δονητικές ιδιότητες των γραφιτικών υλικών που δεν θα μπορούσαμε να λάβουμε μελετώντας μόνο τα χαρακτηριστικά πρώτης τάξης.

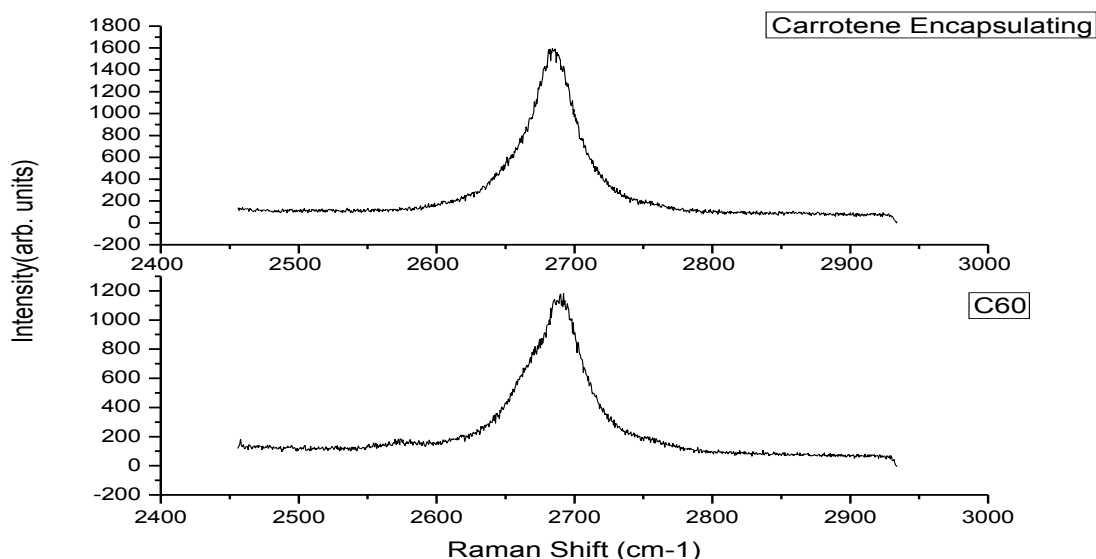


Σχήμα 5.3 Η ζώνη-D στα 1353 cm^{-1} για το δείγμα νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος α) με άκρα κεκλεισμένα με φουλλερένια C-60 και β) με ανοικτά άκρα και που περικλείει μόρια β-καροτίνης.

Αν και η σκέδαση δεύτερης τάξης δίνει σαν αποτέλεσμα αρκετές κορυφές στα φάσματα Raman των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος, οι ζώνες D και G' είναι τα δύο ισχυρότερα χαρακτηριστικά δεύτερης τάξης και είναι εκείνα που έχουν μελετηθεί σε μεγαλύτερο βάθος.

Η D-band είναι ενδεικτική της παρουσίας ατελειών στο γραφιτικό πλέγμα⁽¹⁾ και ενεργοποιείται κατά τη σκέδαση πρώτης τάξης από την παρουσία ατελειών στη δομή του νανοσωλήνα, όπως κενά ή άλλου είδους άτομα που υποκαθιστούν πλεγματικές θέσεις και από φαινόμενα

πεπερασμένου μεγέθους, τα οποία μειώνουν την κρυσταλλική συμμετρία του ημι-άπειρου πλέγματος. Ο συσχετισμός της ζώνης-D με φαινόμενα διάρρηξης της συμμετρίας έχει σαν συνέπεια η έντασή της να είναι ανάλογη της φωνονιακής πυκνότητας καταστάσεων του γραφίτη, κάτι που πρέπει να ισχύει και για τους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος. Η D-band που παρατηρείται σε δεσμίδες SWCNT έχει συνεισφορές από μεμονωμένους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος, κάτι που πιθανώς οφείλεται σε φαινόμενα πεπερασμένου μήκους⁽⁹⁾, καθώς και από άλλες μορφές άνθρακα, όπως άμορφες sp^2 επικαλύψεις, που είναι παρούσες στα ατελώς καθαρά δείγματα SWCNT που είναι σήμερα διαθέσιμα.



Σχήμα 5.4: Η κορυφή G' στα δύο δείγματα καθαρών SWCNT.

Η ζώνη G' αποτελεί τη δεύτερη αρμονική της ζώνης D με συχνότητα $\omega_{G'} \sim 2\omega_D$ και προκύπτει από μια δεύτερης τάξης σκέδαση Raman με τη συμμετοχή δύο φωνονίων. Για δείγματα υψηλής ποιότητας, οι κορυφές G' είναι εντελώς ελεύθερες από συνεισφορές ατελειών και η ένταση της G' μπορεί να είναι συγκρίσιμη με εκείνη της ζώνης G που θα αναλυθεί παρακάτω. Η ένταση της ζώνης G' είναι συνήθως πολύ ισχυρότερη της ζώνης D. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η G' είναι επιτρεπτής συμμετρίας όσον αφορά τις απαιτήσεις διατήρησης ορμής ενώ η ζώνη D εμφανίζεται μόνο όταν υπάρξει κατάρευση της μεταφορικής συμμετρίας επιπέδου⁽¹⁰⁾. Για ένα οποιοδήποτε δείγμα sp^2 , η ένταση της ζώνης D στους sp^2 δεσμούς του άνθρακα αυξάνεται

ομαλά καθώς μειώνεται η E_{laser} , εξαιτίας δομικών ατελειών ή φαινομένων πεπερασμένων διαστάσεων. Αντιθέτως, η G' είναι επιτρεπτής συμμετρίας και αποτελεί εγγενές χαρακτηριστικό όλων των sp^2 ενώσεων του άνθρακα. Και οι δύο κορυφές εξαρτώνται στενά από τη διάμετρο και τη χειραλικότητα του νανοσωλήνα, καθώς και τα δύο αυτά χαρακτηριστικά σχετίζονται με τον τρόπο που το δισδιάστατο πλέγμα του γραφίτη θα διπλωθεί στη μονοδιάστατη δομή του νανοσωλήνα άνθρακα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα και η ζώνη D και η ζώνη G' να έχουν πολύ μικρότερο εύρος συχνοτήτων στους νανοσωλήνες άνθρακα (μικρότερο από 10 cm^{-1})^(2,11) από ότι στον γραφίτη ($30\text{-}50\text{cm}^{-1}$).

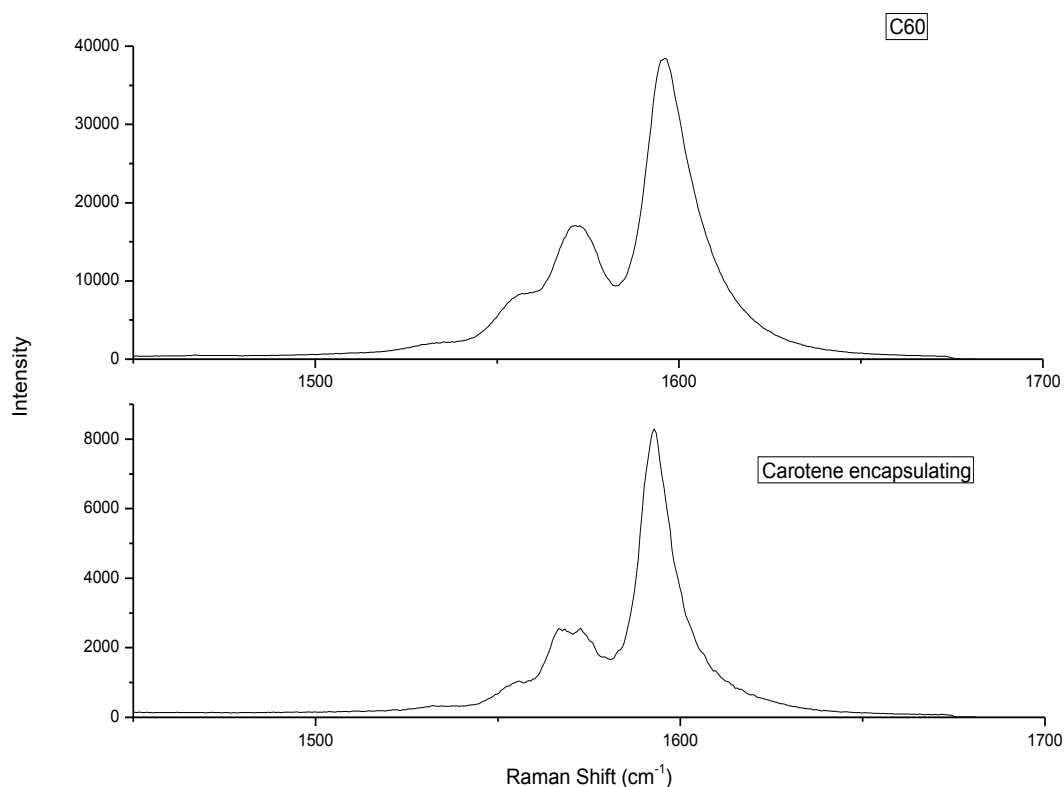
Αξιζει να αναφερθεί ότι ενώ στα δύο δείγματα καθαρών νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος η ζώνη G' φαίνεται εξαιρετικά καθαρά, στα υπόλοιπα νανοσύνθετα δείγματα είναι εντελώς αόρατη, γεγονός που συμπεραίνουμε ότι οφείλεται στην πολύ χαμηλή καθαρότητα των συγκεκριμένων δειγμάτων, δεδομένου ότι το ποσοστό νανοσωλήνων άνθρακα που περιέχουν είναι σε κάθε περίπτωση μόνο 2%, οπότε σε συνδυασμό με την πολύ έντονη φωταύγεια του 98% του δείγματος η ούτως ή άλλως χαμηλής έντασης κορυφή G' δεν διακρίνεται καθόλου. Παρ'όλα αυτά, θεωρήθηκε αναγκαία η παρουσίασή της προκειμένου να γίνει μια πληρέστερη επεξήγηση των φωνονίων των νανοσωλήνων άνθρακα.

5.2.3 Οι ζώνες G^- και G^+

Οι δύο επόμενες κορυφές ανήκουν στη ζώνη-G (*G-band*) και οφείλονται σε σκέδαση Raman πρώτης τάξης, με τη κορυφή στα 1572 cm^{-1} να προκύπτει από φωνόνιο συμμετρίας A και εκείνη στα 1596 cm^{-1} από φωνόνιο συμμετρίας E_1 . Εκφράζουν δε την παρουσία τάσης εφαιπομενικά στο νανοσωλήνα, είτε περιμετρικά, είτε κατά το μήκος του.

Η ζώνη-G στο γραφίτη σχετίζεται με ένα οπτικό φωνόνιο μεταξύ δύο διαφορετικών ατόμων άνθρακα A και B στη μοναδιαία κυψελίδα. Ο αντίστοιχος τρόπος στους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος φέρει το ίδιο όνομα⁽³⁾. Σε αντίθεση με τη ζώνη-G στο γραφίτη, η οποία έχει μία μόνο κορυφή στα 1582 cm^{-1} και σχετίζεται με τους εφαιπομενικούς δονητικούς τρόπους των ατόμων άνθρακα, η ζώνη-G των SWCNT περιλαμβάνει αρκετές κορυφές, εξαιτίας του περιορισμού των φωνονιακών κυματανυσμάτων κατά

τον άξονα του νανοσωλήνα και εξαιτίας φαινομένων σπασίματος συμμετρίας που σχετίζονται με την καμπυλότητα του SWCNT.



Σχήμα 5.5: Η ζώνη G στα δείγματα καθαρών νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος. Φαίνεται καθαρά η διάκριση ανάμεσα στις ζώνες G⁺ και G⁻.

Η συχνότητα της ζώνης-G μπορεί να χρησιμοποιηθεί για:

- 1) τον υπολογισμό της διαμέτρου των υπό μελέτη νανοσωλήνων,
- 2) τη διάκριση μεταξύ μεταλλικών και ημιαγωγικών SWCNT μέσω έντονων διαφορών στο σχήμα των αντίστοιχων κορυφών Raman
- 3) τη μελέτη της μεταφοράς φορτίου που προκύπτει από τον εμπλουτισμό ενός SWCNT και
- 4) για τη μελέτη των κανόνων επιλογής στις διάφορες διαδικασίες σκέδασης Raman και για διαφορετικές διαδικασίες σκέδασης.

