



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Διπλωματική Εργασία

---

Δονητική Φασματοσκοπία σε  
Εύκαμπτα Μεταλλο-Οργανικά Πλέγματα

---

Ρουπέν Βαρτιάν

Επιβλέπων: Κόντος Αθανάσιος, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών & Φυσικών Επιστημών  
Τομέας Φυσικής

---

Δονητική Φασματοσκοπία σε  
Εύκαμπτα Μεταλλο-Οργανικά Πλέγματα

---

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή:

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....

Κόντος Αθανάσιος  
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Ράπτης Ιωάννης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Κυρίτσης Απόστολος  
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2022

(Υπογραφή)

.....

**Ρουπέν Βαρτιάν**

Διπλωματούχος Μηχανικός Εφαρμοσμένων Μαθηματικών  
& Φυσικών Επιστημών, Ε.Μ.Π.

© 2022 - All rights reserved



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών & Φυσικών Επιστημών  
Τομέας Φυσικής

Copyright © Ρουπέν Βαρτιάν, 2022

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται στο παρόν έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

# Ευχαριστίες

Αναμφίβολα, ο μεγαλύτερος αρωγός και συμπαραστάτης σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας ήταν ο επιβλέπων μου, αναπληρωτής καθηγητής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών (ΣΕΜΦΕ), κ. Αθανάσιος Κόντος. Τον ευχαριστώ πραγματικά για όλη τη βοήθεια, τις γνώσεις και τις συμβουλές που μου προσέφερε όλους αυτούς τους μήνες που αποφασίσαμε από κοινού να καταπιαστούμε με την πρωτότυπη μελέτη αυτής της τόσο ιδιαίτερης κατηγορίας υλικών -των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων- υπό το πρίσμα της φασματοσκοπίας δονήσεων Raman και FTIR.

Πέρα από τον κ. Κόντο, δεν γίνεται να μην ευχαριστήσω ιδιαίτερα και τον κ. Ιωάννη Ράπτη, καθηγητή της ΣΕΜΦΕ, για όλη την καθοδήγηση και την άμεση ανταπόκρισή του όλους αυτούς τους μήνες που ήταν σε εξέλιξη η παρούσα εργασία. Επίσης, ευχαριστώ πολύ τη μεταδιδακτορική φοιτήτρια Μαριάνθη Παναγοπούλου για την αλληλεπίδραση και την ευχάριστη συνεργασία που είχαμε όλον αυτόν τον καιρό.

Ακόμη, ευχαριστώ πολύ το ερευνητικό κέντρο ΕΚΕΦΕ (Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών) «Δημόκριτος» και συγκεκριμένα τον κ. Πολύκαρπο Φαλάρα για την παραχώρηση του εργαστηρίου φασματοσκοπίας Raman. Είναι σίγουρο ότι χωρίς τη διευκόλυνση αυτή από πλευράς τού, οι συνθήκες υλοποίησης της εργασίας θα ήταν πολύ δυσκολότερες.

Ασφαλώς, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω εκ βαθέων και τον κ. Δημήτριο Παλλέ, Επιστήμονα Εφαρμογών Α΄ του Ινστιτούτου Θεωρητικής & Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, με τον οποίο ακούραστα εργαστήκαμε για τις ανάγκες της φασματοσκοπίας FTIR και του οποίου η ανταπόκριση οποιαδήποτε στιγμή κι αν τον χρειαστήκαμε μετά το πέρας των μετρήσεων ήταν υποδειγματική. Η συμβολή τού τόσο κατά τη διάρκεια της φασματοληψίας -από την παρασκευή των απαραίτητων για τη διαδικασία υμενίων μέχρι την καταγραφή και την επεξεργασία των φασμάτων- όσο και μετέπειτα, όταν απευθυνθήκαμε στον ίδιο για απορίες και επεξηγήσεις, ήταν καθοριστική και εξαιρετικά καρποφόρα.

Συμπληρωματικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Χαριτωμένη Βεζύρη, από το INN Δημόκριτος, για τα δείγματα ZIFs, όπως και τους Καθηγητή κ. Παντελή Τρικαλίτη και Δρ. Εδουάρδο Λουκόπουλο από το Πανεπιστήμιο Κρήτης, για τα δείγματα MOFs σπάνιων γαιών που συνέθεσαν και μας προσέφεραν για τη μελέτη μας.

Τέλος, το πιο μεγάλο ευχαριστώ αναλογεί στην οικογένεια και τους φίλους μου αφού χωρίς την αγάπη και τη στήριξη τούς -υλική και ψυχολογική- όλα αυτά τα χρόνια τίποτα δεν θα ήταν ίδιο. Σε αυτούς χρωστάω όλη μου την πορεία.

# Περίληψη

Τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα (metal-organic frameworks) συνιστούν μία πολλά υποσχόμενη κατηγορία υλικών που φαίνεται να βρίσκει εφαρμογή από τα πεδία της αποθήκευσης ηλεκτροχημικού φορτίου και της κατάλυσης μέχρι τους υπεραγωγούς και τους τοπολογικούς μονωτές. Οι εξαιρετικές ιδιότητες των πλεγμάτων, όπως η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα και η ακρίβεια στις χημικές μεταβολές, οφείλονται ασφαλώς στην ενδογενή δομή αυτών που θεμελιώνεται στο συνδυασμό μεταλλικών κέντρων που γεφυρώνονται με οργανικούς συνδέτες. Η τοπολογική ταυτότητα των MOF χαρακτηρίζεται από μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και εκτεταμένο όγκο πορώδους που οδηγεί στην εύκαμπτη φύση του μοριακού συγκροτήματος, η οποία με τη σειρά της αποφέρει σε ποικιλία δονήσεων -τόσο συλλογικών (φωνονικές ταλαντώσεις) όσο και δεσμικών- σε περιπτώσεις διέγερσης του σκελετού.

Εκμεταλλευόμενοι ακριβώς αυτές τις δονήσεις, στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέγουμε να επικεντρωθούμε στη μελέτη και το χαρακτηρισμό τέτοιων εύκαμπτων υλικών με χρήση τεχνικών δονητικής φασματοσκοπίας. Ειδικότερα, εφαρμόζοντας τις φασματοσκοπικές μεθόδους ανελαστικής σκέδασης Raman και υπέρυθρης ακτινοβολίας αντίστροφου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), μελετήθηκε αφενός μία ειδική κατηγορία μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων, τα ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα (zeolitic-imidazolate frameworks -ZIFs), και αφετέρου μία ακόμη ειδική κατηγορία πλεγμάτων, τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα σπάνιας γαίας (RE-MOFs). Για τις ανάγκες της τεχνικής Raman πραγματοποιήθηκαν φασματοσκοπικές μετρήσεις μεταβλητής θερμοκρασίας (από  $-190^{\circ}\text{C}$  έως  $+100^{\circ}\text{C}$ ) σε δείγματα ZIF-68 και ZIF-69, ενώ εξετάστηκαν επίσης τα πανομοιότυπα πλέγματα RE-MOFs συμπλεγμάτων υτρίου (Y) αναφορικά με τη συμπεριφορά τους σε καθαρό περιβάλλον αλλά και σε περιβάλλον αιθανόλης. Για τους σκοπούς της ανάλυσης και του χαρακτηρισμού των υλικών, για την επεξεργασία είναι πολύτιμα και τα φάσματα των πρόδρομων ουσιών των πλεγμάτων σπάνιας γαίας. Σημειώνεται ότι στοιχείο μεγάλου ενδιαφέροντος για την ανάλυση μας, ειδικά για τα ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα, αποτελεί η περιοχή χαμηλών συχνοτήτων ( $30 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ) η οποία σύμφωνα με διάφορες έρευνες φαίνεται να αντιστοιχεί σε περιοχή συλλογικών δονήσεων ολόκληρου του πλέγματος.

Στον αντίποδα, η συμπληρωματική μελέτη στα πλαίσια της φασματοσκοπίας FTIR περιλαμβάνει την εξέταση δειγμάτων ZIF-69 και ZIF-8 καθώς και των προαναφερθέντων πλεγμάτων υτρίου και των πρόδρομων ουσιών. Στην περίπτωση αυτή, η ανάλυση αφορά στα βαθμονομημένα φάσματα απορρόφησης που λαμβάνουμε κατόπιν της κατάλληλης επεξεργασίας των φασμάτων διάδοσης που καταγράφει το φασματοφωτόμετρο.

Η εργασία που ακολουθεί δομείται στην επισκόπηση των γενικών ιδιοτήτων των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων με την παράθεση ορισμένων στοιχείων σχετικά με τη σύνθεση και τα πεδία εφαρμογών να ακολουθεί. Έπειτα, σειρά έχει η εξοικείωση του αναγνώστη σχετικά με

τις ειδικές κατηγορίες πλεγμάτων, RE-MOFs και ZIFs, ενώ αμέσως μετά σταχυολογούνται οι πιο σημαντικές πληροφορίες αναφορικά με τη φύση και την αρχή λειτουργίας για τις δύο φασματοσκοπικές μεθόδους. Αφότου πλαισιωθεί πλήρως το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο, η μελέτη καταπιάνεται με την επεξεργασία και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων που αποτελεί και τον βασικότερο στόχο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Καταληκτικά, η εργασία ολοκληρώνεται με την έκθεση ορισμένων καίριων συμπερασμάτων αλλά και προτάσεις περί πιθανής μελλοντικής έρευνας γύρω από το αντικείμενο.

# Abstract

Metal-organic frameworks comprise a very promising class of materials which seems to fit perfectly on a broad range of application fields, from electrochemical charge storage and catalysis all the way up to superconductors and topological insulators. All the exceptional framework properties, as for example high thermal/chemical stability and intriguing levels of accuracy in chemical modification, derive clearly from their intrinsic structure which is founded on the combination of metallic centers bridged by organic linkers. MOFs' topological identity is characterized by a large internal surface and an extensive pore volume leading to the flexible nature of the molecular assembly, which in turn yields a variety of vibrations -both collective (phononic oscillations) and bonds'- upon excitation of the framework.

By exploiting exactly these vibrations, in the present dissertation we choose to focus on the study and characterization of this type of flexible materials with the use of vibrational spectroscopy techniques. In particular, by applying the spectroscopic techniques of inelastic Raman scattering as well as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), a special category of metal-organic frameworks, named "zeolitic-imidazolate frameworks" (ZIFs), was studied on the one hand, and on the other another special category, which refers to frameworks whose metal center is a rare-earth element and they are called "RE-MOFs", was also studied. As far as Raman study is concerned, spectroscopic measurements of variable temperature (from  $-190^{\circ}\text{C}$  to  $+100^{\circ}\text{C}$ ) were performed on ZIF-68 and ZIF-69 samples, while the much-alike yttrium (Y) clusters' RE-MOF frameworks were also examined regarding their response in EtOH and EtOH free environment. For analysis and materials' characterization purposes, the spectra of RE-MOFs' precursor materials are also valuable for processing. It should be noted that one of our primary goals in this thesis, especially for zeolitic-imidazolate frameworks, is to deal with low-frequency region vibrations ( $30 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ) which according to various studies seems to correspond to collective vibrations' region of the whole building.

Besides Raman scattering, the complementary study in the context of FTIR spectroscopy involves the examination of ZIF-69 and ZIF-8 samples, as well as the aforementioned yttrium frameworks and precursor materials. In this case, our analysis concerns the calibrated absorption spectra we gather after appropriate processing on the transmission data recorded by the spectrophotometer.

The following dissertation is structured in the overview of the general properties of metal-organic frameworks along with the concise listing of some useful facts about the composition methods and fields of application. Next, the reader familiarizes with the two special framework categories we mentioned above -RE-MOFs and ZIFs-, while the gleaning of the most important details regarding the nature and principles of operation is also included for both spectroscopic



methods. Having fully established the essential theoretical background, the study proceeds by tackling the processing and analysis of the experimental results which is the main objective of this thesis. Finally, our work concludes with the citation of some conclusions as well as suggestions for possible future research on the subject.

# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	v
Περίληψη	vi
Abstract	viii
<b>1 Εισαγωγή</b>	<b>19</b>
1.1 Τι είναι τα Metal-Organic Frameworks;	19
1.2 Η προσοχή της έρευνας στρέφεται στα MOFs	20
1.3 Οι ιδιαίτερες ιδιότητες των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων	22
<b>2 Περί MOF: Σύνθεση &amp; Εφαρμογές</b>	<b>27</b>
2.1 Συνθετικές μέθοδοι παραγωγής των πλεγμάτων MOF	27
2.2 Πεδία εφαρμογών των πλεγμάτων MOF	31
2.2.1 Παγίδευση CO <sub>2</sub>	31
2.2.2 Ηλεκτροχημική αποθήκευση φορτίου	34
2.2.3 Ετερογενής κατάλυση	36
<b>3 Rare-Earth MOFs</b>	<b>39</b>
3.1 Οι σπάνιες γαίες σε ρόλο κόμβων	39
<b>4 Zeolitic-Imidazolate Frameworks</b>	<b>41</b>
4.1 Από τους ζεόλιθους στα ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα	41
4.2 Δομές Ζεολιθικών Πλεγμάτων	43
4.2.1 Ζεολιθικο-Ιμιδαζολικά Πλέγματα	43
4.2.2 Άλλα Ζεολιθικά-Μεταλλοργανικά Πλέγματα (Z-MOFs)	44
<b>5 Τεχνικές Φασματοσκοπίας</b>	<b>45</b>
5.1 Φασματοσκοπία Raman	45
5.1.1 Θεωρητικό υπόβαθρο	46
5.1.2 Κλασική περιγραφή των σχεδιάσεων Raman και Rayleigh	49
5.1.3 Μερικώς χβαντομηχανική προσέγγιση των σχεδιάσεων Rayleigh και Raman	51
5.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier	55
5.2.1 FT-IR: αρχή λειτουργίας	56

5.2.2	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της FT-IR . . . . .	58
5.2.3	Absorbance vs. Transmittance . . . . .	59
5.3	Κανονικοί τρόποι δόνησης πολυατομικών μορίων . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Πειραματικά Αποτελέσματα</b>	<b>66</b>
6.1	Από τη θεωρία στην πράξη . . . . .	66
6.2	Πειραματική οργανολογία . . . . .	66
6.2.1	Οργανολογία τεχνικής Raman . . . . .	66
6.2.2	Οργανολογία τεχνικής FTIR . . . . .	70
6.3	Χαρακτηρισμός ZIFs και MOFs με φασματοσκοπία Raman . . . . .	71
6.3.1	Τα χαρακτηριστικά των δονήσεων Raman στα ZIFs . . . . .	71
6.3.2	Μετρήσεις Raman στα ZIFs υπό μεταβλητές θερμοκρασίες . . . . .	76
6.3.3	Ανάλυση των δονήσεων Raman στα MOFs και τα πρόδρομα υλικά παρασκευής τους . . . . .	82
6.3.4	Θερμοκρασιακή εξάρτηση των δονήσεων Raman στα MOFs . . . . .	93
6.3.5	Επίδραση της προσρόφησης της αιθανόλης στα φάσματα Raman των Y-MOFs . . . . .	98
6.4	Χαρακτηρισμός ZIFs και MOFs με φασματοσκοπία FT-IR στο far-IR . . . . .	100
6.4.1	Ανάλυση στα φάσματα απορρόφησης των ZIFs στο far-IR . . . . .	102
6.4.2	Φασματοσκοπία απορρόφησης far-IR στα MOFs και στα πρόδρομα υλικά παρασκευής τους . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Συμπεράσματα - Περαιτέρω μελέτη</b>	<b>115</b>
	<b>Βιβλιογραφικές Αναφορές</b>	<b>125</b>

# Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Σχηματική αναπαράσταση ενός MOF. [1] . . . . .	19
1.2	(α') Αντιπαραβολή του πλήθους δημοσιεύσεων γύρω από την ερευνητική περιοχή των MOF -με γκρι τετράγωνα- και των ζεόλιθων -μαύροι κύκλοι- ανά χρόνο. (β') Συγκριτική απεικόνιση του πλήθους δημοσιεύσεων, σχετικές με τα MOFs, για την κάθε χώρα [2]. . . . .	20
1.3	Μερικές από τις πρώτες πλεγματικές δομές που καταγράφηκαν στο αποθετήριο του Cambridge [3]. . . . .	21
1.4	Παραδείγματα μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων που παράγονται από τη BASF και διανέμονται μέσω της Sigma-Aldrich με την εμπορική ονομασία Basolite [4]. . .	22
1.5	Οι ΔΔΜ του MOF-74 και ο θεμελιώδης σκελετός [5]. . . . .	22
1.6	Μερικές περιπτώσεις σκελετών MOF που παρουσιάζουν διάφορα μεγέθη πόρων. Μάλιστα, στο σχήμα (γ') απεικονίζονται οι 9 τύποι οργανικών συνδετών που αξιοποιούνται για την κατασκευή της σειράς των IR-MOFs και διαφέρουν ως προς την κλίμακα έως και 7 φορές [5, 6]. . . . .	23
1.7	Η θεμελιώδης δομή του MOF-5 όπου η μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από 424 άτομα. Η γκρι περιοχή, με διάμετρο 18.5 Å, αντιστοιχεί στη μέγιστη σφαίρα που μπορεί να τοποθετηθεί εσωτερικά της κυψελίδας δίχως να ακουμπά τις ακτίνες van der Waals των ατόμων του σκελετού. Το εμβαδόν επιφάνειας αγγίζει τα $2900 \frac{m^2}{g}$ [7, 8]. . . . .	23
1.8	Διάφορες πλεγματικές δομές (κέντρο) με τους αντίστοιχους οργανικούς συνδέτες (δεξιά) και τα μεταλλικά κέντρα (αριστερά) [6]. . . . .	24
1.9	Οι οργανικές δομές που χρησιμοποιούνται συχνότερα για τη συναρμολόγηση των MOF [9]. . . . .	25
2.1	Συνοπτικά, οι σημαντικότερες παράμετροι σύνθεσης των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων [10]. . . . .	27
2.2	Παράγοντες που μελετώνται για την παρασκευή πλεγμάτων MOF για εφαρμογές αναλυτικής χημείας. . . . .	28
2.3	Τα στατιστικά δεδομένα των Η.Π.Α. για το 2018 που αφορούν στην εκπομπή αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [11]. . . . .	31

2.4	Σχηματική απεικόνιση ενός MOF που συντίθεται από τετραμεταλλικές ΔΔΜ (κυανά πολύεδρα) οι οποίες ενώνονται με τереφθαλικό πολυαιθυλένιο (γκρι), και διαθέτει τέσσερα κανάλια για την παγίδευση του CO <sub>2</sub> και τη μετατροπή του είτε σε CO (πάνω αριστερά), είτε σε μεθανόλη χρησιμοποιώντας ενσωματωμένα στους πόρους μεταλλικά νανοσωματίδια (πάνω δεξιά), είτε σε μυρμηκικό οξύ (κάτω δεξιά), είτε σε ανθρακικό αιθυλένιο με την προσθήκη ιοντικού υγρού (κάτω αριστερά) [12]. . . . .	32
2.5	(α') Οι εικόνες Cryo-EM απεικονίζουν μία τομή από ένα μεμονωμένο δείγμα MOF με λεπτομέρεια σε ατομική κλίμακα (αριστερά). Τα άτομα σχηματίζουν πόρους που παγιδεύουν άλλα μόρια στο εσωτερικό τους. Η εικόνα στα δεξιά είναι από τις εξαιρετικές περιπτώσεις όπου, με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, έχουν παρατηρηθεί παγιδευμένα μόρια CO <sub>2</sub> σε έναν από αυτούς τους πόρους. Κάτω δεξιά δίνεται σχηματικά η μοριακή δομή του κελιού με το παγιδευμένο μόριο στο εσωτερικό. (β') Εικόνες υψηλής ανάλυσης Cryo-EM από τις άκρες των πλεγμάτων αποκαλύπτουν βηματικού τύπου χαρακτηριστικά (πάνω δεξιά) όπου φαίνεται να δημιουργούνται νέα κελιά καθώς το σωματίδιο αναπτύσσεται (κάτω δεξιά) [13]. . . . .	33
2.6	Σχηματικά, μία τυπική μπαταρία ιόντων λιθίου που αποτελείται από άνοδο γραφίτη και από κάθοδο LiMO <sub>2</sub> [14]. . . . .	34
2.7	Χρήση των MOF σε μπαταρίες Li. (a) Σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού κελιού Li. (b) Εκμετάλλευση επιλεγμένων καταλυτών MOF σε καθόδους Li-O <sub>2</sub> για τη βελτίωση της ικανότητας αποφόρτισης του κελιού <sup>1</sup> . (c) Διμεταλλικά, καταλυτικά υλικά καθόδου MOF μειώνουν την υπέρταση <sup>2</sup> (συγκριτικά με το Ketjen Black <sup>3</sup> ) και επεκτείνουν το χρόνο ζωής του κελιού. (d) Οι διαχωριστές με επίστρωση πλεγμάτων MOF προστατεύουν την άνοδο Li προκειμένου να επιτρέπουν την πρακτική χρήση οργανικών οξειδοαναγωγικών μέσων στην κάθοδο [15]. . . . .	35
2.8	Σχηματικά, ο μηχανισμός με τον οποίο η καταλυτική επιφάνεια συνεισφέρει στην επιτάχυνση κάποιας χημικής αντίδρασης [16]. . . . .	36
2.9	Οι περιοχές ενεργών καταλυτικά σημείων σε πλέγματα MOF: (A) περιοχές επί των μεταλλικών συμπλεγμάτων και των οργανικών συνδετών, (B) εμβόλιμα σημεία που προστίθενται έπειτα από μορφοποίηση του πλέγματος, (C) ενθυλακωμένες περιοχές σε σύνθετα MOF, (D) περιοχές που προκύπτουν έπειτα από θερμική/χημική μετατροπή [17]. . . . .	37
3.1	Ο πλήρης περιοδικός πίνακας όπου με κόκκινα πλαίσια έχουν σημειωθεί τα 17 στοιχεία που απαρτίζουν την ομάδα των σπάνιων μεταλλικών γαιών [18]. . . . .	40
4.1	Η τυπική δομή ενός ζεόλιθου [19]. . . . .	41
4.2	Οι γωνίες -και τα μήκη- δεσμού των Si-O-Si και M-Im-M [20]. . . . .	42
4.3	Οι μοριακές δομές του ιμιδαζολίου, του τριαζολίου, και του τετραζολίου. Επιπλέον, απεικονίζεται και το δομικό ισομερές του ιμιδαζολίου, πυραζόλιο [21]. . . . .	43
4.4	Σκελετοί διαφόρων ZIF [22]. . . . .	44
5.1	Ο Sir C. V. Raman [23]. . . . .	45
5.2	Οι δονητικές κινήσεις που αντιστοιχούν στην ομάδα του μεθυλενίου με τους κυμαριθμούς που αντιστοιχούν [24]. . . . .	46

5.3	Οι τέσσερις περιπτώσεις σκέδασης κατά την ακτινοβολήση ενός δείγματος: Rayleigh, φθορισμός, ζώνες Stokes και anti-Stokes. Δεξιά απεικονίζονται και τα αντίστοιχα ενεργειακά διαγράμματα για την κάθε περίπτωση [25]. . . . .	47
5.4	Το φάσμα Raman του τετραχλωράνθρακα ( $\text{CCl}_4$ ) με πηγή διέγερσης ένα laser ιόντων αργού ( $\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$ ή $\tilde{\nu}_0 = 20.492 \text{ cm}^{-1}$ ). Οι τιμές που αναγράφονται πάνω από τις γραμμές Raman είναι οι μεταβολές, σε $\text{cm}^{-1}$ , στον κυματαριθμό λόγω της ανελαστικής σκέδασης ( $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_M$ ) [26, 27]. . . . .	48
5.5	Διάγραμμα με τις μεταβάσεις μεταξύ των επιπέδων δονητικής ενέργειας που αντιστοιχούν στις διαδικασίες της IR απορρόφησης/εκπομπής, καθώς και στις σκεδάσεις Rayleigh και Raman [28]. . . . .	52
5.6	Διαγραμματική απεικόνιση όπου καταδεικνύεται πώς η διαφορά πληθυσμού μεταξύ των ενεργειακών σταθμών 0 και 1, που ακολουθεί τη στατιστική Boltzmann, δικαιολογεί τη μεγαλύτερη ένταση της σκέδασης Stokes ( $0 \rightarrow 1$ ) έναντι της anti-Stokes ( $1 \rightarrow 0$ ) [29]. . . . .	53
5.7	Διαγραμματικά οι διαδικασίες γένεσης ( $\alpha'$ ) και καταστροφής ( $\beta'$ ) ενός φωνονίου που τηρούν τη διατήρηση ενέργειας και ορμής. . . . .	54
5.8	Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας όπου διακρίνονται και οι τρεις επιμέρους περιοχές: near-IR, mid-IR και far-IR [30]. . . . .	55
5.9	Οπτικό διάγραμμα ενός συμβολομέτρου Michelson που χρησιμοποιείται κατά την τεχνική IR μετασχηματισμού Fourier [31]. . . . .	56
5.10	Τα διαγράμματα συμβολής που λαμβάνουμε για ( $\alpha'$ ) μονοχρωματική και ( $\beta'$ ) πολυχρωματική ακτινοβολία. Επιπλέον, στο σχήμα ( $\gamma'$ ) δίνεται παράδειγμα συμβολής δύο ακτινοβολιών με λόγο συχνοτήτων 1:3. . . . .	57
5.11	Η ενισχυτική και η αποσβεννύμενη συμβολή όπως δημιουργούνται στο συμβολόμετρο [32]. . . . .	58
5.12	Σχηματικά, ο λόγος σήματος προς θόρυβο. . . . .	59
5.13	Τυπικά φάσματα απορρόφησης και διάδοσης δείγματος rabbit skin blue [33]. . . . .	60
5.14	Το μοριακό μοντέλο όπου οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων περιγράφονται ως ιδανικά ελατήρια. . . . .	62
5.15	Οι συνήθεις τρόποι δόνησης ενός πολυατομικού μορίου που συνδέονται με τη μεταβολή της ηλεκτρικής διπολικής ροπής που εντοπίζεται στα φάσματα Raman και IR. Πέρα από τους δύο τρόπους δονητικών τάσεων (συμμετρική & ασύμμετρη), απεικονίζονται και οι τέσσερις διαφορετικοί τρόποι δονήσεων κάμψης (συστρεφόμενη, λικνιζόμενη, παλλόμενη & ψαλιδοειδής) [34]. . . . .	62
5.16	Οι πιθανοί τρόποι δόνησης ενός γραμμικού τριατομικού μορίου (π.χ. $\text{CO}_2$ ). Επιπλέον, δίνονται πληροφορίες για τους ενεργούς κατά Raman και IR τρόπους [28]. . . . .	63
5.17	Διάφοροι τύποι συλλογικών κινήσεων που συναντώνται στα στερεά. [ $\alpha'$ ] Η δυναμική συμπεριφορά ενός κλωβού του πλέγματος ZIF-8 σε συχνότητες της τάξης των THz: (a) μηχανισμός τρόπου ταλάντωσης που προκαλεί γεωμετρική παραμόρφωση δακτυλίων με έξι άνθρακες (6MR = 6-membered ring), (b) διατμητική παραμόρφωση δακτυλίων 4MR, (c) μηχανισμός διάνοιξης διαύλων στα ανοίγματα των πόρων [35]. [ $\beta'$ ] Διάφορες συλλογικές δονήσεις κάμψης σε νανοσωλήνες άνθρακα στη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων. [ $\gamma'$ ] Ακτινικές δονήσεις αναπνοής επίσης σε νανοσωλήνες άνθρακα [36]. . . . .	64

6.1	Το φασματόμετρο InVia Reflex της Renishaw που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο [37]. . . . .	67
6.2	Το μικροσκόπιο που είναι ενσωματωμένο στο σύστημα του φασματογράφου InVia Reflex [38]. . . . .	67
6.3	Η λίστα με τα τεχνικά χαρακτηριστικά των φακών που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο. . . . .	68
6.4	Σχηματική αναπαράσταση της διαδρομής που ακολουθεί η δέσμη του laser εσωτερικά του φασματομέτρου [39]. . . . .	68
6.5	Η θερμοκρασιακή κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία. Εντός αυτής φυλαγόταν, θερμαινόταν και ψυχόταν το εκάστοτε δείγμα, ενώ παράλληλα αναπτυσσόταν και το περιβάλλον αζώτου ή ηλίου [40]. . . . .	69
6.6	Ο πλήρης πειραματικός εξοπλισμός που πλαισιώνει την κυψελίδα. Η χρήση ενός δοχείου Dewar για την αποθήκευση του υγρού αζώτου, δύο μονάδων ως σύστημα ψύξης/θέρμανσης και μίας οθόνης αφής κρίνονται απαραίτητες για την ορθή διεξαγωγή της διαδικασίας [41]. . . . .	70
6.7	Το φωτόμετρο Vertex 80v της εταιρίας Bruker το οποίο χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο για τη λήψη των φασμάτων [42]. . . . .	70
6.8	Η διαδρομή που ακολουθεί η δέσμη της ακτινοβολίας εντός του φωτομέτρου [43].	71
6.9	Οι κρυσταλλικές δομές των ZIF-68 και ZIF-69 [44]. . . . .	72
6.10	Συγκεντρωμένα, τα φάσματα Raman που λάβαμε για το ZIF-69 για όλες τις θερμοκρασίες προτού αφαιρέσουμε (α') και αφότου αφαιρέσαμε την ακτινοβολία υποβάθρου. . . . .	73
6.11	Συγκεντρωμένα, τα φάσματα Raman που λάβαμε για το ZIF-68 για όλες τις θερμοκρασίες προτού αφαιρέσουμε (α') και αφότου αφαιρέσαμε την ακτινοβολία υποβάθρου. . . . .	74
6.12	Τα φάσματα Raman των ZIF-69 και ZIF-68, όπου οι διαφορές που διακρίνονται μεταξύ αυτών είναι αρκετές. Επιπλέον, έχουν υπογραμμιστεί ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές που ανακύπτουν στο ένα πλέγμα και απουσιάζουν από το άλλο. . . . .	75
6.13	Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας των φασματικών κορυφών Raman για το δείγμα ZIF-69. . . . .	78
6.14	Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας των φασματικών κορυφών Raman για το δείγμα ZIF-68. . . . .	79
6.15	Τα τυπικά φάσματα Raman που λάβαμε για τους σκελετούς ZIF-69 και ZIF-68.	81
6.16	Η δομή του Y-thc-MOF-1 όπως αυτή διακρίνεται κατά μήκος του άξονα c (a, πάνω) και τα αντίστοιχα στρώματα στα οποία τα τρία 2-φθοροβενζοϊκά ανιόντα που επαφίονται σε κάθε σύμπλεγμα $Y_6$ τονίζονται με μπλε (a, κάτω). (b) Το τελικό επαυξημένο δίκτυο όπως αυτό σχηματίζεται από το συνδυασμό των τετρατοπικών οργανικών συνδετών, οι οποίοι αναπαριστώνται ως δύο διασυνδεδεμένοι μη συμμετρικοί 3-c τριγωνικοί κόμβοι και 8-c ημι κυβοκταεδρικές ανόργανες $\Delta\Delta M$ . Σημειώνεται ότι η ισοφθαλκική ομάδα (κίτρινο) και η μία βενζοϊκή ομάδα (μπλε) του συνδέτη συντονίζεται επί των ίδιων στρωμάτων, ενώ η δεύτερη βενζοϊκή ομάδα (μπλε) συντονίζεται σε ένα παρακείμενο στρώμα, δρώντας ως στύλοι για το πλέγμα [45]. . . . .	82
6.17	Οι μοριακές δομές (α) του οργανικού συνδέτη $H_4CPTTA$ [46] και (β) του διαμορφωτή 2-FBA [47]. . . . .	83

6.18	Το δείγμα με την κωδική ονομασία el2_251 όπως αυτό φυλάγεται στο φιαλίδιο. Η αιθανόλη καλύπτει τον όγκο του φιαλιδίου με τους κρυσταλλίτες των πλεγμάτων να κυκλοφορούν ελεύθερα στο εσωτερικό του. . . . .	83
6.19	Συγκεντρωμένα, τα φάσματα Raman που λάβαμε για το καθαρό δείγμα el2_251 για όλες τις θερμοκρασίες προτού αφαιρέσουμε (α') και αφ'ότου αφαιρέσαμε (β') την ακτινοβολία υποβάθρου. . . . .	84
6.20	Συγκεντρωμένα, τα φάσματα Raman που λάβαμε για το δείγμα el2_251 σε περιβάλλον αιθανόλης για όλες τις θερμοκρασίες προτού αφαιρέσουμε (α') και αφ'ότου αφαιρέσαμε (β') τη σχεδάζομενη ακτινοβολία υποβάθρου. . . . .	86
6.21	Τα ακατέργαστα δεδομένα που κατεγράφησαν για το δείγμα με και χωρίς την αιθανόλη. Για ποιοτικότερη σύγκριση τα φάσματα παρουσιάζονται δίχως την κανονικοποίηση στη μονάδα. . . . .	87
6.22	Τα φάσματα των πρόδρομων υλικών, Kt_243 και 2-FBA, αλλά και του πλέγματος el2_251, τα οποία παρατίθενται για σκοπούς σύγκρισης. . . . .	88
6.23	Τα φάσματα των el2_251 και el2_357f. . . . .	89
6.24	(α') Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης ατμών του Y-thc-MOF-1 που καταγράφονται σε θερμοκρασία 298 K. Τα σημειωμένα γράμματα υποδεικνύουν τους διαφορετικούς ρυθμούς μεταβολής της προσρόφησης που εντοπίζονται. (β') Οι αντίστοιχες ισόθερμες καμπύλες για το πλέγμα el2_357f όπου έχουν απομακρυνθεί τα ανιόντα 2-FBA. Τα διαγράμματα εσωτερικά των φασμάτων αντιστοιχούν στη γραμμική κλίμακα πιέσεων. . . . .	91
6.25	Τα φάσματα Raman του el2_251 με και χωρίς την αιθανόλη, όπου οι διαφορές που διακρίνονται μεταξύ αυτών είναι αρκετές. Επιπλέον, δίνεται και ένα τυπικό φάσμα αιθανόλης από τη βιβλιογραφία. Στο διάγραμμα έχουν υπογραμμιστεί ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές που παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον από πλευράς ανάλυσης. . . . .	92
6.26	Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας των φασματικών κορυφών Raman για το δείγμα el2_251 άνευ αιθανόλης. . . . .	93
6.27	Τα τυπικά φάσματα Raman που λάβαμε για το πλέγμα σπάνιας γαίας. . . . .	94
6.28	Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας των φασματικών κορυφών Raman για το δείγμα el2_251 παρουσία αιθανόλης. . . . .	95
6.29	Τα φάσματα του δείγματος el2_357f με και χωρίς την παρουσία αιθανόλης, μαζί με ένα τυπικό φάσμα αιθανόλης από τη βιβλιογραφία. Επιπλέον, έχουν σημειωθεί ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές που μας ενδιαφέρουν από πλευράς ανάλυσης. . . . .	97
6.30	Τα φάσματα που απέφεραν τα πλέγματα με διαφορετική συγκέντρωση αιθανόλης μαζί με ένα τυπικό φάσμα αιθανόλης από τη βιβλιογραφία. Είναι προφανές ότι όσο περνάει η ώρα και η αιθανόλη εξατμίζεται από το δοκίμιο, παράλληλα εξασθενούν και οι κορυφές που οφείλονται σε αυτήν. . . . .	98
6.31	Η χρονική εξέλιξη για τα κέντρα των τριών κορυφών με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον (1006, 1345 και 1455 $\text{cm}^{-1}$ ) για τις διάφορες συγκεντρώσεις της αιθανόλης. Ο άξονας του χρόνου είναι σε min και δίνεται σε λογαριθμική κλίμακα. . . . .	99
6.32	Όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν, αρχικά ζυγίστηκαν σε ειδικό ζυγό (α') και στη συνέχεια αναδεύτηκαν καλά (β') με το PE εντός του καψιδίου. . . . .	100



6.33	(α') Η διάταξη των υάλων έτσι όπως τοποθετούνται για να διατηρήσουν ομοιόμορφο το πάχος του δείγματος που θα φιλοξενήσουν, μαζί με τη θερμοαντική βάση που χρησιμοποιείται για την τήξη του PE. (β') Η πούδρα που μελετάται αφότου τοποθετηθεί κατάλληλα. (γ') Η θήκη που φιλοξενεί το υμένιο και τοποθετείται στον ειδικό χώρο του φασματομέτρου. . . . .	101
6.34	Σχηματικά, η δομή του πλέγματος ZIF-8 [48]. . . . .	102
6.35	Το υμένιο που σχηματίστηκε από την πολυαιθυλενική μήτρα και τους διασπαρμένους κρυσταλλίτες ZIF-8. (αριστερά) Το υμένιο όπως αποκολλήθηκε από τον ύαλο quartz αμέσως μετά τη θέρμανση. (δεξιά) Το υμένιο όταν πλέον τοποθετήθηκε στην ειδική θήκη. . . . .	103
6.36	(α') Τα φάσματα διάδοσης του PE (0.31 mm) και του υμενίου όπως αυτά καταγράφονται από το όργανο. (β') Τα φάσματα απορρόφησης του PE πριν (0.31 mm) και μετά (0.17 mm) τη βαθμονόμηση. . . . .	104
6.37	(α') Τα φάσματα απορρόφησης του ZIF-8 πριν και μετά την αφαίρεση του υποβάθρου. (β') Τα φάσματα απορρόφησης του PE και του υμενίου με τους κρυσταλλίτες ZIF-8. . . . .	104
6.39	Η πειραματική καμπύλη απορρόφησης του ZIF-8 όπως αποτυπώθηκε στη μελέτη των Ryder et al.. Δεξιά παρατίθεται η ίδια πειραματική καμπύλη μαζί με τη θεωρητική όπως αυτή προκύπτει από τη Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας (DFT) [35]. . . . .	105
6.38	Το τελικό φάσμα απορρόφησης του δείγματος ZIF-8 όπως αυτό προκύπτει έπειτα από την αφαίρεση του παρασιτικού υποβάθρου, μαζί με τα αριθμητικά δεδομένα για τα κέντρα των κορυφών όπως προέκυψαν έπειτα από την προσαρμογή. Επιπλέον, στο ίδιο διάγραμμα δίνεται και το αντίστοιχο φάσμα του PE που εκμεταλλευτήκαμε για την αφαίρεση του υποβάθρου της μήτρας. . . . .	105
6.40	Τυπικό φάσμα Raman για το πλέγμα ZIF-8 [49]. . . . .	106
6.41	Το υμένιο που σχηματίστηκε από την πολυαιθυλενική μήτρα και τους διασπαρμένους κρυσταλλίτες ZIF-69. (αριστερά) Το υμένιο όπως αποκολλήθηκε από την ύαλο αμέσως μετά τη θέρμανση, όπου οι φυσαλίδες που αναφέρονται είναι εμφανείς. (δεξιά) Το υμένιο όταν πλέον τοποθετήθηκε στην ειδική θήκη. . . .	106
6.42	(α') Τα φάσματα διάδοσης του PE και υμενίου του ZIF-69 όπως κατεγράφησαν από το φασματόμετρο. (β') Τα φάσματα απορρόφησης πριν την αφαίρεση του παρασιτικού υποβάθρου. . . . .	107
6.43	Το τελικό φάσμα απορρόφησης του δείγματος ZIF-69 όπως αυτό προκύπτει έπειτα από την αφαίρεση του παρασιτικού υποβάθρου, μαζί με τα αριθμητικά δεδομένα για τα κέντρα των κορυφών όπως προέκυψαν έπειτα από την προσαρμογή. Επιπλέον, στο ίδιο διάγραμμα δίνεται και το αντίστοιχο φάσμα του ZIF-8, μαζί με κάποιες κορυφές που βρίσκονται κοντά σε κορυφές του ZIF-69. . . . .	108
6.44	Τα υμένια δείγματος-πολυαιθυλενίου έτσι όπως σχηματίστηκαν για το εκάστοτε υλικό. . . . .	110
6.45	(α') Τα ακατέργαστα φάσματα διάδοσης έτσι όπως κατεγράφησαν από το φασματόμετρο. (β') Τα βαθμονομημένα φάσματα απορρόφησης για τα τέσσερα δείγματα. 111	

6.46 Τα τελικά φάσματα απορρόφησης των δύο μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων μαζί με τα φάσματα των δύο πρόδρομων ουσιών Kt\_243 και 2-FBA. (πάνω) Το φάσμα του el2\_251 μαζί με τις κορυφές των πρόδρομων υλικών. Επιπλέον, έχουν σημειωθεί τα κέντρα όλων των κορυφών για το πλέγμα και ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές των Kt\_243 και 2-FBA που μας ενδιαφέρουν για την ανάλυση. (μέση) Το φάσμα του el2\_357f μαζί με τις κορυφές των πρόδρομων υλικών. Επιπλέον, έχουν σημειωθεί τα κέντρα όλων των κορυφών για το πλέγμα και ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές του Kt\_243 που μας ενδιαφέρουν για την ανάλυση. Το φάσμα του 2-FBA έχει προστεθεί, όπως και νωρίτερα με τη φασματοσκοπία Raman, για λόγους πληρότητας. (κάτω) Σύγκριση των δύο MOF με κάποιες χαρακτηριστικές κορυφές να έχουν σημειωθεί. . . . . 112

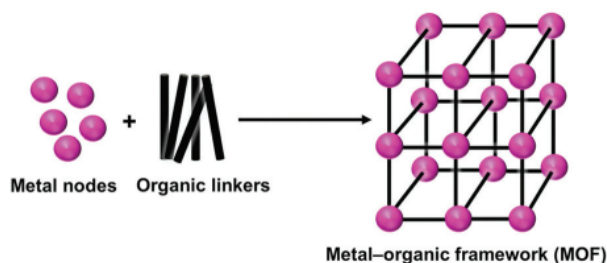
# 1

## Εισαγωγή

### 1.1 Τι είναι τα Metal-Organic Frameworks;

Τα Μεταλλο-Οργανικά Υλικά (Metal-Organic Frameworks -MOFs) θεωρούνται μία ομάδα σύνθετων, συνήθως είτε μεταλλικών ιόντων είτε συμπλεγμάτων ή ακόμα και αλυσίδων ή στρωμάτων, που ενώνονται με πολυτοπικούς οργανικούς συνδέτες και σχηματίζουν δομές μίας ή και περισσότερων διαστάσεων (σχήμα 1.1) [50]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η πρόβλεψη κρυσταλλικών δομών που συναρμολογούνται σε τρεις διαστάσεις εθεωρείτο επί πολλά χρόνια ένα άγιο πεδίο για το χημικό κλάδο το οποίο όμως δυνητικά θα μπορούσε να αποτελέσει πηγή ανάπτυξης και έρευνας για την εξέλιξη της χημείας. Σήμερα, λιγότερο από 30 χρόνια μετά τη δήλωση του Roald Hoffmann για τη δικτυωτή χημεία<sup>1</sup>, τα MOFs, αλλά και λοιπές εξελίξεις στο χώρο της δικτυωτής χημείας, έρχονται να τον διαψεύσουν κατηγορηματικά [51].

Σύμφωνα με τον ορισμό κατά IUPAC<sup>2</sup>, ως MOF ορίζεται ένα «δίκτυο συντονισμού με οργανικούς συνδέτες που περιέχει δυναμικό πορώδες». Με τη σειρά του, ένα δίκτυο συντονισμού περιγράφει «ένα συγκρότημα συντονισμού που εκτείνεται -μέσω επαναλαμβανόμενων οντοτήτων συντονισμού- σε 1 διάσταση, αλλά με σταυροδεσμούς μεταξύ δύο ή περισσότερων μεμονωμένων αλυσίδων, βρόχων, ή σπειροειδών συνδέσεων, ή ένα συγκρότημα συντονισμού που εκτείνεται μέσω επαναλαμβανόμενων οντοτήτων σε 2 ή 3 διαστάσεις». Ο όρος που συνηθέστερα χρησιμοποιείται παλαιότερα για τέτοιες δομές, *υβριδικά οργανο-ανόργανα υλικά*, θεωρείται ανακριβής αφού με το συγκεκριμένο ορισμό μπορούν να περιγραφούν πρακτικά όλα τα συστήματα συντο-



Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός MOF. [1]

<sup>1</sup>Το 1993 ο Hoffmann είχε δημοσιεύσει την εξής δήλωση για τα επίπεδα έρευνας εκείνης της εποχής: «Η επιστημονική κοινότητα που ασχολείται με την οργανική χημεία μπορεί αριστοτεχνικά να ασκήσει έλεγχο στη μηδενική διάσταση. Μάλιστα, μία κατηγορία ερευνητών έχει εξασκηθεί να ασκεί έλεγχο και στη μία διάσταση. Τέτοιοι είναι οι χημικοί πολυμερών, οι χημικοί για την παρασκευή αλυσίδων... Όμως σε δύο ή τρεις διαστάσεις, πρόκειται για συνθετική ερημιά». Ο Roald Hoffmann είναι Πολωνο-Αμερικάνος θεωρητικός χημικός που το 1981 κέρδισε το Βραβείο Νόμπελ για το χώρο της χημείας.

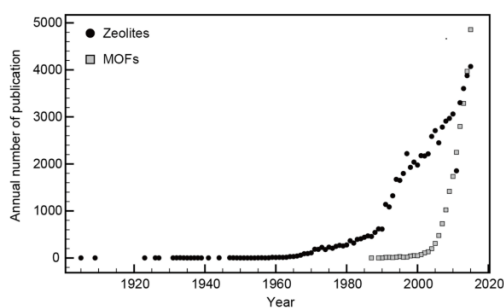
<sup>2</sup>International Union of Pure and Applied Chemistry

νισμού. Παρόλο που ο προηγούμενος ορισμός δεν υιοθετεί τον κρυσταλλικό χαρακτήρα των μεταλλο-οργανικών σκελετών, είναι απαραίτητο να διαχωριστούν τα πλέγματα MOF από τον γενικότερο όρο «πολυμερές συναρμογής»<sup>3</sup> ο οποίος αποδίδεται και σε ένα πλήθος υλικών που δεν είναι πορώδη. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι εκτός από τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα, είναι γνωστές και μερικές ακόμα κατηγορίες δικτυωτών υλικών που παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες. Συστήματα όπως τα ζεολιθικά-ιμιδαζολικά (ZIFs) και ομοιοπολικά οργανικά πλέγματα (COFs) έχουν απασχολήσει εκτενώς τη βιβλιογραφία [53]. Ειδικότερα, όσον αφορά στην κατηγορία των COFs, οι ίδιες οι οργανικές δομικές μονάδες δημιουργούν τρισδιάστατα δίκτυα (δηλαδή δεν υπάρχει ανάγκη για μεταλλικά κέντρα γεφύρωσης), ενώ για τα ZIFs θα ακολουθήσει πλήρης ανάλυση στη συνέχεια.

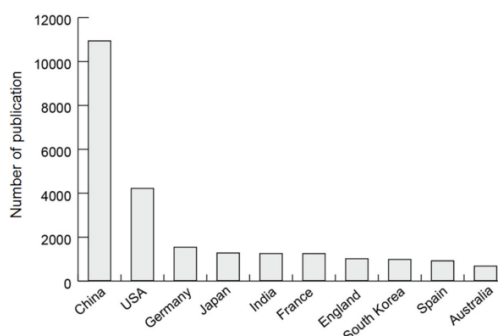
Πέραν του σχηματισμού τους από τους ισχυρούς δεσμούς μεταξύ διάφορων οργανικών και ανόργανων μονάδων, MOFs μπορούν να δημιουργηθούν και μέσω δικτυωτής σύνθεσης -μερικά εκ των οποίων μπορούν να παρουσιάσουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα καθώς και κρυστάλλους υψηλού πορώδους [54]. Αξίζει, βέβαια, να σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν άλλα στερεά κρυσταλλικά συγκροτήματα που να παρουσιάζουν τέτοια ακρίβεια στις χημικές μεταβολές, αλλά και με τέτοια δυνατότητα προσαρμογής των διαστάσεων, δίχως ταυτόχρονη μεταβολή της τοπολογίας τους. Με τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα είναι δυνατό να κατασκευαστούν σύνθετα υλικά με συνεργιστικές ιδιότητες, λόγω ακριβώς του γεγονότος ότι το σχήμα των δομικών μονάδων και των χημικών στοιχείων που θεμελιώνουν το εκάστοτε MOF επαναλαμβάνονται πολλαπλώς σε συγκεκριμένες διατάξεις.

## 1.2 Η προσοχή της έρευνας στρέφεται στα MOFs

Το 1977 ο Wells επιχείρησε να περιγράψει τις κρυσταλλικές δομές με βασικό άξονα την τοπολογία τους ανάγοντάς τις σε επίπεδο δικτύου. Σύμφωνα με τον ίδιο, ένα δίκτυο σχηματίζεται από μία σειρά σημείων (κόμβοι), τα οποία συνδέονται με ένα σταθερό πλήθος άλλων σημείων. Οι δομές αυτές επινοήθηκαν βάσει της μαθηματικής σημειογραφίας και μπορούν να είναι διακριτά (0D), πολυεδρικά, ή απείρως (1D, 2D, 3D) περιοδικά δίκτυα. Μετά τον Wells



(α) Πλήθος δημοσιεύσεων σχετικές με MOFs και ζεόλιθους ανά χρόνο



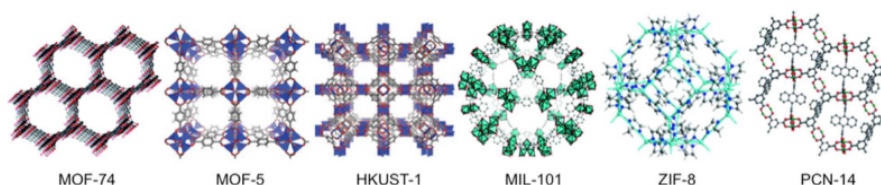
(β) Πλήθος δημοσιεύσεων ανά χώρα σχετικές με MOFs

Σχήμα 1.2: (α') Αντιπαράβολή του πλήθους δημοσιεύσεων γύρω από την ερευνητική περιοχή των MOF - με γκρι τετράγωνα- και των ζεόλιθων -μαύροι κύκλοι- ανά χρόνο. (β') Συγκριτική απεικόνιση του πλήθους δημοσιεύσεων, σχετικές με τα MOFs, για την κάθε χώρα [2].

<sup>3</sup>Γενικά, ένα πολυμερές συναρμογής είναι μία υβριδική ανόργανη/οργανική δομή μίας, δύο ή τριών διατάσεων που σχηματίζεται από μεταλλικά κατιοντικά κέντρα συνδεδεμένα με οργανικούς συνδέτες [52].

οι Robson, Hoskins et al. οι οποίοι συνέβαλαν αποφασιστικά στην πρωτοποριακή ανάπτυξη πολυμερών συντονισμού, εφάρμοσαν -εν έτει 1990- την προσέγγιση του Wells με σκοπό να σχεδιάσουν πολυμερή χρησιμοποιώντας μεταλλικά ιόντα ως κόμβους και συνδέτες με συγκεκριμένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τα οποία θα ευνοούν κάποια συγκεκριμένη τοπολογία [55, 56]. Τελικά, η πρώτη εργαστηριακή παραγωγή μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων, μέσω υδροθερμικής σύνθεσης, επετεύχθη από τον Omar Yaghi το 1995, ο οποίος ήταν και αυτός που εισήγαγε τον όρο «Metal-Organic Framework» [57, 58].

Καταλαβαίνουμε επομένως πως έχουν περάσει πλέον σχεδόν 30 χρόνια από την περίοδο που είχε χρησιμοποιηθεί για πρώτη φορά ο όρος «Μεταλλο-Οργανικό Πλέγμα» στη βιβλιογραφία. Από εκείνη την πρώτη αναφορά, πάνω από 23.000 άρθρα έχουν δημοσιευθεί, με τον αριθμό αυτό συνεχώς να αυξάνεται, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.2(α'). Ακόμα και αυτό το τεράστιο πλήθος αναφορών ενδέχεται να είναι υποεκτίμηση του πραγματικού πλήθους, αφού πέρα από τον όρο «μεταλλο-οργανικά πλέγματα», υπάρχουν και άλλοι όροι στο επιστημονικό λεξιλόγιο που περιγράφουν στερεά αποτελούμενα από μεταλλικά ιόντα που είναι συντεταγμένα σε οργανικές ομάδες, όπως ο όρος πολυμερές συντονισμού που ήδη έχουμε αναφέρει [3]. Για να γίνει αντιληπτό το μέγεθος της αλματώδους έρευνας γύρω από τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα, αρκεί να σημειωθεί ότι μέχρι το 2011, το αποθετήριο μικρο-μοριακών οργανικών και μεταλλο-οργανικών κρυσταλλικών δομών του πανεπιστημίου του Cambridge (Cambridge Structural Database) περιείχε περίπου 7.000 δομές ταξινομημένες ως “MOFs”, το 2014 ο αριθμός είχε ανέβει στις 10.000, ενώ τώρα -8 χρόνια μετά- ο αριθμός αυτός έχει ξεπεράσει τις 100.000 δομές [3, 59].



Σχήμα 1.3: Μερικές από τις πρώτες πλεγματικές δομές που καταγράφηκαν στο αποθετήριο του Cambridge [3].

Στο σχήμα 1.3 απεικονίζονται μερικές από τις κρυσταλλικές δομές από το αποθετήριο οι οποίες είχαν ιδιαίτερα μεγάλη επιρροή στον ερευνητικό και τεχνολογικό τομέα. Ένας από τους σημαντικότερους στόχους που είχαν τεθεί την περίοδο της πρωταρχικής ανάπτυξης του κλάδου των πολυμερών συντονισμού, ήταν να συντεθούν υλικά με μόνιμο μικροπορώδες, χρησιμοποιώντας οργανικούς ή ανόργανους δομικούς λίθους οι οποίοι να επιτρέπουν τον ορθολογικό σχεδιασμό με τρόπο τέτοιο που οι ζεολιθικές δομές ανόργανων οξειδίων να αδυνατούν να υποστηρίξουν. Το 1999, ήρθαν στην επιφάνεια τα MOFs HKUST-1<sup>4</sup> -ή αλλιώς MOF-199- και MOF-5, δύο πλεγματικές δομές οι οποίες έμελλαν να αποτελέσουν ένα ισχυρό σημείο καμπής στην έρευνα. Πιο συγκεκριμένα, το HKUST-1 παρουσίαζε πορώδες νανοκλίμακας και υψηλή θερμοκή σταθερότητα, με την προοπτική μάλιστα οι πόροι να ρυθμίζονται χημικά, χαρακτηριστικό στο οποίο οι ζεόλιθοι υστερούν. Από την άλλη πλευρά, το MOF-5 επιδείκνυε παρόμοιες ιδιότητες, σπάζοντας μάλιστα το ρεκόρ για το κρυσταλλικό υλικό με το μεγαλύτερο εμβαδόν επιφάνειας. Όπως είναι λογικό, τα δύο αυτά μεταλλο-οργανικά πλέγματα έφεραν τρομερό ενθουσιασμό στην επιστημονική κοινότητα αφού η χρήση των υλικών αυτών παρουσίαζε σοβαρές προοπτικές για εξέλιξη σε πεδία εφαρμογής όπως ήταν η αποθήκευση υδρογόνου, για την οποία ήδη από τότε το ενδιαφέρον ήταν μεγάλο.

<sup>4</sup>HKUST: Hong Kong University of Science and Technology [60]

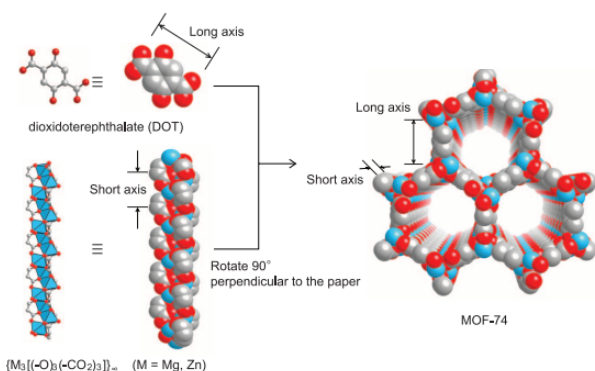
Well-known MOFs going to commercial trading on a large-scale basis

Commercial name	Metal centre	Organic linker (in anionic form)	Trivial name(s)
Basolite A100	Al	Terephthalate	MIL-53
Basolite C300	Cu	1,3,5-Benzenetricarboxylate	HKUST-1, Cu-BTC, Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> , MOF-199
Basolite F300	Fe	1,3,5-Benzenetricarboxylate	Fe-BTC
Basolite Z1200	Zn	2-Methylimidazolate	ZIF-8
Basolite M050	Mg	Formate	—
Other commercial names not highly cited in academic literature			
Basolite M74	Mg	2,5-Dihydroxybenzene-1,4-dicarboxylate	IRMOF-74-I
Basolite A520	Al	Fumarate	—
Basolite Z377	Zn	Benzenetribenzoate	MOF-177
Basolite Z100H	Zn	Terephthalate	MOF-5, IRMOF-1
Basolite Z200	Zn	2,6-Naphthalenedicarboxylate	IRMOF-8

Σχήμα 1.4: Παραδείγματα μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων που παράγονται από τη BASF και διανέμονται μέσω της Sigma-Aldrich με την εμπορική ονομασία Basolite [4].

Όσον αφορά στη βιομηχανική εκμετάλλευση των σκελετών, η πρώτη μεγάλη ώθηση για την παραγωγή MOF σε επίπεδο βιομηχανίας ήρθε με τη δημοσίευση των ερευνητών της BASF<sup>5</sup>, σύμφωνα με την οποία τουλάχιστον ένα MOF μπορεί να συντεθεί σε ποσότητες της κλίμακας του τόνου. Έτσι, κάποια MOFs έγιναν εμπορικά διαθέσιμα για πρώτη φορά το 2008, ενώ μέχρι το 2014 ήδη κάποια MOFs (MIL-53, HKUST-1 και ZIF-8) παράγονταν στη βιομηχανία σε ποσότητες αρκετών κιλών. Επιπλέον, διάφορες μικρές εταιρίες προσέφεραν τη δυνατότητα να συνθέτουν MOFs κατά παραγγελία σε ποσότητες μέχρι και 1 κιλό. Πλέον, χημικές εταιρίες όπως η BASF και η MOF Technologies βελτιώνουν συνεχώς τις τεχνικές κατασκευής αποσκοπώντας να γεφυρώσουν την ακαδημαϊκή γνώση με τη βιώσιμη ανάπτυξη τεράστιων ποσοτήτων MOF. Η BASF αποτέλεσε την πρώτη εταιρία που έδειξε πραγματικό ενδιαφέρον για τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα, και επομένως ήταν και η πρώτη που πέτυχε την παραγωγή υψηλής κλίμακας. Ενδεικτικά, στο σχήμα 1.4 παρατίθενται μερικά από τα MOFs, τα οποία πωλούνται με την εμπορική ονομασία Basolite, που έχει διαθέσει η BASF στην αγορά [4].

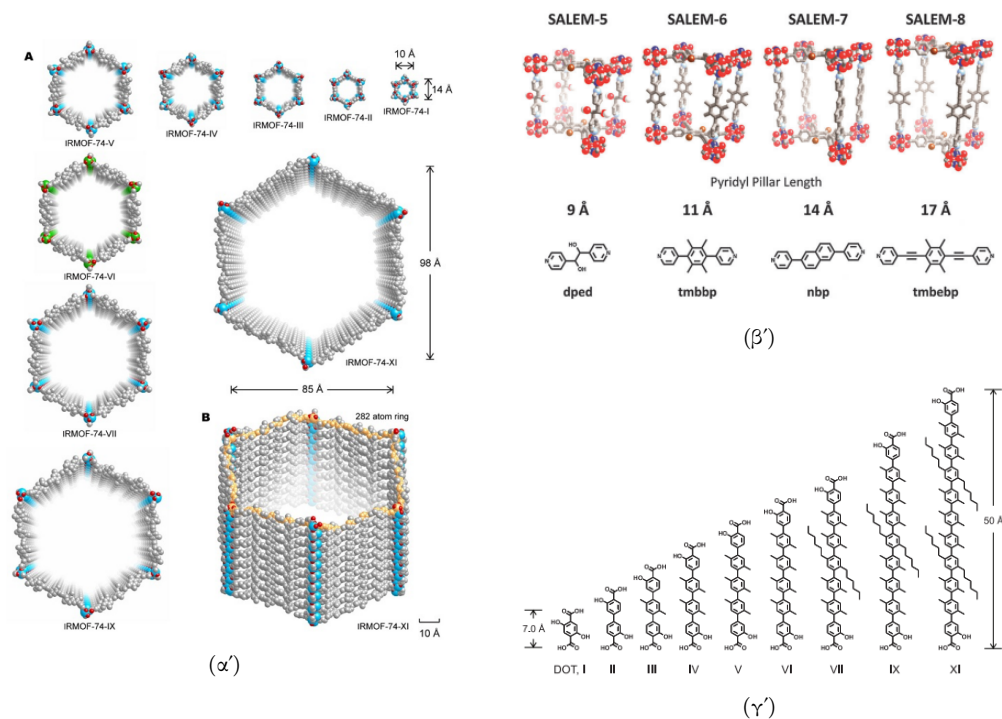
### 1.3 Οι ιδιαίτερες ιδιότητες των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων



Σχήμα 1.5: Οι ΔΔΜ του MOF-74 και ο θεμελιώδης σκελετός [5].

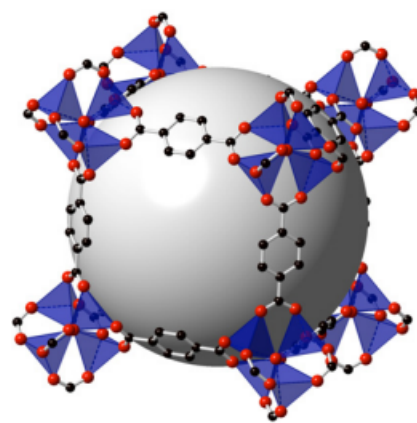
Η πρώτη δημοσίευση σχετική με μεταλλο-οργανικά και πορώδη υλικά κυκλοφόρησε το 1965 από τον Tomic [62], ο οποίος ανέφερε την επιτυχημένη σύνθεση θερμικά σταθερών πολυμερών συντονισμού ψευδαργύρου (Zn), και αμέσως τράβηξε την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας της εποχής. Σύμφωνα με την έρευνα του Tomic, τα μεταλλο-οργανικά υλικά αποτελούν δομές οξειδωμένων συμπλεγμάτων (oxo clusters) με οργανικές διασυνδέσεις, και συνιστούν μία ταξινόμηση πορώδων ανόργανων-οργανικών υβριδικών δομικών λίθων. Η δομή των MOF θεμελιώνε-

<sup>5</sup>Έχοντας ιδρυθεί στη Γερμανία, αποτελεί τη μεγαλύτερη εταιρία στον τομέα της χημικής βιομηχανίας [61]

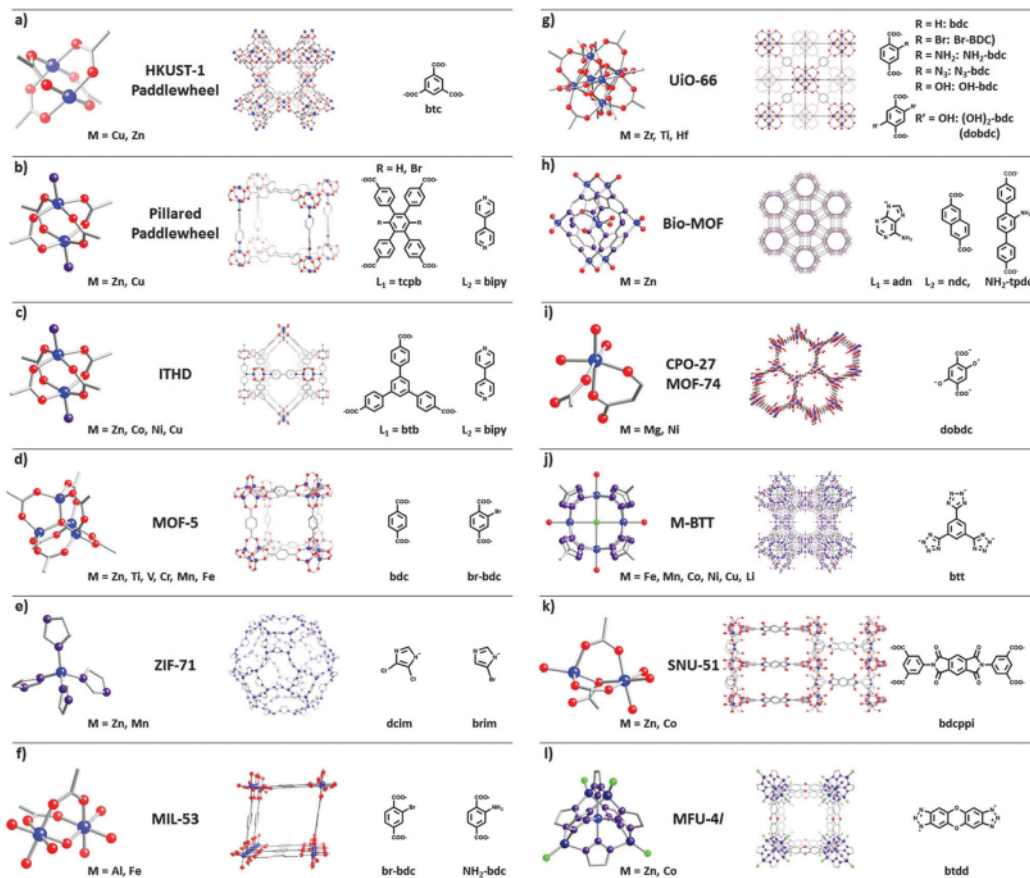


Σχήμα 1.6: Μερικές περιπτώσεις σκελετών MOF που παρουσιάζουν διάφορα μεγέθη πόρων. Μάλιστα, στο σχήμα (γ') απεικονίζονται οι 9 τύποι οργανικών συνδετών που αξιοποιούνται για την κατασκευή της σειράς των IR-MOFs και διαφέρουν ως προς την κλίμακα έως και 7 φορές [5, 6].

ται κατά βάση από οργανικές συνδέσεις και από μεταλλικά κέντρα. Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζει και η τοπολογία του σκελετού. Οι οργανικές συνδέσεις λαμβάνονται υπόψη ως οργανικές «Δευτερεύουσες Δομικές Μονάδες» (ΔΔΜ -Secondary Building Units) οι οποίες δρουν ως «στύλοι», ενώ τα μεταλλικά κέντρα εκτιμώνται ως ανόργανες ΔΔΜ που δρουν ως «αρθρώσεις» για τους μεταλλο-οργανικούς σκελετούς (σχήμα 1.5) [50]. Συνολικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι οι ΔΔΜ ορίζονται ως το σύνολο το μεταλλικών ιόντων που συγκρατούνται σε δομές συμπλεγμάτων με τη βοήθεια πολυοδοντωτών λειτουργικών ομάδων, όπως τα καρβοξυλικά οξέα. Ο όρος της δευτερεύουσας δομικής μονάδας για τα MOF συνιστά όρο ανάλογο με τις ΔΔΜ της ζεολιθικής χημείας, όπου αυτός περιγράφει πεπερασμένες ή άπειρες συστατικές μονάδες που διευκολύνουν τη δομική ευελιξία των ζεολιθίων. Στα MOFs οι εν λόγω ΔΔΜ δρουν ως άκαμπτες κορυφές που διαδίδονται σε όλο τον όγκο του σκελετού και συνδέονται μεταξύ τους μέσω ισχυρών δεσμών με οργανικές ομάδες. Ακριβώς αυτοί οι δεσμοί είναι που προσδίδουν τη δομική σταθερότητα στο πλέγμα. Η χωρική διάταξη των δευτερευουσών



Σχήμα 1.7: Η θεμελιώδης δομή του MOF-5 όπου η μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από 424 άτομα. Η γκρι περιοχή, με διάμετρο 18.5 Å, αντιστοιχεί στη μέγιστη σφαίρα που μπορεί να τοποθετηθεί εσωτερικά της κυψελίδας δίχως να ακουμπά τις ακτίνες van der Waals των ατόμων του σκελετού. Το εμβαδόν επιφάνειας αγγίζει τα  $2900 \frac{m^2}{g}$  [7, 8].



