

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ» ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Αυθόρμητη Πόλωση Ολιγομοριακών Στρωμάτων Πρωτοταγών Αλκοολών και Αιθέρων

> ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ ΠΗΛΙΔΗ ΧΗΜΙΚΟΣ

> > ΑΘΗΝΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2016

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Αυθόρμητη Πόλωση Ολιγομοριακών Στρωμάτων Πρωτοταγών Αλκοολών και Αιθέρων

ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ ΠΗΛΙΔΗ

A.M.: 21401

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Αθανάσιος Τσεκούρας, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αθανάσιος Τσεκούρας, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας ΕΚΠΑ

Εμμανουήλ Συσκάκης, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Φυσικής ΕΚΠΑ

Ιωάννης Λελίδης, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Φυσικής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 07/10/2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται το φαινόμενο της αυθόρμητης πόλωσης, σύμφωνα με το οποίο πολικές ενώσεις εμφανίζουν πόλωση, και κατά συνέπεια, ανάπτυξη τάσης, κατά την απόθεση τους σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε μεταλλικό υπόστρωμα. Οι ενώσεις που μελετήσαμε ήταν η μεθανόλη, η αιθανόλη, η 1-προπανόλη, η 1-βουτανόλη, η 1-πεντανόλη, το τετραϋδροφουράνιο και ο διαιθυλαιθέρας. Οι αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες από 32 Κ έως 120 Κ, πάνω σε ένα πολυκρυσταλλικό φύλλο λευκοχρύσου. Το φύλλο λευκοχρύσου ήταν τοποθετημένο σε θάλαμο κενού, ο οποίος διαθέτει έναν φασματογράφο μάζας τετραπόλου και ένα ηλεκτρόδιο Kelvin. Κατά πειραματική тην πορεία πραγματοποιούσαμε απόθεση της ένωσης στο μεταλλικό υπόστρωμα και έπειτα σάρωση θερμοκρασίας με ταυτόχρονη καταγραφή της αναπτυσσόμενης τάσης. Τα αντίστοιχα ηλεκτρικά πεδία είχαν ένταση της τάξεως 10⁷ - 10⁸ V/m. Πιο συγκεκριμένα, οι αλκοόλες εκτός από τη μεθανόλη εμφάνισαν μεγάλες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου με αρνητική τάση. Αντίθετα, η μεθανόλη και οι αιθέρες εμφάνισαν μικρότερης έντασης ηλεκτρικά πεδία και με διαφορετική πολικότητα. Το τετραϋδροφουράνιο έδειξε θετική τάση, ενώ για τη μεθανόλη και τον διαιθυλαιθέρα υπήρχαν αλλαγές στο πρόσημο της τάσης ανάλογα με τη θερμοκρασία απόθεσης. Το ποσοστό των μορίων που εμφάνιζαν διευθέτηση κάθετη προς την επιφάνεια απόθεσης εκτιμήθηκε ότι ήταν της τάξεως του 10%.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Φαινόμενο Αυθόρμητης Πόλωσης

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ολιγομοριακά στρώματα, χαμηλές θερμοκρασίες, αλκοόλες, αιθέρες, ηλεκτρικό πεδίο

ABSTRACT

In this thesis we study the phenomenon of spontaneous polarization, according to which polar compounds show polarization, and consequently, development of voltage, when they are deposited at low temperatures, onto a metal substrate. The compounds we examined were methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol. tetrahydrofuran and diethyl ether. Depositions were carried out at temperatures from 32 K to 120 K, onto a polycrystalline platinum foil. The platinum foil was placed in a vacuum chamber, which was equipped with a quadrupole mass spectrometer and a Kelvin probe. During the experimental procedure the compound was condensed onto the metal substrate and then we ramped the substrate's temperature with simultaneous recording of the developing voltage. The corresponding electric fields were of the order of $10^7 - 10^8$ V/m. More specifically, alcohols, except for methanol, showed large electric fields with negative voltage. In contrast, methanol and ethers showed less intense electric fields and with different polarity. Tetrahydrofuran showed positive voltage, while for methanol and diethyl ether there were changes in polarity depending on deposition temperature. The percentage of molecules showing alignment parallel to the surface normal was estimated at most 10%.

SUBJECT AREA: Spontaneous Polarization

KEYWORDS: thin films, low temperatures, alcohols, ethers, electric field

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών και της παρούσας εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς που με παρότρυναν, με στήριξαν και με ενθάρρυναν, και πρώτους από όλους τους γονείς μου και το σύζυγο μου.

Θα ήθελα, επιπλέον, να ευχαριστήσω τους κυρίους Ε. Συσκάκη και Ι. Λελίδη που συμμετείχαν στην τριμελή επιτροπή και φυσικά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Α. Τσεκούρα για τη καλή συνεργασία, την πολύτιμη συμβολή καθώς και την καθοδήγηση του καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος, ευχαριστώ το Κοινωφελές Ίδρυμα Αλεξάνδρου Ωνάση για την υποτροφία που μου παρείχε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2015-2016.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ18			
1. KE	ΦΑ/	ΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	.19
1.1	Εισ	αγωγή	.19
1.2	Εµφ	ράνιση τάσης και διπολική ροπή	.19
1.3	Εξό	αρτηση του μεγέθους της τάσης από την ποσότητα που αποτίθεται	.22
1.4	Εξό	αρτηση της εμφανιζόμενης τάσης από τη θερμοκρασία	.23
1.4	1.1	Εξάρτηση της τάσης από τη θερμοκρασία απόθεσης	.23
1.4	1.2	Μεταβολή της τάσης όταν γίνεται σάρωση θερμοκρασίας	.26
1.4	1.3	Μεταβολή της τάσης με μετάπτωση φάσεως	.28
1.5	Ανε	ξαρτησία της εμφανιζόμενης τάσης από το υπόστρωμα απόθεσης	.29
1.5	5.1	Δομές τύπου «σάντουιτς»	.31
1.6	Πρα	οτεινόμενα θεωρητικά μοντέλα	.32
1.6	6.1	Υπόθεση συντονισμού με φωνόνια	.32
1.6	6.2	Υπόθεση συντονισμού με ηλεκτρομαγνητικό πεδίο	.34
1.6	6.3	Μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού	.35
1.6	6.4	Μοντέλο μέσου πεδίου	.36
1.6	6.5	Απόδοση της πόλωσης στο πορώδες του στρώματος που αποτέθηκε	.38
1.7	Χpr	ησιμότητα μελέτης του φαινομένου της αυθόρμητης πόλωσης	.41
2. KE	ΦΑ/	\ΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	.42
2.1	Σύν	ντομη περιγραφή της πειραματικής διάταξης	.42
2.2	Yπo	όστρωμα απόθεσης	.44
2.3	Σύα	στημα ψύξεως	.44
2.3	3.1	Μέρη και εξαρτήματα του συστήματος ψύξεως	.45

	2	2.3.	2	Ο κύκλος ψύξεως Gifford–McMahon	46
	2.4	ļ	Συσ	στήματα άντλησης και συντήρηση του κενού	47
	2	2.4.	1	Λειτουργία της περιστροφικής αντλίας	48
	2	2.4.	2	Λειτουργία της τουρμπομοριακής αντλίας	49
	2.5	5	Προ	οθάλαμος εισαγωγής δείγματος	49
	2	2.5.	1	Ογκομέτρηση του προθαλάμου	50
	2.6	6	Ηλε	κτρόδιο Kelvin	52
	2.7	7	Φαα	σματογράφος μάζας	55
	2.8	3	Μετ	ρητές πιέσεως και θερμοκρασίας	57
	2	2.8.	1	Αισθητήρες θερμοκρασίες	57
	2	2.8.	2	Μετρητές πιέσεως	57
3	. 1	KE	ΦΑ/	\AIO 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	59
	3.1		Πρα	ρετοιμασία της διάταξης και της ένωσης	59
	3.2	2	Απα	όθεση της ένωσης	60
		3.2.	1	Υπολογισμός της μεταβολής της πίεσης	62
	3	3.2.	2	Υπολογισμός του αριθμού των μορίων	64
	3.3	3	Σάρ	οωση θερμοκρασίας	65
4	. ł	KE	ΦΑ/	\AIO 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	70
	4.1		Εισ	αγωγή	70
	4.2	2	Αλκ	οόλες	74
	2	4.2.	1	Μεθανόλη	74
	2	4.2.	2	Αιθανόλη	76
	2	4.2.	3	1-προπανόλη	78
	2	4.2.	4	1-βουτανόλη	80
	2	4.2.	5	1-πεντανόλη	82
	4.3	3	Αιθι	έρες	84
	2	4.3.	1	Τετραϋδροφουράνιο	84

	4.3	.2	Διαιθυλαιθέρας	86	
5.	KE	ΦΑ	ΛΑΙΟ 5: ΤΕΛΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	89	
5	5.1	Σχα	ολιασμός πειραματικών αποτελεσμάτων	89	
5	5.2	Yπ	ολογισμός έντασης πεδίου και βαθμού πόλωσης	89	
	5.2	.1	Μεθανόλη	93	
	5.2	.2	Αιθανόλη	94	
	5.2	.3	1-προπανόλη	95	
	5.2	.4	1-βουτανόλη	96	
	5.2	.5	1-πεντανόλη	97	
	5.2	.6	Τετραϋδροφουράνιο	98	
	5.2	.7	Διαιθυλαιθέρας	99	
5	5.3	Σύγ	γκριση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου1	00	
5	5.4	Εξά	άρτηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και του βαθμού πόλωσης από	тη	
e	ερμα	окро	ασία απόθεσης1	07	
5	5.5	Θεβ	ομοκρασία εμφάνισης του ελαχίστου για τις αλκοόλες1	10	
5	6.6	Σú	/οψη1	11	
6.	ПА	PAF	ΡΤΗΜΑ Ι: ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ ΜΕΓΕΘΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΕΣ1	13	
AN	ΑΝΑΦΟΡΕΣ				

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Δυναμικό επιφάνειας στρωμάτων Ν₂Ο συναρτήσει του πάχους σε μονοστοιβάδες (ML) για δέκα διαφορετικές θερμοκρασίες απόθεσης
Σχήμα 1.2: Εξάρτηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου από την θερμοκρασία απόθεσης για το Ν₂Ο23
Σχήμα 1.3: Ένταση ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για HCOOCH ₃ 24
Σχήμα 1.4: Η τάση επιφάνειας για απόθεση Η₂Ο συναρτήσει της ακτίνας του υποστρώματος25
Σχήμα 1.5: Η τάση επιφανείας για απόθεση ακετόνης συναρτήσει της ακτίνας του υποστρώματος
Σχήμα 1.6: Η τάση επιφάνειας για απόθεση CH₃CH₂OH συναρτήσει της ακτίνας του υποστρώματος25
Σχήμα 1.7: Παρατηρούμενο ρεύμα κατά τη θέρμανση στρωμάτων H₂O26
Σχήμα 1.8: Φάσματα TSC για διαδοχικές θερμάνσεις στρωμάτων H₂O27
Σχήμα 1.9: Μεταβολή τάσης στρώματος 300 ML ισοπρενίου που αποτέθηκε στους 40 Κ με επακόλουθη θέρμανση έως τους 82 Κ28
Σχήμα 1.10: Φάσμα TSC για στρώμα αιθανόλης πάχους 11.5 μm που αποτέθηκε στους 80 Κ29
Σχήμα 1.11: Εξέλιξη της αναπτυσσόμενης τάσης κατά την απόθεση των πρώτων 15 ML άμορφου στερεού νερού
Σχήμα 1.12: Δομή «σάντουιτς» των ενώσεων Ν₂Ο και CF₂Cl₂31
Σχήμα 1.13: Εμφανιζόμενη πόλωση συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης. Σύγκριση των αποτελεσμάτων για ¹² CO (διακεκομμένη γραμμή) και ¹³ CO (συνεχής γραμμή)34
Σχήμα 1.14: Καμπύλες CPD κατά τη θέρμανση στρωμάτων Η₂Ο που έχουν αποτεθεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες36
Σχήμα 1.15: Εξάρτιση του ηλεκτρικού πεδίου πόλωσης από το πορώδες του στρώματος για απόθεση Η₂Ο στους 30 Κ39

Σχήμα 1.16: (α) Πόλωση στρώματος που δε διαθέτει πόρους, (β) Πόλωση στρώματος που διαθέτει πόρους40
Σχήμα 2.1: Κάτοψη της πειραματικής διάταξης43
Σχήμα 2.2: Σχηματικό διάγραμμα του εκτονωτή ψυγείου κλειστού κυκλώματος He45
Σχήμα 2.3: Τα τέσσερα στάδια του κύκλου ψύξεως Gifford-McMahon47
Σχήμα 2.4: Σχηματικό διάγραμμα του εσωτερικού μιας περιστροφικής αντλίας48
Σχήμα 2.5: Ρότορας τουρμομοριακής αντλίας49
Σχήμα 2.6: Μεταβολή του σήματος του ηλεκτροδίου Kelvin με το χρόνο54
Σχήμα 2.7: Γραφική παράσταση του V _{ptp} συναρτήσει του V _b 54
Σχήμα 2.8: Αναπαράσταση της διάταξης ενός τυπικού φασματογράφου μάζας56
Σχήμα 3.1: Φάσμα μάζας έπειτα από απόθεση 1-βουτανόλης με V _m =-1.60 kV61
Σχήμα 3.2: Καταγράφημα απόθεσης της 1-βουτανόλης61
Σχήμα 3.3: Καταγράφημα πίεσης προθαλάμου κατά την απόθεση 1-βουτανόλης62
Σχήμα 3.4: Καταγράφημα κατά τη σάρωση θερμοκρασίας66
Σχήμα 3.5: Μη επεξεργασμένο καταγράφημα δεδομένων cpd67
Σχήμα 3.6: Μερικώς επεξεργασμένο καταγράφημα cpd67
Σχήμα 3.7: Επεξεργασμένο καταγράφημα cpd68
Σχήμα 3.8: Καταγράφημα σάρωσης θερμοκρασίας ως προς το χρόνο68
Σχήμα 3.9: Καταγράφημα σάρωσης θερμοκρασίας ως προς τη θερμοκρασία του δείγματος
Σχήμα 4.1: Τυπική εμφάνιση καμπυλών cpd/σ=ƒ(Τ _{Pt}) για τις ενώσεις που εξετάσαμε71
Σχήμα 4.2: Κορυφές εκρόφησης για τις ενώσεις που μελετήσαμε
Σχήμα 4.3: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για τη μεθανόλη75
Σχήμα 4.4: Γραφική παράσταση αρχικής και ελάχιστης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για τη μεθανόλη75
Σχήμα 4.5: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για την αιθανόλη

Σχήμα 4.6: Γραφική παράσταση αρχικής και ελάχιστης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για την αιθανόλη77
Σχήμα 4.7: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για την 1-προπανόλη
Σχήμα 4.8: Γραφική παράσταση αρχικής και ελάχιστης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για την 1-προπανόλη79
Σχήμα 4.9: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για την 1-βουτανόλη81
Σχήμα 4.10: Γραφική παράσταση αρχικής και ελάχιστης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για την 1-βουτανόλη81
Σχήμα 4.11: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για την 1-πεντανόλη83
Σχήμα 4.12: Γραφική παράσταση αρχικής και ελάχιστης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για την 1-πεντανόλη83
Σχήμα 4.13: Γραφική παράσταση τάσης συναρτήσει της ποσότητας που αποτέθηκε στους ~32 Κ για το τετραϋδροφουράνιο84
Σχήμα 4.14: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για το τετραϋδροφουράνιο85
Σχήμα 4.15: Γραφική παράσταση αρχικής τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για το τετραϋδροφουράνιο85
Σχήμα 4.16: Γραφική παράσταση τάσης συναρτήσει της ποσότητας που αποτέθηκε στους ~32 Κ για τον διαιθυλαιθέρα87
Σχήμα 4.17: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για τον διαιθυλαιθέρα87
Σχήμα 4.18: Γραφική παράσταση αρχικής τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για τον διαιθυλαιθέρα88
Σχήμα 5.1: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 32 Κ100
Σχήμα 5.2: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 36 Κ101

Σχήμα 5.3: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 40 Κ101
Σχήμα 5.4: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 48 Κ102
Σχήμα 5.5: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 56 Κ102
Σχήμα 5.6: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 64 Κ103
Σχήμα 5.7: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 72 Κ103
Σχήμα 5.8: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 80 Κ104
Σχήμα 5.9: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 88 Κ104
Σχήμα 5.10: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 96 Κ105
Σχήμα 5.11: Γραφική παράσταση της αρχικής ένταση ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης108
Σχήμα 5.12: Γραφική παράσταση της έντασης ηλεκτρικού πεδίου στο ελάχιστο συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης, για τις αλκοόλες
Σχήμα 5.13: Γραφική παράσταση του αρχικού βαθμού πόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης109
Σχήμα 5.14: Γραφική παράσταση του βαθμού πόλωσης στο ελάχιστο συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης, για τις αλκοόλες110
Σχήμα 5.15: Μεταβολή της θερμοκρασίας εμφάνισης του ελαχίστου με αύξηση της θερμοκρασίας απόθεσης, για τις αλκοόλες111

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Η πειραματική διάταξη	42
Εικόνα 2.2: Το φύλλο Pt στερεωμένο στο κατώτατο άκρο του συστήματος	ψύξεως μέσω
δύο χάλκινων στηριγμάτων	44

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Ενώσεις που μελετήθηκαν για το φαινόμενο της αυθόρμητης πόλωσης20
Πίνακας 4.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων που μελετήθηκαν70
Πίνακας 4.2: Θερμοκρασίες εκρόφησης των ενώσεων που μελετήσαμε
Πίνακας 4.3: Πειραματικά αποτελέσματα για τη μεθανόλη
Πίνακας 4.4: Πειραματικά αποτελέσματα για την αιθανόλη
Πίνακας 4.5: Πειραματικά αποτελέσματα για την 1-προπανόλη
Πίνακας 4.6: Πειραματικά αποτελέσματα για την 1-βουτανόλη
Πίνακας 4.7: Πειραματικά αποτελέσματα για την 1-πεντανόλη
Πίνακας 4.8: Πειραματικά αποτελέσματα για το τετραϋδροφουράνιο
Πίνακας 4.9: Πειραματικά αποτελέσματα για τον διαιθυλαιθέρα
Πίνακας 5.1: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για τη μεθανόλη93
Πίνακας 5.2: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για την αιθανόλη94
Πίνακας 5.3: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για την 1-προπανόλη95
Πίνακας 5.4: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για την 1-βουτανόλη96
Πίνακας 5.5: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για την 1-πεντανόλη97
Πίνακας 5.6: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για το τετραϋδροφουράνιο98
Πίνακας 5.7: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για το διαιθυλαιθέρα
Πίνακας 5.8: Θερμοκρασίες μηδενισμού της πόλωσης και εκρόφησης των ενώσεων.107
Πίνακας 6.1: Συμβολισμοί που χρησιμοποιούνται για τα διάφορα μεγέθη113
Πίνακας 6.2: Σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν114

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα πειράματα και οι μετρήσεις της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Εισαγωγή

Το 1696 μια τυχαία παρατήρηση^[1], από την ομάδα του Ε. Elliot, οδήγησε στην ανακάλυψη του φαινομένου της αυθόρμητης πόλωσης. Στη σχετική δημοσίευση αναφέρεται η εμφάνιση ηλεκτρικού φορτίου όταν ατμοσφαιρικός αέρας εισέρχεται και αποτίθεται σε κρύα μέρη (παγίδες υγρού αζώτου) μιας διάταξης υπέρ-υψηλού κενού (Ultra-High Vacuum: UHV). Η εμφανιζόμενη τάση μπορεί να οδηγήσει ακόμη και στην ανάπτυξη σπινθήρων μήκους έως 2 cm, όπως αναφέρεται.

Το φαινόμενο αυτό έχει μελετηθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες, ωστόσο, δεν υπάρχει ακόμα κάποια ικανοποιητική ερμηνεία ούτε για την αιτιότητά του αλλά ούτε και για το μηχανισμό που το διέπει. Οι μελέτες αυτές αναφέρονται στην απόθεση στρωμάτων πολικών μορίων σε μια επιφάνεια χαμηλής θερμοκρασίας υπό συνθήκες υψηλού κενού. Τα ηλεκτρικά πεδία που σχηματίζονται είναι γενικά μεγάλης έντασης, της τάξεως των 10⁶ – 10⁸ V/m. Παρακάτω περιγράφονται, πιο αναλυτικά, τα αποτελέσματα των ερευνών αυτών και τα συμπεράσματα που προκύπτουν.

1.2 Εμφάνιση τάσης και διπολική ροπή

Γενικά, οι μελέτες που έχουν γίνει^{[2]-[23]} συγκλίνουν στο συμπέρασμα ότι για την εμφάνιση της τάσης απαραίτητη προϋπόθεση είναι η διπολική ροπή του αποτιθέμενου μορίου να είναι μη μηδενική. Για να υποστηριχθεί αυτό έχουν γίνει αποθέσεις, σε μεταλλικές κυρίως επιφάνειες, τόσο πολικών όσο και μη πολικών μορίων.

Στην πλειονότητα τους, οι ερευνητικές ομάδες, συμφωνούν ότι όλες οι πολικές ενώσεις εμφανίζουν τάση η οποία είναι αποτέλεσμα της πόλωσης από διευθέτηση της διπολικής ροπής των μορίων αυτών. Εξαίρεση αποτελεί μια ομάδα Δανών ερευνητών οι οποίοι υποστηρίζουν ότι πειράματα με νερό, καρβονυλικό σουλφίδιο (COS), φθοροβενζόλιο και οξικό οξύ δεν εμφάνισαν τέτοια πόλωση^{[11],[14],[17]}.

Μελέτες που έχουν γίνει σε μη πολικά είδη, είτε μόρια είτε άτομα ευγενών αερίων, έχουν δείξει ξεκάθαρα ότι δεν εμφανίζουν πόλωση^{[2],[4],[5],[7]}. Όμως, δυαδικά μίγματα μη πολικών μορίων (βενζολίου με τετραχλωράνθρακα και βενζολίου με 1,4-διοξάνιο) εμφανίζουν ανάπτυξη επιφανειακών φορτίων^[4]. Επιπλέον, μίγμα νερού και βενζολίου (πολικό και μη πολικό μόριο) φαίνεται να εμφανίζει τάση αλλά διαφοροποιημένη από αυτή του καθαρού νερού.

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με τις διάφορες ενώσεις που έχουν μελετηθεί και τις αντίστοιχες διπολικές ροπές τους στην αέρια φάση.

Ένωση	Συντακτικός τύπος	μ(D)	Αναφορές			
Πολικά Είδη						
νερό	H ₂ O	1.85	2,3,5,9,11,22			
μονοξείδιο του άνθρακα	CO	0.110	2,21,23			
μονοξείδιο του αζώτου	NO	0.159	2			
διοξείδιο του θείου	SO ₂	1.633	2			
ακετόνη		2.88	2,5			
υποξείδιο του αζώτου	N ₂ O	0.161	2,12,13,14, 17,18,19,20			
αμμωνία	NH ₃	1.472	2			
μεθανόλη	CH₃OH	1.70	5,6			
αιθανόλη	CH ₃ CH ₂ OH	1.69	5,8,10			
προπανόλη	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1.58	5			
ισοβουτανόλη	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	1.64	5			
χλωροφόρμιο	CHCl ₃	1.04	5			
τριχλωροαιθυλένιο	CHCI=CCI ₂	0.8	5			
προπάνιο	CH ₃ CH ₂ CH ₃	0.084	13,17			
τολουόλιο		0.375	5,13,19			

Πίνακας 1.1: Ενώσεις που μελετήθηκαν για το φαινόμενο της αυθόρμητης πόλωσης^[24]

Ένωση	Συντακτικός τύπος	μ(D)	Αναφορές
ο-διχλωροβενζόλιο	CI	2.50	5
ισοπεντάνιο	$\sum_{i=1}^{n}$	0.13	13,17,19
ισοπρένιο		0.25	13,17,19
Freon-13	CF ₃ CI	0.50	13,17
Freon-12	CF ₂ Cl ₂	0.51	16,17,19
Freon-11	CFCl₃	0.46	16,17
μεθανικός μεθυλεστέρας	0	1.77	15,17
μεθανικός αιθυλεστέρας		1.93	17
2,5-διυδροφουράνιο		1.63	17
	Μη πολικά είδη		
βενζόλιο		0	5
τετραχλωράνθρακας	CCI ₄	0	5
διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	0	2
άζωτο	N2	0	2
νέο	Ne	0	2
αργό	Ar	0	2

Εξάρτηση του μεγέθους της τάσης από την ποσότητα που αποτίθεται

Είναι σαφές πλέον ότι η ένταση του φαινομένου είναι ευθέως ανάλογη της ποσότητας που αποτίθεται^{[2],[3],[8],[10]-[19],[22]}. Αυτό γενικά εκφράζεται με την αναλογία των μεγεθών εμφανιζόμενης τάσης (V_{obs}) και πάχους του στρώματος (L) που προκύπτει από την απόθεση. Με βάση την αναλογία αυτή και σύμφωνα με την παρακάτω σχέση το προκύπτουν ηλεκτρικό πεδίο (E_{obs}) θα έχει σταθερή ένταση, ανεξάρτητη από το πάχος του στρώματος.

$$E_{\rm obs} = \frac{V_{obs}}{L} \tag{1.1}$$

Στο Σχήμα 1.1, που παρατίθεται ακολούθως, φαίνεται ξεκάθαρα η αναλογία αυτή για στρώματα Ν₂Ο εφόσον το πάχος τους είναι μεγαλύτερο από 30 ML.



