

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Φασματοσκοπίας NMR

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

*“Σύνθεση και Φασματοσκοπικός Χαρακτηρισμός Θολινών ως
Μοντέλων Αερολυμάτων της Ατμόσφαιρας του Τιτάνα”*

Εμμανουήλ Σ. Καραφάς

Ηράκλειο, Δεκέμβριος 2011

Επιστημονικός Υπεύθυνος

Απόστολος Σπύρος,

Επικ. Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

1. Απόστολος Σπύρος,

Επικ. Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

2. Πάνος Παπαγιαννακόπουλος

Καθηγητής Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

3. Σπύρος Περγαντής

Αναπλ. Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός οργανικών πολυμερών – θολίνες – με δομικές ομάδες άτομα άνθρακα C, άτομα αζώτου N και άτομα υδρογόνου H. Οι θολίνες θεωρούνται εργαστηριακά ανάλογα των αερολυμάτων του Τιτάνα και διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό και στην εξέλιξη της ατμόσφαιράς του. Ο Τιτάνας είναι ο μεγαλύτερος δορυφόρος του Κρόνου και ο μοναδικός δορυφόρος του ηλιακού μας συστήματος με τόσο πυκνή ατμόσφαιρα σε N₂ και η οποία αποτελείται κυρίως από N₂ και CH₄. Ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του Τιτάνα είναι ότι η ατμοσφαιρική του σύσταση είναι παρόμοια με αυτήν που εκτιμάται ότι χαρακτήριζε την προβιοτική Γη.

Για την σύνθεση των πειραματικών αναλόγων των αερολυμάτων του Τιτάνα, θολίνες, χρησιμοποιήθηκαν δύο κατάλληλα σχεδιασμένες και ανεξάρτητες πειραματικές τεχνικές: α) η τεχνική της μικροκυματικής εκκένωσης αερίου – πλάσμα – υπό συνεχή ροή μίγματος CH₄/N₂ και β) η τεχνική της αέριας χημικής εναπόθεσης (CVD) σε θερμοστατούμενο φωτοχημικό αντιδραστήρα υπό στατική ή συνεχή ροή αερίου μίγματος CH₄/N₂ κατόπιν εστιασμένης διηλεκτρικής εκκένωσης με την χρήση παλμικού υπέρυθρου laser CO₂. Σε κάθε περίπτωση, οι παράμετροι που ελέγχθηκαν για την βελτιστοποίηση των συνθηκών της σύνθεσης των θολινών ήταν η πίεση (1 - 1100 Torr) και η θερμοκρασία (77 - 296 K) σε μια προσπάθεια προσομοίωσης των συνθηκών που επικρατούν στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα. Η περιεκτικότητα του μίγματος CH₄/N₂ (5%) επιλέχθηκε με βάση την φυσική αφθονία των συγκεκριμένων αερίων στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα.

Από τις δύο τεχνικές αποδοτικότερη αποδείχθηκε η σύνθεση θολινών με την τεχνική TPCR/LACVD. Για τον χαρακτηρισμό τους χρησιμοποιήθηκαν συνδυαστικά οι ακόλουθες αναλυτικές τεχνικές: φασματομετρία μαζών χρόνου πτήσης με εκρόφηση-ιονισμό επαγόμενο από Laser υποβοηθούμενο από μήτρα (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI/TOF-MS), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR), καθώς και οι φασματοσκοπίες Raman και FTIR.

Μέσω της τεχνικής MALDI/TOF-MS επιβεβαιώθηκε ο πολυμερικός χαρακτήρας των παραγόμενων θολινών με ευρεία κατανομή μοριακών βαρών που κυμαίνεται μεταξύ ~500 - 2800 amu. Από το συνδυασμό των πειραματικών αποτελεσμάτων των φασματοσκοπικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν προέκυψε

ότι οι συντεθείσες θολίνες εμφανίζουν ισχυρή χημική ετερογένεια και περιέχουν τις χημικές ομάδες C-H, N-H, C-N, C=N και C≡N, ενώ παράλληλα ταυτοποιήθηκε η παρουσία αρωματικών, βινυλικών και αλειφατικών δομικών υπομονάδων. Η φασματοσκοπία NMR, κατέδειξε ότι οι κορεσμένες αλειφατικές αλυσίδες βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία στις δομές των μακρομορίων που συνετέθησαν. Επιπλέον, με τη βοήθεια της 1D και 2D φασματοσκοπίας NMR προτάθηκε μία σειρά από πιθανές δομικές μονάδες, που περιέχονται στη μακρομοριακή αλυσίδα των θολινών και είναι συμβατές με το σύνολο των φασματικών δεδομένων της παρούσας διατριβής. Τέλος, με τις φασματοσκοπίες Raman και NMR προσδιορίστηκε η επίδραση της πίεσης κατά τη σύνθεση των θολινών στην αναλογία αρωματικών και συνολικών (αρωματικοί και αλειφατικοί) sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, με τις δύο τεχνικές να συμφωνούν μεταξύ τους. Η συγκεκριμένη πληροφορία είναι σημαντική για την κατανόηση και την ενδελεχή διερεύνηση του μηχανισμού της διεργασίας πολυμερισμού που οδηγεί στο σχηματισμό θολινών.

Abstract

The aim of the present MSc. dissertation was the synthesis and structural analysis of Titan's atmospheric organic aerosol analogues, namely tholins. The interest for Titan's atmospheric chemistry stems from compositional similarities between the largest Saturnian satellite and prebiotic Earth. To this purpose, two complementary experimental techniques were employed: a. Thermostated Photochemical Reactor/Laser Assisted Chemical Vapour Deposition (TPCR/LACVD) and b. Discharge-Flow Plasma Vapour Deposition (DFPVD). The former method was proved to be the more efficient route for tholins synthesis in the laboratory. In both cases, tholins synthesis proceeded under controlled pressure (1 – 1100 Torr) and temperature (77 – 296 K) conditions.

A combination of modern analytical methodologies, MALDI/TOF-MS, Raman, ATR/FTIR and NMR, were employed for the structural analysis and characterization of the synthesized tholin materials. MALDI/TOF-MS demonstrated the polymeric nature of tholin analogues showing a broad distribution of molecular weights in the range ~500 – 2800 amu. Raman, FTIR and NMR showed the presence of C-H, N-H, C-N, C=N and C≡N moieties in the polymer structure, as well as aromatic, vinyl and aliphatic structural subunits, revealing the increased chemical heterogeneity of tholin macromolecules. Analysis based on 2D NMR led to the suggestion of several possible chemical substructures consistent with the spectral data from MALDI/TOF-MS, Raman and ATR/FTIR techniques. Finally, sp^2 aromatic to total (aromatic and aliphatic) carbon ratios that were determined via Raman and NMR spectroscopy as a function of pressure were in good agreement. The latter information is essential for investigating and understanding the polymerization mechanism that results in tholins formation.

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την ποιοτική εκπαίδευση που μου παρείχε. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές του τμήματος Χημείας για το γεγονός ότι με δέχτηκαν ως μεταπτυχιακό φοιτητή και μου έδωσαν την δυνατότητα να ασχοληθώ με το ερευνητικό μέρος της επιστήμης.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα, τον Επίκουρο Καθηγητή Απόστολο Σπύρο, για την επιστημονική βοήθεια που μου παρείχε, το ιδιαίτερο ενδιαφέρον που έδειξε, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε παρέχοντας την υλικοτεχνική υποδομή του εργαστηρίου κατά την διάρκεια την παρούσας διατριβής μου. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Πάνο Παπαγιαννακόπουλο για την επιστημονική βοήθεια καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε παρέχοντας την υλικοτεχνική υποδομή του εργαστηρίου Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή Σπύρο Περγαντή που δέχτηκε να αξιολογήσει την παρούσα εργασία.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνεργάτες μου ξεκινώντας από τη Δρ. Παρασκευή Μάρα καθώς και όλα τα παιδιά του εργαστηρίου Φασματοσκοπίας NMR, Μαρία Αμαργιαννιτάκη, Σοφία Σφακιανάκη και Έφη Μανωλοπούλου για το ευχάριστο κλίμα που είχαμε στο εργαστήριο. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μιχάλη Κουνενιδάκη, καθώς και τους Δημήτρη, Σοφία και Γιώργο για την εξαιρετική συνεργασία και το ευχάριστο κλίμα που είχαμε στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής. Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους διδάκτορες Άγγελο Φιλιππίδη, Βασίλη Στεφανόπουλο και Μανώλη Ρωμανιά για την εξαιρετική συνεργασία και την σημαντική επιστημονική βοήθεια που μου παρείχαν, ώστε τελικά να διεκπεραιώσω αυτή την ερευνητική εργασία, καθώς και για την υπέροχη φιλία την οποία έχουμε διαμορφώσει τα τελευταία χρόνια. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διδάκτορα Βασίλη Παπαδημητρίου για την επιστημονική του στήριξη όλα αυτά τα χρόνια, για την συνεισφορά του στην διεκπεραίωση της συγκεκριμένης εργασίας αλλά πολύ περισσότερο γιατί αποτελεί για μένα ένα πρότυπο ανθρώπου και επιστήμονα όντας ένας από τους σημαντικότερους ανθρώπους που έχω γνωρίσει.

Συνεχίζοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω ορισμένους φίλους μου από την Ικαρία για τα υπέροχα τελευταία 6 χρόνια που περάσαμε μαζί στο Ηράκλειο: Ανδρέα

Τσαπαλιάρη, Στέλιο Τσιμπίδη, Στέλιο Βαρδαρό, Τόλη Ράπτη, Παντελή Καζάλα, Γρηγόρη Καζάλα, Βασίλη Καλογρίδη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ρουζάνα Λιμπούρκινα για όσα έχουμε περάσει τα τελευταία 6 χρόνια, καθώς αποτελεί μέρος της ζωής μου και για την αδιάκοπη στήριξη της καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της παρούσας διατριβής. Τελειώνοντας οι θερμότερες ευχαριστίες από τα βάθη της καρδιάς μου ανήκουν στους γονείς μου Στέλιο και Λεμονιά και στα αδέρφια μου Στέλιο και Κώστα για την αμέριστη και συνεχή συμπαράσταση τους σε κάθε βήμα της ζωής μου. Απλά σας ευχαριστώ...

| | |
|---------------------|---|
| Κεφάλαιο I | |
| <i>Εισαγωγή</i> | 2 |
| Κεφάλαιο II | |
| 2.1 | <i>Προέλευση Ηλιακού Συστήματος και Πλανητών</i> 5 |
| 2.2 | <i>Ηλιακό Σύστημα</i> 6 |
| 2.3 | <i>Κρόνος</i> 7 |
| Κεφάλαιο III | |
| 3.1 | <i>Τιτάνας</i> 11 |
| 3.2 | <i>Η Ατμόσφαιρα του Τιτάνα</i> 12 |
| 3.3 | <i>Η Επιφάνεια του Τιτάνα</i> 13 |
| 3.4 | <i>Το CH₄ στον Τιτάνα</i> 14 |
| Κεφάλαιο IV | |
| 4.1 | <i>Οργανικά Μακρομόρια – Θολίνες</i> 18 |
| 4.2 | <i>Μηχανισμός Σύνθεσης Θολινών στη Ατμόσφαιρα του Τιτάνα</i> 19 |
| 4.3 | <i>Προ-βιοτική Γη και Τιτάνας</i> 23 |
| 4.4 | <i>Το Πείραμα των Miller - Urey</i> 26 |
| Κεφάλαιο V | |
| 5.1 | <i>Σκοπός Διατριβής</i> 31 |
| Κεφάλαιο VI | |
| 6.1 | <i>Laser – Πηγές Μονοχρωματικής Ακτινοβολίας</i> 35 |
| 6.2 | <i>Η Διάταξη του Laser</i> 37 |

| | | |
|---------|---|----|
| 6.3 | Ιδιότητες Laser Ακτινοβολίας | 37 |
| 6.4 | Βασικές Διεργασίες του Laser | 38 |
| 6.4.1 | Αντληση | 38 |
| 6.4.2 | Αυθόρμητη Εκπομπή | 39 |
| 6.4.3 | Εξαναγκασμένη Εκπομπή | 40 |
| 6.4.4 | Απορρόφηση | 40 |
| 6.4.5 | Αναστροφή Πληθυσμών | 41 |
| 6.5 | Το Διοξείδιο του Ανθρακα | 42 |
| 6.6 | TEA CO ₂ Laser | 44 |
| 6.7 | Παρασκευή Αερίου Μίγματος CH ₄ /N ₂ | 47 |
| 6.8 | Σύνθεση Θολινών Μέσω Μικροκυματικής Εκκένωσης | 48 |
| 6.8.1 | Πειραματική Διάταξη | 49 |
| 6.9 | Σύνθεση Μέσω Αέριας Χημικής Εναπόθεσης | 51 |
| 6.9.1 | Πειραματική Διάταξη | 51 |
| 6.9.1.1 | Σύνθεση Θολινών υπό Στατικές Συνθήκες | 52 |
| 6.9.1.2 | Σύνθεση Θολινών υπό Συνθήκες Συνεχούς Ροής | 53 |
| 6.10 | Τεχνικές Χαρακτηρισμού Θολινών | 54 |
| 6.10.1 | Υπέρυθρη Φασματοσκοπία | 55 |
| 6.10.2 | Φασματοσκοπία Raman | 55 |
| 6.10.3 | Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού | 56 |
| 6.10.4 | Φασματοσκοπία MALDI/TOF-MS | 58 |

Κεφάλαιο VII

| | | |
|---------|---|----|
| 7.1 | Σύνθεση Θολινών μέσω της DFPVD Τεχνικής..... | 62 |
| 7.2 | Αποτελέσματα Σύνθεσης Θολινών με TPCR/LACVD..... | 63 |
| 7.3 | Αποτελέσματα μέσω MALDI/TOF-MS..... | 65 |
| 7.4 | Σχολιασμός Αποτελεσμάτων MALDI/TOF-MS..... | 68 |
| 7.5 | Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman..... | 69 |
| 7.5.1 | Σύνθεση Θολινών υπό Συνεχή Ροή Αερίων $P = 100 \text{ Torr}$ | 69 |
| 7.5.2 | Σύνθεση Θολινών Στατικά $P = 760 \text{ Torr}$ | 72 |
| 7.6 | Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Φασματοσκοπίας Raman..... | 73 |
| 7.7 | Αποτελέσματα FT-IR..... | 75 |
| 7.7.1 | Ανάλυση Αέριων Αντιδρώντων/Προϊόντων με FT-IR Φασματοσκοπία και Τετραπολική Φασματομετρία Μαζών..... | 75 |
| 7.7.2 | Ανάλυση Στερεών Προϊόντων με ATR/FT-IR Φασματοσκοπία..... | 77 |
| 7.7.2.1 | IR Χαρακτηρισμός Στερεών Εναποθέσεων που Συντέθηκαν υπό Στατικές Συνθήκες και Πίεση $P = 1100 \text{ Torr}$ | 77 |
| 7.7.2.2 | IR Χαρακτηρισμός Στερεών Εναποθέσεων που Συντέθηκαν υπό Στατικές Συνθήκες και Πίεση $P = 760 \text{ Torr}$ | 79 |
| 7.8 | Σχολιασμός Αποτελεσμάτων IR Φασματοσκοπίας..... | 80 |
| 7.9 | Αποτελέσματα NMR Φασματοσκοπίας..... | 81 |
| 7.9.1 | Χαρακτηρισμός με τη Φασματοσκοπία 1D και 2D ^1H NMR των Θολινών Συναρτήσεως της Πίεσης P | 83 |
| 7.10 | Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Φασματοσκοπίας NMR..... | 87 |
| 7.11 | Συνολικός Σχολιασμός Αποτελεσμάτων..... | 88 |

Κεφάλαιο VIII

Συμπεράσματα.....95

Παραρτήματα

I Φάσματα Raman.....97

II Φάσμα NMR.....104

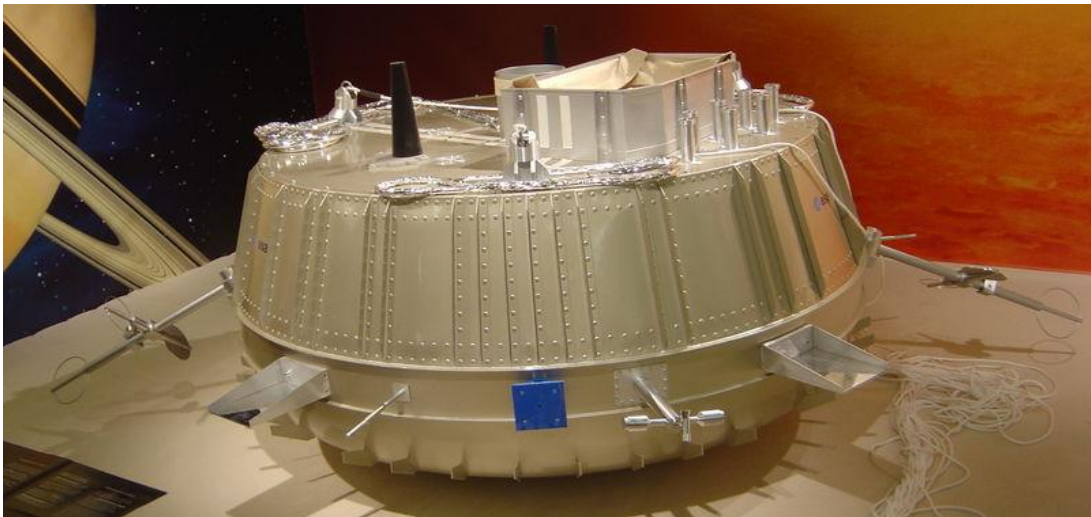
| | |
|--|---------|
| Εικόνα 3.1 | Σελ. 13 |
| <i>Η επιφάνεια του Τιτάνα όπως φωτογραφήθηκε από το διαστημικό όχημα εξερεύνησης Huygens Probe (ESA)</i> | |
| Εικόνα 4.1 | Σελ. 21 |
| <i>Στην εικόνα παρουσιάζεται ένας πιθανός μηχανισμός σύνθεσης θολινών Waite, J. H. et al. JOURNAL-VOLUME, PAGES (2007)</i> | |
| Εικόνα 4.2 | Σελ. 22 |
| <i>Φωτοχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα David, W. C. et al. (1997)</i> | |
| Εικόνα 4.3 | Σελ. 23 |
| <i>Στην εικόνα παρουσιάζονται απλοποιημένα οι φωτοχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα Atreya et al. (2006)</i> | |
| Εικόνα 4.4 | Σελ. 24 |
| <i>Λίμνες από την επιφάνεια του Τιτάνα όπως φωτογραφήθηκαν από το δορυφόρο Cassini (ESA) http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2007/12oct_titan/</i> | |
| Εικόνα 5.1 | Σελ. 31 |
| <i>Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών που συντελούνται στην επιφάνεια και στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα. http://huygenscms.gsfc.nasa.gov/Titan.htm</i> | |
| Σχήμα 6.4.1 | Σελ. 41 |
| <i>Διαγραμματική απεικόνιση μεταπτώσεων (α) αυθόρμητη εκπομπή (b) εξαναγκασμένη εκπομπή (c) απορρόφηση</i> | |
| Σχήμα 6.4.2 | Σελ. 41 |
| <i>Μοντέλα Laser (α) τριών επιπέδων (b) τεσσάρων επιπέδων</i> | |
| Σχήμα 6.5.1 | Σελ. 42 |
| <i>Τρόποι δόνησης του CO₂</i> | |
| Σχήμα 6.5.2 | Σελ. 43 |
| <i>Δονητικά επίπεδα του CO₂</i> | |
| Σχήμα 6.5.3 | Σελ. 44 |
| <i>Περιστροφικά επίπεδα των δονητικών καταστάσεων (1,0,0) και (0,0,1) του CO₂</i> | |

| | |
|--|---------|
| Σχήμα 6.6.1 | Σελ. 45 |
| <i>Περιστροφικές καταστάσεις Laser CO₂</i> | |
| Σχήμα 6.6.2 | Σελ. 46 |
| <i>Ενεργειακά επίπεδα που συμμετέχουν στην Laser ακτινοβολήση ενός Laser CO₂</i> | |
| Σχήμα 6.7.1 | Σελ. 48 |
| <i>Σχηματική απεικόνιση τμημάτων του συστήματος παροχής αερίων</i> | |
| Σχήμα 6.8.1 | Σελ. 50 |
| <i>Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης (Discharge Flow Plasma Vapour Deposition, DFVPD), για την σύνθεση θολινών</i> | |
| Σχήμα 6.9.1 | Σελ. 52 |
| <i>Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα για το Laser CO₂</i> | |
| Σχήμα 6.9.2 | Σελ. 53 |
| <i>Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης με στατική ροή αερίων (Thermostated Photochemical Reactor/Laser Assisted Chemical Vapour Deposition, TPCR/LACVD)</i> | |
| Σχήμα 6.9.3 | Σελ. 54 |
| <i>Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης υπό συνεχή ροή αερίων (Thermostated Photochemical Reactor/Laser Assisted Chemical Vapour Deposition, TPCR/LACVD)</i> | |
| Σχήμα 6.10.4.1 | Σελ. 58 |
| <i>Αναπαράσταση της διεργασίας ιονισμού δείγματος από Laser υποβοηθούμενης από κατάλληλα επιλεγμένο υλικό μήτρας</i> | |
| Σχήμα 6.10.4.2 | Σελ. 59 |
| <i>Απλοποιημένη αναπαράσταση της περιοχής διαχωρισμού των ιόντων ανάλογα με το λόγο του μοριακού τους βάρους προς το φορτίο τους</i> | |
| Εικόνα 7.1 | Σελ. 63 |
| <i>Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης (Discharge Flow Plasma Vapour Deposition, DFPVD), για την σύνθεση θολινών</i> | |
| Εικόνα 7.2 | Σελ. 64 |
| <i>Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης του θερμοστατούμενου φωτοχημικού αντιδραστήρα TPCR/LACVD</i> | |

| | |
|---|---------|
| <i>(Thermostated Photochemical Reactor/Laser Assisted Chemical Vapour Deposition) που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση θολινών</i> | |
| Διάγραμμα 7.3.1 | Σελ. 66 |
| <i>Φάσμα MALDI/TOF-MS Θολινών σε μήτρα Dithranol. Ένθετα στο φάσμα παρατίθενται οι συνθήκες σύνθεσης των εργαστηριακών αναλόγων του Τιτάνα.</i> | |
| Διάγραμμα 7.3.2 | Σελ. 67 |
| <i>Φάσμα MALDI/TOF-MS Θολινών σε μήτρα Sinaripinic Acid. Ένθετα στο φάσμα παρατίθενται οι συνθήκες σύνθεσης των εργαστηριακών αναλόγων του Τιτάνα.</i> | |
| Διάγραμμα 7.3.3 | Σελ. 68 |
| <i>Φάσμα MALDI/TOF-MS Θολινών σε μήτρα Sinaripinic Acid. Ένθετα στο φάσμα σημειώνονται οι μάζες που εμφανίζονται οι χαρακτηριστικότερες κορυφές</i> | |
| Εικόνα 7.5.1 | Σελ. 70 |
| <i>Η επιφάνεια θολινών χρώματος σκούρο μαύρο όπως φωτογραφήθηκε από το μικροσκόπιο του φασματοφωτομέτρου Nicolet Almega XR Dispersive Raman</i> | |
| Διάγραμμα 7.5.1 | Σελ. 71 |
| <i>Φάσμα Raman θολινών σε πίεση $P = 100 \text{ Torr}$ και θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα. Οι G-band και D-band οφείλονται σε άτομα άνθρακα αρωματικών και ολεφινικών δεσμών με sp^2 υβριδισμό.</i> | |
| Διάγραμμα 7.5.2 | Σελ. 72 |
| <i>Φάσμα Raman των θολινών σε πίεση $P = 760 \text{ torr}$ και θερμοκρασία $T = 293 \text{ K}$. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα. Οι G-band και D-band οφείλονται σε άτομα άνθρακα αρωματικών και ολεφινικών δεσμών με sp^2 υβριδισμό</i> | |
| Διάγραμμα 7.7.1 | Σελ. 76 |
| <i>Φάσμα IR αερίου μίγματος σε πίεση $P = 760 \text{ Torr}$ και θερμοκρασία $T = 293 \text{ K}$ μετά από έξι ώρες ακτινοβολήσης μίγματος CH_4/N_2. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις του HCN που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα</i> | |
| Διάγραμμα 7.7.2.1 | Σελ. 78 |
| <i>Φάσμα IR θολινών σε πίεση $P = 1100 \text{ Torr}$ και θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα.</i> | |
| Διάγραμμα 7.7.2.2 | Σελ. 80 |
| <i>Φάσμα IR θολινών σε πίεση $P = 760 \text{ Torr}$ και θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που</i> | |

| | |
|--|------------|
| αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα. | |
| Διάγραμμα 7.9.1 | Σελ. 82 |
| Φάσμα ^1H NMR θολινών συναρτήσεως της πίεσης P (Torr) σε διαλύτη $\text{DMSO}-d_6$ | |
| Διάγραμμα 7.9.2 | Σελ. 84-85 |
| Φάσμα $^1\text{H}-^1\text{H}$ gCOSY 2D NMR δείγματος θολινών που παρασκευάστηκαν σε πίεση $P = 100$ Torr: αρωματική (A) και αλειφατική (B) περιοχή. Οι αριθμοί αναφέρονται στις προτεινόμενες δομές του διαγράμματος Δ – 7.8. | |
| Διάγραμμα 7.9.3 | Σελ. 85 |
| Προτεινόμενες δομές με βάση την ανάλυση των 1D και 2D ^1H NMR φασμάτων των θολινών σε διαλύτη $\text{DMSO}-d_6$ και θερμοκρασία $T = 293$ K. | |
| Διάγραμμα 7.9.4 | Σελ. 86 |
| Αρωματική περιοχή του φάσματος ^1H NMR των σε διαλύτη $\text{DMSO}-d_6$ και θερμοκρασία $T = 293$ K. Το είδος πρωτονίων που αντιστοιχεί στις εμφανιζόμενες κορυφές αναφέρεται στο διάγραμμα Δ – 7.9.3. | |
| Διάγραμμα 7.9.5 | Σελ. 86 |
| Αλειφατική περιοχή του φάσματος ^1H NMR των σε διαλύτη $\text{DMSO}-d_6$ και θερμοκρασία $T = 293$ K. Το είδος πρωτονίων που αντιστοιχεί στις εμφανιζόμενες κορυφές αναφέρεται στο διάγραμμα Δ – 7.9.3. | |
| Διάγραμμα 7.9.6 | Σελ. 87 |
| Σύσταση των θολινών συναρτήσεως της πίεσης P όπως υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση των αντίστοιχων φασμάτων ^1H NMR. | |
| Διάγραμμα 7.11.1 | Σελ. 90 |
| Συνδυαστικό γράφημα λόγου αρωματικών προς συνολικών (αρωματικοί και αλειφατικοί) sp^2 υβριδισμένων ανθράκων στη πολυμερική δομή των θολινών. Η κόκκινη διακεκομμένη προσαρμογή συμπεριλαμβάνει το σύνολο των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν με φασματοσκοπία Raman και τα σημεία που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι επισημασμένα με ×. Οι μπλέ διακεκομμένες δηλώνουν την παρατηρούμενη τάση των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν στην παρούσα διατριβή. | |

Κεφάλαιο I



Huygens Probe, European Space Agency (ESA) Mission, 2004.
(URL: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Huygens_probe_dsc03686.jpg)

Εισαγωγή

Ο ουρανός με τις χιλιάδες φωτεινές κουκίδες, ανέκαθεν προκαλούσε τον θαυμασμό και το ενδιαφέρον των ανθρώπων. Για χιλιάδες χρόνια, οι πρωτόγονοι άνθρωποι προσπαθούσαν να δώσουν απαντήσεις στα διάφορα ανεξήγητα αστρικά φαινόμενα, επινοώντας μύθους, που εξυπηρετούσαν κυρίως θρησκευτικές αντιλήψεις. Παρά την τεράστια πρόοδο που πέτυχαν οι άνθρωποι σε παλαιότερες εποχές, τόσο στα μαθηματικά, όσο και σε άλλους επιστημονικούς τομείς, οι αντιλήψεις τους για το σύμπαν και το ηλιακό μας σύστημα αφορούσαν σε θεωρητικό επίπεδο και υπολείπονταν τεκμηρίωσης. Ωστόσο, από τον 15^ο αιώνα και μετά, οι αστρονομικές παρατηρήσεις έγιναν ποιο συστηματικές και ο άνθρωπος άρχισε να ερευνά την φυσική υπόσταση των φαινομένων και να δομεί θεωρίες με στόχο την ερμηνεία τους.

Στα συγκεκριμένα πλαίσια φιλοσοφικής και επιστημονικής αναζήτησης, ο Christian Huygens το 1655 ανακάλυψε το μεγαλύτερο δορυφόρο του Κρόνου, τον Τιτάνα, ο οποίος αποτελεί επίσης το δορυφόρο με την πυκνότερη ατμόσφαιρα, στο Ηλιακό μας Σύστημα. Σχεδόν τρεις αιώνες αργότερα, το 1944, η σημαντικότερη ανακάλυψη του Gerard Kuiper που αφορούσε στην ύπαρξη μεθανίου στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα, έδωσε το έναυσμα για τη συγκρότηση διαστημικών αποστολών και τη συστηματική μελέτη της χημείας της ατμόσφαιράς του. Συγκεκριμένα, τα τελευταία 30 χρόνια, οργανώθηκαν και διεξήχθησαν τρεις διαστημικές αποστολές, Voyager 1 (1980) , Voyager 2 (1981) (NASA, National Aeronautics Space Agency) και Cassini – Huygens (2004) (NASA-ESA, European Space Agency), με σκοπό τη μελέτη, τόσο του Τιτάνα, όσο και άλλων πλανητών του εξώτερου ηλιακού συστήματος, όπως ο Δίας. Μάλιστα, η προσεδάφιση της διαστημικής συσκευής Huygens (ρομποτικός ιχνηλάτης) αποτέλεσε την πρώτη επιτυχημένη απόπειρα προσεδάφισης σε δορυφόρο εκτός της Σελήνης, στην ιστορία της διερεύνησης του Διαστήματος από τον άνθρωπο. Οι συγκεκριμένες αποστολές, εφοδιασμένες με κάμερες υψηλής τεχνολογίας και κατάλληλων οπτικών φίλτρων παρείχαν χρησιμότητα στοιχεία και σημαντικότερες πληροφορίες για το κλίμα και την ατμόσφαιρα του Τιτάνα, μεταφέροντας συγχρόνως εικόνες με χαρακτηριστικότερη αυτή του ιώδους, ομιχλώδους περιβλήματός του.

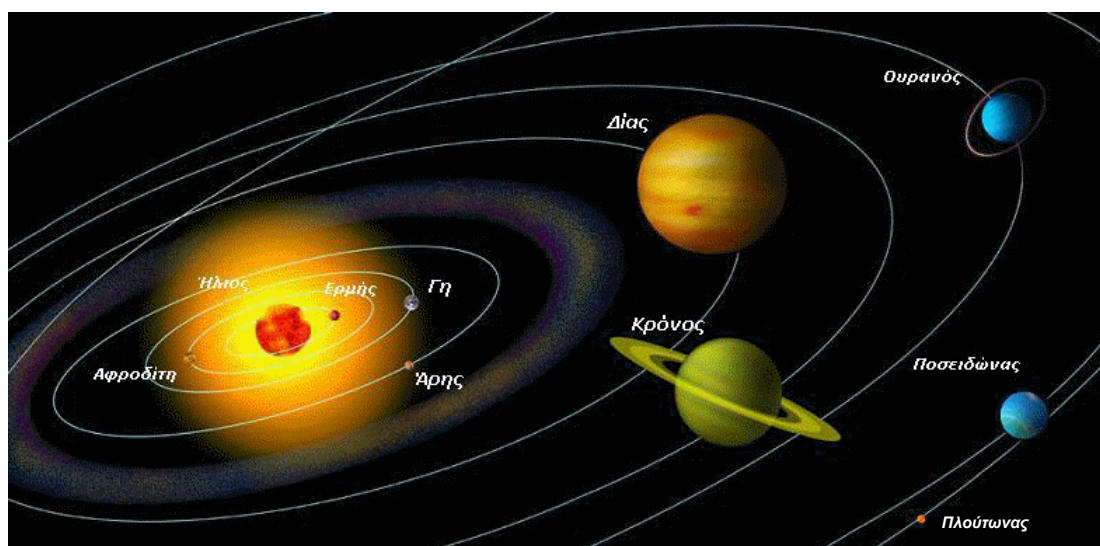
Τα κύρια αέρια συστατικά της Ατμόσφαιρας του Τιτάνα αποτελούν το N_2 και το CH_4 . Ωστόσο, το ιώδες περίβλημα του Τιτάνα οφείλεται στην παρουσία μεγάλου αριθμού αερολυμάτων, άγνωστης κατά το παρόν χημικής ταυτότητας, γεγονός που σε συνδυασμό με το μηχανισμό σχηματισμού τους αποτέλεσαν το κίνητρο της παρούσας διατριβής. Ο κατά το παρόν επικρατέστερος/προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού

Εισαγωγή

των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα εκκινείται από τη διάσπαση των σχετικά άφθονων N_2 και CH_4 είτε από ηλιακά φωτόνια υψηλής ενέργειας είτε μέσω κρούσεων με φορτισμένα σωματίδια που προέρχονται από την μαγνητόσφαιρα του Κρόνου. Ακολούθως, σύνθετες χημικές διεργασίες, που μέχρι σήμερα δεν έχουν αποκωδικοποιηθεί πλήρως, οδηγούν μέσω πολυμερισμού στο σχηματισμό οργανικών αερολυμάτων, με ιδιαίτερα μεγάλο μοριακό βάρος. Οι οπτικές ιδιότητες των συγκεκριμένων σωματιδίων επέφεραν την καθιέρωσή τους με την ονομασία θολίνες, η οποία προέρχεται από την Ελληνική λέξη *θολό* και αποδόθηκε από τον Carl Sagan.

Ο Τιτάνας εν γένει και τα αερολύματα που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρά του ειδικότερα, βρέθηκαν στο επίκεντρο ενδιαφέροντος της επιστημονικής κοινότητας όταν διαπιστώθηκε ότι οι συνθήκες που επικρατούν στο μεγαλύτερο δορυφόρο του Κρόνου προσομοιώνουν, ενδεχομένως, τις συνθήκες που επικρατούσαν στην προ-βιοτική Γη. Συνεπώς, προκειμένου να διερευνηθεί η εξελικτική ιστορία του Πλανήτη μας σχεδιάστηκαν και υλοποιούνται ανά τον κόσμο πειράματα που, σε πρώτο επίπεδο, προσομοιώνουν τις συνθήκες του προγονικού περιβάλλοντος της Γης, δηλαδή αυτές του Τιτάνα. Ακολούθως αποπειράται η σύνθεση των θολινών με διάφορες τεχνικές και με τελικό στόχο στο πρώτο στάδιο της μελέτης, τον προσδιορισμό της δομής τους και τη διερεύνηση του μηχανισμού και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Μεταγενέστερο και απώτερο στάδιο μελέτης, κατόπιν κατανόησης του μηχανισμού σύνθεσης των θολινών, αποτελεί η αλληλεπίδρασή τους με νερό και η διερεύνηση του ενδεχόμενου σχηματισμού ζωογόνων χημικών ενώσεων, όπως αμινοξέα.

Κεφάλαιο II



Ηλιακό Σύστημα

2.1 Προέλευση Ηλιακού Συστήματος και Πλανητών

Η θεωρία για την δημιουργία του Ηλιακού μας συστήματος έχει τεκμηριωθεί από παρατηρήσεις τηλεσκοπίων και δορυφόρων, αλλά και από ανακαλύψεις που έγιναν μέσω της προόδου της αστροφυσικής. Το Ηλιακό μας σύστημα “γεννήθηκε” πριν από 4.6 δισεκατομμύρια χρόνια. Κατόπιν της μεγάλης έκρηξης, το νέφος του διαστρικού αερίου και σκόνης, γνωστό ως γιγαντιαίο μοριακό νέφος, άρχισε να εξαπλώνεται σε κάθε κατεύθυνση, ενώ η θερμοκρασία του άρχισε να μειώνεται σημαντικά σε σχέση με την αρχική. Μέρος του νέφους, υπό την επίδραση της βαρύτητάς του άρχισε να καταρρέει και να περιστρέφεται. Καθώς η κατάρρευση εξακολουθούσε και η περιστροφή επιταχυνόταν, το νέφος άρχισε να αποκτά πεπλατυσμένο σχήμα, δημιουργώντας ένα εμβρυακό ηλιακό σύστημα, γνωστό ως Ηλιακό Νεφέλωμα. Το πυκνότερο κέντρο της περιστρεφόμενης μάζας άρχισε να θερμαίνεται και να λάμπει, σηματοδοτώντας τη δημιουργία ενός πρωτοήλιου. Η ύλη συνέχισε να τροφοδοτεί την κατάρρευση του πρωτοήλιου, προκαλώντας την περαιτέρω θέρμανσή του. Εν τέλει, οι υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις προκάλεσαν την έναρξη πυρηνικών αντιδράσεων στον πυρήνα του και ο Ήλιος άρχισε να εκπέμπει φως, ως νέος αστέρας. Ο νηπιακός αυτός Ήλιος ηρεμούσε για τα επόμενα 10 εκατομμύρια χρόνια, μέχρι την εξισορρόπηση της προς τα έξω πίεσης της ακτινοβολίας του, με την προς τα μέσα δύναμη της βαρύτητας. Έτσι έγινε ένας σταθερός αστέρας της κύριας ακολουθίας. Κατά τη διαδικασία αυτή, το μεγαλύτερο μέρος του νεφελώματος συγκεντρώθηκε στο εσωτερικό της μάζας του πρώτου αστέρα, όμως η φυγόκεντρος δύναμη της περιστροφής απέτρεψε κάποιες ποσότητες να πέσουν στο κέντρο. Έτσι, σχηματίστηκε ένας πεπλατυσμένος δίσκος προσαύξησης στην περιφέρεια του πρώτου αστέρα. Τα σωματίδια της σκόνης, αλληλοσυγκρουόμενα, σχημάτισαν μεγάλα σώματα (μεταλλικά και βραχώδη) και η ανάπτυξη τους επιταχύνθηκε με την δύναμη της βαρύτητας. Στον δίσκο αυτό, γύρω από τον πρώτο αστέρα, σχηματίστηκαν οι πλανήτες σε διάφορες αποστάσεις. Συνοπτικά, η θεωρία της υπόθεσης του νεφελώματος πρότεινε ότι η προέλευση του Ηλιακού μας συστήματος ήταν αποτέλεσμα ενός περιστρεφόμενου νεφελώματος αερίων και σκόνης στο διάστημα. Οι αστρονομικές παρατηρήσεις των τελευταίων δεκαετιών επιβεβαίωσαν αυτήν την θεωρία και με την βοήθεια νέων τηλεσκοπίων οι επιστήμονες παρατήρησαν ότι το διάστημα δεν είναι κενό, αλλά περιέχει ένα μεγάλο αριθμό νεφελωμάτων. Τα αέρια που αποτελούν τα νεφελώματα είναι κυρίως H_2 και

Ηλιακό Σύστημα

He, ενώ η σκόνη αποτελείται κυρίως από πυριτικά σωματίδια με βάση το πυρίτιο και σύσταση παρόμοια με τα πετρώματα που σχηματίζονται στην Γη, καθώς επίσης και από αντίστοιχα σωματίδια με βάση τον άνθρακα, που βρίσκονται σε διάφορους κομήτες. Η επίδραση της βαρύτητας είχε σαν συνέπεια τα υλικά του νεφελώματος να μετακινηθούν προς το κέντρο του νεφελώματος σχηματίζοντας τον πρώτο αστέρα (Ήλιο). Η υπερβολική συμπίεση από τις τεράστιες μάζες ύλης, τον έκανε εξαιρετικά πυκνό και θερμό. Η θερμοκρασία ανήλθε σε εκατομμύρια βαθμούς Κελσίου, επιφέροντας ακολούθως την πυρηνική σύντηξη. Η Γη, όπως και οι άλλοι πλανήτες σχηματίστηκαν από τον δίσκο σκόνης ο οποίος με την πάροδο του χρόνου γινόταν διαρκώς πιο θερμός και πεπλατυσμένος, αλλά και πυκνότερος στο εσωτερικό του. Με την μείωση της θερμοκρασίας τα αέρια συμπυκνώθηκαν και μετατράπηκαν σε υγρά ή στερεά ανάλογα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Οι δυνάμεις της βαρύτητας συμπύκνωσαν τη σκόνη σε μεγαλύτερα και ογκώδη συσσωματώματα μερικών χιλιομέτρων, τα οποία εξελίχθηκαν σε μεγέθη της τάξης της σελήνης και παρέσυραν άλλα μικρότερα αστρικά σώματα δημιουργώντας τους 8 πλανήτες, με τους δορυφόρους τους και τους πλανήτες νάνους. Ανάλογα με την απόσταση της τροχιάς τους από τον Ήλιο οι πλανήτες δημιούργησαν μια ξεχωριστή σύσταση στην μάζα και στην ατμόσφαιρα τους. Η πορεία σχηματισμού τους θεωρείται ότι διήρκεσε περί των 100 εκατομμυρίων χρόνων.¹

2.2 Ηλιακό Σύστημα

Η υλική υπόσταση του ηλιακού μας συστήματος δομείται από τον Ήλιο και όλα τα σώματα που συγκρατούνται σε τροχιά γύρω από αυτόν. Ο Ήλιος είναι το μοναδικό άστρο του ηλιακού μας συστήματος και το σώμα με το μεγαλύτερο μέγεθος, ενώ με την ενέργεια που παράγει φωτίζει και διατηρεί την ζωή στην Γη. Τα επόμενα μεγαλύτερα σώματά του, είναι οι 8 δορυφόροι του Ήλιου, ονομάζονται πλανήτες και διαγράφουν ομοεπίπεδες ελλειπτικές τροχιές με κέντρο τον Ήλιο. Οι εσωτερικοί πλανήτες Ερμής, Αφροδίτη, Γη και Άρης είναι οι φερόμενοι ως γήινοι πλανήτες και αποτελούνται από πετρώματα και μέταλλα. Οι πιο απομακρυσμένοι Δίας, Κρόνος, Ουρανός, και Ποσειδώνας είναι στη σύστασή τους αέριοι και γνωστοί ως αέριοι γίγαντες. Ο Πλούτωνας θεωρείται ως νάνος πλανήτης και είναι ο μοναδικός γνωστός πλανήτης που το επίπεδο της ελλειπτικής τροχιάς του διαφέρει από τους

Ηλιακό Σύστημα

υπόλοιπους. Οι περισσότεροι από τους πλανήτες έχουν δικούς τους φυσικούς δορυφόρους που περιφέρονται γύρω τους και ονομάζονται φεγγάρια. Το μεγαλύτερο φεγγάρι του ηλιακού μας συστήματος είναι ο Γανυμήδης (δορυφόρος του Δία) και το δεύτερο μεγαλύτερο είναι ο Τιτάνας (δορυφόρος του Κρόνου). Εκτός από τον Ήλιο, τους πλανήτες και τους δορυφόρους στο ηλιακό μας σύστημα ανήκει και μια πληθώρα άλλων σωμάτων, όπως οι Αστεροειδείς και οι Κομήτες. Οι πρώτοι είναι βράχοι με ακανόνιστο σχήμα και βρίσκονται κυρίως σε μια ζώνη μεταξύ Άρη και Δία. Οι Κομήτες είναι κοσμικά παγόβουνα, προέρχονται από την ζώνη του Κάιπερ και το νέφος του Ορτ και αποτελούνται από δύο βασικά μέρη: α. την κεφαλή και β. την ουρά, η οποία σχηματίζεται, καθώς οι κομήτες πλησιάζουν τον Ήλιο. Τέλος, οι μετεωρίτες και η διαπλανητική σκόνη που κινούνται ελεύθερα ανάμεσα στους πλανήτες συνιστούν τις μικρότερες υλικές μονάδες του Ηλιακού Συστήματος.²

2.3 Κρόνος

Ο Κρόνος αποτελεί τον έκτο κατά σειρά σε απόσταση από τον Ήλιο πλανήτη και το δεύτερο, σε μέγεθος στο ηλιακό μας σύστημα, μετά τον Δία. Το όνομα του προέρχεται από την Ελληνική μυθολογία, ενώ η λατινική ονομασία του, Saturn, προέρχεται από την Ρωμαϊκή μυθολογία. Ο Κρόνος ήταν ο πιο απομακρυσμένος από τους 5 γνωστούς πλανήτες στην αρχαία Ελλάδα. Η πρώτη παρατήρηση του Κρόνου έγινε το 1610, από το Galileo Galilei με την χρήση τηλεσκοπίου. Το 1659 ο Christiaan Huygens χρησιμοποιώντας ένα ισχυρότερο τηλεσκόπιο πρότεινε την ύπαρξη ενός δακτυλίου γύρω από τον πλανήτη, ενώ το 1675 ο Jean-Dominique Cassini ανακάλυψε την ύπαρξη 2 διαφορετικών δακτυλίων, που πλέον φέρουν την ονομασία δακτύλιος Α και Β. Η απόστασή του από τον Ήλιο είναι 1.430×10^6 km, ενώ η αντίστοιχη της Γης από το Άστρο του Ηλιακού μας συστήματος είναι 149×10^6 km. Αυτή είναι η βασική αιτία που οι θερμοκρασίες που επικρατούν στον Κρόνο είναι πολύ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στη Γη. Συγκεκριμένα, η μέση θερμοκρασία στην επιφάνεια του Κρόνου είναι 95 K, ενώ στην Γη το φυσικό φαινόμενο του Θερμοκηπίου την καθιστά 287.15 K. Επιπρόσθετα, η περιστροφή του γύρω από τον άξονά του διαρκεί 10.7 γήινες ώρες, ενώ μια πλήρη περιφορά του γύρω από τον Ήλιο διαρκεί 29.5 γήινα έτη. Όσον αφορά στη μάζα του Κρόνου, συγκριτικά με την αντίστοιχη της γης, είναι 95.2 φορές σχεδόν μεγαλύτερη ενώ ο όγκος, περίπου 764 φορές. Τέλος, το μαγνητικό του πεδίο είναι 578 φορές ισχυρότερο από αυτό της

Ηλιακό Σύστημα

Γης και παρά το μέγεθός του, είναι ο αραιότερος από όλους του πλανήτες, καθώς η πυκνότητά του είναι 0.69 g/cm^3 .

