



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής του
περιβαλλοντικά ασταθούς ένυδρου υδροξειδίου του
χρωμίου με περιθλασιμετρία υψηλής ανάλυσης και
ανάστροφη μέθοδο Monte-Carlo

Δημήτρης Αναστασάκος-Παρασκευόπουλος

Διπλωματική εργασία

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Νυμφοδώρα Παπασιώπη

Αθήνα, Μάρτιος 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής του περιβαλλοντικά
ασταθούς ένυδρου υδροξειδίου του χρωμίου με περιθλασιμετρία
υψηλής ανάλυσης και ανάστροφη μέθοδο Monte-Carlo

Δημήτρης Αναστασάκος-Παρασκευόπουλος

Διπλωματική εργασία

Εγκρίθηκε από την Τριμελή Επιτροπή:

Νυμφοδώρα Παπασιώπη

Άνθιμος Ξενίδης

Ιωάννης Πασπαλιάρης

Αθήνα, Μάρτιος 2014

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	12
1.1	Εισαγωγή.....	12
1.2	Μελέτες διαλυτότητας των απλών υδροξειδίων του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	12
1.3	Άμορφα και κρυσταλλικά υδροξείδια $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Μελέτες δομής των υδροξειδίων.....	16
1.3.1	Άμορφα υδροξείδια.....	16
1.3.2	Το κρυσταλλικό υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	17
1.4	Προηγούμενες μελέτες στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας.....	20
1.4.1	Σύνθεση, προσδιορισμός διαλυτότητας και μελέτες μετασχηματισμού άμορφων και κρυσταλλικών υδροξειδίων	20
1.4.2	Μελέτη της δομής του κρυσταλλικού υδροξειδίου με φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X (XAS).....	24
1.4.3	Μελέτη του μηχανισμού αποπρωτονίωσης του ενυδατωμένου $\text{Cr}(\text{III})$ με τη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας.....	25
1.5	Σκοπός της παρούσας εργασίας	27
2	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	28
2.1	Παρασκευή του υλικού	28
2.2	Χαρακτηρισμός του στερεού	29
2.2.1	Χημική ανάλυση.....	29
2.2.2	Διαφορική θερμιδομετρική – Θερμοσταθμική ανάλυση (DTA-TG)	30
2.2.3	Κρυσταλλογραφική Ανάλυση (Φασματομετρία περίθλασης Ακτίνων X (X-Ray Diffraction)	30
2.2.4	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM)..	30
2.3	Μελέτη της διαλυτότητας και των μετασχηματισμών του κρυσταλλικού υδροξειδίου στην ουδέτερη περιοχή pH	31
2.3.1	Σκοπός των δοκιμών διαλυτότητας	31
2.3.2	Υλικά και εκτέλεση δοκιμών	31
2.4	Διερεύνηση κρυσταλλικής δομής με RMC.....	31
2.4.1	Μεταβλητές εισόδου της μεθόδου RMC	32
3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	35
3.1	Χαρακτηρισμός του στερεού	35

3.1.1	Χημική σύσταση και πυκνότητα.....	35
3.1.2	Διαφορική θερμιδομετρική – Θερμοσταθμική ανάλυση (DTA-TG)	35
3.1.3	Κρυσταλλογραφική Ανάλυση. Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction)	38
3.1.4	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM)..	40
3.1.5	Εκτίμηση μεγέθους σωματιδίων με βάση αναλύσεις TEM και XRD ...	42
3.2	Μελέτη της διαλυτότητας και των μετασχηματισμών του κρυσταλλικού υδροξειδίου στην ουδέτερη περιοχή pH	45
3.2.1	Επίδραση του χρόνου στις συγκεντρώσεις του χρωμίου στην υδατική φάση	45
3.2.2	Πιθανός μηχανισμός μετατροπής των κρυσταλλικών οξειδίων σε άμορφα στην ουδέτερη περιοχή.....	49
3.2.3	Επίδραση του χρόνου επαφής με την υδατική φάση στο μέγεθος σωματιδίων του κρυσταλλικού υδροξειδίου.....	50
3.3	Διερεύνηση κρυσταλλικής δομής με RMC.....	53
3.3.1	Υπολογισμός συναρτήσεων κατανομής ζευγών (PDF).....	53
3.3.2	Προοπτικές προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής Cr(OH) ₃ (H ₂ O) ₃ .	58
4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	60
5	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	63
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I: Ερμηνεία ηλεκτρονικής δομής τριενυδρου υδροξειδίου χρωμίου (III). Δεδομένα ενδομοριακών αποστάσεων.....	67
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II: Θεωρητικές μεθοδοι υπολογισμού Ακτινοδιαγράμματος XRD Από Σύμπλεγμα Ατόμων	74
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III: Μέθοδοι Metropolis/Monte Carlo και ανάστροφο Monte Carlo.	82
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV: λογαριθμική κατανομή	88

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παράδοση της διπλωματικής εργασίας ενός φοιτητή είναι ίσως η πιο σημαντική στιγμή της ακαδημαϊκής του καριέρας για δύο βασικούς λόγους. Ο πρώτος είναι γιατί επισημοποιεί το τέλος των σπουδών του, και ο δεύτερος γιατί ίσως είναι πρώτη φορά μετά από $6+6+(ν+χ)$ χρόνια εκπαιδευτικής δραστηριότητας που νιώθει ότι δημιούργησε, ότι έβαλε το μυαλό του να δουλέψει, μακριά και έξω από τα στεία πλαίσια της πολύχρονης, επίπονης και δαπανηρής εκπαιδευτικής του σταδιοδρομίας. Τα παραπάνω αποκτούν ακόμα μεγαλύτερη βαρύτητα αν αναλογιστούμε ότι η εκπαίδευση το 2014 τείνει να γίνει από αγαθό, πολυτέλεια. Αποτέλεσμα πολλές διπλωματικές να είναι θεωρητικού περιεχομένου ή να εκπονούνται σε ή από εταιρίες, αλλοιώνοντας έτσι τον δημόσιο δωρεάν και δημοκρατικό χαρακτήρα του πανεπιστημίου. Έτσι λοιπόν το ειδικό βάρος της διπλωματικής είναι τέτοιο που οι ευχαριστίες δεν πρέπει να περιοριστούν μόνο γύρω από το διάστημα εκπόνησης της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Παπασιώπη για την δυνατότητα που μου έδωσε μέσω αυτής της διπλωματικής να ασχοληθώ με ένα πραγματικά ενδιαφέρον θέμα, το οποίο διεύρυνε τους ορίζοντες μου όσο αναφορά το αντικείμενο ενός Μεταλλειολόγου-Μεταλλουργού. Θέλω να την ευχαριστήσω ιδιαίτερα καθώς λειτούργησε ως παράδειγμα επιστήμονα που κατέχει και αγαπάει το αντικείμενο με το οποίο ασχολείται, χωρίς να σταματάει να μαθαίνει γύρω από αυτό. Τέλος την ευχαριστώ γιατί ήταν εκεί καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Αντύπα για την ουσιαστική καθοδήγησή του στο μέρος της δουλειάς που αφορούσε τη διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής και για τις γνώσεις που μου μετέφερε κατά την διάρκεια της συνεργασίας μας. Την Κατερίνα την Βαξεβανίδου γιατί ήταν πάντα εκεί και γιατί με βοήθησε εξαιρετικά στα πειράματα που διεκπεραίωσα. Σαφέστατα και το τονίζω ευχαριστώ την Λευκή και την Κατερίνα γιατί χωρίς αυτές δεν θα είχα επιβιώσει στο εργαστήριο από όλες της απόψεις και γιατί ανέχτηκαν τις γκρίνιες και τα νεύρα μου. Τους Κώστες γιατί όποτε τους ζήτησα βοήθεια ήταν πάντα πρόθυμοι. Καθώς και την Δανάη για την παρέα και την τεχνική βοήθεια με τα σχεδιαστικά προγράμματα.

Οπωσδήποτε την οικογένεια μου γιατί τους οφείλω πολλά και πρώτα πρώτα τον άνθρωπο που είμαι και σε δεύτερο χρόνο για την υλική τους υποστήριξη.

Ευχαριστώ τον φοιτητικό μου σύλλογο και τους συντρόφους από τον Α.Χ.Μ.ΜΕΤ, γιατί, παρόλες τις έντονες πολιτικές διαφωνίες, που τελικά μας έβγαλαν πιο δυνατούς και ενωμένους, μαζί ανδρωθήκαμε, γιατί μαζί δώσαμε ένα σωρό μάχες και γιατί οφείλουμε να συνεχίσουμε να το κάνουμε μέσα και έξω από την σχολή.

Ευχαριστώ επίσης τα τσακάλια μου, ξέρουν αυτά, γιατί προσπάθησαν να καταλάβουν με τι ασχολούμαι και ας έμεινε η κουβέντα σε κάτι πέτρες και κρύσταλλα, ήταν πάντα εκεί με οποιοδήποτε τρόπο όλα τα χρόνια της πορείας μου αυτής και να τους πω ότι παρόλο το πέρας της φοιτητικής ζωής οι αλητείες δεν τελειώνουν ποτέ και ότι έχουμε πολλά ακόμα να κάνουμε και να ονειρευτούμε...

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στα υδατικά απόβλητα και στα φυσικά ύδατα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα. Όλες οι μέθοδοι επεξεργασίας περιλαμβάνουν ένα στάδιο αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) με στόχο την καταβυθίση του Cr(III) στη μορφή δυσδιάλυτων υδροξειδίων. Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι το Cr(III) καταβυθίζεται αρχικά στη μορφή ενός ασταθούς τριένυδρου κρυσταλλικού υδροξειδίου, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, το οποίο στη συνέχεια αποβάλλει τα τρία νερά και μετασχηματίζεται στο άμορφο υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Αν και υπάρχουν αναφορές στην ύπαρξη τριένυδρου κρυσταλλικού υδροξειδίου, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, από το 1956, οι κύριες ιδιότητες της συγκεκριμένης ένωσης δεν έχουν πλήρως προσδιοριστεί. Συγκεκριμένα: (1) δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία για την πρόβλεψη της θερμοδυναμικής σταθερότητας του κρυσταλλικού υδροξειδίου σε όλες τις τιμές pH και δεν είναι γνωστός ο μηχανισμός μετατροπής του σε άμορφο ούτε ο χρόνος που απαιτείται γι' αυτό τον μετασχηματισμό και (2) παρά τις διάφορες απόπειρες περιγραφής της δομής του, η ακριβής κρυσταλλική δομή παραμένει άγνωστη. Στην παρούσα εργασία επιχειρήθηκε να δοθούν απαντήσεις σε ορισμένα από τα παραπάνω ερωτήματα.

Μελέτη της σταθερότητας του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και του μετασχηματισμού του σε άμορφο, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, στην ουδέτερη περιοχή pH.

Προγενέστερες μελέτες είχαν δείξει ότι το κρυσταλλικό υδροξείδιο έχει διαλυτότητα 3 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε σύγκριση με το άμορφο στην όξινη περιοχή pH. Για παράδειγμα σε δοκιμές διάρκειας 24 ωρών σε $\text{pH}=5,5$ η διαλυτότητα του κρυσταλλικού υδροξειδίου είχε προσδιοριστεί ίση με $\sim 110 \text{ mg Cr/l}$, ενώ η αντίστοιχη του άμορφου υδροξειδίου είναι $0,016 \text{ mg Cr/l}$. Εντούτοις στην ουδέτερη περιοχή pH, η συμπεριφορά του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ στις δοκιμές διαλυτότητας δεν ήταν η αναμενόμενη. Δηλαδή η συγκέντρωση του χρωμίου στην υδατική φάση συνέπιπτε με τη διαλυτότητα του άμορφου υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$, ($\text{Cr} < 0,006 \text{ mg/l}$), ενώ η θερμοδυναμικά προβλεπόμενη διαλυτότητά του ήταν της τάξης των 12 mg/l . Παράλληλα, η ανάλυση των στερεών με XRD μετά το πέρας των δοκιμών διαλυτότητας, έδειχνε την παρουσία του κρυσταλλικού υδροξειδίου, δεν είχε δηλαδή επέλθει η μετατροπή του σε άμορφο.

Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία έδειξαν τα ακόλουθα:

(α) Όταν το ασταθές κρυσταλλικό υδροξείδιο έρχεται σε επαφή με το νερό, διαλυτοποιείται άμεσα η μεγάλη σχετικά ποσότητα Cr που προβλέπεται θερμοδυναμικά. Στη συνέχεια όμως η απομάκρυνση του Cr από την υδατική φάση, μέχρι τη χαμηλή συγκέντρωση που προβλέπεται από την ισορροπία με το άμορφο υδροξείδιο, πραγματοποιείται σε διαφορετικές χρονικές κλίμακες ανάλογα με το pH. Για παράδειγμα σε $\text{pH}=7,2$ η απομάκρυνση του χρωμίου ολοκληρώνεται σε 1 ημέρα,

σε pH=5,5 χρειάζονται περίπου 70 ημέρες, ενώ σε pH 4,0 χρειάζονται πάνω από 200 ημέρες.

(β) Για την επιβεβαίωση των θερμοδυναμικών παραμέτρων του κρυσταλλικού υδροξειδίου, με ακριβέστερο προσδιορισμό του γινομένου διαλυτότητας, πρέπει να πραγματοποιηθούν συμπληρωματικές δοκιμές σε ουδέτερα και αλκαλικά pH, μικρής χρονικής διάρκειας, π.χ. 30-60 min.

(γ) Η ανίχνευση κρυσταλλικού υδροξειδίου στα στερεά, ενώ οι συγκεντρώσεις Cr στην υδατική φάση αντιστοιχούν στο άμορφο υδροξείδιο, υποδεικνύουν ότι ο μηχανισμός μετασχηματισμού του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε άμορφο, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, περιλαμβάνει την δημιουργία στρώματος άμορφου υδροξειδίου γύρω από τον πυρήνα του κρυσταλλικού.

(δ) Πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του μεγέθους των κρυσταλλικών πυρήνων, συναρτήσει του χρόνου επαφής με την υδατική φάση, με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer στα ακτινοδιαγράμματα XRD. Διαπιστώθηκε μείωση του μεγέθους συναρτήσει του χρόνου. Εφαρμόζοντας το μοντέλο του συρρικνωμένου πυρήνα υπολογίστηκε ότι για την πλήρη μετατροπή του κρυσταλλικού οξειδίου σε άμορφο απαιτούνται περίπου 120 ημέρες.

(ε) Ένα από τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας είναι ότι απλή χρήση της εξίσωσης Scherrer, χωρίς άλλη πληροφορία για το μέσο μέγεθος σωματιδίων, μπορεί να οδηγήσει σε πολύ εσφαλμένα συμπεράσματα. Διαπιστώθηκε ότι η τιμή της σταθεράς K στην εξίσωση επηρεάζεται σημαντικά από την κατανομή μεγέθους σωματιδίων του δείγματος και ιδιαίτερα από την τυπική απόκλιση των μεγεθών. Είναι συνεπώς αναγκαίο να προηγείται η παρατήρηση του υλικού με κάποια άλλη μέθοδο, π.χ. σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, και η πληροφορία αυτή να χρησιμοποιείται για την «βαθμονόμηση» της εξίσωσης Scherrer, δηλαδή για τον υπολογισμό της σταθεράς K.

Διερεύνηση της δομής του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ με μέθοδο ανάστροφου Monte Carlo (RMC, Reverse Monte Carlo)

Για την περιγραφή της δομής του κρυσταλλικού υδροξειδίου έχει προταθεί η δομή του «αντιμπαγιερίτη». Η συγκεκριμένη όμως δομή (i) δεν μπορεί να περιγράψει όλες τις κορυφές του ακτινοδιαγράμματος XRD και (ii) οδηγεί σε υπερεκτίμηση της πυκνότητας του υλικού. Συνεπώς δεν έχει προσδιοριστεί μέχρι σήμερα το σύστημα κρυστάλλωσης του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια προσδιορισμού της δομής του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ με χρήση της μεθόδου RMC. Τα κύρια πρωτογενή δεδομένα ήταν: (i) η αναλογία των ατόμων Cr, O και H, (ii) η βασική οκταεδρική συναρμογή του Cr με τα 6 O ως αντικαταστάτες, (iii) η μέση πυκνότητα του υλικού όπως προσδιορίστηκε πειραματικά ($d=2,058 \text{ g/cm}^3$) και (iv) το πειραματικό XRD.

Δημιουργήθηκε κυβικός όγκος ελέγχου με ακμή $a=60,266 \text{ \AA}$ και όγκο $V=2,189 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$. Στον όγκο αυτό περιλαμβάνονται 1728 άτομα Cr, 10368 άτομα O και 15552

άτομα Η. Τα άτομα διατάσσονται με βάση τους περιορισμούς που έχουν τεθεί ως προς την βασική οκταεδρική μονάδα, δηλαδή τον πρώτο φλοιό συναρμογής του Cr με τα Ο, που προέρχονται από τα υδροξύλια ή τα μόρια νερού, η συνολική όμως αρχική διάταξη των οκταέδρων είναι τυχαία.

Το βασικό μέγεθος προσομοίωσης είναι το ακτινοδιάγραμμα XRD. Ειδικότερα, από το πειραματικό XRD υπολογίζεται με μετασχηματισμό Fourier των πρωτογενών δεδομένων η πειραματική συνάρτηση κατανομής ζευγών (Pair Distribution Function, PDF). Στο μοντέλο RMC, για κάθε διάταξη των ατόμων στο όγκο ελέγχου υπολογίζεται η θεωρητική συνάρτηση PDF και κατ' επέκταση το θεωρητικό XRD, και συγκρίνεται με το πειραματικό. Η σύγκριση μπορεί να γίνει είτε μεταξύ των PDF είτε μεταξύ των XRD, παρόλα αυτά μέσω του PDF γίνεται καλύτερη αξιολόγηση της περιοδικότητας της δομής. Σε κάθε κύκλο υπολογισμών μετακινούνται με ψευδοτυχαίο τρόπο τα άτομα μέσα στον όγκο ελέγχου, με στόχο την ελαχιστοποίηση των διαφορών μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού XRD.

Από τη χρήση του μοντέλου προέκυψε ικανοποιητική προσαρμογή της πειραματικής καμπύλης PDF από την θεωρητική. Η διάταξη όμως των ατόμων στον όγκο ελέγχου δεν παρουσίασε την αναμενόμενη περιοδικότητα. Δεν στάθηκε δηλαδή δυνατό να προσδιοριστεί η ακριβής περιοδική δομή του υλικού. Παρόλ' αυτά προέκυψαν σημαντικά συμπεράσματα, τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν στην μελλοντική μελέτη της δομής. Συγκεκριμένα:

(α) Προσδιορίστηκε ποιά είναι τα πιθανότερα ζεύγη ατομών, οι αποστάσεις των οποίων υπεισέρχονται στις κορυφές XRD που δεν έχουν μέχρι σήμερα ταυτοποιηθεί

(β) Φάνηκε ως πιθανό το ενδεχόμενο συναρμογής του Cr με οκτώ (8) άτομα Cr σε απόσταση 4,60 Å και 3 ακόμη δομικές μονάδες σε απόσταση Cr-Cr 4,87 Å.

Τα στοιχεία αυτά περιορίζουν σημαντικά τον αριθμό των πιθανών κρυσταλλογραφικών ομάδων (space groups) που θα μπορούσαν να αποτελέσουν τη βάση της περιοδικής δομής. Συνεπώς εάν ενσωματωθούν στους περιορισμούς του μοντέλου RMC μπορεί να οδηγήσουν αποτελεσματικότερα στην ταυτοποίηση της πιθανής κρυσταλλικής δομής.

ABSTRACT

The presence of hexavalent chromium in wastewater and natural waters is one of the most important environmental problems. All treatment methods include a step of reduction of Cr(VI) to Cr(III) aiming to the precipitation of Cr (III) in the form of insoluble hydroxides. Previous studies showed that Cr(III) precipitates initially in the form of an unstable crystalline trihydrate hydroxide, $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, which later expels the three water molecules and transforms into the amorphous hydroxide Cr(OH)_3 .

Although the existence of crystalline trihydrate hydroxide, $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, is known since 1956, the main properties of this compound have not been fully determined. Specifically: (1) the thermodynamic stability of crystalline hydroxide at near neutral pHs has not been quantified, due to lack of reliable data, and the mechanism of conversion to the amorphous state, as well as the required timescale, are still unknown; (2) on the other hand, despite several attempts to define the structure of $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, the exact crystal structure remains still unidentified. Current study constitutes an attempt to provide some answers to the above open questions.

Study of the stability of crystalline $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and its transformation to amorphous, Cr(OH)_3 , in the neutral pH zone.

Earlier studies had shown that crystalline hydroxide has a solubility of about 3 times over the solubility of the amorphous in the region of acidic pHs. For example, in tests of 24 hours at $\text{pH} = 5,5$ the solubility of crystalline hydroxide was determined equal to $\sim 110 \text{ mgCr/l}$, while the corresponding solubility of amorphous hydroxide is $0,016 \text{ mgCr/l}$. However at the neutral range of pH, the behavior of crystalline $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ at the solubility tests was not as expected. Namely the concentration of chromium in the aqueous phase corresponded to the solubility of the amorphous hydroxide $\text{Cr(OH)}_3(\text{am})$, ($\text{Cr} < 0,006 \text{ mg/l}$), while the predicted thermodynamic solubility of crystalline compound was around 12 mg/l . Furthermore, the analysis of solids by XRD after the solubility tests, showed the presence of crystalline hydroxide, suggesting that the solid had not been converted into amorphous.

The tests that took place in this study showed the following:

(a) When the unstable crystalline hydroxide comes in contact with water, a relatively high amount of Cr is dissolved within a few minutes, as predicted thermodynamically. After the initial dissolution, the removal of Cr from the aqueous phase, down to the low concentration predicted by the equilibrium with the amorphous hydroxide, takes place at different time scales depending on the pH values. For example at $\text{pH}=7,2$ chromium removal is completed in 1 day, at $\text{pH}=5,5$ needed around 70 days, while at $\text{pH}=4,0$ needed over 200 days.

(b) In order to confirm the thermodynamic properties of crystalline hydroxide, through a more accurate determination of the solubility product, additional solubility tests should be performed in neutral and alkaline pH values, but their duration must be short, for instance around 30-60 min.

(c) The detection of crystalline hydroxide in solids, despite the fact that Cr concentrations in the aqueous phase correspond to an amorphous hydroxide, suggests that the mechanism of transformation of the crystalline $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ to amorphous, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, involves the creation of an amorphous hydroxide layer around the crystalline core.

(d) The size of crystalline core, as a function of contact time with the aqueous phase, was determined applying the Scherrer equation to the XRD spectra of solids. This analysis revealed a constant decrease of crystalline core size with time. Applying the shrinking core model, it was calculated that the complete conversion of crystalline $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ to amorphous requires approximately 120 days.

(e) One of the conclusions of this study is that mere use of the Scherrer equation, without further information on the average particle size, can lead to very erroneous conclusions. It was found that the value of constant K in the equation is significantly influenced by the particle size distribution of the sample and in particular from the standard deviation of sizes. It is therefore necessary to precede the observation of the material by some other method, for example with electron microscopy, and with this information to "calibrate" the Scherrer equation, calculating the constant K.

Investigation of the structure of crystalline $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ using the Reverse Monte Carlo (RMC method).

The model of "antibayerite" has been proposed to describe the structure of crystalline hydroxide. This structure, however, (i) cannot describe all the peaks of the XRD spectrum and (ii) leads to an overestimation of the density of the material. Therefore the crystal system of $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has not been determined so far.

In this study, the possible structure of $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was investigated using the RMC method. The main input data were: (i) the proportion of atoms Cr, O and H, (ii) the basic octahedral coordination of Cr with six (6) O as ligands, (iii) the average density of the material as determined experimentally ($d=2,058 \text{ g/cm}^3$) and (iv) the experimental XRD.

A cube, with side $a=60,266 \text{ \AA}$ and volume $V=2,189 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$, was created as control volume. An amount of 1728 atoms of Cr, 10368 atoms of O and 15552 atoms of H were included in this volume. The atoms were arranged according to the constraints set for the basic octahedral units, but the overall initial layout of the octahedra was random.

The basic simulation parameter was the XRD spectrum. In particular, the experimental Pair Distribution Function (PDF) was calculated based on the Fourier

transformation of experimental XRD data. During the execution of RMC model, for any arrangement of atoms in the control volume, a theoretical PDF is calculated and compared with the experimental one. The comparison can be made either between the PDF (theoretical-experimental) or between the XRD, nevertheless PDF allows a more accurate evaluation of the periodicity of structure. At every calculation cycle the atoms are moved within the control volume with a pseudo-random way to minimize the differences between experimental and theoretical PDF.

The application of RMC model resulted in a satisfactory correlation between experimental and theoretical PDF. However, the arrangement of atoms in the control volume did not show the expected periodicity. It was not possible to determine the exact periodic structure of the material. Nevertheless significant conclusions were obtained, which can be exploited in future studies of the structure. Specifically:

(a) The most likely pairs of atoms, whose distances are involved in the unidentified XRD peaks, were determined.

(β) An arrangement involving coordination of Cr with eight (8) atoms of Cr at a distance of 4,60 Å, and 3 more Cr atoms at the distance of 4,87 Å, is a possible structure requiring further investigation.

These data significantly limit the number of possible crystallographic groups (space groups) that could form the basis of the periodic structure. Therefore, if they are incorporated to the restrictions of RMC model, they may effectively lead to the identification of possible crystalline structure.

1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Εισαγωγή

Το χρώμιο είναι ένα στοιχείο εξαιρετικά σημαντικό για τον άνθρωπο καθώς τόσο η απουσία του όσο και η παρουσία του ανάλογα με την ποσότητα αλλά και την μορφή που το προσλαμβάνει ένας οργανισμός μπορεί να προκαλέσει πολλά προβλήματα υγείας. Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) σε μικρές ποσότητες ρυθμίζει την γλυκόζη και τον μεταβολισμό των λιπιδίων στον άνθρωπο και η έλλειψη του προκαλεί μια ασθένεια που ονομάζεται “απώλεια χρωμίου”, αντίθετα το εξαθενές χρώμιο Cr(VI) είναι εξαιρετικά τοξικό και προκαλεί μεταλλάξεις σε ανθρώπους και φυτά.

Το χρώμιο συναντάται σε φυσικά κοιτάσματα κυρίως με τη μορφή του ορυκτού «χρωμίτης» και στα υγιή εδάφη και νερά απαντάται σε μικροποσότητες της τάξης των 5-3000 ppm και 5-50 ppb αντίστοιχα. Επίσης απαντάται ως ρύπος σε εδάφη και νερά στα οποία βρίσκεται κυρίως με τη μορφή χρωμικών ιόντων.

Η διαλυτότητα του χρωμίου στα φυσικά υδατικά συστήματα αλλά και στο σύστημα νερού εδάφους εξαρτάται κυρίως από την οξειδωτική του βαθμίδα καθώς το Cr(VI) πέρα του ότι είναι εξαιρετικά τοξικό είναι και ιδιαίτερα διαλυτό έναντι του Cr(III) το οποίο είναι σαφώς λιγότερο τοξικό αλλά και πιο σταθερό. Οι τεχνολογίες της αποκατάστασης εδαφών αλλά και της απορρύπανσης υδάτινων σωμάτων βασίζονται στην ιδιότητα αυτή, δηλαδή στη μεγαλύτερη σταθερότητα του Cr(III). Περιλαμβάνουν δηλαδή σχεδόν πάντα ένα στάδιο αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III), εφαρμόζοντας διάφορες μεθόδους χημικής ή βιολογικής αναγωγής. Το τρισθενές Cr(III) απομακρύνεται από την υδατική φάση και δεσμεύεται στη μορφή δυσδιάλυτων στερεών ενώσεων, συνήθως απλών ή μικτών υδροξειδίων. Όταν η αναγωγή πραγματοποιείται παρουσία σιδήρου, π.χ. με τη δράση στοιχειακού μεταλλικού σιδήρου (Fe₀) ή με τη δράση ιόντων δισθενούς σιδήρου (Fe(II)), οι ενώσεις που προκύπτουν είναι μικτά υδροξείδια Fe(III)-Cr(III) και έχουν γενικό χημικό τύπο Fe_(1-x)Cr_x(OH)₃. Όταν η αναγωγή γίνεται με άλλα μέσα όπως ενώσεις του θείου, οργανικά αντιδραστήρια, κλπ., τα στερεά που καταβυθίζονται είναι απλά υδροξείδια του Cr με γενικό χημικό τύπο Cr(OH)₃·xH₂O.

1.2 Μελέτες διαλυτότητας των απλών υδροξειδίων του Cr(OH)₃·xH₂O

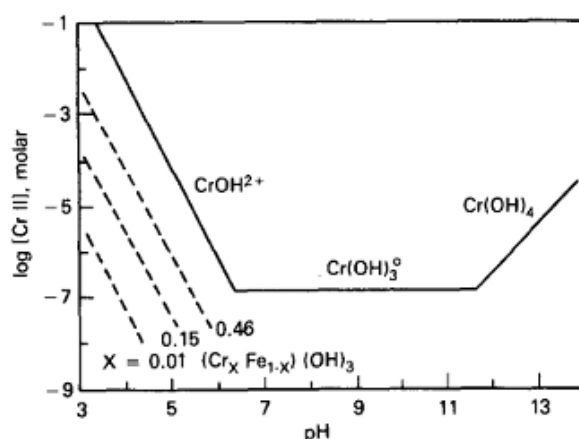
Ο Rai και οι συνεργάτες του [1-4] έχουν μελετήσει λεπτομερέστατα τις στερεές φάσεις του Cr(III) τόσο στα υδατικά διαλύματα όσο και κατά την επεξεργασία υδατικών αποβλήτων, καθώς επίσης και το είδος των υδατοδιαλυτών συμπλόκων του Cr(III) αλλά και τις σταθερές σχηματισμού τους .

Πριν από τις μελέτες του Rai και των συνεργατών του [4] οι πληροφορίες που υπήρχαν ήταν από τα θερμοχημικά δεδομένα των Baes and Mesmer (1976). Τα αποτελέσματα των οποίων ήταν: α) σε pH μικρότερο του 6 κυριαρχούν τα πολυπυρινικά είδη $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}]$, β) το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζει επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά και γ) η διαλυτότητα του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ είναι πάνω από τα όρια του πόσιμου νερού (10^{-6} M) σε ολόκληρο το εύρος του pH.

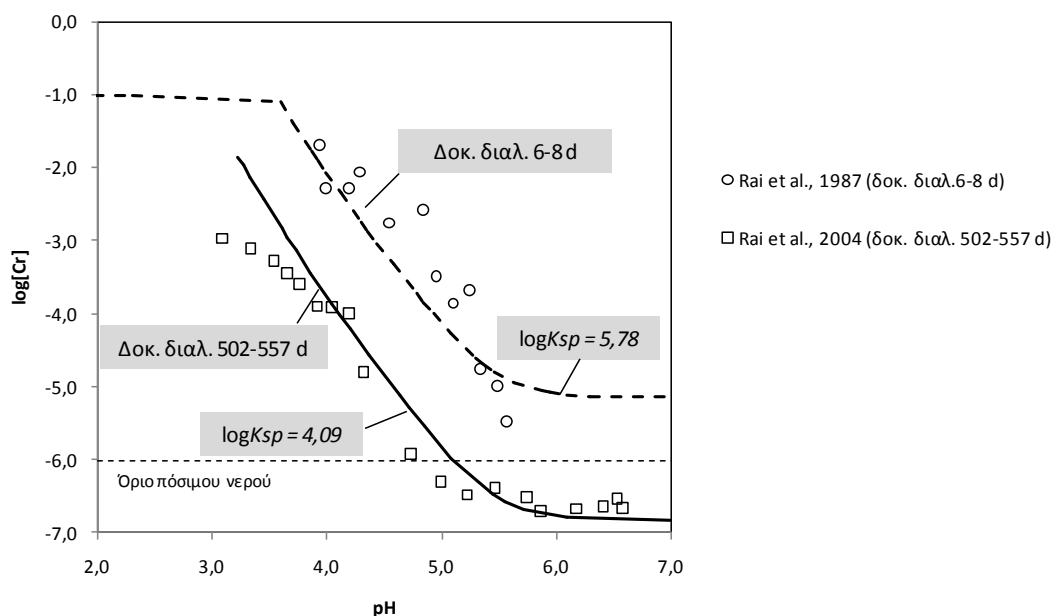
Ο Rai και οι συνεργάτες του [4] επανεξέτασαν το σύνολο των θερμοδυναμικών δεδομένων, ταυτοποίησαν τα σημαντικότερα υδροξοδύμπλοκα του $\text{Cr}_{(\text{III})}$ και προσδιόρισαν νέες σταθερές σχηματισμού τόσο για το υδροξείδιο όσο και για τα σύμπλοκα. Στην μελέτη τους πραγματοποίησαν σε ευρεία κλίμακα του pH δοκιμές καταβύθισης του υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ και έλεγχο της διαλυτότητάς του. Στα αποτελέσματά τους επισημαίνουν ότι: α) τα πολυπυρινικά είδη δεν παίζουν σημαντικό ρόλο κάτω από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και β) η διαλυτότητα του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ διατηρεί συγκεντρώσεις χρωμίου κάτω από τα όρια του πόσιμου νερού (50μg/l με pH 6-12).

Στα πλαίσια της περιβαλλοντικής αποκατάστασης και περιορισμό-ελέγχου του Cr στο περιβάλλον η μελέτη των Sass και Rai [5] έδειξε, πέρα από το ότι τα οξειδία $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$ έχουν χαμηλότερη διαλυτότητα από το $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ότι καθώς ο Fe παρουσιάζεται στο περιβάλλον σε μεγάλες ποσότητες παρουσιάζουν μία ταχεία κινητική διάλυσης/κατακρήμνισης. Στοιχείο το οποίο είναι σημαντικό για τον έλεγχο της διαλυτότητας του Cr στο περιβάλλον. Καθώς το $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$ είναι στερεό διάλυμα η διαλυτότητά του εξαρτάται από το γραμμομοριακό κλάσμα του χρωμίου στο στερεό διάλυμα, έτσι όσο μικρότερο είναι το γραμμομοριακό κλάσμα τόσο μικρότερη η διαλυτότητα. Έτσι για παράδειγμα γραμμομοριακά κλάσματα <0.1 που αναμένονται σε φυσικά περιβάλλοντα η καταβύθιση του στερεού διαλύματος διατηρεί το διαλυμένο $\text{Cr}_{(\text{III})}$ κάτω από τα όρια του πόσιμου νερού για pH 4-12. Σημαντικό στοιχείο επίσης είναι το ότι η ενέργεια σχηματισμού του $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$ είναι μικρότερη έναντι του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ έτσι το στερεό διάλυμα αναμένεται να σχηματίζεται πρώτο στα γεωλογικά υλικά.

Οι Rai και Szelmeczka έδειξαν [6] ότι η συγκέντρωση του υδατικού χρωμίου σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας από μονάδες καύσης του άνθρακα μπορούσε να προβλεφθεί και να ελέγχεται από μικτά υδροξείδια $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$ τον οποίον το γραμμομοριακό κλάσμα του Cr είναι [0,04-0,07]. Τα δεδομένα που χρησιμοποίησαν ήταν: α) ότι το $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$ σχηματίζεται κατά προτίμηση έναντι του $\text{Cr}(\text{OH})_3$, β) ότι η διαλυτότητα του $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$ στα υδατικά διαλύματα εξαρτάται από το γραμμομοριακό κλάσμα του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ και γ) ότι η συγκέντρωση του $\text{Cr}_{(\text{III})}$ σε υδατικά διαλύματα μπορεί να προβλεφθεί από τα θερμοδυναμικά δεδομένα [4, 5].



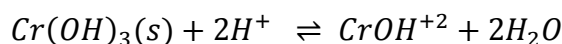
Σχήμα 1.2.1. Στερεές φάσεις που ελέγχουν τη διαλυτότητα του Cr(III) [5].



