ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Α. ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ
Οκτ 2016

Ιστορική αναδρομή

Εποχή του Λίθου: 2.5 εκατ – 3500 π.Χ.

Πέτρα, κόκκαλο, κέρατο, ξύλο, δέρμα

πελεκημένος πυρόλιθος (εργαλείο, όπλο)

Εποχή του Ορείχαλκου: 3500 – 1000 π.Χ.

Εξόρυξη-κατεργασία Χαλκού
Χύτευση Χαλκού με Ψευδάργυρο

Ορειχάλκινο δοχείο

Εποχή του Σιδήρου: 1000 – 0 π.Χ.

Ποιο δύσκολη κατεργασία, πολύ υψηλό σημείο τήξης
Θέρμανση με Άνθρακα – ανακάλυψη Χάλυβα

Χρυσό νόμισμα

Ξήφος από Ινδικό Χάλυβα

Ιστορική αναδρομή

Ιστορική χρονολογία (π.Χ.)	Υλικό
29000-25000	Κεραμικά
3000-2000	Μεταλλουργία Χαλκού
2000-1000	Ορείχαλκος για όπλα και πανοπλίες
1600-1500	Μεταλουργία Σιδήρου
1300-1200	Ανακάλυψη Χάλυβα
1000-900	Παραγωγή γυαλιού
1000-0	Pewter (κράμα Κασσίτερου)
1000	Φυσικές χρωστικές
300-200	Ινδικός Χάλυβας
50-40	Υαλλουργία
20-10	Σκυρόδεμα

Ιστορική αναδρομή

Ιστορική χρονολογία (μ.Χ.)	Υλικό
200-300	Χυτοσίδηρος
300	Αρσενικό, Οξικός Μόλυβδος
300-400	Ανοξείδωτος Χάλυβας
671	«Υγρό πυρ» από Θείο, Άλας, Πετρέλαιο, Ρητίνη
720	Θειικό Οξύ, Νιτρικό Οξύ
700-800	Πορσελάνη, Σμάλτωμα κεραμικών
1000	Πυρίτιδα
1340	Υψικάμινος
1448	Μέταλλο για τυπογραφίο
1440-1450	Γυαλί από Ανθρακικό Νάτριο (Σόδα)
1590	Γύαλινοι φακοί
1774	Μαγγάνιο, Οξυγόνο, Χλώριο
1799	Ηλεκτρικό στοιχείο
1821	Θερμοζεύγος

Ιστορική αναδρομή

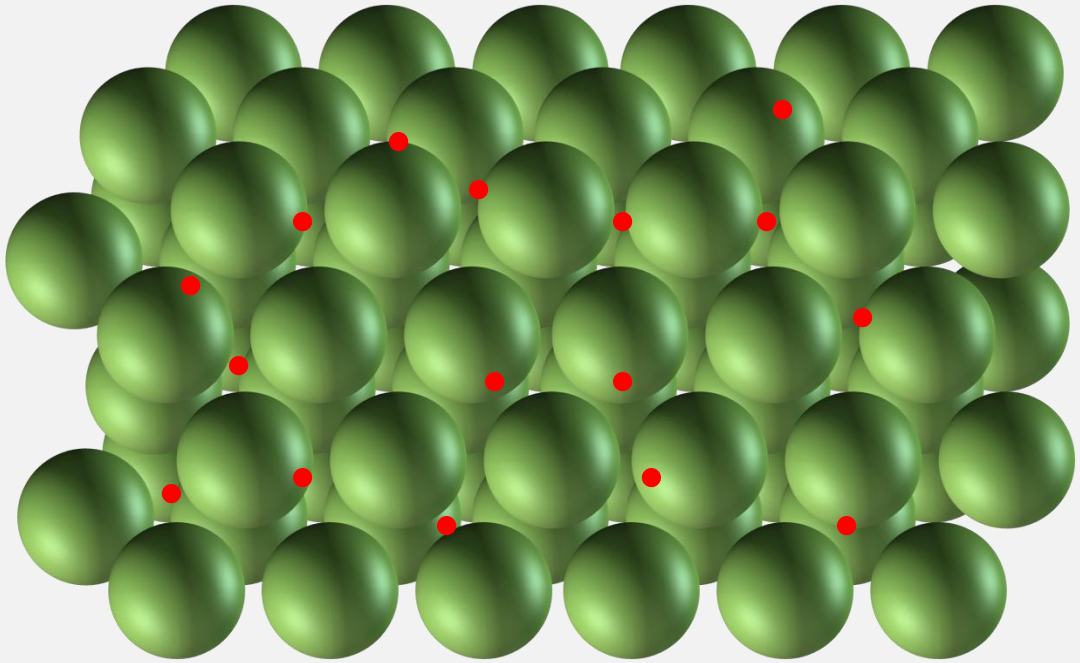
Ιστορική χρονολογία (μ.Χ.)	Υλικό
1825	Αλουμίνιο
1839	Βουλκανισμός Καουτσούκ
1839	Φωτογραφία με Άργυρο
1911	Υπεραγωγιμότητα
1916	Παραγωγή Μεταλ. Μονοκρυστάλλων
1924	Pyrex
1931	Nylon
1947	Τρανζίστορ
1968	Οθόνη υγρών κρυστάλλων
1970	Οπτική ίνα
1985	Φουλερένιο
1986	Υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας

Κατηγορίες Υλικών

ΜΕΤΑΛΛΑ

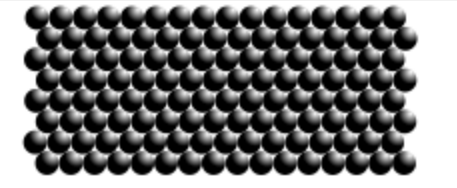
- Σχετικά άκαμπτα
- Όλκιμα
- Ηλεκτρικά/θερμικά αγώγιμα
- Μαγνητικά (μερικά από αυτά)
- Αδιαφανή
- Γυαλιστερή εμφάνιση (αν λειανθούν)

Μεταλλικό Ατομικό Πλέγμα



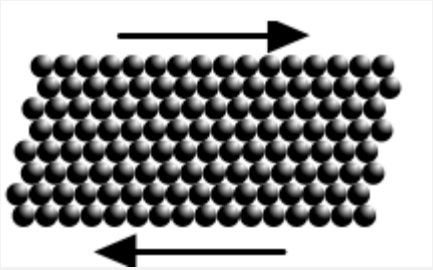
- Ελεύθερα ηλεκτρόνια
- Μεταλλικός δεσμός

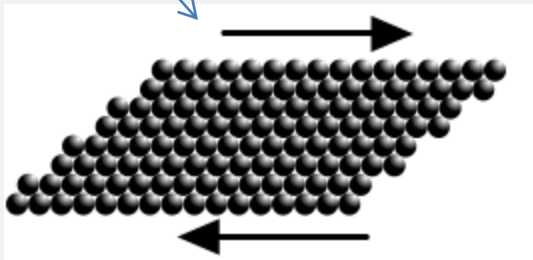
Μεταλλικό Ατομικό Πλέγμα



Μικρή παραμόρφωση

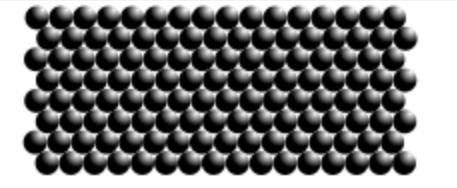
Μεγάλη παραμόρφωση



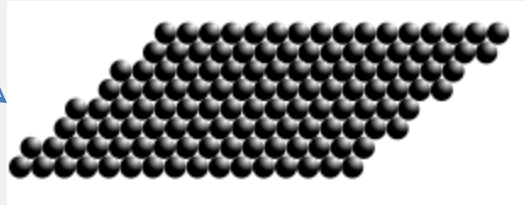


Απομάκρυνση φορτίου

Ελαστικότητα



Ανελαστικότητα



Ελαστικό ή ανελαστικό υλικό?

Ιδιότητες των Υλικών

Table 2.3 Bonding Energies and Melting Temperatures for Various Substances

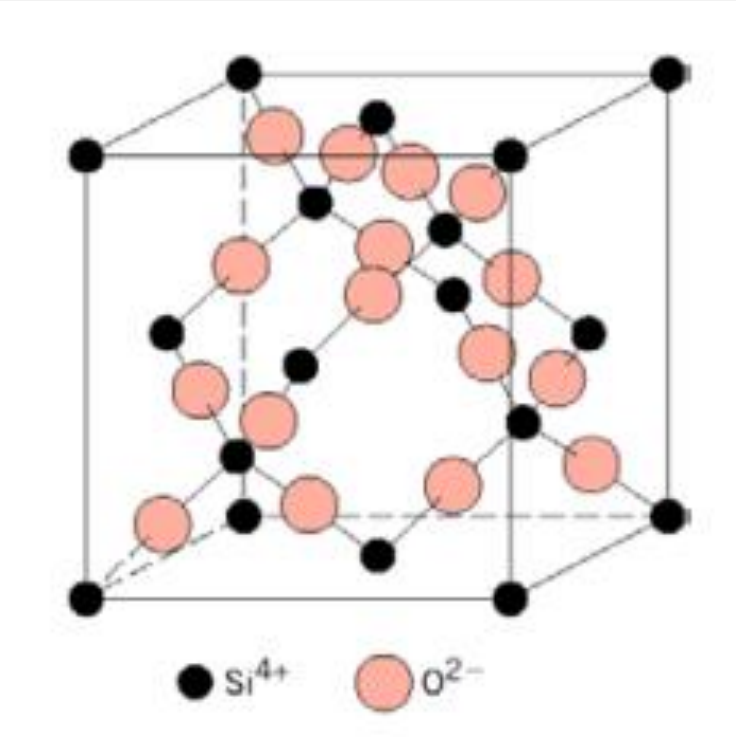
Bonding Type	*Substance*	*Bonding Energy* *kJ/mol*	*Bonding Energy* *eV/Atom, Ion, Molecule*	*Melting Temperature (°C)*
Ionic	NaCl	640	3.3	801
	MgO	1000	5.2	2800
Covalent	Si	450	4.7	1410
	C (diamond)	713	7.4	>3550
Metallic	Hg	68	0.7	−39
	Al	324	3.4	660
	Fe	406	4.2	1538
	W	849	8.8	3410
van der Waals	Ar	7.7	0.08	−189
	Cl_2	31	0.32	−101
Hydrogen	NH_3	35	0.36	−78
	H_2O	51	0.52	0

Κατηγορίες Υλικών

ΚΕΡΑΜΙΚΑ

- Αλουμίνα (Al_2O_3), Πηλός, Τσιμέντο
- Ψαθυρά
- Ηλεκτρικά/θερμικά μονωτικά
- Ανθεκτικά σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες
- Αδιαφανή, ημιδιαφανή, διαφανή
- Μαγνητικά (Fe_3O_4)

Ατομικό Πλέγμα SiO_2



Διοξείδιο του Πυριτίου (Πυριτία)

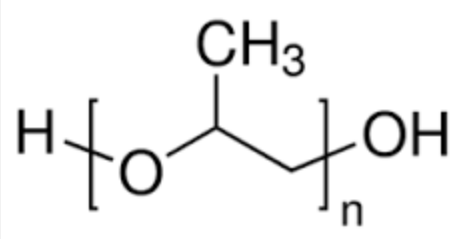
Κατηγορίες Υλικών

ΠΟΛΥΜΕΡΗ

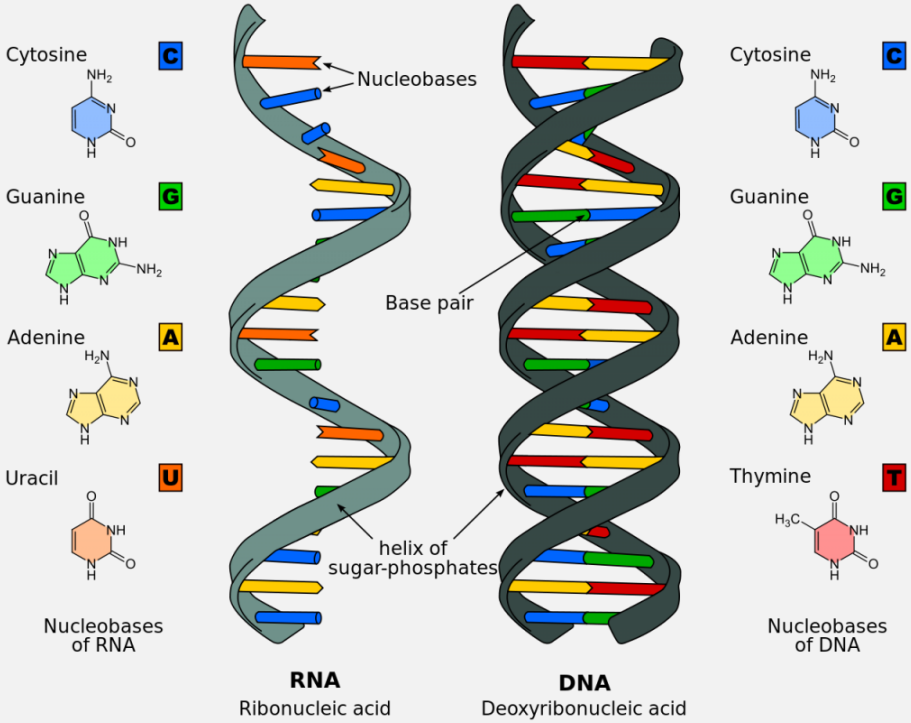
- Πλαστικά, ελαστικά
- PE, PVC, PS
- Ηλεκτρικά/θερμικά μονωτικά
- Χημικά αδρανή
- Μη ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες
- Ελαφρά, χαμηλού κόστους

Κατηγορίες Υλικών

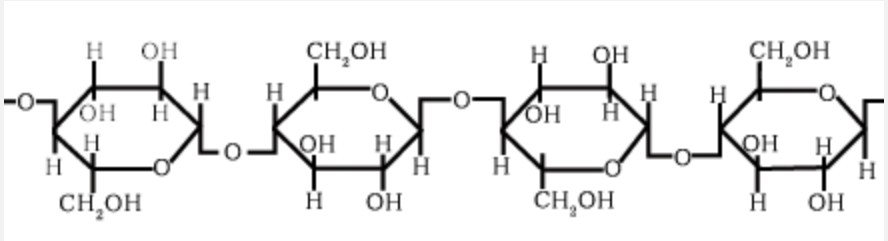
ΠΟΛΥΜΕΡΗ



PEO

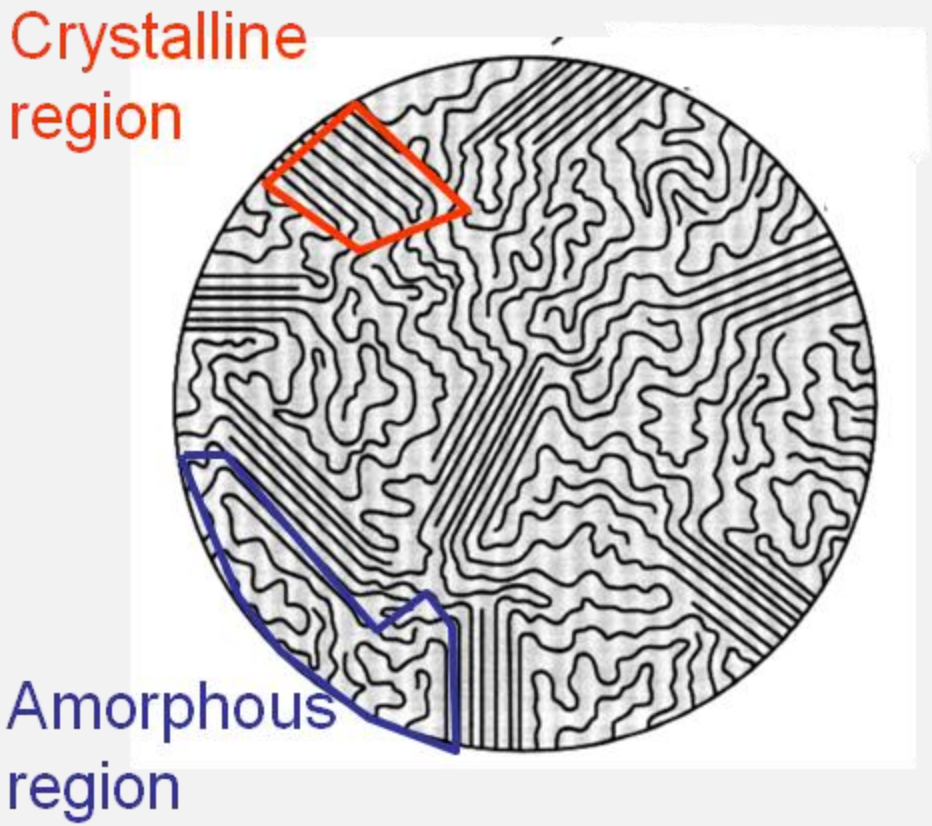


RNA/DNA



Cellulose

Ημι-κρυσταλλικότητα



Σχέση ΔΟΜΗΣ-ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ → Είδος, ακολουθία, αριθμός, αναλογία ατόμων

ΚΑΘΟΡΙΖΕΙ

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Φυσικές → Σημείο τήξης, διαλυτότητα, μέτρο ελαστικότητας…

Χημικές → Ρυθμοί αντίδρασης, πολικότητα…

Βιολογικές → Τοξικότητα, γεύση…

Επιστήμη των Υλικών

- Ασχολείται με την ανακάλυψη και το σχεδιασμό νέων υλικών
- Μελετά τη σχέση μεταξύ δομής και ιδιοτήτων των υλικών

Κατηγορίες Υλικών

ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

- Περιέχουν συνδυασμό των βασικών υλικών
- Συμπληρωματικές ιδιότητες, βελτίωση αρχικών

Προηγμένα Υλικά

ΒΙΟΫ́ΛΙΚΑ

- Αντικατάσταση ιστών, οστών, εμφυτεύματα
- Βιοσυμβατά
- Μη τοξικά

ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

- Ολοκληρωμένα κυκλώματα

Προηγμένα Υλικά

ΕΞΥΠΝΑ ΥΛΙΚΑ

- Ανταπόκριση σε εξωτερικά ερεθίσματα
- Πιεζοηλεκτρισμός
- Μαγνητο/ηλεκτρο-ρεολογικά υλικά

ΝΑΝΟΫ́ΛΙΚΑ

- Διαχείριση δομής σε ατομικό/μοριακό επίπεδο
- Ιδιότητες καθορίζονται στη νανοκλίμακα
- 1-100 nm
- Νανοτεχνολογία

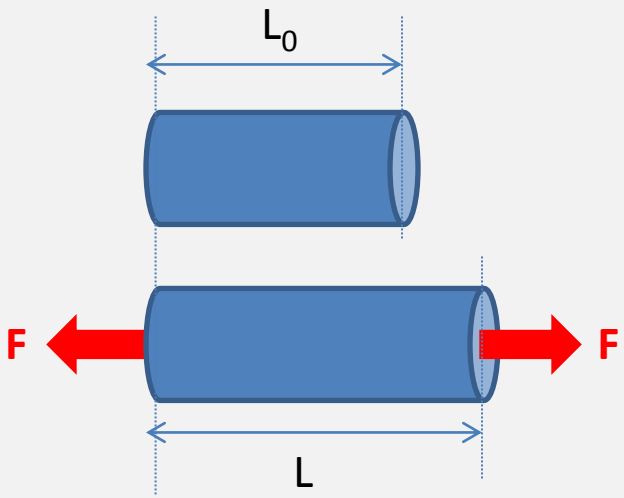
ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Μηχανικές ιδιότητες

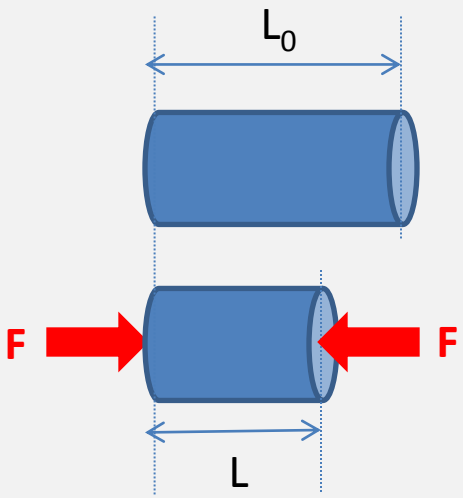
- Αντοχή υλικών
- Σκληρότητα
- Ψαθυρότητα/ολκιμότητα

Μηχανική φόρτιση

Εφελκυσμός



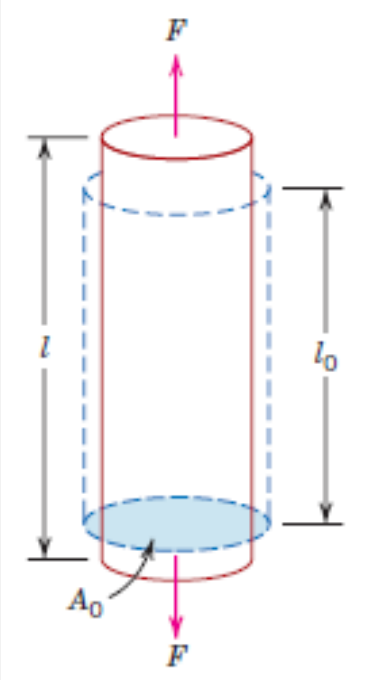
Θλίψη



Νόμος Hooke
ΔL εξαρτάται όχι μόνο από F αλλά και από γεωμετρικά χαρακτηριστικά. Ποια? Πως?
Χρειάζονται σταθερές που χαρακτηρίζουν το υλικό / ανεξάρτητες του δοκιμίου

Μηχανική φόρτιση

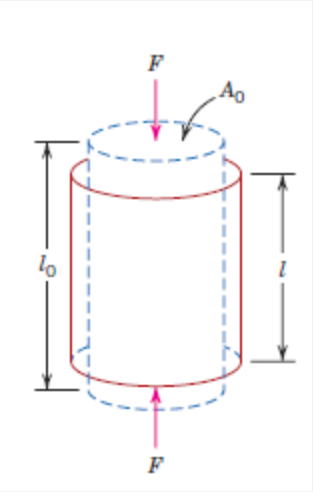
Εφελκυσμός



Νόμος Hooke

$$\sigma = \varepsilon E$$

Θλίψη

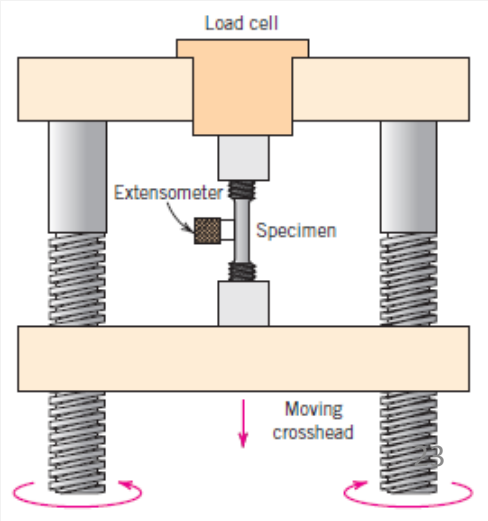


τάση: $\sigma = F/A_0$

παραμόρφωση: $\varepsilon = \Delta L/L_0$

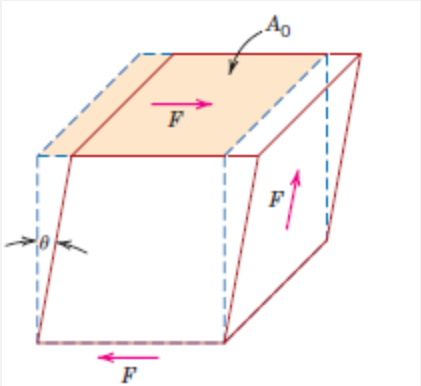
Μέτρο ελαστικότητας (Young): E

Μονάδες?

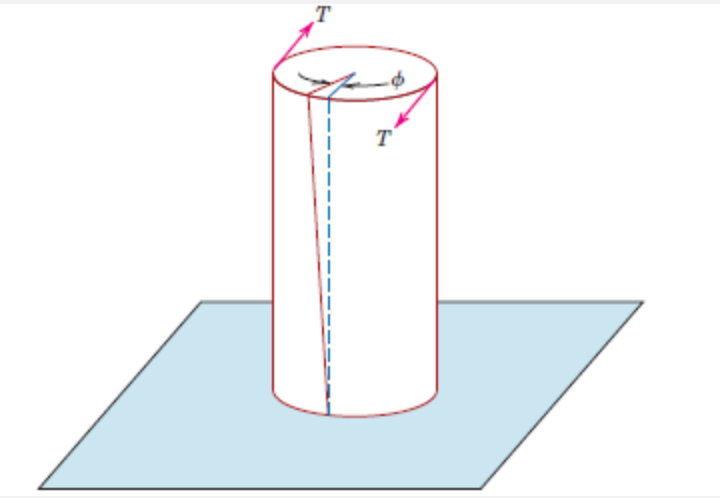


Μηχανική φόρτιση

Διάτμηση



Στρέψη



$\tau = F/A_0$

$\tau = G\gamma$

$\gamma = \tan\theta \approx \theta$

$\tau \sim T$

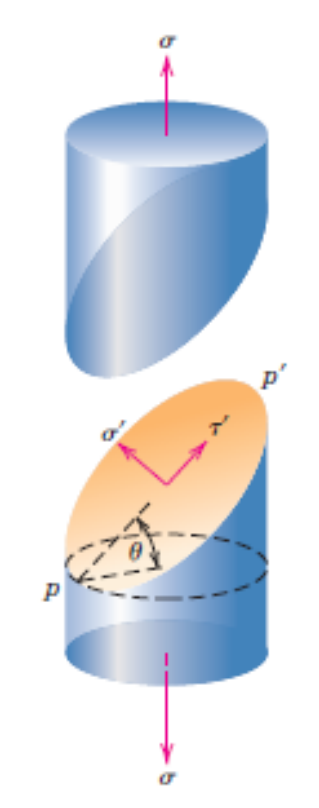
$\tau = G\gamma$

$\gamma = R\phi/L$

Μέτρα Ελαστικότητας σε Θερμοκρασία Δωματίου

	Modulus of Elasticity		Shear Modulus	
Metal Alloy	*GPa*	*10^6 psi*	*GPa*	*10^6 psi*
Aluminum	69	10	25	3.6
Brass	97	14	37	5.4
Copper	110	16	46	6.7
Magnesium	45	6.5	17	2.5
Nickel	207	30	76	11.0
Steel	207	30	83	12.0
Titanium	107	15.5	45	6.5
Tungsten	407	59	160	23.2

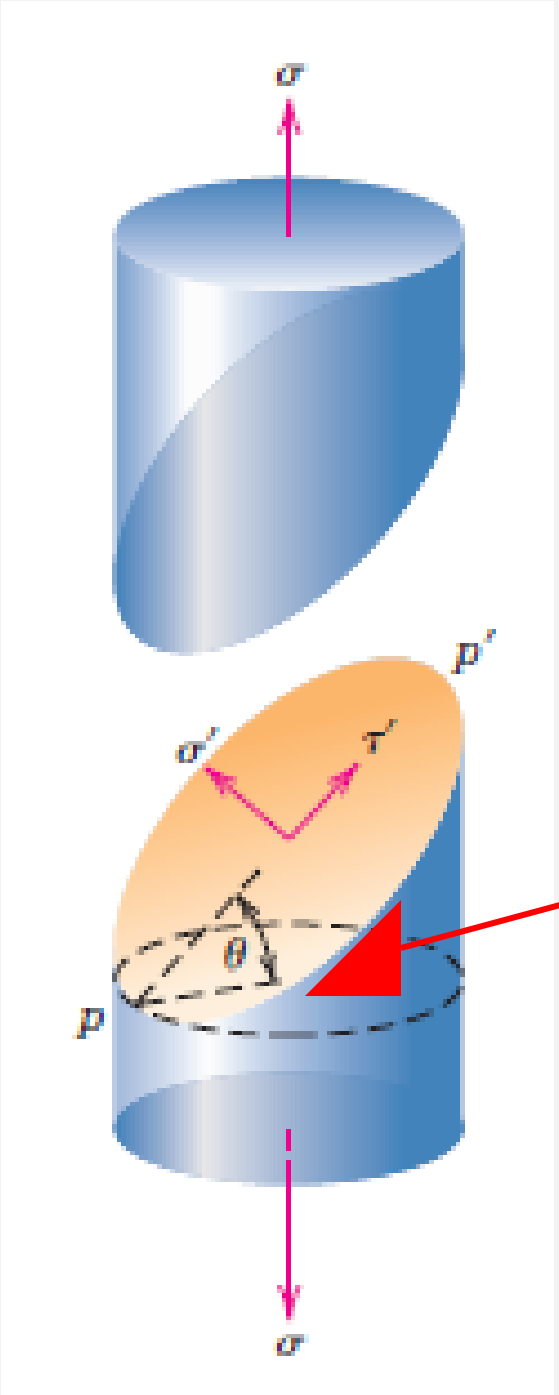
Εντατική κατάσταση

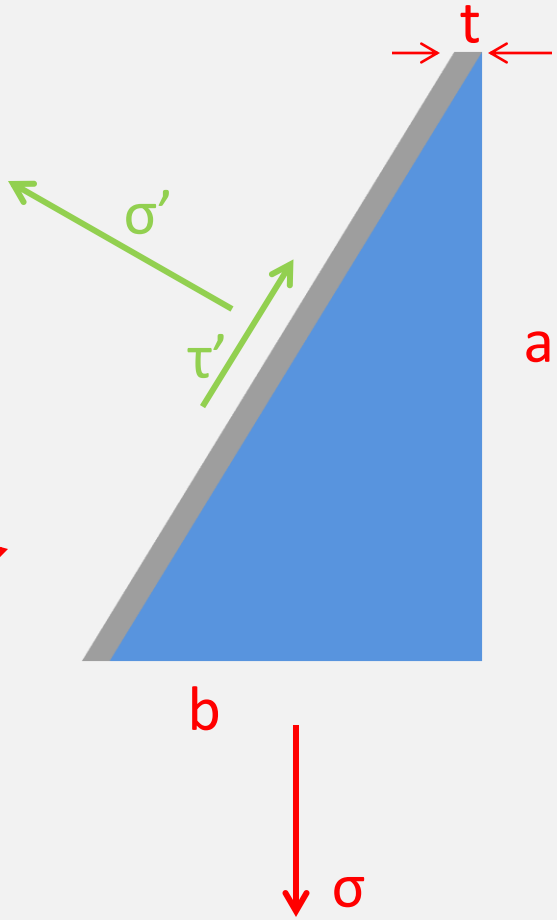


$$\sigma' = \sigma \cos^2 \theta = \sigma\left(\frac{1 + \cos 2\theta}{2}\right)$$

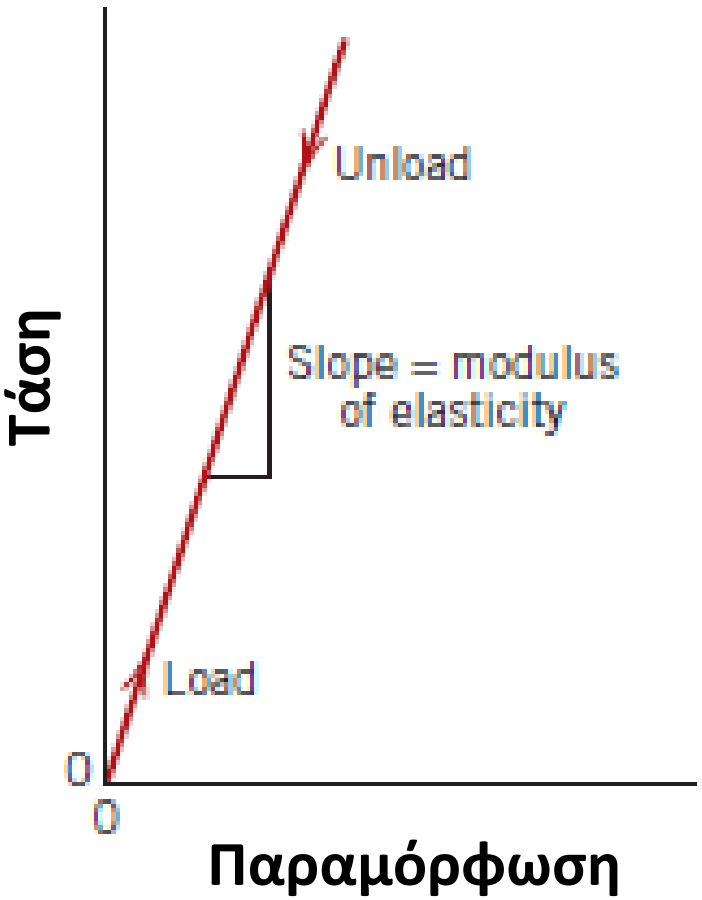
$$\tau' = \sigma \sin \theta \cos \theta = \sigma\left(\frac{\sin 2\theta}{2}\right)$$

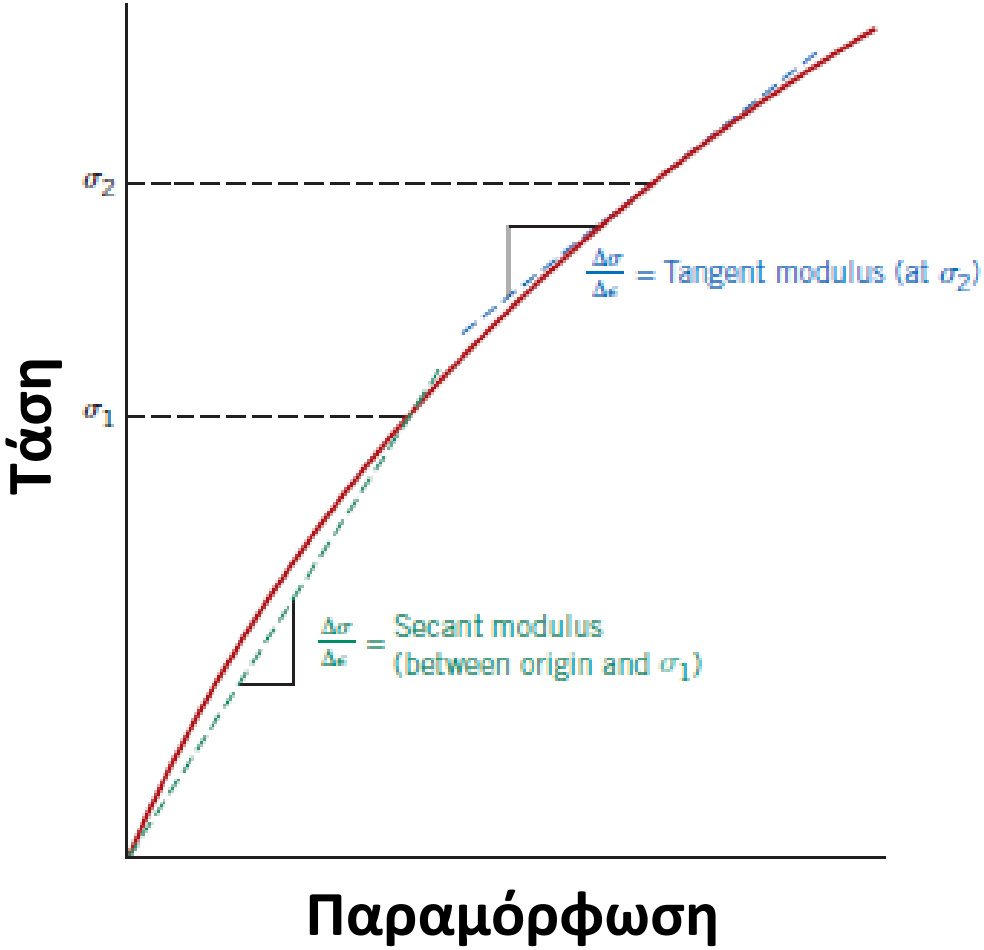
Εντατική κατάσταση





Διαγράμματα Τάσης-Παραμόρφωσης

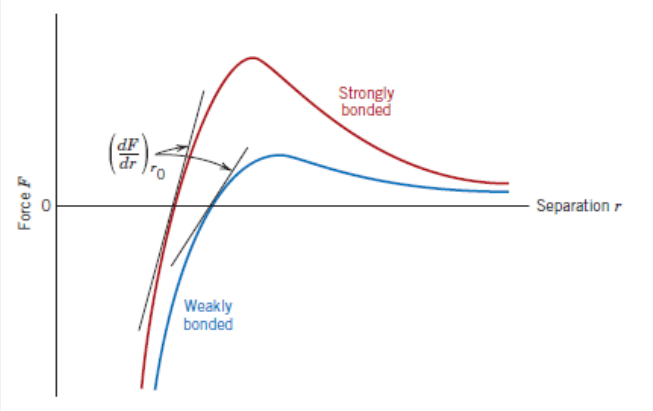




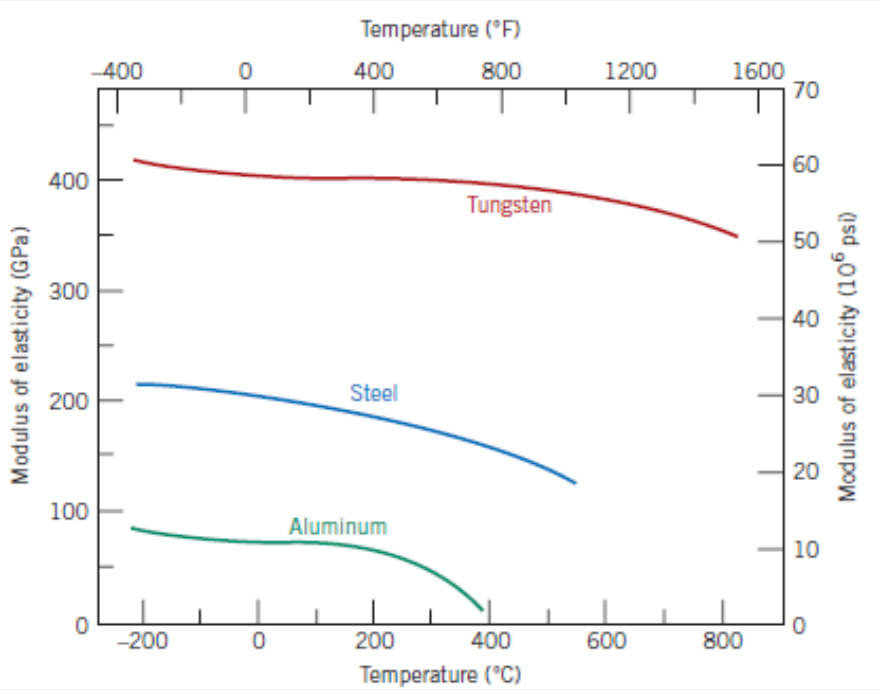
Γραμμική Ελαστικότητα

Μη-Γραμμική Ελαστικότητα

Δι-ατομικές Δυνάμεις



$$E \propto \left(\frac{dF}{dr}\right)_{r_0}$$



Ελαστικότητα - Ανελαστικότητα

- Κατά την εφαρμογή μιας τάσης (ή παραμόρφωσης) εμφανίζεται **ακαριαία** μια αντίστοιχη παραμόρφωση (ή τάση).
- Όσο η εφαρμοζόμενη τάση (ή παραμόρφωση) παραμένει σταθερή **το ίδιο κάνει** και η προκαλούμενη παραμόρφωση (ή τάση).
- Εάν απομακρυνθεί η η εφαρμοζόμενη τάση (ή παραμόρφωση) το υλικό επανέρχεται **ακαριαία** στην αρχική κατάσταση.

ελαστικότητα

Χρονική ανεξαρτησία

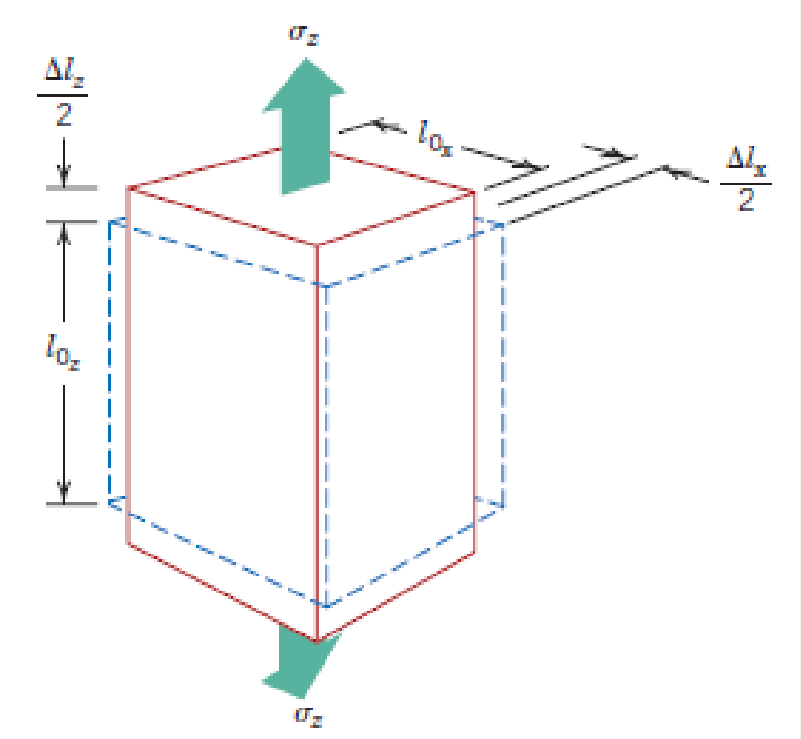
- Κατά την εφαρμογή μιας τάσης (ή παραμόρφωσης) εμφανίζεται **σταδιακά** μια αντίστοιχη παραμόρφωση (ή τάση).
- Όσο η εφαρμοζόμενη τάση (ή παραμόρφωση) παραμένει σταθερή το ίδιο κάνει και η προκαλούμενη παραμόρφωση (ή τάση).
- Εάν απομακρυνθεί η η εφαρμοζόμενη τάση (ή παραμόρφωση) το υλικό επανέρχεται ακαριαία στην αρχική κατάσταση.

ανελαστικότητα

Χρονική εξάρτηση

(ιξωδοελαστικότητα)

Λόγος Poisson



$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z}$$

Ποιο είναι το ν για ασυμπίεστο υλικο?
Τι σημαίνει μικρότερη τιμη από αυτή?

Για ισότροπα υλικά $E = 2G(1+\nu)$

Άσκηση

Ενέργεια δεσμού μεταξύ απομονωμένων ιόντων ή ιόντων σε μέταλλα.

$$E_N = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}$$

Το μέτρο ελαστικότητας είναι ανάλογο της κλίσης της καμπύλης F= f(r) στη θέση ισορροπίας

$$E \propto \left(\frac{dF}{dr}\right)_{r_0}$$

Διάγραμμα?

$$r_0 = \left(\frac{A}{nB}\right)^{1/(1-n)}$$

$$\frac{dF}{dr} = -\frac{2A}{r^3} + \frac{(n)(n+1)B}{r^{(n+2)}}$$

Άσκηση

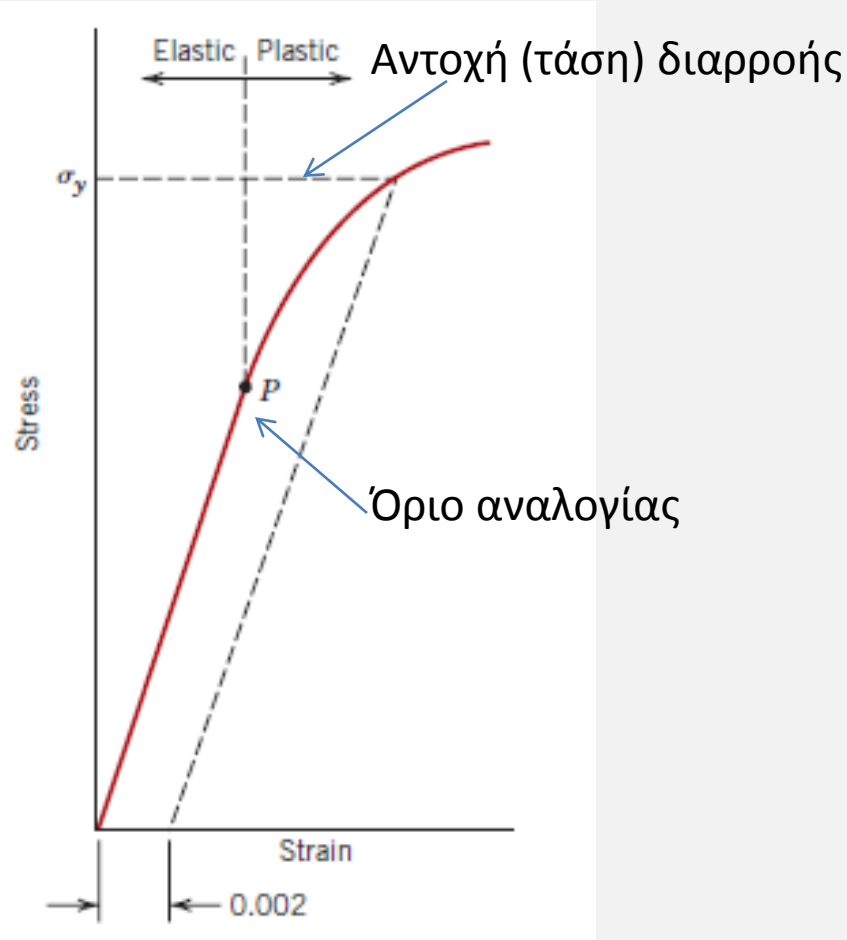
Συμπαγής κύλινδρος από χάλυβα (**E=200GPa**) διαμέτρου **6mm** και μήκους **500mm** είναι ενωμένος με ράβδο ορείχαλκου (**E=90GPa**) τετραγωνικής διατομής πλευράς **25mm** και μήκος **400mm**. Οι γεωμετρικοί άξονες των δύο δοκιμίων βρίσκονται στην ίδια ευθεία. Μια αξονική δύναμη **5kN** εφαρμόζεται στα άκρα. Να υπολογιστεί η ολική επιμήκυνση της κατασκευής (Απ. 0.477mm).

Πλαστική Παραμόρφωση

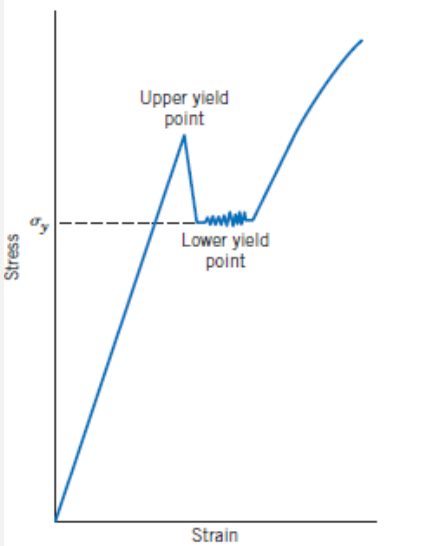
• Στη μη γραμμική περιοχή πάνω από την τάση διαρροής σ_y υπάρχει παραμένουσα παραμόρφωση μετά την απομάκρυνση του φορτίου.

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

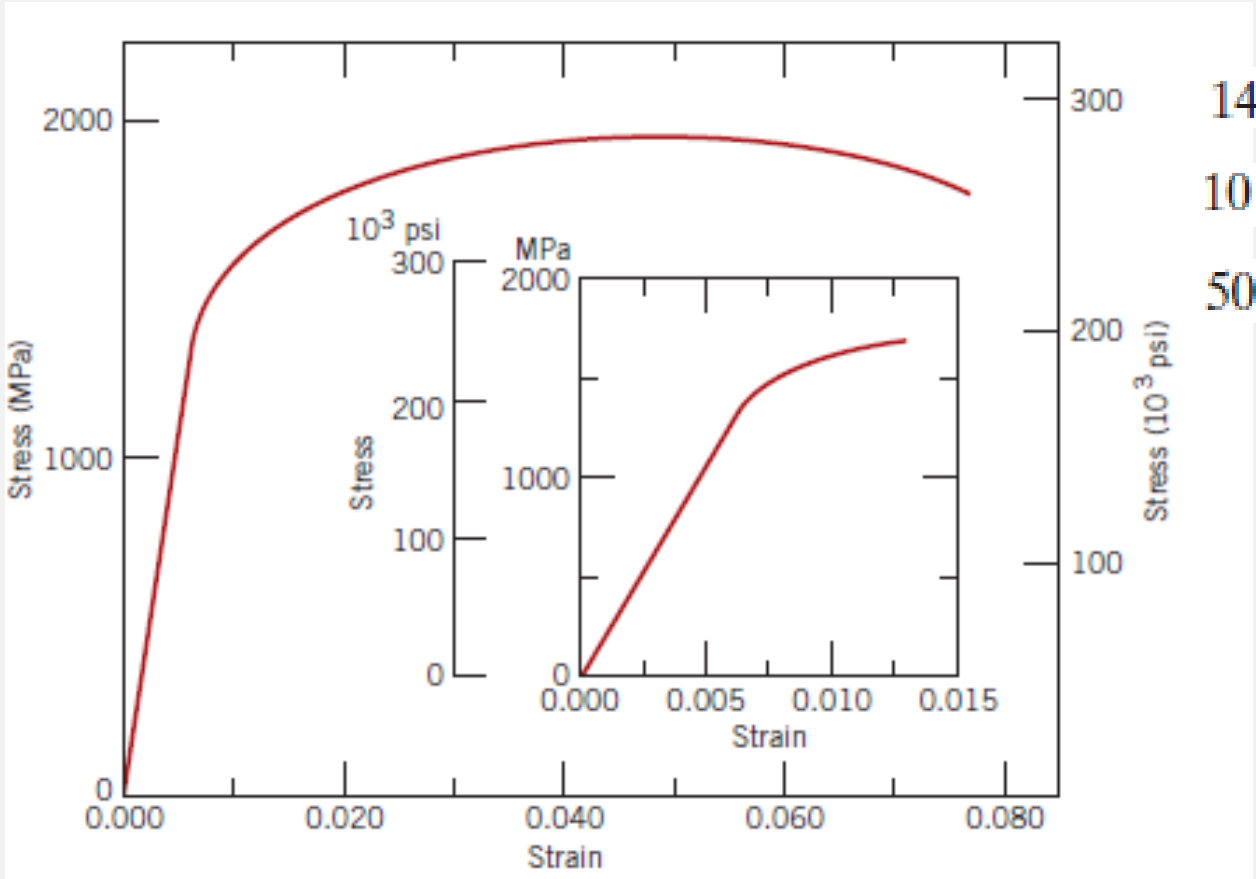
• Σπάσιμο παλιών δεσμών και δημιουργία νέων.
• Στα κρυσταλλικά στερεά με ολίσθηση
• Στα μη κρυσταλλικά με ιξώδη ροή



Μετάβαση από ελαστικότητα-σε -πλαστικότητα σε κάποιους χάλυβες και άλλα υλικά



Άσκηση



140,000 N → Φορτίο

10 mm → Διάμετρος

500 mm → Αρχικό μήκος

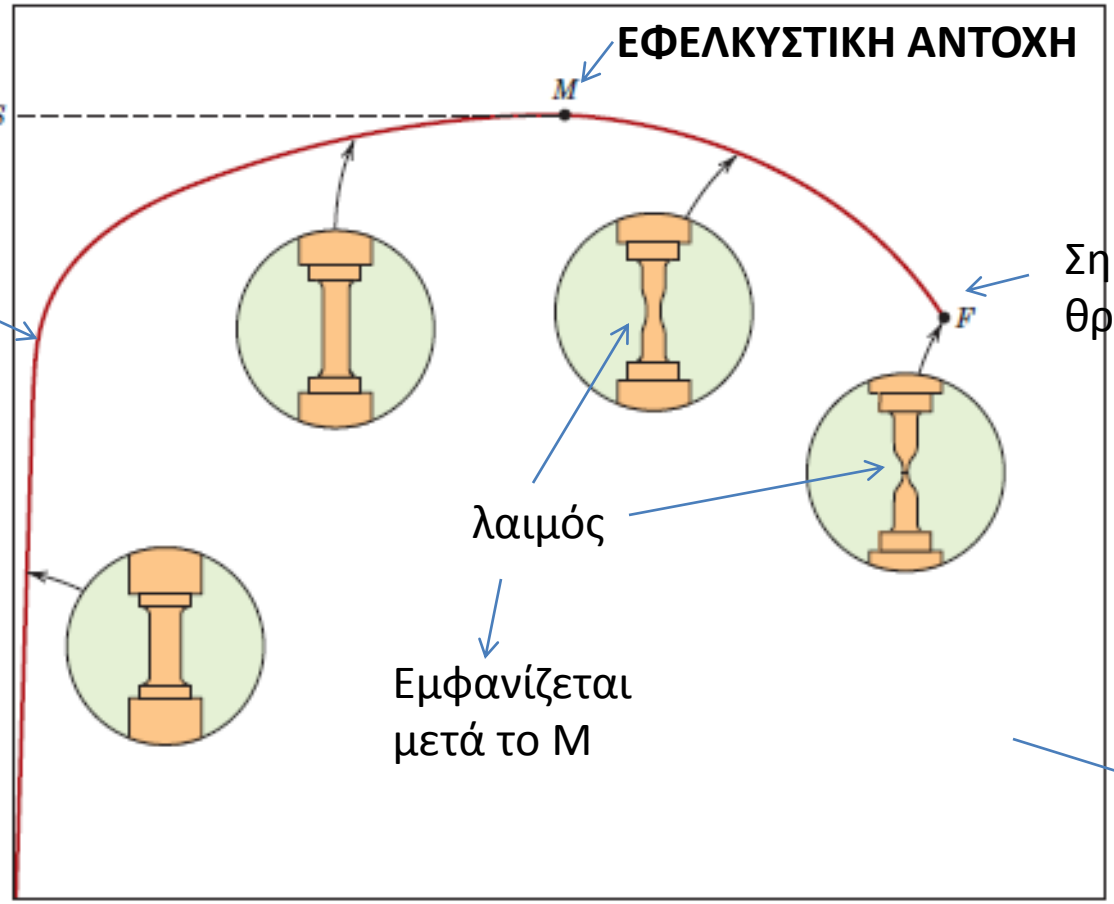
1. Ελαστική ή πλαστική παραμόρφωση?
2. ΔL?

Άσκηση

Κυλινδρικό δοκίμιο μήκους **500 mm** έχει διάμετρο **12.7 mm** και υπόκειται σε εφελκυσμό. Εάν το δοκίμιο **δεν πρέπει** να παραμορφωθεί πλαστικά ούτε να έχει επιμήκυνση άνω του **1.3 mm** όταν το φορτίο είναι **29 kN** ποιο από τα 4 υλικά είναι υποψήφια για χρήση;

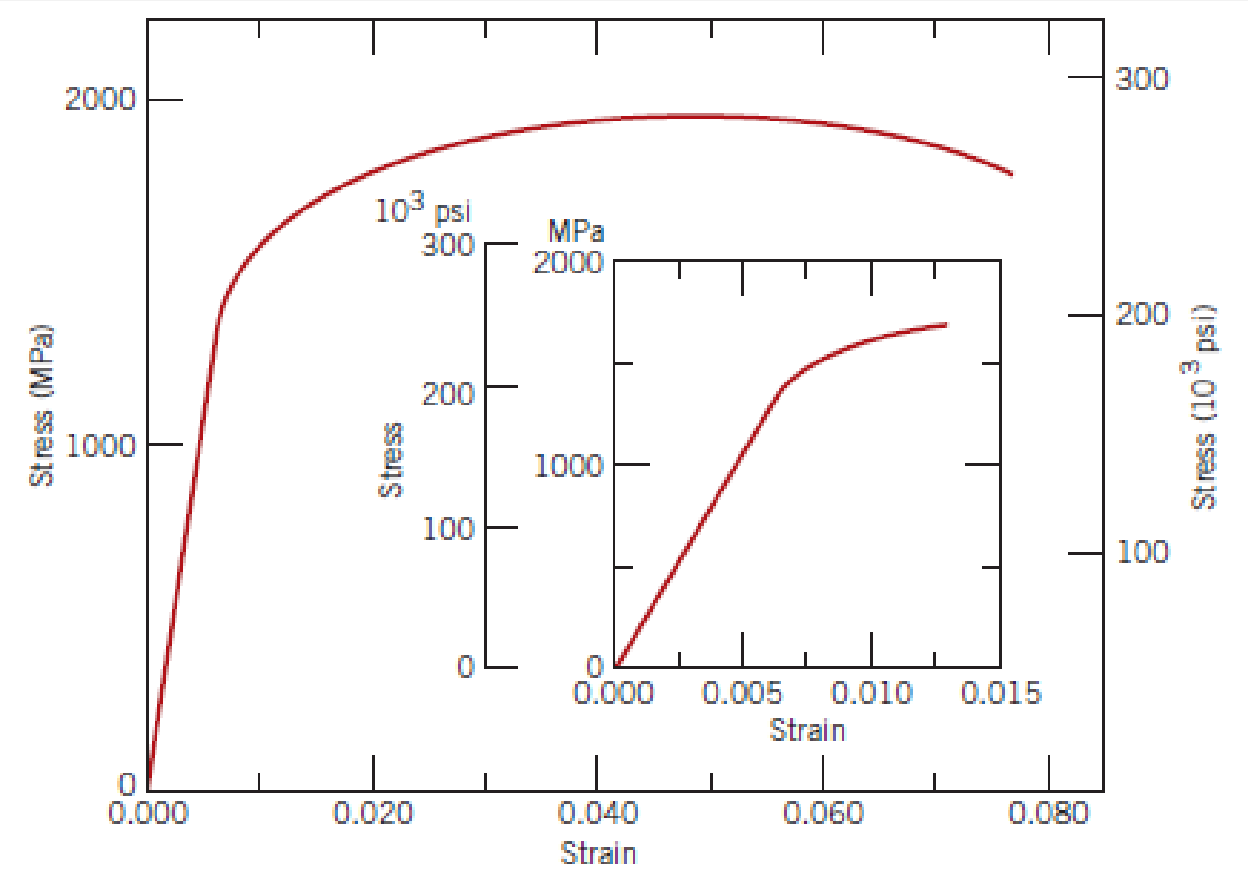
Material	*Modulus of Elasticity (GPa)*	*Yield Strength (MPa)*	*Tensile Strength (MPa)*
Aluminum alloy	70	255	420
Brass alloy	100	345	420
Copper	110	210	275
Steel alloy	207	450	550

Πλήρες Διάγραμμα Τάσης-Παραμόρφωσης



Αν η εφελκυστική αντοχή διατηρηθεί θα επακολουθήσει θράυση
TS είναι η ανώτατη τάση που μπορεί να αντέξει το υλικό

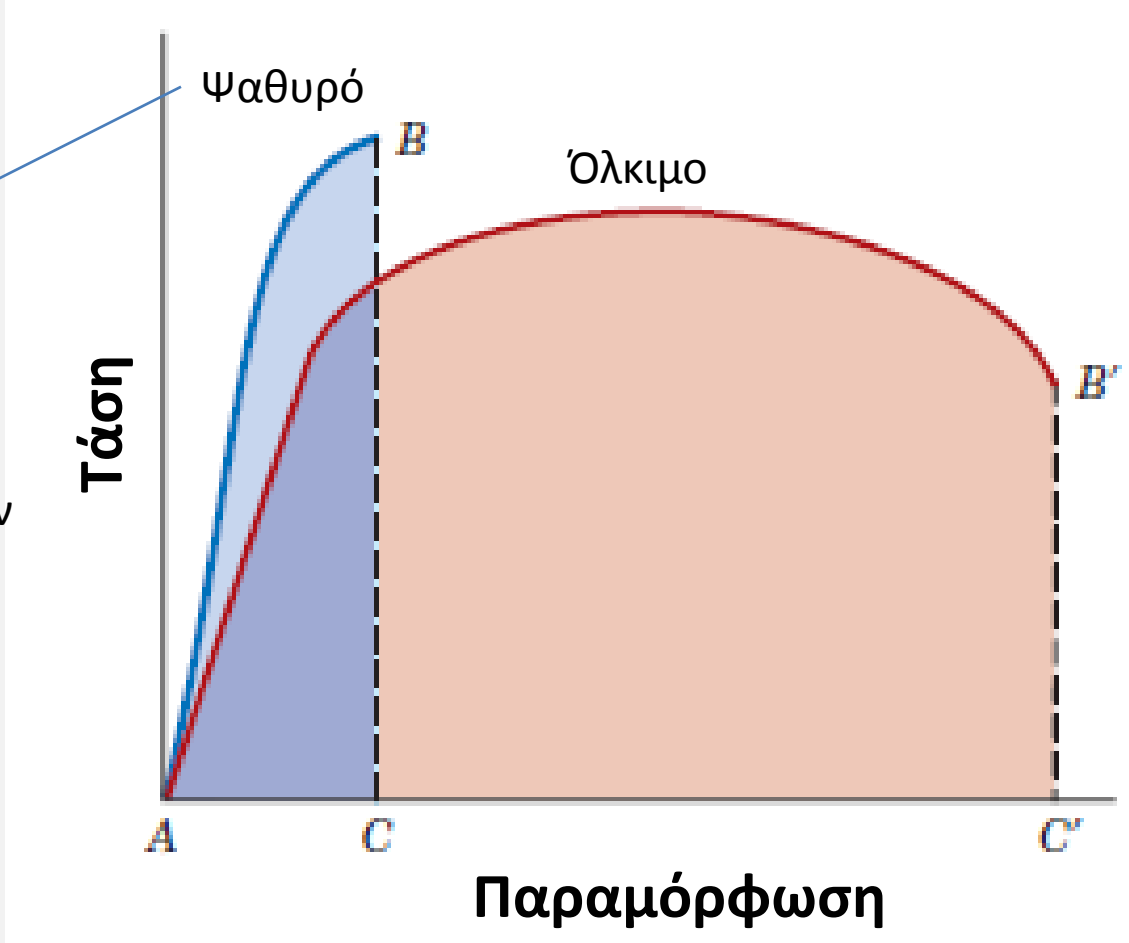
Άσκηση



1. E?
2. Όριο αναλογίας?
3. Όριο διαρροής?
4. Εφελκυστική αντοχή?

Όλκιμα και Ψαθυρά Υλικά

μικρή ή καθόλου πλαστική παραμόρφωση πριν τη θραύση (παραμόρφ. στην θράυση <5%)



Ολκιμότητα

$$\%EL = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0}\right) \cdot 100$$

Ποσοστιαία αύξηση μήκους

$$\%RA = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0}\right) \cdot 100$$

Ποσοστιαία μείωση επιφάνειας

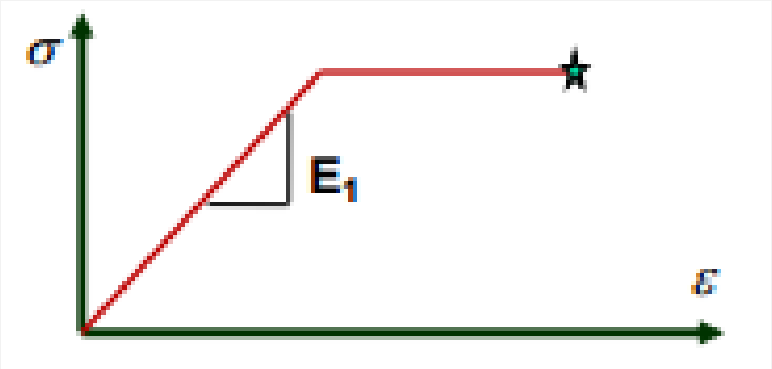
f: στο σημείο θραύσης

Μέτρο του βαθμού παραμόρφωσης στο σημείο θραύσης.
Σημαντική παράμετρος για κατασκευές και επεξεργασία.

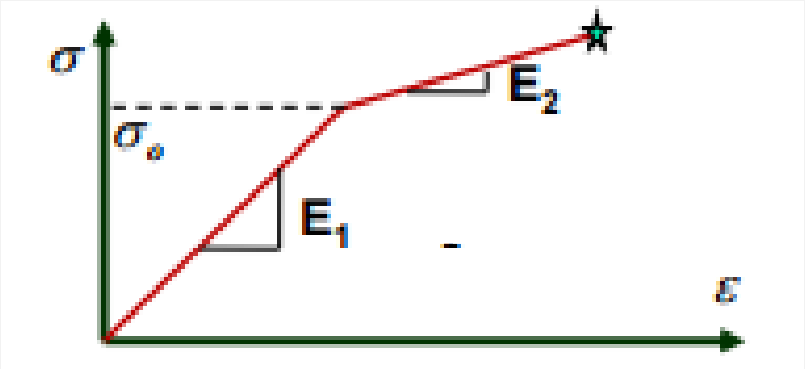
Άσκηση

1500
1000
500
0
Stress (MPa)
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
Strain
Ποσοστιαία αύξηση μήκους?

Μοντελοποίηση πλαστικής συμπεριφοράς

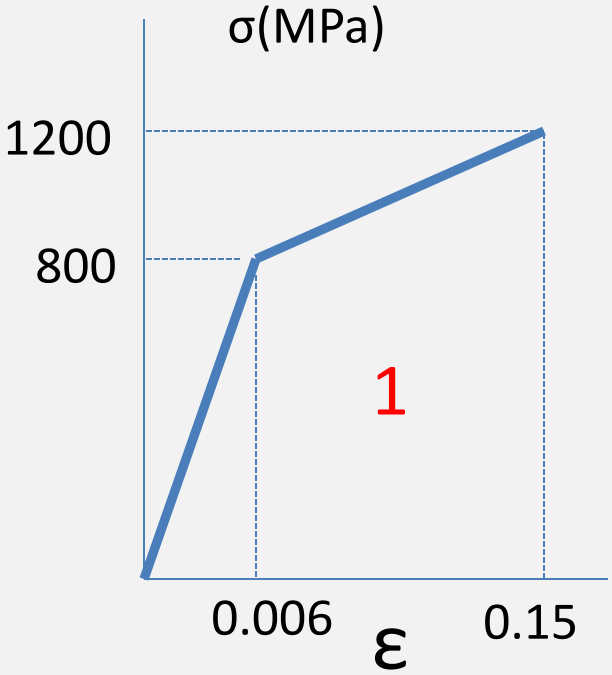


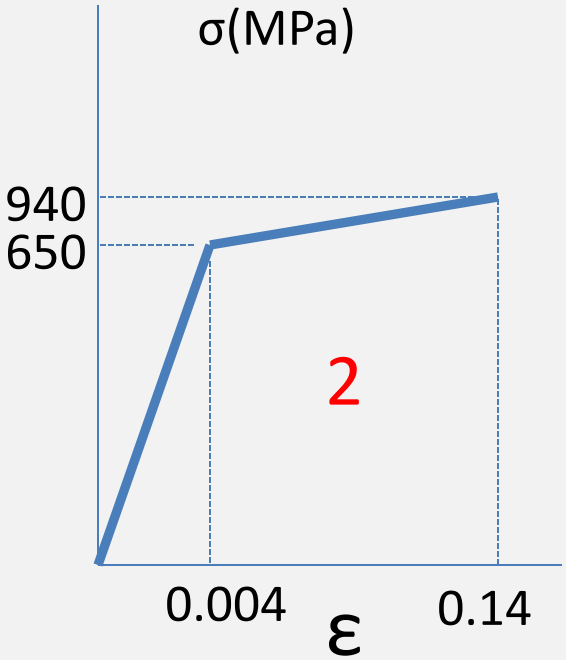
Γραμμικά ελαστικό-τελείως πλαστικό

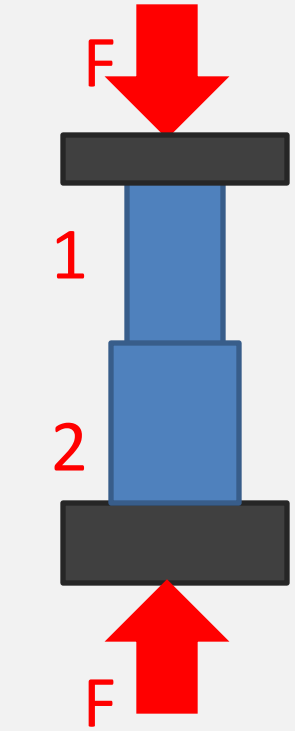


Γραμμικά ελαστικό-κρατυνόμενο

Πρόβλημα



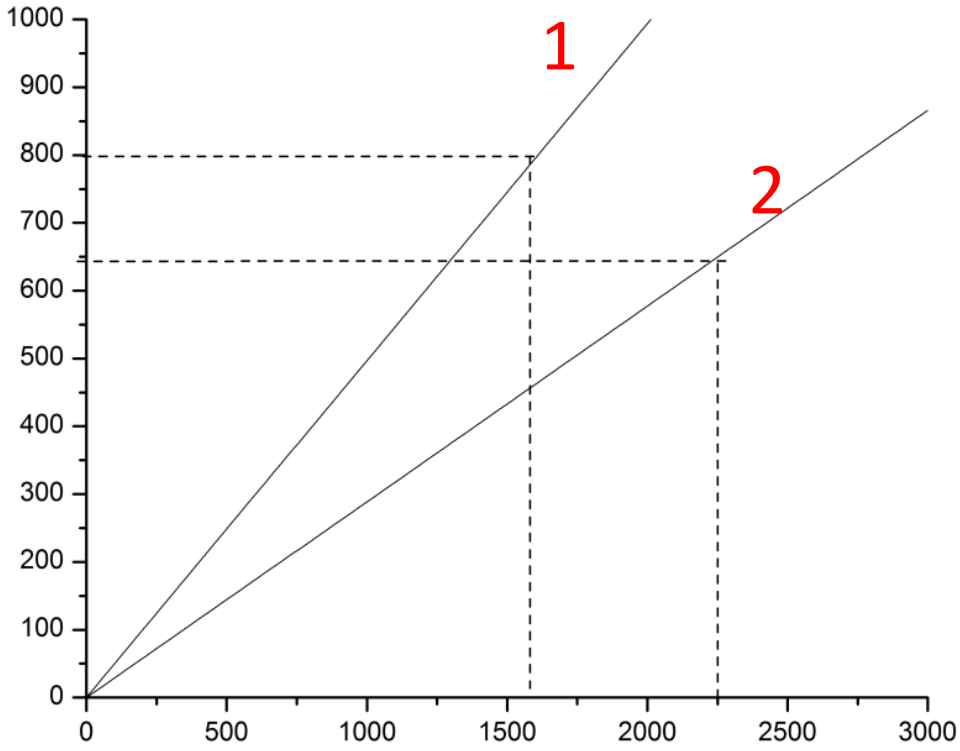




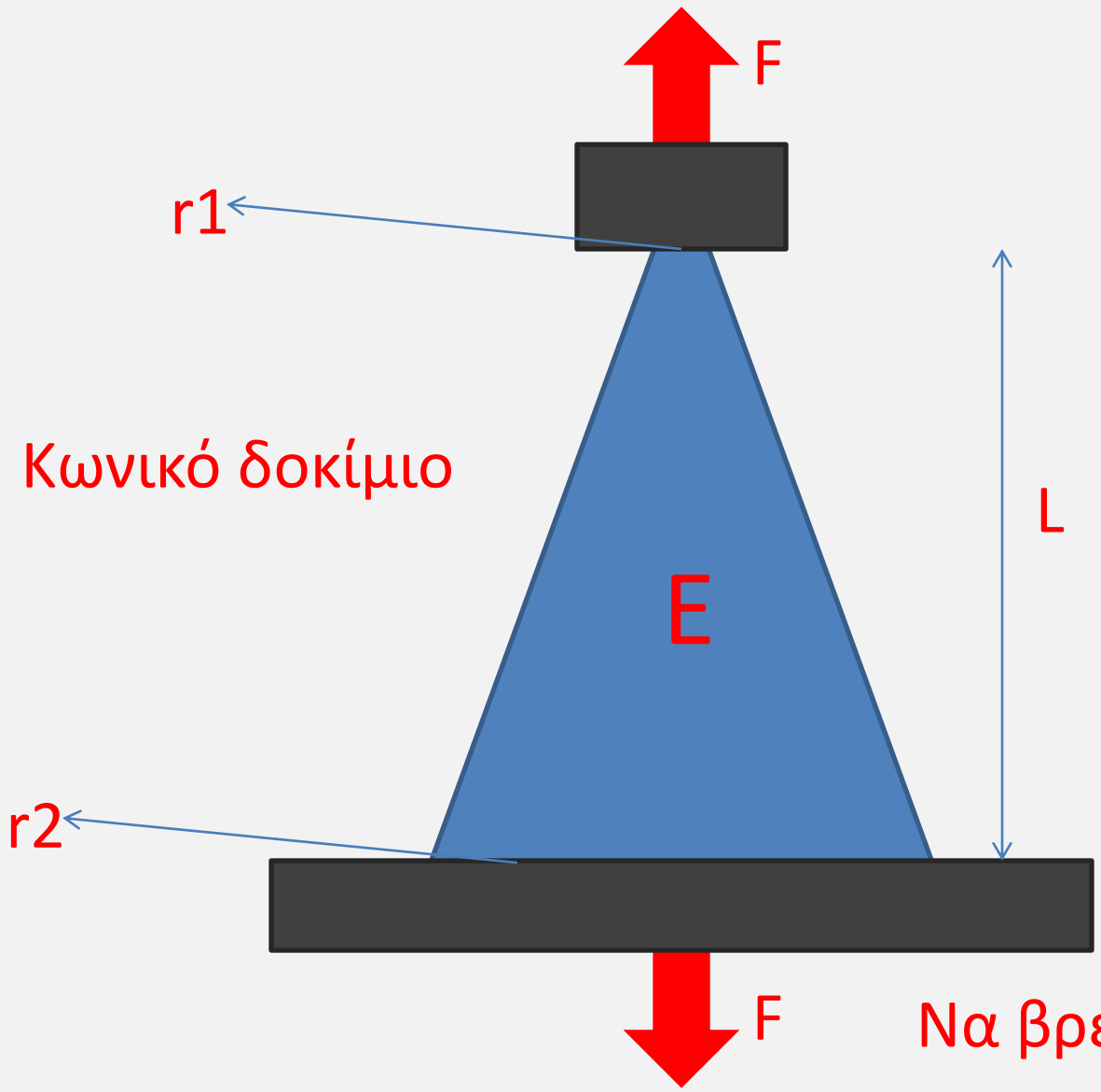
d (mm)

1.6 2.1

Δοκίμια ίδιου μήκους.
Ποιο δοκίμιο θα έρθει πρώτο σε διαρροή?
Σε ποια δύναμη F και συνολική παραμόρφωση?
Ποια η συνολική παραμόρφωση όταν έρθει και το δεύτερο σε διαρροή?

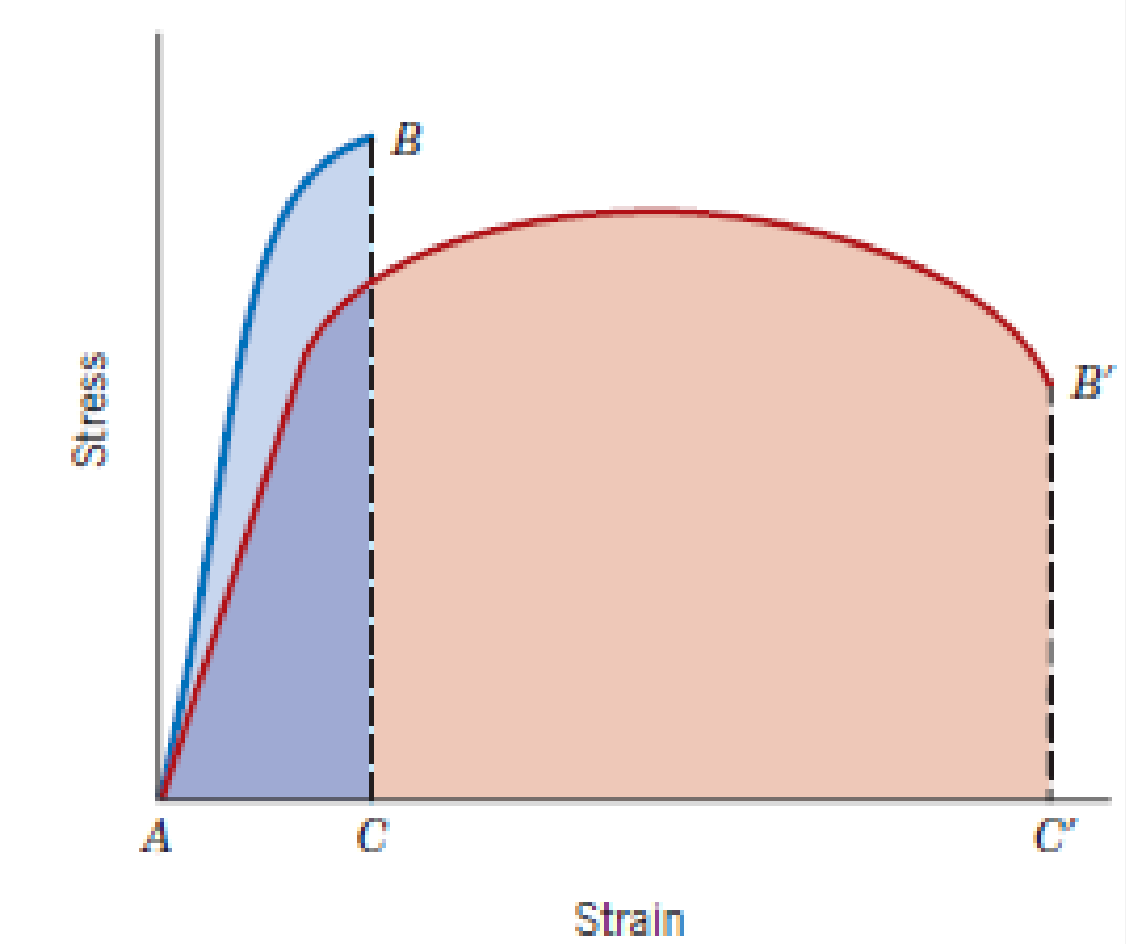

1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
1
2

Πρόβλημα



Να βρεθεί έκφραση για το ΔL

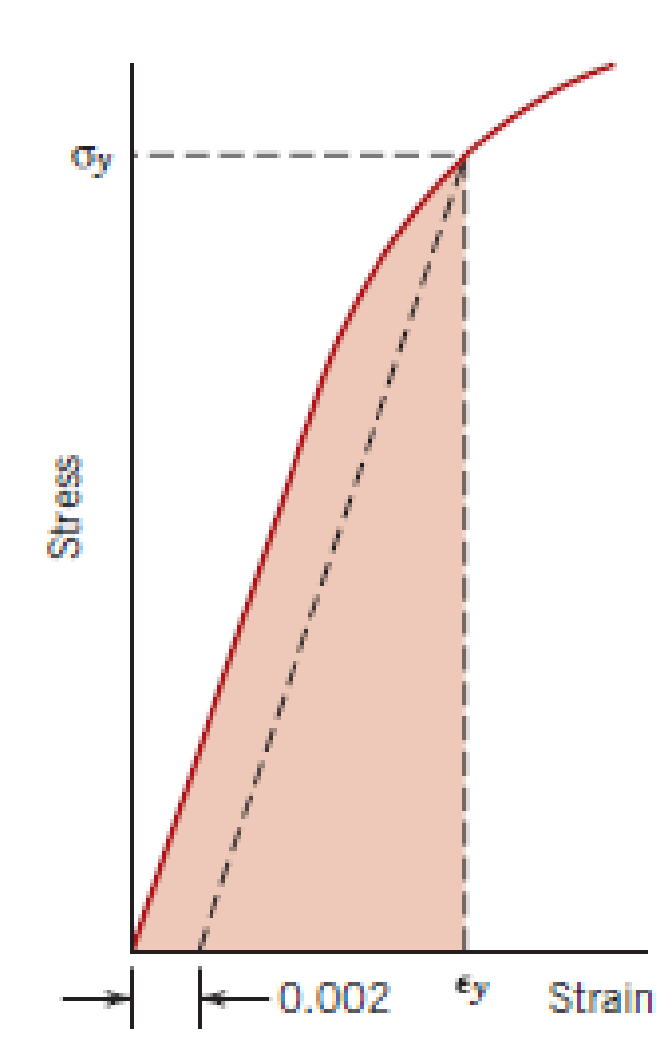
Ενέργεια



$$U = \int_0^{\varepsilon_0} \sigma \cdot d\varepsilon$$

??

Επανάταξη



Μέτρο επανατακτικότητας

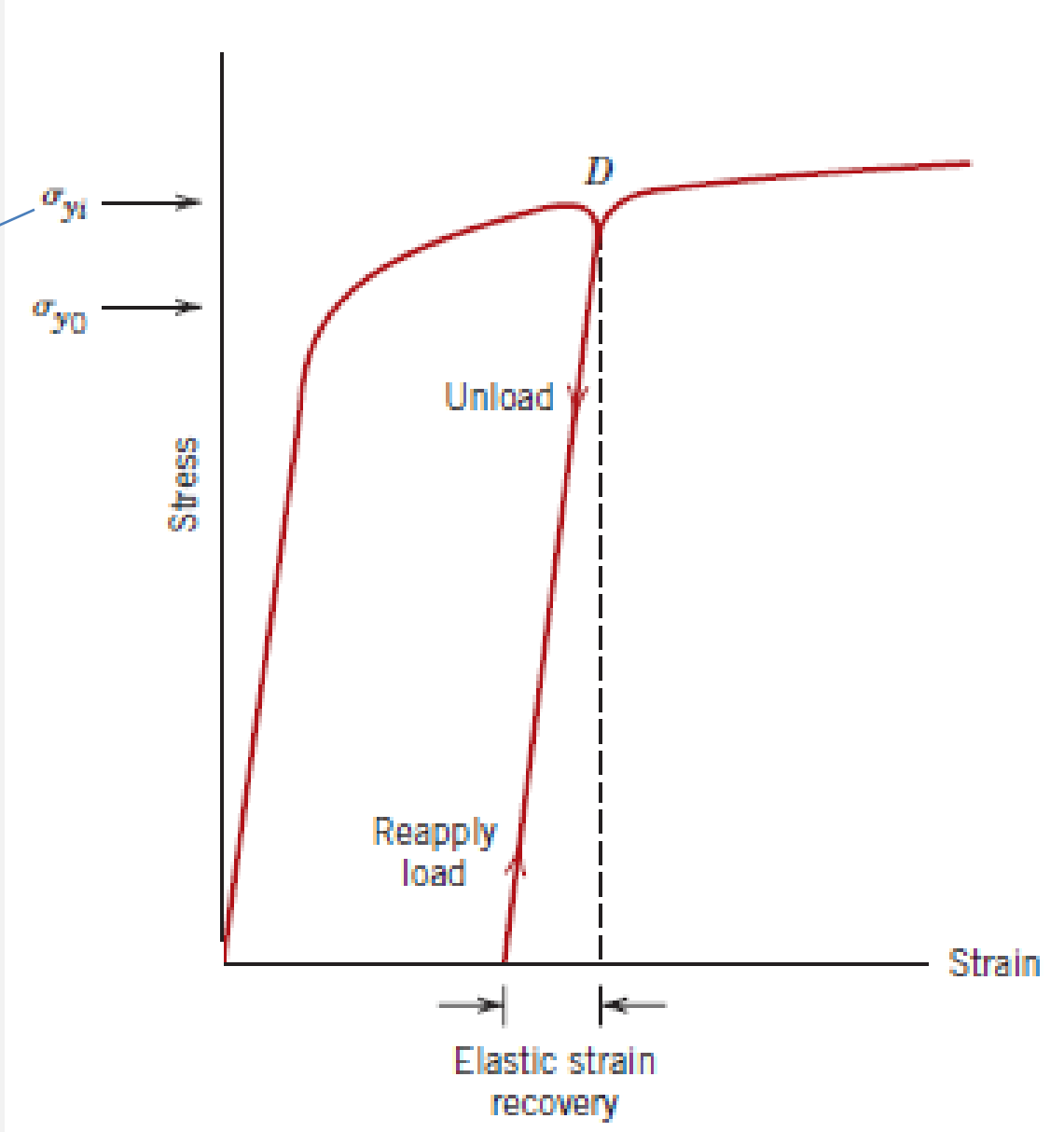
$$U_r = \int_0^{\varepsilon_y} \sigma \cdot d\varepsilon$$

Ενέργεια παραμόρφωσης ανά μονάδα όγκου που απαιτείται για φόρτιση από αφόρτιστη κατάσταση έως τάση διαρροής.

Αλλιώς??

Ανάκτηση ελαστικής παραμόρφωσης

Στο επίπεδο της τάσης όπου ξεκίνησε η αποφόρτιση

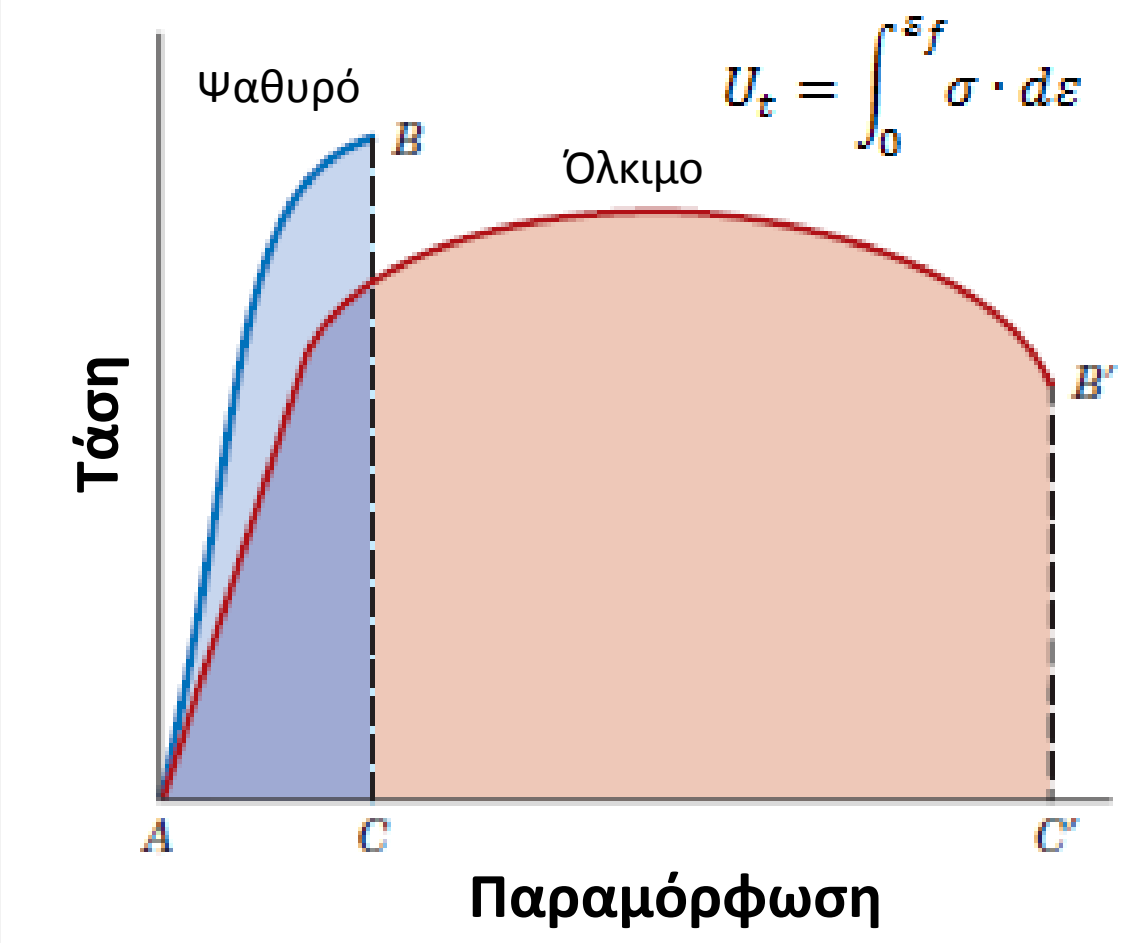


Πρόβλημα

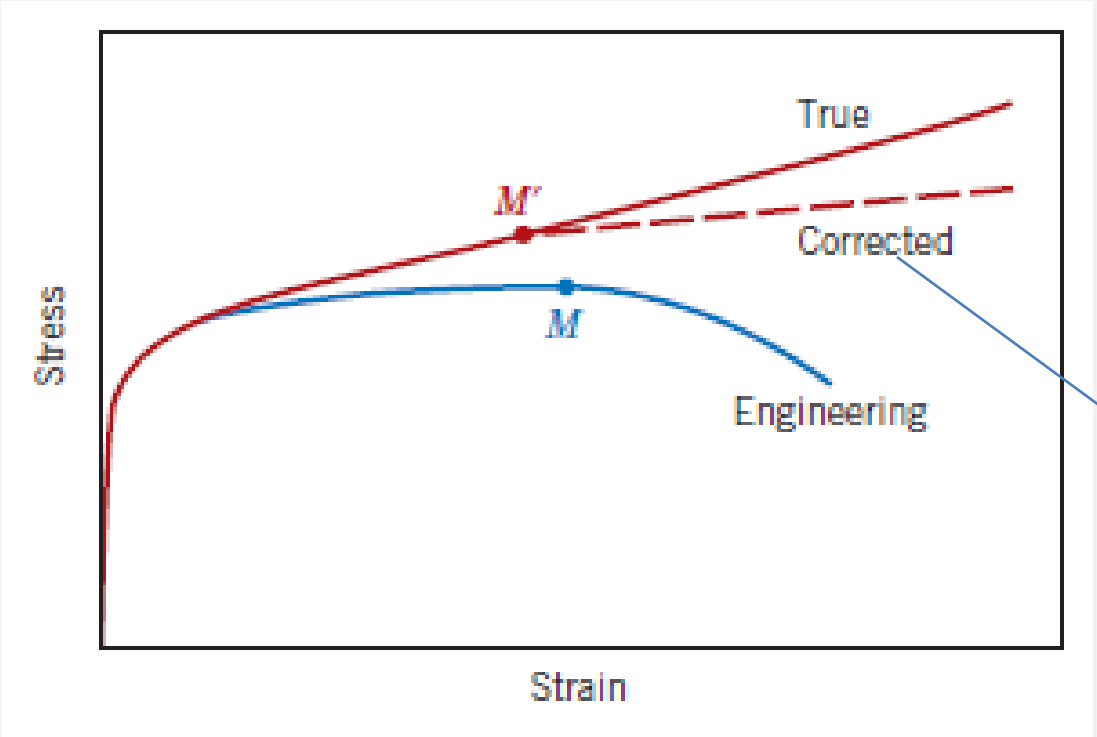
Για ένα γραμμικά ελαστικό-τελείως πλαστικό υλικό **E=140GPa** και **σ_y=1.3 MPa**. Ένα κυλινδρικό δοκίμιο έχει μήκος **12cm** και διάμετρο **3mm**. Να υπολογιστεί η ενέργεια που θα καταναλωθεί για να εκταθεί το δοκίμιο σε διπλάσια παραμόρφωση από αυτή της διαρροής. Ποιο ποσοστό της ενέργειας μπορεί να επανακτηθεί?