Τα δομικά συστατικά της ατμόσφαιρας του Κρόνου τα συνθέτουν το H_2 , σε ποσοστό 96.3% και το He που αποτελεί το 0.34% της συνολικής ατμόσφαιρας. Σε μικρότερα επίπεδα συγκεντρώσεων υπάρχουν CH_4 , PH_3 , C_2H_2 , C_2H_6 , καθώς και CH_3D . Ο Κρόνος έχει 62 δορυφόρους, με μεγαλύτερο τον Τιτάνα, ο οποίος αποτελεί τον μοναδικό με πυκνή ατμόσφαιρα. Τόσο ο Κρόνος, όσο και οι υπόλοιποι μεγάλοι εξωτερικοί πλανήτες περιβάλλονται από δακτυλίους. Η διαφορά εντούτοις είναι ότι στον Κρόνο το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα εντυπωσιακό, καθώς γύρω του περιστρέφονται με διαφορετικές ταχύτητες χιλιάδες δακτύλιοι. Στη σύστασή τους δομούνται από σκόνη, παγωμένο νερό και βράχους και διαγράφουν ταυτόχρονα τροχιές γύρω από τον Κρόνο. Η προέλευση των δακτυλίων δεν είναι πλήρως γνωστή. Η επικρατούσα θεωρία είναι ότι συντίθενται από κομμάτια κομητών, αστεροειδών ή θραύσματα δορυφόρων, που καταστράφηκαν πριν πλησιάσουν τον Κρόνο. Οι πιο γνωστοί και ευκρινέστερα ορατοί δακτύλιοι είναι οι A, B και C. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρατήρηση του Κρόνου μπορεί να γίνει και με ένα σχετικά απλό τηλεσκόπιο, ενώ η ύπαρξη ενός τόσο μεγάλου αριθμού δακτυλίων τον καθιστά ως ένα από τα πιο εντυπωσιακά σώματα στον ουρανό.^{2,3,4}

Κεφάλαιο II – Βιβλιογραφία

Βιβλιογραφία

¹Βαλαβανίδης, Αθ.; Βλαχογιάννη, Θ.; Αθήνα: Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα, 1^η Έκδοση, 2011 **“Οι χημικές ενώσεις που δημιούργησαν τη ζωή στον πλανήτη Γη – από την προ-βιοτική χημεία στους πρώτους αερόβιους οργανισμούς”**

²Χαλκιά, Κ.; Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1^η Έκδοση 2006

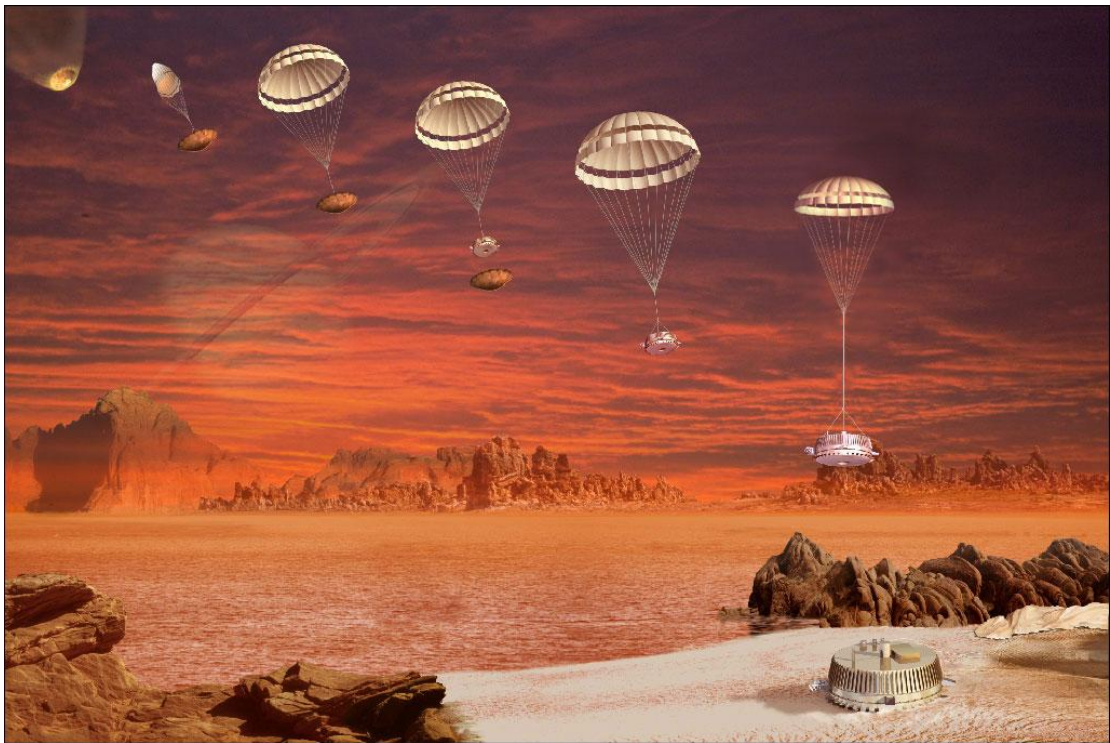
“Το Ηλιακό σύστημα μέσα στο σύμπαν – Η διαδρομή από την επιστημονική στην σχολική γνώση”

³www.nasa.gov

⁴Richard, P. W.; New York: Oxford University Press, 2^η Edition 1991

“Chemistry of atmospheres”

Κεφάλαιο ΙΙΙ



Τιτάνας

3.1 Τιτάνας

Ο Τιτάνας ανακαλύφθηκε την άνοιξη (25 Μαρτίου) του 1655 από τον Ολλανδό επιστήμονα Christian Huygens και πήρε το όνομα του από την Ελληνική μυθολογία (οι Τιτάνες ήταν τα αδέρφια του Κρόνου) γιατί ο Huygens πίστευε ότι ο Τιτάνας ήταν ο μεγαλύτερος δορυφόρος του ηλιακού μας συστήματος. Σήμερα είναι γνωστό ότι ο Τιτάνας είναι ο μεγαλύτερος δορυφόρος του Κρόνου και το δεύτερο μεγαλύτερο φεγγάρι του ηλιακού μας συστήματος, μετά τον Γανυμήδη του Δία, και το μέγεθος του είναι μεγαλύτερο ακόμα και από τον πλανήτη Ερμή. Επίσης, είναι ο μοναδικός δορυφόρος με τόσο πυκνή ατμόσφαιρα, πλούσια σε N₂. Η επιφανειακή του πίεση είναι 1.5 Bar, ενώ η θερμοκρασία που επικρατεί στην επιφάνεια του είναι πολύ χαμηλή, περί των 95 K καθιστώντας την παρουσία νερού, στην υγρή του μορφή, ανέφικτη. Η περιστροφή του γύρω από τον Ήλιο διαρκεί 29.5 έτη, ενώ η περιστροφή του γύρω από τον Κρόνο διαρκεί 15 ημέρες και 22 ώρες. Περιστρέφεται γύρω από τον Κρόνο ελαφρώς ελλειπτικά, με εκκεντρότητα 0.0292, που σημαίνει ότι η απόσταση του από τον Κρόνο μεταβάλλεται περίπου ±3%. Αποτέλεσμα της εκκεντρότητάς του είναι ότι ο χειμώνας στο βόρειο ημισφαίριο είναι βραχύτερος σε σχέση με το νότιο ημισφαίριο, κατά 416 γήινες ημέρες. Στον πίνακα 3.1 παρατίθενται, συγκριτικά, διάφορες φυσικές παράμετροι του Τιτάνα και της Γης.^{1,2,3,4,5}

Πίνακας 3.1— Φυσικές Παράμετροι Τιτάνα και Γης

| ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ | ΤΙΤΑΝΑΣ | ΓΗ |
|------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Μάζα | 1.346×10^{23} kg | 5.98×10^{24} kg |
| Ακτίνα | 2575 km | 6371 km |
| Απόσταση από τον Ήλιο | 9546 AU | 1 AU |
| Περιστροφή γύρω από τον Ήλιο | 29.5 έτη | 1 έτος |
| Μέση πυκνότητα | 1.88 g/cm ³ | 5.515 g/cm ³ |
| Εκκεντρότητα | 0.0292 | 0.17 |
| Ταχύτητα διαφυγής | 2.65 km/s | 11.2 km/s |
| Γωνία στρέψης άξονα | 27 ⁰ | 23.5 ⁰ |
| Ενέργεια από τον Ήλιο | 15 W/m ² | 1366 W/m ² |

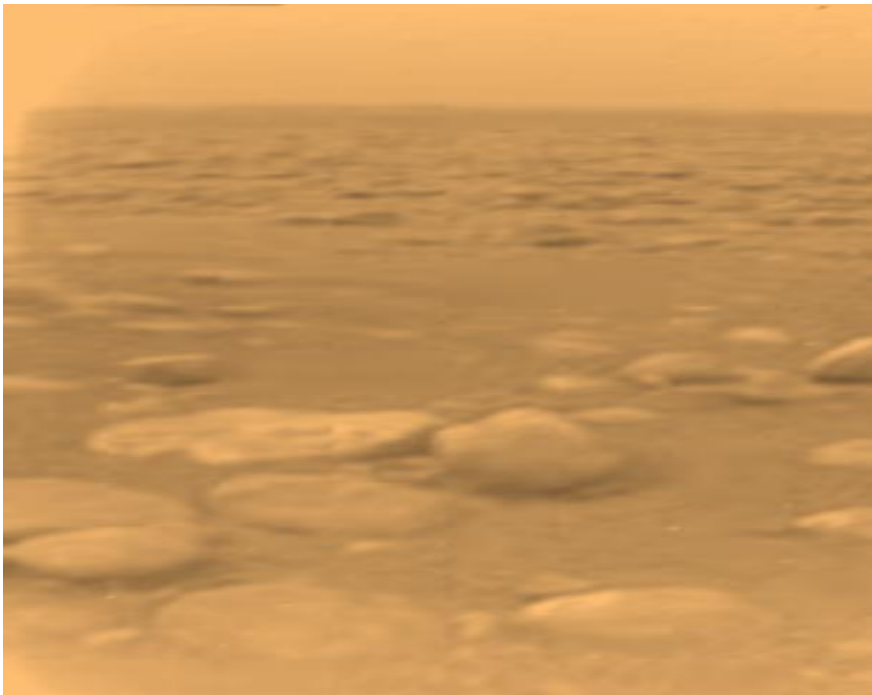
3.2 Η Ατμόσφαιρα του Τιτάνα

Όπως προαναφέρθηκε, ο Τιτάνας είναι ο μοναδικός δορυφόρος του ηλιακού μας συστήματος με τόσο πυκνή ατμόσφαιρα και μαζί με την Αφροδίτη, τον Άρη και την Γη συνιστούν τα ουράνια σώματα με την μεγαλύτερη πυκνότητα στο ηλιακό μας σύστημα. Λόγο της μικρής βαρύτητας του Τιτάνα, η ατμόσφαιρα του έχει την δυνατότητα να εκτείνεται σε πολύ μεγάλα ύψη από την επιφάνεια του. Η ύπαρξη ατμόσφαιρας στον Τιτάνα αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Kuiper (1944), ο οποίος ανίχνευσε την απορρόφηση του μεθανίου στο φάσμα του εγγύς υπερύθρου.⁶ Η διαμέριση της ατμόσφαιράς του, σε αντιστοιχία με αυτή της Γης συντελείται με γνώμονα την θερμοκρασιακή τάση. Τα τέσσερα στρώματα κατά σειρά εγγύτητας στην επιφάνειά του είναι τα εξής: α. Τροπόσφαιρα (0 – 43 km, T: 93 – 71 K), β. Στρατόσφαιρα (43 – 300 km, T: 71 – 178 K), γ. Μεσόσφαιρα (300 – 565 km, T: 178 – 135 K) και δ. Θερμόσφαιρα (> 565km, T: 71 – 178 K).⁴ Η ατμόσφαιρα του αποτελείται κυρίως από N₂, σε αναλογία 90-98%, CH₄ σε αναλογία 0.5-4%, H₂ σε ποσοστό 0.1%, Ar 40 ppm, CO₂, CO, καθώς και από ένα πλήθος υδρογοναθράκων (C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈) και νιτριλίων (HCN, HC₃N, C₂N₂) σε μικρή αφθονία.^{4,7,8,9} Αξίζει να επισημανθεί ότι η φυσική αφθονία των συστατικών της Ατμόσφαιρας του Τιτάνα δεν είναι σταθερή, αλλά μεταβάλλεται ανάλογα με το υψόμετρο. Η ισχυρή απορρόφηση του CH₄ στην περιοχή του υπερύθρου, το καθιστά το φυσικό θερμοκηπιακό αέριο της ατμόσφαιρας του Τιτάνα προσαυξάνοντας τη θερμοκρασία στην επιφάνειά του κατά 10K, από 85 K εν τη απουσία του, στους 95 K.² Η ιδιότητα - ταυτότητα ωστόσο της Ατμόσφαιρας του Τιτάνα είναι η ιώδης πυκνή ομίχλη που τον περιβάλλει. Το κύριο τμήμα της ομίχλης εμφανίζεται στην στρατόσφαιρα, χαμηλότερα των 200 km και διαχωρίζεται διακριτά από τα λεπτότερο τμήμα, που εμφανίζεται σε υψόμετρο 300 – 350 km. Η δομική σύσταση της ομίχλης είναι οργανικά στερεά σωματίδια, των οποίων η σύνθεση θεωρείται ότι ξεκινάει στην ανώτερη ατμόσφαιρα.⁴

Τιτάνας

3.3 Η Επιφάνεια του Τιτάνα

Η επιφάνεια του Τιτάνα αποτελείται κυρίως από ένα μείγμα βράχων, πλούσιων σε πυρίτιο, και παγωμένο νερό, αναμειγμένο με αμμωνία και μεθάνιο. Επίσης, ένα μεγάλο μέρος της επιφάνειας του Τιτάνα, λόγω καθίζησης των αερολυμάτων της ατμόσφαιρας του, καλύπτεται από στερεά οργανικά πολυμερή πλούσια σε άζωτο. Στην εικόνα (Εικ.3.1) φαίνεται η επιφάνεια του Τιτάνα από την περιοχή στην οποία προσεδάφιστηκε το διαστημικό όχημα εξερεύνησης Huygens. Το πλάτος των "βράχων", που φαίνονται στο σχήμα κυμαίνεται μεταξύ 10 - 15 cm και πιστεύεται ότι το κύριο δομικό συστατικό τους είναι το παγωμένο νερό, ενώ επιφανειακά έχουν επικαλυφθεί από σκούρους υδρογονάνθρακες. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν κοιλάδες, πεδιάδες, χαράδρες, λόφοι, σπήλαια, λίμνες, διακλαδώσεις ποταμών και ηφαίστεια. Μία επιπρόσθετη ομοιότητα του Τιτάνα με τη Γήινη επιφάνεια είναι οι τεκτονικές πλάκες και η ιζηματογενής δραστηριότητα που παρατηρήθηκαν. Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της επιφάνειας του Τιτάνα είναι το μεγάλο πλήθος λιμνών υδρογοναθράκων, αιθανίου και μεθανίου, οι οποίες αποτελούν και την βασική πηγή τροφοδότησης της ατμόσφαιράς του, με μεθάνιο. Η μεγαλύτερη κατανομή των λιμνών αυτών εντοπίζεται στους πόλους με την πλειονότητά τους να βρίσκονται στον Νότιο Πόλο.^{2,3,4,7}



Εικόνα 3.1 Η επιφάνεια του Τιτάνα όπως φωτογραφήθηκε από το διαστημικό όχημα εξερεύνησης Huygens Probe (ESA)

3.4 Το CH₄ στον Τιτάνα

Η παρουσία του CH₄, τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο και στην επιφάνεια του Τιτάνα, έχει επιδράσει σημαντικά στην εξέλιξη του πλανήτη. Το μεθάνιο, λόγω των θερμοκρασιών που επικρατούν στον Τιτάνα, αλληλομετατρέπεται και εμφανίζεται και με τις τρεις μορφές του, στερεό, υγρό και αέριο. Ο ρόλος του ομοιάζει με αυτόν του νερού στη Γη και στη διάρκεια του βίο- γεωχημικού του κύκλου μεταφέρει ενέργεια και ύλη από την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια του δορυφόρου του Κρόνου. Εντούτοις, ο κύκλος του μεθανίου και οι διεργασίες που συντελούνται δεν είναι πλήρως γνωστές. Όπως προαναφέρθηκε, ως κύρια τροφοδοτική πηγή CH₄ στην ατμόσφαιρα θεωρούνται οι λίμνες μεθανίου και αιθανίου, ενώ συγχρόνως αποτελούν και την βασική δεξαμενή του. Αυτός είναι και ο λόγος, που η διάσπασή του, μέσω φωτόλυσης στην Ατμόσφαιρα, δεν επηρεάζει τη φυσική του αφθονία, καθώς η εξάτμισή του από τις τεράστιες αποθεματικές δεξαμενές του, υπό τις συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλής πίεσης που επικρατούν στον Τιτάνα, την καθιστά πρακτικά αμετάβλητη. Σε αντιστοιχία με τα φαινόμενα που παρατηρούνται στη Γη, στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα σχηματίζονται επίσης σύννεφα, αλλά το δομικό συστατικό τους είναι το CH₄, παρουσία N₂, και όχι το H₂O. Ο σχηματισμός τους συντελείται σε υψόμετρα από 5 έως 25 km και καλύπτουν το 9% του πλανήτη. Σε υψόμετρο 15 km από την επιφάνεια του Δορυφόρου του Κρόνου, όπου η θερμοκρασία κυμαίνεται περί των 80 K, το CH₄ μεταπίπτει από τη υγρή στην στερεή του κατάσταση, με αποτέλεσμα τα σύννεφα στην περιοχή εκεί να αποτελούνται κυρίως από πάγο. Το μέγεθος των σωματιδίων που σχηματίζονται είναι καθοριστικό για την αλληλεπίδραση των σύννεφων με την ηλιακή ακτινοβολία που εισέρχεται στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα, καθώς τα μικρά σωματίδια (<20 μm), σε αντίθεση με τα μεγαλύτερα, απορροφούν αποτελεσματικά την ηλιακή ακτινοβολία. Εντούτοις, το φαινόμενο της εμφάνισης σύννεφων είναι σποραδικό, με αποτέλεσμα η επίδρασή τους στο ενεργειακό ισοζύγιο και στην αλλαγή της θερμοκρασίας του Τιτάνα να είναι αμελητέα, συγκριτικά με την αντίστοιχη επίδραση των σύννεφων στην Γήινη ατμόσφαιρα. Η παρουσία του CH₄ στον Τιτάνα είναι επίσης καθοριστική για τη χημεία της ατμόσφαιράς του. Η ισχυρή ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στο αέριο περίβλημά του, καθώς επίσης και τα φορτισμένα σωματίδια που εισέρχονται από την μαγνητόσφαιρα του Κρόνου, διασπών τόσο το μεθάνιο όσο και το άζωτο εκκινώντας συγχρόνως μία σειρά διεργασιών πολυμερισμού, που επιφέρουν το σχηματισμό

Τιτάνας

οργανικών σωματιδίων μεγάλου μοριακού βάρους, γνωστά ως Θολίνες. Ο ακριβής μηχανισμός των διεργασιών αυτών δεν είναι πλήρως γνωστός σήμερα. Αυτές οι οργανικές πολυμερικές ενώσεις που σχηματίζονται ωστόσο δημιουργούν ένα ομιχλώδες περίβλημα προσδίδοντας στον Τιτάνα το χαρακτηριστικό του γνώρισμα, δηλαδή το ιώδες “κέλυφος” του. Τέλος, τα σύννεφα CH₄ στις χαμηλότερες περιοχές της ατμόσφαιρας του Τιτάνα επιφέρουν δι-ηλεκτρικές εκκενώσεις και συνιστούν μια επιπρόσθετη πηγή ενέργειας που εκτιμάται ότι μπορεί να είναι εν δυνάμει υπεύθυνη για το σχηματισμό θολινών σε χαμηλότερα υψόμετρα.^{2,4}

Βιβλιογραφία

¹Lorenz, R.; Mitton, J.; Cambridge: University Press Cambridge 1^η Edition 2002 **"Lifting Titan's Veil exploring the giant moon of Saturn"**

²Woodruff, T. S. III; Baros, A. J.; New York: Cambridge University Press, 1^η Edition 2007 **"Planets and life the emerging of astrobiology"**

³Boutron, F. C.; Les Ulis: Les Editions De Physique, 2^η Edition **"Physics and chemistry of the atmospheres of the earth and others objects of the solar system"**

⁴Tokano, T.; Cologne: Institute of Geophysics and Meteorology at the University of Cologne, 1^η Edition 2000 **"Simulation of Titan's atmosphere by a general circulation model"**

⁵Raulin, F.; **"Astrobiology and habitability of Titan"** Space Science Reviews. 2008, 135, 37– 48

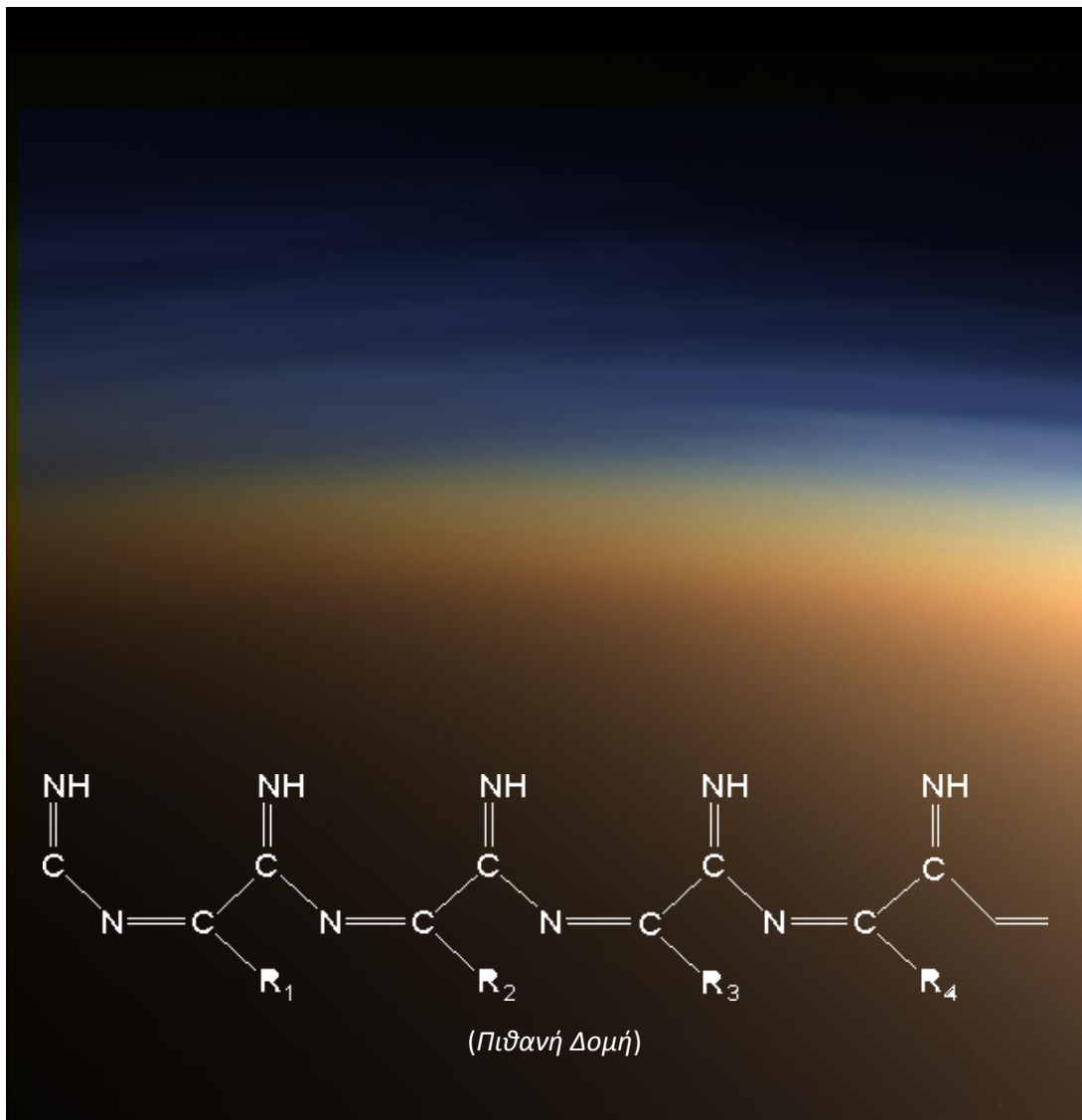
⁶Coll, P.; *et al.*, **"Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase"** Planetary and Space Science,; 1999, 47, 1331– 1340

⁷Brown, H. R.; Lebreton, J.-P.; Hunter Waite, J.; New York: 1st edition Springer 2009 **"Titan from Cassini-Huygens"**

⁸Richard, P. W.; New York: Oxford University Press, 2^η Edition 1991 **"Chemistry of atmospheres"**

⁹Clarke, W. D.; Ferris, P. J.; **"Chemical evolution on Titan: Comparisons to the prebiotic Earth"** Origins of life and evolution of the biosphere 1997, 27, 225 – 248

Κεφάλαιο IV



Φωτογραφία της Ανώτερης Ατμόσφαιρας του Τιτάνα όπως λήφθηκε στα πλαίσια της Αποστολής European Space Agency (ESA) Mission, 2004.

(URL: www.esa.int/esaSC/SEMLW7LKKSE_index_1.html)

4.1 Οργανικά Μακρομόρια - Θολίνες

4.1 Οργανικά Μακρομόρια — Θολίνες

Τα κύρια συστατικά της ατμόσφαιρας του Τιτάνα τα συνιστούν το N_2 , το CH_4 και ένα μεγάλο πλήθος αερολυμάτων, που είναι υπεύθυνα για την ιώδη ομίχλη που τον περιβάλλει. Το θολό περίβλημα του δορυφόρου του Κρόνου χωρίζεται σε δύο στρώματα: το πλησιέστερο και ευρύτερο στρώμα εντοπίζεται στα 200 km από την επιφάνεια του Τιτάνα, ενώ το δεύτερο και λεπτότερο βρίσκεται στην περιοχή μεταξύ 300 – 350 km. Τα αερολύματα, που είναι υπεύθυνα για την ομίχλη επηρεάζουν τις ιδιότητες και την εξέλιξη του Τιτάνα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η επίδραση τους στο ενεργειακό ισοζύγιο, καθώς απορροφούν το 40% της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ αντανακλούν αντίστοιχα το 30% καθορίζοντας τη θερμοκρασία του. Συνεπώς, η δράση τους είναι αντίθετη προς τα θερμοκηπιακά αέρια, ψύχοντας την τροπόσφαιρα κατά 9 K, θερμαίνοντας συγχρόνως την στρατόσφαιρα. Όσον αφορά στη διεργασία της απορρόφησης, η δράση των αερολυμάτων στον Τιτάνα ομοιάζει με αυτή του στρατοσφαιρικού όζοντος στην ατμόσφαιρα της Γης. Το ομιχλώδες περίβλημα του Τιτάνα συνίσταται από οργανικά στερεά σωματίδια, η σύνθεση των οποίων, κατά την επικρατέστερη κατά το παρόν θεώρηση, ξεκινάει στην ανώτερη ατμόσφαιρα, ενώ ακολούθως μέσω διάχυσης ή υπό την επίδραση της βαρύτητας κατακρημνίζονται στην επιφάνεια του Τιτάνα.¹

Παρά το έντονο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τα αερολύματα του Τιτάνα και τις στοχευμένες διαστημικές αποστολές και παρατηρήσεις από την Γη, οι διαθέσιμες πληροφορίες εξακολουθούν να είναι ελάχιστες. Τα υπάρχοντα δεδομένα αφορούν κυρίως στην κατανομή τους, στο μέγεθος και σε ορισμένες από τις οπτικές ιδιότητες τους. Οι πληροφορίες όμως για την χημική τους δομή και το φυσικό – χημικό μηχανισμό σύνθεσης τους είναι εξαιρετικά περιορισμένες και αποτελούν το τρέχον πεδίο ενδιαφέροντος της Παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας. Στα συγκεκριμένα πλαίσια και προκειμένου να διερευνηθεί η χημεία που λαμβάνει χώρα στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα, ερευνητικές ομάδες, ανά τον κόσμο, σχεδιάζουν και υλοποιούν πειράματα προσομοίωσης των ατμοσφαιρικών συνθηκών που επικρατούν στον Τιτάνα, ώστε να μελετήσουν εντός του εργαστηρίου και με τα διαθέσιμα τεχνολογικά μέσα, τις διεργασίες σχηματισμού των οργανικών πολυμερών, λεπτομερώς και με το μικρότερο δυνατό κόστος. Τα οργανικά αερολύματα που συντίθεται στο εργαστήριο αποτελούν τα χημικά ανάλογα των αντιστοίχων που σχηματίζονται στον Τιτάνα και έχουν καθιερωθεί με την εμπειρική ονομασία *θολίνες*.

4.2 Μηχανισμός Σύνθεσης Θολινών στον Τιτάνα

Όπως προαναφέρθηκε η προέλευση της λέξης είναι Ελληνική και ως ονομασία πρωτοχρησιμοποιήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Sagan (Sagan Khare 1979), όταν προσπαθώντας να παρατηρήσει τον Τιτάνα από την Γη τον “ενοχλούσε” ένα ομιχλώδες πέπλο.^{2,3,4}

Παρά το γεγονός ότι τα τελευταία 30 χρόνια έχουν συντελεστεί πολλές πειραματικές απόπειρες να συντεθούν και να ταυτοποιηθεί η ακριβής μοριακή δομή των θολινών, η χημική τους σύσταση εξακολουθεί να είναι άγνωστη, ενώ η συσχέτισή της με πιθανούς μηχανισμούς σύνθεσης βρίσκεται ακόμα σε εξαιρετικά πρώιμα στάδια. Οι θολίνες είναι οργανικά στερεά μακρομόρια, μεγάλου μοριακού βάρους και τις δομικές τους μονάδες τις αποτελούν άτομα άνθρακα, υδρογόνου και αζώτου. Σε μοριακό επίπεδο αποτελούνται από μια ποικιλία υδρογοναθράκων, αζωτούχων ενώσεων, καθώς και αρωματικών και έτερο-αρωματικών μορίων. Οι θολίνες, ανάλογα με το υψόμετρο στο οποίο δημιουργούνται έχουν διαφορετικές χημικές και οπτικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, η αφθονία και το μέγεθος των αρωματικών ενώσεων στην ομίχλη του Τιτάνα επηρεάζουν τις οπτικές ιδιότητές της, καθώς οι αρωματικές ενώσεις απορροφούν την UV/VIS ακτινοβολία πιο αποτελεσματικά από τους αλειφατικούς υδρογονάθρακες. Μία επιπλέον καθοριστική παράμετρος για την αφθονία των αρωματικών ενώσεων είναι η πίεση, η ελάττωση της οποίας ευνοεί το σχηματισμό τους, κατά τη διεργασία σύνθεσής τους. Οι τρέχουσες πειραματικές πληροφορίες έχουν καταδείξει ότι η χημική δομή των θολινών μεταβάλλεται ανάλογα με τις επικρατούσες ατμοσφαιρικές συνθήκες (πίεση, θερμοκρασία, αρχικό μείγμα) και συνεπώς η ενδεδειγμένη εργαστηριακή τους μελέτη θα συνδράμει σημαντικά στη συσχέτιση τόσο της αφθονίας όσο και της χημικής δομής των θολινών, στα διάφορα στρώματα της ατμόσφαιρας του Τιτάνα.⁵

4.2 Μηχανισμός Σύνθεσης Θολινών στην Ατμόσφαιρα του Τιτάνα

Ο Τιτάνας, όπως και η Γη, αποτελεί έναν μεγάλο φωτοχημικό αντιδραστήρα, που από τις διεργασίες που συμβαίνουν στο “εσωτερικό” του, ξεχωρίζει και εντυπωσιάζει ο σχηματισμός του θολού πέπλου, που τον περιβάλλει. Στην ανώτερη ατμόσφαιρά του, η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και οι συγκρούσεις με φορτισμένα σωματίδια από την μαγνητόσφαιρα του Κρόνου, οδηγούν, μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού, στην μετατροπή των κυριότερων συστατικών της ατμόσφαιρας (N_2 και CH_4) σε μεγάλο μοριακού βάρους οργανικά μόρια

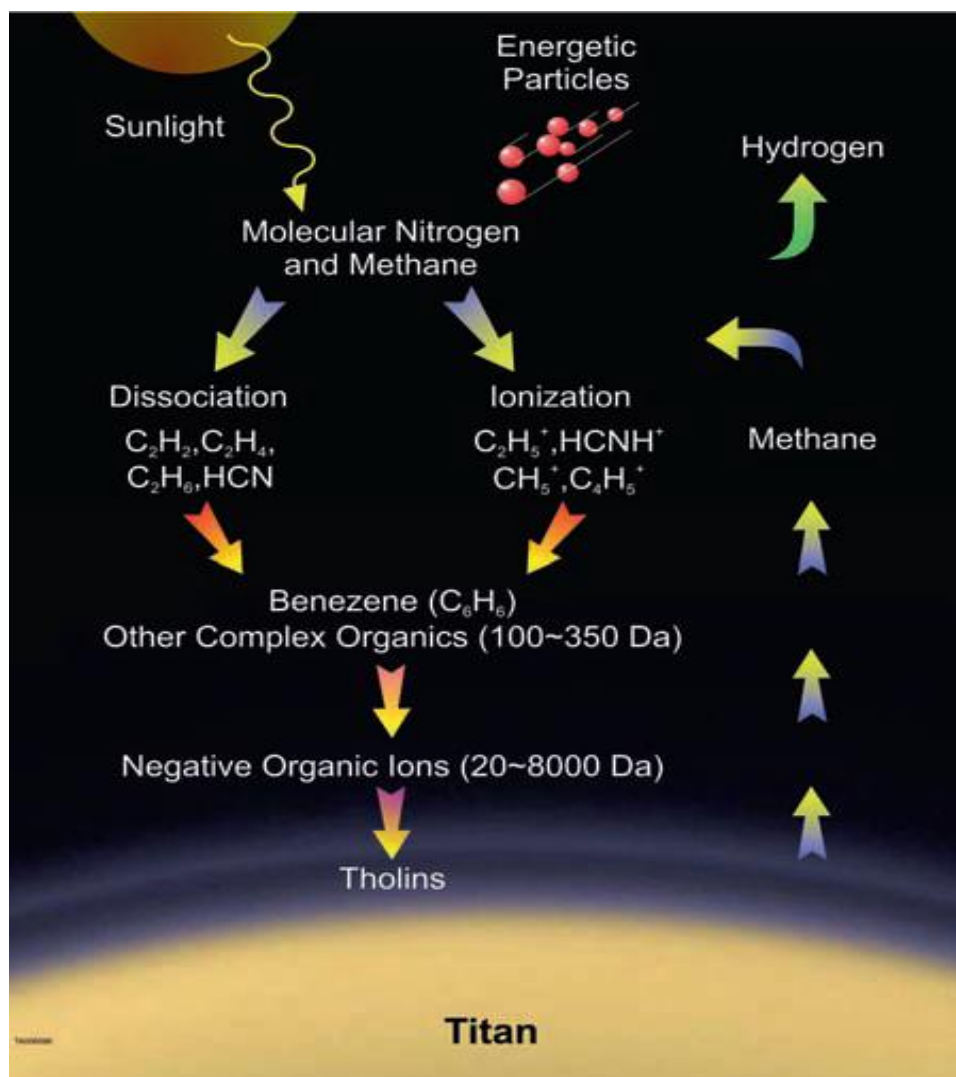
4.2 Μηχανισμός Σύνθεσης Θολινών στον Τιτάνα

συνθέτοντας την ιώδη ομίχλη. Τα μονοπάτια για την σύνθεση των αερολυμάτων του Τιτάνα δεν έχουν αποκρυπτογραφηθεί πλήρως, καθώς η άμεση περισυλλογή πληροφοριών από ένα ουράνιο σώμα, σε τόσο μεγάλη απόσταση από την Γη, αποτελεί εξαιρετικά δύσκολο εγχείρημα. Όπως προκύπτει ωστόσο από τη σύνθεση των δεδομένων των διαστημικών αποστολών και των εργαστηριακών πειραμάτων, η ομίχλη είναι το φωτοχημικό προϊόν της αλληλεπίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας με υδρογονάνθρακες και νιτρώλια και αποτελείται από τριών ειδών μακρομόρια, α) πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, β) πολυμερή με βάση το ακετυλένιο και το κυανο-ακετυλένιο και γ) πολυμερή με βάση το υδροκυάνιο και άλλα νιτρώλια.^{6,7,8}

Παρά το γεγονός ότι στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα εισέρχεται ακτινοβολία από ένα πλήθος πηγών ενέργειας, τις πιο αποτελεσματικές για τις φωτοχημικές διεργασίες που συντελούνται εκτιμάται ότι την αποτελούν η UV ηλιακή ακτινοβολία, καθώς και τα πεδία από τα φορτισμένα σωματίδια με τα οποία τροφοδοτείται από την μαγνητόσφαιρα του Κρόνου.⁸ Μεταξύ των δύο, εκτιμάται, ότι η UV ακτινοβολία κυριαρχεί και είναι η καθοριστική μορφή ενέργειας που εκκινεί τις αντιδράσεις που οδηγούν στον σχηματισμό της ομίχλης. Ο τρόπος δράσης όμως της ηλιακής ακτινοβολίας είναι εξαιρετικά περίπλοκος, καθώς φωτόνια διαφορετικού μήκους κύματος διαπερνούν διαφορετικά επίπεδα στην ατμόσφαιρα, ανάλογα με τη χημική σύσταση του κάθε στρώματος, με αποτέλεσμα τα φωτόνια μικρότερης ενέργειας να εισχωρούν βαθύτερα και να αλληλεπιδρούν με σχετικά μεγάλα μόρια, ενώ τα μικρότερου μήκους κύματος απορροφούνται σε μεγαλύτερα ύψη και επιδρούν με μικρότερα μόρια.

Ο επικρατέστερος πιθανός μηχανισμός σύνθεσης θολινών στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα φαίνεται στην εικόνα (Εικ. 4.1). Αρχικά τα αέρια N_2 και CH_4 , υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας ή/και μέσω συγκρούσεων με φορτισμένα σωματίδια προερχόμενα από την μαγνητόσφαιρα του Κρόνου, διασπώνται ή ιονίζονται και σχηματίζουν αιθυλένιο, αιθάνιο, ακετυλένιο, υδροκυάνιο και μικρά θετικά ιόντα. Στη συνέχεια, μέσω πολυμερισμού σχηματίζεται βενζόλιο και άλλα οργανικά μόρια, που με τη σειρά τους και μέσω περαιτέρω πολυμερισμού οδηγούν στη σύνθεση των αερολυμάτων του Τιτάνα. Τέλος, μοριακό υδρογόνο που σχηματίζεται μέσω επανασυνδυασμού ατόμων H, κατόπιν της διάσπασης του CH_4 διαφεύγει προς την ανώτερη ατμόσφαιρα του δορυφόρου.^{6,8,10,11}

4.2 Μηχανισμός Σύνθεσης Θολινών στον Τιτάνα



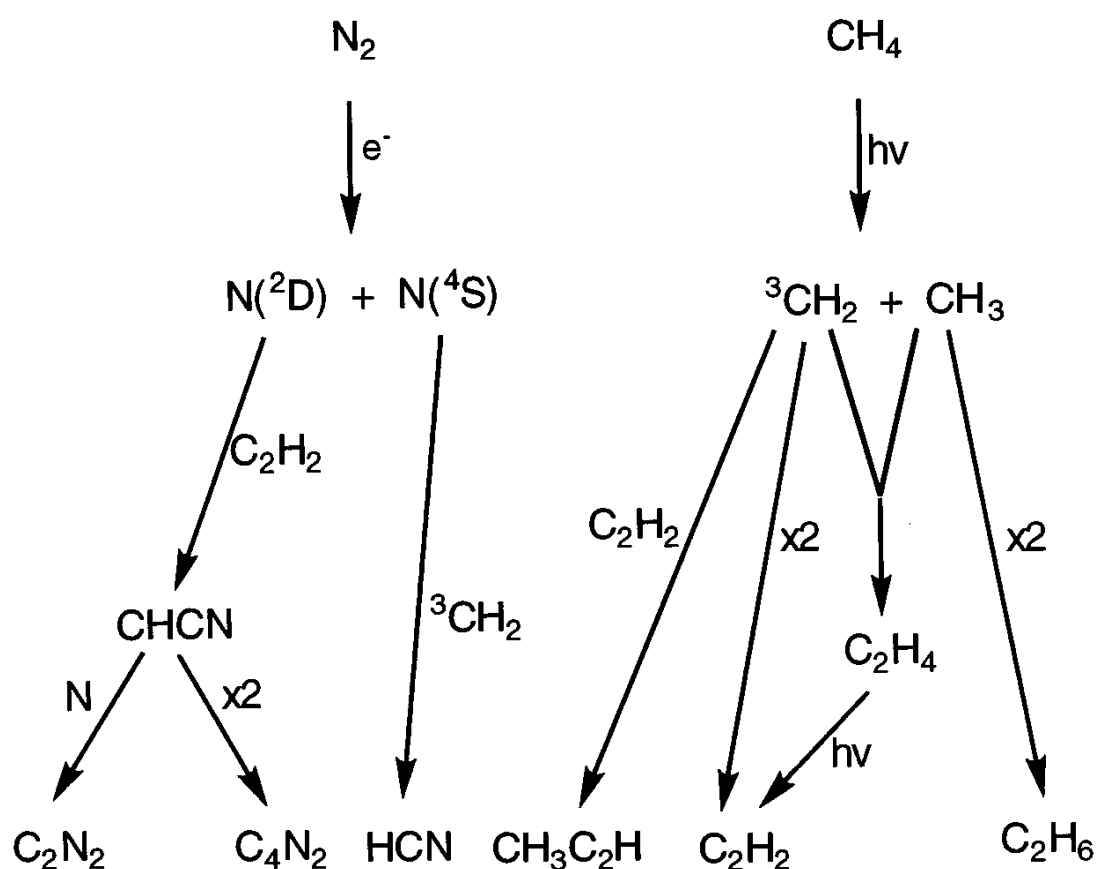
Εικόνα 4.1 Στην εικόνα παρουσιάζεται ένας πιθανός μηχανισμός σύνθεσης θολινών Waite, J. H. et al. *JOURNAL-VOLUME, PAGES* (2007)

Η διεργασία εκκινείται από την διάσπαση των N_2 και CH_4 προς σχηματισμό C_2H_6 , C_2H_2 , HCN , C_2H_4 , C_2N_2 , C_4H_2 και CH_3C_2H , τα οποία στην συνέχεια διαχέονται σε χαμηλότερα υψόμετρα. Ακολούθως, εφόσον φωτοδιασπαστούν, πολυμερίζονται και οδηγούν στον σχηματισμό των αερολυμάτων του Τιτάνα. Ορισμένες από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα παρατίθενται στην εικόνα (Εικ.4.2).

Πρέπει να επισημανθεί ότι η φωτοχημεία του αζώτου ενεργοποιείται μόνο στην ανώτερη ατμόσφαιρα, καθώς η διάσπαση του τριπλού δεσμού του απαιτεί φωτόνια με ενέργεια >9.76 eV (127 nm) και η “ομίχλη” δεν επιτρέπει την είσοδό τους στα χαμηλότερα ατμοσφαιρικά στρώματα. Αντιθέτως, το μεθάνιο απαιτεί ακτινοβολία σε μεγαλύτερα μήκη κύματος 276 nm – χαμηλότερη ενέργεια (>4.5 eV) – με αποτέλεσμα η φωτοχημεία του μεθανίου να ευνοείται τόσο στην ανώτερη, όσο

4.2 Μηχανισμός Σύνθεσης Θολινών στον Τιτάνα

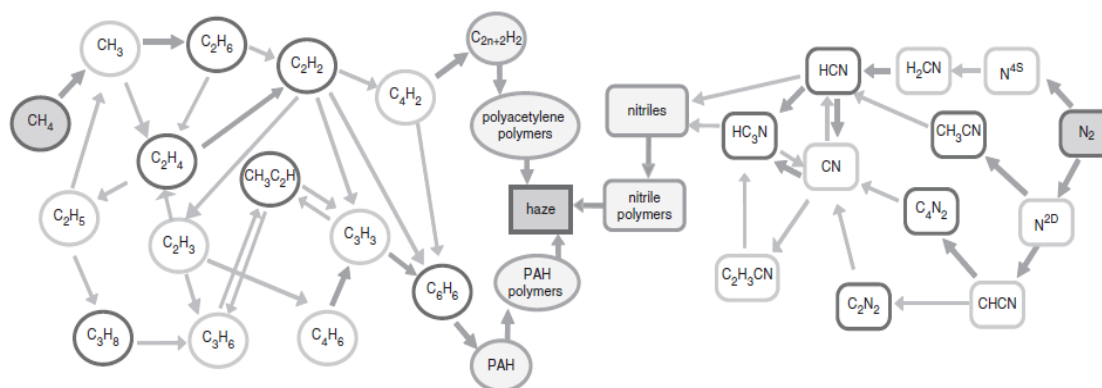
και στην κατώτερη ατμόσφαιρα καθώς η ισχύς της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων με ακτινοβολία μεγαλύτερων μήκων κύματος επιτρέπει τη βαθύτερη διείσδυση της στις ενδότερες στριβάδες της ατμόσφαιρας του Τιτάνα. Το αφθονότερο φωτοχημικό προϊόν του μεθανίου είναι το αιθάνιο, ενώ στην περίπτωση του αζώτου, το υδροκυάνιο. Το βενζόλιο αποτελεί την μικρότερη αρωματική ένωση που σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα και είναι πρόδρομο μόριο ενός μεγάλου αριθμού υδρογοναθράκων που περιέχουν πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάθρακες.⁶



Εικόνα 4.2 Φωτοχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα David, W. C. et al. (1997)

Στην εικόνα (Εικ.4.3) παρατίθενται απλοποιημένα διάφορες φωτοχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα και όπως προαναφέρθηκε οδηγούν στην σύνθεση α) πολύ-κυκλικών αρωματικών υδρογοναθράκων, β) πολυμερών με βάση το ακετυλένιο και το κυανοακετυλένιο και γ) πολυμερών με βάση το υδροκυάνιο και άλλα νιτρίλια.

