

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



***“ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΠΛΗΣΙΟΝ ΤΗΣ ΑΙΧΜΗΣ (ΧΑΝΕS):
ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ, ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΎΛΙΚΑ”***

**ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ Μ. ΒΑΖΓΙΟΥΡΑΚΗ
ΦΥΣΙΚΟΣ**

Επιβλέπων Καθηγητής: ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ – ΚΟΝΤΟΣ Ν.

Επιτροπή αξιολόγησης:

Καλλίθρακας-Κόντος Ν: Καθηγητής σχολής ΜΗΧΟΠ

Κονσολάκης Μ.: Αναπληρωτής καθηγητής σχολής ΜΠΔ

Μαραβελάκη Π.: Αναπληρώτρια καθηγήτρια ΑΡΜΗΧ

ΧΑΝΙΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2019

Εργαστήριο Αναλυτικής & Περιβαλλοντικής Χημείας

**Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων
Πολυτεχνείο Κρήτης**

**«Μελέτη νέων υλικών με τη φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων Χ πλησίον
της αιχμής (XANES): μεμβράνες, καταλύτες και νανοϋλικά»**

Ελευθερία Μ. Βαζγιουράκη, Φυσικός



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

XANIA 2019

| | |
|---|------------|
| 1. Περιεχόμενα | 3 |
| 2. Περίληψη | 5 |
| 3. Abstract | 6 |
| 4. Εισαγωγή - Θεωρητικό Υπόβαθρο | 7 |
| 4.1 Βασικές αρχές μελέτης των ακτίνων X | 7 |
| 4.1.1 Απορρόφηση των ακτίνων X | 8 |
| 4.2 Απορρόφηση Λεπτής Υφής των ακτίνων X (X-Ray Absorption Fine Structure, XAFS) | 11 |
| 4.2.1 Απορρόφηση των ακτίνων X κοντά στην αιχμή (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) | 13 |
| 4.2.2 Εκτεταμένη απορρόφηση των ακτίνων X λεπτής υφής (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) | 20 |
| 4.3 Πειραματικές Πτυχές | 23 |
| 4.3.1 Ακτινοβολία Σύγχροτρον (Synchrotron Radiation) | 23 |
| 4.3.2 Πειραματική Διάταξη | 27 |
| 4.3.2.1 Μελέτη της Διαπερατότητας (Transmission Mode) | 27 |
| 4.3.2.2 Μελέτη του Φθορισμού (Fluorescence Mode) | 28 |
| 4.3.2.3 Μελέτη των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων (Electron Yield Mode) | 29 |
| 4.3.2.4 Ειδικές Πειραματικές Τεχνικές | 29 |
| 4.4 Πληροφορίες που λαμβάνονται από τα XANES φάσματα βάση βιβλιογραφίας | 30 |
| 4.5 Επεξεργασία δεδομένων βάση βιβλιογραφίας | 40 |
| 4.4.1 Επεξεργασία δεδομένων XANES | 40 |
| 4.5.2 Επεξεργασία δεδομένων EXAFS | 44 |
| 4.6 Εφαρμογές της XANES στη μελέτη υλικών | 46 |
| 5. Ερευνητική Υπόθεση και Σκοπός της Μελέτης | 50 |
| 6. Όργανα, Υλικά και Μεθοδολογία | 56 |
| 6.1 Δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν | 56 |
| 6.2 Πειραματική διάταξη λήψης φασμάτων με χρήση ακτινοβολίας Synchrotron | 57 |
| 6.3 Διαδικασία μετρήσεων | 59 |
| 6.4 Διαδικασία επεξεργασίας δεδομένων | 60 |
| 7. Αποτελέσματα μελέτης δειγμάτων συμπλοκοποιητικών μεμβρανών, καταλυτών και νανοϋλικών - Συζήτηση | 66 |
| 7.1 Μελέτη συμπλοκοποιητικών μεμβρανών με τη μέθοδο XANES | 66 |
| 7.2 Μελέτη καταλυτών με τη μέθοδο XANES | 74 |
| 7.3 Μελέτη νανοϋλικών με τη μέθοδο XANES | 88 |
| 8. Συμπεράσματα | 101 |

| | |
|-----------------------------------|------------|
| 9. Βιβλιογραφικές Αναφορές | 103 |
| 10. Ευχαριστίες | 109 |

Για τη μελέτη των διαφόρων υλικών χρησιμοποιείται σήμερα ένα ευρύ φάσμα φασματοσκοπικών τεχνικών. Καθεμία από αυτές συνδυάζει ένα σύνολο πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων στη χρήση της και θεωρείται “ιδανική” για τη μελέτη συστημάτων με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Η φασματοσκοπία XANES (X-ray absorption Near Edge Structure) αποτελεί μέρος της φασματοσκοπίας απορρόφησης των ακτίνων X από τα άτομα και σχετίζεται με τη μέτρηση της απορρόφησης των ακτίνων X, από τα υλικά, κοντά στην αιχμή. Η XANES εκτείνεται στην ενεργειακή περιοχή έως και 50 eV πάνω από την αιχμή απορρόφησης.

Η χρήση πρότυπων δειγμάτων και η συσχέτιση συγκεκριμένων “δομών” πάνω στο XANES φάσμα ενός “άγνωστου” δείγματος με εκείνα των προτύπων, επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετιζόμενων με τη φυσική κατάσταση και τη χημική δομή του υπό μελέτη στοιχείου στο δείγμα. Έτσι για παράδειγμα οι κορυφές που εμφανίζονται πριν από την αιχμή απορρόφησης, η θέση της κύριας κορυφής, αλλά και η θέση της αιχμής απορρόφησης στο φάσμα, πληροφορούν για κβαντομηχανικά απαγορευμένες μεταβάσεις του ηλεκτρονίου, την ύπαρξη και την πυκνότητα διαθέσιμων ηλεκτρονιακών θέσεων στο άτομο, την ύπαρξη υβριδικών καταστάσεων, την οξειδωτική κατάσταση του στοιχείου, το χημικό του περιβάλλον κλπ.

Στην παρούσα μελέτη μελετήθηκαν οι δυνατότητες της XANES όταν αυτή συνδυάζεται με την ακτινοβολία σύγχροτρον (Synchrotron, ακτινοβολία ακτίνων X με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά: μονοχρωματικότητα, υψηλή λαμπρότητα κ.α.). Ειδικότερα εξετάστηκαν και αξιολογήθηκαν προγενέστερα ληφθέντα φάσματα XANES (σε γεωμετρία φθορισμού και ολικής ανάκλασης) της L_3 αιχμής του Hg, της K αιχμής του Cu και της K αιχμής του Fe για τη μελέτη παραδειγμάτων μεμβρανών, καταλυτών και νανοϋλικών και συσχετίστηκαν (ποιοτικά και ποσοτικά) τα χαρακτηριστικά κάθε φάσματος με επιμέρους παραμέτρους του υπό μελέτη στοιχείου σε κάθε δείγμα. Η επεξεργασία των φασμάτων και η ποσοτικοποίηση των παραμέτρων τους έγινε με τη χρήση του λογισμικού ATHENA, του οποίου οι δυνατότητες διερευνήθηκαν εκτενώς, και ιδιαίτερα η χρήση εργαλείων ανάλυσης όπως Principal Component Analysis, XANES Peak Fitting, Linear Combination Fitting κ.α.

Ειδικότερα στην περίπτωση της μελέτης των ιοντοσυλλεκτικών μεμβρανών διερευνήθηκαν οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια ειδικά αναπτυχθέντων μεμβρανών για την συλλογή Hg(II) από ένα διάλυμα, με την παρουσία διαφορετικών συμπλοκοποιητών. Μελετήθηκε επίσης το χημικό περιβάλλον του Hg σε κάθε περίπτωση. Στην περίπτωση καταλυτών που περιείχαν οξείδια του Cu/CeO₂ με νανοσωματίδια διαφορετικών σχηματισμών συσχετίστηκαν τα φασματικά χαρακτηριστικά πρότυπων δειγμάτων του Cu με τη ηλεκτρονιακή διαθεσιμότητα συγκεκριμένων φλοιών στο άτομο και διερευνήθηκε η οξειδωτική κατάσταση του Cu και του Ce στα δείγματα. Τέλος, στην περίπτωση των νανοϋλικών μελετήθηκαν οι δυνατότητες της τεχνικής σε παραδείγματα δειγμάτων νανοσωματιδίων TiO₂ με προσθήκη Fe σε μια προσπάθεια κατανόησης των δυνατοτήτων της XANES στη μελέτη τέτοιων υλικών.

A wide variety of spectroscopic techniques are nowadays employed for the study of various materials. Each one of them combines a set of pros and cons and is considered as "ideal" for studying systems with specific characteristics. X-ray absorption Near Edge Structure spectroscopy is part of the X-ray absorption spectroscopy and focuses to the measurement of X-ray absorption coefficient near the edge. XANES extends to the energy range up to 50 eV above the absorption edge.

The use of standards and the association of specific XANES "features" of an "unknown" sample with those of the standards, allows conclusions related to the physical state and chemical structure of the element probed in the sample. For example, the existence of pre-edge peaks, the position of the main peak, and that of the absorption edge in the spectrum, inform about dipole forbidden electron transitions, the existence and density of available electron positions in the atom, its oxidative state, its chemical environment, etc.

In the present study, XANES combined with Synchrotron radiation (X-ray radiation with unique characteristics: monochromatic, intense brightness, etc.) used in the study of new developed materials: membranes, catalysts and nanomaterials. XANES spectra that had been previously collected in ELETTRA Synchrotron (in total reflection fluorescence geometry) in the L_3 Hg edge, K Cu edge and K Fe edge, correlated (qualitative and quantitative) with the probed element parameters. The spectra processing and the quantification of their parameters were done using the ATHENA software, through advanced tool applications (e.g. Principal Component Analysis, XANES Peak Fitting, Linear Combination Fitting, etc.).

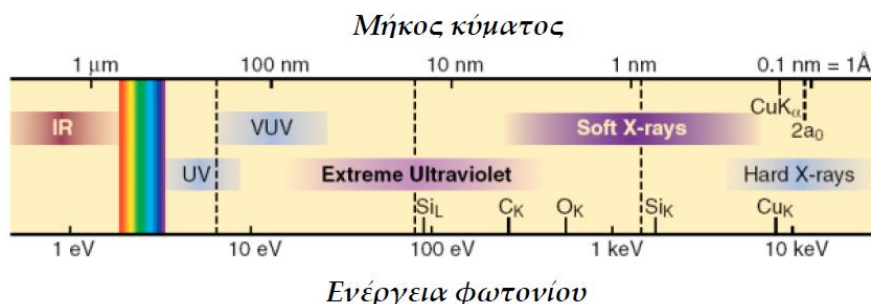
Thus, in the case of specially developed Hg(II) selective membranes, the processes which take place on the membrane surface in the presence of different ligands, were investigated. The chemical environment of Hg was also studied in each case. In the case of catalysts containing Cu-Ce binary oxides with nanoparticles of different formations, the spectral characteristics of standard Cu samples were correlated with the electron orbital availability. Besides, the change of the Cu oxidation state was studied after the charge transfer occurred due to synergistic effects. Finally, in the case of nanomaterials, the capabilities of the XANES technique were examined in samples containing TiO_2 and Fe (as examples), in an effort to understand the potential of XANES in the study of such materials.

Η φασματοσκοπία απορρόφησης των ακτίνων X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) είναι μια καλά καθιερωμένη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται εκτεταμένα για τον χαρακτηρισμό των ημιαγωγών σε στερεά ή υγρά, κρυσταλλικά ή άμορφα, χύδην ή σε νανοκλίμακα. Σε αυτό το κεφάλαιο, παρέχουμε μια σύντομη εισαγωγή στην XAS, καλύπτοντας τόσο το θεωρητικό όσο και το πειραματικό κομμάτι της τεχνικής στη μελέτη της χημικής κατάστασης υλικών, ενώ θα αναφερθούμε και στην εφαρμογή της μεθόδου XANES στη μελέτη συμπλοκοποιητικών μεμβρανών, καταλυτών και νανοϋλικών.

4.1 Βασικές Αρχές μελέτης των ακτίνων X

Η φασματοσκοπία απορρόφησης των ακτίνων X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) μετρά την εξάρτηση από την ενέργεια του συντελεστή απορρόφησης των ακτίνων X κοντά στην αιχμή απορρόφησης ενός συγκεκριμένου στοιχείου. Λεπτομερείς συζητήσεις τόσο των θεωρητικών όσο και των πειραματικών πτυχών της XAS μπορούν να βρεθούν σε ποικίλες εργασίες (*Boscherini F. 2008, Bunker G. 2010, Calvin S. 2013, Kelly SD. et al. 2008, Koningsberger DC. et al. 1988*).

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα με μήκος κύματος από $\sim 0.1\text{\AA}$ - 100\AA , δηλ. έχουν μήκη κύματος πολύ μικρότερα από το ορατό φως, αλλά μεγαλύτερα από τις ακτίνες γάμμα. Οι ακτίνες X βρίσκονται ανάμεσα στις ακτίνες - γ και στην υπεριώδη ακτινοβολία στην περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (εικόνα 4.1.1) με ενέργειες μεταξύ 0.1 keV και πάνω από τα 100 keV. Διακρίνονται σε μαλακές ακτίνες-X (soft X-rays), οι οποίες χαρακτηρίζονται από μικρότερη ενέργεια φωτονίου και απορροφώνται εύκολα από την ύλη και σε σκληρές ακτίνες-X (hard X-rays), οι οποίες είναι πιο διεισδυτικές στην ύλη.



Εικόνα 4.1.1. Τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Τα μήκη κύματος και οι ενέργειες φωτονίων απεικονίζονται σε λογαριθμική κλίμακα. Δεν υπάρχουν ακριβή όρια μεταξύ των διαφόρων περιοχών. Οι ακτίνες-X αρχίζουν από ενέργειες της τάξης του 0.1keV και εκτείνονται πάνω από τα 100keV. Το αντίστοιχο εύρος σε μήκη κύματος είναι από 100Å έως 0.1Å. Στο σχήμα φαίνονται οι ενέργειες ιονισμού ηλεκτρονίων της K στοιβάδας του C, O, Si και Cu και της L στοιβάδας του Si (<http://www.coe.berkeley.edu/AST/sxreuv>)

Η συμβατική πηγή παραγωγής των X-ακτίνων είναι ο σωλήνας των ακτίνων X, ο οποίος είναι ένας σφραγισμένος σωλήνας με σταθερό στόχο, με περιστρεφόμενο σωλήνα ανόδου ή αποσυναρμολογημένο σωλήνα. Σε ένα σωλήνα ακτίνων X, τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την κάθοδο επιταχύνονται προς την άνοδο του μεταλλικού στόχου από μια τάση επιτάχυνσης τυπικά της τάξης των 50-100kV. Τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας αλληλεπιδρούν με τα άτομα στο μέταλλο στόχος. Μερικές φορές το ηλεκτρόνιο έρχεται πολύ κοντά στον πυρήνα του στόχου και κατόπιν αυτό αποκλίνει από το ηλεκτρομαγνητική αλληλεπίδραση. Σε αυτή τη διαδικασία, η οποία ονομάζεται *bremsstrahlung* (ακτινοβολία πέδησης), το ηλεκτρόνιο χάνει πολύ ενέργεια και ένα φωτόνιο (ακτίνων X) εκπέμπεται. Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή μέχρι μια μέγιστη που αντιστοιχεί στην ενέργεια του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου. Η διαδικασία μπορεί να θεωρηθεί σαν να εκπέμπει το ηλεκτρόνιο μια σειρά από φωτόνια με ποικίλες ενέργειες. Αυτά τα εκπεμπόμενα φωτόνια είναι οι «συνεχείς ακτίνες X». Το ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας μπορεί επίσης να εκδιώξει από τη θέση του ένα άλλο ηλεκτρόνιο που είναι κοντά στον πυρήνα ενός ενός ατόμου κάποιου μετάλλου. Αυτή η κενή θέση γεμίζει από ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται πιο μακριά από τον πυρήνα. Η καλά καθορισμένη διαφορά στην ενέργεια σύνδεσης, που είναι χαρακτηριστική του υλικού, εκπέμπεται ως ένα μονοενεργειακό φωτόνιο. Όταν ανιχνευθεί, αυτό το φωτόνιο δημιουργεί μια χαρακτηριστική γραμμή ακτίνων X στο φάσμα. Έτσι, το φάσμα της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από ένα σωλήνα ακτίνων X αποτελείται από το χαρακτηριστικό φάσμα του στόχου τοποθετημένου πάνω στο συνεχές φάσμα. Το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι κατάλληλο για τη μελέτη κρυσταλλικών δομών και των λεπτομερειών του ανθρώπινου σώματος. Λόγω των πολλών και ποικίλων ιδιοτήτων τους οι ακτίνες X, έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές στην επιστήμη και τη βιομηχανία. Ειδικά στην ιατρική χρησιμοποιούνται ευρέως προς μεγάλο όφελος της ανθρωπότητας.

4.1.1 Απορρόφηση των ακτίνων X

Όταν μια μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X ενέργειας E διέρχεται από ένα ομοιογενές δείγμα πάχους x τότε αυτή εξασθενίζει (Εικόνα 4.1.1.1). Σε αναλογία με το νόμο Lambert-Beer (*Lambert J.H, 1760*), αυτή η εξασθένιση μπορεί να περιγραφεί από τον ακόλουθο τύπο:

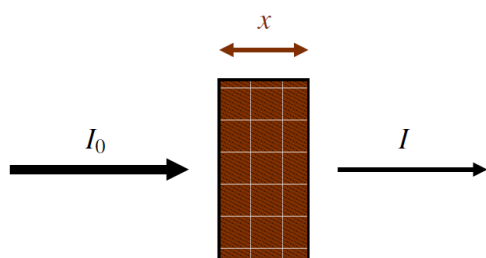
$$I(E) = I_0(E)e^{-\mu(E) \cdot x}$$

όπου $I_0(E)$ και $I(E)$ είναι η ένταση της προσπίπτουσας στο υπό μελέτη δείγμα ακτινοβολίας και της διερχόμενης ακτινοβολίας από αυτό και $\mu(E)$ είναι ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης των ακτίνων X ως συνάρτηση της ενέργειάς τους. Γενικά σε μια μεγάλη ενεργειακή περιοχή ο $\mu(E)$ είναι μια ομαλή συνάρτηση της ενέργειας, με τιμή η οποία εξαρτάται από την πυκνότητα του δείγματος, d , τον ατομικό αριθμό Z , την ατομική μάζα m και την ενέργεια των ακτίνων E περίπου ως:

$$\mu(E) \approx \frac{dZ^4}{mE^3}$$

και οι ακτίνες X γίνονται περισσότερο διαπεραστικές. Η ισχυρή εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης, μ από τον ατομικό αριθμό, Z και την ενέργεια, E αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα των ακτίνων X και αποδεικνύει τη χρησιμότητα της απορρόφησης των ακτίνων X σε ιατρικές και άλλες τεχνικές απεικόνισης, συμπεριλαμβανομένης της αξονικής τομογραφίας με ακτίνες X.

Όταν η προσπίπτουσα ακτίνα X έχει ενέργεια ίση με την ενέργειας σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται βαθιά μέσα στο άτομο (κοντά στον πυρήνα), υπάρχει μια απότομη αύξηση στην απορρόφηση: μια αιχμή απορρόφησης (*absorption edge*) που αντιστοιχεί στην προώθηση αυτού του ηλεκτρονίου από στάθμη κοντινή του πυρήνα (στους φλοιούς K, L ή και M) σε ανώτερο διαθέσιμο φλοιό ή στο συνεχές. Κάθε αιχμή εμφανίζεται στο δικό της κρίσιμο μήκος κύματος απορρόφησης. Οι ενέργειες των ακμών απορρόφησης είναι γνωστές (συνήθως στο ένα δέκατο του ποσοστού) και καταγεγραμμένες σε πίνακες (Bearden J. et. al., 1967, Fuggle J. et. al. 1980).



Εικόνα 4.1.1.1: Σχηματική αναπαράσταση της απορρόφησης των ακτίνων X . Αφού η ακτίνα X διασχίσει μια απόσταση x μέσα στο υπό μελέτη υλικό, η έντασή της έχει μειωθεί στο $I = I_0 e^{-\mu x}$, όπου μ είναι ο συντελεστής απορρόφησης.

Ουσιαστικά το αρχικό προσπίπτον φωτόνιο «εξαφανίζεται» δημιουργώντας έτσι ένα φωτοηλεκτρόνιο και μια οπή κοντά στον πυρήνα. Αυτό οδηγεί σε απότομη αύξηση του συντελεστή απορρόφησης όπως φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 4.1.1.2. Πάνω από την αιχμή απορρόφησης, η διαφορά μεταξύ της ενέργειας του φωτονίου και της ενέργειας δέσμμευσης μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια του φωτοηλεκτρονίου και ο συντελεστής απορρόφησης $\mu(E)$ συνεχίζει να μειώνεται με την αύξηση της ενέργειας των φωτονίων. Μετά από ένα σύντομο χρονικό διάστημα της τάξης των 10^{-15} s, η οπή κοντά στον πυρήνα γεμίζεται με ένα ηλεκτρόνιο προερχόμενο από μια υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Η αντίστοιχη ενεργειακή διαφορά απελευθερώνεται κυρίως μέσω εκπομπής ηλεκτρονίων φθορισμού ή εκπομπής ηλεκτρονίων Auger (Kelly SD, 2008).

Στη φασματοσκοπία απορρόφησης των ακτίνων X (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS), καταγράφεται η ένταση του συντελεστή απορρόφησης $\mu(E)$ για τιμές ενέργειας κοντά σε αυτές τις ακμές απορρόφησης και λίγο πάνω από αυτές. Δεδομένου ότι κάθε άτομο έχει ηλεκτρόνια πολύ κοντά στον πυρήνα με σαφώς προσδιορισμένες ενέργειες σύνδεσης, μπορεί να επιλεγεί το στοιχείο για ανίχνευση ρυθμίζοντας την ενέργεια των ακτίνων X κοντά σε μια επιλεγμένη αιχμή απορρόφησης. Επομένως η μέθοδος XAFS είναι ειδική για το κάθε άτομο (element specific). Με την XAFS μπορούν να μελετηθούν όλα τα στοιχεία με ενέργειες ακμών μεταξύ 5 και 35 keV.

Επομένως είναι εύκολα κατανοητό ότι οι ενέργειες της απορροφούμενης ακτινοβολίας στις ακμές αυτές αντιστοιχούν στις ενέργειες σύνδεσης των ηλεκτρονίων στους K, L_I , L_{II} και L_{III} κ.λπ., φλοιούς ($1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ και $2p_{3/2}$ τροχιακά) των ατόμων.

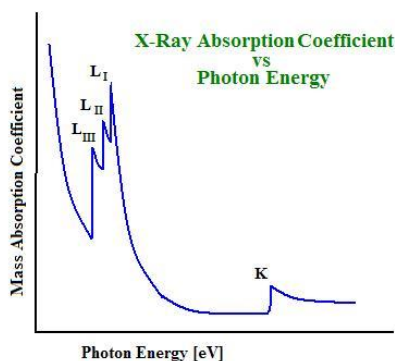
Πέρα από την αιχμή απορρόφησης, ο συντελεστής απορρόφησης μειώνεται μονοτονικά με την αύξηση της ενέργειας, έως ότου φτάσουμε στην επόμενη αιχμή απορρόφησης. Συνεπώς, η αιχμή απορρόφησης K προκύπτει από τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις από τις εσωτερικές καταστάσεις $1s$ (επίπεδο K) σε ελεύθερες καταστάσεις πάνω από το επίπεδο ενέργειας Fermi (E_F). Αυξανόμενου του ατομικού αριθμού του ατόμου που απορροφά, οι K ακμές απορρόφησης μετατοπίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος. Οι ακμές απορρόφησης που αντιστοιχούν σε L ηλεκτρόνιο βρίσκονται τα μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Τα ονόματα των ακμών απορρόφησης προέρχονται από την αρχική στιβάδα από την οποία εκδιώκεται το ηλεκτρόνιο που απορρόφησε τις ακτίνες X . Η αντιστοιχία μεταξύ της ονοματολογίας των στοιβάδων και των ακμών φαίνεται στον παρακάτω πίνακα 4.1.1.1.

Πίνακας 4.1.1.1: Αντιστοιχία μεταξύ στιβάδων και ακμών.

| στιβάδα | 1s | 2s | 2p _{1/2} | 2p _{3/2} | 3s | 3p _{1/2} | 3p _{3/2} | 3d _{3/2} | 3d _{5/2} |
|-------------------|----|----------------|-------------------|-------------------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| αιχμή απορρόφησης | K | L ₁ | L ₂ | L ₃ | M ₁ | M ₂ | M ₃ | M ₄ | M ₅ |

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνονται η αιχμή K και οι τρεις ακμές L ενός τυπικού φάσματος απορρόφησης ακτίνων X.



Εικόνα 4.1.1.2: Διάγραμμα μεταβολής του μαζικού συντελεστή απορρόφησης σε συνάρτηση με την ενέργεια των ακτίνων X στο οποίο εικονίζονται οι ακμές απορρόφησης K και L.

Στη συνέχεια αναφέρεται συνοπτικά η αντιστοίχιση των φυσικών φαινομένων με τα φασματικά χαρακτηριστικά του προαναφερθέντος διαγράμματος για ενέργειες πριν, μετά και πάνω στην αιχμή απορρόφησης.

Ασυνέχεια (adsorption edge–αιχμή απορρόφησης): Η ακτίνα-X εκτοξεύει ηλεκτρόνιο εσωτερικής στιβάδας το οποίο φεύγει με μηδενική κινητική ενέργεια. Δηλαδή η αιχμή οφείλεται σε φωτόνια των οποίων η ενέργεια είναι ακριβώς ίση με την απαιτούμενη ενέργεια για την απόσπαση ενός φωτοηλεκτρονίου από την έλξη του πυρήνα.

Μετά την ασυνέχεια: Η ενέργεια της ακτίνας-X δεν είναι αρκετή για να διώξει ηλεκτρόνιο και η απορρόφηση μειώνεται απότομα.

Πριν την ασυνέχεια: Ηλεκτρόνιο εκτοξεύεται με κινητική ενέργεια (διαφορά ενέργειας μεταξύ προσπίπτουσας ακτίνας και ενέργειας δέσμευσης στον πυρήνα).

Οι βασικοί μηχανισμοί αλληλεπίδρασης των ακτίνων X με την ύλη είναι οι ακόλουθοι:

→ **Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο:** ένα φωτόνιο απορροφάται από το άτομο το οποίο διεγείρεται ή ιονίζεται.

→ **Σκέδαση:** ένα φωτόνιο εκτρέπεται από την αρχική τροχιά του μετά από σύγκρουση με ένα ηλεκτρόνιο:

- σύμφωνα (σκέδαση Thomson) όπου το μήκος κύματος του φωτονίου δεν αλλάζει από τη διαδικασία σκέδασης (σκέδαση από δέσμια ηλεκτρόνια).
- ασύμφωνα (σκέδαση Compton) όπου το μήκος κύματος του φωτονίου αλλάζει.

ή για ένα σύνολο ατόμων:

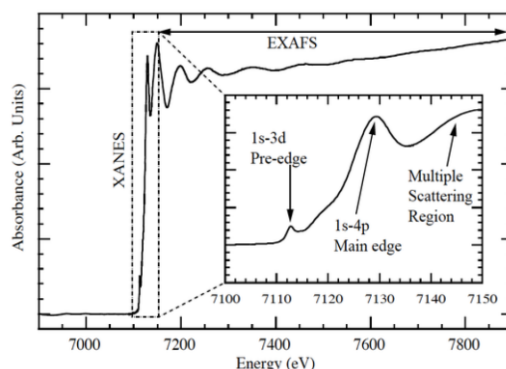
- ελαστική σκέδαση όπου η ενέργεια του φωτονίου διατηρείται.
- ανελαστική σκέδαση όπου η ενέργεια του φωτονίου δεν διατηρείται

→ **Δίδυμη γένεση:** το φωτόνιο χάνεται, δημιουργώντας ένα ζευγάρι $e^+ e^-$ (για ενέργειες $> 1\text{MeV}$).

4.2 Απορρόφηση Λεπτής Υφής των ακτίνων X (Absorption Fine Structure)

Μία από τις πλέον χρήσιμες μεθόδους στη μελέτη μεταλλικών κέντρων των οργανο-μεταλλικών βιολογικών υλικών και βιοϋλικών, είναι η ατομική απορρόφηση ακτίνων X. Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας XAFS είναι ο μη-καταστροφικός της χαρακτήρας και το γεγονός ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε άμορφα και κρυσταλλικά υλικά, στην στερεά, υγρή ή αέρια φάση. Επειδή δε η διάρκεια καταγραφής των φασμάτων είναι μικρή, ειδικά όταν χρησιμοποιούνται ανιχνευτές CCD, μπορεί να εφαρμοστεί για την *in-situ* μελέτη χημικών αντιδράσεων, φαινομένων κατάλυσης και προσρόφησης αερίων σε επιφάνειες. Με την κατάλληλη επιλογή της ενεργειακής περιοχής στην οποία γίνεται η καταγραφή του φάσματος είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η μικροδομή και η ηλεκτρονική δομή κάθε διαφορετικού ατόμου που συμμετέχει σε μία χημική ένωση ξεχωριστά, γεγονός που καθιστά τη φασματοσκοπία XAS ειδική στο κάθε άτομο. Η XAFS στηρίζεται στην πρόσπτωση ακτίνων X στο άτομο και στη διέγερση των ηλεκτρονίων των τροχιακών 1s της στοιβάδας K ή των τροχιακών 2s, 2p της στοιβάδας L σε κενά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας.

Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μια ισχυρή αύξηση του συντελεστή απορρόφησης σε συγκεκριμένες ενέργειες των ακτίνων X που αντιστοιχούν στη διαφορά ενέργειας μεταξύ της ενέργειας του φλοιού που βρίσκεται κοντά στον πυρήνα και των διαθέσιμων καταστάσεων του ατόμου. Για υψηλότερες ενέργειες των προσπίπτοντων ακτίνων X, το φωτοηλεκτρόνιο προωθείται σε ανώτερη ελεύθερη κατάσταση ή στο συνεχές. Το κύμα που δημιουργείται έτσι διαδίδεται προς τα έξω, σκεδάζεται από τα γειτονικά άτομα (*Rehr J.J. et. al 2000*) και μπορεί να υποστεί ανάστροφη σκέδαση (back scattering), από τα άτομα που περιβάλλουν το μεταλλικό κέντρο της ένωσης. Το ανάστροφο κύμα μπορεί να αλληλεπιδράσει με το εξερχόμενο κύμα και να δημιουργήσει είτε νέο κύμα, είτε να αλλοιώσει το εξερχόμενο. Τα εξερχόμενα και τα σκεδαζόμενα κύματα συμβάλλουν με τρόπο που εξαρτάται από τη γεωμετρία του περιβάλλοντος του αρχικού ατόμου και το μήκος κύματος του φωτοηλεκτρονίου. Από την αλληλεπίδραση αυτή λαμβάνεται το φάσμα της ένωσης. Γενικά η τελική κατάσταση είναι μια ενεργειακά εξαρτώμενη υπέρθεση των εξερχόμενων και των σκεδαζόμενων κυμάτων. Η ενισχυτική ή καταστρεπτική συμβολή των εξερχόμενων και των σκεδαζόμενων κυμάτων αυξάνει ή μειώνει την πιθανότητα απορρόφησης, δημιουργώντας μια ενεργειακά εξαρτώμενη λεπτή υφή του συντελεστή απορρόφησης. Η εικόνα 4.2.1 δείχνει σχηματικά την εξάρτηση της απορρόφησης από την ενέργεια των προσπίπτοντων φωτονίων X.



Εικόνα 4.2.1: Ενδεικτικό φάσμα απορρόφησης των ακτίνων X. Διαφαίνονται οι περιοχές φασματοσκοπίας XANES και EXAFS (Yano J. et. al. 2009).

Στην εικόνα 4.2.1. διακρίνονται δύο περιοχές, η περιοχή απορρόφησης των ακτίνων X κοντά στην αιχμή απορρόφησης (*X-ray Absorption Near Edge Structure*, XANES) και η εκτεταμένη απορρόφηση των ακτίνων X (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, EXAFS). Η περιοχή που βρίσκεται στην άμεση γειτονιά του άκρου απορρόφησης, συμβατικά εντός μιας περιοχής εύρους 50eV περί της αιχμής απορρόφησης, αναφέρεται ως περιοχή απορρόφησης των ακτίνων X κοντά στην αιχμή απορρόφησης (XANES). Πέρα από την XANES, η ταλαντωτική δομή που προκαλείται από την συμβολή μεταξύ των εξερχόμενων και των οπισθοσκεδαζόμενων κυμάτων των φωτοηλεκτρονίων μεταβάλλει την πιθανότητα απορρόφησης των ακτίνων X (ο συντελεστής απορρόφησης $\mu(E)$ δεν είναι πια ομαλός όπως στην περίπτωση ενός απομονωμένου ατόμου) και αναφέρεται ως εκτεταμένη απορρόφησης των ακτίνων X (*Extended X-ray absorption Fine Structure*, EXAFS), η οποία μπορεί να εκτείνεται 1000eV ή και περισσότερο πάνω από τις ακμές απορρόφησης. Στην περίπτωση ενός απομονωμένου ατόμου, η απορρόφηση κοντά στην αιχμή παρουσιάζει απότομη αύξηση και πάνω από την αιχμή το πλάτος των ταλαντώσεων είναι μικρό (η απορρόφηση είναι σχεδόν σταθερά φθίνουσα). Ωστόσο, δεδομένου ότι το ενδιαφέρον εντοπίζεται σε στερεά υλικά, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ατόμων που είναι ενσωματωμένα σε καλά διατεταγμένους (ή παραμορφωμένους) κρυστάλλους ή ακόμα και σε άμορφες δομές. Λόγω αυτής της εικόνας γύρω από το άτομο, η περιοχή που ενώνει την αιχμή απορρόφησης με την πλευρά της υψηλής ενέργειας παρουσιάζεται ταλαντωτική με βαθμιαία μειούμενο πλάτος.

Η λευκή γραμμή (white line) είναι το κυρίαρχο μέγιστο πάνω από την αιχμή απορρόφησης, ιδιαίτερα στα φάσματα των K και M ακμών.

Από το λαμβανόμενο φάσμα μπορούμε να υπολογίσουμε διάφορα χαρακτηριστικά του υπό μελέτη ατόμου-μορίου. Η ένταση της απορρόφησης και η μορφή του φάσματος μετά την αιχμή εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων που προκαλούν τη σκέδαση και από την ισχύ της.

Το φάσμα απορρόφησης των ακτίνων X χαρακτηρίζεται από μία σειρά από ακμές που αντιστοιχούν στον ιονισμό ηλεκτρονίων από διαδοχικές στοιβάδες. Η θέση των ακμών εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως π.χ. από το χημικό περιβάλλον, τον βαθμό οξείδωσης και τους δεσμούς που σχηματίζει το άτομο που απορροφά την ακτινοβολία κ.α.

4.2.1 Απορρόφηση των ακτίνων X κοντά στην αιχμή (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)

Με τον όρο XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ή NEXAFS, αποδίδεται η λεπτή υφή του συντελεστή απορρόφησης ακτίνων X κοντά στην αιχμή απορρόφησης.

Στην XANES, μετρούνται οι μεταβολές στην απορρόφηση των ακτίνων X λόγω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Το φάσμα XANES δίνεται από το συντελεστή ενεργούς διατομής απορρόφησης, μ ως συνάρτηση της ενέργειας, E . Ένα φωτόνιο ακτίνων X δρα σε φορτισμένα σωματίδια όπως τα ηλεκτρόνια. Καθώς οι ακτίνες X περνούν κοντά από ένα ηλεκτρόνιο, το ηλεκτρικό πεδίο του φωτονίου X ωθεί το ηλεκτρόνιο πρώτα προς μία κατεύθυνση, μετά προς την αντίθετη κατεύθυνση και με άλλα λόγια η ταλάντωση αυτή και προς τις δύο κατευθύνσεις επιτρέπει στο ηλεκτρόνιο να συλλάβει την ενέργεια. Ο Χρυσός Κανόνας Fermi δηλώνει ότι η ένταση του σήματος XANES (I_{XANES}) για τη μετάβαση ενός συστήματος από μια αρχική κατάσταση Φ_i σε μια τελική κατάσταση Φ_f δίνεται από τη σχέση:

$$I_{\text{XANES}} \propto \left| \langle \epsilon | \hat{e}_q \cdot r | v \rangle \right|^2 \rho$$

όπου το $\hat{e}_q \cdot r$ είναι ο τανυστής ηλεκτρικού διπόλου. Οι μεταβάσεις τετραπόλου είναι περισσότερο από 100 φορές μικρότερες σε σχέση με τις μεταβάσεις που διέπονται από τους κανόνες της διπολικής ηλεκτρικής ροπής και συχνά μπορεί να αγνοηθούν. Στην περίπτωση των δομών πριν από την K-αιχμή απορρόφησης των μετάλλων, η τετραπολική μετάβαση είναι σημαντική επειδή η διαθεσιμότητα των 3d καταστάσεων είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των καταστάσεων 4p και εμφανίζονται στην περιοχή πριν την αιχμή απορρόφησης κορυφές στο φάσμα λόγω των τετραπολικά επιτρεπτών μεταβάσεων ($1s \rightarrow 3d$) (Henderson G. et. al. 2014).

Ενέργεια Σύνδεσης

Εάν μια ομάδα ατόμων εκτίθεται σε ακτίνες X τότε μερικά από τα προσπίπτοντα φωτόνια θα απορροφηθούν. Σε μια ορισμένη ενέργεια θα παρατηρηθεί απότομη αύξηση της απορρόφησης. Αυτή η απότομη αύξηση στην απορρόφηση ονομάζεται αιχμή απορρόφησης. Η ενέργεια της αιχμής απορρόφησης καθορίζεται από την ενέργεια σύνδεσης της στιβάδας κοντά στον πυρήνα. Ακριβώς πάνω στην αιχμή, η ενέργεια του φωτονίου είναι ίση με την ενέργεια σύνδεσης ή πιο συγκεκριμένα η αιχμή “αναγνωρίζει” τις μεταβάσεις από τη θεμελιώδη κατάσταση στη χαμηλότερη διεγερμένη κατάσταση στην οποία υπάρχει οπή.

Η ενέργεια σύνδεσης της οπής κοντά στον πυρήνα ορίζεται τυπικά σε σχέση με την ενέργεια ιονισμού του ηλεκτρονίου κοντά στον πυρήνα, όπως αυτή μετράται σε ένα πείραμα φωτοεκπομπής ακτίνων X. Η ενέργεια ιονισμού είναι η ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται για να αφαιρεθεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα άτομο, όπως θα γινόταν σε ένα πείραμα φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής ακτίνων X (X-ray photoemission spectroscopy, XPS). Στην περίπτωση ενός στερεού, η ενέργεια ιονισμού διορθώνεται από το έργο εξαγωγής, την ενεργειακή διαφορά μεταξύ της χαμηλότερης κενής κατάστασης και της κατάστασης στο συνεχές. Η ενέργεια της αιχμής στο φάσμα XANES δεν είναι απαραίτητα ακριβώς ίση με την ενέργεια σύνδεσης των οπών στον πυρήνα. Οι δύο διαδικασίες είναι αντίστοιχα:

$$\text{XPS: } \Psi_o > \Psi_{o\epsilon} + \epsilon$$

$$\text{XAS: } \Psi_o > \Psi_{o\epsilon} \nu$$

Στην XPS η θεμελιώδης κατάσταση (Ψ_0) διεγείρεται σε μια θεμελιώδη κατάσταση συν μία οπή κοντά στον πυρήνα, όπου το ηλεκτρόνιο (ϵ) διεγείρεται σε υψηλότερη ενέργεια, ενώ στην XAS η θεμελιώδης κατάσταση διεγείρεται με μια διέγερση ένα πυρήνα-σθένους (core-valence, $c \rightarrow v$). Η ενέργεια σύνδεσης XPS (E_B) ορίζεται ως ενέργεια φωτονίων (Ω) μείον τη μετρηθείσα κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου (E_k) και διορθωμένη με το έργο εξαγωγής (ϕ):

$$E_B = \Omega - E_k - \phi$$

Το έργο εξαγωγής είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να εξαχθεί ένα ηλεκτρόνιο από το υλικό. Στα μέταλλα η ενέργεια της αιχμής XAS μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ίση με την XPS ενέργεια σύνδεσης, επειδή ακριβώς στην XPS ενέργεια σύνδεσης είναι δυνατή η μετάβαση στη χαμηλότερη κενή κατάσταση. Πειραματικά, η ενέργεια της αιχμής απορρόφησης XAS μπορεί να είναι ελαφρώς υψηλότερη από την ενέργεια δέσμευσης XPS, για παράδειγμα εάν η μετάβαση στη χαμηλότερη κενή κατάσταση απαγορεύεται από τους κανόνες επιλογής (Henderson G. et. al. 2014).