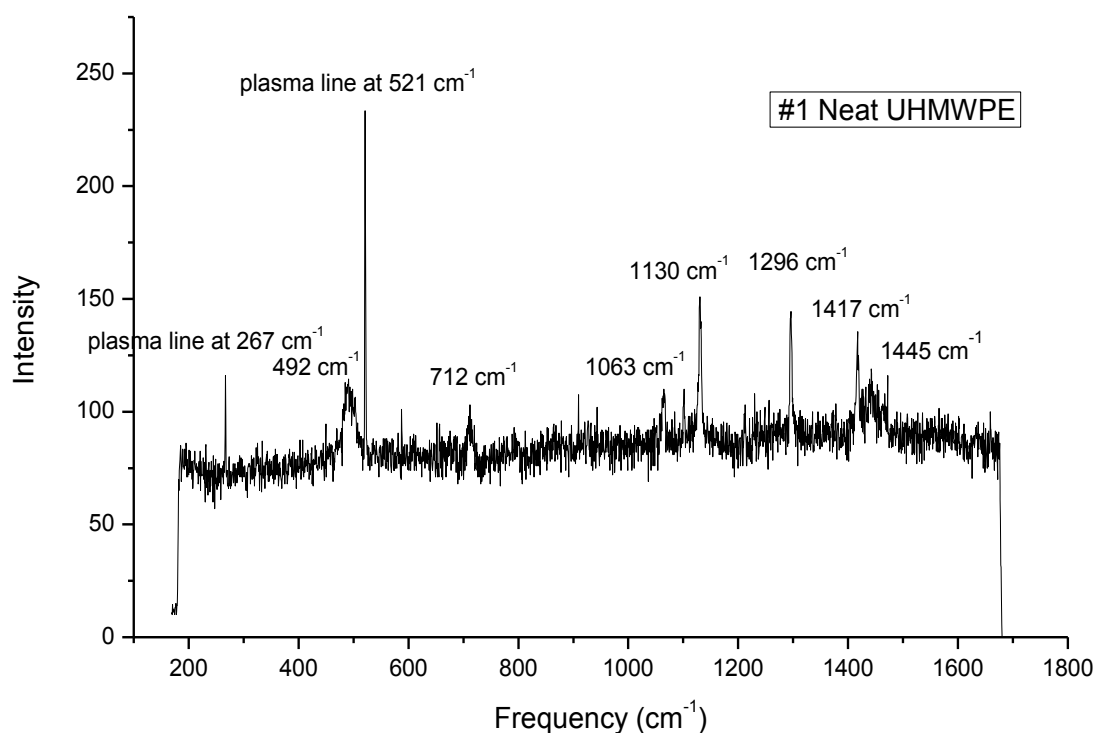
Από το φάσμα του σχήματος 5.5 φαίνεται ότι η ζώνη G των SWCNT αποτελείται από δύο κύριες συνιστώσες, η μία με κορυφή στα 1596 cm⁻¹ (G⁺)

και η άλλη με κορυφή στα 1572 cm^{-1} (G^-). Η G^+ συνιστώσα συνδέεται με ταλαντώσεις ατόμων άνθρακα κατά τον άξονα του νανοσωλήνα [διαμήκες οπτικό (LO) φωνόνιο] και η συχνότητά της είναι ευαίσθητη σε μετακινήσεις φορτίου από προσμίξεις στη δομή του νανοσωλήνα^(12,13). Η G^- συνιστώσα αντιθέτως σχετίζεται με ταλαντώσεις των ατόμων άνθρακα κατά την περίμετρο του νανοσωλήνα [εγκάρσιο οπτικό (TO) φωνόνιο] και το σχήμα της εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το εάν ο νανοσωλήνας είναι μεταλλικός (Breit-Wigner-Fano μορφή της κορυφής), ή ημιαγώγιμος (Lorentzian κορυφή)^(14,15). Μετρήσεις της ζώνης G σε επίπεδο μοναδικών νανοσωλήνων μονού τοιχώματος-και όχι σε δεσμίδες όπως στην παρούσα διπλωματική-δείχνουν ότι η ζώνη G είναι διαδικασία πρώτης τάξεως^(16,17), με τη συχνότητα ω_{G^+} ουσιαστικά ανεξάρτητη από τη διάμετρο του νανοσωλήνα d_t ή τη χειραλική γωνία θ , ενώ η ω_{G^-} εξαρτάται από τη διάμετρο και το εάν ο νανοσωλήνας είναι μεταλλικός ή ημιαγώγιμος αλλά όχι από τη χειραλική γωνία θ . Τέλος, επειδή η ζώνη G εξαρτάται από τη διάμετρο, είναι σαφές ότι για μεγάλης διαμέτρου νανοσωλήνες η ζώνη G είναι παρόμοια με τη ζώνη G που παρατηρείται στο γραφίτη, με συνέπεια στους νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων να παρατηρείται ουσιαστικά μία μοναδική κορυφή κοντά στα 1582 cm^{-1} . Αυτός είναι και ο λόγος που το δείγμα καθαρών νανοσωλήνων μονού τοιχώματος παρουσιάστηκε πρώτο, ώστε να έχουμε μια σαφή εικόνα της ζώνης G σε ένα δείγμα νανοσωλήνων μικρής διαμέτρου.

5.3. Δείγματα καθαρού UHMWPE

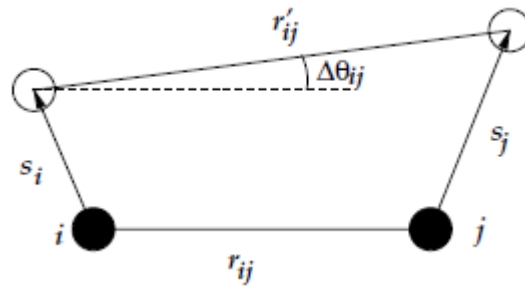
Στο σχήμα 5.6 παρουσιάζεται το φάσμα Raman του καθαρού UHMWPE. Χαρακτηριστικό όλων των φασμάτων που λάβαμε από τα δείγματα που περιέχουν πολυεθυλένιο είναι το ισχυρό background λόγω φωταύγειας (Luminosity), που είναι και το βασικό πρόβλημα κατά τη χρήση φασματοσκοπίας Raman στο υλικό αυτό.

Σύμφωνα με το φάσμα που λάβαμε από το πρώτο δείγμα, το UHMWPE παρουσιάζει κορυφές στα 492, 712, 1063, 1130, 1296, 1417, και 1445 cm^{-1} .



Σχήμα 5.6: Φάσμα Raman του καθαρού UHMWPE. Εκτός των κορυφών Raman, διακρίνονται επίσης οι γραμμές πλάσματος του laser Αργού, στα 267 και τα 521 cm^{-1} .

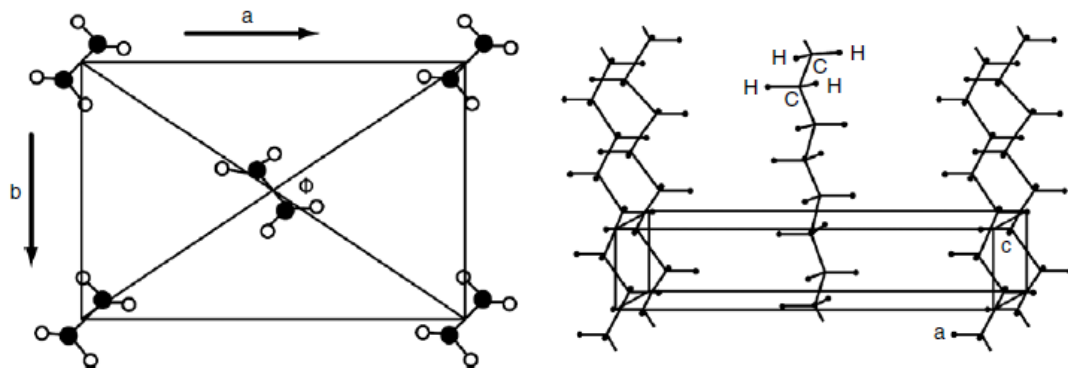
Από τις παραπάνω κορυφές, η κορυφή στα 712 είναι ενδεικτική της παρουσίας trans-ακολουθιών (τμήματα ευθείας αλυσίδας) στο άμορφο κομμάτι του πολυεθυλενίου⁽¹⁸⁾. Οι κορυφές στα 1063 και στα 1130 cm^{-1} ταυτοποιήθηκαν σαν κορυφές συμμετρίας A και αντιστοιχούν στον ασυμμετρικό και συμμετρικό τρόπο έκτασης (asymmetric & symmetric stretching mode) του πολυεθυλενίου^(2,19). Αυτές οι δύο κορυφές μπορούν να αντιστοιχιστούν σε ζώνες χαμηλής και υψηλής φόρτωσης του πολυεθυλενίου αντίστοιχα. Η κορυφή στα 1296 cm^{-1} ταυτοποιήθηκε σαν οφειλόμενη στην στρεπτική ταλάντωση (twisting mode) του πολυεθυλενίου, ενώ οι κορυφές στα 1417 cm^{-1} και στα 1445 cm^{-1} αντιπροσωπεύουν την καμπτική ταλάντωση (bending mode) του πολυεθυλενίου, η οποία χωρίζεται σε δύο συνιστώσες. Ο



Σχήμα 5.7: Σχηματική αναπαράσταση της εκτατικής και καμπτικής ταλάντωσης των δεσμών (stretching and bending modes). Οι μαύροι κύκλοι δηλώνουν τις θέσεις των ατόμων στην ιδανική τοποθέτησή τους, ενώ οι λευκοί βρίσκονται στις μετατοπισμένες θέσεις. s_i , s_j είναι οι ατομικές μετατοπίσεις, r_{ij} είναι το αρχικό μήκος δεσμού, r'_{ij} είναι το νέο μήκος δεσμού ενώ θ_{ij} είναι η μεταβολή στον προσανατολισμό του δεσμού (η γωνιακή μεταβολή).⁽²⁰⁾

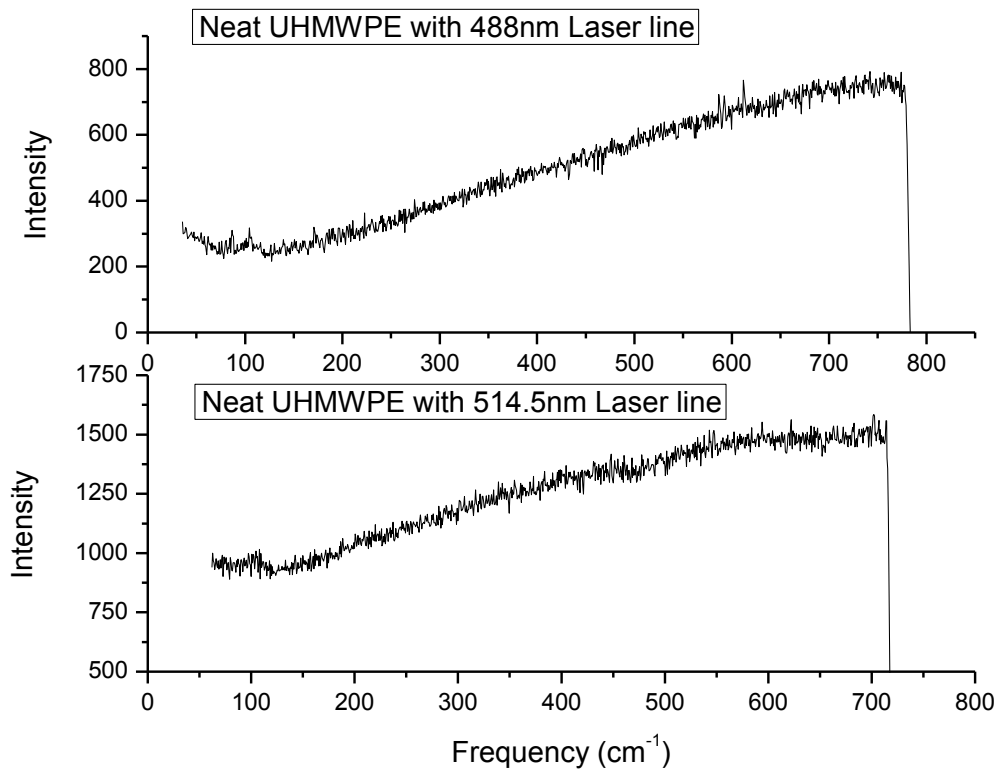
διαχωρισμός συμβαίνει μόνο όταν η μοναδιαία κυψελίδα καταλαμβάνεται από δύο δομικές μονάδες και είναι έτσι ενδεικτική μιας ορθορομβικής κρυσταλλικής δομής⁽¹⁹⁾.