4.3 Προ-βιοτική Γη και Τιτάνας



Εικόνα 4.3 Στην εικόνα παρουσιάζονται απλοποιημένα οι φωτοχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα *Atreya et al. (2006)*

4.3 Προ-βιοτική Γη και Τιτάνας

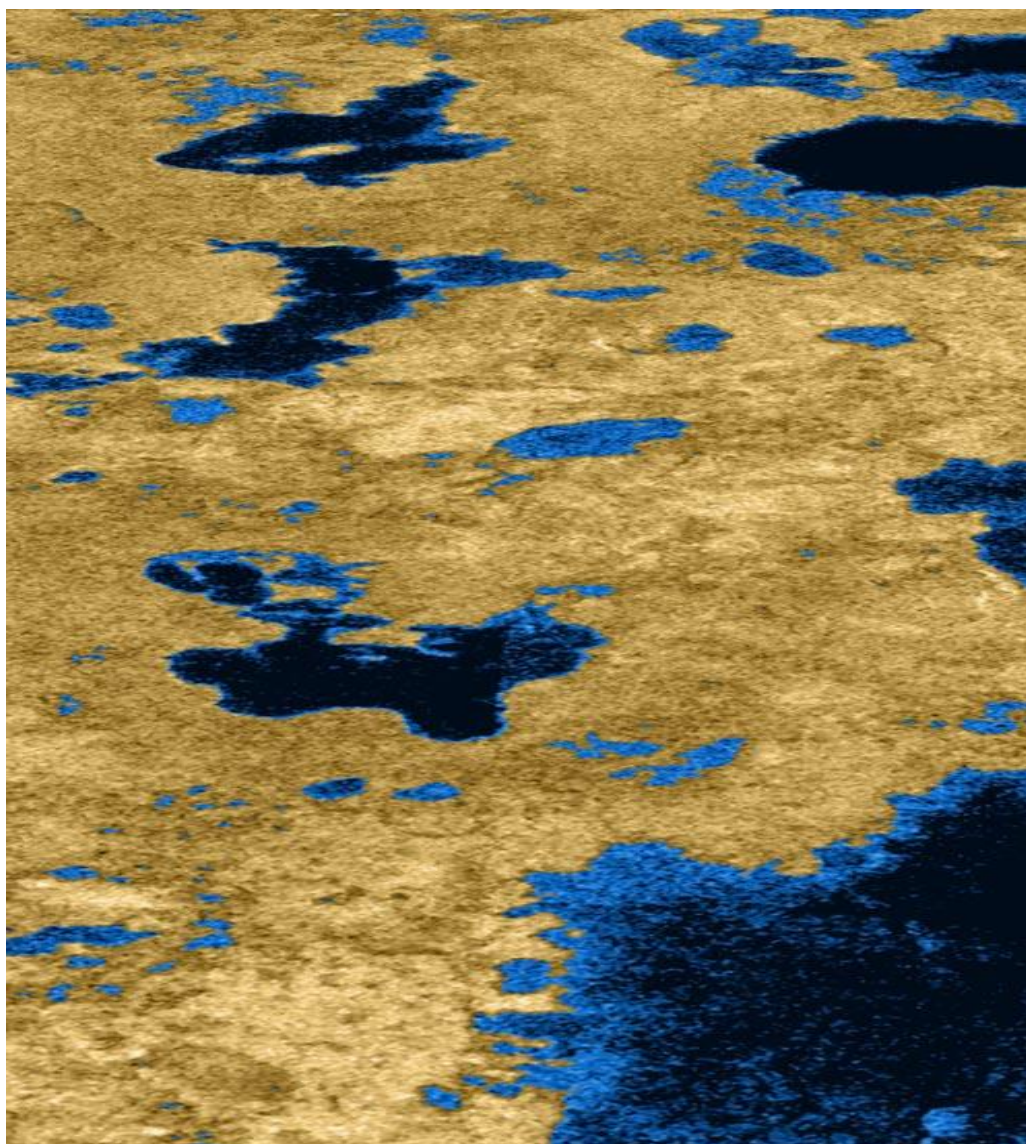
Η Γη ανήκει στους μικρούς εσωτερικούς πλανήτες και βρίσκεται ανάμεσα στην Αφροδίτη και τον Άρη. Η ατμόσφαιρα των τελευταίων αποτελείται κυρίως από CO₂, σε αντίθεση με την ατμόσφαιρα των εξωτερικών πλανητών Δίας, Κρόνος που αποτελείται κυρίως από H₂ και CH₄. Τόσο το μεθάνιο όσο και το διοξείδιο του άνθρακα βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες στην ατμόσφαιρα της σημερινής Γης. Αντίθετα, τα κυρίαρχα αέρια της σημερινής ατμόσφαιρας του Πλανήτη μας είναι το N₂ και το O₂. Η σημερινή τους αφθονία ωστόσο δεν αφορά στην αρχική σύσταση της αλλά σε μεταγενέστερες εκπομπές, κυρίως από βιολογικά συστήματα που αναπτύχθηκαν τα τελευταία 3 δισεκατομμύρια χρόνια.

Η εξέλιξη της Γης, ως δυναμικό σύστημα, είναι μακροχρόνια, συνεχής και συμβαίνει ακόμα και σήμερα, αλλά οι μεταβολές της είναι ηπιότερες. Ωστόσο, το πλέον ενδιαφέρον και συγχρόνως μυστηριώδες πεδίο, το οποίο η επιστήμη καλείται να φωτίσει αφορά στην περίοδο της προ-βιοτικής Γης (πριν τη δημιουργία έμβιων-πολύπλοκων συστημάτων), όπου σωρεία επιστημονικών θεωριών που έχουν αναπτυχθεί αλληλο-αντικρούονται. Οι συνθήκες που επικρατούσαν στην προ-βιοτική Γη παραμένουν σε μεγάλο βαθμό άγνωστες. Εν τούτοις, είναι πλέον τεκμηριωμένα γνωστό ότι η ατμόσφαιρά της ήταν αναγωγική, ενώ το οξειδωτικό οξυγόνο είχε δεσμευθεί σε οξείδια μετάλλων και δεν υπήρχε στην αέρια φάση.

Παρά το γεγονός ότι η Γη αποτελεί ένα από τα πλείστα ουράνια σώματα του Ηλιακού μας συστήματος, εμφανίζει ελάχιστες ομοιότητες με τα περισσότερα από αυτά, είτε πρόκειται για πλανήτες είτε για δορυφόρους αυτών. Εξαιρεση αποτελεί ο

4.3 Προ-βιοτική Γη και Τιτάνας

Τιτάνας, στον οποίο οι επικρατούσες συνθήκες εμφανίζουν ομοιότητες με αυτές που επικρατούσαν στην προ-βιοτική Γη. Ωστόσο, οι σημαντικές ελλείψεις δεδομένων σχετικά με τη σύσταση της ατμόσφαιρας της προ-βιοτικής Γης δυσχεραίνουν σημαντικά την άμεση σύγκριση των δύο ουρανίων σωμάτων. Σε πλήρη αντιστοιχία με τη Γη, η ατμόσφαιρα του Τιτάνα είναι επίσης αναγωγική, ενώ δεν υπάρχουν ενδείξεις για παρουσία οξυγόνου στην αέρια φάση. Ένα επιπρόσθετο κοινό χαρακτηριστικό τους είναι η παρουσία υγρών ουσιών στην επιφάνειά τους. Στην προ-βιοτική Γη είναι γνωστή η ύπαρξη μεγάλων ποσοτήτων υγρού H_2O (παρουσία ωκεανών) και αντίστοιχα στον Τιτάνα έχουμε την παρουσία λιμνών CH_4 και C_2H_6 όπως φαίνονται στην (Εικ.4.4)



Εικόνα 4.4 Λίμνες από την επιφάνεια του Τιτάνα όπως φωτογραφήθηκαν από το δορυφόρο Cassini (ESA) http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2007/12oct_titan/

4.3 Προ-βιοτική Γη και Τιτάνας

Όσον αφορά στη σύσταση της ατμόσφαιρας του Τιτάνα, η κυρίαρχη αέρια ένωση είναι το N_2 , ενώ σε σημαντικά μικρότερη αφθονία υπάρχει CH_4 (0.4 -5 %) και ορισμένες οργανικές ουσίες. Σε αντιστοιχία η ατμόσφαιρα της προ-βιοτικής Γης περιείχε κυρίως N_2 και CO_2 , καθώς επίσης σε μικρότερη αφθονία H_2O , NH_3 , CH_4 και διάφορες οργανικές ουσίες. Η κυρίαρχη παρουσία του N_2 είναι μοναδικό γνώρισμα των δύο αυτών σωμάτων, ενώ πιθανολογείται ότι και στις δύο περιπτώσεις, προήλθε από τη φωτόλυση της NH_3 . Η κύρια πηγή ενέργειας για τις φυσικο-χημικές μεταβολές, τόσο στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα, όσο και της προ-βιοτικής Γης είναι η UV ηλιακή ακτινοβολία. Κοινό γνώρισμα των δύο συγκρινόμενων ουράνιων σωμάτων, επίσης αποτελεί, ότι τα προϊόντα των αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα (υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας) συμπυκνώνονται ή διαλύονται και ακολούθως καθιζάνουν στην επιφάνεια τους. Είναι επίσης γνωστό ότι στην προ-βιοτική Γη πέραν από τον Ήλιο, οι αστραπές τροφοδοτούσαν με ενέργεια την ατμόσφαιρά της, όπως συμβαίνει αντίστοιχα στον Τιτάνα όπου τα φορτισμένα σωματίδια που εισέρχονται από την μαγνητόσφαιρα του Κρόνου δημιουργούν τοπικά ενεργειακά πεδία. Αξίζει να επισημανθεί εν τούτοις, ότι η συνεισφορά των δύο αυτών εναλλακτικών πηγών ενέργειας, στην χρονική εξέλιξη των δυο ουράνιων σωμάτων ήταν σημαντικά μικρότερη, σε σχέση με την αντίστοιχη της UV ακτινοβολίας. Μία επιπρόσθετη ομοιότητα είναι η διασύνδεση της χημείας της ατμόσφαιρας με αυτήν της επιφάνειας των δύο σωμάτων. Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός μεγάλων πολυμερών με την επίδραση της UV ακτινοβολίας επέφερε την περαιτέρω κατακρήμνισή τους και ερχόμενα σε επαφή με υγρό νερό (Γη) ή παγωμένο νερό (Τιτάνας) σχημάτιζαν πολύπλοκα μόρια. Τέλος, μία επιπλέον αντιστοιχία αφορά στον ζωτικό κύκλο του νερού της Γης, κατά τον οποίο το H_2O μετατρέπεται στις τρεις φυσικές του καταστάσεις. Στον Τιτάνα, το ρόλο του νερού τον έχει το μεθάνιο και σε πλήρη αντιστοιχία στον κύκλο του, το CH_4 μετατρέπεται και στις τρεις μορφές του μεταφέροντας ενέργεια και ύλη.^{1,8,9,12,13}

Ο Τιτάνας και η προ-βιοτική Γη εκτός από της ομοιότητες, εμφανίζουν ωστόσο και σημαντικές διαφορές. Η εμφανέστερη από όλες, είναι η διαφορά στη μάζα τους. Η μάζα της Γης είναι ~44 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του Τιτάνα, με αποτέλεσμα η ατμόσφαιρα του δορυφόρου του Κρόνου να εκτείνεται σε πολύ μεγαλύτερα υψόμετρα, εξαιτίας της χαλαρότερης συγκράτησής της. Μία επιπλέον διαφορά είναι η μεγαλύτερη απόσταση του Τιτάνα από τον Ήλιο σε σχέση

4.4 Το Πείραμα των Miller – Urey

με την αντίστοιχη της Γης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η ροή της ακτινοβολίας να είναι μικρότερη προς τον Τιτάνα και η μέση θερμοκρασία στην επιφάνεια του να είναι σημαντικά χαμηλότερη από την αντίστοιχη στη Γη (95 K στον Τιτάνα και 288 K στη Γη, συμπεριλαμβάνοντας την επίδραση του φαινομένου του Θερμοκηπίου και στις δύο περιπτώσεις).

Εν τούτοις, παρά τις υπάρχουσες διαφορές, οι συνθήκες που επικρατούν στον Τιτάνα προσομοιώνουν σε μεγάλο βαθμό αυτές της προ-βιοτικής Γης. Αυτός είναι και ο λόγος που ο δορυφόρος του Κρόνου εμφανίζει μεγάλο άστρο-βιολογικό ενδιαφέρον και μάλιστα, μπορεί να θεωρηθεί ως ένα φυσικό οργανικό εργαστήριο παρόμοιο με του προγονικού περιβάλλοντος της Γης.

4.4 Το Πείραμα των Miller – Urey

Το αντικείμενο διερεύνησης του Harold C.Urey σχετιζόταν με τις συνθήκες που επικρατούσαν στην ατμόσφαιρα της προ-βιοτικής Γης. Είχε προβλέψει μάλιστα, ότι η ατμόσφαιρά της ήταν αναγωγική και ότι τα αέρια που την αποτελούσαν ήταν κυρίως μεθάνιο, αμμωνία, νερό και υδρογόνο. Επίσης θεωρούσε ότι η απαιτούμενη ενέργεια για τις αντιδράσεις που συνέβαιναν στην αέρια φάση προέρχονταν από τους κεραυνούς. Το 1953 δημοσιεύθηκε μια μελέτη των Harold Urey και Stanley Miller, γνωστή ως “*Miller and Urey Experiment*”¹⁴, στην οποία προσπάθησαν να αποδείξουν ότι οι οργανικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν ως βάση για την ζωή δημιουργήθηκαν όταν η ατμόσφαιρα της αποτελούνταν από CH_4 , H_2O , H_2 και NH_3 . Προσπαθώντας να διερευνήσουν τις συνθήκες της προ-βιοτικής Γης σχεδίασαν μια πειραματική διάταξη, προσομοιώνοντας τη Γη με έναν εργαστηριακό φωτοχημικό αντιδραστήρα. Κατόπιν εισαγωγής των αερίων μεθάνιο, αμμωνία υδρογόνο και υγρού νερού, υπέβαλαν το μίγμα σε ηλεκτρικές εκκενώσεις, οι οποίες αντιπροσώπευαν τους κεραυνούς από τις καταιγίδες, που σάρωναν τις εποχές εκείνες τον ουρανό. Η διάρκεια του πειράματος ήταν μια εβδομάδα και παρατηρήθηκε ότι σταδιακά το νερό στην φιάλη άλλαζε χρώμα αποκτώντας ελαφρά ερυθρή χροιά. Κατόπιν της παρόδου μιας ημέρας και στο τέλος της εβδομάδας το νερό έγινε βαθύ κόκκινο και θολό. Οι χημικές ενώσεις υπεύθυνες για την αλλαγή χρώματος ήταν αμινοξέα και για τον χαρακτηρισμό τους χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφία χάρτου. Το δείγμα αναλύθηκε και τα αμινοξέα που προσδιορίστηκαν ήταν η γλυκίνη, η αναλίνη, το ασπαρτικό οξύ, το γλουταμινικό οξύ και η σαρκosίνη. Το πείραμα αυτό αποτέλεσε την πρώτη

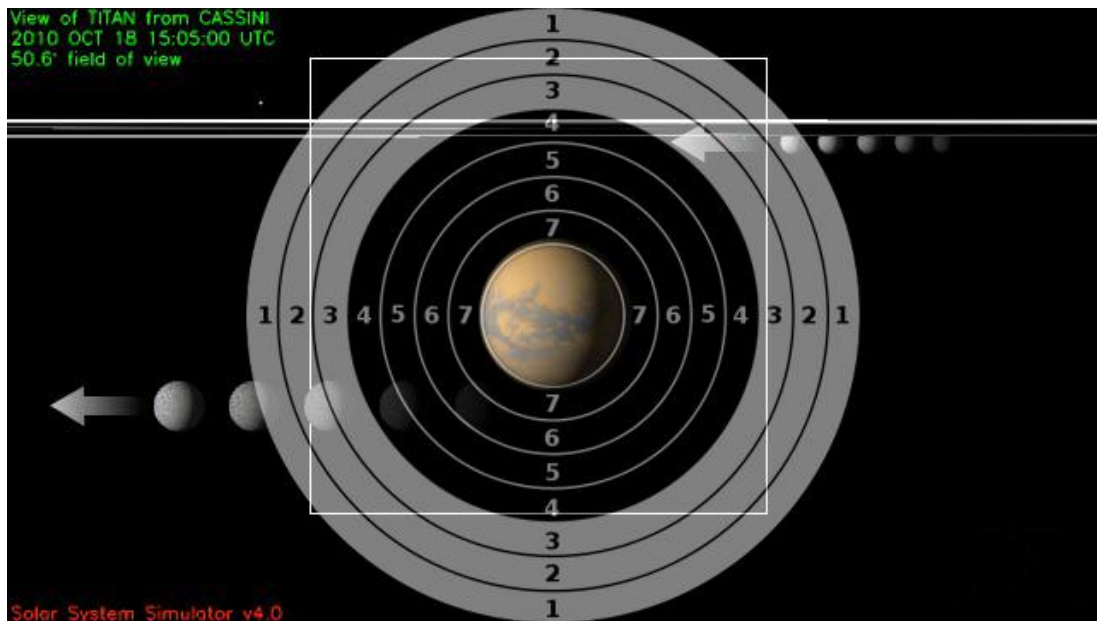
4.4 Το Πείραμα των Miller – Urey

πειραματική απόδειξη για σύνθεση οργανικών ενώσεων, που είναι χρήσιμες για βιολογικούς οργανισμούς, κάτω από τις συνθήκες που πιθανόν επικρατούσαν στην προ-βιοτική Γη. Αργότερα, αποδείχτηκε ότι οι αναγωγικές συνθήκες που επικρατούσαν στην προ-βιοτική Γη δεν ήταν ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα. Αυτό ωστόσο δεν μειώνει την σπουδαιότητα του πειράματος, καθώς βάσει του πειράματος των Miller - Urey αποδείχθηκε ότι το μεθάνιο, η αμμωνία, το υδρογόνο και το νερό μπορεί να αποτελέσουν τις δομικές μονάδες για τη σύνθεση των αμινοξέων, που αποτελούν τις μοναδιαίες μοριακές δομές των πρωτεϊνών. Τις δεκαετίες που ακολούθησαν, πληθώρα ερευνητικών ομάδων ακολουθώντας τα χνάρια του πειράματος των Miller – Urey, προσομοιώνοντας επίσης τις προ-βιοτικές συνθήκες συνέθεσαν ποικίλες ενώσεις, μεγάλης βιοχημικής σημασίας (αμινοξέα, πρωτεΐνες, σάκχαρα, κ.λπ.), χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες, απλές ανόργανες ενώσεις.

Βιβλιογραφία

- ¹Tokano, T.; Cologne: Institute of Geophysics and Meteorology at the University of Cologne, 1^η Edition 2000 **"Simulation of Titan's atmosphere by a general circulation model"**
- ²Nguyen, M.-J. ; *et al.*, **"Carbon isotopic enrichment in Titan's Tholis? Implications for Titan's aerosols"** Planetary and Space Science. **2007**, 55, 2010 – 2014
- ³Szopa, C.; *et al.*, **"PAMPRE: Adusty plasma experiment for Titan's tholins production and study"** Planetary and Space Science. **2006**, 54, 394 – 404
- ⁴Quirico, E.; *et al.*, **"New experimental constraints on the composition and structure of tholins"** Icarus. **2008**, 198, 218 – 231
- ⁵Quirico, E.; *et al.*, **"Tholins and their relevance for astrophysical issues"** Proceedings IAU Symposium No. 251 Organic Matter in Space 18 – 22 February **2008** Hong Kong, 251, 409 – 416
- ⁶Brown, H. R.; Lebreton, J.-P.; Hunter Waite, J.; New York: 1st edition Springer **2009** **"Titan from Cassini-Huygens"**
- ⁷Imanaka, H.; *et al.*, **"Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures: implication for nitrogen – containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze"** Icarus. **2004**, 168, 344 – 366
- ⁸Raulin, F.; **"Astrobiology and habitability of Titan"** Space Science Reviews. **2008**, 135, 37– 48
- ⁹Clarke, W. D.; Ferris, P. J.; **"Chemical evolution on Titan: Comparisons to the prebiotic Earth"** Origins of life and evolution of the biosphere **1997**, 27, 225 – 248
- ¹⁰Bernard, J. M.; *et al.*, **"Reflectance spectra and chemical structure of Titan's tholins: Application to the analysis of Cassini- Huygens observations"** Icarus. **2006**, 185, 301 – 307
- ¹¹Nna-Mnondo, D.; *et al.*, **"Experimental study of the reactivity of tholins and Titan surface chemistry triggered by meteoritic impact"** Astobiology Science Conference **2010** Evolution and Life, 20 -26 April Texas, No.1538, p.5315
- ¹²Βαλαβανίδης, Αθ.; Βλαχογιάννη, Θ.; Αθήνα: Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα, 1^η Έκδοση, 2011 **"Οι χημικές ενώσεις που δημιούργησαν τη ζωή στον πλανήτη Γη – από την προ-βιοτική χημεία στους πρώτους αερόβιους οργανισμούς"**
- ¹³Trainer, G. M.; *et al.*, **"Organic haze on Titan and the early Earth"** PNAS **2006**, 103 18035 – 18042
- ¹⁴Miller, S. L. **"A production of amino acids under possible primitive earth conditions"** science **1953**, 117, 528 – 529

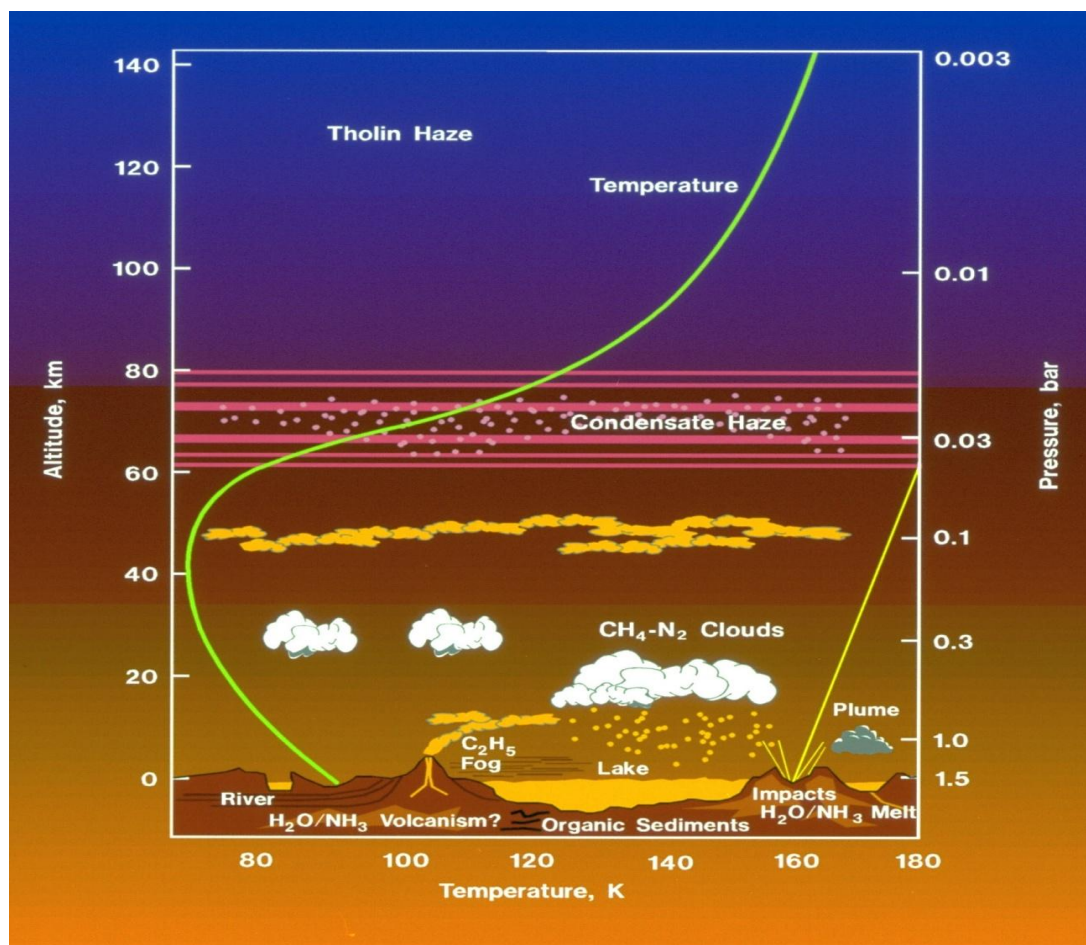
Κεφάλαιο V



Εισαγωγή

Το ηλιακό μας σύστημα αποτελείται από ένα πλήθος ουράνιων σωμάτων, με τον ήλιο να αποτελεί το μοναδικό άστρο του και συγχρόνως το σώμα με το μεγαλύτερο μέγεθος. Όντας αυτόφωτος τροφοδοτεί με ενέργεια πλανήτες και λοιπά ουράνια σώματα και διασφαλίζει την απαιτούμενη ενέργεια, ώστε να καθίσταται εφικτή και να διατηρείται η ζωή στη Γη. Παρά το γεγονός ότι η Γη είναι ένα από τα πλείστα ουράνια σώματα του Ηλιακού μας συστήματος, εμφανίζει ελάχιστες ομοιότητες με τα περισσότερα από αυτά, είτε πρόκειται για πλανήτες είτε για δορυφόρους αυτών. Εξάίρεση αποτελεί ο Τιτάνας, στον οποίο οι επικρατούσες συνθήκες και οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα (Εικ.5.1) εμφανίζουν σημαντικές ομοιότητες με αυτές που επικρατούσαν στην προ-βιοτική Γη. Ο Τιτάνας είναι ο μεγαλύτερος δορυφόρος του Κρόνου και ο μοναδικός με πυκνή ατμόσφαιρα, στο Ηλιακό μας Σύστημα. Τα κύρια αέρια συστατικά που την συνθέτουν είναι το N_2 και το CH_4 , ενώ ιδιαίτερο και χαρακτηριστικό συστατικό του αποτελούν ένας μεγάλος αριθμός αερολυμάτων, που είναι υπεύθυνα για την ιώδη ομίχλη που τον περιβάλλει. Ο επικρατέστερος, κατά το παρόν προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα εκκινείται από τη διάσπαση των άφθονων N_2 και CH_4 , είτε από ηλιακά φωτόνια υψηλής ενέργειας, είτε μέσω κρούσεων με φορτισμένα σωματίδια που προέρχονται από την μαγνητόσφαιρα του Κρόνου. Ακολούθως, σύνθετες χημικές διεργασίες, που μέχρι σήμερα δεν έχουν αποκωδικοποιηθεί πλήρως, οδηγούν μέσω πολυμερισμού στο σχηματισμό οργανικών αερολυμάτων, με ιδιαίτερα μεγάλο μοριακό βάρος. Επίσης τα αερολύματα μέσω διάχυσης ή λόγω βαρύτητας κατακρημνίζονται στην επιφάνεια του Τιτάνα, όπου και έρχονται σε επαφή με παγωμένο νερό, καθώς και με υγρό αιθάνιο και μεθάνιο. Η συγκεκριμένη αλληλεπίδραση ενδέχεται να οδηγεί στη σύνθεση πολύπλοκων μορίων, που καθιστούν τον Τιτάνα ένα φυσικό οργανικό εργαστήριο παρόμοιο με του προγονικού περιβάλλοντος της Γης. Αυτός είναι και ο λόγος που ο δορυφόρος του Κρόνου εμφανίζει μεγάλο άστρο-βιολογικό ενδιαφέρον. Επομένως η διεξοδική μελέτη των αερολυμάτων του Τιτάνα εκτιμάται ότι θα συνδράμει στην κατανόηση του προγονικού περιβάλλοντος της Γης, καθώς και του τρόπου που επηρέασε την εμφάνιση και την εξέλιξη της ζωής στην Γη.

5.1 Σκοπός Διατριβής



Εικόνα 5.1 Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών που συντελούνται στην επιφάνεια και στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα. <http://huygensgcms.gsfc.nasa.gov/Titan.htm>

5.1 Σκοπός Διατριβής

Αρχικό και πρωτεύοντα στόχο της παρούσας διατριβής αποτελεί η σύνθεση εργαστηριακών αναλόγων των αερολυμάτων του Τιτάνα και ο ενδεδειγμένος χαρακτηρισμός τους, μέσω μιας σειράς φασματοσκοπικών και φασματομετρικών τεχνικών, προκειμένου να κατασταθεί εφικτός ο προσδιορισμός της χημικής τους δομής. Η παρούσα διατριβή διακρίνεται σε τρία αλληλένδετα τμήματα: α) την σχεδίαση και κατασκευή κατάλληλης πειραματικής διάταξης για την σύνθεση των θολινών, β) την σύνθεση θολινών προσομοιώνοντας τις ατμοσφαιρικές συνθήκες που επικρατούν στον Τιτάνα και γ) τον χαρακτηρισμό των θολινών.

Στα πλαίσια της σχεδίασης κατάλληλης πειραματικής διάταξης κατασκευάστηκαν δύο πειραματικές συσκευές, οι οποίες διέφεραν κυρίως, ως προς τον τρόπο σύνθεσης των θολινών. Στην πρώτη διάταξη για τη σύνθεση των

5.1 Σκοπός Διατριβής

αερολυμάτων ρέον μίγμα ~5% CH₄/N₂ υποβάλλεται σε μικροκυματική εκκένωση, δημιουργώντας αέριο ουδέτερο πλάσμα (Discharge Flow Plasma Vapour Deposition, DFPVD), ενώ η αέρια σύσταση των προϊόντων της διεργασίας παρακολουθείτο διαρκώς με τετραπολική φασματομετρία μαζών. Στη δεύτερη διάταξη, οι θολίνες συντετέθησαν μέσω χημικής εναπόθεσης αερίων (Chemical Vapour Deposition, CVD) χρησιμοποιώντας ως πηγή ενέργειας την εστιασμένη ακτινοβολία ενός παλμικού υπέρυθρου Laser CO₂, στο κέντρο κατάλληλα σχεδιασμένου αντιδραστήρα (Thermostated Photochemical Reactor/Laser Assisted Chemical Vapour Deposition, TPCR/LACVD). Στις δύο διατάξεις που σχεδιάστηκαν ήταν εφικτός ο έλεγχος και η ακριβή μέτρηση της πίεσης στην περιοχή όπου γινόταν η φωτοχημική διεργασία, ενώ η τεχνική TPCR/LACVD πλεονεκτεί αφενός λόγω της δυνατότητας ελέγχου της θερμοκρασίας των πρόδρομων χημικών αερίων και αφετέρου εξαιτίας της ευελιξίας της να χρησιμοποιηθεί τόσο ως στατική, όσο και ως συνεχούς ελεγχόμενης ροής διάταξη.

Στα πλαίσια του δεύτερου τμήματος των πειραμάτων αποπειράθηκε η σύνθεση θολινών με την χρήση των δύο πειραματικών διατάξεων που κατασκευάστηκαν, προσομοιώνοντας την ατμοσφαιρική σύσταση του Τιτάνα, καθώς και την επίδραση της πίεσης – υψόμετρο (1 – 1100 Torr) στα σχηματιζόμενα προϊόντα, τόσο όσον αφορά στην απόδοση της διεργασίας, όσο και στη χημική τους ταυτότητα.

Τέλος, το τρίτο μέρος της παρούσας διατριβής περιλαμβάνει την ανάκτηση των θολινών από τους δύο αντιδραστήρες και τον ακόλουθο χαρακτηρισμό τους για τον προσδιορισμό της χημικής τους δομής μέσα από ένα πλήθος μεθόδων (NMR, FT-IR/ATR, FT-IR, QMS, RAMAN, MALDI/TOF-MS), οι οποίες αναλύονται ακολούθως. Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει στο γεγονός ότι η παρούσα μελέτη αποτελεί την πρώτη απόπειρα ταυτοποίησης θολινών με NMR στην υγρή φάση.

Βιβλιογραφία

¹Brown, H. R.; Lebreton, J.-P.; Hunter Waite, J.; New York: 1st edition Springer

2009 "Titan from Cassini-Huygens"

²Clarke, W. D.; Ferris, P. J.; **"Chemical evolution on Titan: Comparisons to the prebiotic Earth"** Origins of life and evolution of the biosphere **1997**, 27, 225 – 248

³Raulin, F.; **"Astrobiology and habitability of Titan"** Space Science Reviews.

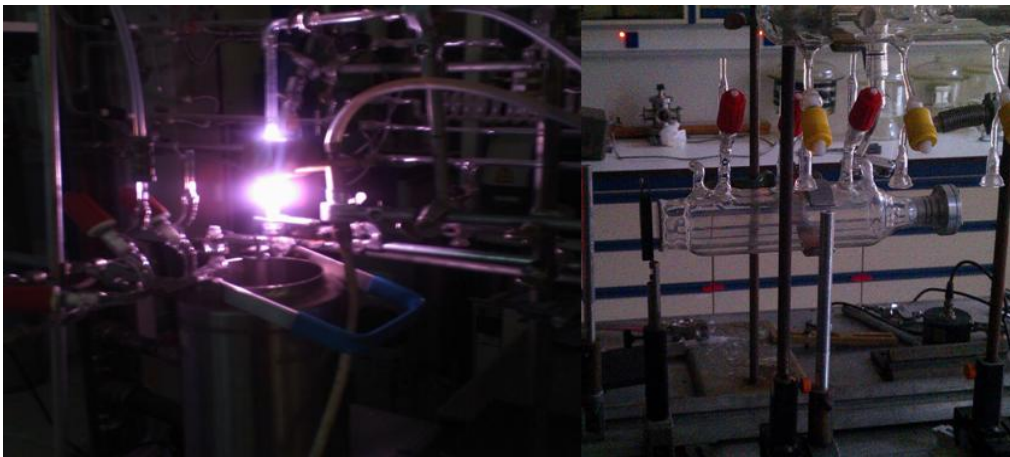
2008, 135, 37– 48

⁴Βαλαβανίδης, Αθ.; Βλαχογιάννη, Θ.; Αθήνα: Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα, 1^η Έκδοση, 2011 **"Οι χημικές ενώσεις που δημιούργησαν τη ζωή στον πλανήτη Γη – από την προβιοτική χημεία στους πρώτους αερόβιους οργανισμούς"**

⁵Nna-Mnondo, D.; *et al.*, **"Experimental study of the reactivity of tholins and Titan surface chemistry triggered by meteoritic impact"** Astobiology Science Conference **2010** Evolution and Life, 20 -26 April Texas, No.1538, p.5315

⁶Παπαδημητρίου Β. Χ.: Διδακτορική διατριβή: Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2005**

Κεφάλαιο VI



Εργαστηριακές Πειραματικές Διατάξεις

6.1 Laser – Πηγές Μονοχρωματικής Ακτινοβολίας

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής αφορούσε στη σύνθεση και το χαρακτηρισμό χημικών αναλόγων των αερολυμάτων που σχηματίζονται στον Τιτάνα και είναι υπεύθυνα για το ιώδες περίβλημά του. Το βασικό κίνητρο για τη διεξαγωγή της μελέτης ήταν οι ομοιότητες που εμφανίζει η Ατμόσφαιρα του Τιτάνα με την αντίστοιχη της προ-βιοτικής Γης. Όσον αφορά στη συνδρομή της αναμένεται, στο πρώτο στάδιο της, να βοηθήσει στην κατανόηση των συνθηκών που επικρατούσαν στην Προ-γονική Γήινη ατμόσφαιρα, ενώ ο αμέσως επόμενος στόχος της είναι η διερεύνηση της συμμετοχής των θολινών στο σχηματισμό αμινοξέων, κατά την αλληλεπίδρασή τους με νερό και εν γένει η ενδεχόμενη συσχέτισή τους με την εμφάνιση έμβιων οργανισμών. Στα συγκεκριμένα πλαίσια, σχεδιάστηκαν και υλοποιήθηκαν πειράματα που προσομοιώνουν τις ατμοσφαιρικές συνθήκες του Τιτάνα, με σκοπό να συντεθούν χημικά ανάλογα των αερολυμάτων, ώστε να είναι εφικτή η μελέτη τους εντός του εργαστηρίου. Στο παρόν τμήμα περιγράφονται οι μέθοδοι και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση θολινών και τον επακόλουθο χαρακτηρισμό τους.

6.1 Laser – Πηγές Μονοχρωματικής Ακτινοβολίας

Τα Laser είναι πηγές χρονικά και χωρικά σύμφωνης ακτινοβολίας, υψηλής κατευθυντικότητας και μεγάλης έντασης - λαμπρότητας, με εξαιρετικά στενό φάσμα εκπομπής, προσεγγίζοντας το όριο του μονοχρωματικού φωτός. Ο όρος Laser είναι το ακρωνύμιο του "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" και δηλώνει με εξαιρετική ακρίβεια τη συνολική διεργασία που συντελείται κατά την εκπομπή Laser ακτινοβολίας: Ενίσχυση Φωτός από Εξαναγκασμένη Εκπομπή Ακτινοβολίας. Το Laser εκμεταλλεύεται τρία βασικά φαινόμενα που συμβαίνουν όταν ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα αλληλεπιδρά με ένα υλικό: α. Αυθόρμητη Εκπομπή, β. Εξαναγκασμένη εκπομπή και γ. Απορρόφηση. Τα βασικά αυτά φαινόμενα τα συνδύασαν το 1950 οι Arthur Schawlow και Charles Townes, με σκοπό τη σχεδίαση συσκευής, που θα μπορούσε να ενισχύσει την ένταση μιας δέσμης μικροκυμάτων. Την συσκευή αυτή την ονόμασαν Maser (Microwave amplification by stimulated emission of radiation) και αποτέλεσε την πρόδρομη ιδέα για τα Laser. Το 1960, ο Theodore Maiman, αξιοποιώντας και επεκτείνοντας την ιδέα των Arthur Schawlow και Charles Townes, κατασκεύασε το πρώτο οπτικό Maser, το Laser.

6.1 Laser – Πηγές Μονοχρωματικής Ακτινοβολίας

Έκτοτε, η δυναμική των εφαρμογών των Laser συνέδραμε σημαντικά στη σύγχρονη τεχνολογική εξέλιξη και ανάπτυξη της κοινωνίας, διανοίγοντας συγχρόνως νέους ορίζοντες στην επιστήμη και στο έργο της να υπηρετεί τον άνθρωπο. Η ευρύτητα εφαρμογών της τεχνολογίας Laser αποτελεί άμεση συνέπεια των ειδικών χαρακτηριστικών της δέσμης του. Ορισμένα ενδεικτικά παραδείγματα συνιστούν η χρήση των Laser στην επιστήμη (IR και Raman φασματοσκοπία, φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης, φασματοσκοπία εκπομπής,) την ιατρική (θεραπεία οφθαλμολογικών παθήσεων, χειρουργική, αισθητική - αποτρίχωση, αφαίρεση ρυτίδων), τη βιομηχανία (κοπή και συγκόλληση υλικών), τις οπτικές τεχνολογίες (cd, dvd), το στρατό (τηλέμετρα Laser, καταδείκτες στόχων) καθώς και σε σωρεία άλλων πεδίων που αφορούν στην καθημερινότητά μας και τη βελτίωση της ποιότητας διαβίωσης.

Όσον αφορά στην επιστήμη και ειδικότερα την πειραματική φυσικοχημεία οι δέσμες Laser χρησιμοποιούνται εκτενώς για να επιτευχθούν κβαντικές μεταβάσεις και να εντοπιστούν τα ενεργειακά επίπεδα των μορίων προκειμένου να συσχετιστούν με τις ιδιότητές τους. Η συγκεκριμένη δυναμική οφείλεται στο γεγονός ότι πρόκειται για πηγές ενέργειας που αποτελούνται αυστηρά από κβαντισμένα ποσά ενέργειας (μονοχρωματικότητα) και ευνοούν επιλεκτικές διεγέρσεις. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται σαν μέθοδος ανίχνευσης δραστικών οντοτήτων (μικρούς χρόνους ζωής), μέσω της τεχνικής επαγόμενου φθορισμού από Laser (Laser Induced Fluorescence, LIF) με σημαντικότερες εφαρμογές στην Κινητική ταχέων αντιδράσεων. Η χρονική κλίμακα (διάρκεια Laser παλμών) που αγγίζουν τα Laser πλέον φτάνει τα 10^{-18} s (atto-Laser) και εφοδιάζει τους κινητικούς με ένα σημαντικότερο εργαλείο για να ανιχνεύσουν τον “κρίσιμο άγνωστο” των αντιδράσεων, τα σύμπλοκα μεταβατικής κατάστασης. Οι συγκεκριμένες δομές περιέχουν πλήθος πληροφοριών, τόσο για την κινητική, όσο και για το μηχανισμό των διεργασιών συνδράμοντας σημαντικά στην κατανόηση των φαινομένων σε μοριακό επίπεδο. Τέλος, αν και η ευρύτητα του διαρκώς εξελισσόμενου και σπουδαίου πεδίου εφαρμογών τους δεν μπορεί να περιοριστεί στις εδώ αναφερόμενες, αξίζει να σημειωθεί ενδεικτικά η χρήση τους για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό οντοτήτων στην ατμόσφαιρα που βρίσκονται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις προσφέροντας συγχρόνως την αρωγή τους στην αποκωδικοποίηση πολύπλοκων περιβαλλοντικών διεργασιών.

6.2 Η Διάταξη του Laser – 6.3 Ιδιότητες Laser Ακτινοβολίας

6.2 Η Διάταξη του Laser

Ένα Laser απαρτίζεται από τρία βασικά μέρη: α. το “οπτικό μέσο” που παρέχει τις ενεργειακές του καταστάσεις για τη “σύνθεση φωτός” συγκεκριμένου μήκους κύματος και αλληλεπιδρά με τα φωτόνια που εκπέμπονται, β. την «πηγή άντλησης» που διεγείρει το οπτικό μέσο, ώστε να επιτευχθεί αναστροφή πληθυσμών μεταξύ των δύο Laser καταστάσεων και γ. την οπτική κοιλότητα εντός της οποίας επιλέγεται το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που θα ενισχυθεί. Το οπτικό μέσο μπορεί να είναι ένας στερεός κρύσταλλος όπως ένα ρουμπίνι, ένας ημιαγωγός, όπως αρσενίδιο του γαλλίου (GaAs), ένα διάλυμα μιας οργανικής χρωστικής ουσίας, όπως η Rhodamine B ή ένα μίγμα αερίων, όπως N₂/CO₂/He/Dry Air. Το οπτικό υλικό του Laser βρίσκεται στο εσωτερικό της οπτικής κοιλότητας και ενεργοποιείται-αντλείται με την επίδραση εξωτερικού πεδίου, μέσω εφαρμογής ηλεκτρικού ρεύματος, ηλεκτρικής εκκένωσης ή ακτινοβολίας. Η οπτική κοιλότητα σχηματίζεται από δύο ανακλαστικά οπτικά, με το ένα να είναι υψηλής ανακλαστικότητας, ενώ το δεύτερο κατάλληλης ανακλαστικότητας, ώστε να επιτρέπει σε ένα ποσοστό από την παραγόμενη ακτινοβολία να διαφεύγει από την κοιλότητα και να σχηματίζει την δέσμη Laser. Ο ρόλος της οπτικής κοιλότητας είναι να εγκλειδώνει και να επιλέγει το προς ενίσχυση επιθυμητό μήκος κύματος διαχωρίζοντας ακέραια μισά μήκους κύματος, $n \times \lambda / 2$, με το n να λαμβάνει αποκλειστικά ακέραιες τιμές, γεγονός που απαιτεί εξαιρετικά ακριβή ευθυγράμμιση. Η συχνότητα συντονισμού της κοιλότητας προκύπτει από την έκφραση:

$$\nu = n \times c / 2d \quad [E - 6.2.1]$$

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός (3×10^{10} cm s⁻¹) και d η απόσταση μεταξύ των δύο κατόπτρων.^{1,2,3}

6.3 Ιδιότητες Laser Ακτινοβολίας

Η Laser ακτινοβολία παρουσιάζει τέσσερα σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι οποιαδήποτε άλλης πηγής φωτός:

Κατευθυντικότητα: Σε αντίθεση με τις κοινές φωτεινές δέσμες, οι δέσμες Laser χαρακτηρίζονται από εξαιρετική κατευθυντικότητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορούν να διανύσουν αποστάσεις πολλών χιλιομέτρων, χωρίς να διευρυνθούν παρά μόνο ελάχιστα εκατοστά περιμετρικά του άξονα της δέσμης. Η ιδιότητα αυτή είναι

6.4 Βασικές Διεργασίες του Laser

άμεση συνέπεια του τρόπου λειτουργίας του σωλήνα (οπτική κοιλότητα), ο οποίος ευνοεί την ενισχυτική συμβολή αποκλειστικά των φωτονίων που είναι απόλυτα ευθυγραμμισμένα με τον άξονα του, ώστε να μπορούν να παραμείνουν μέσα σε αυτόν έως ότου διανύσουν όλο το διάστημα d και επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ενίσχυση.

Μονοχρωματικότητα: Είναι η ιδιότητα κλειδί της Laser ακτινοβολίας. Το φως που βγαίνει από έναν σωλήνα Laser μπορεί να έχει εκατομμύρια φορές μικρότερο φασματικό εύρος από το πλάτος της ενεργειακής στάθμης, από την οποία εκκινείται η μετάβαση Laser.

Λαμπρότητα: Ορίζεται ως η εκπεμπόμενη ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα στερεάς γωνίας. Η ροή φωτονίων στα Laser είναι σημαντικά μεγαλύτερη συγκριτικά με τις συνήθεις πηγές φωτός.

