



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΧΗΜΕΙΑ-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Μελέτη της αυθόρμητης πόλωσης λεπτών υμενίων
προπανάλης και εστέρων σε χαμηλές θερμοκρασίες**

**ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΤΟΥΡΛΑΚΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2019

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Μελέτη της αυθόρμητης πόλωσης λεπτών υμενίων προπανάλης και εστέρων
σε χαμηλές θερμοκρασίες

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΤΟΥΡΛΑΚΗΣ

A.M.: 161903

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Αθανάσιος Τσεκούρας, Επίκουρος Καθηγητής 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 11/02/2019

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η μελέτη του φαινομένου της αυθόρμητης πόλωσης που εμφανίζεται κατά την απόθεση ατμών πολικών μορίων σε χαμηλές θερμοκρασίες πάνω σε μεταλλικό υπόστρωμα. Οι ενώσεις που μελετήθηκαν είναι η προπανάλη, ο οξικός μεθυλεστέρας, ο οξικός αιθυλεστέρας, ο οξικός προπυλεστέρας, ο οξικός βουτυλεστέρας και ο οξικός πεντυλεστέρας. Οι αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες από 33 K έως 135 K πάνω σε πολυκρυσταλλικό φύλλο λευκόχρυσου. Το πείραμα διεξήχθη σε θάλαμο υψηλού κενού εφοδιασμένο με φασματογράφο μάζας τετραπόλου και ηλεκτρόδιο Kelvin. Κάθε κύκλος μετρήσεων περιελάμβανε απόθεση της εκάστοτε ένωσης στο μεταλλικό φύλλο στην επιθυμητή θερμοκρασία, λήψη μέτρησης αρχικής τάσης, σάρωση θερμοκρασίας (προς τη θερμοκρασία δωματίου) με ταυτόχρονη λήψη μετρήσεων τάσης μέχρι την επιστροφή της σε επίπεδα προ αποθέσεως. Διαπιστώθηκε η μη γραμμική εξάρτηση του δυναμικού επιφανείας από την θερμοκρασία απόθεσης, η γραμμική εξάρτηση του δυναμικού από το πλήθος των αποτιθέμενων μορίων και η επίδραση που έχει η θερμοκρασία απόθεσης στο βαθμό πολώσεως της εκάστοτε ένωσης.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Αυθόρμητη πόλωση πολικών οργανικών μορίων

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Αυθόρμητη πόλωση, χαμηλές θερμοκρασίες, προπανάλη, εστέρας, επιφανειακό δυναμικό, βαθμός πολώσεως



NATIONAL AND KAPODISTRIAN UNIVERSITY OF ATHENS

SCHOOL OF SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

**POSTGRADUATE STUDIES PROGRAMME "CHEMISTRY"
SPECIALIZATION "CHEMISTRY - PHYSICAL CHEMISTRY"**

MASTER THESIS

**Study of spontaneous polarization of thin films of
propanal and esters at low temperatures**

**GEORGE TOURLAKIS
CHEMIST**

ATHENS

FEBRUARY 2019

ABSTRACT

In this thesis, the phenomenon of spontaneous polarization is studied which occurs when thin films of organic polar molecules are deposited onto a metallic substrate at low temperatures. The compounds examined were propanal, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate and amyl acetate. Depositions were carried out at temperatures ranging from 33 K to 135 K onto a polycrystalline platinum foil. The whole experiment was conducted inside a high vacuum chamber equipped with a quadrupole mass spectrometer and a Kelvin probe. Every cycle of measurements consisted of depositing each compound onto the substrate at the desired temperature, taking a starting voltage reading from the Kelvin probe, ramping up the temperature while continuing monitoring the voltage until it dropped to pre-deposition levels. The non-linear dependence of the surface potential on the deposition temperature was confirmed. The surface potential was found to be linearly dependant on the number of deposited molecules. The effect that the deposition temperature has on the degree of polarization was showed.

SUBJECT AREA: Spontaneous polarization of polar organic molecules

KEYWORDS: Spontaneous polarization, thin films, propanal, acetates, polarizability, surface potential

Στους γονείς μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Α.Τσεκούρα για τη βοήθεια του στο να γίνω καλύτερος επιστήμονας. Με το ήθος του και την ακούραστη επιθυμία του για δουλειά αποτέλεσε φάρο έμπνευσης για αυτή την εργασία.

Επίσης, να ευχαριστήσω την τελειόφοιτη φοιτήτρια Τσαγρή Λιβερία για την πολύτιμη συμμετοχή της στο πείραμα. Τέλος, ευχαριστώ πολύ τους κυρίους Λελίδη και Συσκάκη που συμμετείχαν στη τριμελή επιτροπή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	19
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΑΠΟ ΤΟ 1969 ΩΣ ΤΟ ΣΗΜΕΡΑ	21
1.1 Η ανακάλυψη και τα πρώτα χρόνια	21
1.2 Δημοσιεύσεις στα χρόνια που ακολούθησαν	25
1.3 Οι πρόσφατες εξελίξεις.....	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ	35
2.1 Η πειραματική διάταξη.....	36
2.2 Το φύλλο Pt.....	37
2.3 Το σύστημα άντλησης του θαλάμου και η μέτρηση της πίεσης	38
2.4 Το σύστημα ψύξης.	41
2.5 Το ηλεκτρόδιο Kelvin.....	43
2.6 Ο φασματογράφος μάζας.....	46
2.7 Λοιπές παρεμβάσεις - βελτιώσεις - δοκιμές.....	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ	51
3.1 Γενικά.	51
3.2 Προετοιμασία του θαλάμου και του δείγματος.	51
3.3 Απόθεση των μορίων της ένωσης.	53
3.4 Μέτρηση του V_{cpd} και θέρμανση.	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	60
4.1 Γενικά.	60
4.2 Προπανάλη.	61
4.3 Οξικός μεθυλεστέρας.....	68
4.4 Οξικός αιθυλεστέρας.	71
4.5 Οξικός προπυλεστέρας.	74

4.6 Οξικός βουτυλεστέρας.....	76
4.7 Οξικός πεντυλεστέρας.....	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..	83
5.1 Εξάρτηση του δυναμικού από τη θερμοκρασία αποθέσεως.....	83
5.2 Βαθμός πολώσεως.....	86
5.3 Εξάρτηση του δυναμικού από το πλήθος των μορίων.....	91
5.4 Συμπεράσματα.....	93
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	94
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	95
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	96

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Πόλωση των διάφορων αερίων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας συμπίκνωσης.....	22
Σχήμα 2. Ένταση μετρούμενου ρεύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	24
Σχήμα 3. Διαδοχικοί κύκλοι ψύξης-θέρμανσης.....	24
Σχήμα 4. Κατανομή επιφανειακού δυναμικού της αιθανόλης όταν αυτή αποτίθεται σε λεπτά στρώματα πάνω σε υπόστρωμα υπό μονοκατευθυνόμενη βαθμίδα θερμοκρασίας. Είναι ορατές δύο καμπύλες, μία κατά την απόθεση (τετράγωνο) και μία 60 λεπτά αργότερα (τρίγωνο).....	26
Σχήμα 5. Καταγράφημα θερμικά διεγερόμενου ρεύματος (Thermally Stimulated Current) στρώματος αιθανόλης πάχους 11,5 μm με θερμοκρασία απόθεσης τους 80 K και ταχύτητα σάρωσης θερμοκρασίας 1,5 K/min.	27
Σχήμα 6. Σύγκριση των καμπυλών δυναμικού επαφής συναρτήσει θερμοκρασίας για ίδιο πάχος σε διαφορετικές θερμοκρασίας αποθέσεως.....	28
Σχήμα 7. Δυναμικά επιφανείας συναρτήσει πάχους στρώματος στους 40 K, 52 K και 62 K. Στο ένθετο φαίνεται η περιοχή μέχρι 40 μονομοριακά στρώματα.	29
Σχήμα 8. Δυναμικά επιφανείας για υμένα N ₂ O συναρτήσει του πάχους του στρώματος σε μονομοριακές στιβάδες σε θερμοκρασίες από 38 K έως 65 K.	30
Σχήμα 9. Δυναμικό επιφανείας συναρτήσει πάχους στον HCOOCH ₃	31
Σχήμα 10. Εναλλάξ αποτιθέμενα στρώματα δύο διαφορετικών ενώσεων με δυναμικά με διαφορετικό πρόσημο.	32
Σχήμα 11. Δυναμικά επιφανείας συναρτήσει μονομοριακών στρωμάτων N ₂ O διαλελυμένου σε Xe.	32
Σχήμα 12. Μετρούμενο πεδίο συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον cis-μεθανικό μεθυλεστέρα. Με κόκκινες κουκκίδες αναφέρονται τα πειραματικά αποτελέσματα και με μαύρους σταυρούς τα υπολογιζόμενα. Εμφανής είναι η μη συμφωνία των δύο κάτω από τους 55 K.....	33
Σχήμα 13. Κάθετη τομή μιας τουρμπομοριακής αντλίας.	39

Σχήμα 14. Μετρητής Bayard-Alpert.....	40
Σχήμα 15. Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος ψύξης της διάταξης. .	41
Σχήμα 16. Τα τέσσερα στάδια του κύκλου Gifford-McMahon.....	43
Σχήμα 17. Απεικόνιση ηλεκτροδίου Kelvin ^[26]	43
Σχήμα 18. Γραφική παράσταση $V_{\text{rtp}}-V_{\text{b}}$. Υποδεικνύεται το σημείο στο οποίο $V_{\text{b}}=V_{\text{cpd}}$	45
Σχήμα 19. Σχηματική αναπαράσταση της πορείας των μορίων στο φασματογράφο μάζας.	47
Σχήμα 20. Καταγράφημα αποθέσεως προπανάλης στους 76 K.....	54
Σχήμα 21. Πάνω: Διάγραμμα σφάλματος-χρόνου. Κάτω: Καταγράφημα V_{cpd} δίχως επεξεργασία για οξικό αιθυλεστέρα σε θερμοκρασία αποθέσεως 70 K. Φαίνονται καθαρά τέσσερα βήματα στα οποία έχει γίνει χρήση του διακόπτη με προσθήκες 25 V το καθένα άρα συνολικά 100 V. Η κόκκινη εστιγμένη γραμμή απεικονίζει την κλίση της καμπύλης $V_{\text{rtp}}-V_{\text{b}}$	57
Σχήμα 22. Πάνω: Διάγραμμα σφάλματος-χρόνου. Κάτω: Επεξεργασμένο καταγράφημα V_{cpd} για την ίδια απόθεση. Φαίνονται οι «ώμοι» ως κατάλοιπο της επεξεργασίας.	57
Σχήμα 23. Καταγράφημα σάρωσης θερμοκρασίας από απόθεση οξικού αιθυλεστέρα στους 70 K συναρτήσεως του χρόνου. Οι κορυφές της πίεσης του θαλάμου οφείλονται σε χειροκίνητη αλλαγή κλίμακας.	58
Σχήμα 24. Καταγράφημα σάρωσης θερμοκρασίας από απόθεση οξικού αιθυλεστέρα στους 70 K συναρτήσεως της θερμοκρασίας.	58
Σχήμα 25. Φάσμα μάζας μετά από πείραμα με οξικό βουτυλεστέρα. Είναι επισημασμένη η κύρια κορυφή της ένωσης στα 43,087 amu όπως προκύπτει από την επεξεργασία του φάσματος. Η αναμενόμενη τιμή στη βιβλιογραφία είναι 43 amu.....	59
Σχήμα 26. Καταγράφημα κανονικοποιημένου CPD - θερμοκρασίας προπανάλης με θερμοκρασία αποθέσεως τους 32-33 K.	61
Σχήμα 27. Καταγράφημα κανονικοποιημένου CPD - θερμοκρασίας προπανάλης με θερμοκρασία αποθέσεως από 40 έως 64 K.....	62

Σχήμα 28. Καταγράφημα κανονικοποιημένου CPD - θερμοκρασίας προπανάλης με θερμοκρασία αποθέσεως από 72 έως 96 Κ.....	63
Σχήμα 29. Καταγράφημα κανονικοποιημένου CPD - θερμοκρασίας προπανάλης με θερμοκρασία αποθέσεως από 100 έως 137 Κ.....	64
Σχήμα 30. Συνολική εικόνα για την προπανάλη σε επιλεγμένες θερμοκρασίες απόθεσης.....	66
Σχήμα 31. Καταγράφημα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας για τον οξικό μεθυλεστέρα.	68
Σχήμα 32. Μεγέθυνση του σχήματος 31: όσο μεγαλύτερη είναι η κλίση της γωνίας από την οποία «έρχεται» το σήμα τόσο μεγαλύτερο το ελάχιστο της καμπύλης.....	70
Σχήμα 33. Καταγράφημα κανονικοποιημένου CPD - θερμοκρασίας οξικού αιθυλεστέρα σε θερμοκρασίες αποθέσεως από 33 Κ έως 120 Κ.	71
Σχήμα 34. Καταγράφημα CPD και εκροφούμενων ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας για απόθεση οξικού αιθυλεστέρα στους 110 Κ.	73
Σχήμα 35. Καταγράφημα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας οξικού προπυλεστέρα σε θερμοκρασίες αποθέσεως από 33 Κ έως 120 Κ.	74
Σχήμα 36. Καταγράφημα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας οξικού βουτυλεστέρα σε θερμοκρασίες αποθέσεως από 33 Κ έως 130 Κ.	76
Σχήμα 37. Εμφάνιση μοριακού ηφαιστείου. Η οξεία κορυφή του νερού περί τους 200 Κ προδίδει την παρουσία νερού μεταξύ των στρωμάτων του οξικού βουτυλεστέρα.....	78
Σχήμα 38. Καταγράφημα εκροφίσεων και CPD για οξικό βουτυλεστέρα μετά τη χρήση μοριακών κόσκινων. Φαίνεται καθαρά η μείωση του ύψους της κορυφής του νερού.	79
Σχήμα 39. Καταγράφημα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας οξικού πεντυλεστέρα σε θερμοκρασίες αποθέσεως από 33 Κ έως 130 Κ.....	80
Σχήμα 40. Εξάρτηση του αρχικού δυναμικού από την θερμοκρασία αποθέσεως για την προπανάλη.....	83

Σχήμα 41. Επιλεκτική μορφοποίηση του σχήματος 40. Αναδεικνύεται μια πιο ομαλή πορεία.	84
Σχήμα 42. Εξάρτηση του αρχικού δυναμικού από τη θερμοκρασία αποθέσεως για τους: οξικό μεθυλεστέρα (MeAc), οξικό αιθυλεστέρα (EtAc), οξικό προπυλεστέρα (PrAc), οξικό βουτυλεστέρα (BuAc) και οξικό πεντυλεστέρα (PeAc).....	85
Σχήμα 43. Επιλεκτική μορφοποίηση του σχήματος 42. Αναδεικνύεται μια σχέση μεταξύ των μελών της σειράς των εστέρων.	85
Σχήμα 44. Διάγραμμα απόλυτης τιμής βαθμού πολώσεως συναρτήσει θερμοκρασίας απόθεσης για την προπανάλη.	87
Σχήμα 45. Διάγραμμα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας απόθεσης για τον οξικό μεθυλεστέρα.	88
Σχήμα 46. Διάγραμμα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας απόθεσης για τον οξικό αιθυλεστέρα.	88
Σχήμα 47. Διάγραμμα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας απόθεσης για τον οξικό προπυλεστέρα.	89
Σχήμα 48. Διάγραμμα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας απόθεσης για τον οξικό βουτυλεστέρα.....	89
Σχήμα 49. Διάγραμμα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας απόθεσης για τον οξικό πεντυλεστέρα.....	90
Σχήμα 50. Συνολική εικόνα του βαθμού πολώσεως συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για τους εστέρες που μελετήθηκαν.	90
Σχήμα 51. Εξάρτηση του δυναμικού επιφανείας από την επιφανειακή πυκνότητα (snd) για τον οξικό προπυλεστέρα στους 90 K.....	91
Σχήμα 52. Εξάρτηση του δυναμικού επιφανείας από την επιφανειακή πυκνότητα (snd) για τον οξικό μεθυλεστέρα στους 60 K.	92
Σχήμα 53. Εξάρτηση του δυναμικού επιφανείας από την επιφανειακή πυκνότητα (snd) για τον οξικό βουτυλεστέρα σε διάφορες θερμοκρασίες.....	92

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Η πειραματική διάταξη.	35
Εικόνα 2. Κάτοψη της πειραματικής διάταξης.	36
Εικόνα 3. Το φύλλο Pt ^[18]	37
Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου λειτουργίας μιας μηχανικής, περιστροφικής αντλίας. Ένας μικρός όγκος αέρα εισέρχεται και καθώς περιστρέφεται το τύμπανο, παγιδεύεται, και οδηγείται στην έξοδο.	39
Εικόνα 5. Ο φασματογράφος μάζας Extrel ELQ-400.	46
Εικόνα 6. Φράγμα ηλεκτρονίων.	48
Εικόνα 7. Ο αισθητήρας Pt τοποθετημένος στο σημείο που εκβάλλει ο χάλκινος σωλήνας.....	49
Εικόνα 8. Μια άλλη άποψη της πειραματικής διάταξης.	50
Εικόνα 9. Δοχείο με μοριακά κόσκινα.....	79

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Φυσικές ιδιότητες των μελετώμενων ενώσεων.....	60
Πίνακας 2. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις προπανάλης σε θερμοκρασίες απόθεσης 32-33 Κ.	65
Πίνακας 3. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις προπανάλης σε θερμοκρασίες απόθεσης 40-64 Κ.	65
Πίνακας 4. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις προπανάλης σε θερμοκρασίες απόθεσης 72-96 Κ.	65
Πίνακας 5. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις προπανάλης σε θερμοκρασίες απόθεσης 100-137 Κ.	65
Πίνακας 6. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις οξικού μεθυλεστέρα σε θερμοκρασίες απόθεσης 33-120 Κ.	69
Πίνακας 7. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις οξικού αιθυλεστέρα σε θερμοκρασίες απόθεσης 33-120 Κ.	72
Πίνακας 8. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις οξικού προπυλεστέρα σε θερμοκρασίες απόθεσης 33-120 Κ.	75
Πίνακας 9. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις οξικού βουτυλεστέρα σε θερμοκρασίες απόθεσης 32-130 Κ.	77
Πίνακας 10. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις οξικού πεντυλεστέρα σε θερμοκρασίες απόθεσης 33-120 Κ.	81
Πίνακας 11. Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.....	94
Πίνακας 12. Αρκτικόλεξα και η ανάπτυξή τους.....	95

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί άλλον ένα κρίκο στην αλυσίδα της προσπάθειας κατανόησης του φαινομένου της αυθόρμητης πόλωσης που παρουσιάζουν ολιγομοριακές στιβάδες ορισμένων πολικών ενώσεων κατά την απόθεσή τους σε μεταλλικά υποστρώματα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από το 1969, που παρατηρήθηκε αρχικά το φαινόμενο της αυθόρμητης πόλωσης ατμών κατά τη συμπύκνωσή τους, έως σήμερα, πολλές προσπάθειες έχουν γίνει ανά τον κόσμο αναφορικά με την ερμηνεία του φαινομένου. Ποια η γενεσιουργός αιτία; Μπορεί να προβλεφθεί σε κάποιο βαθμό η έκταση του φαινομένου; Είναι αντιστρεπτή διαδικασία;

Πολλά από αυτά τα ερωτήματα βρήκαν απάντηση μέσα από τη μελέτη και το πείραμα και σήμερα γνωρίζουμε πως αποτελεί μια ιδιότητα που εμφανίζεται στα μόρια με διπολική ροπή. Είναι ένα μη αντιστρεπτό φαινόμενο, του οποίου η ένταση εξαρτάται γραμμικά από την ποσότητα των αποτιθέμενων μορίων και μάλιστα οι παρατηρούμενες τάσεις μπορούν να ξεπεράσουν τα εκατοντάδες volt ενώ την ίδια στιγμή το ποσοστό των προσανατολισμένων μορίων που ευνοούν την ανάπτυξη τάσης δεν ξεπερνά το 10%.

Παρά τις προσπάθειες, δεν υπάρχει ολοκληρωμένη θεωρία γύρω από το φαινόμενο που να συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα και να προβλέπει την εμφάνιση αλλά κυρίως την έκτασή του καθώς και την εξάρτησή του από παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, ο βαθμός πολώσεως κλπ. Η έλλειψη προφανούς πρακτικής εφαρμογής αυτή τη στιγμή μάλλον επιβραδύνει την προσπάθεια κατανόησης του φαινομένου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΑΠΟ ΤΟ 1969 ΩΣ ΤΟ ΣΗΜΕΡΑ

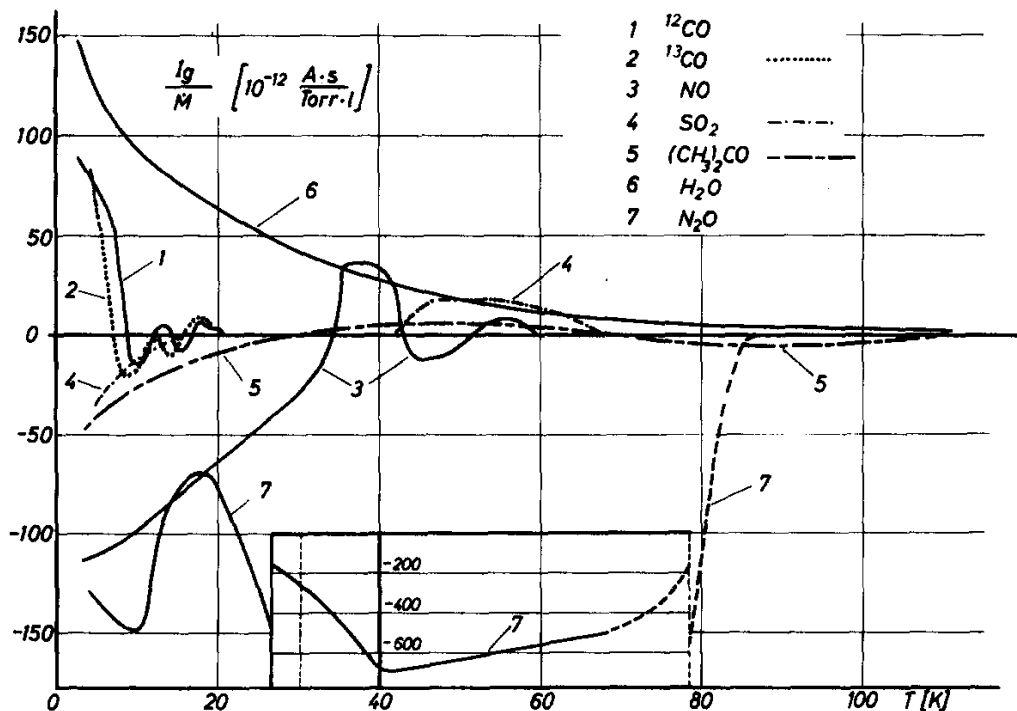
1.1 Η ανακάλυψη και τα πρώτα χρόνια

Η ανακάλυψη του φαινομένου έγινε τυχαία από μια ομάδα επιστημόνων υπό τον E.Elliott όταν ατμοσφαιρικός αέρας (μαζί και αέριο H_2O) εισήλθε στην διάταξη υπέρ-υψηλού κενού (UHV) που χρησιμοποιούσαν, η οποία περιείχε μια γεμάτη παγίδα αζώτου^[1]. Η χαμηλή θερμοκρασία στα τοιχώματα της παγίδας σε συνδυασμό με την παρουσία των ατμών του νερού προκάλεσε την απόθεση των τελευταίων πάνω στην παγίδα κι αυτό ήταν αρκετό για τη δημιουργία σπινθήρων μεγέθους μέχρι και 2cm κάθε φορά που η παγίδα πλησίαζε μια επιφάνεια μηδενικού δυναμικού. Η ομάδα απέδωσε τη δημιουργία των σπινθήρων σε φαινόμενα διάστασης του νερού κατά τη συμπύκνωση βασιζόμενη σε προγενέστερη έρευνα των Latham & Mason το 1961. Η θεωρία αυτή σήμερα μάλλον κρίνεται ανεπαρκής και είναι εμφανές ότι κάτι μεγαλύτερο κρύβεται από πίσω. Αξιοσημείωτο είναι πως προειδοποιούσαν τους χρήστες παρόμοιων διατάξεων για τον κίνδυνο ηλεκτροπληξίας!

Τρία μόλις χρόνια μετά ο K.Kutzner δημοσιεύει την πρώτη συστηματική μελέτη του φαινομένου καταγράφοντας τεράστια πρόοδο στην κατανόησή του^[2]. Ερευνά την πόλωση του συμπυκνώματος 8 αερίων (^{12}CO , ^{13}CO , NO , N_2O , SO_2 , NH_3 , H_2O και $(CH_3)_2CO$) σε θερμοκρασίες 3-100 K. Το συνολικό πάχος των αποτιθέμενων μορίων είναι περίπου 0,01 cm ενώ μετρώνται διαφορές δυναμικού επιφανείας της τάξης των 100 V. Τα συμπεράσματα της έρευνας αυτής πλείστα και άκρως ενδιαφέροντα. Τα οκτώ προαναφερθέντα αέρια έχουν διπολική ροπή κι εμφάνισαν όλα δυναμικά επιφανείας σε αντίθεση με τα Ne, Ar, N_2 και CO_2 στα οποία δεν υπήρξε πόλωση. Το γεγονός αυτό δείχνει πως η διπολική ροπή ενός μορίου είναι απαραίτητη για την εμφάνιση του φαινομένου και μάλλον ο προσανατολισμός αυτών των δίπολων είναι ο ένοχος για τη μετρούμενη τάση. Όπως διαπιστώθηκε, το είδος του υποστρώματος πάνω στο οποίο γίνεται η συμπύκνωση δεν επηρεάζει την εκδήλωση του φαινομένου σε αντίθεση με τη θερμοκρασία που αποτελεί θεμελιώδη παράμετρο. Επίσης, το μετρούμενο ρεύμα είναι ανάλογο

του ρυθμού απόθεσης κι εξαρτάται από το πάχος των αποτιθέμενων στρωμάτων. Κατά τη θέρμανση του συμπυκνώματος παρατηρήθηκε αποπόλωση (depolarization) χωρίς αυτό να εξαχνώνεται. Ένα από τα πιο σημαντικά συμπεράσματα της έρευνας του Kutzner αφορά τη μη αντιστρεπτότητα του φαινομένου. Με θέρμανση των πολωμένων στρωμάτων χανόταν η πόλωση ενώ με ψύξη και εφαρμογή εξωτερικών πεδίων δεν γινόταν δυνατή η ανάκτησή της.

Κατά τον Kutzner η πόλωση των συμπυκνούμενων δίπολων αερίων, με εξαίρεση το N_2O , μπορεί να εξηγηθεί αποτελεσματικά μέσω του συντονισμού της μέσης συχνότητας φωνονίου του συμπυκνώματος και της συχνότητας ταλάντωσης των ήδη τοποθετημένων μορίων. Στις μετρήσεις του παρατήρησε αλλαγή πρόσημου της τάσης κατά τη θέρμανση. Συνεπέρανε, λοιπόν, ότι για κάθε εύρος θερμοκρασίας το κάθε μόριο «προτιμά» να προσανατολιζείται με συγκεκριμένο τρόπο σε σχέση με το υπόστρωμα.



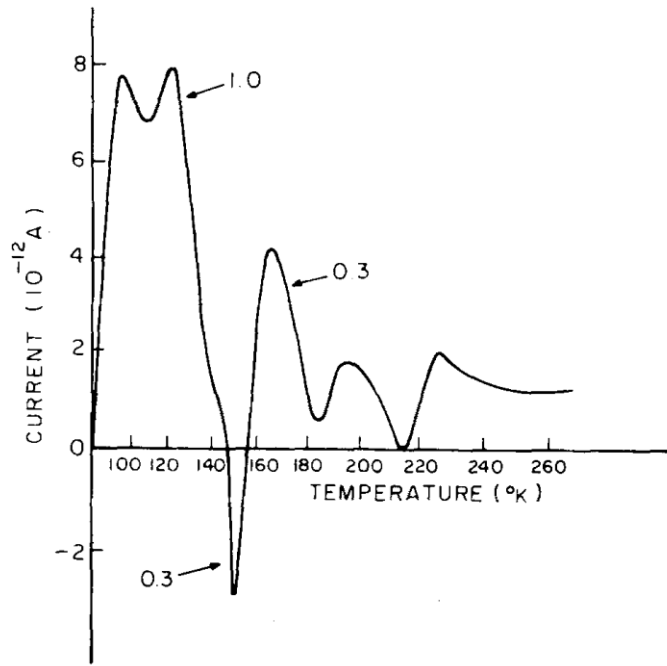
Σχήμα 1. Πόλωση των διάφορων αερίων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας συμπύκνωσης.

Τη σκυτάλη παίρνουν το 1978 οι Onsager, Staebler και Mascarenhas, με άρθρο τους σχετικά με ηλεκτρικά φαινόμενα που συμβαίνουν κατά την απόθεση μορίων νερού σε κρύες επιφάνειες και τη σχέση που μπορεί να έχει το γεγονός αυτό με τις μεταβολές φάσεων του πάγου κατά τη θέρμανση^[3].

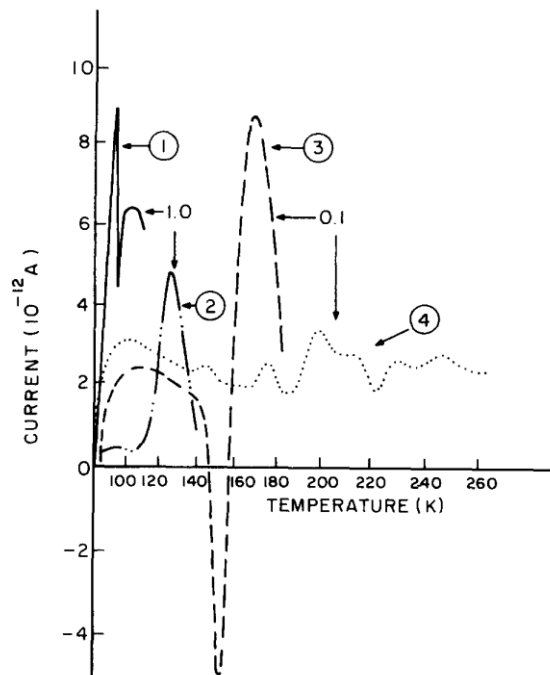
Πραγματοποιούν πειράματα σε ποικιλία υποστρωμάτων όπως γυαλί, ανοξείδωτος χάλυβας, χαλκός ή ακόμα και στρώματα νερού που έχουν ήδη αποτεθεί επιβεβαιώνοντας ουσιαστικά τα ευρήματα του Kutzner, ότι, δηλαδή, το υπόστρωμα δεν έχει ενεργό ρόλο στην εμφάνιση του υπό συζήτηση φαινομένου. Η ένταση του ρεύματος που μετρούν έχει πάντα αρνητικό πρόσημο λόγω του προσανατολισμού του μορίου ως προς το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Στο άρθρο των Onsager και συν. αναφέρεται ότι το πάχος του αποτιθέμενου στρώματος και η πόλωση που αυτό δημιουργεί είναι ποσά ανάλογα.

Αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η έρευνα των Onsager και συν. έλαβε χώρα σχεδόν μια δεκαετία μετά από αυτή του Kutzner είναι ότι οι πρώτοι έχουν τη δυνατότητα να παρατηρήσουν την αποσταθεροποίηση του φαινομένου κατά τη θέρμανση με μια ταχύτητα σάρωσης της τάξης των 80K/min. Αναφέρουν, λοιπόν, ότι μεγαλύτερος ρυθμός θέρμανσης έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες τιμές μετρούμενης έντασης ρεύματος. Σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες παρατηρούν συγκεκριμένες μεταβολές στην ένταση κάτι που αργότερα αποδίδεται στα σημεία αλλαγής φάσης του πάγου.

Οι Onsager και συν. έδειξαν με τον πιο εμφατικό τρόπο τον μη αντιστρεπτό χαρακτήρα του φαινομένου. Απέθεσαν μόρια νερού σε κρύα επιφάνεια και κατέγραψαν την ένταση του ρεύματος σαρώνοντας παράλληλα σε όλο και υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι κορυφές που παρατήρησαν φαίνονται στο σχήμα 2. Επανάλαβαν το πείραμα αυτή τη φορά σταματώντας μετά από κάθε κορυφή, επαναψύχοντας το δείγμα σε θερμοκρασία βρασμού υγρού αζώτου και συνεχίζοντας από εκεί κανονικά. Έκαναν αυτό το «μπρος-πίσω» για όλες τις βασικές κορυφές και το καταγράφημα που πήραν φαίνεται στο σχήμα 3. Φαίνεται καθαρά ότι οι κορυφές του σχήματος 2 απουσιάζουν από το σχήμα 3.



Σχήμα 2. Ένταση μετρούμενου ρεύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3. Διαδοχικοί κύκλοι ψύξης-θέρμανσης.