Δυσθραυστότητα

Απορρόφηση ενέργειας έως τη θράυση (δημιουργία ρωγμής).
Συχνά τα όλκιμα έχουν μεγαλύτερη σκληρότητα από τα ψαθυρά.



Πραγματική τάση και παραμόρφωση



$$\sigma_T = \frac{F}{A_i}$$

Περιοχή λαιμού μετά το σ_y

$$\varepsilon_T = ln\frac{l_i}{l_0}$$

Πολύπλοκη κατάσταση τάσεων στην περιοχή του λαιμού. Μετρήσεις διατομής και υπολογισμοί.

Σύνδεση πραγματικών με μηχανικά μεγέθη

$$A_i l_i = A_0 l_0 \begin{cases} \sigma_T = \sigma(1+\varepsilon) \\ \varepsilon_T = ln(1+\varepsilon) \end{cases}$$

Κατά την έναρξη δημιουργίας στένωσης

Πραγματική τάση και παραμόρφωση

Εκθέτης ενδοτράχυνσης

$$\sigma_T = K\varepsilon_T^n$$

Για ορισμένα μέταλλα και κράματα στην περιοχή της πλαστικής παραμόρφωσης έως τη δημιουργία λαιμού

		K	
Material	*n*	*MPa*	*psi*
Low-carbon steel (annealed)	0.21	600	87,000
4340 steel alloy (tempered @ 315°C)	0.12	2650	385,000
304 stainless steel (annealed)	0.44	1400	205,000
Copper (annealed)	0.44	530	76,500
Naval brass (annealed)	0.21	585	85,000
2024 aluminum alloy (heat treated—T3)	0.17	780	113,000
AZ-31B magnesium alloy (annealed)	0.16	450	66,000

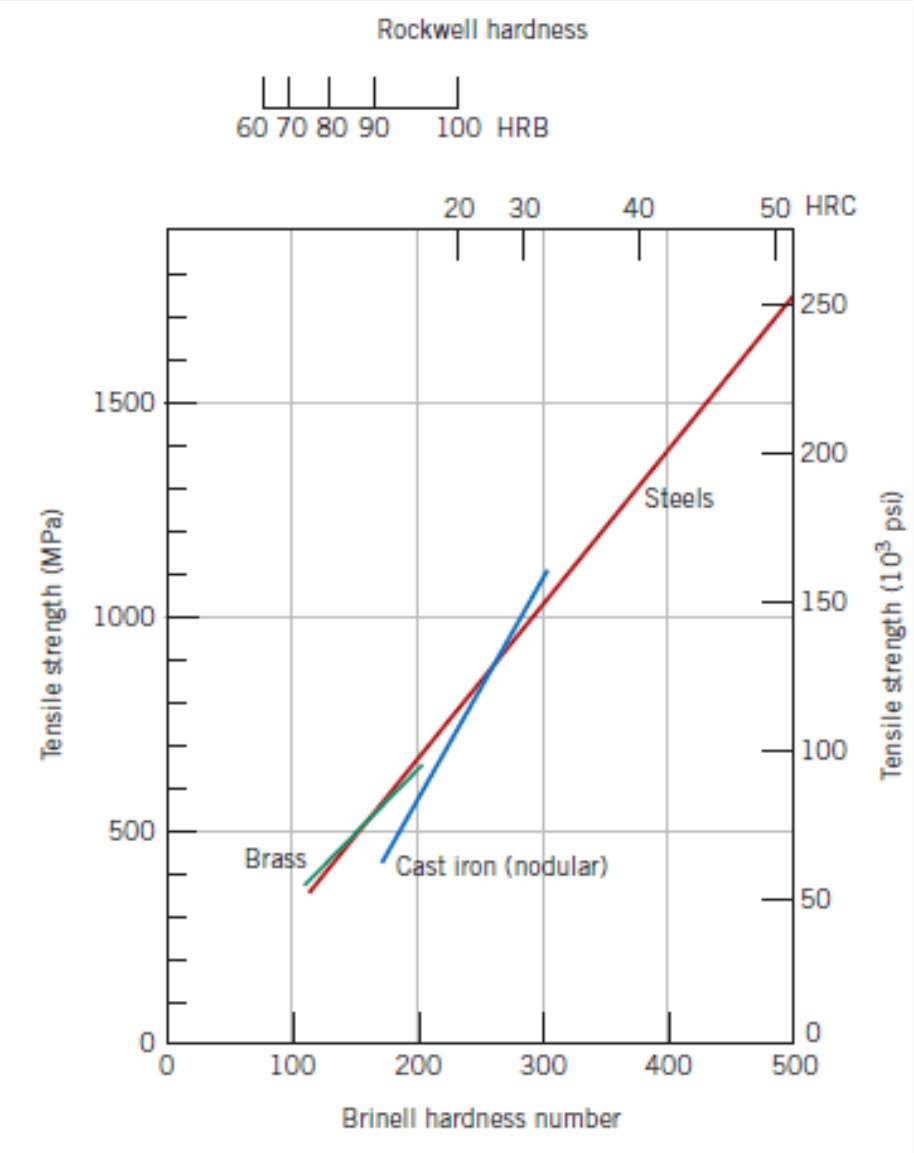
Άσκηση

Μια δοκιμή εφελκυσμού εκτελείται σε ένα μεταλλικό δοκίμιο και διαπιστώνεται ότι μια πραγματική πλαστική παραμόρφωσης **0.16** παράγεται όταν μια πραγματική τάση **500 MPa** εφαρμόζεται. Για το ίδιο μέταλλο, η τιμή της σταθεράς K είναι **825 MPa**. Υπολογίστε την πραγματική παραμόρφωση που προκύπτει από την εφαρμογή πραγματικής τάσης **600 MPa** .

Σκληρότητα

Δοκιμές σκληρότητας χρησιμοποιούνται συχνότερα από άλλες διότι:

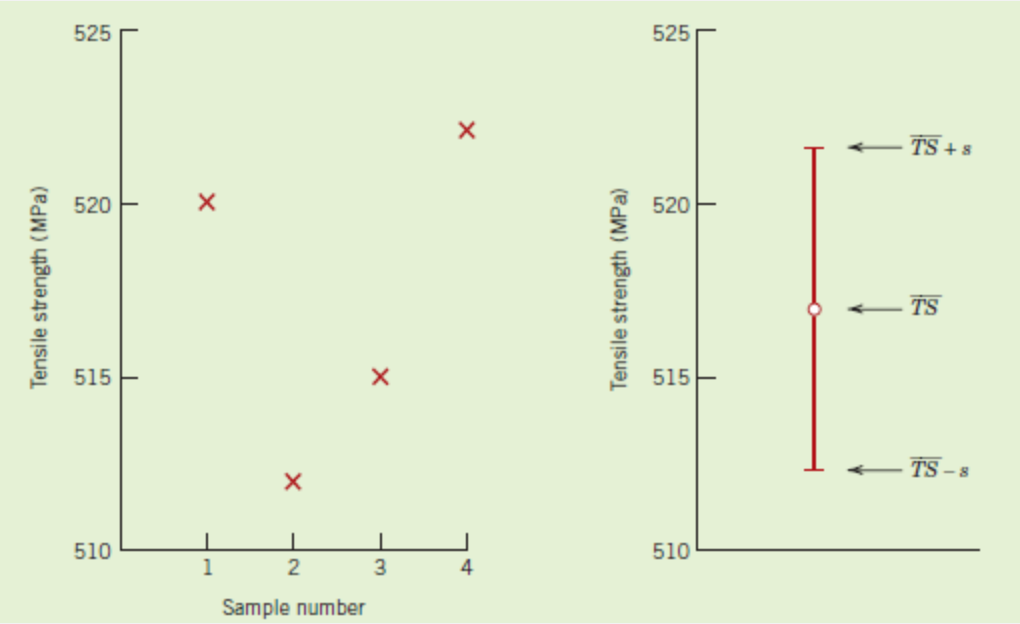
- Είναι απλές και χαμηλού κόστους (δεν απαιτείται ειδικής μορφής δοκίμιο, χαμηλού κόστους συσκευή)
- Μη-καταστρεπτική δοκιμή (μικρή διείσδυση)
- Άλλες μηχανικές ιδιότητες μπορούν να προσδιοριστούν



Διακύμανση Ιδιοτήτων

Sample Number	Tensile Strength (MPa)
1	520
2	512
3	515
4	522

Κράμα Χάλυβα



$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}\right]^{1/2}$$

Παράγοντες σχεδίασης και ασφάλειας

Παράγοντας σχεδίασης

$$\sigma_d = N'\sigma_c$$

Σχεδιαστική τάση

Υπολογιζόμενο επίπεδο τάσης (μέγιστο φορτίο)

$\sigma_y > \sigma_d$

Αντοχή διαρροής

$$\sigma_w = \frac{\sigma_y}{N}$$

Τάση ασφαλείας (λειτουργίας)

Παράγοντας ασφαλείας

Άσκηση

Μια συσκευή εφελκυστικών δοκιμών θα κατασκευαστεί ώστε να να αντέχει σε μέγιστο φορτίο **220.000 N**. Το σχέδιο απαιτεί δύο κυλινδρικούς στύλους στήριξης, καθένας από τους οποίους θα υποστηρίζει το ήμισυ του μέγιστου φορτίου. Επί πλέον θα χρησιμοποιηθεί μια επίπεδη βάση από plain-carbon χάλυβα (1045) και λειασμένοι στρογγυλοί άξονες. Ηελάχιστη αντοχή διαρροής και η αντοχή σε εφελκυσμό του κράματος είναι **310 MPa** και **565 Mpa** αντίστοιχα. Καθορίστε μια κατάλληλη διάμετρο για τους στύλους υποστήριξης.

Προτεινόμενα θέματα

1. Μηχανή εφελκυσμού

2. Αρχές θεωρίας ελαστικότητας

3. Πειράματα ελέγχου σκληρότητας

4. Αστοχία των υλικών

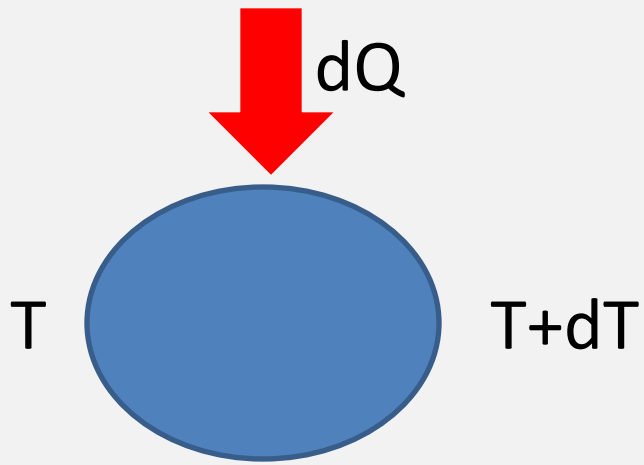
5. Μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών
Άρθρο (review) όπως: Carbon 44 (2006) 1624–1652

ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Θερμικές ιδιότητες

- Θερμοχωρητικότητα – ειδική θερμότητα
- Μηχανισμοί αποθήκευσης θερμικής ενέργειας
- Θερμική διαστολή
- Θερμική αγωγιμότητα
- Μηχανισμοί θερμικής αγωγιμότητας στα διάφορα υλικά

Θερμοχωρητικότητα



Μονάδες J/K

Θερμότητα που απαιτείται

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Μεταβολή θερμοκρασίας

dQ, dT μπορούν να είναι και αρνητικά…

Θερμοχωρητικότητα

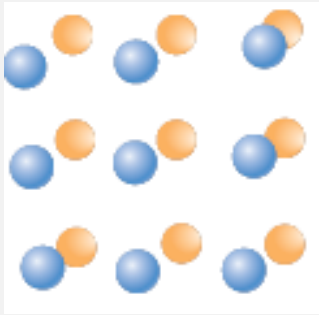
Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο C_v

Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση C_p

Συνήθως γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα: J/mol/K

Ειδική θερμότητα c=C/m: J/kg/K

Θερμοχωρητικότητα δόνησης



Τα άτομα συνδέονται με δεσμούς.

Οι ταλαντώσεις είναι συζευγμένες.

Οι δονήσεις μεταφέρονται με ελαστικά (ηχητικά) κύματα μικρού μήκους κύματος.

Συγκεκριμένες συχνότητες κύματος είναι επιτρεπτές.

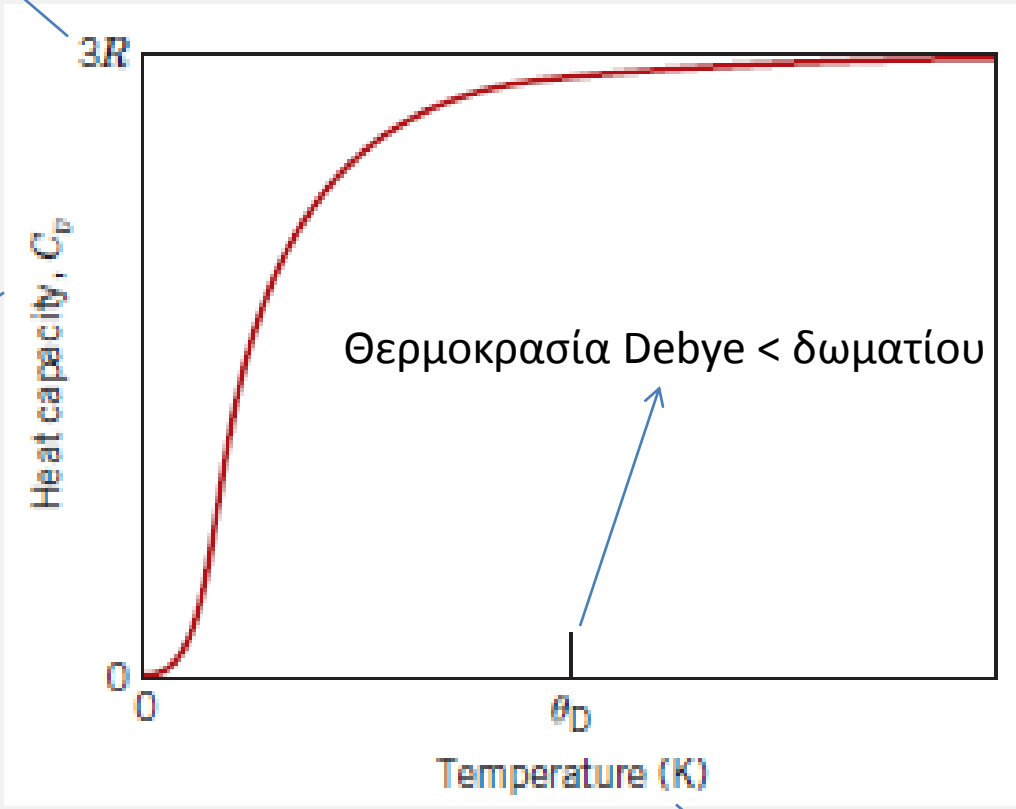
Κβάντο ενέργειας = ΦΩΝΟΝΙΟ

Θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας

25J/mol/K

Για απλά κρυσταλλικά στερεά

$$C_v = AT^3$$



Θερμοκρασία Debye < δωματίου

Γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα

Απόλυτη θερμοκρασία

Άσκηση

Material	c_p (J/kg-K)
Copper	386
Gold	128
Iron	448
Nickel	443

(A) Προσδιορίστε τη θερμοχωρητικότητα σε θερμοκρασία δωματίου σε σταθερή πίεση για τα επόμενα υλικά: χαλκό, σίδηρο, χρυσό, και νικέλιο.
(B) Πώς αυτές συγκρίνονται μεταξύ τους; Πώς μπορείτε να το εξηγήσετε αυτό;

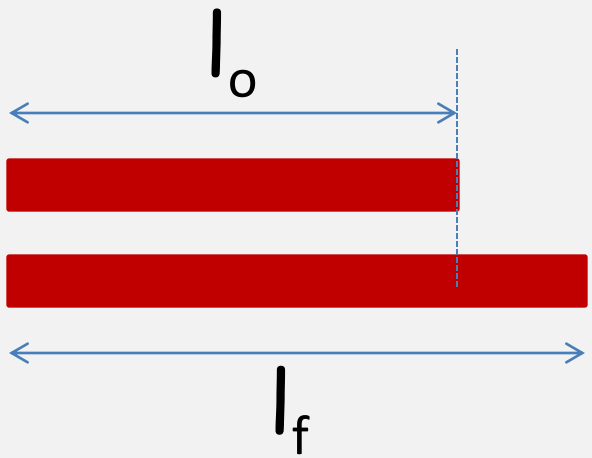
Θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας

Άλλες συνεισφορές

Ελεύθερα ηλεκτρόνια (μέταλλα, ημιαγωγοί) → Σημαντική κοντά στο 0K

Τυχαιοποίηση των spin των ηλεκτρονίων (σιδηρομαγνητικά υλικά) → Θερμοκρασία Curie

Θερμική διαστολή



Σε θερμοκρασία T_0

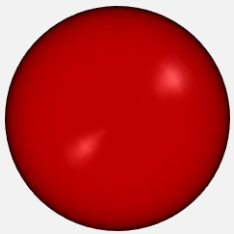
Σε θερμοκρασία T_f

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0)$$

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T$$

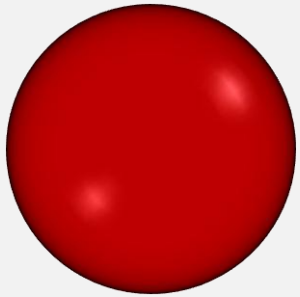
Γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής

Θερμική διαστολή



V_o

Σε θερμοκρασία T_0



V_f

Σε θερμοκρασία T_f

Στην πραγματικότητα η διαστολή (ή συστολή) πραγματοποιείται και στις 3 διαστάσεις

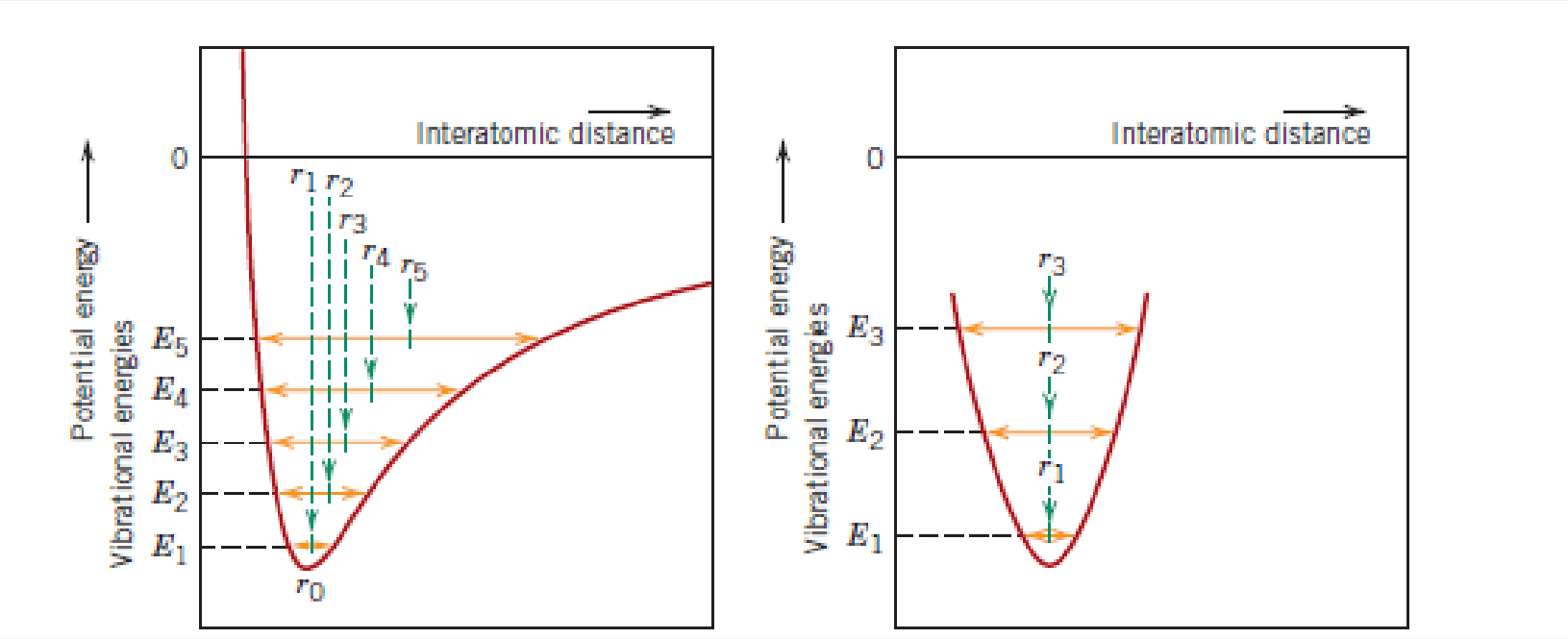
$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T$$

Συντελεστής θερμικής διαστολής όγκου

Για ισότροπα υλικά
$\alpha_v \approx 3\alpha_l$

Θερμική διαστολή

Ασυμμετρία = Αλλαγή μέσης διατομικής απόστασης



- Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια σύνδεσης τόσο βαθύτερο και στενότερο είναι το πηγάδι δυναμικού. Συνεπώς η αύξηση της διατομικής απόστασης για δεδομένη αύξηση της θερμοκρασίας θα είναι μικρότερη οδηγώντας σε μικρότερο α_l
- Σε σχέση με τη θερμοκρασία το α_l αυξάνεται με την αύξηση της.

Material	c_p (J/kg-K)[a]	α_l [(°C)$^{-1}$ × 10^{-6}][b]	k (W/m-K)[c]	L [Ω-W/(K)^2 × 10
		Metals		
Aluminum	900	23.6	247	2.20
Copper	386	17.0	398	2.25
Gold	128	14.2	315	2.50
Iron	448	11.8	80	2.71
Nickel	443	13.3	90	2.08
Silver	235	19.7	428	2.13
Tungsten	138	4.5	178	3.20
1025 Steel	486	12.0	51.9	—
316 Stainless steel	502	16.0	15.9	—
Brass (70Cu–30Zn)	375	20.0	120	—
Kovar (54Fe–29Ni–17Co)	460	5.1	17	2.80
Invar (64Fe–36Ni)	500	1.6	10	2.75
Super Invar (63Fe–32Ni–5Co)	500	0.72	10	2.68
		Ceramics		
Alumina (Al_2O_3)	775	7.6	39	—
Magnesia (MgO)	940	13.5[d]	37.7	—
Spinel ($MgAl_2O_4$)	790	7.6[d]	15.0[e]	—
Fused silica (SiO_2)	740	0.4	1.4	—
Soda–lime glass	840	9.0	1.7	—
Borosilicate (Pyrex™) glass	850	3.3	1.4	—
		Polymers		
Polyethylene (high density)	1850	106–198	0.46–0.50	—
Polypropylene	1925	145–180	0.12	—
Polystyrene	1170	90–150	0.13	—
Polytetrafluoroethylene (Teflon™)	1050	126–216	0.25	—
Phenol-formaldehyde, phenolic	1590–1760	122	0.15	—
Nylon 6,6	1670	144	0.24	—
Polyisoprene	—	220	0.14	—

Θερμική διαστολή ανά κατηγορία

Μέταλλα

- Συντελεστές θερμικές διαστολής ενδιάμεσα στις δύο άλλες κατηγορίες.
- Υλικά με ελεγχόμενη ή χαμηλή θερμική διαστολή (σταθερότητα διαστάσεων σε θερμοκρασιακές μεταβολές) έχουν αναπτυχθεί με μεταλλικά κράματα.

Κεραμικά

- Σχετικά ισχυροί διατομικοί δεσμοί που συνεπάγονται χαμηλούς συντελεστές θερμ. διαστολής.
- Ισοτροπικός συντελεστής για μη κρυσταλλικά ή κυβικού πλέγματος.
- Αλλιώς είναι ανισοτροπικός και μπορεί σε κάποια κεραμικά υλικά η θέρμανση να οδηγεί σε συστολή σε ορισμένες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις και διαστολή σε άλλες.
- Αυτά τα ψαθυρά υλικά όταν πρόκειται να υποστούν θερμοκρασιακές αλλαγές πρέπει να έχουν χαμηλό και ισοτροπικό συντελεστή θερμικής διαστολής για να αποφεύγεται το θερμικό σοκ.

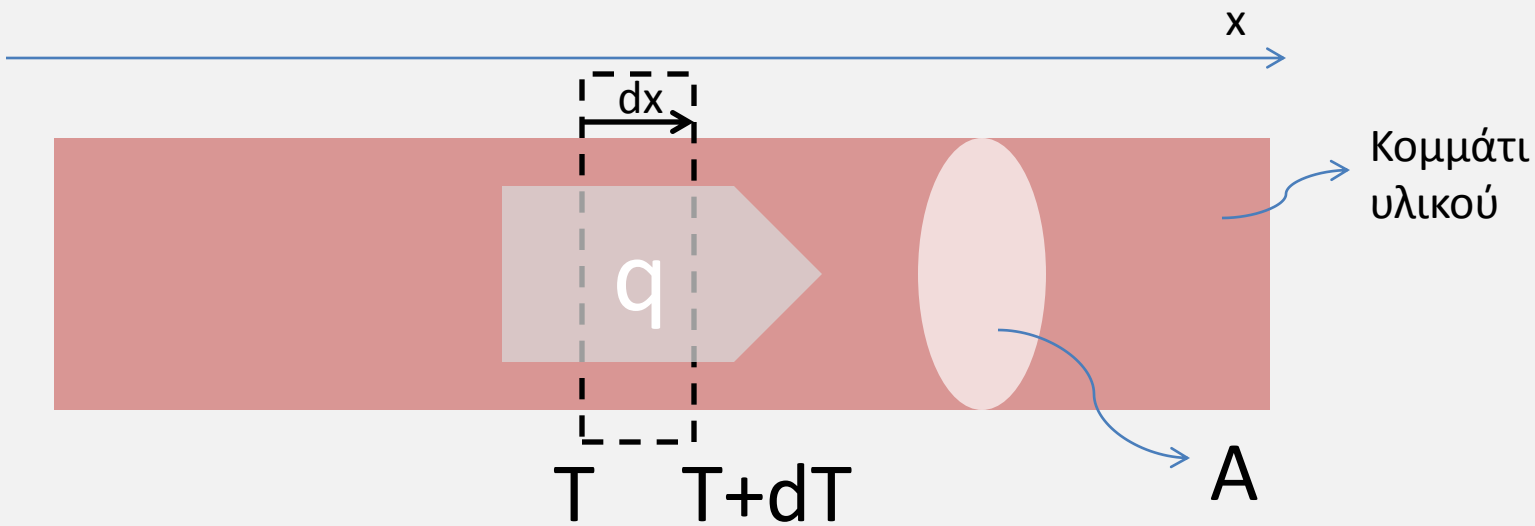
Πολυμερή

- Μερικά έχουν πολύ μεγάλους συντελεστές θερμικής διαστολής. Γραμμικά και διακλαδισμένα πολυμερή έχουν τις μεγαλύτερες τιμές α_l επειδή οι δευτερεύοντες διαμοριακοί δεσμοί είναι ασθενείς. Η τιμή μειώνεται δραματικά όταν υπάρχουν σταυροδεσμοί όπως στα πολυμερικά δίκτυα.

Θερμική αγωγιμότητα

Θερμότητα q είναι η μεταφορά ενέργειας εξαιτίας διαφοράς θερμοκρασίας ΔΤ.

Θερμική αγωγιμότητα είναι η ιδιότητα που εκφράζει την ιδιότητα του υλικού να μεταφέρει θερμότητα.



Θερμική αγωγιμότητα

$$q = -k\frac{dT}{dx}$$

Θερμοκρασιακή βαθμίδα

Ροή θερμότητας W/m^2

Η θερμότητα μεταφέρεται αυθόρμητα από τις θερμές στις ψυχρές περιοχές.

Μηχανισμοί θερμικής αγωγής

Πλεγματικές ταλαντώσεις (φωνόνια) k_l

Ελεύθερα ηλεκτρόνια k_e

$$k = k_e + k_l$$

Αυξάνεται με τη συγκέντρωση ελέυθερων ηλεκτρονίων

Η κινητική ενέργεια που αποκτούν σε θερμές περιοχές μεταφέρεται με συγκρούσεις σε άτομα του πλέγματος θερμότερων περιοχών

Μέταλλα

Σε υψηλής καθαρότητας ο ηλεκτρονιακός μηχανισμός ισχυρότερος του φωνονικού (20-400 W/m/K)

Μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια δεν σκεδάζονται τόσο εύκολα όσο τα φωνόνια

Νόμος Wiedemann–Franz

$$L = \frac{k}{\sigma T}$$

σταθερά

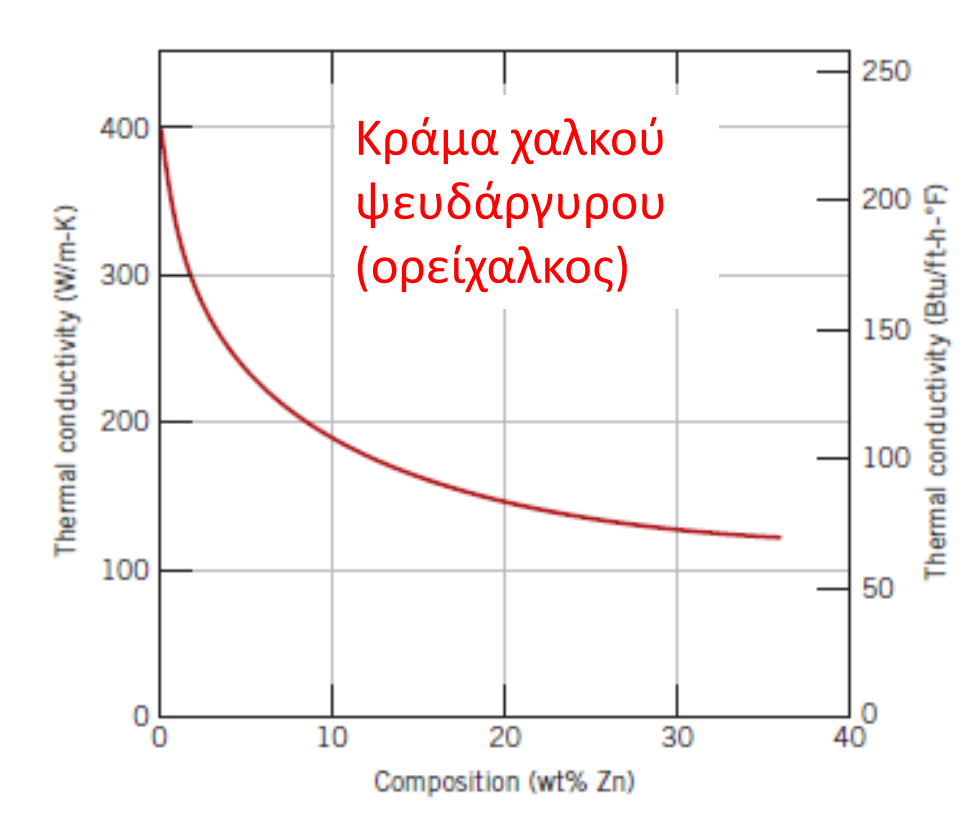
Ηλεκτρική αγωγιμότητα

$$2.44 \times 10^{-8}\ \Omega\text{-W/(K)}^2$$

Για καθαρά ηλεκτρονιακό μηχανισμό και πρέπει ανεξάρτητο θερμοκρασίας και μετάλλου (βλ. πίνακα)

Μέταλλα

Κραμάτωση μετάλλων με προσμίξεις προκαλεί μείωση της θερμικής (όπως και ηλεκτρικής) αγωγιμότητας αφού τα άτομα προσμίξεων λειτουργούν ως κέντρα σκέδασης που ελαττώνουν την απόδοση της κίνησης των ηλεκτρονίων.



Κεραμικά

Ως μη μεταλλικά υλικά είναι μονωτές αφού δεν έχουν μεγάλο αριθμό ελέυθερων ηλεκτρονίων.

Τα φωνόνια είναι υπεύθυνα για την θερμική αγωγιμότητα αλλά όχι τόσο αποτελεσματικά όσο τα ελεύθερα ηλεκτρόνια (2-50 W/m/K)

Η θερμική αγωγιμότητα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας στα περισσότερα κεραμικά.

Κεραμικά

Γυαλί και άλλα άμορφα κεραμικά έχουν χαμηλότερες αγωγιμότητες από τα κρυσταλλικά κεραμικά αφού η σκέδαση φωνονίων είναι πιο αποτελεσματική στην περίπτωση υψηλής αταξίας.

Η πορώδης δομή μειώνει δραματικά την θερμική αγωγιμότητα (για τον αέρα k=0.02 W/m/K)

Πολυμερή

Πολύ χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (0.3 W/m/K)

Αγωγή μέσω δόνησης και περιστροφής μακρομοριακών αλυσίδων.

Εξαρτάται από βαθμό κρυσταλλικότητας (αυξητικά).

Αφρώδες πολυστυρένιο (φελιζόλ). Πορώδες πολυμερικό υλικό για μονωτικά κιβώτια και κύπελλα ποτών.

Θερμικές τάσεις

Θερμική διαστολή-συστολή υπό περιορισμό

$$\sigma = E\alpha_l(T_0 - T_f) = E\alpha_l \Delta T$$

Αρχική T

Τελική T

Για γραμμική ελαστικότητα

Άσκηση

Ένα σύρμα από ατσάλι βρίσκεται υπό εφελκυστική τάση **70 MPa** σε θερμοκρασία **20 °C**. Εάν το μήκος του διατηρείται σταθερό σε ποια θερμοκρασία πρέπει να θερμανθεί ώστε η τάση να μειωθεί στα **17 MPa**?

41.3°C

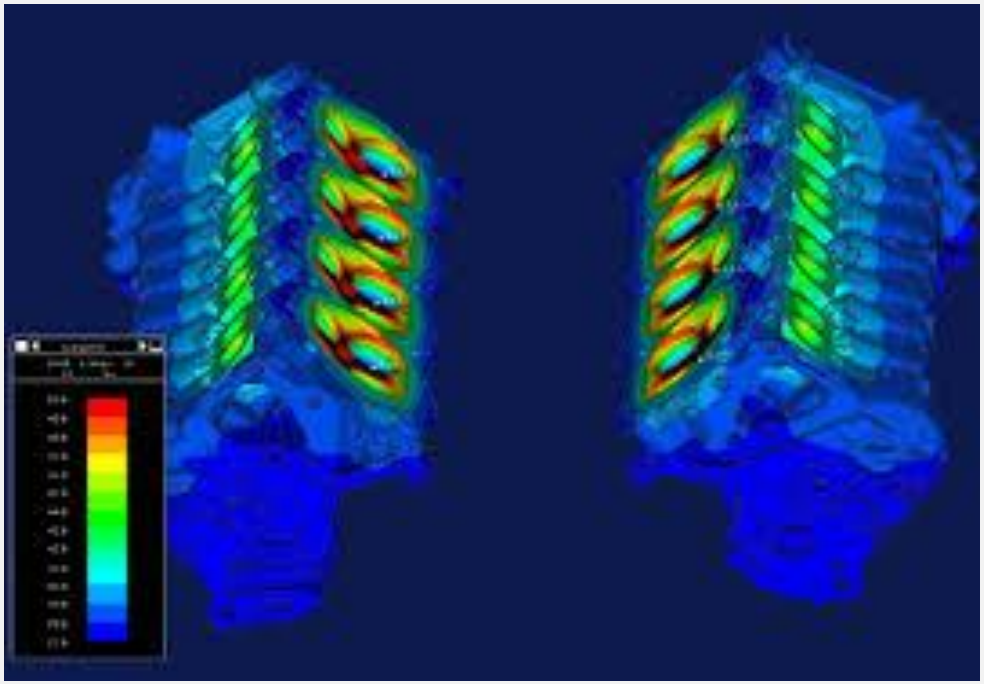
Άσκηση

Όταν ένα μέταλλο θερμαίνεται η πυκνότητα του μειώνεται λόγω **(1)** θερμικής διαστολής και **(2)** δημιουργίας πλεγματικών κενών. Θεωρείστε ένα δοκίμιο χρυσού σε θερμοκρασία δωματίου (**20 °C**) που έχει πυκνότητα **19.320 g/cm³**. **(a)** Καθορίστε την πυκνότητα του κατά τη θέρμανση στους **800 °C** λόγω θερμικής διαστολής. **(b)** Επαναλάβετε τον υπολογισμό λαμβάνοντας υπόψη το σχηματισμό πλεγματικών κενών υποθέτοντας ότι η ενέργεια δημιουργίας κενού είναι **0.98 eV/άτομο**. Επιπλέον θεωρείστε $\boldsymbol{\alpha_V=3\alpha_l}$.

A_{Au}=196.97 g/mol, $\alpha_l=14.2\cdot10^{-6}$ °C^{-1}.

Θερμικές τάσεις

Θερμοκρασιακές βαθμίδες



Γειτονικά στοιχεία όγκου περιορίζουν γειτονική σχετική διαστολή-συστολή (εφελκυστικές τάσεις εξισορροπούν θλιπτικές τάσεις).

Άσκηση

Αν μια κυλινδρική ράβδος από ορείχαλκο **150 mm** και **10 mm** σε διάμετρο θερμαίνεται από τους **20** στους **160 °C** ενώ τα άκρα του διατηρούνται άκαμπτα. Να καθοριστεί η αλλαγή της διαμέτρου.

Θερμικό σοκ στα ψαθυρά υλικά

Στα όλκιμα η δυνατότητα για πλαστική παραμόρφωση απορροφά τις θερμικές τάσεις.

Στα υλικά χαμηλής ολκιμότητας η ψαθυρή θραύση είναι πιθανή.

Μεγαλύτερη πιθανότητα κατά την απότομη ψύξη. Εκεί οι επιφανειακές τάσεις είναι εφελκυστικές.

Αντοχή σε θερμικό σοκ

$$TSR \cong \frac{\sigma_f k}{E \alpha_l}$$

Προτεινόμενα θέματα

1. Μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας

2. Μετρήσεις θερμικών τάσεων με τεχνικές περίθλασης
Άρθρο όπως: Acta Materialia 60 (2012) 1378–1394

3. Θερμική κατεργασία μετάλλων - κράματα

4. Θερμοκρασιακή κατανομή σε δοκίμια απλής γεωμετρίας στη σταθερή κατάσταση

ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ηλεκτρικές ιδιότητες

- Ενεργειακές ζώνες στα στερεά
- Ηλεκτρόνια και οπές
- Ηλετρική αγωγιμότητα σε ημιαγωγούς
- Συγκέντρωση φορέων
- Επαφή p-n
- Ιοντική αγωγιμότητα
- Πολωσιμότητα
- Διηλεκτρική σταθερά

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

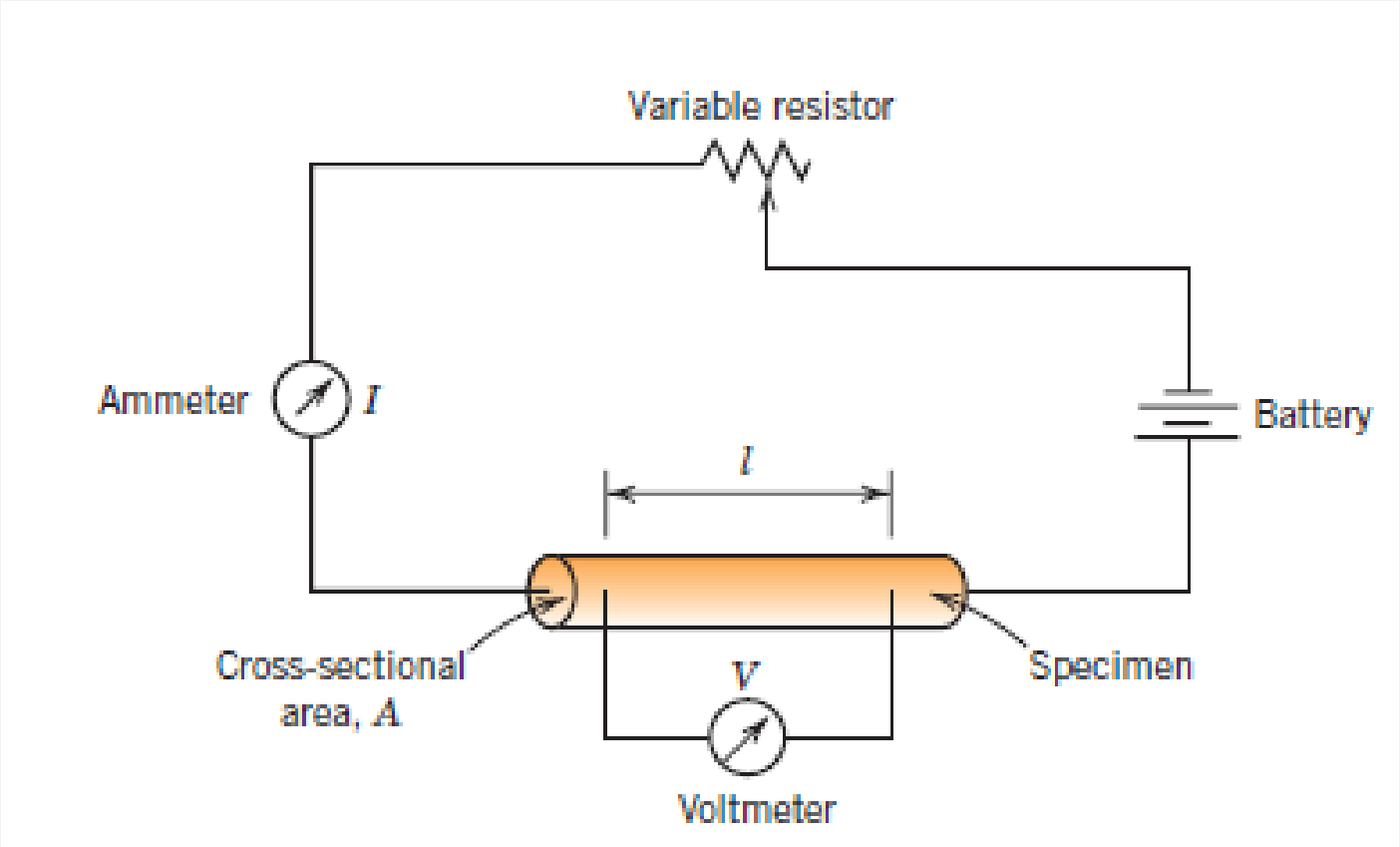
αντίσταση

Νόμος Ohm

$$V = IR$$

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

Ειδική αντίσταση



Ηλεκτρική αγωγιμότητα

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Πυκνότητα ρεύματος

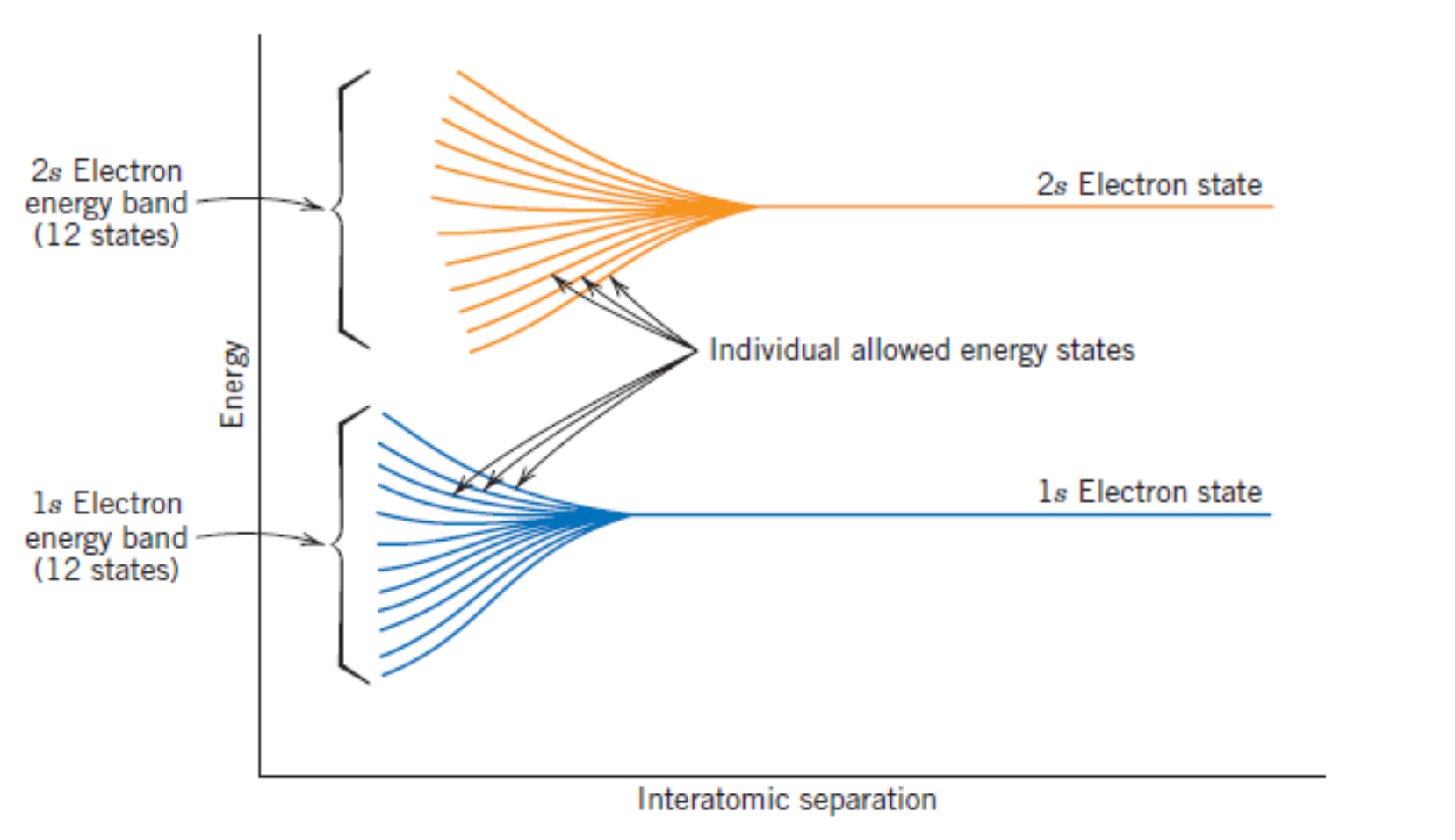
$$J = \sigma \mathscr{E}$$

Ηλεκτρικό πεδίο

$$\mathscr{E} = \frac{V}{l}$$

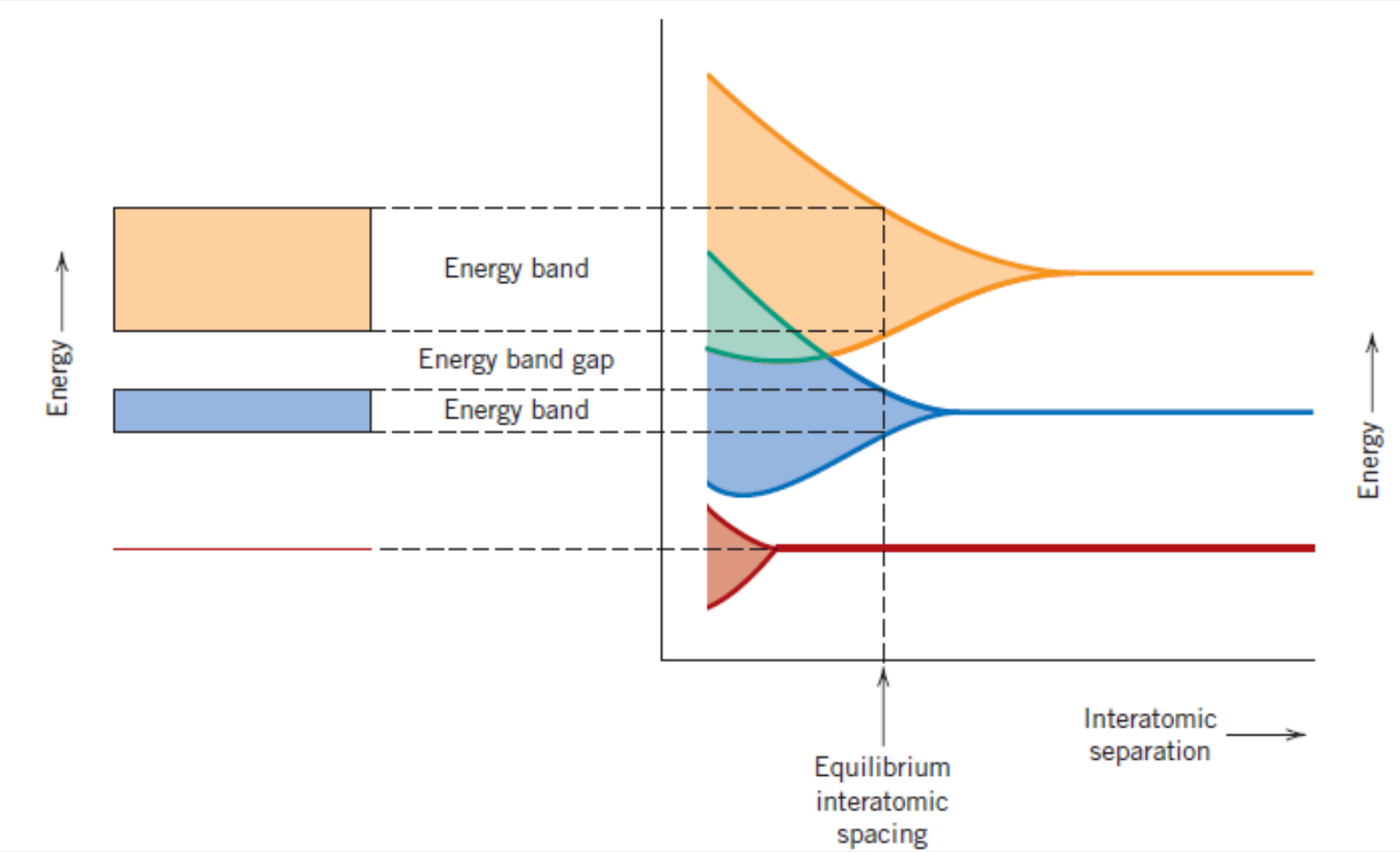
Αγωγοί – Ημιαγωγοί –Μονωτές: 27 τάξεις μεγέθους σε σ

Ενεργειακές ζώνες



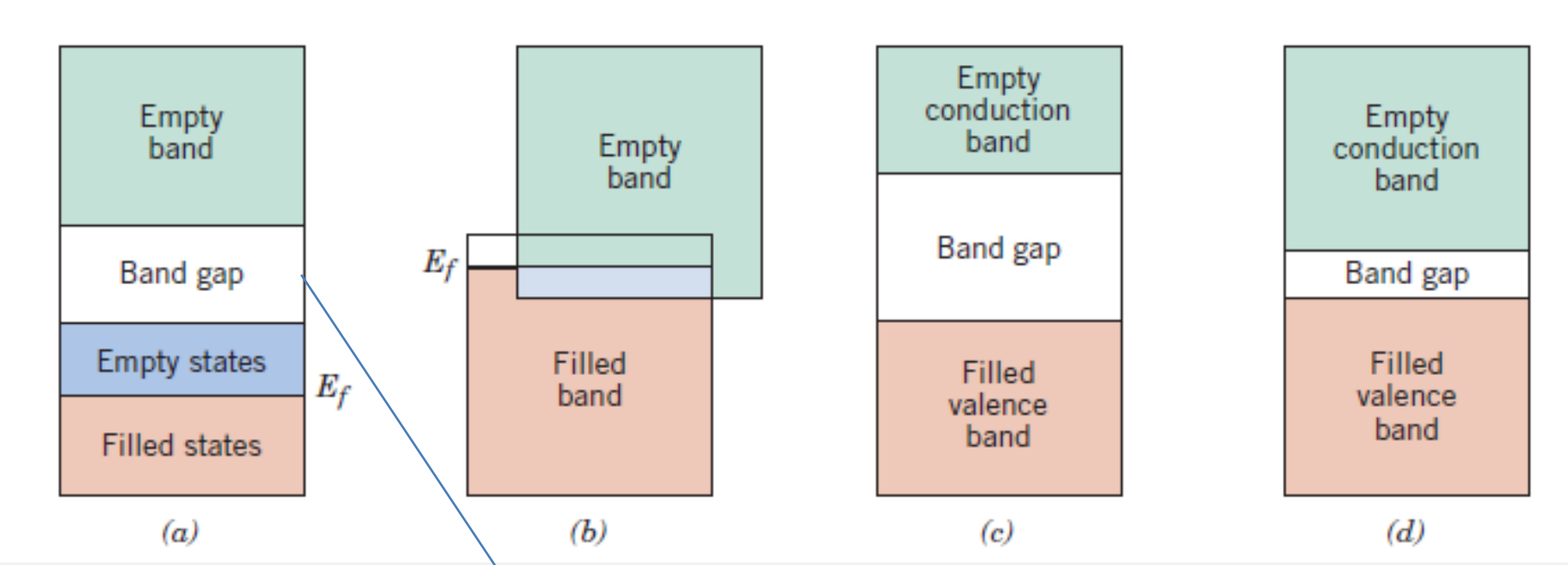
Συσσωμάτωμα 12 ατόμων

Ενεργειακές ζώνες



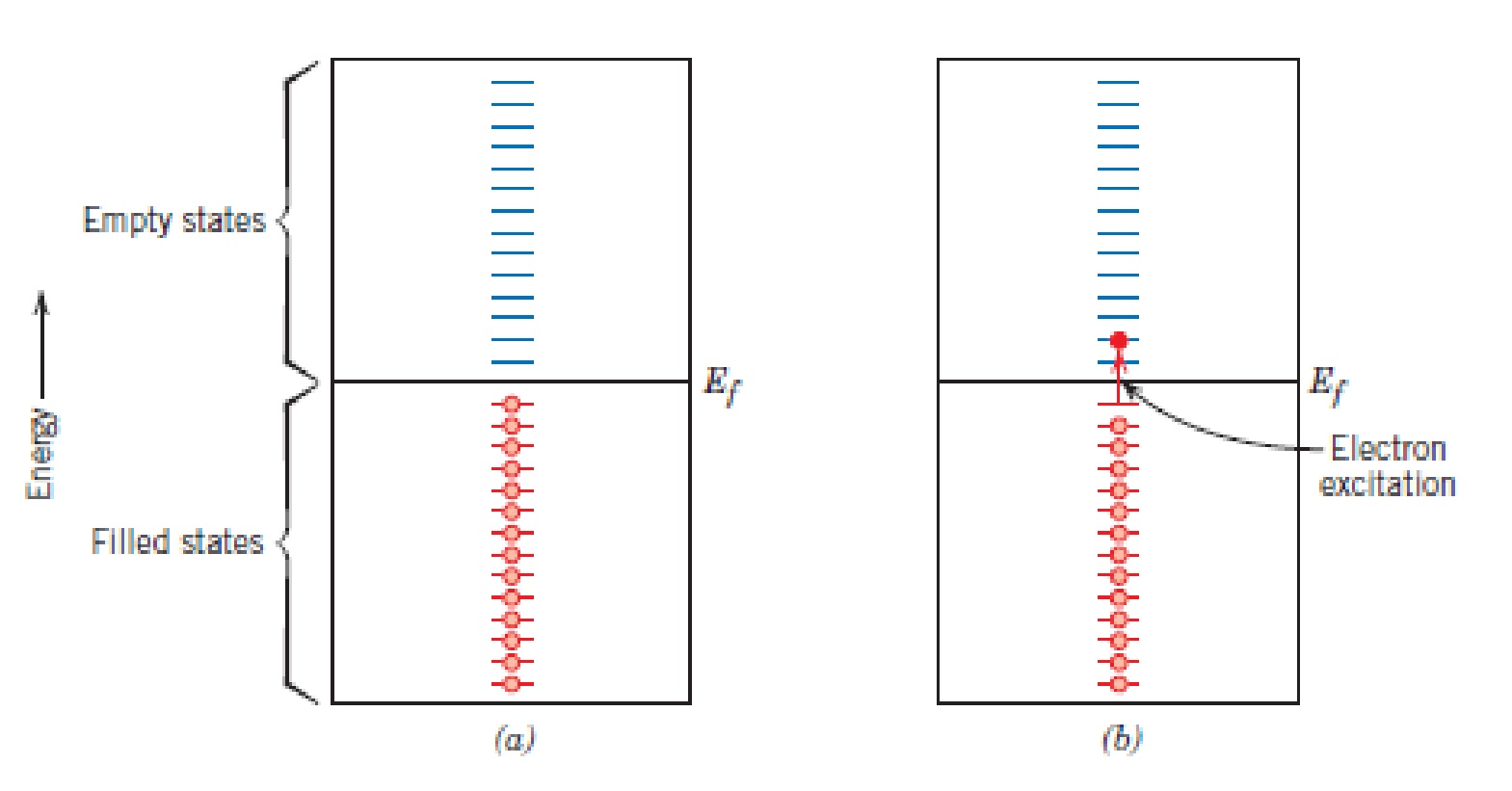
Ζώνες και χάσματα

Πιθανές δομές ζωνών στα στερεά

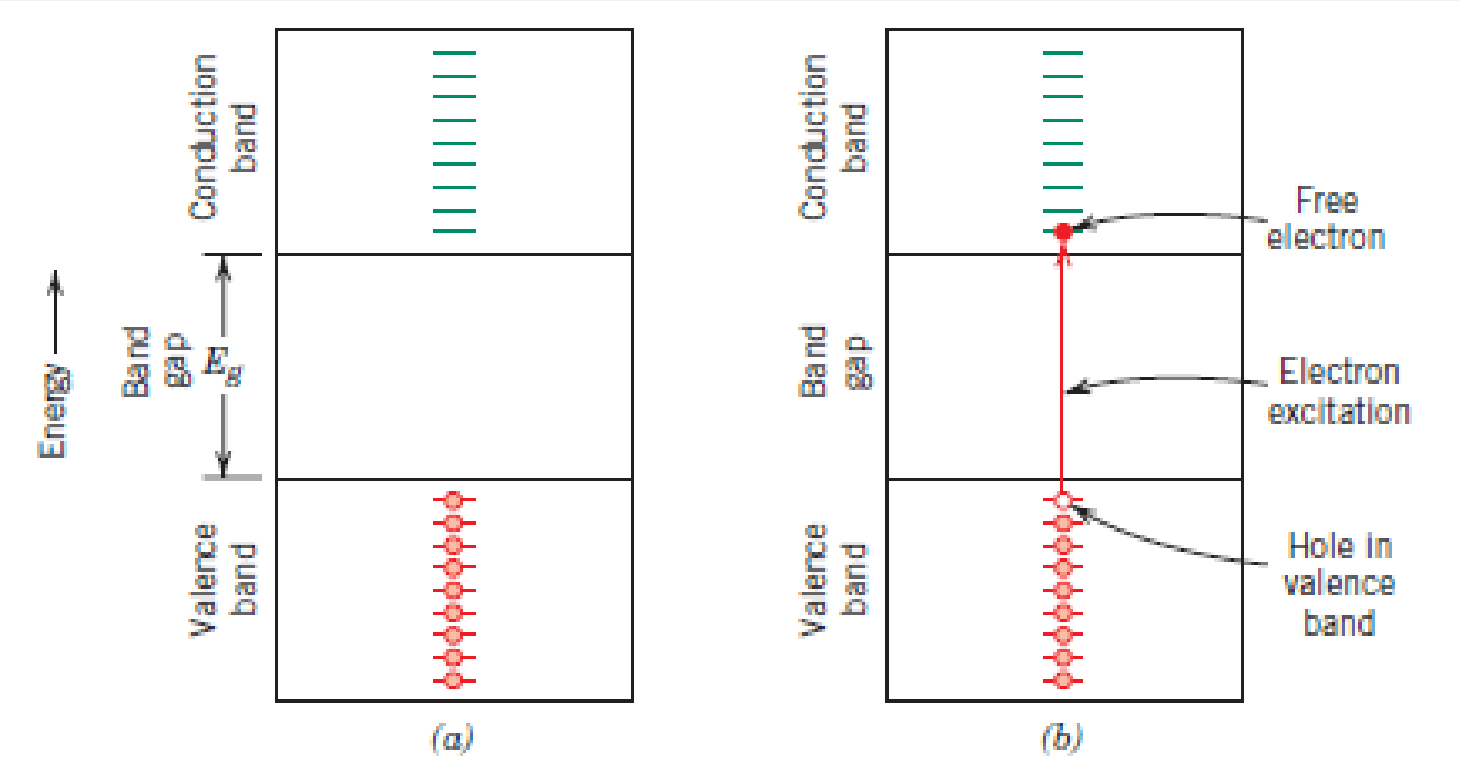


Ενεργειακό χάσμα

Ηλεκτρόνια και οπές στα μέταλλα



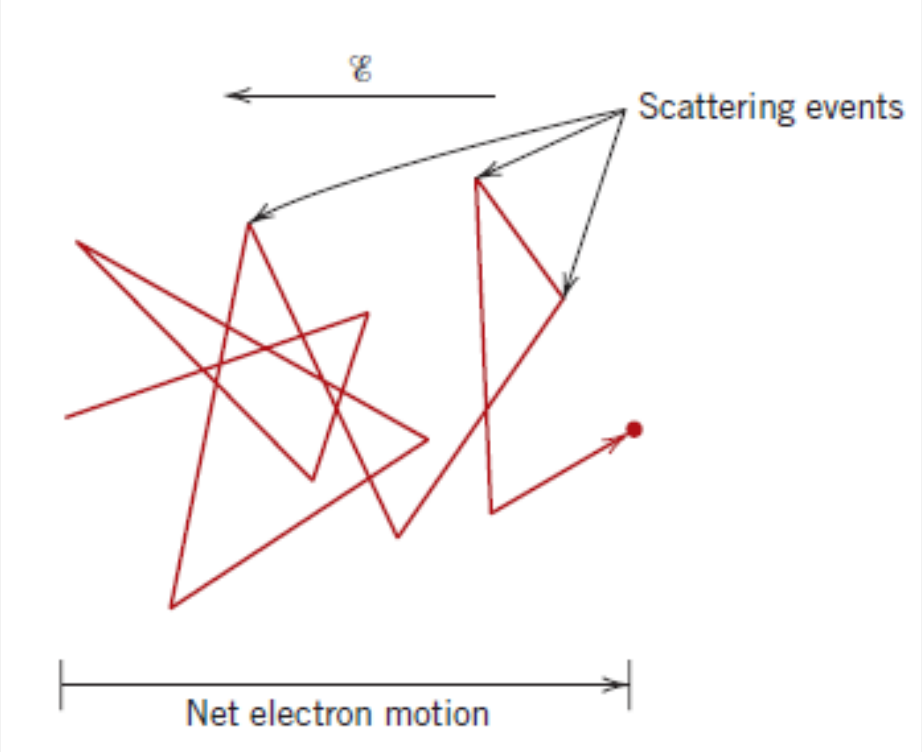
Ηλεκτρόνια και οπές στους ημιαγωγούς και μονωτές



Ευκινησία ηλεκτρονίων

Ταχύτητα μετατόπισης

$$v_d = \mu_e \mathscr{E}$$



$$\sigma = n|e|\mu_e$$

Συγκέντρωση ηλεκτρονίων

Άσκηση

(α) Να υπολογιστεί ο αριθμός ελευθέρων ηλεκτρονίων στη μονάδα του όγκου για τον Ag υποθέτωντας 1.3 ελεύθερα ηλεκτρόνια ανά άτομο Ag. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του Ag είναι $6.8 \cdot 10^{7}$ $(\Omega m)^{-1}$ και η πυκνότητα του 10.5 g/cm^3. **(β)** Υπολογίστε την ευκινησία των ηλεκτρονίων στον Ag.

A_{Ag}=107.87 g/mol

Συνεισφορές στην ειδική αντίσταση μετάλλων

$$\rho_{\text{total}} = \rho_t + \rho_i + \rho_d$$

$$\rho_t = \rho_0 + aT$$

θερμική

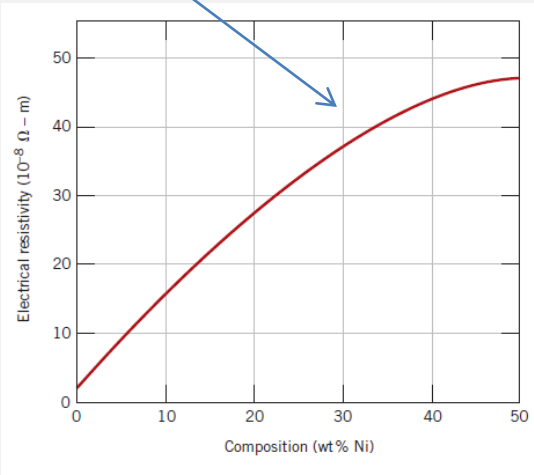
προσμίξεων

Παραμόρφωσης (πλαστική)

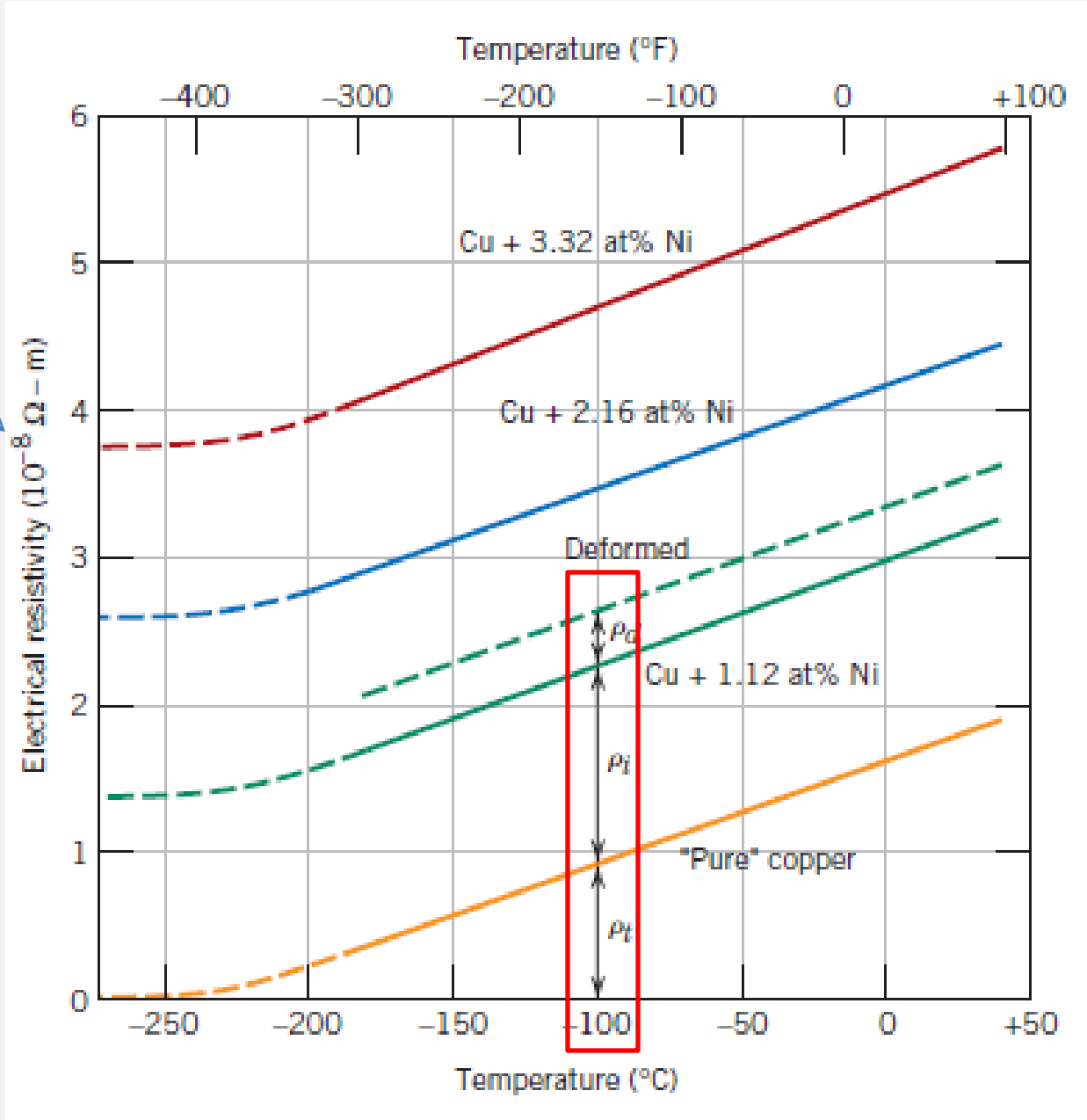
$$\rho_i = Ac_i(1 - c_i)$$

στερεό διάλυμα

Ατομικό ποσοστό



Ειδική αντίσταση μετάλλων



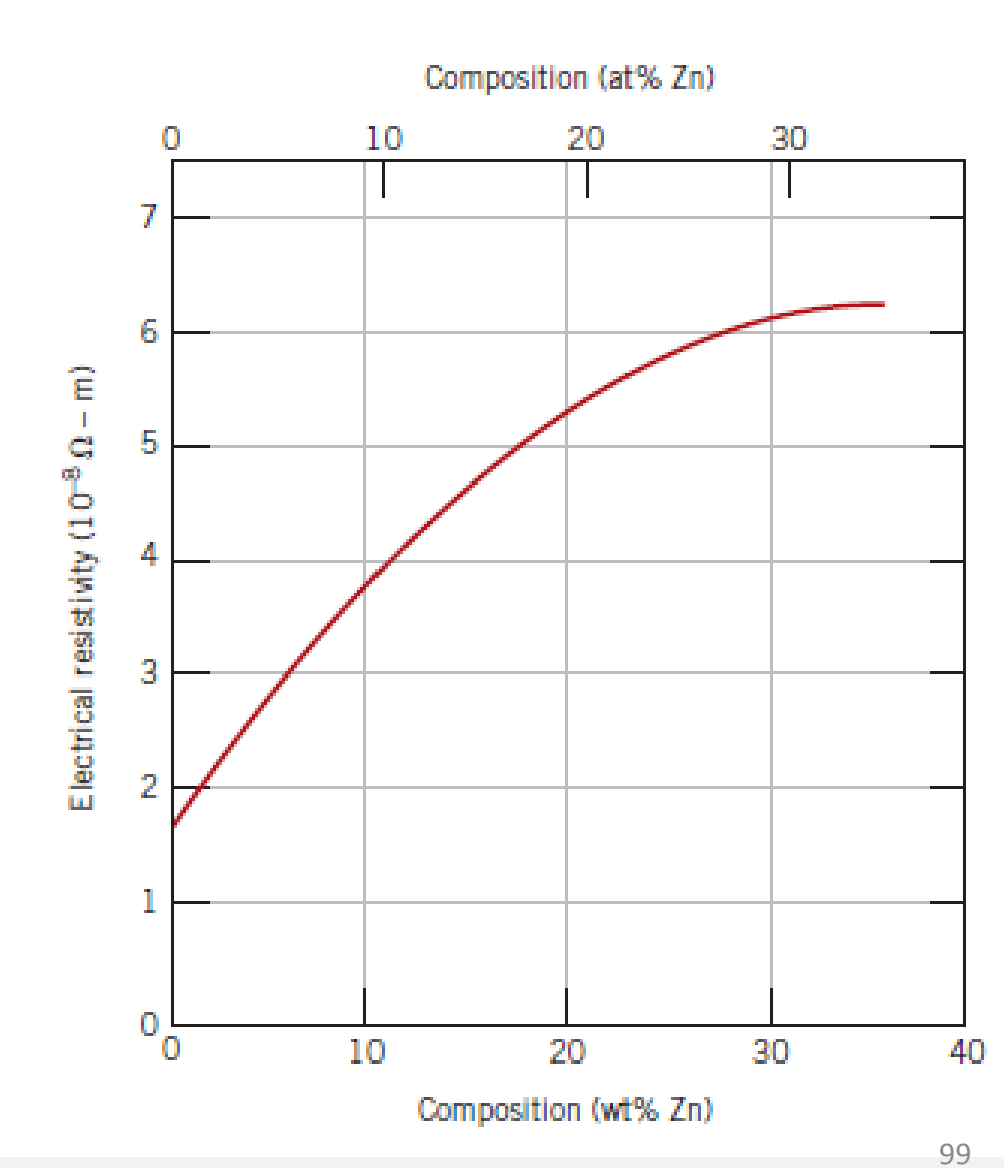
Άσκηση

$$\rho_{\text{total}} = \rho_t + \rho_i + \cancel{\rho_d}$$

$$\rho_t = \rho_0 + aT$$

$$\rho_i = Ac_i(1 - c_i)$$

??



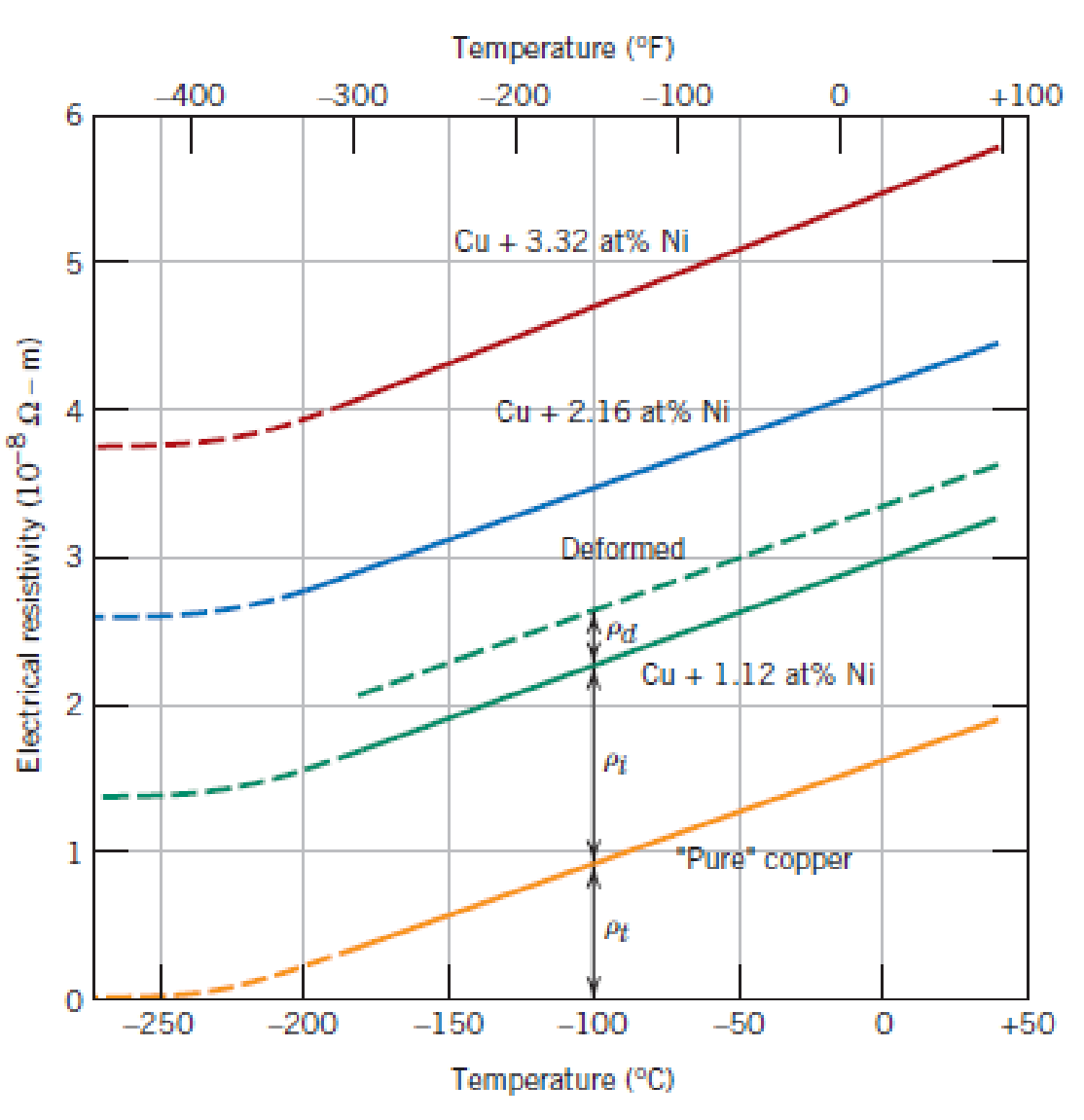
Πρόβλημα

$$\rho_t = \rho_0 + aT$$

??

$$\rho_i = Ac_i(1 - c_i)$$

??



Ενδογενής ημιαγωγιμότητα

Material	*Band Gap* (eV)	*Electrical Conductivity* [$(\Omega\text{-}m)^{-1}$]	*Electron Mobility* ($m^2/V\text{-}s$)	*Hole Mobility* ($m^2/V\text{-}s$)
		Elemental		
Si	1.11	4×10^{-4}	0.14	0.05
Ge	0.67	2.2	0.38	0.18
		III–V Compounds		
GaP	2.25	—	0.03	0.015
GaAs	1.42	10^{-6}	0.85	0.04
InSb	0.17	2×10^{4}	7.7	0.07
		II–VI Compounds		
CdS	2.40	—	0.03	—
ZnTe	2.26	—	0.03	0.01

Ενδογενής ημιαγωγιμότητα

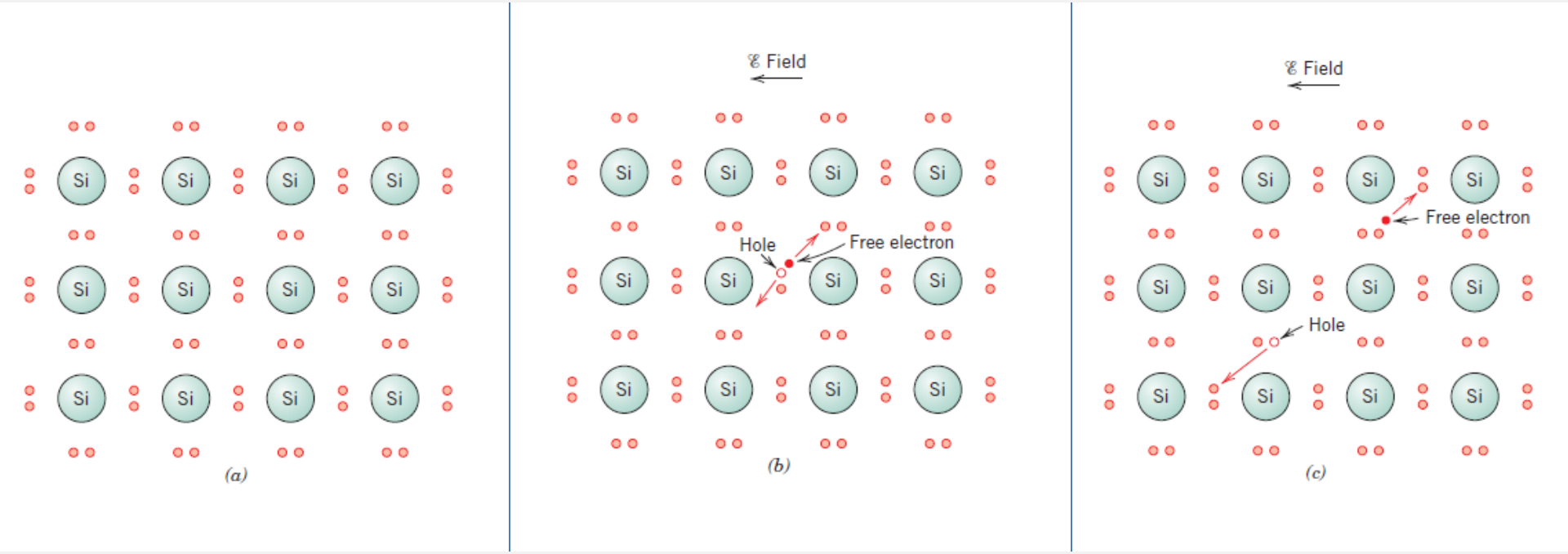
$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_h$$

Συγκέντρωση ηλεκτρονίων/οπών

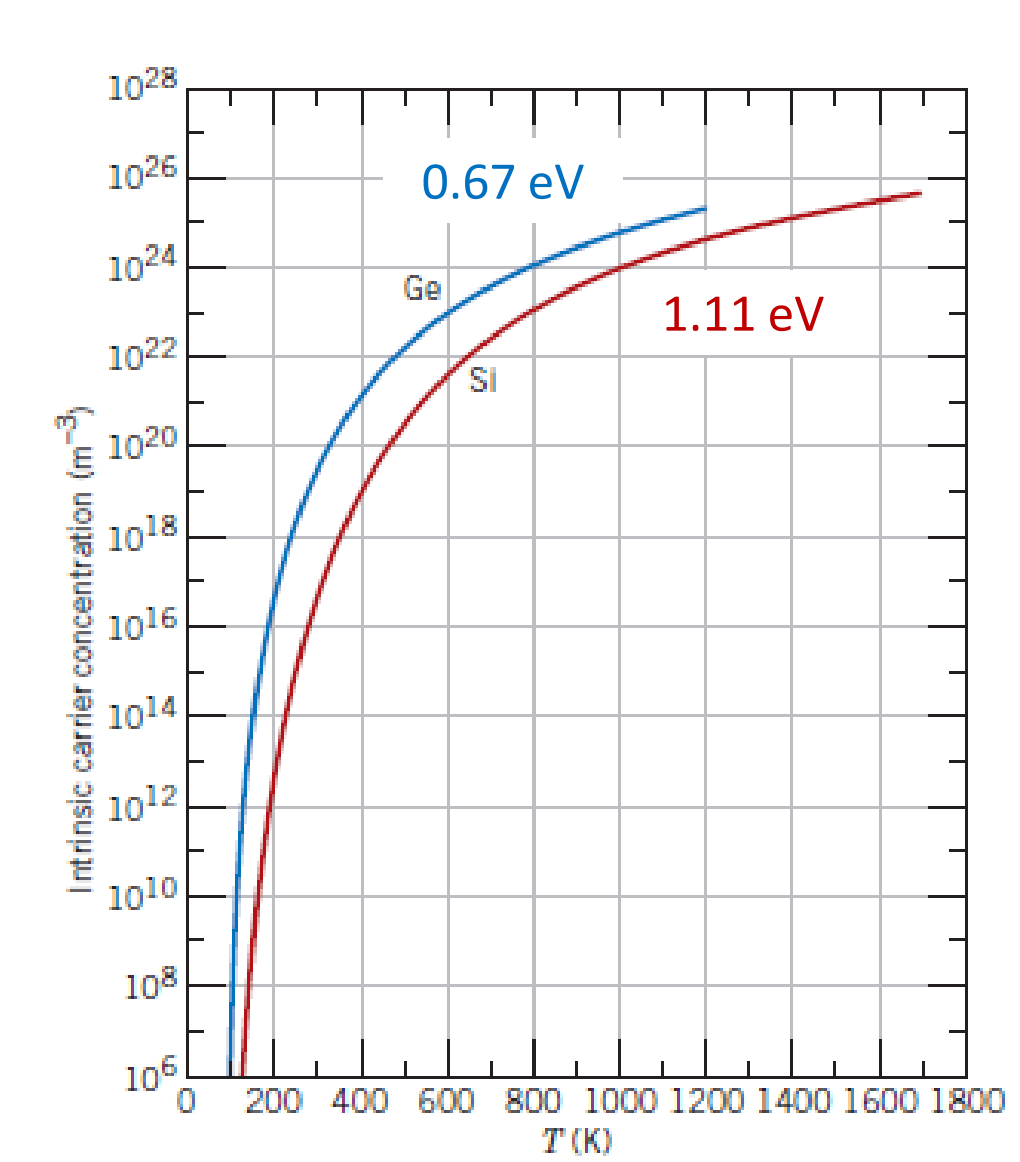
$$n = p = n_i$$

$$\sigma = n|e|(\mu_e + \mu_h) = p|e|(\mu_e + \mu_h)$$
$$= n_i|e|(\mu_e + \mu_h)$$

Ενδογενής ημιαγωγιμότητα



Θερμοκρασιακή εξάρτηση συγκέντρωσης φορέων

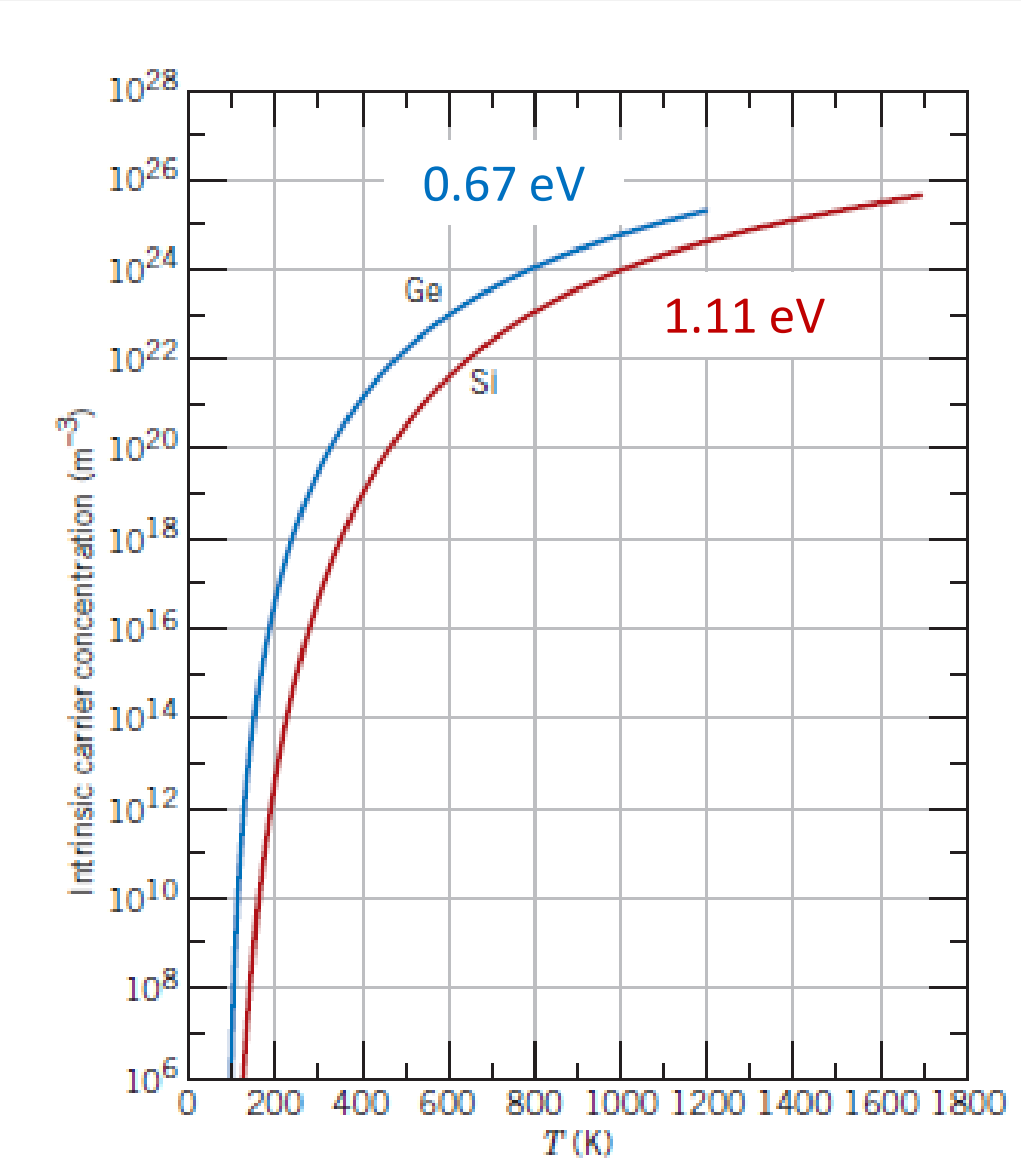


Πρόβλημα

Να βρεθεί ο αριθμός ελεύθερων ηλεκτρονίων ανά άτομο στο Ge και το Si σε θερμοκρασία δωματίου (298 K). Πυκνότητες 5.32 και 2.33 g/cm^3 αντίστοιχα. Που οφείλεται η διαφορά;

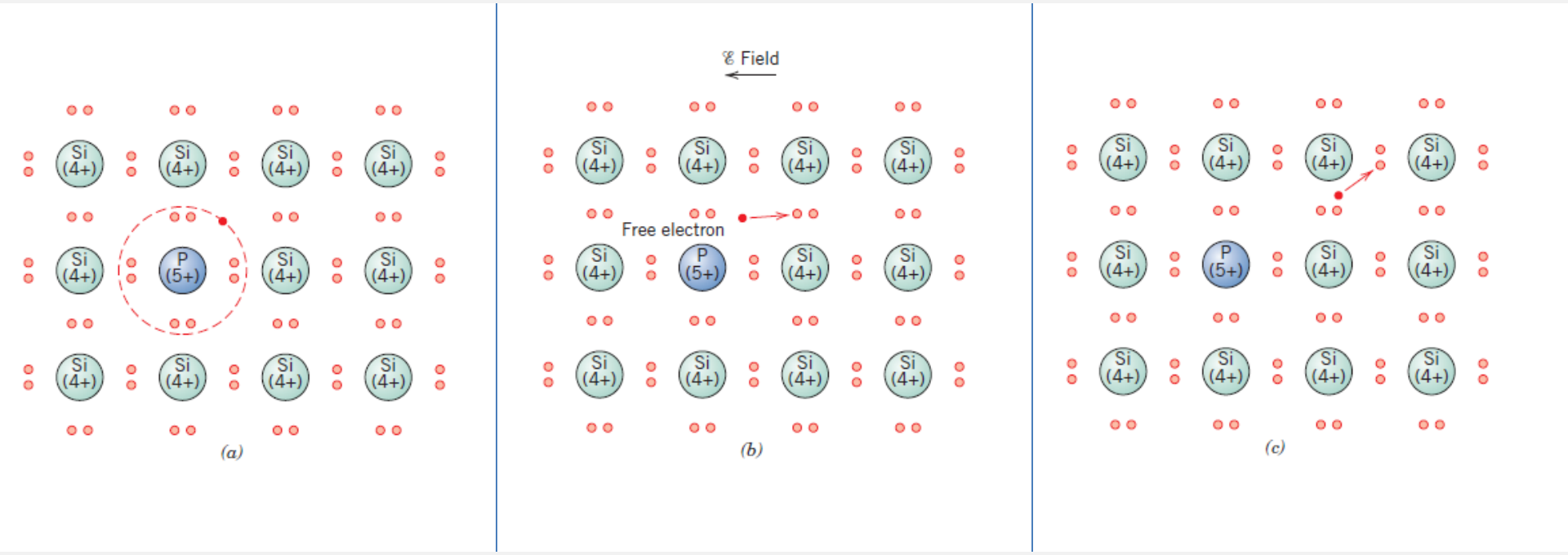
A= 72.59 g /mol και 28.09 g /mol αντίστοιχα.

$$n_i \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$



Γραφικά??