Σχήμα 1.8: Διάφορες πλεγματικές δομές (κέντρο) με τους αντίστοιχους οργανικούς συνδέτες (δεξιά) και τα μεταλλικά κέντρα (αριστερά) [6].

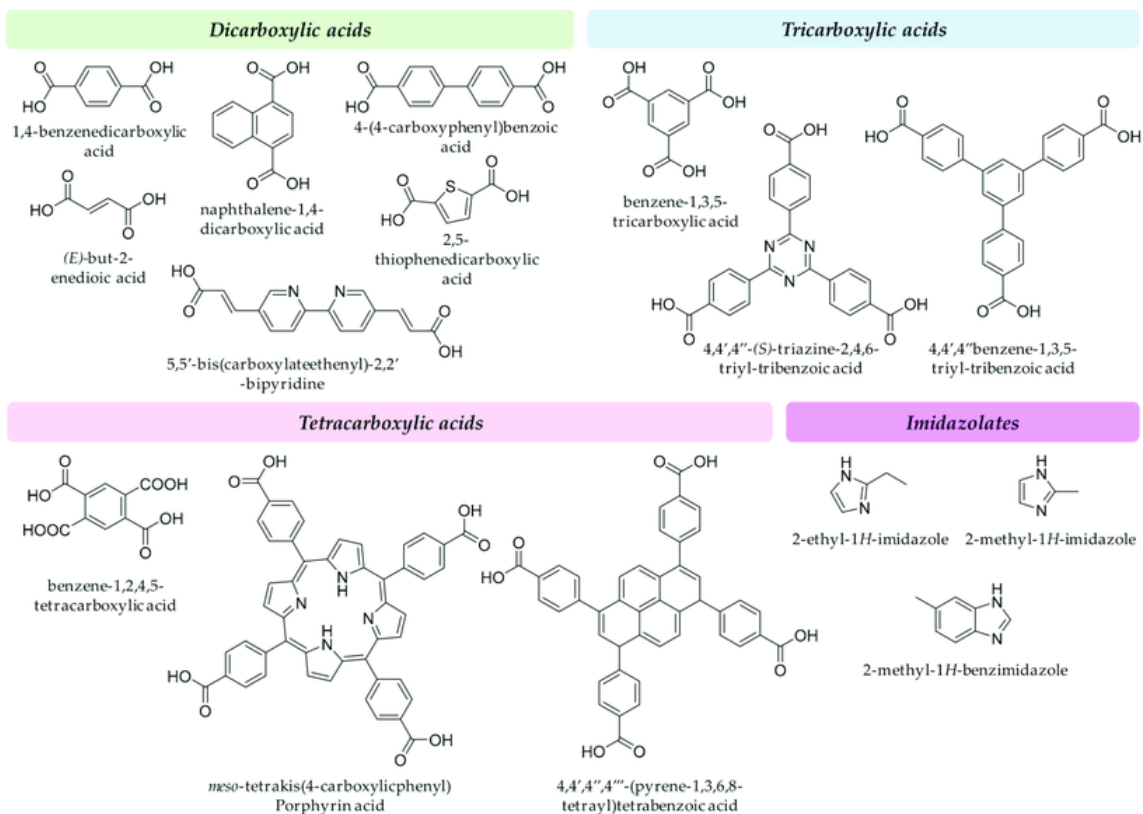
δομικών μονάδων παρέχει κατευθυντικότητα στο σύστημα, και ως εκ τούτου αποτελεί γεωμετρική προϋπόθεση για την καταληκτική MOF δομή. Όσον αφορά στο μέγεθος των πόρων που μπορούν να σχηματιστούν, αυτοί δύνανται να λαμβάνουν εξαιρετικά μεγάλες τιμές λόγω του εκτεταμένου μεγέθους των ανόργανων  $\Delta\Delta M$  και των μεγάλων διαστάσεων του δικτύου που προκύπτει από τα μεγάλα μεταλλικά κέντρα. Επιπρόσθετα, το μήκος του δεσμού μεταξύ των ανόργανων  $\Delta\Delta M$  οφείλεται στην υψηλή πορωσιμότητα και οι μακρύτεροι συνδέτες ευνοούν τους μεγαλύτερους πόρους. Στο σχήμα 1.6 δίνονται διάφορα MOFs με ποικίλα μεγέθη πόρων. Συνήθως, οι μεταλλο-οργανικοί σκελετοί διαθέτουν πορώδη που κυμαίνονται από μικρο- σε μεσο- πόρους (π.χ. 0.3 έως 3.5 nm), πυκνότητες που δεν ξεπερνούν ακόμα και τα  $0.124 \frac{g}{cm^3}$ , ενώ το εμβαδόν επιφάνειας εκτείνεται από τα 1.000 μέχρι τα 10.000  $\frac{m^2}{gr}$  [63] με περίπου το 90% του χώρου εσωτερικά να είναι ελεύθερος (σχήμα 1.7). Για να αναλογιστεί κανείς το τεράστιο μέγεθος του εμβαδού επιφάνειας των MOF, αρκεί να αναφερθεί ότι εάν ξεδιπλωνόταν το συνολικό εμβαδόν που εμπεριέχεται σε 1 gr υλικού (περίπου όσο ένα κουταλάκι του γλυκού), θα μπορούσε να καλυφθεί ένα ολόκληρο γήπεδο ποδοσφαίρου.

Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της κατηγορίας αυτής υλικών είναι ότι συνδυάζοντας διαφορετικά ζεύγη συνδετών και μεταλλικών κέντρων, κατασκευάζονται MOFs που συντάσσονται σε διαφορετικές μοριακές δομές, παρουσιάζουν διαφορετική ευελιξία, ενώ μεταβάλλονται και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Στο σχήμα 1.8 παρατίθεται μία συνοπτική λίστα με διάφο-



ρα μεταλλο-οργανικά πλέγματα, συνοδευόμενα από τα μεταλλικά κέντρα και τους οργανικούς συνδέτες από τα οποία απαρτίζεται, ενώ στο σχήμα 1.9 απεικονίζονται οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται συχνότερα ως συνδέτες των πλεγμάτων. Συνηθέστερα, οι πολυτοπικοί συνδέτες που εκμεταλλευόμαστε για την παρασκευή των πλεγμάτων, είναι το τερεφθαλικό οξύ ή ομάδες ιμιδαζολίων. Όσον αφορά στα μεταλλικά συμπλέγματα, συχνά χαρακτηρίζονται από πολυεδρική δομή, ενώ ανάλογα με το συνδέτη που επιλέγουμε να χρησιμοποιήσουμε, ο αριθμός συναρμογής<sup>6</sup> των συμπλεγμάτων ποικίλει. Παραδείγματος χάριν, στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί MOFs συμπλεγμάτων ζirkονίου (Zr) με αριθμούς συναρμογής 6, 8, 10 αλλά και 12 [53].

Εν γένει, έχει παρατηρηθεί σε διάφορες όψεις των φυσικών συστημάτων ότι ποικίλες από τις εξειδικευμένες λειτουργίες που δύνανται να εκτελούν, πηγάζουν από τις δομές σύνθεσης, τα μεγέθη, τη μορφολογία και την τοπολογία που παρουσιάζουν. Παραδείγματος χάριν, σε ένα ανθρώπινο δίκτυο νευρώνων, υπάρχουν πολυάριθμες καλώς-ορισμένες ιεραρχικές δομές με ποικίλες λειτουργίες, σχήματα και αλληλουχίες οι οποίες με τη συνεργιστική τους δράση μας επιτρέπουν να ανταποκρινόμαστε σε εσωτερικά και εξωτερικά ερεθίσματα, αλλά και να διαμορφώνουμε μοναδικά πρότυπα συμπεριφοράς και χαρακτήρα. Ακριβώς σε αυτήν την παρατήρηση έχει στηριχθεί ο κλάδος της Επιστήμης Υλικών που έχει προσανατολίσει την έρευνα στον αρχιτεκτονικό σχεδιασμό υλικών με απολύτως ελεγχόμενη δομική ιεραρχία και ετερογένεια. Έτσι,



Σχήμα 1.9: Οι οργανικές δομές που χρησιμοποιούνται συχνότερα για τη συναρμογή των MOF [9].

<sup>6</sup>Ως αριθμός συναρμογής, ή αλλιώς συνδετικότητα, ενός κεντρικού ατόμου σε ένα μόριο ή σε έναν κρύσταλλο, ορίζεται το πλήθος των ατόμων, μορίων ή ιόντων με τα οποία αυτό συνδέεται [64].

τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα, που προσφέρουν πρακτικά απεριόριστες δυνατότητες όσον αφορά στην τοπολογία και στις δομές τους, αποτελούν εξαιρετικό εργαλείο στην εξέλιξη έρευνας.

Όπως εύκολα θα φαντάζεται κανείς, ένα υλικό που παρουσιάζει τέτοιες τρομερές δυνατότητες δεν θα περιορίζεται αποκλειστικά στο εργαστηριακό περιβάλλον αλλά θα βρίσκει πεδία εφαρμογής σε ποικίλους τομείς της έρευνας και της επιστήμης. Πράγματι, έχοντας τον υψηλότερο όγκο πόρων και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, καθώς και τέτοιους ισχυρούς δεσμούς μεταξύ μεταλλικών κέντρων και συνδετών, τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα φαντάζουν ως υλικά κατάλληλα για εφαρμογές όπως η κατάλυση -αφού θεωρούνται μία εξαιρετική επίστρωση για την ακινητοποίηση μοριακών καταλυτών σε αγώγιμα υποστρώματα-, η αποθήκευση αερίων, οι χημικοί αισθητήρες, ο διαχωρισμός ατμών αερίου -εφόσον είναι δυνατόν για τα πλέγματα να ρυθμιστούν έτσι ώστε να έχουν υψηλή εκλεκτικότητα σε μία συγκεκριμένη χημική αντίδραση-, η φωταύγεια, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου, η επεξεργασία υδάτινων πόρων, και η παγίδευση μορίων διοξειδίου του άνθρακα, καθώς επίσης και για εφαρμογές φώτο- και ηλεκτροκατάλυσης, βιοαπεικόνισης, χορήγησης φαρμάκων κ.α. [50, 65]

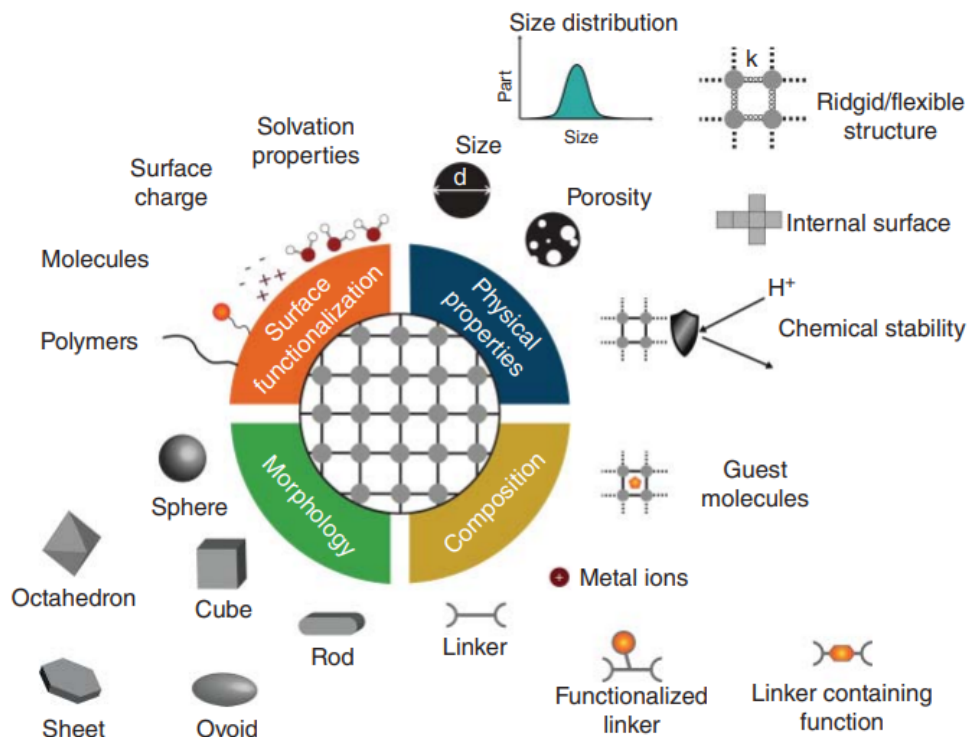
Για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκαν δείγματα ZIF-68 και ZIF-69, καθώς και δείγματα MOF σπάνιας γαίας με τις κωδικές ονομασίες “el2\_251” και “el2\_357f” (η δομή του εκάστοτε δείγματος θα αναλυθεί λεπτομερώς στο κεφάλαιο 6) υπό το πρίσμα της φασματοσκοπίας Raman, ενώ έλαβαν χώρα και μετρήσεις φασματοσκοπίας FTIR (Φασματοσκοπία Υπερύθρου Αντίστροφου Μετασχηματισμού Fourier). Επιπλέον, μελετήθηκαν συμπληρωματικά και τα πρόδρομα υλικά των πλεγμάτων σπάνιας γαίας με σκοπό τη σφαιρικότερη ανάλυση όσον αφορά στο χαρακτηρισμό των μοριακών δομών.

# 2

## Περί MOF: Σύνθεση & Εφαρμογές

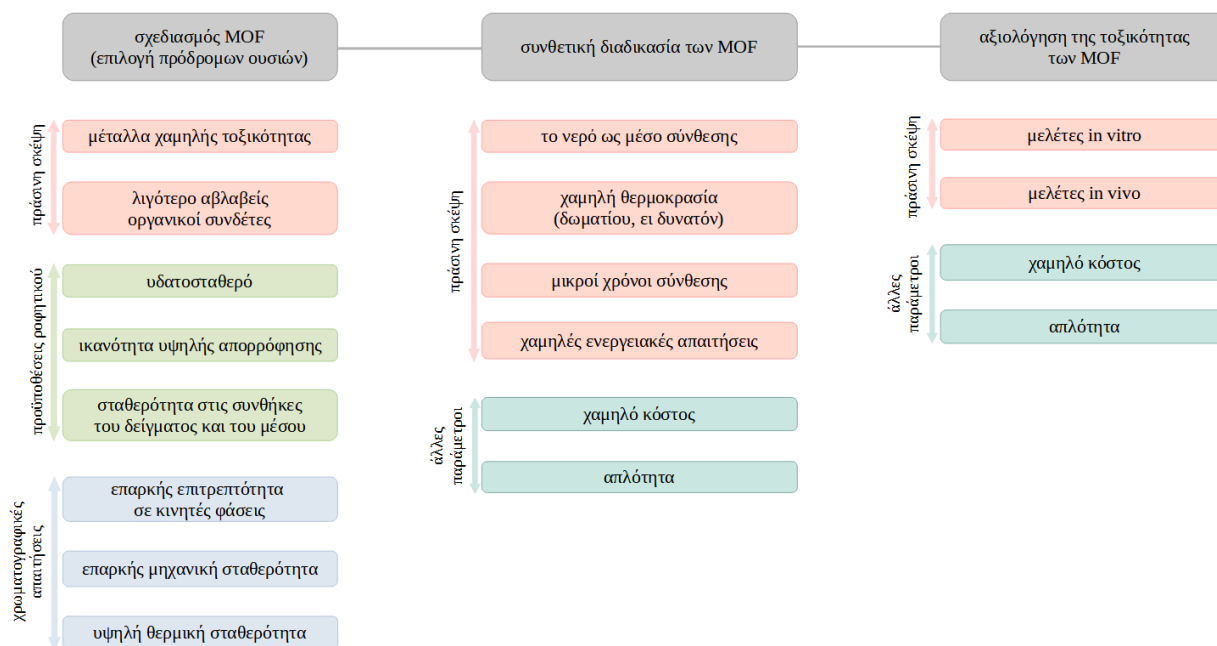
### 2.1 Συνθετικές μέθοδοι παραγωγής των πλεγμάτων MOF

Η διαδικασία της σύνθεσης των MOF και η αναλυτική περιγραφή των τεχνικών που προσφέρει η επιστήμη της χημείας δεν αφορούν άμεσα το στόχο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Παρ' όλα αυτά, για λόγους σφαιρικής ανάλυσης, αξίζει να γίνει μία σύντομη και περιεκτική αναφορά στις μεθόδους που χρησιμοποιούνται συχνότερα από την έρευνα για την παραγωγή των σκελετών αλλά και στις παραμέτρους που πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν. Το πρώτο και πιο κύριο



Σχήμα 2.1: Συνοπτικά, οι σημαντικότερες παράμετροι σύνθεσης των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων [10].

βήμα της διαδικασίας παραγωγής ενός μεταλλο-οργανικού σκελετού είναι η προσεκτική επιλογή των πρωτεύοντων δομικών μονάδων του πλέγματος, δηλαδή των οργανικών συνδετών και των μεταλλικών κέντρων που θα χρησιμοποιηθούν. Η απομόνωση ενός τεράστιου πλήθους δομών έχει ήδη επιτευχθεί συνδυάζοντας μόρια που δρουν ως δότες ατόμων O ή N με ποικίλα στοιχεία του περιοδικού πίνακα (κυρίως μέταλλα μετάβασης και, σπανιότερα, λανθανιδικά άτομα). Οι επιλεγμένες πρωτεύουσες δομικές μονάδες, αναμφίβολα, αναλαμβάνουν έναν τεράστιο ρόλο όσον αφορά την τελική δομή και τις ιδιότητες των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων. Ωστόσο, αρκετές ακόμη είναι οι συνθετικές παράμετροι που πρέπει οπωσδήποτε να ληφθούν υπόψη κατά τη σύνθεση. Παράγοντες όπως η πίεση, ο διαλύτης, το pH, ο χρόνος αντίδρασης, και η θερμοκρασία, είναι αδύνατο να παραβλεφθούν. Επιχειρώντας μάλιστα να συνθέσουμε τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα εντός των πλαισίων της πράσινης και βιώσιμης ανάπτυξης, οι κύριοι παράγοντες που μελετώνται είναι αφενός η επιλογή κατάλληλων μετάλλων, και οι πηγές αυτών, που θα μειώνουν τα επίπεδα τοξικότητας και τα παραπροϊόντα, και αφετέρου η επαρκής επιλογή του οργανικού συνδέτη, που θα εξασφαλίζει ασφαλέστερες συνθετικές διαδικασίες και βιώσιμα πλέγματα. Στο σχήμα 2.2 παρουσιάζονται συνοπτικά οι προϋποθέσεις για τον σχεδιασμό MOF και τη σύνθεση σύμφωνα με τα πλαίσια της πράσινης χημείας. Ανάλογα με το σκοπό παραγωγής των σκελετών, είναι εφικτό να παρασκευαστούν πολυδιάστατα MOF τα οποία προκύπτουν από μία μεγάλη λίστα συνθετικών τεχνικών [4, 9].



Σχήμα 2.2: Παράγοντες που μελετώνται για την παρασκευή πλεγμάτων MOF για εφαρμογές αναλυτικής χημείας.

Το μεγαλύτερο ίσως κριτήριο για την επιλογή της τεχνικής που θα χρησιμοποιηθεί για την εκάστοτε εφαρμογή, παράλληλα βέβαια με τα υπόλοιπα προαπαιτούμενα, είναι αυτή να προσφέρει τη δυνατότητα παρασκευής μεγάλων κρυστάλλων του επιθυμητού υλικού. Η απαίτηση βέβαια αυτή συχνά είναι απαιτητική πλην όμως απαραίτητη [4]. Μάλιστα, σε πολλές περιπτώσεις, ενδέχεται για το ίδιο υλικό να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα μεθόδων. Παραδείγματος χάριν, εάν επιθυμούμε να απομονώσουμε μεγάλους μονοκρυστάλλους και ταυτόχρονα να μειώσουμε το μέγεθος των κρυσταλλιτών, η εκμετάλλευση πολλαπλών τεχνικών είναι απαραίτητη. Εφόσον

δεν μας απασχολεί η λεπτομερής ανάλυση, στον πίνακα 2.1 παρατίθενται εν συντομία οι βασικές συνθετικές μέθοδοι που ακολουθούνται συχνότερα, συνοδευόμενες με τα πλεονεκτήματα (↑) και τα μειονεκτήματα (↓) που χαρακτηρίζει την κάθε μέθοδο.

Συνθετική Μέθοδος	Πλεονεκτήματα / Μειονεκτήματα
Αργή Διάχυση	<p>(↑) Επιτρέπει, σε τυπικές συνθήκες, την παρασκευή μεγάλων μονοκρυστάλλων MOF (απαραίτητο για μελέτες περίθλασης ακτίνων X).</p> <p>(↑) Συνθήκες ατμόσφαιρας για πίεση και θερμοκρασία. Ορισμένες φορές συντελείται σε χαμηλές θερμοκρασίες.</p> <p>(↓) Πολύ αργή διαδικασία. Απαιτεί αρκετές μέρες, εβδομάδες ή ακόμα και μήνες.</p> <p>(↓) Αποφέρει μικρές ποσότητες του παρασκευαζόμενου υλικού.</p>
Υπερηχητική	<p>(↑) Αποδοτική στην απομόνωση υλικών καθαρής φάσης.</p> <p>(↑) Ομοιογένεια στα μεγέθη των σωματιδίων και στη μορφολογία σε μικρούς χρόνους.</p> <p>(↑) Κατάλληλη μέθοδος για την παρασκευή νανο-MOF.</p> <p>(↓) Υπάρχει ο κίνδυνος οι υπέρηχοι να σπάσουν τους κρυσταλλίτες εμποδίζοντας το σχηματισμό μεγάλων μονοκρυστάλλων.</p>
Ηλεκτροχημική	<p>(↑) Χρησιμοποιείται για τη βιομηχανική παραγωγή του πλέγματος HKUST-1.</p> <p>(↑) Ταχεία και καθαρή συνθετική προσέγγιση.</p> <p>(↓) Πέρα από το HKUST-1, δεν έχει αναφερθεί κανένα άλλο MOF που να παρασκευάζεται με αυτή τη μέθοδο.</p>
Μηχανοχημική	<p>(↑) Δεν απαιτεί τη χρήση διαλύτη.</p> <p>(↑) Δεν απαιτούνται ιδιαίτερες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, η άσκηση μηχανοχημικής δύναμης αρκεί.</p> <p>(↓) Δύσκολη η απομόνωση μονοκρυστάλλων για μελέτες περίθλασης ακτίνων X.</p> <p>(↓) Συνήθως προκύπτουν και δευτερεύουσες φάσεις του υλικού.</p>
Υδρο(διαλυτο)θερμική	<p>(↑) Μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας (80°C - 250°C).</p> <p>(↑) Δυνατότητα μεταβολής των ρυθμών θέρμανσης και ψύξης για ενίσχυση της δημιουργίας κρυστάλλων.</p>

	<p>(↑) Εύκολη η βιομηχανική μεταφορά.</p> <p>(↓) Η αγορά αεροστεγών λεβητών βρασμού επιφέρει μεγάλες δαπάνες.</p> <p>(↓) Υψηλή κατανάλωση ενέργειας.</p> <p>(↓) Οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται από μερικές σε αρκετές ημέρες.</p>
Μικροκυματική	<p>(↑) Απλή και ενεργειακά αποδοτική προσέγγιση.</p> <p>(↑) Μείωση των χρόνων κρυστάλλωσης και βελτίωση αποδόσεων.</p> <p>(↑) Δυνατότητα ελέγχου της μορφολογίας, της επιλογής φάσης και της διασποράς των σωματιδίων.</p> <p>(↑) Εύκολη η προσαρμογή συνθηκών και στενός έλεγχος των παραμέτρων αντίδρασης.</p> <p>(↓) Δύσκολο να απομονωθούν μεγάλοι μονοκρύσταλλοι.</p> <p>(↓) Δεν είναι ούτε απλή ούτε ταχεία η εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα.</p>
Ενός δοχείου	<p>(↑) Πιθανότατα η απλούστερη συνθετική μέθοδος για την παραγωγή σκελετών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.</p> <p>(↑) Δυνατότητα αύξησης της θερμοκρασία αντίδρασης με τη χρήση μίας κοινής πλάκας θέρμανσης.</p> <p>(↑) Μέτρια προς χαμηλή κατανάλωση ενέργειας.</p> <p>(↑) Δυνατότητα απομόνωσης πλεγμάτων MOF σε μικρές χρονικές περιόδους με τα μεγέθη των σωματιδίων να κυμαίνονται από μερικά nm σε αρκετές εκατοντάδες μm.</p> <p>(↓) Ορισμένες φορές αποφέρει μικρή αναπαραγωγικότητα των υλικών που απομονώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες υπό πίεση.</p>

Πίνακας 2.1: Τα πλεονεκτήματα (↑) και τα μειονεκτήματα (↓) της κάθε μεθόδου που θα πρέπει να ληφθούν υπόψη για την παρασκευή των MOF [4].

Πέραν της σύνθεσης των μεταλλο-οργανικών σκελετών, ενδιαφέρον έχει να αναφερθούμε μερικώς και στα πεδία εφαρμογών στα οποία τα MOF δίνουν τη λύση. Για ακόμη μία φορά, εφόσον στα πλαίσια της εργασίας δεν είχαμε την ευκαιρία να ασχοληθούμε στην πράξη με τις εφαρμογές των υπό μελέτη δειγμάτων, η αναφορά μας σε αυτές θα είναι αντίστοιχα σύντομη και περιεκτική.

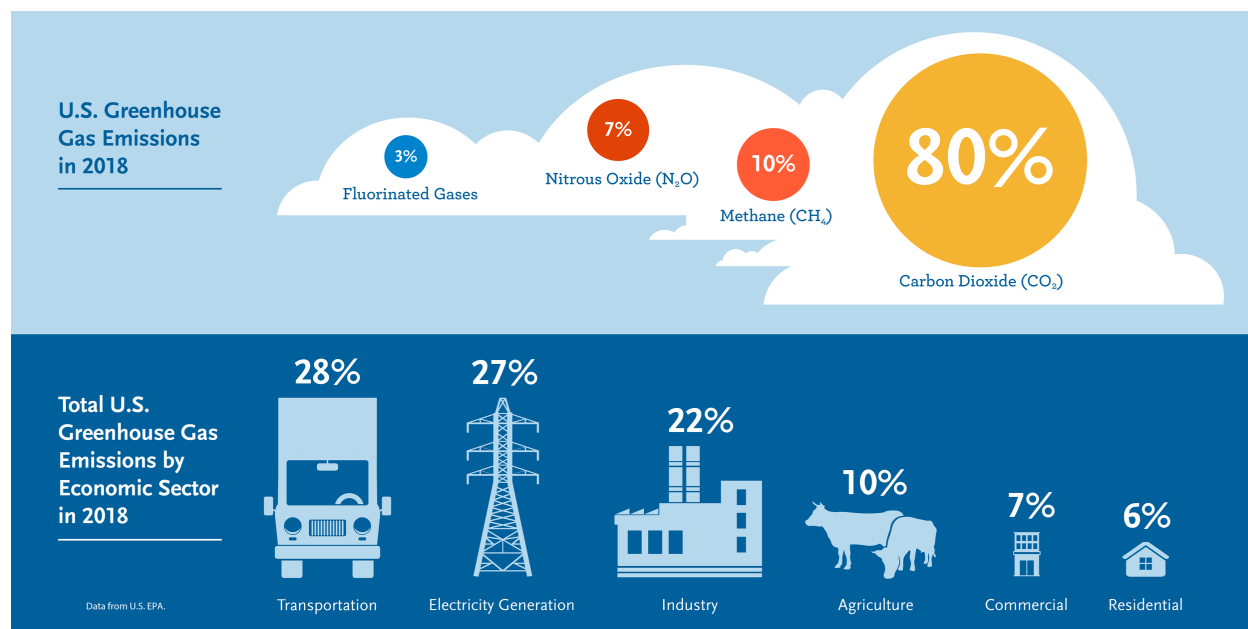
## 2.2 Πεδία εφαρμογών των πλεγμάτων MOF

### 2.2.1 Παγίδευση CO<sub>2</sub>

Μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για την έρευνα τον 21<sup>ο</sup> αιώνα αφορά στην επίλυση του προβλήματος της ενεργειακής εξάρτησης του πλανήτη η οποία στηρίζεται κατά ένα τεράστιο ποσοστό από τα ορυκτά καύσιμα. Η καύση πηγών όπως είναι ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο από τη μία πλευρά δίνει λύση στις ενεργειακές ανάγκες της καθημερινότητας, ταυτόχρονα όμως επιφέρει μία λίστα προβλημάτων τα οποία συνεπάγονται την ανάγκη άμεσου απογαλακτισμού της παγκόσμιας οικονομίας από αυτές. Παραδείγματος χάριν, στο σχήμα 2.3 παρατίθενται τα δεδομένα για τις εκπομπές ρύπων που αφορούν στις Η.Π.Α. για το έτος 2018. Ένα παραπροϊόν της καύσης ορυκτών που χρήζει ιδιαίτερης προσοχής και αναλαμβάνει ένα μεγάλο μέρος ευθύνης για την εμφάνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου, δεν είναι άλλο από το διοξείδιο του άνθρακα.

Οι απίστευτες ποσότητες εκπομπής CO<sub>2</sub> έχουν οδηγήσει σε ποικίλα σοβαρά περιβαλλοντικά ζητήματα, όπως είναι η υπερθέρμανση του πλανήτη (υπολογίζεται ότι η μέση θερμοκρασία αυξάνεται κατά 1.9°C για συγκέντρωση στα 570 ppm) λόγω της απορρόφησης της εξερχόμενης ακτινοβολίας μεγάλου μήκους κύματος, η οξίνιση των ωκεανών λόγω της μείωσης του pH, οι ακραίες καιρικές συνθήκες, και η εξαφάνιση ειδών από την αλυσίδα του οικοσυστήματος. Συγκρίνοντας κανείς τα επίπεδα συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα από τις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα έως τώρα, θα παρατηρούσε μία ραγδαία αύξηση στις τιμές αφού από τα 280 ppm γύρω στο 1800 βρισκόμαστε πλέον σε συγκεντρώσεις που ξεπερνούν τα 400 ppm στην εποχή μας. Σύμφωνα με τη Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος (IPCC) του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών, εκτιμάται ότι εάν δεν ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> θα μπορούσε να αγγίξει τα 950 ppm μέχρι το 2100 [12, 66].

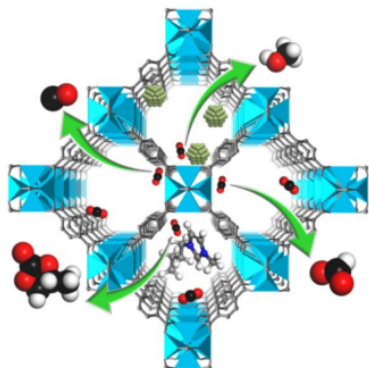
Καταλαβαίνουμε επομένως ότι η μείωση της εκπομπής ρύπων και η ελάφρυνση των επιπέδων



Σχήμα 2.3: Τα στατιστικά δεδομένα των Η.Π.Α. για το 2018 που αφορούν στην εκπομπή αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [11].

συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> θα πρέπει να μπου σε άμεση προτεραιότητα για την ερευνητική κοινότητα αφού απαιτούν τη λήψη δραστικών μέτρων που θα αποφέρουν γόνιμα αποτελέσματα. Κατανοώντας ότι η πλήρης απεξάρτηση από τη χρήση ορυκτών καυσίμων είναι πρακτικά αδύνατη για το άμεσο μέλλον, η πιο ρεαλιστική λύση για τη μείωση της ανθρωπογενούς εκπομπής CO<sub>2</sub> αφορά στην απομάκρυνση του διοξειδίου από τις βιομηχανικές πηγές παραγωγής, όπως τα καυσάερια από τους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής καύσης ορυκτών καυσίμων. Η απομάκρυνση όμως του CO<sub>2</sub> προϋποθέτει τη χρησιμοποίηση κατάλληλων τεχνολογιών παγίδευσης και αποθήκευσης άνθρακα (Carbon Capture and Storage -CCS).

Στα πλαίσια λοιπόν αυτής της αναζήτησης, αρκετοί είναι οι τύποι υλικών που εδώ και μερικές δεκαετίες μελετώνται ως προς την ικανότητα παγίδευσης και μετατροπής που τα χαρακτηρίζει. Ανάμεσα στα υλικά που έχουν μελετηθεί είναι τα ιονικά υγρά, οι ζεόλιθοι, οι πορώδεις άνθρακες, τα πορώδη οργανικά πολυμερή, αλλά και τα ομοιοπολικά οργανικά πλέγματα (COFs). Φυσικά, από τις μελέτες των ερευνητών δεν θα μπορούσαν να λείπουν τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα. Τα πλεονεκτήματα της προτίμησης των MOF έναντι των υπόλοιπων υλικών είναι αρκετά και αφορούν κυρίως στην προβλέψιμη και λειτουργική δομή που τα χαρακτηρίζει η οποία επιτρέπει την ενσωμάτωση διαφορετικών τύπων προσβάσιμων σημείων παγίδευσης. Ακόμη, το γεγονός



Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση ενός MOF που συντίθεται από τετραμεταλλικές ΔΔΜ (κυανά πολύεδρα) οι οποίες ενώνονται με τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (γκρι), και διαθέτει τέσσερα κανάλια για την παγίδευση του CO<sub>2</sub> και τη μετατροπή του είτε σε CO (πάνω αριστερά), είτε σε μεθανόλη χρησιμοποιώντας ενσωματωμένα στους πόρους μεταλλικά νανοσωματίδια (πάνω δεξιά), είτε σε μυρμηχικό οξύ (κάτω δεξιά), είτε σε ανθρακικό αιθυλένιο με την προσθήκη ιοντικού υγρού (κάτω αριστερά) [12].

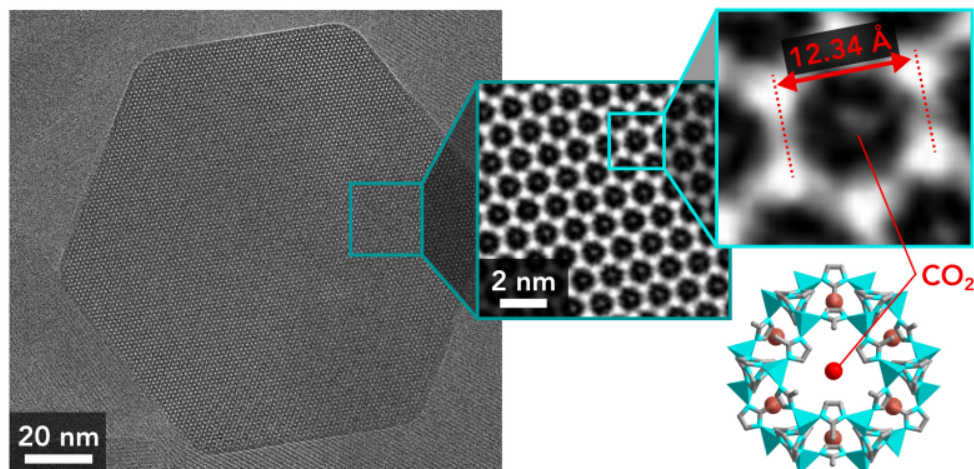
ότι τα MOFs είναι εξαιρετικά συμβατά με άλλα υλικά και μπορούν να δράσουν ως πρόδρομες ουσίες αλλά και ως οι πλατφόρμες για την παρασκευή άλλων σύνθετων ή παράγωγων υλικών με εκπληκτικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, αλλά και η εντυπωσιακή τους απόδοση σε εφαρμογές ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης (υψηλή καταλυτική αποδοτικότητα, εύκολος διαχωρισμός, πολλαπλή χρησιμοποίηση και σταθερότητα -περισσότερα θα αναλυθούν αργότερα), είναι χαρακτηριστικά που λογικά προσδίδουν μεγάλες προοπτικές στα μεταλλο-οργανικά πλέγματα έναντι των παραδοσιακά χρησιμοποιούμενων υλικών για την προσρόφηση αερίων όπως οι ζεόλιθοι, οι αλουμίνες, τα πυριτικά άλατα και οι ενεργοί άνθρακες. Τέλος, οι καλώς-καθορισμένες και προσαρμόσιμες δομές των MOF διευκολύνουν σημαντικά την κατανόηση μας γύρω από τις σχέσεις δομής-ιδιοτήτων συμπληρώνουν με τη σειρά τους τους λόγους για τους οποίους οι σκελετοί των MOF μαγνητίζουν δικαιολογημένα την προσοχή της έρευνας [67, 68].

Στο σχήμα 2.4 αναπαρίστανται τέσσερα πιθανά κανάλια παγίδευσης και μετατροπής του CO<sub>2</sub> που μπορούμε να δημιουργήσουμε στους πόρους ενός MOF. Γενικά, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μεταλλο-οργανικού πλέγματος και των μορίων προσρόφησης του CO<sub>2</sub> αναλαμβάνουν έναν κρίσιμο ρόλο για την εξέλιξη όλης

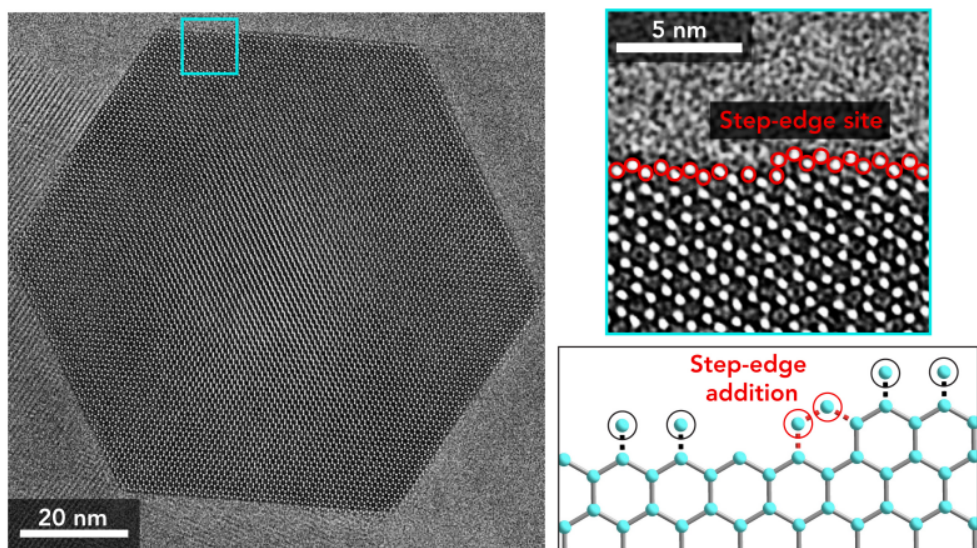
της διαδικασίας, αφού ενισχύοντας τη δυναμική τέτοιων αλληλεπιδράσεων ενδυναμώνεται και η ικανότητα πρόσληψης του CO<sub>2</sub> για το υλικό, ειδικά σε χαμηλές πιέσεις φόρτωσης. Οι μέθοδοι που μπαίνουν σε εφαρμογή προκειμένου να ενισχύσουν τέτοιες αλληλεπιδράσεις στηρίζονται κατά βάση στη δυνατότητα δραστικής μορφοποίησης των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των σκελετών, με τη την εν λόγω μορφοποίηση να καθίσταται δυνατή χάρη στην ικανότητα μετα-



βολής των εγγενών ιδιοτήτων των MOF ύστερα από de novo συνθετικές διαδικασίες ή έπειτα από μετα-συνθετική τροποποίηση. Σε κάθε περίπτωση, ο στόχος από τη σκοπιά της έρευνας είναι η εκμετάλλευση των ιδιοτήτων χημικής μορφοποίησης και προσαρμογής προκειμένου να συμβαδίσει η χημική συγγένεια (affinity)<sup>1</sup> του σκελετού με τα μόρια CO<sub>2</sub>.



(α')



(β')

Σχήμα 2.5: (α') Οι εικόνες Cryo-EM απεικονίζουν μία τομή από ένα μεμονωμένο δείγμα MOF με λεπτομέρεια σε ατομική κλίμακα (αριστερά). Τα άτομα σχηματίζουν πόρους που παγιδεύουν άλλα μόρια στο εσωτερικό τους. Η εικόνα στα δεξιά είναι από τις εξαιρετικές περιπτώσεις όπου, με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, έχουν παρατηρηθεί παγιδευμένα μόρια CO<sub>2</sub> σε έναν από αυτούς τους πόρους. Κάτω δεξιά δίνεται σχηματικά η μοριακή δομή του κελιού με το παγιδευμένο μόριο στο εσωτερικό. (β') Εικόνες υψηλής ανάλυσης Cryo-EM από τις άκρες των πλεγμάτων αποκαλύπτουν βηματικού τύπου χαρακτηριστικά (πάνω δεξιά) όπου φαίνεται να δημιουργούνται νέα κελιά καθώς το σωματίδιο αναπτύσσεται (κάτω δεξιά) [13].

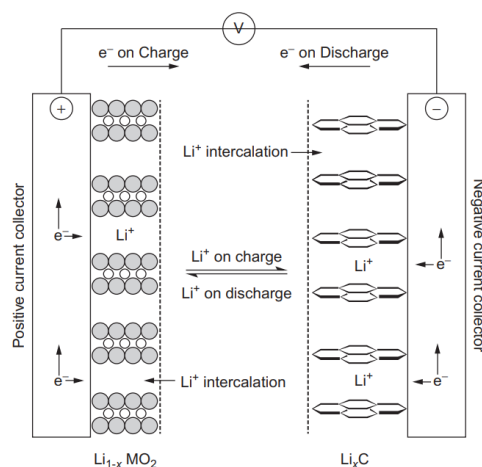
<sup>1</sup>Ως χημική συγγένεια ορίζεται η ηλεκτρονική ιδιότητα με την οποία ανόμοια χημικά είδη είναι ικανά να σχηματίσουν χημικές ενώσεις. Η χημική συγγένεια μπορεί επίσης να αναφέρεται στην τάση ενός ατόμου ή μίας ένωσης να συνδυάζεται μέσω χημικής αντίδρασης με άτομα ή ενώσεις διαφορετικής χημικής σύνθεσης [69].

Όσον αφορά σε πειραματικές μελέτες γύρω από την παγίδευση μορίων CO<sub>2</sub> στους πόρους των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων, στο σχήμα 2.5 δίνονται οι εργαστηριακές εικόνες που έλαβαν οι ερευνητές του εργαστηρίου SLAC του Υπουργείου Ενέργειας των Η.Π.Α. και του πανεπιστημίου Stanford κατά τη μελέτη της παγίδευσης του CO<sub>2</sub> εντός του πορώδους δειγμάτων ZIF-8. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, οι εικόνες που λήφθηκαν από τις Stanford-SLAC εγκαταστάσεις Cryo-EM, προδίδουν δύο διαμορφώσεις του μορίου CO<sub>2</sub> στο κελί του που εμφανίζουν χαρακτηριστικά αλληλεπιδράσεων ξενιστή-επισκέπτη αφού αφενός το κελί παρουσιάζει μία ελαφριά διεύρυνση καθώς εισέρχεται το μόριο CO<sub>2</sub>, και αφετέρου τα σωματίδια MOF επεκτείνονται στις οδοντωτές άκρες προσθέτοντας περισσότερα κελιά. Αξίζει να αναφερθεί ότι η κρυογενική ηλεκτρονική μικροσκοπία (Cryo-EM) όχι μόνο επιτρέπει τη λήψη εικόνων απίστευτης ευκρίνειας, προκαλώντας ελάχιστη μόνο φθορά στα σωματίδια, αλλά παρέχει τη δυνατότητα χωρικού περιορισμού του αερίου CO<sub>2</sub> κατά τη λήψη της εικόνας. Φωτογραφίζοντας το δείγμα από δύο διαφορετικές γωνίες λήψης, οι μελετητές ήταν σε θέση να επιβεβαιώσουν τις περιοχές δύο εκ των τεσσάρων σημείων όπου πιστεύεται ότι το μόριο του CO<sub>2</sub> συγκρατείται με ασθενείς δεσμούς υδρογόνου εντός του κελιού [13].

## 2.2.2 Ηλεκτροχημική αποθήκευση φορτίου

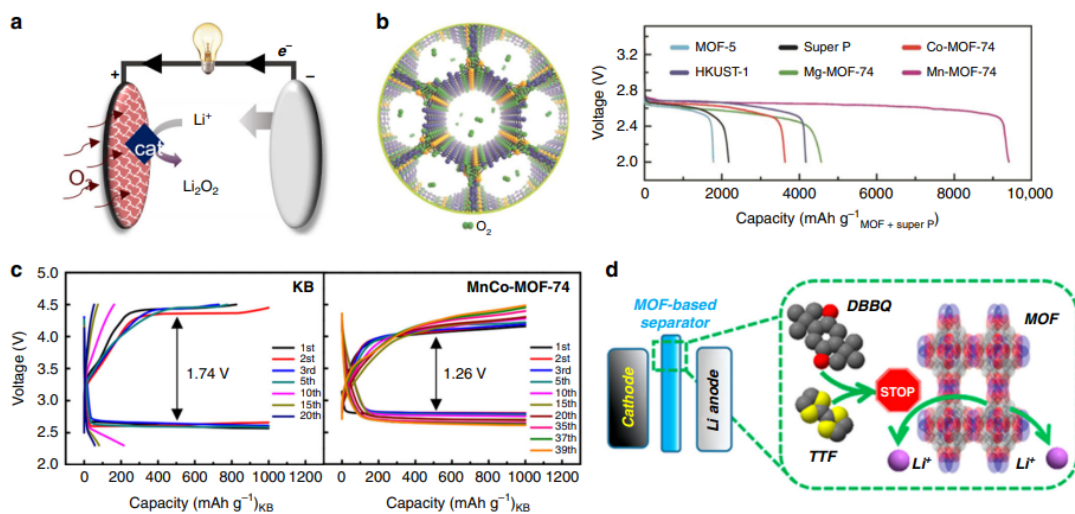
Στα πλαίσια της μετάβασης της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης από την υπέρμετρη σπατάλη των ορυκτών καυσίμων στην ευρεία εκμετάλλευση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, ανακύπτει και η ανάγκη αποθήκευσης και διαμόρφωσης της μεταβαλλόμενης ισχύος εξόδου αυτών. Έτσι, η τεχνολογία των επαναφορτιζόμενων μπαταριών έχει παρακινήσει την έρευνα σε εντατικές μελέτες όσον αφορά στην αξιοπιστία που παρέχουν ως συσκευές αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας. Ακόμη, η διαρκώς αναπτυσσόμενη αγορά των φορητών ηλεκτρονικών συσκευών και των ηλεκτρικών αυτοκινήτων προσθέτει ένα επιπλέον κίνητρο στην κατασκευή επαναφορτιζόμενων μπαταριών υψηλής απόδοσης με μεγάλα ποσοστά ισχύος/ενεργειακής πυκνότητας και μακροπρόθεσμη κυκλική σταθερότητα.

Παρά τον μεγάλο όγκο μελετών που έχουν ήδη λάβει χώρα για το πεδίο αυτό, ακόμα και τα συστήματα μπαταριών τελευταίας τεχνολογίας που έχουν κυκλοφορήσει αποδεικνύονται ανεπαρκή για τις παραπάνω εφαρμογές. Ειδικότερα, οι συμβατικές μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs, σχήμα 2.6), που θεμελιώνονται σε μία άνοδο από γραφίτη και σε μία κάθοδο από λιθιωμένο οξείδιο ενός μετάλλου μετάβασης (TMO), αγγίζουν τα όρια απόδοσής τους. Η ανάπτυξη προηγμένων LIBs με σαφώς υψηλότερη ισχύ/ενεργειακή πυκνότητα και μακροπρόθεσμη κυκλική σταθερότητα, αναμένεται να προκύψει από τη χρησιμοποίηση διαφορετικών υλικών στα ηλεκτρόδια αλλά και από καινοτόμους μηχανισμούς αποθήκευσης. Δυστυχώς όμως η ραγδαία εξέλιξη που αποζητούμε έχει ορισμένα ιδιαίτερα απαιτητικά προβλήματα να αντιμετωπίσει. Ζητήματα όπως η μη αντιστρεψιμότητα και η αστάθεια εξαιτίας του πιθανού μετασχηματισμού φάσης, αλλά και οι παρακείμενες αντιδράσεις κατά την ηλεκτροχημική διαδικασία χρήζουν μεγάλης προσοχής.



Σχήμα 2.6: Σχηματικά, μία τυπική μπαταρία ιόντων λιθίου που αποτελείται από άνοδο γραφίτη και από κάθοδο LiMO<sub>2</sub> [14].

Ασφαλώς, οι LIBs δεν είναι τα μόνα προηγμένα συστήματα μπαταριών που κυκλοφορούν. Επαναφορτιζόμενα συστήματα όπως οι μπαταρίες λιθίου-οξυγόνου (LOBs) και οι μπαταρίες ιόντων νατρίου (SIBs) παρουσιάζουν γοητευτικά προτερήματα, συμπεριλαμβανομένων του χαμηλού κόστους και της υψηλής θεωρητικής ενεργειακής πυκνότητας, όμως δεν παύουν να αποκλίνουν σημαντικά μεταξύ θεωρητικών προβλέψεων και πειραματικών αποτελεσμάτων. Συγκεκριμένα για τις LOBs, παραμένουν ακόμη αρκετά τεχνικά προβλήματα που θα πρέπει να αντιμετωπιστούν και σχετίζονται με την υποτονική οξειδοαναγωγική κινητική αλλά και με το σχηματισμό στερεών ανεπιθύμητων προϊόντων (π.χ.  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ), και προκαλούν χαμηλή απόδοση μετ' επιστροφής<sup>2</sup> και κυκλική σταθερότητα. Από την άλλη πλευρά, οι SIBs, που αναπτύχθηκαν με σκοπό την αποθήκευση ενέργειας λόγω της αφθονίας του νατρίου και του χαμηλού τού κόστους αλλά «σκοντάφτουν» στη μεγαλύτερη του λιθίου ιοντική ακτίνα του νατρίου, οδηγούν σε βραδύτερη κινητική διάχυσης και μεγαλύτερες μεταβολές όγκου, γεγονός που αποφέρει ελλιπείς ρυθμούς απόδοσης και κατώτερου επιπέδου κυκλική σταθερότητα.



Σχήμα 2.7: Χρήση των MOF σε μπαταρίες Li. (a) Σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού κελιού Li. (b) Εικμετάλλευση επιλεγμένων καταλυτών MOF σε καθόδους Li-O<sub>2</sub> για τη βελτίωση της ικανότητας αποφόρτισης του κελιού<sup>3</sup>. (c) Διμεταλλικά, καταλυτικά υλικά καθόδου MOF μειώνουν την υπέρταση<sup>4</sup>(συγκριτικά με το Ketjen Black<sup>5</sup>) και επεκτείνουν το χρόνο ζωής του κελιού. (d) Οι διαχωριστές με επίστρωση πλεγμάτων MOF προστατεύουν την άνοδο Li προκειμένου να επιτρέπουν την πρακτική χρήση οργανικών οξειδοαναγωγικών μέσων στην κάθοδο [15].

Στα πλαίσια αναζήτησης ελκυστικών πλατφορμών για το σχεδιασμό προηγμένων ηλεκτροδιακών υλικών, έχουν μελετηθεί -συν τοις άλλοις- και τα MOFs. Χάρη στην ποικιλομορφία των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων και στην ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας, τα υλικά που σχετίζονται με τα MOF, όπως τα σύνθετα υλικά αυτών και τα παράγωγα υλικά των MOF, με τις ελεγχόμενες δομές και συνθέσεις προσφέρουν ευκαιρίες για να αντιμετωπιστούν προβλήματα όπως

<sup>2</sup>Ως απόδοση μετ' επιστροφής ορίζεται το ποσοστό της ηλεκτρικής ισχύος που αποθηκεύεται και αργότερα ανακάτται [70].

<sup>3</sup>Στην τεχνολογία των μπαταριών, ως ικανότητα αποφόρτισης ορίζεται το ποσό φορτίου που διέρχεται κατά την εκφόρτιση στο δυναμικό αποκοπής για μία δεδομένη πυκνότητα ρεύματος αποφόρτισης [14].

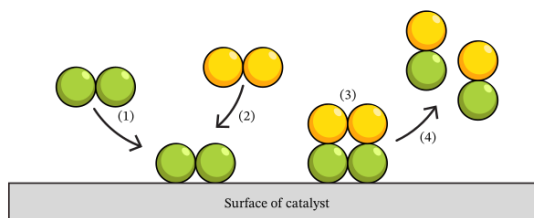
<sup>4</sup>Στην ηλεκτροχημεία, με τον όρο «υπερδυναμικό» περιγράφεται η διαφορά δυναμικού μεταξύ του θερμοδυναμικά καθορισμένου δυναμικού μείωσης μιας ημιαντίδρασης και του δυναμικού στο οποίο παρατηρείται πειραματικά το γεγονός οξειδοαναγωγής. Ο όρος σχετίζεται άμεσα με την απόδοση τάσης ενός στοιχείου [71].

<sup>5</sup>Το Ketjen Black είναι μία μορφή carbon black υψηλής καθαρότητας που ως υλικό είναι εξαιρετικά κατάλληλο για αντιστατικές και ηλεκτροαγωγίμες εφαρμογές [72].

αυτά που προαναφέρθηκαν. Η ενδογενής πορώδης δομή των MOF δίνει τη δυνατότητα εύκολης διεύθυνσης ηλεκτρολυτών και μεταφοράς ιόντων, ενώ τα σχεδιαζόμενα στοιχεία του σκελετού επιτρέπουν την ενσωμάτωση ηλεκτροενεργών θέσεων, γεγονός το οποίο προσφέρει πολυάριθμες δυνατότητες σχετικά με την αναζήτηση υποψήφιων ηλεκτροδιακών υλικών για διαφορετικά συστήματα μπαταριών. Όμως, όπως ένα δίκοπο μαχαίρι, έτσι και η εφαρμογή των υλικών αυτών ενέχει με τη σειρά της άλλα προβλήματα. Παρ' όλο που με τα MOFs περιορίζονται σημαντικά τα προβλήματα, η ασθενής ηλεκτρική αγωγιμότητα των πλεγμάτων, η μικρή φαινόμενη πυκνότητά<sup>6</sup>, και η μη αναστρέψιμη δομική παραμόρφωση κατά τις διαδικασίες φόρτισης/αποφόρτισης, θα μπορούσαν να αποτρέψουν την πρακτική αξιοποίησή τους. Συγκριτικά, τα παράγωγα υλικών των MOF, που προκύπτουν με τη χρησιμοποίηση των ίδιων των πλεγμάτων ως τα πρότυπα υλικά (self-sacrificial templates), διαφαίνεται να έχουν μεγαλύτερες προοπτικές ως ηλεκτροδιακά υλικά, αφού τα περισσότερα εξ' αυτών όχι μόνο κληρονομούν την πορώδη δομή των πρόδρομων ουσιών -δηλαδή των MOF-, αλλά επιπλέον χαρακτηρίζονται από ισχυρή ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται στην οργανική συνιστώσα του υλικού. Συνολικά, η ανάπτυξη των MOF ως ηλεκτροδιακά υλικά συνιστά έναν εκπληκτικό διεπιστημονικό τομέα, όπου οι δυνατότητες και οι προκλήσεις συναγωνίζονται. Στο σχήμα 2.7 απεικονίζεται η ενσωμάτωση των MOF σε μπαταρίες λιθίου-οξυγόνου (Li-O<sub>2</sub>) μαζί με κάποιες πειραματικές καμπύλες που αυτή απέφερε [74, 15].

### 2.2.3 Ετερογενής κατάλυση

Γενικά, ένας καταλύτης χρησιμοποιείται προκειμένου να αυξήσει το ρυθμό μίας χημικής αντίδρασης προς την κατεύθυνση ισορροπίας, χωρίς όμως παράλληλα να καταναλώνεται αισθητά κατά τη διαδικασία. Όσον αφορά στο μηχανισμό της καταλυτικής διαδικασίας, στην ετερογενή κατάλυση ο καταλύτης παρίσταται όντας σε διαφορετική φάση (συνήθως στερεή) από τα αντιδρώντα. Τέτοιοι καταλύτες συνήθως λειτουργούν με την επικάλυψη μίας ενεργής επιφάνειας επί της οποίας λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Οι καταλύτες μπορούν να επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις ακριβώς επειδή έχουν την ικανότητα να αλλάζουν τον τρόπο με τον οποίο τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα. Τα χημικά αντιδρώντα είναι δυνατόν -παρουσία του κατάλληλου καταλύτη- να εξαναγκαστούν να αντιδράσουν με λιγότερη ενέργεια από την προβλεπόμενη. Ο ρόλος του καταλύτη στη διαδικασία αυτή είναι να τη διευκολύνει δεσμεύοντας τα αντιδρώντα μόρια κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης. Αφότου δημιουργήσει τους δεσμούς, ο καταλύτης αποσπάται από τα αντιδρώντα μόρια και αυτά εξελίσσονται σε προϊόντα. Πρακτικά, οι καταλύτες έχουν τις ίδιες χημικές ιδιότητες πριν και μετά από οποιαδήποτε χημική αντίδραση. Οι περισσότεροι χημικοί χρησιμοποιούν μία σχετικά μικρή ποσότητα καταλυτικής ουσίας για τη μεταβολή του ρυθμού αντίδρασης καθώς η ίδια καταλυτική επιφάνεια δύναται να χρησιμοποιηθεί πολλαπλώς χωρίς να αλλοιώνεται. Στο σχήμα 2.8 παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο μία επιφάνεια καταλύτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να αυξήσει την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης μεταξύ των αντιδρώντων μορίων.

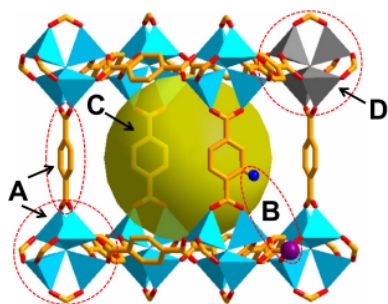


Σχήμα 2.8: Σχηματικά, ο μηχανισμός με τον οποίο η καταλυτική επιφάνεια συνεισφέρει στην επιτάχυνση κάποιας χημικής αντίδρασης [16].

<sup>6</sup>Φαινόμενη πυκνότητα κάποιας σκόνης ονομάζεται το πηλίκο της μάζας αυτής προς τον όγκο που καλύπτει αφότου συμπιεστεί για πεπερασμένο χρονικό διάστημα. Η φαινόμενη πυκνότητα μιας σκόνης αποτελεί μέτρο της τυχαίας δομής πυκνής διάταξης [73].

Η κατάλυση κατέχει, και κατείχε, έναν κεντρικό ρόλο στην ανθρώπινη ανάπτυξη. Η ανθρωπότητα εκμεταλλευόταν τις καταλυτικές διαδικασίες ήδη από την εποχή της αρχαίας Αιγύπτου όπου, με σκοπό να παράξουν αλκοόλ που αργότερα θα το χρησιμοποιούσαν για την παραγωγή ποτών ή ως συντηρητική ουσία, η κατάλυση ήταν μία ευρέως διαδεδομένη διεργασία. Με το πέρασμα των ετών, η κατάλυση υιοθετήθηκε από τους Έλληνες, τους Ρωμαίους, και από τις ισλαμικές αυτοκρατορίες, ενώ αργότερα αυτή αποτέλεσε τη βασική κινητήρια δύναμη για τη γεωργική επανάσταση μέσω της ελεγχόμενης σύνθεσης της αμμωνίας, αλλά και για τη βιομηχανική επανάσταση αφού επέτρεψε την παραγωγή μεγάλης κλίμακας βασικών χημικών ουσιών όπως το θειικό οξύ. Στις μέρες μας, οι καταλύτες (ειδικά οι στερεοί) χρησιμοποιούνται παγκοσμίως για την παρασκευή πάνω από 10.000 προϊόντων με συνολική αξία που υπερβαίνει τα \$10 τρισεκατομμύρια κάθε χρόνο και ευθύνεται για το 15% του παγκόσμιου ΑΕΠ.

Από τα παραπάνω οικονομικά δεδομένα δεν είναι δύσκολο να αντιληφθεί κανείς το λόγο για τον οποίο η έρευνα γύρω από την κατάλυση απασχολεί σε τρομερό βαθμό τους τομείς της χημείας, της επιστήμης υλικών, αλλά και της χημικής μηχανικής. Εξίσου απλό είναι για κάποιον να φανταστεί ότι εφόσον οι μεταλλο-οργανικοί σκελετοί έχουν προκαλέσει τέτοιο ενδιαφέρον



Σχήμα 2.9: Οι περιοχές ενεργών καταλυτικών σημείων σε πλέγματα MOF: (A) περιοχές επί των μεταλλικών συμπλεγμάτων και των οργανικών συνδετών, (B) εμβόλιμα σημεία που προστίθενται έπειτα από μορφοποίηση του πλέγματος, (C) ενθυλακωμένες περιοχές σε σύνθετα MOF, (D) περιοχές που προκύπτουν έπειτα από θερμική/χημική μετατροπή [17].

στο χώρο της επιστήμης υλικών, ήταν μόνο θέμα χρόνου για αυτούς να αναλυθούν υπό το πρίσμα των καταλυτικών τους ιδιοτήτων. Πράγματι, υπολογίζεται ότι μέχρι σήμερα έχουν δημοσιευθεί πάνω από 8.000 άρθρα και περισσότερες από 100 τεχνικές σχετικά με την εφαρμογή των MOF στην κατάλυση.

Είναι πολλά τα χαρακτηριστικά των MOF που, τουλάχιστον θεωρητικά, προσδίδουν ισχυρές προοπτικές για τη χρήση τους στην ετερογενή κατάλυση. Το αυξημένο εμβαδόν εσωτερικής επιφάνειας και η μεγάλη πυκνότητα ενεργών θέσεων αναμφίβολα συμβάλλουν καθοριστικά στους υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης ανά μονάδα όγκου. Επιπλέον, το γεγονός ότι υπάρχει η δυνατότητα για συνθετική και μετα-συνθετική τροποποίηση των MOF για την προσθήκη συμπληρωματικών καταλυτικών ομάδων, επιτρέπει την κατάλυση από πολυάριθμες λειτουργικές ομάδες, ενώ επιτρέπει και τη δι-λειτουργική<sup>7</sup> αλλά και τη διαδοχική κατάλυση<sup>8</sup>. Τέλος, τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα παρέχουν τη δυνατότητα κατάλληλου χειρισμού της δομής των πόρων με α-

<sup>7</sup> Η διλειτουργική κατάλυση αφορά στη χρήση δομικώς ορισμένων και χαμηλού μοριακού βάρους μορίων που χαρακτηρίζονται από δύο διακριτές λειτουργικές ομάδες οι οποίες μεταβάλλουν την αντιδραστικότητα και/ή εκλεκτικότητα κάποιας αντίδρασης ενδιαφέροντος [75].

<sup>8</sup> Η διαδοχική κατάλυση αναφέρεται σε τεχνική της χημείας κατά την οποία χρησιμοποιούνται διάφοροι καταλύτες (συνήθως δύο) με σκοπό να παράξουν ένα προϊόν το οποίο δεν θα ήταν δυνατό να παραχθεί με τη χρήση ενός μόνο καταλύτη [76].

<sup>9</sup> Καταλυτική αντίδραση η οποία εξαρτάται από τη δομή του πορώδους του καταλύτη καθώς και από το μέγεθος των αντιδρώντων και προϊόντων μορίων [77].

ενεργών σημείων που μπορούν να προκύψουν κατόπιν κατάλληλου χειρισμού.

Καταλαβαίνουμε επομένως ότι η ταχεία ανάπτυξη της έρευνας γύρω από τις καταλυτικές ιδιότητες των MOF δικαιολογείται απόλυτα εάν αναλογιστεί κανείς τα παραπάνω ξεχωριστά χαρακτηριστικά. Εντούτοις, οι καταλυτικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας για τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα εξακολουθούν να στερούνται πρακτικής χρήσης εξαιτίας κάποιων περιορισμών που επιβάλλει η ενδογενής δομή αυτών. Αρχικά, οι οργανικές μονάδες του σκελετού των MOF επιφέρουν περιορισμένη σταθερότητα στο σύστημα η οποία υπονομεύει σημαντικά τη χρησιμότητα των πλεγμάτων. Πέραν της ελλιπούς σταθερότητας των οργανικών συνδετών, η πρακτική χρήση των MOF δυσχεραίνεται από το γεγονός ότι μερικά αντιδρώντα και προϊόντα αντιδρούν με τα πλέγματα προκαλώντας έτσι τη μερική διάλυση του μοριακού συγκροτήματος. Επιπλέον, με την επιλεκτική καύση των οργανικών αποθεμάτων -χωρίς την παράλληλη καταστροφή των MOF-, τα οργανικά συστατικά των καταλυτικών σκελετών περιορίζουν τις ευκαιρίες αναγέννησης τούς [78, 79].

Ο κατάλογος με τα πεδία εφαρμογών στα οποία τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν είναι τεράστιος. Πέρα από τις προαναφερθείσες, τα MOFs με τις ιδιαίτερες ιδιότητες που τα χαρακτηρίζουν διαφαίνεται να είναι η λύση σε εφαρμογές που απλώνονται από τους αισθητήρες, τη βιοαπεικόνιση, και τον καθαρισμό υδάτινων πόρων και πυρηνικών αποβλήτων, μέχρι τη χορήγηση φαρμάκων και εμβολίων, τη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης σε συστήματα ψύξης, καθώς και την αποθήκευση τροφίμων. Η παραπάνω παράθεση των τριών ενδεικτικών εφαρμογών είναι μόνο η κορυφή του παγόβουνου όσον αφορά στη χρησιμότητα των MOF για τις ανάγκες της επιστημονικής και βιομηχανικής κοινότητας.

Έχοντας αναλύσει συντόμως στα δύο πρώτα κεφάλαια το επιστημονικό και τεχνολογικό πλαίσιο που χαρακτηρίζει τα MOFs ως κατηγορία υλικών, επιλέγουμε για τη συνέχεια να επικεντρωθούμε σε δύο ειδικές κατηγορίες μεταλλο-οργανικών σκελετών οι οποίες μας απασχόλησαν εκτενώς -αποκλειστικά για την ακρίβεια- για την παρούσα διπλωματική εργασία. Αυτές δεν είναι άλλες από τα MOFs σπάνιων γαιών καθώς και τα ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα.

## Rare-Earth MOFs

### 3.1 Οι σπάνιες γαίες σε ρόλο κόμβων

Μία υποκατηγορία μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο από τη σκοπιά της τοπολογίας τους, όσο και από πλευράς εφαρμογών, είναι αυτά που θεμελιώνονται σε μεταλλικούς κόμβους σπάνιων γαιών. Ως γνωστόν, στην ομάδα των μετάλλων σπάνιων γαιών -στους «σπόρους της τεχνολογίας» όπως συνηθίζουν οι Ιάπωνες να αποκαλούν την ομάδα αυτή [80]- περιλαμβάνονται τα 15 στοιχεία της λανθανιδικής σειράς, καθώς επίσης και το ύτριο (Y) με το σκάνδιο (Sc), τα οποία να μεν δεν ανήκουν στη σειρά των λανθανιδών, παρουσιάζουν όμως παρόμοια χημική συμπεριφορά. Η θέση των συνολικά 17 σπάνιων μεταλλικών γαιών [1] επί του περιοδικού πίνακα απεικονίζονται στο σχήμα 3.1.

