

7. Επίδραση της θερμοκρασίας στα κέντρα χρώματος στο γυαλί

Προαπαιτούμενες γνώσεις

- ✓ Πλεγματικές ατέλειες
- ✓ Χρωματικά κέντρα
- ✓ Σχέση Arrhenius

Προτεινόμενη Βιβλιογραφία

- 1) Π. Βαρότσος, Κ. Αλεξόπουλος
«Φυσική Στερεάς Κατάστασης»
- 2) C. Kittel, «Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης»

Περιεχόμενο της άσκησης

Σε τεμάχια διαφανούς γυαλιού που έχουν υποβληθεί σε ακτινοβολή με ακτίνες γ από Co^{60} έχουν δημιουργηθεί κέντρα χρώματος. Τα κέντρα χρώματος είναι πλεγματικές ατέλειες, οι οποίες εξυγιαίνονται (εξαφανίζονται) με την επίδραση της θερμοκρασίας. Ένα μέτρο του ρυθμού καταστροφής των κέντρων χρώματος αποτελεί ο χρόνος αποκατάστασης τ , ο οποίος, όπως προβλέπεται από τη θεωρία, εξαρτάται από τη θερμοκρασία με μια εκθετική σχέση Arrhenius. Σε αυτή την άσκηση υποβάλλουμε ακτινοβολημένα γυαλιά σε θέρμανση υπό σταθερή θερμοκρασία και λαμβάνουμε μετρήσεις από τις οποίες θα προκύψει ο χρόνος αποκατάστασης. Το πείραμα επαναλαμβάνεται σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες και εξετάζεται αν ο χρόνος αποκατάστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας ακολουθεί εκθετική σχέση Arrhenius. Ακολούθως υπολογίζεται ο προεκθετικός παράγοντας στη σχέση Arrhenius καθώς και η ενεργειακή μικροσκοπική παράμετρος που υπεισέρχεται στο φαινόμενο της θερμικής καταστροφής των κέντρων χρώματος.

1. Εισαγωγή

Κάθε απόκλιση σε ένα κρύσταλλο από την τέλεια περιοδική δομή είναι μια ατέλεια. Συνηθισμένες ατέλειες είναι οι προσμίξεις, οι κενές πλεγματικές θέσεις, τα επιπλέον άτομα σε μεσοπλεγματικές θέσεις κ.λ.π. Οι πραγματικοί κρύσταλλοι έχουν πάντα ατέλειες.

Πολλές σημαντικές ιδιότητες μπορούν να ελέγχονται τόσο από τις ατέλειες όσο και από τη φύση του κρυστάλλου που τις δέχεται και που μπορεί να ενεργεί σαν φορέας ή διαλυτικό μέσο ή μήτρα για τις ατέλειες. Ένα κέντρο χρώματος (color-center), είναι εν γένει μια πλεγματική ατέλεια που απορροφά φως. Οι ατέλειες αυτού του είδους έχουν πάρει το όνομα τους από την χαρακτηριστική απόχρωση που δίδουν στους κρυστάλλους των αλογονούχων αλκαλίων.

Κάθε ανωμαλία της κρυσταλλικής δομής, που σχετίζεται με την "παγίδευση" ενός ηλεκτρονίου (ή μίας οπής), μπορεί να χαρακτηριστεί ως "χρωματικό κέντρο" ή "κέντρο χρώματος" (color-center) αν απορροφά στην περιοχή του ορατού φάσματος.

Παρακάτω θα γίνει μία προσπάθεια να εξηγηθούν οι κατηγορίες και η δομή των κέντρων χρώματος.

Έτσι θα αναφερθούμε **σε κέντρα περίσσειας ηλεκτρονίου** (electron excess-center), **σε κέντρα οπών** (hole centers) και **σε κέντρα προσμίξεων** (impurity centers).

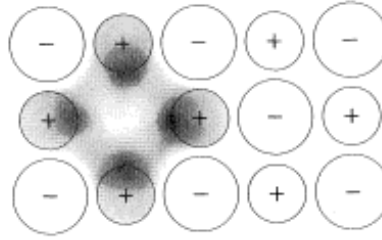
Τέλος Θα αναφερθούμε ιδιαίτερα στην δομή του F κέντρου (ανήκει στην πρώτη κατηγορία), το οποίο από τη φύση του είναι εύκολο σε λεπτομερή εξέταση.