Σχήμα 1.1: Δυναμικό επιφάνειας στρωμάτων Ν₂Ο συναρτήσει του πάχους σε μονοστοιβάδες (ML) για δέκα διαφορετικές θερμοκρασίες απόθεσης ^[13]

Από τα δεδομένα αυτά παρατηρείται ότι για λεπτά στρώματα (δεδομένα απόθεσης στους 40 K) υπάρχει απόκλιση από τη γραμμικότητα. Η πιθανή ερμηνεία που αποδίδεται^[12] είναι ότι στα λεπτά στρώματα το N₂O βρίσκεται σε κρυσταλλική φάση τέτοια ώστε να μην εμφανίζεται πόλωση στη μοναδιαία κυψελίδα. Αυξάνοντας τον αριθμό των μονοστοιβάδων (>20 ML) που αποτίθενται έχουμε σχηματισμό άμορφων στρωμάτων, όπου υπάρχει προτίμηση για διαμόρφωση μερικώς διευθετημένων μοριακών διπόλων. Επίσης, παρατηρούμε ότι η εμφανιζόμενη τάση έχει θετικό πρόσημο, γεγονός που οφείλεται στον τρόπο διευθέτησης του μορίου (το άτομο Ν προεκβάλλει προς τη διεπιφάνεια στρώματος-κενού).

1.4 Εξάρτηση της εμφανιζόμενης τάσης από τη θερμοκρασία

1.4.1 Εξάρτηση της τάσης από τη θερμοκρασία απόθεσης

Είναι εμφανές και από το Σχήμα 1.1 ότι η τάση εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία απόθεσης. Για να γίνει πιο κατανοητή η εξάρτιση παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της έντασης του πεδίου, E_{obs} , συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης, T_{dep} , όπου έχει γίνει αναγωγή της τάση ως προς την ποσότητα που αποτέθηκε.



Σχήμα 1.2: Εξάρτηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου από την θερμοκρασία απόθεσης για το Ν₂Ο^[13]

Στο Σχήμα 1.2 διακρίνονται η ένταση του παρατηρούμενου πεδίου (κόκκινο χρώμα) και η ένταση που προκύπτει από θεωρητικό υπολογισμό (μπλε χρώμα), με βάση ένα μοντέλο που θα περιγραφεί στη συνέχεια,

συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης. Την πτωτική αυτή συμπεριφορά υιοθετούν και άλλες ενώσεις πέραν του N₂O^{[2],[11],[13],[17],[20]-[23]}. Μια απλοϊκή ερμηνεία που μπορεί να δοθεί είναι ότι κατά την απόθεση η θερμική ενέργεια των μορίων και άρα η αταξία του συστήματος είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα να ελαττώνεται ο βαθμός της διευθέτησης των διπολικών ροπών.

Ωστόσο, μελέτες με μεθανικό μεθυλεστέρα έχουν δείξει διαφορετική συμπεριφορά^{[15],[17]}. Το Σχήμα 1.3 αναπαριστά το ηλεκτρικό πεδίου τόσο παρατηρούμενο όσο και θεωρητικά υπολογισμένο, με βάση το ίδιο μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για το Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.3: Ένταση ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για HCOOCH₃

Η ένταση του πεδίου αρχικά μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία απόθεσης έως τους 80 Κ περίπου, περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, όμως, οδηγεί σε αύξηση του πεδίου.

Η περίπτωση αυτή όπου το πεδίο δε μεταβάλλεται μονότονα συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης δεν είναι μοναδική. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται πειραματική παραλλαγή^[8] όπου το υπόστρωμα απόθεσης (ένας δίσκος Cu) εμφανίζει βαθμίδωση θερμοκρασίας[.] το κέντρο του δίσκου βρισκόταν σε θερμοκρασία 90-100 K ενώ το εξωτερικό του περίπου στους 170-180 K. Τα αποτελέσματα που δημοσιεύτηκαν παρουσιάζονται στα Σχήματα 1.4 – 1.6.



Σχήμα 1.4: Η τάση επιφάνειας για απόθεση Η₂Ο συναρτήσει της ακτίνας του υποστρώματος



Σχήμα 1.5: Η τάση επιφανείας για απόθεση ακετόνης συναρτήσει της ακτίνας του υποστρώματος



Σχήμα 1.6: Η τάση επιφάνειας για απόθεση CH₃CH₂OH συναρτήσει της ακτίνας του υποστρώματος

Παρατηρείται ότι για την ακετόνη και την αιθανόλη υπάρχει αλλαγή του πρόσημου με την αύξηση της θερμοκρασίας απόθεσης. Αυτό συνεπάγεται ότι οι διπολικές ροπές διευθετούνται με διαφορετικές κάθε φορά κατευθύνσεις.

1.4.2 Μεταβολή της τάσης όταν γίνεται σάρωση θερμοκρασίας

Ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία απόθεσης η τάση μεταβάλλεται, αν έπειτα από την απόθεση των στρωμάτων του μορίου ακολουθήσει σάρωση θερμοκρασίας, και μάλιστα με τρόπο μη αντιστρεπτό^{[2]-[7],[9]-[11],[22]}.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της συμπεριφοράς είναι το πείραμα των Onsanger *et al*^[8]. Η διάταξη που χρησιμοποίησαν κατέγραφε ρεύμα κατά τη διάρκεια της απόθεσης H₂O αλλά και της μετέπειτα σάρωσης της θερμοκρασίας. Το φάσμα του θερμικά προκαλούμενου ρεύματος (Thermally Stimulated Current: TSC) συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.7.





Στο σχήμα αυτό βλέπουμε δύο φαρδιές κορυφές περίπου στους 103 K και 130 K, μια οξεία αρνητική περίπου στους 153 K και άλλες λιγότερο έντονες σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Η μεταβολή της τάσης, όπως προαναφέρεται, είναι μη αντιστρεπτή, γεγονός που επιβεβαιώνεται από το εξής πείραμα. Αρχικά γίνεται απόθεση των στρωμάτων H₂O επάνω στην επιφάνεια και ακολουθεί θέρμανση έως τους 103 K περίπου και ταυτόχρονη καταγραφή της θερμοκρασίας. Έπειτα, το δείγμα ψύχεται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και ένα νέο φάσμα TSC καταγράφεται κατά την επόμενη θέρμανση. Αυτή τη φορά η κορυφή στους 103 K «απουσιάζει» από το φάσμα TSC αλλά η επόμενη κορυφή εμφανίζεται κανονικά. Έγινε επανάληψη της παραπάνω διαδικασίας για όλες τις κύριες κορυφές του φάσματος TSC και το αποτέλεσμα φαίνεται στο Σχήμα 1.8.



Σχήμα 1.8: Φάσματα TSC για διαδοχικές θερμάνσεις στρωμάτων Η₂Ο

Εδώ βλέπουμε το αποτέλεσμα διαδοχικών θερμάνσεων για στρώματα H₂O. Η θερμοκρασία που έφτανε το δείγμα κάθε φορά είναι περίπου 110 K, 140 K, 190 K και 273 K με τη σειρά της αρίθμησης του Σχήματος 1.8. Αφενός, λοιπόν, επιβεβαιώνεται ότι το φαινόμενο είναι μη αντιστρεπτό και αφετέρου ότι οι κορυφές του φάσματος είναι ανεξάρτητες.

Η ομάδα των Δανών φαίνεται να διαφοροποιείται για ακόμη μια φορά υποστηρίζοντας^{[13],[15]-[17]} ότι η παρατηρούμενη τάση εμφανίζει μια σχετική ανεκτικότητα στις μεταβολές θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τους Δανούς, θέρμανση του δείγματος δε μεταβάλλει σημαντικά την τάση έως ότου η

θερμοκρασία φτάσει σε μια κρίσιμη τιμή όπου η πόλωση εξαφανίζεται απότομα χωρίς όμως να υπάρξει εκρόφηση του υλικού. Η θερμοκρασία αυτή αποκαλείται σημείο Curie κατ' αναλογία προς το σιδηρομαγνητισμό. Ένα παράδειγμα τέτοιας συμπεριφοράς είναι η θέρμανση στρωμάτων ισοπρενίου που παρουσιάζεται ακολούθως.



Σχήμα 1.9: Μεταβολή τάσης στρώματος 300 ML ισοπρενίου που αποτέθηκε στους 40 K με επακόλουθη θέρμανση έως τους 82 K

Παρατηρείται ότι θέρμανση έως τους 70 K δεν επέφερε σημαντική μεταβολή στην τάση ενώ περαιτέρω θέρμανση έως του 79 K είχε ως αποτέλεσμα την πτώση της τάσης κατά 10 V.

1.4.3 Μεταβολή της τάσης με μετάπτωση φάσεως

Η μεταβολή της εμφανιζόμενης τάσης κατά τις διάφορες σαρώσεις θερμοκρασίας αποδίδεται, εν μέρει, σε μεταπτώσεις φάσεως των στερεών που έχουν προκύψει από απόθεση.

Το πιο κοινό παράδειγμα είναι αυτό του H₂O^{[3],[9],[11],[22]} για το οποίο γνωρίζουμε ότι πραγματοποιούνται οι εξής μεταπτώσεις φάσεως (α) από την άμορφη φάση στην κυβική κρυσταλλική στους 150 K περίπου και (β) από την κυβική στην εξαγωνική κρυσταλλική, που είναι και η πλέον σταθερή, στους 200 K περίπου. Στο Σχήμα 1.7 η οξεία αρνητική κορυφή στους 153 K είναι αποτέλεσμα της μετάπτωσης από την άμορφη στην κυβική κρυσταλλική φάση. Επίσης αναφέρεται η ύπαρξη μιας ακόμη παρόμοιας κορυφής, λιγότερο έντονης και πιο φαρδιάς, κοντά στη θερμοκρασία μετάπτωσης από την κυβική στην εξαγωνική φάση^[9].

Ένα άλλο παράδειγμα είναι αυτό της μεθανόλης για την οποία έχουμε μετάπτωση από την *α* στη *β* φάση στους 158 K με αντίστοιχη αλλαγή στις ηλεκτρικές ιδιότητες των στρωμάτων που αποτέθηκαν^[6].

Παρόμοια δεδομένα^[10] υπάρχουν, όμως, και για την αιθανόλη. Η άμορφη αιθανόλη, η οποία προκύπτει από απόθεση σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 125 Κ, μπορεί να υπάρξει σε υαλώδη κατάσταση και μεταβαίνει στην κρυσταλλική Ι φάση μέσω της κρυσταλλικής ΙΙ. Οι μεταβολές αυτές αποτυπώνονται και στις ηλεκτρικές ιδιότητες των στρωμάτων που αποτέθηκαν, όπως φαίνεται από το Σχήμα 1.10.



Σχήμα 1.10: Φάσμα TSC για στρώμα αιθανόλης πάχους 11.5 μm που αποτέθηκε στους 80 Κ

Η απότομη αύξηση του ρεύματος που παρατηρείται κοντά στους 120 Κ σηματοδοτεί την έναρξη της μετάπτωσης στην κρυσταλλική φάση ΙΙ ενώ στους 134 Κ η αλλαγή του σχήματος της καμπύλης αναφέρεται στην εμφάνιση της κρυσταλλικής φάσης Ι.

Ανεξαρτησία της εμφανιζόμενης τάσης από το υπόστρωμα απόθεσης

Αναφέρεται σε πολλά σημεία της βιβλιογραφίας ότι οι ηλεκτρικές ιδιότητες των στρωμάτων που αποτίθενται είναι ανεξάρτητες του υποστρώματος στο οποίο πραγματοποιείται η απόθεση^{[2],[3],[13],[14],[19]-[22]}. Κατά βάση χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικά υποστρώματα (π.χ. Cu, Pt, Au). Η ανεξαρτησία από το υπόστρωμα επιβεβαιώνεται από το εξής πείραμα^{[13],[14]}. Σε επιφάνεια Au σχηματίστηκαν τέσσερα στρώματα Xe: 1 ML στους 58 K, 50 ML επίσης στους 58 K, 15 ML στους 63 K και τελικώς 5 ML στους 65 K. Επάνω στα στρώματα Xe αποτέθηκε N₂O, στην ίδια θερμοκρασία με αυτήν της απόθεσης του Xe. Το αποτέλεσμα δεν έδειξε κάποια σημαντική απόκλιση στην ένταση του ηλεκτρικού πεδίου σε σχέση με τα στρώματα N₂O που σχηματίστηκαν σε καθαρές επιφάνειες και στις ίδιες θερμοκρασίες.

Αξίζει να αναφερθεί και το παρακάτω πείραμα^[22] που σχετίζεται με απόθεση στρωμάτων H₂O. Σε επιφάνεια Au, επικαλυμμένη με κρυστάλλους χαλαζία, πραγματοποιήθηκε απόθεση ατμών H₂O, σε θερμοκρασία 30 K και με ρυθμό 0.1 ML/s, ενώ το ίδιο έγινε αφού προηγουμένως έχουν αποτεθεί 538 ML κρυσταλλικού πάγου. Κατά τη διάρκεια τις απόθεσης γινόταν καταγραφή της τάσης με τα αποτελέσματα να φαίνονται στο Σχήμα 1.11.



Σχήμα 1.11: Εξέλιξη της αναπτυσσόμενης τάσης κατά την απόθεση των πρώτων 15 ML άμορφου στερεού νερού

Εδώ, απεικονίζεται η μεταβολή της τάσης, ΔV_s , κατά την απόθεση των πρώτων 15 ML άμορφου στερεού H₂O για τα δύο διαφορετικά υποστρώματα: Au (διακεκομμένη κόκκινη γραμμή) και Au μαζί με κρυσταλλικό πάγο (συνεχής μπλε γραμμή). Η τάση στην αρχή πέφτει απότομα κατά ~0.25 V εντός των ~5 ML που σχηματίζονται και στη συνέχεια αυξάνεται γραμμικά, κατά απόλυτη τιμή, με μικρότερο ρυθμό. Η ανάπτυξη της τάσης, ως φαίνεται, δεν εμφανίζει σημαντική εξάρτηση από το υλικό του υποστρώματος.

1.5.1 Δομές τύπου «σάντουιτς»

Οι δομές τύπου «σάντουιτς» είναι δομές στις οποίες γίνεται απόθεση στρωμάτων από διαφορετικές ενώσεις. Η διατήρηση των ιδιοτήτων των επιμέρους στρωμάτων επιβεβαιώνει την ανεξαρτησία από το υπόστρωμα.

Ένα παράδειγμα τέτοιας δομής είναι η απόθεση ισοπεντανίου και N₂O^[14]. Έχει βρεθεί ότι, με απόθεση στους 40 K, 33 ML N₂O αποδίδουν τάση +800 mV και 183 ML ισοπεντανίου -800 mV. Κατά το πείραμα, 33 ML αποτέθηκαν σε επιφάνεια Au, στους 40 K, με εμφανιζόμενη τάση +800 mV. Κατά την ακόλουθη απόθεση ισοπεντανίου, η οποία πραγματοποιήθηκε σε δόσεις, παρατηρήθηκε ελάττωση της τάσης και μηδενισμός κατά την απόθεση 183 ML ισοπεντανίου. Έπειτα έγινε απόθεση άλλων 33 ML N₂O με συνέπεια αύξηση της τάσης στα +800 mV και τελικώς προσθήκη 183 ML ισοπεντανίου που οδήγησε στο μηδενισμό της τάσης, όπως ήταν αναμενόμενο. Αυτό επιβεβαιώνει την ανεξαρτησία των επιμέρους στρωμάτων, και άρα την υπόθεση περί ανεξαρτησίας από το υπόστρωμα.

Υπάρχουν και άλλα παραδείγματα μελέτης τέτοιων δομών^[19]. Οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν N₂O, τολουόλιο, ισοπρένιο, ισοπεντάνιο και CF₂Cl₂, σε τέσσερις διαφορετικούς συνδυασμούς ανά δύο, όπως αυτή του Σχήματος 1.12. Πιο συγκεκριμένα, τα εξεταζόμενα συστήματα ήταν N₂O/τολουόλιο, τολουόλιο/ισοπεντάνιο, N₂O/ισοπρένιο και N₂O/CF₂Cl₂.



Σχήμα 1.12: Δομή «σάντουιτς» των ενώσεων Ν2Ο και CF2CI2

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα εξής:

- Τα στρώματα των επιμέρους συστατικών αποτίθενται το ένα πάνω στο άλλο χωρίς ένδειξη ανάμειξης των υλικών. Κάθε στρώμα, μακριά από την διεπιφάνεια, έχει ίδιες ιδιότητες με αυτές του απομονωμένου στρώματος της αντίστοιχης ένωσης.
- Στρώματα τα οποία χαρακτηρίζονται από ηλεκτρικά πεδία αντιθέτου φορτίου είναι δυνατόν να συγκροτούνται άμεσα και ταυτόχρονα να διατηρούν τις ανεξάρτητες ιδιότητες τους.
- Η απόκριση των συστήματος στη θέρμανση δείχνει ανεξάρτητη θερμική συμπεριφορά των επιμέρους στρωμάτων με ταυτόχρονη διατήρηση των ιδιοτήτων Curie των καθαρών συστατικών.
- 4. Στην περιοχή της διεπιφάνειας υπάρχει μικρή διαφοροποίηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου του υπερκείμενου στρώματος. Το ηλεκτρικό πεδίο αποκαθίσταται όσο αυξάνεται η απόσταση από τη διεπιφάνεια φτάνοντας στην τιμή που έχει για το καθαρό συστατικό.

1.6 Προτεινόμενα θεωρητικά μοντέλα

Στην υποενότητα αυτή περιγράφονται τα κυριότερα θεωρητικά μοντέλα που έχουν προταθεί για την ερμηνεία του φαινομένου της αυθόρμητης πόλωσης.

1.6.1 Υπόθεση συντονισμού με φωνόνια^[2]

Το 1972 έγινε η πρώτη προσπάθεια ερμηνείας του φαινόμενου από τον K. Kutzner. Κατά τον Kutzner η εμφανιζόμενη πόλωση είναι αποτέλεσμα της προτίμησης των διπολικών ροπών για μια συγκεκριμένη διευθέτηση. Η εξάρτιση της πόλωσης από τη θερμοκρασία απόθεσης μπορεί να εξηγηθεί από ένα μηχανισμό συντονισμού μεταξύ της συχνότητας ταλάντωσης του μορίου που θα αποτεθεί και της μέσης συχνότητας των φωνονίων του υποστρώματος απόθεσης ή της ήδη συμπυκνωμένης στοιβάδας.

Ως παράδειγμα αναφέρει την πόλωση στρωμάτων CO (με πολικότητα δεσμού C⁻O⁺). Κατά τη σύγκρουση του μορίου CO με τη μεταλλική επιφάνεια το μόριο διαθέτει ενέργεια για περιστροφική και μεταφορική κίνηση, αυτήν που έχει σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά τη διάρκεια της απόθεσης η περίσσεια ενέργειας θα πρέπει να αποθηκευτεί σε διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας. Μια πιθανότητα κίνησης για το μόριο του CO στην επιφάνεια συμπύκνωσης είναι αυτή του ταλαντευόμενου εκκρεμούς, η οποία πραγματοποιείται όταν το ένα άκρο (π.χ. άτομο C) είναι «στερεωμένο» στην επιφάνεια ενώ το άλλο άκρο (π.χ. άτομο O) μπορεί να ταλαντώνεται ελεύθερα. Για το CO υπάρχουν, συνεπώς, δύο πιθανές διευθετήσεις της διπολικής ροπής, για τις οποίες η εμφανιζόμενη τάση θα έχει αντίθετο πρόσημο. Για αυτές τις διευθετήσεις η δυναμική ενέργεια ταλάντωσης, V, θεωρείται ότι είναι ίδια, ενώ η ροπή αδρανείας, I, εξαρτάται από τη μάζα του ατόμου που ταλαντώνεται. Άρα, οι ιδιοσυχνότητες ω₀ (ταλάντωση O) και ω_c (ταλάντωση C) καθορίζονται από τον προσανατολισμό του μορίου και δίνονται από τις σχέσεις:

$$\omega_{\rm O} = \sqrt{\frac{V}{r^2 m_O}} \quad \text{Kal} \quad \omega_{\rm C} = \sqrt{\frac{V}{r^2 m_{\rm C}}} \tag{1.2}$$

Εάν υπάρξει συντονισμός μεταξύ της μέσης συχνότητας φωνονίων της συμπυκνωμένης στοιβάδας ή του υποστρώματος απόθεσης με μια από τις συχνότητες ταλάντωσης του μορίου προς απόθεση, για παράδειγμα με το άτομο του Ο να ταλαντώνεται ελεύθερα, τότε, η μεταφορά ενέργειας στη συμπυκνωμένη στοιβάδα αποτρέπεται για αυτό τον προσανατολισμό. Τα μόρια τα οποία δεν έχουν αποτεθεί ακόμα, προσεγγίζοντας την επιφάνεια, μπορούν να αντιστρέψουν τον προσανατολισμό τους. Τελικώς, περισσότερα μόρια θα αποτεθούν με τον μη αποτρεπτικό για τη μεταφορά ενέργειας προσανατολισμό και το αποτέλεσμα για το συγκεκριμένο παράδειγμα θα είναι πόλωση με αρνητική τάση, δηλαδή ελεύθερη ταλάντωση του ατόμου του C.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες η μέση συχνότητα φωνονίων είναι ανάλογη της απόλυτης θερμοκρασίας. Επομένως, θα υπάρχει προτίμηση για κάποια συγκεκριμένη διευθέτηση ανάλογα με τη θερμοκρασία απόθεσης και η εμφανιζόμενη τάση θα έχει περιοχές διαφορετικού πρόσημου.

Για τα ευθύγραμμα μόρια, στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, το πρόσημο της εμφανιζόμενης τάσης αντιστοιχεί στη διευθέτηση των μορίων με τη μικρότερη ροπή αδράνειας και, κατά συνέπεια, τη μεγαλύτερη συχνότητα ταλάντωσης. Αυτή η παρατήρηση είναι συμβατή με την παραπάνω υπόθεση καθώς σε αυτές τις θερμοκρασίες η μέση συχνότητα φωνονίων βρίσκεται κοντά στην χαμηλότερη ενέργεια δόνησης, οπότε η μεταφορά ενέργειας για αυτόν τον προσανατολισμό παρεμποδίζεται.

Τελικώς, ο Kutzner επιβεβαίωσε την υπόθεση του από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αποθέσεις ¹²CO και ¹³CO. Τα δύο μόρια έχουν ίδιες χημικές ιδιότητες και διαφέρουν μόνο στις ροπές αδρανείας τους. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν χαρακτηριστικές διαφορές όπως φαίνεται και από το Σχήμα 1.13.