Οι σπάνιες αυτές γαίες προέρχονται από κοινά μεταλλευτικά αποθέματα και ήδη έχουν προσαρμοστεί και χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως είναι οι ηλεκτρονικές συσκευές, τα χρώματα υψηλής απόδοσης, η ελεγχόμενη φωταύγεια, η οργανική/ενεργειακή/περιβαλλοντική κατάλυση, όπως επίσης και η παρασκευή υαλο-κεραμικών υλικών [81]. Όσον αφορά στη χημεία συναρμογής των RE-μετάλλων, αυτή χαρακτηρίζεται από εξαιρετική ποικιλομορφία, με μικρές μόνο ενεργειακές διαφορές μεταξύ των ατόμων με διαφορετικό αριθμό συναρμογής και διαφορετική γεωμετρία, με τη γεωμετρία να καθορίζεται κυρίως από τα στερεικά φαινόμενα<sup>1</sup> στους συνδέτες. Παρόλο που το γεγονός αυτό μπορεί να ανεβάσει αρκετά το βαθμό δυσκολίας σχετικά με την πρόβλεψη νέων δομών MOF, παράλληλα ανοίγουν το δρόμο προς την ανακάλυψη πολυάριθμων νέων μεταλλο-οργανικών σκελετών, οι οποίοι δομούνται από ένα εκτεταμένο πλήθος μεταλλικών κόμβων. Μάλιστα, σε κάποιες περιπτώσεις, τα νέα αυτά πλέγματα χαρακτηρίζονται από δίκτυα υψηλής συνδεσιμότητας και διαθέτουν την εκπληκτική ικανότητα να συγχωνεύουν πολλαπλά δίκτυα με τη χρήση ενός και μόνο μετάλλου. Σε αντίθεση με τα στοιχεία του τομέα  $d$  του περιοδικού πίνακα, τα μέταλλα σπάνιων γαιών, όπου τα εξώτερα ηλεκτρόνια τοποθετούνται στην εσωτερική στιβάδα  $4f$ , επιδεικνύουν μοναδικές ηλεκτρονιακές ιδιότητες ακριβώς λόγω της  $4f$  διάταξής τους. Δεδομένου ότι τα  $4f$  τροχιακά θωρακίζονται από το εξωτερικό περιβάλλον με τη συμβολή των τροχιακών  $5s$  και  $5p$ , τα RE-μέταλλα διαθέτουν εξέχουσες ηλεκτρονιακές και μαγνητικές ιδιότητες οι οποίες παραμένουν σχεδόν ανεπηρέαστες

<sup>1</sup> Στην επιστήμη της Χημείας, ως στερεικό φαινόμενο ονομάζεται η επιρροή στην πορεία ή το ρυθμό μίας αντίδρασης η οποία καθορίζεται από το γεγονός ότι όλα τα άτομα εντός ενός μορίου καταλαμβάνουν κάποιο χώρο, και ως εκ τούτου κάποιες συγκρούσεις ευνοούνται και κάποιες όχι. Όταν τα άτομα βρεθούν σε κοντινή απόσταση, ανακύπτει ένα ενεργειακό κόστος λόγω της επικάλυψης των ηλεκτρονιακών νεφών, το οποίο ενδέχεται να επηρεάσει την προτιμώμενη διαμόρφωση και αντιδραστικότητα του μορίου. Συχνά, τα στερεικά φαινόμενα αντιπαραβάλλονται με τα ηλεκτρονιακά φαινόμενα για την ανάλυση της χημικής αντιδραστικότητας [82].

## Periodic table of the elements

group	1*	2											13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
lanthanoid series	6	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
actinoid series	7	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

\*Numbering system adopted by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). © Encyclopædia Britannica, Inc.

Σχήμα 3.1: Ο πλήρης περιοδικός πίνακας όπου με κόκκινα πλαίσια έχουν σημειωθεί τα 17 στοιχεία που απαρτίζουν την ομάδα των σπάνιων μεταλλικών γαιών [18].

ακόμη και μετά τη γεφύρωση με τους οργανικούς συνδέτες. Ως εκ τούτου, οι σπάνιες γαίες αποδεικνύονται ιδιαίτερα αποδοτικές σε εφαρμογές όπως η κατάλυση που προαναφέραμε, αφού λόγω της ημισυμπληρωμένης εσωτερικής στιβάδας  $4f$ , μπορούν με ευκολία είτε να λάβουν είτε να χάσουν ένα ηλεκτρόνιο, και έτσι να συμβάλλουν καθοριστικά στη μεταφορά φορτίου κατά την καταλυτική αντίδραση.

Με τη συνετή μορφοποίηση των μεταλλικών κόμβων και οργανικών συνδετών που επεξεργάζομαστε για την εκάστοτε μελέτη είναι δυνατό να συναρμολογηθούν RE-MOFs σε συναρπαστικά δομικά συγκροτήματα, με ποικίλα και πολύπλοκα τοπολογικά χαρακτηριστικά, για τα οποία οι δυνατότητες ανάπτυξης λειτουργικών υλικών θα είναι ατελείωτες. Παραδείγματος χάριν, η χρήση μεταλλικών κόμβων σπάνιων γαιών ως αρθρώσεις για τα πλέγματα προμηνύεται ως πολλά υποσχόμενη για την παρασκευή φωταυγών πολυ-λειτουργικών υλικών που θα αξιοποιηθούν σε εφαρμογές εκπομπής λευκού φωτός, χημικών αισθητήρων, και απεικόνισης βιολογικών ιστών, λόγω των άφθονων ενεργειακών επιπέδων των κατιοντικών γαιών. Επιπρόσθετα, τα κατιόντα των σπάνιων γαιών χαρακτηρίζονται από διάφορους αριθμούς και δομές συναρμογής, οι οποίοι μπορούν να αποφέρουν ακόρεστες περιοχές συναρμογής κατά την παρασκευή των πλεγμάτων από τους ερευνητές. Οι εν λόγω περιοχές είναι δυνατό να συνταχθούν από μόρια διαλύτη όπως το νερό ( $H_2O$ ) και η  $N,N$ -διμεθυλοφορμαμίδη (DMF), και αναμένεται να συμβάλλουν στην καταλυτική δράση, όπως οι περιοχές οξέων κατά Lewis στην οργανική κατάλυση. Τέλος, ο συνδυασμός των RE-MOFs με άλλα μεταλλικά είδη μπορούν να ευνοήσουν τη φωτοκατάλυση και τη θερμική κατάλυση χάρη στην ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση και στα συνεργιστικά φαινόμενα από την εκάστοτε δομή συναρμογής.



## Zeolitic-Imidazolate Frameworks

### 4.1 Από τους ζεόλιθους στα ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα

Εν γένει, τα ζεολιθικά υλικά συνιστούν μία ομάδα τρισδιάστατων, μικροπορώδων, κρυσταλλικών στερεών με καλά ορισμένες δομές οι οποίες σε ένα τυπικό πλέγμα περιέχουν αργίλιο, πυρίτιο και οξυγόνο, με τα άτομα αργιλίου και πυριτίου που περιέχουν τα υλικά αυτά να συντάσσονται σε τετραεδρικές διατάξεις οι οποίες γεφυρώνονται ομοιοπολικά μεταξύ τους με τα άτομα οξυγόνου [83]. Στο σχήμα 4.1 απεικονίζεται η τυπική δομή ενός ζεόλιθου με τα κόκκινα άτομα να αναπαριστούν το οξυγόνο και τα λευκά τα άτομα θείου ή αλουμινίου. Όσον αφορά στην προέλευση του όρου «ζεόλιθος», που προκύπτει από το συνδυασμό των λέξεων «ζέω» -δηλαδή βράζω- και λίθος, αυτός πρωτοδιατυπώθηκε από τον Σουηδό ορυκτολόγο Alex F. Cronstedt το 1756 ο οποίος ανακάλυψε τον πρώτο ζεόλιθο (στιλμιπίτης) και παρατήρησε ότι κατά τη θέρμανση του υλικού απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες ατμού [84]. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των ζεόλιθων είναι το γεγονός ότι στους πόρους των ζεόλιθων εντοπίζονται κατιόντα και μόρια νερού. Επιπλέον, σημαντικό πλεονέκτημα των υλικών αυτών είναι ότι λόγω της τυπικής και αναπαραγωγίσιμης δομής τους, συμπεριφέρονται με προβλέψιμο τρόπο.

Παρόλο που οι ζεολιθικές δομές μπορούν να προκύψουν και τεχνητά με τις συνθετικές μεθόδους ενός εργαστηρίου, έχοντας ήδη παρασκευαστεί πάνω από 150 πλέγματα, αυτές εμφανίζονται αυθύπαρκτες και στη φύση με περίπου 50 διαφορετικές μορφές. Εκατομμύρια χρόνια πριν, οι φυσικοί ζεόλιθοι σχηματίστηκαν όταν από τα ηφαίστεια εξερράγησαν τεράστιες ποσότητες τέφρας -η οποία κατά βάση πρόκειται για μία ομάδα αλουμινο-πυριτικών αλκαλίων και αλκαλικών γαιών. Με τους ανέμους να την παρασέρνουν, ένα μεγάλο μέρος κατακάθισε και δημιουργήθηκαν έτσι παχιά στρώματα τέφρας. Σε κάποιες περιπτώσεις η τέφρα κατέληξε σε λίμνες, ενώ σε άλλες το νερό διείσδυσε μέσα στα στρώματα που είχαν δημιουργηθεί στην επιφάνεια. Σε κάθε περίπτωση, η χημική αντίδραση της ηφαιστειακής τέφρας με το αλμυρό νερό είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των φυσικών δομών του ζεόλιθου. Θα πρέπει εδώ να υπογραμμιστεί ότι οι ζεόλιθοι είναι από



Σχήμα 4.1: Η τυπική δομή ενός ζεόλιθου [19].

τα ελάχιστα αρνητικά φορτισμένα (Si: ηλεκτρικά ουδέτερο, Al: αρνητικά φορτισμένο) φυσικά ορυκτά που προκύπτουν στη φύση [85, 83].

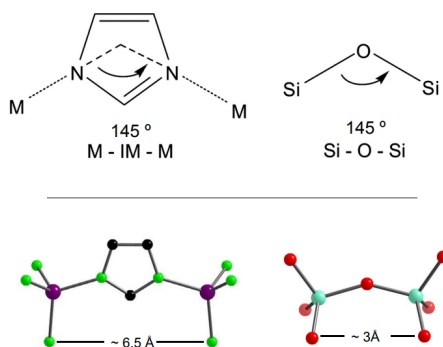
Στους ζεόλιθους, με τη συμπαγή, τρισδιάστατη δομή κυψέλης που διαθέτουν, δημιουργείται ένα δίκτυο διασυνδεδεμένων δρόμων εντός των οποίων το νερό μετακινείται ελεύθερα, χωρίς να επηρεάζει τη στιβαρότητα του πλέγματος. Επιπρόσθετα, ακόμα μία χαρακτηριστική ιδιότητα της ζεολιθικής δομής αφορά στο μέγεθος των πόρων και των καναλιών τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετική ομοιομορφία, επιτρέποντας έτσι στον κρύσταλλο να δρα ως ένα μοριακό κόσκινο. Τέλος, σχετικά με τα κατιόντα που εντοπίζονται εντός του κρυστάλλου, αυτά μπορεί να είναι ιόντα καλίου (K) και ασβεστίου (Ca), ή και διάφορα ακόμη θετικά φορτισμένα ιόντα. Φυσικά, εντός του κρυστάλλου μπορούν να βρεθούν μόνο τα στοιχεία με μέγεθος που επιτρέπουν να διαπεράσει τους πόρους του σκελετού. Από την εποχή ανακάλυψής τους, δεν υπήρχε αμφιβολία ότι τα μοριακά αυτά κόσκινα θα έβρισκαν εφαρμογή σε διάφορες όψεις καθημερινών αναγκών. Μάλιστα, οι Ρωμαίοι ήταν οι πρώτοι που αξιοποίησαν αποδοτικά τους ζεόλιθους, όταν πριν από πάνω από 2000 χρόνια χρησιμοποίησαν τις δομές αυτές ως τις καθαριστικές ουσίες των υδραγωγείων τους. Στη σύγχρονη εποχή, αρκετά ζεολιθικά υλικά είχαν εισέλθει στο χώρο της βιομηχανίας ήδη από τη δεκαετία του '70 προκειμένου να απομακρύνουν την αμμωνία και τη ραδιενέργεια από τα λύματα.

Συνεπώς καταλαβαίνουμε ότι οι ζεόλιθοι αποτελούν ένα από τα πιο σημαντικά συνθετικά προϊόντα της ανθρωπότητας, γεγονός το οποίο αποτυπώνεται και στην παγκόσμια οικονομία αφού τα εν λόγω υλικά καταλαμβάνουν ένα μεγάλο μέρος αυτής. Πράγματι, η αξία των αλουμινοπυριτικών αυτών υλικών εκτιμήθηκε γύρω στα \$5 δισεκατομμύρια το 2019 και αναμένεται να αγγίξει τα \$6 δισεκατομμύρια μέχρι το 2026 με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης (Compound Annual Growth Rate -CAGR)<sup>1</sup> 2.6% κατά την περίοδο πρόγνωσης 2020-2026. Όντας φιλικό προς το περιβάλλον, οι συνθετικοί ζεολίτες χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή απορρυπαντικών προϊόντων -αντί των δυνητικά επικίνδυνων φωσφορικών αλάτων- ως ακατέργαστα υλικά, ενώ παράλληλα βρίσκουν εφαρμογή και ως καταλύτες στην πετρελαιοχημική βιομηχανία. Επι-

πλέον, χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο στην υδροπυρόλυση και στην καταλυτική πυρόλυση πετρελαίου [88].

Ένας διακαής όμως πόθος της έρευνας γύρω από τη ζεολιθική χημεία, υπήρξε η δημιουργία μίας δομής στην οποία μεταλλικά ιόντα και λειτουργικές οργανικές μονάδες θα αποτελούν διάσπαστο μέρος του πλέγματος. Η εξέλιξη αυτή, λόγω της ευελιξίας που παρέχουν τα τμήματα των μεταλλικών ιόντων και των οργανικών μονάδων όσον αφορά στην αντικατάστασή τους, εθεωρείτο το βήμα κλειδί για την περαιτέρω διεύρυνση των ιδιοτήτων και των πεδίων εφαρμογής των ζεολιθικών σκελετών.

Ένα από τα μεγάλα άλματα προς τη διεύρυνση των ζεολιθικών πλεγμάτων έλαβε χώρα όταν παρατηρήθηκε ότι η γωνία δεσμού των 145° των Si-O-Si στις τετραεδρικές ομάδες SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup> των ζεόλιθων, συμπίπτει ικανοποιητικά με τη γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί της μορφής M-Im-



Σχήμα 4.2: Οι γωνίες -και τα μήκη- δεσμού των Si-O-Si και M-Im-M [20].

ρατηρήθηκε ότι η γωνία δεσμού των 145° των Si-O-Si στις τετραεδρικές ομάδες SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup> των ζεόλιθων, συμπίπτει ικανοποιητικά με τη γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί της μορφής M-Im-

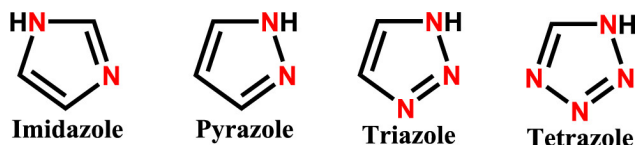
<sup>1</sup>Ο σύνθετος ετήσιος ρυθμός ανάπτυξης αποτελεί έναν ειδικό όρο του επιχειρησιακού και επενδυτικού κλάδου, και αφορά στο ρυθμό γεωμετρικής πρόοδου που παρέχει έναν σταθερό ρυθμό επιστροφής για κάποια συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Σημειώνεται ότι ως ρυθμό επιστροφής ορίζεται το καθαρό κέρδος -ή απώλεια- μίας επένδυσης επί ενός χρονικού διαστήματος, ο οποίος εκφράζεται ποσοστιαία επί του αρχικού κόστους της επένδυσης [86, 87].

M, όπου  $M = \{Zn, Co\}$  και Im ένα ιμιδαζόλιο. Ακριβώς η ταύτιση αυτή ήταν που άνοιξε το δρόμο για την κατασκευή των ζεολιθικών-ιμιδαζολικών πλεγμάτων (ZIFs), με τοπολογίες που βασίζονταν σε αυτές των τετραεδρικών ζεόλιθων.

## 4.2 Δομές Ζεολιθικών Πλεγμάτων

### 4.2.1 Ζεολιθικο-Ιμιδαζολικά Πλέγματα

Όπως ήδη αναφέραμε, οι ιμιδαζολικοί δακτύλιοι μπορούν να γεφυρώσουν τετραεδρικά μεταλλικά κέντρα -με ενώσεις της μορφής M-Im-M- με γωνίες κοντά στις  $145^\circ$ . Η γεωμετρική αυτή ιδιότητα των ιμιδαζολικών ομάδων δεν πληρούται ούτε από τις τριαζολικές, αλλά ούτε και από τις τετραζολικές δομές (σχήμα 4.3), ανάγοντας έτσι τις ιμιδαζολικές βάσεις σε

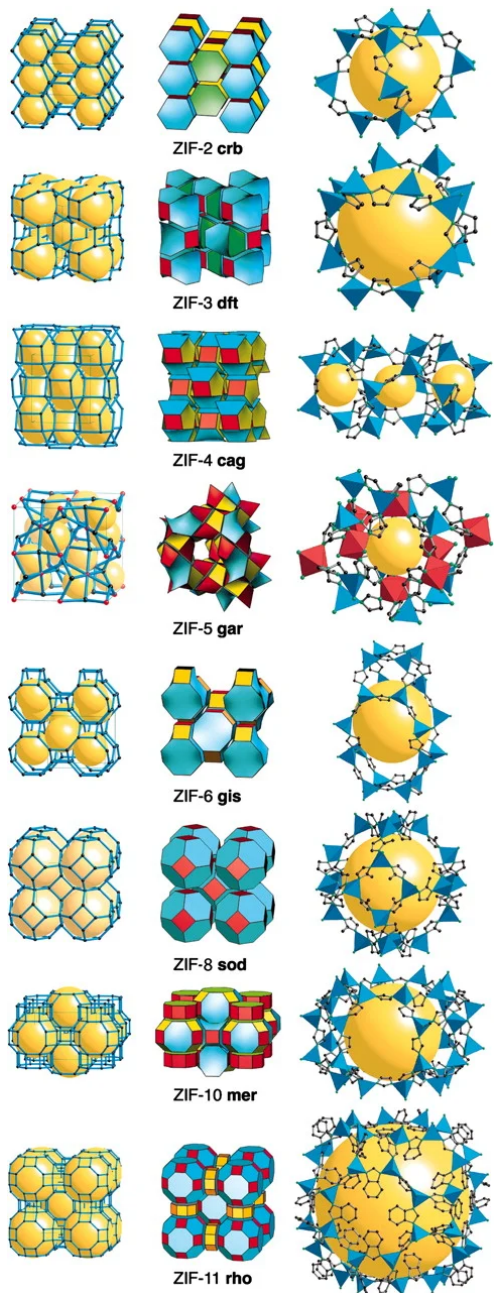


Σχήμα 4.3: Οι μοριακές δομές του ιμιδαζολίου, του τριαζολίου, και του τετραζολίου. Επιπλέον, απεικονίζεται και το δομικό ισομερές του ιμιδαζολίου, πυραζόλιο [21].

ιδανικούς συνδέτες για τετραεδρικές, ζεολιθικού τύπου τοπολογίες. Ο συνδυασμός των παραγών του ιμιδαζολικού δακτυλίου με τετραεδρικούς μεταλλικούς κόμβους αποφέρει το σχηματισμό ενός εκτεταμένου εύρους διαφορετικών δομών ZIF. Φυσικά, τα ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα, όπως και τα μεταλλο-οργανικά, παρουσιάζουν ένα αρκετά δυναμικό προφίλ στη συζήτηση περί εφαρμογών. Ο ισχυρός δεσμός μεταξύ του φορτισμένου ιμιδαζολικού συνδέτη και του μεταλλικού κέντρου -σε συνδυασμό βέβαια με την υδρόφοβη φύση των ZIF- έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα του κρυστάλλου, ενώ η τετραεδρική δομή των κόμβων συμβάλλει καθοριστικά στη μηχανική και αρχιτεκτονική σταθερότητα. Οι εν λόγω ιδιότητες, που παράλληλα ενισχύονται και από τη δυνατότητα χημικής μορφοποίησης που συνοδεύει τα απότοκα υλικά της δικτυωτής χημείας, καθιστούν τα ZIFs αρκετά ενδιαφέροντα συστήματα για πεδία εφαρμογών όπως η προσρόφηση αερίων, ο διαχωρισμός αερίων, και η κατάλυση [89, 22, 90].

Εφόσον η ενεργητικά πιο ευνοϊκή χωρική διάταξη για το συνδυασμό των τετραεδρικών μεταλλικών κόμβων και των ιμιδαζολικών μονάδων είναι και η πιο πυκνή, τα πρώτα ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα που παρασκευάστηκαν είχαν περιοριστεί σε μη πορώδεις, πυκνές δομές. Με την εξέλιξη όμως των συνθετικών μεθόδων των ZIFs, που επέτρεψε τη δημιουργία πορώδων πλεγμάτων που συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά τόσο από τα MOF, όπως την πορωσιμότητα με δυνατότητα μορφοποίησης, τη δομική ευελιξία, και τη λειτουργικότητα της εσωτερικής επιφάνειας, όσο και από τους ζεόλιθους, όπως τη χημική και θερμική σταθερότητα, γρήγορα η έρευνα γύρω από τα υλικά αυτά εντατικοποιήθηκε [91]. Σε αντίθεση με τους πόρους «δίχως τοιχώματα» (εφόσον ο εσωτερικός χώρος περικλείεται από πολυμεταλλικούς κόμβους και οργανικούς συνδέτες παρά από συνεχείς διαπεράστους τοίχους όπως στα παραδοσιακά πορώδη υλικά) [92] των MOF καρβοξυλικών βάσεων, οι ZIF δομές τυπικά απαρτίζονται από κελιά που συντίθενται από πολλαπλούς συγχωνευμένους δακτύλιους μεταλλικών κόμβων που ενώνονται με ιμιδαζολικούς συνδέτες. Ως εκ τούτου, το άνοιγμα των πόρων των πλεγμάτων υπαγορεύεται από το μέγεθος των δακτυλίων που θεμελιώνουν τους κλωβούς και επομένως είναι συχνά σχετικά μικρό. Η εκάστοτε αρχιτεκτονική των κλωβών αυτών, σε συνδυασμό με τη χρήση ενός σχετικά μικρού σε μέγεθος ιμιδαζολικού συνδέτη, ενισχύουν τα πλέγματα με μηχανική και αρχιτεκτονική σταθερότητα, καθώς και με τη δυνατότητα υποστήριξης μόνιμης πορωσιμότη-

τας [93]. Πράγματι, τα ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα συχνά υπερνικούν σε σταθερότητα τα άλλα μεταλλο-οργανικά υλικά, όπως για παράδειγμα το πλέγμα ZIF-8 το οποίο διατηρεί τόσο την κρυσταλλικότητα όσο και το πορώδες κατά την αναρροή<sup>2</sup> σε νερό, σε αλκαλικά διαλύματα, ή και σε οργανικούς διαλύτες επί ενός εκτεταμένου χρονικού διαστήματος. Στο σχήμα 4.4 απεικονίζονται διάφορες περιπτώσεις ζεολιθικο-ιμιδαζολικών σκελετών με ποικίλες τοπολογίες.



Σχήμα 4.4: Σκελετοί διαφόρων ZIF [22].

Όσον αφορά στη λειτουργικότητα του ιμιδαζολικού συνδέτη, οι τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επίτευξη αυτής είναι παρόμοιες με αυτές των MOF. Η διαδικασία της προ-συνθετικής τοποθέτησης λειτουργικών ομάδων στον ιμιδαζολικό συνδέτη όχι μόνο προσδίδει λειτουργικότητα στη δομή, αλλά προσδίδει επίσης και τη στερική απαίτηση της λειτουργικότητας που προσαρτάται στο συνδέτη. Επιπλέον, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι και η θέση του συνδέτη επηρεάζει σημαντικά το πλέγμα που σχηματίζεται κατά τη δικτύωση.

#### 4.2.2 Άλλα Ζεολιθικά-Μεταλλοοργανικά Πλέγματα (Z-MOFs)

Για να είμαστε ακριβείς, είναι απαραίτητο να υπογραμμίσουμε ότι τα ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα δεν αποτελούν τη μόνη κατηγορία μεταλλοοργανικών πλεγμάτων με ζεολιθική δομή. Πέρα από τα ZIFs, υπάρχει και η ομάδα των Z-MOFs που συμπληρώνει αυτήν την κατηγορία. Για την ομάδα αυτή των Z-MOFs ενδεικτικά αναφέρουμε ότι τυπικά κατασκευάζονται από ιμιδαζόλια λειτουργικότητας καρβοξυλίων ή από μονάδες πυριμιδίνης, και τετραεδρικά συντονισμένους μονο-μεταλλικούς κόμβους που ενώνονται σχηματίζοντας τετραεδρικές δομές. Σε αντίθεση με τις αντιδράσεις σχηματισμού των MOF που βασίζονται σε πολυπύρηνες δευτερεύουσες δομικές μονάδες, ο σχηματισμός των Z-MOFs συχνά απαιτεί την παρουσία ενός παράγοντα διεύθυνσης δομής (structure directing agent -SDA) όπου με τη μίξη ίδιων συστατικών να είναι δυνατό να οδηγήσει σε διαφορετικές τοπολογίες, ανάλογα με τον SDA που χρησιμοποιήθηκε. Υπογραμμίζεται ότι οι παράγοντες διεύθυνσης δομής είναι ενώσεις που χρησιμοποιούνται κατά τη σύνθεση ζεολιθικών δομών προκειμένου να καθοδηγήσουν τη διαδικασία προς το σχηματισμό συγκεκριμένων πόρων και καναλιών [84].

<sup>2</sup>Η αναρροή είναι μια τεχνική που περιλαμβάνει τη συμπύκνωση ατμών και την επιστροφή αυτού του συμπυκνώματος στο σύστημα από το οποίο προήλθε. Χρησιμοποιείται κυρίως σε βιομηχανικές και εργαστηριακές αποστάξεις, αλλά και στη χημεία για την παροχή ενέργειας σε αντιδράσεις για μεγάλο χρονικό διάστημα. [94].

## Τεχνικές Φασματοσκοπίας

### 5.1 Φασματοσκοπία Raman

Το 1928, ο Ινδός φυσικός Sir Chandrasekhara Venkata Raman (σχήμα 5.1) ανακάλυψε ότι ένα μικρό μέρος της ακτινοβολίας στο ορατό που σκεδάζεται από κάποια μόρια, διαφέρει από την ακτινοβολία της προσπίπτουσας δέσμης, ενώ, ακόμη, ο ίδιος διαπίστωσε ότι οι αλλαγές στο μήκος κύματος εξαρτώνται από τη χημική δομή των μορίων που ευθύνονται για τη σκέδαση. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποίησε ήταν η ηλιακή. Για την ανακάλυψη αυτή καθώς και για τη συστηματική μελέτη γύρω από αυτήν, το 1931 -μόλις τρία χρόνια μετά την αρχική τού έρευνα- ο Raman απέσπασε το βραβείο Νόμπελ Φυσικής [95]. Μάλιστα, ο ίδιος ήταν τόσο σίγουρος για την απονομή του βραβείου προς το πρόσωπο του που έκανε προ-κράτηση δύο εισιτηρίων προκειμένου να ταξιδέψει με πλοίο από τη Βομβάη μέχρι τη Στοκχόλμη και να μπορέσει να παραβρεθεί στην τελετή απονομής των βραβείων [96].

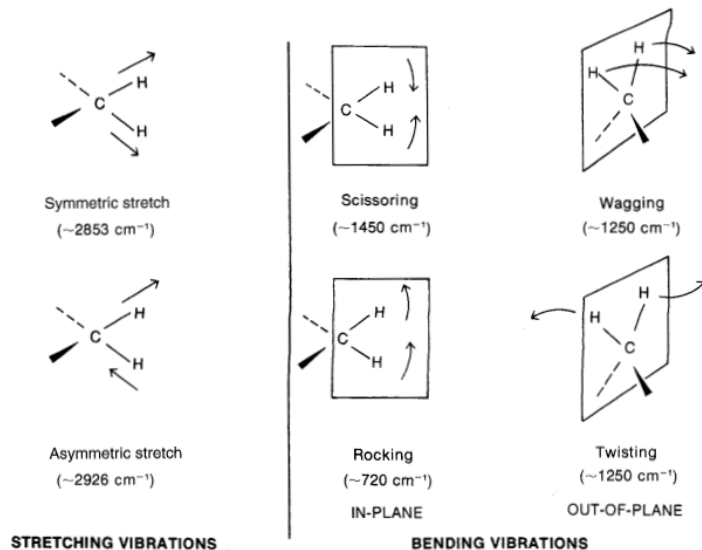
Για λόγους πληρότητας όσον αφορά στο ιστορικό πλαίσιο, να τονίσουμε ότι η ιδιότητα μίας προσπίπτουσας δέσμης φωτός να σκεδάζεται σε συχνότητες σημαντικά διαφορετικές από την αρχική, προβλέφθηκε θεωρητικά από τον Smekal το 1923. Πέντε χρόνια μετά τη συμβολή του Smekal, οι πρώτες παρατηρήσεις του φαινομένου πραγματοποιήθηκαν από τους Raman και Krishnan σε υγρά, ενώ για τη μελέτη σε κρυστάλλους πρωτοπόρησαν οι Landsberg και Mandelstam. Αργότερα, το 1934 ο Placzek ήταν αυτός που παρέθεσε την πλήρη θεωρητική ανάλυση του φαινομένου [28].

Όπως είναι εν γένει γνωστό, η πιο άμεση μέθοδος παρατήρησης των δονητικών μεταβάσεων των μορίων είναι μέσω απορρόφησης -ή εκπομπής- υπέρυθρης (IR) ακτινοβολίας. Παραδείγματος χάριν, στο σχήμα 5.2 απεικονίζονται οι δονητικές κινήσεις της ομάδας του μεθυλενίου ( $\text{CH}_2$ ). Όμως, η αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υπόκειται σε κανόνες επιλογής, και ως εκ τούτου ένα σημαντικό πλήθος δονήσεων δεν θα αποτυπωθεί στις ζώνες απορρόφησης -ή εκπομπής- στο υπέρυθρο φάσμα. Η ενεργή απόκριση του υλικού κατά την ακτινοβολή στο υπέρυθρο προϋποθέτει τη μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου για κάποιον δεδομένο κανονικό τρόπο δόνησης. Κατά συνέπεια, κινήσεις όπως η δόνηση επιμήκυνσης ενός δια-



Σχήμα 5.1: Ο Sir C. V. Raman [23].

τομικού μορίου ίδιων πυρήνων (όπως τα H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, κ.α.) ή οι απόλυτα συμμετρικές δονήσεις μεγαλύτερων μορίων που διαθέτουν κέντρο συμμετρίας, καθώς και οποιαδήποτε άλλη δονητική κίνηση που να μην προκαλεί μεταβολή στην ηλεκτρική διπολική ροπή, αδυνατούν να απορροφήσουν ή να εκπέμψουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και καλούνται «ανενεργές κατά IR». Έτσι, προκειμένου να καταγραφούν και οι εν λόγω δονήσεις, είναι απαραίτητο η μελέτη να επικεντρωθεί στην περίπτωση της ανελαστικής σκέδασης του φωτός -δηλαδή στην περίπτωση της σκέδασης Raman.



Σχήμα 5.2: Οι δονητικές κινήσεις που αντιστοιχούν στην ομάδα του μεθυλενίου με τους κυματαριθμούς που αντιστοιχούν [24].

εντυπωσιακές ομοιότητες, δεν παύουν οι διαφορές μεταξύ των ομάδων που είναι ενεργές κατά Raman και ενεργές κατά IR να είναι αρκετές. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει η τεχνική Raman έναντι της φασματοσκοπίας υπερύθρου, είναι το γεγονός ότι τα σήματα λαμβάνονται με διέγερση στο ορατό ή το κοντινό υπέρυθρο. Έτσι, είναι δυνατόν τα δείγματα να βρίσκονται σε ειδικό περιβάλλον και να ακτινοβολούνται μέσα από παράθυρο γυαλιού ή χαλαζία (quartz), αποφεύγοντας έτσι τη χρησιμοποίηση χλωριούχου νατρίου ή άλλων ατμοσφαιρικά ασταθών υλικών ως παράθυρα. Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, η φασματοσκοπία Raman καθυστέρησε να καθιερωθεί σε ευρεία κλίμακα αφού η σκέδαση του υπό μελέτη υλικού απαιτεί μονοχρωματική και σύμφωνη ακτινοβολία προκειμένου να εξασφαλιστεί η ακρίβεια στη μέτρηση. Συνεπώς, η δημοφιλία της τεχνικής εδραιώθηκε από τη δεκαετία του '60 και μετά, δηλαδή όταν πλέον τα laser ήταν ευρέως διαθέσιμα [95, 28].

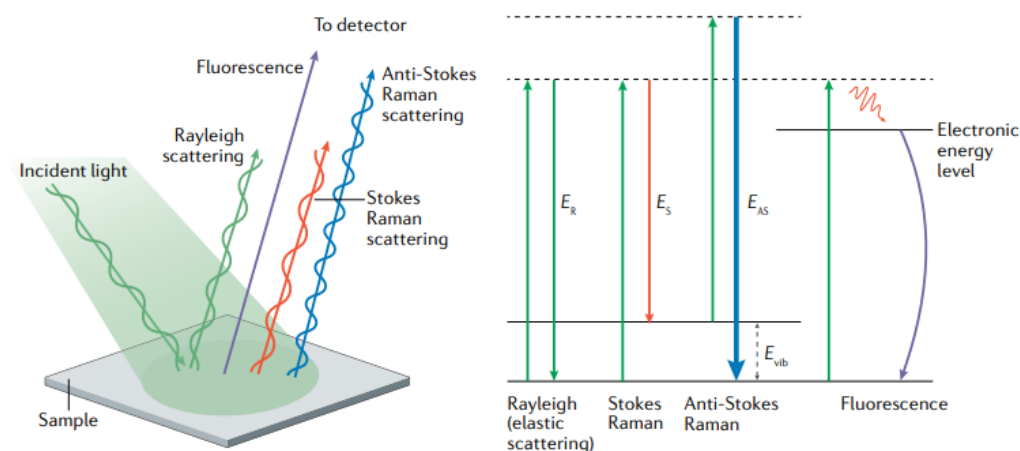
### 5.1.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Όταν ένα διαπερατό υγρό, αέριο ή χρυσταλλικό υλικό υλικό ακτινοβοληθεί με μονοχρωματικό φως κυματαριθμού  $\tilde{\nu}_0$ , το μεγαλύτερο ποσοστό φωτός θα διαδοθεί χωρίς μεταβολή της συχνότητάς του, με ένα μικρό μόνο μέρος της ακτινοβολίας να σχεδιάζεται εσωτερικά ολόκληρης της στερεάς γωνίας. Αναλύοντας φασματικά το σχεδιαζόμενο φως καταλαβαίνουμε ότι πέρα από τη σκέδαση δίχως αλλαγή του κυματαριθμού (σκέδαση Rayleigh), προκύπτουν συνιστώσες σκέδασης στις οποίες ο κυματαριθμός των φωτονίων έχει μεταβληθεί. Οι συνήθεις ζώνες σκέδασης που εμφανίζονται απεικονίζονται στο σχήμα 5.3. Κατά κανόνα, στο φασματικό διάγραμμα εμφανίζονται ζεύγη νέων ζωνών σε κυματαριθμούς  $\tilde{\nu}'$  που είναι συμμετρικοί ως προς τη ζώνη Rayleigh, δηλαδή σε  $\tilde{\nu}' = \tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_M$ , όπου οι κυματαριθμοί  $\tilde{\nu}_M$  αντιστοιχούν σε μεταβάσεις μετα-

μένου να καταγραφούν και οι εν λόγω δονήσεις, είναι απαραίτητο η μελέτη να επικεντρωθεί στην περίπτωση της ανελαστικής σκέδασης του φωτός -δηλαδή στην περίπτωση της σκέδασης Raman.

Η φασματοσκοπική μέθοδος του Raman συνιστά μία τεχνική που δρα ως συμπληρωματική της φασματοσκοπίας υπερύθρου, και όχι ανταγωνιστικά ως προς αυτήν, αφού θεμελιώνεται σε διαφορετικούς κανόνες επιλογής σε σύγκριση με την απορρόφηση ή την αυθόρμητη εκπομπή φωτός. Παρόλο που τα φάσματα που αποφέρουν οι φασματοσκοπίες Raman και IR ενδέχεται να παρουσιάζουν

ξύ περιστροφικών ή δονητικών (σπανίως ηλεκτρονιακών) ενεργειακών επιπέδων των μοριακών συστημάτων. Η ανάκλυψη των διαφορετικών συχνοτήτων (ή κυματαριθμών) στο σχεδαζόμενο φως καλείται φαινόμενο *Raman* ή σκέδαση *Raman*.



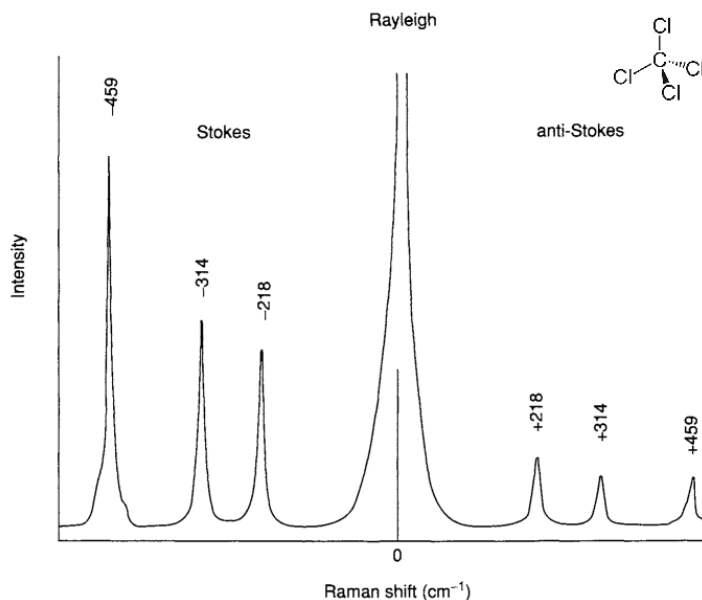
Σχήμα 5.3: Οι τέσσερις περιπτώσεις σκέδασης κατά την ακτινοβολή ενός δείγματος: Rayleigh, φθορισμός, ζώνες Stokes και anti-Stokes. Δεξιά απεικονίζονται και τα αντίστοιχα ενεργειακά διαγράμματα για την κάθε περίπτωση [25].

Η σκέδαση Raman αποτελεί ένα φαινόμενο αρκετά ασθενούς έντασης αναλογικά με τη σκέδαση Rayleigh. Πιο συγκεκριμένα, σε μία τυπική πειραματική μελέτη η ένταση της ελαστικής σκέδασης Rayleigh κυμαίνεται σε 3-5 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από την ανελαστική σκέδαση του Raman. Ωστόσο, θα πρέπει να υπογραμμιστεί ότι η ένταση της σκέδασης Rayleigh αντιστοιχεί σε ποσοστό μόλις 0.01-0.1% της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας διέγερσης. Οι νέες ζώνες που εμφανίζονται συμμετρικά στο φάσμα της σχεδαζόμενης ακτινοβολίας ονομάζονται γραμμές Raman ή ζώνες Raman, και συλλογικά αναφέρονται ως το φάσμα Raman. Οι ζώνες Raman που αφορούν σε κυματαριθμούς μικρότερους από την ακτινοβολία διέγερσης ( $\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M$ ) ονομάζονται ζώνες Stokes, ενώ όσες υπερτερούν του κυματαριθμού διέγερσης ( $\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M$ ) ονομάζονται ζώνες anti-Stokes. Προφανώς, οι ζώνες αυτές ονομάστηκαν έτσι λόγω του φαινομένου Stokes σύμφωνα με το οποίο όταν ένα σύστημα (είτε άτομα είτε μόρια) απορροφά ένα φωτόνιο, αυτό μεταπηδά σε μία διεγερμένη ενεργειακή στάθμη, και για να επανέλθει στην πρότερη κατάσταση ισορροπίας θα εκπέμψει ένα φωτόνιο το οποίο έχει μικρότερη ενέργεια από το απορροφημένο. Αντίστοιχα, όταν η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου είναι υψηλότερη από την ενέργεια του απορροφημένου, τότε το φαινόμενο είναι γνωστό ως anti-Stokes. Τέλος, σε αρκετές δομές έχουμε και την περίπτωση του φθορισμού κατόπιν της διέγερσης. Εάν η ενέργεια των φωτονίων ακτινοβολήσης συμπίπτει με ένα ηλεκτρονιακό ενεργειακό επίπεδο του μορίου, αυτά μπορούν να διεγείρουν το μόριο στο εν λόγω επίπεδο και ακολούθως η αποδιέγερση συντελείται με την εκπομπή ενός φωτονίου με μήκος κύματος μεγαλύτερο από το προσπίπτον. Η βασική διαφορά μεταξύ της σκέδασης φθορισμού και της σκέδασης Raman είναι ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης, αφού οι διεγερμένες καταστάσεις φθορισμού υπερτερούν χρονικά έναντι των εικονικών (virtual) καταστάσεων της ανελαστικής σκέδασης [28].

Όπως αναφέραμε, κατά το φαινόμενο του φθορισμού, η απορρόφηση φωτός διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο σε μία υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Οι χρόνοι ζωής των διεγερμένων αυτών καταστάσεων είναι αρκετά μεγάλοι σε περιπτώσεις όπου η γεωμετρία του μορίου δύναται να

προσαρμοστεί εύκολα και να υποστηρίξει τη νέα διαμόρφωση των ηλεκτρονίων. Ωστόσο, η νέα αυτή γεωμετρία δεν είναι ισοδύναμη με τη χαμηλότερη ενεργειακά δομή. Επομένως, όταν το μόριο επιστρέφει στη θεμελιώδη κατάσταση, η ενέργεια του συστήματος θα είναι ελαφρώς υψηλότερη από την αρχική. Η παρατήρηση αυτή συνεπάγεται ότι η ενέργεια φθορισμού είναι πάντοτε χαμηλότερη από την ενέργεια διέγερσης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εν λόγω ανάλυση έχει ισχύ μόνο για τις μοριακές δομές, όχι για τις ατομικές. Από την άλλη πλευρά, στην ανελαστική σκέδαση Raman η απορρόφηση της ακτινοβολίας διεγείρει το μόριο σε μία βραχύχρονη «εικονική» κατάσταση. Όταν το μόριο αποδιεγερθεί από την κατάσταση αυτή, θα επιστρέφει σε ένα διαφορετικό δονητικό ή περιστροφικό υπο-επίπεδο της θεμελιώδους κατάστασης από το αρχικό. Η διαφορά αυτή οδηγεί σε ελαφρώς διαφορετικές τιμές ενέργειας συγκριτικά με το ελαστικά σκεδαζόμενο φως, το οποίο ενεργειακά βρίσκεται στο ίδιο ακριβώς επίπεδο με την προσπίπτουσα πηγή ακτινοβολίας [97].

Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα τυπικού φάσματος Raman σε μελέτη δείγματος  $\text{CCl}_4$ . Για τις ανάγκες της μέτρησης χρησιμοποιήθηκε laser  $\text{Ar}^+$  με μήκος κύματος ακτινοβολίας στα 488 nm. Όπως συνηθίζεται στη μελέτη των φασμάτων της ανελαστικής σκέδασης, η παρουσίαση των μετρήσεων γίνεται με αναγωγή των κυματαριθμών στη συχνότητα της ακτινοβολίας διέγερσης, δηλαδή τοποθετώντας την πηγή φωτός σε κυματαριθμό  $\tilde{\nu}_0 = 0 \text{ cm}^{-1}$ , οι τιμές που αναγράφονται αντιστοιχούν απευθείας στη διαφορά  $\Delta\tilde{\nu}$  που μας απασχολεί. Στο διπλανό φάσμα, αμέσως παρατηρούμε ότι συμμετρικά ως προς τη ζώνη Rayleigh -που αντιστοιχεί στη συχνότητα του laser σε  $\tilde{\nu}_0 = 0 \text{ cm}^{-1}$ - εμφανίζονται τρεις γραμμές Raman. Πιο συγκεκριμένα, στη ζώνη Stokes παρατηρούμε ότι οι κορυφές εμφανίζονται σε κυματαριθμούς 218, 314, 459  $\text{cm}^{-1}$  αριστερά της πηγής, ενώ η ζώνη anti-Stokes χαρακτηρίζεται από κορυφές σε κυματαριθμούς 218, 314, 459  $\text{cm}^{-1}$  δεξιά της ζώνης Rayleigh. Εν γένει, επειδή η ζώνη anti-Stokes συνίσταται από κορυφές σημαντικά μικρότερης έντασης αναλογικά με τη ζώνη Stokes, συνηθίζεται να χρησιμοποιείται μόνο η ζώνη Stokes για την ανάλυση. Βέβαια, σε δείγματα που εμφανίζουν χαρακτηρισικά φθορισμού, η χρησιμοποίηση της ζώνης Stokes καθίσταται δυσκολότερη αφού οι δύο αυτές περιπτώσεις αποδιέγερσης διαπλέκονται. Έτσι, υπάρχουν περιπτώσεις φθορισμού που προτιμάται η μελέτη της ζώνης anti-Stokes η οποία είναι εύκολα διαχωρίσιμη παρ' όλη τη μικρή της ένταση. Τέλος, ακόμη μία παρατήρηση που μπορεί να διατυπωθεί είναι η σημαντικά μεγαλύτερη ένταση που καταγράφεται για τη ζώνη της ελαστικής σκέδασης, όπως ακριβώς και αναμέναμε.



Σχήμα 5.4: Το φάσμα Raman του τετραχλωράνθρακα ( $\text{CCl}_4$ ) με πηγή διέγερσης ένα laser ιόντων αργού ( $\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$  ή  $\tilde{\nu}_0 = 20.492 \text{ cm}^{-1}$ ). Οι τιμές που αναγράφονται πάνω από τις γραμμές Raman είναι οι μεταβολές, σε  $\text{cm}^{-1}$ , στον κυματαριθμό λόγω της ανελαστικής σκέδασης ( $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_M$ ) [26, 27].



Είναι προφανές ότι η σκέδαση Rayleigh έχει σημαντικά μεγαλύτερη πιθανότητα να λάβει χώρα εφόσον η διέγερση και η επακόλουθη αποδιέγερση στο αρχικό ενεργειακό επίπεδο αποτελεί την ευνοϊκότερη συμπεριφορά στο χώρο των ενεργειών.

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το μέγεθος των μεταβολών Raman είναι ανεξάρτητο από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης. Δηλαδή, παραδείγματος χάριν εάν κανείς διεγείρει ένα μόριο με Laser Ar<sup>+</sup> της πράσινης ή της μπλε γραμμής ή με ένα NIR Nd: YAG laser δεν θα παρατηρούσε καμία επίδραση στις μετατοπίσεις που απεικονίζονται στο φάσμα του σχήματος 5.4.

### 5.1.2 Κλασική περιγραφή των σκεδάσεων Raman και Rayleigh

Η κλασική περιγραφή των σκεδάσεων Raman και Rayleigh θεμελιώνεται στην ιδέα ότι το σκεδαζόμενο φως παράγεται από την ταλάντωση ηλεκτρικών διπόλων λόγω του ηλεκτρικού πεδίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η γενική διανυσματική σχέση μεταξύ της επαγόμενης ηλεκτρικής διπολικής ροπής  $\mu'$  και του ηλεκτρικού πεδίου  $\mathbf{E}$  μπορεί να εκφραστεί με την εξής πολυωνυμική σειρά:

$$\mu' = \alpha \mathbf{E} + \frac{1}{2} \beta \mathbf{E} \mathbf{E} + \frac{1}{6} \gamma \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots \quad (5.1)$$

όπου  $\alpha$  είναι η πολωσιμότητα,  $\beta$  ο συντελεστής του όρου δεύτερης τάξης της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας ανά μονάδα όγκου και ονομάζεται υπερπολωσιμότητα, ενώ τέλος  $\gamma$  η υπερπολωσιμότητα τρίτης τάξης ή η δεύτερη υπερπολωσιμότητα. Η παραπάνω έκφραση αποτελεί τη μη γραμμική επέκταση Taylor για ανισότροπα υλικά. Οι πολωσιμότητες  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\gamma$  αποτελούν τανυστές 2<sup>ης</sup>, 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> τάξης, αντίστοιχα. Από άποψη φυσικού νοήματος, οι πολωσιμότητες λειτουργούν ως το μέτρο ευελιξίας του ηλεκτρονιακού νέφους. Δηλαδή καταδεικνύουν κατά πόσο το ηλεκτρονιακό νέφος του μορίου μπορεί να παραμορφωθεί ή να μετατοπιστεί με σκοπό να παράξει ένα ηλεκτρικό δίπολο υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Σε ένα μεγάλο πλήθος συστημάτων οι μη-γραμμικοί όροι της εξίσωσης 5.1 συνεισφέρουν ένα αμελητέο ποσοστό στην επαγόμενη ροπή και έτσι μπορούν να αγνοηθούν για τη μελέτη της τυπικής, γραμμικής σκέδασης Raman. Εάν περιορίσουμε την ανάλυση στο γραμμικό όρο, η εξίσωση 5.1 απλοποιείται στη μορφή:

$$\mu' = \alpha \mathbf{E} \quad (5.2)$$

Εφόσον μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε την ταλάντωση της επαγόμενης ηλεκτρικής διπολικής ροπής, η ανάλυση της εξίσωσης 5.2 θα πρέπει τώρα να επικεντρωθεί στη χρονική εξάρτηση των ποσοτήτων που προκύπτουν. Ξεκινώντας από τις κανονικές συντεταγμένες  $Q_i$ <sup>1</sup> του εκάστοτε συστήματος, η εξάρτηση της μοριακής πολωσιμότητας μπορεί να εκφραστεί ως μία σειρά Taylor της μορφής:

$$a_{ij} = (a_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{\partial^2 a_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (5.3)$$

<sup>1</sup>Μία κανονική συντεταγμένη είναι ένα γραμμικός συνδυασμός των ατομικών καρτεσιανών συντεταγμένων μετατόπισης που περιγράφει τη συζευγμένη κίνηση όλων των ατόμων που απαρτίζουν ένα μόριο. Ένας κανονικός τρόπος ταλάντωσης αποτελεί τη συζευγμένη κίνηση των ατόμων που περιγράφεται από μία κανονική συντεταγμένη. Παρόλο που τα διατομικά μόρια έχουν μόνο έναν κανονικό τρόπο δόνησης, και ως εκ τούτου μία κανονική συντεταγμένη δόνησης, τα πολυατομικά μόρια έχουν περισσότερες [98].

όπου  $Q_k$  είναι η  $k$ -οστή κανονική συντεταγμένη που αντιστοιχεί σε δόνηση κυματαριθμού  $\tilde{\nu}_k$ , ενώ ο δείκτης 0 στον όρο της παραγωγού και του ταυυστή πολωσιμότητας αναφέρεται στην κατάσταση ισορροπίας. Αποσκοπώντας στην περαιτέρω απλοποίηση της ανάλυσης, μας εξυπηρετεί να υιοθετήσουμε τη διπλή αρμονική προσέγγιση η οποία αγνοεί τόσο τη μηχανική όσο και την ηλεκτρική αναρμονικότητα. Έτσι, θεωρώντας γραμμική την εξάρτηση της πολωσιμότητας από την κάθε συντεταγμένη δόνησης (για μικρά πλάτη δονήσεων κοντά στην ισορροπία), η εξίσωση 5.3 μπορεί να ανασχευαστεί ως εξής:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \left(\frac{\partial a}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k \quad (5.4)$$

Εφόσον όμως επικεντρωνόμαστε στην αρμονική μελέτη, οι κανονικές δονήσεις έχουν λύση της μορφής:

$$Q_k = Q_{k0} \cdot \cos(2\pi c\tilde{\nu}_k t) \quad (5.5)$$

και αντιστοιχούν στην απόσταση  $r - r_{eq}$  μεταξύ των πυρήνων, με  $r_{eq}$  η απόσταση των πυρήνων σε κατάσταση ισορροπίας και  $r$  η απόσταση αυτών οποιαδήποτε στιγμή. Έχοντας ορίσει τον ταυυστή πολωσιμότητας, μπορούμε να επεκτείνουμε την ανάλυση στην επαγόμενη ηλεκτρική διπολική ροπή  $\mu'$  που παράγεται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της ακτινοβολίας διέγερσης κυματαριθμού  $\tilde{\nu}_0$  (ο οποίος συνήθως είναι πολύ μεγαλύτερος από τον  $\tilde{\nu}_k$ ) σε ένα δονούμενο μόριο. Μία απλή αρμονική μορφή για το ηλεκτρικό πεδίο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι η εξής:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \cos(2\pi c\tilde{\nu}_0 t) \quad (5.6)$$

Τελικά, συνδυάζοντας τις λύσεις 5.6, 5.5 και 5.4 με τη σχέση 5.2, για την  $k$ -οστή δόνηση λαμβάνουμε,

$$\begin{aligned} \mu' &= \alpha \mathbf{E} \Leftrightarrow \\ &= \dots \\ &= \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos(2\pi c\tilde{\nu}_0 t) + \left(\frac{\partial a}{\partial Q_k}\right)_0 Q_{k0} \cdot \cos(2\pi c\tilde{\nu}_k t) \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos(2\pi c\tilde{\nu}_0 t) \\ &= \dots \\ \mu' &= \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos(2\pi c\tilde{\nu}_0 t) + \left(\frac{\partial a}{\partial Q_k}\right)_0 Q_{k0} \mathbf{E}_0 \cdot (\cos(2\pi c(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k)t) + \cos(2\pi c(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)t)) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Από το παραπάνω αποτέλεσμα παρατηρούμε ότι καταλήξαμε σε τρεις διαφορετικούς αρμονικούς όρους με τον καθένα να έχει διαφορετική εξάρτηση από τους κυματαριθμούς  $\tilde{\nu}_0, \tilde{\nu}_k$ . Πιο συγκεκριμένα, ο πρώτος εξαρτάται αποκλειστικά από τη συχνότητα διέγερσης της πηγής, ενώ οι δύο εναπομείναντες όροι εξαρτώνται από τις δύο συχνότητες που απέχουν κατά  $\tilde{\nu}_k$  από τον κυματαριθμό του laser. Από την εν λόγω μορφή λύσης καταλαβαίνουμε ότι η επαγόμενη διπολική ροπή ταλαντώνεται συγχρόνως με τρεις διακριτές συχνότητες, και επομένως, παράγει ακτινοβολία τόσο σε κυματαριθμό  $\tilde{\nu}_0$  όσο και σε κυματαριθμούς μετατοπισμένους κατά  $\pm\tilde{\nu}_k$ . Φυσικά, ο πρώτος όρος που περιγράφει ταλάντωση με τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, αντιστοιχεί στην ελαστική σκέδαση Rayleigh, ενώ οι άλλοι δύο όροι περιγράφουν τις ζώνες anti-Stokes και Stokes, αντίστοιχα.

Ομολογουμένως, η κλασική προσέγγιση για την περιγραφή των σχεδιάσεων Rayleigh και Raman παρέχει μία αρκετά καλή πρώτη ανάλυση των φαινομένων αφού κατορθώνει να αναδείξει κάποια πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά που έχουν παρατηρηθεί πειραματικά. Αφενός, πράγματι πιστοποιεί την ύπαρξη των συμμετρικών ζωνών μετατόπισης της συχνότητας, και αφετέρου εγγυάται την ανεξαρτησία της μετατόπισης Raman από το μήκος κύματος διέγερσης. Επιπλέον, από την παραπάνω ανάλυση καταλαβαίνουμε ότι ενεργή σκέδαση Raman έχουμε μόνο όταν το πλάτος για τους όρους Stokes και anti-Stokes είναι μη μηδενικό. Δηλαδή μόνο εάν ισχύει  $(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_k})_0 \neq 0$ . Παρ' όλα αυτά, η κλασική προσέγγιση δεν παύει να υστερεί αφού δεν καταφέρνει να περιγράψει τα πλάτη διαφορετικής έντασης που συνήθως παρουσιάζουν οι ζώνες Stokes και anti-Stokes. Επομένως, για λεπτομερέστερη ανάλυση, η θεωρητική προσέγγιση των φαινομένων ελαστικής και ανελαστικής σκέδασης θα πρέπει να μελετηθεί υπό το πρίσμα και της κβαντικής μηχανικής [28, 99, 100].

### 5.1.3 Μερικώς κβαντομηχανική προσέγγιση των σχεδιάσεων Rayleigh και Raman

Σύμφωνα με τις βασικές αρχές της κβαντομηχανικής, η ενέργεια που σχετίζεται με ηλεκτρονιακούς, δονητικούς και περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας ενός μορίου μπορεί να λάβει τιμές αποκλειστικά από ένα διακριτό σύνολο που προκύπτουν ως οι ιδιοτιμές της χαμιλτονιανής του εκάστοτε μοριακού συγκροτήματος και αναπαριστούν τα κβαντισμένα ενεργειακά επίπεδα του μορίου. Όπως και οι ενέργειές τους, οι στάσιμες αυτές καταστάσεις χαρακτηρίζονται από ένα συγκεκριμένο σύνολο κβαντικών αριθμών που περιγράφουν το επίπεδο διέγερσης του κάθε κβαντισμένου βαθμού ελευθερίας κίνησης, καθώς και από μία αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση,  $\Psi$ .

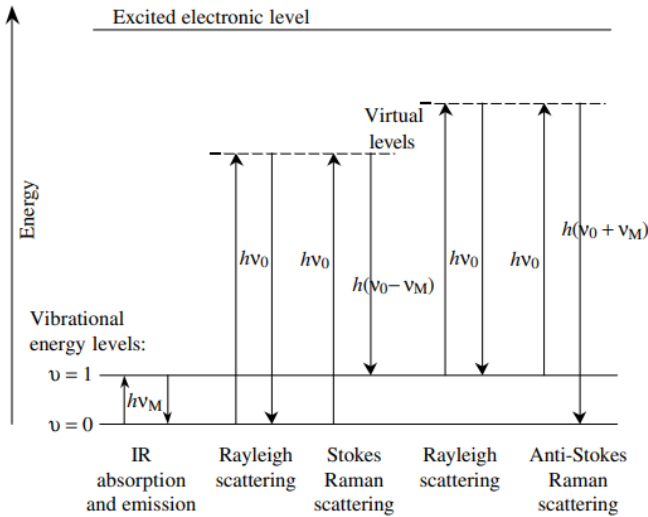
Χρησιμοποιώντας την ορολογία της κβαντικής μηχανικής, η ακτινοβολία απορροφάται ή εκπέμπεται από ένα μοριακό σύστημα ως αποτέλεσμα της ανάβασης ή κατάβασης μεταξύ παραπλήσιων ενεργειακά κβαντικών καταστάσεων. Η ακτινοβολία που απορροφάται ή εκπέμπεται είναι επίσης κβαντισμένη, με την ενέργεια να περικλείεται σε διακριτά ενεργειακά πακέτα -τα φωτόνια- που εναλλακτικά μπορούν να μελετηθούν ως ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Έτσι, η απώλεια ή το κέρδος ενέργειας από το μόριο,  $\Delta E$ , ισοδυναμεί με την ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απορροφάται ή εκπέμπεται. Οι μεταβάσεις μεταξύ των επιπέδων δονητικής ενέργειας αναπαρίστανται και στο σχήμα 5.5. Η διαφορά αυτή ενέργειας μεταξύ των επιπέδων είναι ευθέως ανάλογη της συχνότητας ή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας,

$$\Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu} \quad (5.8)$$

όπου  $h$  ( $= 6.62608 \times 10^{-34}$  J s) η σταθερά του Planck,  $\nu$  η συχνότητα, και  $\tilde{\nu}$  ο κυματριθμός της ακτινοβολίας.

Στην απορρόφηση ή εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας συντελείται μία άμεση μετάβαση μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων, η οποία συνήθως αφορά σε ανταλλαγές ενός φωτονίου μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης ( $\nu = 0$ ) και της πρώτης διεγερμένης στάθμης ( $\nu = 1$ ). Σε αντίθεση με την IR ανταλλαγή, τόσο η Rayleigh όσο και η Raman αφορούν σε δύο σχεδόν ταυτόχρονες μεταβάσεις που λαμβάνουν χώρα με τη βοήθεια εικονικών καταστάσεων<sup>2</sup> στις οποίες ένα φωτόνιο της διεγείρουσας ακτινοβολίας καταστρέφεται και ένα άλλο φωτόνιο, είτε της ίδιας ενέργειας (σκέδαση Rayleigh) είτε χαμηλότερης (Stokes Raman) ή υψηλότερης (anti-Stokes Raman), δημιουργείται.

<sup>2</sup>Ο όρος «εικονική κατάσταση» αναφέρεται σε μία μετάβαση η οποία δεν αντιστοιχεί σε κάποια ιδιοκατάσταση του μορίου. Αντ' αυτού, πρόκειται για μία φανταστική κατάσταση η οποία εξυπηρετεί στο διαχωρισμό της ενεργειακής ανταλλαγής μεταξύ του πεδίου Rointing και του μορίου σε δύο διακριτές μονο-φωτονιακές μεταβάσεις [28].



Σχήμα 5.5: Διάγραμμα με τις μεταβάσεις μεταξύ των επιπέδων δονητικής ενέργειας που αντιστοιχούν στις διαδικασίες της IR απορρόφησης/εκπομπής, καθώς και στις σχεδιάσεις Rayleigh και Raman [28].

Η λεπτομερέστερη της κλασικής περιγραφής προσέγγιση που παρέχει η μερικώς κβαντομηχανική ανάλυση του φαινομένου, στηρίζεται στον κβαντομηχανικό χειρισμό του μορίου και στον κλασικό χειρισμό της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Με τον τρόπο αυτό, για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης του φωτός με την ύλη, η προσπίπτουσα ακτινοβολία αντιμετωπίζεται ως μία πηγή διαταραχής για το μοριακό σύστημα. Για ακόμη μία φορά, η θεωρητική προσέγγιση για την επίλυση του προβλήματος στρέφεται στην ταλάντωση της επαγόμενης ηλεκτρικής διπολικής ροπής, αφού στην προκειμένη περίπτωση αναζητούμε τις συνθήκες κάτω από τις οποίες η μέση τιμή του τελεστή διπολικής ροπής  $\hat{\mu}$  δεν μηδενίζεται κατά τη μετάβαση του μοριακού συστήματος μεταξύ δύο διακριτών ενεργειακών καταστάσεων. Η εν λόγω προσέγγιση αποφέρει επιθυμητά αποτελέσματα για τις περισσότερες από τις φασματοσκοπικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένων της απορρόφησης, της εκπομπής, αλλά και των σχεδιάσεων Rayleigh & Raman. Ακολουθεί περιεκτικά η θεωρητική ανάλυση.

Όπως ήδη αναφέραμε, εκ θεωρίας, αναμένεται ότι οποιαδήποτε ευθεία μετάβαση μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων συνοδεύεται από την εκπομπή ή απορρόφηση ακτινοβολίας μόνο εάν η διπολική ροπή της μετάβασης -ή αλλιώς, η ροπή μετάβασης- είναι μη μηδενική:

$$\mu_{fi} = \langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle \neq 0 \quad (5.9)$$

όπου  $\Psi_i$  και  $\Psi_f$  οι κυματοσυναρτήσεις του μορίου στην αρχική και τελική κατάσταση αντίστοιχα, ενώ ως  $\hat{\mu}$  συμβολίζεται ο κβαντομηχανικός τελεστής της διπολικής ροπής. Σημειώνεται ότι για την εκπομπή ή την απορρόφηση ο όρος  $\hat{\mu}$  αντιστοιχεί στον τελεστή μόνιμου ηλεκτρικού διπόλου, ενώ για τη σκέδαση φωτός αναφέρεται στον τελεστή επαγόμενης διπολικής ροπής.

Το κβαντομηχανικό ανάλογο του πλάτους της επαγόμενης διπολικής ροπής που περιγράφει η εξίσωση 5.2 από τη σκοπιά της κλασικής φυσικής, αποτελεί το πλάτος της ροπής μετάβασης από μία αρχική κατάσταση  $i$  προς μία τελική κατάσταση  $f$  που επάγεται από ακτινοβολία κυματιριθμού  $\tilde{\nu}_0$  και δίνεται από τη σχέση:

$$[\mu]_{fi} = \langle \psi_f | \boldsymbol{\alpha} | \psi_i \rangle \cdot \mathbf{E}_0 \quad (5.10)$$

όπου οι  $\psi_i$  και  $\psi_f$  συνιστούν κυματοσυναρτήσεις δόνησης (περιστασιακά μπορούν να αντιμετωπιστούν και ως κυματοσυναρτήσεις δόνησης-περιστροφής ή ακόμα και ως καθαρά περιστροφικές

κυματοσυναρτήσεις), και ως  $\alpha$  ορίζεται για ακόμη μία φορά ο ταυιστής πολωσιμότητας. Στην παραπάνω σχέση, ο όρος του ηλεκτρικού πεδίου βρίσκεται έξω από το εσωτερικό γινόμενο του bra  $\langle \psi_f |$  με το ket  $\alpha | \psi_i \rangle$  αφού πρόκειται για ποσότητα ανεξάρτητη των χωρικών συντεταγμένων και επομένως δεν συνεισφέρει στον υπολογισμό της μέσης τιμής [28, 101, 102].

Προχωρώντας τη θεωρητική ανάλυση παρατηρείται μία πολύ ενδιαφέρουσα θεμελιώδης διαφορά μεταξύ της κλασικής και της κβαντικής μηχανικής αφού στα πλαίσια της κβαντομηχανικής ανακύπτει η εξάρτηση της σκέδασης από τον κβαντικό αριθμό  $v_k$ , ο οποίος συνεπάγεται και σημαντικές αλλαγές για τις εντάσεις των ζωνών. Η ορθότητα της εξάρτησης αυτής γίνεται αμέσως κατανοητή εάν αναλογιστεί κανείς ότι σε τυπικές θερμοκρασίες τα περισσότερα από τα μόρια βρίσκονται στη χαμηλότερη κατάσταση ( $v = 0$ ) και μόνο μερικά από αυτά διεγείρονται στην κατάσταση  $v = 1$  (σχήμα 5.6). Έτσι, η ένταση της ζώνης Stokes που αντιστοιχεί στη μετάβαση  $0 \rightarrow 1$ , είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή της ζώνης anti-Stokes με την αντίστροφη μετάβαση ( $1 \rightarrow 0$ ). Υπενθυμίζεται ότι στα πλαίσια της κβαντομηχανικής, οι εντάσεις των ζωνών αντιπροσωπεύουν τους πληθυσμούς των επιπέδων [103].