Η περιοχή πολύ κοντά στην αιχμή απορρόφησης χαρακτηρίζεται από μεταβάσεις του φωτοηλεκτρονίου στις διαθέσιμες δέσμιες καταστάσεις.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της XANES είναι ότι με κατάλληλη επιλογή της ενέργειας είναι δυνατόν να καταγραφούν ξεχωριστά τα φάσματα από κάθε στοιχείο που συμμετέχει στο δείγμα (δηλ. η XANES εμφανίζει ειδικότητα στο άτομο). Τα φάσματα XANES παρέχουν πληροφορίες για την πυκνότητα άδειων καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας, τη συμμετρία γύρω από το απορροφούν άτομο και τις σημειακές ατέλειες δομής, όταν αυτές εισάγουν άδειες καταστάσεις στο ενεργειακό χάσμα.

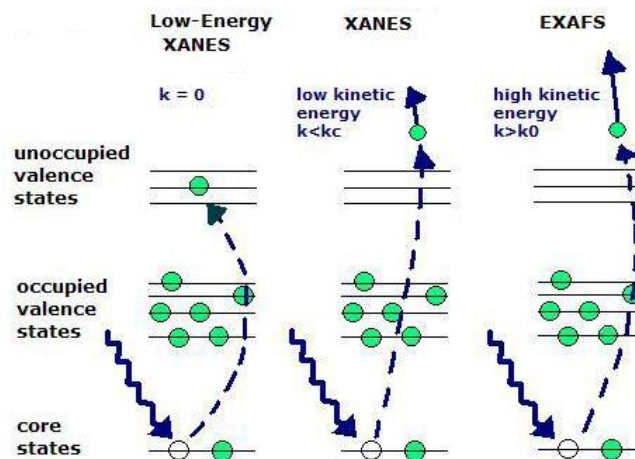
Επομένως, η XANES είναι ευαίσθητη στη χημική σύνδεση αναδεικνύοντας για παράδειγμα φασματικά χαρακτηριστικά που αντιστοιχούν σε διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης του ατόμου που απορροφά (Kelly S.D. 2008).

Η φασματοσκοπία XANES εφαρμόζεται σε όλες τις καταστάσεις της ύλης, σε κρυσταλλικά και άμορφα στερεά, σε επιφάνειες για τον προσδιορισμό του προσανατολισμού προσροφημένων ατόμων ή μορίων (με περαιτέρω εφαρμογή στην μελέτη των αρχικών σταδίων ανάπτυξης λεπτών υμενίων) καθώς και για τη μελέτη *in-situ* διεργασιών κατάλυσης ή τήξης υλικών.

Στην περιοχή XANES, που ξεκινά περίπου 5eV πέρα από το κατώφλι απορρόφησης, λόγω της μικρής κινητικής ενέργειας (5-150eV) των εκδιωχθέντων φωτοηλεκτρονίων το εύρος της οπισθοσκέδασης αυτών από τα γειτονικά άτομα είναι πολύ μεγάλο, έτσι ώστε τα φαινόμενα πολλαπλής σκέδασης να κυριαρχούν στα φάσματα XANES.

Οι κορυφές απορρόφησης των φασμάτων XANES προσδιορίζονται από τους πολλαπλούς συντονισμούς σκέδασης του φωτοηλεκτρονίου που διεγείρεται στη θέση ατομικής απορρόφησης και σκεδάζεται από τα γειτονικά του άτομα.

Το θεμελιώδες φαινόμενο στο οποίο βασίζεται η XANES είναι η απορρόφηση ενός φωτονίου ακτίνων X από τη συμπυκνωμένη ύλη με επακόλουθο σχηματισμό πολλών διεγερμένων καταστάσεων στο άτομο που συνοδεύονται από τη δημιουργία μιας οπής σε ένα επιλεγμένο φλοιό και ενός φωτο ηλεκτρονίου. Από το παρακάτω διάγραμμα (εικόνα 4.2.1.1) προκύπτει ότι υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι διεγερμένων φωτοηλεκτρονίων κατά την απορρόφηση των ακτίνων X.



Εικόνα 4.2.1.1. Οι θεμελιώδεις διεργασίες που συμβάλλουν στα φάσματα XAS: 1) φωτοαπορρόφηση ακτίνων X, ακολουθούμενη από μετάβαση του φωτοηλεκτρονίου σε κενή κατάσταση σθένους (αριστερά), ή στο συνεχές με ελάχιστη κινητική ενέργεια (μέση), ή στο συνεχές με αρκετή κινητική ενέργεια (δεξιά) (Newville M., 2004).

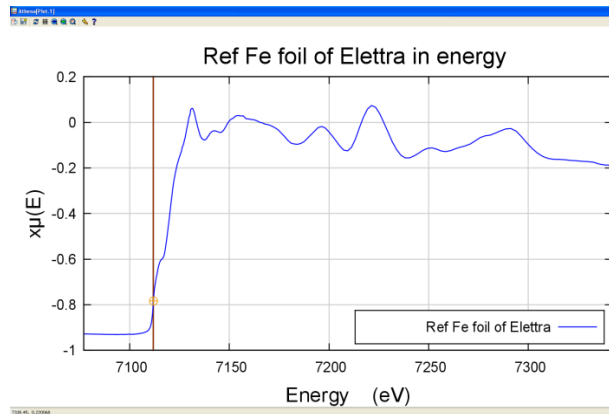
Ο πρώτος τύπος φωτοηλεκτρονίου μεταβαίνει σε μια κενή κατάσταση σθένους, καθώς δεν έχει αρκετή ενέργεια για να αφήσει τελείως το άτομο. Ο δεύτερος τύπος φωτοηλεκτρονίου έχει στην πραγματικότητα αρκετή κινητική ενέργεια για να μπορεί να ξεφύγει από το άτομο και να προωθηθεί στο συνεχές. Στην περίπτωση αυτή συμβαίνουν διεργασίες πολλαπλών σκεδάσεων μεταξύ πολλαπλών περιβαλλόντων ατόμων που γειτνιάζουν με το αρχικό απορροφητικό άτομο. Τέλος, ο τρίτος τύπος φωτοηλεκτρονίου έχει πολύ υψηλή κινητική ενέργεια και αυτό που συμβαίνει είναι μια ασθενής και μονή οπισθοσκέδαση μεταξύ ενός μόνο γειτονικού ατόμου.

Στην προσεγγιστική θεωρία των μεμονωμένων ατόμων, το σύστημα απλοποιημένα προσεγγίζεται από μια τελική κατάσταση που περιγράφεται από μια οπή κοντά στον πυρήνα και ένα διεγερμένο φωτοηλεκτρόνιο. Η τελική κατάσταση έχει πολύ μικρό χρόνο ζωής λόγω του μικρού χρόνου ζωής της οπής και της βραχείας μέσης ελεύθερης διαδρομής του διεγερμένου φωτοηλεκτρονίου με κινητική ενέργεια στην περιοχή από 20-50eV. Η οπή γεμίζει είτε μέσω της διαδικασίας Auger είτε μέσω της σύλληψης ενός ηλεκτρονίου από ένα άλλο φλοιό που ακολουθείται από εκπομπή φθορισμού.

Η πιθανότητα να συμβεί φαινόμενο Auger, είναι μεγαλύτερη σε μικρές ενέργειες και σε στοιχεία μικρού Z σε αντίθεση με το φθορισμό που είναι σημαντικός σε στοιχεία μεγάλου Z και σε μεγάλες ενέργειες φωτονίων X. Οι κανόνες επιλογής για τα δύο φαινόμενα είναι διαφορετικοί.

Τα ηλεκτρόνια και φωτόνια ακτίνων X αλληλεπιδρούν με παρόμοιους τρόπους με την ύλη. Όμως τα ηλεκτρόνια χάνουν σταδιακά την ενέργεια τους μέσα στην ύλη, σε αντίθεση με τα φωτόνια που χάνουν ενέργεια με μηχανισμούς ενός σταδίου. Επομένως τα ηλεκτρόνια και η ακτινοβολία X, που έχουν διαφορετικό βάθος διείσδυσης (penetration depth) και διαφυγής (escape depth), χρησιμοποιούνται για τη μελέτη επιφανειών και ιδιοτήτων όγκου αντίστοιχα.

Στην εικόνα 4.2.1.2 φαίνεται ένα τυπικό φάσμα XANES της K αιχμής του Fe που καταγράφηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας στο Elettra Synchrotron της Ιταλίας.



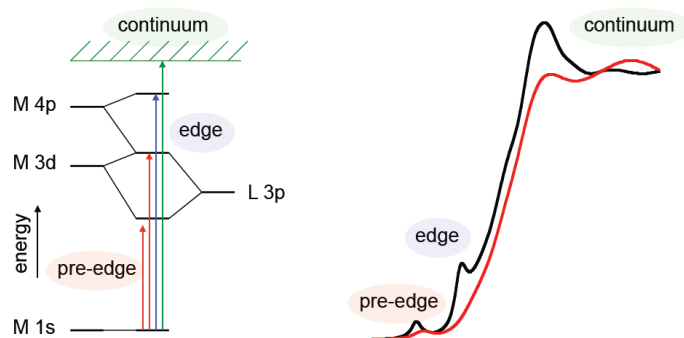
Εικόνα 4.2.1.2: Φάσμα XANES της K αιχμής του Fe που καταγράφηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας στο Elettra Synchrotron της Ιταλίας. Η θέση του κέρσορα καταγράφει της θέσης της αιχμής E₀ στα 7.112eV.

Η περιοχή που βρίσκεται στην άμεση γειτονιά του άκρου απορρόφησης, συμβατικά εντός μιας περιοχής εύρους 50eV περί της αιχμής απορρόφησης, συμβατικά αναφέρεται ως δομή κοντινών ακμών απορρόφησης ακτίνων X (XANES). Πέρα από την XANES, η ταλαντωτική δομή που προκαλείται από την συμβολή μεταξύ των εξερχόμενων και των οπισθοσκεδαζόμενων κυμάτων φωτοηλεκτρονίων αναφέρεται ως εκτεταμένη λεπτή δομή απορρόφησης ακτίνων X (Extended X-ray absorption Fine Structure, EXAFS), η οποία μπορεί να εκτείνεται σε 1000eV ή περισσότερο πάνω από τις ακμές απορρόφησης.

Η διαφορά ανάμεσα στην XANES και τα παραδοσιακά πειράματα φωτοεκπομπής είναι ότι στη φωτοεκπομπή ανιχνεύεται το αρχικό φωτοηλεκτρόνιο, ενώ στην XANES μπορεί επίσης να ανιχνευθεί το φωτόνιο φθορισμού ή το ηλεκτρόνιο Auger ή ένα ανελαστικά σκεδασμένο φωτοηλεκτρόνιο. Η διάκριση ακούγεται ασήμαντη αλλά είναι σημαντική: στη φωτοεκπομπή η τελική κατάσταση του εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου που ανιχνεύεται στον ανιχνευτή πρέπει να είναι μια εκτεταμένη κατάσταση ελεύθερου ηλεκτρονίου. Σε αντίθεση στην XANES η τελική κατάσταση του φωτοηλεκτρονίου μπορεί να είναι μια δεσμευμένη κατάσταση. Το φαινόμενο της μέτρησης των φθοριζόντων φωτονίων, των ηλεκτρονίων Auger και των απευθείας εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων είναι το άθροισμα όλων των πιθανών τελικών καταστάσεων των φωτοηλεκτρονίων, πράγμα που σημαίνει ότι αυτό που μετράει η XANES είναι η ολική πυκνότητα των καταστάσεων του αρχικού φλοιού με όλες τις τελικές καταστάσεις, συστατικά με κανόνες διατήρησης. Η διάκριση είναι κρίσιμη, διότι στη φασματοσκοπία οι τελικές καταστάσεις είναι πιο επιρρεπείς σε πολλές αλληλεπιδράσεις από άλλα άτομα σε σχέση με τις αρχικές καταστάσεις, πράγμα που σημαίνει ότι τα φάσματα XANES είναι πιο εύκολα μετρίσιμα από τα φάσματα φωτοεκπομπής. Λόγω της άθροισης των τελικών καταστάσεων, διάφοροι κανόνες αθροίσματος είναι χρήσιμοι στην ερμηνεία των φασμάτων XANES. Όταν η ενέργεια φωτονίων των ακτίνων X συνδέει συντονισμένα ένα φλοιό με μια στενή τελική κατάσταση σε ένα στερεό θα εμφανιστούν στο φάσμα εύκολα αναγνωρίσιμα χαρακτηριστικά.

Η αιχμή της απορρόφησης είναι συχνά πολύ πιο πολύπλοκη από μια απλή απότομη αύξηση της απορρόφησης. Συνήθως υπάρχουν ασθενείς μεταβάσεις κάτω από την αιχμή απορρόφησης, δηλαδή προ-άκρου δομές (pre-edge peaks), όπως επίσης και σημαντικά χαρακτηριστικά απορρόφησης στην άμεση γειτονιά της αιχμής απορρόφησης και πολύ πάνω από αυτήν. Στην εικόνα

4.2.1.3 φαίνεται σχηματικά η εικόνα ενός XAFS φάσματος στο οποίο διακρίνονται οι περιοχές pre-edge και edge της XANES.



Εικόνα 4.2.1.3: Σχηματική αναπαράσταση φάσματος απορρόφησης ακτίνων X της K αιχμής μετάλλου στο οποίο φαίνονται οι pre-edge και edge περιοχές της XANES: 1) οι K pre-edge κορυφές απορρόφησης είναι ασθενείς λόγω της διπολικά απαγορευμένης ($\Delta l = \pm 2$) αλλά τετραπολικά επιτρεπτής μετάβασης $1s \rightarrow 3d$, και 2) οι μεταβάσεις της κύριας αιχμής (π.χ. $1s \rightarrow 4p$) είναι κβαντομηχανικά επιτρεπτές ($\Delta l = \pm 1$) και επομένως ισχυρές (<https://www-ssrl.slac.stanford.edu/content>, Stanford Synchrotron Radiation Lightsource).

Η μετάβαση του ηλεκτρονίου σε μια κβαντομηχανικά επιτρεπτή ή μη κατάσταση υπακούει στους κανόνες επιλογής ηλεκτρικού διπόλου ή τετραπόλου και σε αυτούς οφείλεται η εμφάνιση της αιχμής απορρόφησης E_0 και του μεγίστου που εμφανίζεται πριν από την αιχμή απορρόφησης στα XANES φάσματα. Σε κάθε περίπτωση ισχύουν οι κανόνες επιλογής για μεταβάσεις ηλεκτρικού διπόλου (πίνακας 4.2.1.1).

Πίνακας 4.2.1.1: Κανόνες επιλογής ηλεκτρικού διπόλου και ηλεκτρικού τετραπόλου

| Κβαντικός αριθμός | Κανόνες επιλογής ηλεκτρικού διπόλου | Κανόνες επιλογής ηλεκτρικού τετραπόλου |
|-------------------|-------------------------------------|--|
| l | $\Delta l = \pm 1$ | $\Delta l = 0, \pm 2$ |
| m | $\Delta m = 0, \pm 1$ | $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$ |
| m_s | $\Delta m_s = 0$ | $\Delta m_s = 0$ |
| J | $\Delta J = 0, \pm 1$ | $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ |
| m_j | $\Delta m_j = 0, \pm 1$ | $\Delta m_j = 0, \pm 1, \pm 2$ |

Μεταβάσεις που υπακούουν σε αυτούς τους κανόνες επιλογής ονομάζονται επιτρεπτές μεταβάσεις και είναι κυρίαρχες-ισχυρές. Οι κυρίαρχες επομένως μεταβάσεις στα XANES φάσματα θα είναι οι:

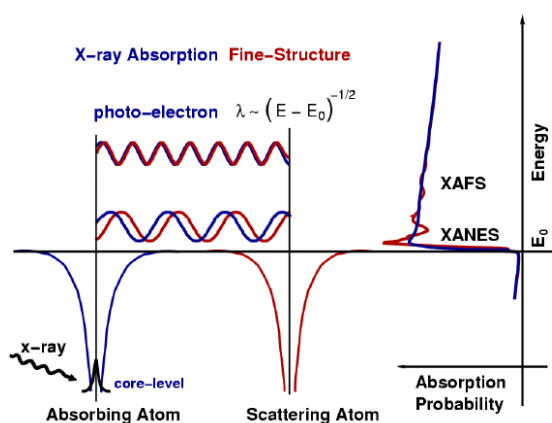
| Αιχμή | Αρχική στάθμη | Τελική στάθμη |
|--------------------------------|---------------|--------------------------|
| K, L_1 | s ($l=0$) | p ($l=1$) |
| $L_2(2p_{1/2}), L_3(2p_{3/2})$ | p ($l=1$) | s ($l=0$), d ($l=2$) |

Ωστόσο υπάρχουν και μεταβάσεις που είναι τετραπολικά επιτρεπτές. Αυτές οι μεταβάσεις είναι πολύ ασθενείς και υπακούουν στους κανόνες επιλογής του πίνακα 4.2.1.1. Τέτοιες μεταβάσεις είναι για παράδειγμα οι $s \rightarrow d$.

Οι κανόνες επιλογής δίπολου για την απορρόφηση των ακτίνων X καθορίζουν ότι ο αριθμός τροχιακών κβαντικών της τελικής κατάστασης πρέπει να διαφέρει κατά ένα από την αρχική κατάσταση ($\Delta L = \pm 1$, δηλαδή $s \rightarrow p$, $p \rightarrow s$ ή d , κλπ.) και η ιδιοπεριστροφή (spin) να διατηρείται

($\Delta S=0$).

Τα χαρακτηριστικά των φασμάτων XANES επηρεάζονται επίσης από ισχυρά φαινόμενα πολλαπλής σκέδασης (εικόνα 4.2.1.4). Ένα πιθανό αποτέλεσμα των πολλαπλών σκεδάσεων του φωτοηλεκτρονίου από τα ηλεκτρόνια των γειτονικών ατόμων είναι η επιστροφή του φωτοηλεκτρονίου στο αρχικό άτομο. Δεδομένου ότι ο συντελεστής απορρόφησης εξαρτάται από το αν υπάρχει διαθέσιμη ηλεκτρονιακή κατάσταση (δηλαδή εάν υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο στη θέση του ατόμου με την κατάλληλη ενέργεια και ορμή), η παρουσία στο αρχικό άτομο του οπισθοσκεδαζόμενου φωτοηλεκτρονίου που κάποιο γειτονικό άτομο οπισθοσκέδασε, θα αλλάξει τον συντελεστή απορρόφησης: αυτή είναι η προέλευση της XAFS. Τα φαινόμενα σκέδασης εξαρτώνται από την τρισδιάστατη γεωμετρία της κρυσταλλικής δομής. Η εξάρτηση αυτή επομένως παρέχει ένα μέσο διάκρισης μεταξύ των διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων (Bunker G. 2010). Οι θεωρητικοί υπολογισμοί της λεπτής υφής σε αυτή την περιοχή είναι περίπλοκοι και η ακρίβεια αυτών των προσομοιώσεων είναι ακόμα περιορισμένη, αν και έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος τα τελευταία χρόνια σε αυτό (Rehr J.J. et al 2000 και 2005). Συνεπώς, η ανάλυση τυπικά συγκρίνει τα μετρούμενα φάσματα με αυτά των γνωστών πρότυπων δειγμάτων και ποσοτικοποιεί τις αναλογίες με τις οποίες τα πρότυπα αυτά υπάρχουν στο δείγμα χρησιμοποιώντας προσομείωση γραμμικού συνδυασμού (linear combination fitting).



Εικόνα 4.2.1.4: Το φωτοηλεκτρόνιο μπορεί να σκεδαστεί από ένα γειτονικό άτομο επιστρέφοντας στο αρχικό άτομο και καθορίζοντας έτσι το πλάτος της κυματοσυνάρτησής του. Αυτό με τη σειρά του ρυθμίζει τον συντελεστή απορρόφησης $\mu(E)$ (Newville M., 2004).

Οι ενέργειες φωτοηλεκτρονίων στην περιοχή XANES είναι αρκετά μικρές ώστε η σκέδαση να γίνει ευαίσθητη στις λεπτομέρειες των δυναμικών που περιβάλλουν το αρχικό άτομο (Bunker G. 2010, Rehr J.J. et. al. 2010, Boscherini F. 2008).

Η συσχέτιση των πειραματικά ληφθέντων φασμάτων με θεωρητικούς υπολογισμούς αλλά και η προσαρμογή των δεδομένων XANES (structural fitting) στη δομή του συστήματος που μελετάται, ειδικά για τα μικρά μόρια και τα clusters, έχει σημειώσει τεράστια πρόοδο τα τελευταία χρόνια. Παρ' όλα αυτά, οι θεωρητικοί υπολογισμοί είναι ακόμα λιγότερο ώριμοι και ικανοποιητικοί από ό, τι στην περιοχή EXAFS. Ωστόσο, δεδομένου ότι η XANES είναι ευαίσθητη τόσο στην τρισδιάστατη ατομική διάταξη όσο και στην πυκνότητα των ελεύθερων καταστάσεων, η βελτίωση της θεωρητικής

της περιγραφής είναι ένα πεδίο τρέχουσας προσπάθειας και μπορεί να αναμένεται περαιτέρω πρόοδος στο άμεσο μέλλον.

Στον πίνακα 4.2.1.2 και στην εικόνα 4.2.1.5 αναγράφονται συνοπτικά και σχηματικά οι πληροφορίες που μπορούν να ληθούν από τις επιμέρους περιοχές των φασμάτων XANES.

Πίνακας 4.2.1.2: Πληροφορίες που μπορούν να ληθούν από τις επιμέρους περιοχές των φασμάτων XANES.

| Περιοχή | Μεταβάσεις | Πληροφορίες |
|-----------------|--|--|
| Pre-edge | <ul style="list-style-type: none"> Τα χαρακτηριστικά του φάσματος προέρχονται από μεταβάσεις σε διαθέσιμες δέσμιες καταστάσεις, μεταξύ της ενέργειας Fermi και του κατωφλίου. Η πιθανότητα μετάβασης καθορίζεται από τους κανόνες τετραπολικής ροής. | <ul style="list-style-type: none"> Τοπική γεωμετρία γύρω από το υπό μελέτη άτομο. Εξάρτηση από την κατάσταση οξείδωσης και τα χαρακτηριστικά του δεσμού (ενεργειακή μετατόπιση). |
| Edge | <ul style="list-style-type: none"> Ορίζει το όριο ιονισμού στο συνεχές. | <ul style="list-style-type: none"> Εξάρτηση από την κατάσταση οξείδωσης (ενεργειακή μετατόπιση). Η κύρια αιχμή μετατοπίζεται σε υψηλότερη ενέργεια καθώς αυξάνεται ο αριθμός οξείδωσης. |
| XANES | <ul style="list-style-type: none"> Τα χαρακτηριστικά του φάσματος κυριαρχούνται από φαινόμενα πολλαπλής σκέδασης των φωτοηλεκτρονίων με χαμηλές κινητικές ενέργειες που εκδιώκονται από τα άτομα. Μεγάλη ενεργός διατομή σκέδασης. | <ul style="list-style-type: none"> Διαθέσιμες ηλεκτρονιακές καταστάσεις και πυκνότητα καταστάσεων. Εξάρτηση από την οξειδωτική κατάσταση του υπό μελέτη στοιχείου. |

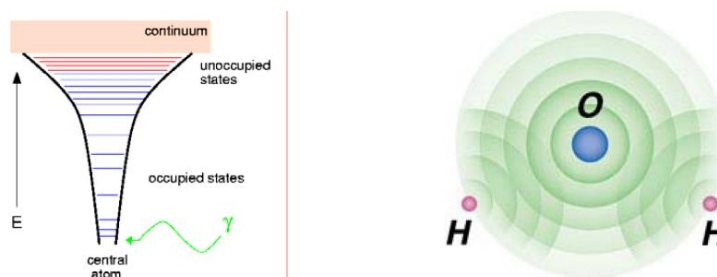
Μιλώντας συνοπτικά για τη μέθοδο XANES θα μπορούσε να ειπωθεί ότι δεν υπάρχει ακόμα μια απλή εξίσωση και ένας απλός τρόπος ερμηνείας των λαμβανόμενων φασμάτων. Ωστόσο έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος προς την κατεύθυνση αυτήν τα τελευταία χρόνια. Οι υπολογισμοί XANES μπορούν να συσχετίσουν τα τροχιακά σύνδεσης και/ή τα δομικά χαρακτηριστικά με ορισμένα φασματικά χαρακτηριστικά που δημιουργούνται. Η XANES μπορεί να περιγραφτεί ποιοτικά και σχεδόν ποσοτικά όσο αφορά:

- | | |
|-----------------------------------|---|
| ➤ Τη γεωμετρία συναρμογής: | κανονική, παραμορφωμένη, οκταεδρική, τετραεδρική, ... |
| ➤ Τις μοριακές τροχιές: | p-d υβριδισμό, θεωρία κρυσταλλικού πεδίου, ... |
| ➤ Τη δομή της ζώνης αγωγιμότητας: | πυκνότητα των διαθέσιμων ηλεκτρονικών καταστάσεων |
| ➤ Την πολλαπλή σκέδαση: | πολλαπλές αναπηδήσεις του φωτοηλεκτρονίου |

Η κατανόηση όλων των προαναφερθέντων χημικών και φυσικών παραμέτρων έχει ένα κοινό παρονομαστή: σχετίζεται με τον εντοπισμό των ηλεκτρονιακών καταστάσεων που μπορεί να εποικήσει το εκπεμπόμενο φωτοηλεκτρόνιο.

4.2.2 Εκτεταμένη Απορρόφηση των ακτίνων X λεπτής υφής (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)

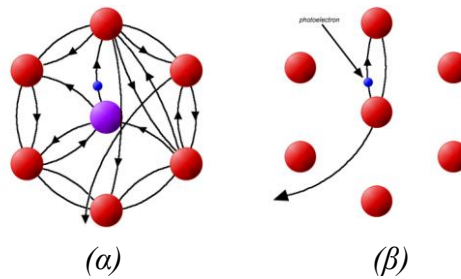
Με τον όρο EXAFS (εκτεταμένη λεπτή υφή απορρόφησης ακτίνων X) αποδίδεται η ημιτονοειδής διαμόρφωση που εμφανίζει ο συντελεστής απορρόφησης ακτίνων X συναρτήσει της ενέργειας, σε ενέργειες υψηλότερες της αιχμής απορρόφησης. Η τεχνική EXAFS χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1920 (από τους Fricke και Hertz) και γνώρισε αλματώδη ανάπτυξη μετά την ανακάλυψη της ακτινοβολίας Synchrotron. Στη θεωρία EXAFS το ηλεκτρόνιο περιγράφεται ως κύμα. Για ενέργειες φωτονίων υψηλότερες από $\sim 30\text{eV}$ πάνω από την αιχμή απορρόφησης, το φωτοηλεκτρόνιο προωθείται σε διαθέσιμη στιβάδα ή στο συνεχές (συνήθως) (εικόνα 4.2.2.1α).



Εικόνα 4.2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση της EXAFS: (α) Τα ηλεκτρόνια εσωτερικών στιβάδων (προέρχονται κυρίως από τις στιβάδες K, L και M) διεγείρονται σε άδειες καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας ή στο συνεχές (κυρίως), (β) Ποιοτικό μοντέλο για την ερμηνεία της EXAFS στο H₂O.

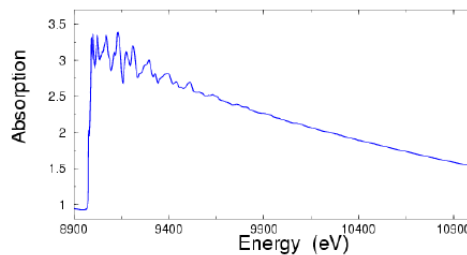
Η καταγραφή της απορρόφησης των ακτίνων X στην περιοχή υψηλής ενέργειας που εκτείνεται περίπου 150eV πέρα από την ενέργεια ιοντισμού είναι ένα ισχυρό εργαλείο για τον προσδιορισμό της διάχυσης του ζεύγους των ατόμων (π.χ. των διατομομικών αποστάσεων).

Στη μοριακή ή στερεά κατάσταση της ύλης, το σφαιρικό κύμα του εξερχομένου φωτοηλεκτρονίου (που έχει κινητική ενέργεια $>50\text{eV}$ και συμπεριφέρεται σαν ελεύθερο) οπισθοσκεδάζεται από τα γειτονικά άτομα, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.2.2.2, με αποτέλεσμα τη συμβολή του εξερχομένου και των οπισθοσκεδασζόμενων κυμάτων. Σε αυτό ακριβώς το φαινόμενο της συμβολής (στην οποία σημαντικότερο ρόλο παίζουν οι πλησιέστεροι γείτονες) οφείλεται η ημιτονοειδής διαμόρφωση του συντελεστή απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας, σε ενέργειες υψηλότερες της αιχμής απορρόφησης. Στην πραγματικότητα, η τελική κατάσταση του διεγερμένου φωτοηλεκτρονίου στην περιοχή της υψηλής κινητικής ενέργειας (150-2.000eV) προσδιορίζεται μόνο από την απλή οπισθοσκέδαση λόγω της σκέδασης των φωτοηλεκτρονίων με μικρό πλάτος (εικόνα 4.2.2.2).



Εικόνα 4.2.2.2: Σχηματική αναπαράσταση της σκέδασης των φωτοηλεκτρονίων στην περίπτωση της πολλαπλής σκέδασης XANES και στην περίπτωση της απλής σκέδασης, EXAFS. Στην XANES (α) όλες οι διαδρομές σκέδασης συμβάλλουν στην ενεργό διατομή της απορρόφησης σε αντίθεση με την EXAFS (β) όπου το φωτοηλεκτρόνιο σκεδάζεται μόνο από ένα γειτονικό άτομο (<http://www.ung.si/~arcon/xas/xanes/xanes.htm>).

Ένα τυπικό φάσμα EXAFS φαίνεται στην εικόνα 4.2.2.3.



Εικόνα 4.2.2.3: Φάσμα EXAFS από δείγμα Cu.

Επειδή για ενέργειες φωτονίων υψηλότερες από ~30eV πάνω από την αιχμή απορρόφησης, το φωτοηλεκτρόνιο προωθείται σε διαθέσιμη στιβάδα ή στο συνεχές (συνήθως), η EXAFS είναι ανεξάρτητη της χημικής σύνδεσης και εξαρτάται από την διάταξη των ατόμων γύρω από το αρχικό απορροφούν άτομο. Η EXAFS περιέχει πληροφορίες σχετικά με τον αριθμό συναρμογής, τις ενδοατομικές αποστάσεις και τη δομική και θερμική διαταραχή γύρω από ένα συγκεκριμένο είδος ατόμου (Rehr J.J., et al. 2000). Η EXAFS δεν απαιτεί παραγγελία μεγάλης εμβέλειας (long-range Order) και είναι εφαρμόσιμη σε ένα ευρύ φάσμα παραγγελθέντων Ordered and disordered και διαταραγμένων υλικών παρέχοντας έτσι ένα ισχυρό εργαλείο για τη δομική ανάλυση των υλικών. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί στην περιοχή της EXAFS έχουν επίσης βελτιωθεί σημαντικά κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών και τώρα υπάρχουν διαθέσιμες προσομοιώσεις με επαρκή ακρίβεια (Rehr J.J., et al. 2000, 2010). Παρόλα αυτά, η μέτρηση των κατάλληλων προτύπων εξακολουθεί να αποτελεί σημαντικό μέρος της πειραματικής διαδικασίας.

Η EXAFS εκφράζεται με τη συμβολή της λεπτής υφής:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \sim \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0}$$

όπου ο εξαρτώμενος από την ενέργεια παρονομαστής προσεγγίζεται με μια σταθερά τυπικά επιλεγμένη ως το ύψος της αιχμής απορρόφησης, $\Delta\mu_0 = \mu_0(E_0)$ όπου η E_0 είναι η ενέργεια του κατωφλίου απορρόφησης. Αντί να χρησιμοποιήσουμε $\chi(E)$, η λεπτή υφή συνήθως γράφεται ως συνάρτηση του κυματάριθμου του φωτοηλεκτρονίου $k = \sqrt{2m_e(E - E_0)/\hbar^2}$, όπου m_e είναι η μάζα

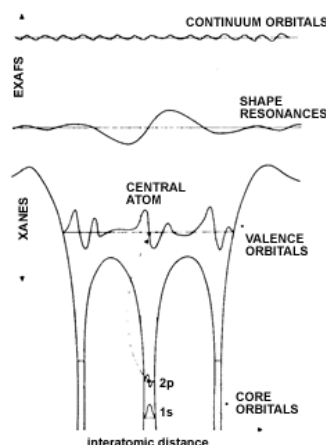
του ηλεκτρονίου και το \hbar είναι η σταθερά του Planck διαιρεμένη με 2π . Χρησιμοποιώντας την *multiple scattering path expansion* επέκταση διαδρομής πολλαπλής σκέδασης, η συμβολή της λεπτής υφής μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα των συνεισφορών σκέδασης που προκύπτουν από τις διάφορες διαδρομές του φωτοηλεκτρονίου:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 N_j \frac{|f_j(k)|}{k R_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \times \sin[2k R_j + 2\delta_c(k) + \delta_j(k)]$$

Στη συνέχεια η συνάρτηση $\chi(k)$ αφού πολλαπλασιαστεί με τον συντελεστή k^3 μετασχηματίζεται με Fourier στον χώρο των R (ακτινικών αποστάσεων):

$$FT(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \chi(k) e^{i2kR} dk$$

Σχηματικά η διαφοροποίηση των σημάτων XANES και EXAFS απεικονίζεται παραστατικά στην εικόνα 4.2.2.4.



Εικόνα 4.2.2.4: Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης του εσωτερικού φλοιού στα δέσμια ηλεκτρόνια: μεταβάσεις σε δέσμιες καταστάσεις και στο συνεχές (<http://www.ung.si/~arcon/xas/xanes/xanes.htm>).

Κατά την EXAFS, η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων στο συνεχές επιφέρει την συμβολή μεταξύ του εξερχόμενου και του σκεδαζόμενου κύματος του φωτοηλεκτρονίου πράγμα που προσδίδει ταλαντωτική μορφή στο EXAFS φάσμα. Το πλάτος της ταλάντωσης καθορίζεται από τον αριθμό και το είδος των γειτονικών ατόμων αφού αυτά καθορίζουν το πόσο ισχυρά θα σκεδαστεί το φωτοηλεκτρόνιο. Επομένως:

- Η συχνότητα των ταλαντώσεων πληροφορεί για την απόσταση των γειτονικών ατόμων R και
- Το πλάτος των ταλαντώσεων πληροφορεί για τον αριθμό N και το είδος των γειτονικών ατόμων.

4.3 Πειραματικές Πτυχές

4.3.1 Ακτινοβολία Σύγχροτρον (Synchrotron Radiation)

Υπάρχει μια αυξανόμενη ανάγκη για την ανίχνευσης στοιχείων σε επίπεδα χαμηλότερα από ένα μέρος ανά εκατομμύριο κατά βάρος (ppm), σχεδόν σε κάθε επιστημονικό πεδίο. Μια σημαντική συνεισφορά προς αυτήν την κατεύθυνση μπορεί να δοθεί από την εφαρμογή τεχνικών φασματομετρίας ακτίνων X βασιζόμενες στη χρήση ακτινοβολίας synchrotron (Synchrotron Radiation, SR) οι οποίες μπορούν να παρέχουν αναλυτικές πληροφορίες με υψηλή ευαισθησία και χωρική ανάλυση σε βάθος της τάξης του nm (Margui E. et. al. 2018).

Η ακτινοβολία συγχρότρον (synchrotron-SR) είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εκπέμπεται από σχετιστικά, φορτισμένα και ελαφριά στοιχειώδη σωμάτια, π.χ. ηλεκτρόνια ή ποζιτρόνια, τα οποία αποκλίνουν από την ευθύγραμμη τροχιά τους παρουσία μαγνητικού πεδίου.

Σε συνδυασμό με διάφορες τεχνικές φασματοσκοπίας απορρόφησης ακτίνων X ή εκπομπής, η SR μπορεί να παρέχει εξειδικευμένες χημικές πληροφορίες, οι οποίες είναι πολύτιμες σε πολλές περιβαλλοντικές, βιολογικές μελέτες αλλά και της επιστήμης των υλικών. Στην πραγματικότητα, κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών έχει δημοσιευθεί ένας σημαντικός αριθμός επιστημονικών εργασιών που αναφέρονται στη χρήση τεχνικών βασισμένων στην SR σε πολλούς τομείς (Meirer F. et. al. 2010). Τα φάσματα απορρόφησης ακτίνων X λεπτής υφής (XAFS) καταγράφονται καλύτερα όταν χρησιμοποιείται μια πολύ έντονη δέσμη ακτίνων X από ένα σύγχροτρον μαζί με ένα μονοχρωμάτορα διπλού κρυστάλλου ή καμπύλου κρυστάλλου μεγάλης ανάλυσης και ανιχνευτές όπως silicon drift detectors κλπ.

Παρά τη χρησιμότητα των τεχνικών φασματοσκοπίας ακτίνων X με βάση την SR, πρέπει να τονιστεί ότι ένας περιορισμένος αριθμός εγκαταστάσεων synchrotron είναι διαθέσιμα σε παγκόσμιο επίπεδο. Στον πίνακα 4.3.1.1 φαίνεται ένας ενδεικτικός κατάλογος εγκαταστάσεων ακτινοβολίας σύγχροτρον για XAFS φασματοσκοπία.

Πίνακας 4.3.1.1: Εγκαταστάσεις ακτινοβολίας σύγχροτρον για XAFS φασματοσκοπία, παγκοσμίως (Abhijeet G. et. al. 2013).