Σχήμα 1.2.2. Τα πειραματικά δεδομένα και οι θεωρητικά υπολογιζόμενες καμπύλες με βάση τις δύο μελέτες [2, 4] σχετικά με τη διαλυτότητα του υδροξειδίου Cr(OH)₃ στην όξινη περιοχή pH. Στη μελέτη του 1987 η διάρκεια των δοκιμών διαλυτότητας ήταν 6-8 ημέρες και σε αυτή του 2004, 502-557 ημέρες. Οι καμπύλες υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του Visual Minteq χρησιμοποιώντας για όλα τα υδροξοσύμπλοκα του Cr(III) τις θερμοδυναμικές σταθερές των πρόσφατων δημοσιεύσεων [1, 2] και για τη σταθερά διαλυτότητας του Cr(OH)₃ δύο διαφορετικές τιμές logK_{sp}=5,78 και 4,09.

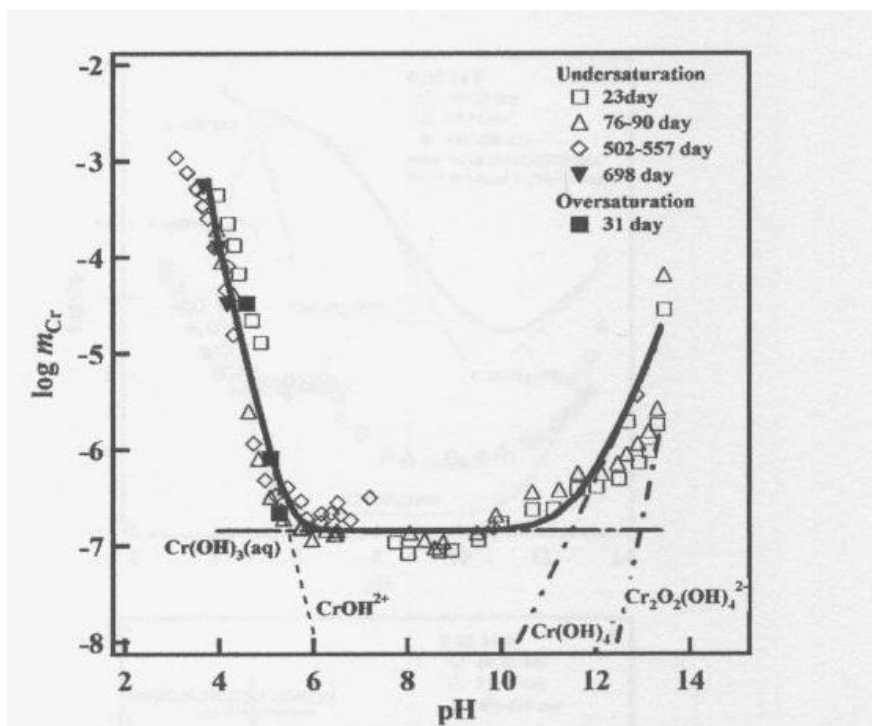
Σε μεταγενέστερες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν [1-3] έγιναν δοκιμές καταβύθισης και διαλυτότητας Cr(OH)₃ που έδειξαν ότι χρειάζονται πολύ μεγαλύτεροι χρόνοι επαφής του στερεού με το υδατικό διάλυμα για αποκατασταθούν

συνθήκες ισορροπίας, ιδιαίτερα στα όξινα pH. Κάτι που δεν είχε προσδιοριστεί στην πρώτη μελέτη του 1987 [4] καθώς οι δοκιμές διαρκούσαν 6-8 μέρες με αποτέλεσμα οι τιμές της διαλυτότητας να είναι ιδιαίτερα ψηλά σε σχέση με την κατάσταση ισορροπίας που προσδιορίστηκε στις μελέτες του 2002 και 2004 που διήρκησαν 557 μέρες. Έτσι για την περιγραφή των καινούριων δεδομένων χρειάστηκε να επαναπροσδιορίσουν τις τιμές των θερμοδυναμικών σταθερών του συστήματος Cr(III)-H₂O και κυρίως την σταθερά K_{sp} του υδροξειδίου Cr(OH)₃. Η K_{sp} στην όξινη περιοχή προσδιορίστηκε με βάση το υδροξοσύμπλοκο CrOH²⁺ σύμφωνα με την αντίδραση:

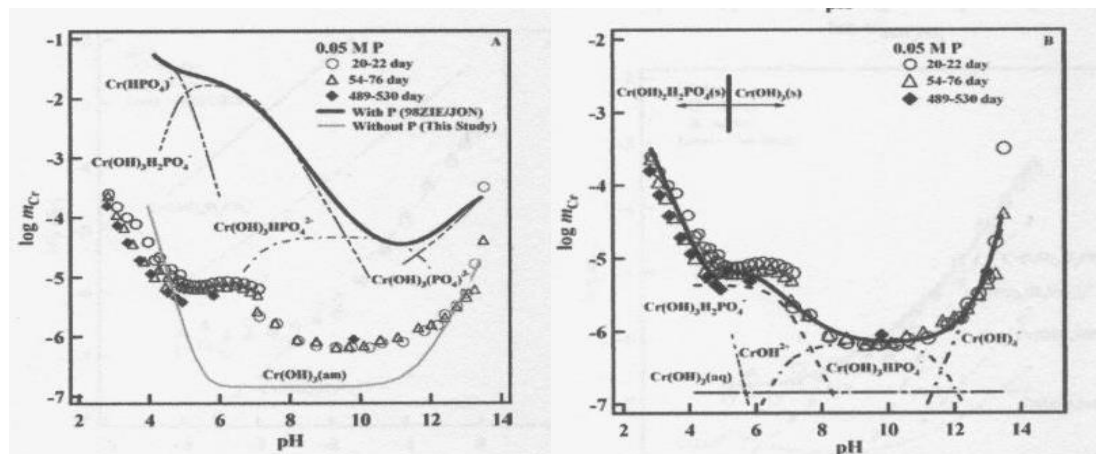


Η K_{sp} διαφοροποιήθηκε σημαντικά καθώς το 1987 η τιμή log K_{sp} = 5.78 και το 2004 log K_{sp} = 4.09. Στο σχήμα 1.2.2 είναι εμφανής η μετακίνηση της καμπύλης προς τα όξινα όταν αυξήθηκε ο χρόνος επαφής του Cr(OH)₃ με το υδατικό διάλυμα.

Η διαλυτότητα του υδροξειδίου Cr(OH)₃ σε όλο το εύρος των τιμών pH που διερευνήθηκε [1-4] παρουσιάζεται στο σχήμα 1.2.3. Επίσης μελετήθηκε η διαλυτότητα του υδροξειδίου σε διάφορα υδατικά διαλύματα, παρουσία ανθρακικών ιόντων, φωσφορικών ιόντων, κλπ. Τα συστήματα που εξετάστηκαν ήταν Cr(OH)₃ - NaOH, Cr(OH)₃ - NaOH - NaNO₃ [1], Cr(OH)₃ - K⁺ - H⁺ - OH⁻ - CO₂ - HCO₃⁻ - CO₃²⁻ - H₂O [3] και Cr(OH)₃ - Na⁺ - OH⁻ - H₂PO₄⁻ - PO₄³⁻ - H₂O [2].



Σχήμα 1.2.3: Διαλυτότητα του Cr(OH)₃ συναρτήσει του pH σε συνθήκες υπό- και υπερερεσμού σε διαλύματα HCl/NaOH [2].



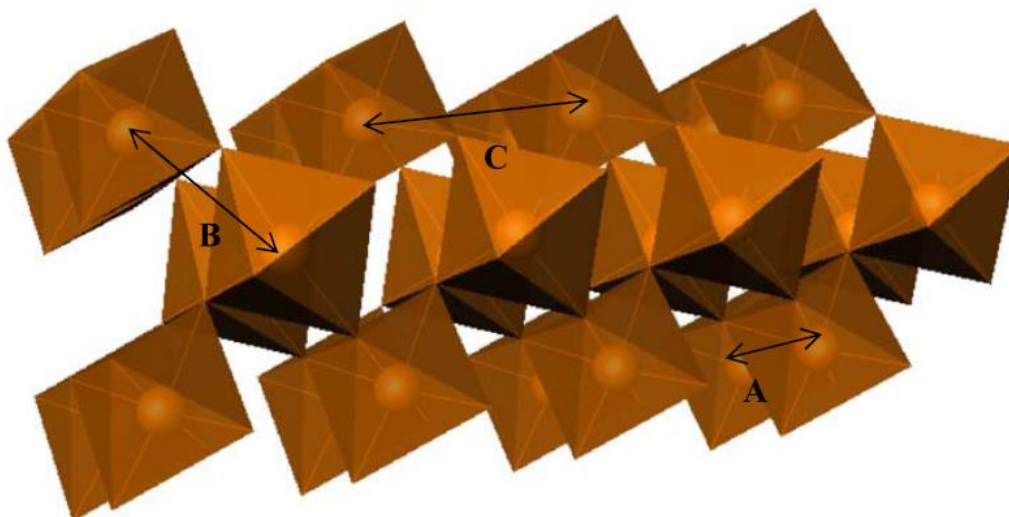
Σχήμα 1.2.4: Η επίδραση της παρουσίας φωσφορικών ιόντων στη διαλυτότητα του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [2].

1.3 Άμορφα και κρυσταλλικά υδροξείδια $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Μελέτες δομής των υδροξειδίων

1.3.1 Άμορφα υδροξείδια

Ο Rai και η ομάδα του καθώς και άλλοι ερευνητές [5, 7, 8] κατά τις μελέτες τους χαρακτήρισαν τα υδροξείδια του Cr ως άμορφα όταν τα εξέτασαν με περιθλασιμετρία XRD. Ο χημικός τύπος του υδροξειδίου που αποδίδεται σε αυτήν την άμορφη ένωση συμπίπτει με εκείνη του άνυδρου υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Η τοπική ατομική διάταξη του άμορφου υδροξειδίου μελετήθηκε με τεχνικές EXAFS από τους Charlet and Manceau [9], τον Fendorf [10], και τον Rai [2, 3]. Η φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X (X-ray Absorption Spectroscopy) ή απορρόφηση ακτίνων X λεπτής υφής (X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) αποτελεί τεχνική για την μελέτη της δομής των ηλεκτρονίων και της διάταξης των γειτονικών ατόμων γύρω από ένα κεντρικό άτομο, μέχρι μια απόσταση περίπου 5 Å από το κεντρικό άτομο. Εφαρμόζεται τόσο σε κρυσταλλικά όσο και σε άμορφα υλικά και προϋποθέτει πηγή ακτινοβολίας τύπου σύγχροτρου (Synchrotron). Ο Rai [2, 3] συνέκρινε το φάσμα EXAFS στην ακμή Cr-K του άμορφου υδροξειδίου με πρότυπες ενώσεις οξειδίων και υδροξειδίων $\text{Cr}_{(\text{III})}$, όπως οι κρυσταλλικές ενώσεις Cr_2O_3 , $\alpha\text{-CrOOH}$ και $\beta\text{-CrOOH}$ και το άμορφο $\gamma\text{-CrOOH}$. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η τοπική δομή του άμορφου υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ είναι παρόμοια με εκείνη του $\gamma\text{-CrOOH}$, σύμφωνα με τις προηγούμενες μελέτες των Charlet και Manceau [9] και του Fendorf [10]. Η δομή φαίνεται να αποτελείται από αλυσίδες πολυέδρων CrO_6 που μοιράζονται δύο ακμές οι οποίες συνδέονται με άλλες διμερείς αλυσίδες μέσω μίας ομάδας υδροξυλίου. Η αναπαράσταση της προτεινόμενης δομής του άμορφου στερεού υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$, καθώς και οι ενδοατομικές αποστάσεις [3], παρουσιάζονται στο σχήμα 1.3.1.

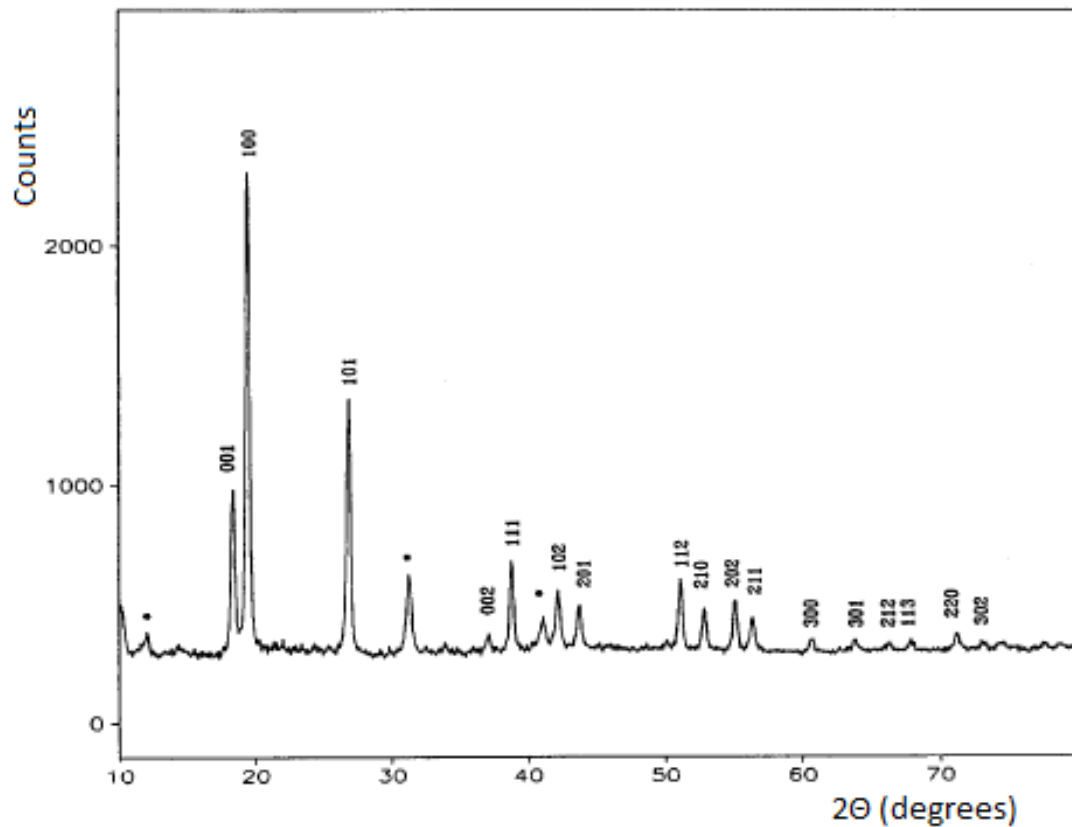


Σχήμα 1.3.1: Σχηματική αναπαράσταση της τοπικής δομής του άμορφου υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [3]. A = 2,99 Å σύνδεση ακμής μεταξύ οκταέδρων CrO_6 . B = 3,30 Å σύνδεση γωνίας (120°). C = 3,85 Å σύνδεση γωνίας (170°).

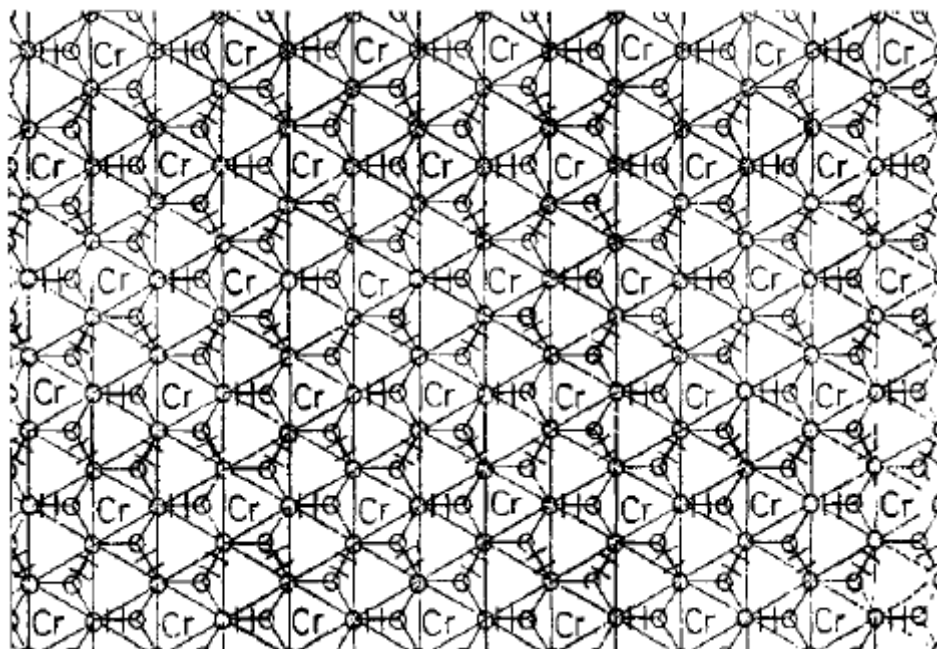
1.3.2 Το κρυσταλλικό υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Οι πρώτες αναφορές για την ύπαρξη ενός ένυδρου κρυσταλλικού υδροξειδίου του $\text{Cr}_{(\text{III})}$ ανάγονται στην δεκαετία του 1930. Εντούτοις για πολλές δεκαετίες επικρατούσε ασάφεια ως προς τον ακριβή μοριακό τύπο και ως προς τη δομή του υδροξειδίου. Οι Giovanoli [11] ήταν οι πρώτοι που αναφέρθηκαν με σαφήνεια στο τριένυδρο υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και προσπάθησαν να περιγράψουν την κρυσταλλική του δομή με βάση το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X. Απέδωσαν το φάσμα του XRD στην ύπαρξη μιας εξαγωνική κυψελίδας, με παραμέτρους $a=5,31$ Å και $c=4,87$ Å, και χαρακτήρισαν την δομή ως «αντι-μπαγιερτική». Εντούτοις 4 ανακλάσεις σε $d= 7,46, 2,877, 2,207$ και $1,329$ Å δεν περιγράφηκαν με την προτεινόμενη δομή και δεν έχουν μέχρι σήμερα ερμηνευθεί (σχήμα 1.3.2).

Οι ίδιοι οι Giovanoli κ.α. αναφέρουν ότι ίσως υπάρχουν εξαγωνικές κυψελίδες μεγαλύτερων διαστάσεων, αλλά η ακριβής μοναδιαία κυψελίδα παραμένει άγνωστη. Η δομή που παρουσίασαν φαίνεται στο Σχήμα 1.3.3.

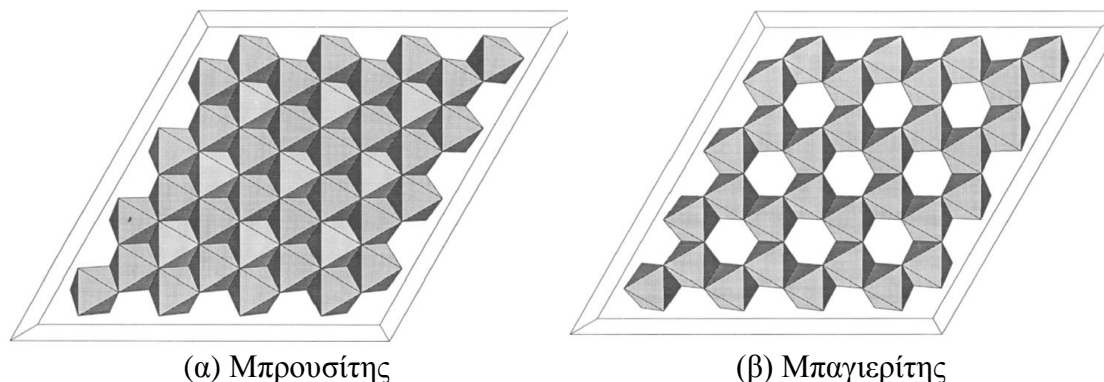


Σχήμα 1.3.2: Απεικόνιση του XRD, στο οποίο είναι σημειωμένες οι κορυφές εκείνες που δεν έχουν ακόμα ερμηνευτεί [12].

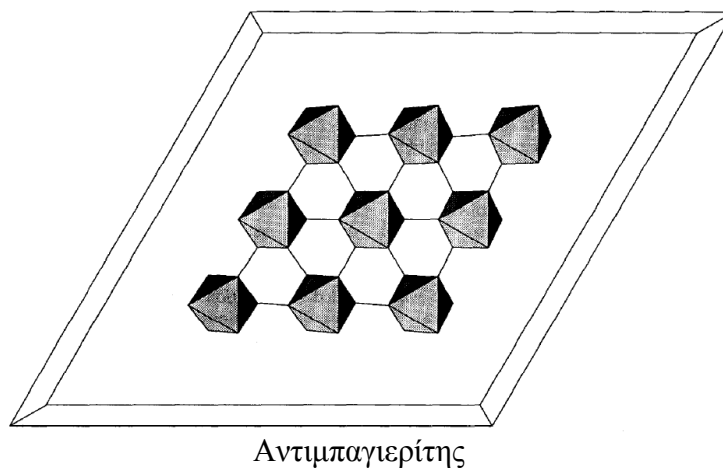


Σχήμα 1.3.3: Απεικόνιση των εξαγώνων που πρότειναν οι Giovanoli [11] με φανερούς τους δεσμούς υδρογόνου που ενώνουν τα οκτάεδρα.

Για την κατανόηση της αντι-μπαγιερίτης δομής που προτείνουν οι Giovanoli θα γίνει μια σύντομη αναφορά στις δομές του μπαγιερίτη, $\text{Al}(\text{OH})_3$, και του μπρουσίτη, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, που παρουσιάζουν σημαντικές αναλογίες με την αναφερόμενη δομή. Και τα δύο αυτά υδροξείδια αποτελούνται από οκτάεδρα στο κέντρο των οποίων βρίσκεται το μεταλλικό στοιχείο και στις 6 κορυφές τα οξυγόνα 6 υδροξυλίων. Τα οκτάεδρα μοιράζονται μεταξύ τους ακμές, όπως φαίνεται στα σχήματα 1.3.4 (α) και (β), και διατάσσονται σε παράλληλα φύλλα. Οι απεικονίσεις στο σχήμα 1.3.4 περιγράφουν αυτά τα παράλληλα φύλλα, τα οποία μπορούν να θεωρηθούν ως κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα c.



Σχήμα 1.3.4: Αναπαράσταση των φύλλων (α) μπρουσίτη και (β) μπαγιερίτη, κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα c, στα οποία οι δομικές μονάδες οκταέδρων μοιράζονται μεταξύ τους ακμές [12].



Σχήμα 1.3.5: Αναπαράσταση των φύλλων αντι-μπαγιερίτη, που προτείνεται για τη δομή του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Οι γραμμές που συνδέουν τα οκτάεδρα αντιστοιχούν σε δεσμούς υδρογόνου [12].

Όπως φαίνεται στα σχήματα 1.3.4 (α) και (β), η προβολή των οκταέδρων στο επίπεδο αντιστοιχεί σε ένα συνεχές δίκτυο κανονικών εξαγώνων. Στην περίπτωση του μπρουσίτη (Σχήμα 1.3.4(α)) όλα τα εξάγωνα καταλαμβάνονται από οκτάεδρα, ενώ στην περίπτωση του μπαγιερίτη (Σχήμα 1.3.4(β)) καταλαμβάνονται τα 2/3 των εξαγωνικών θέσεων. Στην προτεινόμενη δομή του αντι-μπαγιερίτη (Σχήμα 1.3.5) τα

οκτάεδρα του υδροξειδίου του χρωμίου, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, καταλαμβάνουν το 1/3 των διαθέσιμων εξαγωνικών θέσεων. Συγκρίνοντας τα σχήματα 1.3.4(β) και 1.3.5 είναι φανερό ότι ο αντιμπαγιερίτης μοιάζει σαν να αντιστοιχεί στην «αρνητική» εικόνα του μπαγιερίτη, εμφανίζοντας πολύεδρα στα κενά και κενά στα πολύεδρα. Τα οκτάεδρα στον αντιμπαγιερίτη είναι σχετικά απομονωμένα και συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου.

Στον Πίνακα 1.3.1. συνοψίζονται τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά των μπρουσίτη, μπαγιερίτη και τρι-ένυδρου υδροξειδίου του χρωμίου. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.3.1 ο μπρουσίτης και μπαγιερίτης είναι πλήρως χαρακτηρισμένοι, ενώ για το $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ δεν είναι γνωστά το σύστημα κρυστάλλωσης και τα ακριβή χαρακτηριστικά της μοναδιαίας κυψελίδας.

Πίνακας 1.3.1: Κρυσταλλικά χαρακτηριστικά μπρουσίτη, μπαγιερίτη και $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Μοριακός τύπος	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Κρυσταλλικό σύστημα	Τριγωνικό	Μονοκλινές	?
Πυκνότητα (από μέτρηση)	2.39 g/cm ³	2.53 g/cm ³	2.185 g/cm ³
Πυκνότητα (από υπολογισμό)	2.368 g/cm ³	2.54 g/cm ³	?
Ομάδα συμμετρίας χώρου (Space Group)	$\text{P}\bar{3}\text{m1}$	$\text{P}2_1/\text{m}$?
Παράμετροι κυψελίδας	a = 3.142(1) Å, c = 4.766(2) Å	a = 5.0626 Å, b = 8.6719 Å, c = 9.4254 Å	a = 5.31 Å, c = 4.87 Å
		β = 90.26°	
Όγκος μοναδιαίας κυψελίδας	V 40.75 Å ³ (υπολογιζόμενος από μοναδιαία κυψελίδα)	V 413.79 Å ³ (υπολογιζόμενος από μοναδιαία κυψελίδα)	?
Z*	1	8	?

* Z= αριθμός μονάδων μοριακού τύπου ανά μοναδιαία κυψελίδα

1.4 Προηγούμενες μελέτες στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας

1.4.1 Σύνθεση, προσδιορισμός διαλυτότητας και μελέτες μετασχηματισμού άμορφων και κρυσταλλικών υδροξειδίων

Στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας πραγματοποιήθηκαν τρεις προηγούμενες μελέτες που περιελάμβαναν την παρασκευή, τη μελέτη της δομής και τον έλεγχο της διαλυτότητας υδροξειδίων του Cr(III).

Στη πρώτη της Γαϊτανάρου [13] εφαρμόστηκε διαδικασία «*επιταχυνόμενης γήρανσης*» του υδροξειδίου του χρωμίου διατηρώντας τον πολφό παρασκευής του υδροξειδίου στους 70°C για 60 περίπου ώρες. Μετά τη διαδικασία γήρανσης, ο πολφός διηθήθηκε, και το στερεό μετά την έκπλυσή του υποβλήθηκε σε *ξήρανση στους 70°C επί 24 ώρες*. Το συγκεκριμένο στερεό:

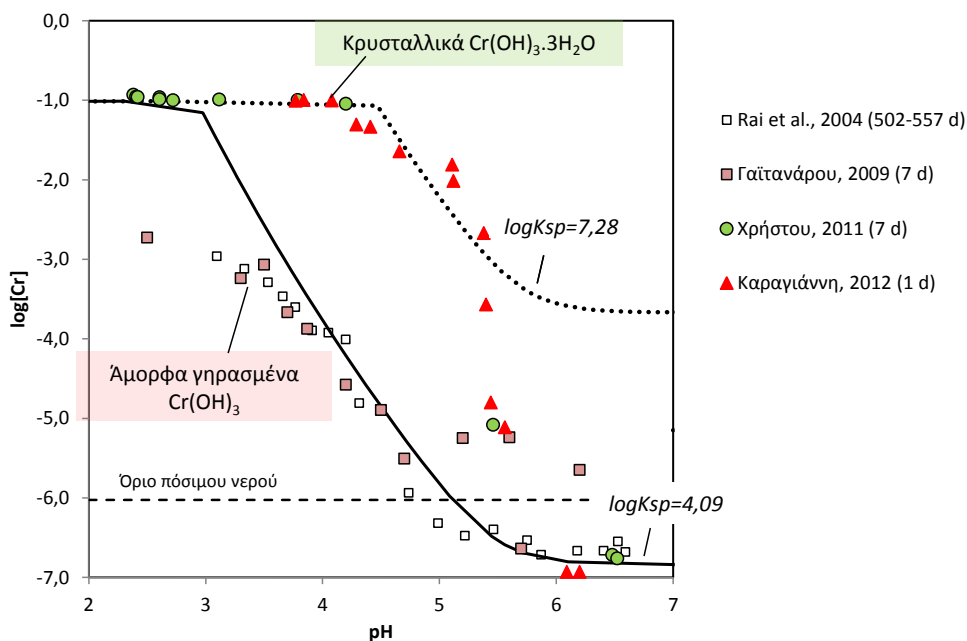
(α) ήταν **άμορφο** κατά την εξέταση με XRD και (β) παρουσίασε **χαμηλή διαλυτότητα στα όξινα pH**, αντίστοιχη των στερεών της μελέτης του Rai [2] στις δοκιμές διαλυτότητας διάρκειας 502-557 ημερών (Σχ. 1.4.1).

Σημειώνεται ότι οι δοκιμές διαλυτότητας της Γαϊτανάρου [13] είχαν διάρκεια 7 ημερών. Φαίνεται δηλαδή ότι η διαδικασία της *επιταχυνόμενης γήρανσης*, και πιθανόν και η *ξήρανση του στερεού στους 70°C*, είχε την ίδια επίπτωση στη σταθερότητα του υδροξειδίου Cr_(III) με τη διαδικασία της *φυσικής γήρανσης* στις δοκιμές των Rai [2] δηλαδή της διατήρησης των στερεών σε επαφή με το υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μεγάλο χρονικό διάστημα. Πρέπει να αναφερθεί ότι στην πειραματική διαδικασία των Rai [2] η καταβύθιση του υδροξειδίου και η κάθε δοκιμή διαλυτότητας γίνεται στον ίδιο φυγοκεντρικό σωλήνα, χωρίς να παρεμβάλλεται διαδικασία διήθησης και ξήρανσης.

Στις μελέτες του Χρήστου [14] και της Καραγιάννη [15] επιχειρήθηκε να αποφευχθούν όλα τα στάδια σχετικά υψηλών θερμοκρασιών κατά την παρασκευή και διαχείριση του υδροξειδίου του Cr_(III). Δηλαδή αμέσως μετά την καταβύθιση του υδροξειδίου, γινόταν διήθηση του στερεού, απομάκρυνση των ιόντων του μητρικού διαλύματος με διαπίδυση, ακολουθούσε και πάλι διήθηση, και τέλος εφαρμοζόταν η τεχνική της κρυοξήρανσης ή λυοφιλίωσης (freeze drying) για την απομάκρυνση της υγρασίας. Το στερεό που προέκυψε και στις δύο εργασίες:

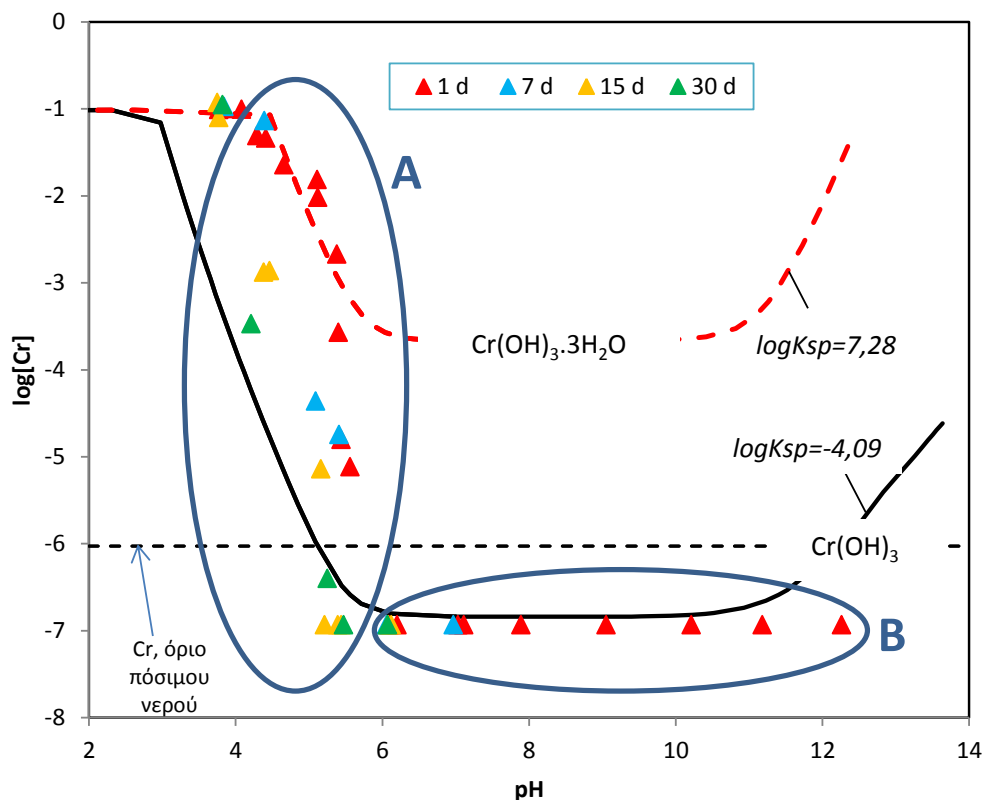
(α) ήταν **κρυσταλλικό** κατά την εξέταση με XRD και από τον συνδυασμό των χαρακτηριστικών του ταυτοποιήθηκε σαν Cr(OH)₃·3H₂O και (β) παρουσίασε **υψηλή διαλυτότητα στην όξινη περιοχή pH**.

Τα αποτελέσματα διαλυτότητας των κρυσταλλικών υδροξειδίων σε σύγκριση με τη διαλυτότητα των άμορφων παρουσιάζονται στο σχήμα 1.4.1. Όπως φαίνεται στο σχήμα στην περιοχή pH 4-5 η διαλυτότητα του κρυσταλλικού υδροξειδίου είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους υψηλότερη σε σύγκριση με τη διαλυτότητα του άμορφου υδροξειδίου.



Σχήμα 1.4.1: Διαλυτότητα άμορφων και κρυσταλλικών υδροξειδίων Cr(III) στην όξινη περιοχή pH. Σύγκριση αποτελεσμάτων Rai [2], Γαϊτανάρου [13], Χρήστου [14] και Καραγιάννη [15].

Η διπλωματική της Καραγιάννη περιελάμβανε τη μελέτη του μετασχηματισμού του κρυσταλλικού υδροξειδίου σε άμορφο, εφαρμόζοντας μια διαδικασία φυσικής γήρανσης, η οποία συνίστατο στην ανάμιξη του κρυσταλλικού υδροξειδίου με υδατικό διάλυμα σε διάφορα pH, από 4 μέχρι 11 και για διαφορετικούς χρόνους παραμονής, από 1 μέχρι 30 ημέρες. Τα αποτελέσματα διαλυτότητας στους διαφορετικούς χρόνους παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.4.2. Όπως φαίνεται στο σχήμα στα όξινα pH 4,0-5,5, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στο διάλυμα είναι υψηλότερες από αυτές που προβλέπει η ισορροπία με το άμορφο υδροξείδιο ακόμα και μετά από 30 ημέρες γήρανσης. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τη μελέτη των Rai [3] οι οποίοι χρειάστηκε να αφήσουν περισσότερο από 500 ημέρες τα υδροξείδια σε επαφή με το υδατικό διάλυμα για να επιτύχουν τις τελικές συγκεντρώσεις ισορροπίας. Σημειώνεται ότι τα τελικά στερεά που προέκυψαν από τις δοκιμές γήρανσης στα όξινα pH ήταν άμορφα. Η συμπεριφορά των δειγμάτων κρυσταλλικού $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$ που υποβλήθηκαν σε γήρανση σε $pH \geq 6$ ήταν διαφορετική. Η συγκέντρωση του Cr στο υδατικό διάλυμα ήταν πολύ χαμηλή από το πρώτο 24ωρο, όση προβλέπεται από την ισορροπία με το άμορφο υδροξείδιο, ενώ κατά την εξέταση των στερεών με XRD διαπιστώθηκε ότι παρέμεναν κρυσταλλικά ακόμη και μετά από γήρανση 30 ημερών.