Εξωγενής ημιαγωγιμότητα
ΔΟΤΗΣ (τύπου n)

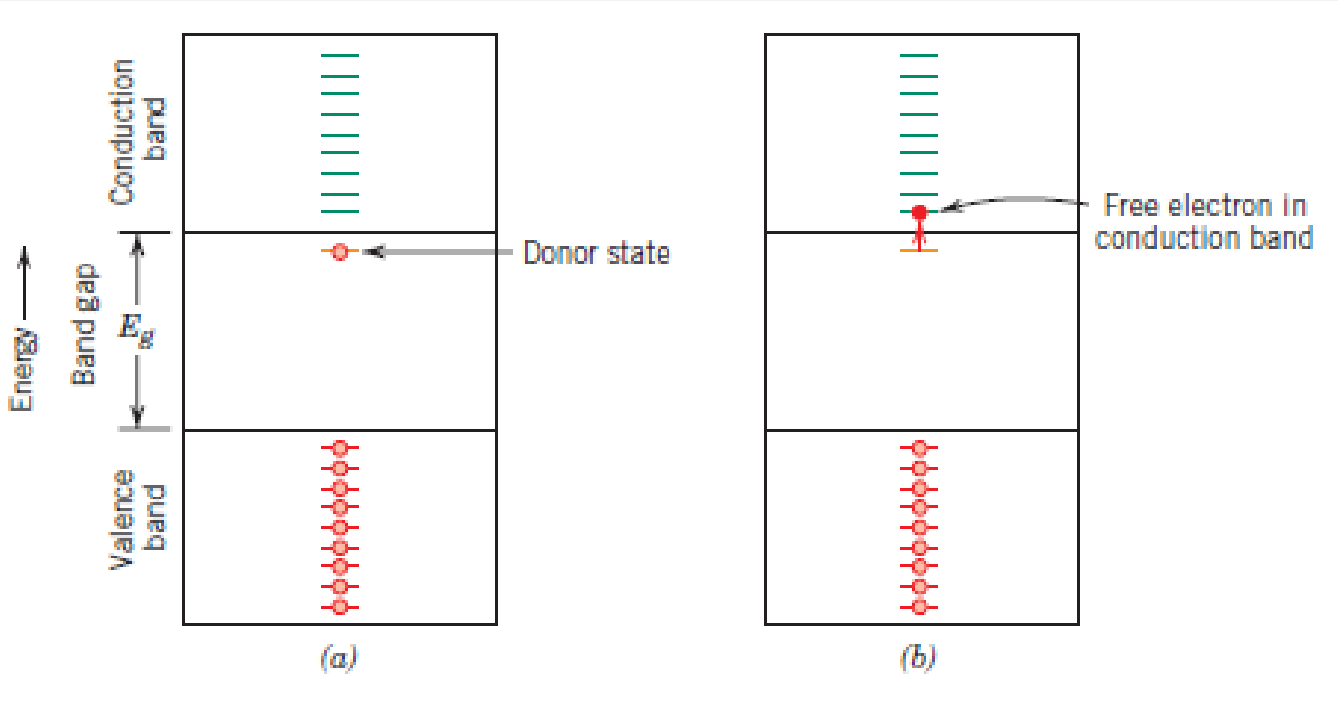


Εξωγενής ημιαγωγιμότητα ΔΟΤΗΣ (τύπου n)

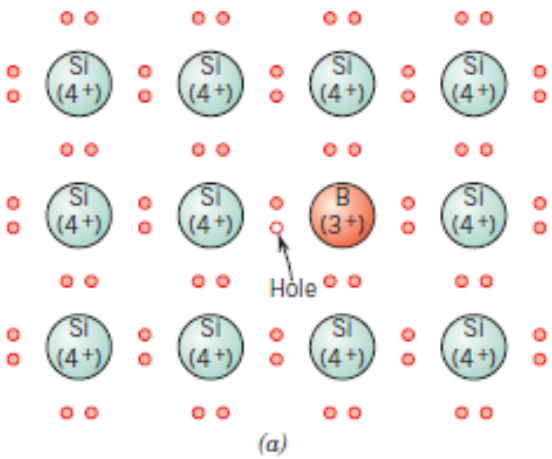
Εύκολη θερμική διέγερση σε θερμοκρασία δωματίου

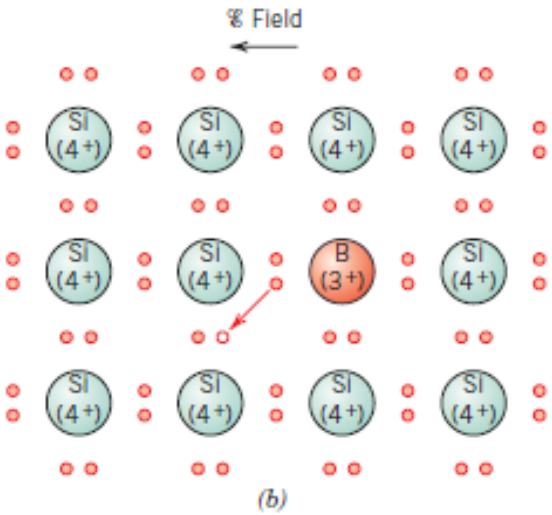
$$n \gg p$$

$$\sigma \cong n|e|\mu_e$$

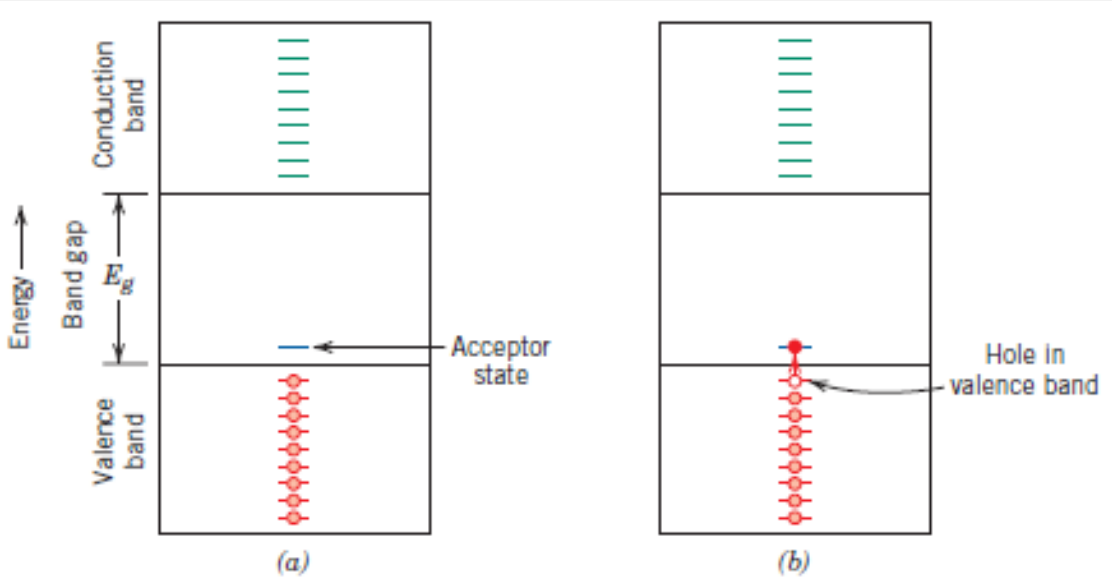


Εξωγενής ημιαγωγιμότητα
ΔΕΚΤΗΣ (τύπου p)





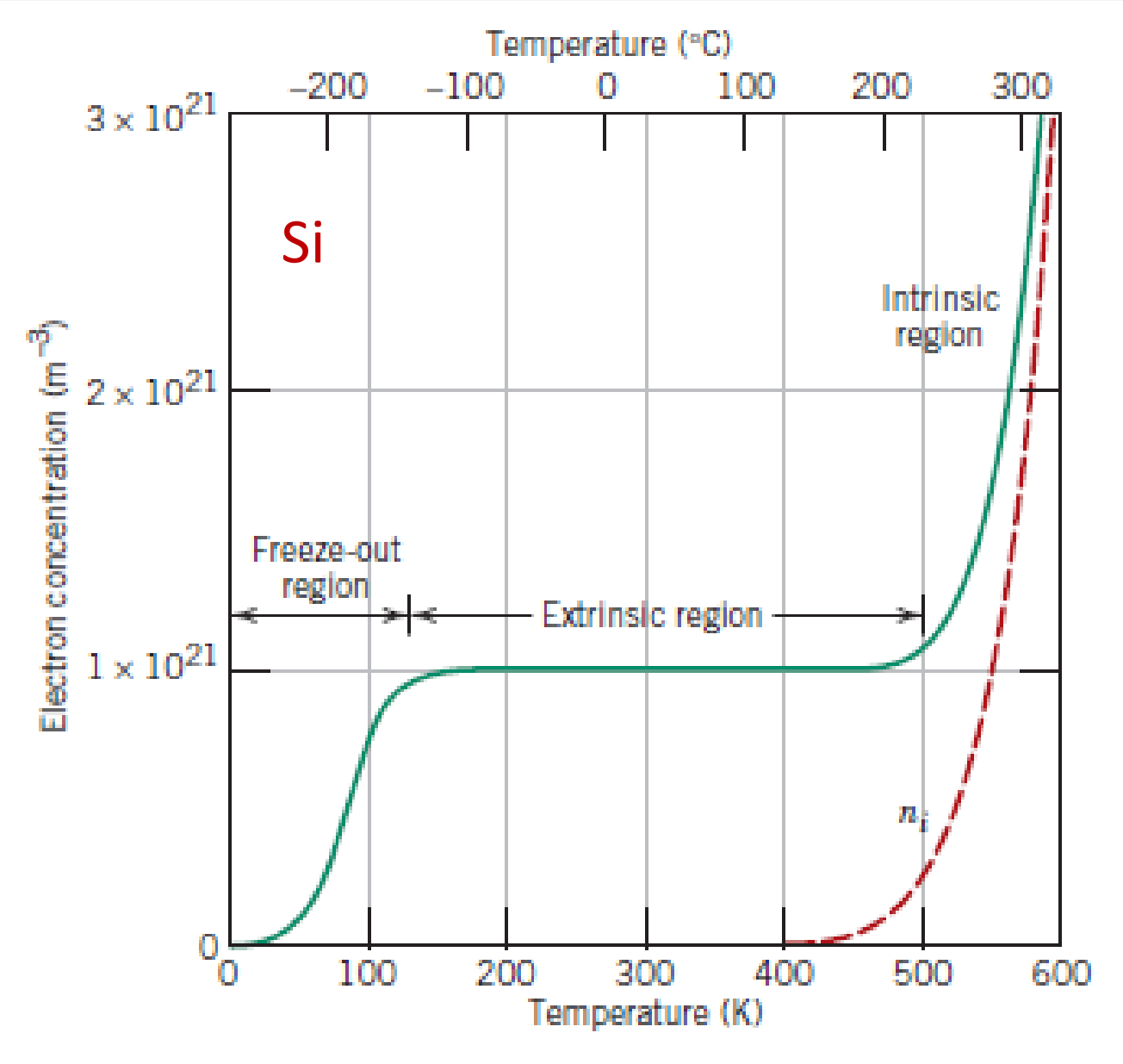
Εξωγενής ημιαγωγιμότητα ΔΕΚΤΗΣ (τύπου p)



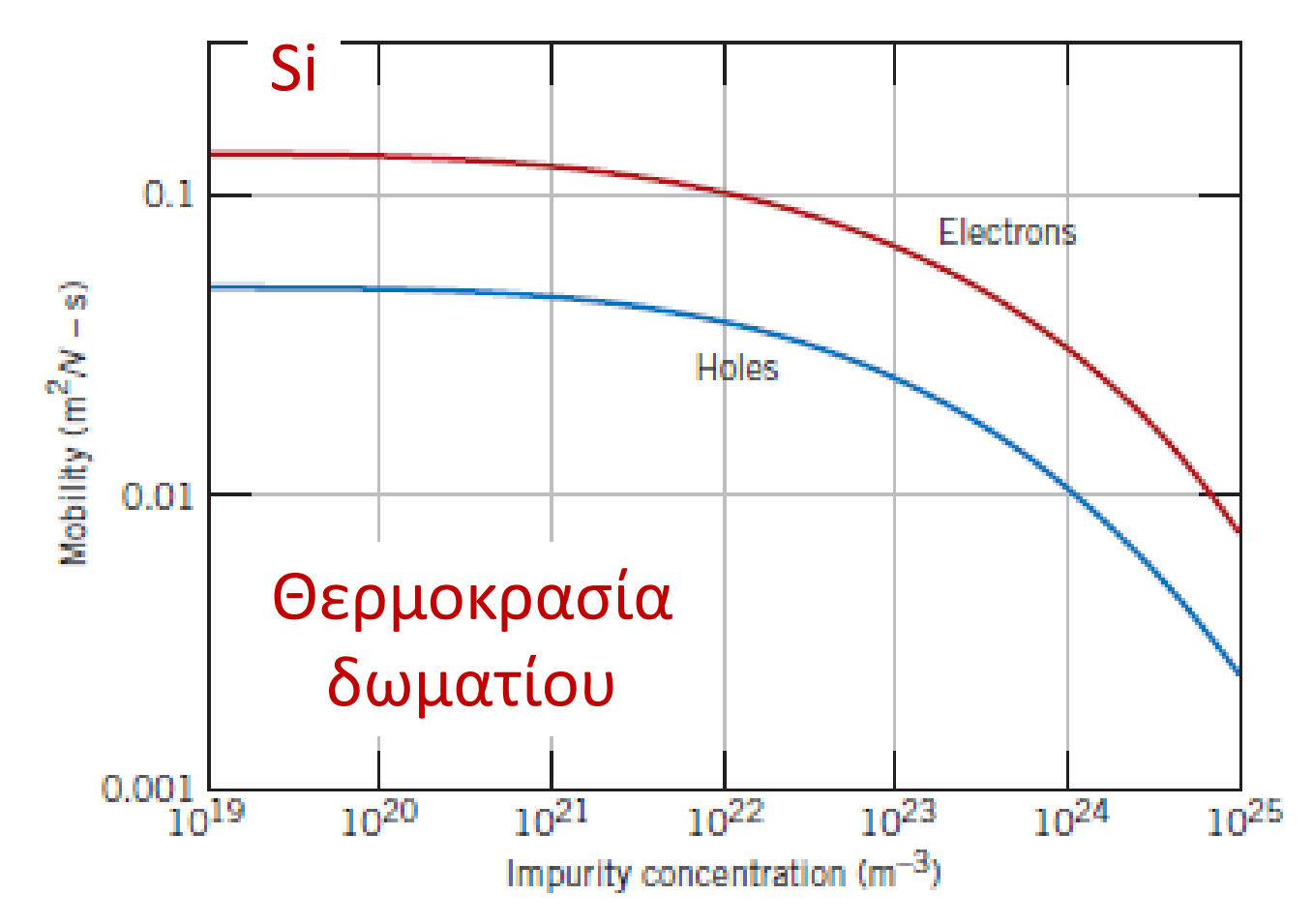
$$p \gg n$$

$$\sigma \cong p|e|\mu_h$$

Θερμοκρασιακή εξάρτηση συγκέντρωσης φορέων (n-type)

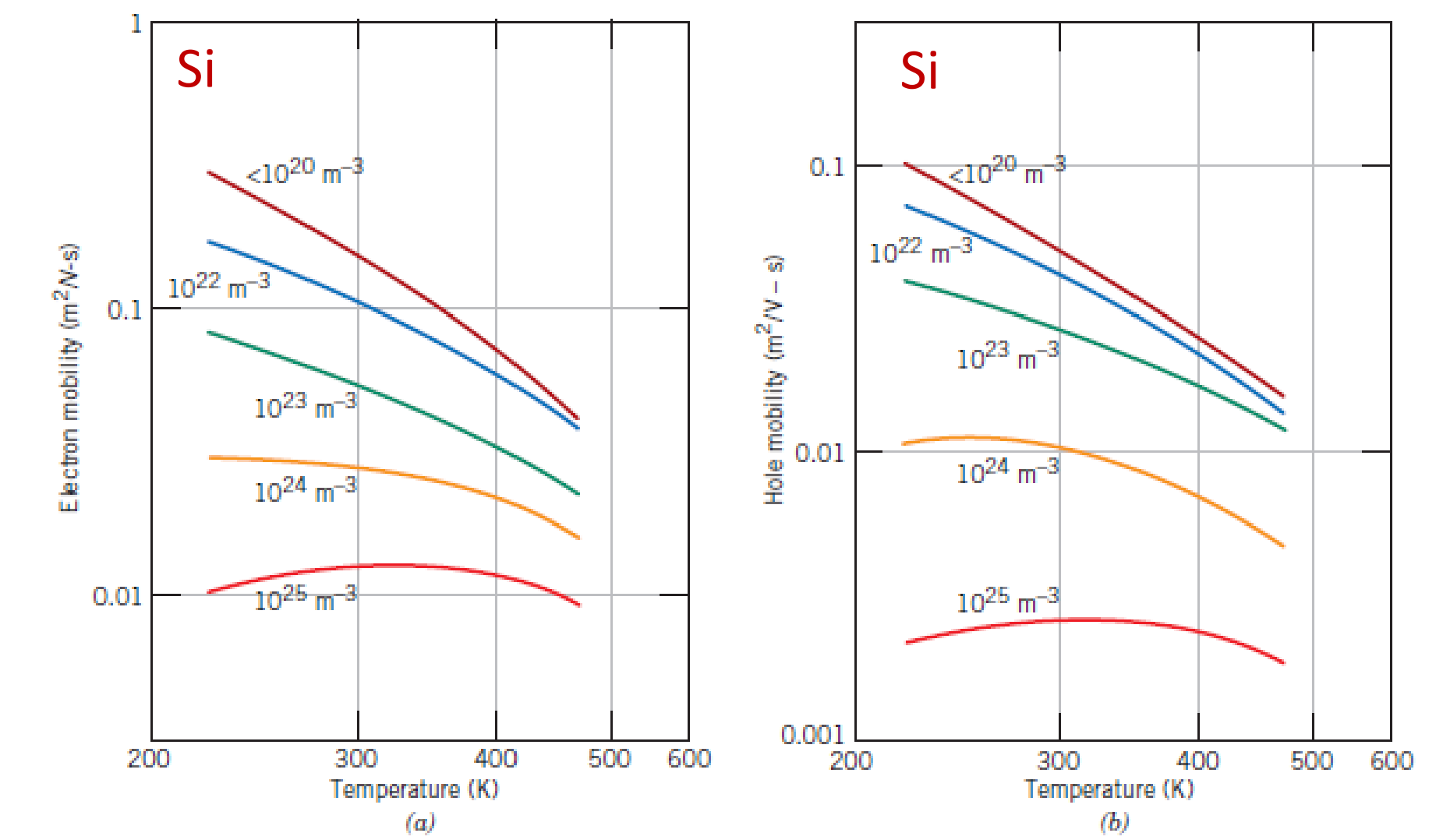


Παράγοντες που επηρεάζουν την ευκινησία των φορέων



Συγκέντρωση προσμείξεων →

Παράγοντες που επηρεάζουν την ευκινησία των φορέων



Θερμοκρασία

Επιλογή στοιχείων για προσμείξεις

Για p-type

Για n-type

IIIA	IVA	VA
5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007
13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974
31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.922
49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76
81 Tl 204.38	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98

Πρόβλημα

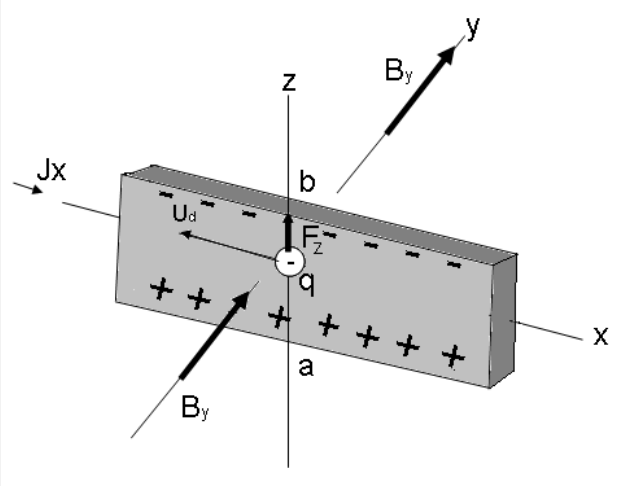
Ποια είναι η ενδογενής αγωγιμότητα του Si στους 423K; (0.52 $(\Omega m)^{-1}$)

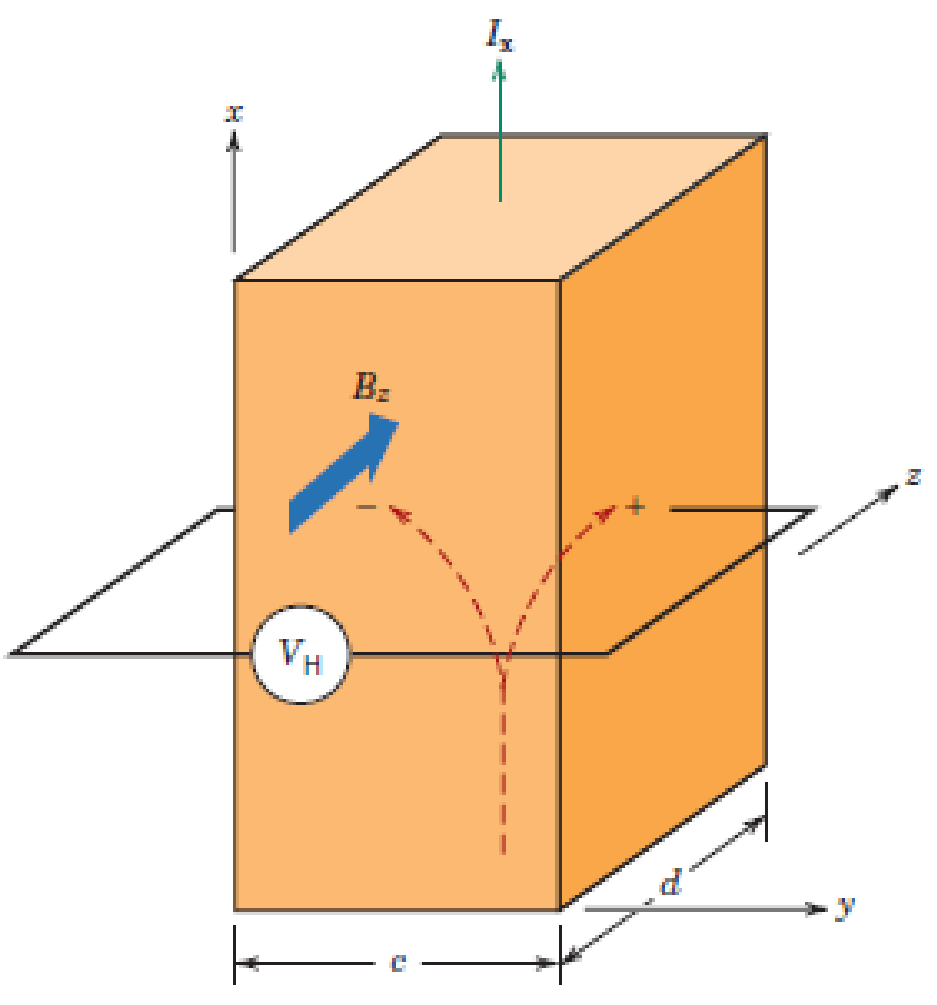
Σε υψηλής καθαρότητας Si προστίθενται 10^{23} m^{-3} άτομα As. Θα παραχθεί ημιαγωγός τύπου-n ή τύπου-p; Ποιο είναι το **σ** σε θερμοκρασία δωματίου κα στους 100 °C; (1120 $(\Omega m)^{-1}$)

Ένας ημιαγωγός πυριτίου τύπου-p πρέπει να κατασκευαστεί ώστε να έχει αγωγιμότητα 50 $(\Omega m)^{-1}$. Να καθοριστεί ο τύπος πρόσμιξης που χρειάζεται και η συγκέντρωση του σε ατομικό ποσοστό. ($8x10^{21}m^{-3}$, $1.60x10^{-5}$)

Φαινόμενο Hall

Καθορισμός φορέων πλειονότητας, συγκέντρωσης και ευκινησίας τους





Τάση Hall

Σταθερά Hall
Εξαρτάται από
το υλικό

Για μέταλλα
(ηλεκτρονιακή
αγωγιμότητα)

$$V_{\mathrm{H}} = \frac{R_{\mathrm{H}} I_x B_z}{d}$$

$$R_{\mathrm{H}} = -\frac{1}{n|e|}$$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ

$$\mu_e = \frac{\sigma}{n|e|}$$

$$\mu_e = |R_{\mathrm{H}}|\sigma$$

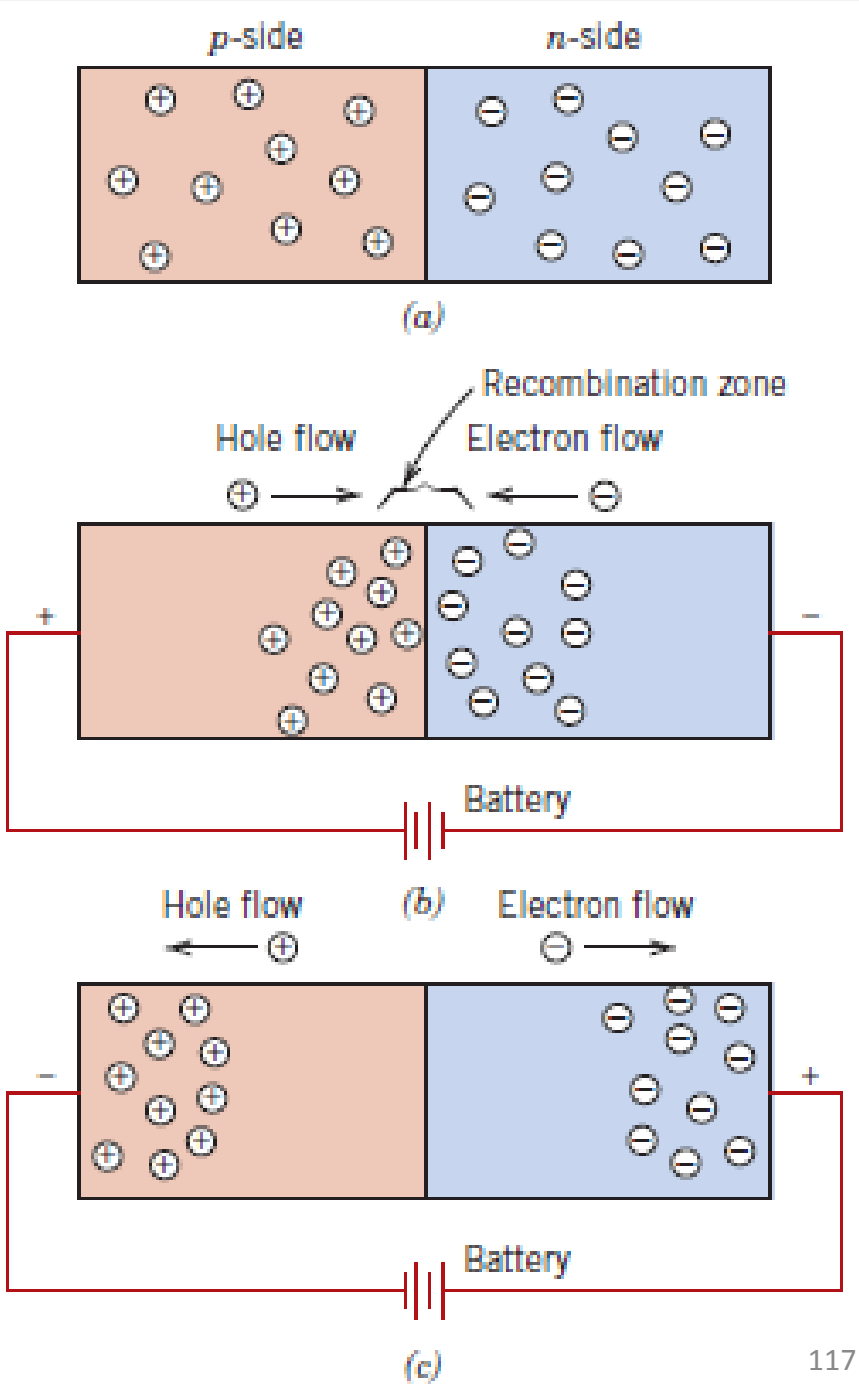
Διατάξεις ημιαγωγών

Επαφή ανόρθωσης p-n / δίοδος

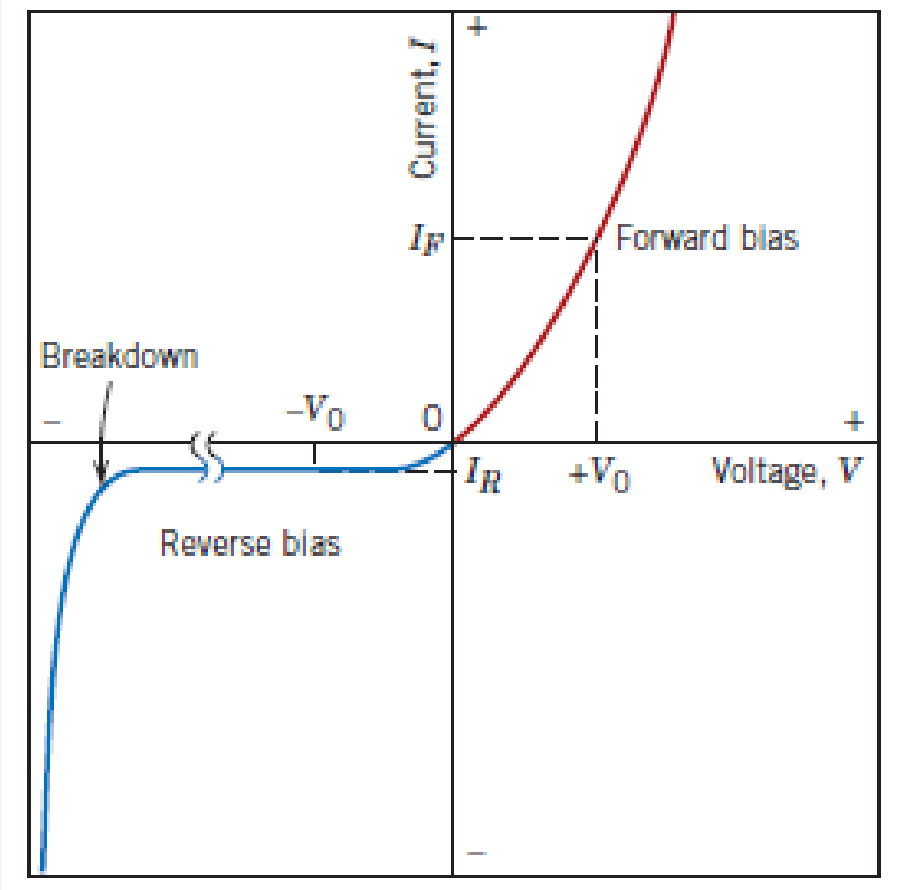
(ένα κομμάτι ημιαγωγού)

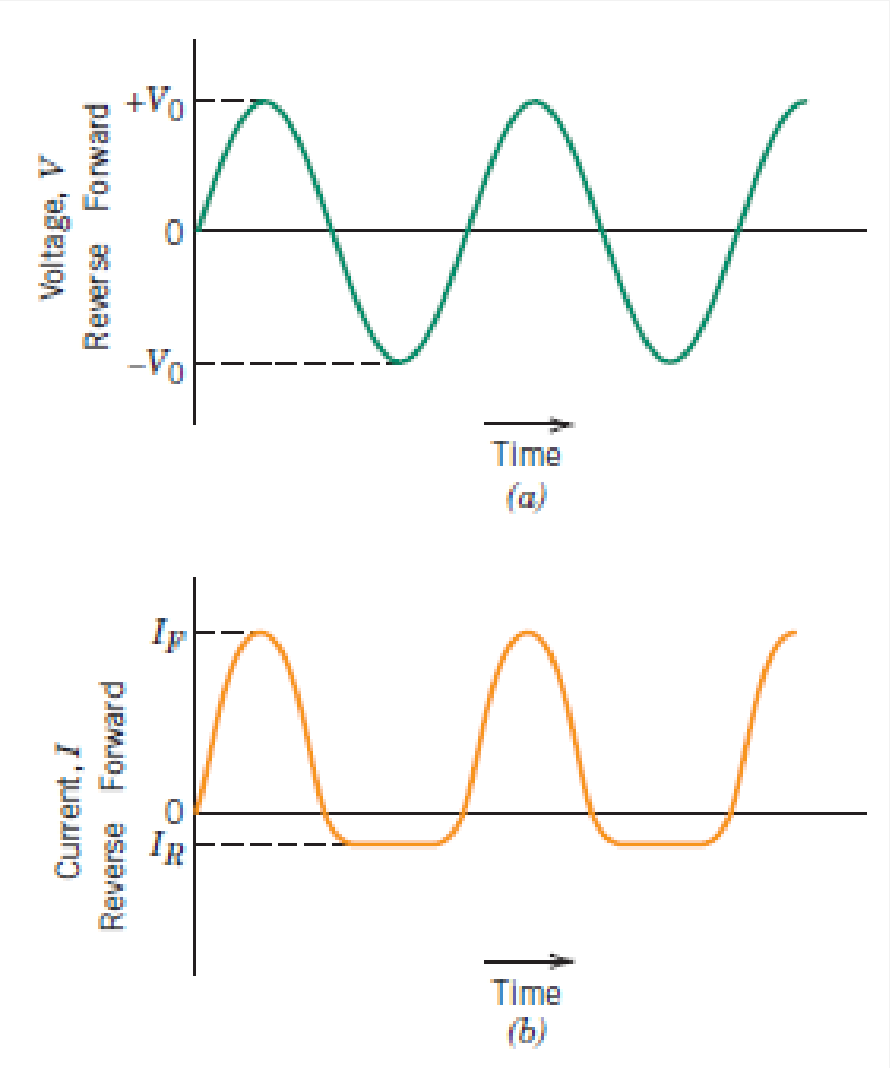
Ορθή πόλωση

Ανάστροφη πόλωση

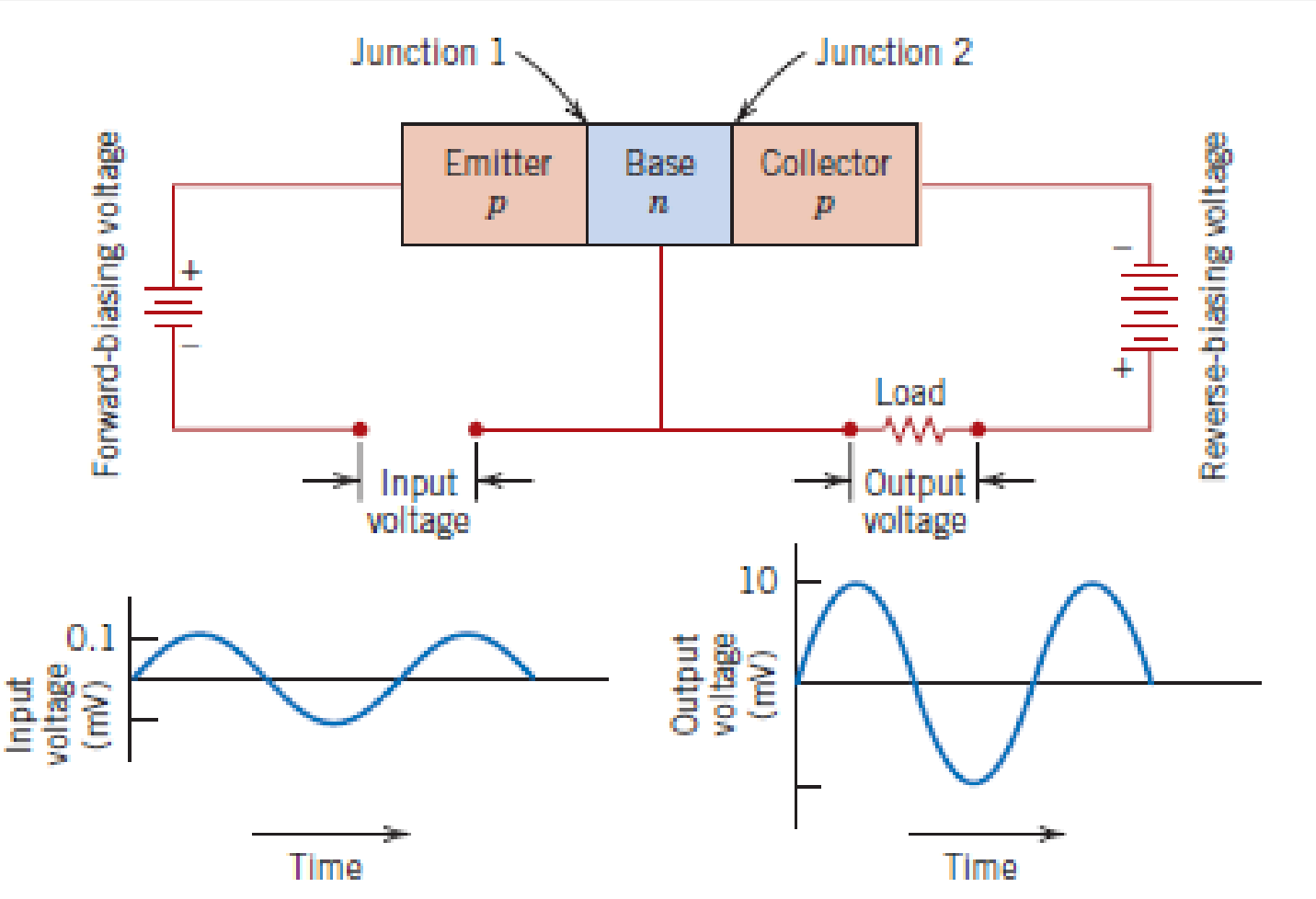


Επαφή ανόρθωσης p-n

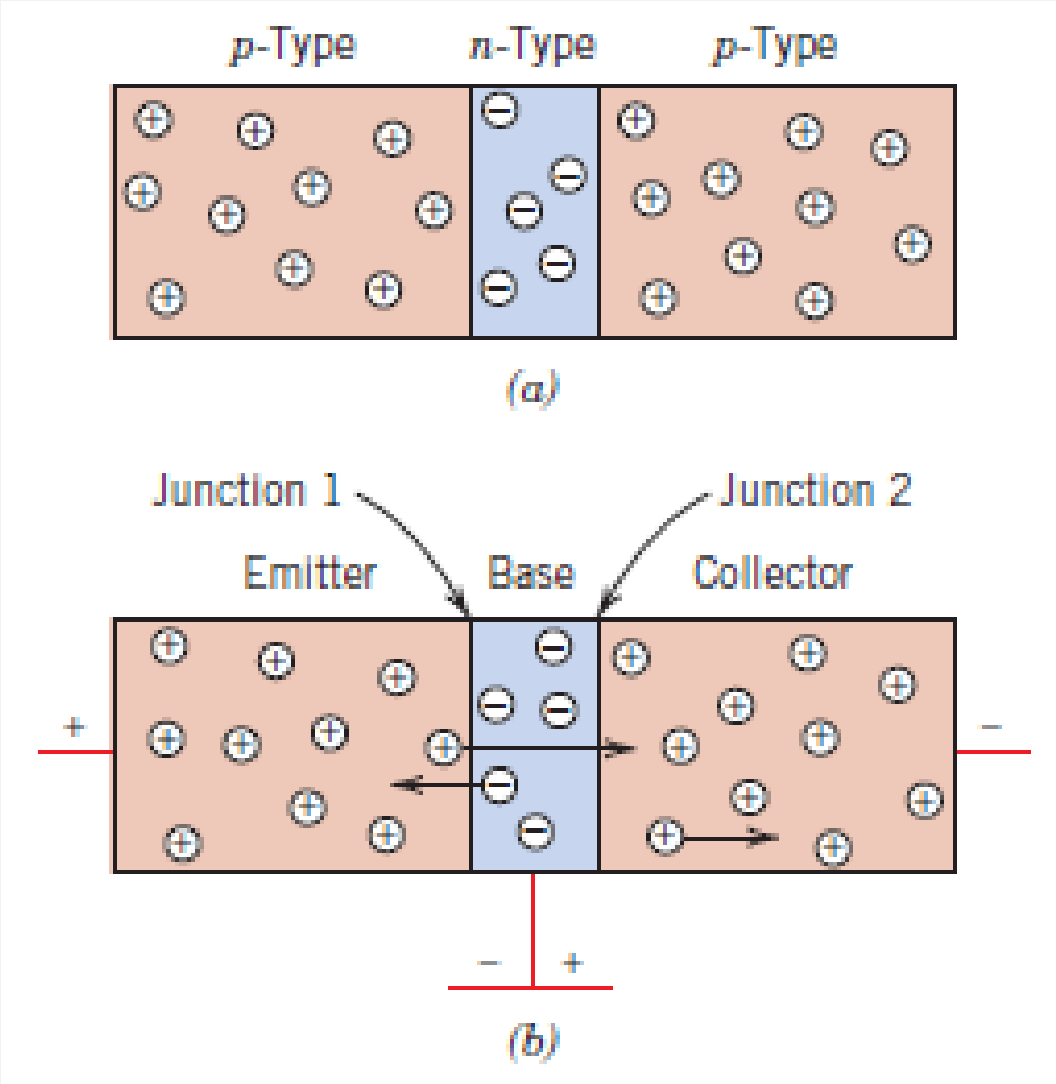




Κρυσταλλοτρίοδος επαφής ή διπολικό τρανσίστορ

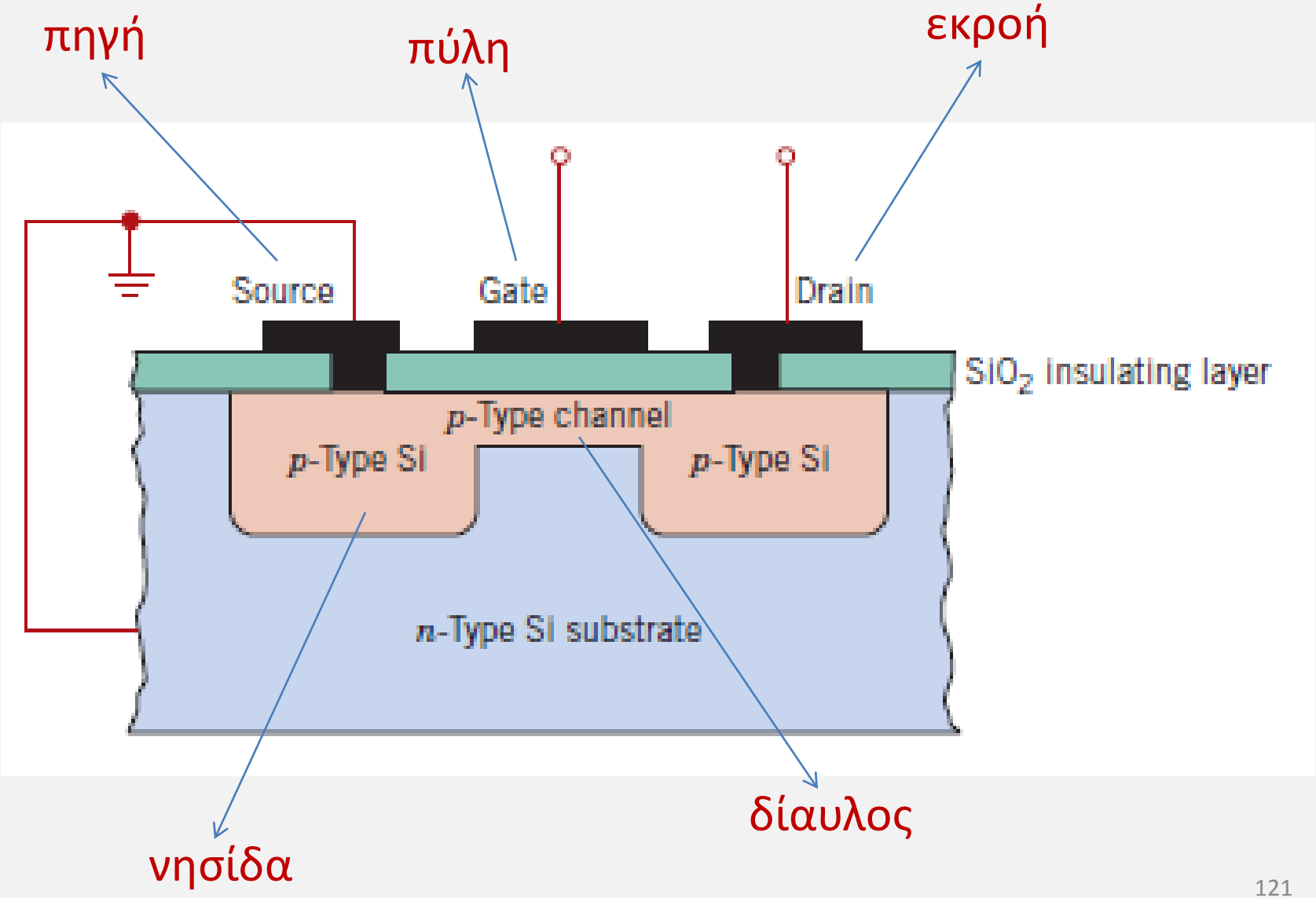


Μηχανική λειτουργίας



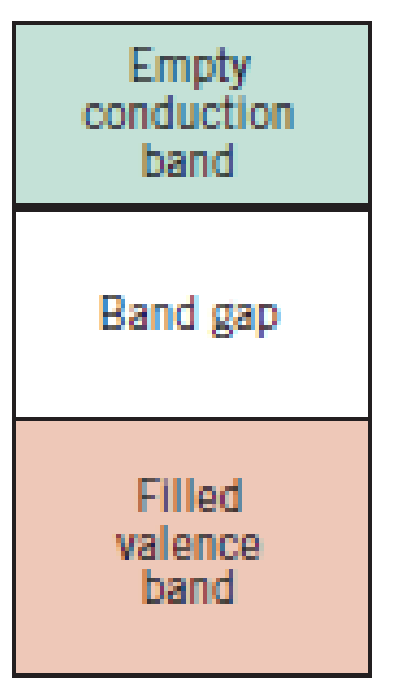
Τρανσίστορ MOSFET

Κρυσταλλοτρίοδος ηλεκτρικού πεδίου με οξείδιο μετάλλου



Ιοντικά κεραμικά και πολυμερή

Material	*Electrical Conductivity* $[(\Omega\text{-}m)^{-1}]$
Graphite	3×10^4–2×10^5
Ceramics	
Concrete (dry)	10^{-9}
Soda–lime glass	10^{-10}–10^{-11}
Porcelain	10^{-10}–10^{-12}
Borosilicate glass	$\sim 10^{-13}$
Aluminum oxide	$<10^{-13}$
Fused silica	$<10^{-18}$
Polymers	
Phenol-formaldehyde	10^{-9}–10^{-10}
Poly(methyl methacrylate)	$<10^{-12}$
Nylon 6,6	10^{-12}–10^{-13}
Polystyrene	$<10^{-14}$
Polyethylene	10^{-15}–10^{-17}
Polytetrafluoroethylene	$<10^{-17}$



Για ηλεκτρικά πεδία > **διηλεκτρικής αντοχής** ηλεκτρόνια περνάνε στη ζώνη αγωγιμότητας

Μηχανισμοί αγωγμότητας σε ιοντικά υλικά

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{electronic}} + \sigma_{\text{ionic}}$$

σθέν ος

συντελεστής διάχυσης

$$\mu_I = \frac{n_I e D_I}{kT}$$

ευκινησία

Άσκηση

Σε θερμοκρασίες ανάμεσα σε 540 και 727 °C, η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός συντελεστής για τη διάχυση του Na^+ στο NaCl είναι 173000 J/mol και 4.0×10^{-4} m^2/s αντίστοιχα. Να υπολογιστεί η ευκινησία του Na^+ στους 600 °C. 2.34×10^{-13} $m^2/V\text{-}s$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

Αγώγιμα πολυμερή

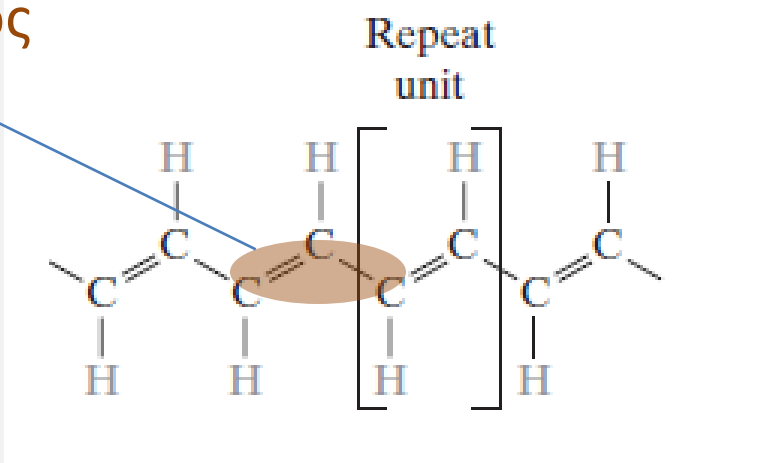
$1.5 \times 10^7\ (\Omega\text{-m})^{-1}$

¼ x Cu βάση όγκου

2 x Cu βάση μάζας

Πολυακετυλένιο

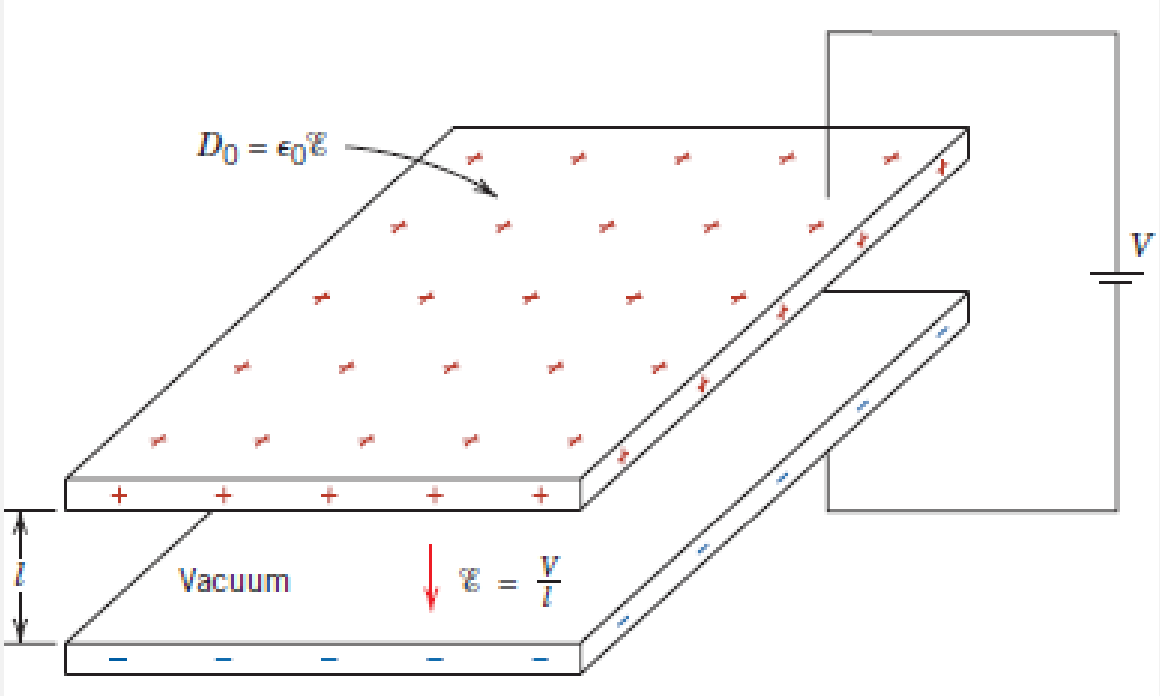
Απεντοπισμός



Με προσθήκη προσμείξεων μπορούν να έχουν ιδιότητες ημιαγωγών

Διηλεκτρική συμπεριφορά

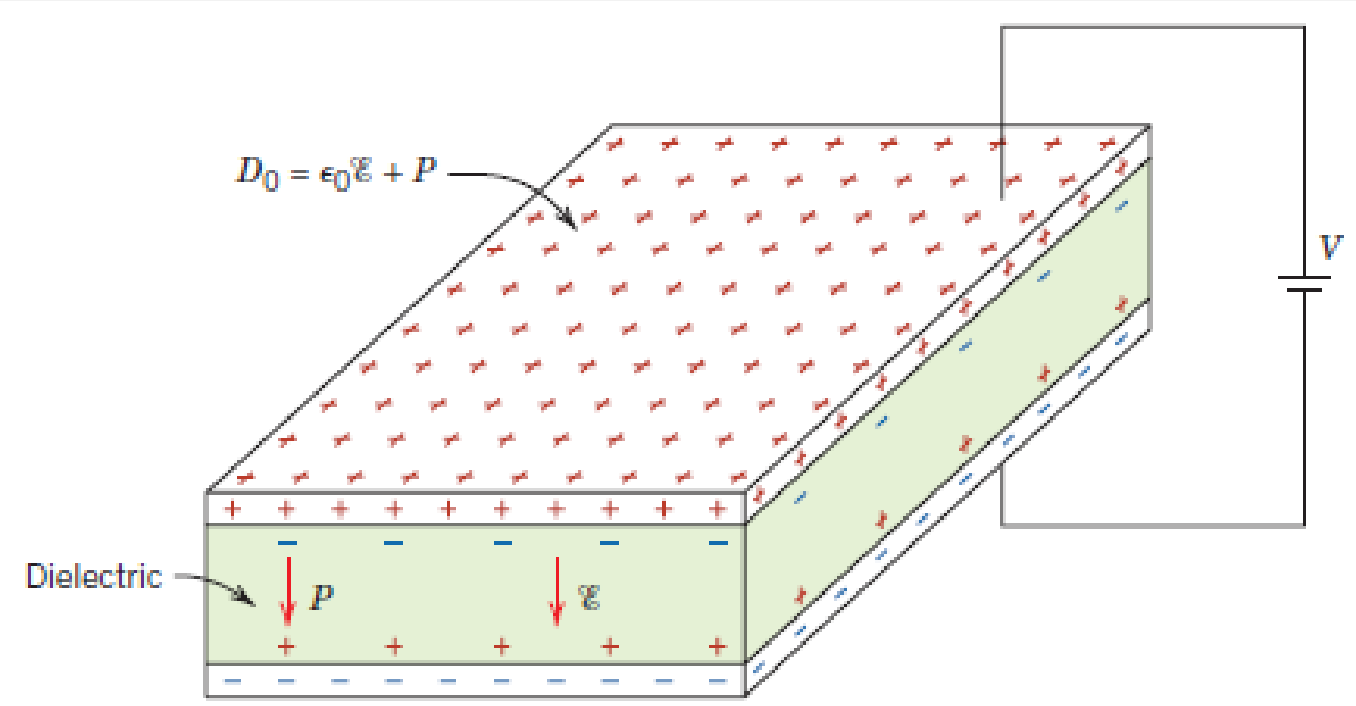
χωρητικότητα $$C = \frac{Q}{V}$$



Γεωμετρικά χαρακτηριστικά

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l}$$

Διηλεκτρική συμπεριφορά



$$C = \epsilon \frac{A}{l}$$

Διαπερατότητα του υλικού

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

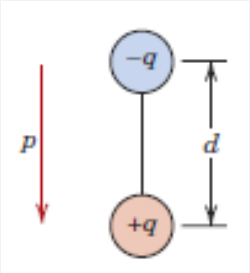
Διηλεκτρική σταθερά

Άσκηση

Material	Dielectric Constant 60 Hz	Dielectric Constant 1 MHz
	Ceramics	
Titanate ceramics	—	15–10,000
Mica	—	5.4–8.7
Steatite ($MgO–SiO_2$)	—	5.5–7.5
Soda–lime glass	6.9	6.9
Porcelain	6.0	6.0
Fused silica	4.0	3.8
	Polymers	
Phenol-formaldehyde	5.3	4.8
Nylon 6,6	4.0	3.6
Polystyrene	2.6	2.6
Polyethylene	2.3	2.3
Polytetrafluoroethylene	2.1	2.1

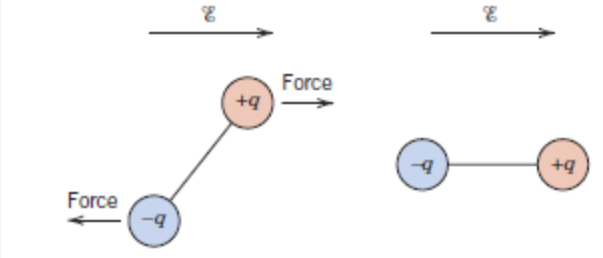
Πυκνωτής παράλληλων πλακών με διαστάσεις 38mm x 65mm απόσταση πλακών 1.3 mm πρέπει να έχει ελάχιστη χωρητικότητα 70 pF όταν δυναμικό 1000 V εφαρμόζεται σε συχνότητα 1 MHz. Ποια υλικά είναι πιθανοί υποψήφιοι και γιατι?

Πεδία και Πόλωση



Ηλεκτρική διπολική ροπή

$$p = qd$$

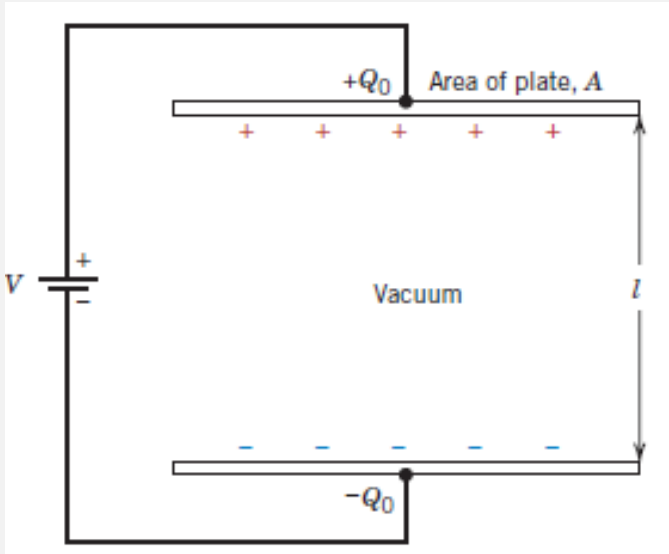


$$D_0 = \epsilon_0 \mathcal{E}$$

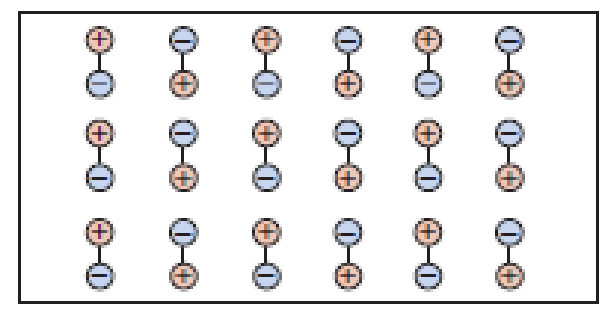
$$D = \epsilon \mathcal{E}$$

Διηλεκτρική μετατόπιση / επιφανειακή πυκνότητα φορτίου

Πεδία και Πόλωση

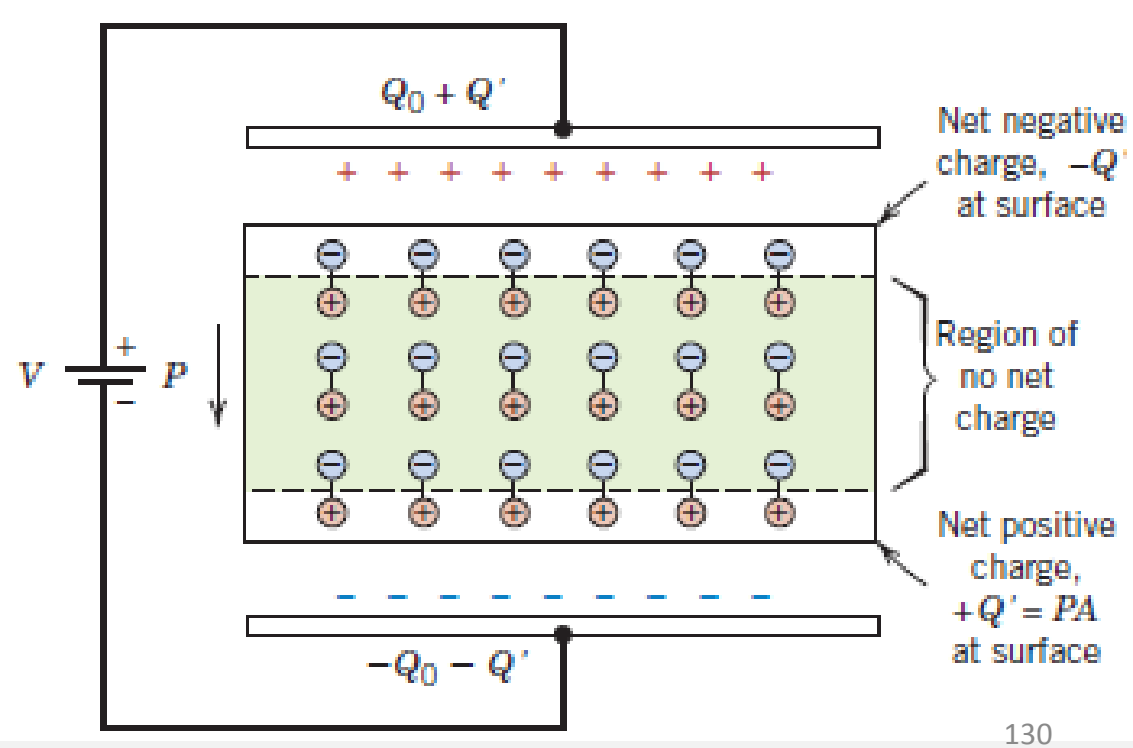


Μη πολωμένο διηλεκτρικό



$$D = \epsilon_0 \mathscr{E} + P$$

$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\mathscr{E}$$



Άσκηση

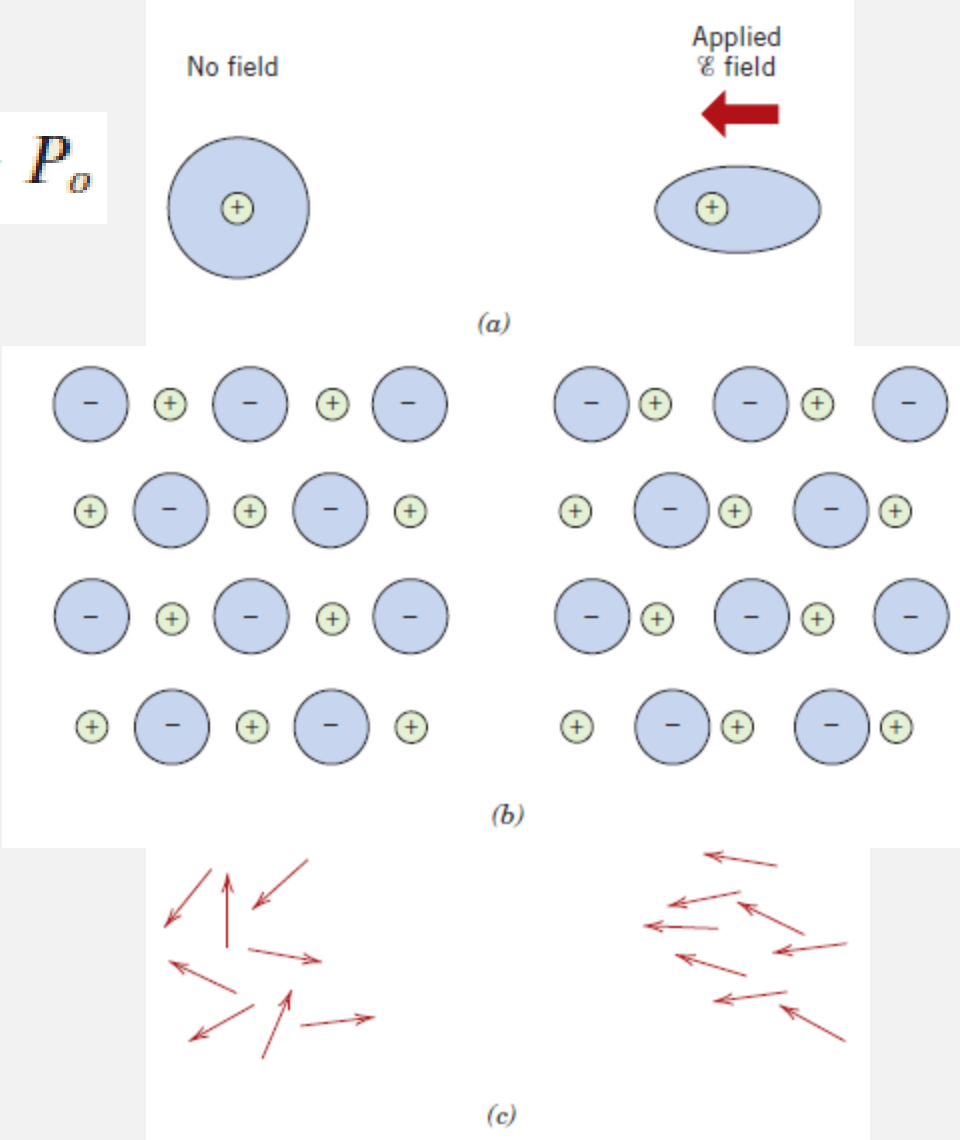
Η πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού τοποθετημένου στο εσωτερικό πυκνωτή πράλληλων πλακών είναι $4x10^{-6}$ C/m^2. Ποια πρέπει να είναι η διηλεκτρική σταθερά αν το ηλεκτρικό πεδίο είναι 10^5V/m; Ποια θα είναι η ηλεκτρική μετατόπιση;
(ε_0=8.85 x 10^{-12} F /m)

5.52

4.89×10^{-6} C/m^2

Πεδία και Πόλωση

$$P = P_e + P_i + P_o$$

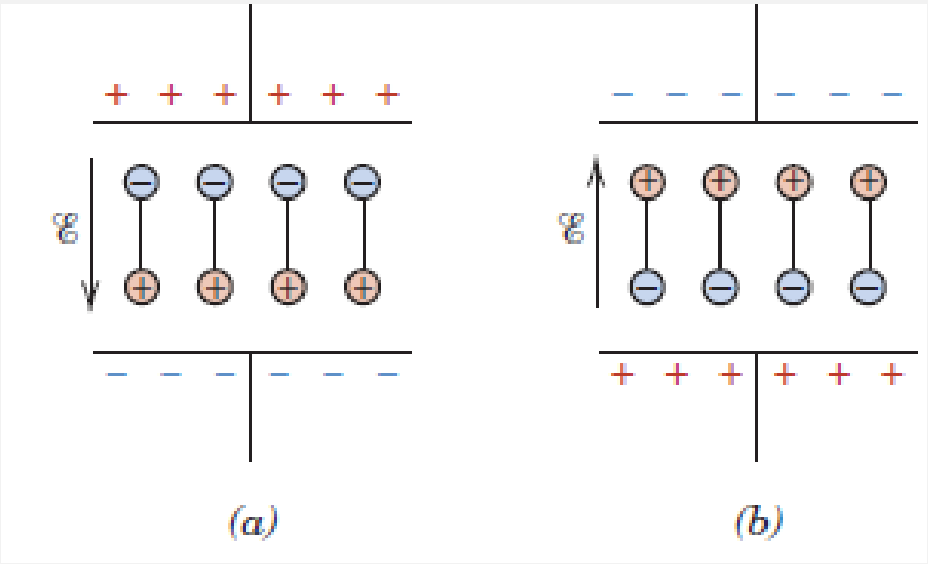


Ηλεκτρονιακή πόλωση

Ιοντική πόλωση

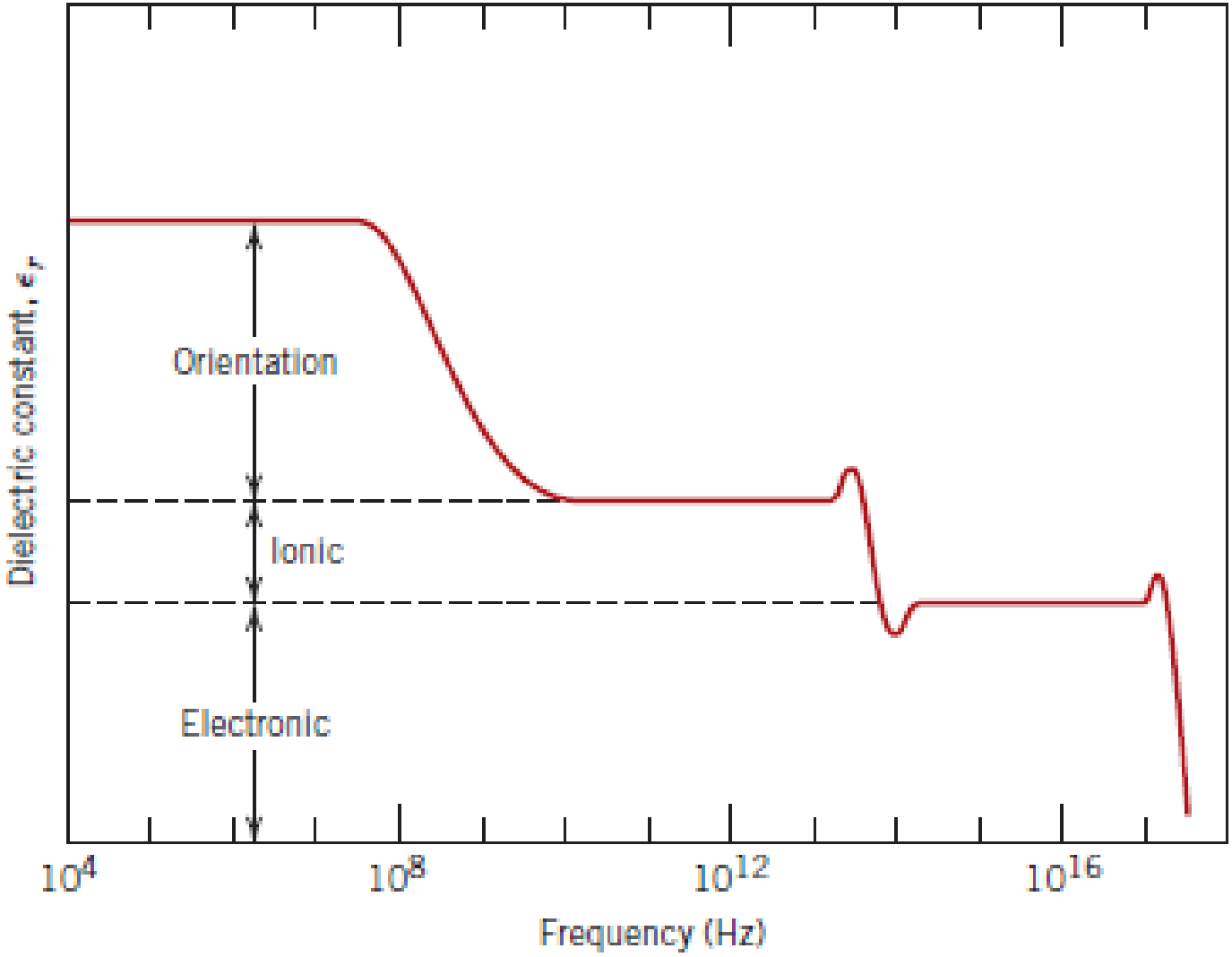
Πόλωση προσανατολισμού

Χρονική απόκριση της διηλεκτρικής σταθεράς



$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\mathscr{E}$$

Χρονική απόκριση της διηλεκτρικής σταθεράς

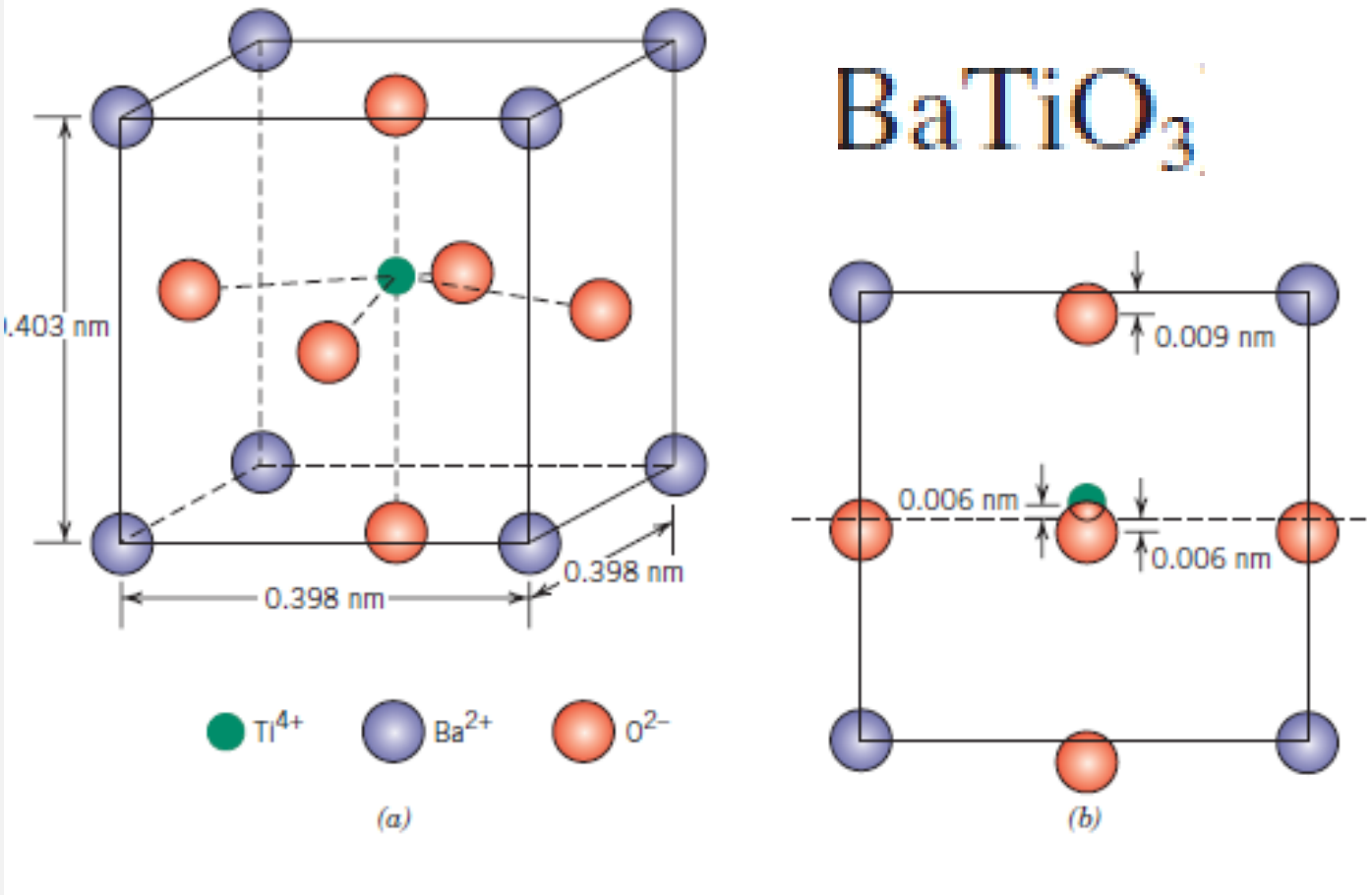


Χρονική απόκριση της διηλεκτρικής σταθεράς

Material	Dielectric Constant 60 Hz	Dielectric Constant 1 MHz
	Ceramics	
Titanate ceramics	—	15–10,000
Mica	—	5.4–8.7
Steatite ($MgO–SiO_2$)	—	5.5–7.5
Soda–lime glass	6.9	6.9
Porcelain	6.0	6.0
Fused silica	4.0	3.8
	Polymers	
Phenol-formaldehyde	5.3	4.8
Nylon 6,6	4.0	3.6
Polystyrene	2.6	2.6
Polyethylene	2.3	2.3
Polytetrafluoroethylene	2.1	2.1

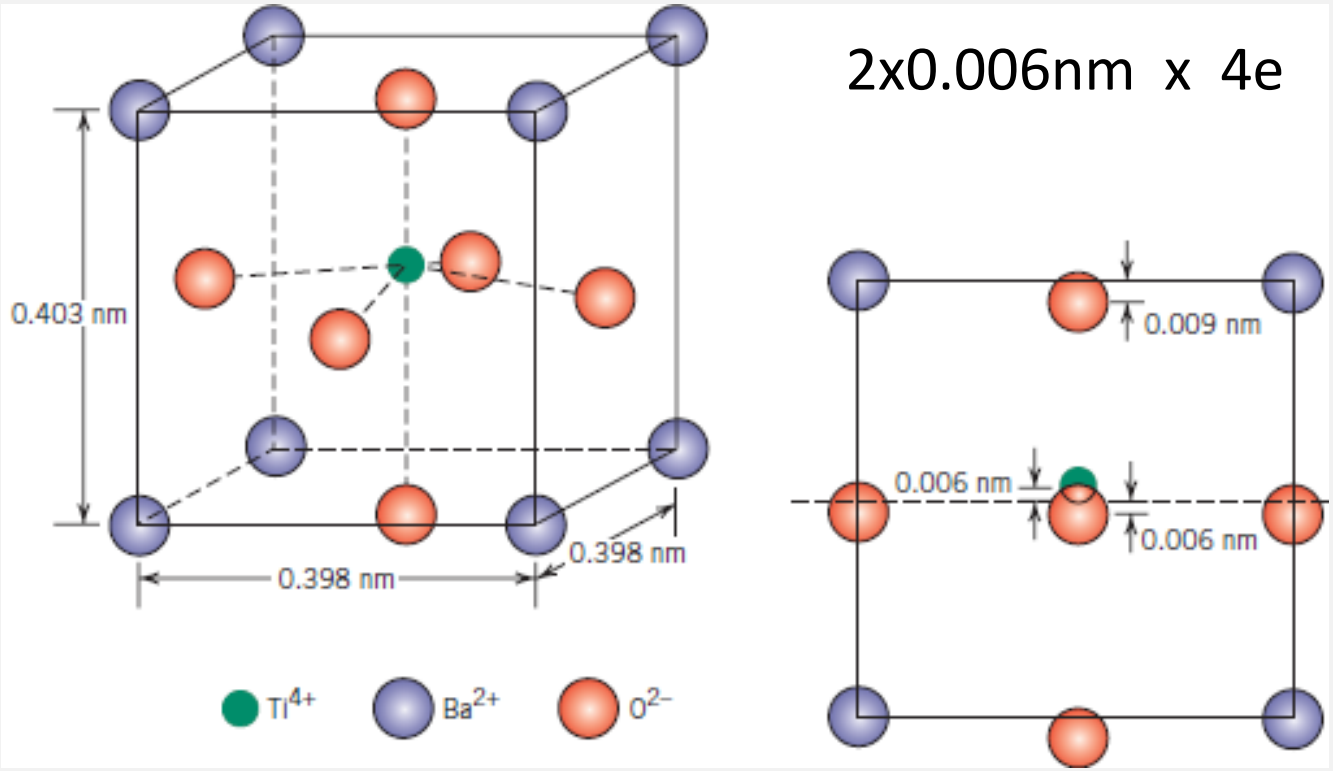
Ύαλος soda-lime: ε_r=2.3 στα 10^{15} Hz. Αγνοώντας την πόλωση προσανατολισμού ποια είναι η συνεισφορά της ιοντικής πόλωσης;

Σιδηροηλεκτρισμός



Αυθόρμητη πόλωση απουσία ηλεκτρικού πεδίου.
Μόνιμη διπολική ροπή στη μοναδιαία κυψελίδα.