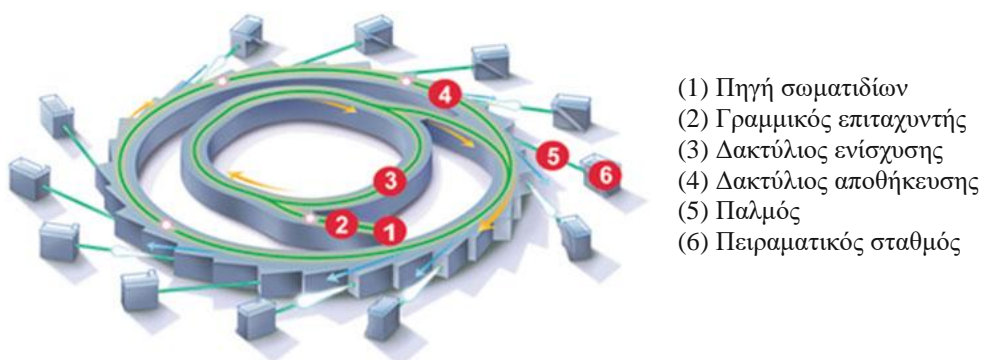
| S.No. Asia & Oceania | | S.No. Europe | | S.No. America | |
|----------------------|--|--------------|--------------------------------|---------------|--------------------------|
| 1 | Australian Synchrotron Victoria, Australia | 1 | ANKA Karlsruhe, Germany | 1 | ALS Berkeley, CA, USA |
| 2 | BSRF Beijing, China | 2 | BESSY II Berlin, Germany | 2 | APS Argonne, IL, USA |
| 3 | INDUS-2 Indore, India | 3 | DELSY Dubna, Russia | 3 | CLS Saskatoon, Canada |
| 4 | NSRF Hefei, China | 4 | Diamond United Kingdom | 4 | LNLS Campinas, Brazil |
| 5 | NSRRC Hsinshu, Taiwan, ROC | 5 | ELETTRA Trieste, Italy | 5 | NSLS Brookhaven, NY, USA |
| 6 | PAL Pohang, Korea | 6 | ESRF Grenoble, France | 6 | SSRL Stanford, CA, USA |
| 7 | Photon Factory KEK Tsukuba, Japan | 7 | HASYLAB Hamburg, Germany | | |
| 8 | SAGA Tosu, Japan | 8 | ISI-800 Kiev, Ukraine | | |
| 9 | SLRI, Siam Nakhon, Thailand | 9 | KIPT Kharkov, Ukraine | | |
| 10 | SPring-8 Hyogo pref, Japan | 10 | KSRS Moscow, Russia | | |
| 11 | SSLS Singapore | 11 | MAXLAB Lund, Sweden | | |
| 12 | SSRC Novosibirsk, Russia | 12 | SLS Villingen, Switzerland | | |
| | | 13 | SOLEIL Saint-Aubin, France | | |
| | | 14 | TNK Moscow, Zelenograd, Russia | | |

Μια εγκατάσταση ακτινοβολίας synchrotron είναι ένας ειδικός τύπος επιταχυντή σωματιδίων του οποίου ο στόχος είναι να συσσωρεύσει ένα υψηλό ρεύμα ηλεκτρονίων και να το διατηρήσει για αρκετό χρόνο. Έτσι, σε αντίθεση με ένα πρότυπο επιταχυντή σωματιδίων στον οποίο όταν επιτευχθεί η μέγιστη ενέργεια τα σωματίδια αφήνονται να συγκρουστούν έτσι ώστε όλη η παραγόμενη ενέργεια να ελευθερωθεί μεμιάς, η πηγή φωτός σύγχροτρον διατηρεί αυτό το ρεύμα ηλεκτρονίων με τη (μέγιστη) ενέργεια σταθερό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αυτό επιτυγχάνεται με τον προσεκτικό συγχρονισμό των μαγνητικών πεδίων, τα οποία ωθούν τα σωματίδια σε κυκλική τροχιά και το ηλεκτρικό πεδίο που επιταχύνει τα σωματίδια.

Η εικόνα 4.3.1.1 δείχνει το βασικό σχεδιάγραμμα ενός σύγχρονου σύγχροτρον. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην πηγή (θέση 1) μέσω της θερμοϊοντικής εκπομπής, αφού χωριστούν σε δέσμες, επιταχύνονται πρώτα σε ένα γραμμικό επιταχυντή (θέση 2). Τα ηλεκτρόνια μέσα στον γραμμικό επιταχυντή περνάνε μέσα από κάποιες κοιλότητες ραδιοσυχνότητας (RF) (που λειτουργούν σε κάποια GHz) και οι δέσμες αποκτούν ενέργεια περίπου 100MeV. Από εδώ μεταφέρονται στον ενισχυτικό δακτύλιο (θέση 3) όπου κυκλοφορούν κυκλικά πάνω από ένα εκατομμύριο φορές το δευτερόλεπτο με τη συμβολή μαγνητών για την εστίαση και την κάμψη της δέσμης, φθάνοντας την τελική τους ενέργεια σε GeV, δημιουργώντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πολύ υψηλής έντασης (Bunker G. 2010).

Καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων φτάνει στην τελική ενέργεια, εισάγεται στον δακτύλιο αποθήκευσης (θέση 4), όπου η απώλεια ενέργειας λόγω της εκπομπής της ακτινοβολίας σύγχροτρον αντισταθμίζεται από τις κοιλότητες RF. Μέσα στον δακτύλιο αποθήκευσης, η δέσμη ηλεκτρονίων εστιάζεται με τετράπολους μαγνήτες και "κάμπτεται" από τους δίπολους μαγνήτες στα τόξα, για να εξασφαλιστεί η κυκλική τροχιά. Τα ηλεκτρόνια μπορεί να διατηρηθούν για πολλές ώρες στο δακτύλιο αποθήκευσης. Στο εσωτερικό του ενισχυτικού δακτυλίου και του δακτυλίου αποθήκευσης απαιτείται ένα πολύ υψηλό κενό τυπικά περίπου 10-13bar, αφού όλες οι συγκρούσεις με σωματίδια αερίου θα μειώσουν το ρεύμα ηλεκτρονίων και την ενέργεια του. Αυτό είναι ακόμη σημαντικότερο για τον δακτύλιο αποθήκευσης, καθώς ο χρόνος ζωής της δέσμης ηλεκτρονίων εξαρτάται από την ύπαρξη συγκρούσεων. Συνεπώς, λόγω της έντονης εστίασης, χρησιμοποιείται ένας σχετικά λεπτός σωλήνας από ανοξείδωτο χάλυβα για τη διέλευση των ηλεκτρονίων, ο οποίος μπορεί εύκολα να εκκενωθεί όπως απαιτείται.

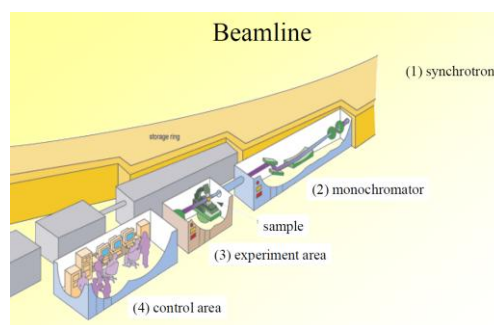
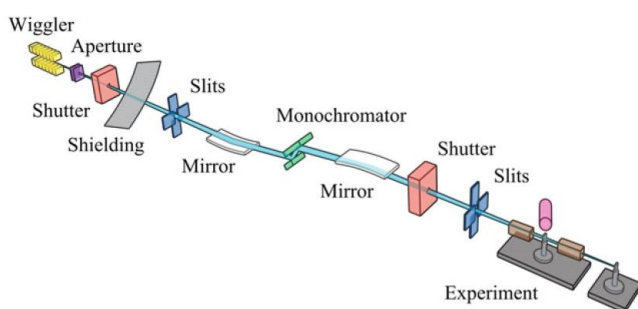
Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία synchrotron τελικά εξέρχεται στις "δοκούς δέσμης" (θέση 5), όπου χρησιμοποιείται για ποικίλες μετρήσεις (θέση 6).



Εικόνα 4.3.1.1: Σχηματική αναπαράσταση σύγχρονης εγκατάστασης σύγχροτρον (Elettra Synchrotron)
(<http://www.synchrotron.org.au/>)

Οι σύγχρονες εγκαταστάσεις synchrotron έχουν επίσης πρόσθετα στοιχεία, τα αποκαλούμενα συστήματα εισαγωγής, τοποθετημένα στα ευθύγραμμα τμήματα μεταξύ των μαγνητών κάμψης (Bunker G. 2010). Αυτές οι συσκευές δημιουργούν μια σειρά εναλλασσόμενων μαγνητικών πεδίων που αναγκάζουν τη δέσμη ηλεκτρονίων να εκτελεί είτε ταλαντώσεις με μεγάλο πλάτος-ισυρές ταλαντώσεις (wiggler) ή με μικρότερο πλάτος (undulator). Με τις δυνατές ταλαντώσεις (wiggler) εκπέμπεται μια ευρεία δέσμη ασύμφωνης ακτινοβολίας που χαρακτηρίζεται από αυξημένη ένταση και ένα συνεχές φάσμα ενέργειας που φτάνει σε πολύ υψηλότερες ενέργειες ακτίνων X σε σύγκριση με εκείνες που παράγονται με τη χρήση ενός μαγνήτη κάμψης. Ο αποσβέστης των ταλαντώσεων (undulator) εκπέμπει μια στενή δέσμη σύμφωνης ακτινοβολίας η ένταση της οποίας ενισχύεται έως και 10.000 φορές αλλά μόνο σε συγκεκριμένες ενέργειες. Βάσει αυτών των χαρακτηριστικών, (μαγνήτης κάμψης, wiggler ή undulator) επιλέγεται η πηγή που ταιριάζει καλύτερα σε μια συγκεκριμένη πειραματική τεχνική (Wille K., 1996).

Κάθε δέσμη είναι συνήθως διαμορφωμένη ώστε να πληροί τις απαιτήσεις μιας συγκεκριμένης πειραματικής τεχνικής (Bunker G. 2010). Το σχήμα στην εικόνα 4.3.1.2 απεικονίζει τα διάφορα στοιχεία μιας τυπικής σύγχρονης γραμμής παραγωγής δέσμης για την XAFS. Οι καθρέφτες χρησιμοποιούνται για τη σύγκλιση και την εστίαση της δέσμης, ενώ τα ανοίγματα και οι σχισμές καθορίζουν το μέγεθός της. Χρησιμοποιείται ένας διπλός κρυσταλλικός μονοχρωμάτορας για την επιλογή των ακτίνων X σε μια πολύ στενή ζώνη ενέργειας χρησιμοποιώντας το κριτήριο της Bragg περίθλασης, $n\lambda = 2d \sin\theta \Leftrightarrow E = hc / (2d \sin\theta) \cdot n$. Εδώ, το ακέραιος αριθμός n δηλώνει την τάξη της περίθλασης, το λ υποδηλώνει το μήκος κύματος των ακτίνων X, το d αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ των πλεγμάτων στον κρύσταλλο περίθλασης και το θ αναφέρεται στη γωνία με την οποία η δέσμη εισέρχεται στον κρύσταλλο. Οι ενέργειες που ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg με $n \geq 2$ ονομάζονται "αρμονικές" και πρέπει να αφαιρεθούν από τη δέσμη. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί αποσυνδέοντας ελαφρώς τον μονοχρωμάτορα ο οποίος μειώνει σημαντικά τη μετάδοση των αρμονικών σε σχέση με εκείνες της αρχικής ενέργειας. Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν κάτοπτρα ακτίνων X που αντανakλούν μόνο τις ενέργειες κάτω από μια κρίσιμη τιμή. Με μια τέτοια πειραματική διάταξη, ο συντελεστής απορρόφησης μπορεί να μετρηθεί ως συνάρτηση της ενέργειας των ακτίνων X.



Εικόνα 4.3.1.2: Τυπικά συστατικά μιας σύγχρονης γραμμής δέσμης XAFS

Η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας έχει ιδιαίτερα ελκυστικές ιδιότητες που είναι οι εξής:

- **έχει συνεχές φάσμα**, δηλ. υψηλή ένταση σε ευρεία περιοχή ενεργειών (από το IR έως τις σκληρές ακτίνες X) και **μπορεί να μονοχρωματισθεί** χρησιμοποιώντας κατάλληλους μονοχρωμάτορες. Η δυνατότητα μονοχρωματισμού οδήγησε στην ανάπτυξη της EXAFS και της

XANES που δίνουν πληροφορίες για την ηλεκτρονική δομή και τη μικροδομή των υλικών, την ταυτότητα των στοιχείων που συμμετέχουν σε μία χημική ένωση και τους υπάρχοντες δεσμούς.

- **έχει παλμικό χαρακτήρα**, δηλ. εκπέμπεται υπό μορφή «δεσμίδων» (bunches) φωτονίων μικρής διάρκειας, και επομένως είναι κατάλληλη για τη μελέτη της κινητικής αντιδράσεων και τον χρόνο ημιζωής διηγερμένων καταστάσεων μορίων.

- **είναι γραμμικώς πολωμένη** στο επίπεδο εκπομπής, δηλ. στο επίπεδο του δακτυλίου αποθήκευσης (ring), ενώ είναι κυκλικά πολωμένη εκατέρωθεν αυτού του επιπέδου. Επομένως βρίσκει εφαρμογές στη μελέτη του προσανατολισμού προσροφημένων μορίων επάνω σε επιφάνειες, των αρχικών σταδίων της ανάπτυξης λεπτών υμενίων (πυρηνοποίηση) και του διχρωϊσμού.

- **η δέσμη είναι παράλληλη** (collimated) και έχει **υψηλή ένταση** (υψηλή φωτεινότητα και λαμπρότητα) με τυπικές τιμές μεταξύ $10^{10} - 10^{13} \text{ photons s}^{-1} \mu\text{m}^{-2}$.

Η ακτινοβολία Synchrotron λόγω της πόλωσης της μπορεί να χρησιμοποιηθεί με μεγάλο πλεονέκτημα έναντι άλλων ακτινοβολιών στις μελέτες XANES. Τα πιο συνηθισμένα μόρια που απορροφούν έχουν δεσμούς σ και π που μπορεί να έχουν ιδιαίτερο προσανατολισμό σε μια επιφάνεια. Η γωνιακή εξάρτηση της απορρόφησης των ακτίνων X ινχληατεί τον προσανατολισμό των δεσμών μέσω συντονισμού λόγω των κανόνων επιλογής διπόλου.

Γενικά στην περιοχή των μαλακών ακτίνων X (20-1500eV) χρησιμοποιούνται μονοχρωμάτορες φράγματος περίθλασης ενώ σε υψηλότερες ενέργειες ($E > 3000\text{eV}$) χρησιμοποιούνται κρυσταλλικοί μονοχρωμάτορες. Στις εγκαταστάσεις 3ης γενιάς οι μονοχρωμάτορες εκτίθενται σε υψηλή θερμική ροή (ενδεικτική τιμή 100W/mm^2) και επομένως για την εύρυθμη λειτουργία τους χρειάζεται να ψύχονται.

Μονοχρωμάτορες φράγματος περίθλασης: Το κύριο μέρος τους είναι το φράγμα περίθλασης που συνήθως λειτουργεί σε γεωμετρία ανάκλασης. Τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι τα παρακάτω:

- ❖ *Η σταθερά του φράγματος*, d , που είναι η απόσταση μεταξύ των γραμμών του φράγματος.
- ❖ *Ο συνολικός αριθμός γραμμών του φράγματος*.
- ❖ *Το προφίλ της επιφάνειας*. Μπορεί να είναι ημιτονοειδές ή οδοντωτό. Με την οδοντωτή επιφάνεια επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απόδοση του μονοχρωμάτορα (μέγιστη ανακλώμενη ισχύς) όταν η ανακλώμενη δέσμη εξέρχεται εφαπτομενικά από τις οδοντωτές βαθμίδες της επιφάνειας.
- ❖ *Η γεωμετρία της επιφάνειας*. Υπάρχουν επίπεδα φράγματα, κοίλα σφαιρικά και κοίλα ασφαιρικά (ελλειπτικά ή τοροειδή). Με τα κοίλα σφαιρικά φράγματα, παράλληλα με τον μονοχρωματισμό της δέσμης, επιτυγχάνεται και εστίασή της και έτσι αποφεύγεται η χρήση επιπλέον κάτοπτρων που απορροφούν ακτινοβολία κατά την ανάκλαση. Ωστόσο η κατασκευή κοίλων φραγμάτων είναι δύσκολη και απαιτεί ειδικές τεχνικές.

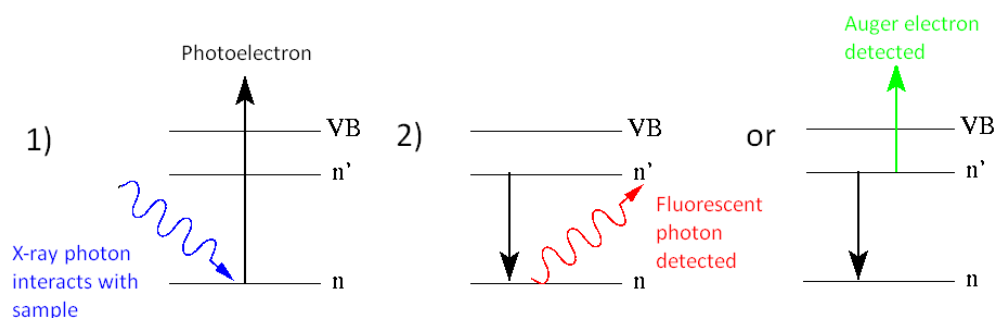
Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα (ή spectral bandpass) καθορίζεται από την ποιότητα του κρυστάλλου και την απόκλιση της δέσμης. Η σχετική ενεργειακή διακριτική ικανότητα ($\Delta E/E$) κυμαίνεται στην περιοχή 10^{-3} - 10^{-9} .

Μονοχρωμάτορες κρυστάλλου: Η λειτουργία των μονοχρωματόρων κρυστάλλου βασίζεται στον νόμο του Bragg: $2d\sin\theta = \lambda$ όπου d είναι η απόσταση των ατομικών επιπέδων του κρυστάλλου, θ είναι η γωνία πρόσπτωσης (γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα δέσμη με τα επίπεδα Bragg) και λ το μήκος κύματος. Από αυτή τη σχέση προκύπτει ότι το λ πρέπει να είναι πολύ μικρό σε σχέση με το $2d$. Η διακριτική ικανότητα $\Delta\lambda/\lambda$ του μονοχρωμάτορα εξαρτάται από το γωνιακό άνοιγμα της περιθλώμενης δέσμης που με τη σειρά του εξαρτάται από την ποιότητα του κρυστάλλου και τη διατομή/γωνιακό άνοιγμα της προσπίπτουσας δέσμης.

Για ορισμένες εφαρμογές, όπως η μελέτη της εξέλιξης κάποιων φαινομένων, απαιτούνται πολύ σύντομοι χρόνοι σάρωσης στην ανίχνευση. Κατά τη διάρκεια συμβατικών πειραμάτων XAFS, ο μονοχρωμάτορας ρυθμίζεται σε μια συγκεκριμένη γωνία που αντιστοιχεί σε μια συγκεκριμένη ενέργεια των ακτίνων X και οι εντάσεις ενδιαφέροντος καταγράφονται πριν ο μονοχρωμάτορας μετακινηθεί στην επόμενη ρύθμιση. Συνεπώς, η ταχύτητα σάρωσης περιορίζεται από το χρόνο που απαιτείται για την κίνηση και ρύθμιση του μονοχρωμάτορα και για τη μέτρηση του σήματος. Αντίθετα, οι χρόνοι σάρωσης μπορούν να μειωθούν δραματικά χρησιμοποιώντας ένα μονοχρωμάτορα που κινείται με σταθερή ταχύτητα και συστήματα ταχείας συλλογής δεδομένων (Dent A.J. 2002, Frahm R. et. al. 2009). Μια πλήρης σάρωση που πραγματοποιείται με μια τέτοια γρήγορη ρύθμιση XAFS μπορεί να πάρει λίγες δεκάδες δευτερόλεπτα σε σύγκριση με τα 30-60 λεπτά που απαιτούν οι συμβατικές σαρώσεις. Ακόμα ταχύτερες μετρήσεις της τάξεως του ενός δευτερολέπτου ή λιγότερο μπορούν να πραγματοποιηθούν με ενεργειακό διασκορπιστικό XAFS όπου μια πολυχρωματική δέσμη προσπίπτει στο δείγμα και στη συνέχεια αποκλίνει σε έναν ευαίσθητο σχετικά με τη θέση ανιχνευτή όπως μια συστοιχία φωτοδιόδων (Dent A.J. 2002, Frahm R. et. al. 2009). Το φάσμα καταγράφεται έτσι ταυτόχρονα και ο απαιτούμενος χρόνος περιορίζεται μόνο από τον χρόνο απόκρισης του ανιχνευτή και τον αριθμό των σαρώσεων που απαιτούνται για έναν επαρκή λόγο σήματος προς θόρυβο.

4.3.2 Πειραματική Διάταξη

Γενικά, ο συντελεστής απορρόφησης μπορεί να ανιχνευθεί είτε άμεσα μετρώντας τις εντάσεις της εισερχόμενης και της εξερχόμενης δέσμης (διαπερατότητα, transmission mode) είτε έμμεσα μετρώντας την ένταση της εισερχόμενης δέσμης και των προϊόντων της αποδιέγερσης όπως ακτίνες X φθορισμού ή ηλεκτρόνια Auger (φθορισμός, fluorescence mode ή λειτουργία παραγωγής ηλεκτρονίων, electron yield mode) (εικόνα 4.3.2.1).

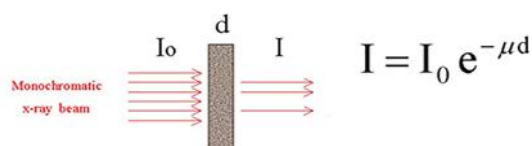


Εικόνα 4.3.2.1: Οι θεμελιώδεις διεργασίες που συμβάλλουν στα φάσματα XANES: 1) φωτοαπορρόφηση ακτίνων X, ακολουθούμενη από 2) (αριστερά) πλήρωση της οπής με ένα ηλεκτρόνιο από ανώτερο επίπεδο, συνοδευόμενο από εκπομπή φθορισμού, ή (δεξιά) πλήρωση της οπής με ένα ηλεκτρόνιο από ανώτερο επίπεδο ακολουθούμενη από εκπομπή ενός ηλεκτρονίου Auger.

4.3.2.1 Μελέτη της Διαπερατότητας (Transmission Mode)

Στην καταγραφή της διαπερατότητας τόσο η εισερχόμενη όσο και η μεταδιδόμενη δέσμη, I_0 και I_t , αντίστοιχα, μετρώνται με θαλάμους ιόντων και ο συντελεστής απορρόφησης μπορεί να ληφθεί

σύμφωνα με την εξίσωση $I(E) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E) \cdot x} \rightarrow \mu(E)x = \ln(I_0/I)$ (Bunker G. 2010, Kelly S.D. et. al. 2008).

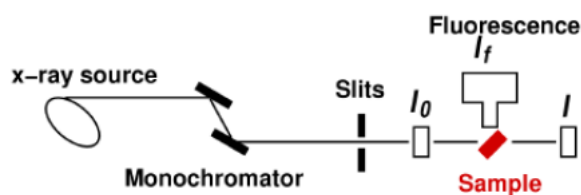


Εικόνα 4.3.2.2: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής γεωμετρίας για την ανίχνευση της διαπερατότητας (<http://www.ung.si/~arcon/xas/xas/xas.htm>)

Η ανίχνευση της τάσης ή του ρεύματος που παράγεται στο θάλαμο καταμέτρησης ιόντων είναι εγγενώς απλούστερη από την ανίχνευση μεμονωμένων φωτονίων με ανιχνευτή στερεάς κατάστασης που χρησιμοποιείται συχνά στις μετρήσεις φθορισμού. Η χρήση του ίδιου τύπου ανιχνευτή για το I_0 και το I_f έχει επίσης το πλεονέκτημα της κοινής ενεργειακής εξάρτησης. Ωστόσο, οι μετρήσεις διαπερατότητας απαιτούν συγκεντρωμένα δείγματα έτσι ώστε η διαφορά μεταξύ I_0 και I_f να είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη διακύμανση λόγω των στατιστικών καταμέτρησης. Επιπλέον, τα δείγματα πρέπει να είναι πολύ ομοιογενή, σταθερού πάχους και χωρίς οπές. Ένα μέσο για την προετοιμασία ενός δείγματος που ικανοποιεί αυτές τις απαιτήσεις είναι η σύνθλιψη μιας κατάλληλης ποσότητας υλικού και η ανάμιξή του με ένα κατάλληλο συνδετικό όπως νιτρίδιο του βορίου ή κυτταρίνη. Μόλις ληφθεί μια λεπτή, ομοιογενή σκόνη, αυτή συμπιέζεται στη μικρή οπή μιας θήκης δείγματος ή συμπιέζεται σε μια πελέτα και σφραγίζεται και στις δύο πλευρές με ταινία Kapton.

4.3.2.2 Μελέτη του Φθορισμού (Fluorescence Mode)

Η ένταση της εισερχόμενης δέσμης I_0 μετράται και πάλι από ένα θάλαμο ιόντων ενώ η ένταση των χαρακτηριστικών ακτίνων X φθορισμού ανιχνεύεται συνήθως από έναν ανιχνευτή ενεργείας στερεάς κατάστασης Si ή Ge (Bunker G. 2010) από την πλήρωση της οπής βαθιά κοντά στον πυρήνα (εικόνα 4.3.2.2.1).



Εικόνα 4.3.2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης για την ανίχνευση φθορισμού.

Η ένταση αυτής της γραμμής φθορισμού είναι ανάλογη με την απορρόφηση που προκαλείται από το απορροφούν στοιχείο, ωστόσο, η σχέση είναι πιο περίπλοκη από ό,τι στις μετρήσεις διαπερατότητας. Τα λεγόμενα φαινόμενα "αυτο-απορρόφησης" πρέπει να λαμβάνονται υπόψη ειδικά για τα παχιά ή συμπυκνωμένα δείγματα (Booth C.H. et. al. 2005). Ισχύει ότι $\mu(E) \propto I_f/I_0$. Επιπλέον, η ανίχνευση του σήματος φθορισμού είναι επίσης πιο περίπλοκη από τη μέτρηση της μεταδιδόμενης έντασης αφού οι χαρακτηριστικές ακτίνες X πρέπει να απομονωθούν από άλλες ακτίνες X, ιδιαίτερα από την ίδια την ελαστικά διασκορπισμένη δέσμη. Ενώ οι ανιχνευτές στερεάς κατάστασης Si και Ge ικανοποιούν την ανάγκη της απαιτούμενης ενεργειακής διάκρισης, αυτοί υστερούν από τους περιορισμένους ρυθμούς μέτρησης. Για να βελτιωθεί η αναλογία σήματος προς θόρυβο, αρκεί

ανεξάρτητοι ανιχνευτές συνδέονται σε μια συστοιχία για να σχηματίσουν ανιχνευτές πολλαπλών στοιχείων με έως και 100 κανάλια (Booth C.H. et. al. 2005). Παρόλα αυτά, το μεγάλο πλεονέκτημα της χρήσης του φθορισμού είναι η ικανότητα μελέτης δειγμάτων που δεν είναι κατάλληλα για μέτρηση με διαπερατότητα, όπως στην περίπτωση πολύ αραιών, λεπτών και ανομοιογενών δειγμάτων.

4.3.2.3 Μελέτη των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων (Electron Yield Mode)

Αντί να ανιχνεύσουμε τις ακτίνες X φθορισμού, μπορούμε επίσης να μετρήσουμε τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα, όπως τα ίδια τα φωτοηλεκτρόνια, τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια και τα ηλεκτρόνια Auger. Για το σκοπό αυτό το δείγμα βρίσκεται μέσα στον ανιχνευτή και τα ηλεκτρόνια συλλέγονται από κατάλληλα ηλεκτρόδια (Booth C.H. et. al. 2005). Δεδομένης της σχετικά μικρής μέσης ελεύθερης διαδρομής των ηλεκτρονίων, αυτή η τεχνική έχει ευαισθησία στη μελέτη της επιφάνειας του δείγματος και δεν υποφέρει από τα φαινόμενα της "αυτοαπορρόφησης" που αναφέρθηκαν παραπάνω στη μελέτη του φθορισμού (Booth C.H. et. al. 2005, Kelly S.D. et. al. 2008). Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη μέτρηση δειγμάτων με χρήση μαλακών ακτίνων X όπου η πλήρωση της οπής πυρήνα συνοδεύεται κυρίως από την παραγωγή ηλεκτρονίων Auger και σε πολύ μικρότερο βαθμό από την εκπομπή ακτίνων X φθορισμού.

4.3.2.4 Ειδικές Πειραματικές Τεχνικές

Έχουν αναπτυχθεί αρκετές εξειδικευμένες πειραματικές τεχνικές για την αξιοποίηση πρόσθετων φυσικών φαινομένων ή για την ικανοποίηση της μελέτης μιας μεγάλης ποικιλίας δειγμάτων. Πολύ λεπτές μεμβράνες και νανοδομές μπορούν να μελετηθούν με μετρήσεις όπου η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X και της επιφάνειας του δείγματος είναι τυπικά μόνο λίγων μοιρών, ισοδύναμη με μερικές δεκάδες μιλλιακτινίων (Booth C.H. et. al. 2005, Boscherini F. 2008). Το βάθος διείσδυσης των ακτίνων X στη συνέχεια ελαττώνεται έντονα, παρέχοντας μια μέτρηση πολύ ευαίσθητη για την επιφάνεια του δείγματος. Συνήθως, οι εκπεμπόμενες ακτίνες X φθορισμού καταγράφονται με τον ανιχνευτή τοποθετημένο στις 45° σε σχέση με την επιφάνεια του δείγματος. Μεταβάλλοντας τη γωνία πρόσπτωσης, μπορούν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με το συντελεστή απορρόφησης για διαφορετικά βάθη. Εάν η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης και της επιφάνειας του δείγματος μειωθεί κάτω από την κρίσιμη γωνία του υλικού, συνήθως μερικά μιλλιακτίνα, θα υπάρξει ολική εξωτερική ανάκλαση. Οι ακτίνες X τώρα περιορίζονται στην επιφάνεια και το βάθος διείσδυσης είναι της τάξης των μερικών νανομέτρων. Η ανίχνευση της έντασης της ανακλώμενης δέσμης παρέχει τότε πληροφορίες για τον συντελεστή απορρόφησης.

Οι δομικές πληροφορίες ατομικής κλίμακας των κρυσταλλικών δειγμάτων μπορούν επίσης να ληφθούν από μελέτες περίθλασης με ακτίνες X (Diffraction Anomalous Fine Structure, DAFS), όπου η ένταση μιας συγκεκριμένης Bragg ανάκλασης μετράται ως συνάρτηση της ενέργειας των ακτίνων X (Stragier H. et. al. 1992, Woicik J.C. et. al. 1998). Λόγω της αιτιώδους σχέσης μεταξύ του πραγματικού και του φανταστικού τμήματος του πλάτους της σκέδασης, η ενεργειακά εξαρτώμενη μεταβολή του σήματος σκέδασης περιέχει τις ίδιες δομικές πληροφορίες με την απορρόφηση των ακτίνων X λεπτής υφής (XAFS). Σε αντίθεση με την XAFS, η DAFS μπορεί να παρέχει τοπική ή χωρική επιλεκτικότητα εάν το υπό μελέτη χημικό στοιχείο έχει περιοχές που έχουν διαφορετικές συνιστώσες δομής ή εάν διαφορετικές χωρικές περιοχές του δείγματος παράγουν κορυφές διάθλασης

σε ξεχωριστές θέσεις (*Stragier H. et. al. 1992*). Οι ανακλάσεις Bragg ενός τεταμένου στρώματος $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, για παράδειγμα, διαφέρουν από αυτές του υποστρώματος GaAs επιτρέποντας έτσι τη μελέτη των περιβαλλόντων των στοιχείων Ga και As στην τριμερή λεπτή μεμβράνη χωρίς παρεμβολή από το υπόστρωμα (*Woicik J.C. et. al. 1998*). Η εξαγωγή των δομικών πληροφοριών από το σήμα DAFS είναι, ωστόσο, πιο περίπλοκη από ό,τι στην περίπτωση της XAFS και συνήθως απαιτεί πολύ λεπτά δείγματα (*Stragier H. et. al. 1992, Woicik J.C. et. al. 1998*).

Είναι γνωστό ότι ο συντελεστής απορρόφησης εξαρτώνται από τον προσανατολισμό του ζεύγους των ατόμων απορρόφησης και σκέδασης σε σχέση με την πόλωση των ακτίνων X. Για δείγματα μονών κρυστάλλων, όπως τεταμένες επιταξιακές λεπτές μεμβράνες ή προσανατολισμένες νανοδομές, το καταγεγραμμένο σήμα εξαρτάται επομένως από τη γωνία μεταξύ του κανονικού δείγματος και της δέσμης των ακτίνων X. Η λήψη μετρήσεων εξαρτώμενων από τη γωνία παράγει τότε πληροφορίες σχετικά με τις δομικές παραμέτρους παράλληλες και κάθετες προς το κανονικό δείγμα.

Η πρόσφατη πρόοδος στον τομέα των μικροδεσμών των ακτίνων X (μXAFS) ανοίγει νέες δυνατότητες, ιδιαίτερα για τη μελέτη ανομοιογενών ή ετερογενών υλικών και νανοδομών. Οι έξοχες πηγές σύγχροτου και τα εξειδικευμένα οπτικά στοιχεία γραμμής δέσμης όπως οι σύνθετοι διαθλαστικοί φακοί, οι πλάκες ζώνης Fresnel και οι καθρέφτες Kirkpatrick-Baez παρέχουν τώρα δέσμες ακτίνων X με μεγέθη δέσμης της τάξης των δεκάδων νανομέτρων (*Ice G.E. et. al. 2011*). Επομένως, οι δομικές παράμετροι μπορούν να μελετηθούν με χωρική ανάλυση της τάξης του sub-micron. Συχνά αυτές οι μXAFS μετρήσεις συνδυάζονται με άλλες τεχνικές όπως η ανάλυση της σύνθεσης του δείγματος χρησιμοποιώντας φθορισμό ακτίνων X για να αποκτηθεί μια πληρέστερη εικόνα του υλικού που μελετήθηκε.

4.4 Πληροφορίες που λαμβάνονται από τα XANES φάσματα με βάση τη βιβλιογραφία.

Η ερμηνεία της XANES περιπλέκεται από το γεγονός ότι δεν υπάρχει απλή αναλυτική (ή ακόμα και φυσική) περιγραφή της (*Newville M. 2004*). Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν πολλές χημικές πληροφορίες που λαμβάνονται από την περιοχή της XANES, κυρίως όσο αφορά την κατάσταση οξείδωσης και το περιβάλλον συναρμογής του υπό μελέτη ατόμου. Η θέση και το σχήμα της αιχμής αλλά και τα μέγιστα πριν από αυτήν, είναι ευαίσθητα στην τυπική κατάσταση σθένους, τον βαθμό και το περιβάλλον συναρμογής του ατόμου. Επομένως η ελάχιστη προσφορά της XANES είναι στον προσδιορισμό των φάσεων αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως “δακτυλικό” αποτύπωμα.

Παρόλο που δεν υπάρχει μια χρηστική “εξίσωση XANES” η ερμηνεία των προαναφερθέντων μπορεί να γίνει μέσα από την κατανόηση των ηλεκτρονιακών μεταβάσεων και της ύπαρξης διαθέσιμων κενών θέσεων στο υπό μελέτη χημικό στοιχείο.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται κάποια παραδείγματα από τη βιβλιογραφία που συσχετίζουν τα φασματικά χαρακτηριστικά των φασμάτων XANES με τη χημική ταυτότητα, τη συμμετρία και τη συναρμογή γενικότερα του υπό μελέτη στοιχείου.

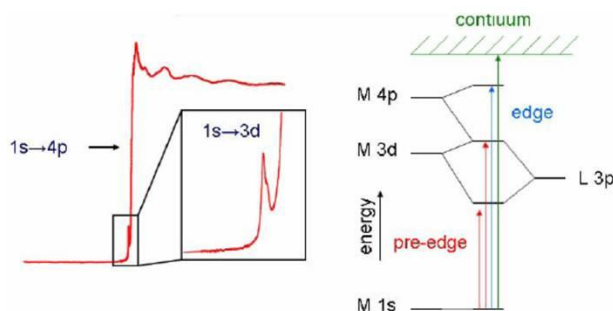
Συσχέτιση της XANES με τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις του στοιχείου:

Η XANES ανιχνεύει άμεσα τη στροφορμή των ηλεκτρονιακών καταστάσεων που δεν είναι κατειλημμένες: αυτές μπορεί να είναι δέσμιες ή μη, διακριτές ή ευρείας ζώνης, ατομικές ή μοριακές.

Ενώ η αρχική στάθμη από την οποία εκδιώκεται το ηλεκτρόνιο είναι ατομική ωστόσο η τελική κατάσταση δεν είναι συνήθως ατομική και μπορεί να είναι υβριδική.

Η διαδικασία απορρόφησης ακολουθεί κυρίως τους κανόνες επιλογής ηλεκτρικού διπόλου (δηλαδή, $\Delta l = \pm 1$). Η αιχμή L_1 αποτελείται από μεταβάσεις $2s \rightarrow np$ ενώ η αιχμή $L_{2,3}$ αποτελούνται από μεταβάσεις $2p \rightarrow ns/(n-1)d$. Οι πιο ισχυρές μεταβάσεις στα φάσματα της K-αιχμής είναι οι διπολικές μεταβάσεις ($1s \rightarrow np$), αλλά είναι επίσης δυνατή η παρατήρηση τετραπολικών μεταβάσεων ($1s \rightarrow (n-1)d$) στα φάσματα (εικόνα 4.4.1) (Aluri E. et. al. 2016).

Από την ύπαρξη ή μη pre-edge κορυφής μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες σχετικά με την ύπαρξη υβριδικών ή μη καταστάσεων.



Εικόνα 4.4.1: Η ύπαρξη pre-edge κορυφής πληροφορεί για την ύπαρξη υβριδικών καταστάσεων (Aluri E. et. al. 2016).

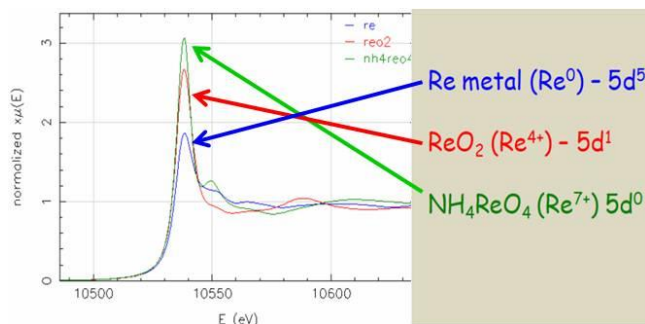
Η περιοχή ασθενούς έντασης πριν την αιχμή ανιχνεύει τις καταστάσεις d ενός μεταβατικού μετάλλου και είναι ευαίσθητη στο χημικό περιβάλλον (Aluri E. et. al. 2016). Η ένταση των κορυφών πριν από την αιχμή μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη διπολικού χαρακτήρα μέσω της αλληλεπικάλυψης των τροχιακών d και p. Αυτή η ανάμιξη p-d μπορεί να προκύψει από την μεταβολή του περιβάλλοντος συναρμογής (π.χ. οκταεδρική έως τετραεδρική γεωμετρία) του απορροφητικού ατόμου ή από την παραμόρφωση του περιβάλλοντος συναρμογής. Ωστόσο σε αρκετές περιπτώσεις τα pre-edge μέγιστα της K αιχμής, συγχωνεύονται με τα κύρια φαινόμενα της απορρόφησης κοντά στο κατώφλι και γίνονται δυσδιάκριτα, κυρίως λόγω χαμηλής ανάλυσης η οποία είναι ανεπαρκής για να ανιχνευθούν τέτοιες μεταβάσεις.

Οι διπολικά επιτρεπτές μεταβάσεις ($s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$ κ.λ.π.) προκαλούν έντονα φασματικά χαρακτηριστικά. Αμέσως δίπλα στην αιχμή απορρόφησης (και για μεγαλύτερες τιμές ενέργειας από εκείνη της αιχμής) παρατηρούνται κάποιες ταλαντώσεις του συντελεστή απορρόφησης και επομένως η ανάλυση της δομής κοντά στην αιχμή μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τη συμμετρία των ιόντων των συναρμοτών. Αυτό παρατηρείται έντονα όταν η διέγερση συμβαίνει από τον φλοιό 2p σε κενές καταστάσεις nd. Η διάσπαση των nd επιπέδων καθορίζει τον αριθμό των κορυφών στα XANES φάσματα, ενώ η ίδια η διάσπαση είναι συνέπεια της συμμετρίας του πεδίου κρυστάλλου γύρω από το άτομο. Ο αριθμός των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων προκύπτει από τη μελέτη των EXAFS (Clive J. 2002).

Στην περίπτωση της διπολικής προσέγγισης, η απουσία ή η ύπαρξη της “λευκής γραμμής” (white line) πάνω από την αιχμή απορρόφησης στο XANES φάσμα, πληροφορεί για τη μερική πυκνότητα των κενών ηλεκτρονιακών καταστάσεων ($\Delta L = \pm 1$) (Henderson G. et. al. 2014).

