



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Φυσική με ειδίκευση
στη Θεωρητική και Πειραματική Φυσική

Πυρηνογένεση και Δυναμική Ετερογένεια
σε Υδατικά Διαλύματα Αλκοολών

Βασίλης Μόσχος

Επιβλέπων

Γεώργιος Φλούδας

Ιωάννινα 2023

Περίληψη

Η υδροφοβική ενυδάτωση και αλληλεπίδραση συνιστά ένα από τα πιο σημαντικά θέματα μελέτης της φυσικής των ρευστών. Τα αμφίφυλα διαλύματα αλκοολών και νερού αποτελούν πρότυπα συστήματα για τη μελέτη και την κατανόηση των ανωτέρω φαινομένων εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μέσω υδρογονικών δεσμών και της υδροφοβικής άπωσης των επιμέρους συστατικών τους. Το εξεταζόμενο σύστημα είναι το δυαδικό διάλυμα 1-προπανόλης/νερού. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε συναρτήσει της συγκέντρωσης της 1-προπανόλης στο διάλυμα και παρουσία περιορισμού.

Σκοπός της παρούσας μελέτης και τα βασικά ερωτήματα που θα επιχειρήσουμε να απαντήσουμε, είναι:

- i. Πόσο αναμειζιμη είναι η 1-προπανόλη με το νερό;
- ii. Είναι τα διαλύματα μικροσκοπικά ομογενή ή ετερογενή σε ολόκληρο το εύρος των συγκεντρώσεων και των θερμοκρασιών;
- iii. Ποιά είναι η δυναμική των επιμέρους συστατικών συναρτήσει της θερμοκρασίας και της σύστασης;
- iv. Ποια είναι η επίδραση του περιορισμού στο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων και στη δυναμική;

Η έρευνα αρχικά προσανατολίστηκε στη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων και στο χαρακτηρισμό του μηχανισμού της κρυστάλλωσης απουσία περιορισμού. Διαπιστώθηκαν οι δυναμικές διεργασίες-μηχανισμοί που απαντώνται σε αυτά και καταγράφηκε η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία και τη σύσταση. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα οδήγησαν στη κατασκευή ενός πλήρους *Θερμοδυναμικού Διαγράμματος Ισορροπίας Φάσεων (ΘΔΙΦ)*. Το ΘΔΙΦ διαχωρίζεται σε τέσσερις περιοχές (I-IV). Στην περιοχή I το νερό εντός του διαλύματος είναι άμορφο και ασθενώς περιορισμένο από την 1-προπανόλη. Στην περιοχή II το νερό κρυσταλλώνεται μέσω του μηχανισμού της ομογενούς πυρηνογένεσης. Στις περιοχές III και IV, στις οποίες η κρυστάλλωση πραγματοποιείται ετερογενώς, αναγνωρίστηκε και η ύπαρξη ενός διεπιφανιακού στρώματος στο εσωτερικό του οποίου σχηματίζονται *μετασταθείς* ενώσεις 1-προπανόλης/νερού με διαφορετικές αναλογίες, γνωστές ως *υδρίτες*. Από τη μελέτη της δυναμικής, διαπιστώθηκε η ύπαρξη ενός επιπλέον μηχανισμού σε σύγκριση με την καθαρή 1-προπανόλη (*αργός μηχανισμός*). Ο αργός μηχανισμός αποδόθηκε στη δυναμική του άμορφου νερού παρουσία των υδριτών. Τα χαρακτηριστικά του μηχανισμού αυτού, όπως η διηλεκτρική ένταση και η εξάρτηση χρόνων χαλάρωσης από τη θερμοκρασία διαφέρουν ανάλογα με τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία. Βρέθηκε ότι η χαρακτηριστική θερμοκρασία «παγώματος» του αργού μηχανισμού σχετίζεται με τις δύο υγρές φάσεις του υπερ-ιξώδους νερού (νερό χαμηλής και υψηλής πυκνότητας, LDL και HDL αντίστοιχα).

Εύλογα λοιπόν, οδηγηθήκαμε στο συμπέρασμα ότι τα δυαδικά διαλύματα 1-προπανόλης/νερού είναι φασικά διαχωρισμένα **σε όλο το εύρος** των συγκεντρώσεων και των θερμοκρασιών.

Σαν επακόλουθο βήμα, εξετάστηκε η επίδραση της επιβολής επιπρόσθετου σκληρού περιορισμού στα διαλύματα. Συγκεκριμένα, αναζητήθηκε η επιρροή του, τόσο στο μηχανισμό της πυρηνογένεσης των διαλυμάτων όσο και στη δυναμική αυτών. Σκοπός ήταν να δημιουργηθεί το αντίστοιχο ΘΔΙΦ υπό περιορισμό μέσω «ισόχρονων» και «ισόθερμων» μετρήσεων, αντίστοιχα, και να διαπιστωθούν οι μεταξύ τους διαφορές. Σε πρώτη προσέγγιση, δεν αναμένουμε ουσιώδεις διαφορές καθώς οι διαστάσεις του περιοριστικού μέσου είναι μεγαλύτερες από τα χαρακτηριστικά μήκη της ανομοιογένειας των φάσεων. Παρ' όλα αυτά, από προηγούμενες μελέτες, έχει δειχτεί ότι ο μηχανισμός της κρυστάλλωσης στο νερό υπό περιορισμό διαφέρει σημαντικά με αυτόν απουσία περιορισμού. Παράλληλα, από τη μελέτη της δυναμικής θέλουμε να διαπιστώσουμε πόσο διαφέρει ο περιορισμός του δυαδικού συστήματος 1-προπανόλης/νερού σε σύγκριση με τον περιορισμό της καθαρής 1-προπανόλης. Βρέθηκε ότι η επιβολή σκληρού περιορισμού αλλάζει ριζικά, τόσο το ΘΔΙΦ όσο και την δυναμική των διαλυμάτων. Οι τέσσερις περιοχές, όπως προσδιορίστηκαν στο ΘΔΙΦ παύουν να διακρίνονται ξεκάθαρα μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, οι περιοχές I και II εμφανίζουν κοινά χαρακτηριστικά. Το νερό παραμένει άμορφο εντός αυτών σε περιοχές μικρότερες από 2.3 nm. Η δυναμική συμπεριφορά του διαλύματος δεν διαφέρει δραστικά από αυτή απουσία περιορισμού. Αντίθετα, στις περιοχές III και IV ο μηχανισμός της κρυστάλλωσης στο διάλυμα εμφανίζει αρκετές ομοιότητες με αυτές του καθαρού νερού υπό περιορισμό. Η κρυστάλλωση πραγματοποιείται τόσο ετερογενώς όσο και ομογενώς, με την πρώτη να καταστέλλεται σε πόρους μικρών διαμέτρων. Η παρατήρηση αυτή υπερτονίζει το πεπερασμένο μέγεθος προσμίξεων στο νερό και το επιτυχές «φιλτράρισμά» από τους πόρους. Η μικρή επιτάχυνση της δυναμικής τόσο για τον αργό όσο και τον Debye-μηχανισμό σε συνδυασμό με τη μείωση της σχετικής διηλεκτρικής έντασης του τελευταίου σε σύγκριση με το διάλυμα απουσία περιορισμού, υποδεικνύει την παρουσία κυρίως γραμμικών μορφολογιών της 1-προπανόλης σε μικρότερες περιοχές και την μείωση των επαναλαμβανόμενων μονάδων οι οποίες «γεννούν» τον μηχανισμό Debye.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εύπλαστης Ύλης και Επιστήμης των Υλικών (Εργαστήριο Ε΄) του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών με ειδίκευση στην Πειραματική και Θεωρητική Φυσική.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του τμήματος Φυσικής κ. Φλούδα Γεώργιο για την υπόδειξη και ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την συνεχή του καθοδήγηση και την αμέριστη υποστήριξή του. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τους Αναπληρωτές Καθηγητές κ. Περικλή Παπαδόπουλο και κ. Γεώργιο Παπαγεωργίου.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω στις ευχαριστίες μου στην ερευνητική ομάδα του Ε΄ Εργαστηρίου Φυσικής για την άψογη συνεργασία τους και το καθημερινό ευχάριστο κλίμα καθώς και τον τεχνικό του εργαστηρίου κ. Γ. Τσουμάνη για την τεχνική υποστήριξη και την καθημερινή του βοήθεια.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη	i
Ευχαριστίες	iii
Κεφάλαιο 1	1
Δεσμοί Υδρογόνου	1
Εισαγωγή	1
Η «διαμόρφωση» των υδρογονικών δεσμών	1
Κατευθυντικότητα και συνεργατικότητα	3
Ενεργειακή κατάταξη υδρογονικών δεσμών	5
Άμορφες μονοϋδροξυλικές Αλκοόλες	7
Εισαγωγή	7
Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών-Debye μηχανισμός	7
Επίδραση της χημικής δομής στην δυναμική μονοϋδροξυλικών αλκοολών	9
Μελέτη της δυναμικής της 1-προπανόλης απουσία και υπό περιορισμό	10
Ιδιότητες του νερού	13
Εισαγωγή	13
Υαλώδες νερό	13
No Man's Land και η εικασία ύπαρξης του 2 ^{ου} κρίσιμου σημείου	16
Επίδραση του περιορισμού στη δυναμική του νερού και την κινητική της κρυστάλλωσης ...	17
Διηλεκτρική χαλάρωση στον εξαγωνικό πάγο (I_h)	22
Ο μηχανισμός της διηλεκτρικής χαλάρωσης στο νερό	24
Διαλύματα 1 – προπανόλης/νερού	26
Εισαγωγή	26
Συναθροιστικές δομές και διαχωρισμός	26
Διηλεκτρική Φασματοσκοπία διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού	31
Ένυδρες ενώσεις εγκλεισμού (Κλαθράτα)	34
Εισαγωγή	34

Η κρυσταλλική δομή των ένυδρων κλαθράτων.....	35
Πυρηνογένεση και ανάπτυξη των ένυδρων κλαθράτων.....	38
Σχηματισμός ένυδρων κλαθράτων με φιλοξενούμενη ένωση την 1-προπανόλη.....	40
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	43
Κεφάλαιο 2.....	54
Πειραματικές τεχνικές.....	54
Εισαγωγή.....	54
Διηλεκτρική Φασματοσκοπία.....	54
Απόκριση παρουσία στατικού ηλεκτρικού πεδίου.....	55
Απόκριση παρουσία εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου.....	59
Συναρτήσεις κατανομών χρόνων χαλάρωσης – Debye μηχανισμός.....	61
Πειραματική διάταξη.....	64
Ανάλυση των διηλεκτρικών καμπυλών.....	66
Διηλεκτρική Φασματοσκοπία υπό περιορισμό.....	67
Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	71
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	73
Κεφάλαιο 3.....	75
Εισαγωγή.....	75
Μελέτη του μηχανισμού της πυρηνογένεσης σε δυαδικά διαλύματα 1-προπανόλης/νερού και κατασκευή ΘΔΙΦ.....	75
Μελέτη της δυναμικής διαλυμάτων 1-προπανόλης νερού.....	86
Η προέλευση του αργού μηχανισμού.....	94
Ολοκληρώνοντας το ΘΔΙΦ και μια σχηματική αναπαράσταση.....	96
Συμπεράσματα και μερικά αναπάντητα ερωτήματα.....	97
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	99
Κεφάλαιο 4.....	101
Επίδραση του περιορισμού στα δυαδικά διαλύματα 1-προπανόλης/νερού.....	101
Εισαγωγή.....	101

Μελέτη του μηχανισμού της πυρηνογένεσης σε δυαδικά διαλύματα 1-προπανόλης/νερού και κατασκευή του ΘΔΙΦ υπό περιορισμό	101
Μελέτη της δυναμικής διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού υπό περιορισμό	107
Βιβλιογραφικές Αναφορές	116
Κεφάλαιο 5.....	117
Συμπεράσματα	117
Παράρτημα Ι.....	1
Βιβλιογραφικές Αναφορές	4
Παράρτημα ΙΙ.....	5

Κεφάλαιο 1

Δεσμοί Υδρογόνου

Εισαγωγή

Οι δεσμοί υδρογόνου αποτελούν ένα από τα θεμελιώδη «στοιχεία» τα οποία καθορίζουν την δομή, τη δυναμική και την αλληλεπίδραση φυσικών, χημικών και βιολογικών συστημάτων και διεργασιών. Όντας πιο ισχυροί από τους δεσμούς τύπου van der Waals και λιγότερο ισχυροί από τους ομοιοπολικούς και τους ιοντικούς δεσμούς, περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα ενεργειών με τυπικές τιμές από 1-40 kcal/mol. Οι δεσμοί υδρογόνου προσδίδουν μοναδικά χαρακτηριστικά σε θεμελιώδους λίθους της ζωής. Η ύπαρξή τους στις α-έλικες και τα β-φύλλα σταθεροποιεί τη δευτεροταγή δομή των πρωτεϊνών και καθορίζει το πώς αυτά τα βιολογικά μακρομόρια αναδιπλώνονται στον χώρο, σχηματίζοντας την τριτοταγή και τεταρτοταγή δομή.¹ Επιπλέον, διαμορφώνουν και τις μοναδικές ιδιότητες του νερού το οποίο παρουσιάζει σημεία τήξεως και βρασμού στους 0°C και τους 100 °C αντίστοιχα, θερμοκρασίες που διαφέρουν άρδην με αυτές που προκύπτουν από προεκβολή για έτερα υδρίδια της Κύριας Ομάδας 6 του Περιοδικού Πίνακα (Group 6 Hydrides).²

Από τη στιγμή της ανακάλυψής τους μέχρι σήμερα έχουν δοθεί αρκετοί διαφορετικοί επίσημοι ορισμοί για τους υδρογονικούς δεσμούς βασιζόμενοι είτε σε θεωρητικά είτε σε πειραματικά-εμπειρικά δεδομένα. Ο πιο πρόσφατος και γενικός ορισμός (International Union for Pure and Applied Chemistry, IUPAC) ορίζει τον υδρογονικό δεσμό ως εξής:³

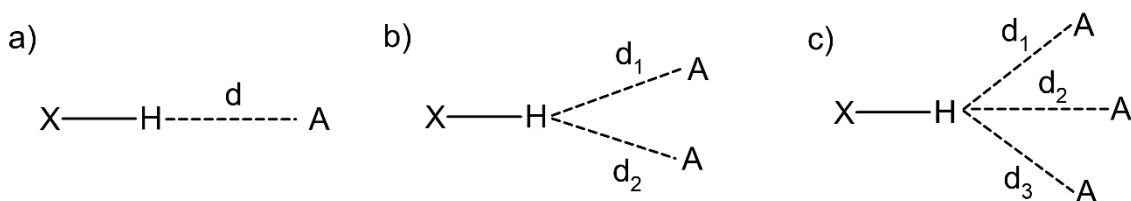
Ένας υδρογονικός δεσμός αποτελεί μια ελκτική αλληλεπίδραση ανάμεσα σε ένα άτομο υδρογόνου ενός μορίου ή τμήμα του μορίου X – H, στο οποίο το X είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το H, και ένα άτομο ή ένα γκρουπ ατόμων στο ίδιο ή σε διαφορετικό μόριο, για την οποία υπάρχουν ενδείξεις σχηματισμού δεσμού.

Η «διαμόρφωση» των υδρογονικών δεσμών

Η δημιουργία ενός υδρογονικού δεσμού απαιτεί έναν δότη και έναν δέκτη. Ο επικρατών συμβολισμός απεικονίζει έναν υδρογονικό δεσμό ως: $X - H \cdots Y - Z$ με τις τρεις τελείες να υποδεικνύουν τον σχηματισμό του υδρογονικού δεσμού. Το $X - H$ αναφέρεται στον δότη του υδρογονικού δεσμού. Ο δέκτης Y είναι είτε ένα άτομο είτε ένα ανιόν, ένα τμήμα ενός μορίου είτε ένα άλλο μόριο $Y - Z$, τα οποία μεταξύ τους ενώνονται με κάποιο είδος δεσμού. Στη περίπτωση που η απόσταση $X - H$ είναι ίση με την απόσταση $Y - Z$, τότε ο δημιουργούμενος υδρογονικός δεσμός είναι συμμετρικός. Σε

οποιαδήποτε περίπτωση, ο δέκτης είναι μια περιοχή με περισσά ηλεκτρονιακού φορτίου όπως ένα μονό ζεύγος Y ή ένα ζεύγος Y – Z, συνδεδεμένοι μεταξύ τους με π-δεσμό.

Η διαμόρφωση ενός υδρογονικού δεσμού μπορεί να διαφέρει σημαντικά ανάλογα την περίσταση. Στην απλούστερη των περιπτώσεων, ένας υδρογονικός δεσμός μπορεί να αλληλεπιδρά αποκλειστικά με έναν μόνο δέκτη. Όταν ο αριθμός των δεκτών αυξάνεται, οι υδρογονικοί δεσμοί που σχηματίζονται ονομάζονται *διπλά-διακλαδισμένοι* και *τριπλά-διακλαδισμένοι* (bifurcated και trifurcated) αντίστοιχα. Σαν εναλλακτικός ορισμός μπορεί να θεωρηθεί ότι το άτομο του υδρογόνου σχηματίζει δεσμό με δύο άλλα άτομα, αλλά το ίδιο να μην αποτελεί το κέντρο. Τότε μπορεί να ονομαστεί ως *δι-κεντρικό* (two-centered) και οι υπόλοιπες διαμορφώσεις κατά συνέπεια ως *τρι-κεντρικές* και *τέτρα-κεντρικές* αντίστοιχα (three-centered και four-centered).



Σχήμα 1.1. Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών «διαμορφώσεων» υδρογονικών γεφυρών. (a) απλός υδρογονικός δεσμός με έναν δέκτη, (b) διπλά διακλαδισμένος υδρογονικός δεσμός, (c) τριπλά διακλαδισμένος υδρογονικός δεσμός.

Η περιγραφή της αλληλεπίδρασης μορίων ή ατόμων συνδεδεμένα με δεσμούς υδρογόνου είναι μια σύνθετη διεργασία. Η συνολική ενέργεια ενός δεσμού συμπεριλαμβάνει συνεισφορές ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων από την πόλωση του ατόμου/μορίου, αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου και διασποράς, καθώς και στερικά φαινόμενα. Η κυριότερη συνεισφορά προκύπτει από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση (ΔV_{es}). Μοντελοποιώντας την αλληλεπίδραση δύο μονομερών, θεωρώντας την ως ένα κεντρικό δυναμικό Coulomb (Coulomb Potential), γράφεται ως:⁴

$$\Delta V_{es} = \sum \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} - \int \sum \frac{Z_a \rho_b(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} d\mathbf{r} - \int \sum \frac{Z_b \rho_a(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|} d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho_a(\mathbf{r}) \rho_b(\mathbf{r})}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad 1.1$$

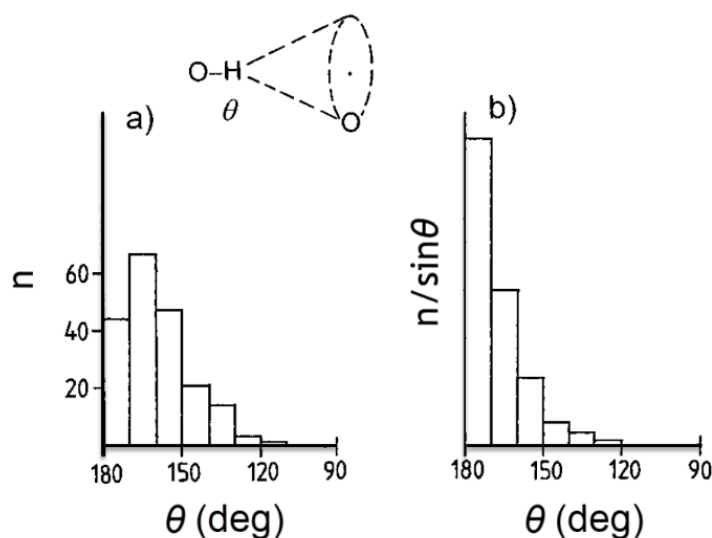
Με το a, b να αναφέρονται στο μονομερές a , και b , αντίστοιχα, Z , είναι το πυρηνικό φορτίο, R_{ab} η σχετική απόσταση μεταξύ των 2 μονομερών, $\rho(\mathbf{r})$, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου. Για τον αναλυτικό υπολογισμό της είναι απαραίτητη η επακριβής γνώση των ανωτέρω ποσοτήτων, μια διαδικασία αρκετά δύσκολη ακόμα και για υπολογιστικές μεθόδους. Οι αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου είναι αυτές που εξηγούν την τάση που έχουν πολλοί ισχυροί δεσμοί υδρογόνου να μοιάζουν με ομοιοπολικούς δεσμούς. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων η μεταφορά φορτίου γίνεται από ένα μοναχικού ζεύγους ηλεκτρονιακό τροχιακό (lone pair electron orbital) του δότη, προς το αντιδεσμικό τροχιακό, σ^* του δέκτη. Ο όρος διασποράς συνήθως είναι ιστροπικός, περιγράφει ασθενέστερες van

der Waals αλληλεπιδράσεις και μπορεί να περιγραφεί σε αρκετά καλή προσέγγιση από ένα δυναμικό Lennard-Jones:

$$E \sim \frac{A}{r^6} - \frac{B}{r^{12}} \quad 1.2$$

Κατευθυντικότητα και συνεργατικότητα

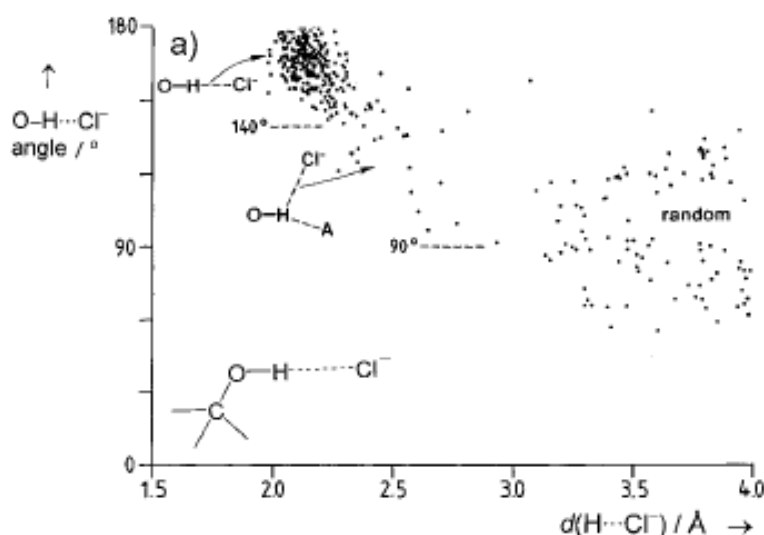
Μια ακόμα σπουδαία ιδιότητα που διαχωρίζει τους υδρογονικούς δεσμούς από τους ομοιοπολικούς είναι το ότι επιδεικνύουν *κατευθυντικότητα* (directionality) και δεν είναι γραμμικοί.⁵⁻⁸ Τόσο ο δότης όσο και ο δέκτης, αποκλίνουν εξαιτίας της εισαγωγής ενός γεωμετρικού παράγοντα της μορφής $\sin(\theta)$, με θ τη γωνία μεταξύ των 2 διαδοχικών ατόμων ή μορίων του νοητού κώνου που μπορεί να σχηματιστεί μεταξύ τους. Η πιο πιθανή γωνία για τους δότες αντιστοιχεί σε εύρος των 150°-175° (Σχ. (1.2)).⁹



Σχήμα 1.2. Σχηματική αναπαράσταση της κατευθυντικότητας υδρογονικών δεσμών $O - H \cdots O$ σε υδρογονάνθρακες ($H \cdots O < 2 \text{ \AA}$). Στην κορυφή ο κώνος που με γωνία θ που μπορεί να σχηματίσει ο υδρογονικός δεσμός τύπου $H \cdots O$. **(a)** Ιστόγραμμα του αριθμού των υδρογονικών δεσμών που μπορούν να σχηματιστούν συναρτήσει της γωνίας θ . Το μέγιστο παρουσιάζεται σε ελαφρώς κυρτές γωνίες θ . **(b)** Ιστόγραμμα κανονικοποιημένο κατά παράγοντα βάρους $1/\sin(\theta)$ το οποίο αναπαριστά τη συχνότητα των υδρογονικών δεσμών ανά στερεά γωνία. Από την αναφορά.¹⁰

Το μήκος των δεσμών υδρογόνου παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις ανάλογα την περίπτωση. Στους ομοιοπολικούς δεσμούς, όπως ο δεσμός $C - C$, το μήκος του δεσμού στο διαμάντι και στο αέριο αιθάνιο διαφέρει ελάχιστα. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και για τις ενέργειες μεταξύ των δεσμών.^{10,11} Τα μήκη υδρογονικών δεσμών σε κρυσταλλικές δομές μικρών βιολογικών μορίων διαφέρουν έως και 10% κατά μέση τιμή ανάλογα με το είδος της κρυσταλλικής δομής που σχηματίζεται με διαφορετικές ενέργειες μεταξύ τους.

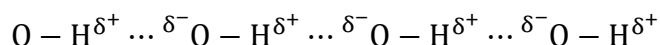
Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση που η κατευθυντικότητα συσχετίζεται με το μήκος του υδρογονικού δεσμού όπως φαίνεται στο Σχ.(1.3).



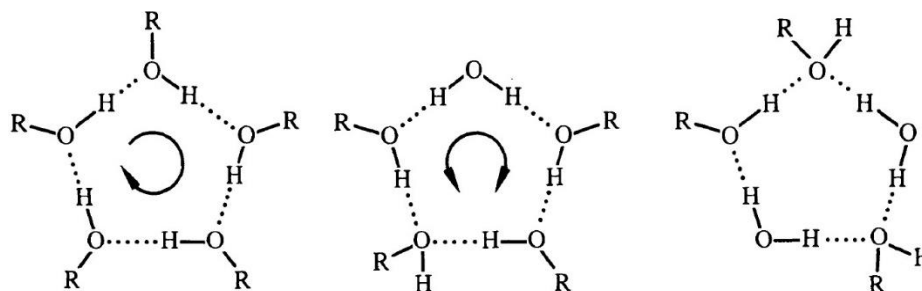
Σχήμα 1.3. Διάγραμμα διασποράς της γωνιακής κατανομής των αλληλεπιδράσεων δεκτών $X - H \cdots Cl^-$ με δότες την υδροξυλική ομάδα $O - H$ κανονικοποιημένα ως προς την απόσταση του υδρογονικού δεσμού $d(H \cdots Cl^-)$. Η γραφική παράσταση περιλαμβάνει όλες τις αλληλεπιδράσεις που βρίσκονται σε κρυσταλλικές δομές εντός αποστάσεως $d < 4 \text{ \AA}$. Από την αναφορά.¹⁰

Για μικρές αποστάσεις μεταξύ των δεσμών τείνουν να ευνοούνται οι γραμμικές διαμορφώσεις ενώ καθώς το μήκος του δεσμού αυξάνεται, παρατηρούνται αποκλίσεις. Στην ενδιάμεση περιοχή, που δεν παρατηρείται μεγάλος αριθμός δεσμών, επικρατούν κυρίως διπλο – διακλαδισμένες διαμορφώσεις ενώ για ακόμα μεγαλύτερες αποστάσεις ο προσανατολισμός είναι τυχαίος και οφείλεται κυρίως στο ότι οι $X - H$ ομάδες δεν αλληλεπιδρούν άμεσα. Ο βαθμός της κατευθυντικότητας εξαρτάται από την πολικότητα του δότη και μειώνεται όσο ο δέκτης είναι λιγότερο πολικός. Παράλληλα, ο δέκτης έχει μικρή αλλά όχι αμελητέα συνεισφορά.¹²

Σε πραγματικά συστήματα, οι υδρογονικοί δεσμοί δεν απαντώνται σαν μεμονωμένες οντότητες αλλά σχηματίζουν σύνθετα δίκτυα υδρογονικών δεσμών. Συνεπώς, η ενέργεια του κάθε δεσμού, εκτός από εξωτερικές παραμέτρους όπως η κρυσταλλικότητα, η θερμοκρασία, το PH του διαλύματος κ.τ.λ., επηρεάζεται άμεσα από τη διαμόρφωση των δικτύων. Εμφανίζουν *συνεργατικότητα* ή *μη προσθετικότητα* (*cooperativity* ή *non-additivity*). Η συνολική ενέργεια του δικτύου μπορεί να είναι ακόμα και μεγαλύτερη από το άθροισμα των μεμονωμένων δεσμών που το απαρτίζουν. Διακρίνονται 2 είδη συνεργατικότητας: η σ -συνεργατικότητα και η π -συνεργατικότητα.¹³ Η σ -συνεργατικότητα είναι αυτή που οδηγεί τον αυθόρμητο σχηματισμό πολικών ομάδων. Απαιτεί οι λειτουργικές μονάδες να εμφανίζουν ιδιότητες δέκτη και δότη ταυτόχρονα, όπως για την περίπτωση της υδροξυλικής ομάδας, $O - H$. Η πόλωση προκύπτει από την μεταφορά φορτίου μέσα από τον σ -δεσμό των υδροξυλικών ομάδων:

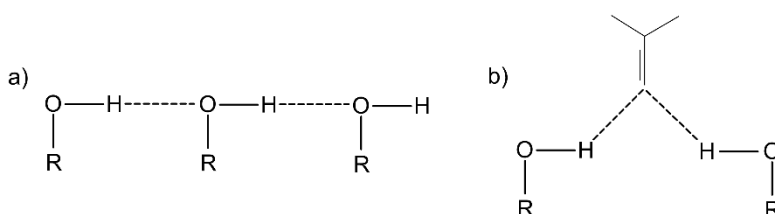


Στην περίπτωση που υπάρχει ομοιόμορφη κατεύθυνση δέκτη και δότη, οι αλυσίδες αυτές μπορεί να είναι είτε γραμμικές είτε κυκλικές. Για κυκλικές αλυσίδες έχουν επικρατήσει οι ορισμοί ως *ομοδρομικές*, *αντιδρομικές* και *ετεροδρομικές* διαμορφώσεις (**Σχ.(1.4)**).



Σχήμα 1.4. (Από **αριστερά** προς τα **δεξιά**) Ομοδρομικές, αντιδρομικές και ετεροδρομικές διαμορφώσεις σε κυκλικούς υδρογονάνθρακες. Από την αναφορά.¹³

Αυτού του είδους οι κυκλικές δομές που αποτελούνται από 4, 5, 6 ή 7 υδρογονικούς δεσμούς συναντώνται συχνά σε μορφές του πάγου και ένυδρα κλαθράτα.¹⁴ Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι ομοδρομικές και αντιδρομικές διαμορφώσεις μπορούν να εμφανίζουν και *αντισυνεργατικότητα* (*anti-cooperativity*). Η αντισυνεργατικότητα εξηγεί γιατί στις περισσότερες περιπτώσεις οι ομοδρομικές διαμορφώσεις προτιμώνται έναντι των αντιδρομικών.¹³



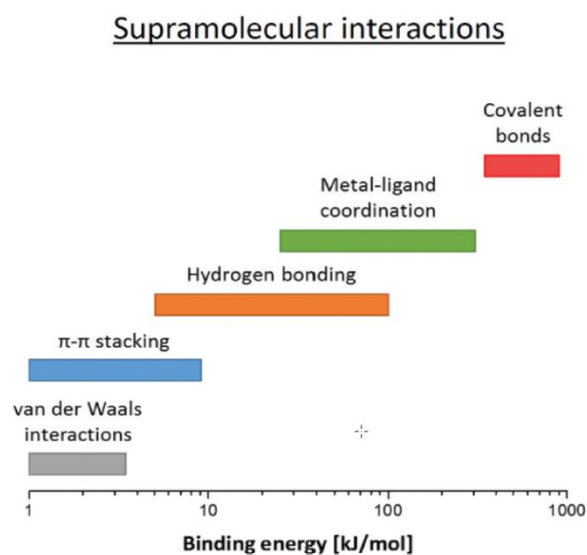
Σχήμα 1.5. (a) Μια γραμμικά συνεργατική διάταξη και μια (b) αντισυνεργατική διάταξη υδρογονικών δεσμών.

Η *π*-συνεργατικότητα, ή αλλιώς ονομαζόμενη ως συντονιστικά υποβοηθούμενοι υδρογονικοί δεσμοί (Resonance Assisted Hydrogen Bond, RAHBs), απαιτεί οι παρακείμενες υδρογονικά συνδεδεμένες λειτουργικές ομάδες των ενώσεων να συνδέονται με *π*-δεσμούς.^{15,16} Περιλαμβάνει την ηλεκτρονιακή πόλωση στους πολλαπλούς ομοιοπολικούς δεσμούς διμερών και πολυμερών, καρβοξυλικών ομάδων και αμινομάδων.¹² Ειδικά για τις τελευταίες, η ιδιότητα αυτή επιτρέπει το σχηματισμό κυκλικών και δακτυλιοειδών (ring-like) δομών στην δευτεροταγή τάξη οργάνωσης των πρωτεϊνών.¹⁷

Ενεργειακή κατάταξη υδρογονικών δεσμών

Στην τελευταία αυτή παράγραφο θα αποπειραθούμε να κατηγοριοποιήσουμε τους υδρογονικούς δεσμούς ανάλογα με την ενέργεια του δεσμού. Διακρίνονται τρεις (εν γένει αυθαίρετα προσδιορισμένες) κατηγορίες: τους *ισχυρούς* υδρογονικούς δεσμούς, τους *μέσους* (moderate strength)

και τους ασθενείς.¹² Οι ισχυροί υδρογονικοί δεσμοί ($E \sim >15$ kcal/mol) εμφανίζουν ψευδο-ομοιοπολικό χαρακτήρα. Από πειράματα δονητικής φασματοσκοπίας βρέθηκε ότι ισχυροί υδρογονικοί δεσμοί σχηματίζονται όταν οι τιμές της σταθεράς διαχωρισμού (dissociation constant), pK_a , ανάμεσα στο δέκτη και το δότη βρίσκονται εντός ενός συγκεκριμένου εύρους ΔpK_a .^{18,19} Σε υψηλές ενέργειες έχει παρατηρηθεί και μια συνεχής μετάβαση από υδρογονικούς δεσμούς σε ιοντικές αλληλεπιδράσεις. Αν μια αλληλεπίδραση $X^{\delta-} - H^{\delta+} \dots Y^{\delta-} - H^{\delta+}$ το συνολικό φορτίο στο $X - Y$ και $Y - H$ είναι μηδέν, τότε οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι τύπου διπόλου - διπόλου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι ομάδες $O - H$ των αλκοολών με την υδροξυλική ομάδα να έχει πλεόνασμα αρνητικού φορτίου εκτός από την ήδη υπάρχουσα διπολική ροπή της. Ως μέσοι υδρογονικοί δεσμοί αναφέρονται εκείνοι που οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις κυριαρχούν ($4 < 5 < 15$ kcal/mol). Για μεγαλύτερες τιμές ενεργειών οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις υφίστανται κορεσμό και θα πρέπει να εισαχθούν διορθωτικοί όροι όπως η *εμπλαστότητα* (*softness*, s^0) που σχετίζονται με την ομοιοπολικότητα.²⁰ Στο αντίθετο άκρο των χαμηλών ενεργειών, ο πλήρης διαχωρισμός ανάμεσα σε ασθενείς υδρογονικούς δεσμούς και αλληλεπιδράσεις τύπου van der Waals είναι εν γένει απροσδιόριστος. Μια σχηματική αναπαράσταση του συνήθους ενεργειακού εύρους των υδρογονικών αλληλεπιδράσεων, σε σύγκριση με άλλες κοινές αλληλεπιδράσεις, δίνεται στο **Σχ.(1.6)**.



Σχήμα 1.6. Ενέργειες δεσμών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που αντιστοιχούν σε αντιστρεπτές διεπαφές διαφορετικής φύσεως. Από την αναφορά.²¹

Άμορφες μονοϋδροξυλικές Αλκοόλες

Εισαγωγή

Οι αλκοόλες, και δη οι μονοϋδροξυλικές, αποτελούν ένα από τα πιο χρήσιμα και εύχρηστα συστήματα για τη μελέτη ρευστών συνδεδεμένα με υδρογονικούς δεσμούς. Εμφανίζουν ποικιλομορφία σε μοριακό επίπεδο, είτε μεταβάλλοντας το μήκος και τη διακλάδωση της αλκυλικής αλυσίδας είτε την θέση της υδροξυλικής ομάδας. Σε σχέση με το νερό, μπορούν πιο εύκολα να υποψυχθούν. Επιπλέον, ακόμα και οι «χαμηλές» αλκοόλες, αποτελούν ενώσεις που βρίσκουν μια πληθώρα χημικών, φαρμακευτικών και βιομηχανικών εφαρμογών.^{22,23} Εύλογα λοιπόν γίνεται αντιληπτό, ότι η μελέτη των «απλών» αυτών ενώσεων και η κατανόηση των ιδιοτήτων τους, τόσο συλλογικά όσο και σε μοριακό και ατομικό επίπεδο, αποτελεί ένα μείζονας σημασίας θέμα.

Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών-Debye μηχανισμός

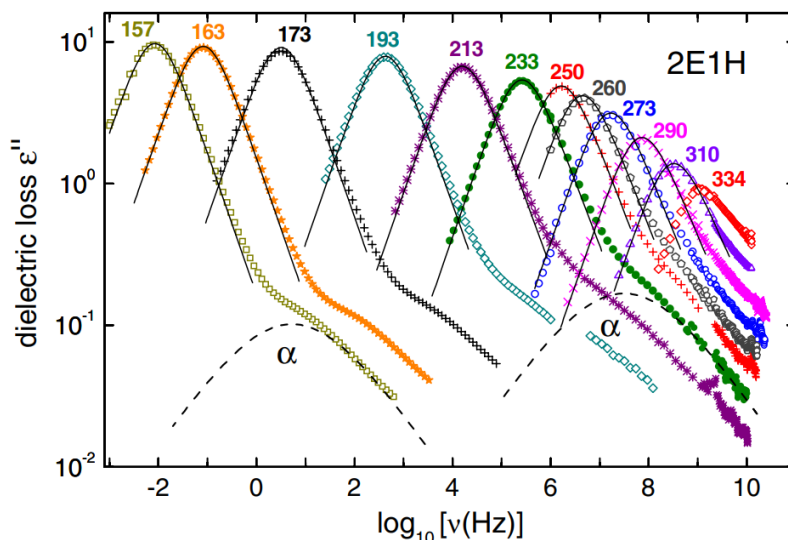
Το βασικότερο χαρακτηριστικό της δυναμικής τους απόκρισης, το οποίο τις κάνει να ξεχωρίζουν σε σχέση με άλλα μακρομόρια, είναι η ισχυρή διηλεκτρική απορρόφηση που εμφανίζουν και η έντονη πολικότητα εξαιτίας της παρουσίας της υδροξυλικής ομάδας. Αυτό το χαρακτηριστικό καθιστά τη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία (ΔΦ) ως μια εξαιρετική τεχνική μελέτης τους.

Οι καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών των μονοϋδροξυλικών αλκοολών χαρακτηρίζονται από την παρουσία τριών μηχανισμών χαλάρωσης. Στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων, εμφανίζονται δύο χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν σε έναν δευτερεύοντα μηχανισμό χαλάρωσης, γνωστό ως β-μηχανισμό (Johari-Goldstein β-process) και στον πρωτεύοντα α-μηχανισμό (α-process), ο οποίος εν γένει είναι συνδεδεμένος με φαινόμενα μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση. Σε χαμηλότερες συχνότητες εμφανίζεται ένας ακόμα ισχυρότερος μηχανισμός, ο μηχανισμός Debye, του οποίου η προέλευση αποτελεί αντικείμενο έρευνας εδώ και αρκετές δεκαετίες. Ο β-μηχανισμός εμφανίζει γραμμική θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου Arrhenius ενώ ο α-μηχανισμός και ο Debye μηχανισμός εμφανίζουν θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). Οι αναλυτικές εκφράσεις για τις 2 εξαρτήσεις (Arrhenius αριστερά και VFT δεξιά) δίνονται από:

$$f_{\max} = f_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad f_{\max} = f_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad 1.3$$

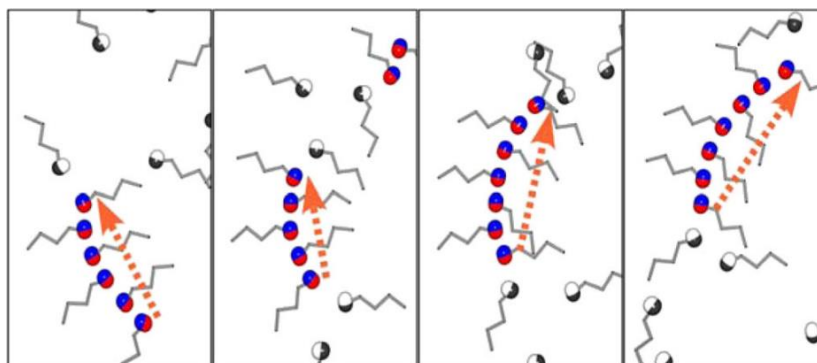
Τα χαρακτηριστικά που εμφανίζει ο μηχανισμός Debye υπερτονίζουν την «διαίτερη» του φύση και τη σημασία του. Έχει παρατηρηθεί καθαρά σε πειράματα ΔΦ και σε μηχανικές μετρήσεις.²⁴⁻²⁶ Χαρακτηριστικά του ανιχνεύονται σε μετρήσεις χαλάρωσης spin-πλέγματος (spin-lattice relaxation) από πειράματα Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) ενώ δεν

εμφανίζεται σε πειράματα αποπολωμένης σκέδασης φωτός (depolarized light scattering) και σε θερμοδομετρικές μετρήσεις.²⁷⁻²⁹



Σχήμα 1.7. Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών για την 2-αίθυλο-1-εξανόλη (2E1H) σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Οι αριθμοί αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες στις οποίες πάρθηκαν οι καμπύλες. Οι μαύρες συνεχόμενες γραμμές τονίζουν τον μηχανισμό Debye ενώ οι συνεχόμενες διακεκομμένες γραμμές τον α-μηχανισμό. Από την αναφορά.³⁰

Πρώτος ο Debye το 1929 διερεύνησε την διηλεκτρική απόκριση διαφόρων μονοϋδροξυλικών αλκοολών. Περιέγραψε σε ικανοποιητικό βαθμό την απόκριση της 1-προπανόλης εφαρμόζοντας την θεωρία που ο ίδιος είχε αναπτύξει το 1913. Λίγα χρόνια μετά ο Girard υπολόγισε σημαντικά υψηλότερες διηλεκτρικές εντάσεις για τις πρωτοταγείς αλκοόλες σε σύγκριση με τα τριτοταγή ισομερή τους, δικαιολογώντας το εύρημα αυτό σε συμπλέγματα που συσχετίζονται και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.³¹ Μέχρι πρόσφατα, ο μηχανισμός Debye αποδίδονταν στο επονομαζόμενο μοντέλο της μεταβατικής αλυσίδας (Transient Chain Model, TCM) (Σχ.(1.8)) το οποίο προτάθηκε από τους Gainaru *et al.*²⁹ Σύμφωνα με το TCM μοντέλο, ο μηχανισμός Debye αντιστοιχεί στη χαλάρωση υπερμοριακών δομών οι οποίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω υδρογονικών



Σχήμα 1.8. Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου της μεταβαλλόμενης αλυσίδας. Οι υδροξυλικές ομάδες συμβολίζονται με άσπρο και γκρι χρώμα ενώ οι υδροξυλικές ομάδες που σχηματίζουν την μεταβαλλόμενη αλυσίδα και αλληλεπιδρούν μέσω υδρογονικών δεσμών με μπλε και κόκκινο. Το πορτοκαλί βέλος αντιστοιχεί στο διάνυσμα αρχής τέλους στις διπολικής ροπής της μεταβαλλόμενης αλυσίδας. Από την αναφορά.²⁹

δεσμών. Τα μόρια της αλκοόλης σχηματίζουν μια «πολυμερική» αλυσίδα με τις αναπτυσσόμενες διπολικές ροπές παράλληλες σε αυτήν. Η δομή αυτή είναι δυναμική: ένα μόριο της αλκοόλης απομακρύνεται από το ένα άκρο της αλυσίδας και ένα έτερο μόριο αλκοόλης συνδέεται στο άλλο άκρο της, μεταβάλλοντας συνέχεια του ολικό διάνυσμα αρχής-τέλους της διπολικής ροπής της «δυναμικής» αυτής αλυσίδας.

Ωστόσο πρόσφατα ευρήματα έρχονται να ανατρέψουν την πρόταση αυτή προτείνοντας ένα εναλλακτικό μοντέλο για την προέλευση του μηχανισμού Debye.³² Από την ταυτόχρονη πραγματοποίηση διηλεκτρικών και ρεολογικών μετρήσεων στην 2-αίθυλο-1-εξανόλη (2E1H) (Ρεο-Διηλεκτρική Φασματοσκοπία, Rheo-Dielectric Spectroscopy) η παραμόρφωση λόγω της διάτμησης επιταχύνει την δομική χαλάρωση της αλυσίδας (α -μηχανισμός, τ_α), του Debye μηχανισμού (τ_D) αλλά και την συνολική χαλάρωση (terminal relaxation, τ_f) της 2E1H. Βρέθηκε ότι οι χρόνοι χαλάρωσης συνδέονται μεταξύ τους με τη σχέση: $\tau_D^2 \sim \tau_\alpha$ και ότι η ποσότητα, τ_D^2/τ_α , εμφανίζει γραμμική θερμοκρασιακή εξάρτηση. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με το TCM μοντέλο, εμπεριέχοντας αλληλεπίδραση μικρότερων μηκών (sub-chains). Η επιτάχυνση στους χρόνους χαλάρωσης θα μπορούσε να εξηγηθεί με την καταστροφή της μεταβαλλόμενης υπερμοριακής αλυσίδας, αλλά θα οδηγούσε στην ταυτόχρονη μείωση του λόγου των χρόνων χαλάρωσης της αλυσίδας, τ_D/τ_α και της διηλεκτρικής έντασης, $\Delta\epsilon_D/\Delta\epsilon_\alpha$, κάτι που δεν παρατηρήθηκε πειραματικά. Αντίθετα προτείνουν ένα μοντέλο που αντιμετωπίζει τις υπερμοριακές αυτές αλυσίδες σαν ένα μη εναγκαλισμένο, «ζωντανό» πολυμερές.

Επίδραση της χημικής δομής στην δυναμική μονοϋδροξυλικών αλκοολών

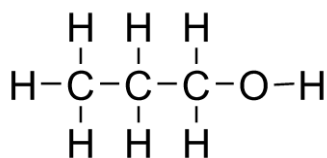
Από τις αρχές τις δεκαετίας του 1960 ο *Dannhauser* και ο *Johari* και αργότερα ο *Vij* συμπέραναν ότι η διηλεκτρική ένταση των μονοϋδροξυλικών αλκοολών εξαρτάται από τη διακύμανση του μήκους τους και τη θέση της υδροξυλικής τους ομάδας.^{33,34} Τις διαχώρισαν σε 2 βασικές κατηγορίες: αυτές οι οποίες έχουν την υδροξυλική ομάδα στα άκρα τους και σε αυτές που η υδροξυλική ομάδα είναι σε μια μη τερματική θέση της αλυσίδας. Οι πρώτες ευνοούν τον σχηματισμό γραμμικών αλυσίδων ενώ οι δεύτερες το σχηματισμό κυκλικών και δενδροειδών μορφολογιών με υψηλή και χαμηλή διηλεκτρική ένταση αντίστοιχα. Επιπλέον, διηλεκτρικές μετρήσεις στην *j*-μεθυλο-3-επτανόλη, με $j = 3, 4, 5, 6, 7$ μελέτησαν την επίδραση της ισομέρειας και έδειξαν ότι η ένταση του μηχανισμού Debye επηρεάζεται έντονα από τη θέση της μεθυλικής ομάδας.³⁵

Μια ακόμα σημαντική ποσότητα που περιγράφει τις αλλαγές στις συσχετίσεις, εξαιτίας της μικρής εμβέλειας προσανατολιστικών αλληλεπιδράσεων, είναι ο παράγοντας διόρθωσης Kirkwood, g_k . Οι τιμές του μπορούν να διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με το είδος της μονοϋδροξυλικής αλκοόλης που μελετάται και κυμαίνονται από 0.4 μέχρι 6.³⁶ Όταν $g_k > 1$ εννοείται ο παράλληλος προσανατολισμός

των διπόλων των υδροξυλικών ομάδων ενώ για $g_k < 1$, ευνοούνται οι κυκλικές ή δενδροειδείς μορφολογίες. Στις υψηλές θερμοκρασίες ο παράγοντας Kirkwood τείνει να προσεγγίσει την μονάδα. Διακρίνονται 2 ξεχωριστές περιπτώσεις. Όταν $g_k > 1$, σχετίζεται με το αυθόρμητο σπάσιμο των υδρογονικών δεσμών εξαιτίας θερμικών διακυμάνσεων με τις αλληλεπιδράσεις των διπόλων κατά συνέπεια, να είναι μεμονωμένες. Όταν $g_k \leq 1$, το αποτέλεσμα αυτό ερμηνεύεται με την ταυτόχρονη ύπαρξη γραμμικών και κυκλικών μορφολογιών.³⁷

Επιπλέον, η πλειονότητα των μονοϋδροξυλικών αλκοολών εμφανίζουν στη θερμοκρασία των 250 K, μια ανωμαλία στην οποία παρατηρείται απότομη μείωση της διηλεκτρικής έντασης. Αυτή σχετίζεται με την απότομη αλλαγή του πληθυσμού των υδρογονικών δεσμών στην θερμοκρασιακή περιοχή αυτή.³⁸ Σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι σχηματιζόμενοι υδρογονικοί δεσμοί είναι ανοιχτοί και κλειστοί, ενώ σε κατώτερες θερμοκρασίες ανακατανέμονται μεταξύ τους σε διάφορων ειδών μορφολογίες.

Μελέτη της δυναμικής της 1-προπανόλης απουσία και υπό περιορισμό



Σχήμα 1.9. Μοριακή δομή της 1-προπανόλης κατά Lewis

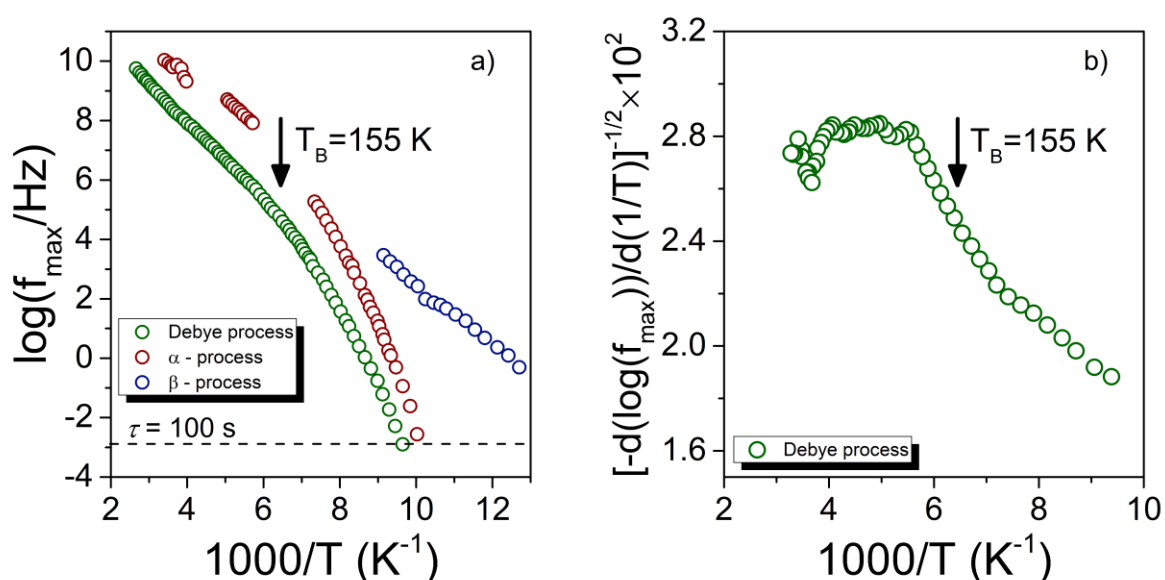
Η 1-προπανόλη έχει μελετηθεί με διάφορες τεχνικές όπως ΔΦ, αποπολωμένη δυναμική σκέδαση φωτός, μηχανικές μετρήσεις, φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), σκέδαση νετρονίων και υπολογιστικές μεθόδους.^{25, 39-41} Από την ανάλυση των διηλεκτρικών δεδομένων διαπιστώνεται ότι η 1-προπανόλη εμφανίζει τους τρεις χαρακτηριστικούς διηλεκτρικούς μηχανισμούς χαλάρωσης που απαντώνται και σε έτερες μονοϋδροξυλικές αλκοόλες (Debye μηχανισμός, α-μηχανισμός, β-μηχανισμός). Χρησιμοποιώντας της αναπαράσταση της παραγώγου του μεγίστου των χαρακτηριστικών συχνοτήτων ηρέμησης, η θερμοκρασιακή εξάρτηση των συχνοτήτων χαλάρωσης μπορεί να γραμμικοποιηθεί μέσω της έκφρασης:

$$\left[\frac{d \log(f_{\max})}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]^{-\frac{1}{2}} = \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \cdot B^{-\frac{1}{2}} \quad 1.4$$

Με την τιμή $T_0 = 0$ αντιστοιχεί σε συμπεριφορά κατά Arrhenius. Η 1-προπανόλη εκδηλώνει διπλή θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου VFT με την θερμοκρασία μετάβασης από VFT-1 σε VFT-2 να ορίζεται σε θερμοκρασία, 155 K.

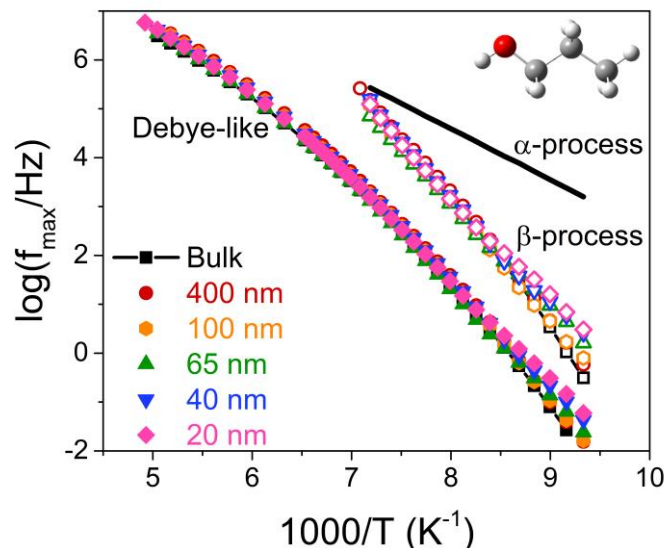
Από υπολογισμούς θεωρίας συναρτησιακού πεδίου (DFT) βρέθηκε ότι η 1-προπανόλη τείνει να σχηματίσει τόσο γραμμικές όσο και κυκλικές δομές αποτελούμενες από 5 επαναλαμβανόμενες ομάδες, με τις τελευταίες να έχουν χαμηλότερη διπολική ροπή ($\mu \sim 2$ D για τις κυκλικές και $\mu \sim 2.18$ D ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα για τις γραμμικές).²⁵ Οι κυκλικές δομές είναι ενεργειακά προτιμητέες σε σύγκριση με τις γραμμικές. Συνεπώς η αλλαγή ης κλίσης της παραγώγου (Σχ. (1.10)) εκφράζει την μετάβαση από γραμμικές σε κυκλικές διαμορφώσεις.

Η δυναμική των μονοϋδροξυλικών αλκοολών υπό περιορισμό έχει μελετηθεί σε μια πληθώρα συστημάτων με τη χρήση διαφορετικών περιοριστικών μέσων.^{25,42,43} Ο περιορισμός συνεισφέρει στην καταστροφή των δικτύων των υδρογονικών δεσμών και μειώνει τον αριθμό των μορίων που συμμετέχουν στις υπερμοριακές υδρογονικά συνδεδεμένες αλυσίδες.



Σχήμα 1.10. (α) Διάγραμμα των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης για την 1-προπανόλη. Οι πράσινοι, κόκκινοι και μπλε κύκλοι αντιστοιχούν στον Debye, α - και β -μηχανισμό αντίστοιχα. Η οριζόντια διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε χαρακτηριστικό χρόνο 100 s. (β) Αναπαράσταση της παραγώγου των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης για τον Debye μηχανισμό. Με βέλος σημειώνεται η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης από VFT-1 σε VFT-2 θερμοκρασιακή εξάρτιση. Δεδομένα ψηφιοποιημένα και προσαρμοσμένα από την αναφορά.³⁹

Ο περιορισμός της 1-προπανόλης με περιοριστικό μέσο νανοπορώδη αλουμίνα (AAO) διαφόρων διαμέτρων μελετήθηκε εκτενώς από την *Ananiadou et al.*²⁵ Παρουσία περιορισμού, οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι ο μηχανισμός Debye μετατρέπεται σε έναν οιονεί-Debye (Debye-like) μηχανισμό. Επιπλέον, στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών η τύπου VFT εξάρτηση των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης αλλάζει σε εξάρτηση τύπου Arrhenius σε θερμοκρασία $T_A \sim 119 \pm 2$ K, ενώ κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης από VFT-1 σε VFT-2 μειώνεται από 155 K σε 137 K. Η θερμοκρασία μετάβασης παραμένει σταθερή και ανεξάρτητη της διαμέτρου των πόρων των δισκίων AAO. Οι χαρακτηριστικές αυτές αλλαγές υπό περιορισμό, καθιστούν τον μηχανισμό οιονεί-Debye λιγότερο συνεργατικό. Από το «πάγωμα» του μηχανισμού Debye και του α -μηχανισμού, σε



Σχήμα 1.11. Διάγραμμα των χαρακτηριστικών συχνοτήτων χαλάρωσης για την 1-προπανόλη και 1-προπανόλη υπό περιορισμό σε δισκία νανοπορώδους αλουμίνας διαφόρων διαμέτρων. Από την αναφορά.²⁵

χαρακτηριστικό χρόνο υαλώδους μετάβασης, $\tau=100$ s, υπολογίστηκαν οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες $T_{g,D}$, $T_{g,\alpha}$ συναρτήσει της διαμέτρου των πόρων, d . Ακολουθούν την εξίσωση:

$$T_{g,D,\alpha} = T_{g,D,\alpha}^{\text{bulk}} - A/d^2 \quad 1.5$$

Με $T_{g,D,\alpha}^{\text{bulk}}$, τη θερμοκρασία «παγώματος» της 1-προπανόλης απουσία περιορισμού.

Η παρόμοια συμπεριφορά και για τους 2 μηχανισμούς, έχει αποδοθεί στην παρουσία ενός διεπιφανειακού στρώματος αλληλεπίδρασης μεταξύ της αλκοόλης και του περιοριστικού μέσου το οποίο υαλοποιείται (vitrification). Επιπλέον η μείωση στη μέση τιμή του γινομένου της θερμοκρασίας με τη διηλεκτρική ένταση, $\langle T \cdot \Delta\epsilon \rangle$, μειώνεται υπό περιορισμό, παρατήρηση συμβατή με το σπάσιμο των υδρογονικών δεσμών και την ύπαρξη περισσότερων κυκλικών και δακτυλιοειδών μορφολογιών. Από υπολογισμούς μέσω DFT, ο αριθμός των μονομερών που συμμετέχουν στον σχηματισμό των υδρογονικά συνδεδεμένων γραμμικών αλυσίδων, είναι μικρότερος σε σχέση με την 1-προπανόλη απουσία περιορισμού.

Ιδιότητες του νερού

Εισαγωγή

Το νερό είναι από τις πιο κοινές και σε πλεόνασμα ενώσεις στο σύμπαν. Απαντάται σε διάφορες καταστάσεις στη φύση και εμφανίζει ένα μεγάλο αριθμό ανωμαλιών στις ιδιότητές του. Οι μοναδικές αυτές ιδιότητες οφείλονται στην ικανότητά του να σχηματίζει δίκτυα υδρογονικών δεσμών. Μερικές από αυτές είναι η ασυνήθιστα υψηλή επιφανειακή του τάση, το γεγονός ότι η πυκνότητά του λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της σε θερμοκρασία 4 °C και η αύξηση της πυκνότητας του κατά την τήξη.^{44,45} Ο συνδυασμός όλων αυτών των παραγόντων καθιστά επιτακτική την μελέτη του με σκοπό την κατανόηση της πολύπλοκης συμπεριφοράς του.

Στη υπο-ενότητα αυτή θα περιγράψουμε τις σημαντικότερες ιδιότητες του μη-κρυσταλλικού νερού, ξεκινώντας από την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών.