Άσκηση

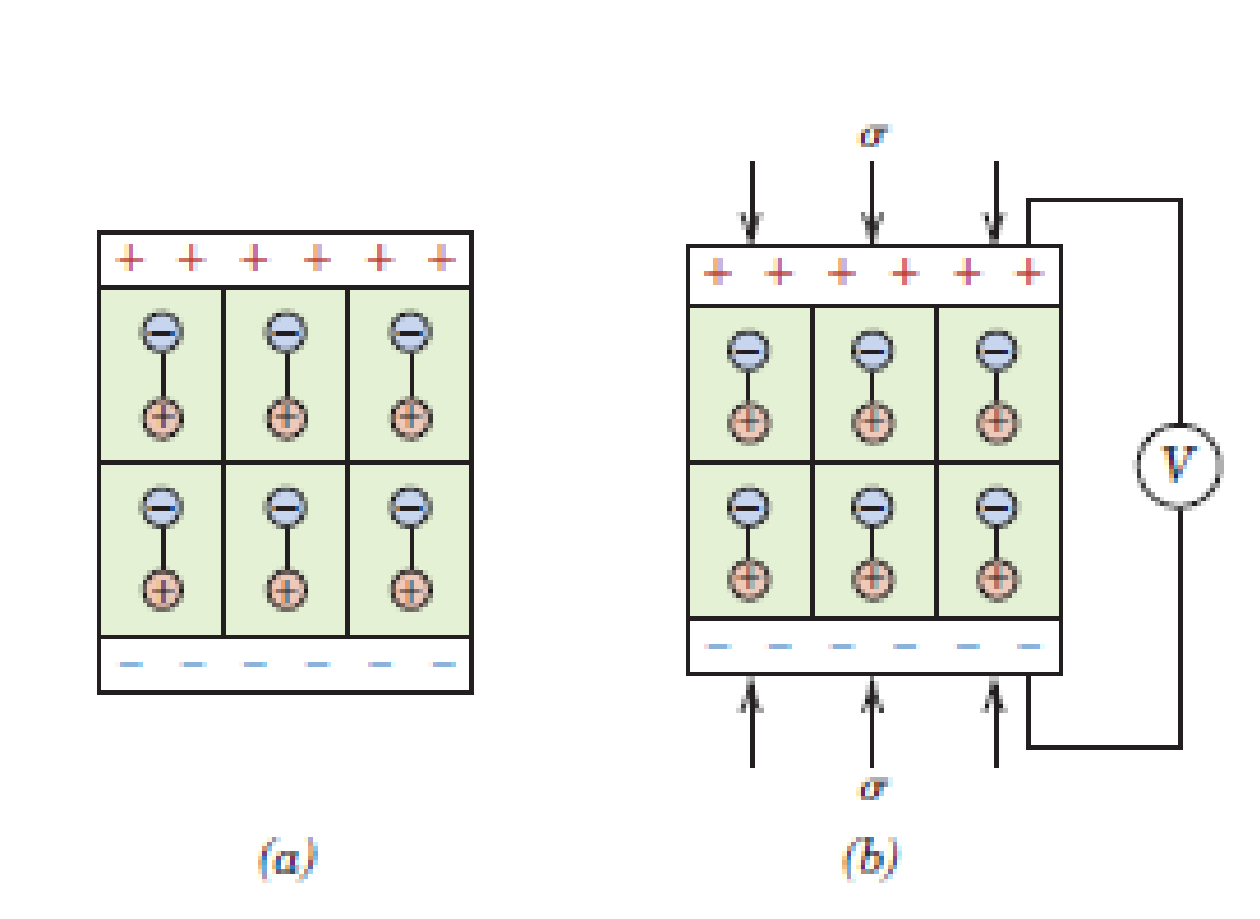


Ποια είναι η ηλεκτρική διπολική ροπή της μοναδιαίας κυψελίδας; Ποια είναι η **μέγιστη** δυνατή πόλωση για το υλικό αυτό;

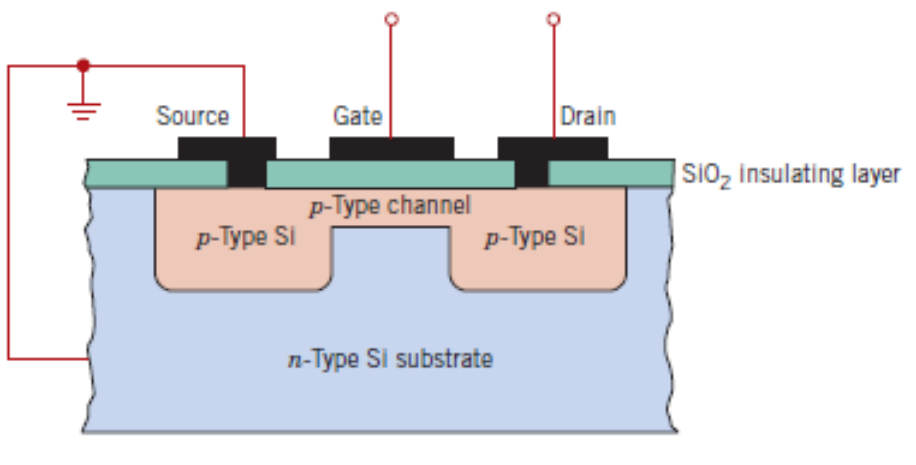
7.69×10^{-30} C-m

0.121 C/m^2

Πιεζοηλεκτρισμός



Σχεδιαστικό πρόβλημα



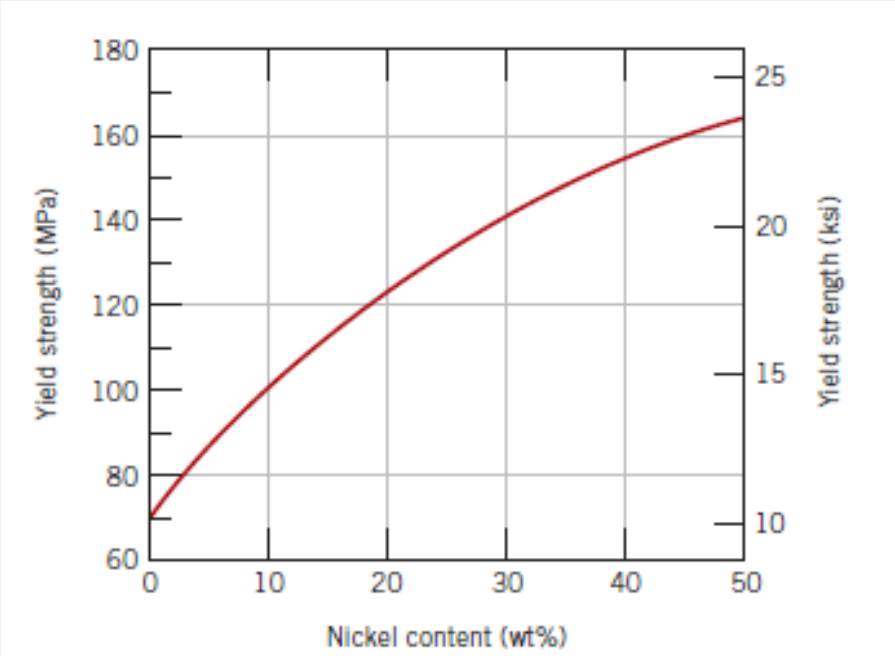
Κατά την παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων ένα λεπτό στρώμα SiO2 μπορεί να σχηματιστεί στην επιφάνεια του chip. Αυτό επιτυγχάνεται με οξείδωση της επιφάνειας του Si υποβάλλοντας το σε οξειδωτική ατμόσφαιρα σε υψηλή θερμοκρασία. Ο ρυθμός ανάπτυξης είναι παραβολικός δηλαδή για το πάχος x(t) του στρώματος ισχύει: $\mathbf{x^2(t)=Bt}$. Το B εξαρτάται από την θερμοκρασία και την οξειδωτική ατμόσφαιρα. Για ατμόσφαιρα O_2 σε πίεση 1atm η θερμοκρασιακή εξάρτηση του B είναι $\mathbf{B=800\cdot exp(-1.24eV/kT)}$ ($\mu m^2/h$). Ποιος χρόνος χρειάζεται για ανάπτυξη ενός στρώματος οξειδίου 100nm (σε ατμόσφαιρα O_2) στους 1000 και 700 °C; (*1.01 h, 32.9 h*). Ποιοι είναι οι αντίστοιχοι χρόνοι για ατμόσφαιρα H_2O όπου $\mathbf{B=215\cdot exp(-0.70eV/kT)}$; (*98.6 s, 706 s*) Συγκρίνετε τα αποτελέσματα.

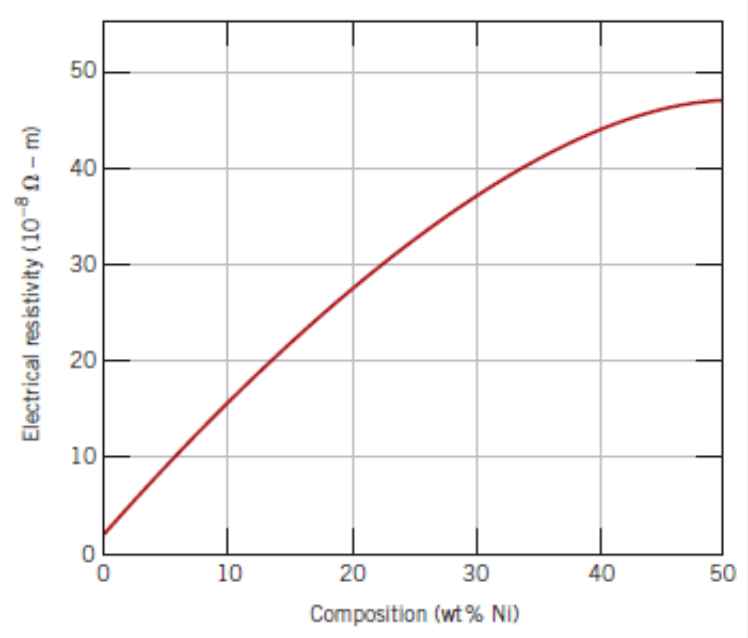
$k=8.62\times10^{-5}$eV/K

Σχεδιαστικό πρόβλημα

Μπορεί ένα κράμα χαλκού με νικέλιο να έχει ελάχιστη αντοχή διαροής 130 MPa και παρόλα αυτά ηλεκτρική αγωγιμότητα $4x10^6$ $(\Omega m)^{-1}$; Αν όχι γιατί;

Κράμα χαλκού-νικελίου





Προτεινόμενα θέματα

1. Τεχνολογία διατάξεων ημιαγωγών

2. Μηχανισμοί λειτουργίας τρανσίστορ και MOSFET

3. Διηλεκτρική φασματοσκοπία

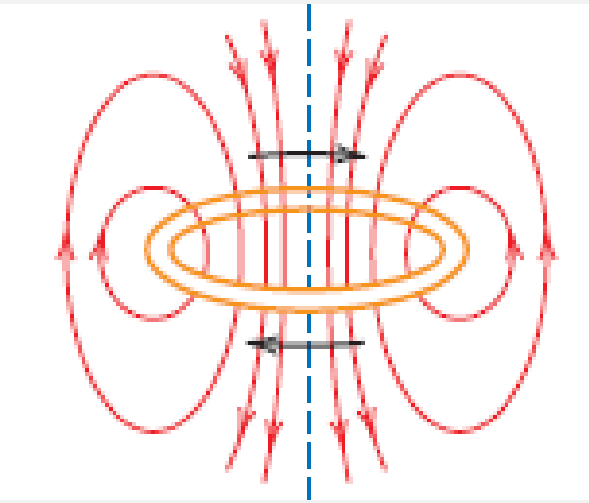
4. Πιεζοηλεκτρισμός και εφαρμογές

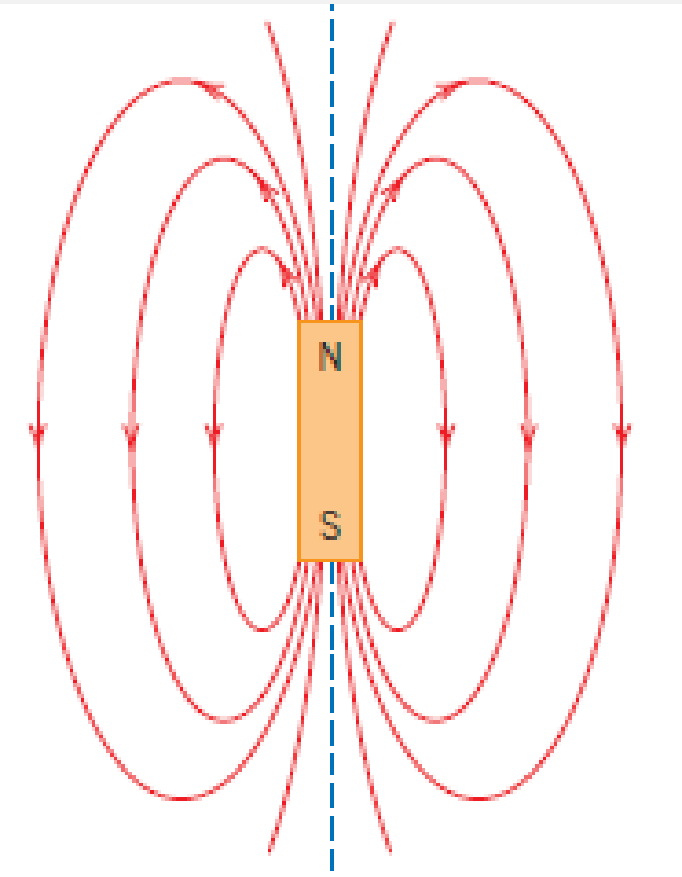
ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Μαγνητικές ιδιότητες

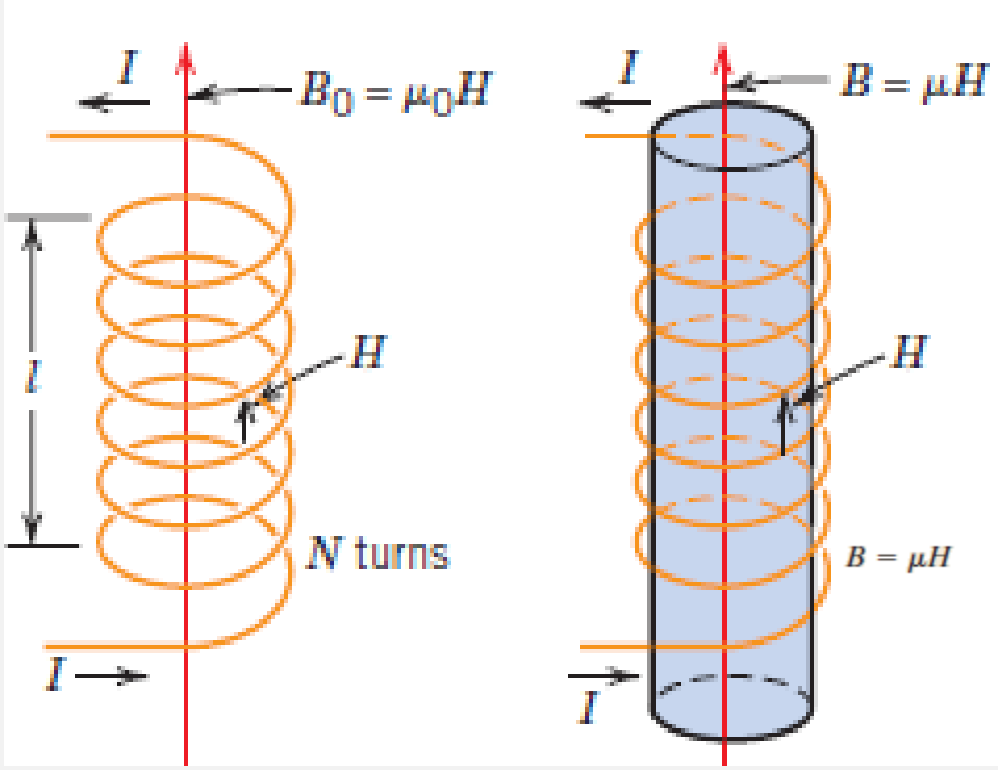
- Μαγνητική διπολική ροπή
- Μαγνήτιση
- Παραμαγνητισμός, διαμαγνητισμός, σιδηρομαγνητισμός
- Μαγνητική υστέρηση
- Υπεραγωγμότητα

Μαγνητικές δυναμικές γραμμές





Σωληνοειδές



Ένταση του Μ.Π.

$$H = \frac{NI}{l}$$

Σχετική διαπερατότητα

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

$$B_0 = \mu_0 H$$

$$B = \mu H$$

Πυκνότητα μαγνητικής ροής / Μαγνητική επαγωγή

Μαγνήτιση

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M$$

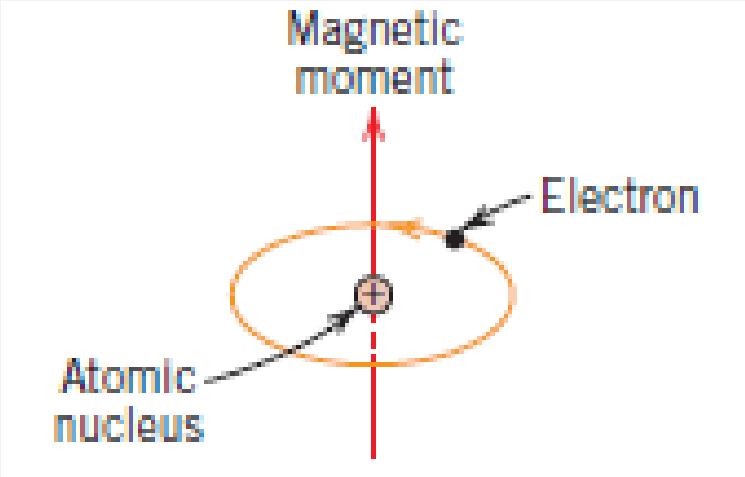
$$M = \chi_m H$$

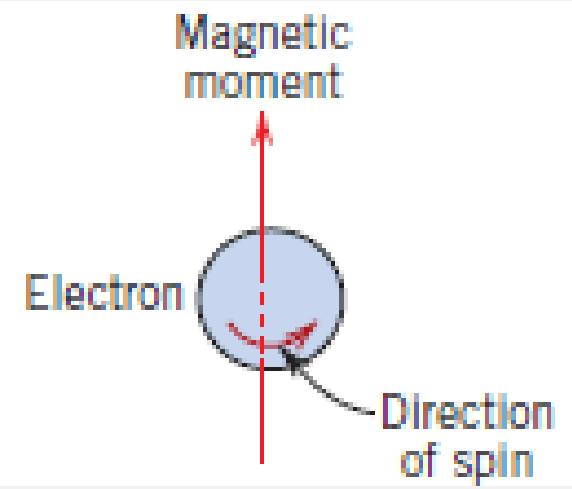
γραμμικότητα

$$\chi_m = \mu_r - 1$$

Μαγνητική επιδεκτικότητα

Προέλευση της μαγνητικής ροπής





Για spin ηλεκτρονίου

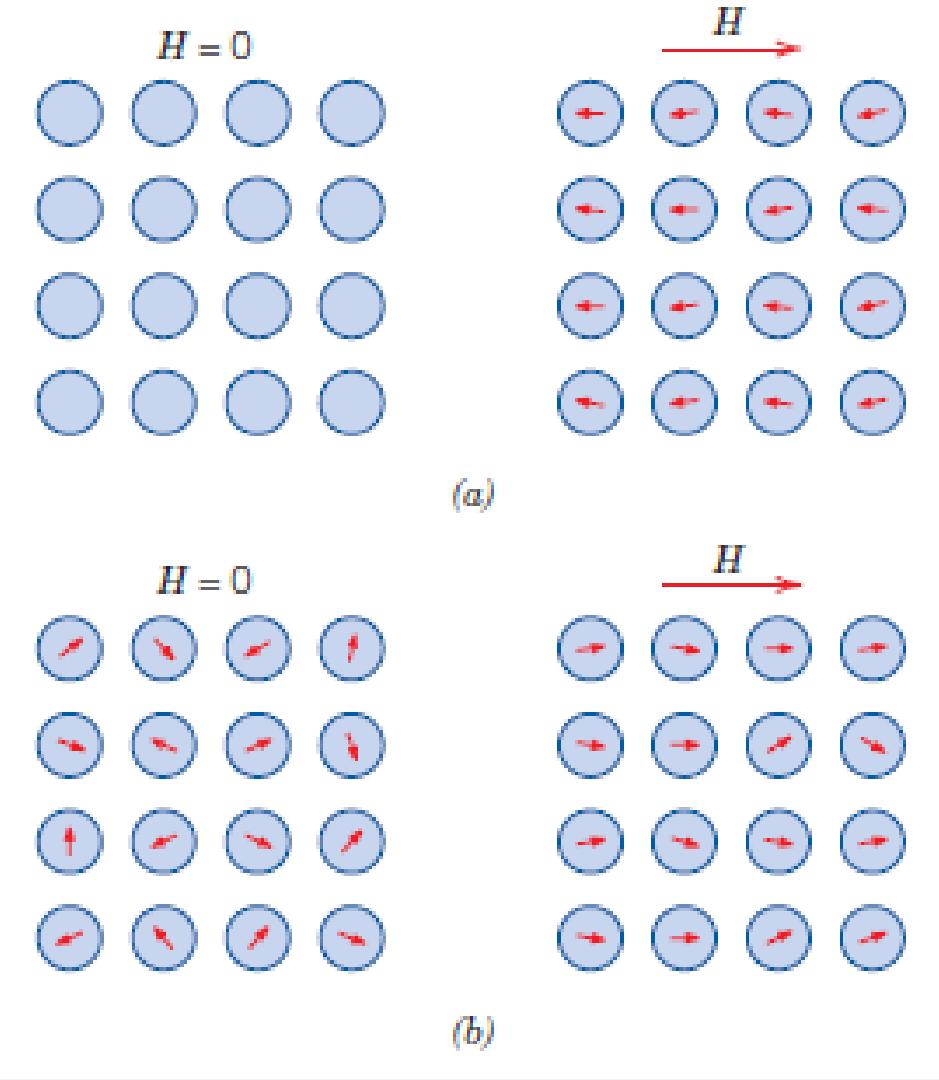
$\pm\mu_B$

Bohr magneton

$\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24}\ Am^2$

Διαμαγνητισμός - Παραμαγνητισμός

$\mu_r \approx < 1$
$X_m < 0$



Πολύ μικρού μεγέθους επαγώμενες ηλετρονιακές μαγνητικές διπολικές ροπές.

$\mu_r > \approx 1$
$X_m > 0$

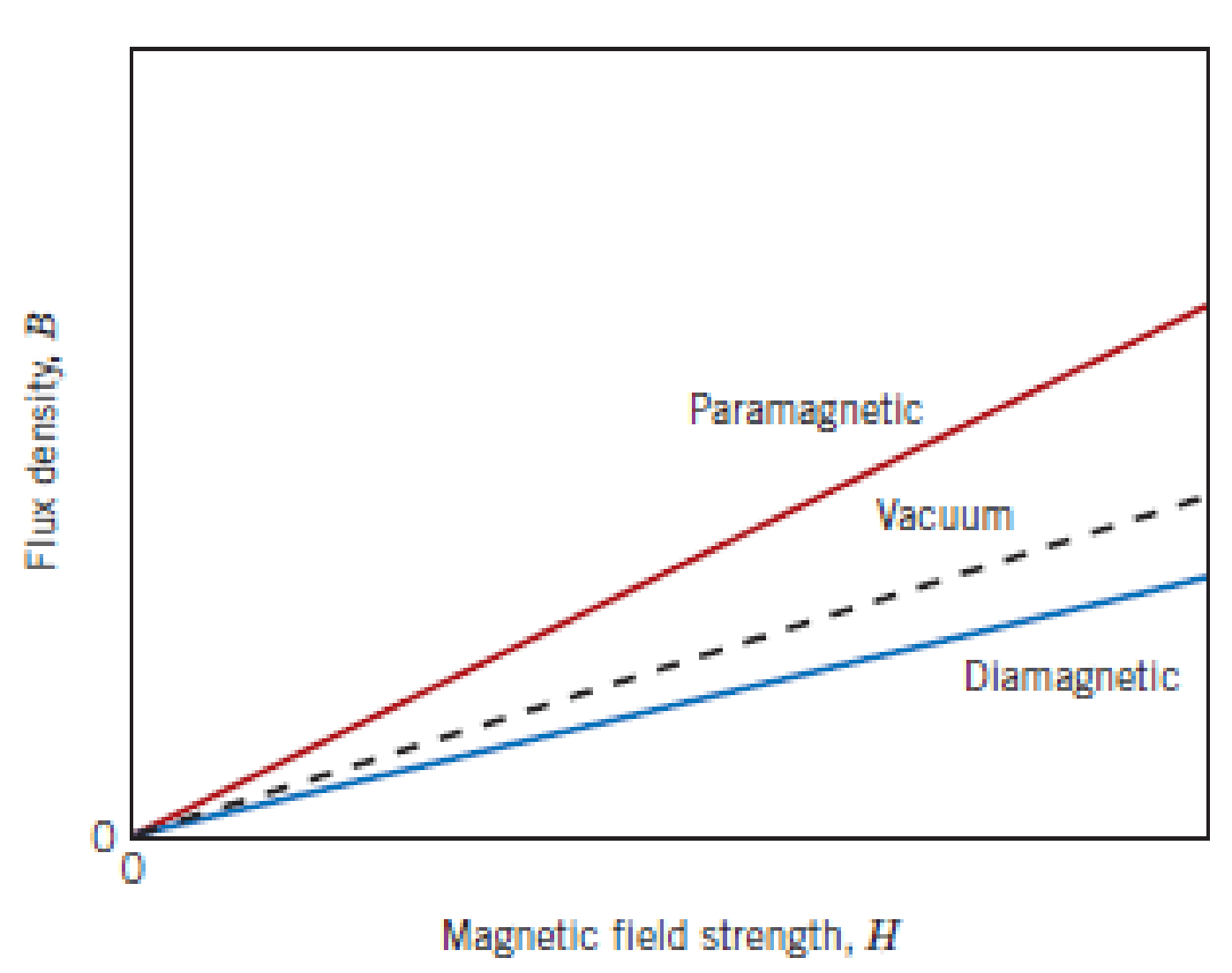
Τροχιακή ή λόγω spin μόνιμη μάγητική διπολική ροπή

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M$$

$$M = \chi_m H$$

$$\chi_m = \mu_r - 1$$

Διαμαγνητισμός - Παραμαγνητισμός

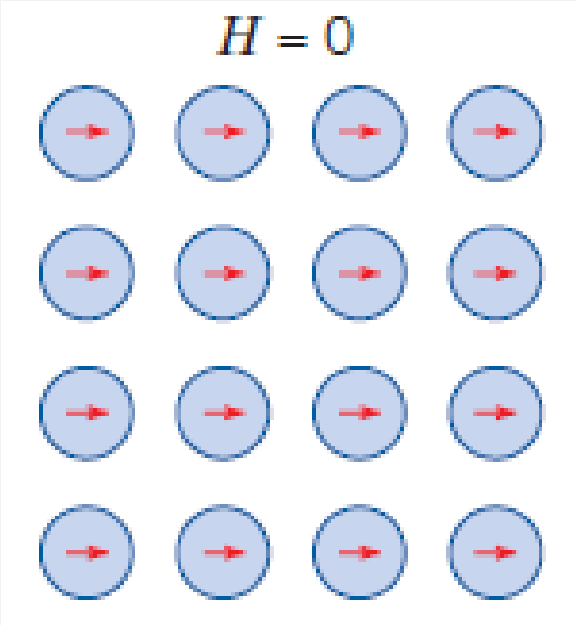


Σιδηρομαγνητισμός

Συζευγμένα (αμοιβαία προσανατολισμένα) ηλεκτρονιακά spin σε περιοχές (domains)

$$H \ll M$$

$$B \cong \mu_0 M$$



Μαγνήτιση ακόμα και απουσία πεδίου.

Η μέγιστη μαγνήτιση (προσανατολισμός όλων των spin) καλείται μαγνήτιση κόρου M_s.

Σιδηρομαγνητισμός

Fe: 2.22 μ_B/atom

Co: 1.72 μ_B/atom

Ni: 0.60 μ_B/atom

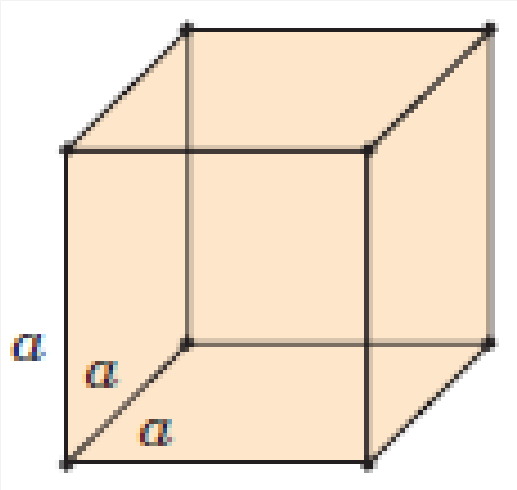
5.1×10^5 A/m ← $M_s = 0.60 \mu_B N$ — Άτομα / όγκο

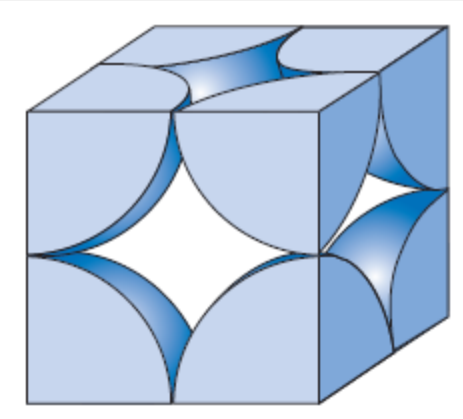
0.64 tesla ← $B_s = \mu_0 M_s$

Ποια επιπλέον στοιχεία χρειάζονται για το M_s του Ni?

Άσκηση

Έστω ότι υπάρχει κάποιο μέταλλο που παρουσιάζει σιδηρομαγνητική συμπεριφορά και έχει απλή κυβική δομή, ατομική ακτίνα 0.125 nm και πυκνότητα μαγνητικής ροής 0.85 tesla. Να προσδιοριστεί ο αριθμός μαγνητονών Bohr ανά άτομο σε αυτό το υλικό.

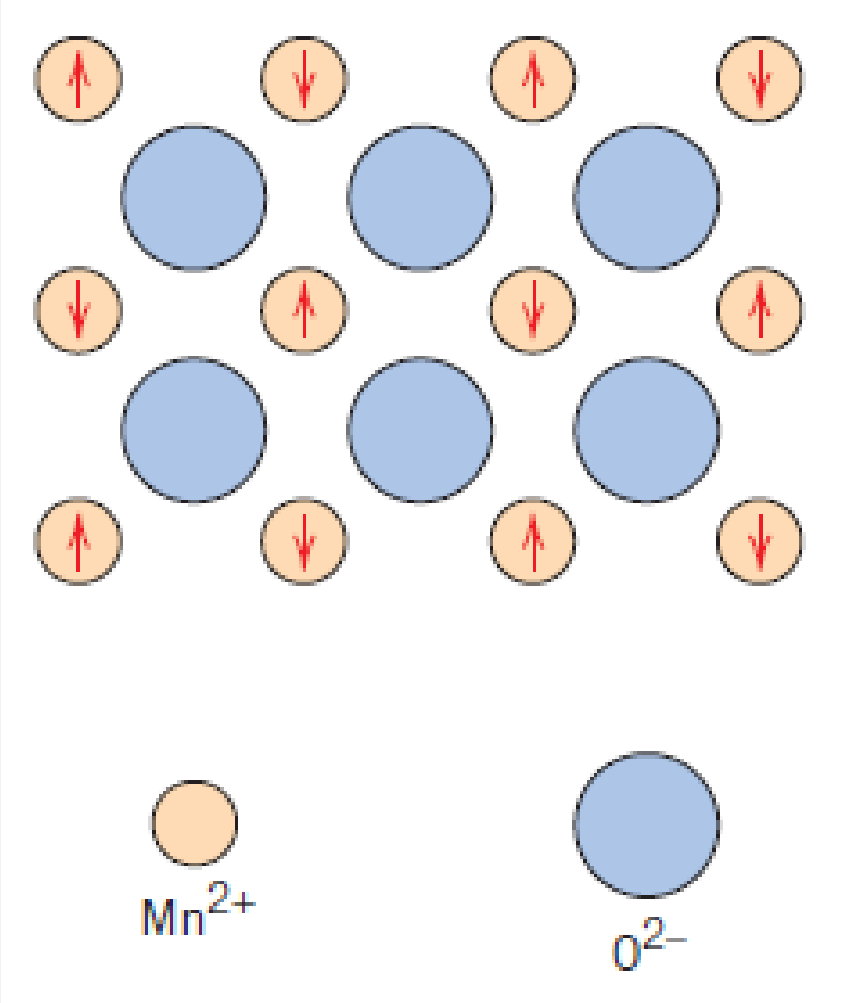




$$n_B = \frac{B_s (2r)^3}{\mu_0 \mu_B} = 1.14 \text{ Bohr magnetons/atom}$$

Αντισιδηρομαγνητισμός

Συζευγμένα spin (αντιπαράλληλα προσανατολισμένα)
Μαγνήτιση=0



Άσκηση

Η πυκνότητα μαγνητικής ροής σε μια ράβδο από κάποιο υλικό είναι 0.630 tesla σε πεδίο Η $5x10^5$ A/m. Να υπολογιστεί η μαγνητική διαπερατότητα και η επιδεκτικότητα (μ_0= 1.257 x 10^{-6} H /m). Τι τύπου μαγνητισμό θα έχει αυτό το υλικό;

1.26×10^{-6} H/m 2.39×10^{-3}

Άσκηση

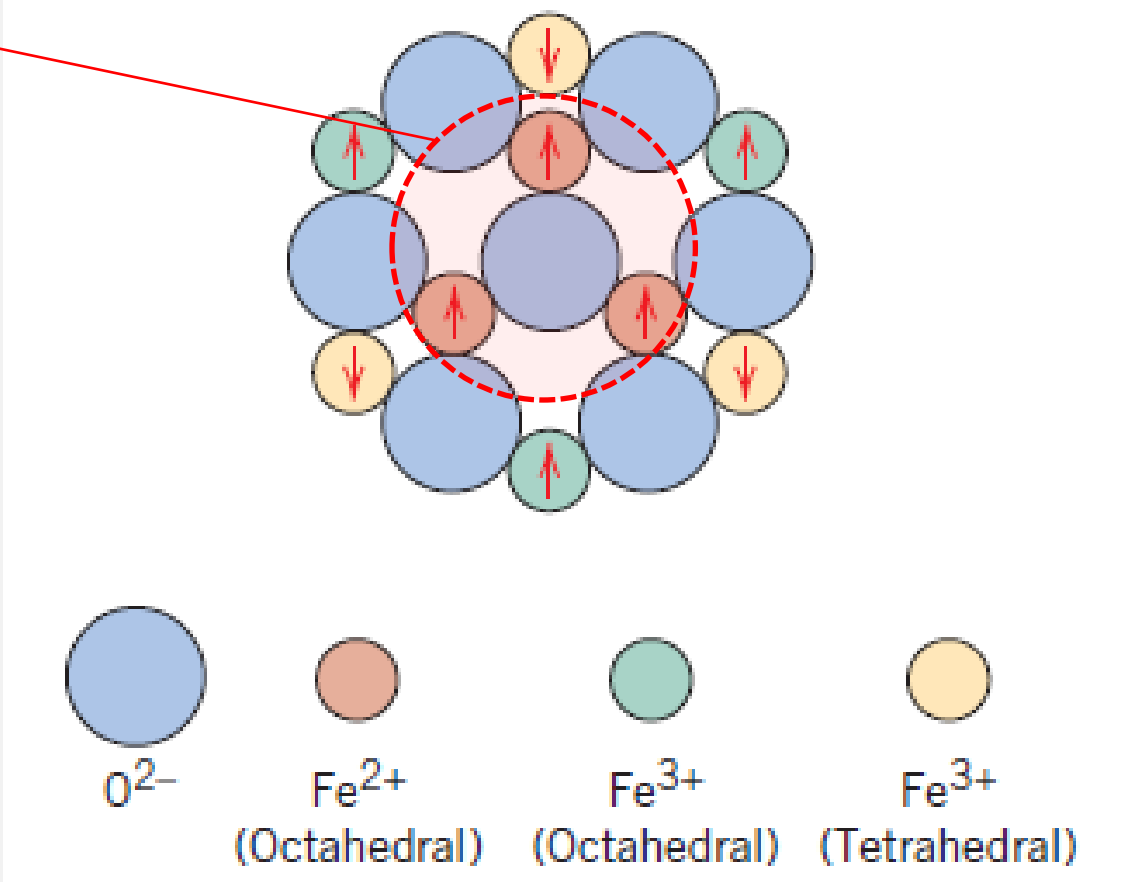
Η μαγνήτιση σε μια ράβδο από κάποιο μεταλλικό κράμα είναι $1.2x10^6$ A/m σε πεδιο H=200 A/m. Να υπολογιστεί η μαγνητική διαπερατότητα , η επιδεκτικότητα και η πυκνότητα μαγνητικής ροής. Τι τύπου μαγνητισμό θα έχει αυτό το υλικό;

7.54×10^{-3} H/m 6000 1.51 tesla

Σιδηριμαγνητισμός

Καθαρή διπολική ροπή

Φερίτης



$$Fe^{2+}O^{2-}-(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$$

4 μ_B 5 μ_B

Μαγνήτιση κόρου στο Fe_3O_4

Cation	Net Spin Magnetic Moment (Bohr magnetons)
Fe^{3+}	5
Fe^{2+}	4
Mn^{2+}	5
Co^{2+}	3
Ni^{2+}	2
Cu^{2+}	1

$$M_s = N'\mu_B$$

32

$$N' = \frac{n_B}{V_C}$$

$$M_s = \frac{n_B \mu_B}{a^3}$$

Η μοναδιαία κυψελίδα περιέχει 8 Fe_2^+ και 16 Fe_3^+

M_s=5.10x10^5A/m

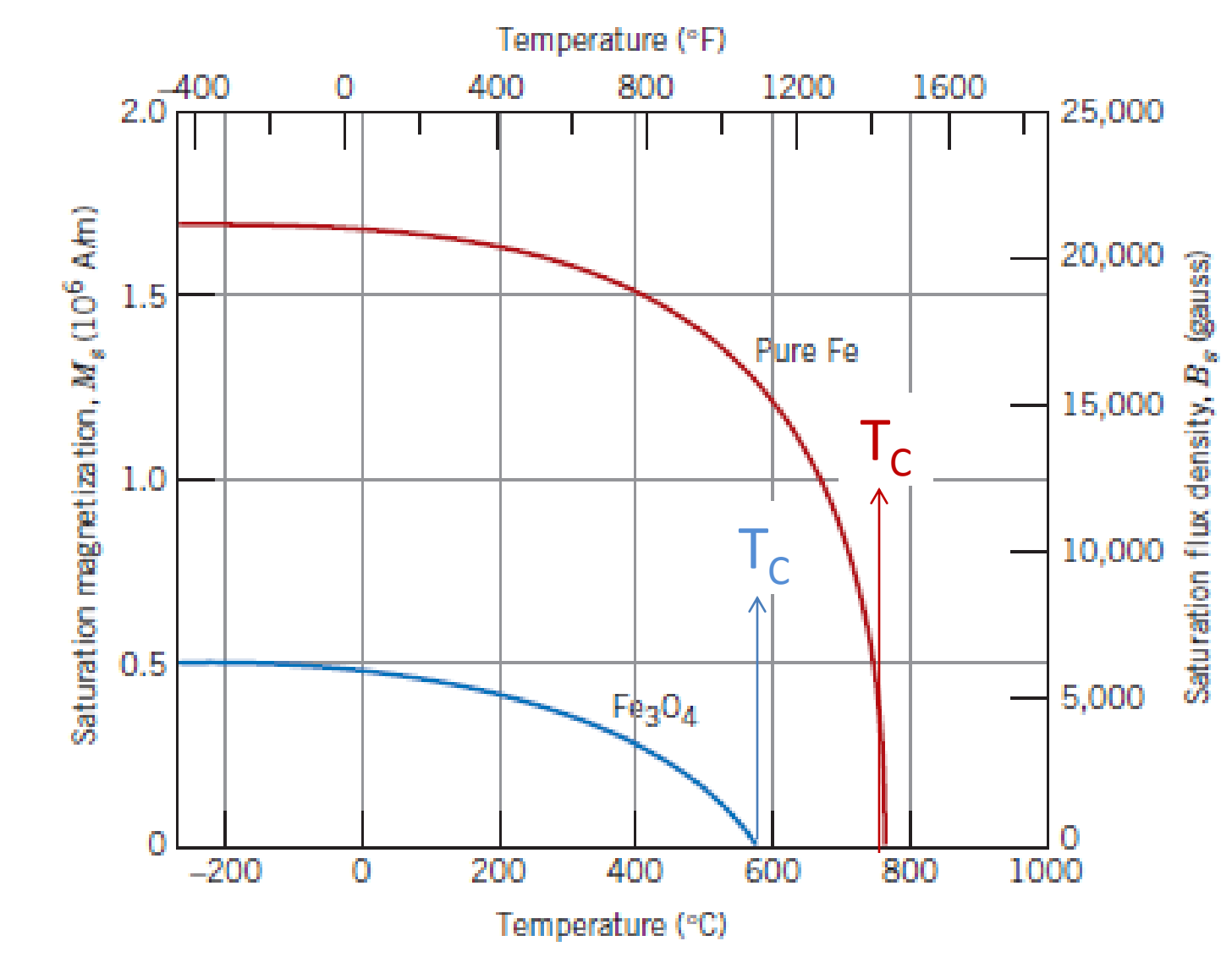
Ποιο ποσοστό Fe^{2+} πρέπει να αντικατασταθεί από M_n^{2+} ώστε να έχει M_s=5.25x10^5A/m? *18.1%*

Άσκηση

Cation	Net Spin Magnetic Moment (Bohr magnetons)
Fe^{3+}	5
Fe^{2+}	4
Mn^{2+}	5
Co^{2+}	3
Ni^{2+}	2
Cu^{2+}	1

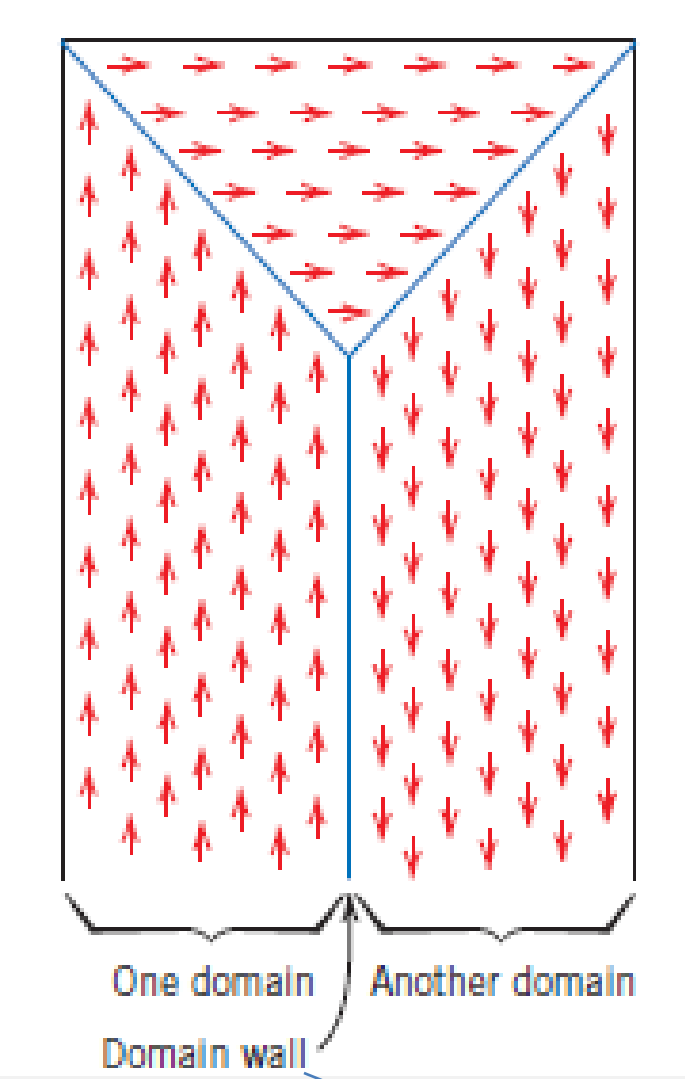
Η χημική δομή του φερίτη του χαλκού είναι $(CuFe_2O_4)_8$ γιατί έχει 8 μονάδες ανά μοναδιαία κυψελίδα. Αν η μαγνήτιση κόρου είναι 1.35×10^5 A/m και η πυκνότητα 5.40 g/cm^3 να εκτιμηθεί ο αριθμός nB που σχετίζονται με ένα ιόν Cu^{2+}. (M=239.25 g/mol)

Εξάρτηση από τη θερμοκρασία



Για $T > T_C$ παραμαγνητικά

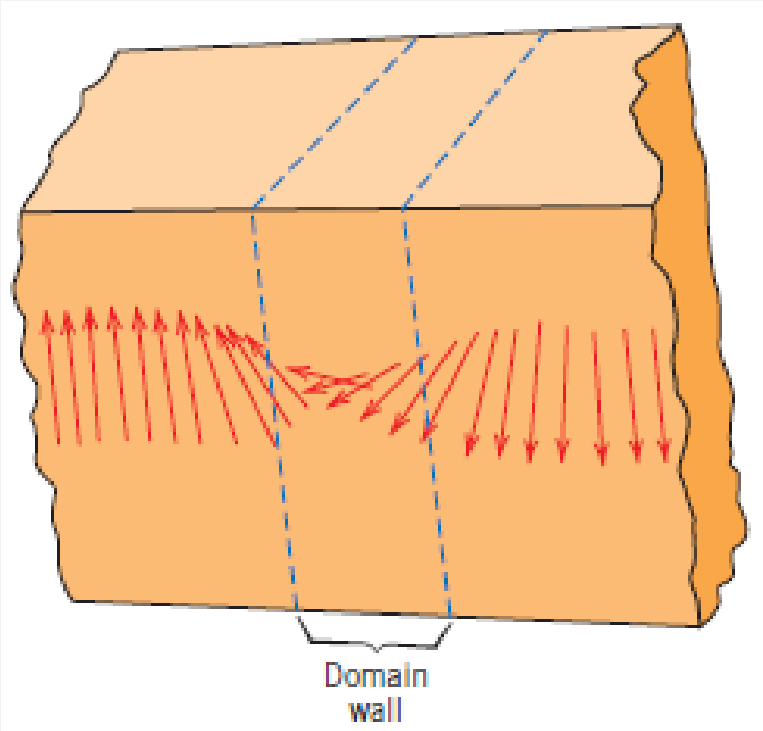
Περιοχές (domains) και υστέρηση



Σε κάθε σιδηρομαγνητικό ή σιδηριμαγνητικό υλικό όταν $T < T_C$ υπάρχουν περιοχές (μικροσκοπικών διαστάσεων) όπου οι μαγνητικές διπολικές ροπές είναι ευθυγραμισμένες μεταξύ τους. Σε μη μαγνητισμένο υλικό η συνολική μαγνήτιση είναι μηδέν.

τοιχίο

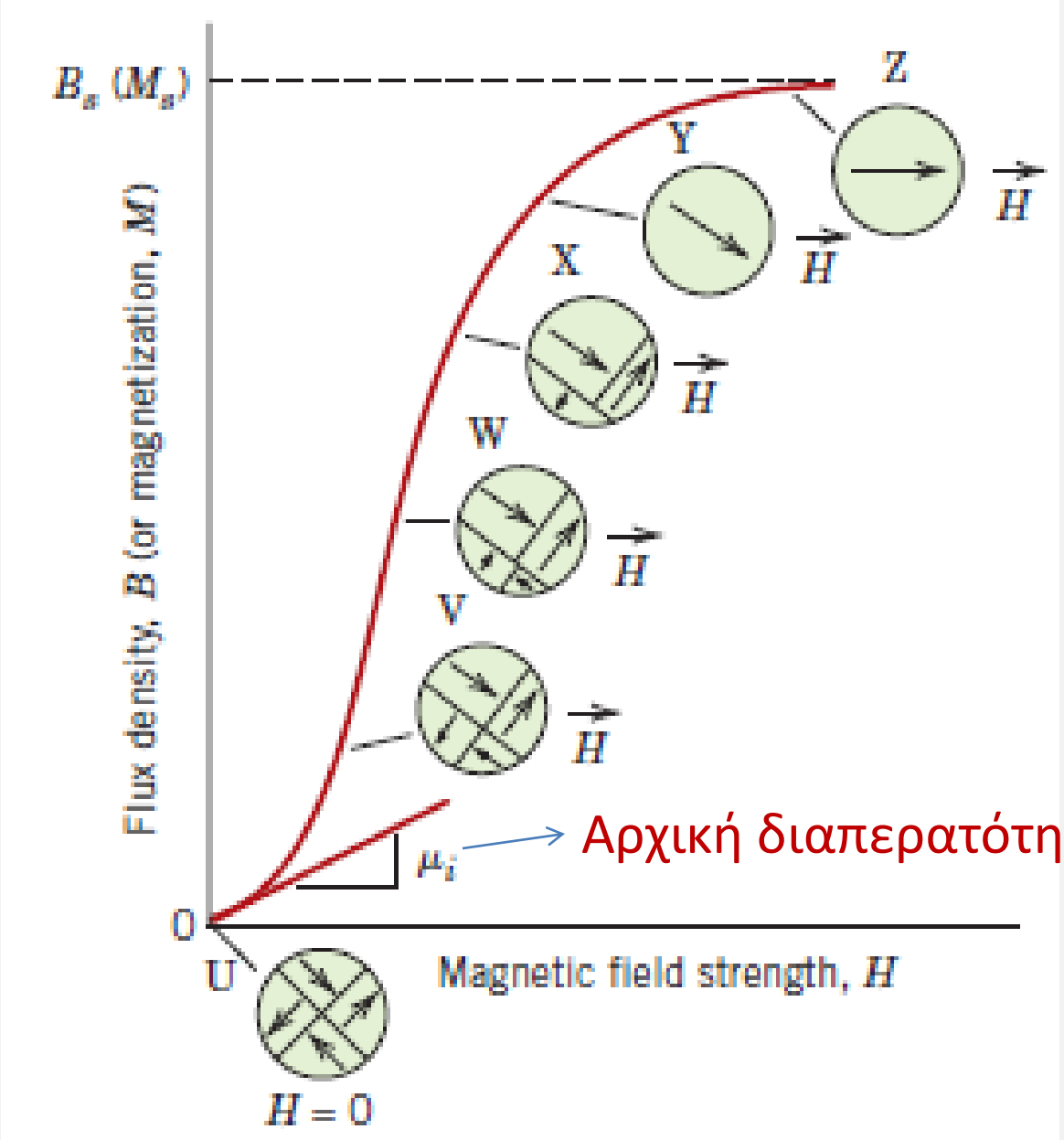
Περιοχές (domains) και υστέρηση



Οι περιοχές χωρίζονται με σύνορα (τοιχώματα) όπου η μαγνήτιση αλλάζει σταδιακά από τη μία περιοχή στην άλλη.

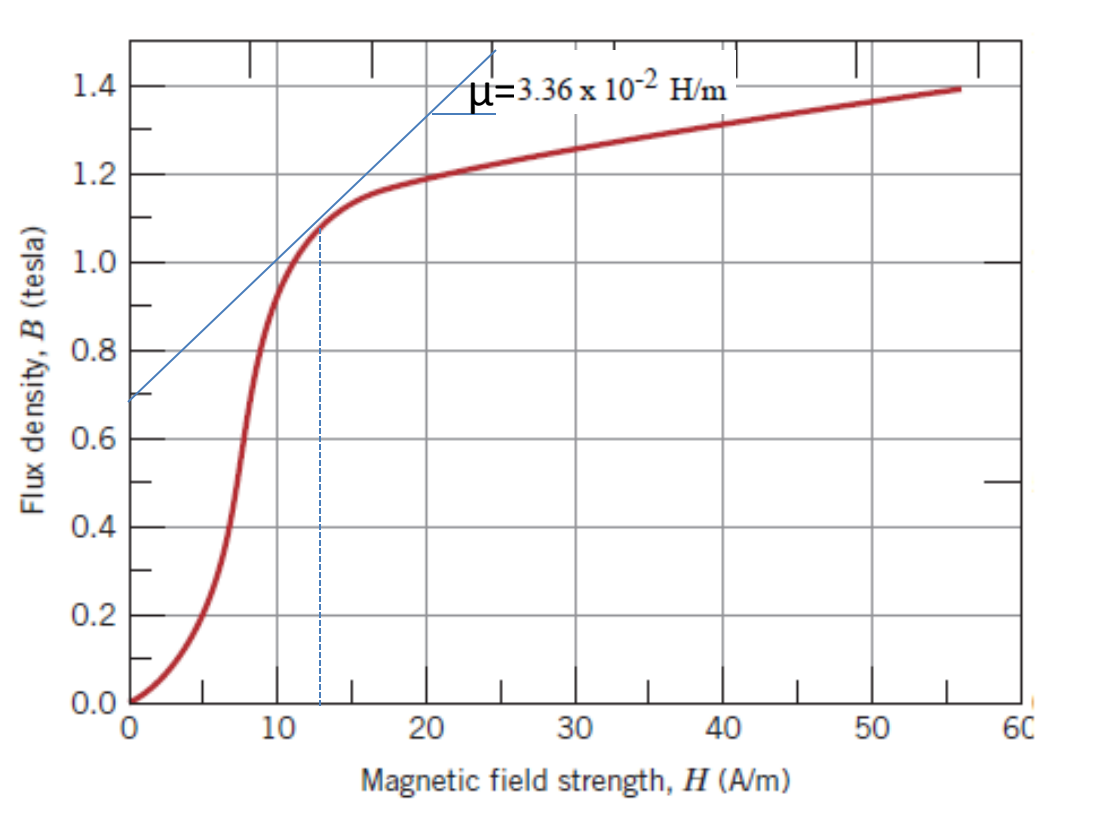
Σιδηρομαγνητικά και σιδηριμαγνητικά υλικά

Αρχικά μη μαγνητισμένο



Άσκηση

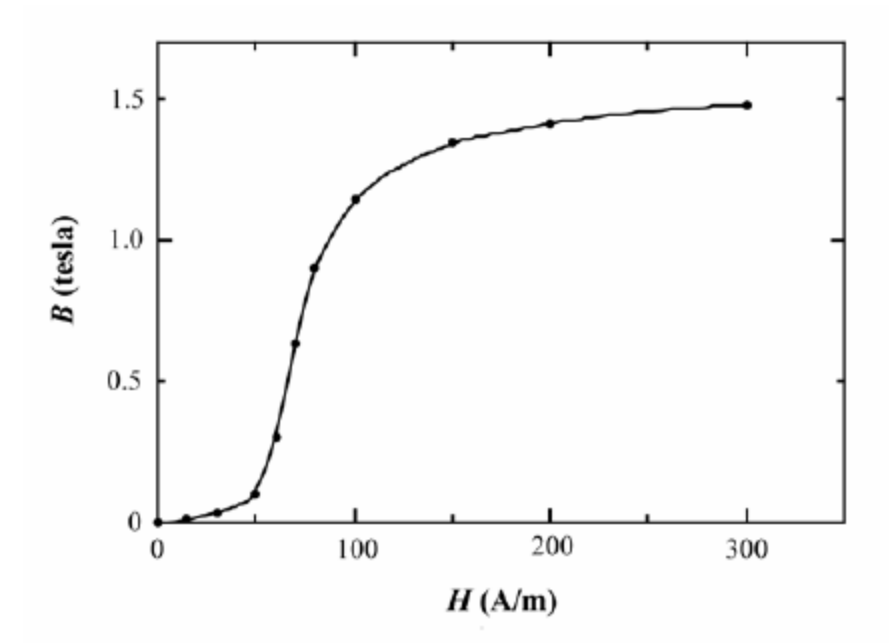
Μια ράβδος κράματος σιδήρου-πυριτίου έχει τη συμπεριφορά B-H του σχήματος και τοποθετείται σε σωληνοειδές μήκους 0.40 m με 50 στροφές. Το ηλεκτρικό ρεύμα είναι 0.1 A. Ποιο είναι το πεδίο B στο εσωτερικό της ράβδου; Σε αυτό το μαγνητικό πεδίο ποία είναι η διαπερατότητα, η σχετική διαπερατότητα, η επιδεκτικότητα και η μαγνήτιση;

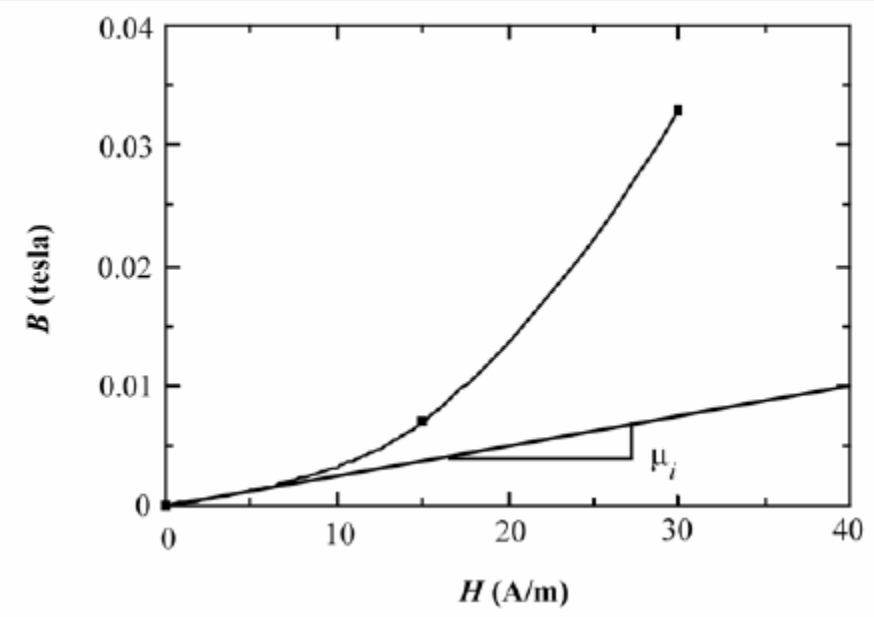


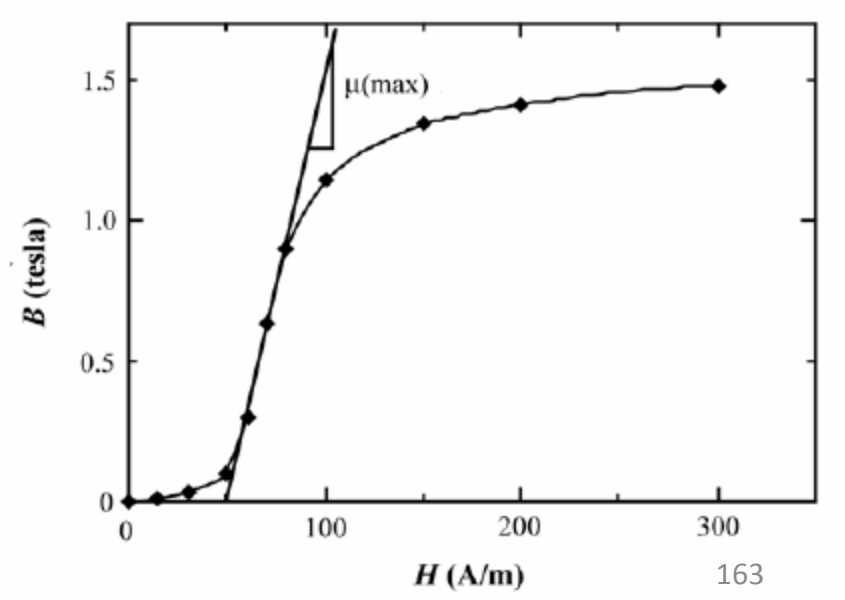
$$H = \frac{NI}{l}$$

12.5 A/m

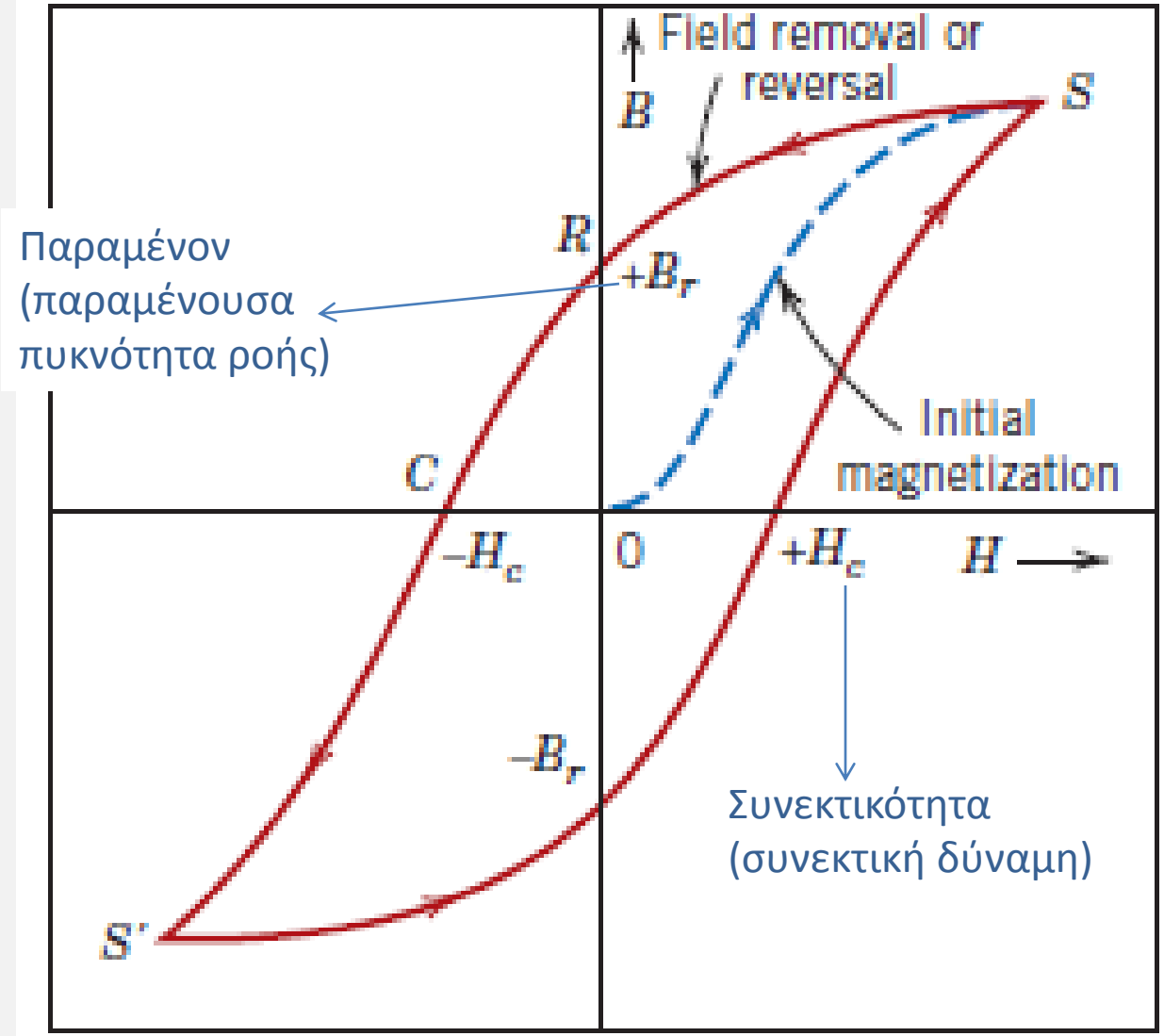
Διαπερατότητα ως συνάρτηση του Η



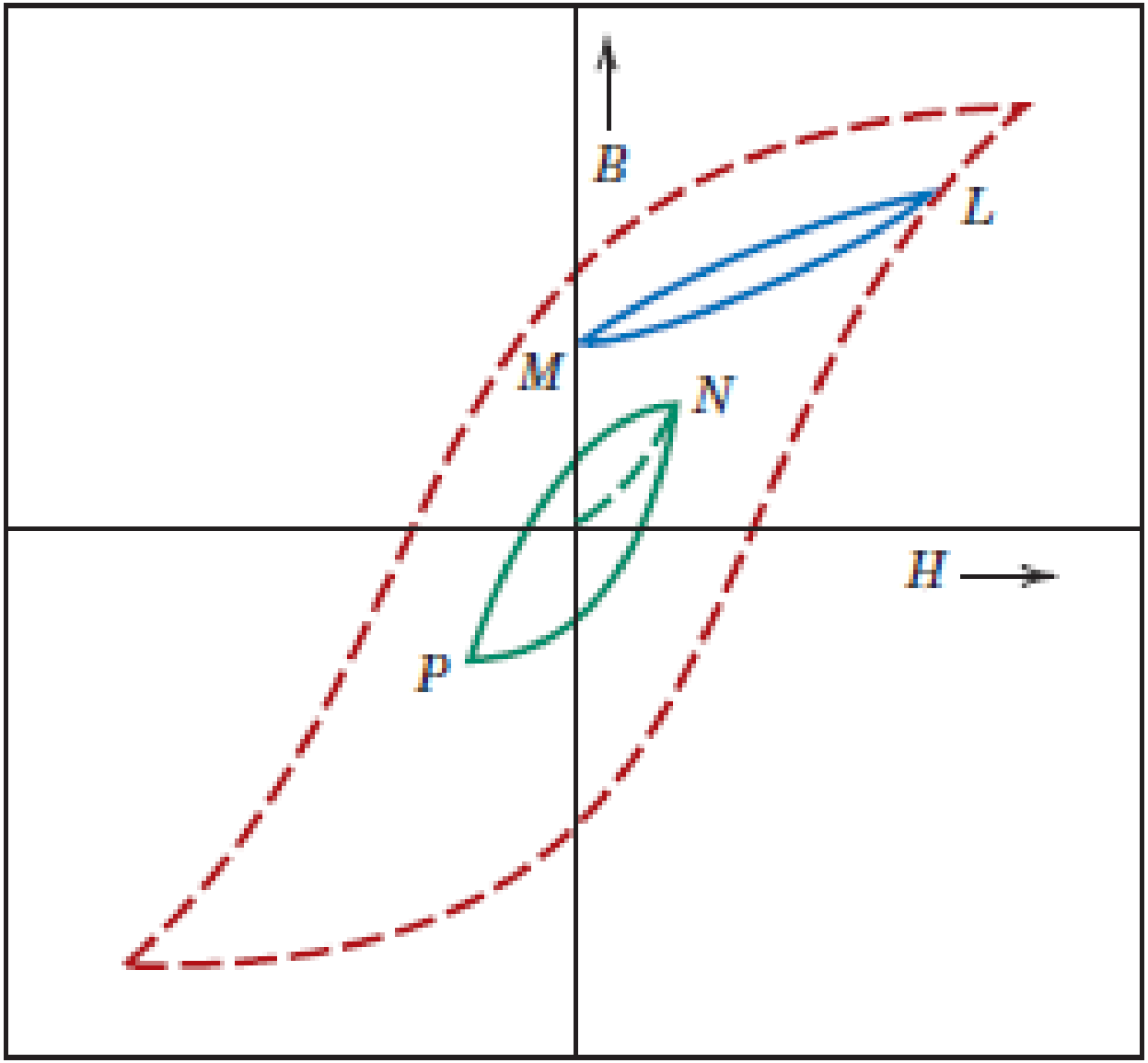




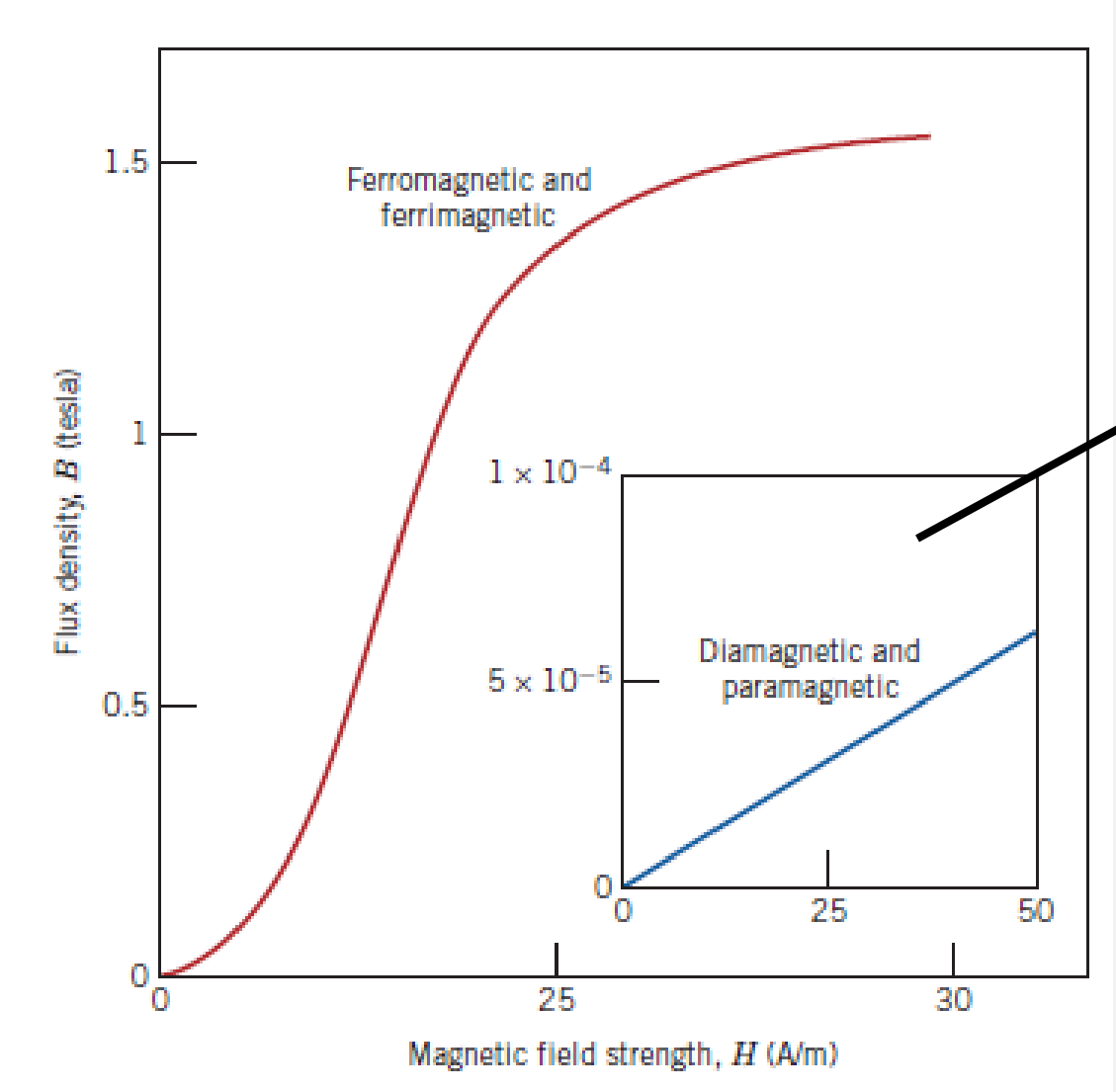
Σιδηρομαγνητικά και διδηριμαγνητικά υλικά



Σιδηρομαγνητικά και διδηριμαγνητικά υλικά



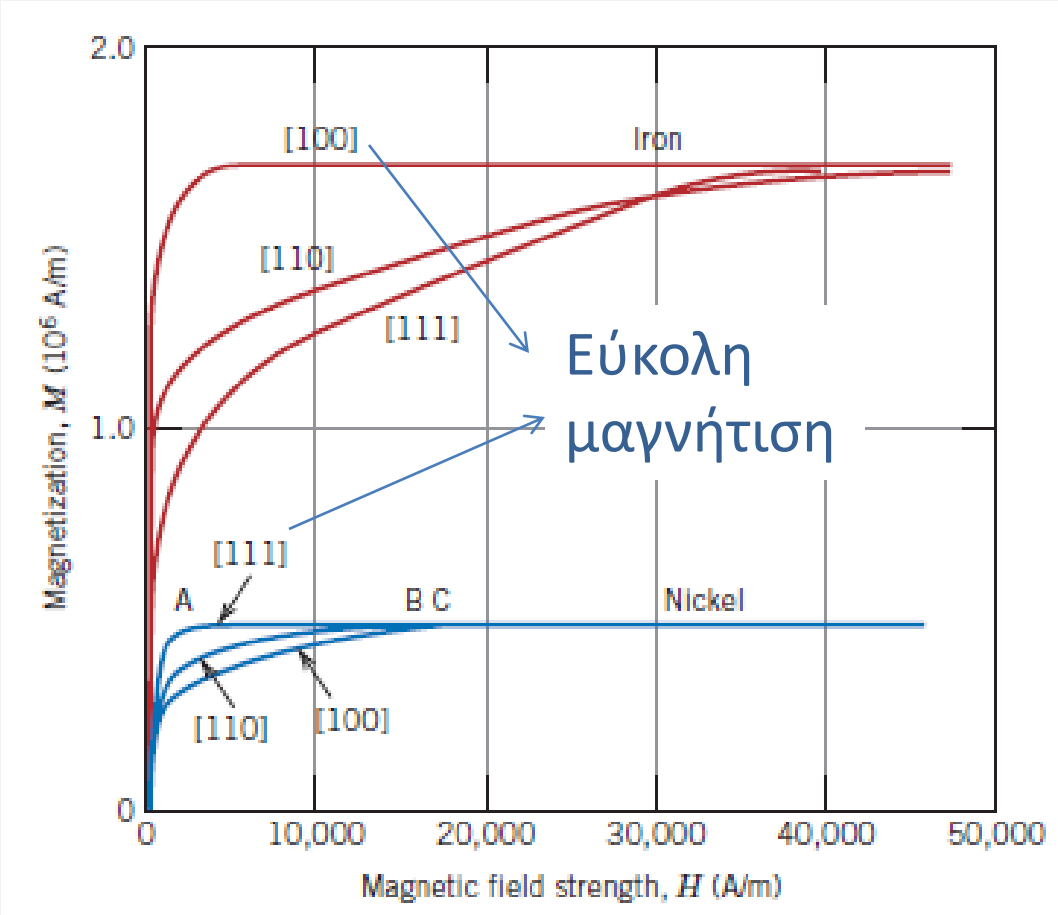
Σιδηρο(ι)μαγνητικά – δια (παρα)μαγνητικάυλικά



Πολύ ασθενή πεδία (μη μαγνητικά υλικά)

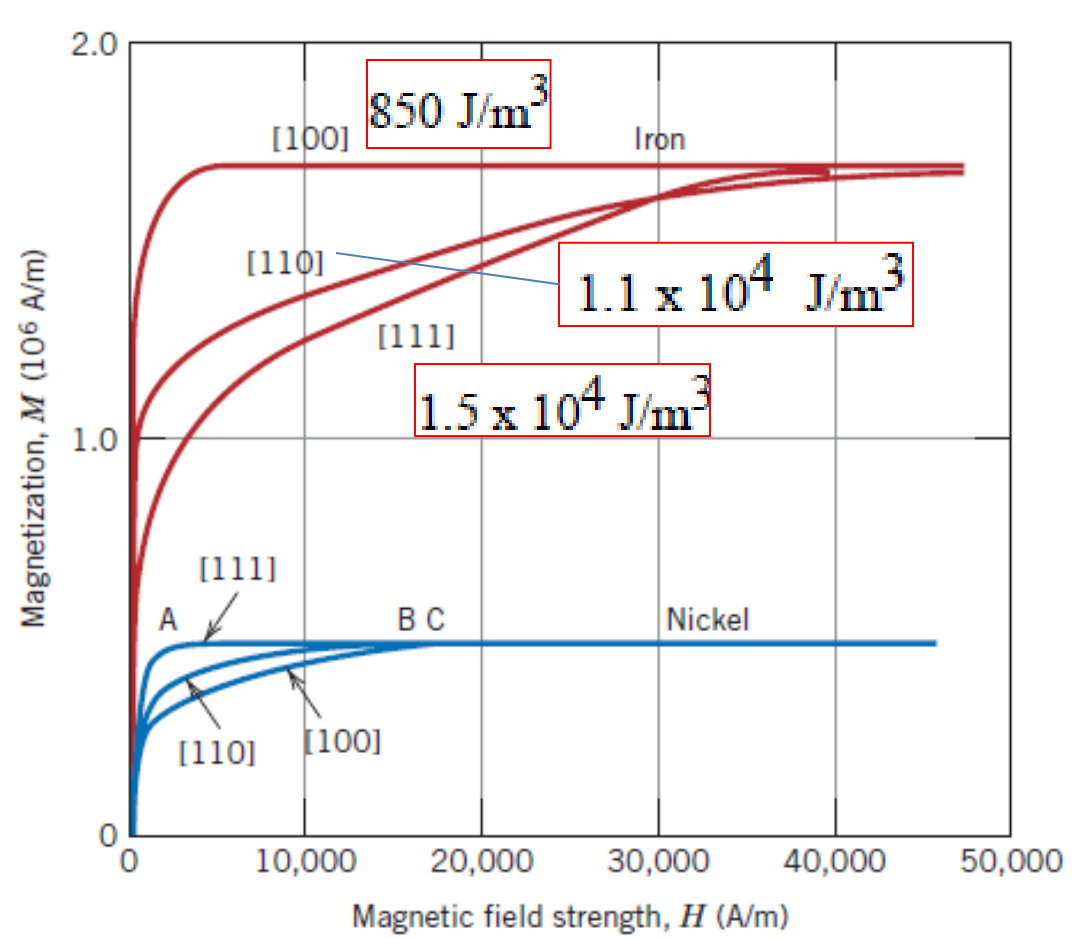
Μαγνητική ανισοτροπία

Τα σχήμα της καμπύλης υστέρησης εξαρτάται από (1) αν το δείγμα είναι κρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό, (2) αν οι κόκοι του πολυκρυσταλλικού έχουν προτιμητέο προσανατολισμό, (3) την παρουσία πόρων ή σωματιδίων άλλης φάσης και (4) θερμοκρασία, μηχανικές τάσεις κλπ

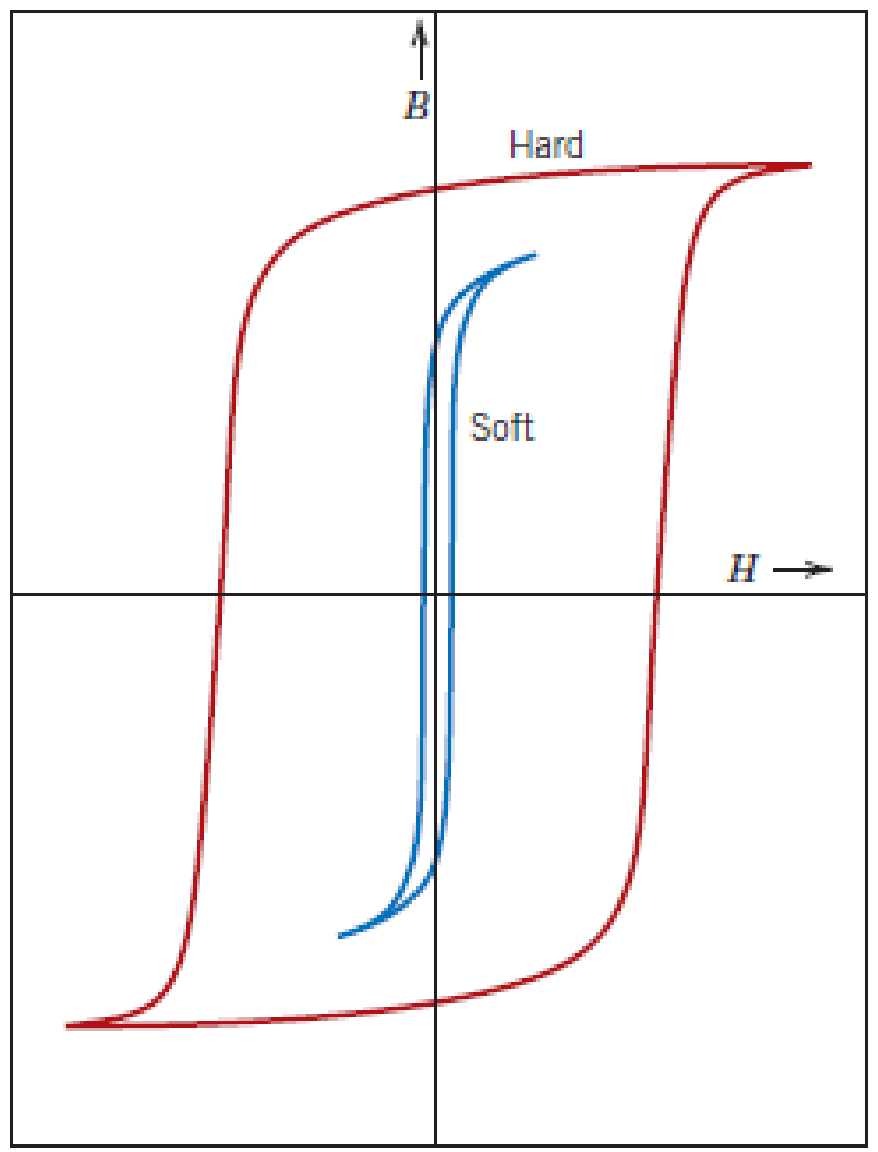


Ενέργεια ανά μονάδα όγκου

$$E_s = \int_0^{M_s} \mu_0 H \, dM$$



Μαλακά/σκληρά μαγνητικά υλικά



Εμβαδό επιφάνειας:
Απώλεια μαγνητικής ενέργειας ανά μονάδα όγκου και ανά κύκλο μαγνήτισης / απομαγνήτισης

Η απώλεια υπό μορφή θερμότητας μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας

Μαλακά/σκληρά μαγνητικά υλικά

Μαλακά μαγνητικά υλικά

Χρησιμοποιούνται σε συσκευές που βρίσκονται σε εναλλασσόμενα μαγνητικά πεδία όπου οι απώλειες ενέργειας πρέπει να είναι μικρές (πχ μετασχηματιστές).
Αρχική υψηλή μαγνητική διαπερατότητα και μικρή συνεκτικότητα.
Εύκολη μαγνήτιση/απομαγνήτιση με χαμηλές ενεργειακές απώλειες.
Το πεδίο κόρου εξαρτάται από τη σύσταση του υλικού.
Η επιδεκτικότητα και συνεκτικότητα καθορίζονται κυρίως από τις δομικές παραμέτρους (πχ δομικές ατέλειες περιορίζουν την κίνηση των τοιχίων των περιοχών και αυξάνουν τη συνεκτικότητα).

Μαλακά/σκληρά μαγνητικά υλικά

Σκληρά μαγνητικά υλικά

Χρησιμοποιούνται σε μόνιμους μαγνήτες που χρειάζεται μεγάλη αντίσταση στον απομαγνητισμό.

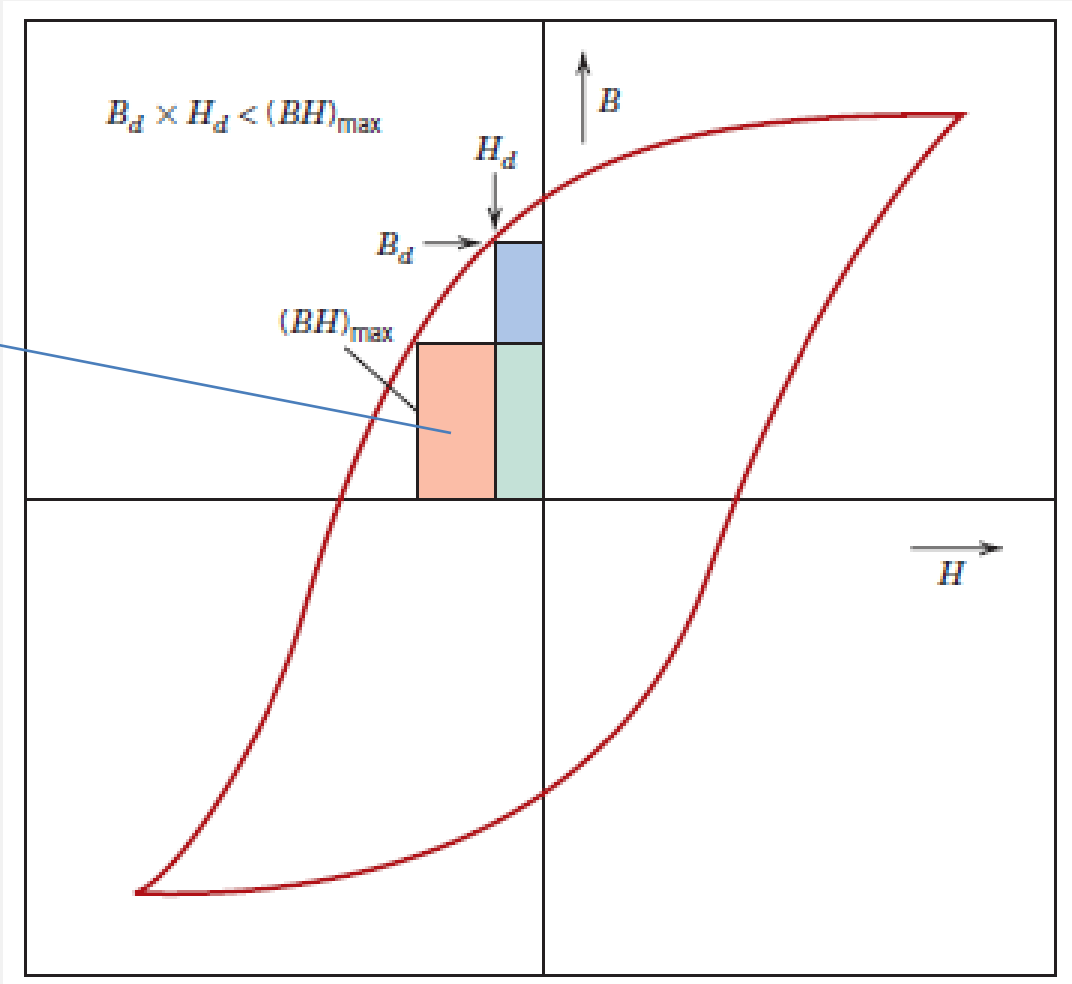
Έχουν υψηλή παραμένον πεδίο, υψηλή συνεκτικότητα και υψηλή πυκνότητα ροής κόρου.

Έχουν χαμηλή αρχική μαγνητική διαπερατότητα και υψηλές θερμικές απώλειες λόγω υστέρησης.