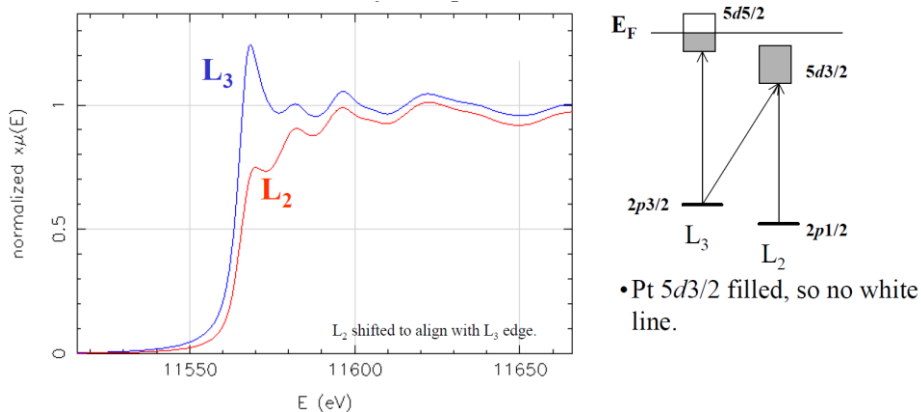
Στην εικόνα 4.4.2 φαίνεται η L_3 αιχμή του στοιχείου ^{75}Re (ρίνιο) που αντιστοιχεί στη μετάβαση $2p_{3/2} \rightarrow 5d$, για τρεις διαφορετικές ενώσεις με διαφορετική κατάσταση οξείδωσης του ρηνίου: Re, ReO_2 και NH_4ReO_4 (Karanjkar P. et al. 2016). Η τελευταία κατηλειμμένη στάθμη είναι

αντίστοιχα η $5d^5$, $5d^1$ και $5d^0$. Όπως είναι γνωστό η χωρητικότητα της $5d$ στάθμης ανέρχεται στα 10 ηλεκτρόνια. Επομένως από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι η ένταση των μεγίστων της λευκής γραμμής (white line intensity) αναδεικνύει την ανώτερη μη συμπληρωμένη-διαθέσιμη στάθμη του στοιχείου (LDOS: Low Density Occupied State). Όσο αυξάνεται η ένταση της λευκής γραμμής τόσο λιγότερο κατειλημμένη είναι η τελική στάθμη μετάβασης.



Εικόνα 4.4.2: L_3 αιχμή απορρόφησης του ^{75}Re (ρίνιο), για τρεις διαφορετικές ενώσεις με διαφορετική κατάσταση οξείδωσης του στοιχείου. Η ένταση των μεγίστων της λευκής γραμμής (white line intensity) πληροφορεί για το βαθμό διαθεσιμότητας της τελικής στάθμης μετάβασης (Karanjkar P. et al., 2016).

Στο παρακάτω διάγραμμα (εικόνα 4.4.3) φαίνονται οι L_2 και L_3 ακμές των φασμάτων XANES του ^{78}Pt που αντιστοιχούν στη μετάβαση $2p \rightarrow 5d$. Η L_2 αιχμή μετατοπίστηκε για να ευθυγραμμιστεί με την αιχμή L_3 (Karanjkar P. et al., 2016). Ωστόσο υπάρχουν σημαντικές διαφορές στα φάσματα. Η καταγραφή των ακμών L_2 και L_3 ενός δείγματος και η συγκριτική αξιολόγησή τους επιτρέπει την εξαγωγή σημαντικών συμπερασμάτων σχετικά με τη διαθεσιμότητα των ηλεκτρονιακών καταστάσεων.



Εικόνα 4.4.3: L_2 και L_3 ακμές των φασμάτων XANES του ^{78}Pt . Η συγκριτική αξιολόγησή τους επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη διαθεσιμότητα των καταστάσεων $5d_{3/2}$ και $5d_{5/2}$.

Λόγω του κανόνα επιλογής διπόλου $\Delta j=0, \pm 1$ η μόνη επιτρεπτή μετάβαση στο XANES φάσμα της L_2 αιχμής που μπορεί να γίνει είναι η $2p_{1/2} \rightarrow 5d_{3/2}$. Η τελική στάθμη όμως $5d_{3/2}$ είναι μια πλήρως κατειλημμένη στάθμη και για το λόγο αυτό στο XANES φάσμα της L_2 αιχμής δεν υπάρχει white line. Αντίθετα, από την κατάσταση $2p_{3/2}$ της L_3 αιχμής επιτρεπτές είναι δύο μεταβάσεις, τόσο στην κατάσταση $5d_{3/2}$ όσο και στην $5d_{5/2}$. Αφού όπως προέκυψε από το φάσμα της L_2 αιχμής η κατάσταση $5d_{3/2}$ είναι πλήρως κατειλημμένη, το μέγιστο που εμφανίζεται στο φάσμα της L_3 αιχμής οφείλεται αποκλειστικά στη μετάβαση $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}$. Η στάθμη $5d_{5/2}$ είναι μια μερικώς κατειλημμένη στάθμη

πράγμα που επιφέρει μια απότομη αύξηση στην ένταση του συντελεστή απορρόφησης (*APS XAFS School, Aug 4-8, 2008 UOP LLC*).

Και στις δύο γραμμές η τελική κατάσταση έχει την ίδια στροφορμή ($l=2$), αλλά λόγω του κανόνα επιλογής $\Delta j=\pm 1$ ανιχνεύεται διαφορετικός ολικός κβαντικός αριθμός: ο $j=3/2$ ανιχνεύεται από την αιχμή L_2 , και οι $j=3/2$ και $j=5/2$ ανιχνεύονται με την αιχμή L_3 .

Συνοψίζοντας μπορεί να ειπωθεί ότι τα φάσματα XANES παρέχουν πληροφορίες για τη διαθεσιμότητα κάποιας στάθμης ανάλογα με την αιχμή που θα συλλεχθεί μέσα από την ύπαρξη και την ένταση της white line. Στη συγκεκριμένη περίπτωση του ^{78}Pt η L_2 αιχμή αποκαλύπτει τη διαθεσιμότητα της $5d_{3/2}$ στάθμης ενώ η L_3 αιχμή αποκαλύπτει τη διαθεσιμότητα της $5d_{5/2}$ στάθμης.

Τέλος η ένταση της pre-edge αιχμής διαφοροποιείται σε σχέση με την τάξη συναρμογής του υπό μελέτη ατόμου.

Συσχέτιση της XANES με την κατάσταση οξείδωσης του στοιχείου:

Μια σημαντική εφαρμογή της XANES είναι ο προσδιορισμός της κατάστασης οξείδωσης ενός στοιχείου σε ένα δείγμα με χρήση της μετατόπισης φασματικών χαρακτηριστικών (π.χ. της θέσης της αιχμής απορρόφησης, των μεγίστων πριν από την αιχμή κ.α.). Έχει βρεθεί ότι οι ακμές απορρόφησης μετατοπίζονται προς την πλευρά της υψηλότερης ή μικρότερης ενέργειας σε σχέση με την αιχμή του ατόμου όταν αυτό βρίσκεται σε ελεύθερη κατάσταση, ανάλογα με το αν το απορροφούν άτομο φέρει θετικό ή αρνητικό φορτίο (*Abhijeet G. et. al. 2013*). Η μετατόπιση της i αιχμής απορρόφησης (όπου $i = K, L, M \dots$) ενός στοιχείου σε μια ένωση σε σχέση με εκείνη του καθαρού στοιχείου γράφεται ως εξής:

$$\Delta E_i = E_i (\text{compound}) - E_i (\text{element})$$

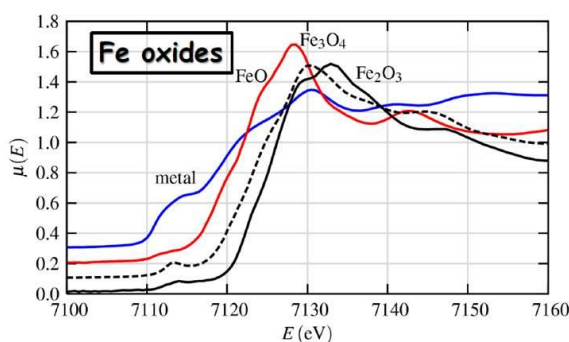
Γενικά, η μετατόπιση της αιχμής E είναι θετική (προς τις υψηλές ενέργειες) για το κατιόν και κυμαίνεται συνήθως από $\sim 1\text{eV}$ έως $\sim 15\text{eV}$ (*Abhijeet G. et. al. 2013*).

Οι *Agarwal και Verma (1970)* πρότειναν έναν εμπειρικό κανόνα για τη χημική μετατόπιση: γενικά, η χημική μετατόπιση είναι προς την πλευρά της υψηλότερης ενέργειας της αιχμής του μετάλλου. Αυτή αυξάνεται προοδευτικά με αύξηση του σθένους του κατιόντος, εκτός εάν η μετατόπιση αυτή ανασταλλεί από τον ομοιοπολικό χαρακτήρα του δεσμού είτε ενισχυθεί από το σχηματισμό δεσμού μετάλλου-μέταλλου. Το πρώτο μέρος του κανόνα, δηλαδή η εξάρτηση σθένους από τη μετατόπιση, είναι γνωστό και αρκετοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει αυτήν την εξάρτηση για να προσδιορίσουν τα σθένη των απορροφητικών ιόντων στα σύμπλοκα. Ωστόσο έχει διαπιστωθεί ότι η ομοιοπολικότητα καταστέλλει τη μετατόπιση, όχι μόνο για τα κατιόντα αλλά και για τα ανιόντα και εκτός και αν παρεμβαίνουν άλλοι παράγοντες, ο μεταλλικός δεσμός έχει ως αποτέλεσμα μεγάλη μετατόπιση.

Μια ποσοτική συσχέτιση της χημικής μετατόπισης των ακμών απορρόφησης είναι δύσκολη επειδή πολλές παράμετροι εισέρχονται στο επιχείρημα. Υποθέτοντας ότι οι κύριοι παράγοντες είναι το σθένος και το ενεργό φορτίο του απορροφητικού ατόμου έχουν επιχειρηθεί εμπειρικές συσχετίσεις. Οι *Ghatikar et. al. (1977, 1978)* μελέτησαν σημαντικά δεδομένα σχετικά με τις χημικές μετατοπίσεις διαφόρων στοιχείων σε μεγάλο αριθμό ενώσεων και πρότειναν την ακόλουθη σχέση μεταξύ της χημικής μετατόπισης ΔE και του ενεργού ιοντικού φορτίου q : $\Delta E = c_1 + c_2 q$. Οι σταθερές c_1 και c_2 προσδιορίζονται από την κατάσταση οξείδωσης του στοιχείου στα πρότυπα δείγματα με βάση τη μετατόπιση της αιχμής απορρόφησης σε αυτά.

Δεδομένου ότι κάθε στοιχείο έχει την δική του ενέργεια αιχμής, το σθένος του στοιχείου μπορεί να μετρηθεί ακόμη και σε ένα ετερογενές δείγμα.

Η εικόνα 4.4.4 δείχνει την εξάρτηση της θέσης της αιχμής απορρόφησης από το σθένος, του μετάλλου Fe και των οξειδίων του Fe^{2+} και Fe^{3+} καθώς και ενός μίγματος αυτών των δύο, Fe_3O_4 . Η χρήση καλών πρότυπων φασμάτων επιτρέπει τον καθορισμό με καλή ακρίβεια και αξιοπιστία του λόγου $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Παρόμοιες αναλογίες μπορούν να γίνουν για πολλά άλλα ιόντα. Τα ύψη και οι θέσεις των κορυφών πριν από την αιχμή μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν αξιόπιστα για να καθορίσουν εμπειρικά τις καταστάσεις οξείδωσης και τη χημεία συναρμογής (Newville M. 2004). Αυτές οι προσεγγίσεις με βάση τα χαρακτηριστικά των ακμών καθιστούν την XANES εύκολα χρησιμοποιήσιμη τεχνική στον εντοπισμό των “δακτυλικών αποτυπωμάτων” ενός στοιχείου σε σχέση με την EXAFS, ακόμη και αν δεν παρέχει πλήρης φυσική κατανόηση όλων των φασματικών χαρακτηριστικών.



Εικόνα 4.4.4: XANES φάσματα της K αιχμής του ^{56}Fe (σε φύλλο μετάλλου και σε ορισμένα οξείδια). Από τα φάσματα φαίνεται μια σαφής σχέση μεταξύ της θέσης της αιχμής και της τυπικής κατάστασης του σθένους. Επιπλέον η μορφή, η θέση και η ένταση των κορυφών πριν από την αιχμή μπορούν συχνά να συσχετιστούν με την κατάσταση της οξείδωσης (Newville M. 2004).

Η μετατόπιση σε μεγαλύτερες ενέργειες είναι, με μια πρώτη προσέγγιση, ένα φαινόμενο Coulomb: μικρότερο φορτίο στο άτομο σημαίνει μικρότερη θέαση του πυρήνα από τα ηλεκτρόνια (Cramer S. et. al. 1976).

Αρκετές μελέτες τονίζουν τη γραμμική συσχέτιση μεταξύ τόσο της θέσης της αιχμής απορρόφησης όσο και της κορυφής πριν από την αιχμή με την κατάσταση οξείδωσης του υπό μελέτη στοιχείου σε ένα δείγμα (Ghatikar et. al. 1977, 1978, Cabaret D. et. al. 2010). Οι Wong J. et. al. (1984) προσδιόρισαν ποσοτικά τη μετατόπιση του μεγίστου πριν από την αιχμή (pre-edge peak). Έτσι η μετατόπισή του ήταν 0.6eV/μονάδα σθένους και περίπου 2eV/μονάδα σθένους για την ενέργεια της αιχμής, σε μια σειρά οξείδια του βαναδίου.

Συσχέτιση της XANES με την τοπική γεωμετρία και συναρμογή του υπό μελέτη στοιχείου:

Η XANES επιτρέπει τον προσδιορισμό της τρισδιάστατης δομής του απορροφητικού ατόμου στο περιβάλλον του από την ανάλυση των χαρακτηριστικών των φασμάτων της. Αυτό προκύπτει από τα γεγονότα πολλαπλής σκέδασης που συμβαίνουν στην περιοχή XANES. Η περιοχή XANES είναι αρκετά ευαίσθητη στις μικρές διαρθρωτικές παραλλαγές. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί με τη θεώρηση ότι οι γεωμετρικές διαφορές μεταξύ των θέσεων μεταβάλλουν τις πολλαπλές οδούς σκέδασης και επομένως την λεπτομερή δομή στην άμεση γειτονία της αιχμής απορρόφησης (Que L. Jr. (ED.) (2000)).

Πληροφορίες για τη γεωμετρία-συναρμογή του υπό μελέτη στοιχείου λαμβάνονται τόσο από τη θέση της αιχμής απορρόφησης όσο και από την ύπαρξη και τη θέση κορυφών πριν από την αιχμή απορρόφησης (pre-edge features).

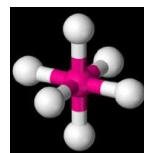
Έτσι κατά την απορρόφηση ακτίνας X από ηλεκτρόνιο της K στιβάδας (φλοιός 1s), το φωτοηλεκτρόνιο πορεί να μεταπηδήσει σε κατάσταση p (αλλαγή του τροχιακού κβαντικού αριθμού ℓ σε $\ell \pm 1$). Επομένως, ακόμη και αν υπάρχουν διαθέσιμες καταστάσεις με τη σωστή ενέργεια, μπορεί να μην γίνει η απορρόφηση από το 1s ηλεκτρόνιο αν δεν υπάρχουν διαθέσιμες p καταστάσεις. Τα οξείδια των μεταβατικών μετάλλων, για παράδειγμα, συνήθως έχουν πολλές ελεύθερες 3d καταστάσεις κοντά στο επίπεδο Fermi και μια γεμάτη ζώνη 3p. Υπάρχουν κενές καταστάσεις ηλεκτρονίων 2p από το οξυγόνο, αλλά αυτές είναι πολύ μακριά για να αλληλεπικαλυφθούν αισθητά με τη ζώνη 1s του μετάλλου. Επομένως, τα 3d ηλεκτρόνια του μετάλλου δεν συμμετέχουν κανονικά στη διαδικασία απορρόφησης εκτός εάν υπάρχει ισχυρός υβριδισμός των επιπέδων 2p του O και των 3d του μετάλλου. Τα φάσματα XANES είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα σε τέτοια θέματα υβριδισμού (Newville M. 2004).

Ένα ενδιαφέρον θέμα σχετίζεται με τη σχετική ενεργειακή θέση της αιχμής απορρόφησης και της κορυφής πριν από την αιχμή των οκταεδρικών και τετραεδρικών θέσεων. Στην περίπτωση των ενώσεων συναρμογής του σιδήρου έχει αναφερθεί ότι παρατηρούνται ισοδύναμες ενεργειακές θέσεις (Westre T.E. et. al. 1997) ενώ στην περίπτωση του τιτανίου, χαλκού και αλουμινίου παρατηρείται συστηματική μετατόπιση με την τετραεδρική κορυφή να μετατοπίζεται κατά περίπου 1eV στην περίπτωση του χαλκού (Yamamoto T. et. al. 2002).

Από τα μέγιστα των pre-edge K ακμών των μεταβατικών μετάλλων τα οποία έχουν τετραπολικό χαρακτήρα λαμβάνονται συνοπτικά οι ακόλουθες πληροφορίες:

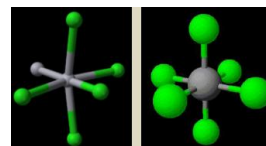
→ **Κανονικό οκτάεδρο (αριθμός συναρμογής 6):**

Κεντροσυμμετρία: καμία ανάμιξη p-d δεν επιτρέπεται, μόνο (αδύναμες) τετραπολικές μεταβάσεις, καθόλου ή πολύ χαμηλής έντασης μέγιστο πριν από την αιχμή απορρόφησης (pre-edge peak).



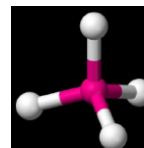
→ **Παραμορφωμένο οκτάεδρο (αριθμός συναρμογής 6):**

Σπασμένη κεντρο-συμμετρία: επιτρεπόμενη ανάμιξη p-d, διπολική μετάβαση στην αιχμή, μέτριας έντασης μέγιστο πριν από την αιχμή απορρόφησης (pre-edge peak).



→ **Κανονικό τετράεδρο (αριθμός συναρμογής 4):**

Όχι κεντροσυμμετρία: επιτρεπόμενη ανάμιξη p-d, διπολική μετάβαση στην αιχμή, υψηλής έντασης μέγιστο πριν από την αιχμή απορρόφησης (pre-edge peak).

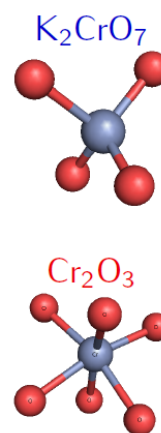
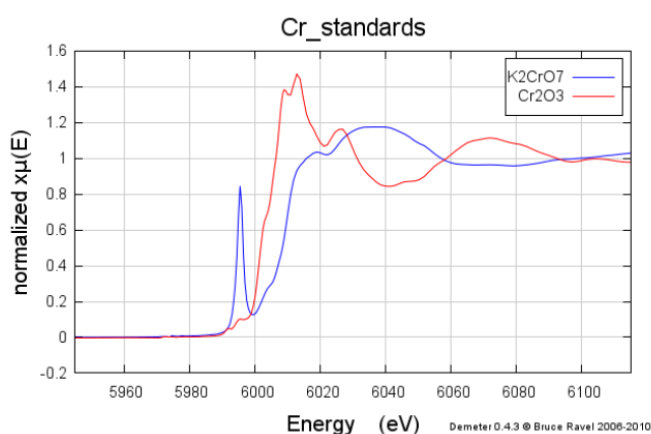


Καθώς ενισχύεται η ανάμιξη των 3d και 4f τροχιακών, αυξάνεται η μετάβαση 1s→3d, πράγμα που σημαίνει ότι μια τέτοια τάση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για την ανίχνευση των μοριακών γεωμετρικών ιδιοτήτων των θέσεων απορρόφησης. Καθώς αυξάνεται η μετάβαση 1s→3d, η γεωμετρία του σημείου απορρόφησης στρεβλώνει μακριά από μια κεντροσυμμετρική γεωμετρία.

Η κατάσταση μπορεί να είναι ακόμη πιο έντονη - όπως φαίνεται στην εικόνα 4.4.5 για τα οξείδια Cr^{3+} και Cr^{6+} . Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η K αιχμή του ^{24}Cr εντοπίζεται στα 5.989eV. Η μορφή του XANES φάσματος της K αιχμής του ^{24}Cr διαφοροποιείται ανάλογα με την τάξη

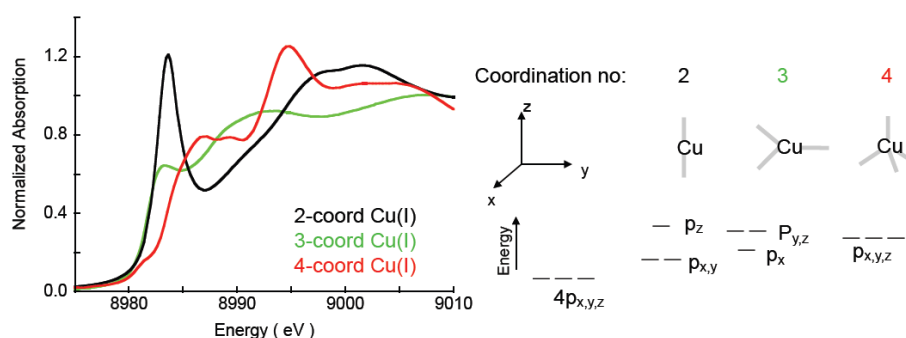
συναρμογής του στοιχείου, στο 4^{ης} τάξης εξασθενές $K_2Cr^{VI}O_7$ και στο 6^{ης} τάξης τρισθενές $Cr^{III}_2O_3$ (Bruce Ravel 2015). Το τρισθενές Cr είναι αδιάλυτο και μη τοξικό ενώ το εξασθενές Cr είναι εύκολα διαλυτό και εξαιρετικά τοξικό.

Για τα ιόντα με διαθέσιμες θέσεις ηλεκτρονίων στις ζώνες d (π.χ. Cr^{6+}), ο pd υβριδισμός μεταβάλλεται δραματικά ανάλογα με το περιβάλλον συναρμογής και είναι πολύ ισχυρότερη η υβριδοποίηση για την τετραεδρική συναρμογή παρά για την οκταεδρική. Δεδομένου ότι το φωτοηλεκτρόνιο που προέρχεται από τον 1s φλοιό πρέπει να έχει p συμμετρία, ο βαθμός επικάλυψης με τα τροχιακά d των ηλεκτρονίων κοντά στο επίπεδο Fermi μπορεί να μεταβάλει δραματικά τον αριθμό των διαθέσιμων καταστάσεων που μπορεί να καταλήξει το ηλεκτρόνιο, προκαλώντας σημαντικές αλλαγές στο φάσμα XANES. Για την περίπτωση του Cr^{6+} ο pd υβριδισμός επιφέρει μια πολύ καλά εντοπισμένη μοριακή τροχιακή κατάσταση, δίνοντας μια καλά καθορισμένη κυρίαρχη κορυφή κάτω από την κύρια αιχμή απορρόφησης, υποδεικνύοντας μια μετάβαση σε δέσμια ηλεκτρονιακή κατάσταση (Newville M. 2004). Έτσι η εμφάνιση μεγίστου υψηλής έτασης πριν από την αιχμή συνδέεται με την τετραεδρική δομή ενώ η εμφάνιση ασθενούς και διπλού μεγίστου πριν από την αιχμή σχετίζεται με παραμορφωμένο οκτάεδρο. Επομένως είναι πολύ εύκολο να διακριθεί το τοξικό Cr από το μη τοξικό Cr σε μια μέτρηση XANES.



Εικόνα 4.4.5: XANES φάσματα της K αιχμής του ^{24}Cr σε οξείδια των Cr^{3+} και Cr^{6+} . Η ισχυρή κορυφή πριν από την αιχμή (pre-edge peak) στο φάσμα του Cr^{6+} είναι συνέπεια της τετραεδρικής συμμετρίας που προκαλείται από την σημαντική επικάλυψη των κενών d τροχιακών σε σχέση με τις p καταστάσεις που φυσιολογικά πρέπει να εποικίσει το φωτοηλεκτρόνιο (Newville M. 2004).

Ανάλογα συμπεράσματα σχετικά με τη συναρμογή λαμβάνονται και στην περίπτωση του ^{29}Cu σε συστήματα με διαφορετική τάξη συναρμογής (εικόνα 4.4.6) από τη μελέτη των κορυφών μετά από την αιχμή απορρόφησης. Βιβλιογραφικά η K αιχμή του ^{29}Cu αναφέρεται στα 8.979eV.



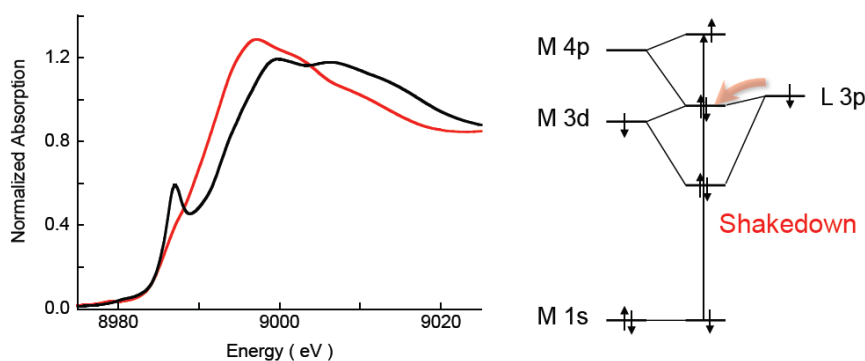
Εικόνα 4.4.6: Εξάρτηση των κορυφών μετά από την αιχμή απορρόφησης από την τάξη συναρμογής/γεωμετρία του στοιχείου (Kau L. et. al. 1987).

Η ένταση της κορυφής πριν από την αιχμή είναι ανάλογη της απόκλισης από την κεντροσυμμετρία και ανάλογη της ανάμειξης των 3d-4p καταστάσεων. Δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση της pre-edge κορυφής τόσο μεγαλύτερη είναι η αλληλεπικάλυψη των 3d-4p καταστάσεων και αντίστροφα ασθενής pre-edge σημαίνει απουσία αλληλεπικάλυψης των των 3d-4p καταστάσεων. Επίσης η ένταση της κορυφής πριν από την αιχμή απορρόφησης εξαρτάται από: α) την κατάσταση του spin, β) την κατάσταση της οξείδωσης γ) το διαχωρισμό του πεδίου του συναρμοτή και δ) άλλα πολλαπλά φαινόμενα (Penner-Hahn J. et. al., 1982).

Συσχέτιση της XANES με την ομοιοπολικότητα (covalency) του στοιχείου:

Από τα XANES φάσματα μπορούν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με το βαθμό ομοιοπολικότητας του στοιχείου. Η ενέργεια και η ένταση της αιχμής απορρόφησης μπορούν να συσχετιστούν με την αλληλεπικάλυψη μετάλλου-συναρμοτή χρησιμοποιώντας το μοντέλο διαμόρφωσης της αλληλεπίδρασης σθένους-δεσμού (Valence Bond Configuration Interaction, VBCI). Το μοντέλο αυτό παρέχει μια συνεκτική εξήγηση για όλα τα φασματοσκοπικά φαινόμενα όσον αφορά την περιγραφή του δεσμού σθένους (valence-bond, V-B), η οποία σε μια βασική προσέγγιση αναφέρεται στα υψηλότερα κατειλημμένα τροχιακά (Highest Occupied Orbitals, HOMOs) του μετάλλου και του συναρμοτή. Από τις διάφορες διαμορφώσεις εντός αυτού του ενεργού χώρου μπορούν να σχηματιστούν θεμελιώδεις καταστάσεις, να γίνει μεταφορά φορτίου μεταξύ μετάλλου και συναρμοτή αλλά και μεταφορά φορτίου μέταλλου-μέταλλου (Metal-Metal CT, MMCT) οι οποίες αλληλεπιδρούν με έναν αριθμό ενσωματωμένων ηλεκτρονίων λόγω μεταφοράς-συνεισφοράς (δηλαδή ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις) (Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology, book).

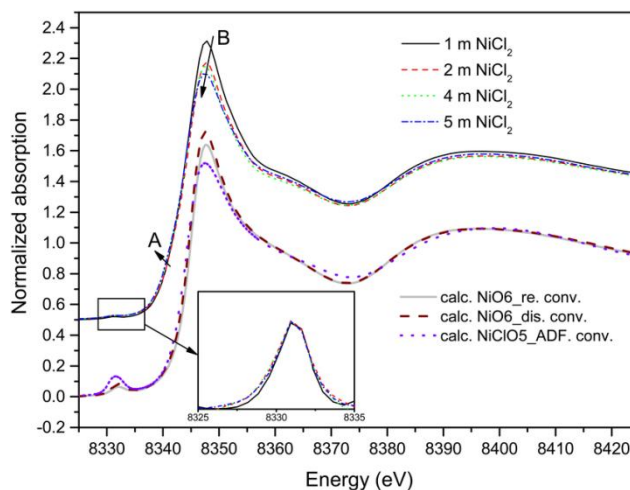
Στην εικόνα 4.4.7 φαίνεται ότι η ενέργεια και η ένταση του μεγίστου μετά από την K αιχμή των μετάλλων στα XANES φάσματα μπορούν να συσχετιστούν με την επικάλυψη των τροχιακών μετάλλου και συναρμοτή χρησιμοποιώντας το μοντέλο VBCI. Για συγκρίσιμα συστήματα ισχύει ότι: η ένταση είναι \propto ομοιοπολικότητα και ότι η ενέργεια είναι ανάλογη $\propto 1/\text{ομοιοπολικότητα}$.



Εικόνα 4.4.7: Ο βαθμός ομοιοπλοκότητας επηρεάζει το σχήμα και την ενέργεια της K αιχμής των μετάλλων στα φάσματα XANES (DuBois J. et. al. 2000).

Συσχέτιση της XANES με τη συγκέντρωση του στοιχείου:

Προκειμένου να γίνει ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης ενός χημικού στοιχείου είναι αναγκαία η χρήση τυποποιημένων δειγμάτων αναφοράς γνωστής συγκέντρωσης. Η διαφορετική συγκέντρωση του χημικού στοιχείου επηρεάζει την ένταση της απορρόφησης (εικόνα 4.4.8).

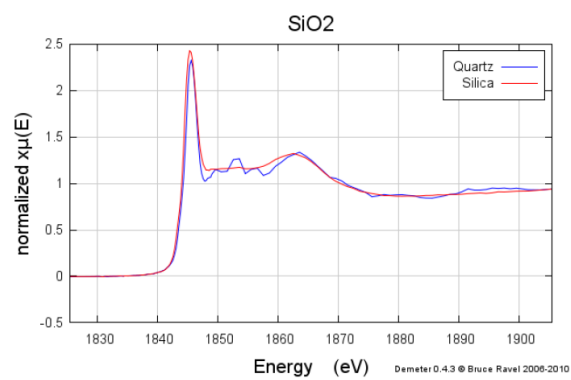


Εικόνα 4.4.8: Κανονικοποιημένα XANES φάσματα της K αιχμής απορρόφησης του Ni σε σύμπλοκα νικελίου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης (λεπτές γραμμές). Εξάρτηση της έντασης της “λευκής γραμμής” από τη συγκέντρωση του υπό μελέτη στοιχείου.

Στο διάγραμμα της εικόνας 4.4.8 εικονίζεται η K αιχμή απορρόφησης του Ni στην ίδια ένωση αλλά σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (από 1ml έως 5ml). Από το γράφημα φαίνεται η εξάρτηση της έντασης της “λευκής γραμμής” από τη συγκέντρωση του υπό μελέτη στοιχείου. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του υπό μελέτη στοιχείου στο δείγμα τόσο μειώνεται η ένταση της απορρόφησης στα XANES φάσματα (Zhang N. et. al. 2015).

Συσχέτιση της XANES με την κρυσταλλικότητα του στοιχείου:

Το SiO₂ βρίσκεται σε δύο μορφές υπό κανονικές συνθήκες: κρυσταλλικό (ο ορυκτός χαλαζίας) και ο άμορφος (κοινό γυαλί). Και πάλι, αυτές οι δύο μορφές διακρίνονται εύκολα με μια μέτρηση XANES (Bruce Ravel, 2015) (εικόνα 4.4.9).



Εικόνα 4.4.9: Εξάρτηση της μορφής του XANES φάσματος από την κρυσταλλικότητα ή μη του SiO_2 .

4.5 Επεξεργασία δεδομένων με βάση τη βιβλιογραφία

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι ανάλυσης των δεδομένων XAS και είναι διαθέσιμος ένας μεγάλος αριθμός από κώδικες και προγράμματα. Γενικά, τα δεδομένα από την περιοχή XANES και EXAFS αναλύονται χωριστά. Αυτό οφείλεται εν μέρει στις διαφορετικές πληροφορίες που περιέχονται σε αμφότερες τις φασματικές περιοχές και εν μέρει στο γεγονός ότι η θεωρητική μοντελοποίηση για την XANES δεν είναι ακόμη τόσο προηγμένη όσο είναι για την EXAFS. Παρά την πρόοδο που σημειώθηκε τα τελευταία χρόνια, ο ταυτόχρονος υπολογισμός της λεπτής υφής και στις δύο περιοχές δεν είναι ακόμα ικανοποιητικός στην πράξη, επιβάλλοντας έτσι μια χωριστή ανάλυση.

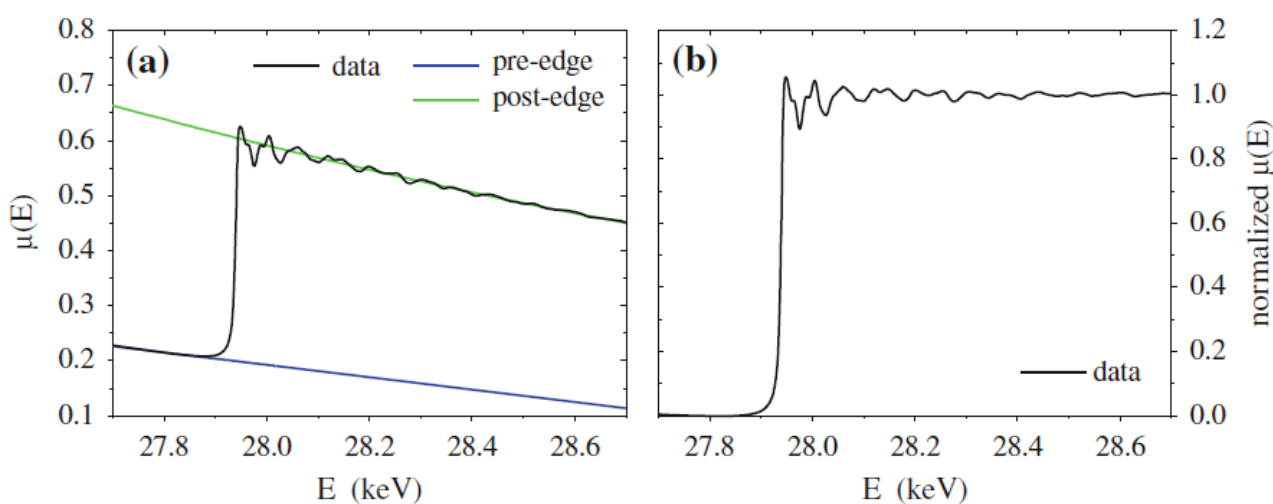
Ωστόσο ένα σημαντικό σημείο κοινό για αμφότερες τις φασματικές περιοχές είναι η βαθμονόμηση της ενεργειακής κλίμακας και η ευθυγράμμιση των διαφορετικών φασμάτων. Ο μονοχρωμάτωρας της δέσμης βαθμονομείται με ένα γνωστό δείγμα αναφοράς, συχνά με ένα λεπτό μεταλλικό φύλλο, σε κάθε αιχμή απορρόφησης. Στην ιδανική περίπτωση, αυτό το δείγμα αναφοράς μετράται στη ταυτόχρονα με κάθε υπό μελέτη δείγμα. Στη μελέτη της διαπερατότητας αυτό μπορεί να επιτευχθεί εύκολα τοποθετώντας το δείγμα αναφοράς μεταξύ του δεύτερου και του τρίτου θαλάμου ιόντων που ανιχνεύει την προσπίπτουσα ένταση των ακτίνων X και την εξερχόμενη ένταση από το δείγμα αναφοράς, αντίστοιχα. Αυτά τα φάσματα αναφοράς μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για να ευθυγραμμιστούν οι κλίμακες ενέργειας των υπό μελέτη δειγμάτων. Στη μελέτη του φθορισμού αυτή η προσέγγιση συχνά δεν είναι εφικτή λόγω ενός παχύ απορροφητικού υποστρώματος του δείγματος. Επομένως, είναι σημαντικό να ελεγχθεί η σταθερότητα στη βαθμονόμησης της ενέργειας σε κατάλληλα διαστήματα. Η σωστή ευθυγράμμιση των δειγμάτων είναι καθοριστική για τον προσδιορισμό των μετατοπίσεων των ακμών στην περιοχή της XANES και για τον προσδιορισμό του μήκους των δεσμών στην περιοχή της EXAFS. Επιπλέον, το πάχος και τα φαινόμενα "αυτο-απορρόφησης" αλλοιώνουν το πλάτος της λεπτής υφής και τέτοια προβλήματα πρέπει να αποφεύγονται ή να διορθώνονται για μια ουσιαστική και αξιόπιστη ανάλυση.

4.5.1 Επεξεργασία δεδομένων XANES

Η αιχμή απορρόφησης αποτελείται συχνά από έντονες κορυφές απορρόφησης (λευκές γραμμές, white lines) και από πολύ μικρότερες κορυφές που υπάρχουν στο φάσμα πριν από την κύρια αιχμή απορρόφησης (pre-edge features) (Bunker G. 2010). Η λευκή γραμμή προκύπτει από ισχυρές μεταβάσεις σε τελικές καταστάσεις που περιορίζονται στη γειτονική περιοχή του αρχικού απορροφητικού ατόμου. Αυτές μπορεί να είναι μερικώς γεμάτες ή άδειες δέσμιες καταστάσεις, με ευαισθησία στη χημική σύνδεση και την κατάσταση οξείδωσης του ατόμου, ή καταστάσεις στο συνεχές χαμηλής ενέργειας που περιορίζονται από την ισχυρή πολλαπλή σκέδαση, με ευαισθησία στην τρισδιάστατη δομή που περιβάλλει τον άτομο. Οι μικρότερες κορυφές που υπάρχουν στο φάσμα πριν από την κύρια αιχμή απορρόφησης (pre-edge features) τυπικά λαμβάνονται ως ένδειξη σπασμένης συμμετρίας αναστροφής (broken inversion symmetry) και έτσι παρέχουν δομικές πληροφορίες. Μικρές μετατοπίσεις ενέργειας της αιχμής απορρόφησης μπορεί να προκληθούν από τη μεταφορά φορτίου μεταξύ του ατόμου που απορροφά τις ακτίνες X και των γειτονικών ατόμων. Οι πιο έντονες μετατοπίσεις μπορούν να προκύψουν από αλλαγές στα μήκη των χημικών δεσμών με τα πιο κοντινά γειτονικά άτομα (Bunker G. 2010).