Συμφωνία φάσεως: Σε αντίθεση με τους κοινούς λαμπτήρες, όπου τα άτομα ακτινοβολούν αυθόρμητα, χωρίς καμία συσχέτιση μεταξύ τους, στον σωλήνα Laser όλες οι αποδιεγέρσεις είναι εξαναγκασμένες και τα φωτόνια που προκύπτουν από αυτές είναι ακριβή αντίγραφα -σε συχνότητα και φάση- του αρχικού φωτονίου.^{1,2}

6.4 Βασικές Διεργασίες του Laser

Για την κατανόηση της λειτουργίας των Laser θα πρέπει κάποιος να εξετάσει τις διάφορες διεργασίες που συμβαίνουν σε αυτό, όπως την άντληση, την αυθόρμητη εκπομπή, την εξαναγκασμένη εκπομπή, την απορρόφηση και την αναστροφή πληθυσμών. Ακολουθώς περιγράφεται κάθε διεργασία ξεχωριστά.

6.4.1 Άντληση

Η άντληση των πληθυσμών του οπτικού μέσου από τη θεμελιώδη στάθμη σε κάποια διεγερμένη κατάσταση, μέσω απορρόφησης κατάλληλης ενέργειας αποτελεί πρωταρχική και απαραίτητη διεργασία προκειμένου να συντεθεί Laser ακτινοβολία. Συνήθως η διεργασία αυτή γίνεται με δύο τρόπους: οπτικά ή ηλεκτρικά.

Στην οπτική άντληση, φως από μια ισχυρή πηγή απορροφάται από το οπτικό μέσο και τα μόριά του διεγείρονται από τη θεμελιώδη σε ανώτερες ενεργειακές καταστάσεις. Η οπτική άντληση συνηθέστερα χρησιμοποιείται σε συστήματα, όπου

6.4 Βασικές Διεργασίες του Laser

το οπτικό μέσο είναι στην στερεή ή την υγρή κατάσταση. Αντιθέτως, η άντληση μέσω εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου – ηλεκτρική εκκένωση - χρησιμοποιείται κυρίως σε Laser αερίων και ημιαγωγών. Ειδικότερα στην περίπτωση των Laser αέριας κατάστασης το αέριο μίγμα εκκενώνονται ηλεκτρικά είτε μέσω μικροκυματικής ακτινοβολήσής του είτε μέσω εφαρμογής υψηλής τάσης με τη χρήση κατάλληλων πυκνωτών. Η άντληση επιτυγχάνεται κατά τη σύγκρουση ατόμων ή μορίων του αερίου με ηλεκτρόνια υψηλής κινητικής ενέργειας, που παράγονται από την εκκένωση.¹

6.4.2 Αυθόρμητη Εκπομπή

Έστω ότι έχουμε δύο ενεργειακά επίπεδα, συγκεκριμένου υλικού, που οι ενέργειες τους είναι E_1 και E_2 , με την E_1 να είναι μικρότερη από την E_2 και το επίπεδο 1 αντιστοιχεί στη θεμελιώδη στάθμη. Αν υποθεθεί ότι ένα άτομο (ή μόριο) βρίσκεται αρχικά στο επίπεδο 2 και δεδομένου ότι $E_2 > E_1$, τότε το άτομο θα έχει την τάση να αποδιεγερθεί και να επιστρέψει στο επίπεδο 1, απελευθερώνοντας συγχρόνως ενέργεια ίση προς $(E_2 - E_1)$. Όταν αυτή η ενέργεια αποδίδεται με την μορφή ηλεκτρομαγνητικού κύματος, η διεργασία ονομάζεται αυθόρμητη εκπομπή και η συχνότητα ν του ακτινοβολούμενου κύματος δίνεται από την έκφραση:

$$\nu = (E_2 - E_1)/h \quad [E - 6.4.1]$$

όπου h είναι η σταθερά του Planck. Επιπρόσθετα, η πιθανότητα αυθόρμητης εκπομπής μπορεί να προσδιοριστεί από τη συσχέτιση του πληθυσμού στην κατάσταση N_2 με τον αντίστοιχο ρυθμό αποδιέγερσης. Ο Einstein απέδειξε ότι τα δύο μεγέθη είναι ευθέως ανάλογα και ο συντελεστής αναλογίας, A , φέρει το όνομά του:

$$(dN_2/dt)_{sp} = -AN_2 \quad [E - 6.4.2]$$

όπου A η πιθανότητα αυθόρμητης εκπομπής ή συντελεστής Einstein A . Η ποσότητα $\tau_{sp} = 1/A$ ονομάζεται χρόνος ζωής αυθόρμητης εκπομπής. Η αριθμητική τιμή του A και συνεπώς του τ_{sp} εξαρτώνται από την εκάστοτε μετάπτωση που μελετάται.¹ Η αναπαράσταση της διεργασίας απεικονίζεται στο (Σχ. 6.4.1.a).

6.4 Βασικές Διεργασίες του Laser

6.4.3 Εξαναγκασμένη Εκπομπή

Η διαφορά της αυθόρμητης από την εξαναγκασμένη εκπομπή εντοπίζεται στο γεγονός ότι το άτομο που βρίσκεται στο επίπεδο 2 και πριν εκπέμψει αυθόρμητα, αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα συχνότητας ν , ίσης με εκείνης του αυθόρμητα εκπεμπόμενου κύματος και αναγκάζεται να μεταβεί στη στάθμη 2. Όσον αφορά στη φύση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, η διαφορά μεταξύ αυθόρμητης και εξαναγκασμένης εκπομπής είναι ότι στην περίπτωση της αυθόρμητης εκπομπής, το άτομο εκπέμπει ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα που δεν έχει ορισμένη φασική σχέση με εκείνο που εκπέμπεται από άλλο άτομο (μπορεί να εκπεμφθεί σε οποιαδήποτε διεύθυνση). Αντίθετα, στην περίπτωση της εξαναγκασμένης εκπομπής, επειδή η διεργασία επάγεται από το προσπίπτον ηλεκτρομαγνητικό κύμα, η εκπομπή κάθε ατόμου είναι σε φάση με το προσπίπτον κύμα (το προσπίπτον κύμα καθορίζει την διεύθυνση του εκπεμπόμενου κύματος). Σε πλήρη αντιστοιχία με την αυθόρμητη εκπομπή, ο ρυθμός μεταβολής του πληθυσμού της κατάστασης 2 σχετίζεται με τον πληθυσμό της μέσω της έκφρασης:

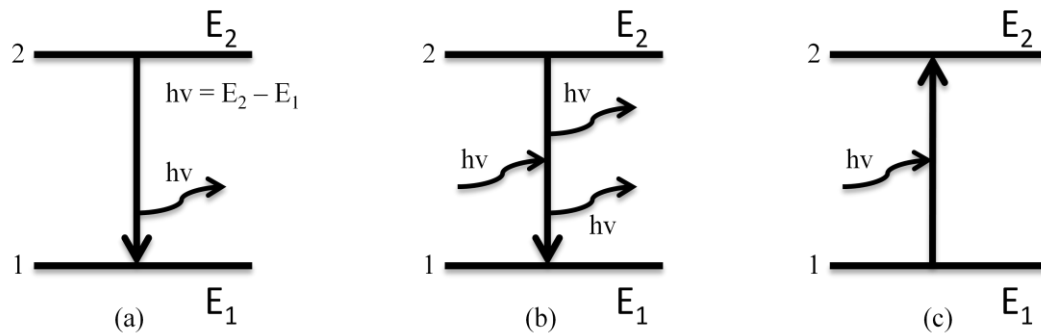
$$(dN_2/dt)_{st} = -W_{21}N_2 \quad [E - 6.4.3]$$

όπου $(dN_2/dt)_{st}$ είναι ο ρυθμός αποδιέγερσης $2 \rightarrow 1$ σαν αποτέλεσμα της εξαναγκασμένης εκπομπής και W_{21} , η πιθανότητα εξαναγκασμένης μετάπτωσης. Το W_{21} εξαρτάται από την επιμέρους μετάπτωση $(dN_2/dt)_{st}$, καθώς και από την ένταση του προσπίπτοντος ηλεκτρομαγνητικού κύματος.¹ Η περιγραφή της διεργασίας αναπαρίσταται στο (Σχ. 6.4.1.b).

6.4.4 Απορρόφηση

Κατά τη διεργασία της απορρόφησης τα μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη στάθμη (ενεργειακό επίπεδο 1), υποκείμενα σε κάποιο εξωτερικό ενεργειακό πεδίο $(E_2 - E_1)$, π.χ. ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, εμφανίζουν μη μηδενική πιθανότητα μετάβασης σε κάποια διεγερμένη στάθμη – ενεργειακό επίπεδο 2. Η περιγραφή της διεργασίας παρατίθεται στο (Σχ. 6.4.1.c).

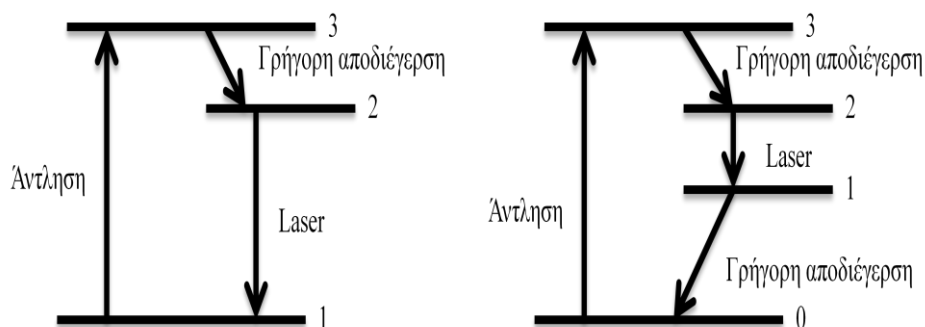
6.4 Βασικές Διεργασίες του Laser



Σχήμα 6.4.1 Διαγραμματική απεικόνιση μεταπτώσεων: (a) αυθόρμητη εκπομπή (b) εξαναγκασμένη εκπομπή (c) απορρόφηση

6.4.5 Αναστροφή Πληθυσμών

Ικανή και αναγκαία συνθήκη για να παραχθεί Lasing ακτινοβολία είναι η διασφάλιση μεγαλύτερου πληθυσμού στην υψηλότερη Laser κατάσταση από τον αντίστοιχο της χαμηλότερης Laser στάθμης, ώστε ο αριθμός των φωτονίων που παράγονται μέσω εξαναγκασμένης εκπομπής να είναι μεγαλύτερος από αυτόν των φωτονίων που απορροφώνται ευνοώντας την αντίστροφη διεργασία. Η “άντληση” του πληθυσμού διασφαλίζεται μέσω διαρκούς, συνεχόμενης ή παλμικής, προσφοράς ενέργειας. Laser φως εκπέμπεται κατά την εκπομπή φωτονίων κατά την εξαναγκασμένη αποδιέγερση των μορίων μεταξύ των Laser σταθμών και ανάλογα με το πόσα επίπεδα εμπλέκονται συνολικά στην διεργασία τα Laser διακρίνονται σε δύο, τριών και τεσσάρων επιπέδων.⁴ Η τυπική σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών για τα τελευταία δύο είδη Laser απεικονίζονται στο (Σχ. 6.4.2).

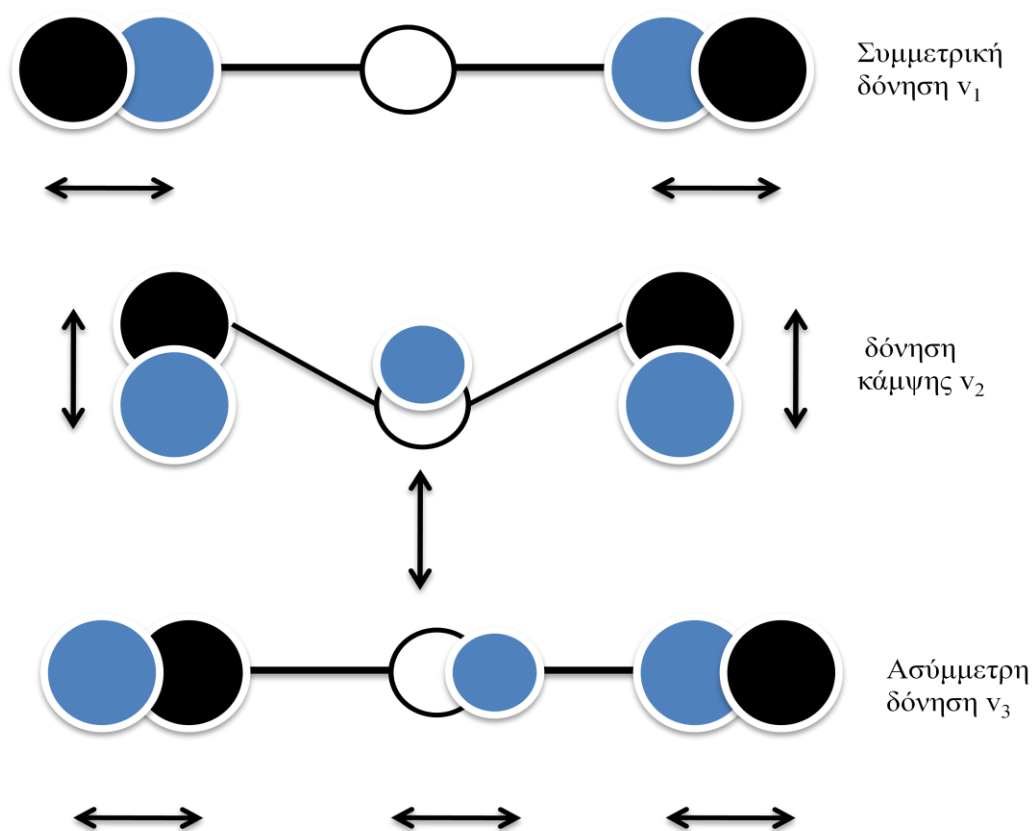


Σχήμα 6.4.2 Μοντέλα Laser (a) τριών επιπέδων (b) τεσσάρων επιπέδων

6.5 Το διοξείδιο του Άνθρακα

6.5 Το διοξείδιο του Άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα γραμμικό τριατομικό μόριο, χωρίς διπολική ροπή, που αποτελείται από δύο άτομα οξυγόνου ενωμένα με διπλούς δεσμούς με το κεντρικό άτομο άνθρακα. Το CO_2 είναι αέριο σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, άχρωμο, άοσμο και άγευστο. Όντας γραμμικό μόριο έχει τέσσερις κανονικούς τρόπους δόνησης ($3N-5 \rightarrow 3 \times 3-5 = 4$), κατόπιν αφαίρεσης από τους συνολικούς βαθμούς ελευθερίας ($3N$), τους 3 μεταφορικούς (x, y, z) και τους δύο περιστροφικούς (R_x και R_y), καθόσον η περιστροφή κατά μήκος του άξονα του δεσμού (R_z) δεν παράγει ενέργεια. Οι δονήσεις αυτές είναι η συμμετρική έκταση, ν_1 ($n,0,0$), οι δύο ενεργειακά εκφυλισμένες δονήσεις κάμψης στα δύο επίπεδα, ν_2 ($0,n,0$) και η ασύμμετρη έκταση, ν_3 ($0,0,n$), όπου n ο κβαντικός αριθμός (αριθμός απαιτούμενων κβάντων ενέργειας) της διεγερμένης κατάστασης. Οι κβαντισμένες συχνότητες διεγερσης των τριών διακριτών τρόπων δόνησης, βάσει του μοντέλου του αρμονικού ταλαντωτή είναι $\omega_1 = 1351.2 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2 = 672.2 \text{ cm}^{-1}$ και $\omega_3 = 2396.4 \text{ cm}^{-1}$ και αναπαρίστανται στο (Σχ. 6.5.1).



Σχήμα 6.5.1 Τρόποι δόνησης του CO_2

6.5 Το διοξείδιο του Άνθρακα

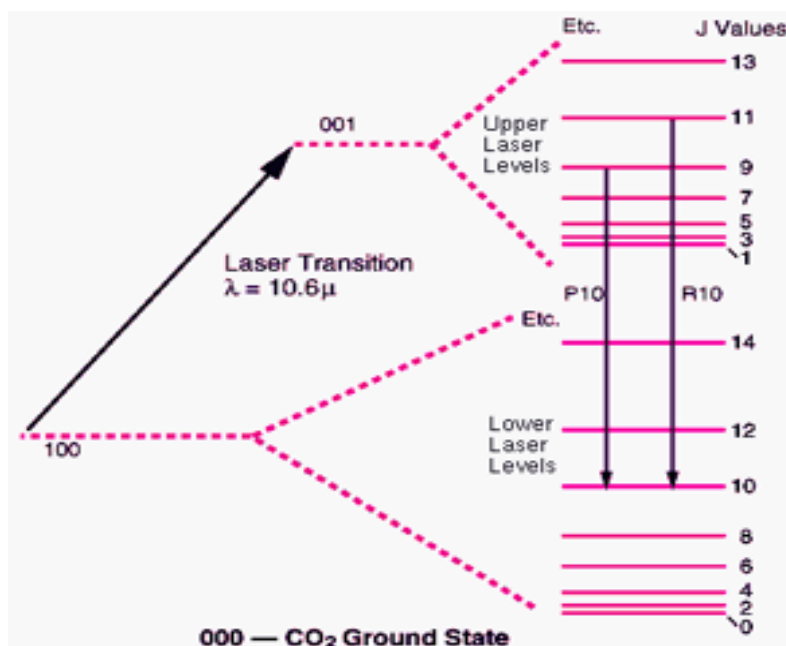
Η συμμετρική δόνηση δεν προκαλεί μεταβολή στη διπολική ροπή, αφού τα δύο άτομα οξυγόνου απομακρύνονται ή πλησιάζουν το κεντρικό άτομο άνθρακα συγχρόνως και συνεπώς η δόνηση συμμετρικής έκτασης είναι ανενεργή στο IR. Στην ασύμμετρη δόνηση ένα οξυγόνο απομακρύνεται από το άτομο του άνθρακα, καθώς το άτομο του άνθρακα πλησιάζει το άλλο άτομο του οξυγόνου. Συνεπώς, περιοδικά μεταβάλλεται η κατανομή φορτίου, οπότε η διπολική ροπή κατά τη δόνηση μεταβάλλεται καθιστώντας την ενεργή στο υπέρυθρο. Τέλος οι ενεργειακά εκφυλισμένες δονήσεις κάμψης προκαλούν μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου και είναι επίσης ενεργές στο IR. Στο (Σχ. 6.5.2) αναπαρίστανται τα δονητικά επίπεδα του μορίου του διοξειδίου του άνθρακα που συμμετέχουν κατά τη χρήση του ως το οπτικό μέσο για την εκπομπή υπέρυθρου Laser φωτός.

| | | | |
|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--|
| | | <u>2396.4 cm⁻¹</u> | |
| | | (001) | |
| | <hr/> | | |
| | (030) | | |
| | <hr/> | | |
| <u>1351.2 cm⁻¹</u> | | | |
| (100) | <hr/> | | |
| | (020) | | |
| | <hr/> | | |
| | <u>672.2 cm⁻¹</u> | | |
| | (010) | | |
| | <hr/> | | |
| συμμετρική | Δόνηση | ασύμμετρη | |
| δόνηση | κάμψης | δόνηση | |
| <hr/> | <hr/> | <hr/> | |
| | (000) | | |

Σχήμα 6.5.2 Δονητικά επίπεδα του CO₂

Η κάθε δονητική κατάσταση εμπεριέχει μια σειρά κβαντισμένων περιστροφικών επιπέδων, τα οποία χαρακτηρίζονται από τον κβαντικό αριθμό J ($E_J = B \times J(J+1)$) όπου B η περιστροφική σταθερά του μορίου. Βάσει των κανόνων επιλογής ($\Delta J = 0, \pm 1$) οι επιτρεπτές περιστροφικές μεταβάσεις είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση P ($\Delta J = -1$) και R ($\Delta J = +1$) κλάδων στο φάσμα απορρόφησης του CO₂, ενώ ο Q κλάδος δεν εμφανίζεται καθόσον πρόκειται για γραμμικό μόριο και η ροπή αδράνειας κατά μήκος του άξονα του μορίου είναι $I_A = 0$.

6.6 TEA CO₂ laser



Σχήμα 6.5.3 Περιστροφικά επίπεδα των δονητικών καταστάσεων (1,0,0) και (0,0,1) του CO₂

Στο (Σχ. 6.5.3) αναπαρίστανται τα περιστροφικά επίπεδα για τις δονητικές καταστάσεις (1,0,0) και (0,0,1) του CO₂.^{1,4,5}

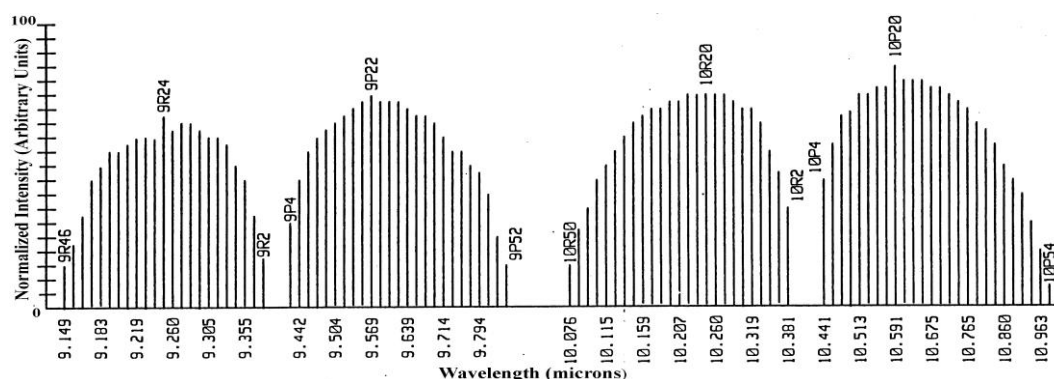
6.6 TEA CO₂ Laser

Το Laser CO₂ είναι ένα από τα αποδοτικότερα και ισχυρότερα Laser και μπορεί να είναι είτε παλμικό είτε συνεχές. Ανήκει στην κατηγορία των δονητικό-περιστροφικών Laser και όσον αφορά στο οπτικό μέσο είναι ένα αέριο Laser. Το CO₂ Laser χρησιμοποιείται ευρύτατα, σε πεδία που εκτείνονται από αμιγώς επιστημονικές εφαρμογές (σύνθεση νέων υλικών, χημική εναπόθεση αερίων, φωτοαποδόμηση υλικών), έως την κοπή και συγκόλληση μετάλλων, καθώς επίσης στην ιατρική και την αισθητική. Το πρώτο Laser CO₂ κατασκευάστηκε από τον Patel το 1965⁶.

Το αέριο μίγμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από CO₂, N₂, He και ξηρό αέρα, ενώ η ενέργεια τροφοδότησης του Laser γίνεται με ηλεκτρική εκκένωση εγκάρσια του αερίου μίγματος. Κατά το Lasing στο CO₂, η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε ακτινοβολία σε εύρος μήκους κύματος ακτινοβολίας μεταξύ 10.6 μm και 9.6 μm, ανάλογα με την επιλογή των Laser καταστάσεων, μέσω της οπτικής κοιλότητας. Αξίζει να επισημανθεί ότι οι σχετικά πυκνές περιστροφικές καταστάσεις των δονητικών επιπέδων του CO₂ (Σχ. 6.6.1), σε συνδυασμό με τη ρύθμιση της οπτικής κοιλότητας (κάτοπτρο – φράγμα περίθλασης) παρέχουν τη δυνατότητα παραγωγής διακριτής Laser ακτινοβολίας σχεδόν σε όλο το εύρος του φάσματος

6.6 TEA CO₂ laser

εκπομπής του CO₂. Σε αυτά τα μήκη κύματος, η απορρόφηση του νερού και των οργανικών μορίων είναι πολύ έντονη, συνεπώς η ακτινοβολία Laser του CO₂ απορροφάται έντονα από όλους τους ιστούς.

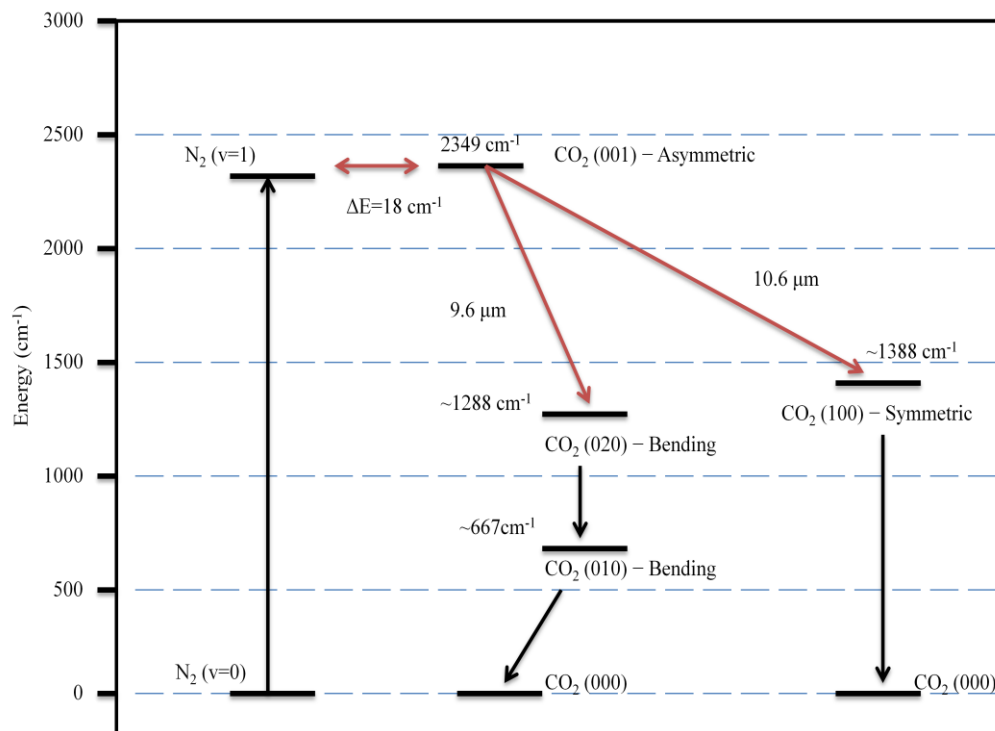


Σχήμα 6.6.1 Περιτροφικές καταστάσεις Laser CO₂

Η αρχική άντληση του πληθυσμού στο επίπεδο (0,0,1) του CO₂ συντελείται μέσω δύο διεργασιών: a. Μέσω ηλεκτρονικών κρούσεων $e + \text{CO}_2(0,0,0) \rightarrow e + \text{CO}_2(0,0,1)$, καθώς η ενεργός διατομή της διεργασίας είναι πολύ μεγάλη, επιφέροντας σχεδόν επιλεκτική αύξηση του πληθυσμού στην ενεργειακή κατάσταση (0,0,1). Αυτό οφείλεται εν μέρει στο γεγονός ότι η μετάπτωση (001) \rightarrow (000) είναι επιτρεπτή, σε αντίθεση με την αντίστοιχη (000) \rightarrow (100), η οποία δεν είναι και b. Μέσω συντονισμένης μεταφοράς ενέργειας λόγω κρούσεων ανάμεσα στο άζωτο και στο μόριο του διοξειδίου του άνθρακα, η οποία οδηγεί στη δονητικό - περιστροφική διέγερση του CO₂. Το CO₂ Laser δύναται να εκπέμψει Laser ακτινοβολία κατά την εξαναγκασμένη ακτινοβολία μεταξύ δύο ζευγών Laser επιπέδων: i. (001) \rightarrow (100), στην περιοχή των $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ και ii. (001) \rightarrow (020) στα $\lambda = 9.6 \mu\text{m}$. Στο (Σχ. 6.6.1) παρατίθενται τα ενεργειακά επίπεδα δόνησης των CO₂ και N₂, που εμπλέκονται κατά την εκπομπή ακτινοβολίας από ένα CO₂ Laser. Στο (Σχ. 6.6.2) περιγράφεται επαρκώς το σύνολο των διεργασιών που συμμετέχουν κατά την παραγωγή ακτινοβολίας από ένα CO₂ Laser. Η ηλεκτρική εκκένωση του αέριου μίγματος επιφέρει την άμεση διέγερση ενός ποσοστού μορίων CO₂ στην κατάσταση (0,0,1), καθώς και τη δονητική διέγερση ενός ποσοστού των μορίων του αζώτου. Ακολούθως, οι κρούσεις μορίων CO₂ της θεμελιώδους στάθμης με δονητικά διεγερμένα μόρια N₂ ($v = 1$), προκαλούν περαιτέρω διέγερση των μορίων του CO₂ στο επίπεδο (001). Η συγκεκριμένη διεργασία είναι εξαιρετικά αποδοτική εξαιτίας της σχεδόν σύμπτωσης της ενέργειας των δονητικών επιπέδων N₂ και CO₂, τάση που ακολουθείται μέχρι τις υψηλότερες δονητικές τους στάθμες, καθώς επίσης και του ενός και μόνο δυνατού

6.6 TEA CO₂ laser

τρόπου δόνησης του N₂ (διατομικό μόριο), καθιστώντας εφικτή την επιλεκτική διέγερση.



Σχήμα 6.6.2 Ενεργειακά επίπεδα που συμμετέχουν στην Laser ακτινοβολήση ενός Laser CO₂

Η ενεργειακή διαφορά των πρώτων διεγερμένων δονητικών καταστάσεων τους, N₂ (v =1) και CO₂ (0,0,1), είναι ~18 cm⁻¹ και είναι μικρότερη από τη μέση κινητική ενέργειας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το δονητικοπεριστροφικό ενεργειακό περιεχόμενο του N₂ να μεταφέρεται αποτελεσματικά κατά την κρούση στα μόρια του CO₂, προκαλώντας αντίστοιχα τη δονητικοπεριστροφική του διέγερση. Πέραν της ενεργειακής ταύτισης των δονητικών καταστάσεων του N₂ με το CO₂, ένα επιπλέον πλεονέκτημα της χρήσης του N₂ αφορά στο γεγονός ότι η κατάσταση N₂ (v =1) είναι μετασταθής, καθόσον η δονητική μετάβαση του N₂ (v =1 → v =0) είναι απαγορευμένη και ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης είναι σχετικά πολύ μεγάλος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το N₂ να λειτουργεί ως μία τεράστια δεξαμενή ενέργειας με την οποία τροφοδοτείται το σύστημα διέγερσης του CO₂. Όσον αφορά στο CO₂, οι μεταπτώσεις (1,0,0) → (0,1,0) και (0,2,0) → (0,1,0) είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους ταχύτερες από αυτήν του (0,0,1) → (0,0,0) επιτρέποντας την αποδοτική αναστροφή πληθυσμών μεταξύ των επιπέδων (0,0,1) - (1,0,0) και (0,0,1) - (0,2,0).

6.7 Παρασκευή Αερίου Μίγματος CH₄/N₂

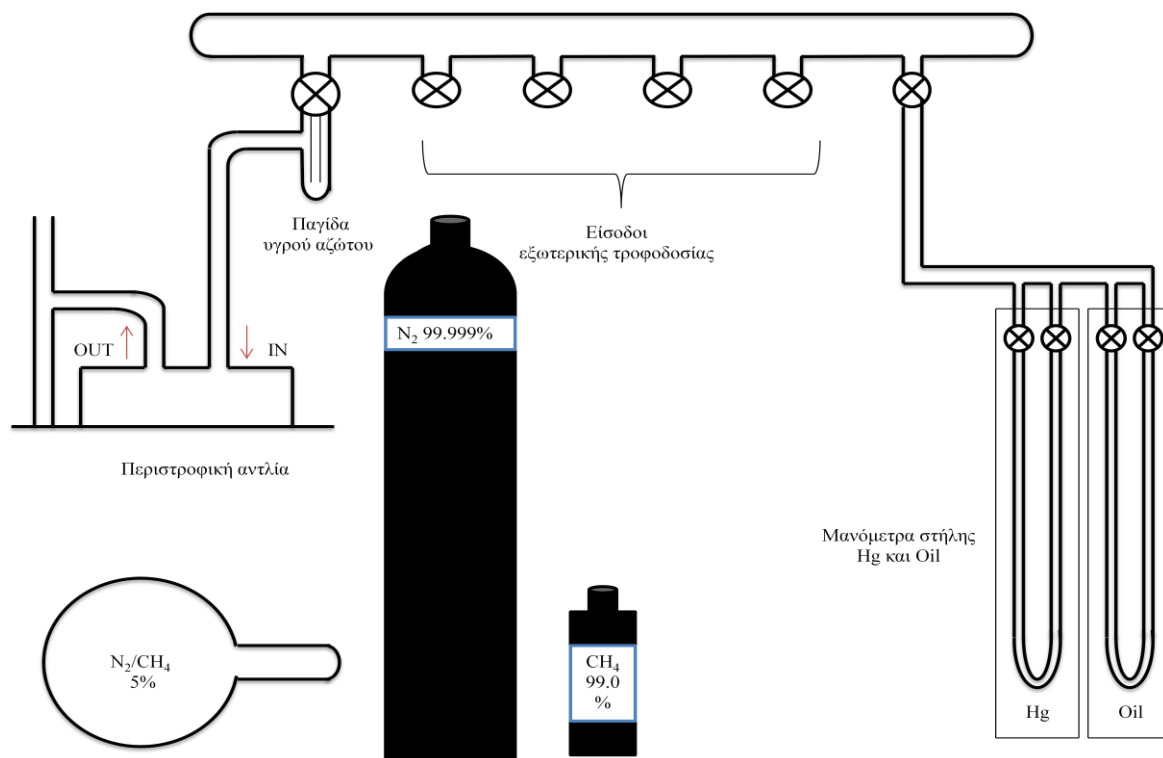
Ιδιαίτερη σημασία στην διατήρηση της αποδοτικής αναστροφής πληθυσμών των Laser καταστάσεων και συνεπώς της απόδοσης του Laser διαδραματίζει ο χρόνος ζωής του επιπέδου (0,1,0), καθώς η αποδιέγερση από το (0,1,0) στο (0,0,0) επίπεδο είναι σχετικά αργή, με αποτέλεσμα να μην είναι ταχέως διαθέσιμα τα μόρια του CO₂, για την επαναδιέγερσή τους. Η επίσπευση της διεργασίας αποδιέγερσης των μορίων από το επίπεδο (0,1,0) στο (0,0,0) και (1,0,0) σε (0,0,0) διασφαλίζεται με την προσθήκη στο μίγμα ενός εξαιρετικά κινητικού αδρανούς αερίου – λόγω της μικρής του μάζας, He –, το οποίο μάλιστα χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Οι κρούσεις του μεταφορικά διεγερμένου He με τα μόρια του CO₂ στις καταστάσεις (0,1,0) και (1,0,0) επιφέρουν την ταχύτερη περιστροφική αποδιέγερσή τους, επιταχύνοντας σημαντικά τη συνολική διαδικασία και αυξάνοντας την ισχύ του Laser. Το θερμικό περιεχόμενο του He, στη συνέχεια, μεταφέρεται μέσω κρούσεων στα τοιχώματα του οπτικού σωλήνα “ψύχοντας” αποτελεσματικά το σύστημα. Τέλος, ο ρόλος του ξηρού αέρα (N₂/O₂) είναι να δρα ως διηλεκτρικό μέσο για τον απαιτούμενο προϊονισμό, προκειμένου να ακολουθήσει η ηλεκτρική εκκένωση. Επίσης, το N₂/O₂ αποτελεί το μέσο ψύξης του συστήματος, καθώς ρέει εξωτερικά του οπτικού σωλήνα και διαμέσω των υπεύθυνων για την τροφοδοσία υψηλής τάσης, πυκνωτών.^{1,5,7}

6.7 Παρασκευή Αερίου Μίγματος CH₄/N₂

Προκειμένου να προσομοιωθούν οι επικρατούσες συνθήκες, όσον αφορά στη σύσταση της ατμόσφαιρας του Τιτάνα, το πρώτο στάδιο των πειραμάτων το αποτέλεσε η παρασκευή μίγματος 5% CH₄/N₂. Η ποσοτική ανάμιξη των αερίων έγινε σε φιάλη αποθήκευσης 10 lt, αφού αρχικά εκκενώθηκε για αρκετές ώρες σε συνθήκες υψηλού κενού (διαφορική άντληση μέσω αντλίας διαχύσεως ελαίου – Balzers DIF 200 BF και στροβιλομοριακής αντλίας – Alcatel ATP 100, υποστηριζόμενες από περιστροφικές αντλίες – Alcatel pascal 2005 SD και Alcatel 2063C, 10⁻⁷ Torr) με την τεχνική της στροβιλώδους ανάμιξης εισάγοντας και μετρώντας αρχικά το αέριο με την μικρότερη μερική πίεση (CH₄ 99.0% Fluka). Ακολούθως, δημιουργώντας υπέρ-πίεση (N₂ 99.999% Messer Griesheim GmbH) στη γραμμή κενού/τροφοδοσίας ($\Delta P \geq 10^2$), που είχε συνδεθεί η αποθηκευτική φιάλη, εισήχθη με αλληπάλληλους κύκλους εκτόνωσης/υπερπίεσης/εκτόνωσης πίεση αζώτου μέχρι την επιθυμητή συνολική πίεση, ~1100 Torr. Όλες οι πιέσεις μετρήθηκαν με τη χρήση βαθμονομημένων με μανόμετρο στήλης υδραργύρου, μεταλλακτών διαφραγματικών

6.8 Σύνθεση Θολινών Μέσω Μικροκυματικής Εκκένωσης

μεμβρανών, ενώ για τις υψηλότερες πιέσεις χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη κεφαλή μέτρησης πίεσης (Omega DPG1000B-15A). Η περιεκτικότητα των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν ελέγχθηκαν με συγκριτικά πειράματα βαθμονόμησης με τετραπολική φασματομετρία μαζών (Balzers QMG-511) και σε κάθε περίπτωση ήταν $5 \pm 0.2 \%$ CH_4/N_2 . Στο (Σχ. 6.7.1) αναπαρίσταται η διάταξη της γυάλινης γραμμής τροφοδοσίας/κενού αερίων που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των μιγμάτων.



Σχήμα 6.7.1 Σχηματική απεικόνιση τμημάτων του συστήματος παροχής αερίων

6.8 Σύνθεση Θολινών Μέσω Μικροκυματικής Εκκένωσης

Εξαιρετικά σημαντική προϋπόθεση για την σύνθεση θολινών είναι η σταθερή παραγωγή δραστικών συστατικών, που εκκινούν τις αντιδράσεις πολυμερισμού. Στα πειράματα που διεξήχθησαν με την τεχνική (Discharge Flow Plasma Vapour Deposition, DFPVD), η παραγωγή των δραστικών οντοτήτων συνετελέσθη υποβάλλοντας μίγμα N_2/CH_4 που ρέει δια μέσω σωλήνα χαλαζία μήκους 23 cm προς τον θερμοστατούμενο, σχήματος U, αντιδραστήρα, σε μικροκυματική ακτινοβολία που εγκλωβίζεται εντός κοιλότητας Evenson (REFFF). Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται ένα ουδέτερο πλάσμα λίγο πριν την είσοδο του αντιδραστήρα και

6.8.1 Πειραματική Διάταξη

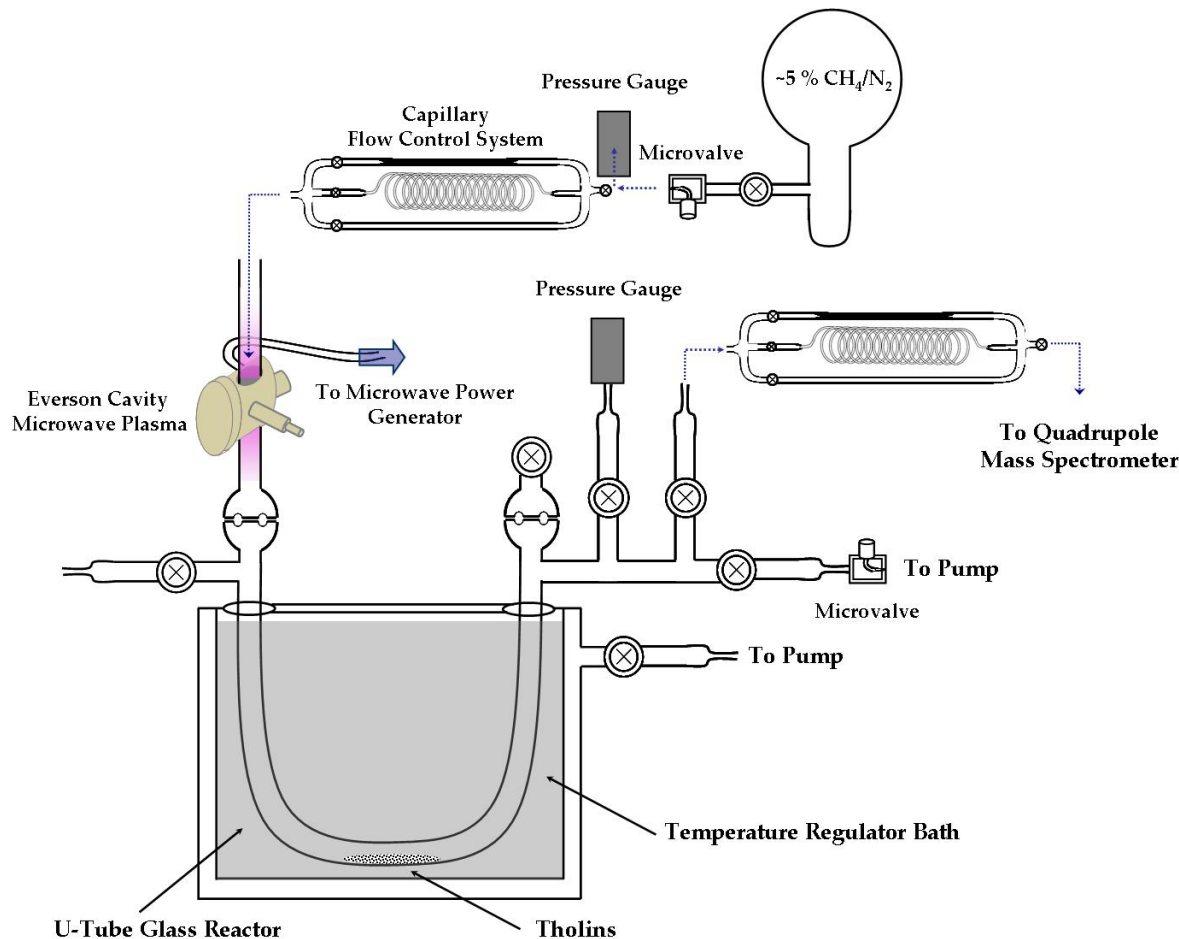
εκκινείται η διεργασία πολυμερισμού. Η χρήση του χαλαζία διασφαλίζει την αντοχή του σωλήνα στις υψηλές θερμοκρασίες, που μπορεί να αναπτυχθούν στην περιοχή διάσπασης, ενώ η ψύξη της κοιλότητας διατηρεί τις συνθήκες στο χώρο του πλάσματος σταθερές. Η διαρκής μικροκυματική εκκένωση του μίγματος διασφαλίζεται με την στιγμιαία δημιουργία ηλεκτρικών φορέων (ανιόντα, κατιόντα και ηλεκτρόνια) στο εσωτερικό του σωλήνα, εφαρμόζοντας εξωτερικά μεγάλης έντασης μικροκυματική ακτινοβολία με την χρήση μιας γεννήτριας υψίσυχνου ρεύματος (Tesla Coil, Electro – Technic Products BD – 10 A). Ακολούθως, μια γεννήτρια μικροκυματικής ισχύος (EMS Microton 200), που συνδέεται με την κοιλότητα Evenson, με μικρού μήκους ομοαξονικό καλώδιο χαμηλού θορύβου (Huber – Suhner, Low Noise Cables), τροφοδοτεί περιμετρικά του σωλήνα, το μίγμα με μικροκυματική ισχύ (150 W, 2.45 GHz). Από το χρονικό σημείο αυτό και ένθεν η διεργασία είναι αυτοσυντηρούμενη, καθώς τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, εξαιτίας της επίδρασης του μικροκυματικού πεδίου επιταχύνονται και αποκτώντας υψηλές κινητικές ενέργειες συγκρούονται με τα υπόλοιπα συστατικά του μείγματος δημιουργώντας εκ νέου ηλεκτρικούς φορείς (πλάσμα), διατηρώντας τη διάσπαση του N_2 και CH_4 . Αξίζει να επισημανθεί ότι το προκύπτον πλάσμα συνίσταται από ανιόντα και κατιόντα αζώτου και μεθανίου από ουδέτερα μόρια και από ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τα σχηματιζόμενα ιόντα αλληλεπιδρώντας λίγο χαμηλότερα από την κοιλότητα με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια δημιουργούν τελικά ουδέτερα άτομα ρίζες. Κατά την διαδικασία αυτή η περιοχή του σωλήνα γύρω από την κοιλότητα αποκτά ένα έντονο ροζ χρώμα. Τέλος, η ροή του αέριου μίγματος ρυθμίζεται με την χρήση τριχοειδούς σωλήνα, ώστε τα αέρια να παραμένουν κατά το δυνατόν περισσότερο, υπό συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης, στην περιοχή που εφαρμόζεται το πλάσμα και να καθίσταται αποδοτικότερη η διεργασία.⁸

6.8.1 Πειραματική Διάταξη

Η σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης φαίνεται στο σχήμα (Σχ. 6.8.1). Περιληπτικά, εφόσον ρυθμιστεί η ροή του ~5% CH_4/N_2 μίγματος με την χρήση ρυθμιστικής βαλβίδας και κατάλληλης διατομής και μήκους τριχοειδή σωλήνα, υποβάλλεται σε μικροκυματική ακτινοβολία, δημιουργώντας αέριο ουδέτερο πλάσμα. Ακολούθως αντιδρώντα και προϊόντα εισέρχονται εντός γυάλινου-σχήματος U αντιδραστήρα έξι εισόδων, ο οποίος αρχικά έχει εκκενωθεί με τη χρήση

6.8.1 Πειραματική Διάταξη

περιστροφικής αντλίας (Varian DS 102, $\sim 10^{-3}$ Torr). Η μία από τις εξόδους του αντιδραστήρα συνδέεται με τετραπολικό φασματογράφο μάζας, ώστε να παρακολουθείται διαρκώς η αέρια χημική σύσταση του μίγματος στον αντιδραστήρα και να ελέγχεται η διάσπαση των N_2 και CH_4 .