Μαλακά/σκληρά μαγνητικά υλικά

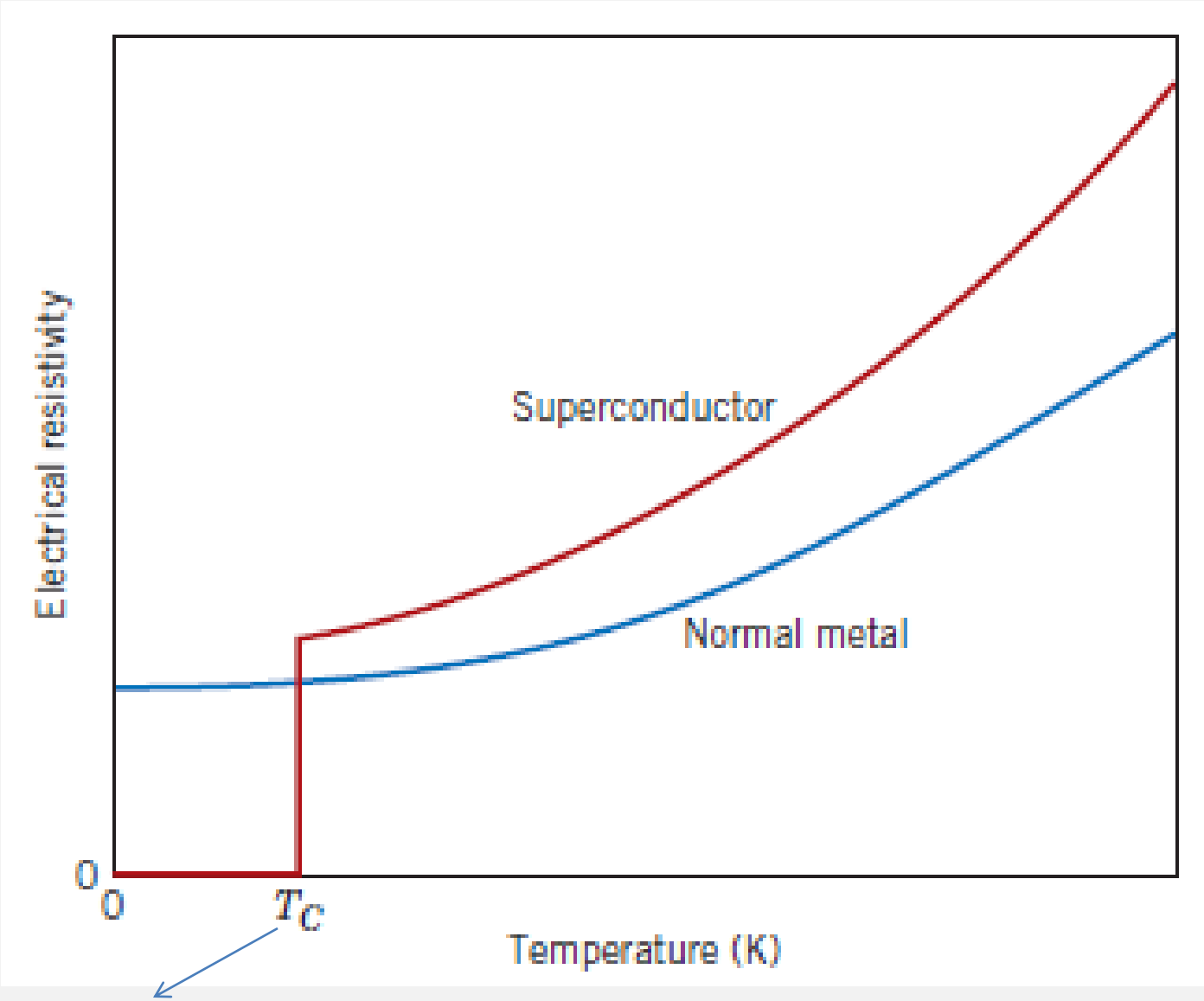
Ενεργειακό γινόμενο

Το μεγαλύτερο παραλληλόγραμμο που μπορεί να σχηματιστεί στο 2ο τεταρτημόριο



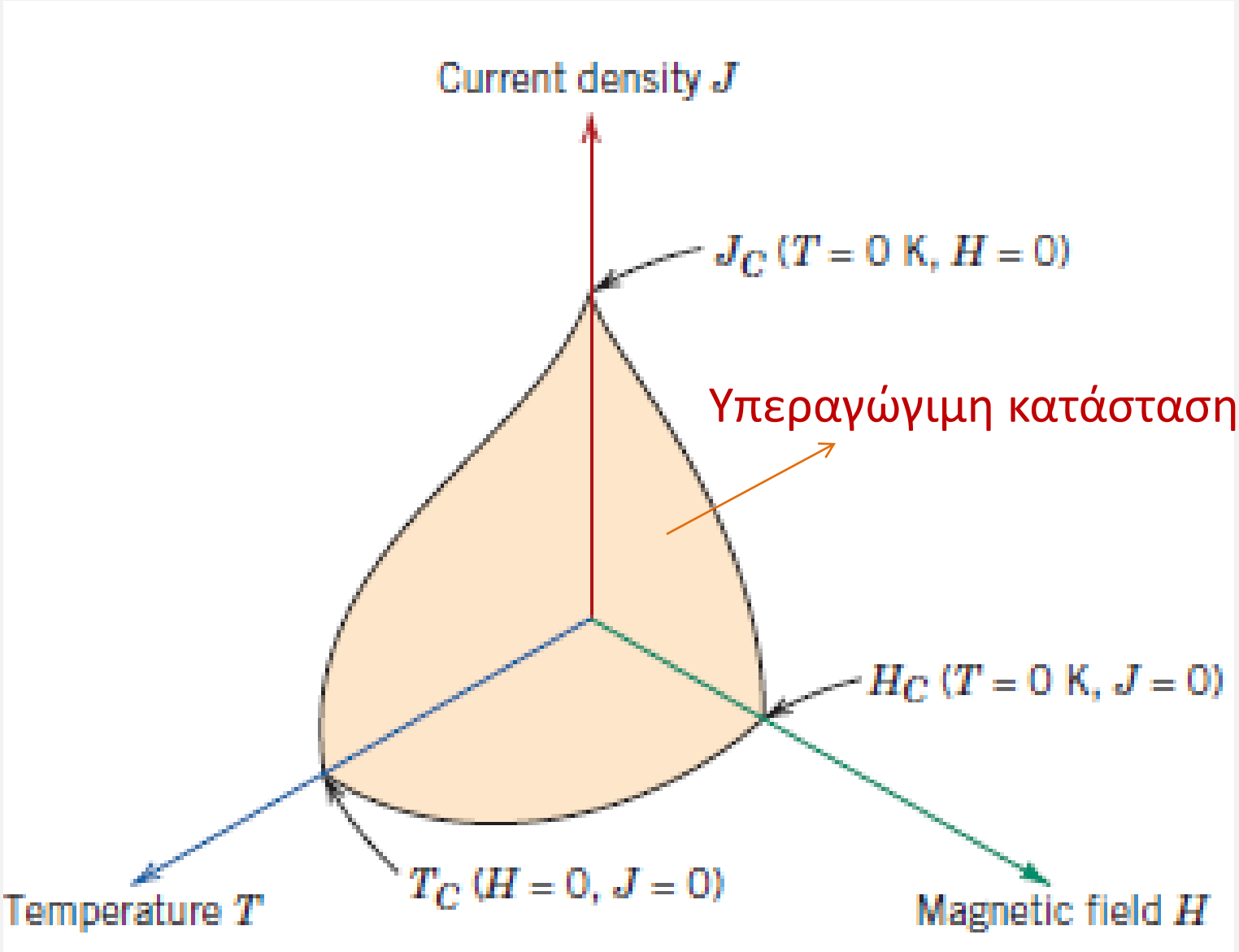
Αντιπροσωπεύει την ενέργεια που απαιτείται για να απομαγνητιστεί ένας μόνιμος μαγνήτης. Όσο μεγαλύτερο είναι το $(BH)_{max}$ τόσο σκληρότερο είναι το υλικό.

Υπεραγωγιμότητα



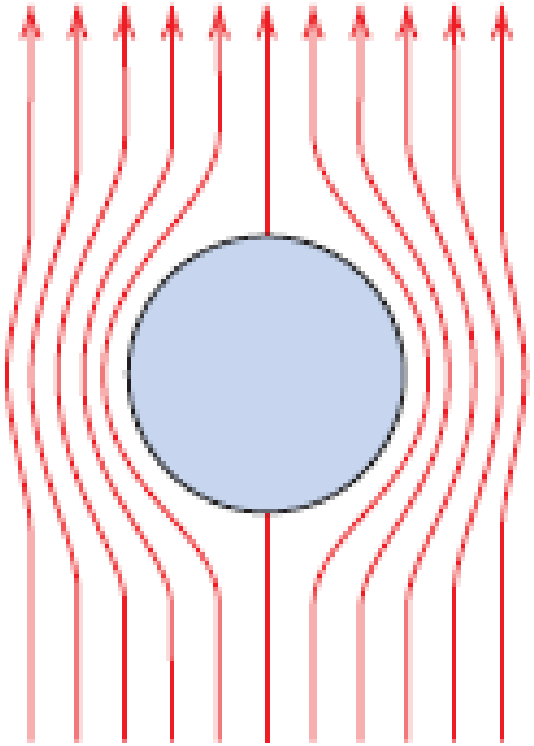
Κρίσιμη θερμοκρασία (1-100K για μέταλλα), >100K σε κεραμικά οξείδια

Υπεραγωγιμότητα

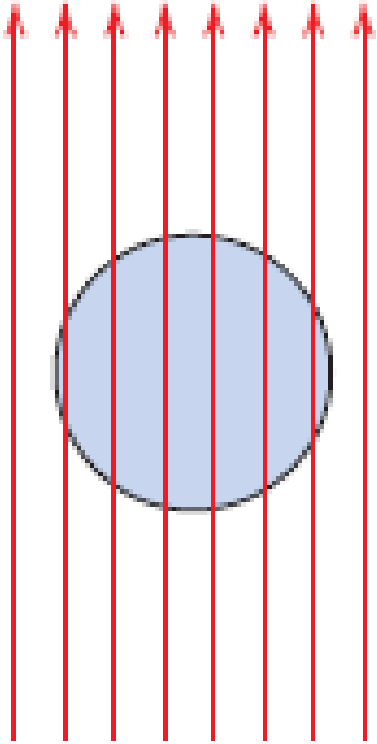


Υπεραγωγιμότητα

Φαινόμενο Meissner



Υπεραγώγιμο



Κανονικά αγώγιμο

Άσκηση

$$H_C(T) = H_C(0)\left(1 - \frac{T^2}{T_C^2}\right)$$

Το κρίσιμο πεδίο $H_C(T)$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας περιγράφεται από την παραπάνω σχέση για υπεραγώγιμα υλικά. Όπου T_C είναι η κρίσιμη θερμοκρασία και $H_C(0)$ το κρίσιμο πεδίο σε 0K. Ποιο είναι το $H_C(T)$ για το μόλυβδο στους 2.5K και 5.0K; Σε ποια θερμοκρασία πρέπει να κρυώσει ώστε να είναι υπεραγώγιμος σε μαγνητικό πεδίο 15000A/m;

at 0K

Material	*Critical Temperature* T_C *(K)*	*Critical Magnetic Flux Density* B_C *(tesla)*[a]
	Elements[b]	
Tungsten	0.02	0.0001
Titanium	0.40	0.0056
Aluminum	1.18	0.0105
Tin	3.72	0.0305
Mercury (α)	4.15	0.0411
Lead	7.19	0.0803

5.62×10^4 A/m 3.30×10^4 A/m 6.29 K

Άσκηση

$$H_C(T) = H_C(0)\left(1 - \frac{T^2}{T_C^2}\right)$$

Ποια υλικά είναι υπεραγώγιμα στους 2K σε πεδίο 40000 A/m;

at 0K

Material	*Critical Temperature* T_C *(K)*	*Critical Magnetic Flux Density* B_C *(tesla)*[a]
	Elements[b]	
Tungsten	0.02	0.0001
Titanium	0.40	0.0056
Aluminum	1.18	0.0105
Tin	3.72	0.0305
Mercury (α)	4.15	0.0411
Lead	7.19	0.0803

Προτεινόμενα θέματα

1. Σκληρά και μαλακά μαγνητικά υλικά και εφαρμογές

2. Υπεραγωγιμότητα και υπεραγώγιμα ύλικά

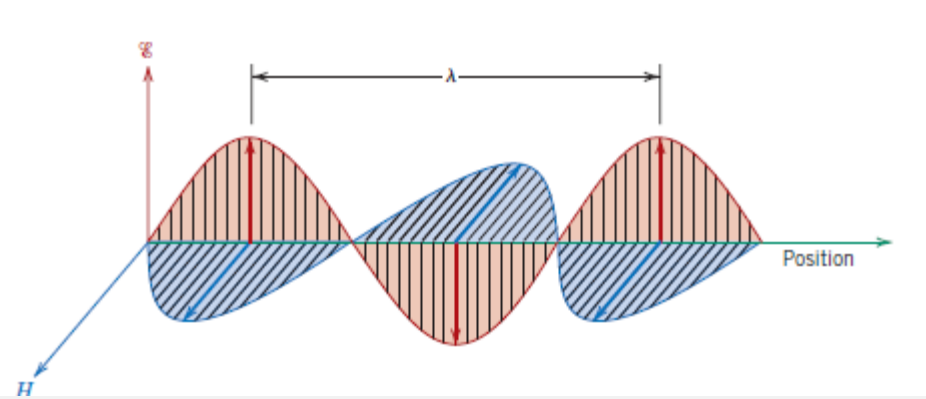
3. Μαγνητική αποθήκευση

ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

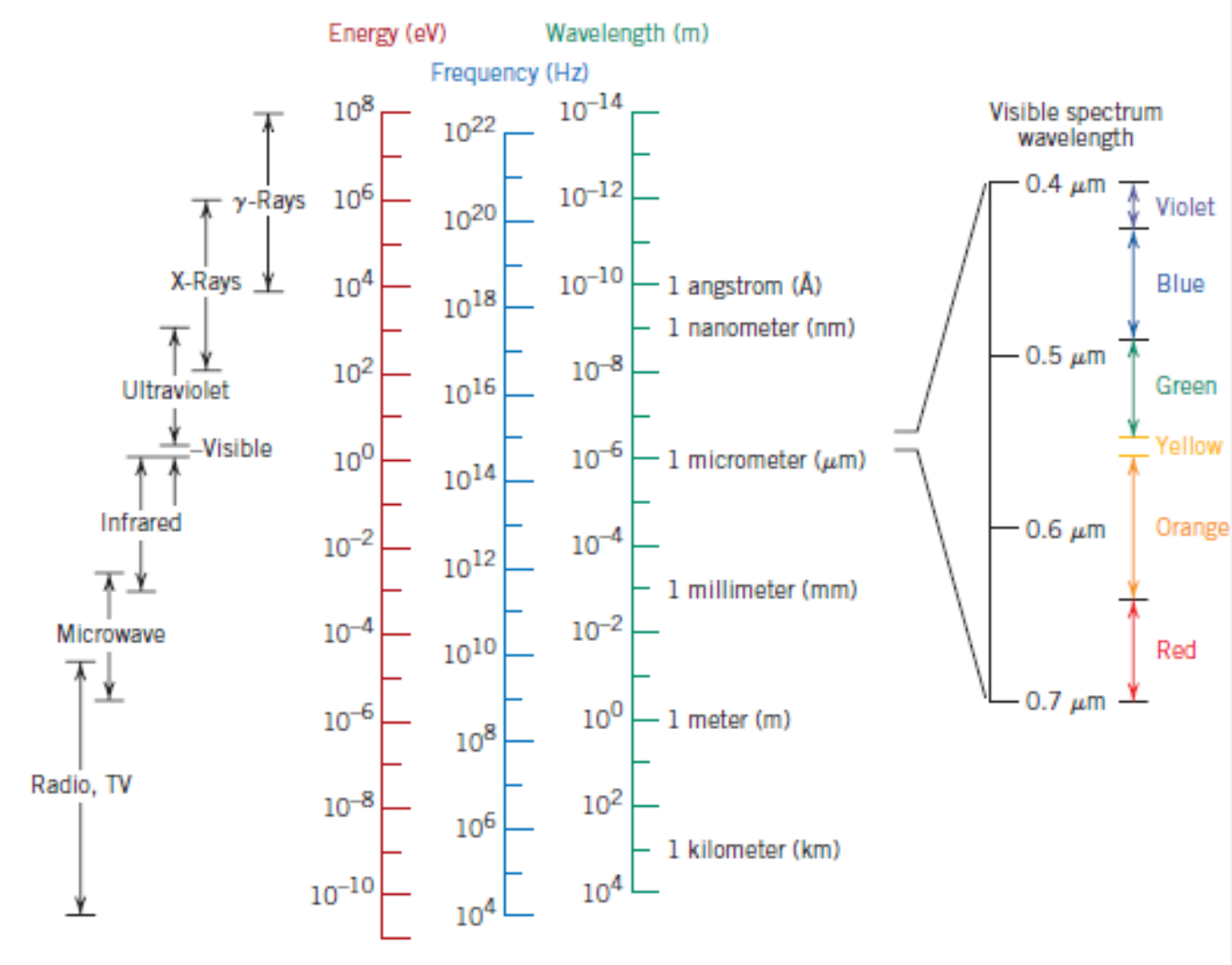
Οπτικές ιδιότητες

- Ενέργεια φωτονίου
- Ηλεκτρονική πόλωση
- δείκτης διάθλασης
- Απορρόφηση φωτονίου
- Σκέδαση
- LASER

Ηλεκτρομαγνητικά κύματα



Ηλεκτρομαγνητικά κύματα



Ηλεκτρομαγνητικά κύματα

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$$

$$c = \lambda \nu$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Αλληλεπίδραση φωτός με τα στερεά

ανακλώμενη

διερχόμενη

απορροφούμενη

προσπίπτουσα

$$I_0 = I_T + I_A + I_R$$

απορροφητικότητα

ανακλαστικότητα

διαπερατότητα

$$T + A + R = 1$$

Αλληλεπίδραση φωτός με τα στερεά

- Διαφανή υλικά

(το φως διέρχεται από αυτά, μπορούμε να δούμε από μέσα τους)

- Ημδιαφανή υλικά

(το φως διαχέεται καθπώς διέρχεται και σκεδάζεται, αντικείμενα δεν διακρίνονται εύκολα μέσα από αυτά)

- Αδιαφανή

(δεν διαπερνόνται από φως)

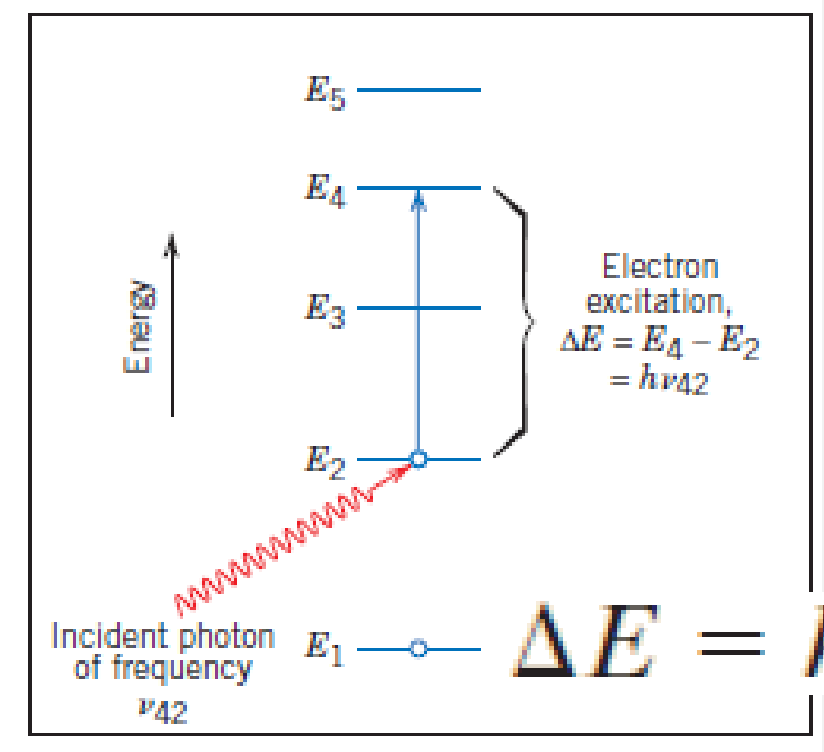
Αλληλεπιδράσεις με άτομα και ηλεκτρόνια

<u>Ηλεκτρονιακή πόλωση (απορρόφηση ή διάθλαση)</u>

Αλληλεπίδραση Η/Μ πεδίου με ηλεκτρονιακό νέφος

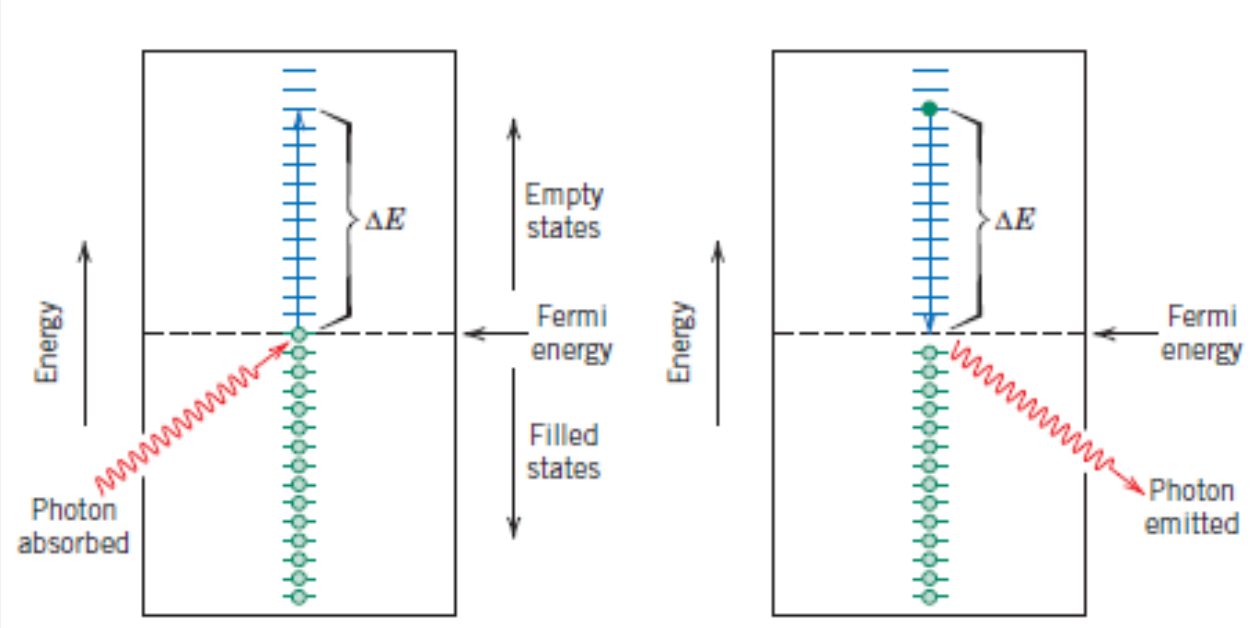
<u>Ηλεκτρονιακές μεταβάσεις</u>

Υπάρχει χρόνος ζωής και διάφοροι "δρόμοι" προς τη θεμελιώδη στάθμη



$$\Delta E = h\nu$$

Οπτικές ιδιότητες μετάλλων



Απορρόφηση και επανεκπομπή

Διαφανή για ακτίνες X και γ!!

Οπτικές ιδιότητες αμετάλλων: Διάθλαση

$$n = \frac{c}{v}$$

Δείκτης διάθλασης

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}}$$

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon\mu}}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r\mu_r}$$

$$\mu_r \cong 1$$

$$n \cong \sqrt{\epsilon_r}$$

Δείκτης διάθλασης

Material	*Average Index of Refraction*
Ceramics	
Silica glass	1.458
Borosilicate (Pyrex) glass	1.47
Soda–lime glass	1.51
Quartz (SiO_2)	1.55
Dense optical flint glass	1.65
Spinel ($MgAl_2O_4$)	1.72
Periclase (MgO)	1.74
Corundum (Al_2O_3)	1.76
Polymers	
Polytetrafluoroethylene	1.35
Polymethyl methacrylate	1.49
Polypropylene	1.49
Polyethylene	1.51
Polystyrene	1.60

Ποιο από αυτά στο SiO2 για αύξηση n;

Al_2O_3, TiO_2, NiO, MgO?

Cation	*Ionic Radius (nm)*	*Anion*	*Ionic Radius (nm)*
Al^{3+}	0.053	Br^-	0.196
Ba^{2+}	0.136	Cl^-	0.181
Ca^{2+}	0.100	F^-	0.133
Cs^+	0.170	I^-	0.220
Fe^{2+}	0.077	O^{2-}	0.140
Fe^{3+}	0.069	S^{2-}	0.184
K^+	0.138		
Mg^{2+}	0.072		
Mn^{2+}	0.067		
Na^+	0.102		
Ni^{2+}	0.069		
Si^{4+}	0.040		
Ti^{4+}	0.061		

Σε ιοντικά υλικά αύξηση της ακτίνας αυξάνει το βαθμό ηλεκτρονιακής πόλωσης

Οπτικές ιδιότητες αμετάλλων: Ανάκλαση

$$R = \frac{I_R}{I_0}$$

Ανακλαστικότητα

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2$$

Κάθετα στην επιφάνεια

$$R = \left(\frac{n_s - 1}{n_s + 1}\right)^2$$

Από κενό (ή αέρα)

Οπτικές ιδιότητες αμετάλλων: Απορρόφηση

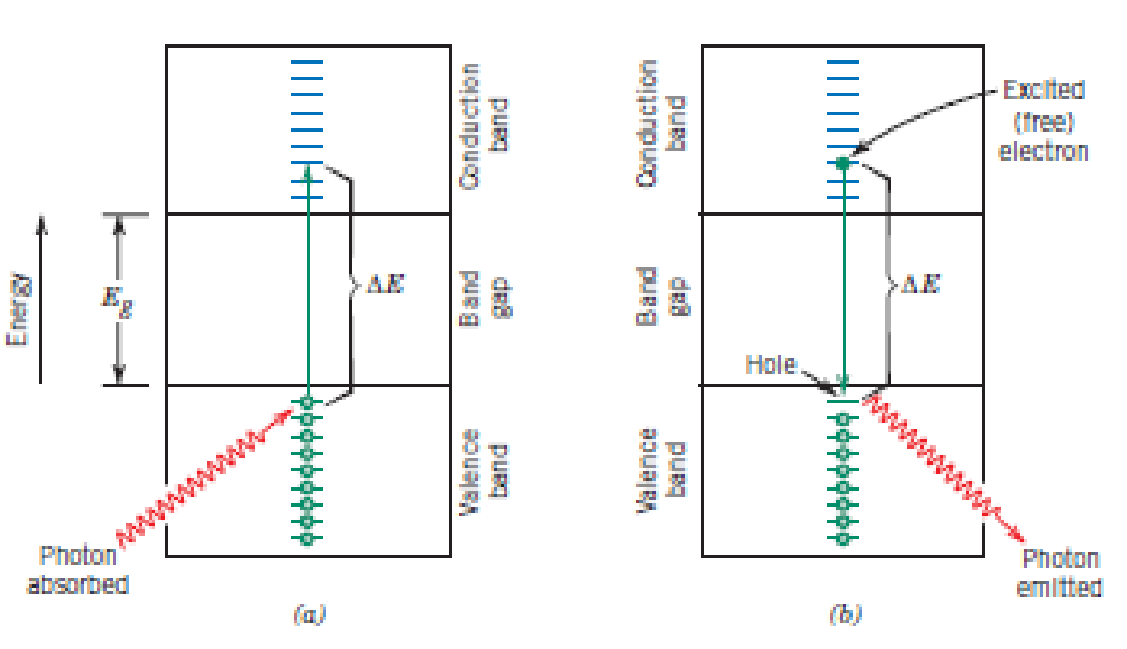
Ηλεκτρονιακή πόλωση

Για συχνότητες κοντά στη χαρακτηριστική

Μεταβάσεις

Από τη ζώνη αγωγιμότητας σατη ζώνη σθένους

Οπτικές ιδιότητες αμετάλλων: Απορρόφηση



$$h\nu > E_g$$

Ελάχιστο ορατό λ

$0.4\ \mu m$

Μέγιστο ορατό λ

$0.7\ \mu m$

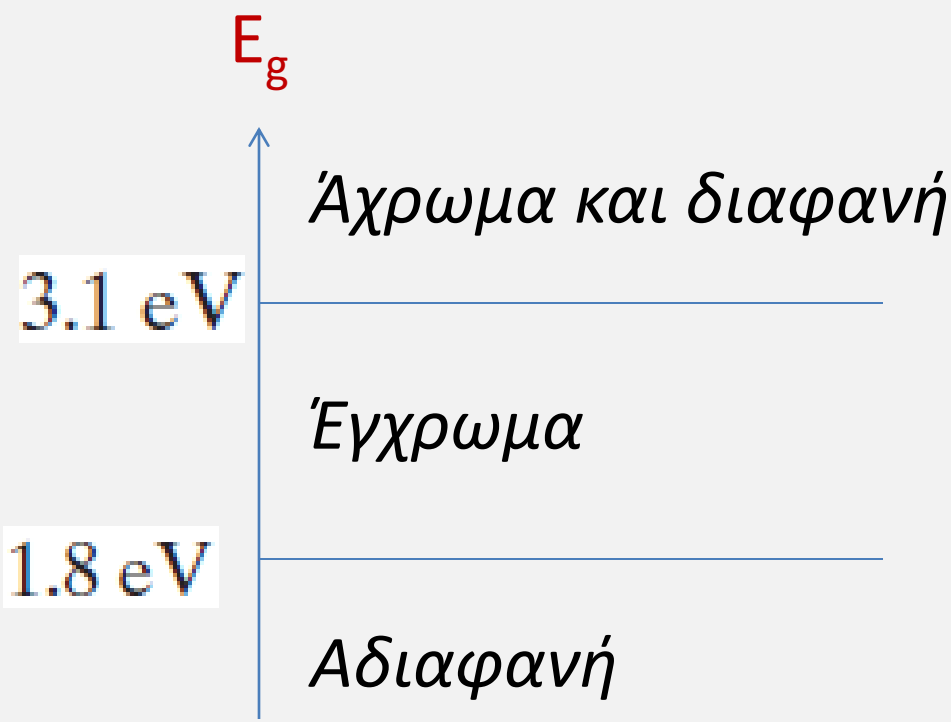
Μέγιστο E_g

$3.1\ eV$

Ελάχιστο E_g

$1.8\ eV$

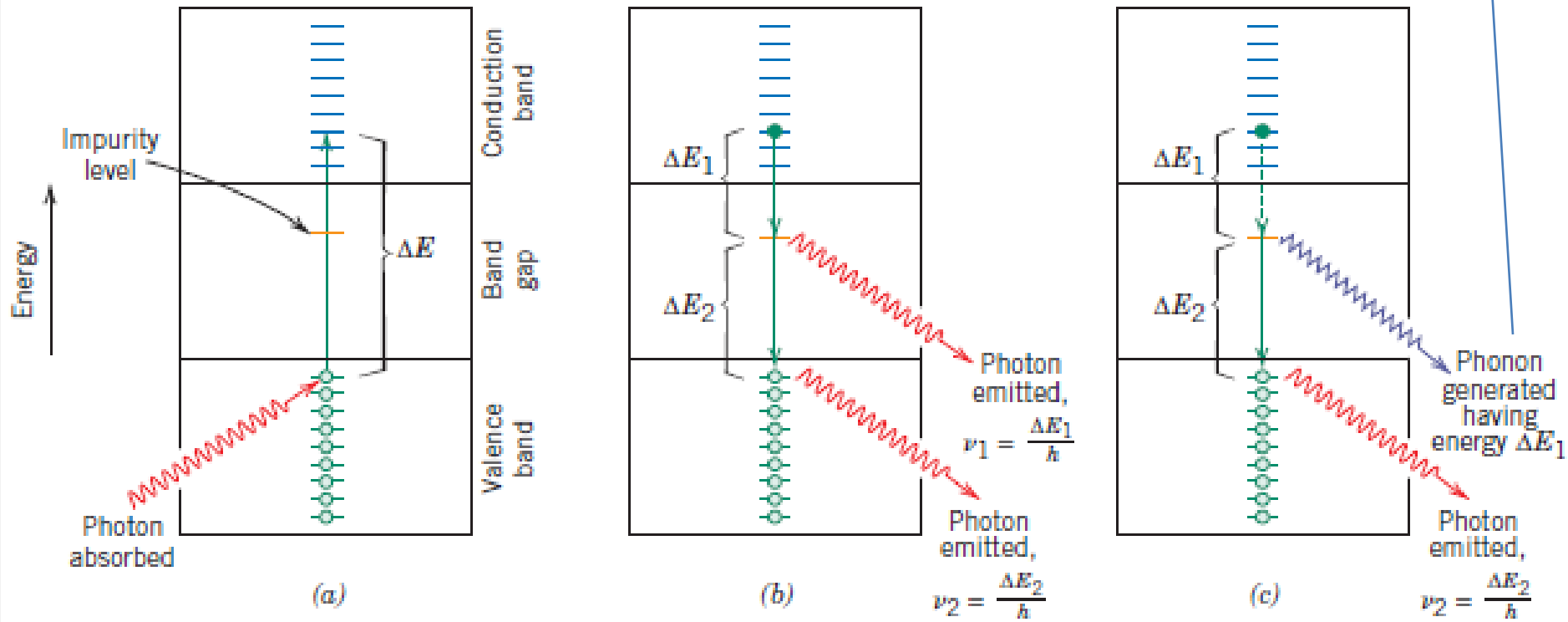
Οπτικές ιδιότητες αμετάλλων: Απορρόφηση



Οπτικές ιδιότητες αμετάλλων: Αποδιέγερση

Ηλεκτρόνιο + Οπή = Ενέργεια (ΔΕ)
(επανσύνδεση φορέων)

Q

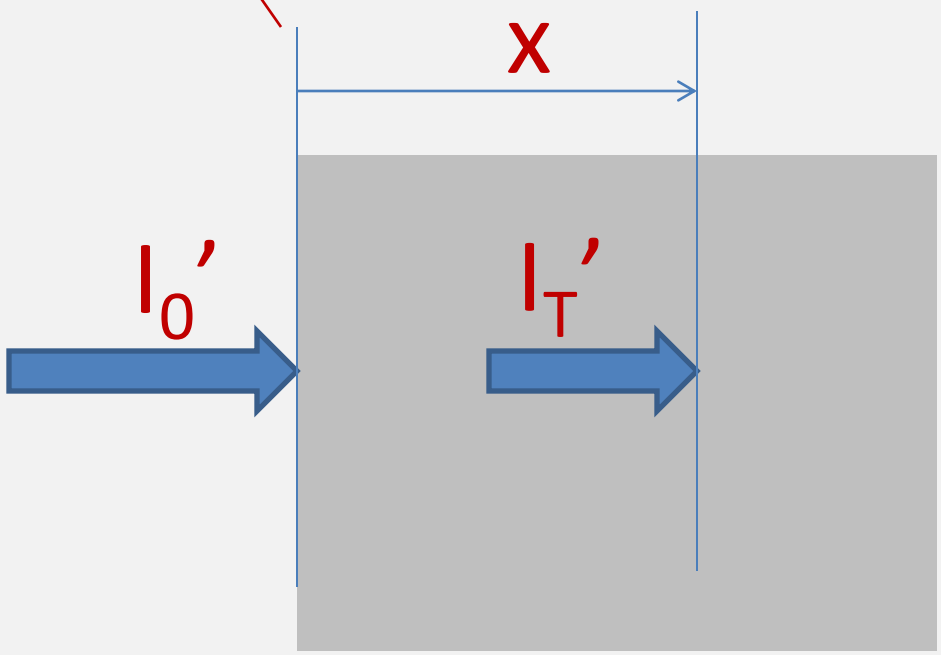


Απορρόφηση

$$I'_T = I'_0 e^{-\beta x}$$

Συντελεστής απορρόφησης

Μη ανακλώμενη



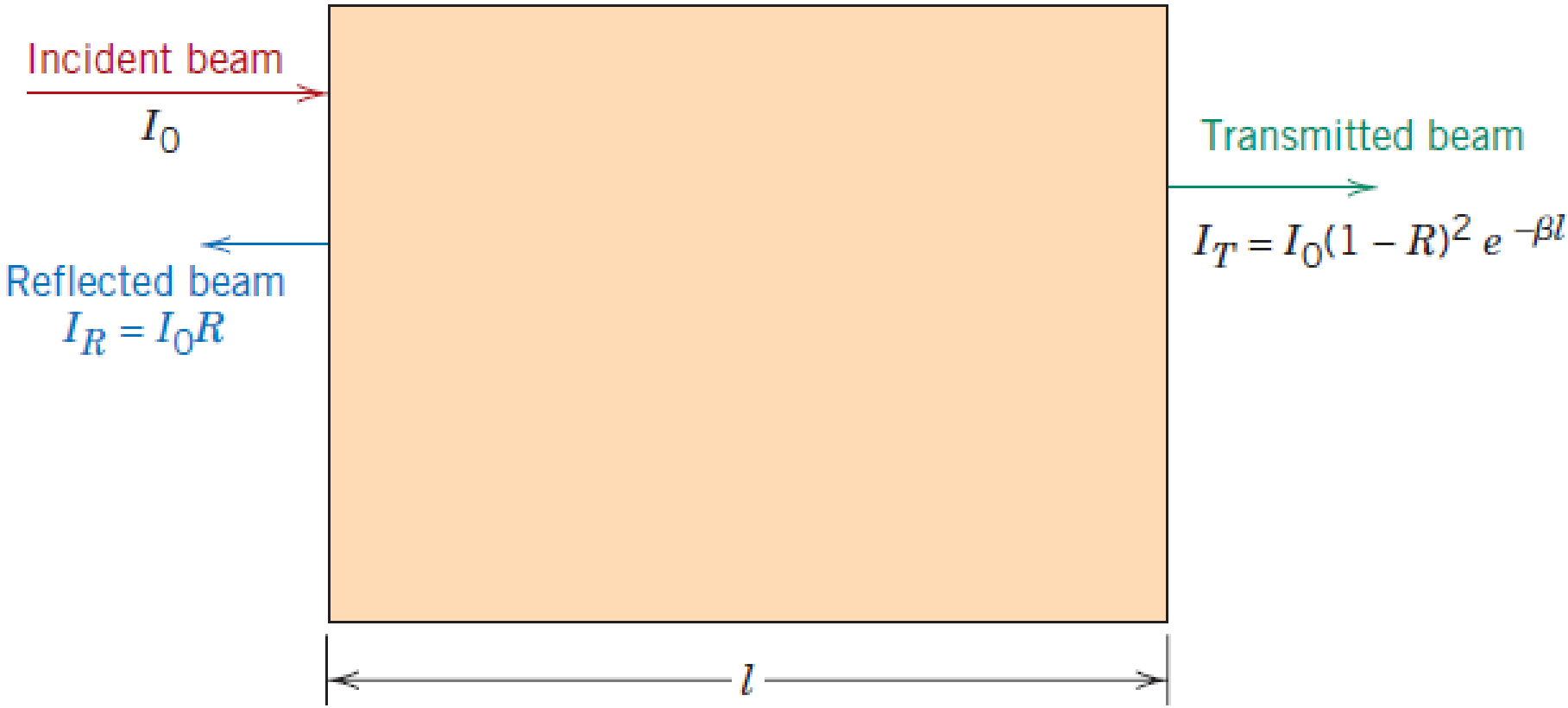
Εξαρτάται από λ *(πολύ μικρός για hν<E_g).* Σε περίπτωση προσμίξεων νέες μεταβάσεις προκαλούν απορρόφηση σε συγκεκριμένα λ.

Άσκηση

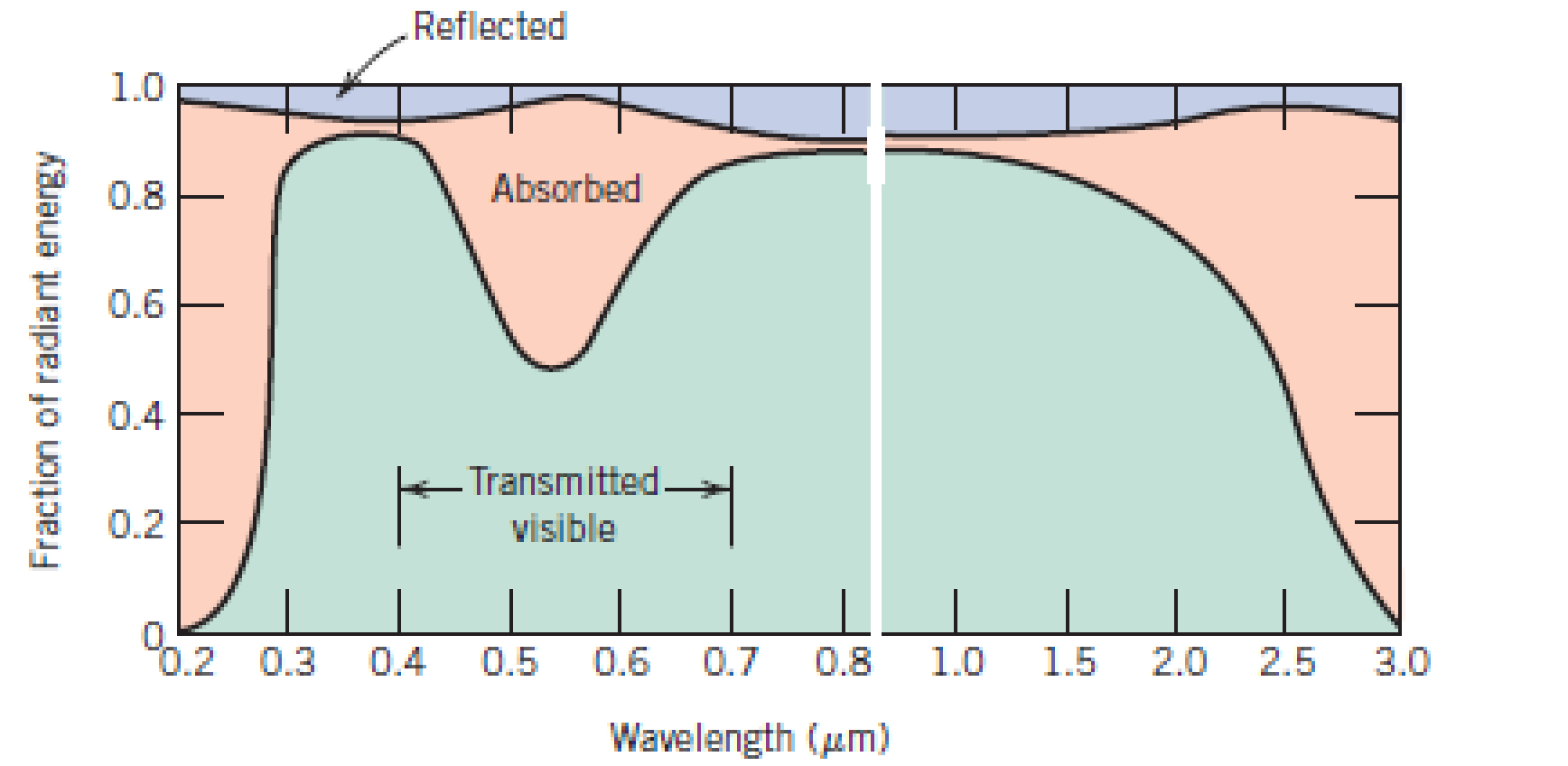
Το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs) και το φωσφίδιο του γαλλίου (GaP) είναι ημιαγωγοί ενώσεων με ενεργειακά χάσματα 1.42 και 2.25 eV (σε θερμοκρασία δωματίου) αντίστοιχα. Σχηματίζουν στερεά διαλύματα σε όλες τις αναλογίες. Επιπλέον το ενεργειακό χάσμα αυξάνεται κατά προσέγγιση γραμμικά με την προσθήκη GaP (σε % mol). Κράματα από αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται στις φωτοδιόδους όπου φως δημιουργείται από αγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Καθορίστε τη σύσταση του κράματος GaAs-GaP ώστε να εκπέμπει κόκκινο φως με λ=0.68 μm.

$$C_{GaP} = 48.2 \text{ mol\%}.$$

Διέλευση

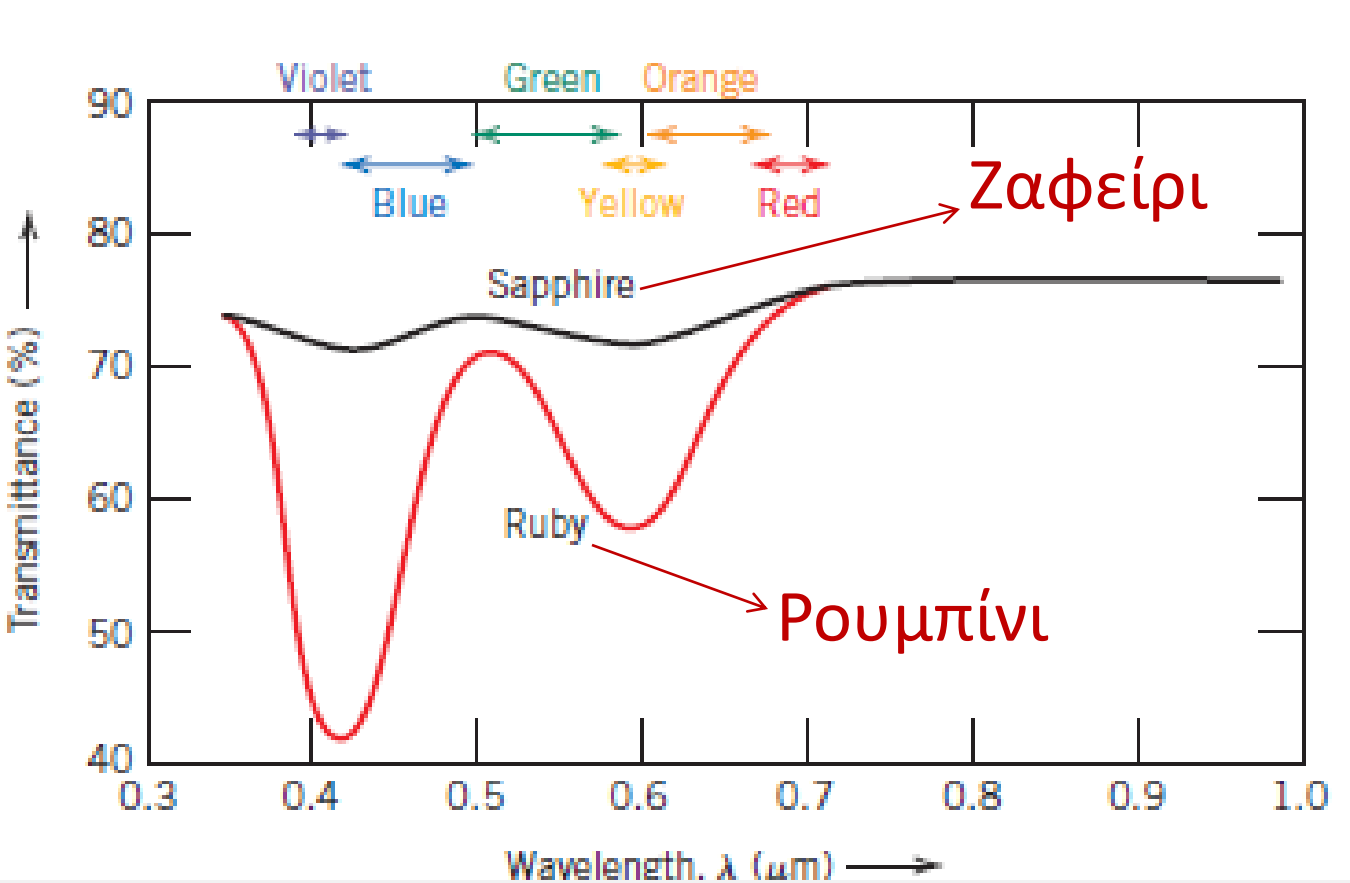

Incident beam
I_0
Reflected beam
$I_R = I_0 R$
Transmitted beam
$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\beta l}$
l

Χρώμα



Πράσινο γυαλί

Χρώμα



Ζαφείρι: μονοκρυσταλλικό οξείδιο αλουμινίου (άχρωμο)

Ρουμπίνι: οξείδιο του αλουμινίου με οξείδιο χρωμίου (κόκκινο)

Αδιαφάνεια και ημιδιαφάνεια σε μονωτές

Υλικά ενδογενώς διαφανή

Λόγω εσωτερικών ανακλάσεων/διαθλάσεων

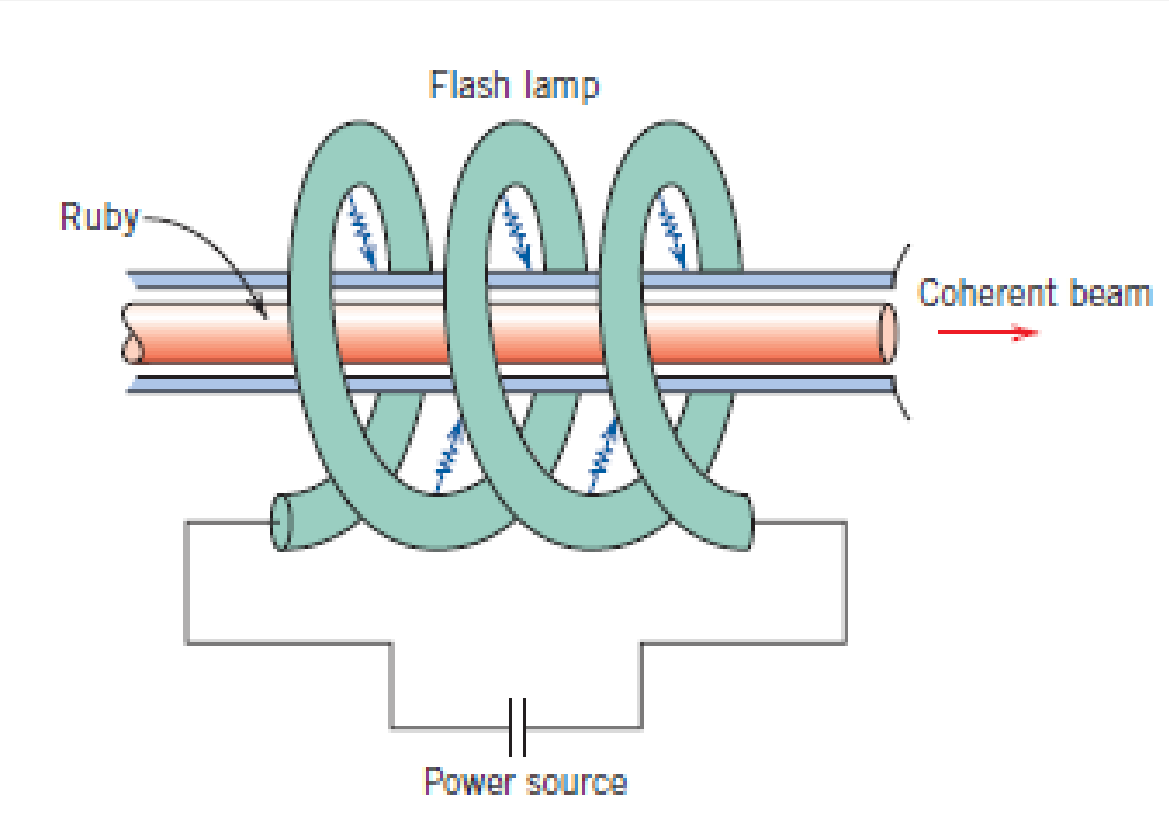
- Πολυκρυσταλλικότητα σε ανισότροπα υλικά (κόκκοι – δείκτης διάθλασης)
- Διφασικά υλικά (διασπορά μιας φάσης σε άλλη)
- Σκέδαση από πόρους σε πορώδη κεραμικά
- Όρια μεταξύ άμορφων/κρυσταλλικών περιοχών σε πολυμερή

Φωταύγεια

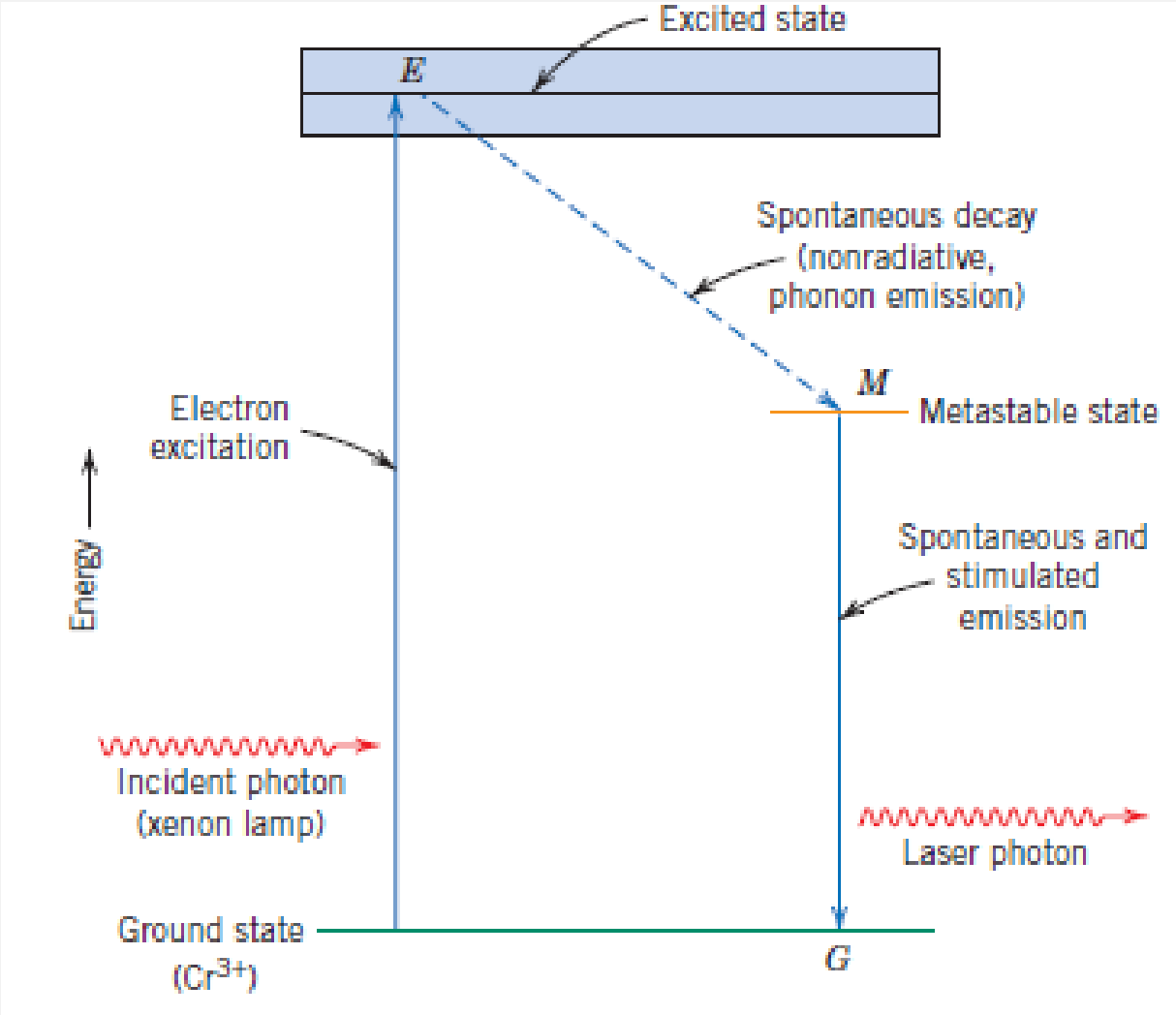
1 Απορρόφηση ενέργειας μεγαλύτερης από αυτή ορατών φωτονίων μέσω φωτονίων UV, ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας, θερμότητα, χημική ή μηχανική ενέργεια).

2 Επανεκπομπή ενέργειας σε μορφή φωτονίων στο ορατό:
a. Φθορισμός (επανεκπομπή σε << 1s)
b. Φωσφορισμός (επανεκπομπή σε >> 1s)

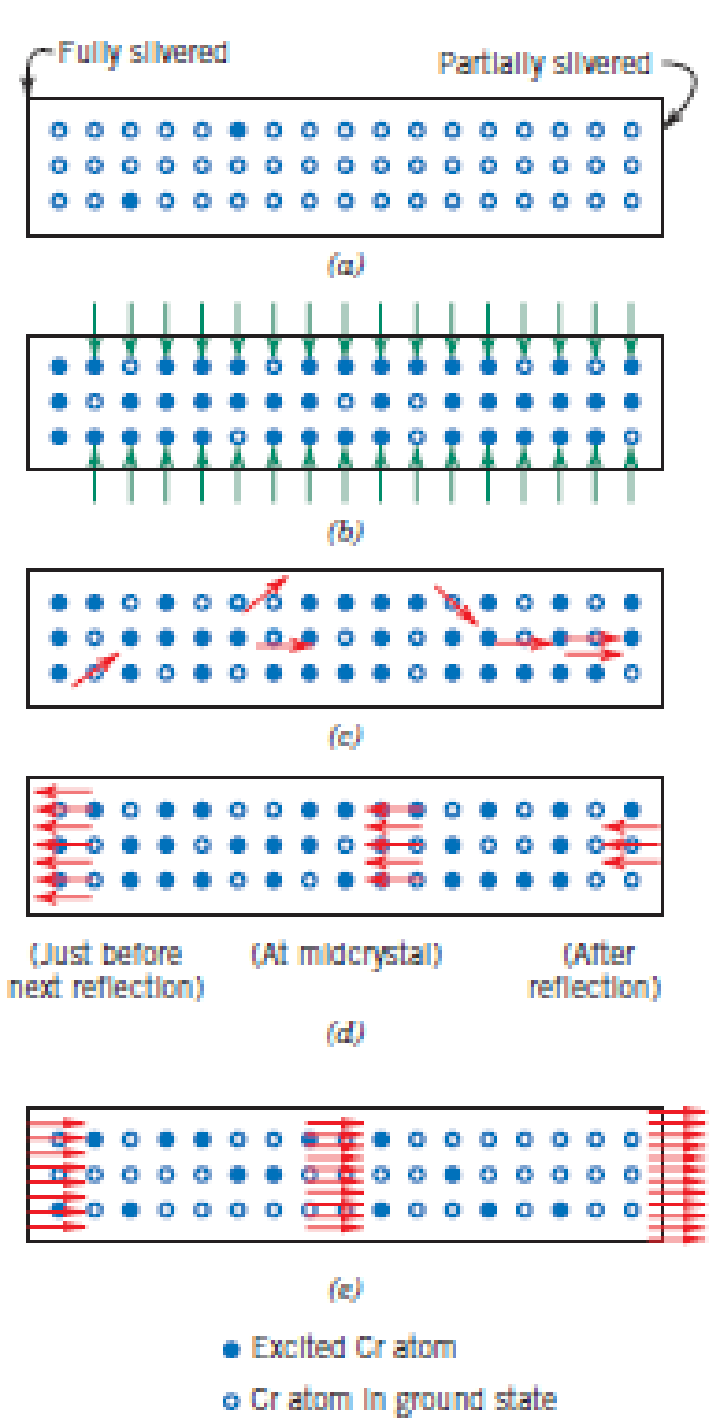
LASER



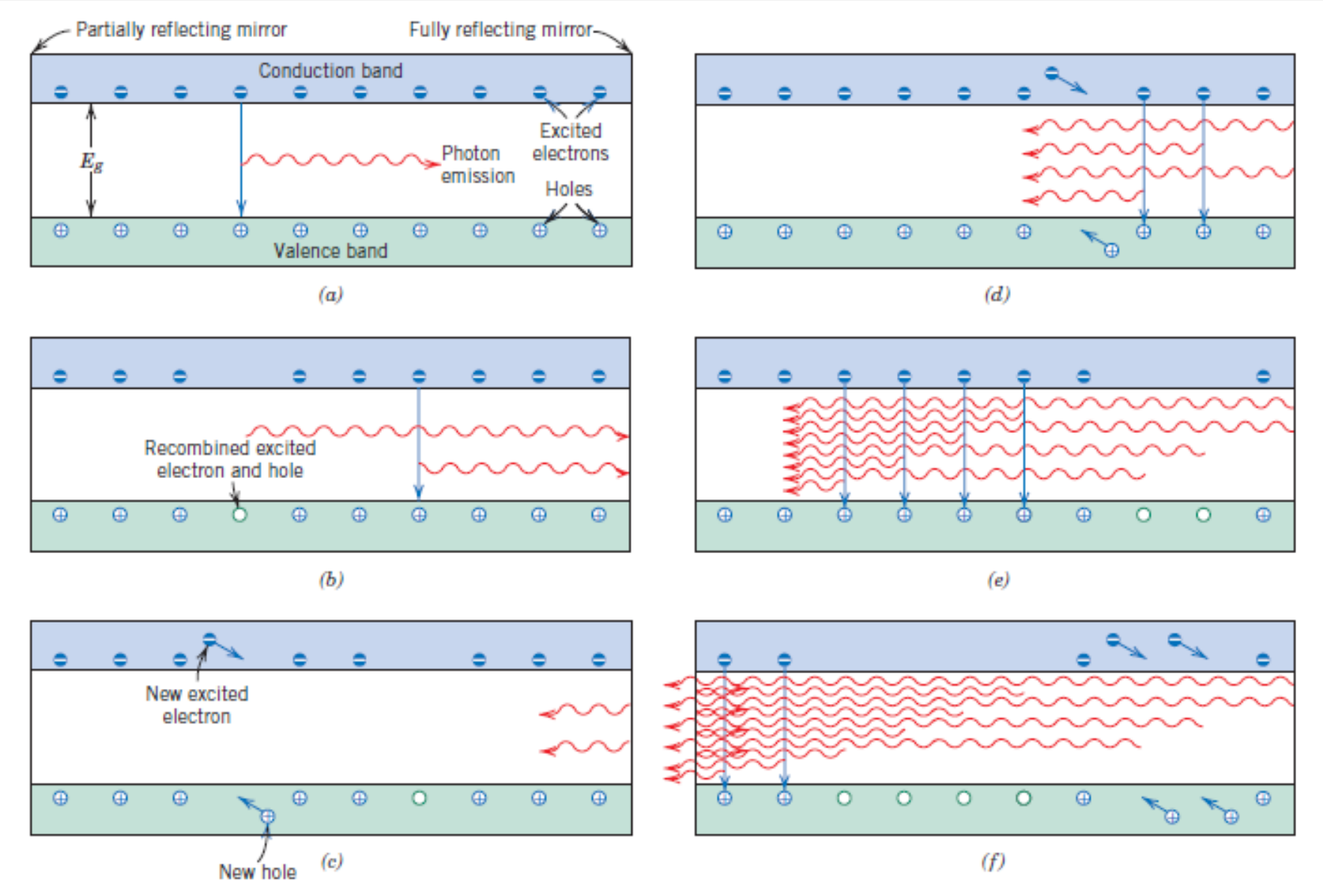
LASER


Excited state
E
Spontaneous decay
(nonradiative,
phonon emission)
M
Metastable state
Electron
excitation
Energy
Spontaneous and
stimulated
emission
Incident photon
(xenon lamp)
Laser photon
Ground state
(Cr^{3+})
G

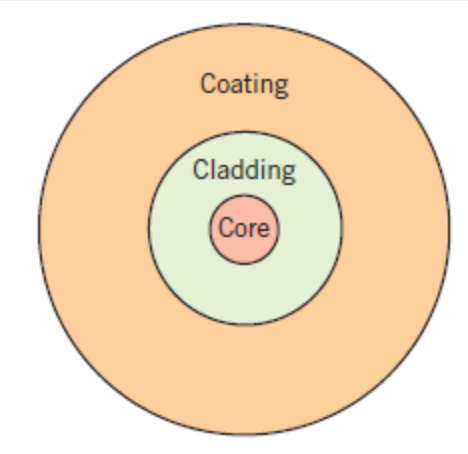
LASER

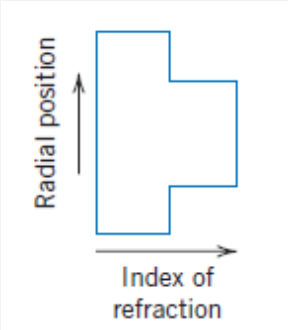

Fully silvered
Partially silvered
(a)
(b)
(c)
(Just before next reflection)
(At midcrystal)
(After reflection)
(d)
(e)
Excited Cr atom
Cr atom in ground state

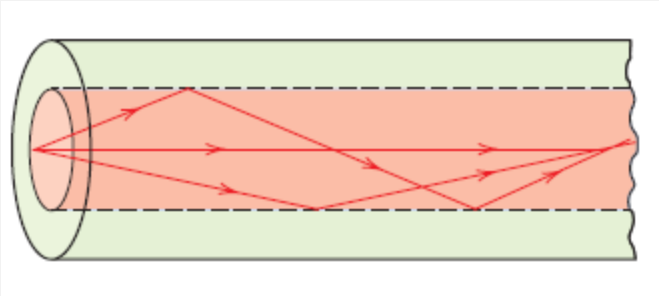
LASER


Partially reflecting mirror
Fully reflecting mirror
Conduction band
E_g
Photon emission
Excited electrons
Holes
Valence band
(a)
Recombined excited electron and hole
(b)
New excited electron
New hole
(c)
(d)
(e)
(f)

ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ







Προτεινόμενα θέματα

1. Εφαρμογές φθορισμού/φωσφορισμού

2. Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας με βιολογικούς ιστούς

3. Φωτοβολταϊκά στοιχεία / LEDs

4. Ελλειψομετρία

5. Οπτικές ίνες

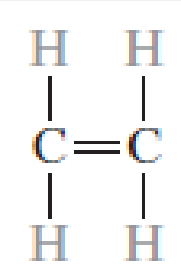
ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ

Πολυμερικές δομές

- Κρυσταλλικότητα, πυκνότητα, ακαμψία, αντοχή και ολκιμότητα
- Πολυμερικά ελαστικά
- Θερμοκρασία τήξης
- Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

Μόρια υδρογονανθράκων

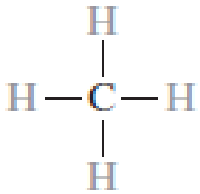
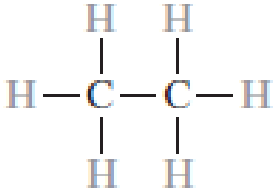
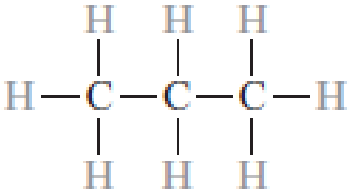
αιθυλένιο



ακόρεστοι

ακετυλένιο

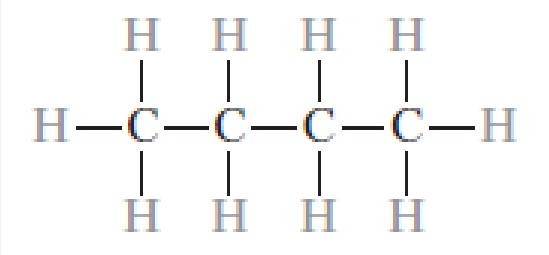
Μόρια υδρογονανθράκων
Παραφίνες

Name	*Composition*	*Structure*	*Boiling Point (°C)*
Methane	CH_4		−164
Ethane	C_2H_6		−88.6
Propane	C_3H_8		−42.1
Butane	C_4H_{10}		−0.5
Pentane	C_5H_{12}		36.1
Hexane	C_6H_{14}		69.0

κορεσμένοι

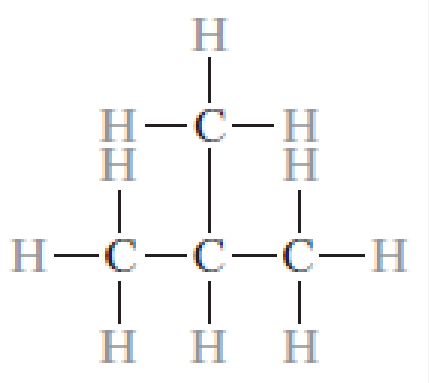
Μόρια υδρογονανθράκων

Ισομέρεια στο βουτάνιο



βουτάνιο

ΣΒ=-0.5°C

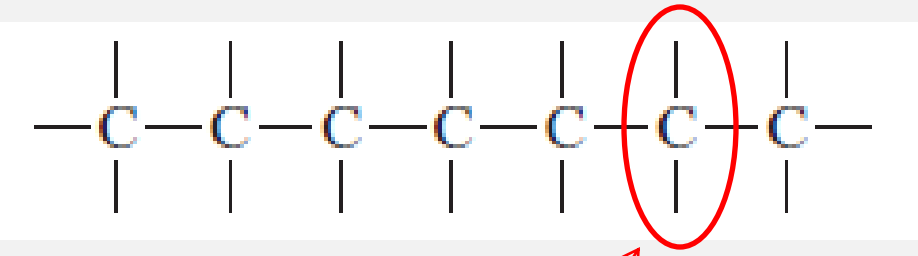


ισοβουτάνιο

ΣΒ=-12.3°C

Μόρια πολυμερών

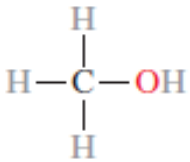
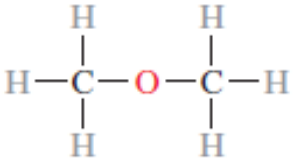
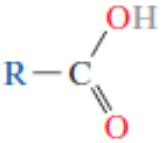
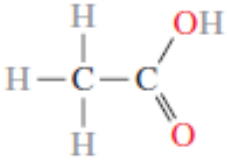
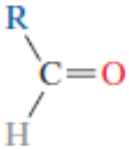
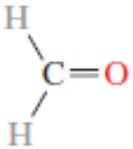
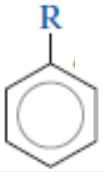
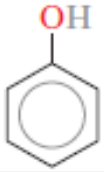
ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑ



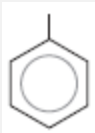
Επαναλαμβανόμενη ομάδα: μονομερές

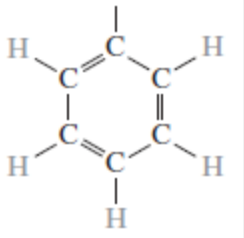
Μόρια πολυμερών

Υδρογονάνθρακες

Family	*Characteristic Unit*		*Representative Compound*
Alcohols	R—OH		Methyl alcohol
Ethers	R—O—R′		Dimethyl ether
Acids			Acetic acid
Aldehydes			Formaldehyde
Aromatic hydrocarbons			Phenol

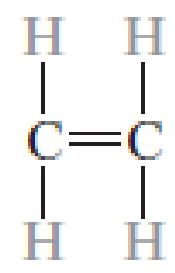
Ομάδα φαινυλίου



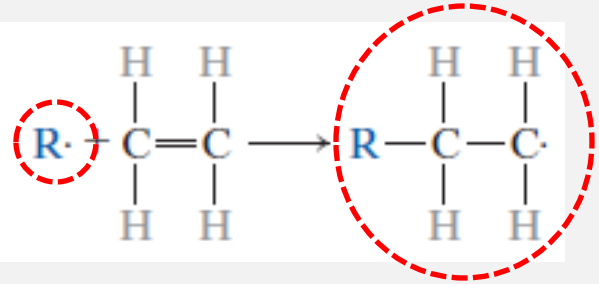


Χημεία πολυμερικών μορίων

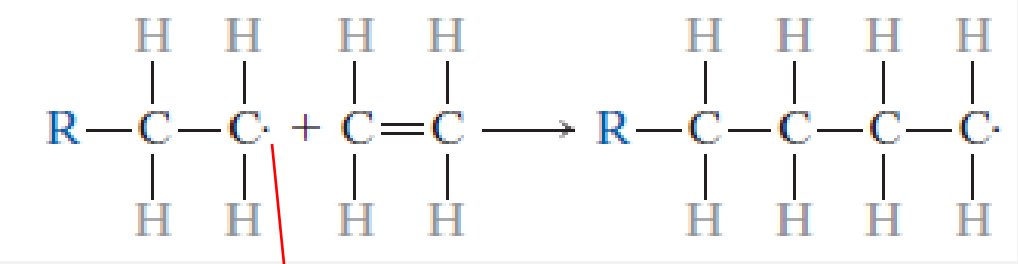
Αιθυλένιο
(αέριο)



Εκκινητής
(καταλύτης)



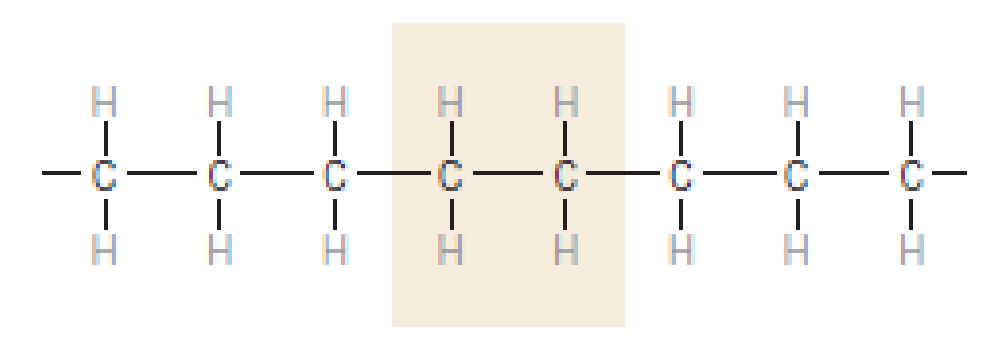
Ενεργό
μονομερές



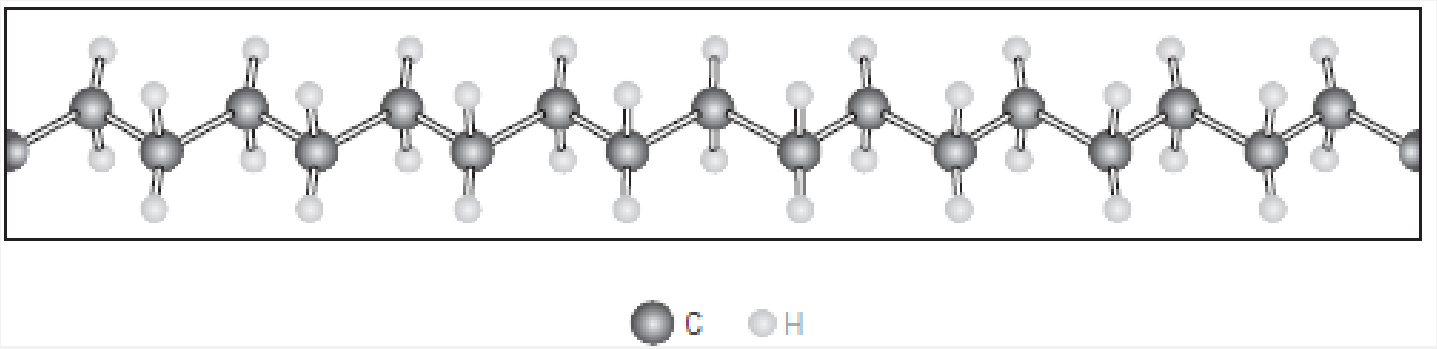
Πολυμερισμός

Ασύζευκτο
ηλεκτρόνιο

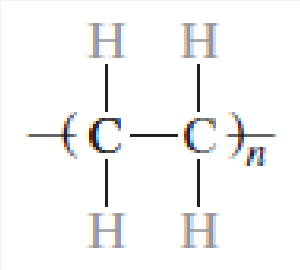
Χημεία πολυμερικών μορίων



Πολυαιθυλένιο (PE)
(στερεό)

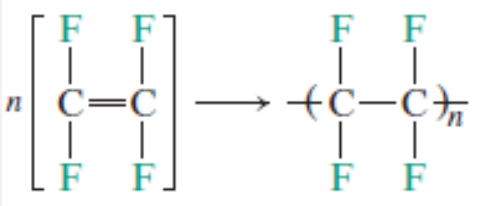


Δομή
ζιγκ-ζαγκ

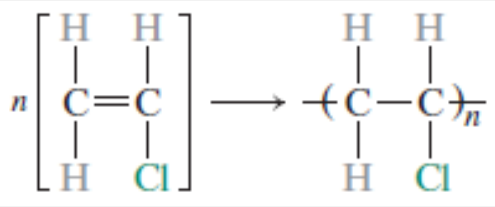


$$-\!\left(CH_2-CH_2\right)\!-_n$$

Χημεία πολυμερικών μορίων



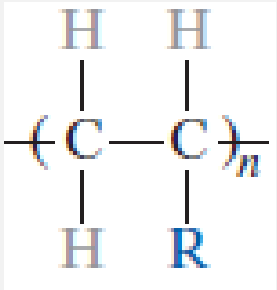
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο
(PTFE ή TEFLON)

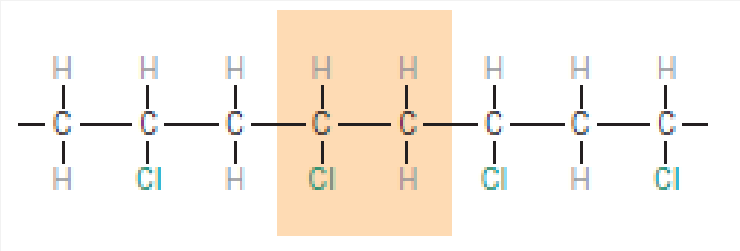


Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)

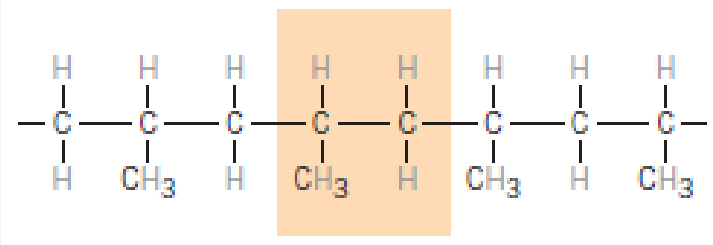
Διδραστικά μονομερή (2-D δίκτυο)
Τριδαστικά μονομερή (3-D δίκτυο)

Χημεία πολυμερικών μορίων





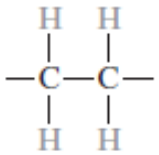
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)



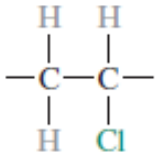
Πολυπροπυλένιο (PPO)

Χημεία πολυμερικών μορίων

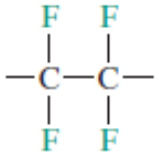
Polyethylene (PE)



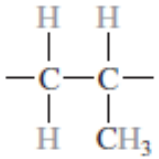
Poly(vinyl chloride) (PVC)



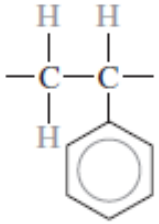
Polytetrafluoroethylene (PTFE)



Polypropylene (PP)

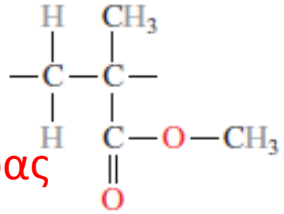


Polystyrene (PS)



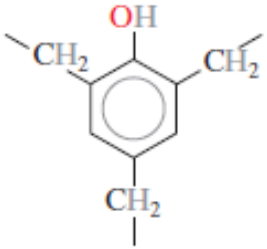
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)

Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας



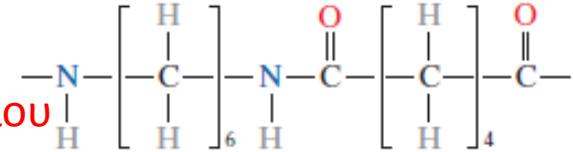
Phenol-formaldehyde (Bakelite)

Φαινόλη-φορμαλδεϋδη



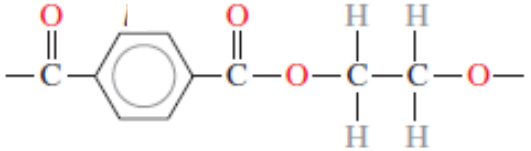
Poly(hexamethylene adipamide) (nylon 6,6)

Αδαπιμίδιο πολυμεθυλενίου



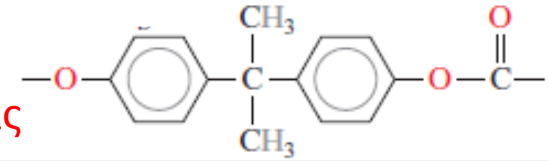
Poly(ethylene terephthalate) (PET, a polyester)

Τερεφθαλικός πολυαιθυλενεστέρας



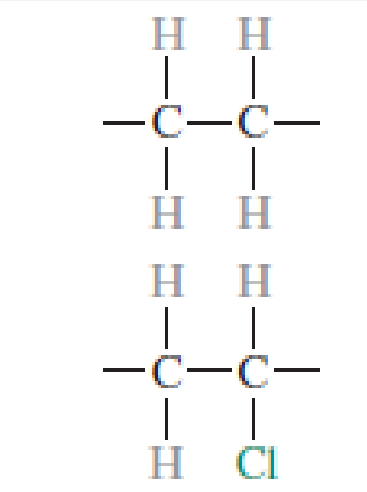
Polycarbonate (PC)

Καρβονικός πολυεστέρας



Άσκηση

Πολυαιθυλαίνιο υψηλής πυκνότητας θα χλωρινωθεί με τυχαία αντικατάσταση ατόμων υδρογόνου με χώριο. Ποια συγκέντρωση χλωρίου (% wt) πρέπει να προστεθεί αν χρειάζεται αντικατάσταση 8% των αρχικών ατόμων υδρογόνου;



$$m_C = 50(A_C) = (50)(12.01\ \text{g/mol}) = 600.5\ \text{g}$$

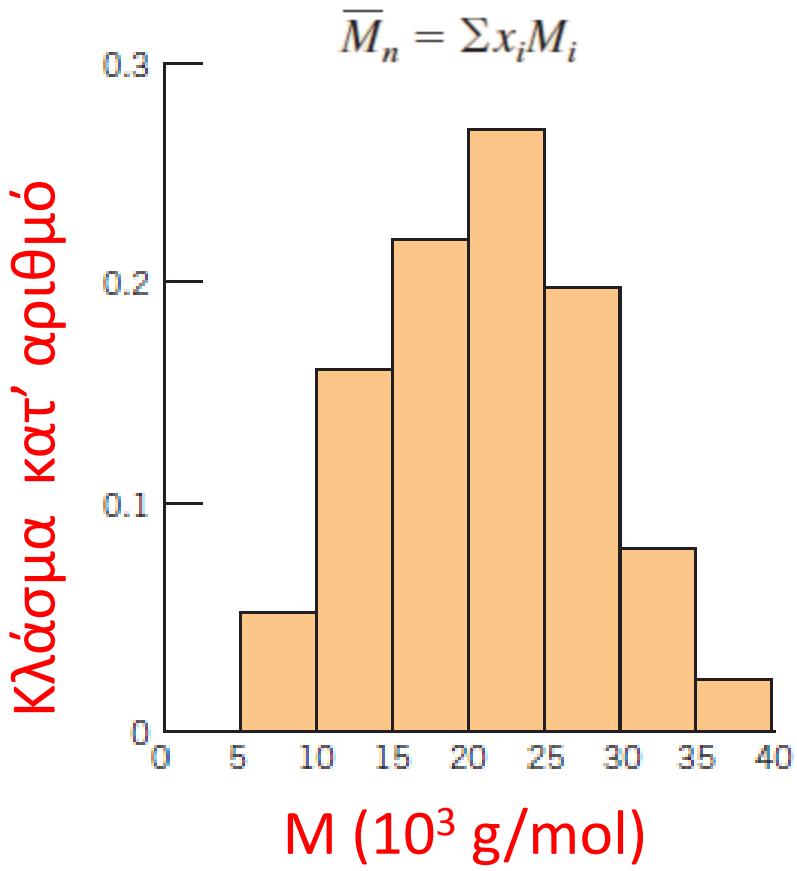
$$m_H = 92(A_H) = (92)(1.008\ \text{g/mol}) = 92.74\ \text{g}$$

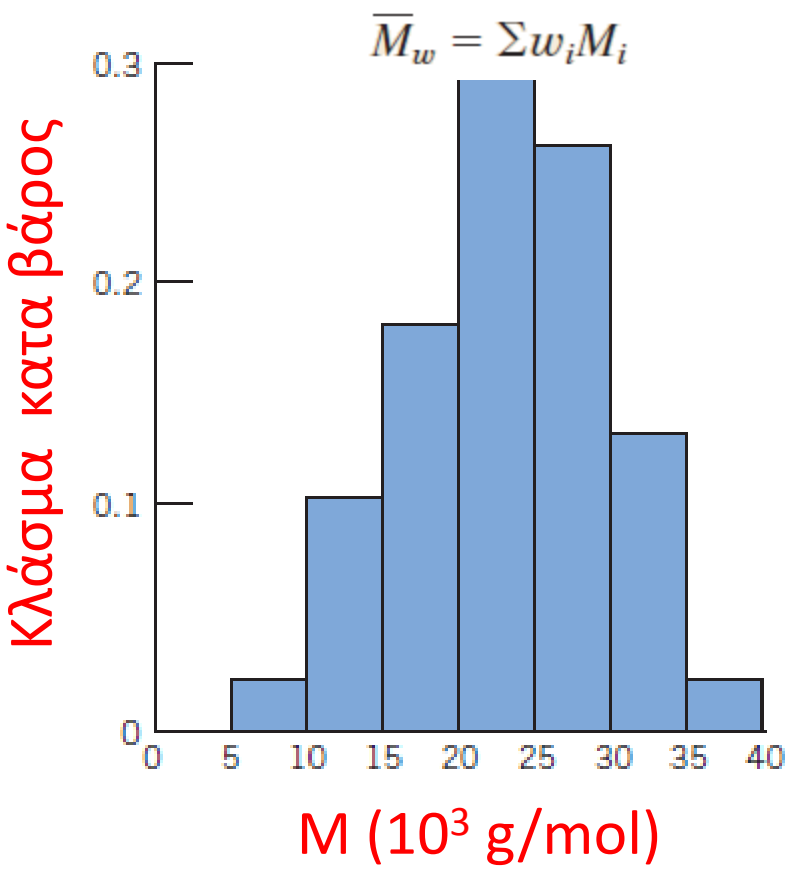
$$m_{Cl} = 8(A_{Cl}) = (8)(35.45\ \text{g/mol}) = 283.60\ \text{g}$$

$$C_{Cl} = \frac{m_{Cl}}{m_C + m_H + m_{Cl}} \times 100$$

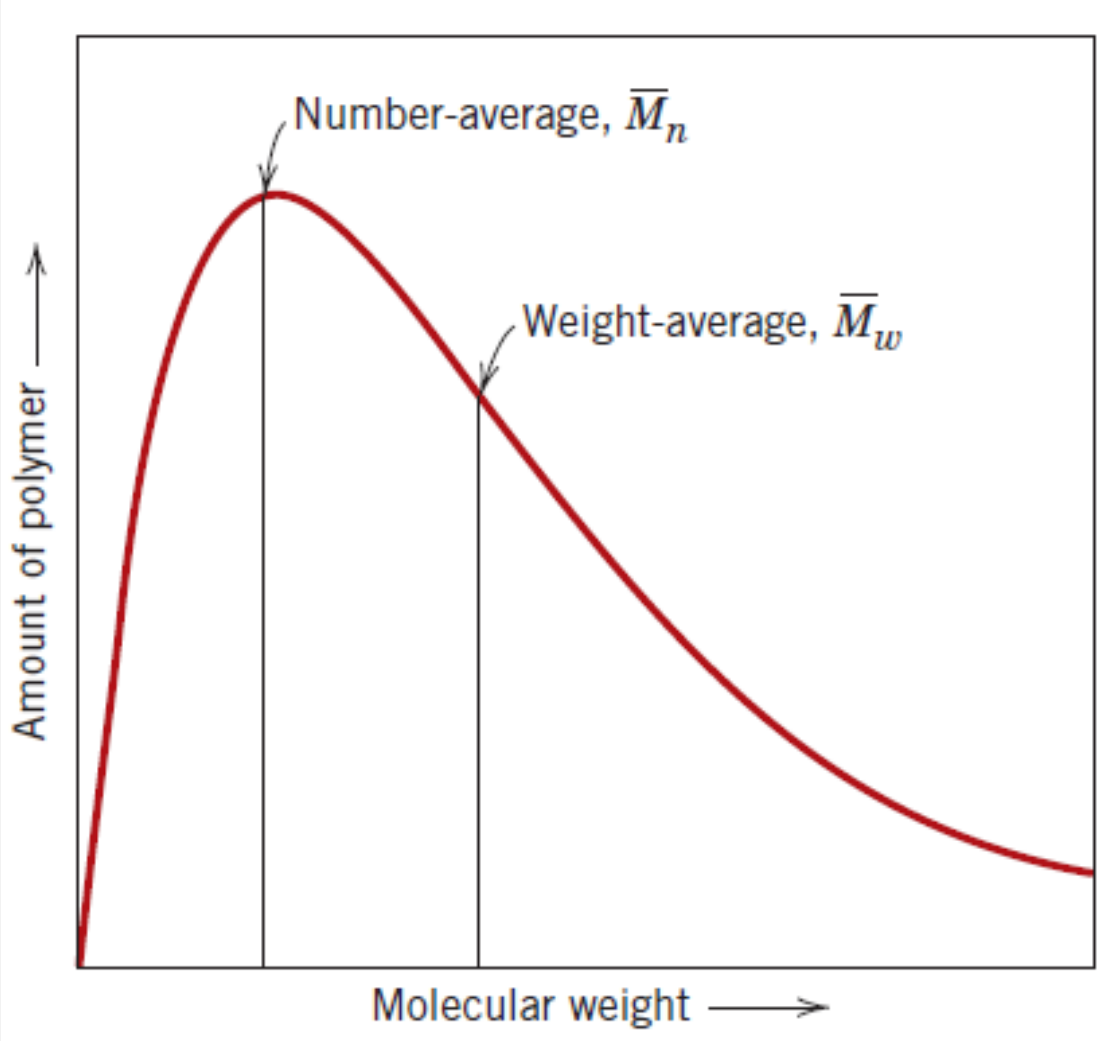
$$= \frac{283.60\ \text{g}}{600.5\ \text{g} + 92.74\ \text{g} + 283.60\ \text{g}} \times 100 = 29.0\ \text{wt\%}$$

Κατανομή μοριακών βαρών





Κατανομή μοριακών βαρών



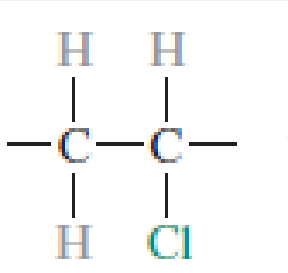
Βαθμός πολυμερισμού

$$DP = \frac{\overline{M}_n}{m}$$

κατ' αριθμό

Ορίζεται και κατά βάρος

Μοριακή μάζα (μοριακό βάρος) μονομερούς



$m = 2 \cdot A_C + 3 \cdot A_H + 1 \cdot A_{Cl}$

ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ – ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΑΠΟ DP ΓΙΑ ΤΟ ΙΔΙΟ ΕΙΔΟΣ ΜΟΡΙΟΥ!