Σχήμα 1.4.2. Η διαλυτότητα δειγμάτων κρυσταλλικού υδροξειδίου, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, που υποβλήθηκαν σε δοκιμές γήρανσης 1, 7, 15 και 30 ημερών σε διάφορα pH [15]. Τα τελικά στερεά που παρελήφθησαν μετά την γήρανση στα όξινα pH ήταν άμορφα (έλλειψη A), ενώ τα στερεά που υποβλήθηκαν σε γήρανση σε $\text{pH} \geq 6$ φάνηκαν κρυσταλλικά στο XRD (έλλειψη B).

Συμπερασματικά από τις παραπάνω μελέτες προκύπτει ότι στην συμπεριφορά του υδροξειδίου του χρωμίου όσο αφορά την περιβαλλοντική του σταθερότητα παρατηρείται μια ασυνήθιστη συμπεριφορά. Το χρώμιο παρόλο που είναι συγγενικό στοιχείο με τον σίδηρο καθώς ανήκουν στην ίδια ομάδα των στοιχείων μετάπτωσης και έχουν παραπλήσιες φυσικές και χημικές ιδιότητες με πολύ κοντινές ατομικές ακτίνες όπως και ατομικούς αριθμούς, τα οξείδια τους διαφέρουν σε ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό. Τα οξείδια του τρισθενούς σιδήρου $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (φερυδρίτης) είναι άμορφα και παρουσιάζονται ως ενδιάμεση και ασταθής φάση προς την δημιουργία σταθερότερων και κρυσταλλικών δομών όπως είναι ο FeOOH (γκαιτίτης ή ο λεπιδοκροκίτης) ή ο Fe_2O_3 (αιματίτης, που όμως είναι ιδιαίτερα αργή η διαδικασία σχηματισμού του), **αντίθετα τα οξείδια του τρισθενούς χρωμίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ είναι σταθερότερη δομή από την αντίστοιχη κρυσταλλική του χρωμίου $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ που φαίνεται να είναι κρυσταλλική κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και να αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν προς την δημιουργία του άμορφου υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$.**

Παράλληλα η συμπεριφορά του κρυσταλλικού υδροξειδίου κατά την διαδικασία γήρανσης, ιδίως στα ουδέτερα και αλκαλικά pH, δεν είναι εύκολο να ερμηνευτεί. Παραμένει δηλαδή αντιφατικό το γεγονός ότι κατά την εξέταση με XRD των στερεών προϊόντων γήρανσης *ανιχνεύεται το ασταθές κρυσταλλικό υδροξείδιο ενώ οι συγκεντρώσεις στην υδατική φάση αντιστοιχούν στο σταθερό άμορφο υδροξείδιο.*

1.4.2 Μελέτη της δομής του κρυσταλλικού υδροξειδίου με φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X (XAS)

Με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας απορρόφησης ακτίνων X (XAS), και πιο συγκεκριμένα με την ειδική τεχνική EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), προσδιορίζεται το είδος και ο αριθμός των ατόμων (αριθμός συναρμογής N, coordination number) που βρίσκονται σε διαδοχικές σφαίρες (shells), δηλαδή σε συγκεκριμένες αποστάσεις, γύρω από ένα κεντρικό άτομο, όπως π.χ. το Cr στην περίπτωση μας. Οι σφαίρες αυτές χαρακτηρίζονται ως πρώτη γειτονική, επόμενη γειτονική (first nearest shell, next nearest shell), κλπ. Οι αποστάσεις που μπορούν να ανιχνευτούν με το EXAFS δεν ξεπερνούν συνήθως τα 5 Å.

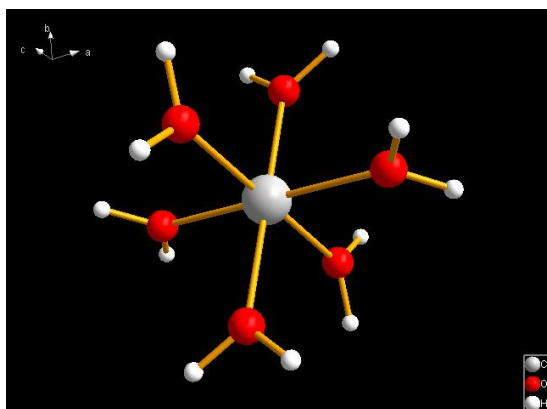
Οι Rai [3], κατά τη μελέτη του *άμορφου υδροξειδίου Cr(OH)₃(am)* με EXAFS, εντόπισαν γύρω από το Cr μια πρώτη σφαίρα από άτομα οξυγόνου σε απόσταση 1,98 Å με αριθμό συναρμογής N=6. Η πρώτη αυτή σφαίρα αντιστοιχεί στο τυπικό οκτάεδρο CrO₆. Εντόπισαν επίσης επόμενους φλοιούς που αντιστοιχούν σε γειτονικά Cr. Οι αποστάσεις Cr-Cr που προσδιορίστηκαν ήταν 2,99 Å (N=4,2), 3,30 Å (N=0,5) και 3,85 Å (N=0,4). Με βάση αυτές τις μετρήσεις συμπέραναν ότι τα οκτάεδρα CrO₆ συνδέονται μεταξύ τους με μία κοινή ακμή (διάταξη που ερμηνεύει την απόσταση Cr-Cr 2,99 Å) ή μοιράζονται ένα οξυγόνο κορυφής δημιουργώντας γωνίες Cr-O-Cr 120° ή 170° (διατάξεις που ερμηνεύουν τις αποστάσεις Cr-Cr 3,30 και 3,85 Å). Οι συγκεκριμένοι τρόποι σύνδεσης παρουσιάζονται στο σχήμα 1.3.1.

Στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, σε συνεργασία με ερευνητική ομάδα από το Τμήμα Φυσικής του ΑΠΘ, μελετήθηκε με EXAFS το *κρυσταλλικό υδροξείδιο Cr(OH)₃·3H₂O* [16]. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις synchrotron του Bessy (Βερολίνο, Γερμανία). Εντοπίστηκε καθαρά ο πρώτος φλοιός των γειτονικών οξυγόνων σε απόσταση 1,98 Å, που αντιστοιχεί στα οκτάεδρα CrO₆, αλλά ήταν πολύ ασθενές το σήμα που θα μπορούσε να αποδοθεί σε γειτονικά Cr. Επιβεβαιώθηκε δηλαδή το γεγονός ότι στο κρυσταλλικό Cr(OH)₃·3H₂O τα οκτάεδρα CrO₆ είναι σχετικά απομονωμένα, όπως προβλέπεται από την προτεινόμενη δομή αντιμπαγιερίτη (Σχήμα 1.3.5).

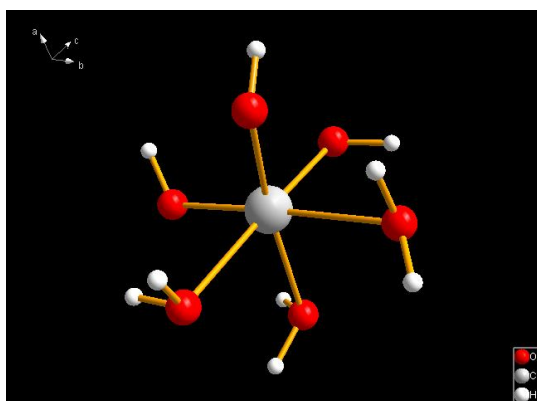
1.4.3 Μελέτη του μηχανισμού αποπρωτονίωσης του ενυδατωμένου Cr(III) με τη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας

Η εργαστηριακή σύνθεση του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και οι αντιφατικές πληροφορίες στη διεθνή βιβλιογραφία ως προς την δομή του αποτέλεσαν την αφετηρία για τη θεωρητική διερεύνηση της δημιουργίας και της πιθανής στερεοδομής του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς εφαρμόζοντας τη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) [17].

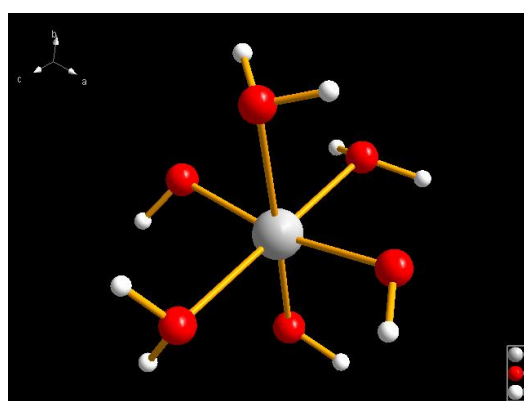
Στο σχήμα 1.4.3 δίνεται η αναπαράσταση της στερεοδομής του αρχικού ενυδατωμένου ιόντος $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Η αναπαράσταση προέκυψε με βάση τις ενδομοριακές αποστάσεις που υπολογίστηκαν θεωρητικά μέσω DFT [17]. Οι τιμές των αποστάσεων δίνονται στο Παράρτημα I.



(α) Αρχικό ενυδατωμένο κατιόν $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



(β) Στερεοϊσομερές fac $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$

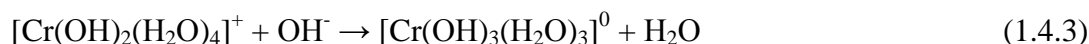
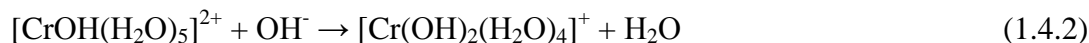
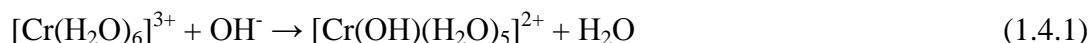


(γ) Στερεοϊσομερές mer $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$

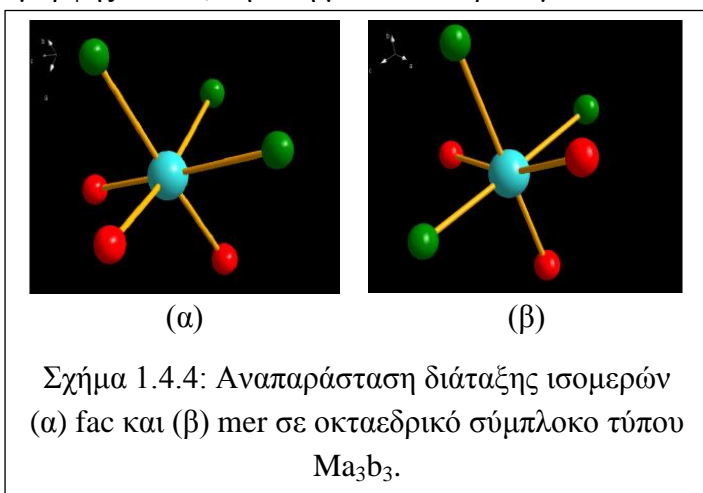
Σχήμα 1.4.3: Στερεοδομή (α) του αρχικού ενυδατωμένου ιόντος $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, και των δύο στερεοϊσομερών του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ (β) fac και (γ) mer. Η αναπαράσταση των δομών έγινε με βάση τις ενδομοριακές αποστάσεις που υπολογίστηκαν στην [17].

Το ένυδρο υδροξείδιο του χρωμίου δημιουργείται με διαδοχική αποπρωτονίωση του ενυδατωμένου κατιόντος $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, καθώς αυξάνεται το pH του υδατικού

διαλύματος. Τα τρία στάδια της αποπρωτονίωσης περιγράφονται από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η αποπρωτονίωση είναι αυτοκαταλυτική διαδικασία καθώς το ιδιαίτερα ηλεκτροθετικό Cr^{3+} έχει την τάση να κάνει πιο ισχυρό δεσμό με το O^{2-} απομακρύνοντας το πιο ασθενές ηλεκτροθετικό H^{1+} και ουσιαστικά μειώνοντας την απόσταση σε αυτό το δεσμό. Η αποπρωτονίωση συνεχίζεται για ακόμα δύο από τα υπόλοιπα πέντε νερά, μέχρις ότου σχηματιστεί το σύμπλοκο μηδενικού φορτίου $[\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^0$, το οποίο και καταβυθίζεται στη μορφή του στερεού κρυσταλλικού υδροξειδίου. Η τελική ένωση $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ έχει την δομή μιας διπλής τετραγωνικής πυραμίδας, δηλαδή ενός οκταέδρου, οι κορυφές του οποίου καταλαμβάνονται από τρία νερά και τρία υδροξύλια. Οκταεδρικά σύμπλοκα της μορφής Ma_3b_3 , δηλαδή με ένα κεντρικό μεταλλοκατιόν M, τρεις υποκαταστάτες a και



τρεις υποκαταστάτες b, μπορούν να δημιουργήσουν μόνο δύο στερεοϊσομερή, το fac (facial) και το mer (meridional), όπως φαίνονται στο σχήμα 1.4.4. Στο ισομερές fac, οι τρεις όμοιοι υποκαταστάτες βρίσκονται προς την ίδια πλευρά του οκταέδρου, ενώ στο ισομερές mer βρίσκονται σε ένα επίπεδο που περνάει από το

κεντρικό μεταλλοκατιόν.

Τα στερεοϊσομερή fac και mer του $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ παρουσιάζονται στο σχήμα 1.4.3 β και γ. Οι ακριβείς ενδομοριακές αποστάσεις όπως υπολογίστηκαν [17] δίνονται στο Παράρτημα Ι. Σημειώνεται ότι οι αποστάσεις Cr-O μεταξύ του Cr και του O των OH είναι συστηματικά μικρότερες (1,91-1,98 Å) σε σύγκριση με τις αποστάσεις μεταξύ του Cr και του O των H_2O (2,07-2,23 Å). Ένα από τα συμπεράσματα της συγκεκριμένης εργασίας είναι ότι ευνοείται ο σχηματισμός του ισομερούς fac. Συγκεκριμένα υπολογίστηκε ότι η αναλογία ισομερών fac προς mer κυμαίνεται μεταξύ 2:1 και 3:1.

1.5 Σκοπός της παρούσας εργασίας

Λόγω της περιβαλλοντικής σημασίας του χρωμίου αλλά και της ιδιαίτερης συμπεριφοράς του τριένυδρου κρυσταλλικού υδροξειδίου, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ όσο αφορά την σταθερότητα και την διαλυτότητα του, μένουν αναπάντητα κάποια ερωτήματα. α) Στις διάφορες τιμές pH ποια η θερμοδυναμική σταθερότητα του κρυσταλλικού υδροξειδίου. β) Κάτω από ποιες συνθήκες είναι κρυσταλλικό ή άμορφο το υδροξείδιο του χρωμίου και σε τι ποσοστά συμβαίνει αυτό, γ) ποια η διαδικασία/μηχανισμός αμορφοποίησής του και κατά συνέπεια γ) ποία η δομή του κρυσταλλικού υδροξειδίου.

Η μελέτη περιλαμβάνει ένα πειραματικό και ένα υπολογιστικό μέρος. Το πειραματικό μέρος εστιάζεται στον χαρακτηρισμό του υλικού, στη μελέτη της διαλυτότητας του σε ουδέτερα pH, καθώς και στη μελέτη του μετασχηματισμού του σε άμορφο. Το υπολογιστικό μέρος επικεντρώνεται στη διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής. Στις παραπάνω ενότητες αναφέρθηκαν προηγούμενες μελέτες πάνω στο τριένυδρο υδροξείδιο του χρωμίου οι οποίες περιέγραφαν ως μια πιθανή δομή για το κρυσταλλικό $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ την αντιμπαγιεριτική. Δεχόμενοι την πιθανότητα αυτή ανάγουμε πλέον το πρόβλημα στην εύρεση του τρόπου σύνδεσης της ή των δομικών μονάδων στο χώρο. Η μέθοδος που επιλέγουμε να προσεγγίσουμε το πρόβλημα είναι μέσω ευριστικών μεθόδων η προσομοιωμένη απόπτωση (simulated annealing) και (β) ανάστροφη Monte Carlo (RMC, Reverse Monte Carlo). Οι παραπάνω μέθοδοι στηρίζονται στον αλγόριθμο Metropolis.

2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 Παρασκευή του υλικού

Αντιδραστήρια: Χρησιμοποιήθηκε ένυδρο άλας νιτρικού χρωμίου [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] και KOH τα οποία προμηθευτήκαμε από την εταιρία Sigma.

Διαδικασία: Διαλύονται 40,4g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε 500ml απιονισμένο νερό και προστίθεται 330ml KOH 1M μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητη τιμή pH 7-8. Τα τελευταία 20ml προστίθενται σταγόνα-σταγόνα για να αποφευχθεί η απότομη αύξηση του pH. Εφαρμόζεται ισχυρή ανάδευση για την καλή ανάμειξη του διαλύματος. Κατόπιν γίνεται διαχωρισμός στερεού –υγρού με διήθηση και ακολουθεί απομάκρυνση των ιόντων (νιτρικά ιόντα) του μητρικού διαλύματος από το στερεό με την τεχνική της διαπίδωσης.



Σχήμα 2.1. Σωλήνες διαπίδωσης που περιέχουν το αιώρημα και είναι τοποθετημένοι σε λουτρό απιονισμένου νερού για την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων.

Η διαπίδωση, η μέθοδος που εφαρμόστηκε στο εργαστήριο, αποτελεί μία αποτελεσματική μέθοδο έκπλυσης. Πρόκειται για παρακράτηση του αιωρήματος σε

ειδικό σωλήνα που αποτελείται από ειδική μεμβράνη διαπίδυσης και τοποθέτηση του σωλήνα εντός του δοχείου που περιέχει ένα με δύο λίτρα απιονισμένο νερό. Τα ιόντα που περιέχονται στο αιώρημα έχουν την τάση να διαπερνούν τη μεμβράνη διαπίδυσης προς τη πλευρά του αραιού απιονισμένου νερού, ώστε να επέλθει ισορροπία ιόντων. Η φυσική της μεθόδου αυτής βασίζεται στην ώσμωση. Το νερό του δοχείου πρέπει να ανανεώνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα, με συχνότητα που καθορίζεται βάσει μετρήσεων αγωγιμότητας (περίπου μια φορά την μέρα). Από τη στιγμή που η τιμή της αγωγιμότητας του νερού προσεγγίσει τη τιμή του καθαρού απιονισμένου, όλη η περίσσεια έχει απομακρυνθεί από το διάλυμα. Η διαπίδυση μπορεί να διαρκέσει μερικές βδομάδες. Ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι δεν υπάρχει απώλεια δείγματος. Πριν από τη χρήση τους οι σωλήνες τοποθετούνται σε νερό που βράζει περίπου 20 λεπτά.

Αναφέρεται ότι η τάξη τιμών της αγωγιμότητας που μετρήθηκαν στο νερό, μετά το πρώτο 24ώρο ήταν 2-6mS και μετά το πέρας δύο εβδομάδων μετρήθηκε από 3-12 μ S με $1,5 \pm 0,2 \mu$ S την τιμή της αγωγιμότητας του απιονισμένου νερού.

Όσον αφορά την ξήρανση η συνήθης μέθοδος είναι η τοποθέτηση σε ξηραντήριο στους 40° C για περίπου 48 ώρες, για ένα δείγμα των 10g. Η θερμοκρασία είναι αρκετά χαμηλή για την αποφυγή αλλαγής των φάσεων, με γνωστές εξαιρέσεις τις περιπτώσεις των φερρυδρίτη και μαγνητίτη. Μετά την ξήρανση το υλικό λειοτριβείται. Για την αποφυγή ενδεχομένων μετασχηματισμών σε θερμοευαίσθητα υλικά, όπως εκτιμάται ότι είναι το υδροξείδιο του Cr(III), είναι προτιμότερη η ξήρανση του υλικού με λυοφιλίωση (freeze drying). Η λυοφιλίωση βασίζεται στο φαινόμενο της εξάχνωσης, δηλαδή μετατροπή του νερού της υγρασίας από τη στερεή φάση απ' ευθείας σε αέριο, χωρίς να περάσει δηλαδή από την υγρή φάση. Για αυτό τον λόγο πριν την εφαρμογή της μεθόδου το υλικό παρέμεινε στην κατάψυξη για περίπου 48 ώρες. Η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε και στην συγκεκριμένη εργασία. Από τη μέθοδο αυτή προκύπτει μια χαλαρή σκόνη που δεν χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία.

2.2 Χαρακτηρισμός του στερεού

2.2.1 Χημική ανάλυση

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του στερεού σε Cr έγινε πλήρης διαλυτοποίηση σε μικρή ποσότητα του δείγματος και προσδιορισμός της συγκέντρωσης Cr στο διάλυμα. Συγκεκριμένα διαλυτοποιήθηκαν 0,2gr στερεού σε 20 ml HCl 6N και στο διάλυμα που προέκυψε έγινε μέτρηση του χρωμίου με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας (AAS-flame) σε συσκευή Perkin Elmer 2100. Η περιεκτικότητα σε κρυσταλλικά νερά και υδροξείδια υπολογίστηκε με βάση τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης.

2.2.2 Διαφορική θερμιδομετρική – Θερμοσταθμική ανάλυση (DTA-TG)

Η οργανολογία της διαφορικής θερμιδομετρικής και θερμοσταθμικής ανάλυσης αποτελείται από έναν ζυγό, έναν φούρνο και σύστημα διαβίβασης αερίου που εξασφαλίζει την επιθυμητή ατμόσφαιρα (αδρανής, οξειδωτική ή αναγωγική). Κατά την διαδικασία της θερμιδομετρικής ανάλυσης λαμβάνει χώρα σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας και καταγράφονται (α) η απώλεια μάζας του υλικού και (β) η έκλυση ή απορρόφηση ενέργειας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε αδρανής ατμόσφαιρα (He) για να αποφευχθεί η οξείδωση του Cr_(III) σε Cr_(VI) και η θέρμανση έγινε από τους 15°C έως τους 1000°C, με ρυθμό 10°C/min.

2.2.3 Κρυσταλλογραφική Ανάλυση (Φασματομετρία περίθλασης Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction))

Το δείγμα (περίπου 0.5g) πακτώνεται σε δειγματοφορέα και η επιφάνεια του επιπεδοποιείται με ύαλο για τη σάρωση. Στη συνέχεια τοποθετείται σε φασματοφωτόμετρο Bruker D8 Focus με λογισμικό EVA και λάμπα Cu με μήκος κύματος 1.5404 Å όπου και μετράται σύμφωνα με τις εκάστοτε απαιτούμενες συνθήκες.

Το XRD αποτελεί μια μέθοδο χαρακτηρισμού ενός υλικού πολύ σημαντική στον τομέα της μεταλλουργίας αλλά και της τεχνολογίας υλικών καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για την ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων, σε σύγκριση με τα φάσματα γνωστών ενώσεων που υπάρχουν σε διαθέσιμες βάσεις δεδομένων, είτε για τον προσδιορισμό της δομής νέων κρυσταλλικών υλικών.

2.2.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM)

Το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων Jeol 2100 HR, ανήκει στα μεγάλα όργανα της Σχολής MMM. Το όργανο προσφέρει την δυνατότητα χαρακτηρισμού υλικών σε ναοκλίμακα, με υψηλές διακριτικές ικανότητες.

Για την προετοιμασία της ανάλυσης μικρή ποσότητα από τη σκόνη του υλικού προστίθεται σε αιθανόλη και στην συνέχεια σε λουτρό υπερήχων, για την καλύτερη διασπορά των σωματιδίων (διάσπαση συσσωματωμάτων). Στην συνέχεια μια σταγόνα του αιωρήματος αποτίθεται σε ειδικό χάλκινο δειγματοφορέα πλέγματος, διαμέτρου 3mm, επικαλυμμένο με film άνθρακα (copper carbon coated grid). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε δυναμικό επιτάχυνσης ηλεκτρονίων (accelerating voltage) τα 200 kV.

Κατά την παρατήρηση του δείγματος ελήφθησαν σε ορισμένες θέσεις φάσματα περίθλασης ηλεκτρονίων (Selected Area Electron Diffraction, SAED) για επιβεβαίωση της κρυσταλλικής δομής του υλικού σε επίπεδο ναοκλίμακας.

2.3 Μελέτη της διαλυτότητας και των μετασχηματισμών του κρυσταλλικού υδροξειδίου στην ουδέτερη περιοχή pH

2.3.1 Σκοπός των δοκιμών διαλυτότητας

Σε προηγούμενες μελέτες του εργαστηρίου Μεταλλουργίας [14, 15] έγιναν δοκιμές διαλυτότητας σε διάφορα pH με χρόνους παραμονής από 24 ώρες μέχρι 30 ημέρες. Οι δοκιμές αυτές έγιναν για τον έλεγχο της σταθερότητας του κρυσταλλικού υδροξειδίου σε διάφορα pH, καθώς και για τη μελέτη του μετασχηματισμού του κρυσταλλικού υδροξειδίου σε άμορφο συναρτήσει του χρόνου. Τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν στην Ενότητα 1. Όπως αναφέρθηκε με βάση τα αποτελέσματα αυτά δεν ήταν ερμηνεύσιμη η συμπεριφορά των υδροξειδίων στην ουδέτερη περιοχή pH ($\text{pH} > 6$). Δηλαδή τα στερεά παρουσίαζαν την διαλυτότητα του άμορφου υδροξειδίου, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ενώ κατά την εξέταση του στερεού υπολείμματος των δοκιμών με XRD, εμφανιζόταν η κρυσταλλική δομή του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Για τον λόγο αυτό στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικές δοκιμές διαλυτότητας στην ουδέτερη περιοχή pH και με μικρότερους χρόνους παραμονής 5 min, 1/2h, 1h, 5h και 24h. Παράλληλα έγινε λεπτομερέστερη ανάλυση των ακτινοδιαγραμμάτων XRD, που προέκυψαν στην παρούσα αλλά και σε προγενέστερες εργασίες, με στόχο την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών μετασχηματισμού του κρυσταλλικού υδροξειδίου.

2.3.2 Υλικά και εκτέλεση δοκιμών

Σε 2 γραμμάρια υλικού προστέθηκαν 400 ml νερού και τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη για ανάδευση. Στους χρόνους 5 min, 1/2h, 1h, 5h και 24h έγινε λήψη 25 ml αιωρήματος με σύριγγα, το οποίο διηθήθηκε από φίλτρα 0,20 μm . Στο διήθημα έγινε ανάλυση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Cr, με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Στα δείγματα στα οποία οι συγκεντρώσεις ήταν χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης της Ατομικής Απορρόφησης (0,3 mg/L), η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με φασματομετρία μάζας (ICP-MS).

2.4 Διερεύνηση κρυσταλλικής δομής με RMC

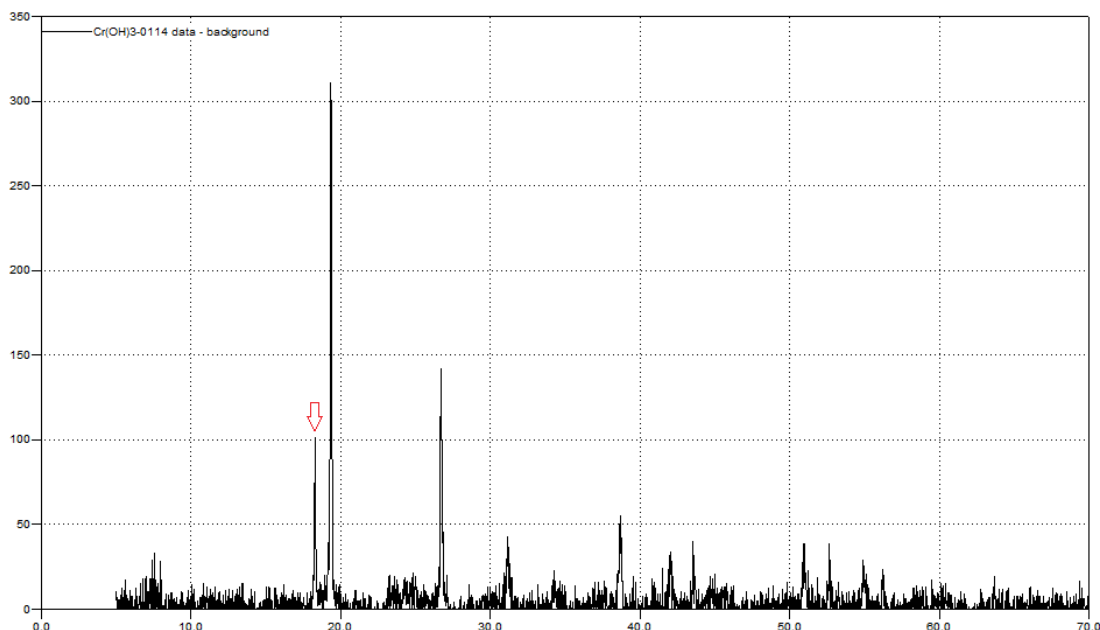
Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, λόγω της έλλειψης ταυτοποίησης τεσσάρων κορυφών του διαγράμματος περίθλασης της κρυσταλλικής μορφής $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, η δομή της τελευταίας δεν έχει πλήρως ταυτοποιηθεί σε κάποιο από τα κρυσταλλογραφικά συστήματα. Ωστόσο, η ερευνητική μας ομάδα έχει προηγουμένως αποδείξει ότι η δομή εντός της πρώτης σφαίρας συναρμογής αποτελείται από μείγμα δυο στερεοϊσομερών [17]. Αξιοποιώντας την πληροφορία αυτή στην παρούσα εργασία, τα πειραματικά πρωτογενή δεδομένα της μεθόδου XRD καθώς και την πυκνότητα του υλικού προσομοιώθηκαν με τη μέθοδο Reverse Monte Carlo (RMC).

Αναφέρουμε εδώ ότι η μέθοδος RMC είναι μια ευριστική μέθοδος προσδιορισμού της ατομικής δομής αμόρφων και κρυσταλλικών υλικών η οποία στηρίζεται στον αλγόριθμο καθολικής βελτιστοποίησης Metropolis Monte Carlo (MMC). Μια λεπτομερέστερη περιγραφή της μεθόδου RMC δίδεται στο Παράρτημα III. Όλες οι προσομοιώσεις στην παρούσα εργασία έγιναν μέσω της χρήσης του κώδικα RMC_POT [18] και του McMaille [19].

2.4.1 Μεταβλητές εισόδου της μεθόδου RMC

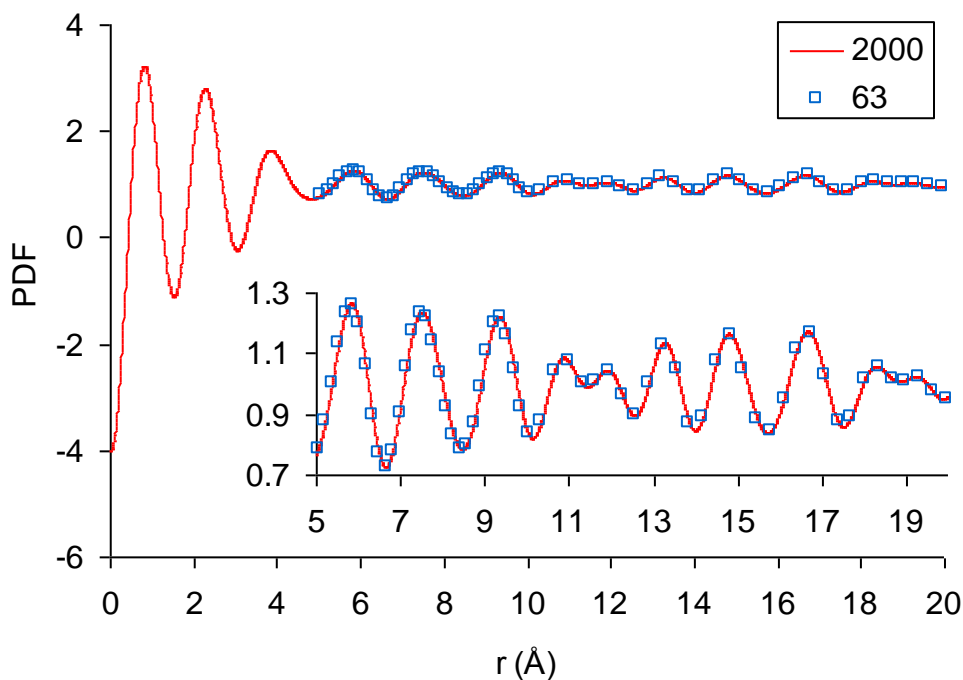
Η μέθοδος RMC απαιτεί την εισαγωγή ορισμένων θεμελιωδών παραμέτρων που θα περιγράψουν το υλικό και θα αποτελέσουν τους περιορισμούς που θα πρέπει να ικανοποιούνται κατά το πέρας της μεθόδου. Οι παράμετροι αυτές και οι τιμές τους στην παρούσα εργασία, είναι οι ακόλουθες:

1. Οι διαστάσεις του όγκου ελέγχου (προσομοίωσης) RMC. Κατά τη μέθοδο RMC, συγκεκριμένος αριθμός ατόμων Cr, O και H εγκλείεται εντός κυβικού όγκου ελέγχου, έτσι ώστε να τηρείται η στοιχειομετρία και κατ' επέκταση η πυκνότητα του υλικού. Ωστόσο, οι διαστάσεις του όγκου ελέγχου θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να περιέχονται εντός αυτών και πολλαπλάσια των μεγαλύτερων από τις ενδοατομικές αποστάσεις που απεικονίζονται στο διάγραμμα περίθλασης του υλικού, ώστε η μέθοδος RMC να έχει τη δυνατότητα να αναζητήσει την περιοδικότητα του συστήματος. Στην παρούσα μελέτη, η μεγαλύτερη ενδοατομική τέτοια απόσταση είναι 4.8475 Å όπως ταυτοποιήθηκε από την κορυφή στις 18.28° Σχήμα 2.4.1. Ως εκ τούτου, επιλέξαμε να υπάρχει χώρος για περίπου δώδεκα ενδοατομικές αποστάσεις των 5 Å η κάθε μια, σε κάθε διάσταση του κυβικού όγκου ελέγχου. Η τελευταία προσδιορίστηκε με βάση τον αριθμό ατόμων εντός του όγκου ελέγχου RMC και της πειραματικής μέτρησης πυκνότητας του υλικού με τη μέθοδο της λυκίθου. Η πυκνότητα που προσδιορίστηκε πειραματικά ήταν 2.058 g/cm³. Το πλήθος κάθε είδους ατόμων πολλαπλασιαζόμενο με την ατομική μάζα του ατομικού είδους (51.9166 για το Cr, 15.9994 για το O και 1.00794 για το H) και διαιρούμενο με τον αριθμό Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$) έδωσε τη συνολική μάζα (σε g) κάθε ατομικού είδους εντός του κυβικού όγκου ελέγχου. Η συνολική μάζα εντός του όγκου ελέγχου υπολογίστηκε ως το άθροισμα των επί μέρους μαζών και ήταν ίση με $4.505 \cdot 10^{-19}$ g και διαιρούμενη με τη μέση πυκνότητα του υλικού (2.058 g/cm³) έδωσε όγκο ίσο με $2.189 \cdot 10^5$ Å³. Η τρίτη ρίζα του όγκου αυτού μας έδωσε μήκος ακμής του κύβου ίσο με 60.266 Å, ο δε όγκος ελέγχου περιείχε 1728 άτομα Cr, 10368 άτομα O και 15552 άτομα H, προς ικανοποίηση του χημικού τύπου Cr(OH)₃·(H₂O)₃ και σύνολο 27648 άτομα.



Σχήμα 2.4.1: Ακτινοδιάγραμμα XRD του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ στο οποίο φαίνεται η κορυφή που βρίσκεται στις 18,28 μοίρες όπου από τον τύπο του Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$ υπολογίσαμε την απόσταση $d=4.8475$ η οποία είναι η μεγαλύτερη ταυτοποιημένη ενδοατομική απόσταση.