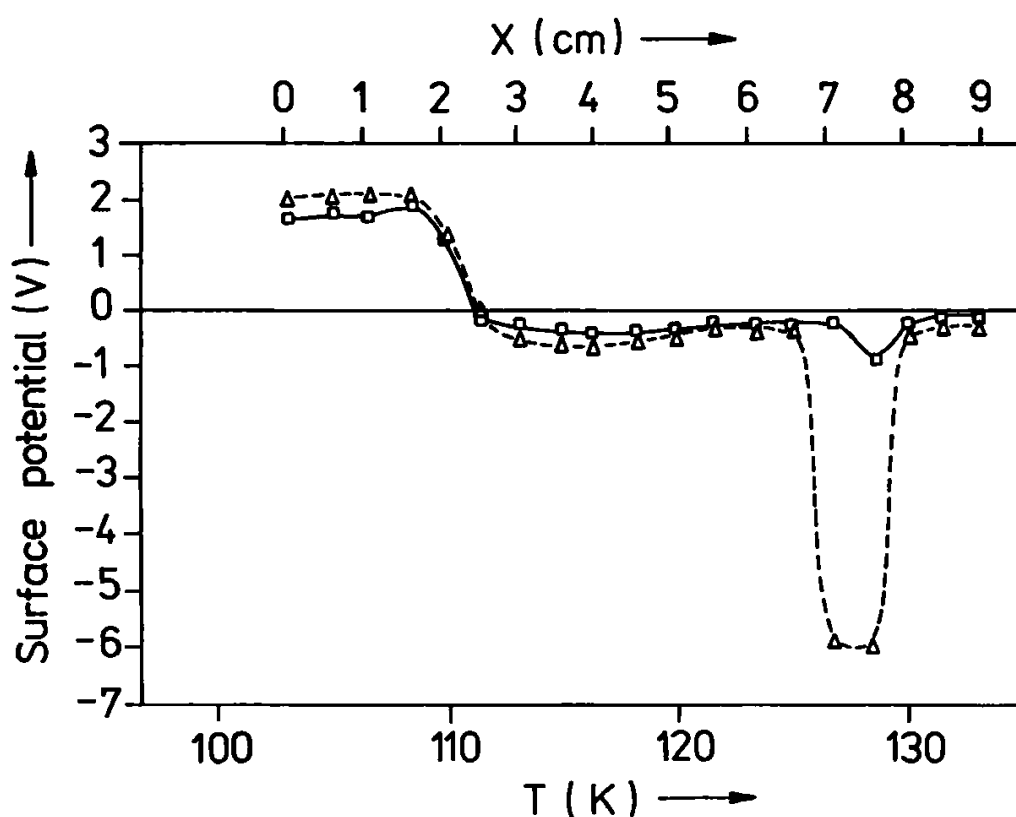
1.2 Δημοσιεύσεις στα χρόνια που ακολούθησαν

Στις αρχές της δεκαετίας του '80, οι Chrzapowski και Sujak με μια σειρά άρθρων τους συνεχίζουν την έρευνα^{[4][5][6][7]} (1980, 1981 και 1983). Μετρούν τιμές φορτίου για τα: νερό, ακετόνη, χλωροφόρμιο, τριχλωροαιθυλένιο, τολουόλιο, ο-διχλωροβενζόλιο, μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη και ισοβουτανόλη, καθώς και για τα μη πολικά μόρια, βενζόλιο, τετραχλωράνθρακα και 1,4-διοξάνιο στα οποία, όπως ήταν αναμενόμενο, δεν διαπιστώθηκε η εμφάνιση του φαινομένου.

Η δουλειά τους κατανέμεται συνολικά σε 5 άρθρα. Στα δύο πρώτα (1980 και 1981), επιβεβαιώνουν τα ευρήματα των προηγούμενων. Αναγνωρίζουν ότι η ελεύθερη επιφάνεια του συμπυκνώματος φορτίζεται λόγω της ύπαρξης της διπολικής ροπής και του βαθμού πολώσεως του στρώματος και διατυπώνουν νέα θεωρία σύμφωνα με την οποία ευθύνεται ο ηλεκτρομαγνητικός συντονισμός μεταξύ συμπυκνούμενων μορίων και υποστρώματος για την εμφάνιση του φαινομένου. Στο τρίτο άρθρο ασχολούνται αποκλειστικά με την μεθανόλη για την οποία ανακαλύπτουν ότι η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται μια από τις κορυφές ($T=158\text{ K}$) σχετίζεται με την αλλαγή πολυμορφικής φάσης ($\alpha \rightarrow \beta$) της μεθανόλης. Στο τέταρτο άρθρο πρωτοτυπούν δοκιμάζοντας μείγματα νερού-βενζολίου. Το φαινόμενο ξανακάνει την εμφάνισή του και οι μετρήσεις ποικίλλουν ανάλογα με την αναλογία των συστατικών. Στο πέμπτο και τελευταίο άρθρο μιλούν για τομείς φόρτισης της επιφάνειας του συμπυκνώματος για να εξηγήσουν την αλλαγή πρόσημου στο μετρούμενο φορτίο.

Στα 1997 ο W.J.Sobolewski δημοσιεύει το άρθρο του με τίτλο «ELECTRICAL EFFECTS ACCOMPANYING THE PHASE TRANSITIONS IN ETHANOL CRYOCONDENSED THIN LAYERS» διερευνώντας τη σχέση μεταξύ των μετρούμενων τιμών τάσης στην επιφάνεια υμενίων αιθανόλης και της μεταβολής φάσεων αυτής^[8]. Η διάταξη που χρησιμοποιούσε του επέτρεπε να αποθέτει τα λεπτά στρώματα της αιθανόλης σε υπόστρωμα του οποίου η θερμοκρασία δεν ήταν σταθερή αλλά αυξανόταν προοδευτικά κατά μήκος του. Αυτό που παρατήρησε ήταν μια σταδιακή αύξηση του επιφανειακού δυναμικού στην περιοχή 125-130 K. Δεν άργησε να κάνει την ανακάλυψη πως αυτή ακριβώς η θερμοκρασία ($\sim 127,5\text{ K}$) ταυτιζόταν με τη θερμοκρασία στην

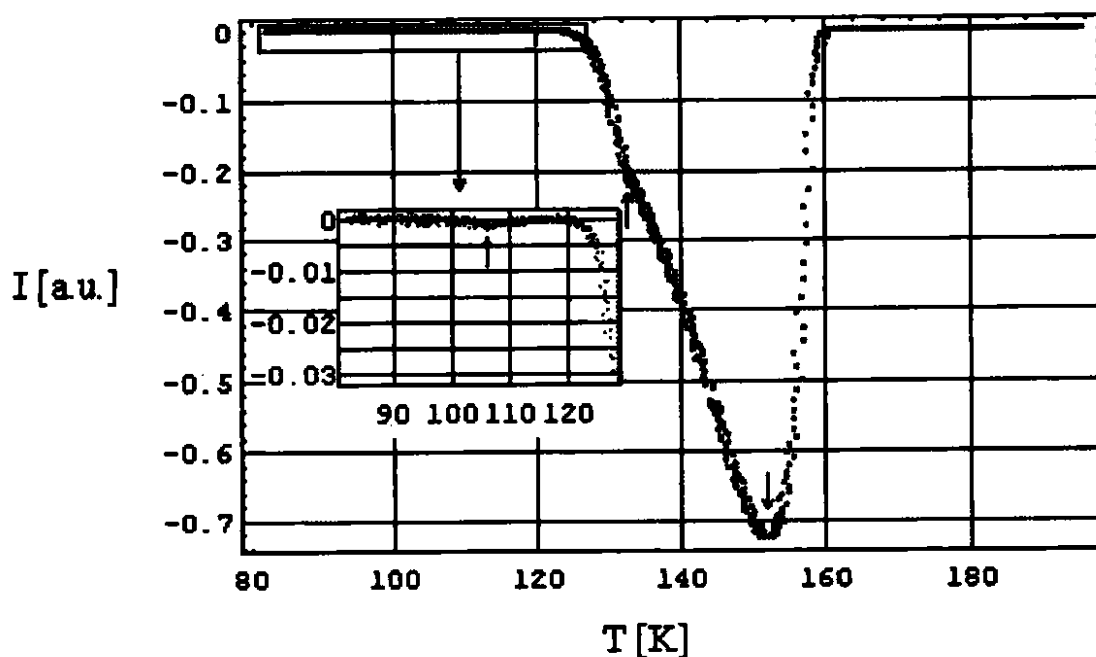
οποία η αιθανόλη υφίσταται μεταβολή κρυσταλλικής φάσης (κρυσταλλική φάση II \rightarrow κρυσταλλική φάση I). Υπέθεσε λοιπόν πως η μεταβολή φάσης ήταν υπεύθυνη για τη βαθμιαία αύξηση της μετρούμενης τάσης και έκανε υπολογισμούς καταλήγοντας στην τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της μεταβολής φάσης. Επειδή η τιμή που υπολόγισε ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στη βιβλιογραφία της εποχής, υπέθεσε πως προτού γίνει η μεταβολή στην κρυσταλλική φάση I προηγείται μια υαλώδης μετάπτωση που «κοστίζει» ενεργειακά.



Σχήμα 4. Κατανομή επιφανειακού δυναμικού της αιθανόλης όταν αυτή αποτίθεται σε λεπτά στρώματα πάνω σε υπόστρωμα υπό μονοκατευθυνόμενη βαθμίδα θερμοκρασίας. Είναι ορατές δύο καμπύλες, μία κατά την απόθεση (τετράγωνα) και μία 60 λεπτά αργότερα (τρίγωνα).

Στη συνέχεια του πειράματος ο Sobolewski καταγράφει τιμές εντάσεως του ρεύματος του συμπυκνώματος καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία (σχήμα 5). Μπορεί κανείς να δει καθαρά 3 κορυφές (επισημαίνονται στο καταγράφημα

με ισάριθμα βέλη): μία πολύ μικρή συγκριτικά με τις άλλες στους 105 K, μία στους 134 K και μία μετά τους 150 K.



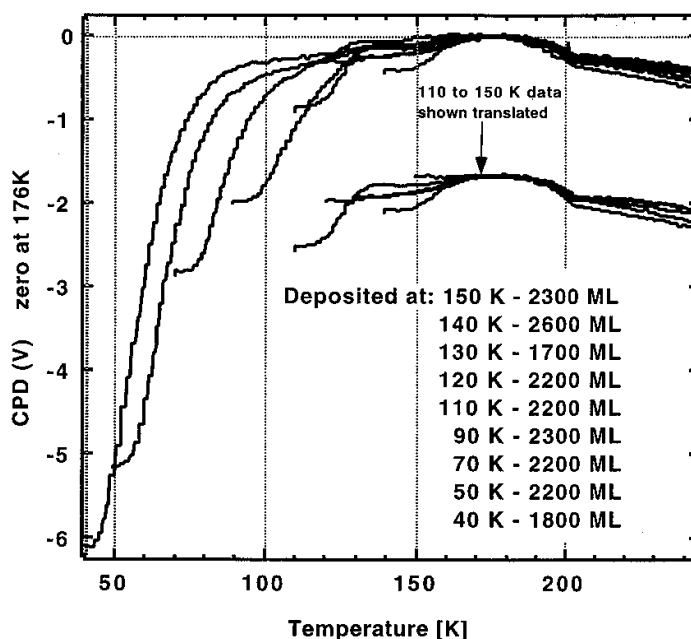
Σχήμα 5. Καταγράφημα θερμικά διεγερόμενου ρεύματος (Thermally Stimulated Current) στρώματος αιθανόλης πάχους 11,5 μm με θερμοκρασία απόθεσης τους 80 K και ταχύτητα σάρωσης θερμοκρασίας 1,5 K/min.

Φαίνεται καθαρά η αποσταθεροποίηση της εντάσεως του ρεύματος μετά τους 120 K γεγονός που αποδίδεται κατά τον ίδιο στην εμφάνιση της κρυσταλλικής φάσης II. Περίπου στους 134 K η καμπύλη αλλάζει πορεία και μάλλον οφείλεται (κατά τον Sobolewski) στη δημιουργία νέας κρυσταλλικής φάσης I. Άρα, καταλήγει, θα μπορούσε κάποιος να ισχυριστεί ότι η ένταση του ρεύματος είναι ανάλογη προς το ρυθμό αλλαγής φάσης.

Οι Somorjai και συν. (Πανεπιστήμιο Berkley, California, 1998) μελετούν τη συμπεριφορά του πάγου πάνω σε Pt καταλήγοντας στο συμπέρασμα πως τα στρώματα του πάγου, για περιορισμένο πάχος, εμφανίζουν σιδηροηλεκτρικές (ferroelectric) ιδιότητες και μάλιστα οι τελευταίες οφείλουν την εκδήλωσή τους στο πρώτο στρώμα που έρχεται σε επαφή με το

μέταλλο^[9]. Υποθέτουν ότι κάτι παρόμοιο θα πρέπει να συμβαίνει με τα Rh και Ni.

Μια πολύ σημαντική προσθήκη στη βιβλιογραφία που συναντά κανείς αναφορικά με το φαινόμενο της αυθόρμητης πόλωσης λεπτών υμενίων σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι οι εργασίες των Iedema και συν. το 1998^[10], λίγους μήνες αργότερα από τους Somorjai και συν.. Η ομάδα ερευνά το φαινόμενο του σιδηροηλεκτρισμού στον πάγο. Το πείραμα αποτελείται από δύο βασικούς πυλώνες: μετρήσεις διαφοράς δυναμικού επαφής (cpd, contact potential difference) σε θερμοκρασίες απόθεσης από 40 K έως 150 K και μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR, Fourier-transform infrared spectroscopy) για τον προσδιορισμό της δομής (άμορφη, κρυσταλλική, κλπ.) στις διάφορες θερμοκρασίες. Οι σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες του πάγου φαίνονται να μειώνονται γραμμικά αυξανόμενης της θερμοκρασίας αποθέσεως. Η διαφορά δυναμικού επαφής έχει αρνητικό πρόσημο, γεγονός το οποίο αποδίδεται στον προσανατολισμό των μορίων του νερού: το θετικό άκρο προς το υπόστρωμα και το αρνητικό προς το κενό. Διαπιστώνεται και εδώ πως όσο αυξάνεται το πάχος της απόθεσης τόσο πιο μεγάλη είναι η μετρούμενη τιμή του δυναμικού.



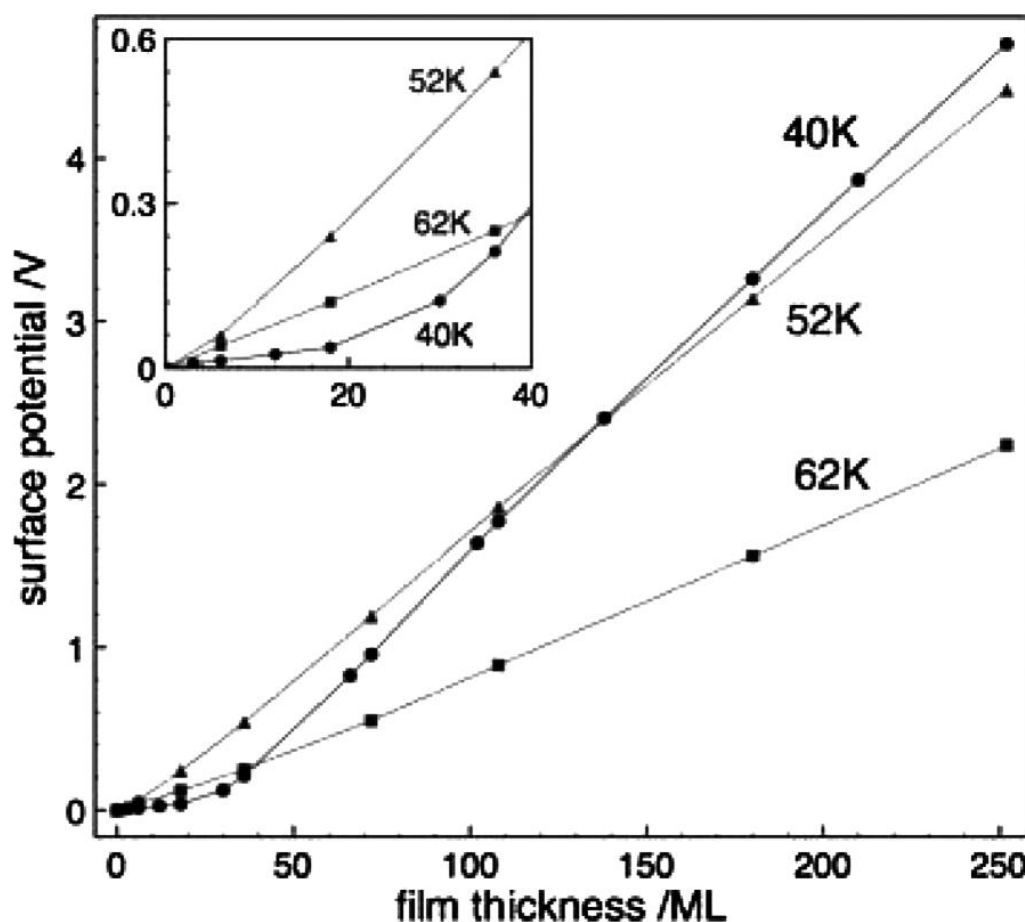
Σχήμα 6. Σύγκριση των καμπυλών δυναμικού επαφής συναρτήσει θερμοκρασίας για ίδιο πάχος σε διαφορετικές θερμοκρασίες αποθέσεως.

Στο άρθρο τους επιχειρούν τον υπολογισμό του βαθμού πολώσεως του πάγου κοντά στο απόλυτο μηδέν: 1%.

1.3 Οι πρόσφατες εξελίξεις

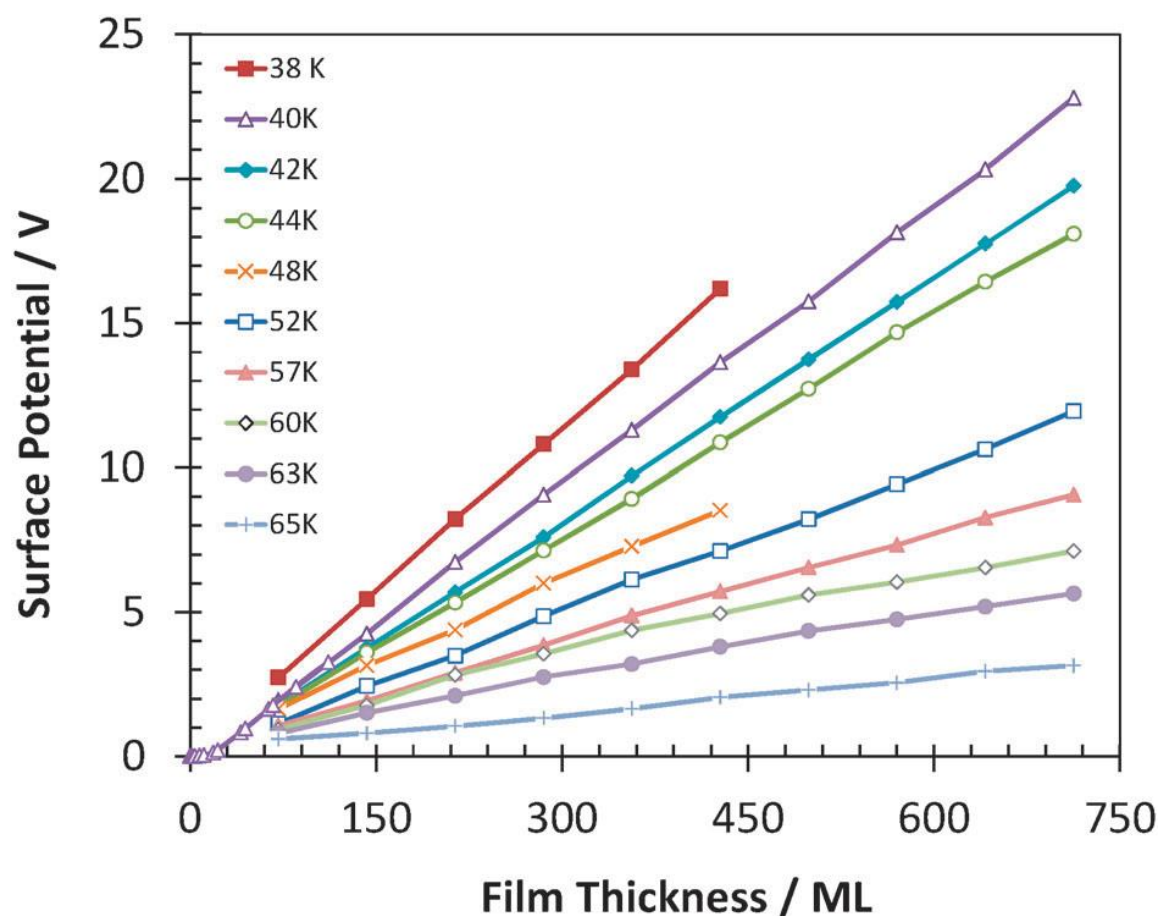
Στα πρόσφατα χρόνια (2009-σήμερα) η ομάδα των Field και συν. μονοπωλούν το ενδιαφέρον σχετικά με το φαινόμενο μετρώντας 16 δημοσιεύσεις!

Αρχικά ξεκινούν με πειράματα για το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), διαπιστώνοντας την εμφάνιση του φαινομένου σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε πάχη πάνω από 40 μονομοριακές στρώσεις^[11]. Μετρούν δυναμικά της τάξης των 5 V και μιλούν για νέο φαινόμενο αγνοώντας τις εργασίες των Kutzner κλπ.



Σχήμα 7. Δυναμικά επιφανείας συναρτήσει πάχους στρώματος στους 40 K, 52 K και 62 K. Στο ένθετο φαίνεται η περιοχή μέχρι 40 μονομοριακά στρώματα.

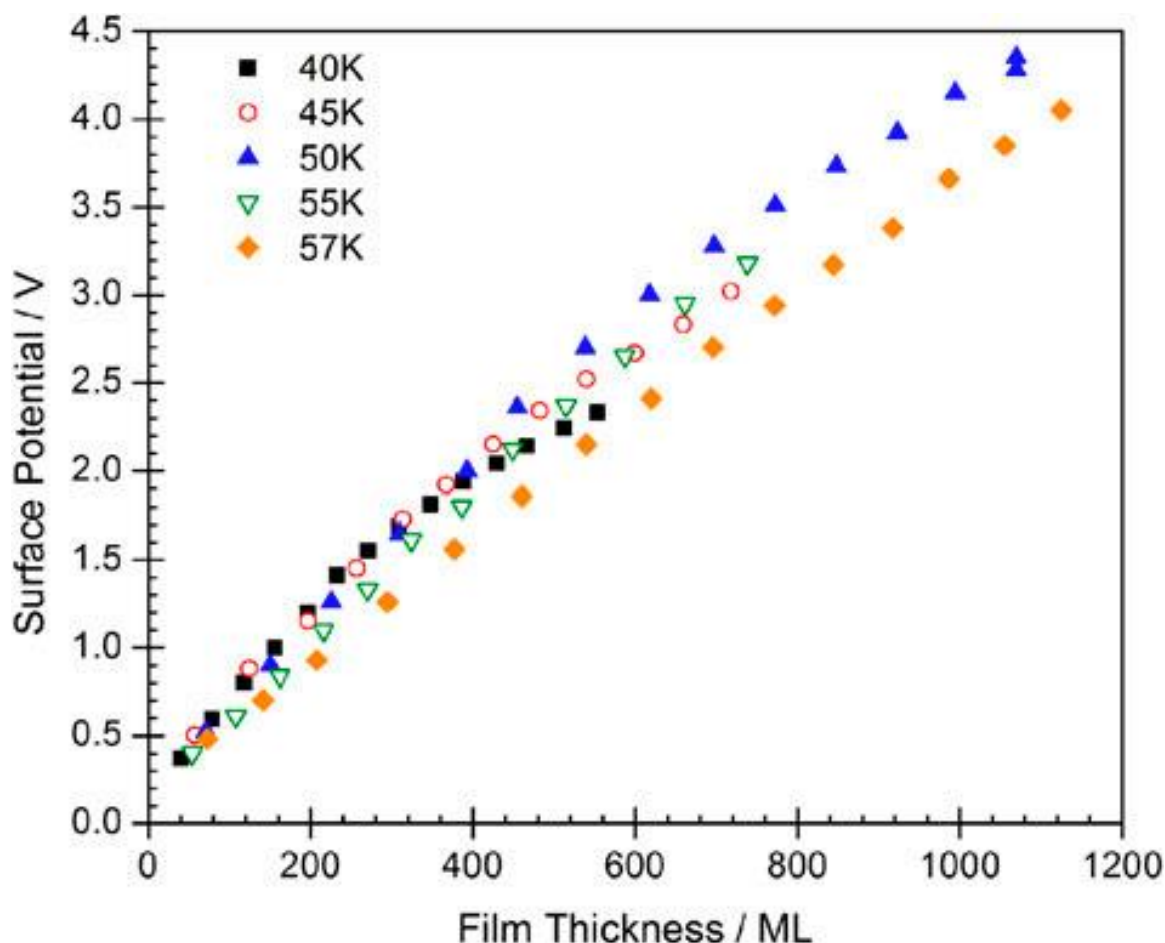
Συνεχίζοντας στο 2011 διαπιστώνουν τη θεμελιώδη θέση που κατέχει η διπολική ροπή στην εμφάνιση του φαινομένου και διεξάγουν πειράματα σε άλλες πέντε ενώσεις: προπάνιο, ισοπεντάνιο, ισοπρένιο, τολουόλιο και Freon-13 (CF_3Cl)^[12]. Συμφωνούν με τα συμπεράσματα των προηγούμενων: όσο πιο μεγάλο το πάχος της απόθεσης τόσο πιο μεγάλο το σήμα του δυναμικού επιφανείας.



Σχήμα 8. Δυναμικά επιφανείας για υμένια N_2O συναρτήσει του πάχους του στρώματος σε μονομοριακές στιβάδες σε θερμοκρασίες από 38 K έως 65 K.

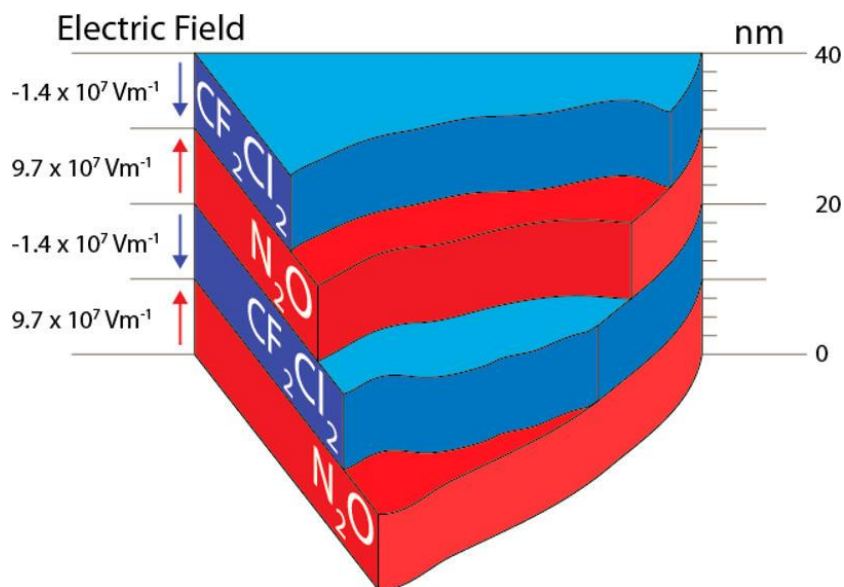
Το 2013 ονομάζεται, μάλλον αυθαίρετα, το φαινόμενο *spontelectrics*^[13]. Γίνονται μετρήσεις και σε άλλες ενώσεις όπως freon11, freon12, 2,5-διυδροφουράνιο, αιθανικός μεθυλεστέρας, μεθανικός μεθυλεστέρας. Το μοτίβο του φαινομένου ακολουθεί τα εξής βήματα: εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και με θέρμανση το σήμα του δυναμικού επιφανείας εξασθενεί

και τελικά μηδενίζεται. Οι ίδιοι παραθέτουν μια εξαίρεση στα παραπάνω, το μεθανικό μεθυλεστέρα (cis-MF) στις μετρήσεις του οποίου παρατηρείται ότι από μια θερμοκρασία κι έπειτα το σήμα του δυναμικού αυξάνεται αντί να μειώνεται.



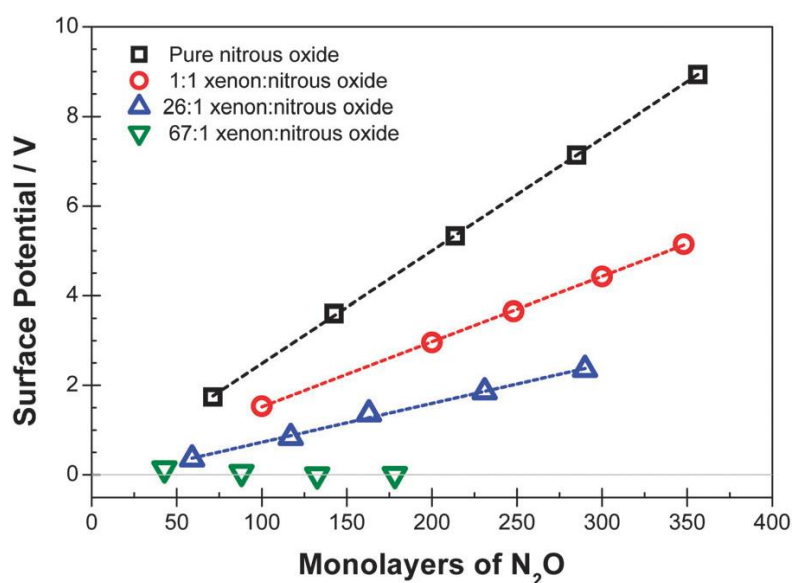
Σχήμα 9. Δυναμικό επιφανείας συναρτήσεσι πάχους στον HCOOCH_3 .

Το 2014 δημοσιεύεται ίσως η πιο ενδιαφέρουσα εργασία της ομάδας του Field^[14]. Αποθέτουν εναλλάξ διαδοχικά στρώματα N_2O και CF_2Cl_2 και λαμβάνουν ακριβώς τις ίδιες μετρήσεις που πήραν όταν εξέτασαν την κάθε ένωση ξεχωριστά. Γίνεται προφανές πλέον ότι όχι μόνο δεν παίζει ρόλο το υπόστρωμα κάθε φορά αλλά η κάθε ένωση διατηρεί αναλλοίωτο το χαρακτήρα εκδήλωσης του φαινομένου ανεξάρτητα από τα γειτονικά στρώματα.



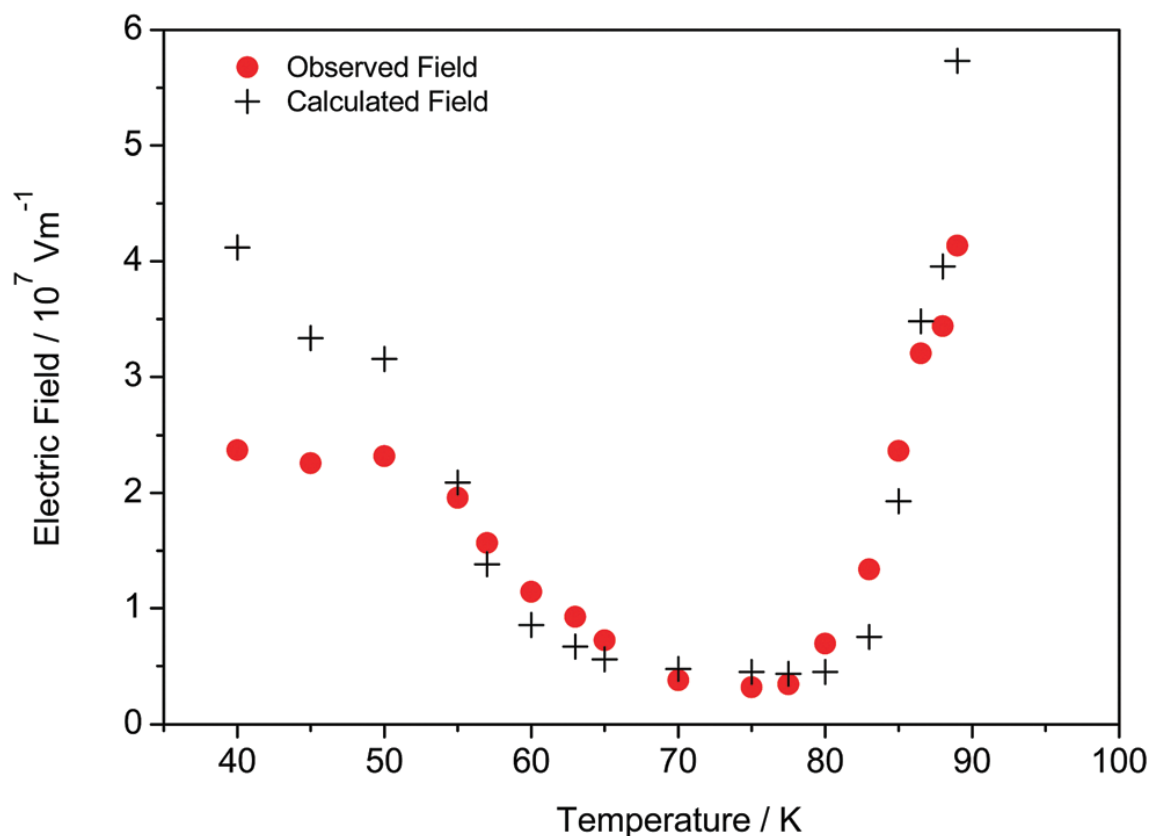
Σχήμα 10. Εναλλάξ αποτιθέμενα στρώματα δύο διαφορετικών ενώσεων με δυναμικά με διαφορετικό πρόσημο.

Η ομάδα των Field και συν. συνεχίζει την ίδια χρονιά με έναν διαφορετικό πειραματισμό. Λαμβάνει μετρήσεις του υποξειδίου του αζώτου διαλελυμένο σε ξένο σε διάφορες αναλογίες^[15]. Τα ευρήματα στους 44 K απεικονίζονται στο σχήμα 11. Παρατηρείται μηδενικό σήμα στην αναλογία $\text{Xe}/\text{N}_2\text{O} : 67/1$.