Το πρώτο δείγμα αποτελεί το φορέα των νανοσωλήνων άνθρακα των υπολοίπων δειγμάτων και επιπλέον δεν έχει υποστεί strain hardening. Ως εκ τούτου, οι κορυφές που παρατηρούνται στο καθαρό UHMWPE αναμένεται να παρατηρηθούν και στα υπόλοιπα 3 μη-σκληρωμένα δείγματα.

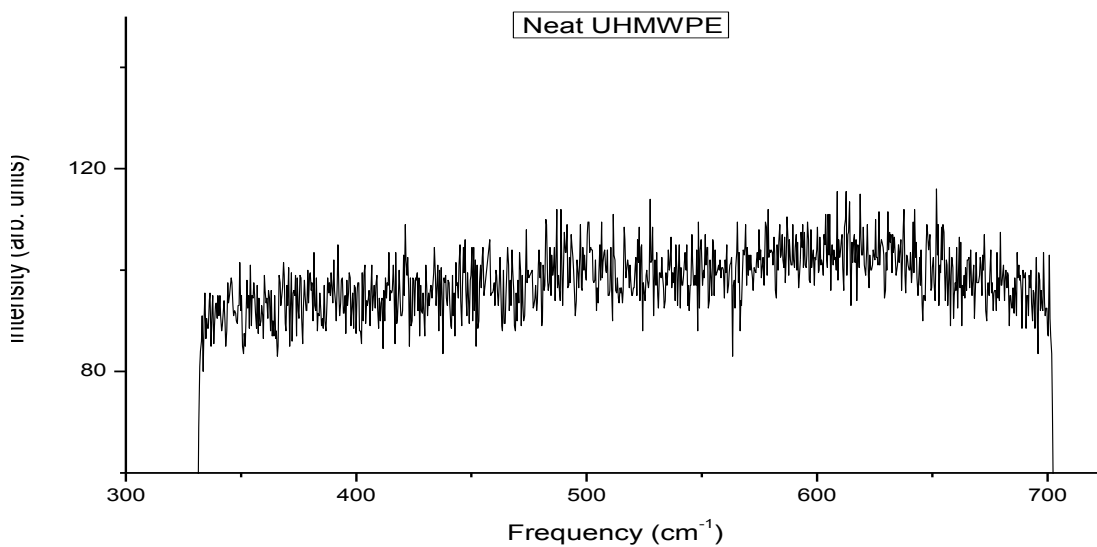


Σχήμα 5.8: Ορθορομβικός κρύσταλλος πολυεθυλενίου, σε διδιάστατη και τριδιάστατη άποψη

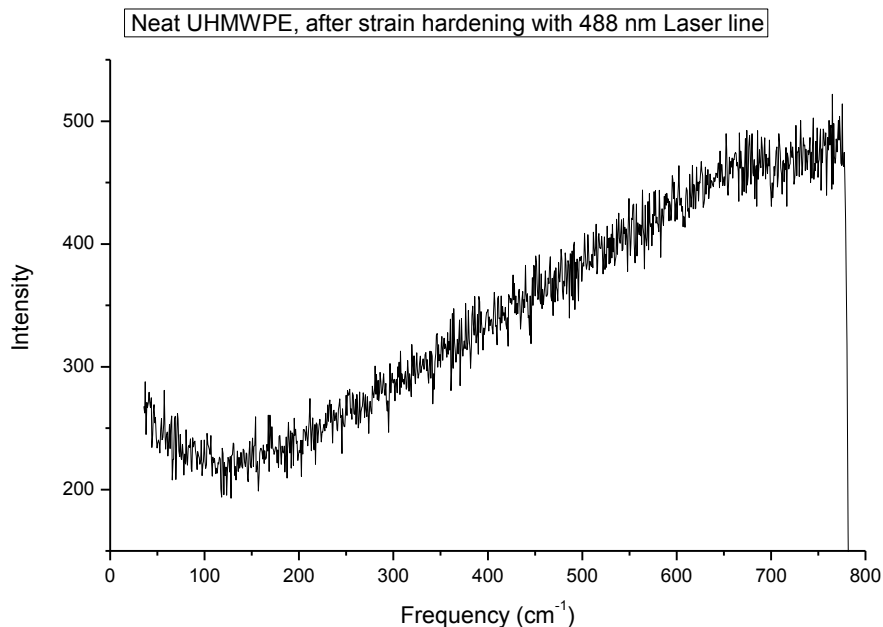
Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι προκειμένου να βεβαιωθούμε για τη φύση των κορυφών στα 492 και 712 cm^{-1} αλλά και για να ταυτοποιήσουμε τις plasma lines στα 267 και 521 cm^{-1} χρειάστηκε να πάρουμε φάσματα με τη γραμμή του laser Ar+ στα 488 nm και τη γραμμή του laser He-Ne στα 632.8 nm και σε διαφορετικές περιοχές των δύο δειγμάτων, προκειμένου να αποφύγουμε τυχόν σκουπίδια ή ατέλειες του δείγματος. Τόσο με τις καινούριες γραμμές του laser όσο και με τη γραμμή στα $514,5 \text{ nm}$ σε καινούριο σημείο των δύο δειγμάτων δεν εμφανίστηκε καμία από τις δύο κορυφές, κάτι που θα συνέβαινε εάν αυτές οφείλονταν όντως σε γενικά χαρακτηριστικά του πολυεθυλενίου.



Σχήμα 5.9: Φάσμα Raman του δείγματος καθαρού πολυεθυλενίου με τη γραμμή του laser Ar+ στα 488 nm και στα 514.5 nm.



Σχήμα 5.10: Φάσμα Raman του δείγματος καθαρού πολυεθυλενίου με τη γραμμή του laser He-Ne στα 632.8 nm

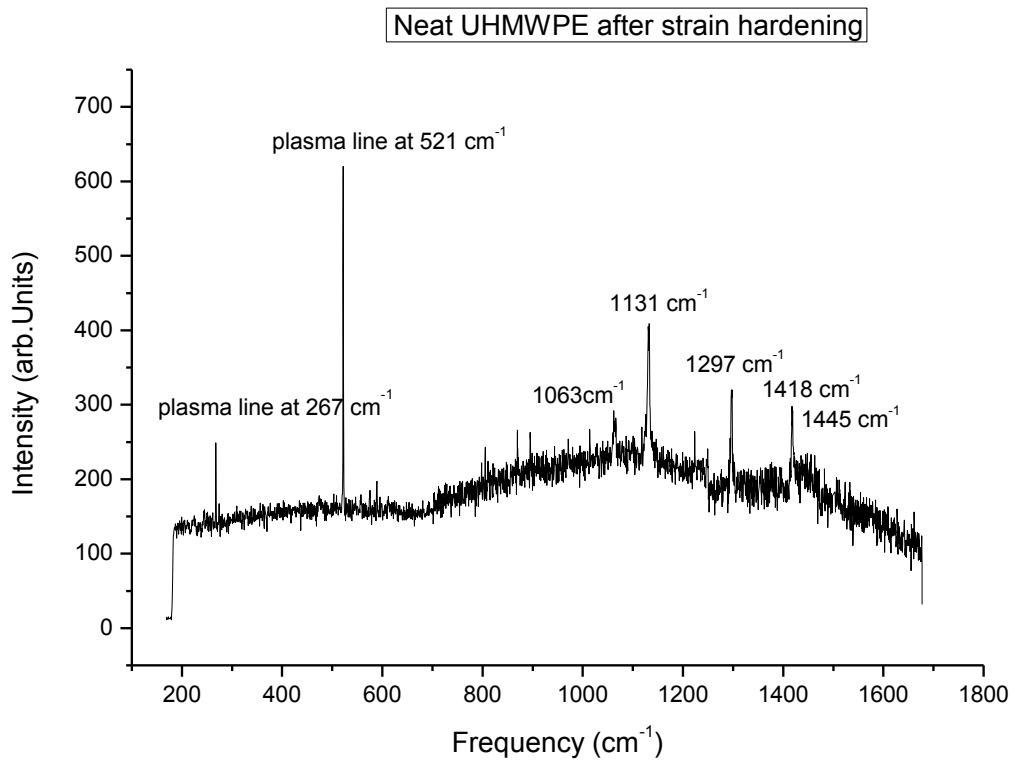


Σχήμα 5.11: Φάσμα Raman του δείγματος καθαρού πολυεθυλενίου μετά από σκλήρυνση μέσω προέντασης με χρήση της γραμμής 488 nm του laser Ar⁺.

Κατά την παραμόρφωση των πολυμερών, οι δεσμοί των μορίων υφίστανται τάση και κάποιες από τις συχνότητες των κορυφών Raman μετατοπίζονται σε χαμηλότερους ή υψηλότερους κυματαριθμούς, ανάλογα με τη θλίψη ή τον εφελκυσμό των μοριακών δεσμών.

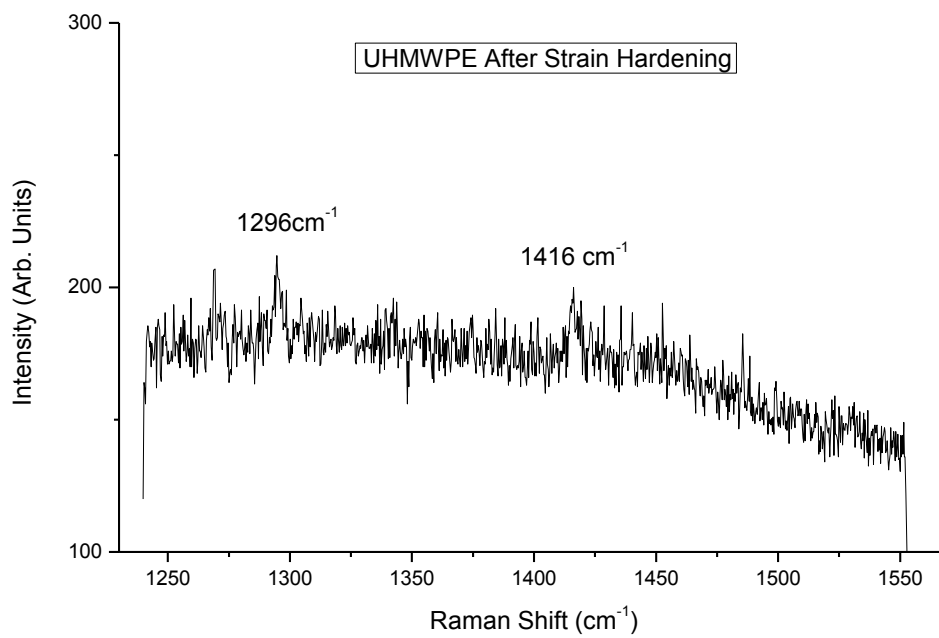
Το δεύτερο δείγμα αποτελείται επίσης από καθαρό UHMWPE, με τη διαφορά αυτή τη φορά ότι έχει υποστεί κράτυνση (strain hardening). Σύμφωνα με το φάσμα του σχήματος 5.12, το δεύτερο δείγμα εμφανίζει κορυφές στα 1063, 1130, 1296, 1417 και 1445 cm⁻¹. Όπως και στο πρώτο δείγμα, οι κορυφές στα 1064 και 1130 cm⁻¹ οφείλονται στον ασυμμετρικό και το συμμετρικό εφελκυσμό του δείγματος, η κορυφή στα 1296 αντιστοιχεί στην στρεπτική ταλάντωση του πολυεθυλενίου και η διπλή κορυφή στα 1417 και τα 1445 cm⁻¹ οφείλονται στον καμπικό τρόπο ταλάντωσής του. Θα δούμε παρακάτω ότι οι συγκεκριμένες κορυφές εμφανίζονται στο σύνολο των δειγμάτων, όπως άλλωστε είναι και το αναμενόμενο.