2. Η αριθμητική πυκνότητα του υλικού (μονάδες: άτομα/Å³). Αυτή υπολογίστηκε ως ο λόγος του συνολικού αριθμού ατόμων (27648 άτομα) προς τον όγκο του κυβικού όγκου ελέγχου ($2.189 \cdot 10^5$ Å³) που υπολογίστηκε στο προηγούμενο βήμα και ήταν ίση με 0.1263 άτομα/Å³.
3. Μέγιστες αποστάσεις ενδοατομικής προσέγγισης (cut offs, Å). Αυτές ορίζονται συνήθως ως τα αθροίσματα των ιοντικών (για ιοντικούς δεσμούς) ή ετεροπολικών (για ετεροπολικούς δεσμούς) ακτίνων ζευγών ατόμων. Στην παρούσα εργασία είχαν ως εξής: Cr-Cr 4.9, Cr-O 1.8, Cr-H 2.2, O-O 2.2, O-H 0.7, H-H 0.7 Å και ελήφθησαν από υπολογισμούς από βασικές αρχές (ab initio) που παρουσιάστηκαν στην εργασία των Antipas [17].
4. Η συνάρτηση κατανομής ζευγών (PDF) η προερχόμενη από μετασχηματισμό Fourier του συντελεστή δομής ακτίνων X. Η κατανομή αυτή φαίνεται στο Σχήμα 2.4.2 και αρχικά αποτελείτο από 2000 σημεία, τα οποία μειώθηκαν σε 63 με γραμμική παρεμβολή για την ταχύτερη εκτέλεση κάθε κύκλου της μεθόδου RMC. Η μέθοδος προσεγγίζει σε κάθε κύκλο της (δηλ. για νέα κίνηση ενός ατόμου εντός του όγκου ελέγχου) τη διαφορά μεταξύ της πειραματικής και θεωρητικής καμπύλης PDF με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.
5. Ο περιορισμός που αφορά τις γωνίες της οκταεδρικής συναρμογής του Cr. Η συναρμογή αυτή αφορά τους έξι αντικαταστάτες ατόμων O που είναι συναρμοζόμενοι γύρω από το Cr σε γωνίες που θεωρήθηκαν ίσες με 90° έκαστη.



Σχήμα 2.4.2. Διάγραμμα κατανομής ζευγών (PDF) προερχόμενο από μετασχηματισμό Fourier του συντελεστή δομής που ελήφθη από περίθλαση ακτίνων Χ. Τα αρχικά δεδομένα PDF αποτελούντο από 2000 σημεία (κόκκινη γραμμή) αλλά η εύρυθμη λειτουργία της μεθόδου RMC απαίτησε τη μείωσή τους σε λιγότερα των 100 σημείων και έτσι παρήχθησαν τα 63 σημεία PDF μέσω γραμμικής παρεμβολής (μπλε τετράγωνα). Στο εσωτερικό διάγραμμα απεικονίζεται σε μεγέθυνση το μέρος του φάσματος PDF μεταξύ 5 και 20 Å.

Ο περιορισμός αυτός απαιτούσε η κλίση των γωνιών O-Cr-O ατόμων O που βρίσκονταν σε αποστάσεις μεταξύ 1.9 και 2.3 Å από το κέντρο ατόμου Cr να είναι ίση με 90. Σημειώνεται ότι το ποσοστό, κατά το οποίο τόσο ο παρών περιορισμός όσο και αυτοί που θα περιγραφούν στη συνέχεια είναι δυνατό να ικανοποιηθούν, εξαρτάται από τη δυνατότητα της μεθόδου να συγκλίνει.

6. Περιορισμοί που αφορούν τη μέση συναρμογή ειδών ατόμων [17]. Ως εκ τούτου, ο πρώτος φλοιός συναρμογής περιγράφηκε με όρους περιορισμών συναρμογής ως εξής:

- Μέση συναρμογή του Cr από 6 O εντός του διαστήματος 1.9 – 2.3 Å.
- Μέση συναρμογή του O από 1.5 H εντός του διαστήματος 0.7 - 1.2 Å.
- Απουσία ατόμων O και H σε αποστάσεις μικρότερες των 1.9 Å.

Η συναρμογή Cr από άτομα του ίδιου είδους δεν προσδιορίστηκε a priori. Αυτό έγινε ώστε να αφηθεί ελεύθερος ο αλγόριθμος RMC να δημιουργήσει τη συναρμογή Cr-Cr με βάση τους υπόλοιπους περιορισμούς και, κυρίως, με βάση την πειραματική καμπύλη PDF. Εξ' άλλου το βασικό ζητούμενο της προσομοίωσης RMC είναι ο προσδιορισμός της συναρμογής Cr-Cr.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Χαρακτηρισμός του στερεού

3.1.1 Χημική σύσταση και πυκνότητα

Στον Πίνακα 3.1.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του στερεού που αφορούν την χημική του σύσταση και την πυκνότητά του. Όπως φαίνεται στον πίνακα η περιεκτικότητα σε Cr ανέρχεται σε 35,4% και η περιεκτικότητα σε νερά, όπως προσδιορίστηκε από την θερμοσταθμική ανάλυση, σε 53,7%. Οι τιμές αυτές προσεγγίζουν ικανοποιητικά τις προβλεπόμενες περιεκτικότητες με βάση τον θεωρητικό μοριακό τύπο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, στον οποίο αντιστοιχούν Cr 33,1% και H_2O 51,6%.

Η πυκνότητα του υλικού μετρήθηκε με τη μέθοδο της λυκίθου και βρέθηκε ίση με $2,058 \text{ g/cm}^3$.

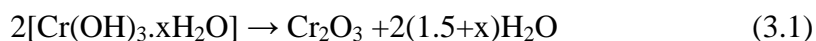
Πίνακας 3.1.1 Χημική σύσταση και πυκνότητα του υλικού

Παράμετρος	
Περιεκτικότητα σε Cr, %	35,4
Περιεκτικότητα σε H_2O , %	53,7
Πυκνότητα, g/cm^3	2,058

3.1.2 Διαφορική θερμιδομετρική – Θερμοσταθμική ανάλυση (DTA-TG)

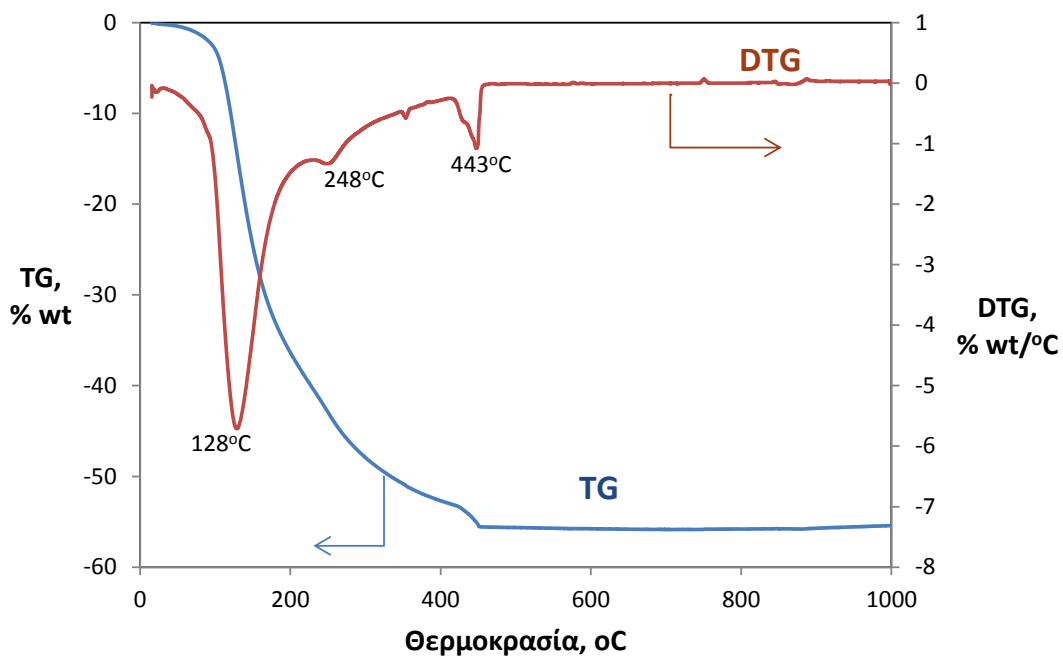
Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του δείγματος παρουσιάζονται στο σχήμα 3.1.1. Στο διάγραμμα 3.1.1 (α) παρουσιάζεται η καμπύλη ποσοστιαίας απώλειας βάρους, TG (% wt), σε σύγκριση με την αντίστοιχη διαφορική καμπύλη DTG (%wt/°C), η οποία εκφράζει τον ρυθμό απώλειας βάρους ανά μονάδα αύξησης της θερμοκρασίας.

Η συνολική απώλεια βάρους κατά τη θέρμανση του υλικού μέχρι τους 1000°C είναι 53,7%. Η απώλεια αυτή σχετίζεται με το βάρος των κρυσταλλικών μορίων H_2O , καθώς και με τα μόρια νερού που αντιστοιχούν στα υδροξύλια. Θεωρούμε ότι η συνολική απώλεια βάρους περιγράφεται από την αντίδραση διάσπασης (3.1):

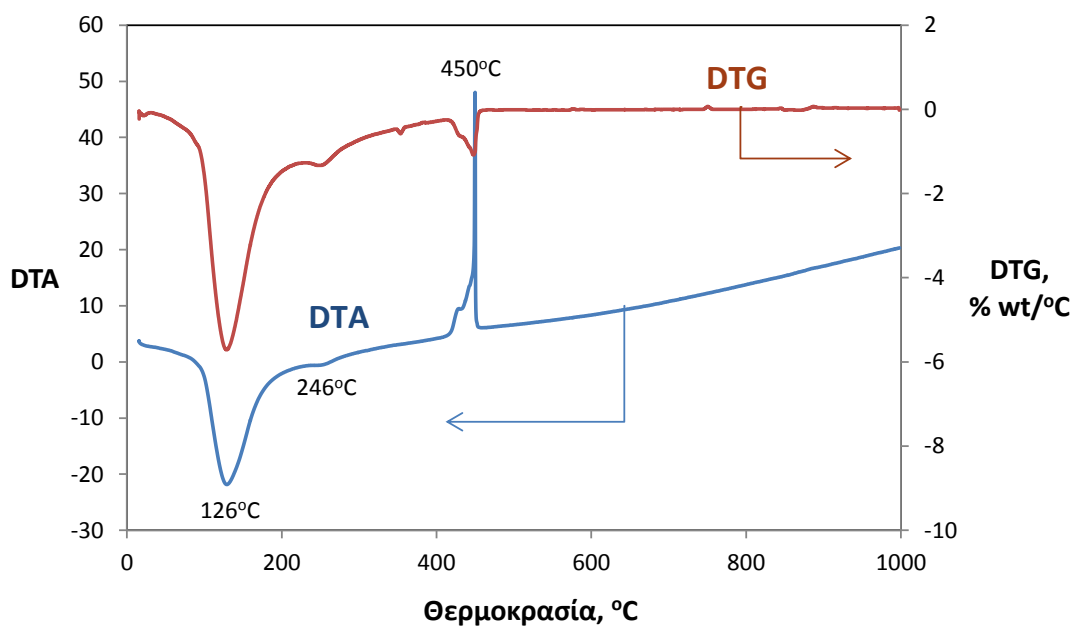


Με βάση την αντίδραση αυτή η απώλεια βάρους ΔG (%) μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση (3.2) και ο αριθμός των κρυσταλλικών νερών x στον μοριακό τύπο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ από την εξίσωση (3.3):

$$\Delta G\% = \frac{2 \cdot (1.5 + x) \cdot MW_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot [MW_{\text{Cr}(\text{OH})_3} + x \cdot MW_{\text{H}_2\text{O}}]} \cdot 100 \quad (3.2)$$



(α) Καμπύλες TG και DTG



(β) Καμπύλες DTA και DTG

Σχήμα 3.1.1: Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρικής και θερμοσταθμικής ανάλυσης για το στερεό $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

$$x = \frac{(\Delta G\%)/100 \cdot MW_{Cr(OH)_3} - 1.5 \cdot MW_{H_2O}}{\left(1 - \frac{\Delta G\%}{100}\right) \cdot MW_{H_2O}} \quad (3.3)$$

όπου το MW συμβολίζει τα μοριακά βάρη των Cr(OH)₃ και H₂O, 103 και 18 g/mol αντίστοιχα.

Από την απώλεια βάρους ΔG% = 53,7% υπολογίζεται x= 3,39, τιμή η οποία είναι κοντά στην θεωρητική 3,0.

Από την μορφή των καμπυλών TG και DTG (σχήμα 3.1.1) φαίνεται ότι η απώλεια των νερών πραγματοποιείται σε τρία στάδια, όπως συνοψίζεται στον Πίνακα 3.1.2. Σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή απομάκρυνσης H₂O αντιστοιχεί ένα ελάχιστο της καμπύλης DTG. Το πρώτο στάδιο απομάκρυνσης νερών λαμβάνει χώρα στην περιοχή 30-210°C (ελάχιστο DTG σε 128°C) και αντιστοιχεί περίπου στα 3,3 κρυσταλλικά νερά με βάση αναφοράς το μοριακό τύπο Cr(OH)₃·3,4H₂O. Το δεύτερο στάδιο λαμβάνει χώρα στην περιοχή 210-400°C (ελάχιστο DTG σε 248°C) και αντιστοιχεί σε 1,3 μόρια νερού, ενώ η τελευταία ποσότητα (~0,3 μόρια νερού) απομακρύνεται στην περιοχή 400-454°C (ελάχιστο DTG σε 443°C).

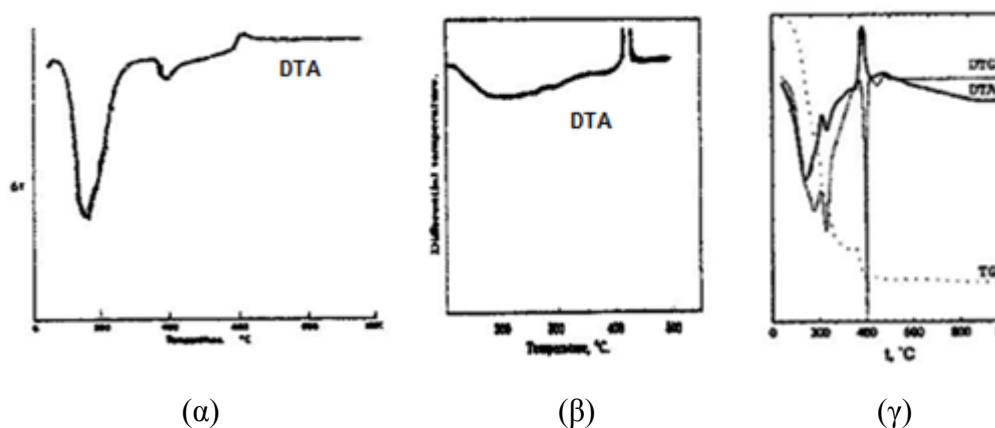
Πίνακας 3.1.2 Θερμοκρασιακές περιοχές απώλειας των νερών από το υδροξείδιο Cr(OH)₃·3H₂O (σχήμα 3.3.1(α)).

Θερμοκρασιακή περιοχή, °C	Ελάχιστο καμπύλης DTG, °C	Ελάχιστο καμπύλης DTA, °C	ΔG%	Μόρια H ₂ O
30 – 210	128	126	35,9	3,3
210 – 400	248	246	14,9	1,3
400 – 454	443	--	2,9	0,3

Η απώλεια νερών είναι μια ενδόθερμη διεργασία και στις καμπύλες DTA πρέπει να εμφανίζονται ενδόθερμες κορυφές, που υποδεικνύουν απορρόφηση θερμικής ενέργειας, στις ίδιες περίπου θερμοκρασίες με τα ελάχιστα των καμπυλών DTG. Οι καμπύλες DTA και DTG παρουσιάζονται μαζί στο σχήμα 3.1.1 (β). Όπως φαίνεται στο σχήμα, τα ελάχιστα των δύο καμπυλών συμπίπτουν σχεδόν στο πρώτο και δεύτερο στάδιο απομάκρυνσης των νερών. Αντίθετα στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-454°C, η καμπύλη DTA παρουσιάζει μία ισχυρώς εξώθερμη κορυφή (στους 450°C). Η εξώθερμη κορυφή δείχνει ότι εκτός από την απομάκρυνση της τελευταίας ποσότητας νερού, στην ίδια θερμοκρασία λαμβάνει χώρα και ένα εξώθερμο φαινόμενο. Αντίστοιχες εξώθερμες κορυφές κοντά στους 400°C παρατηρήθηκαν στα διαγράμματα DTA υδροξειδίων του Cr_(III) και από άλλους ερευνητές, όπως οι Quershi κ.α. [20], οι Laubengayer & McCune [21] και οι Korylovich κ.α. [22] (Σχήμα 3.1.2).

Οι ερευνητές αυτοί αποδίδουν την εξώθερμη κορυφή στη διαδικασία της κρυστάλλωσης του εσκολαΐτη, Cr_2O_3 , η οποία λαμβάνει χώρα μετά την απομάκρυνση και της τελευταίας ποσότητας του νερού.

Οι Korylovich κ.α. [22] εκτός από το διάγραμμα DTA παρουσιάζουν και τις καμπύλες TG και DTG (σχήμα 3.1.2 (γ)). Παρατήρησαν όπως και στη δική μας εργασία ότι η απομάκρυνση των νερών εξελίσσεται σε τρία στάδια και αναφέρουν συγκεκριμένα τις περιοχές 60-210°C, 210-365°C και 365-415°C.



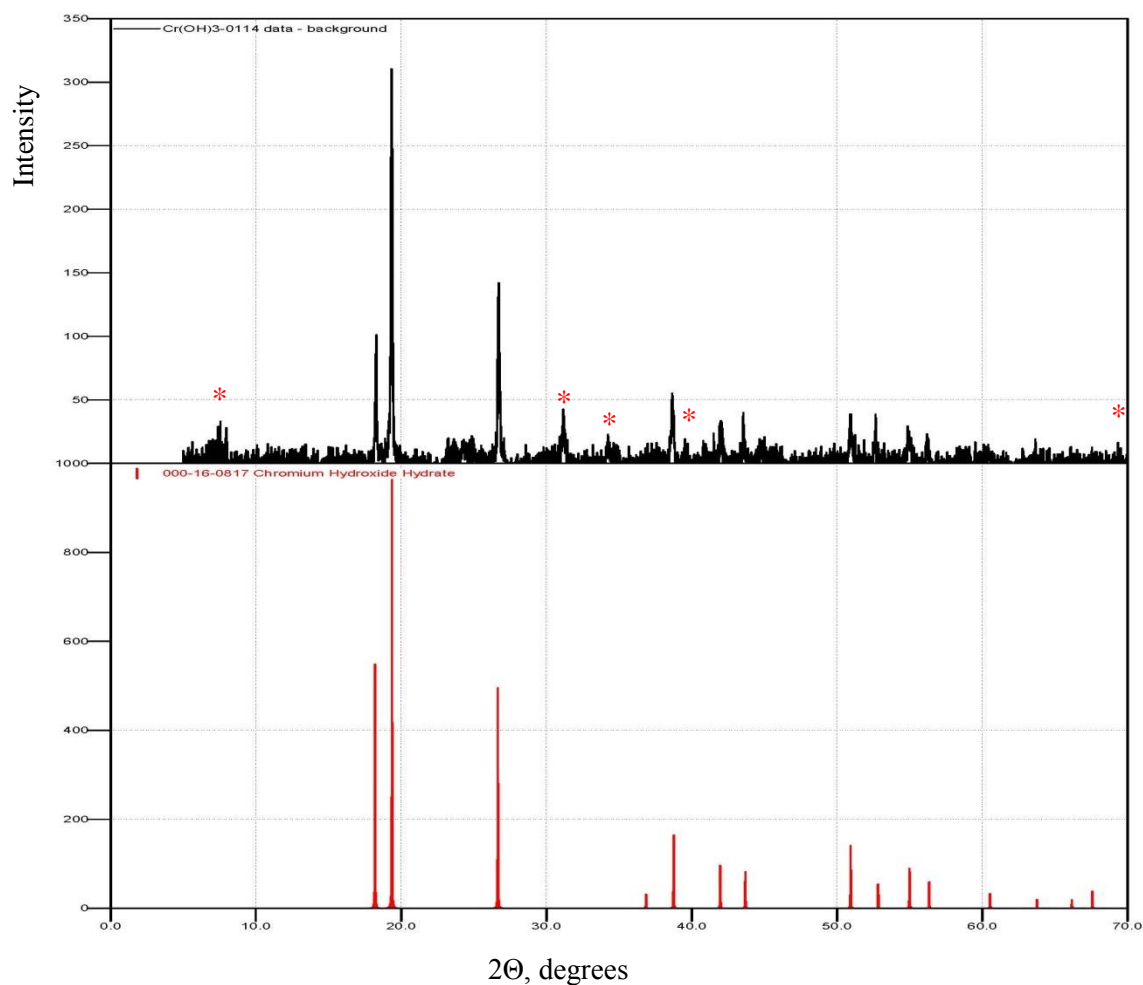
Σχήμα 3.1.2: Διαγράμματα DTA-DTG-TG για το $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ από τη διεθνή βιβλιογραφία, (α) Quershi κ.α. [20], (β) Laubengayer & McCune [21], (γ) Korylovich κ.α. [22]

3.1.3 Κρυσταλλογραφική Ανάλυση. Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction)

Στο σχήμα 3.1.3 δίνεται το ακτινοδιάγραμμα XRD του υδροξειδίου. Είναι παρόμοιο με ακτινοδιαγράμματα που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία [11, 12], καθώς και με τα αντίστοιχα υλικά που παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας στο πλαίσιο προγενέστερων εργασιών [15, 23]. Στο ίδιο σχήμα δίνεται το ακτινοδιάγραμμα που υπάρχει στη βάση δεδομένων του λογισμικού (καρτέλα 16-0817), και το οποίο αντιστοιχεί στην κρυσταλλική δομή «αντι-μπαγιερίτη» που έχει προταθεί από τους Giovanoli κ.α. [11] για το $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Συγκεκριμένα, στη καρτέλα του ακτινοδιαγράμματος αναφέρεται εξαγωνική κυψελίδα με παραμέτρους $a=5,31 \text{ \AA}$ και $c=4,87 \text{ \AA}$, πυκνότητα $2,897 \text{ g/cm}^3$ και αριθμό δομικών μονάδων $Z=1$.

Οι κορυφές του ακτινοδιαγράμματος που δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν με αυτή την κρυσταλλική δομή σημειώνονται στο σχήμα 3.1.3 με αστερίσκο και τα χαρακτηριστικά τους συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1.3.

..



Σχήμα 3.1.3: Διάγραμμα XRD του υδροξειδίου σε σύγκριση με τις κορυφές που προβλέπονται με βάση την κρυσταλλική δομή που έχει προταθεί από τους Giovanoli κ.α. [11] για το $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Οι κορυφές που δεν ταυτοποιούνται επισημαίνονται με αστερίσκο.

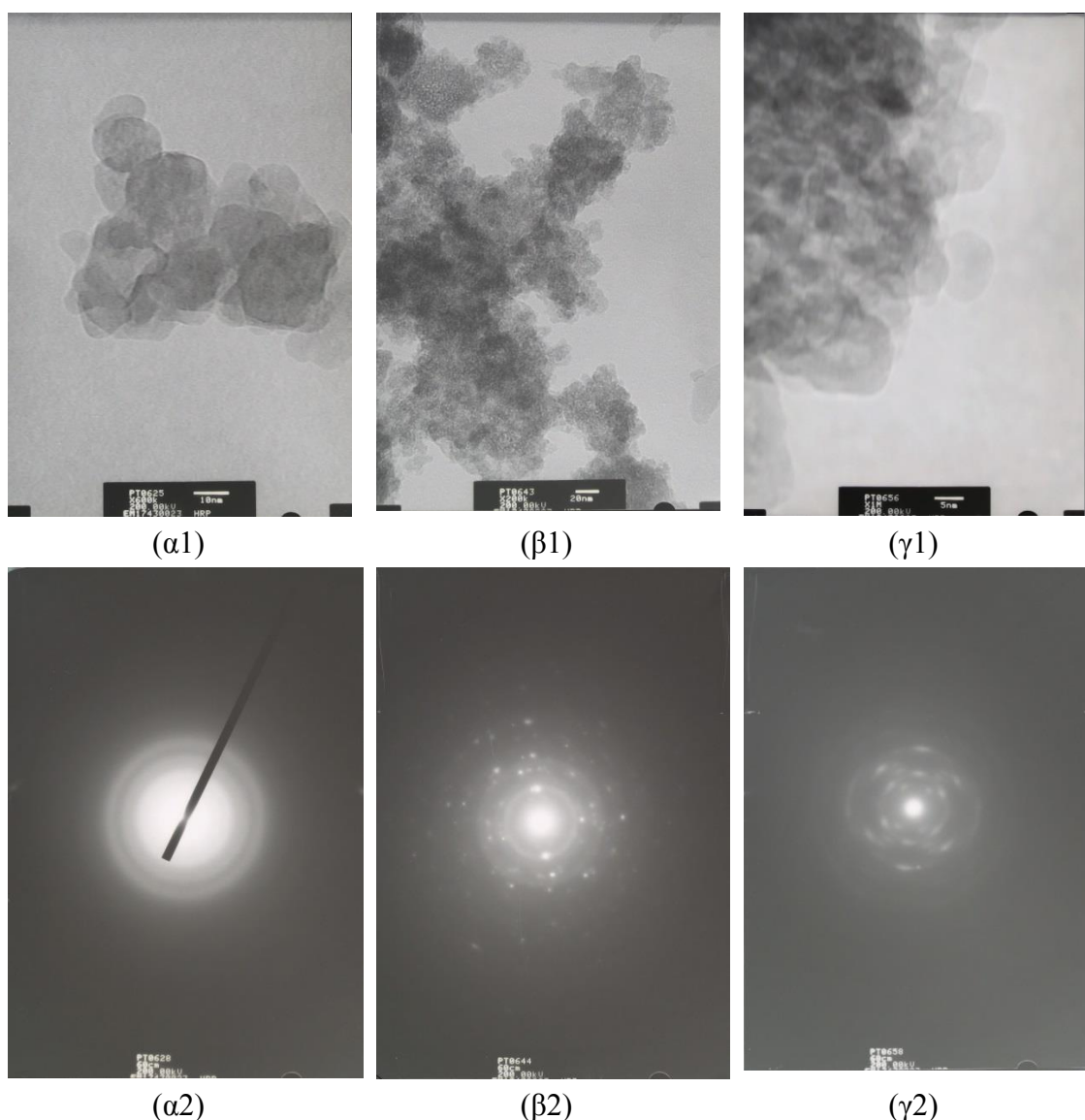
Πίνακας 3.1.3. Μη ταυτοποιούμενες κορυφές στο ακτινοδιάγραμμα του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Παρούσα εργασία		Καραγιάννη [15]	Allen κ.α. [1]	Giovanoli κ.α. [11]
2θ , °C	d^* , Å	d , Å	d , Å	d , Å
7,562	11,68			
--	--		7,46	7,23
31,16	2,867	2,866	2,877	2,865
34,239	2,616			
41,520	2,172	2,204	2,202	2,205
69,37	1,353			1,329

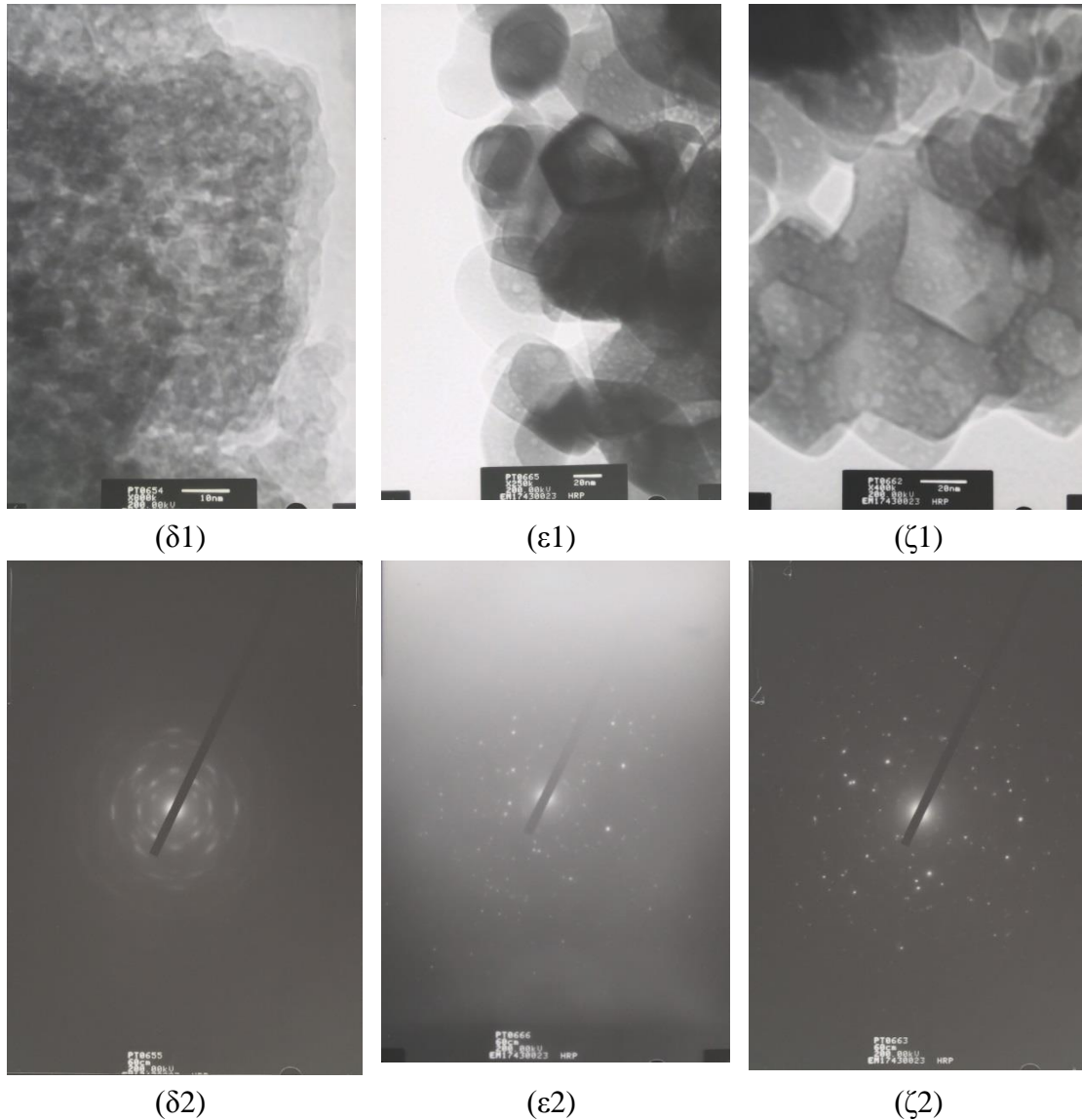
* Ο υπολογισμός των d έγινε με βάση την εξίσωση Bragg

3.1.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM)

Μικροφωτογραφίες του υλικού από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης παρουσιάζονται στο σχήμα 3.1.4, μαζί με τα αντίστοιχα φάσματα περίθλασης ηλεκτρονίων (Selected Area Electron Diffraction, SAED). Κατά την παρατήρηση του υλικού διαπιστώθηκε σχετική ανομοιογένεια. Στις περισσότερες θέσεις (φωτ. α1 έως δ1 στο σχήμα) εμφανίζονται συσσωματώματα σωματιδίων με μεγέθη ~5-20 νανομέτρων. Αυτή η μορφολογία ήταν η συνηθέστερη με βάση τις παρατηρήσεις που έγιναν. Σε κάποιες θέσεις σχετικά ολιγάριθμες (φωτ. ε1, ζ1) παρατηρήθηκαν σωματίδια μεγέθους ~40-80 nm.



Σχήμα 3.1.4: Μικροφωτογραφίες του υλικού από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM), μαζί με τα αντίστοιχα φάσματα περίθλασης ηλεκτρονίων (Selected Area Electron Diffraction, SAED).



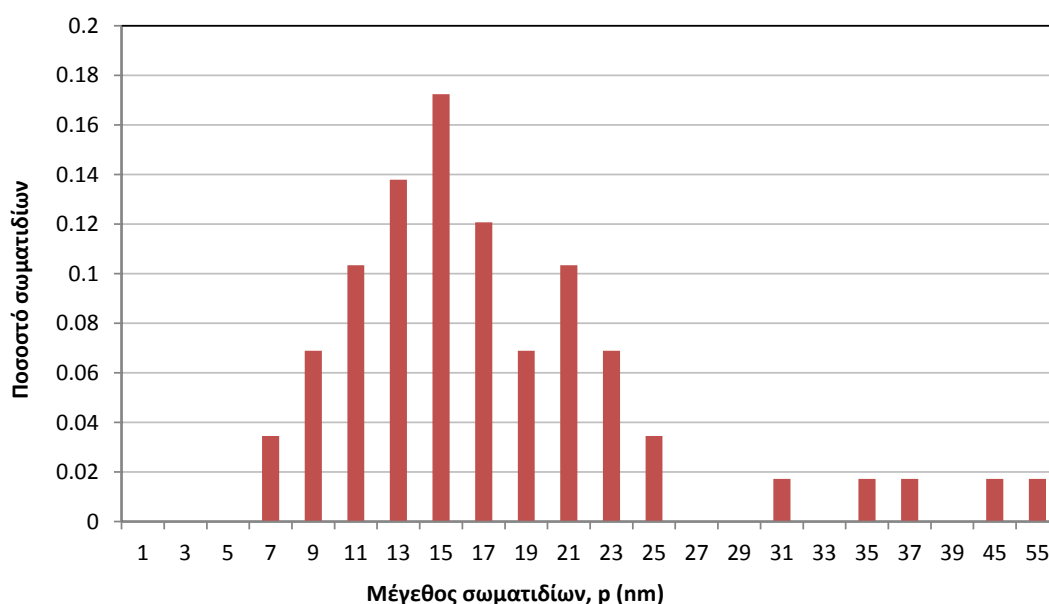
Σχήμα 3.1.4 (συνέχεια): Μικροφωτογραφίες του υλικού από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM), μαζί με τα αντίστοιχα φάσματα περίθλασης ηλεκτρονίων (Selected Area Electron Diffraction, SAED).

Παρά τη ανομοιογένεια στη μορφολογία του δείγματος, σε όλα σχεδόν τα σημεία στα οποία πραγματοποιήθηκε ανάλυση περίθλασης ηλεκτρονίων (SAED) παρατηρήθηκε φάσμα χαρακτηριστικό της κρυσταλλικότητας του υλικού. Ορισμένες φορές το φάσμα SAED εμφανίζεται με μορφή χαρακτηριστικών για το κάθε υλικό ομόκεντρων κύκλων (βλ. α2), που έχουν παρατηρηθεί και σε άλλα νανοκρυσταλλικά υλικά όπως ο μαγνητίτης. Στις περισσότερες αναλύσεις SAED παρατηρήθηκαν διακριτά φωτεινά σημεία τα οποία διατάσσονται με συμμετρία γύρω από το κεντρικό φωτεινό σημείο.

3.1.5 Εκτίμηση μεγέθους σωματιδίων με βάση αναλύσεις TEM και XRD

Για την εκτίμηση του μεγέθους σωματιδίων αξιοποιήθηκαν τόσο η παρατήρηση του υλικού στο TEM, όσο και το ακτινοδιάγραμμα XRD.

Επιλέχθηκαν αντιπροσωπευτικές μικροφωτογραφίες TEM και πραγματοποιήθηκε καταγραφή του μεγέθους των κόκκων για 58 σωματίδια. Η συχνότητα εμφάνισης των διαφόρων μεγεθών σωματιδίων παρουσιάζεται στο ιστόγραμμα του σχήματος 3.15. Από τα δεδομένα αυτά προσδιορίστηκε μέσο μέγεθος κόκκων $d_m=17.7$ nm και τυπική απόκλιση $sd=8.5$ nm.