Σχήμα 1.13: Εμφανιζόμενη πόλωση συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης. Σύγκριση των αποτελεσμάτων για ¹²CO (διακεκομμένη γραμμή) και ¹³CO (συνεχής γραμμή)

Παρατηρείται ότι οι ιδιοσυχνοτητες ταλάντωσης του ατόμου του C είναι μετατοπισμένες προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που οφείλεται στην αύξηση της μάζας του ταλαντευόμενου ατόμου.

1.6.2 Υπόθεση συντονισμού με ηλεκτρομαγνητικό πεδίο^[5]

Η υπόθεση συντονισμού με ηλεκτρομαγνητικό πεδίο προτάθηκε από τους Chrzanowski και Sujak το 1981. Όπως αναφέρουν, μια αλληλεπίδραση τύπου συντονισμού οδηγεί στην επικράτηση κάποιου προσανατολισμού των μορίων στο υπόστρωμα απόθεσης.

Στις περιοχές υπερύθρου και μικροκυμάτων το υπόστρωμα απόθεσης εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και η πυκνότητα των φασματικών γραμμών, των εκπεμπόμενων φωτονίων, δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$v_{\rm max} = \alpha T \tag{1.3}$$

όπου v_{max} είναι κάποια στοιχειώδης συχνότητα που αντιπροσωπεύει το μέγιστο στην φασματική πυκνότητα φωτονίων, $\alpha \approx 1.56k_B / h \approx 3.3 \times 10^{10} \,\text{Hz/K}$ μια σταθερά, και T η θερμοκρασία του υποστρώματος.

Κατά την απόθεση τα μόρια δύνανται να πραγματοποιούν δονήσεις και ταλαντώσεις γύρω από διαφορετικά σημεία ισορροπίας, με ιδιοσυχνότητες v_e . Μακριά από το συντονισμό, όπου ισχύει $v_e \neq v_{max}$, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μορίου και του πεδίου είναι ασθενείς. Όταν η θερμοκρασία του υποστρώματος απόθεσης φτάσει στην κατάλληλη τιμή, τότε, μπορεί να πραγματοποιηθεί σύζευξη του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και του μορίου που αποτίθεται, και ισχύει ότι $v_{max} \approx v'_e$, όπου v'_e αναφέρεται στην ιδιοσυχνότητα του μορίου που αποτίστρωμα απόθεσης. Αυτή η αλληλεπίδραση είναι ισχυρή και του μόριο προσανατολισμό του διπόλου στο υπόστρωμα απόθεσης.

Τα μόρια που απομένουν και έχουν διαφορετικό προσανατολισμό και άρα δονητικές ιδιοσυχνότητες $v_e'' \neq v_e'$, λόγω διαφορετικής ροπής αδρανείας, δεν αλληλεπιδρούν με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και δεν προσκολλώνται στην επιφάνεια. Όμως, μεταβολή στη θερμοκρασία του υποστρώματος επάγει το μηχανισμό σύζευξης και για αυτό το μέρος του πληθυσμού των μορίων, με ιδιοσυχνότητα v_e'' . Με βάση αυτόν τον μηχανισμό οι Chrzanowski και Sujak ερμήνευσαν τα διάφορα μέγιστα στις καμπύλες συνολικού παραγόμενου, κατά την απόθεση, φορτίου συναρτήσει θερμοκρασίας, που κατέγραφαν κατά τη μελέτη τους.

1.6.3 Μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού^[11]

Σε δημοσίευση από τους ledema *et al.*, το 1998, προτείνεται ένα μοντέλο για την ερμηνεία της συμπεριφοράς των πολωμένων στρωμάτων H₂O κατά τη θέρμανση. Στη συγκεκριμένη δημοσίευση η πόλωση μετρείται μέσω της διαφοράς δυναμικού επαφής (Contact Potential Difference: CPD). Αναφέρεται ότι τα μόρια καθώς προσροφώνται στο υπόστρωμα έχουν κάποια εγγενή προτίμηση ώστε, μερικώς, να εμφανίζουν σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά. Το μέγεθος της πόλωσης από τη διευθέτηση ποσοτικοποιείται με βάση τη μεταβολή στο CPD, η οποία για επιφανειακή συγκέντρωση μορίων νερού 1.05×10¹⁹ m⁻², καθένα από τα οποία έχει διπολική ροπή μ_z σε κατεύθυνση κάθετη από αυτή του επιπέδου της επιφάνειας, δίνεται από την εξής σχέση

$$\Delta \text{CPD}_{\text{pol}} = \frac{1.05 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \times \mu_z \times 3.33 \times 10^{-30} \text{ C m D}^{-1}}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}$$
(1.4)

όπου ε₀ είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και ε_∞ η άπειρης συχνότητας διηλεκτρική σταθερά του πάγου.

Κατά τη θέρμανσή ή την απόθεση σε υψηλότερη θερμοκρασία το CPD μειώνεται όπως παρατηρείται και από το Σχήμα 1.14. Αυτό οφείλεται στη διηλεκτρική σταθερά, η οποία ενεργοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και έτσι μπορεί να προασπίζει το εξωτερικό πεδίο που παράγεται από οποιαδήποτε πόλωση.



Σχήμα 1.14: Καμπύλες CPD κατά τη θέρμανση στρωμάτων Η₂Ο που έχουν αποτεθεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες

1.6.4 Μοντέλο μέσου πεδίου^{[13],[15]-[21],[23]}

Οι ομάδα των Δανών ερευνητών πρότεινε ένα διαφορετικό μοντέλο μέσα από μια σειρά δημοσιεύσεων ερμηνεύοντας έτσι τη συμπεριφορά των
ενώσεων που μελέτησαν, συμπεριλαμβανομένης και της ανώμαλης συμπεριφοράς του μεθανικού μεθυλεστέρα κατά την αύξηση της θερμοκρασίας απόθεσης.

Σύμφωνα με τους Δανούς, ο μηχανισμός της δημιουργίας του ηλεκτρικού πεδίου στο στρώμα αποδίδεται στην τάση των μοριακών διπόλων να διευθετούνται σε διαδοχικές στοιβάδες του υλικού, η οποία όμως αντισταθμίζεται από τη θερμική κίνηση. Το σύστημα γενικά χαρακτηρίζεται μη γραμμικό και μη τοπικό καθώς η διευθέτηση των διπόλων δημιουργεί το ηλεκτρικό πεδίο και το ηλεκτρικό πεδίο, με τη σειρά του, ενισχύει τη διευθέτηση των διπόλων. Το σύστημα βρίσκεται σε μια σταθερή διαμόρφωση που αντιστοιχεί σε μια ισορροπία μεταξύ της μη γραμμικότητας που οδηγεί σε τάξη και της θερμικής κίνησης που οδηγεί σε αταξία. Το γεγονός αυτό προκύπτει εύλογα από την έντονη εξάρτηση του ηλεκτρικού πεδίου από τη θερμοκρασία απόθεσης.

Ο βαθμός της διπολικής διευθέτησης των μορίων ορίζεται από το λόγο $\langle \mu_z \rangle / \mu$, όπου $\langle \mu_z \rangle$ είναι η μέση διπολική ροπή σε διεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια και μ είναι η συνολική διπολική ροπή του μορίου στη στερεά κατάσταση. Η τιμής της διπολικής ροπής, μ , στη στερεά κατάσταση διαφοροποιείται από την τιμή που έχει για το μόριο στην αέρια φάση, μ_0 , λόγω της αποπόλωσης και δίνεται από την παρακάτω σχέση.

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + \frac{\alpha k_B}{s^3}} \tag{1.5}$$

όπου α είναι η πολωσιμότητα και *s* η απόσταση μεταξύ διαδοχικών στοιβάδων. Επιπλέον, ο βαθμός διπολικής διευθέτησης ισούται με το συνημίτονο της γωνίας θ που σχηματίζει η συνιστώσα μ_z με το μ, ενώ σχετίζεται με το παρατηρούμενο ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο δίνεται από τη σχέση (1.1), με βάση την εξίσωση

$$\langle \mu_z \rangle / \mu = \varepsilon_0 E_{obs} \Omega / \mu$$
 (1.6)

όπου Ω είναι ο όγκος του μορίου.

Οι συνιστώσες του ηλεκτρικού πεδίου στις διευθύνσεις *x* και *y* θεωρούνται κατά μέσο όρο μηδέν, ενώ η συνιστώσα στη διεύθυνση *z*, κάθετη στο επίπεδο της επιφάνειας, δίνεται από τη σχέση

$$E_{z} = \left\langle E_{sym} \right\rangle \left[1 + \zeta \left(\frac{\left\langle \mu_{z} \right\rangle}{\mu} \right)^{2} \right] - \left\langle E_{asym} \right\rangle \frac{\left\langle \mu_{z} \right\rangle}{\mu}$$
(1.7)

Στην εξίσωση αυτή οι παράμετροι $\langle E_{sym} \rangle$, $\langle E_{asym} \rangle$ και ζ θεωρούνται κατά προσέγγιση ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία και εισάγονται για να γίνει θεωρητική προσαρμογή στα δεδομένα. Η παράμετρος $\langle E_{sym} \rangle$ αναφέρεται στο ηλεκτρικό πεδίο που αντιπροσωπεύει τις συμμετρικές αλληλεπιδράσεις που συνδέουν τη μια στοιβάδα προσροφημένου υλικού με την επόμενη αλλά δεν επάγουν διπολική διευθέτηση. Η άλλη παράμετρος, $\langle E_{asym} \rangle$, αναφέρεται στο ηλεκτρικό πεδίο που αντιπροσωπεύει τις ασύμμετρες αλληλεπιδράσεις που συνδέουν τη μια στοιβάδα προσροφημένου υλικού με την επόμενη αλλά δεν επάγουν διπολική διευθέτηση. Η άλλη παράμετρος, $\langle E_{asym} \rangle$, αναφέρεται στο ηλεκτρικό πεδίο που αντιπροσωπεύει τις ασύμμετρες αλληλεπιδράσεις που δημιουργούν τη διπολική διάταξη και άρα το παρατηρούμενο ηλεκτρικό πεδίο. Επιπλέον, ο βαθμός διπολικής διευθέτησης προκύπτει από την εξής σχέση.

$$\frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu} = \operatorname{coth}\left(\frac{E_z \mu}{k_{\rm B}T}\right) - \left(\frac{E_z \mu}{k_{\rm B}T}\right)^{-1}$$
(1.8)

Η εξίσωση αυτή εισάγει τη θερμική ενέργεια στη θεώρηση του μοντέλου, η οποία, όπως προαναφέρεται, ανταγωνίζεται τη διπολική διάταξη που επάγεται από το ηλεκτρικό πεδίο. Οι δύο τελευταίες εξισώσεις εκφράζουν τη μη γραμμικότητα του φαινόμενου καθώς τα μεγέθη του βαθμού διπολικής διευθέτησης και του ηλεκτρικού πεδίου είναι αλληλένδετα και συζευγμένα.

Με βάση τις εξισώσεις αυτές γίνεται θεωρητικός υπολογισμός του ηλεκτρικού πεδίου, τα αποτελέσματα του οποίου φαίνονται στο Σχήμα 1.2 για το N₂O και στο Σχήμα 1.3 για το HCOOCH₃.

1.6.5 Απόδοση της πόλωσης στο πορώδες του στρώματος που αποτέθηκε^[22]

Μια άλλη πιθανή ερμηνεία του φαινομένου συσχετίζει την εμφανιζόμενη τάση με το πορώδες του στρώματος που αποτέθηκε. Στη σχετική δημοσίευση μελετάται η πόλωση του H₂O και η εξάρτιση της από το πορώδες του στρώματος, η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.15. Το πορώδες του στρώματος ελεγχόταν με απόθεση ατμών H₂O από ευθυγραμμισμένη δέσμη σε διαφορετική γωνία πρόσπτωσης, καθώς αύξηση της γωνίας πρόσπτωσης οδηγούσε σε στρώμα με μεγαλύτερο πορώδες. Είναι εμφανές, ότι αύξηση του πορώδους αυξάνει το ηλεκτρικό πεδίο.



Σχήμα 1.15: Εξάρτιση του ηλεκτρικού πεδίου πόλωσης από το πορώδες του στρώματος για απόθεση Η₂Ο στους 30 Κ

Από θεωρητική μελέτη^[25] που έχει γίνει για σύμπλεγμα H₂O με 450 μόρια, προκύπτει ότι στην επιφάνεια του συμπλέγματος πολλά μόρια H₂O δεν έχουν τετραεδρική συναρμογή, σχηματίζοντας έτσι 2 ή 3 δεσμούς υδρογόνου με τα άτομο του O να διαθέτουν αδέσμευτα μονήρη ηλεκτρόνια. Επιπρόσθετα, τα άτομα O τείνουν να προεκβάλλουν προς το εξωτερικό της επιφάνειας του συμπλέγματος. Το γεγονός αυτό ερμηνεύει την αρνητική τάση των ~-0.25 V που εμφάνισε το εξεταζόμενο σύστημα (Σχήμα 1.11) κατά την απόθεση των πρώτων 5 ML, καθώς στο λεπτό στρώμα που σχηματίστηκε τα περισσότερα μόρια ήταν εκτεθειμένα είτε στο υπόστρωμα είτε στη διεπιφάνεια στρώματος-κενού.

Τα ατελώς συναρμοσμένα μόρια, κατά την απόθεση των επόμενων μονοστοιβάδων, θα σχηματίσουν νέους δεσμούς υδρογόνου, για να έχουν τετραεδρική συναρμογή. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα στο σύνολο της μάζας να μην εμφανίζεται πόλωση εκτός από την διεπιφάνεια στρώματος-κενού όπου θα έχει απομείνει η στοιβάδα διπόλου (Σχήμα 1.16α).

Κατά τη διαδικασία της απόθεσης, όμως, μπορεί να σχηματιστούν σε κάποιο σημείο προεξοχές στην επιφάνειά και έπειτα πόροι. Εάν το παραπάνω επιχείρημα, περί προεκβολής του ατόμου του Ο, ισχύει και για τα τοιχώματα των σχηματιζόμενων πόρων, τότε τα δίπολα θα διευθετηθούν με διαφορετικό τρόπο (Σχήμα 1.16β). Συγκεκριμένα, στο εσωτερικό του πόρου και μάλιστα κοντά στη διεπιφάνεια στρώματος-κενού, τα ατελώς συναρμοσμένα άτομα Ο θα έλκονται από την εξωτερική πολωμένη στοιβάδα ούτως ώστε να διευθετούνται στρέφοντας τα δίπολα τους προς τα τοιχώματα. Παρόμοια διευθέτηση επάγεται από τα στραμμένα δίπολα και για τα μόρια στα εσωτερικά τοιχώματα του πόρου.



Σχήμα 1.16: (α) Πόλωση στρώματος που δε διαθέτει πόρους, (β) Πόλωση στρώματος που διαθέτει πόρους

Το άθροισμα των διπολικών ροπών στην παράλληλη προς την επιφάνεια διεύθυνση είναι μηδέν, καθώς οι συνιστώσες αλληλοαναιρούνται. Συνεπώς, το ηλεκτρικό πεδίο έχει διεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια. Επιπλέον, καθώς η απόθεση εξελίσσεται η διευθέτηση αυτή συνεχίζει να διαδίδεται αποδίδοντας τάση ανάλογη του πάχους του στρώματος.

Ακόμη, αύξηση της θερμοκρασίας απόθεσης του υποστρώματος θα έχει ως συνέπεια την ελάττωση του πορώδους και άρα της εσωτερικής διαθέσιμης επιφάνειας με εμφανές αποτέλεσμα τη μείωση της εμφανιζόμενης τάσης.

Πειράματα απόθεσης CO σε διάφορα, μη πολωμένα, υποστρώματα πάγου δείχνουν να συμφωνούν με τα παραπάνω^[23]. Ειδικότερα, έγινε σύγκριση της πόλωσης στρωμάτων CO που αποτέθηκαν σε υπόστρωμα πορώδους άμορφου πάγου (pasw), συμπαγούς άμορφου πάγου (casw) και κρυσταλλικού πάγου (CSW). Βρέθηκε ότι ο βαθμός διπολικής διευθέτησης ήταν μέγιστος για το σύστημα CO-CSW, ενώ το σύστημα CO-pasw εμφάνιζε λίγο μεγαλύτερο βαθμό διπολικής διευθέτησης από αυτό του CO-casw. Ο μεγαλύτερος βαθμός πόλωσης για το σύστημα CO-pasw αποδίδεται στην ύπαρξη πόρων που αποτελούν θέσεις δέσμευσης του μορίου CO. Για το σύστημα CO-CSW μια πιθανή ερμηνεία είναι ότι ο πάγος έχει τη διαμόρφωση του κυβικού κρυσταλλικού συστήματος, η οποία εμφανίζει ατέλειες στη δομή, με αποτέλεσμα την ύπαρξη πολλών θέσεων δέσμευσης για το CO.

1.7 Χρησιμότητα μελέτης του φαινομένου της αυθόρμητης πόλωσης

Πέρα από το επιστημονικό ενδιαφέρον για τη μελέτη του φαινομένου της αυθόρμητης πόλωσης, υπάρχουν αναφορές στη βιβλιογραφία που τονίζουν τη χρησιμότητα των αποτελεσμάτων που προκύπτουν.

Οι μεταβολές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των στρωμάτων παρέχουν πληροφορίες για επιφανειακά φαινόμενα καθώς και μεταπτώσεις φάσεως στη στερεά κατάσταση^[3]. Ακόμη, η μελέτη επιφανειών δυαδικών συστημάτων βοηθά στην κατανόηση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων και συγκεκριμένα αυτών που συγκροτούν τυχόν σχηματιζόμενα βραχύβια σύμπλοκα χαμηλής ενέργειας δεσμού^[4].

Εφαρμογές των υπό μελέτη υλικών μπορούν να υπάρξουν για ηλεκτρονικές συσκευές καθώς και στη νανοτεχνολογία^{[13],[15],[19],[26]}. Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί ότι η μελέτη του φαινομένου μπορεί να φανεί χρήσιμη στην κατανόηση διαφόρων αστροφυσικών διαδικασιών^{[21],[23]}. Ειδικότερα, οι μελέτες στρωμάτων CO παρουσιάζουν έντονο ενδιαφέρον, καθώς τα συστήματα που μελετώνται προσομοιάζουν αυτά των κόκκων διαστρικής σκόνης επί των οποίων αποτίθεται CO.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

2.1 Σύντομη περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήσαμε (Εικόνα 2.1). Η πειραματική διάταξη συνίσταται από έναν τριπλό σταυροειδή θάλαμο, από ανοξείδωτο χάλυβα κατάλληλο για την επίτευξη υψηλού κενού για τα πειράματα μας. Στο κέντρο του θαλάμου βρίσκεται τοποθετημένο ένα φύλλο Pt το οποίο είναι και το υπόστρωμα απόθεσης για τα πειράματα μας. Στα άκρα του είναι συνδεμένα τα υπόλοιπα μέρη της διάταξης, δηλαδή οι αντλίες κενού, το σύστημα ψύξεως, ο προθάλαμος εισαγωγής του αερίου για απόθεση, το ηλεκτρόδιο Kelvin και ο φασματογράφος μάζας τετραπόλου. Επίσης, σε διάφορα σημεία είναι τοποθετημένοι μετρητές πιέσεως και αισθητήρες θερμοκρασίες για τον έλεγχο των συνθηκών που επικρατούν.



Εικόνα 2.1: Η πειραματική διάταξη

Η Εικόνα 2.1 είναι μια φωτογραφία της πειραματικής διάταξης όπου διακρίνονται ο σταυροειδής θάλαμος, στο εσωτερικό του οποίου βρίσκεται το φύλλο Pt, το σύστημα ψύξεως και η περιστρεφόμενη βάση του (στο επάνω μέρος της διάταξης), ο φασματογράφος μάζας (στο πίσω μέρος της διάταξης), το ηλεκτρόδιο Kelvin (στο μπροστινό μέρος της διάταξης) και η είσοδος του δείγματος για απόθεση (στο πλάι). Για να γίνει πιο σαφής η περιγραφή της διάταξης παρατίθεται σχηματική αναπαράσταση της κάτοψης (Σχήμα 2.1)



Σχήμα 2.1: Κάτοψη της πειραματικής διάταξης

Στα επόμενα υποκεφάλαια επιδιώκεται μια πιο αναλυτική περιγραφή των βασικών στοιχείων που συνιστούν τη διάταξη.

2.2 Υπόστρωμα απόθεσης

Το υπόστρωμα απόθεσης είναι ένα πολυκρυσταλλικό φύλλο Pt (δείγμα) με διαστάσεις 38 mm × 19 mm × 0.09 mm και βρίσκεται στο κέντρο του τριπλού σταυρού. Το δείγμα είναι στερεωμένο κατακόρυφα στο κατώτατο άκρο του συστήματος ψύξεως, σε μια κυλινδρική βάση, μέσω δύο χάλκινων στηριγμάτων, με διαστάσεις 4 cm × 8 mm × 0.4 mm, που εξασφαλίζουν καλή θερμική αγωγιμότητα και ηλεκτρική γείωση. Το σύστημα ψύξεως διαθέτει περιστρεφόμενη βάση ούτως ώστε να είναι δυνατή η στροφή του δείγματος από την θέση απόθεσης προς τη θέση μέτρησης της τάσης (παράλληλα προς το ηλεκτρόδιο Kelvin), και αντίστροφα. Στην Εικόνα 2.2 απεικονίζεται ανεστραμμένο το φύλλο Pt μαζί με το κάτω άκρο του ψυκτικού συστήματος.



Εικόνα 2.2: Το φύλλο Pt στερεωμένο στο κατώτατο άκρο του συστήματος ψύξεως μέσω δύο χάλκινων στηριγμάτων

Στην πίσω επιφάνεια του δείγματος έχουν προσαρτηθεί δυο αισθητήρες θερμοκρασίες τύπου Pt100 συνδεδεμένοι με έναν ελεγκτή θερμοκρασίας (Lakeshore 331S). Ο έλεγχος της θερμοκρασίας πραγματοποιείται με έναν από τους δύο, ενώ, ο άλλος απλός επαληθεύει το αποτέλεσμα.

2.3 Σύστημα ψύξεως

Το σύστημα ψύξεως (Janis DE-202B) αποτελείται από κλειστό κύκλωμα He και λειτουργεί με βάση τον κύκλο ψύξης Gifford–McMahon (GM), επιτυγχάνοντας ψύξη έως ~31 Κ για το δείγμα.

2.3.1 Μέρη και εξαρτήματα του συστήματος ψύξεως^{[27],[28]}

Τα κύρια μέρη του ψυγείου είναι ο εκτονωτής, ο συμπιεστής, το κάλυμμα κενού και η ασπίδα θερμικής ακτινοβολίας (Σχήμα 2.2). Ο κύκλος Gifford– McMahon πραγματοποιείται στον εκτονωτή. Ο εκτονωτής συνδέεται με τον συμπιεστή μέσω δύο γραμμών αερίου και ένα καλώδιο ρεύματος⁻ μια από τις γραμμές του παρέχει αέριο He υψηλής πίεσης, ενώ η άλλη επιστρέφει χαμηλής πίεσης αέριο He στον συμπιεστή. Ο συμπιεστής, συνεπώς, μετατρέπει το αέριο He χαμηλής πίεσης σε υψηλής πίεσης ώστε ο εκτονωτής να ψύξει το σύστημα στην επιθυμητή θερμοκρασία. Το κάλυμμα κενού περικλείει το κρύο άκρο του εκτονωτή στο χώρο του κενού περιορίζοντας τη θέρμανση που μπορεί να προκληθεί από επαφή με τα υπόλοιπα μέρη της διάταξης. Η ασπίδα θερμικής ακτινοβολίας ψύχεται ενεργά από το πρώτο επίπεδο του εκτονωτή και μονώνει θερμικά το δεύτερο επίπεδο από τη θερμική ακτινοβολία του καλύμματος κενού. Ο εκτονωτής απεικονίζεται διαγραμματικά στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Σχηματικό διάγραμμα του εκτονωτή ψυγείου κλειστού κυκλώματος Ηε

Το ψυγείο He διαθέτει επιπλέον έναν αισθητήρα θερμοκρασίας (δίοδος πυριτίου), προσαρτημένο στο δεύτερο στάδιο ψύξης, και ένα θερμαντικό στοιχείο αντίστασης των 50 W, για θέρμανση του δείγματος όταν γίνεται σάρωση θερμοκρασίας. Και τα δυο αυτά στοιχεία είναι συνδεδεμένα με τον ελεγκτή θερμοκρασίας Lakeshore.