Ένα πρότυπο χρωματικό κέντρο: το F-κέντρο. Γενικά χαρακτηριστικά των ζωνών απορρόφησης και εκπομπής

Θα προσπαθήσουμε να μελετήσουμε το βασικό χαρακτηριστικό των κέντρων χρώματος, δηλαδή το ιδιαίτερο χρώμα που δίνουν στους κρυστάλλους των αλογονούχων αλκαλίων, από τη μελέτη ενός προτύπου απλού κέντρου χρώματος : του F-κέντρου.

Το F-κέντρο είναι το απλούστερο κέντρο παγιδευμένου ηλεκτρονίου στους κρυστάλλους των αλογονούχων αλκαλίων.

Κάτι τέτοιο φαίνεται και στο σχήμα 1:

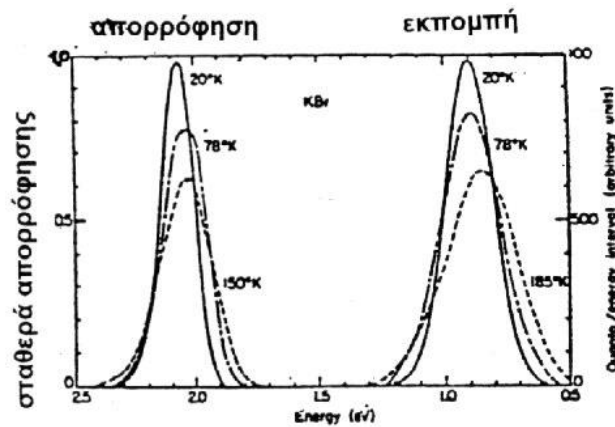


Σχήμα 1. Ένα F-κέντρο είναι ένα κενό αρνητικού ιόντος μ' ένα πλεονάσμα δεσμών ηλεκτρονίων στα κενά. Η κατανομή του πλεονάσματος των ηλεκτρονίων είναι μεγάλη στα θετικά μεταλλικά ιόντα τα διαδοχικά στην άδεια πλεγματική θέση.

Η ιδιαίτερη αυτή απόχρωση που εμφανίζεται σε έναν αλογονούχο αλκαλικό κρύσταλλο που, για παράδειγμα, έχει εκτεθεί σε ακτίνες X, οφείλεται κυρίως στην "F-ζώνη απορρόφησης", που πρόσκειται στην ορατή περιοχή του φάσματος.

Το σχήμα 2 δείχνει την συμπεριφορά της F- ζώνης στο KBr για διάφορες Θερμοκρασίες.

Στους 20K αυτή η περίπου Γκαουσιανή κατανομή κορυφώνεται στα 2,06 eV (6040 Å) και έχει ένα μέσο πλάτος (ολικό πλάτος στο ήμισυ του μεγίστου, Full Width Half Maximum, FWHM) 0,16 eV.



Σχήμα 2. Φάσμα απορρόφησης και εκπομπής F- κέντρων για διάφορες θερμοκρασίες

Επίσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 2, υπάρχει και μία ζώνη εκπομπής (emission band) με παρόμοια χαρακτηριστικά.

Στους 20K αυτή έχει κέντρο στο 0,92eV και μέσο πλάτος των 0,22eV, (σχήμα 2).

Οι ζώνες εκπομπής και απορρόφησης είναι χωρισμένες με μια μετατόπιση Stokes, που ορίζεται σαν η διαφορά μεταξύ κορυφών εκπομπής και απορρόφησης και είναι για την περίπτωση αυτή (σχ.2) 1,14eV. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί για τα F-κέντρα στα πιο πολλά αλογονούχα αλκάλια, με πιο αξιοσημείωτη όμως εξαίρεση αυτή των αλογονούχων αλάτων του καισίου, τα οποία έχουν γραμμική απορρόφηση.