Προκειμένου να ελεγχθούν τυχόν φαινόμενα συντονισμού Raman στο πολυεθλένιο, ελήφθησαν φάσματα των δειγμάτων καθαρού πολυεθυλενίου και με laser He-Ne, με μήκος κύματος στα 632.8nm.



Σχήμα 5.12: Καθαρό UHMWPE που έχει υποστεί σκλήρυνση μέσω προέντασης.

Από το φάσμα του σχήματος 5.10 βλέπουμε ότι οι στο εύρος 1250-1550 cm^{-1} παρατηρούνται μόνο δύο από τις κορυφές που φαίνονται στις μετρήσεις με το Laser Ar^+ , ενώ είναι προφανές από την έντασή τους ότι δεν παρατηρούνται φαινόμενα συντονισμού.



Σχήμα 5.13: Φάσμα Raman καθαρού UHMWPE, μετά από σκλήρυνση με προένταση, με τη γραμμή laser στα 632.8 nm

Κεφάλαιο 6^ο: Φάσματα Raman των μειγμάτων πολυεθυλενίου εξαιρετικά υψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE)

6.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα φάσματα των νανοσύνθετων δειγμάτων UHMWPE με νανοσωλήνες άνθρακα μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων, πριν και μετά τη διαδικασία σκλήρυνσης μέσω μηχανικής τάσης. Τα δείγματα ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου και σε πίεση μίας ατμόσφαιρας. Για τη διέγερση των φασμάτων Raman χρησιμοποιήθηκε η γραμμή του laser Ar⁺ στα 514,5 nm.

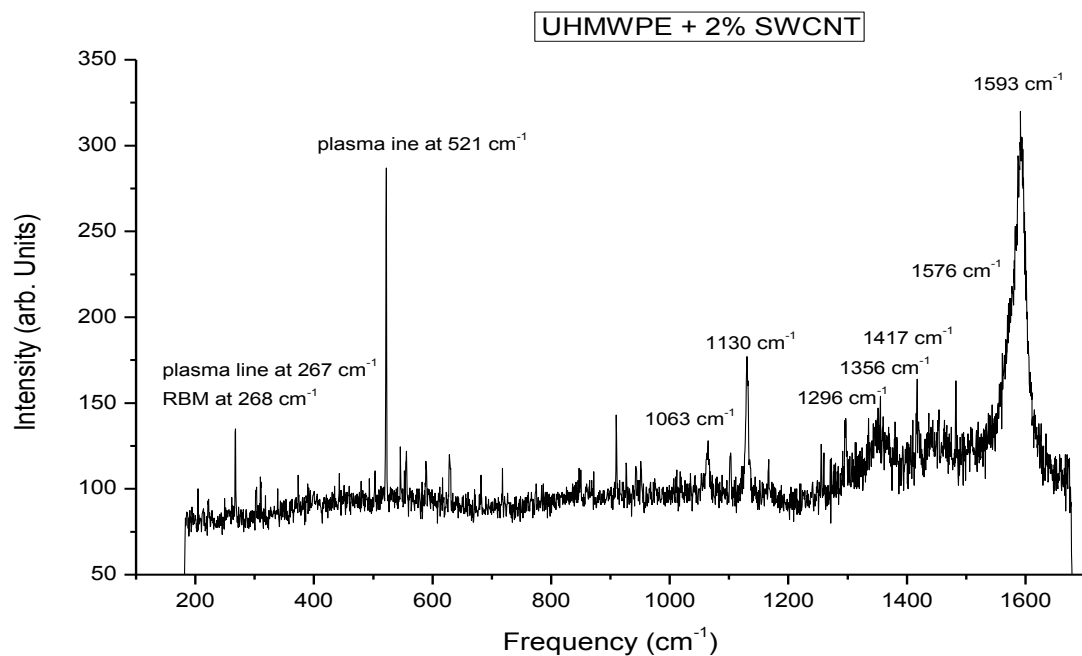
Από κάθε δείγμα ελήφθησαν φάσματα σε 3 διαφορετικά εύρη συχνοτήτων, 180,7-817,4 cm⁻¹, 689,8-1290,4 cm⁻¹, 1106-1665 cm⁻¹, τα οποία και συνετέθησαν προκειμένου να δημιουργηθούν τα συνολικά φάσματα για το κάθε δείγμα. Σε κάποιες περιπτώσεις, ελήφθησαν φάσματα και για επιπλέον φασματικές περιοχές, προκειμένου να ερευνηθεί η πιθανή ύπαρξη κορυφών και εκεί.

Η ένταση της δέσμης laser στα δείγματα ήταν ίση με 90 μW, με τη χρήση αντικειμενικού φακού μεγέθυνσης x50, ενώ η γεωμετρία σκέδασης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η γεωμετρία οπισθοσκέδασης 180° με κανόνα επιλογής τον $Y(ZZ)\bar{Y}$, όπου Z θεωρούμε την κατεύθυνση του άξονα των νανοσωλήνων και Y την κατεύθυνση του προσπίπτοντος φωτός. Ο συμβολισμός της παύλας υποδηλώνει ότι το σκεδαζόμενο φως έχει κατεύθυνση αντίθετη αυτής του προσπίπτοντος, δηλαδή οπισθοσκεδάζεται.

6.2 Περιγραφή των μεταβολών στις κορυφές των φασμάτων Raman μετά την επιβολή της σκλήρυνσης μέσω προέντασης.

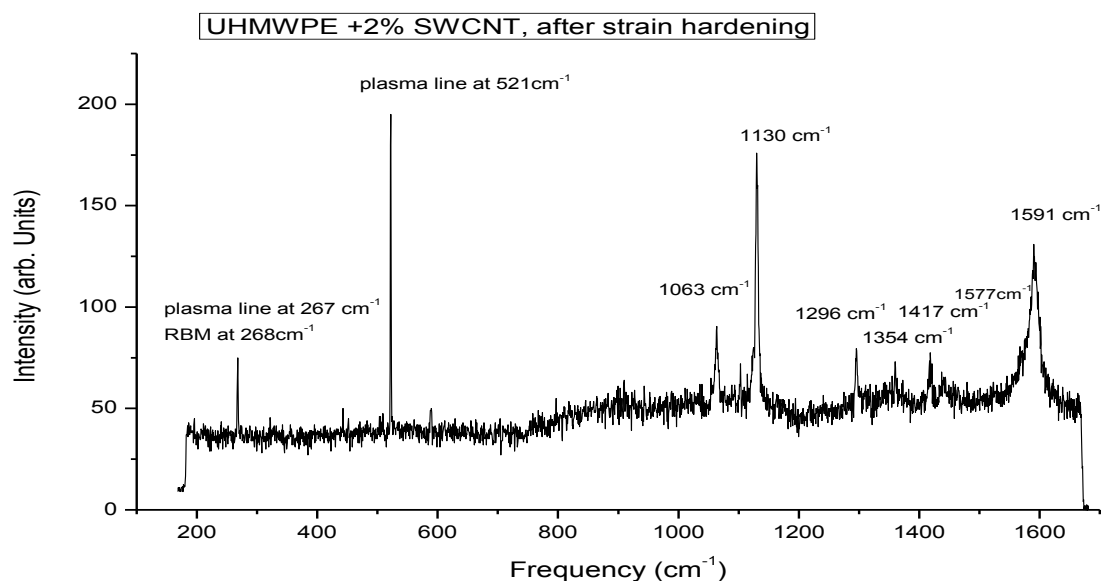
.6.2.1 Δείγματα UHMWPE + SWCNT (2%)

Στη συνέχεια μελετήθηκαν σύνθετα δείγματα πολυεθυλενίου και νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος, αρχικά χωρίς και στη συνέχεια μετά από strain hardening.



Σχήμα 6.1: Φάσμα Raman UHMWPE + SWCNT (2%)

Και τα δύο σύνθετα δείγματα πολυεθυλενίου και νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος εμφανίζουν τις 4 κορυφές που οφείλονται στο πολυεθλένιο, στα 1064, 1130, 1296 και 1417 cm^{-1} , όπως ήταν άλλωστε αναμενόμενο.



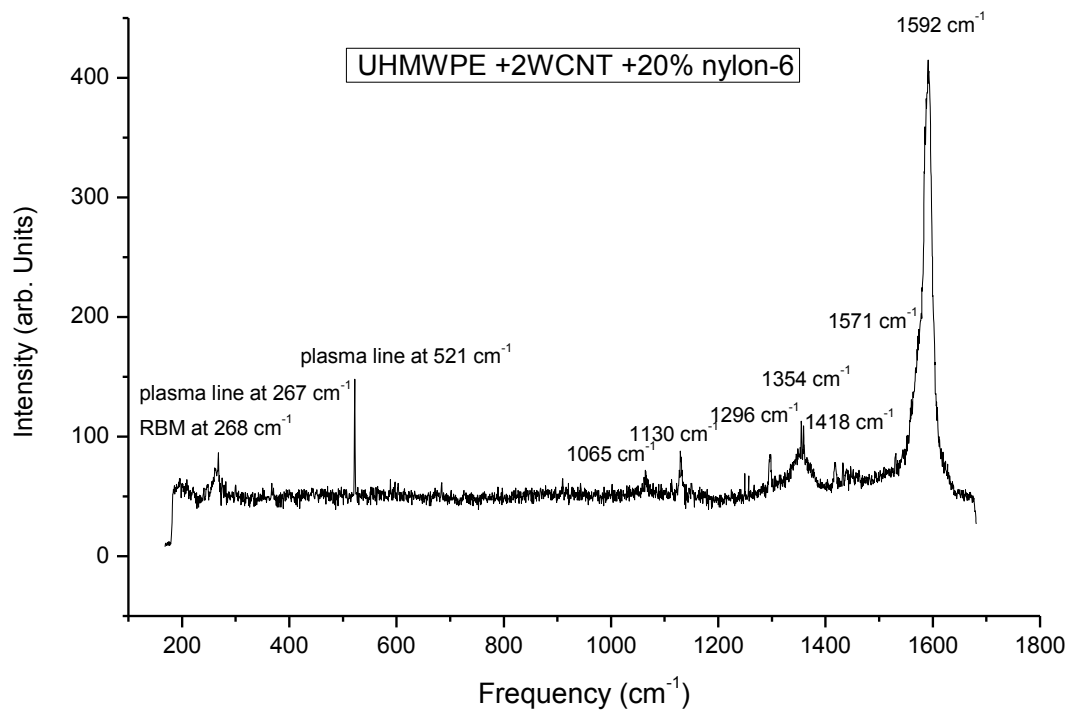
Σχήμα 6.2: Φάσμα Raman UHMWPE + SWCNT (2%), μετά από τη διαδικασία strain hardening.

Παρατηρείται όμως ότι με την εφαρμογή του strain hardening εμφανίζονται μεταβολές στην D και στην G band. Πιο συγκεκριμένα, το φάσμα του αρχικού δείγματος δίνει την κορυφή D στα 1362 cm^{-1} και την κορυφή G στα 1595 cm^{-1} . Μετά την εφαρμογή του strain hardening η κορυφή D μετακινείται σε χαμηλότερο κυματαριθμό, στα 1354 cm^{-1} , γεγονός που είναι ενδεικτικό της εγκάρσιας πίεσης που ασκεί το πολυεθυλένιο στους νανοσωλήνες άνθρακα⁽¹⁾. Ακόμα διαπιστώνεται ότι η κορυφή G μετακινείται επίσης σε χαμηλότερο κυματαριθμό και συγκεκριμένα στα 1591 cm^{-1} , υποδεικνύοντας ότι η μακροσκοπική τάση στο νανোসύνθετο δείγμα είχε εφελκυστική τάση και στους ίδιους τους νανοσωλήνες.

6.2.2 Δείγματα UHMWPE + SWCNT (2%) + nylon-6

Στη συνέχεια μελετήθηκαν δύο δείγματα πολυεθυλενίου με νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος και την προσθήκη nylon-6, πριν και μετά τη διαδικασία του strain hardening.