Σχήμα 3.15. Συχνότητα εμφάνισης των μεγεθών σωματιδίων με βάση την επεξεργασία των εικόνων TEM

Για την εκτίμηση του μεγέθους σωματιδίων από το XRD χρησιμοποιήθηκε η κλασική εξίσωση Scherrer [24]:

$$p = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos\theta} \quad (3.4)$$

όπου p το μέγεθος σωματιδίων, K αδιάστατη σταθερά γνωστή ως σταθερά σχήματος ή σταθερά Scherrer, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ($\lambda=1.5405$ Å για ακτινοβολία Cu-K), b (σε rad) η διαπλάτυνση στην αντιπροσωπευτική κορυφή του ακτινοδιαγράμματος (συνήθως λαμβάνεται υπόψη η κορυφή της μέγιστης έντασης) και θ η γωνία Bragg της κορυφής. Ως b λαμβάνεται συνήθως το πλάτος της κορυφής

στο $\frac{1}{2}$ του συνολικού ύψους της κορυφής. Για την τιμή της σταθεράς K , προτείνεται ως πρώτη προσέγγιση η τιμή 1, που παραπέμπει σε σφαιρικό κόκκο, αλλά όπως αναλύεται στην δημοσίευση των Langford και Wilson [24] ανάλογα με το σχήμα των κρυσταλλιτών η K μπορεί να πάρει τιμές που κυμαίνονται από 0,7 έως 1,1. Αυτό είναι το σύνηθες εύρος τιμών που χρησιμοποιείται στις διάφορες ερευνητικές εργασίες.

Από την επεξεργασία της κορυφής του ακτινοδιαγράμματος σε $2\Theta=19,34 \text{ \AA}$ (σχ. 3.1.3) προσδιορίστηκε πλάτος $b=0,001845 \text{ rad}$ και θέτοντας $K=1$ υπολογίστηκε από την εξίσωση Scherrer μέγεθος σωματιδίων $p=84,7 \text{ nm}$. Το μέγεθος αυτό είναι πολύ μεγαλύτερο σε σύγκριση με την μέση τιμή, $17,7 \text{ nm}$, που υποδεικνύουν οι παρατηρήσεις του υλικού στο TEM. Θεωρώντας ότι η τιμή $p=17,7 \text{ nm}$ είναι αντιπροσωπευτικότερη του μεγέθους σωματιδίων του υλικού που εξετάζουμε έγινε ο αντίστροφος υπολογισμός για να προσδιοριστεί η τιμή της σταθεράς K και βρέθηκε $K'=0,209$.

Όπως προαναφέρθηκε, η τιμή $K'=0,209$ βρίσκεται έξω από τα όρια τιμών που λαμβάνονται συνήθως υπόψη κατά τη χρήση της εξίσωσης Scherrer από τους διάφορους ερευνητές. Στην εργασία όμως των Langford και Wilson [24] επισημαίνεται ότι εκτός από το σχήμα των σωματιδίων σημαντικό ρόλο για την ακριβή εκτίμηση του μεγέθους των σωματιδίων με βάση την εξίσωση Scherrer διαδραματίζει η κατανομή μεγέθους σωματιδίων, ιδιαίτερα στα μικρά μεγέθη κόκκων και όταν υπάρχει σημαντική διασπορά. Σύμφωνα με τους Langford και Wilson [24] για να ληφθεί υπόψη η επίπτωση της κατανομής μεγέθους σωματιδίων στη διαπλάτυνση της κορυφής πρέπει ο συντελεστής K στην εξίσωση Scherrer να πολλαπλασιαστεί επί τον όρο M ο οποίος δίνεται στην εξίσωση (3.5):

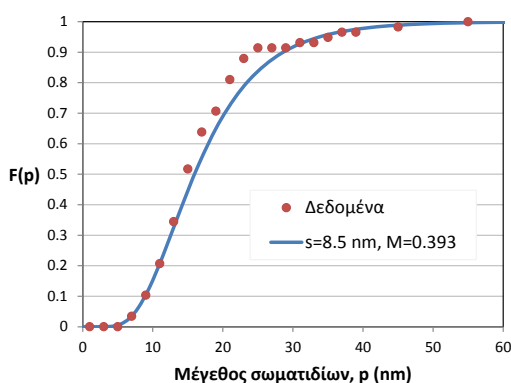
$$M = \langle p \rangle \langle p^4 \rangle^{1/2} / \langle p^6 \rangle^{1/2} \quad (3.5)$$

όπου $\langle p \rangle$, $\langle p^4 \rangle$ και $\langle p^6 \rangle$ είναι οι ροπές 1^{ns} , 4^{ns} και 6^{ns} τάξης της κατανομής μεγέθους σωματιδίων. Εάν $P(p)$ είναι η συνάρτηση που περιγράφει την κατανομή μεγέθους σωματιδίων, η ροπή n τάξης δίνεται από την εξίσωση:

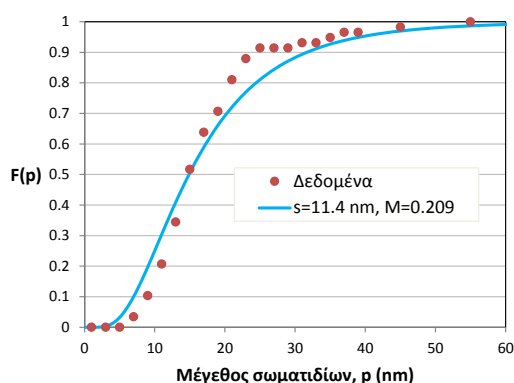
$$\langle p^n \rangle = \int p^n P(p) dp \quad (3.6)$$

Για να διαπιστώσουμε πως μπορεί να επηρεάζει η κατανομή μεγέθους σωματιδίων τη σταθερά Scherrer, θεωρήσαμε ότι το υλικό μας ακολουθεί κανονική λογαριθμική κατανομή (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV). Μέσω της οποίας υπολογίστηκαν οι καμπύλες της διαφορικής και της αθροιστικής κατανομής σωματιδίων, καθώς και οι ροπές της εξίσωσης 3.6 και ακολούθως ο παράγοντας $M=0,393$ με τον οποίο πρέπει να πολλαπλασιαστεί η σταθερά K στην εξίσωση του Scherrer. Η αθροιστική καμπύλη παρουσιάζεται στο σχήμα 3.16 (α) σε σύγκριση με τα δεδομένα.

Η τιμή του συντελεστή Scherrer που υπολογίζεται με αυτό τον τρόπο είναι $K'=0,393$ και είναι περίπου διπλάσια σε σύγκριση με την τιμή $K'=0,209$, που είχε προσδιοριστεί προηγουμένως, δηλαδή λύνοντας την εξίσωση Scherrer αντίστροφα έτσι ώστε να δίνει το παρατηρούμενο μέσο μέγεθος σωματιδίων. Η τιμή $K'=0,209$ θα είχε προκύψει εάν το δείγμα είχε τυπική απόκλιση $s=11,4$ nm στην κατανομή μεγέθους, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.16 (β). Είναι πιθανό να υπήρχε ικανοποιητικότερη προσέγγιση των αποτελεσμάτων εάν υπήρχε η δυνατότητα ψηφιακής επεξεργασίας των μικροφωτογραφιών για πιο αξιόπιστα στατιστικά στοιχεία.



(α)



(β)

Σχήμα 3.16. Τα δεδομένα της αθροιστικής κατανομής μεγέθους σωματιδίων σε σύγκριση με τις θεωρητικές καμπύλες θεωρώντας ότι ακολουθείται κανονική λογαριθμική κατανομή. Οι καμπύλες υπολογίστηκαν με μέσο μέγεθος $d_m=17.7$ nm και τυπική απόκλιση (α) $s=8,5$ nm και (β) $s=11,4$ nm.

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι οι δύο μέθοδοι, δηλαδή παρατήρηση στο TEM και ανάλυση XRD, είναι συμβατές, αρκεί να ληφθεί υπόψη η κατανομή μεγέθους σωματιδίων. Είναι επίσης φανερό ότι **η απλή χρήση της εξίσωσης Scherrer, χωρίς άλλη πληροφορία για το μέσο μέγεθος σωματιδίων, μπορεί να οδηγήσει σε πολύ εσφαλμένα συμπεράσματα.** Είναι αναγκαίο να προηγηθεί η παρατήρηση του υλικού σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και η πληροφορία αυτή να χρησιμοποιηθεί για την «βαθμονόμηση» της εξίσωσης Scherrer, δηλαδή για τον υπολογισμό της σταθεράς K .

3.2 Μελέτη της διαλυτότητας και των μετασχηματισμών του κρυσταλλικού υδροξειδίου στην ουδέτερη περιοχή pH

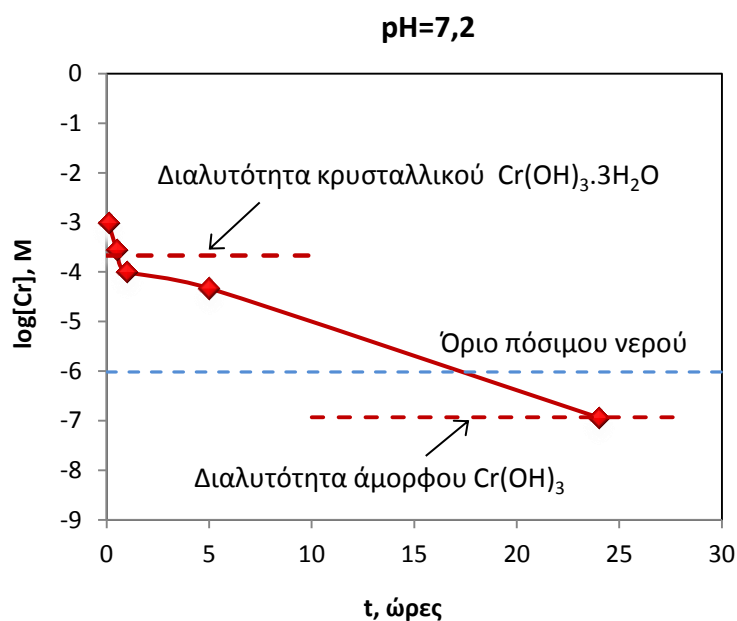
3.2.1 Επίδραση του χρόνου στις συγκεντρώσεις του χρωμίου στην υδατική φάση

Η μελέτη της διαλυτότητας του υδροξειδίου πραγματοποιήθηκε στο φυσικό pH. Μετρήσεις του pH γινόταν τόσο κατά την αρχική προετοιμασία του αιωρήματος, όσο και κατά την παραλαβή των δειγμάτων. Οι τιμές παρέμειναν σταθερές στην περιοχή 7,2-7,3 καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής. Δεν παρατηρήθηκε δηλαδή διολίσθηση προς τα όξινα ή τα αλκαλικά pH.

Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου δίνονται στον Πίνακα 3.2.1 και στο Σχήμα 3.2.1.

Πίνακας 3.2.1: Συγκεντρώσεις του Cr στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου.

Χρόνος	Συγκέντρωση mg/l
5 min	51,8
30 min	14,8
1 h	5,22
5 h	2,43
24 h	<0,006



Σχήμα 3.2.1: Ο δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης του Cr (σε M) ως προς τον χρόνο επαφής του κρυσταλλικού υδροξειδίου με το υδατικό διάλυμα, στο φυσικό pH 7,2-7,3.

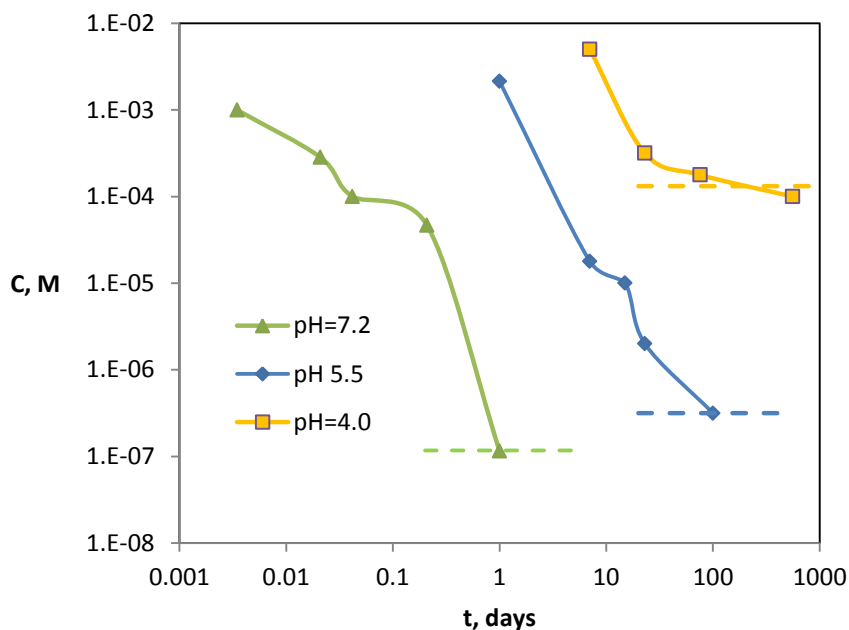
Στο σχήμα 3.2.1 σημειώνονται και οι συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στη θεωρητική διαλυτότητα του δύο υδροξειδίων σε pH=7,2. Οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν με βάση τις ισορροπίες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.2 [25], και αντιστοιχούν σε 11,2 mg/l για το κρυσταλλικό υδροξείδιο και 0,006 mg/l για το άμορφο. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.2.1 η συγκέντρωση που μετρήθηκε στα 5 min ήταν 51,8 mg/l, υπερβαίνει δηλαδή την θεωρητικά υπολογιζόμενη διαλυτότητα των 11,2 mg/l. Αυτό μπορεί να οφείλεται: (α) στην ίδια την ακρίβεια ως προς την πραγματική τιμή της σταθεράς διαλυτότητας του κρυσταλλικού υδροξειδίου (αντίδραση 6(β) στον Πίνακα, $\log K=7.28$) και (β) στην παρουσία σωματιδίων εξαιρετικά μικρού μεγέθους, τα οποία έχουν σαν συνέπεια την εμφάνιση συγκεντρώσεων υψηλότερων της διαλυτότητας [26].

Πίνακας 3.2.2 Αντιδράσεις υδρόλυσης και καταβύθισης υδροξειδίων του Cr(III) και σταθερές ισορροπίας (I=0 M) που χρησιμοποιήθηκαν για τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς με το λογισμικό του Visual Minteq [25]

	Αντίδραση	logK	Αναφορά
1	$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + \text{H}^+$	-3,57	[4]
2	$\text{CrOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	-6,27	[4]
3	$\text{CrOH}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-10,93	[1, 2]
4	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	-11,52	[1, 2]
5	$2\text{Cr}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	3,48	[1, 2]
6	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	4,09	[1, 2]
6a	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	7,28	[25]

Στο τελευταίο δείγμα, μετά την πάροδο 24 ωρών, δεν ανιχνεύεται χρώμο στο διάλυμα, όπως αναμένεται εάν έχουν αποκατασταθεί **συνθήκες ισορροπίας με το άμορφο υδροξείδιο**.

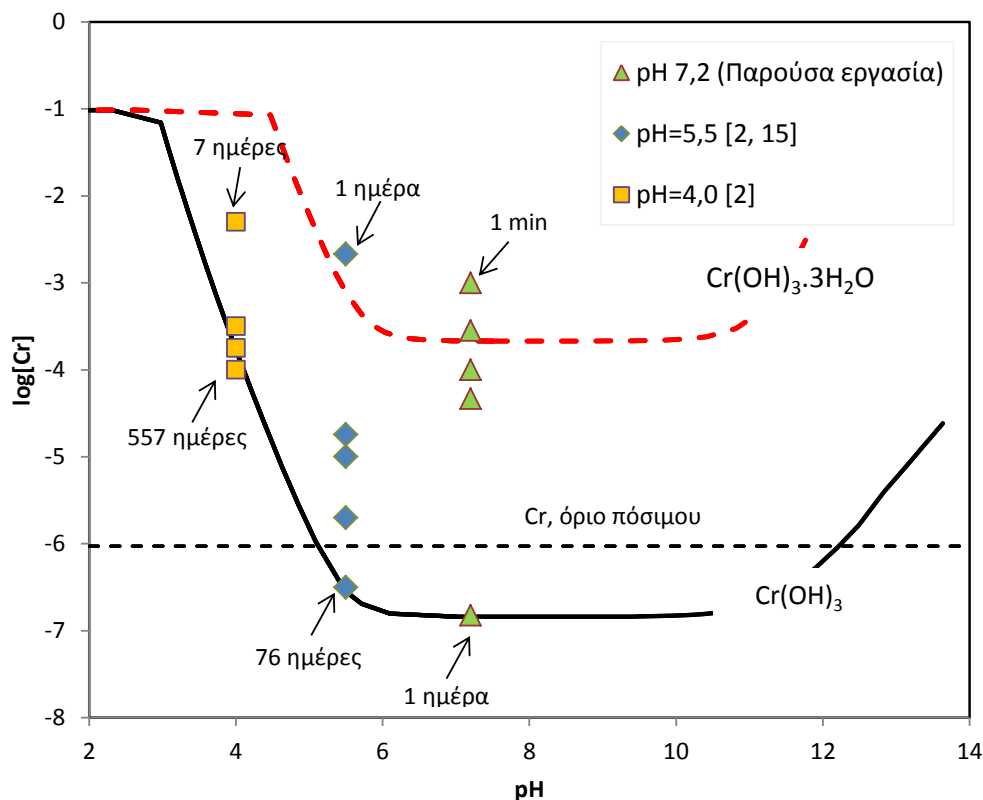
Στο σχήμα 3.2.2 τα αποτελέσματα αυτά συγκρίνονται με την χρονική εξέλιξη της απομάκρυνσης του Cr από την υδατική φάση σε χαμηλότερα pH, δηλαδή 5,5 και 4,0 από τις εργασίες της Καραγιάννη [15] και των Rai κ.α. [2, 4].



Σχήμα 3.2.2: Χρονική εξέλιξη της απομάκρυνσης του Cr από την υδατική φάση μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας με το άμορφο υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3$ σε pH 7,2 (παρούσα εργασία), pH 5,5 [2, 15] και 4,0 [2, 4]. Με διακεκομμένη γραμμή σημειώνεται η διαλυτότητα του άμορφου υδροξειδίου σε pH 7,2 (0,006 mg/l), pH 5,5 (0,016 mg/l) και pH 4,0 (6,8 mg/l).

Στο σχήμα 3.2.2 παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα και ο άξονας του χρόνου, διότι το φαινόμενο εξελίσσεται με πολύ διαφορετικό ρυθμό στα διαφορετικά pH. Συγκεκριμένα σε pH=7,2 η απομάκρυνση του χρωμίου μέχρι τη συγκέντρωση ισορροπίας με το άμορφο υδροξείδιο ολοκληρώνεται σε 1 ημέρα, σε pH=5,5 χρειάζονται περίπου 70 ημέρες, ενώ σε pH 4,0 χρειάζονται πάνω από 200 ημέρες.

Το ίδιο σύνολο δεδομένων αναπαριστάνεται στο σχήμα 3.2.3, σε σύγκριση με τις καμπύλες που περιγράφουν την διαλυτότητα των δύο υδροξειδίων συναρτήσει του pH.

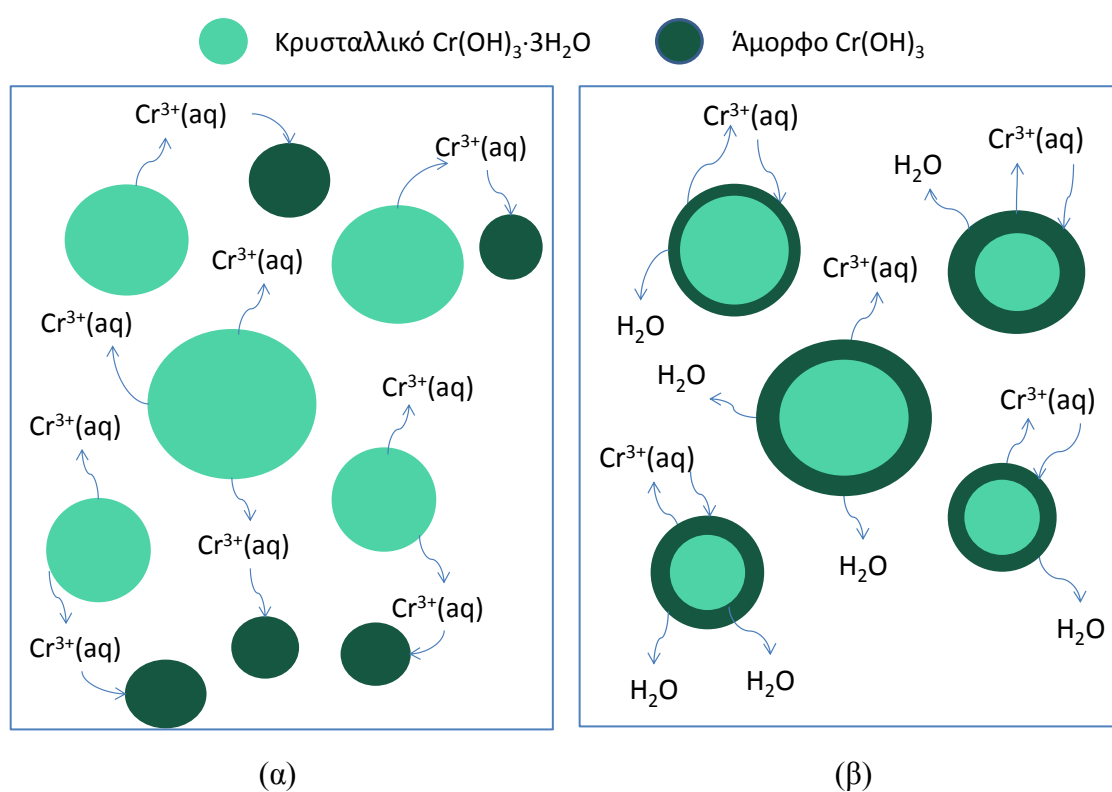


Σχήμα 3.2.3: Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στο διάλυμα όταν έρχεται σε επαφή το κρυσταλλικό υδροξείδιο με το νερό σε διάφορα pH, σε σύγκριση με τις καμπύλες διαλυτότητας των δύο υδροξειδίων.

Πρέπει να αναφερθεί ότι στις διεθνείς δημοσιεύσεις, όπως αυτές της ομάδας του Rai, καθώς και στις προηγούμενες εργασίες του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, δεν υπήρχαν πειραματικά δεδομένα σχετικά με τη διαλυτότητα του κρυσταλλικού οξειδίου στην ουδέτερη περιοχή. Αυτό οφείλονταν στο ότι όλες οι δοκιμές διαλυτότητας πραγματοποιούνταν με χρόνους παραμονής μεγαλύτερους των 24 ωρών. Από τη δική μας εργασία έγινε φανερό ότι για να συγκεντρωθούν δεδομένα που να αντικατοπτρίζουν την σταθερότητα του κρυσταλλικού οξειδίου στην ουδέτερη περιοχή pH, οι δοκιμές διαλυτότητας πρέπει να έχουν διάρκεια περίπου μια ώρα. Χρειάζεται βέβαια να πραγματοποιηθούν πολλές επαναληπτικές δοκιμές διαλυτότητας μικρής χρονικής διάρκειας και σε διάφορες τιμές $pH > 6$ για να επιβεβαιωθεί η τιμή της σταθεράς $\log K = 7.28$ (Πίνακας 3.2.2), καθώς και η μορφή της καμπύλης που περιγράφει τη διαλυτότητα του κρυσταλλικού υδροξείδιου. Σημειώνεται ότι η τιμή της σταθεράς προέκυψε από πειραματικά δεδομένα στην όξινη περιοχή $pH < 6$ [25].

3.2.2 Πιθανός μηχανισμός μετατροπής των κρυσταλλικών οξειδίων σε άμορφα στην ουδέτερη περιοχή

Όπως προαναφέρθηκε, στερεά τα οποία διατηρήθηκαν σε επαφή με υδατικά διαλύματα σε $\text{pH} \geq 6$ για χρονικά διαστήματα από 1 έως και 30 ημέρες διαπιστώθηκε ότι παρουσιάζουν κρυσταλλικότητα στα ακτινοδιαγράμματα XRD. Από πρώτη άποψη αυτό βρίσκεται σε αντίφαση με το γεγονός ότι η διαλυτότητα τους είναι αυτή που αντιστοιχεί στο άμορφο υδροξείδιο. Εάν λάμβανε χώρα πλήρης διαλυτοποίηση των σωματιδίων του ασταθούς κρυσταλλικού υδροξείδιου και καταβύθιση ανεξάρτητων σωματιδίων του σταθερότερου άμορφου υδροξείδιου, τότε δεν θα έπρεπε να ανιχνεύουμε κρυσταλλική φάση, ή, εφόσον ανιχνεύεται κρυσταλλική φάση, θα έπρεπε να μετράμε και αντίστοιχα υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου στο διάλυμα.



Σχήμα 3.2.4. Απεικόνιση δύο πιθανών μηχανισμών μετασχηματισμού του κρυσταλλικού υδροξείδιου σε άμορφο.

Ο μηχανισμός αυτός, ο οποίος απεικονίζεται στο σχήμα 3.2.4 (α) είναι πιθανό να λαμβάνει χώρα στην όξινη περιοχή pH , στην οποία διαπιστώθηκε ότι τα στερεά που παραλαμβάνονται μετά από 15 ή 20 ημέρες είναι άμορφα.

Ένας δεύτερος πιθανός μηχανισμός είναι ότι ο μετασχηματισμός του κρυσταλλικού υδροξείδιου σε άμορφο λαμβάνει χώρα πάνω στο ίδιο το υδροξείδιο, προχωρώντας από την επιφάνεια προς το κέντρο. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται γύρω από τον πυρήνα του κρυσταλλικού στερεού, ένα στρώμα άμορφου υδροξείδιου, το οποίο και καθορίζει την συγκέντρωση χρωμίου που θα περάσει στο υδατικό διάλυμα. Δηλαδή

το στρώμα αυτό λειτουργεί προστατευτικά με συνέπεια να μην εμφανίζονται οι υψηλές συγκεντρώσεις που οφείλονται στο κρυσταλλικό υδροξείδιο. Ο μηχανισμός αυτός απεικονίζεται στο σχήμα 3.2.4 (β) και είναι μάλλον ο κυρίαρχος στην ουδέτερη περιοχή pH.

3.2.3 Επίδραση του χρόνου επαφής με την υδατική φάση στο μέγεθος σωματιδίων του κρυσταλλικού υδροξειδίου

Για να μελετηθεί η επίπτωση του χρόνου επαφής του στερεού με το νερό στο μέγεθος των κρυσταλλινών έγινε επεξεργασία των ακτινοδιαγραμμάτων, σε δείγματα στερεού υδροξειδίου που υποβλήθηκαν σε δοκιμές διαλυτότητας σε pH=6 και με χρόνο παραμονής 15 και 30 ημερών. Ο υπολογισμός έγινε με την εξίσωση Scherrer (εξ. 3.4) και σταθερά $K=0,209$.

Οι τιμές διαμέτρου που υπολογίστηκαν δίνονται στον Πίνακα 3.2.3. Σημειώνεται ότι το αρχικό υλικό ήταν μια παρτίδα κρυσταλλικού υδροξειδίου διαφορετική από αυτή που εξετάστηκε στις προηγούμενες παραγράφους, για αυτό η αρχική διάμετρος ήταν διαφορετική, συγκεκριμένα υπολογίστηκε τιμή 13,9 nm. Μετά την πάροδο 30 ημερών βρέθηκε ότι η μέση διάμετρος των κρυσταλλικών σωματιδίων είχε μειωθεί σε 10,14 nm.

Πίνακας 3.2.3. Μεταβολή της διαμέτρου του κρυσταλλικού υδροξειδίου συναρτήσει του χρόνου επαφής με την υδατική φάση και υπολογιζόμενος βαθμός μετατροπής του κρυσταλλικού υδροξειδίου

Χρόνος επαφής t, ημέρες	Μέση διάμετρος σωματιδίων ^(α) , nm	Βαθμός μετατροπής ^(β) X_B
0	13,91	0
15	12,81	0,219
30	10,14	0.613

^(α) Υπολογίζεται από τα XRD με χρήση της εξίσωσης Scherrer και $K=0,209$ (εξ. 3.4)

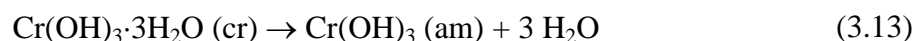
^(β) Εξίσωση (3.12)

Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο λόγος των διαμέτρων στην τρίτη δύναμη αντιπροσωπεύει τον λόγο των μαζών, μπορεί να υπολογιστεί η μείωση της ποσότητας του κρυσταλλικού υδροξειδίου, δηλαδή ο βαθμός μετατροπής του X_B , από την εξίσωση (3.12).

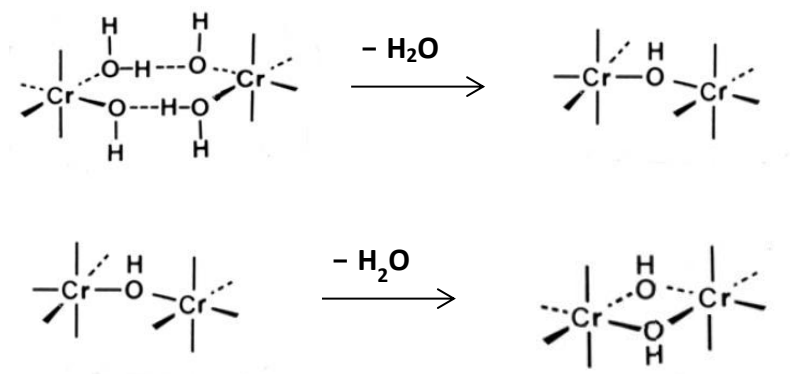
$$X_B = 1 - \frac{m_t}{m_{t=0}} = 1 - \left(\frac{d_t}{d_{t=0}} \right)^3 \quad (3.12)$$

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2.3 στις τριάντα μέρες ο βαθμός μετατροπής αντιστοιχεί σε 0,613, φαίνεται δηλαδή ότι έχει αντιδράσει το 61,3 % του αρχικού κρυσταλλικού υδροξειδίου. Βέβαια ο υπολογισμός αυτός είναι απλοποιητικός, καθώς στηρίζεται στην παραδοχή ότι όλα τα σωματίδια του υλικού έχουν αρχική διάμετρο $d=13,9$ nm, και δεν λαμβάνει υπόψη την κατανομή μεγέθους σωματιδίων.

Η αντίδραση μετασχηματισμού του κρυσταλλικού υδροξειδίου σε άμορφο προϋποθέτει την απομάκρυνση μορίων νερού από το στερεό, σε αναλογία 3 mol H_2O/mol Cr, όπως φαίνεται από την αντίδραση (3.13):



Κατά την απομάκρυνση των νερών λαμβάνει χώρα αναδιάταξη των ατόμων. Συγκεκριμένα τα άτομα του Cr προσεγγίζουν μεταξύ τους και μοιράζονται ένα, δύο ή και τρία οξυγόνα. Δηλαδή τα οκτάεδρα που προκύπτουν μοιράζονται μεταξύ τους μία κορυφή, μία ακμή ή και μία έδρα, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.3.1. Στερεοχημική απεικόνιση του 1^{ου} και 2^{ου} σταδίου αφυδάτωσης δίνεται στο σχήμα 3.2.5.



Σχήμα 3.2.5. Στερεοχημική απεικόνιση του 1^{ου} και 2^{ου} σταδίου αφυδάτωσης

Με βάση το μοντέλο συρρικνωμένου πυρήνα (shrinking core model) [27], το βραδύ στάδιο κατά τον μετασχηματισμό του κρυσταλλικού οξειδίου σε άμορφο μπορεί να είναι: (α) η αντίδραση της αφυδάτωσης και αναδιάταξης των ατόμων στην επιφάνεια του κρυσταλλικού πυρήνα ή (β) η απομάκρυνση των μορίων του νερού από το στρώμα του άμορφου υδροξειδίου, το οποίο δημιουργείται γύρω από τον πυρήνα του κρυσταλλικού οξειδίου. Στην πρώτη περίπτωση η σχέση μεταξύ του βαθμού μετατροπής, X_B , και του χρόνου αντίδρασης, t , μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση (3.14) ενώ στη δεύτερη από την εξίσωση (3.15).

(α) Βραδύ στάδιο: αντίδραση αφυδάτωσης στην επιφάνεια του κρυσταλλικού πυρήνα

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (3.14)$$

(β) Βραδύ στάδιο: διάχυση των νερών μέσα από το στρώμα του άμορφου υδροξειδίου

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \quad (3.15)$$

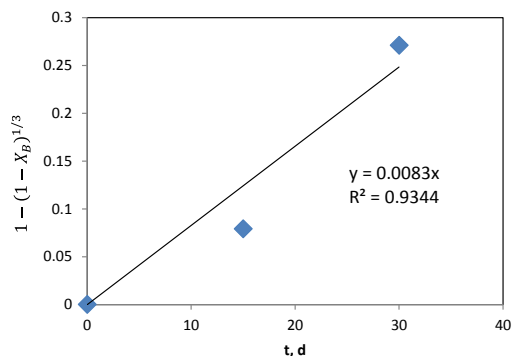
Στις εξισώσεις αυτές τ είναι ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη μετατροπή του κρυσταλλικού σωματιδίου σε άμορφο.

Στα διαγράμματα του σχήματος 3.2.6 οι ποσότητες

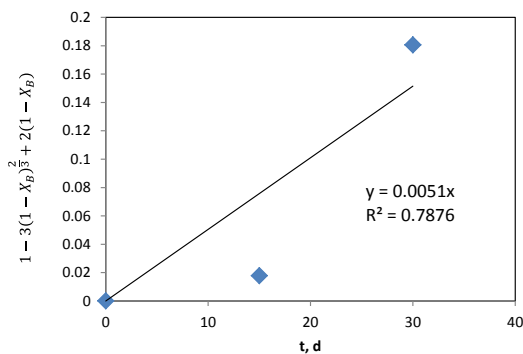
$$1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \text{ και}$$

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B)$$

εκφράζονται συναρτήσει του χρόνου, t . Από τα διαγράμματα φαίνεται να ακολουθείται γραμμική σχέση στο (α), δηλαδή φαίνεται ως πιθανότερο βραδύ στάδιο η αντίδραση αφυδάτωσης στην επιφάνεια.



(α)



(β)

Σχήμα 3.2.6. Επεξεργασία των δεδομένων μείωσης του μεγέθους των κόκκων με βάση το μοντέλο συρρικνούμενου πυρήνα. (α) Βραδύ στάδιο: αντίδραση αφυδάτωσης στην επιφάνεια του κρυσταλλικού πυρήνα. (β) Βραδύ στάδιο: διάχυση των νερών από το στρώμα του άμορφου υδροξειδίου

Από την κλίση της ευθείας του (α) υπολογίζεται:

$$\frac{1}{\tau} = 0,0083 \text{ d}^{-1} \Rightarrow \tau = 120 \text{ d} \quad (3.16)$$

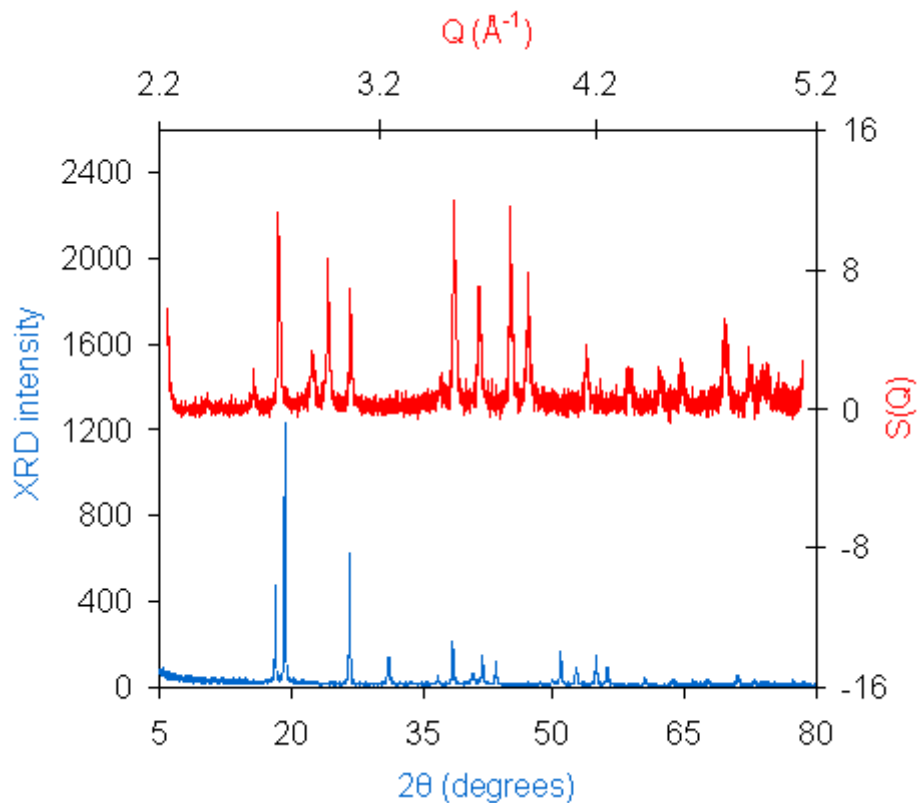
Δηλαδή ο υπολογιζόμενος χρόνος πλήρους μετατροπής των σωματιδίων κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε άμορφο είναι 120 ημέρες. Πρέπει βέβαια να αναφερθεί ότι τα διαθέσιμα δεδομένα είναι πολύ περιορισμένα. Χρειάζονται περισσότερες δοκιμές, με παραλαβή και ανάλυση των στερεών σε διαφορετικούς χρόνους επαφής, για την επιβεβαίωση των παραπάνω συμπερασμάτων.