Σχήμα 6.8.1 Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης (Discharge Flow Plasma Vapour Deposition, DFPVD), για την σύνθεση θολινών

Η πειραματική διάταξη έχει σχεδιαστεί ώστε να είναι δυνατή η μέτρηση και η παρακολούθηση τόσο της πίεσης όσο και της θερμοκρασίας. Η μέτρηση της πίεσης γίνεται τόσο πριν όσο και μετά τον τριχοειδή σωλήνα με την χρήση δύο μεταλλακτών διαφραγματικών μεμβρανών μέτρησης πίεσης Validyne DP15. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα ρυθμίζεται με την εμφύσηση του σωλήνα σε λουτρό είτε υγρού αζώτου είτε κατάλληλου θερμοστατούμενου υγρού. Η συνολική διάρκεια των πειραμάτων ποικίλει με τυπικούς χρόνους ~ 48 ώρες. Μετά από κάθε πείραμα σύνθεσης θολινών το κελί εκκενώνεται και ακολουθεί η ανάκτηση των στερεών εναποθέσεων, μέσω έκλουσής τους με την χρήση νερού nanopure. Τελευταίο στάδιο του πειράματος

6.9 Σύνθεση Μέσω Αέριας Χημικής Εναπόθεσης

αποτελεί ο χαρακτηρισμός των εναποθέσεων με τη χρήση της φασματοσκοπίας NMR. Εξαιτίας του γεγονότος ότι στη συγκεκριμένη τεχνική, η ποσότητα των θολινών που σχηματίζεται είναι μικρή δεν κατέστη δυνατή η περαιτέρω ανάλυσή τους με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές.

6.9 Σύνθεση Μέσω Αέριας Χημικής Εναπόθεσης

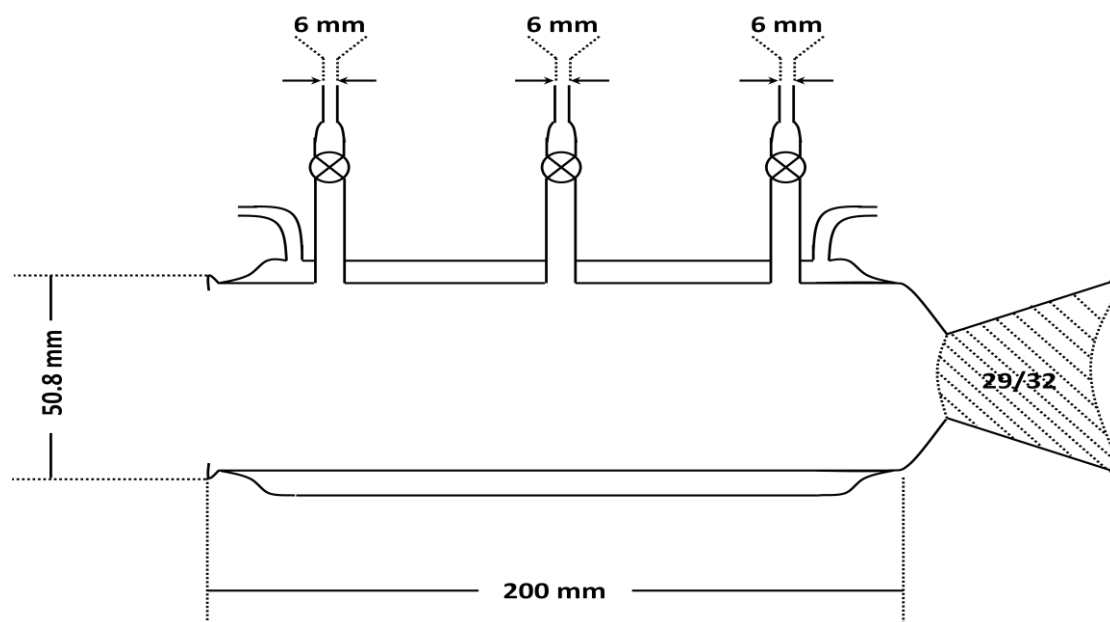
Η χημική εναπόθεση αερίων (Chemical Vapour Deposition, CVD) είναι μια σύνθετη χημική διεργασία, κατά την οποία αέρια συστατικά αντιδρούν είτε ομογενώς, είτε πάνω σε στερεό υπόστρωμα, προς σχηματισμό στερεών εναποθέσεων. Χαρακτηριστική ιδιότητα των στερεών που συντίθεται αποτελεί η εξαιρετικά υψηλή καθαρότητά τους. Η χημική διεργασία εκκινείται με την εφαρμογή κατάλληλης έντασης ή/και ενέργειας ακτινοβολίας στο αέριο αντιδρών μίγμα κατόπιν εισαγωγής του στον αντιδραστήρα. Στην περίπτωση που πρόκειται για Laser ακτινοβολία, η διεργασία της χημικής εναπόθεσης αερίων εκκινείται, είτε θερμικά (IR ακτινοβολία), είτε φωτολυτικά (resonant photo-dissociation). Στην περίπτωση της θερμικής διάσπασης, το πρόδρομο αέριο μίγμα θερμαίνεται τοπικά σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα τη μη επιλεκτική διάσπαση των δεσμών και την παραγωγή δραστικών οντοτήτων, ρίζες – ιόντα, που εκκινούν τις αντιδράσεις πολυμερισμού. Εναλλακτικά, συντελείται θερμική ενεργοποίηση των αντιδράσεων επί της επιφάνειας του υποστρώματος. Στην περίπτωση που η CVD εκκινείται μέσω χρήσης UV-Laser ακτινοβολίας, η χημική αντίδραση προωθείται από φωτόνια υψηλής ενέργειας συντονισμένα με τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις των αέριων συστατικών. Συνεπώς, η ενέργεια της δέσμης απορροφάται από τα αντιδρώντα επιφέροντας την επιλεκτική φωτοδιάσπαση τους και το σχηματισμό δραστικών οντοτήτων ή τη φωτοχημική αντίδραση μεταξύ τους, στο υπόστρωμα.

6.9.1 Πειραματική Διάταξη

Η σύνθεση των θολινών με την τεχνική TPCR/LACVD συντελείται χρησιμοποιώντας ως πηγή ακτινοβολίας ένα παλμικό laser TEA-CO₂ 103-2 (Transversely Excited Atmosphere) για τη θερμική διάσπαση των δεσμών N≡N και C-H, του αζώτου και του μεθανίου αντίστοιχα. Ο αντιδραστήρας (Σχ. 6.9.1) που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι ένα κυλινδρικό κελί μήκους 30 cm και διαμέτρου 5.8 cm κατασκευασμένο από διπλότοιχο πυρίμαχο

6.9 Σύνθεση Μέσω Αέριας Χημικής Εναπόθεσης

γυαλί, προκειμένου να είναι δυνατή η θερμοστάτησή του. Στο ένα άκρο του έχει προσαρτηθεί ένας φακός γερμανίου εστιακής απόστασης 10 cm, ενώ το άλλο άκρο του κλείνεται αεροστεγώς με αποσπώμενο παράθυρο ώστε να καθίσταται δυνατή η είσοδος και η έξοδος κατάλληλα σχεδιασμένου γυάλινου συλλέκτη (glass-boat), προκειμένου να είναι εφικτή η εύκολη ανάκτηση των στερεών εναποθέσεων. Στο ανώτερο μέρος του, υπάρχουν τρεις εισοδοί ώστε να είναι εφικτή η παροχή και η άντληση των αερίων, καθώς επίσης και η συνεχής παρακολούθηση της πίεσης στο χώρο της αντίδρασης. Ο αντιδραστήρας εκκενώνεται τόσο πριν την αρχική παροχή αερίων, όσο και κατόπιν του πέρατος του πειράματος, για να συλλεχθούν οι συντιθέμενες Θολίνες.



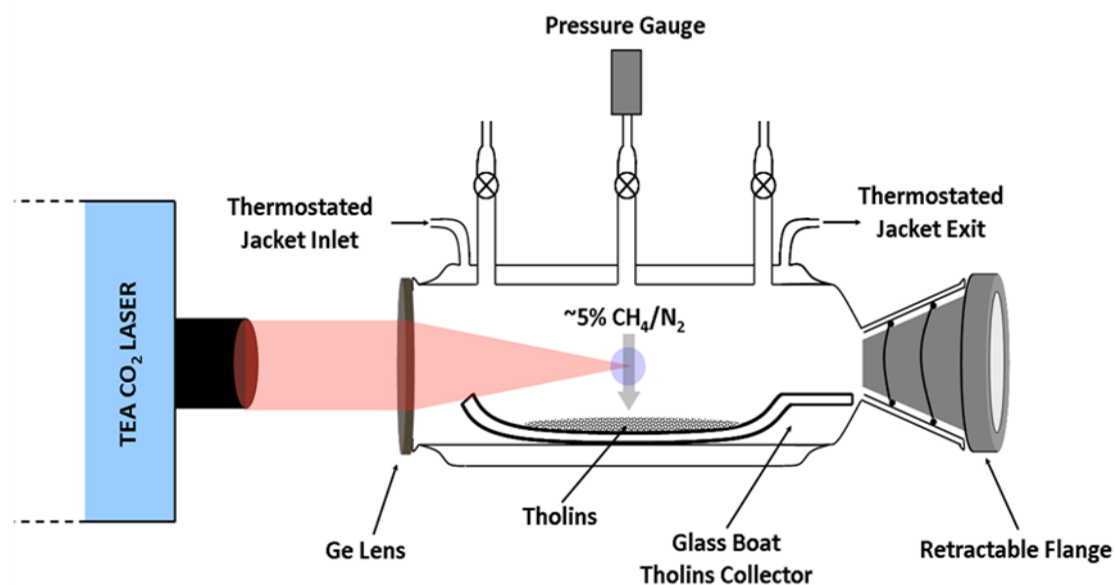
Σχήμα. 6.9.1 — Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα για το Laser CO₂

6.9.1.1 Σύνθεση Θολινών υπό Στατικές Συνθήκες

Η σχηματική απεικόνιση της συνολικής πειραματικής διάταξης φαίνεται στο (Σχ. 6.9.2). Η απομάκρυνση οξυγόνου από το σύστημα, προκειμένου να διεξαχθεί η εργαστηριακή σύνθεση Θολινών, στις κατά το δυνατόν εγγύτερες συνθήκες με τις επικρατούσες στον Τιτάνα (απουσία O₂) γίνεται μέσω της διαφορικής του άντλησης σε συνθήκες υψηλού κενού (10⁻⁷ Torr, συνδυασμός αντλίας διαχύσεως ελαίου – Balzers DIF 200 BF και στροβιλομοριακής αντλίας – Alcatel ATP 100). Ακολούθως, ο αντιδραστήρας ευθυγραμμίζεται με την έξοδο του CO₂ Laser και το αέριο μίγμα ~5% N₂/CH₄ τροφοδοτείται από την φιάλη αποθήκευσης, υπό συνθήκες ελεγχόμενης πίεσης (Omega DPG1000B-15A). Το αέριο μίγμα ακτινοβολείται για ~6 ώρες,

6.9 Σύνθεση Μέσω Αέριας Χημικής Εναπόθεσης

αναnevώνεται και επανακτινοβολείται. Η τυπική συνολική διάρκεια του πειράματος ήταν ~28 ώρες. Μετά από κάθε πείραμα σύνθεσης θολινών, ο αντιδραστήρας εκκεvώνεται και ακολουθεί ανάκτηση των στερεών εναποθέσεων, για την ταυτοποίηση τους και τον επιπλέον χαρακτηρισμό τους, μέσω των φασματοσκοπικών τεχνικών FT-IR/ATR και RAMAN και της φασματομετρικής τεχνικής MALDI/TOF-MS.



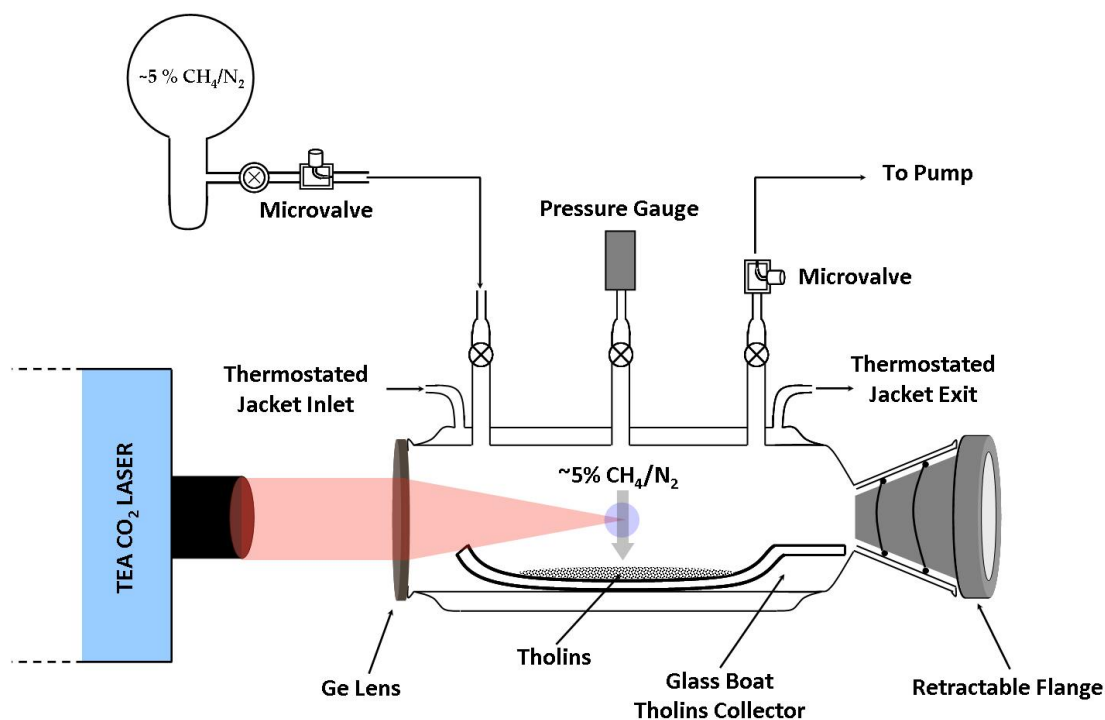
Σχήμα 6.9.2 — Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης με στατική ροή αερίων (*Thermostated Photochemical Reactor/Laser Assisted Chemical Vapour Deposition, TPCR/LACVD*)

Εφόσον συντεθούν τα στερεά προϊόντα, ακολουθεί έκπλυση του κελιού με χρήση καθαρής ακετόνης (99.8%, Sigma Aldrich), για την περισυλλογή των στερεών υπολειμμάτων και τον χαρακτηρισμό τους με την χρήση φασματοσκοπίας NMR.

6.9.1.2 Σύνθεση Θολινών υπό Συνθήκες Συνεχούς Ροής

Η σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης φαίνεται στο (Σχ. 6.9.3). Η απομάκρυνση οξυγόνου από το σύστημα, προκειμένου να διεξαχθεί η εργαστηριακή σύνθεση Θολινών, στις κατά το δυνατόν εγγύτερες συνθήκες με τις επικρατούσες στον Τιτάνα (απουσία O₂) γίνεται μέσω της άντλησης σε συνθήκες κενού (10⁻³ torr) του αντιδραστήρα καθώς και της γραμμής που τον συνδέει με την φιάλη αποθήκευσης με μια αντλία (Varian DS 102). Στα πειράματα με συνεχή ροή αερίων δεν έχει τόσο μεγάλη σημασία το αρχικό κενό να είναι (10⁻⁷ torr) γιατί λόγω συνεχούς ροής N₂ και CH₄ η παρουσία οξυγόνου θα είναι αμελητέα κατά την διάρκεια του πειράματος σε σχέση με την συγκέντρωση των N₂ και CH₄.

6.10 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Θολινών



Σχήμα 6.9.3 — Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης υπό συνεχή ροή αερίων (Thermostated Photochemical Reactor/Laser Assisted Chemical Vapour Deposition, TPCR/LACVD)

Στην συνέχεια, εφόσον ρυθμιστεί η ροή του ~5% CH₄/N₂ μίγματος με την χρήση ρυθμιστικής βαλβίδας και κατάλληλης διατομής και μήκους τριχοειδή σωλήνα, υποβάλλεται σε υπέρυθρη ακτινοβολία, δημιουργώντας στιγμιαίο πλάσμα. Στο κελί είναι εφαρμοσμένος ένας μετρητής πίεσης (Omega DPG1000B-15A) για την μέτρηση της πίεσης στον αντιδραστήρα και την παρακολούθηση της καθ όλη την διάρκεια των πειραμάτων. Κάθε πείραμα διαρκεί ~80 ώρες. Μετά από κάθε πείραμα σύνθεσης θολινών το κελί εκκενώνεται και στην συνέχεια ακολουθεί ανάκτηση των στερεών εναποθέσεων για την ταυτοποίησή τους και το επιπλέον χαρακτηρισμό τους, μέσω των φασματοσκοπικών τεχνικών FT/IR και RAMAN και της φασματομετρικής τεχνικής MALDI/TOF-MS. Εφόσον έχει γίνει η συλλογή των στερεών ακολουθεί έκπλυση του κελιού με την χρήση καθαρής ακετόνης 99.8% της Sigma Aldrich για την περισυλλογή των στερεών υπολειμμάτων και τον χαρακτηρισμό τους με την χρήση φασματοσκοπίας NMR.

6.10 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Θολινών

Όπως προαναφέρθηκε για το χαρακτηρισμό των θολινών χρησιμοποιήθηκαν οι αναλυτικές τεχνικές υπέρυθρης φασματοσκοπίας FT-IR/ATR και Raman, ενώ ο χαρακτηρισμός της δομής τους, το μοριακό τους βάρος και ο προσδιορισμός των

6.10 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Θολινών

λειτουργικών ομάδων που τις αποτελούν, έγινε μέσω της φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και της φασματομετρίας (MALDI/TOF-MS). Οι δομικές αρχές των συγκεκριμένων τεχνικών και τα οργανολογικά χαρακτηριστικά αναλύονται ακολούθως.

6.10.1 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

Τα φάσματα απορρόφησης, εκπομπής και ανάκλασης υπέρυθρου των διάφορων ενώσεων, προκύπτουν κατά τις ενεργειακές μεταπτώσεις των μορίων από μια δονητική ή/και περιστροφική ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη. Ένα μόριο για να είναι ενεργό στο υπέρυθρο και να μπορεί να καταγραφεί με φασματοσκοπία IR, θα πρέπει η απορρόφηση ενέργειας να προκαλεί μεταβολή στην διπολική του ροπή, ως αποτέλεσμα της δονητικής (αύξηση πλάτους ταλάντωσης) ή της περιστροφικής (αύξηση της γωνιακής του ταχύτητας) διέγερσής του. Στην παρούσα εργασία, η φασματοσκοπική ανάλυση των στερεών προϊόντων έγινε με ένα φασματοφωτόμετρο IR (Nicolet FT/IR 6700), ενώ για την αντίστοιχη της αέριας σύστασης κατά την εξέλιξη της διεργασίας χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο IR (JASCO FT/IR-6300).

6.10.2 Φασματοσκοπία Raman

Όταν η ακτινοβολία διέρχεται μέσα από ένα διαφανές μέσο, τα διάφορα συστατικά προκαλούν τη σκέδαση ενός μέρους της ακτινοβολίας ($\sim 10^{-3}$), προς όλες τις κατευθύνσεις στο χώρο. Ο Raman (1928) ανακάλυψε ότι το μήκος κύματος ενός μικρού κλάσματος (10^{-3}) της ορατής ακτινοβολίας που σκεδάζεται από ορισμένα μόρια διαφέρει από αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ενώ συγχρόνως, οι μεταπτώσεις στα μήκη κύματος εξαρτώνται από την χημική δομή των μορίων που προκαλούν την σκέδαση. Η διαφορά στο μήκος κύματος μεταξύ προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας αντιστοιχεί σε μήκη κύματος της μέσης υπέρυθρης περιοχής. Τα φάσματα Raman λαμβάνονται με ακτινοβολία του δείγματος από μια ισχυρή πηγή Laser υπεριώδους, ορατής ή εγγύς υπέρυθρου μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Κατά την διάρκεια της ακτινοβολήσης το φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συλλέγεται και μετράται, σε ορισμένη γωνία με κατάλληλο φασματοφωτόμετρο. Όπως αναφέρεται στην παράγραφο 6.10.1,

6.10 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Θολινών

προκειμένου να καταγραφεί η απορρόφηση υπερύθρου προϋποτίθεται ότι η διέγερση των τρόπων δόνησης ενός μορίου επάγει μεταβολή στην διπολική ροπή. Αντίθετα, η σκέδαση περιλαμβάνει μια στιγμιαία παραμόρφωση της κατανομής ηλεκτρονίων γύρω από ένα δεσμό του μορίου, που ακολουθείται από επανεκπομπή της ακτινοβολίας, καθώς ο δεσμός επιστρέφει στην κανονική του κατάσταση. Στην παραμορφωμένη μορφή του, το μόριο είναι προσωρινά πολωμένο σχηματίζοντας ένα επαγόμενο δίπολο, το οποίο εξαφανίζεται κατά την επαναφορά του μορίου και την επανεκπομπή της ακτινοβολίας. Η φασματοσκοπική ανάλυση των στερεών προϊόντων έγινε με τη χρήση φασματοφωτομέτρου Nicolet Almega XR Dispersive Raman.

6.10.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Η φασματοσκοπία (Nuclear Magnetic Resonance) πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού βασίζεται στην μέτρηση της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων. Στην τεχνική αυτή συμμετέχουν οι πυρήνες των ατόμων και όχι τα ηλεκτρόνια. Πολλοί πυρήνες που περιέχουν πρωτόνια και ηλεκτρόνια εμφανίζουν μαγνητικά πεδία. Οι μαγνητικές ιδιότητες ορισμένων πυρήνων εξηγούνται θεωρώντας ότι το πυρηνικό φορτίο περιστρέφεται γύρω από έναν άξονα, έτσι ο πυρήνας παρουσιάζει γωνιακή στροφορμή που δίνεται από τον αριθμό αυτοστροφής (spin) I και παίρνει τιμές $0, 1/2, 1, 3/2, \dots, 9/2$, ανάλογα τον πυρήνα. Η εισαγωγή ενός πυρήνα εντός μαγνητικού πεδίου άρει τον εκφυλισμό των ενεργειακών καταστάσεων που οφείλονται στην στροφορμή του πυρήνα. Οι μαγνητικοί πυρήνες αλληλεπιδρούν με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο παίρνοντας συγκεκριμένους προσανατολισμούς με αντίστοιχες ενεργειακές στάθμες. Ο αριθμός των διαθέσιμων κβαντισμένων ενεργειακών σταθμών εξαρτάται από τον αριθμό αυτοστροφής (spin) I , για έναν πυρήνα υπάρχουν $2I-1$ δυνατές στάθμες ή προσανατολισμοί. Για το πρωτόνιο με spin=1/2 η διαφορά ανάμεσα στις δύο ενεργειακές στάθμες βρίσκεται στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων και δίνεται από την εξίσωση

$$\Delta E = \gamma(\hbar/2\pi)H_0 \quad [E - 6.10.1]$$

6.10 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Θολινών

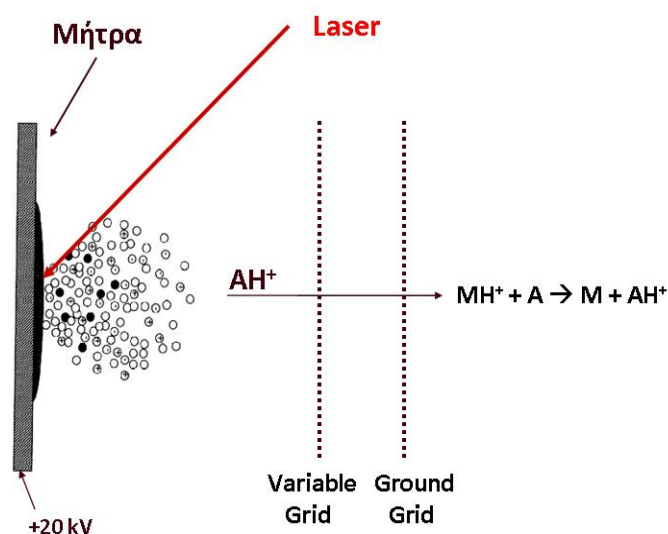
όπου γ ο γυρομαγνητικός λόγος του πυρήνα, h η σταθερά του Planck και H_0 η ένταση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου. Η ενεργειακή αυτή διαφορά είναι πολύ μικρή σε σχέση με άλλες μορφές φασματοσκοπίας. Ένα πρωτόνιο στην χαμηλότερη στάθμη μπορεί να απορροφήσει αυτή την ενέργεια και να 'πάει' στην πάνω στάθμη. Αυτή η διεργασία απορρόφησης ονομάζεται μαγνητικός συντονισμός και κάθε πυρήνας συντονίζεται σε διαφορετική συχνότητα όπως απαιτεί ο γυρομαγνητικός του λόγος. Συνοψίζοντας ένας πυρήνας ($I > 0$) σε ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο μπορεί να βρεθεί σε μια από τις δύο $2I+1$ ισαπέχουσες ενεργειακές στάθμες. Οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ των σταθμών είναι τόσο μικρές ώστε παρόλο που οι πυρήνες προτιμούν να βρίσκονται στην χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη οι θερμικές κινήσεις εξισώσουν σχεδόν τους πληθυσμούς. Η μικρή περίσσεια του αριθμού των πυρήνων στην χαμηλότερη στάθμη μπορεί να μεταπηδήσει σε υψηλότερες στάθμες με απορρόφηση ενέργειας της περιοχής των ραδιοσυχνοτήτων. Αν μπορούσαμε να ανιχνεύσουμε αυτή την απορρόφηση παίρνουμε φάσμα. Η επαναφορά των διεγερμένων πυρήνων στην βασική κατάσταση με ταυτόχρονη αποκάτασταση της κατανομής κατά Boltzmann στους πληθυσμούς των δύο καταστάσεων γίνεται με δύο πορείες αποδιέγερσης την αποδιέγερση spin - πλέγμα και την αποδιέγερση spin - spin. Κατά την αποδιέγερση spin-πλέγμα οι μαγνητικοί πυρήνες αποδιεγείρονται αλληλεπιδρώντας με το περιβάλλον τους (μεταφέροντας ενέργεια σε πυρήνες του γειτονικού μοριακού πλέγματος). Η επαναφορά spin - πλέγματος χαρακτηρίζεται από ένα χρόνο επαναφοράς T_1 που είναι το μέτρο ημιζωής που χρειάζεται το σύστημα για να επανέλθει από την συγκεκριμένη κατάσταση σε μια κατάσταση ίσου πληθυσμού. Κατά την αποδιέγερση spin - spin ένας πυρήνας που βρίσκεται στην επάνω στάθμη μπορεί να μεταφέρει την ενέργεια του σ' ένα γειτονικό πυρήνα με ανταλλαγή αυτοστροφής και χαρακτηρίζεται από ένα χρόνο T_2 που επηρεάζει το κανονικό πλάτος μιας κορυφής. Σε ένα φάσμα οι στενές κορυφές συνδέονται με μεγάλους χρόνους επαναφοράς ενώ οι πλατιές κορυφές με μικρούς χρόνους. Τα T_1, T_2 μετέχουν στην διεργασία επαναφοράς. Τα στερεά και τα ιξώδη υγρά έχουν σχετικώς σταθερά πλέγματα έτσι ώστε η επαναφορά spin - spin να είναι ικανοποιητική και έτσι ο T_2 είναι μικρός και οι κορυφές στο φάσμα είναι πλατιές. Σε μη ιξώδη υγρά και αραιά διαλύματα ο χρόνος επαναφοράς είναι μεγάλος και οι κορυφές σχετικά λεπτές, προφανώς η εξέταση του πλάτους των κορυφών στο φάσμα μπορεί να μας δώσει αρκετές πληροφορίες για την φύση του πλέγματος. Η φασματοσκοπική ανάλυση των στερεών προϊόντων έγινε με ένα (φασματόμετρο Bruker AMX-500). Η απόδοση των

6.10 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Θολινών

κορυφών στα φάσματα, η ανάλυση και η ολοκλήρωση τους έγιναν με την χρήση των λογισμικών WINNMR ή TopSpin 3.0 της εταιρίας Bruker.

6.10.4 Φασματομετρία MALDI/TOF-MS

Η φασματομετρία MALDI/TOF-MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, Laser ιονισμός εκρόφησης υποβοηθούμενος από υλικό μήτρας) είναι μια τεχνική ήπιου ιονισμού, η οποία παρέχει την δυνατότητα προσδιορισμού του μοριακού βάρους πολικών βιομορίων και συνθετικών πολυμερών, των οποίων οι μοριακές μάζες κυμαίνονται από μερικές χιλιάδες έως αρκετές εκατοντάδες χιλιάδες Dalton. Πρωταρχικό στάδιο αποτελεί η ανάμιξη του δείγματος με ένα κατάλληλο υλικό μήτρας. Στη συνέχεια, στην επιφάνεια ενός μεταλλικού δειγματολήπτη, ο οποίος χρησιμοποιείται για την εισαγωγή του δείγματος στο φασματόμετρο μάζας, το δείγμα αποδιαλυτώνεται και στερεοποιείται. Ακολούθως, το στερεό δείγμα εκτίθεται σε ακτίνα παλμικού Laser, με αποτέλεσμα την εξάχνωση του αναλύτη και τον ιονισμό του δείγματος (Σχ. 6.10.4.1).



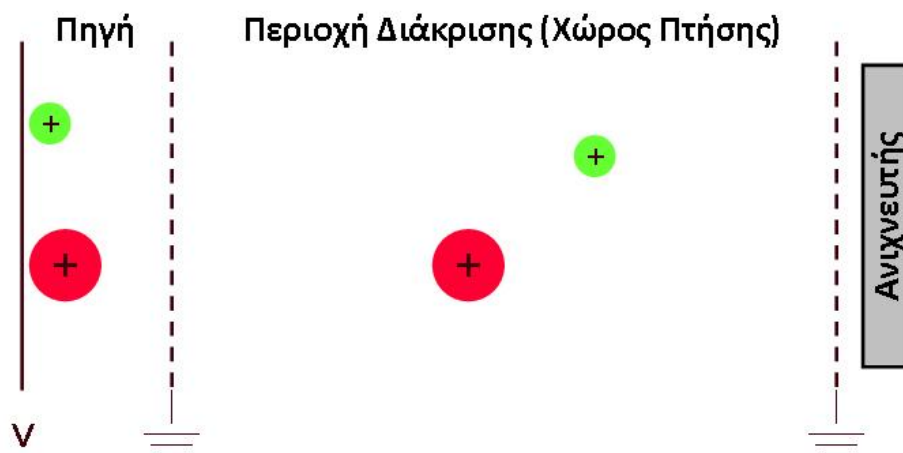
Σχήμα 6.10.4.1 Αναπαράσταση της διεργασίας ιονισμού δείγματος από Laser υποβοηθούμενης από κατάλληλα επιλεγμένο υλικό μήτρας

Τέλος, τα προκύπτοντα ιόντα εισάγονται σε φασματόμετρο μαζών, συνήθως χρόνου πτήσης (TOF/MS) όπου ο διαχωρισμός τους γίνεται με βάση το λόγο του μοριακού τους βάρους προς το φορτίο τους (Σχ. 6.10.4.2) βάσει της ακόλουθης έκφρασης:

$$\frac{m}{z} = \frac{2t^2 K}{L^2} \quad [E - 6.10.2]$$

6.10 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Θολινών

όπου m και z , η μοριακή μάζα και το φορτίο του ιόντος, t , ο χρόνος πτήσης του, K η κινητική του ενέργεια και L , η απόσταση που διανύει μέσα στο χώρο πτήσης.



Σχήμα 6.10.4.2 Απλοποιημένη αναπαράσταση της περιοχής διαχωρισμού των ιόντων ανάλογα με το λόγο του μοριακού τους βάρους προς το φορτίο τους

Για την ανάλυση των δειγμάτων Θολινών που συνετέθησαν στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε ένα φασματόμετρο MALDI/TOF/TOF-MS, BRUKER ULTRAFLEXTREME, ενώ ως μήτρες επιλέχθησαν το Sinapic Acid και η Dithranol.

Βιβλιογραφία

- ¹Svelto, O.; Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία, 2^η Έκδοση, 1986 **"Αρχές των Lasers"**
- ²Τραχανάς, Σ.; Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1^η Έκδοση, 2005 **"Κβαντομηχανική 1 Θεμελιώδεις Αρχές – Απλά συστήματα – Δομή της Ύλης"**
- ³Κριτσωτάκης Ε. Γ.: Διδακτορική Διατριβή: Πανεπιστήμιο Κρήτης, **1999**
- ⁴Douglas, A.; Skog, F. James Holler, Timothy A. Nieman Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκη
5^η Έκδοση, 2007 **"Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης"**
- ⁵Wittman, J. W.; Berlin Heidelberg: Springer Series in Optical Sciences, Springer 1^η edition, 1987 **"The CO₂ Laser"**
- ⁶Patel, C. K. N.; **"Selective excitation through vibrational energy transfer and optical maser action in N₂-CO₂"** Physical Review Letters.; **1964**, 13, 617 - 619
- ⁷Αναγνωστίδου Δ.: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης: Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2002**
- ⁸Παπαδημητρίου Β. Χ.: Διδακτορική διατριβή: Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2005**
- ⁹Macomber, S. R.; New York: John Wiley and Sons 1998 **"A complete introduction to modern NMR Spectroscopy"**
- ¹⁰Pecsok, L. R.; Shields, L. D.; Thomas, C.; McWilliam, G. I.; Αθήνα: Εκδόσεις Γ. Α. Πνευματικού 2^η Έκδοση, 1980 **"Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση"**
- ¹¹McMurry J., Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης 1^η Έκδοση, 1999 **"Οργανική Χημεία Τόμος Ι"**

Εισαγωγή – 7.1 Σύνθεση Θολινών μέσω της DFPVD Τεχνικής

Εισαγωγή

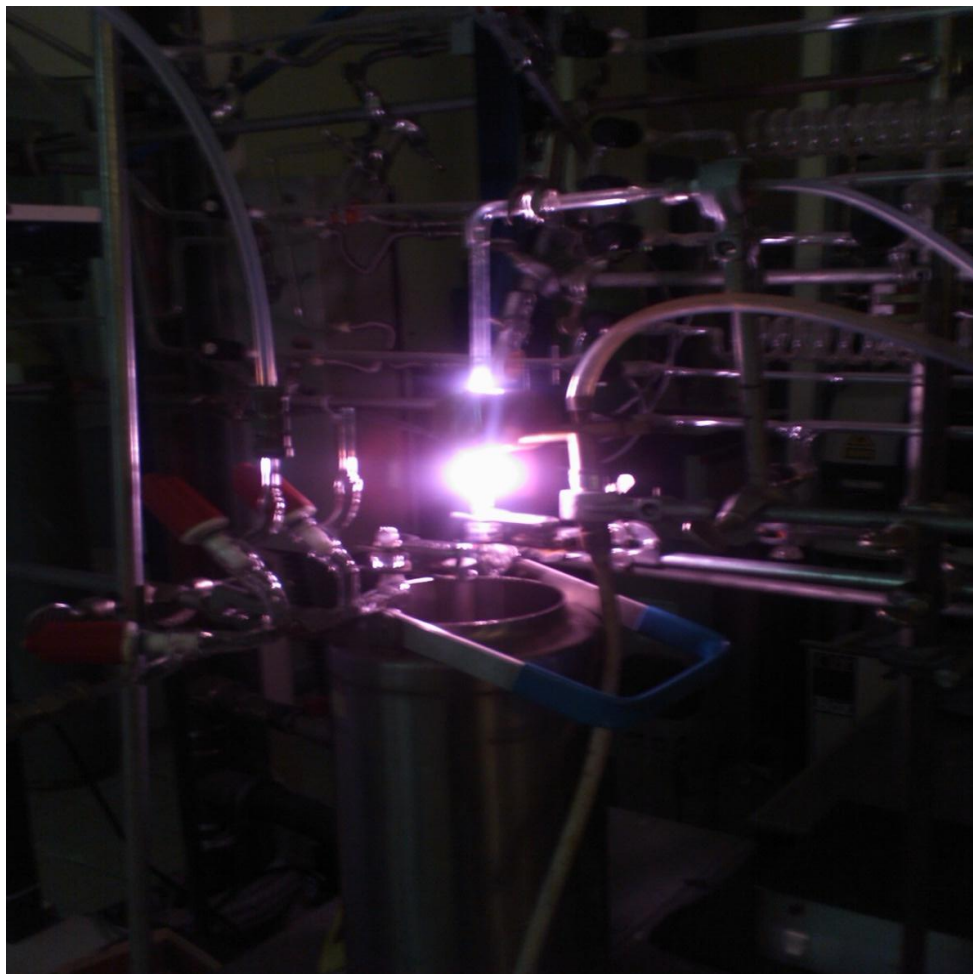
Για τη σύνθεση των χημικών σωματιδιακών αναλόγων του Τιτάνα, στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές πειραματικές τεχνικές: α. Η τεχνική εναπόθεσης αέριου ουδέτερου πλάσματος κατά τη μικροκυματική εκκένωση αέριου ρέοντος μίγματος (Discharge Flow Plasma Vapour Deposition, DFPVD) και β. Η χημική εναπόθεσης αερίων χρησιμοποιώντας ως πηγή ενέργειας την εστιασμένη ακτινοβολία ενός παλμικού υπέρυθρου Laser CO₂, στο κέντρο κατάλληλα σχεδιασμένου θερμοστατούμενου φωτοχημικού αντιδραστήρα (Thermostated Photochemical Reactor/Laser Assisted Chemical Vapour Deposition, TPCR/LACVD).

Στις δύο διατάξεις που σχεδιάστηκαν ήταν εφικτός ο έλεγχος και η ακριβής μέτρηση της πίεσης στην περιοχή όπου γινόταν η φωτοχημική διεργασία. Επίσης, η τεχνική TPCR/LACVD πλεονεκτεί συγκριτικά με τη DFPVD, αφενός λόγω της δυνατότητας ελέγχου της θερμοκρασίας των πρόδρομων χημικών αερίων και αφετέρου εξαιτίας της ευελιξίας της να χρησιμοποιηθεί τόσο ως στατική, όσο και ως συνεχούς ελεγχόμενης ροής διάταξη. Από τις δύο τεχνικές η αποτελεσματικότερη σύνθεση θολινών επιτεύχθη με τη χρήση της TPCR/LACVD τεχνικής.

7.1 Σύνθεση Θολινών μέσω της DFPVD Τεχνικής

Η τεχνική εναπόθεσης μέσω μικροκυματικής εκκένωσης ρέοντος μίγματος (Discharge Flow Plasma Vapour Deposition, DFPVD), που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση εργαστηριακών αναλόγων των αερολυμάτων του Τιτάνα (Εικ.7.1) περιγράφεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο 6.8.1. Ο στόχος των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν να προσομοιωθούν, κατά το εφικτό οι συνθήκες πίεσης που απαντώνται στα ανώτερα υψόμετρα του Τιτάνα. Στα συγκεκριμένα πλαίσια, κατά την ακολουθία των πειραμάτων, ήταν δυνατή η ροή του αέριου μίγματος και η πίεση στην περιοχή του πλάσματος κυμάνθηκε μεταξύ 0.5 – 20 Torr. Όσον αφορά στη θερμοκρασία, η συστατική πλειονότητα των πειραμάτων διεξήχθη σε θερμοκρασία δωματίου, T =296 K, ενώ σε ορισμένα πειράματα ο U-tube χώρος εναπόθεσης ήταν εμβαπτισμένος σε υγρό άζωτο (T =77 K) με την περιοχή του πλάσματος να ψύχεται στους T =275 K.

7.2 Αποτελέσματα Σύνθεσης Θολινών με TPCR/LACVD



Εικόνα 7.1 Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης (*Discharge Flow Plasma Vapour Deposition, DFPVD*), για την σύνθεση θολινών

Παρά τις εκτεταμένες προσπάθειες, οι αποδόσεις που επιτεύχθηκαν με τη συγκεκριμένη τεχνική, κατά τη σύνθεση Θολινών ήταν πολύ χαμηλές, με αποτέλεσμα αν και το πείραμα κάθε αυτό ήταν εξαιρετικά χρονοβόρο ο χαρακτηρισμός των εργαστηριακά συντιθέμενων χημικών αναλόγων των αερολυμάτων του Τιτάνα να καθίσταται ιδιαίτερα δυσχερής. Για το λόγο αυτό, οι προσπάθειες στην παρούσα διατριβή εστιάστηκαν στη σύνθεση Θολινών με την τεχνική TPCR/LACVD, της οποίας τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά ακολούθως.

7.2 Αποτελέσματα Σύνθεσης Θολινών με TPCR/LACVD

Για τη σύνθεση των θολινών, μέσω χημικής εναπόθεσης αερίων (*Chemical Vapour Deposition, CVD*) χρησιμοποιήθηκε θερμοστατούμενος φωτοχημικός αντιδραστήρας εφοδιασμένος με κατάλληλα οπτικά, ώστε να είναι εφικτή η εστίαση

7.2 Αποτελέσματα Σύνθεσης Θολινών με TPCR/LACVD

Laser ακτινοβολίας στο κέντρο του (Thermostated Photochemical Reactor/Laser Assisted Chemical Vapour Deposition, TPCR/LACVD). Καθόσον γνωρίζουμε, η τεχνική της χημικής εναπόθεσης αερίων επαγόμενη από Laser ακτινοβολία (Plused TEA CO₂ Laser) δεν έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για τη σύνθεση Θολινών και η παρούσα εργασία αποτελεί την πρώτη απόπειρα στο συγκεκριμένο πεδίο. Η πειραματική διάταξη (Εικ.7.2) περιγράφεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο 6.9.1. Η σύνθεση θολινών μέσω της τεχνικής TPCR/LACVD ήταν επιτυχής και οδήγησε στη σύνθεση επαρκών ποσοτήτων για το χαρακτηρισμό τους μέσω συνδυαστικών αναλυτικών τεχνικών (ATR/FT-IR, Raman, MALDI/TOF-MS, NMR). Το σύνολο των πειραμάτων σύνθεσης Θολινών που διεξήχθησαν στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου ($T = 296 \text{ K}$) και σε εύρος πιέσεων 100 – 1100 Torr, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις μίγμα 5% CH₄/N₂.



Εικόνα 7.2 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα TPCR/LACVD (Thermostated Photochemical Reactor/Laser Assisted Chemical Vapour Deposition) που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση θολινών

Προσομοιώνοντας την αναλογία της αφθονίας τους στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα. Τέλος, τα πειράματα σύνθεσης διεξήχθησαν τόσο υπό στατικές συνθήκες, όσο και υπό συνθήκες συνεχούς ροής προκειμένου να διερευνηθεί αφενός η επίδραση

7.3 Αποτελέσματα μέσω MALDI/TOF-MS

της μεθόδου στην αποτελεσματικότητα-απόδοση της σύνθεσης, όσο και τη επίδραση στη χημική σύσταση των θολινών των αέριων προϊόντων της διεργασίας της ακτινοβόλησης.