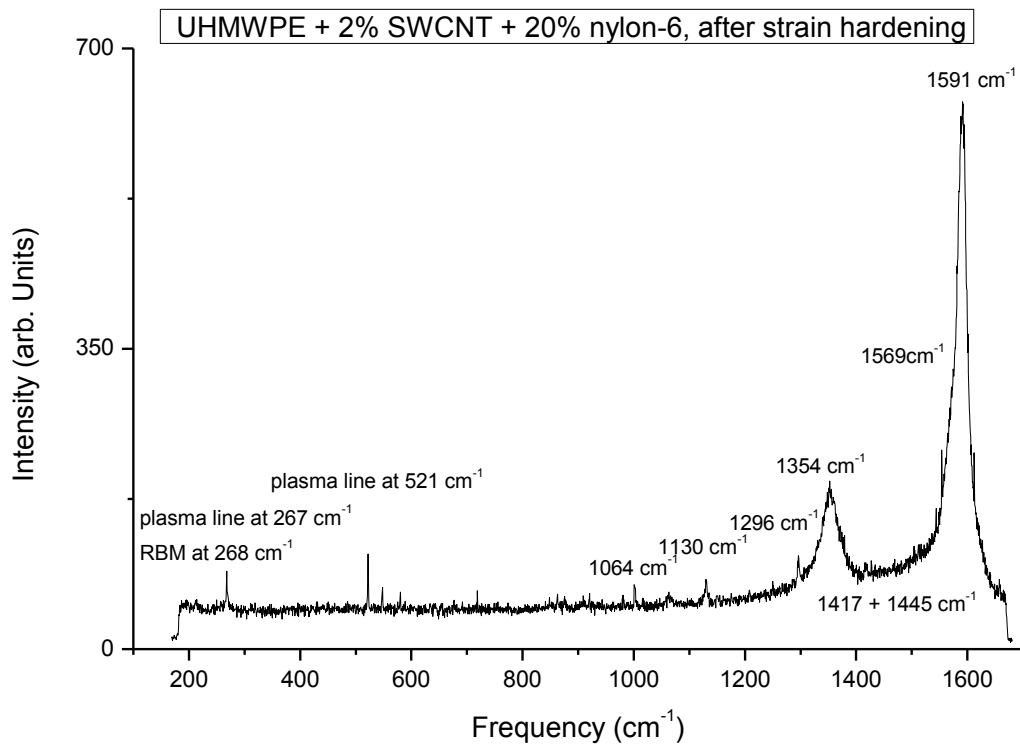
Το nylon 6 είναι ένα πολυμερές με παρόμοια δομή με αυτή του nylon 6,6, με τη διαφορά όμως σε σχέση με τα υπόλοιπα nylon ότι δεν είναι πολυμερές στερεοποίησης αλλά δημιουργείται με τη διαδικασία πολυμεροποίησης ανοικτών δακτυλίων, κατά την οποία το άκρο του πολυμερούς δρα ως το κέντρο όπου περαιτέρω κυκλικά μονομερή συνδέονται για να σχηματίσουν μια μεγαλύτερη πολυμερική αλυσίδα. Η κατεργασία του διαλύματος με καταλύτη προκαλεί το σπάσιμο των δακτυλίων με αποτέλεσμα την παρασκευή πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους.



Σχήμα 6.3 Πολυεθυλένιο με 2% νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος και 20% nylon-6.

Εξετάζοντας τα δύο δείγματα που περιέχουν swcnt και nylon-6 παρατηρούμε τις παρακάτω κορυφές:

- 1) 268 cm⁻¹ (RBM)
- 2) 1066 cm⁻¹ (asymmetric stretching mode)
- 3) 1130 cm⁻¹ (symmetric stretching mode)
- 4) 1296 cm⁻¹ (ethylene twisting mode)
- 5) 1355 cm⁻¹ (D mode)
- 6) 1418-1445 cm⁻¹ (ethylene bending mode → orthorhombic crystalline phase)
- 7) 1592 cm⁻¹ (G mode)



Σχήμα 6.4: Πολυεθυλένιο με 2% νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος και 20% nylon-6 μετά από strain hardening.

Παρατηρούμενες κορυφές:

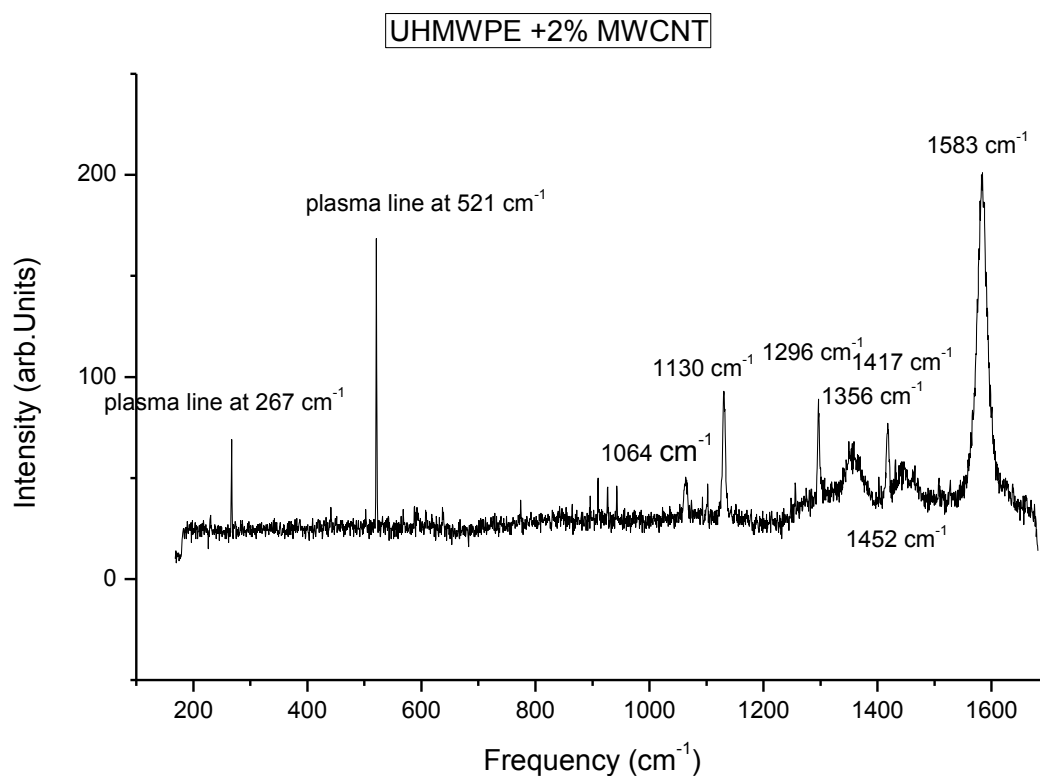
- 1) 268 cm⁻¹ (Radial breathing mode)
- 2) 1064 cm⁻¹ (asymmetric stretching mode)
- 3) 1130 cm⁻¹ (symmetric stretching mode)
- 4) 1354 cm⁻¹ (D band)
- 5) 1591 cm⁻¹ (G band)

Η προσθήκη του nylon-6 δεν φαίνεται να έχει κάποια αξιοσημείωτη επίδραση στα φάσματα Raman των αντίστοιχων δειγμάτων. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι όσον αφορά την επίδραση στους νανοσωλήνες άνθρακα το Nylon-6 συμπεριφέρεται όπως και το πολυεθυλένιο. Μπορούμε μόνο να παρατηρήσουμε ότι τα φάσματα Raman είναι αρκετά καθαρότερα από εκείνα των δειγμάτων που δεν περιέχουν nylon-6. Αυτό συμπεραίνουμε ότι οφείλεται στο μικρότερο ποσοστό πολυεθυλενίου στα δείγματα και κατά συνέπεια στον περιορισμό της φωταύγειας στα φάσματα Raman αυτών.

Πέραν αυτού, με την εφαρμογή της προέντασης παρατηρούμε μεταβολή του asymmetric stretching mode από τα 1066 στα 1064 cm^{-1} , της κορυφής D από τα 1355 στα 1354 cm^{-1} , της G^- από τα 1571 στα 1569 και της G^+ από τα 1592 στα 1591 cm^{-1} . Οι μεταβολές αυτές είναι ανάλογες των μεταβολών που προκλήθηκαν με την εφαρμογή του strain hardening και στα προηγούμενα δείγματα και συμπεραίνουμε επομένως ότι οφείλονται στα ίδια αίτια.

6.2.3 Δείγματα UHMWPE-MWCNT (2%)

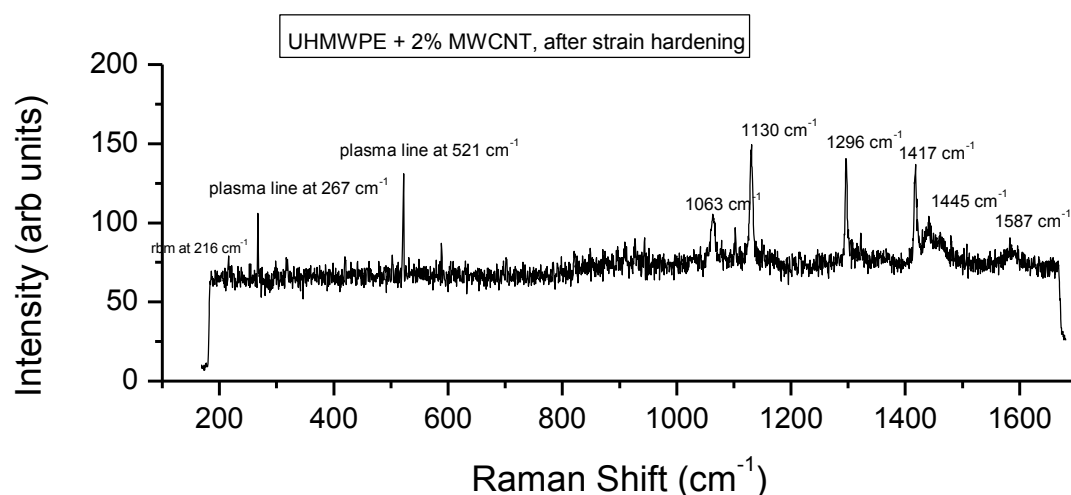
Το τρίτο δείγμα που μελετήθηκε αποτελείται από καθαρό UHMWPE αλλά αυτή τη φορά με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) σε ποσοστό 2%. Στο δείγμα υπ. αρ. 3 εμφανίζονται κορυφές στα 1064, 1130, 1296, 1356, 1417, 1445 και 1584 cm^{-1} . Οι τρεις πρώτες κορυφές και οι κορυφές στα 1417 και 1445 cm^{-1} μας είναι ήδη γνωστές από τα φάσματα του UHMWPE-φορέα των νανοσωλήνων άνθρακα και ως γνωστόν αντιπροσωπεύουν την ασυμμετρική και συμμετρική τάση στο δείγμα, τον στρεπτικό και καμπτικό τρόπο ταλάντωσης του πολυεθυλενίου και την ορθορομβική κρυσταλλική του φάση αντίστοιχα.



Σχήμα 6.5: Φάσμα Raman πολυεθυλενίου με την προσθήκη 2% νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων.

Με την προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων έχουμε την εμφάνιση τριών νέων κορυφών, στα 1356, 1452 και 1583 cm^{-1} . Η κορυφή των 1356 cm^{-1} είναι η γνωστή ζώνη-D (D-band), ενώ η κορυφή στα 1584 cm^{-1} είναι η ζώνη-G (G-band) και οφείλεται σε Raman-επιτρεπτό φωνόνιο πρώτης τάξης E_{2g} . Η G-band είναι και η μόνη κορυφή πρώτης τάξης που παρατηρείται στο γραφένιο. Ο λόγος που στους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων δεν παρατηρείται άρση του εκφυλισμού των συνιστωσών G^+ και G^- που αναλύθηκαν παραπάνω είναι η μεγαλύτερη διάμετρος τους σε σχέση με τους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος και άρα η μικρότερη καμπυλότητά τους, που καθιστά την εγκάρσια τάση στην επιφάνειά τους αρκετά μικρή ώστε να μην προκαλεί άρση του εκφυλισμού. Η κορυφή στα 1452 cm^{-1} αποδίδεται στην θετικά μετατοπισμένη κορυφή των 1445 cm^{-1} . Η θετική μετατόπιση οφείλεται στην παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα στο πολυμερικό πλέγμα.