Υπάρχουν πάρα πολλά μοντέλα που έχουν προταθεί για να ερμηνευθεί η απορρόφηση του F-κέντρου. Αναφέρουμε χαρακτηριστικά: α) τη σχέση MoHaw -Ivey β) το μοντέλο σωματιδίου σε κουτί γ) το μοντέλο ατόμου-υδρογόνου δ) το μοντέλο αλληλεπίδρασης του ηλεκτρονίου με το πλέγμα. Σε όλα αυτά υπάρχει ένα κοινό χαρακτηριστικό. Στην περιοχή του κενού η δυναμική ενέργεια παρίσταται με ένα τριών διαστάσεων τετραγωνικό πηγάδι, το οποίο είναι και υπεύθυνο για την δέσμευση του ηλεκτρονίου, οδηγώντας έτσι σε σημαντικές αλλαγές στην οπτική απορρόφηση.

2. Τρόποι παραγωγής κέντρων χρώματος

Όπως είναι γνωστό οι κρύσταλλοι των αλογονούχων αλκαλίων είναι διαφανείς στην ορατή περιοχή του φάσματος. Οι κρύσταλλοι όμως μπορούν να χρωματισθούν (χρωματικά κέντρα) με πολλούς τρόπους όπως:

- με την εισαγωγή χημικών προσμίξεων,
- με την εισαγωγή πλεονάσματος μετάλλου και μετά να τον ψύξουμε γρήγορα, π.χ. κρύσταλλος NaCl, που θερμαίνεται σε ατμούς Na, γίνεται κόκκινος)
- με ακτίνες X ή ακτίνες γ,
- με βομβαρδισμό νετρονίων και ηλεκτρονίων,
- με ηλεκτρόλυση

Επίσης υπάρχουν και πιο σύνθετες διαδικασίες παραγωγής κέντρων χρώματος όπως π.χ. για την παραγωγή F_2^+ , F_3^+ κέντρων, που γίνεται με ψύξη κρυστάλλων που περιέχουν συσσωματώματα F-κέντρων, σε Θερμοκρασία υγρού He και εκθέτοντας κατόπιν αυτούς σε ακτίνες X και ύστερα σε φως κοντά στην περιοχή του υπεριώδους.

Στην άσκηση που θα πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο, όπως θα αναφερθεί και αργότερα με λεπτομέρεια στο πειραματικό μέρος θα γίνει μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στα κέντρα χρώματος στο γυαλί.

Το γυαλί που θα χρησιμοποιηθεί είναι ένα κοινό γυαλί εμπορίου διαστάσεων 6,5 cm x 8cm x 0.2 cm και η χημική του σύσταση (%κ.β.)είναι η ακόλουθη:

SiO_2 72.02%, Al_2O_3 1.78%, Fe_2O_3 0.01%, CaO 7.07%, MgO 4.03%, Na_2O 14.04%, K_2O 0.52%, SO_3 0.30%

Για να δημιουργηθούν κέντρα χρώματος σε αυτό το γυαλί εφαρμόστηκε η ακόλουθη διαδικασία με ακτίνες γ . Σε συντομία η διαδικασία έχει ως εξής: Στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος το παραπάνω γυαλί ακτινοβολήθηκε στον ακτινοβολητή Co^{60} του Τομέα Επιστήμης Υλικών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας. Στο γυαλί, μετά την έκθεση στην ακτινοβολία γ , παράγονται ηλεκτρόνια από την σκέδαση Compton, τα οποία παγιδεύονται από προσμίξεις ή ατέλειες, οδηγώντας έτσι στην δημιουργία κέντρων χρώματος και σε σημαντικές αλλαγές στην οπτική απορρόφηση με αποτέλεσμα το γυαλί να σκουραίνει.

Η μετέπειτα θερμική διαδικασία που υποβάλλεται το γυαλί έχει ως αποτέλεσμα με την ενέργεια που δίνεται από την θέρμανση να ελευθερώνονται τα ηλεκτρόνια από τα πηγάδια δυναμικού των κέντρων χρώματος και να καταλήγουν σε ιόντα που τους λείπουν ηλεκτρόνια για να σχηματισθούν άτομα.