Σχήμα 11. Δυναμικά επιφανείας συναρτήσει μονομοριακών στρωμάτων N_2O διαλελυμένου σε Xe .

Δύο άρθρα έχουν δημοσιευτεί από την ίδια ομάδα μέσα στο 2018. Στο πρώτο δημοσιεύεται το σχήμα 12 ενώ βολικά αναφέρεται ότι δεν πρέπει να ληφθούν υπόψη οι υπολογισμοί κάτω από τους 55 K^[16].



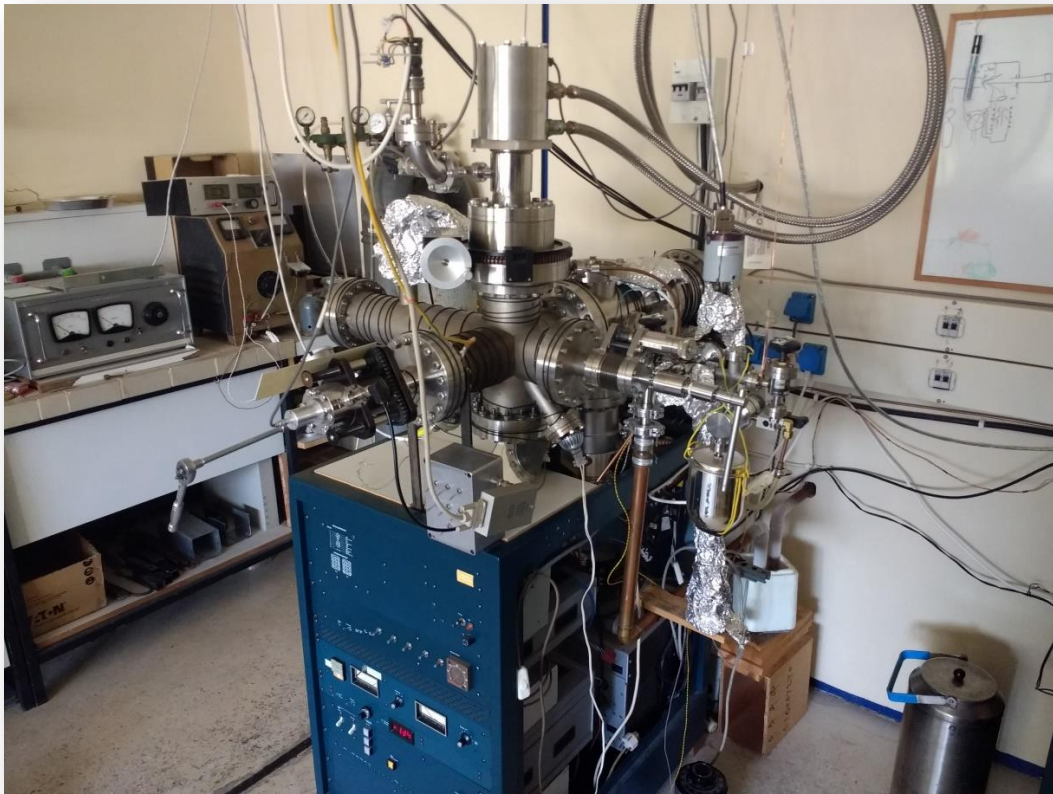
Σχήμα 12. Μετρούμενο πεδίο συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον cis-μεθανικό μεθυλεστέρα. Με κόκκινες κουκκίδες αναφέρονται τα πειραματικά αποτελέσματα και με μαύρους σταυρούς τα υπολογιζόμενα. Εμφανής είναι η μη συμφωνία των δύο κάτω από τους 55 K.

Επιπροσθέτως, στο ίδιο άρθρο γίνεται μια προσπάθεια μαθηματικής προσέγγισης στο μοντέλο που περιγράφει το φαινόμενο η οποία όμως μάλλον είναι ατυχής και αθεμελίωτη.

Στο δεύτερο άρθρο γίνεται λόγος για μια πρακτική εφαρμογή με βάση τη συμπεριφορά του cis-μεθανικού μεθυλεστέρα. Το συμπύκνωμα σε χαμηλές θερμοκρασίες του εν λόγω εστέρα εμφανίζει διαφορά δυναμικού επιφανείας η οποία είναι γνωστή από τις εργασίες της ίδιας ομάδας. Σε θερμοκρασίες όμως άνω των 90 K ο εστέρας σχηματίζει διμερές που δεν ευνοεί την εμφάνιση

τάσης, είναι δηλαδή μη πολικό κι έτσι το σχετικό καταγράφημα του δίνει μηδενικά δυναμικά. Αντιστρέφοντας τη διαδικασία μπορεί να προβλεφτεί, λοιπόν, το δομικό μοτίβο εντός της δομικής κυψελίδας της κρυσταλλικής φάσης του εστέρα που είναι ένα μη πολικό διμερές.

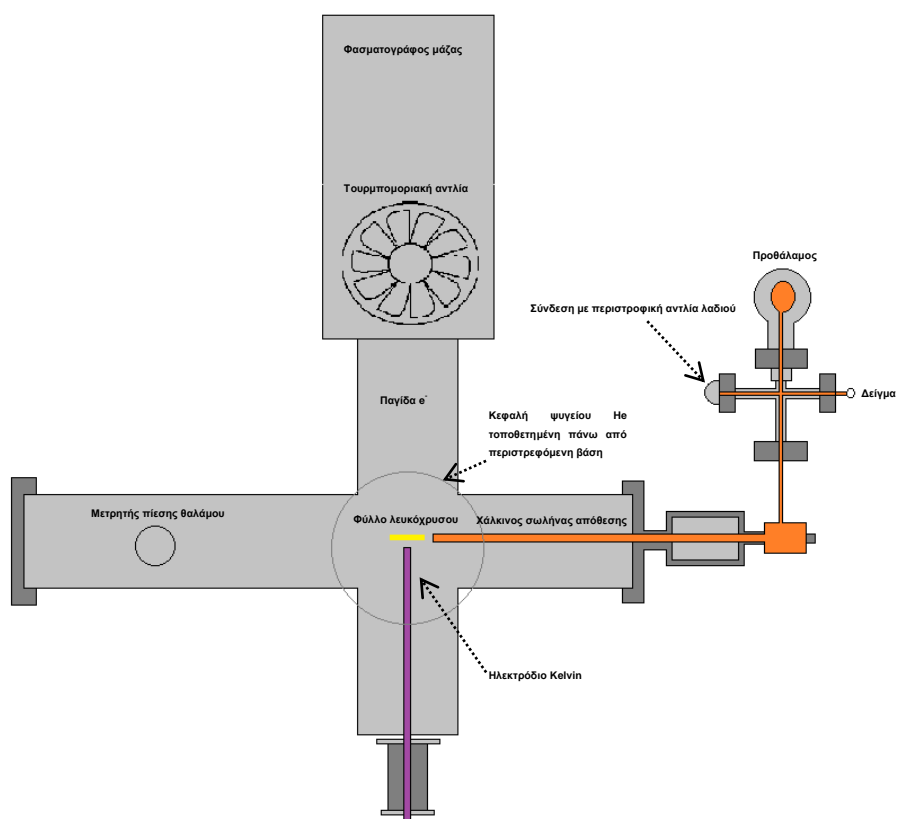
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ



Εικόνα 1. Η πειραματική διάταξη.

2.1 Η πειραματική διάταξη

Το κύριο σώμα της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων που περιγράφονται σε αυτή την εργασία αποτελείται από ένα θάλαμο υψηλού κενού κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα. Ο θάλαμος σχηματίζει τριπλό σταυρό εξαιτίας των τριών κυλίνδρων που τέμνονται κάθετα αφήνοντας έτσι πολλές επιλογές για την προσάρτηση συσκευών μέτρησης αλλά και δημιουργίας κατάλληλων για το πείραμα συνθηκών καθώς και γυάλινων παραθύρων παρατήρησης.



Εικόνα 2. Κάτοψη της πειραματικής διάταξης.

Το φύλλο λευκόχρυσου όπου αποτίθενται οι εκάστοτε υπό μελέτη ενώσεις αποτελεί την καρδιά της διάταξης και βρίσκεται στο σημείο που συμβάλλουν οι τρεις κύλινδροι. Πολύ κοντά σε αυτό βρίσκεται το ένα άκρο

ενός χάλκινου σωλήνα, διαμέτρου 12 mm, που χρησιμοποιείται για τη διοχέτευση των ατμών πάνω στο φύλλο. Από την μπροστινή πλευρά του φύλλου πλησιάζει το ηλεκτρόδιο Kelvin για τη μέτρηση του δυναμικού επιφανείας ενώ στην πίσω πλευρά βρίσκεται ο φασματογράφος μάζας τετραπόλου πάντα έτοιμος να ανιχνεύσει τα εκροφούμενα μόρια. Πάνω από το φύλλο βρίσκεται ένας μηχανισμός στρέψης, ο οποίος το βοηθά πότε να αντικρίσει το χάλκινο σωλήνα (κατά την απόθεση) και πότε το ηλεκτρόδιο Kelvin (κατά τη διάρκεια μέτρησης του δυναμικού). Ακόμα πιο πάνω, βρίσκεται η κεφαλή του ψυγείου He που είναι υπεύθυνο για τη δημιουργία και τη συντήρηση των κατάλληλων για τη διεξαγωγή του πειράματος συνθηκών.

2.2 Το φύλλο Pt

Το υπόστρωμα για τις αποθέσεις των πειραμάτων είναι ένα πολυκρυσταλλικό φύλλο λευκόχρυσου με διαστάσεις 38 mm x 19 mm x 0,09 mm. Το φύλλο στηρίζεται με τέσσερις βίδες σε δύο χάλκινα (για αποτελεσματικότερη θερμική αγωγιμότητα αλλά και ηλεκτρική γείωση) στηρίγματα, τα οποία με τη σειρά τους στηρίζονται στο κάτω άκρο του μηχανισμού ψύξεως. Η όλη κατασκευή έχει δυνατότητα περιστροφής κατά περισσότερες από 360°.



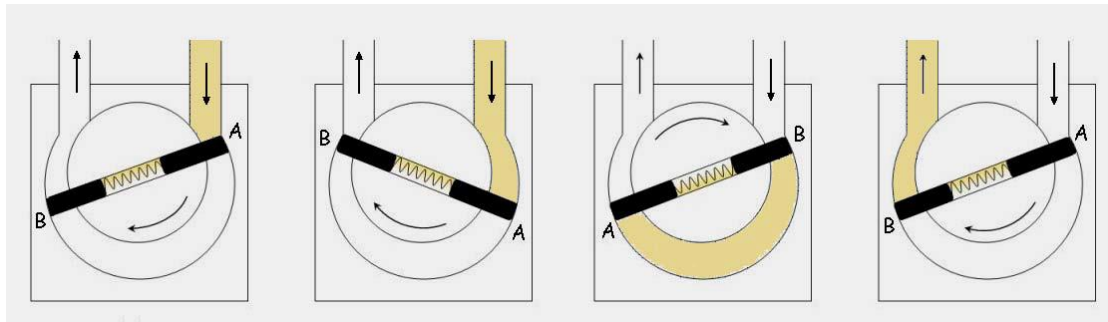
Εικόνα 3. Το φύλλο Pt^[18].

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας πάνω στο φύλλο γίνεται με αισθητήρα τύπου Pt100. Τέτοιου τύπου αισθητήρες προσφέρουν εξαιρετική ακρίβεια, μακροχρόνια σταθερότητα και μεγάλο εύρος μετρούμενων θερμοκρασιών (από -200°C έως 850°C)^[19]. Ο Pt100 έχει αντίσταση $100\ \Omega$ στους 0°C . Όταν στα άκρα του αισθητήρα ασκηθεί μια διαφορά δυναμικού τότε ξεκινά προσανατολισμένη κίνηση ηλεκτρονίων από το ένα άκρο στο άλλο. Όταν η θερμοκρασία είναι πάνω από τους 0°C η αντίσταση μεγαλώνει λόγω της δυσκολίας που συναντούν τα ηλεκτρόνια λόγω της αυξημένης ταλάντωσης που εκτελούν τα άτομα του υλικού. Όταν η θερμοκρασία είναι κάτω από 0°C η αντίσταση είναι μικρότερη των $100\ \Omega$. Η θερμοκρασία υπολογίζεται υποθέτοντας ότι αντίσταση και θερμοκρασία συνδέονται αμφιμονοσήμαντα. Την παραπάνω εργασία εκτελεί ο ελεγκτής θερμοκρασίας (Lakeshore 331S) και στέλνει τα δεδομένα του σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για αποθήκευση.

2.3 Το σύστημα άντλησης του θαλάμου και η μέτρηση της πίεσης

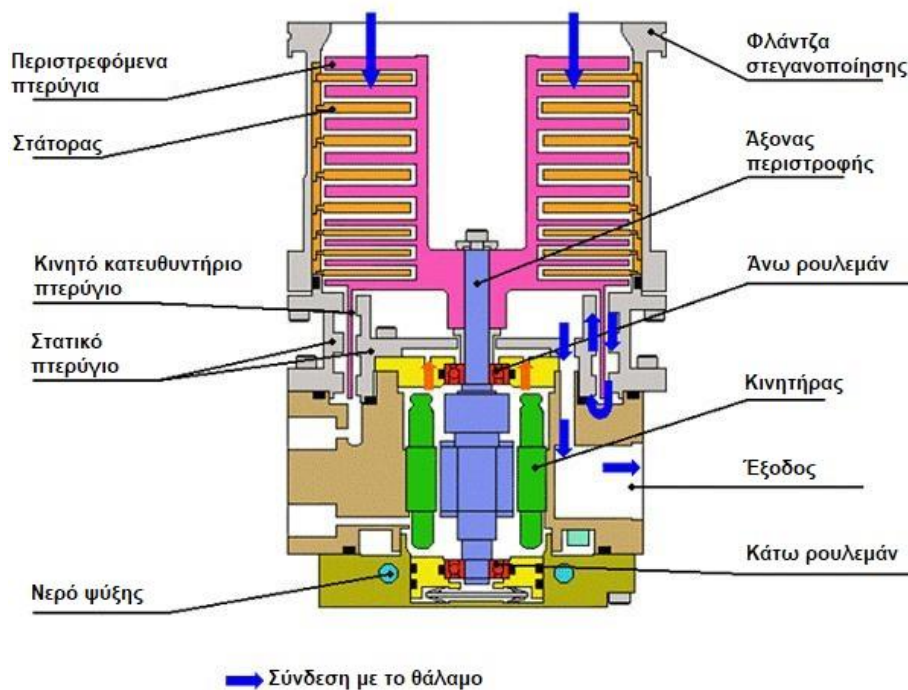
Η επίτευξη υψηλού κενού στον κύριο θάλαμο της πειραματικής διάταξης στηρίζεται σε τρεις παράγοντες: την περιστροφική αντλία, την τουρμπομοριακή αντλία και το μετρητή πίεσης εντός του θαλάμου.

Η περιστροφική αντλία έχει υποστηρικτικό ρόλο και συνδέεται σε σειρά με μια αντλία υψηλού κενού ώστε να προ-αντλεί το θάλαμο για να ακολουθήσει η ενεργοποίηση της τουρμπομοριακής αντλίας. Στο εσωτερικό της αντλίας, ένα τύμπανο περιστρέφεται έκκεντρα σε κύλινδρο με δύο ανοίγματα^[20]. Το τύμπανο φέρει δύο πτερύγια με ελατήρια, τα οποία εξασφαλίζουν συνεχώς αεροστεγή επαφή με τα τοιχώματα του κυλίνδρου. Σ' αυτό βοηθά ένα στρώμα λαδιού που περιβάλλει και καλύπτει την επιφάνεια των τοιχωμάτων. Με κάθε περιστροφή του, το τύμπανο αφαιρεί ένα μικρό όγκο αέρα από το θάλαμο με τον οποίο είναι συνδεδεμένη η αντλία. Αυτό συμβαίνει δύο φορές, αφού ο κενός χώρος μοιράζεται στα δύο από τη λειτουργία των πτερυγίων. Προφανώς, το ένα άνοιγμα της αντλίας (in) συνδέεται με το θάλαμο και το άλλο (out) με το περιβάλλον. Σχηματική αναπαράσταση της ανωτέρω διαδικασίας φαίνεται στην εικόνα 4.



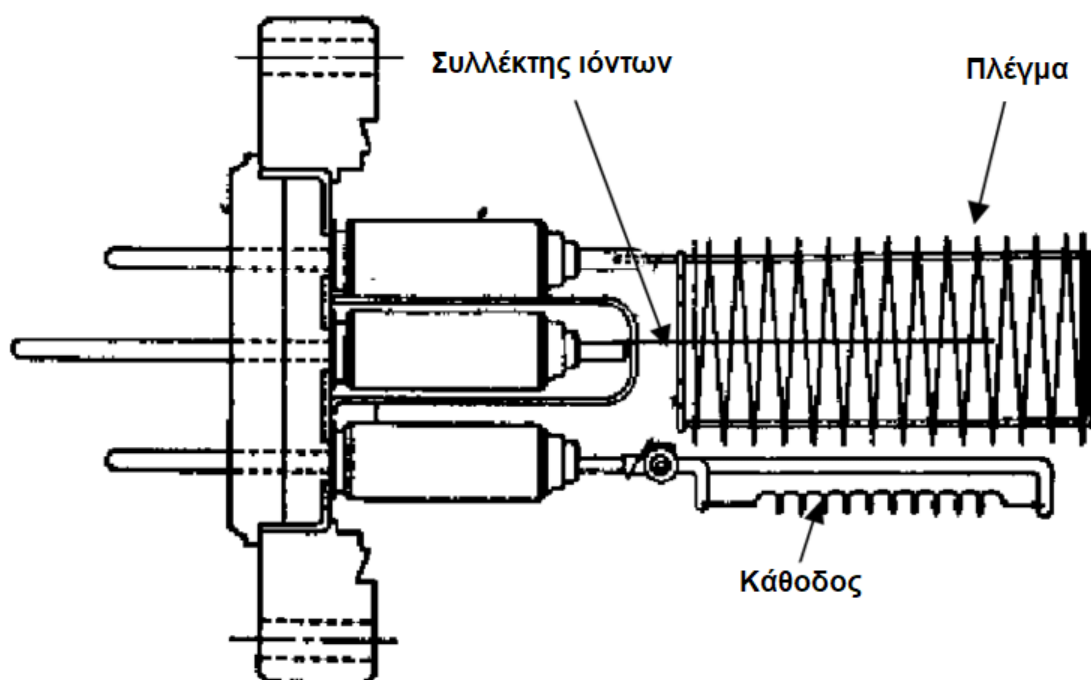
Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου λειτουργίας μιας μηχανικής, περιστροφικής αντλίας. Ένας μικρός όγκος αέρα εισέρχεται και καθώς περιστρέφεται το τύμπανο, παγιδεύεται, και οδηγείται στην έξοδο.

Η επίτευξη του πραγματικά υψηλού κενού οφείλεται στη λειτουργία της τουρμπομοριακής αντλίας^[21]. Αποτελείται από εναλλασσόμενα κινητά και σταθερά πτερύγια τα οποία έχουν αντίθετες κλίσεις ώστε να ωθούν τα μόρια προς την έξοδο της αντλίας και ταυτόχρονα να συμπιέζουν τον καταλαμβανόμενο όγκο. Η ταχύτητα περιστροφής των πτερυγίων κυμαίνεται από τις 20.000 έως τις 90.000 στροφές ανά λεπτό. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η κάθετη τομή μιας τέτοιας αντλίας με τα σημαντικότερα μέρη της.



Σχήμα 13. Κάθετη τομή μιας τουρμπομοριακής αντλίας.

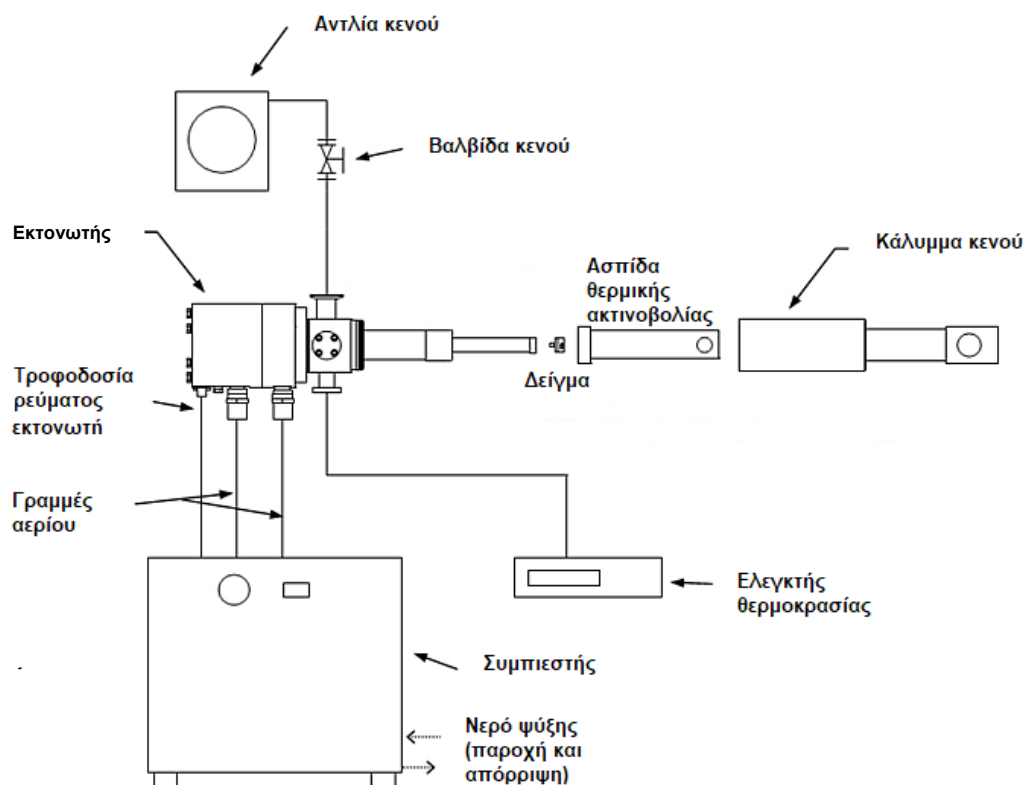
Η εποπτεία της πίεσης εντός του θαλάμου γίνεται με τη βοήθεια ενός μετρητή Bayard-Alpert υπό μορφή λυχνίας^[22]. Αποτελείται από ένα σύρμα, το οποίο θερμαινόμενο γίνεται εκπομπός ηλεκτρονίων (συνήθως η ένταση του ρεύματος είναι 1 mA). Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια έλκονται από ένα ελικοειδές πλέγμα υπό τάση περίπου 150 V που τροφοδοτείται από πηγή συνεχούς ρεύματος. Στη συνέχεια συγκρούονται με τα μόρια των υπό μέτρηση αερίων και προκαλούν τον ιοντισμό τους. Τα κατιόντα των αερίων έλκονται από το σύρμα του συλλέκτη ιόντων, στα άκρα του οποίου ασκείται διαφορά δυναμικού -30 V και στη συνέχεια μετράται το παραγόμενο ρεύμα. Κρατώντας το ρυθμό εκπομπής ηλεκτρονίων σταθερό, αντιλαμβάνεται κανείς πως ο ρυθμός παραγωγής των κατιόντων είναι ανάλογος με την πυκνότητα του αερίου δηλαδή με την πίεση του αερίου στο θάλαμο. Οι τιμές πίεσης που συνήθως επιτυγχάνονται από την πειραματική διάταξη κυμαίνονται από 0.6×10^{-8} torr σε θερμοκρασία δωματίου έως 0.1×10^{-8} torr σε θερμοκρασία περίπου 33 K λόγω συμπύκνωσης των διάφορων αερίων που μπορεί να διεισδύσουν στο θάλαμο.



Σχήμα 14. Μετρητής Bayard-Alpert.

2.4 Το σύστημα ψύξης.

Το σύστημα ψύξης της διάταξης αποτελείται από ένα ψυγείο He κλειστού τύπου μαζί με το συμπιεστή του. Τα συστήματα κλειστού τύπου λειτουργούν με συγκεκριμένη ποσότητα αερίου χωρίς να απαιτούν ανατροφοδότηση^[23]. Ο συμπιεστής είναι τοποθετημένος σε άλλο δωμάτιο για την ελαχιστοποίηση του ακουστικού του αποτυπώματος κι είναι συνδεδεμένος στο δίκτυο του νερού για την αποτελεσματική ψύξη του. Ο έλεγχος του ψυγείου αλλά και ενός θερμαντήρα ισχύος 50 W, ο οποίος χρησιμεύει στη θέρμανση του δείγματος κάθε φορά, πραγματοποιείται από τον ελεγκτή Lakeshore. Το παραπάνω σύστημα ψύξης έχει τη δυνατότητα να ψύξει το φύλλο λευκόχρυσου, πάνω στο οποίο γίνονται οι αποθέσεις, στους 32 K ενώ ο αισθητήρας θερμοκρασίας του ίδιου του ψυγείου έχει δείξει μέχρι και 20 K.



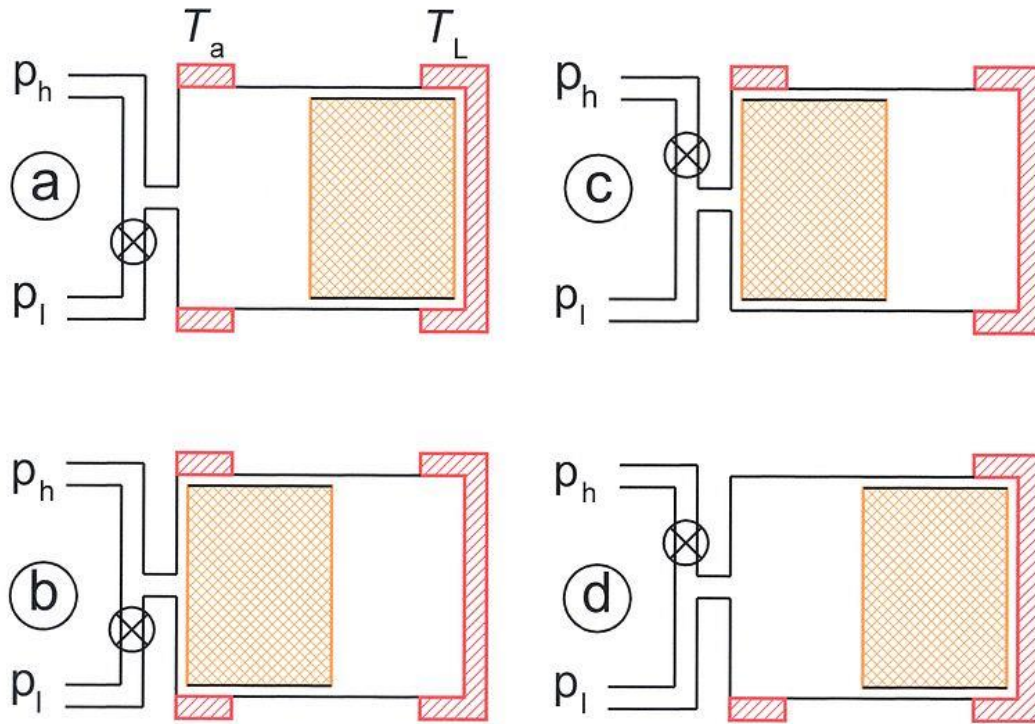
Σχήμα 15. Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος ψύξης της διάταξης.

Στον εκτονωτή λαμβάνει χώρα ο θερμοδυναμικός κύκλος ψύξης Gifford-McMahon (GM). Είναι συνδεδεμένος με το συμπιεστή δια μέσου δύο γραμμών αερίου και με το δίκτυο παροχής ενέργειας. Η μία γραμμή παρέχει

υψηλής πίεσης αέριο He στον εκτονωτή και η δεύτερη επιστρέφει χαμηλής πίεσης αέριο He από αυτόν. Ο συμπιεστής παρέχει τον απαραίτητο ρυθμό ροής ηλίου σε υψηλή πίεση έτσι ώστε ο εκτονωτής να το μετατρέψει στην επιθυμητή ψυκτική ισχύ. Το κάλυμμα κενού περιβάλλει το ψυχρό άκρο του εκτονωτή περιορίζοντας το φορτίο θερμότητας προς αυτόν λόγω μεταγωγής. Η ασπίδα θερμικής ακτινοβολίας ψύχεται ενεργά από το πρώτο στάδιο του εκτονωτή και χρησιμεύει στη μόνωση του δεύτερου σταδίου από τη θερμική ακτινοβολία (θερμοκρασία δωματίου) που εκπέμπει το κάλυμμα κενού.

Όπως προαναφέρθηκε, η αρχή λειτουργίας του ψυγείου βασίζεται στον κύκλο GM^[24]. Ο κύκλος ξεκινά με τη βαλβίδα χαμηλής πίεσης (P_l) κλειστή, τη βαλβίδα υψηλής πίεσης ανοικτή (P_h) και τον εκτοπιστή (displacer) προς την κρύα περιοχή. Όλο το αέριο βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου.

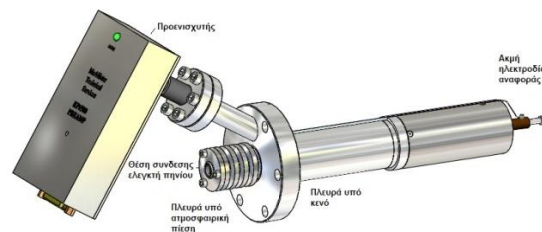
- I. $a \rightarrow b$: Ο εκτοπιστής μετακινείται προς τα αριστερά και ταυτόχρονα ο εκτονωτής (expander) συνδέεται με την P_h του συμπιεστή. Το αέριο περνά από το υλικό αναγέννησης (regenerator) με θερμοκρασία T_a (δωματίου) και φεύγει με θερμοκρασία T_L . Το αέριο αποδίδει θερμότητα στο υλικό αναγέννησης.
- II. $b \rightarrow c$: Η βαλβίδα υψηλής πίεσης (P_h) κλείνει κι ανοίγει η βαλβίδα χαμηλής πίεσης (P_l) ενώ ο εκτοπιστής μένει ακίνητος. Μέρος του αερίου περνά από το υλικό αναγέννησης στην περιοχή χαμηλής πίεσης του συμπιεστή. Το αέριο εκτονώνεται ισόθερμα κι έτσι απορροφά ενέργεια από τη συσκευή παρέχοντας την επιθυμητή ψύξη.
- III. $c \rightarrow d$: Ο εκτοπιστής μετακινείται στα δεξιά και ταυτόχρονα ο εκτονωτής συνδέεται με την P_l του συμπιεστή. Το αέριο αναγκάζεται να περάσει από το υλικό αναγέννησης απορροφώντας ενέργεια από το υλικό.
- IV. $d \rightarrow a$: Η βαλβίδα χαμηλής πίεσης (P_l) κλείνει, η βαλβίδα υψηλής πίεσης (P_h) ανοίγει ενώ ο εκτοπιστής μένει ακίνητος. Το αέριο συμπιέζεται και εκλύεται ενέργεια στο περιβάλλον.



Σχήμα 16. Τα τέσσερα στάδια του κύκλου Gifford-McMahon.

2.5 Το ηλεκτρόδιο Kelvin.

Το ηλεκτρόδιο Kelvin είναι το όργανο επιλογής για τη μέτρηση του δυναμικού επαφής. Το άκρο που εισχωρεί στο κενό είναι κατασκευασμένο από χαλκό κι έχει διάμετρο 8mm. Η συσκευή στηρίζεται σε μια μεταλλική φυσούνα (metallic bellows), επεκτάσιμη κατά μήκος ώστε να επιτρέπει την προσέγγιση και την απομάκρυνση από το φύλλο λευκόχρυσου κατά τις μετρήσεις.



Σχήμα 17. Απεικόνιση ηλεκτροδίου Kelvin^[26].

Για να γίνει κατανοητή η αρχή λειτουργίας του ηλεκτροδίου Kelvin^[25] θα πρέπει πρώτα να οριστεί το έργο εξαγωγής (work function). Ως έργο εξαγωγής ή έργο εξόδου ορίζεται το ελάχιστο ποσό ενέργειας που χρειάζεται για την πλήρη απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από την επιφάνεια ενός στερεού. Όταν δύο επιφάνειες με διαφορετικά έργα εξαγωγής πλησιάσουν η μία την άλλη, τότε ηλεκτρόνια ρέουν από την επιφάνεια με το χαμηλότερο έργο εξαγωγής προς εκείνη που έχει το υψηλότερο έργο εξαγωγής. Μάλιστα, αν οι επιφάνειες τοποθετηθούν παράλληλα (όπως στην περίπτωση μας) δημιουργείται ένας πυκνωτής που για οπλισμούς έχει από τη μία το αποτιθέμενο κάθε φορά δείγμα κι από την άλλη το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η τάση που αναπτύσσεται μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή ονομάζεται διαφορά δυναμικού επαφής (Contact Potential Difference, CPD) και συνδέεται με το έργο εξαγωγής με τον παρακάτω τύπο:

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

όπου e το φορτίο του ηλεκτρονίου.

Η μέτρηση του CPD επιτυγχάνεται με εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου αντισταθμίσεως (backing potential, V_b) στα άκρα του πυκνωτή έως ότου εκμηδενιστούν τα επιφανειακά φορτία των οπλισμών. Τη στιγμή εκείνη το δυναμικό αντισταθμίσεως γίνεται ίσο με το CPD.