Εφαρμόζοντας strain hardening παρατηρούμε μετατόπιση των κορυφών D και G.



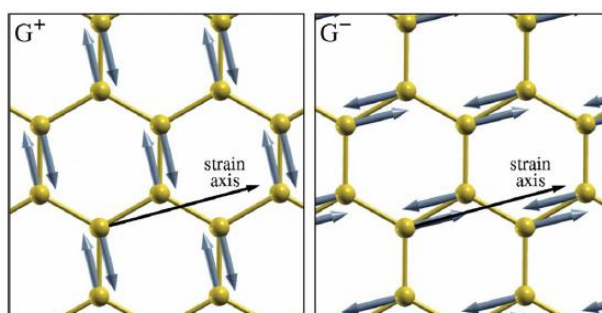
Σχήμα 6.6: Φάσμα Raman του δείγματος #4, UHMWPE+MWCNT(2%), μετά από σκλήρυνση μέσω μηχανικής παραμόρφωσης.

Συνολικά στο φάσμα Raman του 4^{ου} δείγματος παρατηρούμε κορυφές στις συχνότητες 216, 1063, 1130, 1296, 1417, 1445 και 1587 cm^{-1} . Από αυτές, οι κορυφές στα 1063, 1130, 1296 και 1417 και 1445 cm^{-1} οφείλονται στον κοινό φορέα όλων των δειγμάτων, το πολυεθυλένιο και έχουν ήδη επεξηγηθεί

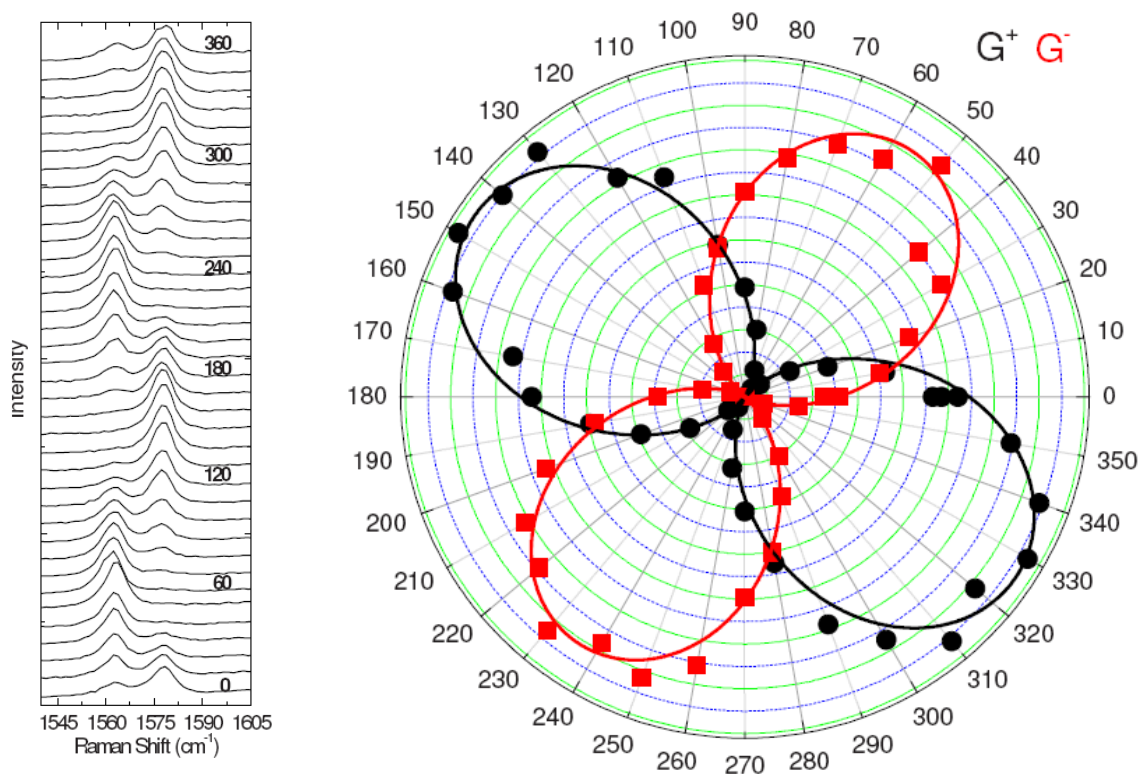
παραπάνω. Η κορυφή των 216 αποδίδεται στον ακτινικό τρόπο αναπνοής και η χαμηλότερη συχνότητά του σε σχέση με τα δείγματα που περιέχουν νανοσωλήνες μονού τοιχώματος οφείλεται στη μεγαλύτερη διάμετρο των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Η θετική μετατόπιση της ζώνης G από τα 1583 στα 1587 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στην παραμόρφωση των νανοσωλήνων μέσα στο πολυμερικό πλέγμα μετά τη διαδικασία του strain hardening. Επίσης, εντυπωσιακή στο συγκεκριμένο φάσμα είναι η χαμηλή ένταση της ζώνης G, χαρακτηριστικό που οφείλεται στη γωνία του δείγματος με την διεύθυνση της πόλωσης του προσπίπτοντος φωτός κατά τη λήψη του συγκεκριμένου φάσματος.

6.3 Επίδραση της γωνίας μεταξύ του άξονα πόλωσης του προσπίπτοντος laser και της παραμόρφωσης του δείγματος στη σχετική γωνία των κορυφών G^- και G^+

Το 2009, οι Mohiuddin et al. ερεύνησαν τη μεταβολή στα φωνόνια του γραφενίου μετά από την άσκηση αξονικής τάσης⁽²⁾. Υπενθυμίζεται ότι ο διπλά εκφυλισμένος τρόπος ταλάντωσης E_{2g} του γραφενίου χωρίζεται σε 2 συνιστώσες, μία πολωμένη παράλληλα με την τάση και μια πολωμένη κάθετα, τις γνωστές από παραπάνω G^+ και G^- . Η άρση του εκφυλισμού των G^- και G^+ στο γραφένιο με την εφαρμογή μηχανικής τάσης είναι αναλογη της επίδρασης της καμπυλότητας στην κορυφή G των νανοσωλήνων άνθρακα. Και οι δύο κορυφές μετατοπίζονται προς το ερυθρό με την αύξηση της τάσης και ο διαχωρισμός τους αυξάνεται με την αύξηση της μηχανικής τάσης, σε πολύ καλή συμφωνία με τους υπολογισμούς πρώτης τάξης. Βρήκαν ότι οι σχετικές εντάσεις των ζωνών G^+ και G^- εξαρτώνται από τη γωνία μεταξύ της πόλωσης του φωτός και της αξονικής τάσης. Επειδή η μηχανική τάση στο γραφένιο έχει παρόμοια επίδραση στις ζώνες G του γραφενίου με την καμπυλότητα των νανοσωλήνων άνθρακα και την εξάρτηση των κορυφών G^- και G^+ από αυτή, θεωρούν ότι το ίδιο φαινόμενο θα εμφανίζεται και σε νανοσωλήνες άνθρακα.



Σχήμα 6.7: Τα ιδιοδιανύσματα των τρόπων G^+ και G^- , κάθετα μεταξύ τους με το G^- πολωμένο παράλληλα στην τάση που δημιουργεί η καμπυλότητα του νανοσωλήνα.

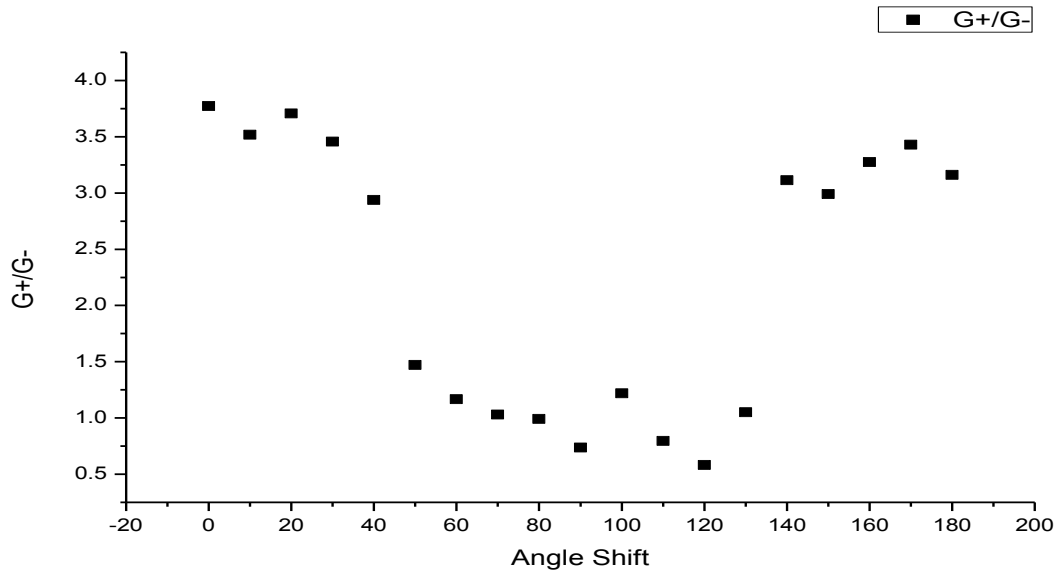


Σχήμα 6.8: Φάσματα Raman και πολικό διάγραμμα των κορυφών G^+ και G^- , σαν συναρτήσεις της γωνίας μεταξύ της πόλωσης του προσπίπτοντος φωτός και του άξονα της τάσης.

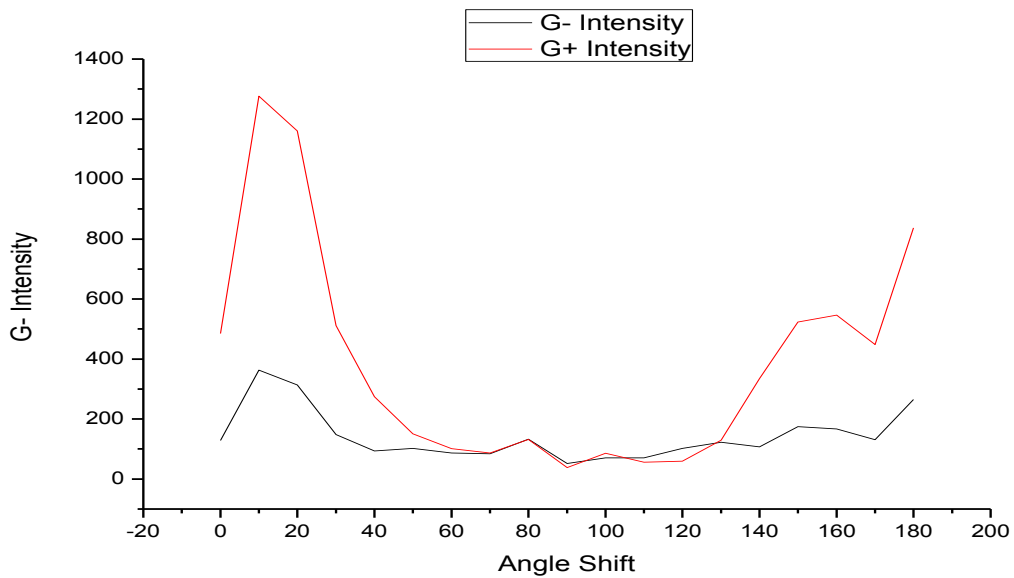
Επιχειρήσαμε να επαληθεύσουμε τον ανωτέρω ισχυρισμό χρησιμοποιώντας το δείγμα #6, που αποτελείται από πολυεθυλένιο και νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος μετά από κράτωση. Οι λόγοι που επιλέχθηκε το συγκεκριμένο δείγμα ήταν οι εξής: Πρώτον, η περιεκτικότητά του σε νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, άρα και μικρότερης διαμέτρου, κάτι που σημαίνει σαφώς διαχωρισμένες ζώνες G^- και G^+ και δεύτερον το γεγονός ότι έχει υποστεί μηχανική τάση, κάτι που περιμέναμε να φανεί στην συμπεριφορά της κορυφής G^+ κατά τη μεταβολή της γωνίας μεταξύ του άξονα του δείγματος και της πόλωσης του laser, όπως και συνέβη.