Το πρώτο βήμα στην ανάλυση XANES είναι η κανονικοποίηση των φασμάτων (Kelly S.D. et al. 2008). Για το σκοπό αυτό, το φάσμα στην ενεργειακή περιοχή κάτω από την αιχμή απορρόφησης

προσεγγίζεται από μία γραμμική συνάρτηση πριν από την αιχμή (pre-edge line) όπως φαίνεται στην εικόνα 5.5.1.1a. Το φάσμα πολύ πάνω από την αιχμή απορρόφησης (post-edge line) τυπικά προσεγγίζεται από μια τετάρτου βαθμού συνάρτηση. Στη συνέχεια λαμβάνεται το βήμα της αιχμής $\Delta\mu_0$ (edge step) ως η διαφορά μεταξύ των γραμμών μετά την αιχμή και πριν την αιχμή για ενέργεια που αντιστοιχεί ακριβώς πάνω στην αιχμή απορρόφησης E_0 . Στη συνέχεια προκύπτει ένα κανονικοποιημένο φάσμα XANES όπως φαίνεται στην εικόνα 4.4.1.1b αφαιρώντας τη γραμμή πριν από την αιχμή από τα μετρηθέντα φάσματα σε ολόκληρη την ενεργειακή περιοχή, διαιρώντας με το ύψος του βήματος στην αιχμή απορρόφησης (edge step, $\Delta\mu_0$) και ισοπεδώνοντας τα φάσματα (flattening the spectra) πάνω από το κατώφλι. Το προκύπτον κανονικοποιημένο φάσμα ξεκινάει από το μηδέν, έχει ύψος βαθμίδας περίπου ίσο με τη μονάδα και ταλαντεύεται γύρω από αυτή την τιμή για ενέργειες άνω της E_0 . Η κανονικοποίηση έτσι αφαιρεί τα φαινόμενα που σχετίζονται με το πάχος και τη συγκέντρωση του δείγματος και επιτρέπει την άμεση σύγκριση διαφορετικών δειγμάτων και μετρήσεων.



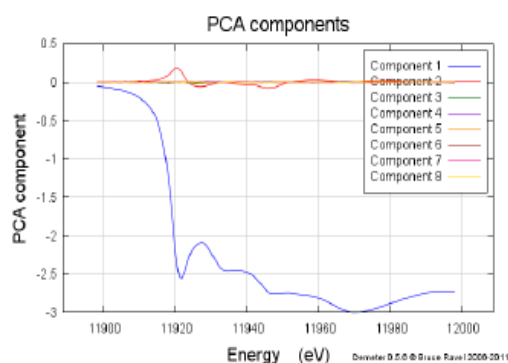
Εικόνα 4.4.1.1: (a) Τα μη επεξεργασμένα δεδομένα $\mu(E)$ της K αιχμής του ^{49}In στον InP κρύσταλλο μαζί με τις προσαρμοσμένες συναρτήσεις πριν και μετά την αιχμή. (b) Κανονικοποιημένο φάσμα $\mu(E)$ του (a).

Η σύγκριση των φασμάτων των δειγμάτων ενδιαφέροντος με αυτά των γνωστών προτύπων δειγμάτων δίνει ήδη κάποια ποιοτική αξιολόγηση του χημικού και δομικού περιβάλλοντος του ατόμου που απορροφά, υπό την προϋπόθεση ότι τα φάσματα των προτύπων είναι αρκετά διαφορετικά μεταξύ τους. Υπάρχουν διάφορα εργαλεία επεξεργασίας των φασμάτων XANES και τα οποία παρουσιάζονται συνοπτικά στη συνέχεια.

PCA (Principal Component Analysis)

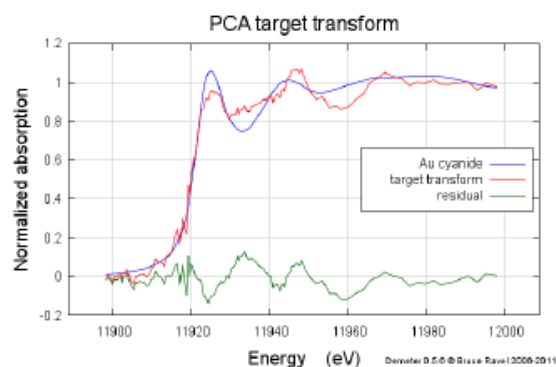
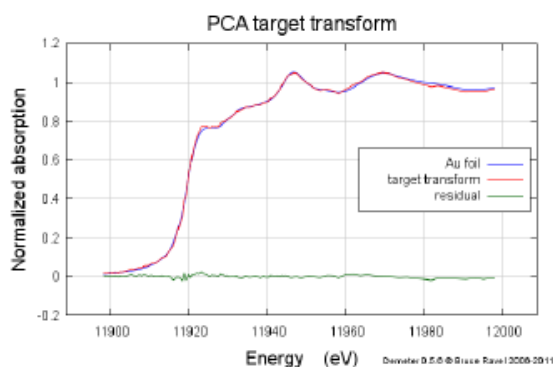
Η ανάλυση κύριων συστατικών (Principal Component Analysis, PCA) χρησιμοποιείται συνήθως ως το πρώτο στάδιο ανάλυσης και υπολογίζει τον αριθμό των διαφορετικών συστατικών που υπάρχουν σε μια σειρά από φάσματα βασιζόμενη στη γραμμική άλγεβρα (κάθε φάσμα αντιπροσωπεύεται ως διάνυσμα). Ένα σύνολο συναφών δειγμάτων με εκείνο που μελετάται αναλύεται από την άποψη των βασικών συστατικών που υπάρχουν σε αυτά τα δείγματα (εικόνα 4.4.1.3). Ο αριθμός των συνιστωσών που αντιπροσωπεύονται στο σύνολο σχετίζεται με τον αριθμό

των στατιστικά σημαντικών συνιστωσών του φάσματος που όμως δεν αντιστοιχούν σε χημικά είδη με κάποια φυσική σημασία. Ωστόσο, η ερμηνεία των αποτελεσμάτων μπορεί να είναι δύσκολη, δεδομένου ότι τα βασικά συστατικά είναι στατιστικές αφαιρέσεις και δεν αντιπροσωπεύουν φυσικά πρότυπα (Kelly S.D. et. al. 2008). Στόχος είναι να βρεθεί ένας αριθμός στοιχείων που μπορούν να αναπαραγάγουν τα πειραματικά φάσματα στα όρια του πειραματικού (στατιστικού) σφάλματος. Δεν γίνονται προκαταρκτικές εκτιμήσεις σχετικά με τον αριθμό και τον τύπο των συνιστωσών (Beauchemin S. et. al. 2002).



Εικόνα 4.4.1.3: Τα φάσματα πρότυπων δειγμάτων σπάνε σε ένα σύνολο συνιστωσών χωρίς ωστόσο αυτές να έχουν κάποιο φυσικό νόημα (Bruce Ravel, 2015).

Τα συστατικά-συνιστώσες μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για να κατασκευαστεί ένα φάσμα και να διερευνηθεί αν αυτό το φάσμα προσομοιάζει σε κάποιο άγνωστο δείγμα που μελετάται.



Εικόνα 4.4.1.4: Τα άγνωστα δείγματα ανακατασκευάζονται από τις συνιστώσες και ελέγχεται η προσομοίωσή τους με τα πειραματικά μετρηθέντα φάσματα (Bruce Ravel, 2015).

LCF (Linear Combination Fitting)

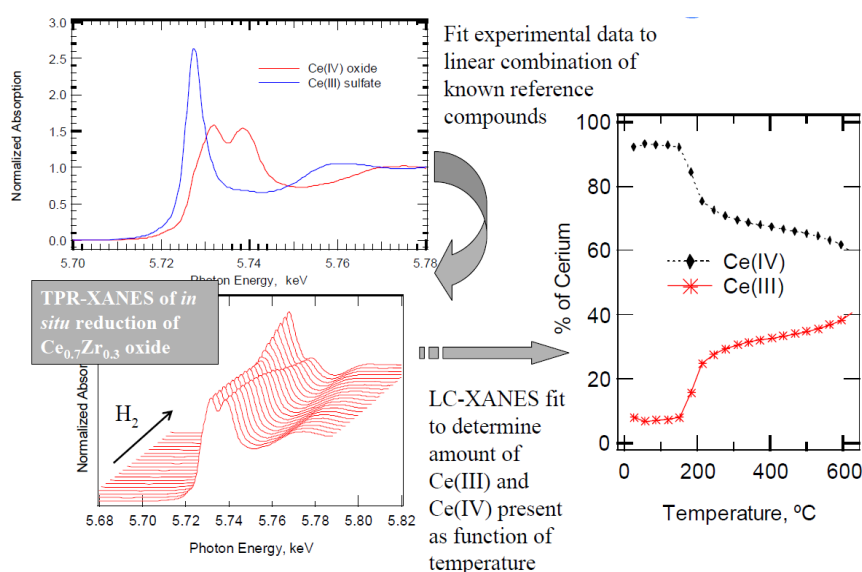
Η προσομείωση με γραμμικό συνδυασμό (Linear Combination Fitting, LCF) επιτρέπει την ποσοτικοποίηση μιας χημικής ουσίας σε μείγμα πολλών συστατικών μέσω της προσομείωσης του XANES φάσματος του δείγματος που μελετάται με ένα γραμμικό συνδυασμό φασμάτων πρότυπων δειγμάτων. Η βασική αρχή του LCF είναι ότι το φάσμα από ένα άγνωστο δείγμα μπορεί να μοντελοποιηθεί ως μια γραμμική υπέρθεση των φασμάτων δύο ή περισσότερων γνωστών πρότυπων

δειγμάτων. Αποτελεί μια απλή μέθοδο, εύκολη στην εφαρμογή η οποία όμως απαιτεί την ύπαρξη φασμάτων καλής ποιότητας των ενώσεων αναφοράς που συλλέγονται υπό παρόμοιες συνθήκες των οποίων η ευθυγράμμιση στην ενέργεια είναι κρίσιμης σημασίας παράμετρος.

Το φάσμα του υπό εξέταση δείγματος μοντελοποιείται με τη στάθμιση (weighting) του φάσματος κάθε γνωστού προτύπου i με έναν συντελεστή f_i και την άθροιση αυτών των όρων:

$$\mu_{\text{calc}} = \sum f_i \mu_i$$

Οι συντελεστές f_i αντιπροσωπεύουν το κλάσμα με το οποίο κάθε πρότυπο υπάρχει στο δείγμα. Οι συντελεστές f_i αντιπροσωπεύουν το κλάσμα (ή % ποσοστό) με το οποίο κάθε πρότυπο υπάρχει στο δείγμα και λαμβάνεται με ελαχιστοποίηση της διαφοράς μεταξύ του υπολογιζόμενου και του μετρούμενου φάσματος. Στην ιδανική περίπτωση, θα πρέπει οι συντελεστές f_i να αθροίζονται στη μονάδα. Στην εικόνα 4.4.1.2 αναπαριστάται σχηματικά αυτή η διαδικασία.



APS XAFS School, Aug 4-8, 2008

Page 44

Εικόνα 4.4.1.2: Σχηματική αναπαράσταση του Linear Combination Fitting (Bruce Ravel, 2015)

Χρησιμοποιείται ένας αλγόριθμος ελαχίστων τετραγώνων για να βελτιωθεί η προσομείωση του αθροίσματος ενός δεδομένου αριθμού φασμάτων αναφοράς στο πειραματικό φάσμα.

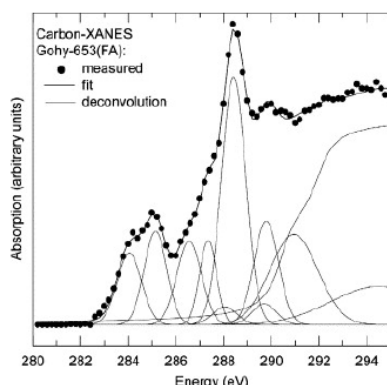
Η προσομείωση του γραμμικού συνδυασμού, LCF, λειτουργεί καλά αν ο αριθμός των πιθανών χημικών και δομικών περιβαλλόντων για το απορροφητικό άτομο στο δείγμα και συνεπώς ο αριθμός των προτύπων είναι μικρός και εάν τα φάσματα αυτών των προτύπων παρουσιάζουν μοναδικά χαρακτηριστικά που επιτρέπουν τη διαφοροποίηση μεταξύ τους.

PF (Peak Fitting)

Η βασική αρχή του PF είναι ότι ένα φάσμα μπορεί να προσομοιωθεί με ένα σύνολο συναρτήσεων. Χαρακτηριστικές «δομές» στο φάσμα όπως οι λευκές γραμμές ή τα χαρακτηριστικά πριν από την αιχμή μπορούν να ποσοτικοποιηθούν με διαδικασίες προσαρμογής της κορυφής (peak fitting).

Για το σκοπό αυτό, η αιχμή απορρόφησης μοντελοποιείται τυπικά με μια συνάρτηση βήματος-step function (π.χ. arctangent συνάρτηση), ενώ οι κορυφές μοντελοποιούνται με Lorentzian

συναρτήσεις και/ή με μια Gaussian συνάρτηση ή με συνδυασμό αυτών (συνάρτηση Voigt) (Bunker G. 2010).



Εικόνα 4.4.1.5: Προσομοίωση των μεγίστων στο XANES φάσμα με ένα σύνολο Γκαουσιανών συναρτήσεων (Bruce Ravel, 2015)

Μια τέτοια ανάλυση θα μπορούσε να αποδώσει την ποσοτικοποίηση της μεταβολής χαρακτηριστικών των XANES φασμάτων που σχετίζονται με τη χημική κατάσταση του υπό μελέτη στοιχείου αλλά και από τη γεωμετρία και τη συναρμογή του. Έτσι μπορεί να ποσοτικοποιηθεί η μετατόπιση του κέντρου των χρησιμοποιούμενων στην προσομείωση συναρτήσεων, το ύψος τους, το εύρος τους, το ολοκλήρωμα κάτω από την καμπύλη κ.α. Έτσι για παράδειγμα έχει επιτευχθεί ποσοτικοποίηση της μεταφοράς φορτίου από την ένταση των «λευκών γραμμών» που αποδίδεται σε μεταβάσεις σε τελικές καταστάσεις έντονα εντοπισμένες στο άτομο που απορροφά (Kumar Shalla (Ed.) 2016, Kelly S.D. et. al. 2008).

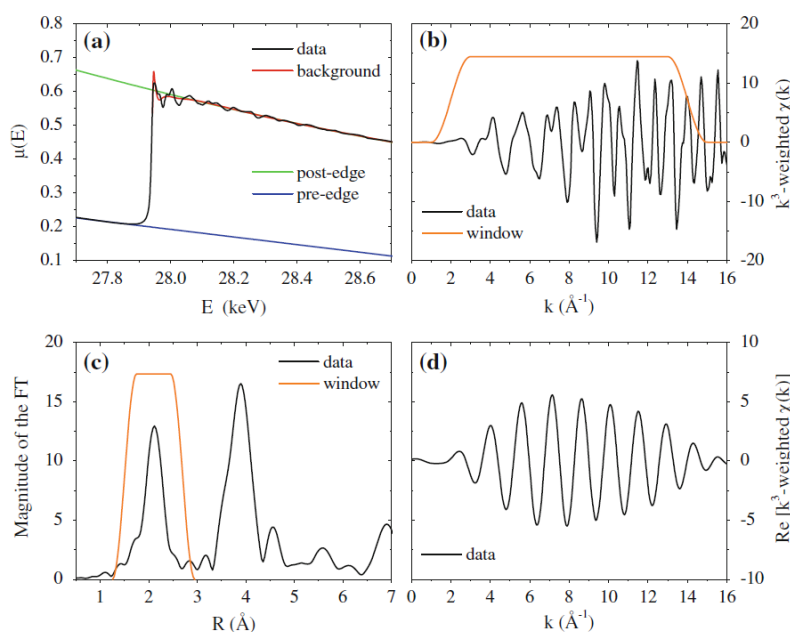
Με την πρόοδο στη θεωρία της XAS και τη βελτίωση των αριθμητικών κωδίκων, η σύγκριση των υπολογισμένων και των μετρηθέντων φασμάτων αποκτά όλο και μεγαλύτερη σημασία ως αναλυτικό εργαλείο. Επί του παρόντος, ο στόχος είναι κυρίως να βελτιωθούν οι παράμετροι του χημικού και δομικού περιβάλλοντος του αρχικού ατόμου. Ωστόσο ο χαρακτηρισμός δειγμάτων πολλαπλών συστατικών με βάση θεωρητικούς υπολογισμούς μπορεί να γίνει εφικτός στο μέλλον.

4.5.2 Επεξεργασία δεδομένων EXAFS

Το πρώτο βήμα στην ανάλυση της EXAFS είναι η απομόνωση της λεπτής δομής $\chi(k)$ από το υπόβαθρο απορρόφησης (Kelly S.D. et. al. 2008). Για το σκοπό αυτό, το φάσμα προσαρμόζεται με μια pre-edge και με μια post-edge γραμμή, όπως περιγράφηκε ήδη στην ενότητα 5.3.1. Η γραμμή πριν από την αιχμή αφαιρείται και πάλι από το φάσμα σε ολόκληρη την ενεργειακή περιοχή. Η απορρόφηση του υποβάθρου $\mu_0(E)$ στη συνέχεια τυπικά προσεγγίζεται με μια συνάρτηση spline που προσομοιώνει τη γραμμή μετά την αιχμή σε ενέργειες πολύ πέρα από την αιχμή απορρόφησης όπως φαίνεται στην εικόνα 5.3.2.1a. Η διαφορά μεταξύ του συντελεστή απορρόφησης $\mu(E)$ και του υποβάθρου $\mu_0(E)$ κανονικοποιείται σε σχέση με το ύψος του βήματος $\Delta\mu_0$ που δίνει τη λεπτή υφή $\chi(E)$. Για να μετατραπεί η ενέργεια E σε κυματάρημο του φωτοηλεκτρονίου $k = \sqrt{2m_e(E - E_0)/\hbar^2}$, απαιτείται η ενέργεια κατωφλίου E_0 . Πειραματικά, το E_0 τυπικά λαμβάνεται ως το μέγιστο της

παραγώγου του $\mu(E)$ σε σχέση με το E ή ως η ενέργεια που αντιστοιχεί στο μισό του ύψους του βήματος, $\Delta\mu_0$ (Bunker G. 2010). Αυτή η επιλογή είναι κάπως αυθαίρετη και η επιλεγείσα τιμή του E_0 μπορεί να μην είναι ίδια με το πραγματικό όριο απορρόφησης. Ωστόσο, αυτό δεν αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για την ανάλυση, εφ' όσον η E_0 επιλέγεται με συνέπεια για όλα τα υπό έρευνα δείγματα (βλ. παρακάτω). Η εικόνα 5.3.2.1b απεικονίζει το $\chi(k)$ που προέκυψε από τα δεδομένα που εμφανίζονται στην εικόνα 5.3.2.1a πολλαπλασιασμένα με k^3 για να αναδειχθούν περισσότερο τα δεδομένα σε υψηλότερες τιμές του k . Ανάλογα με το δείγμα και το ζεύγος ατόμων απορροφητή-οπισθοσκεδαστή, μπορούν να επιλεγούν διαφορετικά βάρη για το k .

Το επόμενο βήμα είναι συνήθως ο μετασχηματισμός Fourier των δεδομένων στο χώρο R (Bunker G. 2010, Kelly S.D. et. al. 2008). Ο μετασχηματισμός Fourier (Fourier Transformation, FT) του EXAFS φάσματος παρέχει ένα μέσο απεικόνισης των συνεισφορών από διαφορετικά κέντρα σκέδασης και χρησιμοποιείται συχνά κατά την ανάλυση. Το όφελος μιας τέτοιας διαδικασίας παρουσιάστηκε αρχικά από τους Sayers et al. (Sayers D.E. et. al. 1971). Όταν μετασχηματίζουμε σε Fourier, διαφορετικές συνεισφορές σκέδασης με μεγάλη διαφορά στο R_j και μικρές τιμές για το σ_j^2 παράγουν καλά διαχωρισμένες κορυφές με πλάτη περίπου αναλογικά προς το N_j/σ_j . Ωστόσο, καθώς το $\lambda(k)$, $|f_j(k)|$ και το $\delta_j(k)$ είναι πολύπλοκες συναρτήσεις του k , ο FT της EXAFS δεν μπορεί να εκφραστεί σε μια απλή αναλυτική μορφή και μπορεί να διαφέρει σημαντικά από τη συνάρτηση της ακτινικής κατανομής (Koningsberger D.C. et. al. 1988). Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικά k -βάρη και συνήθως εφαρμόζεται μια λεία συνάρτηση τύπου παραθύρου για να ληφθεί υπόψη το πεπερασμένο εύρος δεδομένων. Παρ' όλα αυτά, τα αποτελέσματα της EXAFS τυπικά παρουσιάζονται ως το μέγεθος του FT λόγω του επεξηγηματικού χαρακτήρα μιας τέτοιας γραφικής παράστασης. Στην εικόνα 5.3.2.1b φαίνεται μια συνάρτηση “παραθύρου” του τύπου Hanning και στην εικόνα 5.3.4.1c απεικονίζεται το μέγεθος του προκύπτοντος FT. Κατόπιν τούτου, γίνονται άμεσα εμφανείς ευδιάκριτες κορυφές λόγω διαφορετικών συνεισφορών σκέδασης. Η πρώτη κορυφή που αντιστοιχεί στη σκέδαση της κυματοσυνάρτησης του φωτοηλεκτρονίου στα πρώτα πλησιέστερα γειτονικά άτομα, είναι συνήθως καλά απομονωμένη. Αντιθέτως, οι συνεισφορές σκέδασης από ανώτερους φλοιούς συχνά αλληλεπικαλύπτονται και μπορεί να προκύψει μια περίπλοκη κορυφή. Επιπλέον, πρέπει να θυμόμαστε ότι το FT είναι μια σύνθετη συνάρτηση και τόσο το πραγματικό όσο και το φανταστικό μέρος της συνάρτησης πρέπει να ληφθούν υπόψη για την πλήρη εξαγωγή των πληροφοριών.



Εικόνα 5.3.2.1: (a) Τα μη επεξεργασμένα δεδομένα $\mu(E)$ της K αιχμής του In στον InP κρύσταλλο μαζί με τις μαζί με τις προσαρμοσμένες γραμμές πριν και μετά την αιχμή, (b) Το $\chi(k)$ πολλαπλασιασμένο με k^3 που λαμβάνεται μετά την απομάκρυνση του υποβάθρου και τη μετατροπή της κλίμακας από τιμές ενέργειας τιμές κυματαρίθμου των φωτοηλεκτρονίων, (c) Το μέγεθος του μετασχηματισμού Fourier (FT) που λαμβάνεται χρησιμοποιώντας το ομαλό “παράθυρο” Hanning για τα δεδομένα του (b). (d) Πραγματικό μέρος ενός επόμενου FT των δεδομένων που απεικονίζονται στο (c) επιλέγοντας την πρώτη πλησιέστερη κορυφή σκέδασης από γειτονικό άτομο.

Η εικόνα 5.3.2.1c δείχνει ένα “παράθυρο” Hanning επιλέγοντας μόνο την πρώτη πλησιέστερη κορυφή σκέδασης του κοντινότερου γείτονα. Το πραγματικό μέρος των προκύπτοντων οπίσθιο-μετασχηματισμένων φασμάτων k για δεύτερη φορά απεικονίζεται στην εικόνα 5.3.2.1d.

4.6 Εφαρμογές της XANES στη μελέτη υλικών

Υπάρχει μια αυξανόμενη ανάγκη μελέτης της δομής υλικών προς την κατεύθυνση της ανίχνευσης και ανάλυσης ιχνοστοιχείων σε επίπεδα χαμηλότερα από ένα μέρος ανά εκατομμύριο κατά βάρος αλλά και της συμπεριφοράς αυτών σε μεγέθη νανοκλίμακας, σχεδόν σε κάθε επιστημονικό πεδίο.

Συνήθως, η δυνατότητα ταυτόχρονης μελέτης πολλών στοιχείων είναι απαιτητική, ενώ η ελάττωση των ορίων ανίχνευσης για πολλά στοιχεία και η ποσοτικοποίησή τους σε μικρές συγκεντρώσεις δύσκολη. Η κατεύθυνση επίλυσης των προαναφερθέντων δυσκολιών ενισχύεται τα τελευταία χρόνια με τη χρήση της XAFS στην ανάλυση υγρών και στερεών δειγμάτων σε πολλά πεδία (Dalipi R. et. al. 2017, Gallardo H. et. al. 2016, Streli C. et. al. 2006, Margui E. et. al. 2010).

Η XANES μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε κρυστάλλους όσο και σε άμορφα συστήματα, γυαλιά, μεμβράνες, διαλύματα, υγρά, μεταλλοπρωτεΐνες και ακόμη μοριακά αέρια. Αυτή η ευελιξία επιτρέπει τη χρήση της σε μια μεγάλη ποικιλία επιστημονικών κλάδων (Gaur A. et. al. 2011b).

Η μεγάλη ισχύς της μεθόδου απορρέει από την στοιχειακή ειδικότητά της. Η XANES επιτρέπει την λήψη σήματος από μια μονοστρωματική επιφάνεια ή ακόμη και από ένα απλά

ελαφρώς καλυμμένο υπόστρωμα παρουσία ενός σήματος υποβάθρου και είναι ειδική ως προς το στοιχείο που μας ενδιαφέρει.

Η XANES γνώρισε μεγάλη αποδοχή και ώθηση με τη χρήση ακτινοβολίας σύγχροτρον (synchrotron radiation, SR) ως πηγή διέγερσης. Η χρήση ακτινοβολίας σύγχροτρον μπορεί να παράσχει, με υψηλή ευαισθησία, χωρικά στοιχειακές πληροφορίες μέχρι την κλίμακα του nanometer (Streltsov *et al.* 2008). Σε συνδυασμό με τις τεχνικές φασματοσκοπίας λεπτής υφής απορρόφησης/εκπομπής των ακτίνων X, η ακτινοβολία σύγχροτρον μπορεί επίσης να παρέχει εξειδικευμένες χημικές πληροφορίες, οι οποίες είναι πολύτιμες σε πολλές μελέτες περιβαλλοντικών, βιολογικών επιστημών αλλά και της επιστήμης των υλικών (Sarret *et al.* 2009, Meirer *et al.* 2010, Fittschen *et al.* 2011).

Στη συνέχεια παρουσιάζεται επιλεκτικά και συνοπτικά η εφαρμογή της XAFS στους τομείς της χημείας, της κατάλυσης και των νανοϋλικών με βάση τα δεδομένα της βιβλιογραφίας.

(α) Εφαρμογή της XAFS στη Χημεία

Οι παλαιότερες μελέτες από την εφαρμογή της XAS στη χημεία είναι από τους Shrivastava *et al.* 1973 και Nigam 1981. Η εξάρτηση της θέσης της αιχμής απορρόφησης E_0 από την κατάσταση οξείδωσης του υπό μελέτη στοιχείου έχει τεκμηριωθεί σε πολλές εργασίες (Shrivastava *et al.* 1973, Nigam 1981, Kallithrakas-Kontos *N.* 1996). Η μελέτη της εξάρτησης αυτής έχει επεκταθεί και στη μελέτη συστημάτων που περιλαμβάνουν στοιχεία με μικτό σθένος στα οποία καταγράφηκαν δύο ξεχωριστές ακμές που αφορούν την παρουσία του στοιχείου σε δύο διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις (Nigam *et al.* 1971a και 1978). Ωστόσο αρκετοί ερευνητές έχουν επισημάνει ότι ένα πιο αξιόπιστο κριτήριο για τη σωστή αντιστοίχιση της κατάστασης οξείδωσης θα ήταν η σχετική ενέργεια της κύριας κορυφής αντί της αιχμής (Nigam *et al.* 1971c).

Η XANES χρησιμοποιήθηκε από τους Giorgetti *M. et al.* 2009 στην ανίχνευση της τοπικής δομής συμπλοκών Cu(I) που περιείχαν σκορπιονικούς συναρμοτές. Ο Cu βρέθηκε με βαθμό συναρμογής 4 σε αλληλεπίδραση με δύο ομάδες Cu-N και Cu-P συγκροτώντας μια ημι-επίπεδη εικόνα αλλά και με κατάσταση οξείδωσης +1.

Χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία XANES οι Sarret *G. et al.* 2009 μελέτησαν την εξάρτηση της μορφής του λαμβανόμενου φάσματος από το pH για μια ένωση πενταμελούς δακτυλίου του Cu σε συγκέντρωση Cu 100-300 ppm.

Οι Di Cicco *et al.* 2009 διερεύνησαν με την εφαρμογή της XAFS το περιβάλλον συντονισμού και τη συμπεριφορά σταθερότητας τεσσάρων μακροκυκλικών συναρμοτών (τριών N_2S_2 και ενός N_3S_2) και των αντίστοιχων συμπλοκών Cu(II), όταν το δείγμα βρισκόταν σε στερεή αλλά και σε υγρή κατάσταση.

Οι Penner-Hahn *J. et al.* (2005) επανεξέτασε τη χρήση της απορρόφησης των ακτίνων X για να χαρακτηρίσει τους ρόλους των φασματοσκοπικά “ήσυχων” μετάλλων στη βιολογία. Επισημάνει την εφαρμογή της XAFS για τον προσδιορισμό της συναρμογής, της γεωμετρίας και της οξείδωσης των μεταλλοπρωτεϊνών.

(β) Εφαρμογή της XAFS στην κατάλυση

Η φασματοσκοπία XAFS υπήρξε κυρίαρχη τεχνική στον χαρακτηρισμό των καταλυτών για περίπου 40 χρόνια. Χιλιάδες μελέτες έχουν δημοσιευθεί στον τομέα της κατάλυσης παγκοσμίως όπου η XAFS έχει χρησιμοποιηθεί ως πρωταρχική τεχνική χαρακτηρισμού (Abhijeet *G. et al.* 2013).

Ο λόγος για την ευρεία χρήση της τεχνικής είναι αποτέλεσμα πολλών παραγόντων. Είναι γνωστό ότι το περιβάλλον της αντίδρασης μπορεί να αλλάξει τη δομή του καταλύτη. Η ισχύς της XAFS προέρχεται από την ικανότητά της να ανιχνεύει συγκεκριμένα στοιχεία μέσα σε έναν καταλύτη υπό κατάλληλες συνθήκες αντίδρασης, π.χ. αυξημένη θερμοκρασία και πίεση (*in situ* χαρακτηρισμός του καταλύτη). Συχνά δεν υπάρχει άλλος τρόπος να ληφθούν οι δομικές πληροφορίες που παρέχονται από αυτή την τεχνική και που επιτρέπει να μελετηθούν συγκεκριμένες σχέσεις δομής-δραστηριότητας ανάμεσα στο υπό μελέτη στοιχείο και του υποβάθρου στην κατάλυση. Η XAS εφαρμόζεται σε ένα ευρύ φάσμα στοιχειωδών συγκεντρώσεων (από δεκάδες ppm έως wt%) και ως εκ τούτου χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό τόσο των καταλυτών που υποστηρίζονται σε επιφάνεια όσο και των καταλυτών όγκου.

Γενικά η XAFS εφαρμόζεται τόσο σε κρυσταλλικά υλικά όσο και σε άμορφα ταυτοποιώντας τον άμορφο ή κρυσταλλικό χαρακτήρα τους. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό αν σκεφτεί κανείς ότι οι θέσεις για ετερογενή κατάλυση μπορεί να βρίσκονται είτε στην άμορφη είτε στην πολυκρυσταλλική κατάσταση. Επίσης στην περίπτωση που είναι πιθανή η ταυτόχρονη παρουσία πολλών φάσεων στα καταλυτικά υλικά η XAFS δεν δίνει μια μέση πληροφορία της μικροδομής αλλά μπορεί να ταυτοποιήσει τη μικροδομή ξεχωριστά γύρω από κάθε στοιχείο (μ XAFS).

Η χρήση φασματοσκοπίας XAFS για τη μελέτη καταλυτών *in situ* ή υπό *operando* συνθήκες επιτρέπει τη λήψη χρήσιμων πληροφοριών σχετικά με τη συμμετρία των σχηματιζόμενων συμπλοκών. Επίσης η XAFS επιτρέπει την παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο της εξέλιξης της δράσης ενός καταλύτη σε ένα σύστημα μέσα από ποικίλες μετρήσεις αλλά κυρίως από την καταγραφή της μέσης κατάστασης οξειδωσης του μετάλλου στον καταλύτη.

Οι Stotzel *et al.* (2009) μελέτησαν *in situ* με την XAFS ταχείας σάρωσης, τη δομή των καταλυτών Cu σε υπόβαθρο αλουμινίου και τον απαιτούμενο χρόνο για τη μείωση και της επανοξειδωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η υψηλή ανάλυση της τεχνικής παρείχε νέες γνώσεις σχετικά με τη δυναμική των καταλυτών, π.χ. αποκαλύπτοντας τον Cu(I) ως ενδιάμεση κατάσταση κατά τη διάρκεια της επανοξειδωσης. Οι Lamberti C. *et al.* (2002) επίσης χρησιμοποίησαν τη φασματοσκοπία XAFS, για τη μελέτη καταλυτών με βάση τον Cu. Ο ταυτόχρονος προσδιορισμός της δραστηριότητας του καταλύτη και της μέσης κατάστασης οξειδωσης του χαλκού στον καταλύτη επιτρέπει την *in situ* παρακολούθηση της εξέλιξης ενός συστήματος σε πραγματικό χρόνο.

Από τη δεκαετία του 1970 αποδείχθηκε ότι η καταλυτική δραστηριότητα αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της επιφάνειας του καταλύτη πράγμα που οδήγησε στην κατασκευή τους στη μορφή των νανοσωματιδίων. Η καταλυτική δραστηριότητα των νανοκαταλυτών (π.χ. Pt, Rh, Ni) μπορεί να ενισχυθεί περισσότερο όταν αυτοί τοποθετούνται σε υποστρώματα (supports) (π.χ. αλουμίνιο, πυρίτιο, TiO_2) με αύξηση της επιφάνειάς τους. Στην περίπτωση αυτή η διεπαφή μετάλλου-οξειδίου παίζει ένα σημαντικό ρόλο στη μεταφορά φορτίου. Η XAFS βρίσκει εφαρμογές στη μελέτη των νανοκαταλυτών για τον υπολογισμό του μεγέθους των νανοκρυστάλλων πράγμα που αποτελεί καθοριστική παράμετρο που επηρεάζει τη δραστηριότητά τους (Kumar Challa (Ed.) 2016). Επίσης, η XAFS προσφέρει πληροφορίες για την κατάσταση οξειδωσης του νανοκαταλύτη η οποία σχετίζεται με χημικά φαινόμενα και με μεταφορά φορτίου. Το τελευταίο μπορεί να προκύψει από τη θέση της αιχμής απορρόφησης και τη θέση και την ένταση της λευκής γραμμής “white line” όπως επίσης και από το EXAFS φάσμα το οποίο επιτρέπει την ανίχνευση των διαφορετικών ειδών γειτονικών ατόμων.

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων, η σύνθεσή τους και η παρουσία κενών θέσεων οξυγόνου είναι σημαντικές παράμετροι της φωτοκαταλυτικής τους λειτουργίας. Η ανίχνευση αυτών επιτυγχάνεται στα οξείδια των μετάλλων με την καταγραφή της K αιχμής απορρόφησης και την παρουσία κορυφών στο φάσμα πριν από αυτήν.

Οι *Sims MC. et. al. (2019)* μελέτησαν σωματίδια CeO_x σε υπόβαθρο TiO_2 μέσω των XANES φασμάτων των $L_{2,3}$ ακμών του Ce. Η θέση των L αιχμών χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της κατάστασης οξείδωσης του Ce.

(γ) Εφαρμογή της XAFS στη μελέτη νανοϋλικών

Τα νανοϋλικά είναι μεγάλης σημασίας λόγω των εφαρμογών τους στην ηλεκτρονική, την οπτική, την κατάλυση, την κατασκευαστική και την αρχιτεκτονική. Οι ιδιότητες αυτών των υλικών αναμένεται να είναι μεταξύ εκείνων των bulk και των απομονωμένων ατόμων. Για να διευρυνθούν πλήρως οι δυνατότητες εφαρμογής τους, είναι σημαντικό να διερευνηθεί διεξοδικά η δομή αυτών των νανοϋλικών. Οι EXAFS και XANES, έχουν χρησιμοποιηθεί ως ισχυρά εργαλεία για τη μελέτη των δομών και της δυναμικής των υλικών σε επίπεδο νανοκλίμακας, καθώς αυτές οι τεχνικές είναι κατάλληλες για τον προσδιορισμό των τοπικών δομών τόσο των μη-κρυσταλλικών όσο και των κρυσταλλικών υλικών ακόμα και στην περίπτωση αραιών διαλυμάτων (*Koningsberger DC. et. al. 2000*).

Οι *Cheng et. al. 2004* χρησιμοποίησαν ένα μεγάλο αριθμό κolloειδών νανοκρυστάλλων, συμπεριλαμβανομένων των καταλυτών νανοσωματιδίων CdS , CdSe , SnO_2 , μαγγανίου, MoS_2 , Au και Co που χαρακτηρίστηκαν από τα EXAFS και XANES φάσματα. Οι πειραματικές μετρήσεις των φασμάτων XAFS για τρία διαφορετικά μεγέθη νανοσωματιδίων Co έδειξαν ότι όσο μικρότερα είναι τα νανοσωματίδια, τόσο πιο δραστικά είναι. Η ύπαρξη της φάσης διαταραχής (ή ορίων) στη νανοκρυσταλλική δομή διαπιστώθηκε ότι προκαλεί έντονες μειώσεις στα XAFS φάσματα και στους Fourier μετασχηματισμούς των νανοσωματιδίων.

Οι *Antoniak et al. (2009)* μελέτησαν την επίδραση των δομικών και συνθετικών αλλαγών στα νανοσωματίδια FePt σε σχέση με τις μαγνητικές τους ιδιότητες μέσω της XANES. Οι μαγνητικές ροπές στις θέσεις του Fe βρέθηκαν να αναδεικνύουν με ευαισθησία το τοπικό περιβάλλον.

Οι *Hormes J. et. al. (2005)* απέδειξαν πειραματικά την επίδραση του τρόπου σταθεροποίησης του νανοϋλικού και της πορείας της σύνθεσής του στις ιδιότητες νανοσωματιδίων χρησιμοποιώντας την XAFS. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δείχνουν ότι όχι μόνο οι εξαρτώμενες από το μέγεθος μεταβολές φάσης, αλλά επίσης και η χημική αλληλεπίδραση μεταξύ του πυρήνα του νανοσωματιδίου και των επιφανειοδραστικών μορίων του είναι υπεύθυνες για τις παρατηρούμενες φασματικές αλλαγές.

Συμπλοκοποιητικές μεμβράνες για την ανίχνευση του Υδραργύρου

Ο υδράργυρος είναι ένα εξαιρετικά τοξικό στοιχείο το οποίο απαντά τόσο στο φυσικό περιβάλλον όσο και ως ανθρωπογενής ρύπος, σε ένα μεγάλο αριθμό φυσικών και χημικών μορφών με ποικίλες ιδιότητες που καθορίζουν τη σύνθετη κατανομή, τη χημική συμπεριφορά, τον βιολογικό εμπλουτισμό και την τοξικότητά του (Terzano R. et. al. 2010). Οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα, τα εγκαταλελειμμένα ορυχεία υδραργύρου, ο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός μπορούν επίσης να αποτελέσουν επικίνδυνες πηγές ρύπανσης από τον υδράργυρο. Ο κίνδυνος καθορίζεται από την πιθανότητα έκθεσης, τη μορφή του υπάρχοντος υδραργύρου, καθώς και από τους γεωχημικούς και οικολογικούς παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και τον μετασχηματισμό του υδραργύρου στο περιβάλλον. Η κατευθυντήρια γραμμή της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας (World Health Organization, WHO) σχετικά με την ποιότητα του πόσιμου νερού καθόρισε το όριο του υδράργυρου (ανόργανου και οργανικού) στο $1\mu\text{g L}^{-1}$ (World Health Organization, 2008, https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_8.pdf στις 6/1/2019).

Η ανίχνευση του υδραργύρου σε περιβαλλοντικά δείγματα μπορεί να επιτευχθεί με ποικίλες μεθόδους με διαφορετικά όρια ανίχνευσης. Σε αυτές ανήκουν η φασματοσκοπία μάζας (mass spectroscopy, GC-MS) (Leopold K. et. al. 2010), οι πολυμερικοί αισθητήρες επιλεκτικής αποτύπωσης (selective imprinted polymer sensors) (Alizadeh T. et. al. 2011), η ανάλυση αραιώσεων ισοτόπων (isotope dilution analysis) (Climens S., et. al. 2012), η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συζευγμένη με τη φασματομετρία ατομικού φθορισμού, HPLC) (high-performance liquid chromatography (HPLC) hyphenated to atomic fluorescence spectrometry) (Souza S.S., et. al. 2013) κ.α.

Η φασματοφωτομετρία χρησιμοποιείται συχνότερα για την ποσοτική ανάλυση του υδραργύρου σε διάλυμα, αν και το μεγαλύτερο μειονέκτημα της είναι η μικρή ευαισθησία που μπορεί να ανιχνεύσει τον υδράργυρο σε επίπεδα του ppm (mg L^{-1}) (Fan J. et. al. 2008).

Τα σημαντικότερα προβλήματα που εμφανίζονται κατά την ανάλυση του υδραργύρου σχετίζονται με την ανάγκη να εφαρμοστούν τα στάδια της προσυγκέντρωσης και με τον δαπανηρό και περίπλοκο εξοπλισμό που απαιτείται. Το πιο σημαντικό πρόβλημα όλων είναι ότι τα πρακτικά όρια ανίχνευσης στην ανάλυση του υδραργύρου περιορίζονται συχνά από τυφλές τιμές υδραργύρου που προκύπτουν από τη μόλυνση των εφαρμοζόμενων αντιδραστηρίων.

Οι αναλυτικές τεχνικές που βασίζονται στις ακτίνες X έχουν εφαρμοσθεί συστηματικά για τον προσδιορισμό στοιχείων σε διάφορες περιβαλλοντικές μήτρες όπως τα φίλτρα και το χώμα. Η ανάλυση των ακτίνων X είναι ταχύτερη και συνήθως οικονομικότερη. Η XRF είναι μια ακριβής και αναπαραξίμη τεχνική για τον προσδιορισμό πολλών χημικών στοιχείων που υπάρχουν σε στερεά, υγρά και σκόνες. Τα συστήματα EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) γενικά προσφέρουν την εναλλακτική λύση χαμηλού σχετικά κόστους για περισσότερες εφαρμογές ρουτίνας, αν και οι πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία ανίχνευσης προσφέρουν σημαντικές αναλυτικές βελτιώσεις σε αυτά τα συστήματα. Έχουν χρησιμοποιηθεί για ανάλυση υδραργύρου σε στερεά, υγρά ή ακόμη και σε αέρια φάση (Kurunczi S. et. al. 1999). Χρησιμοποιήθηκαν επίσης προηγμένες τεχνικές ακτίνων X, όπως η ακτινοβολία synchrotron (Terzano R. et. al. 2010) και ο φθορισμός των ακτίνων X σε γωνία ολικής ανάκλασης (TXRF) (Bennun L. et. al. 2002). Στην "κλασσική" EDXRF το κύριο μειονέκτημα είναι το ελάχιστο όριο ανίχνευσης (MDL) που δεν

εναρμονίζεται με τις οδηγίες του Οργανισμού Παγκόσμιας Υγείας για το πόσιμο νερό στην περίπτωση του υδραργύρου.

Προς την κατεύθυνση της μείωσης των ορίων ανίχνευσης του Hg έχουν αναπτυχθεί νέες μέθοδοι ανάλυσης συνδυάζοντας τη χρήση εκλεκτικής μεμβράνης με TXRF (Koulouridakis P.E. et. al. 2004) ή μια τεχνική σταθεροποίησης χαλαζία (Aretaki I.N. et. al. 2006). Παρόμοιες τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση και άλλων κατιόντων (Kallithrakas-Kontos N. et. al. 2009) ή ανιόντων (Hatzistavros V.S. et. al. 2011).

Οι εκλεκτικές μεμβράνες ιόντων είναι ένα αναλυτικό εργαλείο με πολύ σημαντική αναλυτική εφαρμογή, καθώς τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερες δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά παρουσιάζουν τη σπουδαία συνεισφορά τους στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών στοιχείων (Huang X. et. al. 2011). Το όριο ανίχνευσης που χαρακτηρίζει τις περισσότερες μεμβράνες είναι της τάξης του 10^{-5} - 10^{-6} M. Κάθε εκλεκτική μεμβράνη ιόντων έχει ένα χαμηλό και ένα υψηλό όριο ανίχνευσης όπου η μεμβράνη αρχίζει να χάνει την ευαισθησία της σε σχέση με το βασικό ιόν.

Πρόσφατες, λεπτομερείς και αξιόπιστες συσχετίσεις σε διάφορα υλικά και για μεγάλο αριθμό ιχνοστοιχείων έχουν γίνει συνδυάζοντας άμεσες αναλυτικές μεθόδους με τη χρήση ακτίνων X υψηλής ανάλυσης που παράγονται από σύγχροτρα (Oram L.L. et. al. 2008, Singer D.M. et. al. 2009).

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μελέτης με τη μέθοδο XANES (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy) και χρήσης ακτινοβολίας συγχρότρον (synchrotron radiation) εκλεκτικών συμπλοκοποιητικών μεμβρανών οι οποίες είχαν αναπτυχθεί σε παλαιότερη χρονική περίοδο και με χαμηλό κόστος, στο Εργαστήριο Αναλυτικής & Περιβαλλοντικής Χημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων Hg (Hatzistavros V. et. al. 2014). Τα XANES φάσματα είχαν ληφθεί στις εγκαταστάσεις του Elettra Synchrotron (2-2.4GeV) στην Τεργέστη της Ιταλίας με απώτερο στόχο να ελεγχθεί η ευαισθησία της XANES στον εντοπισμό της παρουσίας του Hg, στη μελέτη της οξειδωτικής του κατάστασης πάνω στις μεμβράνες, στον τρόπο προσάρτησής του πάνω σε αυτές και γενικότερα στη μελέτη του χημικού του περιβάλλοντος κατά τη συμπλοκοποίηση σε αυτές.

Μελέτη καταλυτών Cu/CeO₂ με διαφορετικές νανοδομές CeO₂

Οι καταλύτες με βάση τον Cu έχουν προσελκύσει πρόσφατα μεγάλο ενδιαφέρον τόσο στο πεδίο της κατάλυσης όσο και της ηλεκτροκατάλυσης, λόγω της εξαιρετικής καταλυτικής τους απόδοσης και του χαμηλού κόστους. Δεδομένου ότι η απόδοσή τους καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το τοπικό περιβάλλον του Cu, έχουν καταβληθεί σημαντικές προσπάθειες στην προσαρμογή των ηλεκτρονικών και δομικών ιδιοτήτων καταλυτών του Cu. Από την άποψη αυτή, διερευνάται η ρύθμιση της τοπικής δομής του Cu με τη βοήθεια μεταλλικών υποστρωμάτων (metal-support) ή/και μέσω των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου. Ειδικότερα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δομών του Cu τροποποιούνται με την χρησιμοποίηση διαφόρων οξειδίων π.χ. CeO₂, La₂O₃, Sm₂O₃ κ.α. (Konsolakis M. et. al. 2016).

Έχει αναγνωριστεί ευρέως ότι οι ιδιότητες των υποστηριζόμενων μεταλλικών οξειδίων είναι αρκετά διαφορετικές σε σύγκριση με εκείνες των υλικών χωρίς τις υποστηριζόμενες δομές, λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταλλικού υποστρώματος. Έχουν χρησιμοποιηθεί ως φορείς υποστήριξης διάφορα υλικά όπως ζεόλιθοι, αλουμίνιο, τιτάνιο, δημήτριο κ.α.

Επίσης η χρήση διμεταλλικών καταλυτών έχει αποδειχθεί υψηλής σημασίας πρακτική σχετικά με τη βελτίωση της απόδοσης ενός καταλύτη. Οι διμεταλλικοί καταλύτες με βάση τον Cu

εφαρμόζονται ευρέως στον τομέα της κατάλυσης, δεδομένου ότι προσφέρουν εξαιρετικές ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες με σχετικά χαμηλό κόστος. Σήμερα, οι διμεταλλικοί καταλύτες με βάση τον Cu έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές που περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων: οξείδωση του μεθανίου, καταλυτική μείωση του NO, υδρογόνωση μονοξειδίου του άνθρακα κ.α. Από τη θεμελιώδη άποψη, οι διμεταλλικοί καταλύτες είχαν σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους σε σύγκριση με τα μονομεταλλικά συστήματα (*Hansgen D. et. al. 2011*).

Το οξείδιο του δημητρίου ή απλώς δημήτριο (CeO_2) έχει αποκτήσει μεγάλη σημασία σε πολυάριθμες καταλυτικές διεργασίες, όπως στη μείωση των εκπομπών τοξικών αποβλήτων, στην απομάκρυνση της αιθάλης από το ντίζελ, στην επεξεργασία των λυμάτων κλπ. (*Paier J. et. al. 2013*). Αυτό οφείλεται κυρίως στην αυξημένη θερμική σταθερότητα του δημητρίου σε συνδυασμό με την υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC) και την κινητικότητα του οξυγόνου (*Sun C. et. al. 2013, Montini T. et. al. 2016*). Στην πραγματικότητα, η εύκολη μετάβαση μεταξύ των καταστάσεων οξείδωσης Ce^{3+} και Ce^{4+} , που συνδέονται με το σχηματισμό και την εξάλειψη των επιφανειακών/δομικών ανωμαλιών (δηλ. κενά οξυγόνου) θεωρείται υπεύθυνη για τις ανώτερες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του δημητρίου (*Montini T. et. al. 2016, Mock S. et. al. 2016*). Από την άποψη αυτή, έχει αποδειχθεί ότι οι αλληλεπιδράσεις Cu-Ce προσδίδουν ένα συνεργατικό αποτέλεσμα, το οποίο επιφέρει την αυξημένη ικανότητα αναγωγής και την καταλυτική απόδοση (*Jia A. et. al. 2012*).

Πρόσφατες θεωρητικές μελέτες (*Sun C. et. al. 2013, Monte M. et. al. 2015*) και πειραματικές (*Zabilsky M. et. al. 2015*) έχουν αποκαλύψει ότι οι οξειδοαναγωγικές και συνεπώς οι καταλυτικές ιδιότητες του δημητρίου μπορούν να ενισχυθούν σημαντικά με την προσαρμογή του σχήματος και του μεγέθους των σωματιδίων. Οι παρατηρούμενες σημαντικές αλλαγές στις δομικές, επιφανειακές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του Ce προέρχονται από κβαντικά φαινόμενα που βασίζονται στο μέγεθος (*Zabilsky M. et. al. 2015*).

Ο συνδυασμός του δημητρίου με μεταβατικά μέταλλα μπορεί να βελτιώσει την καταλυτική απόδοση λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου και υποβάθρου (*Cargnello M. et. al. 2013*). Οι ηλεκτρονικές, γεωμετρικές και δυνειομετρικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο συστατικών πιστεύεται ότι είναι υπεύθυνες για την ενισχυμένη απόδοση των μεικτών οξειδίων, σε σύγκριση με τα γυμνά οξείδια (*Pan C. et. al. 2017*).

Μεταξύ των διαφόρων καταλυτών που βασίζονται στο δημήτριο, το σύστημα χαλκού-δημητρίου προκάλεσε σημαντικό ενδιαφέρον για την ετερογενή κατάλυση, λόγω των μοναδικών καταλυτικών ιδιοτήτων του και του χαμηλότερου κόστους σε σύγκριση με τους καταλύτες με βάση τα ευγενή μέταλλα. Με βάση τις πιο εποικοδομητικές πειραματικές και εννοιολογικές μελέτες, η ανωτερότητα του συστήματος Cu/CeO₂ μπορεί να αποδοθεί κυρίως σε ένα συνεργατικό αποτέλεσμα (*Konsolakis M. 2016*).

Γενικά, ο σχηματισμός δεσμών ετεροατόμων μέσω αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα μεταβολές στη γεωμετρία και στο ηλεκτρονικό περιβάλλον της επιφάνειας των μετάλλων, γεγονός που με τη σειρά του οδηγεί σε σημαντικές τροποποιήσεις στην αντιδραστικότητα των μετάλλων. Η XANES θεωρείται ιδανική μέθοδος στην ανίχνευση τέτοιων μεταβολών, στο χημικό και δομικό περιβάλλον ενός στοιχείου σε ένα δείγμα.

Ωστόσο, διάφορες παράμετροι που σχετίζονται με τα διαφορετικά χαρακτηριστικά των συζευγμένων μελών, όπως το μέγεθος των σωματιδίων και η μορφολογία, μπορούν να ασκούν μια ουσιαστική επίδραση στις δομικές/οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των δυαδικών οξειδίων και, συνεπώς,

στην καταλυτική τους απόδοση. Υπό το πρίσμα των παραπάνω πτυχών, η ρύθμιση των χαρακτηριστικών του οξειδίου του δημητρίου, όσον αφορά το μέγεθος και τη μορφολογία, μπορεί να επιφέρει μεγάλες συνέπειες στην κατάλυση (*Konsolakis M. 2016, Maciel C. et. al. 2012*).

Παρά το έντονο ενδιαφέρον στο πεδίο, η θεμελιώδης προέλευση των επιδράσεων της μορφής του νανοδημητρίου στην κατάλυση είναι ακόμα θέμα συζήτησης. Συγκεκριμένα, εξακολουθεί να υπάρχει έλλειψη ουσιαστικής κατανόησης όσον αφορά την επίδραση των εκτεθειμένων επιφανειών στις ιδιότητες στερεάς κατάστασης και, με τη σειρά τους, στην καταλυτική απόδοση των καταλυτών που βασίζονται στο δημήτριο.

Στην παρούσα εργασία μελετώνται, μέσω της XANES, τρία συστήματα Cu/CeO₂ με τρεις διαφορετικές νανοδομές δημητρίου: νανοράβδοι (nanorods, NR), νανοπολύεδρα (nanopolyhedra, NP) και νανοκύβοι (nanocubes, NC) που είχαν αναπτυχθεί στο Εργαστήριο *Βιομηχανικών, Ενεργειακών και Περιβαλλοντικών Συστημάτων της Σχολής Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης του Πολυτεχνείου Κρήτης*. Έγινε μία νέα προσέγγιση που βασίζεται στην ανάλυση XANES φασμάτων προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της μορφής των σωματιδίων στη δομή των φασμάτων XANES και στην οξειδωτική κατάσταση του Cu και του Ce στα δείγματα των καταλυτών.

Τα αποτελέσματα έδειξαν την παρουσία του χαλκού σε μεικτή οξειδωτική κατάσταση πράγμα που ενισχύει τη θεώρηση της μεταφοράς φορτίου μετάλλου-μέταλλου. Η οξειδωτική κατάσταση του Ce δεν είχε σημαντική μεταβολή ανάλογα με το είδος της νανοδομής.

Μελέτη Νανοϋλικών: Ο Fe ως πρόσθετο στα δομικά υλικά και στις βιομηχανικές επικαλύψεις

Η νανοτεχνολογία βασίζεται στη μελέτη και το χειρισμό της ύλης σε νανοσκοπική κλίμακα (από 1-100nm). Τα υλικά σε νανοσκοπική κλίμακα μπορούν να έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα υλικά σε τυποποιημένη διάσταση, όπως: αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, αυξημένη αντοχή ή νέες χημικές συμπεριφορές. Οι ιδιότητες των νανოსωματιδίων (μαγνητικές, οπτικές, σημεία τήξης, ειδικές θερμότητες, καταλυτικές ικανότητες) καθορίζονται από την επιφάνειά τους. Η βάση των αλλαγών των ιδιοτήτων των νανοςωματιδίων αφείλεται ουσιαστικά στην αλλαγή του ενεργειακού χάσματος μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους (E_g) το οποίο εξαρτάται από το μέγεθος του στερεού. Επίσης οι μαγνητικές ιδιότητες του στερεού είναι εξαρτώμενες από το μέγεθός του. Γενικά οι ιδιότητες μπορούν (κατά κανόνα) να ρυθμιστούν μέσω της “τροποποίησης” του μεγέθους, του σχήματος, της σύνθεσης, της επικάλυψης κ.λ.π. του στερεού υλικού.

Σήμερα, η μελέτη των νανοςωματιδίων - της νανοτεχνολογίας - είναι κυρίαρχο θέμα, καθώς οι αντίστοιχες εφαρμογές έχουν ήδη ζωτικό ρόλο σε όλους σχεδόν τους τομείς της τεχνολογίας, όπως η ιατρική, η ηλεκτρονική (κυρίως υπολογιστές), η ενέργεια, το περιβάλλον κ.λ.π. Τα μεταλλικά νανοςωματίδια παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των ειδικών θερμικών, ηλεκτρονικών, μαγνητικών και οπτικών ιδιοτήτων τους. Η διαφορετικότητα των ιδιοτήτων τους οφείλεται στο μέγεθός τους: τα νανοςωματίδια είναι πολύ μικρά από την άποψη της φυσικής στερεάς κατάστασης αλλά (γενικά) μεγάλα σε σχέση με την ατομική/μοριακή φυσική. Στα νανοςωματίδια που μία τουλάχιστον διάστασή του είναι μεταξύ 1 και 100nm γίνονται δύο φαινόμενα σημαντικά: (1) οι κβαντικές επιδράσεις λόγω του περιορισμού των ηλεκτρονίων (*Cahay M., 2001*) και (2) οι επιφανειακές επιδράσεις καθώς η αναλογία των επιφανειακών ατόμων προς τα ολικά άτομα αυξάνεται δραστικά. Επομένως οι περισσότερες ιδιότητες των νανοςωματιδίων καθίστανται

εξαρτώμενες από το μέγεθος και εμφανίζονται ακόμα νέες ιδιαιτέρως συναρπαστικές ιδιότητες: “Οι αδιαφανείς” ουσίες καθίστανται διαφανείς (χαλκός), σταθερά υλικά μετατρέπονται σε εύφλεκτα (αλουμίνιο), αδιάλυτα υλικά καθίστανται διαλυτά (χρυσός) και ένα υλικό όπως ο χρυσός, το οποίο είναι χημικά αδρανές στην κανονική κλίμακα, μπορεί να χρησιμεύσει ως ισχυρός χημικός καταλύτης.

Επομένως είναι πρωταρχικής σημασίας να ελεγχθούν και να κατανοηθούν οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων. Έχουν ήδη υπάρξει πολλές οδοί χημικής σύνθεσης για την παραγωγή, π.χ., μεταλλικών νανοσωματιδίων οποιουδήποτε επιθυμητού μεγέθους και σχήματος.

Η φασματοσκοπία απορρόφησης των ακτίνων Χ πλησίον της αιχμής απορρόφησης (XAFS) είναι ανεξάρτητη από τις “ειδικές συνθήκες” της μέτρησης και είναι επίσης ευαίσθητη σε κρυσταλλικά και άμορφα υλικά οποιουδήποτε μεγέθους. Έτσι είναι ένα σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη νανοϋλικών.

Τόσο η XANES όσο και η EXAFS παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τα στοιχεία για τα υλικά συγκεντρώνοντας την απορρόφηση από όλες τις διαφορετικές θέσεις που εντοπίζονται ή τις χημικές μορφές του επιλεγμένου στοιχείου. Έτσι, ένα φάσμα XAS είναι μια υπέρθεση των φασμάτων XAS από τις διαφορετικές θέσεις του υπό μελέτη χημικού στοιχείου στο δείγμα.

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία, η XANES επιλέγεται για να χαρακτηρίζει τα μεταλλικά νανοσωματίδια, καθώς παρέχει γνώση της ηλεκτρονικής δομής του στοιχείου και του τοπικού περιβάλλοντός του μέσω των φασμάτων που λαμβάνονται, ανεξάρτητα από το μέγεθος, το σχήμα και την κατάσταση της κρυσταλλικότητας της επιφάνειας και του εσωτερικού ενός νανοσωματιδίου.

Η νανοτεχνολογία μπορεί να αυξήσει τη λειτουργικότητα και την ανθεκτικότητα δομικών υλικών όπως του τσιμέντου, της μόνωσης και της στεγανότητας ενός κτιρίου. Η εισαγωγή νανοϋλικών στην κατασκευαστική βιομηχανία μπορεί να δώσει στα κτίρια και στις υποδομές π.χ. ένα βαθμό: αυτοεπιδιόρθωσης, αυτοκαθαρισμού, να βελτιώσει τις ιδιότητες αντοχής στα βακτήρια και στις καιρικές συνθήκες, να αυξήσει την ηλεκτρική αγωγιμότητα και την ικανότητα διάσπασης των επικαθήμενων ρύπων (*Sanchez F. et. al. 2010*).

Το σκυρόδεμα είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό σήμερα. Το κύριο συστατικό του, το τσιμέντο, είναι επίσης το πιο δαπανηρό και περιβαλλοντικά εχθρικό συστατικό στο μείγμα σκυροδέματος. Η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας τις τελευταίες δεκαετίες επέτρεψε στους ερευνητές να εφαρμόσουν μείγματα νανοσωματιδίων τα οποία μπορούν να βελτιώσουν τις ιδιότητες του σκυροδέματος πιο αποτελεσματικά από τα συμβατικά προϊόντα. Τα νανοϋλικά δεν είναι μόνο φιλικά προς το περιβάλλον, μπορούν επίσης να βοηθήσουν στη δημιουργία νέων, βιώσιμων και προηγμένων δομών από σκυρόδεμα, με αποτέλεσμα τη μείωση της χρήσης τσιμέντου και τη μείωση του κόστους του έργου.

Μεταξύ των πιο υποσχόμενων νανοϋλικών, το νανοπυρίτιο και το διοξείδιο του τιτανίου είναι τα πιο δημοφιλή στις συγκεκριμένες εφαρμογές λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους (*Silvestre J. et. al. 2015*).

Το νανο-TiO₂ παρουσιάζει ιδιαίτερη αναγνώριση στον τομέα των κατασκευών ως ενσωματωμένο υλικό σε επιστρώσεις, χρώματα, σοβάδες, κονιάματα στη βιομηχανία τσιμέντου κλπ. Η προσφορά του κυμαίνεται από τη μείωση των ρύπων μέχρι την ενίσχυση των θεμελιωδών διεργασιών στην αναδόμηση του κονιάματος από την επίδραση ενώσεων του άνθρακα και την ενυδάτωση (*Maravelaki-Kalaitzaki P. et. al. 2013, Pozo-Antonio JE et. al. 2017*). Η φωτοενεργοποίηση του TiO₂ υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας βελτιώθηκε μεταβάλλοντας την απόδοση των ημιαγωγών προς την κατεύθυνση των υψηλότερων μηκών

κύματος, όπως το ορατό φως με την προσθήκη διαφόρων πρόσθετων υλικών τα οποία ενσωματώνονται σε μείγματα κατασκευαστικών υλικών (Perez-Nicolas M. et. al. 2017). Οι σύγχρονες ερευνητικές μελέτες παρουσιάζουν την αποτελεσματική ενεργοποίηση του TiO_2 από το ορατό φως όταν αυτό εμπλουτίζεται με κατάλληλες προσμείξεις (Perez-Nicolas M. et. al. 2017, Lucas S. 2017).

Η φασματοσκοπία απορρόφησης των ακτίνων X κοντά στην αιχμή απορρόφησης (XANES) είναι ένα εξαιρετικά πολύτιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των ηλεκτρονικών και χημικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων. Οι μετρήσεις XANES είναι ειδικές για τη μελέτη της ηλεκτρονιακής κατάστασης του στοιχείου, στο χημικό περιβάλλον και/στο σθένος του (Kuhn T. et. al. 2011).

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να εφαρμοστεί η μέθοδος XANES στη μελέτη νέων νανοϋλικών με βάση τα νανοσωματίδια TiO_2 με προσμείξεις σωματιδίων Fe (σε διαφορετικές συγκεντρώσεις) και στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη χημική κατάσταση του Fe σε αυτά, την ύπαρξη διαθέσιμων ηλεκτρονιακών καταστάσεων αλλά και στη γεωμετρία των δομών στις οποίες μετέχει ο Fe. Η εφαρμογή σωματιδίων του Fe σε νανοϋλικά μπορεί να αποβεί επωφελής για τη βελτίωση των ιδιοτήτων δομικών υλικών όπως στην περίπτωση των αυτοκαθαριζόμενων προσόψεων, τη βελτίωση της αισθητικής των κατασκευών, την προστασία των αρχιτεκτονικών επιφανειών και του περιβάλλοντος, με την προϋπόθεση της καλής κατανόησης της χημικής συμπεριφοράς του Fe σε αυτά.

6.1 Δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν

Συμπλοκοποιητικές μεμβράνες

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν συμπλοκοποιητικές μεμβράνες (ανιοντικές και κατιοντικές) οι οποίες είχαν παρασκευαστεί (σε προγενέστερο χρόνο) στο *Εργαστήριο Αναλυτικής & Περιβαλλοντικής Χημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης* ειδικά για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων Hg. Οι μεμβράνες αυτές που έφεραν διαφορετικές δραστικές ομάδες και εμφάνιζαν διαφορετική τάση για συναρμογή με τα ιόντα Hg είχαν παρασκευαστεί εύκολα, εμφάνιζαν υψηλή αντίσταση αντοχής στο χημικό περιβάλλον, υψηλή επιλεκτικότητα έναντι των επιθυμητών ιόντων αλλά και φυσική και χημική σταθερότητα.

Η εύρεση του καλύτερου συμπλοκοποιητή βασίζεται στη χημεία συναρμογής και στην τάση των μεταλλικών στοιχείων να συνδέονται με διάφορους υποκαταστάτες σε υδατικά διαλύματα. Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικοί συμπλοκοποιητές (Θειουρία-Thiourea, Διθειζόνη-Dithizone και το Καλκονκαρβοξυλικό οξύ-Calconcarboxylic acid) πάνω σε PVC μεμβράνη. Οι προαναφερθέντες συμπλοκοποιητές είχαν αυξημένη ικανότητα δέσμευσης των ιόντων Hg και μεταφοράς τους στη μήτρα της μεμβράνης (Hatzistavros *et. al.* 2011). Οι συμπλοκοποιητές αυτοί περιέχουν διαφορετικές λειτουργικές ομάδες (όπως καρβοξύλια, φαινόλες, αμίνες κ.λ.π.) οι οποίες σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα με τα ιόντα Hg (Hatzistavros *et. al.* 2011).

Έτσι ο υδράργυρος Hg^{2+} ο οποίος είναι ασθενές οξύ μπορεί να ενωθεί ευκολότερα με ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους κυρίως θείο ή και άζωτο όπως RNC, SCN⁻, CO, RSH, R₂S, RS⁻ που ανήκουν στη κατηγορία των ασθενών βάσεων.

Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε με τους προαναφερόμενους συμπλοκοποιητές είχε ως διάλυμα της μήτρας της το πολυβινυλοχλωρίδιο (polyvinyl chloride PVC, Fluka Chemika No. 81387) και είχε εμφανίσει την καλύτερη απόδοση στη συλλογή ιόντων (με βάση προηγούμενες μελέτες. Περισσότερες και λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση και τη διαδικασία παρασκευής των μεμβρανών μπορούν να αναζητηθούν κάπου αλλού (Hatzistavros V. *et. al.* 2011 και 2014, Koulouridakis P. *et. al.* 2004).

Τα ληφθέντα XANES φάσματα της L₃ αιχμής του Hg σε γεωμετρία φθορισμού με γωνία πρόσπτωσης του παλμού μικρότερη από εκείνη της ολικής ανάκλασης (SR/TXRF-XANES), πάνω στις προαναφερθείσες μεμβράνες με την παρουσία συμπλοκοποιητή (θειουρία, διθειζόνη και καλκονκαρβοξυλικό οξύ) αλλά και απουσία αυτού, αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία και συσχετίστηκαν συγκεκριμένες “δομές” των XANES φασμάτων με την οξειδωτική κατάσταση του Hg και το χημικό του περιβάλλον πάνω σε αυτές.

Καταλύτες

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναλύθηκαν τα XANES φάσματα καταλυτών Cu/CeO₂ οι οποίοι είχαν παρασκευαστεί στο *Εργαστήριο Βιομηχανικών, Ενεργειακών & Περιβαλλοντικών Συστημάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης*. Συγκεκριμένα αναλύθηκαν τα XANES φάσματα της K αιχμής του Cu και της L₃ αιχμής του Ce σε γεωμετρία φθορισμού με γωνία πρόσπτωσης του παλμού μικρότερη από εκείνη της ολικής ανάκλασης (SR/TXRF-XANES).

Για τη παρασκευή των δειγμάτων οξειδίου του δημητρίου (Ce, ceria) και Cu/Ce χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομα υλικά τα ένυδρα σύμπλοκα $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (καθαρότητα $\geq 99.0\%$, Fluka) και $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Fluka). Προστέθηκαν επίσης NaOH (καθαρότητα $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) και αιθανόλη (καθαρότητα 99,8%, ACROS) κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σύνθεσης. Τα μεμονωμένα Ce νανοσωματίδια αρχικά συντέθηκαν με την υδροθερμική μέθοδο (Lykaki M. et. al. 2017).

Οι καταλύτες Cu/CeO₂-NX (NX: NC-νανοκύβοι, NP-νανοπολυέδρα, NR-νανοράβδοι) συντέθηκαν με τη μέθοδο υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας ένα υδατικό διάλυμα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, προκειμένου να ληφθεί αναλογία ατόμων Cu/(Cu + Ce) ίση με 0.2, η οποία που αντιστοιχεί σε Cu 8.5%κ.β. Για τη σύνθεση και τον τρόπο κατασκευής των δειγμάτων Ce νανοράβδων (CeO₂-NR nanorods), νανοπολύεδρων (CeO₂-NP nanopolyhedra) και νανοκυβών (CeO₂-NC nanocubes) μπορούν να αναζητηθούν πληροφορίες κάπου αλλού (Lykaki M. et. al. 2018).

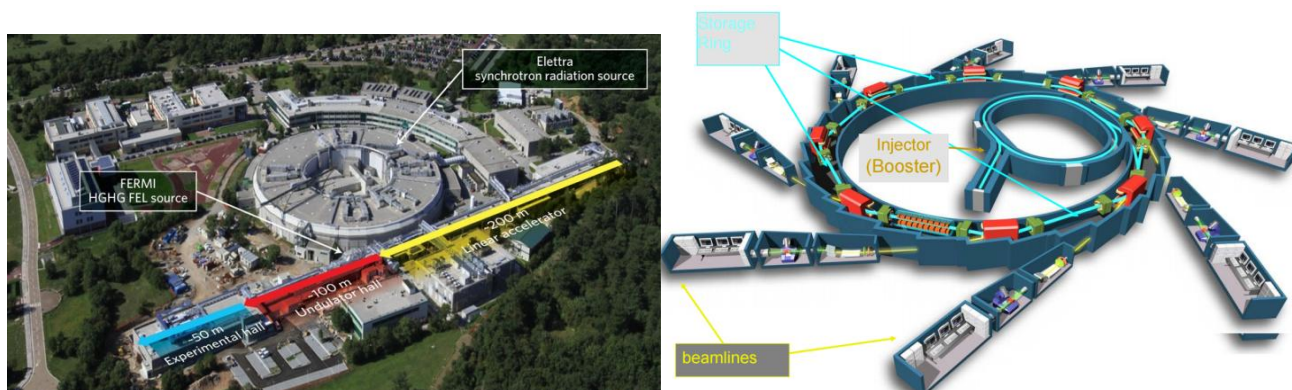
Νανοϋλικά

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναλύθηκαν τα XANES φάσματα καταλυτών Cu/CeO₂ οι οποίοι είχαν παρασκευαστεί στο *Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης του Πολυτεχνείου Κρήτης*. Συγκεκριμένα αναλύθηκαν τα XANES φάσματα της K αιχμής του Fe σε γεωμετρία φθορισμού με γωνία πρόσπτωσης του παλμού μικρότερη από εκείνη της ολικής ανάκλασης (SR/TXRF-XANES).

Τα φωτοενεργά νανοσωματίδια TiO₂ με πρόσμιξη Fe είχαν παρασκευαστεί συνδυάζοντας την τεχνική sol-gel με θερμική επεξεργασία (Pawar SH. et. al. 2012, Vijayan P. et. al. 2009). Τα δείγματα που αναλύθηκαν με τη μέθοδο XANES περιείχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe (0.05%, 0.10% και 1.00% w/w).

6.2 Πειραματική διάταξη λήψης φασμάτων με χρήση ακτινοβολίας Synchrotron

Όλα τα φάσματα που παρουσιάζονται σε αυτήν τη μελέτη ελήφθησαν (σε προγενέστερη περίοδο) στην Τεργέστη της Ιταλίας και στις εγκαταστάσεις του Σύγχροτρον Elettra (Elettra Sincrotrone Trieste) (<https://www.elettra.trieste.it>) (εικόνα 6.2.1).



Εικόνα 6.2.1: Elettra Sincrotrone Trieste (<https://www.elettra.trieste.it>)

Οι μετρήσεις XANES πραγματοποιήθηκαν στη γραμμή δέσμης XRF του Elettra Sincrotrone και στον υποσταθμός IAEA Xspe. Ο υποσταθμός αυτός αναπτύχθηκε και λειτουργεί από την Παγκόσμια Οργάνωση Ατομικής Ενέργειας (International Atomic Energy Agency, IAEA) σε συνεργασία με το Elettra Sincrotrone Trieste (EST) (εικόνα 6.2.2) (Karydas AG. *et al.* 2018).

Η γραμμή δέσμης του X-Ray φθορισμού είναι μια εξαιρετικά ευέλικτη γραμμή δέσμης που λειτουργεί στο Elettra Sincrotrone. Η ακτινοβολία X φθορισμού προέρχεται από μαγνήτη κάμψης του δακτυλίου αποθήκευσης 10.1L του Elettra. Παρουσιάζει μια ευρεία ενεργειακή κλίμακα (2-14 keV) που παρέχεται από ένα μονοχρωμάτορα διπλού κρυστάλλου Si (111) με σχύ διαχωρισμού $1,4 \times 10^{-4}$ eV. Η πηγή επανεικονίζεται σε σχισμές εξόδου, σε απόσταση ~ 23 m από την πηγή, με γωνιακή απόκλιση 0,15 mrad και μεταδιδόμενη ροή περίπου 5×10^9 ph/s (στην ενεργειακή περιοχή μεταξύ 3,65 και 14,5 keV) για την επιλογή διαφορετικών ενεργειών ακτίνων X της προσπίπτουσας δέσμης. Ο υποσταθμός IAEA Xspe διαθέτει έναν θάλαμο εξαιρετικά υψηλού κενού UHVC (Ultra High Vacuum Chamber). Χάρη στον συνδυασμό της σύμφωνης μονοχρωματικής δέσμης συγχρότρου της γραμμής φθορισμού ακτίνων X και του εύκαμπτου μηχανισμού 7 αξόνων του τελικού σταθμού, είναι δυνατή η συνδυασμένη εφαρμογή διαφόρων φασματοσκοπικών τεχνικών ακτίνων X.

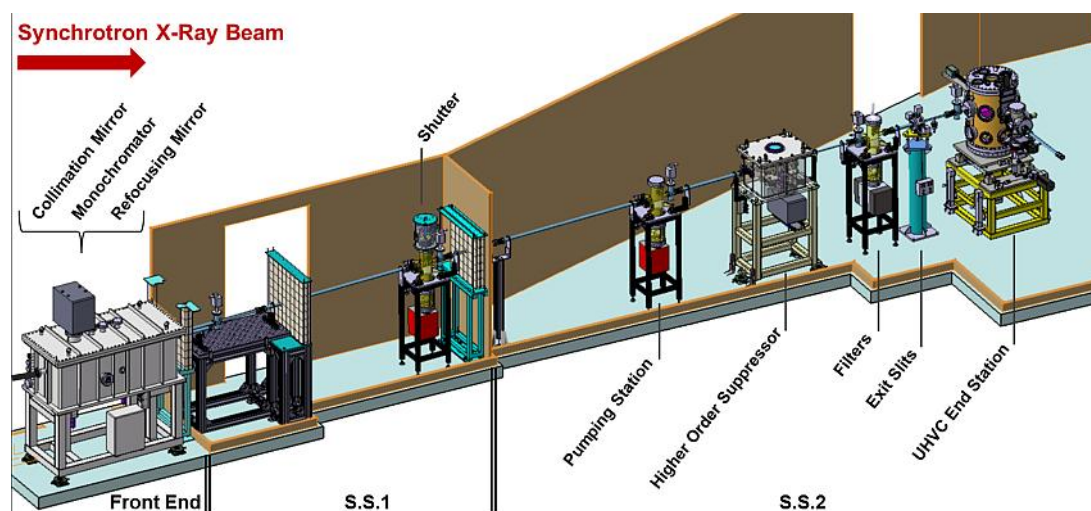
Ο φθορισμός ακτίνων X (XRF) είναι μια καλά εδραιωμένη και ευέλικτη αναλυτική τεχνική για τη μελέτη της στοιχειακής σύνθεσης διαφόρων τύπων υλικών με όρια ανίχνευσης sub $\mu\text{g/g}$. Οι αναλυτικές δυνατότητες της φασματοσκοπίας XRF βελτιώνονται σημαντικά όσον αφορά τη στοιχειακή ευαισθησία και τη χωρική ανάλυση χρησιμοποιώντας την ακτινοβολία synchrotron (SR) ως ακτινοβολίας διέγερσης. Οι ανεπτυγμένες βάσεις τοποθέτησης των δειγμάτων καθιστούν δυνατή την εκτέλεση μετρήσεων σάρωσης στην επιφάνεια του δείγματος ή σε διάφορες γωνίες μετάδοσης, μετρήσεις διαπερατότητας κ.λ.π. Επιπλέον, η υψηλή αναλυτική ισχύς των μονοχρωματόρων κρυστάλλου που είναι εγκατεστημένοι στη γραμμή δέσμης XRF επιτρέπει την πραγματοποίηση μετρήσεων XANES (Absorption Near-Edge Structure) και τη συλλογή πολύτιμων πληροφοριών σχετικά με την ειδοταυτοποίηση των ανιχνευθέντων στοιχείων.

Ο τελικός σταθμός του IAEA (IAEA Xspe) είναι εφοδιασμένος με έναν αυτόματο μηχανισμό χειρισμού των δειγμάτων 5 αξόνων που επιτρέπει διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας στη θέση και τον προσανατολισμό της επιφάνειας του δείγματος σε σχέση με τη δέσμη SR. Δύο επιπρόσθετες βάσεις στήριξης παρέχουν αντίστοιχους βαθμούς ελευθερίας για την κατάλληλη επιλογή της θέσης των ανιχνευτών. Συνολικά, ο προηγμένος μηχανισμός του τελικού σταθμού της IAEA καθιστά δυνατή την επιλογή διαφορετικών γεωμετριών διέγερσης/ανίχνευσης, ενσωματώνοντας και εφαρμόζοντας σε μία και μοναδική εγκατάσταση διαφορετικές τεχνικές φασματομετρίας ακτίνων X με προχωρημένες αναλυτικές επιδόσεις όπως GI-XANES (για τη διερεύνηση δομών νανοστρωμάτων) σε ημιαγωγούς με ανάλυση βάθους nm, ολική ανάκλαση φθορισμού XRF (TXRF) και TXRF-XANES για τον στοιχειακό/χημικό χαρακτηρισμό υγρών δειγμάτων ή δειγμάτων σωματιδίων με εξαιρετικά μικρή συγκέντρωση, 2D σάρωση XRF και XANES για τη μελέτη και την ποσοτικοποίηση της στοιχειακής σύνθεσης ή της χημικής σύστασης σε διάφορες περιοχές του δείγματος, ανάκλαση των ακτίνων X (XRR) για τη δομική ανάλυση (πάχος, πυκνότητα) λεπτών μεμβρανών και πολυστρωματικών δομών. Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τα εξαρτήματα υλικού του οργάνου IAEA Xspe μπορούν να βρεθούν αλλού (Marguí E. *et al.* 2018, Karydas AG *et al.* 2017).

Κατά τη διάρκεια λήψης των XANES φασμάτων η ενέργεια του δακτυλίου αποθήκευσης ήταν ρυθμισμένη στα 2.0 GeV και το ρεύμα δακτυλίου στα 220 mA. Η προσπίπτουσα δέσμη πάνω στο δείγμα διαμορφώθηκε με σχισμές εξόδου, σε μέγεθος περίπου 200 μm (H) x 100 μm (V).