Το παραπάνω γεγονός εξηγεί γιατί το γυαλί γίνεται διαφανές ύστερα από έκθεση στο ηλιακό φως. Δηλαδή τα ηλεκτρόνια που είναι παγιδευμένα και με μικρές ενέργειες σε θερμοκρασία δωματίου (ενέργεια $\sim kT$) όταν $T \approx 25^{\circ}\text{C}$, μπορούν να αποδεσμευτούν από το πηγάδι δυναμικού του κέντρου χρώματος. Πόσο μάλλον όταν το γυαλί θερμαίνεται για αρκετή ώρα. Δηλαδή όταν τα ποσά ενέργειας που προσφέρονται για να αποδεσμευτούν τα ηλεκτρόνια είναι αρκετά μεγαλύτερα. Φυσικά τίθεται το ερώτημα ποιο από τα συστατικά είναι υπεύθυνα για το παραπάνω χρώμα του γυαλιού, αφού το γυαλί έχει την προαναφερθείσα σύσταση.

Μια εξήγηση είναι η εξής: Είναι γνωστό ότι η αλληλεπίδραση ακτινών γ και ηλεκτρόνια γίνεται με μεγαλύτερη πιθανότητα σε σημεία με μεγάλη πυκνότητα ηλεκτρονίων. Δηλαδή η απορρόφηση ακτινών γ στο γυαλί, είναι μεγαλύτερη από τα βαριά άρα και πολυηλεκτρονικά άτομα. Φυσικά σε ένα μείγμα, όπως το παραπάνω γυαλί όλα τα συστατικά είναι υπεύθυνα. Επίσης ρόλο θα παίζει και η περιεκτικότητα κάθε συστατικού. Είναι γνωστό ότι τέτοιες θερμικά ενεργοποιημένες διαδικασίες μπορεί να περιγράψει η σχέση του Arrhenius, όπως και γενικά κάθε μετάπτωση συστήματος από μια κατάσταση ισορροπίας (π.χ. γυαλί με κέντρα χρώματος) σε μια νέα κατάσταση ισορροπίας (γυαλί χωρίς κέντρα χρώματος) και αναφέρεται σε χρόνο που χρειάζεται για να συμβεί κάτι τέτοιο.

3. Σχέση του Arrhenius

Η σχέση Arrhenius όσον αφορά το χρόνο αποκατάστασης μιας φυσικής διαδικασίας εμφανίζεται συνήθως στην βιβλιογραφία με τη γενική μορφή:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (1)$$

τα σύμβολα της (1) σημαίνουν:

τ = χρόνος αποκατάστασης (sec)

τ_0 = προεκθετική σταθερά που διατηρεί μια σταθερή τιμή στην περιοχή θερμοκρασιών $T \geq \Theta_0$

E = ενέργεια ενεργοποίησης της μεταβολής

k =σταθερά του Boltzmann

T =Θερμοκρασία (K) $T = \theta + 273$

Όπως δείχνει η σχέση (1)

Στην συγκεκριμένη εργαστηριακή άσκηση η σχέση (1) θα χρησιμοποιηθεί στην εξής μορφή:

$$\alpha = \rho\upsilon\theta\mu\acute{o}\varsigma = \frac{1}{\tau} = A \exp(-Q / RT) \quad (2)$$

Όπου

A =η σταθερά για την συγκεκριμένη διαδικασία του πειράματος,

R =η σταθερά των αερίων,

T =η θερμοκρασία (K)

Q =η ενέργεια ενεργοποίησης της μεταβολής εκφρασμένη, όμως σε Joules/mol

Πρόσφατες δημοσιεύσεις δείχνουν ότι η παραπάνω σχέση ισχύει όταν το σύστημα βρίσκεται κοντά στην κατάσταση ισορροπίας και όχι μακριά από αυτήν.