Ελήφθησαν 18 φάσματα από την ίδια περιοχή του δείγματος, με σχετική μεταξύ τους γωνία 10° .

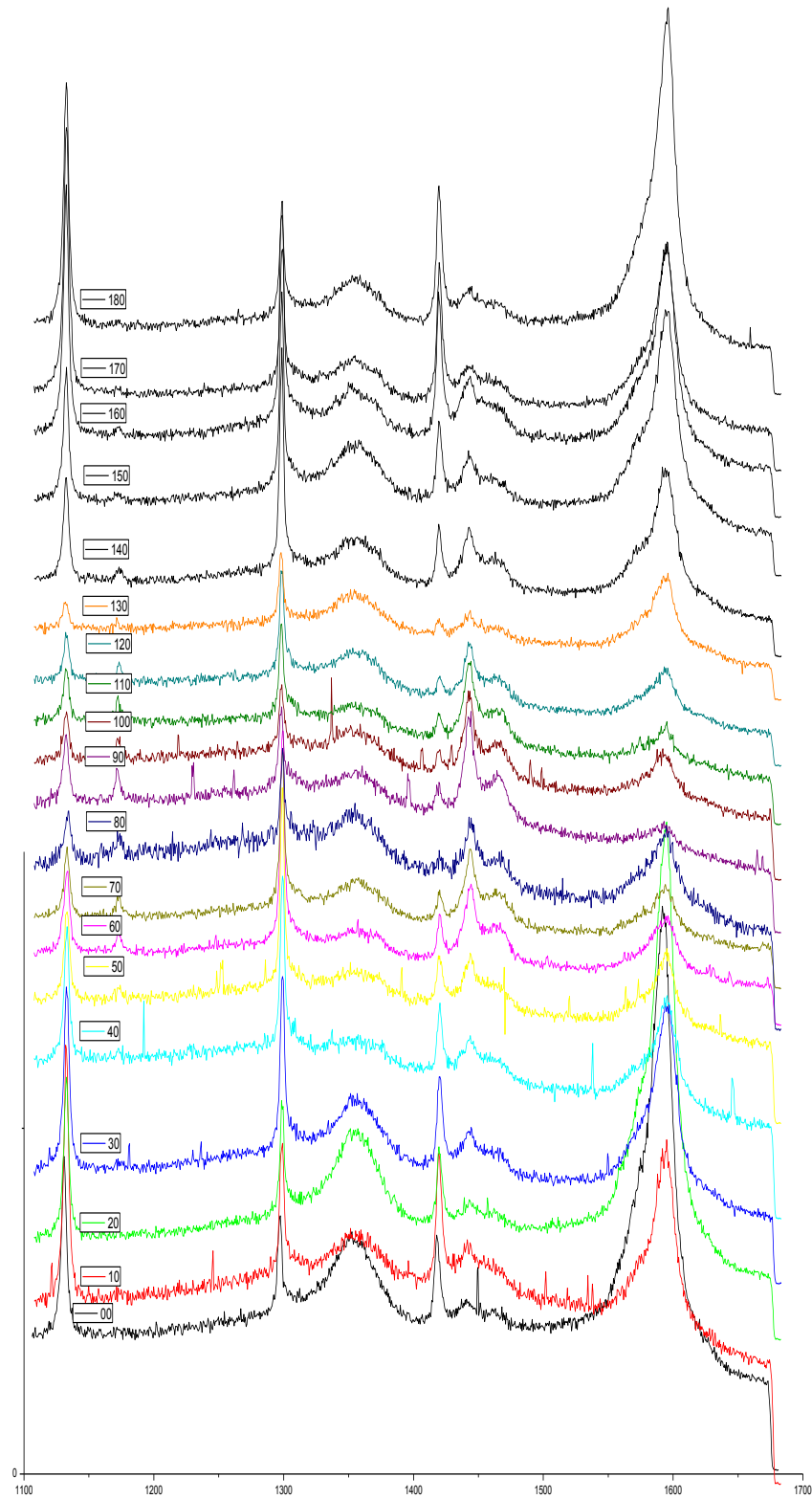
Όπως φαίνεται από το παρακάτω διάγραμμα, όντως η σχετική ένταση των κορυφών G^- και G^+ μεταβάλλεται συναρτήσει της γωνίας πόλωσης.



Σχήμα 6.9: Παρουσίαση των σχετικών εντάσεων των κορυφών G- και G+ κατά την περιστροφή του δείγματος σε σχέση με άξονα πόλωσης του Laser Αργού.



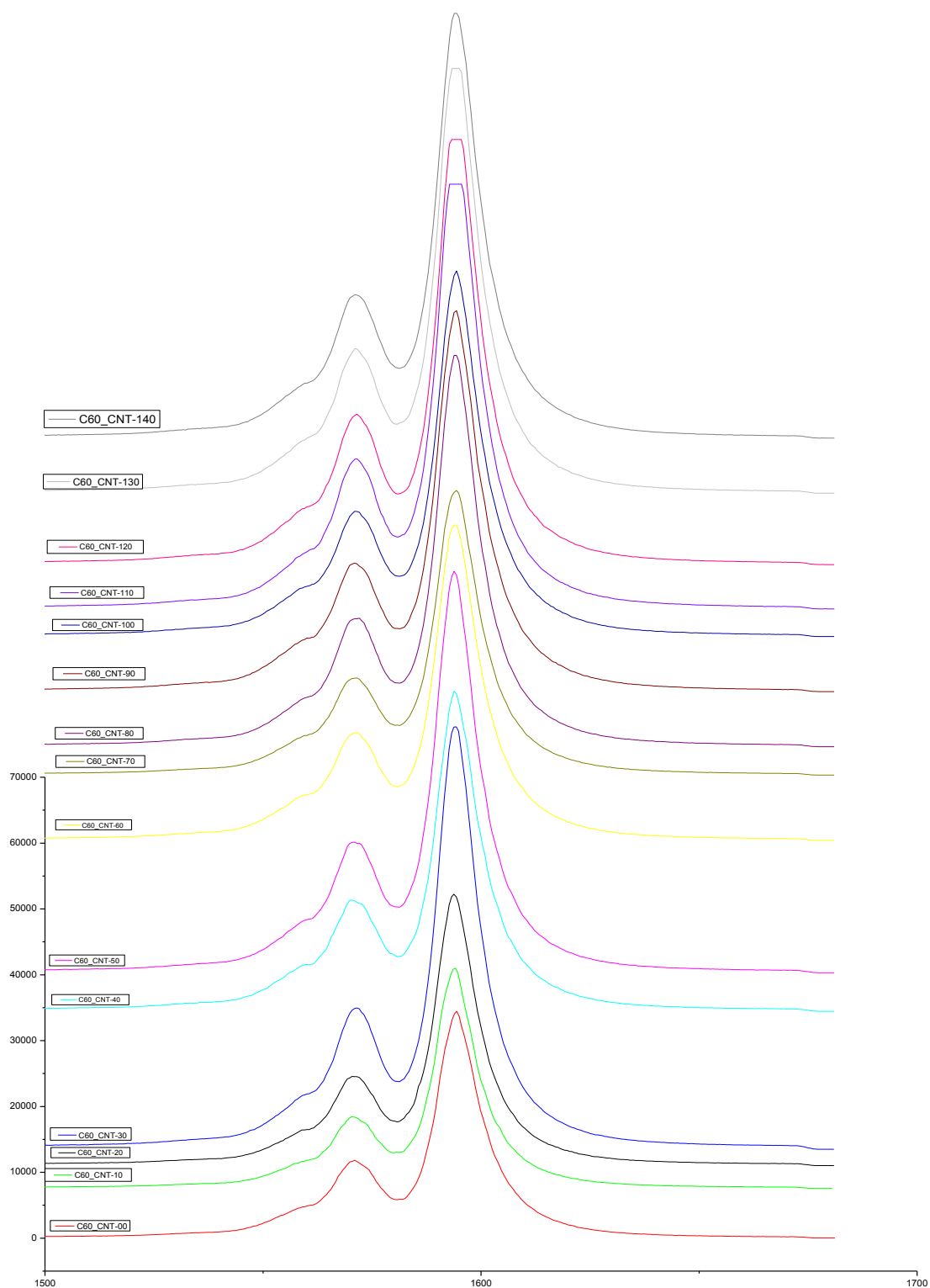
Σχήμα 6.10: Η μεταβολή των εντάσεων των κορυφών G- και G+ συναρτήσει της γωνίας μεταξύ της παραμόρφωσης του δείγματος και πόλωσης του προσπίπτοντος laser.



Σχήμα 6.11: Παράθεση των φασμάτων του δείγματος #6, UHMWPE +2%SWCNT, after Strain Hardening σε διαφορετικές γωνίες ως προς τον άξονα πόλωσης του laser Ar⁺.

Στη συνέχεια μετρήθηκε η μεταβολή των 2 κορυφών G^- και G^+ περιστρέφοντας το δείγμα καθαρών νανοσωλήνων άνθρακα κλεισμένων με φουλλερένια $C-60$. Στο συγκεκριμένο δείγμα οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν ήταν προσανατολισμένοι. Κατά συνέπεια, περιστρέφοντας το δείγμα δεν παρατηρήθηκε ουσιαστικά καμία διαφορά ως προς τη σχετική ένταση των κορυφών G^- και G^+ .

Όπως φάνηκε και από την παρουσίαση του ακτινικού τρόπου αναπνοής παραπάνω, το δείγμα αποτελείται από νανοσωλήνες διαφορετικών διαμέτρων, κάτι που έχει σαν συνέπεια η κορυφή G^- που ουσιαστικά εκφράζει την τάση στους δεσμούς sp^2 του νανοσωλήνα λόγω της καμπυλότητας και άρα συναρτήσει της διαμέτρου του, να αποτελείται από αρκετές συνιστώσες κορυφές, πρακτικά τόσες όσες και οι διαφορετικές διαμέτροι των νανοσωλήνων που απαρτίζουν το δείγμα. Όποτε για νανοσωλήνες δεδομένης διαμέτρου είναι δυνατόν μέσα από τη μελέτη της μεταβολής της σχετικής έντασης των συνιστωσών της ζώνης G να μετρηθεί η εφελκυστική τάση στην οποία υπόκειται το δείγμα. Επίσης, από το γεγονός ότι εδώ οι δύο κορυφές G είναι τόσο ευδιάκριτες, μπορεί να εξαχθεί ένα ποιοτικό συμπέρασμα για τη μικρή διάμετρο των νανοσωλήνων άνθρακα στο συγκεκριμένο δείγμα. Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα (σχήμα 6.12) των φασμάτων του δείγματος κατά την περιστροφή του φαίνεται καθαρά ότι τόσο οι απόλυτες όσο και οι σχετικές εντάσεις των κορυφών G^- και G^+ παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητες, σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα (σχήμα 6.11) του προσανατολισμένου και εφελκυσμένου δείγματος #6.



Σχήμα 6.12: Παράθεση των φασμάτων του δείγματος καθάρων νανοσωλήνων άνθρακα μονου τοιχώματος κεκλεισμένων με φουλλερένια C-60.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μέσα από τη φασματοσκοπική μελέτη των δειγμάτων, αρχικά έγινε ανάθεση των παρατηρούμενων κορυφών σε δομικά τους χαρακτηριστικά. Στη συνέχεια, αναλύθηκαν οι επιπτώσεις της εφαρμογής μηχανικής παραμόρφωσης στη δομή των νανοσύνθετων δειγμάτων πολυεθυλενίου και νανοσωλήνων άνθρακα, μέσα από τη μελέτη της μεταβολής των κορυφών στα φάσματα Raman. Μελετήθηκε ακόμη η σχέση μεταξύ του άξονα παραμόρφωσης και της πόλωσης του προσπίπτοντος laser συναρτήσει της μεταξύ τους γωνίας. Διαπιστώθηκε πως πράγματι, η μεταβολή της σχετικής έντασης των συνιστωσών της ζώνης G που εκφράζει την τάση στην επιφάνεια των νανοσωλήνων μπορεί να χρησιμοποιηθεί, για δεδομένη διάμετρο νανοσωλήνα, για τον προσδιορισμό της μηχανικής τάσης που υφίσταται οι νανοσωλήνες στο υπό μελέτη δείγμα.