2.3.2 Ο κύκλος ψύξεως Gifford–McMahon^{[28],[29]}

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται επιτυγχάνει ψύξη μέσω ενός συστήματος που διαθέτει έναν όγκο χωρισμένο σε διάφορους χώρους από έναν ελεύθερα κινούμενο εκτοπιστή. Η κίνηση του εκτοπιστή προκαλείται από τις διαφορές στην πίεση αυτών των χώρων που είναι αποτέλεσμα της παραλαβής και εκτόνωσης αερίου διαμέσου μιας απλής περιστροφικής βαλβίδας.

Ο κύκλος ψύξεως του κλειστού κυκλώματος He αποτελείται από τέσσερα στάδια (Σχήμα 2.3). Ο κινητήρας μετακινεί το δίσκο περιστρεφόμενης βαλβίδας που ελέγχει τη ροή του αερίου He. Το αέριο He υψηλής πίεσης μετακινεί τη διάταξη του παλινδρομικού εκτοπιστή εντός του κυλίνδρου της διάταξης. Εγκοπές στο δίσκο βαλβίδας επιτρέπουν δύο πλήρεις κύκλους του εκτοπιστή για κάθε περιστροφή του δίσκου.

Το αέριο He υψηλής πίεσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3α, εισερχόμενο από την περιστρεφόμενη βαλβίδα ρέει διαμέσου των περασμάτων του χαλαρού πώματος και εισέρχεται στον αναγεννητή. Οι αναγεννητές καθώς έχουν ψυχθεί από το προηγούμενο συμβάν εκτόνωσης, ψύχουν το εισερχόμενο αέριο καθώς αυτό ρέει διαμέσου.

Το αέριο που ρέει διαμέσου των περασμάτων του χαλαρού πώματος υψώνει το πώμα ώστε να δεσμεύσει και να ανεβάσει τον εκτοπιστή, δημιουργώντας χώρο εκτόνωσης στους σταθμούς θερμότητας για αέριο που έχει περάσει από τους αναγεννητές (Σχήμα 2.3β). Επίσης, καθώς ο εκτοπιστής ανεβαίνει, το αέριο πάνω από το χαλαρό πώμα συμπιέζεται μερικώς και ωθείται μέσω του ανοίγματος στο χώρο εκτόνωσης.

Πριν ο εκτοπιστής φτάσει το στέλεχος της βαλβίδας, η βαλβίδα κλείνει. Συμπίεση του αερίου πάνω από το χαλαρό πώμα επιβραδύνει και σταματάει τον εκτοπιστή πριν συγκρουστεί με το στέλεχος της βαλβίδας. Το Σχήμα 2.3γ δείχνει το γεγονός της εκτόνωσης. Όταν η βαλβίδα ανοίγει για να αδειάσει, αέριο υψηλής πίεσης στους σταθμούς θέρμανσης είναι ελεύθερο να εκτονωθεί και να τους ψύξει. Το αέριο που αποχωρεί επίσης ψύχει τους αναγεννητές.

Καθώς η πίεση πέφτει, μερικώς συμπιεσμένο αέριο εισέρχεται από το χώρο εκτόνωσης, σπρώχνει το χαλαρό πώμα και τον εκτοπιστή προς τους σταθμούς θέρμανσης, εξαναγκάζει το άδειασμα, και τοποθετεί τον εκτοπιστή για τον επόμενο κύκλο.

Η βαλβίδα κλείνει ξανά, και το υπολειπόμενο αέριο δρα σαν προστατευτικό για να επιβραδύνει και να σταματήσει τον εκτοπιστή πριν συγκρουστεί με τους σταθμούς θέρμανσης (Σχήμα 2.3δ).

Η θερμοκρασία των σταθμών θέρμανσης σταδιακά μειώνεται για να παράσχει ψύξη σε κρυογονικές θερμοκρασίες.



Σχήμα 2.3: Τα τέσσερα στάδια του κύκλου ψύξεως Gifford-McMahon

2.4 Συστήματα άντλησης και συντήρηση του κενού

Τα πειράματα που πραγματοποιήσαμε προϋποθέτουν την ύπαρξη υψηλού κενού στο θάλαμο. Ο θάλαμος χωρίς τη λειτουργεία του ψυγείου είχε συνήθως πίεση 0.6×10⁻⁸ mbar ενώ με ψύξη στη χαμηλότερη θερμοκρασία έφτανε τα 0.1×10⁻⁸ mbar. Το κενό αυτό συντηρούσαν δυο αντλίες οι οποίες λειτουργούσαν συνέχεια, μια τουρμπομοριακή (Leybold Turbovac 151) και μια βοηθητική περιστροφική (Edwards E2M8). Ο θάλαμος θερμαινόταν, μετά από κάποιο άνοιγμα του θαλάμου ή αν είχαμε παύση άντλησης για πολλές ημέρες, μέσω δύο θερμαντικών στοιχείων αντίστασης και καλωδίων αντίστασης χρωμίου-νικελίου τα οποία ήταν τυλιγμένα γύρω από τους βραχίονες του τριπλού σταυρού. Η θέρμανση έφτανε συνήθως τους ~90°C και είχε σκοπό την απομάκρυνση του νερού από το θάλαμο για την επίτευξη υψηλότερου κενού.

2.4.1 Λειτουργία της περιστροφικής αντλίας^{[30],[31]}

Η μηχανική περιστροφική αντλία λειτουργεί σε σειρά με την τουρμπομοριακή αντλία υποβοηθώντας την. Εάν ο θάλαμος βρίσκεται σε ατμοσφαιρική πίεση ενεργοποιείται πρώτα η περιστροφική αντλία και αφού κατεβάσει λίγο την πίεση ξεκινάει η λειτουργία της τουρμπομοριακής αντλίας.

Στις περιστροφικές αντλίες (Σχήμα 2.4) ένας ρότορας περιστρέφεται έκκεντρα εντός κυλινδρικού στάτορα. Το εσωτερικό της αντλίας είναι χωρισμένο σε δύο χώρους μέσω δύο πτερυγίων που είναι προσκολλημένα στον στάτορα. Το αέριο από την είσοδο της αντλίας εισέρχεται σε έναν από αυτούς τους χώρους και καθώς συμπιέζεται αναγκάζεται να εξέλθει μέσω μιας βαλβίδας μιας κατευθύνσεως. Ένα λεπτό στρώμα λαδιού διατηρεί την στεγανοποίηση μεταξύ των πτερυγίων και του στάτορα. Η περιστροφική αντλία που διαθέτουμε είναι δύο σταδίων, δηλαδή δύο αντλίες με στάτορες σε κοινό άξονα λειτουργούν εν σειρά, και επιτυγχάνει κενό έως 1×10⁻³ mbar.



Σχήμα 2.4: Σχηματικό διάγραμμα του εσωτερικού μιας περιστροφικής αντλίας

2.4.2 Λειτουργία της τουρμπομοριακής αντλίας^[30]

Οι τουρμπομοριακές αντλίες λειτουργούν στην περιοχή ταχυτήτων μοριακής ροής. Μια σειρά από περιστροφικές τουρμπίνες με πτερύγια (ρότορες), με κοινό άξονα, περιστρέφονται με ταχύτητες από 20,000 έως 90,000 rpm. Στα άκρα των πτερυγίων οι ταχύτητες προσεγγίζουν αυτές της μοριακής κίνησης. Τα πτερύγια των περιστρεφόμενων τουρμπινών είναι κεκλιμένα ούτως ώστε όταν ένα μόριο προσκρούει να δέχεται σημαντική συνιστώσα της ταχύτητας στην κατεύθυνση της εξόδου (Σχήμα 2.5). Στάτορες με πτερύγια παρεμβάλλονται ανάμεσα στους ρότορες. Τα πτερύγια στους στάτορες είναι και αυτά κεκλιμένα αλλά με αντίθετη κλίση από αυτήν που έχουν οι ρότορες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να επιβραδύνονται τα μόρια και να συμπιέζεται το ρέον αέριο πριν φτάσει στο επόμενο ζεύγος ρότορα–στάτορα.



Σχήμα 2.5: Ρότορας τουρμομοριακής αντλίας

2.5 Προθάλαμος εισαγωγής δείγματος

Ο προθάλαμος είναι ο χώρος που παρεμβάλλεται μεταξύ της δεξαμενής, της ένωσης που θα αποτεθεί, και του θαλάμου κενού. Η ένωση βρίσκεται στην υγρή φάση μέσα σε ένα γυάλινο σταγονόμετρο, του οποίου το ένα άκρο είναι κλειστό, και επικοινωνεί με το χώρο του προθαλάμου μέσω ενός χειροκίνητου διακόπτη. Ο προθάλαμος είναι συνδεδεμένος με μια δεύτερη περιστροφική αντλία, ίδιου τύπου με αυτήν που περιγράφεται παραπάνω, επιτυγχάνοντας κενό έως 0.002 mbar. Η πίεση ελέγχεται με έναν μετρητή απόλυτης πίεσης τύπου baratron (MKS 626B11TCE). Στη γραμμή του κενού έχει κατασκευαστεί μια κρυοπαγίδα που όταν τροφοδοτείται με υγρό άζωτο κατεβάζει την πίεση στο μηδέν της κλίμακας που μετρά το όργανο. Η είσοδος του δείγματος στον κυρίως θάλαμο πραγματοποιείται με το άνοιγμα μιας βαλβίδας ελεγχόμενης ροής και διαμέσου ενός χάλκινου σωλήνα εσωτερικής διαμέτρου 10.5 mm. Ο σωλήνας κατά την απόθεση τοποθετείται όσο γίνεται πιο κοντά στο δείγμα (απόσταση μικρότερη από 0.1 mm) έτσι ώστε να εξασφαλισθεί η μικρότερη δυνατή διαφυγή προς το εσωτερικό του θαλάμου.

Ο έλεγχος της ποσότητας που αποτίθεται γίνεται με εισαγωγή γνωστής ποσότητας ατμών της ένωσης στον προθάλαμο και έπειτα μέτρηση της διαφοράς πιέσεως κατά το άνοιγμα της βαλβίδας προς το χώρο του θαλάμου. Ο υπολογισμός γίνεται μέσω της καταστατικής εξίσωσης ιδανικών αερίων εφόσον είναι γνωστά ο όγκος και η θερμοκρασία του προθαλάμου. Η θερμοκρασία μετρείται με έναν αισθητήρα Pt100 τοποθετημένο σε εξωτερικό τοίχωμά του. Ο όγκος του προθαλάμου έχει προσδιοριστεί με ογκομέτρηση που περιγράφεται παρακάτω.

2.5.1 Ογκομέτρηση του προθαλάμου

Ο προθάλαμος ογκομετρήθηκε έπειτα από μια σειρά τροποποιήσεων που έγιναν. Πειράματα απόθεσης με 1-βουτανόλη έδειξαν ότι η προσρόφηση της ουσίας στα τοιχώματα του προθαλάμου δυσκόλευε τον προσδιορισμό μεταβολής της πίεσης κατά την απόθεση. Συγκεκριμένα, κατά το άνοιγμα του χειροκίνητου διακόπτη στον προθάλαμο εισαγόταν ορισμένη ποσότητα ατμών της ένωσης, όμως λόγω προσρόφησης η ένδειξη της πίεσης δεν ήταν αντιπροσωπευτική της ποσότητας που είχε εισέλθει. Μετά την πάροδο κάποιου χρονικού διαστήματος επερχόταν ισορροπία μεταξύ των ατμών και της προσροφημένης στα τοιχώματα ποσότητας. Κατά την απόθεση η ισορροπία αυτή διαταρασσόταν με αποτέλεσμα ποσότητα ένωσης να αποσπάται από τα τοιχώματα και να περνά στον κυρίως θάλαμο. Η ποσότητα αυτή δεν ήταν δυνατό να καταγραφεί ως μεταβολή της πίεσης με αποτέλεσμα την υποτίμηση της ποσότητα που είχε αποτεθεί.

Για να παρακάμψουμε το παραπάνω πρόβλημα κρίναμε αναγκαίο να μεγαλώσουμε τις διαστάσεις του προθαλάμου. Η δομή του προθαλάμου πλέον έχει ως εξής. Η σύνδεση με τον κυρίως θάλαμο γίνεται μέσω της βαλβίδας ελεγχόμενης ροής συναρμολογημένης στο ένα άκρο ενός σταυρού DN16 οριζόντια τοποθετημένου. Στα δύο απέναντι άκρα του συνδέονται η περιστροφική αντλία και η δεξαμενή της ένωσης, μέσω δύο χειροκίνητων διακοπτών ιδίου τύπου. Το άκρο που απομένει συνδέεται με ένα ταυ DN40, κατακόρυφα προσανατολισμένου, μέσω μιας συστολής DN40/16. Στο επάνω άκρο του ταυ, και πάλι μέσω συστολής DN40/16, συνδέεται ο μετρητής πιέσεως MKS και στο κάτω άκρο ένας σωλήνας DN40, για αύξηση του όγκου, με το κάτω άκρο του κλεισμένο με μια τάπα DN40 από την οποία διέρχεται ένας ψαλιδισμένος σωλήνας Cu.

Η ογκομέτρηση έγινε με μέτρηση των διαστάσεων και γεωμετρικό προσδιορισμό στα επιμέρους κομμάτια, όπου αυτό ήταν εφικτό, και με ζύγιση του νερού που χρειάζεται για να καλυφθεί ο όγκος των υπολοίπων κομματιών.

Ο σταυρός DN16 ογκομετρήθηκε με ζύγιση του σταυρού πριν και αφού πληρώθηκε με νερό, ο όγκος βρέθηκε 30.48 cm³. Για τους διακόπτες έγινε μέτρηση του όγκου με τον ίδιο τρόπο με αποτέλεσμα 11.4 cm³ για τον καθένα. Το εξάρτημα σύνδεσης με τον κυρίως θάλαμο αποδίδει όγκο 0.66 cm³ λόγω χώρου κυλινδρικού σχήματος με μήκος 4.35 cm και διάμετρο 4.4 mm. Ο υπολογισμός έγινε από την εξίσωση:

$$V_{\kappa\nu\lambda i\nu\delta\rho\sigma\nu} = \frac{\pi\delta^2 h}{4} \tag{2.1}$$

Η σύνδεση του σταυρού DN16 με τον κυρίως θάλαμο χρειάστηκε την τοποθέτηση δακτυλίου Cu για επαρκή μόνωση. Ο δακτύλιος που προστέθηκε είχε πάχος 1.6 mm και εσωτερική διάμετρο 1.39 cm, προσθέτοντας έτσι όγκο 0.32 cm³. Οι δύο συστολές DN40/16 διέθεταν μήκος 1.25 cm και εσωτερική διάμετρο 1.55 cm, αποδίδοντας όγκο 2.36 cm³ η κάθε μία. Ο όγκος του ταυ που χρησιμοποιήθηκε μετρήθηκε με ζύγιση και βρέθηκε 171.59 cm³. Ο μετρητής πιέσεως διαθέτει κυλινδρικού σχήματος άκρο με μήκος 6.95 cm και εσωτερική διάμετρο 9.75 mm, προσθέτοντας με τη σειρά του όγκο 5.19 cm³. Τελικώς, ο σωλήνας DN40 με εσωτερική διάμετρο 3.5 cm και μήκος 45.7 cm

έχει όγκο 439.69 cm³ ενώ η τάπα του με ψαλιδισμένο σωλήνα Cu προσθέτει επιπλέον 7.07 cm³. Ο υπολογισμός για αυτό το τελευταίο τμήμα έγινε με προσέγγιση. Θεωρήσαμε ότι το κομμάτι του σωλήνα Cu που βρίσκεται στο εσωτερικό τμήμα της τάπας είναι κυλινδρικό ενώ αυτό που βρίσκεται εξωτερικά κωνικό. Η εσωτερική διάμετρος του αρχικού σωλήνα Cu ήταν 1.6 cm και το μήκος στο εσωτερικό τμήμα 1.25 cm ενώ στο εξωτερικό 3.4 cm. Στο κυλινδρικό τμήμα ο όγκος υπολογίστηκε από τη σχέση 2.1 ενώ στο κωνικό από την παρακάτω εξίσωση:

$$V_{\kappa\omega\nu\sigma\nu} = \frac{\pi\delta^2 h}{12}$$
(2.2)

Ο όγκος του προθαλάμου με πρόσθεση των παραπάνω επιμέρους όγκων προκύπτει ότι είναι $V_{\pi} = 682.51 \text{ cm}^3$.

2.6 Ηλεκτρόδιο Kelvin^{[32],[33]}

Το ηλεκτρόδιο Kelvin παρέχει τις μετρήσεις της αναπτυσσόμενης τάσης. Στο άκρο του διαθέτει ένα εξάρτημα από Cu, επίπεδο και κυκλικής διατομής, το οποίο χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το δείγμα και το ηλεκτρόδιο αναφοράς διευθετούνται παράλληλα και συνδέονται μέσω μιας πηγής δυναμικού που αναφέρεται ως δυναμικό αντισταθμίσεως (Backing Potential, V_b). Δεδομένου ότι το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει τη δυνατότητα ταλάντωσης, δημιουργείται κατ' αυτόν τον τρόπο μια διάταξη δονούμενου πυκνωτή. Όταν το δυναμικό αντισταθμίσεως είναι μηδενικό εμφανίζεται διαφορά δυναμικού επαφής, V_{cpd} , μεταξύ των οπλισμών, που εξαρτάται από τη διαφορά στο έργο εξαγωγής (work function) των επιφανειών τους.

Συγκεκριμένα, η σχέση που συνδέει τα δυο μεγέθη είναι:

$$W_f = e \times V_{cpd} \tag{2.3}$$

όπου το *e* αναφέρεται στο φορτίο του ηλεκτρονίου και το *W_f* στο έργο εξαγωγής, το οποίο ορίζεται ως το ποσό της ενέργειας που είναι απαραίτητο για την απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου από μια επιφάνεια. Το δυναμικό αυτό αναπτύσσεται λόγω της διαφοράς στο έργο εξαγωγής των δύο οπλισμών του πυκνωτή, όταν αυτοί βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή

(παρεμβαλλόμενης της πηγής δυναμικού αντισταθμίσεως), καθώς ηλεκτρόνια από το υλικό με το χαμηλότερο έργο εξαγωγής ρέουν προς αυτό με το υψηλότερο έργο εξαγωγής. Εφόσον έχουμε διάταξη πυκνωτή με παράλληλους οπλισμούς, θα υπάρξει φόρτιση των οπλισμών με ίσα και αντίθετα επιφανειακά φορτία. Η μέτρηση του αναπτυσσόμενου δυναμικού, V_{cpd} , γίνεται έμμεσα με την εφαρμογή του εξωτερικού δυναμικού αντισταθμίσεως, V_b .

Λόγω της ταλάντωσης του ηλεκτροδίου αναφοράς, η απόσταση των δυο οπλισμών δεν θα είναι σταθερή οπότε η χωρητικότητα θα μεταβάλλεται με το χρόνο. Εάν η τάση του πυκνωτή διατηρηθεί σταθερή, για δεδομένη μέτρηση, θα υπάρξει χωρητικό ρεύμα, όπως προκύπτει από τη σχέση:

$$i = \frac{dQ}{dt} = \Delta V \frac{dC}{dt}$$
(2.4)

όπου ως ΔV αναφέρεται η διαφορά της τάσεως των δύο οπλισμών, ίση με τη διαφορά των V_{cpd} και V_{b} , και C η χωρητικότητα του πυκνωτή που δίνεται από τη σχέση:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d}$$
(2.5)

όπου ε και ε₀ είναι οι διαπερατότητες του μέσου και του κενού, αντίστοιχα, Α η επιφάνεια αλληλεπίδρασης των δύο οπλισμών και d η μεταβαλλόμενη μεταξύ τους απόσταση. Η απόσταση d αποτελεί ημιτονοειδή συνάρτηση του χρόνου και δίνεται από τη σχέση:

$$d = d_0 + \delta d \sin(\omega t + \varphi) \tag{2.6}$$

στην παραπάνω σχέση το d_0 παριστάνει τη μέση απόσταση μεταξύ ηλεκτροδίου αναφοράς και δείγματος, το δd αναφέρεται στο πλάτος ταλάντωσης, το ω στη συχνότητα ταλάντωσης και το φ σε κάποια φάση που τυχόν έχει η ταλάντωση. Με βάση αυτά η συνάρτηση του χωρητικού ρεύματος ως προς το χρόνο θα δίνεται από την εξίσωση:

$$i = -\varepsilon \varepsilon_0 A \Delta V \frac{\delta d\omega \cos(\omega t + \varphi)}{\left[d_0 + \delta d \sin(\omega t + \varphi)\right]^2}$$
(2.7)

Η παραπάνω εξίσωση είναι προφανές ότι δεν είναι ημιτονοειδής, αν και εμφανίζει περιοδικότητα, και είναι αρκετά περίπλοκη ώστε να γίνει άμεσα αξιοποιήσιμη. Σε κάθε μέτρηση το χωρητικό ρεύμα μετατρέπεται σε τάση μέσω ενός μετατροπέα I/V, οπότε καταγράφεται η μεταβολή της τάσης στα άκρα μιας αντίστασης *R* λόγω χωρητικού ρεύματος, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.6.



Σχήμα 2.6: Μεταβολή του σήματος του ηλεκτροδίου Kelvin με το χρόνο

Για να γίνει η λήψη της μέτρησης του V_{cpd} πραγματοποιούνται τρεις μετρήσεις για V_b ίσο με +5 V, 0 V και –5 V κάθε φορά. Αφού ο υπολογιστής λάβει το σήμα της μέτρησης αποδίδει την τιμή του δυναμικού peak-to-peak, V_{ptp} . Το V_{ptp} είναι η διαφορά μεταξύ της μέγιστης και ελάχιστης τιμής τάσεως, η δε τιμή της είναι ανεξάρτητη από το χρόνο και εξαρτάται γραμμικά από το ΔV , και συνεπώς και από το V_b . Αν λοιπόν, παρασταθεί γραφικώς το V_{ptp} συναρτήσει του V_b (για τις τρεις μετρήσεις), η γραφική παράσταση που θα προκύψει θα είναι ευθεία, όπως παρατηρείται και από το Σχήμα 2.7.



Σχήμα 2.7: Γραφική παράσταση του V_{ptp} συναρτήσει του V_b

Η ζητούμενη τιμή, V_{cpd} , θα είναι πλέον η τετμημένη επί τον οριζόντιο άξονα (V_b) , που αντιστοιχεί στην τιμή του δυναμικού αντισταθμίσεως για την οποία θα ίσχυαν τα εξής: $\Delta V = 0$ και άρα: $V_{cpd} = V_b$.

Αξίζει να αναφερθεί ότι το ηλεκτρόδιο Kelvin είναι αξιόπιστο για μετρήσεις V_{cpd} περίπου στο εύρος των -20 V έως +20 V. Τις περισσότερες φορές, όμως, το V_{apd} φτάνει τιμές της τάξεως εκατοντάδων volts. Γι' αυτό το λόγο, το ηλεκτρόδιο Kelvin είναι συνδεδεμένο με ένα κουτί από μπαταρίες που αντισταθμίζει την τυχούσα ανάπτυξη τάσεων εκτός του εύρους αξιοπιστίας. Το κουτί διαθέτει επτά διακόπτες που ελέγχουν τη συνδεσμολογία των μπαταριών στο κύκλωμα, και έναν επιπλέον διακόπτη που ελέγχει την πολικότητα της τάσης που θα εφαρμοστεί. Συγκεκριμένα, υπάρχει ένας διακόπτης των 25 V, ένας των 50 V, τρεις των 100 V και δύο των 200 V, αποδίδοντας συνολικά τάση ±775 V (ανάλογα με τη θέση του διακόπτη πολικότητας) όταν όλοι οι διακόπτες είναι σε ενεργή θέση. Με την εναλλαγή των κατάλληλων διακοπτών εξασφαλίζεται προσθήκη ή αφαίρεση τάσεως σε βήματα των 25 V.

2.7 Φασματογράφος μάζας^{[34],[35]}

Ο φασματογράφος μάζας (Extrel ELQ-400) παρέχει τις μετρήσεις που σχετίζονται με τη σύσταση του θαλάμου σε αέρια και μας πληροφορεί για την εκρόφηση της ένωσης που έχουμε αποθέσει. Είναι συνδεδεμένος στο πίσω μέρος του σταυροειδούς θαλάμου, όπου βρίσκεται και η τουρμποαντλία. Η αρχή λειτουργίας του είναι ο διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο μάζας/φορτίου (m/q) και η καταγραφή της παρουσίας τους στο θάλαμο μέσω του ανιχνευτή. Αποτελείται από τρία βασικά μέρη: την πηγή ιόντων, το τετράπολο και τον ανιχνευτή. Στο Σχήμα 2.8 αναπαριστάται σχηματικά η διάταξης ενός τυπικού φασματογράφου μάζας.

Η πηγή ιόντων παρέχει τον ιοντισμό και τη δημιουργία θραυσμάτων των αρχικά ουδέτερων μορίων που εισέρχονται στην περιοχή ιοντισμού. Συγκεκριμένα, η πηγή διαθέτει ένα ηλεκτρικά θερμαινόμενο νήμα το οποίο εκπέμπει ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται, μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου, και εισέρχονται στην περιοχή ιοντισμού έχοντας αρκετή

ενέργεια ώστε να θραύσουν και ιοντίσουν τα ουδέτερα μόρια που βρίσκονται εκεί. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ευαισθησία του φασματογράφου μάζας είναι ανάλογη του αριθμού των υπαρχόντων ηλεκτρονίων για ιοντισμό, συνεπώς αύξηση του ρυθμού εκπομπής ηλεκτρονίων οδηγεί και σε αύξηση της ευαισθησίας των μετρήσεων.



Σχήμα 2.8: Αναπαράσταση της διάταξης ενός τυπικού φασματογράφου μάζας

Ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται στην περιοχή ιοντισμού και κατευθύνει τα ιόντα προς το τετράπολο. Όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα, το τετράπολο αποτελείται από τέσσερις παράλληλες κυλινδρικές ράβδους οι οποίες δρουν ως ηλεκτρόδια. Οι διαγώνιες ράβδοι συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους. Το ένα ζεύγος συνδέεται με τον θετικό πόλο μιας πηγής συνεχούς τάσης DC, ενώ το άλλο με τον αρνητικό πόλο της πηγής. Επιπλέον, σε κάθε ζεύγος ράβδων εφαρμόζονται εναλλασσόμενες τάσεις AC (συχνότητας RF), που μεταξύ τους βρίσκονται σε διαφορά φάσης 180°. Τα ιόντα επιταχύνονται στο χώρο ενδιαμέσως των ράβδων με ένα δυναμικό 5 V έως 10 V. Τα εναλλασσόμενα και συνεχή δυναμικά των ράβδων αυξάνουν συγχρόνως, διατηρώντας όμως τον λόγο τους σταθερό. Τα ιόντα ανάλογα με τον λόγο m/q διαγράφουν διαφορετικές τροχιές και μόνο αυτά, για τα οποία το m/q βρίσκεται εντός του επιθυμητού εύρους, θα εξέλθουν από το τετράπολο. Τα υπόλοιπα ιόντα θα φτάσουν στις ράβδους όπου και θα χάσουν το φορτίο τους.

Έχοντας εξέλθει από το χώρο του τετραπόλου, τα ιόντα αυτά επιταχύνονται εκ νέου από ένα ισχυρό πεδίο και προσκρούουν στο

ηλεκτρόδιο (ή δύνοδο) ενός πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων, παράγοντας έτσι μεγάλη ροή ηλεκτρονίων. Η ευαισθησία του πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων ρυθμίζεται, για το όργανο που διαθέτουμε, από έναν επιλογέα τάσης που λειτουργεί συνήθως στο εύρος από 0.80 kV έως 1.50 kV. Το ενισχυμένο πλέον σήμα καταγράφεται από τον υπολογιστή μέσω ενός αναλογικού I/V μετατροπέα-ενισχυτή.

Η λειτουργία του φασματογράφου μάζας, όμως, έχει την τάση να επηρεάζει τις μετρήσεις του ηλεκτροδίου Kelvin, όπως έχει άλλωστε παρατηρηθεί και στο παρελθόν^[11]. Συγκεκριμένα τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τον ιοντιστή έχουν την τάση να έλκονται από τη θετικά αναπτυσσόμενη τάση που εμφανίζεται λόγω της πόλωσης. Γι' αυτό το λόγο μετρήσεις που εμφάνιζαν θετική τάση πραγματοποιούνταν με κλειστό τον φασματογράφο μάζας.

2.8 Μετρητές πιέσεως και θερμοκρασίας

2.8.1 Αισθητήρες θερμοκρασίες

Όπως αναφέρεται και προηγουμένως στη διάταξη χρησιμοποιούνται τρεις αισθητήρες τύπου Pt100 (δύο στο δείγμα και ένας στον προθάλαμο) και μια δίοδος πυριτίου (στο δεύτερο στάδιο ψύξης του ψυγείου). Ο αισθητήρας Pt100 είναι μια επιφάνεια Pt και λειτουργεί με μέτρηση της αντίστασης του στοιχείου, η οποία εξαρτάται από την θερμοκρασία. Ονομάζεται έτσι επειδή σε θερμοκρασία 0°C έχει αντίσταση 100 Ω. Για τη δίοδο πυριτίου η μέτρηση της θερμοκρασίας βασίζεται στο γεγονός ότι το δυναμικό ορθής πόλωσης, όταν δηλαδή ρεύμα ορθής φοράς διαρρέει το κύκλωμα, εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Οι δύο αισθητήρες Pt100 καθώς και η δίοδος πυριτίου είναι συνδεδεμένοι με τον ελεγκτή θερμοκρασίας Lakeshore ενώ ο αισθητήρας Pt100 του προθαλάμου με ένα πολύμετρο.

2.8.2 Μετρητές πιέσεως

Κατά βάση χρησιμοποιήσαμε δύο μετρητές πιέσεως, έναν μετρητή ιοντισμού Bayard-Alpert (Granville-Phillips L9) για τον κυρίως θάλαμο και τον μετρητή πίεσης τύπου baratron (MKS 626B11TCE) για τον προθάλαμο.

Ο μετρητής ιοντισμού Bayard-Alpert διαθέτει θερμαινόμενο νήμα που παράγει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται προς ένα πλέγμα. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το νήμα ιοντίζουν τα υπάρχοντα στο θάλαμο μόρια. Υπό την υπόθεση ότι ο ρυθμός παραγωγής ιόντων από το ρεύμα ηλεκτρονίων εξαρτάται από την πίεση και την πιθανότητα ιοντισμού ενός μορίου, το συνεχές ρεύμα των ιόντων που φτάνουν στο συλλέκτη (λεπτό σύρμα) θα είναι ανάλογο της πιέσεως.

Ο μετρητής MKS προσδιορίζει τη μεταβολή της πίεσης μέσω της αλλαγής στη χωρητικότητα μεταξύ του διαφράγματος ενός αισθητήρα και ενός παρακείμενου ηλεκτροδίου. Η μεταβολή στη χωρητικότητα μετατρέπεται σε εύκολα ερμηνεύσιμο σήμα μέσω ηλεκτρονικού κυκλώματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθούμε για να συλλέξουμε τα δεδομένα μας. Η πειραματική διαδικασία αποτελείται από τρία κύρια στάδια: την προετοιμασία της διάταξης και της ένωσης, την απόθεση της ένωσης και, τελικώς, τη σάρωση θερμοκρασίας του δείγματος.

3.1 Προετοιμασία της διάταξης και της ένωσης

Η προετοιμασία της διάταξης αφορά την κατάλληλη ψύξη του δείγματος και την εκκένωση του προθαλάμου. Η ψύξη απαιτεί τη λειτουργία του ψυγείου για χρονικό διάστημα περίπου μιάμιση ώρας, ούτως ώστε η θερμοκρασία να κατέβει από τους ~300 K (θερμοκρασία δωματίου) έως τους ~31K. Η εκκένωση του προθαλάμου πραγματοποιείται με το άνοιγμα του χειροκίνητου διακόπτη για την αντλία οπότε η πίεση κατεβαίνει περίπου στα 0.002 mbar. Για να βελτιώσουμε το κενό προσθέτουμε υγρό άζωτο στην κρυοπαγίδα της γραμμής κενού φτάνοντας στο μηδέν της κλίμακας του μετρητή πιέσεως.

Η προετοιμασία της ένωσης περιλαμβάνει αρχικά την τοποθέτησή της σε μια καθαρή δεξαμενή–σταγονόμετρο και έπειτα την απαέρωση του υγρού. Η απαέρωση πραγματοποιείται μέσω κύκλων ψύξης–άντλησης–θέρμανσης (freeze-pump-thaw cycles) με υγρό άζωτο. Κατά τη διεργασία αυτή, το υγρό ψύχεται καθώς βυθίζουμε τη δεξαμενή σε ένα δοχείο Dewar που περιέχει υγρό άζωτο. Αφού ψυχθεί αρκετά ώστε να μηδενιστεί η τάση ατμών της ένωσης, ανοίγουμε το διακόπτη επικοινωνίας με τον προθάλαμο και παρατηρούμε την αύξηση της πίεσης από τον εισερχόμενο αέρα. Έπειτα κλείνουμε το διακόπτη της δεξαμενής και ανοίγουμε το διακόπτη προς την αντλία εκκενώνοντας το χώρο του προθαλάμου. Ακολούθως, απομακρύνουμε το δοχείο Dewar και αφήνουμε την ένωση να τακεί. Κατά την τήξη παρατηρούνται συχνά φυσαλίδες παγιδευμένου στο υγρό αέρα να ανέρχονται προς τη διεπιφάνεια υγρού-αέρα. Ο αέρας αυτός θα απομακρυνθεί από τη δεξαμενή στον επόμενο κύκλο. Οι κύκλοι επαναλαμβάνονται έως ότου η ποσότητα του εισερχόμενου στον προθάλαμο αέρα να είναι μηδενική.

Όταν βεβαιωθούμε ότι έχουμε απομακρύνει όλη την ποσότητα αέρα ανοίγουμε το διακόπτη επικοινωνίας με τον προθάλαμο και απομακρύνουμε το δοχείο Dewar. Η σταδιακή θέρμανση της ένωσης επιτρέπει την είσοδο της στον προθάλαμο με ελεγχόμενο τρόπο καθώς η τάση ατμών είναι ακόμη χαμηλή. Αφήνουμε την πίεση να φτάσει σε μια ορισμένη τιμή, συνήθως 1 mbar, και έπειτα κλείνουμε το διακόπτη της δεξαμενής.

3.2 Απόθεση της ένωσης

Αφού πλέον έχουμε εξασφαλίσει ότι ο προθάλαμος περιέχει μόνο ατμούς της ένωσης που θα αποθέσουμε και το δείγμα βρίσκεται στην κατάλληλη θερμοκρασία, πραγματοποιούμε την απόθεση χωρίς, όμως, να διακόψουμε τη λειτουργία του ψυγείου. Αρχικά, προσεγγίζουμε το σωλήνα Cu στο δείγμα, εφόσον πρώτα σιγουρευτούμε ότι το επίπεδο του δείγματος είναι κάθετο σε αυτό του σωλήνα. Η στροφή του δείγματος γίνεται μέσω της περιστρεφόμενης βάσης που διαθέτει το ψυγείο, όπου η θέση για απόθεση αντιστοιχεί σε γωνία 90°. Ο σωλήνας Cu φέρεται όσο το δυνατό πιο κοντά, ώστε να μην έχουμε απώλειες κατά την απόθεση, χωρίς όμως να εφάπτεται στο δείγμα. Έπειτα, ανοίγουμε τη βαλβίδα ελεγχόμενης ροής για παροχή του αερίου στο θάλαμο. Καθώς οι ατμοί της ένωσης περνούν στο θάλαμο καταγράφεται η πτώση της πίεσης στον προθάλαμο, από όπου υπολογίζεται η ποσότητα που αποτέθηκε. Η καταγραφή και συλλογή των δεδομένων γίνεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή και με τη χρήση του προγράμματος Igor Pro 6 της WaveMetrics.

Σε ορισμένες περιπτώσεις παρακολουθούμε την παρουσία της ένωσης που αποθέτουμε (π.χ. 1-βουτανόλη) στο θάλαμο μέσω του φασματογράφου μάζας. Αυτό γίνεται με την καταγραφή του κύριου θραύσματος της ένωσης (πχ. λόγος m/q 31 για την 1-βουτανόλη). Παράλληλα μπορεί να καταγράφονται οι λόγοι m/q 2, 18 και 28, που αναφέρονται στο μοριακό υδρογόνο, το νερό και το άζωτο, αντίστοιχα. Σε κάθε περίπτωση γίνεται προσδιορισμός της ακριβούς θέσης της κορυφής. Αυτό επιτυγχάνεται με λήψη ενός φάσματος μάζας, όπως αυτό στο Σχήμα 3.1. Οι θέσεις των κορυφών με βάση το φάσμα αντιστοιχούν σε λόγους m/q: 2.30, 18.02, 28.02 και 31.05 και

φαίνεται να συμφωνούν με τα αναμενόμενα αποτελέσματα με μια μικρή διαφοροποίηση, οπότε, γίνεται η σχετική διόρθωση. Στο φάσμα διακρίνονται επίσης μια σειρά από κορυφές της 1-βουτανόλης, μικρότερης όμως έντασης, οι οποίες αντιστοιχούν σε άλλα θραύσματα της ένωσης.



Σχήμα 3.1: Φάσμα μάζας έπειτα από απόθεση 1-βουτανόλης με V_m=-1.60 kV

Συνολικά, κατά την απόθεση καταγράφονται η θερμοκρασία του δείγματος (*T*_{*Pt}*), η πίεση στον προθάλαμο (*P*_π), η πίεση στον κυρίως θάλαμο (*P*_θ), και οι λόγοι m/q για υδρογόνο, νερό, άζωτο καθώς και το κύριο θραύσμα της ένωσης που αποθέσαμε. Στο Σχήμα 3.2 απεικονίζεται ένα τυπικό καταγράφημα για απόθεση 1-βουτανόλης στους ~32 K.</sub>



Σχήμα 3.2: Καταγράφημα απόθεσης της 1-βουτανόλης

Στο παραπάνω καταγράφημα διακρίνεται η πτώση της πίεσης στον προθάλαμο με ταυτόχρονη αύξηση της πίεσης στο θάλαμο, της θερμοκρασίας του δείγματος και του σήματος του φασματογράφου μάζας για το θραύσμα της 1-βουτανόλης. Η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται διότι καθώς τα μόρια 1-βουτανόλης (που βρίσκονται σε θερμοκρασία δωματίου) αποτίθενται στο δείγμα το θερμαίνουν. Η πίεση του θαλάμου και το σήμα για το θραύσμα της ένωσης αυξάνονται λόγω της παρουσίας της ένωσης στο θάλαμο από διαφεύγουσα ποσότητα. Η παρατηρούμενη διαφυγή θεωρείται αμελητέα σε σχέση με την ποσότητα που αποτέθηκε, όπως θα αποδειχθεί παρακάτω.

3.2.1 Υπολογισμός της μεταβολής της πίεσης

Η μεταβολή της πίεσης υπολογίζεται μέσω του προγράμματος Igor από το καταγράφημα (Σχήμα 3.3). Κατά προσέγγιση, η μεταβολή αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στην πτώση της πίεσης από τη χρονική στιγμή t₁ (σημείο A) έως τη χρονική στιγμή t₂ (σημείο B). Όμως, επειδή λαμβάνουμε υπόψιν τη συνεισφορά των φαινομένων προσρόφησης (πριν την έναρξη της απόθεσης) και εκρόφησης (μετά тη λήξη της απόθεσης, λόγω αποσταθεροποίησης του συστήματος), γίνονται ορισμένες διορθώσεις. Συγκεκριμένα, με γραμμική προσαρμογή υπολογίζονται οι συντελεστές των ευθειών: από τη χρονική στιγμή 0 έως t_1 , από t_1 έως t_2 και από t_2 έως τη λήξη της καταγραφής.



Σχήμα 3.3: Καταγράφημα πίεσης προθαλάμου κατά την απόθεση 1-βουτανόλης

Η συνάρτηση $P_{\pi} = f(t)$, συνεπώς, δίνεται από τη σχέση:

$$P_{\pi} = \begin{cases} \alpha_1 + \beta_1 t, & 0 < t < t_1 \\ \alpha_2 + \beta_2 t, & t_1 < t < t_2 \\ \alpha_3 + \beta_3 t, & t_2 < t \end{cases}$$
(3.1)

όπου α_i και β_i οι συντελεστές των ευθειών που προκύπτουν από γραμμική προσαρμογή. Παράλληλα ισχύει ότι

$$t_1 = -\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\beta_1 - \beta_2} \text{ Kal } t_2 = -\frac{\alpha_2 - \alpha_3}{\beta_2 - \beta_3}$$
(3.2)

Άρα,

$$P_{\pi}(t_1) = \alpha_1 - \beta_1 \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)}{(\beta_1 - \beta_2)} = \frac{\alpha_1(\beta_1 - \beta_2) - \beta_1(\alpha_1 - \alpha_2)}{(\beta_1 - \beta_2)} = -\frac{\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1}{\beta_1 - \beta_2} \quad (3.3)$$

και όμοια,

$$P_{\pi}(t_{2}) = \alpha_{3} - \beta_{3} \frac{(\alpha_{2} - \alpha_{3})}{(\beta_{2} - \beta_{3})} = \frac{\alpha_{3}(\beta_{2} - \beta_{3}) - \beta_{3}(\alpha_{2} - \alpha_{3})}{(\beta_{2} - \beta_{3})} = \frac{\alpha_{3}\beta_{2} - \alpha_{2}\beta_{3}}{\beta_{2} - \beta_{3}} \quad (3.4)$$

Από τις σχέσεις (3.3) και (3.4), με αφαίρεση κατά μέλη και πρόσθεση της διόρθωσης $\frac{\beta_1 + \beta_3}{2} (t_2 - t_1)$, προκύπτει η ζητούμενη μεταβολή.

$$\Delta P_{\pi} = P_{\pi}(t_1) - P_{\pi}(t_2) + \frac{\beta_1 + \beta_3}{2} (t_2 - t_1) = = -\frac{\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1}{\beta_1 - \beta_2} - \frac{\alpha_3 \beta_2 - \alpha_2 \beta_3}{\beta_2 - \beta_3} - \frac{\beta_1 + \beta_3}{2} \left(\frac{\alpha_2 - \alpha_3}{\beta_2 - \beta_3} - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\beta_1 - \beta_2} \right)$$
(3.5)

Εάν κατά την απόθεση μεταβάλλουμε το ρυθμό παροχής τότε η πτώση της πίεσης από την έναρξη (σημείο Α) μέχρι και τη λήξη (σημείο Β) της απόθεσης θα προσαρμοστεί γραμμικά σε δύο ευθείες. Στην περίπτωση αυτή ο υπολογισμός της μεταβολής της πίεσης θα γίνει με βάση τη σχέση:

$$\Delta P_{\pi} = -\frac{\alpha_1 \beta_2' - \alpha_2' \beta_1}{\beta_1 - \beta_2'} - \frac{\alpha_3 \beta_2'' - \alpha_2'' \beta_3}{\beta_2'' - \beta_3} - \frac{\beta_1 + \beta_3}{2} \left(\frac{\alpha_2'' - \alpha_3}{\beta_2'' - \beta_3} - \frac{\alpha_1 - \alpha_2'}{\beta_1 - \beta_2'} \right)$$
(3.6)

όπου α₂', β₂', οι συντελεστές προσαρμογής της ευθείας από το σημείο Α έως την αλλαγή του ρυθμού παροχής και α₂", β₂" οι συντελεστές προσαρμογής της

ευθείας από την αλλαγή του ρυθμού παροχής έως το σημείο Β. Η σχέση (3.5) αποτελεί υποπερίπτωση της σχέσης (3.6), όπου $\alpha'_2 = \alpha''_2$ και $\beta'_2 = \beta''_2$.

Για το καταγράφημα στο Σχήμα 3.3 με βάση την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι $\Delta P_{\pi} = 0.0505 \,\mathrm{mbar}$.

3.2.2 Υπολογισμός του αριθμού των μορίων

Ο υπολογισμός των μορίων που αποτέθηκαν βασίζεται στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Θεωρούμε ότι για τις πιέσεις που πραγματοποιούνται τα πειράματα είναι μια επιτρεπτή προσέγγιση. Σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση

$$\Delta P_{\pi} V_{\pi} = N k_{\rm B} T_{\pi} \tag{3.7}$$

όπου $V_{\pi} = 682.51 \text{ cm}^3$ ο όγκος του προθαλάμου, T_{π} η θερμοκρασία του προθαλάμου και *N* ο αριθμός των μορίων που αποτίθενται. Άρα,

$$N = \frac{\Delta P_{\pi} V_{\pi}}{k_{\rm B} T_{\pi}} \tag{3.8}$$

Για το παράδειγμα υπολογισμού μεταβολής της πίεσης που εξετάσθηκε $T_{\pi} = 25.4$ °C, οπότε

$$N = \frac{0.0505(\text{mbar}) \times 10^2 (\text{Pa}_{\text{mbar}}) \times 682.51(\text{cm}^3) \times 10^{-6} (\text{m}^3_{\text{cm}^3})}{1.3806503 \times 10^{-23} (\text{J}_{\text{K}}) \times (273.15 + 25.4)(\text{K})} = 8.36 \times 10^{17} \,\mu\text{ó}\rho\text{ta}$$

Επειδή μας ενδιαφέρει περισσότερο ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα επιφάνειας, σ, παρά ο απόλυτος αριθμός των μορίων, διαιρούμε τον αριθμό των μορίων με το εμβαδό της επιφάνειας που γίνεται η απόθεση. Θεωρούμε ότι τα μόρια αποτίθενται σε έκταση επιφάνειας τόση όση ορίζεται από τη διατομή του σωλήνα Cu. Δηλαδή, με βάση τη διάμετρο του σωλήνα, 10.5 mm, το εμβαδό της επιφάνειας υπολογίζεται από τη σχέση

$$E_{\kappa\delta\kappa\lambda\sigma\nu} = \pi \frac{\delta^2}{4} \tag{3.9}$$

οπότε προκύπτει ότι η επιφάνεια του δείγματος θα είναι $A = 0.86590 \, \text{lcm}^2$. Συνεπώς, για το εξεταζόμενο παράδειγμα έχουμε $\sigma = \frac{N}{A} = 9.66 \times 10^{17} \, \frac{\mu \acute{o} \rho \iota a}{\text{cm}^2}$.

3.3 Σάρωση θερμοκρασίας

Αφού γίνει απόθεση της ένωσης στο δείγμα, πραγματοποιείται μέτρηση της αρχικής τάσης και έπειτα σάρωση θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, το δείγμα στρέφεται και 90° (στη θέση 0° της περιστρεφόμενης βάσης του ψυγείου), ώστε να βρίσκεται σε παράλληλη διευθέτηση με το ηλεκτρόδιο Kelvin. Για να μετρήσουμε την τάση θα πρέπει πρώτα να προσεγγίσουμε το ηλεκτρόδιο Kelvin στο δείγμα. Η πλέον κατάλληλη θέση για τη μέτρηση καθορίζεται από την ένδειξη της κλίσης της ευθείας $V_{ptp} = f(V_b)$ η οποία θέλουμε να είναι περίπου 0.5. Εάν αναπτυχθεί τάση μεγαλύτερη από ±20 V, θα πρέπει να γίνει αντιστάθμιση της τάσης μέσω των μπαταριών. Αφού βεβαιωθούμε ότι βρισκόμαστε εντός του εύρους αξιοπιστίας του ηλεκτροδίου Kelvin, ξεκινάμε την καταγραφή των δεδομένων, διακόπτουμε τη λειτουργία του ψυγείου και ξεκινάμε τη σάρωση τη θερμοκρασίας (από τη θερμοκρασία απόθεσης έως τους 300 Κ περίπου) με ρυθμό συνήθως 15 K/min. Κατά τη σάρωση θερμοκρασίας η τάση μπορεί να μεταβάλλεται και άρα να χρειαστεί να γίνει εναλλαγή κάποιων διακοπτών στο κουτί με τις μπαταρίες. Οι αλλαγές αυτές γίνονται με βήματα των ±25 V και έχουν χαρακτηριστική εμφάνιση στο μη επεξεργασμένο σήμα της τάσης.

Τα δεδομένα από τον ελεγκτή θερμοκρασίας, το φασματογράφο μάζας και το μετρητή πίεσης του θαλάμου καταγράφονται με χρήση του προγράμματος lgor, ενώ τα δεδομένα των μετρήσεων του ηλεκτροδίου Kelvin από έναν δεύτερο υπολογιστή. Συνολικά, κατά τη σάρωση θερμοκρασίας καταγράφονται τα εξής μεγέθη: η θερμοκρασία δείγματος (T_{p_t}), η θερμοκρασία του ψυγείου (T_{ψ}), η πίεση του θαλάμου (P_{θ}) και αν χρησιμοποιείται φασματογράφος μάζας η παρουσία υδρογόνου, νερού, αζώτου και θραύσματος της ένωσης. Από το δεύτερο υπολογιστή καταγράφονται η τάση (V_{cpd} ή για απλούστευση cpd), η κλίση της ευθείας $V_{ptp} = f(V_b)$ και το σφάλμα μέτρησης.

Έπειτα από τη σάρωση τα δεδομένα τάσης μεταφέρονται από το δεύτερο υπολογιστή και συνδυάζονται με τα άλλα, αφού τα επεξεργαστούμε στο Igor. Το αρχικό καταγράφημα έχει την παρακάτω εμφάνιση.



Σχήμα 3.4: Καταγράφημα κατά τη σάρωση θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία του ψυγείου, όπως φαίνεται, είναι αρχικά χαμηλότερη από αυτήν του δείγματος αλλά καθώς η σάρωση πλησιάζει προς το τέλος οι δυο θερμοκρασίες συμπίπτουν. Η πίεση εμφανίζει ασυνέχειες κατά την εκρόφηση της ένωσης, η οποία υποδηλώνεται από την κορυφή του θραύσματος που παρακολουθούμε. Οι ασυνέχειες αυτές οφείλονται σε αλλαγή κλίμακας στη μέτρηση του οργάνου, καθώς η πίεση στο θάλαμο ανεβαίνει περίπου δύο τάξεις μεγέθους.

Αυτό που προξενεί ιδιαίτερη εντύπωση, όμως, είναι η κορυφή εκρόφησης, η οποία εμφανίζεται διχασμένη. Το γεγονός αυτό είναι συνέπεια της εγγύτητας του ηλεκτροδίου Kelvin στο δείγμα που παρεμποδίζει την εκρόφηση^[36]. Το ηλεκτρόδιο Kelvin διαθέτει κεφαλή διαμέτρου 9 mm και είναι τοποθετημένο σε απόσταση μικρότερη του 1 mm από το δείγμα. Θεωρήσαμε προηγουμένως ότι η επιφάνεια του δείγματος είναι κυκλικής διατομής και με διάμετρο, αυτή του σωλήνα Cu, 10.5 mm. Κατά την εκρόφηση τα μόρια που δεν «καλύπτονται» από την κεφαλή του ηλεκτροδίου θα αποχωρούν πρώτα ενώ εκείνα που βρίσκονται από πίσω θα παρεμποδίζονται και θα αποχωρούν με καθυστέρηση.

Τα δεδομένα που καταγράφονται από το δεύτερο υπολογιστή εισάγονται στο Igor και σε πρώτη φάση συγχρονίζονται με τα καταγραφήματα. Το μη επεξεργασμένο σήμα τάσης έχει την εξής μορφή.



Σχήμα 3.5: Μη επεξεργασμένο καταγράφημα δεδομένων cpd

Στο Σχήμα 3.5 απεικονίζονται το cpd (μπλε γραμμή), το σφάλμα (συνεχής κόκκινη γραμμή) και η κλίση (εστιγμένη κόκκινη γραμμή). Το cpd παρουσιάζει χαρακτηριστική ασυνέχεια, οφειλόμενη στην εναλλαγή των διακοπτών για αντιστάθμιση της τάσης. Στα σημεία της αλλαγής η μέτρηση δεν είναι αξιόπιστη, όπως άλλωστε φαίνεται από την απότομη αύξηση του σφάλματος. Η επεξεργασία του καταγραφήματος γίνεται με προσθήκη/αφαίρεση της τάσης



Σχήμα 3.6: Μερικώς επεξεργασμένο καταγράφημα cpd

Στο Σχήμα 3.6, παρουσιάζεται η καμπύλη cpd έπειτα από το πρώτο στάδιο διόρθωσης. Τελικώς, απαλοιφή των μη αξιόπιστων σημείων δίνει το εξής αποτέλεσμα.



Σχήμα 3.7: Επεξεργασμένο καταγράφημα cpd

Η αξιοπιστία των σημείων που απαρτίζουν την καμπύλη, πλέον, είναι εμφανής από τις μικρές τιμές του σφάλματος η κλίμακα σφάλματος είναι τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη απ' ότι προηγουμένως.



Σχήμα 3.8: Καταγράφημα σάρωσης θερμοκρασίας ως προς το χρόνο

Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζεται το καταγράφημα σάρωσης θερμοκρασίας ως προς το χρόνο, όπου έχει προστεθεί η καμπύλη cpd και έχει γίνει διόρθωση της κλίμακας της πίεσης. Από το καταγράφημα αυτό μπορούμε να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα της κορυφής εκρόφησης που εδώ προκύπτει 56.3 V·s. Για την απόθεση στο συγκεκριμένο πείραμα (Σχήμα 3.2) το ολοκλήρωμα από τη διαφυγή των μορίων προκύπτει 0.28 V·s. Συνεπώς, το ποσοστό διαφυγής υπολογίζεται ότι είναι 0.5% και η απόκλιση αυτή θεωρούμε ότι βρίσκεται στα όρια του πειραματικού σφάλματος.

Τελικώς, λαμβάνουμε την πιο χρήσιμη απεικόνιση της εξέλιξης των μεγεθών που καταγράφουμε (Σχήμα 3.9) όπου στον οριζόντιο άξονα τοποθετούμε τη θερμοκρασία. Η συσχέτιση της κορυφής εκρόφησης με το cpd αποδεικνύει ότι στο δείγμα η εμφανιζόμενη πόλωση εξαφανίζεται πολύ πριν (~130 K) από την εκρόφηση (ξεκινάει στους ~175 K). Δηλαδή, η εξαφάνιση της τάσης δεν οφείλεται σε απώλεια του υλικού αλλά σε αλλαγή της διάταξης των μοριακών διπόλων.



Σχήμα 3.9: Καταγράφημα σάρωσης θερμοκρασίας ως προς τη θερμοκρασία του δείγματος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν με τη διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω. Οι ενώσεις που μελετήσαμε ήταν πρωτοταγείς αλκοόλες και αιθέρες. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν αλκοόλες: μεθανόλη (MeOH), αιθανόλη (EtOH), OI 1-προπανόλη (1-PrOH), 1-βουτανόλη (1-BuOH) και 1-πεντανόλη (1-PeOH), και οι αιθέρες: τετραϋδροφουράνιο (THF) και διαιθυλεθέρας (Et₂O). Σκοπός της μελέτης των αλκοολών ήταν η συσχέτιση της εμφανιζόμενης τάσης με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας. Από την άλλη, οι αιθέρες μελετήθηκαν για να εξετασθεί η διαφοροποίηση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς τους από αυτή των αλκοολών. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων που χρησιμοποιήσαμε.

Ένωση	M (g/mol)	ρ (g/cm³)	μ (D)	٤r	£∞	T _f (K)	Tь (K)	Т _g (К)
MeOH	32.04	0.7914	1.70	33	2	175.62	337.75	103
EtOH	46.07	0.7893	1.69	25.3	2	159.01	351.44	97
1-PrOH	60.10	0.7997	1.55	20.8	2	148.76	370.35	98
1-BuOH	74.12	0.8095	1.66	17.84	2.2	184.55	390.88	111
1-PeOH	88.15	0.8144	[1.7]	15.13	2	195.55	411.13	126.1
THF	72.11	0.8833	1.75	7.52	1.5	164.71	338.15	-
Et ₂ O	74.12	0.7138	1.15	4.2666	1.5	156.95	307.65	-

Πίνακας 4.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων που μελετήθηκαν*[24],[37],[38]

*Οι διπολικές ροπές έχουν προκύψει από μετρήσεις στην αέρια φάση, εκτός από την 1-PeOH όπου έγινε μέτρηση στην υγρή φάση και η αβεβαιότητα του αποτελέσματος υποδηλώνεται από τις αγκύλες. Επιπλέον, οι αριθμητικές τιμές πυκνότητας αναφέρονται στους 20 °C εκτός από αυτές για 1-PrOH και THF που αναφέρονται στους 25 °C. Τέλος, οι σχετικές διηλεκτρικές σταθερές αναφέρονται στους 20 °C εκτός από αυτές για 1-PeOH και THF που αναφέρονται στους 25 °C και 23 °C, αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα μας παρατηρήσαμε ότι, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία, η εμφανιζόμενη τάση είναι ανάλογη της ποσότητας που αποτίθεται και επιπλέον εξαρτάται από τη θερμοκρασία απόθεσης. Γι' αυτό το λόγο η μελέτη μας επικεντρώθηκε στη μεταβολή της θερμοκρασίας απόθεσης και έπειτα μέτρηση της τάσης με ταυτόχρονη θέρμανση του δείγματος.

Or αλκοόλες εμφανίζουν κοινά χαρακτηριστικά στις καμπύλες κανονικοποιημένης τάσης-θερμοκρασίας απόθεσης, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.1. Αρχικά, η τάση έχει αρνητική τιμή η οποία με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται, φτάνοντας σε ένα ελάχιστο. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα το μηδενισμό της τάσης, πιθανώς, επειδή η θερμική αταξία αποτρέπει τη διπολική διευθέτηση. Επίσης, είναι εμφανές ότι το μέγεθος της εμφανιζόμενης τάσης αυξάνει με αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας. Ενώ παρατηρείται ότι η τάση μηδενίζεται ταχύτερα για μικρότερα μόρια, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο ότι αύξηση του μεγέθους του μορίου αυξάνει την «αδράνεια» του ως προς τις μεταβολές θερμοκρασίας και άρα απαιτείται μεγαλύτερη θερμοκρασία για να αναιρεθεί η διπολική διευθέτηση. Τέλος, για τις αλκοόλες, όπως προκύπτει παρακάτω από τα αποτελέσματα μας, αύξηση της θερμοκρασίας απόθεσης προκαλεί μείωση της αρχικής τάσης.



Σχήμα 4.1: Τυπική εμφάνιση καμπυλών cpd/σ=f(T_{Pt}) για τις ενώσεις που εξετάσαμε

Σε αντίθεση με τις αλκοόλες, για τους αιθέρες η μορφή των αντίστοιχων καμπυλών είναι διαφορετική. Το THF παρουσιάζει θετική τάση με μονότονη πτώση κατά τη θέρμανση και μείωση της εμφανιζόμενης τάσης κατά την αύξηση της θερμοκρασίας απόθεσης. Για τον Et₂O η συμπεριφορά της εμφανιζόμενης τάσης είναι πιο περίπλοκη. Η αρχικά θετική τάση μειώνεται με τη θέρμανση φτάνοντας σε μια ελάχιστη αρνητική τιμή και έπειτα μηδενίζεται. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας απόθεσης δεν μεταβάλλει μονότονα την τιμή της αρχικής τάσης και οι καμπύλες σε διαφορετικές θερμοκρασίες απόθεσης από τους 32 Κ μπορεί να έχουν πολύ διαφορετική μορφή.

Από μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε με φασματογράφο μάζας εκτιμήσαμε τις θερμοκρασίες εκρόφησης των διάφορων ενώσεων. Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζονται οι κορυφές εκρόφησης των διάφορων ενώσεων και στον Πίνακα 4.2 αναγράφονται οι θερμοκρασίες εκρόφησης (κατά προσέγγιση) καθώς και ο λόγος m/q του θραύσματος που παρακολουθείται για κάθε ένωση. Ας σημειωθεί, ότι η ένταση των κορυφών στο παρακάτω σχήμα δε μας δίνει κάποια πληροφορία για την ποσότητα των ενώσεων που αποθέσαμε μιας και το ποσοστό θραυσματοποίησης καθώς και η ευαισθησία του φασματογράφου για το παρακολουθούμενο θραύσμα είναι διαφορετικά για κάθε ένωση. Γι' αυτό δεν αναγράφονται μονάδες στον αντίστοιχο άξονα.



Σχήμα 4.2: Κορυφές εκρόφησης για τις ενώσεις που μελετήσαμε
Ένωση	Λόγος m/q	Θερμοκρασία εκρόφησης (K)
MeOH	31	174
EtOH	31	186
1-PrOH	31	200
1-BuOH	31	210
1-PeOH	29	218
THF	29	170
Et ₂ O	31	156

Πίνακας 4.2: Θερμοκρασίες εκρόφησης των ενώσεων που μελετήσαμε

Παρακάτω αναλυτική παρουσίαση γίνεται των πειραματικών αποτελεσμάτων που ελήφθησαν. Όλες οι σαρώσεις θερμοκρασίας έγιναν με ρυθμό 15 K/min. Τα δεδομένα στους πίνακες αναφέρονται στον αριθμό των μορίων που αποτέθηκαν διαιρεμένο με το εμβαδό της επιφάνειας απόθεσης (σ), тр вериократіа ато́ветр (T_{dep}), тру архік
ή качочіко
тоіпµένр та́тр (cpd_0/σ) και για τις ενώσεις που εμφανίζουν ελάχιστο την κανονικοποιημένη τάση στο ελάχιστο (cpd_{\min}/σ) και την θερμοκρασία εμφάνισης του ελαχίστου (T_{min}). Στα διαγράμματα ο κατακόρυφος άξονας αναφέρεται πάντα στις κανονικοποιημένες τιμές της τάσης. Ακόμη, γίνεται γραφική παράσταση της αρχικής τάσης (και μερικές φορές της ελάχιστης τάσης) συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης.

4.2 Αλκοόλες

4.2.1 Μεθανόλη

Πίνακας 4.3: Πειραματικά	ά αποτελέσματα	για τη μεθανόλη
--------------------------	----------------	-----------------

α/α	Μέτρηση	σ (x10 ¹⁸ μόρια/cm²)	T _{dep} (K)	cpd₀/σ (x10 ⁻¹⁸ V cm²/μόριο)	cpd _{min} /σ (x10 ⁻¹⁸ V cm²/μόριο)	T _{min} (K)
1	160318_11	2.82	32.01	-25.00	-26.34	40.2
2	160323_3	2.93	36.03	-18.94	-19.56	44.8
3	160322_3	2.81	40.03	-14.55	-15.10	50.0
4	160323_5	2.72	44.04	-10.47	-10.92	54.8
5	160322_5	0.95	48.1	-7.07	-7.82	61.0
6	160323_7	2.93	52.03	-4.94	-5.67	68.0
7	160322_7	0.95	56.14	-2.56	-3.75	76.4
8	160317_2	1.18	60.12	-1.50	-2.91	83.1
9	160318_9	2.87	64.06	-0.19	-1.97	91.1
10	160317_6	2.92	71.77	0.60	-1.24	102.6
11	160318_3	2.90	80.2	0.68	-0.83	105.0
12	160318_7	2.80	88.11	0.71	-0.39	111.2
13	160318_5	2.88	96.19	0.25	-0.25	112.0

Από τα δεδομένα του πίνακα φαίνεται ότι η MeOH εμφανίζει θετική τάση σε υψηλές θερμοκρασίες απόθεσης (μεγαλύτερες από 72 K), κάτι που δεν παρατηρήσαμε για τις υπόλοιπες αλκοόλες.



Σχήμα 4.3: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για τη μεθανόλη



Σχήμα 4.4: Γραφική παράσταση αρχικής και ελάχιστης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για τη μεθανόλη

4.2.2 Αιθανόλη

α/α	Μέτρηση	σ (x10 ¹⁸ μόρια/cm²)	T _{dep} (K)	cpd₀/σ (x10 ⁻¹⁸ V cm²/μόριο)	<mark>cpd_{min}/σ</mark> (x10 ⁻¹⁸ V cm²/μόριο)	T _{min} (K)
1	160401_3	1.93	32.05	-86.80	-95.27	43.8
2	160406_9	1.99	36.03	-74.03	-80.25	48.7
3	160406_7	1.91	40.03	-64.83	-69.60	51.9
4	160407_9	1.88	44.03	-57.33	-60.45	56.3
5	160406_3	1.95	48.05	-50.50	-52.20	57.6
6	160407_7	1.96	52.03	-42.50	-43.52	61.4
7	160405_7	1.91	56.06	-35.76	-36.35	64.5
8	160407_5	1.93	60.08	-28.76	-29.08	67.2
9	160406_5	1.96	64.15	-23.52	-23.75	70.2
10	160407_3	1.91	68.15	-18.17	-18.38	74.7
11	160401_11	1.94	72.11	-12.67	-12.89	79.5
12	160330_5	1.91	80.19	-7.04	-7.24	86.2
13	160401_9	1.94	88.19	-3.31	-3.44	94.3
14	160401_5	1.91	96.21	-1.92	-1.96	98.8
15	160401_7	2.13	104.29	-0.19	-0.19	104.0

Πίνακας 4.4: Πειραματικά αποτελέσματα για την αιθανόλη



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για την αιθανόλη



Σχήμα 4.6: Γραφική παράσταση αρχικής και ελάχιστης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για την αιθανόλη

4.2.3 1-προπανόλη

α/α	Μέτρηση	σ (x10 ¹⁸ μόρια/cm²)	T _{dep} (K)	cpd₀/σ (x10 ⁻¹⁷ V cm²/μόριο)	<mark>cpd_{min}/σ</mark> (x10 ⁻¹⁷ V cm²/μόριο)	T _{min} (K)
1	160421_3	0.93	32.06	-17.73	-19.56	47.5
2	160419_6	1.45	36.03	-17.07	-18.02	50.4
3	160413_9	1.41	40.03	-15.37	-15.88	52.4
4	160419_8	1.42	44.04	-14.13	-14.33	53.8
5	160412_5	1.48	48.03	-12.49	-12.56	56.8
6	160419_10	1.39	52.05	-10.79	-10.83	58.8
7	160413_3	1.95	56.06	-9.26	-9.30	62.8
8	160414_3	1.47	60.12	-7.75	-7.80	69.1
9	160413_5	1.41	64.13	-6.41	-6.51	76.2
10	160420_11	1.45	68.10	-5.45	-5.56	81.2
11	160413_7	1.42	72.12	-4.19	-4.30	84.3
12	160414_5	1.85	80.27	-2.95	-3.12	91.2
13	160414_7	1.90	88.20	-1.96	-2.11	100.1
14	160421_5	1.47	96.26	-1.37	-1.42	104.0
15	160420_7	1.46	104.27	-0.57	-0.58	104.0
16	160420_9	1.44	112.29	0.00	-	-

Πίνακας 4.5: Πειραματικά αποτελέσματα για την 1-προπανόλη



Σχήμα 4.7: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για την 1-προπανόλη

Σχήμα 4.8: Γραφική παράσταση αρχικής και ελάχιστης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για την 1-προπανόλη

4.2.4 1-βουτανόλη

α/α	Μέτρηση	σ (x10 ¹⁸ μόρια/cm²)	T _{dep} (K)	cpd₀/σ (x10 ⁻¹⁷ V cm²/μόριο)	cpd _{min} /σ (x10 ⁻¹⁷ V cm²/μόριο)	T _{min} (K)
1	160422_3	0.95	32.05	-20.96	-24.03	56.0
2	160422_9	1.46	36.03	-21.03	-22.72	57.5
3	160510_4	1.20	40.02	-20.77	-21.59	58.5
4	160422_7	1.02	44.04	-20.18	-20.64	63.5
5	160224_6	1.03	48.09	-18.13	-18.42	64.9
6	160511_3	1.42	52.02	-16.25	-16.47	69.7
7	160510_6	1.94	56.03	-14.59	-14.87	72.4
8	160511_5	1.97	60.03	-12.31	-12.62	76.4
9	160511_7	1.88	64.04	-10.95	-11.28	78.1
10	160511_9	1.96	68.03	-9.05	-9.40	82.7
11	160511_11	1.27	72.04	-7.61	-7.97	87.3
12	160512_3	1.92	80.09	-6.22	-6.44	90.9
13	160512_5	1.88	88.10	-4.20	-4.40	100.0
14	160512_7	1.93	96.08	-2.60	-2.84	107.7
15	160512_9	1.92	104.10	-1.55	-1.61	112.4
16	160226_12	1.07	112.70	-0.81	-0.82	112.0
17	160226_4	1.00	120.32	-0.22	-0.22	120.0

Σχήμα 4.9: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για την 1-βουτανόλη

Σχήμα 4.10: Γραφική παράσταση αρχικής και ελάχιστης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για την 1-βουτανόλη

4.2.5 1-πεντανόλη

α/α	Μέτρηση	σ (x10 ¹⁷ μόρια/cm²)	T _{dep} (K)	cpd₀/σ (x10 ⁻¹⁷ V cm²/μόριο)	cpd _{min} /(N/A) (x10 ⁻¹⁷ V cm²/μόριο)	T _{min} (K)
1	160530_3	4.14	32.04	-18.72	-22.98	67.5
2	160601_3	4.62	36.03	-21.80	-25.06	69.6
3	160601_5	4.59	40.03	-22.37	-24.74	71.1
4	160601_7	5.41	44.04	-21.93	-23.77	70.6
5	160531_3	4.33	48.07	-21.78	-23.32	73.4
6	160530_5	4.43	56.12	-18.39	-19.32	75.7
7	160531_5	4.50	64.16	-16.07	-16.80	80.8
8	160530_7	5.04	72.16	-12.28	-12.84	87.0
9	160531_7	4.64	80.23	-9.32	-9.59	92.2
10	160530_9	4.26	88.17	-5.98	-6.17	98.3
11	160531_9	4.66	96.18	-3.86	-4.05	108.4
12	160530_11	4.28	104.46	-1.50	-1.84	117.9
13	160531_11	4.99	112.22	-0.90	-1.25	124.3
14	160601_9	5.41	120.04	-0.82	-0.88	128.3
15	160601_11	4.70	128.19	-0.27	-	-

Πίνακας 4.7: Πειραματικά αποτελέσματα για την 1-πεντανόλη

Σχήμα 4.11: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για την 1-πεντανόλη

Σχήμα 4.12: Γραφική παράσταση αρχικής και ελάχιστης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για την 1-πεντανόλη

4.3 Αιθέρες

4.3.1 Τετραϋδροφουράνιο

α/α	Μέτρηση	σ (x10 ¹⁷ μόρια/cm²)	T _{dep} (K)	cpd₀/σ (x10 ⁻¹⁸ V cm²/μόριο)
1	160622_7	28.47	31.98	41.50
2	160617_3	9.31	32.01	42.45
3	160622_3	19.09	32.03	41.53
4	160623_4	28.82	32.33	42.21
5	160623_2	5.37	32.61	46.33
6	160614_2	9.51	34.02	35.09
7	160617_5	9.31	36.00	26.32
8	160617_8	9.56	40.00	15.84
9	160621_3	9.72	48.02	7.92
10	160621_5	9.34	56.03	2.66
11	160621_7	9.53	64.03	0.89
12	160622_5	9.56	72.03	0.71

Πίνακας 4.8: Πειραματικά αποτελέσματα για το τετραϋδροφουράνιο

Από τα δεδομένα απόθεσης στους ~32 Κ ελέγχθηκε η γραμμική σχέση των μεγεθών *cpd*₀ και σ. Η αντίστοιχη γραφική παράσταση δίνεται από το παρακάτω σχήμα, όπου έχουμε προσθέσει το σημείο (0,0).