$M \sim 10^2$ g/mol = υγρά ή αέρια

$M \sim 10^3$ g/mol = κηρώδη στερεά και μαλακές ρητίνες

$M \sim 10^4$-10^7 = στερεά (υψιπολυμερή)

Άσκηση

Πολυστυρένιο με μοριακό βάρος κατά αριρθμό 500,000 g/mol. Ναυπολογιστεί ο βαθμός πολυμερισμού.

$$m = 8(A_C) + 8(A_H)$$

$$= (8)(12.01\ \text{g/mol}) + (8)(1.008\ \text{g/mol}) = 104.14\ \text{g/mol}$$

$$DP = \frac{\overline{M}_n}{m} = \frac{500{,}000\ \text{g/mol}}{104.14\ \text{g/mol}} = 4800$$

Κατανομή μοριακών βαρών

Molecular Weight Range (g/mol)	Mean M_i (g/mol)	x_i	x_iM_i
5,000–10,000	7,500	0.05	375
10,000–15,000	12,500	0.16	2000
15,000–20,000	17,500	0.22	3850
20,000–25,000	22,500	0.27	6075
25,000–30,000	27,500	0.20	5500
30,000–35,000	32,500	0.08	2600
35,000–40,000	37,500	0.02	750
			$\overline{M}_n = 21{,}150$

Molecular Weight Range (g/mol)	Mean M_i (g/mol)	w_i	w_iM_i
5,000–10,000	7,500	0.02	150
10,000–15,000	12,500	0.10	1250
15,000–20,000	17,500	0.18	3150
20,000–25,000	22,500	0.29	6525
25,000–30,000	27,500	0.26	7150
30,000–35,000	32,500	0.13	4225
35,000–40,000	37,500	0.02	750
			$\overline{M}_w = 23{,}200$

Κατανομή μοριακών βαρών

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} N_i \qquad M = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i$$

$$M_n = \sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i}{N} M_i = \frac{M}{N}$$

$$M_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i = \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{N_i M_i}{M}\right) M_i = \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{N_i M_i}{M}\right) M_i = \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{N n_i M_i}{M}\right) M_i = \frac{1}{M_n} \sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2$$

$$PDI = M_w / M_n$$

Συντελεστής πολυδιασποράς
1: μονοδιάσπαρτο
>1: πολυδιάσπαρτο

Άσκηση

Ένα μίγμα περιέχει περιέχει κλάσμα κατ' αριθμό n_A=1/2 από την πρωτεΐνη ζελατίνη με μοριακή μάζα $M_A=10^5$ g/mol και κλάσμα κατ' αριθμό n_B=1/2 διμερών ζελατίνης με $M_B=2\cdot10^5$ g/mol. Ποια είναι τα M_n και M_w για αυτό το δείγμα;

$$M_n = m_1 = \sum_N n_N M_N = n_A M_A + n_B M_B = 1.5 \times 10^5\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$$

$$m_2 = \sum_N n_N M_N^2 = n_A M_A^2 + n_B M_B^2$$

$$M_w = \frac{m_2}{m_1} = \frac{n_A M_A^2 + n_B M_B^2}{n_A M_A + n_B M_B} \cong 1.67 \times 10^5\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$$

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{n_A M_A^2 + n_B M_B^2}{[n_A M_A + n_B M_B]^2} = \frac{10}{9}$$

Κατανομή μοριακών βαρών

$$\sum_{i=1}^{\infty} w_i / M_i = \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{N_i M_i}{M} \right) / M_i = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i}{M} = \frac{N}{M} = \frac{1}{M_n}$$

Άσκηση

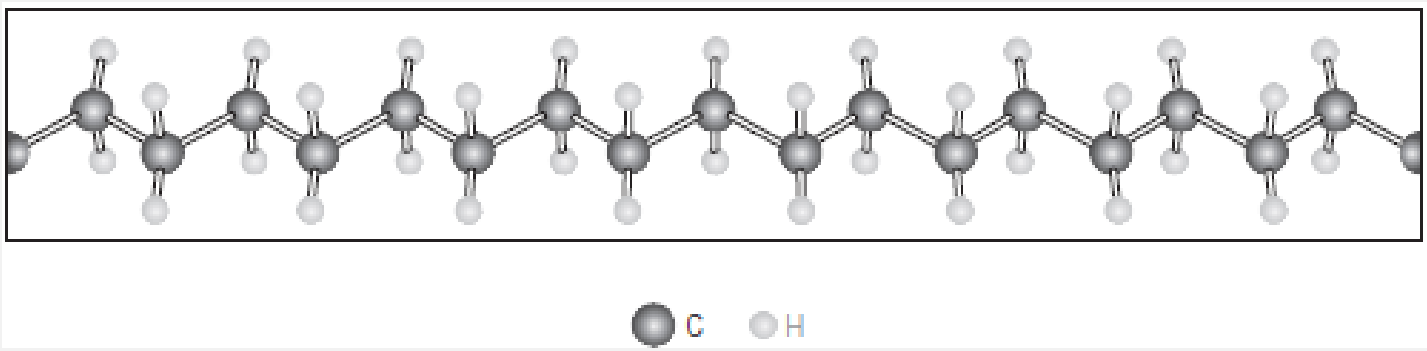
Ένα μίγμα περιέχει περιέχει κλάσμα κατ' αριθμό w_A=1/2 από την πρωτεΐνη ζελατίνη με μοριακή μάζα $M_A=10^5$ g/mol και κλάσμα κατ' αριθμό w_B=1/2 διμερών ζελατίνης με $M_B=2\cdot10^5$ g/mol. Ποια είναι τα M_n και M_w για αυτό το δείγμα;

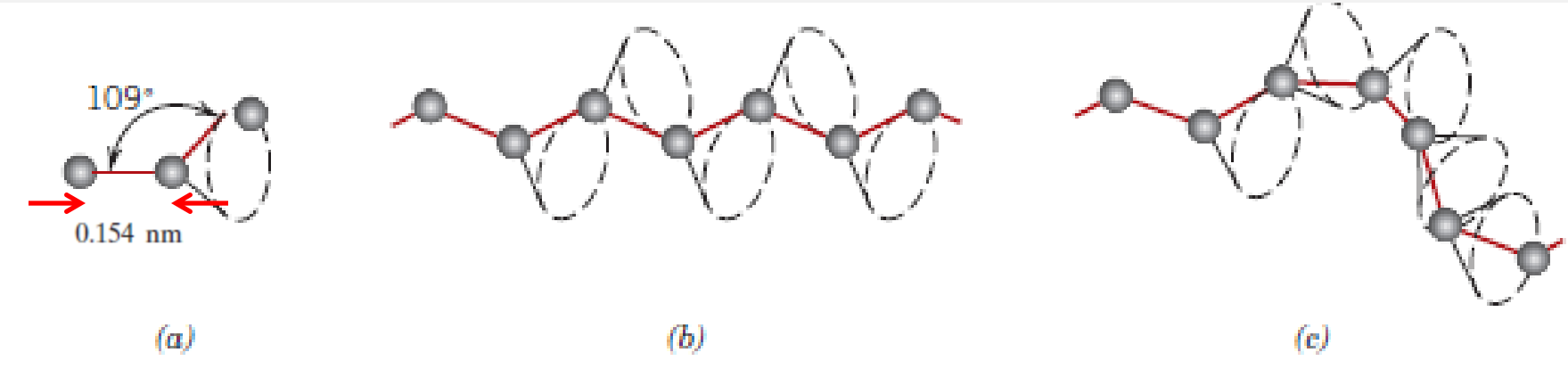
$$M_n = \frac{1}{\sum_N w_N/M_N} = \frac{1}{(w_A/M_A)+(w_B/M_B)} \cong 1.33\times10^5\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$$

$$M_w = \sum_N w_N M_N = w_A M_A + w_B M_B = 1.5\times10^5\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$$

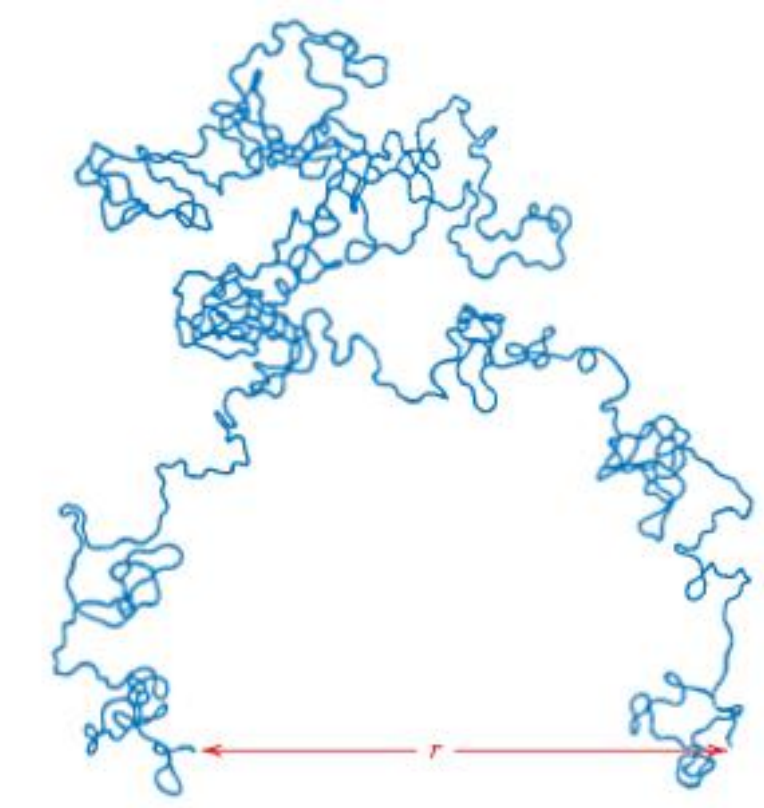
$$\frac{M_w}{M_n} = [w_A M_A + w_B M_B]\left(\frac{w_A}{M_A}+\frac{w_B}{M_B}\right) = \frac{9}{8}$$

Σχήμα Μακρομορίων





Σχήμα Μακρομορίων



Μία από τις πολλές πιθανές διαμορφώσεις

Άσκηση

Για ένα γραμμικό μακρομόριο με μήκος δεσμού d και συνολικό μήκος αλυσίδας L ο συνολικός αριθμός δεσμών N και η γωνία μεταξύ διαδοχικών δεσμών θ. Η μέση από άκρο σε άκρο απόσταση είναι r. Ένα γραμμικό PE έχει Mn=300,000 g/mol. Ποιες είναι οι μέσες τιμές για τα L και r;

$$L = Nd \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad r = d\sqrt{N}$$

$$m = 2(A_C) + 4(A_H)$$

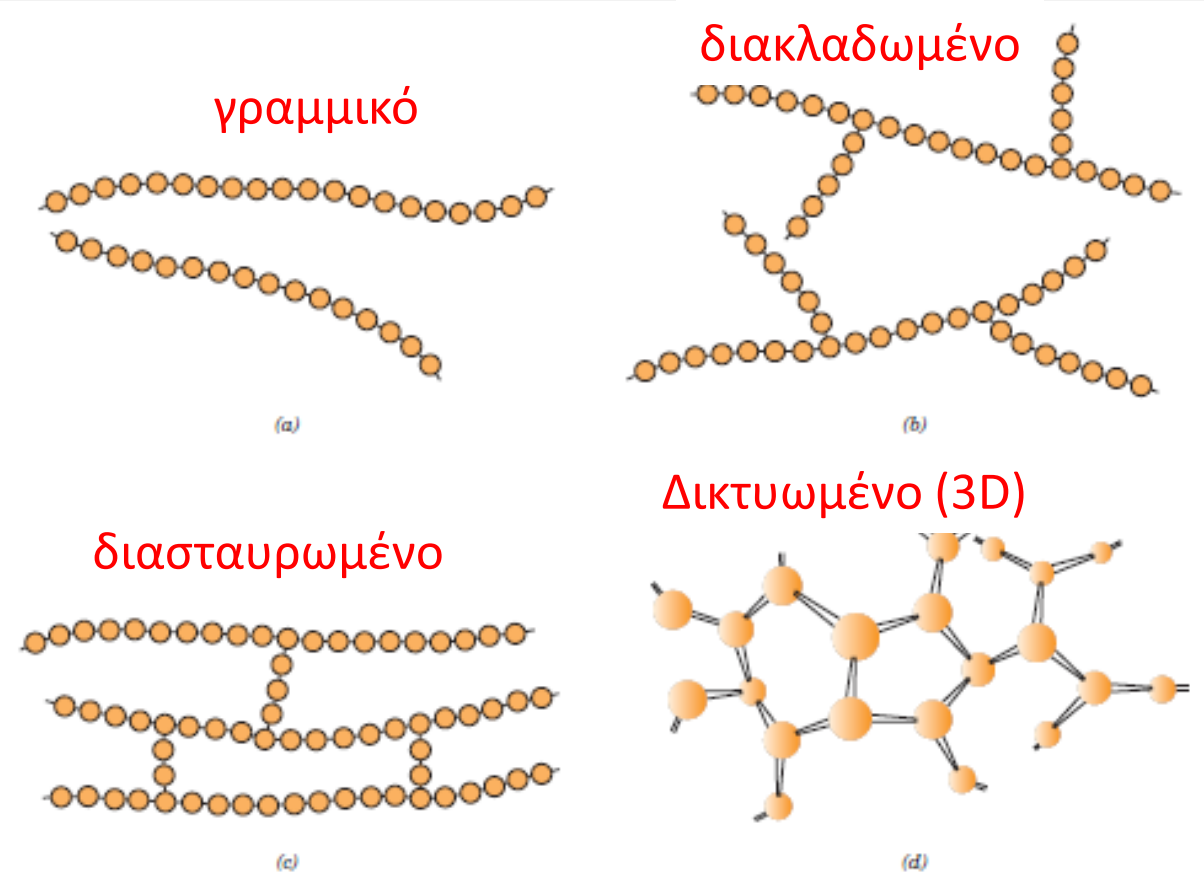
$$= (2)(12.01 \text{ g/mol}) + (4)(1.008 \text{ g/mol}) = 28.05 \text{ g/mol}$$

$$DP = \frac{\overline{M}_n}{m} = \frac{300{,}000 \text{ g/mol}}{28.05 \text{ g/mol}} = 10{,}695$$

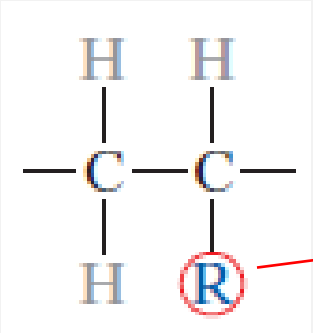
$$L = Nd \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = (21{,}390)(0.154 \text{ nm})\left[\sin\left(\frac{109°}{2}\right)\right] = 2682 \text{ nm}$$

$$r = d\sqrt{N} = (0.154 \text{ nm})\sqrt{21{,}390} = 22.5 \text{ nm}$$

Δομή Μακρομορίων



Διαμόρφωση Μορίων



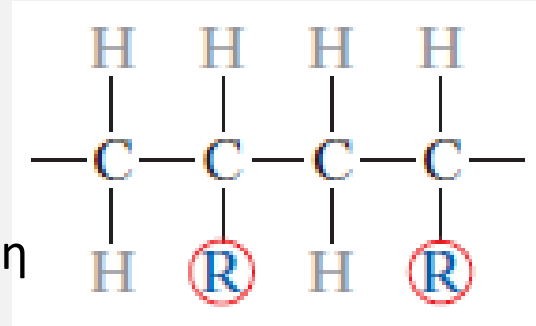
επαναλαμβανόμενη ομάδα

Άτομο ή ομάδα (Cl, CH3)

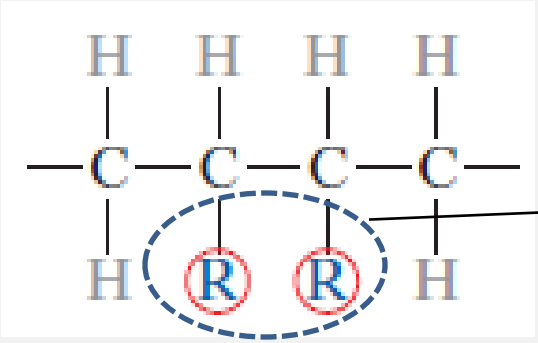
Διάταξη ατόμων κατά μήκος του άξονα της αλυσίδας

Ισομέρεια

Κυρίαρχη διαμόρφωση



head-to-tail
(αρχής-τέλους)



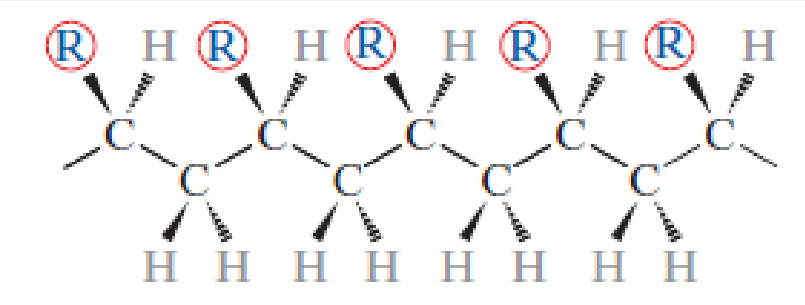
Πολικές απώσεις

head-to-head
(αρχής-αρχής)

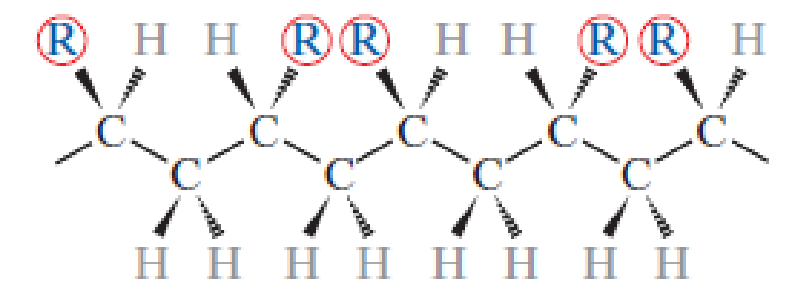
Στερεοϊσομέρεια

Διαμόρφωση αρχής-τέλους.
Διαφορετική χωρική διαμόρφωση.
Εξαρτάται από τη μέθοδο σύνθεσης. Δεν αλλάζει με απλή περιστροφή αλλά πρέπει να διαρραγούν δεσμοί (κλειδωμένη διαμόρφωση).

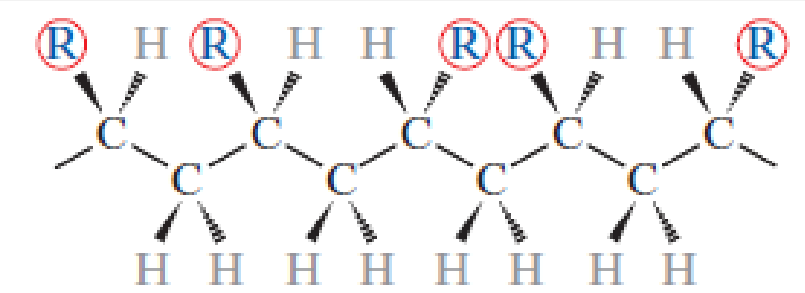
Ισοτακτική
(ίδια πλευρά αλυσίδας)



Συνδιοτακτική
(εναλλασ. πλευρά αλυσίδας)

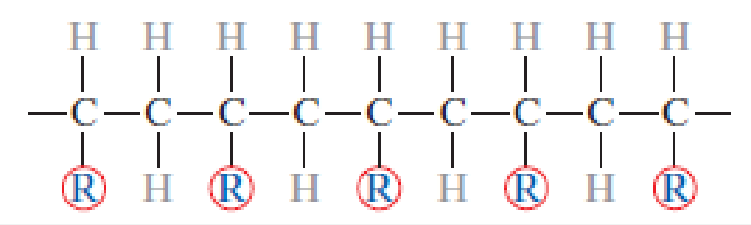


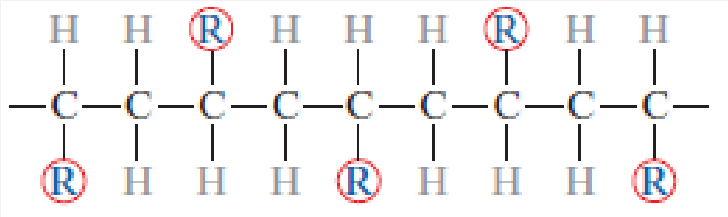
Ατακτική
(τυχαία πλευρά αλυσίδας)

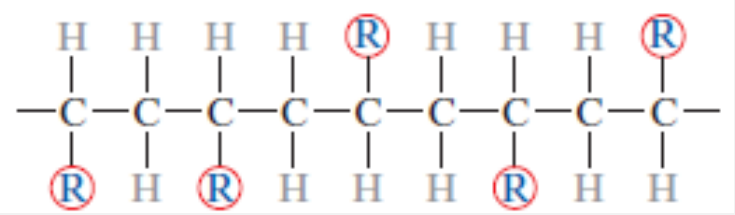


Στερεοϊσομέρεια

Εναλλακτικός τρόπος παρουσίασης

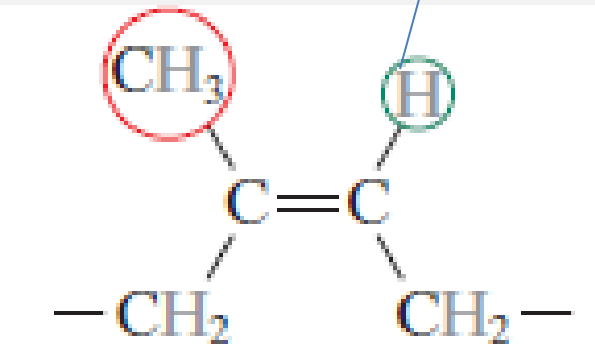




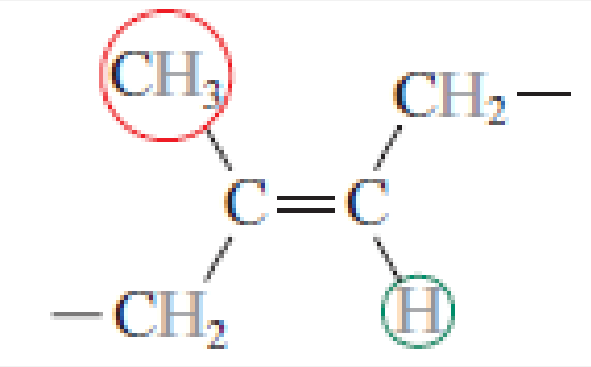


Γεωμετρική ισομέρεια

Πλευρικές ομάδες



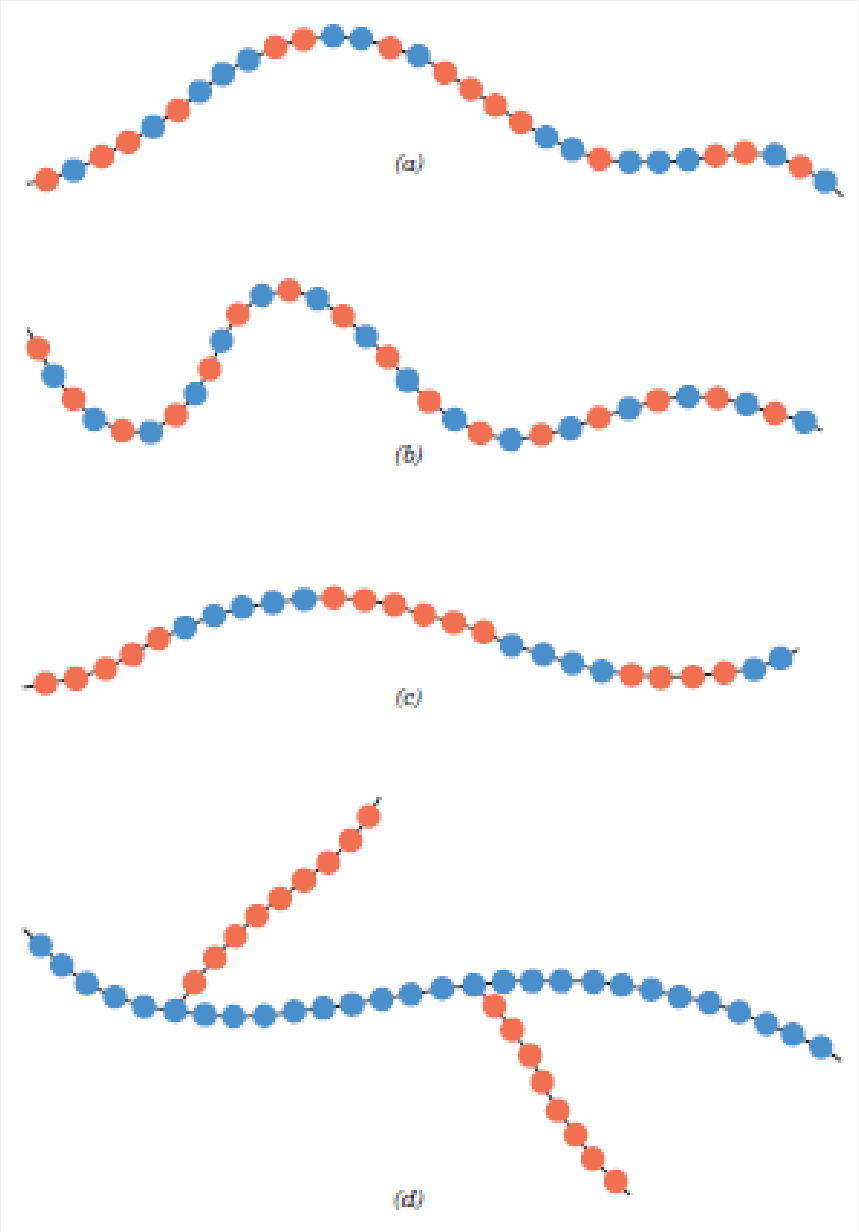
cis



trans

Δεν υπάρχει δυνατότητα περιστροφής στο διπλό δεσμό

Συμπολυμερή



τυχαίο

εναλασσόμενο

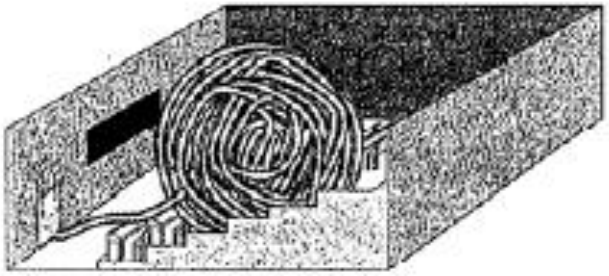
συσταδικό

εμβολιασμένο

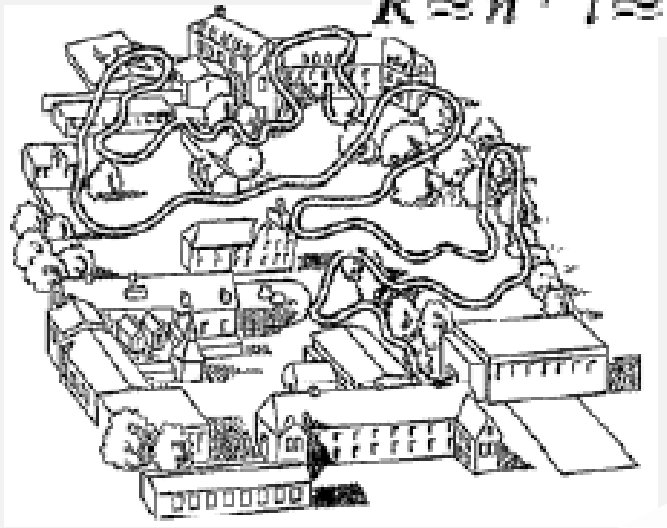
Δομή Fractal (μορφοκλασματική) στα πολυμερή

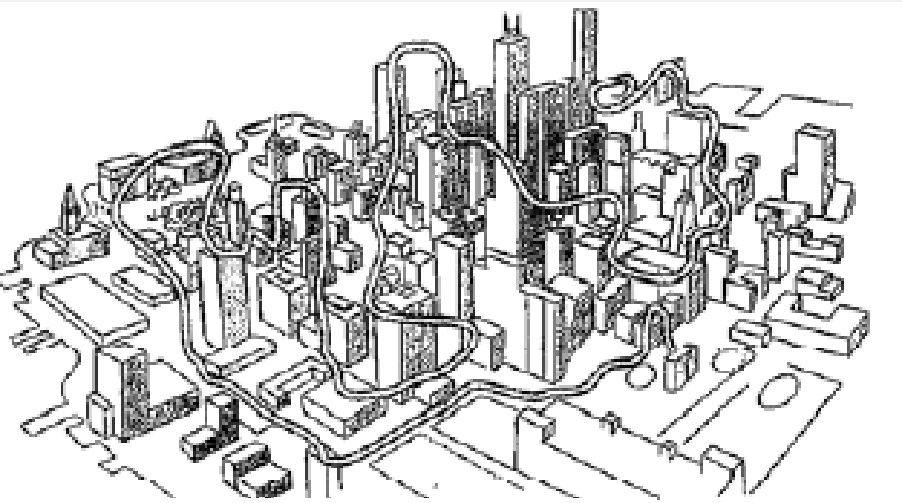
10^{10} μονομερή μήκους 1cm το καθενα

$R \approx V^{1/3} \approx n^{1/3} l \approx 20\,\mathrm{m}$



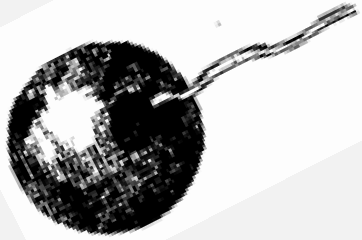
$R \approx n^{1/2} l \approx 1\,\mathrm{km}$





$R \approx n^{3/5} l \approx 10\,\mathrm{km}$

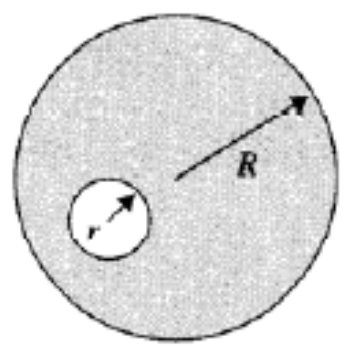
$R \approx n l \approx 10^5\,\mathrm{km}$



Αγνοώντας πολλαπλασιαστικούς συντελεστές

Δομή Fractal (μορφοκλασματική) στα πολυμερή

Συμπαγής σφαίρα

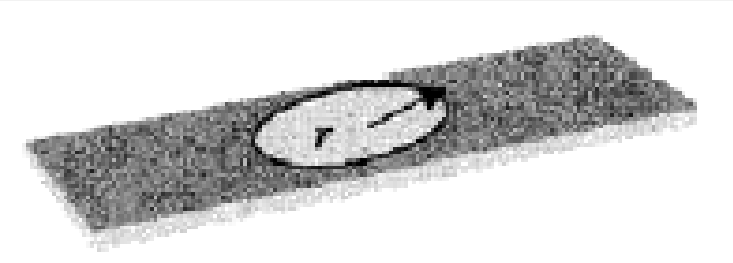


$m \sim r^3$

Διάσταση fractal D

$$m \sim r^D$$

Φύλλο χαρτί



$m \sim r^2$

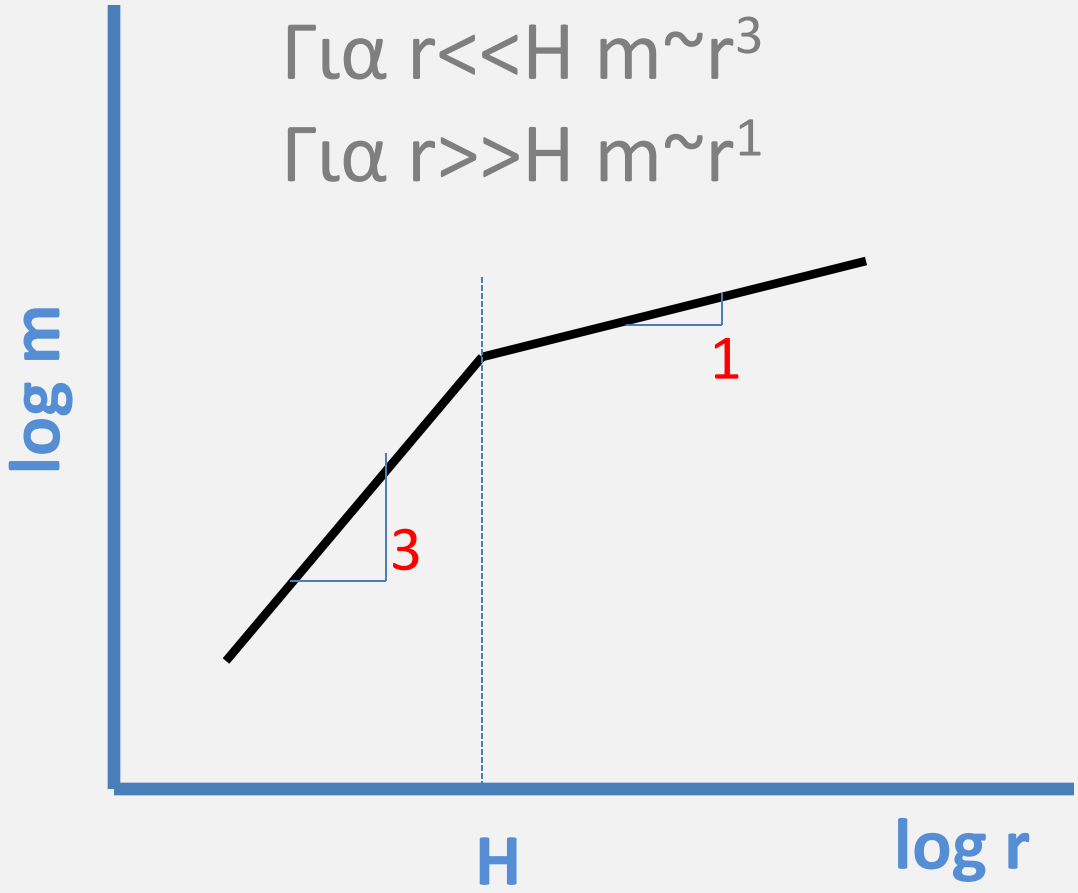
Αγνοώντας πολλαπλασιαστικούς συντελεστές

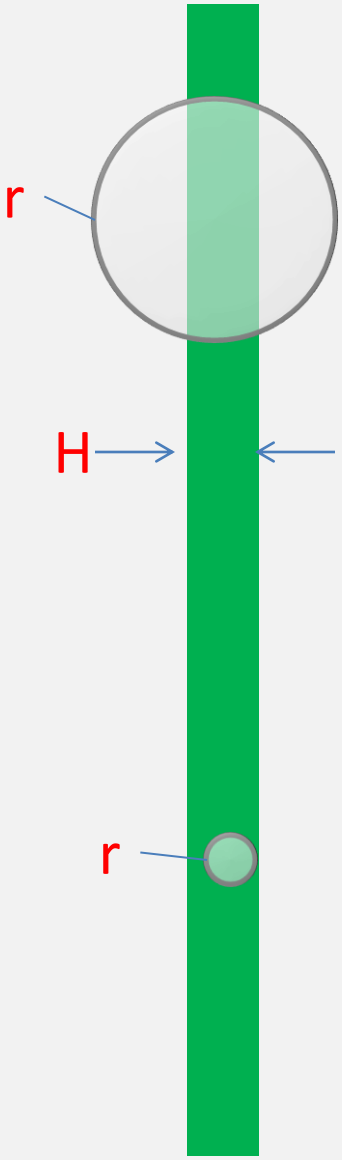
Δομή Fractal (μορφοκλασματική) στα πολυμερή

Διάσταση fractal D

Για $r \ll H$ $m \sim r^3$

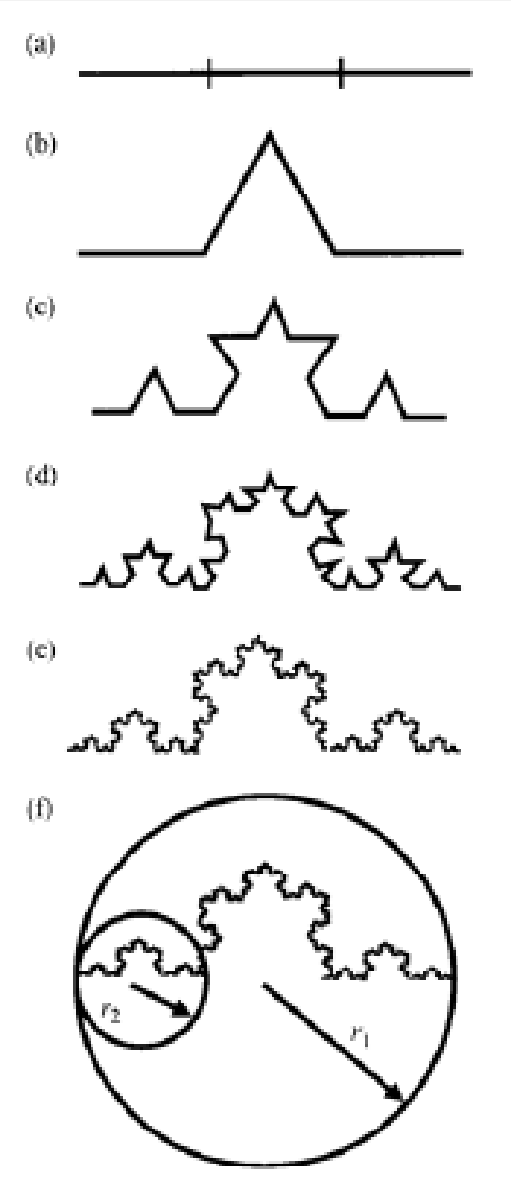
Για $r \gg H$ $m \sim r^1$





Δομή Fractal (μορφοκλασματική) στα πολυμερή

Καμπύλη Koch



$m_1=Ar_1^D$

$m_2=Ar_2^D$

$m_1/m_2=(r_1/r_2)^D$

$r_1/r_2=3$

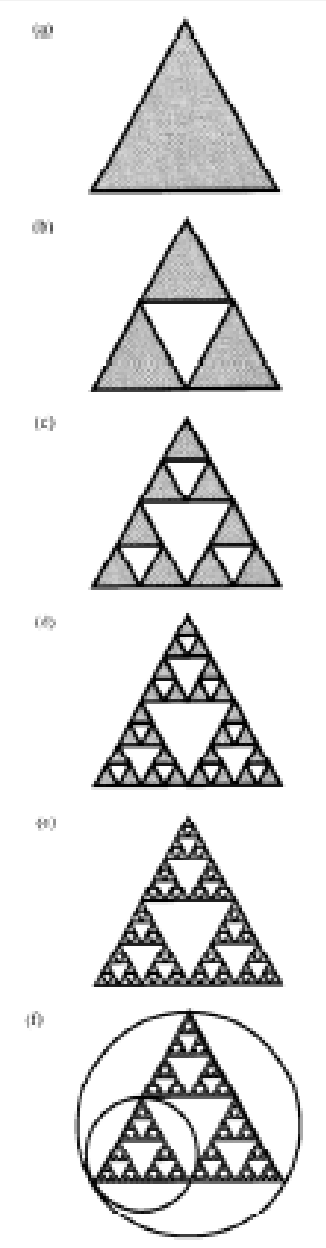
$m_1/m_2=4$

$D=\log4/\log3=1.26$

Αυτο-ομοιότητα

Δομή Fractal (μορφοκλασματική) στα πολυμερή

Τρίγωνο Sierpinski



D=log3/log2=1.58

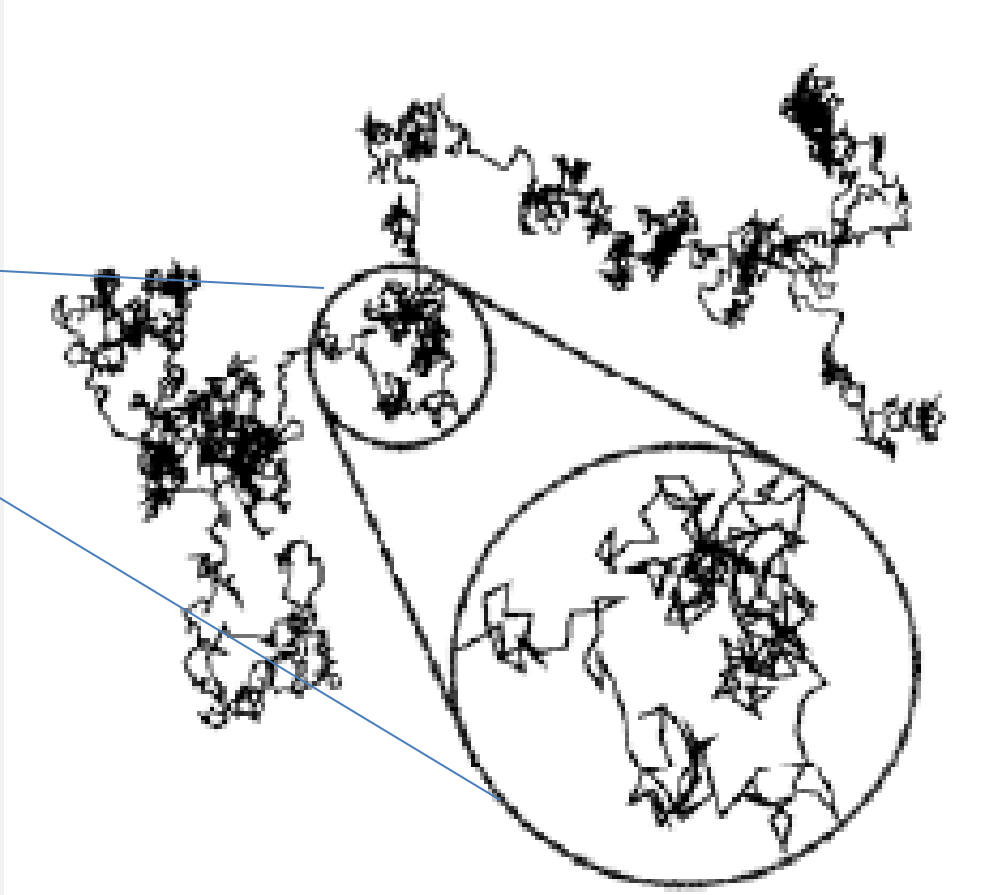
Αυτο-ομοιότητα

Δομή Fractal (μορφοκλασματική) στα πολυμερή

Μακρομοριακή αλυσίδα τυχαίας διαμόρφωσης

$g \sim \langle r \rangle^2$

Για όλες τις κλίμακες μήκους όπου r<<μέγεθος αλυσίδας



Αυτο-ομοιότητα

Διάσταση Fractal για διαφορετικές συνθήκες

$$g \sim \left(\sqrt{\langle r^2 \rangle}\right)^{\mathcal{D}}$$

Architecture	Interactions	Space dimension d	$\mathcal{D}$
Linear	None	Any	2
Linear	Short-range repulsion	$d=2$	4/3
Linear	Short-range repulsion	$d=3$	1.7
Randomly branched	None	Any	4
Randomly branched	Short-range repulsion	$d=2$	8/5
Randomly branched	Short-range repulsion	$d=3$	2.0
Incipient gel	Partially screened repulsion	$d=2$	91/48
Incipient gel	Partially screened repulsion	$d=3$	2.5

Άσκηση

Ποια είναι η ακτίνα ενός σφαιριδίου μιας αλυσίδας PE με $M=10^6$ g/mol; Η πυκνότητα εντός του σφαιριδίου είναι $\rho = 0.784$ g/cm^3.

Ποιο όγκο θα καταλάμβανε η αλυσίδα αν είχε τυχαία διαμόρφωση; Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε b=0.25nm και m=28 g/mol για το μήκος δεσμού και το μοριακό βάρος του PE.

$$\langle R^2 \rangle \approx b^2 N$$

Ποιο ποσοστό όγκου είναι κενό;

Πολυμερικά υγρά

Πολυμερικά διαλύματα
Παρουσία διαλύτη (φ<1)

Πολυμερικά τήγματα
Χωρίς διαλύτη (φ≈1)

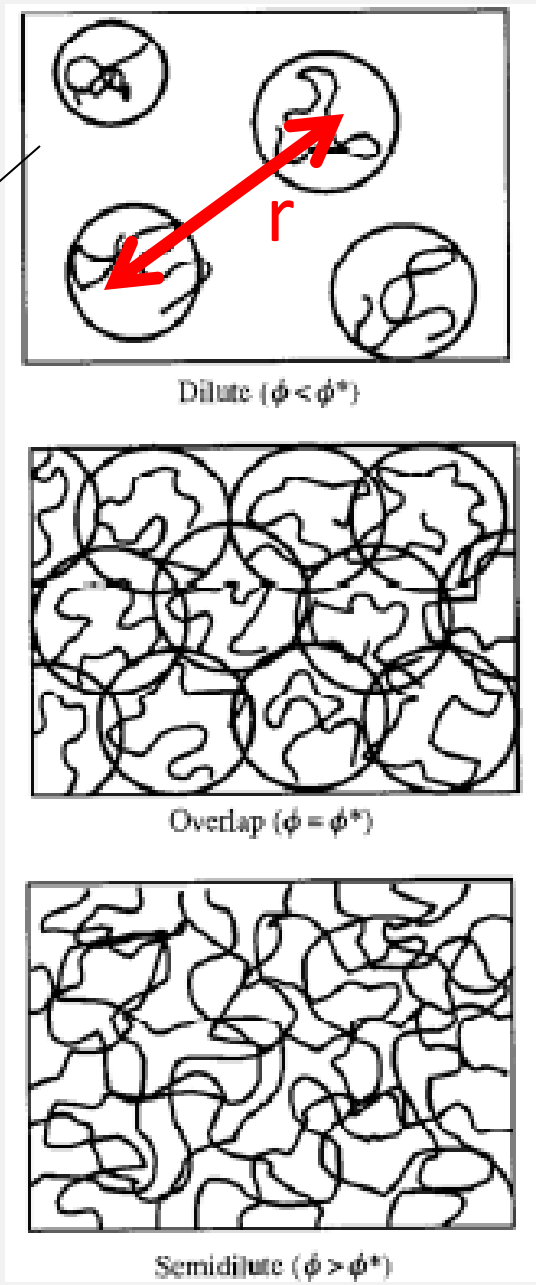
Κλάσμα όγκου πολυμερούς
φ=[όγκος αλυσίδων]/[όγκο διαλύματος]

Πολυμερικά διαλύματα

Όγκος μεμονωμένης αλυσίδας στο διάλυμα

$$V \approx R^3$$

διαλύτης



Αραιό
R<<r

Επικάλυψη

Ημι-αραιό

Κλάσμα όγκου

$$\phi = \frac{c}{\rho} = c\frac{v_{mon} N_{Av}}{M_{mon}}$$

Κλάσμα όγκου και συγκέντρωση επικάλυψης

$$\phi^* = \frac{N v_{mon}}{V} \qquad c^* = \frac{\rho N v_{mon}}{V}$$

Σημαντικό για εφαρμογές, τροποποίηση ιδιοτήτων

Άσκηση

Να υπολογιστεί το κλάσμα όγκου επικάλυψης ϕ^* για ένα πολυμερές με βαθμό πολυμερισμού $N=10^4$ και όγκο μονομερούς $v_{mon}=100$ Å^3 εάν ο όγκος που καταλαμβάνει στο διάλυμα είναι μιας σφαίρας ακτίνας 200 Å.

$$\phi^* = (N \cdot v_{mon})/(4/3\pi R^3) = 2.98\ \%\ !!$$

Άσκηση

Ένα πολυμερές στο τήγμα σε ιδανική διαμόρφωση έχει διάσταση fractal D=2. Θεωρούμε δύο αλυσίδες με βαθμούς πολυμερισμού N_1=1000 και N_2=250. Ποιος είναι ο λόγος των μεγεθών τους R_1/R_2.

Ένα γραμμικό πολυμερές σε καλό διαλύτη έχει διάσταση fractal D=1.7. Ποιο ποσοστό της αλυσίδας έχει μέγεθος (μέση απόσταση μεταξύ των άκρων) ίσο με το μισό του αντίστοιχου μεγέθους ολόκληρης της αλυσίδας;

Άσκηση

Η πυκνότητα του πολυμερικού τήγματος πολυβουταδιενίου είναι 0.895 g/cm^3 (298K). Ποιος είναι ο όγκος του μονομερούς αν η μοριακή μάζα του είναι m=54 g/mol;

Ένα διάλυμα πολυστυρενίου έχει συγκέντρωση c=1 g/L σε ένα διαλύτη με πυκνότητα 0.9 g/cm^3. Ποιος είναι ο όγκος του μονομερούς του πολυστυρενίου (ρ=1g/cm^3, m=104 g/mol). Ποιο είναι το κλάσμα όγκου του πολυστυρενίου στο διάλυμα;

Άσκηση

Ένα πολυμερές έχει μοριακό βάρος 10^5 g/mol και βρίσκεται στη συγκέντρωση επικάλυψης του $c^*=1.67\cdot10^{-2}$g/cm^3. Ποιο όγκο καταλαμβάνει κάθε πολυμερική αλυσίδα;

Κρυσταλλικότητα στα πολυμερή

Εξαιτίας του μεγέθους και της πολυπλοκότητας δεν μποτούν να είναι εντελώς κρυσταλλικά. Περιέχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιόχές (ημικρυσταλλικότητα).

Βαθμός κρυσταλλικότητας
(μετρήσεις πυκνότητας)

$$\%\,\text{crystallinity} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

s: δείγμα
c: κρυσταλλική φάση
α: άμορφη φάση

Κρυσταλλικότητα στα πολυμερή

1) Ο βαθμός κρυσταλλικότητας σε ένα πολυμερές εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης κατά τη στερεοποίηση.

2) Κατά την κρυστάλλωση οι αλυσίδες είναι εναγκαλισμένες και τυχαίες στο ρευστό υψηλού ιξώδους και απαιτείται αρκετός χρόνος για να ευθυγραμμιστούν.

3) Η κρυστάλλωση δεν προτιμάται σε πολυμερή πολύπλοκης δόμής (πολυισοπρένιο).

4) Σε απλά πολυμερή δύσκολα αποφεύγεται η κρυστάλλωση (πολυαιθυλένιο) ακόμα και για ταχεία ψύξη.

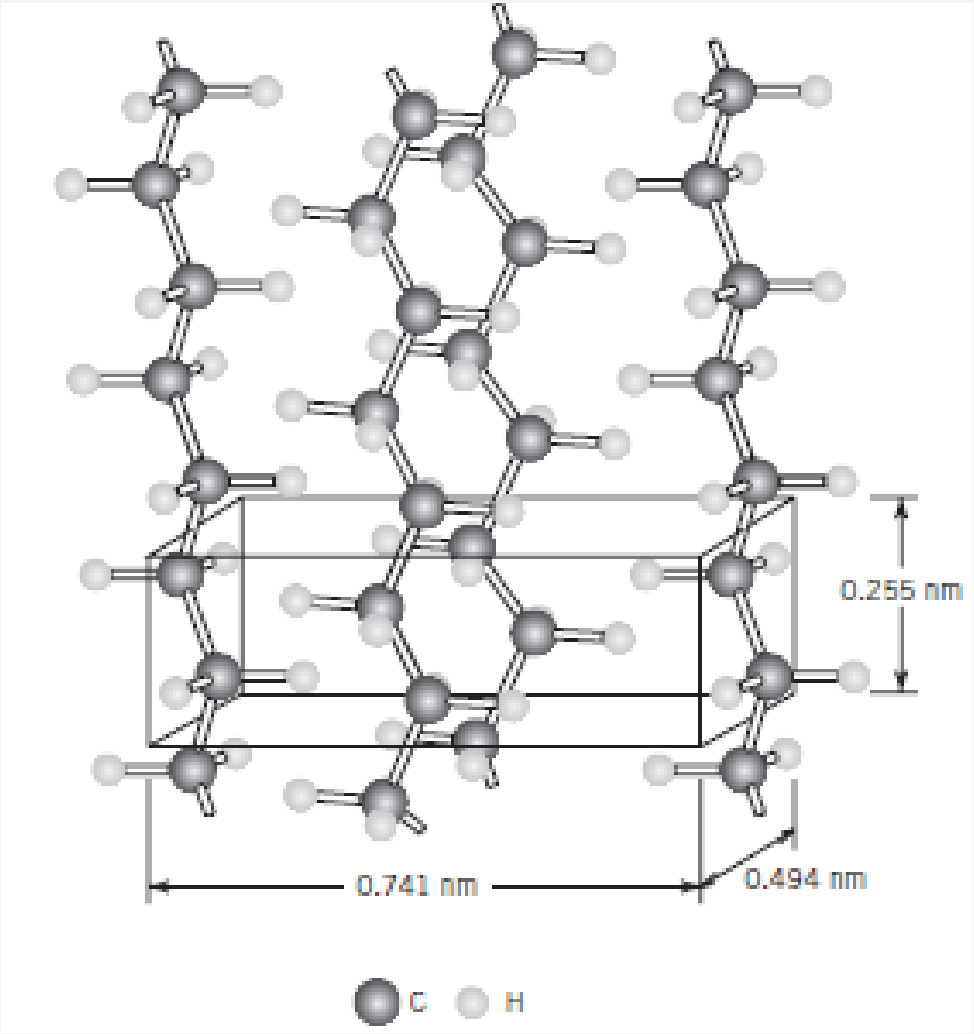
5) Οι διακλαδώσεις και οι ογκώδεις πλευρικές ομάδες παρεμποδίζουν την κρυστάλλωση.

6) Δικτυωμένα πολυμερή είναι σχεδόν πάντα εντελώς άμορφα γιατί οι σταυροδεσμοί εμποδίζουν τις σχετικές κινήσεις.

7) Ισοτακτικά και συνδιοτακτικά πολυμερή κρυσταλλώνονται ευκολότερα από τα ατακτικά.

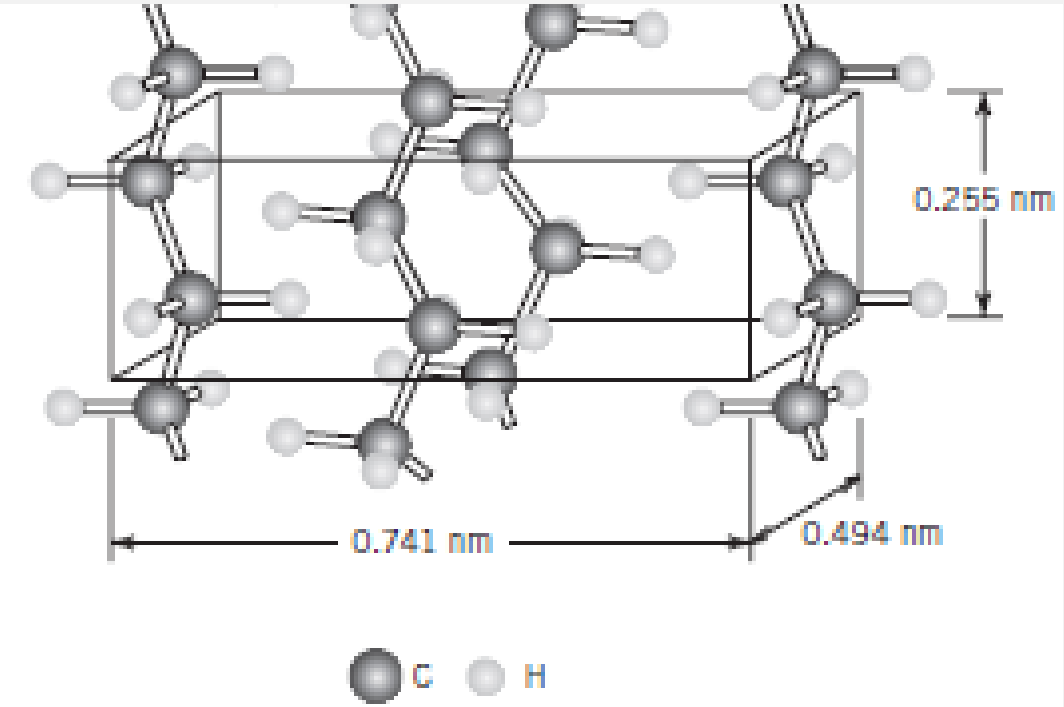
Στερεά πολυμερή

Μοναδιαία κυψελίδα στο πολυαιθυλενοξείδιο



Στερεά πολυμερή

Μοναδιαία κυψελίδα στο πολυαιθυλενοξείδιο



$$V_C = (0.741\ \text{nm})(0.494\ \text{nm})(0.255\ \text{nm})$$

Πυκνότητα κρυσταλλικού PEO

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A} \quad 0.998\ \text{g/cm}^3$$

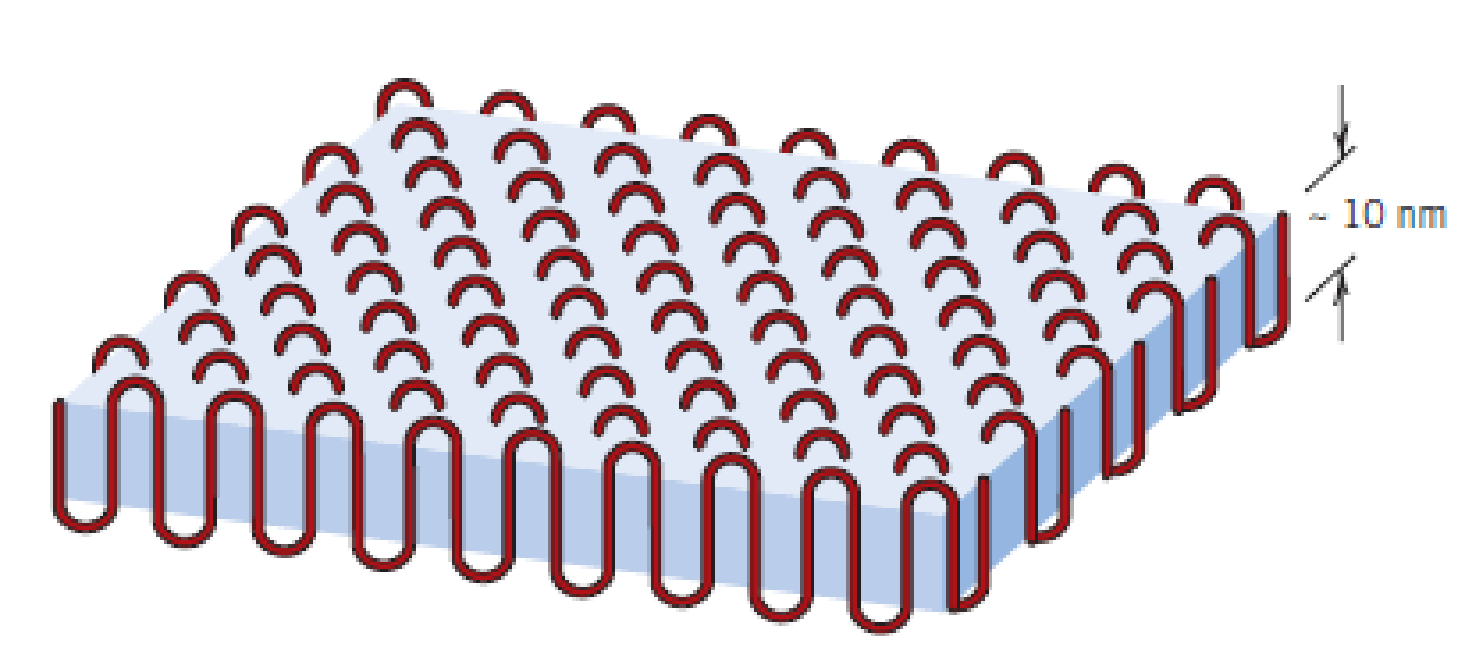
$$\begin{aligned} A &= 2(A_C) + 4(A_H) \\ &= (2)(12.01\ \text{g/mol}) + (4)(1.008\ \text{g/mol}) \\ &= 28.05\ \text{g/mol} \end{aligned}$$

$$n = 2$$

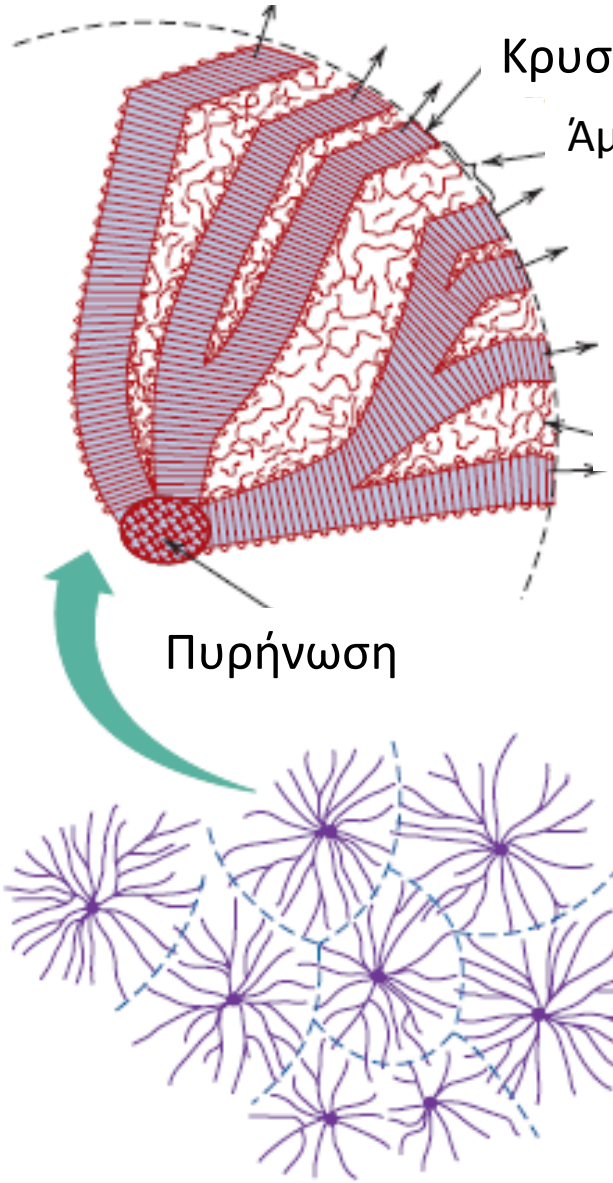
Στερεά πολυμερή

Πλακόμορφος πολυμερικός κρυσταλλίτης

Δομή αναδιπλώμενης αλυσίδας



Στερεά πολυμερή

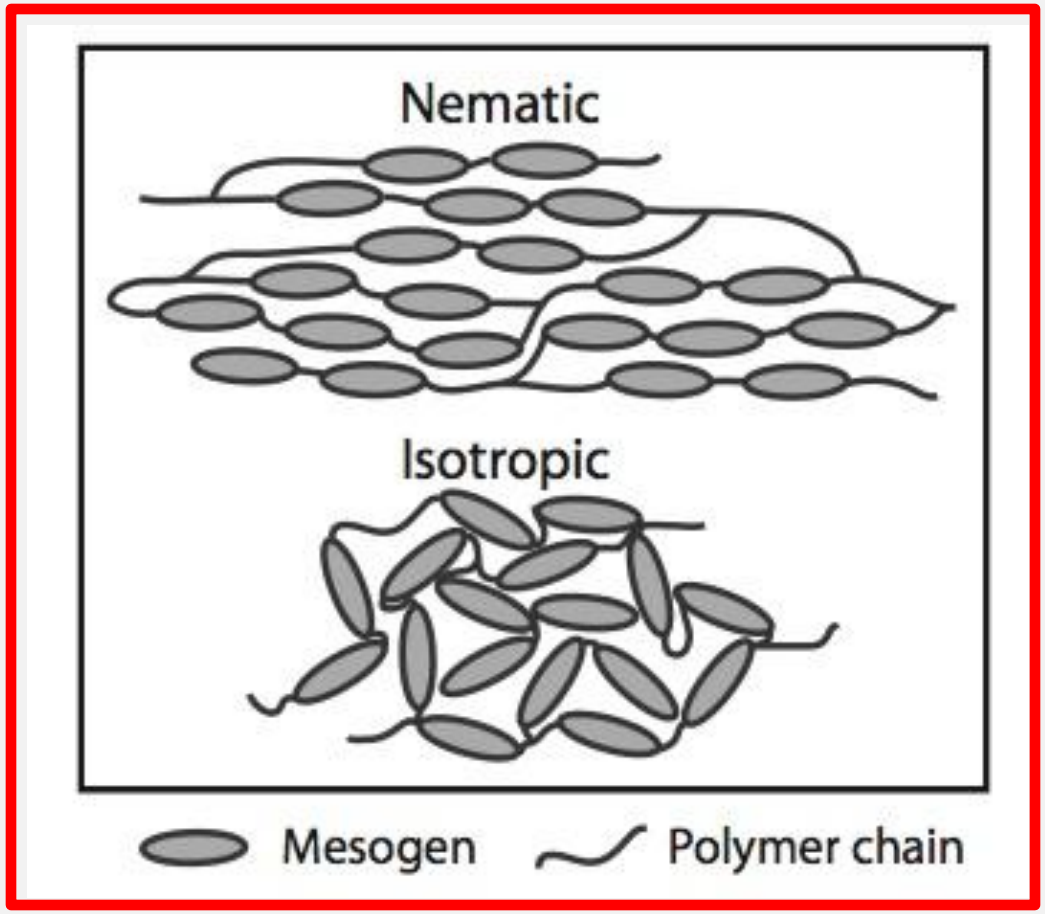


Σφαιρουλίτης (κρυστάλλωση από τήγμα)

Πολυμερικό ανάλογο κόκκων σε πολυκρυσταλλικά μεταλλικά και κεραμικά υλικά

Υγροκρυσταλλικά πολυμερή

Ιδιότητες ανάμεσα σε υγρό και στερεό.
Έλλειψη κρυσταλλικής δομής σε τουλάχιστον μια από τις τρεις διαστάσεις.
Χρειάζεται άκαμπτη ομάδα (μεσογόνο) για δημιουργία ανισοτροπίας.



Θερμοπλαστικά και θερμοσκληρηνόμενα πολυμερή

Θερμοπλαστικά

Μαλακώνουν με τη θέρμανση και τελικά ρευστοποιούνται (αντιστρεπτή διαδικασία)

Γραμμικά πολυμερή με εύκαμπτες ομάδες

Θερμοσκληρηνόμενα

Σκληραίνουν μη-αντιστρεπτά μετά από θερμική κατεργασία. Είναι πιο δυνατά από τα θερμοπλαστικά και με σταθερό σχήμα.

Βουλκανισμένα ελαστικά, εποξειδικές ρητίνες

Διάχυση μέσα από πολυμερικά υλικά

• Η διαπερατότητα ενός πολυμερούς και η απορρόφηση σχετίζονται με το βαθμό στον οποίο οι ξένες ουσίες διαχέονται στο εσωτερικό του πολυμερικού υλικού.

• Η διείσδυση των ουσιών οδηγεί σε διόγκωση και/ή χημικές αντιδράσεις με τα μόρια του πολυμερούς και συχνά σε υποβιβασμό των μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων.

• Οι ρυθμοί διάχυσης είναι μεγαλύτεροι μέσα από άμορφες (πιο ανοιχτή δομή) παρά κρυσταλλικές περιοχές. Η διάχυση πραγματοποιείται με κινήσεις σε μικρά κενά ανάμεσα στις αλυσίδες. Μικρότερα μόρια διαχέονται γρηγορότερα.

• Η διάχυση για χημικά αδρανή μόρια είναι ταχύτερη σε σύγκριση με αυτά που αντιδρούν με το πολυμερές.

• Για μερικές εφαρμογές απαιτούνται χαμηλοί ρυθμοί διείσδυσης όπως στις συσκευασίες φαγητών και αναψυκτικών και ελαστικών αυτοκινήτων.

• Πολυμερικές μεμβράνες χρησιμοποιούνται ως φίλτρα για επιλεκτικό διαχωρισμό χημικών ουσιών (όπως αφαλάτωση). Σε αυτές τις περιπτώσεις ο ρυθμός διείσδυσης της ουσίας που φιλτράρεται πρέπει να είναι πολύ υψηλότερος από αυτό των υπόλοιπων ουσιών.

Διάχυση μέσα από πολυμερικά υλικά

Μικρά μόρια O_2, H_2O, CO_2, CH_4

$$J = P_M \frac{\Delta P}{\Delta x}$$

Συντελεστής διαπερατότητας

Βαθμίδα πίεσης

$$P_M = DS$$

Συντελεστής διάχυσης

Διαλυτότητα

Μικρά μόρια σε μη υαλώδη πολυμερή

Διάχυση μέσα από πολυμερικά υλικά

Permeability Coefficients P_M at 25°C for Oxygen, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Water Vapor in a Variety of Polymers

		P_M [$\times 10^{-13}$ (cm^3 STP)(cm)/(cm^2-s-Pa)]			
Polymer	*Acronym*	O_2	N_2	CO_2	H_2O
Polyethylene (low density)	LDPE	2.2	0.73	9.5	68
Polyethylene (high density)	HDPE	0.30	0.11	0.27	9.0
Polypropylene	PP	1.2	0.22	5.4	38
Poly(vinyl chloride)	PVC	0.034	0.0089	0.012	206
Polystyrene	PS	2.0	0.59	7.9	840
poly(vinylidene chloride)	PVDC	0.0025	0.00044	0.015	7.0
Poly(ethylene terephthalate)	PET	0.044	0.011	0.23	—
Poly(ethyl methacrylate)	PEMA	0.89	0.17	3.8	2380

Άσκηση

Τα διαφανή πλαστικά μπουκάλια για τα ανθρακούχα αναψυκτικά είναι κατασκευασμένα από PET. Στο εσωτερικό της φιάλης η πίεση του CO_2 είναι 400kPa ενώ στο εξωτερικό 0.4kPa. Αν πρέπει να χαθούν 750 (cm^3 STP) του CO2 ώστε ταο αναψυκτικό να χάσει το "άφρισμα" του ποια είναι η ζωή του στο ράφι; (πάχος τοιχώματος 0.05 cm / επιφάνεια 500 cm^2)

$$J = P_M \frac{\Delta P}{\Delta x}$$

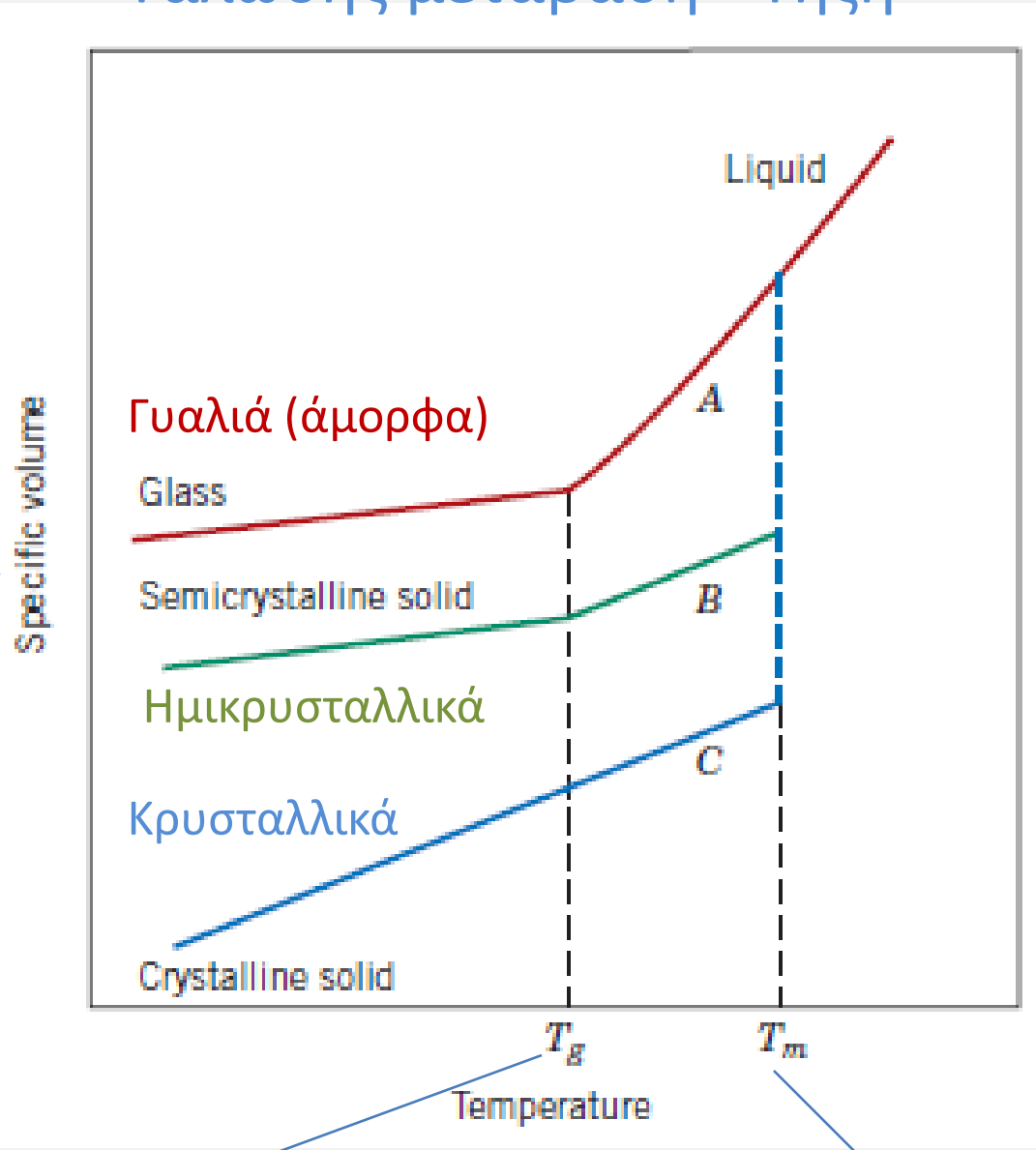
$$-0.23 \times 10^{-13} \frac{(\text{cm}^3\ \text{STP})(\text{cm})}{(\text{cm}^2)(\text{s})(\text{Pa})} \frac{(400\ \text{Pa} - 400{,}000\ \text{Pa})}{0.05\ \text{cm}}$$
$$= 1.8 \times 10^{-7} (\text{cm}^3\ \text{STP})/(\text{cm}^2\text{-s})$$

$$\dot{V}_{CO_2} = [1.8 \times 10^{-7} (\text{cm}^3\ \text{STP})/(\text{cm}^2\text{-s})](500\ \text{cm}^2) = 9.0 \times 10^{-5} (\text{cm}^3\ \text{STP})/\text{s}$$

97 μέρες

Υαλώδης μετάβαση - Τήξη

Ειδικός όγκος
1/ρ



Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

Σημείο τήξης

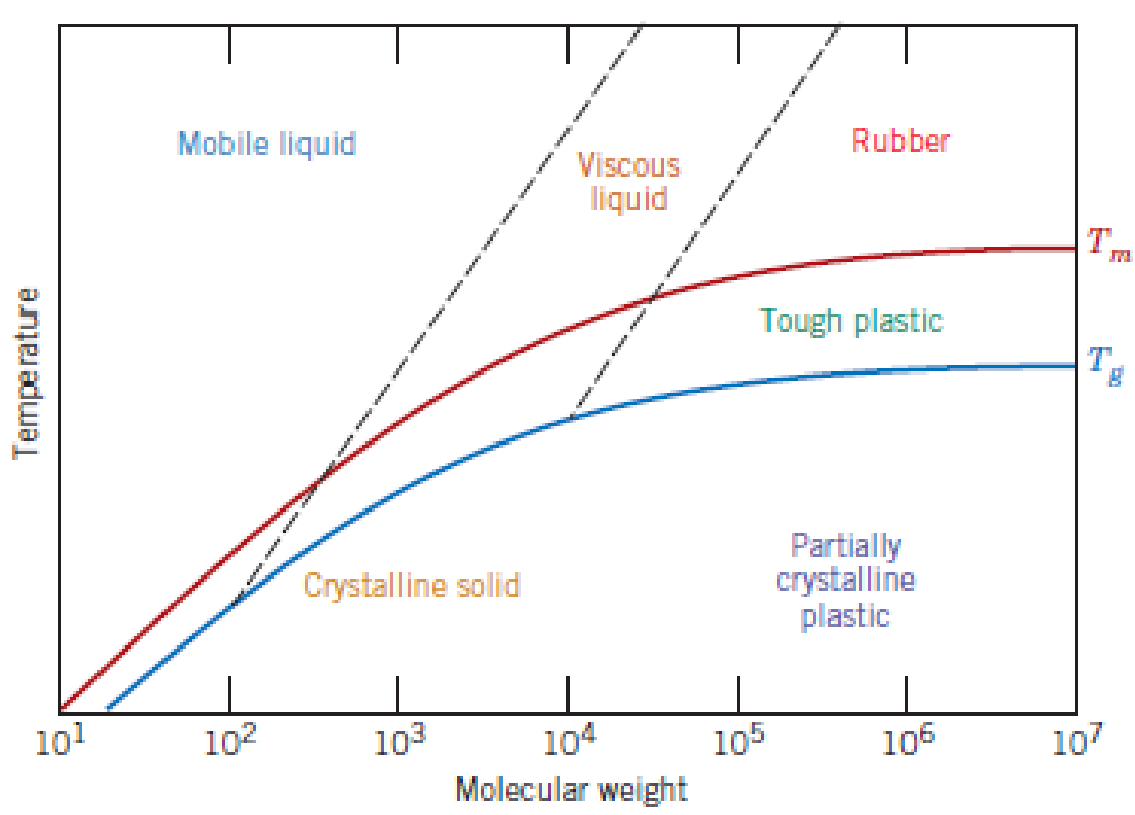
Υαλώδης μετάβαση - Τήξη

Άμορφη φάση *Κρυσταλλική φάση*

Material	*Glass Transition Temperature [°C (°F)]*	*Melting Temperature [°C (°F)]*
Polyethylene (low density)	−110 (−165)	115 (240)
Polytetrafluoroethylene (γραμμικό)	−97 (−140)	327 (620)
Polyethylene (high density)	−90 (−130)	137 (279)
Polypropylene (διακλαδισμένο)	−18 (0)	175 (347)
Nylon 6,6	57 (135)	265 (510)
Polyester (PET)	69 (155)	265 (510)
Poly(vinyl chloride)	87 (190)	212 (415)
Polystyrene	100 (212)	240 (465)
Polycarbonate	150 (300)	265 (510)

Παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμοκρασία τήξης (T_m)

(1) Ακαμψία της αλυσίδας (ευκολία περιστροφής χημικών δεσμών). Παρουσία διπλών δεσμών και αρωματικών ομάδων αυξάνει το T_m.
(2) Παρουσία μεγάλων πλαϊνών ομάδων (-H vs -CH_3 *polyethylene / polypropylene*)
(3) Πολικές ομάδες (Cl, OH, CN) οδηγούν σε διαμοριακούς δεσμούς και υψηλά T_m (polypropylene vs PVC)
(4) Μοριακό βάρος (πολυδιασπορά οδηγεί σε ευρεία μετάβαση).
(5) Βαθμος διακλάδωσης μειώνει το T_m.



Παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g)

Ποιοτικά παρόμοιοι με του T_m.

(1) Ογκώδεις ομάδες (polypropylene vs polystyrene)
(2) Πολικές ομάδες
(3) Διπλοί δεσμοί και αρωματικοί δακτύλιοι.

Material	*Glass Transition Temperature* [°C (°F)]	*Melting Temperature* [°C (°F)]
Polyethylene (low density)	−110 (−165)	115 (240)
Polytetrafluoroethylene (διακλαδισμένο)	−97 (−140)	327 (620)
Polyethylene (high density)	−90 (−130)	137 (279)
Polypropylene (γραμμικό)	−18 (0)	175 (347)
Poly(vinyl chloride)	87 (190)	212 (415)
Polystyrene	100 (212)	240 (465)

Προτεινόμενα θέματα

1. **Μηχανικές ιδιότητες πολυμερικών υλικών**

2. **Υγροί κρύσταλλοι**

3. **Δημοφιλή πλαστικά και χρήσεις**

4. **Μετρήσεις μοριακού βάρους με πειράματα ωσμωτικής πίεσης**

5. **Τεχνικές μορφοποίησης πολυμερικών υλικών**

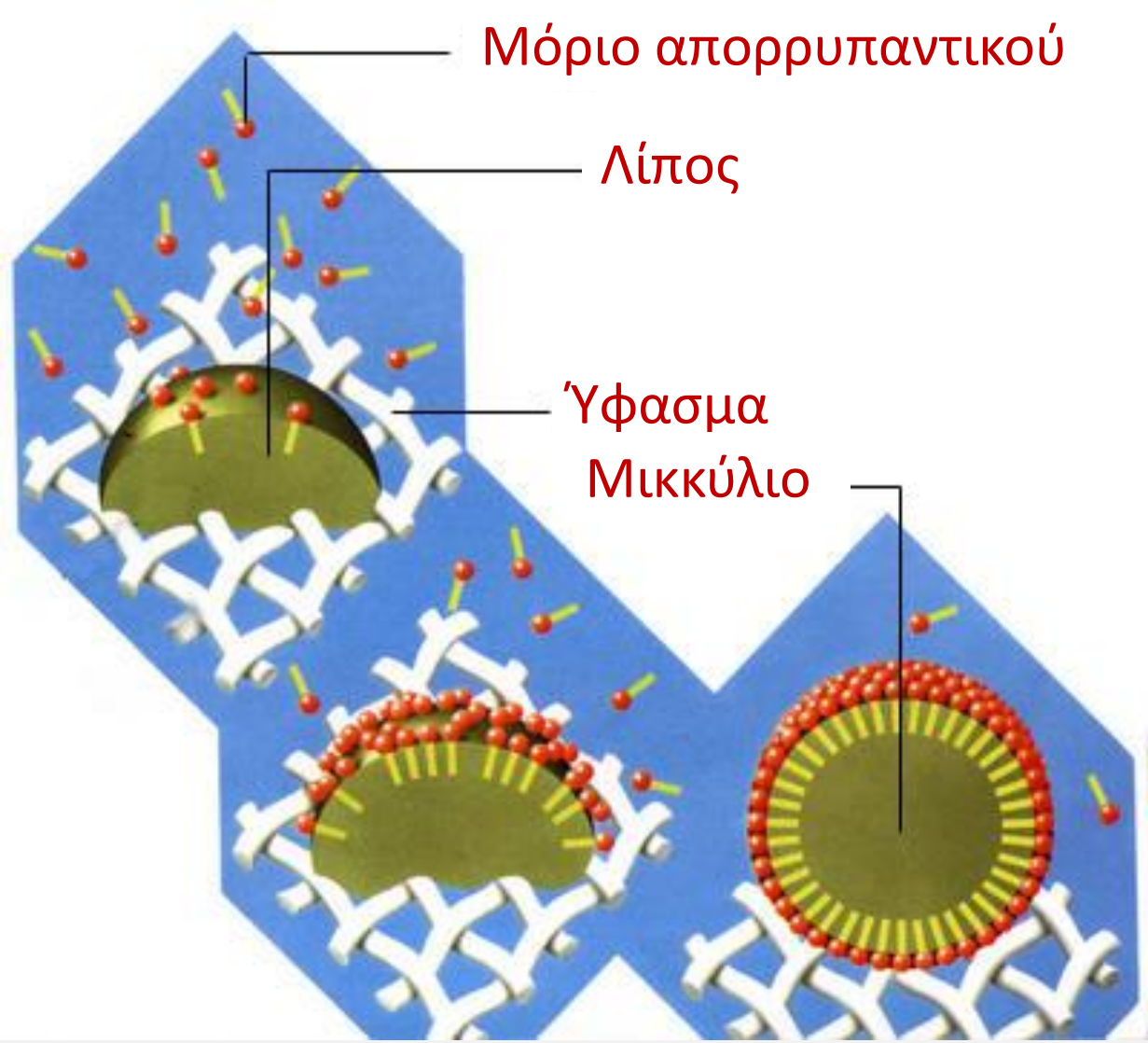
ΜΑΛΑΚΗ (ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗ) ΥΛΗ

Μαλακή συμπυκνωμένη ύλη

- Κολλοειδή και πολυμερή
- Νανοδομή και διάχυση
- Χαρακτηριστικά μήκη - χρόνοι
- Τεχνικές σκέδασης σε μικρές γωνίες
- Ιξωδοελαστικότητα – ρεολογία
- Αυτο-οργάνωση και ιεραρχική δομή

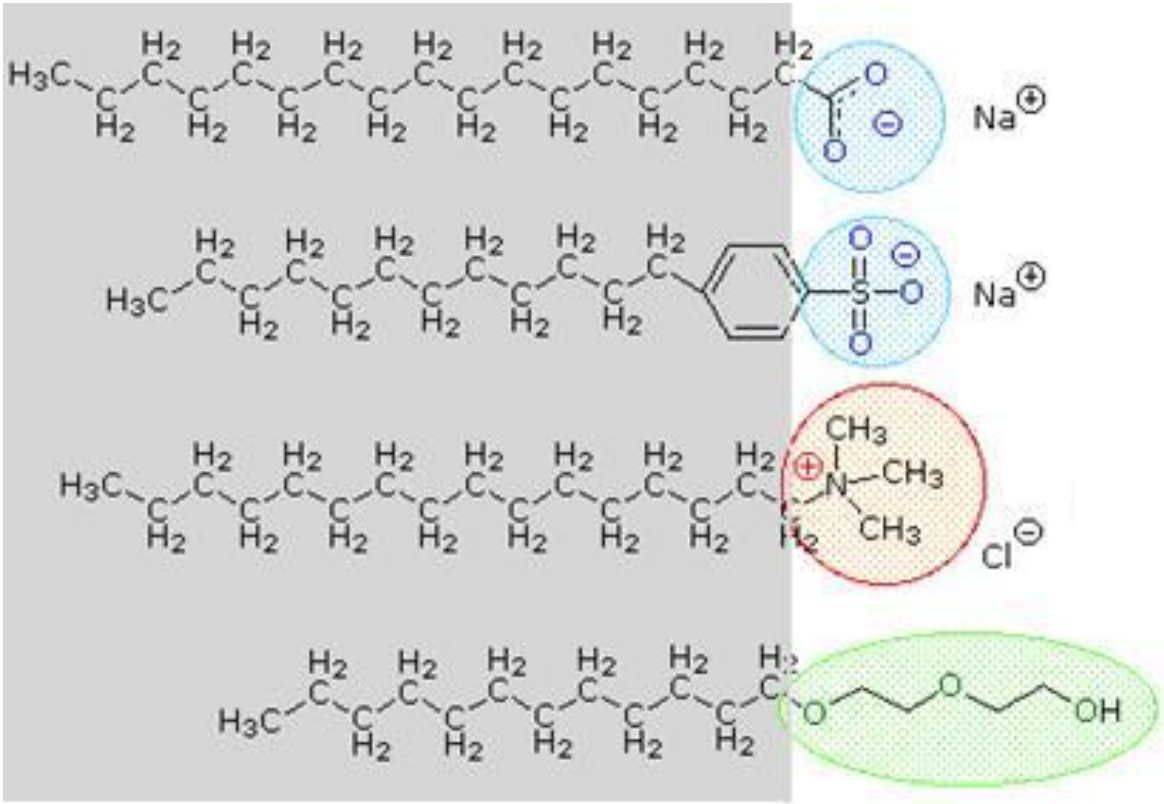
Εφαρμογές των υλικών της μαλακής ύλης

Απορρυπαντικά



Εφαρμογές των υλικών της μαλακής ύλης

Επιφανειοδραστικά μόρια

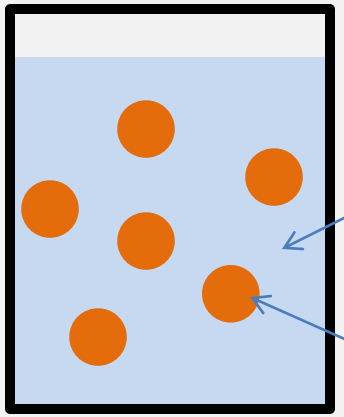


Μη-πολική “ουρά” υδρογονάνθρακα

Πολική “κεφαλή”

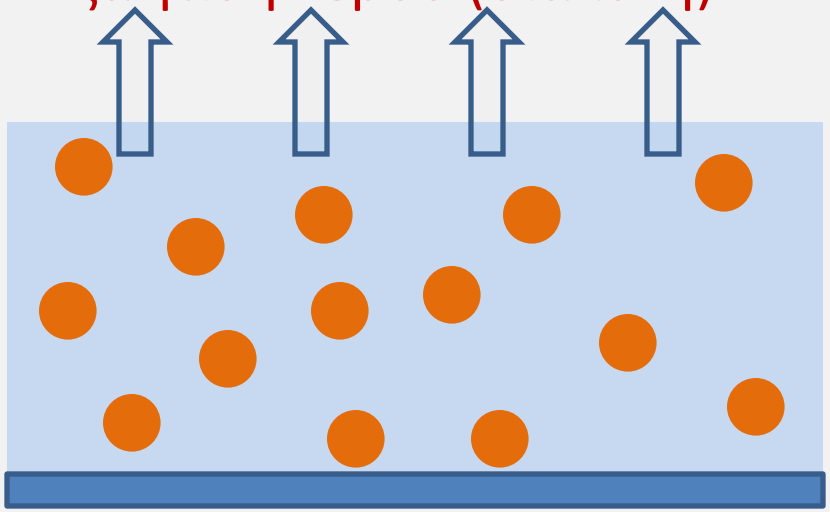
Εφαρμογές των υλικών της μαλακής ύλης

Βαφές - μελάνια

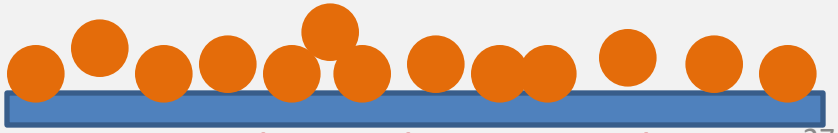


επιφάνεια

Εξάτμιση νερού (διαλύτη)



Επιφάνεια + υγρό στρώμα βαφής

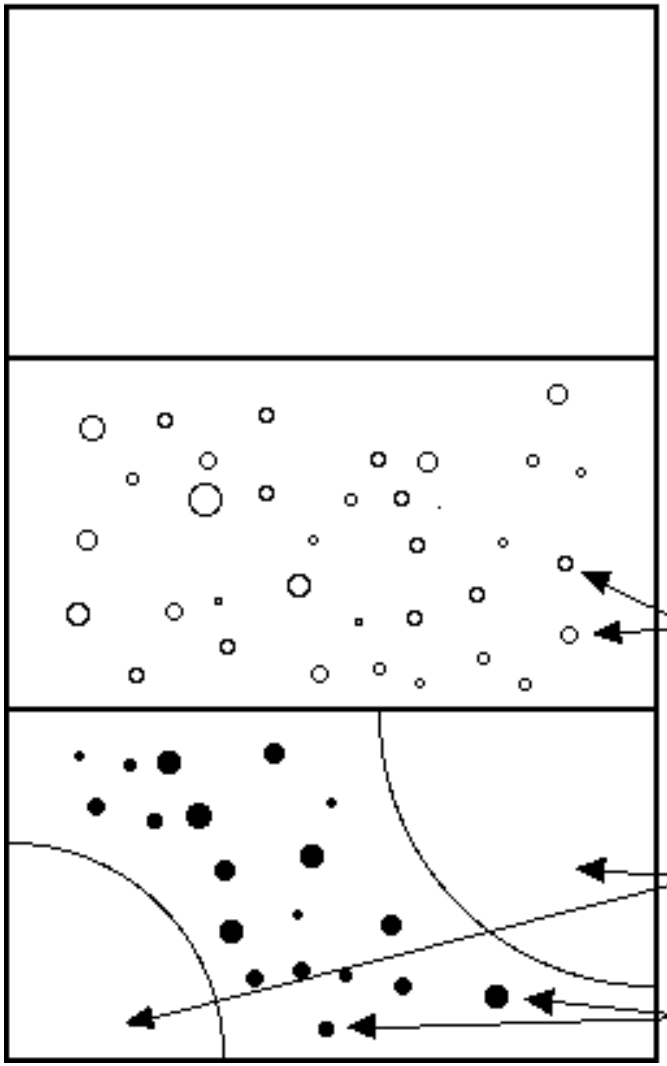


Επιφάνεια + ξηρό στρώμα βαφής

Εφαρμογές των υλικών της μαλακής ύλης

Τρόφιμα

Γάλα



1x: αδιάφανο λευκό υγρό

1000x: γαλάκτωμα λάδι-σε-νερό

Σφαιρίδια λίπους

10000x: διασπορά καζεΐνης

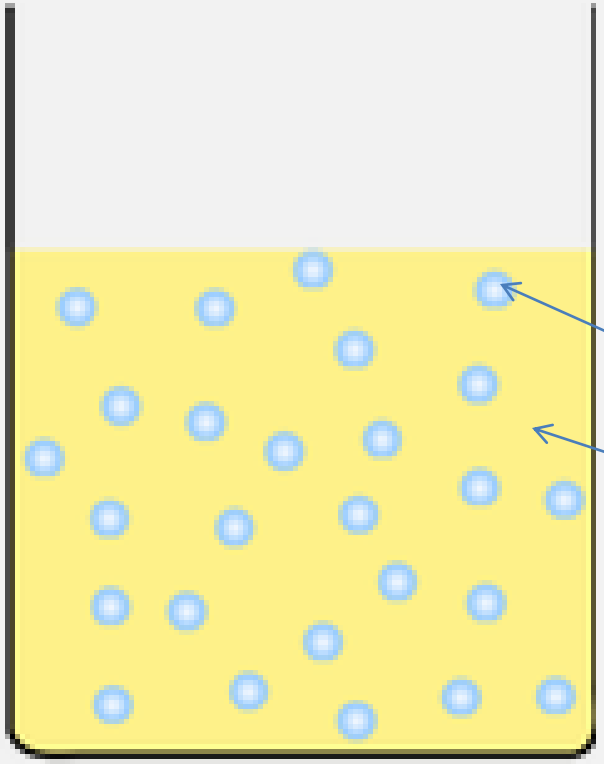
Σφαιρίδια λίπους

καζεΐνη

Εφαρμογές των υλικών της μαλακής ύλης

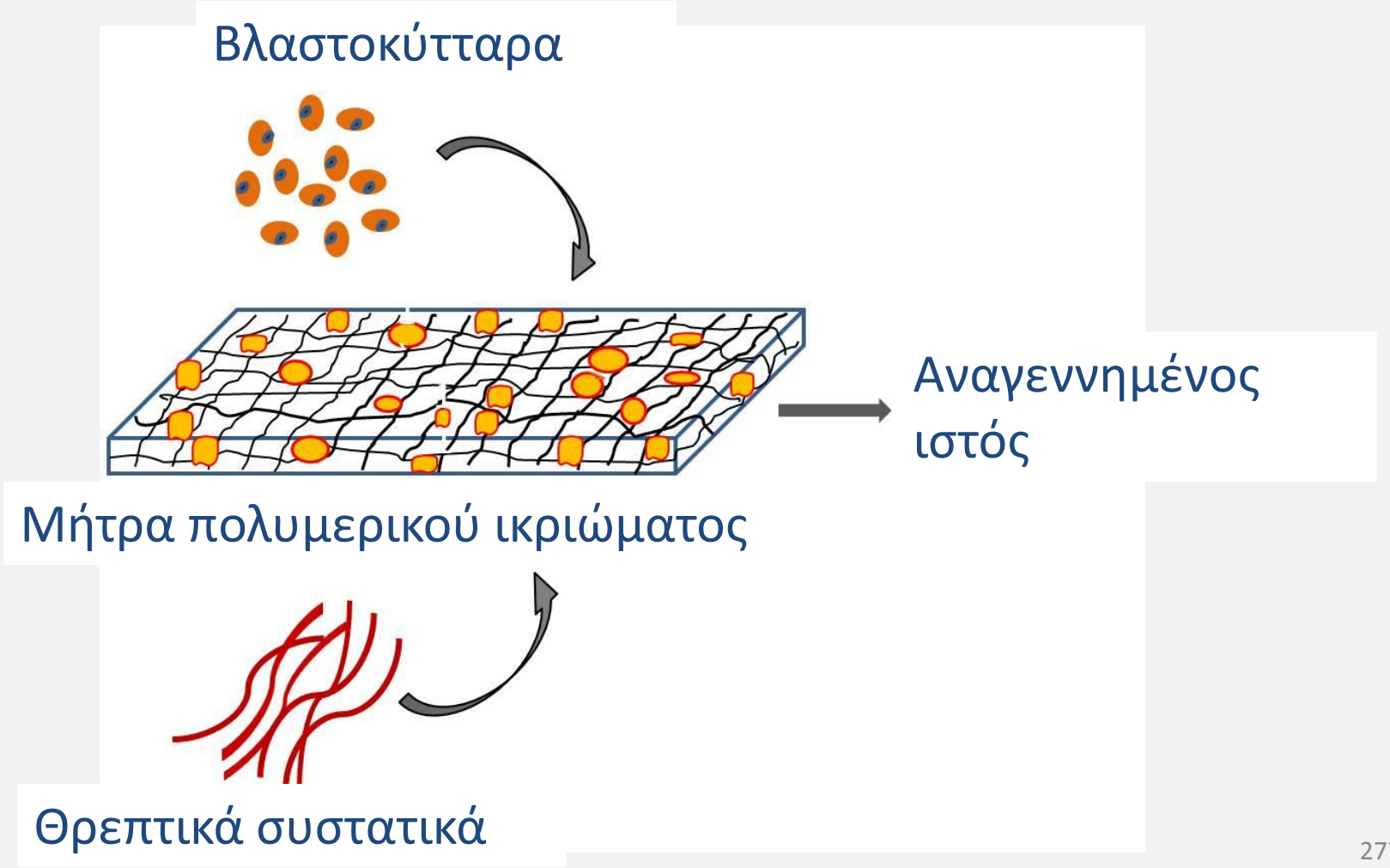
Βούτυρο

Τρόφιμα



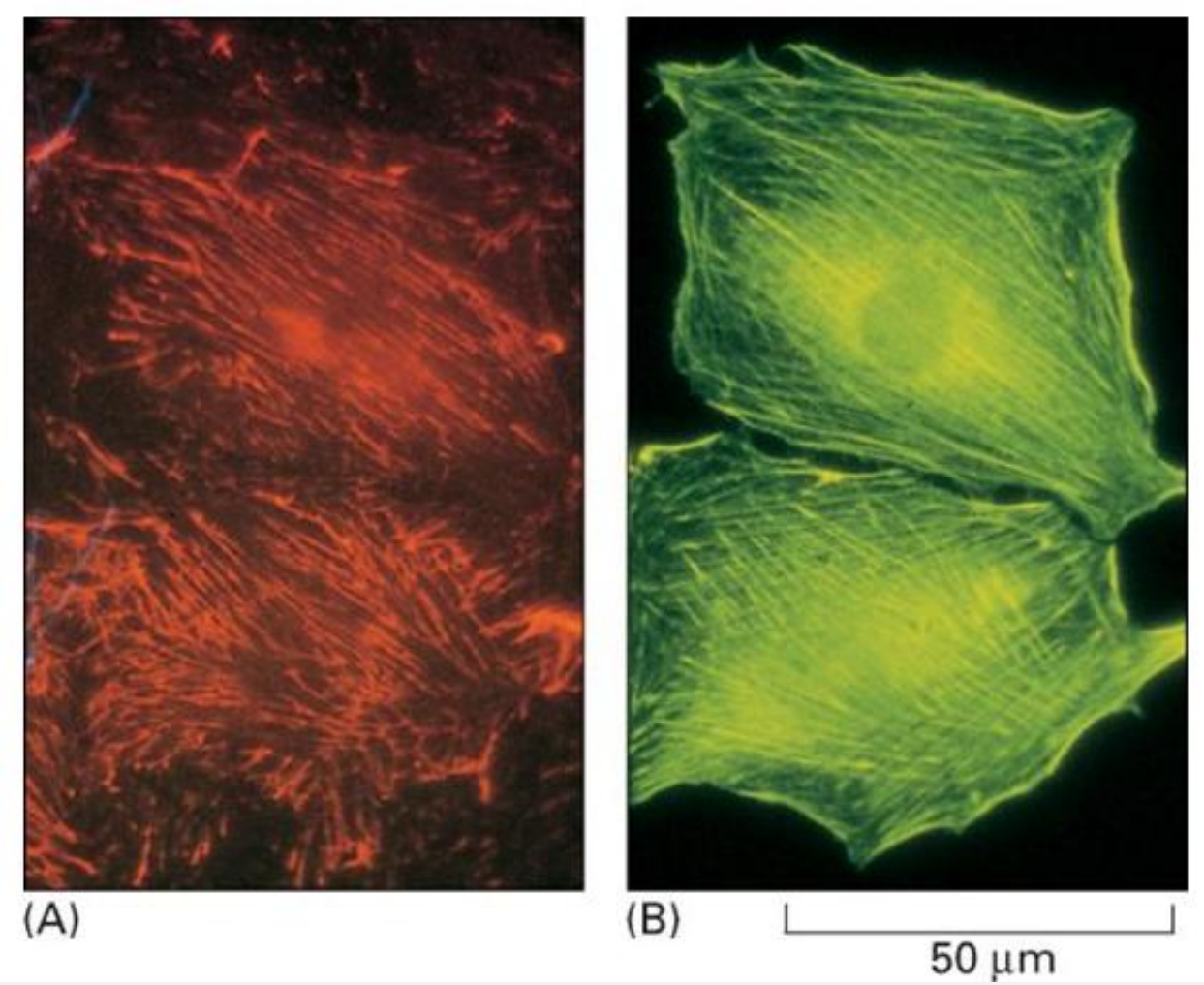
Εφαρμογές των υλικών της μαλακής ύλης

Αρχιτεκτονική ιστών

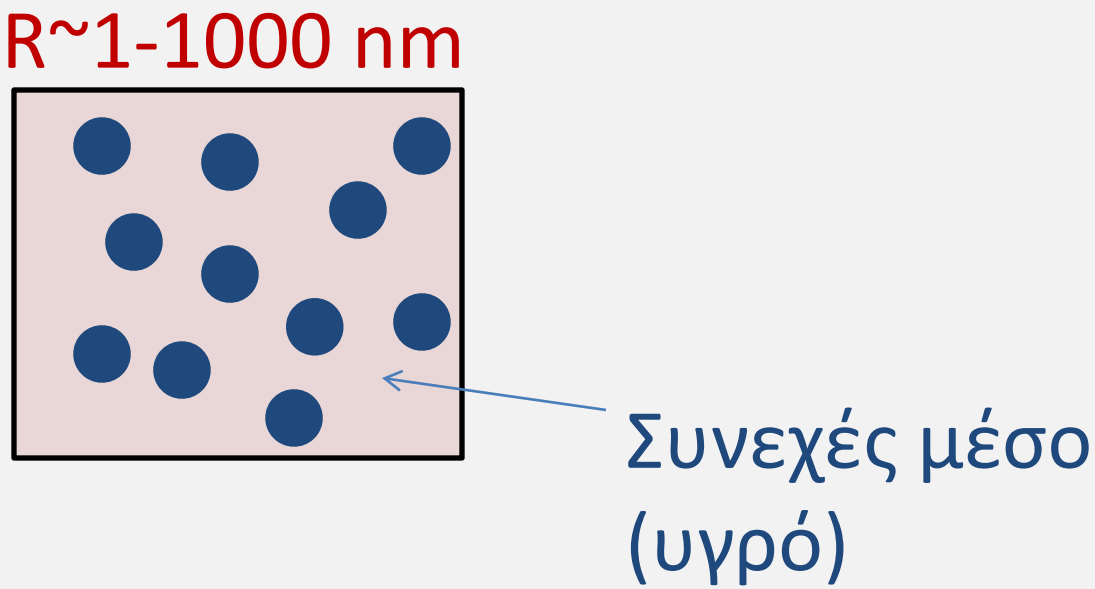


Εφαρμογές των υλικών της μαλακής ύλης

Κύτταρα

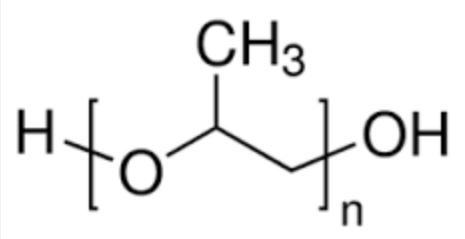


Κολλοειδή συστήματα



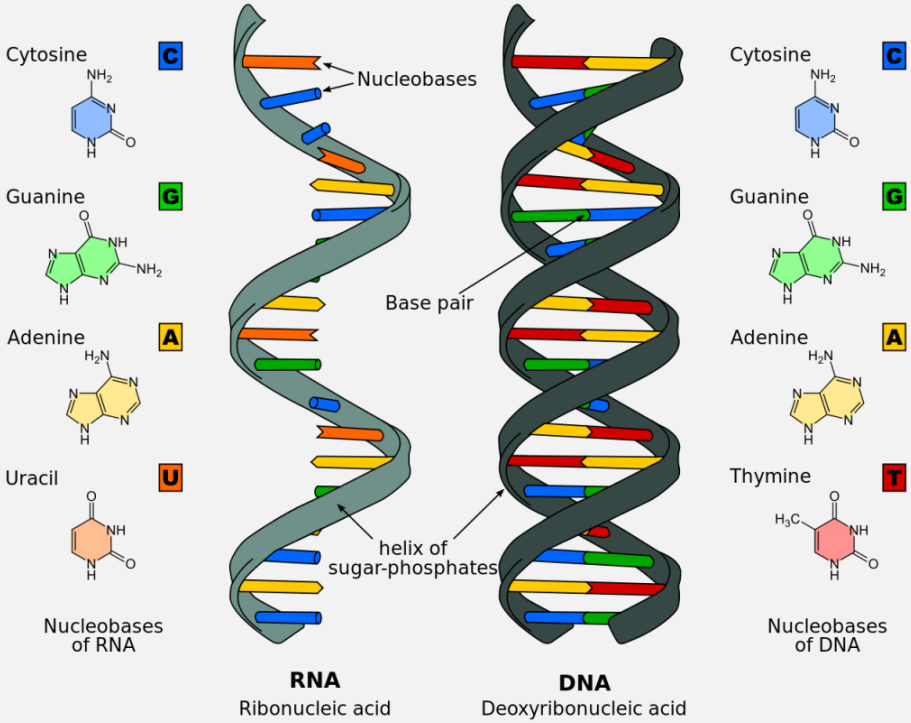
Διασπορά στερεών σωματιδίων σε υγρό

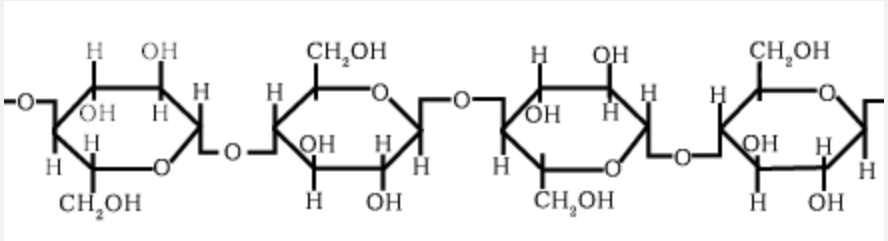
Πολυμερή



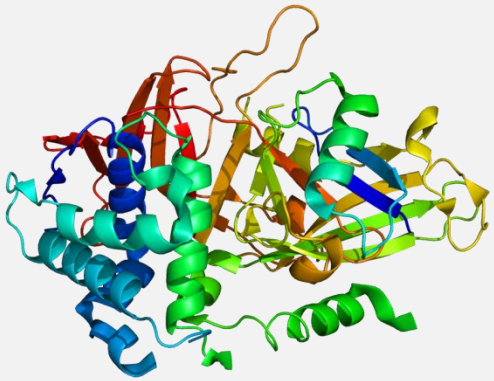
PEO

RNA/DNA





Cellulose



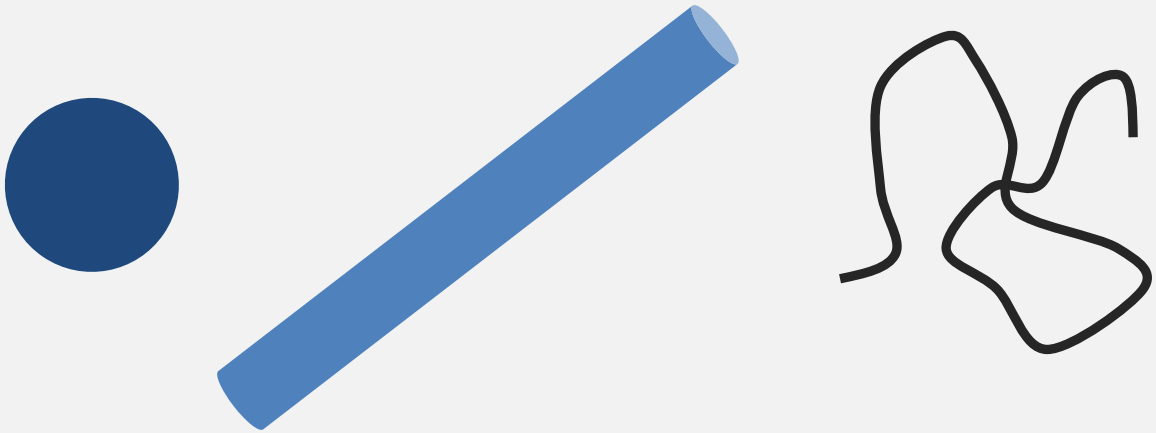
Protein

Σύγκριση “σκληρής” / “μαλακής” συμπυκνωμένης ύλης

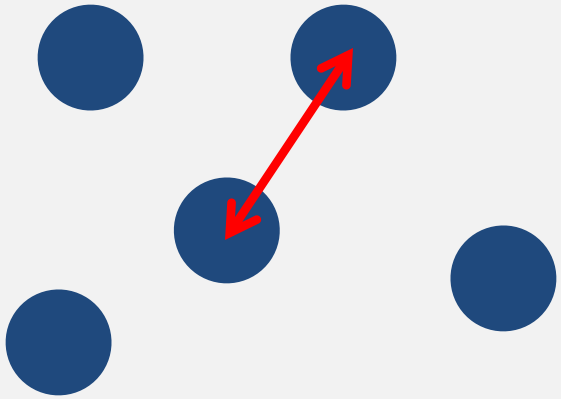
SOLID STATE	*SOFT MATTER*
Αντέχουν πολύ μικρές παραμορφώσεις (ε~0.1 %)	Αντέχουν πολύ μεγάλες παραμορφώσεις (ε~100 %)
Οι παραμορφώσεις αλλάζουν τα μήκη των δεσμών	Οι παραμορφώσεις αλλάζουν διαμορφώσεις / σχετικές θέσεις
Δεν παρουσιάζουν ιξωοδοελαστική συμπεριφορά	Παρουσιάζουν ιξωδοελαστική συμπεριφορά
Καταστροφική θραύση σε μικρές διατάσεις	Ανακτούν τη δομική τους ισορροπία μετά την απομάκρυνση της τάσης
Δεν ρέουν	Ρέουν
Μέτρο ελαστικότητας $G \sim 10^{11}$ Pa	Μέτρο ελαστικότητας $G \sim 10\text{-}10^{3}$ Pa
Ενέργεια αλληλεπίδρασης >> $k_B T$	Ενέργεια αλληλεπίδρασης ~$k_B T$
Συλλογή μικρών “πραγμάτων” (άτομα)	Συλλογή μεγάλων “πραγμάτων” (πολυμερή , κολλοειδή)

Χαρακτηριστικά μήκη

Διαστάσεις σωματιδίων

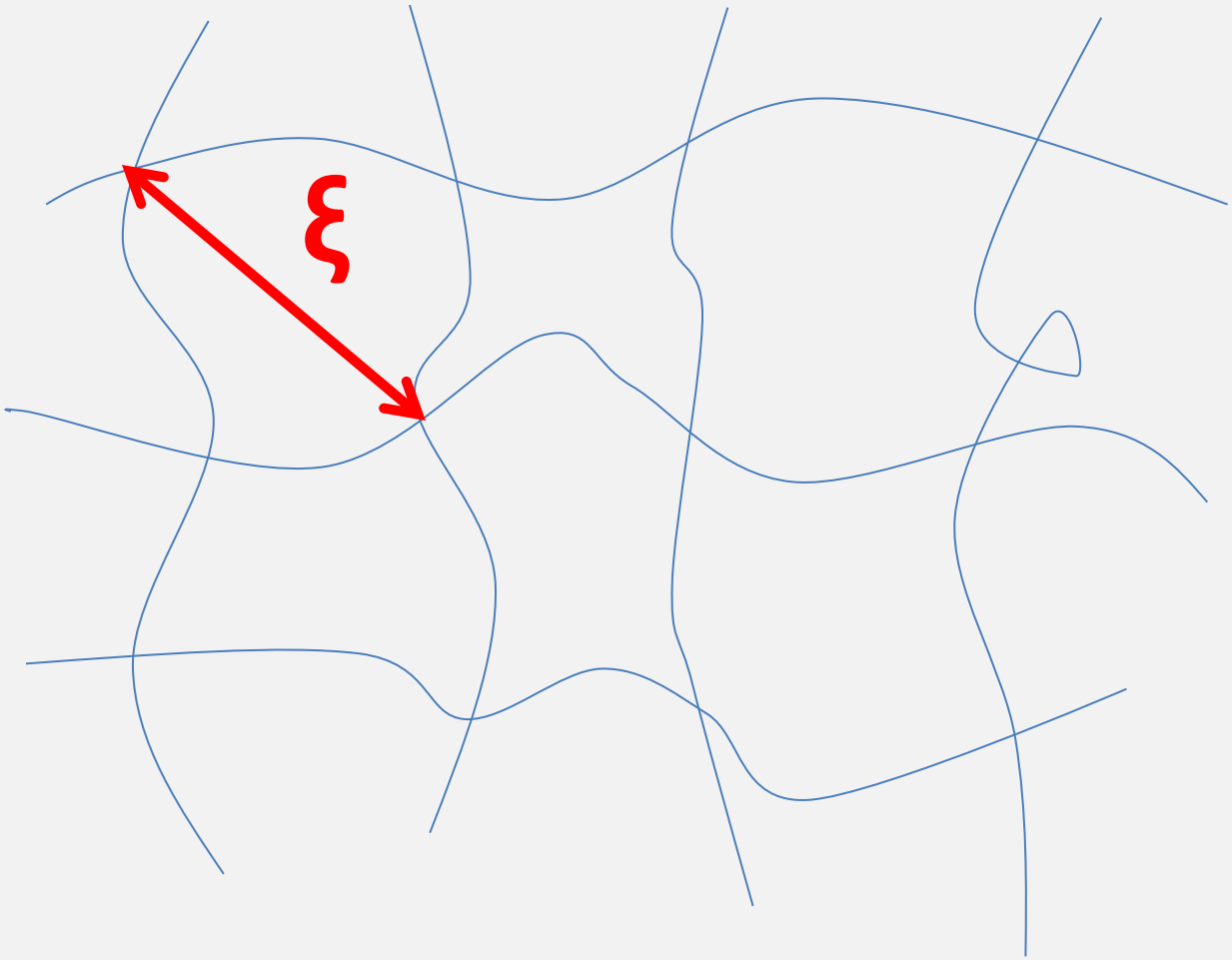


Μέση απόσταση σωματιδίων

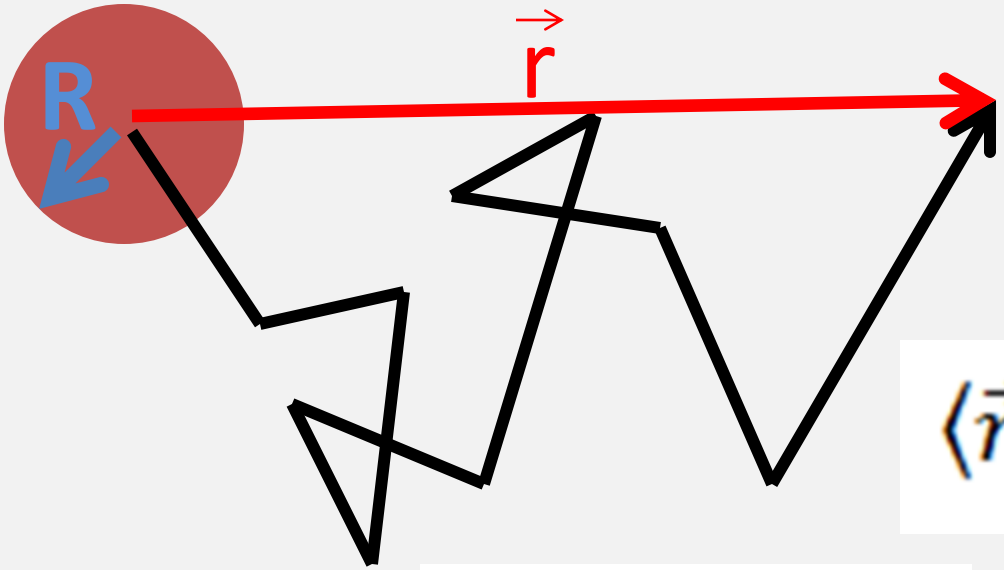


Χαρακτηριστικά μήκη

Μήκος συσχέτισης (ημιαραιό πολυμερικό διάλυμα)



Διάχυση σωματιδίου: ΚΙΝΗΣΗ BROWN



Μέση τετραγωνική μετατόπιση

$$\langle \vec{r}^{\,2} \rangle = 6Dt$$

Συντελεστής διάχυσης

Stokes-Einstein

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

Συντελεστής τριβής (ζ)

Ιξώδες

Διάχυση

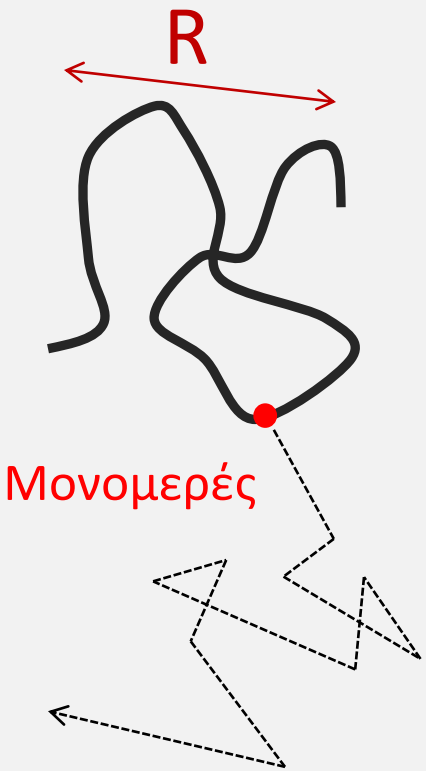
Χαρακτηριστικός χρόνος (χρόνος χαλάρωσης)

Χρόνος για διάχυση σε απόσταση ίση με το μέγεθος του (διαστατική ανάλυση)

$$\tau \approx \frac{R^2}{k_B T / \zeta}$$

Διάχυση μονομερούς (τυχαίας αλυσίδας)

Χρόνος Rouse



$$\tau_R \approx \frac{\langle R^2 \rangle}{k_B T/(N\zeta)}$$

Ολόκληρη αλυσίδα

Ανεξάρτητο μονομερές

$$\tau_0 \approx \frac{b^2}{k_B T/\zeta}$$

$$\tau_p \approx \frac{\langle R^2 \rangle_{(N/p)}}{k_B T/(N/p\zeta)} \quad \mu\varepsilon\ p = 1, 2, \ldots, N$$

Τμήμα με N/p μονομερή

Διάχυση μονομερούς (τυχαίας αλυσίδας)

$$\tau_p \approx \frac{N/pb^2}{k_B T/(N/p\zeta)} \approx \frac{b^2\zeta}{k_B T}(N/p)^2 \approx \tau_0 (N/p)^2$$

Για τμήμα με N/p μονομερή

$$N/p \approx \left(\frac{\tau_p}{\tau_0}\right)^{1/2}$$

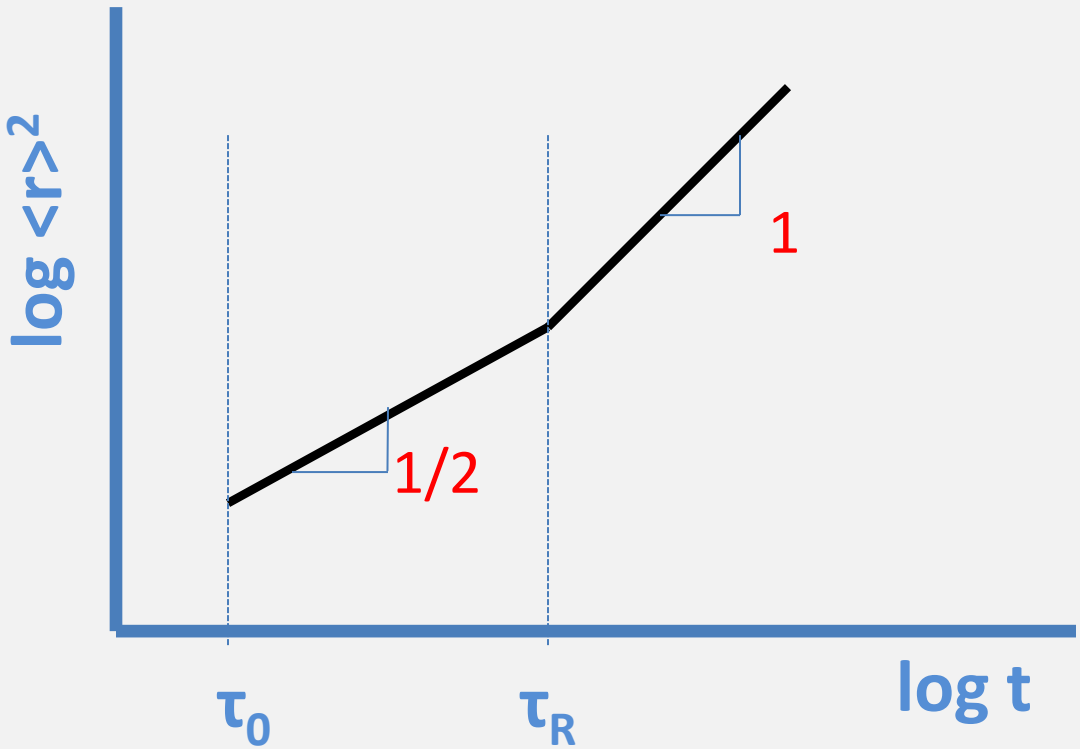
Αριθμός μονομερών σε τμήμα που εκτελεί ανεξάρτητη διάχυση

Η μέση τετραγωνική μετατόπιση που έχει διανύσει το μονομερές σε αυτό το χρόνο $t=\tau_p$ είναι περίπου ίση με το μέσο τετραγωνικό μέγεθος ενός τμήματος N/p μονομερών:

$$\langle r^2 \rangle \approx b^2 \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{1/2}$$

Διάχυση μονομερούς (τυχαίας αλυσίδας)

ΑΥΤΟ-ΟΜΟΙΟΤΗΤΑ ΣΤΟ ΧΡΟΝΟ

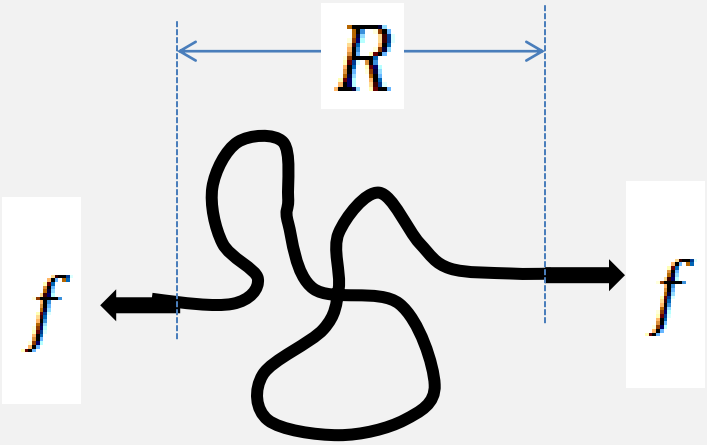


Για $\tau_0 << t << \tau_R$ κίνηση τμημάτων

Για $t >> \tau_R$ κίνησηολόκληρης αλυσίδας

Ελαστικότητα

Δύναμη f για επέκταση αλυσίδας



$$f = k_B T \frac{R}{Nb^2}$$

Μέγεθος αδιατάρακτης αλυσίδας

- Αντίσταση στην αλλαγή μήκους λόγω ελάττωσης της εντροπίας
- Εντροπική ελαστικότητα
- "Σταθερά ελατηρίου" αυξάνεται με τη θερμοκρασία (T)

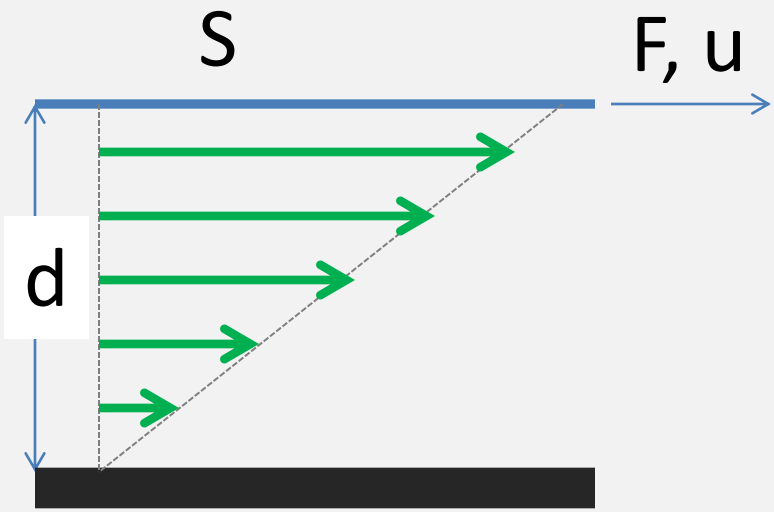
$$E \sim \frac{k_B T}{Nb^2}$$

Αριθμός μονομερών

Μήκος μονομερούς

Ιξωδοελαστικότητα

Ιξώδης ροή



Νόμος Newton

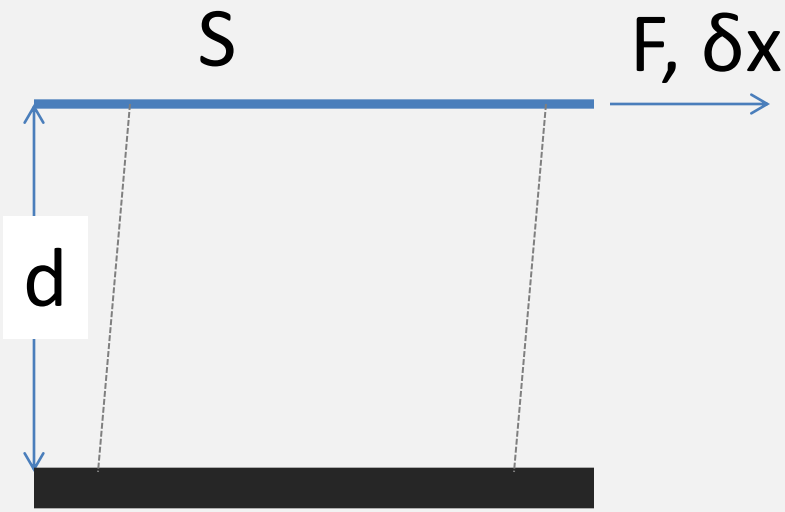
$$\sigma = \eta d\varepsilon/dt$$

Ιξώδες

Ρυθμός διάτμησης

Απώλεια ενέργειας

Ελαστικότητα



Νόμος Hook

$$\sigma = G\varepsilon$$

Μέτρο διάτμησης

Διάτμηση

Αποθήκευση ενέργειας

Απλά Μοντέλα Ιξωδοελαστικότητας

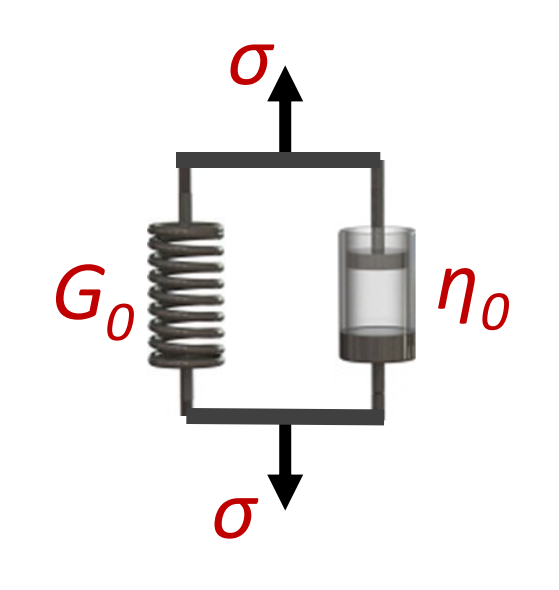
Maxwell

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

$$\sigma = G_0 \varepsilon_1 = \eta_0 \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{G_0}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta_0}\sigma$$

Kelvin-Voigt



$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{G_0}\frac{d\sigma_1}{dt} = \frac{\sigma_2}{\eta_0}$$

$$\sigma = G_0 \varepsilon + \eta_0 \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Απλά Μοντέλα Ιξωδοελαστικότητας

Καταστατικές εξισώσεις:
Σχέσεις τάσης-παραμόρφωσης

Maxwell

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{G_0}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta_0}\sigma$$

$$G_0 \frac{d\varepsilon}{d(t/\tau_0)} = \frac{d\sigma}{d(t/\tau_0)} + \sigma$$

Kelvin-Voigt

$$\sigma = G_0\,\varepsilon + \eta_0 \frac{d\varepsilon}{dt}$$

$$\frac{\sigma}{G_0} = \varepsilon + \frac{d\varepsilon}{d(t/\tau_0)}$$

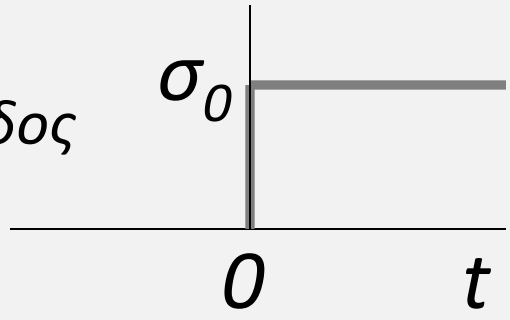
Χρόνος χαλάρωσης

$$\tau_0 = \frac{\eta_0}{G_0}$$

Ρεολογικά πειράματα

Ερπυσμός

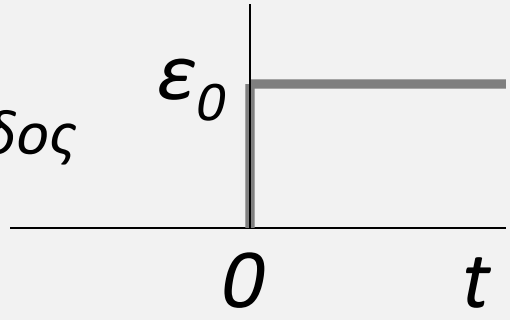
είσοδος



ε (t) *έξοδος*

Χαλάρωση τάσης

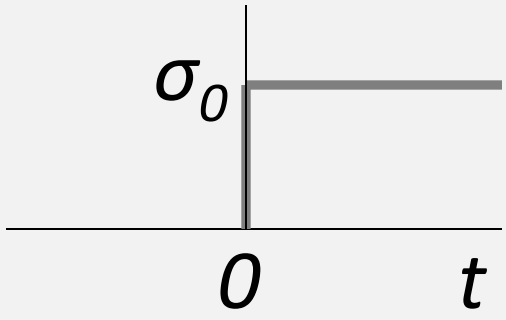
είσοδος

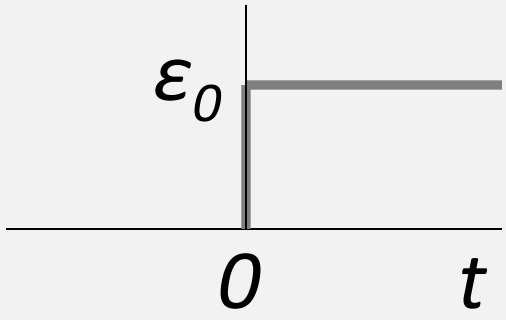


σ (t) *έξοδος*

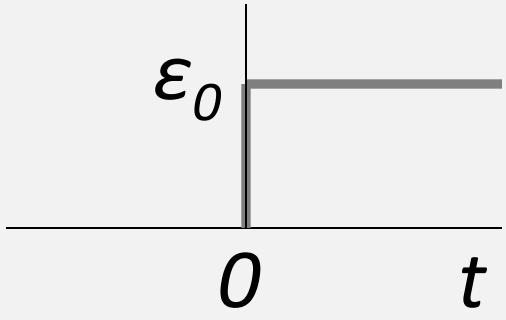
Ρεολογικά πειράματα

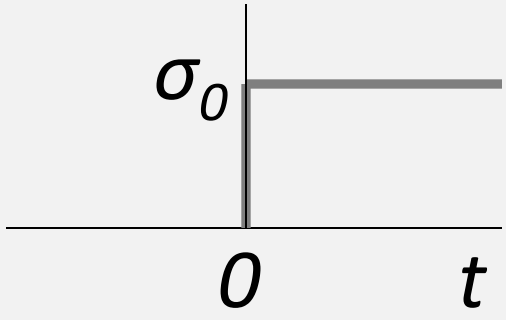
Ερπυσμός σε ελατήριο





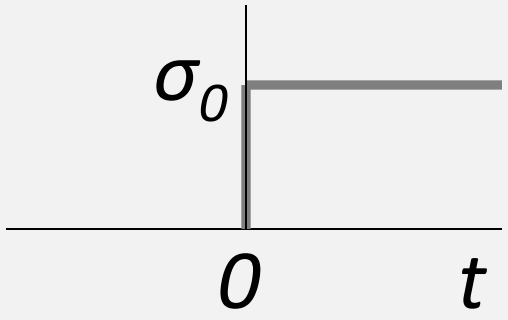
Χαλάρωση τάσης σε ελατήριο

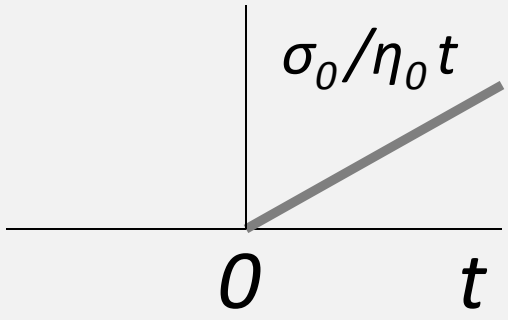




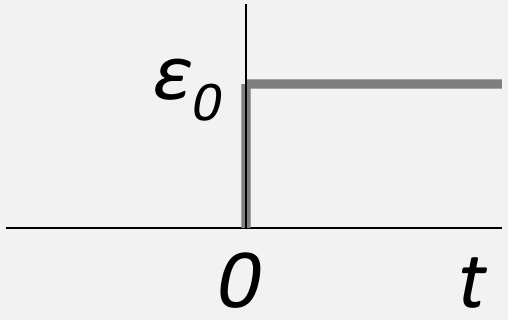
Ρεολογικά πειράματα

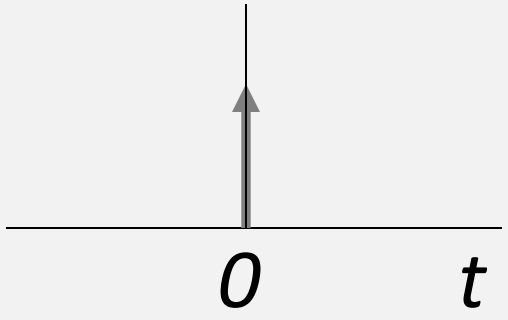
Ερπυσμός σε αποσβεστήρα





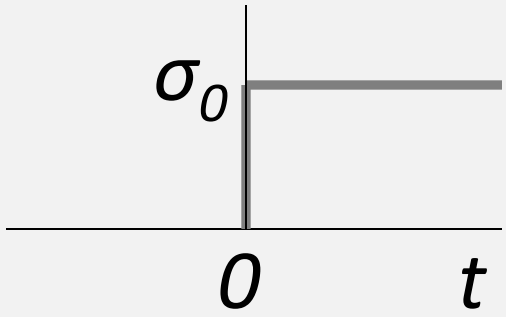
Χαλάρωση τάσης σε αποσβεστήρα

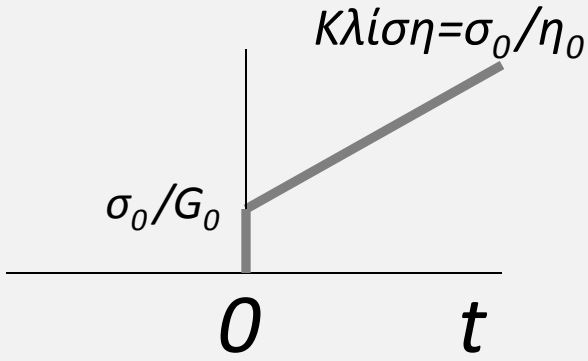




Ρεολογικά πειράματα

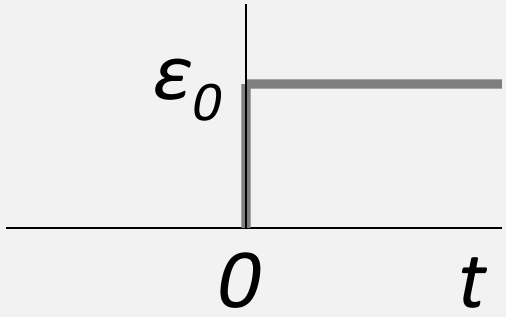
Ερπυσμός σε Maxwell

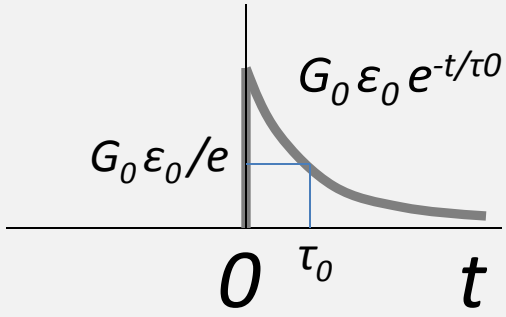




Μέτρο ένδοσης $J(t)=\varepsilon(t)/\sigma_0$

Χαλάρωση τάσης σε Maxwell

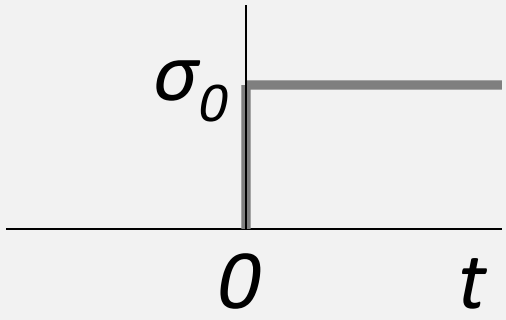


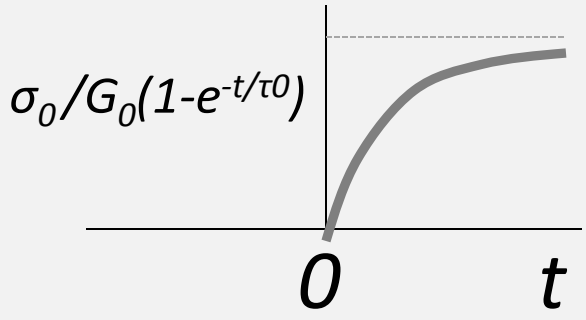


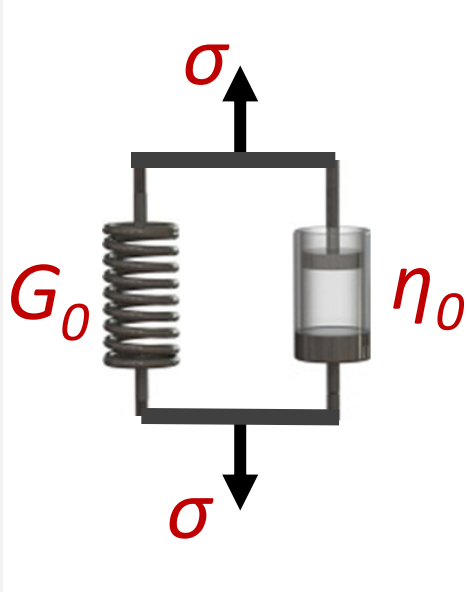
Μέτρο χαλάρωσης $G(t)=\sigma(t)/\varepsilon_0$

Ρεολογικά πειράματα

Ερπυσμός σε Kelvin-Voigt

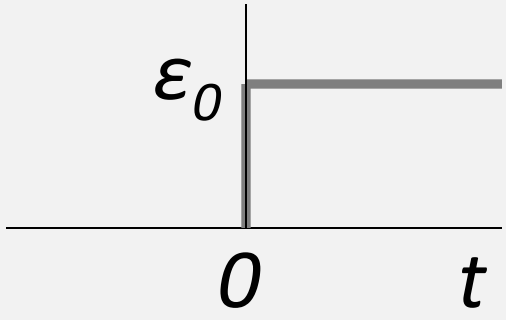


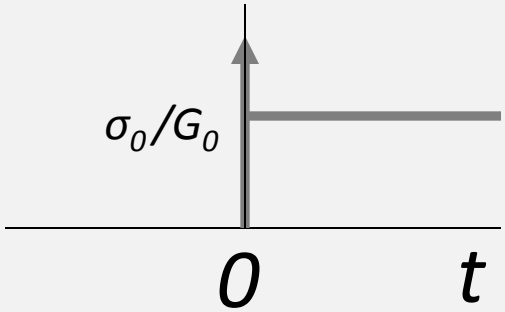




Μέτρο ένδοσης $J(t)=\varepsilon(t)/\sigma_0$

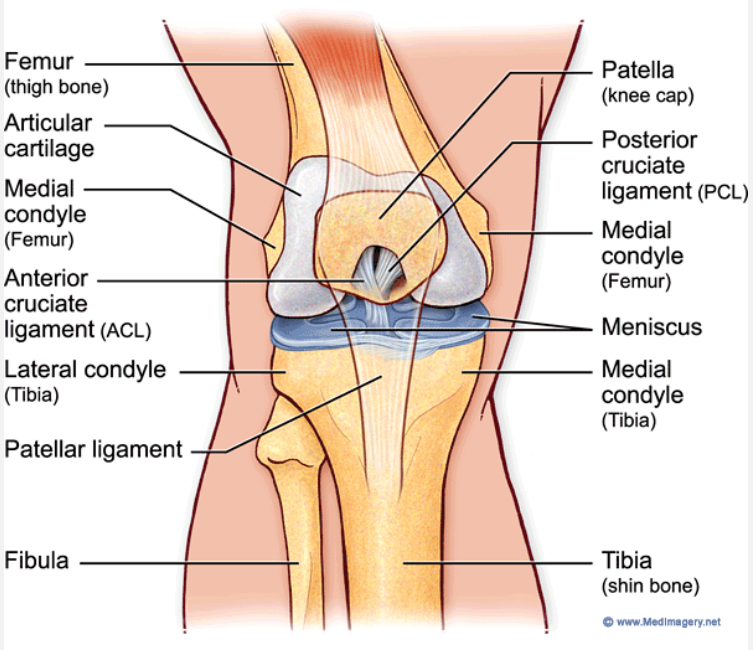
Χαλάρωση τάσης σε Kelvin-Voigt



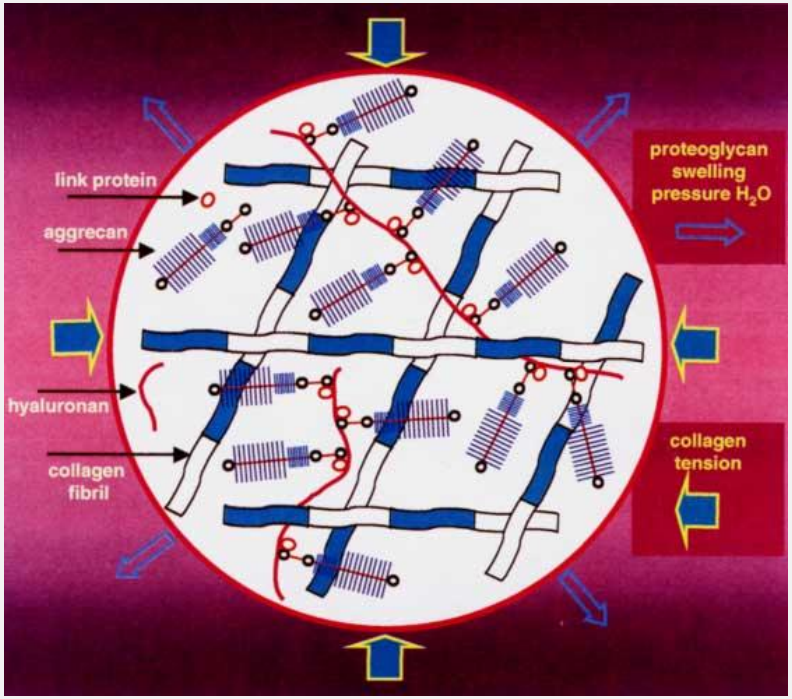


Μέτρο χαλάρωσης $G(t)=\sigma(t)/\varepsilon_0$

Χόνδρος αρθρώσεων (μοιάζει με Voigt-Kelvin)

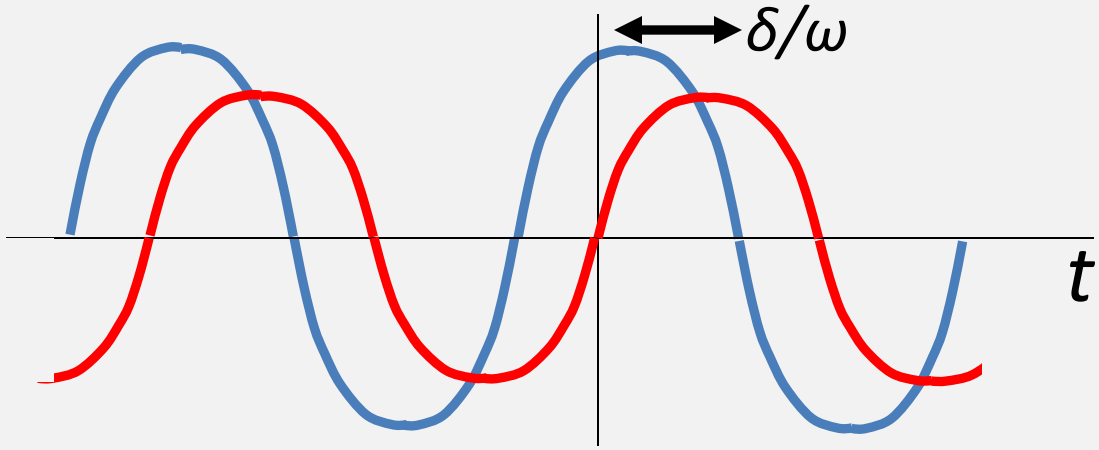


αντοχή στην συμπίεση / χαμηλή αντίσταση στην κίνηση



Maxwell (video)

Ημιτονοειδής παραμόρφωση (είσοδος)

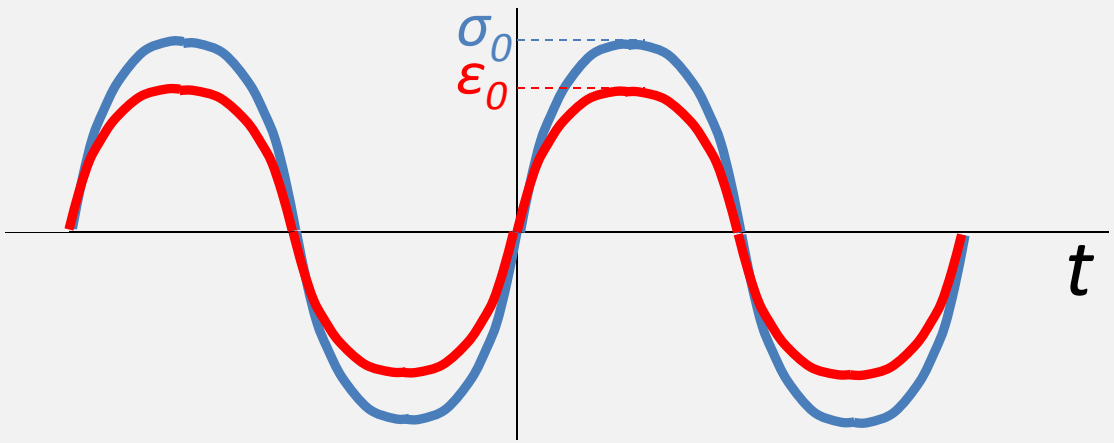


$\sigma=\sigma_0 \sin(\omega t+\delta)$

$\varepsilon= \varepsilon_0 \sin(\omega t)$

Οι σχέσεις τάσης-παραμόρφωσεις και οι ρεολογικές συναρτήσεις (G, J, G) δεν εξαρτώνται από το αν η διέγερση είναι τάση ή παραμόρφωση αφού είναι χαρακτηριστικά του υλικού!*

Ημιτονοειδής τάση σε ελατήριο

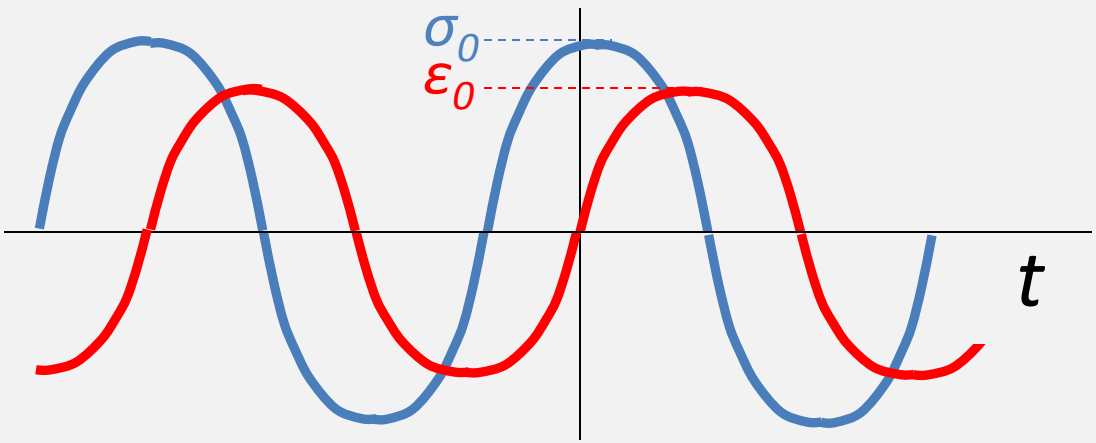


$\sigma=\sigma_0 sin(\omega t)$

$\varepsilon= \varepsilon_0 sin(\omega t)$

Υπάρχει εξάρτηση του ε_0 από τη συχνότητα ω;

Ημιτονοειδής τάση σε αποσβεστήρα



$\sigma=\sigma_0 sin(\omega t+90)$

$\varepsilon= \varepsilon_0 sin(\omega t)$

Υπάρχει εξάρτηση του ε_0 ή του ϕ από τη συχνότητα ω;

Μέτρο αποθήκευσης (G') και απωλειών (G'')

Ελαστική συμπεριφορά

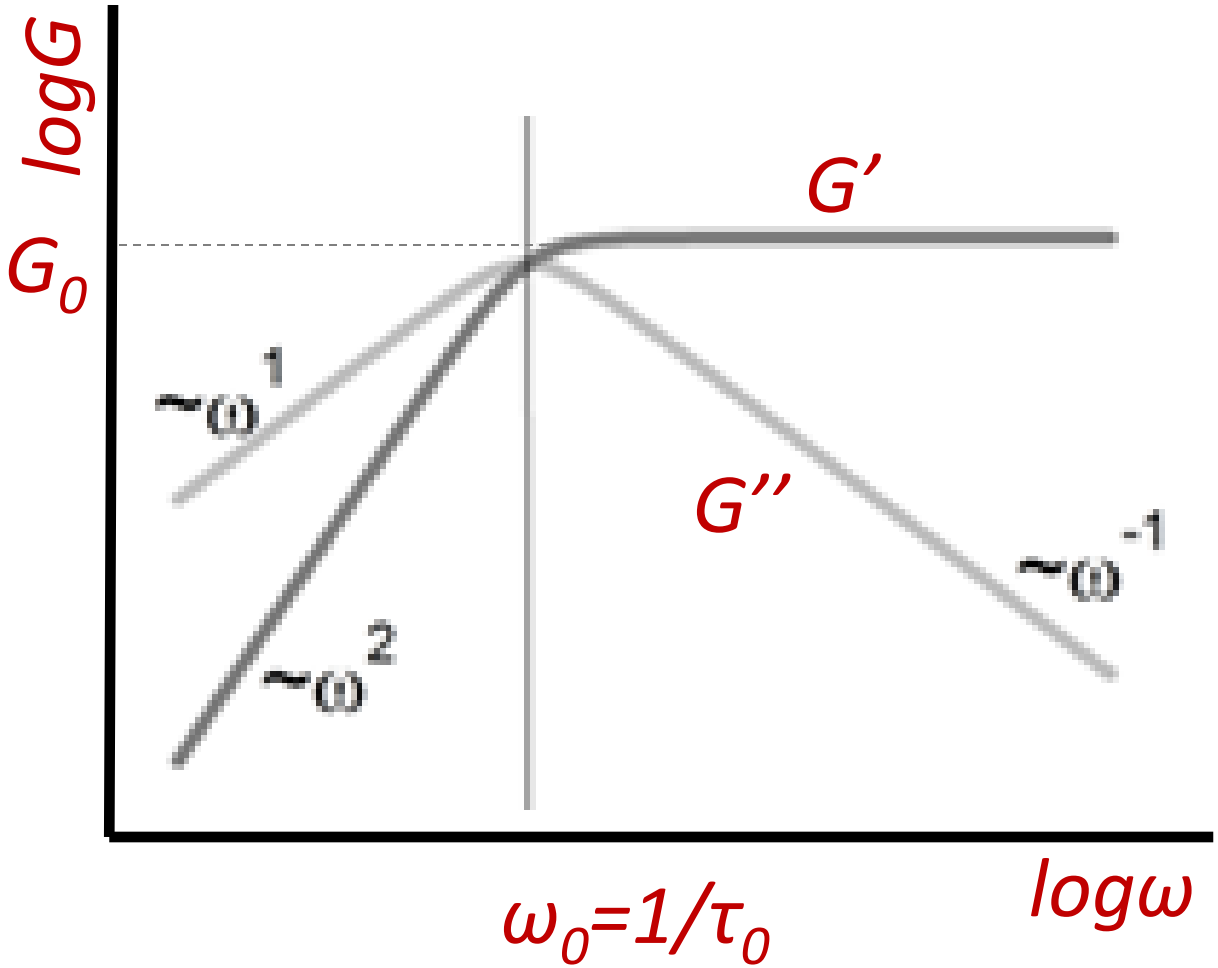
Ιξώδης συμπεριφορά

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = |G^*(\omega)|e^{i\delta(\omega)} = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$$

Ημιτονοειδής τάση σε Maxwell



$$G'(\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \tau_0^2}{1+\omega^2 \tau_0^2}$$

$$G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \tau_0}{1+\omega^2 \tau_0^2}$$

$$tan\delta = G''/G' = 1/\omega\tau_0$$

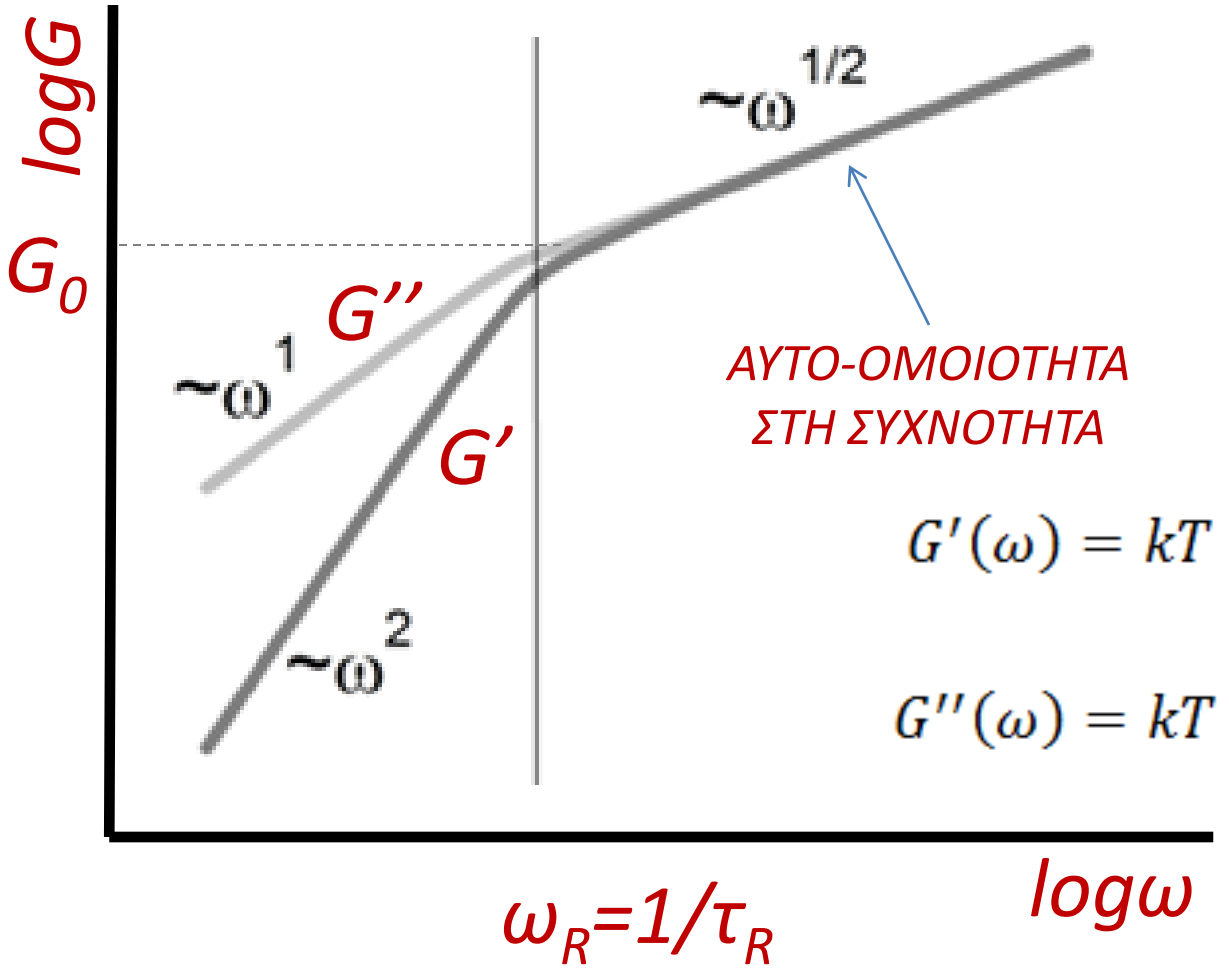
Ασκήσεις

(1) Με δεδομένη την καταστατική εξίσωση του μοντέλου Kelvin-Voigt να υπολογιστούν τα G’(ω) και G’’(ω) και να γίνουν τα λογαριθμικά γραφήματα.

(2) Να σχεδιαστούν τα γραφήματα για πειράματα ερπυσμού και χαλάρωσης τάσης στο μοντέλο Maxwell.

(3) Στο μοντέλο διάχυσης του Rouse ο συντελεστής τριβής της πολυμερικής αλυσίδας γράφεται ως $\zeta=N\zeta_{mon}$. Όπου ζmon ο συντελεστής τριβής ενός μονομερούς. Να γραφεί ο χαρακτηριστικός χρόνος τ_R.

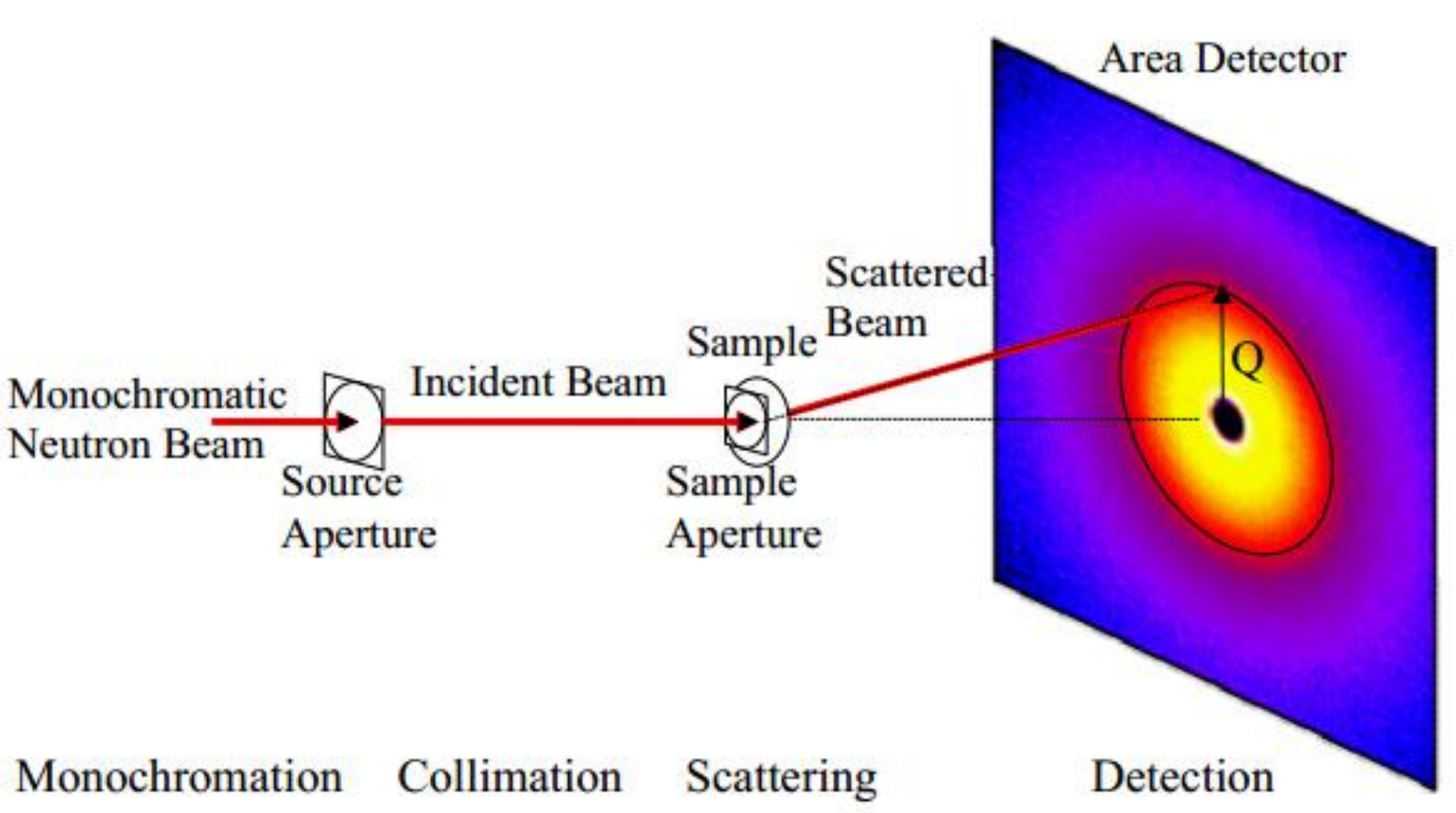
Ημιτονοειδής τάση σε πολυμερικό διάλυμα



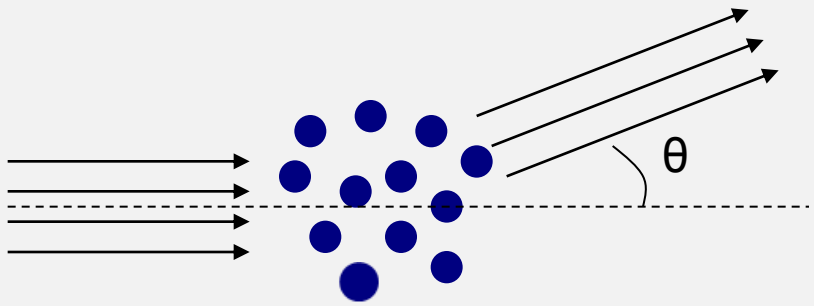
$$G'(\omega) = kT \sum_{p=1}^{N} \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1+\omega^2 \tau_p^2}$$

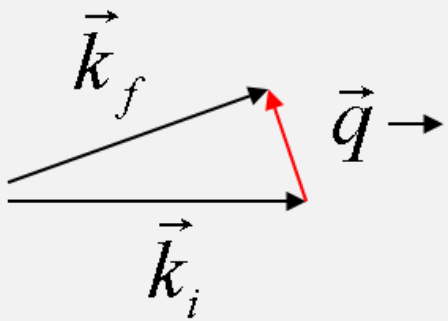
$$G''(\omega) = kT \sum_{p=1}^{N} \frac{\omega \tau_p}{1+\omega^2 \tau_p^2}$$

Σκέδαση νετρονίων και ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες



Σκέδαση νετρονίων και ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες





Διάνυσμα σκέδασης

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

L~10-1000 Å→
q~0.001-0.1 Å^{-1}

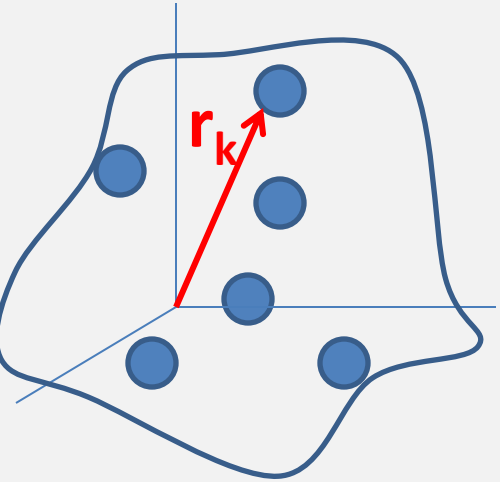
ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΟΣ ΧΩΡΟΣ!!

$I(q) \rightarrow$ Διαφορική ενεργός διατομή σκέδασης ανά μονάδα όγκου του δείγματος

Σκέδαση νετρονίων και ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες

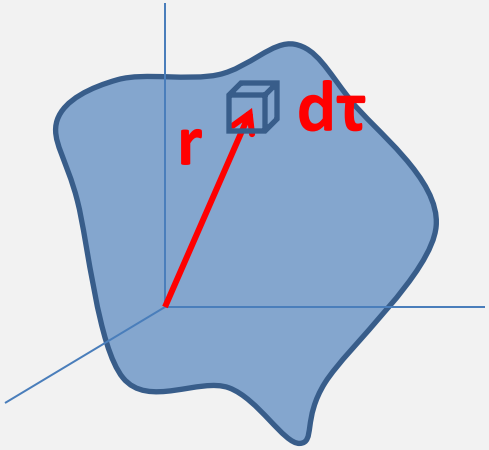
$$I(\vec{q}) = \left|\sum_k b_k e^{i\vec{q}\vec{r}_k}\right|^2$$

Μήκος σκέδασης.
Χαρακτηρίζει τον πυρήνα
(νετρόνια) ή το άτομο (ακτίνες-Χ)



$$I(\vec{q}) = \left|\int d\tau \Delta\rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}}\right|^2$$

Πυκνότητα μήκους σκέδασης



Σκέδαση νετρονίων και ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες

Όγκος σωματιδίου

Πυκνότητα μήκους σκέδασης

$$I(q) = N_p V_p^2 \Delta\rho_p^2 P(q)$$

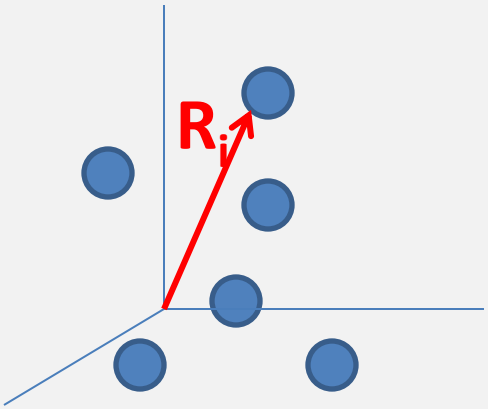
Αριθμός σωματιδίων στη μονάδα του όγκου

Παράγοντας δομής του σωματιδίου

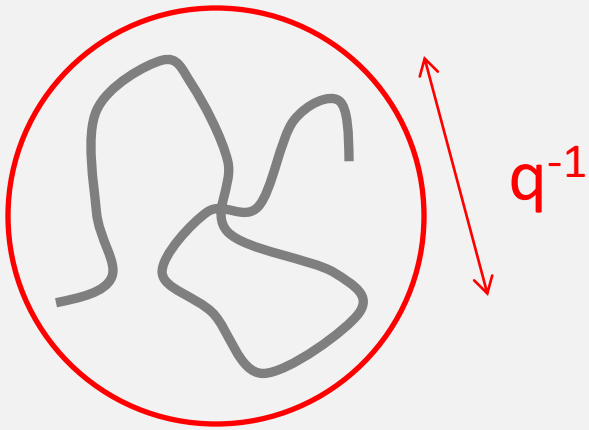
Γυροσκοπική ακτίνα

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(\vec{R}_i - \vec{R}_{cm})^2$$

Θέση κέντρου μάζας



ΚΑΝΟΝΑΣ 1: Σκέδαση από περιοχές $q^{-1} >> Rg$



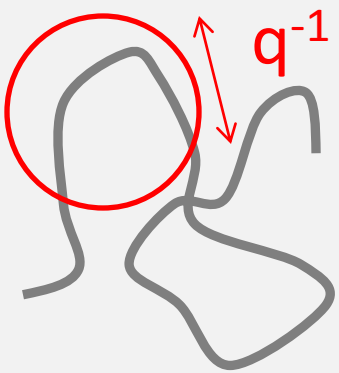
$$P(q) = e^{-1/3(qR_g)^2}$$

Για qRg <<1

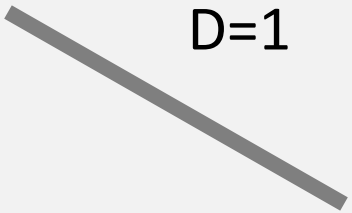
Νόμος Guinier

Σε μικρά q το σχήμα της I(q) είναι ανεξάρτητο του σχήματος των σωματιδίων

ΚΑΝΟΝΑΣ 2: Σκέδαση από περιοχές $q^{-1} << Rg$



Σε περιοχή ακτίνας $R \approx q^{-1}$ περιέχονται n_q μονομερή με $n_q \sim R^D$ (D: διάσταση fractal) οπότε
$P(q) \sim n_q \sim R^D \sim (q^{-1})^D \sim q^{-D}$



D=2 (τυχαία διαμόρφωση Gaussian)

D=5/3 ή 1.7 (αλυσίδα σε καλό διαλύτη)

Διάσταση fractal D

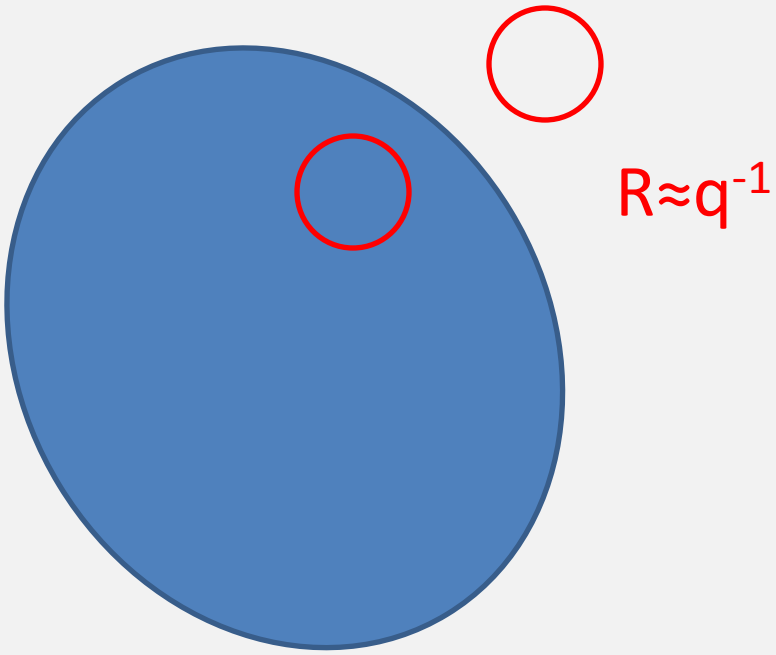
$$m \sim N \sim r^D$$

ΚΑΝΟΝΑΣ 3: Σκέδαση από λείες διεπιφάνειες

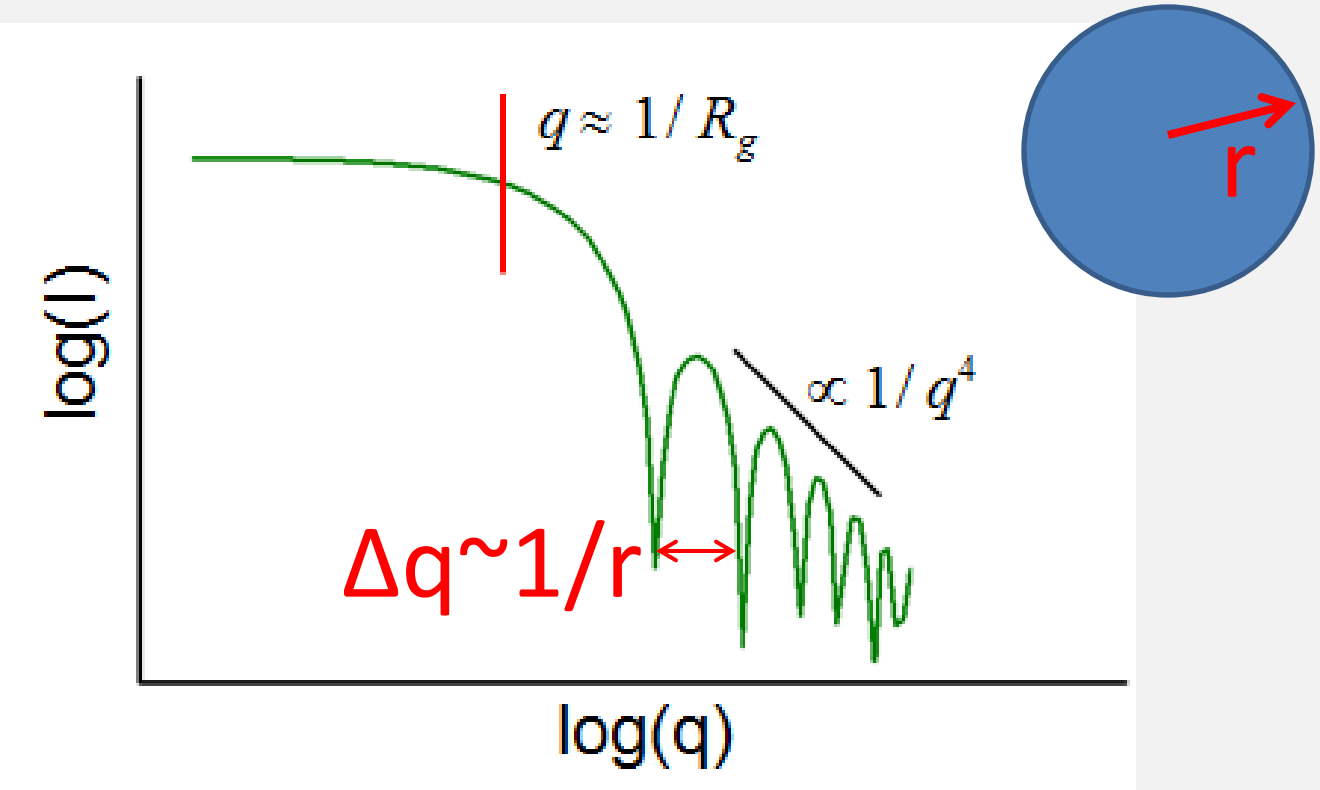
Οι καλά καθορισμένες λείες διεπιφάνειες χαρακτηρίζονται από $I(q) \sim q^{-4}$ (νόμος Porod).