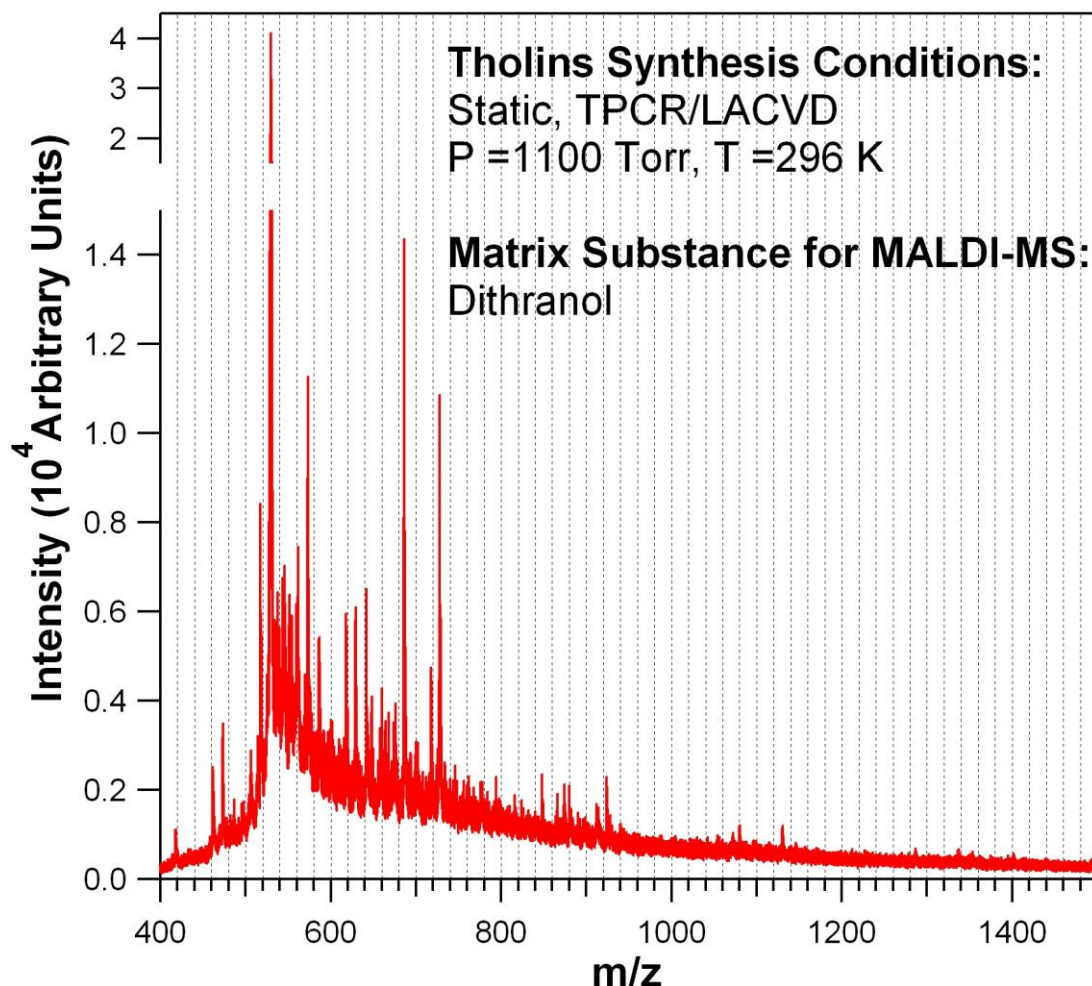
7.3 Αποτελέσματα μέσω MALDI/TOF-MS

Στην παρούσα διατριβή αποπειράθηκε για πρώτη φορά ο χαρακτηρισμός του μοριακού βάρους των συντιθέμενων πολυμερών Θολινών με την τεχνική MALDI/TOF-MS. Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά υλικά ως μήτρες ανάμιξης: α. Η 1,8-δι-ύδροξυ-9,10-δι-υδροανθρακεν-9-όνη (Dithranol, INN) και β. η 3-(4-υδροξύ-3,5-δι-μεθόξυφένυλ)προπ-2-ενοϊκό οξύ (Sinapinic Acid). Η επιλογή της μήτρας αποτελεί εξαιρετικά κρίσιμη παράμετρο για την αποτελεσματική ανάλυση των δειγμάτων καθώς 1. μέσω των χρωμοφόρων ομάδων του απορροφάει την ακτινοβολία του Laser, 2. απομονώνει τα μόρια του δείγματος εξασθενώντας τις διαμοριακές τους αλληλεπιδράσεις και 3. παρέχει φωτο-διεγερμένες όξινες ή βασικές ομάδες, ώστε να προκληθεί ο ιονισμός των μορίων του δείγματος κατά τις κρούσεις ιόντων/μορίων. Για την προετοιμασία των δειγμάτων των Θολινών προκειμένου να εφαρμοστούν στην εκάστοτε μήτρα και να συν-κρυσταλλωθούν με το υλικό της, χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης CH_2Cl_2 . Κατόπιν εξάτμισης του διαλύτη, η μήτρα ακτινοβολήθηκε από την 3^{11} αρμονική ενός παλμικού Nd:YAG laser ($\lambda = 355 \text{ nm}$) εκκινώντας τη διεργασία εκρόφησης/ιονισμού του συνθηκοποιημένου κρυσταλλικού πλέγματος. Ακολούθως, τα ιονισμένα μόρια εισήχθησαν με την εφαρμογή κατάλληλων δυναμικών στην περιοχή του φασματομέτρου μαζών χρόνου πτήσης, TOF-MS, για την περαιτέρω ανάλυση και τον διαχωρισμό τους ανάλογα με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους, m/z .

Στο διάγραμμα ($\Delta - 7.3.1$) παρατίθεται το φάσμα μαζών που καταγράφηκε για τις θολίνες που συντέθηκαν μέσω της τεχνικής TPCR/LACVD, σε θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$ και πίεση $P = 1100 \text{ Torr}$, χρησιμοποιώντας ως μήτρα τη dithranol. Όπως παρατηρείται, παρά το γεγονός ότι η δομή του φάσματος αν και εμφανίζει ομοιότητες, δεν έχει τη χαρακτηριστική τύπου Gaussian κατανομή των πολυμερών, ανιχνεύθηκε μοριακό ιόν με λόγο $m/z = 1130.3$, καταδεικνύοντας το σχηματισμό μακρομορίων από την ηλεκτρική εκκένωση των πρόδρομων ενώσεων CH_4 και N_2 , με m/z 16 και 28 αντίστοιχα. Επιπλέον, παρατηρείται μεγάλη κατανομή οργανωμένων κορυφών μεταξύ των μοριακών μαζών 460 και 924 και συστηματική διαφοροποίηση

7.3 Αποτελέσματα μέσω MALDI/TOF-MS

των επαναλαμβανομένων ομάδων των κορυφών κατά 13, 14, 15 και 16 amu. Οι δύο τελευταίες διαφορές μαζών ενδέχεται να δηλώνουν τελικές ομάδες αλυσίδων και αποδίδονται στο $-CH_3$ και την $-NH_2$, ενώ οι δύο πρώτες ενδέχεται να οφείλονται σε CH και CH_2 ομάδες που οφείλονται στις αλειφατικές αλυσίδες των πολυμερών. Αξίζει να σημειωθεί ότι εμφανίζονται κορυφές, σχεδόν για κάθε amu του φάσματος.



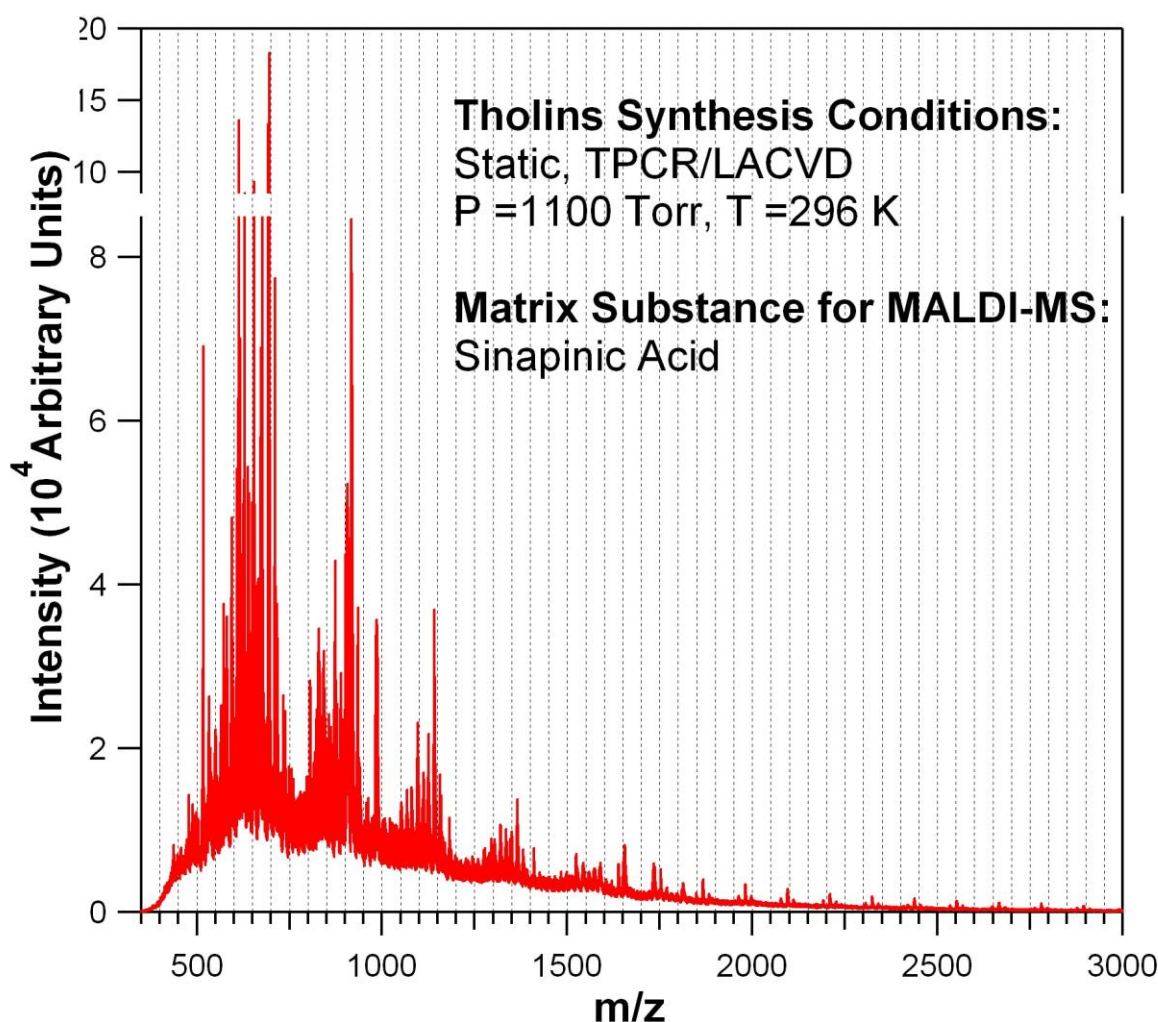
Δ – 7.3.1 Φάσμα MALDI/TOF-MS Θολινών σε μήτρα Dithranol. Ένθετα στο φάσμα παρατίθενται οι συνθήκες σύνθεσης των εργαστηριακών αναλόγων του Τιτάνα.

Όπως προαναφέρθηκε, ο ρόλος της χρησιμοποιούμενης μήτρας είναι κρίσιμος, καθώς καθορίζοντας την προστασία των μορίων που συνκρυσταλλώνονται με το υλικό της, κατανέμει την ενέργεια που απορροφάται ανάλογα του είδους των χρωμοφόρων ομάδων της και ελέγχει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εκρόφησης/ιονισμού. Ως εκ τούτου, καθορίζει τόσο την ευαισθησία των κορυφών, όσο και τη διαμόρφωση των σχετικών εντάσεων των κορυφών στη δομή του τελικού ληφθέντος φάσματος. Για το λόγο αυτό, στο ίδιο ακριβώς δείγμα

7.3 Αποτελέσματα μέσω MALDI/TOF-MS

λήφθηκε φάσμα MALDI/TOF-MS, χρησιμοποιώντας ως μήτρα sinarinic acid. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επιλογή της καταλληλότερης μήτρας αποτελεί ένα εκ των δυσκολότερων σταδίων της MALDI/TOF-MS αναλυτικής τεχνικής, καθώς δεν υπάρχει ορισμένη συστηματική συμπεριφορά και ποικίλλει ανάλογα με τη φύση της προς ανάλυση ένωσης. Το ίδιο συμβαίνει και με τις τεχνικές βελτιστοποίησης μέσω προσθήκης κατιονικών αλάτων, που επίσης επιλέγονται μέσω δοκιμής και μέτρησης.

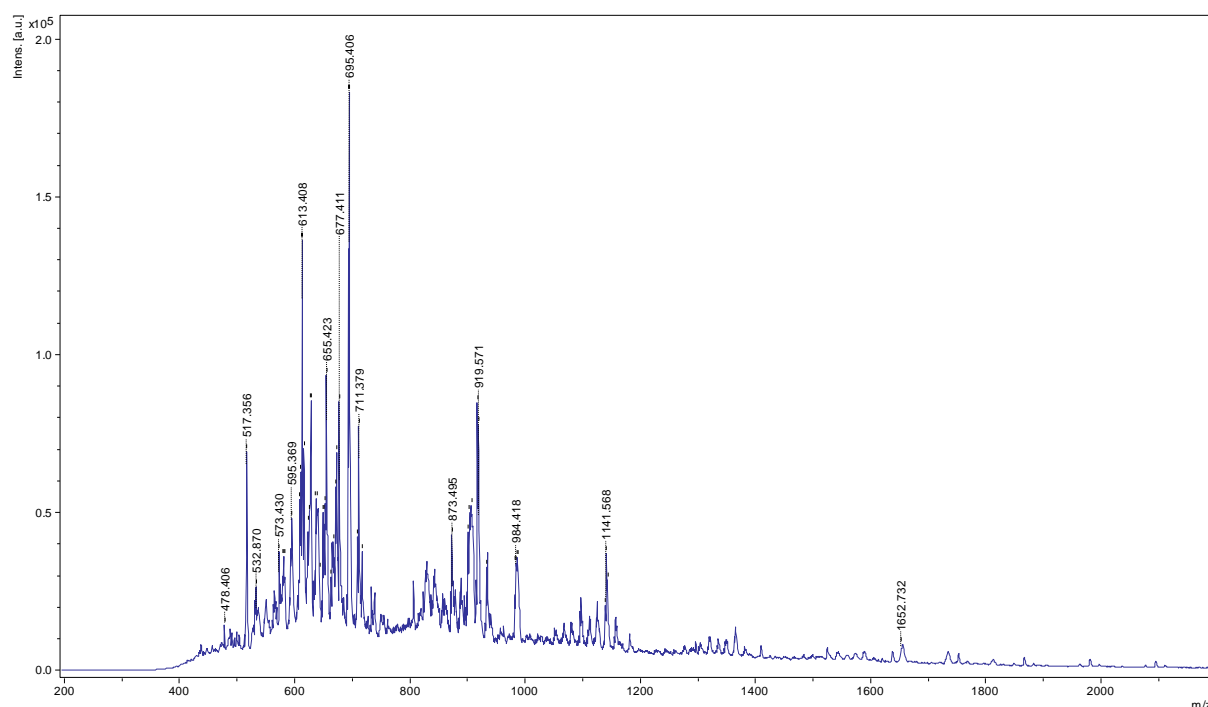
Στο διάγραμμα (Δ – 7.3.2) παρατίθεται το συνολικό φάσμα που λήφθηκε με την τελευταία μήτρα. Όπως παρατηρείται στο συγκεκριμένο φάσμα, οι οργανωμένες ομάδες κορυφών τείνουν να ομοιάζουν σημαντικά περισσότερο στην τύπου Gaussian κατανομή, υποδεικνύοντας την πολυμερική δομή των μορίων των Θολινών που συντέθηκαν.



Δ – 7.3.2 Φάσμα MALDI/TOF-MS Θολινών σε μήτρα Sinarinic Acid. Ένθετα στο φάσμα παρατίθενται οι συνθήκες σύνθεσης των εργαστηριακών αναλόγων του Τιτάνα.

7.4 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων MALDI/TOF-MS

Σε αντιστοιχία με την περίπτωση της μήτρας της dithranol, παρατηρείται μία ευρεία κατανομή κορυφών μεταξύ 460 έως ~2000 amu, εμφανίζοντας κορυφή σχεδόν σε κάθε amu. Το μεγαλύτερο μοριακό ιόν που ανιχνεύθηκε χρησιμοποιώντας ως όριο ανίχνευσης $(S/N)^{1/2} = 3$, είχε λόγο $m/z = 2781.2$, αποτελεί το μεγαλύτερο πολυμερές που έχει ανιχνευθεί για τις Θολίνες. Επιπρόσθετα, πέραν των συστηματικών διακρίσεων των ομάδων των κορυφών κατά 13,14,15 και 16 amu, παρατηρήθηκαν επίσης αντίστοιχες συστηματικές τάσεις για ομάδες κορυφών με παρεμφερή αποτυπώματα για διαφορές 27 και 77 amu, με την πρώτη να ενδέχεται να οφείλεται σε HCN ουδέτερα μόρια και φαινύλια. Στο διάγραμμα (Δ – 7.3.3) παρατίθεται αντίστοιχο φάσμα, διαφορετικής μέτρησης εστιάζοντας σε άλλο εικονοστοιχείο της μήτρας, για μικρότερο εύρος amu, με τις χαρακτηριστικότερες κορυφές ένθετα σημειωμένες.



Δ – 7.3.3 Φάσμα MALDI/TOF-MS Θολινών σε μήτρα Sinarinic Acid. Ένθετα στο φάσμα σημειώνονται οι μάζες που εμφανίζονται οι χαρακτηριστικότερες κορυφές.

7.4 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων MALDI/TOF-MS

Ο χαρακτηρισμός των συντιθέμενων Θολινών με MALDI/TOF-MS και η δομή των οργανωμένων ομάδων κορυφών κατέδειξαν το σχηματισμό πολυμερών μορίων με μοριακά βάρη που ανέρχονται μέχρι ~2800 amu. Επίσης, παρατηρήθηκαν κορυφές σχεδόν σε όλο το εύρος από 460 έως ~2800 amu δηλώνοντας τη σύνθεση

7.5 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman

συστάδας ολιγομερών και πολυμερών μορίων. Όσον αφορά στη μοριακή δομή τους, από τις συστηματικές αποστάσεις των ομάδων των κορυφών κατά 13, 14, 15, 17 και 27 amu προέκυψαν πληροφορίες για την ύπαρξη αλειφατικών αλυσίδων, σε πλήρη συμφωνία με την εργασία των Carrasco *et al.*⁷. Τέλος, η συστηματική διαφοροποίηση που παρατηρήθηκε με $\Delta m/z = 77$ αποδόθηκε σε φαινυλικές ομάδες, πιστοποιώντας την ύπαρξη αρωματικών δακτυλίων στις Θολίνες που συνετέθησαν.

7.5 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη αναλυτική τεχνική για τον χαρακτηρισμό δομών άμορφου άνθρακα και χρησιμοποιείται εκτενώς για τη διάκριση sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα που οφείλονται σε αρωματικές ή ολεφινικές αλυσίδες. Για την ανάλυση των Θολινών που συνετέθησαν στην παρούσα διατριβή με τη Raman φασματοσκοπία χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο Nicolet Almega XR Dispersive Raman της εταιρίας Thermo Electron και τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με αντίστοιχα που εξήχθησαν από μελέτες άλλων ερευνητικών ομάδων.

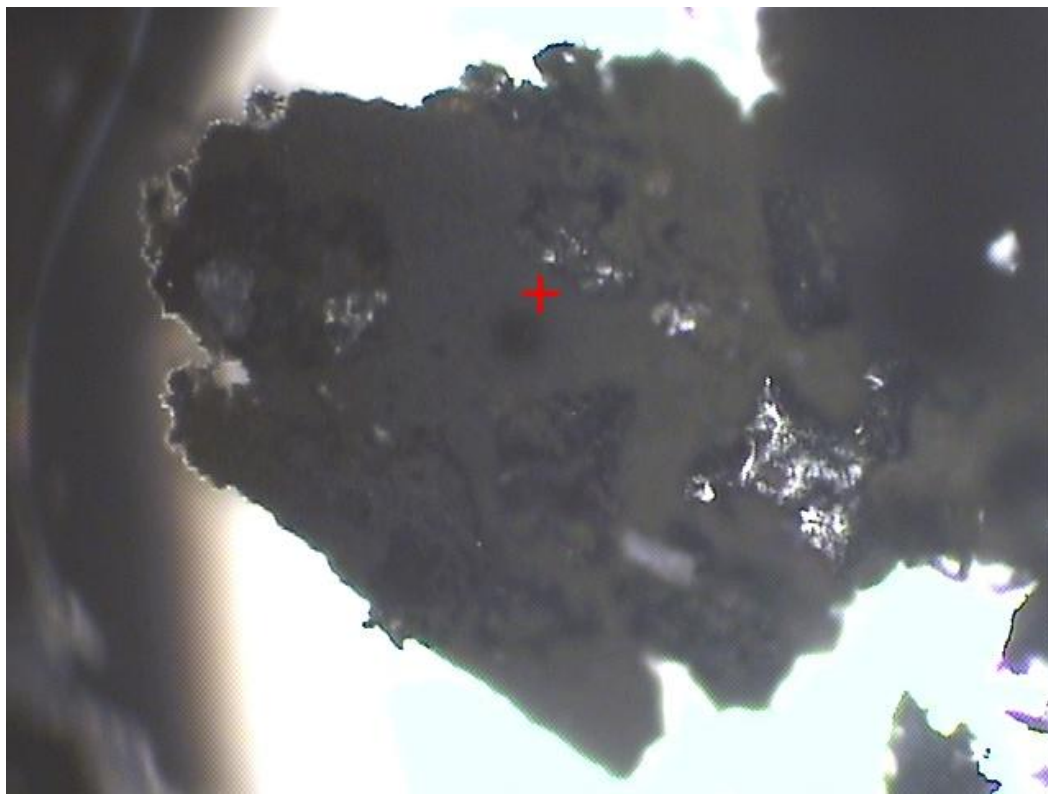
Σε όλη τη σειρά των πειραμάτων, κατόπιν σύνθεσης και ανάκτησης των θολινών από τον αντιδραστήρα τα δείγματα αναλύθηκαν πρωτίστως με φασματοσκοπία Raman. Αξίζει να επισημανθεί ότι για τη λήψη των φασμάτων Raman, τα στερεά προϊόντα της σύνθεσης δεν υπέστησαν καμία απολύτως περαιτέρω επεξεργασία, που θα μπορούσε να αλλοιώσει τις φυσικές ή/και τις χημικές τους ιδιότητες. Στις επόμενες σελίδες παρατίθενται οι πειραματικές συνθήκες, υπό τις οποίες συνετελέσθει η σύνθεση των θολινών και τα φάσματα Raman που προέκυψαν από την ανάλυσή τους. Η ομαδοποίηση του συνόλου των φασμάτων Raman, ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσής τους παρατίθενται στο παράρτημα I.

7.5.1 Σύνθεση Θολινών υπό Συνεχή Ροή Αερίων P = 100 Torr

Για τη διασφάλιση επαρκούς, προς χαρακτηρισμό, ποσότητας Θολινών, μέσω παλμικής εστιασμένης ακτινοβολίας 5% μίγματος CH_4/N_2 , κάθε πείραμα είχε διάρκεια ~70 ώρες. Όπως προαναφέρθηκε η θερμοκρασία ήταν $T = 296$ K, ενώ η πίεση ήταν 100 Torr. Στο διάγραμμα ($\Delta - 7.5.1$), που παρατίθεται ακολούθως χρησιμοποιήθηκε η τεχνική TPCR/LACVD στη συνεχούς ροής έκδοσή της, ενώ η

7.5 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman

συχνότητα ακτινοβολήσης του CO₂ Laser ήταν 6 pulses/min. Ως πηγή ακτινοβολίας για τη λήψη των φασμάτων Raman χρησιμοποιήθηκε ένα παλμικό Laser ορατού $\lambda = 473 \text{ nm}$, συχνότητας, $\nu = 3 \text{ Hz}$, ενώ η περιοχή εστίασής του ήταν $10 \mu\text{m}^2$.



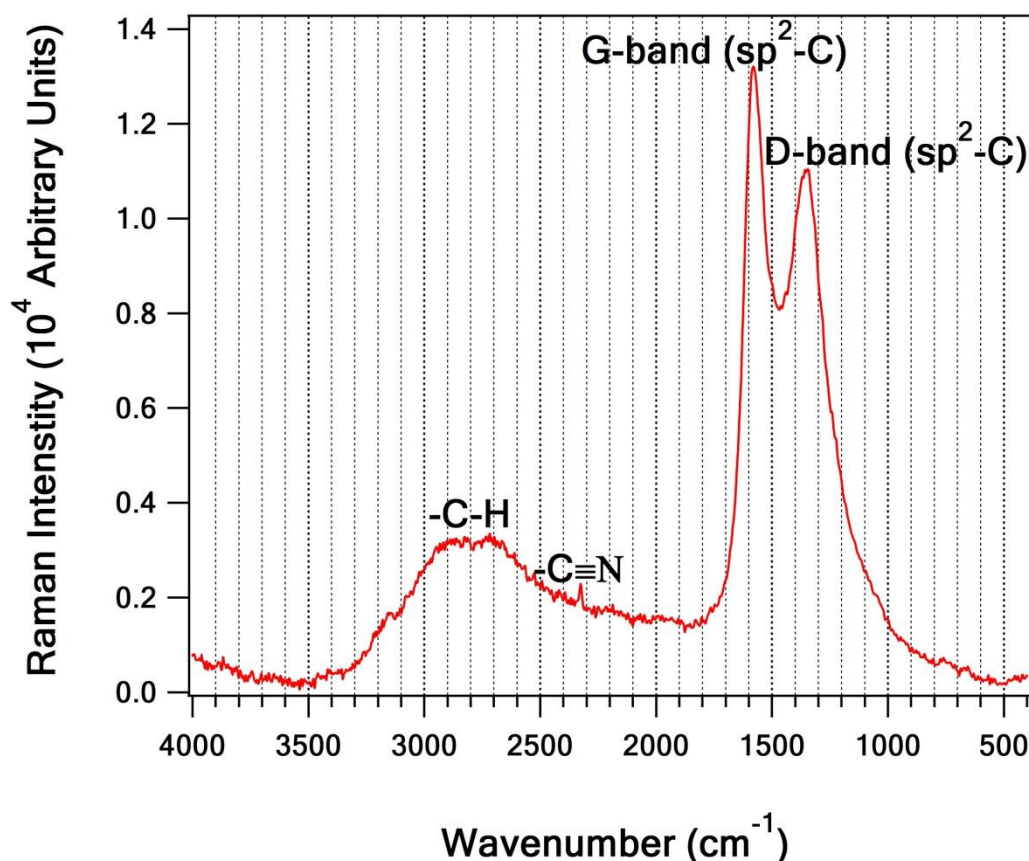
Εικόνα 7.5.1 Η επιφάνεια θολινών χρώματος σκούρο μαύρο όπως φωτογραφήθηκε από το μικροσκόπιο του φασματοφωτομέτρου Nicolet Almega XR Dispersive Raman

Η διαχωριστική ικανότητα του φασματοφωτομέτρου ήταν 2 cm^{-1} , ενώ τα φάσματα που ελήφθησαν προέκυψαν από 100 διαδοχικές σαρώσεις, ώστε να βελτιστοποιηθεί η ευαισθησία της τεχνικής. Το στερεό δείγμα που αναλύθηκε αποτελείτο από περιοχές διαφορετικού χρώματος.

Τα φάσματα που παρατίθενται προέκυψαν από εστίαση του Laser στις πιο σκούρες περιοχές του δείγματος (Εικ.7.5.1), καθώς στις πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές, ο φθορισμός της ουσίας δεν επέτρεπε την εμφάνιση καθαρών κορυφών στο φάσμα. Η κορυφή που εμφανίζεται στους 1579 cm^{-1} , αναφέρεται ως G-band, ενώ η αντίστοιχη στους 1346 cm^{-1} , D-band. Η G-band οφείλεται στην έκταση του δεσμού ατόμων άνθρακα με υβριδισμό sp^2 και αντιστοιχεί τόσο σε αρωματικούς δακτυλίους, όσο και σε ολεφινικές αλυσίδες. Αντίθετα, η D-band περιγράφει αποκλειστικά την έκταση του δεσμού sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, που υπάρχουν μόνο σε

7.5 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman

αρωματικούς δακτυλίους.^{9,11} Στην περίπτωση που εμφανίζονται και οι δύο κορυφές όπως συμβαίνει στο φάσμα (Δ – 7.5.1.), τότε τα άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^2 προέρχονται, τόσο από αρωματικές όσο και από ολεφινικές αλυσίδες, που υπάρχουν στις θολίνες.



Δ – 7.5.1 Φάσμα Raman θολινών σε πίεση $P = 100 \text{ Torr}$ και θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα. Οι G-band και D-band οφείλονται σε άτομα άνθρακα αρωματικών και ολεφινικών δεσμών με sp^2 υβριδισμό.

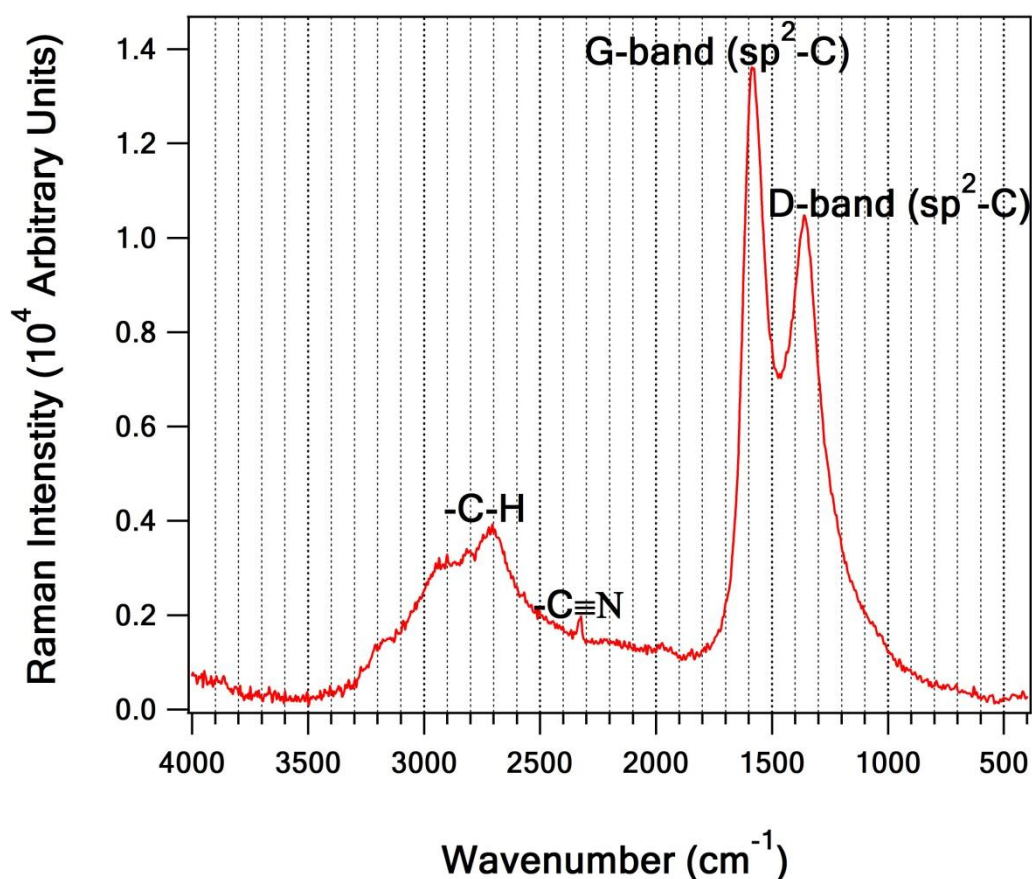
Ο λόγος των εντάσεων των κορυφών στις G- και D- bands μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ποσοτική ανάλυση των αρωματικών και των ολεφινικών ατόμων άνθρακα που υπάρχουν στις θολίνες. Στο φάσμα του διαγράμματος (Δ – 7.5.1), ο λόγος των εντάσεων των G- και D- bands είναι $I(D)/I(G) = 0.84$, τιμή που βρίσκεται σε εξαιρετική συμφωνία με τον αντίστοιχο που προσδιορίστηκε από την ομάδα των Imanaka et. al.⁹ Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος $I(D)/I(G)$, τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος και ο αριθμός των αρωματικών ενώσεων στις θολίνες. Επιπλέον, στο φάσμα του διαγράμματος (Δ – 7.5.1), η κορυφή που εμφανίζεται στην περιοχή των 2325 cm^{-1} οφείλεται στον δεσμό $C\equiv N$. Τέλος, στην περιοχή των $2650 - 2930 \text{ cm}^{-1}$ παρατηρείται μία ευρεία κορυφή που οφείλεται στην

7.5 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman

έκταση του δεσμού -C-H και η ευρύτητά της αποδίδεται στην παρουσία πολλών χημικά διαφορετικών δεσμών C-H στα μόρια των θολινών.

7.5.2 Σύνθεση Θολινών Στατικά P = 760 Torr

Για την σύνθεση θολινών η αναλογία ήταν 5% CH₄/N₂, ενώ κάθε πείραμα είχε διάρκεια ~27 ώρες. Η θερμοκρασία ήταν T = 296 K, ενώ η πίεση είχε ρυθμιστεί στα 760 Torr. Στο διάγραμμα που παρατίθεται ακολούθως (Δ – 7.5.2), χρησιμοποιήθηκε η τεχνική TPCR/LACVD στη στατική έκδοσή της, ενώ η συχνότητα ακτινοβολήσης του CO₂ laser ήταν 6 pulses/min.



Δ – 7.5.2 Φάσμα Raman των θολινών σε πίεση P = 760 torr και θερμοκρασία T = 293 K. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα. Οι G-band και D-band οφείλονται σε άτομα άνθρακα αρωματικών και ολεφινικών δεσμών με sp² υβριδισμό.

Ως πηγή ακτινοβολίας για τη λήψη των φασμάτων Raman χρησιμοποιήθηκε παλμικό Laser ορατού λ = 473 nm, συχνότητας, ν = 3 Hz, ενώ η περιοχή εστίασής του ήταν 10 μm². Η διαχωριστική ικανότητα του φασματοφωτομέτρου ήταν 2 cm⁻¹, ενώ τα φάσματα που ελήφθησαν προέκυψαν από 100 διαδοχικές σαρώσεις, ώστε να βελτιστοποιηθεί η ευαισθησία της τεχνικής. Στο φάσμα του διαγράμματος (Δ – 7.5.2)

7.6 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Φασματοσκοπίας Raman

η κορυφή που εμφανίζεται στους 1587 cm^{-1} ονομάζεται (G-band), ενώ η κορυφή στους 1361 cm^{-1} ονομάζεται (D-band). Η παρουσία και των δύο κορυφών οφείλεται σε άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^2 τόσο αρωματικών δακτυλίων όσο και ολεφινικών αλυσίδων. Ο λόγος των εντάσεων τους είναι $I(D)/I(G) = 0.76$ και εμφανίζεται μικρότερος σε σχέση με αυτόν του φάσματος ($\Delta - 7.5.1$). Αυτή η διαφορά δείχνει ότι σύνθεση σε μεγάλες πιέσεις ευνοεί το σχηματισμό ολεφινικών αλυσίδων περισσότερο από τον σχηματισμό αρωματικών δακτυλίων το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα τις ομάδας Imanaka et. al.⁹ Στην περιοχή των 2323 cm^{-1} παρατηρείται κορυφή που οφείλεται στον δεσμό $C\equiv N$. Επίσης στην περιοχή των $2600 - 2950\text{ cm}^{-1}$ παρατηρείται μια ευρεία κορυφή που οφείλεται στην έκταση του δεσμού -C-H.

7.6 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Φασματοσκοπίας Raman

Όπως φαίνεται από τα 2 φάσματα που παρατίθενται στα διαγράμματα ($\Delta - 7.5.1$ και $\Delta - 7.5.2$), τόσο οι κορυφές όσο και η αναλογία των G-, D- bands είναι σε εξαιρετική συμφωνία μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι οι θολίνες που συνετέθησαν σε διαφορετικές πιέσεις, $P = 100$ και 760 Torr , στατικά και με συνεχή ροή δείγματος, έχουν παρεμφερή χημική σύσταση. Εν τούτοις, περαιτέρω πληροφορίες που σχετίζονται με δομικές διαφοροποιήσεις των στερεών δειγμάτων δεν ήταν δυνατόν να διακριθούν και να ερμηνευτούν μέσω φασματοσκοπίας Raman. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι G- και D- bands, που εμφανίζονται στα δύο φάσματα είναι ελάχιστα μετατοπισμένες μεταξύ τους, ενώ αντίστοιχες μετατοπίσεις παρατηρούνται και στις κορυφές που οφείλονται στους δεσμούς $C\equiv N$. Σημαντική διαφορά που παρατηρήθηκε αποτελεί ο λόγος των εντάσεων $I(D)/I(G)$, όντας μεγαλύτερος κατά $\sim 10\%$, στις χαμηλές πιέσεις. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι ο αριθμός των αρωματικών sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα ή/και το μέγεθος των αρωματικών δακτυλίων στις θολίνες που σχηματίστηκαν υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης ήταν μεγαλύτερος σε σχέση με τις θολίνες που συντίθενται σε υψηλές πιέσεις. Η τελευταία παρατήρηση συμφωνεί επίσης με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ομάδα των Imanaka et. al.⁹. Η συγκεκριμένη διαφορά ενδέχεται να δηλώνει τον ανταγωνισμό δύο διαφορετικών μηχανισμών πολυμερισμού, που εξαρτώνται από τις εκάστοτε συνθήκες πίεσης (σταδιακός και αλυσιδωτός πολυμερισμός). Μία επιπλέον σημαντική πληροφορία που προκύπτει από την ανάλυση του λόγου $I(D)/I(G)$ αφορά

7.6 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Φασματοσκοπίας Raman

στη συστηματική διαφοροποίησή του από τη μονάδα, η οποία θα δήλωνε ότι το σύνολο των ατόμων άνθρακα με υβριδισμό sp^2 αντιστοιχεί σε αρωματικούς δακτυλίους. Εν τούτοις, στο σύνολο των δειγμάτων που αναλύθηκαν, ο συγκεκριμένος λόγος ήταν μικρότερος της μονάδας σε όλες των περιπτώσεων, δηλώνοντας με σαφήνεια την ύπαρξη sp^2 υβριδισμένων ατόμων C, τόσο σε αλειφατικές ακόρεστες αλυσίδες, όσο και εντός αρωματικών δακτυλίων. Τέλος, η συστηματικά μεγαλύτερη τιμή του λόγου $I(D)/I(G) > 0.5$, για όλες τις διαφορετικές πιέσεις που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση των εργαστηριακών αναλόγων των αερολυμάτων του Τιτάνα παρέχει ισχυρή ένδειξη ότι οι αρωματικοί sp^2 υβριδισμένοι άνθρακες βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία από τους αντίστοιχους των αλειφατικών αλυσίδων.

7.7 Αποτελέσματα IR Φασματοσκοπίας

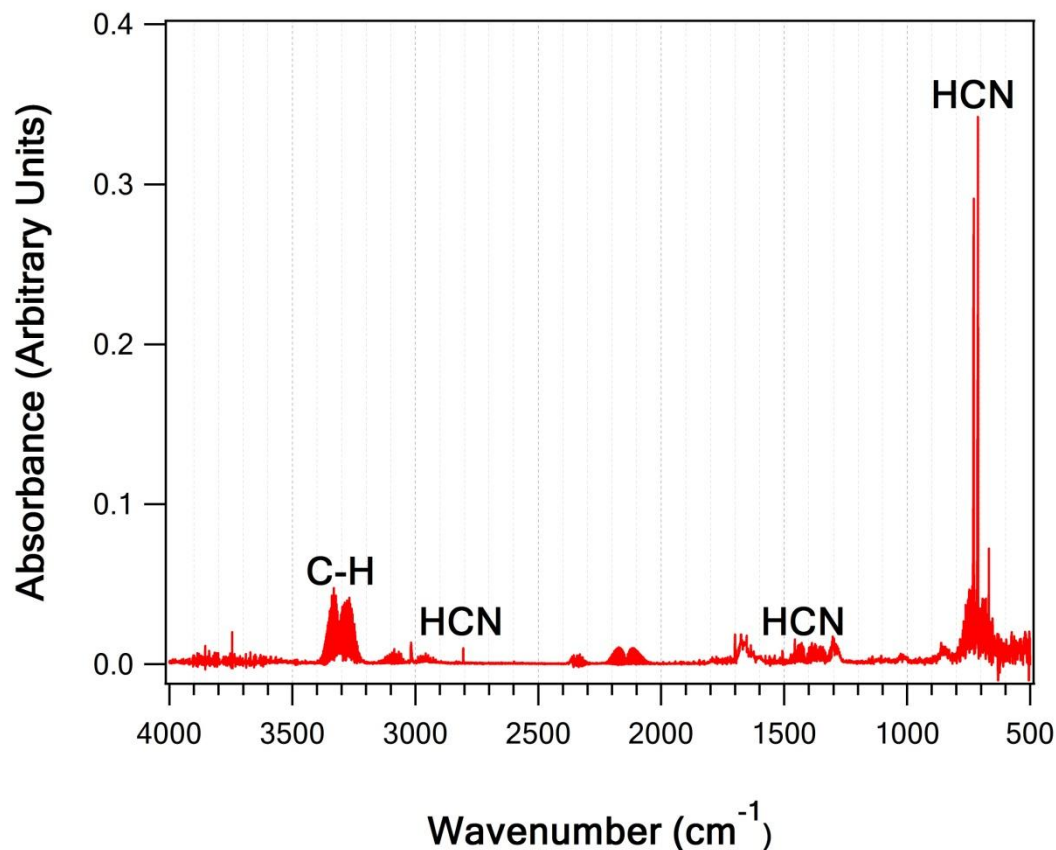
7.7 Αποτελέσματα FT-IR

Ο τριπλός δεσμός του αζώτου, $N\equiv N$ είναι ο δεύτερος ισχυρότερος δεσμός που απαντάται στη φύση, στην αέρια φάση, με ενέργεια ίση με $(945.33 \pm 0.59)^{13}$ kJ mol⁻¹ μετά τον αντίστοιχο του $C\equiv O$, που η τιμή του είναι ίση με $(1076.5 \pm 0.4)^{14}$ kJ mol⁻¹. Συνεπώς, η αποτελεσματική σύνθεση θολινών στο εργαστήριο προϋποθέτει ότι η εφαρμοζόμενη ακτινοβολία στο αέριο μίγμα θα πρέπει να έχει επαρκές ενεργειακό περιεχόμενο, ώστε να διασπαστεί ο τριπλός δεσμός του αζώτου και να εκκινηθεί η διεργασία του πολυμερισμού. Όπως γίνεται αντιληπτό, το N_2 είναι μία εξαιρετικά σταθερή ένωση και η χημική προσβολή του από δραστικές ρίζες δεν είναι εφικτή. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε ως μέθοδος, η θερμική του διάσπαση με την εστίαση ακτινοβολίας ενός CO_2 Laser εξαιρετικά υψηλής ροής φωτονίων (~ 5 J pulse⁻¹ cm⁻²).

7.7.1 Ανάλυση Αέριων Αντιδρώντων/Προϊόντων με FT-IR Φασματοσκοπία και Τετραπολική Φασματομετρία Μαζών

Προκειμένου να διερευνηθεί αν η εστιασμένη ακτινοβολία επαρκεί για να προκαλέσει τη θερμική διάσπαση του N_2 , ελήφθησαν φάσματα IR και μαζών αναζητώντας αέρια προϊόντα που περιέχουν το άζωτο ως ετεροάτομο. Στα συγκεκριμένα πλαίσια, κατόπιν παρόδου 6 ωρών ακτινοβόλησης του μίγματος CH_4/N_2 , αναλύθηκε το μίγμα αερίων του αντιδραστήρα. Στο διάγραμμα ($\Delta - 7.7.1$) παρατίθεται το IR φάσμα αέριων αντιδρώντων και προϊόντων που λήφθηκε και όπως φαίνεται διακρίνεται ένα μεγάλο πλήθος κορυφών. Η σύγκριση φασμάτων βιβλιογραφίας¹⁵ με το φάσμα ($\Delta - 7.7.1$) καταδεικνύει το σχηματισμό HCN στην αέρια φάση, όπως προκύπτει από την παρουσία και των τεσσάρων χαρακτηριστικών περιοχών απορρόφησής του. Το υδροκυάνιο, ως γραμμικό τριατομικό μόριο το οποίο έχει τέσσερις κανονικούς τρόπους δονήσεις. Η δόνηση του δεσμού $C\equiv N$ δεν είναι IR ενεργή, λόγω της μικρής μεταβολής στη διπολική ροπή του μορίου, κατά την διάρκεια της έκτασης του δεσμού $C\equiv N$ (διέγερση της συγκεκριμένης δόνησης). Η δόνηση έκτασης του δεσμού C-H του HCN εμφανίζεται στην περιοχή των 3200 – 3400 cm⁻¹, ενώ η δόνηση κάμψης του μεταξύ 600 – 800 cm⁻¹. Ταυτοτικό χαρακτηριστικό για τη συγκεκριμένη δόνηση αποτελεί η εμφάνιση των P, Q, R περιστροφικών κλάδων (Q: 712 cm⁻¹) και η περιστροφική σταθερά του, B, του HCN.

7.7 Αποτελέσματα IR Φασματοσκοπίας



Δ – 7.7.1 Φάσμα IR αερίου μίγματος σε πίεση $P = 760$ Torr και θερμοκρασία $T = 293$ K μετά από έξι ώρες ακτινοβολήσης μίγματος CH_4/N_2 . Οι χαρακτηριστικές δονήσεις του HCN που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα

Οι άλλες δύο κορυφές στην περιοχή των $1350 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ και 2800 cm^{-1} οφείλονται στη 2^η και την 4^η αρμονική δόνηση κάμψης του δεσμού HCN, αντίστοιχα. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν από την ανάλυση των αέριων προϊόντων με φασματομετρία μαζών, όπου στο διαφορικό φάσμα μάζας αρχικών αντιδρώντων και προϊόντων, που λήφθηκε σε δυναμικό ιονισμού 70 eV, με την τεχνική της επίδρασης ηλεκτρονίων (electron impact), ανιχνεύτηκαν οι κορυφές με λόγο μάζας προς φορτίο, $m/z = 27$ και 26 με λόγους $\sim 7:1$, που καταδεικνύουν την παρουσία αερίου HCN. Ο σχηματισμός του HCN στην αέρια φάση βεβαιώνει ότι το μοριακό άζωτο διασπάται παράγοντας δραστικές οντότητες που εκκινούν ή/και συμμετέχουν στη διεργασία του πολυμερισμού, προς το σχηματισμό των χημικών αναλόγων του Τιτάνα (Θολίνες). Τέλος, αξίζει να επισημανθεί ότι από το IR φάσμα που λήφθηκε για το ακτινοβολημένο μίγμα CH_4/N_2 και μέσω σύγκρισης με βιβλιογραφικά διαθέσιμα φάσματα υπερύθρου¹⁶ και αφαίρεσης (subtraction) του IR φάσματος του αρχικού μίγματος διαπιστώθηκε επίσης ο σχηματισμός ακετυλενίου, $\text{CH}\equiv\text{CH}$, από τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές κορυφές των $-\text{C}\equiv\text{C}-$, και C–H. Η συγκεκριμένη

7.7 Αποτελέσματα IR Φασματοσκοπίας

παρατήρηση υποδεικνύει ότι τα μόρια C₂H₂ και HCN αποτελούν πρόδρομες ενώσεις για το σχηματισμό Θολινών μέσω πολυμερισμού.