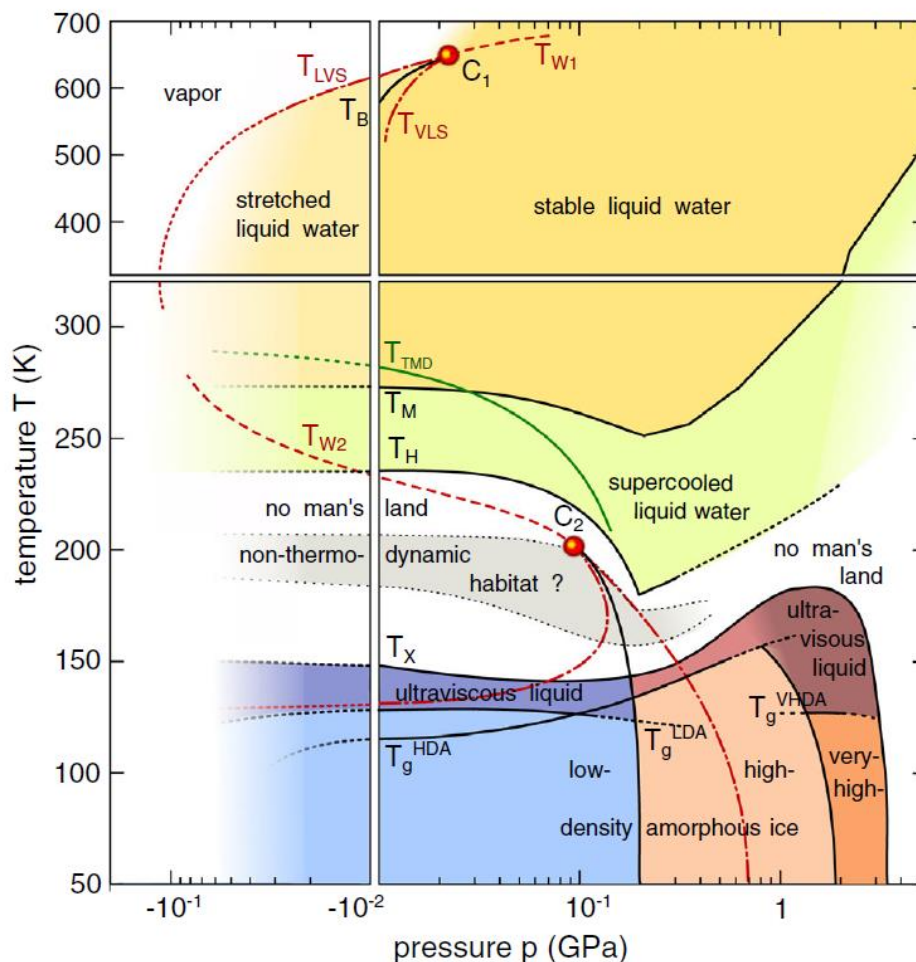
Υαλώδες νερό

Για να γίνει κατανοητή η συμπεριφορά του νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι απαραίτητη η κατανόηση των διαφόρων ειδών του άμορφου πάγου. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων οι δομές αυτές είναι μετασταθείς και τείνουν να μετασχηματίζονται σε άλλες πιο συνήθεις και σταθερές δομές. Η ύπαρξη πολλών διαφορετικών «φάσεων» του υαλώδους νερού με διαφορετική πυκνότητα ονομάζεται *πολυμορφισμός (polymorphism)*, μια ιδέα που συναντάται συχνά στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης.⁴⁶

Ήδη από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα ήταν γνωστό ότι άμορφος πάγος μπορεί να παρασκευαστεί από την εναπόθεση μορίων νερού σε ένα υπόστρωμα το οποίο ψύχεται.⁴⁷ Η πυκνότητα του άμορφου αυτού πάγου ήταν 0.94 g/cm³ και ονομάστηκε Άμορφος πάγος Χαμηλής Πυκνότητας (Low Density Amorphous ice, LDA). Η πιο συνηθισμένη τακτική σχηματισμού άμορφου πάγου γίνεται μέσω συμπίεσης του εξαγωνικού πάγου (I_h) σε υψηλές πιέσεις. Το 1984, έπειτα από συμπίεση εξαγωνικού πάγου σε πιέσεις 1.1 GPa δημιουργήθηκε άμορφος πάγος με πυκνότητα 1.15 g/cm³ και ονομάστηκε Άμορφος πάγος Υψηλής Πυκνότητας χωρίς να έχει υποστεί ανόπτηση (unannealed High Density Amorphous ice, uHDA).⁴⁸

Εάν το δείγμα συνεχίσει να υπόκειται σε ανόπτηση σε πιέσεις >0.8 GPa τότε μετασχηματίζεται σε Πολύ Υψηλής Πυκνότητας Άμορφο πάγο (Very High Density Amorphous, VHDA $\rho=1.29$ g/cm³).⁴⁹ Σε ενδιάμεσες τιμές πίεσης μετασχηματίζεται σε διευρυμένο (extended) HDA (eHDA) ενώ σε χαμηλές τιμές πιέσεων μετασχηματίζεται σε LDA.⁵⁰ Η μετάβαση HDA ↔ LDA είναι μία 1^{ης} τάξης

μετάβαση και εξαρτάται από την προϊστορία του δείγματος και από τον τρόπο παρασκευής του. Έχει παρατηρηθεί σε θερμοκρασίες 105 K και 131 K.⁵¹

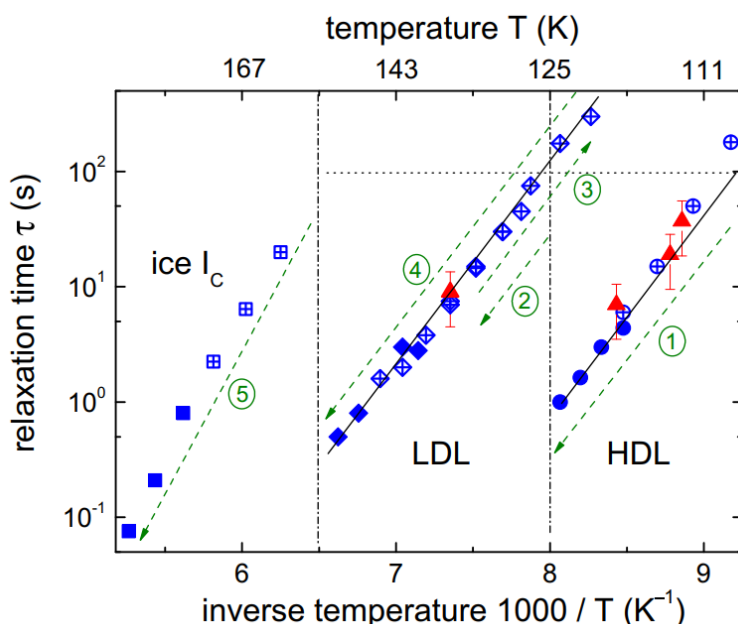


Σχήμα 1.12. Σχηματική αναπαράσταση του διαγράμματος ισορροπίας φάσεων του μη κρυσταλλικού νερού. Στο άνω μέρος του γραφήματος, η γραμμή ζέσεως T_B σταματά σε κρίσιμο σημείο C_1 . Οι μακρώς διακεκομμένες γραμμές T_w^1 και T_w^2 αναφέρονται στις καμπύλες Widom ενώ οι γραμμές με κουκκίδες και γραμμές αναφέρονται σε σπονδυλωτές καμπύλες. Η καμπύλη Widom T_w^2 ξεκινά από το κρίσιμο σημείο υγρού-υγρού, C_2 του οποίου η ύπαρξη είναι πειραματικά ανεπιβεβαίωτη. Τα υπόλοιπα ακρωνύμια περιλαμβάνουν: T_{LVS} για το όριο διαχωρισμού ρευστού-υδρατμού (liquid vapor spinodal), T_{VLS} για τη σπονδυλωτή καμπύλη υδρατμού-ρευστού (Vapor-liquid spinodal), T_M για τη θερμοκρασία τήξης, T_{TMD} για τη θερμοκρασία που απαντάται το μέγιστο της πυκνότητας του νερού, T_H για τη θερμοκρασία της ομογενούς πυρηνογέννησης, T_X για τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και T_g για τη θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης των διαφόρων άμορφων φάσεων του πάγου. Η θερμοκρασιακή περιοχή από 150 K μέχρι 235 K ονομάζεται “No Man’s Land”, στην οποία το νερό κρυσταλλώνεται αυθόρμητα.

Το όριο μεταξύ HDA-LDA αναπαριστά το όριο των μεταβάσεων προς τα πάνω και προς τα κάτω οι οποίες είναι απότομες και μοιάζουν με μεταβάσεις 1^{ης} τάξης. Εξαιτίας φαινομένων υστέρησης, το LDA μπορεί να μελετηθεί εντός της περιοχής του HDA και το αντίστροφο. Το όριο HDA-VHDA αναπαρίσταται με μαύρη συνεχή γραμμή. Διακεκομμένες με κουκκίδες γραμμές είναι απλές προτάσεις ή αναπαριστούν δεδομένα μέσω προεκβολής των αποτελεσμάτων. Στο παρόν διάγραμμα, ο όρος «φάση» χρησιμοποιείται για διευκόλυνση και δεν υπαινίσσεται ότι κάθε κατάσταση που απαντάται στο διάγραμμα αντιστοιχεί σε μία φάση, με τον αυστηρό θερμοδυναμικό ορισμό της. Τέλος μερικές από τις φάσεις του διαγράμματος δεν έχουν παρατηρηθεί πειραματικά. Από την αναφορά.⁵²

Η καθεμία από τις 2 υαλώδεις καταστάσεις του νερού (LDA και HDA) εμφανίζει τη δικιά της θερμοκρασία υάλου. Για την φάση LDA ανιχνεύθηκε η ύπαρξη υαλώδους μετάπτωσης σε θερμοκρασία $T_g^1=136$ K κατά τη θέρμανσή του σε πίεση περιβάλλοντος από Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (ΔΘΣ) έπειτα από αύξηση στη θερμοχωρητικότητα του δείγματος ($\Delta C_p \sim 1\text{J/K}\cdot\text{mol}$).⁵³ Με περαιτέρω θέρμανση το δείγμα μετατρέπεται σε LDL, ενώ κοντά στους 150 K παρατηρείται μια ακόμα αλλαγή φάσης σε κυβικό πάγο (I_c).

Η δεύτερη υαλώδης μετάπτωση του νερού χαρτογραφήθηκε το 2013.⁵⁴ Οι συγγραφείς προετοίμασαν eHDA και κατέγραψαν με ΔΘΣ μια δεύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_g^2=116$ K. Πραγματοποιώντας μετρήσεις ΔΦ, δείγμα eHDA ψύχθηκε σε θερμοκρασία υγρού αζώτου



Σχήμα 1.13. Διάγραμμα των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης για το νερό, όπως αυτοί εξήχθησαν από την θέρμανση δείγματος eHDA. Οι μπλε κύκλοι τα διαμάντια και τα τετράγωνα αναφέρονται σε διηλεκτρικές μετρήσεις. Τα αριθμημένα πράσινα βέλη υποδεικνύουν την θερμική ιστορία του δείγματος. Τα γεμάτα σύμβολα πάρθηκαν κατευθείαν από την κορυφή των διηλεκτρικών μετρήσεων ενώ τα σύμβολα με σταυρό στο κέντρο τους εξήχθησαν εφαρμόζοντας υπέρθεση χρόνου θερμοκρασίας (tT -Superposition). Οι κάθετες μαύρες γραμμές αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνει η αλλαγή των φάσεων ενώ η συνεχόμενη γραμμή με κουκκίδες αντιστοιχεί σε χαρακτηριστικό χρόνο 100 s. Τα κόκκινα τρίγωνα αντιστοιχούν σε χρόνο χαλάρωσης μέσω θερμιδομετρίας $\tau_{\text{cal}} = k_B T_g^2 / q \cdot \Delta E$ με ΔE την ενέργεια ενεργοποίησης η οποία εξήχθη με προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων χρώματος μπλε με μια εξίσωση Arrhenius ($\Delta E = 34$ kJ/mol, $\Delta E_{\text{LDL}} = 34$ kJ/mol) για ρυθμούς θέρμανσης 5, 10, 30 K/min. Με προέκταση των δεδομένων σε χαρακτηριστικό χρόνο 100 s αντιστοιχούν τιμές για τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου για το LDL και HDL 126 K και 116 K αντίστοιχα. Από την αναφορά.⁵⁴

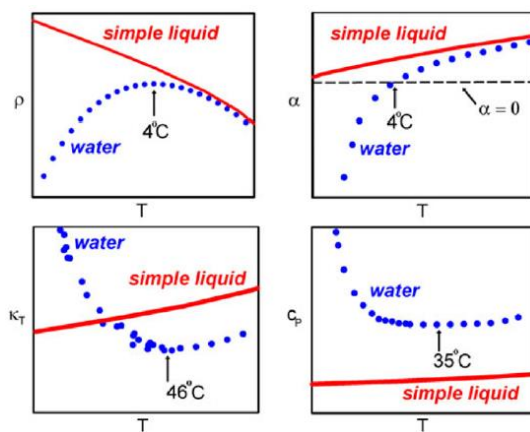
(77 K), θερμάνθηκε με γρήγορο ρυθμό σε θερμοκρασία 109 K και στη συνέχεια καταγράφηκαν οι καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών κατά τη θέρμανση. Το eHDA μετέβη σε LDA και έπειτα σε I_c με τους χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης των κορυφών να εμφανίζουν ασυνέχειες στις

θερμοκρασίες αλλαγής των φάσεων. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε για τις μεταβάσεις HDL→LDL→ I_C → I_h με το δείγμα να μεταβαίνει από μετασταθείς φάσεις σε πιο σταθερές δομές.

Πρόσφατα μια νέα μορφή άμορφου πάγου με πυκνότητα ανάμεσα από το LDA και το HDA παρασκευάστηκε μέσω «αλέσματος» εξαγωνικού πάγου σε χαμηλές θερμοκρασίες από μεταλλικές σφαίρες (ball milling).⁵⁵ Η νέα αυτή φάση ονομάστηκε Άμορφος πάγος Μέσης Πυκνότητας (Medium Density Amorphous ice) με πυκνότητα $\rho=1.02 \text{ g/cm}^3$. Κατά τη θέρμανση το MDA μετασχηματίζεται σε μια μορφή εξαγωνικού πάγου με δομικές ατέλειες, I_{SD} (Stacking Disordered Hexagonal Ice) και στη συνέχεια σε εξαγωνικό πάγο, I_h .

No Man's Land και η εικασία ύπαρξης του 2^{ου} κρίσιμου σημείου

Η προσπάθεια κατανόησης της συμπεριφοράς του νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες αντιμετωπίζει ιδιαίτερες δυσκολίες. Το νερό μπορεί να υποψυχθεί σε θερμοκρασιακό εύρος $\sim 40 \text{ K}$ και να κρυσταλλωθεί αυθόρμητα σε θερμοκρασία $T_H = 235 \text{ K}$ μέσω της ομοιογενούς πυρηνογένεσης.^{56,57} Από την άλλη μεριά, με θέρμανση από την ύαλο οδηγεί σε κρυστάλλωση σε θερμοκρασία 150 K . Συνεπώς στο εύρος αυτό $150 \text{ K} - 235 \text{ K}$ που το νερό αναπόφευκτα κρυσταλλώνεται (σε πίεση περιβάλλοντος), ονομάζεται *No Man's Land* (NMS) και η μελέτη του αντιμετωπίζει ιδιαίτερες δυσκολίες.⁵⁸



Σχήμα 1.14. Μερικές ανώμαλες θερμοδυναμικές ιδιότητες του νερού σε σύγκριση με απλά ρευστά. Σχηματική σύγκριση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της πυκνότητας, ρ , του συντελεστή θερμικής διαστολής, α_P , της ισόθερμης συμπιεστότητας, κ_T και της ισοβαρούς θερμοχωρητικότητας, C_P για το νερό σε σύγκριση με ένα απλό ρευστό. Από την αναφορά.⁵⁹

Η σημασία της NMS γίνεται άμεσα κατανοητή αν αναλογιστεί κανείς την ανώμαλη συμπεριφορά που έχουν οι θερμοδυναμικές συναρτήσεις του συντελεστή ισόθερμης συμπιεστότητας κ_T , της ειδικής θερμοχωρητικότητας C_P αλλά και το συντελεστή θερμικής διαστολής α_P (Σχ.(1.14)). Από τα μέσα της δεκαετίας του 1990 και μετά, έχουν προταθεί αρκετά θεωρητικά σενάρια για να εξηγήσουν την ανώμαλη συμπεριφορά του νερού. Το πιο διαδεδομένο από αυτά, προτάθηκε από τον *Poole et al*, βασισμένο σε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής.⁶⁰

Στο σενάριο αυτό, οι ανωμαλίες του νερού επεξηγούνται αντιμετωπίζοντας το σαν ένα διάλυμα δύο ρευστών.⁵⁹ Τα δύο ρευστά (LDL και HDL), διαχωρίζονται από μία 1^{ης} τάξης Μετάβαση Ρευστού-Ρευστού (Liquid-Liquid Transition, LLT). Απαραίτητη προϋπόθεση είναι και η ύπαρξη ενός δεύτερου κρίσιμου σημείου (Liquid-Liquid Critical Point, LLCP) (Σχ. 1.12, σημείο C₂) το οποίο μπορεί να βρίσκεται είτε σε θετικές είτε σε αρνητικές πιέσεις, με την πλειονότητα του επιστημονικού κόσμου να συγκλίνει προς την πρώτη περίπτωση. Από το C₂ θα ξεκινάει μια καμπύλη Widom (Σχ. 1.12, T_w²) η οποία θα εκτείνεται μαζί με την σπονδυλωτή καμπύλη T_{LVS} και σε αρνητικές πιέσεις. Επιπλέον οι δύο αυτές καμπύλες, μαζί με την καμπύλη T_{VLS}, θα προσεγγίζουν μαζί το κρίσιμο σημείο C₁. Η θέση του προκύπτει μέσω προέκτασης της μετάβασης HDA-LDA σε υψηλότερες θερμοκρασίες και χαμηλότερες πιέσεις εντός του διαγράμματος ισορροπίας φάσεων του νερού. Η πιθανή ύπαρξη των δύο ξεχωριστών θερμοκρασιών υάλου, προσδίδει έδαφος στην υπόθεση αυτή αλλά η θεωρητικά αναμενόμενη θέση του βαθιά εντός της NML, καθιστά τον πειραματικό προσδιορισμό του μέχρι σήμερα ανέφικτο.

Στο σημείο αυτό δημιουργείται ένα ακόμη ερώτημα. Πώς γίνεται να μελετηθεί το νερό εντός την NML; Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος είναι η μείωση του μεγέθους του δείγματος και η εφαρμογή γιγαντιαίων ρυθμών ψύξης (10⁴-10⁷ K/min). Το 2012 οι *Manka et al* κατάφεραν να δημιουργήσουν σταγόνες νερού με διαμέτρους μερικά νανόμετρα και να μελετήσουν τον ρυθμό ανάπτυξης (growth rate) της ομοιογενούς πυρηνογένεσης.⁶¹

Μια ακόμα μέθοδος, που θα μας απασχολήσει στη παρούσα μελέτη, είναι η επίδραση *σκληρών* και *μαλακών περιοριστικών μέσων* (*soft and hard confinement mediums*) στη κρυστάλλωση και τη δυναμική του νερού.

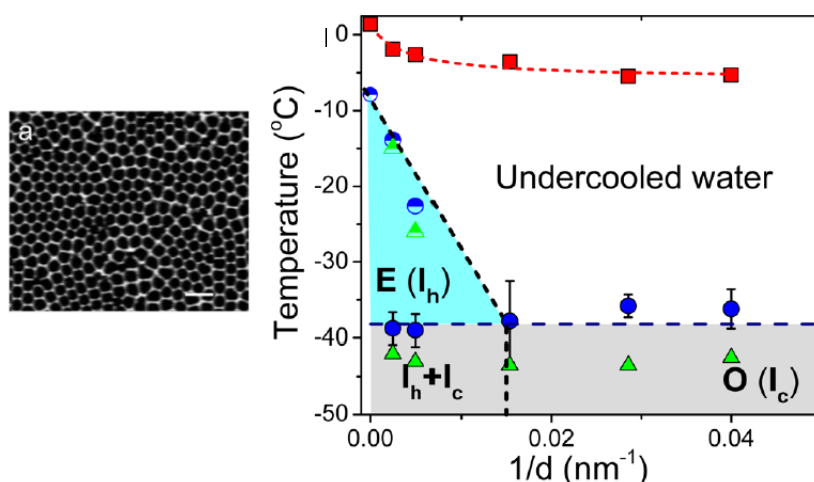
Επίδραση του περιορισμού στη δυναμική του νερού και την κινητική της κρυστάλλωσης

Η κατανόηση της συμπεριφοράς του νερού υπό περιορισμό είναι κομβικής σημασίας. Το νερό απαντάται υπό περιορισμό σε βιολογικά συστήματα όπως στο εσωτερικό των κυττάρων και σε πληθώρα γεωλογικών συστημάτων όπως το εσωτερικό μέρος πλανητών και κομητών.⁶²

Διάφορα περιοριστικά μέσα έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη του νερού υπό περιορισμό.⁶³ Η συμπεριφορά του νερού υπό περιορισμό μελετήθηκε από τον *Suzuki et al.* χρησιμοποιώντας για περιοριστικό μέσο νανοπορώδη αλουμίνα (AAO) με σαφώς καθορισμένους πόρους και διαμέτρους από 400 nm μέχρι 25 nm. Επιπλέον, κατασκευάστηκε το «διάγραμμα ισορροπίας φάσεων» του νερού συναρτήσει της ποσότητας, $1/d$, με d , τη διάμετρο των πόρων.⁶⁴⁻⁶⁶ Σε πόρους με διάμετρο 35 nm και 25 nm παρατηρήθηκε καταστολή του μηχανισμού της ετερογενούς πυρηνογένεσης, εξαιτίας της απουσίας ετερογενειών εντός αυτών. Στις ίδιες διαμέτρους, από περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες

γωνίες (Wide Angle X-Ray Scattering, WAXS) διαπιστώθηκε για πρώτη φορά η ύπαρξη κυβικού πάγου υπό ατμοσφαιρική πίεση. Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων δίνεται στο Σχ.(1.14).

Επιπλέον μελετήθηκε τόσο η κινητική της κρυστάλλωσης εντός των πόρων όσο και η δυναμική του νερού υπό περιορισμό μέσω ΔΦ και φασματοσκοπία υπερύθρου (-IR). Διαπιστώθηκε ο στοχαστικός χαρακτήρας της κρυστάλλωσης μέσω ετερογενούς πυρηνογένεσης και εντοπίστηκε η περιοχή μεταστάθειας θερμοκρασιακού εύρους ~ 4 °C για την ετερογενή και 0.4 °C για την ομογενή πυρηνογένεσης αντίστοιχα.⁶⁴ Για να εξηγηθεί η «διάδοση» της κρυστάλλωσης εντός των πόρων προτάθηκαν 2 μοντέλα τα οποία περιλαμβάνουν ένα κύμα θερμότητας και ένα κρουστικό κύμα, με το δεύτερο να αποτελεί το πιο ρεαλιστικό σενάριο.



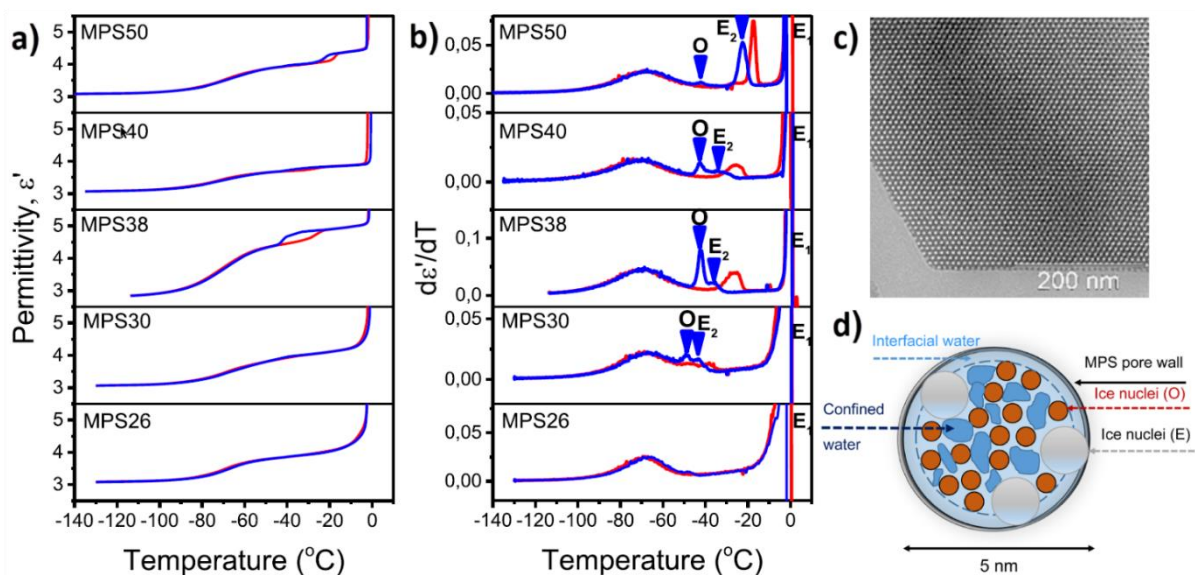
Σχήμα 1.14. (a) Εικόνες από SEM νανοπορώδους αλουμίνας (AAO) με διάμετρο πόρων 400 nm. Η λευκή μπάρας κλίμακας αντιστοιχεί σε 2 mm. (b) Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του νερού εντός AAO. Τα τετράγωνα αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες τήξης συναρτήσει της αντίστροφης διαμέτρου του πόρου. Η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή είναι αποτέλεσμα της προσαρμογής των δεδομένων στην εξίσωση Gibbs-Thomson. Οι κατά το ήμισυ γεμισμένοι κύκλοι αντιστοιχούν στην ετερογενή πυρηνογέννηση ενώ οι γεμισμένοι κύκλοι αντιστοιχούν στην ομογενή πυρηνογέννηση με τα δεδομένα παρμένα από μετρήσεις διηλεκτρικής διαπερατότητας. Τα κατά το ήμισυ γεμισμένα και γεμισμένα τρίγωνα αναφέρονται στις αντίστοιχες θερμοκρασίες μεταβάσεων παρμένα από μετρήσεις ΔΘΣ. Οι γκρι και οι μπλε περιοχές αντιστοιχούν στον σχηματισμό πάγου με ομογενή (O) και ετερογενή πυρηνογέννηση (E) αντίστοιχα. Ο συμβολισμός I_h αναφέρεται στον εξαγωνικό πάγο, I_c στον κυρίως κυβικό πάγο ενώ I_h+I_c αντιστοιχεί κυρίως στην συνύπαρξη I_h και I_c. Από την αναφορά.⁶⁶

Η θερμοκρασία τήξης ακολουθεί μια τροποποιημένη εξίσωση *Gibbs-Thomson*, με την ύπαρξη ενός επιφανειακού στρώματος νερού πάχους *t*, (0.3 nm < *t* < 0.6 nm) το οποίο παραμένει στην υγρή φάση:

$$T_m = T_m^\infty \left(1 - \frac{2\sigma}{\rho\Delta H} \cdot \frac{1}{R-t} \right) \quad 1.6$$

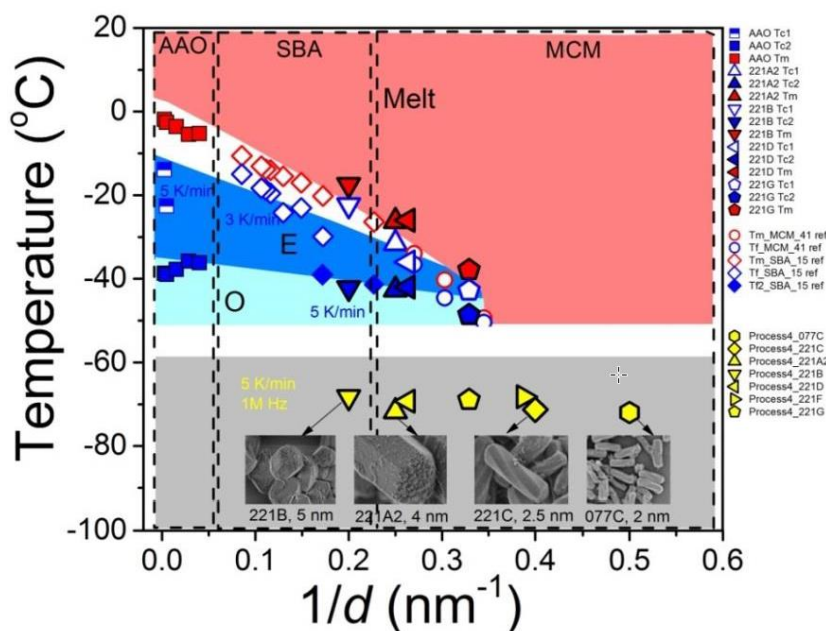
Με T_m^∞ συμβολίζεται το σημείο τήξης του πάγου, T_m το σημείο τήξης του πάγου υπό περιορισμό, σ , την διεπιφανειακή ελεύθερη ενέργεια, ρ , την πυκνότητα του νερού και ΔH , την ενθαλπία τήξης όπως αυτή λαμβάνεται από μετρήσεις $\Delta\Theta\Sigma$. Εκτός από την νανοπορώδη ΑΑΟ, άλλα περιοριστικά μέσα όπως μοριακά κόσκινα, και μεσοπορώδες διοξείδιο του πυριτίου (MesoPorous Silica, MPS) προσφέρουν μεγαλύτερο βαθμό περιορισμού. Τα συστήματα αυτά αναφέρονται ως MCM-41 και SBA-15, SBA-16 και επιτρέπουν τη δημιουργία πόρων με διάμετρο 2-12 nm.⁶⁷⁻⁶⁹

Η Yao *et al.* μελέτησε νερό υπό «μέτριο» (moderate) και σκληρό (hard) περιορισμό χρησιμοποιώντας πορώδης σφαίρες πυριτίας (Hollow Spheres, HS, silica) και MPS αντίστοιχα.⁶⁹ Για την πρώτη περίπτωση (HS), από μετρήσεις $\Delta\Phi$ και $\Delta\Theta\Sigma$ βρέθηκε ότι το νερό που βρίσκεται εκτός των σφαιρών κρυσταλλώνεται ετερογενώς όπως αναμενόταν. Το κλάσμα του που διεισδύει εντός των στενών καναλιών των σφαιρών (~3 nm) κρυσταλλώνεται ομογενώς. Τα αποτελέσματα είναι σε αντιστοιχία με αυτά που εξήχθησαν για την νανοπορώδη ΑΑΟ. Η περίπτωση του σκληρού περιορισμού παρουσιάζει μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Από την καταγραφή του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής διαπερατότητας και την αντίστοιχη παράγωγό της ως προς την θερμοκρασία, (Σχ.(1.15)) εκτός από τους 2 μηχανισμούς κρυστάλλωσης (παρατήρηση μέσω της απότομης μείωσης



Σχήμα 1.15. (a) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας διαλύματος νερού/MPS (με συγκέντρωση πυριτίας 10 νερό %) με διαφορετικές διαμέτρους παρμένα κατά τη ψύξη (μπλε καμπύλες) και επακόλουθη θέρμανση (κόκκινες καμπύλες) με ρυθμό 5°C/min σε συχνότητα $f = 1$ MHz. (b) Παράγωγος της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη θερμοκρασία, συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Ο συμβολισμός O και E αντιστοιχεί στη κρυστάλλωση μέσω ομογενούς και ετερογενούς πυρηνογένεσης, αντίστοιχα. Επιπλέον, μέσω E_1 και E_2 διακρίνεται η ετερογενής πυρηνογένεσης εκτός και εντός των πόρων, αντίστοιχα. (c) Εικόνα από SEM συστήματος MPS. Η λευκή μπάρα αντιστοιχεί σε κλίμακα μήκους 200 nm. (d) Σχηματική αναπαράσταση του νερού εντός MPS. Στο σχήμα απεικονίζονται δύο είδη κρυστάλλων και δύο είδη ρευστών μορίων νερού. Δείχνεται η κρυστάλλωση του πάγου μέσω ετερογενούς και ομογενούς πυρηνογένεσης και κλάσματα υγρού νερού, που υποδεικνύονται ως διεπιφανειακό και υγρό νερό, αντίστοιχα. Επεξεργασμένο από την αναφορά.⁶⁹

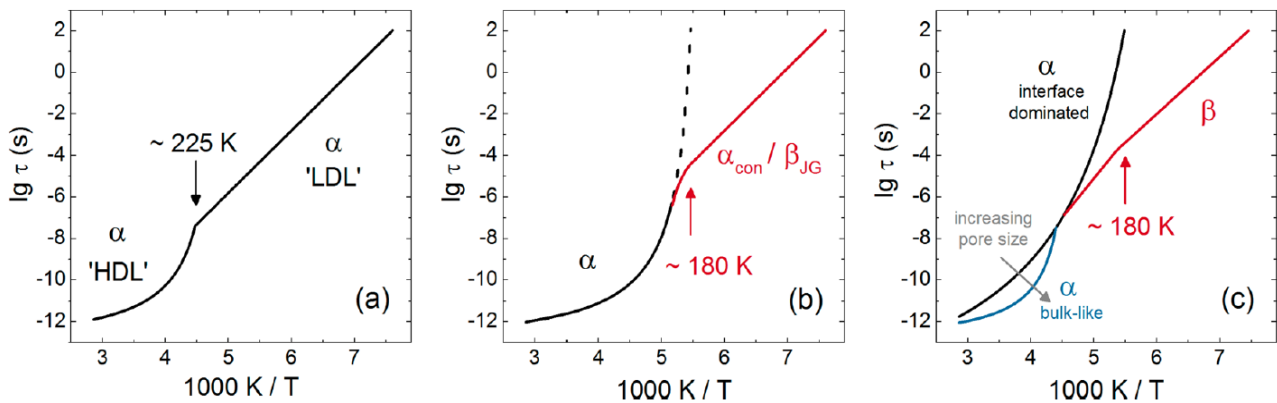
πραγματικού μέρους διηλεκτρικής συνάρτησης), διαπιστώθηκε και η ύπαρξη μιας ευρείας κορυφής σε θερμοκρασία -67°C , η οποία αντιστοιχεί στην χαλάρωση ενός επιφανειακού στρώματος νερού (Σχ. (1.15-b)). Για το υποσύστημα MPS παρατηρείται μόνο η ευρεία κορυφή υποδηλώνοντας την καταστολή της κρυστάλλωσης εντός των πόρων διαμέτρου $d \sim 2.6$ nm. Επιπροσθέτως, από την μελέτη της δυναμικής μέσω $\Delta\Phi$, εντοπίστηκαν 2 μηχανισμοί χαλάρωσης αποδιδόμενοι σε ένα επιφανειακό μη κρυσταλλικό στρώμα νερού κοντά στην επιφάνεια των πόρων και σε νερό εντός του στρώματος αυτού το οποίο εμφανίζει μικρότερη κινητικότητα, αντίστοιχα (Σχ. (1.15-d)). Συνεπώς σε χαμηλές θερμοκρασίες συνυπάρχουν δύο διαφορετικά κλάσματα νερού με ανεξάρτητη και διακρίσιμη δυναμική συμπεριφορά.



Σχήμα 1.16 Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του νερού εντός MPS (μεγάλα σύμβολα) συγκρινόμενα με νερό εντός AAO (Σχ.(3.4)), τετράγωνα σύμβολα) και άλλα δεδομένα MCM/SBA της βιβλιογραφίας. Η κόκκινη περιοχή αντιστοιχεί στο τήγμα. Οι μπλε και οι κυανές περιοχές αντιστοιχούν στον σχηματισμό πάγου μέσω ετερογενούς (E) και ομογενούς (O) πυρηνογένεσης αντίστοιχα. Η γκρι περιοχή αντιστοιχεί σε νερό που παραμένει άμορφο. Τα κίτρινα σύμβολα αντιστοιχούν στην χαλάρωση υπόψυκτου νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες σε συχνότητα 1 MHz. Από την αναφορά.⁶⁹

Αν και υπάρχει συμφωνία από την επιστημονική κοινότητα σχετικά με το κρίσιμο μέγεθος πόρων στο οποίο το νερό μπορεί να κρυσταλλωθεί, η δυναμική υπόψυκτου νερού εντός της NML (αλλά και κάτω από αυτήν) αποτελεί θέμα συνεχιζόμενης συζήτησης. Πειραματικές τεχνικές όπως η $\Delta\Phi$, Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού στερεάς κατάστασης (solid state Nuclear Magnetic Resonance, NMR) αλλά και οιονεί-Ελαστική Σκέδαση Νετρονίων (Quasi-Elastic Neutron Scattering, QENS) έχουν δείξει ότι οι χρόνοι χαλάρωσης του νερού υφίστανται έναν δυναμικό μετασχηματισμό και η θερμοκρασιακή του εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης μεταβαίνει από VFT τύπου εξάρτηση σε Arrhenius.^{63,70} Τα τρία επικρατούντα σενάρια που έχουν προταθεί για την ερμηνεία της μετάβασης αυτής, συνοψίζονται σχηματικά στο Σχ.(1.17). Οφείλεται όμως να τονιστεί,

ότι η ερμηνεία των δεδομένων εξαρτάται από την ανάλυση που αυτά έχουν υποστεί, την τεχνική με την οποία έχουν εξαχθεί οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης του και το είδος του περιορισμού.



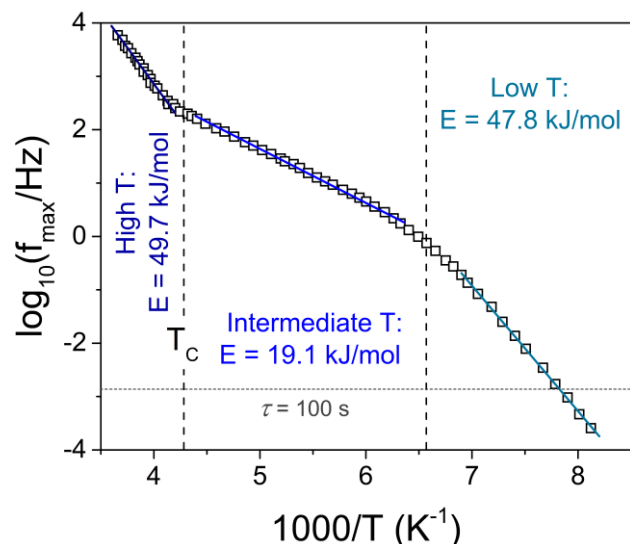
Σχήμα 1.17. Σχηματική αναπαράσταση σε πίεση περιβάλλοντος των 3 σεναρίων της δυναμικής συμπεριφοράς του υπόψυκτου νερού υπό περιορισμό. Ο συμβολισμός, α , αναφέρεται στον α -μηχανισμό ενώ με β , ο τοπικός β -μηχανισμός τύπου Johari-Goldstein. Από την αναφορά.⁶³

Στο πρώτο σενάριο, η ύπαρξη του δυναμικού μετασχηματισμού σε θερμοκρασία ~ 225 K, από μια γραμμική θερμοκρασιακή εξάρτηση σε χαμηλές θερμοκρασίες και μια μη γραμμική σε υψηλές προκύπτει από δεδομένα NMR και QENS και βασίζεται στην υπόθεση της μετάβασης υγρού-υγρού (LLT) και την ύπαρξη του κρίσιμου σημείου το οποίο εικάζεται ότι βρίσκεται στο θερμοκρασιακό αυτό εύρος. Στο σενάριο αυτό ο μετασχηματισμός αντικατοπτρίζει μια μετάβαση από ένα «εύθραυστο» σε «ισχυρό» ρευστό (fragile to strong liquid transition), LDL σε HDL καθώς με αυξανόμενη θερμοκρασία διασχίζεται η καμπύλη Widom.

Το δεύτερο σενάριο, βασίζεται κυρίως σε μετρήσεις διηλεκτρικής διαπερατότητας. Η ύπαρξη του δυναμικού μετασχηματισμού σε θερμοκρασία ~ 180 K αναφέρεται στην μετάβαση από μια συμπεριφορά ρευστού (liquid-like behaviour) με την τυπική VFT θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης σε πιο τοπικές κινήσεις τύπου Arrhenius (β -μηχανισμός). Αποδίδεται στο ότι το χαρακτηριστικό μήκος υπεύθυνο για την κίνηση των μορίων, αυξάνεται και προσεγγίζει το μέγεθος του περιορισμού αποτρέποντας την περαιτέρω ανάπτυξή τους.

Στο τρίτο σενάριο, από φασματοσκοπία NMR σε «βαρύ» νερό (D_2O) εντός MPS, αντιστοιχούν δύο δυναμικές μεταβάσεις: μία σε θερμοκρασία ~ 225 K και μία άλλη σε θερμοκρασία ~ 180 K περίπου. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 225 K υπάρχει ένας α -μηχανισμός (α -process – like) που εν γένει στα πολυμερή σχετίζεται με φαινόμενα υαλώδους μετάπτωσης και αποδίδεται στις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις. Κάτω από αυτή τη θερμοκρασία, παρατηρείται ο β -μηχανισμός που αντικατοπτρίζει τοπικές κινήσεις. Η αλλαγή της κλίσης στους 225 K αποδίδεται στην στερεοποίηση του νερού που βρίσκεται εντός του διεπιφανειακού στρώματος ενώ η αλλαγή της κλίσης στους 180 K αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάπτωση του διεπιφανειακού νερού.

Διηλεκτρική χαλάρωση στον εξαγωνικό πάγο (I_h)

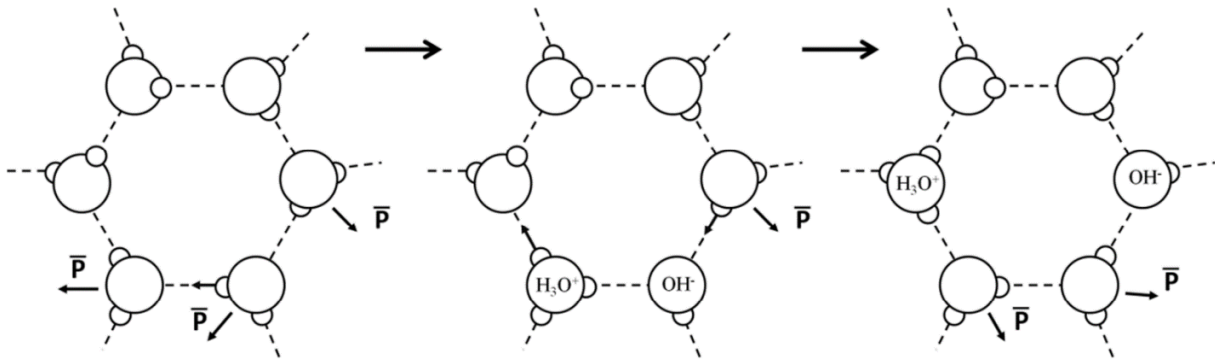


Σχήμα 1.18. Διάγραμμα χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης παρμένον από δεδομένα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για τον εξαγωνικό πάγο (I_h). Οι χρόνοι είναι διαχωρισμένοι σε 3 χαρακτηριστικές θερμοκρασιακές περιοχές ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης της κάθε μίας, όπως αυτή προκύπτει από προσαρμογή των δεδομένων σε μια εξίσωση Arrhenius. Το καθεστώς των υψηλών θερμοκρασιών και των ενδιάμεσων διαχωρίζεται από την κρίσιμη θερμοκρασία T_c . Η οριζόντια γκρι γραμμή αντιστοιχεί σε χαρακτηριστικό χρόνο 100 s. Τα δεδομένα ψηφιοποιήθηκαν και επεξεργάστηκαν από την αναφορά.⁷²

Παρά τις προσπάθειες που έχουν γίνει εδώ και αρκετές δεκαετίες, ο ακριβής μηχανισμός της διηλεκτρικής χαλάρωσης στον εξαγωνικό πάγο παραμένει άγνωστος καθώς η συμπεριφορά της διηλεκτρικής χαλάρωσης είναι πολύπλοκη. Στο **Σχ. (1.18)** παρουσιάζονται τα δεδομένα για τους χρόνους χαλάρωσης του I_h .⁷² Σε θερμοκρασίες ~ 230 K και ~ 140 K εμφανίζονται δύο δυναμικές μεταβάσεις που συνοδεύονται από αλλαγή της κλίσης των χρόνων χαλάρωσης συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας. Οι μεταβάσεις αυτές δεν μπορούν να αποδοθούν σε δομικές αλλαγές αφού καμία 1^{ns} ή 2^{ns} τάξης μετάβαση δεν λαμβάνει χώρα. Αντίθετα, αποδίδονται στην ύπαρξη ατελειών (defects) και προσμίξεων (impurities) εντός του εξαγωνικού πλέγματος του πάγου. Ανάλογα με την θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η αλλαγή της κλίσης, η διηλεκτρική χαλάρωση διαχωρίζεται στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, των ενδιάμεσων θερμοκρασιών και των χαμηλών θερμοκρασιών.

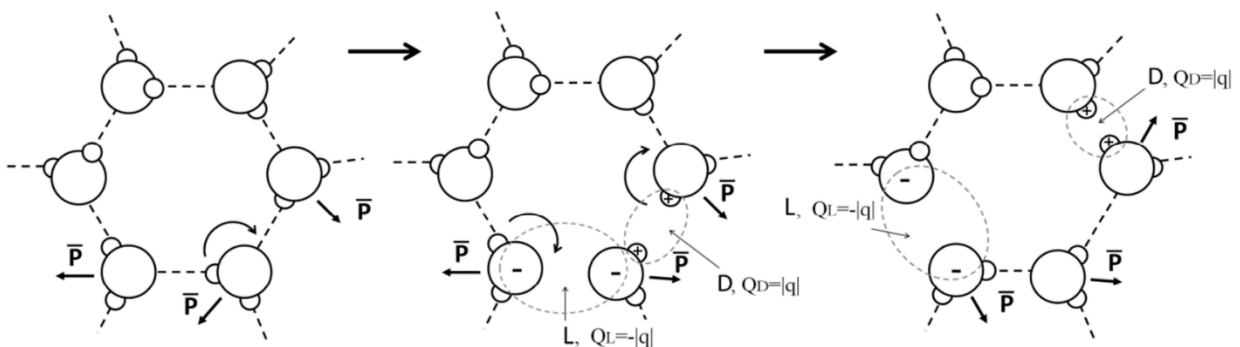
Η πρώτη εξήγηση για τη συμπεριφορά του πάγου στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών δόθηκε από τον *Johari* και τον *Whaley* και ακολούθως από τους *Poron et al.*⁷²⁻⁷³ Το μοντέλο προβλέπει ότι η παραβίαση των κανόνων των Bernal-Fowler-Pauling οδηγούν στη δημιουργία 2 ειδών *προσανατολιστικών ατελειών*. Οι *L-* και *D-* αυτές ατέλειες, εμφανίζονται όταν δυνάμεις που αναπτύσσονται εξαιτίας των θερμικών διακυμάνσεων, αναγκάζουν ένα μόριο H_2O να περιστραφεί γύρω από έναν από τους άξονές του $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$. Σαν αποτέλεσμα, ένα ζεύγος γειτονικών ατόμων

οξυγόνου $O \cdots O$, χωρίς να διαμεσολαβεί μεταξύ του άτομο υδρογόνου (*L*-ατέλειες), και ένα άλλο ζεύγος $O - H H - O$ με δύο άτομα υδρογόνου δημιουργούνται (*D*-ατέλειες). Ο επαναπροσανατολισμός του μορίου του νερού συμβαίνει στην περιοχή που δημιουργούνται οι ατέλειες και έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μιας μακροσκοπικής διπολικής ροπής. Μια σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου δίνεται στο **Σχ.(1.19)**.



Σχήμα 1.19. Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας και της μεταφοράς ενός ζεύγους *L*- και *D*-προσανατολιστικών ατελειών στον εξαγωνικό πάγο (I_h) με τις αλλαγές που προκαλεί στην διπολική ροπή κατά την κατεύθυνση των μορίων του νερού. Από την αναφορά.⁷³

Στην περιοχή των ενδιάμεσων και των χαμηλών θερμοκρασιών εκτός από τις προσανατολιστικές ατέλειες τύπου *L*- και *D*- θα πρέπει να συμπεριληφθεί και η επίδραση των *ιοντικών ατελειών*. Οι ιοντικές αυτές ατέλειες περιλαμβάνουν τη δημιουργία ζευγών H_3O^+ και OH^- μέσω διάχυσης θετικά φορτισμένων ιόντων H^+ (ή «πρωτονίων») εντός του δικτύου των υδρογονικών δεσμών με σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών, μια διεργασία που ονομάζεται *μεταπήδησης πρωτονίων* (*proton hopping*). Η αναπαράσταση της διεργασίας μέσω της μεταπήδησης πρωτονίων δίνεται στο **Σχ.(1.20)**.



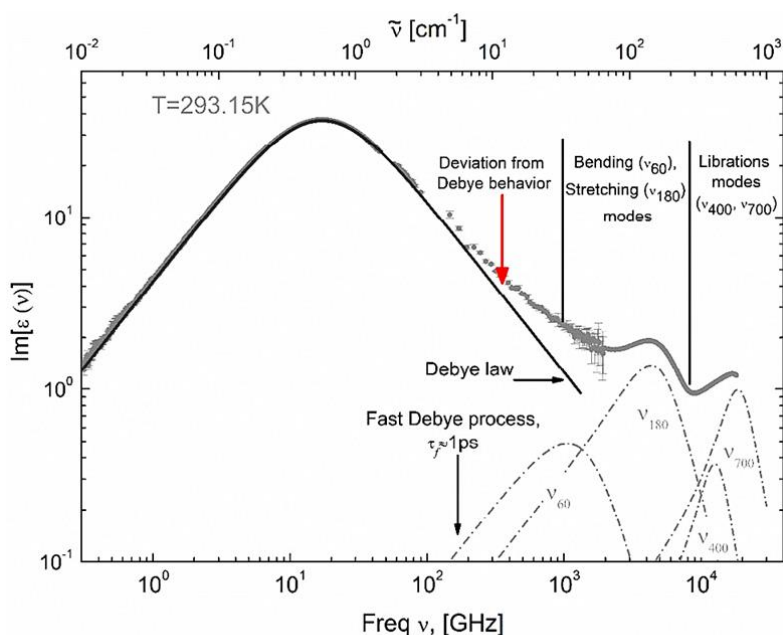
Σχήμα 1.20. Σχηματική αναπαράσταση της γέννησης και της μετακίνησης ιοντικών ατελειών H_3O^+ και OH^- στον εξαγωνικό πάγο (I_h) μαζί με την αλλαγή που προκαλεί στην διπολική ροπή των μορίων του νερού. Από την αναφορά.⁷³

Το μοντέλο του *Rorson et al.* Αναπαράγει φυσικά την αλλαγή στη συμπεριφορά των χρόνων χαλάρωσης του I_h στην περιοχή των υψηλών προς ενδιάμεσων θερμοκρασιών, καταρρέει όμως σε θερμοκρασία περίπου 150 K, στην περιοχή της δεύτερης δυναμικής μετάβασης, καθώς η πιθανότητα αλλαγών στην διπολική ροπή εξαιτίας των ιοντικών ατελειών μειώνεται σημαντικά.

Συμπερασματικά τα δύο είδη ατελειών ανά πάσα στιγμή συνυπάρχουν εντός του συστήματος του εξαγωνικού πάγου. Οι προσανατολιστικές ατέλειες κυριαρχούν στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών ενώ οι ιοντικές στην ενδιάμεση περιοχή.

Ο μηχανισμός της διηλεκτρικής χαλάρωσης στο νερό

Η συνδυαστική διηλεκτρική απόκριση του νερού σε θερμοκρασία δωματίου (20°C) λαμβάνεται μέσω διατάξεων $\Delta\Phi$ σε συχνότητες GHz ή THz, από φασματοσκοπία υπερύθρου (-IR) αλλά και φασματοσκοπία Raman σε χαμηλές συχνότητες.⁷⁴ Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας συναρτήσει της συχνότητας δίνεται στο **Σχ. (1.21)**.



Σχήμα 1.21. Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας σε θερμοκρασία $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Τα διηλεκτρικά δεδομένα έχουν συνδυαστεί από διαφορετικές πηγές. Το κόκκινο βέλος αντιστοιχεί στην απόκλιση από την Debye συμπεριφορά, απεικονιζόμενο από συμπαγή μαύρη γραμμή. Η θέση του γρήγορου Debye μηχανισμού είναι σημειωμένη με μαύρο βέλος (ο μηχανισμός δεν παρουσιάζεται στο σχήμα). Από την αναφορά.⁷⁵

Ο κύριος μηχανισμός χαλάρωσης Debye (τ_1), είναι σαφώς ορισμένος και αντιστοιχεί σε χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης, $\tau_1 = 9.3 \text{ ps}$.⁷⁵ Η διηλεκτρική απόκριση στις υψηλές συχνότητες περιέχει τη συνεισφορά 4 φθίνουσων αρμονικών ταλαντωτών που σχετίζονται με κινήσεις στρέψης ($\nu \sim 60 \text{ cm}^{-1}$), έκτασης ($\nu \sim 180 \text{ cm}^{-1}$) καθώς και μικρού πλάτους ταλαντώσεις ($\nu \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ και $\nu \sim 700 \text{ cm}^{-1}$). Παρ' όλα αυτά, η συλλογική χρήση των 5 αυτών μηχανισμών δεν θεωρείται αρκετή για να περιγράψει τη συμπεριφορά της διηλεκτρικής διαπερατότητας. Ένας τρόπος αντιμετώπισης του προβλήματος είναι η εισαγωγή ενός ακόμα γρήγορου μηχανισμού Debye για να προσαρμόσει την απόκλιση των πειραματικών δεδομένων στις υψηλές GHz συχνότητες. Στο γρήγορο Debye μηχανισμό αντιστοιχεί χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης 1 ps.⁷⁵

Η προέλευσή του κύριου μηχανισμού Debye (όπως και στη περίπτωση του εξαγωγικού πάγου) οφείλεται στην παρουσία και διάδοση προσανατολιστικών (*L*- και *D*- ατελειών) και ιοντικών (H_3O^+ και OH^-) ατελειών. Ο σχηματισμός διπλά διακλαδισμένων υδρογονικών δεσμών (bi-furcated) ανάμεσα σε άτομα οξυγόνου και υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη τοπικού πλεονάζοντος θετικού και αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου (*L*- και *D*- αντίστοιχα). Η εκδοχή αυτή υποστηρίζεται από δεδομένα σκέδασης ακτίνων-*X* και προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής.⁷⁶⁻⁷⁷

Η ύπαρξη και εισαγωγή του γρήγορου μηχανισμού Debye έγινε για πρώτη φορά το 1955. Η πλεονάζουσα διηλεκτρική απόκριση αποτελεί χαρακτηριστικό πολλών ρευστών που περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου ακόμα και σε συστήματα τα οποία δεν αλληλεπιδρούν υδρογονικά μεταξύ τους. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του γρήγορου μηχανισμού Debye (τ_2) διαφέρει ανάλογα την πηγή (πιο «γρήγορος» ή «αργός» συναρτήσει της θερμοκρασίας).⁷⁸⁻⁷⁹ Ο γρήγορος μηχανισμός έχει συσχετιστεί είτε με την περιστροφική χαλάρωση μεμονωμένων μορίων και το αυθόρμητο σπάσιμο ασθενώς αλληλεπιδρώντων υδρογονικών δεσμών, είτε αποτελεί τον α - ή β -μηχανισμό (συνηθέστερα) υπόψυκτων ρευστών.⁸⁰ Για τη βέλτιστη περιγραφή της πλεονάζουσας διηλεκτρικής απορρόφησης έχει προταθεί και η εισαγωγή ενός ακόμα πιο γρήγορου, τρίτου Debye μηχανισμού.⁸¹

Εύλογα λοιπόν συμπεραίνεται ότι ο μηχανισμός Debye στο υγρό νερό, δεν αποτελεί ένα συνηθισμένο μηχανισμό Debye, αλλά έναν μηχανισμό Debye που η συμπεριφορά του στις υψηλές συχνότητες τροποποιείται από την παρουσία του σύνθετου υδρογονικού δικτύου.⁸²

Διαλύματα 1 – προπανόλης/νερού

Εισαγωγή

Η υδροφοβική ενυδάτωση και αλληλεπίδραση αποτελεί έναν σημαντικό θέμα μελέτης της φυσικής των ρευστών. Διαλύματα αλκοολών/νερού, εξαιτίας της αμφιφιλικής τους φύση αλλά και την απλή χημική δομή, μελετώνται εκτενώς με σκοπό την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μέσω υδρογονικών δεσμών. Τα χαρακτηριστικά αυτά, τα καθιστούν ως πρότυπο μελέτης για την κατανόηση πιο σύνθετων αλληλεπιδράσεων ενώ παρουσιάζουν μια πληθώρα βιολογικών, χημικών και βιομηχανικών εφαρμογών όπως η μελέτη της πρωτεϊνικής αναδίπλωσης, ο φασικός διαχωρισμός ρευστού-ρευστού, καταλυτικές και φαρμακευτικές εφαρμογές.⁸³⁻⁸⁶

Συναθροιστικές δομές και διαχωρισμός

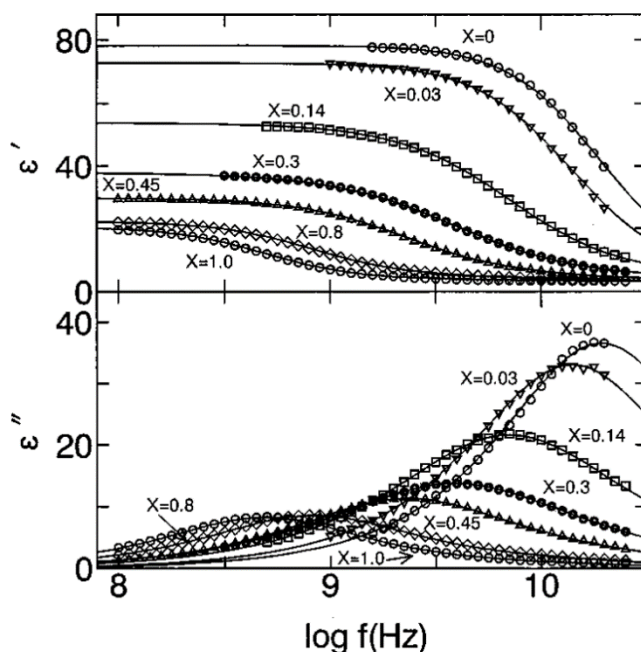
Η 1-προπανόλη αποτελεί τη μεγαλύτερη από τις αλφατικές (χαμηλές) αλκοόλες η οποία θεωρείται αναμείξιμη με το νερό. Υδατικά της διαλύματα έχουν μελετηθεί εφαρμόζοντας πληθώρα φασματοσκοπικών και υπολογιστικών τεχνικών. Αυτές περιλαμβάνουν θερμοδυναμικούς υπολογισμούς Διηλεκτρική Φασματοσκοπία, φασματοσκοπία NMR και υπερύθρου (-IR), σκέδαση νετρονίων, ακτίνων-X και Raman, και προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, δίνοντας ακόμα και αντιφατικά μεταξύ τους αποτελέσματα.⁸⁷⁻⁹⁹

Κύριο χαρακτηριστικό της συμπεριφοράς των υδατικών διαλυμάτων χαμηλών αλφατικών αλκοολών είναι η δημιουργία *συναθροιστικών δομών (aggregate structures)*. Οι δομές αυτές δημιουργούνται εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των υδροξυλικών ομάδων μεταξύ τους μέσω υδρογονικών δεσμών. Οι αλκυλικές ομάδες απομακρύνονται από τη ραχοκοκαλιά της κύριας συναθροιστικής αλυσίδας και εκτείνονται στο διαλύτη. Όντας υδρόφοβες, απομονώνουν μόρια νερού και έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας περιοχής ενυδάτωσης.