3.3 Διερεύνηση κρυσταλλικής δομής με RMC

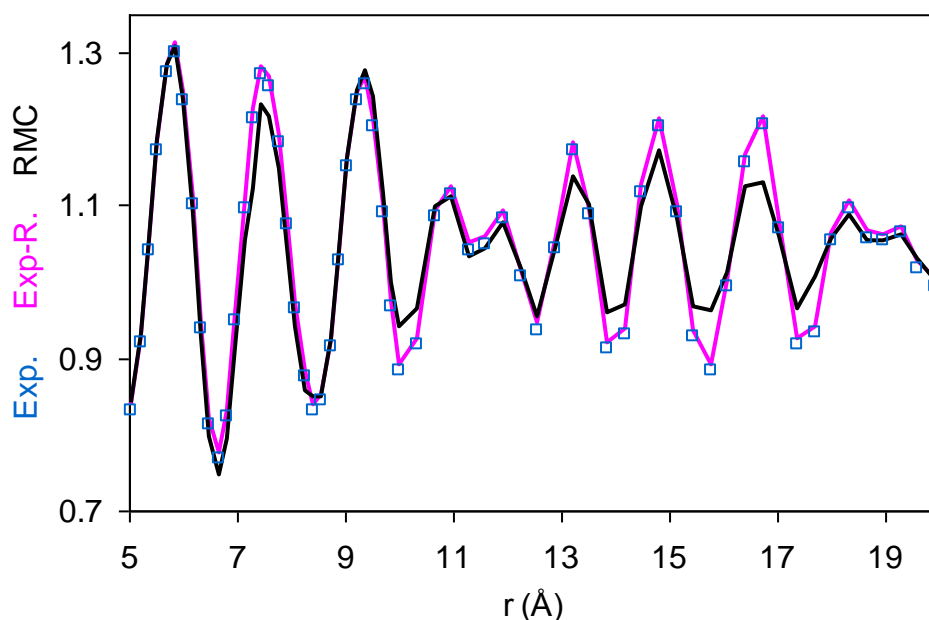
3.3.1 Υπολογισμός συναρτήσεων κατανομής ζευγών (PDF)

Το διάγραμμα ακτίνων X και ο συντελεστής δομής του υλικού παρουσιάζονται στο σχήμα 3.3.1, όπου η ανάλυση του ανάστροφου χώρου περιορίζεται έως τα 4 \AA^{-1} , ($Q=2\pi/\lambda$, όπου λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X) λόγω του σχετικά μεγάλου μήκους κύματος της ακτινοβολίας $\text{Cu-K}\alpha$ (1.54\AA). Ως εκ τούτου, αναμένουμε ότι η διακριτική ικανότητα της πηγής ακτινοβολίας Cu δε θα επιτρέψει την απ' ευθείας επισκόπηση οποιουδήποτε χαρακτηριστικού εντός της πρώτης σφαίρας συναρμογής του υλικού. Όπως αναφέρθηκε, ωστόσο, στην ενότητα 2.4, υποθέσαμε ότι η πρώτη σφαίρα συναρμογής απαρτίζεται από οκτάεδρα Cr με αντικαταστάτες H_2O και OH . Συνεπώς η βασική χρήση τόσο του συντελεστή δομής όσο και του μετασχηματισμού αυτού κατά Fourier έγκειται στην προσέγγιση της δομής έξω από την πρώτη σφαίρα συναρμογής.

Ο μετασχηματισμός Fourier του $S(Q)$ αποδίδεται στο σχήμα 3.3.2 τόσο για τα πειραματικά σημεία όσο και για τα θεωρητικά σημεία από τη μέθοδο RMC. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3.2, η μέθοδος δε στάθηκε δυνατό να προσεγγίσει επαρκώς την περιοδική δομή πάνω από 13 \AA (βλ. διαφορές μεταξύ της θεωρητικής και πειραματικής καμπύλης στα σημεία καμπής). Αυτό υποδεικνύει ότι η θεωρητικά (από το RMC) προβλεπόμενη δομή α) δεν είναι περιοδική αλλά β) η δομή εμπεριέχει μέσες αποστάσεις που απαντώνται στο πειραματικό (περιοδικό) υλικό.



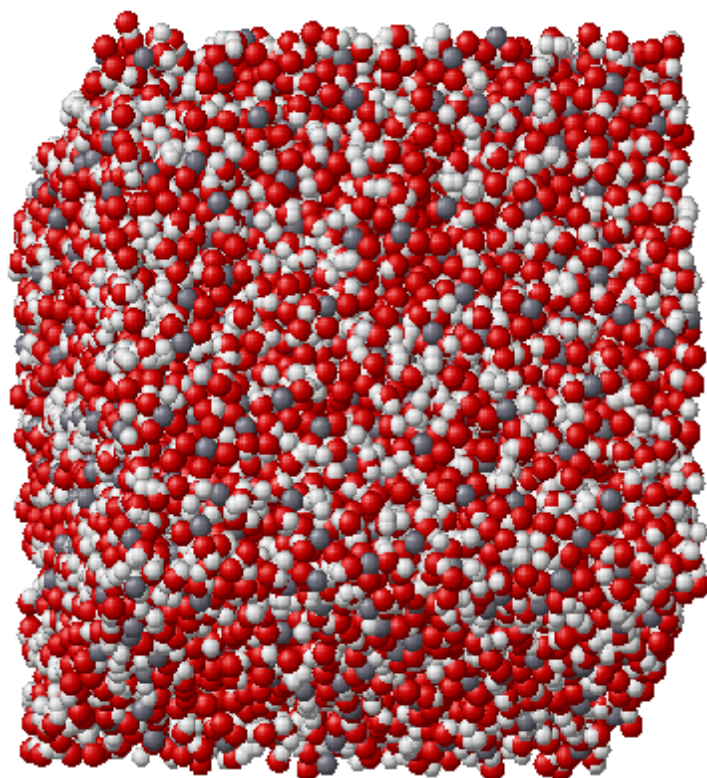
Σχήμα 3.3.1. Διάγραμμα ακτίνων X και πειραματικός συντελεστής δομής, $S(Q)$.



Σχήμα 3.3.2. Πειραματική και θεωρητική (RMC) συνάρτηση κατανομής ζευγών (PDF, pair distribution function).

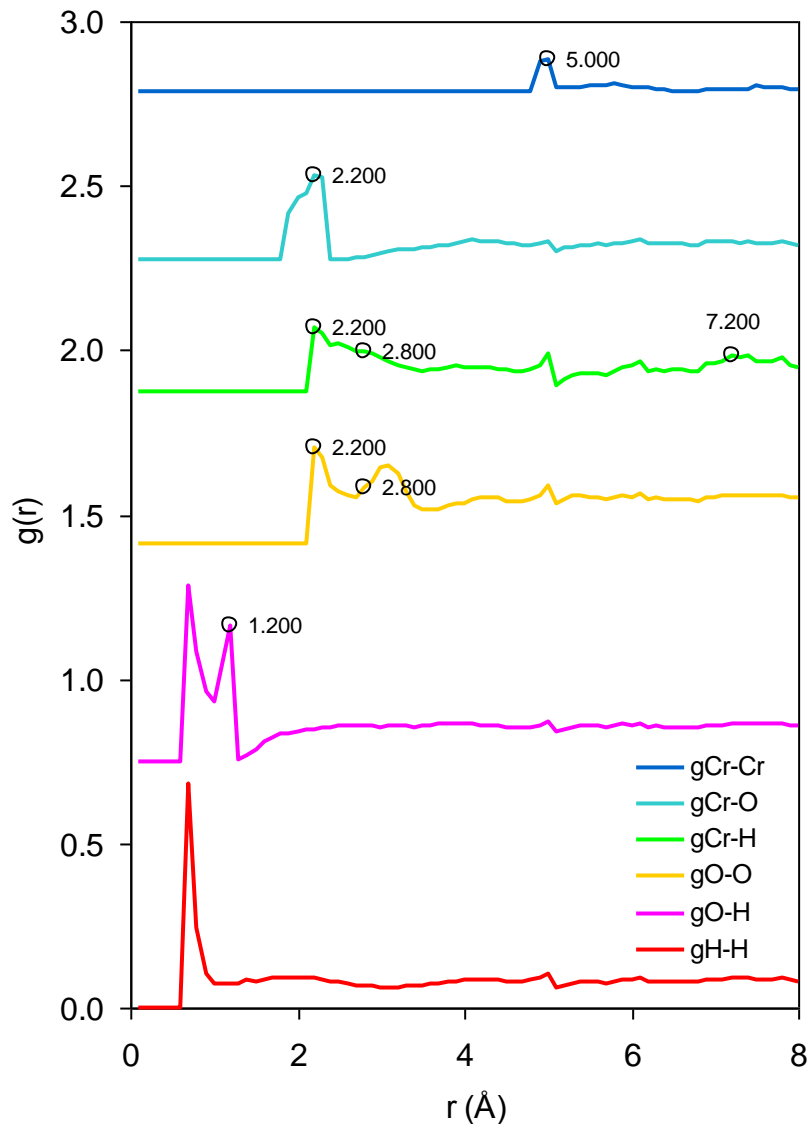
Το σχήμα 3.3.3 απεικονίζει τον κυβικό όγκο ελέγχου της τελικής λύσης RMC. Είναι ορατή η έλλειψη περιοδικότητας, όπως επίσης και η τάση των ατόμων O και H να

δημιουργούν συσσωματώματα. Αυτό αποτελεί απόρροια του γεγονότος ότι οι περιορισμοί που τέθηκαν στα δεδομένα εισόδου της μεθόδου RMC αφορούσαν τη μέση συναρμογή και, ως εκ τούτου, δεν ήταν δυνατός ο περιορισμός της συναρμογής σε μια σταθερή τιμή. Ένα δεύτερο πρόβλημα που παρατηρήθηκε ήταν η ασυμβατότητα μεταξύ της οκταεδρικής συναρμογής του Cr και του υψηλού ποσοστού προσαρμογής του θεωρητικού PDF με τα πειραματικά σημεία. Η τελευταία παρατήρηση υποδεικνύει τις εξής πιθανότητες: α) να μην είναι πλήρως οκταεδρική η συναρμογή του Cr, β) να μην περιέχει πάντα τρεις αντικαταστάτες H₂O και τρεις OH κάθε πολύεδρο Cr ή γ) συνδυασμός των (α) και (β).



Σχήμα 3.3.3. Κυβικός όγκος ελέγχου RMC.

Η αποδόμηση του συνολικού θεωρητικού PDF στα συστατικά του μέρη παρουσιάζεται στο σχήμα 3.3.4. Όπως τονίσαμε, οι καμπύλες των μερικών PDF δεν έχουν το σχήμα που συνάδει με περιοδικότητα του υλικού. Ωστόσο παρουσιάζουν κορυφές στα σημεία κατά τα οποία οι ενδοατομικές αποστάσεις του υλικού είναι παρεμφερείς με τις ενδοπλεγματικές αποστάσεις του πειράματος. Συνεπώς είναι εφικτή μια σειρά χρήσιμων παρατηρήσεων που συνεισφέρουν και στην ταυτοποίηση των άγνωστων κορυφών XRD του υλικού.



Σχήμα 3.3.4. Μερικές συναρτήσεις κατανομής ζεύγους όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδο RMC.

Λόγω της μικρής διακριτικής ικανότητας της ακτινοβολίας Cu-K α , δεν είναι δυνατό να εκφραστεί άποψη για ενδοατομικές (ενδοπλεγματικές) αποστάσεις μικρότερες των 1,5 Å. Συνεπώς δε μπορούμε να εκφέρουμε και άποψη για την ενδοπλεγματική απόσταση των 1,33 Å, που αναφέρεται από τον Giovanoli [11] και μπορεί να θεωρηθεί ανιχνεύσιμη και στο δικό μας ακτινοδιάγραμμα. Υπάρχουν επίσης επιφυλάξεις για την ακρίβεια της αποτύπωσης των κορυφών στις μεγάλες ενδοπλεγματικές αποστάσεις, όπως αυτή που ανιχνεύεται στο δικό μας ακτινοδιάγραμμα σε $d=11,7$ Å ($2\theta = 7,56^\circ$).

Ωστόσο, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την προέλευση των άλλων μη ταυτοποιημένων κορυφών. Συγκεκριμένα η κορυφή περί τα 2,2 Å ($2\theta \sim 41^\circ$) που έχει αναφερθεί από το σύνολο των ερευνητών καθώς και από εμάς, φαίνεται να προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις Cr-O, Cr-H και O-O (βλέπε σχήμα 3.3.4). Ειδικότερα σε

σχέση με το ζεύγος O-O, σημειώνεται ότι η απόσταση αυτή προσομοιάζει σε δεσμό υδρογόνου και θα μπορούσε να αφορά την ενδοπλεγματική απόσταση μεταξύ στρωμάτων του υλικού τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με τέτοιους δεσμούς. Ομοίως, η μη ταυτοποιημένη κορυφή των 2,88 Å (2θ~31,2°) φαίνεται από το σχήμα 3.3.4 να προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις Cr-H και O-O. Σχετικά με την κορυφή 2,62 Å, η οποία ανιχνεύτηκε στο δικό μας XRD, η ταυτοποίησή της δεν είναι προφανής, ωστόσο η επισκόπηση του ζεύγους Cr-H αποκαλύπτει την πιθανότητα κορυφής στην περιοχή των 2,62 Å. Σαφώς δεν υπάρχουν συνεισφορές από άλλα ζεύγη πλην ενδεχομένως του O-O. Όσο αφορά την περίπτωση μη ταυτοποιημένων ενδοπλεγματικών αποστάσεων της τάξης 7.23-7.46 Å βάσει του σχήματος 3.3.4 προκύπτουν από σχέσεις Cr-H.

Τέλος σχετικά με τις 3 κύριες κορυφές του ακτινοδιαγράμματος XRD που έχουν αποδοθεί από τον Giovanoli στη δομή του αντιμπαγιερίτη, η ανάλυση κατά RMC παρέχει τις ακόλουθες ενδείξεις. Οι 2 κορυφές στα 4,6 και 4,9 Å μοιάζει να προκύπτουν από συνεισφορές όλων των μερικών συναρτήσεων ζεύγους, με κυρίαρχη αυτή του ζεύγους Cr-Cr. Η δεύτερη σε ένταση κορυφή του XRD που βρίσκεται σε $d=3,34$ Å ($2\theta=26,7^\circ$) εμφανίζεται στην συνάρτηση ζεύγους O-O.

Τα κύρια συμπεράσματα ως προς τις ανιχνεύσιμες ενδοπλεγματικές και ενδοατομικές αποστάσεις με βάση τις μεθόδους XRD και RMC συνοψίζονται στον Πίνακα 3.3.1

Πίνακας 3.3.1. Συνοπτική παρουσίαση ανιχνεύσιμων ενδοπλεγματικών ή ενδοατομικών αποστάσεων κατά XRD και RMC

Αποστάσεις Å	Ανιχνεύσιμες κατά XRD		Ανιχνεύσιμες κατά RMC (συνεισφορά ζεύγους)
0,8	--	--	H-H, O-H
1,2	--	--	O-H
2,20	Ναι	μT**	Cr-O, Cr-H, O-O
2,62	Ναι	μT**	Cr-H
2,88	Ναι	μT**	Cr-H, O-O
3,34	Ναι	T*	O-O
4,58	Ναι	T*	Κυρίως Cr-Cr
4,87	Ναι	T*	>>
7,30	Ναι	μT**	Cr-H

* T: έχουν ταυτοποιηθεί από τον Giovanoli [11] με βάση τη δομή του αντιμπαγιερίτη

**μT: δεν έχουν ταυτοποιηθεί από [11].

Είναι σημαντικό να διευκρινίσουμε ότι η μέθοδος κρυσταλλογραφικής βελτιστοποίησης βάση του αλγορίθμου RMC ανάλογα με το αποτέλεσμα που επιθυμούμε επιλέγουμε να γίνει και η ανάλογη εισαγωγή και επεξεργασία δεδομένων. Δηλαδή όπως αναφέρεται παραπάνω κατά την διάρκεια της μεθόδου προσεγγίζεται σε κάθε κύκλο της η διαφορά μεταξύ της πειραματικής και θεωρητικής καμπύλης PDF με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, προκειμένου να αξιολογηθεί η επιτυχής ή όχι συνεισφορά της τελευταίας μετακίνησης ενός ατόμου εντός του όγκου ελέγχου. Η παραπάνω διαδικασία μπορεί να γίνει με αντίστοιχο τρόπο αλλά η σύγκριση να γίνει μέσω του θεωρητικού και του πειραματικού XRD. Η διαφορά εν προκειμένω είναι ότι κατά την επίλυση της μεθόδου μέσω της σύγκρισης των φασμάτων XRD πρέπει υποχρεωτικά να έχουμε και μια εκτίμηση του πλέον πιθανού κρυσταλλικού πλέγματος (space group) του υλικού. Κατά αυτόν τον τρόπο έχουμε πιθανώς καλύτερα αποτελέσματα καθώς έχουμε περιορίσει σημαντικά το πεδίο αναζήτησης της κρυσταλλικής δομής αλλά στην περίπτωση που το προ-επιλεγμένο κρυσταλλικό πλέγμα είναι λανθασμένο η μέθοδος δεν θα συγκλίνει. Ενώ κατά την επίλυση της μεθόδου μέσω του διαγράμματος PDF δεν απαιτείται η εισαγωγή της πληροφορίας για το κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς η μέθοδος εξετάζει την περιοδικότητα της δομής στο χώρο καθ' ολοκληρία μέσω των ενδοπλεγματικών αποστάσεων. Στην δική μας περίπτωση επιλέξαμε την δεύτερη μέθοδο και αποτύχαμε ουσιαστικά στον εντοπισμό αυτής καθ' αυτής της δομής αλλά είχαμε σαφή συμπεράσματα όσο αφορά της ενδοπλεγματικές αποστάσεις και τις προοπτικές που αυτές δίνουν για μελλοντικές έρευνες.

3.3.2 Προοπτικές προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, βάσει της μεθόδου RMC πιθανολογήθηκε ότι η κύρια ενδοατομική (και κατ'επέκταση η κύρια ενδοπλεγματική εντός της περιοδικής δομής) απόσταση Cr-Cr είναι περίπου 5 Å. Σαφώς η εκτίμηση των 5 Å διέπεται και από την αβεβαιότητα της δομικής μονάδας του υλικού – δηλαδή εάν η οκταεδρική συναρμογή των ατόμων Cr είναι μια αντιπροσωπευτική υπόθεση ή όχι. Σε κάθε, όμως, περίπτωση, οι ενδείξεις οι προερχόμενες από τις καμπύλες των μερικών PDF (βλ. σχήμα 3.3.4 ανωτέρω) υποστηρίζουν αρκετά σθεναρά την καθ'ολοκληρία συνεισφορά των αποστάσεων Cr-Cr της τάξης των 5 Å. Ως εκ τούτου, θα μπορούσε να υποστηριχθεί μια υπόθεση εργασίας ως προς την ύπαρξη δομικής μονάδας ατόμων Cr, της οποίας τα βασικά σημεία είναι τα ακόλουθα:

1. Από την πληθώρα των διαγραμμάτων ακτίνων X του ένυδρου υδροξειδίου παρατηρούμε σταθερά την εμφάνιση δύο κορυφών στις 18.28° και 19.34° 2θ , αντιστοιχούν σε ενδοπλεγματικές αποστάσεις ίσες με 4.8475 και 4.5841 Å αντίστοιχα. Επισκόπηση των διαγραμμάτων ακτίνων X παρέχει επίσης το λόγο της έντασης της 1^{15} (18.28°) ως προς αυτήν της 2^{15} (19.34°) κορυφής, ο δε λόγος αυτός κυμαίνεται εν πολλοίς μεταξύ των τιμών 2:8 και 3:8.

2. Ο λόγος των εντάσεων των δύο προαναφερθέντων κορυφών είναι ανάλογος του πλήθους των ενδοατομικών (ενδοπλεγματικών) αποστάσεων οι οποίες συνεισφέρουν στην περίθλαση. Συνεπώς, θα πρέπει να αναμένουμε ότι η στερεοχημεία των ατόμων Cr εντός της περιοδικής δομής είναι τέτοια ώστε η κύρια δομική μονάδα να αποτελείται από ένα άτομο Cr συναρμοζόμενο με οκτώ (8) άλλα άτομα Cr σε αποστάσεις όλες ίσες μεταξύ τους και επίσης ίσες με 4.5841 Å. Μπορούμε επίσης να υποθέσουμε ότι ολόκληρη η δομική αυτή μονάδα έχει γύρω της τρεις ακόμη δομικές μονάδες, σε αποστάσεις 4.8475 Å έκαστη. Είναι προφανές ότι οι δομικές μονάδες δε μοιράζονται καμία κορυφή (corner-sharing), ακμή (edge-sharing) ή επιφάνειά τους (face-sharing).
3. Η πιθανότητα συναρμογής οκτώ (8) ατόμων γύρω από ένα κεντρικό άτομο Cr εν δυνάμει ελαττώνει σημαντικά τον αριθμό των πιθανών κρυσταλλογραφικών ομάδων (space groups) που θα μπορούσαν να αποτελούν τη βάση της περιοδικής δομής. Δηλαδή, η συναρμογή αυτή μπορεί να περιέχει κυβική διάταξη η οποία απαντάται κυρίως σε ιοντικά συμπλέγματα ή δωδεαεδρική διάταξη που αφορά κυρίως ομοιοπολικά συμπλέγματα.
4. Εάν η υπόθεση αυτή μπορεί να επιβεβαιωθεί, η δομή του αντι-μπαγιερίτη που έχει προταθεί από τους Giovanoli κ.α. θα καταστεί ξεπερασμένη μια και δεδομένου ότι στηρίζεται σε απλή οκταεδρική συναρμογή των ατόμων Cr.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα Διπλωματική εργασία περιλαμβάνει δύο ενότητες. Η πρώτη ενότητα εστιάζεται στη μελέτη της σταθερότητας του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και του μετασχηματισμού του σε άμορφο στην ουδέτερη περιοχή pH. Η δεύτερη επικεντρώνεται στη διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής, με εφαρμογή της Ανάστροφης μεθόδου Monte Carlo. (RMC). Τα κύρια συμπεράσματα συνοψίζονται στην συνέχεια.

Σταθερότητα του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και μηχανισμός μετασχηματισμού σε άμορφο, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, στην ουδέτερη περιοχή pH.

Με βάση τις προγενέστερες μελέτες η συμπεριφορά του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ στην ουδέτερη περιοχή pH, δεν ήταν η αναμενόμενη. Συγκεκριμένα σε δοκιμές διαλυτότητας διάρκειας >24 ωρών, είχε διαπιστωθεί ότι η συγκέντρωση του χρωμίου στην υδατική φάση συνέπιπτε με τη διαλυτότητα του άμορφου υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$, ενώ η ανάλυση των στερεών με XRD, έδειχνε την παρουσία του κρυσταλλικού υδροξειδίου.

Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία έδειξαν τα ακόλουθα:

(α) Όταν το ασταθές κρυσταλλικό υδροξείδιο έρχεται σε επαφή με το νερό, διαλυτοποιείται άμεσα μεγάλη σχετικά ποσότητα Cr, δηλαδή αντίστοιχη με αυτή που προβλέπεται θερμοδυναμικά για το $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$. Στη συνέχεια όμως λαμβάνει χώρα απομάκρυνση του Cr από την υδατική φάση, μέχρι τη χαμηλή συγκέντρωση που προβλέπεται από την ισορροπία με το άμορφο υδροξείδιο ($\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$). Η απομάκρυνση αυτή πραγματοποιείται σε διαφορετικές χρονικές κλίμακες ανάλογα με το pH. Για παράδειγμα σε pH=7,2 η απομάκρυνση του χρωμίου ολοκληρώνεται σε 1 ημέρα, σε pH=5,5 χρειάζονται περίπου 70 ημέρες, ενώ σε pH 4,0 χρειάζονται πάνω από 200 ημέρες.

(β) Για την επιβεβαίωση των θερμοδυναμικών παραμέτρων του κρυσταλλικού υδροξειδίου, με ακριβέστερο προσδιορισμό του γινομένου διαλυτότητας, πρέπει να πραγματοποιηθούν συμπληρωματικές δοκιμές σε ουδέτερα και αλκαλικά pH, μικρής χρονικής διάρκειας, π.χ. 30-60 min.

(γ) Η ανίχνευση κρυσταλλικού υδροξειδίου στα στερεά, ενώ οι συγκεντρώσεις Cr στην υδατική φάση αντιστοιχούν στο άμορφο υδροξείδιο, υποδεικνύουν ότι ο μηχανισμός μετασχηματισμού του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε άμορφο, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, περιλαμβάνει την δημιουργία στρώματος άμορφου υδροξειδίου γύρω από τον πυρήνα του κρυσταλλικού. Η δημιουργία αυτού του στρώματος λειτουργεί προστατευτικά για την ποιότητα των νερών. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι αν τα φυσικά νερά έχουν επαρκή αλκαλικότητα, ώστε το pH τους να διατηρείται στην ουδέτερη ή αλκαλική περιοχή, ο κίνδυνος ρύπανσης των νερών από την παρουσία σωματιδίων κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι σχετικά μικρός.

(δ) Πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του μεγέθους των κρυσταλλικών πυρήνων, συναρτήσει του χρόνου επαφής με την υδατική φάση, με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer στα ακτινοδιαγράμματα XRD. Διαπιστώθηκε μείωση του μεγέθους συναρτήσει του χρόνου. Εφαρμόζοντας το μοντέλο του συρρικνωμένου πυρήνα υπολογίστηκε ότι για την πλήρη μετατροπή του κρυσταλλικού οξειδίου σε άμορφο απαιτούνται περίπου 120 ημέρες.

(ε) Ένα από τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας είναι ότι απλή χρήση της εξίσωσης Scherrer, χωρίς άλλη πληροφορία για το μέσο μέγεθος σωματιδίων, μπορεί να οδηγήσει σε πολύ εσφαλμένα συμπεράσματα. Διαπιστώθηκε ότι η τιμή της σταθεράς K στην εξίσωση επηρεάζεται σημαντικά από την κατανομή μεγέθους σωματιδίων του δείγματος και ιδιαίτερα από την τυπική απόκλιση των μεγεθών. Είναι συνεπώς αναγκαίο να προηγείται η παρατήρηση του υλικού με κάποια άλλη μέθοδο, π.χ. σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, και η πληροφορία αυτή να χρησιμοποιείται για την «βαθμονόμηση» της εξίσωσης Scherrer, δηλαδή για τον υπολογισμό της σταθεράς K .

Διερεύνηση της δομής του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ με μέθοδο ανάστροφου Monte Carlo (RMC, Reverse Monte Carlo)

Για την περιγραφή της δομής του κρυσταλλικού υδροξειδίου έχει προταθεί η δομή του «αντιμπαγιερίτη». Η συγκεκριμένη όμως δομή (i) δεν μπορεί να περιγράψει όλες τις κορυφές του ακτινοδιαγράμματος XRD και (ii) οδηγεί σε υπερεκτίμηση της πυκνότητας του υλικού. Συνεπώς δεν έχει προσδιοριστεί μέχρι σήμερα το σύστημα κρυστάλλωσης του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια προσδιορισμού της δομής του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ με χρήση της μεθόδου RMC. Τα κύρια πρωτογενή δεδομένα ήταν: (i) η αναλογία των ατόμων Cr, O και H, (ii) η βασική οκταεδρική συναρμογή του Cr με τα 6 O ως αντικαταστάτες, (iii) η μέση πυκνότητα του υλικού όπως προσδιορίστηκε πειραματικά ($d=2,058 \text{ g/cm}^3$) και (iv) το πειραματικό XRD.

Το βασικό μέγεθος προσομοίωσης ήταν το ακτινοδιάγραμμα XRD. Ειδικότερα, από το πειραματικό XRD υπολογίστηκε με μετασχηματισμό Fourier των πρωτογενών δεδομένων η πειραματική συνάρτηση κατανομής ζευγών (Pair Distribution Function, PDF). Στο μοντέλο RMC, για κάθε διάταξη των ατόμων στο όγκο ελέγχου υπολογιζόταν η θεωρητική συνάρτηση PDF και κατ' επέκταση το θεωρητικό XRD και γινόταν σύγκριση με το πειραματικό. Η σύγκριση μπορεί να γίνει είτε μεταξύ των PDF είτε μεταξύ των XRD, παρόλα αυτά μέσω του PDF γίνεται καλύτερη αξιολόγηση της περιοδικότητας της δομής. Στους διαδοχικούς κύκλους υπολογισμών γινόταν ψευδοτυχαία μετακίνηση των ατόμων μέσα στον όγκο ελέγχου, με στόχο την ελαχιστοποίηση των διαφορών μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού XRD.

Από τη χρήση του μοντέλου προέκυψε ικανοποιητική προσαρμογή της πειραματικής καμπύλης PDF από την θεωρητική. Η διάταξη όμως των ατόμων στον όγκο ελέγχου δεν παρουσίασε την αναμενόμενη περιοδικότητα. Δεν στάθηκε δηλαδή δυνατό να προσδιοριστεί η ακριβής περιοδική δομή του υλικού. Παρόλ' αυτά προέκυψαν

σημαντικά συμπεράσματα, τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν στην μελλοντική μελέτη της δομής. Συγκεκριμένα:

(α) Προσδιορίστηκε ποιά είναι τα πιθανότερα ζεύγη ατομών, οι αποστάσεις των οποίων υπεισέρχονται στις κορυφές XRD που δεν έχουν μέχρι σήμερα ταυτοποιηθεί

(β) Φάνηκε ως πιθανό το ενδεχόμενο συναρμογής του Cr με οκτώ (8) άτομα Cr σε απόσταση 4,60 Å και ίσως 3 ακόμη δομικές μονάδες σε απόσταση Cr-Cr 4,87 Å.

Τα στοιχεία αυτά περιορίζουν σημαντικά τον αριθμό των πιθανών κρυσταλλογραφικών ομάδων (space groups) που θα μπορούσαν να αποτελέσουν τη βάση της περιοδικής δομής. Συνεπώς εάν ενσωματωθούν στους περιορισμούς του μοντέλου RMC μπορεί να οδηγήσουν αποτελεσματικότερα στην ταυτοποίηση της πιθανής κρυσταλλικής δομής.

5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Rai, D., et al., *Thermodynamic model for the solubility of Cr(OH)_{3(am)} in concentrated NaOH and NaOH-NaNO₃ solutions*. Journal of Solution Chemistry, 2002. **31**(5): p. 343-367.
2. Rai, D., et al., *Chromium(III) hydroxide solubility in the aqueous Na⁺-OH -- H₂PO₄ --HPO₄²⁻-PO₄³⁻-H₂O system: A thermodynamic model*. Journal of Solution Chemistry, 2004. **33**(10): p. 1213-1242.
3. Rai, D., et al., *Chromium(III) hydroxide solubility in the aqueous K⁺-H⁺-OH--CO₂-HCO₃⁻-CO₃²⁻-H₂O system: A thermodynamic model*. Journal of Solution Chemistry, 2007. **36**(10): p. 1261-1285.
4. Rai, D., B.M. Sass, and D.A. Moore, *Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide*. Inorganic Chemistry, 1987. **26**(3): p. 345-349.
5. Sass, B.M. and D. Rai, *Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions*. Inorganic Chemistry, 1987. **26**(14): p. 2228-2232.
6. Rai, D. and R.W. Szelmeczka, *Aqueous behavior of Chromium in coal fly ash*. Journal of Environmental Quality, 1990. **19**(3): p. 378-382.
7. Papassiopi, N., Z. Gaitanarou, and A. Xenidis, *Stabilization of chromium in the form of mixed Fe(III)-Cr(III) hydroxides*. Fresenius Environmental Bulletin, 2012. **21**(8 B): p. 2399-2405.
8. Wielinga, B., et al., *Iron Promoted Reduction of Chromate by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria*. Environmental Science & Technology, 2000. **35**(3): p. 522-527.
9. Charlet, L. and A.A. Manceau, *X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface. II. Adsorption, coprecipitation, and surface precipitation on hydrous ferric oxide*. Journal of Colloid and Interface Science, 1992. **148**(2): p. 443-458.
10. Fendorf, S.E., et al., *Mechanisms of chromium(III) sorption on silica. 1. Cr(III) surface structure derived by extended x-ray absorption fine structure spectroscopy*. Environmental Science and Technology, 1994. **28**(2): p. 284-289.
11. Giovanoli, R., W. Stadelmann, and W. Feitknecht, *Über kristallines Chrom(III)hydroxid. I*. Helvetica Chimica Acta, 1973. **56**(3): p. 839-847.
12. Allen, J.L. and K.R. Poeppelmeier, *Synthesis of lithium chromium oxide from a hydroxide precursor*. Polyhedron, 1994. **13**(8): p. 1301-1310.
13. Γαϊτανάρου, Ζ., *Σταθεροποίηση χρωμίου στη μορφή μικτών οξειδίων τρισθενούς σιδήρου-τρισθενούς χρωμίου, Fe(III)-Cr(III)*, in Σ.Μ.Μ.Μ2009, Ε.Μ.Π.
14. Χρήστου, Χ., *Προσδιορισμός δομής και σταθερότητας μικτών οξειδίων τρισθενούς σιδήρου -χρωμίου που προκύπτουν κατά την επεξεργασία χρωμιούχων ρυπασμένων υδάτων*, in Σ.Μ.Μ.Μ2011, Ε.Μ.Π.
15. Καραγιάννη, Ε., *ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ*, in Σ.Μ.Μ.Μ2012, Ε.Μ.Π.
16. N. Papassiopi¹ *, F.P., M. Katsikini², G.S.E. Antipas¹, C. Christou¹, A. Xenidis¹, and E.C. Paloura², *A XAFS study of plain and composite iron(III) and chromium(III) hydroxides*. 2014.

17. Antipas, G.S.E., N. Papassiopi, and A. Xenidis, *On the elusive anti-bayerite structure*. Solid State Ionics, 2014. **255**: p. 66-73.
18. Gereben, O. and L. Pusztai, *RMC-POT: A computer code for reverse monte carlo modeling the structure of disordered systems containing molecules of arbitrary complexity*. Journal of Computational Chemistry, 2012. **33**(29): p. 2285-2291.
19. Bail, A.L., *Monte Carlo indexing with McMaille*, L.d. Fluorures, Editor 2004: France Universite du Maine.
20. Qureshi, M., Kumar, R., Rathore, HS. , *Studies on chromium(III) hydroxide, arsenate, antimonate, molybdate and tungstate*. Talanta, 1972. **19**(11).
21. Laubengayer, A.W., and McCune, H.W., *New Crystalline Phases in the System Chromium(III) Oxide-Water*. Journal of American Chemical Society, 1952. **74**(9).
22. Kopylovich, M.N., et al., *Heteronuclear iron(III)-chromium(III) hydroxo complexes and hydroxides, and their catalytic activity towards peroxidative oxidation of alkanes*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. **206**(1-2): p. 163-178.
23. Χρήστου, X., *Προσδιορισμός δομής και σταθερότητας μικτών οξειδίων τρισθενούς σιδήρου –χρωμίου που προκύπτουν κατά την επεξεργασία χρωμιούχων ρυπασμένων υδάτων*, in *Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων"*2011, ΕΜΠ.
24. Langford, J.a.W., A., *Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size*. Journal of Applied Crystallography, 1978. **11**: p. 102-113.
25. Papassiopi, N., et al., *Synthesis, characterization and stability of Cr (III) and Fe (III) hydroxides*. Journal of hazardous materials, 2014. **264**: p. 490-497.
26. Demopoulos, G.P., *Aqueous precipitation and crystallization for the production of particulate solids with desired properties*. Hydrometallurgy, 2009. **96**: p. 199-214.
27. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*. 3rd ed1999.
28. Arunan, E., et al., *Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 2011. **83**(8): p. 1619-1636.
29. Atta-Fynn, R., et al., *Structure and Hydrolysis of the U(IV), U(V), and U(VI) Aqua Ions from Ab Initio Molecular Simulations*. Inorganic Chemistry, 2012. **51**(5): p. 3016-3024.
30. Avena, M.J., C.E. Giacomelli, and C.P. De Pauli, *Formation of Cr(III) hydroxides from chrome alum solutions. 1. Precipitation of active chromium hydroxide*. Journal of Colloid and Interface Science, 1996. **180**(2): p. 428-435.
31. Bader, J.S., R.A. Kuharski, and D. Chandler, *Role of nuclear tunneling in aqueous ferrous-ferric electron transfer*. The Journal of Chemical Physics, 1990. **93**(1): p. 230-236.
32. Beale, A.M., et al., *Unusual coordination behavior of Cr³⁺ in microporous aluminophosphates*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(2): p. 716-722.
33. Becke, A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical Review A, 1988. **38**(6): p. 3098-3100.
34. Beret, E.C., et al., *Explaining asymmetric solvation of Pt(II) versus Pd(II) in aqueous solution revealed by ab initio molecular dynamics simulations*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2008. **4**(12): p. 2108-2121.

35. Beret, E.C., et al., *Aqueous PdII and PtII: Anionic hydration revealed by car-parrinello simulations*. ChemPhysChem, 2008. **9**(2): p. 237-240.
36. Bickelhaupt, F.M. and E.J. Baerends, *Kohn-Sham density functional theory: Predicting and understanding chemistry*, 2000. p. 1-86.
37. Coskuner, O. and T.C. Allison, *Dynamic and structural properties of aqueous arsenic solutions*. ChemPhysChem, 2009. **10**(8): p. 1187-1189.
38. Coskuner, O., E.A.A. Jarvis, and T.C. Allison, *Water dissociation in the presence of metal ions*. Angewandte Chemie - International Edition, 2007. **46**(41): p. 7853-7855.
39. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B, 1988. **37**(2): p. 785-789.
40. Marx, D., M. Sprik, and M. Parrinello, *Ab initio molecular dynamics of ion solvation. The case of Be²⁺ in water*. Chemical Physics Letters, 1997. **273**(5-6): p. 360-366.
41. Mullet, M., et al., *Aqueous Cr(VI) reduction by pyrite: Speciation and characterisation of the solid phases by X-ray photoelectron, Raman and X-ray absorption spectroscopies*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007. **71**(13): p. 3257-3271.
42. Pappalardo, R.R., J.M. Martínez, and E.S. Marcos, *Application of the hydrated ion concept for modeling aqueous solutions containing highly charged ions: A Monte Carlo simulation of Cr³⁺ in water using an ab initio intermolecular potential*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(28): p. 11748-11754.
43. Puls, R.W., C.J. Paul, and R.M. Powell, *The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test*. Applied Geochemistry, 1999. **14**(8): p. 989-1000.
44. Ratnasamy, P. and A.J. Leonard, *Structural evolution of chromia*. The Journal of Physical Chemistry, 1972. **76**(13): p. 1838-1843.
45. School of Crystallography, B.C., University of London. *Advanced Certificate in Powder Diffraction*. Available from: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/pdindex.htm#diff1>.
46. Software, D.; Available from: <https://code.google.com/p/debyer/wiki/debyer>.
47. Software, F.F.; Available from: <http://lamp.tu-graz.ac.at/~hadley/ss1/crystaldiffraction/atomicformfactors/formfactors.php>.
48. Spiccia, L., et al., *A new "active" chromium(III) hydroxide: Cr₂(μ-OH)₂(OH)₄(OH₂)₄·2H₂O. Characterization and use in the preparation of salts of the (H₂O)₄Cr(μ-OH)₂Cr(OH₂)₄⁴⁺ ion. Crystal structure of [(H₂O)₄Cr(μ-OH)₂Cr(OH₂)₄][(H₃C)₃C₆H₂SO₃]₄·4H₂O*. Inorganic Chemistry, 1987. **26**(4): p. 474-482.
49. te Velde, G., et al., *Chemistry with ADF*. Journal of Computational Chemistry, 2001. **22**(9): p. 931-967.
50. Trachtman, M., et al., *Interactions of metal ions with water: Ab initio molecular orbital studies of structure, vibrational frequencies, charge distributions, bonding enthalpies, and deprotonation enthalpies. 2. Monohydroxides*. Inorganic Chemistry, 2001. **40**(17): p. 4230-4241.
51. Wander, M.C.F., J.R. Rustad, and W.H. Casey, *Influence of explicit hydration waters in calculating the hydrolysis constants for geochemically relevant metals*. Journal of Physical Chemistry A, 2010. **114**(4): p. 1917-1925.
52. Wilkinson, F.A.C.a.G., *Advanced Inorganic Chemistry*, W. Sons, Editor 1998.

53. Yang, W., et al., *Density functional theory study of the aluminium(iii) hydrolysis in aqueous solution*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(14): p. 2396-2401.
54. Zigan, F., W. Joswig, and N. Burger, *Die Wasserstoffpositionen im Bayerit, Al(OH)₃**. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 1978. **148**(3-4): p. 255-273.
55. Δημήτριος, Π., *Γενική Χημεία*. Αθήνα 2006 ed2004, Αθήνα: Συγκλητική Επιτροπή Πανεπιστημιακών Συγγραμμάτων και Εκδόσεων.
56. Pusztai., R.L.M.a.L., *Mol. Simulation*, 1988. **1**: p. 359–367.
57. Μαγγιώρου, Ε., *Μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μήτρας και κραματικών στοιχείων σε ύαλους GeSe-In*, 2014, Ε.Μ.Π.
58. Waasmaier, D. and A. Kirfel, *New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions*. Acta Crystallographica Section A, 1995. **51**(3): p. 416-431.
59. *International Tables for Crystallography*. Kluwer Academic Publ, 1992. **C**.
60. McGreevy, R.L., *Reverse Monte Carlo modelling*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2001. **13**(46): p. R877.

....[5, 8, 11, 12, 17, 28-54]

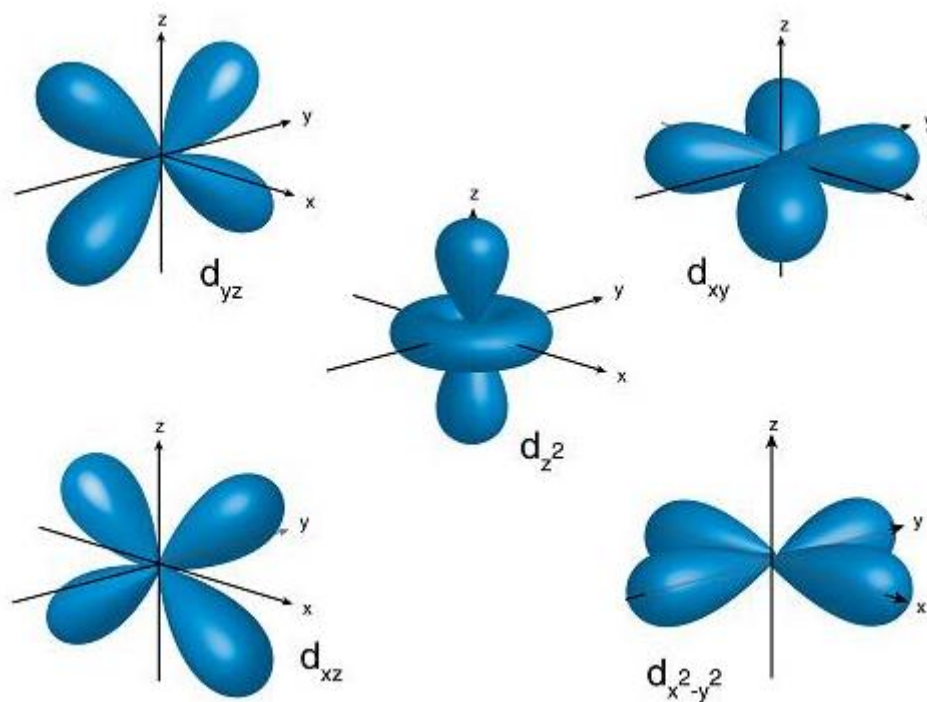
Papassiopi N., Pinakidou, F., Katsikini, M., Antipas, G., Christou, C., Xenidis, A. and Paloura E. (2014). A XAFS study of plain and composite iron (III) and chromium (III) hydroxides. Accepted for publication in Chemosphere.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΡΙΕΝΥΔΡΟΥ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ (III). ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΕΝΔΟΜΟΡΙΑΚΩΝ ΑΠΟΣΤΑΣΕΩΝ

Τα ένυδρα υδροξείδια του χρωμίου δημιουργούνται με διαδοχική αποπρωτονίωση του εξαένυδρου τρισθενούς χρωμίου $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ σε αλκαλικό περιβάλλον. Το $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ δημιουργείται όταν το Cr^{3+} βρεθεί σε επαφή με νερό, τότε το χρώμιο δημιουργεί δεσμούς με 6 νερά δημιουργώντας το εξαένυδρο τρισθενές χρώμιο $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{(3+)}$.

Για να γίνει πιο κατανοητή τόσο η χημεία της αντίδρασης όσο και ο αριθμός οξείδωσης (3+) της ένωσης είναι σημαντικό να αναφέρουμε την κατανομή των ηλεκτρονίων στις υποστοιβάδες τόσο του μεταλλικού χρωμίου Cr_0 όσο και του τρισθενούς Cr^{3+} . Το Cr_0 έχει ηλεκτρονιακή δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$, άρα το Cr^{3+} έχει ηλεκτρονιακή δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ [55]. Σύμφωνα με την θεωρία κρυσταλλικού πεδίου οι δεσμοί που δημιουργούνται είναι αποκλειστικά ιοντικής φύσεως καθώς οι ιδιότητες των συμπλόκων που δημιουργούνται από ένα κεντρικό μεταλλοϊόν και 6 υποκαταστάτες εξηγούνται από την επαναδιευθέτηση των ηλεκτρονίων του κεντρικού μεταλλοϊόντος υπό την επίδραση του πεδίου δυνάμεων των υποκαταστατών.

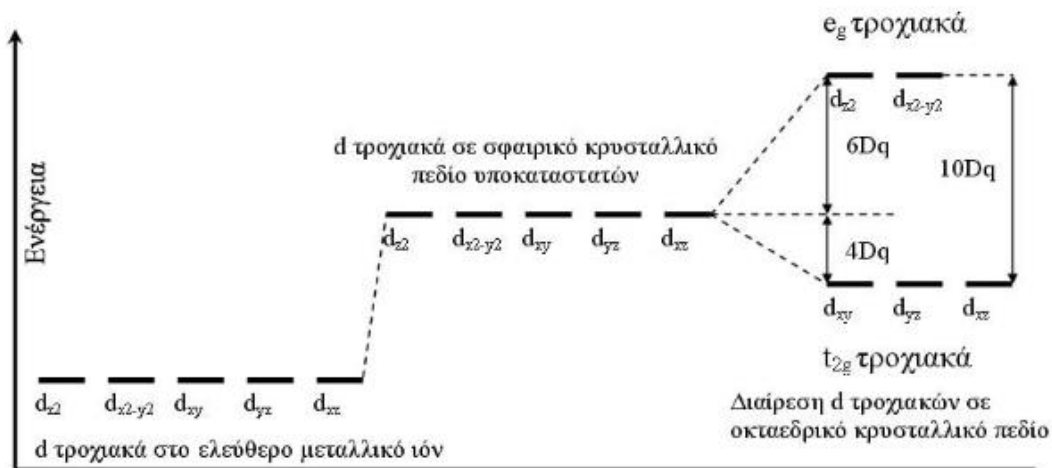
Τα 3d τροχιακά είναι 5 και φαίνονται στο Σχήμα 1. Από τα 5 3d τροχιακά τα 3 είναι προσανατολισμένα στους άξονες x,y,z. Υποθέτουμε ότι 6 ηλεκτροαρνητικοί υποκατα



Σχήμα 1. Τροχιακά 3d

στάτες, ή αλλιώς 6 πολικοί υποκαταστάτες προσανατολισμένοι με τον αρνητικό τους πόλο προς το μεταλλοϊόν τοποθετούνται στους καρτεσιανούς άξονες και πλησιάζουν το ηλεκτροθετικό μεταλλοϊόν Cr, μέχρις ότου επιτευχθεί η ορθή απόσταση μεταξύ του μεταλλοϊόντος και των υποκαταστατών. Τότε η ενέργεια των 3d τροχιακών αυξάνεται σημαντικά καθώς πλέον χρειάζεται μεγαλύτερη ενέργεια για να συγκρατήσει τα τρία μονήρη ηλεκτρόνια των 3d τροχιακών τα οποία απωθούνται καθώς είναι υπό την επίδραση αρνητικού φορτίου λόγω της παρουσίας των ηλεκτραρνητικών υποκαταστατών. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1 τα 5 3d τροχιακά είναι προσανατολισμένα δύο στους καρτεσιανούς άξονες, ένα στο z και ένα στους άξονες x,y, τα υπόλοιπα τρία είναι σε ενδιάμεσους άξονες xy ,yz και xz.

Οι υποκαταστάτες όπως υποθέσαμε στην αρχή είναι προσανατολισμένοι στους καρτεσιανούς άξονες, άρα τα $3d_z^2$ και $3d_{x^2-y^2}$ τροχιακά αλληλεπιδρούν εντονότερα με τους υποκαταστάτες από τα $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ και $3d_{yz}$. Έτσι η ενέργεια δεν είναι ισοδύναμα κατανεμημένη με αποτέλεσμα τα $3d_z^2$ και $3d_{x^2-y^2}$ να αυξάνουν την ενέργειά τους σε σχέση με τα $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ και $3d_{yz}$, δημιουργώντας δύο τροχιακά e_g υψηλότερης ενέργειας και τρία t_{2g} χαμηλότερης σε σχέση με τα αρχικά 3d υπό την επίδραση του σφαιρικού πεδίου των υποκαταστατών. Η ενέργεια των τροχιακών αυτών δεν είναι ομοιόμορφα διαιρεμένη. Για την ακρίβεια η διαφορά ενέργειας των e_g και t_{2g} συμβολίζεται $10Dq$ [56] και μεταξύ e_g και 3d είναι $6Dq$ και μεταξύ t_{2g} και 3d είναι $4Dq$ Σχήμα 2, τα πράγματα περιπλέκονται για μεταλλοϊόντα με πάνω από 3 μονήρη ηλεκτρόνια στην 3d και δεν αποτελούν και αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι στην διαίρεση της ενέργειας σημαντικό ρόλο παίζει και ο υποκαταστάτης, έτσι όσο αυξάνει η ενέργεια του υποκαταστάτη αυξάνει και η διαφορά ενέργειας $10Dq$ Πίνακας 2. Κατά συνέπεια τα 3 μονήρη ηλεκτρόνια του Cr θα επιλέξουν την μικρότερη ενέργεια και άρα τα t_{2g} τροχιακά Σχήμα 4. Η διαφορά ενέργειας όταν τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα e_g και t_{2g} τροχιακά από την ενέργεια που θα είχαν εάν τα 3d δεν διαιρούνταν ονομάζεται ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου (ΕΣΚΠ) και είναι πάντα συναρτήσει της $10Dq$, για το χρώμιο φαίνεται στο σχήμα 3 πως υπολογίζεται. Όσο αρνητικότερη είναι η ΕΣΚΠ τόσο σταθερότερο είναι το σύμπλοκο ιόν.



Σχήμα 2. Διαίρεση 3d τροχιακών σε e_g και t_{2g} υπό την επίδραση οκταεδρικού κρυσταλλικού πεδίου των υποκαταστατών.

— 4s τροχιακά

— — e_g τροχιακά
 d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$

↑ ↑ ↑ t_{2g} τροχιακά
 d_{xy} d_{yz} d_{xz}

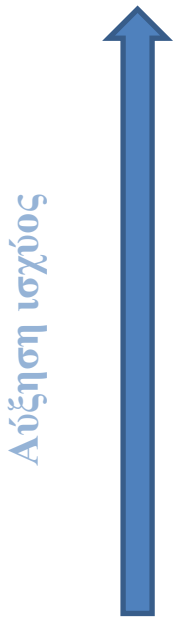
Cr^{3+} , $[Ar]3d^3$

$$ΕΣΚΠ = 3(-4Dq) = -12Dq$$

Σχήμα 3. Κατανομή ηλεκτρονίων στο Cr^{3+} , και τα 6 τροχιακά τα οποία συμμετέχουν στους δεσμούς με τους 6 υποκαταστάτες. Επίσης φαίνεται η ΕΣΚΠ και πως υπολογίζεται σε σχέση με τα ηλεκτρόνια σθένους (3) και την ενέργεια των τροχιακών που συμπληρώνουν τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια ($-4Dq$) συναρτήσει του Dq πάντα.

Πίνακας 1. Σειρά σχετικής ισχύος υποκαταστατών

CN ⁻
NO ₂ ⁻
Διαμινοαιθυλένιο
Πυριδίνη
NH ₃
H ₂ O
NCS ⁻
C ₂ O ₄ ⁻
CH ₃ COO ⁻
OH ⁻
Ουρία
F ⁻
Cl ⁻
Br ⁻
I ⁻



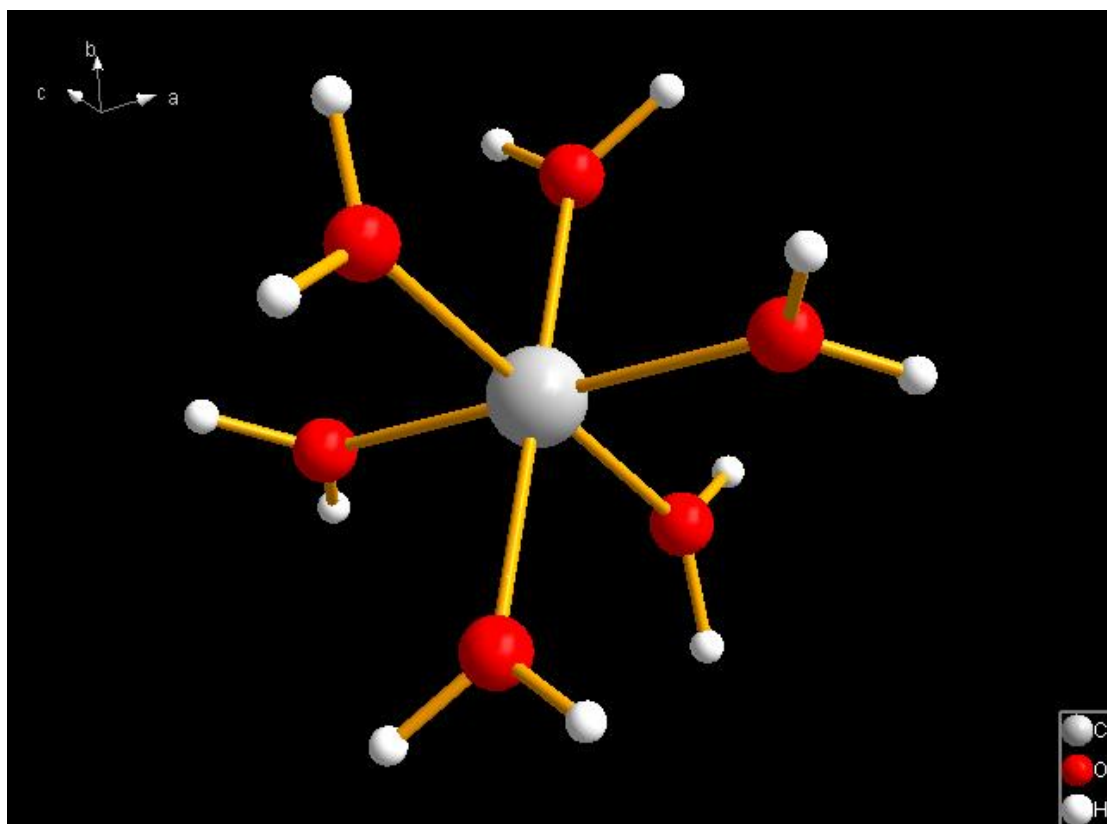
Ενδομοριακές αποστάσεις

Οι ενδομοριακές αποστάσεις στο ενυδατωμένο κατιόν $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ φαίνονται στον Πίνακα 2. Στο σχήμα 4 δίνεται η αναπαράσταση της δομής του.

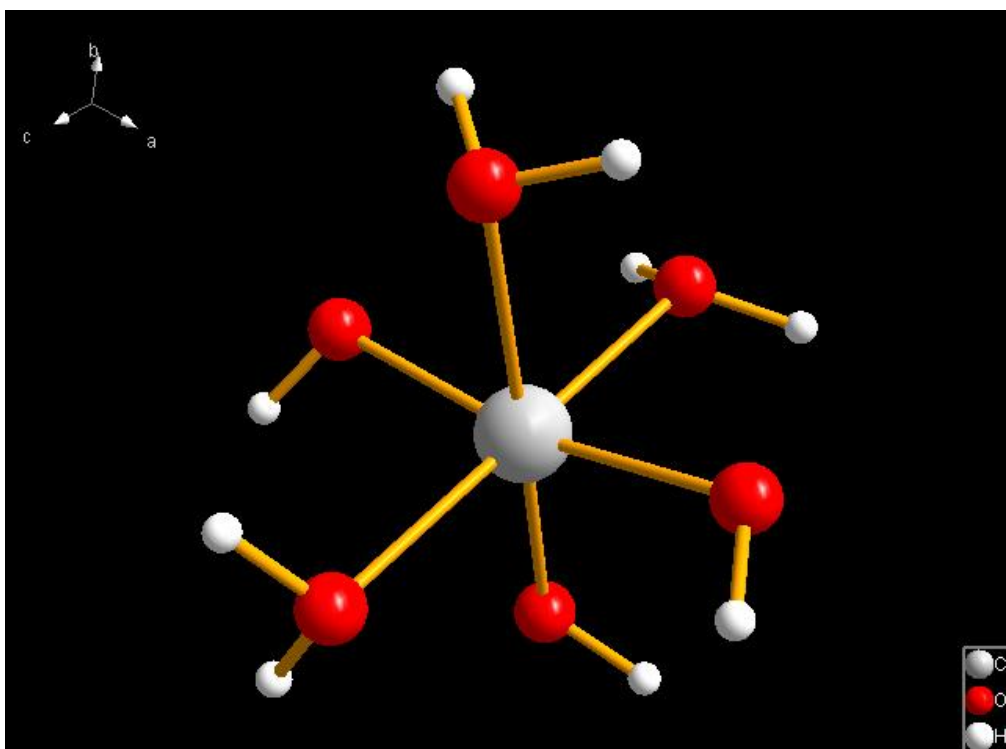
Η αποπρωτονίωση του ενυδατωμένου κατιόντος είναι αυτοκαταλυτική διαδικασία καθώς το ιδιαίτερα ηλεκτροθετικό Cr^{3+} έχει την τάση να κάνει πιο ισχυρό δεσμό με το O^{2-} απομακρύνοντας το πιο ασθενές ηλεκτροθετικό H^{1+} και ουσιαστικά μειώνοντας την απόσταση σε αυτό το δεσμό, η αποπρωτονίωση συνεχίζεται για ακόμα δύο από τα υπόλοιπα πέντε νερά μέχρις ότου το σύστημα έρθει σε ισορροπία.. Η τελική ένωση $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ έχει την δομή μιας διπλής τετραγωνικής πυραμίδας με τις ακμές αυτής να είναι τα νερά και τα υδροξύλια. Οι θέσεις που καταλαμβάνουν τα υδροξύλια είναι δύο και δημιουργούν αντίστοιχα δύο στερεοϊσομερή το fac και το mer τα οποία φαίνονται στα σχήματα 5 και 6. Αντίστοιχα στο Πίνακα 3 [17] δίνονται ενδεικτικά οι ενδομοριακές αποστάσεις των δύο στερεοϊσομερών όπου φαίνεται καθαρά το ότι οι αποστάσεις μεταξύ Cr-O του H_2O είναι μεγαλύτερες από αυτές του Cr-O του OH.

Πίνακας 2: Ατομικές αποστάσεις ενυδατωμένου κατιόντος $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

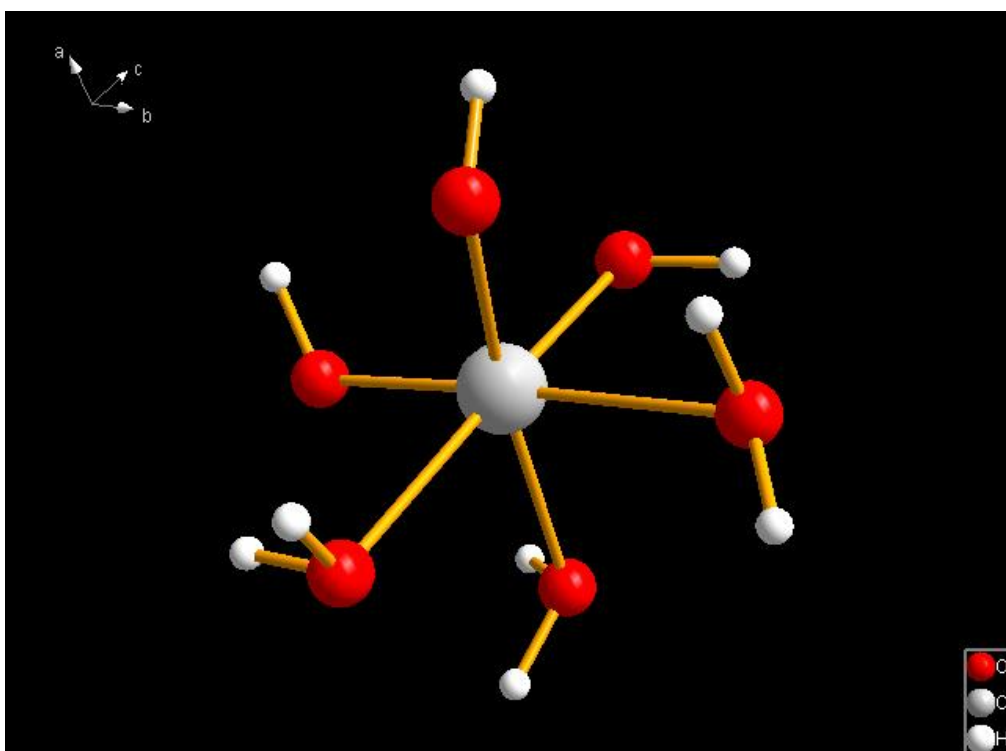
Ενυδατωμένο κατιόν	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	min	max
Δεσμός (μόριο δεσμού)	Απόσταση Å		
Cr-Cr		Cr-O(H ₂ O)	
Cr-O(H ₂ O)	2.0295	2.0295	2.0299
Cr-O(H ₂ O)	2.0297		
Cr-O(H ₂ O)	2.0298		
Cr-O(H ₂ O)	2.0298		
Cr-O(H ₂ O)	2.0298		
Cr-O(H ₂ O)	2.0299		
Cr-O(H ₂ O)	2.0299		
O-H(H ₂ O)	0.9854	O-H(H ₂ O)	
O-H(H ₂ O)	0.9854		
O-H(H ₂ O)	0.9854	0.9853	0.9854
O-H(H ₂ O)	0.9854		
O-H(H ₂ O)	0.9854		
O-H(H ₂ O)	0.9854		
O-H(H ₂ O)	0.9854		
O-H(H ₂ O)	0.9854		
O-H(H ₂ O)	0.9854		
O-H(H ₂ O)	0.9853		



Σχήμα 4: Εξαένυδρο τρισθενές χρώμιο $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$



Σχήμα 5: Στερεοϊσομερές mer



Σχήμα 6: Στερεοϊσομερές fac.

Πίνακας 3: Ενδεικτικές ενδομοριακές αποστάσεις στερεοϊσομερών fac και mer του ουδέτερου μορίου του τριένυδρου υδροξειδίου Cr(III)

Στερεοϊσομερές:	Fac	min	max	mer	Min	max
Δεσμός (μόριο δεσμού)	Απόσταση Å			Απόσταση Å		
Cr-Cr		Cr-O(H ₂ O)			Cr-O(H ₂ O)	
Cr-O(H ₂ O)	2.1312	2.1312	2.2261	2.0617	2.0617	2.1806
Cr-O(H ₂ O)	2.1892	Cr-O(OH)		2.1146	Cr-O(OH)	
Cr-O(H ₂ O)	2.2261			2.1806		
Cr-O(OH)	1.9127	1.9127	1.9698	1.9289	1.9289	1.975
Cr-O(OH)	1.9159	O-H(H ₂ O)		1.9691	O-H(H ₂ O)	
Cr-O(OH)	1.9698			1.975		
O-H(H ₂ O)	0.9739	0.9739	1.0324	0.9763	0.9746	1.0143
O-H(H ₂ O)	0.9928	O-H(OH)		0.9775	O-H(OH)	
O-H(H ₂ O)	0.9743			0.9746		
O-H(H ₂ O)	1.0324			1.0143		
O-H(H ₂ O)	0.982			0.9965		
O-H(H ₂ O)	1.0084			1.0059		
O-H(OH)	0.9724	0.9724	0.9741	0.9713	0.9713	0.9735
O-H(OH)	0.9741			0.973		
O-H(OH)	0.9732			0.9735		

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΟΣ XRD ΑΠΟ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑ ΑΤΟΜΩΝ

Η (ευριστική) μέθοδος κρυσταλλογραφικής βελτιστοποίησης

Ο σκοπός του παρόντος εδαφίου είναι να εξηγήσει πως υπολογίζεται ένα θεωρητικό φάσμα XRD ξεκινώντας από ένα σύμπλεγμα ατόμων (super cell). Στην συνέχεια θα παρουσιαστούν δυο μέθοδοι. Η πρώτη μέθοδος Debye, προϋποθέτει την γνώση της διάταξης των ατόμων στο χώρο σε καρτεσιανές συντεταγμένες. Η δεύτερη μέθοδος στηρίζεται στην περιγραφή της κρυσταλλικής δομής με χρήση των δεικτών Miller.

Μέθοδος Debye για τον υπολογισμό φάσματος XRD

Σε αυτή την ενότητα θα συζητηθεί ο βασικός αλγόριθμος στον οποίο στηρίζεται η προσομοίωση ενός ακτινοδιαγράμματος XRD με βάση την μέθοδο Debye [46]. Για την καλύτερη κατανόηση του αλγορίθμου έγινε η εφαρμογή της μεθόδου στην δομική μονάδα του κρυσταλλικού υδροξειδίου του χρωμίου λαμβάνοντας υπ όψη τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων έτσι όπως υπολογίστηκαν στην εργασία των Antipa et al [17]. Οι καρτεσιανές συντεταγμένες x,y,z υπολογίστηκαν με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς εφαρμόζοντας τη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT).

Η μέθοδος Debye βασίζεται στον ακόλουθο τύπο προσδιορισμού της έντασης:

$$I(q) = \sum_{i,j} f_i f_j \frac{\sin(2\pi q r_{ij})}{2\pi q r_{ij}} \quad (1)$$

- Το I είναι η ένταση περιθλώμενης ακτινοβολίας
- i, j συμβολίζει δύο άτομα μέσα στο μοριακό πλέγμα
- f_i, f_j είναι οι ατομικοί παράγοντες δομής ή αλλιώς atomic form factors[47]
- q είναι το διάνυσμα ανάστροφου χώρου ή κυματικός αριθμός και υπολογίζεται βάση του τύπου $q = 2\sin(\theta)/\lambda$, όπου θ είναι η μισή γωνία περίθλασης και λ το μήκος κύματος.
- r_{ij} είναι απόσταση των δύο ατόμων i, j μεταξύ τους.

Για τον προσδιορισμό του I ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία, αρχικά προσδιορίστηκε το q από τον τύπο που αναφέρθηκε παραπάνω. Δόθηκαν τιμές στο 2θ από 10 έως 90 μοίρες με αύξοντα αριθμό 1, για να προσδιοριστεί το $\theta(\text{rad})$ βάση της σχέσης $\theta = 0,5 * 2\theta / 180$. Στην συνέχεια δόθηκε τιμή και στο λ το οποίο ισούται 1,54

όσο είναι και το μήκος κύματος της λάμπας χαλκού. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1 . Σχέση κυματικού αριθμού με τη γωνία σκέδασης.

2θ	θ	q
degrees	rad	\AA^{-1}
10	0.087264	0.113269
11	0.09599	0.124582
12	0.104717	0.135891
13	0.113443	0.147195
14	0.122169	0.158495

Στην συνέχεια υπολογίστηκαν οι αποστάσεις r_{ij} οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 2. Για το προσδιορισμό του r_{ij} χρησιμοποιήθηκε το πυθαγόρειο θεώρημα σε τρισδιάστατο χώρο, σχέση (2).

$$r_{ij} = \sqrt{(x_1^2 - x_2^2) + (y_1^2 - y_2^2) + (z_1^2 - z_2^2)} \quad (2)$$

Πίνακας 2. Ενδοατομικές αποστάσεις.