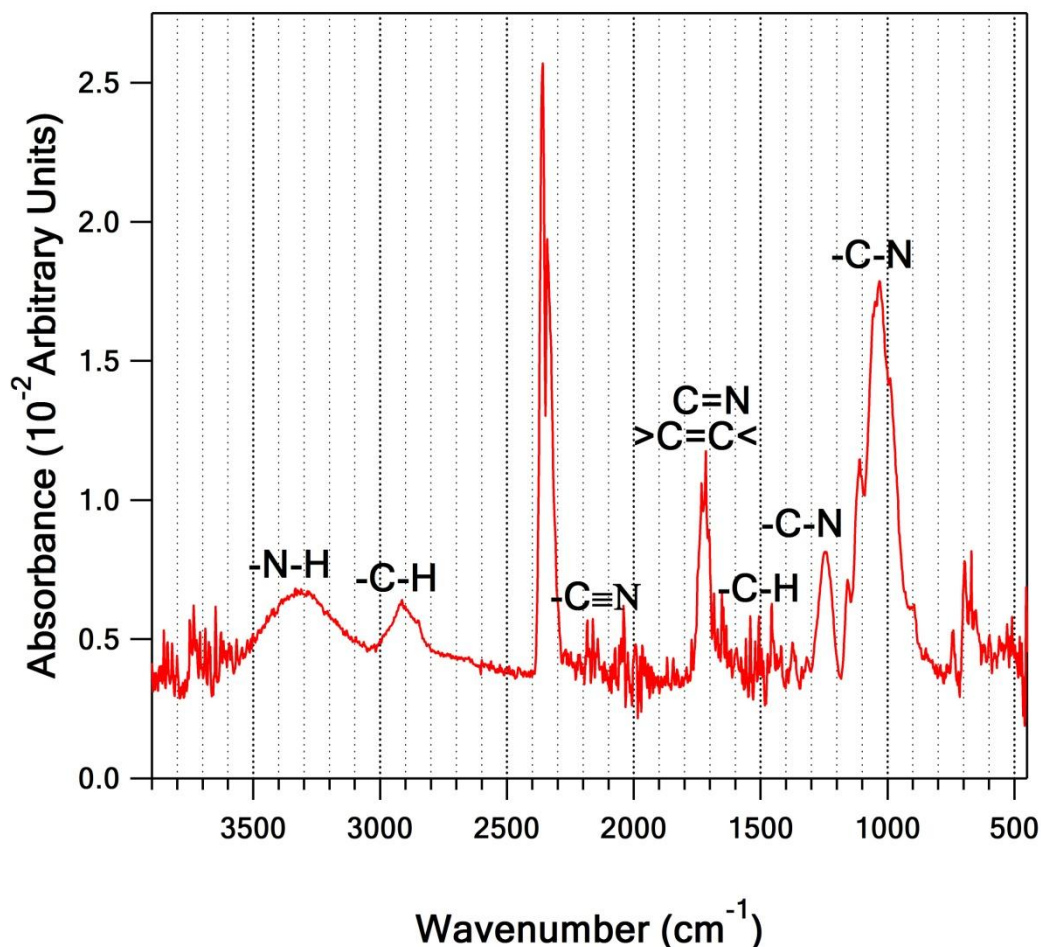
7.7.2 Ανάλυση Στερεών Προϊόντων με ATR/FT-IR Φασματοσκοπία

Τα στερεά προϊόντα κατά τη σύνθεση θολινών χρησιμοποιώντας την τεχνική TPCR/LACVD μεταφέρονται, χωρίς ουδεμία περαιτέρω επεξεργασία στο φασματοφωτόμετρο υπερύθρου για την άμεση ανάλυσή τους. Ακολούθως, παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την IR φασματοσκοπική ανάλυση των Θολινών, στις εκάστοτε συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων.

7.7.2.1 IR Χαρακτηρισμός Στερεών Εναποθέσεων που Συντέθηκαν υπό Στατικές Συνθήκες και Πίεση P =1100 Torr

Οι συνθήκες του πειράματος έχουν αναφερθεί στην περιγραφή των αντίστοιχων αποτελεσμάτων της Raman φασματοσκοπίας. Συνοπτικά, το πείραμα διεξήχθη υπό στατικές συνθήκες και χρησιμοποιήθηκε μίγμα 5 % CH₄/N₂. Η διάρκειά του ήταν ~28 ώρες και το μίγμα ανανεωνόταν κάθε ~6 ώρες. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα ήταν T= 296 K, ενώ η πίεση είχε ρυθμιστεί στα P =1100 Torr. Η ακτινοβολία του μίγματος γινόταν με ένα TEA CO₂ Laser με ρυθμό 6 pulses min⁻¹. Μετά το τέλος του πειράματος, οι στερεές εναποθέσεις ανακτήθηκαν και αναλύθηκαν άμεσα με ATR/FT-IR φασματοσκοπία. Η διαχωριστική ικανότητα του φασματοφωτομέτρου ήταν R =4 cm⁻¹ και τα IR φάσματα που παρατίθενται ήταν το αποτέλεσμα 512 σαρώσεων.

7.7 Αποτελέσματα IR Φασματοσκοπίας



Δ – 7.7.2.1 Φάσμα IR θολινών σε πίεση $P = 1100 \text{ Torr}$ και θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα.

Στο διάγραμμα (Δ – 7.7.2.1) παρατίθεται το IR φάσμα που λήφθηκε και όπως φαίνεται δομείται από μεγάλο πλήθος κορυφών. Στην περιοχή των μεγάλων κυματαρίθμων παρατηρείται μια πλατιά κορυφή μεταξύ $3150 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, χαρακτηριστική της έκτασης του δεσμού N–H. Επιπλέον, η κορυφή στην περιοχή $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ πιστοποιεί την παρουσία απλού δεσμού C–H (δόνηση έκτασης), στο στερεό δείγμα. Αντίστοιχα, η κορυφή που εμφανίζεται στα όρια ανίχνευσης της τεχνικής στην περιοχή $2000 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ ενδέχεται να δηλώνει την παρουσία C≡N και N=C=N ομάδων στη δομή των στερεών εναποθέσεων που συνετέθησαν, καθώς αποδίδεται στη δόνηση έκτασής τους. Ωστόσο, αξίζει να επισημανθεί ότι δεν πρόκειται για ασφαλείς κορυφές και παρέχουν μόνο ενδείξεις. Σε κυματαρίθμους μικρότερους από 2000 cm^{-1} παρατηρείται χαρακτηριστική κορυφή έκτασης των δεσμών C=C και C=N, στην περιοχή $1670 - 1760 \text{ cm}^{-1}$, δηλώνοντας επιπλέον την παρουσία διπλών δεσμών άνθρακα – άνθρακα και άνθρακα – άζωτο στο συντιθέμενο

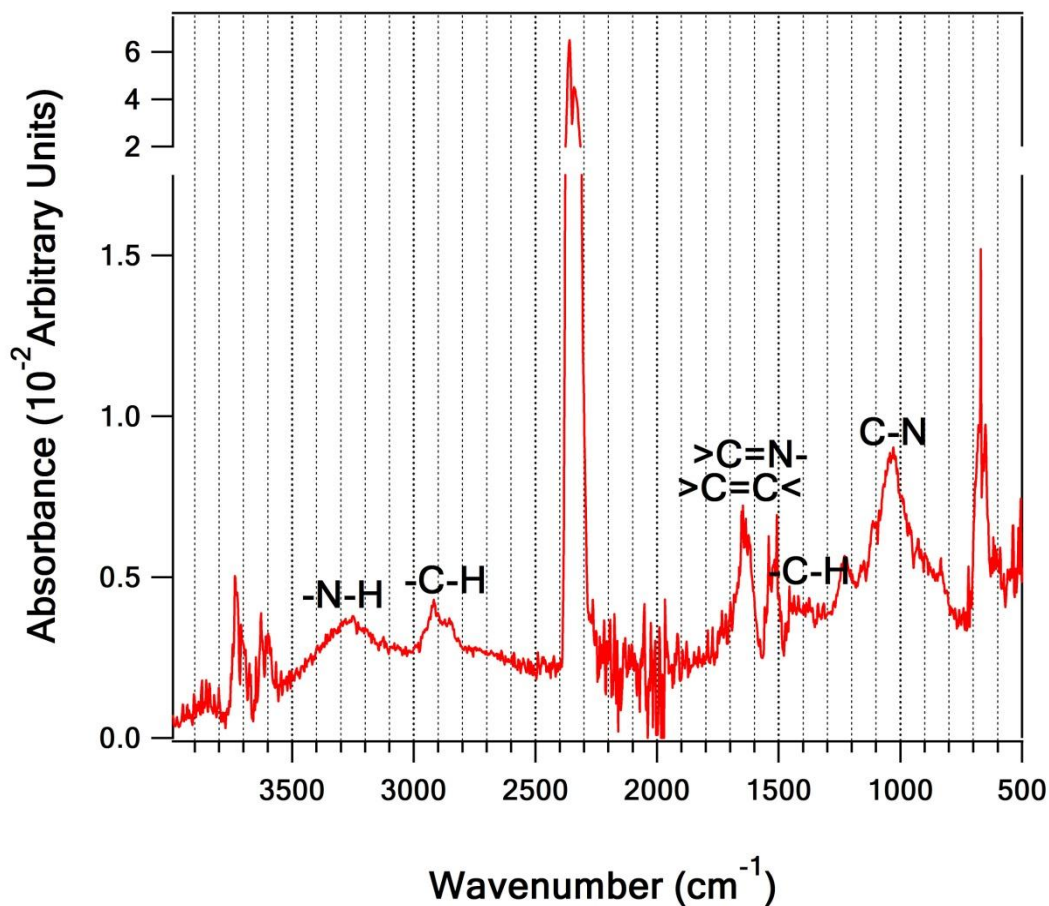
7.7 Αποτελέσματα IR Φασματοσκοπίας

πολυμερές. Στην περιοχή των $1400 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές που δηλώνουν δονήσεις έκτασης αρωματικών πρωτονίων ή/και αιθυλενικών πρωτονίων ($=\text{C}-\text{H}$) ενδεικνύοντας αρωματικούς δακτυλίους ή/και αιθυλενικά υδρογόνα, στη δομή των Θολινών. Τέλος, στην περιοχή $900 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται κορυφές που αποδίδονται στην έκταση του δεσμού $\text{C}-\text{N}$, όταν βρίσκεται μέσα σε αλειφατικές αλυσίδες, ενώ, αντίστοιχα, η κορυφή στην περιοχή $1200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστική της έκτασης του δεσμού $\text{C}-\text{N}$ σε αρωματικές αλυσίδες, ενδεικνύοντας επίσης την παρουσία ετεροατόμου (N) σε αρωματικούς δακτυλίους.

7.7.2.2 IR Χαρακτηρισμός Στερεών Εναποθέσεων που Συντέθηκαν υπό Στατικές Συνθήκες και Πίεση $P = 760 \text{ Torr}$

Οι συνθήκες του πειράματος συνοπτικά, ήταν οι ακόλουθες: το πείραμα διεξήχθη υπό στατικές συνθήκες και χρησιμοποιήθηκε μίγμα 5 % CH_4/N_2 και η διάρκειά του ήταν ~27 ώρες. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα ήταν $T = 296 \text{ K}$, ενώ η πίεση είχε ρυθμιστεί στα $P = 760 \text{ Torr}$. Η ακτινοβολία του μίγματος γινόταν με ένα TEA CO_2 Laser με ρυθμό 6 pulses min^{-1} . Μετά το τέλος του πειράματος, οι στερεές εναποθέσεις ανακτήθηκαν και αναλύθηκαν άμεσα με ATR/FT-IR φασματοσκοπία. Η διαχωριστική ικανότητα του φασματοφωτομέτρου ήταν $R = 4 \text{ cm}^{-1}$ και τα IR φάσματα προέκυψαν από 512 διαδοχικές σαρώσεις. Στο διάγραμμα (Δ - 7.7.2.2) παρατίθεται το IR φάσμα που λήφθηκε και όπως φαίνεται δομείται από μεγάλο πλήθος κορυφών. Στην περιοχή των $1400 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές που δηλώνουν δονήσεις έκτασης αρωματικών πρωτονίων ή/και αιθυλενικών πρωτονίων ($=\text{C}-\text{H}$) ενδεικνύοντας αρωματικούς δακτυλίους ή/και αιθυλενικά υδρογόνα, στη δομή των Θολινών. Επιπλέον, στην περιοχή $900 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται κορυφές που αποδίδονται στην έκταση του δεσμού $\text{C}-\text{N}$, όταν βρίσκεται μέσα σε αλειφατικές αλυσίδες, ενώ, αντίστοιχα, η κορυφή στην περιοχή $1200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστική της έκτασης του δεσμού $\text{C}-\text{N}$ σε αρωματικές αλυσίδες, ενδεικνύοντας επίσης την παρουσία ετεροατόμου (N) σε αρωματικούς δακτυλίους. Στην περιοχή των ($3150 - 3500 \text{ cm}^{-1}$) παρατηρείται μια πλατιά κορυφή που οφείλεται στην έκταση του δεσμού $-\text{N}-\text{H}$. Επίσης παρατηρείται ευρεία κορυφή στους ($2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) που οφείλεται στην δόνηση έκτασης του $-\text{C}-\text{H}$.

7.8 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων IR Φασματοσκοπίας



Δ – 7.7.2.2 Φάσμα IR θολινών σε πίεση $P = 760$ Torr και θερμοκρασία $T = 296$ K. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα.

Στην περιοχή ($1570 - 1700$ cm⁻¹) παρατηρείται κορυφή που οφείλεται στην έκταση των δεσμών C=C και C=N. Η κορυφή που εμφανίζεται στην περιοχή των ($1480 - 1560$ cm⁻¹) οφείλεται σε αρωματικούς δεσμούς που περιέχουν άζωτο. Επίσης στην περιοχή των ($1400 - 1500$ cm⁻¹) εμφανίζονται κορυφές αρωματικών πρωτονίων ή/και αιθυλενικών πρωτονίων (=C-H). Επίσης στην περιοχή των ($950 - 1140$ cm⁻¹) εμφανίζονται κορυφές που οφείλονται στην έκταση του δεσμού -C-N σε αλειφατικές αλυσίδες, ενώ στην περιοχή των ($1170 - 1270$ cm⁻¹) εμφανίζεται κορυφή που οφείλεται στην έκταση του δεσμού -C-N σε αρωματικούς δακτυλίους.

7.8 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων IR Φασματοσκοπίας

Τα IR φάσματα (Δ – 7.7.2.1 και Δ – 7.7.2.2) των στερεών εναποθέσεων που ελήφθησαν υπό στατικές συνθήκες, για πιέσεις $P = 760$ και 1100 Torr εμφανίζουν σημαντικές ομοιότητες, δηλώνοντας ότι σε αυτό το εύρος πιέσεων ο μηχανισμός του

7.9 Αποτελέσματα NMR Φασματοσκοπίας

πολυμερισμού δεν εξαρτάται από την πίεση. Και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζονται κορυφές που αποδίδονται στην έκταση των δεσμών N–H και C–H, καθώς και κορυφές που δηλώνουν την παρουσία C–N ομάδων στο μόριο των στερεών εναποθέσεων. Η μοναδική διαφοροποίηση που εντοπίστηκε αφορά την οριακή ανίχνευση κορυφών στο φάσμα ($\Delta - 7.7.2.2$), στην περιοχή των $2000 - 2300 \text{ cm}^{-1}$, που αποδίδονται στους δεσμούς $\text{C}\equiv\text{N}$ και $\text{N}=\text{C}=\text{N}$, χωρίς ωστόσο το όριο ανίχνευσης της τεχνικής και η ευαισθησία της να επαρκούν για τη ρητή ταυτοποίησή τους. Η διερεύνηση της παρουσίας του αζώτου στην δομή και η εξάρτηση της από την πίεση προϋποθέτει, την ενδελεχέστερη μελέτη με μεγαλύτερες ποσότητες στερεών εναποθέσεων και την επέκταση των πιέσεων σε μεγαλύτερο εύρος. Στην περίπτωση αυτή θα είναι εφικτή η μελέτη της εξάρτησης της παρουσίας του αζώτου σε τελικές λειτουργικές ομάδες (R- $\text{C}\equiv\text{N}$) ή σε εσωτερικές λειτουργικές ομάδες (R–N=C=N–R'), από την πίεση. Μία επιπλέον διαφοροποίηση αφορά στην ύπαρξη ευρείας κορυφής στο φάσμα ($\Delta - 7.7.2.2$, σύνθεση Θολινών σε πίεση, P =760 Torr) στην περιοχή των ($1480 - 1560 \text{ cm}^{-1}$), η οποία εκλείπει στο φάσμα ($\Delta - 7.7.2.1$, σύνθεση Θολινών σε πίεση, P =1100 Torr). Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας IR βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τα αντίστοιχα που προέκυψαν από τη Raman φασματοσκοπία, σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά των Θολινών, καθώς υποδεικνύουν την ύπαρξη ακόρεστων αλειφατικών και αρωματικών αλυσίδων, καθώς και την παρουσία ετεροατόμου σε ολεφινικές και αρωματικές αλυσίδες, ενισχύοντας την εγκυρότητά τους.

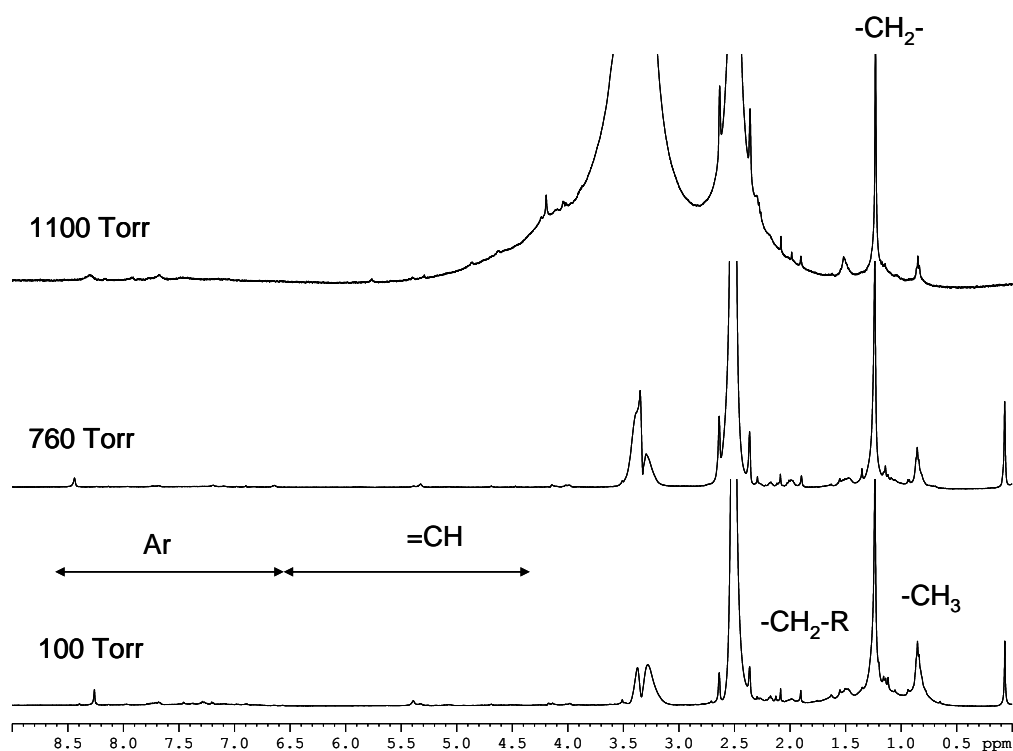
7.9 Αποτελέσματα NMR Φασματοσκοπίας

Η φασματοσκοπία NMR αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη φασματοσκοπική τεχνική για τον προσδιορισμό της δομής εξαιρετικά πολύπλοκων μορίων ιδιαίτερα στην υγρή φάση. Παρά το γεγονός αυτό, δεν έχει χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα για τον χαρακτηρισμό των θολινών. Στην παρούσα διατριβή η φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιήθηκε ευρέως κατά την διάρκεια των πειραμάτων, επιχειρώντας την πρώτη συστηματική απόπειρα για τον χαρακτηρισμό των θολινών με τη φασματοσκοπία ^1H NMR. Σε όλη την σειρά των πειραμάτων σύνθεσης θολινών σε διάφορες πιέσεις, μετά την σύνθεση και την ανάκτηση των στερεών θολινών από τον αντιδραστήρα, ακολούθησε έκπλυση του κελιού με την χρήση καθαρής ακετόνης 99,8% της Sigma Aldrich, για την περισυλλογή των υπολειμμάτων στερεών θολινών από τα τοιχώματα. Στη συνέχεια, η ακετόνη εξατμίστηκε υπό κενό σε θερμοκρασία

7.9 Αποτελέσματα NMR Φασματοσκοπίας

περιβάλλοντος, και το στερεό υπόλειμμα διαλύθηκε σε δευτεριωμένο διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO- d_6) και μελετήθηκε με την χρήση φασματοσκοπίας NMR. Στην περίπτωση που η ποσότητα της παραχθείσης θολίνης ήταν αρκετή, πραγματοποιήθηκε επιπλέον εκχύλισή της με DMSO- d_6 και μελέτη του εκχυλίσματος με τη φασματοσκοπία NMR.

Όλα τα φάσματα ^1H NMR λήφθηκαν σε φασματόμετρο Bruker AMX500 λειτουργικής συχνότητας 500 MHz για τον πυρήνα του πρωτονίου (^1H). Η θερμοκρασία στο δοκιμαστή ήταν 26 °C. Τα μονοδιάστατα φάσματα ^1H NMR ελήφθησαν με καταστολή της κορυφής του νερού (water suppression), 32K πραγματικά δεδομένα, και η χρονική διάρκεια του παλμού 90° μοιρών ήταν 9,3 μs για το ^1H . Για κάθε φάσμα ελήφθησαν 2048 σαρώσεις και χρησιμοποιήθηκαν επίσης 16 ψευδοσαρώσεις (dummy scans), ώστε το σύστημα των spin να φτάσει σε δυναμική ισορροπία. Ο χρόνος αναμονής (relaxation delay) πριν από την εφαρμογή της επόμενης ακολουθίας παλμών ήταν 2 sec. Μετά τον μετασχηματισμό Fourier έγινε διόρθωση φάσης μηδενικής και πρώτης τάξης και διόρθωση της γραμμής βάσης του φάσματος (baseline correction) με ένα πολυώνυμο πέμπτης τάξης. Όλες οι χημικές μετατοπίσεις των φασμάτων ^1H NMR αναφέρονται στην κλίμακα δ με πρότυπη ουσία αναφοράς το TSP (δ 0.0). Μετά την επεξεργασία των φασμάτων ακολούθησε



Δ -7.9.1 Φάσμα ^1H NMR θολινών συναρτήσει της πίεσης P (Torr) σε διαλύτη DMSO- d_6 .

7.9 Αποτελέσματα NMR Φασματοσκοπίας

ολοκλήρωση των κορυφών με τη χρήση των λογισμικών WINNMR ή TopSpin 3.0 της εταιρίας Bruker.

Τα ομοπυρηνικά φάσματα συσχέτισης ^1H - ^1H COSY 2D NMR λήφθηκαν χρησιμοποιώντας 128 πραγματικά δεδομένα των 2K, 190 σαρώσεις και 4 ψευδοσαρώσεις, με χρόνο αναμονής 1 s. Πριν τον δισδιάστατο μετασχηματισμό κατά Fourier, όλα τα σετ δεδομένων 2D NMR συμπληρώθηκαν με μηδενικά (zero filling) για τη δημιουργία μιας μήτρας δεδομένων $1\text{K} \times 1\text{K}$, και χρησιμοποιήθηκε μια τετραγωνική ημιτονοειδής συνάρτηση για την επεξεργασία τους.

7.9.1 Χαρακτηρισμός με τη Φασματοσκοπία 1D και 2D ^1H NMR των Θολινών Συναρτήσεως της Πίεσης P

Στο διάγραμμα (Δ – 7.9.1) παρατίθεται το φάσμα ^1H 1D NMR σε $\text{DMSO-}d_6$ των θολινών που παρήχθησαν σε πιέσεις 100, 760 και 1100 Torr με καταστολή του σήματος του νερού. Τα τρία φάσματα περιλαμβάνουν ένα πλήθος κορυφών, κυρίως αλειφατικών, που οφείλονται σε πρωτόνια των θολινών, καθώς και τις κορυφές του διαλύτη $\text{DMSO-}d_6$ (δ 2.5) και του υπολειπόμενου σήματος των ιχνών νερού του διαλύτη (δ 3.2-3.4). Στο Παράρτημα II παρουσιάζεται η σύγκριση του φάσματος λευκού δείγματος (ακετόνη έκπλυσης του δοχείου του αντιδραστήρα και καθαρό $\text{DMSO-}d_6$) με τα φάσματα των θολινών, όπου καταδεικνύεται η έλλειψη άλλων κορυφών που δεν προέρχονται από τις θολίνες που συνετέθησαν. Στο διάγραμμα (Δ – 7.9.1) επίσης δίνεται μια γενική κατηγοριοποίηση των περιοχών του φάσματος NMR ανάλογα με τον τύπο των πρωτονίων που παρέχουν κορυφές, όπου Ar αρωματικά πρωτόνια, =CH βινυλικά πρωτόνια, $-\text{CH}_2\text{-R}$ πρωτόνια δίπλα σε ενεργές ομάδες όπως $-\text{CN}$, $-\text{C}=\text{C}$, κλπ, $-\text{CH}_2$ αλειφατικά πρωτόνια και $-\text{CH}_3$ αλειφατικά μεθύλια.

Ο περαιτέρω χαρακτηρισμός των δειγμάτων θολινών για τον προσδιορισμό της χημικής δομής τους επέβαλλε την χρήση πιο προχωρημένων διδιάστατων τεχνικών NMR. Στο διάγραμμα (Δ – 7.9.2) απεικονίζεται το φάσμα ^1H - ^1H gCOSY 2D NMR δείγματος θολινών που παρασκευάστηκαν σε πίεση 100 Torr ξεχωριστά για την αρωματική (A) και αλειφατική (B) περιοχή. Το φάσμα αυτό μας δίνει πληροφορίες για την συνδεσιμότητα των πρωτονίων στον μοριακό σκελετό των θολινών. Η ανάθεση των κορυφών πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια βάσεων πειραματικών δεδομένων NMR (SDBS, Aldrich) και λογισμικού που υπολογίζει

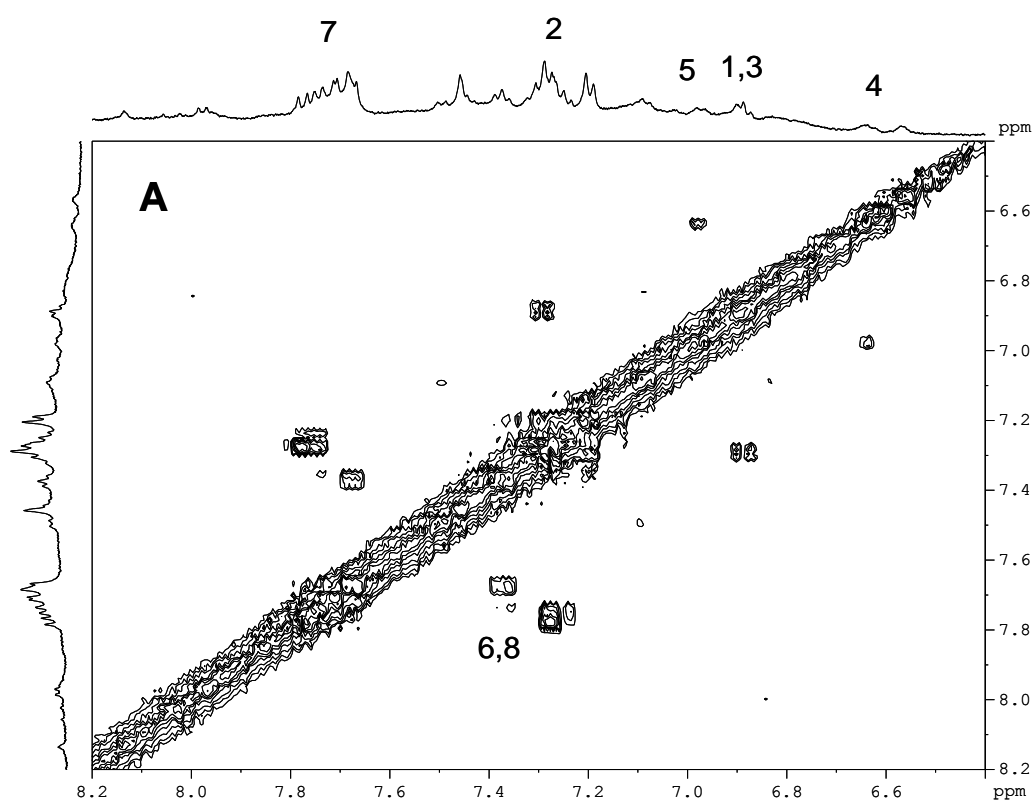
7.9 Αποτελέσματα NMR Φασματοσκοπίας

θεωρητικά τις χημικές μετατοπίσεις NMR με βάση την χημική δομή των ενώσεων (BioChemDraw).

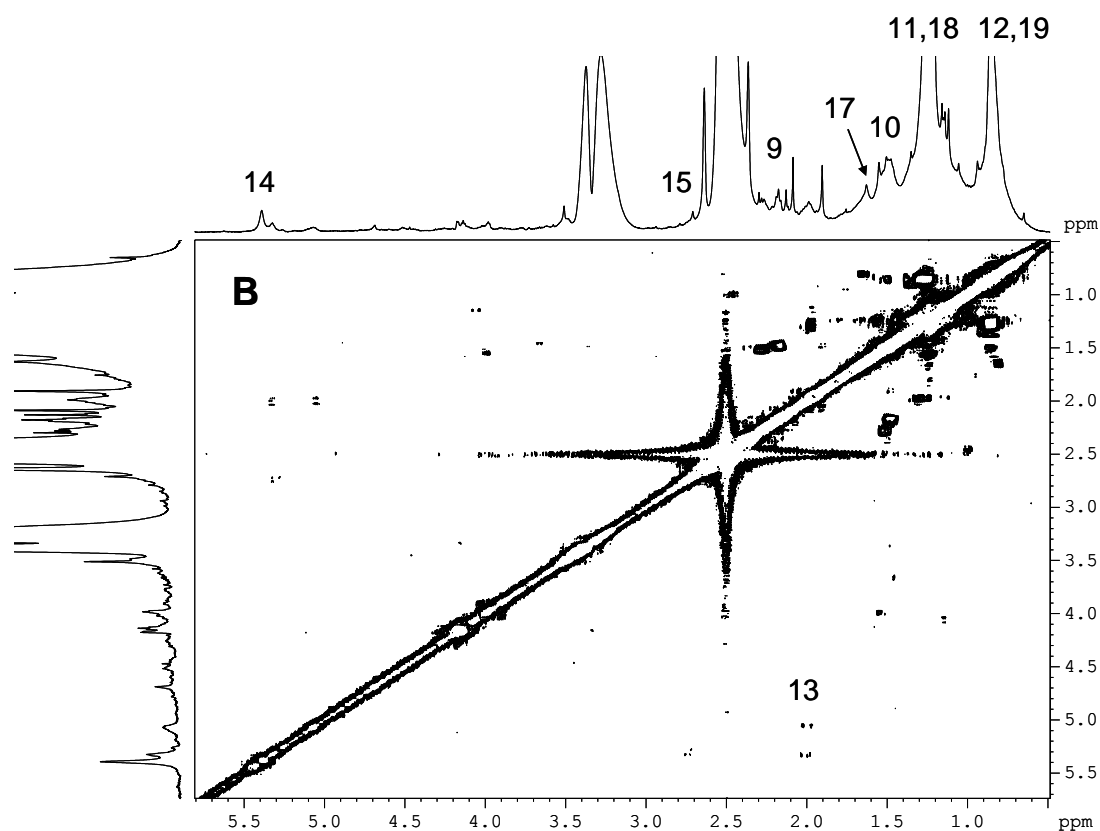
Από την ανάλυση των φασμάτων 2D NMR των θολινών του διαγράμματος (Δ – 7.9.2) προέκυψαν μια σειρά από χημικές δομές (A-E) οι οποίες προτείνεται ότι αποτελούν μέρος του πολύπλοκου μακρομοριακού σκελετού των θολινών και είναι συμβατές με τα πειραματικά φάσματα NMR. Οι δομές αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα (Δ – 7.9.3). Η εικόνα που προκύπτει από την ανάλυση των φασματοσκοπικών δεδομένων NMR των θολινών συνοψίζεται ως εξής:

- Οι θολίνες περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους, τόσο μόνο- όσο και δι-υποκατεστημένους. Η υποκατάσταση γίνεται κυρίως με άτομα –N (δομές A,B,C), ή –CH₂ (δομή B) αφού δεν παρατηρούνται βινυλικά πρωτόνια του τύπου Ph-CH=N, τα οποία αναμένονται σε δ 8.5-9.0 ppm

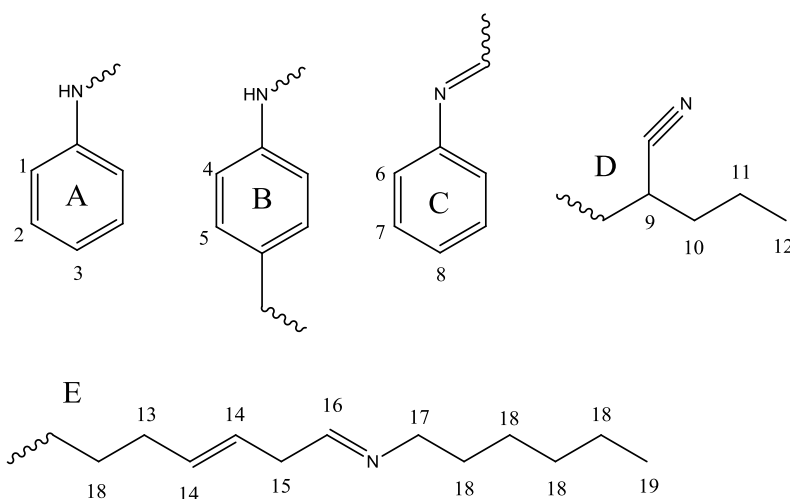
- Δεν παρατηρούνται κορυφές ¹H NMR οι οποίες θα μπορούσαν να αποδοθούν στην ύπαρξη ετεροαρωματικών δακτυλίων που περιέχουν N, και οι οποίες αναμένονται σε χημικές μετατοπίσεις δ>8.5 ppm.



7.9 Αποτελέσματα NMR Φασματοσκοπίας



$\Delta - 7.9.2$ Φάσμα $^1\text{H}-^1\text{H}$ gCOSY 2D NMR δείγματος θολινών που παρασκευάστηκαν σε πίεση $P = 100 \text{ Torr}$: αρωματική (A) και αλειφατική (B) περιοχή. Οι αριθμοί αναφέρονται στις προτεινόμενες δομές του διαγράμματος $\Delta - 7.8.3$

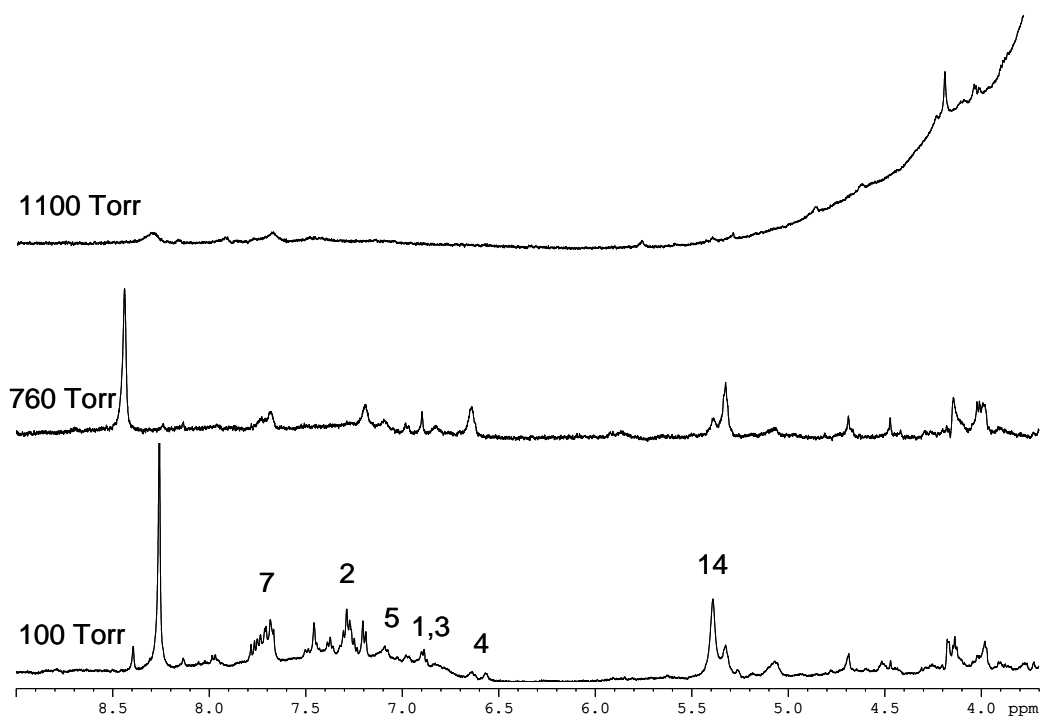


$\Delta - 7.9.3$ Προτεινόμενες δομές με βάση την ανάλυση των 1D και 2D ^1H NMR φασμάτων των θολινών σε διαλύτη $\text{DMSO}-d_6$ και θερμοκρασία $T = 293 \text{ K}$.

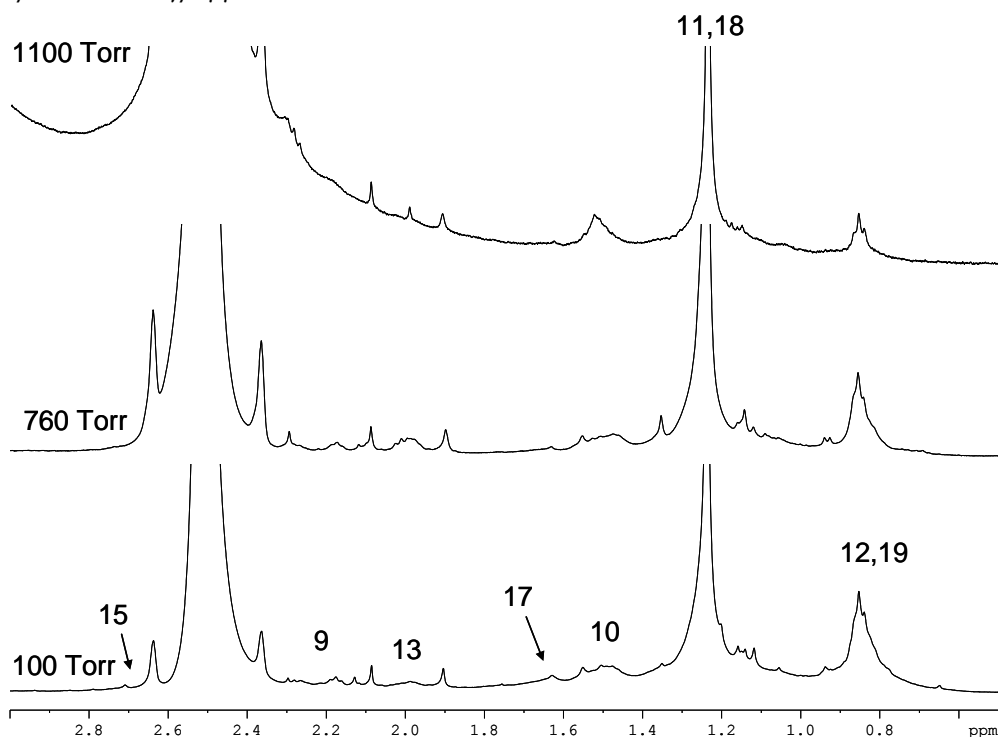
Στα διαγράμματα ($\Delta - 7.9.4$, αλειφατική περιοχή) και ($\Delta - 7.9.5$, αρωματική περιοχή) παρατίθενται σε μεγαλύτερη ανάλυση τα φάσματα ^1H NMR των θολινών συναρτήσει της πίεσης P. Από τα φάσματα NMR του ($\Delta - 7.9.4$) είναι

7.9 Αποτελέσματα NMR Φασματοσκοπίας

χαρακτηριστική η αύξηση των κορυφών στην αρωματική περιοχή με την ελάττωση της πίεσης στον αντιδραστήρα κατά την σύνθεση.



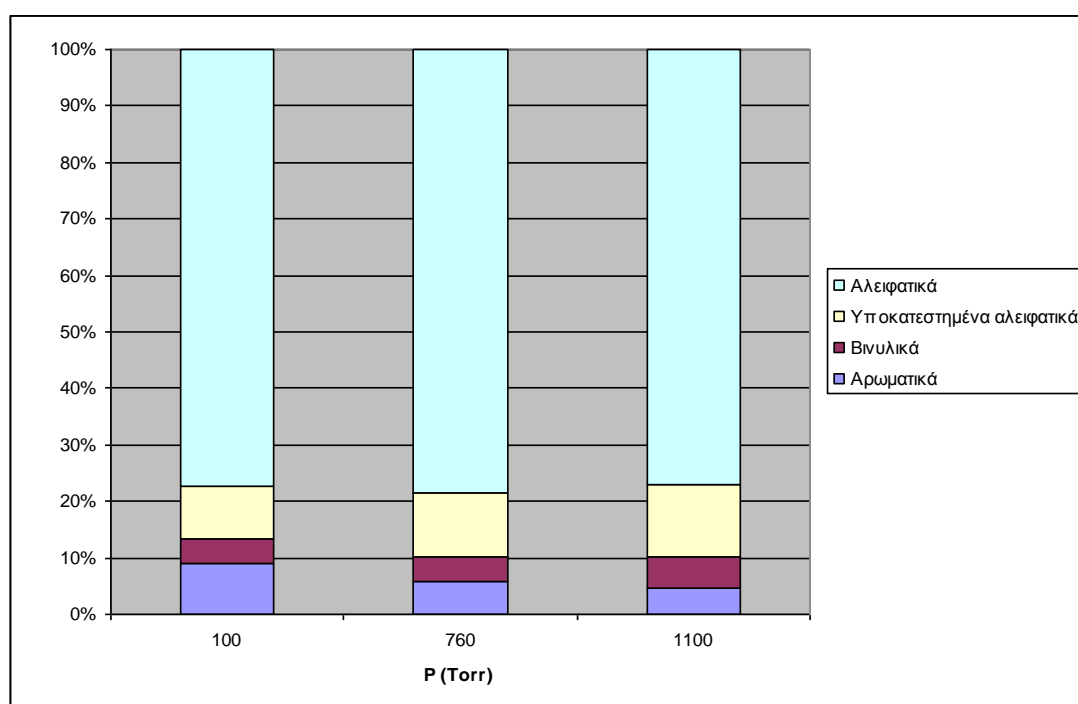
Δ – 7.9.4 Αρωματική περιοχή του φάσματος ^1H NMR των σε διαλύτη $\text{DMSO}-d_6$ και θερμοκρασία $T = 293 \text{ K}$. Το είδος πρωτονίων που αντιστοιχεί στις εμφανιζόμενες κορυφές αναφέρεται στο διάγραμμα $\Delta - 7.9.3$.



Δ – 7.9.5 Αλειφατική περιοχή του φάσματος ^1H NMR των σε διαλύτη $\text{DMSO}-d_6$ και θερμοκρασία $T = 293 \text{ K}$. Το είδος πρωτονίων που αντιστοιχεί στις εμφανιζόμενες κορυφές αναφέρεται στο διάγραμμα $\Delta - 7.9.3$.

7.10 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Φασματοσκοπίας NMR

Η αλειφατική περιοχή των φασμάτων ($\Delta - 7.9.5$) δεν φαίνεται να επηρεάζεται τόσο σημαντικά από την πίεση, και εμφανίζει παρόμοιες κορυφές σε όλες τις πιέσεις σύνθεσης. Σε μια προσπάθεια ποσοτικοποίησης της επίδρασης της πίεσης τα παραπάνω φάσματα ολοκληρώθηκαν, και προσδιορίστηκε η αναλογία κάθε τύπου πρωτονίων στα δείγματα θολινών συναρτήσει της πίεσης. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα ($\Delta - 7.9.6$), ο αρωματικός χαρακτήρας των θολινών αυξάνεται σημαντικά με την ελάττωση της πίεσης στον αντιδραστήρα, ενώ και ο αριθμός των ακόρεστων βινυλικών ομάδων αυξάνεται οριακά. Οι θολίνες που παρασκευάστηκαν σε υψηλότερες πιέσεις παρουσιάζουν αυξημένο αλειφατικό χαρακτήρα, δείχνοντας την αυξημένη παρουσία των δομών D και E σε υψηλές πιέσεις.



$\Delta - 7.9.6$ Σύσταση των θολινών συναρτήσει της πίεσης P όπως υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση των αντίστοιχων φασμάτων 1H NMR.

7.10 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Φασματοσκοπίας NMR

Όπως φαίνεται από τα φάσματα που παρατίθενται στα διαγράμματα ($\Delta - 7.9.1$), οι θολίνες που συνετέθησαν σε διαφορετικές πιέσεις $P = 1100, 760$ και 100 Torr, στατικά και με συνεχή ροή δείγματος, έχουν παρεμφερή χημική σύσταση. Ωστόσο παρουσιάζουν δομικές διαφοροποιήσεις, με σημαντικότερες αυτές στην

7.11 Συνολικός Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

περιοχή των αρωματικών πρωτονίων. Ο αριθμός των αρωματικών δακτυλίων στις θολίνες που σχηματίστηκαν υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης ήταν μεγαλύτερος σε σχέση με τις θολίνες που συντίθενται σε υψηλές πιέσεις. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τα αντίστοιχα που προέκυψαν από τη φασματοσκοπία Raman. Από τα φάσματα ^1H NMR είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο λόγος μεταξύ αρωματικών και συνολικών (αρωματικά και βινυλικά) πρωτονίων συνδεδεμένων με sp^2 υβριδισμένους άνθρακες, ο οποίος αναμένεται να είναι παρόμοιος με το λόγο $\text{I(D)}/\text{I(G)}$ που υπολογίζεται με τη φασματοσκοπία Raman και αναλύεται ακολούθως στο υποκεφάλαιο Συνολικός Σχολιασμός Αποτελεσμάτων (7.11). Η συγκεκριμένη διαφορά ενδέχεται να δηλώνει τον ανταγωνισμό δύο διαφορετικών μηχανισμών πολυμερισμού που εξαρτώνται από τις εκάστοτε συνθήκες πίεσης (σταδιακός και αλυσιδωτός πολυμερισμός).