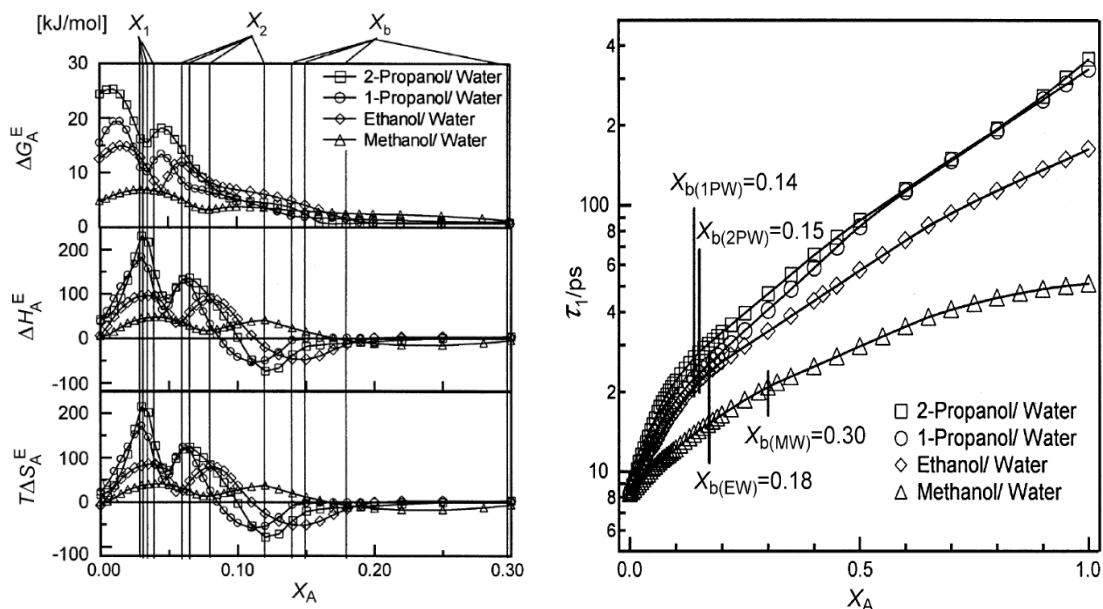
Πρώτοι οι *Sato et al.* Μελέτησαν τις διηλεκτρικές απώλειες στο εύρος συχνοτήτων 0.95-89 GHz για την 1-προπανόλη αλλά και άλλες χαμηλές μονοϋδροξυλικές αλκοόλες σε θερμοκρασία δωματίου.⁸⁷ Για την εξαγωγή των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης του διαλύματος, χρησιμοποίησαν ένα άθροισμα μιας εξίσωσης Cole-Cole (τ_1) και 2 εξισώσεις Debye (τ_2 και τ_3).

Ο πρώτος μηχανισμός (τ_1 , **Σχ. (1.22)**) αποδόθηκε στη συνεργατική χαλάρωση του υδρογονικά αλληλοεπιδρώντος συστήματος. Ο δεύτερος μηχανισμός στην κίνηση μονομερών αλκοολών στο τέλος των συναθροιστικών αλυσίδων (τ_2). Τέλος, ο τρίτος μηχανισμός, στις αλληλεπιδράσεις των ελεύθερων υδροξυλικών ομάδων, συμπεριλαμβανομένων και των μορίων του νερού (τ_3). Εξαιτίας της αύξησης της διηλεκτρικής έντασης του 2^{ου} μηχανισμού και τη μείωση του παράγοντα αυτο-

συσχέτισης διπόλων-διπόλων Kirkwood, g_K , με μειούμενη περιεκτικότητα αλκοόλης στο διάλυμα, προτάθηκε η ένθεση μορίων νερού στις zig-zag διαμορφώσεις των αλυσίδων των αλκοολών.⁸⁹



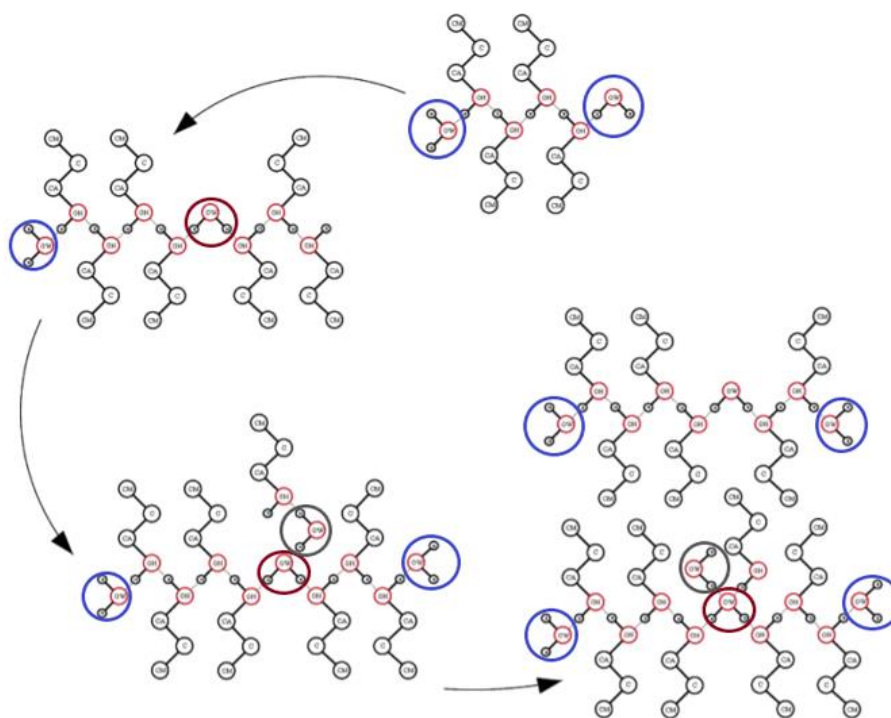
Σχήμα 1.21. Καμπύλες διηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ') και απορρόφησης (ϵ'') διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού στους 25°C για διάφορες συγκεντρώσεις. Από την αναφορά.⁸⁹



Σχήμα 1.22. (Αριστερά) Η εξάρτηση από την συγκέντρωση για τις πλεονάζουσες ποσότητες ΔG_A^E , ΔH_A^E και $T\Delta S_A^E$ για διάφορα μίγματα αλκοολών/νερού σε θερμοκρασία, $T = 25^\circ\text{C}$ συναρτήσει της περιεκτικότητας της αλκοόλης, X_A . Οι κάθετες γραμμές υποδεικνύουν τα μέγιστα ΔG^E στη X_b και το πρώτο (X_1) και το δεύτερο μέγιστο (X_2) της ΔH_A^E και της ποσότητας $T\Delta S_A^E$ σε διαφορετικές αλκοόλες. (Δεξιά) Οι συνεργατικοί χρόνοι χαλάρωσης τ_1 για διάφορα μίγματα αλκοολών/νερού συναρτήσει της περιεκτικότητας της αλκοόλης, X_A σε θερμοκρασία, $T = 25^\circ\text{C}$. Επεξεργασμένα από την αναφορά.⁸⁹

Η προσθήκη αυτή, οδηγεί στη διαταραχή του δικτύου των υδρογονικών δεσμών· οι σύνθετες αλυσίδες αλκοόλης και νερού μειώνονται, με συνέπεια την αύξηση του αριθμού των μορίων των

αλκοολών σε τερματικές θέσεις, επηρεάζοντας τον χρόνο χαλάρωσης τ_2 . Επιπλέον από θερμοδυναμική ανάλυση της εντροπίας, ΔS_i^E , της ενθαλπίας, ΔH_i^E και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG_i^E , ($i = A, W$ για την αλκοόλη και το νερό αντίστοιχα) (Σχ.(1.22)) διαπιστώθηκε η ύπαρξη 3 κρίσιμων περιεκτικότητων X_1 , X_2 και X_b (με τους δείκτες να υποδηλώνουν το κλάσμα κατά mol της αλκοόλης) στο διάλυμα. Οι πρώτες ($X_1 = 0.03$, $X_2 = 0.06$ για διαλύματα 1-προπανόλης/νερού) αναφέρονται σε πλεονάζουσα ενθαλπία, ΔH_A^E και εντροπία ΔS_A^E και σχετίζονται με την υδροφοβική ενυδάτωση των αλκοολών (X_1) και μικρών μονομερών (X_2) στη τετραεδρική δομή του νερού.^{102,103} Για μεγαλύτερες τιμές περιεκτικότητας αλκοόλης ($X_b = 0.14$ mol) η μεταβολή στην ενθαλπία και στην εντροπία της αλκοόλης είναι μηδενική, υποδηλώνοντας παρόμοια συμπεριφορά με τις καθαρές ουσίες, αλλά με διακλαδωμένες αλυσίδες οι οποίες παγιδεύουν μόρια του νερού.



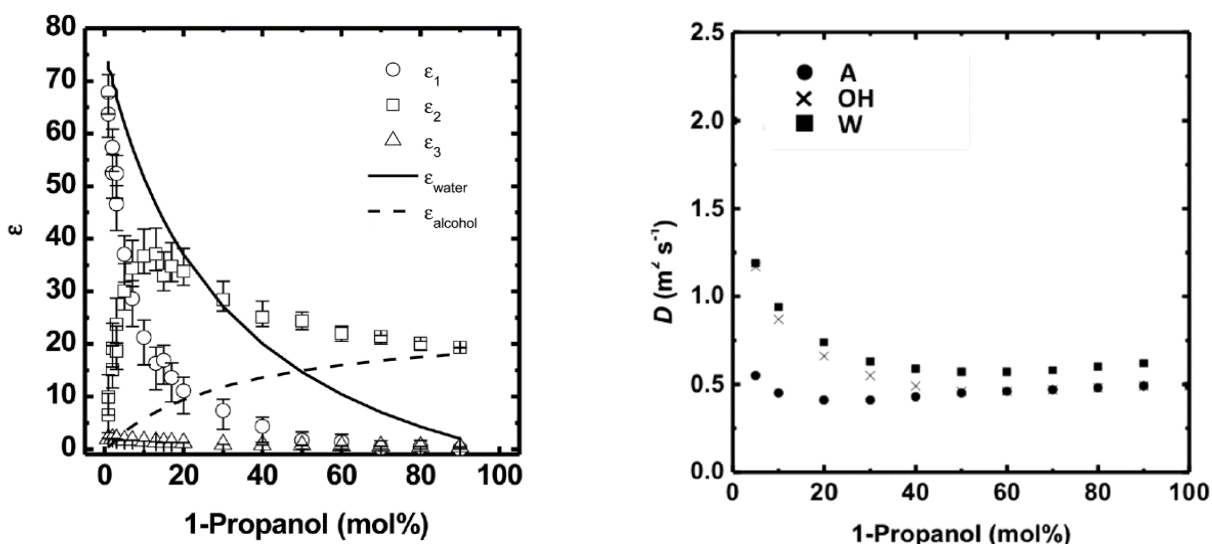
Σχήμα 1.23. Απλοποιημένο δισδιάστατο διάγραμμα του είδους των δομών που παρατηρούνται στο μίγμα. Τα άτομα οξυγόνου επισημαίνονται με κόκκινο. Οι μοριακοί δεσμοί υποδεικνύονται με μαύρες συνεχείς γραμμές και οι υδρογονικοί δεσμοί με διακεκομμένες γραμμές. Τα υδρογόνα της αλκυλικής αλυσίδας παραλείπονται. Ξεκινώντας από επάνω και προχωρώντας αριστερόστροφα, οι αλυσίδες συνδεδεμένες με υδρογονικούς δεσμούς οι οποίες κυριαρχούν στην δομή της 1-προπανόλης γίνονται πιο μικρές και στα άκρα τους τερματίζονται από μόρια νερού (μπλε κύκλοι). Κοντινές αλυσίδες σχηματίζουν σύνθετες αλυσίδες με τα μόρια του νερού να δρουν ως γέφυρες μεταξύ τους (κόκκινοι κύκλοι), οι οποίες μπορούν να αποσπαστούν και να απομονώσουν μικρά συμπλέγματα νερού από τη διεπιφάνεια διαλύτη – διαλυμένης ουσίας. Εξαιτίας του μεγάλου υδρόφοβου όγκου που δημιουργείται από τις πλεονάζουσες προπυλικές ομάδες, μεμονωμένες και σύνθετες αλυσίδες τείνουν να συναθροιστούν για να ελαχιστοποιήσουν την έκθεσή τους στο διαλύτη. Τα εξωτερικά στρώματα της ελεύθερης 1-προπανόλης (παραλείπονται από το σχηματικό) σχηματίζουν μικκύλια με κέντρο της δομές που παρουσιάζονται εδώ. Από την αναφορά.⁹⁸

Ένα εναλλακτικό μοντέλο συσχετισμού των δύο ουσιών επιτεύχθηκε μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής για περιεκτικότητα 1-προπανόλης 16 mol %.⁹⁸ Η ελεύθερη 1-προπανόλη εντός του διαλύματος σχηματίζει μικκύλια, με πυρήνα τους τις «αλυσίδες» που αλληλεπιδρούν με υδρογονικούς δεσμούς. Οι δομές αποτελούνται από δύο ειδών αλυσίδες: (α) αλυσίδες 1-προπανόλης και (β) αλυσίδες οι οποίες παγιδεύουν μόρια νερού εξαιτίας της υδρόφοβης ραχοκοκαλιάς τους. Το πολικό υδροξυλικό κομμάτι αλληλεπιδρά με το διαλύτη δημιουργώντας μια «σφαίρα» ενυδάτωσης, μια διεπιφάνεια νερού και αλκοόλης, εντός της οποίας μόρια νερού παγιδεύονται. Το υπόλοιπο νερό βρίσκεται εντός του διαλύματος ελεύθερο. Παράλληλα, εικάζουν την ύπαρξη μιας κρίσιμης συγκέντρωσης αλκοόλης ($X_{pr} = 60$ mol %), στην οποία υφίσταται μία μετάβαση από συμπλέγματα 1-προπανόλης εντός του νερού, σε συμπλέγματα νερού εντός της 1-προπανόλης. Με όλο και αυξανόμενη την περιεκτικότητα της αλκοόλης στο διάλυμα ο αριθμός των περιοχών με παγιδευμένο νερό τείνει να μειώνεται σε αριθμό.

Η ύπαρξη μεμονωμένων συμπλεγμάτων νερού και αλκοόλης εντός του διαλύματος, ενισχύει την υπόθεση ύπαρξης ετερογένειας και μικροσκοπικού διαχωρισμού αμφιφιλικών μορίων. Η μεσοσκοπική δομή των σχηματιζόμενων συμπλεγμάτων διαφέρει ανάλογα με την περιεκτικότητα της αλκοόλης στο διάλυμα. Διαφορετικές μικροδομές θα σχηματιστούν σε συστάσεις με υψηλή περιεκτικότητα αλκοόλης (alcohol-rich regions) και υψηλή περιεκτικότητα νερού αντίστοιχα (water-rich regions). Η κρίσιμες αυτές περιεκτικότητες εξαρτώνται από τη διαλυμένη ουσία (μήκος και διακλάδωση) και από την ιδιότητα του νερού να σχηματίζει συμπλέγματα.¹⁰⁴

Πιο πρόσφατα δεδομένα ΔΦ στο εύρος των THz και παλμικού βαθμωτού πεδίου ^1H NMR ενισχύουν την υπόθεση αυτή.⁸⁸ Σε αντίθεση με τους *Sato et al*, οι συγγραφείς εφάρμοσαν ένα άθροισμα τριών εξισώσεων Debye ($\tau_i, i=1, 2, 3$). Οι χρόνοι χαλάρωσης τ_1 και τ_2 «κλειδώθηκαν» στον χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης του καθαρού νερού και της αλκοόλης, αντίστοιχα, στη θερμοκρασία αυτή με τις διηλεκτρικές εντάσεις, ϵ_1 και ϵ_2 , να αναπαριστούν τον σχετικό αριθμό των μορίων της κάθε ουσίας εντός του διαλύματος. Με βάση αυτές, υπολογίστηκε και ο λόγος των μορίων νερού ως προς τον αριθμό μορίων της 1-προπανόλης, σε περιεκτικότητα 2 mol % 1-προπανόλης: $N = 13.6 \pm 3.6$, μεγαλύτερος από αυτόν που έχουν υποδείξει μοριακές προσομοιώσεις,¹⁰¹ γεγονός αποδιδόμενο στο ότι τα μόρια της αλκοόλης επηρεάζουν αυτά του νερού πέρα και από το πρώτο στρώμα εντός του κελύφους ενυδάτωσης.

Τρεις χαρακτηριστικοί συντονισμοί παρατηρήθηκαν στο NMR σε θερμοκρασία 20°C, αντιστοιχούμενοι στη αλκυλική αλυσίδα της αλκοόλης και τις υδροξυλικές ομάδες της αλκοόλης και του νερού. Ανάλογα, ορίστηκαν και οι συντελεστές διάχυσης αυτών (D_A, D_{OH}, D_W Σχ.(4.3)).



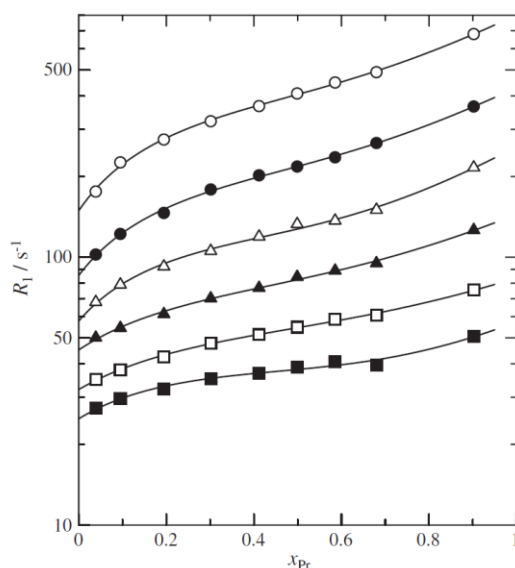
Σχήμα 1.24. (Αριστερά) Διηλεκτρική ένταση της χαλάρωσης Debye 1-προπανόλης/νερού υπολογισμένα από ένα μοντέλο με 3 συνιστώσες: ϵ_1 , ϵ_2 και ϵ_3 . (Δεξιά) Συντελεστές διάχυσης για το νερό (W), τις υδροξυλικές ομάδες (OH) και τις αλκυλικές ομάδες σε διαλύματα 1-προπανόλης/νερού. Επεξεργασμένο από την αναφορά.⁸⁸ Οι ποσότητες ϵ_{water} και $\epsilon_{\text{alcohol}}$ υπολογίζονται από εξισώσεις εντός της αναφοράς.

Ξεκινώντας από μηδενική ποσότητα αλκοόλης εντός του διαλύματος, οι συντελεστές διάχυσης παρουσιάζουν απότομη μείωση φτάνοντας στην ελάχιστη τιμή τους υποδεικνύοντας την όλο και αυξανόμενη διαμοριακή αλληλεπίδραση μεταξύ νερού και αλκοόλης. Πάνω από μια κρίσιμη περιεκτικότητα (50 mol % 1-προπανόλης), οι $D_A = D_{\text{OH}}$ καθιστώντας τη δυναμική συμπεριφορά μεταξύ των μορίων του νερού και αλκοόλης ως ανεξάρτητη **Σχ.(1.24)**.

Συμπερασματικά, ορίζεται η ύπαρξη τριών διαφορετικών κρίσιμων συγκεντρώσεων στις οποίες οι μικροσκοπικές σχηματιζόμενες δομές διαφέρουν. Ως X_1 (2 mol % 1-προπανόλης) ορίζεται η συγκέντρωση στην οποία οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μόρια του νερού και τις υδροξυλικές ομάδες των αλκοολών (μέσω υδρογονικών δεσμών) επικρατούν έναντι των φαινομένων την υδροφοβικής ενυδάτωσης.

Με αύξηση της περιεκτικότητας της αλκοόλης σχηματίζονται οι συναθροιστικές δομές που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κελύφους ενυδάτωσης. Σε μια δεύτερη κρίσιμη συγκέντρωση, X_2 , (10 mol % 1-προπανόλης) παρατηρείται ο μέγιστος βαθμός δομικής οργάνωσης του διαλύματος με τα κελύφη ενυδάτωσης να αλληλο-επικαλύπτονται. Στην περιοχή αυτή ο συντελεστής διάχυσης της αλκοόλης λαμβάνει την ελάχιστη τιμή του ενώ τα διηλεκτρικά δεδομένα παρουσιάζουν την μέγιστη απορρόφηση. Σε κρίσιμη συγκέντρωση X_3 (50 mol % 1-προπανόλης), η δυναμική μεταξύ αλκοόλης και νερού γίνεται πλήρως ανεξάρτητη και τα διαλύματα χαρακτηρίζονται από πλήρη ετερογένεια.

Η ιδέα της ετερογένειας (ή της μη πλήρους αναμιξιμότητας) στα διαλύματα αλκοολών/νερού έχει διαπιστωθεί από διαφορετικές τεχνικές. Οι τιμές των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης spin-πλέγματος μέσω ^{17}O NMR σε ευρύ θερμοκρασιακό εύρος (**Σχ.(1.25)**), αυξάνονται με την αύξηση της

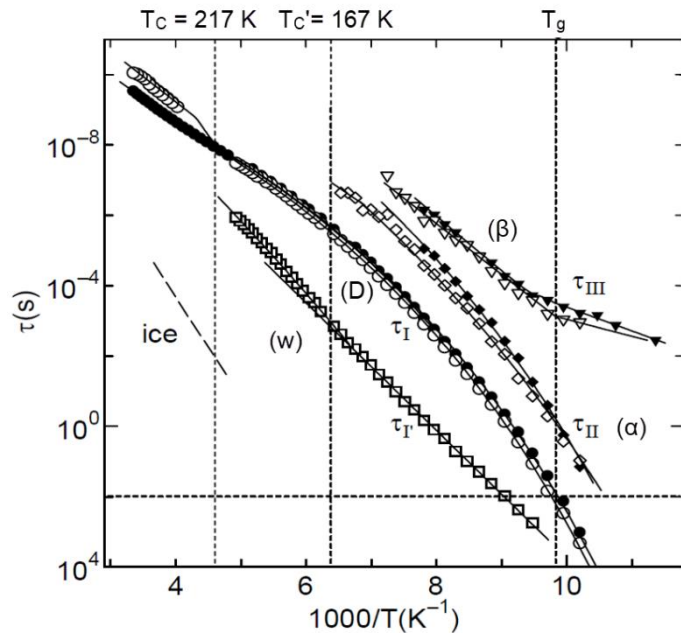


Σχήμα 1.25. Εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης, R_1 από ^{17}O NMR διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού συναρτήσει της περιεκτικότητας κατά mole X_{pr} για θερμοκρασίες 30°C (πάνω καμπύλη), 50°C, 70°C, 90 °C, 110 °C και 130 °C (κάτω καμπύλη). Από την αναφορά.⁹⁰

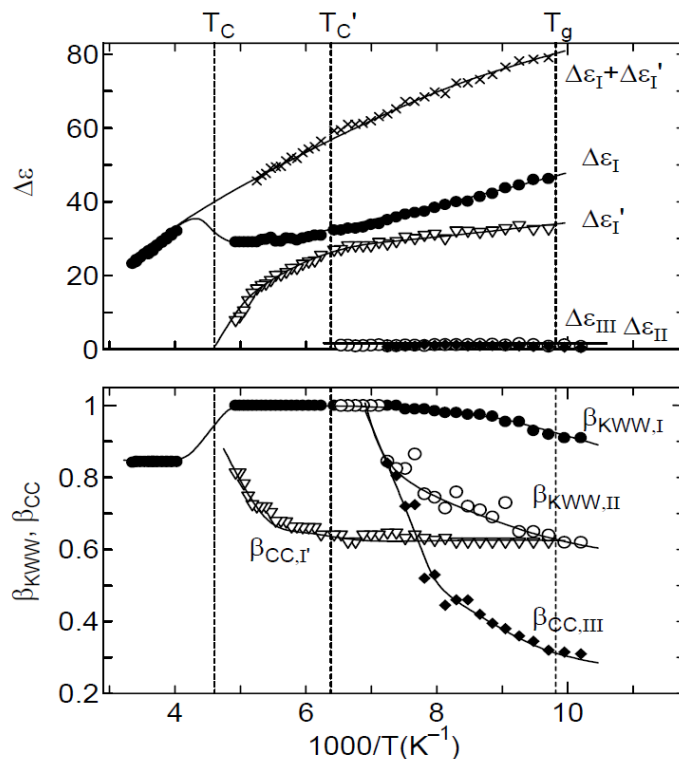
πериεκτικότητας σε αλκοόλη στο διαλυμα.⁹⁰ Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται και στην ενέργεια ενεργοποίησης περιστροφής μορίων νερού εντός του διαλύματος. Σε χαρακτηριστική περιεκτικότητα αλκοόλης, $X_1 = 0.1$, διαπιστώνεται η ύπαρξη ενός σημείου καμπής τους το οποίο οι συγγραφείς έχουν αποδώσει σε δομικές αλλαγές των διαλυμάτων από την κυρίαρχη τετραεδρική δομή του νερού, στο σχηματισμό συναθροιστικών δομών μεταξύ των 2 ουσιών. Επιπλέον σε κρίσιμη περιεκτικότητα, $X_{\text{pr}} = 0.7$, η συμπεριφορά του διαλύματος προσεγγίζει αυτή της καθαρής αλκοόλης, με τα μόρια νερού να είναι διασκορπισμένα εντός του διαλύματος. Παρόμοια εικόνα αναφέρεται και μέσω σκέδασης Raman χαμηλών συχνοτήτων με συναφείς κρίσιμες περιεκτικότητες αλλαγής στη δομή των υδατικών διαλυμάτων.⁹⁵

Διηλεκτρική Φασματοσκοπία διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού

Εξ όσων γνωρίζουμε, μόνο μία μελέτη της δυναμικής διαλυμάτων 1-προπανόλης νερού έχει πραγματοποιηθεί από τους *Sudo et al.* για περιεκτικότητα 1-προπανόλης στο διάλυμα $X_{\text{pr}} = 0.8$ mol σε θερμοκρασιακό εύρος 78 K - 300 K.¹⁰⁴ Οι συγγραφείς εντόπισαν την ύπαρξη 4 διηλεκτρικών μηχανισμών: τους μηχανισμούς I, II, III αποδιδόμενοι στο μηχανισμό Debye, τον α -μηχανισμό και τον β -μηχανισμό της 1-προπανόλης αντίστοιχα, και έναν πιο αργό μηχανισμό (I') προερχόμενος από την χαλάρωση του νερού στο διάλυμα, όπως αυτοί αναφέρουν (**Σχ.(1.26)**). Η εξαγωγή των χρόνων χαλάρωσης του μηχανισμού I' έγινε με την χρήση της εξίσωσης Kohlraush-Williams-Watts (KWW). Ο νέος αυτός αργότερος μηχανισμός παρουσιάζει διπλή θερμοκρασιακή εξάρτηση: έως τη θερμοκρασία $T_C' = 167$ K εμφανίζει τύπου Arrhenius εξάρτηση από τη θερμοκρασία, η οποία μετατρέπεται σε VFT μέχρι τη θερμοκρασία $T_C = 217$ K, δηλαδή τη θερμοκρασία στην οποία η διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού αυτού εμφανίζεται για πρώτη φορά κατά τη ψύξη.



Σχήμα 1.26. Γραφική παράσταση των χρόνων χαλάρωσης συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας για την καθαρή προπανόλη και για 80% κατά μάζα 1-προπανόλη. Τα κλειστά και τα ανοιχτά σύμβολα υποδεικνύουν τον χρόνο χαλάρωσης της καθαρής προπανόλης και του μίγματος 80 % 1-προπανόλης-νερού. Η διακεκομμένη γραμμή υποδεικνύει τον χρόνο χαλάρωσης του πάγου. Από την αναφορά.¹⁰⁴



Σχήμα 1.27. Γραφικές παραστάσεις (πάνω) της διηλεκτρικής έντασης, $\Delta\epsilon$ και (κάτω) των παραμέτρων ευρύτητας των καμπυλών διηλεκτρικών απωλειών για 80 νερό % προπανόλη. Από την αναφορά.¹⁰⁴

Επιπλέον το γεγονός ότι η διηλεκτρική του ένταση μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασία, η διασπορά της παραμέτρου $\beta_{\kappa\omega\omega}$ παραμένει σχεδόν μηδενική σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (Σχ. (1.27)) και η Arrhenius θερμοκρασιακή εξάρτηση κατατάσσει τον μηχανισμό αυτό ως έναν

«ιδιαιτέρο» α-μηχανισμό διαφέροντας σημαντικά από άλλα υδατικά διαλύματα αλκοολών χαρακτηρίζοντάς τον ως τον β-μηχανισμό του νερού.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷

Οι χρόνοι χαλάρωσης της 1-προπανόλης του διαλύματος γίνονται πιο αργοί σε σύγκριση με την καθαρή αλκοόλη (Σχ. (1.26)).

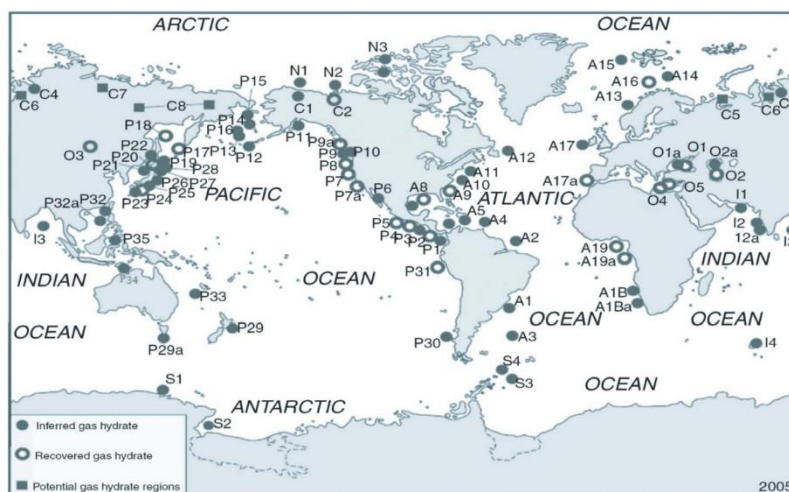
Ένυδρες ενώσεις εγκλεισμού (Κλαθράτα)

Εισαγωγή

Εκτός από τη δημιουργία πάγου, κατά την ψύξη του το νερό μπορεί να σχηματίσει και διαφορετικού είδους κρυσταλλικές δομές.

Ως κλαθράτα (*clathrates*) ονομάζονται στερεές χημικές ενώσεις εγκλεισμού με σαφώς καθορισμένη δομή οι οποίες παγιδεύουν μόρια στο σκελετό (*framework*) τους. Κύριο χαρακτηριστικό των κλαθράτων είναι ο σχηματισμός-ύπαρξη *κοιλοτήτων* (ή *κελιών*), μέσα στις οποίες παγιδεύονται τα μόρια. Το πλαίσιο των ενώσεων αυτών ονομάζεται *οικοδεσπότης* (*host*) ενώ η ουσία η οποία παγιδεύεται *φιλοξενούμενη* (*guest*). Επιπλέον όταν μια ουσία περιέχει νερό, τότε αυτή ονομάζεται *ένυδρη ουσία* ή *υδρίτης* (*hydrate*). Συνεπώς, κλαθράτα τα οποία έχουν σαν οικοδεσπότες μόρια νερού ονομάζονται *ένυδρα κλαθράτα* (*clathrate hydrates*). Στα ένυδρα κλαθράτα το μόριο του νερού, αλληλεπιδρά μέσω υδρογονικών δεσμών μεταξύ τους και σχηματίζουν περιοδικές τρισδιάστατες διαμορφώσεις, όπως ο πάγος.¹⁰⁸⁻¹⁰⁹

Μία από τις πιο κοινές ουσίες που σχηματίζουν ένυδρα κλαθράτα είναι το μεθάνιο. Για συντομία τα κλαθράτα του ονομάζονται υδρίτες φυσικού αερίου (*gas hydrates*) ή απλώς κλαθράτα. Ο σχηματισμός του γίνεται αυθόρμητα σε περιβάλλοντα τα οποία φυσικά υπόκεινται σε υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες, παρουσία τόσο αερίου μεθανίου όσο και νερού. Τυπικές τοποθεσίες είναι οι περιοχές κοντά στην Αρκτική όπου επικρατούν θερμοκρασίες μόνιμου παγετού (*permafrost*) αλλά και περιοχές που συχνά τεκτονικές πλάκες συγκρούονται και παγιδεύουν μεθάνιο στο πυθμένα των ωκεανών σε μορφή ιζήματος (**Σχ.(1.28)**). Γενικότερα αναφέρονται και ως Περιοχές Σταθερότητας Υδριτών (*Hydrate Stability Regions, HSR*).



Σχήμα 1.28. Τοποθεσίες κοιτασμάτων κλαθράτων φυσικού αερίου εντός ακτογραμμής (on – shore) εντός αλλά και κάτω από συνθήκες μόνιμου παγετού (*permafrost*) και εκτός ακτογραμμής (off – shore) κατά μήκος ηπειρωτικών τεκτονικών πλακών. Από την αναφορά.¹¹⁰

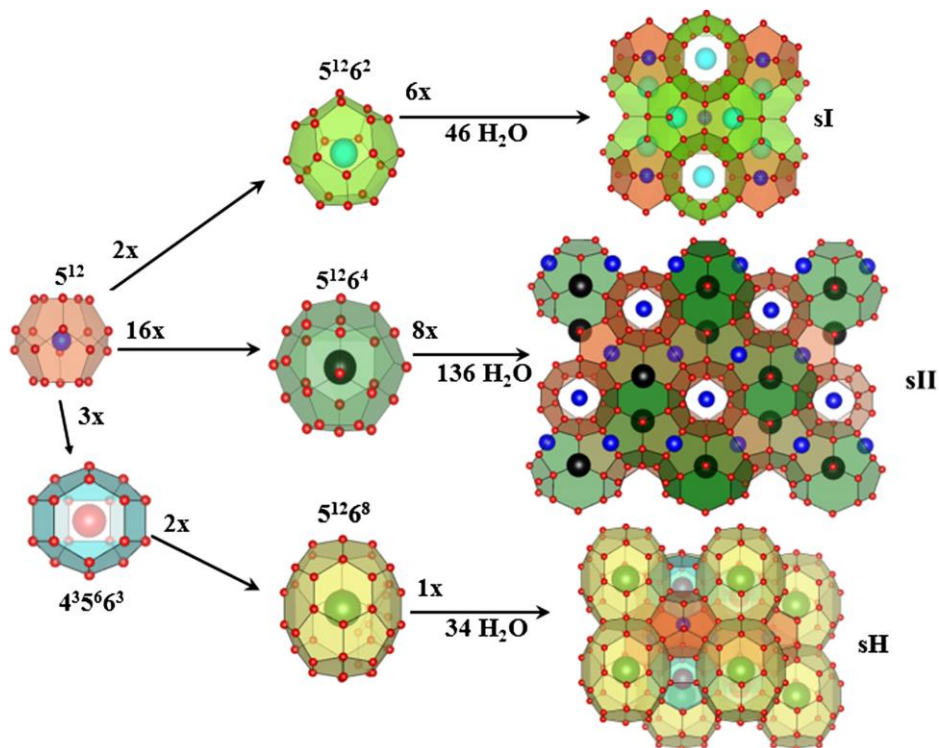
Οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες του ανθρώπου για ενέργεια σε συνδυασμό με τα γιγαντιαία αποθέματα υδριτών φυσικού αερίου, καθιστούν τους υδρίτες μια εξαιρετική πηγή ενέργειας, λόγω της «καθαρής» καύσης του μεθανίου που είναι φιλική και ουδέτερη προς το περιβάλλον. Εύλογα, η μελέτη των ιδιοτήτων τους αλλά και η εξαγωγή τους και αξιοποίησή τους, έχει κινήσει εδώ και αρκετές δεκαετίες το ενδιαφέρον τόσο της επιστημονικής κοινότητας, όσο και της πετρελαϊκής βιομηχανίας.

Η κρυσταλλική δομή των ένυδρων κλαθράτων

Το πλαίσιο των κλαθράτων αποτελείται από μόρια νερού που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω υδρογονικών δεσμών και σταθεροποιούνται παρουσία ενός υδρόφοβου φιλοξενούμενου μορίου. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ του φιλοξενούμενου μορίου και του πλαισίου του κλαθράτου είναι φύσεως van der Waals. Το είδος της δομής που θα σχηματιστεί και η σταθερότητα του συστήματος, εξαρτάται άμεσα από το φιλοξενούμενο μόριο. Αυτή είναι και κύρια διαφορά μεταξύ πάγου και κλαθράτου. Ο πάγος δεν απαιτεί την ύπαρξη ενός φιλοξενούμενου μορίου για να σχηματίσει σταθερό κρυσταλλικό πλέγμα.

Εφτά διαφορετικά είδη κλαθράτων έχουν πειραματικά επιβεβαιωθεί ή προταθεί με τα κυριότερα και πιο κοινά από αυτά να αποτελούν οι δομές τύπου $-I, -II, -H$ (structure $-I, -II, -H$) όπως αναπαρίσταται στο **Σχ. (1.29)**. Το κύριο στοιχείο δομής των κλαθράτων είναι η ύπαρξη των κελιών που παγιδεύουν τα μόρια. Η μοναδιαία κυψελίδα της δομής τύπου $-I$ αποτελείται από δύο κελιά 5^{12} και από έξι κελιά $5^{12}6^2$. Ο συμβολισμός 5^{12} και $5^{12}6^2$ υποδεικνύει ότι το κελί αποτελείται από 12 πενταγωνικές έδρες και 2 εξαγωνικές έδρες αντίστοιχα. Κατ' αναλογία, η δομή τύπου $-II$ αποτελείται από δεκαέξι κελιά 5^{12} και οκτώ κελιά 6^4 ενώ η δομή τύπου $-H$ έχει τρεις τετραγωνικές έδρες, 6 πενταγωνικές και τρεις εξαγωνικές ($4^35^66^3$). Το μέγεθος της παγιδευμένης φιλοξενούμενης ουσίας θα πρέπει να είναι συγκρίσιμο με αυτό του κελιού· μια μικρή φιλοξενούμενη ουσία δε θα μπορεί να σταθεροποιήσει μια μεγάλη κοιλότητα.

Οι μοναδιαίες κυψελίδες των δομών τύπου $-I, -II$, όταν κρυσταλλώνονται σχηματίζουν απλό κυβικό πλέγμα με τις πλεγματικές σταθερές της μοναδιαίας κυψελίδας να λαμβάνουν τιμές: $a=12 \text{ \AA}$ και $a = 17.3 \text{ \AA}$ αντίστοιχα. Αντίθετα, τα κλαθράτα τύπου- H σχηματίζουν εξαγωνικό πλέγμα με παραμέτρους $a = 12.1 \text{ \AA}$ και $a = 10.1 \text{ \AA}$. Οι δομικές ιδιότητες των κλαθράτων παρουσιάζονται αναλυτικά στον **Πίν.(1)**. Στην παρούσα μελέτη θα επικεντρωθούμε κυρίως στις ιδιότητες των δομών τύπου $-I, -II$.



Σχήμα 1.29. Τα κελιά των ένυδρων κλαθράτων και η σχηματιζόμενη δομή του υδρίτη. Δομές δημιουργημένες χρησιμοποιώντας VESTA – 3. Οι αριθμοί πάνω από τα βέλη υποδεικνύουν από πόσες κοιλότητες αποτελείται μια μοναδιαία κυψελίδα. Με κόκκινο τα μόρια του νερού στις κορυφές κάθε πολύεδρου που απαρτίζει την κοιλότητα. Στο κέντρο της κάθε κοιλότητας με έντονο χρώμα η φιλοξενούμενη ουσία. Από την αναφορά.¹¹⁰

Επιπλέον, τα κλαθράτα δεν αποτελούν απαραίτητα στοιχειομετρικές ενώσεις. Αρκεί η κατάληψη μόνο μερικών από των κοιλότητων τους ώστε να μπορεί να σταθεροποιηθεί η δομή. Σε κάθε περίπτωση για δομές τύπου –I, –II, αντιστοιχεί ένα ιδανικός στοιχειομετρικός λόγος της μορφής:

$$AX \cdot BY \cdot \Phi \text{ H}_2\text{O} \quad 1.7$$

Με X, Y τις παγιδευμένες φιλοξενούμενες ενώσεις εντός των κοιλότητων, A, B τον αριθμό των φιλοξενούμενων ενώσεων εντός των κελιών μίας μοναδιαίας κυψελίδας του εκάστοτε σχηματιζόμενου κλαθράτου και Φ τον αριθμό των μορίων του νερού στο πλαίσιο κάθε μοναδιαίας κυψελίδας του σχηματιζόμενου κλαθράτου. Οφείλεται να διευκρινιστεί, ότι η Εξ.(1.7) αποτελεί τη γενικότερη των περιπτώσεων όπου δύο διαφορετικές ουσίες μπορούν να φιλοξηθούν εντός του διαφορετικού μεγέθους κοιλότητων του κάθε κλαθράτου, χωρίς απαραίτητα να σχηματίζονται σταθερές δομές αλλά και ούτε θεωρητικά επιστρεπτές. Για δομές τύπου –I, –II, με 2 κοιλότητες διαφορετικού μεγέθους και *μία* μόνο φιλοξενούμενη ένωση X ο στοιχειομετρικός λόγος γράφεται αντίστοιχα ως:

$$AX \cdot \Phi \text{ H}_2\text{O} \quad 1.8$$

Πίνακας 1. Δομικές ιδιότητες ένυδρων κλαθράτων. Προσαρμοσμένο από την αναφορά.¹⁰⁸⁻¹¹⁰

Κρυσταλλική δομή Υδριτών	I		II		H		
Περιγραφή κοιλότητας	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Αριθμός κοιλοτήτων/ μοναδιαία κυψελίδα	2	6	16	8	3	2	1
Μέση ακτίνα κυψελίδας (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.94	4.04	5.79
Αριθμός μορίων νερού/ κοιλότητα	20	24	20	28	20	20	36
Κρυσταλλική διάταξη	Κυβική		Κυβική		Εξαγωνική		
Κρυσταλλική ομάδα	<i>Pm3n</i>		<i>Fd3m</i>		<i>P6/mmm</i>		
Πλεγματικές σταθερές	$a = 12 \text{ \AA}$ $a = b = c = 90^\circ$		$a = 10.1 \text{ \AA}$ $a = b = c = 90^\circ$		$a = 12 \text{ \AA}, c = 10.1 \text{ \AA}$ $a = b = 90^\circ, c = 120^\circ$		
Πυκνότητα πλέγματος (g/cc)	0.791		0.785		0.718		

Μπορεί συνεπώς να οριστεί ο ιδανικός στοιχειομετρικός λόγος για δομές τύπου - I, II στις εξής περιπτώσεις:

Δομή τύπου – I:

1. Αν όλες οι οχτώ κοιλότητες είναι κατειλημμένες από την ένωση X:
 $8 X 46 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow X 5.75 \text{ H}_2\text{O}.$
2. Αν μόνοι οι μεγαλύτερες (6¹²) έξι κοιλότητες είναι κατειλημμένες από την ένωση X:
 $6 X 46 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow X 7.67 \text{ H}_2\text{O}.$

Δομή τύπου – II:

1. Αν όλες οι εικοσιτέσσερις κοιλότητες είναι κατειλημμένες από την ένωση X:

$$24 X + 136 H_2O \rightarrow X + 5.67 H_2O.$$
2. Αν μόνοι οι μεγαλύτερες ($5^{12}6^4$) οκτώ κοιλότητες είναι κατειλημμένες από την ένωση X:

$$8 X + 136 H_2O \rightarrow X + 17H_2O.$$

Στην τελική μορφή της έκφρασης (όπως αυτή αναγράφεται παραπάνω), το Φ αναφέρεται και ως *αριθμός ενυδάτωσης (hydration number)* του κλαθράτου.

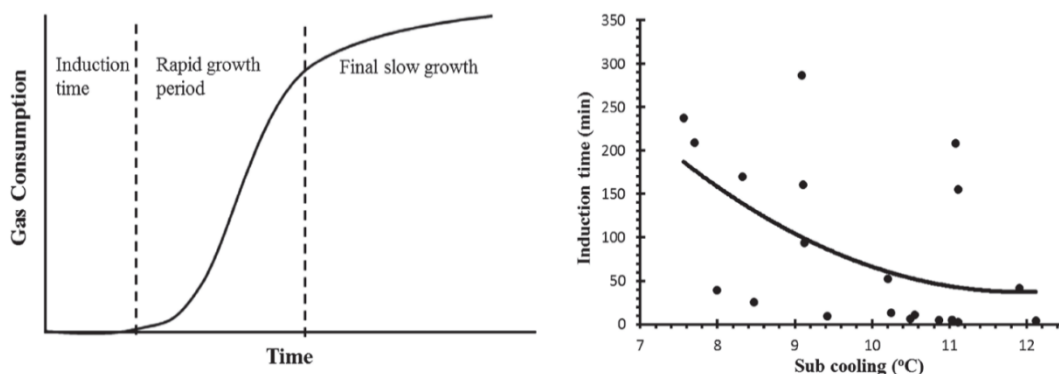
Πυρηνογένεση και ανάπτυξη των ένυδρων κλαθράτων

Ο σχηματισμός κλαθράτων χωρίζεται σε δύο ξεχωριστές διεργασίες: την πυρηνογένεση (ομογενή και ετερογενή αντίστοιχα) και την ανάπτυξη των κλαθράτων. Η σχηματική αναπαράσταση των δύο διεργασιών για αέριο μεθάνιο δίνεται στο **Σχ.(1.30)**.¹¹¹

Υποψύχοντας το σύστημα, αυτό μεταβαίνει εκτός ισορροπίας. Ο χρόνος που απαιτείται ώστε να ανιχνευτεί η δημιουργία του πρώτου κλαθράτου ονομάζεται *περίοδο επώασης (induction time)*. Στη συνέχεια ο υδρίτης μεγαλώνει γρήγορα (*περίοδος γρήγορης ανάπτυξης, Rapid growth period*) ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός ανάπτυξής του μειώνεται, *τερματική αργή ανάπτυξη (Final slow growth)*. Ο μηχανισμός της πυρηνογένεσης παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με αυτή του νερού. Η κρυστάλλωση είναι εκ φύσεως μια στοχαστική διαδικασία ενώ είναι πιο πιθανό να ξεκινήσει μέσω του μηχανισμού της ετερογενούς πυρηνογένεσης.

Πειραματικά έχει επιβεβαιωθεί ότι τα κλαθράτα εμφανίζουν και φαινόμενα μνήμης. Η μνήμη αυτή του συστήματος συνήθως εκδηλώνεται με σημαντική καταστολή του χρόνου επαγωγής του συστήματος κατά το σχηματισμό κλαθράτων όταν προηγουμένως στο σύστημα υπήρχαν μη αλληλεπιδρώντες υδρίτες. Τρεις κύριες εκδοχές έχουν προταθεί για την επεξήγηση του φαινομένου αυτού. Η πρώτη αφορά την ύπαρξη κάποιων παραμένουσων μικροδομών¹¹², η δεύτερη εξαιτίας του υπερκορεσμού των μορίων της ένωσης που σχηματίζουν κλαθράτα μετά τον τερματισμό αλληλεπίδρασης των μορίων από τον πρότερο κλαθράτο¹¹³ και η τρίτη στο γεγονός ότι, όταν ο σχηματισμός τους γίνεται μέσω του μηχανισμού της ετερογενούς πυρηνογένεσης, τα κλαθράτα αφήνουν κάποιο αποκαλούμενο «αποτύπωμα»-υπόλειμμα στην διεπιφάνεια που συμβαίνει η κρυστάλλωση.¹¹⁴

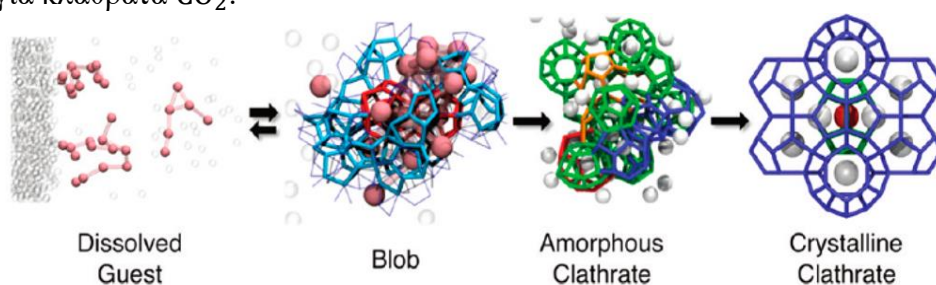
Για την περιγραφή της κρυστάλλωσης στα κλαθράτα έχουν προταθεί αρκετές θεωρίες. Αναφέρονται στο σχηματισμό κλαθράτων μέσω της ομογενούς πυρηνογένεσης και βασίζονται κυρίως σε δεδομένα από μοριακές προσομοιώσεις. Η εφαρμογή της Κλασσικής Θεωρίας Πυρηνογένεσης, η οποία αντιμετωπίζει το σχηματισμό και την ανάπτυξή τους ως μια χημική



Σχήμα 1.30. (Αριστερά) Σχηματική αναπαράσταση της απαιτούμενης ποσότητας αερίου μεθανίου για το σχηματισμό υδριτών συναρτήσει του χρόνου. (δεξιά) Εξάρτηση του χρόνου επώασης συναρτήσει της υπόψυξης του συστήματος για υδρίτες μεθανίου/αιθανίου με συνεχόμενη παροχή αερίου με αναλογία συστάσεων 74/26 mol %. Από την αναφορά.¹¹¹

αντίδραση, έχει οδηγήσει σε σημαντικά σφάλματα στην πλεονάζουσα ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος και δεν προσδίδει καμία επεξήγηση για την κρυσταλλική δομή του κλαθράτου.¹¹⁵

Η πρώτη προσπάθεια ερμηνείας της κρυστάλλωσης των κλαθράτων έγινε με χρήση της υπόθεσης της κρυστάλλωσης μέσω ασταθών συμπλεγμάτων (*Labile Cluster Hypothesis, LCH*) βασιζόμενη στην ύπαρξη ασταθών δακτυλιοειδών δομών του νερού.¹¹⁶ Η LCH αμφισβητήθηκε αρχικά από την Υπόθεση Πυρηνογέννησης στην Διεπιφάνεια (*Nucleation at Interface Hypothesis, NIH*).¹¹⁷ και αργότερα οι *Radhakrishnan* και *Trout* πρότειναν την υπόθεση τοπικής δόμησης (*Local Structuring Hypothesis*) για κλαθράτα CO₂.¹¹⁸



Σχήμα 1.30. Σχηματική αναπαράσταση της υπόθεσης άμορφης «κοιλότητας» (*Blob Hypothesis*) για το σχηματισμό ένυδρων κλαθράτων. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει το σχηματισμό πυκνών άμορφων κοιλότητων φιλοξενούμενων μορίων διαχωρισμένα από τον διαλύτη με ένα σημαντικά αραιωμένο διάλυμα. Η φιλοξενούμενη ουσία εντός του ΣΑΔ παρουσιάζεται με ροζ μπάλες· οι υπόλοιπες φιλοξενούμενες ενώσεις με γκρι· οι μπλε γραμμές εντός της άμορφης κοιλότητας αναπαριστούν κατά το ήμισυ δημιουργημένα κελιά ενώ οι κόκκινες γραμμές πλήρως σχηματισμένες κοιλότητες κλαθράτων. Στο δεύτερο βήμα, το νερό εντός της κοιλότητας σχηματίζει κοιλότητες κλαθράτων, παράγοντας έναν άμορφο πυρήνα. Πριν το τελευταίο βήμα και τη τελική δημιουργία του κλαθρικού, προηγείται η ωρίμανση του άμορφου πυρήνα έως τον τελικό σχηματισμό του (παραλείπεται από το σχηματικό). Σε καταστάσεις με υψηλή υπόψυξη, ο άμορφος πυρήνας σχηματίζει μια μετασταθή φάση άμορφου κλαθρικού αντί για έναν σταθερό κρύσταλλο. Από την αναφορά.¹¹⁹

Ο *Jacobson* πρότεινε το σχηματισμό μιας άμορφης κοιλότητας (*blob*) ή οποία δρα ως ένας πρόδρομος της κρυστάλλωσης των κλαθράτων (*Blob Hypothesis*) για υδρόφοβα μόρια.¹¹⁹ Η άμορφη κοιλότητα αποτελείται από πολυεδρικά κελιά τα οποία μοιάζουν με κρυσταλλικές δομές χωρίς

ωστόσο να εμφανίζουν μακράς εμβέλειας τάξη. Τα πολυεδρικά αυτά κελιά, συνεχώς διασπώνται και ξαναδημιουργούνται έως ότου σχηματιστεί ένα κελί με το απαραίτητο κρίσιμο μέγεθος (εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία υπόψυξης του συστήματος) ικανό να σχηματίσει σταθερή δομή και στη συνέχεια να αναπτυχθεί (Σχ. (1.30)). Στην υπόθεση της δημιουργίας μιας άμορφης κοιλότητας, η κρυστάλλωση περιγράφεται ικανοποιητικά τόσο για υδρόφιλα όσο και υδρόφοβα μόρια, με διαφορετικό μέγεθος και διαλυτότητες.

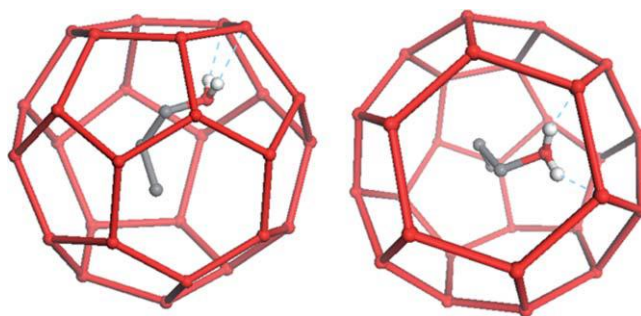
Σχηματισμός ένυδρων κλαθράτων με φιλοξενούμενη ένωση την 1-προπανόλη

Για μεγάλο χρονικό διάστημα, οι «μικρές» αλκοόλες θεωρείτο ότι δρούσαν σαν ανασταλτικός παράγοντας σχηματισμού κλαθράτων.

Στην πλειονότητα των περιπτώσεων για να ελεγχθεί αν μια μικρή μονοϋδροξυλική αλκοόλη δύναται να σχηματίσει κλαθράτα, προστίθενται ενώσεις όπως μεθάνιο, THF και ξένο.¹²⁰ Στις περιπτώσεις αυτές, οι υδρόφοβες αυτές ενώσεις δρουν σαν βοηθητικά αέρια και σταθεροποιούν τη δομή του κλαθράτου. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι αλκοόλες σχηματίζουν μεγάλες υδρόφοβες κοιλότητες εξαιτίας της υδροφοβικής φύσεως της αλκυλικής αλυσίδας, επιτρέποντας στα μόρια του νερού να αναδιοργανωθούν και να απομονώσουν μόρια αλκοόλης και βοηθητικού αερίου, τα οποία μπορούν να παγιδευτούν εντός των κοιλοτήτων δημιουργώντας σταθερές δομές. Η τελική κρυσταλλική δομή του κλαθράτου και το είδος που θα σχηματιστεί, εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος της αλκοόλης, τη στοιχειομετρία της και το είδος των δομών των κλαθράτων που σχηματίζει το βοηθητικό αέριο. Η διεργασία αυτή επιτρέπει ακόμα και μεγάλες (σε σύγκριση με τον όγκο της κοιλότητας του κλαθράτου) αλκοόλες να ενσωματωθούν στο πλαίσιο του.

Μοριακές προσομοιώσεις για την 1-προπανόλη παρουσία μεθανίου ως βοηθητικό αέριο έχουν δείξει ότι η αλκοόλη μπορεί να προσαρτηθεί εντός των κοιλοτήτων δομών τύπου - II.¹²¹ Ένα μόριο της 1-προπανόλης μπορεί να προσαρτηθεί εντός των κελιών 6^4 σε 24 διαφορετικές διαμορφώσεις με υδροξυλική ομάδα να είναι διατεταγμένη προς τα μόρια του νερού στις κορυφές του πολυέδρου. (Σχ. (1.31)). Εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μέσω υδρογονικών δεσμών με το φιλοξενούμενου μορίου εντός της κοιλότητας, οι εξαγωνικές έδρες του κελιού διαταράσσονται. Η αλκοόλη μπορεί να αποσπαστεί από τις έδρες του πολυέδρου και να περιστρέφεται, διατηρώντας όμως το συνολικό σχήμα του και τη δομή του. Ένα μέρος του μπορεί να έχει σχηματίσει πάγο ενώ κάποιο άλλο μπορεί να παραμείνει άμορφο. Δομικές ατέλειες (*L*-ατέλειες) διαδίδονται στο σύστημα επηρεάζοντας τη δυναμική δομή της κοιλότητας αλλά και τα ελεύθερα μόρια νερού που δε συμμετέχουν στις κρυσταλλικές δομές.¹²²

Η πειραματική επαλήθευση του σχηματισμού ένυδρων κλαθράτων σε δυικά διαλύματα νερού και 1-προπανόλης έχει επιτευχθεί μέσω μετρήσεων ΔΘΣ και ακτίνων-X.¹²³⁻¹²⁵ Οι *Takaizumi et al*¹²³ εντόπισαν 4 διαφορετικές στερεές φάσεις κλαθράτων 1-προπανόλης, μια σταθερή φάση και 3 μετασταθείς με διαφορετικούς βαθμούς ενυδάτωσης, μέσω θερμομετρίας. Η σύσταση των σταθερών κλαθράτων υπολογίστηκε με το μέγιστο της ενθαλπίας. Οι συγγραφείς πρότειναν την ύπαρξη δύο διαφορετικών ένυδρων κλαθράτων τύπου –I και τύπου –II με διαφορετικούς αριθμούς ενυδάτωσης, 1:5.75 και 1:17, αντίστοιχα, με τα μόρια της 1-προπανόλης να ενσωματώνονται εντός όλων των κελιών της δομής τύπου – I και εντός των μεγάλων κοιλοτήτων της δομής τύπου – II. Παρόλα αυτά, δεν υπήρξε επιβεβαίωση.



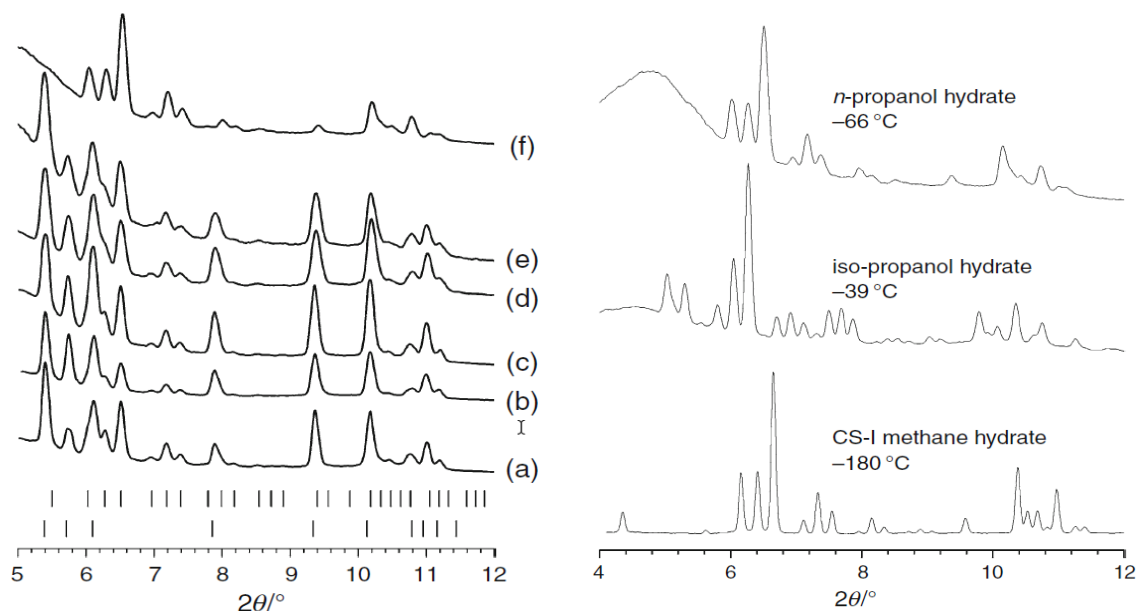
Σχήμα 1.31. Μία από τις 24 διαφορετικές άτακτες διαμορφώσεις του μορίου της 1-προπανόλης στο μεγάλο κελί τύπου –II κλαθρικών όπως προέκυψε από μετρήσεις ακτίνων-X. Από την αναφορά.¹²¹

Οι *Charoy et al*¹²⁵ βασιζόμενοι σε δεδομένα από τα τριαδικά συστήματα νερού/1-προπανόλης/μεθανίου και νερού/1-προπανόλης/φυσικού αερίου, ανέφεραν την ύπαρξη ενός κλαθράτου με αριθμό ενυδάτωσης 1:17 που αντιστοιχεί σε δομή τύπου – II με θερμοκρασία τήξης -10 °C.

Η πιο εκτενής μελέτη του συστήματος 1-προπανόλη/νερό έγινε από τους *Manakov et al*.¹²⁴ Οι συγγραφείς, εντόπισαν τρεις θερμικές μεταβάσεις οι οποίες ερμηνεύτηκαν ως *περιτεκτικά σημεία* των ισάριθμων ένυδρων κλαθράτων. Οι καμπύλες περίθλασης, για διαφορετικές διαδικασίες ανώπτησης του δείγματος, εμφάνιζαν μεταξύ τους ομοιότητες. Μπορούσαν να ερμηνευτούν με τη χρήση δύο διαφορετικών φάσεων' μιας φάσης που αντιστοιχεί στη παρουσία εξαγωνικού πάγου και μιας κυβικής με παραμέτρους μοναδιαίας κυψελίδας $a = 12 \text{ \AA}$.

Η ομοιότητα των καμπυλών περίθλασης με αυτές της 2-προπανόλης και του μεθανίου (**Σχ. (1.32)**),-ενώσεων που σχηματίζουν ένυδρα κλαθράτα δομών τύπου –I -, υποδεικνύει ότι όλα τα παρατηρούμενα κλαθράτα είναι του ίδιου δομικού τύπου. Επίσης, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από -41.5 °C διαπιστώθηκε αποκλειστικά η ύπαρξη εξαγωνικού πάγου κατά τη θέρμανση.