			Στοιχε	Cr	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	O1	O2	O3	O4	O5	O6
			x	1.805	4.173	1.786	2.509	1.574	-0.487	-0.652	2.865	1.056	2.474	3.632	1.493	-0.307	1.828	2.003	1.664
			y	2.541	3.007	1.712	3.088	3.259	1.338	2.225	0.315	5.246	4.794	3.268	4.715	2.265	2.399	0.669	2.679
			z	0.646	1.295	-1.65	-1.902	2.935	1.003	-0.323	0.576	0.321	0.879	0.530	1.011	0.587	2.554	0.293	-1.533
Στοιχε	x	y	z																
Cr	1.805	2.541	0.646	0	2.499	2.442	2.700	2.409	2.613	2.660	2.466	2.824	2.361	1.969	2.226	2.131	1.912	1.915	2.189
H1	4.173	3.007	1.295	2.499	0	4.006	3.604	3.083	4.959	5.149	3.078	3.959	2.500	0.972	3.190	4.596	2.730	3.343	3.794
H2	1.786	1.712	-1.65	2.442	4.006	0	1.575	4.844	3.514	2.823	2.841	4.112	4.046	3.253	4.023	3.113	4.260	2.216	0.982
H3	2.509	3.088	-1.902	2.700	3.604	1.575	0	4.930	4.526	3.637	3.736	3.422	3.262	2.685	3.488	3.848	4.560	3.305	1.008
H4	1.574	3.259	2.935	2.409	3.083	4.844	4.930	0	3.416	4.079	3.987	3.323	2.719	3.165	2.414	3.168	0.974	3.724	4.507
H5	-0.487	1.338	1.003	2.613	4.959	3.514	4.526	3.416	0	1.604	3.531	4.256	4.553	4.574	3.915	1.032	2.982	2.675	3.587
H6	-0.652	2.225	-0.323	2.660	5.149	2.823	3.637	4.079	1.604	0	4.102	3.529	4.221	4.491	3.547	0.974	3.802	3.139	2.653
H7	2.865	0.315	0.576	2.466	3.078	2.841	3.736	3.987	3.531	4.102	0	5.258	4.506	3.051	4.629	3.723	3.054	0.973	3.388
H8	1.056	5.246	0.321	2.824	3.959	4.112	3.422	3.323	4.256	3.529	5.258	0	1.589	3.254	0.973	3.288	3.698	4.674	3.224
H9	2.474	4.794	0.879	2.361	2.500	4.046	3.262	2.719	4.553	4.221	4.506	1.589	0	1.946	0.992	3.770	2.993	4.192	3.308
O1	3.632	3.268	0.530	1.969	0.972	3.253	2.685	3.165	4.574	4.491	3.051	3.254	1.946	0	2.626	4.065	2.846	3.076	2.911
O2	1.493	4.715	1.011	2.226	3.190	4.023	3.488	2.414	3.915	3.547	4.629	0.973	0.992	2.626	0	3.070	2.802	4.141	3.263
O3	-0.307	2.265	0.587	2.131	4.596	3.113	3.848	3.168	1.032	0.974	3.723	3.288	3.770	4.065	3.070	0	2.906	2.824	2.925
O4	1.828	2.399	2.554	1.912	2.730	4.260	4.560	0.974	2.982	3.802	3.054	3.698	2.993	2.846	2.802	2.906	0	2.852	4.100
O5	2.003	0.669	0.293	1.915	3.343	2.216	3.305	3.724	2.675	3.139	0.973	4.674	4.192	3.076	4.141	2.824	2.852	0	2.737
O6	1.664	2.679	-1.533	2.189	3.794	0.982	1.008	4.507	3.587	2.653	3.388	3.224	3.308	2.911	3.263	2.925	4.100	2.737	0

Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν τα f_i , f_j σύμφωνα με την σχέση (3) [47].

$$f(q) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i (\frac{q}{4\pi})^2) + c \quad (3)$$

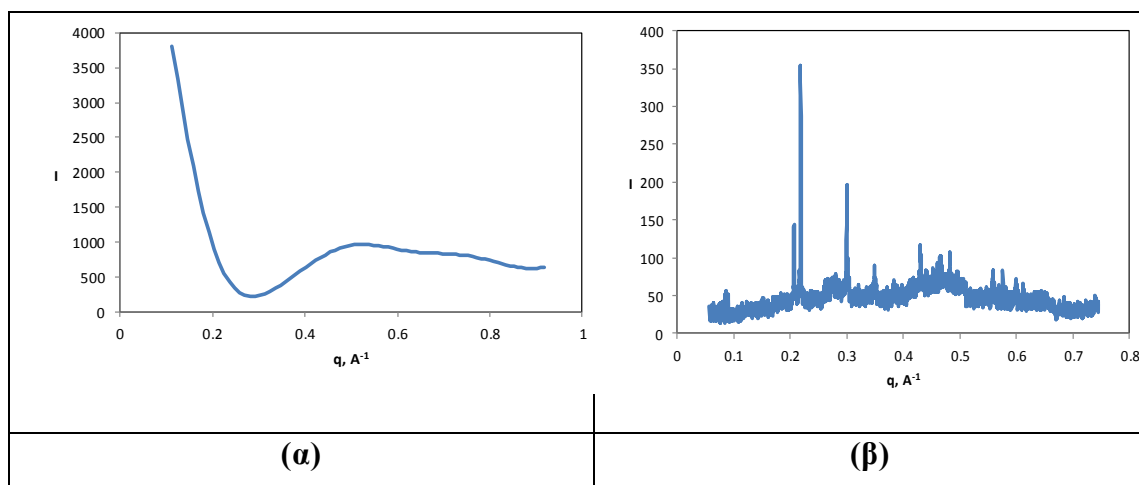
Τα a , b , c είναι ήδη υπολογισμένοι πολλαπλασιαστές, χαρακτηριστικοί για κάθε στοιχείο και έχουν προσδιοριστεί από πειράματα και κβαντικούς υπολογισμούς. Στην ουσία δείχνουν την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας x (φωτόνια) κατά την σκέδασή της στα ηλεκτρόνια σθένους του εκάστοτε στοιχείου.

Πίνακας 3. Πολλαπλασιαστές χαρακτηριστικοί για κάθε στοιχείο.

Element	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4	c
H	0.48991	20.659	0.262	7.74039	0.19677	49.5519	0.04988	2.2016	0.001305
O	3.0485	13.277	2.2868	5.7011	1.5463	0.3239	0.867	32.909	0.2508
Cr ³⁺	9.6809	5.5946	7.81136	0.33439	2.87603	12.8288	0.11358	32.876	0.518275

Τέλος υπολογίστηκε η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σύμφωνα με τον τύπο (1) και παρουσιάζεται στο σχήμα 1(α). Στο σχήμα 1(β) φαίνεται και το πειραματικό XRD. Είναι φανερό ότι υπάρχει απόκλιση μεταξύ υπολογιζόμενου και θεωρητικού ακτινοδιαγράμματος. Αυτό όμως είναι αναμενόμενο καθώς κατά τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε μόνο μια δομική μονάδα και όχι το σύνολο των μονάδων που αναμένονται στο πλήρες κρυσταλλικό πλέγμα.

Σχήμα 1. (α) Υπολογιζόμενο XRD σύμφωνα με την μέθοδο Debye και **(β)** Πειραματικό XRD

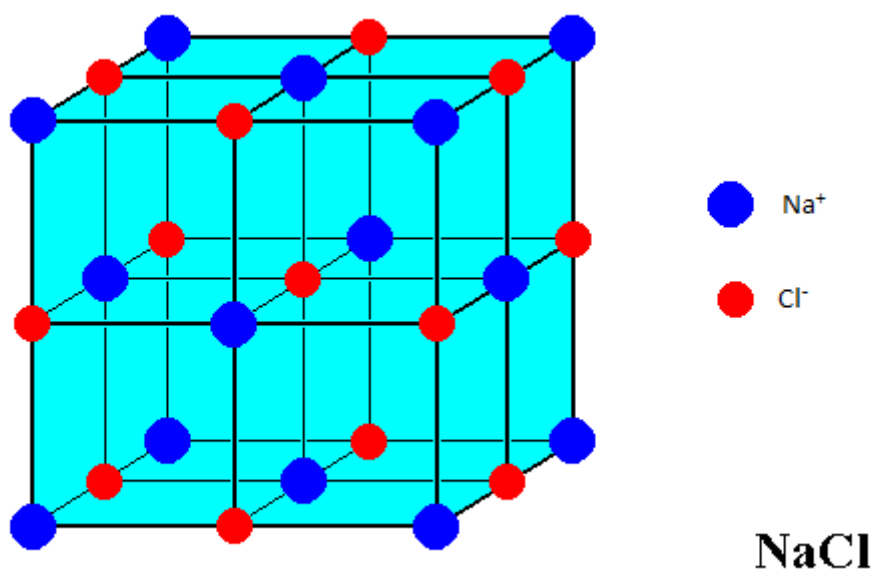


Υπολογισμός της έντασης της περίθλασης με την χρήση της εξίσωσης του συντελεστή δομής

Σε αυτή την ενότητα θα συζητηθεί η μέθοδος με την οποία υπολογίζονται προβλεπόμενες εντάσεις, ($I = \text{Intensities}$) ενός φάσματος XRD, μέσα από μία γνωστή κρυσταλλική δομή. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος επιλέγεται το χλωριούχο νάτριο (NaCl) το οποίο έχει εδροκεντρομένη κυβική δομή. Εικόνα 7 με μοναδιαία κυψελίδα πλευράς $d = 5,638 \text{ \AA}$. Δίνονται επίσης οι κλασματικές συντεταγμένες x, y, z για τέσσερα άτομα Na και τέσσερα άτομα Cl:

$$\text{Na} : 0.0.0 , 0. \frac{1}{2}.\frac{1}{2} , \frac{1}{2}.0.\frac{1}{2} , \frac{1}{2}.\frac{1}{2}.0$$

$$\text{Cl} : \frac{1}{2}.0.0 , 0. \frac{1}{2}.0 , 0.0. \frac{1}{2} , \frac{1}{2}.\frac{1}{2}.\frac{1}{2}$$



Εικόνα 1. Εδροκεντρομένη κυβική δομή του NaCl

Για την επίλυση του προβλήματος θα πάρουμε τις ακόλουθες ανακλάσεις hkl (Δείκτες Miller): 100 , 200 , 111. Οι τιμές που θα προσδιοριστούν είναι αντίστοιχα: I_{100} , I_{200} , I_{111} .

Η εξίσωση που προσδιορίζει την ένταση είναι:

$$I = F_{100}^2 \text{ (units) (4),}$$

όπου F προκύπτει από την θεμελιώδη εξίσωση του συντελεστή δομής (5),

$$F = \sum_n f_n e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (5)$$

Η εξίσωση (5) γίνεται,

$$F = \sum_n f_n \cos\{2\pi(hx+ky+lz)\} + i \sum_n f_n \sin\{2\pi(hx+ky+lz)\} \text{ (radians)} \quad (6)$$

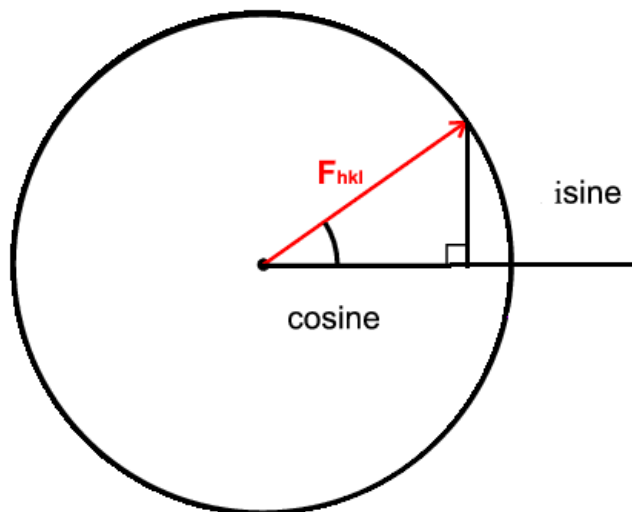
ή

$$F = \sum_n f_n \cos\{360(hx+ky+lz)\} + i \sum_n f_n \sin\{360(hx+ky+lz)\} \text{ (degrees)} \quad (7)$$

σύμφωνα με την εξίσωση του De Moivre (8)

$$e^{ix} = \cos(x) + i \sin(x) \quad (8)$$

Η εξισώσεις (6) και (7) ερμηνεύονται και γεωμετρικά βάσει του τριγωνομετρικού κύκλου όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1.

Για την επίλυση της εξίσωσης (6) θα υπολογιστεί ξεχωριστά το τμήμα του συνημίτονου και του ημιτόνου και στην συνέχεια θα συνδυαστούν με βάσει το Πυθαγόρειο θεώρημα. Επίσης για την επίλυση της εξίσωσης (6) χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Bragg (9) βάση της οποίας προσδιορίστηκε ο λόγος $\sin\theta/\lambda$ συναρτήσει της ενδοπλεγματικής απόστασης d η οποία με την σειρά της προσδιορίστηκε από την εξίσωση (10) και συναρτήσει των hkl και της πλευράς $d=a=5.638 \text{ \AA}$ της μοναδιαίας κυψελίδας.

$$\lambda = 2d \sin\theta \Rightarrow \sin\theta/\lambda = 1/2d \quad (9)$$

$$d_{hkl} = a/\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (10)$$

Στον Πίνακα 4 φαίνονται τα αποτελέσματα των (9) και (10) και για τα τρία hkl .

Πίνακας 4

a (d spacing)	5.638		
H	1	2	1
K	1	0	0
L	1	0	0
πλεγματική απόσταση d	3.255	2.819	5.638
Εξίσωση Bragg $\sin\theta/\lambda=1/2d$	0.153	0.177	0.088

Στη συνέχεια υπολογίστηκαν τα f_n βάση κρυσταλλογραφικών πινάκων (*International Crystallographic Tables*). Οι τιμές που εξήχθησαν από τον πίνακα φαίνονται στον Πίνακα 5. Στην συνέχεια επειδή οι τιμές που προέκυψαν από την εξίσωση (9) δεν ταυτίζονται πλήρως με αυτές του Πίνακα 5 εφαρμόστηκε το κριτήριο παρεμβολής για τον προσδιορισμό του f_{Na^+} και f_{Cl^-} των αντίστοιχων τιμών του Πίνακα 4 και παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 5

$\sin\theta/\lambda$	0	0.05	0.1	0.15	0.2
f_{Na^+}	10	9.884	9.551	9.035	8.39
f_{Cl^-}	18	17.46	16.02	14.12	12.2

Πίνακας 6

ανακλάσεις	100	111	200
$\sin\theta/\lambda$	0.08868393	0.153605	0.177368
f_{Na^+}	9.62636502	8.988495	8.681955
f_{Cl^-}	16.3459028	13.98157	13.06907

Επιλύοντας την 6 όπως αναφέραμε παραπάνω προκύπτουν τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.

Πίνακας 7

Hkl	111		200		100	
	Cosine part	Sin part	Cosine part	Sin part	Cosine part	Sin part
	8.98849455	0	8.681954594	0	9.626365023	0
	8.98844895	-0.02863	8.681954594	0	9.626365023	0
	8.98844895	-0.02863	8.68191055	-0.0276546	-9.626352814	0.01533146
	8.98844895	-0.02863	8.68191055	-0.0276546	-9.626352814	0.01533146
	-13.981547	0.022268	13.06900784	-0.0416289	-16.34588207	0.02603335
	-13.981547	0.022268	13.06907414	0	16.3459028	0
	-13.981547	0.022268	13.06907414	0	16.3459028	0
	-13.981406	0.022268	13.06900784	-0.0416289	-16.34588207	0.02603335
Σ_n	-19.972207	0.003178	87.00389424	-0.1385672	0.0000658	0.08272962
$F(S)^2 = (\Sigma_n \cos^2 + \Sigma_n \sin^2)$	398.889044		7569.696815		0.006844194	
$I = F(S)^2$	398.889044		7569.696815		0.006844194	

Οι τιμές που υπολογίστηκαν και αντιστοιχούν σε κορυφές ακτινοδιαγράμματος XRD είναι: $I_{100} = 0.006844194$, $I_{200} = 7569.696815$ και $I_{111} = 398.889044$ αντίστοιχα. Οι υπολογισμοί επιβεβαιώνουν την θέση της μέγιστης κορυφής η οποία αντιστοιχεί στο επίπεδο 200.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: ΜΕΘΟΔΟΙ METROPOLIS/MONTE CARLO ΚΑΙ ΑΝΑΣΤΡΟΦΟ MONTE CARLO

Μέθοδος Metropolis/Monte Carlo

Η μέθοδος Debye που παρουσιάστηκε στο Παράρτημα ΙΙ μπορεί μόνο να προσομοιώσει το φάσμα XRD ενός δεδομένου ατομικού συμπλέγματος. Για την εύρεση του συμπλέγματος το οποίο θα ικανοποιεί κατά τον καλύτερο τρόπο ένα πειραματικό φάσμα XRD απαιτείται η κατασκευή: α) μιας συνάρτησης κόστους (cost function) προς ελαχιστοποίηση (βελτιστοποίηση) και η οποία θα οδηγεί τη μέθοδο αναζήτησης της πειραματικής δομής και β) ενός αλγορίθμου καθολικής ελαχιστοποίησης (βελτιστοποίησης) της α). Ακολούθως θα συζητηθεί η πιθανή ύπαρξη τοπικών ελαχίστων σε συνάρτηση με την ύπαρξη καθολικών ελαχίστων συνάρτησης της οποίας την αναλυτική μορφή δεν γνωρίζουμε καθώς και η αδυναμία συμβατικών μη ευριστικών μεθόδων βελτιστοποίησης να εντοπίσουν τα ολικά αυτά ελάχιστα (π.χ μέθοδος απότομων μεταβολών - Steepest descent).

Η πειραματική συνάρτηση είναι ένας πίνακας $\begin{bmatrix} x_1, x_2, \dots, x_n \\ y_1^e, y_2^e, \dots, y_n^e \end{bmatrix}$, όπου e= experimental

(πειραματικό). Κατά τη μέθοδο Metropolis Monte Carlo, ορίζουμε αρχικά από 1 έως και n «περιπατητές» («walkers») εκ των οποίων ο κάθε ένας αποφασίζει την τιμή στα σημεία x_1, x_2, \dots, x_n της θεωρητικής συνάρτησης, σε κάθε βήμα της προσομοίωσης. Ως παράδειγμα, έστω δύο περιπατητές: τότε ο πρώτος περιπατητής θα αποφασίσει στο $k^{\text{στο}}$ βήμα, όπου $1 < k < n$, ποιά από τις τιμές y'_1, y'_2, \dots, y'_n , όπου t=theoretical (θεωρητικό), θα επηρεάσει και πόσο. Για παράδειγμα ο πρώτος περιπατητής αποφασίζει αν και ποια τιμή θα δώσει στο y'_k στο βήμα k και η τιμή αυτή θα είναι ίση είτε με το y'_k στο βήμα k-1 \pm το εύρος ανάλογα με το πόσο κοντά βρέθηκε με την πειραματική τιμή, είτε με κάποιο μέσο όρο προηγούμενων τιμών, είτε με την αμέσως προηγούμενη, δηλαδή με εύρος μηδέν. Το εύρος ανάλογα με την μέθοδο και την αρχική συνάρτηση ορίζεται ή ως σταθερό ή το αποφασίζει και αυτό ο περιπατητής με την πρόοδο της βελτιστοποίησης - οπότε και στην τελευταία περίπτωση αναφερόμαστε στη μέθοδο Προσομοιωμένης Ανόπτωσης – Simulated Annealing.

Η διαφορά που καθιστά την μέθοδο Metropolis Monte Carlo / προσομοιωμένης ανόπτωσης ιδανική σε σχέση με μια απλή μέθοδο απότομων μεταβολών (steepest descent) είναι το γεγονός ότι η μέθοδος κατά την διαδικασία ταύτισης του πειραματικού με το θεωρητικό ακτινοδιαγράμματος, όταν συναντήσει ένα τοπικό ελάχιστο, δεν θα παγιδευτεί σε αυτό. Δηλαδή κατά την προσπάθεια προσέγγισης του πειραματικού XRD, το οποίο είναι, εν γένει μία άγνωστη συνάρτηση της θέσης των ατόμων με μεταβλητές τις ενδοπλεγματικές αποστάσεις, με την παραγωγή ενός θεωρητικού XRD,

αν ο αλγόριθμος συναντήσει $|y_7^t|_{k+1} - y_7^e| \leq |y_7^t|_k - y_7^e| \Rightarrow$ Αποδοχή,

αν πάλι συναντήσει $|y_7^t|_{k+1} - y_7^e| > |y_7^t|_k - y_7^e| \Rightarrow$ Αποδοχή με τυχαίο ποσοστό άνω του 50% ή Απόρριψη.

Ουσιαστικά αν στο βήμα $k+1$ το y_7^t είναι μεγαλύτερο από το y_7^t στο βήμα k ο αλγόριθμος αποφασίζει βάσει τυχαιότητας εάν θα αποδεχθεί ή θα απορρίψει την τιμή. Για παράδειγμα, εάν θεωρήσει κανείς ρίψη ζαριού και κριτήριο αποδεκτών κινήσεων τιμές ≥ 4 κατά τη ρίψη, ο αλγόριθμος απορρίπτει την $y_7^t|_{k+1}$ για τις τιμές 1, 2, 3 και την αποδέχεται στις τιμές 4, 5, 6.

Για να πετύχουμε την τελική σύγκλιση θα πρέπει το εύρος της διακύμανσης να μειώνεται σε κάθε βήμα διαφορετικά σε κάθε βήμα θα μεταβάλλεται η τιμή της διακύμανσης σε ένα ποσοστό 100% των ακραίων τιμών και τότε υπάρχει ο κίνδυνος να αποδέχεται πολύ αρνητικές τιμές (τυχαίοτητα) που πιθανόν να απομακρύνονται πολύ από τη σύγκλιση. Το εύρος μεταβολής του διανύσματος λύσεων (solution vector) μειώνεται είτε με βάση το βήμα είτε με βάση την πάροδο του χρόνου. Μαθηματική έκφραση της μείωσης του εύρους θα μπορούσε να είναι:

$$\epsilonύρος|_{k+1} = \frac{\epsilonύρος|_0}{\kappa} \text{ κ.ο.κ.}$$

Η έκφραση $|y_k^e - y_k^t|$ αποτελεί τη συνάρτηση κόστους (Cost Function) και θα μπορούσε να είναι το ποσοστό αλλαγής, το εμβαδό, η απόλυτη διαφορά του ύψους κ.ο.κ ανάλογα με το εκάστοτε πρόβλημα.

Οι μέθοδοι που περιγράφηκαν παραπάνω οδηγούν στην επίλυση ενός πολύ βασικού προβλήματος στον τομέα της κρυσταλλογραφίας που είναι η προσέγγιση ενός πειραματικού ακτιναδιαγράμματος XRD από ένα θεωρητικό ακτινοδιάγραμμα XRD με την βελτιστοποίηση μιας συνάρτησης παραγωγής του.

1. Το πρώτο βήμα είναι η εύρεση του σταθμικού μέσου όρου (weighted average) ο οποίος είναι $\frac{(x_1 y_1 + x_2 y_2 + \dots + x_n y_n)}{(x_1 + x_2 + \dots + x_n)}$.
2. Με βάση τον σταθμικό μέσο όρο βαθμολογούμε την δοκιμαστική συνάρτηση (trial function) η οποία προέρχεται από την ψευδοτυχαία τοποθέτηση των ατόμων στο ατομικό σύμπλεγμα (super cell) και μέσω της εξίσωσης Debye και της εξίσωσης Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$) δίνει το θεωρητικό XRD.
3. Η απόλυτη τιμή της διαφοράς του Πειραματικού από το Θεωρητικό XRD δίνει ένα λάθος (error). Αν αυτό το λάθος είναι μικρότερο ή ίσο με το προαπαιτούμενο σφάλμα τότε η διαδικασία τερματίζεται. Αν είναι μεγαλύτερο τότε:

4. Μετακινούνται ψευδοτυχαία στον χώρο κάποιο ή κάποια από τα άτομα του ατομικού συμπλέγματος (ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο αλγόριθμο, όπως αναφέραμε παραπάνω) και επιστρέφουμε στο βήμα 2 όπου από εκεί παράγεται ένα καινούριο θεωρητικό XRD και στη συνέχεια μεταπηδούμε στο σημείο 3 κ.ο.κ.

Υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες δεν είναι δυνατό να προσεγγίσουμε το δοθέν σφάλμα. Παρ' όλα αυτά μπορούμε να δούμε ότι η μέθοδος έχει τερματίσει είτε γιατί περάσαμε το χρονικό περιθώριο είτε γιατί παρατηρούμε ότι υπάρχει μια περιοδικότητα στην ανακύκλωση των αποτελεσμάτων του σφάλματος.

Μέθοδος ανάστροφου Monte Carlo (Reverse Monte Carlo – RMC)

Η πρώτη περιγραφή του Reverse Monte Carlo (RMC) έγινε από τους McGreevy και Pusztai το 1988 [56], το οποίο έχει γίνει ένα ευρέως διαδεδομένο εργαλείο για την ανάλυση των δεδομένων. Η εισαγωγή των μεγάλων τρισδιάστατων μοντέλων δομής στην ανάλυση των δεδομένων της περίθλασης ακτίνων-X (x-ray diffraction ή XRD) και νετρονίων (neutron diffraction ή ND) μέσω θεωρητικής προσομοίωσής τους με τη μέθοδο RMC βοήθησε εξαιρετικά στην κατανόηση της δομής των μη-κρυσταλλικών υλικών, όπως οι ομοιοπολικοί ύαλοι (covalent glasses) αλλά και στην κατανόηση της μοριακής δομής των υγρών και φυσικά των κρυσταλλικών υλικών. Η μέθοδος RMC έχει γίνει ένα πρότυπο εργαλείο για την ανάλυση ακτινοδιαγραμμάτων περίθλασης. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην περίπτωση κατά την οποία διαθέτουμε για την εφαρμογή της φάσματα από διαφορετικές τεχνικές όπως XRD ή φάσμα περίθλασης νετρονίων EXAFS κ.ο.κ. Στην προκειμένη περίπτωση κατά την οποία διαθέτουμε μόνο φάσμα XRD η ανάστροφη Monte Carlo μεταπίπτει σε μέθοδο κρυσταλλογραφικής βελτιστοποίησης μέσω του αλγορίθμου προσομοιωμένης ανόπτησης.

Αλγοριθμικά η διαδικασία RMC [56] είναι συναφής με την ανωτέρω περιγραφείσα MMC [48]. Όμως, στην περίπτωση της RMC τα δεδομένα εισόδου αποτελούνται από τις καρτεσιανές συντεταγμένες των ατόμων (εν γένει σωματιδίων) του συστήματος και η συνάρτηση σφάλματος, χ , προς ελαχιστοποίηση ορίζεται ως:

$$\chi^2(\mathbf{r}) = \sum_i \left(\frac{f_{c,i}(\mathbf{r}) - f_{r,i}}{\sigma_i} \right)^2 \quad (1)$$

όπου το άθροισμα διατρέχει όλα τα σημεία των δεδομένων και σ_i είναι μία παράμετρος που δίνει βάρος (δηλαδή σημαντικότητα) κατά τη διαδικασία της προσαρμογής (fitting) σε κάθε σημείο i .

Τώρα το κριτήριο αποδεκτών κινήσεων, με $\chi^2 > 0$, μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\text{Αποδεκτή κίνηση εάν ισχύει:} \quad \text{rnd}[0,1] \leq e^{-4\chi^2} \quad (2)$$

$$\text{Μη αποδεκτή κίνηση εάν ισχύει:} \quad \text{rnd}[0,1] > e^{-4\chi^2} \quad (3)$$

Στην επόμενη ενότητα περιγράφεται η εφαρμογή του αλγορίθμου RMC όταν η αναζήτηση της δομής γίνεται με βάση ένα διαθέσιμο ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων X [57].

Εφαρμογή μεθόδου RMC με προσαρμογή σε δεδομένα περίθλασης ακτίνων X (XRD).

Κατά την εκτέλεση του αλγορίθμου RMC κατασκευάζεται αρχικά ένα τρισδιάστατο κελί με N συνολικά άτομα (τον αριθμό των ατόμων τον ορίζει ο χρήστης) με περιοδικές οριακές συνθήκες, δηλαδή το κελί αυτό περιβάλλεται από αλλά κελιά τα οποία αποτελούν εικόνες του εαυτού του, έτσι ώστε να επιτευχθεί καλύτερη στατιστική στα τελικά αποτελέσματα. Τα μήκη των τριών διαστάσεων των κελιού (σε σχήμα κύβου, βέβαια είναι δυνατόν να επιλεγούν και αλλά σχήματα) αυτού πρέπει να είναι όσο γίνεται πιο ίσα.

Η αριθμητική πυκνότητα του κελιού προσομοίωσης ορίζεται από τον χρήστη να είναι ίδια με την πειραματική τιμή. Αρχικά, οι θέσεις των ατόμων του υπό εξεταζόμενου υλικού επιλέγονται τυχαία. Βέβαια μπορεί να ορισθεί να λάβουν τις θέσεις μια γνωστής κρυσταλλικής δομής ή κάποιας δομής που έχει προκύψει από κάποια άλλη προσομοίωση.

Στην συνέχεια υπολογίζονται οι μερικές ακτινικές κατανομές ή συναρτήσεις κατανομής ζευγών όπως διαφορετικά ονομάζονται (pair distribution functions), συμφωνά με την εξίσωση:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{n_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 dr \rho_{c\alpha}} \quad (4)$$

όπου ο όρος ρ αποτελεί την πειραματική αριθμητική πυκνότητα, c_α είναι η συγκέντρωση των ατόμων τύπου α και $n_{\alpha\beta}(r)$ είναι ο αριθμός των ατόμων τύπου β σε απόσταση μεταξύ των ακτινικών αποστάσεων r και $r + dr$ από ένα κεντρικό άτομο τύπου α , κατά μέσο όρο από τα κέντρα όλων των ατόμων.

Έπειτα, από το διαγράμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) υπολογίζονται στο RMC, οι επιμέρους συντελεστές δομής (Partial Structure Factors ή PSFs) που λαμβάνονται μέσω του μετασχηματισμού Fourier των συναρτήσεων κατανομής ζευγών, $g_{\alpha\beta}(r)$:

$$A_{\alpha\beta}(Q) = 1 + 4\pi\rho \int r^2 (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (5)$$

Οι συνολικοί συντελεστές δομής διαμορφώνονται ως γραμμικοί συνδυασμοί των PSFs. Στην περίπτωση του σήματος XRD χρησιμοποιούνται Q-εξαρτώμενοι συντελεστές ατομικής δομής $f(Q)$:

$$S_{XD}(Q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (2 - \delta_{\alpha\beta}) c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q) (A_{\alpha\beta}(Q) - 1) \quad (6)$$

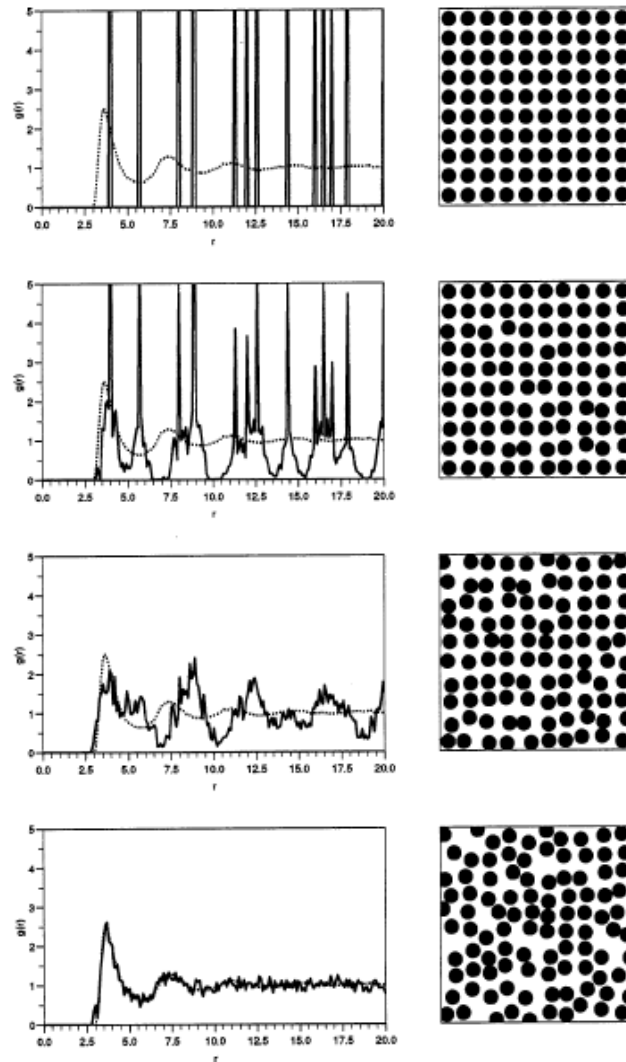
όπου: c_i είναι η συγκέντρωση του i διαφορετικού είδους ατόμων, $\delta_{\alpha\beta}$ είναι η συνάρτηση δέλτα του Kronecker, έτσι ώστε να αποφευχθεί ο διπλός υπολογισμός.

Οι συντελεστές ατομικής δομής $f_i(Q)$ υπολογίζονται στις απαιτούμενες τιμές Q χρησιμοποιώντας αναλυτική Gaussian προσαρμογή [58] για ακριβείς υπολογισμούς Dirac-Fock [59]. Καθώς οι ακτίνες X περιθλώνται από τα ηλεκτρόνια, ο συντελεστής ατομικής δομής $f_{\alpha}(Q)$ σχετίζεται με την πυκνότητα ηλεκτρονίων $\rho_{\alpha}(r)$ που σχετίζεται με ένα άτομο α , μέσω ενός μετασχηματισμού Fourier.

Οι αποστάσεις υπολογίζονται και καταγράφονται σε ένα διάγραμμα αναπαράστασης του $g_{\alpha\beta}(r)$, που λαμβάνονται για τον Q-χώρο μέσω του μετασχηματισμού Fourier (εξ. 5) και συνδυάζεται με το σύνολο των παραγόντων δομής χρησιμοποιώντας την εξίσωση (6), κατά την εκκίνηση μίας τυπικής προσομοίωσης RMC μοντελοποιώντας δεδομένα περίθλασης. Η ποσότητα χ^2 ύστερα από την προσαρμογή των δεδομένων περίθλασης υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\chi_D^2 = \sum_{i,q} \left(\frac{S_{i,q}^{(rmc)} - S_{i,q}^{(ref)}}{\sigma_{i,q}} \right)^2 \quad (5)$$

για όλα τα δεδομένα i και τιμές Q, q . Όπου $S^{(ref)}$ είναι τα συνολικά (πρωτογενή) δεδομένα αναφοράς, και $\sigma_{i,q}$ είναι ο συντελεστής σθάμμισης για την κάθε συγκεκριμένη ποσότητα Q και δεδομένα i . Σε κάθε δοκιμαστική κίνηση, η μεταβολή του χ_D^2 , εξαιτίας της κίνησης καταγράφεται και προστίθεται στη συνολική ποσότητα χ^2 για την αξιολόγηση των εξισώσεων των κριτηρίων αποδοχής (εξ. 2 και 3).



Σχήμα 1. Ένα παράδειγμα RMC μοντελοποίησης ενός απλού δοκιμαστικού συστήματος. Η διαμόρφωση (δύο διαστάσεων) εμφανίζεται στα δεξιά και στα αριστερά $g^C(r)$ (συνεχής καμπύλη) συγκρίνεται με τα πρωτογενή δεδομένα, $g^E(r)$ (διακεκομμένη καμπύλη), που λαμβάνεται με Metropolis Monte Carlo προσομοίωση. Η διαμόρφωση έναρξης είναι στην κορυφή, η τελική διαμόρφωση στο κάτω μέρος και δύο ενδιάμεσες διαμορφώσεις στο ενδιάμεσο. Σε αυτό το παράδειγμα, ένα σύνολο 2500 αποδεκτές κινήσεις έγιναν. Σημειώνεται ότι $g^C(r)$ είναι στατιστικά θορυβώδες λόγω του μικρού μεγέθους του μοντέλου.[60]

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV: ΛΟΓΑΡΙΘΜΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ

Η κανονική λογαριθμική κατανομή έχει ως κύριες παραμέτρους τα μεγέθη, μ και σ , βάσει των οποίων υπολογίζονται όλες οι ροπές. Εάν d_m είναι η μέση τιμή και s η τυπική απόκλιση του μεγέθους σωματιδίων του δείγματος, οι παράμετροι μ και σ υπολογίζονται από τις εξισώσεις (1) και (2):

$$\mu = \ln(d_m) - \frac{1}{2}\sigma^2 \quad (1)$$

$$\sigma^2 = \ln\left(1 + \frac{s^2}{(d_m)^2}\right) \quad (2)$$

Η συνάρτηση κατανομής μεγέθους $P(d)$ δίνεται από την εξίσωση (3) και η αντίστοιχη αθροιστική κατανομή $F(p)$ από την εξίσωση (4):

$$P(p) = \frac{1}{p\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(\ln(p) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (3)$$

$$F(p) = \int P(p)dp = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left\{\frac{\ln(p) - \mu}{\sqrt{2}\sigma}\right\} \quad (4)$$

Θεωρώντας $d_m=17.7$ nm και $s=8.5$ nm, υπολογίστηκαν οι παράμετροι μ και σ της κανονικής λογαριθμικής κατανομής (εξισώσεις 1 και 2) και στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι καμπύλες της διαφορικής και της αθροιστικής κατανομής σωματιδίων, όπως προβλέπονται από τις εξισώσεις 3 και 4.

Στην κανονική λογαριθμική κατανομή, οι ροπές n τάξης υπολογίζονται από την εξίσωση (5):

$$\langle p^n \rangle = \exp\left(n\mu + \frac{1}{2}n^2\sigma^2\right) \quad (5)$$

Με βάση αυτή την εξίσωση προσδιορίστηκαν οι ροπές 1^{ης}, 4^{ης} και 6^{ης} τάξης στην ενότητα 3.1.5.