Η διαφορά των έργων εξαγωγής των δύο επιφανειών μπορεί να βρεθεί, αν μετρήσει κανείς τη ροή φορτίου όταν οι δύο αγώγιμες επιφάνειες έρθουν σε επαφή. Αυτό όμως θα καθιστούσε δυνατή τη λήψη μιας μόνο μέτρησης αφού οι επιφάνειες μένουν φορτισμένες και θα έπρεπε να αποφορτιστούν προτού ληφθεί άλλη μέτρηση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ένα δονούμενο ηλεκτρόδιο με αποτέλεσμα ο πυκνωτής να έχει μεταβλητή χωρητικότητα.

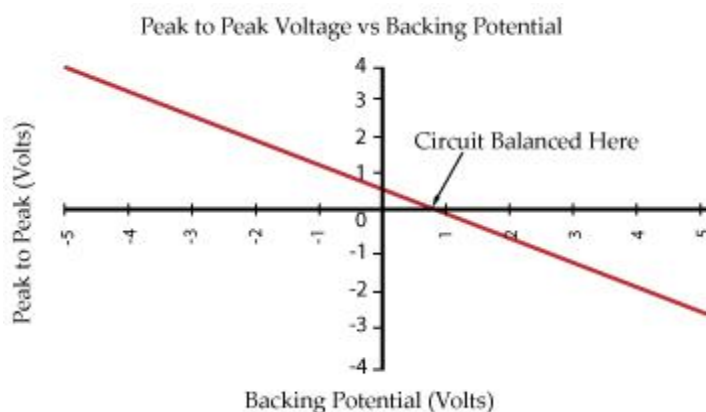
Για έναν πυκνωτή ισχύει:

$$C = \frac{q}{V} = \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

όπου C η χωρητικότητα του πυκνωτή, $+q$ και $-q$ τα φορτία των δύο επιφανειών, V η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις επιφάνειες, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, A η επιφάνεια που οι δύο πλάκες επικαλύπτονται και d η απόσταση μεταξύ των δύο επιφανειών.

Γίνεται αντιληπτό ότι καθώς το ηλεκτρόδιο κάνει ταλάντωση η χωρητικότητα του πυκνωτή θα μεταβάλλεται (διότι εξαρτάται από την απόσταση d) και επειδή η διαφορά δυναμικού V παραμένει σταθερή (καθώς αποτελεί το άθροισμα του $V_{cpd} + V_b$, που είναι σταθερά) θα μεταβάλλεται και το φορτίο q .

Η διαδικασία της λήψης μιας μέτρησης V_{cpd} έχει ως εξής: αρχικά, λαμβάνονται 3 σήματα για V_b ίσο με $+5\text{ V}$, 0 V και -5 V . Στη συνέχεια ο υπολογιστής δίδει την τιμή του δυναμικού peak-to-peak (V_{ptp}) που είναι η διαφορά μεταξύ της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής της μετρούμενης τάσης. Η V_{ptp} εξαρτάται γραμμικά από το άθροισμα των $V_{cpd} + V_b$. Η γραφική παράσταση $V_{ptp}-V_b$ τέμνει τον άξονα των τετμημένων στο V_{cpd} .



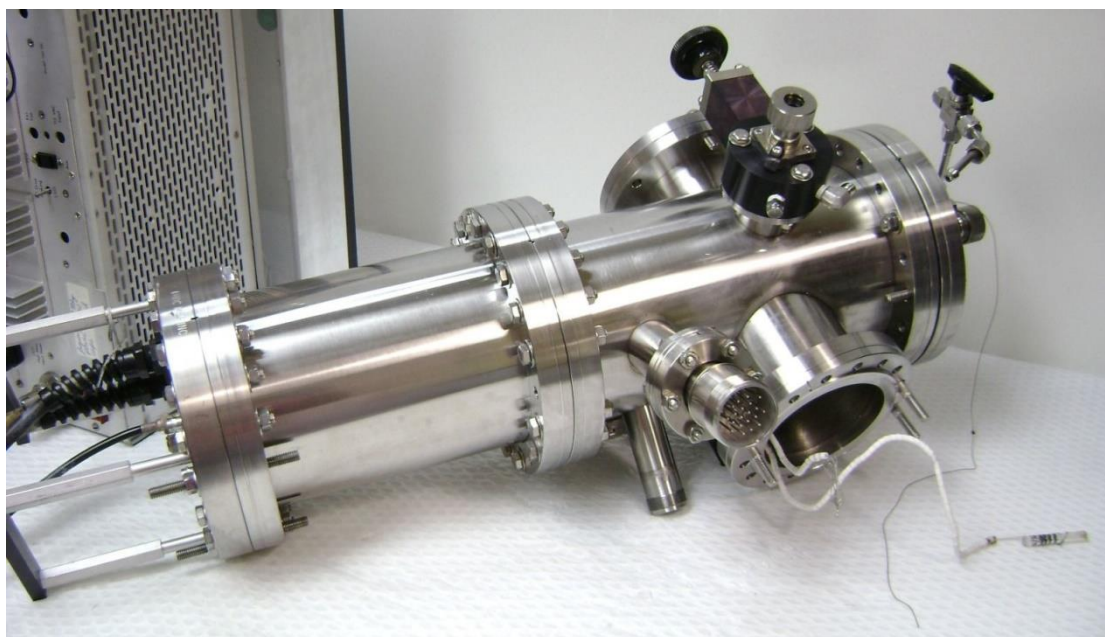
Σχήμα 18. Γραφική παράσταση $V_{ptp}-V_b$. Υποδεικνύεται το σημείο στο οποίο $V_b=V_{cpd}$.

Το ηλεκτρόδιο Kelvin έχει ένα εύρος αξιοπιστίας από -20 V έως $+20\text{ V}$. Αυτό σημαίνει πως για ενώσεις στις οποίες το φαινόμενο της αυθόρμητης πόλωσης είναι έντονο θα υπήρχε σοβαρό κώλυμα. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος είναι τοποθετημένο και συνδεδεμένο με το ηλεκτρόδιο ένα μεταλλικό κουτί με μπαταρίες. Περιέχει μπαταρίες κατάλληλα συνδεδεμένες ώστε η συνολική διαφορά δυναμικού που δύνανται να ασκήσουν είναι $\pm 775\text{ V}$. Η πολικότητα ελέγχεται από κατάλληλο διακόπτη. Άλλοι 7 διακόπτες ελέγχουν τμηματικά την τάση εξόδου σε βήματα των $\pm 25\text{ V}$. Με κατάλληλους χειρισμούς κατά τη διάρκεια του πειράματος (όποτε αυτό απαιτείται), είναι σε θέση κανείς να μείνει εντός της «περιοχής» αξιοπιστίας του ηλεκτροδίου Kelvin, κάτι που

αργότερα απαιτεί διορθωτικές κινήσεις που εξηγούνται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

2.6 Ο φασματογράφος μάζας.

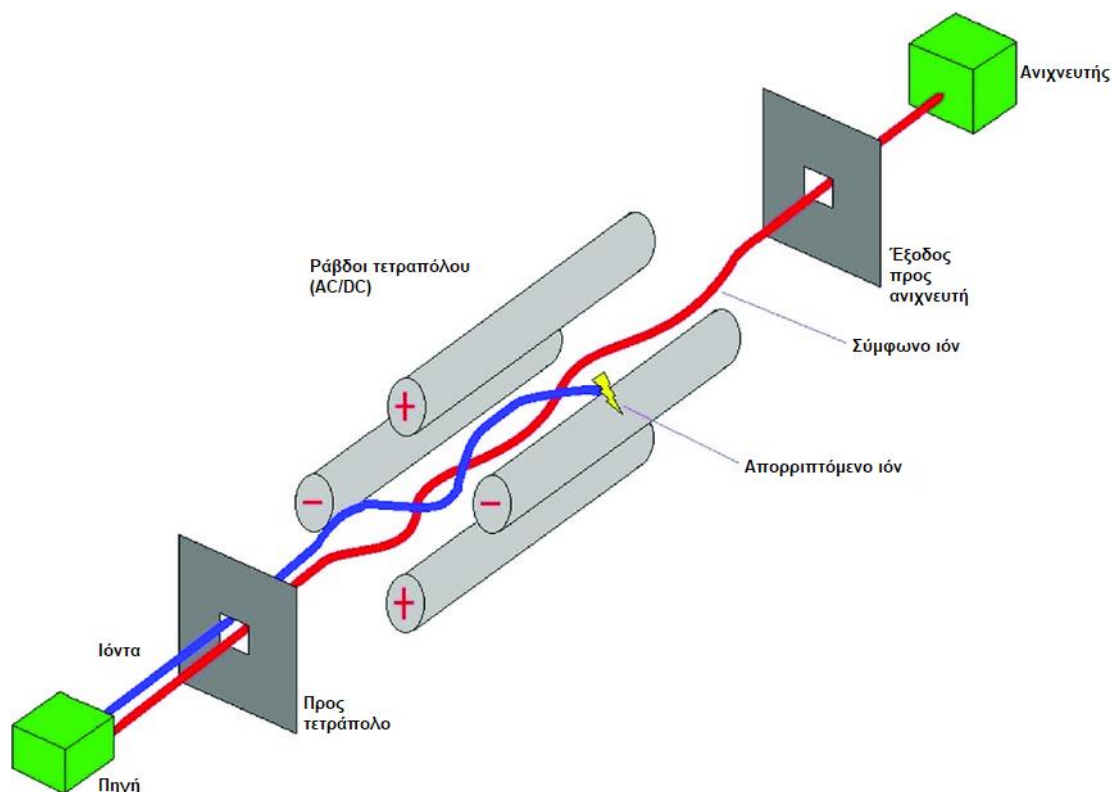
Ο θάλαμος είναι εφοδιασμένος με έναν φασματογράφο μάζας τετραπόλου (Extrel ELQ-400) ο οποίος ανιχνεύει τη σύσταση των αερίων που βρίσκονται μέσα στο θάλαμο κάθε φορά καθώς και την εκροφούμενη από το φύλλο Pt ένωση.



Εικόνα 5. Ο φασματογράφος μάζας Extrel ELQ-400.

Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από την πηγή ιόντων, το τετράπολο και τον ανιχνευτή^[27]. Τα υπό εξέταση μόρια εισέρχονται στο χώρο της πηγής ιόντων. Σε γωνία 90° ως προς αυτά, κατευθύνονται ηλεκτρόνια υψηλής κινητικής ενέργειας (~ 70 eV) που έχουν παραχθεί νωρίτερα από ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από κατάλληλο ηλεκτρικό πεδίο και συγκρούονται με τα ουδέτερα μόρια της ένωσης ιοντίζοντάς τα. Τα θραύσματα της ένωσης πια (ιόντα) οδηγούνται με την εφαρμογή κατάλληλου ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή του τετραπόλου. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι μόνο κατιόντα ανιχνεύονται από τη συσκευή. Οι ρίζες είναι αόρατες για ένα φασματογράφο μάζας.

Το τετράπολο αποτελείται από τέσσερις κυλινδρικές¹, παράλληλες, μεταλλικές ράβδους που λειτουργούν ως ηλεκτρόδια. Τις χωρίζει ένα πλαστικό υποστήριγμα κρατώντας τις στην επιθυμητή απόσταση. Οι αντιδιαμετρικά τοποθετημένες ράβδοι ανά δύο είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους. Μεταξύ των δύο ζευγών ασκούνται μια διαφορά δυναμικού συνεχούς ρεύματος και μια εναλλασσόμενου ρεύματος σε συχνότητα ραδιοκυμάτων (radio frequency, RF). Τα ιόντα περνούν ανάμεσα από τις ράβδους λόγω των διαμορφωμένων συνθηκών χωρίς να έρχονται σε επαφή με αυτές^[28]. Μόνο ιόντα με συγκεκριμένο λόγο μάζας / φορτίου φτάνουν στον ανιχνευτή. Τα υπόλοιπα ιόντα έχουν ασταθείς τροχιές, συγκρούονται με τις ράβδους, εξουδετερώνονται κι απομακρύνονται. Γίνεται αντιληπτό ότι ρυθμίζοντας κατάλληλα την τάση στο τετράπολο μπορεί κανείς να αναζητήσει συγκεκριμένους λόγους μάζας / φορτίου.



Σχήμα 19. Σχηματική αναπαράσταση της πορείας των μορίων στο φασματογράφο μάζας.

¹ Ιδανικά είναι υπερβολικές όμως κατασκευαστικά είναι δύσκολο να παραχθούν κι έτσι η κοντινότερη συμμετρία είναι η κυλινδρική.

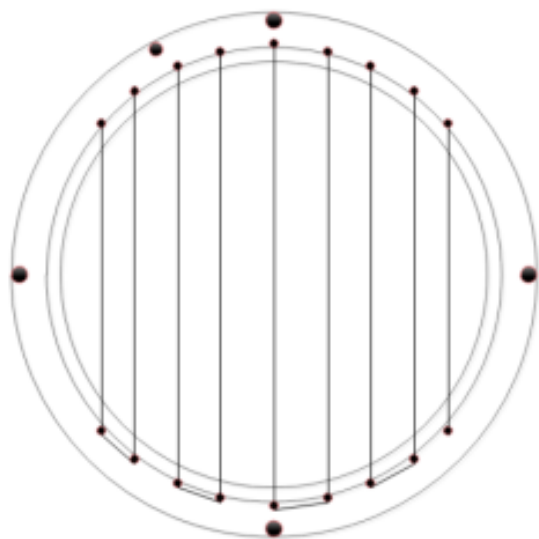
² National Institute of Standards and Technology (μέσω της ιστοσελίδας του

Τα εξερχόμενα από το τετράπολο κατιόντα επιταχύνονται εκ νέου από ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο και προσκρούουν στην δύνοδο ενός ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή. Σε αυτό το τελευταίο βήμα ενισχύεται το ρεύμα ηλεκτρονίων καθώς με κάθε πρόσκρουση αυξάνεται ο αριθμός των παραγόμενων ηλεκτρονίων^[29].

Στις μετρήσεις της παρούσας εργασίας συλλέγουμε τα φάσματα τεσσάρων θραυσμάτων: H_2^+ , H_2O^+ , CO^+ και του κύριου θραύσματος της εκάστοτε οργανικής ένωσης. Κατά τη διάρκεια των αποθέσεων ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής λειτουργεί στα -1,34 kV ενώ κατά τις θερμάνσεις στα -0,91 kV. Τέλος, το σήμα του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή φτάνει σε έναν υπολογιστή μέσω ενός αναλογικού μετατροπέα-ενισχυτή.

2.7 Λοιπές παρεμβάσεις - βελτιώσεις - δοκιμές.

Στο πρόσφατο παρελθόν της λειτουργίας της πειραματικής διάταξης διαπιστώθηκε το πρόβλημα της οπισθοδιάχυσης των παραγόμενων ηλεκτρονίων από το νήμα πυρακτώσεως του φασματογράφου προς το κύριο



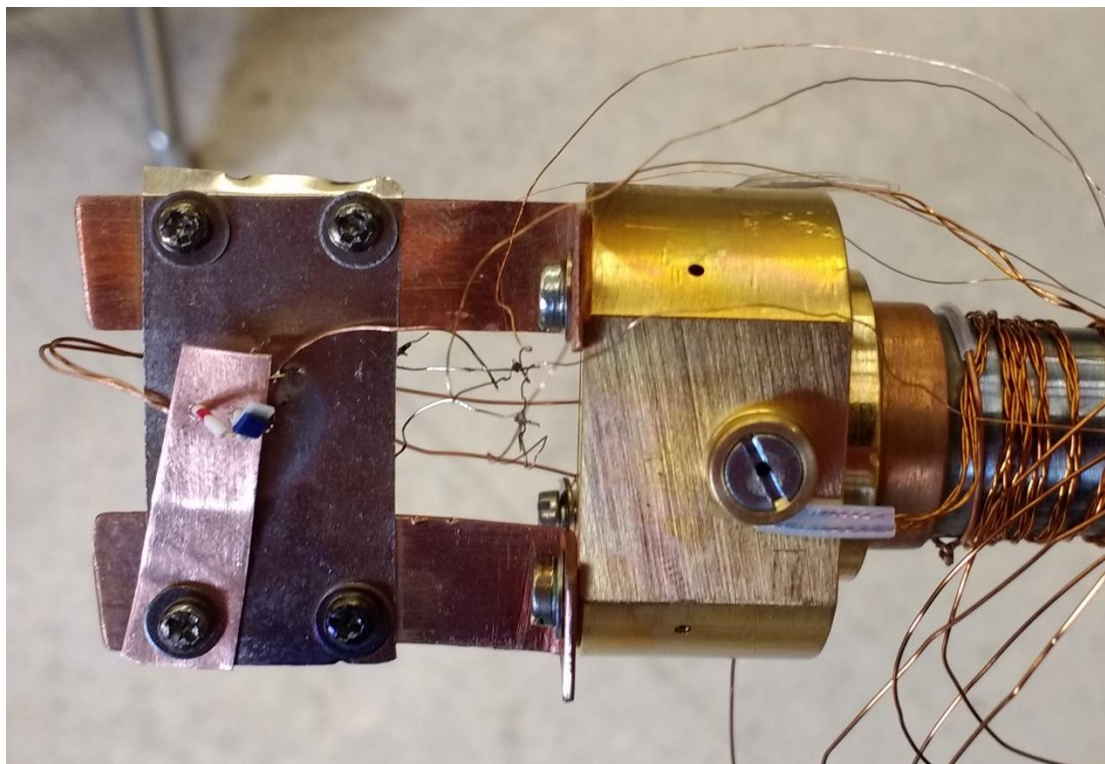
Εικόνα 6. Φράγμα ηλεκτρονίων.

Ο δακτύλιος έφερε κάθετα (ως προς τον άξονα τοποθέτησης), παράλληλα μεταξύ τους, χάλκινα σύρματα τοποθετημένα σε συγκεκριμένη απόσταση το ένα από το άλλο (βλ. εικόνα). Με τις κατάλληλες ηλεκτρικές συνδέσεις, ο δακτύλιος, φορτισμένος αρνητικά, κρατά μακριά από το ηλεκτρόδιο Kelvin τα ανεπιθύμητα ηλεκτρόνια.

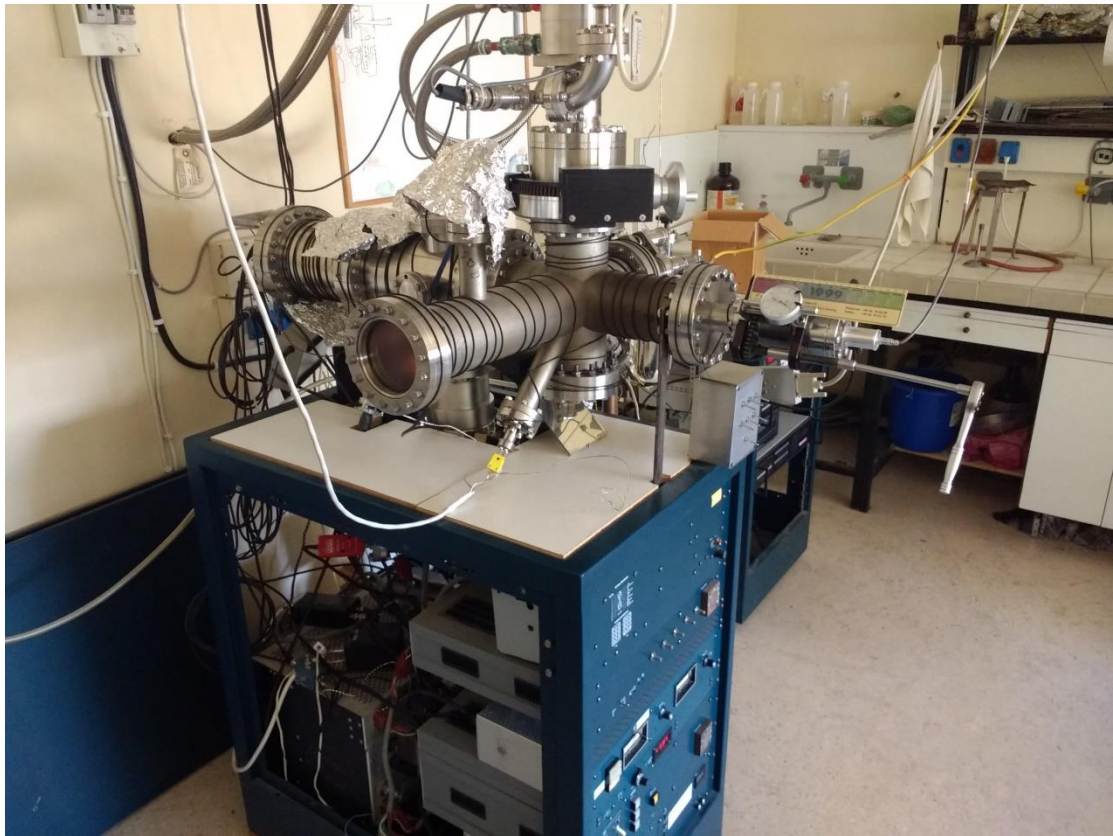
τμήμα του θαλάμου^[30]. Το γεγονός αυτό είχε ως αποτέλεσμα το μετρούμενο δυναμικό επιφανείας (V_{cpd}) να μην ανταποκρίνεται στις πραγματικές τιμές της εκάστοτε αποτιθέμενης ένωσης. Το πρόβλημα λύθηκε με την τοποθέτηση ενός χάλκινου δακτυλίου ανάμεσα στο κύριο τμήμα του θαλάμου και το χώρο του τετράπολου.

Ο δακτύλιος έφερε κάθετα (ως

Πριν την έναρξη της διεξαγωγής των πειραμάτων που θα περιγραφούν αναλυτικά παρακάτω διερευνήθηκε και απαντήθηκε με τον πιο εμφατικό τρόπο το μέγεθος της απόκλισης της θερμοκρασίας των αποτιθέμενων μορίων καθώς αυτά περνούν από το χάλκινο σωλήνα και του ίδιου του χάλκινου σωλήνα. Τοποθετήθηκε αισθητήρας Pt100 στο σημείο που εκβάλλει ο σωλήνας πάνω στο φύλλο λευκόχρυσου με τη βοήθεια ενός φύλλου χαλκού και μιας εκ των τεσσάρων βιδών που στηρίζουν το φύλλο.. Συνδέθηκε κατάλληλα ο αισθητήρας με μονόκλιωνα, χάλκινα, μονωμένα καλώδια και επανατοποθετήθηκε η συσκευή. Ξεκίνησε η θέρμανση του σωλήνα χαλκού με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού $V=30\text{ V}$. Το ρεύμα έφτασε τα $2,2\text{ A}$ και η θερμοκρασία του σωλήνα έφτασε τους 157° C . Με ροή αέρα από τον προθάλαμο της τάξης των $2,5\text{ mbar}$, η θερμοκρασία μπροστά από το φύλλο μετρήθηκε στους 147° C χωρίς, φυσικά, ψύξη και απόθεση. Διαπιστώθηκε, λοιπόν, πως οι δύο θερμοκρασίες ήταν ικανοποιητικά κοντά.



Εικόνα 7. Ο αισθητήρας Pt τοποθετημένος στο σημείο που εκβάλλει ο χάλκινος σωλήνας.



Εικόνα 8. Μια άλλη άποψη της πειραματικής διάταξης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ

3.1 Γενικά.

Η δομή του πειράματος απαιτεί τον καταμερισμό της συνολικής εργασίας σε πειραματικούς κύκλους ανάλογα με τη θερμοκρασία αποθέσεως. Έτσι, μετά το τέλος κάθε κύκλου έχει ληφθεί ένα πακέτο μετρήσεων που αφορά μια δεδομένη θερμοκρασία αποθέσεως και ο κύκλος επαναλαμβάνεται για μια άλλη θερμοκρασία κ.ο.κ.

Κάθε κύκλος περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- I. Προετοιμασία του θαλάμου (επιθυμητές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας) και προετοιμασία του δείγματος της υπό εξέταση ένωσης.
- II. Απόθεση του αερίου στο φύλλο λευκόχρυσου.
- III. Καταγραφή του αναπτυσσόμενου δυναμικού (V_{cpd}).
- IV. Θέρμανση του φύλλου Pt και σάρωση θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό μέχρι θερμοκρασία δωματίου και παράλληλη καταγραφή του V_{cpd} .

Συνολικά, ένας κύκλος μετρήσεων μπορεί να διαρκέσει από 40 λεπτά έως 130 λεπτά και το μεγαλύτερο ποσοστό του χρόνου αυτού καταλαμβάνεται από την πτώση της θερμοκρασίας στην επιθυμητή τιμή.

3.2 Προετοιμασία του θαλάμου και του δείγματος.

Ένας πειραματικός κύκλος ξεκινά με τον έλεγχο των συνθηκών (πίεση, θερμοκρασία) σε διάφορα σημεία της διάταξης. Ο έλεγχος περιλαμβάνει την πίεση στο θάλαμο, την πίεση στον προθάλαμο, την πίεση μετά την περιστροφική αντλία καθώς και τις θερμοκρασίες στο φύλλο λευκόχρυσου και στο ψυγείο.

Αν κάποια από αυτές τις ενδείξεις δεν βρίσκεται στα επιθυμητά επίπεδα, τότε ανάλογα με το πρόβλημα επιλέγεται ο ανάλογος τρόπος δράσης. Για παράδειγμα, όταν η πίεση στο θάλαμο δεν είναι η επιθυμητή (μεγαλύτερη από 10^{-8} torr) συνδέεται με την παροχή του ηλεκτρικού δικτύου

ένα σύρμα χρωμονικελίνης, μονωμένο με μακαρόνι από υαλόνημα (glass fiber), το οποίο βρίσκεται τοποθετημένο σπειροειδώς κατά μήκος του θαλάμου και χρησιμεύει στη θέρμανση του τελευταίου στους 70° C. Το σύρμα διαρρέεται από ρεύμα εντάσεως ~1,2 A. Επίσης, για θερμική μόνωση και ομοιομορφία ο θάλαμος τυλίγεται με αλουμινόχαρτο. Με την άνοδο της θερμοκρασίας εκροφούνται και άλλες ενώσεις από τα τοιχώματα του θαλάμου και απομακρύνονται πριν την έναρξη του πειράματος. Σε μια άλλη περίπτωση, όταν η πίεση μετά την περιστροφική αντλία δεν είναι ικανοποιητική, αναζητείται κάποια τρύπα στις συνδέσεις των χάλκινων σωλήνων με τη χρήση πτητικής ένωσης (συνήθως μεθανόλης) ενώ παρακολουθείται η πίεση. Το πρόβλημα λύνεται με επανάληψη της κόλλησης με κράμα κασσιτέρου μαλακής συγκόλλησης (καλάι) μεταξύ των σωλήνων.

Συνδεδεμένοι με τη διάταξη βρίσκονται δύο ηλεκτρονικοί υπολογιστές. Ο ένας είναι υπεύθυνος για την καταγραφή του σήματος του CPD ενώ ο άλλος για τη καταγραφή των φασμάτων των εκροφούμενων ενώσεων, των διάφορων πιέσεων και θερμοκρασιών. Οι δύο υπολογιστές τίθενται σε λειτουργία και συγχρονίζονται.

Επίσης τίθενται σε λειτουργία ο ενισχυτής του ηλεκτροδίου Kelvin, ο φασματογράφος μάζας και το ψηφιακό πολύμετρο (Rohde & Schwarz HMC8012) που χρησιμεύει στη μέτρηση της θερμοκρασίας του προθαλάμου. Τέλος, ξεκινά η ψύξη του φύλλου με την εκκίνηση του ψυγείου He σε ρυθμό 3 K/min.

Στη συνέχεια, προστίθεται 1-2 mL της εξεταζόμενης ένωσης σε γυάλινο φιαλίδιο και τοποθετείται στη διάταξη χωρίς οι ατμοί της να έχουν πρόσβαση στον προθάλαμο. Γεμίζεται ένα δοχείο με υγρό άζωτο (LN₂) και τοποθετείται μετά την περιστροφική αντλία ώστε να ψύχει το χάλκινο σωλήνα. Στο σημείο αυτό ο σωλήνας είναι διαμορφωμένος σε σχήμα «U» ώστε να βυθίζεται ένα μεγάλο τμήμα του στο υγρό άζωτο. Αυτό γίνεται για να περιοριστεί στο ελάχιστο η τάση ατμών του λαδιού της περιστροφικής αντλίας ώστε να αποκοπεί η ενδεχόμενη είσοδος μορίων λαδιού στον προθάλαμο. Στη συνέχεια, ψύχεται και το φιαλίδιο που περιέχει την ένωση με την τοποθέτηση δοχείου Dewar με LN₂.

Ακολουθεί μια σειρά χειρισμών που σκοπό έχουν τον καθαρισμό της ένωσης από ξένα μόρια (αέρα, μολύνσεις κλπ.). Αφού η ένωση στο φιαλίδιο παγώσει ανοίγει η επικοινωνία με τον προθάλαμο και απομακρύνονται (αντλούνται) τα περιεχόμενά του. Κλείνει ξανά η βαλβίδα προς τον προθάλαμο και απομακρύνεται το δοχείο Dewar. Το δείγμα θερμαίνεται σταδιακά και απελευθερώνεται τυχόν παγιδευμένος αέρας με τη μορφή φυσαλίδων. Τοποθετείται και πάλι το δοχείο Dewar και ακολουθούνται τα βήματα που περιγράφηκαν πιο πάνω άλλες δύο φορές. Μετά τον καθαρισμό της ένωσης, αφήνεται να γεμίσει ο προθάλαμος έως ότου επιτευχθούν πιέσεις της τάξεως 0,7-1 mbar.

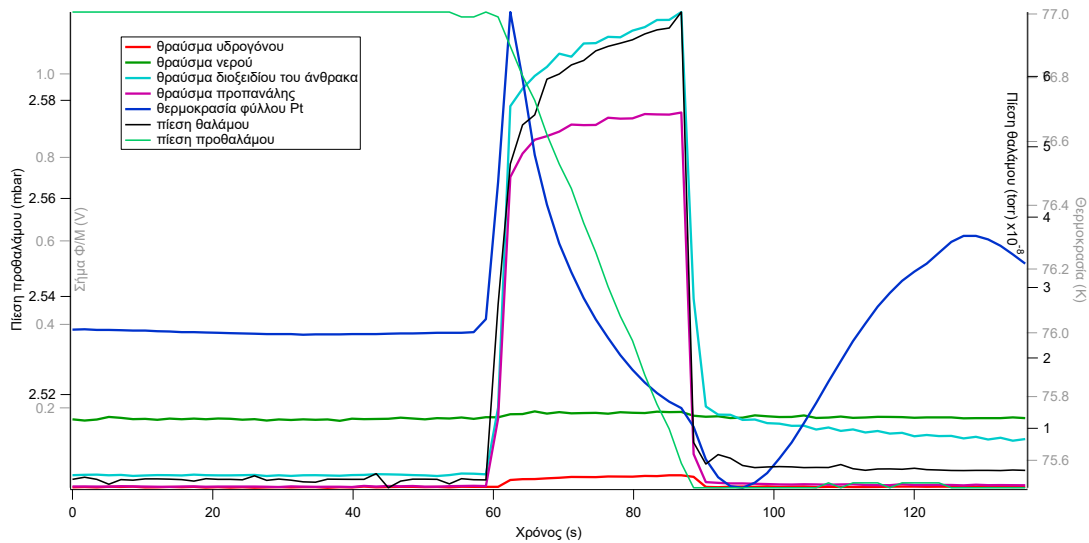
3.3 Απόθεση των μορίων της ένωσης.

Όταν το φύλλο Pt βρίσκεται στην επιθυμητή θερμοκρασία ξεκινά η προσέγγιση του χάλκινου σωλήνα με απώτερο σκοπό την απόθεση των μορίων. Αυτό γίνεται με τη χρήση μιας μεταλλικής φυσούνας παρόμοιας με αυτή που περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο για το ηλεκτρόδιο Kelvin. Πραγματοποιείται η διοχέτευση των ατμών της ένωσης ελεγχόμενα κάθε φορά με τον ίδιο τρόπο. Επιδιώκεται ο ίδιος ρυθμός ροής αν και αυτό δεν είναι πάντα δυνατό λόγω λαθών στο χειρισμό ή αστοχίας υλικών. Ταυτόχρονα, στον ένα υπολογιστή καταγράφονται οι πιέσεις θαλάμου και προθαλάμου, η θερμοκρασία του φύλλου Pt καθώς και οι ποσότητες των θραυσμάτων μαζών των εκροφούμενων ενώσεων σε συγκεκριμένες θέσεις m/q (2, 18, 28 και όπου εμφανίζεται το κυριότερο θραύσμα της υπό εξέτασης ένωσης σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [NIST²]). Η διαδικασία της απόθεσης διαρκεί περίπου από 25 έως 70 δεύτερα ανάλογα με την αποτιθέμενη ποσότητα και το ρυθμό ροής.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 20, παρατηρείται μια απότομη άνοδος στη θερμοκρασία του φύλλου Pt καθώς τα πιο θερμά μόρια της αποτιθέμενης ένωσης ζεσταίνουν το φύλλο. Επίσης παρατηρείται μια άνοδος της πίεσης στο θάλαμο λόγω των εισερχόμενων μορίων η οποία σταματά απότομα με το τέλος της απόθεσης. Τέλος, παρατηρείται μια διαφορά στην πίεση του προθαλάμου πριν και μετά την απόθεση. Τη διαφορά αυτή μπορεί να

² National Institute of Standards and Technology (μέσω της ιστοσελίδας του <https://www.nist.gov>)

εκμεταλλευτεί κανείς και να τη μετατρέψει σε ποσότητα μορίων σύμφωνα με τους υπολογισμούς που ακολουθούν.



Σχήμα 20. Καταγράφημα αποθέσεως προπανάνλης στους 76 K.

Ο υπολογισμός μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Έχουν επιλεγθεί να γραφούν αναλυτικά τρεις και να συγκριθούν τα εξαγόμενα αποτελέσματα.

Υπολογισμός με βάση την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων:

$$PV=kNT \Rightarrow N = \frac{PV}{kT} \Rightarrow N = 1,5877438 \times 10^{18} \text{ μόρια}$$

όπου $P=9,65\text{Pa}$

$V=682,51 \times 10^{-6}\text{m}^3$

$k=1.3806503 \times 10^{-23} \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1}$

$T=300,45 \text{ K}$

Υπολογισμός με βάση την καταστατική εξίσωση Van der Waals:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \Rightarrow PV^3 - nbPV + n^2 aV - n^3 ab = nRTV^2$$

$$\Rightarrow n^3 - \frac{V}{b} n^2 + \frac{(bPV + RTV^2)}{ab} n - \frac{PV^3}{ab} = 0$$

όπου $P=9,65\text{Pa}$

$V=682,51 \times 10^{-6}\text{m}^3$

$$R=8.3144598 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T=300,45 \text{ K}$$

$$a=1,408 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$$

$$b=0,9947 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Η πολυωνυμική εξίσωση είναι 3^{ου} βαθμού ως προς n. Έχει 3 ρίζες εκ των οποίων μία μόνο έχει νόημα για το πείραμά μας και οι άλλες δύο απορρίπτονται.

$$n= 2,6355006 \times 10^{-6} \text{ mol} \text{ άρα}$$

$$N=n N_A \Rightarrow \mathbf{N = 1,5871356 \times 10^{18} \text{ μόρια}}$$

$$\text{όπου } N_A= 6,022140857 \times 10^{23} \text{ μόρια mol}^{-1}$$

Υπολογισμός με βάση την καταστατική εξίσωση Virial:

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{nB}{V} \Rightarrow n = \frac{PV}{RT + BP} \Rightarrow n = 2,6364772 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\text{όπου } P=9,65 \text{ Pa}$$

$$V=682,51 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$R=8.3144598 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T=300,45 \text{ K}$$

$$B=-1744 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$N=n N_A \Rightarrow \mathbf{N=1,5877237 \times 10^{18} \text{ μόρια}}$$

$$\text{όπου } N_A= 6,022140857 \times 10^{23} \text{ μόρια mol}^{-1}$$

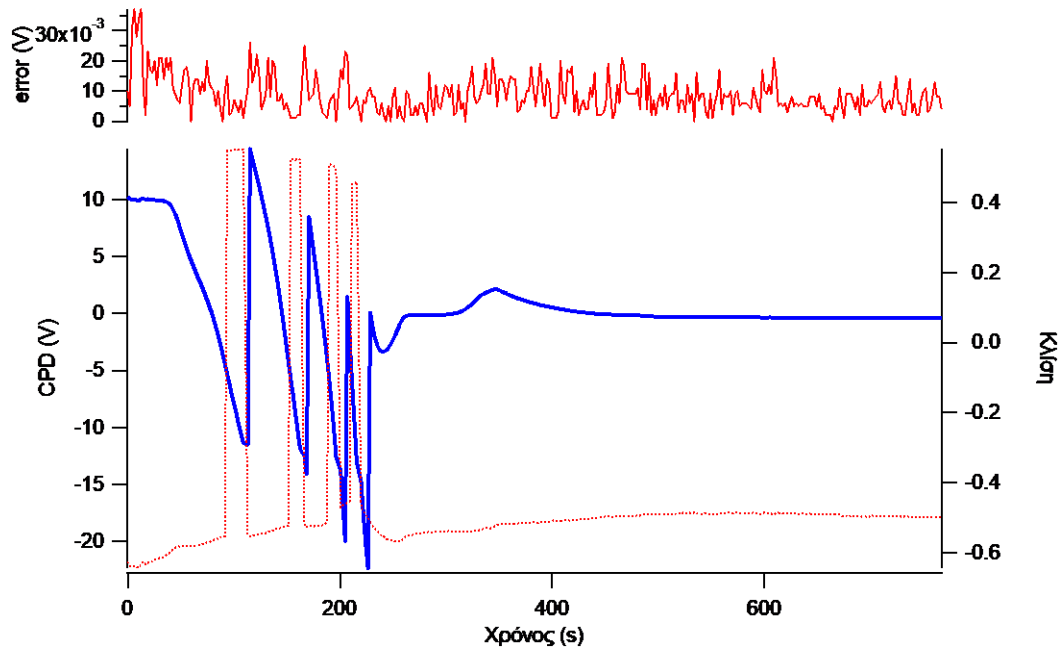
Παρατηρεί κανείς πως τα τρία αποτελέσματα βρίσκονται πάρα πολύ κοντά άρα η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων παρέχει με ακρίβεια το πλήθος των αποτιθέμενων μορίων και δεν υπάρχει ανάγκη διόρθωσης. Το επόμενο βήμα είναι ο υπολογισμός της επιφανειακής πυκνότητας (surface number density, snd). Ως snd ορίζεται το πηλίκο των αποτιθέμενων μορίων προς τη διατομή του χάλκινου σωλήνα αποθέσεως που είναι $0,866 \text{ cm}^2$.

3.4 Μέτρηση του V_{cpd} και θέρμανση.

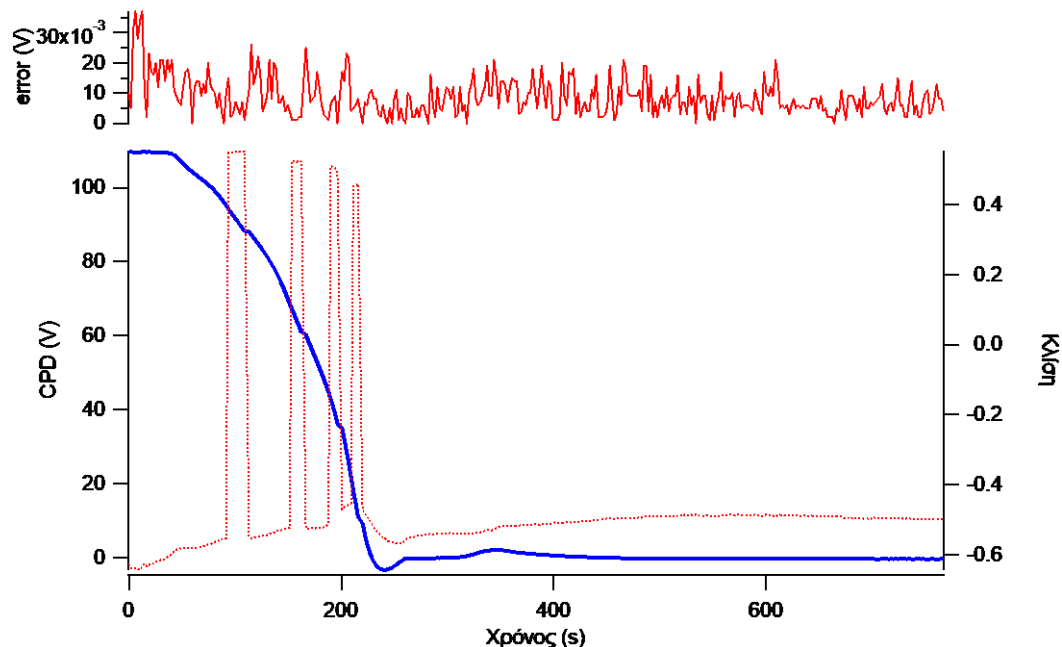
Μετά το πέρας της απόθεσης ο χάλκινος σωλήνας αποσύρεται, το φύλλο Pt περιστρέφεται κατά 90° και το ηλεκτρόδιο Kelvin πλησιάζει για τη μέτρηση του CPD. Το πόσο κοντά πλησιάζει φαίνεται από την κλίση της καμπύλης $V_{otp}-V_b$ σε πραγματικό χρόνο στον υπολογιστή που ελέγχει το ηλεκτρόδιο. Ένα ιδανικό εύρος τιμών για την κλίση είναι από -0,5 μέχρι -0,6. Στο σημείο αυτό, αν η καταγραφόμενη τάση ξεπεράσει τα ± 15 V κρίνεται αναγκαία η ενεργοποίηση του δυναμικού αντισταθμίσεως (κουτί με μπαταρίες που αναφέρθηκε νωρίτερα). Ο σκοπός είναι να επαναφέρει το μετρούμενο δυναμικό στα όρια αξιοπιστίας του ηλεκτροδίου Kelvin.

Λαμβάνεται μια αρχική τιμή για το V_{cpd} και ακολουθεί η παύση του συστήματος ψύξης. Ρυθμίζεται κατάλληλα ο ρυθμός θερμάνσεως στον ελεγκτή θερμοκρασίας στα 15 K/min ενώ συνεχίζεται η καταγραφή των τιμών CPD έως ότου αυτές φτάσουν σε επίπεδα πριν την απόθεση. Συνήθως, μετά τους 250 K είχε εκροφηθεί και η τελευταία στιβάδα και ήταν εφικτή η διακοπή των μετρήσεων και η προετοιμασία για τον επόμενο κύκλο μετρήσεων.

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας και τη συλλογή των πρωτογενών δεδομένων (raw data) είναι αναγκαία η περαιτέρω επεξεργασία τους ώστε να γίνουν αξιοποιήσιμα. Αρχικά, μεταφέρονται οι μετρήσεις του CPD, που εξάγονται από το λογισμικό του ηλεκτροδίου Kelvin, στον υπολογιστή που φέρει το πρόγραμμα Wavemetrics Igor Pro. Ακολουθεί ο συγχρονισμός των δεδομένων ώστε αργότερα να μπουν στο ίδιο διάγραμμα. Αν έχει χρησιμοποιηθεί νωρίτερα το κουτί με τις μπαταρίες ένα ακόμα βήμα επεξεργασίας είναι αναγκαίο. Κάθε φορά που προσθέτουμε ή αφαιρούμε τάση με τη χρήση των διακοπών του κουτιού δημιουργούνται κορυφές στο αντίστοιχο καταγράφημα CPD-χρόνου. Αυτές εντοπίζονται από το χρήστη και αφαιρούνται με κατάλληλη επεξεργασία. Μοναδικό κατάλοιπο της όλης διαδικασίας είναι οι «ώμοι» που μένουν και είναι εμφανείς στο καταγράφημα. Κατά την εισαγωγή των τιμών CPD σχεδιάζεται κι ένα επιπλέον γράφημα που δείχνει το σφάλμα στις μετρήσεις του ηλεκτροδίου Kelvin κατά το πέρασμα του χρόνου.

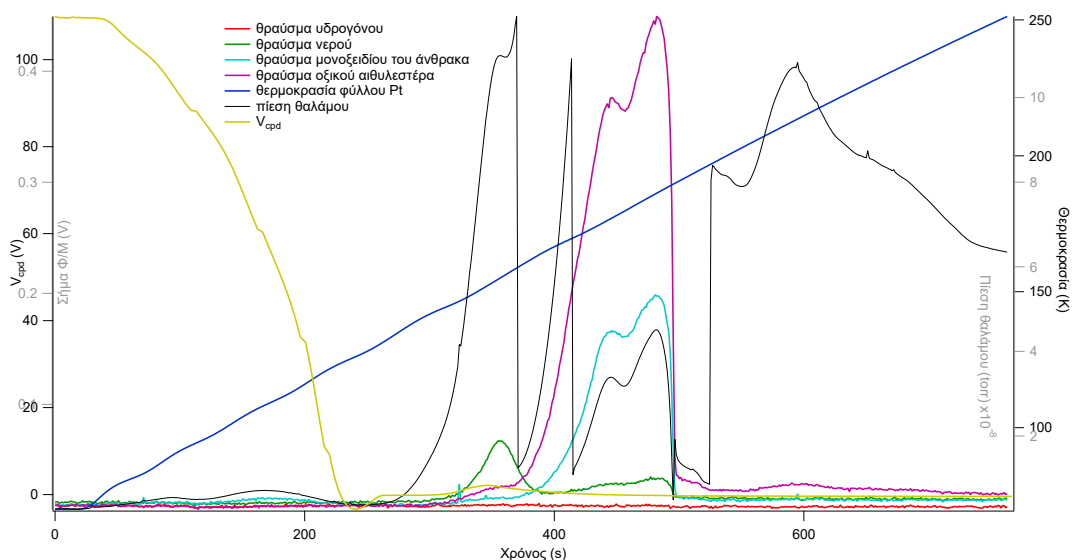


Σχήμα 21. Πάνω: Διάγραμμα σφάλματος-χρόνου. Κάτω: Καταγράφημα V_{cpd} δίχως επεξεργασία για οξικό αιθυλεστέρα σε θερμοκρασία αποθέσεως 70 K. Φαίνονται καθαρά τέσσερα βήματα στα οποία έχει γίνει χρήση του διακόπτη με προσθήκες 25 V το καθένα άρα συνολικά 100 V. Η κόκκινη εστιγμένη γραμμή απεικονίζει την κλίση της καμπύλης $V_{otp}-V_b$.

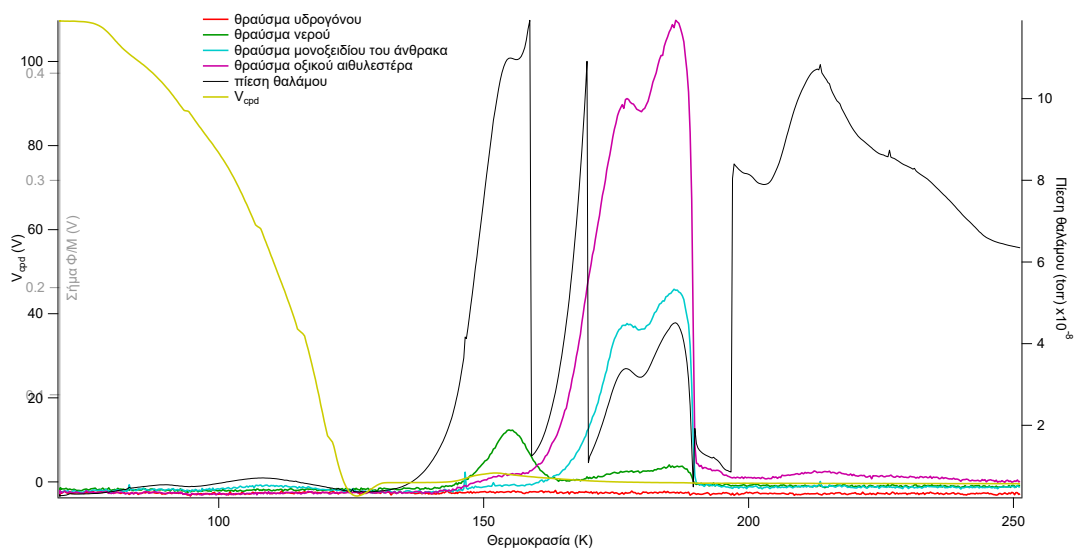


Σχήμα 22. Πάνω: Διάγραμμα σφάλματος-χρόνου. Κάτω: Επεξεργασμένο καταγράφημα V_{cpd} για την ίδια απόθεση. Φαίνονται οι «ώμοι» ως κατάλοιπο της επεξεργασίας.

Στη συνέχεια όλα τα δεδομένα που συλλέχθηκαν παριστάνονται συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας σε δύο ξεχωριστά διαγράμματα. Αυτό γίνεται διότι η σχέση μεταξύ του χρόνου και της θερμοκρασίας είναι γραμμική επειδή ο ρυθμός θερμάνσεως παραμένει σταθερός.



Σχήμα 23. Καταγράφημα σάρωσης θερμοκρασίας από απόθεση οξικού αιθυλεστέρα στους 70 K συναρτήσει του χρόνου. Οι κορυφές της πίεσης του θαλάμου οφείλονται σε χειροκίνητη αλλαγή κλίμακας.



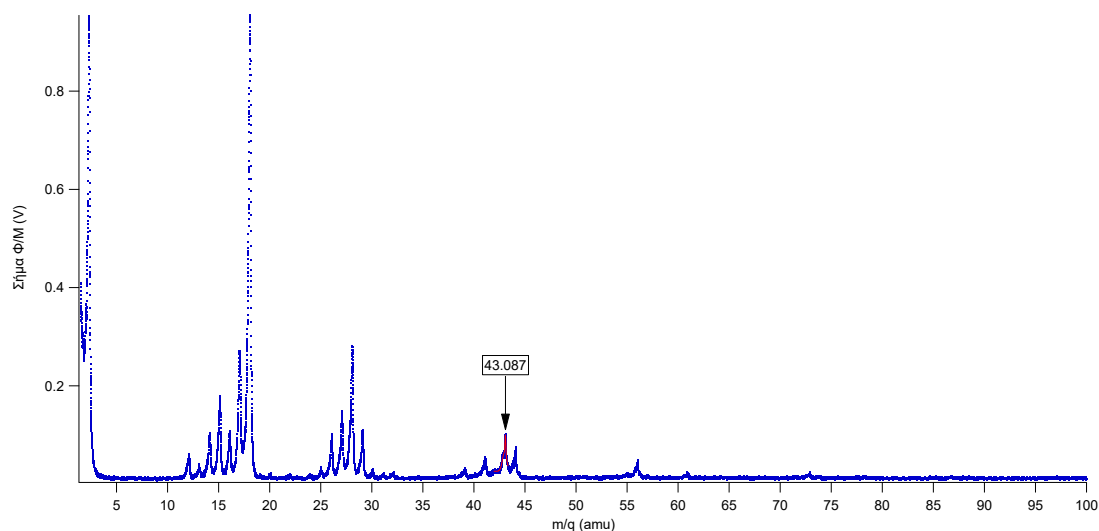
Σχήμα 24. Καταγράφημα σάρωσης θερμοκρασίας από απόθεση οξικού αιθυλεστέρα στους 70 K συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Όπως έχει αναφερθεί ήδη νωρίτερα, το V_{cpd} εξαρτάται από την αποτιθέμενη ποσότητα. Όσο μεγαλύτερη η ποσότητα τόσο μεγαλύτερο το μετρούμενο δυναμικό. Για να είναι συγκρίσιμες, λοιπόν, οι μετρήσεις που παρατίθενται στα παρακάτω κεφάλαια, αντί για την απόλυτη τιμή του V_{cpd} θα παρατίθεται η κανονικοποιημένη του τιμή, η οποία υπολογίζεται ως εξής:

$$V_{cpd(n)} = \frac{V_{cpd} - V_{cpd(0)}}{snd}$$

όπου $V_{cpd(0)}$ η τιμή που αποδίδεται στο σήμα υποβάθρου του ηλεκτροδίου Kelvin και snd η επιφανειακή πυκνότητα του δείγματος.

Μετά το τέλος των μετρήσεων που περιγράφηκαν λαμβάνεται ένα φάσμα μάζας για τον προσδιορισμό της ακριβούς θέσης των κορυφών για την κατάλληλη ρύθμιση του φασματογράφου.



Σχήμα 25. Φάσμα μάζας μετά από πείραμα με οξικό βουτυλεστέρα. Είναι επισημασμένη η κύρια κορυφή της ένωσης στα 43,087 amu όπως προκύπτει από την επεξεργασία του φάσματος. Η αναμενόμενη τιμή στη βιβλιογραφία είναι 43 amu.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Γενικά.

Οι ενώσεις που μελετήθηκαν ως προς την αυθόρμητη πόλωσή τους κατά την απόθεσή τους σε φύλλο Pt σε χαμηλές θερμοκρασίες και παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία είναι: η προπανάλη, ο οξικός μεθυλεστέρας, ο οξικός αιθυλεστέρας, ο οξικός προπυλεστέρας, ο οξικός βουτυλεστέρας και ο οξικός πεντυλεστέρας. Οι έξι ενώσεις είναι άχρωμα διαφανή υγρά σε θερμοκρασία δωματίου. Η οσμή της προπανάλης μπορεί να χαρακτηριστεί μάλλον ως επιθετική και δυσάρεστη σε αντίθεση με τους εστέρες που διαθέτουν μια ευχάριστη, γλυκιά, φρουτώδη οσμή που παρομοιάζει με αυτή της μπανάνας (ιδιαίτερα όσο αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα).

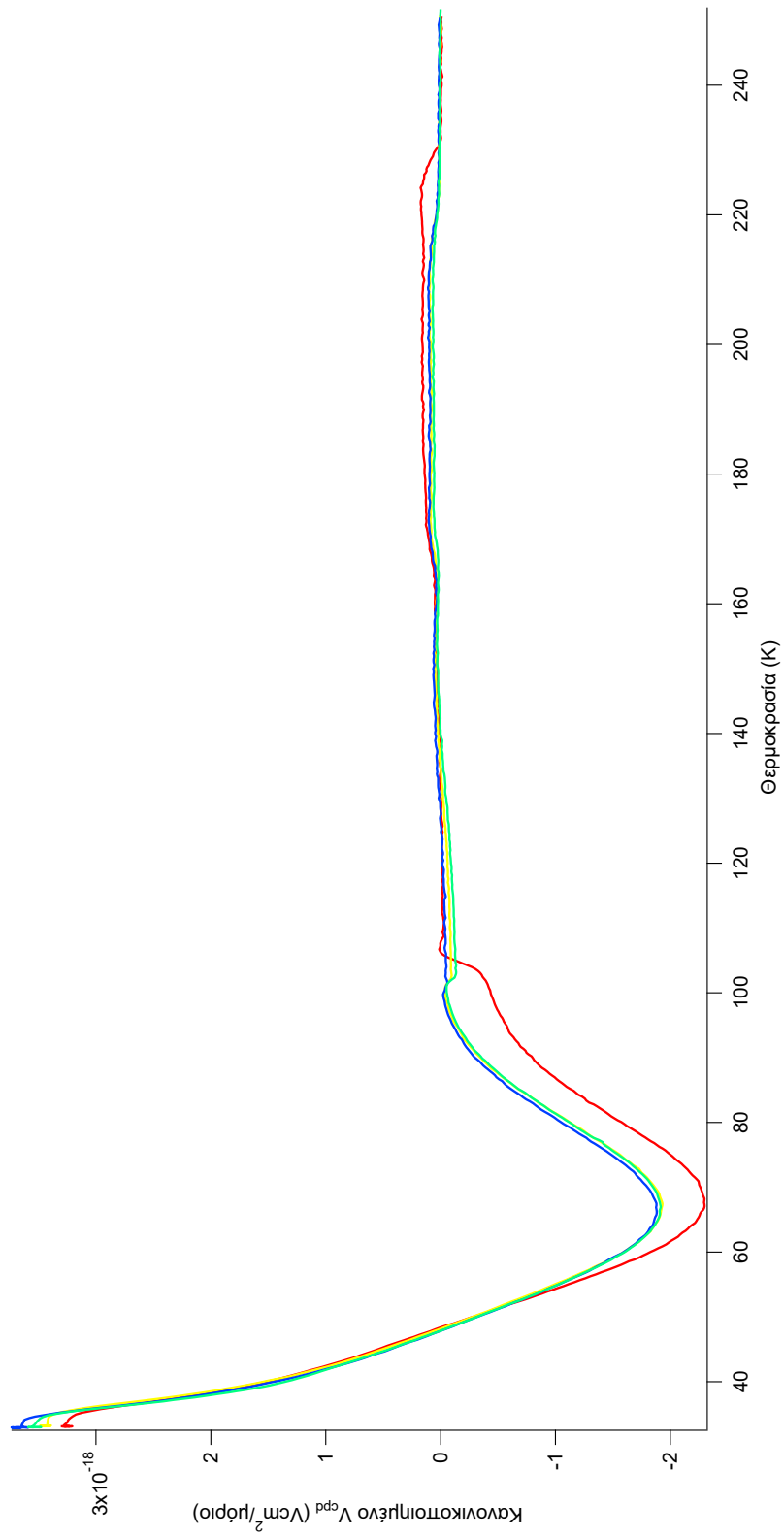
Μερικές βασικές φυσικές ιδιότητες των υπό εξέταση ενώσεων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα^[31]:

Πίνακας 1. Φυσικές ιδιότητες των μελετώμενων ενώσεων.

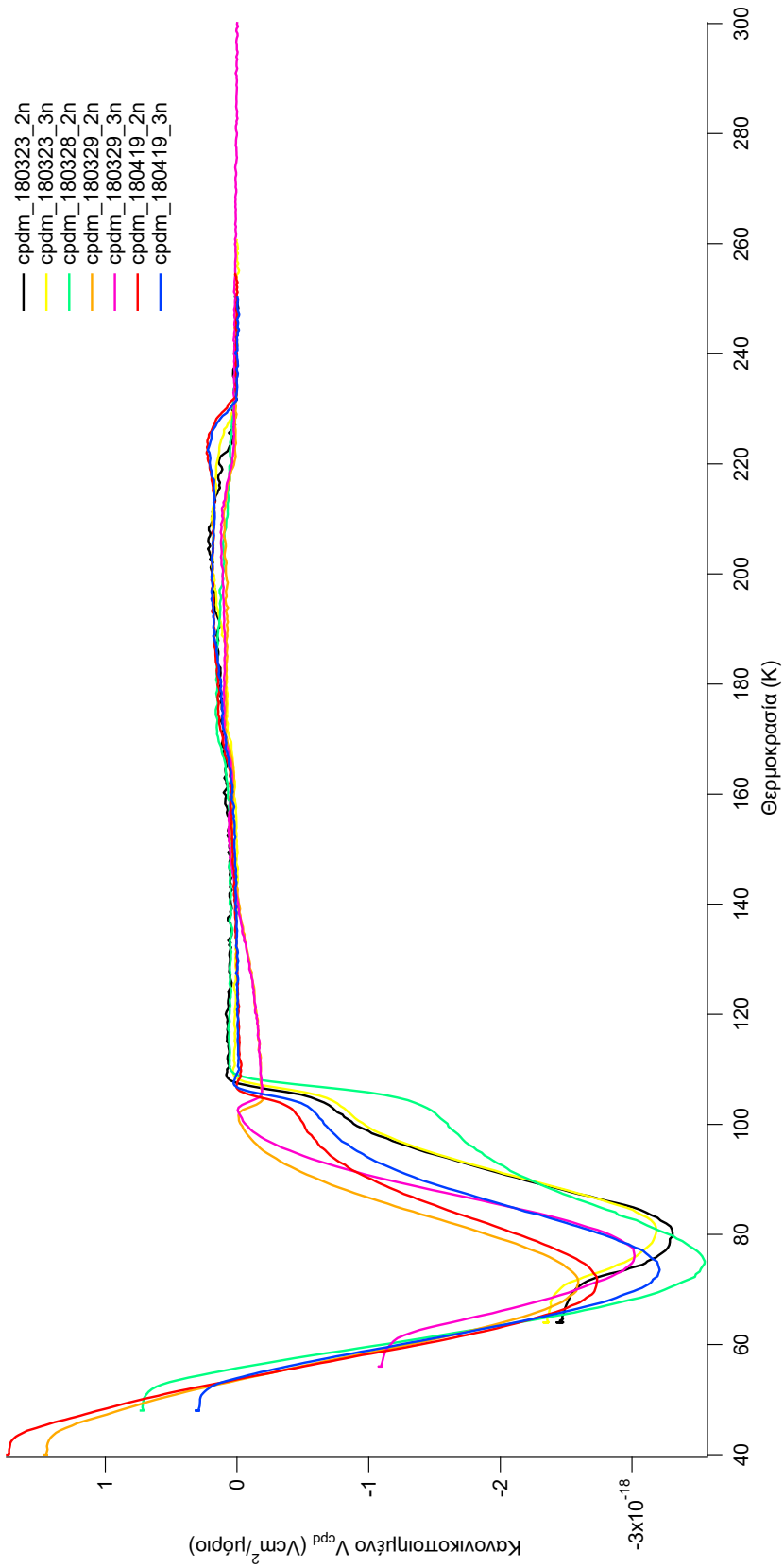
Ένωση	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	μ (D)	α (cm ³) $\times 10^{-24}$	T _b (K)	T _m (K)
Προπανάλη	58.08	0.81	2.52	6.5	319	192
Οξικός μεθυλεστέρας	74.08	0.932	1.706	6.94	330	175
Οξικός αιθυλεστέρας	88.11	0.902	1.78	9.7	350	189
Οξικός προπυλεστέρας	102.13	0.89	1.86	-	375	178
Οξικός βουτυλεστέρας	116.16	0.8825	1.87	-	399	195
Οξικός πεντυλεστέρας	130.19	0.876	1.75	14.9	422	202

Ακολουθεί η αναλυτική παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Κάθε ένωση διαθέτει δικό της ξεχωριστό κεφάλαιο με καταγραφές, πίνακες και σχολιασμό.

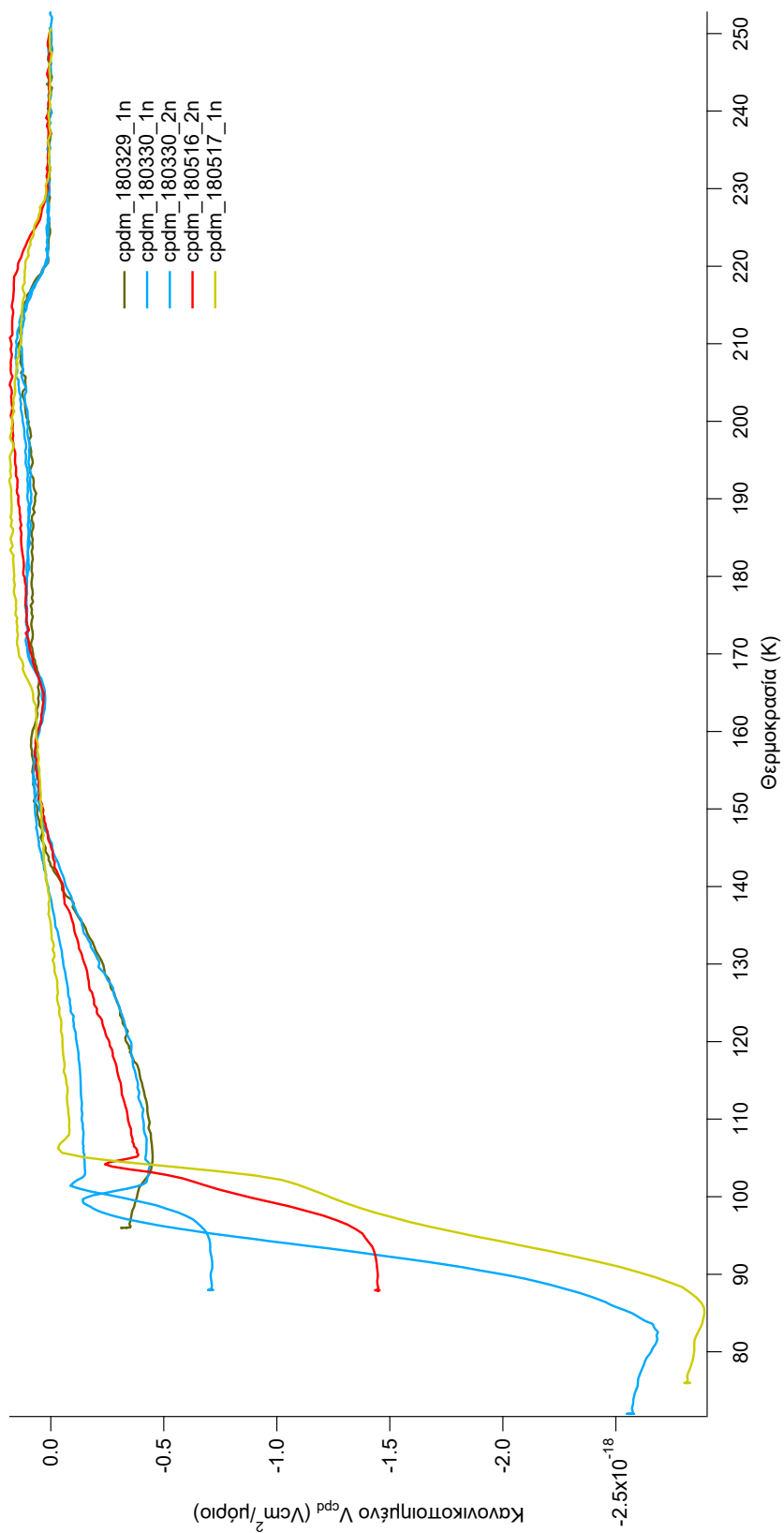
4.2 Προπανάλη.



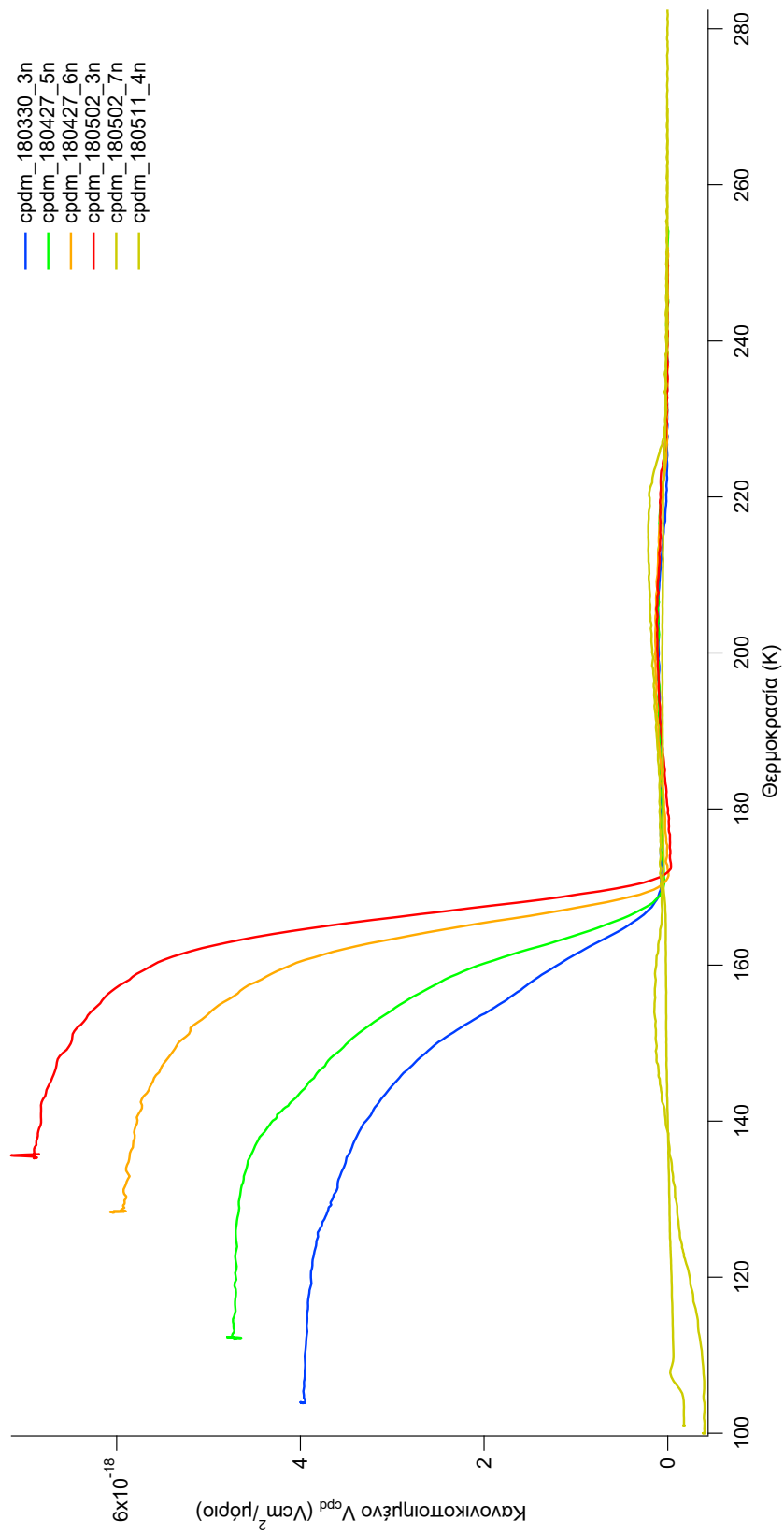
Σχήμα 26. Καταγράφημα κανονικοποιημένου CPD - θερμοκρασίας προπανάλης με θερμοκρασία αποθέσεως τους 32-33 K.



Σχήμα 27. Καταγράφημα κανονικοποιημένου CPD - θερμοκρασίας προπανάλης με θερμοκρασία αποθέσεως από 40 έως 64 Κ.



Σχήμα 28. Καταγράφημα κανονικοποιημένου CPD - θερμοκρασίας προπανάλης με θερμοκρασία αποθέσεως από 72 έως 96 K.



Σχήμα 29. Καταγράφημα κανονικοποιημένου CPD - θερμοκρασίας προπανάλης με θερμοκρασία αποθέσεως από 100 έως 137 K.

Πίνακας 2. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις προπανάλης σε θερμοκρασίες απόθεσης 32-33 Κ.

Καμπύλη	T _{dep} (K)	CPD _i (V)	CPD _{max} (V)	CPD _{min} (V)	CPD _{i(norm)} x10 ⁻¹⁸ (V)
cpdm_180419_1n	33,34	6,089	6,089	-5,082	3,306
cpdm_180425_2n	33,22	6,986	7,021	-4,586	3,467
cpdm_180425_3n	33,08	11,096	11,206	-6,685	3,557
cpdm_180425_1n	32,97	7,661	7,822	-4,679	3,663

Πίνακας 3. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις προπανάλης σε θερμοκρασίες απόθεσης 40-64 Κ.

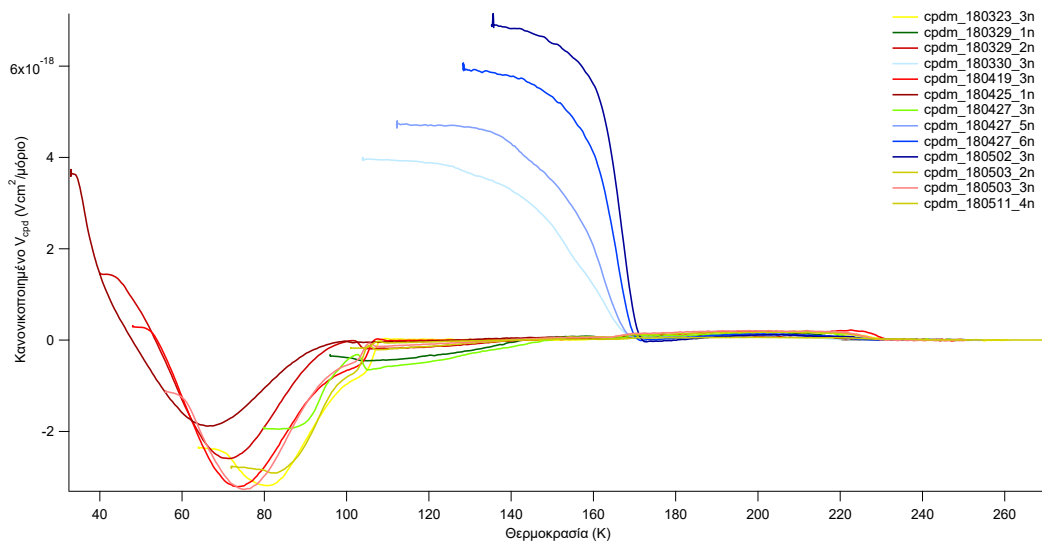
Καμπύλη	T _{dep} (K)	CPD _i (V)	CPD _{max} (V)	CPD _{min} (V)	CPD _{i(norm)} x10 ⁻¹⁸ (V)
cpdm_180323_2n	63,96	-3,003	-0,182	-3,912	-2,449
cpdm_180323_3n	64,02	-5,207	0,000	-6,974	-2,329
cpdm_180328_2n	48,01	1,004	1,004	-7,869	0,740
cpdm_180329_2n	40,00	2,481	2,524	-5,921	1,446
cpdm_180329_3n	56,00	-2,789	-0,299	-6,804	-1,079
cpdm_180419_2n	40,00	3,053	3,053	-6,103	1,756
cpdm_180419_3n	48,01	0,154	0,176	-6,958	0,303

Πίνακας 4. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις προπανάλης σε θερμοκρασίες απόθεσης 72-96 Κ.

Καμπύλη	T _{dep} (K)	CPD _i (V)	CPD _{max} (V)	CPD _{min} (V)	CPD _{i(norm)} x10 ⁻¹⁸ (V)
cpdm_180329_1n	96,05	-1,101	-0,173	-1,397	-0,307
cpdm_180330_1n	72,02	-5,075	-0,210	-5,269	-2,580
cpdm_180330_2n	88,04	-2,018	-0,237	-2,029	-0,713
cpdm_180516_2n	88,25	-3,324	-0,053	-3,374	-1,431
cpdm_180517_1n	76,15	-5,972	-0,028	-6,110	-2,822

Πίνακας 5. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις προπανάλης σε θερμοκρασίες απόθεσης 100-137 Κ.

Καμπύλη	T _{dep} (K)	CPD _i (V)	CPD _{max} (V)	CPD _{min} (V)	CPD _{i(norm)} x10 ⁻¹⁸ (V)
cpdm_180330_3n	104,05	7,635	7,666	-0,538	3,987
cpdm_180427_5n	112,37	9,542	9,675	-0,469	4,734
cpdm_180427_6n	128,68	13,503	13,613	-0,505	6,024
cpdm_180502_3n	137,19	13,671	14,295	-0,670	6,851
cpdm_180502_7n	100,38	-1,370	-0,113	-1,419	-0,386
cpdm_180511_4n	102,49	-1,700	-0,077	-1,747	-0,174



Σχήμα 30. Συνολική εικόνα για την προπανάλη σε επιλεγμένες θερμοκρασίες απόθεσης.

Αρχικά, στο σχήμα 26 φαίνεται η συμπεριφορά της προπανάλης όταν αποτίθεται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες που μπορεί να πετύχει η διάταξη, δηλαδή, στους ~32 K. Αρχικά το δυναμικό βρίσκεται περίπου στα $3,5 \times 10^{-18}$ Vcm^2 ανά μόριο κι ακολουθεί καθοδική πορεία. Συνεχίζοντας τη σάρωση, παρατηρείται αλλαγή πρόσημου στους ~50 K και η πτώση συνεχίζεται μέχρι μια ελάχιστη τιμή $-2,5 \times 10^{-18}$ Vcm^2 ανά μόριο που εμφανίζεται λίγο πριν τους 70 K. Από τη θερμοκρασία αυτή κι έπειτα το δυναμικό αυξάνεται και τελικά εξαφανίζεται περίπου στους 100 K.

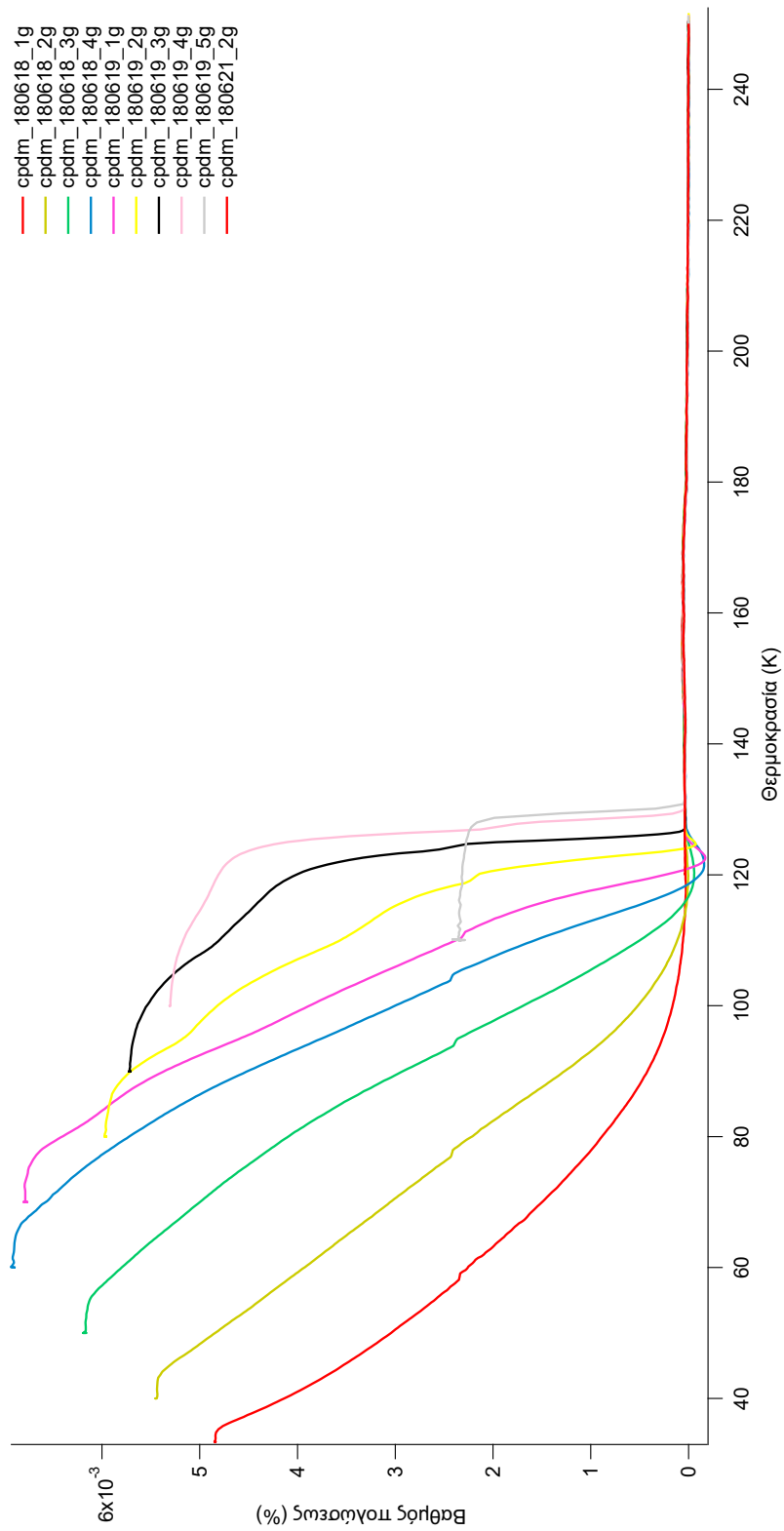
Στο σχήμα 27 φαίνεται η αλγεβρική πτώση της τιμής εκκίνησης του CPD αυξανόμενης της θερμοκρασίας απόθεσης κάτι που επιβεβαιώνει την πορεία της καμπύλης από το σχήμα 26. Εδώ, παρατηρούνται ελάχιστα της τάξης των $-3,5 \times 10^{-18}$ Vcm^2 ανά μόριο ενώ η επάνοδος χαρακτηρίζεται μάλλον αλλοπρόσαλλη.

Στο διάστημα των αποθέσεων θερμοκρασιών από 72 K έως 96 K (σχήμα 28) επιβεβαιώνεται η άναρχη επάνοδος προς το μηδέν που παρατηρήθηκε προηγουμένως. Τα σήματα είναι αραιά και μπερδεμένα όμως όλα παρουσιάζουν ένα μικρό άλμα προτού συγκλίνουν σε μια τιμή κοντά στο μηδέν και τελικά μετά τους 220 K σε τιμές δυναμικού προ απόθεσης.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το σχήμα 29. Σε αυτό το δυναμικό παρουσιάζει τη μέγιστη αλγεβρική τιμή του ($6,85 \times 10^{-18} \text{ Vcm}^2$ ανά μόριο) όταν η προπανάλη αποτίθεται στους 137 K. Κάτι τέτοιο δεν έχει παρατηρηθεί σε αντίστοιχες μετρήσεις του επόμενου μέλους της ίδιας ομόλογης σειράς (βουτανάλη)^[30]. Σε όλες τις μετρήσεις άνω των 100 K, κατά τη διάρκεια του πειράματος, το δυναμικό έκανε ένα πλατό προτού υποχωρήσει ραγδαία κάτι που αποτυπώνεται θαυμάσια στο σχετικό καταγράφημα. Εντυπωσιακά σύμφωνο είναι το σημείο σύγκλισης των καμπυλών στους 170 K περίπου.

Γενικά, η προπανάλη μελετήθηκε εκτενώς και σε αντίθεση με τους εστέρες (βλ. επόμενο κεφάλαιο) εμφανίζει μια μάλλον δύστροπη εικόνα. Αναπτύσσονται σχετικά χαμηλά δυναμικά ενώ φαίνεται πως είναι πολύ ευαίσθητη στο θόρυβο και τις εξωτερικές διαταράξεις όπως προδίδεται από τα καταγραφήματα. Μάλιστα, κατά τη διάρκεια του πειράματος, παρατηρήθηκε σχηματισμός λευκών κρυστάλλων στερεού στα τοιχώματα του περιέκτη του δείγματος που αποδίδονται είτε στο σχηματισμό κάποιου διμερούς είτε σε χημική αντίδραση (αλδολική συμπύκνωση) προς σχηματισμό β-υδροξυκαρβοξυλικών ενώσεων.

4.3 Οξικός μεθυλεστέρας.



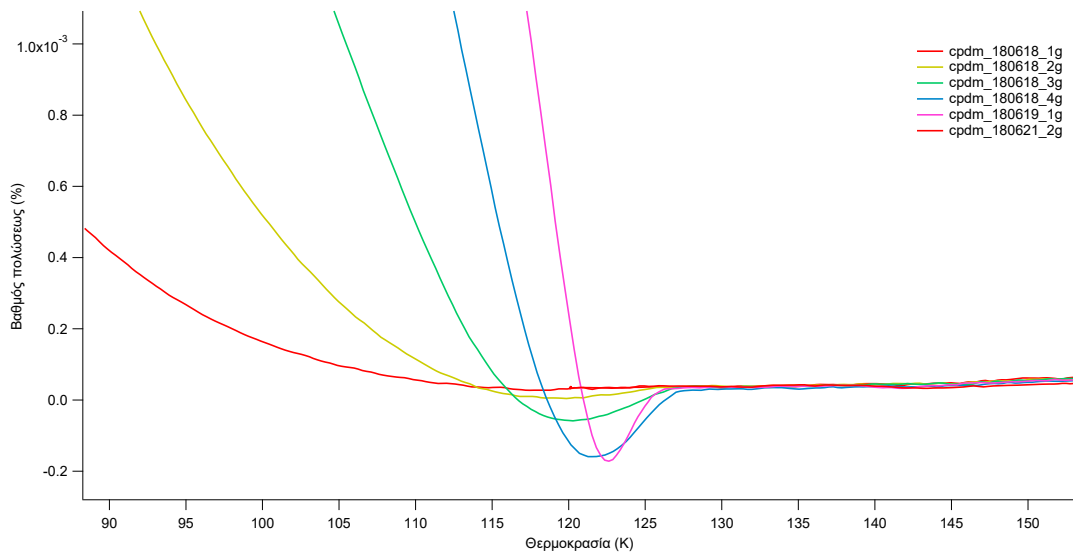
Σχήμα 31. Καταγράφημα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας για τον οξικό μεθυλεστέρα.

Πίνακας 6. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις οξικού μεθυλεστέρα σε θερμοκρασίες απόθεσης 33-120 K.

Καμπύλη	T _{dep} (K)	CPD _i (V)	CPD _{max} (V)	CPD _{min} (V)	CPD _{i(norm)} x10 ⁻¹⁷ (V)	g _i (%)
180618_1g	33,21	25,074	25,103	-0,466	2,092	0,48%
180618_2g	40,01	27,997	28,008	-0,472	2,355	0,55%
180618_3g	50,01	32,103	32,224	-0,782	2,666	0,62%
180618_4g	60,01	35,664	35,709	-1,221	2,991	0,69%
180619_1g	70,01	35,577	35,577	-1,317	2,943	0,68%
180619_2g	80,01	31,011	31,067	-0,785	2,576	0,60%
180619_3g	90,02	29,536	29,578	-0,397	2,470	0,57%
180619_4g	100,02	27,830	27,877	-0,415	2,290	0,53%
180619_5g	110,03	12,257	12,452	-0,419	1,027	0,24%
180621_2g	120,09	-0,256	-0,145	-0,446	0,015	0,00%

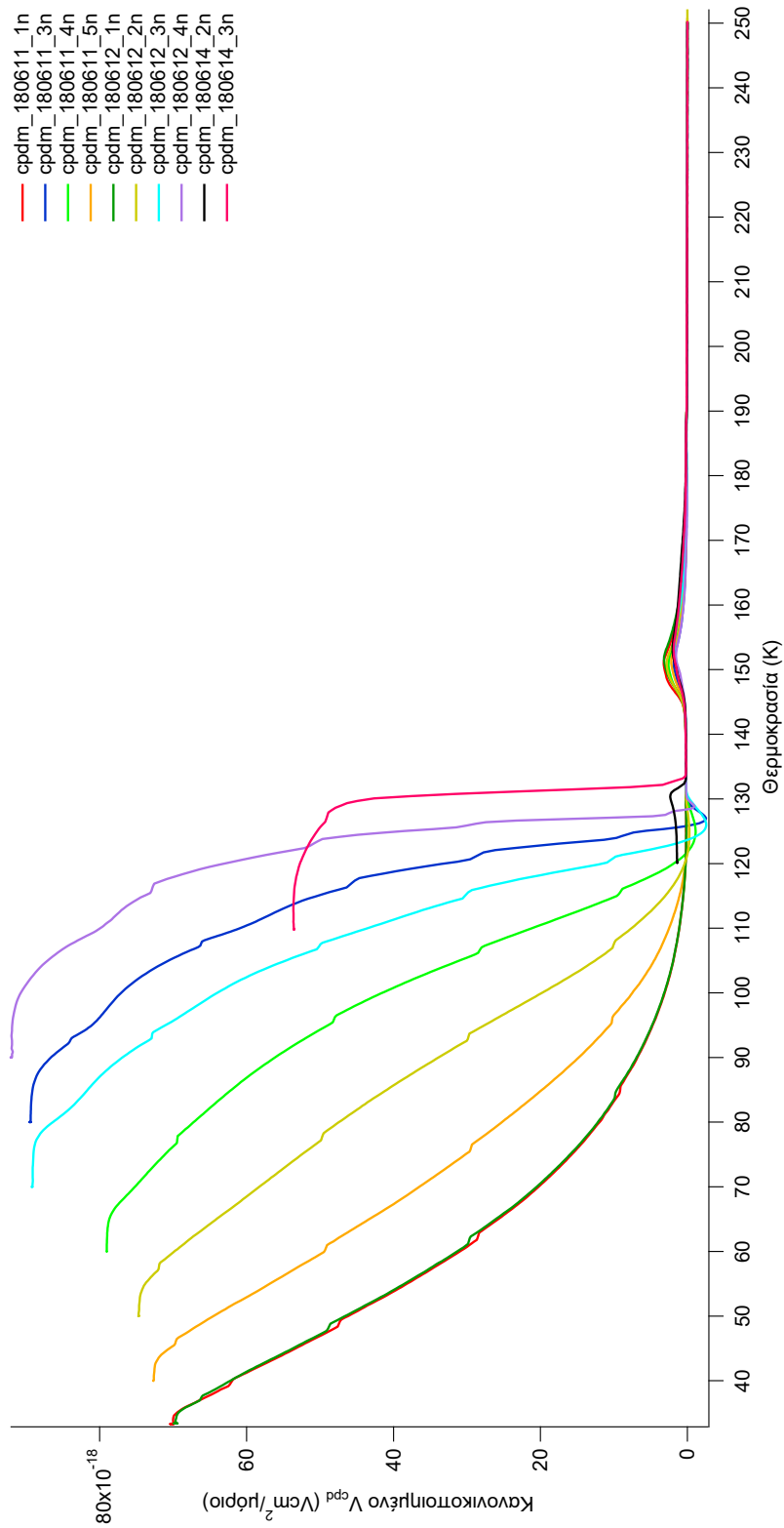
Ο οξικός μεθυλεστέρας παρουσιάζει μια εντελώς διαφορετική, σε σχέση με την προπανάλη, συμπεριφορά. Εδώ, παρουσιάζεται ο βαθμός πολώσεως (ο υπολογισμός του αναλύεται στο επόμενο κεφάλαιο) συναρτήσεως της θερμοκρασίας αποθέσεως. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας απόθεσης αυξάνεται κι ο βαθμός πολώσεως μέχρι μια τιμή μεγίστου που φαίνεται να βρίσκεται περίπου στους 60 K στο 0,69%. Στο σημείο αυτό καταγράφεται μέγιστη τιμή τάσης 35,709 V και αντιλαμβάνεται κανείς το μέγεθος του φαινομένου: μόλις 0,69% σωστά³ προσανατολισμένα μόρια δημιουργούν διαφορές δυναμικού της τάξης των δεκάδων volts. Στη συνέχεια η πόλωση φαίνεται να υποχωρεί εμφανίζοντας και πάλι πλατό πριν τη ραγδαία πτώση της. Αξίζει να τονιστεί ο ραγδαίος χαρακτήρας της πτώσης όπως φαίνεται κι από το σχεδόν κατακόρυφο τμήμα των καμπυλών αποθέσεως στους 100 K και 110 K. Μάλιστα, στο τμήμα που ακολουθεί την πτώση και φαίνεται σε μεγέθυνση παρακάτω (σχήμα 32) παρατηρείται μια τάση σύμφωνα με την οποία όσο μεγαλύτερη είναι η κλίση της γωνίας από την οποία «έρχεται» το σήμα τόσο μεγαλύτερο το ελάχιστο της καμπύλης. Το μοτίβο αυτό διαμορφώνει τη μεγαλύτερη τιμή ελαχίστου στα -1,317 V.

³ Με τον όρο σωστά, εδώ, εννοείται το πλήθος των μορίων που έχουν τέτοιο προσανατολισμό ώστε να συνεισφέρουν στην αύξηση του σήματος.



Σχήμα 32. Μεγέθυνση του σχήματος 31: όσο μεγαλύτερη είναι η κλίση της γωνίας από την οποία «έρχεται» το σήμα τόσο μεγαλύτερο το ελάχιστο της καμπύλης

4.4 Οξικός αιθυλεστέρας.



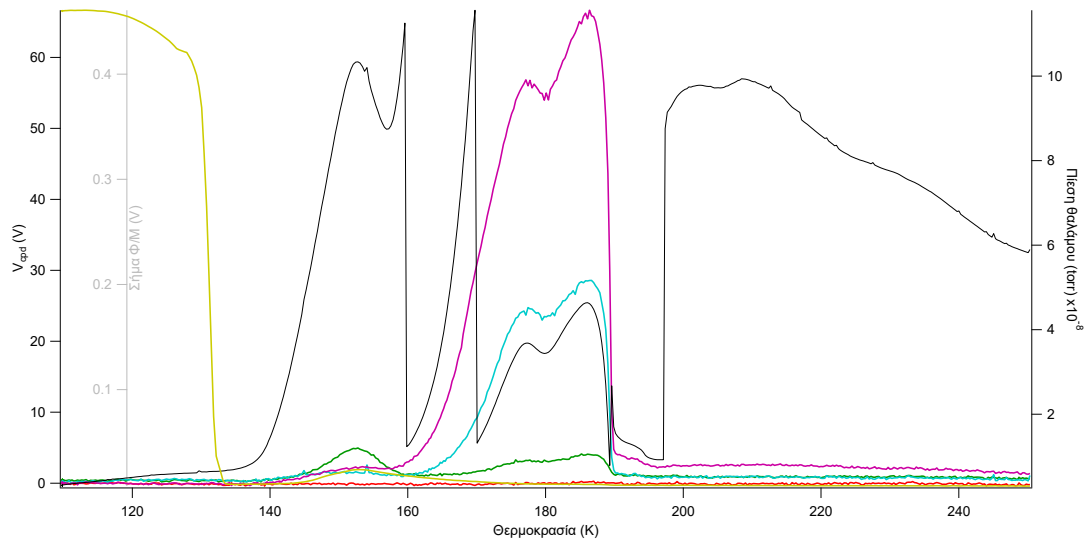
Σχήμα 33. Καταγράφημα κανονικοποιημένου CPD - θερμοκρασίας οξικού αιθυλεστέρα σε θερμοκρασίες αποθέσεως από 33 K έως 120 K.

Πίνακας 7. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις οξικού αιθυλεστέρα σε θερμοκρασίες απόθεσης 33-120 K.

Καμπύλη	T _{dep} (K)	CPD _i (V)	CPD _{max} (V)	CPD _{min} (V)	CPD _{i(norm)} x10 ⁻¹⁷ (V)	g _i (%)
180611_1n	33,17	90,108	90,242	-0,448	7,029	1,63%
180611_3n	80,01	118,300	118,340	-3,778	8,950	2,07%
180611_4n	60,01	100,010	100,010	-1,864	7,908	1,83%
180611_5n	40,01	90,313	90,458	-0,395	7,260	1,68%
180612_1n	33,24	86,920	87,219	-0,456	6,967	1,61%
180612_2n	50,01	91,441	91,441	-0,743	7,486	1,73%
180612_3n	70,01	107,940	107,940	-3,499	8,937	2,07%
180612_4n	90,03	111,180	111,280	-1,624	9,204	2,13%
180614_2n	119,85	1,223	2,448	-0,459	0,136	0,03%
180614_3n	110,04	66,572	66,650	-0,409	5,357	1,24%

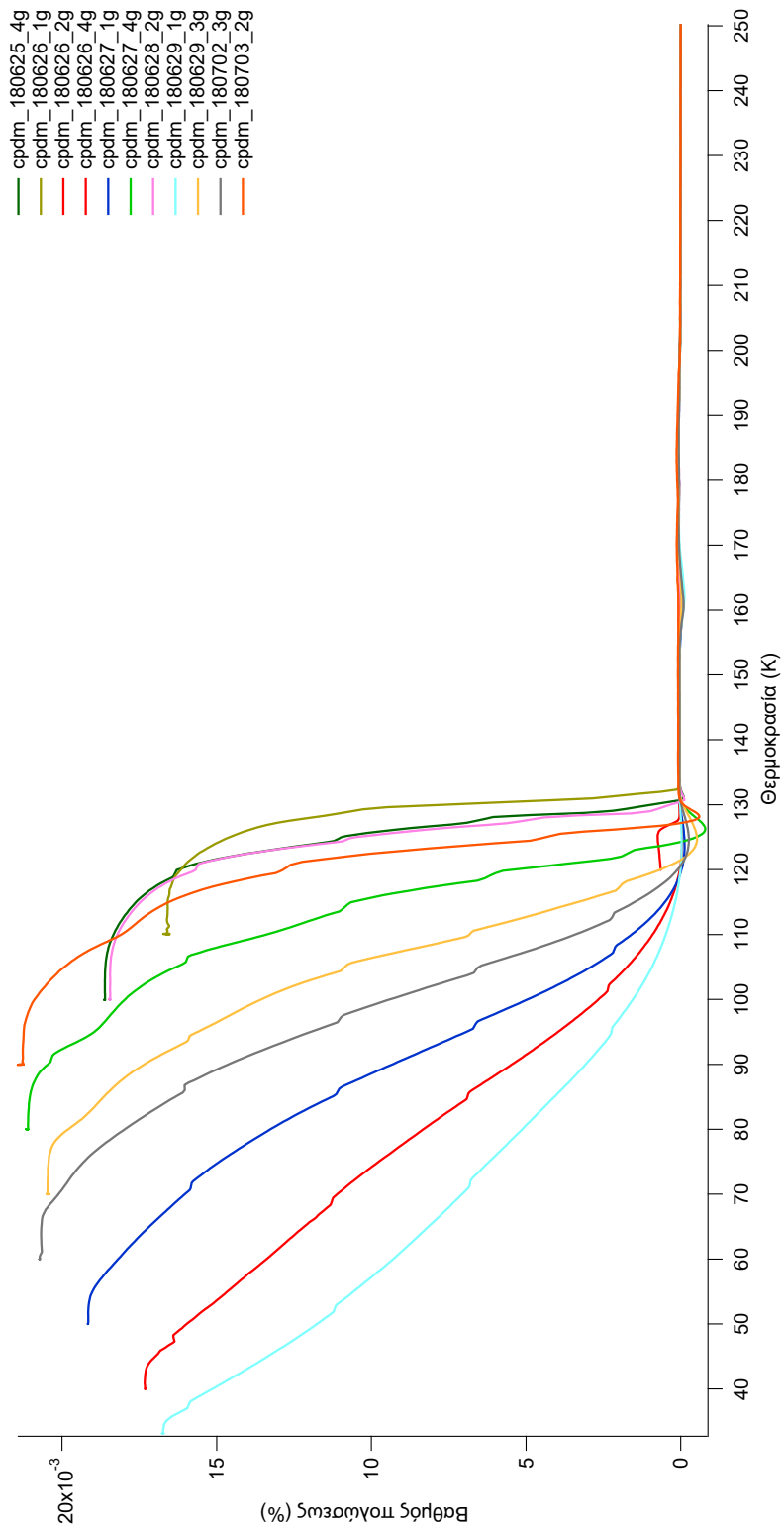
Παρατηρώντας προσεκτικά το καταγράφημα του σχήματος 33 μπορεί κανείς να αντιληφθεί μονομιάς τις ομοιότητες στη συμπεριφορά των οξικών αλκυλεστέρων μέχρι στιγμής. Κι εδώ, τα καταγραφόμενα δυναμικά είναι πολύ μεγάλα κατ' απόλυτη τιμή (της τάξεως των $9,2 \times 10^{-17} \text{ Vcm}^2$ ανά μόριο το μέγιστο) και παρατηρείται βαθμιαία αύξηση αυξανόμενης της θερμοκρασίας αποθέσεως. Μετά τους 90 K, οι δύο τελευταίες καμπύλες παρουσιάζουν ένα πεπλατυσμένο μέρος και στη συνέχεια σχεδόν κατακόρυφη πτώση. Καταγράφεται ακόμη και η προσπάθεια απόθεσης στους 120 K η οποία όμως δεν απέδωσε καρπούς αφού όπως φαίνεται και από το σχήμα το δυναμικό παρέμεινε στα ίδια χαμηλά επίπεδα με το αρχικό και στη συνέχεια υποχώρησε. Αξίζει να σημειωθεί μια συνεπής σε όλες τις καμπύλες διαταραχή στην περιοχή των 150 K, η οποία δεν εμφανίστηκε στα καταγραφήματα του προηγούμενου μέλους της σειράς των εστέρων. Για να διερευνηθεί περαιτέρω θα πρέπει να εξετασθεί το καταγράφημα των εκροφίσεων σε συνδυασμό με αυτό του CPD (σχήμα 34). Παρατηρώντας προσεκτικά, μπορεί κανείς να δει μια συσχέτιση μεταξύ της εκρόφησης του νερού και της καμπύλης του CPD στο επίμαχο σημείο, γεγονός που ίσως εξηγείται από μια μικρή διατάραξη στα στρώματα του συμπυκνώματος του

εστέρα από το εκροφούμενο νερό κι έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του «λόφου» στο καταγράφημα.



Σχήμα 34. Καταγράφημα CPD και εκροφούμενων ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας για απόθεση οξικού αιθυλεστέρα στους 110 K.

4.5 Οξικός προπυλεστέρας.



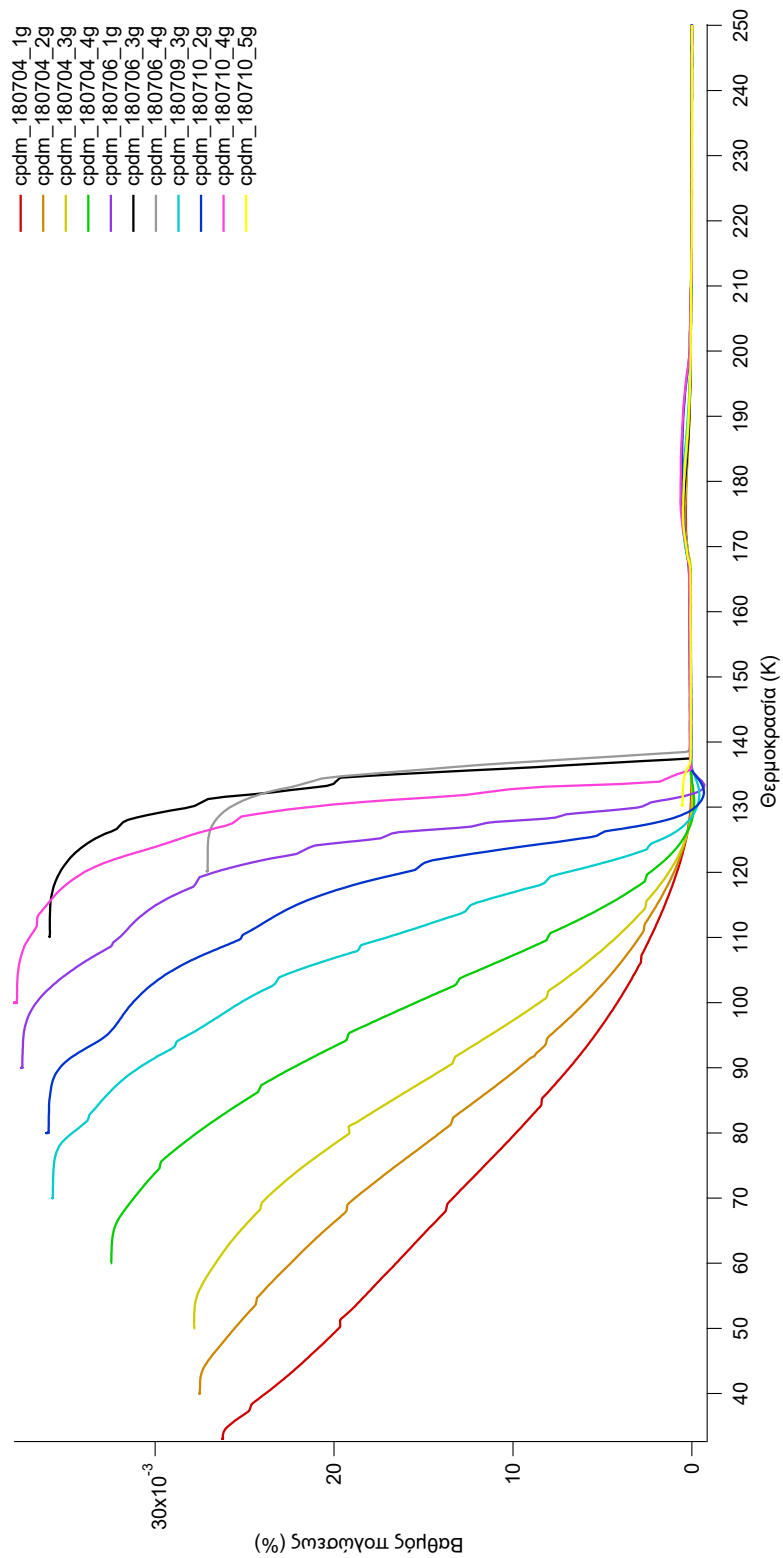
Σχήμα 35. Καταγράφημα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας οξικού προπυλεστέρα σε θερμοκρασίες αποθέσεως από 33 K έως 120 K.

Πίνακας 8. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις οξικού προπυλεστέρα σε θερμοκρασίες απόθεσης 33-120 K.

Καμπύλη	T_{dep} (K)	CPD_i (V)	CPD_{max} (V)	CPD_{min} (V)	$CPD_{i(norm)} \times 10^{-17}$ (V)	g_i (%)
180625_4g	99,99	100,490	100,500	-0,884	8,330	1,93%
180626_1g	110,03	86,113	86,732	-0,429	7,425	1,72%
180626_2g	120,03	3,024	3,657	-0,388	0,281	0,07%
180626_4g	40,00	93,352	93,367	-0,688	7,751	1,79%
180627_1g	50,01	106,090	106,090	-1,122	8,576	1,99%
180627_4g	80,02	115,680	115,880	-4,769	9,445	2,19%
180628_2g	100,02	103,910	103,920	-1,088	8,257	1,91%
180629_1g	32,99	91,373	91,550	-1,072	7,482	1,73%
180629_3g	70,01	112,480	112,480	-3,324	9,168	2,12%
180702_3g	60,01	112,663	112,940	-1,828	9,248	2,14%
180703_2g	90,06	61,162	61,281	-2,176	9,562	2,21%

Με μια προσεκτική ματιά στο διάγραμμα του σχήματος 35 γίνεται πλέον φανερό ότι υπάρχει μια τάση που ακολουθούν οι συγκεκριμένοι εστέρες, γεγονός το οποίο φυσικά μοιάζει φυσιολογικό λόγω των ομοιοτήτων στη δομή τους. Εδώ, καταγράφεται η μέγιστη τιμή του βαθμού πολώσεως στους 90 K και είναι 2,21%. Να σημειωθεί ότι διαταράσσεται η τάση της αύξησης του βαθμού πολώσεως με την αύξηση της θερμοκρασίας απόθεσης για τις αποθέσεις στους 70 K και 80 K. Και εδώ, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία απόθεσης τόσο πιο ραγδαία είναι η υποχώρηση του φαινομένου.

4.6 Οξικός βουτυλεστέρας



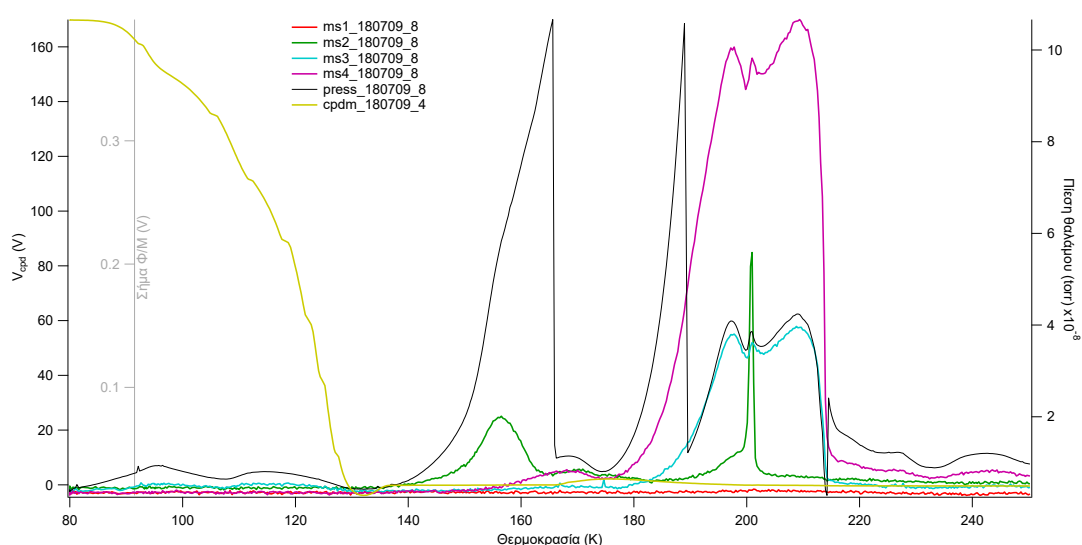
Σχήμα 36. Καταγράφημα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας οξικού βουτυλεστέρα σε θερμοκρασίες αποθήσεως από 33 K έως 130 K.

Πίνακας 9. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις οξικού βουτυλεστέρα σε θερμοκρασίες απόθεσης 32-130 K.

Καμπύλη	T _{dep} (K)	CPD _i (V)	CPD _{max} (V)	CPD _{min} (V)	CPD _{i(norm)} x10 ⁻¹⁶ (V)	g _i (%)
180704_1g	32,93	117,460	117,503	-0,433	1,173	2,50%
180704_2g	40,01	126,000	126,045	-0,419	1,230	2,62%
180704_3g	50,01	128,745	128,745	-0,479	1,245	2,65%
180704_4g	60,01	148,890	148,890	-0,977	1,452	3,09%
180706_1g	90,04	185,927	186,052	-4,047	1,760	3,75%
180706_3g	110,07	178,217	178,217	-0,542	1,688	3,59%
180706_4g	120,03	132,173	132,183	-0,521	1,274	2,71%
180709_3g	70,02	170,175	170,205	-2,396	1,679	3,57%
180710_2g	80,04	86,467	86,645	-2,057	1,692	3,60%
180710_4g	100,1	90,472	90,582	-0,421	1,777	3,78%
180710_5g	129,65	2,317	2,317	-0,436	0,027	0,06%

Η εικόνα που έχει σχηματιστεί για όλη τη σειρά των οξικών αλκυλεστέρων επαναλαμβάνεται και στον οξικό βουτυλεστέρα. Εδώ η μέγιστη τιμή βαθμού πολώσεως είναι 3,78% και ανήκει στην απόθεση των 100 K. Όπως είναι φανερό από τις μέχρι στιγμής ληφθείσες τιμές των βαθμών πολώσεως, αυξανόμενης της σχετικής μοριακής μάζας της εκάστοτε ένωσης αυξάνεται κι ο βαθμός πολώσεως. Φαίνεται, λοιπόν, ότι όσο πιο βαρύ είναι το μόριο της ένωσης τόσο πιο μεγάλο το σήμα CPD.

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής πορείας της μελέτης του οξικού βουτυλεστέρα παρατηρήθηκε στο φάσμα μάζας των εκροφίσεων μία οξεία κορυφή στην καμπύλη εκρόφησης του νερού στην περιοχή των 200 K που είχε ήδη ξεκινήσει η εκρόφηση του οξικού βουτυλεστέρα. Το φαινόμενο, που είναι γνωστό με την ονομασία μοριακό ηφαιστείο^[32], αφορά τη βίαιη εκρόφηση μορίων μιας ένωσης που βρίσκεται παγιδευμένη κάτω από αποθέσεις άλλης ένωσης όταν οι δύο ενώσεις έχουν διαφορά στις θερμοκρασίες που εκροφούνται (σχήμα 37).



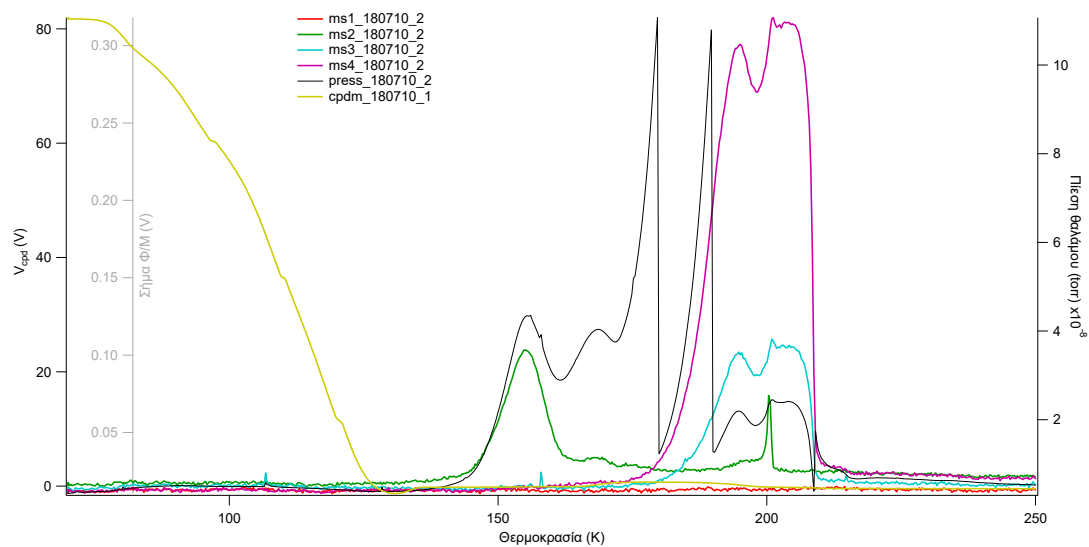
Σχήμα 37. Εμφάνιση μοριακού ηφαιστείου. Η οξεία κορυφή του νερού περί τους 200 K προδίδει την παρουσία νερού μεταξύ των στρωμάτων του οξικού βουτυλεστέρα.

Για τον περιορισμό του φαινομένου, κάθε δείγμα προτού εισέλθει στον τελικό περιέκτη ακολουθούσε μια πορεία καθαρισμού διάρκειας μιας ημέρας τουλάχιστον με τη χρήση μοριακών κόσκινων^[33]. Τα μοριακά κόσκινα είναι αδιάλυτα σύμπλοκα της μορφής $\text{Na}_x\text{Al}_y\text{Si}_2\text{O}_z$ και αποτελούνται από πορώδη, υποκίτρινα σφαιρίδια διαμέτρου $<1\text{cm}$. Έχουν την ικανότητα να παγιδεύουν μόρια νερού λόγω των ομοειδών πόρων που είναι διασπαρμένοι σε όλη την επιφάνειά τους. Μάλιστα, μετά τη χρήση αναγεννώνται με θέρμανση στους 200°C για λίγες ώρες.



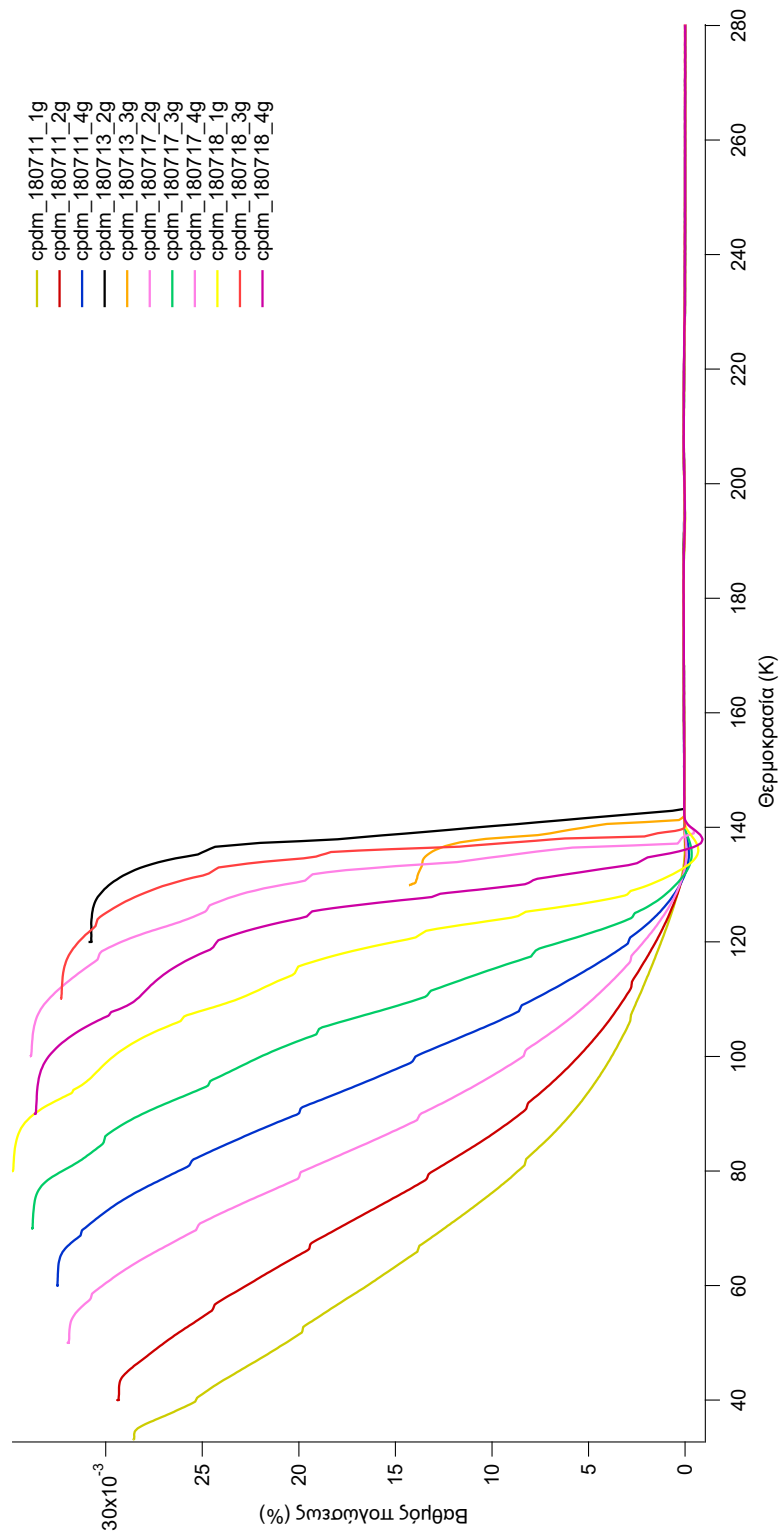
Εικόνα 9. Δοχείο με μοριακά κόσκινα.

Μετά τη χρήση τους παρατηρήθηκε μείωση του αποτιθέμενου νερού έως και 20% όπως φαίνεται κι από το παρακάτω καταγράφημα.



Σχήμα 38. Καταγράφημα εκροφήσεων και CPD για οξικό βουτυλεστέρα μετά τη χρήση μοριακών κόσκινων. Φαίνεται καθαρά η μείωση του ύψους της κορυφής του νερού.

4.7 Οξικός πεντυλεστέρας.



Σχήμα 39. Καταγράφημα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας οξικού πεντυλεστέρα σε θερμοκρασίες αποθήσεως από 33 K έως 130 K.

Πίνακας 10. Πίνακας δεδομένων για μετρήσεις οξικού πεντυλεστέρα σε θερμοκρασίες απόθεσης 33-130 K.

Καμπύλη	T _{dep} (K)	CPD _i (V)	CPD _{max} (V)	CPD _{min} (V)	CPD _{i(norm)} x10 ⁻¹⁶ (V)	g _i (%)
180711_1g	33,03	126,227	126,250	-0,449	1,255	2,86%
180711_2g	40,01	133,701	133,751	-0,653	1,291	2,94%
180711_4g	60,02	141,744	141,744	-1,251	1,430	3,25%
180713_2g	120,09	137,546	137,546	-0,431	1,358	3,09%
180713_3g	130,4	63,699	63,699	-0,449	0,629	1,43%
180717_2g	50,02	141,328	141,356	-0,723	1,405	3,20%
180717_3g	70,07	154,414	154,414	-1,954	1,488	3,38%
180717_4g	100,17	152,550	152,550	-2,480	1,491	3,39%
180718_1g	80,08	149,718	149,718	-3,374	1,531	3,48%
180718_3g	110,11	144,636	144,636	-0,425	1,422	3,24%
180718_4g	90,13	153,604	153,604	-4,533	1,480	3,37%

Το τελευταίο μέλος της σειράς των εστέρων που μελετήθηκε είναι ο οξικός πεντυλεστέρας. Εδώ, ο μέγιστος βαθμός πολώσεως που καταγράφηκε είναι 3,48% και ανήκει στην απόθεση με αρχική θερμοκρασία 80 K. Χωρίς μεγάλες εκπλήξεις, μπορεί κανείς να παρατηρήσει τις ίδιες ομοιότητες με τα υπόλοιπα μέλη της σειράς. Ξεκινώντας από τις χαμηλές θερμοκρασίες απόθεσης στους 33 K έως τους 80 K οι καταγραφόμενες τιμές του βαθμού πολώσεως αυξάνονται. Στη συνέχεια έχουμε μείωση με ταυτόχρονη αύξηση του πλατό που κάνουν οι καμπύλες πριν το φαινόμενο να αρχίσει να

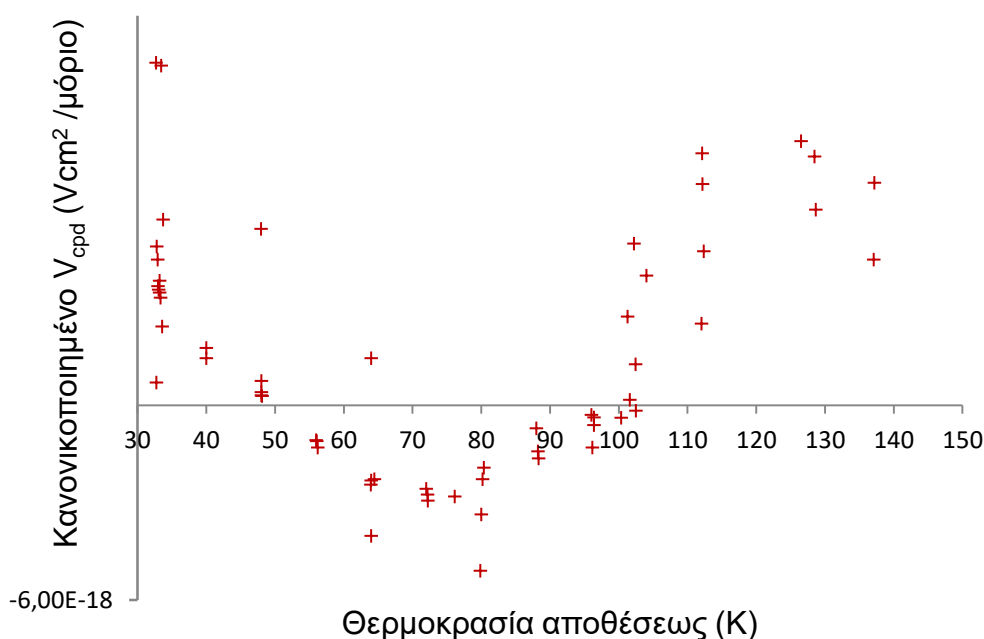
εξασθενεί και τελικά να εκμηδενίζεται. Παρατηρούνται κι εδώ ελαφρώς αρνητικά δυναμικά κατά την πτώση με συνέπεια τη δημιουργία ελαχίστων που γρήγορα όμως μηδενίζονται. Αξίζει να σημειωθεί πως κατά τη μελέτη της σειράς των εστέρων το σημείο σύγκλισης των περισσότερων καμπυλών μετατοπίζεται ελαφρά σε υψηλότερη θερμοκρασία κατά τη μετακίνηση από το ένα μέλος στο επόμενο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Εξάρτηση του δυναμικού από τη θερμοκρασία αποθέσεως.

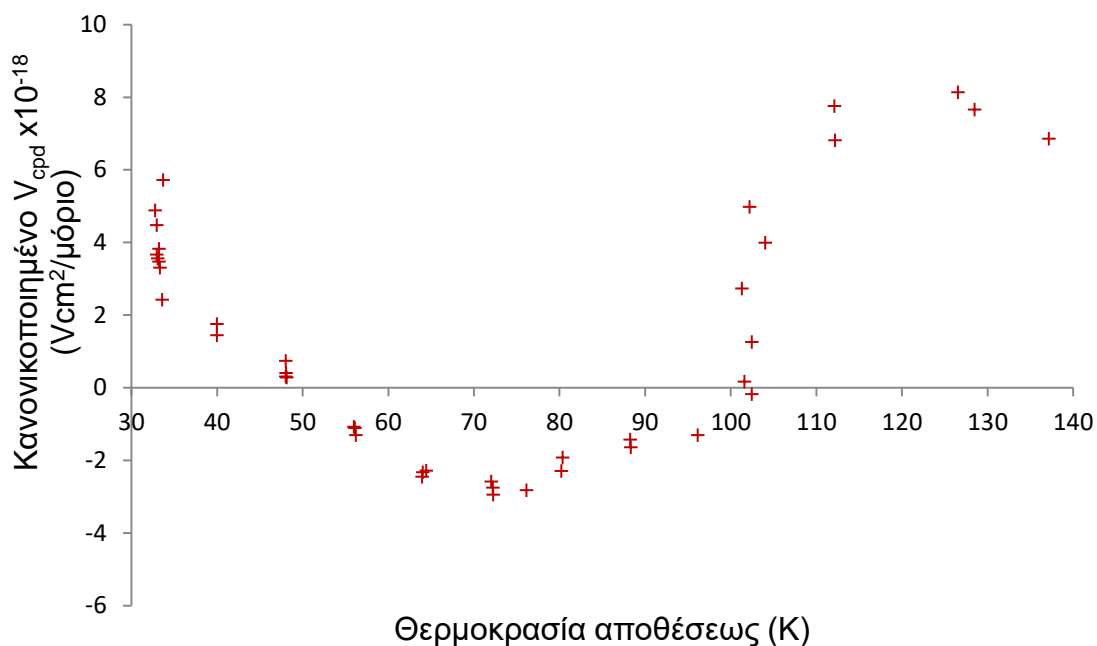
Ο σκοπός της επεξεργασίας που ακολουθεί είναι να σχηματίσουμε μια εικόνα για την εξάρτηση του V_{cpd} από τη θερμοκρασία αποθέσεως. Η προπανάλη θα εξεταστεί μόνη της ενώ οι εστέρες λόγω ομοιότητας στη δομή και τη συμπεριφορά θα ενωθούν σε ένα κοινό διάγραμμα.

Σχηματίζοντας το κατάλληλο διάγραμμα για την προπανάλη παίρνουμε:



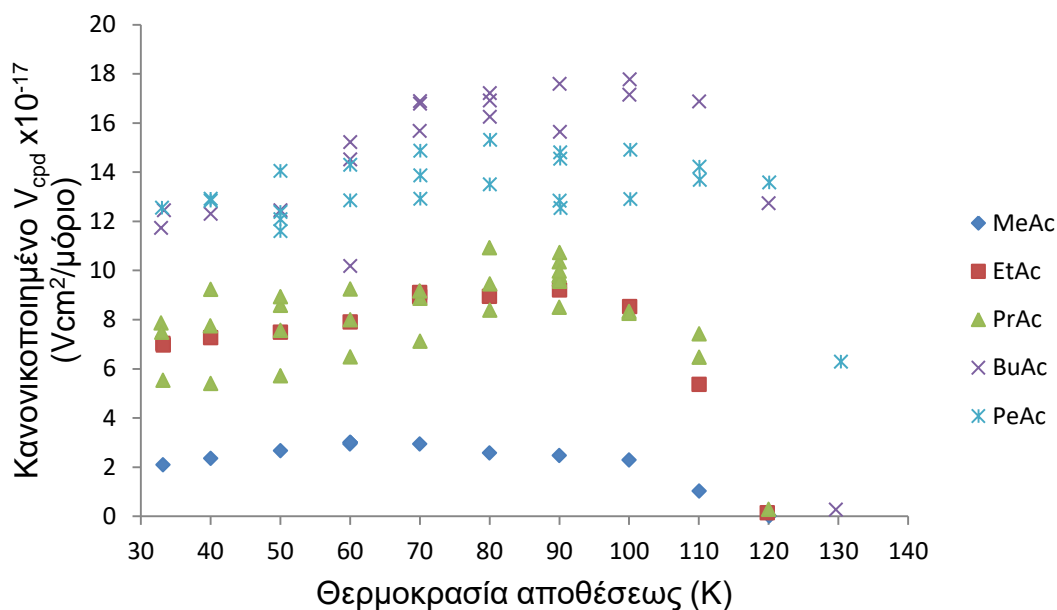
Σχήμα 40. Εξάρτηση του αρχικού δυναμικού από την θερμοκρασία αποθέσεως για την προπανάλη.

Η εικόνα είναι λίγο θολή με αρκετές διακυμάνσεις για τις ίδιες θερμοκρασίες. Επιχειρώντας να απλοποιήσουμε το διάγραμμα επιλέγοντας μόνο εκείνες τις τιμές που θα έδιναν μια πιο αξιοποιήσιμη εικόνα για την εξάρτηση του αρχικού δυναμικού από τη θερμοκρασία παίρνουμε:



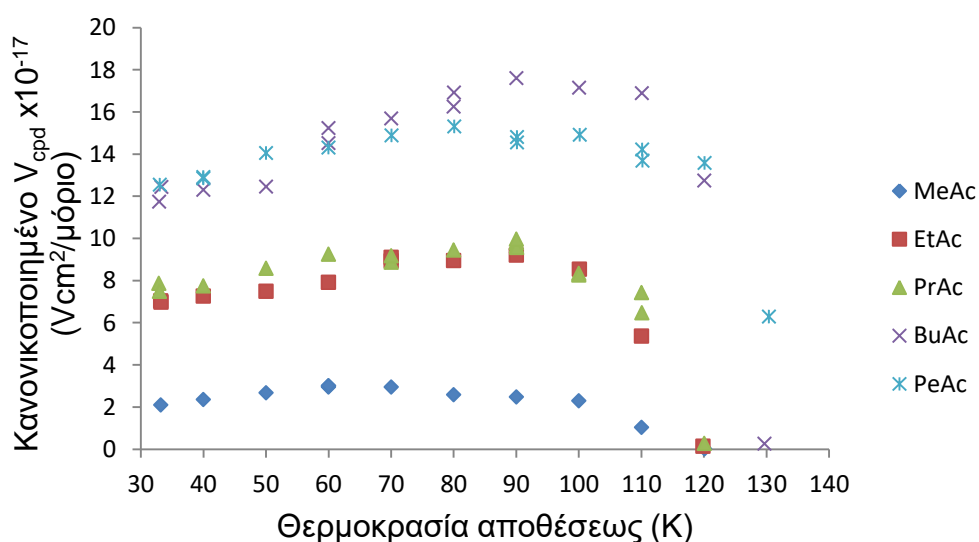
Σχήμα 41. Επιλεκτική μορφοποίηση του σχήματος 40. Αναδεικνύεται μια πιο ομαλή πορεία.

Η εικόνα που διαμορφώνεται παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον. Αρχικά, σε χαμηλές θερμοκρασίες απόθεσης έχουμε θετικό πρόσημο στο αναπτυσσόμενο δυναμικό και καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία απόθεσης το δυναμικό μειώνεται. Αποκτά και διατηρεί το αρνητικό του πρόσημο στην περιοχή 50 K με 100 K και στη συνέχεια γίνεται θετικό ξανά, πιάνει ένα μέγιστο στην περιοχή των 120 K και μηδενίζεται καθώς η θερμοκρασία είναι πλέον σε επίπεδα που δεν μπορεί να συντηρηθεί άλλο. Παρόμοια μορφή με την εικόνα της καμπύλης του σχήματος 41 συναντάται στη βιβλιογραφία και για άλλες ενώσεις όπως για παράδειγμα ακετόνη^[30].



Σχήμα 42. Εξάρτηση του αρχικού δυναμικού από τη θερμοκρασία αποθήσεως για τους: οξικό μεθυλεστέρα (MeAc), οξικό αιθυλεστέρα (EtAc), οξικό προπυλεστέρα (PrAc), οξικό βουτυλεστέρα (BuAc) και οξικό πεντυλεστέρα (PeAc).

Όπως φαίνεται στο σχήμα 42 η εξάρτηση του κανονικοποιημένου CPD από τη θερμοκρασία αποθήσεως παρουσιάζει μια συγκεχυμένη εικόνα. Επιχειρώντας μια επιλεκτική μορφοποίηση κι αναζητώντας μια συγκεκριμένη τάση των εστέρων (αν υπάρχει) λαμβάνουμε το σχήμα 43:



Σχήμα 43. Επιλεκτική μορφοποίηση του σχήματος 42. Αναδεικνύεται μια σχέση μεταξύ των μελών της σειράς των εστέρων.

Στην απεικόνιση του σχήματος 43 διαφαίνεται μια σχέση μεταξύ οξικού αιθυλεστέρα και οξικού προπυλεστέρα καθώς και οξικού βουτυλεστέρα και οξικού πεντυλεστέρα. Τα ανωτέρω ζευγάρια εστέρων παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές κανονικοποιημένου CPD συναρτήσεως των θερμοκρασιών απόθεσης ενώ ο οξικός μεθυλεστέρας παρουσιάζει σχετικά χαμηλές τιμές όπως θα επιβεβαιώσουμε και από τον βαθμό πόλωσης στο επόμενο υποκεφάλαιο.

5.2 Βαθμός πολώσεως.

Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι το μετρούμενο δυναμικό είναι αποτέλεσμα της διπολικής ροπής σε συνδυασμό με τον σωστό προσανατολισμό των μορίων στο αποτιθέμενο στρώμα. Στο συμπέρασμα αυτό καταλήγει κανείς επαγωγικά μέσα από τους παρακάτω συλλογισμούς. Έστω ότι το δυναμικό εμφάνιζε άμεση συσχέτιση με τις τιμές της διπολικής ροπής. Αυτό θα σήμαινε ότι η προπανάλη με τιμή διπολικής ροπής 2,52 D θα έπρεπε να εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές δυναμικού επιφανείας από όλους τους εστέρες ($\mu=1,70-1,87$ D). Κάτι τέτοιο όμως δεν συμβαίνει. Άρα θα πρέπει ένας άλλος παράγοντας να παίζει σημαντικό ρόλο. Κάθε μόριο τη στιγμή που καταλαμβάνει τη θέση του στο στρώμα έχει δύο επιλογές τοποθέτησης: με το αρνητικό άκρο στο υπόστρωμα και το θετικό προς το κενό ή το ακριβώς ανάποδο. Ανάλογα με το πλήθος των μορίων που θα υιοθετήσουν τον ένα ή τον άλλο προσανατολισμό προκύπτει το μετρούμενο δυναμικό.

Ο παράγοντας που λαμβάνει τον προσανατολισμό υπόψη ονομάζεται βαθμός πολώσεως και ορίζεται ως ο λόγος του μετρούμενου δυναμικού προς το δυναμικό που θα εμφάνιζε το υλικό αν ήταν τέλεια πολωμένο. Ο βαθμός πολώσεως g υπολογίζεται από τον τύπο ^[10]:

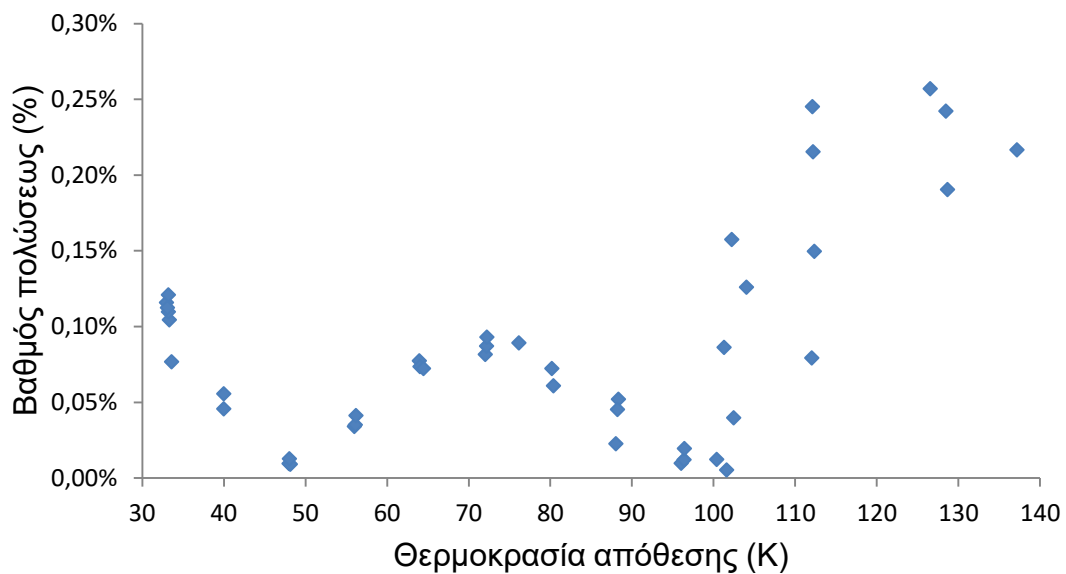
$$g = \frac{V \varepsilon_{\infty} \varepsilon_0}{s n d \mu} \times 100$$

όπου:

- V : το μετρούμενο δυναμικό (πιο σωστά η διαφορά του μετρούμενου δυναμικού από το δυναμικό έναρξης)
- ε_{∞} : η διηλεκτρική σταθερά σε άπειρη συχνότητα
- ε_0 : η διηλεκτρική σταθερά του κενού ($8,8542 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)

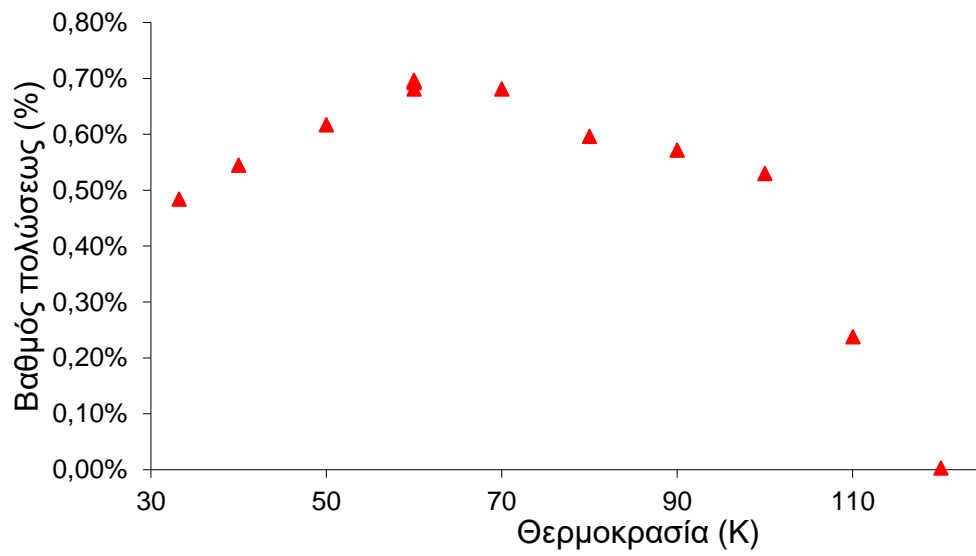
- σ_{nd} : η επιφανειακή πυκνότητα (ορίζεται ως το πηλίκο του πλήθους των μορίων προς την επιφάνεια που αποτίθενται)
- μ : η τιμή της διπολικής ροπής

Ακολουθούν τα διαγράμματα βαθμού πολώσεως συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για τις ενώσεις που μελετήθηκαν καθώς και ένα συγκεντρωτικό μόνο για τους εστέρες.

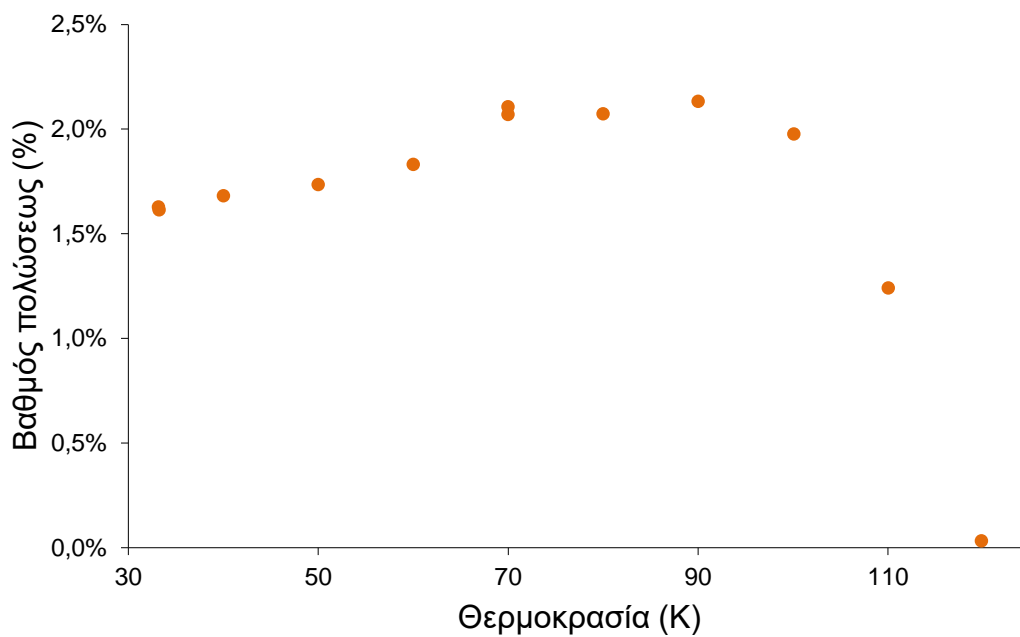


Σχήμα 44. Διάγραμμα απόλυτης τιμής βαθμού πολώσεως συναρτήσει θερμοκρασίας απόθεσης για την προπανάλη.

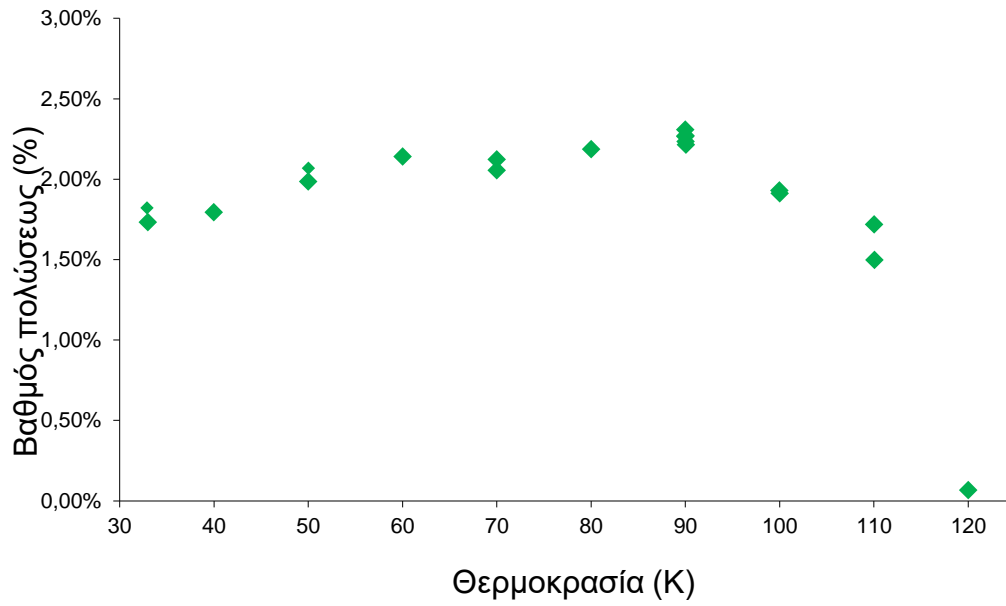
Μελετώντας προσεκτικά το παραπάνω διάγραμμα για την προπανάλη συμπεραίνουμε πως η ίδια ένωση όταν αποτίθεται σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζει μια ιδιάζουσα συμπεριφορά. Στις χαμηλές θερμοκρασίες (<50 K) τα μόρια προσανατολίζονται με έναν συγκεκριμένο τρόπο ενώ περίπου στους 50 K αυτό παύει να συμβαίνει. Το φαινόμενο εμφανίζεται και πάλι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες για να μηδενιστεί (σχεδόν) στην περιοχή των 100 K. Φαίνεται λοιπόν πως τα μόρια της προπανάλης προτιμούν να προσανατολίζονται (θετικά ή αρνητικά ως προς το ηλεκτρόδιο Kelvin) σε κάποιο βαθμό στο φάσμα των 33-140 K εκτός από δύο περιοχές θερμοκρασιών: 50 K και 100 K.



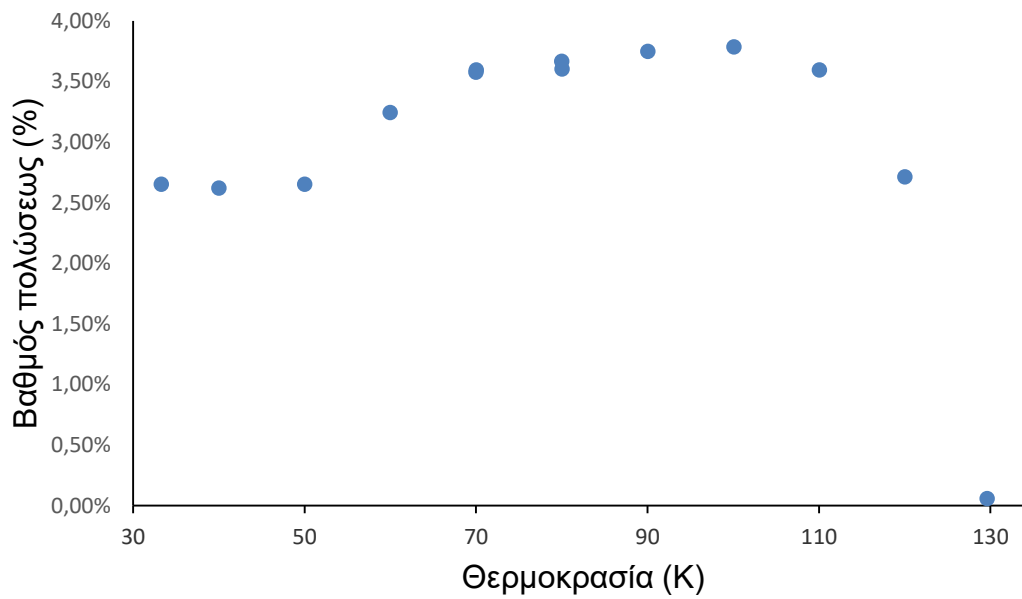
Σχήμα 45. Διάγραμμα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας απόθεσης για τον οξικό μεθυλεστέρα.



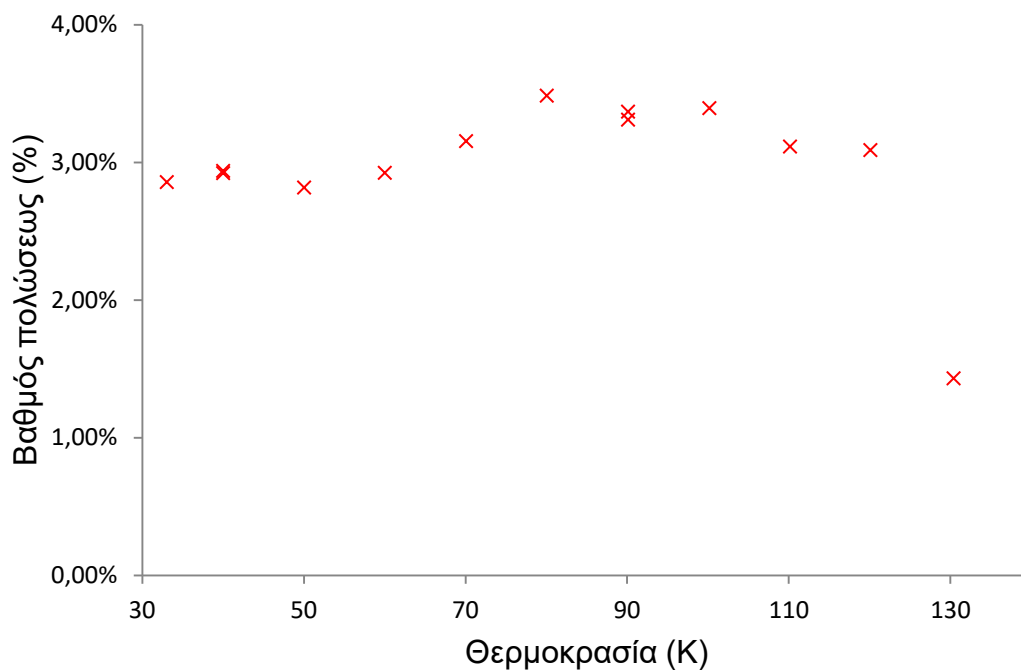
Σχήμα 46. Διάγραμμα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας απόθεσης για τον οξικό αιθυλεστέρα.



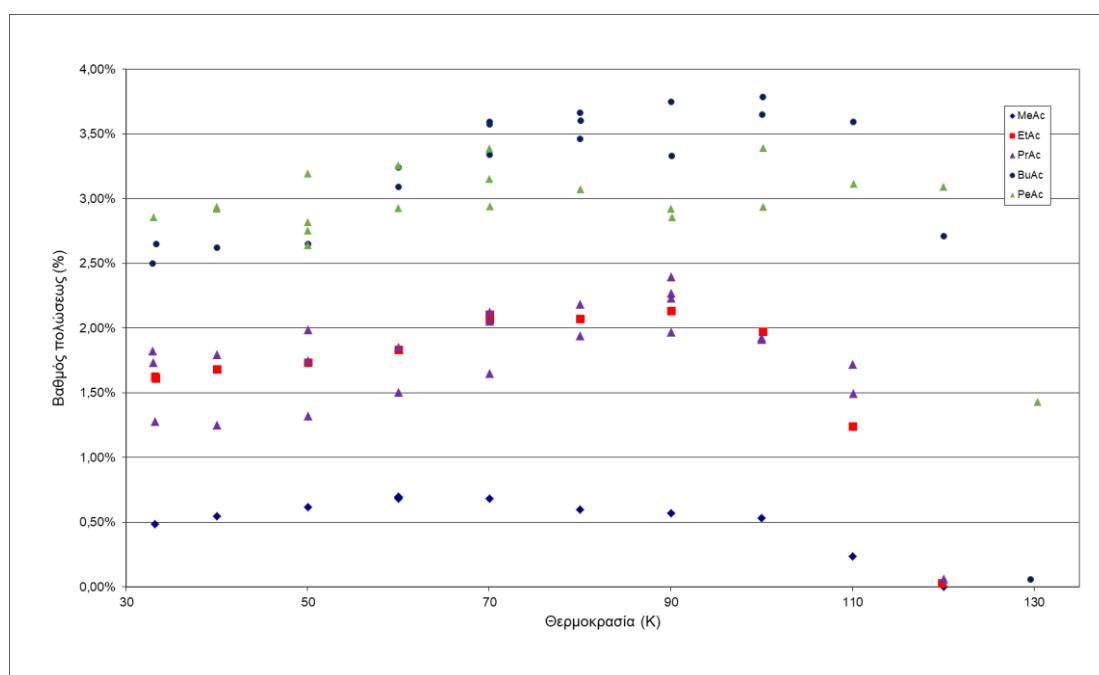
Σχήμα 47. Διάγραμμα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας απόθεσης για τον οξικό προτυλεστέρα.



Σχήμα 48. Διάγραμμα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας απόθεσης για τον οξικό βουτυλεστέρα.



Σχήμα 49. Διάγραμμα βαθμού πολώσεως - θερμοκρασίας απόθεσης για τον οξικό πεντυλεστέρα.



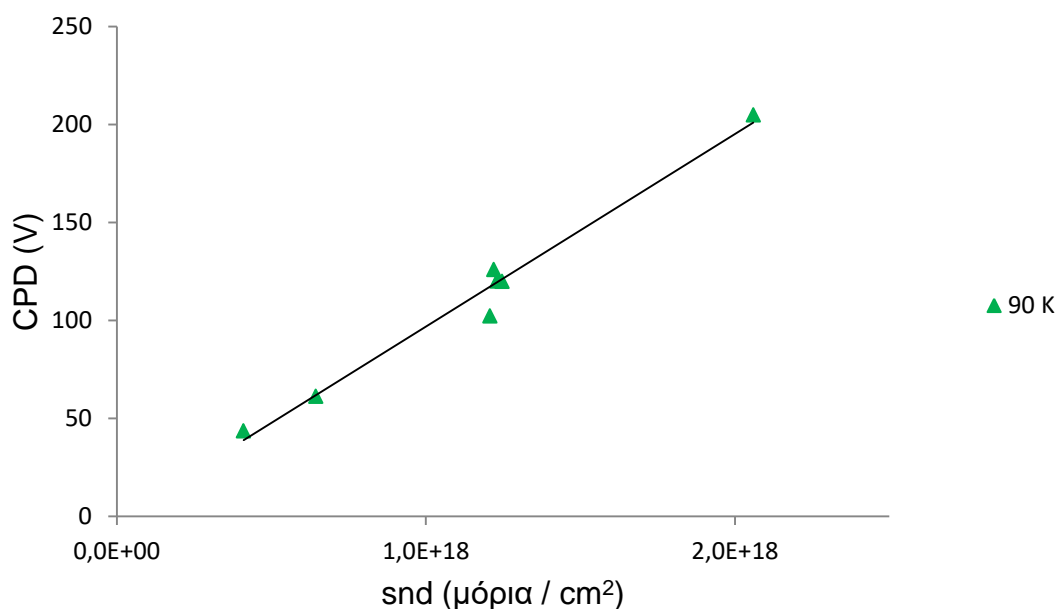
Σχήμα 50. Συνολική εικόνα του βαθμού πολώσεως συναρτήσει της θερμοκρασίας απόθεσης για τους εστέρες που μελετήθηκαν.

Όπως παρατηρούμε ο βαθμός πολώσεως δείχνει να αυξάνεται γενικά όσο αυξάνεται η σχετική μοριακή μάζα του μορίου της ένωσης. Παρ' όλα αυτά

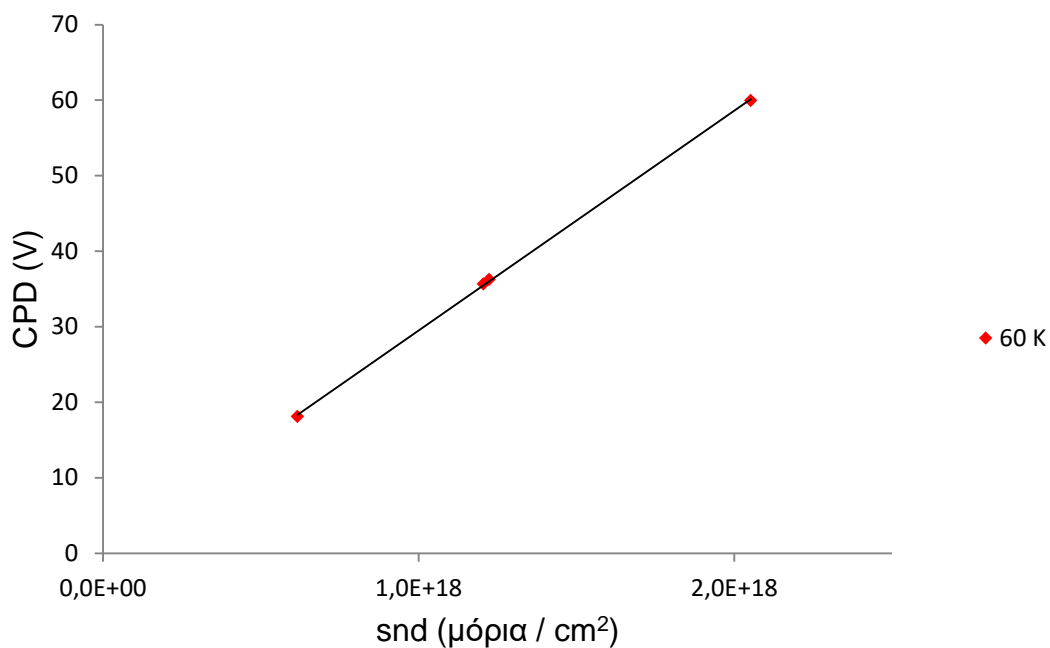
η τάση αυτή δεν είναι ξεκάθαρη ενώ φαίνεται να φτάνει σε ένα μέγιστο στους δύο πιο βαριούς εστέρες. Αξιοσημείωτη είναι η ομοιότροπη απόκριση των εστέρων της ίδιας σειράς (οξικοί αλκυλεστέρες) στο φαινόμενο, κάτι το οποίο αναμενόταν από την εικόνα που είχαν οι εστέρες αυτοί στο προηγούμενο υποκεφάλαιο λόγω της αναλογίας των δύο μεγεθών (κανονικοποιημένο δυναμικό και βαθμός πολώσεως).

5.3 Εξάρτηση του δυναμικού από το πλήθος των μορίων

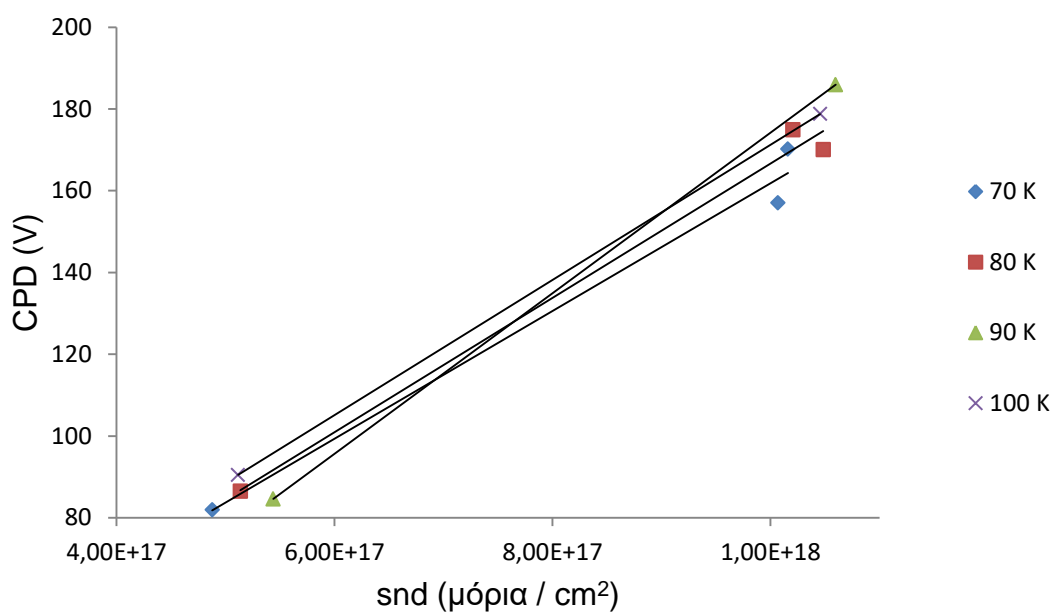
Η γραμμική εξάρτηση του δυναμικού επιφανείας από το πλήθος των μορίων είναι κάτι που συναντάται στη βιβλιογραφία όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 1.3. Στα διαγράμματα που ακολουθούν επιβεβαιώνεται το γεγονός για 3 από τους εστέρες που συνολικά εξετάστηκαν. Στον οξικό μεθυλεστέρα και τον οξικό προπυλεστέρα διαθέτουμε μετρήσεις με διαφορετική αποτιθέμενη ποσότητα κάθε φορά στην ίδια θερμοκρασία. Είναι εύκολο λοιπόν να παρατηρηθεί η γραμμική εξάρτηση. Στην περίπτωση του οξικού βουτυλεστέρα, παρά την έλλειψη μεγάλου πλήθους δεδομένων, καταλήγουμε στο ίδιο συμπέρασμα συγκρίνοντας τις κλίσεις των ευθειών.



Σχήμα 51. Εξάρτηση του δυναμικού επιφανείας από την επιφανειακή πυκνότητα (snd) για τον οξικό προπυλεστέρα στους 90 K.



Σχήμα 52. Εξάρτηση του δυναμικού επιφανείας από την επιφανειακή πυκνότητα (sнд) για τον οξικό μεθυλεστέρα στους 60 K.



Σχήμα 53. Εξάρτηση του δυναμικού επιφανείας από την επιφανειακή πυκνότητα (sнд) για τον οξικό βουτυλεστέρα σε διάφορες θερμοκρασίες.

5.4 Συμπεράσματα

Το αναπτυσσόμενο δυναμικό δε φαίνεται να συνδέεται γραμμικά με τη θερμοκρασία απόθεσης για τις ενώσεις που εξετάστηκαν. Μάλιστα, από τα δεδομένα προκύπτει μάλλον πως κάθε ένωση έχει μια ξεχωριστή ιστορία «να πει» καθώς οι διαφοροποιήσεις από την προπανάλη περνώντας στους εστέρες είναι τεράστιες. Οι διαφοροποιήσεις αυτές έχουν να κάνουν κυρίως με την ένταση του φαινομένου, που στην περίπτωση της προπανάλης είναι αρκετά χαμηλή, ενώ στους εστέρες έχει μια αυξητική τάση από το ένα μέλος της σειράς στο επόμενο. Ένα πολύ σημαντικό στοιχείο είναι η συμπεριφορά των ενώσεων σχετικά με το πρόσημο του δυναμικού. Στην προπανάλη είδαμε στο ξεκίνημα του πειράματος θετικό πρόσημο, για να περάσουμε στη συνέχεια σε αρνητικές διαφορές δυναμικού και μετά ξανά πίσω. Η συγκεκριμένη ένωση φαίνεται να έχει συγκεκριμένες ζώνες θερμοκρασίες απόθεσης στις οποίες εκδηλώνει το φαινόμενο δημιουργώντας είτε θετικά είτε αρνητικά δυναμικά επιφανείας. Στους εστέρες φαίνεται η παραμονή κυρίως σε θετικά δυναμικά ενώ υπήρξαν και αρκετές καμπύλες, κυρίως αυτές με την σχεδόν κατακόρυφη πτώση, που πέρασαν και στον αρνητικό ημιάξονα με τιμές λιγότερων από ένα volts. Ένα άλλο συμπέρασμα που επιβεβαιώνει τις εργασίες άλλων πάνω στο θέμα είναι η αύξηση του δυναμικού επιφανείας με την αύξηση του πάχους του υμενίου δηλαδή των συνολικά αποτιθέμενων μορίων. Η σχέση είναι γραμμική κάτι το οποίο πλέον αποτελεί γεγονός που δεν επιδέχεται αμφισβήτησης.

Ευχή όλων είναι να διερευνηθεί το φαινόμενο σε βάθος ώστε να φωτιστεί κάθε σκοτεινή έως τώρα πτυχή του. Μέχρι να γίνει αυτό, η συσσώρευση δεδομένων μετρήσεων από την επιστημονική κοινότητα είναι επιτακτική και η εργασία αυτή συντάχθηκε για αυτό το σκοπό.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 11. Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός όρος
Ultra high vacuum	Υπερ-υψηλό κενό
Depolarization	Αποπόλωση
Ferroelectricity	Σιδηροηλεκτρισμός
Contact potential difference	Διαφορά δυναμικού επαφής
Thermally stimulated current	Θερμικά διεγερόμενο ρεύμα
Backing potential	Δυναμικό αντισταθμίσεως
Displacer	Εκτοπιστής
Regenerator	Αναθερμαντήρας
Surface number density	Επιφανειακή πυκνότητα

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Πίνακας 12. Αρκτικόλεξα και η ανάπτυξή τους.

UHV	Ultra High Vacuum
CPD	Contact Potential Difference
RF	Radio Frequency
GM	Gifford - McMahon
SND	Surface Number Density
FTIR	Fourier Transform Infrared (Spectroscopy)

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. E. Elliott, T. I. Pritchard, M. J. Hampshire, & R. D. Tomlinson, Charge build-up in ice layers condensing on liquid nitrogen traps, *Vacuum* **19**, 366 (1969)
2. K. Kutzner, Spontaneous polarization of condensing carbon monoxide and other gases with an electrical dipole moment, *Thin Solid Films* **14**, 49 (1971)
3. L. Onsager, D. L. Staebler, & S. Mascarenhas, Electrical effects during condensation and phase transitions of ice, *J. Chem. Phys.* **68**, 3823 (1978)
4. J. Chrzanowski & B. Sujak, Electric charge in binary mixtures of non-polar molecules cryocondensed at low temperatures, *Thin Solid Films* **71**, 47-51 (1980)
5. J. Chrzanowski & B. Sujak, The electret effect in polar molecule condensates in the temperature range 90-230 K, *Thin Solid Films*, **79**, 101-111 (1981)
6. J. Chrzanowski & B. Sujak, Electric charge generation in benzene-water mixtures during condensation at low temperatures, *Thin Solid Films* **103**, 417-421(1983)
7. J. Chrzanowski & B. Sujak, Electric domains created in polarized molecular condensates during condensation onto a substrate with a one dimensional temperature gradient, *Cryogenics* **23**, 91 (1983)
8. W. J. Sobolewski, Electrical effects accompanying the phase transitions in ethanol cryocondensed thin layers, *Phase Transitions* **62**, 95 (1997)

9. Xingcai Su, L. Lianos, Y. Ron Shen, & Gabor A. Somorjai, Surface-Induced Ferroelectric Ice on Pt(111), *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1533-1536 (1998)
10. M. J. Ledema, M. J. Dresser, D. L. Doering, J. B. Rowland, W. P. Hess, A. A. Tsekouras, & J. P. Cowin, Ferroelectricity in Water Ice, *J. Phys. Chem. B* **102**, 9203-9214 (1998)
11. R. Balog, P. Cicman, N.C. Jones & D. Field, Spontaneous dipole alignment in films of N₂O, *Physical Review Letters*, **102**, 073003
12. 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)
13. 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)
14. 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)
15. 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)
16. M. Roman, S. Taj, M. Gutowski, M. R. S. McCoustra, A. C. Dunn, Z. G. Keolopile, A. Rosu-Finsen, A. M. Cassidy and D. Field, Non-linear and non-local behaviour in spontaneously electrical solids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 5112-5116 (2018)
17. M. Roman, A. Dunn, S. Taj, Z. G. Keolopile, A. Rosu-Finsen, M. Gutowski, M. R. S. McCoustra, A. M. Cassidy and D. Field, Assigning a structural motif using spontaneous molecular dipole

- orientation in thin films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 29038-29044 (2018)
18. Α. Πηλίδη, Αυθόρμητη πόλωση ολιγομοριακών στρωμάτων πρωτοταγών αλκοολών και αιθέρων, (2016)
19. <https://blog.beamex.com/pt100-temperature-sensor>
20. J.H. Moore, C.C. Davis and M.A. Coplan, *Building a scientific apparatus*, Cambridge University Press – New York, (4th Edition) (2009)
21. N. Yoshimura, *Vacuum technology: practice for scientific instruments*, Springer – Verlag, 2008
22. D. Alpert, New Developments in the Production and Measurement of Ultra High Vacuum, *Journal of Applied Physics* **24**, 860 (1953)
23. S. Kakaç, H. F. Smirnov, & M. R. Avelino, *Low Temperature and Cryogenic Refrigeration* (Springer Netherlands, 2003)
24. M. Thirumaleshwar & S.V. Subramanyam, Gifford-McMahon cycle - a theoretical analysis, *Cryogenics* **26**, 177-188 (1986)
25. <http://www.kelvinprobe.info/technique-theory.htm>
26. McAllister Technical Services, KP6500 User Manual (Coeur d'Alene, ID, 1998)
27. E. Hoffmann & V. Stroobant, *Mass Spectrometry: Principles and Applications* (John Wiley & Sons Ltd, West Essex, 2007)
28. J. H. Gross, *Mass Spectrometry: A Textbook* (Springer-Verlag, Heidelberg Berlin, 2004)
29. D. A. Skoog, F.J. Holler, & T.A Nieman, *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης* (Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα, 2005)

30. Σ.Α.Αδαμόπουλος, Μελέτη της αυθόρμητης πόλωσης λεπτών υμενίων ακετόνης, βουτανάλης και τολουολίου και η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία, (2017)
31. David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, (2005)
32. R. Scott Smith, C. Huang, E. K. L. Wong, and Bruce D. Kay, The Molecular Volcano: Abrupt CCl₄ Desorption Driven by the Crystallization of Amorphous Solid Water, *Physical Review Letters*, **79-5**, 909-912, (1997)
33. Hellmut G. Karge & Jens Weitkamp, Molecular Sieves - Adsorption & Diffusion, Springer (2008)