Η παρατήρηση διαφορετικών φάσεων με όμοιες μοναδιαίες κυψελίδες εξηγείται από διακυμαινόμενη αποίκηση των κοιλοτήτων του υδρίτη από την 1-προπανόλη και διαφορετικούς



Σχήμα 1.32. (Αριστερά) Περιθλασιγράμματα ακτίνων-Χ σκόνης παγωμένων δειγμάτων υδατικών διαλυμάτων 1-προπανόλης με διαφορετική προΐστορία. (a) 30 % κατά μάζα διάλυμα, παγωμένο σε υγρό άζωτο σε θερμοκρασία $T = -102\text{ }^{\circ}\text{C}$ · (b) 30 % κατά μάζα διάλυμα, παγωμένο σε υγρό άζωτο, 1 h σκληραγωγημένο στους $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε θερμοκρασία $T = -101\text{ }^{\circ}\text{C}$ · (c) 60 % κατά μάζα διάλυμα, παγωμένο σε υγρό άζωτο, 1 h σκληραγωγημένο στους $-78.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε θερμοκρασία $T = -95\text{ }^{\circ}\text{C}$ · 20 % κατά μάζα διάλυμα, παγωμένο σε υγρό άζωτο, 1 εβδομάδα σκληραγωγημένο στους $-78.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε θερμοκρασία $T = -108\text{ }^{\circ}\text{C}$ · (e) 60 % κατά μάζα διάλυμα, παγωμένο σε υγρό άζωτο, 1 h σκληραγωγημένο στους $-78.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε θερμοκρασία $T = -108\text{ }^{\circ}\text{C}$ · (f) 70 % κατά μάζα διάλυμα, παγωμένο σε υγρό άζωτο, 1 h σκληραγωγημένο στους $-78.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε θερμοκρασία $T = -109\text{ }^{\circ}\text{C}$. Οι κατακόρυφες γραμμές (πάνω) αντιστοιχούν στις θέσεις των αναμενόμενων ανακλάσεων για κυβική φάση και (κάτω) στις θέσεις των αναμενόμενων ανακλάσεων για εξαγωνικό πάγο, I_h . (Δεξιά) Σύγκριση καμπύλων περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης για (πάνω) με περιεκτικότητα διαλύματος 70 % κατά μάζα 1-προπανόλης σκληραγωγημένα σε θερμοκρασία ξηρού πάγου για χρονικό διάστημα 2 εβδομάδων, (μέση) κυβική φάση του υδρίτη της 2-προπανόλης και (κάτω) δομή τύπου - I για το κλαθράτο του μεθανίου. Από την αναφορά.¹²⁴

τρόπους ενσωμάτωσης της υδροξυλικής ομάδας στο πλαίσιο του κλαθράτου. Οι εξαγόμενοι αριθμοί ενυδάτωσης ανήκουν στο εύρος 4.75-7.67 όπως αυτοί προκύπτουν από τριγωνοποίηση κατά Tammann.

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Pace, C. N.; Fu, H.; Fryar, K. L.; Landua, J.; Trevino, S. R.; Schell, D.; Thurlkill, R. L.; Imura, S.; Scholtz, J. M.; Gajiwala, K.; Sevcik, J.; Urbanikova, L.; Myers, J. K.; Takano, K.; Hebert, E. J.; Shirley, B. A.; Grimsley, G. R. Contribution of Hydrogen Bonds to Protein Stability. *Protein Science* **2014**, *23*, 652–661.
2. Glazier, S.; Marano, N.; Eisen, L. A Closer Look at Trends in Boiling Points of Hydrides: Using an Inquiry-Based Approach to Teach Intermolecular Forces of Attraction. *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 1336–1341.
3. Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenber, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. Definition of the Hydrogen Bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83*, 1637–1641.
4. Van der Lubbe, S. C. C.; Fonseca Guerra, C. The Nature of Hydrogen Bonds: A Delineation of the Role of Different Energy Components on Hydrogen Bond Strengths and Lengths. *Chemistry - An Asian Journal*. **2019**, 2760–2769.
5. Steiner, T. Unrolling the Hydrogen Bond Properties of C-H···O Interactions, *Chem. Commun.* **1997**, 727-734 .
6. Wood, P. A.; Allen, F. H.; Pidcock, E. Hydrogen-Bond Directionality at the Donor H Atom - Analysis of Interaction Energies and Database Statistics. *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 1563–1571.
7. Shahi, A.; Arunan, E. Why Are Hydrogen Bonds Directional? *Journal of Chemical Sciences* **2016**, *128*, 1571–1577.
8. Shields, Z. P.; Murray, J. S.; Politzer, P. Directional Tendencies of Halogen and Hydrogen Bonds. *International Journal of Quantum Chemistry* **2010**, *110*, 2823–2832.
9. Program, A.; CALO Cuthbert, J. M. A Direct Mass Spectrometric Study of the Formation and Reactions of Water-Cluster Ions; **1974**; Vol. 248.
10. Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angewandte Chemie - International Edition* **2002**, 48–76.
11. Shokri, A.; Wang, Y.; O'Doherty, G. A.; Wang, X. Bin; Kass, S. R. Hydrogen-Bond Networks: Strengths of Different Types of Hydrogen Bonds and an Alternative to the Low Barrier Hydrogen-Bond Proposal. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17919–17924.
12. Steiner, T.; Desiraju, G. R. Distinction between the Weak Hydrogen Bond and the van Der Waals Interaction, *Chem. Commun.*, **1998**, 891-892

13. Jeffrey, G. A.; Saenger, W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*; Springer Berlin Heidelberg, **1991**.
14. Guevara-Vela, J. M.; Romero-Montalvo, E.; Mora Gómez, V. A.; Chávez-Calvillo, R.; García-Revilla, M.; Francisco, E.; Pendás, Á. M.; Rocha-Rinza, T. Hydrogen Bond Cooperativity and Anticooperativity within the Water Hexamer. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, 18, 19557–19566.
15. Guevara-Vela, J. M.; Romero-Montalvo, E.; Costales, A.; Pendás, Á. M.; Rocha-Rinza, T. The Nature of Resonance-Assisted Hydrogen Bonds: A Quantum Chemical Topology Perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2016**, 18, 26383–26390.
16. Karas, L. J.; Wu, C. H.; Das, R.; Wu, J. I. C. Hydrogen Bond Design Principles. *Comput. Mol. Sci.* **2020**, 10, 1477.
17. Ishikita H, Saito K. 2014 Proton transfer reactions and hydrogen-bond networks in protein environments. *J. R. Soc.* **2014** 11, 2013051.
18. Steiner, T. Structural Science Competition of Hydrogen-Bond Acceptors for the Strong Carboxyl Donor. *Acta. Cryst.* **2001**, 57, 103–106.
19. Gilli, G.; Gilli, P. *The Nature of the Hydrogen Bond*: Oxford University Press, **2009**.
20. Özen, A. S.; De Proft, F.; Aviyente, V.; Geerlings, P. Interpretation of Hydrogen Bonding in the Weak and Strong Regions Using Conceptual DFT Descriptors. *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, 110, 5860–5868.
21. Van Ruymbeke, E. Preface: Special Issue on Associating Polymers. *J Rheol* **2017**, 61, 1099–1102.
22. Larissa A. Pohorecky, John Brick, Pharmacology of ethanol, *Pharmacology & Therapeutics*, Issues 2–3, **1988**, 335-427.
23. Kameoka, A.; Nagai, K.; Sugiyama, G.; Seko, T. Effect of Alcohol Fuels on Fuel-Line Materials of Gasoline Vehicles, *Journal of Fuels and Lubricants* **2005**, 114.
24. Stickel, F.; Fischer, E. W.; Richert, R. Dynamics of Glass-Forming Liquids. II. Detailed Comparison of Dielectric Relaxation, dc-Conductivity, and Viscosity Data. *Journal of Chemical Physics* **1996**, 104, 2043–2055.
25. Ananiadou, A.; Papamokos, G.; Steinhart, M.; Floudas, G. Effect of Confinement on the Dynamics of 1-Propanol and Other Monohydroxy Alcohols. *Journal of Chemical Physics* **2021**, 155.
26. Wang, L. M.; Richert, R. Debye Type Dielectric Relaxation and the Glass Transition of Alcohols. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 11091–11094.

27. Hecksher, T.; Jakobsen, B. Communication: Supramolecular Structures in Monohydroxy Alcohols: Insights from Shear-Mechanical Studies of a Systematic Series of Octanol Structural Isomers. *Journal of Chemical Physics* **2014**, 141, 101104.
28. Gabriel, J.; Pabst, F.; Blochowicz, T. Debye Process and β -Relaxation in 1-Propanol Probed by Dielectric Spectroscopy and Depolarized Dynamic Light Scattering. *Journal of Physical Chemistry B* **2017**, 121, 8847–8853.
29. Gainaru, C.; Meier, R.; Schildmann, S.; Lederle, C.; Hiller, W.; Rössler, E. A.; Böhmer, R. Nuclear-Magnetic-Resonance Measurements Reveal the Origin of the Debye Process in Monohydroxy Alcohols. *Phys Rev Lett* **2010**, 105, 258303.
30. Gainaru, C.; Kastner, S.; Mayr, F.; Lunkenheimer, P.; Schildmann, S.; Weber, H. J.; Hiller, W.; Loidl, A.; Böhmer, R. Hydrogen-Bond Equilibria and Lifetimes in a Monohydroxy Alcohol. *Phys Rev Lett* **2011**, 107, 118304.
31. Girard, P. Dipole association in pure liquids. *Trans. Faraday Soc.* **1934**, 30, 763–772.
32. Patil, S.; Sun, R.; Cheng, S.; Cheng, S. Molecular Mechanism of the Debye Relaxation in Monohydroxy Alcohols Revealed from Rheo-Dielectric Spectroscopy. *Phys Rev Lett* **2023**, 130, 098201.
33. Johari, C. P.; Dannhauser, W. Dielectric Study of the Pressure Dependence of Intermolecular Association in Isomeric Octyl Alcohols. *J Chem Phys* **1968**, 48, 5114–5122.
34. Vij, J. K.; Scaifez, W. G.; Calderwood, J. H. The Pressure and Temperature Dependence of the Static Permittivity and Density of Heptanol Isomers; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1978**, 11.
35. Gainaru, C.; Wikarek, M.; Pawlus, S.; Paluch, M.; Figuli, R.; Wilhelm, M.; Hecksher, T.; Jakobsen, B.; Dyre, J. C.; Böhmer, R. Oscillatory Shear and High-Pressure Dielectric Study of 5-Methyl-3-Heptanol. *Colloid Polym Sci* **2014**, 292, 1913–1921.
36. Böhmer, R.; Gainaru, C.; Richert, R. Structure and Dynamics of Monohydroxy Alcohols- Milestones towards Their Microscopic Understanding, 100 Years after Debye. *Physics Reports* **2014**, 545, 125–195.
37. Singh, L. P.; Richert, R. Watching Hydrogen-Bonded Structures in an Alcohol Convert from Rings to Chains. *Phys Rev Lett* **2012**, 109, 167802.
38. Bauer, S.; Burlafinger, K.; Gainaru, C.; Lunkenheimer, P.; Hiller, W.; Loidl, A.; Böhmer, R. Debye Relaxation and 250 K Anomaly in Glass Forming Monohydroxy Alcohols. *Journal of Chemical Physics* **2013**, 138, 094505.
39. Hansen, C.; Stickel, F.; Berger, T.; Richert, R.; Fischer, E. W. Dynamics of Glass-Forming Liquids. III. Comparing the Dielectric α - and β -Relaxation of 1-Propanol and o-Terphenyl. *Journal of Chemical Physics* **1997**, 107, 1086–1093.

40. Jakobsen, B.; Maggi, C.; Christensen, T.; Dyre, J. C. Investigation of the Shear-Mechanical and Dielectric Relaxation Processes in Two Monoalcohols Close to the Glass Transition. *Journal of Chemical Physics* **2008**, 129, 184502.
41. Sillrén, P.; Matic, A.; Karlsson, M.; Koza, M.; MacCarini, M.; Fouquet, P.; Götz, M.; Bauer, T.; Gulich, R.; Lunkenheimer, P.; Loidl, A.; Mattsson, J.; Gainaru, C.; Vynokur, E.; Schildmann, S.; Bauer, S.; Böhmer, R. Liquid 1-Propanol Studied by Neutron Scattering, near-Infrared, and Dielectric Spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* **2014**, 140, 124501.
42. Talik, A.; Tarnacka, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Hachuła, B.; Bernat, R.; Chrzanowska, A.; Kaminski, K.; Paluch, M. Are Hydrogen Supramolecular Structures Being Suppressed upon Nanoscale Confinement? The Case of Monohydroxy Alcohols. *J Colloid Interface Sci* **2020**, 576, 217–229.
43. Kipnusu, W. K.; Elsayed, M.; Kossack, W.; Pawlus, S.; Adrjanowicz, K.; Tress, M.; Mapesa, E. U.; Krause-Rehberg, R.; Kaminski, K.; Kremer, F. Confinement for More Space: A Larger Free Volume and Enhanced Glassy Dynamics of 2-Ethyl-1-Hexanol in Nanopores. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, 6, 3708–3712.
44. Hare, D. E.; Sorensen, C. M. The Density of Supercooled Water. II. Bulk Samples Cooled to the Homogeneous Nucleation Limit. *J Chem Phys* **1987**, 87, 4840–4845.
45. Mishima, O. NIMS Monographs Liquid-Phase Transition in Water, Springer Tokyo, **2021**.
46. Mishima O. Polyamorphism in water. *Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci.* **2010**, 86, 165-75.
47. Burton, E. F.; Oliver, W. F.; F Burton, B. E. The Crystal Structure of Ice at Low Temperatures, 153, No. 878, **1935**.
48. O. Mishima; L. D. Calvert; E. Whalley. *Nature* **1984**, 310, 393–395.
49. Loerting, T.; Winkel, K.; Seidl, M.; Bauer, M.; Mitterdorfer, C.; Handle, P. H.; Salzmann, C. G.; Mayer, E.; Finney, J. L.; Bowron, D. T. How Many Amorphous Ices Are There? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 8783-8794.
50. Nelmes, R. J.; Loveday, J. S.; Strässle, T.; Bull, C. L.; Guthrie, M.; Hamel, G.; Klotz, S. Annealed High-Density Amorphous Ice under Pressure. *Nat Phys* **2006**, 2, 414–418.
51. O. Mishima, L. D.; Calvert; E. Whalley. First-Order Transition between Two Amorphous Phases of Ice, *Nature* **1985**, 314, 76–78.; G. P. Johari; Andreas Hallbrucker; Erwin Mayer. The Glass-Liquid Transition of Hyperquenched Water, *Nature* **1987**, 330, 552–553
52. Amann-Winkel, K.; Böhmer, R.; Fujara, F.; Gainaru, C.; Geil, B.; Loerting, T. Colloquium: Water’s Controversial Glass Transitions. *Rev Mod Phys* **2016**, 88, 011002.
53. Elsaesser, M. S.; Winkel, K.; Mayer, E.; Loerting, T. Reversibility and Isotope Effect of the Calorimetric Glass Liquid Transition of Low-Density Amorphous Ice. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 708–712.

54. Amann-Winkel, K.; Gainaru, C.; Handle, P. H.; Seidl, M.; Nelson, H.; Böhmer, R.; Loerting, T. Water's Second Glass Transition. *Proc Natl Acad Sci USA* **2013**, 110, 17720–17725.
55. Rosu-Finsen, A.; Davies, M. B.; Amon, A.; Wu, H.; Sella, A.; Michaelides, A.; Salzman, C. G. Medium-Density Amorphous Ice, *Science* **2022**, 379, 474–478.
56. Sanz, E.; Vega, C.; Espinosa, J. R.; Caballero-Bernal, R.; Abascal, J. L. F.; Valeriani, C. Homogeneous Ice Nucleation at Moderate Supercooling from Molecular Simulation. *J Am Chem Soc* **2013**, 135, 15008–15017.
57. Riechers, B.; Wittbracht, F.; Hütten, A.; Koop, T. The Homogeneous Ice Nucleation Rate of Water Droplets Produced in a Microfluidic Device and the Role of Temperature Uncertainty. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 5873–5887.
58. Caupin, F. Escaping the No Man's Land: Recent Experiments on Metastable Liquid Water, *J Non Cryst Solids* **2015**, 407, 441–448.
59. Gallo, P.; Amann-Winkel, K.; Angell, C. A.; Anisimov, M. A.; Caupin, F.; Chakravarty, C.; Lascaris, E.; Loerting, T.; Panagiotopoulos, A. Z.; Russo, J.; Sellberg, J. A.; Stanley, H. E.; Tanaka, H.; Vega, C.; Xu, L.; Pettersson, L. G. M. Water: A Tale of Two Liquids. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 7463–7500.
60. Peter H. Poole; Francesco Sciortino; Ulrich Essmann H.; Eugene Stanley. Phase behaviour of metastable water, *Nature* **1992**, 360, 324–328.
61. Manka, A.; Pathak, H.; Tanimura, S.; Wölk, J.; Strey, R.; Wyslouzil, B. E. Freezing Water in No-Man's Land. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, 4505–4516.
62. Stroka, K. M.; Jiang, H.; Chen, S. H.; Tong, Z.; Wirtz, D.; Sun, S. X.; Konstantopoulos, K. Water Permeation Drives Tumor Cell Migration in Confined Microenvironments. *Cell* **2014**, 157, 611–623.
63. Cervený, S.; Mallamace, F.; Swenson, J.; Vogel, M.; Xu, L. Confined Water as Model of Supercooled Water, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 7608–7625.
64. Suzuki, Y.; Steinhart, M.; Butt, H. J.; Floudas, G. Kinetics of Ice Nucleation Confined in Nanoporous Alumina. *Journal of Physical Chemistry B* **2015**, 119, 11960–11966.
65. Suzuki, Y.; Steinhart, M.; Graf, R.; Butt, H. J.; Floudas, G. Dynamics of Ice/Water Confined in Nanoporous Alumina. *Journal of Physical Chemistry B* **2015**, 119, 14814–14820.
66. Suzuki, Y.; Duran, H.; Steinhart, M.; Kappl, M.; Butt, H. J.; Floudas, G. Homogeneous Nucleation of Predominantly Cubic Ice Confined in Nanoporous Alumina. *Nano Lett* **2015**, 15, 1987–1992.
67. Jansson, H. & Swenson, J. Dynamics of water in molecular sieves by dielectric spectroscopy. *The European Physical Journal E* **2003**, 12, 51–54.

68. Sjöström, J.; Swenson, J.; Bergman, R.; Kittaka, S. Investigating Hydration Dependence of Dynamics of Confined Water: Monolayer, Hydration Water and Maxwell-Wagner Processes. *Journal of Chemical Physics* **2008**, 128.
69. Yao, Y.; Fella, V.; Huang, W.; Zhang, K. A. I.; Landfester, K.; Butt, H. J.; Vogel, M.; Floudas, G. Crystallization and Dynamics of Water Confined in Model Mesoporous Silica Particles: Two Ice Nuclei and Two Fractions of Water. *Langmuir* **2019**, 35, 5890–5901.
70. Sattig, M.; Vogel, M. Dynamic Crossovers and Stepwise Solidification of Confined Water: A 2H NMR Study. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, 5, 174–178.
71. Liu, L.; Chen, S. H.; Faraone, A.; Yen, C. W.; Mou, C. Y. Pressure Dependence of Fragile-to-Strong Transition and a Possible Second Critical Point in Supercooled Confined Water. *Phys Rev Lett* **2005**, 95, 117802.
72. Johari, G. P.; Whalley, E. The Dielectric Properties of Ice Ih in the Range 272-133 K. *J Chem Phys* **1981**, 75, 1333–1340.
73. Popov, I.; Puzenko, A.; Khamzin, A.; Feldman, Y. The Dynamic Crossover in Dielectric Relaxation Behavior of Ice Ih. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17, 1489–1497.
74. Ellison, W. J. Permittivity of Pure Water, at Standard Atmospheric Pressure, over the Frequency Range 0-25 THz and the Temperature Range 0-100 °C. *J Phys Chem Ref Data* **2007**, 36, 1–18.
75. Popov, I.; Ishai, P. Ben; Khamzin, A.; Feldman, Y. The Mechanism of the Dielectric Relaxation in Water. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, 18, 13941–13953.
76. Sciortino, F.; Geiger, A.; Stanley, H. E. Network Defects and Molecular Mobility in Liquid Water. *Chem. Phys.* **1992**, 96, 3857–3865.
77. Chekalln, V.; Shakhparonov, M. I. The Mechanism of Dielectric Relaxation in Water, *Journal of Structural Chemistry* **1968**, 9, 789–790.
78. Barthel, J.; Bachhuber, K.; Buchner, R.; Hetzenauer, H. Dielectric spectra of some common solvents in the microwave region. Water and lower alcohols, *Chem Phys Let* **1990**, 165, 367-371.
79. Beneduci, A. Which Is the Effective Time Scale of the Fast Debye Relaxation Process in Water?, *J Mol Liq* **2008**, 138, 55–60.
80. Lunkenheimer, S. Kastner, M. Köhler, and A. Loidl, emperature development of glassy α -relaxation dynamics determined by broadband dielectric spectroscopy *Phys. Rev. E* **2010**, 81, 0515041.
81. Vinh, N. Q.; Sherwin, M. S.; Allen, S. J.; George, D. K.; Rahmani, A. J.; Plaxco, K. W. High-Precision Gigahertz-to-Terahertz Spectroscopy of Aqueous Salt Solutions as a Probe

- of the Femtosecond-to-Picosecond Dynamics of Liquid Water. *Journal of Chemical Physics* **2015**, 142, 164502.
82. Elton, D. C. The Origin of the Debye Relaxation in Liquid Water and Fitting the High Frequency Excess Response. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19, 18739–18749.
83. Guo, Q.; Shi, X.; Wang, X. RNA and Liquid-Liquid Phase Separation. Non-coding RNA Research. *KeAi Communications Co.* **2021**, 6, 92–99.
84. Wang, B.; Zhang, L.; Dai, T.; Qin, Z.; Lu, H.; Zhang, L.; Zhou, F. Liquid–Liquid Phase Separation in Human Health and Diseases. Signal Transduction and Targeted Therapy. *Signal Transduction and Targeted Therapy* **2021**, 290.
85. Cumming, H.; Rücker, C. Octanol-Water Partition Coefficient Measurement by a Simple ¹H NMR Method. *ACS Omega* **2017**, 2, 6244–6249.
86. Lin, L.; Ge, Y.; Zhang, H.; Wang, M.; Xiao, D.; Ma, D. Heterogeneous Catalysis in Water. *JACS Au*. **2021**, 1, 1834–1848.
87. Sato, T.; Chiba, A.; Nozaki, R. Composition-Dependent Dynamical Structures of 1-Propanol-Water Mixtures Determined by Dynamical Dielectric Properties. *Journal of Chemical Physics* **2000**, 113, 9748–9758.
88. Li, R.; D’Agostino, C.; McGregor, J.; Mantle, M. D.; Zeitler, J. A.; Gladden, L. F. Mesoscopic Structuring and Dynamics of Alcohol/Water Solutions Probed by Terahertz Time-Domain Spectroscopy and Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance. *Journal of Physical Chemistry B* **2014**, 118, 10156–10166.
89. Sato, T.; Buchner, R. Cooperative and Molecular Dynamics of Alcohol/Water Mixtures: The View of Dielectric Spectroscopy. *Journal of Molecular Liquids* **2005**, 117, 23–31.
90. Yoshida, K.; Kitajo, A.; Yamaguchi, T. ¹⁷O NMR Relaxation Study of Dynamics of Water Molecules in Aqueous Mixtures of Methanol, Ethanol, and 1-Propanol over a Temperature Range of 283–403 K. *J Mol Liq* **2006**, 125, 158–163.
91. Nucci, N. V.; Pometun, M. S.; Wand, A. J. Site-Resolved Measurement of Water-Protein Interactions by Solution NMR. *Nat Struct Mol Biol* **2011**, 18, 245–250.
92. Tomza, P.; Czarnecki, M. A. Microheterogeneity in Binary Mixtures of Propyl Alcohols with Water: NIR Spectroscopic, Two-Dimensional Correlation and Multivariate Curve Resolution Study. *J Mol Liq* **2015**, 209, 115–120.
93. Arrigo, G. D. Small-Angle Neutron Scattering Study of D,O-Alcohol Solutions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1990**, 86, 1503–1509.
94. Takamuku, T.; Maruyama, H.; Watanabe, K.; Yamaguchi, T. Structure of 1-Propanol-Water Mixtures Investigated by Large-Angle X-Ray Scattering Technique; Vol. 33, *Journal of Solution Chemistry* **2004**, 33, 641–660.

95. Yoshida, K.; Yamaguchi, T. Low-Frequency Raman Spectroscopy of Aqueous Solutions of Aliphatic Alcohols; *Journal Zeitschrift für Naturforschung A* **2001**, 56, 529-536.
96. Rodger, P. M. Solvation Structure around Aqueous Alcohols. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, 7695–7703.
97. Guo, J. H.; Luo, Y.; Augustsson, A.; Kashtanov, S.; Rubensson, J. E.; Shuh, D. K.; Ågren, H.; Nordgren, J. Molecular Structure of Alcohol-Water Mixtures. *Phys Rev Lett* **2003**, 91, 157401.
98. Roney, A. B.; Space, B.; Castner, E. W.; Napoleon, R. L.; Moore, P. B. A Molecular Dynamics Study of Aggregation Phenomena in Aqueous N-Propanol. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 7389–7401.
99. Pethes, I.; Pusztai, L.; Ohara, K.; Temleitner, L. Temperature-Dependent Structure of 1-Propanol/Water Mixtures: X-Ray Diffraction Experiments and Computer Simulations at Low and High Alcohol Contents. *J Mol Liq* **2021**, 340, 117188.
100. Bowron, D. T.; Finney, J. L.; Soper, A. K. Structural Investigation of Solute-Solute Interactions in Aqueous Solutions of Tertiary Butanol, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3551–3563.
101. Shirota, H.; Castner, E. W. Solvation in Highly Nonideal Solutions: A Study of Aqueous 1-Propanol Using the Coumarin 153 Probe. *Journal of Chemical Physics* **2000**, 112, 2367–2376.
102. Lenton, S.; Rhys, N. H.; Towey, J. J.; Soper, A. K.; Dougan, L. Temperature-Dependent Segregation in Alcohol-Water Binary Mixtures Is Driven by Water Clustering. *Journal of Physical Chemistry B* **2018**, 122, 7884–7894.
103. Dixit, S.; Soper, A. K.; Finney, J. L.; Crain, J. Water Structure and Solute Association in Dilute Aqueous Methanol; *EPL* **2002**, 59, 377-383.
104. Sudo, S.; Tobinai, S.; Shinyashiki, N.; Yagihara, S. Broadband Dielectric Study on Glass Transition of 1-Propanol-Water Mixture. *AIP Conference Proceedings* **2006**, 832, 149–152.
105. Capaccioli, S.; Ngai, K. L. Resolving the Controversy on the Glass Transition Temperature of Water. *Journal of Chemical Physics* **2011**, 135, 104504.
106. Sudo, S.; Shimomura, M.; Shinyashiki, N.; Yagihara, S. Broadband Dielectric Study of A-b Separation for Supercooled Glycerol-Water Mixtures, *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, 356, 307-310.
107. Capaccioli, S.; Ngai, K. L.; Shinyashiki, N. The Johari-Goldstein β -Relaxation of Water. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 8197–8209.

108. Warriar, P.; Khan, M. N.; Srivastava, V.; Maupin, C. M.; Koh, C. A. Overview: Nucleation of Clathrate Hydrates. *Journal of Chemical Physics* **2016**, 145, 211705.
109. Davidson, D.W. (1973). Clathrate Hydrates. In: Franks, F. (eds) Water in Crystalline Hydrates Aqueous Solutions of Simple Nonelectrolytes. Water, vol 2. Springer, Boston, MA.
110. Koh, C. A.; Sum, A. K.; Sloan, E. D. Gas Hydrates: Unlocking the Energy from Icy Cages. *Journal of Applied Physics*. **2009**, 106, 061101.
111. Goh, L.; Chen, K.; Bhamidi, V.; He, G.; Kee, N. C. S.; Kenis, P. J. A.; Zukoski, C. F.; Braatz, R. D. A Stochastic Model for Nucleation Kinetics Determination in Droplet-Based Microfluidic Systems. *Cryst Growth Des* **2010**, 10, 2515–2521.
112. Thompson, H.; Soper, A. K.; Buchanan, P.; Aldiwan, N.; Creek, J. L.; Koh, C. A. Methane Hydrate Formation and Decomposition: Structural Studies via Neutron Diffraction and Empirical Potential Structure Refinement. *Journal of Chemical Physics* **2006**, 124, 164508
113. Guo, G. J.; Rodger, P. M. Solubility of Aqueous Methane under Metastable Conditions: Implications for Gas Hydrate Nucleation. *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, 117, 6498–6504.
114. Zeng, H.; Wilson, L. D.; Walker, V. K.; Ripmeester, J. A. Effect of Antifreeze Proteins on the Nucleation, Growth, and the Memory Effect during Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate Formation. *J Am Chem Soc* **2006**, 128, 2844–2850.
115. A. Vysniauskas ;P. Bishnoi. “A Kinetic Study of Methane Hydrateformation,” *Chemical Engineering Science* **1983**,.38, 1061-1072.
116. Christiansen, R. L.; Dendy Sloan, E. Mechanisms and Kinetics of Hydrate Formation. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **1994**, 715, 283-305.
117. Kvamme, B. A Unified Nucleation Theory for the Kinetics of Hydrate Formation. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **2006**, 912, 174-183.
118. Radhakrishnan, R.; Trout, B. L. A New Approach for Studying Nucleation Phenomena Using Molecular Simulations: Application to CO₂ Hydrate Clathrates. *Journal of Chemical Physics* **2002**, 117, 1786–1796
119. Jacobson, L. C.; Hujo, W.; Molinero, V. Nucleation Pathways of Clathrate Hydrates: Effect of Guest Size and Solubility. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114, 13796–13807.
120. Manakov, A. Yu.; Stoporev, A. S. Physical Chemistry and Technological Applications of Gas Hydrates: Topical Aspects. *Russian Chemical Reviews* **2021**, 90, 566–600.

121. Udachin, K.; Alavi, S.; Ripmeester, J. A. Communication: Single Crystal x-Ray Diffraction Observation of Hydrogen Bonding between 1-Propanol and Water in a Structure II Clathrate Hydrate. *Journal of Chemical Physics* **2011**, 134, 121104.
122. Alavi, S.; Takeya, S.; Ohmura, R.; Woo, T. K.; Ripmeester, J. A. Hydrogen-Bonding Alcohol-Water Interactions in Binary Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol+methane Structure II Clathrate Hydrates. *Journal of Chemical Physics* **2010**, 133, 074505.
123. Takaizumi, K.; Wakabayashi, T. The Freezing Process in Methanol-, Ethanol-, and Propanol-Water Systems as Revealed by Differential Scanning Calorimetry; *Journal of Solution Chemistry* **1997**, 26, 927-939.
124. Manakov, A. Y.; Aladko, L. S.; Ogienko, A. G.; Ancharov, A. I. Hydrate Formation in the System N-Propanol-Water. *J Therm Anal Calorim* **2013**, 111, 885–890.
125. Chapoy, A.; Anderson, R.; Haghghi, H.; Edwards, T.; Tohidi, B. Can N-Propanol Form Hydrate? *Ind Eng Chem Res* **2008**, 47, 1689–1694.

Κεφάλαιο 2

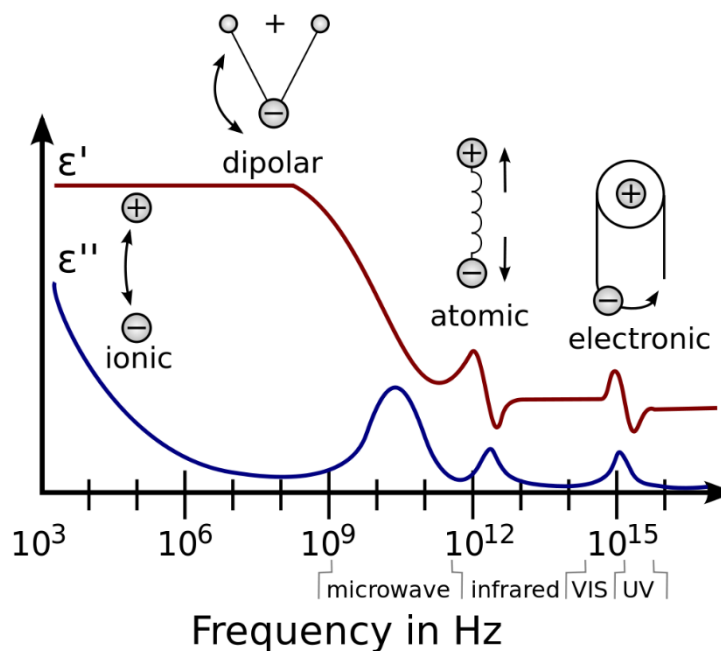
Πειραματικές τεχνικές

Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι πειραματικές τεχνικές της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (ΔΦ) και της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (ΔΘΣ). Στο παρακάτω εδάφιο θα αναφερθούν τα τεχνικά χαρακτηριστικά των τεχνικών αυτών που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού.

Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

Η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία ευρείας ζώνης συχνοτήτων (Broadband Dielectric Spectroscopy, BDS) αποτελεί μία από τις πιο χρήσιμες τεχνικές για την μελέτη της δυναμικής εύπλαστης ύλης καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων (γενικά από 10^{-6} μέχρι 10^{12} Hz).^{1,2} Η τεχνική βασίζεται στο συντονισμό μόνιμων ηλεκτρικών δίπολων του υλικού παρουσία ενός εξωτερικού εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου $E(\omega)$ το οποίο ενεργοποιεί εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας κίνησης. Οι διηλεκτρικοί μηχανισμοί ενός υλικού μπορούν διακριθούν σε μηχανισμούς χαλάρωσης ή συντονισμού στις υψηλές και χαμηλές συχνότητες, αντίστοιχα. Σε κάθε συχνότητα συντονισμού ή χαλάρωσης f_{\max} αντιστοιχεί ένας χαρακτηριστικός χρόνος $\tau_{\max} = \frac{1}{2\pi f_{\max}}$.



Σχήμα 2.2. Σχηματική αναπαράσταση του πραγματικού ϵ' και του φανταστικού ϵ'' μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσεως της συχνότητας για το εύρος 10^3 μέχρι 10^{16} Hz. Οι διάφοροι μηχανισμοί που εμφανίζονται από αριστερά προς τα δεξιά αντιστοιχούν στη ιοντική και τη διπολική χαλάρωση και τον ατομικό και ηλεκτρονιακό συντονισμό. Από την αναφορά.³

Στο Σχ.(2.1) απεικονίζεται το πραγματικό, ϵ' και φανταστικό μέρος ϵ'' της εν γένει μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$. Το πραγματικό μέρος ονομάζεται διηλεκτρική διαπερατότητα και αντιστοιχεί στην αποθηκευόμενη ανά περίοδο ενέργεια του συστήματος ενώ το φανταστικό μέρος ονομάζεται διηλεκτρική απορρόφηση και είναι ανάλογο της ενέργειας του συστήματος που δαπανάται ανά περίοδο. Μεταβαίνοντας από τις υψηλές προς τις χαμηλές συχνότητες μπορούμε να διακρίνουμε τέσσερις κύριους μηχανισμούς:

- i. **Ηλεκτρονιακή πόλωση:** Σε άτομα ή μόρια το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο μετατοπίζει το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρονιακό νέφος γύρω από τον θετικά φορτισμένο πυρήνα σε κατεύθυνση αντίθετη με αυτή του πεδίου. Ο διαχωρισμός του φορτίου πολώνει το σύστημα παράγοντας μια διπολική ροπή. Στην περίπτωση των μορίων, η πολωσιμότητα είναι ανισοτροπική ανάλογα με το σχήμα του μορίου ($f \sim 10^{15}$ Hz, - UV)
- ii. **Πυρηνική ή ατομική πόλωση:** Σε ιοντικές ή μερικώς ιοντικές ουσίες η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος του μοριακού άξονα ενδυναμώνει τη ζεύξη μεταξύ πυρήνα-ηλεκτρονίου και επάγεται μια αύξηση της διπολικής ροπής. Ένα μόριο μπορεί να έχει πολλαπλές συχνότητες συντονισμού ατομικής πόλωσης ($f \sim 10^{13}$ Hz, - UV)
- iii. **Διπολική χαλάρωση ή πόλωση από προσανατολισμό:** Οφείλεται στην παρουσία ενδογενών διπολικών ροπών εντός ενός υλικού. Το ηλεκτρικό πεδίο αντιτίθεται στο τυχαίο προσανατολισμό εξαιτίας των θερμικών φαινομένων των υλικών (τα οποία δημιουργούν σχεδόν μηδενική διπολική ροπή) με αποτέλεσμα αυτά να εμφανίζουν κάποια προσανατολιστική τάξη.
- iv. **Ιοντική χαλάρωση:** Περιλαμβάνει την ιοντική αγωγιμότητα και διεπιφανειακά φαινόμενα διαχωρισμού φορτίου όπως η πόλωση ηλεκτροδίων (Electrode Polarization, EP) αλλά και ενδοεπιφανειακά φαινόμενα όπως η πόλωση Maxwell-Wagner-Sillars (MWS Polarization).⁴ Είναι ο κύριος μηχανισμός χαλάρωσης σε χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες.

Στην παρούσα μελέτη το εύρος συχνοτήτων στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είναι $10^{-2} < f < 10^7$ Hz.

Απόκριση παρουσία στατικού ηλεκτρικού πεδίου

Ο Debye ήταν ο πρώτος που μελέτησε την επίδραση ενός στατικού ηλεκτρικού φορτίου σε συστήματα με ασθενώς συνδεδεμένα μόρια που φέρουν ισχυρά ηλεκτρικά δίπολα βασιζόμενος πάνω στη θεωρία του παραμαγνητισμού του Langevin.

Η πόλωση \mathbf{P} ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της ηλεκτρικής μετατόπισης \mathbf{D} και εξαιτίας δέσμιων φορτίων και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου εξαιτίας των ελεύθερων φορτίων:

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{D} - \mathbf{E}}{4\pi} \quad 2.1$$

Απουσία του εξωτερικού ηλεκτρικού φορτίου ο προσανατολισμός των διπόλων είναι τυχαίος. Για ένα σύστημα που περιέχει μόνο ένα είδος διπόλου η μακροσκοπική πόλωση \vec{P} , εντός ενός όγκου V δίνεται από:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_j \boldsymbol{\mu}_j + \mathbf{P}_\infty = \frac{N}{V} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \mathbf{P}_\infty \quad 2.2$$

Με $\boldsymbol{\mu}_j$ τις μόνιμη διπολική ροπή του j -οστού διπόλου, \mathbf{P}_∞ τη συνολικά επαγόμενη ηλεκτρονιακή και ατομική πόλωση (στην παρούσα εργασία δεν θα εξεταστούν) και την πυκνότητα N/V να εκφράζει τον αριθμό των διπόλων N ανά μονάδα όγκου V των μορίων. Η διηλεκτρική συνάρτηση συνδέεται με την μακροσκοπική πόλωση μέσω της σχέσης:

$$\mathbf{P} = (\varepsilon^*(\omega) - 1)\varepsilon_0\mathbf{E} \quad 2.3$$

Με ε_0 τη διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού ή διηλεκτρική σταθερά ($\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm)

Υποθέτοντας ότι τα δίπολα είναι μεμονωμένα ώστε το τοπικό πεδίο $\mathbf{E}_{\text{local}}$ στην περιοχή ενός διπόλου να ισούται με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, η ενέργεια ενός διπόλου θα δίνεται από την έκφραση:

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} \quad 2.4a$$

Θεωρώντας ότι το σύστημα υπακούει τη στατιστική του Boltzmann η μέση τιμή των μόνιμων διπολικών ροπών δίνεται από τη σχέση:

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{\int_{4\pi} d\Omega \boldsymbol{\mu} \cdot e^{\frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}}{k_B T}}}{\int_{4\pi} d\Omega e^{\frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}}{k_B T}}} \quad 2.5a$$

Με T την θερμοκρασία, k_B τη σταθερά του Boltzmann ($= 1.38 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹) και $d\Omega$ στη στοιχειώδη στερεά γωνία ολοκλήρωσης. Για ένα ισότροπο μέσο η μοναδική συνιστώσα της ηλεκτρικής διπολικής ροπής που συνεισφέρει αποκλειστικά στη πόλωση είναι η παράλληλη προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Συνεπώς η ενέργεια αλληλεπίδρασης δίνεται από:

$$U = -|\boldsymbol{\mu}| \cdot |\mathbf{E}| \cdot \cos \theta \quad 2.4 b$$

Με θ τη γωνία μεταξύ της διεύθυνσης του ηλεκτρικού πεδίου και του άξονα της διπολικής ροπής. Χρησιμοποιώντας την Εξ.(2.4b), η Εξ.(2.5a) απλοποιείται σε:

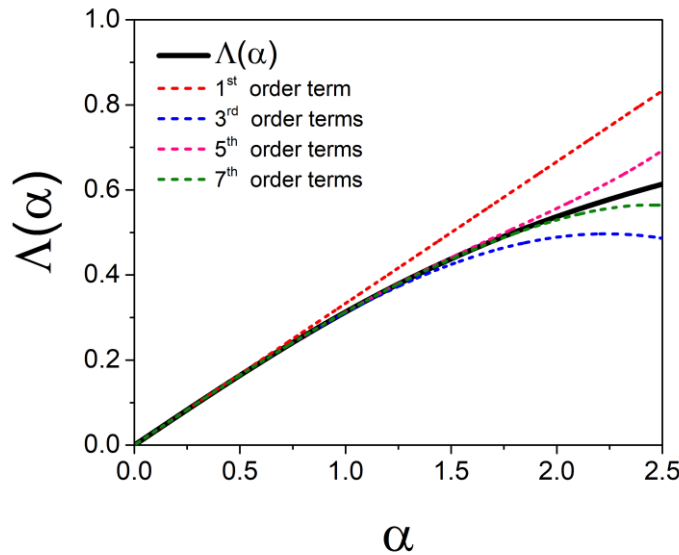
$$\langle \mu \rangle = \frac{\int_{4\pi} d\theta \cos \theta \cdot \mu \cdot e^{\frac{\mu \cdot E}{k_B T}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sin \theta}{\int_{4\pi} d\theta e^{\frac{\mu \cdot E}{k_B T}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sin \theta} \quad 2.4 b$$

Θέτοντας $\alpha = \frac{\mu \cdot E}{k_B T}$ και $x = \frac{|\mu||E| \cos \theta}{k_B T}$ προκύπτει $\langle \mu \rangle = \mu \langle \cos \theta \rangle$ με:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{\alpha} \frac{\int_{-\alpha}^{+\alpha} x e^x dx}{\int_{-\alpha}^{+\alpha} e^x dx} = \frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha} = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} = \Lambda(\alpha) \quad 2.5$$

Με $\Lambda(\alpha)$ τη συνάρτηση Langevin που δίνεται από το ανάπτυγμα Maclaurin:

$$\Lambda(\alpha) = \frac{1}{3} \alpha - \frac{1}{45} \alpha^3 + \frac{2}{945} \alpha^5 - \frac{1}{4725} \alpha^7 + \dots \quad 2.6$$



Σχήμα 3.2. Εξάρτηση της συνάρτησης Langevin $\Lambda(\alpha)$ από την παράμετρο α (μαύρη γραμμή). Στο σχήμα εμφανίζονται παράλληλα και τα αναπτύγματα Maclaurin μέχρι τον 4^ο όρο.

Για μικρές τιμές του εφαρμοζόμενου πεδίου ($\mu E \ll k_B T$, π.χ. για $\mu = 1$ Debye και $k_B T = 25$ meV προκύπτει $E \ll 10^6$ V/m και $\alpha = 0.83 \cdot 10^{-3} < 0.1$ ισχύει η γραμμική προσέγγιση $\Lambda(\alpha) = 1/3 \alpha$. Εύλογα η διπολική ροπή θα υπακούει σε μια γραμμική εξάρτηση με το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο θα δίνεται από την έκφραση:

$$\langle \mu \rangle \cong \frac{\mu^2}{3k_B T} E \quad 2.7$$

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόστηκε στα πειράματα της παρούσας εργασίας ήταν $E = V/d \sim 10^4$ V/m με d το πάχος του τεφλόν σε σχήμα σταυρού που χρησιμοποιήθηκε και τάση $V = 1$ V και συνεπώς εντός της γραμμικής περιοχής.

Από τις Εξ.(2.2, 2.4b και 2.5b) απουσία αλληλεπιδράσεων προκύπτει η σχέση:

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\mu^2 N}{k_B T V} \quad 2.8$$

Με:

$$\epsilon_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon'(\omega) \quad \epsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon'(\omega) = 1 + \frac{P_\infty}{\epsilon_0 E} \quad 2.9$$

Τις τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας στο όριο των χαμηλών και των υψηλών συχνοτήτων αντίστοιχα.

Από την Εξ.(2.8) μπορεί να γίνει μια εκτίμηση της μέσης μοριακής διπολικής ροπής $\langle \mu^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ από μετρήσεις της διηλεκτρικής διαπερατότητας. Η ανωτέρω σχέση ισχύει με την προϋπόθεση ότι ικανοποιούνται δύο θεμελιώδεις παραδοχές:

- i. Τα δίπολα δεν αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους κάτι που είναι αληθές μόνο για πολύ αραιά διαλύματα
- ii. Οι επιδράσεις του τοπικού πεδίου (θωράκιση από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο) είναι αμελητέες.

Ο Onsager λαμβάνοντας υπόψη την πολωσιμότητα του τοπικού περιβάλλοντος για πολικά μόρια εντός σφαιρικής κοιλότητας ενός συνεχούς διηλεκτρικού μέσου εξήγαγε μια διορθωμένη σχέση:⁴

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\mu^2}{k_B T} F \frac{N}{V} \quad 2.10$$

Με F να συμβολίζεται ο παράγοντας διόρθωσης τοπικού πεδίου του Onsager:

$$F = \frac{\epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2}{3(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)} \quad 2.11$$

Η Εξ.(2.11) ισχύει όταν ικανοποιείται η πρώτη από τις δύο παραδοχές που παρατέθηκαν παραπάνω. Όταν τα δίπολα αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους παρουσιάζονται αποκλίσεις. Μεταγενέστερα οι Kirkwood-Frohlich εισήγαγαν τον παράγοντα διόρθωσης-συσχέτισης των διπόλων g :^{5,6}

$$g = \frac{\langle \sum_i \mu_i \sum_j \mu_j \rangle}{N\mu^2} = 1 + \frac{\langle \sum_i \sum_{i < j} \mu_j \mu_i \rangle}{N\mu^2} \quad 2.12$$

Ο οποίος δίνει τη συνεισφορά της πόλωσης από προσανατολισμό στη διηλεκτρική συνάρτηση. Ο παράγοντας g μπορεί να είναι μικρότερος ή μεγαλύτερος από την μονάδα ανάλογα με τον προσανατολισμό τον οποίο έχουν τα δίπολα, αντιπαράλληλα και παράλληλα αντίστοιχα. Ο παράγοντας g οδηγεί σε συσχετίσεις μεταξύ γειτονικών μορίων μέσω αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ τους, π.χ. παρουσία δεσμού υδρογόνου, αλλά και αλληλεπιδράσεων van der Waals. Σε πρώτη προσέγγιση μπορούν να ληφθούν υπόψη μόνο οι πλησιέστεροι γείτονες και ο παράγοντας g να δοθεί από τη σχέση:

$$g = 1 + z\langle \cos \gamma \rangle \quad 2.12$$

Με z τον αριθμό των πλησιέστερων γειτόνων και γ τη γωνία μεταξύ 2 γειτονικών διπόλων. Η γένει, η μέτρηση του g είναι μια δύσκολη διαδικασία γι' αυτό και συνήθως υπολογίζεται μόνο η ενεργώς διπολική ροπή μ_{eff} υπό την προϋπόθεση ότι η διπολική ροπή του μελετώμενου υλικού μ είναι γνωστή:

$$\mu_{\text{eff}} = (gm^2)^{\frac{1}{2}} \quad 2.13$$

Εισάγοντας εν τέλει και τους δύο διορθωτικούς παράγοντες Onsager και Kirkwood-Frohlich μπορεί να εξαχθεί η γενική σχέση της διηλεκτρικής συνάρτησης (Εξ.(2.8)):

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\mu^2}{k_B T} g F \frac{N}{V} \quad 2.14$$

Απόκριση παρουσία εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου

Η πόλωση που δημιουργείται από ένα χρονικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο στα πλαίσια της γραμμικής απόκρισης δίνεται από τη σχέση:

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}_\infty + \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \epsilon(t-t') \frac{dE(t')}{dt'} dt' \quad 2.15$$

Με $\epsilon(t)$ τη χρονομεταβαλλόμενη διηλεκτρική συνάρτηση και \mathbf{P}_∞ η συνολική επαγόμενη πόλωση στα όρια των υψηλών συχνοτήτων. Η παραπάνω εξίσωση βασίζεται στην γραμμικότητα, δηλαδή στο ότι η απόκριση του συστήματος σε δύο διεγέρσεις είναι το άθροισμα των δύο διαφορετικών αποκρίσεων, και στην αιτιότητα, δηλαδή ότι μόνο παρελθούσες διεγέρσεις συνεισφέρουν στην απόκριση κατά το χρόνο t .

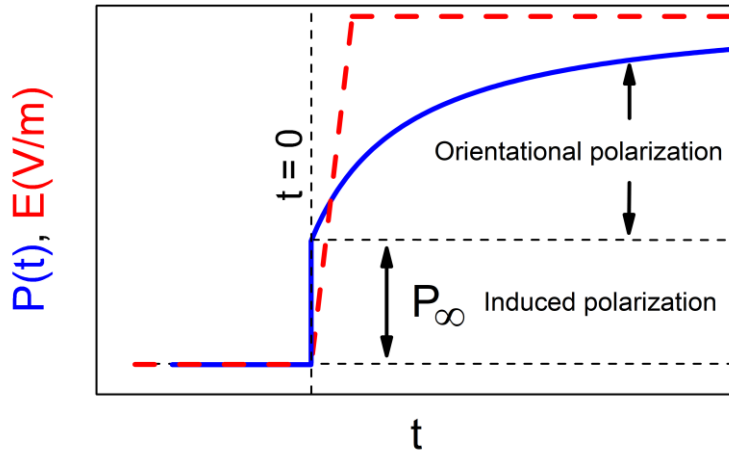
Σε περίπτωση που στο σύστημα εφαρμοστεί μια εξωτερική στατική περιοδική διαταραχή της μορφής $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ με ω τη γωνιακή συχνότητα η Εξ.(2.15) μπορεί να μετατραπεί σε:

$$\mathbf{P}(\omega, t) = \epsilon_0 (\epsilon^*(\omega) - 1) \mathbf{E}(\omega, t) \quad 2.18$$

Η διηλεκτρική συνάρτηση στο χώρο των συχνοτήτων $\varepsilon^*(\omega)$ συσχετίζεται με την διηλεκτρική συνάρτηση στο χώρο των χρόνων μέσω του μετασχηματισμού *Fourier*:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty - \int_0^\infty \frac{d}{dt} \varepsilon(t) e^{-i\omega t} dt \quad 2.19$$

Από την ανάπτυξη του εκθετικού εντός του ολοκληρώματος και διαχωρίζοντας το πραγματικό $\varepsilon'(\omega)$ και φανταστικό μέρος $\varepsilon''(\omega)$ της διηλεκτρικής συνάρτησης $\varepsilon^*(\omega)$ μπορούν να συσχετιστούν μεταξύ τους μέσω των σχέσεων *Kramers-Kronig*:



Σχήμα 2.3. Πόλωση ενός υλικού συναρτήσει του χρόνου έπειτα από την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου \mathbf{E} την χρονική στιγμή $t = 0$. Η ηλεκτρονική και η ατομική πόλωση \mathbf{P}_∞ επάγεται σχεδόν ακαριαία εξαιτίας των γρήγορων μηχανισμών, ενώ η πόλωση από τον προσανατολισμό των μόνιμων διπόλων πλησιάζει ασυμπτωματικά την τελική της τιμή). Από την αναφορά.⁶

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi (\varepsilon'(\xi) - \varepsilon_\infty)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \end{array} \right. \quad 2.20$$

Η διηλεκτρική ένταση μπορεί να υπολογιστεί από τις σχέσεις *Kramers-Kronig* επιβάλλοντας ότι $\omega \rightarrow 0$ με $\varepsilon_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega)$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\omega) \frac{1}{\omega} d\omega \quad 2.21$$

Επιπλέον η σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση μπορεί να εκφραστεί μέσω του ηλεκτρικού μέτρου $M^*(\omega)$ το οποίο συνδέεται με την σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση μέσω της σχέσης:

$$\varepsilon^*(\omega) \cdot M^*(\omega) = 1 \quad 2.22$$

Το θεώρημα διακύμανσης-διάχυσης (Fluctuation-Dissipation Theorem, FDT) υποδηλώνει ότι υπάρχει μια γενική σχέση ανάμεσα στην απόκριση ενός συστήματος από μια εξωτερική διαταραχή και τις εσωτερικές διακυμάνσεις του συστήματος απουσία αυτής μέσω μιας συνάρτησης απόκρισης.⁷ Για τον μηχανισμό της διηλεκτρικής χαλάρωσης, η σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση $\varepsilon^*(\omega)$ σχετίζεται με τη συνάρτηση αυτό -συσχέτισης των διπολικών ροπών $\Phi(t)$ μέσω ενός μονόπλευρου μετασχηματισμού Fourier ή ενός δισδιάστατου μετασχηματισμού Laplace:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(t) \cdot \mu(0) \rangle}{\langle \vec{\mu}^2 \rangle} = \frac{\varepsilon(t) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} \\ \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_0^\infty \Phi(t) e^{-i\omega t} dt \end{array} \right. \quad 2.23$$

Θεωρώντας την συνάρτηση $\Phi(t)$ ως μια γνωστή ποσότητα το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης υπολογίζονται ως:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = 1 - \omega \int_0^\infty \Phi(t) \sin(\omega t) dt \\ \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \omega \int_0^\infty \Phi(t) \cos(\omega t) dt \end{array} \right. \quad 2.24$$

Συναρτήσεις κατανομών χρόνων χαλάρωσης – Debye μηχανισμός

Κατά την αφαίρεση του εξωτερικού πεδίου από το σύστημα, ο Debye υπέθεσε ότι ο ρυθμός μείωσης της πόλωσης εξαρτάται αποκλειστικά από το προσανατολισμό του διανύσματος της πόλωσης εκείνη τη χρονική στιγμή και μπορεί να περιγραφεί από μια αποσβεστική διαφορική εξίσωση (exponential decay). Εισήγαγε μια σταθερά αναλογίας $1/\tau_D$ και η διαφορική εξίσωση γράφεται ως:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P}(t) = -\frac{1}{\tau_D} \mathbf{P}(t) \quad 2.25$$

Με την ποσότητα τ_D να αντιστοιχεί στο χαρακτηριστικό χρόνο ημιζωής του μοντέλου του Debye. Η λύση της Εξ.(5.25) αντιστοιχεί σε μια συνάρτηση αυτό – συσχέτισης:

$$\Phi(t) = e^{-\frac{t}{\tau_D}} \quad 2.26$$

Και η διηλεκτρική συνάρτηση στο χώρο των χρόνων να λαμβάνει τη μορφή:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(\infty) + A e^{-\frac{t}{\tau_D}} \quad 2.27$$

Και αντίστοιχα στον χώρο των συχνοτήτων:

$$\begin{aligned}\varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_i - \varepsilon_\infty) \left(1 - i\omega \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau_D}} e^{-i\omega t} dt \right) = \\ &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(1 - \frac{i\omega\tau_D}{i\omega\tau_D + 1} \right) = \\ &\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{i\omega\tau_D + 1} = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{i\omega\tau_D + 1}\end{aligned}\tag{2.28}$$

Και διαχωρίζοντας τη διηλεκτρική συνάρτηση σε πραγματικό και φανταστικό μέρος:

$$\begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{\omega^2\tau_D^2 + 1} \\ \varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega\tau_D}{\omega^2\tau_D^2 + 1} \end{cases}\tag{2.29}$$

Η περίπτωση αυτή ονομάζεται διηλεκτρική χαλάρωση Debye ή μηχανισμός Debye αποτελεί τον κύριο διηλεκτρικό μηχανισμό χαλάρωσης στην περίπτωση της 1-προπανόλης και άλλων μονοϋδροξυλικών αλκοολών (βλ. Κεφάλαιο 1). Κύριο χαρακτηριστικό της είναι η συμμετρική κατανομή των χρόνων χαλάρωσης ως προς την συχνότητα που απαντάται το μέγιστο $f_{max} = \frac{\omega_{max}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau_{max}}$ με το πλήρες εύρος στο ήμισυ του μεγίστου (Full Width at Half Maximum, FWHM) να είναι 1.14 δεκάδες. Μια τέτοια συμμετρική κατανομή χρόνων παρατηρείται σπάνια σε φυσικά συστήματα καθώς τα ενεργειακά διαγράμματα είναι εν γένει πιο πολύπλοκα. Η χαλάρωση Debye μπορεί να περιγραφεί από ένα μοντέλο 2 καταστάσεων όταν ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο διαταράσσει μια συμμετρική κατανομή ισοενεργειακών πληθυσμών. Σαν αποτέλεσμα, η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης γίνεται μη συμμετρική.

Οι δύο συνιστώσες του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης σχετίζονται μέσω της έκφρασης:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{1}{\tau_D} \frac{\varepsilon''(\omega)}{\omega} \quad \text{ή} \quad \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_s - \tau_D \omega \varepsilon''(\omega)\tag{2.30}$$

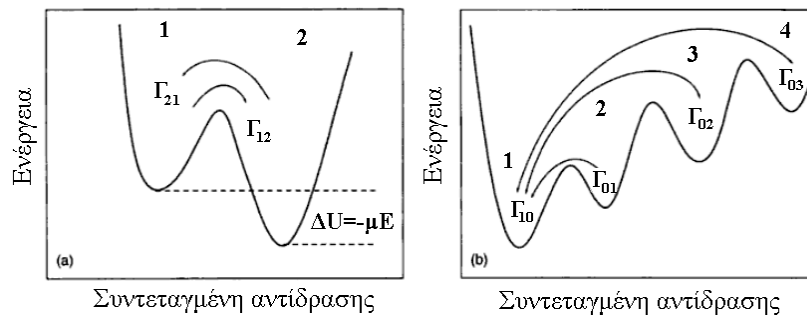
Ο χρόνος χαλάρωσης σε κάθε συχνότητα, υπό την προϋπόθεση ότι κάθε συχνότητα του δείγματος ικανοποιεί μια συνάρτηση Debye, δίνεται από:

$$\tau_D(\omega) = - \frac{\frac{\partial}{\partial \omega} \varepsilon'(\omega)}{\frac{\partial}{\partial \omega} \omega \varepsilon''(\omega)}\tag{2.31}$$

Μια μη συμμετρική κατανομή των χρόνων χαλάρωσης είχε προταθεί από τον Kohlrausch (1854) και στη συνέχεια από τους Williams και Watts (1971). Η Συνάρτηση αυτή, γνωστή και ως $\Phi(t)$ η συνάρτηση των Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) δίνεται από:⁶

$$\Phi(t) = e\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_{\text{KWW}}} \quad 2.32$$

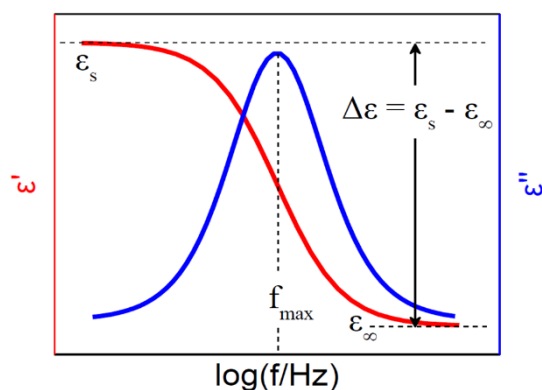
Με τον εκθέτη β_{KWW} να λαμβάνει τιμές $0 < \beta_{\text{KWW}} < 1$. Οι πιο σημαντικές εμπειρικές εξισώσεις αποτελούν αυτές των Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), Cole-Cole (C-C), Cole-Davidson (C-D) και Havriliak-Negami (HN) με την τελευταία να αποτελεί την πιο ακριβή για την εξαγωγή του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης.



Σχήμα 2.4. Μοντέλο 2 καταστάσεων για το μοντέλο Debye. (α) Με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου το σύστημα βρίσκεται εκτός ισορροπίας. Η μεταβολή των πληθυσμών 1 και 2 είναι αυτή που επιτρέπει την μελέτη του μηχανισμού της χαλάρωσης. (β) Πολύπλοκο ενεργειακό διάγραμμα με πολλά τοπικά ελάχιστα και πολλές μεταβάσεις που έχουν σαν αποτέλεσμα μια ευρεία κατανομή χρόνων χαλάρωσης. Από την αναφορά.¹⁰

Πίνακας 2.2. Τρόποι προσαρμογής της διηλεκτρικής συνάρτησης και οι αντίστοιχες σχέσεις για την εξαγωγή των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης μέσω προσαρμογής της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ^* και του ηλεκτρικού μέτρου M^* μέσω των ανωτέρω αναφερόμενων εξισώσεων.