Σχήμα 4.13: Γραφική παράσταση τάσης συναρτήσει της ποσότητας που αποτέθηκε στους ~32 Κ για το τετραϋδροφουράνιο

Σχήμα 4.14: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για το τετραϋδροφουράνιο

Σχήμα 4.15: Γραφική παράσταση αρχικής τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για το τετραϋδροφουράνιο

4.3.2 Διαιθυλαιθέρας

α/α	Μέτρηση	σ (x10 ¹⁷ μόρια/cm²)	T _{dep} (K)	cpd₀/σ (x10 ⁻¹⁸ V cm²/μόριο)
1	160628_5	1.63	32.07	7.40
2	160701_3	1.89	32.07	7.92
3	160628_3	0.83	32.31	8.62
4	160629_3	2.48	32.35	8.32
5	160701_5	1.91	34.02	3.58
6	160630_3	1.88	36.01	2.46
7	160704_3	1.88	38.01	2.30
8	160701_7	1.89	39.01	2.78
9	160629_5	1.88	40.01	3.26
10	160701_11	1.89	44.01	2.65
11	160629_7	1.87	48.02	2.87
12	160701_9	1.90	52.01	1.89
13	160629_9	1.88	56.01	0.37
14	160705_3	1.90	60.02	-1.65
15	160704_5	1.90	64.01	-4.85
16	160705_13	1.79	68.01	-6.28
17	160704_7	1.90	72.01	-9.92
18	160707_3	1.89	76.05	-2.48
19	160704_9	1.91	80.01	-10.18
20	160705_5	1.87	84.04	-6.22
21	160705_9	1.86	86.03	-2.57
22	161704_11	1.86	88.01	3.37
23	160707_5	1.84	92.07	9.74
24	160704_13	1.86	96.01	3.23
25	160705_11	1.88	100.01	0.20
26	160705_7	1.88	103.84	-0.01

Πίνακας 4.9: Πειραματικά αποτελέσματα για τον διαιθυλαιθέρα

Από τα δεδομένα απόθεσης στους ~32 Κ ελέγχθηκε η γραμμική σχέση των μεγεθών *cpd*₀ και σ. Η αντίστοιχη γραφική παράσταση δίνεται από το παρακάτω σχήμα, όπου έχουμε προσθέσει το σημείο (0,0).

Σχήμα 4.16: Γραφική παράσταση τάσης συναρτήσει της ποσότητας που αποτέθηκε στους ~32 Κ για τον διαιθυλαιθέρα

Σχήμα 4.17: Διάγραμμα κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για τον διαιθυλαιθέρα

Σχήμα 4.18: Γραφική παράσταση αρχικής τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για τον διαιθυλαιθέρα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΤΕΛΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Σχολιασμός πειραματικών αποτελεσμάτων

Από τα πειραματικά δεδομένα μπορούμε εύκολα να σχηματίσουμε μια γενική εικόνα για την ηλεκτρική συμπεριφορά των διαφόρων ενώσεων. Η ομάδα των αλκοολών εμφανίζει κοινά χαρακτηριστικά τόσο όσον αφορά την αρνητική τιμή της τάσης όσο και την εμφάνιση ελαχίστου κατά τη θέρμανση. Εξαίρεση αποτελεί σε κάποιο βαθμό η μεθανόλη για την οποία έχουν παρατηρηθεί θετικές τάσεις σε υψηλές θερμοκρασίες απόθεσης. Το τετραϋδροφουράνιο, σε αντίθεση με τις αλκοόλες, εμφανίζει θετική τάση και μονότονη πτώση. Τέλος, ο διαιθυλαιθέρας παρουσιάζει την πιο περίπλοκη συμπεριφορά με εμφάνιση τόσο θετικών όσο και αρνητικών τάσεων στις μετρήσεις, σε μερικές μόνο από τις οποίες εμφανίζεται ελάχιστο. Η εμφάνιση ελαχίστου για τον διαιθυλαιθέρα δεν ήταν συστηματική, γι' αυτό δε κρίθηκε σκόπιμο να αναφερθούν δεδομένα ελαχίστου για αυτήν την ένωση.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η συμπεριφορά των ενώσεων κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας απόθεσης. Οι περισσότερες ενώσεις εμφανίζουν μείωση της πόλωσης με αύξηση της θερμοκρασίας απόθεσης. Εξαίρεση αποτελούν η 1-βουτανόλη, η 1-πεντανόλη και ο διαιθυλαιθέρας. Για τον διαιθυλαιθέρα, ειδικά, η τάση όχι μόνο δε μεταβάλλεται μονότονα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία απόθεσης αλλά εμφανίζει και διαφορετικό πρόσημο.

Τα συμπεράσματα αυτά είναι μια ποιοτική εκτίμηση των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Σε αυτό το κεφάλαιο θα επιδιώξουμε την ποσοτική σύγκριση του μεγέθους της πόλωσης.

5.2 Υπολογισμός έντασης πεδίου και βαθμού πόλωσης

Η κανονικοποίηση που προηγήθηκε αναφέρεται στην αναγωγή του μεγέθους της τάσης ως προς την επιφανειακή πυκνότητα. Για να μπορέσουμε, όμως, να συγκρίνουμε το μέγεθος της πόλωσης μεταξύ των διαφόρων ενώσεων θα πρέπει να «απαλλάξουμε» τα δεδομένα μας από το μέγεθος του μορίου. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι αντί για την τάση να αναφερόμαστε στο ηλεκτρικό πεδίο που παράγεται από την πόλωση το οποίο προκύπτει από τη σχέση (1.1). Θα πρέπει, λοιπόν, αρχικά να υπολογιστεί το πάχος του στρώματος που αποτέθηκε και έπειτα να γίνει διαίρεση της τάσης με αυτό. Το πάχος του στρώματος (*L*) προκύπτει εύκολα από τον αριθμό των μορίων που αποτέθηκαν και τα φυσικά χαρακτηριστικά της ένωσης. Συγκεκριμένα δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$L = \frac{N \cdot v_m}{A} \tag{5.1}$$

όπου N ο αριθμός των μορίων που αποτέθηκαν, v_m ο όγκος του μορίου και A το εμβαδό της επιφάνειας απόθεσης. Ο όγκος του μορίου δίνεται από την εξής σχέση

$$v_m = \frac{M}{\rho \cdot N_A} \tag{5.2}$$

όπου *M* η γραμμομοριακή μάζα, *ρ* η πυκνότητα του υλικού και *N_A* ο αριθμός του Avogadro. Από τις σχέσεις (5.1) και (5.2) προκύπτει

$$L = \frac{N}{A} \cdot \frac{M}{\rho \cdot N_A} \tag{5.3}$$

Η ένταση του πεδίου προκύπτει, συνεπώς, από τη σχέση

$$E = \frac{cpd}{\frac{N}{A} \cdot \frac{M}{\rho \cdot N_A}} = \frac{cpd}{\sigma} \cdot \frac{\rho \cdot N_A}{M}$$
(5.4)

Ο πρώτος παράγοντας στο παραπάνω γινόμενο αναφέρεται στην κανονικοποιημένη τάση και ο δεύτερος μπορεί να υπολογιστεί εύκολα από τα δεδομένα του Πίνακα 4.1. Στην άμορφη δομή που αποκτούν οι ενώσεις κατά την απόθεση υπάρχουν μεταβολές στην πυκνότητα με τη θερμοκρασία. Παρόλα αυτά, θεωρούμε ότι οι μεταβολές στην τάση είναι πολύ πιο δραστικές και ελλείψει άλλων πληροφοριών, χρησιμοποιούμε την τιμή της πυκνότητας για την υγρή κατάσταση.

Ως παράδειγμα αναφέρεται υπολογισμός της αρχικής έντασης του πεδίου για τη μέτρηση 160330_5 της αιθανόλης. Από τον Πίνακα 4.4 η αρχική κανονικοποιημένη τάση δίνεται -7.04x10⁻¹⁸ V cm²/μόριο ενώ για την αιθανόλη γνωρίζουμε ότι η πυκνότητα είναι 0.7893 g/cm³ και η γραμμομοριακή μάζα 46.07 g/mol. Άρα,

$$E_{0} = -7.04 \times 10^{-18} \left(\frac{\text{V cm}^{2}}{\mu \acute{\rho} \iota o} \right) \cdot \frac{0.7893 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^{3}} \right) \cdot 6.022 \times 10^{23} \left(\frac{\mu \acute{\rho} \iota \alpha}{\text{mol}} \right)}{46.07 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = -7.27 \times 10^{4} \text{ V}_{\text{cm}} = -7.27 \times 10^{6} \text{ V}_{\text{m}}$$

Αντίστοιχα, προκύπτει ότι στο ελάχιστο $E_{\min} = -7.47 \times 10^6 V/m$.

Ένα άλλο χρήσιμο μέγεθος είναι ο βαθμός πόλωσης των μοριακών διπόλων. Ο βαθμός πόλωσης ορίζεται ως ο λόγος των μορίων που είναι παράλληλα διευθετημένα στο κάθετο ως προς την επιφάνεια επίπεδο· υπολογίζεται δε από το λόγο της τάσης του στρώματος προς τη μέγιστη δυνατή τάση που μπορεί να αναπτυχθεί. Δηλαδή,

$$g = \frac{cpd}{nv}$$
(5.5)

όπου *n* ο αριθμός των μονοστοιβάδων και *v* η μέγιστη τάση ανά μονοστοιβάδα η οποία δίνεται από τη σχέση

$$v = a^{-2} \frac{\mu}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty} \tag{5.6}$$

όπου *a*⁻² είναι η επιφανειακή πυκνότητα ανά μονοστοιβάδα, *μ* η διπολική ροπή της ένωσης, *ε*₀ η διαπερατότητα του κενού και *ε*_∞ η σχετική διαπερατότητα άπειρης συχνότητας.

Ο βαθμός πόλωσης, επομένως, δίνεται από την έκφραση

$$g = cpd \cdot \frac{A}{Na^2} \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}{a^{-2} \mu} = \frac{cpd}{\sigma} \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}{\mu}$$
(5.7)

όπου και πάλι ο πρώτος παράγοντας στο γινόμενο αναφέρεται στην κανονικοποιημένη τάση και ο δεύτερος υπολογίζεται από τα δεδομένα του Πίνακα 4.1.

Ως παράδειγμα υπολογισμού αναφέρεται και πάλι η μέτρηση 160630_5 για την αίθανόλη. Δεδομένου ότι η σχετική διαπερατότητα άπειρης συχνότητας είναι 2 και η διπολική ροπή της ένωσης 1.69 D, ο αρχικός βαθμός πόλωσης προκύπτει:

$$g_{0} = 7.04 \times 10^{-18} \left(\frac{\mathrm{V \ cm}^{2}}{\mathrm{\mu \acute{o}\rho \iotao}} \right) \cdot 10^{-4} \left(\frac{\mathrm{m}^{2}}{\mathrm{cm}^{2}} \right) \cdot \frac{2 \cdot 8.854187817 \times 10^{-12} \left(\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{V \ m}} \right)}{1.69(\mathrm{D}) \cdot 3.335641 \times 10^{-30} \left(\frac{\mathrm{C \ m}}{\mathrm{D}} \right)} \cdot 100\% = 0.22\%$$

Αντίστοιχα, στο ελάχιστο ο βαθμός πόλωσης είναι: $g_{\min} = 0.23\%$.

Ας σημειωθεί ότι στο συγκεκριμένο παράδειγμα αγνοήσαμε το αρνητικό πρόσημο της τάσης καθώς μας ενδιαφέρει το απόλυτο μέγεθος του βαθμού πόλωσης και όχι η φορά διευθέτησης των μοριακών διπόλων.

Οι παραπάνω υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για το σύνολο των μετρήσεων και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω με τη μορφή πίνακα για κάθε ένωση. Στους πίνακες αναγράφονται η θερμοκρασία απόθεσης (T_{dep}), η αρχική ένταση του πεδίου (E_0), ο αρχικός βαθμός πόλωσης (g_0) και για τις αλκοόλες η θερμοκρασία εμφάνισης του ελαχίστου (T_{min}) καθώς και η ένταση του πεδίου (E_{min}) και ο βαθμός πόλωσης (g_{min}) στη θερμοκρασία αυτή.

5.2.1 Μεθανόλη

α/α	Μέτρηση	T _{dep} (K)	E₀ (x10 ⁶ V/m)	go (%)	T _{min} (K)	E _{min} (x10 ⁶ V/m)	gmin (%)
1	160318_11	32.01	-37.19	0.78	40.2	-39.18	0.82
2	160323_3	36.03	-28.17	0.59	44.8	-29.09	0.61
3	160322_3	40.03	-21.64	0.45	50.0	-22.47	0.47
4	160323_5	44.04	-15.58	0.33	54.8	-16.25	0.34
5	160322_5	48.10	-10.52	0.22	61.0	-11.64	0.24
6	160323_7	52.03	-7.35	0.15	68.0	-8.43	0.18
7	160322_7	56.14	-3.80	0.08	76.4	-5.57	0.12
8	160317_2	60.12	-2.23	0.05	83.1	-4.33	0.09
9	160318_9	64.06	-0.28	0.01	91.1	-2.93	0.06
10	160317_6	71.77	0.90	0.02	102.6	-1.84	0.04
11	160318_3	80.20	1.01	0.02	105.0	-1.23	0.03
12	160318_7	88.11	1.06	0.02	111.2	-0.58	0.01
13	160318_5	96.19	0.38	0.01	112.0	-0.37	0.01

Πίνακας 5.1: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για τη μεθανόλη

5.2.2 Αιθανόλη

α/α	Μέτρηση	T _{dep} (K)	E₀ (x10 ⁶ V/m)	go (%)	T _{min} (K)	E _{min} (x10 ⁶ V/m)	gmin (%)
1	160401_3	32.05	-89.55	2.73	43.8	-98.3	2.99
2	160406_9	36.03	-76.38	2.33	48.7	-82.8	2.52
3	160406_7	40.03	-66.89	2.04	51.9	-71.81	2.19
4	160407_9	44.03	-59.15	1.80	56.3	-62.37	1.90
5	160406_3	48.05	-52.11	1.59	57.6	-53.86	1.64
6	160407_7	52.03	-43.84	1.33	61.4	-44.90	1.37
7	160405_7	56.06	-36.89	1.12	64.5	-37.50	1.14
8	160407_5	60.08	-29.67	0.90	67.2	-30.01	0.91
9	160406_5	64.15	-24.26	0.74	70.2	-24.50	0.75
10	160407_3	68.15	-18.74	0.57	74.7	-18.96	0.58
11	160401_11	72.11	-13.07	0.40	79.5	-13.30	0.40
12	160330_5	80.19	-7.27	0.22	86.2	-7.47	0.23
13	160401_9	88.19	-3.41	0.10	94.3	-3.55	0.11
14	160401_5	96.21	-1.98	0.06	98.8	-2.03	0.06
15	160401_7	104.29	-0.19	0.01	104	-0.19	0.01

Πίνακας 5.2: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για την αιθανόλη

5.2.3 1-προπανόλη

α/α	Μέτρηση	T _{dep} (K)	E₀ (x10 ⁶ V/m)	go (%)	T _{min} (K)	E _{min} (x10 ⁶ V/m)	g min (%)
1	160421_3	32.06	-142.07	6.07	47.5	-156.75	6.70
2	160419_6	36.03	-136.79	5.85	50.4	-144.43	6.17
3	160413_9	40.03	-123.18	5.26	52.4	-127.28	5.44
4	160419_8	44.04	-113.2	4.84	53.8	-114.84	4.91
5	160412_5	48.03	-100.12	4.28	56.8	-100.61	4.30
6	160419_10	52.05	-86.45	3.70	58.8	-86.75	3.71
7	160413_3	56.06	-74.23	3.17	62.8	-74.49	3.18
8	160414_3	60.12	-62.09	2.65	69.1	-62.50	2.67
9	160413_5	64.13	-51.38	2.20	76.2	-52.20	2.23
10	160420_11	68.10	-43.64	1.87	81.2	-44.55	1.90
11	160413_7	72.12	-33.54	1.43	84.3	-34.45	1.47
12	160414_5	80.27	-23.63	1.01	91.2	-25.01	1.07
13	160414_7	88.20	-15.69	0.67	100.1	-16.94	0.72
14	160421_5	96.26	-10.97	0.47	104.0	-11.39	0.49
15	160420_7	104.27	-4.58	0.20	104.0	-4.63	0.20
16	160420_9	112.29	0.04	0.002	-	-	-

Πίνακας 5.3: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για την 1-προπανόλη

5.2.4 1-βουτανόλη

α/α	Μέτρηση	T _{dep} (K)	E₀ (x10 ⁷ V/m)	go (%)	T _{min} (K)	E _{min} (x10 ⁷ V/m)	g min (%)
1	160422_3	32.05	-13.79	7.37	56.0	-15.81	8.45
2	160422_9	36.03	-13.83	7.40	57.5	-14.94	7.99
3	160510_4	40.02	-13.66	7.31	58.5	-14.20	7.60
4	160422_7	44.04	-13.27	7.10	63.5	-13.57	7.26
5	160224_6	48.09	-11.93	6.38	64.9	-12.11	6.48
6	160511_3	52.02	-10.69	5.72	69.7	-10.83	5.80
7	160510_6	56.03	-9.59	5.13	72.4	-9.78	5.23
8	160511_5	60.03	-8.09	4.33	76.4	-8.30	4.44
9	160511_7	64.04	-7.20	3.85	78.1	-7.42	3.97
10	160511_9	68.03	-5.95	3.18	82.7	-6.18	3.31
11	160511_11	72.04	-5.01	2.68	87.3	-5.24	2.80
12	160512_3	80.09	-4.09	2.19	90.9	-4.24	2.27
13	160512_5	88.10	-2.76	1.48	100.0	-2.90	1.55
14	160512_7	96.08	-1.71	0.91	107.7	-1.87	1.00
15	160512_9	104.10	-1.02	0.54	112.4	-1.06	0.56
16	160226_12	112.70	-0.53	0.28	112.0	-0.54	0.29
17	160226_4	120.32	-0.14	0.08	120.0	-0.14	0.08

Πίνακας 5.4: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για την 1-βουτανόλη

5.2.5 1-πεντανόλη

α/α	Μέτρηση	T _{dep} (K)	E₀ (x10 ⁷ V/m)	go (%)	T _{min} (K)	E _{min} (x10 ⁷ V/m)	gmin (%)
1	160530_3	32.04	-10.41	5.84	67.5	-12.78	7.18
2	160601_3	36.03	-12.13	6.81	69.6	-13.94	7.83
3	160601_5	40.03	-12.45	6.99	71.1	-13.76	7.72
4	160601_7	44.04	-12.20	6.85	70.6	-13.22	7.42
5	160531_3	48.07	-12.12	6.80	73.4	-12.97	7.28
6	160530_5	56.12	-10.23	5.74	75.7	-10.75	6.03
7	160531_5	64.16	-8.94	5.02	80.8	-9.35	5.25
8	160530_7	72.16	-6.83	3.84	87.0	-7.14	4.01
9	160531_7	80.23	-5.19	2.91	92.2	-5.34	2.99
10	160530_9	88.17	-3.33	1.87	98.3	-3.43	1.93
11	160531_9	96.18	-2.15	1.21	108.4	-2.25	1.26
12	160530_11	104.46	-0.83	0.47	117.9	-1.02	0.57
13	160531_11	112.22	-0.50	0.28	124.3	-0.70	0.39
14	160601_9	120.04	-0.46	0.26	128.3	-0.49	0.27
15	160601_11	128.19	-0.15	0.08	-	-	-

Πίνακας 5.5: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για την 1-πεντανόλη

5.2.6 Τετραϋδροφουράνιο

α/α	Μέτρηση	T _{dep} (K)	E₀ (x10 ⁷ V/m)	go (%)
1	160622_7	31.98	3.06	0.94
2	160617_3	32.01	3.13	0.97
3	160622_3	32.03	3.06	0.94
4	160623_4	32.33	3.11	0.96
5	160623_2	32.61	3.42	1.05
6	160614_2	34.02	2.59	0.80
7	160617_5	36.00	1.94	0.60
8	160617_8	40.00	1.17	0.36
9	160621_3	48.02	0.58	0.18
10	160621_5	56.03	0.20	0.06
11	160621_7	64.03	0.07	0.02
12	160622_5	72.03	0.05	0.02

Πίνακας 5.6: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για το τετραϋδροφουράνιο

5.2.7 Διαιθυλαιθέρας

α/α	Μέτρηση	T _{dep} (K)	E₀ (x10 ⁶ V/m)	go (%)
1	160628_5	32.07	4.29	0.26
2	160701_3	32.07	4.60	0.27
3	160628_3	32.31	5.00	0.30
4	160629_3	32.35	4.82	0.29
5	160701_5	34.02	2.08	0.12
6	160630_3	36.01	1.43	0.09
7	160704_3	38.01	1.34	0.08
8	160701_7	39.01	1.61	0.10
9	160629_5	40.01	1.89	0.11
10	160701_11	44.01	1.53	0.09
11	160629_7	48.02	1.67	0.10
12	160701_9	52.01	1.10	0.07
13	160629_9	56.01	0.22	0.01
14	160705_3	60.02	-0.95	0.06
15	160704_5	64.01	-2.81	0.17
16	160705_13	68.01	-3.64	0.22
17	160704_7	72.01	-5.75	0.34
18	160707_3	76.05	-1.44	0.09
19	160704_9	80.01	-5.90	0.35
20	160705_5	84.04	-3.61	0.22
21	160705_9	86.03	-1.49	0.09
22	161704_11	88.01	1.96	0.12
23	160707_5	92.07	5.65	0.34
24	160704_13	96.01	1.87	0.11
25	160705_11	100.01	0.11	0.01
26	160705_7	103.84	-0.01	0.00

Πίνακας 5.7: Ένταση πεδίου και βαθμός πόλωσης για το διαιθυλαιθέρα

5.3 Σύγκριση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου

Για τις ενώσεις που έχουμε μετρήσεις στην ίδια θερμοκρασία απόθεσης μπορούμε να κάνουμε σύγκριση της συμπεριφοράς τους ως προς την πόλωση. Παρακάτω παρατίθενται διαγράμματα της έντασης του πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος, για τις ενώσεις που χρησιμοποιήσαμε, σε κοινή θερμοκρασίες απόθεσης.

Για τη θερμοκρασία των 32 Κ έχουν γίνει παραπάνω από μια μετρήσεις για το τετραϋδροφουράνιο και τον διαιθυλαιθέρα. Όμως, επειδή η ένταση του πεδίου έχει παραπλήσια τιμή, λόγω της κανονικοποίησης, στο αντίστοιχο διάγραμμα υπάρχει μόνο μια καμπύλη για κάθε ένωση. Η εμφανιζόμενη πόλωση για το τετραϋδροφουράνιο μηδενίζεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία γι' αυτό για τα διαγράμματα σε θερμοκρασία 80 K, 88 K και 96 K δεν υπάρχει καμπύλη για το τετραϋδροφουράνιο. Οι καμπύλες που έχουν μικρές τιμές έντασης πεδίου παρουσιάζονται σε μεγέθυνση στα ένθετα διαγράμματα.

Σχήμα 5.1: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 32 Κ

Σχήμα 5.2: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 36 Κ

Σχήμα 5.3: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 40 Κ

Σχήμα 5.4: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 48 Κ

Σχήμα 5.5: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 56 Κ

Σχήμα 5.6: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 64 Κ

Σχήμα 5.7: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 72 Κ

Σχήμα 5.8: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 80 Κ

Σχήμα 5.9: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 88 Κ

Σχήμα 5.10: Διάγραμμα έντασης ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος για απόθεση στους 96 Κ

Από την εμφάνιση των καμπυλών κανονικοποιημένης τάσης συναρτήσει θερμοκρασίας απόθεσης στο Σχήμα 4.1 θα αναμέναμε η ένταση του πεδίου (κατ' απόλυτη τιμή) να αυξάνεται με αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας για τις αλκοόλες. Αυτό παρατηρείται αναμφίβολα σε μερικά από τα παραπάνω διαγράμματα. Στις χαμηλές θερμοκρασίες απόθεσης, όμως, βλέπουμε ότι αυτό το γενικό συμπέρασμα δεν ισχύει.