Η λεπτομερής ανάλυση της κβαντομηχανικής θεωρήσης καθίσταται αρκετά απαιτητική και κοπιώδης, χωρίς παράλληλα να προσφέρει κάποιο ουσιαστικό όφελος για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επομένως η περαιτέρω ενασχόληση με αυτήν κρίνεται πλεονάζουσα. Αξίζει όμως να αναφέρουμε εν συντομία το θεωρητικό πλαίσιο με το οποίο μπορεί να εξαχθεί η γενικότερη μορφή εξάρτησης των πλατών  $I_S - I_{AS}$ . Όπως είναι αναμενόμενο -και προαπαιτούμενο- στα πλαίσια του φαινομένου σκέδασης Raman, η αλληλεπίδραση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας με την ύλη σέβεται τη διατήρηση τόσο της ορμής όσο και της ενέργειας. Μάλιστα, η μεταβολή ενέργειας συνεπάγεται τη γένεση (Stokes) ή την καταστροφή (anti-Stokes) ενός φωνονίου σύμφωνα με τη σχέση:

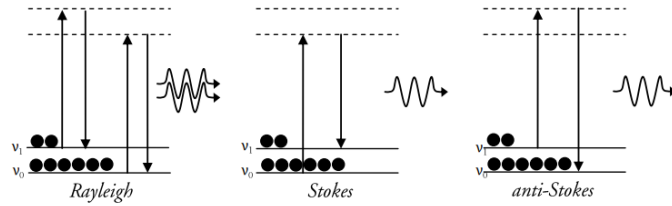
$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \mp \hbar\omega_q \quad (5.11)$$

ενώ για τη διατήρηση ορμής, έχουμε:

$$\hbar\vec{k}_s = \hbar\vec{k}_i \mp \hbar\vec{q} \quad (5.12)$$

όπου  $\omega_i(\vec{k}_i)$ ,  $\omega_s(\vec{k}_s)$ ,  $\omega_q(\vec{q})$  οι συχνότητες (κυματοανύσματα) του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου φωτονίου, και του φωνονίου, αντίστοιχα (σχήμα 5.7). Πιο συγκεκριμένα, η χαμηλότερης τάξης σκέδαση για φωνόνια κοντά στο κέντρο της ζώνης Brillouin, περιλαμβάνει τρία στάδια:

- Το σύστημα ηλεκτρονίων απορροφά ένα φωτόνιο και δημιουργεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής
- Το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής δημιουργεί ή απορροφά ένα φωνόνιο
- Το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής επανασυνδέεται και εκπέμπει το σκεδαζόμενο φωτόνιο.

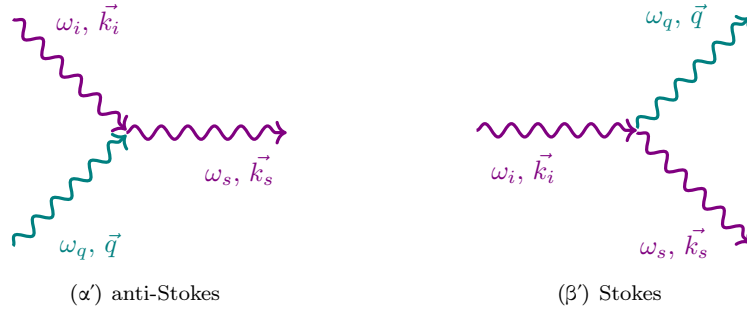


Σχήμα 5.6: Διαγραμματική απεικόνιση όπου καταδεικνύεται πώς η διαφορά πληθυσμού μεταξύ των ενεργειακών σταθμών 0 και 1, που ακολουθεί τη στατιστική Boltzmann, δικαιολογεί τη μεγαλύτερη ένταση της σκέδασης Stokes ( $0 \rightarrow 1$ ) έναντι της anti-Stokes ( $1 \rightarrow 0$ ) [29].

Στην παραπάνω καταγραφή βημάτων, κατόπιν ανάλυσης, αποδεικνύεται ότι το βήμα 2 είναι ανάλογο του τελεστή δημιουργίας ή καταστροφής που δρα στο σύστημα και η ένταση  $I_s$  της σκέδασης πρώτης τάξης από ένα φωνόνιο ή από οποιαδήποτε άλλη πηγή μποζονικής διέγερσης παρουσιάζει εξάρτηση της μορφής:

$$I_s \propto I_i \chi''(\omega) \omega_s^3 \begin{cases} n(\omega, T) + 1 \\ n(\omega, T) \end{cases} \quad (5.13)$$

όπου  $I_i$  είναι η ένταση της πηγής λέιζερ,  $n(\omega, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$  η πυκνότητα πληθυσμού μποζονικών καταστάσεων της στατιστικής Bose-Einstein ( $\hbar\omega$  η ενέργεια του φωνονίου και  $k_B T$  η θερμική ενέργεια), ενώ η ποσότητα  $\chi''(\omega)$  αντιστοιχεί στην καμπύλη απόκρισης ενός κανονικού τρόπου ταλάντωσης. Παραπάνω, η εξάρτηση  $n(\omega, T) + 1$  αντιστοιχεί σε σκέδαση Stokes ενώ η anti-Stokes εξαρτάται από την πυκνότητα  $n(\omega, T)$ . Τέλος, ο παράγοντας  $\omega_s^3$  αντανακλά τη μετατροπή ενός φωτονίου στην κάμερα CCD, δηλαδή στην κάμερα καταμέτρησης φωτονίων. Στην περίπτωση που η πειραματική διάταξη στηρίζεται στην ανίχνευση ενέργειας, ο εν λόγω παράγοντας αντικαθίσταται από τον  $\omega_s^4$ .



Σχήμα 5.7: Διαγραμματικά οι διαδικασίες γένεσης (α') και καταστροφής (β') ενός φωνονίου που τηρούν τη διατήρηση ενέργειας και ορμής.

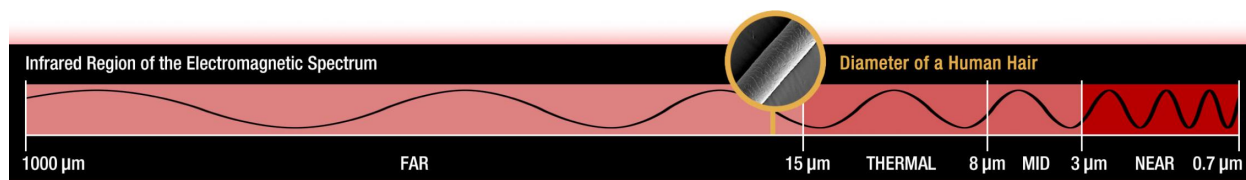
Θα πρέπει να τονιστεί ότι είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψιν και οι δύο παράγοντες έτσι ώστε να επιτευχθεί η ελάχιστη φασματική απόκριση που αντιστοιχεί στην απόκριση  $\chi''(\omega)$ . Εφόσον ο παράγοντας που σχετίζεται με την πυκνότητα πληθυσμού είναι μεγαλύτερος από το δεύτερο ( $\omega_s^3$  ή  $\omega_s^4$ ), ο λόγος  $\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}}$  των εντάσεων πρώτης τάξης μπορεί με ασφάλεια να προσεγγιστεί από τη σχέση:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} \sim \frac{n(\omega, T) + 1}{n(\omega, T)} \quad (5.14)$$

και μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να υπολογιστεί η θερμοκρασία τοπικού περιβάλλοντος. Καταληκτικά, να αναφέρουμε ότι, εργαζόμενοι ομοίως, βρίσκουμε ότι ο λόγος εντάσεων για τη σκέδαση δεύτερης τάξης, είναι κατά πολύ μεγαλύτερος αφού εξαρτάται από το πηλίκο  $(\frac{n(\omega, T) + 1}{n(\omega, T)})^2$  [104].

## 5.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier

Η φασματοσκοπία IR καταπιάνεται με την απορρόφηση του υπέρυθρου φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (σχήμα 5.8). Όπως όλες οι φασματοσκοπικές τεχνικές, έτσι και αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση και μελέτη χημικών δομών. Ένα από το πιο συνήθη εργαστηριακά όργανα που εκμεταλλεύονται την υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι το φασματόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), η οποία ως τεχνολογία εμφανίστηκε γύρω στο 1980 και έφερε την επανάσταση με την τρομερή αναλογία σήματος προς θόρυβο<sup>3</sup> και τη διακριτική της ικανότητα. Με τη φασματοσκοπία FTIR ασχοληθήκαμε πειραματικά και για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας και θα αναλυθεί εκτενώς αργότερα.



Σχήμα 5.8: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας όπου διακρίνονται και οι τρεις επιμέρους περιοχές: near-IR, mid-IR και far-IR [30].

Η θεωρητική βάση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας στηρίζεται στο γεγονός ότι τα μόρια απορροφούν συγκεκριμένες συχνότητες ακτινοβολίας που είναι χαρακτηριστικές της δομής τους. Η διαδικασία απορρόφησης λαμβάνει χώρα μόνο σε συχνότητες συντονισμού του μορίου, δηλαδή σε τιμές συχνότητας που αντιστοιχούν σε συχνότητες δόνησης κάποιου δεσμού ή κάποιας ομάδας του εκάστοτε υπό μελέτη δείγματος. Όσον αφορά στα ενεργειακά επίπεδα του μορίου, αυτά προσδιορίζονται από το σχήμα της δυναμικής ενέργειας της μοριακής επιφάνειας, από τις μάζες των ατόμων, καθώς και από την αντίστοιχη δονητική σύζευξη.

Πιο συγκεκριμένα, κατά τις προσεγγίσεις Born-Oppenheimer<sup>4</sup> και αρμονικού ταλαντωτή, οι συχνότητες συντονισμού υπολογίζονται από τους κανονικούς τρόπους δόνησης που αντιστοιχούν στη μοριακή ηλεκτρονιακή θεμελιώδη κατάσταση δυναμικής ενέργειας (οι κανονικοί τρόποι δόνησης θα αναλυθούν λεπτομερέστερα στη συνέχεια). Παρ' όλα αυτά, σε μία απόπειρα αρχικής προσέγγισης, οι συχνότητες συντονισμού μπορούν να συσχετιστούν με την ισχύ του δεσμού αλλά και τις μάζες των ατόμων στα άκρα αυτού. Ως εκ τούτου, η συχνότητα των δονήσεων μπορεί να αντιστοιχηθεί μοναδικά με έναν συγκεκριμένο τύπο δεσμού.

Προκειμένου να καταγραφεί το υπέρυθρο φάσμα ενός δείγματος, μία δέσμη φωτός στο φάσμα του υπέρυθρου διαπερνά το υλικό. Η εξέταση του διαδιδόμενου φωτός αποκαλύπτει τί ποσό ενέργειας έχει απορροφηθεί για κάθε μήκος κύματος. Η διαδικασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με τη χρήση μίας μονοχρωματικής δέσμης της οποίας το μήκος κύματος μεταβάλλεται με το χρόνο<sup>5</sup>, είτε με τη χρήση ενός οργάνου μετασχηματισμού Fourier το οποίο υπολογίζει απευθείας όλα τα μήκη κύματος. Με τον τρόπο αυτό, είναι δυνατόν να παραχθεί ένα φάσμα διάδοσης ή απορρόφησης από το οποίο καταλαβαίνουμε εύκολα σε ποιες συχνότητες απορροφά

<sup>3</sup>Ο λόγος σήματος προς θόρυβο (SNR) είναι ένα μέτρο που χρησιμοποιείται στους τομείς της επιστήμης και της μηχανικής προκειμένου να συγκρίνει το επίπεδο του επιθυμητού σήματος με το επίπεδο του θορύβου που χαρακτηρίζει την εκάστοτε μέτρηση, και ορίζεται ως ο λόγος της ισχύος σήματος προς την ισχύ του θορύβου [105].

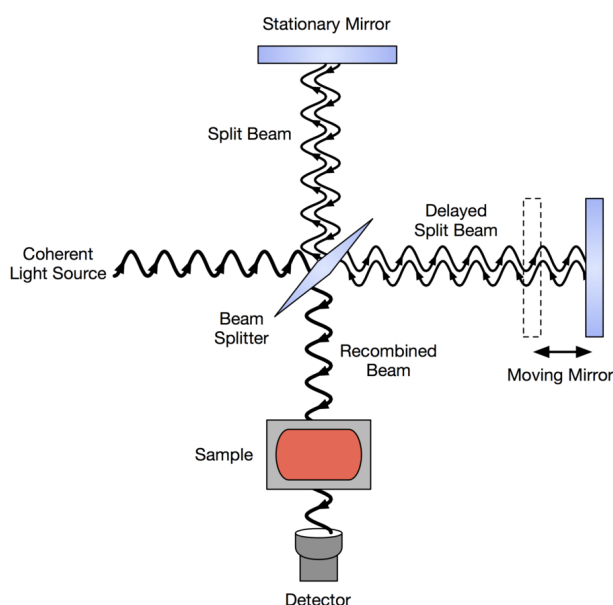
<sup>4</sup>Σύμφωνα με την προσέγγιση Born-Oppenheimer οι κυματοσυναρτήσεις των ατομικών πυρήνων και των ηλεκτρονίων σε ένα μόριο μπορούν να αντιμετωπιστούν ξεχωριστά από τη στιγμή που οι μάζες των πυρήνων υπερβαίνουν κατά πολύ αυτές των ηλεκτρονίων [106].

<sup>5</sup>Η συγκεκριμένη τεχνική προτιμάται περισσότερο για τη UV-Vis φασματοσκοπία. Αντίθετα, στο υπέρυθρο φάσμα η FTIR πλεονεχτεί.

το υλικό αποκαλύπτοντας έτσι χαρακτηριστικά για τη δομή του δείγματος. Η τεχνική αυτή λειτουργεί σχεδόν αποκλειστικά σε δείγματα με ομοιοπολικούς δεσμούς και για δομές υψηλής καθαρότητας με λίγους δεσμούς ενεργούς κατά IR λαμβάνουμε απλά και ευκρινή φάσματα που περιέχουν πολλή πληροφορία. Από την άλλη πλευρά, όσο πιο πολύπλοκη είναι η μοριακή δομή, τόσο περισσότερες είναι οι ζώνες απορρόφησης και τόσο πιο πολύπλοκα τα φάσματα που λαμβάνουμε [107].

### 5.2.1 FT-IR: αρχή λειτουργίας

Όπως ήδη αναφέραμε, η τεχνική FTIR συνιστά μία τεχνική μέτρησης η οποία επιτρέπει την καταγραφή φασμάτων των δειγμάτων στο υπέρυθρο. Πιο συγκεκριμένα, το υπέρυθρο φως οδηγείται μέσω ενός συμβολομέτρου και στη συνέχεια διαπερνά το υλικό (ή αντιστρόφως). Ένας κινούμενος καθρέφτης εντός του οργάνου μεταβάλλει την κατανομή του υπέρυθρου φωτός που



Σχήμα 5.9: Οπτικό διάγραμμα ενός συμβολομέτρου Michelson που χρησιμοποιείται κατά την τεχνική IR μετασχηματισμού Fourier [31].

περνά μέσα από το συμβολόμετρο. Το άμεσα καταγραφόμενο σήμα, το λεγόμενο συμβολόγραμμα, αναπαριστά το σήμα εξόδου του φωτός ως συνάρτηση της θέσης του καθρέφτη. Ακολούθως, χρησιμοποιώντας την τεχνική του μετασχηματισμού Fourier, τα δεδομένα αυτά μεταφράζονται στην επιθυμητή για εμάς μορφή φασμάτων όπου το σήμα εξόδου του φωτός δίνεται ως συνάρτηση του κυμαριθμού της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Το πιο κοινό συμβολόμετρο που χρησιμοποιείται για τη φασματοσκοπία FTIR είναι το συμβολόμετρο Michelson, το οποίο αποτελείται από δύο κάθετα τοποθετημένους επίπεδους καθρέφτες, ο ένας εκ των οποίων είναι κινούμενος και ο άλλος σταθερός. Στο σχήμα 5.9 απεικονίζεται ένα τυπικό τέτοιο συμβολόμετρο που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του υπέρυθρου φάσματος. Πέρα από τους καθρέφτες, η διάταξη περιλαμβάνει και ένα

διαχωριστή δέσμης ο οποίος τοποθετείται υπό γωνία 45° ως προς τους δύο καθρέφτες. Είναι σημαντικό το υλικό του διαχωριστή δέσμης να επιλεγεί με γνώμονα τη φασματική περιοχή που αποσκοπείται να μελετηθεί. Υλικά όπως το γερμάνιο ή το οξείδιο του σιδήρου χρησιμοποιούνται ως επίστρωση για στρώματα βρωμιούχου καλίου ή ιωδιούχου καισίου -τα οποία είναι διαφανή για την υπέρυθρη ακτινοβολία- με σκοπό να παραχθούν διαχωριστές δέσμης για τις περιοχές της mid- και της near-IR ακτινοβολίας. Στον αντίποδα, για την far-IR περιοχή, συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται λεπτά οργανικά φιλμ υλικών όπως το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο.

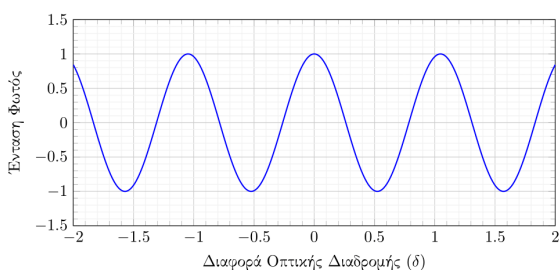
Εάν μία ευθυγραμμισμένη μονοχρωματική δέσμη φωτός μήκους κύματος  $\lambda$ , διαπεράσει έναν ιδανικό διαχωριστή δέσμης, τότε το 50% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας θα ανακλαστεί στον έναν καθρέφτη ενώ το υπόλοιπο 50% θα διαδοθεί στον άλλο καθρέφτη. Έπειτα από το διαχωρισμό αυτό, οι δύο επιμέρους δέσμες θα ανακλαστούν στους καθρέφτες και θα κατευθυνθούν ξανά προς το διαχωριστή όπου ανασυνδυάζονται και συμβάλλουν. Το 50% της δέσμης που ανα-



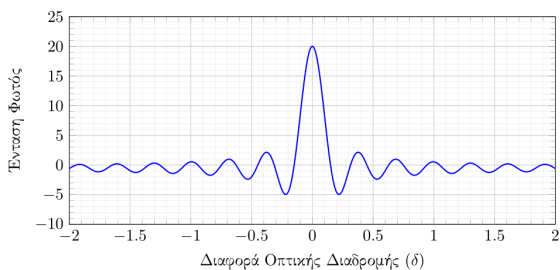
κλάστηκε από τον σταθερό καθρέφτη διαδίδεται μέσω του διαχωριστή δέσμης ενώ η υπολειπόμενη δέσμη ανακλάται πίσω προς την κατεύθυνση της πηγής. Η δέσμη που εξέρχεται από το συμβολόμετρο σε γωνία  $90^\circ$  αναφορικά με τη δέσμη εισόδου καλείται διαδιδόμενη δέσμη και πρόκειται για τη δέσμη που ανιχνεύεται για τις ανάγκες της FTIR φασματοσκοπίας.

Η κίνηση που εκτελεί ο ένας από τους δύο καθρέφτες παράγει μία οπτική διαφορά διαδρομής μεταξύ των δύο συνιστωσών του συμβολομέτρου. Για διαφορές διαδρομής ίσες με  $(n + \frac{1}{2}) \cdot \lambda$ , οι δύο δέσμες συμβάλλουν καταστρεπτικά ενώ για διαφορές  $n \cdot \lambda$  η συμβολή είναι ενισχυτική (σχήμα 5.11). Στο σχήμα 5.10 απεικονίζεται το τελικό μοτίβο συμβολής για μία πηγή (α') μονοχρωματικής και (β') πολυχρωματικής ακτινοβολίας. Παρ' όλο που στην περίπτωση (α') έχουμε μία τυπική συμπεριφορά όπου η ακτινοβολία χαρακτηρίζεται από μία μόνο συχνότητα, για τη (β') λαμβάνουμε μία πιο περίπλοκη συμπεριφορά όπου το μεγάλο πλήθος συχνοτήτων που απαρτίζει την ακτινοβολία είναι δύσκολο να αναλυθεί στις επιμέρους συνιστώσες.

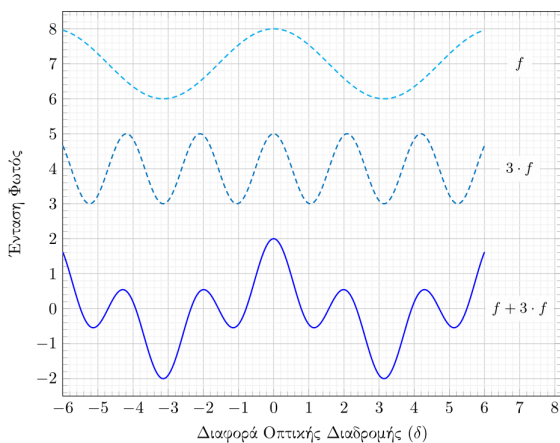
Όσον αφορά στο μετασχηματισμό Fourier που εφαρμόζεται κατά τη διαδικασία, οι απαραίτητες εξισώσεις που συσχετίζουν την ένταση  $I(\delta)$  της ακτινοβολίας που προσπίπτει στον ανιχνευτή με τη φασματική πυκνότητα ισχύος  $B(\tilde{\nu})$ , για κάποιο συγκεκριμένο κυματαριθμό  $\tilde{\nu}$ , δίνονται στις σχέσεις 5.15 και 5.16. Οι δύο αυτές σχέσεις είναι αλληλοπαράγόμενες και είναι γνωστές ως ζεύγος μετασχηματισμού Fourier. Η πρώτη αναπαριστά τη μεταβολή της πυκνότητας ισχύος ως συνάρτηση της διαφοράς διαδρομής, και αντιστοιχεί στο διάγραμμα συμβολής. Η δεύτερη με τη σειρά της δείχνει τη μεταβολή στην ένταση ως συνάρτηση του κυματαριθμού. Κάθε μια μπορεί να μετατραπεί στην άλλη μέσω του μετασχηματισμού Fourier.



(α')



(β')

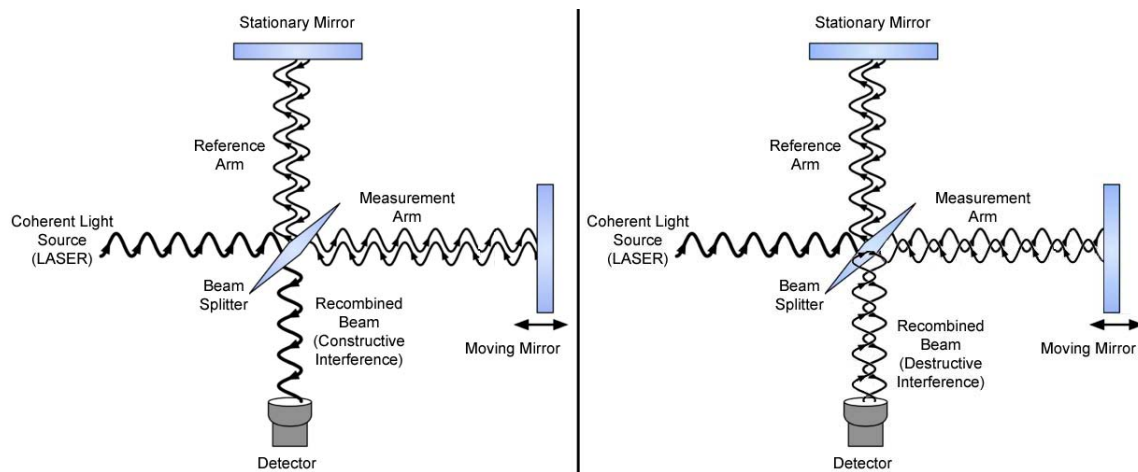


(γ')

Σχήμα 5.10: Τα διαγράμματα συμβολής που λαμβάνουμε για (α') μονοχρωματική και (β') πολυχρωματική ακτινοβολία. Επιπλέον, στο σχήμα (γ') δίνεται παράδειγμα συμβολής δύο ακτινοβολιών με λόγο συχνοτήτων 1:3.

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cdot \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} \quad (5.15)$$

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cdot \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (5.16)$$



Σχήμα 5.11: Η ενισχυτική και η αποσβεννύμενη συμβολή όπως δημιουργούνται στο συμβολόμετρο [32].

Η γενική ιδέα του μετασχηματισμού είναι χρησιμοποιώντας μία δοκιμαστική συνημιτονοειδή συνάρτηση κάποιας συχνότητας, έστω  $l$ , εκμεταλλευόμεστε την ιδιότητα  $\int \cos(k \cdot x) \cdot \cos(l \cdot x) dx = \delta_{kl}$  των τριγωνομετρικών συναρτήσεων προκειμένου να πιστοποιήσουμε την παρουσία, ή όχι, της συχνότητας  $l$  στην υπό μελέτη ακτινοβολία. Φυσικά, η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα και στην πραγματικότητα όλα τα σύγχρονα υπολογιστικά συστήματα χρησιμοποιούν το γρήγορο μετασχηματισμό Fourier [108].

### 5.2.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της FT-IR

Η τεχνική της φασματοσκοπίας FTIR παρουσιάζει ορισμένα πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι παλαιότερων οργάνων σάρωσης. Δύο από αυτά είναι το πλεονέκτημα Fellgett (ή πλεονέκτημα πολυπλεξίας) αλλά και το πλεονέκτημα Jacquinet (ή πλεονέκτημα απόδοσης). Αναλυτικότερα, το πλεονέκτημα Fellgett οφείλεται στη βελτίωση του λόγου SNR (σχήμα 5.12) ανά μονάδα χρόνου, που είναι ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας του πλήθους των στοιχείων ανάλυσης που παρακολουθούνται. Η ιδιότητα αυτή απορρέει από το μεγάλο πλήθος στοιχείων ανάλυσης που παρακολουθούνται ταυτόχρονα. Επίπρόσθετα, εφόσον η φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier δεν απαιτεί τη χρήση σχισμής ή άλλων περιοριστικών εξαρτημάτων, η συνολική έξοδος της πηγής μπορεί να διαπεράσει το δείγμα με συνεχή τρόπο. Ως εκ τούτου, προκύπτει ένα αρκετά μεγάλο ενεργειακό κέρδος στην επιφάνεια του ανιχνευτή, το οποίο μεταφράζεται άμεσα σε ισχυρότερα σήματα και βελτιωμένους λόγους SNR. Το εν λόγω χαρακτηριστικό των φασματομέτρων FTIR είναι γνωστό ως πλεονέκτημα Jacquinet.

Ακόμη ένα προσόν της FTIR που της προσδίδει ισχυρό πλεονέκτημα είναι αυτό της ταχύτητας. Ο κινούμενος καθρέφτης έχει την ικανότητα να διανύει μικρές αποστάσεις σε αρκετά μικρό χρονικό διάστημα, και σε συνδυασμό με τη βελτίωση στο λόγο σήματος προς θόρυβο που προκύπτει από τα φαινόμενα Fellgett και Jacquinet, είναι δυνατό να λαμβάνουμε φάσματα σε κλίμακα ms. Στη συμβολομετρία, ο παράγοντας ο οποίος καθορίζει την ακρίβεια της θέσης μίας υπέρυθρης ζώνης ισοδυναμεί με την ακρίβεια με την οποία είναι γνωστή η θέση του κινούμενου καθρέφτη. Παραδείγματος χάριν, χρησιμοποιώντας ένα laser He-Ne ως αναφορά, η θέση του καθρέφτη προσδιορίζεται εύκολα με μεγάλη ακρίβεια.

Πέραν αυτών όμως η φασματοσκοπία FTIR ως τεχνική χημικής ανάλυσης παρουσιάζει μερικά ακόμη πλεονεκτήματα. Αφενός, η συγκεκριμένη μέθοδος συνιστά μία τεχνική με καθολικό

χαρακτήρα αφού εφαρμόζεται για διάφορους τύπους υλικών. Στερεά, υγρά, αέρια, πούδρες και πολυμερή μελετώνται καθημερινά υπό το πρίσμα της FTIR φασματοσκοπίας. Αφετέρου, τα IR φάσματα είναι πλούσια σε πληροφορία αφού τα χαρακτηριστικά που μας εφοδιάζουν με γνώση είναι πολλά. Οι θέσεις των κορυφών, οι εντάσεις, τα πλάτη, καθώς και το σχήμα αυτών είναι χαρακτηριστικά που μας απασχολούν ιδιαίτερα κατά την ανάλυση.



Σχήμα 5.12: Σχηματικά, ο λόγος σήματος προς θόρυβο.

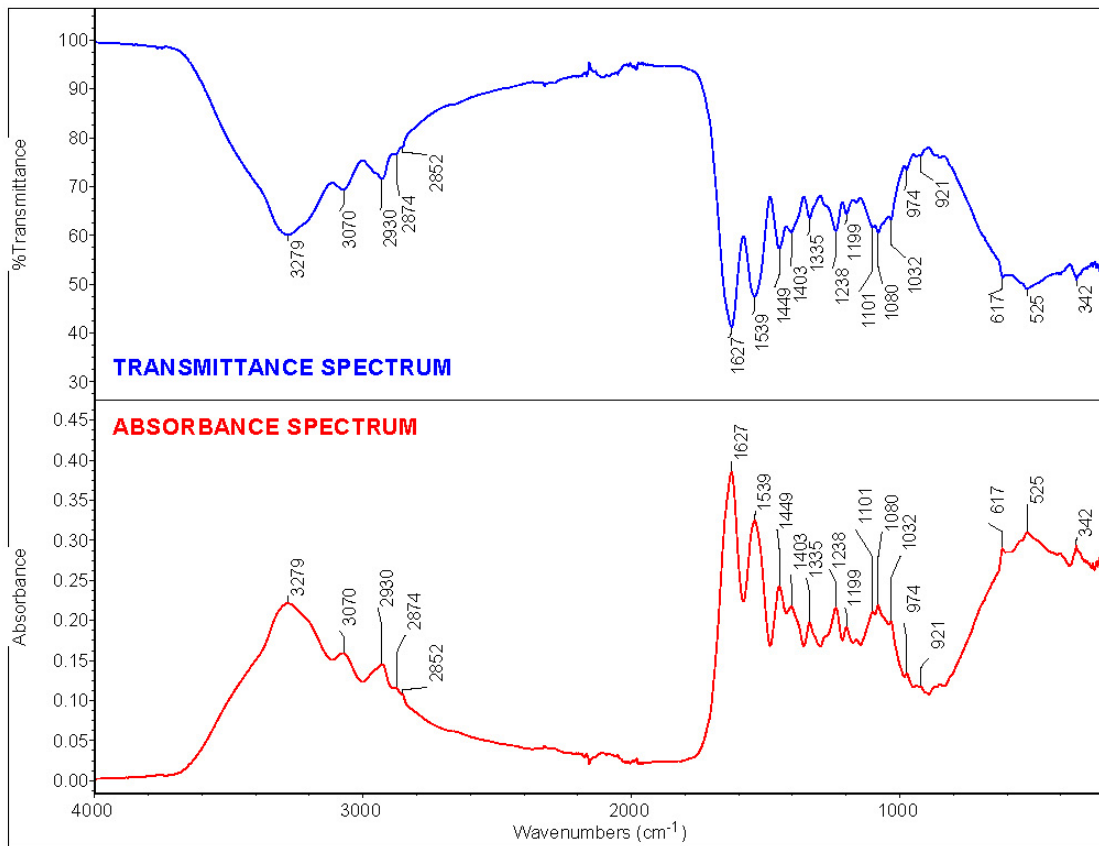
Τέλος, στη λίστα των πλεονεκτημάτων της φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier δεν θα μπορούσαμε να μην αναφέρουμε το γεγονός ότι η IR φασματοσκοπία πρόκειται για μία ταχεία και σχετικά οικονομική τεχνική ανάλυσης.

Φυσικά, η εν λόγω φασματοσκοπική μέθοδος έχει και περιορισμούς. Ένα πολύ σημαντικό μειονέκτημα αφορά σε περιπτώσεις μελέτης πολύπλοκων δομών όπου οι ζώνες απορρόφησης συνήθως επικαλύπτονται με αποτέλεσμα η ανάλυση να δυσχεραίνεται και η εγκυρότητα της πειραματικής επεξεργασίας να εξαλείφεται.

Ακόμη μία αδυναμία της FTIR που σχετίζεται με τις πολύπλοκες δομές είναι το γεγονός ότι συνήθως είναι αδύνατη η ανάλυση δίχως την πρόσθετη λήψη των IR φασμάτων των πρώτων υλών. Επιπλέον, με τη υπέρυθη φασματοσκοπία καθίσταται αρκετά απαιτητική η μελέτη υδατικών διαλυμάτων αφού το νερό απορροφά ισχυρά στο IR και οι πλατιές κορυφές αυτού αποτρέπουν την εμφάνιση άλλων ασθενέστερων κορυφών. Τέλος, είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι με τη φασματοσκοπία FTIR είναι αδύνατον να εντοπιστούν τόσο τα άτομα ή μονοατομικά ιόντα, εφόσον αυτά δεν διαθέτουν κάποιο χημικό δεσμό, όσο και τα διατομικά μόρια όμοιων πυρήνων, αφού η δόνηση αυτών δεν προκαλεί μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου. Περισσότερα, και πιο στοχευμένα, για τη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier θα αναλυθούν στο κεφάλαιο 6 όπου θα αναλυθεί και η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων [108].

### 5.2.3 Absorbance vs. Transmittance

Εν γένει στη φασματοσκοπία υπέρυθρου ένα διάγραμμα όπου διαγράφεται η καμπύλη της μετρούμενης έντασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας συναρτήσει κάποιας ιδιότητας του φωτός ονομάζεται υπέρυθρο φάσμα. Φυσικά, οι πιθανές εκδοχές ενός φάσματος που θα αφορά την ένταση της μετρούμενης ακτινοβολίας είναι δύο: φάσμα απορρόφησης (absorbance) και φάσμα διάδοσης (transmittance). Όπως προδίδουν και οι ορολογίες, σε ένα φάσμα απορρόφησης παρουσιάζεται η ποσότητα ακτινοβολίας που απορροφά το υλικό για κάθε τιμή του μήκους κύματος -ή, σωστότερα, του κυματαριθμού-, ενώ από ένα φάσμα πληροφορούμαστε σχετικά με το ποσοστό ακτινοβολίας που διαδίδεται από το υλικό για κάθε κυματαριθμό. Παραδείγματος χάριν, στο σχήμα 5.13 απεικονίζονται δύο τέτοια φάσματα -ένα απορρόφησης και ένα διάδοσης- ενός δείγματος rabbit skin glue. Από τα εν λόγω διαγράμματα παρατηρούμε αμέσως ότι αυτά δρουν ως συμπληρωματικά. Σε ένα διάγραμμα απορρόφησης το baseline του φάσματος τοποθετείται στη βάση της καμπύλης αφού για κάθε κυματαριθμό μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε το ποσοστό της ακτινοβολίας που έχει απορροφηθεί με  $Abs(\nu_{max}) = 100\%$  να αντιστοιχεί σε μέγιστη απορρόφηση της ακτινοβολίας από το υλικό για  $\nu_{max}$ , ενώ με  $Abs(\nu_{min}) = 0\%$  να αναφέρεται σε μηδενική απορρόφηση σε κυματαριθμό  $\nu_{min}$ . Σημειώνεται ότι το φάσμα απορρόφησης ενός



Σχήμα 5.13: Τυπικά φάσματα απορρόφησης και διάδοσης δείγματος rabbit skin blue [33].

δείγματος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5.17)$$

όπου  $A$  η απορρόφηση,  $I_0$  η ένταση της ακτινοβολίας υποβάθρου, και  $I$  η ένταση στο φάσμα του δείγματος. Επιπρόσθετα, η απορρόφηση σχετίζεται επίσης και με τη συγκέντρωση των μορίων σε ένα δείγμα μέσω του νόμου των Beer-Lambert:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (5.18)$$

με  $\varepsilon$  να ορίζεται η απορροφητικότητα του υπό εξέταση δείγματος,  $l$  το μήκος της οπτικής διαδρομής που διανύει η ακτινοβολία εντός του υλικού, και  $c$  η συγκέντρωση του υλικού. Από το νόμο αυτό καταλαβαίνουμε ότι, πέρα από τη θέση των κορυφών, μας απασχολεί και το ύψος αλλά και το εμβαδόν αυτών αφού αποτελούν ένα μέτρο ανάλογο της συγκέντρωσης των μορίων σε κάθε δείγμα.

Υπενθυμίζεται ότι προκειμένου μία δονητική κίνηση να είναι ενεργή κατά IR θα πρέπει να προκαλεί την ταλάντωση της μόνιμης διπολικής ροπής του μορίου. Το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας αλληλεπιδρά με διαταραχές της διπολικής ροπής του μορίου. Εάν η συχνότητα της ακτινοβολίας ταιριάζει με τη συχνότητα δόνησης του μορίου τότε το φως απορροφάται, γεγονός που προκαλεί τη μεταβολή του πλάτους της μοριακής δόνησης. Κβα-

ντομηχανικά, η διαδικασία αυτή περιγράφεται από τη μεταπήδηση του μορίου από τη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση σε κάποια διεγερμένη. Στο πλαίσιο αυτό η ένταση απορρόφησης εξαρτάται από την πιθανότητα της ενέργειας ενός φωτονίου στο υπέρυθρο φάσμα να μεταφέρεται στο μόριο, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τη μοριακή δομή: η ένταση της ζώνης απορρόφησης είναι ανάλογη του τετραγώνου του ρυθμού μεταβολής της ηλεκτρικής διπολικής ροπής στη διάρκεια της δόνησης. Διαφορετικά, μπορεί κανείς να πει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πολωσιμότητα (δηλαδή η διπολική ροπή) ενός δεσμού και όσο μεγαλύτερο είναι το πλήθος τέτοιων δεσμών σε ένα μόριο, τόσο πιο έντονο είναι το σήμα που αποφέρει η δονητική κίνηση στο IR φάσμα.

Εν αντιθέσει με την απορρόφηση, το baseline σε ένα φάσμα διάδοσης τοποθετείται στο μέγιστο ποσοστό αφού μας απασχολεί να μελετήσουμε σε ποιες συχνότητες το υλικό αδυνατεί να επιτρέψει στην ακτινοβολία να διαδοθεί κατά 100%, ακριβώς επειδή κατά ένα ποσοστό την απορροφά. Ο ποσοτικός υπολογισμός της ποσοστιαίας διάδοσης εξάγεται από τη σχέση:

$$%T = 100 \times \frac{I}{I_0} \quad (5.19)$$

όπου %T το ποσοστό transmittance, και  $I$  &  $I_0$  οι εντάσεις ακτινοβολίας ακριβώς όπως ορίζονται και στην 5.17. Η απορρόφηση και η διάδοση είναι μαθηματικά συσχετισμένες, και χρησιμοποιώντας το λογισμικό της FTIR η μετατροπή από τη μία ποσότητα στην άλλη είναι απλή.

Ένα ερώτημα που προκύπτει άμεσα από τα παραπάνω είναι ποια από τις δύο εκφράσεις είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούμε για την ανάλυση. Η απάντηση σε αυτόν τον προβληματισμό είναι εύκολη εάν αναλογιστούμε τη γραμμική σχέση της απορρόφησης -σε αντίθεση με τη μη γραμμική σχέση του transmittance- με τη συγκέντρωση των μορίων, κάτι το οποίο συνεπάγεται ότι αυτή είναι και η ποσότητα που εξυπηρετεί στην ποσοτική ανάλυση των φασμάτων. Επιπλέον, τα φάσματα απορρόφησης συστήνονται επίσης και για την ποιοτική ανάλυση που αποζητούμε. Δεν θα πρέπει να παραλειφθεί ότι για την ποιοτική ανάλυση είναι ιδιαίτερα αποδοτικά και τα φάσματα %T [109, 33].

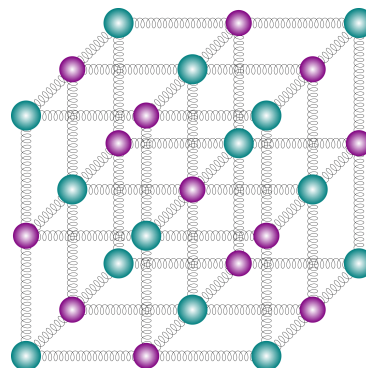
### 5.3 Κανονικοί τρόποι δόνησης πολυατομικών μορίων

Προτού προχωρήσουμε στην ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων, είναι χρήσιμο να αναφερθούμε συντόμως και στις δονητικές κινήσεις που μπορούν να παρατηρηθούν σε κάποιο πολυατομικό συγκρότημα έτσι ώστε να αποκτήσουμε μία σημαντική κατάρτιση όσον αφορά στους τύπους δονήσεων που αναμένουμε να βρούμε κατά τον προσδιορισμό των κορυφών που εμφανίζονται στα εργαστηριακά φάσματα.

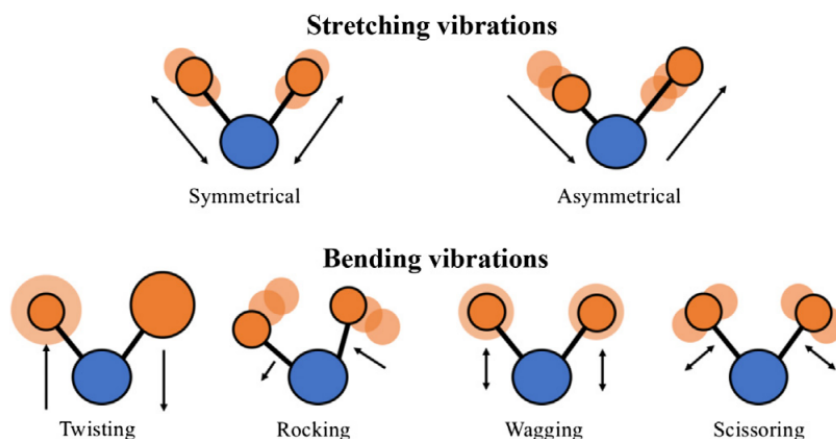
Στον τρισδιάστατο χώρο, ένα σύστημα -στην προκειμένη περίπτωση ένα μόριο- με  $N$  σωματίδια -στην προκειμένη περίπτωση άτομα- έχει  $3N$  βαθμούς ελευθερίας. Επί παραδείγματι η δομή του σχήματος 5.14 συνίσταται από 27 άτομα και επομένως εκ πρώτης όψεως έχει  $3 \cdot 27 = 81$  βαθμούς ελευθερίας. Για να μετρήσουμε όμως με ακρίβεια όλους τους κανονικούς τρόπους δόνησης ενός μορίου με  $N$  άτομα, θα πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν αφενός ότι 3 εξ' αυτών ακυρώνονται από τη μοριακή μετατόπιση κατά μήκος των τριών διαστάσεων ( $x$ ,  $y$ , και  $z$ ), και αφετέρου ότι για μη γραμμικά μόρια ακυρώνονται 3 ακόμη βαθμοί ελευθερίας εξαιτίας της περιστροφής όλου του μορίου γύρω από τους τρεις άξονες του μορίου. Σημειώνεται ότι για γραμμικά μόρια, όπως αυτό του  $\text{CO}_2$ , ακυρώνονται 2 αντί για 3 βαθμοί αφού η περιστροφή γύρω από τον γραμμικό άξονα του μορίου είναι αδύνατον να παρατηρηθεί. Καταλαβαίνουμε επομένως ότι για ένα μόριο με  $N$  άτομα,

έχουμε δυνατότητα για  $3N-6$  (ή  $3N-5$  εάν πρόκειται για γραμμικό μόριο) κανονικούς τρόπους δόνησης [34]. Έτσι για παράδειγμα το μόριο του νερού,  $H_2O$ , που συνίσταται από  $N = 3$  άτομα και γνωρίζουμε ότι δεν είναι γραμμικό, θα χαρακτηρίζεται από  $3 \cdot 3 - 6 = 3$  βαθμούς ελευθερίας, ενώ τα σφαιρικά φουλερένια ( $C_{60}$ ) ξεπερνούν τους 170 βαθμούς ελευθερίας -συγκεκριμένα,  $3 \cdot 60 - 6 = 174$ . Από την άλλη πλευρά, μόρια όπως το  $H_2$  ή το  $N_2$ , παρουσιάζουν μόνο  $3 \cdot 2 - 5 = 1$  βαθμό ελευθερίας [110].

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.15, οι κανονικοί τρόποι δόνησης μπορούν να ταξινομηθούν σε δονήσεις τάσης ή εκτατικές δονήσεις (σύμβολο  $\nu$ ) και σε δονήσεις κάμψεις (σύμβολα  $\delta$  και  $\gamma$ ). Πιο συγκεκριμένα, εκτατικές (stretching) είναι οι δονήσεις συμμετρικής και ασύμμετρης έκτασης του μορίου κατά τις οποίες παρατηρείται μία συνεχής μεταβολή των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων κατά μήκος του άξονα του δεσμού τους. Στον αντίποδα, ιδιαίτερο γνώρισμα των δονήσεων κάμψης είναι το γεγονός ότι παρ' όλο που το μήκος των δεσμών παραμένει σχεδόν σταθερό, η γωνία μεταξύ αυτών μεταβάλλεται. Στην κατηγορία των δονήσεων κάμψης προκύπτουν τέσσερις διακριτές περιπτώσεις δονήσεων: η συστρεφόμενη (twisting), η λικνιζόμενη (rocking), η παλλόμενη (wagging), και η ψαλιδοειδής (scissoring). Οι τέσσερις αυτοί τρόποι δόνησης είναι δυνατό να διαχωριστούν έτι περαιτέρω αφού διακρίνονται σε δονήσεις κάμψεις εντός επιπέδου (in-plane bending) και σε εκτός επιπέδου (out-of-plane bending). Αναλυτικότερα, οι εντός επιπέδου κάμψεις αναφέρονται στην ψαλιδοειδή και στη λικνιζόμενη δόνηση, αφού αυτές περιορίζουν την κίνηση των ατόμων σε ένα μόνο επίπεδο, ενώ εκτός επιπέδου είναι οι κάμψεις συστρεφής και παλμού, αφού τα άτομα μπορούν να δονηθούν σε διαφορετικό επίπεδο τόσο μεταξύ τους (συστρεφόμενη) όσο και σε σχέση με το κεντρικό άτομο (παλλόμενη). Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι κάθε ένας από τους εν λόγω τρόπους δόνησης ενός πολυατομικού μορίου μπορεί να διεγερθεί ανεξάρτητα, δηλαδή ο εκάστοτε κανο-



Σχήμα 5.14: Το μοριακό μοντέλο όπου οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων περιγράφονται ως ιδανικά ελατήρια.



Σχήμα 5.15: Οι συνήθεις τρόποι δόνησης ενός πολυατομικού μορίου που συνδέονται με τη μεταβολή της ηλεκτρικής διπολικής ροπής που εντοπίζεται στα φάσματα Raman και IR. Πέρα από τους δύο τρόπους δονητικών τάσεων (συμμετρική & ασύμμετρη), απεικονίζονται και οι τέσσερις διαφορετικοί τρόποι δονήσεων κάμψης (συστρεφόμενη, λικνιζόμενη, παλλόμενη & ψαλιδοειδής) [34].

νικός τρόπος μπορεί να εμπλέκει την ταυτόχρονη δόνηση αρκετών ατόμων του μορίου και είναι ανεξάρτητος από τους υπόλοιπους κανονικούς τρόπους. Για οποιοδήποτε μόριο που αποτελείται από περισσότερα από δύο άτομα, είναι δυνατόν να εμφανιστούν όλα τα παραπάνω είδη δονήσεων [111].

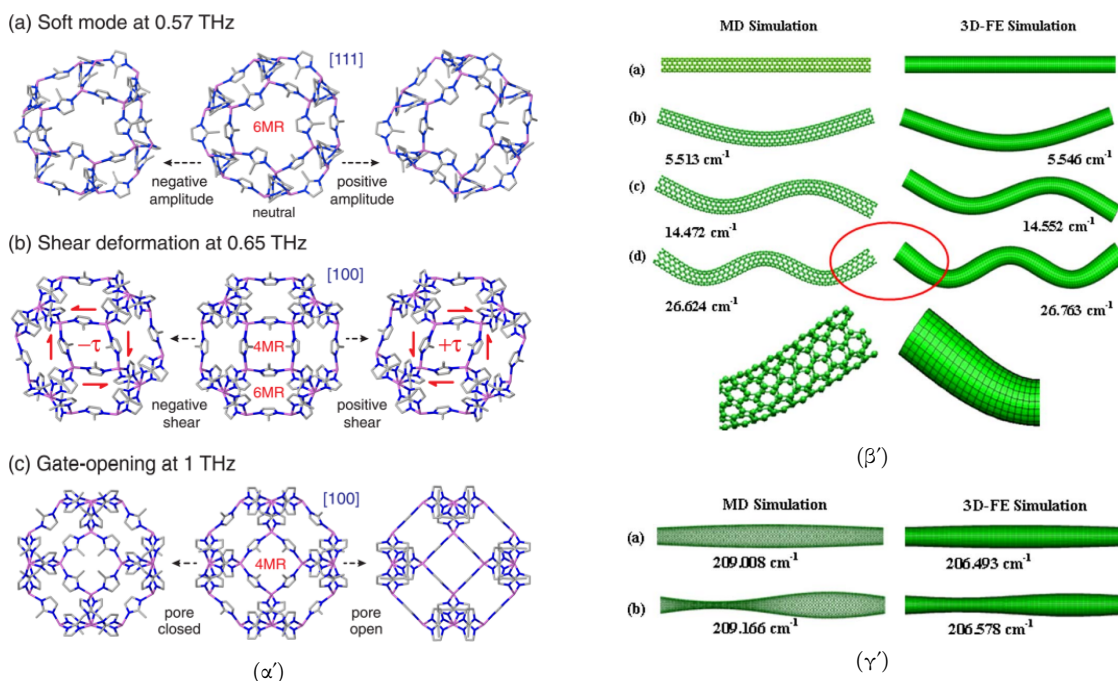
Όσον αφορά στην πειραματική ανίχνευση των κανονικών τρόπων δόνησης, είναι γνωστό ότι οι φασματοσκοπικές μέθοδοι Raman & IR δεν είναι σε θέση να εντοπίσουν όλες τις δονητικές κινήσεις ενός μοριακού συγκροτήματος. Μάλιστα, κάποιοι από τους τρόπους δόνησης είναι ανενεργοί ανάλογα με την τεχνική που επιλέγουμε να εργαστούμε, και κατά συνέπεια κατά τη μελέτη των φασμάτων Raman και IR ανακύπτουν ορισμένοι κανόνες επιλογής που θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, ένας κανονικός τρόπος μπορεί να είναι ενεργός κατά Raman εάν ο ρυθμός μεταβολής της πολωσιμότητας ως προς την αντίστοιχη κανονική συντεταγμένη είναι μη μηδενικός ( $\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0$ ), ενώ ενεργός κατά IR θα είναι μόνο εάν η αντίστοιχη δόνηση μεταβάλλει τη μοριακή διπολική ροπή ( $\frac{\partial \mu}{\partial Q} \neq 0$ ). Παραδείγματος χάριν, το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα -ή και οποιοδήποτε άλλο γραμμικό τριατομικό μόριο- διαθέτει τέσσερις πιθανούς τρόπους δόνησης: μία συμμετρική και μία ασύμμετρη έκταση (κατά μήκος της διεύθυνσης του δεσμού), και δύο δονήσεις κάμψης (σε διεύθυνση κάθετη στη διεύθυνση του δεσμού). Στο σχήμα 5.16 προδίδεται ότι η συμμετρική έκταση είναι ενεργή κατά Raman, γεγονός το οποίο είναι απόλυτα αναμενόμενο από τη στιγμή που κατά την έκταση το κέντρο συμμετρίας του μορίου διατηρείται και το σύστημα συμπεριφέρεται ως ένα διατομικό μόριο ίδιων πυρήνων. Εξίσου αναμενόμενη είναι και η παρατήρηση ότι οι δύο άλλοι τρόποι δόνησης είναι ενεργοί στην υπέρυθη φασματοσκοπία, αφού το μόριο στη θέση ισορροπίας έχει μη μηδενική

Parameter	Y-X-Y		
Normal mode of vibration			
Dipole moment	0		
Variation of dipole moment with normal coordinate			
Dipole moment derivative (at equilibrium)	$\left[ \frac{\partial \mu}{\partial Q_1} \right]_0 = 0$	$\left[ \frac{\partial \mu_z}{\partial Q_2} \right]_0 \neq 0$	$\left[ \frac{\partial \mu_x}{\partial Q_3} \right]_0 \neq 0$
Infrared activity	No	Yes	Yes
Shape of polarizability ellipsoid			
Variation of polarizability with normal coordinate			
Polarizability derivative	$\left[ \frac{\partial \alpha}{\partial Q_1} \right]_0 \neq 0$	$\left[ \frac{\partial \alpha}{\partial Q_2} \right]_0 = 0$	$\left[ \frac{\partial \alpha}{\partial Q_3} \right]_0 = 0$
Raman activity	Yes	No	No

Σχήμα 5.16: Οι πιθανοί τρόποι δόνησης ενός γραμμικού τριατομικού μορίου (π.χ. CO<sub>2</sub>). Επιπλέον, δίνονται πληροφορίες για τους ενεργούς κατά Raman και IR τρόπους [28].

πολωσιμότητα η οποία ενδέχεται να αλλάξει μερικώς κατά τις ασύμμετρες δονήσεις καθώς οι εν λόγω παραμορφώσεις πρακτικά δεν μεταβάλλουν τον όγκο του μορίου. Όμως ακόμη και αν πράγματι προκαλέσουν κάποια μεταβολή, η ασύμμετρη φύση των δονήσεων συνεπάγεται ότι η παραμόρφωση στο ελλειψοειδές της πολωσιμότητας για αρνητικές τιμές της  $Q$  θα αντικατοπτρίζεται πλήρως και στις θετικές. Συνεπώς η μεταβολή στην πολωσιμότητα είναι συμμετρική γύρω από τη θέση ισορροπίας και ως εκ τούτου δεν μεταβάλλεται ούτε και ο προσανατολισμός των αξόνων του ελλειψοειδούς. Τελικά, με τη συλλογιστική αυτή καταλήγουμε ότι η βαθμίδα της πολωσιμότητας στην ισορροπία είναι μηδέν και οι δονήσεις είναι πράγματι ανενεργές κατά Raman [112, 28].

Καταληκτικά, κρίνεται απαραίτητο να αναφερθούμε σε μία ιδιαίτερη κατηγορία δονήσεων που αποτελούν μία ιδιαίτερη πρόκληση για την έρευνα ως προς την ανίχνευσή και το χαρακτηρισμό τους -και θα μας απασχολήσουν και στην παρούσα εργασία-, είναι αυτή της περιοχής των χαμηλών συχνοτήτων. Αναλυτικότερα, οι ταλαντωτικές κινήσεις που αποφέρουν κορυφές σε κυματοαριθμούς  $30\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  [113], και ανήκουν στην περιοχή των THz, φαίνεται να συνδέονται αφενός με συλλογικές δονήσεις διαμοριακών και ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων, και αφετέρου με τη γένεση φωνονίων που προκύπτουν από το σχηματισμό ασθενών δεσμών σε κρυστάλλους. Επιπρόσθετα, αρκετές είναι οι ενδείξεις που συνδέουν την εν λόγω περιοχή με εντός και εκτός επιπέδου κάμψεις ποικίλων μορίων. Αναμφίβολα, οι δονητικές κινήσεις στην περιοχή των THz παρουσιάζουν τεράστιο ενδιαφέρον αφού αυτές συνεισφέρουν σημαντικά στη μεταφορά θερμότητας, και κατά συνέπεια στις φυσικές ιδιότητες των υλικών. Ακόμη, οι δονήσεις στη χαμηλή



Σχήμα 5.17: Διάφοροι τύποι συλλογικών κινήσεων που συναντώνται στα στερεά. [α] Η δυναμική συμπεριφορά ενός κλωβού του πλέγματος ZIF-8 σε συχνότητες της τάξης των THz: (a) μηχανισμός τρόπου ταλάντωσης που προκαλεί γεωμετρική παραμόρφωση δακτυλίων με έξι άνθρακες (6MR = 6-membered ring), (b) διατμητική παραμόρφωση δακτυλίων 4MR, (c) μηχανισμός διάνοιξης διαύλων στα ανοίγματα των πόρων [35]. [β'] Διάφορες συλλογικές δονήσεις κάμψεις σε νανοσωλήνες άνθρακα στη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων. [γ] Ακτινικές δονήσεις αναπνοής επίσης σε νανοσωλήνες άνθρακα [36].



περιοχή κρύβονται πίσω από τις πιο απαραίτητες βιολογικές λειτουργίες διαφόρων δυναμικών βιολογικών συστημάτων (κυρίως σε συστατικά των κυττάρων και των ιστών όπως το DNA, οι πρωτεΐνες, τα αμινο-οξέα, κ.α.), με τις συλλογικές δονητικές κινήσεις των πρωτεϊνών να παρουσιάζονται ως εξαιρετικά ευαίσθητες σε αλλαγές της διαμόρφωσης των μορίων. Επίσης, η ακτινική δόνηση «αναπνοής»<sup>6</sup> των νανοσωλήνων άνθρακα είναι μοναδική και δεν παρατηρείται σε άλλα συστήματα άνθρακα. Στο σχήμα 5.17 απεικονίζονται διάφορες συλλογικές κινήσεις που ανακύπτουν στα πλέγματα των ZIF-8 και των νανοσωλήνων άνθρακα.

Σε μία εργασία που δημοσιεύτηκε το 2015, οι Tan et al. έκαναν λόγο για δονητικές κινήσεις, συμπεριλαμβανομένων και ορισμένων μαλακών (soft)<sup>7</sup> τρόπων (κινήσεις αναπνοής του σκελετού), να είναι κρίσιμες για την κατανόηση της δομικής μετάβασης που προκαλείται από την προσρόφηση στα ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα ZIF-4, ZIF-7 και ZIF-8 [116]. Η επιστημονική ομάδα που συμμετείχε στην έρευνα υποστηρίζει ότι οι κινήσεις στο εύρος των THz συνδέονται ενδογενώς όχι μόνο με την ανώμαλη ελαστικότητα που προκαλεί τους μηχανισμούς της αναπνοής και της διάνοιξης διαύλων<sup>8</sup>, αλλά επίσης με τις μεταπτώσεις φάσεων που προκαλούνται από τη διάτμηση<sup>9</sup> και με την έναρξη της δομικής αστάθειας.

---

<sup>6</sup>Ως δονήσεις αναπνοής ορίζονται οι ταλαντώσεις του πλέγματος κατά τις οποίες η δομή αλλάζει αντιστρεπτά λόγω κάποιας εξωτερικής διέγερσης. Οι δομικές αλλαγές που επιφέρει η αναπνοή των πόρων οδηγεί σε αλλαγές του μεγέθους των πόρων, γεγονός το οποίο συνεπάγεται την αντιστρεπτή προσρόφηση και εκρόφηση ξενιστών στο πλέγμα [114].

<sup>7</sup>Ως μαλακό (soft) τρόπο δόνησης ορίζουμε έναν κανονικό τρόπο δόνησης του κρυσταλλικού πλέγματος ο οποίος παρουσιάζει μία ανώμαλη μείωση στη χαρακτηριστική του συχνότητα καθώς προσεγγίζεται η μετάβαση, και του οποίου το ιδιοδιάνυσμα (μήτρα ατομικών μετατοπίσεων) αναπαριστά την παραμόρφωση που σκεί η νέα δομή του σκελετού επί της πρότερης [115].

<sup>8</sup>Ως φαινόμενα διάνοιξης διαύλων ορίζονται οι μεταβάσεις φάσης που προκαλούνται από αλλαγές στην πίεση και συνδέονται με την περιστροφή της ιμιδαζολικής ομάδας. Τέτοια φαινόμενα συνοδεύονται από την αύξηση του μήκους των πόρων, επιδρώντας με τον τρόπο αυτό στην απόδοση των πλεγμάτων σε διαδικασίες διαχωρισμού [117].

<sup>9</sup>Ως διατμητική ορίζεται η παραμόρφωση στην οποία υπόκειται ένας κρύσταλλος κατά την άσκηση τάσης στο πλέγμα. Όταν τα στρώματα του κρυστάλλου που είναι παράλληλα σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο γλιστρούν το ένα επί του άλλου, η κατεύθυνση της κίνησης είναι κάποιος από τους κρυσταλλογραφικούς άξονες [118].

# 6

## Πειραματικά Αποτελέσματα

### 6.1 Από τη θεωρία στην πράξη

Έχοντας αναλύσει εκτενώς το απαραίτητο θεωρητικό υποστύλωμα που απαιτείται για τη δόμηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μπορούμε πλέον με ασφάλεια να ασχοληθούμε με την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Πιο συγκεκριμένα, θα επικεντρωθούμε στην παρουσίαση και ανάλυση των φασμάτων Raman και FTIR που λάβαμε, όσον αφορά στη θερμοκρασιακή εξάρτηση των κορυφών, αλλά και στο χαρακτηρισμό αυτών. Επιπλέον, θα μας απασχολήσει και η ποιότητα των κορυφών αυτών.

Στα πλαίσια της φασματοσκοπίας Raman, τα δείγματα μεταλλο-οργανικών υλικών που είχαμε στη διάθεσή μας ήταν δύο ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα -τα ZIF-68 και ZIF-69-, και το πλέγμα μετάλλου σπάνιας γαίας Y-thc-MOF-1 (κωδική ονομασία: el2\_251). Από την άλλη πλευρά, όσον αφορά στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της φασματοσκοπίας FTIR, για ακόμη μία φορά μελετήθηκε το δείγμα ZIF-69, όμως λόγω ελλιπούς ποσότητας το δείγμα ZIF-68 αντικαταστάθηκε από το παραπλήσιο δομικά ZIF-8. Επιπλέον, μελετήθηκε το προαναφερθέν (RE)MOF αλλά και ένα ακόμη πλέγμα, συγγενικό με το el2\_251, με την κωδική ονομασία “el2\_357f”. Τέλος, για λόγους σύγκρισης, εξετάστηκαν και τα πρόδρομα υλικά του σκελετού Y-thc-MOF-1 -το H<sub>4</sub>CPTTA (κωδική ονομασία: Kt\_243) και 2-FBA.

### 6.2 Πειραματική οργανολογία

Προτού προχωρήσουμε στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων είναι απαραίτητο να καλύψουμε πλήρως τη συζήτηση περί των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία τα οποία -όπως είναι αναμενόμενο- είναι εκ των ων ουκ άνευ για την ομαλή διεξαγωγή της καταγραφής φασμάτων.

#### 6.2.1 Οργανολογία τεχνικής Raman

Όσον αφορά στην οργανολογία που προαπαιτείται για τη λήψη μετρήσεων φασματοσκοπίας Raman σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, αφενός θα πρέπει να αναφέρουμε το φασματοφωτόμετρο που επιβάλλεται να χρησιμοποιηθεί για την καταγραφή των φασμάτων, και αφετέρου

τις περιφερειακές συσκευές όπως την κυψελίδα θερμοκρασιών αλλά και μερικές ακόμα συσκευές και δοχεία που συνοδεύουν αυτήν.

Χωρίς καμία αμφιβολία η καρδιά της πειραματικής διάταξης για τη φασματοσκοπία Raman βρίσκεται στο φασματόμετρο διασποράς που απαιτείται να χρησιμοποιηθεί αφού με τη χρήση αυτού το δείγμα ακτινοβολείται, καταγράφεται και αναλύεται. Ειδικότερα, για τη διέγερση των δειγμάτων μας χρησιμοποιήθηκαν laser



Σχήμα 6.1: Το φασματόμετρο InVia Reflex της Renishaw που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο [37].

ματων μας χρησιμοποιήθηκαν laser διόδου υψηλής ενέργειας που εκπέμπουν στα 514.5 nm και στο κοντινό υπέρυθρο στα 785 nm. Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman έγιναν με το φασματόμετρο διασποράς Renishaw InVia-Reflex σε διάταξη οπισθοσκέδασης το οποίο απεικονίζεται στο σχήμα 6.2. Το φασματόμετρο είναι εξοπλισμένο με δύο φράγματα περίθλασης, το ένα με 1800 και το άλλο με 1200 χαραγές/mm, που χρησιμοποιούνται με τη διέγερση στο ορατό και στο υπέρυθρο αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση, η αποκοπή της σκέδασης Rayleigh γίνεται με ένα διηλεκτρικό φίλτρο αποκοπής (edge) με όριο αποκοπής περίπου στα  $+120 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ για τη δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε διηλεκτρικό φίλτρο αποκοπής στα  $+110 \text{ cm}^{-1}$  ή με διπλό διηλεκτρικό φίλτρο με αποκοπή στα  $+30 \text{ cm}^{-1}$ .

Το σήμα Raman λαμβάνεται από έναν ανιχνευτή CCD υψηλής ευαισθησίας και προβάλλεται σε οθόνη υπολογιστή. Η εστίαση του laser στην επιφάνεια του εκάστοτε δείγματος έγινε χρησιμοποιώντας φακούς μικροσκοπίου x5, x20, x50 και x50 ( $\text{NA} = 0.55$ ) μεγάλης εστιακής απόστασης (8 mm) της εταιρίας Leica DMLM. Σε κάθε περίπτωση έγιναν μετρήσεις μεταβάλλοντας την ένταση της ακτινοβολίας του laser στο δείγμα, ώστε να ελεγχθεί η επίδρασή της στο φάσμα Raman της κυψελίδας. Η ρύθμιση της ισχύος του laser γίνεται αυτόματα. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνεται η λίστα με τους φακούς που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο συνοδευόμενα από τα χαρακτηριστικά τους: την εστιακή απόσταση (working distance -WD), την οπτική απόδοση (efficiency), αλλά και το αριθμητικό άνοιγμα (numerical aperture -NA). Στις επόμενες στήλες παρατίθενται το μέγεθος του σημείου εστίασης και η πυκνότητα ισχύος ανάλογα με την ένταση και το είδος του laser που χρησιμοποιείται. Η τυπική τιμή για τις μετρήσεις σε υλικά με τον x50 φακό ανέρχεται στα  $0.5 \frac{\text{mW}}{\mu\text{m}^2}$  που αντιστοιχεί στο 10% της ισχύος του ορατού laser και στο 1% της ισχύος του υπέρυθρου στο δείγμα.



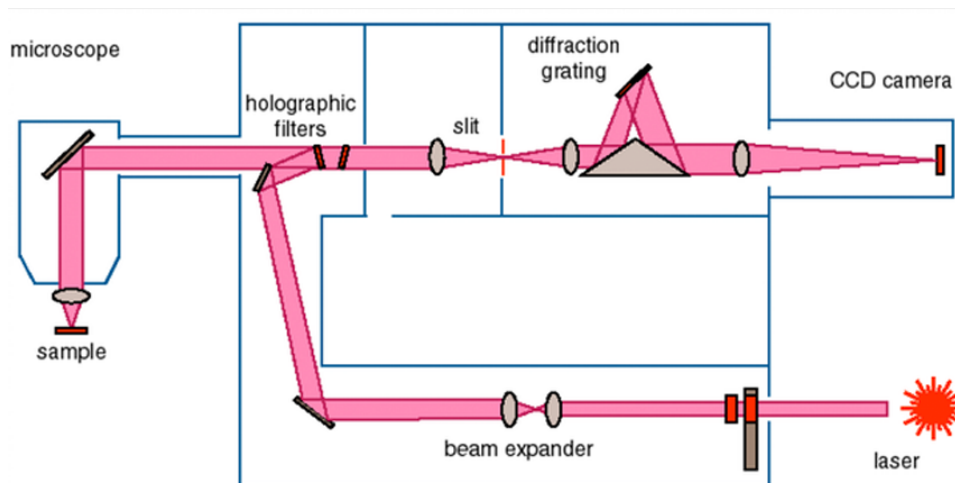
Σχήμα 6.2: Το μικροσκόπιο που είναι ενσωματωμένο στο σύστημα του φασματογράφου InVia Reflex [38].

Objective	WD (mm)	eff.	NA	514 nm / 10 mW / 3 mW on sample			785 nm / 60 mW		
				Spot Diameter (μm)	PowDens. 10% laser (mW/μm <sup>2</sup> )	PowDens. 5% laser (mW/μm <sup>2</sup> )	Spot Diameter (μm)	PowDens. 1% laser (mW/μm <sup>2</sup> )	PowDens. 0.5% laser (mW/μm <sup>2</sup> )
x5	14	0.02	0.12	5.2	0.01	0.007	8.0	0.01	0.01
x20	0.39	0.25	0.14	4.5	0.02	0.009	6.8	0.02	0.01
<b>x50</b>	<b>0.37</b>	<b>1</b>	<b>0.75</b>	<b>0.8</b>	0.51	0.25	<b>1.3</b>	0.47	0.23
x100	0.27	1.67	0.9	0.7	0.73	0.37	1.1	0.68	0.34
x50 LD	10.6	0.4	0.5	1.3	0.23	0.11	1.9	0.21	0.10
x20 SLD	25		0.25	2.5	0.06	0.03	3.8	0.05	0.03
x40 water immers.	3.3		0.8	0.8	0.58	0.29	1.2	0.53	0.27

Σχήμα 6.3: Η λίστα με τα τεχνικά χαρακτηριστικά των φακών που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο.

Στο σχήμα 6.4 αναπαρίσταται η πορεία της δέσμης του laser εντός του φασματομέτρου. Αναλυτικότερα, η δέσμη οδηγείται με κάτοπτρα (αλλάζουν αυτόματα με την αλλαγή του laser) στο ολογραφικό φίλτρο. Το φίλτρο ανακλά πλήρως τη δέσμη και τη στέλνει στο δείγμα μέσω του μικροσκοπίου. Από το σύνολο του σχεδιαζόμενου φωτός που επιστρέφει στο φίλτρο, η ελαστική συνιστώσα της σκέδασης Rayleigh ανακλάται εκ νέου ενώ η ανελαστική συνιστώσα Raman διέρχεται από δύο φίλτρα αποκοπής (πρωτεύον και δευτερεύον φίλτρο) και εστιάζεται με ένα φακό στην είσοδο (slit) του τμήματος του φασματομέτρου που κάνει το διασκεδασμό του φωτός.

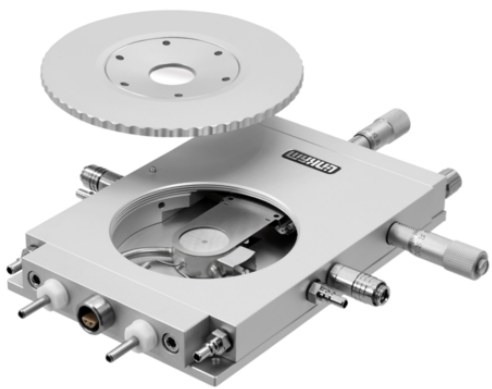
Στην είσοδο του φασματογράφου υπάρχει φακός σε απόσταση από το slit με την εστιακή του απόσταση, με αποτέλεσμα η δέσμη να γίνεται παράλληλη και μετά την ανάκλασή της σε ένα πρισματικό καθρέφτη να προσπίπτει παράλληλα στο φράγμα περίθλασης. Μετά την ανάλυσή της η δέσμη ανακλάται εκ νέου στην άλλη πλευρά του κατοπτρικού πρίσματος και εστιάζεται με έναν τελευταίο φακό στον ανιχνευτή (CCD). Το μήκος εστίασης του φακού αυτού είναι 250 mm (focal length του φασματομέτρου).



Σχήμα 6.4: Σχηματική αναπαράσταση της διαδρομής που ακολουθεί η δέσμη του laser εσωτερικά του φασματομέτρου [39].

Το μέγεθος της σχισμής εισόδου και η πυκνότητα του φράγματος καθορίζει τη διακριτική ικανότητα του οργάνου. Η τυπική τιμή για την κανονική λειτουργία (normal) είναι 65  $\mu\text{m}$  ενώ για τη λειτουργία μέγιστης διακριτικής ικανότητας (confocal) είναι 20  $\mu\text{m}$ . Η βέλτιστη διακριτική ικανότητα για τις μετρήσεις στο ορατό είναι 1.8  $\text{cm}^{-1}$  και στο υπέρυθρο 1.2  $\text{cm}^{-1}$ . Τα φάσματα αποκτήθηκαν με συνεχείς σαρώσεις στην περιοχή 30-1700  $\text{cm}^{-1}$  με τη χρήση του διπλού διηλεκτρικού φίλτρου που αναφέραμε (785 nm edge 30  $\text{cm}^{-1}$  NIR). Τέλος, οι μεταβολές των διαφόρων συχνοτήτων υπολογίστηκαν με αναφορά από το εσωτερικό πυρίτιο (Si) του οργάνου. Η αφαίρεση του υποβάθρου λόγω φωτοφωταύγειας στο φάσμα Raman έγινε με πολυωνυμική προσαρμογή των φασμάτων, μία λειτουργία που προσφέρει το λογισμικό της Renishaw. Η ανάλυση των κορυφών του φάσματος Raman έγινε με το ίδιο πρόγραμμα, με χρήση μη γραμμικής προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί μία μίξη γκαουσιανών και λορενζιανών συναρτήσεων προσδιορίζοντας τη θέση, το εύρος, το ύψος, αλλά και την ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών Raman.

Φυσικά, όσο κρίσιμο κι αν είναι το φωτόμετρο για τη διάταξη, προκειμένου να εξασφαλίσουμε το τεράστιο εύρος θερμοκρασιών που είχαμε ανάγκη για τη μελέτη, αλλά και το αδρανές περιβάλλον αζώτου ή ηλίου που απαιτείται, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί μία κυψελίδα θερμοκρασιών. Η εν λόγω κυψελίδα απεικονίζεται στο σχήμα 6.9 και πρόκειται για το μοντέλο THMS600 της Linkam. Με τη χρήση της συγκεκριμένης κυψελίδας, για τη μελέτη του εκάστοτε δείγματος εναποθέταμε τη σκόνη σε κατάλληλο substrate αλουμινίου το οποίο στη συνέχεια το τοποθετούσαμε στη βάση που απεικονίζεται στο κέντρο της κυψελίδας. Ακολουθώντας, σφραγίζοντας το καπάκι που επίσης απεικονίζεται, ο θάλαμος του δείγματος στεγανοποιείται με το περιβάλλον αυτού να απαρτίζεται από οξυγόνο, άζωτο και υδρατμούς. Προκειμένου όμως να μπορέσουμε να



Σχήμα 6.5: Η θερμοκρασιακή κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία. Εντός αυτής φυλαγόταν, θερμαινόταν και ψυχόταν το εκάστοτε δείγμα, ενώ παράλληλα αναπτυσσόταν και το περιβάλλον αζώτου ή ηλίου [40].

δημιουργήσουμε εντός της κυψελίδας το επιθυμητό για τις μετρήσεις μας αδρανές περιβάλλον καθαρού αζώτου -το οποίο δεν θα αλληλεπιδρά με το υλικό προκαλώντας αλλοιώσεις στα φάσματα-, και να μπορέσουμε να ελέγξουμε και να ρυθμίσουμε τη θερμοκρασία του δείγματός μας, χρειαζόμαστε μερικές ακόμα συσκευές και δοχεία που να επικοινωνούν με την κυψελίδα και να συμβάλλουν στη διαδικασία.

Ακριβώς αυτός είναι ο εξοπλισμός που απεικονίζεται στο σχήμα 6.6 να πλαισιώνει την κυψελίδα. Όπως εύκολα παρατηρεί κανείς, πέρα από την κυψελίδα, ο εξοπλισμός διαθέτει ένα δοχείο Dewar, εντός του οποίου αποθηκεύαμε το υγρό άζωτο που χρησιμοποιούσαμε πρωτίστως ως το μέσο για την ψύξη του δείγματος, αλλά και ως πηγή του αέριου αζώτου με το οποίο επιβάλαμε το καθαρό περιβάλλον αζώτου εντός του θαλάμου. Ακόμη, εξίσου σημαντικές είναι και οι δύο μονάδες για τη ρύθμιση

της θερμοκρασίας και τη ροή υγρού αζώτου στον κρουστάτη που εντοπίζονται πίσω από την κυψελίδα. Τέλος, για τον έλεγχο της λειτουργίας των δύο αυτών μονάδων, διαθέταμε και μία οθόνη αφής όπως αυτή που είναι τοποθετημένη επί των μονάδων στο σχήμα.

Η κυψελίδα συνδέεται τόσο με το δοχείο Dewar, όσο και με το σύστημα ψύξης/θέρμανσης. Μέσω του συστήματος αυτού ήταν δυνατό να ενεργοποιήσουμε και να ελέγξουμε τη ροή του

υγρού αζώτου από το δοχείο προς την κυψελίδα. Πέραν της ροής αζώτου και την ψύξη της κυψελίδας, το σύστημα ήταν σε θέση να ελέγξει και τη θέρμανση του δοκιμίου μας, καθώς μπορούσε να αυξήσει τη θερμοκρασία της βάσης πάνω στην οποία στηριζόταν αυτό εντός της κυψελίδας. Από την άλλη πλευρά, από την οθόνη αφής, εκμεταλλευόμενο ένα θερμοζεύγος που βρισκόταν επίσης στη βάση του δοκιμίου, μπορούσαμε οποιαδήποτε στιγμή να γνωρίζουμε τη θερμοκρασία στην οποία βρισκόταν το δείγμα μας.

### 6.2.2 Οργανολογία τεχνικής FTIR

Στα πλαίσια της φασματοσκοπίας αντιστροφου μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιήθηκε ένα φωτόμετρο υπερύθρου κενού με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) της κατασκευάστριας εταιρίας Bruker (σχήμα 6.7). Πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο Vertex 80v που είχαμε στη διάθεσή μας είναι εξοπλισμένο με κατάλληλα οπτικά εξαρτήματα (διαχωριστές δέσμης), ανιχνευτές και πηγές φωτός για κάλυψη της φασματικής περιοχής  $10-7.500\text{ cm}^{-1}$  (άπω και μέσο υπέρυθρο). Στη συγκεκριμένη σειρά μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε διαχωριστής δέσμης και ανιχνευτής κυρίως για την περιοχή του άπω υπερύθρου (far-IR ή FIR ή περιοχή συχνοτήτων THz) με προσεγγιστικά όρια  $30-600\text{ cm}^{-1}$ , όπου περιλαμβάνεται και μέρος της περιοχής του μέσου υπερύθρου (mid-IR ή MIR).

Ακόμη, ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε μία λυχνία ατμών υδραργύρου, η οποία κρίνεται κατάλληλη για την περιοχή FIR. Όσον αφορά στην ποιότητα των μετρήσεων, θα πρέπει να υπογραμμιστεί ότι για λόγους βέλτιστης στατιστικής τα φάσματα που ελήφθησαν κατά τη διαδικασία αποτελούν το μέσο όρο 400-600 φασμάτων. Τέλος, η διακριτική ικανότητα του οργάνου (τυπικά  $4\text{ cm}^{-1}$ ) μπορεί να μεταβληθεί και επιλέγεται έτσι ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα συμβολής που οφείλονται στις ανακλάσεις μεταξύ των δύο επιφανειών του υμενίου. Ειδικά σε περιπτώσεις όπου το υμένιο είναι αρκετά λεπτό ή/και έχει πολύ καλά ορισμένες επιφάνειες (μικρής τραχύτητας), θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην τιμή του resolution που επιλέγουμε καθώς ενδέχεται να προκληθούν παρασιτικές κυματοειδείς διακυμάνσεις στα φάσματα που θα αποκρύπτουν πολύτιμη πληροφορία.



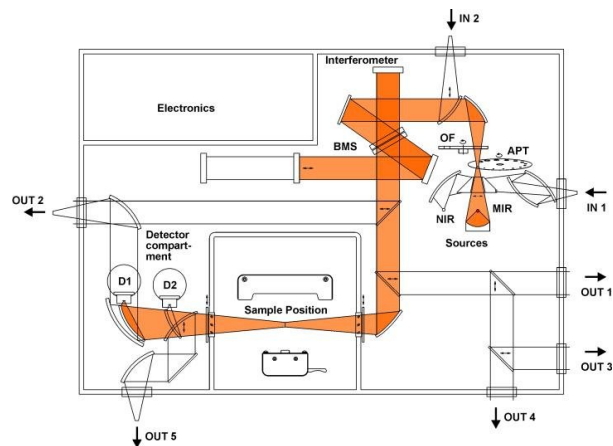
Σχήμα 6.7: Το φωτόμετρο Vertex 80v της εταιρίας Bruker το οποίο χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο για τη λήψη των φασμάτων [42].

Από την άλλη πλευρά, όσον αφορά στην τυπική διαδικασία που ακολουθείται κατά τη φασματοσκοπία FTIR, αυτή ξεκινά με την εκπομπή ενέργειας στο φάσμα υπερύθρου από μία πηγή μέλανος σώματος. Για καλύτερο έλεγχο, η ακτινοβολούμενη αυτή ποσότητα ενέργειας διαπερνά



Σχήμα 6.6: Ο πλήρης πειραματικός εξοπλισμός που πλαισιώνει την κυψελίδα. Η χρήση ενός δοχείου Dewar για την αποθήκευση του υγρού αζώτου, δύο μονάδων ως σύστημα ψύξης/θέρμανσης και μίας οθόνης αφής κρίνονται απαραίτητες για την ορθή διεξαγωγή της διαδικασίας [41].

ένα άνοιγμα ρυθμιζόμενης διατομής, ενώ αμέσως μετά εισέρχεται στο χώρο του συμβολομέτρου. Εκεί λαμβάνει χώρα η φασματική κωδικοποίηση, όπως αυτή περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο κατά την ανάλυση της αρχής λειτουργίας της φασματοσκοπίας αντίστροφου μετασχηματισμού Fourier, με τη χρήση μίας πηγής μονοχρωματικής ακτινοβολίας ως αναφορά για τον ακριβή υπολογισμό του μήκους οπτικής διαδρομής. Έπειτα, σειρά έχει η ακτινοβολία του δείγματος κατά την οποία το φως διαδίδεται μέσω του υλικού -ή ανακλάται από αυτό-, με την παράλληλη απορρόφηση των χαρακτηριστικών συχνοτήτων που προαναφέραμε, ενώ καταληκτικά η δέσμη προσπίπτει στους ανιχνευτές για την τελική μέτρηση. Έπειτα από τα βήματα αυτά το σήμα είναι έτοιμο για ψηφιοποίηση, με τον αλγόριθμο FFT να εφαρμόζεται και να φροντίζει να παραδώσει έτοιμο στο χρήστη το τελικό υπέρυθρο φάσμα.



Σχήμα 6.8: Η διαδρομή που ακολουθεί η δέσμη της ακτινοβολίας εντός του φωτομέτρου [43].

### 6.3 Χαρακτηρισμός ZIFs και MOFs με φασματοσκοπία Raman

Μετά τη λεπτομερή ανάλυση του εργαστηριακού εξοπλισμού που κρίνεται απαραίτητος για τη φασματοσκοπία Raman, σειρά έχει η παρουσίαση και η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Κατά βάση, η πειραματική ανάλυση που ακολουθεί αφορά αφενός σε παρατηρήσεις σχετικά με τα φάσματα πριν και μετά την αφαίρεση του υποβάθρου, και αφετέρου στη σύγκριση των φασμάτων που αποδίδουν τα ZIFs αλλά και το πλέγμα σπάνιας γαίας. Επιπρόσθετα, γίνεται εκτενής αναφορά σε χαρακτηριστικά όπως το πλήθος, η θέση και η ένταση των κορυφών για κάθε φάσμα, ενώ στην ανάλυση συμπεριλαμβάνεται και ο χαρακτηρισμός μερικών εκ των κορυφών.

#### 6.3.1 Τα χαρακτηριστικά των δονήσεων Raman στα ZIFs

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, τα ζεολιθικό-ιμιδαζολικά πλέγματα που είχαμε στη διάθεσή μας ήταν δύο: το ZIF-68 και το ZIF-69. Για την παρασκευή των ZIF αναμείχθηκαν 2 mL 2-νιτροϊμιδαζόλης συγκέντρωσης 0.2 M με ποσότητα N,N διμεθυλοφορμαμίδιου (DMF) και 2 mL διαλύματος βενζ- (για ZIF-68) ή 5-χλωροβενζ- (για ZIF-69) ιμιδαζόλης συγκέντρωσης 0.2 M σε DMF σε φιαλίδιο των 15 mL. Στο ίδιο διάλυμα προστέθηκε και διάλυμα 0.2 M ποσότητας 2 mL εξαένυδρου<sup>1</sup> νιτρικού ψευδάργυρου ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). Αμέσως μετά την πρόσθεση και του ψευδαργύρου, τα φιαλίδια σφραγίστηκαν και θερμάνθηκαν στην επιθυμητή θερμοκρασία (100 °C για το ZIF-68 και 85 °C για το ZIF-69) για 96 ώρες. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, το μητρικό υγρό<sup>2</sup> αποχύθηκε και το εναπομείναν ίζημα ξεπλύθηκε τρεις φορές με DMF, και έπειτα συλλέχθηκε με διήθηση. Οι κίτρινοι κρύσταλλοι των ZIF

<sup>1</sup> Στη χημεία, ένυδρη ονομάζεται οποιαδήποτε σύνθετη ουσία που είναι χημικά συνδυασμένη με μόρια νερού. Εξαένυδρη είναι η ένυδρη ουσία που περιέχει έξι μόρια νερού [119].

<sup>2</sup> Ως μητρικό υγρό ορίζεται το υγρό που απομένει σε ένα διάλυμα μετά και την απομάκρυνση των κρυστάλλων που δημιουργούνται κατά τη διαδικασία παρασκευής [120].

που σχηματίστηκαν ακολούθως αρχικά εμβαπτίστηκαν σε περιβάλλον μεθανόλης για 72 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου με σκοπό την ανταλλαγή διαλυτών<sup>3</sup> και στη συνέχεια ξηράνθηκαν σε αέρα. Τα δείγματα των πλεγμάτων που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν και υπό το πρίσμα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με χρήση του μοντέλου JEOL-7401 τύπου FEG. Από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποκαλύφθηκε ότι κατά βάση έχουν σχηματιστεί μεγάλοι κρύσταλλοι ZIF οι οποίοι φτάνουν έως και μερικές δεκάδες μm σε σχήμα εξαγωνικών πρισμάτων που είναι επιμηκυμένοι κατά τον άξονα c με απολήξεις διπλής εξαγωνικής πυραμίδας. Πέραν αυτών, παρατηρούνται και πολύ μικρότεροι κρύσταλλοι αλλά και θραύσματα κρυστάλλων.

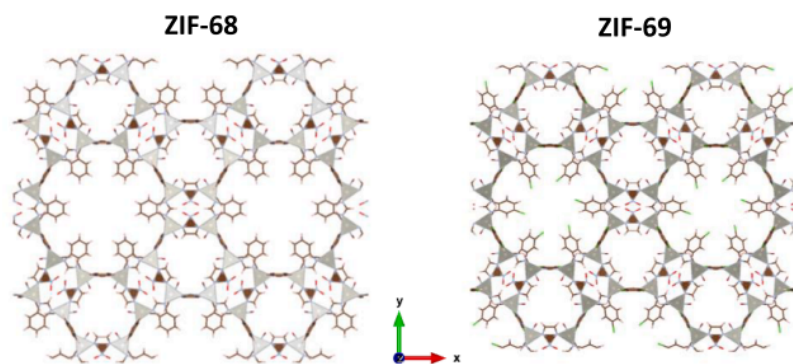
Η κρυσταλλικότητα των ZIF εξετάστηκε και μέσω της περίθλασης ακτίνων X, χρησιμοποιώντας το περιθλασίμετρο D-500 της Siemens σε γεωμετρία  $\theta/2\theta$ , με τα φάσματα να προσδίδουν ικανοποιητικά ποσοστά κρυσταλλικότητας.

Όσον αφορά στη διαδικασία που ακολουθήσαμε προκειμένου τα δείγματα να είναι έτοιμα προς εξέταση, αναφέρουμε συ-

ντόμως ότι αυτά αρχικά αφαιρέθηκαν από το φιαλίδιο με μία ειδική σπάτουλα και στη συνέχεια εναποτέθηκαν σε ειδική αλουμινένια βάση η οποία τοποθετήθηκε στην ειδική βάση της κυψελίδας θερμοκρασιών. Αμέσως μετά ακολούθησε η στεγανοποίηση του θαλάμου της κυψελίδας με σκοπό να δημιουργηθεί το επιθυμητό αδρανές περιβάλλον αζώτου. Τελειώνοντας με το degasing έπειτα από 1-2 λεπτά, το δοκίμιο ήταν έτοιμο. Ακολούθως, μεταφερόμενοι σε όλη την επιφάνεια που κάλυπταν οι κρυσταλλίτες με τη βοήθεια της ειδικής τράπεζας, αναζητήσαμε έναν καλά διαμορφωμένο εξαγωνικό κρύσταλλο στο οποίο την επιφάνεια θα μπορεί να προσπέσει όσο το δυνατόν κάθετα η δέσμη φωτός του laser. Η εν λόγω διαδικασία έλαβε χώρα δύο φορές, μία για κάθε δείγμα.

Στα σχήματα 6.10 και 6.11 δίνονται συγκεντρωμένα όλα τα φάσματα που λάβαμε για τα δείγματα ZIF-69 και ZIF-68 για κάθεμια θερμοκρασία που μελετήσαμε από τους  $-190^{\circ}\text{C}$  μέχρι τους  $+100^{\circ}\text{C}$ , πριν και μετά την αφαίρεση της ακτινοβολίας υποβάθρου. Όπως παρατηρούμε από τα ακατέργαστα (raw) δεδομένα, το υπόβαθρο που εμφανίζεται και για τα δύο πλέγματα δεν είναι τόσο ισχυρό ώστε να προκαλεί σημαντικές αλλοιώσεις στην τελική καμπύλη που σχηματίζεται για κάθε θερμοκρασία, με αυτό να μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι τα φαινόμενα υποβάθρου επηρεάζουν τις κορυφές των δεσμών που δονούνται σε μικρές τιμές κυματαριθμών (δηλαδή σε μικρές συχνότητες) και βρίσκονται κοντά στη ζώνη ελαστικής σκέδασης Rayleigh, αφού για διάφορους λόγους στη CCD κάμερα καταλήγουν να προσπίπτουν περισσότερα φωτόνια απ' ό,τι θα έπρεπε υπό ιδανικές συνθήκες με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ένταση του φάσματος.

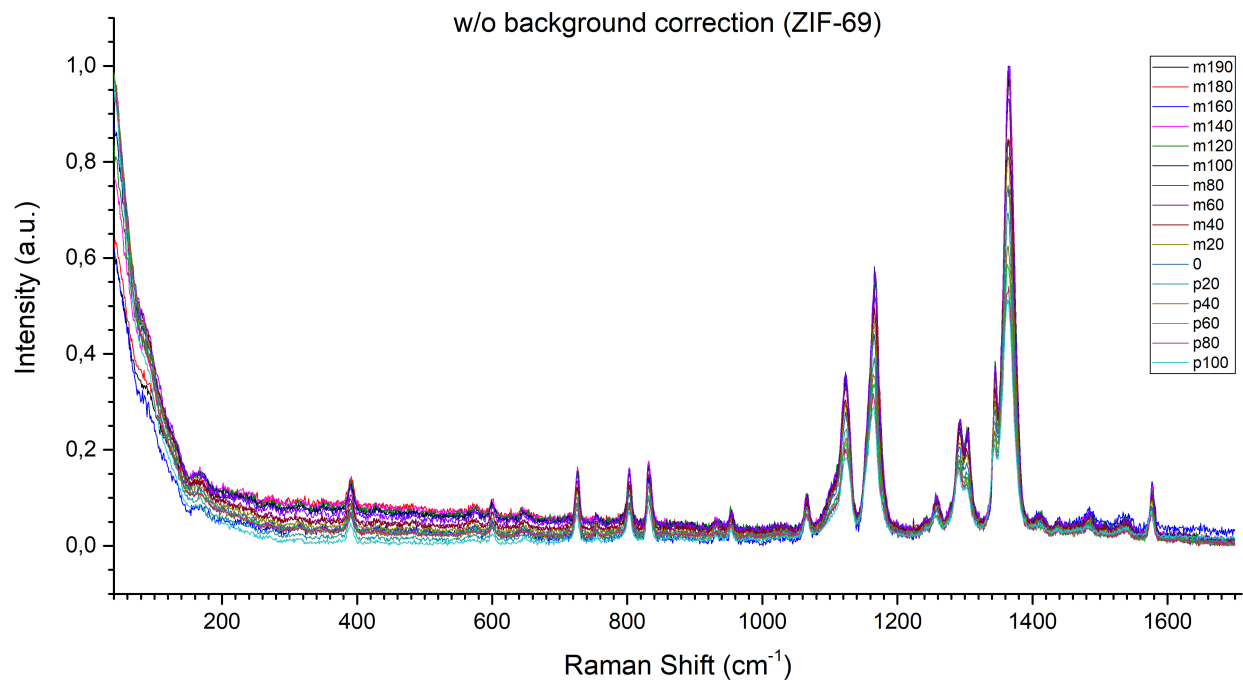
Στο σχήμα 6.12 παρατίθενται στην ίδια γραφική αναπαράσταση δύο φάσματα, των ZIF-68 & ZIF-69, για θερμοκρασία  $-190^{\circ}\text{C}$ . Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, παρόλο που οι δύο δομές



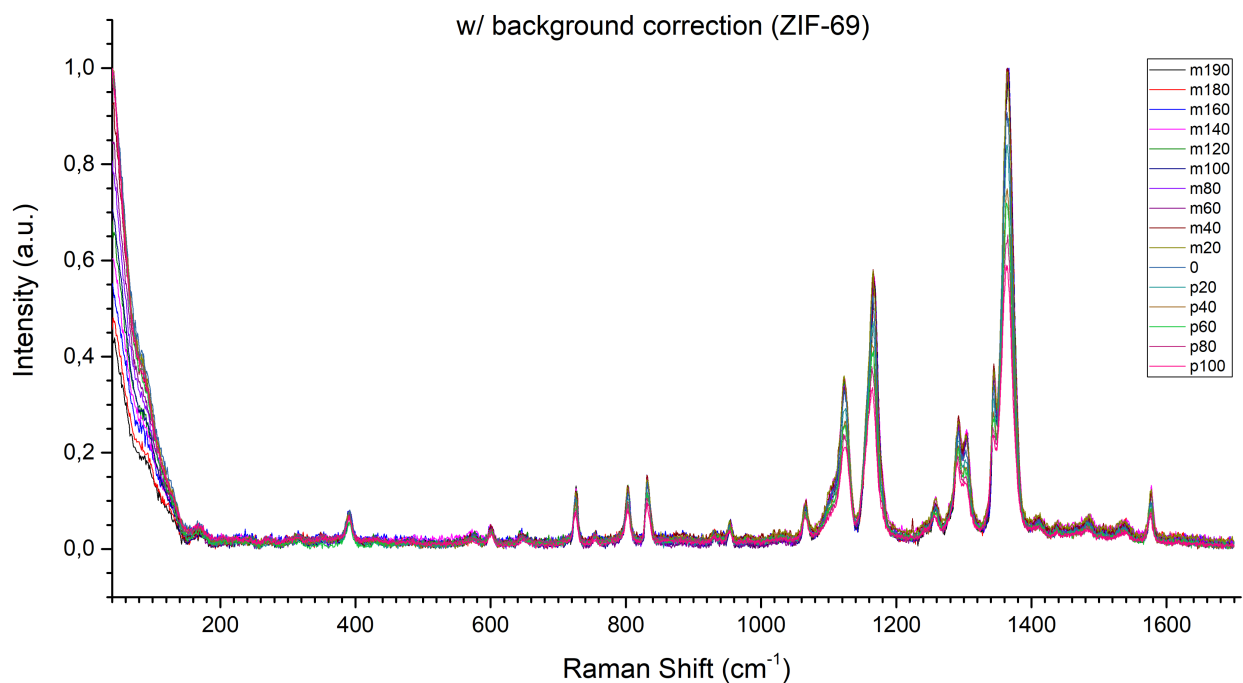
Σχήμα 6.9: Οι κρυσταλλικές δομές των ZIF-68 και ZIF-69 [44].

<sup>3</sup> Η διαδικασία της ανταλλαγής διαλυτών αναφέρεται στην αλλαγή διαλυτών με την παράλληλη διατήρηση των διαλυμένων ουσιών στο διάλυμα [121].



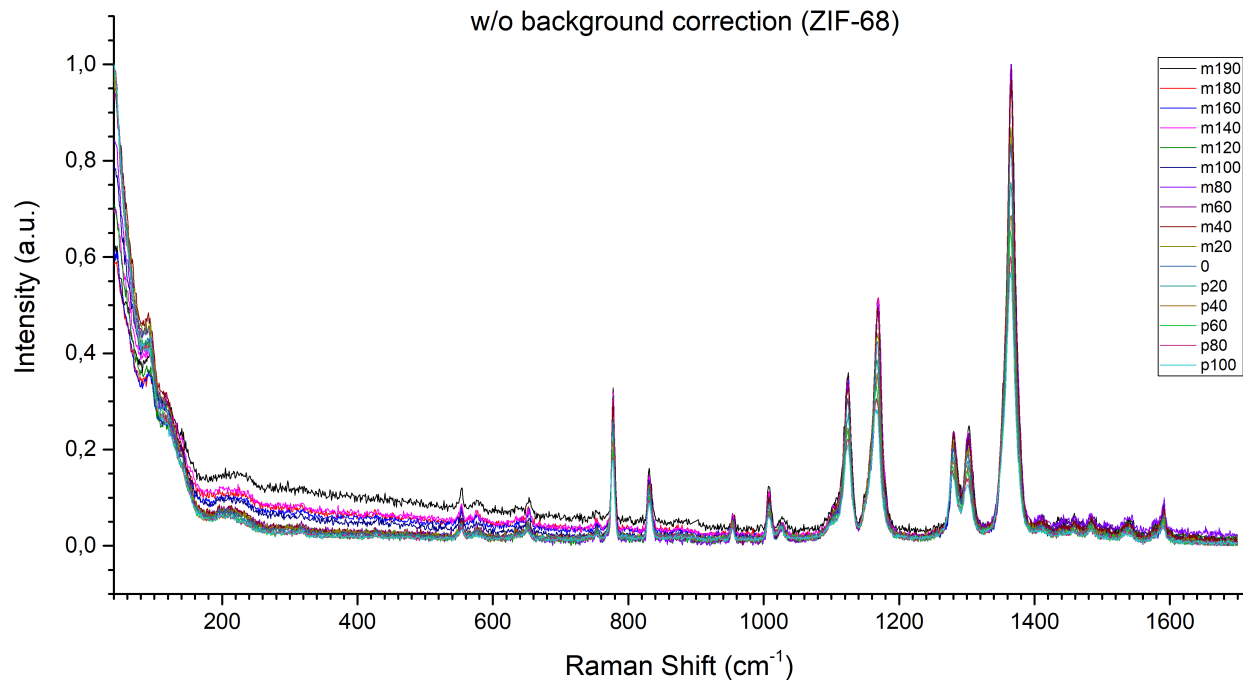


(α') πριν την αφαίρεση του υποβάθρου

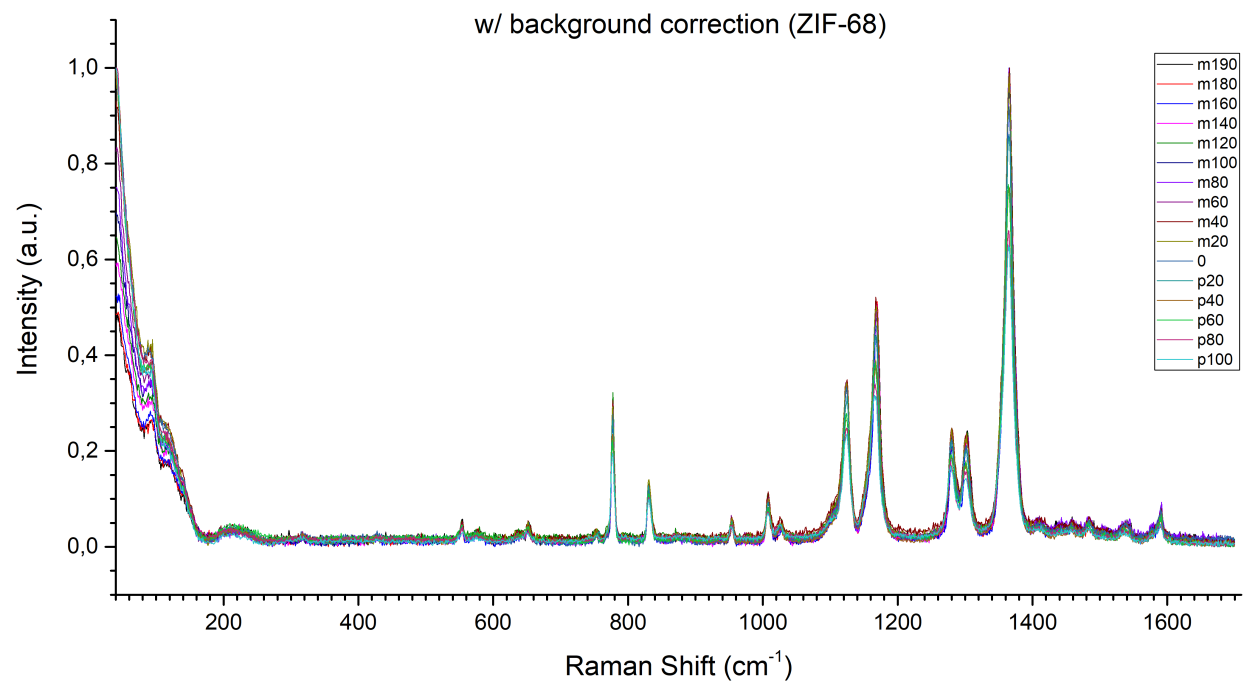


(β') μετά την αφαίρεση του υποβάθρου

Σχήμα 6.10: Συγκεντρωμένα, τα φάσματα Raman που λάβαμε για το ZIF-69 για όλες τις θερμοκρασίες προτού αφαιρέσουμε (α') και αφότου αφαιρέσαμε την ακτινοβολία υποβάθρου.

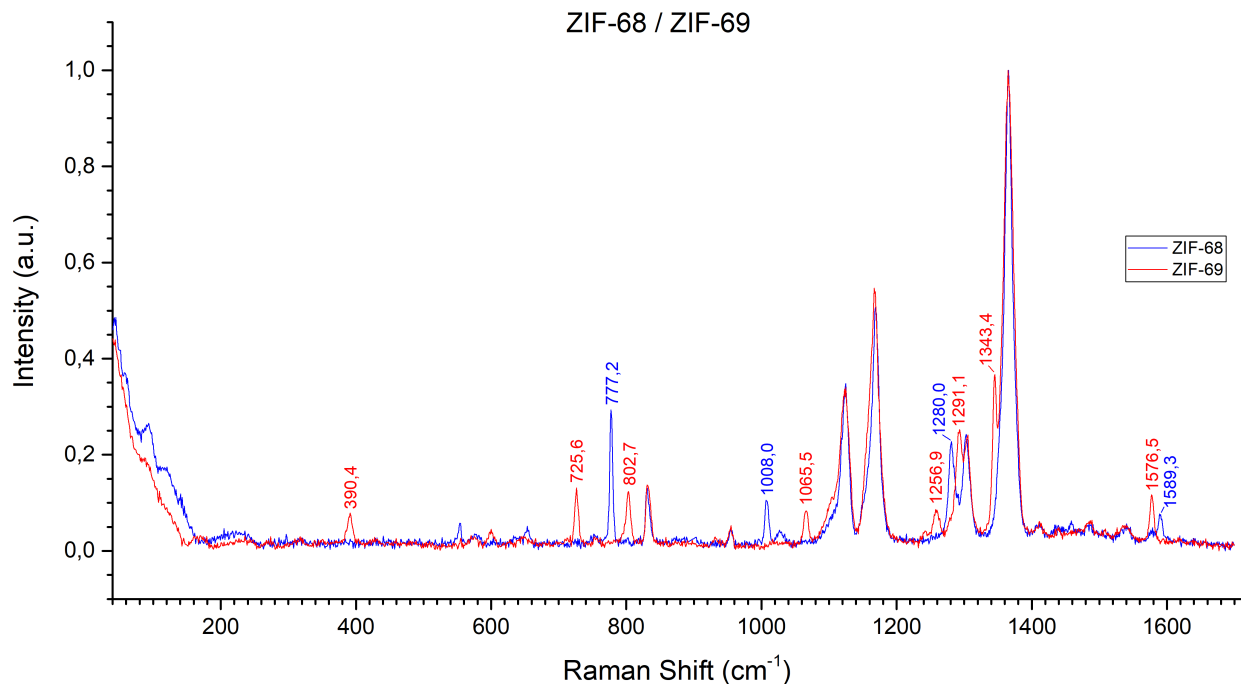


(α') πριν την αφαίρεση του υποβάθρου



(β') μετά την αφαίρεση του υποβάθρου

Σχήμα 6.11: Συγκεντρωμένα, τα φάσματα Raman που λάβαμε για το ZIF-68 για όλες τις θερμοκρασίες προτού αφαιρέσουμε (α') και αφού αφαιρέσαμε την ακτινοβολία υποβάθρου.



Σχήμα 6.12: Τα φάσματα Raman των ZIF-69 και ZIF-68, όπου οι διαφορές που διακρίνονται μεταξύ αυτών είναι αρκετές. Επιπλέον, έχουν υπογραμμιστεί ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές που ανακύπτουν στο ένα πλέγμα και απουσιάζουν από το άλλο.

παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες σε αρκετές κορυφές, δεν παύουν να διαφέρουν αρκετά σε άλλες. Η εν λόγω σύγκριση κρίνεται ιδιαίτερα χρήσιμη και καρποφόρα εφόσον ως προς τη σύνθεση οι δύο δομές ZIF διαφοροποιούνται μόνο ως προς την ιμιδαζολική τους ομάδα και με την ανάλυση μπορούμε εύκολα να εξάγουμε μία πρώτη εκτίμηση σχετικά με τις δονήσεις που οφείλονται στη βενζιμιδαζόλη (για το ZIF-68) και σε αυτές της χλωροβενζιμιδαζόλης (για το ZIF-69). Έτσι, παραδείγματος χάριν, οι σημειωμένες κορυφές στα 390.4, 725.6, 802.7 και 1065.5  $\text{cm}^{-1}$  του ZIF-69 καταλαβαίνουμε ότι αντιστοιχούν στη χλωροβενζιμιδαζόλη, ενώ αυτές στα 777.2 και 1008.2  $\text{cm}^{-1}$  προκύπτουν από την ιμιδαζολική ομάδα του ZIF-68.

Σημειώνεται ότι μία διαφορετική εξήγηση για την ασυμφωνία σε κάποιες κορυφές θα μπορούσε να είναι η διαφορετική κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας και οι διαφορετικού χαρακτήρα δεσμοί (ως προς το μήκος, τη γωνία κ.α.) που έχουν στα δύο πλέγματα οι κοινές χημικές ομάδες αυτών. Η διαφορετική όμως κατανομή θα επέφερε μικρές μόνο μετατοπίσεις στις θέσεις των κορυφών και εφόσον για τις σημειωμένες κορυφές δεν παρατηρούνται γειτονικές που να τεκμηριώνουν αυτήν την κατάσταση, μπορούμε με ασφάλεια να την απορρίψουμε.

Όσον αφορά στα γενικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα φάσματα ανελαστικής σκέδασης των ZIF-68 και ZIF-69, αναμφίβολα παρατηρούμε ένα μεγάλο πλήθος ευδιάκριτων κορυφών οι οποίες παρουσιάζουν ικανοποιητικά μικρές τιμές ως προς τη διασπορά τούς, αλλά και ποικίλες τιμές ως προς την ένταση -όπως είναι φυσικό. Αναλυτικότερα, η ισχυρότερη κορυφή και για τα δύο πλέγματα ανακύπτει σε κυματαριθμό ελαφρώς μικρότερο από τα 1400  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ οι αμέσως πιο ισχυρές ταλαντώσεις δεσμών συντελούνται στην περιοχή 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$  με δύο κορυφές να εμφανίζονται. Επιπρόσθετα, στην περιοχή κάτω από τα 1000  $\text{cm}^{-1}$  οι δονητικές κινήσεις που εκτελούνται αφορούν σε κορυφές μέτριας έντασης τόσο για το ZIF-69 όσο και για το ZIF-68, με κάποιες ασθενικές ταλαντώσεις επίσης να διακρίνονται. Τέλος, στην περιοχή κοντά στη

ζώνη ελαστικής σκέδασης Rayleigh για ακόμη μία φορά παρατηρείται κοινή συμπεριφορά και για τα δύο υλικά αφού αφενός εμφανίζονται δύο κορυφές κοντά στα  $120\text{ cm}^{-1}$  και  $90\text{ cm}^{-1}$ , και αφετέρου για το ZIF-68 καταλαβαίνουμε ότι υπάρχει δεσμός που ταλαντώνεται λίγο πάνω από τα  $200\text{ cm}^{-1}$ , ενώ για το ZIF-69 λίγο κάτω από τα  $200\text{ cm}^{-1}$ .

### 6.3.2 Μετρήσεις Raman στα ZIFs υπό μεταβλητές θερμοκρασίες

Στο σχήμα 6.15 δίνονται δύο τυπικά φάσματα των πλεγμάτων ZIF-69 και ZIF-68, αντίστοιχα. Στα εν λόγω φάσματα έχουν σημειωθεί αναλυτικά και οι κορυφές που εντοπίζονται. Βέβαια, εφόσον για διαφορετική θερμοκρασία το κέντρο κάθε κορυφής ελαφρώς μετατοπίζεται, ως τελική θέση για τις κορυφές επιλέξαμε να θεωρήσουμε τα σημεία τομής με τον κατακόρυφο άξονα όπως αυτά προκύπτουν από τη γραμμική προσαρμογή στα διαγράμματα των σχημάτων 6.13 και 6.14. Σε αυτά παρατηρούμε ότι εν γένει η συμφωνία των κορυφών για κάθε θερμοκρασία είναι καλή, με κορυφές του ZIF-69 όπως αυτή στα  $802.7\text{ cm}^{-1}$  και στα  $390.4\text{ cm}^{-1}$  ή του ZIF-68 στα  $1301.7\text{ cm}^{-1}$  και  $1008.0\text{ cm}^{-1}$  να αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα. Από την άλλη πλευρά, αρκετές είναι και οι κορυφές των οποίων η διακύμανση ποικίλει σημαντικά, αφού κορυφές του ZIF-69 όπως στα  $1536.8\text{ cm}^{-1}$  και  $123.0\text{ cm}^{-1}$ , αλλά και του ZIF-68 όπως στα  $1457.6\text{ cm}^{-1}$  και στα  $217.6\text{ cm}^{-1}$  παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόκλιση όσον αφορά στον υπολογισμό της κλίσης της γραμμικής προσαρμογής.

Τα αριθμητικά δεδομένα που λάβαμε από τις γραμμικές προσαρμογές για τα δύο υλικά δίνονται στους πίνακες 6.1 & 6.2. Πέραν των αριθμητικών δεδομένων για τα σημεία τομής και τις κλίσεις των ευθειών, για κάθε κορυφή έχει σημειωθεί και ο χαρακτηρισμός της ως προς την ένταση. Συγκεκριμένα για τη διαδικασία που ακολουθήσαμε κατά την πειραματική ανάλυση για τον προσδιορισμό των κορυφών, αυτή θεμελιώθηκε στο fit τύπου γκαουσιανής κατανομής που εφαρμόσαμε για κάθε κορυφή. Με χρήση της γκαουσιανής καμπύλης που προσαρμόστηκε κατά το δυνατόν καλύτερα για κάθε κορυφή και για κάθε θερμοκρασία, κατέστη δυνατόν να προσδιοριστεί με ακρίβεια το κέντρο αυτής. Φυσικά, η γκαουσιανή καμπύλη εμπεριείχε και άλλες πληροφορίες εκτός του κέντρου, όπως είναι η διασπορά, το ύψος αλλά και το εμβαδόν της κατανομής. Για τη μελέτη όμως που απασχολεί εμάς στην παρούσα διπλωματική εργασία, οι ακριβείς τιμές για τα χαρακτηριστικά αυτά είναι πλεονάζουσες και δεν τις λαμβάνουμε υπόψιν.

ZIF-69			
σημείο τομής ( $\text{cm}^{-1}$ )	κλίση ( $\text{cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ )	σημείο τομής ( $\text{cm}^{-1}$ )	κλίση ( $\text{cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ )
1576.5 (m)	-0.0077	953.4 (m)	-0.0046
1536.8 (w)	-0.0061	932.0 (vw)	-0.0007
1483.3 (w)	-0.0110	832.3 (m)	-0.0016
1438.2 (vw)	-0.0041	802.7 (m)	-0.0020
1409.9 (w)	-0.0037	753.9 (vw)	-0.0016
1364.4 (vs)	-0.0074 (5.7 %)	725.6 (m)	-0.0050
1343.5 (s)	-0.0069	647.9 (vw)	-0.0021

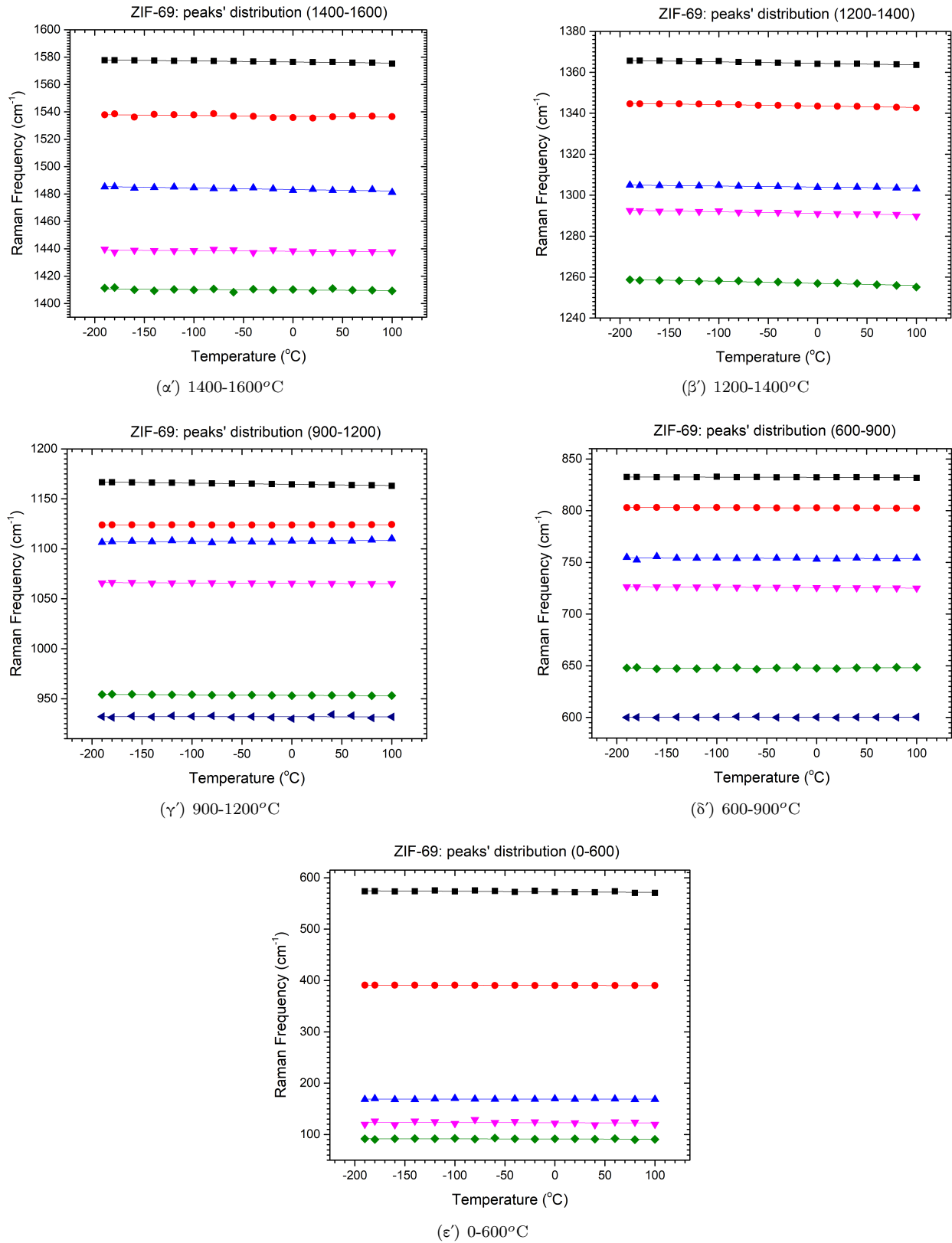
1304.0 (s)	-0.0051	600.2 (m)	+0.0000
1291.1 (s)	-0.0077	572.6 (vw)	-0.0104
1256.9 (m)	-0.0102	390.4 (m)	-0.0026
1164.6 (s)	-0.0121 (3.5 %)	169.0 (w)	-0.0004
1124.1 (s)	+0.0006 (72.0 %)	123.0 (vw)	-0.0044
1107.9 (m)	-0.0057	91.3 (w)	-0.0028
1065.5 (m)	-0.0037		

Πίνακας 6.1: Συγκεντρωτικός πίνακας των αριθμητικών δεδομένων που λάβαμε από τις γραμμικές προσαρμογές στις κορυφές του ZIF-69 που απεικονίζονται στο σχήμα 6.13, μαζί με τα σχετικά σφάλματα για ορισμένες κορυφές ενδιαφέροντος. Για κάθε κορυφή δίνεται και ο χαρακτηρισμός αυτής ως προς την ένταση (vs: πολύ ισχυρή, s: ισχυρή, m: μέτρια, w: ασθενική, vw: πολύ ασθενική).

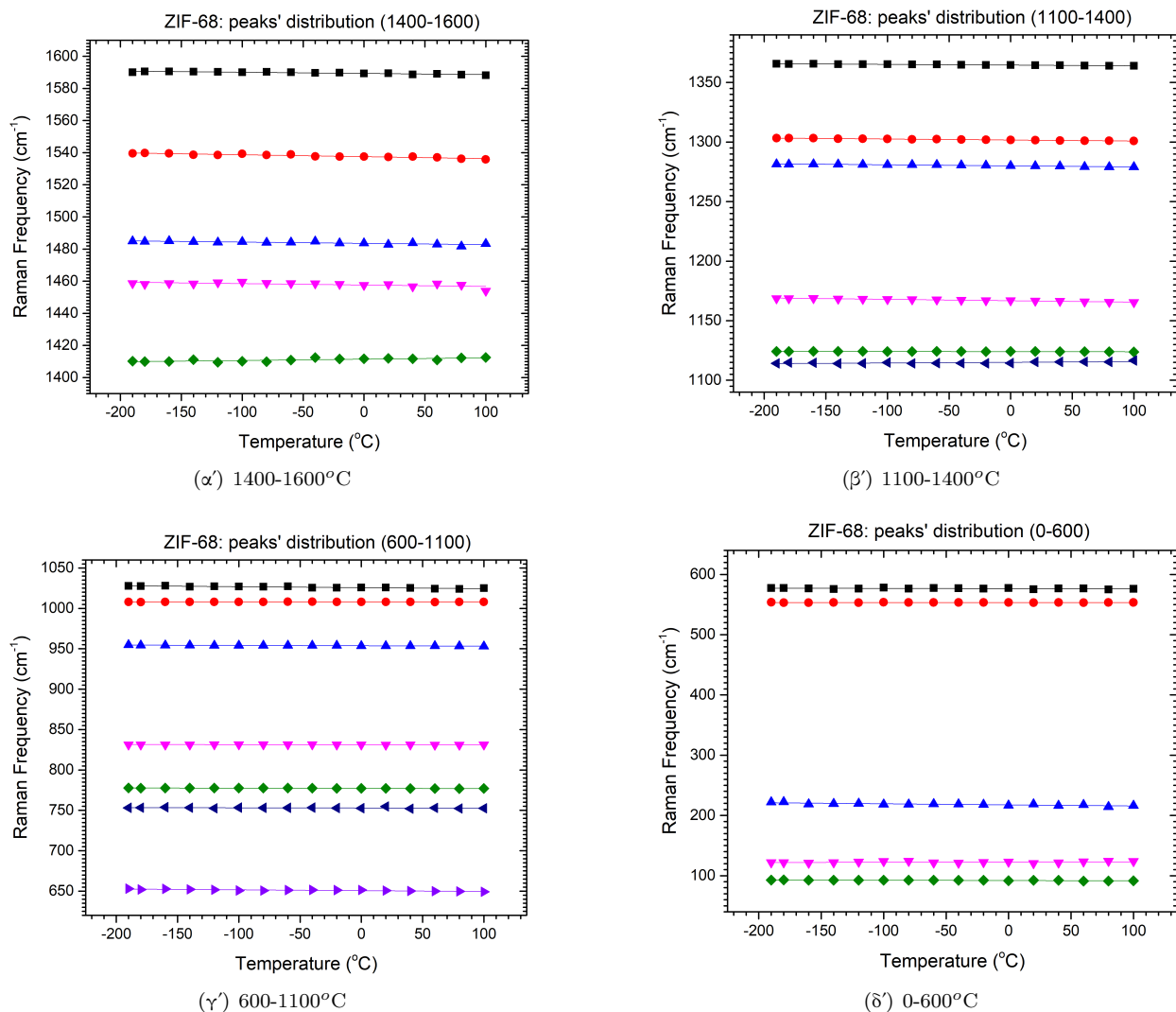
<b>ZIF-68</b>			
σημείο τομής ( $\text{cm}^{-1}$ )	κλίση ( $\text{cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ )	σημείο τομής ( $\text{cm}^{-1}$ )	κλίση ( $\text{cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ )
1589.3 (w)	-0.0074	1008.0 (m)	+0.0001
1537.5 (w)	-0.0120	953.7 (w)	-0.0045
1483.5 (vw)	-0.0079	831.3 (m)	-0.0010
1457.6 (vw)	-0.0088	777.2 (s)	-0.0025
1411.5 (vw)	+0.0082 (22.2 %)	752.9 (vw)	-0.0024
1364.6 (vs)	-0.0059 (5.0 %)	650.7 (w)	-0.0103
1301.7 (s)	-0.0085	576.4 (vw)	-0.0044
1280.0 (s)	-0.0088	553.4 (w)	-0.0003
1166.8 (s)	-0.0117 (4.0 %)	217.6 (w)	+0.0182 (17.9 %)
1124.0 (s)	-0.0012 (14.6 %)	122.7 (vw)	+0.0042 (78.9 %)
1115.0 (w)	-0.0102	92.0 (w)	-0.0046
1025.6 (w)	-0.0123		

Πίνακας 6.2: Συγκεντρωτικός πίνακας των αριθμητικών δεδομένων που λάβαμε από τις γραμμικές προσαρμογές στις κορυφές του ZIF-68 που απεικονίζονται στο σχήμα 6.14, μαζί με τα σχετικά σφάλματα για ορισμένες κορυφές ενδιαφέροντος. Για κάθε κορυφή δίνεται και ο χαρακτηρισμός αυτής ως προς την ένταση (vs: πολύ ισχυρή, s: ισχυρή, m: μέτρια, w: ασθενική, vw: πολύ ασθενική).

Από τα δεδομένα των δύο πινάκων αρχικά παρατηρούμε ότι για τις τρεις ισχυρότερες κο-



Σχήμα 6.13: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας των φασματικών κορυφών Raman για το δείγμα ZIF-69.



Σχήμα 6.14: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας των φασματικών κορυφών Raman για το δείγμα ZIF-68.

ρυφές ( $1124, 1165, 1364 \text{ cm}^{-1}$ ) έχουμε μείωση (κατ' απόλυτη τιμή) της βαθμίδας μετατόπισης συχνότητας με τη θερμοκρασία πηγαίνοντας από το  $-69$  στο  $-68$ . Αναλυτικότερα, η κορυφή στα  $1364.4 \text{ cm}^{-1}$  του ZIF-69 με αρνητική βαθμίδα ίση με  $-0.0074 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 5.7\%$ ) επηρεάζεται κατά 20% λιγότερο στο πλέγμα του ZIF-68, όπου η βαθμίδα πέφτει (κατ' απόλυτη τιμή) στα  $-0.0059 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 5.0\%$ ), από τις αλλαγές της θερμοκρασίας. Επιπλέον, η κορυφή σε συχνότητα  $1164.4 \text{ cm}^{-1}$  του ZIF-69 με βαθμίδα στα  $-0.0121 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 3.5\%$ ), μεταβαίνει στα  $1166.8 \text{ cm}^{-1}$  με τη βαθμίδα μετατόπισης στα  $-0.0117 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 4.0\%$ ). Αντίθετα, η ταλάντωση στα  $1124.1 \text{ cm}^{-1}$  στο πλέγμα ZIF-69 καταγράφει θετική βαθμίδα ίση με  $+0.0006 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$  και υποχωρεί σε τιμή  $-0.0012$  για την κορυφή στα  $1124.0 \text{ cm}^{-1}$  του ZIF-68. Σημειώνεται ότι για τη συγκεκριμένη κορυφή το τυπικό σφάλμα που προκύπτει είναι τεράστιο αφού κυμαίνεται από  $\pm 72.0\%$  για το ZIF-69 σε  $\pm 14.6\%$  για το ZIF-68. Επίσης, εδώ να υπογραμμίσουμε ότι η αύξηση της συχνότητας με την αλλαγή της θερμοκρασίας, δηλαδή η θετική βαθμίδα μετατόπισης, συνιστά συμπεριφορά που εν γένει δεν αναμένεται. Για το ZIF-69 τέτοιες κορυφές είναι η

1124.1  $\text{cm}^{-1}$  που ήδη αναφέραμε, ενώ για το ZIF-68 το πλήθος των κορυφών αυξάνεται σε τρία με τις 1411.5, 217.6 και 122.7  $\text{cm}^{-1}$  να καταγράφουν βαθμίδες +0.0082, +0.0182 και +0.0042  $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ , αντίστοιχα. Τέλος, σχετικά με το μέγεθος των βαθμίδων μετατόπισης να αναφέρουμε πως για το πλέγμα ZIF-69 η ισχυρή κορυφή στα 1164.4 χαρακτηρίζεται και με τη μεγαλύτερη βαθμίδα, ενώ για το ZIF-68 τη μεγαλύτερη βαθμίδα παρουσιάζει η ιδιαίζουσα ταλάντωση των 217.6  $\text{cm}^{-1}$  με βαθμίδα μετατόπισης για τη συχνότητα στα +0.0182  $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ .

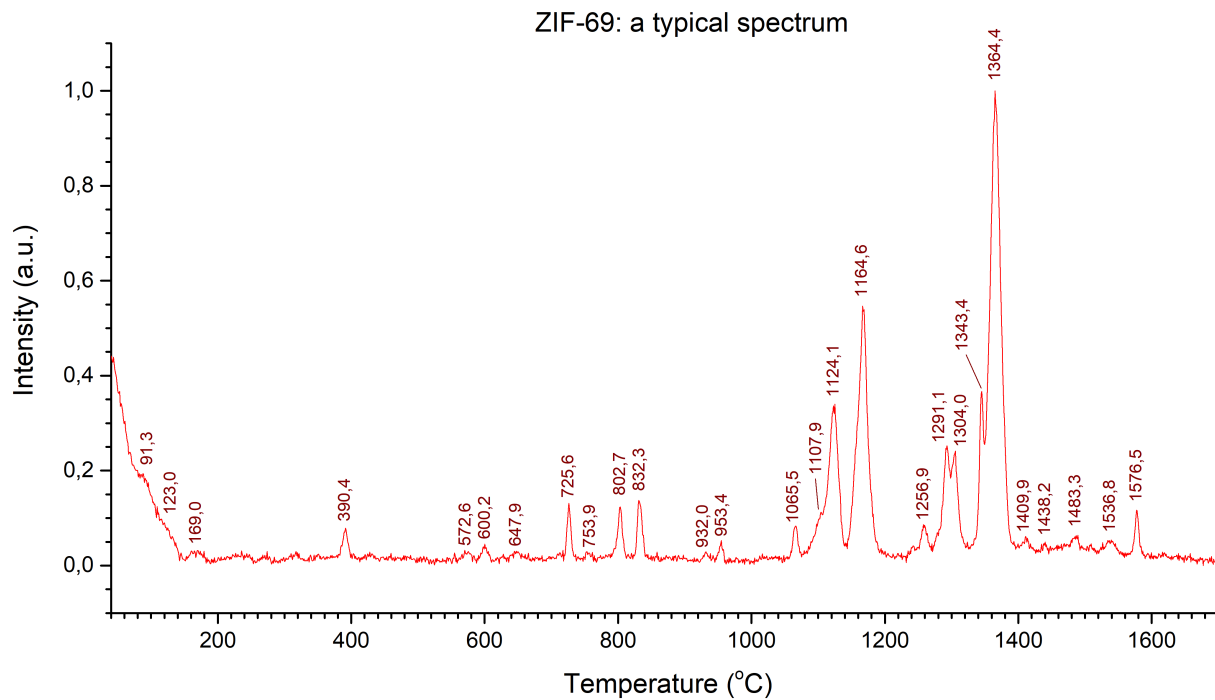
Καταληκτικά, όσον αφορά στο χαρακτηρισμό των δονητικών κινήσεων που αποτυπώνονται, τόσο το φάσμα του ZIF-69 όσο και αυτό του ZIF-68 είναι πλούσια σε πληροφορία με πολλές κορυφές ποικίλων εντάσεων να εμφανίζονται (σχήμα 6.15). Πιο συγκεκριμένα, όπως παρατηρούμε, στο εύρος 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών C=N και C=C των ιμιδαζολικών δακτυλίων, ενώ λίγο χαμηλότερα, στην περιοχή από 1000  $\text{cm}^{-1}$  μέχρι τα 1400  $\text{cm}^{-1}$ , αποκαλύπτονται οι κορυφές της C-N εντός επιπέδου κάμψης του δακτυλίου αλλά και της έκτασης του δεσμού C-NO<sub>2</sub>. Επιπλέον, οι δονητικές κινήσεις της εκτός επιπέδου κάμψης του δακτυλίου και της έκτασης του δεσμού Zn-N παρατηρούνται με τη σειρά τους κάτω από τα 900  $\text{cm}^{-1}$  [44].

Παρόλο που τα παραπάνω συμπεράσματα συμβαδίζουν απόλυτα με προηγούμενες μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί στα δείγματά μας και παρατίθενται στην εργασία [44], δεν ισχύει το ίδιο και για τη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων. Αναλυτικότερα, οι προηγούμενες μετρήσεις για τις οποίες γίνεται λόγος αστοχούν στο χαρακτηρισμό της περιοχής αυτής διότι αντί του διπλού διηλεκτρικού φίλτρου που αναφέρθηκε νωρίτερα στην οργανολογία και είναι ειδικό για τη far-IR περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, χρησιμοποιήθηκε ένα απλό διηλεκτρικό φίλτρο με αποκοπή στα +120  $\text{cm}^{-1}$ . Συνεπώς, είναι σημαντικό να γίνει ιδιαίτερη αναφορά για την περιοχή κάτω από τα 200  $\text{cm}^{-1}$  -για την οποία συζητήσαμε εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο-, όπου το ενδιαφέρον όσον αφορά στο χαρακτηρισμό είναι μεγάλο.

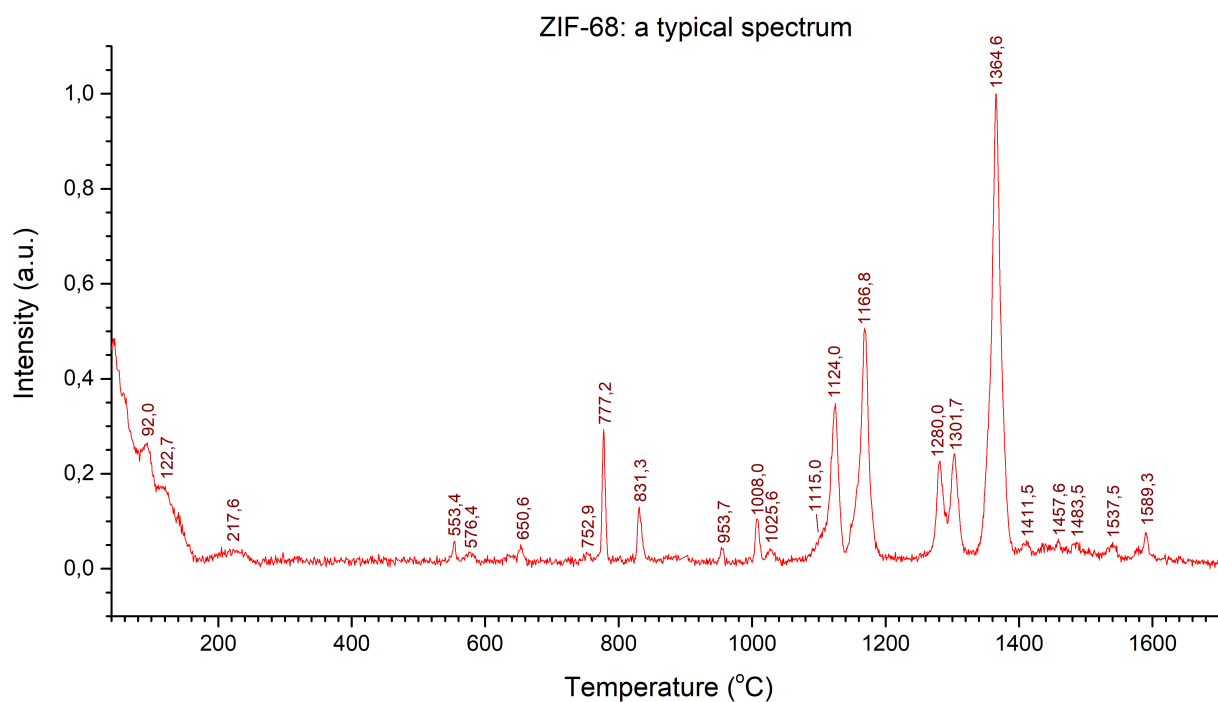
Σύμφωνα με διάφορες έρευνες τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο, φαίνεται ότι σε αντίθεση με τις δονήσεις μεγάλων συχνοτήτων που οφείλονται σε μικρές λειτουργικές ομάδες του συστήματος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή των THz οφείλονται σε φωνονικές ταλαντώσεις, δηλαδή σε συλλογικές κινήσεις του πλέγματος στις οποίες συμμετέχει ολόκληρο το κρυσταλλικό πλέγμα του πορώδους σκελετού [122]. Μάλιστα, οι τρόποι δόνησης με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι αυτοί που σχετίζονται με τη διάτμηση του πλέγματος (παραμόρφωση κλωβών τύπου ζεόλιθου), με την αναπνοή των πόρων και τα φαινόμενα διάνοιξης διαύλων, καθώς και με τους μαλακούς τρόπους ταλάντωσης του σκελετού [35].

Δυστυχώς, λόγω του εξαιρετικά απαιτητικού χαρακτήρα που έχει η εν λόγω περιοχή ως προς τον εξειδικευμένο εργαστηριακό εξοπλισμό που χρειάζεται, συνηθίζεται να παραβλέπεται από την έρευνα σε μελέτες χαρακτηρισμού υλικών MOF [123]. Ως εκ τούτου, η πληροφορία που βρίσκει κανείς στη διεθνή βιβλιογραφία περί χαρακτηρισμού των κορυφών των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων είναι φτωχή. Επιχειρώντας να εξειδικεύσουμε τη μελέτη στα δείγματα που είχαμε στη διάθεσή μας, από τους πίνακες 6.1 και 6.2 παρατηρούμε πως στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων και τα δύο δείγματα παρουσιάζουν κοινές κορυφές περίπου σε συχνότητες 92  $\text{cm}^{-1}$  και 123  $\text{cm}^{-1}$ . Το γεγονός ότι οι κυματαριθμοί των δονήσεων στην περιοχή αυτή παρουσιάζουν τέτοια συμφωνία, πράγματι παραπέμπει σε κάποια ταλάντωση που αφορά σε ολόκληρο το κρυσταλλικό συγκρότημα και όχι σε κάποια συγκεκριμένη χημική ομάδα. Πιθανότατα οι ασθενείς κορυφές που αποφέρουν τα υλικά σε τόσο μικρή απόσταση από τη ζώνη ελαστικής σκέδασης να αφορούν σε συλλογικές δονήσεις που χαρακτηρίζουν την κοινή τοπολογία που γνωρίζουμε ότι διαθέτουν τα δύο πλέγματα.





(α') οι κορυφές του πλέγματος ZIF-69

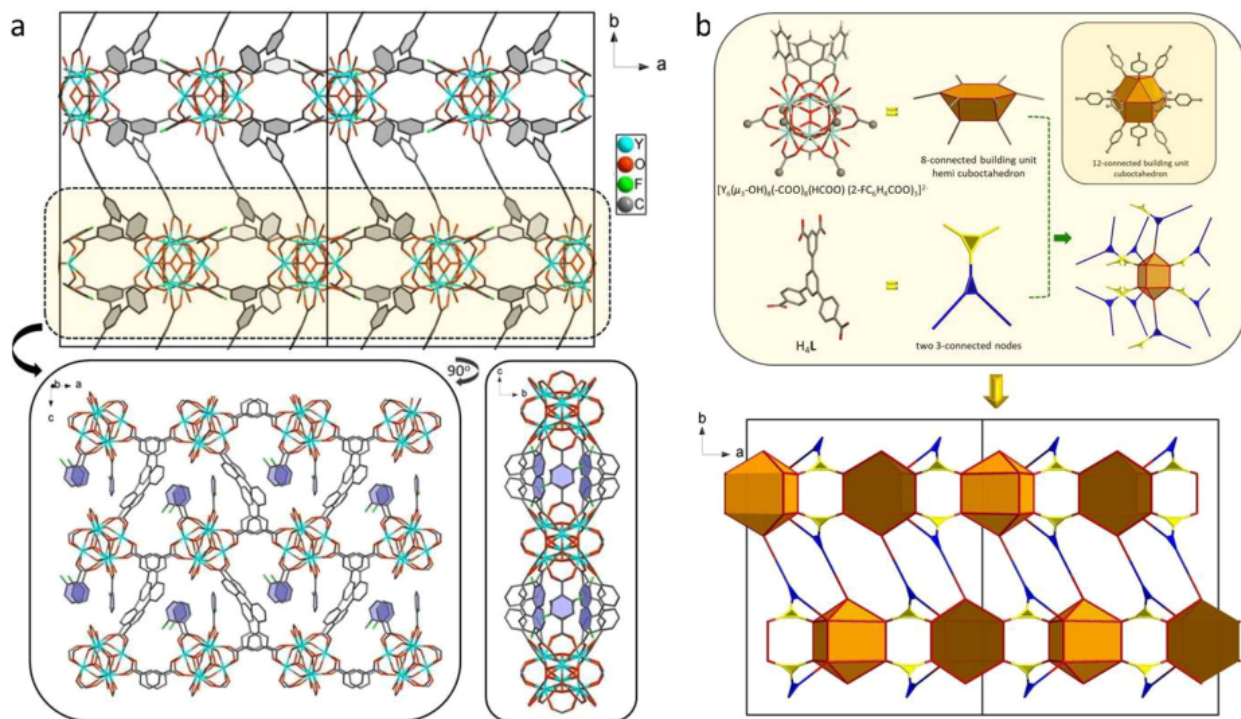


(β') οι κορυφές του πλέγματος ZIF-68

Σχήμα 6.15: Τα τυπικά φάσματα Raman που λάβαμε για τους σκελετούς ZIF-69 και ZIF-68.

### 6.3.3 Ανάλυση των δονήσεων Raman στα MOFs και τα πρόδρομα υλικά παρασκευής τους

Στην περίπτωση των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων σπάνιων γαιών η μελέτη επικεντρώθηκε σε έναν συγκεκριμένο σκελετό αλλά υπό δύο διαφορετικές περιβάλλουσες συνθήκες αφού εξετάστηκε ένα δείγμα, με την κωδική ονομασία “el2\_251”, τόσο σε μορφή μεμονωμένης σκόνης όσο και ως σκόνη εμβαπτισμένη σε περιβάλλον αιθανόλης. Επιπλέον, είχαμε στη διάθεσή μας ένα ακόμη πλέγμα, με την κωδική ονομασία “el2\_357f”, το οποίο συγγενεύει χημικά με το “el2\_251” και θα εξυπηρετήσει στη σφαιρικότερη ανάλυση των φασμάτων. Για τη σύνθεση του πλέγματος “el2\_251”, αρχικά σε ένα διάλυμα DMF ποσότητας 3 ml προστέθηκαν τα εξής:  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (13.7 mg, 0.036 mmol), 2-FBA<sup>4</sup> (200 mg, 1.43 mmol),  $H_2O$  (0.75 ml) και  $H_4L$ <sup>5</sup> (4.3 mg, 0.009 mmol). Στη συνέχεια το μίγμα μεταφέρθηκε σε ένα γυάλινο φιαλίδιο σπινθηρισμού των 20 ml, το οποίο έπειτα σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε έναν ισοθερμικό φούρνο στους 115°C όπου παρέμεινε για 24 ώρες. Κατά τη διάρκεια αυτή σχηματίστηκαν μεγάλοι, άχρωμοι ρομβικοί κρύσταλλοι (απόδοση 40% βάσει του  $H_4L$ ). Ο πλήρης χημικός τύπος του τελικού πλέγματος είναι:  $[(CH_3)_2NH_2]_2[Y_6(\mu_3-OH)_8L_2(2-FC_6H_4COO)_3(HCOO)(EtOH)_4]$ , και εν συντομία αναφέρεται ως **Y-thc-MOF-1**.

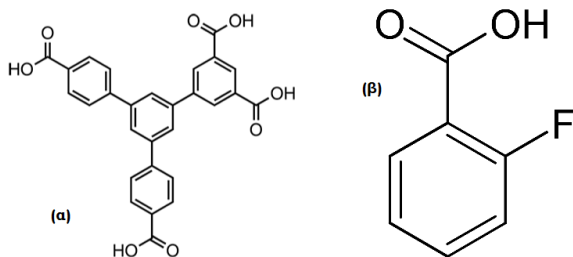


Σχήμα 6.16: Η δομή του **Y-thc-MOF-1** όπως αυτή διακρίνεται κατά μήκος του άξονα c (a, πάνω) και τα αντίστοιχα στρώματα στα οποία τα τρία 2-φθοροβενζοϊκά ανιόντα που επαφίονται σε κάθε σύμπλεγμα  $Y_6$  τονίζονται με μπλε (a, κάτω). (b) Το τελικό επαυξημένο δίκτυο όπως αυτό σχηματίζεται από το συνδυασμό των τετρατοπικών οργανικών συνδετών, οι οποίοι αναπαριστώνται ως δύο διασυνδεδεμένοι μη συμμετρικοί 3-ε τρίγωνικοί κόμβοι και 8-ε ημι κυβοκταεδρικούς ανόργανες ΔΔΜ. Σημειώνεται ότι η ισοφθαλική ομάδα (κίτρινο) και η μία βενζοϊκή ομάδα (μπλε) του συνδέτη συντονίζονται επί των ίδιων στρωμάτων, ενώ η δεύτερη βενζοϊκή ομάδα (μπλε) συντονίζεται σε ένα παρακείμενο στρώμα, δρώντας ως στύλοι για το πλέγμα [45].

<sup>4</sup>2-fluorobenzoic acid

<sup>5</sup> $H_4CPTTA$ , ή αλλιώς (5'-(4-carboxyphenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-3,4',5'-tricarboxylic acid)

Στο σχήμα 6.16 δίνεται σχηματικά η τοπολογία του μεταλλο-οργανικού πλέγματος el2\_251 όπως αυτή διαμορφώθηκε μετά τη συνθετική διαδικασία. Από την εν λόγω αναπαράσταση παρατηρούμε ότι τα μεταλλικά κέντρα υτρίου, δηλαδή τα clusters  $T_6$ , στοιβάζονται σε στρώματα,



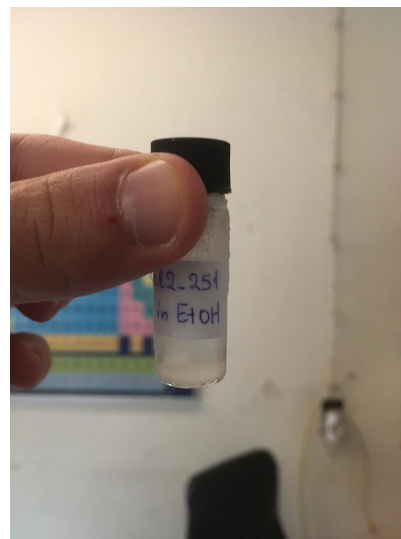
Σχήμα 6.17: Οι μοριακές δομές (α) του οργανικού συνδέτη  $H_4CPTTA$  [46] και (β) του διαμορφωτή 2-FBA [47].

με τα συμπλέγματα του ίδιου στρώματος να ενώνονται με τη βοήθεια των διαμορφωτών (modulators) 2-FBA, ενώ για την ένωση με τα γειτονικά στρώματα να συμβάλλουν οι οργανικοί συνδέτες  $H_4CPTTA$ . Όσον αφορά συγκεκριμένα για τη δομή των χημικών ομάδων που απαρτίζουν το πλέγμα, τα clusters υτρίου αποτελούνται από καρβοξυλικές οξέα, ανιόντα 2-φθοροβενζοϊκών οξέων, καθώς και μόρια διμεθυλοφορμαμίδης. Από την άλλη πλευρά, οι συνδέτες  $H_4CPTTA$  σχηματίζονται από μία ισοφθαλική ομάδα και 2 βενζοϊκές ομάδες με ένα δακτύλιο βενζόλης να είναι τοποθετημένος στον πυρήνα του μορίου.

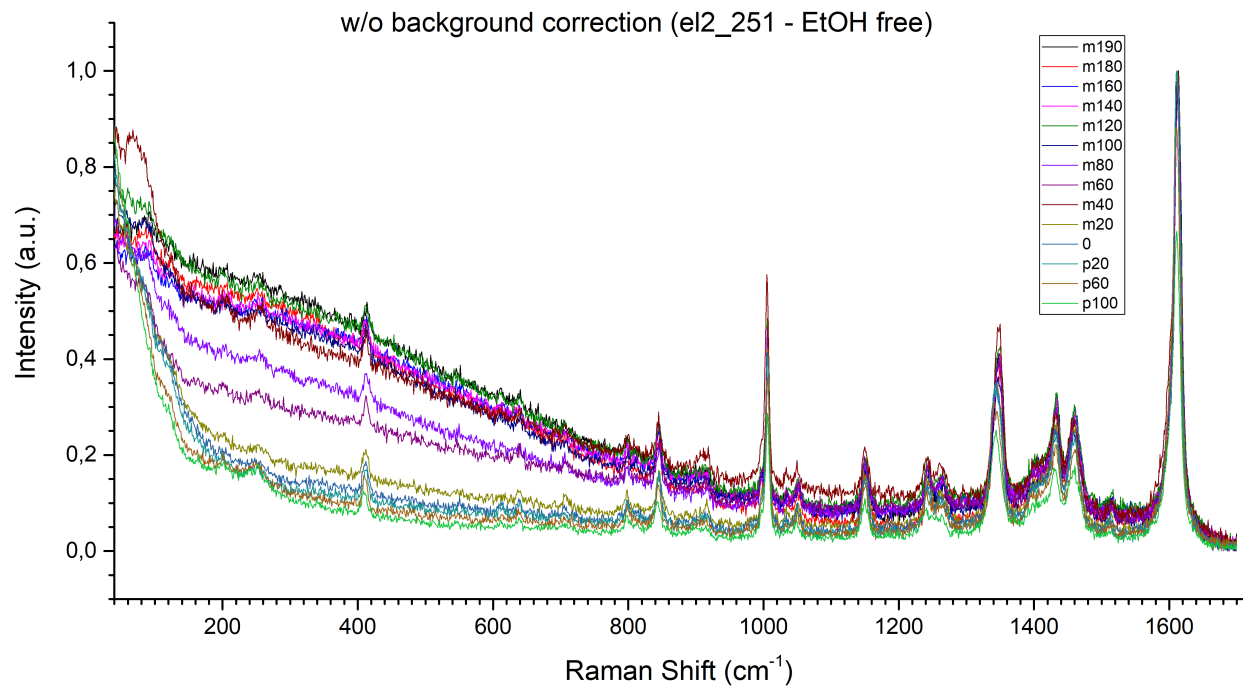
Τέλος, τα μόρια 2-FBA συνιστώνται από ένα βενζόλιο ενωμένο με ένα καρβοξυλικό οξύ και ένα άτομο φθορίου (F), ενώ η DMF συνιστά ένα μόριο φορμαμίδης του οποίου το άτομο αζώτου ενώνεται με δύο μεθύλια αντί για δύο υδρογόνα [45].

Το μεταλλο-οργανικό πλέγμα σπάνιας γαίας που είχαμε στη διάθεσή μας φυλάγεται, σε αντίθεση με τα ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα, σε φιαλίδιο όπου έχει προστεθεί σημαντική ποσότητα αιθανόλης με σκοπό τη βέλτιστη συντήρηση του δοκιμίου. Στο σχήμα 6.18 απεικονίζεται το δείγμα RE-MOF όπως αυτό φυλάγεται στο φιαλίδιο. Προκειμένου να απομονωθεί η σκόνη και να τοποθετηθεί στην αλουμινένια βάση και στη συνέχεια στη θερμοκρασιακή κυψελίδα, αφαιρέθηκε μεγάλη ποσότητα αιθανόλης με τη χρήση ενός σταγονομέτρου. Με τον τρόπο αυτό, το δείγμα παρέμεινε στο φιαλίδιο σε μορφή χυλού -εφόσον είναι πρακτικά αδύνατο να διαχωριστεί πλήρως η αιθανόλη από το πλέγμα και να λάβουμε την καθαρή σκόνη-, και το οποίο με τη χρήση μίας ειδικής εργαστηριακής σπάτουλας εναποτέθηκε στο καψίδιο. Στο σημείο αυτό, για την περίπτωση όπου το δείγμα μελετήθηκε σε περιβάλλον αιθανόλης, προστέθηκαν μερικές σταγόνες EtOH στο substrate.

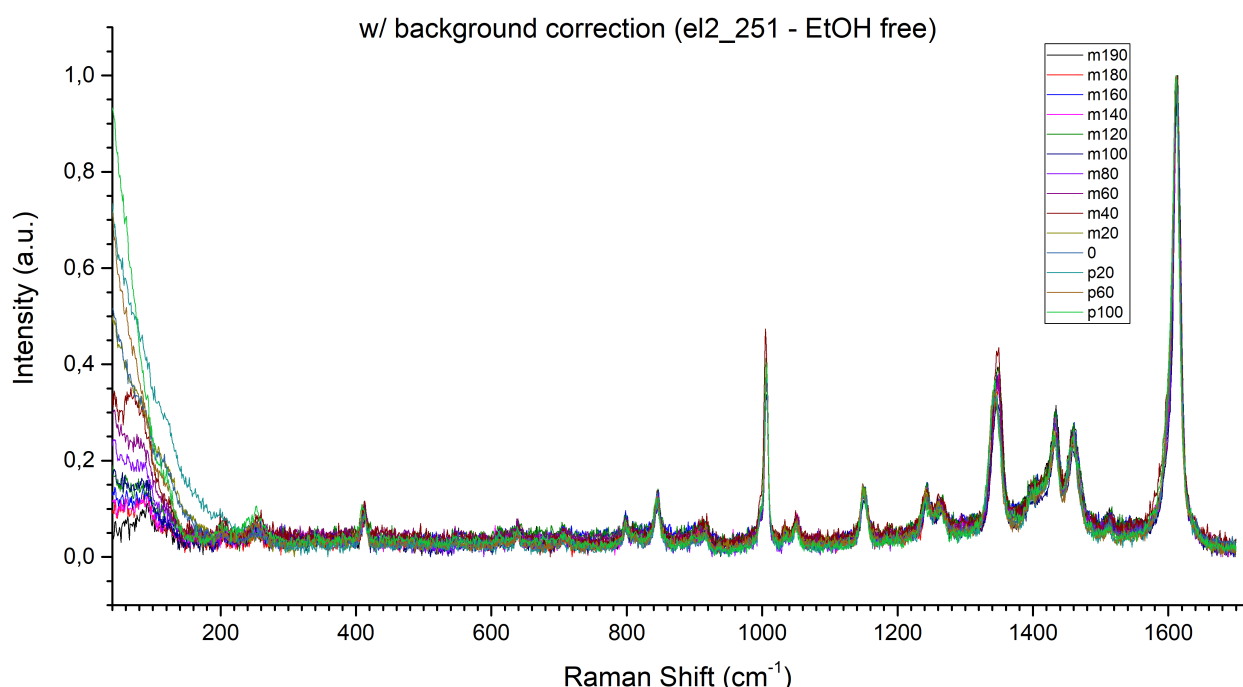
Για την εξέταση της σκόνης, αμέσως μετά την τοποθέτηση του καψιδίου επί της ειδικής βάσης της κυψελίδας, σειρά είχε το αεροστεγές σφράγισμα και η διαδικασία του degasing θερμαίνοντας αρχικά την κυψελίδα στους  $+50^\circ\text{C}$ . Πραγματοποιώντας μερικές πρώιμες μετρήσεις σε θερμοκρασίες  $-190^\circ\text{C}$ ,  $-100^\circ\text{C}$  και  $-40^\circ\text{C}$ , παρατηρήσαμε ότι σε χαμηλές συχνότητες το υπόβαθρο των φασμάτων ήταν αρκετό με αποτέλεσμα να μην εμφανίζονται ορισμένες κορυφές τις οποίες αναμέναμε λόγω πρότερης γνώσης από παλαιότερη μέτρηση στο ίδιο υλικό. Προσπαθώντας να



Σχήμα 6.18: Το δείγμα με την κωδική ονομασία el2\_251 όπως αυτό φυλάγεται στο φιαλίδιο. Η αιθανόλη καλύπτει τον όγκο του φιαλιδίου με τους κρυσταλλίτες των πλεγμάτων να κυκλοφορούν ελεύθερα στο εσωτερικό του.



(α') πριν την αφαίρεση του υποβάθρου



(β') μετά την αφαίρεση του υποβάθρου

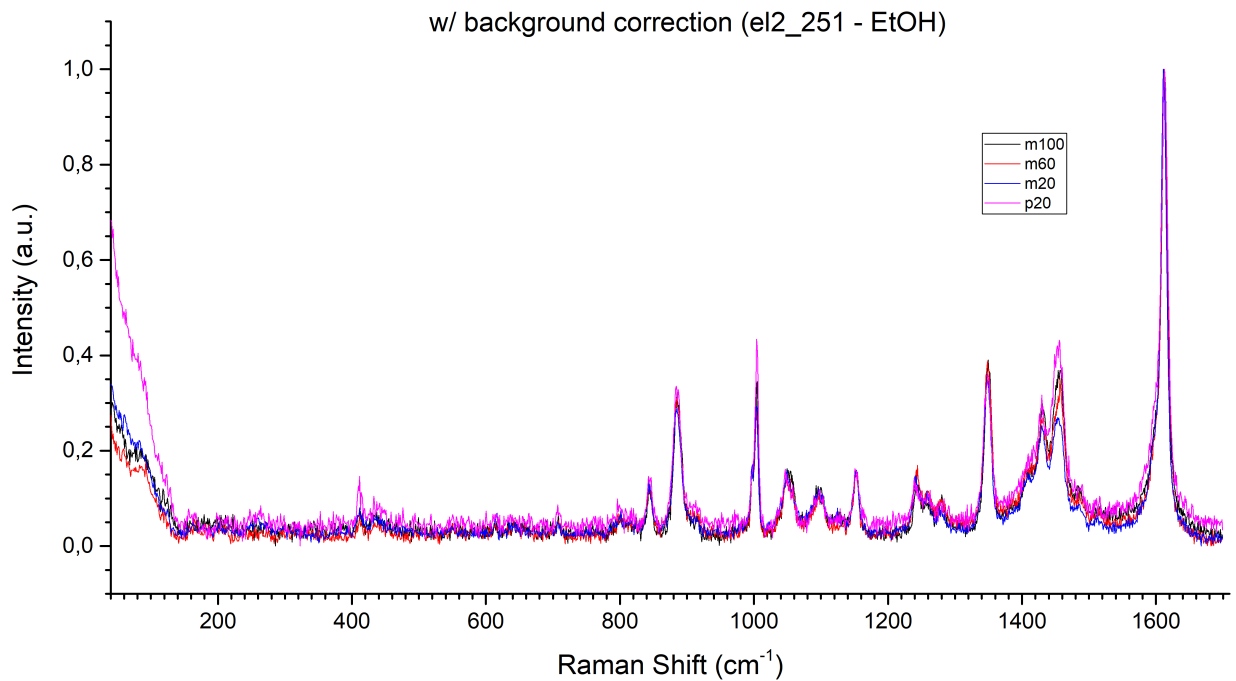
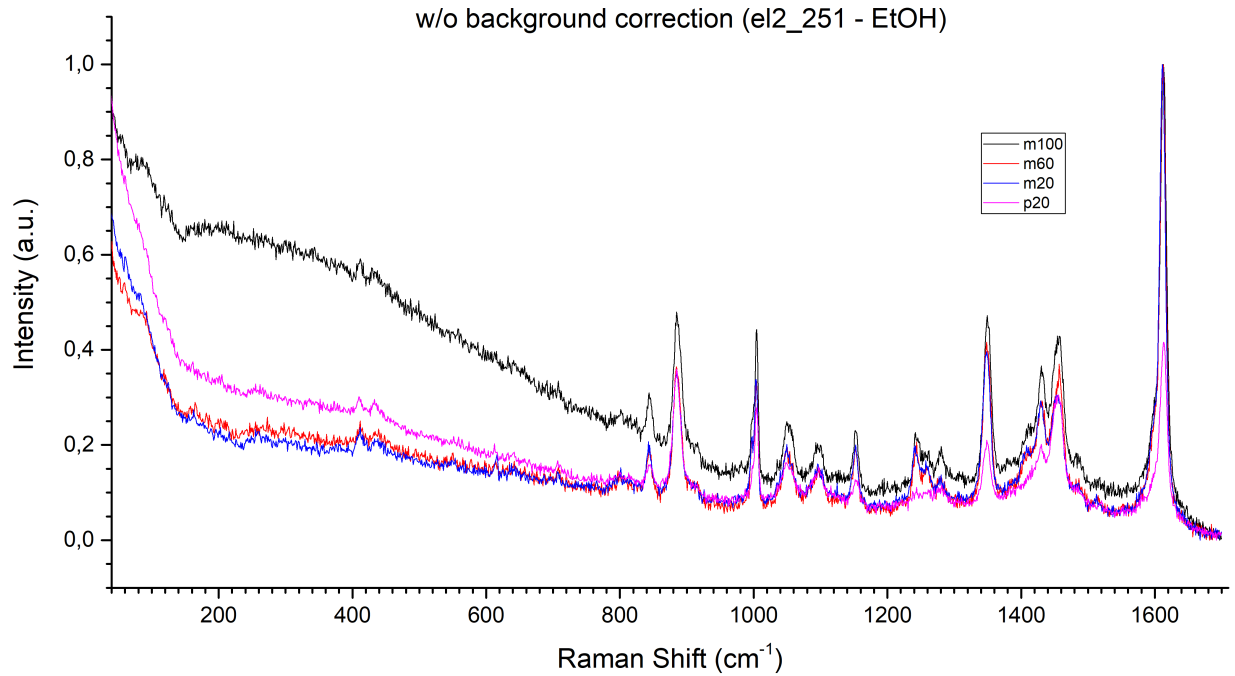
Σχήμα 6.19: Συγκεντρωμένα, τα φάσματα Raman που λάβαμε για το καθαρό δείγμα el2\_251 για όλες τις θερμοκρασίες προτού αφαιρέσουμε (α') και αφότου αφαιρέσαμε (β') την ακτινοβολία υποβάθρου.

βελτιώσουμε τη φαματοσκοπική διαδικασία, δοκιμάσαμε να αλλάξουμε το σημείο ακτινοβολήσης και να αυξήσουμε τη θερμοκρασία, χωρίς όμως παρ' όλα αυτά να σημειώσουμε κάποια ιδιαίτερη πρόοδο. Επιπλέον, δοκιμάσαμε να επαναλάβουμε το degasing αυτή τη φορά όμως στους +70°C ούτως ώστε να εξατμιστεί οποιαδήποτε ποσότητα αιθανόλης που πιθανότατα να είχε παραμείνει και να εμποδίζει τις δονήσεις των δεσμών του MOF. Επιχειρώντας και πάλι, αρχικά δεν καταφέραμε να εξάγουμε κάποιο αξιόλογο φάσμα, έως ότου τελικά βρήκαμε ένα καρποφόρο σημείο όπου τα φάσματα πλέον ήταν ικανοποιητικά. Έτσι, προχωρήσαμε στη λήψη των φασμάτων για θερμοκρασίες: -190°C, -180°C, -160°C, -140°C, -120°C, -100°C, -80°C, -60°C, -40°C, -20°C, 0°C, +20°C, +60°C και +100°C

Από την άλλη πλευρά, η εξέταση του δείγματος στο ευαίσθητο περιβάλλον της αιθανόλης απαιτούσε λεπτότερους χειρισμούς, αφού θα πρέπει να εξασφαλιστεί ότι αυτή θα διατηρεί χαμηλή τάση ατμών χωρίς όμως να εξατμίζεται. Έχοντας προαποφασίσει ότι για την περίπτωση αυτή θα λάβουμε μετρήσεις μόνο για τιμές θερμοκρασίας -100°C, -60°C, -20°C και +20°C, ξεκινήσαμε τις μετρήσεις από τους -20°C. Σε τιμές θερμοκρασίας -20°C και -60°C εκτιμήσαμε, μελετώντας παράλληλα και το διάγραμμα φάσης της αιθανόλης, ότι η πίεση των 1.5 bar ήταν αρκετή. Μειώνοντας όμως σταδιακά τη θερμοκρασία στους -100°C, δυσκολευτήκαμε να βρούμε κατάλληλο σημείο που να δίνει ικανοποιητικό σήμα και έτσι μειώσαμε ελαφρώς την πίεση σε 1 bar αφήνοντας να εκλυθεί μερική ποσότητα αζώτου. Μετά τους -100°C, η θερμοκρασία του θαλάμου της κυψελίδας ανέβηκε στους +20°C με την πίεση να ανέρχεται στα 3 bar, αφού όσο αυξάνεται η θερμοκρασία η τάση της αιθανόλης να εξατμιστεί αυξάνεται ολοένα και περισσότερο και ως εκ τούτου χρειάζεται μία μεγάλη τιμή πίεσης που θα αποτρέψει την αιώρηση των μορίων στο καψίδιο.

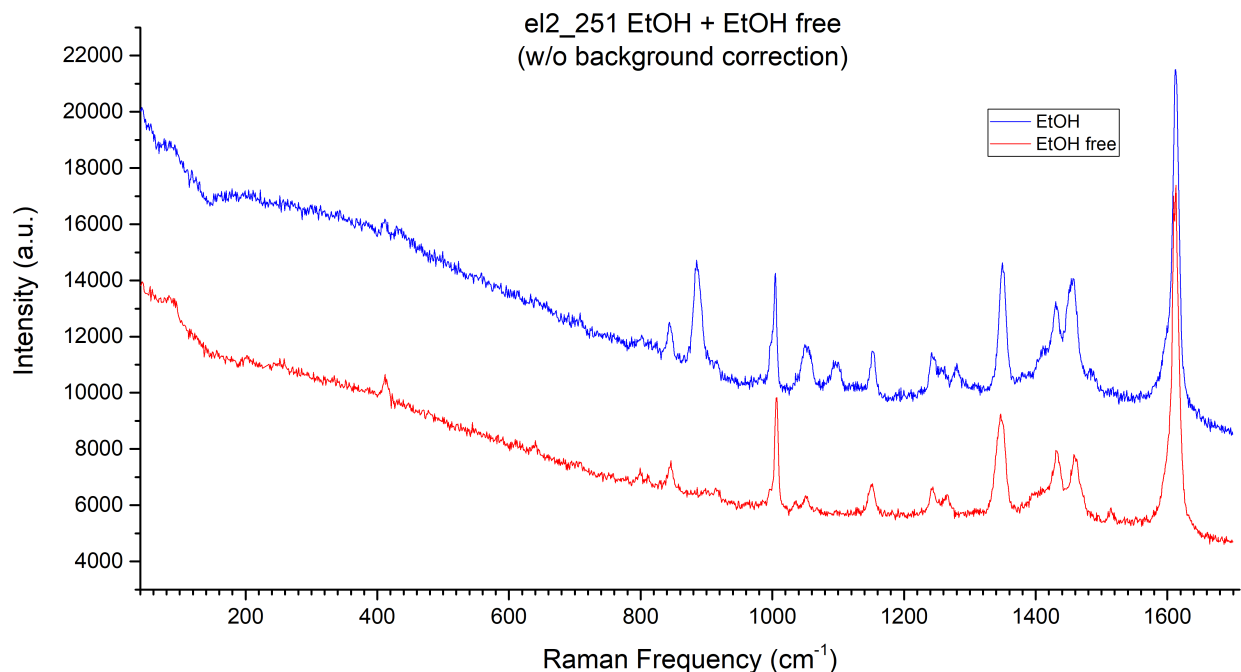
Επικεντρώνοντας αρχικά την προσοχή μας στη μελέτη του καθαρού δείγματος el2\_251 (απουσία αιθανόλης), στο σχήμα 6.19 δίνονται τα φάσματα που λάβαμε για κάθε θερμοκρασία πριν και μετά την αφαίρεση του υποβάθρου, αντίστοιχα. Όπως παρατηρούμε, εν αντιθέσει με τα φάσματα των ZIF, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία υποβάθρου επηρεάζει σημαντικά τη θέση και την ποιότητα των κορυφών αφού έχει έντονη παρουσία, ειδικά στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων, η οποία όμως σταδιακά εξασθενεί με την αύξηση της θερμοκρασίας. Είναι προφανές ότι η συμπεριφορά αυτή δεν συμβαδίζει με την αναμενόμενη. Αναμφίβολα, προξενεί ερωτηματικά το γεγονός ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες -όπου τα μόρια είναι δυσκίνητα- η σκεδαζόμενη ακτινοβολία υποβάθρου (που πιθανώς σχετίζεται με την ελαστική σκέδαση Rayleigh) είναι πλατύτερη απ' ό,τι στις υψηλότερες, αποφέροντας μεγαλύτερες τιμές έντασης για  $\omega \rightarrow 0$ . Ενδεχομένως μία λογική εξήγηση για την εν λόγω συμπεριφορά να είναι μία πιθανή παραμένουσα ποσότητα αιθανόλης στο δοκίμιο η οποία ήταν τέτοια που να προκαλεί σημαντικές αλλοιώσεις στο φάσμα του πλέγματος.

Στον αντίποδα, μετά την κατάλληλη επεξεργασία των raw δεδομένων, λάβαμε φάσματα με κορυφές μικρής διασποράς και σημαντικής ποικιλίας εντάσεων. Ακόμη, το μεγαλύτερο πλήθος των δονητικών κινήσεων εντοπίζεται σε μεγάλες συχνότητες, αφού οι κορυφές που σχηματίζονται πάνω από τα  $1000 \text{ cm}^{-1}$  είναι αφενός περισσότερες, ενώ αφετέρου είναι και ισχυρότερες, γεγονός που προδίδει τα ελαφρά άτομα που απαρτίζουν κατά μεγάλο ποσοστό τη δομή του σκελετού. Τέλος, είναι σαφές ότι -συγκριτικά- οι φασματικές καμπύλες τη μεγαλύτερη απόκλιση την παρουσιάζουν στη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων, δηλαδή κάτω από τα  $200 \text{ cm}^{-1}$ , αφού εκεί εντοπίζεται σημαντική διακύμανση όσον αφορά στις σχετικές εντάσεις μεταξύ των διαφορετικών θερμοκρασιών. Σχετικά με τις γενικότερες παρατηρήσεις που θα μπορούσαν να διατυπωθούν γύρω από τη διαμόρφωση των κορυφών, αμέσως καταλαβαίνουμε ότι η συχνότητα της ισχυρότερης φασματικής κορυφής βρίσκεται κοντά στα  $1600 \text{ cm}^{-1}$



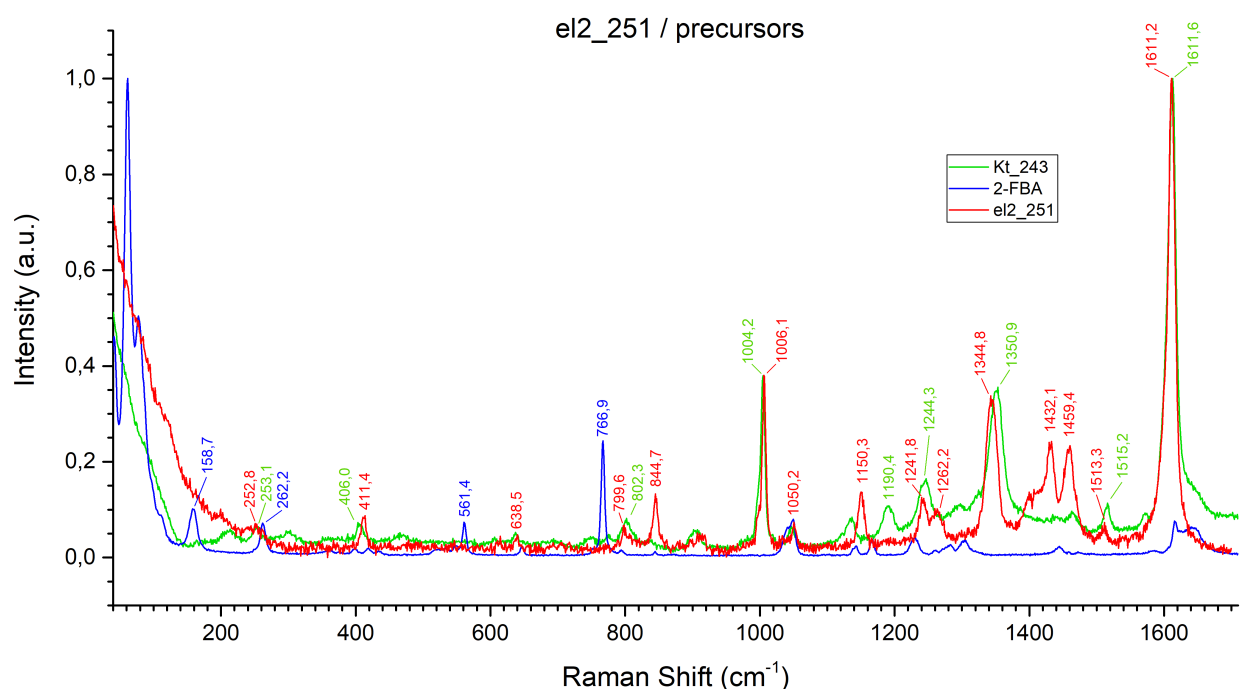
Σχήμα 6.20: Συγκεντρωμένα, τα φάσματα Raman που λάβαμε για το δείγμα el2\_251 σε περιβάλλον αιθανόλης για όλες τις θερμοκρασίες προτού αφαιρέσουμε (α') και αφότου αφαιρέσαμε (β') τη σχεδάζομενη ακτινοβολία υποβάθρου.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις για το καθαρό δείγμα, πρακτικά επαληθεύονται και για τα αντίστοιχα φάσματα που απέφερε το μεταλλο-οργανικό πλέγμα σε περιβάλλον αιθανόλης. Αξίζει να τονιστεί ότι, για ακόμη μία φορά, από τα ακατέργαστα δεδομένα του e12\_251 συμπεραίνουμε ότι το υποβάθρο του υπό εξέταση συστήματος εμφανίζεται εντονότερα στην περιοχή δονήσεων χαμηλής συχνότητας, με συμπεριφορά παρόμοια όπως και στο καθαρό δείγμα 6.20. Μάλιστα, η παρατήρηση αυτή ενισχύει τον προηγούμενο ισχυρισμό που απέδιδε την ισχυρή ακτινοβολία υποβάθρου του καθαρού δείγματος σε ποσότητα παραμένουσας αιθανόλης. Για λόγους επέκτασης της συζήτησης περί πιθανής παραμένουσας ποσότητας αιθανόλης στο καψίδιο, παρατίθεται το διάγραμμα του σχήματος 6.21 όπου απεικονίζονται τα φάσματα παρουσία και απουσία αιθανόλης αφενός χωρίς να έχει αφαιρεθεί το υποβάθρο, και αφετέρου χωρίς να έχουν κανονικοποιηθεί οι εντάσεις στη μονάδα. Όπως εύκολα παρατηρεί κανείς, η συμφωνία που παρουσιάζουν τα δύο ακατέργαστα φάσματα ως προς την καμπύλη υποβάθρου που πρέπει να αφαιρεθεί είναι μεγάλη, με την καμπύλη όμως στο φάσμα από το MOF παρουσία αιθανόλης να ξεπερνάει σε ένταση την αντίστοιχη για το δείγμα άνευ αιθανόλης -κατά μέσο όρο- κατά 6000 a.u. -ή κατά 50%. Είναι η αλήθεια ότι η διαφορά που θα ανέμενε κανείς στη σχετική ένταση των φασμάτων ενδεχομένως να ήταν μεγαλύτερη, όμως χωρίς αμφιβολία η αιθανόλη έχει επιδράσει τόσο στο ένα όσο και στο άλλο φάσμα. Φυσικά, πέρα από αυτή, ίσως να υπάρχει και κάποιο άλλο ενδότερο μορφολογικό χαρακτηριστικό στους κρυσταλλίτες που να συμβάλλει στην έντονη εμφάνιση της ακτινοβολίας υποβάθρου. Όσον αφορά στο επεξεργασμένο φάσμα που προκύπτει μετά την αφαίρεση της ακτινοβολίας υποβάθρου και απεικονίζεται στο σχήμα 6.20(β'), σημειώνεται ότι επαναλαμβάνεται η συμπεριφορά του μεγάλου πλήθους κορυφών στην περιοχή που υπερβαίνει τα  $900\text{ cm}^{-1}$ , με το πλήθος αυτών να είναι εμφανώς μεγαλύτερο αναλογικά με το σχήμα 6.19(β') αφού πλέον ανακλύπτονται και οι κορυφές που οφείλονται στην αιθανόλη.



Σχήμα 6.21: Τα ακατέργαστα δεδομένα που κατεγράφησαν για το δείγμα με και χωρίς την αιθανόλη. Για ποιοτικότερη σύγκριση τα φάσματα παρουσιάζονται δίχως την κανονικοποίηση στη μονάδα.

Όσον αφορά στο χαρακτηρισμό των κορυφών που ανακύπτουν, ιδιαίτερη εποικοδομητική είναι η σύγκριση του φάσματος του καθαρού δείγματος με αυτά των πρόδρομων ουσιών αυτού, δηλαδή με το φάσμα του Kt\_243<sup>6</sup> και του 2-FBA. Στο σχήμα 6.22 δίνονται στο ίδιο διάγραμμα τα τρία αυτά φάσματα. Παρατηρώντας τα φάσματα διακρίνουμε ότι στην περιοχή συχνοτήτων 1000-1700 cm<sup>-1</sup> οι περισσότερες από τις κορυφές οφείλονται στις ομάδες του Kt\_243, ενώ για κάποιες από αυτές έχουμε και τη συμβολή του 2-φθοροβενζοϊκού οξέος. Οι κορυφές στα 1611.2, 1513.3 και cm<sup>-1</sup> αποδίδονται στο συνδυασμό και των δύο πρόδρομων υλικών, ενώ οι κορυφές στα 1344.8, 1241.8 και 1006.2 cm<sup>-1</sup> πηγάζουν από τους δεσμούς του Kt\_243. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν μερικές ακόμη κορυφές του MOF που ταιριάζουν με κορυφές των πρόδρομων ουσιών, όπως η κορυφή σε κυματαριθμό 1259.9 cm<sup>-1</sup> του 2-FBA που φαινομενικά δείχνει να αντιστοιχεί στην κορυφή των 1262.2 cm<sup>-1</sup>, όμως εφόσον δεν φαίνεται να υπάρχει συμφωνία ως προς τις εντάσεις των κορυφών δεν είμαστε σε θέση να τις συσχετίσουμε.



Σχήμα 6.22: Τα φάσματα των πρόδρομων υλικών, Kt\_243 και 2-FBA, αλλά και του πλέγματος el2\_251, τα οποία παρατίθενται για σκοπούς σύγκρισης.

Στην περιοχή κάτω από τα 1000 cm<sup>-1</sup> επίσης εντοπίζουμε μερικές κορυφές του RE-MOF να αντιστοιχούν σε κορυφές των πρόδρομων ομάδων. Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές στα 638.5, 411.4 και 120.9 cm<sup>-1</sup> ταιριάζουν με κορυφές του Kt\_243, ενώ για τις κορυφές με κέντρο στα 252.8 και 82.8 cm<sup>-1</sup> συμπεραίνουμε ότι, πέρα από το Kt\_243, συνεισφέρει και το φθοροβενζοϊκό οξύ. Συνολικά, παρατηρούμε ότι οι δονήσεις με συχνότητα στα 1459.4, 1432.1, 1408.8, 1262.2, 1150.3, 997.4 και 844.7 cm<sup>-1</sup> είναι αυτές που φαίνεται να μην σχετίζονται καθόλου με τις πρόδρομες ουσίες και κατά πάσα πιθανότητα αποδίδονται στους δεσμούς του συμπλέγματος Y<sub>6</sub> που δρα ως το μεταλλικό κέντρο.

Μία σημείωση που θα πρέπει οπωσδήποτε να τονιστεί για λόγους πληρότητας, αφορά σε όλες τις ισχυρές κορυφές που χαρακτηρίζουν τα πρόδρομα υλικά αλλά δεν αποτυπώνονται στο φάσμα του MOF. Ειδικότερα, οι ισχυρές ως προς την ένταση κορυφές του 2-FBA στα 561.4

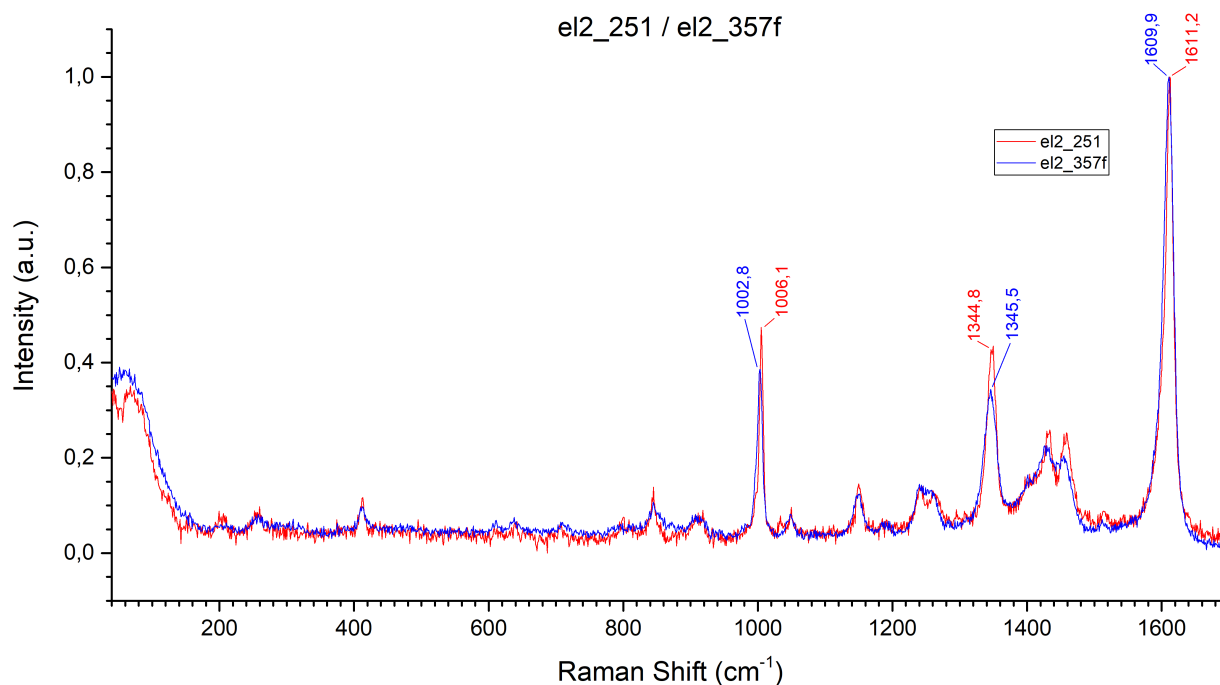
<sup>6</sup>Ως Kt\_243 ορίζεται η κωδική ονομασία του οργανικού συνδέτη H<sub>4</sub>CPTTA



$\text{cm}^{-1}$  και στα  $766.9 \text{ cm}^{-1}$  απουσιάζουν από την καμπύλη του RE-MOF, όπως και η δόνηση του Kt\_243 στα  $1190.4 \text{ cm}^{-1}$ . Παρόλο που αναζητήσαμε εκτενώς πληροφορίες στη βιβλιογραφία σχετικά με τον χαρακτηρισμό των κορυφών αυτών, δεν καταφέραμε να βρούμε κάποιο αξιόλογο στοιχείο. Πιθανότατα, οι ισχυρές αυτές κορυφές να οφείλονται σε δεσμούς οι οποίοι θα πρέπει να καταστραφούν προκειμένου να σχηματιστεί το μεταλλο-οργανικό πλέγμα. Τέτοιοι για παράδειγμα είναι δεσμοί όπως το υδρογόνο από το βενζολικό δακτύλιο του 2-FBA που θα πρέπει να απομακρυνθεί έτσι ώστε να ενωθούν τα γειτονικά φθοροβενζοϊκά οξέα, ή η απώλεια ενός υδρογόνου από την καρβοξυλική ομάδα αυτού. Επιπρόσθετα, από το σχήμα 6.16(a) συμπεραίνουμε ότι παρακείμενα συμπλέγματα μοιράζονται ένα μόριο 2,4-διφθοροβενζοϊκού οξέος. Αναμφίβολα τέτοια χαρακτηριστικά θα πρέπει απαραίτητως να αντανακλώνονται στη διαμόρφωση των κορυφών και σίγουρα αποτελούν μία αρκετά εύλογη επιχειρηματολογία για την απουσία ορισμένων ισχυρών κορυφών.

Καταληκτικά, επιχειρώντας να χαρακτηρίσουμε μερικές από τις ισχυρότερες κορυφές του υπό εξέταση MOF, αναφέρουμε ότι η ισχυρότερη κορυφή που εμφανίζεται στα  $1611.2 \text{ cm}^{-1}$  [124] αντιστοιχεί σε μία μίξη επιμήκυνσης του δεσμού C-C, κάμψης του C-H και ασύμμετρης παραμόρφωσης του δακτυλίου. Η επόμενη ισχυρότερη κορυφή των  $1006.1 \text{ cm}^{-1}$  [125] συμπεραίνουμε ότι οφείλεται στην ακτινική αναπνοή του βενζολικού δακτυλίου κατά την οποία οι μοριακοί δεσμοί των ατόμων C επιμηχύνονται συγχρόνως, ενώ τέλος, η κορυφή στα  $1344.8 \text{ cm}^{-1}$  [126] αναπαριστά τη συμμετρική επιμήκυνση του μυρμηκικού ανιόντος.

Στα πλαίσια του χαρακτηρισμού του υλικού ως προς τις μοριακές δονήσεις του, αξίζει να αναφερθούμε και σε ένα ακόμη πλέγμα, με την κωδική ονομασία “el2\_357f”, που είναι καθ’ όλα ίδιο με το el2\_251 με τη μοναδική διαφορά ότι κατόπιν κατάλληλης χημικής επεξεργασίας τα μόρια 2-FBA έχουν αντικατασταθεί από ανιόντα  $\text{HCOO}^-$  καταλήγοντας έτσι στο χημικό



Σχήμα 6.23: Τα φάσματα των el2\_251 και el2\_357f.

τύπο:  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Y}_6(\mu_3\text{-OH})_8\text{L}_2(\text{HCOO})_4(\text{EtOH})_4]^{7-}$ . Αναλυτικότερα, η μετα-συνθετική ανταλλαγή των μορίων 2-FBA με το μηρμυκικό ανιόν επετεύχθη σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία: 10 mg του παρασκευασμένου υλικού εμβαπτίστηκαν σε 2.6 ml DMF παρουσία 0.1 ml HCOOH (95%). Το εν λόγω μίγμα θερμάνθηκε όλη τη διάρκεια της νύχτας στους 100°C. Έπειτα το κρυσταλλικό στερεό ξεπλύθηκε με άφθονο φρέσκο DMF και αποηκεύθη επίσης σε περιβάλλον DMF. Η πλήρης απομάκρυνση των μορίων 2-FBA επιβεβαιώθηκε με μετρήσεις  $^1\text{H NMR}$  σε δείγμα κατόπιν πέψης με οξύ<sup>8</sup>.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.23 όπου δίνονται στο ίδιο διάγραμμα τα φάσματα και των δύο πλεγμάτων, οι διαφορές που αυτά παρουσιάζουν δεν είναι μεγάλες. Φυσικά, η συμπεριφορά αυτή ενισχύει και τις προηγούμενες παρατηρήσεις περί αμελητέας συμμετοχής της ομάδας 2-FBA στο τελικό φάσμα. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παρατηρούμε ότι για τα δύο MOFs έχουμε το ίδιο πλήθος κορυφών αφού όποια περιοχή συχνοτήτων κι αν μελετάμε, δεν φαίνεται να υπάρχουν δονήσεις που να εμφανίζονται στο ένα πλέγμα και να απουσιάζουν από το άλλο. Βέβαια, ένα χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί τα πλέγματα είναι οι μικρές μετατοπίσεις (shifts) στις συχνότητες των δονήσεων. Στο σχήμα έχουν σημειωθεί οι θέσεις των κορυφών για τις τρεις από τις ισχυρότερες δονήσεις του σκελετού και διακρίνουμε ότι οι διαφορές είναι μικρές αλλά υπολογίσιμες, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που για τις κορυφές στα 1611.2 και 1006.1  $\text{cm}^{-1}$  του καθαρού δείγματος el2\_251 παρουσιάζεται μετατόπιση προς μικρότερες τιμές κυματαριθμών για το el2\_357f, για την κορυφή στα 1344.8  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε μετατόπιση προς μία μεγαλύτερη τιμή. Ως μία τρίτη παρατήρηση θα πρέπει να τονιστεί η διαφορά στη σχετική ένταση των κορυφών των δύο σκελετών, με την ένταση του el\_251 να είναι μεγαλύτερη για τις δύο μικρότερες κορυφές.

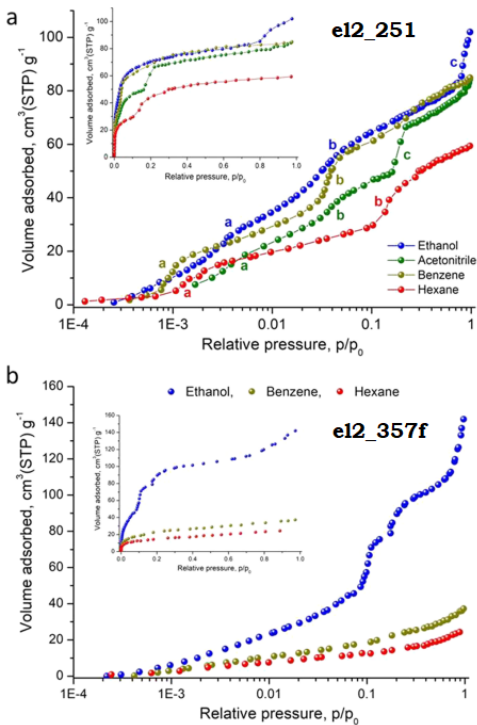
Αναφορικά με τις ιδιότητες των δύο πλεγμάτων υτρίου αξίζει να προθέσουμε και τη μελέτη σχετικά με την προσρόφηση ατμών (vapor sorption) που διεξήγαγαν οι Angeli et al. στην εργασία τους [45]. Αναλυτικότερα, στα πλαίσια της εν λόγω μελέτης ερευνήθηκε η εύκαμπτη φύση των δύο MOF πραγματοποιώντας λεπτομερείς μετρήσεις προσρόφησης διαλυτών με τη χρήση προσροφητών ποικίλου μεγέθους και πολωσιμότητας, όπως αιθανόλη, αιθανονιτρίλιο, βενζόλιο και εξάνιο. Η προσρόφηση των παραπάνω διαλυτών μελετήθηκε σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας, με την πίεση να μεταβάλλεται από πολύ χαμηλές τιμές έως την πίεση κορεσμού  $p_0$ <sup>9</sup>. Οι ισόθερμες καμπύλες που κατεγράφησαν σε συνθήκες RT (298 K) δίνονται στο σχήμα 6.24, με τον προσροφημένο όγκο να αναπαρίσταται συναρτήσει της σχετικής πίεσης ( $\frac{p}{p_0}$ ). Επιπλέον, για καλύτερη ευκρίνεια των πιέσεων απότομης κλίσης, το ίδιο φάσμα παρατίθεται και σε λογαριθμική κλίμακα πιέσεων.

Παρόλο που κοινό χαρακτηριστικό όλων των φασμάτων είναι η πολυβηματική διαδικασία προσρόφησης που λαμβάνει χώρα, η σχετική πίεση καθώς και η κλίση και η τάξη της προσρόφησης των διαλυτών διαφέρει αρκετά μεταξύ των διαφορετικών ατμών και δεν φαίνεται να συνδέονται άμεσα με τη σχετική πολωσιμότητα του διαλύτη, αλλά να αντανακλούν ορισμένες πολυπλοκότερες αλληλεπιδράσεις ατμών-πλέγματος. Ειδικότερα, η αιθανόλη φαίνεται να προσροφάται βαθμιαία με δύο μεγάλα πλατώ στη χαμηλή περιοχή πιέσεων ( $< 0.1$ ) και ένα τρίτο μεγαλύτερου ρυθμού μεταβολής κοντά σε πίεση ίση με  $0.8\frac{p}{p_0}$ . Από την άλλη πλευρά το λιγότερο πολωμένο μόριο ακετονιτρίλιου ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) χαρακτηρίζεται από μία αρκετά απότομη αύξηση στην προσρόφηση σε υποτετραπλάσια τιμή πίεσης -κοντά στα  $0.2\frac{p}{p_0}$ -, ενώ αναμφίβολα μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει και ο βενζολικός δακτύλιος ο οποίος προσροφάται εντόνως σε δύο πολύ χαμηλότερες τιμές

<sup>7</sup> $\text{L}^{4-}$ : CPTTA<sup>4-</sup>

<sup>8</sup>Πέψη οξέος: η αποσύνθεση ενός δείγματος σε ισχυρά οξέα όπως το νιτρικό, το θειικό ή το υπερχλωρικό με σκοπό να ληφθεί το δείγμα σε υγρή μορφή [127].

<sup>9</sup>Ως πίεση κορεσμού ορίζεται η τιμή πίεσης των ατμών για την οποία αυτά βρίσκονται σε ισορροπία με την υγρή φάση [128].



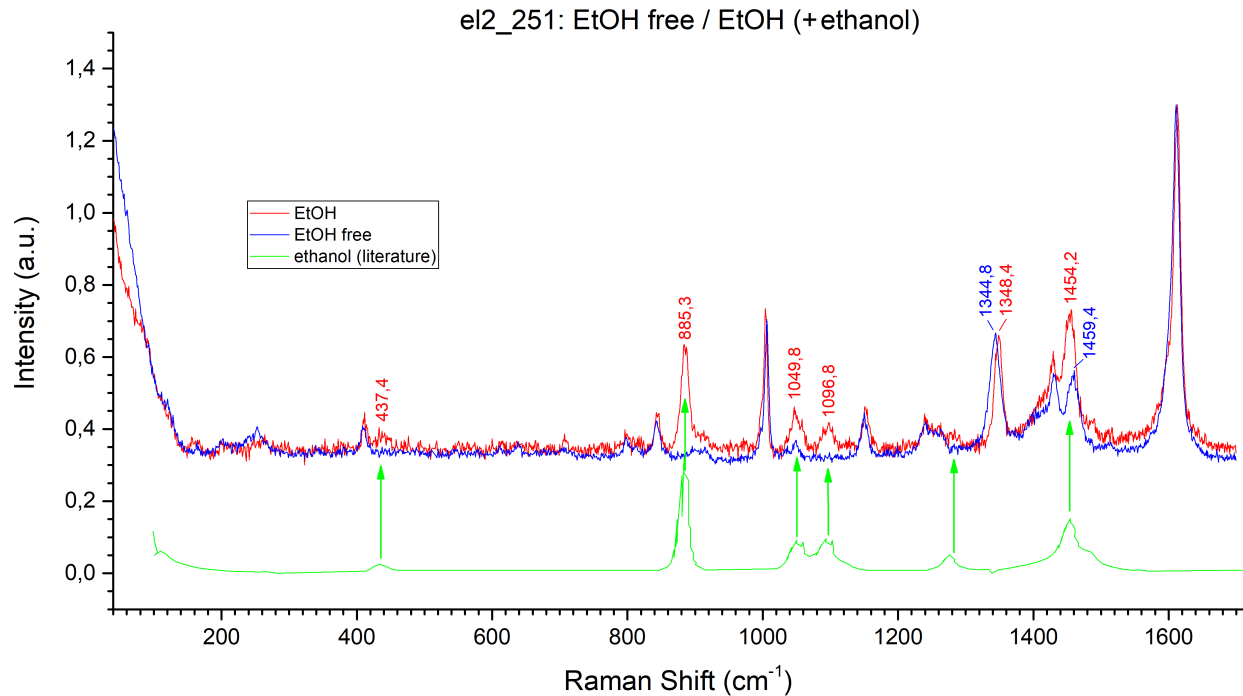
Σχήμα 6.24: (α') Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης ατμών του **Y-thc-MOF-1** που καταγράφονται σε θερμοκρασία 298 K. Τα σημειωμένα γράμματα υποδεικνύουν τους διαφορετικούς ρυθμούς μεταβολής της προσρόφησης που εντοπίζονται. (β') Οι αντίστοιχες ισόθερμες καμπύλες για το πλέγμα **el2\_357f** όπου έχουν απομακρυνθεί τα ανιόντα 2-FBA. Τα διαγράμματα εσωτερικά των φασμάτων αντιστοιχούν στη γραμμική κλίμακα πιέσεων.

ματος για τις δύο περιπτώσεις, αμέσως καταλαβαίνουμε ότι η ισχυρότερη δόνηση του υλικού συντελείται σε συχνότητα κοντά στα  $1600\text{ cm}^{-1}$ , ενώ οι αμέσως ασθενέστερες κορυφές ανακλύπτουν δεξιά και αριστερά των  $1400\text{ cm}^{-1}$  -στα  $1344\text{ cm}^{-1}$  και  $1454.2\text{ cm}^{-1}$  για το δείγμα σε περιβάλλον αιθανόλης και  $1348.3\text{ cm}^{-1}$  και  $1459.4\text{ cm}^{-1}$  για το δείγμα άνευ αιθανόλης- αλλά και κοντά στα  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Στο φάσμα του υλικού όπου έχει προστεθεί η αιθανόλη εμφανίζεται ακόμη μία ισχυρή κορυφή λίγο χαμηλότερα από τα  $900\text{ cm}^{-1}$  -στα  $885.8\text{ cm}^{-1}$ - η οποία απουσιάζει από το φάσμα του καθαρού δείγματος και η οποία σαφώς πιστοποιεί την παρουσία της αιθανόλης. Η εν λόγω διαφορά εύκολα διακρίνεται στο σχήμα 6.25 όπου δίνονται δύο τυπικά φάσματα -ένα από την κάθε περίπτωση- για λόγους σύγκρισης, ενώ επιπλέον, δίνεται και ένα τυπικό φάσμα αιθανόλης από τη βιβλιογραφία το οποίο πιστοποιεί ότι όποια πλεονάζουσα κορυφή εντοπίζεται στο φάσμα σε περιβάλλον αιθανόλης πράγματι οφείλεται στο διαλύτη. Προχωρώντας παραπέρα, στην περιοχή μεταξύ  $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  εντοπίζονται μερικές ακόμη φασματικές ζώνες μετριότερης έντασης στα δύο φάσματα, με το φάσμα της αιθανόλης να χαρακτηρίζεται από μία παραπάνω κορυφή κοντά στα  $1100\text{ cm}^{-1}$  ( $1096.8\text{ cm}^{-1}$ ) αλλά και να διαφοροποιείται ως προς την ένταση σε μερικές άλλες, αφού παραδείγματος χάριν σε κορυφές όπως αυτή στα  $1049.8$

πίεσης ( $7 \times 10^{-4}$  &  $0.02 \cdot \frac{p}{p_0}$ ) ενώ κατά τ' άλλα εμφανίζει μεγάλα πλατώ. Σύμφωνα με την ανάλυση των Angeli et al. η ραγδαία αύξηση στο ποσό προσρόφησης του βενζολίου αποτελεί ένδειξη παρουσίας  $\pi - \pi$  δεσμών που υποστηρίζουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ του βενζολικού δακτυλίου και του πλέγματος και οδηγούν στη διεύκολυνση της εισχώρησης του διαλύτη στους πόρους του μοριακού συγκροτήματος.

Στον αντίποδα, οι ιδιότητες προσρόφησης του **el2\_251** τροποποιούνται σημαντικά όταν τα ανιόντα συναρμογής 2-FBA αντικαθίστανται από τα φορμικά ανιόντα, αφού όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.24(β'), το πλέγμα πλέον να μην προσροφά την αιθανόλη όμως ανταποκρίνεται ασθενικά στην προσρόφηση του βενζολίου ή του εξανίου μέχρι τα 1 bar. Είναι προφανές ότι η συμπεριφορά αυτή που καταγράφεται, καταδεικνύει την αξιοσημείωτη μεταβολή ως προς την επιλεκτικότητα ατμών για το πλέγμα που επιφέρει η απομάκρυνση των συνδεδωμένων 2-FBA και πιστοποιεί τον κρίσιμο ρόλο που αναλαμβάνουν όσον αφορά στον έλεγχο και τη ρύθμιση των ιδιοτήτων αναπνοής του υλικού.

Η προηγούμενη εμβάθυνση γύρω από το χαρακτηρισμό του πλέγματος **el2\_251** που κατά βάση μας απασχολεί, μας δίνει τη δυνατότητα να αντιπαρατεθούν τα φάσματα σε περιβάλλον αιθανόλης και σε καθαρή φάση ως προς τις θεμελιώδεις διαφορές που εμφανίζουν. Έτσι, σχετικά με τις γενικότερες παρατηρήσεις που θα μπορούσαν να διατυπωθούν γύρω από τη διαμόρφωση των κορυφών του δείγ-

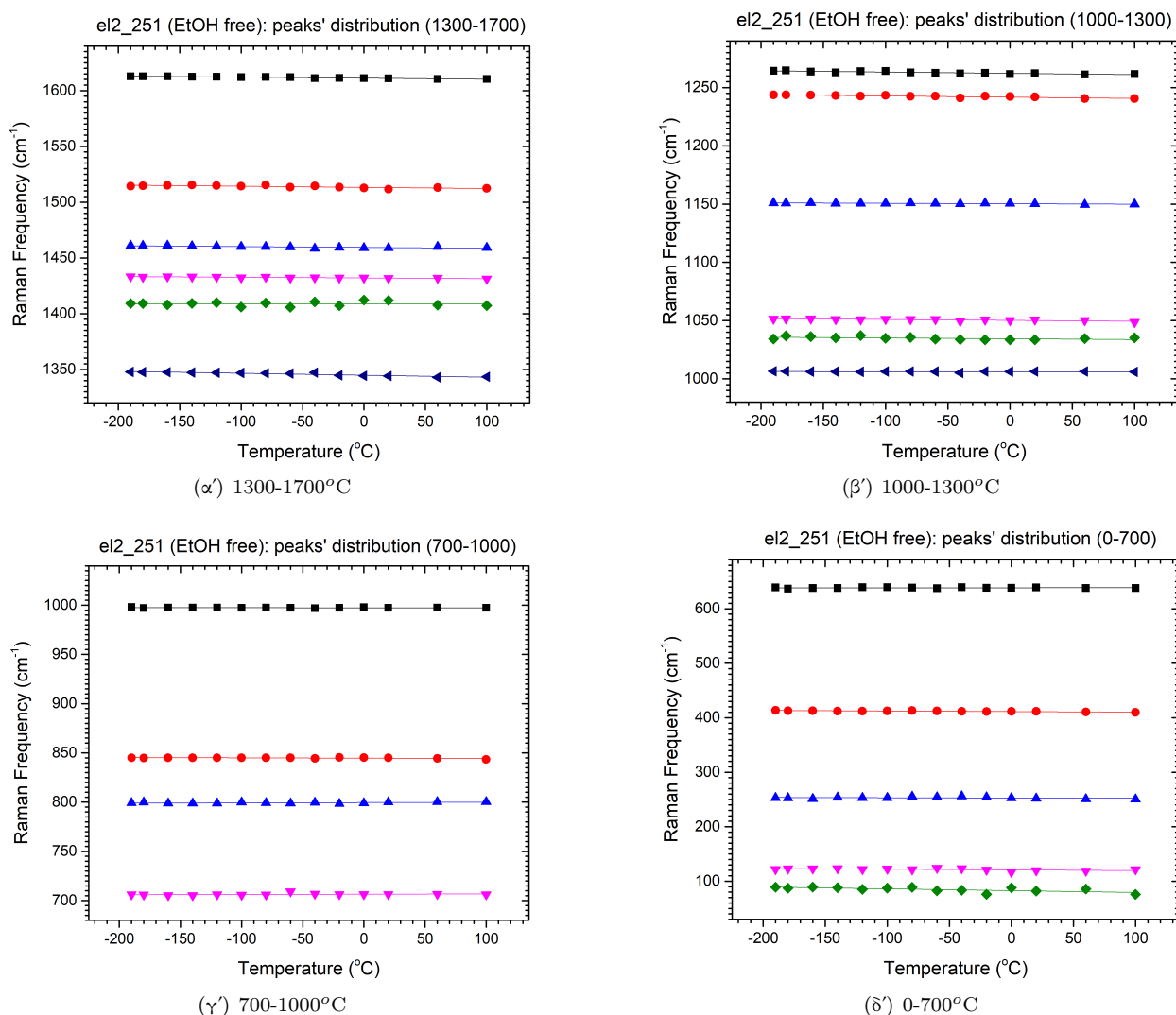


Σχήμα 6.25: Τα φάσματα Raman του el2\_251 με και χωρίς την αιθανόλη, όπου οι διαφορές που διακρίνονται μεταξύ αυτών είναι αρκετές. Επιπλέον, δίνεται και ένα τυπικό φάσμα αιθανόλης από τη βιβλιογραφία. Στο διάγραμμα έχουν υπογραμμιστεί ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές που παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον από πλευράς ανάλυσης.

$\text{cm}^{-1}$  της αιθανόλης (ή στα  $1050.2$  στο δείγμα ελεύθερο αιθανόλης) ή αυτή στα  $1454.2 \text{ cm}^{-1}$  (ή  $1459.4 \text{ cm}^{-1}$ ) στο φάσμα άνευ αιθανόλης ξεκάθαρα υπερτερεί ως προς την ένταση. Παράλληλα, αρκετές είναι οι κορυφές που εντοπίζονται να είναι μερικώς μετατοπισμένες μεταξύ των δύο φασμάτων, είτε προς μεγαλύτερες είτε προς μικρότερες τιμές κυματηριθμών. Παραδείγματος χάριν, η δόνηση στα  $1459.2 \text{ cm}^{-1}$  γίνεται πιο δυσκίνητη με την παρουσία αιθανόλης και μεταβαίνει στα  $1454.2 \text{ cm}^{-1}$  και συνιστά την κορυφή με τη μεγαλύτερη μετατόπιση, ενώ από την άλλη πλευρά η κορυφή στα  $1344.8 \text{ cm}^{-1}$  που αποφέρει το δείγμα ελεύθερο αιθανόλης, μετατοπίζεται στη μεγαλύτερη τιμή των  $1348.3 \text{ cm}^{-1}$  με την παρουσία αιθανόλης. Σε αυτό το σημείο ένα σχόλιο που θα μπορούσαμε να παραθέσουμε αφορά στην εν λόγω κορυφή στα  $\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$  που προηγουμένως την αποδόσαμε στη συμμετρική επιμήκυνση του μυρμηχικού ανιόντος. Όπως αναφέραμε νωρίτερα, οι οργανικοί συνδέτες Kt\_243 τοποθετούνται με τέτοιο τρόπο στο πλέγμα ώστε να γεφυρώνουν τα συμπλέγματα υτρίου που βρίσκονται σε διαφορετικά στρώματα, με τα μυρμηχικά ανιόντα να συνιστούν το σημείο πρόσδεσης. Συνεπώς, η συμπεριφορά που θεωρητικά θα ανέμενε κανείς είναι με την εισχώρηση των μορίων αιθανόλης η τάση που ασκείται στα ανιόντα που αναλαμβάνουν να διατηρήσουν τη συνοχή του πλέγματος να αυξάνεται. Έτσι, ενώ αναμέναμε η συχνότητα δόνησης να μειώνεται εφόσον η σταθερά ελατηρίου της ταλάντωσης μεταξύ ανιόντων και συμπλεγμάτων μειώνεται, αυτή όχι μόνο δε μειώνεται αλλά καταγράφεται σε μεγαλύτερη τιμή. Παραδόξως, η αύξηση της συχνότητας πράγματι φαίνεται να είναι δικαιολογημένη αφού και από μετρήσεις SCXRD που έχουν λάβει χώρα για το Y-thc-mof-1, έχει παρατηρηθεί ότι με την προσθήκη της αιθανόλης στο πλέγμα το πορώδες συρρικνώνεται (για παράδειγμα σε θερμοκρασία  $200 \text{ K}$  ο όγκος του πλέγματος παρουσία αιθανόλης υπολογίστηκε

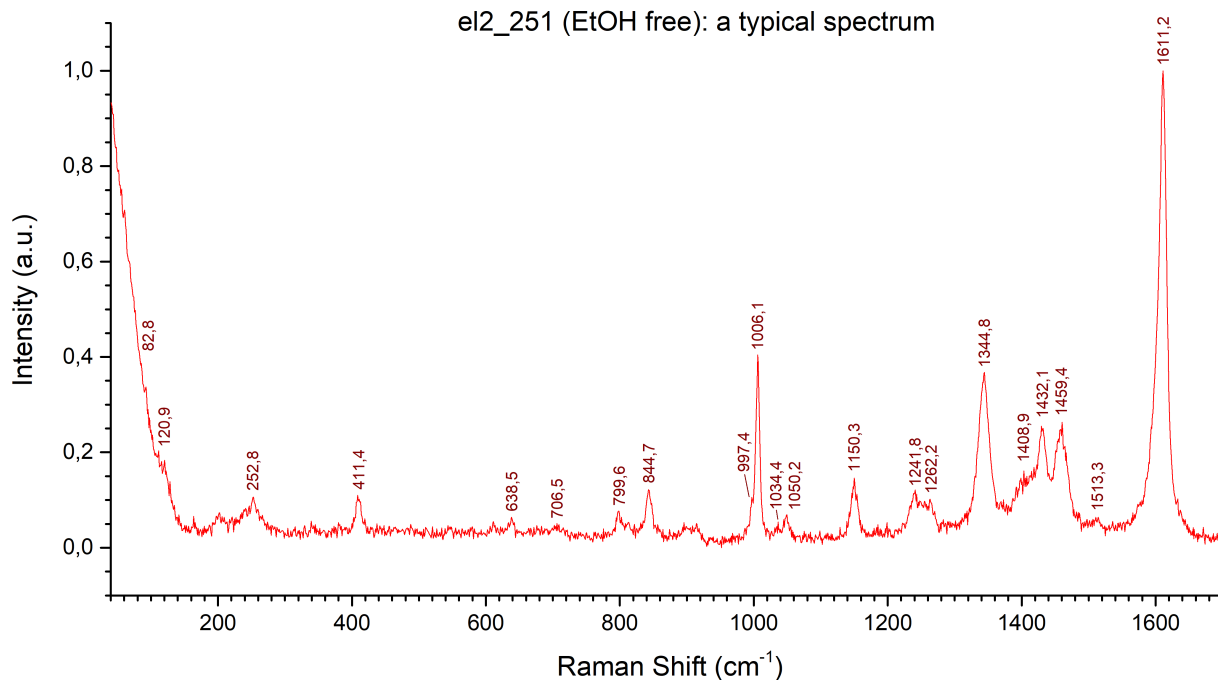
στα  $9396.0(7) \text{ \AA}^3$  ενώ για αυτό δίχως αιθανόλη στα  $12328.8(7) \text{ \AA}^3$  [45]. Τέλος, στη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των δύο φασμάτων, εκτός της κορυφής στα  $437.4 \text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται αποκλειστικά στην αιθανόλη, με όποιες κορυφές να ανακλύπτον να είναι ασθενούς έντασης.

### 6.3.4 Θερμοκρασιακή εξάρτηση των δονήσεων Raman στα MOFs

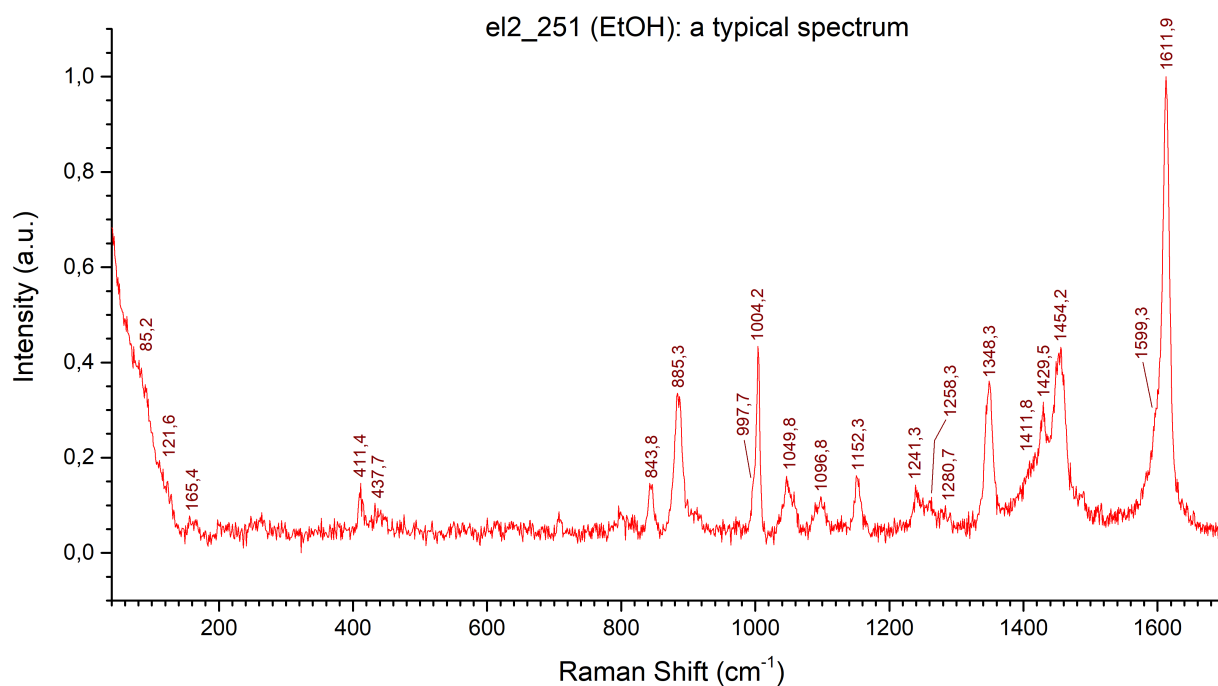


Σχήμα 6.26: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας των φασματικών κορυφών Raman για το δείγμα el2\_251 άνευ αιθανόλης.

Όπως ακριβώς για τα ZIFs, έτσι και για το RE-MOF στα σχήματα 6.26 και 6.28 δίνονται οι γραμμικές προσαρμογές για τα κέντρα των κορυφών στην εκάστοτε θερμοκρασία. Ακριβώς όπως και για τα ZIF-68 και -69, οι κατανομές των κορυφών του el2\_251 παρουσιάζουν ικανοποιητική συμφωνία, με μερικές μόνο κορυφές, όπως είναι αυτή στα  $1408.9 \text{ cm}^{-1}$  ή στα  $82.8 \text{ cm}^{-1}$  για

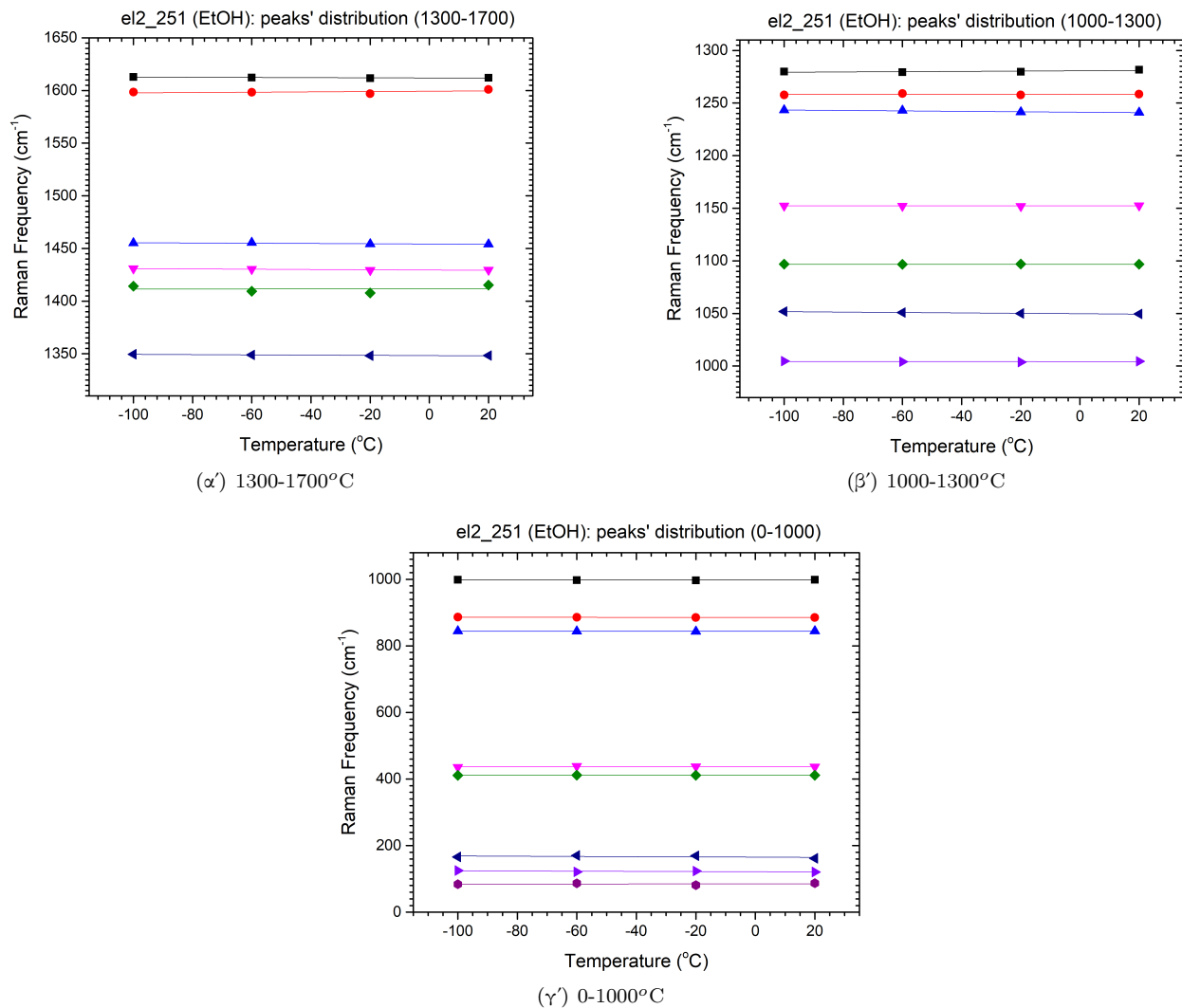


(α') οι κορυφές του πλέγματος ελεύθερο αιθανόλης



(β') οι κορυφές του πλέγματος παρουσία αιθανόλης

Σχήμα 6.27: Τα τυπικά φάσματα Raman που λάβαμε για το πλέγμα σπάνιας γαίας.



Σχήμα 6.28: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας των φασματικών κορυφών Raman για το δείγμα el2\_251 παρουσία αιθανόλης.

el2_251 (EtOH free)			
σημείο τομής (cm <sup>-1</sup> )	κλίση (cm <sup>-1</sup> /°C)	σημείο τομής (cm <sup>-1</sup> )	κλίση (cm <sup>-1</sup> /°C)
1611.2 (vs)	-0.0094	1006.1 (s)	-0.0010
1513.3 (vw)	-0.0103	997.4 (m)	-0.0007
1459.4 (m)	-0.0076 (22.6 %)	844.7 (m)	-0.0031
1432.1 (m)	-0.0062	799.6 (w)	+0.0033
1408.9 (w)	+0.0004	706.5 (vw)	+0.0027

1344.8 (s)	-0.0178 (11.4 %)	638.5 (w)	+0.0007
1262.2 (m)	-0.0110	411.4 (m)	-0.0103
1241.8 (m)	-0.0108	252.8 (m)	-0.0053
1150.3 (m)	-0.0037	120.9 (vw)	-0.0129
1050.2 (w)	-0.0079	82.8 (vw)	-0.0334
1034.4 (vw)	-0.0067		

Πίνακας 6.3: Συγκεντρωτικός πίνακας των αριθμητικών δεδομένων που λάβαμε από τις γραμμικές προσαρμογές στις κορυφές του RE-MOF χωρίς την παρουσία αιθανόλης που απεικονίζονται στο σχήμα 6.26, μαζί με τα σχετικά σφάλματα για ορισμένες κορυφές ενδιαφέροντος. Για κάθε κορυφή δίνεται και ο χαρακτηρισμός αυτής ως προς την ένταση (vs: πολύ ισχυρή, s: ισχυρή, m: μέτρια, w: ασθενική, vw: πολύ ασθενική).

el2_251 (EtOH)			
σημείο τομής ( $\text{cm}^{-1}$ )	κλίση ( $\text{cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ )	σημείο τομής ( $\text{cm}^{-1}$ )	κλίση ( $\text{cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ )
1611.9 (vs)	-0.0075	1049.8 (m)	-0.0193
1599.3 (vw)	+0.0158	1004.2 (vw)	-0.0015
1454.2 (s)	-0.0123 (42.2 %)	997.7 (vw)	-0.0025
1429.5 (m)	-0.0130	885.3 (m)	-0.0083
1411.8 (vw)	+0.0035	843.8 (m)	-0.0027
1348.3 (s)	-0.0115 (30.1 %)	437.4 (vw)	+0.0073
1280.7 (vw)	+0.0138	411.4 (m)	-0.0002
1258.3 (vw)	+0.0020	165.4 (w)	-0.0338
1241.3 (m)	-0.0210	121.6 (vw)	-0.0253
1152.3 (m)	+0.0010	85.2 (m)	-0.0080
1096.8 (w)	+0.0000		

Πίνακας 6.4: Συγκεντρωτικός πίνακας των αριθμητικών δεδομένων που λάβαμε από τις γραμμικές προσαρμογές στις κορυφές του RE-MOF χωρίς την παρουσία αιθανόλης που απεικονίζονται στο σχήμα 6.28, μαζί με τα σχετικά σφάλματα για ορισμένες κορυφές ενδιαφέροντος. Για κάθε κορυφή δίνεται και ο χαρακτηρισμός αυτής ως προς την ένταση (vs: πολύ ισχυρή, s: ισχυρή, m: μέτρια, w: ασθενική, vw: πολύ ασθενική).

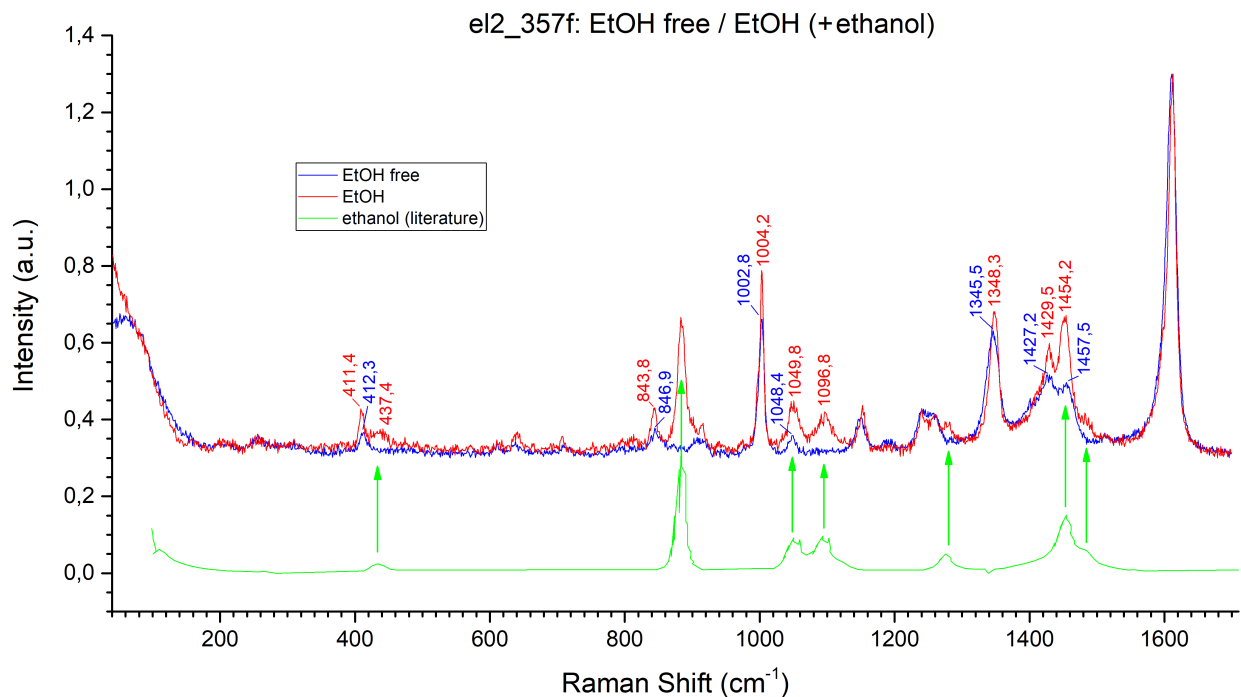
το δείγμα χωρίς αιθανόλη και στα  $1411.8 \text{ cm}^{-1}$  ή στα  $165.4 \text{ cm}^{-1}$  με την παρουσία αιθανόλης, να συνοδεύονται από μεγαλύτερα σφάλματα στον υπολογισμό των κλίσεων. Στους πίνακες 6.3 και 6.4 δίνονται, με τρόπο παρόμοιο όπως και για τα ZIF, τα αριθμητικά δεδομένα όπως αυτά προέκυψαν κατόπιν του γραμμικού fit. Στο σχήμα 6.27 δίνονται δύο τυπικά φάσματα του



el2\_251, ένα για κάθε περίπτωση, στα οποία έχουν σημειωθεί αναλυτικά όλες οι κορυφές που εντοπίζονται.

Η συχνότητα των φασματικών κορυφών παρουσιάζει πολύ μικρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Είναι ενδιαφέρον ότι με την προσθήκη της αιθανόλης οι κορυφές με τη μεγαλύτερη μετατόπιση ( $1344.8\text{-}1348.3\text{ cm}^{-1}$  και  $1459.4\text{-}1454.2\text{ cm}^{-1}$ ) η βαθμίδα μειώνεται (κατ' απόλυτη τιμή) από τα  $-0.0178\text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$  στα  $-0.0115\text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$  με την προσθήκη αιθανόλης για την πρώτη περίπτωση ενώ στη συνέχεια αυξάνει από τα  $-0.0076\text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$  στα  $-0.0123\text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$  για τη δεύτερη. Φυσικά, σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν και το γεγονός ότι οι εν λόγω κορυφές παρουσιάζουν πολύ μεγάλα τυπικά σφάλματα ( $1348.3\text{ cm}^{-1}$ : 30.1%,  $1344.8\text{ cm}^{-1}$ : 11.4%,  $1454.2\text{ cm}^{-1}$ : 42.2% και  $1459.4\text{ cm}^{-1}$ : 22.6%) τα οποία αναπόφευκτα αυξάνουν την αβεβαιότητα της ανάλυσης.

Καταληκτικά, εκτός της σύγκρισης με το πανομοιότυπο πλέγμα el2\_251, αξίζει να συγκρίνουμε όπως και πριν τα χαρακτηριστικά του φάσματος του el2\_357f όταν αυτό ακτινοβολείται αυτούσιο αλλά και όταν καλύπτεται από την αιθανόλη. Έτσι, στο σχήμα 6.29 δίνονται δύο φάσματα του el2\_357f, όπως ακριβώς πράξαμε και για το σχήμα 6.25. Ένα απόλυτα αναμενόμενο χαρακτηριστικό, από τη στιγμή που τα φάσματα στο σχήμα 6.23 δεν διαφέρουν ως προς τις κορυφές, είναι το γεγονός ότι όπως και πριν το φάσμα της αιθανόλης παρουσιάζει τις τρεις κορυφές στα  $437.4\text{ cm}^{-1}$ ,  $885.3\text{ cm}^{-1}$  και  $1096.8\text{ cm}^{-1}$  οι οποίες απουσιάζουν από το φάσμα δίχως αιθανόλη. Επιπρόσθετα, όπως προδίδουν και οι σημειωμένες κορυφές, εντοπίζονται αρκετές δονήσεις οι οποίες μετατοπίζονται με την προσθήκη αιθανόλης, με τις πιο χαρακτηριστικές να είναι αυτές στα  $1345.5\text{ cm}^{-1}$  που εντείνονται και μεταβαίνουν στα  $1348.3\text{ cm}^{-1}$  αλλά και στα  $1454.2\text{ cm}^{-1}$  που μετατοπίζονται στα  $1457.5\text{ cm}^{-1}$ . Θα πρέπει φυσικά να σημειωθεί ότι αυτές

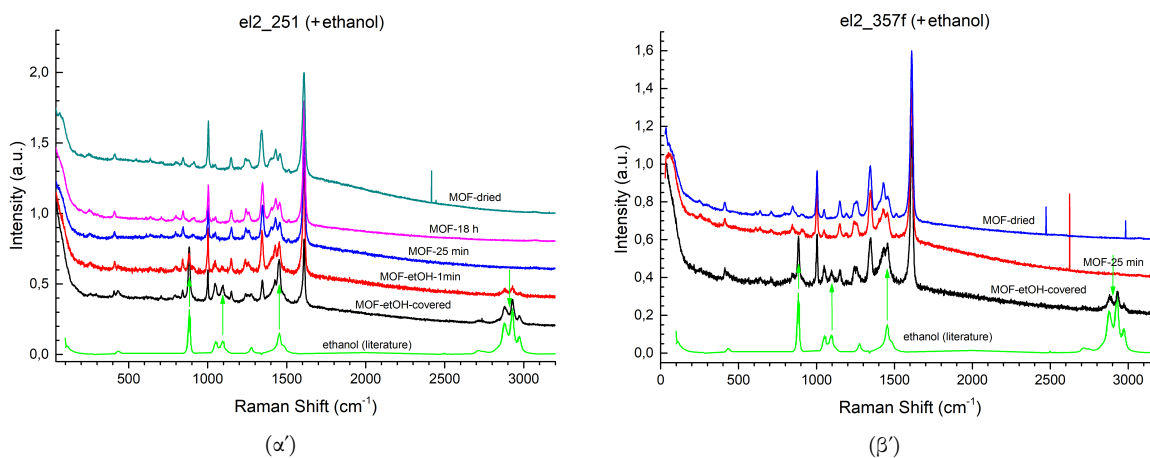


Σχήμα 6.29: Τα φάσματα του δείγματος el2\_357f με και χωρίς την παρουσία αιθανόλης, μαζί με ένα τυπικό φάσμα αιθανόλης από τη βιβλιογραφία. Επιπλέον, έχουν σημειωθεί ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές που μας ενδιαφέρουν από πλευράς ανάλυσης.

είναι και οι κορυφές που επιδείκνυαν τη μεγαλύτερη μετατόπιση και για το πλέγμα el2\_251, με τη μετατόπιση όμως σε αυτήν την περίπτωση να είναι αισθητά μικρότερη αφού υπολογίζεται στα  $1345.5 - 1348.3 = -2.8 \text{ cm}^{-1}$  &  $1357.5 - 1454.2 = 3.3 \text{ cm}^{-1}$  για το σκελετό el2\_357f και  $1344.8 - 1348.3 = -3.5 \text{ cm}^{-1}$  &  $1459.4 - 1454.2 = 5.2 \text{ cm}^{-1}$  για το el2\_251. Κοινό όμως χαρακτηριστικό και των δύο είναι το γεγονός ότι τόσο στη μία όσο και στην άλλη περίπτωση έχουμε μετατόπιση προς μεγαλύτερη συχνότητα για την κορυφή στα  $\sim 1345.0 \text{ cm}^{-1}$  και προς μικρότερη για την  $\sim 1458.0 \text{ cm}^{-1}$ . Γενικότερα, από το διάγραμμα καταλαβαίνουμε ότι για τις κορυφές στα  $412.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $846.9 \text{ cm}^{-1}$  και  $1457.5 \text{ cm}^{-1}$  έχουμε μετατόπιση προς τα αριστερά, ενώ για αυτές στα  $1002.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1048.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1345.5 \text{ cm}^{-1}$  και  $1427.2 \text{ cm}^{-1}$  η μετατόπιση συντελείται προς τα δεξιά. Τέλος, είναι σαφές ότι για το πλέγμα δίχως το 2-φθοροβενζοϊκό οξύ οι διαφορές που ανακύπτουν στις σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι εντονότερες. Αρκετές από τις κορυφές αυτές αναγράφονται και στο διάγραμμα με χαρακτηριστικότερη ίσως να είναι αυτή στα  $1002.8 \text{ cm}^{-1}$  όταν με την προσθήκη αιθανόλης μετατοπίζεται στα  $1004.2 \text{ cm}^{-1}$ .

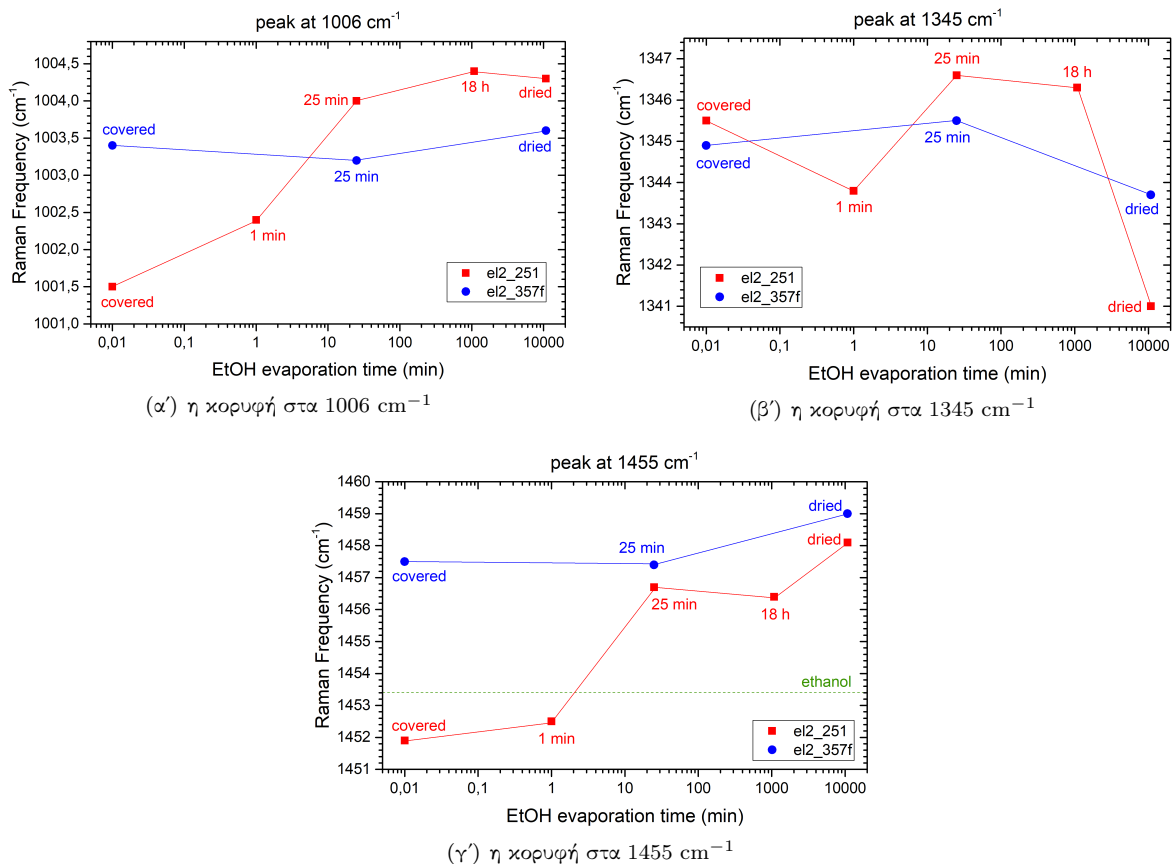
### 6.3.5 Επίδραση της προσρόφησης της αιθανόλης στα φάσματα Raman των Y-MOFs

Με σκοπό να περιγράψουμε την επίδραση της αιθανόλης στο σύστημα καταγράψαμε φάσματα των Y-MOFs σε περιβάλλον αιθανόλης που εξατμίζεται σταδιακά και τα οποία και παρατίθενται στο σχήμα 6.30. Αναλυτικότερα, στη μελέτη αυτή αρχικά είχαμε μία ποσότητα από το κάθε δείγμα να είναι πλήρως καλυμμένη με αιθανόλη και σταδιακά αυτή να εξατμίζεται. Αποσκοπώντας να μελετηθούν οι μεταβολές στα χαρακτηριστικά των φασμάτων καθώς μειώνεται η ποσότητα αιθανόλης στο δοκίμιο, λάβαμε μετρήσεις 1', 25' και 18 h μετά την προσθήκη της αιθανόλης στο καψίδιο. Ακόμη, παρατίθεται και το φάσμα που λάβαμε κατόπιν της ξήρανσης των δειγμάτων. Επιπρόσθετα, δίνεται και ένα τυπικό φάσμα αιθανόλης από τη βιβλιογραφία για σύγκριση.



Σχήμα 6.30: Τα φάσματα που απέφεραν τα πλέγματα με διαφορετική συγκέντρωση αιθανόλης μαζί με ένα τυπικό φάσμα αιθανόλης από τη βιβλιογραφία. Είναι προφανές ότι όσο περνάει η ώρα και η αιθανόλη εξατμίζεται από το δοκίμιο, παράλληλα εξασθενούν και οι κορυφές που οφείλονται σε αυτήν.

Όπως παρατηρούμε και από τα παραπάνω διαγράμματα, ενόσω το δείγμα είναι πλήρως καλυμμένο με αιθανόλη εμφανίζει τις ζώνες του υλικού καθώς και μία σειρά από κορυφές που οφείλονται στην EtOH. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι παρόλο που το διάλυμα αιθανόλης δεν αποτελεί ποιοτικό σκευαστή Raman, υπό την έννοια ότι δεν καταφέραμε να καταγράψουμε αξι-



Σχήμα 6.31: Η χρονική εξέλιξη για τα κέντρα των τριών κορυφών με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον (1006, 1345 και 1455  $\text{cm}^{-1}$ ) για τις διάφορες συγκεντρώσεις της αιθανόλης. Ο άξονας του χρόνου είναι σε min και δίνεται σε λογαριθμική κλίμακα.

όπιστα φάσματα από το καθαρό διάλυμα, η παγιδευμένη στο πλέγμα αιθανόλη απέφερε ισχυρές κορυφές, προδίδοντας έτσι κάποια αλληλεπίδραση ξενιστή-επισκέπτη. Οι ζώνες της αιθανόλης απουσιάζουν από τα φάσματα ύστερα από 25' αυθόρμητης εξάτμισης. Ωστόσο, παρ' όλο που δεν εντοπίζονται κορυφές της αιθανόλης, γίνεται προφανής μία κάποια συνεισφορά αυτής στη ζώνη ελαστικής σκέδασης. Πάντως, έπειτα από την ξήρανση των δειγμάτων, η ελαστική ζώνη σκέδασης έχει υποχωρήσει σημαντικά και πλέον διακρίνονται ευρείες ζώνες σκέδασης Raman σε τιμές 50 - 100  $\text{cm}^{-1}$  της περιοχής χαμηλών συχνοτήτων. Τέλος, αναφορικά με τις κορυφές ιδιαίτερου ενδιαφέροντος, στο σχήμα 6.31 δίνονται οι θέσεις των κορυφών στα 1006, 1345 και 1455  $\text{cm}^{-1}$  για τα δύο πλέγματα για κάθε συγκέντρωση της αιθανόλης. Εν γένει, από τα εν λόγω φάσματα παρατηρούμε μικρές μετατοπίσεις για τα κέντρα των κορυφών, ιδίως για το πλέγμα el2\_357f. Επιπρόσθετα, για το Y-thc-MOF-1 καταγράφεται μία συστηματική μετατόπιση προς μεγαλύτερες συχνότητες για την κορυφή στα 1006  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ για την κορυφή στα 1345  $\text{cm}^{-1}$  μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η απότομη μείωση της συχνότητας κατόπιν της ξήρανσης του δείγματος. Όσον αφορά για την τρίτη κορυφή στα 1455  $\text{cm}^{-1}$  να μην παρατηρείται η αύξηση της συχνότητας, όμως η επικάλυψη με την κορυφή της αιθανόλης μας αποτρέπει από την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.

## 6.4 Χαρακτηρισμός ZIFs και MOFs με φασματοσκοπία FT-IR στο far-IR

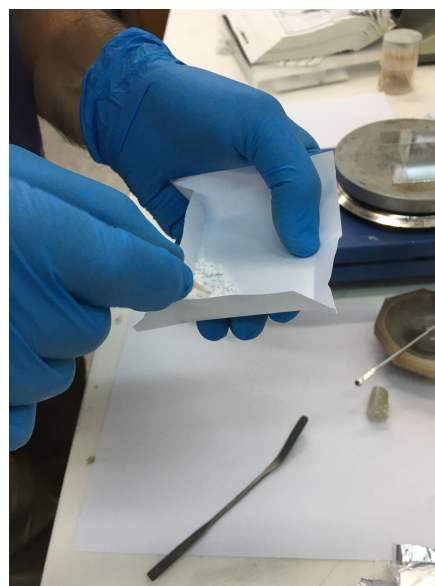
Ολοκληρώνοντας τη λεπτομερή ανάλυση των μοριακών και συλλογικών δονήσεων της φασματοσκοπίας Raman, μπορούμε πλέον να συνεχίσουμε με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας FTIR. Υπενθυμίζεται ότι σε αντίθεση με τις μετρήσεις Raman, τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν τα ZIFs -69 και -8, αλλά και τα πλέγματα σπάνιας γαίας el2\_251 και el2\_357f. Επίσης, μελετήθηκαν τα πρόδρομα υλικά των RE-MOF Kt\_243 και 2-FBA.

Η ορθή λήψη φασμάτων με τη φασματοσκοπία υπέρυθρου αντίστροφου μετασχηματισμού Fourier προϋποθέτει μία σειρά προπαρασκευαστικών βημάτων προκειμένου να είναι αποδοτική. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη είναι τέτοια που μας ενδιαφέρει να καταγραφεί το φάσμα διάδοσης που προκύπτει όταν η υπέρυθη ακτινοβολία διαπεράσει το υπό εξέταση υλικό, και ως εκ τούτου υπάρχει η ανάγκη παρασκευής ενός κατάλληλα λεπτού υμενίου που θα εμπεριέχει το υλικό και θα τοποθετείται με τρόπο που θα εξυπηρετεί στην ολη διαδικασία. Η παρακάτω περιγραφή της διαδικασίας παρασκευής του λεπτού υμενίου να μην αναφέρεται μόνο στο υμένιο του ZIF-8, αφορά όμως σε όλα τα δοκίμια που εξετάστηκαν.

Η προπαρασκευαστική διαδικασία ξεκινά με την παρασκευή του λεπτού υμενίου που εμπεριέχει το υλικό. Ως μήτρα για το λεπτό υμένιο επιθυμούμε ένα υλικό που να είναι πρακτικά άορατο στο φάσμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας έτσι ώστε να μην επιφέρει πρόσθετη απορρόφηση αυτής και επιδρά αρνητικά στις μετρήσεις μας. Έτσι, επιλέγουμε να χρησιμοποιήσουμε πολυαιθυλένιο (PE) το οποίο εξυπηρετεί στους σκοπούς της μέτρησης και συνάμα είναι οικονομικό. Αρχικά, αφαιρώντας όσο το δυνατόν περισσότερη σκόνη ZIF-8 από το φιαλίδιο, τη ζυγίζουμε με τη βοήθεια ενός ζυγού ο οποίος απεικονίζεται στο σχήμα 6.32(α). Το συνολικό βάρος της σκόνης μετρήθηκε στα 1.3 mg από το ζυγό. Ακολούθως, σειρά είχε η προσθήκη ποσότητας του πολυμερούς στο χάρτινο καψίδιο. Υπό φυσιολογικές συνθήκες, για μία τυπική μέτρηση το



(α')



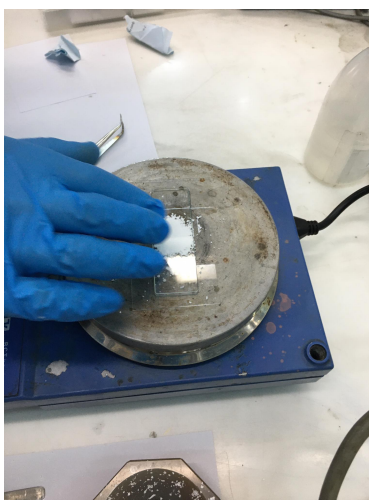
(β')

Σχήμα 6.32: Όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν, αρχικά ζυγίστηκαν σε ειδικό ζυγό (α') και στη συνέχεια αναδεύτηκαν καλά (β') με το PE εντός του καψιδίου.

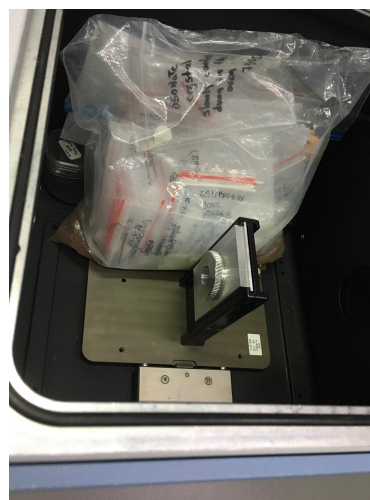
δείγμα που αποσκοπούμε να μετρήσουμε θα πρέπει να βρίσκεται σε περιεκτικότητα 5% κατά βάρος αναλογικά με τη μήτρα. Η συνθήκη όμως αυτή ισοδυναμεί με την προσθήκη μόλις 26 mg πολυαιθυλενίου, η οποία προφανώς είναι υπερβολικά μικρή ποσότητα για την παρασκευή του υμενίου. Έτσι, επιλέγουμε να αρχεστούμε σε περιεκτικότητα 1% προσθέτοντας 136.6 mg PE. Έχοντας ζυγισμένα τα υλικά στο substrate τα απομακρύνουμε από το ζυγό και τα αναδεύουμε με ένα γουδί -σχήμα 6.32(β')- για μερικά λεπτά έως ότου αναμειχθούν καλά οι κρυσταλλίτες του MOF με το PE. Για λόγους πληρότητας εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι στην αρχή χρησιμοποιήσαμε το γουδί ακάλυπτο το οποίο οδήγησε το μίγμα να διασκορπίζεται εντόνως εντός του καψιδίου λόγω ηλεκτροστατικών απώσεων. Έτσι, προτού ξεκινήσει το μίγμα να διασκορπίζεται και εκτός του καψιδίου, καλύψαμε το γουδί με ένα κομμάτι αλουμινόχαρτο το οποίο περιόρισε τα ηλεκτροστατικά φαινόμενα.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 6.33: (α) Η διάταξη των υάλων έτσι όπως τοποθετούνται για να διατηρήσουν ομοιόμορφο το πάχος του δείγματος που θα φιλοξενήσουν, μαζί με τη θερμαντική βάση που χρησιμοποιείται για την τήξη του PE. (β) Η πούδρα που μελετάται αφότου τοποθετηθεί κατάλληλα. (γ) Η θήκη που φιλοξενεί το υμένιο και τοποθετείται στον ειδικό χώρο του φασματομέτρου.

Μετά την ανάδευση του μίγματος σειρά έχει η εναπόθεση αυτού σε γυαλάκι quartz μικροσκοπίου και η επακόλουθη θέρμανσή του. Ειδικότερα, απλώνοντας το δείγμα σε μία περιορισμένη επιφάνεια του γυαλιού, το καλύπτουμε με ένα δεύτερο γυαλί αφού πρώτα τοποθετήσουμε δύο ακόμη βοηθητικά γυαλιά αριστερά και δεξιά προκειμένου να βοηθήσουν στη διατήρηση ομοιόμορφου πάχους σε όλη την επιφάνεια του film. Αφότου ολοκληρωθεί η διαδικασία τοποθέτησης των τεσσάρων γυαλιών quartz, μεταφέρουμε το δοκίμιο στην επιφάνεια μίας θερμαντικής βάσης η οποία βρίσκεται σε θερμοκρασία 100-110°C. Η διάταξη των υάλων quartz καθώς και η θερμαντική βάση παρουσιάζονται στο σχήμα 6.33(α'), ενώ στο 6.33(β') το υπό εξέταση μίγμα έχει τοποθετηθεί μεταξύ των υάλων. Η θερμοκρασία μεταξύ 100-110°C κρίνεται κατάλληλη αφού εμπεριέχει το σημείο τήξης του πολυαιθυλενίου ενώ, παράλληλα, παραμένει αρκετά χαμηλή επιτρέποντας έτσι το μερικό χειρισμό με τα χέρια την ώρα της θέρμανσης. Παρόλο που η θερμαντική βάση που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν αξιόπιστη, αφού κατά τη θέρμανση αυξομειώνει απότομα τη θερμοκρασία χωρίς τη δική μας παρέμβαση, μετά από κάποια ώρα σχηματίζεται ένα πολύ λεπτό film (0.17 mm).

Για την αξιόπιστη μελέτη των φασμάτων, πέρα από την παρασκευή του υμενίου που εμπεριέχει

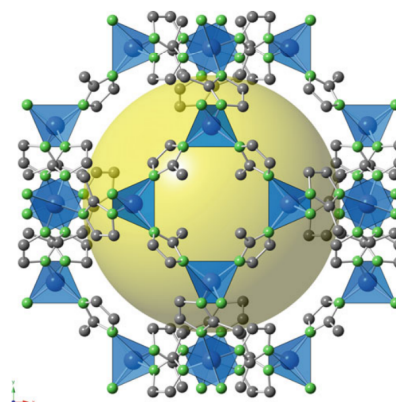
τους κρυσταλλίτες, είναι σημαντικό να παρασκευαστεί ένα ακόμα υμένιο το οποίο θα σχηματίζεται μόνο από την πούδρα του πολυαιθυλενίου. Γνωρίζοντας το λεπτό πάχος του film του ZIF-8, συμπεράναμε ότι και το film του PE θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν λεπτότερο. Συνεπώς, επαναλαμβάνοντας την παραπάνω μεθοδολογία, ζυγίσαμε το πολυαιθυλένιο στα 115.7 mg και το πάχος του υμενίου που σχηματίστηκε ανερχόταν στα 0.31 mm.

Όσον αφορά στη διαδικασία λήψης φασμάτων, αυτή ξεκινά με τη φασματοσκόπηση της απορρόφησης της πηγής (black body απορρόφηση) -ώστε να είμαστε σίγουροι για το εύρος που μπορούμε να μελετήσουμε-, ενώ στη συνέχεια λαμβάνουμε το φάσμα της πολυαιθυλενικής μήτρας προκειμένου να προσδιορίσουμε την απορρόφηση που αντιστοιχεί στο PE. Υπογραμμίζεται ότι για την ακτινοβολήση, το υμένιο τοποθετείται και σφραγίζεται εντός μίας θήκης η οποία καταλήγει στον ειδικό χώρο του φασματοφωτομέτρου ο οποίος διακρίνεται στο σχήμα 6.33(γ'), ενώ το εύρος που μας απασχολεί να μελετήσουμε εκτείνεται από τα 5 μέχρι τα 900  $\text{cm}^{-1}$ . Αφότου καταγραφεί το φάσμα του PE, το film του πολυμερούς αφαιρείται και στη θέση τού τοποθετείται το film του δείγματος με σκοπό να καταγραφεί το φάσμα.

#### 6.4.1 Ανάλυση στα φάσματα απορρόφησης των ZIFs στο far-IR

Όντας πλέον σε θέση να αναλύσουμε λεπτομερέστερα την πορεία που ακολουθήσαμε μέχρι να πετύχουμε τη βέλτιστη καταγραφή του κάθε φάσματος, ξεκινάμε με το ZIF-8 που καταπιαστήκαμε και παραπάνω. Σημειώνεται ότι ως προς τη δομική τού σύνθεση, το πλέγμα ZIF-8 συγγενεύει με τα άλλα δύο ZIFs αφού συνίσταται από τετράεδρα νιτρικού ψευδαργύρου τα οποία ενώνονται με οργανικούς συνδέτες μεθυλιμιδαζολίου (σχήμα 6.34). Όπως αναμέναμε από την πενιχρή ποσότητα, το υμένιο του ZIF-8 που σχηματίστηκε, και δίνεται στο σχήμα 6.41(α'), ήταν αρκετά λεπτό (0.17 mm) με αποτέλεσμα να υπάρχει φόβος να μην λάβουμε καμία αξιόπιστη κορυφή στο φάσμα. Δυστυχώς όμως δεν υπήρχε εναλλακτική λύση από τη στιγμή που όλη η ποσότητα ZIF-8 που είχαμε στη διάθεσή μας είχε ήδη καταναλωθεί. Ως εκ τούτου, λόγω του λεπτού πάχους το αρχικό φάσμα του ZIF-8 παρουσίασε έντονα φαινόμενα συμβολής όπως αυτά που αναφέρονται στην υποενότητα 6.2.2 και επομένως, για την αντιμετώπιση αυτών, επιλέξαμε να μεταβάλλουμε τη διακριτική μάς ικανότητα από τα 4  $\text{cm}^{-1}$  στα 8  $\text{cm}^{-1}$ . Επιχειρώντας να καταγράψουμε για ακόμη μία φορά το φάσμα του δοκιμίου, παρατηρήσαμε ότι ούτε και το resolution στα 8  $\text{cm}^{-1}$  έδωσε αξιόλογα αποτελέσματα, αφού ναι μεν ο θόρυβος της συμβολής μειώθηκε, όχι όμως σε τέτοιο βαθμό που να προσδίδει ποιότητα στο φάσμα. Πέρα από κάποιες καλές κορυφές κοντά στα 300  $\text{cm}^{-1}$  και στα 420  $\text{cm}^{-1}$ , δεν λάβαμε καμία άλλη αξιόλογη πληροφορία. Έτσι, ως ύστατη προσπάθεια, ορίσαμε τη διακριτική ικανότητα σε  $\text{res.} = 16 \text{ cm}^{-1}$  με την οποία ομολογουμένως λάβαμε ένα αξιοπρεπές φάσμα του οποίου οι κορυφές ήταν αγνές πλην όμως παρατηρήσιμες.

Θα πρέπει εδώ να υπενθυμιστεί ότι τα φάσματα που καταγράφει το φασματοφωτόμετρο που είχαμε στη διάθεσή μας αφορούσαν στο φάσμα διάδοσης του υλικού και όχι στο απορρόφησης που μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε, όπως έγινε σαφές στο προηγούμενο κεφάλαιο. Συνεπώς, καταλαβαίνουμε ότι τα ακατέργαστα δεδομένα διάδοσης που λαμβάνουμε αρχικά θα πρέπει να υποστούν κάποια κατάλληλη επεξεργασία προκειμένου να μετατραπούν σε χρήσιμα δεδομένα απορρόφησης. Η μεθοδολογία που



Σχήμα 6.34: Σχηματικά, η δομή του πλέγματος ZIF-8 [48].

ακολουθεί καταπιάνεται μόνο με το δείγμα ZIF-8, όμως επαναλαμβάνεται ως έχει για όλα τα υλικά.

Το πρώτο βήμα για τον αλγόριθμο υπολογισμού του φάσματος απορρόφησης είναι φυσικά ο υπολογισμός της απορρόφησης του φάσματος του PE. Έτσι, από τις μετρήσεις διάδοσης που έχουν καταγραφεί, η απορρόφηση υπολογίζεται πολύ απλά συνδυάζοντας τις σχέσεις 5.17 και 5.19 από τις οποίες βρίσκουμε ότι  $A = -\log(T)$ . Ακολούθως, εφόσον το film του PE δεν έχει το ίδιο πάχος με το film που περιέχει τους κρυσταλλίτες, είναι απαραίτητο να υπολογιστούν οι βαθμονομημένες τιμές απορρόφησης του πολυαιθυλενίου, οι οποίες λόγω της γραμμικής σχέσης των Beer-Lambert καταλαβαίνουμε ότι συνδέονται γραμμικά με τις πρώτες. Επομένως, η πραγματική απορρόφηση του πολυαιθυλενίου υπολογίζεται από τη σχέση:

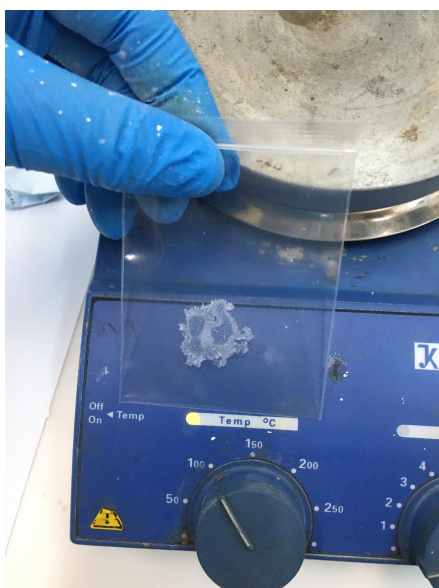
$$A_1 = A_2 \times \frac{d_1}{d_2} \quad (6.1)$$

όπου  $A_1$  και  $A_2$  η απορρόφηση του πολυαιθυλενίου σε πάχος  $d_1 = 0.17$  mm και  $d_2 = 0.31$  mm, αντίστοιχα. Το βήμα που έπεται του υπολογισμού της απορρόφησης του πολυαιθυλενίου είναι ο υπολογισμός της απορρόφησης από το φάσμα διάδοσης του film που περιέχει από κοινού τα δύο υλικά. Τελικά, το ποσοστό απορρόφησης της ακτινοβολίας που οφείλεται στους κρυσταλλίτες θα προκύψει από την αφαίρεση:

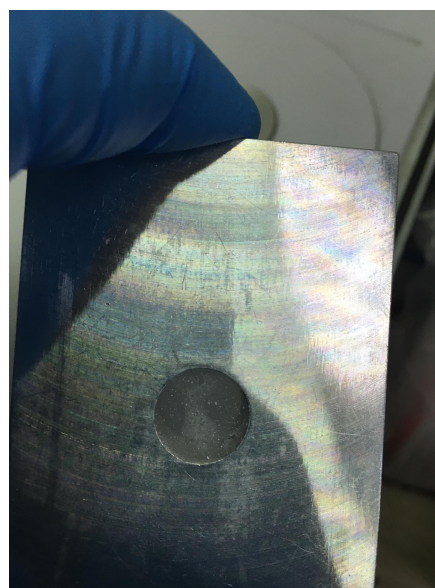
$$A^{sample} = A^{sample+PE} - A^{PE} \quad (6.2)$$

με  $A^{sample}$  η τελική απορρόφηση του δείγματος,  $A^{sample+PE}$  η απορρόφηση του υμενίου και  $A^{PE}$  η τελική απορρόφηση του PE.

Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία, λαμβάνουμε ορισμένα πλούσια σε πληροφορία φάσματα που χρήζουν προσεκτικής ανάλυσης. Στο σχήμα 6.36 δίνονται τα διαγράμματα α-

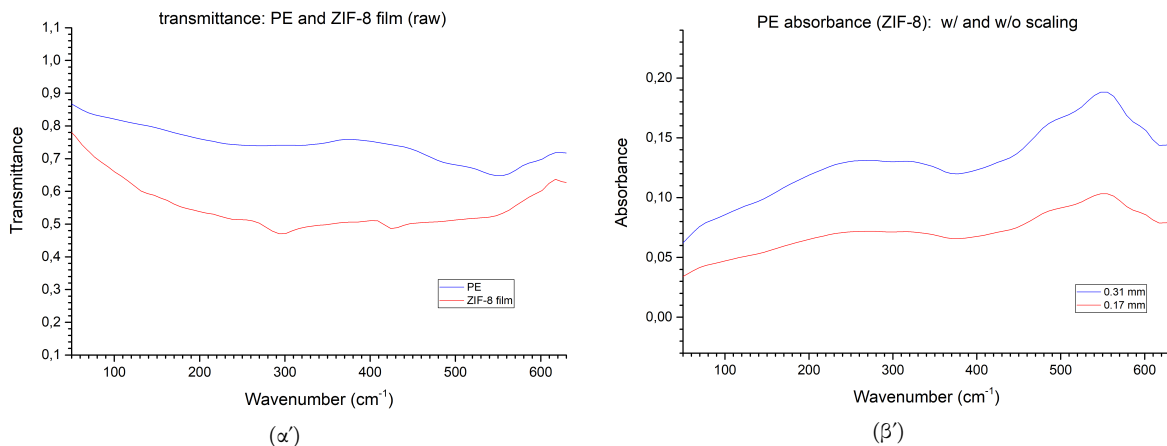


(α')

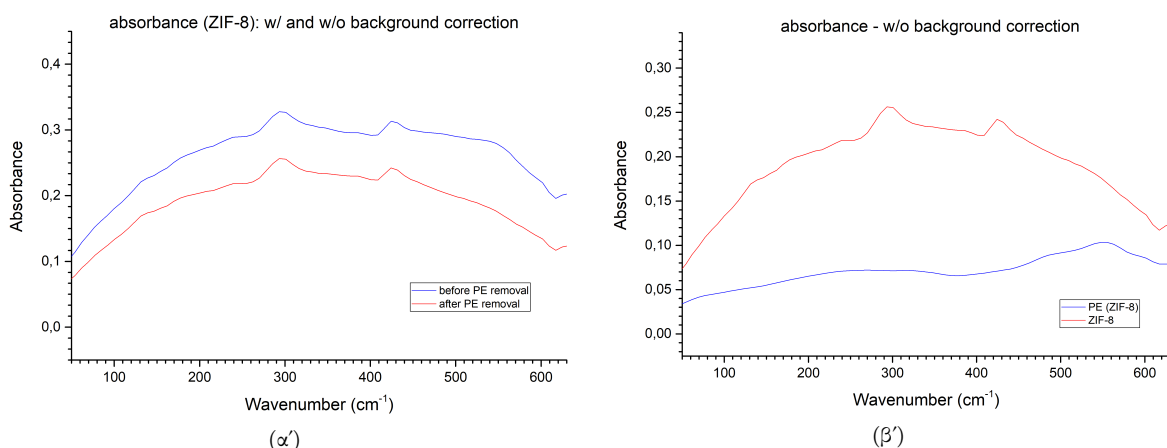


(β')

Σχήμα 6.35: Το υμένιο που σχηματίστηκε από την πολυαιθυλενική μήτρα και τους διασπαρμένους κρυσταλλίτες ZIF-8. (αριστερά) Το υμένιο όπως αποκολλήθηκε από τον ύαλο quartz αμέσως μετά τη θέρμανση. (δεξιά) Το υμένιο όταν πλέον τοποθετήθηκε στην ειδική θήκη.



Σχήμα 6.36: (α) Τα φάσματα διάδοσης του PE (0.31 mm) και του υμενίου όπως αυτά καταγράφονται από το όργανο. (β) Τα φάσματα απορρόφησης του PE πριν (0.31 mm) και μετά (0.17 mm) τη βαθμονόμηση.



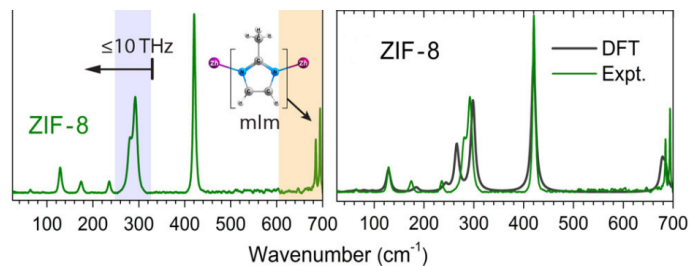
Σχήμα 6.37: (α) Τα φάσματα απορρόφησης του ZIF-8 πριν και μετά την αφαίρεση του υποβάθρου. (β) Τα φάσματα απορρόφησης του PE και του υμενίου με τους κρυσταλλίτες ZIF-8.

φενός των φασμάτων του υμενίου και του πολυαιθυλενίου όπως αυτά κατεγράφησαν από το φασματομέτρο, και αφετέρου τα φάσματα απορρόφησης του πολυαιθυλενίου πριν και μετά τη βαθμονόμηση στο πάχος του film. Σημειώνεται ότι παρ' όλο που το εύρος φασματοσκόπησης εκτεινόταν από 5-900 cm<sup>-1</sup>, λόγω διαφόρων artifacts και αστοχιών του φασματομέτρου, η τελική ανάλυση αφορά σε εύρος 50-620 cm<sup>-1</sup> για όλα τα δείγματα. Από τα φάσματα διάδοσης, όπου μας ενδιαφέρουν οι απότομες πτώσεις που καταγράφονται, παρατηρούμε ότι κανένα από τα δύο δεν εμφανίζει ισχυρά τέτοια χαρακτηριστικά. Από τη μία πλευρά, το φάσμα του PE χαρακτηρίζεται κατά κύριο λόγο από μεγάλα πλατώ, με μία μόνο απαλή κορυφή κοντά στα 72 cm<sup>-1</sup>, ενώ η πτώση κοντά στα 570 cm<sup>-1</sup> γνωρίζουμε εκ πείρας ότι δεν παίζει τόσο σημαντικό ρόλο και μπορεί να αγνοηθεί. Στον αντίποδα, το υμένιο πράγματι παρουσιάζει μερικές ασθενείς κορυφές, και δύο πιο έντονες κοντά στα 300 cm<sup>-1</sup> και 420 cm<sup>-1</sup>, οι οποίες συμβάλλουν σημαντικά στην ανάλυση. Επιπρόσθετα, τα φάσματα απορρόφησης του PE επίσης εμφανίζουν χρήσιμη πληροφορία αφού παρατηρείται ότι με τον υπολογισμό της απορρόφησης του PE με αναγωγή στο πάχος του υμενίου του δείγματος οι κορυφές απορρόφησης του υλικού ομαλοποιούνται και οι απορροφήσεις του PE τείνουν να εξαφανιστούν.



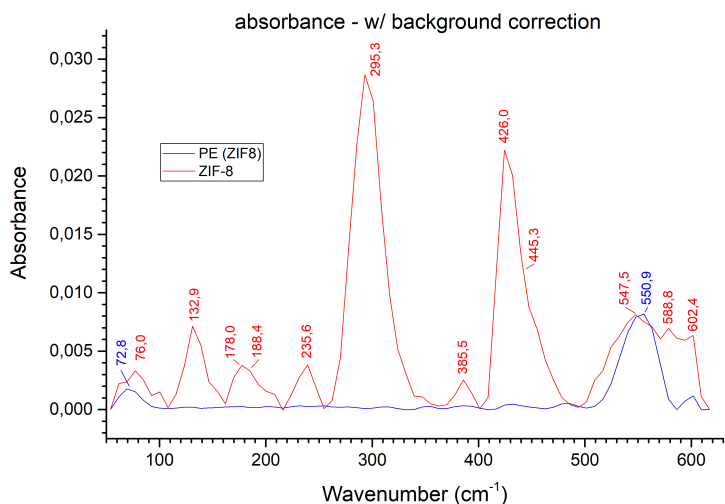
Η ανάλυση των αποτελεσμάτων προχωρά με τη σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης πριν και μετά την αφαίρεση της ακτινοβολίας υποβάθρου του πολυαιθυλενίου. Από το σχήμα 6.37(α) καταλαβαίνουμε ότι με την αφαίρεση της απορρόφησης του PE από το φάσμα του film, η σχετική ένταση των διαγραμμάτων συνεχώς αυξάνεται με την αύξηση της συχνότητας δόνησης, ενώ από το 6.37(β') καταλαβαίνουμε ότι σαφέστατα η καμπύλη απορρόφησης του ZIF-8 εμφανίζει χαρακτηριστικά που οφείλονται στους κρυσταλλίτες και όχι στο PE. Σε αυτό το σημείο χρειάζεται να υπογραμμιστεί μία πληροφορία η οποία σκοπίμως δεν συζητήθηκε έως τώρα. Η μορφή του τελικού φάσματος στο σχήμα 6.37(β') είναι τέτοια που αποτρέπει την περαιτέρω ανάλυση ως προς τις κορυφές απορρόφησης αφού φαίνεται να εξακολουθεί να υπόκειται σε κάποια απορρόφηση υποβάθρου για την οποία δεν είναι σαφής η προέλευσή της. Είναι πιθανό αυτή να οφείλεται σε φαινόμενα διάχυτης διαπερατότητας εξαιτίας της μορφολογίας του δείγματος. Έτσι, είναι απαραίτητο η επεξεργασία να προχωρήσει λίγο παραπέρα με αποτέλεσμα στην πραγματικότητα τα τελικά φάσματα απορρόφησης που μας απασχολούν να είναι αυτά που απεικονίζονται στο σχήμα 6.38.

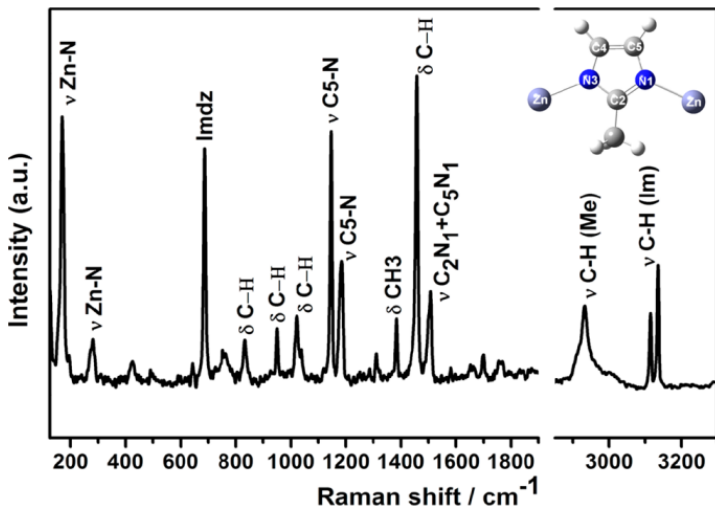
Το τελικό φάσμα του ZIF-8 που προκύπτει έπειτα από την κατάλληλη επεξεργασία, παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία κορυφών, με τις ισχυρότερες να είναι αυτές στα  $295.3$  και  $426.0$   $\text{cm}^{-1}$ , αλλά και πολλές ασθενέστερες. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι παρ' όλο που το υμένιο που σχηματίστηκε δεν ήταν ιδανικό, οι κορυφές που αποδίδει αποδεικνύονται ιδιαίτερα έγκυρες αφού επιβεβαιώνονται και από τη μελέτη των Ryder et al. της οποίας τα αποτελέσματα δίνονται στο σχήμα 6.39. Αναλυτικότερα, μελετώντας με προσοχή το πειραματικό φάσμα που βρίσκεται αριστερά παρατηρούμε πως αυτό εμφανίζει κορυφές κοντά στα  $125$ ,  $180$ ,  $240$  και  $420$   $\text{cm}^{-1}$ , ενώ στο εύρος  $280$ - $290$   $\text{cm}^{-1}$  ανακύπτει μία διπλή κορυφή. Χωρίς αμφιβολία οι εν λόγω τιμές συμπίπτουν σημαντικά με τις τιμές που αναγράφονται για τα κέντρα των κορυφών στο τελικό



Σχήμα 6.39: Η πειραματική καμπύλη απορρόφησης του ZIF-8 όπως αποτυπώθηκε στη μελέτη των Ryder et al.. Δεξιά παρατίθεται η ίδια πειραματική καμπύλη μαζί με τη θεωρητική όπως αυτή προκύπτει από τη Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας (DFT) [35].

Σχήμα 6.38: Το τελικό φάσμα απορρόφησης του δείγματος ZIF-8 όπως αυτό προκύπτει έπειτα από την αφαίρεση του παρασιτικού υποβάθρου, μαζί με τα αριθμητικά δεδομένα για τα κέντρα των κορυφών όπως προέκυψαν έπειτα από την προσαρμογή. Επιπλέον, στο ίδιο διάγραμμα δίνεται και το αντίστοιχο φάσμα του PE που εκμεταλλευτήκαμε για την αφαίρεση του υποβάθρου της μήτρας.

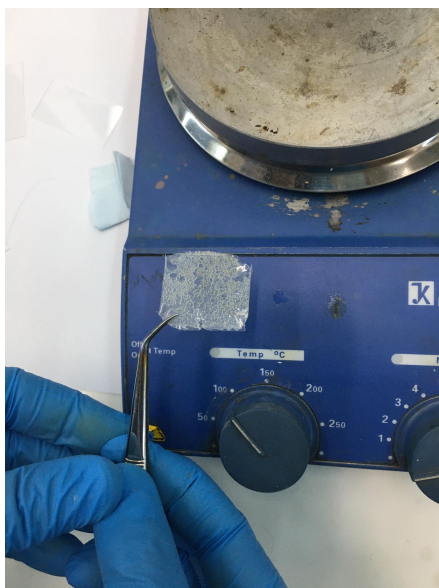




Σχήμα 6.40: Τυπικό φάσμα Raman για το πλέγμα ZIF-8 [49].

φάσμα απορρόφησης στο σχήμα 6.38. Συμπληρωματικά, στο σχήμα 6.40 δίνεται ένα τυπικό φάσμα Raman από τη βιβλιογραφία ([49]) για το πλέγμα ZIF-8 σε συχνότητες μεγαλύτερες από  $150\text{ cm}^{-1}$ . Από αυτό καταλαβαίνουμε πως εν γένει στη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων ο σκελετός του ZIF-8 έχει ασθενή συμπεριφορά πέρα από δύο κορυφές στα  $168\text{ cm}^{-1}$  και στα  $273\text{ cm}^{-1}$ , ενώ δεν εντοπίζεται κάποια κοινή κορυφή με το φάσμα απορρόφησης του υλικού στο far-IR.

Με την ολοκλήρωση της ανάλυσης για τα φάσματα που απέφεραν οι κρυσταλλίτες ZIF-8, μπορούμε με ασφάλεια να περάσουμε στην ανάλυση του δεύτερου ζεολιθικο-ιμιδαζολικού πλέγματος που είχαμε στη διάθεσή μας, του ZIF-69. Σε ποσότητα δείγματος  $2.8\text{ mg}$ , προσθέσαμε  $284.4\text{ mg}$  πολυαιθυλενίου έτσι ώστε να πετύχουμε πρακτικά την ίδια περιεκτικότητα όπως και με



(α)



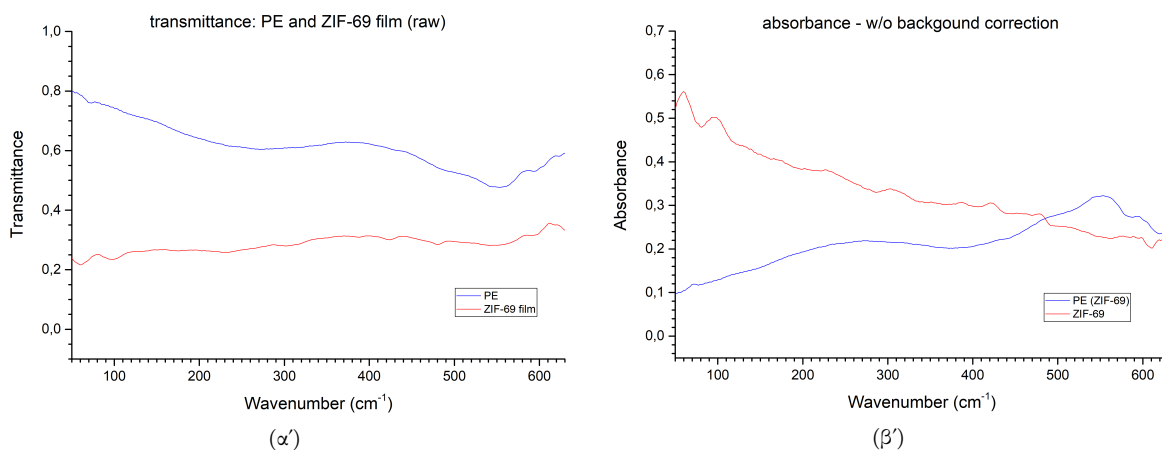
(β')

Σχήμα 6.41: Το υμένιο που σχηματίστηκε από την πολυαιθυλενική μήτρα και τους διασπαρμένους κρυσταλλίτες ZIF-69. (αριστερά) Το υμένιο όπως αποκολλήθηκε από την ύαλο αμέσως μετά τη θέρμανση, όπου οι φυσαλίδες που αναφέρονται είναι εμφανείς. (δεξιά) Το υμένιο όταν πλέον τοποθετήθηκε στην ειδική θήκη.

το υμένιο του ZIF-8. Μετά την καλή ανάδευση του μίγματος<sup>10</sup> σειρά είχε η θέρμανση αυτού στη θερμοαντική βάση. Το υμένιο που σχηματίστηκε έπειτα από μερικά λεπτά χαρακτηριζόταν από την πυκνή παρουσία φυσαλίδων οι οποίες εικάζεται ότι οφείλονται σε μόρια αέρα (άζωτο ή και CO<sub>2</sub>) που είχαν ήδη εισωρήσει στους πόρους των κρυσταλλιτών και με τη θέρμανση εκλύθηκαν βίαια. Η υπόθεση αυτή συνάδει και με το γεγονός ότι όση ώρα ήταν τοποθετημένο το δοκίμιο επί της θερμοαντικής βάσης, ακουγόταν τακτικά βίαιος θόρυβος από αυτό χωρίς εκείνη την ώρα να είμαστε σίγουροι τί ευθύνεται για αυτόν. Το υμένιο που εν τέλει δημιουργήθηκε μετρήθηκε στα 0.65 mm, όσο δηλαδή ήταν και το πάχος της πολυαιθυλενικής μήτρας που παρασκευάστηκε αμέσως μετά. Στη μέτρηση που ακολούθησε ορίσαμε τη διακριτική ικανότητα του οργάνου σε 4 cm<sup>-1</sup> η οποία ήταν αρκετή ώστε να λάβουμε αξιόλογο φάσμα ήδη από την πρώτη μέτρηση.

Τα ακατέργαστα φάσματα διάδοσης του ZIF-69 δίνονται στο σχήμα 6.42(α'). Εύκολα καταλαβαίνουμε ότι ξεχωρίζει ένα ικανοποιητικό πλήθος κορυφών, ενώ δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά η πολυαιθυλενική μήτρα. Στον αντίποδα, το φάσμα απορρόφησης επίσης παρέχει πολλή πληροφορία. Σημειώνεται πως σε αυτήν την περίπτωση, όπου τα πάχη του υμενίου ZIF-69 και του PE ταυτίζονται, το βήμα της βαθμονόμησης παραλείφθηκε κατά την επεξεργασία.

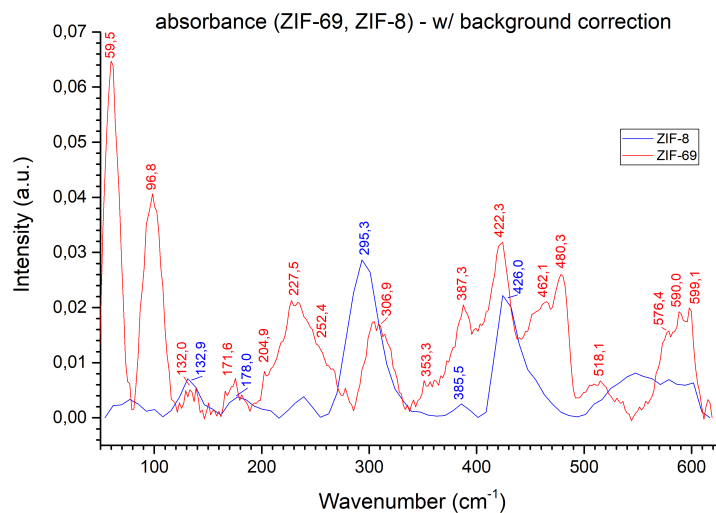
Αφότου αφαιρεθεί κατάλληλα το παρασιτικό υποβάθρο του φάσματος απορρόφησης, καταλήγουμε στο τελικό φάσμα απορρόφησης που δίνεται στο σχήμα 6.43. Στο ίδιο διάγραμμα παρατίθεται και το φάσμα του ZIF-8 για σκοπούς σύγκρισης. Από το εν λόγω φάσμα του ZIF-69 καταλαβαίνουμε ότι το υλικό απορροφά ισχυρότερα στις συχνότητες 59.5 και 96.8 cm<sup>-1</sup>, με μερικές ακόμα σημαντικές κορυφές να εμφανίζονται σε συχνότητες όπως οι 227.5, 422.3 και 480.3 cm<sup>-1</sup>. Εν γένει, το σύνολο των κορυφών παρουσιάζει χαρακτηριστικά έντονης συμπεριφοράς ως προς την ένταση, ενώ και το πλήθος των συχνοτήτων απορρόφησης για την περιοχή που εξετάζουμε είναι μεγάλο. Όσον αφορά στη σύγκριση με το φάσμα του ZIF-8, αμέσως καταλαβαίνουμε ότι τα δύο υλικά πράγματι επιδεικνύουν δομική συσχέτιση αφού υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές κορυφές του ZIF-69 -στα 132.0 και 422.3 cm<sup>-1</sup>- που ταιριάζουν τόσο ως προς τη θέση όσο και ως προς την ένταση με τις κορυφές του ZIF-8 σε συχνότητες 132.0 και 426.0 cm<sup>-1</sup>. Ακόμη, υπάρχουν τρεις ακόμη κορυφές -στα 171.6, 306.9 και 387.3 cm<sup>-1</sup>- οι οποίες να μην συμφωνούν ως προς τη θέση με τις κορυφές στα 178.0, 295.3 και 385.5 cm<sup>-1</sup>, όμως αστο-



Σχήμα 6.42: (α') Τα φάσματα διάδοσης του PE και υμενίου του ZIF-69 όπως κατεγράφησαν από το φασματομέτρο. (β') Τα φάσματα απορρόφησης πριν την αφαίρεση του παρασιτικού υποβάθρου.

<sup>10</sup> Αυτή τη φορά χρησιμοποιήθηκε οδοντογλυφίδα αντί για το καλυμένο με αλουμινόχαρτο γουδί ώστε να μειωθούν έτι περαιτέρω τα ηλεκτροστατικά φαινόμενα.

Σχήμα 6.43: Το τελικό φάσμα απορρόφησης του δείγματος ZIF-69 όπως αυτό προκύπτει έπειτα από την αφαίρεση του παρασιτικού υποβάθρου, μαζί με τα αριθμητικά δεδομένα για τα κέντρα των κορυφών όπως προέκυψαν έπειτα από την προσαρμογή. Επιπλέον, στο ίδιο διάγραμμα δίνεται και το αντίστοιχο φάσμα του ZIF-8, μαζί με κάποιες κορυφές που βρίσκονται κοντά σε κορυφές του ZIF-69.



χούν κατά πολύ ως προς την ένταση και επομένως είναι επισφαλέςτερο να τις συμπεριλάβουμε στη συζήτηση περί συχτισμού των δύο υλικών.

Τέλος, αναφορικά με τη σύγκριση με τις κορυφές Raman, έχουμε ορισμένες κορυφές που πράγματι ανακλύπτουν στις ίδιες συχνότητες και στις δύο τεχνικές. Αναλυτικότερα, κορυφές Raman όπως αυτές στα 600.2 ή στα 572.6  $\text{cm}^{-1}$  προσεγγίζουν σημαντικά τις κορυφές FTIR στα 599.1 και στα 576.4  $\text{cm}^{-1}$ , δείχνοντας έτσι τη συνοχή μεταξύ των δύο τεχνικών φασματοσκοπίας. Ακόμη, εντοπίζονται και άλλες κορυφές όπως αυτή στα 390.4  $\text{cm}^{-1}$  και στα 91.3  $\text{cm}^{-1}$  που δείχνουν να αντιστοιχούν σε κορυφές της FTIR στα 387.3  $\text{cm}^{-1}$  και στα 96.8  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman	FTIR	Raman	FTIR
600.2	599.1	-	306.9
-	590.1	-	252.4
572.6	576.4	-	227.5
-	518.1	-	204.9
-	480.3	169.1	171.6
-	462.1	-	132.0
-	422.3	123.0	-
390.4	387.3	91.3	96.8
-	353.3	-	59.5

Πίνακας 6.5: Οι κορυφές του ZIF-69 στα φάσματα Raman και FTIR (οι τιμές δίνονται σε  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### 6.4.2 Φασματοσκοπία απορρόφησης far-IR στα MOFs και στα πρόδρομα υλικά παρασκευής τους

Περνώντας πλέον στη μελέτη των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων αλλά και τις πρόδρομες ουσίες αυτών, η πειραματική διαδικασία ξεκίνησε με την παρασκευή του υμενίου του οργανικού συνδέτη Kt\_243 του οποίου το βάρος εκτίμηθηκε στα 3.4 mg, στο οποίο προστέθηκαν 347.8 mg πολυαιθυλενίου. Κατά την ανάδευση του μίγματος που ακολούθησε χρειάστηκε να λειοτριβήσουμε τους κόκκους του συνδέτη με το γουδί, ενώ αμέσως μετά έγινε η εναπόθεση στο quartz. Το υμένιο που τελικά σχηματίστηκε (πάχος: 0.60 mm) παρουσιάζει σημαντικές αστοχίες αφού είναι εμφανείς μεγάλοι κόκκοι του συνδέτη, γεγονός το οποίο αναπόφευκτα δυσχεραίνει τη μέτρησή του. Επιπλέον, όσον αφορά στις τεχνικές λεπτομέρειες της φασματοληψίας, οι σαρώσεις ορίστηκαν σε 400, η διακριτική ικανότητα σε  $4 \text{ cm}^{-1}$  και το φασματικό εύρος σε  $5\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ .

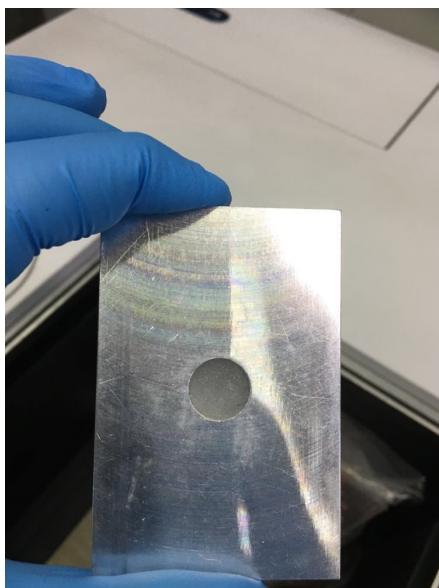
Τη μελέτη του συνδέτη Kt\_243 ακολούθησε η παρασκευή του υμενίου για το πλέγμα el2\_357f. Ξεκινώντας με τη ζύγιση, το MOF μετρήθηκε στα 2.8 mg, ενώ το PE στα  $201.6 \text{ mg}^{11}$ . Στην περίπτωση αυτή η δυσκολία που αντιμετωπίσαμε κατά την ανάδευση του μίγματος εξαιτίας των ηλεκτροστατικών φαινομένων ήταν ιδιαίτερα αυξημένη με αποτέλεσμα να μειωθεί αρκετά η τελική διαθέσιμη ποσότητα για την παρασκευή του film. Στη λίστα των δυσκολιών προστίθεται και η συμπεριφορά της θερμαντικής βάσης αφού κατά τη διαδικασία το film θερμάνθηκε απότομα στην αρχή χωρίς όμως να γίνει απ' ευθείας διάφανο, ενώ ακόμα και μετά αρκετή ώρα το υμένιο δεν απέκτησε την επιθυμητή διάφανη μορφή. Όταν πλέον αποκολλήθηκε το υμένιο, το πάχος μετρήθηκε στα 0.53 mm. Τέλος, για τους σκοπούς της μέτρησης ο αριθμός των scans αυξήθηκε στα 600 από τα 400 προκειμένου να μειωθούν όσο το δυνατόν περισσότερο τα φαινόμενα σκέδασης που θα προκαλέσει το γαλακτερό στρώμα του PE.

Τα παραπάνω για το υμένιο του el2\_357f επαληθεύονται και για το υμένιο του el2\_251, αφού και σε αυτήν την περίπτωση το film δεν κατάφερε να λάβει την επιθυμητή διάφανη μορφή. Είναι πιθανό να λαμβάνει χώρα κάποια αντίδραση μεταξύ της πολυαιθυλενικής και των διεσπαρμένων κρυσταλλιτών που να αποτρέπει τη φυσιολογική παρασκευή του υμενίου. Τονίζεται ότι το βάρος του MOF δεν ξεπέρασε τα 4.1 mg και του PE τα 251.9 mg, και το τελικό πάχος μετρήθηκε στα 0.58 mm. Επίσης, όπως και πριν, η διακριτική ικανότητα τέθηκε αρχικά στα  $4 \text{ cm}^{-1}$  και στη συνέχεια στα  $8 \text{ cm}^{-1}$ , την οποία τελικά και προτιμήσαμε, προκειμένου να βελτιωθεί η λεία συμπεριφορά της καμπύλης.

Το τελευταίο film που παρασκευάστηκε ήταν αυτό της ομάδας 2-FBA. Με τα βάρη ίσα με 4.2 και 251.6 mg για το οξύ και το πολυμερές αντίστοιχα, η ανάδευση του μίγματος κύλησε ομαλά χωρίς προβλήματα. Επιπλέον, και η θέρμανση ήταν εξίσου στρωτή ως διαδικασία με το δοκίμιο να παρουσιάζει ικανοποιητική διαφάνεια (πάχος: 0.64 mm), με μερικούς όμως κόκκους να ξεχωρίζουν μειώνοντας έτσι τα ποσοστά ομοιογένειας του film.

Αναφορικά με το σχολιασμό των φασμάτων, ασφαλώς η σύγκριση που παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι η ποιότητα των χαρακτηριστικών που εμφανίζονται στις καμπύλες των πλεγμάτων σπάνιας γαίας el2\_357f και el2\_251, ενώ και η σύγκριση με τα φάσμα των πρόδρομων ουσιών κρίνεται ουσιαστική και καρποφόρα. Στο σχήμα 6.45(α') δίνονται τα ακατέργαστα φάσματα διάδοσης που λάβαμε κατά τη φασματοσκόπηση των τεσσάρων δειγμάτων. Όπως γίνεται φανερό από τα φάσματα των el2\_357f και Kt\_243, καθότι δεν ήταν δυνατό να απαλειφθούν ακόμα και με  $\text{res.} = 8 \text{ cm}^{-1}$ , τα φάσματα παρουσιάζουν τα φαινόμενα συμβολής που έχουν ήδη αναφερθεί -τα οποία αποτυπώνονται με τη μορφή της κυματοειδούς συμπεριφοράς-

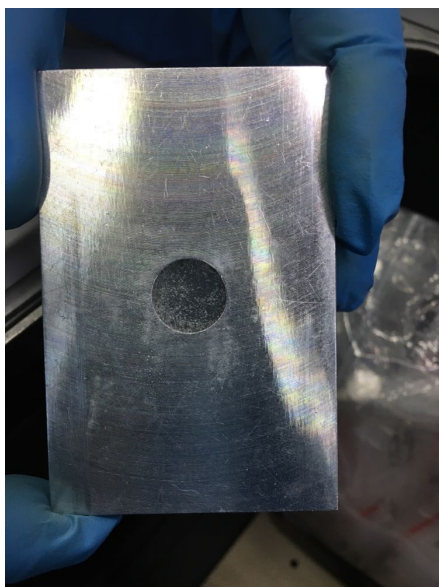
<sup>11</sup>Για τα RE-MOFs, των οποίων η ποσότητα είναι μεγαλύτερη από αυτήν των ZIFs, στοχεύουμε σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα κατά βάρος από το 1% προκειμένου να λάβουμε καλύτερα ενισχυμένο σήμα.



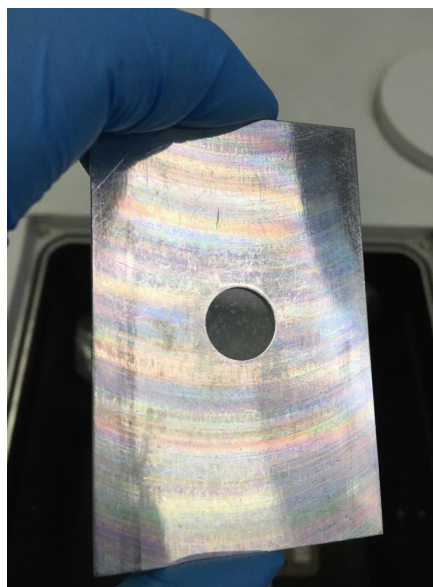
(α') el2\_251



(γ') Kt\_243



(β') el2\_357f



(δ') 2-FBA

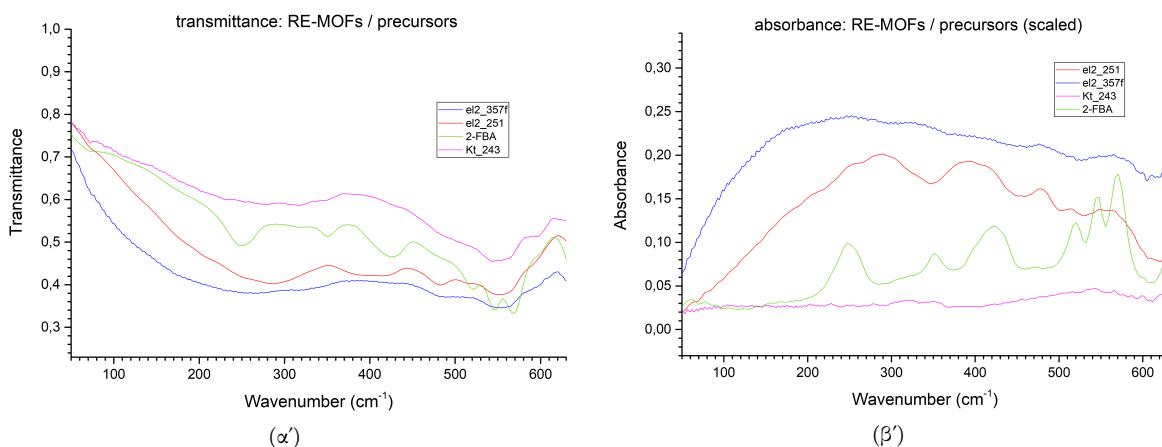
Σχήμα 6.44: Τα υμένα δείγματος-πολυαιθυλενίου έτσι όπως σχηματίστηκαν για το εκάστοτε υλικό.

και ενδεχομένως να αποκρύπτουν χρήσιμη πληροφορία. Εφόσον όμως τα υπό εξέταση πλέγματα είναι κατά βάση οργανικά, η πιθανότητα εμφάνισης ισχυρών κορυφών στη χαμηλή περιοχή που εξετάζουμε είναι εν γένει μικρή. Επομένως, κατά την πειραματική διαδικασία κρίθηκε ότι δεν υπάρχει λόγος να επαναληφθούν οι μετρήσεις με καινούργια υμένα αφού θεωρητικά δεν αναμένεται να εντοπιστεί πολύ περισσότερη πληροφορία απ' ό,τι μπορούμε ήδη να διακρίνουμε. Σε κάθε περίπτωση, από τα φάσματα διάδοσης παρατηρούμε πως την εντονότερη συμπεριφορά την παρουσιάζει η δομή του 2-FBA, με τα Kt\_243 και el2\_357f να χαρακτηρίζονται μόνο από απαλές κορυφές με κάποια πιο δυναμική συμπεριφορά στην περιοχή κοντά στα  $550\text{ cm}^{-1}$  που ενδεχομένως να οφείλεται στην πολυαιθυλενική μήτρα. Ακόμη, το συγκρότημα του el2\_251

εμφανίζει ορισμένα πολύ ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά, με μερικές εντονότερες κορυφές από το δεύτερο πλέγμα, αλλά και με κάποιες εξίσου απαλές. Προφανώς, τα εν λόγω συμπεράσματα που εξάγονται από τα φάσματα διάδοσης, επαληθεύονται και από τα βαθμονομημένα με το φάσμα του πολυαιθυλενίου των 0.65 mm που δίνονται στο σχήμα 6.45(β'). Με το μετασχηματισμό των δεδομένων σε στοιχεία απορρόφησης, αρκετές από τις κορυφές εντείνονται με αποτέλεσμα να ξεχωρίζουν ευκολότερα, ενώ όπως και προηγουμένως, τα φάσματα των Kt\_243 και el2\_357f είναι υποτονικότερα των el2\_251 και 2-FBA.

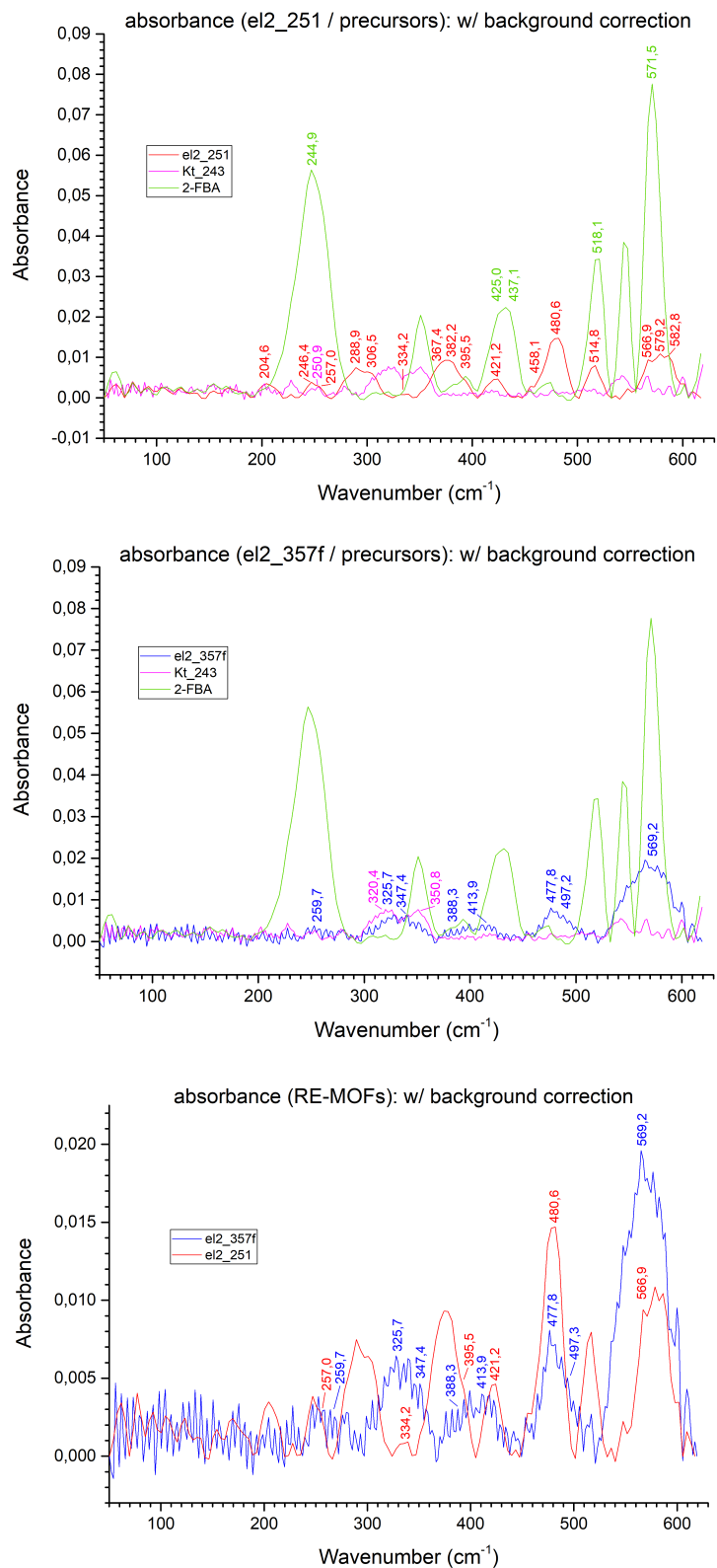
Όσον αφορά στα φάσματα απορρόφησης μετά την αφαίρεση της ακτινοβολίας που προσθέτει το παρασιτικό υπόβαθρο, στο σχήμα 6.46 παρατίθενται τρία φάσματα όπου απεικονίζονται τα φάσματα των el2\_251 - el2\_357f με τα πρόδρομα υλικά καθώς και ένα κοινό διάγραμμα για τα δύο MOF. Επιπλέον, στα διαγράμματα έχουν σημειωθεί και τα αριθμητικά δεδομένα για τα κέντρα των κορυφών. Μετά την αφαίρεση του υποβάθρου, η προβληματική συμπεριφορά του φάσματος του el2\_357f γίνεται αμέσως φανερή αφού ειδικά για τη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων ο κυματισμός είναι ιδιαίτερα έντονος. Ακόμη, με την αφαίρεση του υποβάθρου παρατηρούμε τη μεγάλη απόκριση του οξέος 2-FBA στην ακτινοβολία με υπέρυθρο φως αφού αυτό εμφανίζει πολύ ισχυρές κορυφές, γεγονός το οποίο προδίδει ένα αρκετά ενεργό κατά IR υλικό του οποίου ο ρυθμός μεταβολής της πολωσιμότητας των δεσμών παραμένει μηδενικός ως προς τις κανονικές συντεταγμένες του συστήματος. Κατά τ' άλλα, για το φασματικό αποτύπωμα των άλλων δύο υλικών αναφέρουμε ότι το μεν πλέγμα el2\_251 εμφανίζει εντονότερη συμπεριφορά με την αύξηση του κυματηριθμού, ενώ το δε Kt\_243 επίσης δεν απορροφά σε μικρές συχνότητες με το σύνολο της εικόνας που παρουσιάζει να είναι ασθενικό.

Σχετικά με τις συσχετίσεις των κορυφών πρόδρομων ουσιών και πλεγμάτων, για το el2\_251 δεν παρατηρείται κάποια ισχυρή ταύτιση πέραν ίσως της κορυφής στα  $246.4 \text{ cm}^{-1}$  που δείχνει να σχετίζεται με την κορυφή στα  $250.9 \text{ cm}^{-1}$  του συνδέτη Kt\_243. Ενδεχομένως με την ίδια κορυφή να σχετίζεται και αυτή στα  $257.0 \text{ cm}^{-1}$ . Ο διαμορφωτής 2-FBA δεν φαίνεται να αποτυπώνεται στο φάσμα του πλέγματος αφού ναι μεν εντοπίζονται κορυφές που ταιριάζουν ως προς τη θέση (π.χ.  $421.2 - 425.0 \text{ cm}^{-1}$  ή  $514.8 - 518.1 \text{ cm}^{-1}$ ), διαφέρουν δε κατά πολύ ως προς την ένταση. Η ασυμφωνία διαμορφωτή και πλέγματος ως προς τη φασματική τους ταυτότητα αποτελεί χαρακτηριστικό που διατυπώθηκε νωρίτερα και στα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman, και επομένως η επαλήθευση και από την FTIR ενισχύει έτι περαιτέρω τον ισχυρισμό



Σχήμα 6.45: (α) Τα ακατέργαστα φάσματα διάδοσης έτσι όπως κατεγράφησαν από το φασματόμετρο. (β) Τα βαθμονομημένα φάσματα απορρόφησης για τα τέσσερα δείγματα.

Σχήμα 6.46: Τα τελικά φάσματα απορρόφησης των δύο μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων μαζί με τα φάσματα των δύο πρόδρομων ουσιών Kt\_243 και 2-FBA. (πάνω) Το φάσμα του el2\_251 μαζί με τις κορυφές των πρόδρομων υλικών. Επιπλέον, έχουν σημειωθεί τα κέντρα όλων των κορυφών για το πλέγμα και ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές των Kt\_243 και 2-FBA που μας ενδιαφέρουν για την ανάλυση. (μέση) Το φάσμα του el2\_357f μαζί με τις κορυφές των πρόδρομων υλικών. Επιπλέον, έχουν σημειωθεί τα κέντρα όλων των κορυφών για το πλέγμα και ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές του Kt\_243 που μας ενδιαφέρουν για την ανάλυση. Το φάσμα του 2-FBA έχει προστεθεί, όπως και ναίτε-ρα με τη φασματοσκοπία Raman, για λόγους πληρότητας. (κάτω) Σύγκριση των δύο MOF με κάποιες χαρακτηρι-στικές κορυφές να έχουν σημειωθεί.





el2_251			
Raman	FTIR	Raman	FTIR
-	582.8	-	367.4
-	579.2	-	334.2
-	566.9	-	306.5
-	514.8	-	288.5
-	480.6	252.8	257.0
-	458.1	-	246.4
-	421.2	-	228.4
411.4	-	-	204.6
-	395.5	120.9	-
-	382.2	82.8	-

Πίνακας 6.6: Οι κορυφές του κρυσταλλιτών el2\_251 στα φάσματα Raman και FTIR (οι τιμές δίνονται σε  $\text{cm}^{-1}$ ).

el2_357f			
Raman	FTIR	Raman	FTIR
-	569.2	-	347.4
-	497.3	-	325.7
-	477.8	256.9	259.7
412.3	413.9	121.2	-
-	388.9	85.5	-

Πίνακας 6.7: Οι κορυφές του el2\_357f στα φάσματα Raman και FTIR (οι τιμές δίνονται σε  $\text{cm}^{-1}$ ).

περί μικρής συμμετοχής των ανιόντων 2-FBA στο πλέγμα. Από την άλλη πλευρά, ο συνδέτης Kt\_243 φαίνεται να συμβάλλει στα χαρακτηριστικά απορρόφησης του el2\_357f σε δύο μόνο κορυφές, 325.7 - 320.4 και 347.4 - 350.8  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ όπως αναμένεται η απουσία του 2-FBA πιστοποιείται απόλυτα από την πλήρη διαφωνία στις κορυφές των φασμάτων. Τέλος, τα δύο πλέγματα φαίνεται να διαφωνούν πολύ περισσότερο ως προς τις ιδιότητες απορρόφησης της ακτινοβολίας αφού οι διαφορές που εντοπίζονται είναι αρκετές αναλογικά με την καλή συμφωνία της φασματοσκοπίας ανελαστικής σκέδασης. Συγκριτικά, η μεγαλύτερη ταύτιση φαίνεται να ανακλύπτει για τις κορυφές 257.0 - 259.7  $\text{cm}^{-1}$  και 395.5 - 388.3  $\text{cm}^{-1}$  με αρκετές ακόμη να κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα όμως με την έντασή τους να διαφέρει αρκετά. Ασφαλώς, οι εν λόγω διαφορές δικαιολογούνται από την αλλαγή στις μεσοπορώδεις ιδιότητες των δύο υλικών

που επηρεάζουν τις συλλογικές δονήσεις, σε αντίθεση με τις μικρές αλλαγές που έχουμε στις μοριακές δονήσεις που οφείλονται στην παρόμοια χημική σύνθεση των δύο υλικών.

Φυσικά, η ανάλυση μπορεί να επεκταθεί και στην αντιπαράθεση των φασμάτων FTIR και Raman για τα δύο πλέγματα. Αφενός, για τους κρυσταλλίτες e12\_251 καταλαβαίνουμε ότι η μοναδική ίσως κορυφή δόνησης που συσχετίζεται με κάποια κορυφή απορρόφησης είναι αυτή σε συχνότητα  $252.8 \text{ cm}^{-1}$  που προσεγγίζει την απορρόφηση του υλικού στα  $257.0 \text{ cm}^{-1}$ . Από την άλλη πλευρά, για το σκελετό του e12\_357f φαίνεται να συσχετίζονται τόσο οι κορυφές  $256.6 - 259.7 \text{ cm}^{-1}$  όσο και οι  $412.3 - 413.9 \text{ cm}^{-1}$ .

## Συμπεράσματα - Περαιτέρω μελέτη

Το ενδιαφέρον και η έρευνα της επιστημονικής κοινότητας γύρω από τα εύκαμπτα μεταλλο-οργανικά πλεγμάτα ολοένα και αυξάνεται, και όχι αδικώς εάν αναλογιστεί κανείς τις εξαιρετικές τους ιδιότητες, όπως η μεγάλη τους σταθερότητα (θερμική, χημική, μηχανική), το τεράστιο εμβαδόν ελεύθερης εσωτερικής επιφάνειας, καθώς και η εύκαμπτη φύση που επιτρέπει τις αντιστρεπτές παραμορφώσεις των σκελετών. Δεν προξενεί επομένως ερωτηματικά το γεγονός ότι στις μέρες μας πάνω από 27 είναι οι εταιρίες που καταπιάνονται με την εμπορική εκμετάλλευση των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων σε βιομηχανική κλίμακα. Εκτός της BASF που αναφέρθηκε στο εισαγωγικό κεφάλαιο, υπάρχουν και άλλα χαρακτηριστικά παραδείγματα εμπορικής χρήσης όπως τα οχήματα που εξοπλήστηκαν με συστήματα MOF αποθήκευσης φυσικού αερίου το 2014 ή ο προσροφητής της TruPick που χρησιμοποιείται για την ωρίμανση φρούτων και λαχανικών και κυκλοφόρησε το 2016. Επιπρόσθετα, διάφορες συσκευές καθαρισμού με βάση τα MOF έχουν φέρει επαναστατικές εξελίξεις σε εφαρμογές συγκομιδής νερού από ξηρά κλίματα [129].

Με αφορμή την παρούσα διπλωματική εργασία είχαμε την ευκαιρία να έρθουμε σε επαφή με ένα πλήθος τέτοιων πλεγμάτων και να μελετήσουμε σε ρεαλιστικές συνθήκες την απόκριση των δειγμάτων στις οπτικές συχνότητες με φασματοσκοπία ανελαστικής σκέδασης αλλά και φασματοσκοπία διάδοσης/απορρόφησης. Από η μία πλευρά, με την εφαρμογή της φασματοσκοπίας ανελαστικής σκέδασης Raman καταφέραμε να καταγράψουμε ορισμένα πολύ πλούσια σε πληροφορία φάσματα με τα οποία έγινε δυνατό να εντοπιστούν ποικίλα χαρακτηριστικά και να συγκριθούν τα δύο ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα, ZIF-68 και ZIF-69, αναφορικά με τη δομή τους αλλά και με γνώμονα τη συμπεριφορά τους κατά τις θερμοκρασιακές μεταβολές. Από τη μελέτη αυτή προέκυψε ότι για δύο από τις τρεις κυριότερες κορυφές των πλεγμάτων έχουμε μείωση κατ' απόλυτη τιμή της βαθμίδας μετατόπισης πηγαινόντας από το ZIF-69 στο ZIF-68, ενώ για την τρίτη έχουμε μετατόπιση της βαθμίδας από θετική σε αρνητική τιμή. Ακόμη, εντοπίστηκαν και ορισμένες κορυφές με θετική βαθμίδα μετατόπισης η οποία συνιστά χαρακτηριστικό ανωμαλίας για το υλικό. Επιπλέον, λόγω των ειδικών διηλεκτρικών φίλτρων που χρησιμοποιήθηκαν, ήμασταν σε θέση να στρέψουμε την προσοχή μας στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων όπου εμφανίζονται οι συλλογικές ταλαντώσεις των μοριακών συγκροτημάτων σημειώνοντας χαρακτηριστικά και ιδιότητες των φασμάτων στην περιοχή μέχρι τα  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Μάλιστα, η εν λόγω μελέτη πραγματοποιείται για πρώτη φορά αφού είχε παραλειφθεί από τις προηγούμενες μελέτες που είχαν λάβει χώρα για τα συγκεκριμένα δείγματα. Φυσικά, πέρα από τα ζεολιθικο-ιμιδαζολικά πλέγματα, εξίσου ενδιαφέρουσα ήταν και η ανάλυση σχετικά με τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα σπάνιας γαίας κατά την οποία εξετάστηκαν δύο πανομοιότυπα

πλέγματα, el2\_251 και el2\_357f, κατά την απόκρισή τους σε καθαρό περιβάλλον καθώς και σε περιβάλλον αιθανόλης. Με τη σύγκριση των δύο πλεγμάτων συλλέχθηκε πολύτιμη πληροφορία αναφορικά με τις μετατοπίσεις και τις εντάσεις των κορυφών, ενώ σκιαγραφήθηκε και ο ρόλος της αιθανόλης όσον αφορά στην αλληλεπίδραση αυτής με τα κρυσταλλικά πλέγματα. Πιο συγκεκριμένα, ανιχνεύθηκαν ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά αλληλεπίδρασης του πλέγματος με την αιθανόλη αφού για παράδειγμα για την κορυφή στα  $1344.8\text{ cm}^{-1}$  του πλέγματος δίχως αιθανόλη, που αντιστοιχεί στη συμμετρική επιμήκυνση του φορμικού οξέος του οργανικού συνδέτη, έχουμε μετατόπιση στα  $1348.3\text{ cm}^{-1}$ , παρ' όλο που το οξύ ενώνεται με τα συμπλέγματα του μεταλλικού κέντρου και θεωρητικά θα έπρεπε να μειώνεται σε συχνότητα η ταλάντωση που εκτελεί. Επίσης, παρά τα μεγάλα τυπικά σφάλματα, αξιόλογες ήταν και οι παρατηρήσεις σχετικά με τη θερμοκρασιακή μεταβολή των πλεγμάτων όπου αποκαλύφθηκε ότι για τις δύο κορυφές με τη μεγαλύτερη μετατόπιση κατά την προσθήκη της αιθανόλης ( $1345\text{ cm}^{-1}$ ,  $1455\text{ cm}^{-1}$ ), έχουμε μείωση της βαθμίδας για τη μία και αύξηση για την άλλη. Ακόμη, με τη συμβολή των φασμάτων των πρόδρομων υλικών, η ανάλυση προχώρησε βαθύτερα με το χαρακτηρισμό των MOF αφού προσδιορίστηκε η σημαντική επίδραση του οργανικού συνδέτη  $\text{H}_4\text{CPTTA}$  στο σύνολο της δομής και η αμελητέα συμμετοχή του φθοροβενζοϊκού οξέος που δρα ως διαμορφωτής και ενώνει τα συμπλέγματα  $\text{Y}_6$  ίδιου στρώματος.

Από την άλλη πλευρά, και η φασματοσκοπία far-IR επιβεβαίωσε κάποιες δονήσεις που εντοπίσαμε με φασματοσκοπία Raman σε χαμηλές συχνότητες. Επιπλέον, ένα πλήθος δονήσεων που δεν είναι ενεργό κατά Raman αλλά είναι ενεργό κατά IR, αποτυπώθηκε στα φάσματα απορρόφησης αποφέροντας κορυφές σε συχνότητες που δεν ανέκυψαν στα φάσματα ανελαστικής σκέδασης. Τηρώντας την πρόεπουσα διαδικασία που απαιτείται για την παρασκευή των απαραίτητων για τη φασματοληψία υμενίων, λάβαμε φάσματα διάδοσης τα οποία να μην ήταν ιδανικά, ήταν αρκετά όμως ώστε να διατυπωθούν ορισμένα πολύ σημαντικά ποιοτικά συμπεράσματα, ενώ και τα βαθμονομημένα φάσματα απορρόφησης στα οποία καταλήξαμε κατόπιν του κατάλληλου χειρισμού του παρασιτικού υποβάθρου χαρακτηρίζονται από ποικιλία πληροφορίας. Συνοπτικά, με τα αποτελέσματα της FTIR αφενός αναδείχθηκαν διαφορές ως προς τα φασματικά αποτυπώματα των ZIF-69 και ZIF-8, ενώ τα αποτελέσματα αντιπαρατέθηκαν και με αυτά της φασματοσκοπίας Raman. Αναμφίβολα, εάν υπήρχε διαθέσιμη κάποια ικανή ποσότητα δείγματος ZIF-68 για τη φασματοσκοπία Fourier η ανάλυση θα ήταν πληρέστερη και η σύγκριση με τις κορυφές Raman σφαιρικότερη. Στον αντίποδα, η επεξεργασία των φασμάτων σπάνιας γαίας επίσης μας επέτρεψε την περαιτέρω σύγκριση των δύο πλεγμάτων αλλά και των πρόδρομων αυτών ουσιών.

Σχετικά με την περαιτέρω μελέτη αυτών των υλικών πέρα από την επίδραση της θερμοκρασίας, μία πολύ ελκυστική και εύκολα υλοποιήσιμη πρόταση για την έρευνα θα ήταν η μελέτη των MOF σε συνθήκες μεταβλητής πίεσης ατμών ή pH. Ακόμη, ιδιαίτερα αποδοτική θα ήταν και η σύγκριση πλεγμάτων με κοινό τον οργανικό τους συνδέτη και διαφορετικό το μεταλλικό κέντρο, ή το αντίστροφο. Με τον τρόπο αυτό θα αποκαλυφθεί μία ποικιλία πληροφοριών σχετικά με την τοπολογία και την αλληλεπίδραση των δομικών συστατικών του σκελετού, ενώ θα συμβάλει ουσιαστικά στη μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων. Τέλος, και οι μελέτες σχετικά με το ρόλο και την αλληλεπίδραση διάφορων προσροφητικών μορίων, είτε υγρών είτε αερίων, στα υλικά κρίνονται εξίσου αναγκαίες. Οι αλληλεπιδράσεις ξενιστή-επισκέπτη και οι αλλαγές που επιφέρει η εισχώρηση ξένων μορίων στους πόρους, είναι σε θέση να επιδράσουν σε μεγάλο βαθμό το πλέγμα τροποποιώντας έτσι τη συμπεριφορά και την απόκριση αυτού στα διάφορα ερεθίσματα με αλλαγές στη μοριακή δυναμική του συστήματος. Είναι προφανές ότι για την πρακτική χρήση τέτοιων υλικών πρέπει να αντιλαμβανόμαστε και να ελέγχουμε πλήρως τις ιδιότητές τους.

# Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] Felix Saraci, Victor Quezada-Novoa, P Rafael Donnarumma, and Ashlee J Howarth. Rare-earth metal–organic frameworks: from structure to applications. *Chemical Society Reviews*, 49(22):7949–7977, 2020.
- [2] Takaya Ogawa, Kenta Iyoki, Tomohiro Fukushima, and Yuya Kajikawa. Landscape of research areas for zeolites and metal–organic frameworks using computational classification based on citation networks. *Materials*, 10(12):1428, 2017.
- [3] Mark D Allendorf and Vitalie Stavila. Crystal engineering, structure–function relationships, and the future of metal–organic frameworks. *CrystEngComm*, 17(2):229–246, 2015.
- [4] Patricia Silva, Sergio MF Vilela, Joao PC Tome, and Filipe A Almeida Paz. Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications. *Chemical Society Reviews*, 44(19):6774–6803, 2015.
- [5] Hexiang Deng, Sergio Grunder, Kyle E Cordova, Cory Valente, Hiroyasu Furukawa, Mohamad Hmadeh, Felipe Gándara, Adam C Whalley, Zheng Liu, Shunsuke Asahina, et al. Large-pore apertures in a series of metal–organic frameworks. *science*, 336(6084):1018–1023, 2012.
- [6] Pravas Deria, Joseph E Mondloch, Olga Karagiari, Wojciech Bury, Joseph T Hupp, and Omar K Farha. Beyond post-synthesis modification: evolution of metal–organic frameworks via building block replacement. *Chemical Society Reviews*, 43(16):5896–5912, 2014.
- [7] Q Li and T Thonhauser. A theoretical study of the hydrogen-storage potential of (h2) 4ch4 in metal organic framework materials and carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(42):424204, 2012.
- [8] Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, Michael O’Keeffe, and Omar M Yaghi. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal–organic framework. *nature*, 402(6759):276–279, 1999.
- [9] Priscilla Rocío-Bautista, Iván Taima-Mancera, Jorge Pasán, and Verónica Pino. Metal–organic frameworks in green analytical chemistry. *Separations*, 6(3):33, 2019.

- [10] Michael Beetz, Andreas Zimpel, and Stefan Wuttke. *Nanoparticles*, chapter 16, pages 491–521. John Wiley Sons, Ltd, 2016.
- [11] Museum of the Earth. Understanding the greenhouse effect. <https://www.museumoftheearth.org/changing-climate/greenhouse-effect>.
- [12] Meili Ding, Robinson W Flaig, Hai-Long Jiang, and Omar M Yaghi. Carbon capture and conversion using metal–organic frameworks and mof-based materials. *Chemical Society Reviews*, 48(10):2783–2828, 2019.
- [13] energypost.eu: the best thinkers on energy. A cheap carbon capture breakthrough? mof molecular cages that trap co2, 2019.
- [14] A Rinaldi, Y Wang, KS Tan, O Wijaya, and R Yazami. Lithium-air batteries for medium-and large-scale energy storage. In *Advances in batteries for medium and large-scale energy storage*, pages 387–440. Elsevier, 2015.
- [15] Avery E Baumann, David A Burns, Bingqian Liu, and V Sara Thoi. Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. *Communications Chemistry*, 2(1):1–14, 2019.
- [16] nagwa. Lesson explainer: Catalysts. <https://www.nagwa.com/en/explainers/576190657252/>.
- [17] Dandan Li, Hai-Qun Xu, Long Jiao, and Hai-Long Jiang. Metal-organic frameworks for catalysis: State of the art, challenges, and opportunities. *EnergyChem*, 1(1):100005, 2019.
- [18] Linus C. Pauling Encyclopedia Britannica. periodic table. <https://www.britannica.com/science/periodic-table>, 2022.
- [19] Open Source Ecology. Zeolite. <https://wiki.opensourceecology.org/wiki/Zeolite>, 2016.
- [20] Omar M. Yaghi, William A. Goddard III. A joint theory and experimental project in the high- throughput synthesis and testing of porous cof and zif materials for on-board vehicular hydrogen storage. URL: [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review09/stp\\_31\\_britt.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review09/stp_31_britt.pdf), 5 2009.
- [21] Janaka C Gamekkanda, Abhijeet S Sinha, and Christer B Aakeroy. Cocrystals and salts of tetrazole-based energetic materials. *Crystal Growth & Design*, 20(4):2432–2439, 2020.
- [22] Kyo Sung Park, Zheng Ni, Adrien P Côté, Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J Uribe-Romo, Hee K Chae, Michael O’Keeffe, and Omar M Yaghi. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27):10186–10191, 2006.
- [23] Wikipedia the free Encyclopedia. C. v. raman. [https://en.wikipedia.org/wiki/C.\\_V.\\_Raman](https://en.wikipedia.org/wiki/C._V._Raman).
- [24] Donald L Pavia, Gary M Lampman, George S Kriz, and James A Vyvyan. *Introduction to spectroscopy*. Cengage learning, 2014.

- [25] Sara Mosca, Claudia Conti, Nick Stone, and Pavel Matousek. Spatially offset raman spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1):1–16, 2021.
- [26] Techie Scientist. Ccl4 lewis structure, molecular geometry, hybridization, and mo diagram. <https://techiescientist.com/ccl4-lewis-structure/>, 2022.
- [27] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto, and Chris W. Brown. Chapter 1 - basic theory. In John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto, and Chris W. Brown, editors, *Introductory Raman Spectroscopy (Second Edition)*, pages 1–94. Academic Press, San Diego, second edition edition, 2003.
- [28] Gábor Keresztury. *Raman Spectroscopy: Theory*. John Wiley Sons, Ltd, 2006.
- [29] Fredrik Kalén. Development of raman spectroscopy for thermometry in liquids, December 2007. Lund Institute of Technology, Division of Combustion Physics, Sweden.
- [30] NASA Science. Tour of the electromagnetic spectrum. [https://science.nasa.gov/ems/07\\_infraredwaves](https://science.nasa.gov/ems/07_infraredwaves).
- [31] Wikipedia the free encyclopedia. Ftir interferometer. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FTIR\\_interferometer.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FTIR_interferometer.png).
- [32] Dr Jody Muelaner. Laser interferometer. <https://www.muelaner.com/laser-interferometers/>.
- [33] Instrumental Analysis of Cultural Heritage Objects. Ir spectroscopy. <https://sisu.ut.ee/heritage-analysis/book/31-ir-spectroscopy>.
- [34] James M Cameron, Clément Bruno, Drishya Rajan Parachalil, Matthew J Baker, Franck Bonnier, Holly J Butler, and Hugh J Byrne. Vibrational spectroscopic analysis and quantification of proteins in human blood plasma and serum. In *Vibrational Spectroscopy in Protein Research*, pages 269–314. Elsevier, 2020.
- [35] Matthew R Ryder, Bartolomeo Civalieri, Thomas D Bennett, Sebastian Henke, Svemir Rudić, Gianfelice Cinque, Felix Fernandez-Alonso, and Jin-Chong Tan. Identifying the role of terahertz vibrations in metal-organic frameworks: from gate-opening phenomenon to shear-driven structural destabilization. *Physical review letters*, 113(21):215502, 2014.
- [36] RC Batra and SS Gupta. Wall thickness and radial breathing modes of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Mechanics*, 75(6), 2008.
- [37] Mineralogy and Exobiology Group Mineral Resources, Institute of Geochemistry. Laboratory benchtop raman instrument. Charles University, Faculty of Science.
- [38] Kuiper Materials Imaging Characterization Facility. Renishaw invia raman microscope. <https://kmicf.lpl.arizona.edu/facility/raman>.
- [39] University of Colorado Boulder. Renishaw invia - raman microscope. <https://www.colorado.edu/facility/mimic/instruments/renishaw-invia-raman-microscope>.
- [40] LINKAM. Thms600. <https://www.linkam.co.uk/thms600>.
- [41] Stony Brook University. Linkam thms600 stage (-196° to 600°c). <https://you.stonybrook.edu/nanoraman/linkam-thms600-hotcoad-stage/>.

- [42] Bruker. Ft-ir spectrometers vertex 80/80v. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-research-spectrometers/vertex-research-ft-ir-spectrometer/vertex-80-80v-ft-ir-spectrometer.html>.
- [43] Michael Jörger and G Zachmann. The new vacuum ft-ir spectrometer: Design advances and research application. 09 2007.
- [44] Athanassios G Kontos, George Em Romanos, Charitomeni M Veziri, Anastasios Gotzias, Michalis K Arfanis, Evangelos Kouvelos, Vlassis Likodimos, Georgios N Karanikolos, and Polycarpos Falaras. Correlating vibrational properties with temperature and pressure dependent co<sub>2</sub> adsorption in zeolitic imidazolate frameworks. *Applied Surface Science*, 529:147058, 2020.
- [45] Giasemi K Angeli, Edward Loukopoulos, Konstantinos Kouvidis, Artemis Bosveli, Constantinos Tsangarakis, Emmanuel Tylianakis, George Froudakis, and Pantelis N Trikalitis. Continuous breathing rare-earth mofs based on hexanuclear clusters with gas trapping properties. *Journal of the American Chemical Society*, 143(27):10250–10260, 2021.
- [46] Luminescence Technology Corp. H4cptta. <https://lumtec.com.tw/products-view.php?ID=8102>.
- [47] Wikipedia the free encyclopedia. 2-fluorobenzoic acid. [https://en.wikipedia.org/wiki/2-Fluorobenzoic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/2-Fluorobenzoic_acid).
- [48] Nobuo Hara. *ZIF-8 Membrane*, pages 2064–2067. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [49] Gayatri Kumari, Kolleboyina Jayaramulu, Tapas Kumar Maji, and Chandrabhas Narayana. Temperature induced structural transformations and gas adsorption in the zeolitic imidazolate framework zif-8: A raman study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(43):11006–11012, 2013.
- [50] Mohadeseh Safaei, Mohammad Mehdi Foroughi, Nasser Ebrahimpoor, Shohreh Jahani, Ali Omidi, and Mehrdad Khatami. A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118:401–425, 2019.
- [51] Omar M Yaghi. Reticular chemistry: molecular precision in infinite 2d and 3d. *Molecular Frontiers Journal*, 3(01):66–83, 2019.
- [52] V.A. Ostrovskii, E.A. Popova, and R.E. Trifonov. Chapter one - developments in tetrazole chemistry (2009–16). volume 123 of *Advances in Heterocyclic Chemistry*, pages 1–62. Academic Press, 2017.
- [53] Gennady Evtugyn, Svetlana Belyakova, Anna Porfireva, and Tibor Hianik. Electrochemical aptasensors based on hybrid metal-organic frameworks. *Sensors*, 20(23):6963, 2020.
- [54] Liang Feng, Kun-Yu Wang, Joshua Powell, and Hong-Cai Zhou. Controllable synthesis of metal-organic frameworks and their hierarchical assemblies. *Matter*, 1(4):801–824, 2019.



- [55] Abdul Malik P. Peedikakkal and N. N. Adarsh. *Porous Coordination Polymers*, pages 1–44. Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [56] B F Hoskins and Richard Robson. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3d-linked molecular rods. a reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks  $[n(\text{ch}_3)_4][\text{cuiznii}(\text{cn})_4]$  and  $\text{cui}[4, 4', 4'', 4''']$ -tetracyanotetraphenylmethane]  $\text{bf}_4 \cdot \text{xc}_6\text{h}_5\text{no}_2$ . *Journal of the American Chemical Society*, 112(4):1546–1554, 1990.
- [57] OM Yaghi and Hailian Li. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society*, 117(41):10401–10402, 1995.
- [58] Xuan Zhang, Zhijie Chen, Xinyao Liu, Sylvia L Hanna, Xingjie Wang, Reza Taheri-Ledari, Ali Maleki, Peng Li, and Omar K Farha. A historical overview of the activation and porosity of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 49(20):7406–7427, 2020.
- [59] Cambridge Crystallographic Data Center. Csd mof collection. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/csd-community/csd-mof-collection/>.
- [60] Wikipedia the free encyclopedia. Hkust-1. <https://en.wikipedia.org/wiki/HKUST-1>.
- [61] Lucía Fernández. Basf - statistics & facts. <https://www.statista.com/topics/1425/basf/>. Accessed: 01/03/2022.
- [62] EA Tomic. Thermal stability of coordination polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 9(11):3745–3752, 1965.
- [63] Changlun Chen. *Emerging Natural and Tailored Nanomaterials for Radioactive Waste Treatment and Environmental Remediation: Principles and Methodologies*. Academic Press, 2019.
- [64] The Editors of Encyclopaedia Britannica. coordination number. <https://www.britannica.com/science/coordination-number>, 2022.
- [65] Yoshie Sakamaki, Miu Tsuji, Zachary Heidrick, Olivia Watson, Jeremy Durchman, Christopher Salmon, Stephen R Burgin, and Hudson Beyzavi. Preparation and applications of metal–organic frameworks (mofs): A laboratory activity and demonstration for high school and/or undergraduate students. *Journal of chemical education*, 97(4):1109–1116, 2020.
- [66] Hakan Demir, Gokhan Onder Aksu, Hasan Can Gulbalkan, and Seda Keskin. Mof membranes for co2 capture: Past, present and future. *Carbon Capture Science & Technology*, 2:100026, 2022.
- [67] MOF Technologies. Mofs: A tailor-made solution for a global co2 problem, 2021.
- [68] Kenji Sumida, David L Rogow, Jarad A Mason, Thomas M McDonald, Eric D Bloch, Zoey R Herm, Tae-Hyun Bae, and Jeffrey R Long. Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, 112(2):724–781, 2012.

- [69] Wikipedia the free encyclopedia. Chemical affinity. [https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical\\_affinity](https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_affinity).
- [70] U.S. Energy Information Administration. Utility-scale batteries and pumped storage return about 80% of the electricity they store. <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=46756>.
- [71] Wikipedia the free encyclopedia. Overpotential. <https://en.wikipedia.org/wiki/Overpotential>.
- [72] Nouryon. Ketjenblack ec-600jd. <https://www.nouryon.com/product/ketjenblack-ec-600jd-electroconductive-carbon-black-cas-1333-86-4/>.
- [73] Gregory E Amidon, Pamela J Seceast, and Deanna Mudie. Particle, powder, and compact characterization. In *Developing solid oral dosage forms*, pages 163–186. Elsevier, 2009.
- [74] Ruo Zhao, Zibin Liang, Ruqiang Zou, and Qiang Xu. Metal-organic frameworks for batteries. *Joule*, 2(11):2235–2259, 2018.
- [75] Darren J Dixon. Bifunctional catalysis, 2016.
- [76] Wikipedia the free encyclopedia. Concurrent tandem catalysis. [https://en.wikipedia.org/wiki/Concurrent\\_tandem\\_catalysis](https://en.wikipedia.org/wiki/Concurrent_tandem_catalysis).
- [77] Chunshan Song, Juan M Garcés, and Yoshihiro Sugi. Introduction to shape-selective catalysis. ACS Publications, 1999.
- [78] Dong Yang and Bruce C Gates. Catalysis by metal organic frameworks: perspective and suggestions for future research. *Acs Catalysis*, 9(3):1779–1798, 2019.
- [79] Anastasiya Bavykina, Nikita Kolobov, Il Son Khan, Jeremy A Bau, Adrian Ramirez, and Jorge Gascon. Metal-organic frameworks in heterogeneous catalysis: recent progress, new trends, and future perspectives. *Chemical reviews*, 120(16):8468–8535, 2020.
- [80] Rare Element Resources. Rare earth elements. <https://www.rareelementresources.com/rare-earth-elements>, 2016.
- [81] Xiaochen Sun, Kun Yuan, and Yawen Zhang. Advances and prospects of rare earth metal-organic frameworks in catalytic applications. *Journal of Rare Earths*, 38(8):801–818, 2020.
- [82] Henderson James (Jim) Cleaves. *Steric Effect*, pages 1598–1598. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [83] Lenntech. Zeolites structure and types. <https://www.lenntech.pl/zeolites-structure-types.htm>, 2022.
- [84] *Zeolitic Imidazolate Frameworks*, chapter 20, pages 463–479. John Wiley Sons, Ltd, 2019.
- [85] ZEO. Natural zeolite formation. <https://zeoinc.com/resources/about-zeolites/zeolite-formation/>, 2022.

- [86] Rick Wayman. Compound annual growth rate: What you should know. <https://www.investopedia.com/investing/compound-annual-growth-rate-what-you-should-know/>, May 16, 2022.
- [87] Will Kenton. Rate of return (ror). <https://www.investopedia.com/terms/r/rateofreturn.asp>, March 22, 2022. Investopedia.
- [88] DataIntel. Synthetic zeolite market size, share, growth | report 2020 - 2026. <https://dataintel.com/report/synthetic-zeolite-market/>, 2022.
- [89] Anh Phan, Christian J Doonan, Fernando J Uribe-Romo, Carolyn B Knobler, Michael O’keeffe, and Omar M Yaghi. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. 2009.
- [90] Fa-Kuen Shieh, Shao-Chun Wang, Sin-Yen Leo, and Kevin C-W Wu. Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-90 (zif-90) with a controllable particle size. *Chemistry—A European Journal*, 19(34):11139–11142, 2013.
- [91] Aurélie U Ortiz, Alexy P Freitas, Anne Boutin, Alain H Fuchs, and François-Xavier Coudert. What makes zeolitic imidazolate frameworks hydrophobic or hydrophilic? the impact of geometry and functionalization on water adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(21):9940–9949, 2014.
- [92] Eugene A Kapustin, Seungkyu Lee, Ahmad S Alshammari, and Omar M Yaghi. Molecular retrofitting adapts a metal–organic framework to extreme pressure. *ACS central science*, 3(6):662–667, 2017.
- [93] Raquel Simancas, Djamal Dari, Noemí Velamazán, María T Navarro, Angel Cantín, José L Jordá, Germán Sastre, Avelino Corma, and Fernando Rey. Modular organic structure-directing agents for the synthesis of zeolites. *Science*, 330(6008):1219–1222, 2010.
- [94] Wikipedia the free encyclopedia. Reflux. <https://en.wikipedia.org/wiki/Reflux>.
- [95] Douglas A Skoog, F James Holler, and Stanley R Crouch. *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning, 2017.
- [96] S Devanarayanan. Raman spectroscopy–fundamentals. *Trivandrum (India)*, 2015.
- [97] Ronald J Clarke and Anna Oprysa. Fluorescence and light scattering. *Journal of chemical education*, 81(5):705, 2004.
- [98] Chemistry LibreTexts. Spatial degrees of freedom, normal coordinates and normal modes. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Book](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Book).
- [99] J Michael Hollas. *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2004.
- [100] Derek Albert Long and DA Long. *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*, volume 8. Wiley Chichester, 2002.
- [101] Peter W Atkins and Ronald S Friedman. *Molecular quantum mechanics*. Oxford university press, 2011.

- [102] Ewen Smith and Geoffrey Dent. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons, 2019.
- [103] Sune Svanberg. *Atomic and molecular spectroscopy: basic aspects and practical applications*, volume 6. Springer Science & Business Media, 2012.
- [104] Thomas H Kauffmann, Ninel Kokanyan, and Marc D Fontana. Use of stokes and anti-stokes raman scattering for new applications. *Journal of Raman Spectroscopy*, 50(3):418–424, 2019.
- [105] Wikipedia the free encyclopedia. Signal-to-noise ratio. [https://en.wikipedia.org/wiki/Signal-to-noise\\_ratio](https://en.wikipedia.org/wiki/Signal-to-noise_ratio).
- [106] Adrian E. Feiguin. The born-oppenheimer approximation, 2009-11-04.
- [107] Janeth Withrow. *Infrared Spectroscopy*, pages 4–12. Research World, 48 West 48 Street, Suite 1116, New York, NY 10036, United States, 2016.
- [108] Barbara H Stuart. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2004.
- [109] Brian C Smith. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press, 2011.
- [110] Chemistry Libre Texts. Number of vibrational modes in a molecule. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational\\_Spectroscopy/Vibrational\\_Modes/Number\\_of\\_Vibrational\\_Modes\\_in\\_a\\_Molecule](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Vibrational_Modes/Number_of_Vibrational_Modes_in_a_Molecule), 2022.
- [111] Douglas A Skoog, F James Holler, and Timothy A Nieman. Principles of instrumental analysis 5th edition. *Saunders College Pub. Co.: Philadelphia*, 1998.
- [112] Mohammad Javad Jafari. *Application of Vibrational Spectroscopy in Organic Electronics*. PhD thesis, Linköping University Electronic Press, 2017.
- [113] Masae Takahashi. Terahertz vibrations and hydrogen-bonded networks in crystals. *Crystals*, 4(2):74–103, 2014.
- [114] Elliot J Carrington, Craig A McAnally, Ashleigh J Fletcher, Stephen P Thompson, Mark Warren, and Lee Brammer. Solvent-switchable continuous-breathing behaviour in a diamondoid metal–organic framework and its influence on co2 versus ch4 selectivity. *Nature Chemistry*, 9(9):882–889, 2017.
- [115] Paul A Fleury and RA Huggins. Effects of soft modes on the structure and properties of materials. In *Annual review of materials science. Vol. 6*. 1976.
- [116] Nicholas Y Tan, Michael T Ruggiero, Claudia Orellana-Tavra, Tian Tian, Andrew D Bond, Timothy M Korter, David Fairen-Jimenez, and J Axel Zeitler. Investigation of the terahertz vibrational modes of zif-8 and zif-90 with terahertz time-domain spectroscopy. *Chemical Communications*, 51(89):16037–16040, 2015.
- [117] Jenny G Vitillo and Laura Gagliardi. Modeling metal influence on the gate opening in zif-8 materials. *Chemistry of Materials*, 33(12):4465–4473, 2021.

- [118] Geoffrey Ingram Taylor. The mechanism of plastic deformation of crystals. part i.—theoretical. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 145(855):362–387, 1934.
- [119] Wikipedia the free encyclopedia. Hydrate. <https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrate>.
- [120] Merriam-Webster. mother liquor. <https://www.merriam-webster.com/dictionary/mother20liquor>.
- [121] Farhad Fazlollahi and Phillip C Wankat. Novel solvent exchange distillation column. *Chemical Engineering Science*, 184:216–228, 2018.
- [122] Barbara E Souza, Svemir Rudić, Kirill Titov, Arun S Babal, James D Taylor, and Jin-Chong Tan. Guest–host interactions of nanoconfined anti-cancer drug in metal–organic framework exposed by terahertz dynamics. *Chemical Communications*, 55(27):3868–3871, 2019.
- [123] Alexander Krylov, Alexander Vtyurin, Petko Petkov, Irena Senkovska, Mariia Maliuta, Volodymyr Bon, Thomas Heine, Stefan Kaskel, and Evgenia Slyusareva. Raman spectroscopy studies of the terahertz vibrational modes of a dut-8 (ni) metal–organic framework. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(47):32099–32104, 2017.
- [124] N Jayamani and N Geetha. Vibrational analysis of p-bromo benzoic acid and p-fluoro benzoic acid and simulation of ft-ir and ft-raman spectra based on scaled quantum force fields. *Int. J. Sci. Eng. Res.*, 5(4):1534, 2014.
- [125] Andrzej Łapiński, Jens Spanget-Larsen, Morten Langgård, Jacek Waluk, and J George Radziszewski. Raman spectrum of the phenyl radical. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(46):10520–10524, 2001.
- [126] BS Krishnan and PS Ramanujam. Raman and infrared spectra of copper formate tetrahydrate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 28(11):2227–2231, 1972.
- [127] Royal Society of Chemistry. Acid digestion. <https://www.rsc.org/publishing/journals>.
- [128] Merriam-Webster. saturation pressure. <https://www.merriam-webster.com/dictionary/saturation20pressure>.
- [129] Ralph Freund, Orysia Zaremba, Giel Arnauts, Rob Ameloot, Grigorii Skorupskii, Mircea Dincă, Anastasiya Bavykina, Jorge Gascon, Aleksander Ejsmont, Joanna Goscińska, et al. The current status of mof and cof applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(45):23975–24001, 2021.