Βιβλιογραφία

1ο Κεφάλαιο

1. Ευάγγελος Πολλάτος, Μορφολογία και δομή των νανοπολυμερικών υλικών υλικών και η συμπεριφορά τους σε εφαρμογες ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης, Αθήνα, 2009
2. Jenkins, G.M., Kawamura, K., 'Polymeric Carbons' Cambridge University Press, Cambridge, 1976
3. 3 Gojny H.F., Wichman H.G.M., Fiedler B., Kinloch A.I., Bauhofer W., Windle H.A. and Schulte K., *Polymer*, **2006**, 47, 2036.
4. Thostenson E.T., Zhihteng R. and Chou T.W., *Comp. Sci. Technol.*, **2001**, 61, 1899
5. Bandow S. and Asaka S., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 3779
6. Iijima S., *Nature*, **1991**, 354, 56
7. Iijima S., and Ichlhashi, T., *Nature*, **1993**, 363, 603
8. Bethune, S.D., Kiang, H.C., Devries, S.M., Gorman, G, Savoy, R., and Vasquez, J., *Nature* **1993**, 363, 605
9. Journet, C., Maser, K.W., Bernier, P., Loiseau, A., De la Chapelle, L.M., and Lefrant, S., *Nature*, **1997**, 388, 756.
10. Rinzler, G.A., Liu, J., Dai, H., Nikolaev, P., Huffman B.C., and Rodriguez-Macias, F.J., *J. Appl. Phys.* A, **1998**, 67, 29
11. Nikolaev, P., Bronikowski, J.M., Bradley, K.R., Fohmund, F., Colbert, T.D., and Smith, A.K., *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 91.
12. Ren, F.Z., Huang, P.Z., Xu, W.J., Wang, Z.D., Wen, G.J., and Wang, H.J., *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 1086
13. Ge, M., and Sattler, K., *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 64, 710
14. Saito, Y., Nishikubo, K., and Matsumoto, T., *J. Appl. Phys.*, **1996**, 80, 3062
15. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, J.H., Petit, P., and Robert, J., *Science*, **1996**, 273, 483
16. Cui, H., Zhou, O., and Stoner, B.R., *J. Appl. Phys.*, **2000**, 88, 6072
17. Okai, M., Muneyoshi, T., Yaguchi, T., and Sasaki, S., *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 3468
18. M. S. Dresselhaus & P. C. Eklund (2000): Phonons in carbon nanotubes, *Advances in Physics*, 49:6, 705-814
19. SAITO, R., TAKEYA, T., KIMURA, T., DRESSELHAUS, G., and DRESSELHAUS, M. S., 1999, *Phys. Rev. B*, **59**, 2388.

2^ο κεφάλαιο.

1. Δ. Λαμπάκης, Διδακτορική Διατριβή: Φασματοσκοπική μελέτη Raman Υπεραγωγών της σειράς $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
2. D. A. Long, 'Raman Spectroscopy', *McGraw-Hill*, 1976
3. C. V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature* **121** (1928) 501
 - a. Smekal, *Naturewiss.* **11** (1923) 873
4. G. Landsberg and L. Mandelstam, *Naturewiss.* **16** (1928) 557, 772
5. J. Cabannes, *Compt. rend.* **186** (1928) 1201
6. Y. Rocard, *Compt. rend.* **186** (1928) 1201
7. L. Brillouin, *Ann. Phys. (Paris)* **88** (1922) 17
8. E. Gross, *Z. Physik* **63** (1930) 685
9. Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* **XLI** (1871) 274, 447
10. F.S. Crawford, Jr., 'Waves', Berkley Physics Course, Vol3, *McGraw-Hill* (New York 1976) p.336
11. W. Jones, N.H. March, 'Theoretical Solid State Physics', Vol2, *Wiley* (London 1973) p.366
12. J.F. ye, 'Physical Properties of Crystals', *Clarendon Press* (Oxford 1957)
13. P. Brüesh, 'Theory and Experiments I', Springer Ser. Solid State Sci., Vol 34, *Springer* (Berlin, Heidelberg 1982)
14. O. Klein, *Z. Physik* **41** (1927) 407.
15. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, 'Quantum Mechanics', *Pergamon*, (Oxford 1965) p.136
16. G. Placzek, 'Handbuch der Radiology', Vol6, Pt. 2, ed. By E. Marx, (Academische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934) p.205

3^ο κεφάλαιο

1. Δ. Λαμπάκης, Φασματοσκοπική μελέτη Raman Υπεραγωγών της σειράς $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Σχολή εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Τομέας Φυσικής, Ιούλιος 2002
2. Δ. Παλλές, Φασματοσκοπική Μελέτη Raman του διαχωρισμού φάσεων σε υπεραγωγούς της σειράς YBCO, Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Γενικό τμήμα, Τομέας Φυσικής, Μάιος 2000

3. A.Bock, Phys. Rev. B**51** (1995) 15506
4. K.P. Meletov, E.Liarokapis, J.Arvanitidis, K. Papagelis, D. Palles, G. A. Kourouklis and S.S. Ves, Chem. Phys. Lett. **290** (1998) 125
5. W. Hayes and R Loudon, 'Scattering of Light by crystals', *Wiley-Interscience* (1978).
6. M. Lax, J. Appl. Phys. **48** (1977) 3919
7. E. Liarokapis and Y.S. Raptis, J. Appl. Phys. **57** (1985) 5123
- A. Jayaraman, *Reviews of Modern Physics* **55** (1983) 65
8. H. G. Drickhamer, in *Solid State Physics*, edited by F.Seitz and D,Turnbull (Academic, New York) **17** (1965) 1.
9. H. G. Drickhamer, in *Solid State Physics*, edited by F.Seitz and D,Turnbull (Academic, New York) **19** (1966) 135.
10. S. Block and G. J. Piermarini, *Phys. Today*, **29** (1976) 44
11. A.W. Lawson and T. Y. Tang, *Rev. Sci Instrum.* **21** (1950) 17
12. J.C. Jamieson, A. W. Lawson, and N.D. Nocchtrieb, *Rev.Sci. Instrum.* **30** (1959) 1016
13. C.E. Weir, E.R. Lippincott, A. Van Valkenburg, and E. N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sec. A* **63**(1959) 55
14. A. Van Valkenburg, *Conference Internationale Sur-les-Hautes*, LeCreusot, Saone-et-Loive (1965) France.
15. J.D. Barnett, S. Block, and G.J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* **44** (1973) 1.
16. G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett and R.A. Forman, *J. Appl. Phys.*, **46**(1975) 2774
17. G.J. Piermarini and S. Block, *Rev. Sci. Intrum.* **46** (1975) 973
18. G.J. Piermarini, S. Block and J.D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44** (1973) 5377

4^ο κεφάλαιο

1. H. Mahfuz, M. R. Khan, T. Leventouri, and E. Liarokapis, Investigation of MWCNT Reinforcement on the Strain Hardening Behavior of UltrahighMolecularWeight Polyethylene
2. H.Mahfuz, A. Adnan, V. K. Rangari, and S. Jeelani, "Manufacturing and characterization of carbon nanotube/polyethylene composites," *International Journal of Nanoscience*, vol. 4, no. 1, pp. 55-72, 2005.
3. H. Mahfuz, A. Adnan, V. K. Rangari et al., "Enhancement of strength and stiffness of nylon 6 filaments through carbon nanotubes reinforcement," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 8, Article ID 083119, 2006.

4. H. Mahfuz, M. M. Hasan, V. K. Rangari, and S. Jeelani, "Reinforcement of nylon-6 filaments with SiO₂ nanoparticles and comparison of young's modulus with theoretical bounds," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 292, no. 4, pp. 437-444, 2007
5. H. Mahfuz, M. M. Hasan, V. K. Rangari, and S. Jeelani, "Reinforcement of nylon-6 filaments with SiO₂ nanoparticles and comparison of young's modulus with theoretical bounds," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 292, no. 4, pp. 437-444, 2007.

5^ο κεφάλαιο

1. M. S. Dresselhaus & P. C. Eklund (2000): Phonons in carbon nanotubes, *Advances in Physics*, 49:6, 705-814
2. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman Spectroscopy of carbon nanotubes
3. F. J. Boerio and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **52**, 3425 (1970); doi: 10.1063/1.1673506
4. A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, T McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Structural (*n,m*) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 1118-1121
5. M. Milneram J. Kurti, M Hulman, H. Kuzmany, Periodic Resonance excitation and intertube interaction from quasi-continuous distributed helicities in single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1324-1327
6. J. Kurti, V. Zolyomi, M. Kertesz, G.Y. Sun, The geometry and the radial breathing mode of carbon nanotubes: beyond the ideal behavior, *N. J. Phys.* 5 (2003) 125
7. A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Characterizing carbon nanotube samples with Raman Scattering, *New J. Phys.* 5 (2003) 1.1-1.17
8. Ge. G. Samsonidze, S. G. Chou, A.P. Santos, A. Selbst, M.S. Dresselhaus, A.K. Swan, M.S. Unlu, B.B. Goldberg, D. Chattopadhyay, S.N. Kim, F. Papadimitrakopoulos, Quantitative evaluation of the octadecylamine-assisted bulk separation of semiconducting and metallic single wall carbon nanotubes by resonance Raman Spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1006-1008
9. SAITO, R., TAKEYA, T., KIMURA, T., DRESSELHAUS, G., and DRESSELHAUS, M. S., 1999, *Phys. Rev. B*, **59**, 2388.
10. MATTHEWS, M. J., PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., and ENDO, M., 1999, *Phys. Rev. B*, **59**, R6585
11. A. Jorio, C. Fantini, M.S.S. Dantas, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, Ge. G. Samsonidze, V.W. Brar, Dresselhaus, M.S. Dresselhaus,, A.K. Swan, M.S. Unlu, B.B. Goldberg, R.Saito, Linewidth of the Raman features of individual single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 66(2002) 115411
12. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Interaction Compounds of graphite, *Adv. Phys.* 30 (1981) 139-326 (βλ. επίσης 50 (2002) 1-186)
13. T. Enoki, M. Endo, . Suzuki, Graphite Intercalation Compounds and Applications, Oxford University Press, New York, 2003
14. Steven M. Kurz, Biomaterials Handbook, Academic Press, London, 2009
15. M.A. Pimenta, A. Marucci, S. Empedocles, M. Bawendi, E.B. Hanlon, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman modes of metallic carbon nano-tubes, *Phys. Rev. B* apid 58 (1998) R16016-R16019

16. S.D.M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, K. Kneipp, Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band Raman feature of metallic carbon nano-tubes Phys. Rev. B 63 (2001) 155414
17. A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, Ge. G. Samsonidze, A.K. Swan, M.S. Unlu, B.B. Goldberg, R.Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Resonance Raman Spectra of carbon nano-tubes by cross polarized light, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 107403
18. M. Souza, A. Jorio, C. Fantini, B.R.A. Neves, M.A. Pimenta, R. Saito, A. Ismach, E. Joselevich, V.W. Brar, Ge. G. Samsonidze, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Single and double resonance Raman G-band processes in carbon nano-tubes, Phys. Rev. B 69 (2004) 241403
19. KATHERINE KOBER,¹ S. KHIZHNYAK,² P. PACHOMOV,² A. TSHMEL, Low-Frequency Raman Evidence for Straight Chain Segments in an UHMW Polyethylene Gel, Note
20. G. R. STROBL and W. HAGEDORN, Raman Spectroscopic Method for Determining the Crystallinity of Polyethylene
21. E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids

6^ο κεφάλαιο

1. H. Mahfuz M.R. Khan, T. Leventouri and E. Liarokapis, Investigation of MWCNT Reinforcement on the Strain Hardening Behavior of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene
2. T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari²: Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation