

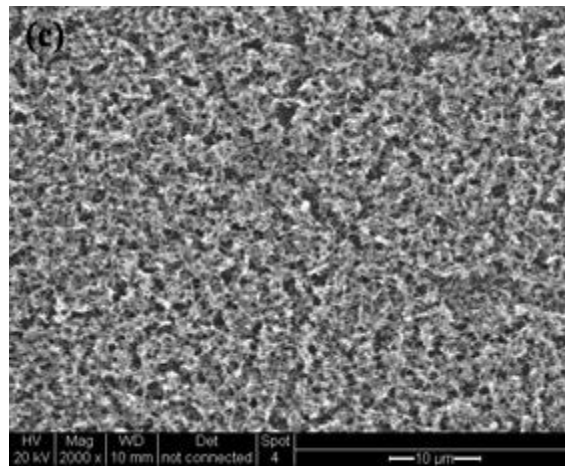
1837
2017
ΧΡΟΝΙΑ



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Μελέτη νανοκρυσταλλικού διοξειδίου τιτανίου τροποποιημένου με προσμίξεις θείου με φασματοσκοπία υπερύθρου

Διπλωματική εργασία



Καραγκούνης Γκίκας
ΑΜ : 201100063
Επιβλέπων καθηγητής : Βλάσης Λυκοδήμος
Εξεταστική περίοδος Ιουνίου 2017

Αθήνα 2017

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο υπέρυθρης φασματοσκοπίας του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού Καποδιστριακού Κανεπιστημίου Αθηνών υπό την επίβλεψη του επίκουρου καθηγητή του Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης Βλάση Λυκοδήμου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλονται προς τον επιβλέποντα της εργασίας επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Φυσικής κύριο Βλάση Λυκοδήμο και της υποψήφιας διδάκτορος κας. Αγγελικής Διαμαντοπούλου για την εξαιρετική τους καθοδήγηση και υπομονή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΤΙΟ₂: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	5
1.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	5
1.2 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΤΙΟ ₂	6
1.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ	7
1.4 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΤΙΟ ₂ ΜΕ ΑΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	10
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	12
2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ	12
2.1 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ-ΥΛΗΣ ΣΤΟ IR	12
2.1.1 Κλασσική περιγραφή	12
2.1.2 Κβαντική περιγραφή	15
2.1.3 Βαθμονόμηση των φασματικών γραμμών	17
2.1.4 Πιθανότητα μετάβασης	17
2.1.5 Πλάτος κορυφής	17
Φυσική διεύρυνση της κορυφής	18
Διεύρυνση Doppler	18
Διεύρυνση κορεσμού	19
2.2 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΟ ΥΠΕΡΥΘΡΟ	19
2.2.2 Συντονισμός Fermi	20
2.2.3 Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης	20
2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	22
2.3.1 Φασματόμετρα	22
2.3.2 Προέλευση του φάσματος	23
2.3.3 Πλεονεκτήματα FT-IR	25
2.3.4 Μετασχηματισμός Fourier	26
2.4 ΛΗΨΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ	28
2.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	29
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	30
3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΤΙΟ ₂ ΜΕ ΘΕΙΟ (S-TiO ₂)	30
3.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	31
3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	32
3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΧΑΜΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ	39
3.4 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ	41
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	43
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	44

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της δομής νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου τα οποία έχουν τροποποιηθεί με θείο (S-TiO₂) μέσω φασματοσκοπίας απορρόφησης υπέρυθρου, ώστε να διαπιστωθεί η ενσωμάτωση στο πλέγμα ή η επιφανειακή τροποποίηση των νανοσωματιδίων με προσμίξεις ή ομάδες θείου. Μελετήθηκαν δείγματα νανοκρυσταλλικού TiO₂ που είχαν παρασκευασθεί με την τροποποιημένη μέθοδο λύματος-πηκτής (sol-gel), η οποία συνδυάζει τη χημική τροποποίηση μέσω θεικού οξέος με τη διαμόρφωση μεσοπορώδους δομής χρησιμοποιώντας μια επιφανειοδραστική ουσία κατά τη σύνθεση της τιτανίας και τα οποία είχαν υποστεί πύρωση σε θερμοκρασίες 350, 400 και 500 °C.

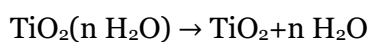
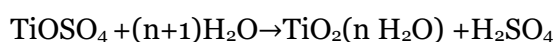
Ανάλυση των φασμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (Fourier-transform infrared FT-IR) των δειγμάτων S-TiO₂ σε θερμοκρασίες 10-300 K σε σύγκριση με ένα δείγμα αναφοράς TiO₂ που παρασκευάστηκε απουσία θεικού οξέος, έδειξε ότι η επίδραση του θείου σε θερμοκρασίες πύρωσης 350 και 400 °C συνίσταται σε μεγάλο βαθμό στην επιφανειακή τροποποίηση των νανοσωματιδίων τιτανίας με ομάδες θείου σε και σε μικρότερο βαθμό στο χημικό εμπλουτισμό της δομής του TiO₂ με ετεροάτομα θείου και ειδικότερα με την αντικατάσταση τετραθενούς Ti⁴⁺ από ιόντα S⁶⁺/S⁴. Η συμπεριφορά αυτή είναι συνεπής με το πολύ μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων, 3.3 και 3.8 nm, σε θερμοκρασίες πύρωσης 350 και 400 °C, αντίστοιχα, που δυσχεραίνει την ενσωμάτωση πλεγματικών ατελειών στα νανοσωματίδια και ευνοεί το σχηματισμό επιφανειακών δεσμών που σε μεγάλο βαθμό διασπώνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα φάσματα FT-IR έδειξαν επίσης την παρουσία υδροξυλιομάδων λόγω προσροφημένων μορίων νερού στην επιφάνεια του TiO₂ μέσω των δονήσεων κάμψης και έκτασης του δεσμού O-H.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ - TiO₂: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

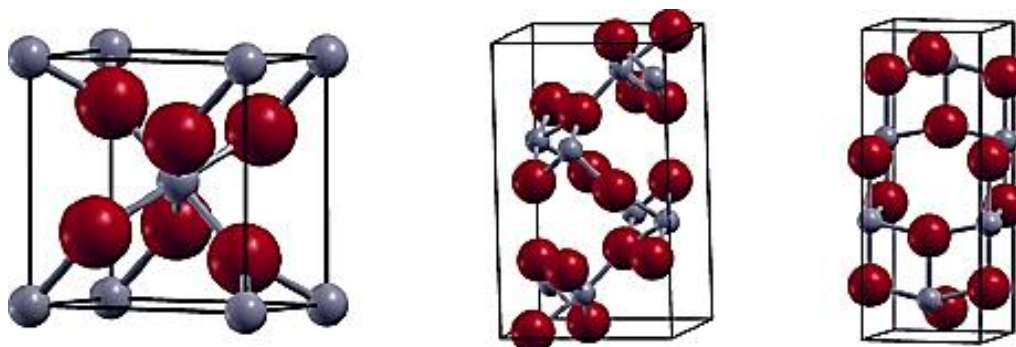
1.1 Κρυσταλλική δομή διοξειδίου του τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου ή τιτανία (TiO₂) απαντάται σε μορφή λευκής σκόνης, η οποία είναι χημικώς αδρανής και θεωρείται μη τοξική για τον άνθρωπο και φιλική προς το περιβάλλον. Οι χρήσεις του διοξειδίου του τιτανίου είναι πολλές. Χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία, λόγω του έντονου λευκού χρώματος και του μεγάλου δείκτη διάθλασης του, καθώς και στα περισσότερα αντηλιακά προϊόντα λόγω της απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας και του μεγάλου δείκτη διάθλασης. Όμως η εφαρμογή που προσελκύει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια είναι η χρήση του ως φωτοκαταλύτης. Το διοξείδιο του τιτανίου όταν προστίθεται σε νερό και ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία ($\lambda < 400$ nm), μπορεί να προκαλέσει τη διάσπαση των περισσότερων οργανικών ρύπων μέσω της φωτοεπαγόμενης δράσης του που θα αναλυθεί στη συνέχεια.

Το διοξείδιο του τιτανίου βρίσκεται στη φύση ως ορυκτό και συνολικά έχει 11 πολυμορφικές φάσεις, διαφορετικής κρυσταλλικής δομής. Βέβαια, από τη φύση δεν εξορύσσεται καθαρό TiO₂, αλλά δύο άλλες ενώσεις από τις οποίες εξάγεται με χημικές μεθόδους. Συγκεκριμένα, εξορύσσονται οι ενώσεις ο ιλμενίτης (ilmenite) FeTiO₃ και το θειούχο υπεροξείδιο του τιτανίου TiOSO₄ από τις οποίες εξάγεται η τιτανία μέσω διαδοχικών χημικών αντιδράσεων [1]. Τα στάδια της αντίδρασης για την περίπτωση του ιλμενίτη είναι τα ακόλουθα:



Οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις είναι το ρουτίλιο (rutile) με τετραγωνική συμμετρία, ο ανατάσης (anatase) με τετραγωνική συμμετρία και σπανιότερα ο μπρουκίτης (brookite) με ορθορομβική συμμετρία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1 [2], η κύρια δομική μονάδα των οποίων είναι τα οκτάεδρα TiO₆. Οι τρεις αυτές κρυσταλλικές φάσεις διαφέρουν στο βαθμό παραμόρφωσης των οκταέδρων καθώς και στη μεταξύ τους σύνδεση για το σχηματισμό αλυσίδων μέσω κοινών κορυφών και ακμών [3].

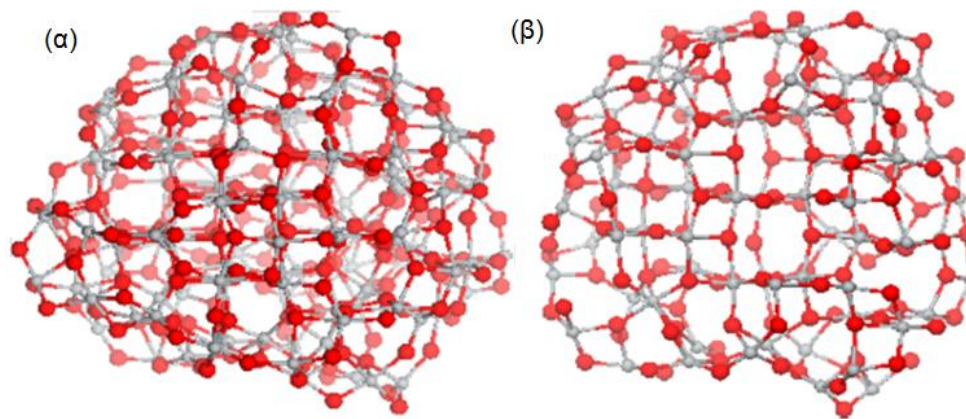


Σχήμα 1.1 : Η δομή των τριών συνηθέστερων κρυσταλλικών φάσεων του TiO_2 με τη σειρά ρουτήλιο, μπρουκίτης και ανατάσης [2].

1.2 Νανοσωματίδια TiO_2

Τα νανοσωματίδια αντιπροσωπεύουν το κομμάτι της ύλης στην μεταβατική περιοχή μεταξύ μορίων και άρτια δομημένων, μακροσκοπικών στερεών σωμάτων (bulk solids). Ειδικότερα, αντιπροσωπεύουν τα στερεά σώματα νανοσκοπικών διαστάσεων με μέγεθος από 1 έως 100 nm (ανάμεσα στο μέγεθος των μορίων και των συμπαγών μακροσκοπικών στερεών). Ακριβώς λόγω αυτού του μεταβατικού σταδίου μεταξύ μορίου και στερεού, τα νανοσωματίδια συχνά παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες από το μακροσκοπικό στερεό σώμα του ίδιου υλικού.

Στη μελέτη μεμονωμένων νανοσωματιδίων στο κενό, η δομή της επιφάνειας που χαρακτηρίζεται από πολλούς ασυμπλήρωτους δεσμούς, εμφανίζει σημαντική παραμόρφωση λόγω της ελαχιστοποίησης της ενέργειας ολόκληρου του σωματιδίου. Παρόλο που η επιφάνεια φαίνεται άμορφη, μπορούμε να δούμε ότι στο εσωτερικό του σωματιδίου, διατηρείται η δομή του ανατάση (anatase). Αυτή η δομή αποκαλείται δομή πυρήνα-φλοιού (core-shell). Σε αυτή τη δομή, τα σωματίδια έχουν κρυσταλλική δομή στο εσωτερικό τους και άμορφο περίβλημα. Αν τα νανοσωματίδια βρίσκονται σε οποιοδήποτε περιβάλλον εκτός του κενού, όπως το νερό, πολλοί ασυμπλήρωτοι δεσμοί σχηματίζουν μερικώς δεσμούς με τα μόρια του περιβάλλοντος χώρου. Αυτή η διαδικασία μπορεί να μειώσει την επιφανειακή τάση και το πάχος του φλοιού, οδηγώντας έτσι σε μεγαλύτερη κρυστάλλωση όλου του σωματιδίου. Η δομή πυρήνα-φλοιού του νανοσωματιδίου, έχει αποδειχτεί με μετρήσεις ακτίνων-X WAXS (wide angle x-ray scattering) και φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X σε νανοσωματίδια (2-3 nm) τα οποία παράχθηκαν με υδρόλυση αιθοξειδίου του τιτανίου και έπειτα με αντίστροφες προσομοιώσεις μεθόδου Monte-Carlo (Σχήμα 1.2) [3].



Σχήμα 1.2: Προσομοίωση της δομής ενός άμορφου νανοσωματιδίου TiO_2 μεγέθους 2 nm, με τη μέθοδο Monte Carlo. (α) Ολόκληρο το σωματίδιο (β) διατομή [3].

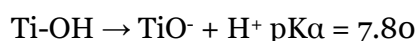
Λόγω της επιφανειακής παραμόρφωσης στο κέλυφος του σωματιδίου και της κρυσταλλικής συστολής στον πυρήνα σε μικρές κυψελίδες (3-5 nm) ανατάση, παρατηρείται διαφοροποίηση στο μήκος δεσμού από τον μακροσκοπικό ανατάση, συγκεκριμένα το μήκος του δεσμού Ti-O μειώνεται από τα 1,96 στα 1,92 Å. Σε άλλα συστήματα, όπως τα νανοσωματίδια (3 nm) του ZnS, η επιφανειακή παραμόρφωση ή και η κρυσταλλικότητα όλου του νανοσωματιδίου μπορεί εύκολα να μεταβληθεί ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο θα τοποθετηθεί, όπως σε νερό, ιοντικά άλατα και οργανικά μόρια. Παρόλο που οι χημικοί δεσμοί είναι διαφορετικοί στο ZnS και το TiO_2 (ομοιοπολικοί-ιοντικοί), η παρουσία των δομών πυρήνα-φλοιού στα νανοσωματίδιά τους οφείλεται στην ίδια πηγή, τους ασυμπλήρωτους επιφανειακούς δεσμούς και την ασυνέχεια της κρυσταλλικής δομής στην επιφάνεια που οδηγεί σε επιφανειακή παραμόρφωση. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι υπάρχει μεγάλη εξάρτηση μεταξύ του ενεργειακού χάσματος και του μεγέθους ημιαγωγών με τη μορφή νανοσωματιδίων (κβαντικές τελείες). Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του TiO_2 παρατηρήθηκε πρόσφατα αύξηση του ενεργειακού χάσματος κατά ~1 eV για νανοσωματιδίων μεγέθους μικρότερου από 21 nm [3].

1.3 Ηλεκτρονικές ιδιότητες – Φωτοκαταλυτική δράση

Το διοξείδιο του τιτανίου ή τιτανία (TiO_2) είναι ένας ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος (3-3.2 eV), για τη διέγερσή του οποίου απαιτείται Η/Μ ακτινοβολία στο εγγύς υπεριώδες (UVA 315–400 nm). Το διοξείδιο του τιτανίου θεωρείται ημιαγωγός τύπου-n εξαιτίας αποκλίσεων από τη στοιχειομετρική ένωση TiO_2 που προκαλούν την εμφάνιση ιόντων Ti^{3+} είτε λόγω της παρουσίας κενών οξυγόνου (TiO_{2-x}), είτε λόγω ενδοπλεγματικών ατελειών Ti^{3+} ($\text{Ti}_{1+x}\text{O}_2$) [5]. Η παρουσία τέτοιων σημειακών

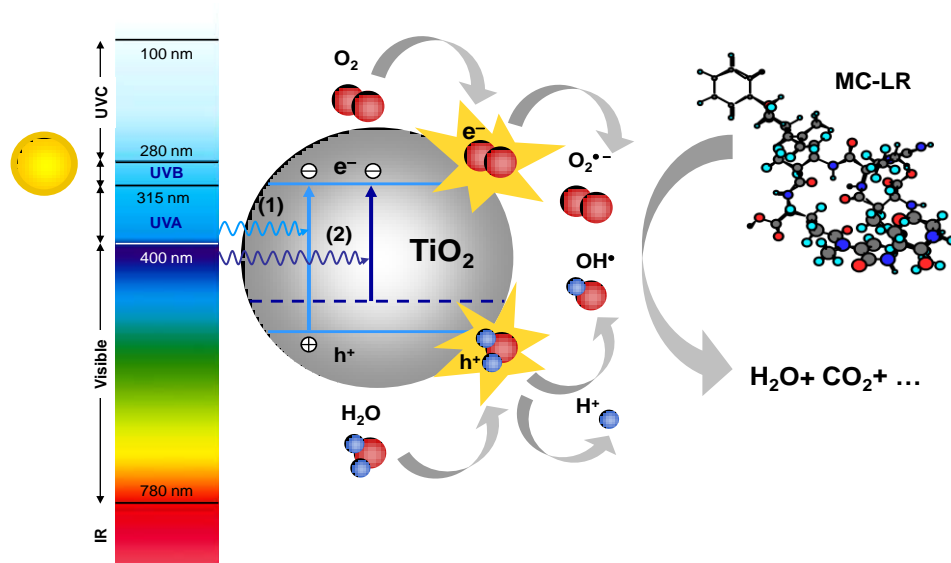
ατελειών προκαλεί τη δημιουργία ενεργειακών καταστάσεων εντός του χάσματος της τιτανίας, με ενέργειες 0.2-0.8 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας [6] που λειτουργούν ως στάθμες δοτών και επηρεάζουν σημαντικά τις φωτοεπαγόμενες ιδιότητες του TiO₂.

Όσον αφορά τις χημικές ιδιότητες του, το διοξείδιο του τιτανίου έχει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα, δρα δηλαδή τόσο ως οξύ όσο και ως βάση κατά *Brönstead-Lowry* (δότης ή δέκτης υδρογονοκατιόντων H⁺). Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι να ενυδατώνεται πολύ εύκολα. Καθώς το προσροφούμενο νερό διασπάται, το υδροξύλιο σχηματίζει βασικές ομάδες Ti-OH και το πρωτόνιο όξινες Ti-OH⁺-Ti. Οι ομάδες υδροξυλίου δρουν και ως *Lewis* όξινες θέσεις όταν βρεθούν σε επαφή με ενώσεις που διαθέτουν κενό ζεύγους ηλεκτρονίων (π.χ. μέταλλα μετάπτωσης). Ο βασικός, κατά *Lewis*, χαρακτήρας εκδηλώνεται σε επαφή με οργανικά οξέα [7].

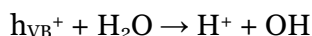
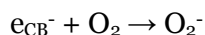


Το ισοηλεκτρικό σημείο του TiO₂ βρίσκεται σε $\text{pH} = \frac{1}{2}(4.95 + 7.8) = 6.4$. Κατά συνέπεια, η επιφάνεια του TiO₂ σε pH μικρότερο του 6.4 είναι θετικά φορτισμένη λόγω της πρωτονίωσης των επιφανειακών υδροξυλίων.

Το διοξείδιο του τιτανίου θεωρείται φωτοκαταλύτης λόγω της ιδιότητας του να επιταχύνει χημικές διεργασίες υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η έναρξη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου, γίνεται με την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από εκείνη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ($E_{hv} \geq E_g = 3.2 \text{ eV} \Rightarrow \lambda \leq 387.5 \text{ nm}$). Ως αποτέλεσμα αυτής της διέγερσης, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας του δημιουργώντας ζεύγος αντίθετα φορτισμένων (φωτοεπαγόμενων) φορτίων: φωτοηλεκτρόνια (e_{CB}^-) στη ζώνη αγωγιμότητας CB και θετικές οπές (h_{VB}^+) στη ζώνη σθένους VB, αντίστοιχα). Τα φορτία αυτά μπορούν είτε να επανασυνδεθούν (*recombination*) μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική είτε να καταλήξουν στην επιφάνεια του ημιαγωγού, λόγω του εκτεταμένου δικτύου δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του νανοσωματιδίου όπου μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες [μοριακό οξυγόνο (διοξυγόνο)] και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα (νερό) σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

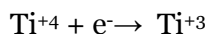


Σχήμα 1.3 : Σχηματική αναπαράσταση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

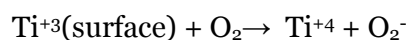


Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται έχουν το απαραίτητο δυναμικό οξείδωσης για την αποικοδόμηση σχεδόν όλων των οργανικών μορίων. Η αποικοδόμηση δεν γίνεται άμεσα αλλά απαιτεί αρκετά ενδιάμεσα στάδια. Ωστόσο, τα τελικά προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό (Σχήμα 1.3) [7].

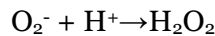
Αναλυτικά η πορεία σχηματισμού των ενδιάμεσων ριζών είναι η ακόλουθη: Τα ηλεκτρόνια (e^-) τα οποία έχουν διεγερθεί στη στοιβάδα αγωγιμότητας μπορούν να παγιδευτούν από κατιόντα Ti^{+4} στο κρυσταλλικό πλέγμα (στην επιφάνεια ή εσωτερικά) σύμφωνα με την αντίδραση:



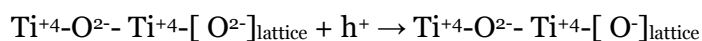
Τα επιφανειακά κατιόντα Ti^{+3} αλληλεπιδρούν με τα προσροφημένα μόρια O_2 προς τον σχηματισμό υπεροξειδικών ιόντων ($O_2^{\bullet -}$) σύμφωνα με την αντίδραση:



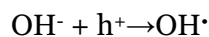
Το O_2^- έχει πολύ μεγάλο χρόνο ζωής αφού μπορεί εύκολα να πρωτονιώνεται στην επιφάνεια του αγωγού σχηματίζοντας ρίζες υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σύμφωνα με την αντίδραση:



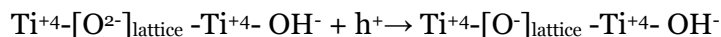
Από την άλλη πλευρά, οι θετικές οπές (h^+) οι οποίες έχουν σχηματιστεί στην ζώνη σθένους του ημιαγωγού μπορούν να παγιδευτούν στην επιφάνεια του καταλύτη αντιδρώντας είτε με ιόντα οξυγόνου του πλέγματος (lattice) σύμφωνα με την αντίδραση:



είτε με τις υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια προς σχηματισμό ριζών υδροξυλίου (OH^-):



Επίσης, οι θετικές οπές μπορούν να σταθεροποιηθούν από τα επιφανειακά ιόντα (OH^-) σε πλεγματοξυγόνο κάτω από την επιφάνεια:



Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, αποδεικνύεται ότι η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού εξαρτάται από δύο κυρίως διεργασίες: τον αποδοτικό διαχωρισμό των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων και την διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου προς δημιουργία των ιδιαίτερα οξειδωτικών ελευθέρων ριζών. Η ρύθμιση αυτών των παραγόντων δύναται να προκαλέσει αύξηση της απόδοσης του ποσοστού μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική. Στα πλαίσια αυτά, η σύγχρονη έρευνα εστιάζεται στην ανάπτυξη καινοτόμων μορφών νανοδομημένης τιτανίας (α) με βέλτιστα μορφολογικά χαρακτηριστικά καθώς και (β) στη διαμόρφωση των ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων τους μέσω του εμπλουτισμού και της τροποποίησης τους με μεταλλικά στοιχεία ή ετεροάτομα που προάγουν το διαχωρισμό των φωτοεπαγόμενων φορέων και προκαλούν τη μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 στο ορατό [8].

1.4 Εμπλουτισμός TiO_2 με αμέταλλα στοιχεία

Όπως είπαμε και προηγουμένως, εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού της χάσματος, η τιτανία ενεργοποιείται ως καταλύτης για μήκη κύματος μικρότερα των 390 nm,

δηλαδή απαιτείται υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία. Προκειμένου να επιτύχουμε οπτική διέγερση του TiO_2 με ορατό φως, είναι απαραίτητο να τροποποιήσουμε το νανοϋλικό μας. Πιο συγκεκριμένα στην τιτανία, οι ατέλειες λόγω κενών θέσεων οξυγόνου, δημιουργούν ενεργειακές ζώνες περίπου 1 με 1,4 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει πιθανότητα μετατροπής των ιόντων Ti^{4+} σε ιόντα Ti^{3+} και έτσι στη δημιουργία ζωνών λίγο κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας [4,5]. Άρα χάρη στις ατέλειες και τις προσμίξεις επιτυγχάνεται η απορρόφηση στο ορατό της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από την τιτανία και με αυτό τον τρόπο η φωτοκατάλυση ρύπων με ορατό φως [9].

Μια υποσχόμενη μέθοδος είναι ο εμπλουτισμός του ημιαγωγού με αμέταλλα στοιχεία [9]. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται εντός του χάσματος καταστάσεις, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα το ενεργό «στένεμα» του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 και συνεπώς την μετατόπιση του φάσματος στο ορατό. Παρά την ερυθρή-μετατόπιση του φάσματός δεν είναι δεδομένο ότι αυξάνεται η φωτοκαταλυτική ικανότητα του ημιαγωγού καθώς, εξαιτίας της απορρόφησης ακτινοβολίας από κέντρα εντός του χάσματος, μπορεί να μην δημιουργούνται αρκετά ισχυρά οξειδωτικά μέσα για ορισμένες αντιδράσεις.

Μελέτες έχουν δείξει ότι ένα από τα πιο αποτελεσματικά υποκατάστατα για τη σμίκρυνση του χάσματος του TiO_2 είναι το άζωτο (N), εξαιτίας της επικάλυψης των τροχιακών 2p του O με τα τροχιακά 2p του N. Το στένεμα του ενεργειακού χάσματος επιτρέπει την γρήγορη μεταφορά των φωτοεπαγόμενων φορέων σε περιοχές της επιφάνειας του ημιαγωγού που αντιδρούν με τον ρύπο, εντός του χρόνου ζωής τους. Πρόσφατες μελέτες προσανατολίζονται στην διερεύνηση της ενσωμάτωσης στο πλέγμα του TiO_2 , άλλων υποκαταστατών όπως το θείο (S), ο άνθρακας (C) και ο φώσφορος (P).

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της δομής νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου τα οποία έχουν τροποποιηθεί με θείο [10] μέσω φασματοσκοπίας απορρόφησης υπερύθρου, ώστε να διαπιστωθεί η ενσωμάτωση στο πλέγμα ή η επιφανειακή τροποποίηση των νανοσωματιδίων με προσμίξεις ή ομάδες θείου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

2. Φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου

Η φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την υπέρυθη ακτινοβολία που οδηγεί στην απορρόφηση της σε μήκη κύματος από 1 έως 100 μm . Η ενέργεια του υπερύθρου δεν είναι η πλέον ικανή να προκαλέσει ηλεκτρονιακές μεταβάσεις. Αντίθετα, προκαλεί ταλαντωτικές και περιστροφικές κινήσεις στα μόρια. Στα ενεργά στο υπέρυθρο (IR) φωνόνια, γίνεται άμεση σύζευξη της διπολικής ροπής με το φως, έτσι ώστε σε μια διαδικασία απορρόφησης IR, ένα φωτόνιο να μετασχηματίζεται σε φωνόνιο.

2.1 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-ύλης στο IR

2.1.1 Κλασσική περιγραφή

Για να υπάρξει αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης αποτελεί προϋπόθεση η ύπαρξη κατάλληλου μηχανισμού αλληλεπίδρασης. Ως αλληλεπίδραση εννοούμε την μεταφορά ορμής και ενέργειας από την ακτινοβολία στο στερεό σώμα που μελετάμε. Ένας τέτοιος μηχανισμός είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής του συστήματος.

Σύμφωνα με την κλασσική Ηλεκτροδυναμική θεωρία, οποιαδήποτε κίνηση ενός ατομικού συστήματος, η οποία συνδέεται με μεταβολή της διπολικής ροπής οδηγεί στην εκπομπή ή στην απορρόφηση H/M ακτινοβολίας. Ένα δίπολο διπολικής ροπής $\vec{\mu}$, ότανβάλλεται σε ηλεκτρικό πεδίο έντασης \vec{E} , αποκτά ενέργεια $-\vec{\mu}\vec{E}$. Κατά την διάρκεια της ταλάντωσης η διπολική ροπή του δεσμού μεταβάλλεται περιοδικά. Επειδή στην προσέγγιση του αρμονικού ταλαντωτή οποιαδήποτε ταλάντωση του μορίου μπορεί να αναλυθεί σε άθροισμα κανονικών τρόπων ταλάντωσης και επειδή οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης είναι οι μόνες απλές περιοδικές κινήσεις, έπεται ότι οι συχνότητες των κανονικών τρόπων ταλάντωσης είναι εκείνες οι συχνότητες στις οποίες εκπέμπει ή απορροφά το μόριο. Συνεπώς οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης συνδέονται με την διπολική ροπή του δεσμού που μελετάμε. Φυσικά κάτι τέτοιο ισχύει για ολόκληρο το φάσμα της H/M ακτινοβολίας. Οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης, που είναι ανιχνεύσιμοι στην υπέρυθη φασματοσκοπία, ονομάζονται *ενεργοί κατά IR*. Ωστόσο υπάρχουν τρόποι ταλάντωσης, οι οποίοι μπορεί να μην μεταβάλλουν τη διπολική ροπή, για παράδειγμα σε διατομικό μόριο μπορεί να υπάρχει ταυτόχρονη, ίδια ταλάντωση και για τα 2 άτομα του μορίου, με αποτέλεσμα

να υπάρχει ταλάντωση στον κρύσταλλο, αλλά να μην υπάρχει μεταβολή στη διπολική του ροπή και έτσι η συγκεκριμένη ταλάντωση να μην μπορεί να ανιχνευθεί με φασματοσκοπία υπερύθρου. Αυτές οι ταλαντώσεις, ονομάζονται *μη ενεργοί* τρόποι ταλάντωσης.

Με βάση την κλασική προσέγγιση, μπορούμε να θεωρήσουμε ως δίπολο ένα διατομικό μόριο, με 2 άτομα μαζών m και M , φορτίων $\pm q$ με το δυναμικό μεταξύ τους να μπορεί να θεωρηθεί ως ελατήριο σταθεράς k , εντός ηλεκτρικού πεδίου $E = E_0 e^{i(kx - \omega t)}$. Η διαφορική εξίσωση κίνησης για το συγκεκριμένο σύστημα θα είναι $\mu x'' + \mu \omega_0^2 x + \mu \gamma x' = qE$ με ιδιοσυχνότητα $\omega_0 = \sqrt{k/\mu}$ σταθερά απόσβεσης μ και ανηγμένη μάζα μ με $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}$ και E το ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο μπορούμε να θεωρήσουμε χωρικά ανεξάρτητο (δηλαδή ότι το κύμα σε όλο το χώρο του κρυστάλλου μας είναι το ίδιο), δηλαδή προσεγγιστικά $E \cong E_0 e^{-i\omega t}$. Η διαφορική μας θα έχει λύσεις της μορφής $x = x_0 e^{i\omega t}$ με πλάτος $x_0 = \frac{q}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} E_0$.

Παραγωγίζοντας την εξίσωση που έχουμε για την κίνηση του συστήματος προφανώς θα βρούμε τη σχετική ταχύτητα των 2 μαζών, άρα $u(t) = x_0 i \omega e^{i\omega t}$. Η ισχύς που μεταφέρεται στο δίπολο πρέπει να είναι πραγματικό μέγεθος, άρα θα τη θεωρήσουμε ως το γινόμενο του πραγματικού μέρους του ηλεκτρικού πεδίου και του πραγματικού μέρους της ταχύτητας, όπως είναι και ο ορισμός της ισχύος. Έτσι καταλήγουμε ότι

$$P(t) = \frac{q^2 E_0^2 \omega \cos \omega t [\gamma \omega \cos(\omega t) - (\omega_0^2 - \omega^2) \sin(\omega t)]}{\mu (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$
 και με γνωστές τις τριγωνομετρικές ταυτότητες μπορούμε να υπολογίσουμε την μέση ισχύ του συστήματος $\langle P(t) \rangle = \frac{q^2 E_0^2 \omega^2 \gamma}{2\mu (\omega_0^2 - \omega^2)^2} + \gamma^2 \omega^2$. Η ενεργός διατομή της απορρόφησης δίδεται από το

πηλίκιο της μέσης ισχύος προς την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, άρα
$$\sigma = \frac{4\pi q^2 \omega^2 \gamma}{\eta \mu c (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$
 όπου η ο δείκτης διάθλασης και c η ταχύτητα του φωτός.

Η ενεργός διατομή μετριέται σε cm^2 και εκφράζει την ενεργό επιφάνεια, δηλαδή την επιφάνεια στην οποία η ακτινοβολία απορροφάται πλήρως. Θεωρώντας ότι το στερεό μας αποτελείται από N δίπολα ανά cm^2 και πάχος dx , η έκφραση για την ένταση I που απορροφάται είναι $I(x + dx) = I(x)(1 - \sigma N dx)$ λύνοντας ως προς I και θεωρώντας ότι $dx \rightarrow 0$ καταλήγουμε στην διαφορική έκφραση για την ένταση της ακτινοβολίας που απορροφάται $dI(x) = I_0 e^{-\sigma N x}$. Θέτοντας $\alpha(\omega) = N\sigma(\omega)$ καταλήγουμε στον νόμο Beer $dI(x) = I_0 e^{-\alpha x}$ με I_0 την ένταση της ακτινοβολίας που διέρχεται από την ατμόσφαιρα, δηλαδή την ακτινοβολία που προσπίπτει πάνω στο υλικό μας. Ολοκληρώνοντας το α βρίσκουμε την ολοκληρωμένη ένταση της

ακτινοβολίας $A = \int_0^{+\infty} a(\omega)d\omega = N \int_0^{+\infty} \sigma(\omega)d\omega$. Αντικαθιστώντας την ενεργό διατομή, που υπολογίσαμε προηγουμένως, καταλήγουμε στο ότι

$$A = \frac{4\pi q^2 \omega^2 \gamma N}{\eta \mu c} \int_0^{+\infty} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} d\omega.$$

Έτσι έχουμε μια σχέση για την ένταση της ακτινοβολίας που απορροφάται από έναν καθαρό κρύσταλλο , ωστόσο στην περίπτωση μας μελετούμε κρύσταλλο υλικού με πρόσμιξεις . Το κλασικό μοντέλο των δίπολων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πρόσμιξεις ατομικής μάζας m με $m < M$ όπου M η μάζα των ατόμων του κρυστάλλου. Επίσης μπορούμε με βάση τη φυσική στερεάς κατάστασης να θεωρήσουμε ότι η πρόσμιξη βρίσκεται σε πλεγματική θέση και επομένως δεν αλλάζει η ατομική απόσταση και η αρχική προσέγγιση που κάναμε θεωρώντας το δυναμικό μεταξύ των ατόμων ως δυναμικό ελατηρίου . Έτσι γυρνώντας πίσω στις αρχικές μας υποθέσεις , μπορούμε να θεωρήσουμε ότι $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \cong \frac{1}{m}$ λόγω του $m < M$ άρα $\frac{1}{\mu} \cong \frac{1}{m} \Rightarrow \mu \cong m$. Επίσης γυρίζοντας στην αρχική διαφορική μας $m\ddot{x} + m\omega_0^2 x + \mu\dot{x}' = qE$ μπορούμε να θεωρήσουμε, για την περίπτωση των εντοπισμένων τρόπων ταλάντωσης, ότι λόγω ελαφριάς πρόσμιξης ισχύει $\gamma \ll \omega_0$. Με αυτή την ανισότητα μπορούμε να καταλάβουμε ότι το ολοκλήρωμα A που υπολογίσαμε πιο πάνω είναι μηδενικό, εκτός από ένα πολύ μικρό εύρος τιμών του ω γύρω από το ω_0 θεωρώντας ότι $\omega = \omega_0 + \delta\omega$ με $\delta\omega \ll \omega_0$. Τότε το ολοκλήρωμα του A , αντικαθιστώντας και κρατώντας μόνο τους πρώτους όρους , παίρνει την μορφή $A = \frac{2q^2\pi^2 N}{\eta \mu c}$, με το A να μετριέται σε $cm^{-1}rad/sec$. Τέλος, παρόλο που στην κλασική περιγραφή θεωρούμε τα δίπολα μόνιμα, στην πραγματικότητα αυτή δεν είναι αναγκαία συνθήκη της αλληλεπίδρασης. Πιο συγκεκριμένα αρκεί να υπάρχει πόλωση των ηλεκτρονιακών νεφών των ατόμων, με συνέπεια τη μεταβολή της διπολικής ροπής με την μετατόπιση $(\frac{\partial \mu}{\partial x})$ για να αλληλεπιδράσει το ηλεκτρικό πεδίο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με τον κρύσταλλο. Η ποσότητα $(\frac{\partial \mu}{\partial x})$, έχει διαστάσεις ηλεκτρικού φορτίου και ονομάζεται ενεργό ή εμφανές φορτίο (apparent charge), συμβολίζεται με η και είναι η διπολική ροπή ανά μονάδα μετατόπισης. Επομένως ο τύπος της ολοκληρωμένης έντασης γραμμής παίρνει την τελική μορφή $A = \frac{2\eta^2\pi^2 N}{\eta \mu c}$. Το ενεργό φορτίο η δεν συμπίπτει με το στατικό φορτίο της πρόσμιξης. Τονίζεται ότι το ενεργό φορτίο είναι άγνωστη παράμετρος και έχει μάλιστα διαφορετική τιμή για κάθε πρόσμιξη και διαφορετική τιμή για την ίδια πρόσμιξη ανάλογα με τη θέση της στο πλέγμα

2.1.2 Κβαντική περιγραφή

Τα φωτόνια της υπέρυθρης ακτινοβολίας συχνότητας $h\nu$ και ορμής hk που προσπίπτει στον κρύσταλλο, αλληλεπιδρούν με τα φωνόνια των ταλαντώσεων του πλέγματος ορμής hq και συχνότητας $h\nu_{phonon}$. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται σύζευξη και σύμφωνα με αυτή τη διαδικασία, μεταφέρεται ενέργεια και ορμή από την υπέρυθρη ακτινοβολία στον κρύσταλλο. Αυτό έχει ως συνέπεια να πρέπει να ισχύουν, η αρχή διατήρησης της ορμής και η αρχή διατήρησης της ενέργειας και προϋποθέτει την ύπαρξη κατάλληλου μηχανισμού σύζευξης. Ένας τέτοιος μηχανισμός, όπως γνωρίζουμε, είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής. Άρα με βάση τη θεωρία διαταραχών μπορούμε να ξαναγράψουμε την Χαμιλτονιανή του συστήματος ως εξής: $H = H_o + H'$, όπου $H_o = H_h + H_{anh}$, με H_o την αδιατάρακτη του συστήματος, που περιέχει έναν αρμονικό όρο (H_h) και έναν μη αρμονικό (H_{anh}) και H' είναι ο όρος της διαταραχής, δηλαδή της αλληλεπίδρασης της υπέρυθρης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τον κρύσταλλο. Όπως έχει περιγραφεί από το κλασικό μοντέλο, η αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με τον κρύσταλλο είναι ουσιαστικά η αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού πεδίου \vec{E} , με την διπολική ροπή του συστήματος. Ο όρος της αλληλεπίδρασης είναι ο όρος της διαταραχής H' . Ο όρος της αλληλεπίδρασης θα είναι $\vec{E} = -\vec{\mu}\vec{E}$, όπου \vec{E} το ηλεκτρικό πεδίο της υπέρυθρης ακτινοβολίας $E = E_0 e^{i(kx - \omega t)}$ και $\vec{\mu}$ η συνολική διπολική ροπή του κρυστάλλου.

Στην κβαντική περιγραφή θεωρούμε ότι η αλληλεπίδραση είναι ουσιαστικά απορρόφηση φωτονίου της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και εκπομπή φωνονίου από τον κρύσταλλο. Λόγω διατήρησης της ορμής, πρέπει $P_{phonon} = P_{photon}$. Η ορμή του φωτονίου θα είναι $P_{photon} = h\omega/c$, και μπορούμε να συμπεράνουμε ότι θα είναι πολύ μικρή εφόσον είναι αντιστρόφως ανάλογη της ταχύτητας του φωτός, άρα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι $P_{photon} \rightarrow 0$. Λόγω της $P_{phonon} = P_{photon}$ μπορούμε να συμπεράνουμε ότι $P_{phonon} \rightarrow 0, hq \rightarrow 0$ άρα για τον κυματάρημο ισχύει $q \rightarrow 0$. Αυτό σημαίνει ότι η απορρόφηση είναι δυνατή, μόνο πολύ κοντά στο $q = 0$. Επειδή όμως μόνο ο οπτικός κλάδος δημιουργεί διπολική ροπή, εφόσον σε αυτόν τον κλάδο τα άτομα ταλαντώνονται σε αντίθετη φάση, η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τον κρύσταλλο και η απορρόφηση είναι δυνατή στην περιοχή κοντά στο μέγιστο του οπτικού κλάδου δηλαδή στο $\omega_T = \omega_{max} =$

$\sqrt{2k(1/M_1 + 1/M_2)}$. Επειδή το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας (είναι εγκάρσιο) εγκάρσιος θα είναι και ο οπτικός κανονικός τρόπος ταλάντωσης που θα διεγερθεί. Από την κβαντομηχανική είναι γνωστό, ότι για να είναι επιτρεπτός ο κανονικός τρόπος ταλάντωσης, θα πρέπει το στοιχείο του πίνακα της διπολικής ροπής, να είναι μη μηδενικό, άρα $M_{nm} = \langle n|M|n \rangle \neq 0$. Για να απλοποιήσουμε το σύστημα μας θα θεωρήσουμε δίπολο, το οποίο ταλαντώνεται μονοδιάστατα, άρα για μικρές μετατοπίσεις στον άξονα x , μπορούμε να αναπτύξουμε κατά Taylor :

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_e x + \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}\right)_e \frac{x^2}{2} + \dots$$

Λόγω της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από το σύστημα, η πιθανότητα μετάβασης από μια αρχική σε μια τελική κατάσταση θα είναι ανάλογη της ποσότητας $|\langle f|\mu|i\rangle|^2 = |\langle f|\mu_e|i\rangle|^2 + \left|\left\langle f\left|\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_e x\right|i\right\rangle\right|^2 + \left|\left\langle f\left|\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}\right)_e \frac{x^2}{2}\right|i\right\rangle\right|^2 + \dots$

Μελετώντας το φυσικό περιεχόμενο και τους μηχανισμούς σύζευξης του κάθε όρου του αναπτύγματος καταλήγουμε στα εξής :

1. Ο στατικός όρος $M^0 = \mu_e$. Προφανώς δεν υπάρχει σύζευξη των τρόπων ταλάντωσης μέσω του όρου μ_e , καθώς τα διανύσματα $|f\rangle$ και $|i\rangle$ είναι ορθογώνια και άρα $|\langle f|\mu_e|i\rangle|^2 = \mu_e \langle f|i\rangle^2 = 0$.

2. Ο όρος πρώτης τάξης $M^1 = \left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_e x$ είναι η σύζευξη του ηλεκτρικού πεδίου με τον όρο πρώτης τάξης της ηλεκτρικής διπολικής ροπής και ονομάζεται διαδικασία ενός φωνονίου (one phonon process). Η πιθανότητα μετάβασης δίνεται από την σχέση $\left|\left\langle f\left|\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_e x\right|i\right\rangle\right|^2$. Στην διαδικασία ενός φωνονίου ένα φωτόνιο με $k \cong 0$ καταστρέφεται και ένα φωνόνιο δημιουργείται. Αυτό αντιστοιχεί στην απορρόφηση ενός φωτονίου. Η διατήρηση της ενέργειας επιβάλλει ότι $\omega(k) = \omega_{TO}$, ενώ η διατήρηση της ορμής απαιτεί $k \cong q \cong 0$.

3. Ο όρος δεύτερης τάξης $M^2 = \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}\right)_e \frac{x^2}{2}$ είναι η σύζευξη του προσπίπτοντος ηλεκτρικού πεδίου με τον όρο δεύτερης τάξης της ηλεκτρικής ροπής και ονομάζεται διαδικασία δυο φωνονίων (two phonon process). Η πιθανότητα της μετάβασης δίνεται από την σχέση $\left|\left\langle f\left|\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}\right)_e \frac{x^2}{2}\right|i\right\rangle\right|^2$. Κατά την διαδικασία δυο φωνονίων, πραγματοποιείται σύζευξη ενός φωτονίου (ω, \vec{k}) (με δυο φωνόνια (ω_1, \vec{q}') και (ω_2, \vec{q}'')).

Με βάση την αρχή διατήρησης της ενέργειας έχουμε $\omega(\vec{k}) = \omega_{j'}(q') + \omega_{j''}(q'')$ και με βάση την αρχή διατήρησης της ορμής έχουμε $\vec{k} = \vec{q}' + \vec{q}''$.

2.1.3 Βαθμονόμηση των φασματικών γραμμών

Αν μια κορυφή απορρόφησης στο φάσμα έχει συσχετισθεί με ένα τρόπο ταλάντωσης μιας συγκεκριμένης πρόσμιξης, τότε μπορούμε να συνδέσουμε την ολοκληρωμένη ένταση της κορυφής, δηλαδή το εμβαδόν της κορυφής, με τη συγκέντρωση της πρόσμιξης. Το εμβαδόν αυτό είναι $\int_0^{+\infty} a(\omega)d\omega$ και όπως αποδείχθηκε παραπάνω $\int_0^{+\infty} a(\omega)d\omega = \frac{2\eta^2\pi^2N}{nmc}$. Στην πράξη αυτό το εμβαδόν μπορεί να εκφραστεί από την σχέση $\int_0^{+\infty} a(\omega)d\omega \approx a_{MAX} \Delta$, όπου Δ το πλάτος ημίσειας τιμής (Full Width at Half Maximum (FWHM)) και a_{max} το μέγιστο της φασματικής κορυφής. Η παράσταση αυτή είναι μετρήσιμη. Για να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση της πρόσμιξης N , πρέπει να γνωρίζουμε το ενεργό φορτίο η , το οποίο όμως δεν είναι μετρήσιμη παράμετρος και εκφράζει το βαθμό σύζευξης του εντοπισμένου τρόπου ταλάντωσης της πρόσμιξης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Για να είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης N από μετρήσεις του συντελεστή απορρόφησης a , με δεδομένη την ύπαρξη δύο αγνώστων (N , η) στην σχέση απορρόφησης, επιβάλλεται η ανάγκη εύρεσης ενός συντελεστή βαθμονόμησης (calibration factor). Αυτός ο συντελεστής μπορεί να προκύψει από μετρήσεις διαφορετικών πειραμάτων. Χρησιμοποιώντας γνωστές συγκεντρώσεις της πρόσμιξης και μετρώντας την ολοκληρωτική ένταση της γραμμής μπορούμε να καταλήξουμε σε μια σχέση της μορφής $\int_0^{+\infty} a(\omega)d\omega = kN$, όπου $k = \frac{2\pi^2\eta^2}{nMc}$. Από την προηγούμενη σχέση $\int_0^{+\infty} a(\omega)d\omega \approx a_{MAX} \Delta$, καταλήγουμε ότι $N = k^* a_{MAX} \Delta$ [11].

2.1.4 Πιθανότητα μετάβασης

Με βάση τον χρυσό κανόνα του Fermi, δηλαδή την σταθερή μετάβαση από μια ιδιοκατάσταση σε μια άλλη ιδιοκατάσταση, καταλήγουμε στον τύπο:

$\lambda_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \rho_f$, όπου λ_{if} η πιθανότητα μετάβασης, M_{if} το στοιχείο πίνακα για την αλληλεπίδραση και ρ_f η πυκνότητα των τελικών σταθμών [12].

2.1.5 Πλάτος κορυφής

Σε ένα απλό φάσμα απορρόφησης ή εκπομπής αερίου η γραμμή με την οποία ταυτίζεται μια συγκεκριμένη μετάβαση είναι μια μακρόστενη γραμμή με σχεδόν

μηδενικό εύρος . Ωστόσο στην φασματοσκοπία υπερύθρων η γραμμή δεν μπορεί να είναι άπειρα λεπτή ακόμα και αν το όργανο με το οποίο γίνεται η λήψη του φάσματος δεν προσθέτει κανένα εύρος. Το μέγεθος, δηλαδή το ύψος και το εύρος μιας κορυφής, εξαρτάται από δυο παράγοντες .

Φυσική διεύρυνση της κορυφής

Εάν θεωρήσουμε ηλεκτρόνια σε μια διεγερμένη κατάσταση n , λόγω απορρόφησης , ο πληθυσμός των οποίων ξεπερνάει τα όρια της στατιστικής Boltzmann , τότε είναι λογικό ότι θα αποδιεγερθούν σε χαμηλότερη κατάσταση. Αυτή η διαδικασία δίνεται από τον τύπο $-\frac{dN_n}{dt} = kN_n$, όπου N_n ο πληθυσμός στην κατάσταση N και k η σταθερά $k = 1/\tau$. Το τ είναι ο χρόνος που απαιτείται για το N_n να φτάσει σε ποσοστό $\frac{1}{e}$ της αρχικής του τιμής και ονομάζεται διάρκεια ζωής της κατάστασης n . Εάν θεωρήσουμε ότι η αυθόρμητη εκπομπή είναι η μόνη διαδικασία μετάβασης , τότε $k = A_{nm}$, όπου A_{nm} ο συντελεστής Einstein που εκφράζει την πιθανότητα αυθόρμητης εκπομπής. Θεωρώντας την αβεβαιότητα του χρόνου τ , η απροσδιοριστία Heisenberg γράφεται ως $\tau \Delta E \geq \hbar$. Μόνο από την απροσδιοριστία μπορούμε να καταλάβουμε ,ότι μόνο για άπειρο τ θα βρισκόμαστε σε καθορισμένη ενέργεια και επειδή αυτό είναι αδύνατο, αναπόφευκτα οι κορυφές θα έχουν κάποιο εύρος . Από τον νόμο Planck και τους κανόνες μετάπτωσης , μπορούμε να εξάγουμε την εξίσωση $A_{nm} = \frac{64\pi^4\nu^3}{(4\pi\epsilon_0)3hc^3} |R^{nm}|^2$, όπου R^{nm} η μετάπτωση του κλάδου R. Συνδυάζοντας με την απροσδιοριστία Heisenberg καταλήγουμε ότι $\Delta\nu = \frac{32\pi^3\nu^3}{(4\pi\epsilon_0)3hc^3} |R^{nm}|^2$. Η συγκεκριμένη εξίσωση μας δείχνει την φυσική διεύρυνση κορυφής . Επειδή κάθε άτομο ταλαντώνεται με πανομοιότυπο τρόπο , προκύπτει ότι οι κορυφές διευρύνονται ομοιόμορφα, καταλήγοντας στην λορεντζιανή μορφή τους . Η φυσική διεύρυνση είναι πολύ μικρή σε σχέση με τις υπόλοιπες αιτίες διεύρυνσης , αλλά είναι η μόνη που δεν γίνεται να αφαιρεθεί με κάποιον τεχνικό τρόπο [13].

Διεύρυνση Doppler

Είναι απολύτως φυσιολογικό να θεωρήσουμε ότι συχνότητα της ακτινοβολίας που λαμβάνουμε, δεν είναι απόλυτη αλλά εξαρτάται από την σχετική ταχύτητα του ατόμου που το εκπέμπει ως προς τον ανιχνευτή . Λαμβάνοντας υπ' όψιν μας το φαινόμενο Doppler καταλήγουμε στον τύπο $\nu_\alpha = \nu \left(1 - \frac{u_\alpha}{c}\right)^{-1}$ με ν_α την συχνότητα που μετράμε, ν την συχνότητα εκπομπής του ακίνητου ατόμου και u_α η σχετική ταχύτητα ατόμου-ανιχνευτή . Λόγω της κατανομής Maxwell , υπάρχει ένα εύρος

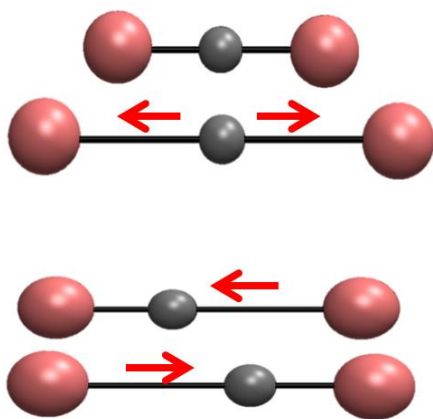
ταχυτήτων που πρέπει να συνυπολογίσουμε και με αυτόν τον τρόπο καταλήγουμε στην διεύρυνση των κορυφών $\Delta\nu = \frac{v}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}}$. Στην διεύρυνση Doppler, οφείλεται η γκαουσιανή μορφή των κορυφών του φάσματος [13].

Διεύρυνση κορεσμού

Είναι το φαινόμενο που συμβαίνει όταν οι στάθμες m και n (κανονική και διεγερμένη) βρίσκονται αρκετά κοντά έτσι ώστε να ισχύει $\frac{N_n}{N_m} = 1$. Τότε η ένταση I αυξάνεται και παύει να ισχύει ο νόμος Beer-Lambert οδηγώντας την σταθερά a σε εξάρτηση από την ένταση. Η κατάρρευση του κανόνα έχει ως συνέπεια την μείωση της έντασης στην κορυφή της ακτινοβολίας, έτσι η κορυφή διευρύνεται ενώ τα άκρα παρουσιάζουν υψηλότερη ένταση. Ωστόσο αυτό το φαινόμενο παρατηρείται πιο συχνά σε μικροκύματα, ενώ για να επιδιορθωθεί όταν συμβαίνει στις υπέρυθρες αρκεί να μικρύνει η ένταση της πηγής [13].

2.2 Απορρόφηση ακτινοβολίας στο υπέρυθρο

Όπως προαναφέρθηκε δεν ανιχνεύεται κάθε μεταβολή από υπέρυθρη φασματοσκοπία. Για να παρουσιάσει ένα μόριο απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας πρέπει να έχει κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά (π. χ. η διπολική ροπή του μορίου να αλλάζει κατά την ταλάντωση). Αυτοί είναι οι κανόνες επιλογής



Σχήμα 2.1. Ενεργοί κατά IR τρόποι ταλάντωσης του μορίου CO_2 [14]

μεταβολές στον δεσμό του μορίου δεν θα προκαλούν κάποια αλλαγή στην διπολική του ροπή.

για την υπέρυθρη φασματοσκοπία. Στο σχήμα 2.1 παρατηρούμε ένα ενεργό κατά IR μόριο, ένα ετεροπυρηνικό τριατομικό μόριο, το CO_2 πιο συγκεκριμένα. Η διπολική ροπή ενός τέτοιου μορίου αλλάζει όσο ο δεσμός συστέλλεται ή διαστέλλεται. Ένα αντιπαράδειγμα τέτοιου μορίου, δηλαδή κάποιο μόριο το οποίο δεν είναι ενεργό στο IR, θα ήταν ένα ομοπυρηνικό διατομικό μόριο (όπως το N_2). Το ομοπυρηνικό διατομικό μόριο θα είναι ανενεργό στο IR καθώς οι όποιες

απορροφήσεις στο υπέρυθρο δεν είναι "στενές", δηλαδή παρατηρούμε διεύρυνση των γραμμών απορρόφησης και υπάρχουν πολλοί παράγοντες που συνεισφέρουν σε

αυτό το φαινόμενο. Στα ενεργά στο IR αέρια, συνεισφέρει το φαινόμενο Doppler , καθώς η συχνότητα της ακτινοβολίας μεταβάλλεται λόγω της κίνησης του κάθε μορίου μέσα στο αέριο. Υπάρχει επίσης διεύρυνση των γραμμών απορρόφησης εξ αιτίας των συγκρούσεων των μορίων. Ένας άλλος παράγοντας είναι η χρονική εξέλιξη του συστήματος και η αστάθεια των καταστάσεων. Η λύση της χρονοεξαρτώμενης εξίσωσης Schrödinger θα μας δώσει ακαθόριστες ενεργειακές καταστάσεις (σε σχέση με την χρονοανεξάρτητη). Τέλος λόγω της αρχής της απροσδιοριστίας του Heisenberg , υπάρχει συσχέτιση ανάμεσα στον χρόνο ζωής της κάθε κατάστασης και το εύρος απορρόφησης. Δηλαδή όσο μικρότερος είναι ο χρόνος ζωής μίας κατάστασης , τόσο λιγότερο καλά καθορισμένη είναι η ενέργεια της [12] .

2.2.2 Συντονισμός Fermi

Αυτό το φαινόμενο συμβαίνει όταν η συχνότητα μιας κανονικής ταλάντωσης είναι ίδια ή πολύ κοντά σε μια συχνότητα υπέρτονου τρόπου ταλάντωσης. Κανονικά, ο κανονικός τρόπος ταλάντωσης έχει μεγάλη ένταση , ενώ ο υπέρτονος πολύ χαμηλότερη . Κατά τον συντονισμό Fermi , αντί να παρατηρούμε μια μεγάλη κορυφή και ενδεχομένως πολύ κοντά της μια αρκετά μικρότερη κορυφή , παρατηρούμε 2 κορυφές ίδιας έντασης. Επίσης αν υπάρχει ταύτιση των 2 συχνοτήτων, τότε με τον συντονισμό Fermi , η συχνότητα του κανονικού τρόπου ταλάντωσης , βρίσκεται ανάμεσα στις 2 κορυφές που εμφανίζονται (δεν ταυτίζεται με καμία από τις 2 καινούργιες κορυφές) . Η εξήγηση του φαινομένου , είναι ότι κατά την κβαντική ανάλυση, ο όρος της διαταραχής (του υπέρτονου) είναι μη μηδενικός και εφόσον και οι παράγωγοι του δυναμικού είναι μη μηδενική , έχουμε ανάμιξη των καταστάσεων . Έτσι, οι ενεργειακές στάθμες μεταβάλλονται , ως αποτέλεσμα της ανάμιξης υπό την επίδραση της διαταραχής και αλλάζουν και οι εντάσεις τους [12] .

2.2.3 Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης

Για να γίνουν κατανοητοί οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης δίδεται το εξής παράδειγμα: Θεωρούμε ένα γραμμικό μόριο BAB στο οποίο η μάζα του A είναι m_A και η μάζα του B είναι m_B . Για λόγους απλότητας, εστιάζουμε την προσοχή μας κατά μήκος του άξονα του μορίου και οι μετατοπίσεις των ατόμων B,A και B σημειώνονται ως ξ_1, ξ_2 και ξ_3 αντιστοίχως. Αφού οι σχετικές μετατοπίσεις των ατόμων A και B στα ζεύγη B-A και A-B είναι $\xi_1 - \xi_2$ και $\xi_3 - \xi_2$ αντίστοιχα και κάθε δεσμός έχει την ίδια σταθερά δύναμης, η δυναμική ενέργεια γράφεται προφανώς ως εξής:

$$V = \frac{1}{2}k(\xi_1 - \xi_2)^2 + \frac{1}{2}k(\xi_3 - \xi_2)^2$$

Ο πίνακας της σταθεράς δύναμης, θα αποτελείται από τα στοιχεία $k_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0$ όπως είναι γνωστό για ταλαντώσεις πολυατομικών μορίων. Άρα ο πίνακας της ταλάντωσης θα είναι $k = \begin{pmatrix} k & -k & 0 \\ -k & 2k & -k \\ 0 & -k & k \end{pmatrix}$. Έπειτα ορίζουμε τις συντεταγμένες $q_i = m_i^{\frac{1}{2}} \xi_i$. Ο πίνακας της σταθεράς δύναμης είναι τώρα ο K , όπου το κάθε στοιχείο του είναι $K_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 = (m_i m_j)^{\frac{1}{2}} k_{ij}$. Άρα ο πίνακας θα είναι ως εξής:

$$K = \begin{pmatrix} k/m_B & -k/(m_A m_B)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ -k/(m_A m_B)^{\frac{1}{2}} & 2k/m_A & -k/(m_A m_B)^{\frac{1}{2}} \\ 0 & -k/(m_A m_B)^{\frac{1}{2}} & k/m_B \end{pmatrix}.$$

Θέλουμε έναν κατάλληλο γραμμικό συνδυασμό των συντεταγμένων, ο οποίος μετατρέπει τον προηγούμενο πίνακα σε διαγώνιο, αυτό σημαίνει ότι πρέπει να προσδιοριστούν οι ιδιοτιμές του πίνακα επιλύοντας την οριζουσα :

$$0 = |K - \kappa_1| = \begin{vmatrix} \frac{k}{m_B} - \kappa & -\frac{k}{(m_A m_B)^{\frac{1}{2}}} & 0 \\ -\frac{k}{(m_A m_B)^{\frac{1}{2}}} & \frac{2k}{m_A} - \kappa & -\frac{k}{(m_A m_B)^{\frac{1}{2}}} \\ 0 & -\frac{k}{(m_A m_B)^{\frac{1}{2}}} & \frac{k}{m_B} - \kappa \end{vmatrix}$$

από την οποία καταλήγουμε ότι οι λύσεις είναι $\kappa_1 = 0, \kappa_2 = \frac{k}{m_B}, \kappa_3 = \frac{k}{\mu}$ και $\mu = \frac{m_A m_B}{2m_B + m_A}$, όπου μ η ανηγμένη μάζα. Οι ενεργές σταθερές δύναμης κ εξαρτώνται από τις μάζες, επομένως και οι συχνότητες ταλάντωσης των αντίστοιχων κανονικών συντεταγμένων επίσης εξαρτώνται από τις μάζες των ατόμων του μορίου. Η συντεταγμένη μηδενικής σταθεράς δύναμης (όταν δεν υπάρχει δύναμη επαναφοράς) ισοδυναμεί με την μεταφορά ολόκληρου του μορίου παράλληλα στον άξονα του.

Τα ιδιοδιανύσματα Q_i του K είναι οι γραμμικοί συνδυασμοί που δίδονται από τη σχέση $Q_i = \sum_l c_{il} q_l$ και υπολογίζονται με τη λύση της εξίσωσης $\sum_j (K_{ij} - \kappa_i \delta_{ij}) c_{ij} = 0$. Στην περίπτωση μας θεωρούμε το απλούστερο παράδειγμα όπου η δόνηση Q_1 αντιστοιχεί σε $\kappa_1 = 0$, άρα οι εξισώσεις μας θα είναι $\sum_j K_{ij} c_{j1} = 0$. Επιλύοντας το σύστημα των εξισώσεων και απαιτώντας $c_{11} = c_{21} \left(\frac{m_A}{m_B} \right)^{\frac{1}{2}}, c_{31} = c_{23} \left(\frac{m_A}{m_B} \right)^{\frac{1}{2}}$ και

$c_{11}^2 + c_{21}^2 + c_{31}^2 = 1$ καταλήγουμε στις εξής λύσεις για τους τρεις τρόπους ταλάντωσης του συγκεκριμένου μορίου :

$$Q_1 = \left(\frac{1}{m^2}\right) \left(m_B^{\frac{1}{2}} q_1 + m_A^{\frac{1}{2}} q_2 + m_B^{\frac{1}{2}} q_3\right) = \left(\frac{1}{m^2}\right) (m_B \xi_1 + m_A \xi_2 + m_B \xi_3)$$

$$Q_2 = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} (q_1 - q_3)$$

$$Q_3 = (2m)^{-\frac{1}{2}} \{m_A^{\frac{1}{2}} q_2 - 2 m_B^{\frac{1}{2}} q_2 + m_A^{\frac{1}{2}} q_3\}.$$

Έτσι βρίσκουμε τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης ενός τριατομικού μορίου, με ένα κεντρικό άτομο A προσκολλημένο σε άτομα B . Η πρώτη ταλάντωση είναι συμμετρική και κατά την πρώτη ταλάντωση τα 2 ακριανά άτομα B κινούνται προς αντίθετες κατευθύνσεις ενώ το κεντρικό άτομο A παραμένει ακίνητο. Στη δεύτερη και στην τρίτη περίπτωση (μη συμμετρικές) το κεντρικό άτομο κινείται αντίθετα ως προς το εξωτερικό ζεύγος, το οποίο κινείται εν φάσει, με διαφορετική φορά για κάθε μια από τις περιπτώσεις [15].

2.3 Πειραματικές διατάξεις

Υπάρχουν 2 βασικές πειραματικές μέθοδοι στην υπέρυθη φασματοσκοπία, τα φασματόμετρα διασποράς και τα φασματόμετρα μετασχηματισμού Fourier. Τα φασματόμετρα διασποράς χρησιμοποιούνται από το 1940 για την καταγραφή του φάσματος υπέρυθρου. Τις τελευταίες δεκαετίες χρησιμοποιούνται κυρίως φασματόμετρα Fourier, με τα οποία έχει βελτιωθεί σε μεγάλο βαθμό η ποιότητα των φασμάτων υπέρυθρου. Η υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (Fourier-transform infrared FT-IR) βασίζεται στην ιδέα της συμβολής δύο δεσμών, έτσι ώστε να δημιουργηθεί το συμβολογράφημα. Το συμβολογράφημα είναι ένα σήμα το οποίο παράγεται ως συνάρτηση της αλλαγής του διαφορά δρόμου ανάμεσα στις δύο δέσμες. Οι δύο παράγοντες , του μήκους και της συχνότητας συνδέονται μεταξύ τους με τη μέθοδο μετασχηματισμού Fourier.

2.3.1 Φασματόμετρα

Ένα όργανο υπέρυθρης φασματοσκοπίας αποτελείται από τα εξής μέρη :

Πηγή : Για την δημιουργία υπέρυθρης ακτινοβολίας, χρησιμοποιείται συνήθως λυχνία από καρβίδιο του πυριτίου. Η λυχνία θερμαίνεται στους 1200 K περίπου και ακτινοβολεί υπέρυθη δέσμη με μήκος κύματος 400-4000 cm. Η ακτινοβολία που

εκπέμπεται από την λυχνία μπορεί να θεωρηθεί παρόμοια με ακτινοβολία μέλανος σώματος. Δηλαδή έχουμε ακτινοβολία περίπου ίσης έντασης σε όλες τις συχνότητες που χρειαζόμαστε, δηλαδή στο εύρος 400-4000 cm και σχεδόν μηδενική ένταση στο υπόλοιπο φάσμα.

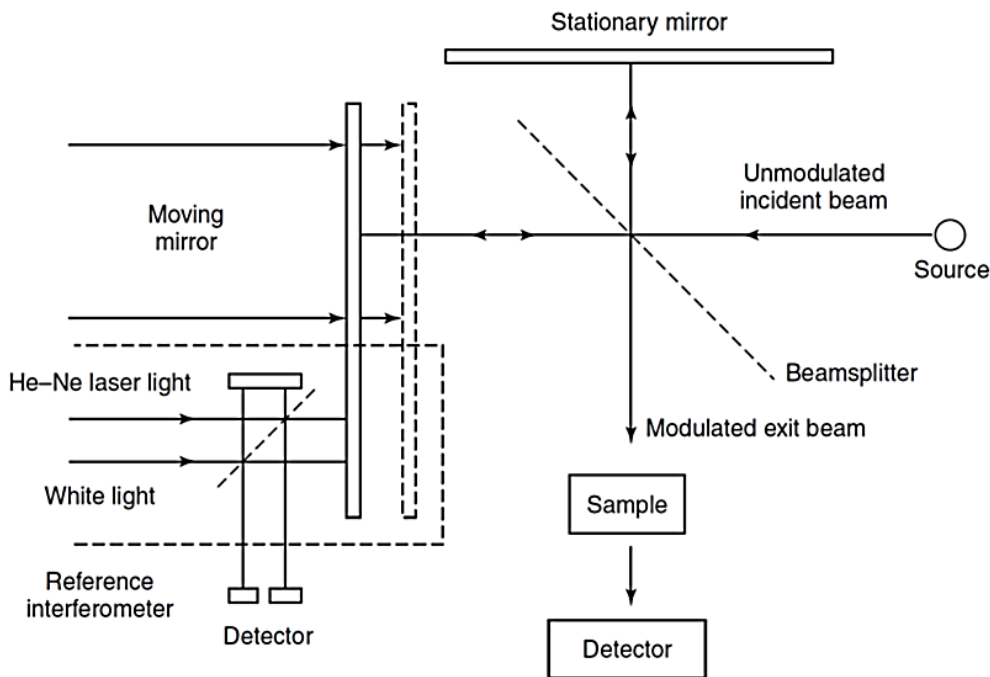
Συμβολόμετρο Michelson-Morley : Το παράλληλο φως από την υπέρυθη πηγή προσκρούει σε ένα διαχωριστή δέσμης (beamsplitter), τον οποίο διαπερνά ιδανικά 50% του φωτός, ενώ το υπόλοιπο μέρος ανακλάται. Το ανακλώμενο φως, καθώς διανύει την απόσταση L, χτυπά σε ένα σταθερό καθρέφτη M1. Ανακλάται ξανά και οδηγείται στο διαχωριστή δέσμης μετά από ένα συνολικό μήκος πορείας 2L. Το μέρος της ακτίνας που διαπερνά, κατευθύνεται σε ένα κινητό καθρέφτη M2. Καθώς αυτός ο καθρέφτης κινείται προς τα μπροστά και προς τα πίσω με μια απόσταση Δx, κοντά στο L, το συνολικό μήκος πορείας είναι 2 (L + Δx). Το φως καθώς επιστρέφει από τους δύο καθρέφτες επανασυνδυάζεται στο διαχωριστή δέσμης. Οι δύο ακτίνες έχουν τώρα μια διαφορά δρόμου 2Δx..

Ανιχνευτής: Για τη λήψη της ακτινοβολίας, η οποία εξέρχεται από το δείγμα και το συμβολόμετρο χρησιμοποιούνται ως ανιχνευτές θερμοηλεκτρικές διατάξεις, οι οποίες αντιδρούν σε αλλαγές της θερμοκρασίας και της έντασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας . Τα υλικά από τα οποία αποτελούνται τα στοιχεία της διάταξης είναι σουλφίδια τριγλυσίνης (TGS) ή ενώσεις λιθίου-τανταλίου (LiTaO₃) [16].

2.3.2 Προέλευση του φάσματος

Το συμβολόμετρο χωρίζει και επανασυνδέει τις δύο ακτίνες με μια σχετική διαφορά φάσης που εξαρτάται από τη μετατόπιση καθρεφτών ή την οπτική καθυστέρηση. Οι δύο ακτίνες υποβάλλονται στην εποικοδομητική συμβολή, που παράγει ένα μέγιστο σήμα ανιχνευτών, εάν η οπτική καθυστέρηση είναι ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ, δηλαδή εάν $2\Delta x = n\lambda$ όπου n ακέραιος . Όταν οι 2 ακτίνες υποβάλλονται σε καταστρεπτική συμβολή τότε ισχύει $2\Delta x = n\lambda/2$. Η σχέση μεταξύ της έντασης I(x) και του x περιγράφεται από την σχέση $I(x) = B(\nu)\cos(2\pi\nu x)$, όπου $\nu = 1/\lambda$ είναι ο κυματάριθμος. Ως $B(\nu)$ ορίζεται η ένταση της φασματικής γραμμής του κυματάριθμου ν . Η ένταση που παρουσιάζεται ως συνάρτηση της συχνότητας καλείται φάσμα, και μπορεί να ληφθεί από τον μετασχηματισμό Fourier του σήματος, που είναι συνάρτηση της οπτικής καθυστέρησης.

Τα φασματόμετρα FT-IR χρησιμοποιούν την εικόνα συμβολής του μονοχρωματικού φωτός που εκπέμπεται από ένα λέιζερ HeNe (ηλίου-νέου) για να ελέγξει τη θέση των καθρεφτών.



Σχήμα 2.2 : Διάταξη ενός απλού συμβολόμετρου εντός φασματομέτρου FT-IR [12].

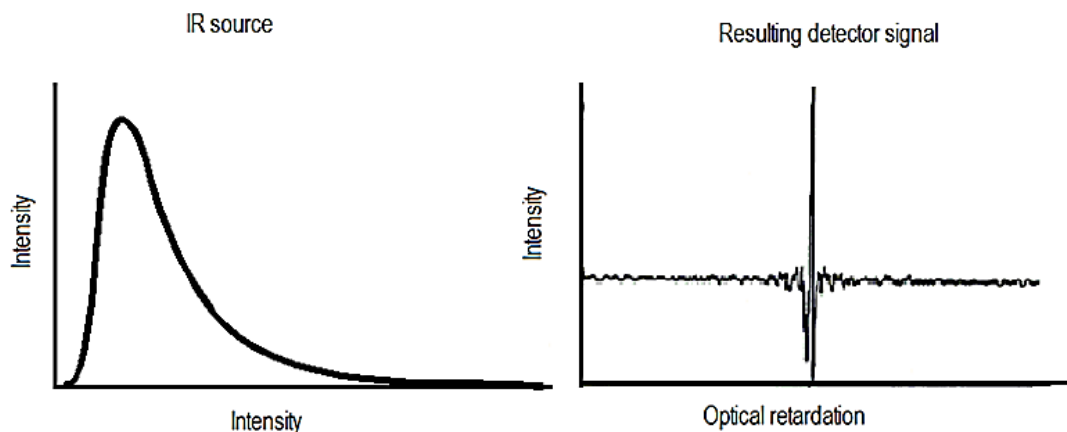
Η ημιτονοειδής εικόνα συμβολής μιας μονοχρωματικής πηγής είναι πολύ χρήσιμη, καθώς επιτρέπει έναν πολύ ακριβή προσδιορισμό του κινητού καθρέφτη. Έτσι το συμβολογράφημα IR ψηφιοποιείται ακριβώς στο μηδέν. Δεδομένου ότι τα φασματομέτρα είναι εξοπλισμένα με μια πολυχρωματική πηγή φωτός (δηλ. πολλά μήκη κύματος), η συμβολή που ήδη αναφέρθηκε εμφανίζεται σε κάθε μήκος κύματος. Οι εικόνες συμβολής που παράγονται από κάθε μήκος κύματος αθροίζονται ώστε να προκύψει το συμβολογράφημα. Στη μηδενική διαφορά πορείας του κινούμενου καθρέφτη ($\Delta x=0$) και οι πορείες και τα μήκη κύματος έχουν διαφορά φάσης μηδέν, και επομένως υφίστανται μια προσθετική συμβολή. Η ένταση αποκτά τότε μια μέγιστη τιμή. Δεδομένου ότι η οπτική καθυστέρηση αυξάνεται, κάθε μήκος κύματος υποβάλλεται στην προσθετική και αφαιρετική συμβολή στις διαφορετικές θέσεις καθρεφτών.

Τα φασματομέτρα είναι εξοπλισμένα με μια ευρυζωνική πηγή φωτός, η οποία παράγει ένα συνεχές, άπειρο αριθμό, μηκών κύματος. Το συμβολογράφημα είναι το συνεχές άθροισμα, δηλαδή το ολοκλήρωμα όλων των εικόνων συμβολής που παράγονται από κάθε μήκος κύματος. Αυτό οδηγεί στην έκφραση της καμπύλης της έντασης ως συνάρτηση της οπτικής καθυστέρησης, όπως φαίνεται στο σχεδιάγραμμα. Στη μηδενική διαφορά πορείας του συμβολόμετρου ($\Delta x=0$) όλα τα μήκη κύματος υφίστανται προσθετική συμβολή και αθροίζονται συμβάλλοντας σε ένα μέγιστο σήμα. Δεδομένου ότι η οπτική καθυστέρηση αυξάνεται, τα διαφορετικά μήκη κύματος υφίστανται προσθετική και αφαιρετική συμβολή στα διαφορετικά

σημεία, επομένως η ένταση αλλάζει με την καθυστέρηση. Για μια ευρυζωνική πηγή εντούτοις, όλα τα σχέδια παρέμβασης δεν θα είναι ποτέ ταυτόχρονα σε φάση εκτός από το σημείο μηδενικής διαφοράς πορείας. Επομένως το μέγιστο σήμα εμφανίζεται μόνο σε αυτό το σημείο. Αυτό το μέγιστο στο σήμα αναφέρεται ως «centerburst».

2.3.3 Πλεονεκτήματα FT-IR

Η φασματοσκοπία FT έχει τα εξής πλεονεκτήματα έναντι της φασματοσκοπίας διασποράς και των προηγούμενων μεθόδων: Το διάστημα δειγματοληψίας του συμβολογραφήματος, δx , είναι η απόσταση μεταξύ των μηδέν-διασταυρώσεων του συμβολογραφήματος του λέιζερ Helium-Neon και επομένως καθορίζεται ακριβώς από το μήκος κύματος του λέιζερ. Δεδομένου ότι το διάστημα σημείου στο προκύπτον φάσμα, το δ , είναι αντιστρόφως ανάλογο προς το δx , τα φασματομέτρα FT-IR έχουν μια πραγματικά υψηλής ακρίβειας κλίμακα κυματάρθμων (τυπικά, μερικές δεκάδες ενός κυματάρθμου). Αυτό το πλεονέκτημα των φασματομέτρων μετασχηματισμού Fourier είναι γνωστό ως «πλεονέκτημα CONNES». Το πλεονέκτημα «JAQUINOT» προκύπτει από το γεγονός ότι οι κυκλικές οπές (ανοίγματα) που χρησιμοποιούνται στα φασματομέτρα FTIR έχουν μεγαλύτερη περιοχή από ότι οι σχισμές (slits) που χρησιμοποιούνται στα φασματομέτρα φραγμάτων (grating), επιτρέποντας κατά συνέπεια την υψηλότερη εισαγωγή ακτινοβολίας [16].



Σχήμα 2.3 : (1) Διασπορά συχνοτήτων πηγής μέλανος σώματος (2) Συμβολογράφημα (σήμα αισθητήρα μετά την έλευση του από το συμβολόμετρο Michelson-Morley).[15]

Στα φασματομέτρα φραγμάτων το φάσμα $S(\nu)$ μετριέται άμεσα με την καταγραφή της έντασης στις διαδοχικές, στενές περιοχές μήκους κύματος. Στα φασματομέτρα

FT-IR όλα τα μήκη κύματος από την πηγή IR προσκρούουν ταυτόχρονα στον ανιχνευτή. Αυτό οδηγεί στο «πολλαπλό» πλεονέκτημα ή πλεονέκτημα «FELLGETT».

2.3.4 Μετασχηματισμός Fourier

Η συλλογή δεδομένων στα φασματομέτρα τύπου FT οδηγεί σε ένα ψηφιοποιημένο συμβολογράφημα, $I(x)$, το οποίο μετατρέπεται σε φάσμα με τη βοήθεια της μαθηματικής λειτουργίας μετασχηματισμού κατά Fourier (FTIR). Η γενική εξίσωση για το μετασχηματισμό κατά Fourier ισχύει σε ένα συνεχές σήμα. Παρακάτω βλέπουμε τις εξισώσεις του συμβολογραφήματος $I(x)$ και του φάσματος $B(\nu)$ όπως δίδονται από τον μετασχηματισμό Fourier

$$I(x) = \int_0^{+\infty} B(\nu) e^{2\pi i \nu x} d\nu$$

$$B(\nu) = \int_0^{+\infty} I(x) e^{2\pi i \nu x} dx$$

Αυτές οι 2 εξισώσεις είναι ενδομετατρέψιμες και είναι γνωστές σαν μετασχηματισμός Fourier . Η πρώτη μας δίνει τις μεταβολές στην πυκνότητα ενέργειας σαν συνάρτηση της διαφοράς του μήκους διαδρομής. Η δεύτερη μας δίνει την μεταβολή της έντασης σαν συνάρτηση του μήκους κύματος. Κάθε μια από τις 2 μπορεί να μετατραπεί στην άλλη μέσω του μετασχηματισμού Fourier .

Ωστόσο εάν το σήμα ψηφιοποιηθεί και αποτελείται από N διακριτά και ισαπέχοντα σημεία, τότε προφανώς η χρήση ολοκληρώματος δεν είναι εφικτή και χρησιμοποιείται η διακριτή μορφή του μετασχηματισμού Fourier [12].

$$B(\nu) = \sum I(n\Delta x) e^{2\pi i k n / N}$$

όπου οι συνεχείς μεταβλητές x και ν , έχουν αντικατασταθεί με το $n \cdot \Delta x$ και $k \cdot \Delta \nu$, που αντιπροσωπεύουν τα n διακριτά σημεία του συμβολογραφήματος και τα k διακριτά σημεία του φάσματος. Το γεγονός ότι έχουμε τώρα μια διακριτή συνάρτηση, και ότι υπολογίζεται μόνο για μία περιορισμένη περιοχή του n (δηλαδή το μετρημένο συμβολογράφημα έχει ένα πεπερασμένο μήκος) οδηγεί σε σημαντικά αποτελέσματα γνωστά ως επίδραση picket-fence και διαρροή (leakage).

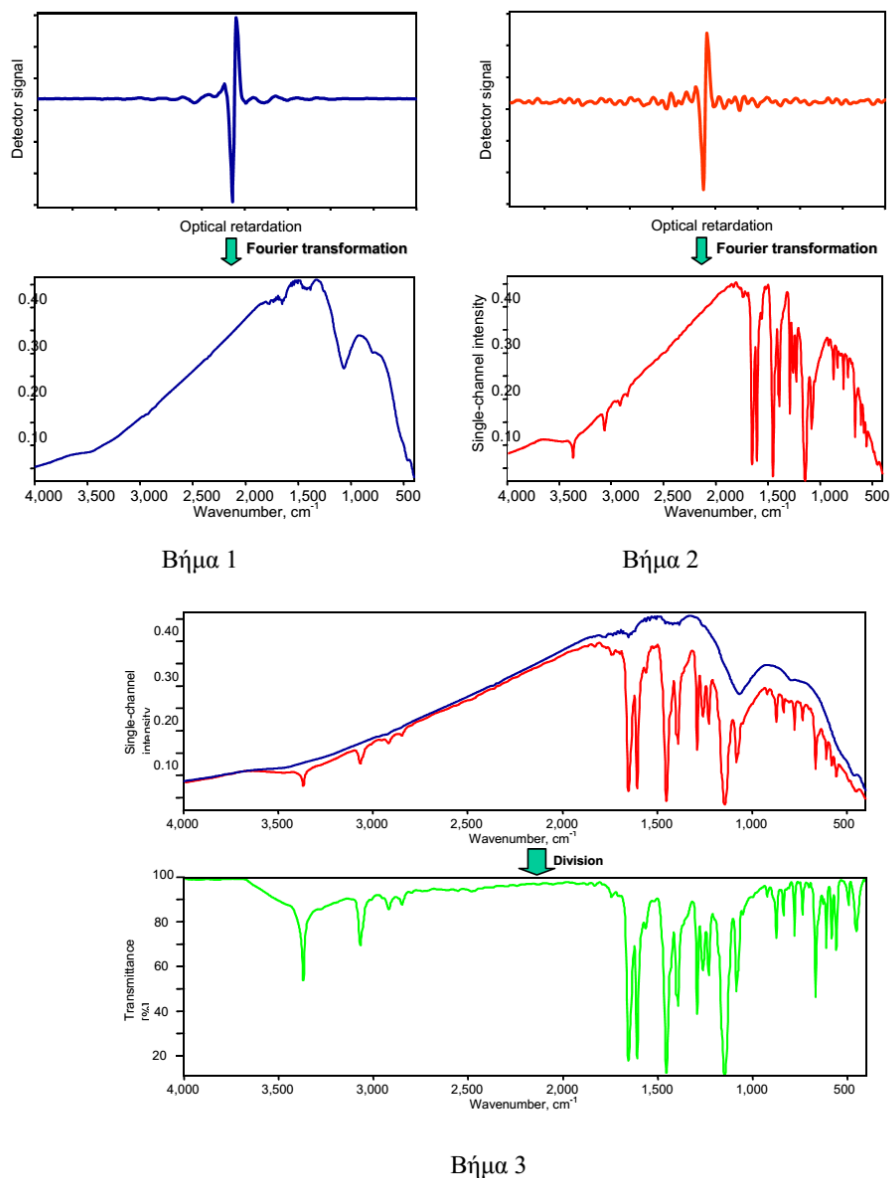
Η επίδραση picket-fence εμφανίζεται εάν το συμβολογράφημα περιέχει τα τμήματα συχνότητας που δεν συμπίπτουν ακριβώς με τις θέσεις σημείου στοιχείων, $k\Delta\nu$, στο φάσμα. Η επίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως εξέταση του φάσματος μέσω ενός picket-

fence, κρύβοντας με αυτόν τον τρόπο εκείνες τις συχνότητες που είναι μεταξύ των θέσεων σημείου στοιχείων $k\Delta v$. Στη χειρότερη περίπτωση, εάν ένα τμήμα συχνότητας είναι ακριβώς μεταξύ δύο θέσεων δειγματοληψίας, μπορεί να εμφανιστεί μια μείωση σημάτων 36%. Η επίδραση picket-fence μπορεί να μειωθεί με την προσθήκη μηδενικών στο τέλος του συμβολογραφήματος (zero filing) προτού να εκτελεσθεί το DFT. Αυτό παρεμβάλλεται στο φάσμα, αυξάνοντας τον αριθμό σημείων ανά κυματάριθμο. Ο αυξανόμενος αριθμός θέσεων δειγματοληψίας συχνότητας μειώνει το λάθος που προκαλείται από την επίδραση picket-fence. Γενικά το αρχικό μέγεθος των συμβολογραφήματων πρέπει πάντα να διπλασιαστεί τουλάχιστον με zero filing, δηλαδή ο παράγοντας zero filing (ZFF) επιλέγεται ως δύο. Η παρεμβολή του zero filing γίνεται με τη χρησιμοποίηση της γραμμή-μορφής οργάνων, και επομένως στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ανώτερη από τις μεθόδους παρεμβολής πολυωνύμων ή spline που εφαρμόζονται στη φασματική περιοχή [16].

Όσον αφορά το πρόβλημα διαρροής σε μια πραγματική μέτρηση, το συμβολογράφημα μπορεί μόνο να μετρηθεί για μια πεπερασμένη απόσταση μετακίνησης των καθρεφτών. Το προκύπτον συμβολογράφημα μπορεί να θεωρηθεί ως άπειρο συμβολογράφημα μήκους που πολλαπλασιάζεται με μια συνάρτηση τύπου boxcar, που είναι ίση με 1 στη περιοχή της μέτρησης και μηδέν αλλού. Αυτή η ξαφνική αποκοπή του συμβολογραφήματος οδηγεί σε ένα ημιτονοειδές σχήμα οργάνου (instrumental lineshape). Για μια απείρως στενή φασματική γραμμή, η μορφή της κορυφής φαίνεται στο πάνω μέρος του Σχήματος 3.11. Οι ταλαντώσεις γύρω από τη βάση της κορυφής αναφέρονται ως «δακτύλιοι» (ringing) ή «διαρροή» (leakage). Η λύση στο πρόβλημα διαρροής είναι να περικοπεί το συμβολογράφημα λιγότερο απότομα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τον πολλαπλασιασμό του συμβολογραφήματος με μια συνάρτηση που είναι 1 στο κέντρο (centerburst) και τείνει στο μηδέν στο τέλος του συμβολογραφήματος. Αυτό καλείται apodization, και η απλούστερη τέτοια συνάρτηση είναι μια κεκλιμένη ράμπα (ramp), ή «τριγωνικό apodization». Η επιλογή μιας συνάρτησης apodization εξαρτάται από τους στόχους της μέτρησης. Εάν απαιτείται η μέγιστη διακριτική ικανότητα (resolution) $0.61/L$, τότε δεν χρησιμοποιείται κανένα apodization. Εάν μια απώλεια διακριτικής ικανότητας 50% (έναντι του μέγιστου ψηφίσματος $0.61/L$) δεν επηρεάζει τους στόχους της μέτρησης, τότε συστήνεται η συνάρτηση HAPP-GENZEL ή, ακόμα καλύτερα, η 3-Term Blackman-HARRIS.

2.4 Λήψη φάσματος

Η λήψη φάσματος (π.χ. απορρόφησης) έχει τρία βήματα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4. Στο βήμα 1 φαίνεται το συμβολογράφημα της πηγής και το φάσμα FTIR του αέρα. Αυτό το φάσμα συλλέγεται σαν φάσμα αναφοράς $R(\nu)$ πριν από κάθε μέτρηση χωρίς δείγμα στον οπτικό δρόμο. Στο δεύτερο βήμα βάζουμε δείγμα στον οπτικό δρόμο. Βλέπουμε πως επηρεάζεται από την παρουσία του δείγματος το συμβολογράφημα και το φάσμα δείγματος $B(\nu)$ FTIR. Τέλος, διαιρείται το φάσμα δείγματος από το φάσμα αναφοράς και παίρνουμε το τελικό φάσμα απορρόφησης ώστε $T(\nu) = S(\nu)/R(\nu)$ [16].



Σχήμα 2.4: Λήψη φάσματος FT-IR.

2.5 Μέτρηση στερεών δειγμάτων

Υπάρχουν 3 γενικές μέθοδοι για την μελέτη των στερεών με την χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας, δίσκοι ουσίας με αλογονούχα άλατα, μέθοδος 'πάστας' και τα υμένα. Για το διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιήσαμε δίσκους, 'παστίλιες' αλογονούχων αλάτων. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήσαμε τη σκόνη του TiO_2 αναμεμιγμένη με σκόνη άλατος βρωμιούχου καλίου (KBr), το οποίο είναι αδρανές, δεν απορροφά στο μέσο υπέρυθρο (Mid-IR, οπότε δεν αλληλεπιδρά με την υπέρυθρη ακτινοβολία. Αρχικά αναμιγνύουμε τις 2 σκόνες (σε αναλογία 1:100) και τις συνθλίβουμε σε κατάλληλο σκεύος έτσι ώστε να αποκτήσει το μίγμα μας απαλή υφή. Η διαδικασία αυτή γίνεται έτσι ώστε να αποφύγουμε διάχυση της ακτινοβολίας, ειδικά στις μεγάλες συχνότητες. Έπειτα τοποθετήσαμε περίπου 1 g του μίγματος σε μηχανική πρέσα και με την άσκηση πίεσης μερικών τόνων πετύχαμε την κατασκευή ενός στερεού δισκίου. Το δισκίο είναι αρκετά παχύ (1-2 mm) έτσι ώστε να μην σπάει και αρκετά λεπτό έτσι ώστε να είναι διαφανές. Είναι σημαντικό το δισκίο να είναι διαφανές καθώς στην αντίθετη περίπτωση η υπέρυθρη ακτινοβολία δεν θα διέρχεται [12].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Δείγματα τροποποιημένου TiO₂ με θείο (S-TiO₂)

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης της τροποποίησης ναοκρυσταλλικής τιτανίας με θείο (S-TiO₂) με φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου, ώστε να διαπιστωθεί η ενσωμάτωση στο κρυσταλλικό πλέγμα ή η επιφανειακή τροποποίηση των ναοσωματιδίων TiO₂ με προσμίξεις ή ομάδες θείου.

Μελετήθηκαν δείγματα ναοκρυσταλλικού TiO₂ τα οποία παρασκευάστηκαν με την τροποποιημένη μέθοδο λύματος-πηκτής (sol-gel), η οποία συνδυάζει τη χημική τροποποίηση αμετάλλων με τη διαμόρφωση μεσοπορώδους δομής χρησιμοποιώντας επιφανειοδραστικές ουσίες κατά τη σύνθεση της τιτανίας [10]. Ειδικότερα, η σύνθεση των ναοϋλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο sol-gel, η οποία στηρίζεται στη δημιουργία ενός σταθερού κολλοειδούς διαλύματος (sol) και την τελική μετατροπή του σε πηκτή (gel) μέσω διαδοχικών αντιδράσεων υδρόλυσης-συμπύκνωσης ενός αλκοξειδίου του τιτανίου (ισοπροποξειδίο του τιτανίου TTIP). Για τη διαμόρφωση μεσοπορώδους δομής και τη μετατόπιση της ηλεκτρονικής απορρόφησης της ναοδομημένης τιτανίας στο ορατό, χρησιμοποιήθηκε ως επιφανειοδραστική ουσία το μη-ιονικό τασιενεργό μονοελαϊκή πολυοξαιθυλενοσορβιτάνη (Tween 80) σε συνδυασμό με H₂SO₄ ως πηγή των αμετάλλων προσμίξεων που θα τροποποιήσουν τη δομή του TiO₂. Μετά την ξήρανση, πραγματοποιείται η πύρωση του υλικού σε μεταβλητή θερμοκρασία στον αέρα, ώστε να κρυσταλλωθεί η ανόργανη τιτανία και να απομακρυνθεί μέσω της καύσης το οργανικό φορτίο. Το πρώτο δείγμα θερμάνθηκε στους 350 °C για 24 ώρες, το δεύτερο δείγμα στους 400 °C για 12 ώρες και το τρίτο στους 500 °C για 3 ώρες. Ένα δείγμα αναφοράς παρασκευάστηκε χωρίς την παρουσία θεικού οξέος. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα δομικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων [10].

Πίνακας 3.1. Δομικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων τιτανίας S-TiO₂ [9].

	Ειδική επιφάνεια S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Πορώδες (%)	Μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	Κρυσταλλική φάση
Αναφορά	13.1 ± 0.04	22.9	17.0	Ανατάσης
S350	179.3 ± 0.5	33.3	3.3	Ανατάσης
S400	134.7 ± 0.3	34.3	3.8	Ανατάσης
S500	22.8 ± 0.05	12	12.2	Ανατάσης

3.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2 η σκόνη TiO_2 δεν βρίσκεται σε κατάλληλη μορφή για να μπορέσουμε να λάβουμε φάσμα IR. Αρχικά αναμιγνύουμε την σκόνη TiO_2 με σκόνη KBr, η οποία είναι αδρανής στο υπέρυθρο φάσμα, σε αναλογία 1:100. Έπειτα σε ειδικό γουδί τρίβουμε το μίγμα έτσι ώστε να γίνει εντελώς λείο. Αυτό γίνεται έτσι ώστε να μειωθεί η επιφάνεια του κάθε κόκκου και να αποφευχθεί η διάχυση ακτινοβολίας. Τέλος με την βοήθεια πίεσης από μηχανική πρέσα συμπιέζουμε το μίγμα, έτσι ώστε να πετύχουμε τη μορφή που θέλουμε, δηλαδή το μίγμα να πάρει τη μορφή συμπαγούς ημιδιαφανούς δισκίου που τοποθετείται σε κατάλληλες βάσεις αλουμινίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο FTIR Jasco - 470 Plus (Σχήμα 3.1).

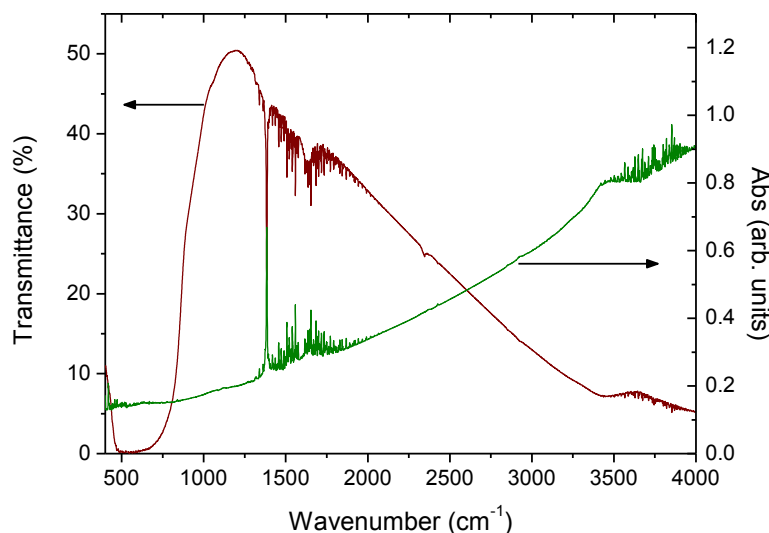


Σχήμα 3.1 : Φασματόμετρο FTIR Jasco 470 Plus με το σύστημα κρυοστάτη.

3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

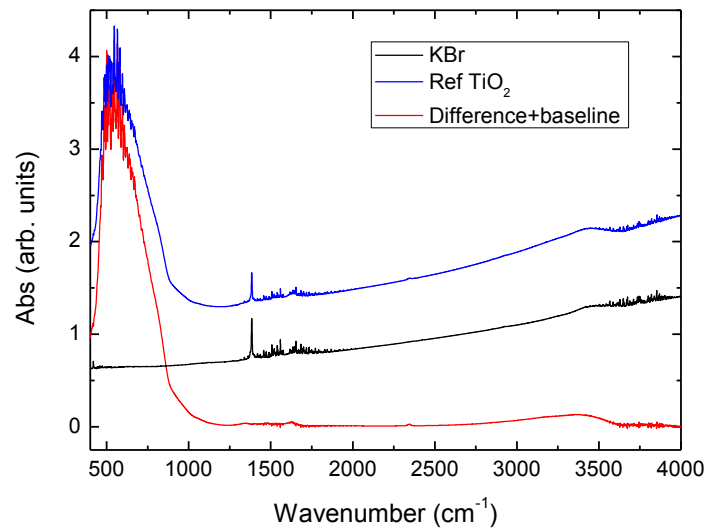
Στόχος είναι η μελέτη του διοξειδίου του τιτανίου και οι αλλαγές που αυτό μπορεί να υποστεί στο φάσμα του όταν το τροποποιούμε με θείο. Ουσιαστικά, θέλουμε να διαπιστώσουμε εάν τα άτομα θείου που χρησιμοποιήθηκαν στην τροποποίηση έχουν ενσωματωθεί ως προσμίξεις στη δομή και ιδιαίτερα αν έχουν όντως καταλάβει ενδοπλεγματικές ή μεσοπλεγματικές θέσεις ή έχουν σχηματίσει επιφανειακές ομάδες θείου.

Αρχικά παίρνουμε μια μέτρηση υποβάθρου έτσι ώστε να λάβουμε επί της ουσίας το υπέρυθρο φάσμα του ατμοσφαιρικού αέρα. Αυτό γίνεται καθώς το φάσμα απορρόφησης που θα λάβουμε, αφού τοποθετήσουμε παστίλια υλικού στο φασματομέτρο, θα περιέχει και το φάσμα απορρόφησης του ατμοσφαιρικού αέρα διαστρεβλώνοντας έτσι το αποτέλεσμα όσον αφορά το υλικό. Με μια απλή διαδικασία διαίρεσης του ενός φάσματος από το άλλο μπορούμε να πάρουμε τελικά το φάσμα απορρόφησης μόνο του υλικού.



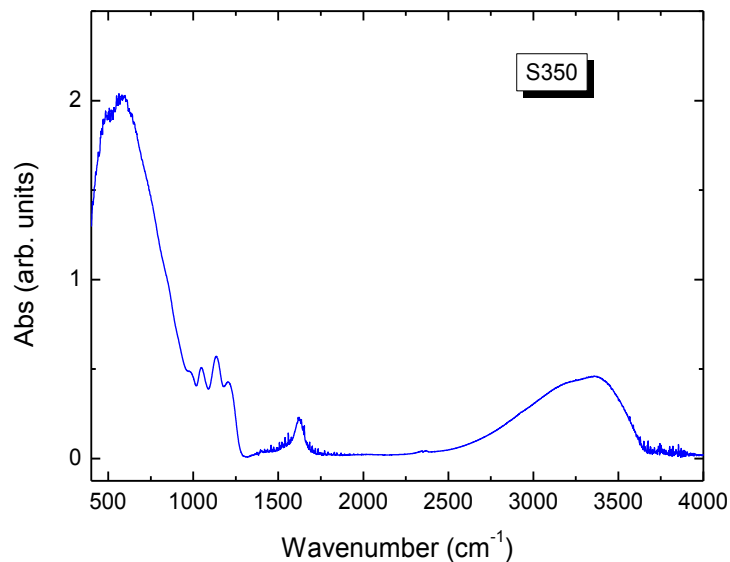
Σχήμα 3.2 : Φάσμα απορρόφησης (Abs) και διέλευσης (T%) FT-IR καθαρού KBr .

Ένας άλλος παράγοντας που μας απασχολεί είναι ότι στην παστίλια εκτός από το δείγμα τιτανίας βρίσκεται και το μέσο διασποράς KBr, το οποίο παρόλο που θεωρείται αδρανές στο IR στην πραγματικότητα παρουσιάζει κάποια απορρόφηση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Για αυτό τον λόγο από το φάσμα που παρατίθεται για κάθε παστίλια, έχει αφαιρεθεί το φάσμα απορρόφησης του KBr, όπως παρουσιάζεται ενδεικτικά για το δείγμα αναφοράς στο Σχήμα 3.3.

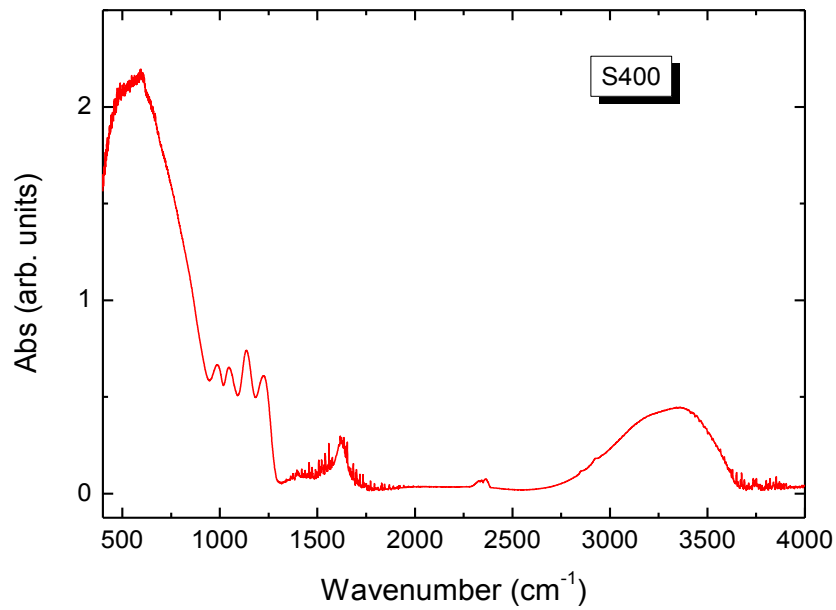


Σχήμα 3.3: Φάσμα απορρόφησης FT-IR δείγματος αναφοράς μετά την αφαίρεση του φάσματος KBr και του υποβάθρου.

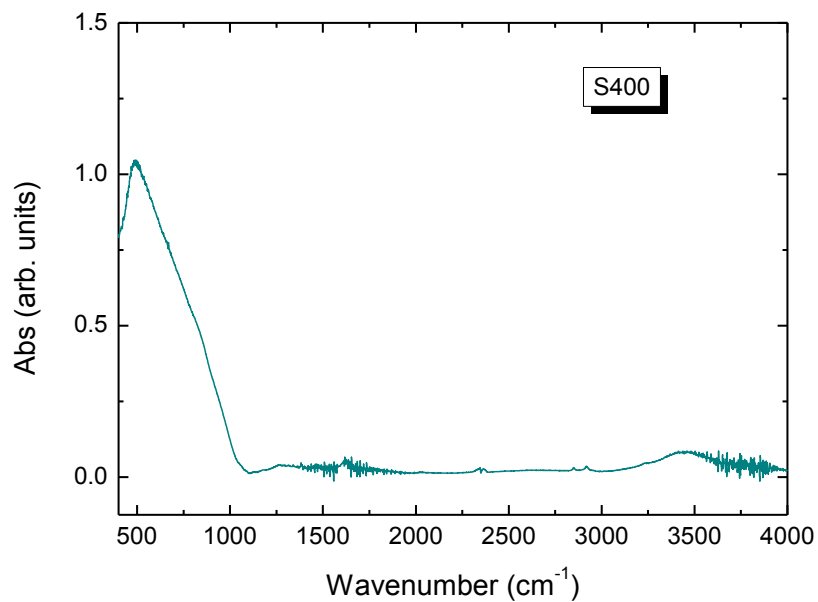
Στα σχήματα 3.4-3.6 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης FTIR των δειγμάτων S-TiO₂, όπου σε κάθε περίπτωση έχει αφαιρεθεί η συνεισφορά του KBr και ενός πολυωνυμικού υποβάθρου.



Σχήμα 3.4: Φάσμα απορρόφησης FT-IR του δείγματος s350 μετά την αφαίρεση του φάσματος KBr και του υποβάθρου.



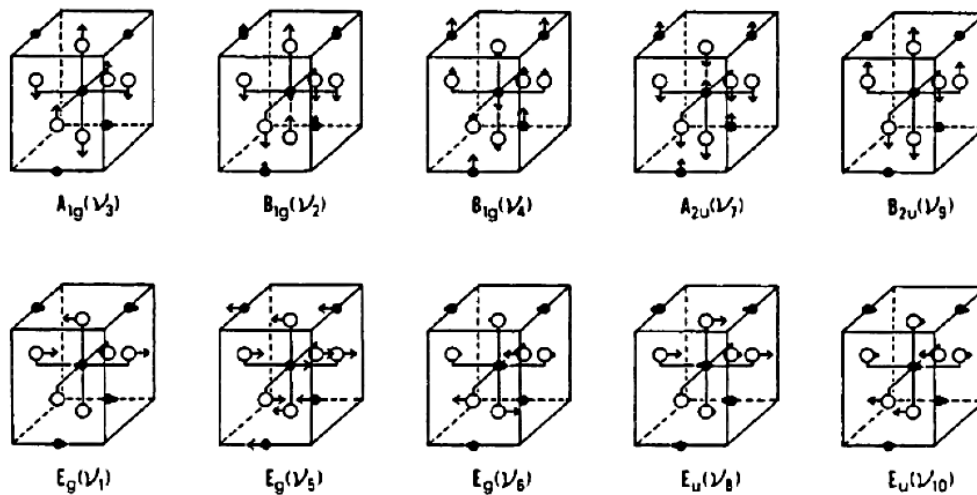
Σχήμα 3.5: Φάσμα απορρόφησης FT-IR του δείγματος s400 μετά την αφαίρεση του φάσματος KBr και του υποβάθρου.



Σχήμα 3.6: Φάσμα απορρόφησης FT-IR του δείγματος s500 μετά την αφαίρεση του φάσματος KBr και του υποβάθρου.

Η πολυμορφική φάση του ανατάση που ταυτοποιήθηκε ως κύρια φάση τιτανίας στα δείγματα S-TiO₂ με περίθλαση ακτίνων-X και φασματοσκοπία Raman [10] έχει

τετραγωνική κρυσταλλική δομή με ομάδα συμμετρίας χώρου $D_{4h}^{19}(I4_1/amd)$ που προκαλεί την εμφάνιση δέκα κανονικών τρόπων ταλάντωσης, όπως φαίνονται στο Σχήμα 3.7 [18].



Σχήμα 3.7: Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης πλέγματος στην κρυσταλλική δομή του ανατάση. Οι μαύροι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τα άτομα Ti και οι άσπροι τα άτομα O [18].

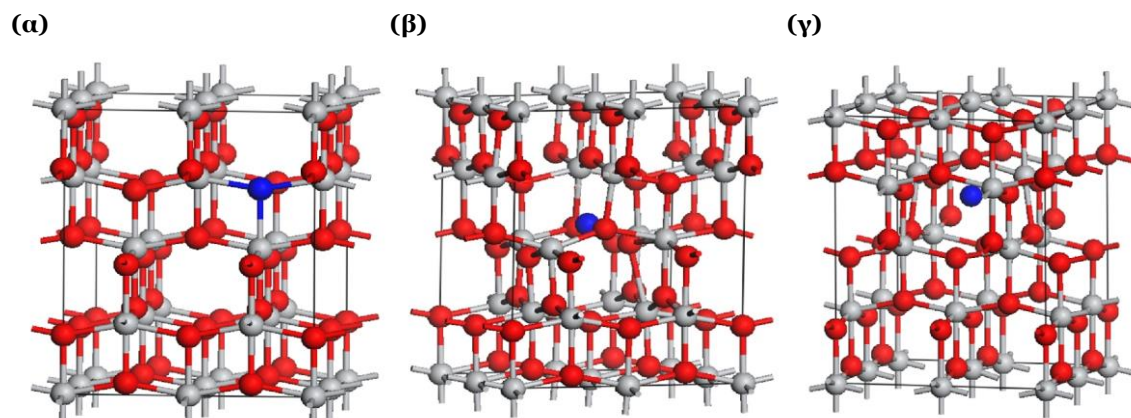
Από αυτούς, έξι είναι ενεργοί κατά Raman, ενώ τρεις τρόποι ταλάντωσης, ένας συμμετρίας A_{2u} και δυο E_u είναι ενεργοί στο IR (μεταβάλλεται η διπολική ροπή) και ένας «σιωπηλός» δηλαδή ανενεργός στο Raman και στο IR, ο οποίος έχει συμμετρία B_{2u} . Οι συχνότητες των τρόπων ταλάντωσης φαίνονται στον πίνακα 3.2 [18,19]. Λόγω του ιοντικού χαρακτήρα του δεσμού Ti-O που προκαλεί την εμφάνιση επιπρόσθετου ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος του δεσμού, οι συχνότητες των διαμηκών ταλαντώσεων (Longitudinal optical-LO) είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες εγκάρσιες (Transverse – TO).

Τρόπος ταλάντωσης		Συχνότητα ω (cm ⁻¹)	Απόσβεση γ (cm ⁻¹)
A _{2u}	TO	367	68
	LO	755	79
E _u (1)	TO	262	36
	LO	366	4,1
E _u (1)	TO	435	32
	LO	876	33

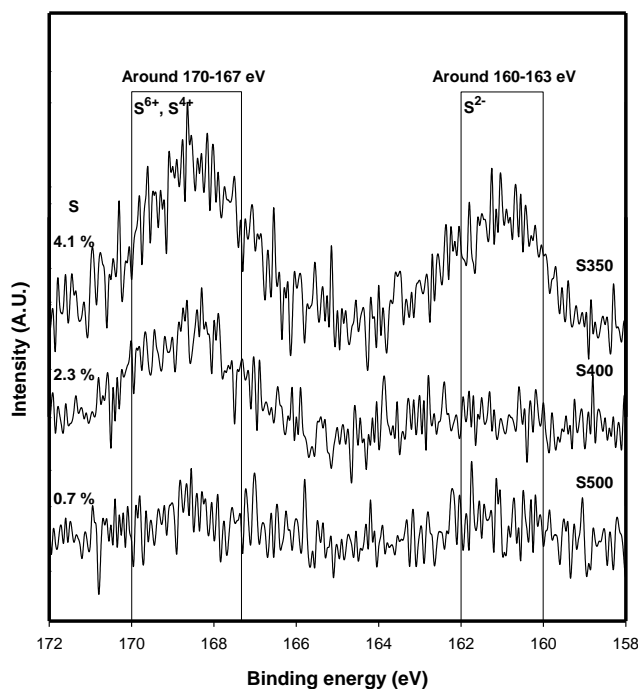
Πίνακας 3.2. Συχνότητες τρόπων ταλάντωσης ανατάση TiO₂ ενεργών στο IR [19].

Οι ενεργές κατά IR ταλαντώσεις πλέγματος του ανατάση συνεισφέρουν στην ευρεία απορρόφηση όλων των δειγμάτων S-TiO₂ σε κυματαριθμούς μικρότερους από 1000 cm⁻¹, ενώ ένας ασθενής ώμος που διακρίνεται στα ~840 cm⁻¹ κυρίως στα δείγματα αναφοράς και S500 με το μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών (Πίνακας 3.1) υποδεικνύει τη συνεισφορά από τα διαμήκη (LO) φωνόνια σχετικά υψηλής συχνότητας A_{2u} και E_{2u}.

Στο σχήματα 3.3-3.6 παρατηρούμε πως τα δείγματα που έχουν τροποποιηθεί με θείο S350 και S400 παρουσιάζουν επιπρόσθετες κορυφές απορρόφησης IR στους 986, 1045, 1138 και 1220 cm⁻¹, οι οποίες δεν υπάρχουν στο δείγμα αναφοράς και πρακτικά εξαφανίζονται στο δείγμα S500 που έχει πυρωθεί στους 500 °C. Οι κορυφές αυτές δείχνουν τη διέγερση νέων εντοπισμένων τρόπων ταλάντωσης που επάγονται μέσω της τροποποίησης του TiO₂ με θείο. Η ενσωμάτωση των ετεροατόμων θείου μπορεί να γίνει με διαφορετικούς τρόπους στο πλέγμα του ανατάση. Ειδικότερα, τα άτομα θείου μπορούν να εισέλθουν σε ενδοπλεγματικές θέσεις οξυγόνου και τιτανίου αλλά ακόμη και μεσοπλεγματικές θέσεις [21,22], όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8.



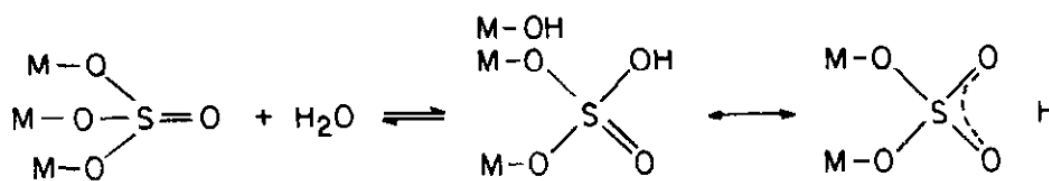
Σχήμα 3.8: Αντικατάσταση ατομών θείου σε ενδοπλεγματικές θέσεις (α) οξυγόνου, (β) τιτανίου και μεσοπλεγματικές θέσεις μια κυψελίδας 2 × 2 × 1 καθαρού ανατάση που περιέχει 16 άτομα Ti (γκρι σφαίρες) και 32 άτομα οξυγόνου O (κόκκινες σφαίρες) [21].



Σχήμα 3.9: Φάσματα φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) στα δείγματα S-TiO₂ [10].

Μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (X-ray photoelectron spectroscopy-XPS) στα δείγματα S-TiO₂ έδειξαν ισχυρές κορυφές στην περιοχή των ηλεκτρονίων κόρου S_{2p} 167-170 eV (Σχήμα 3.9) που είναι χαρακτηριστικές της παρουσίας ιόντων S⁶⁺/S⁴⁺ καθώς και ασθενείς κορυφές σε ενέργειες 160-163 eV που είναι ενδεικτικές της παρουσίας ανιόντων S²⁻ [10]. Στην τελευταία περίπτωση, άτομα θείου αντικαθιστούν ενδοπλεγματικά άτομα οξυγόνου δημιουργώντας δεσμούς με τα γειτονικά του άτομα τιτανίου. Τότε, αναμένεται η ενεργοποίηση τοπικών δονήσεων των δεσμών Ti-S στα φάσματα υπερύθρου, που έχουν αποδοθεί σε προηγούμενες στην παρατηρούμενη κορυφή στους 1045 cm⁻¹ [10]. Ωστόσο, η σημαντική διαφορά ιοντικών ακτινών S²⁻ (1.7 Å) σε σχέση με τα ιόντα O²⁻ (1.22 Å) καθώς και η μικρότερη ισχύς του δεσμού Ti-S (418.0 kJ/mol) σε σχέση με τους υπάρχοντες δεσμούς Ti-O (672.4 kJ/mol) καθιστά αυτή την αντικατάσταση ενεργειακά δύσκολη [22], με αποτέλεσμα να έχει ταυτοποιηθεί κυρίως στην περίπτωση εμφύτευσης ιόντων θείου ή σε τροποποιήσεις με πρόδρομη ένωση δισουλφιδίου του θείου TiS₂ [23]. Ωστόσο, η παρουσία μερικής αντικατάστασης ιόντων O²⁻ από ανιόντα S²⁻ δεν μπορεί να αποκλεισθεί τουλάχιστον στο δείγμα S350, όπου η κορυφή XPS παρατηρείται σε αντίθεση με το δείγμα S400 όπου πρακτικά εξαφανίζεται υποδεικνύοντας τη μικρή θερμική σταθερότητα των αντίστοιχων κέντρων.

Αντίθετα, η υψηλής ενέργειας κορυφή XPS στα 167-170 eV (Σχήμα 3.9), λόγω της παρουσίας ιόντων S^{6+}/S^4 , παρατηρείται με σημαντική ένταση και στο δείγμα S400, σε συμφωνία με τις σχετικά ισχυρές εντάσεις των κορυφών IR στην περιοχή 980-1220 cm^{-1} (Σχήματα 3.3-3.6), υποδεικνύοντας ότι έχουν κοινή προέλευση. Η παρουσία κατιόντων S^{6+}/S^4 στα δείγματα S-TiO₂ μπορεί να προέλθει είτε από την παρουσία θεικών/θειωδών ομάδων SO_4^{2-}/SO_3^{2-} στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων είτε από την αντικατάσταση τετρασθενούς Ti^{4+} από ιόντα S^{6+}/S^4 . Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι η παρουσία θεικών ομάδων SO_4^{2-} στην επιφάνεια του TiO₂ προκαλεί την εμφάνιση μιας ισχυρής απορρόφησης στα 1381 cm^{-1} λόγω της έκτασης του δεσμού S=O της θεικής ομάδας σε συνδυασμό με δονήσεις στην περιοχή 1100-1250 cm^{-1} [24]. Η απουσία της κορυφής 1381 cm^{-1} σε συνδυασμό με τις φαρδιές κορυφές που παρατηρούμε στα δείγματα S350 και S400 μπορούν αντίστοιχα να αποδοθούν σε θεικές ομάδες SO_4^{2-} που έχουν προσδεθεί με στην επιφάνεια του TiO₂, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.10 [25]. Στην περίπτωση αυτή η συμμετρία της ομάδας SO_4^{2-} γίνεται χαμηλότερη (C_{3v} ή C_{2v}) της τετραεδρικής T_d των ελευθέρων ανιόντων προκαλώντας την εμφάνιση περισσότερων δονήσεων με αυξημένη συχνότητα σε σχέση με τη συμμετρική δόνηση έκτασης του ελευθέρου ανιόντος [26].



Σχήμα 3.10: Τύποι δεσμών ομάδων SO_4^{2-} στην επιφάνεια του TiO₂ [26,27].

Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η παρουσία θείου έχει ως κύριο αποτέλεσμα την επιφανειακή τροποποίηση των νανοσωματιδίων τιτανίας με ομάδες θείου παρά το χημικό εμπλουτισμό της δομής του TiO₂ με ετεροάτομα θείου. Η ερμηνεία αυτή συμφωνεί και με το πολύ μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων S350 και S400, 3.3 και 3.8 nm σύμφωνα με τον Πίνακα 3.1, το οποίο καθιστά δύσκολο ετεροάτομα να έχουν εισχωρήσει στο πλέγμα και επομένως είναι πιθανότερο να σχηματίζουν επιφανειακούς δεσμούς. Ωστόσο, η παρουσία της χαμηλότερης συχνότητας δόνησης στα 986 cm^{-1} που δεν παρατηρείται στις θεικές ομάδες αποτελεί μια ένδειξη κατιονικής αντικατάστασης τετρασθενούς Ti^{4+} από ιόντα S^{6+}/S^4 .

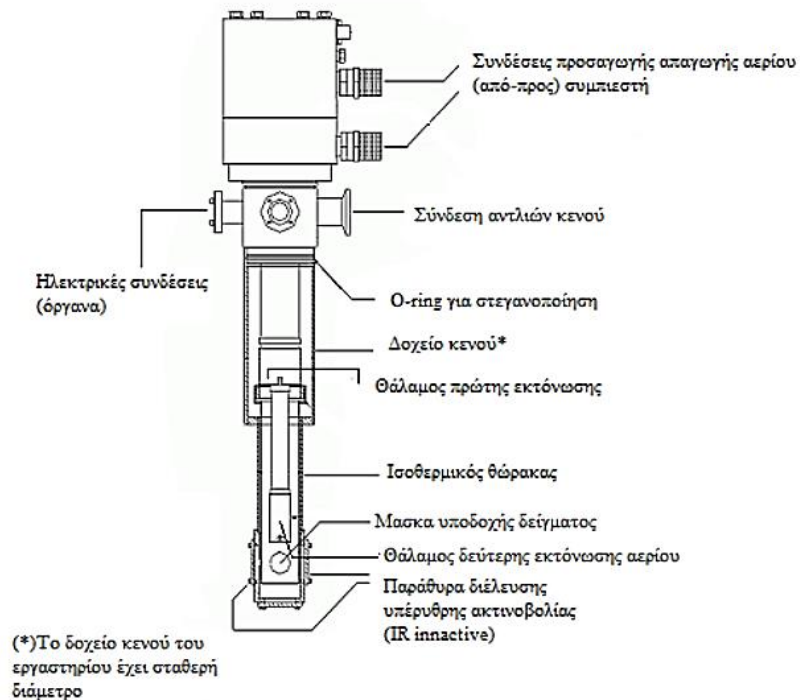
Επιπλέον, τα φάσματα IR έδειξαν την παρουσία υδροξυλιομάδων λόγω προσροφημένων μορίων νερού στην επιφάνεια του TiO₂ μέσω των χαρακτηριστικών

δονήσεων κάμψης και έκτασης του δεσμού O-H στις συχνότητες 1630 and ~3400 cm^{-1} , αντίστοιχα. Έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία των υδροξυλομάδων στην επιφάνεια της τιτανίας έχει κύριο ρόλο στην φωτοκαταλυτική της δραστηριότητα [1]. Ισχυρότερες δονήσεις ανιχνεύτηκαν στα δείγματα S350 και S400, υποδεικνύοντας μεγαλύτερη προσρόφηση νερού και υδροξυλομάδων στην επιφάνεια των καταλυτών αυτών, άρα και καλύτερες φωτοκαλυτικές ιδιότητες [10]. Παρατηρούμε επίσης ότι το φάσμα του δείγματος που έχει θερμανθεί στους 500 °C λείπουν σχεδόν όλες οι κορυφές που οφείλονται στις θεικές ρίζες, ενώ έχει μειωθεί και η ένταση των κορυφών υδροξυλίων δείχνοντας την ανόπτηση των επιφανειακών ομάδων και των πλεγματικών ατελειών μέσω του σπασίματος των αντίστοιχων δεσμών.