Συγκεκριμένα, για απόθεση στους 32 Κ βλέπουμε ότι τη μεγαλύτερη αρχική ένταση πεδίου εμφανίζει η 1-προπανόλη, ακολουθεί η 1-βουτανόλη, έπειτα η 1-πεντανόλη και η αιθανόλη και με μεγάλη διαφορά σε τάξη μεγέθους η μεθανόλη. Οι καμπύλες για την 1-βουτανόλη και την 1-προπανόλη διασταυρώνονται αποδίδοντας μεγαλύτερη ένταση πεδίου στο ελάχιστο για την 1-βουτανόλη, ενώ κατά τ' άλλα η σειρά παραμένει ίδια για τις υπόλοιπες ενώσεις.

Στους 36 K, η σειρά αυτή παραμένει η ίδια για τις αρχικές τιμές έντασης πεδίου με την καμπύλη όμως της 1-βουτανόλης να προσεγγίζει αυτήν της 1-προπανόλης στην αρχική θερμοκρασία. Για το ελάχιστο, οι τιμές της έντασης πεδίου ακολουθούν την ίδια σειρά με αυτήν για απόθεση στους 32 Κ.

Στους 40 Κ, η ένταση του πεδίου στην αρχική θερμοκρασία έχει τη μεγαλύτερη τιμή για την 1-βουτανόλη, ακολουθούν η 1-πεντανόλη και η 1-προπανόλη με παραπλήσιες τιμές, έπειτα η αιθανόλη και τέλος η μεθανόλη. Στο ελάχιστο, γενικά, η σειρά παραμένει ως έχει με τη διαφορά ότι η 1-πεντανόλη εμφανίζει μεγαλύτερη ένταση πεδίου από την 1-προπανόλη.

Στους 48 K και για υψηλότερες θερμοκρασίες απόθεσης, η ένταση του πεδίου αυξάνει με αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας, όπως ήταν αναμενόμενο. Το ίδιο παρατηρείται και για την ένταση του πεδίου στο ελάχιστο. Ενδιαφέρον παρουσιάζει, όμως, ότι η μεθανόλη εμφανίζει θετική ένταση πεδίου για θερμοκρασίες απόθεσης από 72 K και πάνω.

Από την άλλη, οι αιθέρες συμπεριφέρονται διαφορετικά από τις αλκοόλες. Για το τετραϋδροφουράνιο, έχουμε θετική ένταση πεδίου που μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας απόθεσης. Ο διαιθυλαιθέρας, όμως, συμπεριφέρεται ακόμα πιο περίπλοκα με εναλλαγές στο πρόσημο της έντασης του πεδίου.

Ειδικότερα, στους 32 K και 36 K έχουμε θετική ένταση πεδίου και εμφάνιση ελαχίστου με αντιστροφή της φοράς του ηλεκτρικού πεδίου. Στους 40 K και 48 K, η αρχική θετική ένταση του πεδίου μηδενίζεται με τη θέρμανση, χωρίς την εμφάνιση κάποιου ακροτάτου. Στους 56 K, όμως, η θέρμανση οδηγεί στην εμφάνιση μέγιστου της θετικής έντασης του πεδίου. Το πρόσημο της αρχικής έντασης πεδίου είναι αρνητικό, και αυξάνεται κατ' απόλυτη τιμή, με αύξηση της θερμοκρασίας απόθεσης, όπως παρατηρείται για τους 72 K, 80 K και 88 K. Τελικώς, η ένταση του πεδίου εμφανίζεται θετική για τις υψηλότερες θερμοκρασίες απόθεσης.

Η θερμοκρασία μηδενισμού της έντασης του πεδίου αυξάνει με αύξηση των ατόμων άνθρακα για τις αλκοόλες εκτός από την μεθανόλη όπου η πόλωση εξαφανίζεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από την αιθανόλη. Παρά την εξαίρεση της μεθανόλης, η γενική τάση μπορεί να ερμηνευτεί εύκολα αν αναλογιστούμε ότι ένα μεγάλο μόριο χρειάζεται περισσότερη ενέργεια, και άρα μεγαλύτερη θερμοκρασία, για να περιστραφεί και να αναιρέσει τη διευθέτηση των μοριακών διπόλων. Για το τετραϋδροφουράνιο και τον διαιθυλαιθέρα οι θερμοκρασίες εξαφάνισης της πόλωσης είναι γενικά χαμηλότερες από αυτές των αλκοολών. Οι θερμοκρασίες εξαφάνισης της πόλωσης για το σύνολο των ενώσεων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα, όπου αναγράφονται και οι θερμοκρασίες εκρόφησης που, όπως προαναφέρεται, πραγματοποιείται πολύ αργότερα.

Ένωση	Θερμοκρασία μηδενισμού τάσης (K)	Θερμοκρασία εκρόφησης (K)
MeOH	112	174
EtOH	109	186
1-PrOH	114	200
1-BuOH	124	210
1-PeOH	134	218
THF	80	170
Et ₂ O	108	156

Πίνακας 5.8: Θερμοκρασίες μηδενισμού της πόλωσης και εκρόφησης των ενώσεων

5.4 Εξάρτηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και του βαθμού πόλωσης από τη θερμοκρασία απόθεσης

Τα αποτελέσματα των πινάκων με τις τιμές έντασης πεδίου και βαθμού πόλωσης συνοψίζονται στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις. Για το σύνολο των ενώσεων παρατίθενται τα διαγράμματα αρχικής έντασης πεδίου και βαθμού πόλωσης, ενώ για τις αλκοόλες και τα αντίστοιχα διαγράμματα στο ελάχιστο.

Από το Σχήμα 5.11 παρατηρείται ότι η μεθανόλη, η αιθανόλη και 1-προπανόλη εμφανίζουν τη μεγαλύτερη ένταση πεδίου στους 32 K, ενώ η 1-βουτανόλη και 1-πεντανόλη εμφανίζουν μέγιστο στους 36 K και 40 K, αντίστοιχα. Οι δυο αυτές αλκοόλες εμφανίζουν ελάχιστο στην ένταση πεδίου (μέγιστο κατ' απόλυτη τιμή) με την 1-πενταντόλη σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από την 1-βουτανόλη. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι και οι υπόλοιπες αλκοόλες εμφανίζουν ελάχιστο αλλά σε μικρότερες θερμοκρασίες, τέτοιες που δε μπορούμε να επιτύχουμε ψύξη με τη διάταξη που διαθέτουμε.

Σχήμα 5.11: Γραφική παράσταση της αρχικής ένταση ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης

Σχήμα 5.12: Γραφική παράσταση της έντασης ηλεκτρικού πεδίου στο ελάχιστο συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης, για τις αλκοόλες
Οι τιμές της έντασης του πεδίου, όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 5.12, δείχνουν να είναι μεγαλύτερες για την 1-βουτανόλη στις θερμοκρασίες απόθεσης από 32 K έως 44 K. Επίσης, η 1-προπανόλη εμφανίζει μεγαλύτερη ένταση πεδίου από την 1-πεντανόλη για αποθέσεις στους 32 K και 36 K. Όπως βλέπουμε για όλες τις αλκοόλες, εκτός από την 1-πεντανόλη, το ελάχιστο είναι μικρότερης έντασης για μεγαλύτερη θερμοκρασία απόθεσης. Η 1-πεντανόλη εμφανίζει μέγιστη τιμή έντασης ελαχίστου για απόθεση στους 36 K. Από τους 36 K και έπειτα η τιμή μεταβάλλεται μονότονα.

Ο βαθμός πόλωσης, όπως προκύπτει από το Σχήμα 5.13, αυξάνεται γενικά με αύξηση των ατόμων της ανθρακικής αλυσίδας. Διαφορές στη σειρά παρατηρούνται όπως και στα προηγούμενα διαγράμματα, για χαμηλές θερμοκρασίες απόθεσης. Ειδικότερα, το μέγιστο βαθμό πόλωσης εμφανίζει η 1-βουτανόλη για αποθέσεις από 32 K έως 44 K. Επίσης, μεγάλο βαθμό πόλωσης εμφανίζει η 1-πεντανόλη, η οποία έρχεται δεύτερη σε σειρά για χαμηλές θερμοκρασίες απόθεσης (εκτός από τους 32 K), ενώ για αποθέσεις σε θερμοκρασία άνω των 48 K εμφανίζει το μεγαλύτερο βαθμό πόλωσης.



Σχήμα 5.13: Γραφική παράσταση του αρχικού βαθμού πόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης



Σχήμα 5.14: Γραφική παράσταση του βαθμού πόλωσης στο ελάχιστο συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης, για τις αλκοόλες

Τελικώς στο Σχήμα 5.14 αναπαριστάται γραφικά ο βαθμός πόλωσης στο ελάχιστο συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης, για τις αλκοόλες. Στο ελάχιστο, το μέγιστο βαθμό πόλωσης εμφανίζει η 1-βουτανόλη για απόθεση στους 32 K και 36 K. Για θερμοκρασίες απόθεσης, όμως, από 40 K και άνω φαίνεται πως η 1-πεντανόλη έχει τη μεγαλύτερη πόλωση. Γενικά, όπως και για την ένταση του πεδίου, έτσι και για το βαθμό πόλωσης έχουμε μονότονη πτώση της τιμής του με αύξηση της θερμοκρασίας απόθωσης για απόθεση στους 36 K.

5.5 Θερμοκρασία εμφάνισης του ελαχίστου για τις αλκοόλες

Η θερμοκρασία εμφάνισης ελαχίστου για τις αλκοόλες, όπου έχουμε τη μέγιστη πόλωση, μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες τιμές όταν αυξάνεται η θερμοκρασία απόθεσης. Αυτό παρατηρείται και από τα διάφορα διαγράμματα που παρουσιάζονται παραπάνω, είτε αυτά αναφέρονται σε κανονικοποιημένη τάση είτε σε ένταση πεδίου. Η μεταβολή αυτή αποτυπώνεται στη γραφική παράσταση του Σχήματος 5.15.





Στο ελάχιστο τα μόρια που έχουν αποτεθεί αφού λάβουν κάποιο ποσό ενέργειας με αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος επαναδιατάσσονται κατάλληλα ώστε να εμφανίζουν μέγιστη πόλωση. Το αναμενόμενο αποτέλεσμα θα ήταν η αύξηση του μεγέθους του μορίου να έχει ως συνέπεια την αύξηση της θερμοκρασίας εμφάνισης του ελαχίστου. Αυτό παρατηρείται, όμως, μόνο για χαμηλές θερμοκρασίες απόθεσης (32 K έως 40 K). Η μεθανόλη αποτελεί την πλέον παράδοξη περίπτωση καθώς για απόθεση από 60 K και άνω εμφανίζει την υψηλότερη θερμοκρασία ελαχίστου διαθέτοντας, όμως, το μικρότερο μέγεθος. Βέβαια, και για τις υπόλοιπες αλκοόλες, για απόθεση σε θερμοκρασία άνω των 40 K, δεν υπάρχει κάποιος κανόνας που να υποδεικνύει την σειρά με την οποία εμφανίζονται τα ελάχιστα.

5.6 Σύνοψη

Η μελέτη της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των ενώσεων που χρησιμοποιήσαμε έδειξε την ανάπτυξη έντασης πεδίου της τάξεως των 10⁷ - 10⁸ V/m. Τα συμπεράσματα μας συμφωνούν, εν γένει, με αυτά της

111

βιβλιογραφίας όσον αφορά την εξάρτηση του μεγέθους της πόλωσης από την ποσότητα που αποτίθεται αλλά και από την θερμοκρασία απόθεσης.

Ειδικά για τις αλκοόλες παρατηρήσαμε αρνητικές τάσεις που αντιστοιχούν σε διευθέτηση της διπολικής ροπής με το αρνητικό άκρο να προεκβάλλει στη διεπιφάνεια στρώματος – κενού. Επιπλέον, οι αλκοόλες εμφάνιζαν ελάχιστο στις καμπύλες τάσης (και αντίστοιχα εντάσεως πεδίου), δηλαδή μέγιστη πόλωση μετά από θέρμανση του δείγματος. Πέρα από το ελάχιστο, η θέρμανση είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της πόλωσης μέχρι το μηδενισμό της. Η μεταβολή της πόλωσης με τη θερμοκρασία απόθεσης έδειξε μέγιστο πόλωσης για την 1-βουτανόλη και την 1-πεντανόλη στους 36 K και 40 K, αντίστοιχα. Ενδεχομένως, και οι υπόλοιπες αλκοόλες να εμφανίζουν μέγιστη πόλωση αλλά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές που μπορούμε προς το παρόν να επιτύχουμε. Τέλος, το μέγεθος της πόλωσης, γενικά, αυξάνεται με αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα του μορίου.

Η εξέταση της συμπεριφοράς των αιθέρων έδειξε έντονη διαφοροποίηση από την αντίστοιχη συμπεριφορά των αλκοολών. Το τετραϋδροφουράνιο εμφάνισε θετική τάση, δηλαδή η διευθέτηση της διπολικής ροπής αντιστοιχεί σε προεκβολή του θετικού άκρου προς τη διεπιφάνεια στρώματος – κενού. Η μείωση της πόλωσης τόσο με αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος όσο και με αύξηση της θερμοκρασίας απόθεσης ήταν μονότονη.

Ο διαιθυλαιθέρας, όμως, έδειξε να συμπεριφέρεται διαφορετικά καθώς εμφάνιζε τάσεις με διαφορετικό πρόσημο αλλά και μέγεθος, ανάλογα με τη θερμοκρασία απόθεσης. Επιπλέον, η μεταβολή της πόλωσης με αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος ήταν μονότονη μόνο για ορισμένες θερμοκρασίες απόθεσης, ενώ για άλλες περιελάμβανε ακόμη και αλλαγή προσήμου της τάσης.

Για την ολοκλήρωση της παραπάνω μελέτης, λοιπόν, θα ήταν χρήσιμο να βελτιωθούν στο μέλλον οι πειραματικές συνθήκες, κυρίως όσον αφορά την απόδοση του ψυκτικού συστήματος, ώστε να μπορέσουμε να μελετήσουμε καλύτερα τις αλκοόλες με λίγα άτομα άνθρακα. Επιπλέον, η εξέταση της συμπεριφοράς και άλλων ενώσεων, με παραπλήσιες ιδιότητες, θα ενίσχυε αρκετά την αποσαφήνιση των παραπάνω συμπερασμάτων.

112

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ ΜΕΓΕΘΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΕΣ

Συμβολισμός	Μέγεθος
T_{Pt}	θερμοκρασία του δείγματος
T_{ψ}	θερμοκρασία του ψυγείου
T_{π}	θερμοκρασία του προθαλάμου
T_{dep}	θερμοκρασία απόθεσης
T _{min}	θερμοκρασία εμφάνισης ελαχίστου
T_{f}	θερμοκρασία τήξεως
T_b	θερμοκρασία ζέσεως
T_{g}	θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης
P_{θ}	πίεση του θαλάμου
P_{π}	πίεση του προθαλάμου
ΔP_{π}	μεταβολή της πίεσης στον προθάλαμο
V_{π}	όγκος του προθαλάμου, ίσος με 682.51 cm³
Ν	αριθμός των μορίων που αποτέθηκαν
Α	επιφάνεια απόθεσης, ίση με 0.865901 cm²
σ	επιφανειακή πυκνότητα μορίων (N/A)
М	γραμμομοριακή μάζα
ρ	Πυκνότητα
μ	διπολική ροπή
${\cal E}_r$	σχετική διηλεκτρική σταθερά
${\mathcal E}_{\infty}$	διηλεκτρική σταθερά άπειρης συχνότητας
L	πάχος στρώματος

Πίνακας 6.1: Συμβολισμοί που χρησιμοποιούνται για τα διάφορα μεγέθη

Συμβολισμός	Μέγεθος
V _m	όγκος μορίου
<i>a</i> ⁻²	επιφανειακή πυκνότητα ανά μονοστοιβάδα
v	μέγιστη τάση ανά μονοστοιβάδα
n	αριθμός μονοστοιβάδων
V _{ptp}	διαφορά μεταξύ μέγιστης και ελάχιστης τάσης του ηλεκτροδίου Kelvin
V_b	δυναμικό αντισταθμίσεως του ηλεκτροδίου Kelvin
V _{cpd} ή cpd	μετρούμενη τάση: διαφορά δυναμικού επαφής ηλεκτροδίου – δείγματος
cpd_0	μετρούμενη τάση στη θερμοκρασία απόθεσης (αρχική)
cpd_{\min}	μετρούμενη τάση στο σημείο εμφάνισης ελαχίστου
E	ένταση πεδίου
E_0	ένταση πεδίου στη θερμοκρασία απόθεσης (αρχική)
E_{\min}	ένταση πεδίου στο σημείο εμφάνισης ελαχίστου
g	βαθμός πόλωσης
g_0	βαθμός πόλωσης στη θερμοκρασία απόθεσης (αρχική)
g_{\min}	βαθμός πόλωσης στο σημείο εμφάνισης ελαχίστου

Πίνακας 6.2: Σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν

Σταθερά	Τιμή
Διηλεκτρική σταθερά του κενού, $arepsilon_0$	8.854187817×10 ⁻¹² C/(V m)
Σταθερά του Boltzmann, k_{B}	1.3806503×10 ⁻²³ J/K
Αριθμός του Avogadro, N_A	6.022×10 ²³ mol ⁻¹

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- E. Elliot, T.I. Pritchard, M.J. Hampshire and R.D. Tomlinson, Charge build-up in ice layers condensing on liquid nitrogen traps, *Vacuum*, **19**, 366 (1969)
- K. Kutzner, Spontaneous Polarization of condensing carbon monoxide and other gases with an electrical dipole moment, *Thin Solid Films*, **14**, 49-61 (1972)
- L. Onsager, D.L. Staebler and S. Mascarenhas, Electrical effects during condensation and phase transitions of ice, *The Journal of Chemical Physics*, **68**, 3823-3828 (1978)
- B. Sujak and J. Chrzanowski, Electric charge in binary mixtures of nonpolar molecules cryocondensed at low temperatures, *Thin Solid Films*, **71**, 47-51 (1980)
- J. Chrzanowski and B. Sujak, The electret effect in polar molecule condensates in the temperature range 90-230 K, *Thin Solid Films*, **79**, 101-111 (1981)
- J. Chrzanowski and B. Sujak, Thermally stimulated surface currents in CH₃OH cryocondensates near the polymorphic phase transformation, *Thin Solid Films*, **101**, 123-130 (1983)
- J. Chrzanowski and B. Sujak, Electric charge generation in benzenewater mixtures during condensation at low temperatures, *Thin Solid Films*, **103**, 417-421 (1983)
- J. Chrzanowski and B. Sujak, Electric domains created in polarized molecular condensates during condensation onto a substrate with a one dimensional temperature gradient, *Cryogenics*, 23,91-94 (1983)
- J. Chrzanowski and B. Sujak, Electrical measurement of ice thin films near the cubic → hexagonal phase transformation, *Thin Solid Films*, 112, 17-28, (1984)

- W.J. Sobolewski, Electrical effects accompanying the phase transitions in ethanol cryocondensed thin layers, *Phase Transitions*, **62**, 95-104 (1997)
- M.J. ledema, M.J. Dresser, D.L. Doering, J.B. Rowland, W.P. Hess, A.A. Tsekouras and J.P. Cowin, Ferroelectricity in water ice, *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 9203-9214 (1998)
- R. Balog, P. Cicman, N.C. Jones and D. Field, Spontaneous dipole alignment in films of N₂O, *Physical Review Letters*, **102**, 073003
- O. Plekan, A. Cassidy, R. Balog, N.C. Jones and D. Field, A new form of spontaneously polarized material, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 21035-21044 (2011)
- D. Field, O. Plekan, A. Cassidy, R. Balog and N.C. Jones, A new class of spontaneously polarized materials, *Europhysics News*, **42**, 32-35 (2011)
- O. Plekan, A. Cassidy, R. Balog, N.C. Jones and D. Field, Spontaneous electric fields in films of *cis*-methyl formate, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 9972-9976 (2012)
- A. Cassidy, O. Plekan, R Balog, N.C. Jones and D. Field, Spontaneous electric fields in films of CF₃Cl, CF₂Cl₂ and CFCl₃, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 108-113 (2013)
- D. Field, O. Plekan, A. Cassidy, R. Balog, N.C. Jones and J. Dunger, Spontaneous electric fields in solid films: spontelectrics, *International Reviews in Physical Chemistry*, **32**, 345-392 (2013)
- A. Cassidy, O. Plekan, J. Dunger, R. Balog, N.C. Jones, J. Lasne, A. Rosu-Finsen, M.R.S. McCoustra and D. Field, Investigations into the nature of spontelectrics: nitrous oxide in diluted xenon, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 23843-23853 (2014)
- A. Cassidy, O. Plekan, R Balog, J. Dunker and D. Field, Electric field structures in thin films: formation and properties, *The Journal of Physical Chemistry A*, **118**, 6615-6621 (2014)

- J. Lasne, A. Rosu-Finsen, A. Cassidy, M.R.S. McCoustra and D. Field, Spontaneous electrical solids in a new light, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 20971-20980 (2015)
- J. Lasne, A. Rosu-Finsen, A. Cassidy, M.R.S. McCoustra and D. Field, Spontaneous electric fields in solid carbon monoxide, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 30177-30187 (2015)
- C. Bu, J. Shi, U. Raut, E.H. Mitchell and R.A. Baragiola, Effect of microstructure on spontaneous polarization in amorphous solid water films, *The Journal of Chemical Physics*, **142**, 134702 (2015)
- A. Rosu-Finsen, J. Lasne, A. Cassidy, M.R.S. McCoustra and D. Field, Spontaneous polarization of solid CO on water ices and some astrophysical implications, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 5159-5171 (2016)
- David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2007, (87th Edition), <u>http://www.hbcpnetbase.com</u>, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007
- V. Buch, Growth and structure of amorphous ice condensates: a computational study. II, *The Journal of Chemical Physics*, **96**, 3814-3823 (1992)
- A. Natan, L. Kronik, H. Haick and R.T. Tung, Electrostatic properties of ideal and non-ideal polar organic monolayers: implications for electronic devices, *Advanced Materials*, **19**, 4103-4117 (2007)
- 27. Cryocooler Principle of Operation | ARS: <u>http://www.arscryo.com/tech-</u> notes/cryocooler-principle-of-operation.html
- 28. Closed cycle refrigerator system manual, Janis Research Company, www.janis.com
- W. E. Gifford, The Gifford-McMahon cycle, Advances in cryogenic engineering, Vol. 11, K.D. Timmerhaus (Editor), Springer, 1966, pp. 152-159
- J.H. Moore, C.C. Davis and M.A. Coplan, *Building a scientific apparatus*, Cambridge University Press – New York, (4th Edition) 2009

- 31. N. Yoshimura, Vacuum technology: practice for scientific instruments, Springer – Verlag, 2008
- 32. UHV / Ambient Kelvin Probe: http://old.mcallister.com/kp.html
- 33. KP Technology Ltd: http://www.kelvinprobe.info/technique-theory.htm
- 34. J. H. Batey, The physics and technology of quadrupole mass spectrometers, *Vacuum*, **101**, 410-415 (2014)
- D.A. Skoog, F.J. Holler and S.R. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, (5th Edition) 1998
- A.A. Tsekouras, M.J. ledema and J.P. Cowin, Soft-landed ion diffusion studies on vapor-deposited hydrocarbon films, *The Journal of Chemical. Physics*, **111**, 2222-2234 (1999)
- M. A. Ramos, B. Kabtoul and M. Hassaine, Calorimetric and thermodynamic study of glass-forming monohydroxy alcohols, *Philosophical Magazine & Philosophical Magazine Letters*, **91**, 1847-1856 (2011)
- S. S. N. Murthy, Experimental study of dielectric relaxation in supercooled alcohols and polyols, *Molecular Physics*, **87**, 691-709 (1996)