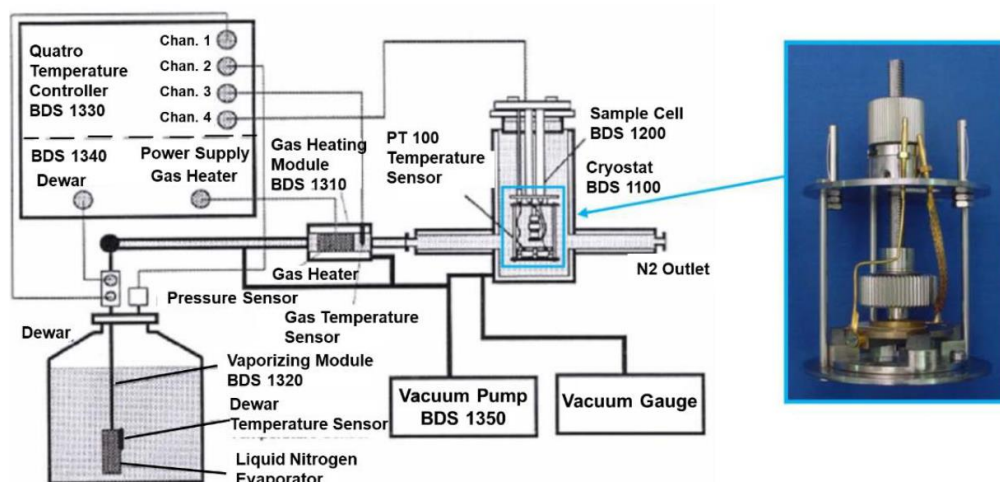
Debye	$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{i\omega\tau_D + 1}$	$\tau_M = \tau_\epsilon \times \left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s}\right)$
KWW	$\epsilon^*(t) = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon \cdot \left(1 - e\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_{\text{KWW}}}\right)$	$\tau_M \sim \tau_\epsilon \times \left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s}\right)^{\frac{1}{\beta}}$
C-C	$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(i\omega\tau)^\alpha + 1}$	$\tau_M = \tau_\epsilon \times \left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s}\right)^{\frac{1}{\alpha}}$
C-D	$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(i\omega\tau + 1)^\gamma}$	$\tau_M \sim \tau_\epsilon \times \left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$
H-N	$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{((i\omega\tau)^\alpha + 1)^\gamma}$	$\tau_M \sim \tau_\epsilon \times \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_\infty}\right)^{\frac{1}{\alpha}}$



Σχήμα 2.5. Σχηματική αναπαράσταση του πραγματικού (ϵ') και του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, ϵ^* , συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας του ηλεκτρικού πεδίου για κατανομή χρόνων Debye.

Πειραματική διάταξη

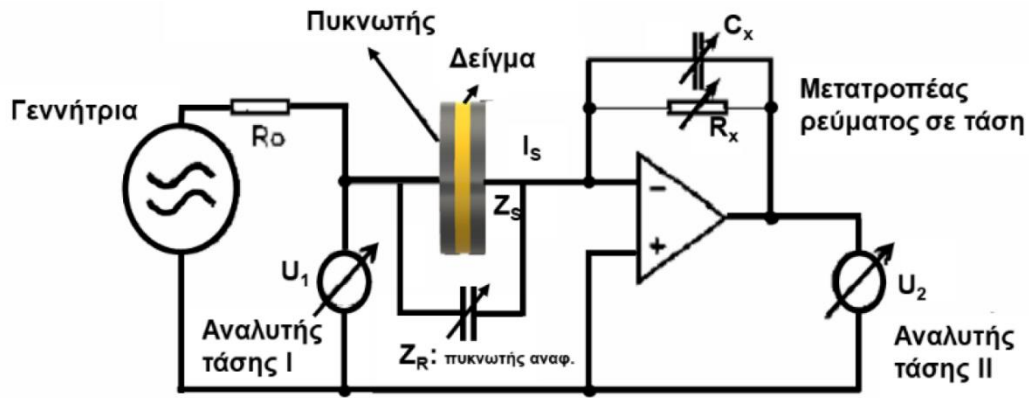
Για την πραγματοποίηση μετρήσεων της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της θερμοκρασίας σε ατμοσφαιρική πίεση ($P = 1 \text{ atm}$) χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα BDS της εταιρίας Novocontrol με αναλυτή απόκρισης συχνότητας (Alpha και Solarton Schlumberger FRA 1260) και έναν διηλεκτρικό μετατροπέα ευρείας ζώνης. Οι διηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για συχνότητες $10^{-2} < f$



Σχήμα 2.6. (Αριστερά) Πειραματική διάταξη του συστήματος διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία και ατμοσφαιρική πίεση μαζί με το σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας (Novocontrol Quatro Cryosystem). (Δεξιά) Μεγέθυνση του τμήματος της κυψελίδας μαζί με τα 2 ηλεκτρόδια.

$< 10^7 \text{ Hz}$ και θερμοκρασιακό εύρος από $107.15 \text{ K} - 243.15 \text{ K}$. Η θερμοκρασία ελέγχονταν με ένα σύστημα Novocontrol Quatro Cryosystem συνεχούς ροής αερίου αζώτου ακριβείας $\pm 0.05 \text{ K}$.

Η 1-προπανόλη αγοράστηκε από την εταιρία Merck KGaA (καθαρότητα μεγαλύτερη από 99.5 %) και χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω κάθαρση. Το υπερκάθαρο νερό παρασχέθηκε από το Τμήμα



Σχήμα 2.7. Το κύκλωμα των διηλεκτρικών μετρήσεων. Το υπό μελέτη δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή και καταγράφεται η σύνθετη αντίσταση από την οποία εξάγονται οι εκφράσεις για την διηλεκτρική συνάρτηση $\varepsilon^*(\omega)$, το ηλεκτρικό μέτρο $M^*(\omega)$ και την αγωγιμότητα $\sigma^*(\omega)$.

Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (αγωγιμότητα μικρότερη από $1 \mu\text{Siemens/cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Όλα τα δείγματα πριν την πραγματοποίηση κάθε μέτρησης αναδεύονταν για χρονικό διάστημα μίας ώρας.

Το δείγμα αποτελούνταν από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια με επιστρωμένα με άργυρο με το κάτω ηλεκτρόδιο να έχει διάμετρο 40 mm και το άνω ηλεκτρόδιο 20 mm ενώ ενδιάμεσα τοποθετήθηκε το υπό μελέτη δείγμα. Για να διατηρηθεί το πάχος ομοιόμορφο χρησιμοποιήθηκε τέφλον πάχους $50 \mu\text{m}$ ανάμεσα από τα δύο ηλεκτρόδια. Για να αποφευχθεί τυχόν εξάτμιση το δείγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία 107.15 K με ρυθμό 5 K/min και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν κατά τη θέρμανση.

Στο **Σχ.(2.7)** παρουσιάζεται η διάταξη για τη μέτρηση της σύνθετης αντίστασης ενός πυκνωτή με διηλεκτρικό το υπό μελέτη δείγμα. Στους οπλισμούς του πυκνωτή εφαρμόζεται ημιτονοειδές ηλεκτρικό πεδίο $E^*(\omega) = E_0 e^{-i\omega t}$ με τη γωνιακή συχνότητα, $\omega = 2\pi f$. Η ηλεκτρική διαπερατότητα του μέσου προκύπτει από τη σύνθετη μιγαδική αντίσταση $Z^*(\omega)$ ως:

$$Z^*(\omega) = Z' + iZ'' = \frac{U_1}{I_s} = -\frac{U_1}{U_2} Z_x \quad 2.33$$

Με Z_x τη σύνθετη αντίσταση των παράλληλα συνδεδεμένων R_x και C_x . Η διηλεκτρική συνάρτηση υπολογίζεται ως:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon' = \frac{Z''}{\omega C_0 |Z|^2} \\ \varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0 |Z|^2} \end{cases} \quad 2.34$$

Με C_0 τη χωριτικότητα απουσία διηλεκτρικού μέσου υπολογισμένη από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του. Από την διηλεκτρική συνάρτηση εύκολα εξάγεται και το ηλεκτρικό μέτρο:

$$M^*(\omega) = M' + iM'' = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} \Rightarrow \begin{cases} M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \\ M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \end{cases} \quad 2.35$$

Ανάλυση των διηλεκτρικών καμπυλών

Για την ανάλυση των διηλεκτρικών καμπυλών χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Havriliak – Negami (H-N), η πιο εύχρηστη από τις πέντε εξισώσεις που παραθέτονται στον **Πιν.(2.1)** αξιοποιώντας το γεγονός ότι περιγράφει ασύμμετρες κατανομές:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega, T, P) - \varepsilon_\infty(T, P)}{\Delta\varepsilon(T, P)} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\gamma} \quad 2.36$$

Με $\Delta\varepsilon$ την ένταση του μηχανισμού χαλάρωσης, τ_{HN} τον χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης HN και α, γ τις παραμέτρους που περιγράφουν την συμμετρική και την ασύμμετρη διεύρυνση της κατανομής των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης κάθε μηχανισμού. Λαμβάνουν τιμές: $0.2 < \alpha, \gamma < 1$. Αν και η διηλεκτρική ένταση του κάθε μηχανισμού αποτελεί συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της συχνότητας, στην παρούσα μελέτη θα αναλυθούν αποκλειστικά οι συνεισφορές των 2 πρώτων παραμέτρων.

Η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας μια επαλληλία εξισώσεων Havriliak-Negami με κάθε μία από αυτές να αντιστοιχεί και σε έναν μηχανισμό που βρίσκεται εντός του πειραματικού μας παραθύρου σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που έχει μελετηθεί. Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης συνδέονται με τον χρόνο τ_{HN} μέσω της σχέσης:

$$\tau_{max} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin\left(\frac{\alpha\gamma\pi}{2(1+\gamma)}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2(1+\gamma)}\right)} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad 2.36$$

Χωρίζοντας την **Εξ.(2.33)** σε πραγματικό και φανταστικό μέρος οι αναλυτικές εκφράσεις:

$$\varepsilon'_{HN} = \Delta\varepsilon \frac{\cos\theta}{\left(1 + (2\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\frac{\gamma}{2}}} \quad 2.37$$

$$\varepsilon''_{HN} = \Delta\varepsilon \frac{\sin\theta}{\left(1 + (2\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\frac{\gamma}{2}}} \quad 2.38$$

Με την γωνία θ να δίνεται από:

$$\theta = \gamma \tan^{-1} \left(\frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right) \quad 2.39$$

Μια ακόμα χρήσιμη ποσότητα είναι η παράγωγος του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης:

$$\varepsilon''_{\text{der}} = -\frac{\pi}{2} \Delta\varepsilon \frac{\alpha\gamma(\omega\tau)^\alpha \left(\cos\left(\theta - \frac{\alpha\pi}{2}\right) + \cos\theta (\omega\tau)^\alpha \right)}{\left(1 + (2\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right)^{1+\frac{\gamma}{2}}} \quad 2.40$$

Μια επιπλέον χρήσιμη ιδιότητα των εξισώσεων Havriliak-Negami είναι ότι με κατάλληλη επιλογή τιμών για τους παράγοντες διεύρυνσης α, γ μπορούν να αναπαράγουν και τις υπόλοιπες εμπειρικές εξισώσεις του Πιν.(2.1). Συγκεκριμένα:

- i. **Debye:** $\alpha = \gamma = 1$
- ii. **Cole-Davidson:** $a = 1$
- iii. **Cole-Cole:** $\gamma = 1$
- iv. **KWW:** $\alpha\gamma = \beta^{1.23}$ & $\gamma \cong 1 - 0.812(1 - \alpha)^{0.387}$

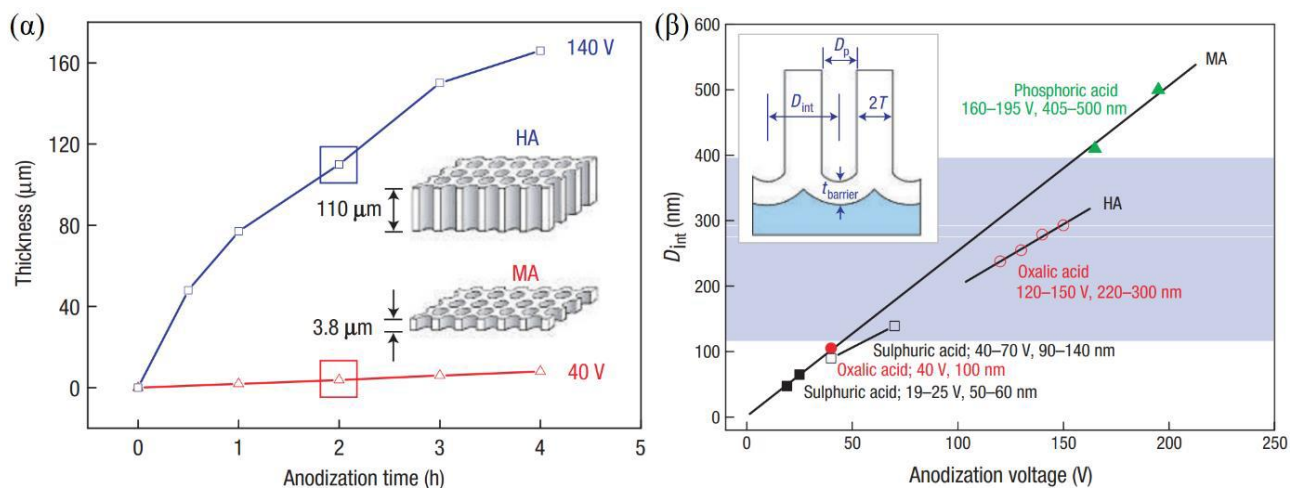
Για την ανάλυση των δεδομένων αξιοποιείται το γεγονός ότι το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης παραμένει ανεπηρέαστο από την συνεισφορά της αγωγιμότητας και διευκολύνει τον την εξαγωγή του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης υπερτονίζοντας το μέγιστό του. Η αναλυτική έκφραση που χρησιμοποιήθηκε είναι:

$$\frac{d\varepsilon'}{d(\ln \omega)} = -\frac{2}{\pi} \varepsilon''_{\text{der}} \quad 2.41$$

Διηλεκτρική Φασματοσκοπία υπό περιορισμό

Για τα υπό μελέτη δείγματα υπό περιορισμό χρησιμοποιήθηκαν δισκία από Ανοδιωμένου Οξειδίου του Αλουμινίου (Anodic Aluminium Oxide, AAO) με κλειστό το κάτω μέρος, κατασκευασμένα από τον καθηγητή Martin Steinhart στο Πανεπιστήμιο του Osnabruck. Η γεωμετρία των δισκίων είναι συνήθως κυκλική αποτελούμενη από παράλληλους κυλινδρικούς πόρους. Τα ηλεκτρόδια έχουν διάμετρο 10 mm και μήκος κάθε δισκίου 100 μm.

Πριν κάθε μέτρηση υπό περιορισμό, κάθε δισκίο AAO υπέστη ανόπτηση σε θερμοκρασία 180 °C για τουλάχιστον 24 ώρες για να απομακρυνθεί οποιαδήποτε προσρόφηση υγρού από τους πόρους. Στη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν 4 σετ δισκίων AAO με διαμέτρους πόρων 400 nm, 65 nm, 35 nm και 25 nm.



Σχήμα 2.7. (α) Επίδραση του χρόνου και της τάσης ανοδίωσης στο πάχος των πόρων. (β) Επίδραση της τάσης ανοδίωσης και των ηλεκτρολυτών στη διάμετρο των πόρων.⁹

Η διήθηση του δείγματος στους πόρους πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Η προσρόφηση από το τριχοειδικό φαινόμενο ακολουθεί την εξίσωση Lucas - Washburn:¹⁰

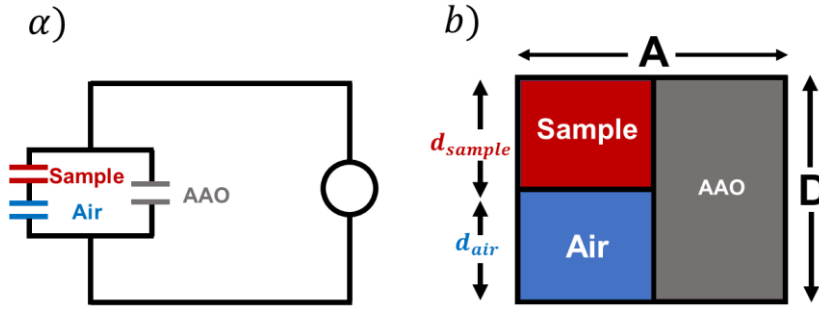
$$L(t) = \left(\frac{\gamma R \cos \theta}{2\eta} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{t}. \quad 2.42$$

Με L το μήκος του πόρου, γ την επιφανειακή τάση, R την ακτίνα του πόρου, η το συντελεστή ιξώδους του δείγματος και θ την προελαύνουσα γωνία συνεπαφής.

Πριν από κάθε μέτρηση οποιαδήποτε πλεονάζουσα ποσότητα δείγματος στην επιφάνεια του δισκίου ΑΑΟ αφαιρέθηκε με απορροφητικό χαρτί.

Από προηγούμενες μελέτες, όταν ένα ετερογενές διηλεκτρικό μέσο διηθίζεται σε ένα δισκίο ΑΑΟ, ισχυρά φαινόμενα διεπιφανειακής πόλωσης εμφανίζονται με αποτέλεσμα η απόκριση του υπό περιορισμού δείγματος να διαφέρει σημαντικά σε σύγκριση με την απουσία περιορισμού. Παρατηρείται έντονη μείωση της διηλεκτρικής έντασης $\Delta\epsilon$, μετατόπιση των κορυφών αλλά και διεύρυνση των κατανομών των χρόνων χαλάρωσης.¹¹ Οι παραπάνω διαφορές είναι περισσότερο ή λιγότερο έντονες και εξαρτώνται άμεσα από την τιμή του πορώδους του δισκίου, φ .

Αρχικά, η πλειοψηφία των πόρων πριν της διήθησης του δείγματος είναι κατειλημμένοι από αέρα. Εύλογα λοιπόν, θα πρέπει να υπολογιστεί και η συνεισφορά τυχόν αέρα που ενδέχεται να μην έχει απομακρυνθεί πλήρως και να προσαρμοστεί η γεωμετρία της μέτρησης. Θεωρούμε ότι το δείγμα μας και ο αέρας αποτελούν δύο πυκνωτές τοποθετημένους σε σειρά αντίστοιχα. Μαζί το σύστημα των



Σχήμα 2.8. (α) σχηματική αναπαράσταση του τριπλού θεωρητικού κυκλώματος υπό την παρουσία αέρα στους πόρους των AAO δισκίων, (β) το ισοδύναμο κύκλωμα.

δύο αυτών σε σειρά πυκνωτών είναι τοποθετημένο παράλληλα και με ένα πυκνωτή που εκφράζει τη συνεισφορά του δισκίου στις λαμβάνουσες διηλεκτρικές καμπύλες (Σχ.(2.8)).

Θα χρησιμοποιηθεί ο εξής συμβολισμός: ϵ_{air}^* και $\epsilon_{\text{sample}}^*$ η διηλεκτρική συνάρτηση του αέρα και του δείγματος, αντίστοιχα, και C_{tot}^* η ολική χωρητικότητα του υποσυστήματος (αέρας + δείγμα), η οποία συνδέεται με τις εκάστοτε ξεχωριστές ποσότητες, C_{sample}^* και C_{air}^* μέσω:

$$\frac{1}{C_{\text{tot}}^*} = \frac{1}{C_{\text{sample}}^*} + \frac{1}{C_{\text{air}}^*} = \frac{D}{A\epsilon_{\text{tot}}^*} = \frac{d_{\text{air}}}{A\epsilon_{\text{air}}^*} + \frac{d_{\text{sample}}}{A\epsilon_{\text{sample}}^*} \Rightarrow$$

$$\xrightarrow{\epsilon_{\text{air}}^*=1} \frac{D}{\epsilon_{\text{tot}}^*} = \frac{d_{\text{sample}}}{\epsilon_{\text{sample}}^*} + d_{\text{air}} \Rightarrow \epsilon_{\text{tot}}^* = \frac{D\epsilon_{\text{sample}}^*}{d_{\text{sample}} + d_{\text{air}}\epsilon_{\text{sample}}^*}$$
2.43

Η συνολική χωρητικότητα του συστήματος των 3 πυκνωτών υπολογίζεται ως:

$$C_{\text{tot}}^* = C_{\text{sample+air}}^* + C_{\text{AAO}}^* = \varphi\epsilon_{\text{sample+air}}^* + (1 - \varphi)\epsilon_{\text{AAO}}^*$$
2.44

Από τις Εξ.(2.43) και Εξ.(2.44), επιλύοντας ως προς την διηλεκτρική συνάρτηση του συνολικού συστήματος (ϵ_{tot}^*), συνδυαστικά λαμβάνουμε:

$$\epsilon_{\text{tot}}^* = \frac{\varphi D\epsilon_{\text{sample}}^*}{d_{\text{sample}} + d_{\text{air}}\epsilon_{\text{sample}}^*} + (1 - \varphi)\epsilon_{\text{AAO}}^*$$
2.45

Έπειτα, για κάθε επιμέρους διηλεκτρική συνάρτηση, ϵ^* , διαχωρίζοντας πραγματικό και φανταστικό μέρος προκύπτει:

$$\epsilon_{\text{tot}}^* = \frac{(C + iD)(A + iB)}{(A - iB)(A + iB)} \Rightarrow \begin{cases} \epsilon'_{\text{tot}} = \frac{CA + DB}{A^2 + B^2} \\ \epsilon''_{\text{tot}} = \frac{-(DA + CB)}{A^2 + B^2} \end{cases}$$
2.46

Με τις αντίστοιχες εκφράσεις για τις σταθερές A, B, C, D να δίνονται από:

$$A = d_{\text{sample}} + d_{\text{air}}\varepsilon'_{\text{sample}} \quad 2.47$$

$$B = d_{\text{air}}\varepsilon''_{\text{sample}} \quad 2.48$$

$$C = (\varphi D + d_{\text{air}}\varepsilon'_{\text{AAO}} - \varphi d_{\text{air}}\varepsilon'_{\text{AAO}})\varepsilon'_{\text{sample}} - (d_{\text{air}}\varepsilon''_{\text{AAO}} - \varphi d_{\text{air}}\varepsilon''_{\text{AAO}})\varepsilon''_{\text{sample}} \quad 2.49$$

$$+ (d_{\text{sample}}\varepsilon'_{\text{AAO}} - \varphi d_{\text{sample}}\varepsilon'_{\text{AAO}})$$

$$D = (-d_{\text{air}}\varepsilon''_{\text{AAO}} + \varphi d_{\text{air}}\varepsilon''_{\text{AAO}})\varepsilon'_{\text{sample}} + (-\varphi D - d_{\text{air}}\varepsilon'_{\text{AAO}} + \varphi d_{\text{air}}\varepsilon'_{\text{AAO}})\varepsilon''_{\text{sample}} \quad 2.50$$

$$\pm d_{\text{sample}}\varepsilon''_{\text{AAO}} + \varphi d_{\text{sample}}\varepsilon''_{\text{AAO}}$$

Συνεπώς το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης του συνολικού συστήματος $\varepsilon''_{\text{tot}}$ γράφεται:

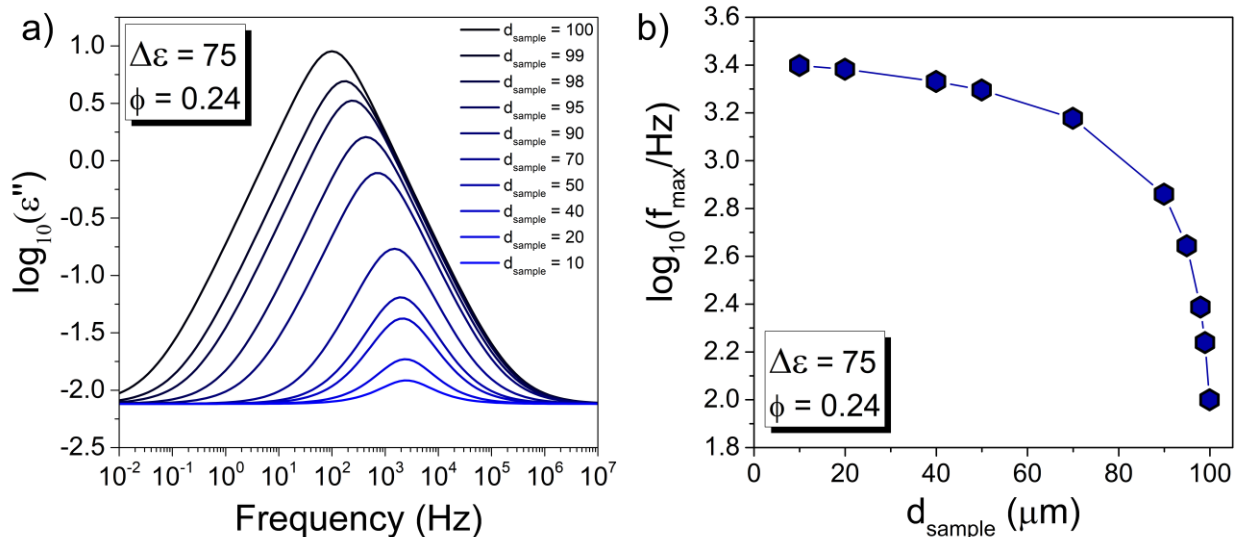
$$\varepsilon''_{\text{tot}} = \frac{(1 - \varphi)\varepsilon''_{\text{AAO}}[2d_{\text{sample}}d_{\text{air}}\varepsilon'_{\text{sample}} + d_{\text{air}}^2(\varepsilon'^2_{\text{sample}} + \varepsilon''^2_{\text{sample}}) + d_{\text{sample}}^2] + \varphi D d_{\text{sample}}\varepsilon''_{\text{sample}}}{d_{\text{sample}}^2 + 2d_{\text{sample}}d_{\text{air}}\varepsilon'_{\text{sample}} + d_{\text{air}}^2(\varepsilon'^2_{\text{sample}} + \varepsilon''^2_{\text{sample}})} \quad 2.51$$

Χρησιμοποιώντας ως διηλεκτρική συνάρτηση του δείγματος την συνάρτηση Debye ως:

$$\varepsilon^*_{\text{sample}} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{i\omega\tau_D + 1} + \frac{\sigma_{\text{dc}}}{i\omega\tau_D} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon'_{\text{sample}} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{\omega^2\tau_D^2 + 1} \\ \varepsilon''_{\text{sample}} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\omega\tau_D}{\omega^2\tau_D^2 + 1} \end{cases} \quad 2.52$$

Χρησιμοποιώντας την **Εξ.(2.51)** πραγματοποιούνται προσομοιώσεις του λογαρίθμου του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης του δείγματος, $\varepsilon^*_{\text{sample}}$, για την διηλεκτρική ένταση του νερού, ένα πολικό μόριο, σε θερμοκρασία δωματίου ($\Delta\varepsilon = 75$) εντός των πόρων των ΑΑΟ δισκίων με κυμαινόμενο ποσοστό αέρα.

Παρατηρείται ότι για αυξανόμενη ποσότητα αέρα εντός των πόρων η καμπύλη μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες. Στη παρούσα μελέτη, ο χρόνος που απαιτείται να γεμίσουν πλήρως οι πόροι, μέσω αντικατάστασης των παραμέτρων στην εξίσωση Lucas-Washburn σε θερμοκρασία δωματίου, αντιστοιχεί με μερικά ms. Επιπλέον, κατά την προετοιμασία του δείγματος, το υδατικό διάλυμα επικαλύπτει πλήρως την επιφάνεια των πόρων. Συνεπώς θεωρούμε ότι κατά την πραγματοποίηση διηλεκτρικών μετρήσεων, όλοι οι πόροι του δισκίου έχουν γεμίσει πλήρως.

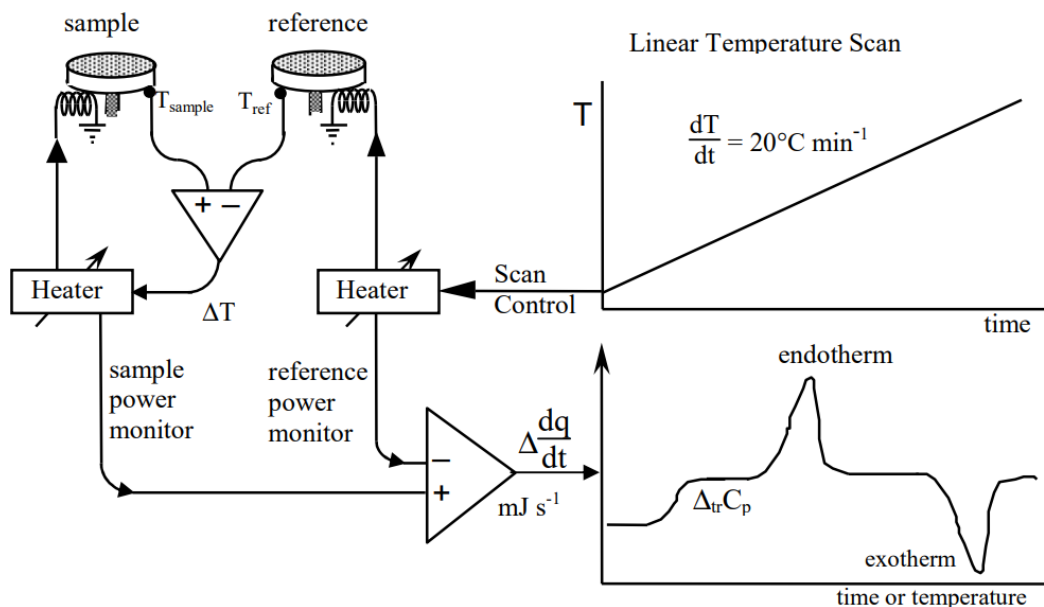


Σχήμα 2.9. (a) Διηλεκτρική απορρόφηση του συστήματος ϵ''_{tot} για διαφορετικά ποσοστά αέρα εντός δισκίου AAO με πόρους διαμέτρου 100 nm. Η διηλεκτρική διαπερατότητα και απορρόφηση λαμβάνουν τιμές $\epsilon'_{\infty} = 3$, $\epsilon'_{\text{AAO}} = 2.5$ και $\epsilon''_{\text{AAO}} = 0.01$. (b) Μεταβολή της μέγιστης συχνότητας των καμπυλών της διηλεκτρικής απορρόφησης συναρτήσει της ποσότητας του νερού που εμπεριέχεται εντός των πόρων δισκίου AAO με διάμετρο πόρων 100 nm ($\phi = 0.24$) σύμφωνα με την εξίσωση Debye.

Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) είναι μια θερμοαναλυτική τεχνική, ευρέως χρησιμοποιούμενη για τον προσδιορισμό των μεταβάσεων φάσεων ενός μεγάλου εύρους υλικών όπως υγροί κρύσταλλοι, πολυμερή, κεραμικά κ.τ.λ. Η βασική αρχή λειτουργίας βασίζεται στη μέτρηση της διαφοράς θερμότητας, υπό σταθερό και ελεγχόμενο ρυθμό ψύξης και θέρμανσης μιας ουσίας ως προς μια κυψελίδα αναφοράς. Για τις μετρήσεις των θερμικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη συστημάτων χρησιμοποιήθηκε ένα θερμιδόμετρο DSC Q2000 (TA Instruments) με δυνατότητα προγραμματισμού κύκλων θερμοκρασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 93 K – 700 K και ευαισθησία στη ροή θερμότητας 0.2 μW .

Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων οι οποίες θερμαίνονται και ψύχονται ομοίομορφα υπό σταθερό ρυθμό από διαφορετικά θερμοαντικά σώματα. Το περιβάλλον της μέτρησης διατηρείται αδρανές από αέριο άζωτο και ήλιο. Στην μία κυψελίδα τοποθετείται το δείγμα ενώ μια άδεια κυψελίδα αντιστοιχεί στην κυψελίδα αναφοράς. Κατά την πραγματοποίηση της μέτρησης καταγράφεται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται ή απάγεται από το υπό μελέτη δείγμα έναντι του δείγματος μεταφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας,



Σχήμα 2.10. Σχηματική αναπαράσταση της Πειραματικής διάταξης της διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης. Από την αναφορά.¹²

Κατά την διάρκεια μιας μετάβασης φάσης, όταν το σύστημα βρίσκεται εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα εισάγεται (ή απάγεται) σε αυτό προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς. Μια διεργασία ονομάζεται ενδόθερμη όταν το δείγμα προσλαμβάνει θερμότητα από το περιβάλλον και εξώθερμη όταν θερμότητα απορρέει προς το περιβάλλον.

Η ενεργειακή ισορροπία ορίζει την ροή θερμότητας ως:

$$\frac{dH}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} \quad 2.65$$

Με m τη μάζα του υλικού, $\Delta H = \int c_p dt$ τη μεταβολή της ενθαλπία του υλικού, c_p την γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση και $\frac{dT}{dt} = \beta$ τον ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας. Στα θερμοδιαγράμματα που λαμβάνονται παρουσιάζονται κορυφές απορρόφησης ή απόδοσης της θερμότητας οι οποίες ορίζουν και τη θερμοκρασία μετάβασης από μια φάση σε κάποια άλλη. Το εμβαδόν κάτω από τη καμπύλη που σχηματίζει η κορυφή εκφράζει την μεταβολή της ενθαλπίας κατά τη μετάβαση. Κατά σύμβαση επιλέγεται ότι μια εξώθερμη διεργασία εμφανίζει μια κορυφή προς τα πάνω ενώ μια ενδόθερμη προς τα κάτω.

Τα δείγματα ψύχθηκαν με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης 5, 10, 20 K/min σε αλληλέλληλους κύκλους από θερμοκρασία 303 K μέχρι 173 K και έπειτα θερμάνθηκαν αντίστοιχα σε θερμοκρασία 303 K.

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Kremer, F.; Schönhals, A. “Broadband Dielectric Spectroscopy”, Springer, Berlin, 2002.
2. Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K.L. “*Molecular Dynamics of Glassforming systems: Effect of Pressure*”, Springer-Verlag, Berlin, **2011**.
3. From the Dielectric spectroscopy, page of the research group of Dr. Kenneth A. Mauritz.
4. Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 58, 1486.
5. (a): Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **1939** 58, 911. (b): Kirkwood, J. G. *Ann. NY Acad. Sci.* **1940**, 40, 315. (c): Kirkwood, J. G. *Trans. Faraday Soc.* **1946**, 42A, 7. (d): Fröhlich, H. *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press, London, **1958**.
6. (a) Kohlrausch, R. *Pogg. Ann. Phys.* **1847**, 12, 393. (b) Williams, G.; Watts, D. C. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 80. (c) Williams, G.; Watts, D. C.; Dev, S. B.; North, A. M. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 1323.
7. Callen, H. B.; Welton, T. A. *Physical Review* **1951**, 86, 702.
8. Genzel, L.; Kremer, F.; Poslitsch, A.; Bechthold, G. *Biopolymers* **1983**, 22, 1715.
9. Lee, W., Ji, R., Gösele, U. & Nielsch, K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nat Mater* 5, 741–747 (**2006**).
10. E. W. Washburn, *Phys. Rev.* 17, **1921**, 273–283.
11. Alexandris, S.; Ph. D. Thesis, Ioannina, **2017**.
12. Colby.edu, *Differential Scanning Calorimetry: First and Second Order Transitions in PETE*.

Κεφάλαιο 3

Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στο **Κεφάλαιο 1**, η μελέτη της δυναμικής των δυαδικών διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού έχει πραγματοποιηθεί έως σήμερα ως συνάρτηση της σύστασης, κυρίως σε θερμοκρασία δωματίου μέσω Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας ($\Delta\Phi$), (στην περιοχή των GHz και THz). Στόχος μας συνεπώς, είναι η διεύρυνση της μελέτης της δυναμικής των δυαδικών αυτών διαλυμάτων σε ολόκληρο το εύρος συγκεντρώσεων και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Θέλουμε να διαπιστώσουμε ποιες είναι οι δυναμικές διεργασίες-μηχανισμοί που απαντώνται στα διαλύματα και πώς αυτοί εξαρτώνται από την μεταβολή της σύστασης. Επιπλέον, από την πραγματοποίηση μετρήσεων μέσω Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης ($\Delta\Theta\Sigma$) σε συνδυασμό με την $\Delta\Phi$, θέλουμε να μελετήσουμε τον μηχανισμό της κρυστάλλωσης στα διαλύματα και να σχηματίσουμε το Θερμοδυναμικό Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων ($\Theta\Delta\text{Ι}\Sigma$). Το βασικό ερώτημα που θα προσπαθήσουμε να απαντήσουμε, είναι το πόσο αναμειξίμη τελικά είναι η 1-προπανόλη με το νερό και αν τα διαλύματα είναι μικροσκοπικά ετερογενή ή ομογενή.

Συγκεντρωτικά, μελετήθηκαν 25 διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων χρησιμοποιώντας το κλάσμα όγκου της 1-προπανόλης του διαλύματος, X_V . Η τιμή $X_V = 1$ αντιστοιχεί στην καθαρή 1-προπανόλη ενώ η τιμή $X_V = 0$ αντιστοιχεί στο νερό. Το κλάσμα όγκου της 1-προπανόλης σε κάθε περίπτωση, λαμβάνεται από την έκφραση:

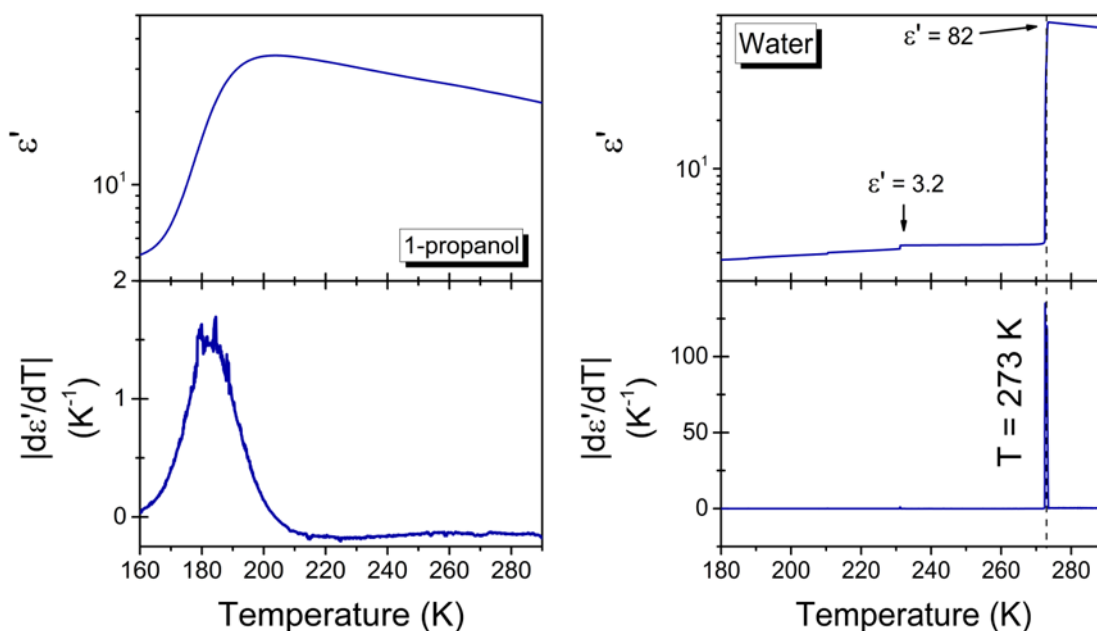
$$X_V = \frac{\frac{m_A}{\rho_A}}{\frac{m_A}{\rho_A} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad 3.1$$

Με τον συμβολισμό A και H_2O να αναφέρεται στην 1-προπανόλη και το νερό, αντίστοιχα. Επιπλέον οι ποσότητες m , ρ αντιστοιχούν στη μάζα και την πυκνότητα της 1-προπανόλης ($\rho_A = 0.8053 \text{ g/cm}^3$) και του νερού ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/cm}^3$), αντίστοιχα

Μελέτη του μηχανισμού της πυρηνογένεσης σε δυαδικά διαλύματα 1-προπανόλης/νερού και κατασκευή $\Theta\Delta\text{Ι}\Phi$

Η $\Delta\Phi$ αποτελεί μια εξαιρετική τεχνική για την μελέτη του μηχανισμού της κρυστάλλωσης των διαλυμάτων. Εκτός από τον καθορισμό της θερμοκρασίας της, προσφέρει και πληροφορίες σχετικά με τα χαρακτηριστικά του. Ο καθορισμός της γίνεται μέσω της εξάρτησης του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' . Κατά την κρυστάλλωση, το δείγμα μεταβαίνει από μια φάση

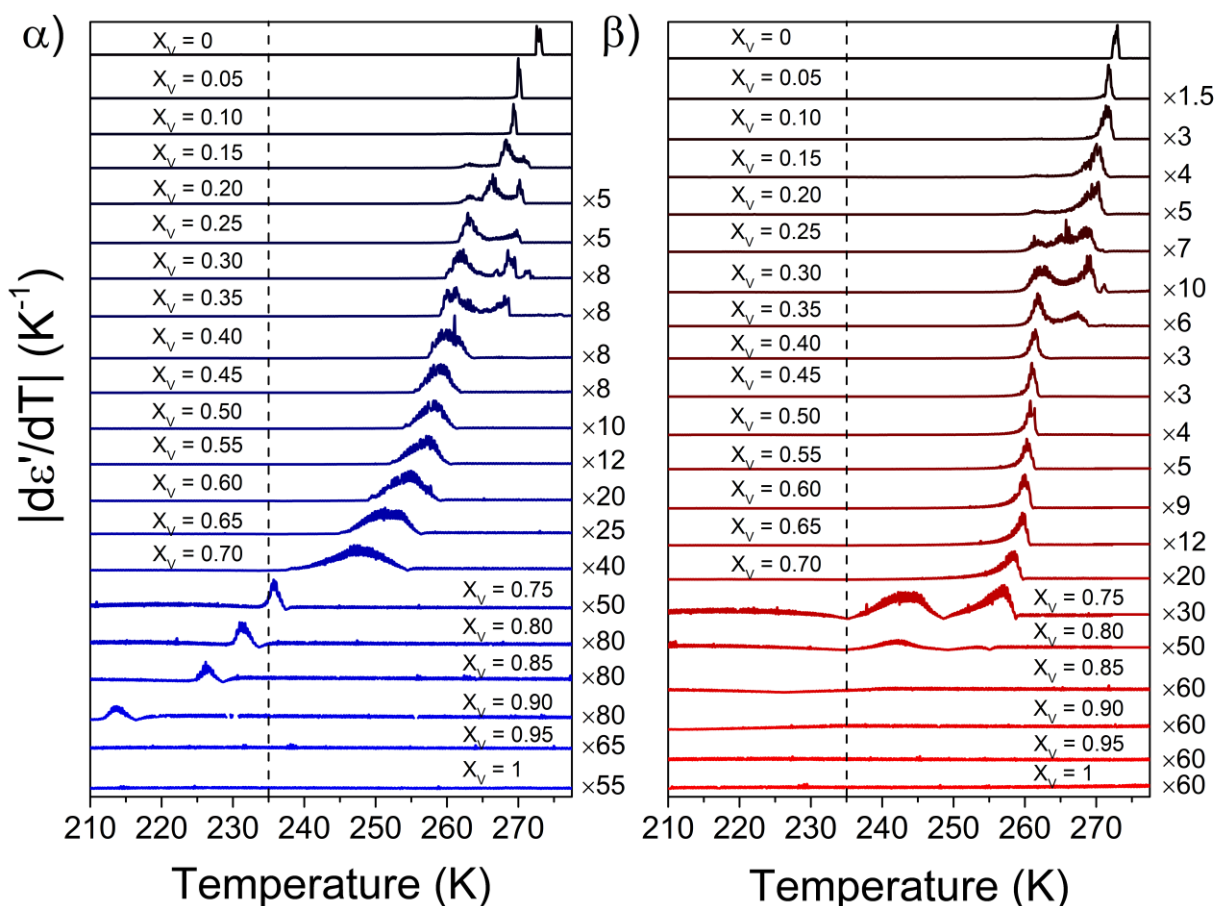
με μικρό βαθμό οργάνωσης σε μια άλλη με μεγαλύτερο βαθμό οργάνωσης. Στην τελευταία, οι βαθμοί ελευθερίας κίνησης των διπόλων εντός του διηλεκτρικού μειώνονται, γεγονός που αποτυπώνεται στην απότομη μείωση του ϵ' . Μια ακόμη χρήσιμη ποσότητα που βοηθά στο ακριβέστερο προσδιορισμό της θερμοκρασίας της κρυστάλλωσης, είναι η παράγωγος της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς την θερμοκρασία. Στην αναπαράσταση αυτή, η κρυστάλλωση συνήθως εμφανίζεται ως μια οξεία κορυφή (spike) με την υψηλότερη τιμή της κορυφής να αντιστοιχεί στη θερμοκρασία μετάβασης. Το Πλήρες Εύρος στο Ήμισυ του Μεγίστου (Full Width at Half Maximum, FWHM) μπορεί να υπολογιστεί από την προσαρμογή συναρτήσεων κατανομής κορυφών (peak distribution functions), όπως συναρτήσεις Gauss, Lorentz κ.τ.λ.. Η παρατήρηση όμως ευρέων κορυφών στις καμπύλες της διηλεκτρικής διαπερατότητας ενδέχεται να αντιστοιχεί στη διηλεκτρική χαλάρωση κάποιου μηχανισμού κίνησης του υπό μελέτη δείγματος ή σε κινητικά φαινόμενα. Παραδείγματος χάριν, στην περίπτωση της 1-προπανόλης η ευρεία παρατηρούμενη κορυφή αντιστοιχεί στη διηλεκτρική χαλάρωση του μηχανισμού Debye (**Σχ.(3.1.)**).



Σχήμα 3.1. (Αριστερά) Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας της 1-προπανόλης (κορυφή) και η παράγωγός της ως προς τη θερμοκρασία (κάτω) κατά τη ψύξη συναρτήσει της θερμοκρασίας σε συχνότητα $f = 1$ MHz. Η πλατιά παρατηρούμενη κορυφή αντιστοιχεί στη διηλεκτρική χαλάρωση του μηχανισμού Debye. **(Δεξιά)** Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας του νερού κατά την κρυστάλλωσή του σε εξαγωνικό πάγο (I_h) σε συχνότητα $f = 1$ MHz (πάνω) και η παράγωγός της ως προς τη θερμοκρασία, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ακριβώς πριν την κρυστάλλωση η διηλεκτρική διαπερατότητα λαμβάνει τιμή, $\epsilon' \sim 82$, ενώ μετά τη μετάβασή του σε I_h λαμβάνει τιμή $\epsilon' \sim 3.2$. Με μειούμενη θερμοκρασία η τιμή του σταδιακά μειώνεται. Η κατακόρυφη διακεκομμένη γραμμή αναφέρεται στη θερμοκρασία της κρυστάλλωσης.

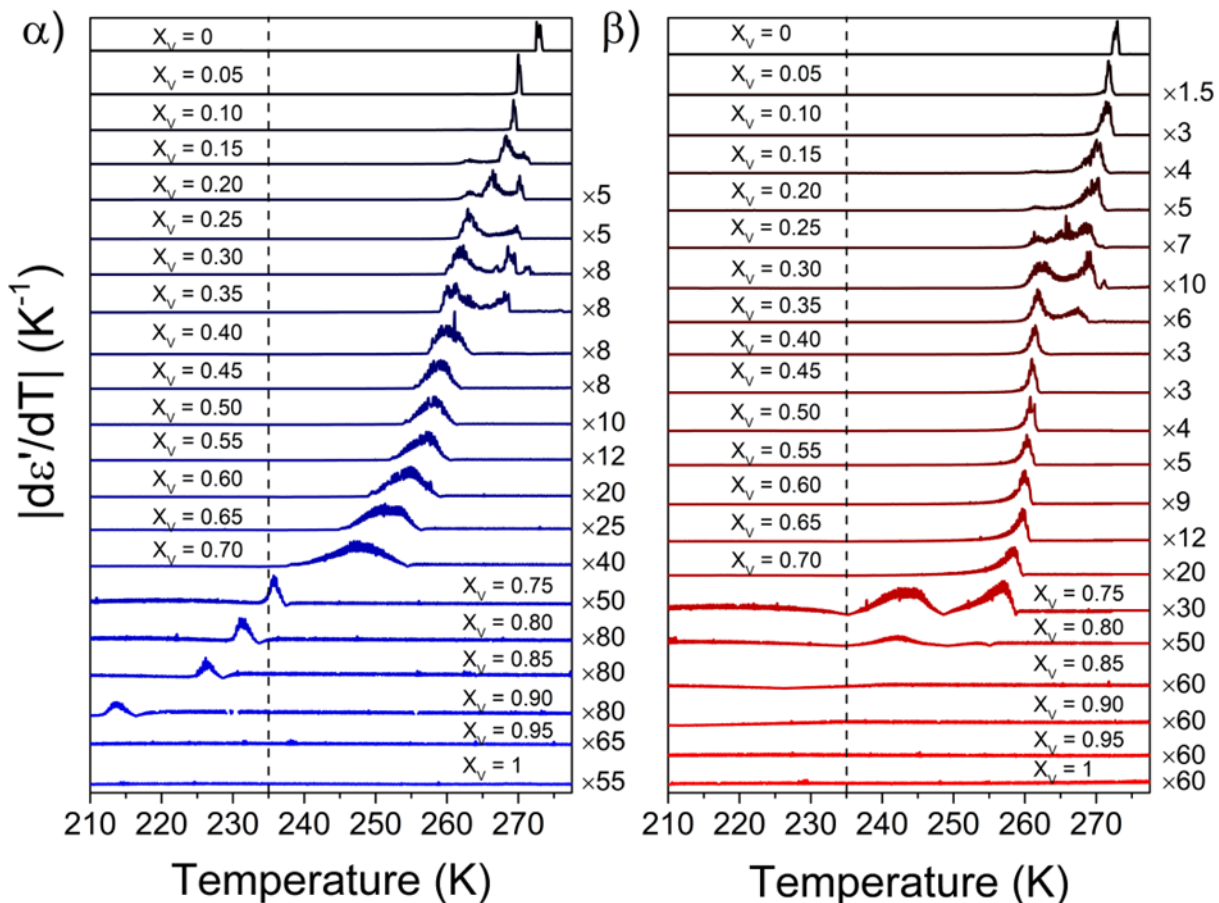
Γνωρίζοντας τα παραπάνω, πραγματοποιήθηκαν «ισόχρονες» διηλεκτρικές μετρήσεις των εξεταζόμενων διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού σε ευρύ θερμοκρασιακό εύρος και για συχνότητες $f = 1$ MHz και $f = 100$ Hz. Η υπέρθεση όλων των καταγεγραμμένων καμπυλών της διηλεκτρικής

διαπερατότητας κατά τη ψύξη και τη θέρμανση για συχνότητα $f = 1$ MHz δίνεται στο Σχ.(3.2), ενώ η αναπαράσταση της παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη θερμοκρασία δίνεται στο Σχ.(3.3).



Σχήμα 3.2. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας σε συχνότητα $f = 1$ MHz κατά τη ψύξη (α) και κατά τη θέρμανση (β) με ρυθμό 5 K/min. Η κατακόρυφη μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία της ομογενούς πυρηνογένεσης του νερού. Το κλάσμα όγκου της 1-προπανόλης (X_v) σταδιακά αυξάνεται με βήμα 0.05 από την κορυφή προς τα κάτω (Κορυφή: καθαρό νερό, Κάτω: καθαρή 1-προπανόλη). Οι αριθμοί δεξιά του κάθε γραφήματος αντιστοιχούν στον πολλαπλασιαστικό παράγοντα της κάθε καμπύλης.

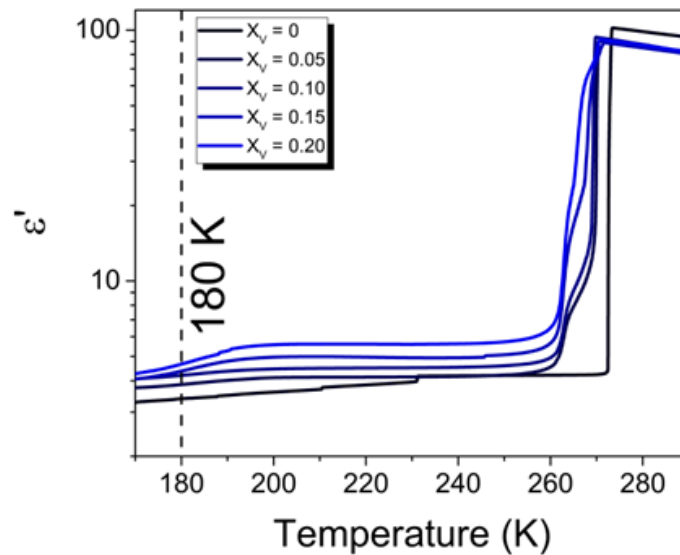
Σημαντικές πληροφορίες για τα διαλύματα μπορούν να εξαχθούν τόσο από την καταγραφή των θερμοκρασιών της κρυστάλλωσης, όσο και μέσω της μορφής των καμπυλών της διηλεκτρικής διαπερατότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα μέσω της αναπαράστασης της παραγώγου. Ξεκινώντας από την κορυφή (καθαρό νερό), η εισαγωγή 5% κατά όγκο 1-προπανόλης στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα την υπόψυξη του νερού (~ 4 K) και την κρυστάλλωσή του σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Με όλο και αυξανόμενη ποσότητα αλκοόλης στο διάλυμα, $0.10 < X_v < 0.35$, παρατηρείται η εμφάνιση περισσότερων κορυφών στην αναπαράσταση της παραγώγου, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη διαφορετικών γεγονότων κρυστάλλωσης (*nucleation events*). Διακρίνεται η ύπαρξη δύο κυρίαρχων γεγονότων κρυστάλλωσης. Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται το πρώτο γεγονός, παραμένει σταθερή με την αύξηση της ποσότητας της αλκοόλης εντός του



Σχήμα 3.3. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της απόλυτης τιμής της παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας μετρημένη σε συχνότητα $f = 1$ MHz κατά τη θέρμανση (**α**) και κατά την ψύξη (**β**) με ρυθμό 5 K/min. Η κατακόρυφη γραμμή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία της ομογενούς πυρηνογένεσης του νερού. Το κλάσμα όγκου της 1-προπανόλης (X_v) σταδιακά αυξάνεται με βήμα 0.05 από την κορυφή προς τα κάτω (Κορυφή: καθαρό νερό, Κάτω: καθαρή 1-προπανόλη). Οι αριθμοί δεξιά του κάθε γραφήματος αντιστοιχούν στον πολλαπλασιαστικό παράγοντα της κάθε καμπύλης.

διαλύματος (~ 270 K), ενώ η δεύτερη κορυφή, με αυξανόμενο X_v , μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (~ 262 K). Για $0.25 < X_v < 0.35$, η δεύτερη κορυφή αντιστοιχεί στο κυρίαρχο γεγονός κρυστάλλωσης του διαλύματος. Το δείγμα κρυσταλλώνεται μέσω του μηχανισμού της *ετερογενούς* πυρηνογένεσης. Σε αυτό το σημείο, από τις καμπύλες της διηλεκτρικής διαπερατότητας μπορούμε να αναγνωρίσουμε την πρώτη μορφή στην οποία το νερό βρίσκεται εντός του διαλύματος μας για τις προαναφερθέντες συγκεντρώσεις (**Σχ.(3.4)**). Η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας του διαλύματος στις υψηλές συχνότητες (high frequency limiting permittivity) πλησιάζει αυτή του εξαγωνικού πάγου, I_h ($\epsilon' \sim 3.2$, (**Σχ.(3.1)**), υποδεικνύοντας τον σχηματισμό του κατά την ψύξη. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις 1-προπανόλης στα διαλύματα, η μικρή απόκλιση από την τιμή αυτή οφείλεται στην παρουσία του μηχανισμού Debye της 1-προπανόλης, στη συχνότητα, $f = 1$ MHz, όπως διαπιστώνεται μέσω της ανάλυσης της δυναμικής (ακολουθεί σε επόμενο εδάφιο). Επιπλέον, από την πραγματοποίηση ισόχρονων μετρήσεων $\Delta\Phi$ του νερού υπό περιορισμό εντός νανοπορώδους

αλουμίνας (AAO), η απόκλιση από την τιμή αυτή συσχετίστηκε από τους συγγραφείς και με την ύπαρξη ενός μικρού κλάσματος του νερού εντός του διαλύματος, το οποίο παραμένει υπόψυκτο.



Σχήμα 3.4. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας σε συχνότητα $f = 1$ MHz κατά τη ψύξη με ρυθμό 5 K/min. Η κατακόρυφη μαύρη διακεκομμένη γραμμή σε θερμοκρασία $T = 180$ K αντιστοιχεί στη αντιστοιχεί στη διηλεκτρική διαπερατότητα στις υψηλές συχνότητες και σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι τιμές τις οποίες για διαφορετικές συγκεντρώσεις προσεγγίζουν την τιμή, $\epsilon'' \sim 3.2$ για $X_v = 0$, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό I_h κατά την ψύξη.

Για $0.40 < X_v < 0.70$, η διαφορετική μορφή των καμπυλών της διηλεκτρικής διαπερατότητας υποδηλώνει αλλαγή στα γεγονότα κρυστάλλωσης του διαλύματος. Το πρώτο γεγονός κρυστάλλωσης πάει να υφίσταται, ενώ το δεύτερο γεγονός γίνεται πιο πλατύ και ασύμμετρο, με την αύξηση του X_v και μετατοπίζεται προς ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες. Και σε αυτό το εύρος συγκεντρώσεων, το νερό κρυσταλλώνεται *ετερογενώς*.

Για $0.75 < X_v < 0.92$ (η καμπύλη της διαπερατότητας για $X_v = 0.92$ δεν παρουσιάζεται στα Σχ.(3.3) και Σχ.(3.4)) παρατηρείται μία μόνο κορυφή μικρότερου εύρους. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες στις οποίες το διάλυμα κρυσταλλώνεται, $T_C < 238$ K (T_C : θερμοκρασία κρυστάλλωσης) υποδηλώνει ότι η κρυστάλλωση πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού της *ομογενούς* πυρηνογένεσης. Επιπρόσθετες πληροφορίες στην περιοχή αυτή μπορούν να εξαχθούν από την πραγματοποίηση μετρήσεων $\Delta\Theta\Sigma$ κατά την ψύξη. Η κρυστάλλωση εμφανίζεται ως μια οξεία εξώθερμη κορυφή. Από τη σύγκριση της ενθαλπίας κατά τη μετάβαση σε σχέση με την ενθαλπία

κατά την τήξη του καθαρού νερού, ΔH_{∞} , μπορεί να υπολογιστεί ο βαθμός κρυστάλλωσης του δείγματος, X_C , μέσω της σχέσης (Πιν.(3.1)):

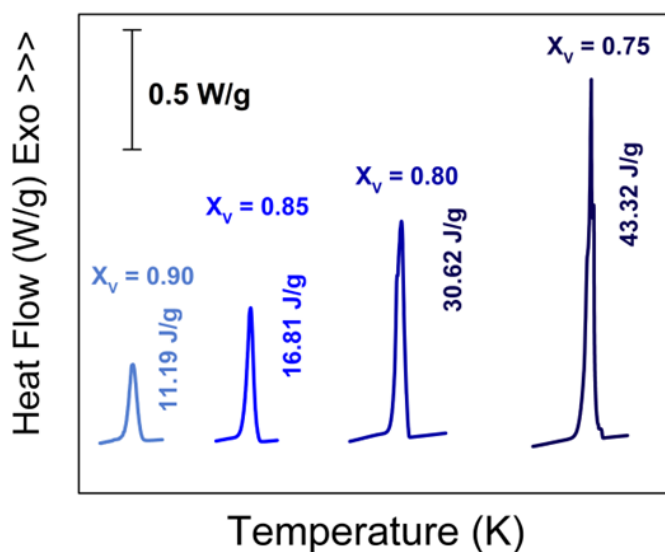
$$X_C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{\infty} \left(= 330.69 \frac{J}{g} \right)} \quad 3.2$$

Τέλος, για $0.93 < X_V < 1$ στο διάλυμα δεν παρατηρείται κανένας μηχανισμός κρυστάλλωσης. Συνεπώς το νερό που εμπεριέχεται σε αυτό, παραμένει άμορφο.

Πίνακας 3.1. Βαθμός κρυστάλλωσης διαλυμάτων 1-προπανόλης νερού για συγκεκριμένες περιεκτικότητες, όπως αυτός προκύπτει από την Εξ.(3.1).

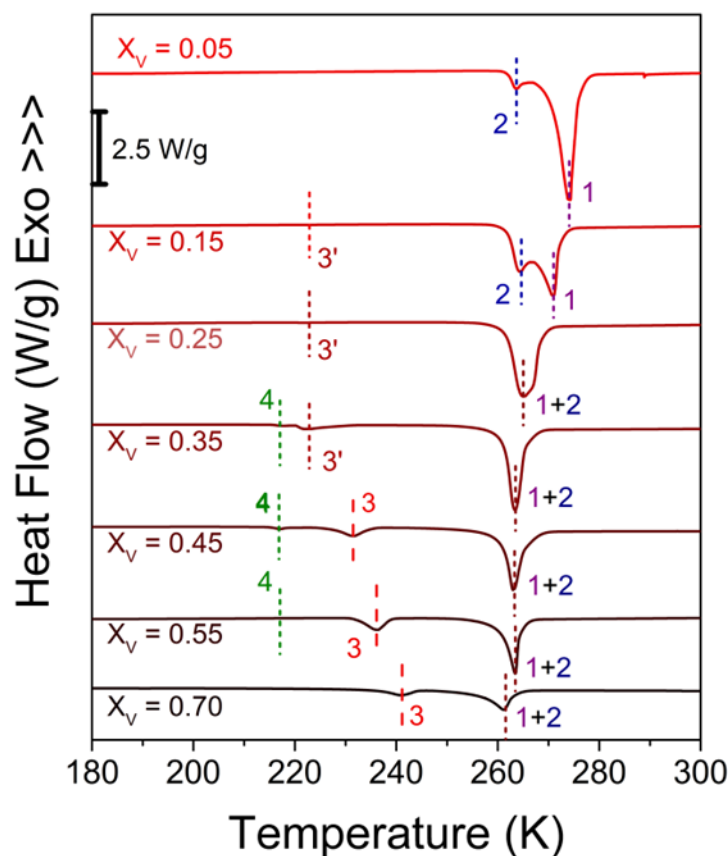
Κλάσμα Όγκου 1-προπανόλης (X_V)	Βαθμός Κρυστάλλωσης (X_C)
$X_V = 0.75$	0.13
$X_V = 0.80$	0.09
$X_V = 0.85$	0.05
$X_V = 0.90$	0.03

Κατά την επακόλουθη θέρμανση του δείγματος η εικόνα διαφέρει σημαντικά. Παρατηρείται η ύπαρξη πολλαπλών ενδόθερμων κορυφών στα θερμοδιαγράμματα σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι οποίες είναι μη ανιχνεύσιμες από τις καμπύλες της διηλεκτρικής διαπερατότητας (Σχ.(3.6)).



Σχήμα 3.5. Ίχνη ΔH_S με ρυθμό ψύξης 5 K/min για διαλύματα 1-προπανόλης/νερού για συγκεκριμένες περιεκτικότητες (X_V) και η ενθαλπία κρυστάλλωσης κατά τη μετάβαση.

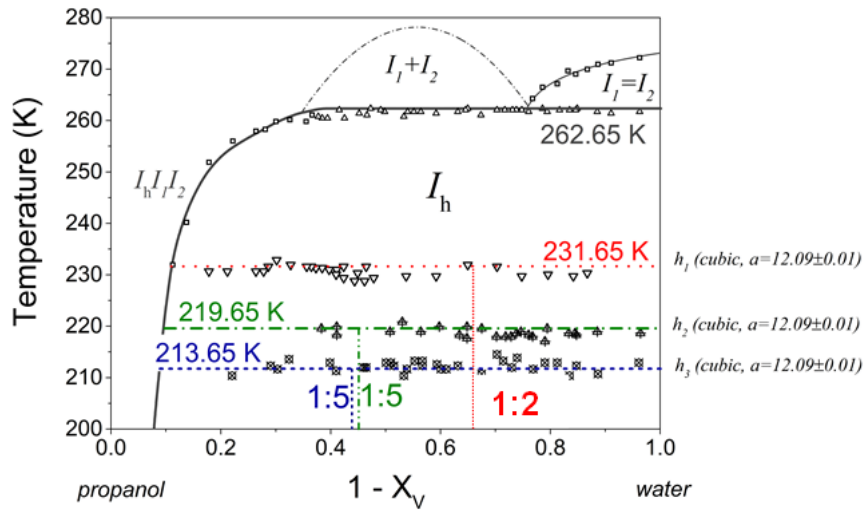
Για την κατηγοριοποίηση των ενδόθερμων κορυφών χρησιμοποιείται ο εξής συμβολισμός: η κορυφή ένα (1,μωβ χρώμα) αντιστοιχεί στην ενδόθερμη κορυφή στις υψηλές θερμοκρασίες' η



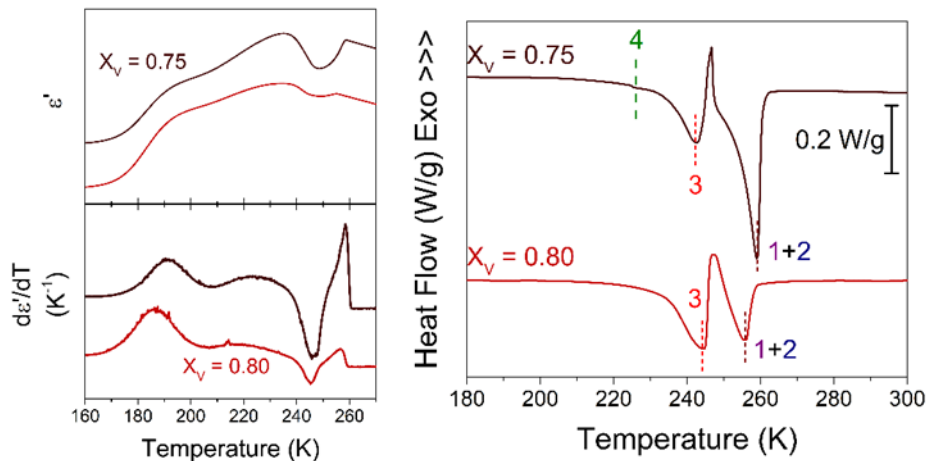
Σχήμα 3.6. Θερμοδιαγράμματα ΔΘΣ για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις κατά την επακόλουθη θέρμανση, έπειτα από ψύξη, με ρυθμό 5 K/min. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στην θερμοκρασία τήξης των ενδόθερμων κορυφών. Η αρίθμηση των κορυφών αντιστοιχεί στη καταγραφή των διαφορετικών παρατηρούμενων «γεγονότων» τήξης.

κορυφή δύο (2, μπλε χρώμα) αντιστοιχεί σε μια ακόμα κορυφή στις υψηλές θερμοκρασίες, μετατοπισμένη σε χαμηλότερες τιμές αυτών σε σύγκριση με την κορυφή (1). Παρουσιάζεται σε σταθερή θερμοκρασία (~264 K) με την αύξηση της συγκέντρωσης της 1-προπανόλης στα διαλύματα. Αντίθετα, η κορυφή (1) με την αύξηση της συγκέντρωσης της αλκοόλης στο διάλυμα μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σε κρίσιμη περιεκτικότητα $X_v = 0.25$ οι κορυφές (1) και (2) ενοποιούνται, σχηματίζοντας την κορυφή ένα και δύο, (1+2, σκούρο κόκκινο), η οποία μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αυξανόμενο X_v . Σε χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρούνται ακόμα δύο ενδόθερμες κορυφές. Η κορυφή τέσσερα (4, πράσινο χρώμα) αντιστοιχεί στην τήξη που παρατηρείται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες και παραμένει σταθερή με αύξηση του X_v . Οι κορυφές τρία και τρία-τόνος (3, 3', κόκκινο χρώμα) εμφανίζονται σε ενδιάμεσο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ των κορυφών (4) και (1), (2), (1+2). Σε κρίσιμη περιεκτικότητα $X_v = 0.45$ η κορυφή (3') μετασχηματίζεται στην κορυφή (3), η οποία έπειτα μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές θερμοκρασιών με την αύξηση του X_v .

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις $X_v = 0.75$ και $X_v = 0.80$ οι οποίες κατά τη θέρμανση τήκονται, επανακρυσταλλώνονται και στη συνέχεια τήκονται ξανά, σε θερμοκρασιακό



Σχήμα 3.8. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του συστήματος 1-προπανόλης/νερού. Οι λόγοι δίπλα στις κατακόρυφες γραμμές αντιστοιχούν στον λόγο των μοριακών μαζών των αντίστοιχων υδριτών. Από την αναφορά.¹



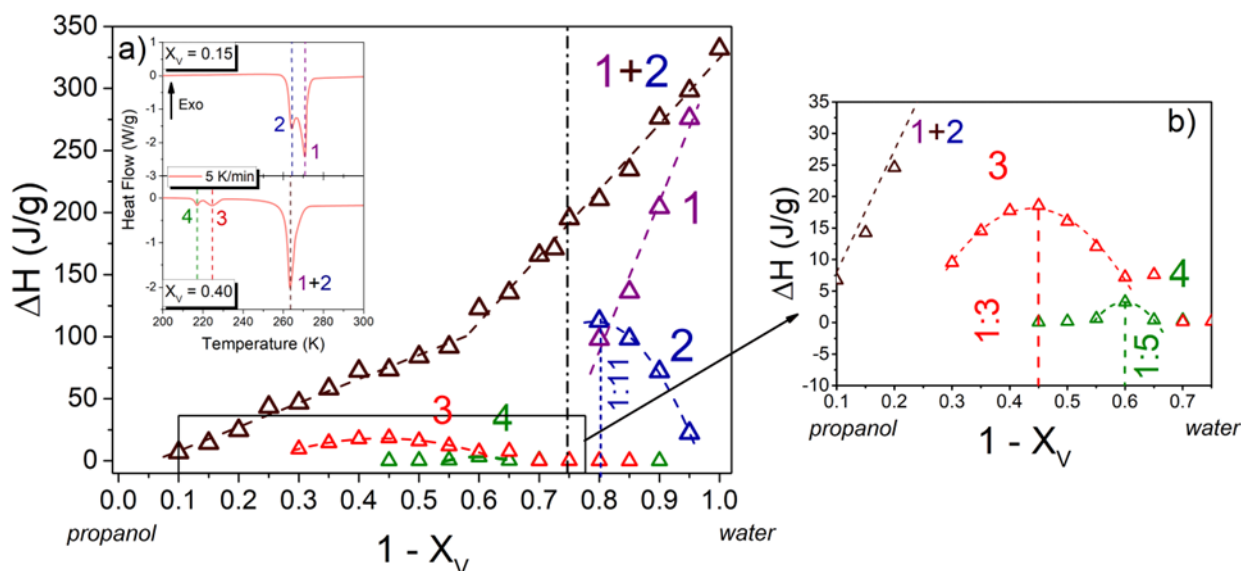
Σχήμα 3.7. Επανακρυστάλλωση των διαλυμάτων με $X_v = 0.75$ και $X_v = 0.80$ όπως παρουσιάζεται μέσω της διηλεκτρικής διαπερατότητας και της αναπαράστασης της παραγώγου της ως προς τη θερμοκρασία (**αριστερά**), και μέσω θερμοδιαγραμμάτων $\Delta\Theta\Sigma$ (**δεξιά**). Οι ευρείες κορυφές στην αναπαράσταση της παραγώγου αντιστοιχούν στην διηλεκτρική χαλάρωση μηχανισμών του διαλύματος.

εύρος ~ 30 K. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται τόσο στις καμπύλες της διηλεκτρικής διαπερατότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, όσο και στα θερμοδιαγράμματα $\Delta\Theta\Sigma$ (**Σχ.(3.7)**).

Η ύπαρξη των ενδόθερμων κορυφών κατά τη θέρμανση αποδίδεται στην ικανότητα της 1-προπανόλης να σχηματίζει *υδρίτες*.

Οι *Manakov et al.* κατασκεύασαν το $\Theta\Delta\text{I}\Phi$ για το σύστημα 1-προπανόλης/νερού μέσω $\Delta\Theta\Sigma$ (**Σχ.(3.8)**).¹ Οι συγγραφείς εντόπισαν τρεις διαφορετικές ομάδες θερμικών φαινομένων σε θερμοκρασίες, -41.5 , -53.5 και -60.5 °C, οι οποίες αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες της περιτεκτικής αποσύνθεσης των κλαθράτων του διαλύματος. Ο καθορισμός του αριθμού ενυδάτωσης των

σηματιζόμενων δομών έγινε με μέσω της δημιουργίας *γραφικών παραστάσεων Tammann* (τρίγωνα Tammann). Σύμφωνα με τους συγγραφείς, θερμικά φαινόμενα σε θερμοκρασία $-10.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ αποδόθηκαν στην μονοπαραλλακτική καμπύλη, (monovariant curve) $I_h I_1 I_2$, διαχωρισμού φάσεων του διαλύματος με I_h να υποδηλώνει τον εξαγωνικό πάγο και I_1, I_2 δύο διαφορετικές υγρές φάσεις. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από $-10.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I_1 = I_2$. Οι καμπύλες περίθλασης ακτίνων-X σε εύρος 20-70 νερό %, μπορούν να ερμηνευτούν με την ύπαρξη μιας φάσης που αντιστοιχεί στον I_h και μιας άλλης κυβικής φάσης με παρόμοια χαρακτηριστικά του υδρίτη τύπου $-I$ του μεθανίου. Συμπερασματικά, τα δεδομένα $\Delta\Theta\Sigma$, που υποδεικνύουν την ύπαρξη τριών διαφορετικών κλαθράτων σε διαφορετικές περιεκτικότητες, έρχονται σε αντίθεση με τα δεδομένα από τις μετρήσεις ακτίνων-X, που υποδηλώνουν την παρουσία ενός μοναδικού κλαθράτου σε όλο το εύρος των περιεκτικότητων. Το κλαθράτο αυτό έχει δομή τύπου $-I$ και αριθμούς ενυδάτωσης 4.75-7.67.

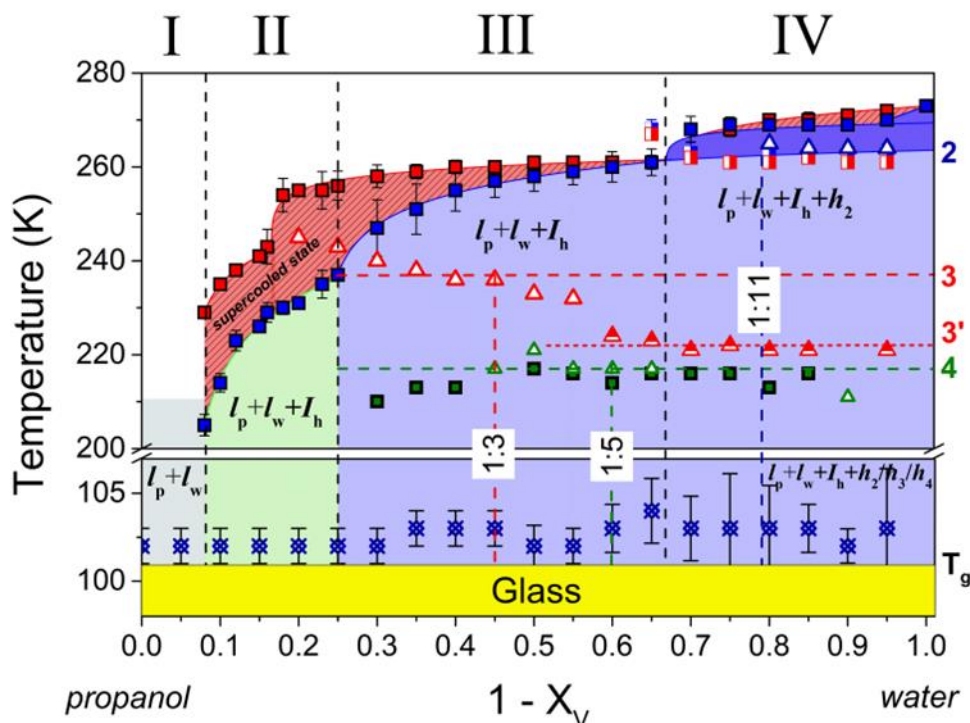


Σχήμα 3.9. Ενθαλπία τήξης για διάφορες συγκεντρώσεις διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού κατά την θέρμανση μέσω $\Delta\Theta\Sigma$ με ρυθμό 5 K/min. Οι αριθμοί 1, 2, 3 και 4 αντιστοιχούν σε διαφορετικές κορυφές όπως αναπαρίστανται σε συγκεκριμένα θερμοδιαγράμματα (a). Η κάθετη γραμμή αντιστοιχεί στην ενοποίηση των κορυφών ένα (1) και δύο (2). Οι διακεκομμένες γραμμές είναι γραμμική (1, 1+2) και πολυονυμική προσαρμογή των δεδομένων της ενθαλπίας και λειτουργούν σαν οδηγός για το μάτι. Το μέγιστο της ενθαλπίας στις κορυφές (2), (3) και (4) αντιστοιχεί στο λόγο μοριακών μαζών των αντίστοιχων υδριτών.

Με βάση τα παραπάνω, μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε τους υδρίτες που εμφανίζονται και στην παρούσα μελέτη. Ο λόγος των μοριακών μαζών και ο εξαγόμενος αριθμός ενυδάτωσης του αντίστοιχου κλαθράτου προκύπτει από την ενθαλπία τήξης των ενδόθερμων κορυφών: (1), (2), (1+2), (3), (3') και (4) (Σχ.(3.6)), συναρτήσει της ποσότητας του νερού του εκάστοτε διαλύματος. Η ενθαλπία τήξης αντιστοιχεί στο εμβαδόν των κορυφών κάτω και πάνω από την καμπύλη του θερμοδιαγράμματος (κάτω: εξώθερμη κορυφή, πάνω: ενδόθερμη κορυφή) και υπολογίζεται από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε συναρτήσεις κατανομής κορυφών. Χρησιμοποιήθηκε

η τεχνική των *Takaizumi* και *Wakabayashi* με τη περιτεκτική σύσταση να υπολογίζεται από την κορυφή της ενθαλπίας τήξης ανά μονάδα μάζας, συναρτήσει του κλάσματος της 1-προπανόλης κατά mol στο διάλυμα.⁵ Από τη γραφική παράσταση της ενθαλπίας διαπιστώνεται η ύπαρξη τριών υδριτών με διαφορετικό λόγο μοριακών μαζών (καμπύλες 2, 3 και 4). Η γραφική παράσταση την ενθαλπίας δίνεται στο **Σχ.(3.9)**.

Έχοντας πλέον όλες τις πληροφορίες για τις θερμικές ιδιότητες των διαλυμάτων, μπορούμε να προχωρήσουμε στην κατασκευή του ΘΔΙΦ για το δυαδικό σύστημα 1-προπανόλης νερού (**Σχ.(3.9)**).



Σχήμα 3.10. (Πάνω) Θερμοδυναμικό διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων για διαλύματα 1-προπανόλης/νερού κατά την ψύξη (μπλε σύμβολα) και κατά την επακόλουθη θέρμανση (κόκκινα σύμβολα). Τα γειμισμένα και τα κατά το ήμισυ γειμισμένα (κόκκινα και άσπρα) τετράγωνα έχουν εξαχθεί από διηλεκτρικές μετρήσεις σε συχνότητα 1×10^6 Hz και ρυθμό 5K/min ενώ τα κατά το ήμισυ γειμισμένα τετράγωνα (πράσινα και μαύρα) σε συχνότητα 100 Hz, κατά τη θέρμανση. Τα τρίγωνα προκύπτουν από $\Delta\Theta\Sigma$ με ρυθμό 5K/min. Τα σκούρα μπλε τρίγωνα αντιστοιχούν στις ενδόθερμες κορυφές των θερμοδιαγραμμάτων $\Delta\Theta\Sigma$ με αριθμό #2, τα κατά το ήμισυ γειμισμένα και τα άδεια κόκκινα τρίγωνα, αντιστοιχούν στις ενδόθερμες κορυφές με αριθμό #3 και #3', αντίστοιχα, και τα άδεια πράσινα τρίγωνα αντιστοιχούν στις ενδόθερμες κορυφές με αριθμό #4 όπως αυτές παρουσιάζονται στο **Σχ.(3.5)**. Οι κάθετες γραμμές διαχωρίζουν το ΘΔΙΦ σε 4 διαφορετικές περιοχές, βασισμένα στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης του νερού (I με IV). Η κόκκινη γραμμοσκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στο θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο το νερό παραμένει σε υπόψυκτη κατάσταση ενώ η λευκή περιοχή αναπαριστά την υγρή κατάσταση του διαλύματος. Οι κάθετες μαύρες μπάρες δεν είναι αβεβαιότητες αλλά αντιστοιχούν στο FWHM των κορυφών κρυστάλλωσης/τήξης όπως υπολογίστηκαν από την παράγωγο της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη θερμοκρασία και προσαρμοσμένες στα πειραματικά δεδομένα με μια συνάρτηση κορυφής τύπου Lorentz. (Κάτω) Θερμοκρασιακή προεκβολή σε χαρακτηριστικό χρόνο υαλώδους μετάπτωσης ($\tau = 100$ s) από τη συνάρτησης VFT για κάθε σύσταση με τις εκάστοτε γραμμές σφαλμάτων, όπως εξήχθησαν από πειράματα Διηλεκτρική Φασματοσκοπίας.

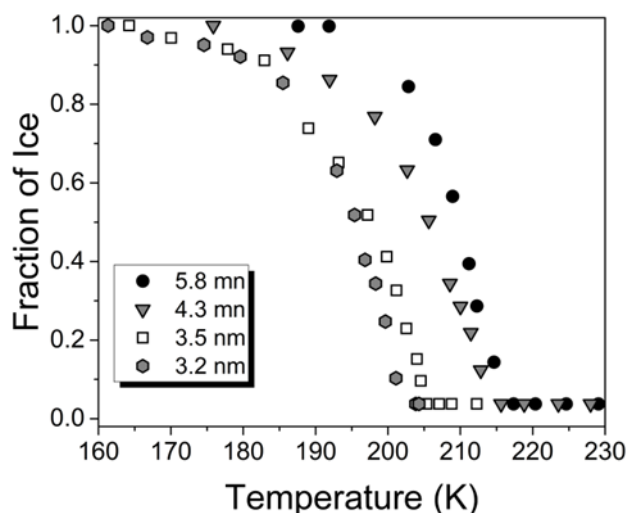
Μια ολοκληρωμένη εικόνα για το ΘΔΙΣ μπορεί να προκύψει και από τη μελέτη της δυναμικής των εξεταζόμενων συστημάτων μέσω ΔΦ. Ορισμένες πτυχές του ΘΔΙΣ θα αναλυθούν με λεπτομέρεια στο επόμενο εδάφιο. Ωστόσο, πληθώρα πληροφοριών και συμπερασμάτων μπορεί να αντληθεί από τα μέχρι εδώ παρουσιαζόμενα δεδομένα.

Το ΘΔΙΦ διαχωρίζεται σε 4 περιοχές, (Regimes) I-IV, ανάλογα με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του νερού. Στη περιοχή I παρατηρείται καταστολή της κρυστάλλωσης και το νερό παραμένει στην άμορφη του κατάσταση. Στη περιοχή II, το νερό κρυσταλλώνεται με μέσω του μηχανισμού της ομογενούς πυρηνογένεσης (O, πράσινη σκιασμένη περιοχή) σε θερμοκρασίες ≤ 238 K. Στις περιοχές III και IV, η κρυστάλλωση γίνεται μέσω ετερογενούς πυρηνογένεσης (E, μπλε σκιασμένες περιοχές). Σε αυτές, συναντάται και η δημιουργία υδριτών της 1-προπανόλης. Ο υδρίτης με αριθμό #2 τήκεται σε θερμοκρασία $T = 262$ K, ο υδρίτης #3 σε θερμοκρασία $T = 238$ K (η οποία συμπίπτει με τη θερμοκρασία της ομοιογενούς πυρηνογένεσης του νερού), ο υδρίτης 3' σε θερμοκρασία 222 K και ο υδρίτης #4 σε θερμοκρασία $T = 217$ K. Τα δεδομένα είναι σε συμφωνία με αυτά που εντόπισαν στην μελέτη τους οι *Manakov et al.* Επιπλέον, η θερμοκρασία τήξης του υδρίτη #2, βρίσκεται σε συμφωνία με τα δεδομένα του *Chapoy et al.*³

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι περιοχές III και IV διαχωρίζονται από την ύπαρξη ενός σημείου καμψής στο οποίο ο πρώτος μηχανισμός της κρυστάλλωσης παύει να υφίσταται (ενδόθερμη μωβ κορυφή (1)). Στη περιοχή IV, διακρίνουμε τα δύο παρατηρούμενα γεγονότα της ετερογενούς πυρηνογένεσης σε E_1 (γραμμοσκιασμένη περιοχή σε ανοιχτό μπλε) και E_2 (γραμμοσκιασμένη περιοχή σε σκούρο μπλε). Το πρώτο αναφέρεται στην κρυστάλλωση σε θερμοκρασία ~ 270 K ενώ το δεύτερο σε θερμοκρασία ~ 262 K.

Η μείωση της ενθαλπίας κατά τη μετάβαση της κορυφής (1) και η ταυτόχρονη αύξηση της ενθαλπίας τήξης της κορυφής (2) έως την περιεκτικότητα ενοποίησης των δύο κορυφών $X_v = 0.25$ (**Σχ.(3.9)**), σε συνδυασμό με τη σταθερή θερμοκρασιακή εξάρτηση της τήξης (κρυστάλλωσης) της κορυφής (1) και (2) (**Σχ.(3.10)**), επιτρέπει την συσχέτιση της ενδόθερμης κορυφής (1) (ή του γεγονότος κρυστάλλωσης σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την ψύξη εντός της περιοχής IV, E_2) με την κρυστάλλωση του καθαρού νερού σε I_h (τήξη κατά τη θέρμανση αντίοιχα). Συνεπώς, το γεγονός αυτό, μας επιτρέπει να αποδώσουμε την κορυφή (1)/ E_2 κρυστάλλωση σε νερό εντός του διαλύματος που κρυσταλλώνεται σε εξαγωνικό πάγο, I_h (bulk-like νερό). Εύλογα λοιπόν, η κρυστάλλωση E_2 /κορυφή (2) μπορεί να συσχετιστεί με την αλληλεπίδραση του νερού με την 1-προπανόλη και τον σχηματισμό του υδρίτη #2. Η μεγάλη τιμή της ενθαλπίας για τον υδρίτη #2 υπονοεί ότι πρόκειται για μια δομή υψηλής σταθερότητας. Άμεσα διαπιστώνεται ότι τα διαλύματα κατά την κρυστάλλωση εντός της περιοχής IV, την περιοχή με περισσά νερού, διακρίνονται από ετερογένεια. Η ενθαλπία

τήξης των υδριτών #3' και #4 είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή των υδριτών #3 και #4, καθιστώντας τις δομές αυτές ισχυρά μετασταθείς.



Σχήμα 3.11. Εξάρτηση της θερμοκρασία κρυστάλλωσης σταγόνων με διαφορετικές ακτίνες. Η θερμοκρασία στην οποία οι σταγόνες παγώνουν αυξάνεται με το μέγεθός τους. Οι σταγόνες παγώνουν γρήγορα μόλις φτάσουν την θερμοκρασία κατωφλίου της κρυστάλλωσης. Από την αναφορά.⁵

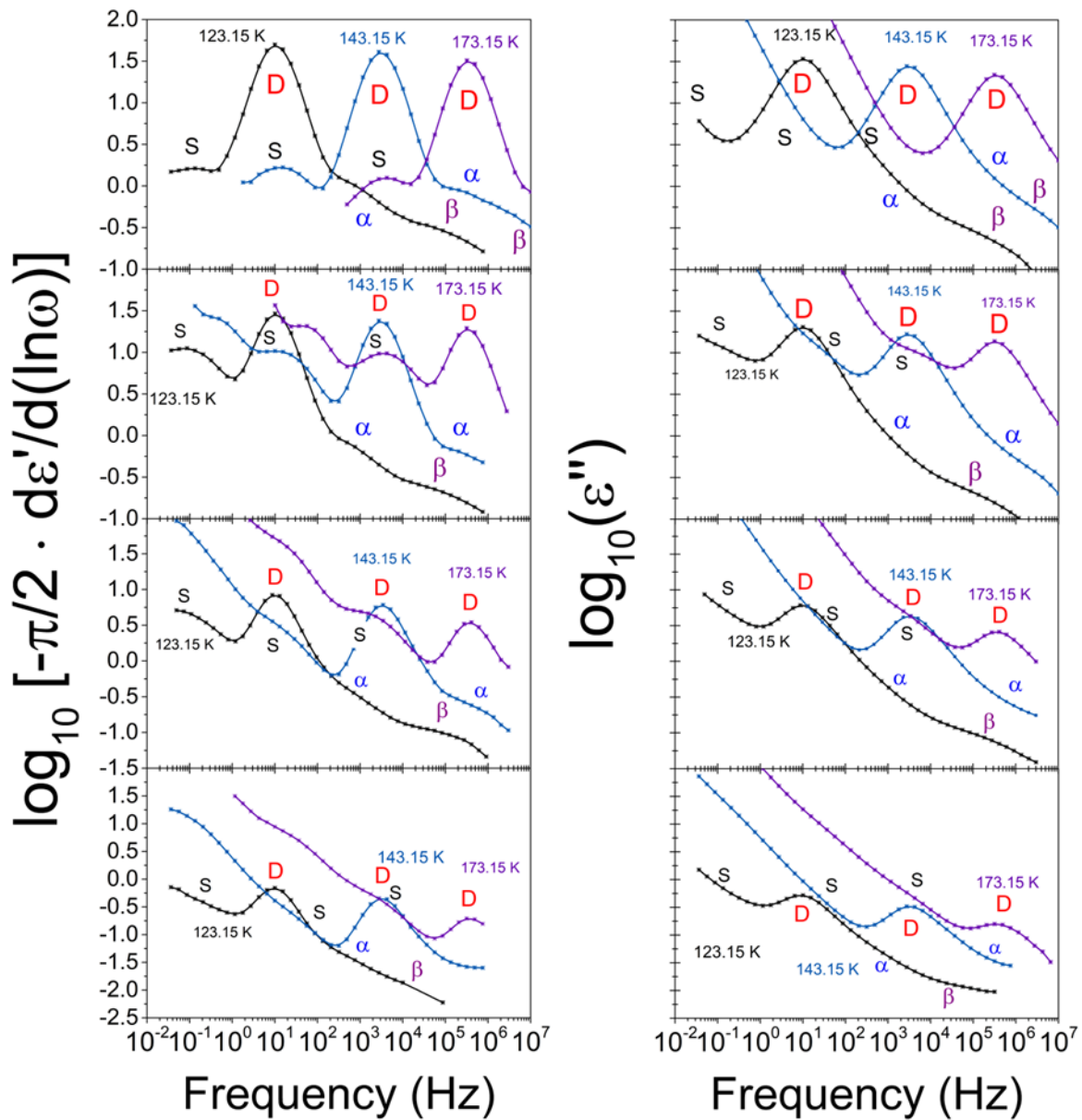
Αντίθετα, στην περιοχή με περισσά προπανόλης, το νερό παραμένει άμορφο. Η καταστολή της κρυστάλλωσης στη περιοχή αυτή, υποδηλώνει ότι η αλκοόλη δρα ως ένα μέσο ασθενούς περιορισμού του νερού. Από μελέτες του μηχανισμού της κρυστάλλωσης του νερού σε ισχυρά περιοριστικά μέσα με σαφώς καθορισμένη γεωμετρία, όπως MPS, SBA κ.τ.λ., η κρυστάλλωση καταστέλλεται σε δομές με διαμέτρους μικρότερες από 2.3 nm.⁴ Συνεπώς, το νερό εντός του διαλύματος είναι περιορισμένο εντός περιοχών (domains) μικρότερες από το κρίσιμο αυτό μέγεθος.

Παρόμοιος λογισμός μπορεί να εφαρμοστεί και εντός της περιοχής II. Οι *Manka et al.* μελέτησαν την κρυστάλλωση του νερού μέσω ομογενούς πυρηνογένεσης και την ανάπτυξη του κρίσιμου πυρήνα βαθιά εντός της No Man's Land, σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, δημιουργώντας σταγόνες νερού σαφώς καθαρισμένου μεγέθους μερικών nm (**Σχ.(3.11)**).⁵ Η αλκοόλη επιδρά επίσης ως ασθενές περιοριστικό μέσο και οι περιοχές στις οποίες το νερό περιορίζεται, δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερες από μερικά nm. Επιπλέον, στην περιοχή αυτή παρατηρείται και το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο το νερό παραμένει υπόψυκτο εντός του ΘΔΙΦ.

Μελέτη της δυναμικής διαλυμάτων 1-προπανόλης νερού

Στη συνέχεια μελετήθηκε η δυναμική των διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού μέσω $\Delta\Phi$ για διάφορες συγκεντρώσεις. Οι καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών εντός των τεσσάρων διαφορετικών περιοχών (για επιλεγμένες συγκεντρώσεις νερού) παρουσιάζονται στο **Σχ.(3.12)**. Χαρακτηρίζονται από την

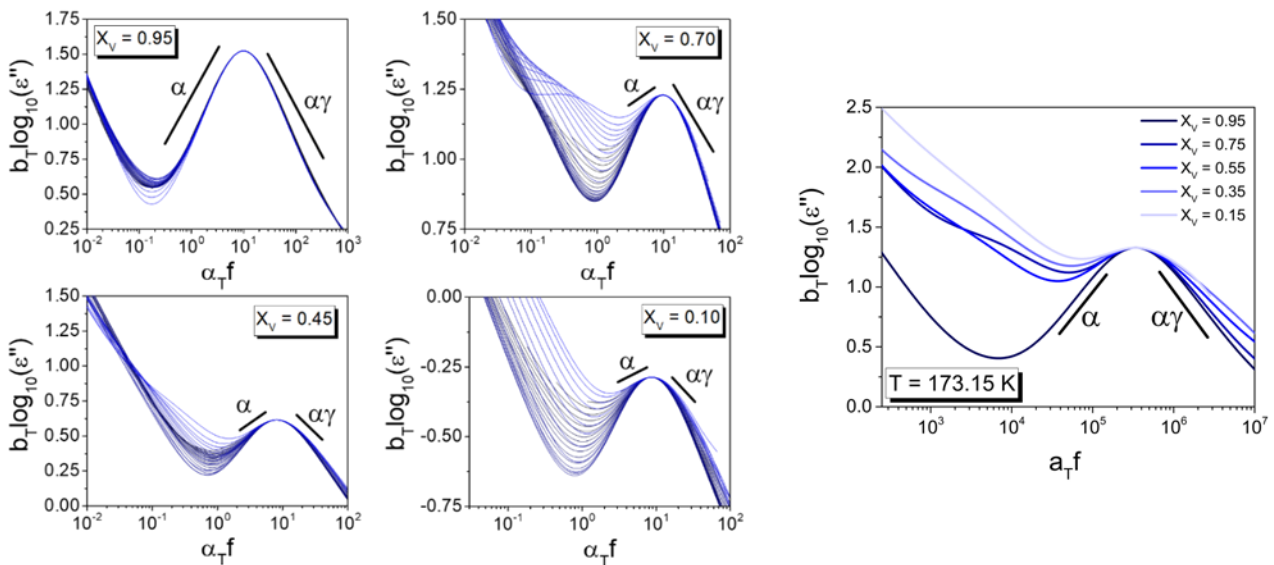
ύπαρξη τεσσάρων μηχανισμών χαλάρωσης εντός του διαλύματος. Οι τρεις από αυτούς, απαντώνται και στην «καθαρή» 1-προπανόλη (μηχανισμός Debye, α -μηχανισμός, β -μηχανισμός).



Σχήμα 3.12. Λογαριθμική παράγωγος της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ε' , ως προς τη συχνότητα (**αριστερά**) συναρτήσεως της συχνότητας για επιλεγμένες συγκεντρώσεις (από πάνω προς τα κάτω): $X_V = 0.95$, $X_V = 0.85$, $X_V = 0.50$ και $X_V = 0.10$ σε επιλεγμένες θερμοκρασίες: 123.15 K, 143.15 K και 173.15 K όπως υποδεικνύουν τα διαφορετικά χρώματα. (**Δεξιά**) Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών στις επιλεγμένες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες. Ο συμβολισμός D , S , α , β αναφέρεται στον οιονεί - Debye μηχανισμό, τον αργό μηχανισμό, τον α -μηχανισμό και τον β -μηχανισμό, αντίστοιχα.

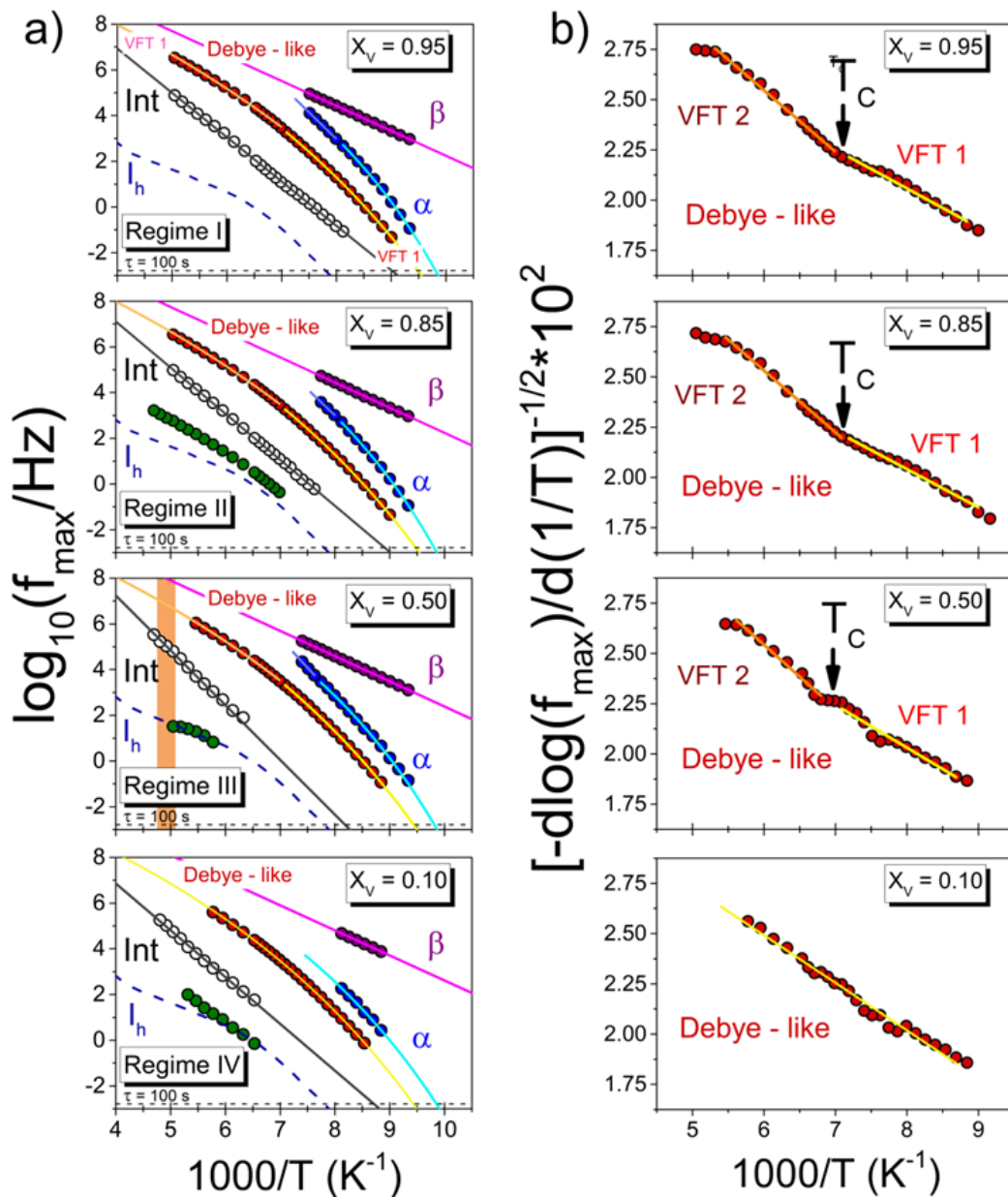
Σε χαμηλότερες συχνότητες σε σύγκριση με τον μηχανισμό Debye, εμφανίζεται ένας νέος επιπλέον μηχανισμός χαλάρωσης ο οποίος ονομάστηκε *αργός μηχανισμός (slow process)* και είναι ανιχνεύσιμος σε όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις. Όπως θα δούμε και στη συνέχεια, ο αργός μηχανισμός οφείλεται στην παρουσία νερού εντός των διαλυμάτων.⁶ Σκοπός αυτού του εδαφίου είναι

να εντοπίσουμε τις αλλαγές που οι μηχανισμοί αυτοί υπόκεινται, με την αύξηση της συγκέντρωσης νερού. Η ανάλυση επικεντρώνεται κυρίως στους δύο κυρίαρχους μηχανισμούς, τον μηχανισμό Debye και τον αργό μηχανισμό.

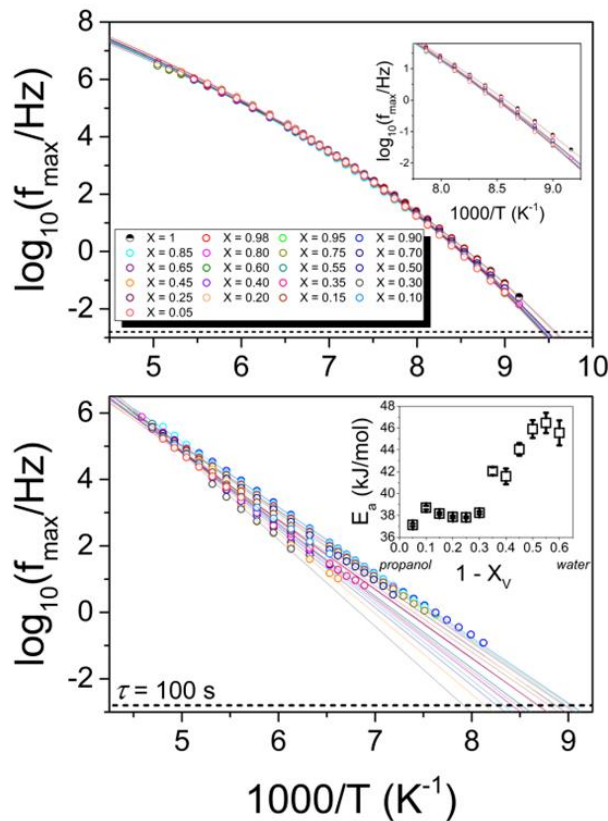


Σχήμα 3.13. (Αριστερά) Υπέρθωση καμπυλών χρόνου-θερμοκρασίας για επιλεγμένες συγκεντρώσεις σε ολόκληρο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος με θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref} = 123.15$ K. (Δεξιά) Υπέρθωση καμπυλών διηλεκτρικών απωλειών για επιλεγμένες συγκεντρώσεις κανονικοποιημένες ως προς το μέγιστο του μηχανισμού Debye σε θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref} = 173.15$ K. η ασύμμετρη διαπλάτυνση του μηχανισμού Debye είναι εμφανής με την αύξηση της περιεκτικότητας του νερού εντός των διαλυμάτων.

Με την αύξηση της ποσότητας του νερού εντός των διαλυμάτων η διηλεκτρική ένταση, $\Delta\epsilon$, των μηχανισμών που σχετίζονται με την 1-προπανόλη μειώνεται. Ιδιαίτερα στη περιοχή με περισσία νερού, η διαφοροποίηση και η εξαγωγή των ποσοτικών χαρακτηριστικών του α, β -μηχανισμού, όπως ο χρόνος ηρέμησης, η διηλεκτρική ένταση κ.α., είναι ιδιαίτερα απαιτητική. Η εισαγωγή του νέου, αργού μηχανισμού αλλά και η συνεισφορά της αγωγιμότητας στις υψηλές θερμοκρασίες, αθροιστικά, επιδρούν και στη «γεωμετρία» του κύριου μηχανισμού Debye. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του νερού, ο μηχανισμός Debye μετατρέπεται σε έναν οιονεί-Debye μηχανισμό (Debye-like process). Οι παράμετροι διεύρυνσης των κορυφών α, γ , όπως αυτοί εξάγονται μέσω ενός αθροίσματος εξισώσεων Havriliak-Negami αποκλίνουν από τη μονάδα και η κατανομή των χρόνων ηρέμησης γίνεται πιο ευρεία. Επιπλέον, σημαντικές διαφοροποιήσεις παρατηρούνται και στις τιμές που λαμβάνουν οι παράμετροι αυτοί στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Η υπέρθεση καμπυλών χρόνου θερμοκρασίας (time-Temperature superposition, tTs) καταρρέει, ιδιαίτερα σε διαλύματα με



Σχήμα 3.14. (a) Διαγράμματα χαρακτηριστικών χρόνων ηρέμησης επιλεγμένων διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού: $X_V = 0.95$, $X_V = 0.85$, $X_V = 0.50$ και $X_V = 0.10$). Ο ιονεί-Debye μηχανισμός δίνεται με κόκκινα σύμβολα. Ο α-μηχανισμός, ο β-μηχανισμός και ο αργός μηχανισμός δίνονται με μπλε, μωβ και μαύρα σύμβολα, αντίστοιχα. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία του μεγίστου του χρόνου ηρέμησης, f_{max} , του ιονεί-Debye μηχανισμού περιγράφεται από 2 συναρτήσεις VFT, όπως υποδεικνύονται με κίτρινη και πορτοκαλί συνεχή γραμμή. Το f_{max} του α-μηχανισμού ακολουθεί εξάρτηση από τη θερμοκρασία τύπου VFT (κυανή γραμμή) και θερμοκρασιακή εξάρτηση κατά Arrhenius στις υψηλές θερμοκρασίες (ανοιχτή μπλε γραμμή). Ο αργός μηχανισμός και ο β-μηχανισμός παρουσιάζουν θερμοκρασιακή εξάρτηση κατά Arrhenius, όπως υποδεικνύεται με σκούρα γκρι και ματζέντα γραμμή, αντίστοιχα. Η οριζόντια διακεκομμένη μαύρη γραμμή αναφέρεται σε χαρακτηριστικό χρόνο $\tau = 100$ s. Η μπλε διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στον εξαγωνικό πάγο από την αναφορά.¹⁰ (b) Αντίστοιχες παράγωγοι των χρόνων χαλάρωσης συναρτήσεως της αντίστροφης θερμοκρασίας για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις διαλυμάτων. Τα μαύρα βέλη υποδεικνύουν την κρίσιμη θερμοκρασία, T_c στην οποία η VFT εξάρτηση του ιονεί-Debye μηχανισμού (VFT-1) αλλάζει σε άλλη (VFT-2).



Σχήμα 3.15. (Άνω) Διάγραμμα Arrhenius για τους χαρακτηριστικούς χρόνους ηρέμησης του οιονεί-Debye μηχανισμού των διαλυμάτων. Οι χρόνοι ηρέμησης για την καθαρή 1-προπανόλη είναι από την αναφορά.⁹ (Κάτω) Διάγραμμα Arrhenius για τους χαρακτηριστικούς χρόνους ηρέμησης του αργού μηχανισμού των διαλυμάτων. Στο ένθετο διάγραμμα, η ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , όπως προκύπτει από την προσαρμογή των δεδομένων με μια εξίσωση Arrhenius. Οι διακεκομμένες γραμμές αναφέρονται σε χρόνο $\tau = 100$ s.

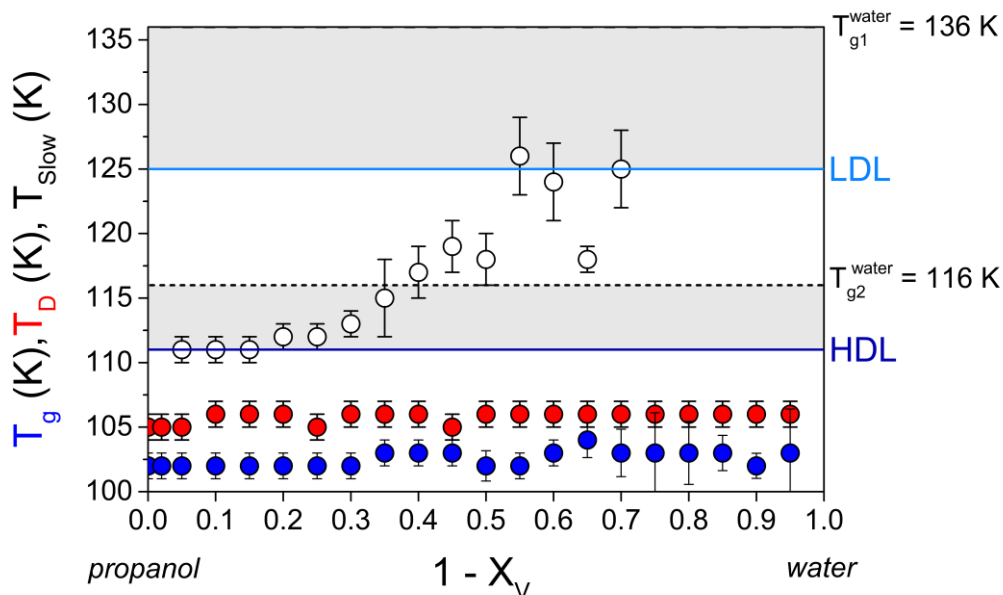
υψηλές συγκεντρώσεις σε νερό, υποδεικνύοντας ότι το σύστημα δεν είναι θερμο-ρεολογικά απλό. Οι δύο αυτές παρατηρήσεις αποτυπώνονται στο **Σχ.(3.13)**.

Η εξαγωγή των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης γίνεται μέσω της αναπαράσταση της παραγώγου του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, $\epsilon'(\omega)$, ως προς το λογάριθμο της γωνιακής συχνότητας, ω . Στην αναπαράσταση αυτή, οι κορυφές γίνονται πιο οξείες με αποτέλεσμα την καλύτερη διακρισιμότητα ενώ η συνεισφορά της ιοντικής αγωγιμότητας ελαχιστοποιείται. Οι χρόνοι χαλάρωσης για τις συγκεντρώσεις του **Σχ.(3.12)**, δίνονται στο **Σχ.(3.14)**. Σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται ο β-μηχανισμός της 1-προπανόλης. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία είναι τύπου Arrhenius και ενέργεια ενεργοποίησης, $E_a = 21 \pm 1$ kJ/mol. Ακολουθεί ο α- μηχανισμός και ο οιονεί -Debye μηχανισμός της 1- προπανόλης με θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου VFT, ενώ στις χαμηλές συχνότητες ανιχνεύεται ο νέος αργός μηχανισμός.

Η ακριβής εξάρτηση από τη θερμοκρασία δίνεται από την παράγωγο του μεγίστου των χρόνων ηρέμησης (**Σχ.(3.14-b)**). Ο οιονεί-Debye μηχανισμός παρουσιάζει διπλή VFT εξάρτηση, με τη

μετάβαση από VFT-1 σε VFT-2 να γίνεται σε κρίσιμη η θερμοκρασία, $T_C = 145$ K, τιμή μικρότερη από αυτή για την καθαρή 1-προπανόλη.^{7,8} Για κλάσμα όγκου νερού, $X_V \leq 0.20$, παρουσιάζει μια μόνο θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου VFT. Η αλλαγή της κλίσης σχετίζεται με αλλαγή στη μορφολογία της 1-προπανόλης και τη μετάβαση από γραμμικές σε κυκλικές διαμορφώσεις.

Ο αργός μηχανισμός παρουσιάζει σε όλο το εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων θερμοκρασιακή εξάρτηση κατά Arrhenius και ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία διαφέρει σημαντικά ανάλογα με το κλάσμα όγκου του νερού. Η σύγκριση των χαρακτηριστικών χρόνων ηρέμησης για τον οιονεί-Debye μηχανισμό και τον αργό μηχανισμό παρουσιάζεται στο **Σχ.(3.15)**.⁸



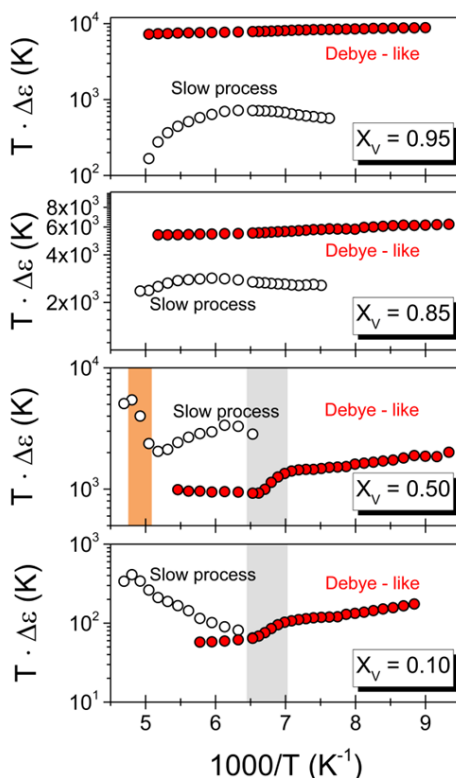
Σχήμα 3.16. Θερμοκρασιακή προεκβολή σε χρόνο $\tau = 100$ s των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών μέσω των εξισώσεων προσαρμογής VFT (T_g , T_D) και Arrhenius (T_s) με τα σφάλματα, αντίστοιχα, όπως εξήχθησαν μέσω Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας. Οι οριζόντιες γραμμές αντιστοιχούν στη θερμοκρασιακή προεκβολή των δύο μετασταθών φάσεων του υπερ-ιξώδους νερού (LDL και HDL) και τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης του Χαμηλής Πυκνότητα Άμορφου πάγου (LDA, $T_{g,1}^{\text{water}}$) και του Υψηλής Πυκνότητα Άμορφου πάγου (HDA, $T_{g,2}^{\text{water}}$).¹¹

Ο οιονεί-Debye μηχανισμός, με την αύξηση του κλάσματος όγκου του νερού στο διάλυμα παρουσιάζει, παραδόξως, μικρές διαφοροποιήσεις. Ιδιαίτερα, στην περιοχή των χαμηλών η δυναμική του γίνεται ασθενώς πιο αργή. Αντίθετα, διαφοροποιήσεις παρατηρούνται για τον αργό μηχανισμό. Εντός των περιοχών I και II, η ενέργεια ενεργοποίησης του παραμένει σχεδόν σταθερή με τιμή $E_a \sim 38$ kJ/mol, ενώ εντός της περιοχής III αυξάνεται ραγδαία. Στη περιοχή αυτή, η συνεισφορά της αγωγιμότητας αποτρέπει την ακριβή εξαγωγή χρόνων ηρέμησης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η προσαρμογή με την εξίσωση Arrhenius οδηγεί στην αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης του αργού μηχανισμού. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η απόκλιση των χρόνων ηρέμησης από συμπεριφορά τύπου Arrhenius για κλάσματα όγκου, $X_V \leq 0.45$ (περιοχές III και IV),

δεν επιτρέπουν τον υπολογισμό της E_a . Η θερμοκρασιακή προεκβολή των εξισώσεων Arrhenius του αργού μηχανισμού και των εξισώσεων VFT του οιονεί-Debye μηχανισμού και α-μηχανισμού σε χαρακτηριστικό χρόνο $\tau = 100$ s, παρουσιάζονται στο (Σχ.(3.16)).

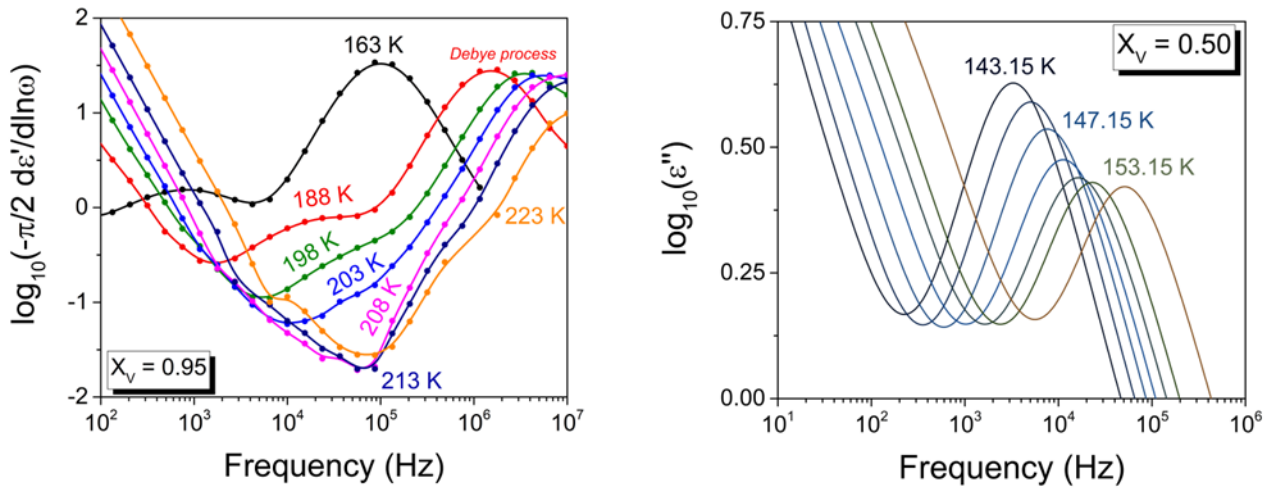
Μέσα από αυτό, γίνεται εμφανές ότι ο α-μηχανισμός και ο οιονεί-Debye μηχανισμός του διαλύματος παραμένουν σχετικά αμετάβλητοι με την αλλαγή της συγκέντρωσης και για τις συγκεντρώσεις $0 < 1 - X_V \leq 0.95$. Αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη διαχωρισμού των φάσεων στα διαλύματα 1-προπανόλης/νερού. Η προεκβολή του αργού μηχανισμού, με αύξουσα ποσότητα νερού, εμφανίζεται να μεταβαίνει μεταξύ των δύο μετασταθών φάσεων του υπερ-ιξώδους (ultra-viscous) νερού (βλ. **Κεφάλαιο 1**), HDL και LDL.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η εικόνα που λαμβάνουμε για την εξάρτηση από τη θερμοκρασία της διηλεκτρικής έντασης των κυρίαρχων μηχανισμών, μέσω του γινομένου $T \cdot \Delta\epsilon$ (Σχ.(3.17)). Εντός της

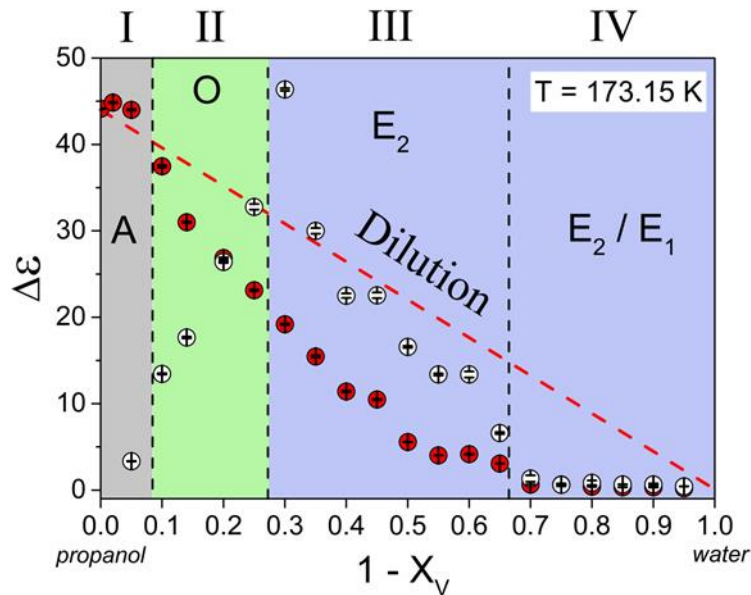


Σχήμα 3.17. Το γινόμενο της θερμοκρασίας, T με την διηλεκτρική ένταση, $\Delta\epsilon$, συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας, για επιλεγμένες συγκεντρώσεις εντός των περιοχών I-IV. Η μείωση της διηλεκτρικής έντασης στον οιονεί-Debye μηχανισμό εντός των περιοχών III και IV τονίζεται από τη γκριζα σκιασμένη περιοχή. Η αύξηση και η επακόλουθη μείωση της διηλεκτρικής έντασης του αργού μηχανισμού τονίζεται από τη πορτοκαλί σκιασμένη περιοχή.

περιοχής I, η συμπεριφορά του οιονεί-Debye μηχανισμού παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με αυτή της καθαρής 1-προπανόλης. Η διηλεκτρική ένταση του αργού μηχανισμού εμφανίζει πιο πολύπλοκη



Σχήμα 3.18. (Αριστερά) Η αλλαγή στη δυναμική του αργού μηχανισμού ($X_V = 0.95$) εντός της περιοχής I όπως προκύπτει μέσω της αναπαράστασης της παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη γωνιακή συχνότητα. (Δεξιά) Η μείωση της διηλεκτρικής έντασης εντός της περιοχής III ($X_V = 0.50$) για τον οιονεί-Debye μηχανισμό στο εύρος θερμοκρασιών 143.15 - 153.15 K.



Σχήμα 3.19. Διηλεκτρική ένταση για τον οιονεί-Debye μηχανισμό (κόκκινες σφαίρες) και για τον αργό μηχανισμό (μαύροι κύκλοι) συναρτήσει της συγκέντρωσης σε θερμοκρασία $T = 173.15$ K. Οι τέσσερις περιοχές, όπως εξίχθησαν από ΘΔΙΦ, διαχωρίζονται με κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές. Η διηλεκτρική ένταση του οιονεί-Debye μηχανισμού πέφτει πιο γρήγορα σε σύγκριση με την απλή αραίωση του διαλύματος (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή).

συμπεριφορά. Έως την θερμοκρασία $T \sim 155$ K, παραμένει σχεδόν σταθερή ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες μειώνεται. Ανατρέχοντας στις αντίστοιχες διηλεκτρικές καμπύλες απωλειών, διαπιστώνουμε ότι η δυναμική του αλλάζει ραγδαία. Η ένταση του μειώνεται και μοιάζει σαν να ενσωματώνεται εντός του οιονεί-Debye μηχανισμού του διαλύματος (Σχ. (3.18)). Στη περιοχή II, η διηλεκτρική ένταση του οιονεί-Debye μηχανισμού έχει εξασθενήσει, σε αντίθεση με αυτή του αργού μηχανισμού η οποία έχει αυξηθεί σημαντικά. Αντίθετα στις περιοχές III και IV, η διηλεκτρική ένταση του οιονεί-Debye μηχανισμού στο θερμοκρασιακό εύρος 143 K – 153 K μειώνεται ενώ αυτή του

αργού μηχανισμού στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος αυξάνεται (Σχ. (3.17)). Η σημαντική αυτή παρατήρηση υποδεικνύει ότι ο αργός μηχανισμός και ο οιονεί-Debye μηχανισμός σχετίζονται μεταξύ τους. Εντός της περιοχής IV, η διηλεκτρική ένταση του αργού μηχανισμού αυξάνεται μονότονα, καθώς η συνεισφορά της αγωγιμότητας ελαττώνεται, και έπειτα μειώνεται σε θερμοκρασία 213.15. Εντός της περιοχής III, ο αργός μηχανισμός εμφανίζει στοιχεία και από τις περιοχές II και IV. Η ερμηνεία της συμπεριφοράς αυτής θα μας απασχολήσει στο επόμενο εδάφιο του κεφαλαίου αυτού.

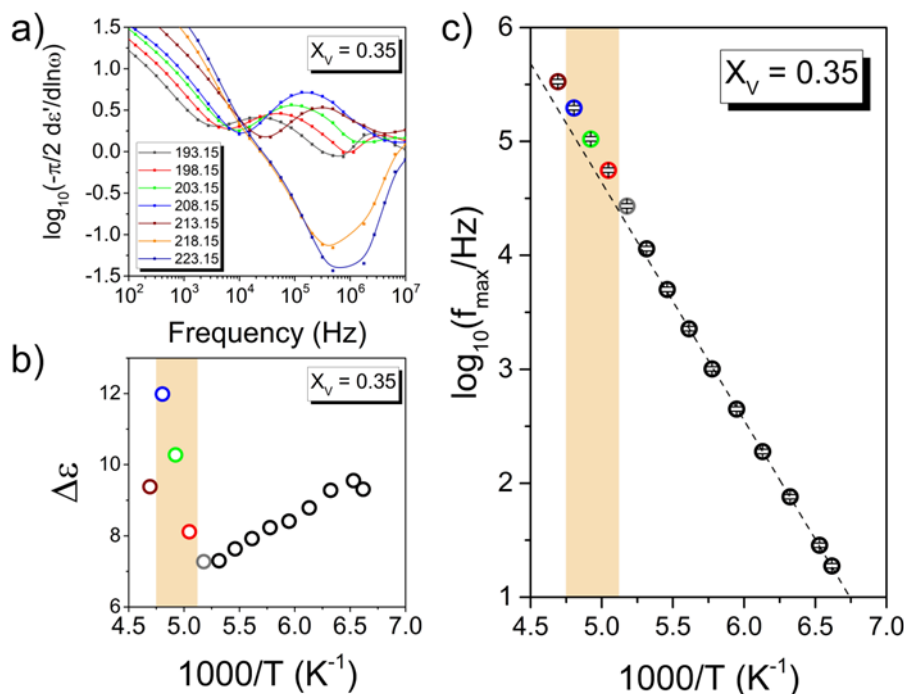
Η σχέση μεταξύ της διηλεκτρικής έντασης του αργού μηχανισμού και του οιονεί-Debye μηχανισμού σε ολόκληρο το εύρος συγκεντρώσεων, σε μία θερμοκρασία που και οι δύο μηχανισμοί είναι ορατοί, δίνεται στο Σχ.(3.19). Η διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού οιονεί-Debye στην περιοχή που το νερό είναι σε άμορφη κατάσταση παραμένει σταθερή, ενώ στις υπόλοιπες περιοχές μειώνεται πιο γρήγορα σε σύγκριση με την συμπεριφορά που θα υποδείκνυε η απλή αραίωση του διαλύματος. Την ίδια στιγμή, η διηλεκτρική ένταση του αργού μηχανισμού εντός των περιοχών III και IV αυξάνεται και γίνεται μεγαλύτερη από αυτή του οιονεί-Debye μηχανισμού, καθιστώντας τον αργό μηχανισμό ως τον κυρίαρχο μηχανισμό ηρέμησης στο διάλυμα. Στη περιοχή IV γίνεται συγκρίσιμη με αυτή του οιονεί-Debye μηχανισμού

Η προέλευση του αργού μηχανισμού

Έχοντας ολοκληρώσει τη μελέτη της δυναμικής των διαλυμάτων σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων και «χαρτογραφήσει» τα χαρακτηριστικά τους, θα αναζητήσουμε στη συνέχεια την προέλευση του αργού μηχανισμού. Για το σκοπό αυτό θα συνδιάσουμε τα δεδομένα της $\Delta\Phi$ με τα δεδομένα από τις θερμικές μετρήσεις. Σε μια εκτενή ανασκόπηση, οι *Capaccioli et al.* συζητούν τα χαρακτηριστικά και τη δυναμική του νερού εντός διαφόρων διαλυμάτων με αλκοόλες καθώς και σε πολυμερή.⁹ Σύμφωνα με τους συγγραφείς, το γεγονός ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης της καθαρής 1-προπανόλης είναι σε κάθε περίπτωση χαμηλότερη από αυτή του νερού (όπως υποδεικνύει ο α -μηχανισμός του διαλύματος), η εξάρτηση από τη θερμοκρασία είναι τύπου Arrhenius και οι ενέργειες ενεργοποίησης παραπλήσιες με αυτές που εμφανίζει το νερό σε άλλα υδατικά διαλύματα, ταυτοποιούν τον αργό μηχανισμό ως το β -μηχανισμό του νερού. Η απουσία παρατήρησης της τμηματικής κίνησης του νερού εξηγήθηκε με βάση το μοντέλο σύζευξης των ταλαντωτών (*Coupling Model*) για το κάθε συστατικό στο διάλυμα. Σύμφωνα με αυτό, η τμηματική κίνηση (α -μηχανισμός) του αργού συστατικού του διαλύματος και ο β -μηχανισμός του, συγχωνεύονται σε έναν ενιαίο μηχανισμό εξαιτίας της μείωσης του παράγοντα σύζευξης, n_s , του αργού συστατικού του. Στην περίπτωση μας, που η 1-προπανόλη αποτελεί το «γρήγορο» συστατικό του διαλύματος, ο αργός μηχανισμός είναι απόρροια της συγχώνευσης του α, β -μηχανισμού του καθαρού νερού. Η υπόθεση

αυτή υποστηρίζεται και με την μείωση της διηλεκτρικής έντασης του αργού μηχανισμού με αύξουσα θερμοκρασία.

Πράγματι, τα στοιχεία που παρουσιάζουν βρίσκονται σε συμφωνία με τα δικά μας (Σχ.(3.15) και Σχ.(3.17)) εντός των περιοχών I και II όπου το νερό είτε παραμένει άμορφο είτε κρυσταλλώνεται μέσω της ομογενούς πυρηνογένεσης. Η υπόθεση αυτή όμως καταρρέει εντός των περιοχών III και IV, στα οποία κύριο χαρακτηριστικό των διαλυμάτων, όπως έχει αναφερθεί, είναι ο σχηματισμός υδριτών.



Σχήμα 3.20. (a) Καμπύλες της παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη γωνιακή συχνότητα για επιλεγμένες θερμοκρασίες. Η κύρια κορυφή αντιστοιχεί στον αργό μηχανισμό του διαλύματος. (b) Διηλεκτρική ένταση των καμπυλών της διηλεκτρικής απορρόφησης για τον αργό μηχανισμό. (c) Διάγραμμα Arrhenius για τον αργό μηχανισμό. Η περιοχή σκιασμένη με χρυσό χρώμα στα διαγράμματα (b), (c) αντιστοιχεί στο θερμοκρασιακό εύρος το οποίο η διηλεκτρική ένταση του αργού μηχανισμού αυξάνεται. Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε προσαρμογή των χαρακτηριστικών συχνοτήτων χαλάρωσης των χαμηλών θερμοκρασιών σε μια εξίσωση Arrhenius. Και τα τρία διαγράμματα αναφέρονται σε κλάσμα όγκου $X_V = 0.35$.

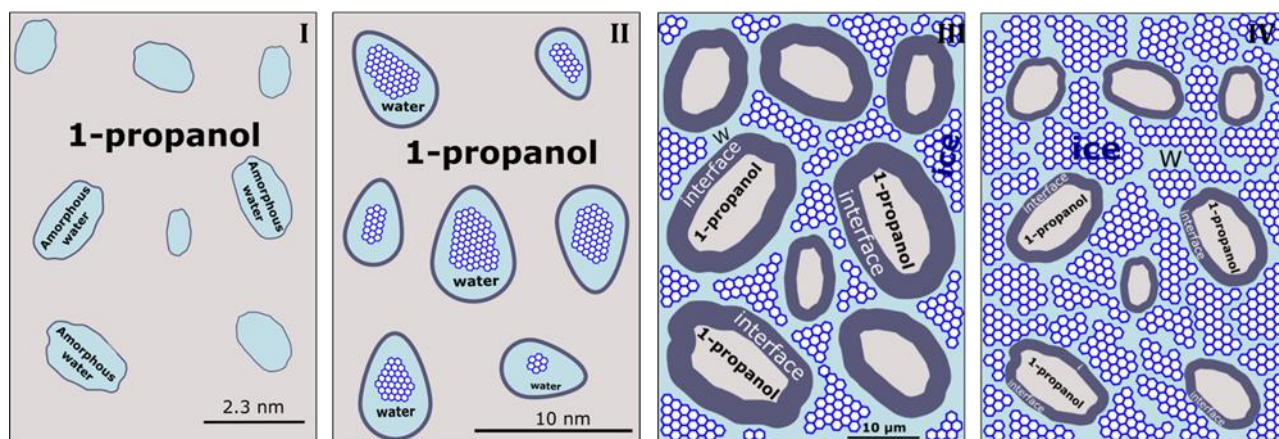
Εντός των περιοχών αυτών, στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, η διηλεκτρική ένταση του αργού μηχανισμού αυξάνεται και έπειτα μειώνεται, όπως γίνεται ορατό και μέσω των καμπυλών της παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας (Σχ.(3.18)). Σε θερμοκρασία $T = 218$ K, ο αργός μηχανισμός φαίνεται να έχει εξαφανιστεί. Ανατρέχοντας στο αντίστοιχο εύρος θερμοκρασιών στο ΘΔΙΦ εμφανίζεται η τήξη των υδριτών #3' και #4. Η αύξηση της διηλεκτρικής έντασης του αργού μηχανισμού σε θερμοκρασίες 193.15 – 208.15 K, ακριβώς πριν την τήξη και η ακόλουθη μείωσή του κατά τη τήξη, υποδεικνύει ότι ο αργός μηχανισμός δεν περιλαμβάνει μόνο της συνεισφορά του

νερού εντός του διαλύματος, αλλά και αυτή μορίων νερού τα οποία είναι ενσωματωμένα στο πλαίσιο των υδριτών αυτών. Παράλληλα η αύξηση και η επακόλουθη μείωση της διηλεκτρικής έντασης υποδεικνύει το σχηματισμό κατά τη θέρμανση και την επακόλουθη τήξη των υδριτών #3' και #4. Όπως διακρίνεται και στο διάγραμμα Arrhenius, οι χρόνοι ηρέμησης του αργού μηχανισμού στις θερμοκρασίες που σχηματίζονται και τήκονται οι υδρίτες, αποκλίνουν από συμπεριφορά με τη θερμοκρασία τύπου Arrhenius (διακεκομμένη γραμμή, Σχ.(3.20)). Άρα, σε αντίθεση με τη μελέτη των *Caraccioli et al.*, εντός των περιοχών αυτών, ο αργός μηχανισμός δεν αντιστοιχεί αποκλειστικά στον β-μηχανισμό του νερού.

Ο περιορισμένος αριθμός σημείων όμως σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών, δεν καθιστά δυνατό τον ακριβή προσδιορισμό της εξάρτησης του αργού μηχανισμού από τη θερμοκρασία. Εξηγεί όμως τη μείωση της διηλεκτρικής έντασης του αργού μηχανισμού εντός των περιοχών III και IV (Σχ.(3.19)). Το νερό εντός των περιοχών αυτών είτε σχηματίζει I_h είτε ενσωματώνεται εντός του πλαισίου των υδριτών. Επιπλέον από τις καμπύλες διηλεκτρικής διαπερατότητας είναι εμφανές ότι η τήξη του υδρίτη #4 αποτελεί πρόδρομο της τήξης του υδρίτη #3'. Η παρατήρηση των δύο διαφορετικών θερμικών φαινομένων, ενδεχομένως να αναφέρεται σε μία συνεχή διεργασία τήξης η οποία λαμβάνει χώρα σε δύο «βήματα» μέσω των δύο διαφορετικών θερμικών γεγονότων.

Ολοκληρώνοντας το ΘΔΙΦ και μια σχηματική αναπαράσταση

Σε αυτό το σημείο, μπορούμε να διασαφηνίσουμε και τις πτυχές του ΘΔΙΦ που δεν αιτιολογήθηκαν επαρκώς στο εδάφιο (3.2). Εντός των περιοχών I και II, οι ύπαρξη διαφορετικής δυναμικής για κάθε ένα από τα δύο συστατικά του διαλύματος υποδεικνύει πλήρη ετερογένεια στη δυναμική συμπεριφορά τους. Ακόμα και διαλύματα με 5 κατά όγκο % παρουσιάζουν δυναμική ετερογένεια. Εργαζόμενοι σε θερμοκρασιακό εύρος μεγαλύτερο από τη θερμοκρασία της υαλώδους μετάπτωσης της 1-προπανόλης, αυτή βρίσκεται σε υπόψυκτη-υγρή μορφή. Το νερό είναι είτε πλήρως άμορφο



Σχήμα 3.21. Σχηματική αναπαράσταση των τεσσάρων διαφορετικών περιοχών, όπως προσδιορίστηκαν από την μελέτη μας.

εντός της περιοχής I είτε έχει μερικώς κρυσταλλωθεί εντός της περιοχής II. Συνεπώς μπορούμε να εισάγουμε το συμβολισμό: $l_p + l_w$ και $l_p + l_w + I_h$ για τις περιοχές I και II, αντίστοιχα. Εντός της περιοχής III, εικάζοντας ότι και ο υδρίτης #3 σχηματίζεται κατά τη θέρμανση και ακολούθως τήκεται (όμοια με τους #3' και #4), παρόμοιος συμβολισμός μπορεί να εισαχθεί με την περιοχή II. Τέλος στην περιοχή IV, η ύπαρξη της δομής #2 τροποποιεί τον συμβολισμό ως: $l_p + l_w + I_h + h_2$.

Με βάση τη δυναμική και το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων, μπορούμε να προχωρήσουμε και στην δημιουργία μιας σχηματικής αναπαράστασης για την κάθε περιοχή (Σχ.(3.21)). Εντός των δύο πρώτων, το νερό είναι ασθενώς περιορισμένο από την 1-προπανόλη. Στο πρώτο οι περιοχές αυτές είναι μικρότερες από 2.3 nm ενώ στο δεύτερο εξαιτίας της ομοιογενούς πυρηνογένεσης δεν μπορούν να είναι μεγαλύτερες από 10 nm. Η πλήρη ετερογένεια στη δυναμική, σημαίνει ότι και το διεπιφανειακό στρώμα μεταξύ νερού και προπανόλης και στις δύο περιπτώσεις θα είναι αμελητέο. Οι περιοχές III και IV, διακρίνονται εκτός από ετερογένεια στη δυναμική, μέσω του αργού μηχανισμού και των τριών μηχανισμών της αλκοόλης, και από το σχηματισμό υδριτών και πάγου. Σε αυτές, η 1-προπανόλη είναι το συστατικό του διαλύματος σε μειοψηφία (minority component), οπότε αυτή «περιορίζεται» ασθενώς από το νερό και τον πάγο. Ο σχηματισμός υδριτών αναγκαστικά θα λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο συστατικών, η οποία θα είναι πιο εκτεταμένη σε σύγκριση με τις δύο προαναφερθέντες περιοχές. Παράλληλα, η μείωση του μεγέθους των περιοχών 1-προπανόλης αντικατοπτρίζει τη μείωση της συγκέντρωσής της στο διάλυμα που οδηγεί σε ελάττωση της διηλεκτρικής έντασης του κύριου μηχανισμού χαλάρωσής της. Αξίζει να τονιστεί ότι το Σχ.(3.21), δεν αποτελεί μια απλή σχηματική αναπαράσταση, αλλά έχει δημιουργηθεί λαμβάνοντας υπόψιν τα δεδομένα τόσο των θερμικών μετρήσεων, όσο και της δυναμικής.

Συμπεράσματα και μερικά αναπάντητα ερωτήματα

Οι θερμικές ιδιότητες και η δυναμική διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού μελετήθηκε με τη συνδυαστική χρήση $\Delta\Phi$ και $\Delta\Theta\Sigma$, για πρώτη φορά σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων και στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών. Πραγματοποιώντας τόσο οι θερμικές μετρήσεις όσο και οι μετρήσεις δυναμικής, κατασκευάστηκε το πιο πλήρες $\Theta\Delta I\Phi$ 1-προπανόλης/νερού. Από το $\Theta\Delta I\Phi$ διαπιστώθηκε η ύπαρξη τεσσάρων περιοχών, με κάθε μία από αυτές να αντιστοιχεί και σε μια διαφορετική φάση του νερού εντός των διαλυμάτων· εντός της περιοχής I το νερό παραμένει στην άμορφη του κατάσταση, ασθενώς περιορισμένο από την 1-προπανόλη σε περιοχές μικρότερες από 2.3 nm· στην περιοχή II η κρυστάλλωση γίνεται μέσω του μηχανισμού της ομοιογενούς πυρηνογένεσης ενώ στις περιοχές III και IV το νερό κρυσταλλώνεται ετερογενώς. Συνεπώς, εντός των δύο πρώτων περιοχών, το είδος και το μέγεθος του περιορισμού του νερού μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, υποδεικνύοντας την ετερογένεια ανάμεσα στα δύο συστατικά του διαλύματος. Στις περιοχές που το

νερό κρυσταλλώνεται μέσω ετερογενούς πυρηνογένεσης, κατά τη θέρμανση αναγνωρίστηκε ο σχηματισμός τεσσάρων διαφορετικών υδριτών 1-προπανόλης/νερού. Η ύπαρξη φασικού διαχωρισμού ενισχύεται και από τα αποτελέσματα της δυναμικής των διαλυμάτων. Οι μηχανισμοί χαλάρωσης της 1-προπανόλης έχουν όμοιες κλίμακες χρόνου σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων και διαφέρουν αποκλειστικά στη διηλεκτρική ένταση, ανάλογα με την συγκέντρωσή της σε κάθε περίπτωση. Ο αργός μηχανισμός του διαλύματος, δεν αποδίδεται αποκλειστικά στον β-μηχανισμό του νερού στο διάλυμα, όπως αναφέρουν οι *Caraccioli et al.*,⁶ αλλά αναγνωρίζεται ως ένας μηχανισμός ο οποίος περιλαμβάνει και τη συνεισφορά της διεπιφανείας μεταξύ νερού και προπανόλης (μόρια νερού ενσωματωμένα στο πλαίσιο των υδριτών), καθιστώντας τον ως έναν διεπιφανειακό μηχανισμό (interfacial process).

Στην τελευταία αυτή παράγραφο θα συζητήσουμε κάποιες πτυχές της μελέτης αυτής για τις οποίες δεν μπορούμε να δώσουμε ακριβή απάντηση. Οι *Manakov et al.* αναφέρουν την ύπαρξη τριών διαφορετικών θερμικών φαινομένων κατά τη θέρμανση σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων σε θερμοκρασίες παραπλήσιες με αυτές που έχουμε εντοπίσει για τους υδρίτες #3, #3', #4. Αντιθέτως στα δεδομένα μας φαίνεται να υπάρχει ένα «άλμα» ανάμεσα στον υδρίτη #3' και #3 και μια συνέχεια στις ενθαλπίες τήξης. Το κυριότερο όμως ερώτημα σχετίζεται με την δομή την οποία έχουν οι υδρίτες. Τα τρία διαφορετικά θερμικά φαινόμενα κατά τη θέρμανση περιγράφονται από όμοιες καμπύλες περίθλασης ακτίνων-X σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών και των συγκεντρώσεων· μια εξαγωνική δομή που αντιστοιχεί στο πάγο και μια άλλη κυβική δομή που αντιστοιχεί σε κλαθράτα τύπου -I με κυμαινόμενο βαθμό ενυδάτωσης όπως αυτός προσδιορίστηκε από τα μέγιστα της ενθαλπίας. Αν ο υδρίτης #2 αποτελεί κλαθράτο, τότε αναγκαστικά θα είχε διαφορετικό βαθμό ενυδάτωσης και στοιχειομετρικό λόγο από τους #3, #3', #4 και αναγκαστικά διαφορετική δομή, ταξινομώντας τον ως ένα κλαθράτο τύπου -II. Συνεπώς διαφορετικές ποσότητες 1-προπανόλης διαμορφώνουν διαφορετικού είδους κρυσταλλικές δομές. Τα αντικρουόμενα δεδομένα των *Manakov et al.* και των *Charoy et al.* για τον υδρίτη #2 σε συνδυασμό με την δικιά μας παρατήρηση δύο διαφορετικών γεγονότων κρυστάλλωσης εντός της περιοχής IV δημιουργούν απορίες για το είδος της κρυσταλλικής δομής του διαλύματος.^{7,8} Είναι ο πάγος εντός της περιοχής IV, καθαρός πάγος ή εμπεριέχει και προσμίξεις 1-προπανόλης; Και πως συγκρίνεται με τον πάγο της περιοχής III; Επιπλέον δεν μπορούμε να λάβουμε καμία πληροφορία για την κρυσταλλική δομή κατά τη ψύξη του διαλύματος καθώς όλες οι μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί κατά τη θέρμανση. Σχηματίζονται οι υδρίτες κατά τη ψύξη ή αποτελούν μετασταθείς καταστάσεις του διαλύματος αποκλειστικά κατά τη θέρμανση; Και αν όχι, γιατί διαφοροποιείται τόσο πολύ το FWHM ανάμεσα στις περιοχές II και III; Αποτελεί τη συνέλιξη πολλών γεγονότων κρυστάλλωσης σε ευρύ θερμοκρασιακό εύρος ή είναι μόνο ένα γεγονός; Χωρίς απευθείας ανίχνευση από ακτίνες-X σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα παραπάνω

ερωτήματα δεν μπορούν να απαντηθούν. Αποτελούν όμως εφαλτήριο για μια εξαιρετικά ενδιαφέρουσα μελλοντική μελέτη των φαινομενικά απλών και μακροσκοπικά ομογενών δυαδικών διαλυμάτων 1-προπανόλης και νερού.

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Manakov, A. Y.; Aladko, L. S.; Ogienko, A. G.; Ancharov, A. I. Hydrate Formation in the System N-Propanol-Water. *J Therm Anal Calorim* **2013**, 111, 885–890.
2. Takaizumi, K.; Wakabayashi, T. The Freezing Process in Methanol-, Ethanol-, and Propanol-Water Systems as Revealed by Differential Scanning Calorimetry; *Journal of Solution Chemistry* **1997**, 26, 927-939.
3. Chapoy, A.; Anderson, R.; Haghghi, H.; Edwards, T.; Tohidi, B. Can N-Propanol Form Hydrate? *Ind Eng Chem Res* **2008**, 47 (5), 1689–1694.
4. Yao, Y.; Fella, V.; Huang, W.; Zhang, K. A. I.; Landfester, K.; Butt, H. J.; Vogel, M.; Floudas, G. Crystallization and Dynamics of Water Confined in Model Mesoporous Silica Particles: Two Ice Nuclei and Two Fractions of Water. *Langmuir* **2019**, 35, 5890–5901.
5. Manka, A.; Pathak, H.; Tanimura, S.; Wölk, J.; Strey, R.; Wyslouzil, B. E. Freezing Water in No-Man’s Land. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, 4505–4516.
6. Sudo, S.; Tobinai, S.; Shinyashiki, N.; Yagihara, S. Broadband Dielectric Study on Glass Transition of 1-Propanol-Water Mixture. *AIP Conference Proceedings* **2006** 832, 149–152.
7. Ananiadou, A.; Papamokos, G.; Steinhart, M.; Floudas, G. Effect of Confinement on the Dynamics of 1-Propanol and Other Monohydroxy Alcohols. *Journal of Chemical Physics* **2021**, 155 (18).
8. Hansen, C.; Stickel, F.; Berger, T.; Richert, R.; Fischer, E. W. Dynamics of Glass-Forming Liquids. III. Comparing the Dielectric α - and β -Relaxation of 1-Propanol and o-Terphenyl. *Journal of Chemical Physics* **1997**, 107, 1086–1093.
9. Capaccioli, S.; Ngai, K. L.; Shinyashiki, N. The Johari-Goldstein β -Relaxation of Water. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 8197–8209.
10. Johari, G. P.; Whalley, E. The Dielectric Properties of Ice Ih in the Range 272-133 K. *J Chem Phys* **1981**, 75, 1333–1340
11. Amann-Winkel, K.; Gainaru, C.; Handle, P. H.; Seidl, M.; Nelson, H.; Böhmer, R.; Loerting, T. Water’s Second Glass Transition. *Proceedings National Academy of Science USA* **2013**, 110, 17720–17725.

Κεφάλαιο 4

Επίδραση του περιορισμού στα δυαδικά διαλύματα 1-προπανόλης/νερού

Εισαγωγή

Έχοντας ολοκληρώσει τη μελέτη των διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων, η έρευνα προσανατολίζεται στη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων τους και της δυναμικής παρουσία περιορισμού. Επιλέχθηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις ($X_V = 0.95$, $X_V = 0.80$, $X_V = 0.60$, $X_V = 0.25$) με κάθε μία από αυτές να αντιστοιχεί σε μία από τις τέσσερις διαφορετικές περιοχές, όπως αυτές προσδιορίστηκαν από το Θερμοδυναμικό Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων (ΘΔΙΦ). Σκοπός της μελέτης είναι να απαντήσει τα ακόλουθα ερωτήματα:

1. Ποιά είναι η επίδραση του περιορισμού στο μηχανισμό της πυρηνογένεσης σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων;
2. Ποιές είναι οι διαφορές στη δυναμική υπό περιορισμό και πώς αυτές συγκρίνονται σε σχέση με το αντίστοιχο διάλυμα απουσία περιορισμού;
3. Πόσο διαφέρει σε σύγκριση με το ΘΔΙΦ του νερού υπό περιορισμό;

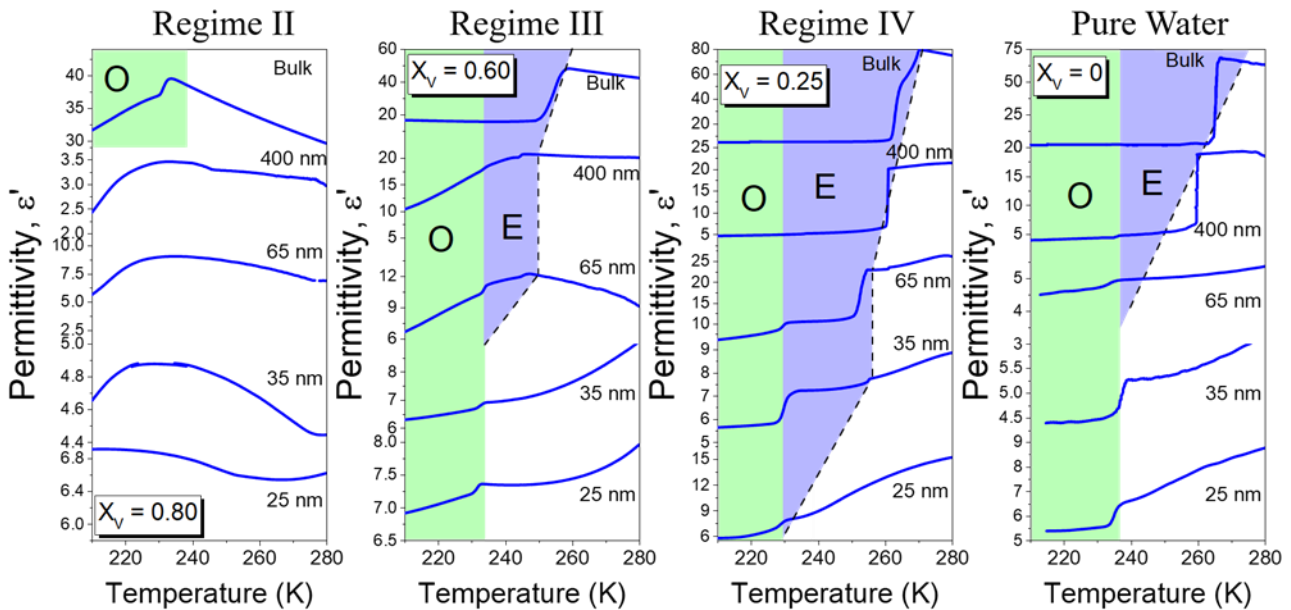
Η πορεία της μελέτης ακολουθεί αυτή των διαλυμάτων απουσία περιορισμού. Αρχικά θα προσδιοριστούν οι θερμικές τους ιδιότητες και στη συνέχεια θα ακολουθήσει η ανάλυση της δυναμικής, μέσω «ισόχρονων» και «ισόθερων» μετρήσεων Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (ΔΘ).

Μελέτη του μηχανισμού της πυρηνογένεσης σε δυαδικά διαλύματα 1-προπανόλης/νερού και κατασκευή του ΘΔΙΦ υπό περιορισμό

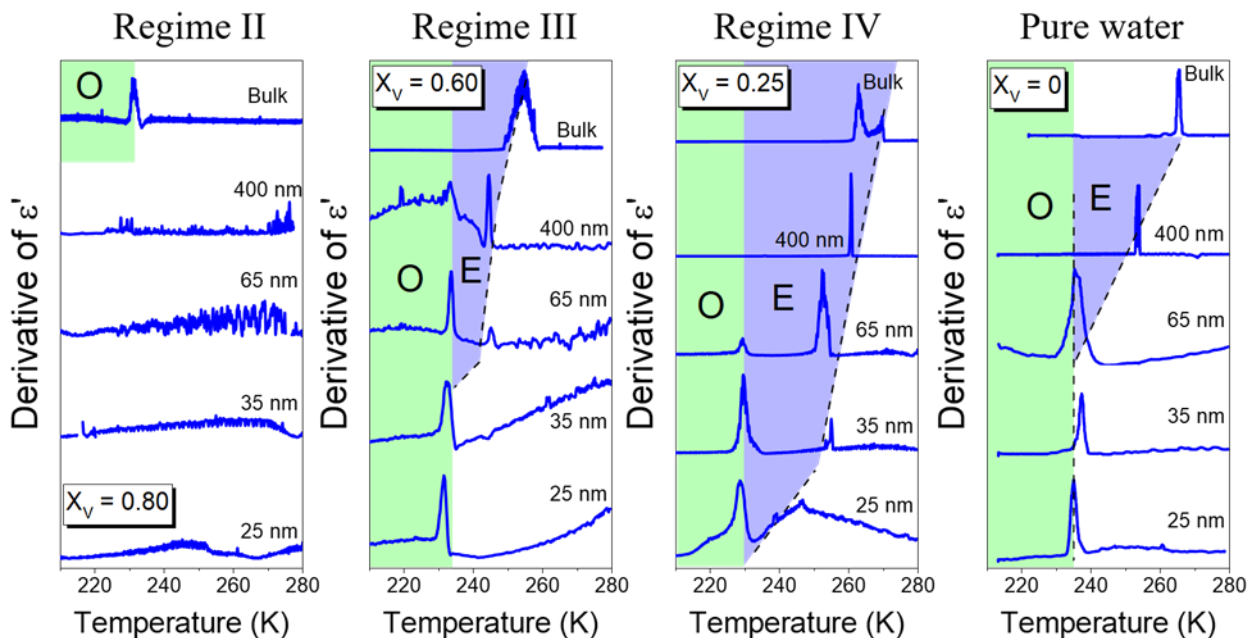
Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο **Κεφάλαιο 3**, στα διαλύματα 1-πρόπανόλης/νερό, υπάρχει ένα είδος ασθενούς περιορισμού. Εντός των περιοχών I και II του ΘΔΙΦ (**Σχ.(3.10)**) το άμορφο νερό περιορίζεται ασθενώς από την 1-προπανόλη και την παρουσία πάγου, ενώ στις περιοχές III και IV η 1-προπανόλη περιορίζεται ασθενώς είτε από τη παρουσία πάγου είτε από μερική ενσωμάτωσή της στο πλαίσιο των σχηματιζόμενων υδριτών. Στο σημείο αυτό, θα εξετάσουμε την επίδραση της επιβολής πρόσθετου σκληρού περιορισμού στο διάλυμα, χρησιμοποιώντας ως περιοριστικό «σκληρό» μέσο την νανοπορώδη αλουμίνα (AAO).

Οι ισόχρονες μετρήσεις για τις τέσσερις προαναφερθέντες συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στα **Σχ.(4.1)** και **Σχ.(4.2)**. Στο διάλυμα με κλάσμα όγκου 1-προπανόλης, $X_V = 0.95$,

δεν παρουσιάζεται κρυστάλλωση κατά τη ψύξη απουσία περιορισμού. Εύλογα λοιπόν, και υπό σκληρό περιορισμό, το νερό εντός αυτού θα παραμένει σε άμορφη κατάσταση. Συνεπώς η συγκέντρωση αυτή παραλείπεται από τη μελέτη του ΘΔΙΦ.



Σχήμα 4.1. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας (σε συχνότητα $f = 1$ MHz κατά τη ψύξη με ρυθμό 5 K/min) για επιλεγμένες συγκεντρώσεις εντός ναναπορώδους αλουμίνας συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Η πράσινη και η μπλε γραμμοσκιασμένη περιοχές αντιστοιχούν στο σχηματισμό πάγου μέσω ομογενούς και ετερογενούς πυρηνογένεσης, αντίστοιχα. Τα δεδομένα για το καθαρό νερό (δεξιά) έχουν ψηφιοποιηθεί και επεξεργαστεί από την αναφορά.¹



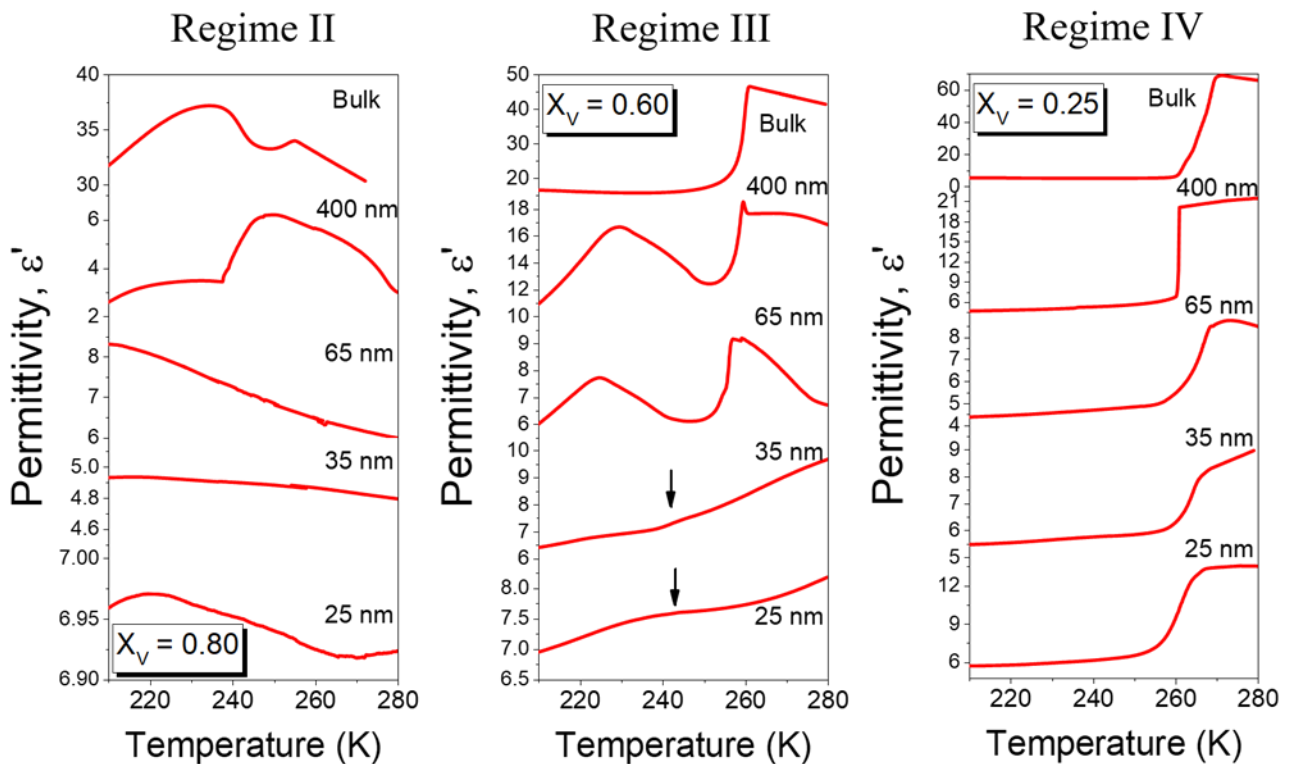
Σχήμα 4.2. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας σε συχνότητα $f = 1$ MHz κατά τη ψύξη με ρυθμό 5 K/min για επιλεγμένες συγκεντρώσεις εντός ναναπορώδους αλουμίνας συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Η πράσινη και η μπλε γραμμοσκιασμένη περιοχές αντιστοιχούν στο σχηματισμό πάγου μέσω ομογενούς και ετερογενούς πυρηνογένεσης, αντίστοιχα. Τα δεδομένα για το καθαρό νερό (δεξιά) έχουν ψηφιοποιηθεί και επεξεργαστεί από την αναφορά.¹

Οι ιδιότητες των διαλυμάτων κατά την ψύξη διαφέρουν άρδην από αυτές των απουσία περιορισμού. Για την πρώτη μελετώμενη συγκέντρωση, $X_v = 0.80$, (περιοχή II του ΘΔΙΦ, κρυστάλλωση μέσω ομογενούς πυρηνογένεσης) παρατηρείται πλήρης καταστολή του μηχανισμού της κρυστάλλωσης του διαλύματος. Άμεσα λοιπόν διαπιστώνεται ότι τα διαλύματα εντός της περιοχής II παρουσιάζουν όμοια θερμική συμπεριφορά με τα διαλύματα εντός της περιοχής I, απουσία περιορισμού. Η εισαγωγή σκληρού περιορισμού συνεπώς επηρεάζει το μέγεθος των «σταγόνων» νερού. Το νερό εντός των πόρων, παρουσία ισχυρού περιορισμού, περιορίζεται σε περιοχές διαμέτρων μικρότερων από 2.3 nm.

Η εικόνα εντός των περιοχών III και IV παρουσιάζει σημαντικές διαφορές. Για κλάσμα όγκου, $X_v = 0.60$, ο μηχανισμός της πυρηνογένεσης σε κάθε περίπτωση εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος του περιορισμού. Για διάμετρο πόρων 400 nm και 65 nm, παρατηρούνται δύο κρυσταλλώσεις. Στις υψηλές θερμοκρασίες το νερό κρυσταλλώνεται ετερογενώς ενώ στις χαμηλές θερμοκρασίες ομογενώς. Σε δισκία AAO με πόρους διαμέτρων 35 nm και 25 nm, η ετερογενής πυρηνογένεση καταστέλλεται. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με το καθαρό νερό υπό περιορισμό. Σχετίζεται με την ύπαρξη προσμίξεων, ιδιαίτερα σε πόρους μεγάλων διαμέτρων, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την έναρξη της κρυστάλλωσης μέσω ετερογενούς πυρηνογένεσης. Σε πόρους διαμέτρου 35 nm και 25 nm, οι προσμίξεις έχουν «φιλτραριστεί» και το νερό κρυσταλλώνεται αυθόρμητα μέσω ομογενούς πυρηνογένεσης. Επιπλέον η μορφή των καμπυλών της ετερογενούς κρυστάλλωσης διαφέρει σημαντικά. Η πλατιά και ασύμμετρη κορυφή του διαλύματος απουσία περιορισμού (**Σχ.(4.2)**), γίνεται πιο οξεία και μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, υποδεικνύοντας ότι η πρώτη μερική κρυστάλλωση στο διάλυμα είναι σχεδόν ακαριαία. Τέλος, η ύπαρξη αλκοόλης εντός του διαλύματος, έχει ως αποτέλεσμα την υπόψυξη αυτού και την ομογενή κρυστάλλωσή του σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με το καθαρό νερό.

Η συγκέντρωση, $X_v = 0.25$ (περιοχή IV του ΘΔΙΦ) διαφέρει και αυτή σημαντικά σε σχέση με το διάλυμα απουσία περιορισμού. Το διπλό γεγονός κρυστάλλωσης, το οποίο στο **Κεφάλαιο 3** συσχετίστηκε με κρυστάλλωση του νερού σε πάγο (bulk-like water) και τον σχηματισμό της σταθερής δομής του υδρίτη #2, γίνεται μονό και οξύ. Γίνεται άμεσα αντιληπτό ότι ο περιορισμός αποτρέπει την δημιουργία του υδρίτη #2. Παράλληλα, μετατοπίζει το σχηματισμό πάγου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σε όλες τις διαμέτρους πόρων AAO στη συγκέντρωση αυτή, παρατηρείται η ύπαρξη τόσο ετερογενούς όσο και ομογενούς κρυστάλλωσης. Η σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα νερού στην περιοχή αυτή σε σύγκριση με την περιοχή III, ενδέχεται να εξηγεί μερικώς την παρατήρηση αυτή· αρχικά όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η καθαρότητα του νερού και η παρουσία προσμίξεων διακατέχουν σημαντικό ρόλο στην έναρξη της κρυστάλλωσης και αποτελούν εφελθτήριο αυτής. Το γεγονός ότι η ίδια η κρυστάλλωση αποτελεί μια στοχαστική

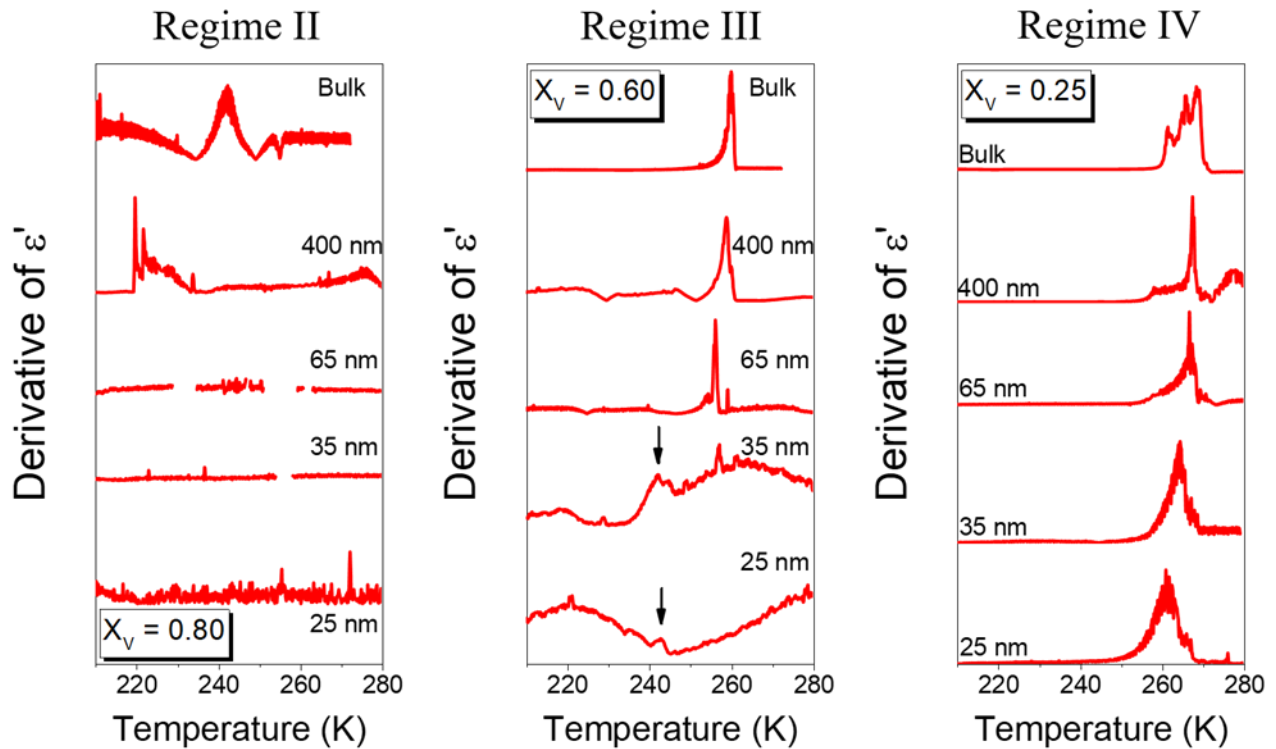
διαδικασία, επηρεάζει άμεσα την ετερογενή πυρηνογένεση με τις προσμίξεις να δρουν ως «πυρήνες» αυτής (nucleation sites). Σε κάθε περίπτωση όμως, το γεγονός ότι η θερμοκρασία της ετερογενούς κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με τη μείωση της διαμέτρου των πόρων, σημαίνει ότι οι προσμίξεις είναι σαφώς καθορισμένου μεγέθους και έχουν «φιλτραριστεί» αποτελεσματικά. Η άποψη αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι η ομογενής πυρηνογένεση γίνεται ο κυρίαρχος μηχανισμός της κρυστάλλωσης του διαλύματος σε διαμέτρους 35 nm και 25 nm. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και το γεγονός ότι για τη συγκέντρωση $X_v = 0.25$, η θερμοκρασία της ομογενούς κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με την περιοχή III.



Σχήμα 4.3. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας σε συχνότητα $f = 1$ MHz κατά τη θέρμανση με ρυθμό 5 K/min για επιλεγμένες συγκεντρώσεις εντός ναναπορώδους αλουμίνιας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα μαύρα βέλη υποδεικνύουν τη θερμοκρασία τήξης για πόρους με διάμετρο 35 nm και 25 nm και συγκέντρωση $X_v = 0.60$.

Οι καμπύλες της διηλεκτρικής διαπερατότητας και της παραγώγου της ως προς τη θερμοκρασία κατά τη θέρμανση παρουσιάζονται στα Σχ.(4.3) και Σχ.(4.4), αντίστοιχα. Η θερμοκρασία τήξης της συγκέντρωσης $X_v = 0.60$ διαφέρει σημαντικά ανάλογα με τη διάμετρο των πόρων. Σε δισκία με διάμετρο πόρων 400 nm και 65 nm, η τήξη παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με το διάλυμα απουσία περιορισμού. Η πλατιά και ευρεία κορυφή στην παράγωγο της διηλεκτρικής διαπερατότητας αντιστοιχεί στην ηρέμηση κάποιου μηχανισμού του διαλύματος. Τέλος, η συγκέντρωση $X_v = 0.25$

πλησιάζει τη συμπεριφορά του νερού απουσία περιορισμού. Σε πόρους διαμέτρου 35 nm και 25 nm, το σημείο τήξης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



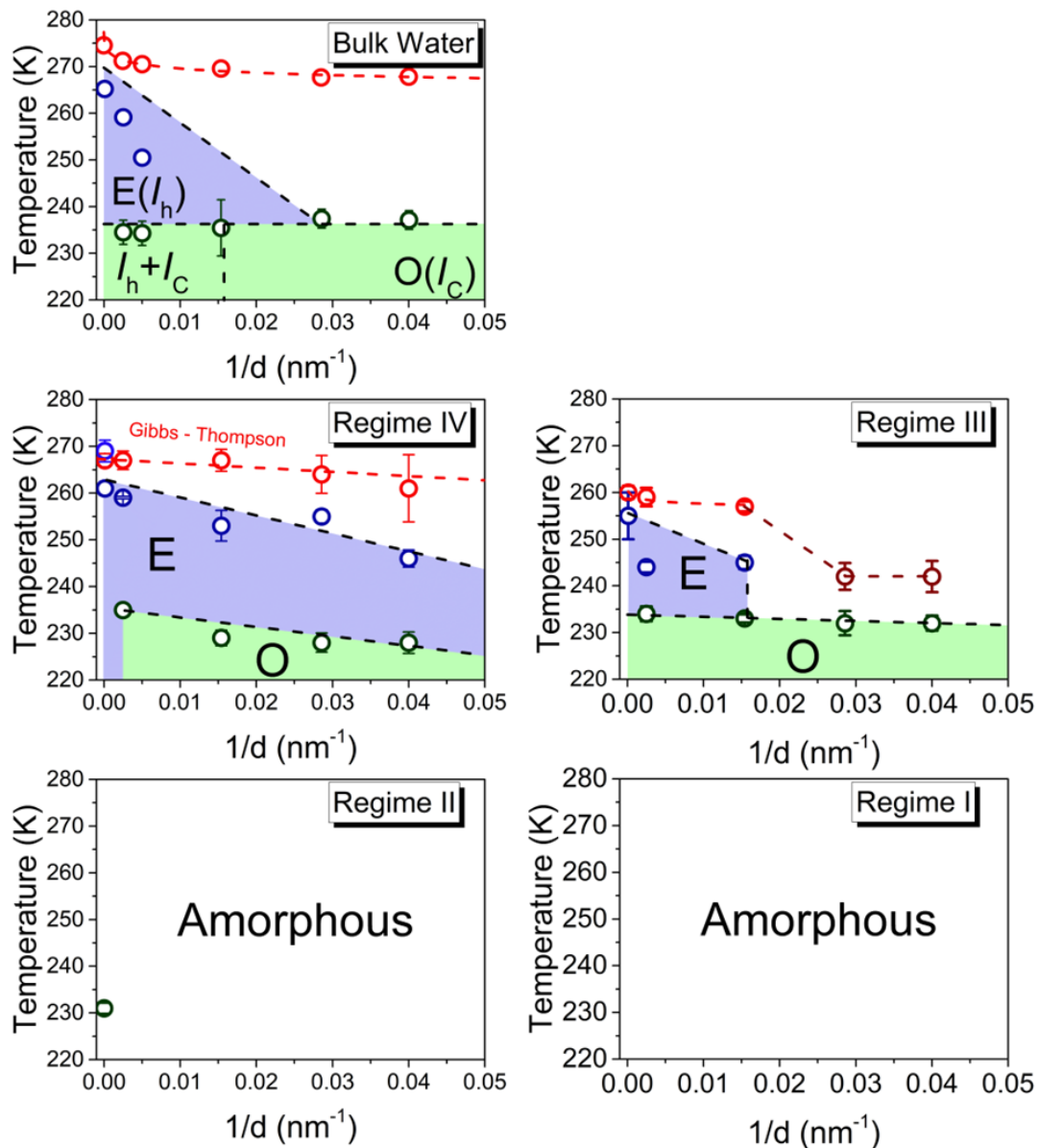
Σχήμα 4.4. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας σε συχνότητα $f = 1$ MHz κατά τη θέρμανση με ρυθμό 5 K/min για επιλεγμένες συγκεντρώσεις εντός ναναπορώδους AAO.

Η θερμοκρασία τήξης μειώνεται με την αύξηση του περιορισμού και μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση *Gibbs-Thompson*, υποδεικνύοντας την επίδραση του πεπερασμένου μεγέθους των πόρων (finite size effects) ως:

$$T'_m = T_m^0 \left[1 - K_{GT} \cdot \frac{1}{d} \right] = T_m^0 \left[1 - \frac{4\gamma_{sl}}{\Delta H_m^0 \rho_c} \cdot \frac{1}{d} \right] \quad (4.1)$$

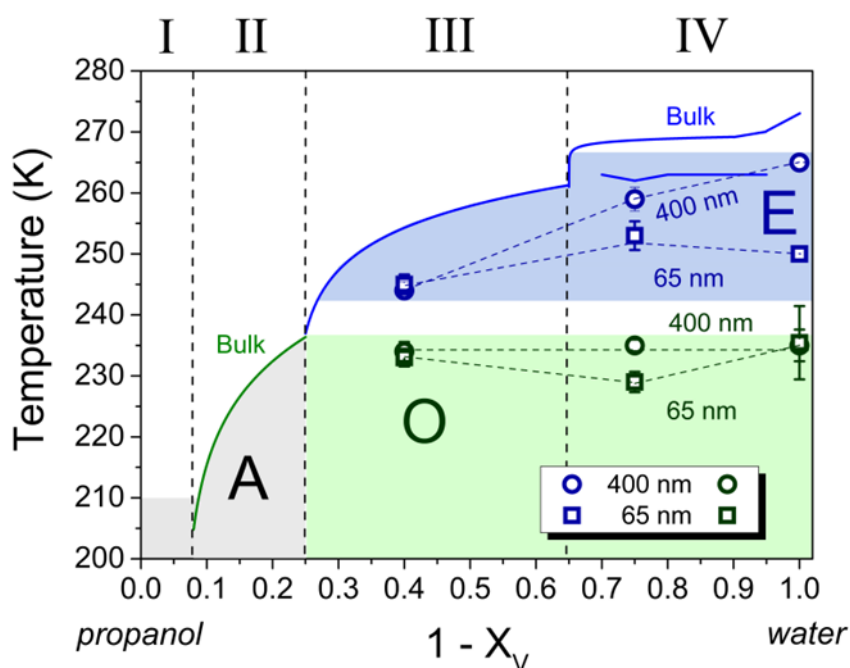
Με T'_m και T_m^0 συμβολίζεται το σημείο τήξης του διαλύματος παρουσία και απουσία περιορισμού, αντίστοιχα, με d , η διάμετρος των πόρων ενώ ο όρος K_{GT} , αποτελεί μια σταθερά της εξίσωσης, η

οποία εμπεριέχει την ενθαλπία τήξης, ΔH_m^0 , την πυκνότητα, ρ_C και την διεπιφανειακή ενέργεια στερεού-ρευστού, γ_{sl} .



Σχήμα 4.5. ΘΔΙΦ του νερού εντός δισκίων ΑΑΟ για το καθαρό νερό (a) και για τις τέσσερις περιοχές (b-e) των διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού, όπως αυτές προσδιορίστηκαν από το ΘΔΙΦ απουσία περιορισμού. Οι κόκκινοι κύκλοι υποδεικνύουν τη θερμοκρασία τήξης συναρτήσεως της αντίστροφης διαμέτρου των πόρων. Οι ανοιχτές κόκκινες διακεκομμένες γραμμές αποτελούν προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα με την εξίσωση Gibbs-Thompson. Οι σκούρες κόκκινες γραμμές λειτουργούν ως οδηγός για το μάτι. Οι μπλε και οι πράσινοι κύκλοι (ανοιχτή μπλε και πράσινη γραμμοσκιασμένη περιοχή) αντιστοιχούν σε κρυστάλλωση μέσω ετερογενούς (E) και ομογενούς (O) πυρηνογένεσης αντίστοιχα. Ο συμβολισμός I_h , I_C αντιστοιχεί στο σχηματισμό κυβικού και εξαγωνικού πάγου. Οι κάθετες μπάρες σφαλμάτων δεν είναι αβεβαιότητες αλλά αντιστοιχούν στο FWHM της κορυφής της παραγώγου ως προς τη θερμοκρασία της διηλεκτρικής διαπερατότητας. Το όριο της ομογενούς κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες στα διαλύματα σε σύγκριση με το καθαρό νερό. Στις περιοχές I και II το νερό παραμένει σε άμορφη κατάσταση. Τα δεδομένα για το καθαρό νερό από την αναφορά.¹

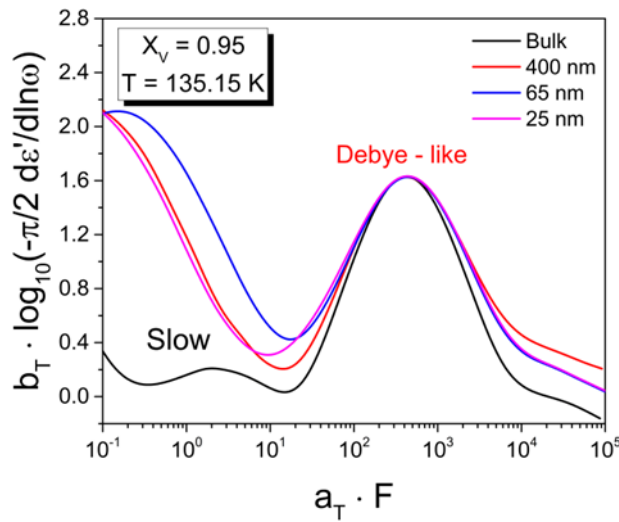
Όλες οι παρατηρήσεις που καταγράφονται στο ανωτέρω εδάφιο μπορούν να συνοψιστούν με την κατασκευή των ΘΔΙΦ για την κάθε εξεταζόμενη συγκέντρωση (περιοχή του ΘΔΙΦ απουσία περιορισμού) συναρτήσει του μεγέθους των πόρων των δισκίων AAO στο Σχ.(4.5). Παράλληλα, η απευθείας αντιπαραβολή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης των συγκεντρώσεων αυτών, απουσία και παρουσία περιορισμού, συναρτήσει της συγκέντρωσης του νερού εντός των διαλυμάτων δίνεται στο Σχ.(4.5).



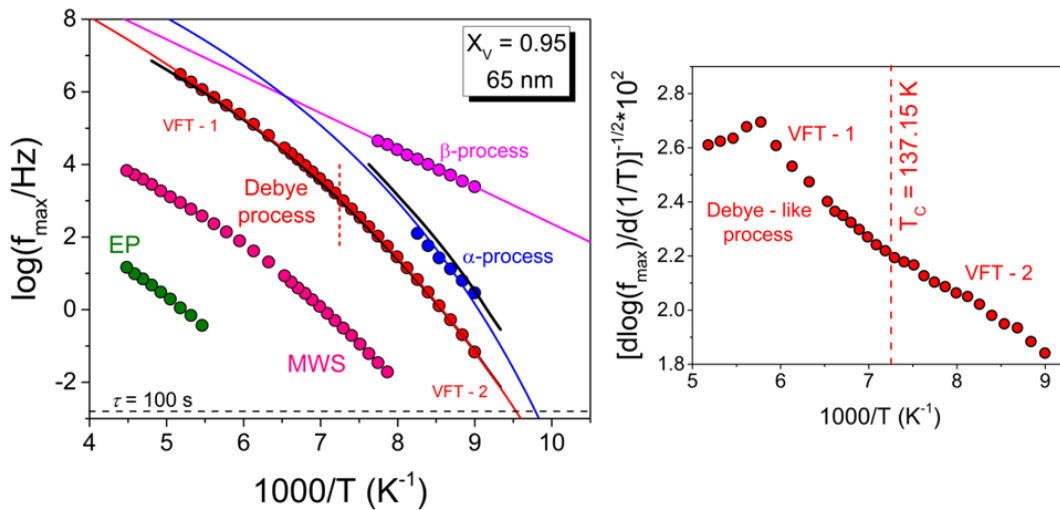
Σχήμα 4.6. Σύγκριση του ΘΔΙΦ απουσία και παρουσία περιορισμού για δισκία με διαμέτρους πόρων 400 nm και 65 nm. Το ΘΔΙΦ είναι χωρισμένο στις τέσσερις περιοχές όπως αυτές προέκυψαν από τη μελέτη των διαλυμάτων απουσία περιορισμού (κατακόρυφες μαύρες διακεκομμένες γραμμές). Οι συνεχείς μπλε και πράσινες γραμμές αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης των διαλυμάτων απουσία περιορισμού μέσω ομογενούς (O) και ετερογενούς (E) πυρηνογένεσης, αντίστοιχα. Οι κύκλοι και τα τετράγωνα αντιστοιχούν σε δισκία με διάμετρο πόρων 400 nm και 65 nm, αντίστοιχα. Η μπλε και η πράσινη γραμμοσκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στο σχηματισμό πάγου μέσω ομογενούς (O) και ετερογενούς (E) πυρηνογένεσης, αντίστοιχα. Η γκρι σκιασμένη περιοχή υποδηλώνει ότι το νερό εντός αυτών παραμένει σε άμορφη κατάσταση (A). Η κρυστάλλωση των διαλυμάτων μέσω ετερογενούς πυρηνογένεσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τα διαλύματα απουσία περιορισμού. Οι μπλε και πράσινες διακεκομμένες γραμμές λειτουργούν ως οδηγός για το μάτι. Τα δεδομένα για το καθαρό νερό είναι από την αναφορά.¹

Μελέτη της δυναμικής διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού υπό περιορισμό

Στη συνέχεια μελετήθηκε η δυναμική των διαλυμάτων 1-προπανόλης/νερού υπό περιορισμό. Σκοπός του εδαφίου αυτού, είναι να εξετάσουμε την επίδραση του περιορισμού στους δύο κύριους διηλεκτρικούς μηχανισμούς ηρέμησης, τον αργό μηχανισμό και τον οιονεί-Debye μηχανισμό του διαλύματος.