ΚΑΝΟΝΑΣ 4:Διακυμάνσεις πυκνότητας

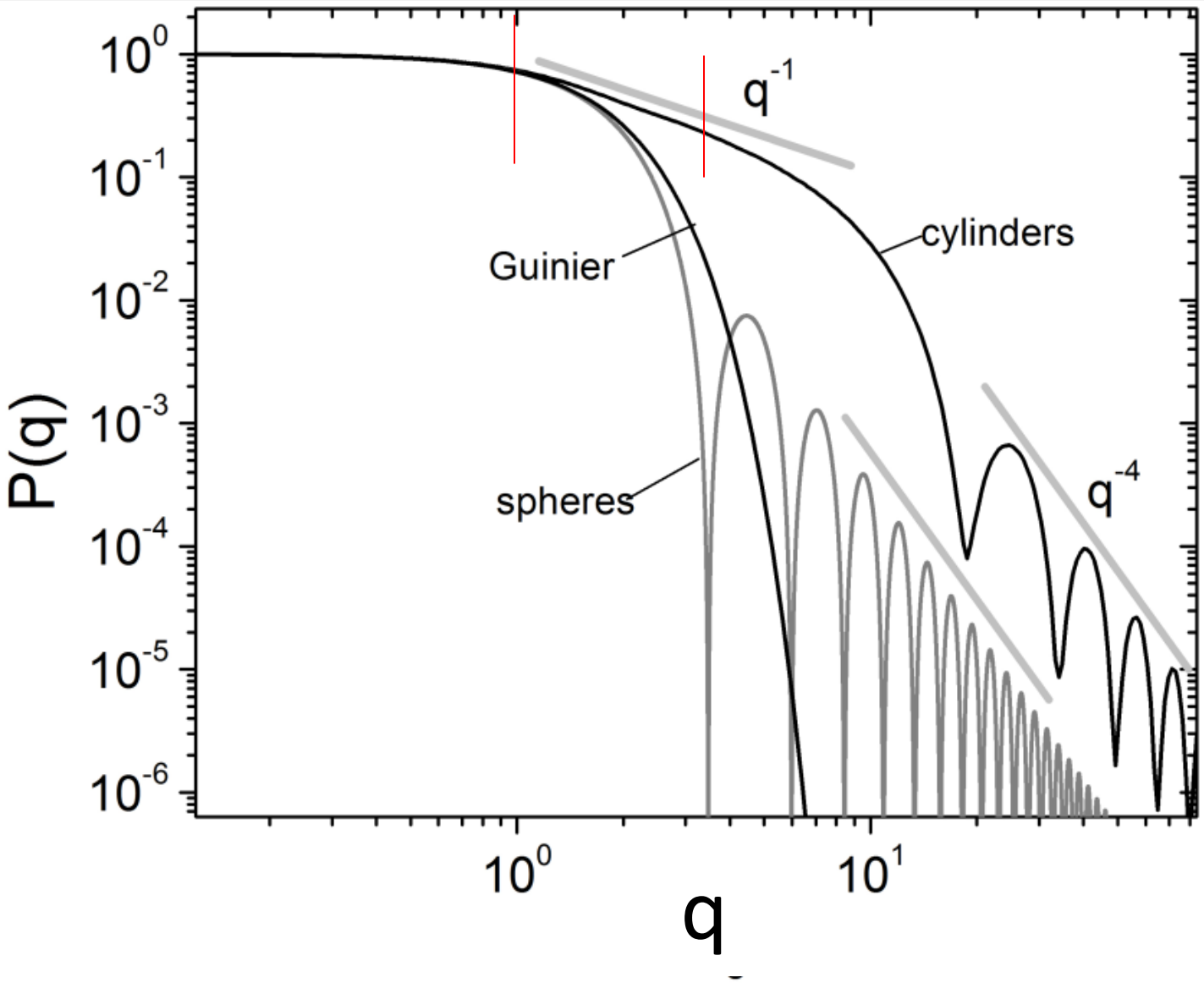
Μόνο διακυμάνσεις στην πυκνότητα προκαλούν σκέδαση της ακτινοβολίας.



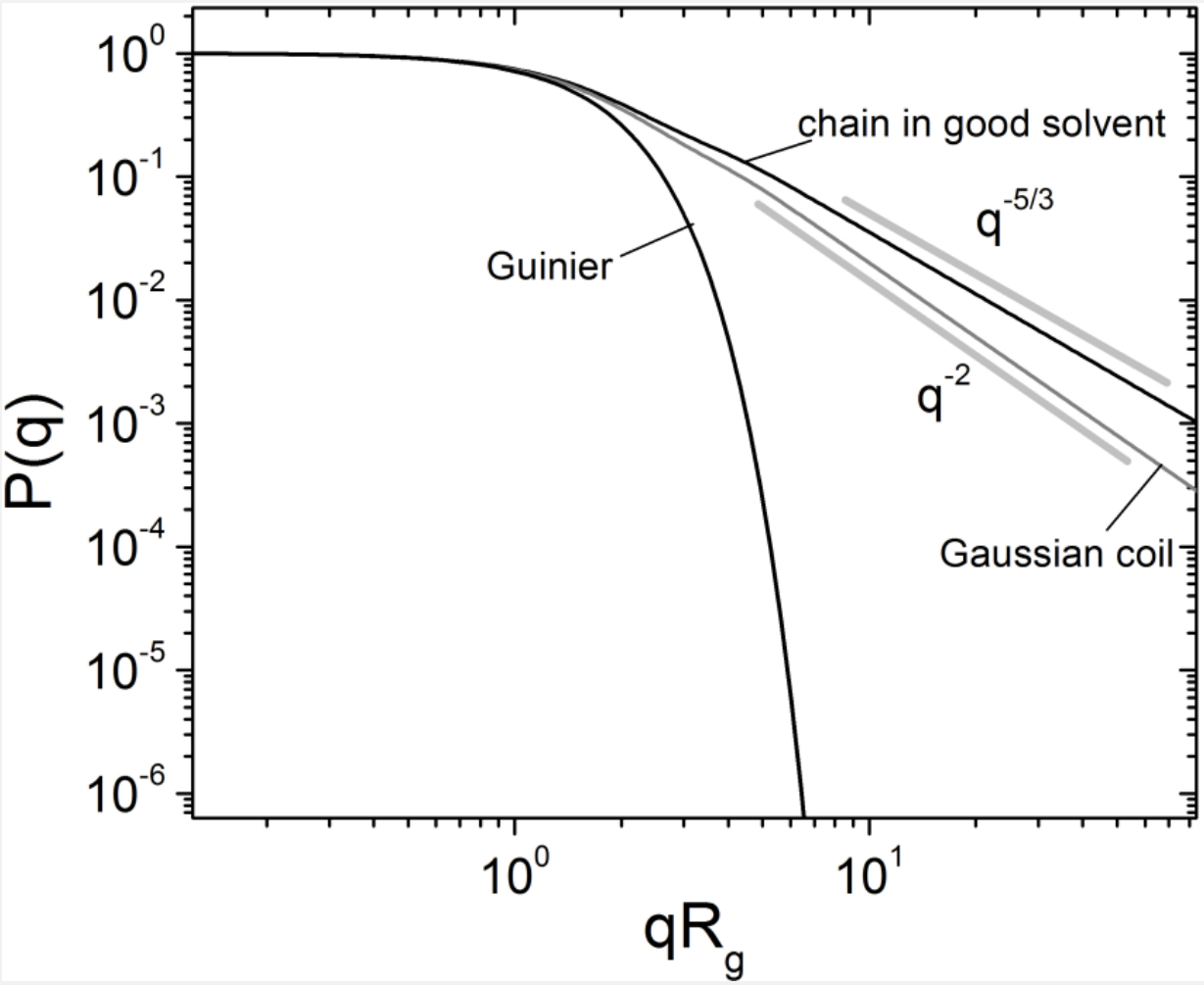
Σκέδαση από σφαιρικά σωματίδια



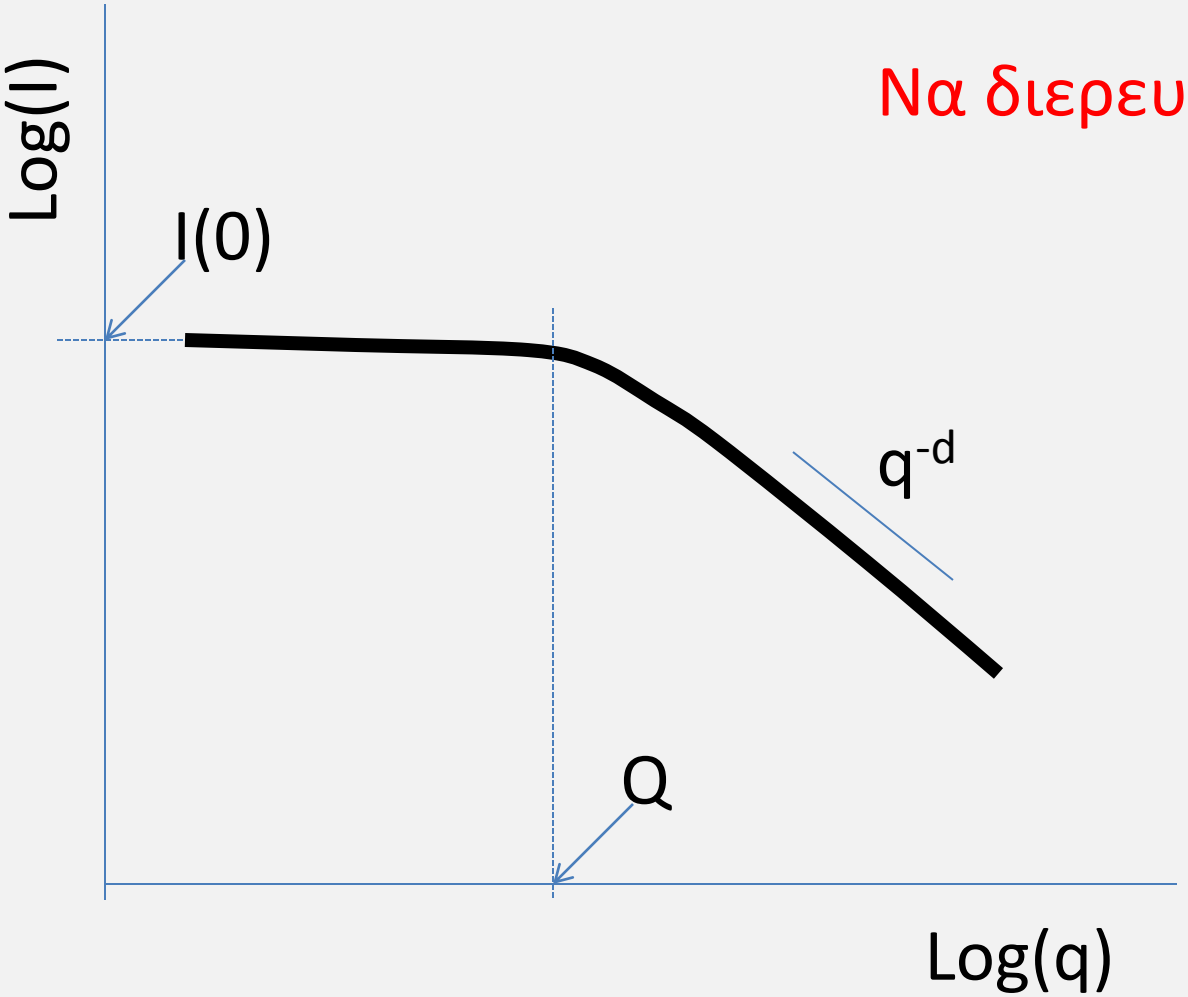
Σκέδαση νετρονίων και ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες



Σκέδαση νετρονίων και ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες



Άσκηση



Να διερευνηθεί…

$$I(q) = N_p V_p^2 \Delta\rho_p^2 P(q)$$

Προτεινόμενα θέματα

1. **Υδροπηκτώματα (hydrogels) και εφαρμογές**

2. **Σκέδαση φωτός για προσδιορισμό μοριακού βάρους και γυροσκοπικής ακτίνας**

3. **Πολυμερικές μεμβράνες**

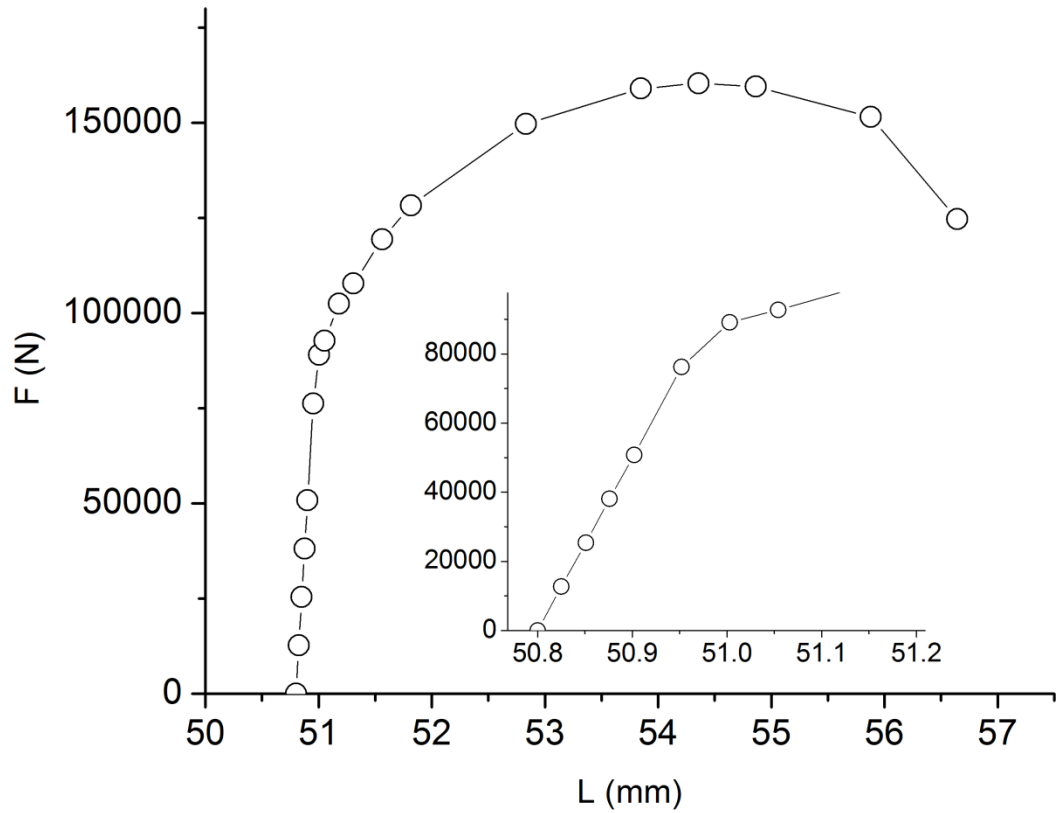
4. **Μέθοδοι μικροσκοπίας**

ΣΥΝΟΨΗ

1

διάμετρος=12. 8mm

1. E?
2. Όριο αναλογίας?
3. Όριο διαρροής?
4. Εφελκυστική αντοχή?
5. Πραγματική τάση/παραμόρφωση σε 52 και 56 mm.



Load N	Length mm	Diameter mm
159,500	54.864	12.22
151,500	55.880	11.80
124,700	56.642	10.65

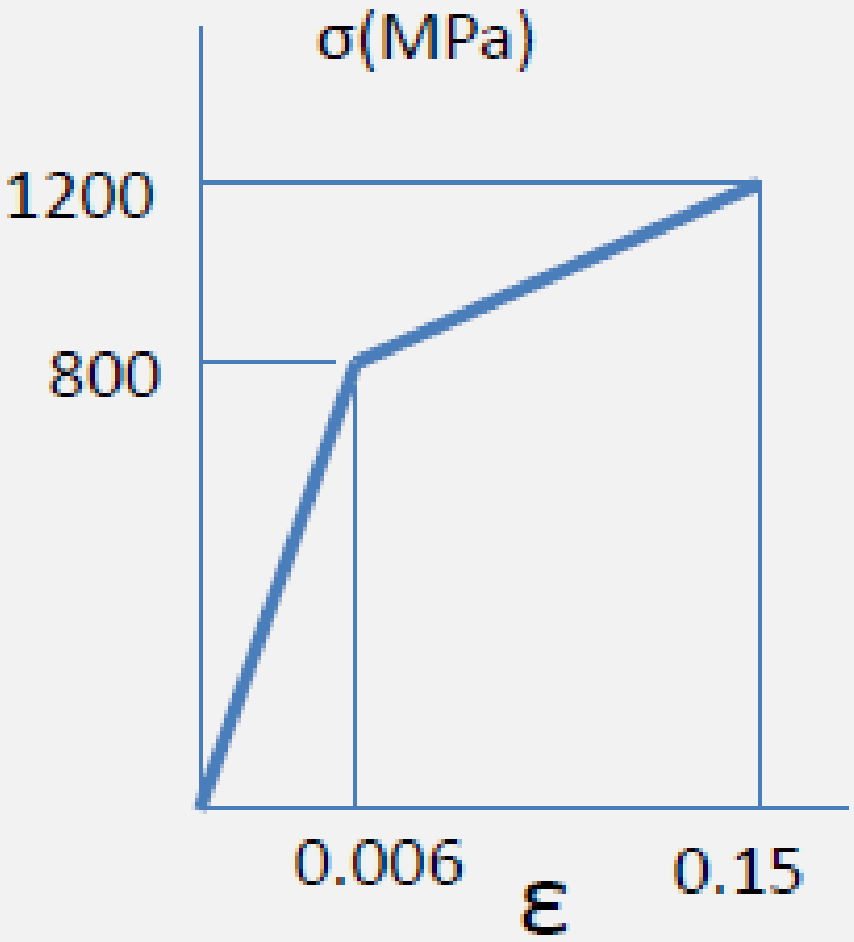
$$\sigma_T = \frac{F}{A_i}$$

$$\epsilon_T = \ln \frac{l_i}{l_0}$$

$$\sigma_T = \sigma(1 + \epsilon)$$

2

1. Παραμόρφωση σε σ=1000 Mpa?
2. Μέτρο ενδοτικότητας?
3. Μόνιμη παραμόρφωση από 1100MPa.



Νόμος Wiedemann–Franz

$$L = \frac{k}{\sigma T}$$

σταθερά

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

$$2.44 \times 10^{-8}\ \Omega\text{-W/(K)}^2$$

Θα ίσχυε αυτή η εξίσωση για πολυμερικά υλικά?

Γιατί τα μέταλλα είναι κατά κανόνα καλύτεροι αγωγοί της θερμότητας από ότι τα κεραμικά υλικά?

$$TSR \cong \frac{\sigma_f k}{E \alpha_l}$$

Από τι εξαρτάται η αντοχή σε θερμικό σοκ ενός κεραμεικού?

$$\sigma = n|e|\mu_e$$

Συγκέντρωση ηλεκτρονίων

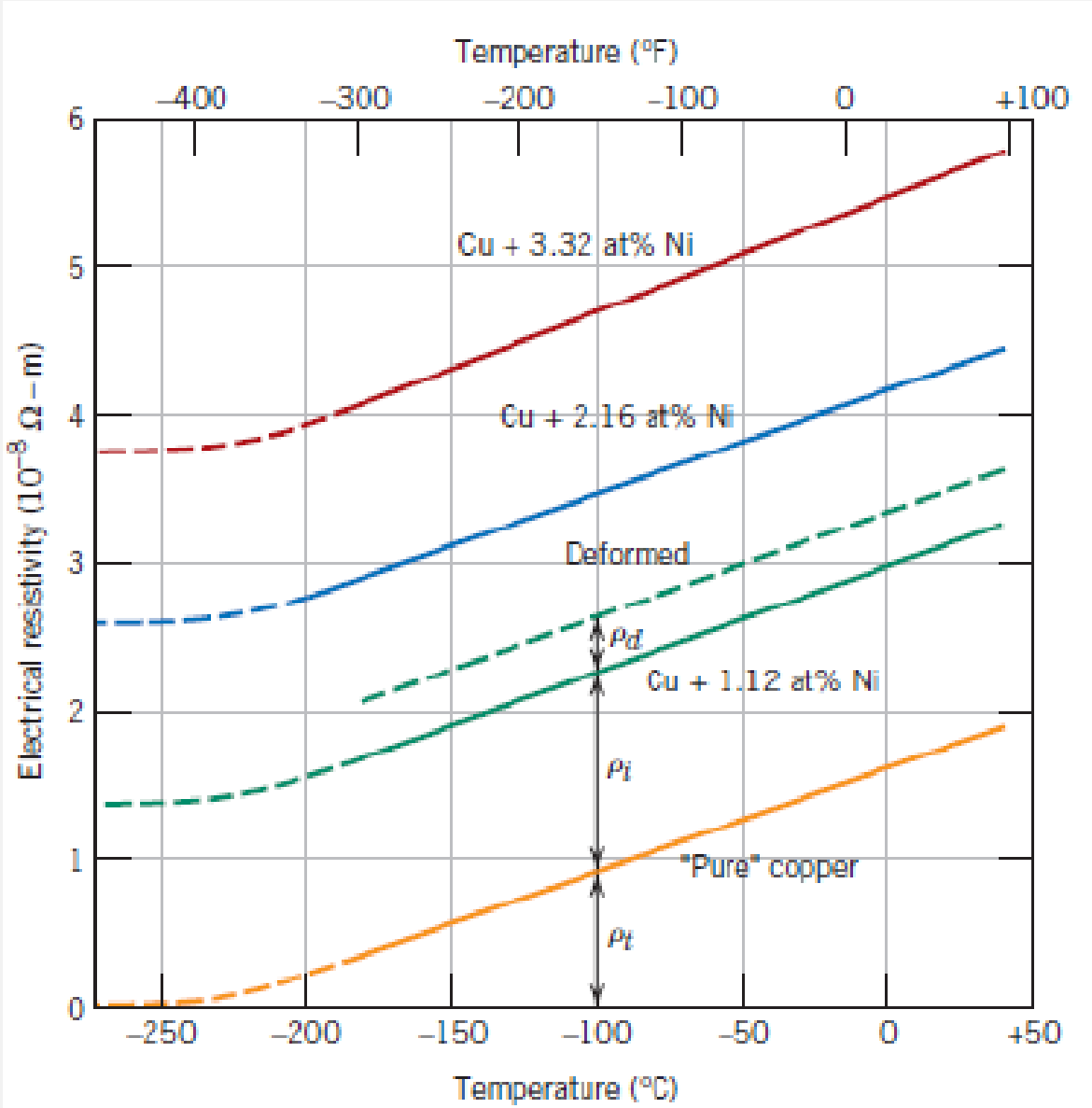
Αριθμός e ανά άτομο.
Αριθμός ελεύθερων e ανά άτομο.

$$\rho_t = \rho_0 + aT$$

??

$$\rho_i = Ac_i(1 - c_i)$$

??

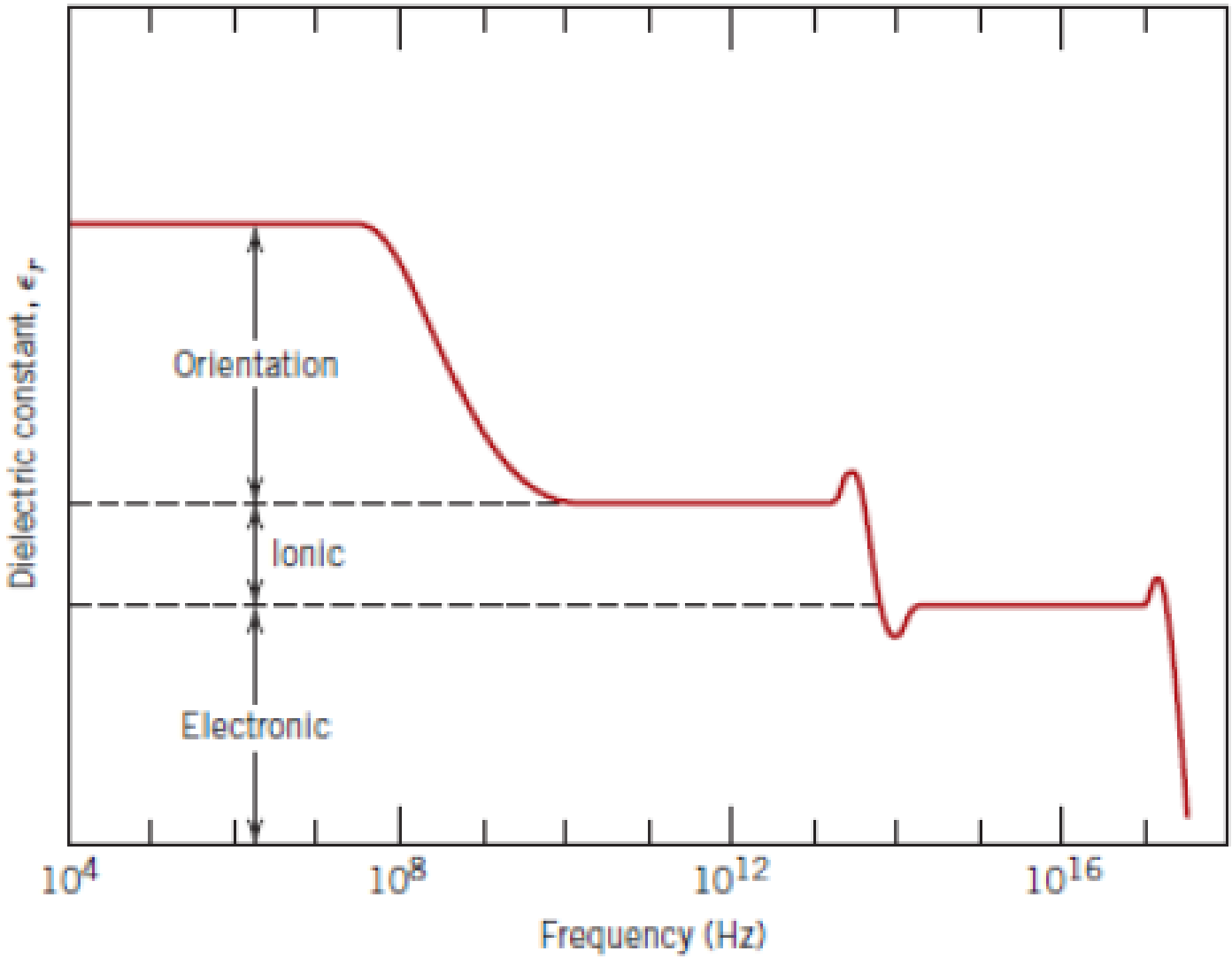


Ποια είναι η ενδογενής αγωγιμότητα του Si στους 423K; (0.52 $(\Omega m)^{-1}$)

Σε υψηλής καθαρότητας Si προστίθενται 10^{23} m^{-3} άτομα As. Θα παραχθεί ημιαγωγός τύπου-n ή τύπου-p; Ποιο είναι το **σ** σε θερμοκρασία δωματίου κα στους 100 °C; (1120 $(\Omega m)^{-1}$)

Ένας ημιαγωγός πυριτίου τύπου-p πρέπει να κατασκευαστεί ώστε να έχει αγωγιμότητα 50 $(\Omega m)^{-1}$. Να καθοριστεί ο τύπος πρόσμιξης που χρειάζεται και η συγκέντρωση του σε ατομικό ποσοστό. ($8x10^{21}m^{-3}$, $1.60x10^{-5}$)

Χρονική απόκριση της διηλεκτρικής σταθεράς



Σιδηρομαγνητισμός

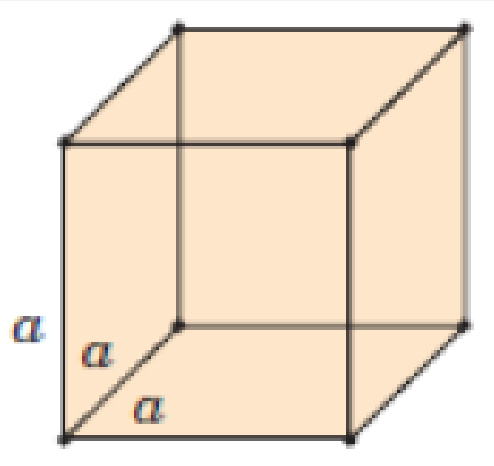
Fe: 2.22 μ_B/atom
Co: 1.72 μ_B/atom
Ni: 0.60 μ_B/atom

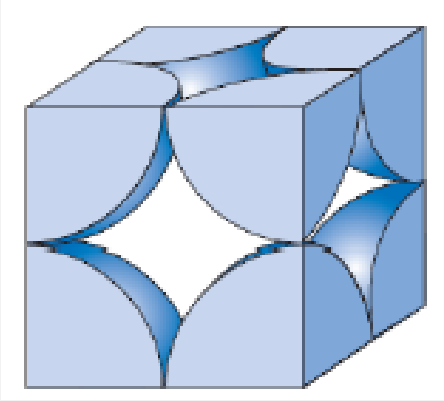
5.1x10^{5}A/m ← $M_s = 0.60\mu_B N$ — Άτομα / όγκο

0.64 tesla ← $B_s = \mu_0 M_s$

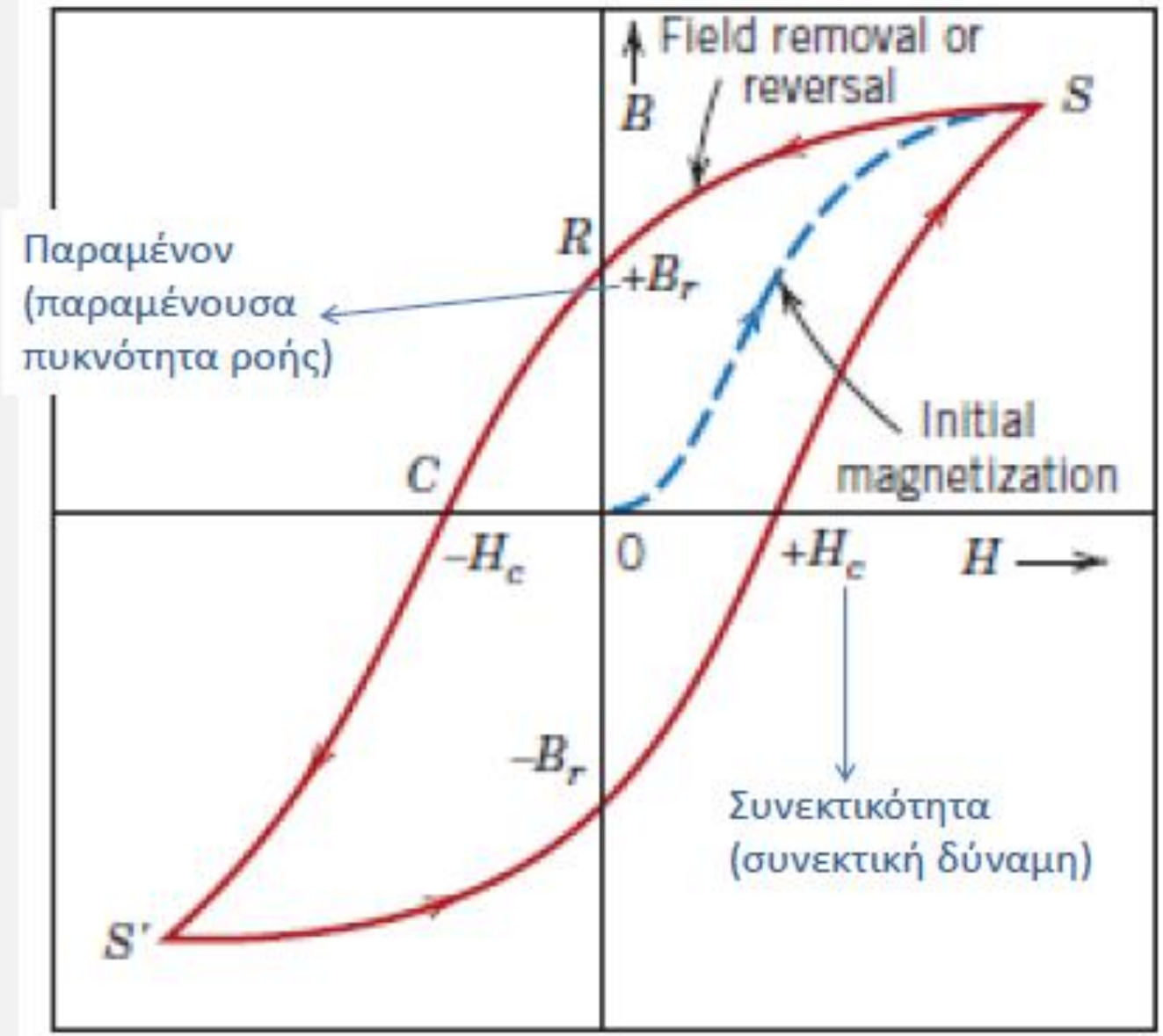
Ποια επιπλέον στοιχεία χρειάζονται για το M_s του Ni?

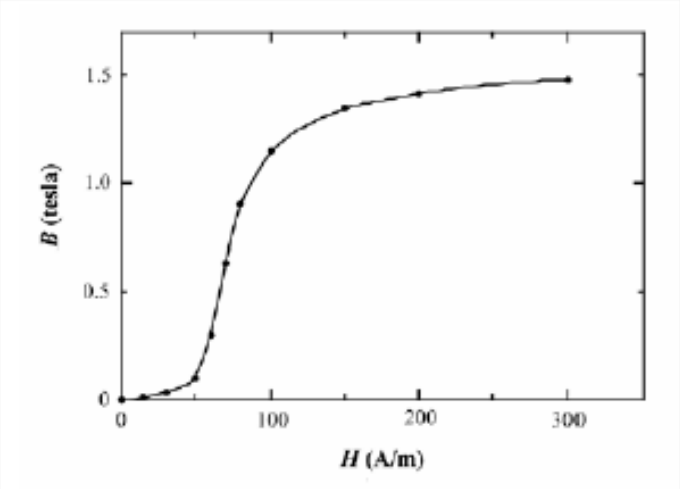
Έστω ότι υπάρχει κάποιο μέταλλο που παρουσιάζει σιδηρομαγνητική συμπεριφορά και έχει απλή κυβική δομή, ατομική ακτίνα 0.125 nm και πυκνότητα μαγνητικής ροής 0.85 tesla. Να προσδιοριστεί ο αριθμός μαγνητονών Bohr ανά άτομο σε αυτό το υλικό.

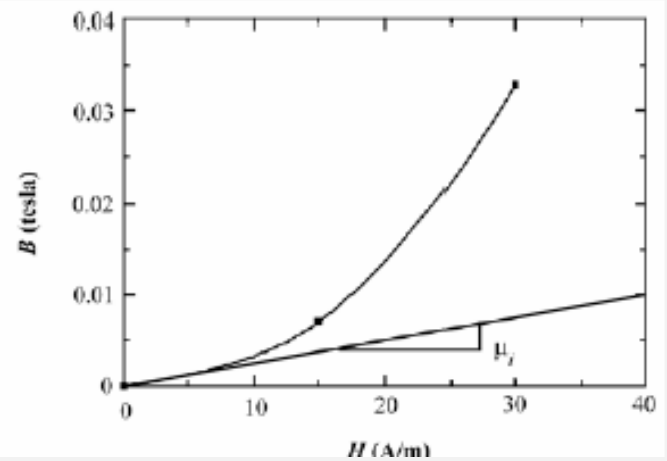


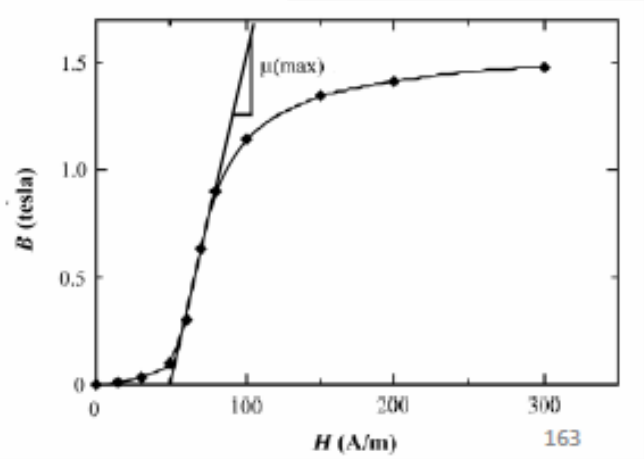


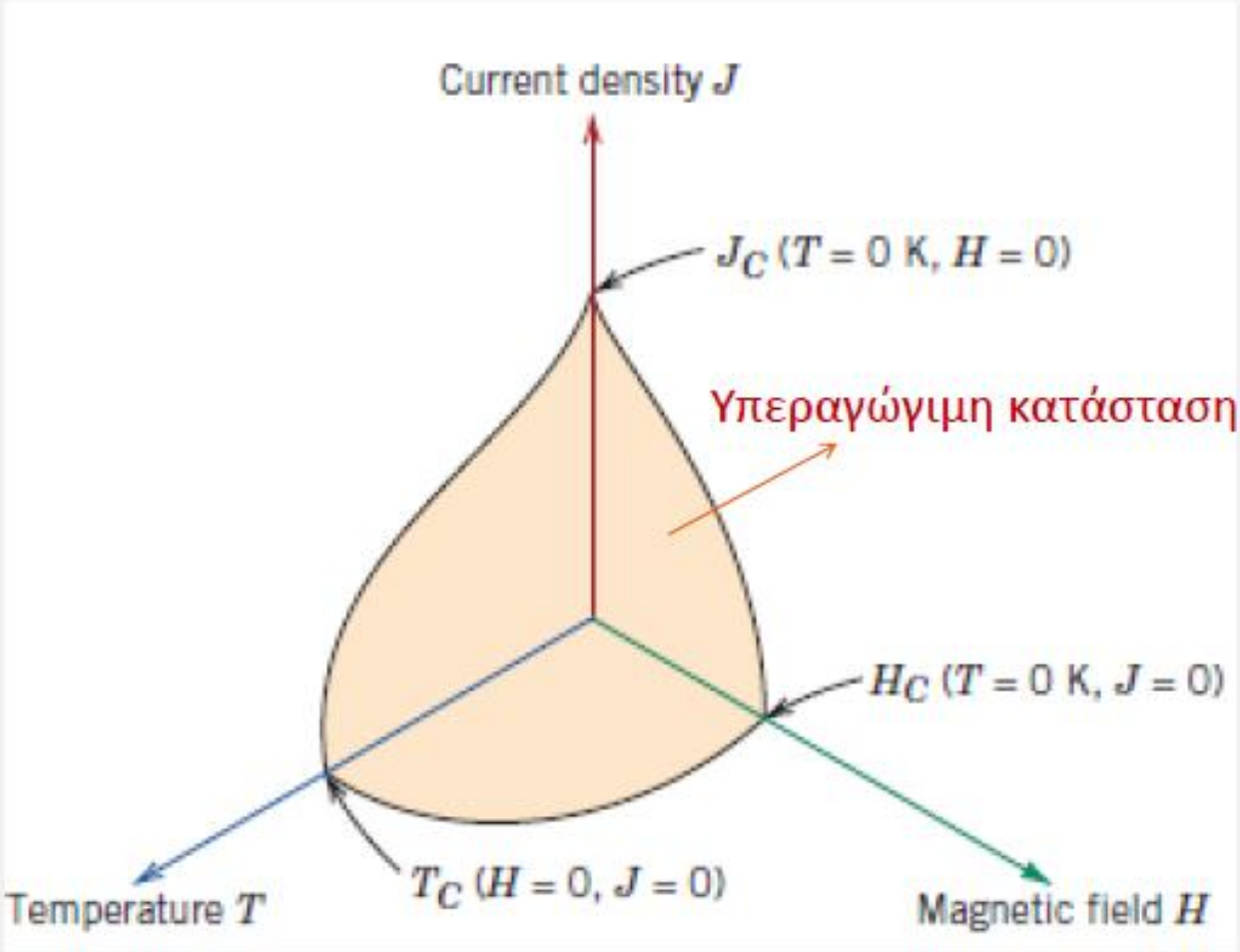
$$n_B = \frac{B_s (2r)^3}{\mu_0 \mu_B} = 1.14 \text{ Bohr magnetons/atom}$$

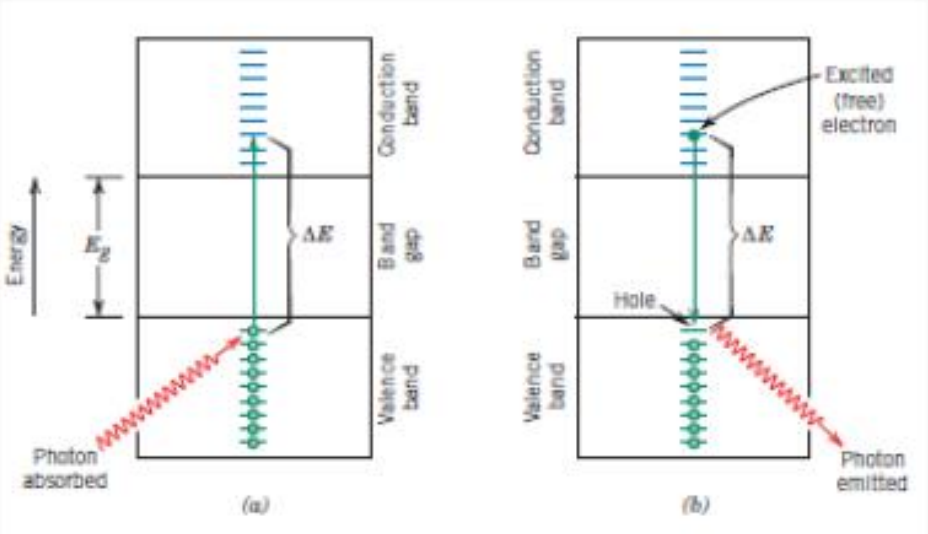

Field removal or reversal
B
S
R
$+B_r$
Παραμένον
(παραμένουσα
πυκνότητα ροής)
Initial magnetization
C
$-H_c$
0
$+H_c$
H
$-B_r$
Συνεκτικότητα
(συνεκτική δύναμη)
S'


B (tesla)
H (A/m)
0
0.5
1.0
1.5
0
100
200
300


B (tesla)
H (A/m)
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0
10
20
30
40
μi


B (tesla)
H (A/m)
μ(max)
0
0.5
1.0
1.5
0
100
200
300


Current density J
J_C (T = 0 K, H = 0)
Υπεραγώγιμη κατάσταση
H_C (T = 0 K, J = 0)
T_C (H = 0, J = 0)
Temperature T
Magnetic field H



$$h\nu > E_g$$

Ελάχιστο ορατό λ

$0.4\ \mu m$

Μέγιστο E_g

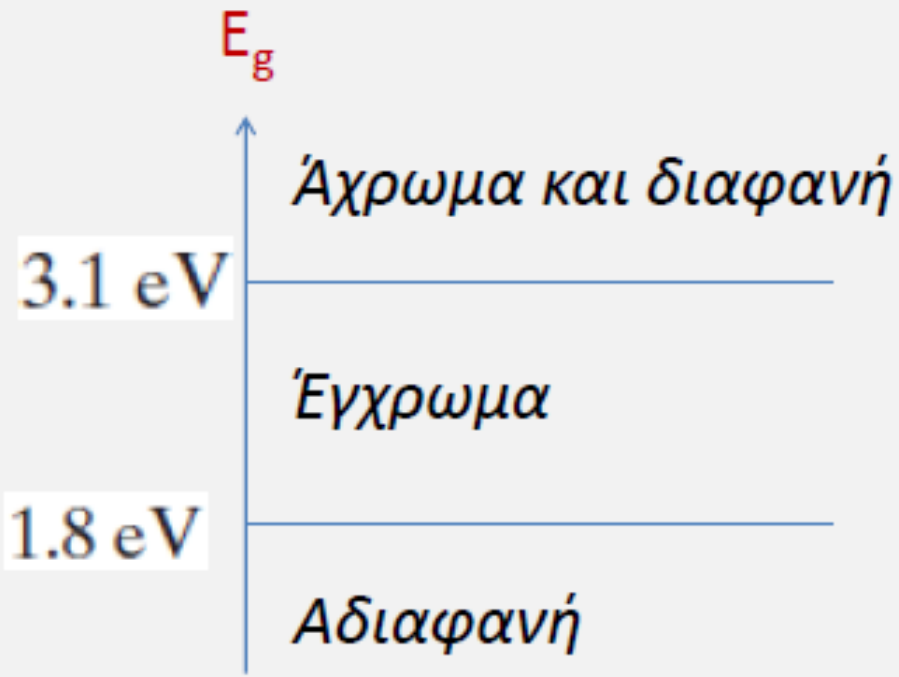
$3.1\ eV$

Μέγιστο ορατό λ

$0.7\ \mu m$

Ελάχιστο E_g

$1.8\ eV$


E_g
Άχρωμα και διαφανή
3.1 eV
Έγχρωμα
1.8 eV
Αδιαφανή

Το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs) και το φωσφίδιο του γαλλίου (GaP) είναι ημιαγωγοί ενώσεων με ενεργειακά χάσματα 1.42 και 2.25 eV (σε θερμοκρασία δωματίου) αντίστοιχα. Σχηματίζουν στερεά διαλύματα σε όλες τις αναλογίες. Επιπλέον το ενεργειακό χάσμα αυξάνεται κατά προσέγγιση γραμμικά με την προσθήκη GaP (σε % mol). Κράματα από αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται στις φωτοδιόδους όπου φως δημιουργείται από αγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Καθορίστε τη σύσταση του κράματος GaAs-GaP ώστε να εκπέμπει κόκκινο φως με λ=0.68 μm.

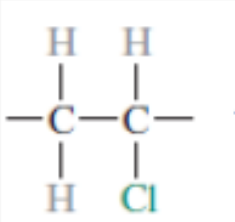
Βαθμός πολυμερισμού

$$DP = \frac{\overline{M}_n}{m}$$

κατ' αριθμό

Ορίζεται και κατά βάρος

Μοριακή μάζα (μοριακό βάρος) μονομερούς



$m = 2 \cdot A_C + 3 \cdot A_H + 1 \cdot A_{Cl}$

ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ – ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΑΠΟ DP ΓΙΑ ΤΟ ΙΔΙΟ ΕΙΔΟΣ ΜΟΡΙΟΥ!

$M \sim 10^2$ g/mol = υγρά ή αέρια

$M \sim 10^3$ g/mol = κηρώδη στερεά και μαλακές ρητίνες

$M \sim 10^4$-10^7 = στερεά (υψιπολυμερή)

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} N_i \qquad M = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i$$

$$M_n = \sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i}{N} M_i = \frac{M}{N}$$

$$M_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i = \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{N_i M_i}{M}\right) M_i = \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{N_i M_i}{M}\right) M_i = \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{N n_i M_i}{M}\right) M_i = \frac{1}{M_n} \sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2$$

$$PDI = M_w / M_n$$

Συντελεστής πολυδιασποράς
1: μονοδιάσπαρτο
>1: πολυδιάσπαρτο

Για ένα γραμμικό μακρομόριο με μήκος δεσμού d και συνολικό μήκος αλυσίδας L ο συνολικός αριθμός δεσμών N και η γωνία μεταξύ διαδοχικών δεσμών θ. Η μέση από άκρο σε άκρο απόσταση είναι r. Ένα γραμμικό PE έχει Mn=300,000 g/mol. Ποιες είναι οι μέσες τιμές για τα L και r;

$$L = Nd \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad r = d\sqrt{N}$$

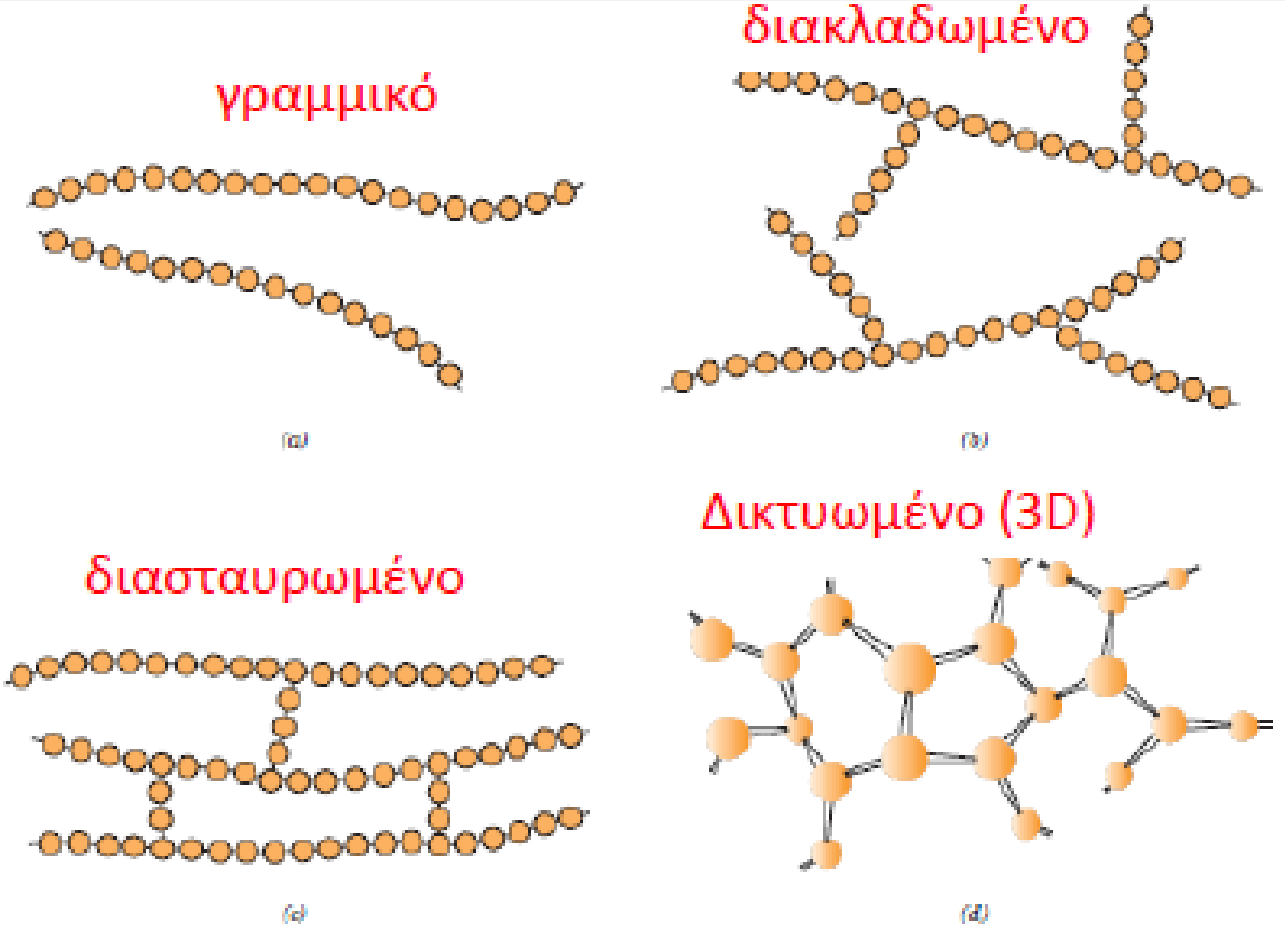
$$m = 2(A_C) + 4(A_H)$$

$$= (2)(12.01 \text{ g/mol}) + (4)(1.008 \text{ g/mol}) = 28.05 \text{ g/mol}$$

$$DP = \frac{\overline{M}_n}{m} = \frac{300{,}000 \text{ g/mol}}{28.05 \text{ g/mol}} = 10{,}695$$

$$L = Nd \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = (21{,}390)(0.154 \text{ nm})\left[\sin\left(\frac{109°}{2}\right)\right] = 2682 \text{ nm}$$

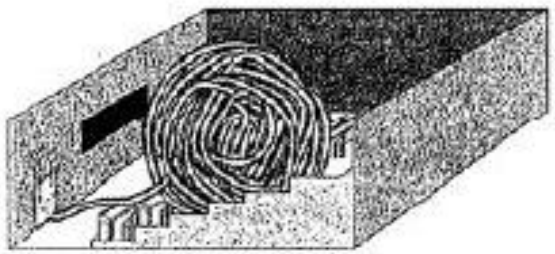
$$r = d\sqrt{N} = (0.154 \text{ nm})\sqrt{21{,}390} = 22.5 \text{ nm}$$


γραμμικό
διακλαδωμένο
διασταυρωμένο
Δικτυωμένο (3D)

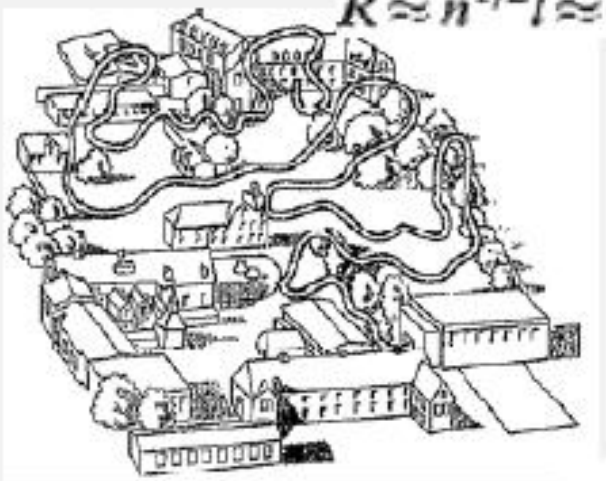
Δομή Fractal (μορφοκλασματική) στα πολυμερή

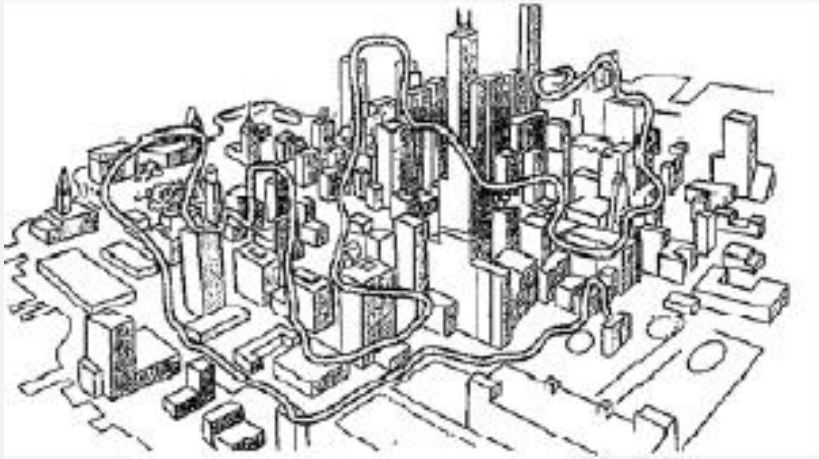
10^{10} μονομερή μήκους 1cm το καθενα

$R \approx V^{1/3} \approx n^{1/3} l \approx 20\,\mathrm{m}$



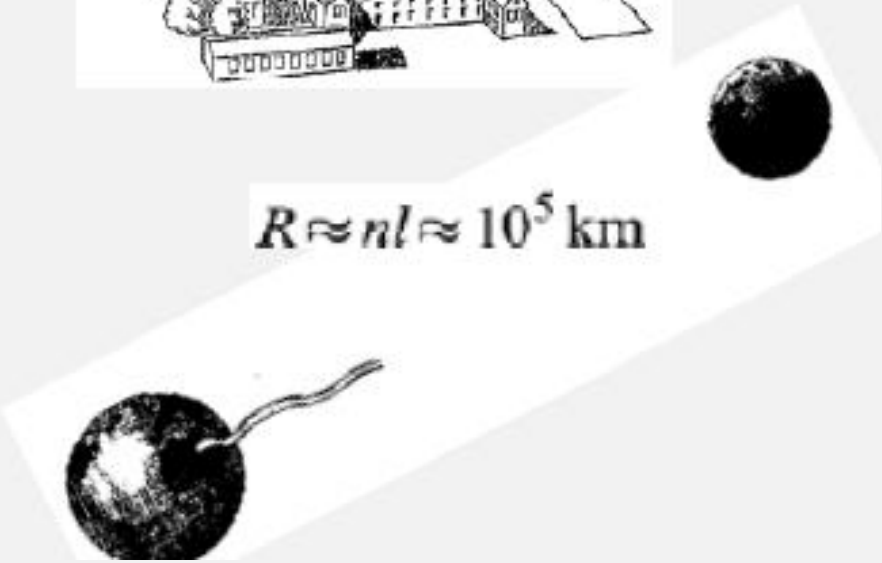
$R \approx n^{1/2} l \approx 1\,\mathrm{km}$





$R \approx n^{3/5} l \approx 10\,\mathrm{km}$

$R \approx n l \approx 10^5\,\mathrm{km}$

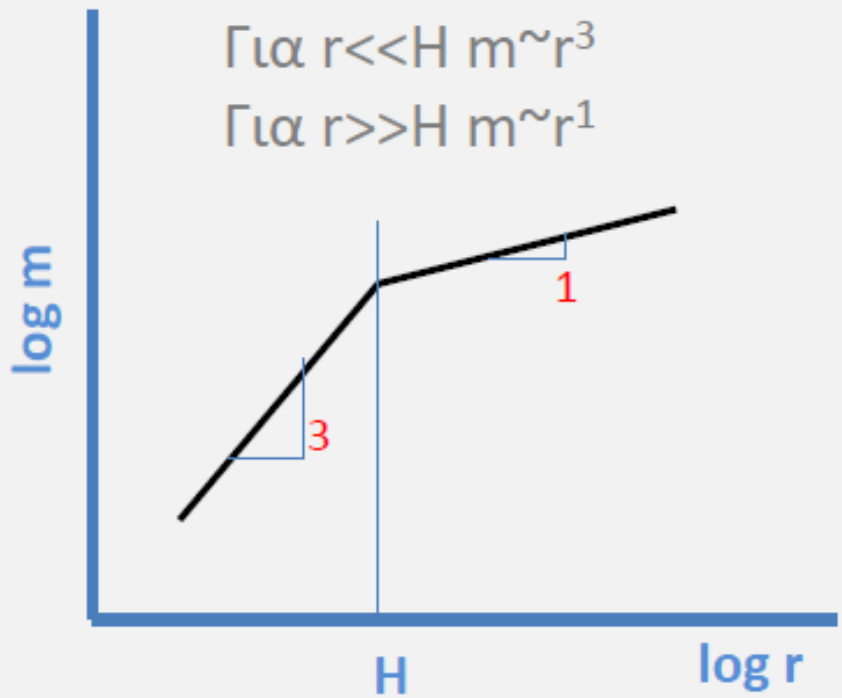


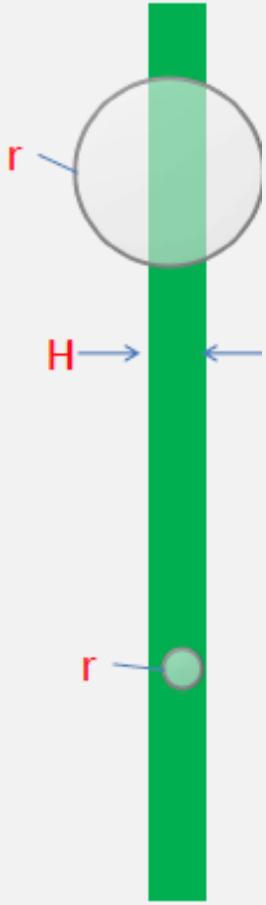
Δομή Fractal (μορφοκλασματική) στα πολυμερή

Διάσταση fractal D

Για $r \ll H$ $m \sim r^3$

Για $r \gg H$ $m \sim r^1$





Ποια είναι η ακτίνα ενός σφαιριδίου μιας αλυσίδας PE με $M=10^6$ g/mol; Η πυκνότητα εντός του σφαιριδίου είναι $\rho = 0.784$ g/cm^3.

Ποιο όγκο θα καταλάμβανε η αλυσίδα αν είχε τυχαία διαμόρφωση; Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε b=0.25nm και m=28 g/mol για το μήκος δεσμού και το μοριακό βάρος του PE.

$$\langle R^2 \rangle \approx b^2 N$$

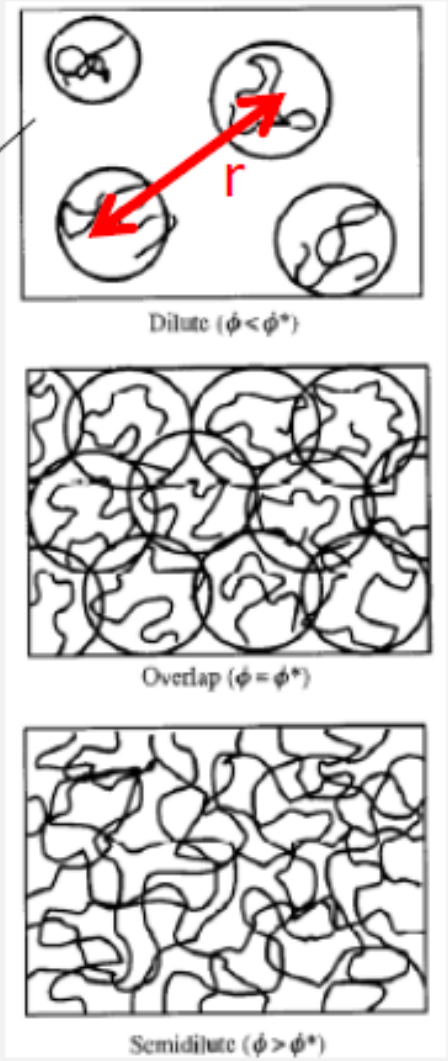
Ποιο ποσοστό όγκου είναι κενό;

Πολυμερικά διαλύματα

Όγκος μεμονωμένης αλυσίδας στο διάλυμα

$$V \approx R^3$$

διαλύτης



Αραιό
R<<r

Επικάλυψη

Ημι-αραιό

Κλάσμα όγκου

$$\phi = \frac{c}{\rho} = c\frac{v_{mon} N_{Av}}{M_{mon}}$$

Κλάσμα όγκου και συγκέντρωση επικάλυψης

$$\phi^* = \frac{N v_{mon}}{V} \qquad c^* = \frac{\rho N v_{mon}}{V}$$

Σημαντικό για εφαρμογές, τροποποίηση ιδιοτήτων

Να υπολογιστεί το κλάσμα όγκου επικάλυψης ϕ^* για ένα πολυμερές με βαθμό πολυμερισμού $N=10^4$ και όγκο μονομερούς $v_{mon}=100$ Å^3 εάν ο όγκος που καταλαμβάνει στο διάλυμα είναι μιας σφαίρας ακτίνας 200 Å.

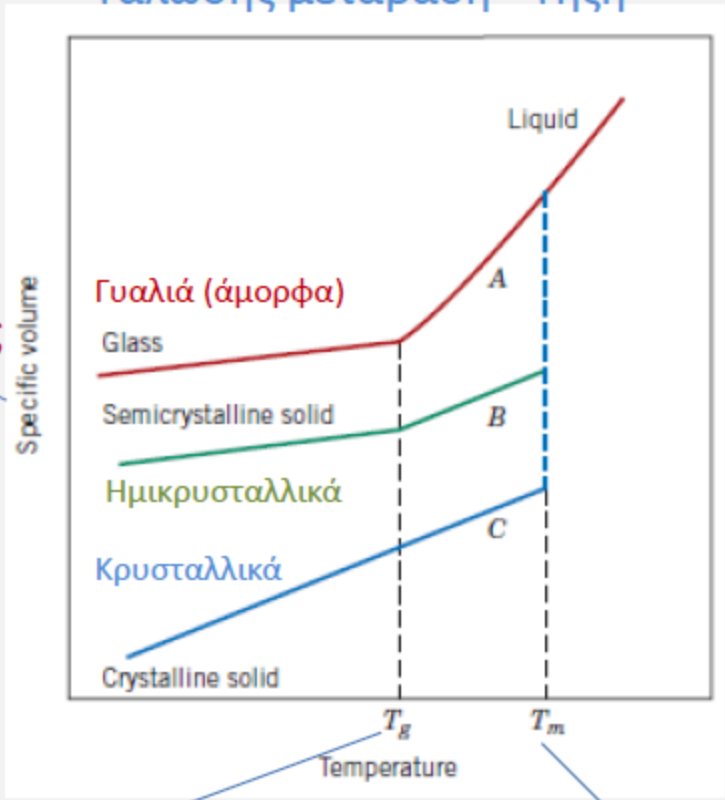
$$\phi^* = (N \cdot v_{mon})/(4/3\pi R^3) = 2.98\ \%\ !!$$

Κρυσταλλικότητα στα πολυμερή

1) Ο βαθμός κρυσταλλικότητας σε ένα πολυμερές εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης κατά τη στερεοποίηση.
2) Κατά την κρυστάλλωση οι αλυσίδες είναι εναγκαλισμένες και τυχαίες στο ρευστό υψηλού ιξώδους και απαιτείται αρκετός χρόνος για να ευθυγραμμιστούν.
3) Η κρυστάλλωση δεν προτιμάται σε πολυμερή πολύπλοκης δόμής (πολυισοπρένιο).
4) Σε απλά πολυμερή δύσκολα αποφεύγεται η κρυστάλλωση (πολυαιθυλένιο) ακόμα και για ταχεία ψύξη.
5) Οι διακλαδώσεις και οι ογκώδεις πλευρικές ομάδες παρεμποδίζουν την κρυστάλλωση.
6) Δικτυωμένα πολυμερή είναι σχεδόν πάντα εντελώς άμορφα γιατί οι σταυροδεσμοί εμποδίζουν τις σχετικές κινήσεις.
7) Ισοτακτικά και συνδιοτακτικά πολυμερή κρυσταλλώνονται ευκολότερα από τα ατακτικά.

Υαλώδης μετάβαση - Τήξη

Ειδικός όγκος
1/ρ

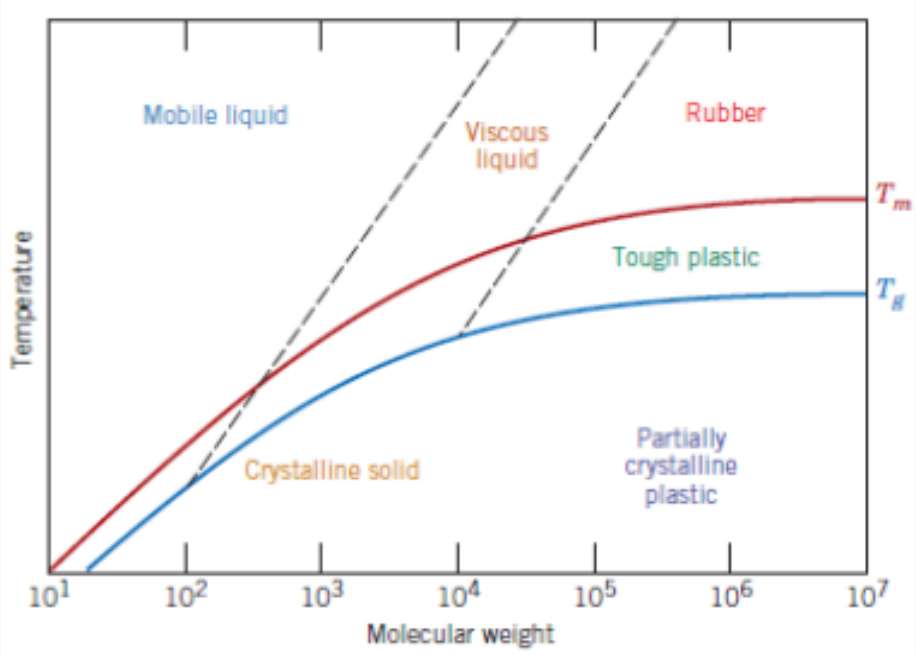


Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

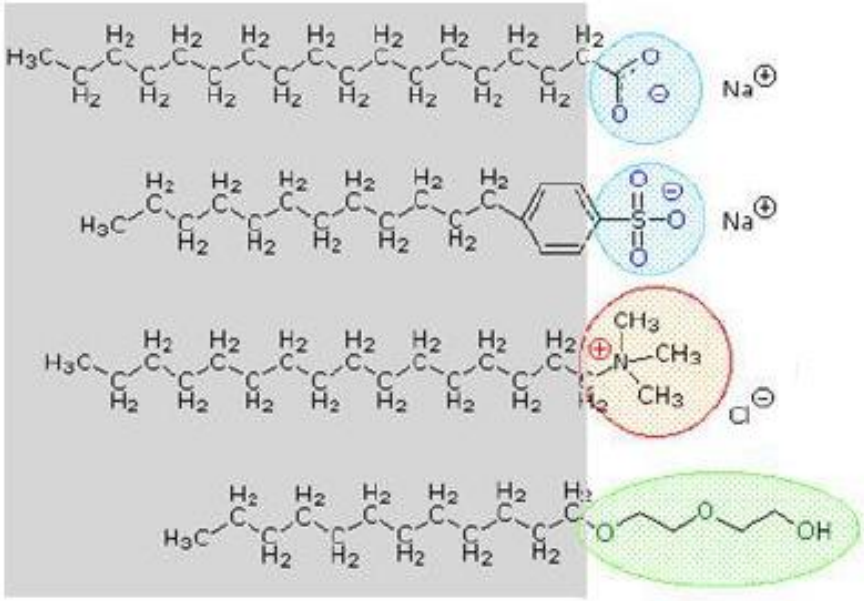
Σημείο τήξης

Παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμοκρασία τήξης (T_m)

(1) Ακαμψία της αλυσίδας (ευκολία περιστροφής χημικών δεσμών). Παρουσία διπλών δεσμών και αρωματικών ομάδων αυξάνει το T_m.
(2) Παρουσία μεγάλων πλαϊνών ομάδων (-H vs -CH_3 *polyethylene / polypropylene*)
(3) Πολικές ομάδες (Cl, OH, CN) οδηγούν σε διαμοριακούς δεσμούς και υψηλά T_m (polypropylene vs PVC)
(4) Μοριακό βάρος (πολυδιασπορά οδηγεί σε ευρεία μετάβαση).
(5) Βαθμος διακλάδωσης μειώνει το T_m.

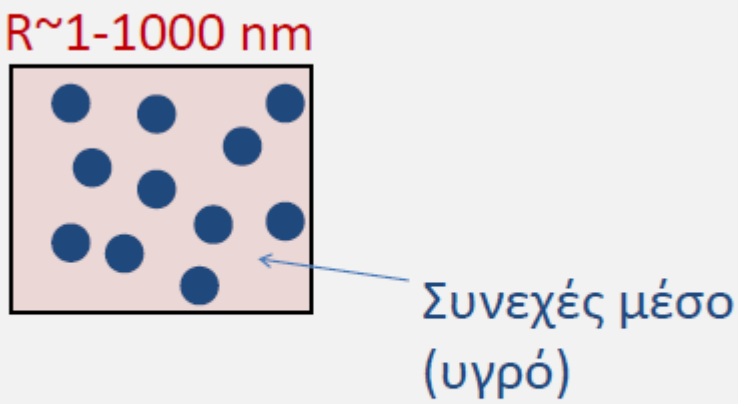


Επιφανειοδραστικά μόρια



Μη-πολική "ουρά" υδρογονάνθρακα

Πολική "κεφαλή"



Διασπορά στερεών σωματιδίων σε υγρό

Σύγκριση “σκληρής” / “μαλακής” συμπυκνωμένης ύλης

SOLID STATE	*SOFT MATTER*
Αντέχουν πολύ μικρές παραμορφώσεις (ε~0.1 %)	Αντέχουν πολύ μεγάλες παραμορφώσεις (ε~100 %)
Οι παραμορφώσεις αλλάζουν τα μήκη των δεσμών	Οι παραμορφώσεις αλλάζουν διαμορφώσεις / σχετικές θέσεις
Δεν παρουσιάζουν ιξωδοελαστική συμπεριφορά	Παρουσιάζουν ιξωδοελαστική συμπεριφορά
Καταστροφική θραύση σε μικρές διατάσεις	Ανακτούν τη δομική τους ισορροπία μετά την απομάκρυνση της τάσης
Δεν ρέουν	Ρέουν
Μέτρο ελαστικότητας $G \sim 10^{11}$ Pa	Μέτρο ελαστικότητας $G \sim 10\text{-}10^{3}$ Pa
Ενέργεια αλληλεπίδρασης >> $k_B T$	Ενέργεια αλληλεπίδρασης ~$k_B T$
Συλλογή μικρών “πραγμάτων” (άτομα)	Συλλογή μεγάλων “πραγμάτων” (πολυμερή , κολλοειδή)

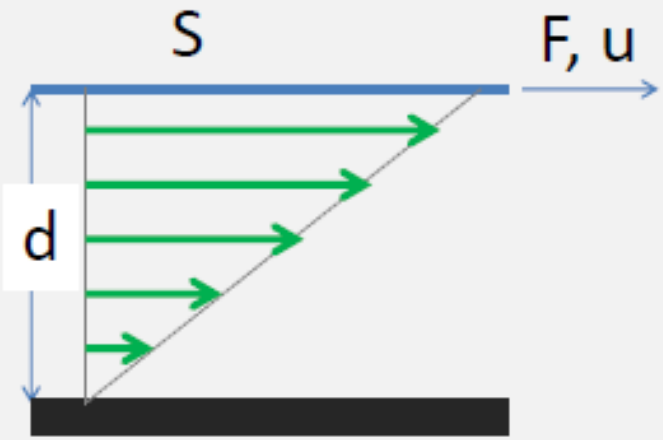
Διάχυση

Χαρακτηριστικός χρόνος (χρόνος χαλάρωσης)

Χρόνος για διάχυση σε απόσταση ίση με το μέγεθος του (διαστατική ανάλυση)

$$\tau \approx \frac{R^2}{k_B T/\zeta}$$

Ιξώδης ροή



Νόμος Newton

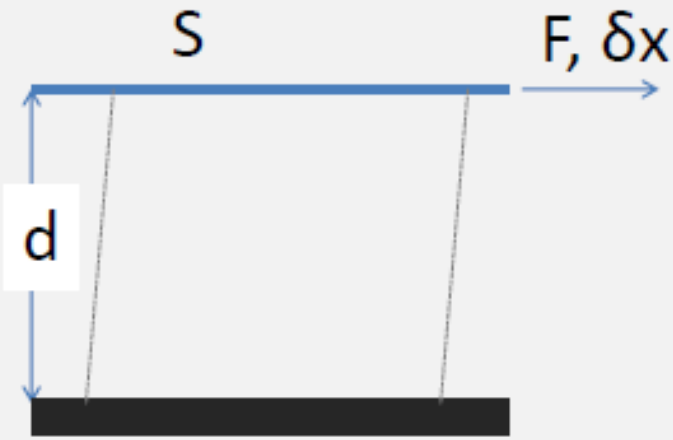
$$\sigma = \eta d\varepsilon/dt$$

Ιξώδες

Ρυθμός διάτμησης

Απώλεια ενέργειας

Ελαστικότητα



Νόμος Hook

$$\sigma = G\varepsilon$$

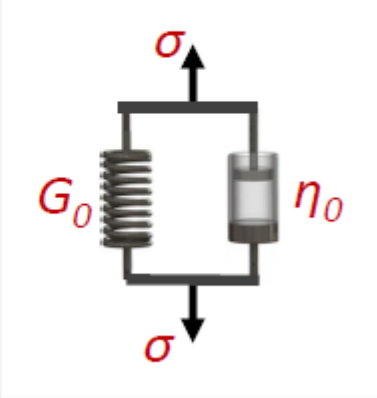
Μέτρο διάτμησης

Διάτμηση

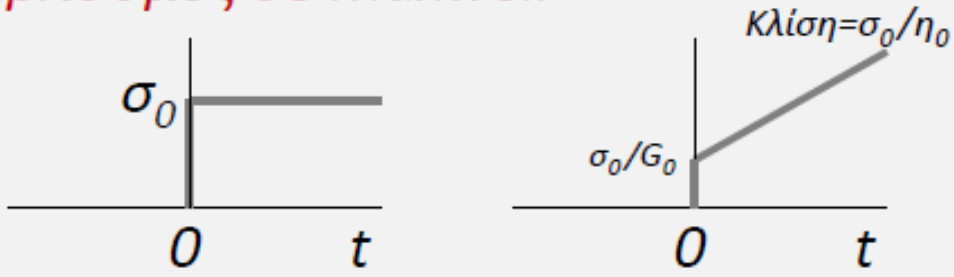
Αποθήκευση ενέργειας

Maxwell

Kelvin-Voigt

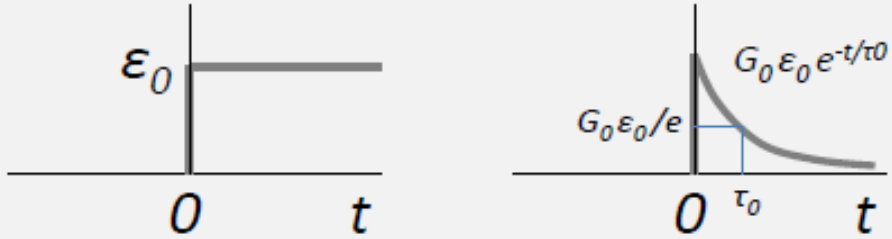


Ερπυσμός σε Maxwell



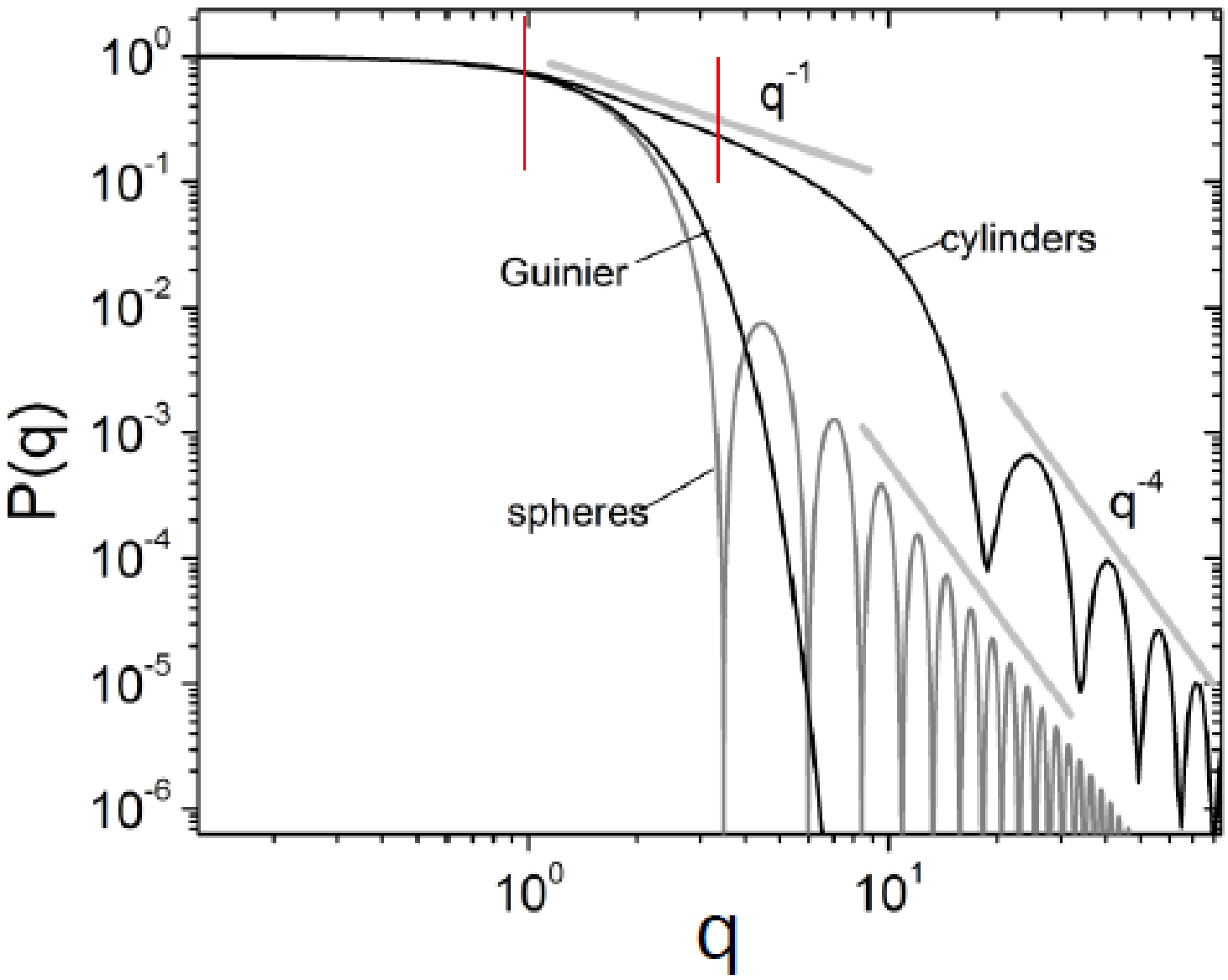
Μέτρο ένδοσης $J(t)=\varepsilon(t)/\sigma_0$

Χαλάρωση τάσης σε Maxwell

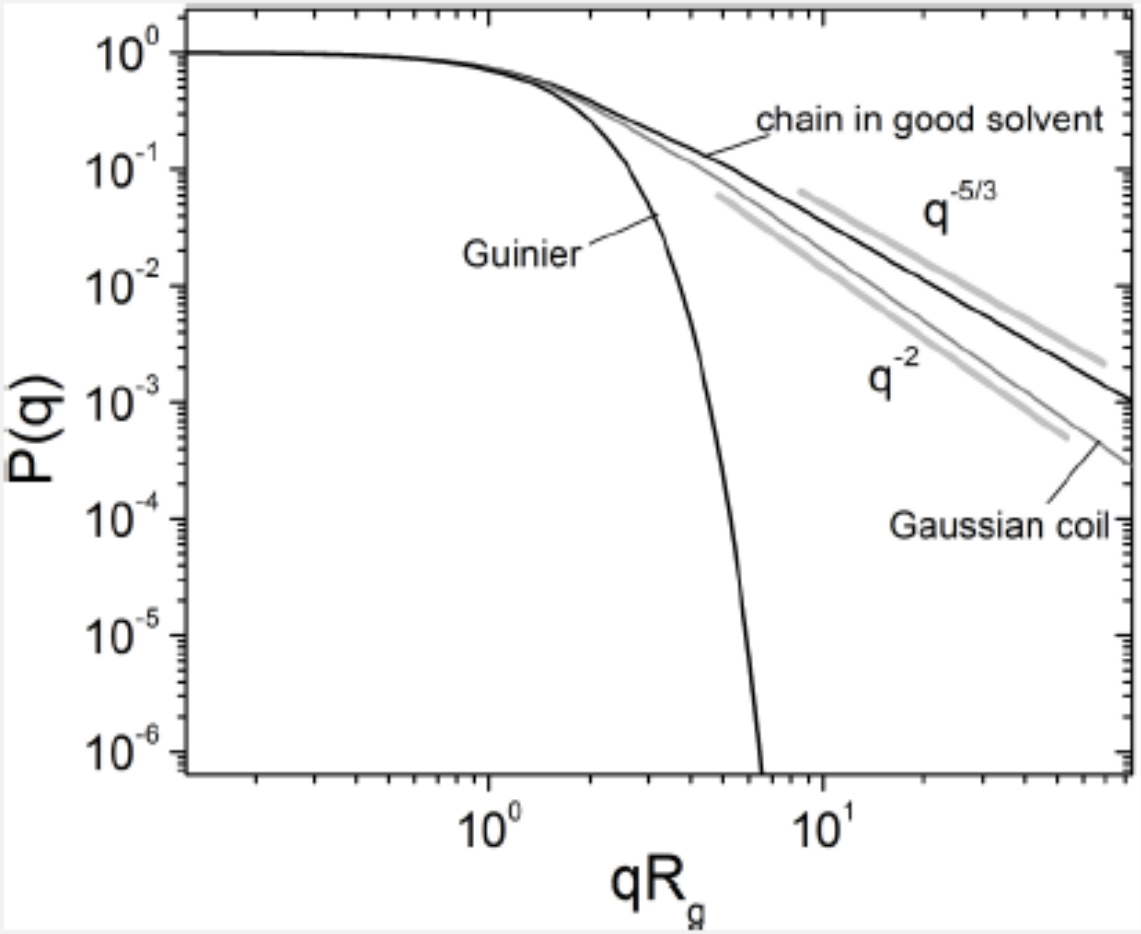


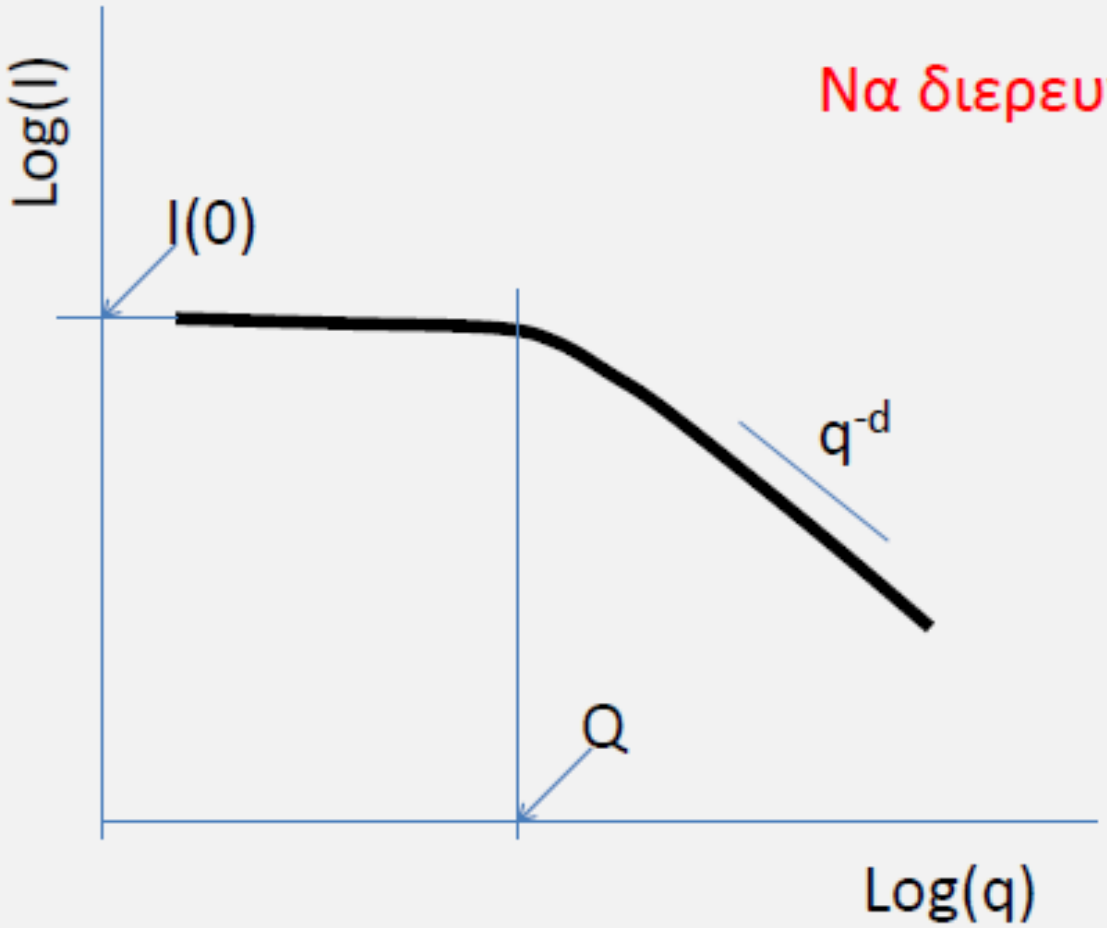
Μέτρο χαλάρωσης $G(t)=\sigma(t)/\varepsilon_0$

Σκέδαση νετρονίων και ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίε



Σκέδαση νετρονίων και ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες





Να διερευνηθεί...

$$I(q) = N_p V_p^2 \Delta\rho_p^2 P(q)$$

ΠΗΓΕΣ:

1. Callister Jr., W. D. (2007). Materials Science and Engineering, An Introduction, John Wiley & Sons.

2. Rubinstein, M., Colby R. H. (2003). Polymer Physics, Oxford University Press.