Όλες οι μετρήσεις είχαν πραγματοποιηθεί σε συνθήκες κενού (δείγμα τοποθετημένο σε θάλαμο Ultra High Vacuum με πίεση 8.1×10^{-9} mbar). Ένα λεπτό φίλτρο βηρυλλίου που είχε εισαχθεί στο θάλαμο επέτρεπε την άμεση και απόλυτα απομονωμένη σύνδεσή του με την ακτίνα δέσμης. Ένας αυτοματοποιημένος μηχανισμός πολλαπλών αξόνων (τέσσερα γραμμικά και τρία στάδια περιστροφής) με αυτά που παρέχουν διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας, επέτρεψε την κίνηση του δείγματος για ευθυγράμμιση της επιφάνειάς του σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη και την κατάλληλη θέση των ανιχνευτών σε σχέση με το δείγμα.

Οι ακτίνες X φθορισμού που εκπέμφθηκαν από τα δείγματα ανιχνεύθηκαν χρησιμοποιώντας ένα Silicon Drift Detector (SDD) εξαιρετικά λεπτού παραθύρου (UTW) (SDD, Bruker Nano GmbH, XFlash 5030, εμβαδόν κρυστάλλου 30mm^2 , πάχος κρυστάλλου $450\mu\text{m}$ και ενεργειακής ανάλυσης 131eV σε Mn - Kα) (Shaltout AA. et al., 2018).



Εικόνα 6.2.2: Γραμμή XRF 10.1L της Elettra στον υποσταθμό IAEA Xspe (<http://www.elettra.trieste.it>).

6.3 Διαδικασία μετρήσεων

Γενικά η διαδικασία λήψης φασμάτων πρέπει να περιλαμβάνει τη λήψη φάσματος από πρότυπα δείγματα αναφοράς πριν από κάθε μέτρηση δείγματος προκειμένου να βαθμονομηθούν τα φάσματα αντικειμενικά κατ' απόλυτη τιμή ενέργειας. Επίσης είναι σημαντική η σάρωση του κάθε φάσματος δύο ή και περισσότερες φορές προκειμένου να παραχθούν φάσματα υψηλής ποιότητας και αξιοπιστίας. Ειδικά στις μετρήσεις XANES η επανάληψη της σάρωσης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη λόγω των μεγάλων ταλαντώσεων στο φάσμα, αλλά και σχετικά εύκολη αφού δεν απαιτεί μεγάλους χρόνους λήψης τους φάσματος λόγω της περιορισμένης ενεργειακής κλίμακας που απαιτείται.

Τα XANES φάσματα για κάθε δείγμα συλλέχθηκαν στην ενεργειακή περιοχή 30eV πριν και 50eV μετά από την αιχμή απορρόφησης του στοιχείου που κάθε φορά μελετώνταν (Hg, Cu/Ce ή Fe). Τα φάσματα ελήφθησαν με βήμα 0.2-2eV (ανάλογα με την ενεργειακή περιοχή σε σχέση με την αιχμή), με 2 επαναλήψεις και χρόνο περίπου 5s/βήμα.

6.4 Διαδικασία επεξεργασίας δεδομένων

Για την επεξεργασία των δεδομένων XAFS διατίθεται ένας αριθμός ικανών πακέτων ανάλυσης από πολλαπλές πηγές. Τα περισσότερα είναι ελεύθερα προσβάσιμα ενώ μερικά πωλούνται ως εμπορικά πακέτα. Το ελεύθερα προσβάσιμο πρόγραμμα IFEFFIT είναι ένα ευέλικτο εργαλείο επεξεργασίας/προσαρμογής δεδομένων που μπορεί να χρησιμοποιηθεί που περικλύει τρία προγράμματα. Το ATHENA, το ARTEMIS και το SixPack λογισμικό (*Ravel και Newville 2005, Webb 2005*) έχουν ενσωματωμένα γραφικά που χρησιμοποιεί το IFEFFIT (έκδοση 1.2.11) για το μεγαλύτερο μέρος των αριθμητικών υπολογισμών. Αυτά τα πακέτα λογισμικού είναι προγράμματα ανοιχτού κώδικα που μπορούν να μεταφορτωθούν από την ιστοσελίδα της Διεθνούς Εταιρείας XAFS (www.i-xs.org) ή XAFS.ORG (www.xafs.org) για χρήση σε διάφορες πλατφόρμες υπολογιστών.

Για την ανάλυση των δεδομένων XANES που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκε το πακέτο λογισμικού ATHENA. Το πρόγραμμα ATHENA είναι ένα ισχυρό και ευέλικτο πρόγραμμα ικανό να υποστηρίζει σχεδόν όλες τις συνήθειες (και όχι μόνο) εργασίες επεξεργασίας δεδομένων XAS υψηλής ποιότητας. Το πρόγραμμα ATHENA παρέχει διάφορα είδη ανάλυσης δεδομένων τα οποία είναι επαρκή για να απαντήσουν στα ερωτήματα που δημιουργούνται και σχετίζονται με την κατανόηση των δεδομένων. Το ATHENA είναι ένα μέρος της βιβλιοθήκης IFEFFIT του Matt Newville γραμμένο εξ ολοκλήρου στη γλώσσα προγραμματισμού Perl και χρησιμοποιεί το Gnuplot πρόγραμμα για την εμφάνιση δεδομένων. Περιλαμβάνει τον αλγόριθμο AUTOBK (*Newville et al., 1993*) για την αφαίρεση του υποβάθρου, το FEFF6L (*Zabinsky et al. 1995*) για την παραγωγή του θεωρητικού μοντέλου EXAFS και το FEFFIT (*Newville et al. 1995*) για την βελτιστοποίηση των παραμέτρων του μοντέλου. Επιτρέπει την επεξεργασία και την απεικόνιση μεγάλων ποσοτήτων δεδομένων. Ανάμεσα στα πολλά εργαλεία επεξεργασίας των δεδομένων του ATHENA τα πιο σημαντικά είναι:

- Η μετατροπή των ανεπεξέργαστων δεδομένων σε συντελεστή απορρόφησης, $\mu(E)$.
- Η συγχώνευση δεδομένων (merge data) ως $\mu(E)$, ή κανονικοποιημένο $\mu(E)$, ή $\chi(k)$ από διαφορετικές σαρώσεις του δείγματος.
- Η βαθμονόμηση των φασμάτων με βάση την ενέργεια (energy calibration).
- Η ευθυγράμμιση των δεδομένων από διαδοχικές σαρώσεις με ή χωρίς κανάλι-φάσμα αναφοράς.
- Η εξομάλυνση των δεδομένων $\mu(E)$ με στόχο τη μείωση του θορύβου (smoothing).
- Οι διορθώσεις αυτοαπορρόφησης για φάσματα φθορισμού (self-absorption correction).
- Ο υπολογισμός φασμάτων διαφοράς (difference spectra).
- Η προσαρμογή γραμμικού συνδυασμού πρότυπων δειγμάτων στα λαμβανόμενα $\mu(E)$, ή $\chi(k)$ δεδομένα (Fit Linear Combination of standards).
- Η προσαρμογή συναρτήσεων στην κορυφή των ληφθέντων φασμάτων XANES (Peak Fit Functions).
- Η αφαίρεση του θορύβου (background removal) με χρήση του αλγορίθμου AUTOBK.
- Τον μετασχηματισμό Fourier των δεδομένων.
- ... και πολλά ακόμα...

Μια τυπική διαδικασία επεξεργασία δεδομένων XANES πρέπει να περιλαμβάνει τις ακόλουθες διαδικασίες που απαιτούνται για τη βελτίωση των ανεπεξέργαστων δεδομένων (raw data) (*Kelly et. al. 2008*):

α) Οι μετρούμενες εντάσεις εισάγονται στο πρόγραμμα και μετατρέπονται σε ακατέργαστα $\mu(E)$ δεδομένα και ενδεχομένως διορθώνονται τα συστηματικά σφάλματα μέτρησης όπως τα φαινόμενα της αυτοαπορρόφησης και του χρόνου αδράνειας του ανιχνευτή.

β) Η ομαλοποιημένη συνάρτηση πριν από την αιχμή απορρόφησης (smooth-pre-edge function) αφαιρείται από το $\mu(E)$ για να γίνει απαλλαγή από κάθε θόρυβο των οργάνων μέτρησης αλλά και από την απορρόφηση άλλων αιχμών. Παρομοίως, γίνεται η γραφική παράσταση και μιας συνάρτησης μετά την αιχμή για να προσδιοριστεί το βήμα της αιχμής (post-edge function).

γ) Η ενέργεια κατωφλίου E_0 αναγνωρίζεται, τυπικά ως η ενέργεια του μέγιστου της πρώτης παραγώγου του $\mu(E)$.

δ) Η ομαλή συνάρτηση υποβάθρου μετά την αιχμή (post-edge function) αφαιρείται.

ε) Η $\mu(E)$ συνάρτηση κανονικοποιείται και λαμβάνει τιμές από 0 σε 1.

Στη συνέχεια φαίνονται σχηματικά τα παραπάνω βασικά βήματα που ακολουθήθηκαν κατά την επεξεργασία των ληφθέντων φασμάτων στα πλαίσια της παρούσας μελέτης και που εφαρμόστηκαν γενικά σε όλες τις κατηγορίες δειγμάτων (δείγματα που έφεραν συμπλοκοποιημένες μεμβράνες, καταλύτες βασιζόμενοι στο Ce και νανοϋλικά με βάση τον Fe). Η επεξεργασία όλων των φασμάτων έγινε με χρήση του προγράμματος ATHENA του οποίου κομμάτι είναι το λογισμικό Demeter (<https://bruceravel.github.io/demeter/>).

α) Εισαγωγή ανεπεξέργαστων δεδομένων (Raw data $\mu(E)$)

Η εικόνα 6.4.1.α δείχνει τα ανεπεξέργαστα δεδομένα της K αιχμής του Fe σε μεταλλικό φύλλο που καταγράφηκαν στο ELETTRA. Ο συντελεστής απορρόφησης άνω της αιχμής απορρόφησης ορίζεται ως:

$$\mu_{\text{total}} = \mu_{\text{atomic}} [1 + \chi]$$

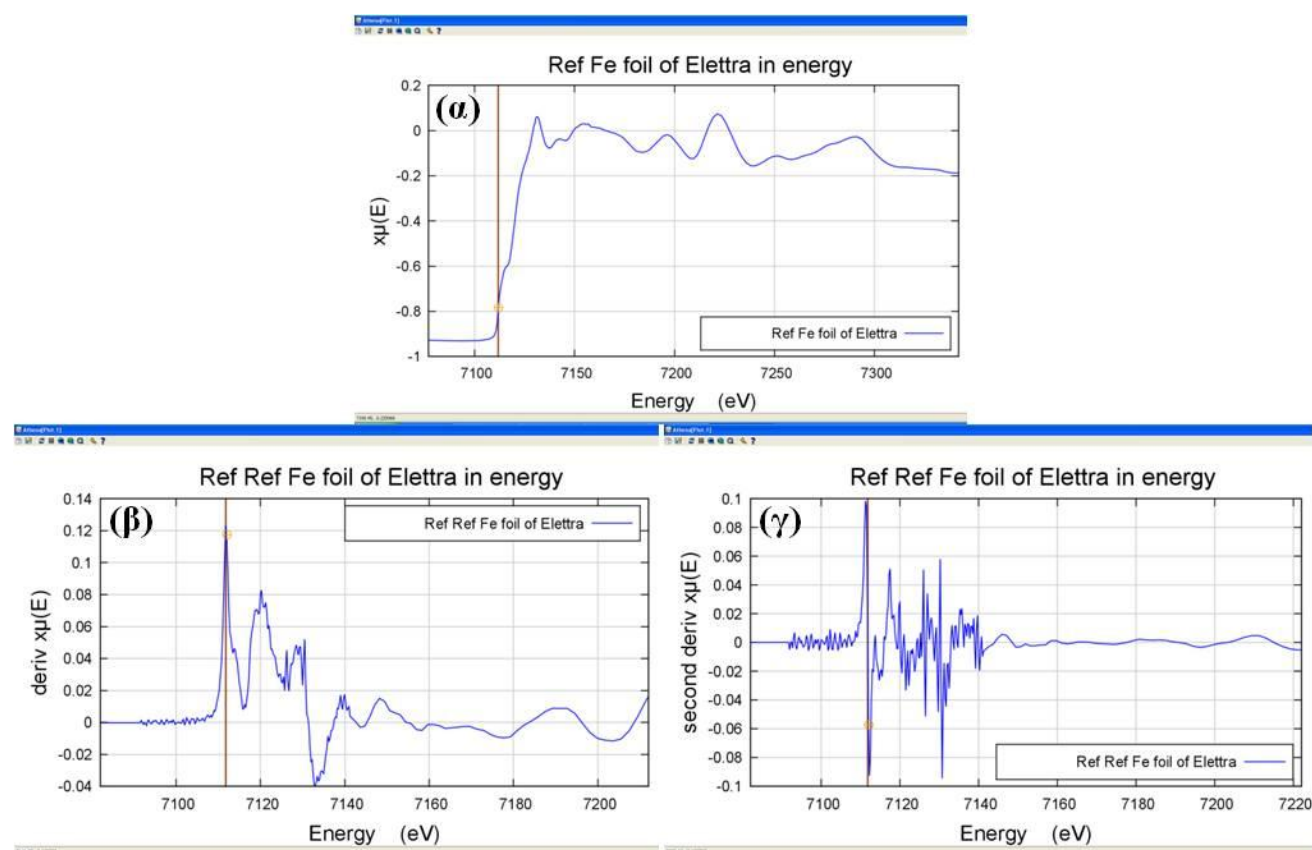
το μ_{atomic} αντιπροσωπεύει το ατομικό υπόβαθρο. Το χ σχηματίζει το ταλαντωτικό μέρος της συνολικής απορρόφησης, περιγράφοντας τη σκέδαση του εξερχόμενου ηλεκτρονίου από τα γειτονικά άτομα (συνάρτηση EXAFS). Από τη στιγμή που δημιουργείται το ταλαντωτικό τμήμα από τη συμβολή μεταξύ των εξερχόμενων και των αποσθοσκεδαζόμενων κυμάτων, το χ περιέχει πληροφορίες σχετικά με την τοπική δομή γύρω από το υπό μελέτη άτομο που απορρά τις ακτίνες X.

β) Εύρεση της θέσης της αιχμής απορρόφησης, E_0 (Edge Energy – E_0)

Η αιχμή απορρόφησης E_0 χρησιμοποιείται για την ευθυγράμμιση του πειραματικού φάσματος με το θεωρητικά υπολογισμένο φάσμα ενός δείγματος αναφοράς. Ο αντικειμενικός καθορισμός του E_0 για όλα τα φάσματα για την ίδια αιχμή απορρόφησης είναι επιθυμητός δεδομένου ότι η μετατόπιση στην E_0 προσδιορίζεται κατά την προσαρμογή των θεωρητικών φασμάτων στα πειραματικά φάσματα και είναι αρκετά πληροφοριακή για το υπό εξέταση δείγμα. Αν σε όλα τα σύνολα δεδομένων καθοριστεί η ίδια “ενεργειακή θέση” για την E_0 , τότε η ενεργειακή μετατόπιση που οφείλεται στη μεταβολή της χημικής κατάστασης θα μπορεί να εκτιμηθεί με αντικειμενικό τρόπο.

Στην περίπτωση των K αιχμών των συστημάτων των μετάλλων μετάπτωσης, ο προσδιορισμός της θέσης της αιχμής απορρόφησης στα φάσματα XANES δεν θεωρείται τετρημένη διαδικασία (Henderson G. et. al. 2014). Υπάρχουν τουλάχιστον τρεις διαφορετικές μέθοδοι για τον εντοπισμό της ενέργειας της αιχμής: (α) με βάση το σημείο καμπής, (β) με βάση την ενέργεια όπου η ένταση της απορρόφησης είναι 50% του μεγίστου της και (γ) υπολογίζοντας τον μέσο όρο των απορροφήσεων για ενέργειες που αντιστοιχούν στο 20 % και 80% της μέγιστης απορρόφησης.

Η καλύτερη μέθοδος για τον προσδιορισμό της ακριβούς θέσης του σημείου καμπής είναι να υπολογίσουμε την πρώτη παράγωγο της καμπύλης $\mu(E)$ σε συνάρτηση με την E . Το πρώτο μέγιστο στη γραφική παράσταση της πρώτης παραγώγου δίνει τη θέση του σημείου καμπής και, συνεπώς, τη θέση της αιχμής απορρόφησης (Kelly S. et al. 2008). Μια εναλλακτική μέθοδος είναι να υπολογιστεί η δεύτερη παράγωγος της καμπύλης $\mu(E)$ σε συνάρτηση με την E (εικόνα 6.4.1. α, β και γ) (Abhijeet G. et al. 2013). Το πρώτο σημείο μηδενισμού της δεύτερης παραγώγου δίνει επίσης σωστά τη θέση της αιχμής απορρόφησης. Το φάσμα της δεύτερης παραγώγου χρησιμοποιείται γενικά κάθε φορά που υπάρχει κάποια δυσκολία στη μέτρηση τη θέση της αιχμής από το φάσμα της πρώτης παραγώγου. Η παραπάνω διαδικασία ισχύει ακόμα και σε εκείνες τις περιπτώσεις όπου η αιχμή απορρόφησης χωρίζεται σε δύο ή περισσότερα συνιστώσες.



Εικόνα 6.4.1: Αρχικά στάδια επεξεργασίας των ανεπεξέργαστων δεδομένων του TXRF-XANES φάσματος της K αιχμής του Fe σε μεταλλικό φύλλο που καταγράφηκε στο Elettra Sincrotron στην Τεργέστη: (α) μη επεξεργασμένο φάσμα απορρόφησης $\mu(E)$ (ο κέρσορας αναδεικνύει τη θέση του E_0), (β) το πρώτο μέγιστο της πρώτης παραγώγου του $\mu(E)$ δείχνει τη θέση του E_0 , (γ) ο πρώτος μηδενισμός της δεύτερης παραγώγου του $\mu(E)$ δείχνει επίσης τη θέση του E_0 .

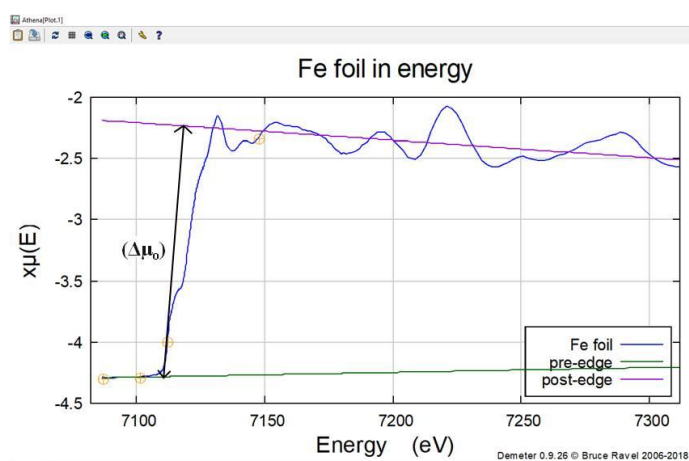
Στην περίπτωση μιας ενιαία δομημένης αιχμής, οι μέθοδοι (α) έως (γ) βρίσκουν ακριβώς την ίδια ενέργεια. Η κατάσταση γίνεται πιο περίπλοκη σε ένα φάσμα στο οποίο υπάρχει σαφής “ώμος” κοντά στην αιχμή όπως στην περίπτωση του σιδήρου (εικόνα 6.4.1α). Σε μια τέτοια περίπτωση, ο τρόπος εύρεσης της αιχμής απορρόφησης με βάση το σημείο καμπής θα μπορούσε να προκαλέσει σύγχυση και, μπορεί να υπάρχουν δύο σημεία καμπής (Henderson G. et al. 2014). Στην πραγματικότητα δεν υπάρχει σαφές κριτήριο για να αποφασιστεί ποια διαδικασία θα πρέπει να ακολουθηθεί. Πολλά εξαρτώνται από τις φασματικές λεπτομέρειες των παρατηρούμενων φασμάτων.

Η καλύτερη διαδικασία θα ήταν ίσως η χρήση των προαναφερθέντων δύο ή τριών μεθόδων για τον προσδιορισμό της αιχμής.

Παρά την ποικιλία των μεθόδων που ακολουθούνται κατά τον προσδιορισμό της θέσης των αιχμών απορρόφησης, η χρήση αντικειμενικών διαδικασιών για τον προσδιορισμό των ενεργειακών θέσεων μπορεί να οδηγήσει σε σαφείς τάσεις όπως για παράδειγμα στη συσχέση μεταξύ της θέσης των αιχμών και του τυπικού σθένους του χημικού συστήματος.

γ) Αφαίρεση της συνάρτησης πριν από την αιχμή (Pre-Edge Subtraction) και υπολογισμός του βήματος της αιχμής (Edge Step)

Πριν υπολογιστεί ο ολικός συντελεστής απορρόφησης του ατόμου στο χημικό του περιβάλλον (μ_{total}) πρέπει να προσδιοριστεί ο συντελεστής απορρόφησης του απομονωμένου από το περιβάλλον ατόμου, μ_{atomic} και να αφαιρεθεί η απορρόφηση πριν από την αιχμή (εικόνα 6.4.2). Η περιοχή του φάσματος πριν από την αιχμή συνήθως προσεγγίζεται με μια τροποποιημένη Victoreen συνάρτηση [$\mu_{\text{pre-edge}}(\lambda) = C\lambda^3 - D\lambda^4$] και υπολογίζεται με την επέκταση της εφαρμογής της συνάρτησης σε όλα τα δεδομένα πριν από την αιχμή. Ομοίως, μια γραμμική ή τετραγωνική συνάρτηση εφαρμόζεται στην περιοχή μετά την αιχμή (εικόνα 6.4.2). Αυτές οι γραμμές προεκτείνονται στην αιχμή απορρόφησης, E_0 , και η απόστασή τους στο ύψος του E_0 προσδιορίζει το βήμα της αιχμής (edge step) (Abhijeet G. et. al. 2013).



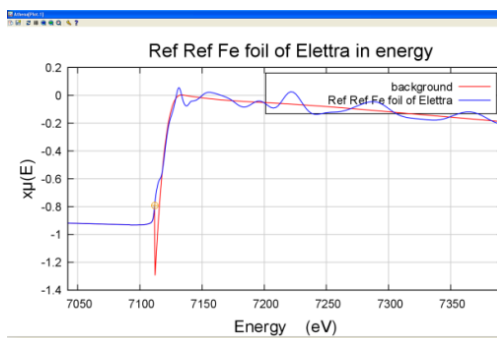
Εικόνα 6.4.2: Αφαίρεση της συνάρτησης πριν από την αιχμή και υπολογισμός του βήματος της αιχμής. Οι περιοχές πριν και μετά από την K αιχμή του Fe (pre και post edge) προσομοιώθηκαν με δύο συναρτήσεις και υπολογίστηκε η απόσταση $\Delta\mu_0$ που παριστά το βήμα της αιχμής (edge step).

(δ) Αφαίρεση της συνάρτησης μετά από την αιχμή (Post-Edge Background Removal)

Το ατομικό υπόβαθρο (μ_{atomic}) μετά την αιχμή απορρόφησης δηλ. η απορρόφηση που οφείλεται στο υπό μελέτη άτομο που είναι απομονωμένο από το χημικό περιβάλλον του, προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας συνήθως μια κυβική spline συνάρτηση υποβάθρου (εικόνα 6.4.3) (Abhijeet G. et. al. 2013). Μια spline είναι μια n-τάξης πολυωνυμική συνάρτηση όπου η τάξη είναι 1, 2 ή και 3 και αντιστοιχεί σε μια γραμμική ($y = Ax$), τετραγωνική ($y = Ax + Bx^2$) ή κυβική ($y = Ax + Bx^2 + Cx^3$) spline συνάρτηση με:

$$\sum_{j=1}^{NPTS} \frac{(\mu x_j - BCK_j)^2}{e^{-WEX_j^2}} \leq SM$$

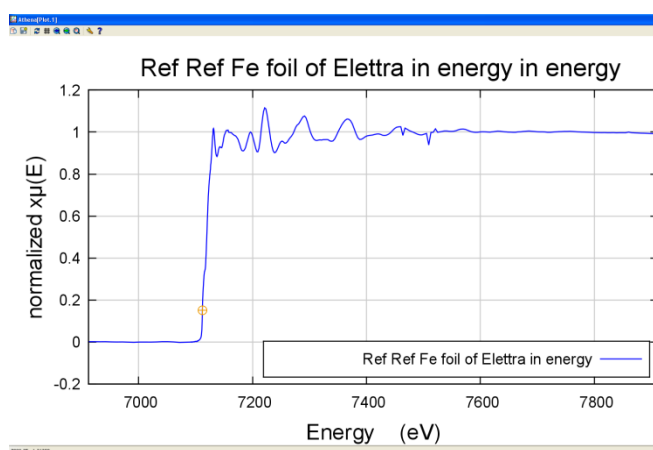
Η κυβική spline συνάρτηση αποτελείται γενικά από τέσσερις παραμέτρους που την ορίζουν: η SM παράμετρος εξομάλυνσης, ο συντελεστής στάθμισης W και η ενέργεια της αρχής και του τέλους καθορίζουν τον αριθμό των σημείων που θα εφαρμοστεί η συνάρτηση (Koningsberger D. et. al. 2000). Όσο περισσότερα είναι τα σημεία των δεδομένων που είναι διαθέσιμα, τόσο καλύτερη θα είναι η οριοθέτηση της συνάρτησης.



Εικόνα 6.4.3: Αφαίρεση του background μετά την αιχμή.

(ε) Κανονικοποίηση του $\mu(E)$

Η συνολική απορρόφηση που λαμβάνεται από το πείραμα ανά άτομο που απορροφά τις ακτίνες X πρέπει στη συνέχεια να κανονικοποιηθεί. Γενικά, τα φάσματα κανονικοποιούνται με διαίρεση των τιμών της απορρόφησης με το βήμα της αιχμής και για την ενεργειακή περιοχή που εκτείνεται περίπου 50eV μετά την αιχμή απορρόφησης. Το κανονικοποιημένο φάσμα απορρόφησης της K αιχμής του μεταλλικού Fe φαίνεται στην εικόνα 6.4.4. Η κανονικοποίηση γίνεται αφαιρώντας μια παλινδρομική γραμμή που καθορίζεται από την ενεργειακή περιοχή πριν την αιχμή, στο σύνολο των φασμάτων, και διαιρώντας τα μετρούμενα φάσματα με το ύψος του βήματος απορρόφησης στην E_0 .

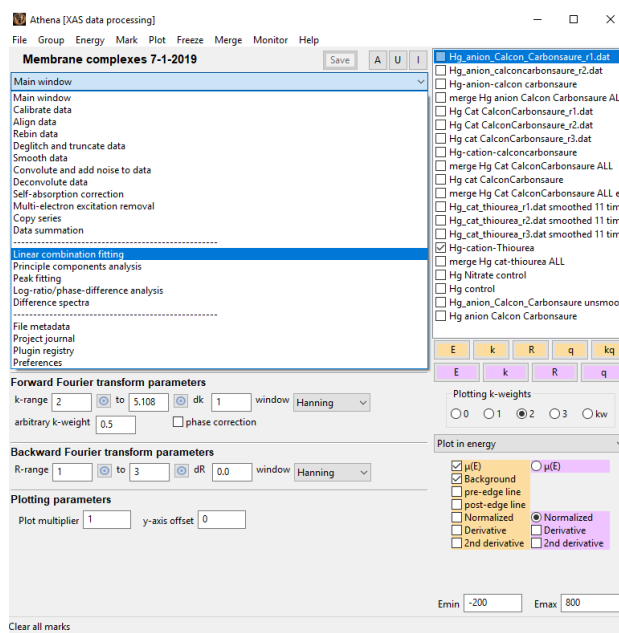


Εικόνα 6.4.4: Κανονικοποιημένο φάσμα της K αιχμής του Fe από μετρήσεις που πάρθηκαν στο Elettra Synchrotron.

Πριν γίνει οποιαδήποτε ανάλυση των δεδομένων ακολουθούνται τα προαναφερθέντα βασικά βήματα προκειμένου τα ληφθέντα φάσματα να κανονικοποιηθούν (διακύμανση του συντελεστή απορρόφησης $\mu(E)$ από 0 έως 1). Στην περίπτωση που κάθε υπό μελέτη δείγμα σαρώνεται περισσότερο από μία φορά υπολογίζεται το μέσο φάσμα και η τυπική απόκλιση του. Αυτό γίνεται

προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση του θορύβου στα φάσματα αλλά και για να βελτιωθεί η ποιότητα και η αξιοπιστία των λαμβανόμενων συμπερασμάτων.

Το πρόγραμμα ATHENA παρέχει (εκτός από τα βασικά στάδια επεξεργασίας των φασμάτων) και διάφορα άλλα είδη ανώτερης επεξεργασίας για ουσιαστικότερη και βαθύτερη ανάλυση προκειμένου να απαντηθούν ερωτήματα που δημιουργούνται και σχετίζονται με την κατανόηση της χημικής κατάστασης των μορίων, τη γεωμετρία τους στο χώρο, του βαθμού συναρμογής τους κ.λ.π. Τα εργαλεία ανάλυσης που παρέχει το πρόγραμμα υπάρχουν στην καρτέλα του κυρίως μενού, όπως φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 6.4.5: Εργαλεία ανώτερης ανάλυσης δεδομένων του προγράμματος ATHENA.

- *Linear Combination Fitting (LCF)*: Ερμηνεία δεδομένων σε σύγκριση με τα πρότυπα δείγματα.
- *Peak Fitting (PF)*: Προσαρμογή συναρτήσεων (βήματος και μεγίστων) στα δεδομένα της XANES.
- *Principal Components Analysis (PCA)*: Αποσύνθεση των δεδομένων σε συνιστώσες με μαθηματική βάση.
- *Difference Spectra (DF)*: Αφαίρεση κανονικοποιημένων φασμάτων μεταξύ τους.

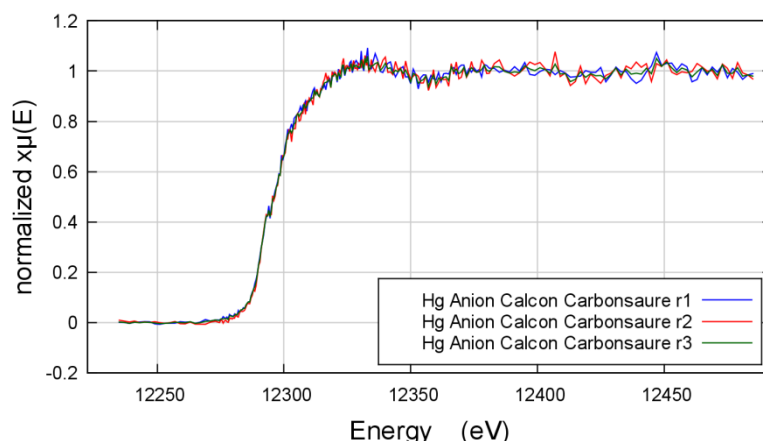
Τα στάδια της επεξεργασίας που ακολουθήθηκαν σχετικά με τη μελέτη και ανάλυση των δειγμάτων μετά την ολοκλήρωση των βασικών βημάτων της επεξεργασίας (π.χ. εύρεση του E_0 , κανονικοποίηση, βαθμονόμηση κ.λ.π. βλέπε παράγραφο 6.4) ποικίλουν ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες του κάθε υπό μελέτη δείγματος.

7.1 Μελέτη συμπλοκοποιητικών μεμβρανών με τη μέθοδο XANES

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η εφαρμογή της μεθόδου XANES σε μια σειρά ιοντοσυλλεκτικών μεμβρανών εκλεκτικής δέσμευσης ιόντων Hg, με χρήση διάφορων ενώσεων ως συμπλοκοποιητές. Η διαδικασία της συμπλοκοποίησης επιτυγχάνεται μέσω φαινομένων συναρμογής ανάμεσα στο μεταλλικό ιόν του Hg και τους συμπλοκοποιητές που έχουν ως αποτέλεσμα την αλλαγή στην χημική συμπεριφορά του μετάλλου.

Είναι γνωστό ότι σε μια ένωση συναρμογής η σταθερότητα μιας βαθμίδας οξείδωσης του κεντρικού ατόμου καθορίζεται τόσο από την ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση όσο και από τη φύση των συναρμοτών. Γενικά ισχύει ότι οι συναρμοτές που είναι ισχυροί δότες ζεύγους ηλεκτρονίων σταθεροποιούν τις υψηλότερες βαθμίδες οξείδωσης του κεντρικού ατόμου ή ιόντος στα σύμπλοκα τους. Αντίθετα οι συναρμοτές που μπορούν να δράσουν και ως π-δέκτες σταθεροποιούν τις χαμηλότερες βαθμίδες οξείδωσης του κεντρικού ατόμου ή ιόντος στα σύμπλοκα τους. Σύμφωνα με την επικρατούσα θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών που εξηγεί τους χημικούς δεσμούς των συμπλοκών, τα ιόντα των υποκαταστατών δεσμεύονται από το κεντρικό ιόν ενός μετάλλου όπου το θετικά φορτισμένο ιόν του μετάλλου έλκει τους αρνητικά φορτισμένους υποκαταστάτες μέσω του ηλεκτρικού πεδίου που σχηματίζεται. Τα σύμπλοκα μπορεί να έχουν θετικό ή αρνητικό φορτίο (π.χ. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{HgS}_2]^{2-}$) (Χατζιωάννου Θ. 2003 και Θεμελής Δ. 1997).

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων που είχαν γίνει στο Elettra Synchrotron της Τεργέστης είχαν ληφθεί τα XANES φάσματα από δείγματα συμπλοκοποιητικών μεμβρανών συλλογής ιόντων Hg, οι οποίες είχαν αναπτυχθεί βάση προηγούμενης εμπειρίας στο *Εργαστήριο Αναλυτικής & Περιβαλλοντικής Χημείας* του Πολυτεχνείου Κρήτης για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων Hg (Hatzistavros V. et. al. 2014 και 2011, Koulouridakis P. et. al. 2004). Κάθε δείγμα είχε σαρωθεί τουλάχιστον 2-3 φορές προκειμένου να αυξηθεί η ποιότητα και η αξιοπιστία των λαμβανόμενων μετρήσεων. Στην *εικόνα 7.1.1* φαίνονται ενδεικτικά τα τρία διαφορετικά σκαναρίσματα με τη μέθοδο XANES για το δείγμα της ανιοντικής συμπλοκοποιητικής μεμβράνης με συμπλοκοποιητή την ένωση Calconcarboxylic acid. Ελήφθησαν τα TXRF-XANES φάσματα της L_3 αιχμής απορρόφησης του Hg πάνω στη μεμβράνη.

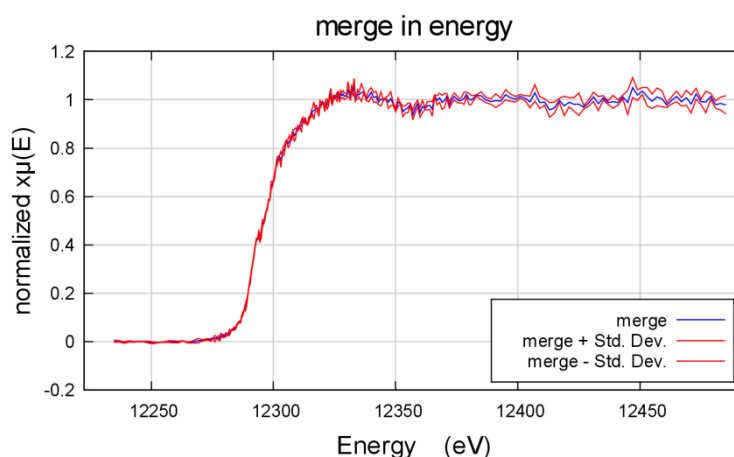


Εικόνα 7.1.1: TXRF-XANES φάσμα της L_3 αιχμής του Hg πάνω σε δείγμα ανιοντικής μεμβράνης με συμπλοκοποιητή την ένωση Calconcarboxylic acid. Τα τρία σκαναρίσματα του δείγματος λήφθηκαν στις εγκαταστάσεις του Elettra Synchrotron στην Τεργέστη της Ιταλίας με χρήση ακτινοβολίας σύγχροτρον.

Από τα παραπάνω φάσματα διαπιστώνεται η σημαντική επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Συγχώνευση δεδομένων (merging data groups)

Τα διαφορετικά σκαναρίσματα του κάθε δείγματος συγχωνεύθηκαν ως κανονικοποιημένα $\mu(E)$, με τον υπολογισμό του μέσου όρου των φασμάτων και υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση στα συγχωνευμένα δεδομένα. Στην εικόνα 7.1.2 φαίνεται το αποτέλεσμα του υπολογισμού του μέσου φάσματος (merge) από ένα σύνολο σκαναρισμάτων που έγιναν στο δείγμα της ανιοντικής μεμβράνης με συμπλοκοποιητή το Calconcarboxylic acid καθώς και η τυπική απόκλιση που αφορά αυτόν τον υπολογισμό.

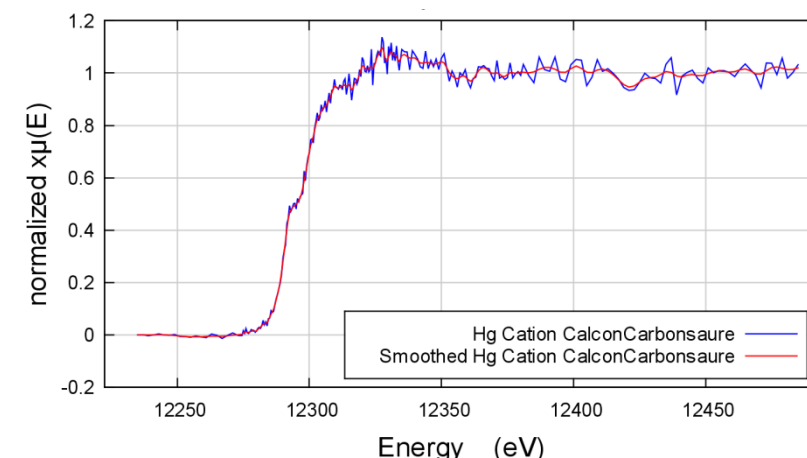


Εικόνα 7.1.2: Κανονικοποιημένο μέσο φάσμα (+/- standard deviation) της L_3 αιχμής του Hg σε δείγμα ανιοντικής μεμβράνης με συμπλοκοποιητή το Calconcarboxylic acid.

Εξομάλυνση δεδομένων (smoothing data)

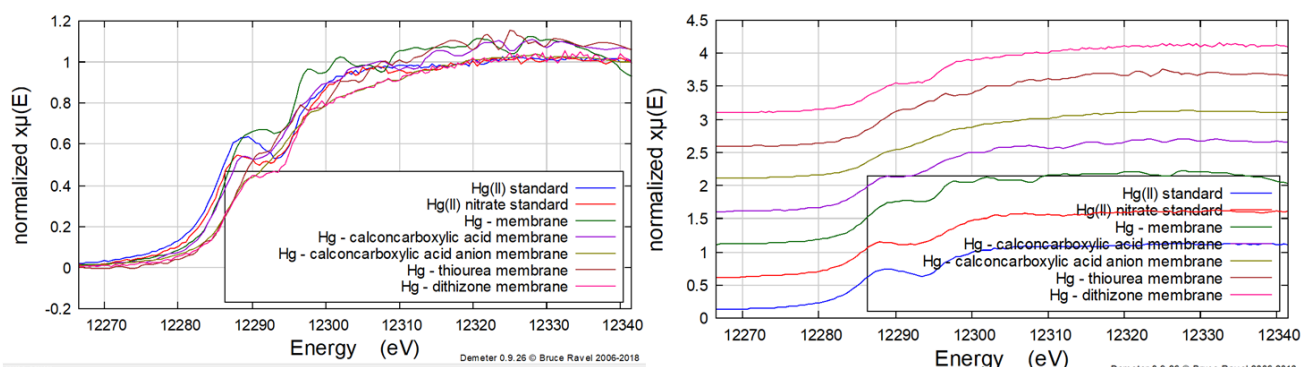
Προκειμένου να ομαλοποιηθούν τα λαμβανόμενα φάσματα εφαρμόστηκε σε αυτά ένας αλγόριθμος ομαλοποίησης. Το πλήθος των σημείων που επιλέχθηκαν και ο αριθμός των επαναλήψεων που εφαρμόστηκε ο αλγόριθμος ποίκιλε κατά περίπτωση και ήταν ο μέγιστος δυνατός που μπορούσε να εκτελεστεί προκειμένου να μην αλλοιωθούν τα φάσματα σχετικά με το πλήθος και την ένταση των μεγίστων τους. Στην εικόνα 7.1.3 φαίνεται ενδεικτικά το αρχικό και το

ομαλοποιημένο XANES φάσμα της L_3 αιχμής του Hg πάνω στην κατιοντική μεμβράνη με συμπλοκοποιητή την ένωση Calconcarboxylic acid.