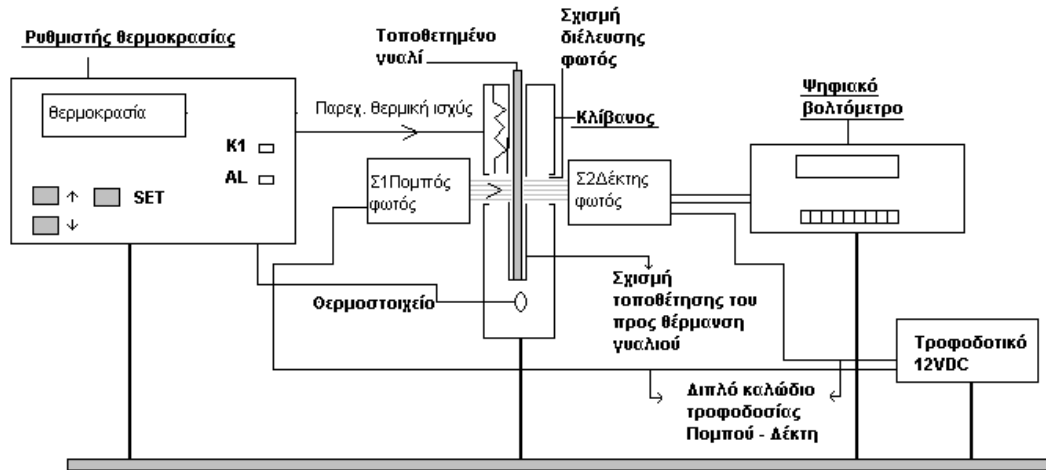
4. Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Όπως φαίνεται στο σχήμα η πειραματική διάταξη, (σχήμα 3) αποτελείται από:

1. τις συσκευές Σ_1 και Σ_2
2. τον κλίβανο με τη σχισμή τοποθέτησης γυαλιού
3. το τροφοδοτικό 12 VDC
4. το ρυθμιστή θερμοκρασίας και το θερμοστοιχείο
5. το ψηφιακό βολτόμετρο

Η συσκευή Σ_1 (πομπός φωτός) περιλαμβάνει δίοδο φωτοεκπομπής (LED), που εκπέμπει σχεδόν μονοχρωματικό φως σε λεπτή δέσμη. Η χρήση μονοχρωματικού φωτός επιβάλλεται για να είναι ανεξάρτητη η μέτρηση της απορρόφησης του φωτός από τη φασματική κατανομή της απορρόφησης κάθε χρωματικού κέντρου.

Η συσκευή Σ_2 (δέκτης φωτός) περιλαμβάνει μία φωτοδίοδο η οποία δέχεται το φως που εκπέμπει το LED από τη συσκευή 1 και παράγει φωτόρρευμα, του οποίου η τιμή είναι ανάλογη της έντασης του φωτός. Στην έξοδο της συσκευής συνδέεται το ψηφιακό βολτόμετρο για την μέτρηση των μεταβολών της έντασης του φωτός καθώς το παρεμβαλλόμενο γυαλί αποχρωματίζεται με την επίδραση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3. Σχηματική παράσταση πειραματικής διάταξης.

Οι K_1 και AL είναι ενδεικτικές λυχνίες. Η K_1 ανάβει όσο η θερμοκρασία αυξάνει ή ελαττώνεται και σβήνει όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί στην επιλεγείσα τιμή. Πλήκτρα $\uparrow\downarrow$: Είναι πλήκτρα αντίστοιχα για την αύξηση και την ελάττωση της θερμοκρασίας. SET: Πλήκτρο επιλογής της επιθυμητής θερμοκρασίας.

Ο ρυθμιστής θερμοκρασίας στην οποία θα γίνουν οι μετρήσεις χρησιμοποιείται για την αυτόματη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στην οποία θα γίνουν οι μετρήσεις απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου. Το σύστημα σταθεροποίησης της θερμοκρασίας λειτουργεί ως εξής: Πληκτρολογούμε τη επιθυμητή θερμοκρασία. Το σύστημα λαμβάνοντας και τη πληροφορία θερμοκρασίας που δίνει το θερμοστοιχείο, συγκρίνει τις δύο τάσεις και ανάλογα με τη διαφορά που υπολογίζει παρέχει θερμική ισχύ μέχρις ότου η θερμοκρασία που δείχνει το θερμοστοιχείο εξισωθεί με τη θερμοκρασία που έχουμε επιλέξει για σταθεροποίηση. Το σύστημα σταθεροποίησης της θερμοκρασίας ενεργοποιείται πατώντας το πλήκτρο SET μετά από την επιλογή της επιθυμητής θερμοκρασίας.

Εκτέλεση της άσκησης

1. Προθερμαίνουμε το όργανο μετρήσεων (μυλιβολτόμετρο) για 3 (τρία) λεπτά χωρίς την θέρμανση. Διαλέγουμε γυαλιά της ίδιας διαφάνειας (ιδίου βαθμού αμαύρωσης), και επομένως της ίδιας ένδειξης του μυλιβολτομέτρου. Για να διαπιστώσουμε ότι όντως είναι ίδια, τα τοποθετούμε στη θήκη θέρμανσης, έχοντας όμως κλειστή την παροχή θερμότητας (ο φούρνος να είναι κλειστός). Για να είναι αντικειμενική η μέτρηση θα πρέπει η ένδειξη του οργάνου πριν την τοποθέτηση του γυαλιού, και μετά την αφαίρεσή του (μετά από τις μετρήσεις), να είναι ακριβώς η ίδια.

2. Τοποθετούμε κατ'αρχήν το διαφανές γυαλί που υπάρχει στο εργαστήριο, εντός του συστήματος θέρμανσης, έχοντας πρωτίτερα καθαρίσει το γυαλί (με χαρτομάντηλο). Σημειώνουμε την ένδειξη $V_{0,\phi}$ για το σύστημα με το διαφανές γυαλί. Η ένδειξη αυτή στη συνέχεια θα παραμείνει σταθερή, δηλαδή το λευκό γυαλί δεν θα το ξαναβάλουμε στον κλίβανο όταν αλλάζουμε τη θερμοκρασία.

3. Στη συνέχεια θέτουμε σε λειτουργία τον φούρνο, θέτοντας σε λειτουργία το σύστημα θέρμανσης έχοντας επιλέξει θερμοκρασία σταθεροποίησης $\theta_1=130^{\circ}\text{C}$. Η επιλογή της θερμοκρασίας σταθεροποίησης γίνεται από τα πλήκτρα που βρίσκονται δίπλα στην οθόνη ένδειξης θερμοκρασίας του ρυθμιστή. Η θερμοκρασία, όπως παρατηρούμε, αρχίζει να ανεβαίνει και τελικά σταθεροποιείται ύστερα από κάποιες διακυμάνσεις στη τιμή $\theta=130^{\circ}\text{C}$.

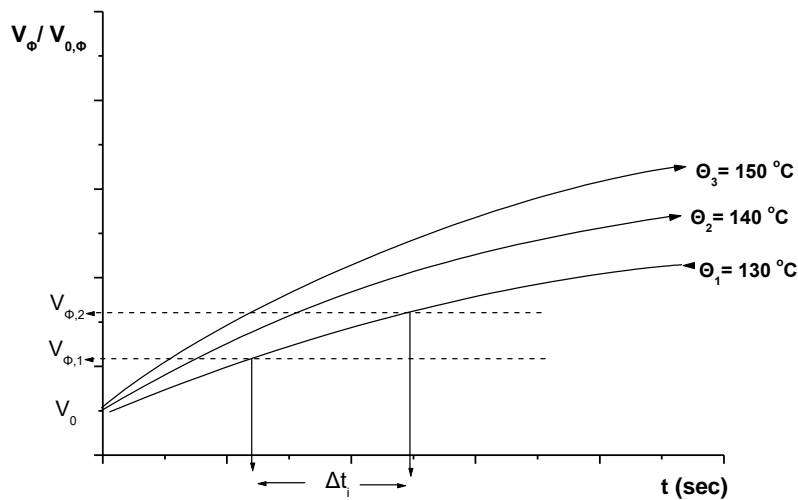
4. Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί στην επιλεγθείσα τιμή των 130°C , τότε τοποθετούμε μέσα στο σύστημα θέρμανσης το ένα από τα μαυρισμένα γυαλιά, με ιδιαίτερη προσοχή για να μη σπάσει και χωρίς καθυστέρηση αρχίζουμε να μετρούμε την τάση V_{ϕ} συναρτήσει του χρόνου t , μέχρις ότου αυτή να σταθεροποιηθεί. Αφαιρούμε με προσοχή (με τη λαβίδα για να μη πάθουμε έγκαυμα στο χέρι) το πρώτο γυαλί που έχει αποχρωματισθεί. Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία και για τα δυο υπόλοιπα γυαλιά, επιλέγοντας θερμοκρασίες $\theta_2=140^{\circ}\text{C}$ και $\theta_3=150^{\circ}\text{C}$ αντίστοιχα. (Προσοχή: όταν αλλάζετε γυαλί να κλείνετε τη τάση θέρμανσης).

5. Τις μετρήσεις τις καταχωρούμε σε πίνακα δύο εισόδων (τάση – χρόνος), όπου οι χρόνοι στους οποίους θα λαμβάνονται οι μετρήσεις αναφέρονται στο παρακάτω πίνακα μετρήσεων.

Ο πίνακας αυτός θα δίδεται και στους φοιτητές σε ξεχωριστό χαρτί, ένα ανά ομάδα.

t (sec)					
0	105	240	600	1020	1440
15	120	270	660	1080	1500
30	135	300	720	1140	
45	150	360	780	1200	
60	165	420	840	1260	
75	180	480	900	1320	
90	210	540	960	1380	

6. Κατόπιν σε κοινό γράφημα κατασκευάζουμε τις καμπύλες $V_{\Phi}/V_{0,\Phi} = f(t)$, ως παρακάτω:



7. Υπολογίζουμε με τη βοήθεια των τριών καμπύλων του ως άνω διαγράμματος τους χρόνους Δt_1 , Δt_2 , Δt_3 , που απαιτούνται ώστε η ένδειξη να πάει από μια αρχική τιμή $V_{\Phi,1}$, ίδια και για τα τρία δείγματα, σε μια τελική $V_{\Phi,2}$, ίδια και για τα τρία δείγματα. Οι τρεις τιμές χρόνων Δt_1 , Δt_2 , Δt_3 έτσι όπως υπολογίστηκαν δίνουν ένα μέτρο των ρυθμών αποκατάστασης των χρωματικών κέντρων για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες T_1 , T_2 , T_3 , και πρέπει να επαληθεύουν τη σχέση Arrhenius.

$$\frac{1}{\tau} = A * e^{(-Q/RT)}$$

Λογαριθμίζοντας τη σχέση Arrhenius καταλήγω στη

$$\log \frac{1}{\tau} = \log A - \left(\frac{Q}{2,3R}\right) \frac{1}{T}$$

8. Από τα τρία ζεύγη τιμών $(\Delta t_1, T_1)$, $(\Delta t_2, T_2)$, $(\Delta t_3, T_3)$, κατασκευάζω το διάγραμμα $\log \frac{1}{\tau} = f\left(\frac{1}{T}\right)$,

το οποίο ως γνωστόν παριστάνει μια ευθεία με κλίση $-\frac{Q}{2,3R}$ και τεταγμένη επί την αρχή $\log A$. Με

τη Μέθοδο Ελαχίστων Τετραγώνων υπολογίζουμε την κλίση, και από αυτή το Q . Επίσης υπολογίζουμε την τεταγμένη επί την αρχή, $\log A$, και από αυτή τη σταθερά A .

Για τη μετατροπή της Q από J/mol σε $Kcal/mol$ και σε $eV/atom$ δίδεται ότι:

$$1 J/mol = 2,39 \times 10^{-4} Kcal/mol \quad \text{και} \quad 1 eV/atom = 23,06 Kcal/mol$$

Ερωτήσεις –Σχόλια

1. Αποδείξτε τη σχέση $\log \frac{1}{\tau} = \log A - \left(\frac{Q}{2,3R}\right) \frac{1}{T}$, ξεκινώντας από τη σχέση του Arrhenius.

2. Μετά τη θέρμανση του ακτινοβολημένου δείγματος, αυτό επανήλθε σε όλη του την έκταση (ομοιόμορφα) σε διαφάνεια; Εάν όχι γιατί;