Η ανάλυση των φασμάτων 1D και 2D NMR οδήγησε στην εξαγωγή ορισμένων πιθανών χημικών δομών A-E που συμμετέχουν στον μοριακό σκελετό των θολινών, και εμφανίζονται στο διάγραμμα ($\Delta - 7.9.3$). Οι αλειφατικές δομές D και E είναι πλέον πιθανές σε θολίνες, που συντίθεται σε υψηλές πιέσεις, και οι οποίες παρουσιάζουν αυξημένο αλειφατικό χαρακτήρα. Επίσης σημαντική είναι η παρατήρηση απουσίας ετεροατόμων N σε αρωματικούς δακτυλίους, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία συμπυκνωμένων αρωματικών δακτυλίων (PAH) στην δομή των θολινών δεν μπορεί να αποκλειστεί από τα παρόντα πειραματικά δεδομένα NMR.

7.11 Συνολικός Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

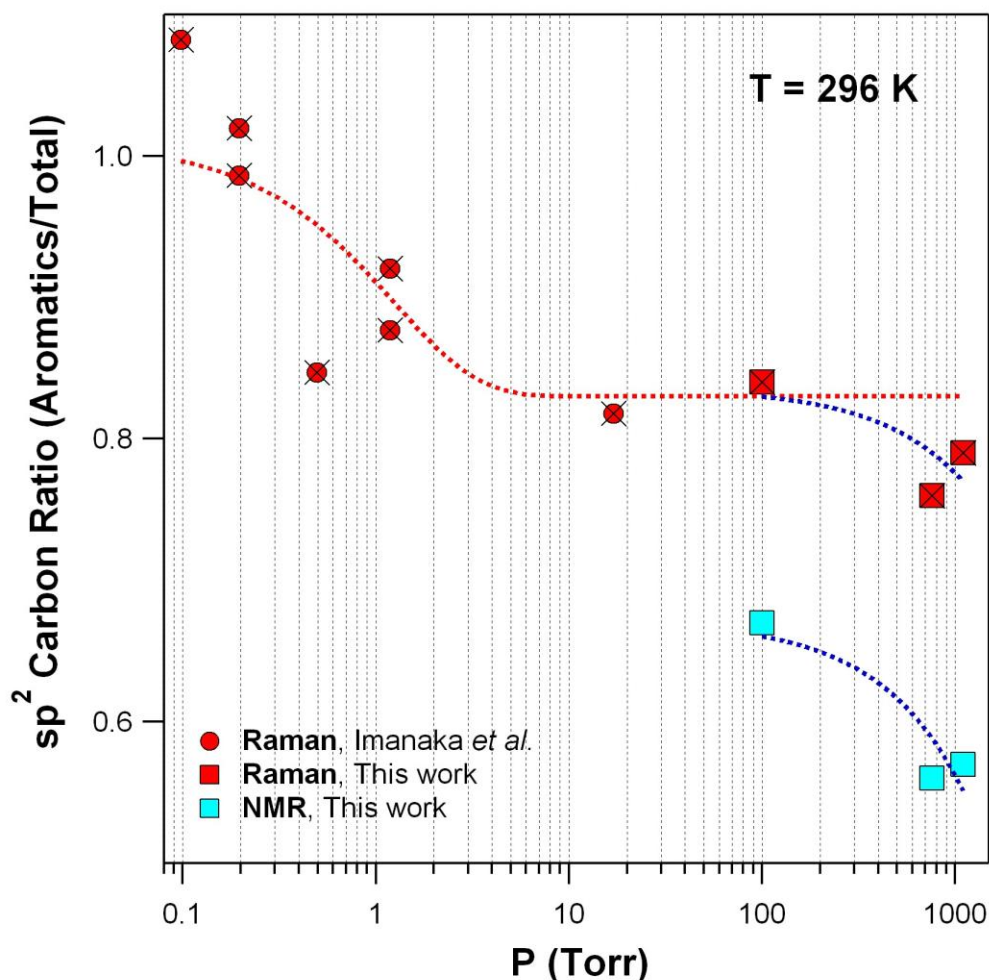
Μεταξύ των δύο τεχνικών, DFPVD και TPCR/LACVD, που σχεδιάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των εργαστηριακών αναλόγων του Τιτάνα, η δεύτερη αποδείχθηκε εξαιρετικά αποτελεσματικότερη και αποτέλεσε την κύρια μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρούσα διατριβή. Τα σωματίδια που σχηματίστηκαν κατά την ηλεκτρική εκκένωση αέριου μίγματος 5% CH_4/N_2 , προσομοιώνοντας την σύσταση της ατμόσφαιρας του Τιτάνα, αναλύθηκαν συνδυαστικά με τις τεχνικές MALDI/TOF-MS, Raman, ATR/FT-IR και NMR. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τεχνική NMR σε υγρή φάση χρησιμοποιείται για πρώτη φορά στο χαρακτηρισμό θολινών. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των σωματιδίων με MALDI/TOF-MS κατέδειξαν πως πρόκειται για μακρομόρια μεγάλου μοριακού βάρους ~ 2800 amu με χαρακτηριστικά πολυμερικής δομής, όπως επιβεβαιώθηκε από

7.11 Συνολικός Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

τις τύπου Gaussian οργανωμένες ομάδες κορυφών που ανιχνεύθηκαν. Επίσης, παρείχε σημαντικές ενδείξεις για την παρουσία τόσο αλειφατικών, όσο και αρωματικών ομάδων στην πολυμερική δομή, όπως προέκυψε από τη διαφορά των μ_{net} στο επαναλαμβανόμενο μοτίβο των βρόγχων των κορυφών (13, 14, 15 και 16 – αλειφατικές και 77 – αρωματικές). Η φασματοσκοπία Raman επιβεβαίωσε την παρουσία αλειφατικών και αρωματικών ομάδων στην πολυμερική αλυσίδα, καθώς σε όλα τα φάσματα που ελήφθησαν στις συντιθέμενες θολίνες, υπό οποιεσδήποτε συνθήκες εμφανίστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές D- και G- band, που αντιστοιχούν σε αρωματικούς και συνολικούς (αλειφατικούς και αρωματικούς) sp^2 υβριδισμένους άνθρακες. Επιπλέον, ο συνδυασμός των δύο τεχνικών υπέρυθρου, Raman και ATR/FTIR κατέδειξαν όντας σε πλήρη συμφωνία μεταξύ τους την παρουσία C-H, $C\equiv N$ και C=C. Επιπρόσθετα, στα όρια του ορίου ανίχνευσης, η τεχνική ATR/FTIR παρείχε ενδείξεις για την παρουσία $C\equiv N$ στη δομή των πολυμερικών αλυσίδων, οι οποίες επιβεβαιώθηκαν με τη χρήση της φασματοσκοπίας NMR. Επίσης, τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας NMR, όντας σε συμφωνία με τα αντίστοιχα των δύο άλλων φασματοσκοπικών τεχνικών, επιβεβαίωσαν την παρουσία ακόρεστων αλειφατικών ομάδων και ετεροατόμου σε αυτές, καθώς επίσης, τη συμμετοχή ομάδων C-H, N-H και C=C, στην ανάπτυξη των πολυμερικών δομών. Μία επιπλέον σημαντική συνδρομή της φασματοσκοπίας NMR αφορούσε στην απουσία μεθυλομάδας, ως υποκαταστάτη και ετεροατόμου εντός αρωματικών δακτυλίων. Μία σημαντική παρατήρηση που προέκυψε από την ανάλυση των αποτελεσμάτων τόσο της φασματοσκοπίας Raman, όσο και του NMR σχετίζεται με την κατανομή των αλειφατικών και των αρωματικών sp^2 υβριδισμένων ανθράκων και την εξάρτησή τους από τις συνθήκες πίεσης κατά τη σύνθεση των θολινών. Στο διάγραμμα (Δ – 7.11.1) παρατίθεται η ανάλυση του συνόλου των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις φασματοσκοπίες Raman και NMR, για τις συνθήκες πίεσης που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση θολινών στην παρούσα διατριβή (P: 100 – 1100 Torr), συνδυαστικά με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των Imanaka *et al.*,⁹ για εύρος πιέσεων σύνθεσης θολινών μεταξύ 0.1 – 17 Torr, χρησιμοποιώντας την τεχνική του αντιδραστήρα συζευγμένου επαγόμενου πλάσματος (ICP). Όπως προκύπτει από το διάγραμμα (Δ – 7.11.1), τα αποτελέσματα για το λόγο αρωματικών προς συνολικών sp^2 υβριδισμένων ανθράκων, που προέκυψαν κατά την παρούσα διατριβή, είναι σε πλήρη συνέπεια με τα αντίστοιχα της μελέτης των Imanaka *et al.*,⁹ παρά το γεγονός

7.11 Συνολικός Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

ότι οι θολίνες συντέθηκαν με διαφορετικές τεχνικές και υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης.



Δ – 7.11.1 Συνδυαστικό γράφημα λόγου αρωματικών προς συνολικών (αρωματικοί και αλειφατικοί) sp^2 υβριδισμένων ανθράκων στη πολυμερική δομή των θολινών. Η κόκκινη διακεκομμένη προσαρμογή συμπεριλαμβάνει το σύνολο των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν με φασματοσκοπία Raman και τα σημεία που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι επισημασμένα με ×. Οι μπλέ διακεκομμένες δηλώνουν την παρατηρούμενη τάση των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν στην παρούσα διατριβή.

Στην παρούσα διατριβή, το εύρος πίεσης επεκτάθηκε προς μεγαλύτερες πιέσεις, προσομοιώνοντας καλύτερα την εγγύτερη ατμόσφαιρα του Τιτάνα. Όπως παρατηρήθηκε στη χαμηλότερη πίεση, που συνετέθησαν τα εργαστηριακά ανάλογα σωματίδια του Τιτάνα, προσδιορίστηκε ο μεγαλύτερος λόγος αρωματικών προς αλειφατικούς sp^2 υβριδισμένους άνθρακες, ενώ από τα 760 -1100 Torr, δεν παρατηρήθηκε κάποια συγκεκριμένη τάση στο λόγο, δηλώνοντας την άμβλυση του φαινομένου. Αντίστοιχες είναι επίσης, οι παρατηρήσεις των Imanaka *et al.*,⁹ οι οποίοι διαπίστωσαν ότι στις θολίνες που συνετέθησαν υπό συνθήκες πίεσης στο εύρος 0.1 –

7.11 Συνολικός Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

17 Torr, παρατηρήθηκε σημαντική και εξαιρετικά έντονη αύξηση του λόγου, τείνοντας στη μέγιστη τιμή του $R = 1$, στο όριο μηδενικής πίεσης. Η συγκεκριμένη τάση δύναται να αποδοθεί στην ανταγωνιστική δράση δύο διαφορετικών μηχανισμών πολυμερισμού, εκ των οποίων η απόδοση προϊόντων τουλάχιστον του ενός εξαρτάται από την πίεση. Συγκεκριμένα, προτείνεται ο συναγωνισμός μεταξύ αλυσιδωτού και σταδιακού πολυμερισμού. Ο μεν πρώτος εξαρτάται από την πίεση και χρειάζεται την παρουσία ενός τρίτου σώματος (μεγάλες πιέσεις), που θα δράσει ως απαγωγός ενέργειας, προκειμένου να αποφευχθεί η επαναδιάσπαση του δεσμού κατόπιν συνδυασμού των ολιγομερών ομάδων και θα βοηθήσει στην εξακολούθηση της ανάπτυξης του πολυμερούς. Ο δε σταδιακός πολυμερισμός, ευνοεί τη σταθεροποίηση των πολυμερικών αλυσίδων με τη σύγχρονη απόσπαση ενός μικρού μορίου, όπως για παράδειγμα HCN και δεν είναι τόσο κρίσιμη η παρουσία τρίτου σώματος. Αξίζει να επισημανθεί, ότι η παρούσα πρόταση δεν αποκλείει να συνυπάρχουν τα δύο εναλλακτικά μονοπάτια πολυμερισμού σε όλο το εύρος των πιέσεων σύνθεσης των Θολινών. Επίσης, όπως προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα των Imanaka *et al.*,⁹ και στα δύο όρια πιέσεων που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση ανιχνεύθηκαν αρωματικές ομάδες ως δομικές μονάδες των πολυμερικών αλυσίδων. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι ενδέχεται και οι δύο προτεινόμενοι μηχανισμοί να καταλήγουν στο σχηματισμό αρωματικών δακτυλίων, αλλά σε διαφορετικές αναλογίες. Σε πλήρη συμφωνία με τις παρατηρήσεις που εξήχθησαν από τη φασματοσκοπία Raman είναι και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ολοκλήρωση χαρακτηριστικών κορυφών για αρωματικές και αλειφατικές δομικές μονάδες στα φάσματα NMR. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε η αυτή τάση αύξησης του λόγου αρωματικών προς συνολικούς sp^2 υβριδισμένους άνθρακες από τα 100 στα 760 Torr, και σταθεροποίησή του μέχρι τα 1100 Torr. Ωστόσο, οι τιμές του λόγου που προσδιορίστηκαν με NMR ήταν συστηματικά μικρότερες, με την διαφοροποίηση να οφείλεται στο γεγονός ότι η φασματοσκοπία 1H NMR δεν μπορεί να ανιχνεύσει τεταρτοταγείς άνθρακες ($=C=N$, $=C=C=$), ελλείψει συνδεδεμένων πρωτονίων, με αποτέλεσμα την παράλειψη ομάδων του συγκεκριμένου τύπου, στον ποσοτικό χαρακτηρισμό τους. Επίσης, οι παρατηρούμενες αποκλίσεις ενδέχεται εν μέρει να οφείλονται στην αβεβαιότητα που περιέχεται στην συνολική διεργασία λήψης και ανάλυσης των φασμάτων Raman.

Βιβλιογραφία

- ¹Douglas, A.; Skog, F. James Holler, Timothy A. Nieman Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκη
5^η Έκδοση, 2007 **"Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης"**
- ²Pecsok, L. R.; Shields, L. D.; Thomas, C.; McWilliam, G. I.; Αθήνα: Εκδόσεις
Γ. Α. Πνευματικού 2^η Έκδοση, 1980 **"Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση"**
- ³Αναγνωστίδου Δ.: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης: Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2002**
- ⁴Παπαδημητρίου Β. Χ.: Διδακτορική διατριβή: Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2005**
- ⁵Michel W. F. Nielen and Sabine Malucha, **"Characterization of Polydisperse Synthetic Polymers by Size-Exclusion Chromatography/Matrix - Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry"** rapid communications in mass spectrometry, vol. **1997**, 11, 1194–1204
- ⁶Kuang Jen Wu and Robert W. Odom, **"Characterizing Synthetic Polymers by MALDI MS"** *Analytical Chemistry News & Features*, **1998**, 456 – 461
- ⁷Carrasco N.; *et al.*, **"Chemical Characterization of Titan's: Solubility, Morphology and Molecular Structure Revisited"** *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 11195 – 11203
- ⁸Quirico, E.; *et al.*, **"New experimental constraints on the composition and structure of tholins"** *Icarus*. **2008**, 198, 218 – 231
- ⁹Imanaka, H.; *et al.*, **"Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures: implication for nitrogen – containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze"** *Icarus*. **2004**, 168, 344 – 366
- ¹⁰Bernard, J. M.; *et al.*, **"Reflectance spectra and chemical structure of Titan's tholins: Application to the analysis of Cassini- Huygens observations"** *Icarus*. **2006**, 185, 301 – 307
- ¹¹Ferrari, C. A.; *et al.*, **"Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides"** *Physical Review b*. 2003, 67, 155306-1 – 155306-20
- ¹²Curtis, R. Keedy; **"The rotational – vibrational spectra of HCN and DCN"** *Journal of chemical education* .; **1992**, 69 A296 – A298
- ¹³Huber, K. P. and Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1979**
- ¹⁴Cuthill, A. M., Fabian, D. J., and Shu-Shou-Shen, S., *J. Phys. Chem.*, 77, 2008, **1973**
- ¹⁵webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Scan=cob10480&Type=IR

Κεφάλαιο VII – Βιβλιογραφία

¹⁶ webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74862&Units=SI&Type=IR-SPEC

¹⁷ Braun, S.; Kalinowski, H.-O. 150 & More Basic NMR Experiments: a Practical Course 2nd exp. ed.; Wiley-WCH, Weinheim, **1998**

Κεφάλαιο VIII



Συμπεράσματα

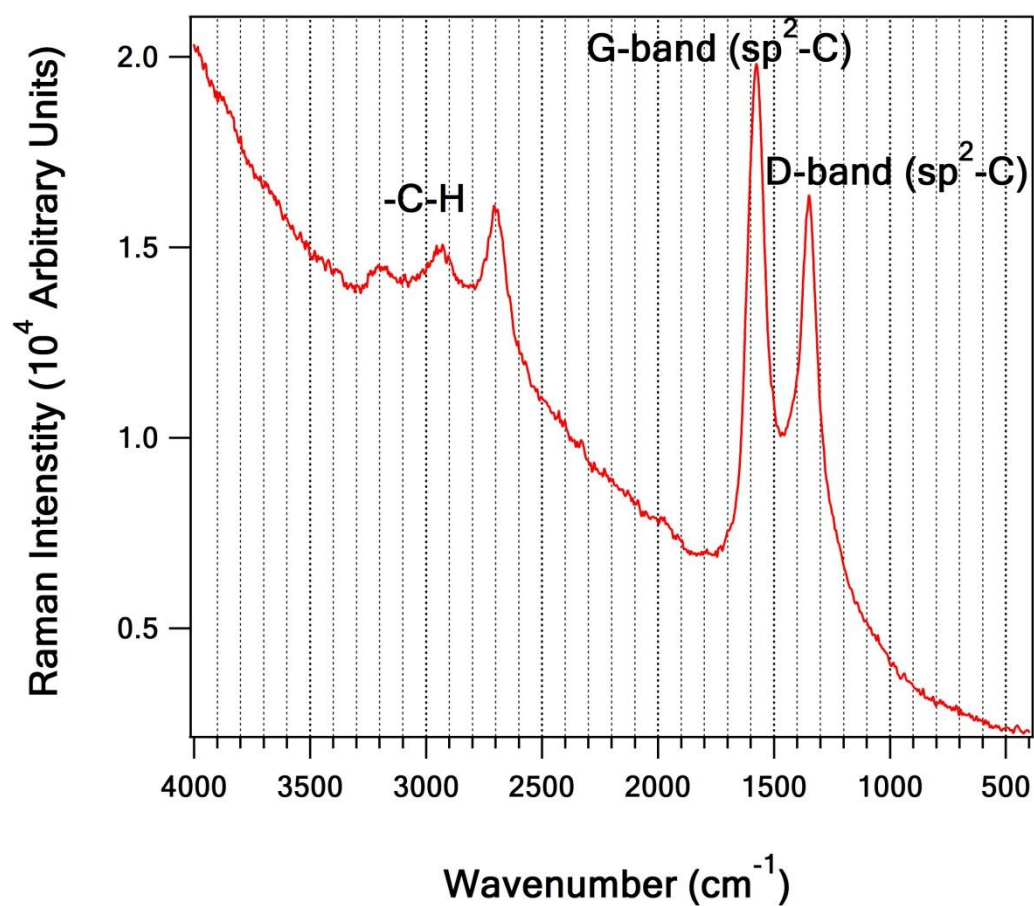
Στην παρούσα διατριβή επετεύχθη η αποδοτική σύνθεση εργαστηριακών αναλόγων των αερολυμάτων της ατμόσφαιρας του Τιτάνα (θολίνες) με τη χρήση της τεχνικής του φωτοχημικού αντιδραστήρα μέσω χημικής εναπόθεσης αερίων υποβοηθούμενης από Laser ακτινοβολία (TPCR/LACVD). Για το χαρακτηρισμό των θολινών χρησιμοποιήθηκαν συνδυαστικά οι τεχνικές MALDI/TOF-MS, Raman, ATR/FTIR και υγρής φάσης NMR, με την τελευταία να χρησιμοποιείται για πρώτη φορά. Μέσω της τεχνικής MALDI/TOF-MS επιβεβαιώθηκε ο πολυμερικός χαρακτήρας των παραγόμενων θολινών με ευρεία κατανομή μοριακών βαρών που κυμαίνεται μεταξύ ~500 – 2800 amu. Τα αποτελέσματα των τεσσάρων τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε πλήρη συμφωνία μεταξύ τους και από το συνδυασμό τους εξήχθησαν σημαντικές πληροφορίες για τις δομικές μονάδες που περιέχονται στην πολυμερική αλυσίδα των θολινών, καταδεικνύοντας την ισχυρή χημική ετερογένεια των μακρομορίων. Συγκεκριμένα, επιβεβαιώθηκε η παρουσία δεσμών C-H, N-H, C-N, C=N και C≡N και ταυτοποιήθηκε η παρουσία αρωματικών, βινυλικών και αλειφατικών χημικών υπομονάδων ως συστατικά των μακρομορίων, από το σύνολο των τεχνικών που εφαρμόστηκαν. Ειδικότερα, με τις φασματοσκοπίες Raman και NMR προσδιορίστηκε η επίδραση της πίεσης κατά τη σύνθεση των θολινών στην αναλογία αρωματικών και συνολικών (αρωματικοί και αλειφατικοί) sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, με τις δύο τεχνικές να συμφωνούν μεταξύ τους. Η συγκεκριμένη πληροφορία είναι σημαντική για την κατανόηση και την ενδεδειγμένη διερεύνηση του μηχανισμού της διεργασίας πολυμερισμού. Η φασματοσκοπία NMR, κατέδειξε ότι οι κορεσμένες αλειφατικές αλυσίδες βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία στις δομές των μακρομορίων που συνετέθησαν. Επιπλέον, με τη βοήθεια της 1D και 2D φασματοσκοπίας NMR προτάθηκε μία σειρά από πιθανές δομικές μονάδες, που περιέχονται στη μακρομοριακή αλυσίδα των θολινών και είναι συμβατές με το σύνολο των φασματικών δεδομένων της παρούσας διατριβής.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις φασματοσκοπίες υπερύθρου (ATR/FT-IR και Raman) είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με αυτά άλλων ερευνητικών ομάδων αλλά και με τα περιορισμένα δεδομένα που προέκυψαν από την επιτόπια ανάλυση της διαστημικής αποστολής του σκάφους Cassini-Huygens τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στην επιφάνεια του

Κεφάλαιο VIII – Συμπεράσματα

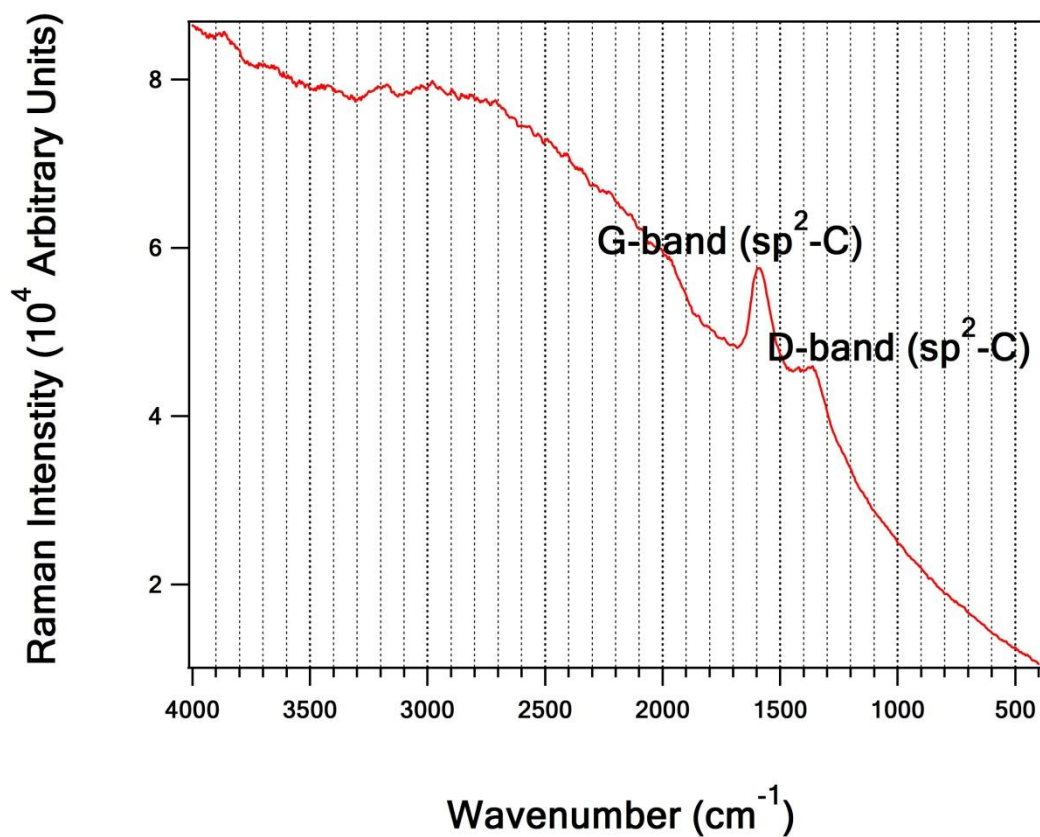
Τιτάνα. Η συστηματική δομική ομοιότητα των εργαστηριακά συντιθέμενων θολινών μεταξύ τους υποδηλώνει ότι τα εργαστηριακά ανάλογα και οι θολίνες στον Τιτάνα έχουν παραπλήσιες δομές, γεγονός ιδιαίτερης σημασίας, καθώς υποδεικνύει ότι πρόκειται για ενώσεις-προϊόντα που δεν εμφανίζουν σημαντική εξάρτηση από το ενεργειακό περιεχόμενο που εκκινεί τη σύνθεσή τους. Συνεπώς, ενδέχεται να μην αποτελούν μοναδικές χημικές μακρομοριακές δομές, οι οποίες συντίθεται αποκλειστικά στον Τιτάνα, αλλά να αποτελούν προϊόντα που δύναται να προκύψουν σε οποιοδήποτε ατμοσφαιρικό πλανητικό σύστημα με αντίστοιχη χημική σύσταση (CH_4/N_2) και ικανούς ενεργειακούς φορείς. Ένα τέτοιο πλανητικό περιβάλλον θεωρείται ότι αποτελούσε και η προ-βιοτική Γη.

Παράρτημα Ι Φάσματα Raman



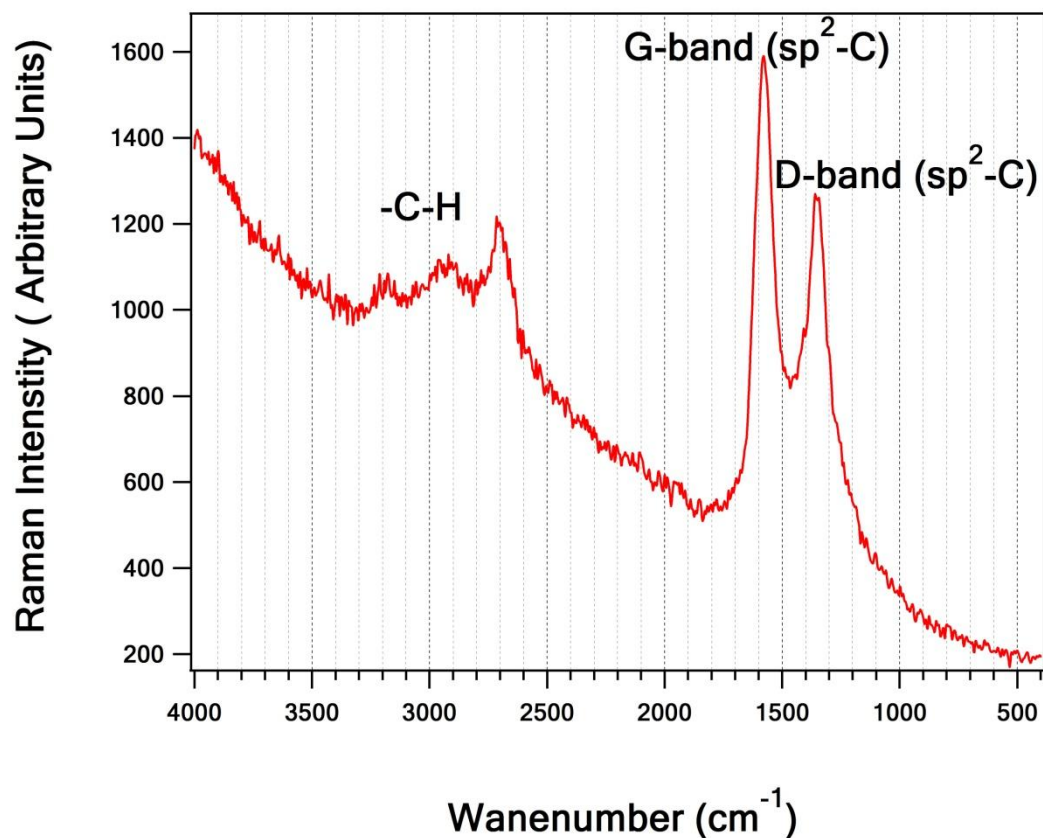
Δ – I.1 Φάσμα Raman θολινών σε πίεση $P = 1100 \text{ Torr}$ και θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα. Οι G-band και D-band οφείλονται σε άτομα άνθρακα αρωματικών και ολεφινικών δεσμών με sp^2 υβριδισμό.

Παραρτήματα



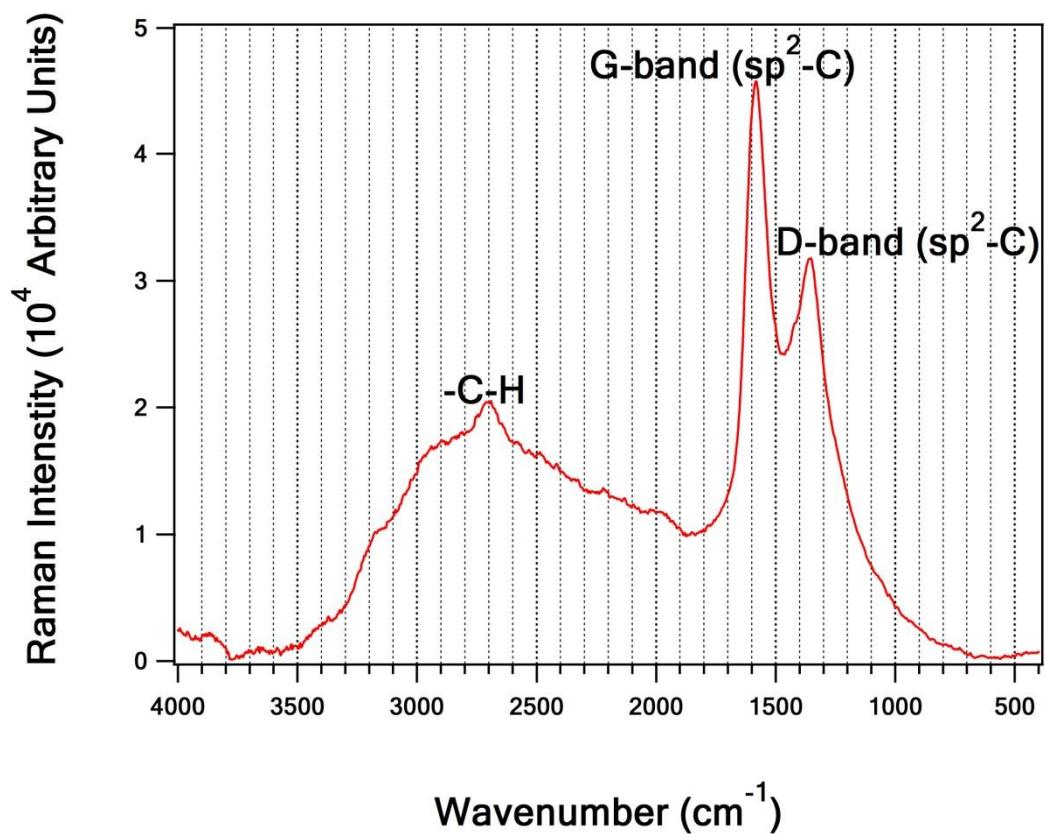
Δ – I.2 Φάσμα Raman θολινών σε πίεση $P = 1100 \text{ Torr}$ και θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα. Οι G-band και D-band οφείλονται σε άτομα άνθρακα αρωματικών και ολεφινικών δεσμών με sp^2 υβριδισμό.

Παραρτήματα



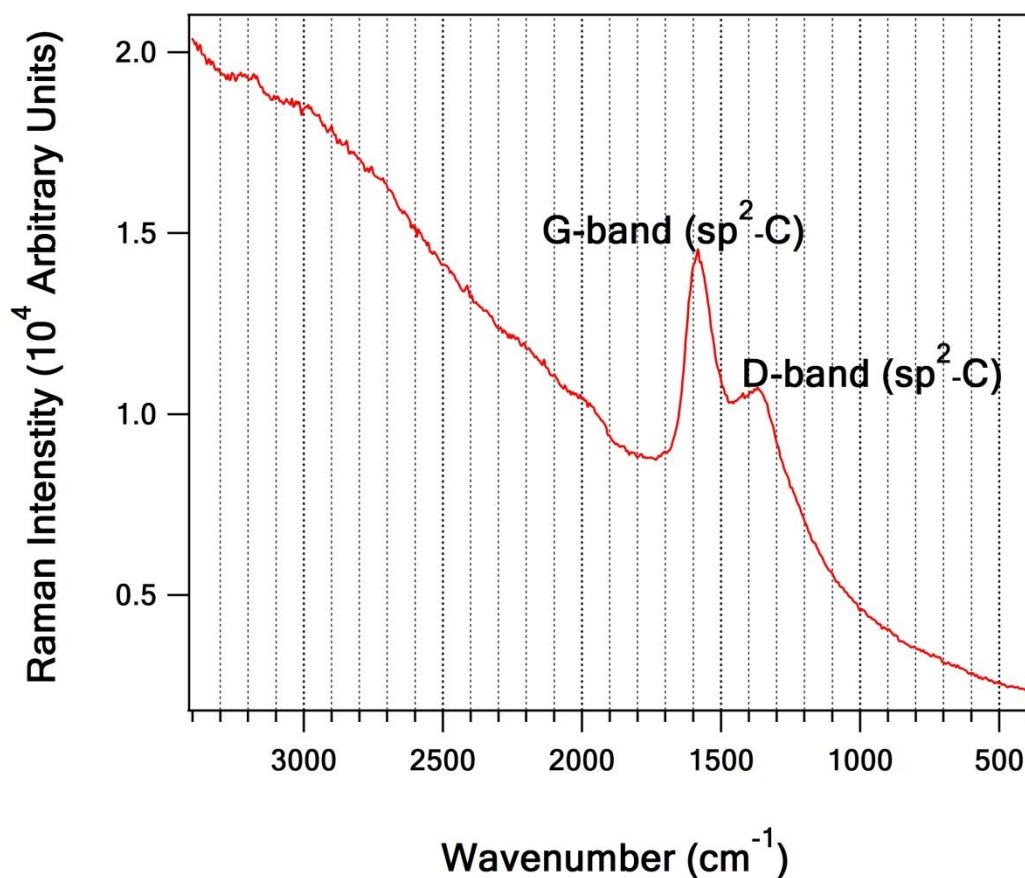
Δ – I.3 Φάσμα Raman θολινών σε πίεση $P = 1100 \text{ Torr}$ και θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα. Οι G-band και D-band οφείλονται σε άτομα άνθρακα αρωματικών και ολεφινικών δεσμών με sp^2 υβριδισμό.

Παραρτήματα



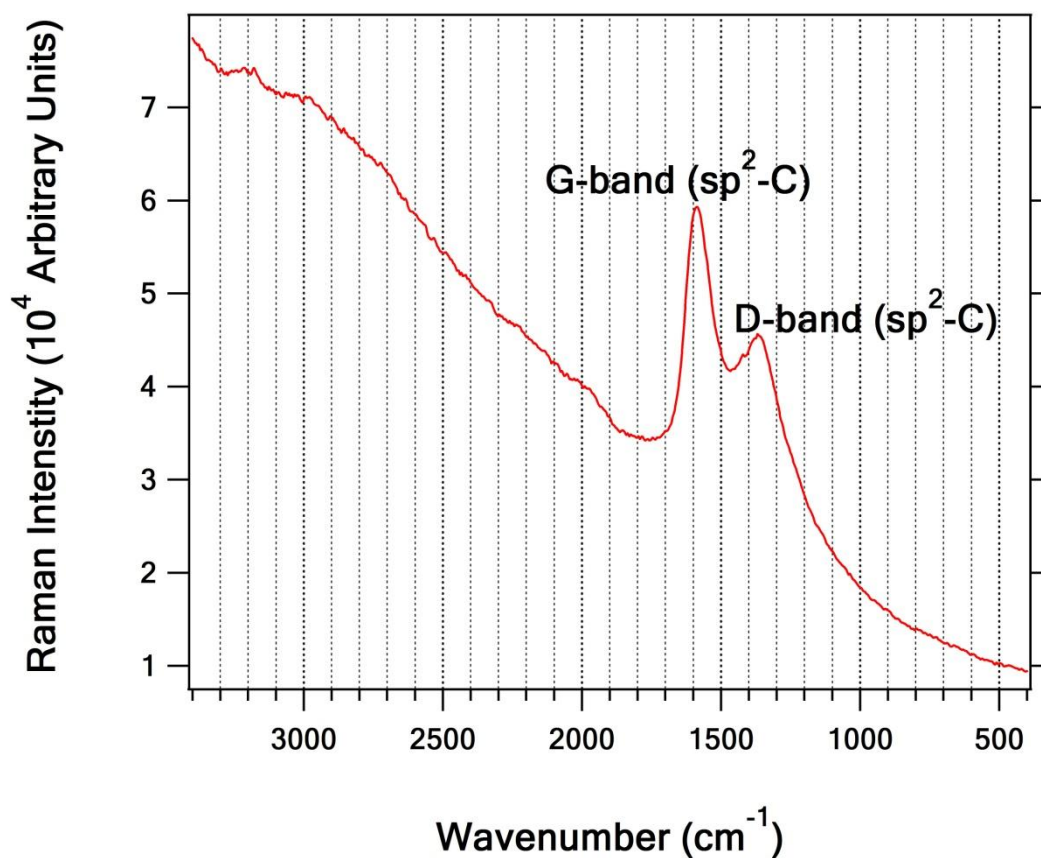
Δ - I.4 Φάσμα Raman θολινών σε πίεση $P = 760 \text{ Torr}$ και θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα. Οι G-band και D-band οφείλονται σε άτομα άνθρακα αρωματικών και ολεφινικών δεσμών με sp^2 υβριδισμό.

Παραρτήματα



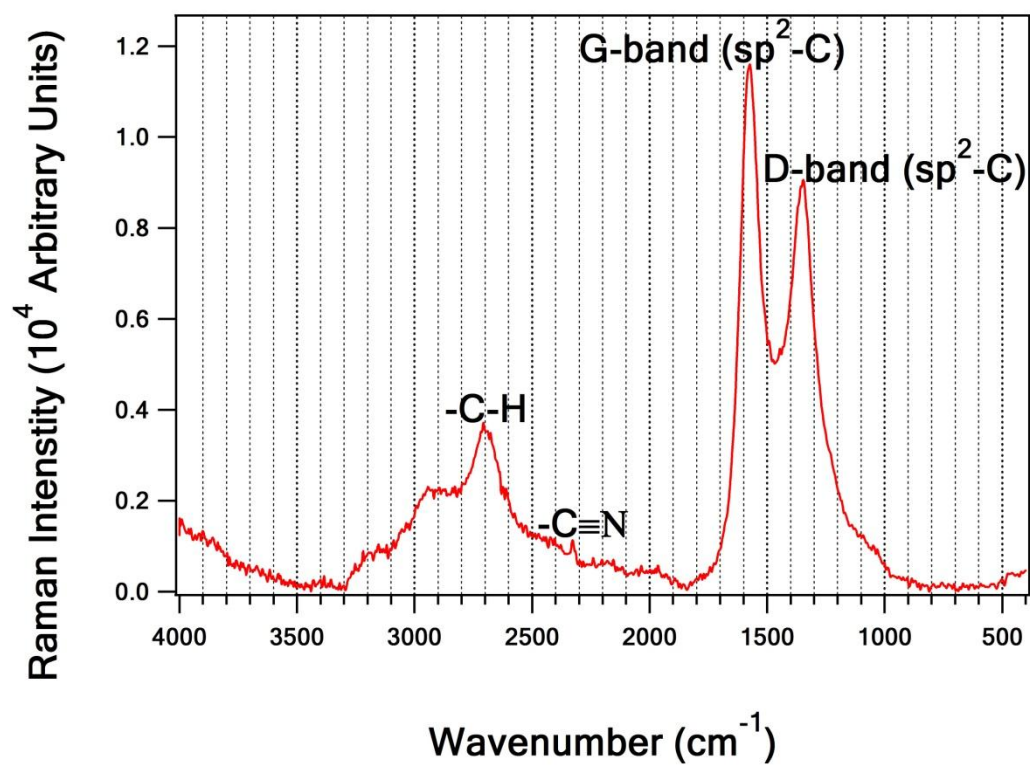
Δ – I.5 Φάσμα Raman θολινόν σε πίεση $P = 760$ Torr και θερμοκρασία $T = 296$ K. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα. Οι G-band και D-band οφείλονται σε άτομα άνθρακα αρωματικών και ολεφινικών δεσμών με sp^2 υβριδισμό.

Παραρτήματα



Δ – I.6 Φάσμα Raman θολινών σε πίεση $P = 760 \text{ Torr}$ και θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα. Οι G-band και D-band οφείλονται σε άτομα άνθρακα αρωματικών και ολεφινικών δεσμών με sp^2 υβριδισμό.

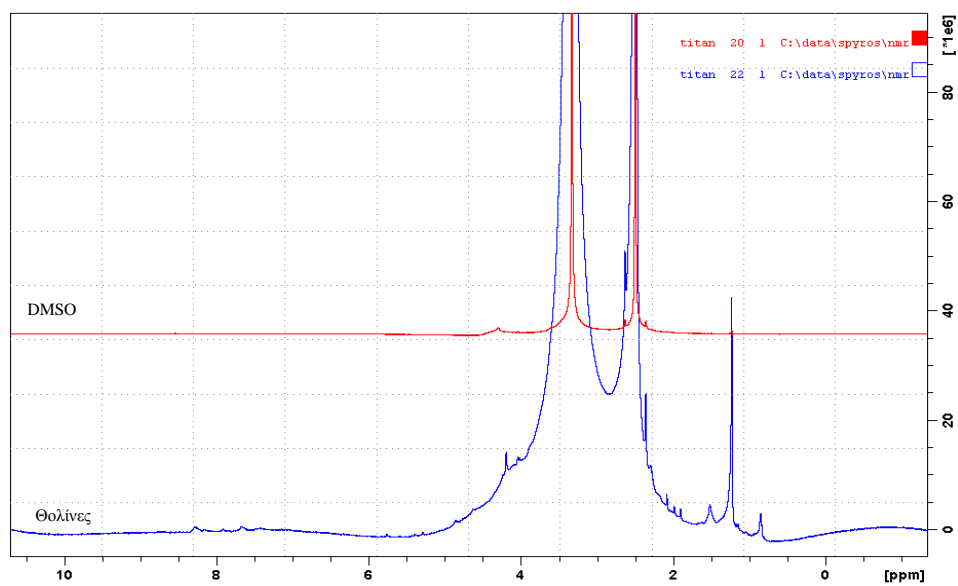
Παραρτήματα



Δ – I.6 Φάσμα Raman θολινών σε πίεση $P = 100 \text{ Torr}$ και θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στις εμφανιζόμενες κορυφές σημειώνονται ένθετα στο φάσμα. Οι G-band και D-band οφείλονται σε άτομα άνθρακα αρωματικών και ολεφινικών δεσμών με sp^2 υβριδισμό.

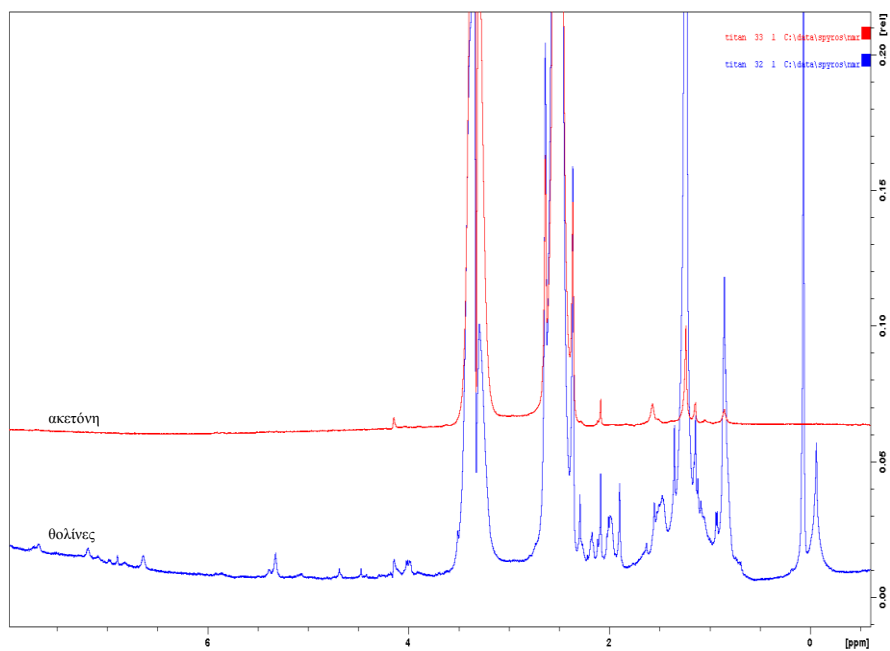
Παραρτήματα

Παράρτημα II Φάσματα NMR



Δ – Π.1 Φάσμα NMR στερεού μέρους θολινών σε πίεση $P = 1100$ torr και θερμοκρασία $T = 293$ K καθώς και φάσμα του διαλύτη $DMSO-d_6$.

Παραρτήματα



Δ – Π.2 Φάσμα NMR ακετόνης και θολινών και τα δύο σε διαλύτη $DMSO-d_6$ σε πίεση $P = 760$ torr και θερμοκρασία $T = 293$ K.