Σχήμα 4.7. Καμπύλες της παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη γωνιακή συχνότητα, ω , συναρτήσει της συχνότητας για το διάλυμα με συγκέντρωση, $X_V=0.95$, απουσία περιορισμού (μαύρη γραμμή) και εντός δισκίων AAO με διαμέτρους πόρων 400 nm (κόκκινη γραμμή), 65 nm (μπλε γραμμή) και 25 nm (πράσινη γραμμή) σε θερμοκρασία $T=135.15$ K. Οι καμπύλες είναι κανονικοποιημένες ως προς το μέγιστο της συχνότητας χαλάρωσης του ιονεί-Debye μηχανισμού του διαλύματος απουσία περιορισμού.

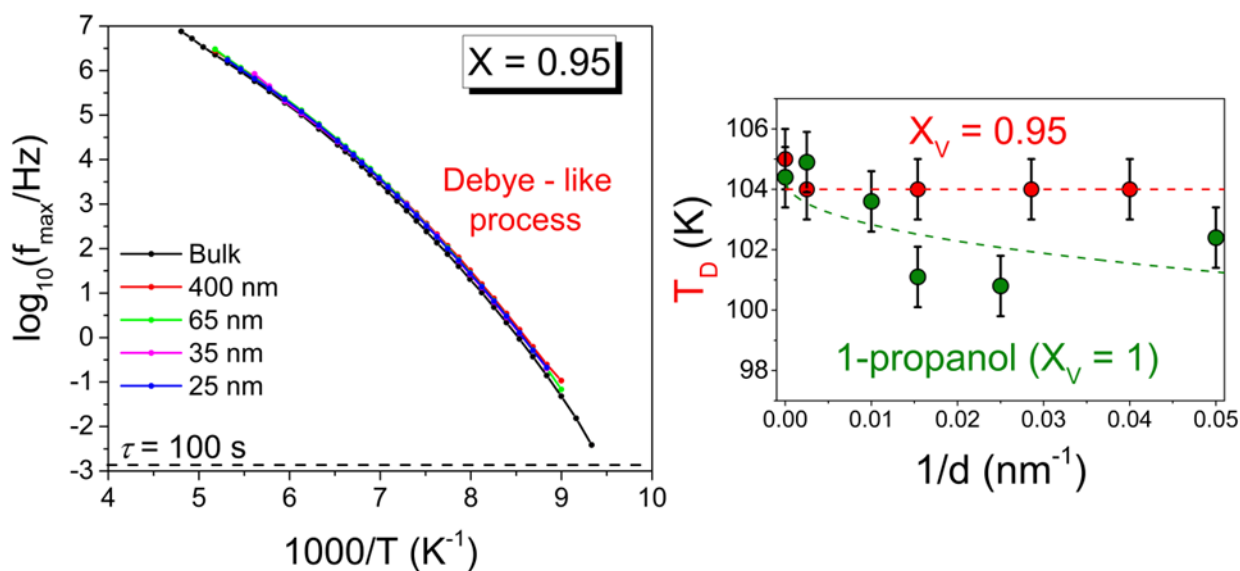


Σχήμα 4.8. (Αριστερά) Διάγραμμα Arrhenius χαρακτηριστικών συχνοτήτων χαλάρωσης για το διάλυμα με συγκέντρωση, $X_V=0.95$ εντός δισκίων AAO με πόρους διαμέτρου 65 nm. Η οριζόντια μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε χαρακτηριστικό χρόνο, $\tau = 100$ s ενώ η κατακόρυφη διακεκομμένη κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία κατά την οποία η εξάρτηση από τη θερμοκρασία τύπου VFT για τον ιονεί-Debye μηχανισμό υπό περιορισμό, αλλάζει από VFT-1 σε VFT-2, όπως προκύπτει από την παράγωγο των χαρακτηριστικών χρόνων ηρέμησης. Οι μαύρες συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές συχνότητες ηρέμησης του Debye μηχανισμού και του α -μηχανισμού του διαλύματος απουσία περιορισμού. (Δεξιά) Παράγωγος ως προς την αντίστροφη θερμοκρασία των χαρακτηριστικών συχνοτήτων ηρέμησης για τον ιονεί-Debye μηχανισμό. Η κατακόρυφη διακεκομμένη κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί την θερμοκρασία κατά την οποία η εξάρτηση από τη τύπου VFT για τον ιονεί-Debye μηχανισμό υπό περιορισμό, αλλάζει από VFT-1 σε VFT-2.

Οι κανονικοποιημένες καμπύλες της παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη γωνιακή συχνότητα, ω , εντός της περιοχής I ($X_V = 0.95$) δίνονται στο Σχ. (4.7). Εξετάζοντας τη

μορφή των καμπυλών στο Σχ. (4.7), γίνεται εμφανές ότι η διηλεκτρική ένταση του αργού μηχανισμού, έχει μειωθεί σημαντικά εξαιτίας του περιορισμού, με αποτέλεσμα η ανίχνευσή του και η εξαγωγή των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσής του να είναι αδύνατη. Η φυσική ερμηνεία της παρατήρησης αυτής δίνεται μέσω του Σχ.(3.21), για την πρώτη περιοχή των διαλυμάτων απουσία περιορισμού. Στην περίπτωση αυτή, το νερό περιορίζεται από την 1-προπανόλη σε περιοχές ακόμα μικρότερες από αυτές του διαλύματος απουσία περιορισμού (< 2.3 nm) ενώ η μεταξύ τους διεπιφάνεια ελαχιστοποιείται.

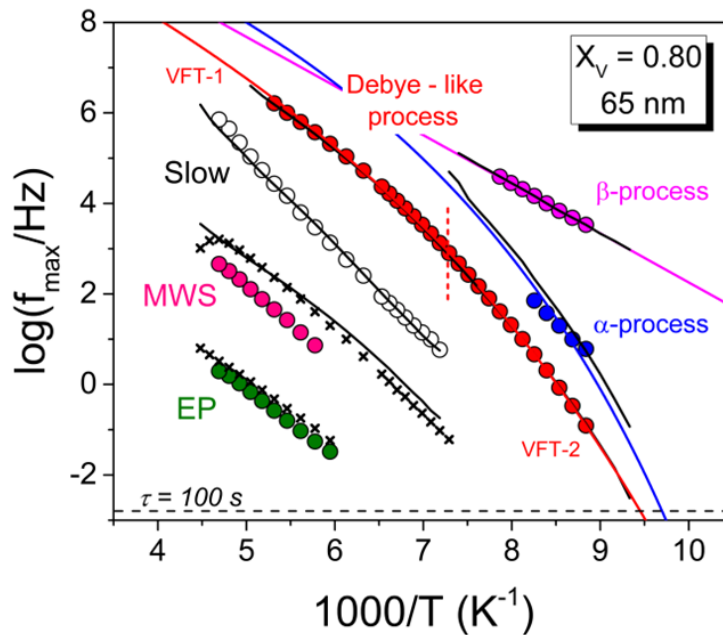
Ο κύριος μηχανισμός διηλεκτρικής χαλάρωσης στο διάλυμα είναι ο μηχανισμός Debye. Παρουσία περιορισμού, η διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού Debye μειώνεται ενώ η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης διευρύνεται. Το διάγραμμα Arrhenius για την συγκέντρωση αυτή εντός δισκίων AAO με διάμετρο πόρων 65 nm, δίνεται στο Σχ. (4.8). Σε αντίθεση με το διάλυμα απουσία περιορισμού, εκτός από τους μηχανισμούς ηρέμησης της 1-προπανόλης, (Debye μηχανισμός, α -μηχανισμός και β -μηχανισμός) εμφανίζονται δύο νέοι μηχανισμοί οι οποίοι αναγνωρίζονται ως πόλωση ηλεκτροδίων (πράσινες σφαίρες) και ως διεπιφανειακή πόλωση ή πόλωση MWS. Η ταυτοποίηση των μηχανισμών έγινε με βάση το μοντέλο διαχωρισμού των Samet et al., το οποίο αναπτύσσεται στο Παράρτημα II.²



Σχήμα 4.9. (a) Σύγκριση των χαρακτηριστικών χρόνων ηρέμησης για τον οιονεί-Debye μηχανισμό απουσία περιορισμού (μαύρη γραμμή) και εντός δισκίων AAO με διαφορετικές διαμέτρους (κόκκινη, πράσινη, ματζέντα και μπλε γραμμή) για το διάλυμα με συγκέντρωση, $X_V=0.95$. (b) Θερμοκρασιακή προεκβολή σε χαρακτηριστικό χρόνο $\tau = 100$ s για τον οιονεί-Debye μηχανισμό του διαλύματος $X_V=0.95$ (κόκκινες σφαίρες) και της 1-προπανόλης ($X_V = 1$, πράσινες σφαίρες), παρουσία περιορισμού συναρτήσει της αντίστροφης διαμέτρου. Τα δεδομένα για την καθαρή 1-προπανόλη προέρχονται από την αναφορά.³

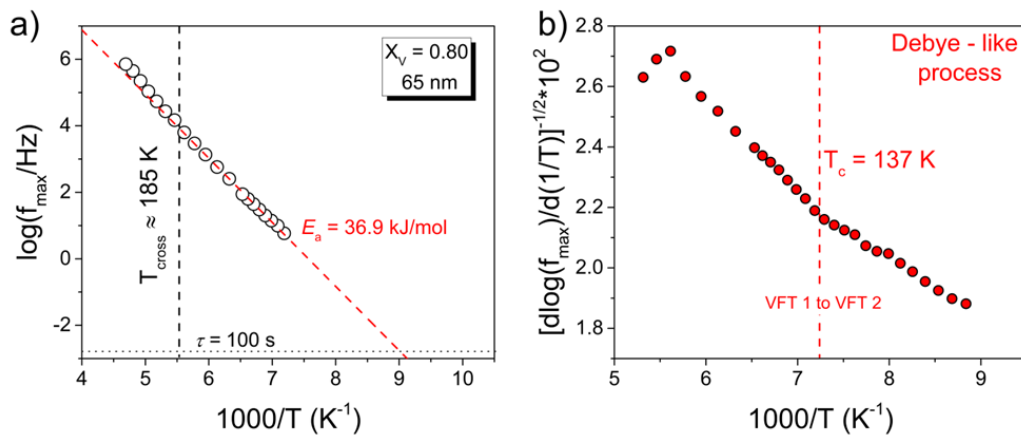
Η σύγκριση των χρόνων χαλάρωσης του οιονεί Debye εντός της περιοχής I για πόρους διαφορετικών διαμέτρων δίνεται στο Σχ. (4.9). Ο μηχανισμός Debye γίνεται πιο «γρήγορος» σε σύγκριση με το διάλυμα απουσία περιορισμού. Η συμπεριφορά των χρόνων χαλάρωσης του διαφέρει

από αυτή της καθαρής 1-προπανόλης, ιδιαίτερα στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών, καθώς δεν παρατηρείται μετάβαση από εξάρτηση από τη θερμοκρασία τύπου Arrhenius σε VFT.

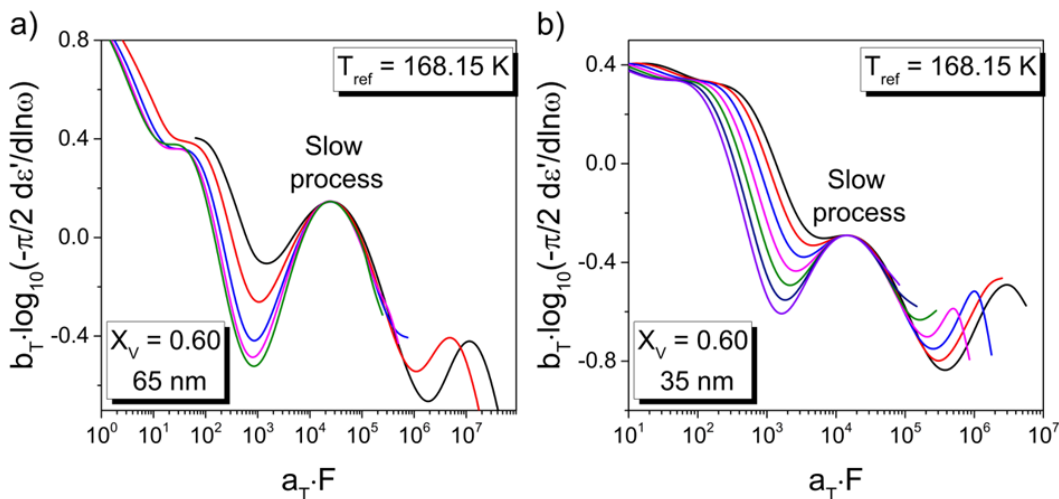


Σχήμα 4.10. Διάγραμμα Arrhenius χαρακτηριστικών συχνοτήτων χαλάρωσης για το διάλυμα με συγκέντρωση, $X_V = 0.80$ εντός δισκίων AAO με πόρους διαμέτρου 65 nm. Η οριζόντια μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε χαρακτηριστικό χρόνο, $\tau = 100$ s ενώ η κατακόρυφη διακεκομμένη κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί την θερμοκρασία κατά την οποία η εξάρτηση από τη θερμοκρασία τύπου VFT για τον οιονεί-Debye μηχανισμό υπό περιορισμό, αλλάζει από VFT-1 σε VFT-2, όπως προκύπτει από την παράγωγο των χαρακτηριστικών χρόνων ηρέμησης. Οι μαύροι σταυροί αντιστοιχούν στα σημεία τομής του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης. Οι μαύρες συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές συχνότητες ηρέμησης των μηχανισμών του διαλύματος απουσία περιορισμού.

Έχοντας προϋδαστεί από τις «ισόχρονες» μετρήσεις, η εικόνα εντός της περιοχής II ($X_V = 0.80$) του ΘΔΙΦ δεν διαφέρει σημαντικά σε σχέση με αυτή της περιοχής I που περιεγράφηκε παραπάνω. Και σε αυτή τη περιοχή, η διηλεκτρική ένταση του αργού μηχανισμού με αυξανόμενο βαθμό περιορισμού μειώνεται, ενώ σε δισκία με διάμετρο 25 nm δεν είναι ανιχνεύσιμος. Το διάγραμμα Arrhenius για την περιοχή II σε δισκία AAO διαμέτρου 65 nm δίνεται στο **Σχ.(4.10)**. Ο μηχανισμός οιονεί-Debye και ο αργός μηχανισμός γίνονται ελάχιστα πιο γρήγοροι σε σύγκριση με το διάλυμα απουσία περιορισμού, ενώ ο για τον α -μηχανισμό τα σημεία του διαγράμματος είναι ενδεικτικά. Και στην περιοχή αυτή εμφανίζονται φαινόμενα διεπιφανειακής πόλωσης τύπου MWS και πόλωσης ηλεκτροδίων. Επιπλέον ο οιονεί-Debye μηχανισμός εμφανίζει κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης από γραμμικές σε κυκλικές διαμορφώσεις (μέσω της παραγωγού του μεγίστου των χαρακτηριστικών συχνοτήτων ηρέμησης), $T_C = 137.15$ K. Ενδιαφέρον σε αυτή την περιοχή παρουσιάζει και η δυναμική συμπεριφορά του αργού μηχανισμού, ο οποίος σε θερμοκρασία $T_{cross} = 185.15$ K, υφίσταται μια δυναμική μετάβαση (crossover) και αποκλίνει από συμπεριφορά τύπου Arrhenius (**Σχ. (4.11)**),

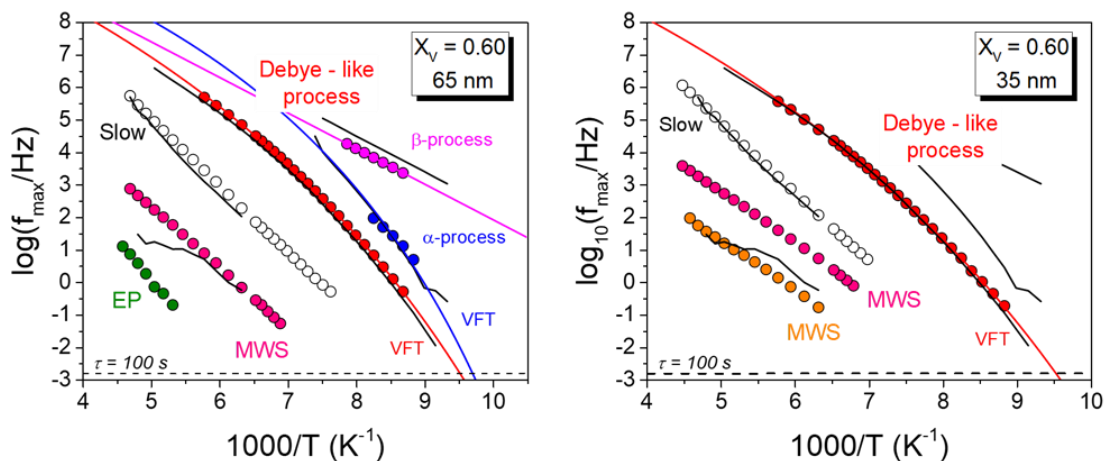


Σχήμα 4.11. (α) Διάγραμμα Arrhenius χαρακτηριστικών συχνοτήτων χαλάρωσης για το διάλυμα με συγκέντρωση, $X_V = 0.80$ εντός δισκίων AAO με πόρους διαμέτρου 65 nm για τον αργό μηχανισμό. Η διακεκομμένη κόκκινη γραμμή αποτελεί προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα με μια εξίσωση τύπου Arrhenius. Η μαύρη κατακόρυφη διακεκομμένη γραμμή υποδεικνύει τη θερμοκρασία στην οποία η εξάρτηση από τη θερμοκρασία τύπου Arrhenius αλλάζει και οι χρόνοι ηρέμησης υφίστανται δυναμική μετάβαση (crossover). Η οριζόντια γραμμή με κουκκίδες αντιστοιχεί σε χαρακτηριστικό χρόνο ηρέμησης $\tau = 100$ s. (β) Παράγωγος ως προς την αντίστροφη θερμοκρασία των χαρακτηριστικών χρόνων ηρέμησης για τον οιονεί-Debye μηχανισμό (κόκκινες σφαίρες). Η κατακόρυφη διακεκομμένη κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί την θερμοκρασία κατά την οποία η εξάρτηση από τη τύπου VFT για τον οιονεί-Debye μηχανισμό υπό περιορισμό, αλλάζει από VFT-1 σε VFT-2.

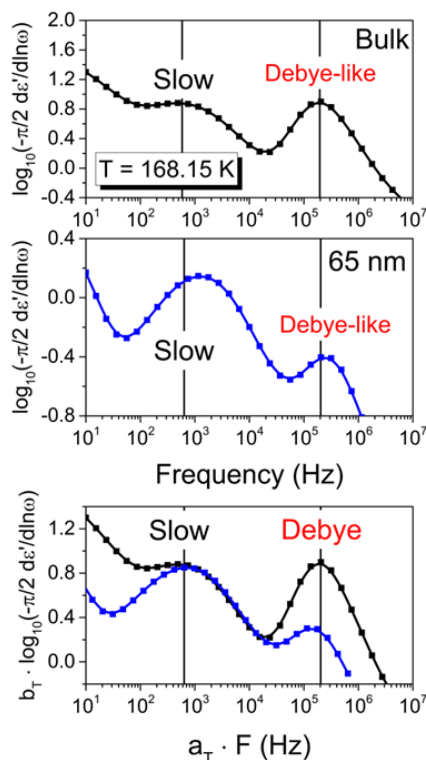


Σχήμα 4.12. Υπέρθυση χρόνου θερμοκρασίας για την συγκέντρωση, $X_V=0.60$, των καμπυλών της παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη γωνιακή συχνότητα, ω , με θερμοκρασία αναφοράς, $T=168.15$ K ως προς τον οιονεί-Debye μηχανισμό εντός δισκίων AAO με διάμετροι πόρων 65nm και 35 nm. Καμπύλες της παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη γωνιακή συχνότητα, ω , για συγκέντρωση, $X_V=0.60$ εντός δισκίων AAO με διάμετρο πόρων 65 nm (α) και 35 nm (β).

κόκκινη διακεκομμένη γραμμή). Η δυναμική αυτή μετάβαση αποτελεί χαρακτηριστικό του άμορφου και διεπιφανειακού νερού εντός του διαλύματος, όπως αποδείχτηκε και για την περίπτωση των διαλυμάτων απουσία περιορισμού και είναι αποτέλεσμα της ταυτόχρονης επιβολής σκληρού και ασθενούς περιορισμού. Με βάση τις σχηματικές αναπαραστάσεις του **Κεφ. 3**, υποδεικνύουν την



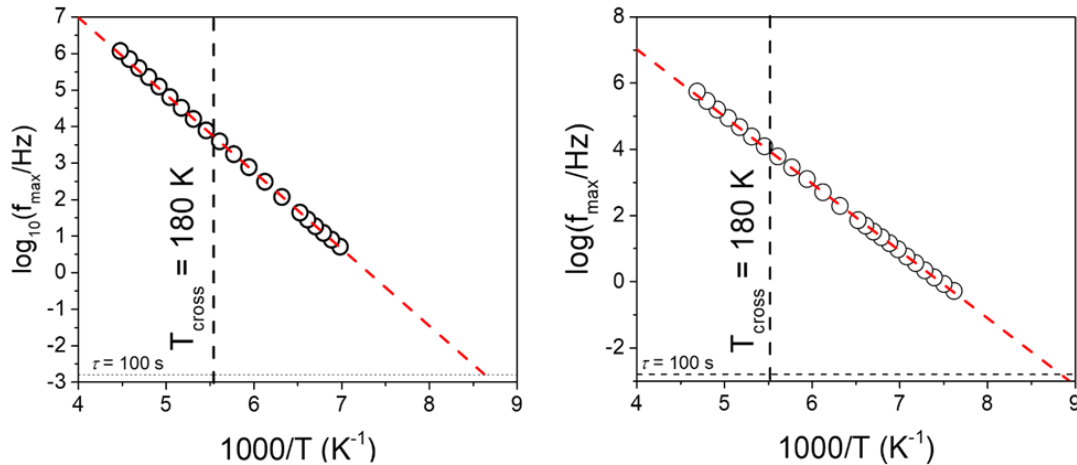
Σχήμα 4.13. Διάγραμμα Arrhenius χαρακτηριστικών συχνοτήτων χαλάρωσης για το διάλυμα με συγκέντρωση, $X_V=0.60$ εντός δισκίων AAO με πόρους διαμέτρου 65 nm (αριστερά) και 35 nm (δεξιά). Η οριζόντια μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε χαρακτηριστικό χρόνο, $\tau = 100$ s. Οι μαύρες συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές συχνότητες ηρέμησης των μηχανισμών του διαλύματος απουσία περιορισμού.



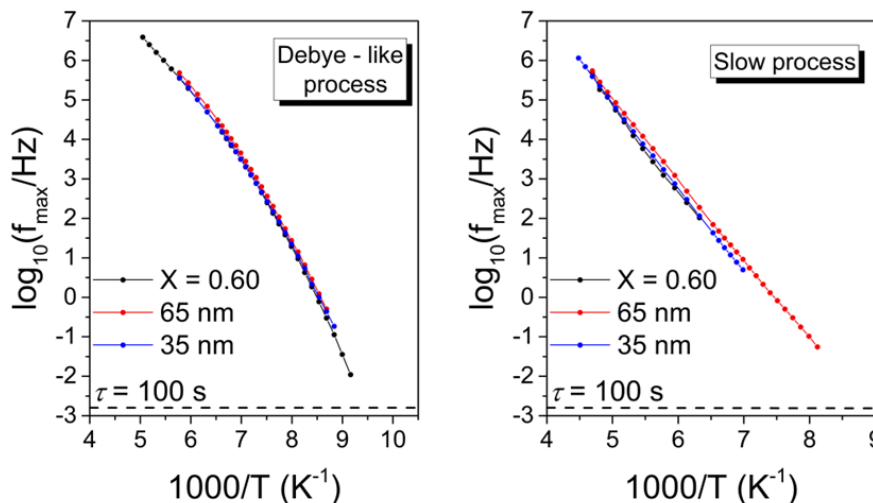
Σχήμα 4.14. (Κορυφή και μέση) Καμπύλες της παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς τη γωνιακή συχνότητα, ω για τη συγκέντρωση $X_V=0.60$ απουσία περιορισμού (κορυφή, μαύρη γραμμή) και εντός πόρων 65 nm (μέση, μπλε γραμμή). (Κάτω) Κανονικοποιημένες καμπύλες παραγώγου διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς το μέγιστο του αργού μηχανισμού του διαλύματος απουσία περιορισμού. Οι κατακόρυφες μαύρες γραμμές αντιστοιχούν στο μέγιστο της συχνότητας ηρέμησης του αργού και του οιονεί-Debye μηχανισμού.

αύξηση του διεπιφανειακού στρώματος μεταξύ νερού και προπανόλης (Σχ.(3.21)), προσεγγίζοντας τις διαστάσεις των περιοχών νερού της περιοχής I απουσία περιορισμού (< 2.3 nm).

Η τελευταία περιοχή που εξετάζεται στο παρόν εδάφιο είναι η περιοχή III ($X_V = 0.60$). Συγκριτική διαφορά αυτής σε σχέση με τις περιοχές I και II, αποτελεί το γεγονός ότι ο κύριος μηχανισμός διηλεκτρικής χαλάρωσης πλέον είναι ο αργός μηχανισμός του διαλύματος (Σχ.(4.12)). Επιπλέον, από τις καμπύλες της παραγώγου της διαπερατότητας, είναι άμεσα εμφανές ότι η διηλεκτρική ένταση του οιονεί-Debye μηχανισμού έχει μειωθεί σημαντικά (Σχ. (4.13, 4.14)).



Σχήμα 4.15. Διάγραμμα Arrhenius χαρακτηριστικών συχνοτήτων χαλάρωσης για το διάλυμα με συγκέντρωση, $X_V=0.60$ εντός δισκίων ΑΑΟ με πόρους διαμέτρου 65 nm (αριστερά) και 35 nm (δεξιά) για τον αργό μηχανισμό. Η διακεκομμένη κόκκινη (χαμηλές θερμοκρασίες) αποτελεί προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα με μια εξίσωση τύπου Arrhenius. Η μαύρη κατακόρυφη διακεκομμένη γραμμή υποδεικνύει τη θερμοκρασία στην οποία η εξάρτηση από τη θερμοκρασία τύπου Arrhenius αλλάζει και οι χρόνοι ηρέμησης υφίστανται δυναμική μετάβαση (crossover). Η οριζόντια γραμμή με κουκκίδες αντιστοιχεί σε χαρακτηριστικό χρόνο ηρέμησης $\tau = 100$ s.

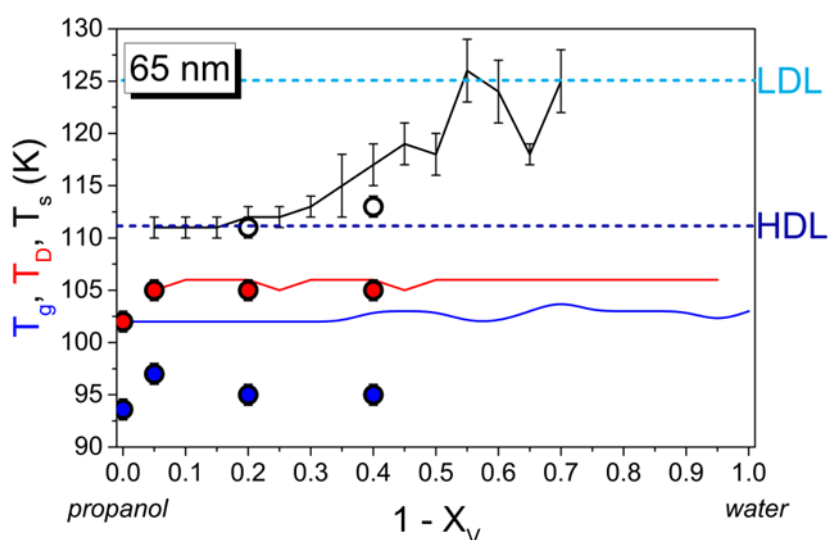


Σχήμα 4.16. Διάγραμμα Arrhenius χαρακτηριστικών συχνοτήτων ηρέμησης για τον οιονεί-Debye μηχανισμό (αριστερά) και τον αργό μηχανισμό (δεξιά) για τη συγκέντρωση, $X_V=0.60$, εντός δισκίων ΑΑΟ με πόρους διαμέτρου 65 nm και 35 nm (κόκκινη και μπλε γραμμή, αντίστοιχα) και απουσία περιορισμού (μαύρη γραμμή). Η οριζόντια διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε χαρακτηριστικό χρόνο ηρέμησης $\tau = 100$ s.

Η παρατήρηση αυτή σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των «ισόχρονων» μετρήσεων, υποδεικνύουν ότι η μικροσκοπική διαμόρφωση των αλυσίδων της 1-προπανόλης εντός του

διαλύματος διαφέρει σε σχέση με τις δύο προηγούμενες περιοχές. Το μήκος των γραμμικών αλυσίδων που αυτή σχηματίζει είναι μικρότερο παρουσία του συνδυαστικού περιορισμού (Σχ.(4.14)).

Η παραπάνω άποψη ενισχύεται και μέσω της αναπαράστασης της παραγώγου του μεγίστου των συχνοτήτων χαλάρωσης για τον οιονεί-Debye μηχανισμό, η οποία εμφανίζει μία αποκλειστική εξάρτηση από τη θερμοκρασία τύπου VFT, τόσο σε πόρους με διάμετρο 65 nm όσο και σε πόρους 35 nm. Ο αργός μηχανισμός εμφανίζει και αυτός μια δυναμική μετάβαση σε θερμοκρασία $T_{cross} = 180$ K και για τις δύο διαφορετικές διαμέτρους των πόρων (Σχ.(4.15)). Επιπλέον, και στις δύο περιπτώσεις στις χαμηλές συχνότητες και τις υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζονται έντονα φαινόμενα διεπιφανειακής πόλωσης και πόλωσης ηλεκτροδίων.³



Σχήμα 4.17. Θερμοκρασιακή προεκβολή σε χρόνο $\tau = 100$ s των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών των εξισώσεων προσαρμογής VFT (T_g , T_D) και Arrhenius (T_{slow}) με τα αντίστοιχα σφάλματα, όπως εξήχθησαν μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εντός δισκίων ΑΑΟ με διάμετρο πόρων 65 nm . Οι συνεχείς οριζόντιες γραμμές αναφέρονται στη θερμοκρασία σε χαρακτηριστικό χρόνο $\tau = 100$ s του διαλύματος απουσία περιορισμού (α-μηχανισμός – μπλε γραμμή, οιονεί-Debye μηχανισμός – κόκκινη γραμμή, αργός μηχανισμός – μαύρη γραμμή). Τα δεδομένα για την 1-προπανόλη υπό περιορισμό προέρχονται από την αναφορά.³ Οι οριζόντιες διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στη θερμοκρασιακή προεκβολή του υπερ-ιξώδους νερού (LDL και HDL).⁴

Η επιβολή περιορισμού επηρεάζει και τη χρονική εξάρτηση τόσο του οιονεί-Debye όσο και του αργού μηχανισμού. Αμφότεροι γίνονται λίγο πιο «γρήγοροι» σε σχέση με αυτούς απουσία περιορισμού. Μικρή είναι και η διαφορά στις ενέργειες ενεργοποίησης για τον αργό μηχανισμό, όταν αυτός προσαρμοστεί στη περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών με μια εξίσωση τύπου Arrhenius (Σχ.(4.15, 4.16)).

Η συνολική εικόνα της δυναμικής μπορεί να αποτυπωθεί με ακρίβεια στο Σχ.(4.17). Εφαρμόζοντας ως κριτήριο της προεκβολής των συχνοτήτων χαλάρωσης σε χαρακτηριστικό χρόνο $\tau = 100$ s για δισκία με διάμετρο πόρων 65 nm, διαπιστώνουμε ότι ο οιονεί-Debye μηχανισμός και ο

αργός μηχανισμός του διαλύματος μετατοπίζονται ελαφρώς προς τις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ειδικά για το τελευταίο, φαίνεται ότι η μετάβαση μεταξύ των δύο υαλωδών φάσεων του υπερ-ιξώδους νερού (HDL και LDL) παύει να υφίσταται εξαιτίας του περιορισμού και επικρατεί η φάση του ρευστού νερού υψηλής πυκνότητας (HDL), όπως ακριβώς και στα διαλύματα απουσία περιορισμού εντός της περιοχής II. Επιπλέον η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η δυναμική μετάβαση στους χρόνους χαλάρωσης του διεπιφανειακού νερού εντός περιορισμού σε δισκία διαμέτρου 65 nm φαίνεται να είναι ανεξάρτητη της περιεκτικότητας του διαλύματος σε αλκοόλη.

Συμπερασματικά, η επιβολή σκληρού περιορισμού αλλάζει δραστικά, τόσο το ΘΔΙΦ όσο και τη δυναμική συμπεριφορά των διαλυμάτων. Τα όρια των τεσσάρων διαφορετικών περιοχών, όπως προσδιορίστηκαν απουσία περιορισμού, γίνονται πιο δυσδιάκριτα μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, υπό σκληρό περιορισμό, οι περιοχές I και II τείνουν να ενοποιηθούν σε μία, καθώς και στις δύο αυτές το νερό βρίσκεται σε άμορφη κατάσταση. Το νερό περιορίζεται από την 1-προπανόλη σε περιοχές με διάμετρο μικρότερη από 2.3 nm (droplets) ενώ η διεπιφάνεια μεταξύ 1-προπανόλης και νερού ελαχιστοποιείται. Ο κύριος μηχανισμός διηλεκτρικής χαλάρωσης του διαλύματος είναι ο οιονεί-Debye μηχανισμός, του οποίου η δυναμική γίνεται ελάχιστα πιο γρήγορη σε σχέση με το διάλυμα απουσία περιορισμού.

Αντίθετα, τα θερμικά χαρακτηριστικά των περιοχών III και IV εμφανίζουν αρκετές ομοιότητες με αυτές του καθαρού νερού υπό περιορισμό. Και στις δύο περιπτώσεις η κρυστάλλωση στο διάλυμα πραγματοποιείται τόσο ετερογενώς όσο και ομογενώς. Ειδικά, για την συγκέντρωση $X_v = 0.60$ στους μικρότερους πόρους (35 nm και 25 nm) η ετερογενής κρυστάλλωση καταστέλλεται. Η παρατήρηση αυτή συνδέεται με την ύπαρξη προσμίξεων στο νερό, οι οποίες με αύξοντα βαθμό σκληρού περιορισμού, «φιλτράρονται» επιτυχώς εκτός των δισκίων καθώς έχουν πεπερασμένου μεγέθους διαστάσεις, όπως έχουν υποδείξει και παλαιότερες μελέτες.

Στην περιοχή III, ο κύριος μηχανισμός διηλεκτρικής χαλάρωσης στο διάλυμα είναι πλέον ο αργός μηχανισμός (άμορφο και διεπιφανειακό νερό) η δυναμική του οποίου επιταχύνεται ελαφρώς υπό σκληρό περιορισμό σε σχέση με το διάλυμα απουσία περιορισμού. Παρόμοια συμπεριφορά με αυτόν εμφανίζει και ο οιονεί-Debye μηχανισμός του διαλύματος. Η έντονη μείωση όμως της σχετικής διηλεκτρικής έντασης του τελευταίου σε σύγκριση με το διάλυμα απουσία περιορισμού, υποδεικνύει κυρίως το σχηματισμό γραμμικών μορφολογιών, το μήκος των οποίων είναι μικρότερο από αυτό του

καθαρού διαλύματος. Εύλογα διαπιστώνουμε ότι οι περιοχές στις οποίες η 1-προπανόλη πλέον περιορίζεται (οι οποίες περιλαμβάνουν και την αντίστοιχη διεπιφάνεια) είναι μικρότερες σε μέγεθος.

Η απουσία κορυφών στις καμπύλες της διηλεκτρικής διαπερατότητας κατά τη θέρμανση και η ανάλυση της δυναμικής μελέτης των διαλυμάτων, τόσο στην περιοχή III όσο και στην περιοχή IV, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η επιβολή σκληρού περιορισμού έχει ως αποτέλεσμα την μη δημιουργία των υδριτών που είχαν εντοπιστεί απουσία περιορισμού. Ενδεχομένως οι ίδιοι οι υδρίτες να σχηματίζονται εξαιτίας των προσμίξεων του νερού και η απουσία να εξηγείται με βάση το επιτυχές φιλτράρισμα αυτό από το πεπερασμένο μέγεθος των πόρων του δισκίου.^{1,5} Αυτή η υπόθεση θα χρειαστεί να εξεταστεί σε βάθος στο μέλλον.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

1. Suzuki, Y.; Duran, H.; Steinhart, M.; Kappl, M.; Butt, H. J.; Floudas, G. Homogeneous Nucleation of Predominantly Cubic Ice Confined in Nanoporous Alumina. *Nano Lett* **2015**, 15, 1987–1992.
2. Samet, M.; Levchenko, V.; Boiteux, G.; Seytre, G.; Kallel, A.; Serghei, A. Electrode Polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars Interfacial Polarization in Dielectric Spectra of Materials: Characteristic Frequencies and Scaling Laws. *Journal of Chemical Physics* **2015**, 142, 194703.
3. Ananiadou, A.; Papamokos, G.; Steinhart, M.; Floudas, G. Effect of Confinement on the Dynamics of 1-Propanol and Other Monohydroxy Alcohols. *Journal of Chemical Physics* **2021**, 155.
4. Amann-Winkel, K.; Gainaru, C.; Handle, P. H.; Seidl, M.; Nelson, H.; Böhmer, R.; Loerting, T. Water's Second Glass Transition. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2013**, 110, 17720–17725.
5. Paul A. Meenan; Stephen R. Anderson; Diana L. Klug, The influence of impurities and solvents on crystallization, *Handbook of Industrial Crystallization* **2002**, 3, 67-100

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή, δυαδικά διαλύματα 1-προπανόλης/νερού μελετήθηκαν σε ολόκληρο το εύρος των συγκεντρώσεων και σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και υπό την παρουσία επιπρόσθετου σκληρού περιορισμού με σκοπό τη διερεύνηση της στατικής και δυναμικής ομοιογένειάς τους

Απουσία περιορισμού με την πραγματοποίηση «ισόχρονων» και «ισόθερμων» διηλεκτρικών μετρήσεων και μετρήσεων Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης, κατασκευάστηκε το Θερμοδυναμικό Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων (ΘΔΙΦ) και διαπιστώθηκε η ύπαρξη τεσσάρων διαφορετικών περιοχών σε αυτό. Στην περιοχή I, το νερό παραμένει σε άμορφη κατάσταση και περιορίζεται ασθενώς από την 1-προπανόλη. Η παρατήρηση αυτή, με βάση προηγούμενες μελέτες της κρυστάλλωσης του νερού σε περιοριστικά μέσα με σαφώς καθορισμένη γεωμετρία, υποδεικνύει ότι το άμορφο νερό περιορίζεται στο εσωτερικό περιοχών μικρότερων από 2.3 nm. Στη περιοχή II η κρυστάλλωση πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού της ομογενούς πυρηνογένεσης, ενώ στις περιοχές III και IV, ετερογενώς. Στις περιοχές αυτές παρατηρήθηκε η ύπαρξη πολλαπλών ενδόθερμων κορυφών που αντιστοιχούν στην τήξη υδριτών, δλδ. μετασταθών κρυσταλλικών ενώσεων 1-προπανόλης/νερού. Συνολικά εντοπίστηκαν τέσσερα διαφορετικά θερμικά φαινόμενα σε διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν σε ισάριθμους υδρίτες με κυμαινόμενο βαθμό ενσωμάτωσης μορίων 1-προπανόλης στο πλαίσιο αυτών. Σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων βρέθηκε ότι οι μηχανισμοί χαλάρωσης της 1-προπανόλης (μηχανισμός α και οιονεί-Debye) δεν επηρεάζονται από την παρουσία του νερού υποδεικνύοντας νανοφασικό διαχωρισμό. Αναγνωρίστηκε η ύπαρξη ενός επιπλέον μηχανισμού, του «αργού» μηχανισμού, με εξάρτηση από τη θερμοκρασία τύπου Arrhenius, ο οποίος αντιστοιχεί στη χαλάρωση του νερού εντός του διαλύματος. Περιλαμβάνει τόσο τη συνεισφορά άμορφου νερού όσο και νερού που έχει ενσωματωθεί στο πλαίσιο των σχηματιζόμενων υδριτών. Ο σχηματισμός των δομών των υδριτών περιλαμβάνει και την ύπαρξη ενός διεπιφανειακού στρώματος νερού στο οποίο σχηματίζονται οι υδρίτες. Το μέγεθος αυτού, υπολογίστηκε συγκρίνοντας τις σχετικές διηλεκτρικές εντάσεις του αργού και του οιονεί-Debye μηχανισμού. Σε αντίθεση με τους μηχανισμούς της 1-προπανόλης, οι συχνότητες χαλάρωσης, η διηλεκτρική ένταση, οι συναρτήσεις κατανομών αυτών και οι ενέργειες ενεργοποίησης του αργού μηχανισμού διαφέρουν ριζικά ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη σύσταση. Βρέθηκε ότι η χαρακτηριστική θερμοκρασία «παγώματός» του, σχετίζεται με τη μετάβαση μεταξύ των δύο υγρών φάσεων του υπερ-ιξώδους, δλδ. νερού χαμηλής και υψηλής πυκνότητας, LDL και HDL, αντίστοιχα. Συγκεντρωτικά, από τη μελέτη τόσο τις δυναμικής όσο και

των θερμικών ιδιοτήτων, διαπιστώθηκε ότι τα δυαδικά διαλύματα 1-προπανόλης νερού είναι μικροσκοπικά ετερογενή σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων και των θερμοκρασιών.

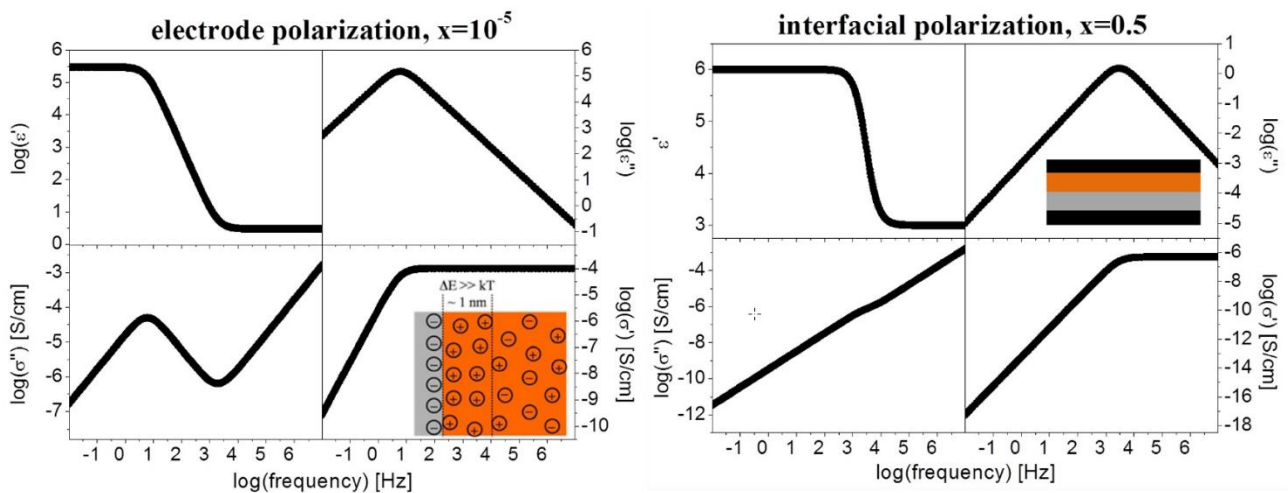
Η ταυτόχρονη εφαρμογή ασθενούς και σκληρού περιορισμού στο σύστημα, έχει ως αποτέλεσμα τη ριζική διαφοροποίηση του αντίστοιχου ΘΔΙΦ υπό περιορισμό. Η σαφής διάκριση των τεσσάρων περιοχών απουσία περιορισμού παύει πλέον να υφίσταται. Στις περιοχές I και II το νερό παραμένει σε άμορφη κατάσταση περιορισμένο από την 1-προπανόλη σε περιοχές μικρότερες από 2.3 nm. Τα χαρακτηριστικά αυτών είναι παρόμοια με αυτά της περιοχής I απουσία περιορισμού. Η διεπιφάνεια μεταξύ νερού και 1-προπανόλης ελαχιστοποιείται στις περιοχές αυτές. Ο κύριος μηχανισμός διηλεκτρικής χαλάρωσης του διαλύματος είναι ο οιονεί-Debye μηχανισμός. Η δυναμική επιταχύνεται ελάχιστα σε σχέση με το διάλυμα απουσία περιορισμού. Ο μηχανισμός της κρυστάλλωσης του διαλύματος στις περιοχές III και IV εμφανίζει αρκετές ομοιότητες με αυτές του νερού υπό περιορισμό. Παρατηρείται κρυστάλλωση μέσω ετερογενούς και ομογενούς κρυστάλλωσης με την τελευταία να υποψύχεται σε ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με αυτή του νερού. Η ετερογενής κρυστάλλωση εντός της περιοχής III καταστέλλεται σε πόρους με διάμετρο 35 nm και 25 nm υποδεικνύοντας το πεπερασμένο μέγεθος των προσμίξεων εντός του νερού και το επιτυχές φιλτράρισμά του από τους πόρους των δισκίων. Στις περιοχές III και IV ο κύριος μηχανισμός διηλεκτρικής χαλάρωσης είναι πλέον ο αργός μηχανισμός. Συνδυάζοντας το αποτέλεσμα αυτό με την μικρή επιτάχυνση στη δυναμική τόσο του αργού όσο και του οιονεί-Debye μηχανισμού, διαπιστώνουμε ότι η 1-προπανόλη περιορίζεται πλέον σε περιοχές μικρότερες από αυτές απουσία σκληρού περιορισμού. Παράλληλα οι επαναλαμβανόμενες μονάδες που χαλαρώνουν και «γεννούν» τον οιονεί-Debye μηχανισμό είναι λιγότερες και μικρότερες σε μέγεθος. Τέλος, η απουσία κορυφών στις καμπύλες της διηλεκτρικής διαπερατότητας κατά τη θέρμανση και η ανάλυση της δυναμικής μελέτης των διαλυμάτων, τόσο στην περιοχή III όσο και στην περιοχή IV, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η επιβολή σκληρού περιορισμού έχει ως αποτέλεσμα την μη δημιουργία των υδριτών που είχαν εντοπιστεί στο πρώτο μέρος της μελέτης (απουσία περιορισμού). Εικάζουμε ότι η ύπαρξη προσμίξεων στο νερό, οι οποίες έχουν επιτυχώς φιλτραριστεί από τους πόρους, είναι αυτές που οδηγούν στο σχηματισμό των υδριτών στα διαλύματα απουσία περιορισμού.

Συνολικά η μελέτη έδειξε ότι τα δυαδικά διαλύματα 1-προπανόλης/νερού παραμένουν ετερογενή σε όλο το εύρος των συστάσεων των διαλυμάτων. Υπεύθυνες για την ετερογένεια είναι οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις της 1-προπανόλης με το νερό που υπερισχύουν των ασθενών υδρογονικών δεσμών, Θα είχε ενδιαφέρον να εξεταστεί στο μέλλον ο ρόλος του μεγέθους της υδροφοβικής αλυσίδας σε άλλα διαλύματα αλκοόλης/νερού.

Παράρτημα I

Μοντέλο πόλωσης ηλεκτροδίων (EP) και διεπιφανειακής πόλωσης τύπου Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)

Η ύπαρξη φαινομένων πόλωσης αποτελεί κύριο χαρακτηριστικό των καμπυλών των διηλεκτρικών καμπυλών διαπερατότητας και απορρόφησης, με τις πιο συχνές από αυτές να αποτελούν την πόλωση ηλεκτροδίων (Electrode Polarization, EP) και την διεπιφανειακή πόλωση τύπου Maxwell-Wagner-Sillars (MWS).

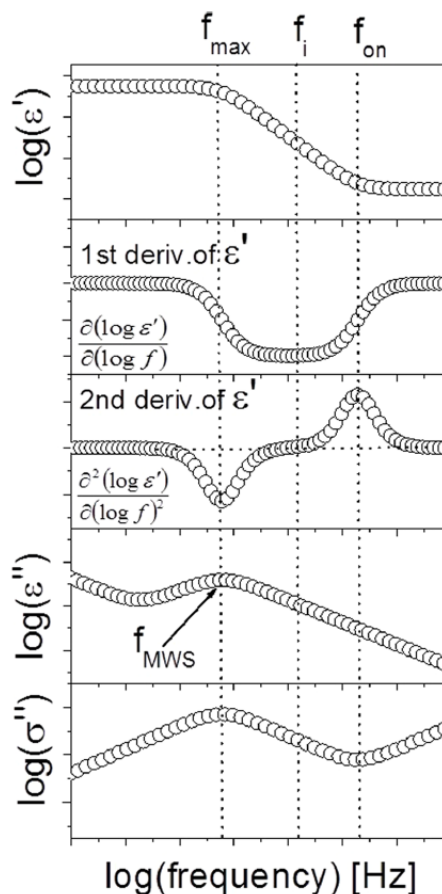


Σχήμα I.1. Καμπύλες του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης και της αγωγιμότητας. Το κλάσμα όγκου της διεπιφανειακής ζώνης είναι τάξεις μεγέθους μικρότερο από το κλάσμα της αγωγίμης ζώνης για το φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων ενώ για τη διεπιφανειακή πόλωση τα δύο στρώματα έχουν παρόμοιο κλάσμα όγκου. Από την αναφορά.1

Η πρώτη σχετίζεται με την παγίδευση ιόντων του υλικού, εξαιτίας της εφαρμογής του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η ένταση του φαινομένου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της πυκνωτικής διάταξης που μετράται, την ένταση του πεδίου, το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένα τα ηλεκτρόδια κτλ. Δημιουργεί διεπιφανειακά στρώματα με διαστάσεις στη νανοκλίμακα και σχηματίζεται στην διεπαφή μεταξύ του αγωγίμου υλικού και του χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδίου. Η διεπιφανειακή πόλωση παρατηρείται σε υλικά τα οποία διακρίνονται από ετερογένεια όπως ιοντικά ρευστά και κατά συστάδες πολυμερή. Με την εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, ελεύθερα φορτία διαχωρίζονται και μετακινούνται στις μεταξύ διεπιφάνειες μεταξύ των διαφορετικών φάσεων. Αποτέλεσμα αυτού, είναι η τοπική αύξηση της αγωγιμότητας και η δημιουργία μεγάλων διπόλων στο εσωτερικό του υλικού. Και τα δύο φαινόμενα παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά και εμφανίζονται κυρίως σε χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες. Αποτέλεσμά τους είναι η μεγάλη αύξηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας και των διηλεκτρικών απωλειών.

Οι *Samet et al* πρότειναν ένα μοντέλο διαχωρισμού του κάθε είδους της παρατηρούμενης πόλωσης. Τα χαρακτηριστικά των απωλειών καθορίζονται από ένα σύνολο τεσσάρων χαρακτηριστικών συχνοτήτων:

- i. f_{on} , τη συχνότητα στην οποία αρχίζουν να παρατηρούνται τα φαινόμενα πόλωσης όπου το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας. Αντιστοιχεί επιπλέον και στο μέγιστο της δεύτερης παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας και στο ελάχιστο του φανταστικού μέρους της αγωγιμότητας.
- ii. f_{max} , αντιστοιχεί στη συχνότητα χαλάρωσης που εμφανίζεται η μέγιστη πολωσιμότητα και που παρατηρείται η δημιουργία ενός πλατώ στη διηλεκτρική διαπερατότητα, ενός ελαχίστου στη δεύτερη παράγωγο της και ένα μέγιστο στο φανταστικό μέρος της αγωγιμότητας.
- iii. f_{MWS} : η συχνότητα στην οποία ανιχνεύεται το μέγιστο το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης.
- iv. f_i : η συχνότητα στην οποία η διηλεκτρική διαπερατότητα εμφανίζει σημείο καμπής.



Σχήμα 1.2. Οι χαρακτηριστικές συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται φαινόμενα πόλωσης: f_{on} , f_{max} , f_{MWS} και f_i όπως μετρήθηκαν στις καμπύλες του ϵ' , της 1^{ης} παραγώγου του ϵ' , της 2^{ης} παραγώγου του ϵ' , ϵ'' και σ'' . Από την αναφορά.¹

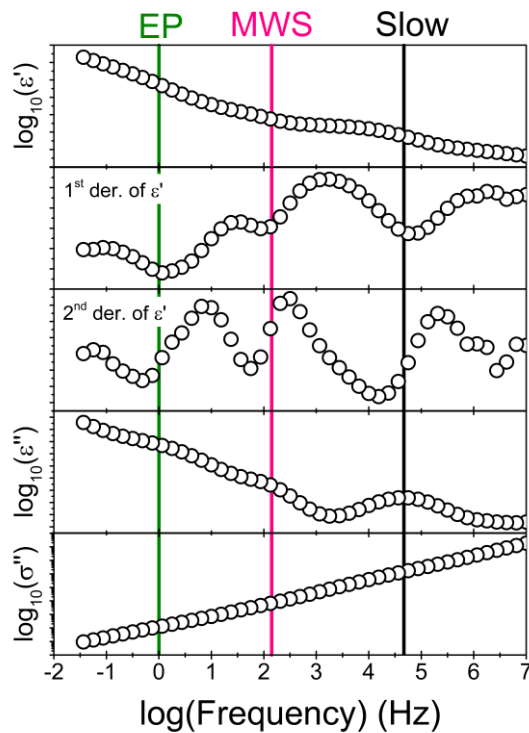
Σύμφωνα με το προτεινόμενο αυτό μοντέλο, όταν στο υλικό εμφανίζονται φαινόμενα διεπιφανειακής πόλωσης τύπου MWS, ισχύει:

$$f_{\text{MWS}} = f_{\text{max}} \quad (\text{I.1})$$

Ενώ όταν εμφανίζονται φαινόμενα πόλωσης ηλεκτροδίων:

$$f_{\text{MWS}} = f_i \quad (\text{I.2})$$

Εξαιτίας του φασικού διαχωρισμού και της ετερογένειας την οποία παρουσιάζουν τα διαλύματα, τόσο απουσία όσο και παρουσία περιορισμού, αποτελεί μείζονας σημασίας έργο, να διαχωριστούν τα εμφανιζόμενα είδη πόλωσης, ιδιαίτερα στις μετρήσεις υπό περιορισμό. Οφείλεται να τονιστεί, ότι σε αρκετές από τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις εμφανίζονται παράλληλα και τα δύο είδη πόλωσης ενώ σε κάποιες από αυτές ένα συγκεκριμένο είδος μπορεί να εμφανιστεί περισσότερες από μία φορές, ιδιαίτερα στις μετρήσεις υπό περιορισμό. Στο **Σχ.(I.2)**



Σχήμα I.3. Χαρακτηριστικό διάγραμμα του μοντέλου πόλωσης για διάλυμα 1-προπανόλης/νερού με συγκέντρωση $X_V = 0.60$ σε θερμοκρασία $T = 193.15$ K υπό περιορισμό σε δισκίο AAO με διάμετρο πόρων 65 nm. Η πράσινη συνεχής γραμμή πέφτει στο ελάχιστο της πρώτης παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας και αντιστοιχεί σε πόλωση ηλεκτροδίων. Η ροζ γραμμή πέφτει στο ελάχιστο της δεύτερης παραγώγου της διηλεκτρικής διαπερατότητας και αντιστοιχεί σε πόλωση MWS.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

1. Samet, M.; Levchenko, V.; Boiteux, G.; Seytre, G.; Kallel, A.; Serghei, A. Electrode Polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars Interfacial Polarization in Dielectric Spectra of Materials: Characteristic Frequencies and Scaling Laws. *Journal of Chemical Physics* **2015**, 42, 194703.

Παράρτημα II

Τιμές των παραμέτρων των εξισώσεων VFT

Πίνακας 1. Τιμές παραμέτρων για τον α-μηχανισμό για διαλύματα 1-προπανόλης/νερού για διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Composition	B^1 (K)	T_0^1 (K)	B^2 (K)	T_0^2 (K)
$X_V = 1.00$	1770 ± 1	52 ± 1	2046 ± 30	36 ± 2
$X_V = 0.98$	1760 ± 1	53 ± 1	1957 ± 18	41 ± 1
$X_V = 0.95$	1752 ± 2	54 ± 1	1910 ± 16	45 ± 1
$X_V = 0.90$	1744 ± 2	54 ± 1	1892 ± 2	46 ± 1
$X_V = 0.85$	1752 ± 2	54 ± 1	1867 ± 15	48 ± 1
$X_V = 0.80$	1747 ± 2	54 ± 1	1907 ± 13	45 ± 1
$X_V = 0.75$	1746 ± 2	54 ± 1	1910 ± 15	45 ± 1
$X_V = 0.70$	1728 ± 1	55 ± 1	1963 ± 17	41 ± 1
$X_V = 0.65$	1716 ± 4	55 ± 1	1836 ± 12	49 ± 1
$X_V = 0.60$	1707 ± 4	56 ± 1	1842 ± 12	49 ± 1
$X_V = 0.55$	1728 ± 5	55 ± 1	1842 ± 10	47 ± 1
$X_V = 0.50$	1697 ± 3	56 ± 1	1836 ± 15	49 ± 1
$X_V = 0.45$	1726 ± 9	55 ± 1	1806 ± 11	51 ± 1
$X_V = 0.40$	1717 ± 7	57 ± 1	1834 ± 16	49 ± 1
$X_V = 0.35$	1705 ± 5	56 ± 1	1824 ± 16	50 ± 1
$X_V = 0.30$	1695 ± 5	56 ± 1	1778 ± 13	52 ± 1
$X_V = 0.25$	1680 ± 2	57 ± 1	1871 ± 29	46 ± 2
$X_V = 0.20$	1692 ± 4	57 ± 1	Single VFT T-dependence (VFT-1)	
$X_V = 0.15$	1717 ± 5	55 ± 1		
$X_V = 0.10$	1708 ± 6	56 ± 1		
$X_V = 0.05$	1710 ± 7	55 ± 1		

Πίνακας 2. Τιμές παραμέτρων για τον οιονεί-Debye μηχανισμό για διαλύματα 1-προπανόλης/νερού για διαφορετικές συγκεντρώσεις

Composition	B (K)	T_0(K)
$X_V = 1.00$	1231 ± 5	65 ± 1
$X_V = 0.98$	1224 ± 5	65 ± 1
$X_V = 0.95$	1219 ± 10	66 ± 1
$X_V = 0.90$	1252 ± 5	65 ± 1
$X_V = 0.85$	1250 ± 4	65 ± 1
$X_V = 0.80$	1223 ± 3	66 ± 1
$X_V = 0.75$	1235 ± 9	66 ± 1
$X_V = 0.70$	1241 ± 17	65 ± 1
$X_V = 0.65$	1179 ± 10	68 ± 1
$X_V = 0.60$	1197 ± 9	68 ± 1
$X_V = 0.55$	1236 ± 19	66 ± 1
$X_V = 0.50$	1310 ± 23	63 ± 1
$X_V = 0.45$	1367 ± 8	61 ± 1
$X_V = 0.40$	1252 ± 10	66 ± 1
$X_V = 0.35$	1242 ± 27	67 ± 1
$X_V = 0.30$	1229 ± 36	67 ± 1
$X_V = 0.25$	1234 ± 63	63 ± 2
$X_V = 0.20$	1348 ± 46	63 ± 2
$X_V = 0.15$	1315 ± 26	64 ± 1
$X_V = 0.10$	1424 ± 19	60 ± 1
$X_V = 0.05$	1230 ± 65	63 ± 3