3.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου χαμηλών θερμοκρασιών

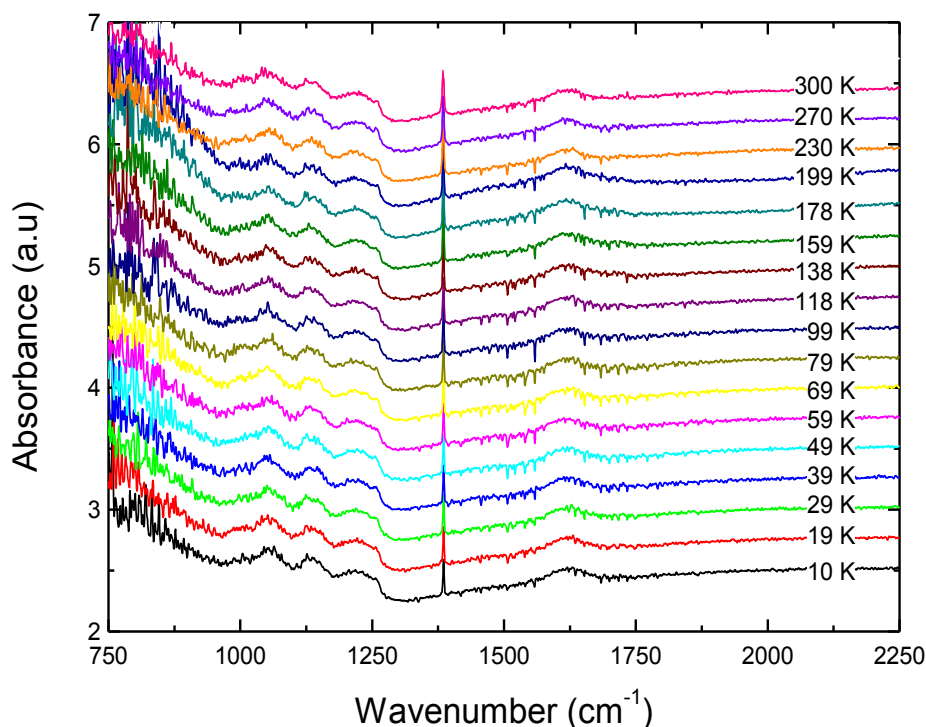
Για τη διερεύνηση της παρουσίας επιπρόσθετων κορυφών χαμηλής έντασης ή/και μεγαλύτερης ανάλυσης των φασμάτων FT-IR λόγω μείωσης του εύρους των κορυφών των δειγμάτων S-TiO₂ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες 20-300 K. Στις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε το σύστημα κενού και χαμηλών θερμοκρασιών (ψύξης) που χρησιμοποιείται για πραγματοποίηση μετρήσεων υπέρυθρης φασματοσκοπίας στην περιοχή $10\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ στο εργαστήριο Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας στον Τομέα ΦΣΚ του Τμήματος Φυσικής [28].

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στον κρυοστάτη CS-202 ο οποίος λειτουργεί στη θερμοκρασιακή περιοχή 300 έως 10K. Ο κρυοστάτης αποτελείται από δυο μέρη, το σύστημα ψύξης και το θάλαμο στον οποίο τοποθετείται το υπό εξέταση δείγμα μας (Σχήμα 3.11). Το δείγμα τοποθετείται μέσα σε ειδικό θερμομονωμένο αλουμινένιο σωλήνα στον οποίο βρίσκονται παράθυρα βρομοιωδιούχου θαλίου Tl(Br,I) KRS-5 τα οποία είναι διαπερατά στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Αρχικά, αφαιρούμε τον αέρα που έχει εγκλωβιστεί εντός του σωλήνα χρησιμοποιώντας συμβατική μηχανική αντλία, η οποία αφαιρεί τον αέρα μέχρι η πίεση εντός του σωλήνα να φτάσει στα $5 \cdot 10^{-2}$ torr. Η πίεση μειώνεται στην περιοχή 10^{-3} torr με τη χρήση στροβιλομοριακής αντλίας. Σε αυτά τα επίπεδα πίεσης ξεκινάμε την ψύξη του δείγματος με συμπιεστή υγρού Ηλίου.



Σχήμα 3.11 : Σύστημα κρυοστάτη κενού CS-202 [28].

Όταν η θερμοκρασία του δείγματος μας φτάνει στους 8 K , κλείνουμε την παροχή του Ηλίου και περιμένουμε η θερμοκρασία να σταθεροποιηθεί για λίγο. Μετά την σταθεροποίηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται η πρώτη λήψη φάσματος. Έπειτα, όσο ανεβαίνει η θερμοκρασία, πραγματοποιούμε συνεχείς λήψεις φάσματος, ανά κάποιους βαθμούς θερμοκρασίας. Στο συγκεκριμένο πείραμα, οι λήψεις φάσματος γίνονται ανά 10 βαθμούς θερμοκρασίας μέχρι τους 99 K και έπειτα ανά 20 K μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ένα πρόβλημα που προκύπτει είναι ότι όπως γνωρίζουμε η λήψη του φάσματος απαιτεί κάποια δευτερόλεπτα (περίπου 20 με 30 κάθε φορά). Στο διάστημα αυτό η θερμοκρασία του δείγματος ανεβαίνει συνεχώς με αποτέλεσμα την παρουσία θορύβου.

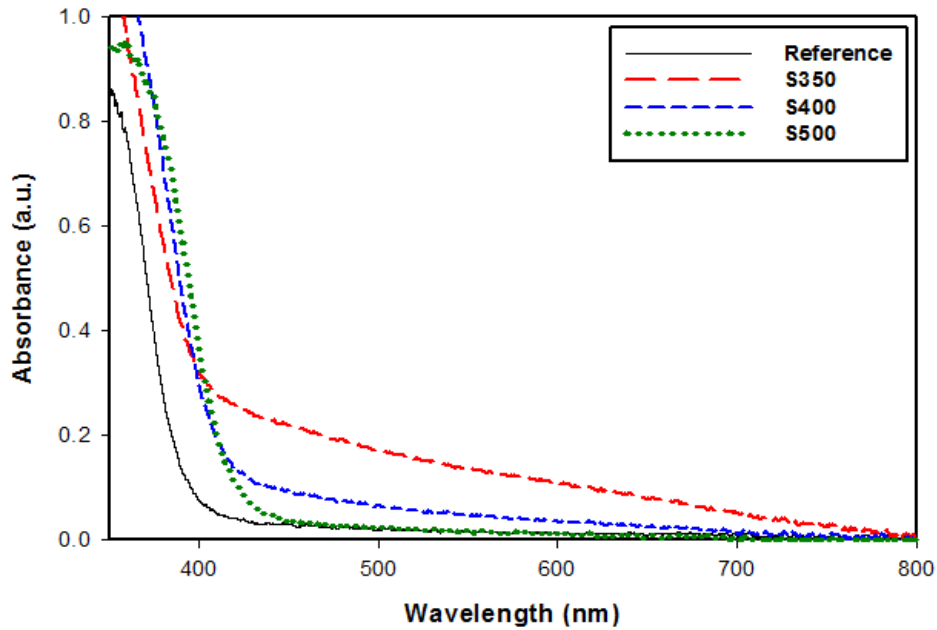


Σχήμα 3.12: Φάσματα απορρόφησης FT-IR του δείγματος s350 συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή 10-300 K.

Στο γράφημα παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR του δείγματος s350 στην περιοχή θερμοκρασιών 10-300 K. Σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Σχήμα 3.4) δείχνει γενικά μικρές διαφορές και περισσότερο «θερμικό» θόρυβο στα φάσματα χαμηλών θερμοκρασιών, υποδεικνύοντας την απουσία επιπροσθέτων δονήσεων λόγω των ομάδων/προσμίξεων θείου.

3.4 Απορρόφηση ακτινοβολίας και ενεργειακό χάσμα

Στα σχήμα 3.13 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα οπτικής απορρόφησης στην περιοχή υπεριώδους-ορατού των δειγμάτων S-TiO₂ [10]. Τα οπτικά φάσματα δείχνουν ότι η οπτική απορρόφηση αλλά και η ακμή απορρόφησης μετατοπίζονται σημαντικά προς το ορατό για τα δείγματα S350 και S400 σε σχέση με το δείγμα αναφοράς το οποίο απορροφά μέχρι τα 400 nm.



Σχήμα 3.13: Φάσματα οπτικής απορρόφησης στην περιοχή υπεριώδους-ορατού των δειγμάτων S-TiO₂ [10].

Η συμπεριφορά αυτή συμφωνεί με τη επίδραση της τροποποίησης θείου στα αντίστοιχα δείγματα που παρατηρήσαμε με φασματοσκοπία υπεριώθρου. Ωστόσο, η παρατηρούμενη οπτική μετατόπιση υποδεικνύει ότι εκτός των επιφανειακών ομάδων θεικών ριζών, είναι πιθανή και η πλεγματική αντικατάσταση τετραθενούς Ti⁴⁺ από ιόντα S⁶⁺/S⁴ που μπορεί να δημιουργήσουν εντοπισμένες ενεργειακές στάθμες στο χάσμα του TiO₂ που προκαλούν την οπτική απορρόφηση στο ορατό. Η συμπεριφορά αυτή συμφωνεί επίσης με την μείωση της ευρείας απορρόφησης στο ορατό μετά τη θερμική κατεργασία στους 500 °C, όπου οι προσμίξεις θείου μειώνονται.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία μελετήθηκε η τροποποίηση της δομής νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου με θείο (S-TiO₂) μέσω φασματοσκοπίας απορρόφησης υπέρυθρου, ώστε να διαπιστωθεί η ενσωμάτωση στο πλέγμα ή η επιφανειακή τροποποίηση των νανοσωματιδίων με προσμίξεις ή ομάδες θείου. Μελετήθηκαν τρία δείγματα νανοκρυσταλλικού TiO₂ τα οποία είχαν παρασκευασθεί με τη μέθοδο λύματος-πηκτής (sol-gel), χρησιμοποιώντας θειικό οξύ για τη χημική τροποποίηση της τιτανίας σε συνδυασμό με μια επιφανειοδραστική ουσία για τη διαμόρφωση μεσοπορώδους δομής και τα οποία είχαν υποστεί πύρωση σε θερμοκρασίες 350, 400 και 500 °C [10].

Ανάλυση των φασμάτων υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (Fourier-transform infrared FT-IR) των δειγμάτων S-TiO₂ σε θερμοκρασίες 10-300 K σε σύγκριση με ένα δείγμα αναφοράς TiO₂ που παρασκευάστηκε απουσία θειικού οξέος, έδειξε ότι η επίδραση του θείου σε θερμοκρασίες πύρωσης 350 και 400 °C συνίσταται σε μεγάλο βαθμό στην επιφανειακή τροποποίηση των νανοσωματιδίων τιτανίας με ομάδες θείου και σε μικρότερο βαθμό στο χημικό εμπλουτισμό της δομής του TiO₂ με ετεροάτομα θείου και ειδικότερα με την αντικατάσταση τετραθενούς Ti⁴⁺ από ιόντα S⁶⁺/S⁴. Η συμπεριφορά αυτή είναι συνεπής με το πολύ μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων, 3.3 και 3.8 nm, σε θερμοκρασίες πύρωσης 350 και 400 °C, αντίστοιχα, που δυσχεραίνει την ενσωμάτωση πλεγματικών ατελειών στα νανοσωματίδια και ευνοεί το σχηματισμό επιφανειακών δεσμών που σε μεγάλο βαθμό διασπώνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά αυτή είναι συνεπής με τα αποτελέσματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X και οπτικής απορρόφησης στην περιοχή υπεριώδους-ορατού των δειγμάτων S-TiO₂ [9]. Τα φάσματα FT-IR έδειξαν επίσης την παρουσία υδροξυλιομάδων λόγω προσροφημένων μορίων νερού στην επιφάνεια του TiO₂ μέσω των δονήσεων κάμψης και έκτασης του δεσμού O-H που είναι σημαντική για τη φωτοκαταλυτική δράση των υλικών .

Βιβλιογραφία

- [1] The Wolfson foundation (RSC) TiO_2 : *Manufacture of titanium dioxide*.
- [2] T.R. Esch, I. Gadaczek, T. Bredow, *Surface structures and thermodynamics of low index of rutile, brookite and anatase – A comparative DFT study*, Appl. Surf. Sci. **288**, 275 (2014).
- [3] H. Zhang, J. F. Banfield, *Structural and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO_2* , Chem. Rev. **114**, 9613 (2014).
- [4] N. Satoh, T. Nakashima, K. Kamikura, K. Yamamoto, *Quantum size effect in TiO_2 nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates*, Nature Nanotech. **3** (2008) .
- [5] M. K. Nowotny, L. R. Sheppard, T. Bak, and J. Nowotny, *Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO_2 -based photocatalysts*, J. Phys. Chem. C **112**, 5275 (2008).
- [6] C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, “*Reduced and n-type doped TiO_2 : nature of Ti^{3+} species*”, J. Phys. Chem. C **113**, 20543 (2009).
- [7] . A. I. Κόντος, *Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και υπερυδρόφιλων υλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου*, Διδακτορική διατριβή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Αθήνα 2009.
- [8] V. Likodimos, C. Han, M. Pelaez, A. G. Kontos, G. Liu, D. Zhu, et al., *Anion-doped TiO_2 nanocatalysts for water purification under visible light*, Ind. Eng. Chem. Res. **52**, 13957 (2013).
- [9] S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras, K.E. O’Shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 2543 (2014).
- [10] C. Han, M. Pelaez, V. Likodimos, A. G. Kontos, P. Falaras, K. O’Shea, D. D. Dionysiou, *Innovative visible light-activated sulfur doped TiO_2 films for water treatment*, Applied Catalysis B: Environmental **107**, 77 (2011).
- [11] X. Λόντος, X. Παντελιδάκης, Προχωρημένο εργαστήριο-Άσκηση 4: *Υπέρυθρη φασματοσκοπία, μελέτη ιδιοτήτων ατελειών σε ημιαγωγούς*. Προχωρημένο Εργαστήριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Τμήμα Φυσικής Ε.Κ.Π.Α.

- [12] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd (2004).
- [13] J. Michael Hollas. *Modern Spectroscopy*, Fourth Edition, John Wiley & Sons (2004).
- [14] Physics of infrared, <https://wstannard.wordpress.com/the-greenhouse-effect-2/physics-of-the-infra-red/>
- [15] P.W. Atkins. Μοριακή Κβαντική Μηχανική. Εκδόσεις Παπαζήση 1999. Παράρτημα 16.
- [16] <http://voyager.egglescliffe.org.uk/physics/astronomy/blackbody/bbody.html>
- [17] Α. Αντωνάκος. Συμπληρωματικές σημειώσεις στην Φασματοσκοπία υπέρυθρου: Θεωρία και περιγραφή πειραματικής διάταξης. Τμήμα Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. 2010.
- [18] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *Raman Spectrum of Anatase TiO₂*, *J. Raman Spectrosc.* **7**, 321 (1978).
- [19] R. J. Gonzalez, R. Zallen, H. Berger, *Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO₂*, *Phys. Rev. B* **55**, 7014 (1997).
- [20] M. Grujic-Brojcin, M. J. Scepanovic, Z. D. Dohcevic-Mitrovic, I. Hinic, B. Matovic, G. Stanisic, Z. V. Popovic, *Infrared study of laser synthesized anatase TiO₂ nanopowders*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 1415 (2005).
- [21] H.-C. Wu, Y.-S. Lin, S.-W. Lin, *Mechanisms of visible light photocatalysis in N-doped anatase TiO₂ with oxygen vacancies from GGA+U calculations*, *International Journal of Photoenergy* **2013**, 289328 (2013).
- [22] P. Periyat, S.C. Pillai, D.E. McCormack, J. Colreavy, S.J. Hinder, *Improved high-temperature stability and sun-light-driven photocatalytic activity of sulfur-doped anatase TiO₂*, *J. Phys. Chem. C* **112**, 7644 (2008).
- [23] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping*, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 454 (2002); T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, S. Tanala, T. Sumita, K. Asai, *Sulfur-doping of*

rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies, J. Appl. Phys. **93**, 5156 (2003).

[24] S.K. Samantaray, P. Mohapatra, K. Parida, *Physico-chemical characterisation and photocatalytic activity of nanosized $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ towards degradation of 4-nitrophenol*, J. Mol. Catal. A **198**, 277 (2003).

[25] O. Saur, M. Bensitel, A.B.M. Saad, J.C. Lavalley, C.P. Tripp, B.A. Morrow, *The structure and stability of sulfated alumina and titania*, J. Catal. **99**, 104 (1986).

[26] P. Periyat, D.E. McCormack, S.J. Hinder, S.C. Pillai, *One-pot synthesis of anionic (nitrogen) and cationic (sulfur) codoped high-temperature stable, visible light active, anatase photocatalysts*, J. Phys. Chem. C **113**, 3246 (2009); B. Naik, K.M. Parida, C.S. Gopinath, *Facile synthesis of N-and S-incorporated nanocrystalline TiO_2 and direct solar-light-driven photocatalytic activity*, J. Phys. Chem. C **114**, 19473 (2010).

[27] O. Saur, M. Bensitel, A.B.M. Saad, J.C. Lavalley, C.P. Tripp, B.A. Morrow, *The structure and stability of sulfated alumina and titania*, J. Catal. **99**, 104 (1986).

[28] Γ. Βερτσιώτη, Γ. Κάρκας, Ι. Φραγκούλης, *Περιγραφή του συστήματος κενού και του συστήματος ψύξης (κρυοστάτης) φασματομέτρου IR*, Προχωρημένο Εργαστήριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Τμήμα Φυσικής Ε.Κ.Π.Α 2011.

Φωτογραφία εξωφύλλου : C. Han, M. Pelaez, V. Likodimos, A. G. Kontos, P. Falaras, K. O'Shea, D. D. Dionysiou, *Innovative visible light-activated sulfur doped TiO_2 films for water treatment*, Applied Catalysis B: Environmental **107**, 77 (2011).