Εικόνα 7.1.3: Μέσο ομαλοποιημένο φάσμα της L_3 αιχμής του Hg πάνω σε κατιοντική μεμβράνη με συμπλοκοποιητή την ένωση Calconcarboxylic acid.

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκε το μέσο φάσμα της L_3 αιχμής του Hg από τα διαφορετικά σκαναρίσματα και των υπόλοιπων δειγμάτων μεμβρανών παρουσία συμπλοκοποιητή αλλά και το φάσμα πρότυπων δειγμάτων (εικόνα 7.1.4). Ως πρότυπα δείγματα (standards) χρησιμοποιήθηκαν 10μL μεταλλικού Hg(II) και 30μL Hg(II) nitrate. Η περαιτέρω επεξεργασία των φασμάτων που έγινε βασίζεται πάνω στο μέσο φάσμα (από τα διαφορετικά σκαναρίσματα) για κάθε δείγμα.



Εικόνα 7.1.4: Κανονικοποιημένα TXRF-XANES φάσματα της L_3 αιχμής του Hg σε δείγματα λεπτών μεμβρανών με συμπλοκοποιητές τις ενώσεις Calconcarboxylic acid, Thiourea και Dithizone με διαφορετική σχηματική αναπαράσταση. Εμφανίζονται επίσης φάσματα πρότυπων δειγμάτων (10μL metallic Hg(II) και 30μL Hg(II) nitrate) αλλά και φάσμα του Hg πάνω στη μεμβράνη απουσία συμπλοκοποιητή (Hg-membrane).

Από την παραπάνω εικόνα 7.1.4 είναι εμφανής η ομοιότητα μεταξύ των φασμάτων των πρότυπων δειγμάτων (Hg(II) standard και Hg(II) nitrate standard) με το φάσμα του Hg πάνω στη μεμβράνη απουσία συμπλοκοποιητή (Hg-membrane) στα οποία εμφανίζεται η περιοχή ενός “ώμου”. Επίσης είναι εμφανής και η διαφοροποίηση των προαναφερθέντων φασμάτων από τα φάσματα του Hg πάνω στη μεμβράνη παρουσία συμπλοκοποιητή. Η απουσία αυτού του χαρακτηριστικού στα φάσματα του Hg στις κατιοντικές μεμβράνες μεθειουρία και διθειζόνη ως συναρμοτές, υποδηλώνει ότι ο Hg(II) συμπλέκεται με τις λειτουργικές ομάδες των συναρμοτών, επί της μεμβράνης PVC και όχι απλώς προσροφάται. Εκτός αυτού, παρατηρείται επίσης μια καλή συμπλοκοποίηση του Hg(II) με Calconcarboxylic acid στην ανιοντική μεμβράνη. Αυτή η παρατήρηση δείχνει ότι ο ανιοντικός

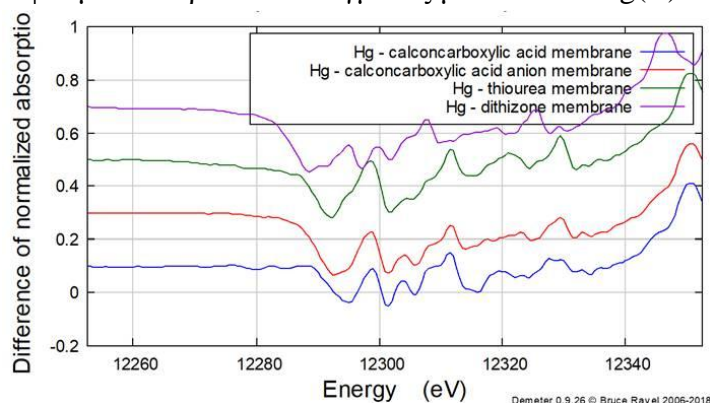
χαρακτήρας της μεμβράνης προωθεί την συμπλοκοποίηση Hg(II) ακόμη και στην περίπτωση συναρμοτών με μικρότερη αποτελεσματικότητα συμπλοκοποίησης.

Η διαφοροποίηση αυτή των φασμάτων θα αναδειχθεί καλύτερα με τον υπολογισμό των φασμάτων διαφοράς (*Difference Spectra*) και θα ποσοτικοποιηθεί στη συνέχεια μέσα από την εφαρμογή συναρτήσεων που προσομοιώνουν τα μέγιστα των καμπυλών και του προσδιορισμού των παραμέτρων αυτών των συναρτήσεων (*Peak Fit Functions*).

Φάσματα Διαφοράς (Difference Spectra)

Σε πολλές περιπτώσεις μελέτης π.χ. μιας χρονικά εξελισσόμενης φυσικής διεργασίας, η καταγραφή μιας αλληλουχίας φασμάτων μπορεί να είναι ιδιαίτερα πληροφοριακή για το εξελισσόμενο φαινόμενο (π.χ. σχηματισμός ενδιάμεσων χημικών ουσιών στη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης). Το λογισμικό ATHENA παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού της διαφοράς των φασμάτων σε σχέση με ένα αρχικό φάσμα που ορίζεται ως “standard” φάσμα. Τα φάσματα διαφοράς μπορούν να υπολογιστούν ως μεταβολές του συντελεστή απορρόφησης $\mu(E)$ (κανονικοποιημένου ή μη) ή ως φάσματα πρώτης ή δεύτερης παραγώγου του $\mu(E)$.

Αυτό το εργαλείο αποδεικνύεται ιδιαίτερα χρήσιμο και διαφωτιστικό στην περίπτωση των φασμάτων δειγμάτων των υπό μελέτη συμπλοκοποιητικών μεμβανών. Στην εικόνα 7.1.6 απεικονίζεται η διαφορά ανάμεσα στο XANES φάσμα του Hg πάνω στις μεμβράνες παρουσία συμπλοκοποιητή από το φάσμα του πρότυπου δείγματος μεταλλικού Hg(II) .



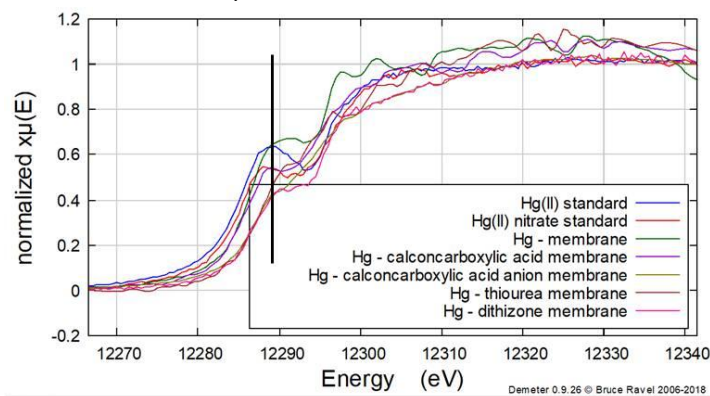
Εικόνα 7.1.6: Υπολοιπόμενα φάσματα: από τα XANES φάσματα του Hg με τους διάφορους συμπλοκοποιητές πάνω στη μεμβράνη αφαιρέθηκε το φάσμα του Hg πάνω στη μεμβράνη απουσία συμπλοκοποιητή. Η ύπαρξη υπολειπόμενου μη “μηδενικού φάσματος” αναδεικνύεται ευκρινώς τη διαφοροποίηση των φασμάτων του Hg με συμπλοκοποιητή και χωρίς πάνω στις μεμβράνες.

Προσομοίωση μεγίστων των XANES φασμάτων (Peak Fitting)

Η προσομοίωση των μεγίστων του φάσματος (Peak Fitting, PF) είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την ποσοτικοποίηση ποικίλων παραμέτρων όπως των ολοκληρωμάτων κάτω από τα μέγιστα των καμπυλών, του εύρους και του ύψους των μεγίστων αλλά και άλλων χαρακτηριστικών που χαρακτηρίζουν και προσδιορίζουν ένα XANES φάσμα. Η τυπική προσέγγιση είναι η προσομοίωση των δεδομένων XANES χρησιμοποιώντας μία ή δύο βηματικές συναρτήσεις (arctangent ή error function) για την προσομείωση των ανοδικών τμημάτων του φάσματος και αρκετές συναρτήσεις αιχμής (Gaussian, Lorentzian, pseudo-Voigt) για τις κορυφές των δεδομένων. Το κεντροειδές, το εύρος αλλά και άλλες παράμετροι των καμπυλών μεταβάλλονται από το λογισμικό κατάλληλα για να ταιριάζουν καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα. Το πρόγραμμα ATHENA που χρησιμοποιήθηκε

στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιεί την Levenberg-Marquardt ελαχιστοποίηση μη γραμμικών ελάχιστων τετραγώνων για τον υπολογισμό του παράγοντα απόκλισης R, μεταξύ της πειραματικής και της θεωρητικής καμπύλης και την εκτίμηση της ποιότητας της προσομείωσης.

Γενικά η τοποθέτηση κορυφής είναι μια εγγενώς εμπειρική τεχνική ανάλυσης. Από μόνα τους, τα σχήματα των γραμμών που χρησιμοποιούνται έχουν ελάχιστη φυσική σημασία. Η χρησιμότητα της προσαρμογής της αιχμής είναι στην ποσοτικοποίηση της μεταβολής ορισμένων φασματικών χαρακτηριστικών σε μια ακολουθία δεδομένων.



Εικόνα 7.1.7: XANES φάσματα της L_3 αιχμής του Hg σε δείγματα ιοντοσυλλεκτικών μεμβρανών μαζί με τα φάσματα αναφοράς μεταλλικού Hg και Hg Nitrate. Το σημείο του κέρσορα επισημαίνει την περιοχή του “ώμου” στο οποίο έγινε η προσομείωση μεγίστου και υπολογίστηκαν οι τιμές του πίνακα 7.2.1.

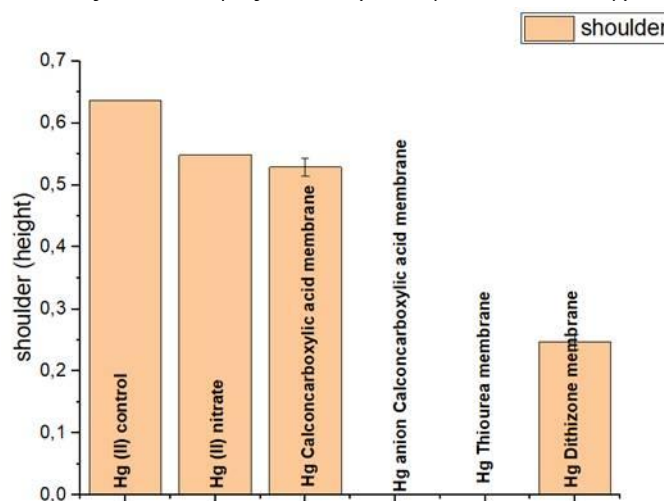
Ωστόσο αν και το πρόγραμμα ATHENA παρέχει ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τα φάσματα μέσω της ανάλυσης Peak Fitting, η διαδικασία προσομοίωσης μιας πληθώρας φασμάτων με το συγκεκριμένο πρόγραμμα είναι αρκετά χρονοβόρα. Για το λόγο αυτόν προτιμήθηκε η χρήση του προγράμματος ORIGIN 2019 (www.originlab.com) το οποίο είναι πιο ευέλικτο και ταχύ στην εφαρμογή του. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 7.1.1. αναφορικά με την ποσοτικοποίηση του “ώμου” των XANES φασμάτων. Οι παράμετροι ποσοτικοποίησης υπολογίστηκαν για όλα τα δείγματα αναφοράς αλλά και για τα δείγματα των συμπλοκοποιητικών μεμβρανών. Απώτερος στόχος ήταν η σύγκριση των λαμβανόμενων παραμέτρων από τις καμπύλες των δειγμάτων σε σχέση με τα πρότυπα αλλά και μεταξύ τους και η συσχέτιση αυτών με τη χημική κατάσταση του Hg στα υπό μελέτη δείγματα των μεμβρανών.

Πίνακας 7.1.1: Χαρακτηριστικά του “ώμου”(shoulder) στα XANES φάσματα της L_3 αιχμής απορρόφησης του Hg στα δείγματα των μεμβρανών που μελετήθηκαν.

| Δείγμα | Θέση (eV) | Ύψος (a.u) | Ολοκλήρωμα περιοχής εύρους 4eV περί του ώμου (Area) (a.u.) |
|--|-----------------------|------------------|--|
| Hg control | 12.288,900 | 0,636 | 3,836 |
| Hg Nitrate control | 12.288,300 | 0,548 | 2,126 |
| Hg Calconcarboxylic acid membrane | 12.288,800 ± 0,157 | 0,529 ± 0,014 | 1,315 ± 0,136 |
| Hg Thiourea membrane | - | - | - |
| Hg Anion Calconcarboxylic acid | - | - | - |
| Hg Dithizone membrane | 12.290.000 ± 0,521 | 0,247 ± 0,012 | 0,564 ± 0,186 |

Στο φάσμα της μεμβράνης με συμπλοκοποιητή την Thiourea αλλά και στην ανιοντική μεμβράνη με το Calconcarbonsaure δεν υπήρχε εμφανής περιοχή “ώμου” και επομένως δεν υπολογίστηκαν οι σχετιζόμενες με αυτόν παράμετροι. Αξιοσημείωτη είναι η σύγκλιση των τιμών της θέσης και του ύψους του “ώμου” στα φάσματα του Hg Nitrate και της κατιοντικής μεμβράνης με συναρμοστή το Calconcarboxylic acid.

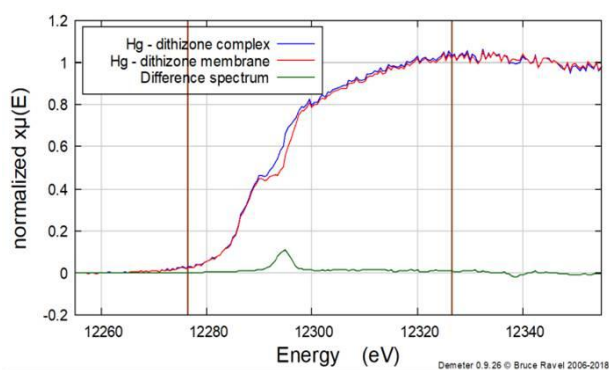
Η διαφοροποίηση των φασμάτων αναδεικνύεται καλύτερα από το διάγραμμα της επόμενης εικόνας 7.1.9 στην οποία απεικονίζεται το ύψος του “ώμου” για όλα τα δείγματα.



Εικόνα 7.1.9: Ύψος του “ώμου” (\pm standard deviation) στα XANES φάσματα της L_3 αιχμής του Hg σε δείγματα ιοντοσπλεκτικών μεμβρανών και δειγμάτων αναφοράς (μεταλλικού Hg και Hg(II) nitrate). Στο φάσμα της μεμβράνης με συμπλοκοποιητή την Thiourea δεν υπήρχε εμφανής περιοχή “ώμου”.

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η ύπαρξη ή μη του “ώμου” (στην περίπτωση της Thiourea και της ανιοντικής μεμβράνης με Calconcarboxylic acid) αποτελεί ικανοποιητική παράμετρο διαφοροποίησης των XANES φασμάτων των μεμβρανών. Η σημαντική διαφοροποίηση των φασμάτων του Hg πάνω στις μεμβράνες με συμπλοκοποιητές (με εξαίρεση την περίπτωση του Calconcarboxylic acid) επιτρέπει το συμπέρασμα ότι ο υδράργυρος συμπλοκοποιείται πάνω σε αυτές και δεν προσροφάται.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η πιθανή συμβολή της PVC μήτρας στη διαδικασία συμπλοκοποίησης, αναλύθηκαν τα TXRF-XANES φάσματα του Hg με συμπλοκοποιητή τη διθειζόνη με και χωρίς τη μεμβράνη PVC (εικόνα 7.1.10).



Εικόνα 7.1.10: Τα κανονικοποιημένα TXRF-XANES φάσματα του Hg (II) με τη διθειζόνη πάνω σε μεμβράνη (Hg-dithizone membrane) και χωρίς μεμβράνη (Hg-dithizone complex) και το φάσμα διαφοράς αυτών (Difference spectrum).

Η βαθιά ομοιότητα των φασμάτων Hg-διθειζόνη, με και χωρίς την ύπαρξη μεμβράνης PVC, επιτρέπει τη διαπίστωση ότι η παρουσία της μεμβράνης δεν επηρεάζει την ίδια την συμπλοκοποίηση και δεν παίζει ρόλο κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας.

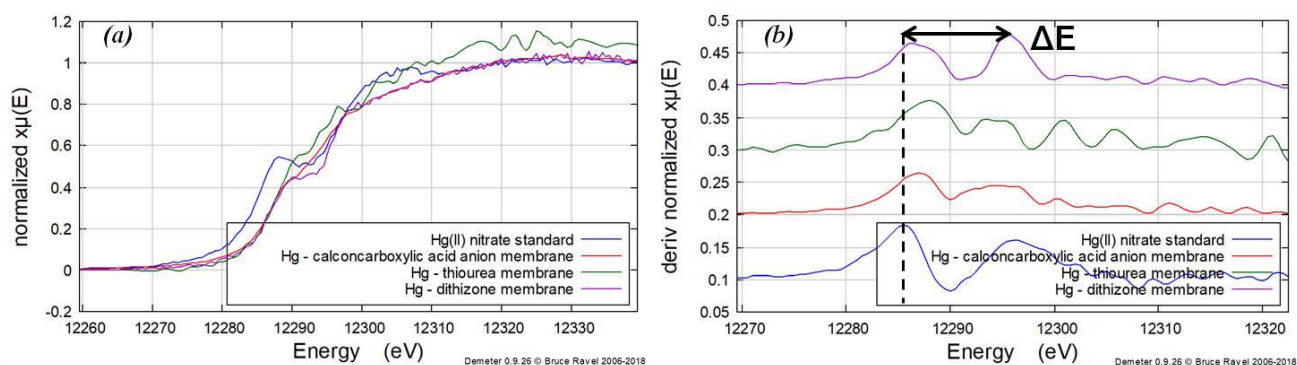
Προσδιορισμός της χημικής κατάστασης του Hg στα δείγματα των συμπλοκοποιητικών μεμβρανών

Μια επίσης σημαντική εφαρμογή της XANES, πέρα από την ιχνηλάτιση των στοιχείων που υπάρχουν σε ένα δείγμα, είναι στον προσδιορισμό της κατάστασης οξείδωσης του στοιχείου με χρήση της μετατόπισης της θέσης της αιχμής απορρόφησης στα φάσματα των δειγμάτων σε σχέση με το φάσμα πρότυπου δείγματος. Έχει βρεθεί ότι οι ακμές απορρόφησης μετατοπίζονται προς την πλευρά της υψηλότερης ή μικρότερης ενέργειας σε σχέση με την αιχμή του ατόμου όταν αυτό βρίσκεται σε ελεύθερη κατάσταση, ανάλογα με το αν το απορροφούν άτομο φέρει θετικό ή αρνητικό φορτίο (*Abhijeet G. et. al. 2013*).

Κατά τον σχηματισμό συμπλόκων, το φορτίο συνήθως ρέει από το άτομο του μετάλλου (κατιόν) στο άλλο άτομο του δεσμού-συναρμοτής (ανιόν) λόγω της ανακατανομής των ηλεκτρονίων σθένους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των K ηλεκτρονίων εξαιτίας της αύξησης του ενεργού πυρηνικού φορτίου. Συνεπώς, η αιχμή απορρόφησης K του κατιόντος μετατοπίζεται σε υψηλότερη ενεργειακή περιοχή σε σχέση με εκείνη του καθαρού μετάλλου. Οι μετατοπίσεις στην αιχμή του μεταλλικού ιόντος στο σύμπλοκο επηρεάζονται κυρίως από την κατάσταση οξείδωσης του μεταλλικού ιόντος και είναι γνωστό ότι υφίστανται συστηματική μετατόπιση προς την υψηλότερη ενέργεια με αύξηση στην κατάσταση οξείδωσης. Με τη σύγκριση της παρατηρούμενης χημικής μετατόπισης στο υπό εξέταση δείγμα με τα προηγούμενα δεδομένα σχετικά με τις μετρήσεις μετατόπισης της αιχμής σε διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης ενός μετάλλου, μπορεί να διαπιστωθεί η κατάσταση οξείδωσης του μετάλλου σε ένα δείγμα (*Abhijeet G. et. al. 2013*).

Στα πλαίσια ενός ανάλογου εγχειρήματος επιχειρήθηκε η συσχέτιση της μετατόπισης της L_3 αιχμής απορρόφησης του Hg στα δείγματα των μεμβρανών σε σχέση με την ενέργεια της αιχμής στο πρότυπο δείγμα Hg(II) nitrate.

Σε ένα πρώτο στάδιο υπολογίστηκε η θέση της L_3 αιχμής απορρόφησης του Hg στα XANES φάσματα του πρότυπου δείγματος αλλά και στα δείγματα των ιοντοσυλλεκτικών μεμβρανών (*εικόνα 7.1.11*). Προκειμένου να υπολογιστεί η θέση της αιχμής απορρόφησης εφαρμόστηκε η μέθοδος εντοπισμού του πρώτου μεγίστου της πρώτης παραγώγου όπως αυτή περιγράφηκε αναλυτικά στην παράγραφο 6.4.β της εργασίας.



Εικόνα 7.1.11: (α) Κανονικοποιημένα TXRF-XANES φάσματα της L_3 αιχμής του Hg(II) σε πρότυπο δείγμα (Hg(II) nitrate) και πάνω σε ιοντοσυλλεκτικές μεμβράνες με συμπλοκοποιητές, (β) πρώτη παράγωγος των προαναφερθέντων φασμάτων. Η θέση της διακεκομμένης γραμμής υποδεικνύει τη θέση της αιχμής απορρόφησης του Hg(II) στο πρότυπο δείγμα.

Η θέση της L_3 αιχμής του Hg στα XANES φάσματα των μεμβρανών (εικόνα 7.1.11α) μετατοπίζεται προς την πλευρά της υψηλότερης ενέργειας, με προφανή τρόπο, σε σχέση με εκείνο του πρότυπου δείγματος Hg(II) nitrate. Αυτή η μετατόπιση σχετίζεται με την αύξηση της κατάστασης οξείδωσης του Hg πάνω στις μεμβράνες που αποκαλύπτει την αυξημένη ενέργεια δέσμευσης ηλεκτρονίων και η μεταφορά φορτίου που συνέβη κατά την συμπλοκοποίηση. Με βάση το γεγονός ότι η κατάσταση οξείδωσης του Hg στην ένωση Hg (II) nitrate είναι $2+$, μπορεί να ειπωθεί ότι ο Hg αύξησε τον βαθμό οξειδώσεώς του κατά τη συμπλοκοποίηση με τους συναρμοτές, στη μεμβράνη.

Οι ακριβείς θέσεις της ενεργειακής αιχμής ελήφθησαν από τα μέγιστα της πρώτης παραγώγου των XANES φασμάτων (εικόνα 7.1.11b). Από τα φάσματα αυτά είναι προφανές ότι υπάρχουν δύο κορυφές κοντινής έντασης σε κάθε φάσμα. Η διαφορά μεταξύ αυτών (ΔE) φαίνεται να είναι πολύ πληροφοριακή και πολλοί ερευνητές συσχετίζουν αυτή την παράμετρο με το τοπικό περιβάλλον σύνδεσης του στοιχείου που εξετάζεται (Colombo J. et al. 2014, Powers L. 1982). Έχοντας μια ανάλογη σκέψη, υπολογίστηκε αυτή τη διαφορά και ελήφθησαν οι ακόλουθες τιμές: 11.0eV για το πρότυπο Hg (II) nitrate, 7.2eV για την ανιοντική μεμβράνη με Calconcarboxylic acid, 8.4eV για τη μεμβράνη της θειουρίας και τέλος 9.0eV για τη μεμβράνη της διθειζόνης. Η τιμή ΔE 11,0eV για το πρότυπο Hg (II) nitrate ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη που υπολογίστηκε για τις μεμβράνες. Είναι καλά εδραιωμένο ότι μια μεγαλύτερη τιμή ΔE αντιστοιχεί σε σύμπλοκα με ιοντικό χαρακτήρα ενώ μια μικρότερη τιμή ΔE συσχετίζεται με σύμπλοκα που έχουν περισσότερο ομοιοπολικό χαρακτήρα (Colombo J. et al., 2014, Powers L., 1982). Βασιζόμενη σε αυτήν τη θεώρηση μπορεί να ειπωθεί ότι ο Hg (II) συνδέθηκε ομοιοπολικά με τις λειτουργικές ομάδες των συμπλοκοποιητών μέσω ισχυρού ομοιοπολικού δεσμού. Οι τιμές ΔE για τους διαφορετικούς συμπλοκοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν είναι κοντά η μία στην άλλη υποδεικνύοντας ένα αρκετά παρόμοιο περιβάλλον σύνδεσης του Hg (II).

7.2 Μελέτη καταλυτών με τη μέθοδο XANES

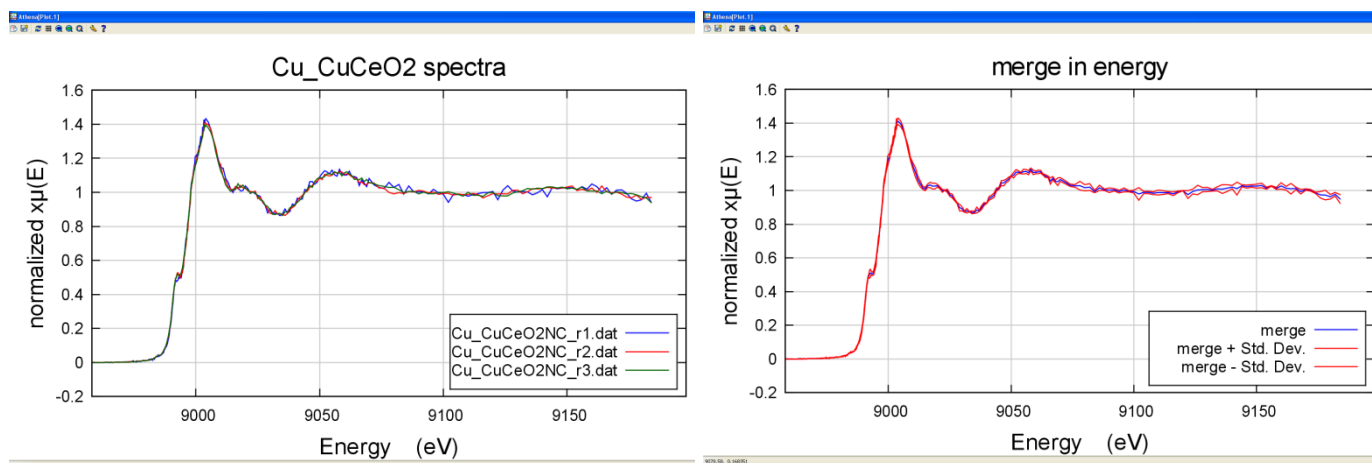
Από τη δεκαετία του 1970 αποδείχθηκε ότι η καταλυτική δραστηριότητα αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της επιφάνειας του καταλύτη πράγμα που οδήγησε στην κατασκευή τους στη μορφή των νανοσωματιδίων. Η καταλυτική δραστηριότητα των νανοκαταλυτών (π.χ. Pt, Rh, Ni) μπορεί να ενισχυθεί περισσότερο όταν αυτοί τοποθετούνται σε υποστρώματα (supports) (π.χ. αλουμίνιο, πυρίτιο, TiO_2) με αύξηση της επιφάνειάς τους. Στην περίπτωση αυτή η διεπαφή μετάλλου-οξειδίου παίζει ένα σημαντικό ρόλο στη μεταφορά φορτίου. Η XAFS βρίσκει εφαρμογές στη μελέτη των νανοκαταλυτών για τον υπολογισμό του μεγέθους των νανοκρυστάλλων πράγμα που αποτελεί καθοριστική παράμετρο που επηρεάζει τη δραστηριότητά τους (*Kumar Challa (Ed.) 2016*). Επίσης, η XAFS προσφέρει πληροφορίες για την κατάσταση οξειδωσης του νανοκαταλύτη η οποία σχετίζεται με χημικά φαινόμενα και με μεταφορά φορτίου.

Είναι γνωστό ότι όσο μικραίνει το μέγεθος του καταλύτη, τόσο μεγαλύτερη γίνεται η επιφάνειά του για την ίδια τιμή του όγκου. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων, η σύνθεσή τους και η παρουσία κενών θέσεων οξυγόνου είναι σημαντικές παράμετροι της φωτοκαταλυτικής τους λειτουργίας.

Στη συγκεκριμένη μελέτη καταγράφηκαν και αναλύθηκαν τα XANES φάσματα που ελήφθησαν στις εγκαταστάσεις του Elettra Synchrotron στην Τεργέστη της Ιταλίας από τρία διαφορετικά συστήματα Cu/CeO₂ με διαφορετικές νανοδομές δημητρίου: νανοράβδοι (nanorods, NR), νανοπολύεδρα (nanopolyhedra, NP) και νανοκύβοι (nanocubes, NC). Τα δείγματα αυτά αναπτύχθηκαν στο Εργαστήριο *Βιομηχανικών, Ενεργειακών και Περιβαλλοντικών Συστημάτων της Σχολής Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης του Πολυτεχνείου Κρήτης*. Κάθε δείγμα σκαναρίστηκε τουλάχιστον 2-3 φορές προκειμένου να αυξηθεί η ποιότητα και η αξιοπιστία των λαμβανόμενων μετρήσεων. Στη συνέχεια τα XANES φάσματα από αυτές τις λήψεις συγχωνεύθηκαν (merging data) και υπολογίστηκε το μέσο φάσμα αυτών. Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα ATHENA.

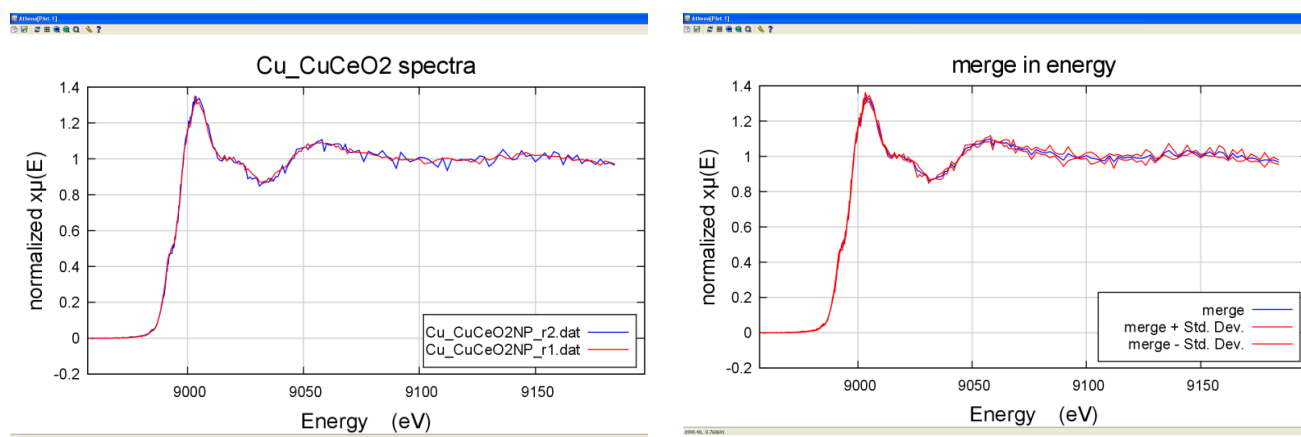
Συγχώνευση δεδομένων (merging data groups)

Τα διαφορετικά σκαναρίσματα του κάθε δείγματος μπορούν να παρασταθούν ως κανονικοποιημένος συντελεστής απορρόφησης προκειμένου να υπολογιστεί ο μέσος όρος των φασμάτων. Το πρόγραμμα ATHENA με το οποίο έγινε η επεξεργασία και η ανάλυση των φασμάτων υπολογίζει επίσης και την τυπική απόκλιση στα συγχωνευμένα δεδομένα. Στην εικόνα 7.2.1 φαίνεται ο υπολογισμός του μέσου φάσματος από ένα σύνολο σκαναρισμάτων που έγιναν στο δείγμα Cu/CeO₂NC καθώς και η εύρεση της τυπικής απόκλισης που αφορά αυτόν τον υπολογισμό.

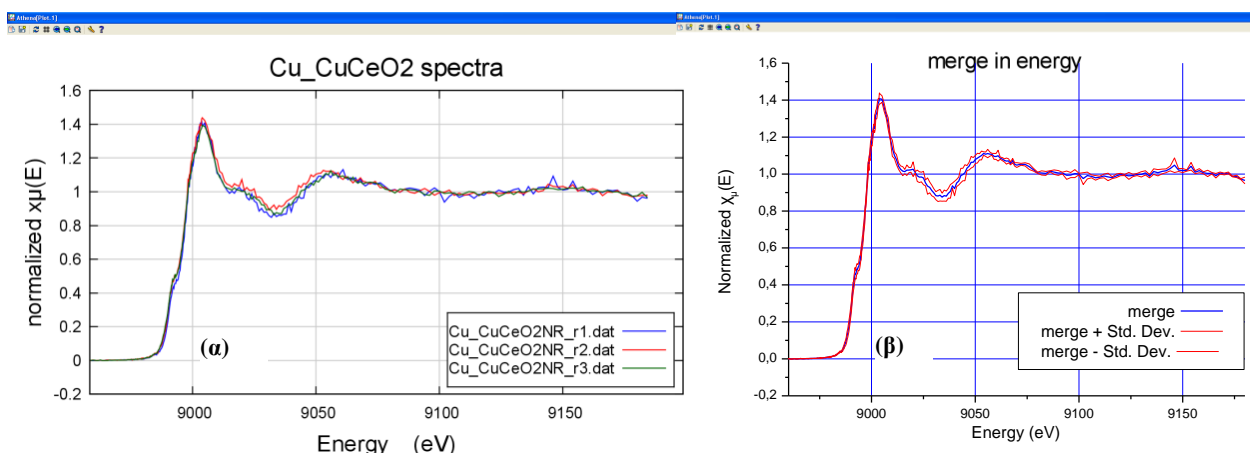


Εικόνα 7.2.1: Φάσματα δείγματος $\text{Cu/CeO}_2\text{NC}$ (α) τα τρία σκαναρίσματα του δείγματος και (β) το υπολογισμένο μέσο φάσμα του συνόλου των σκαναρισμάτων που έγιναν στο δείγμα (merge) και η τυπική απόκλιση αυτών (merge \pm Std. Dev.)

Από τα παραπάνω φάσματα φαίνεται η καλή επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα δείγματα $\text{Cu/CeO}_2\text{NP}$ και $\text{Cu/CeO}_2\text{NR}$ (εικόνες 7.2.2 και 7.2.3).



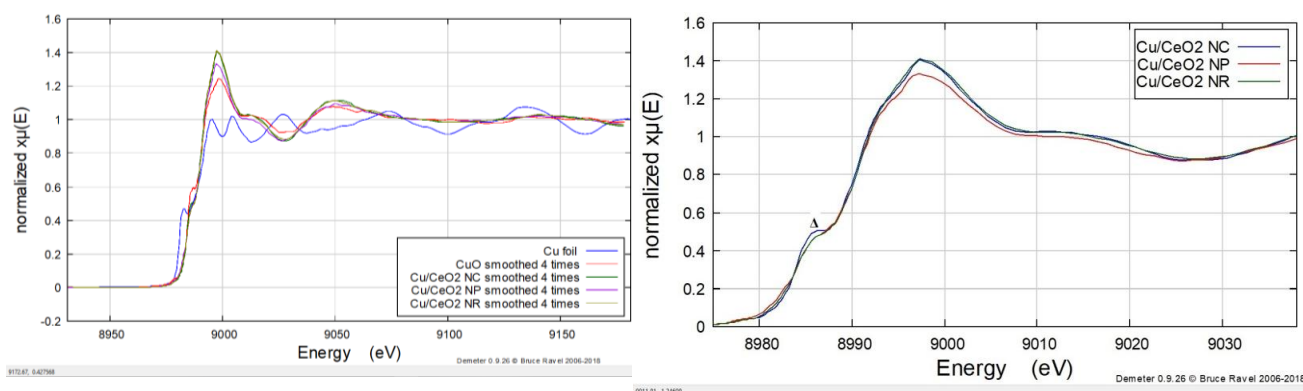
Εικόνα 7.2.2: Φάσματα δείγματος $\text{Cu/CeO}_2\text{NP}$ (α) τα σκαναρίσματα του δείγματος και (β) το υπολογισμένο μέσο φάσμα του συνόλου των σκαναρισμάτων που έγιναν στο δείγμα (merge) και η τυπική απόκλιση αυτών (merge \pm Std. Dev.)



Εικόνα 7.2.3: Φάσματα δείγματος Cu/CeO₂NR (α) τα σκαναρίσματα του δείγματος και (β) το υπολογισμένο μέσο φάσμα του συνόλου των σκαναρισμάτων που έγιναν στο δείγμα (merge) και η τυπική απόκλιση αυτών (merge +/- Std. Dev.)

Εξομάλυνση δεδομένων (smoothing data)

Προκειμένου να ομαλοποιηθούν τα ληφθέντα φάσματα από τους καταλύτες, εφαρμόστηκε σε αυτά ένας αλγόριθμος ομαλοποίησης. Το πλήθος των σημείων που επιλέχθηκαν και ο αριθμός των επαναλήψεων που εφαρμόστηκε ο αλγόριθμος ποίκιλε κατά περίπτωση και ήταν ο μέγιστος δυνατός που μπορούσε να εκτελεστεί προκειμένου να μην αλλοιωθούν τα φάσματα σχετικά με το πλήθος και την ένταση των μεγίστων τους. Στην εικόνα 7.2.4 φαίνονται τα ομαλοποιημένα XANES φάσματα των δειγμάτων Cu/CeO₂NC, Cu/CeO₂NP και Cu/CeO₂NR μαζί με το ομαλοποιημένο φάσμα δείγματος CuO και μεταλλικού φύλλου Cu που χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα δείγματα αναφοράς.



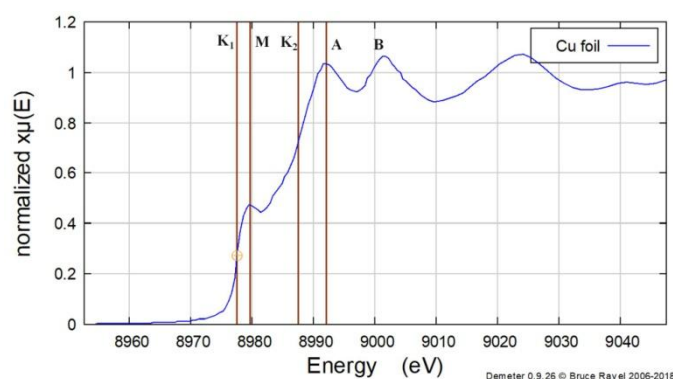
Εικόνα 7.2.4: α) Κανονικοποιημένα και ομαλοποιημένα TXRF-XANES φάσματα της K αιχμής του Cu πρότυπων δειγμάτων μεταλλικού φύλλου Cu και CuO και των υπό μελέτη δειγμάτων Cu/CeO₂NC, Cu/CeO₂NP και Cu/CeO₂NR, β) τα φάσματα των δειγμάτων χαλκού σε περιορισμένη ενεργειακή περιοχή.

Από την παραπάνω εικόνα είναι εμφανής η διαφοροποίηση όλων των φασμάτων σε σχέση με το πρότυπο δείγμα του CuO η οποία μπορεί να αναδειχθεί καλύτερα με κατάλληλη ρύθμιση της ενεργειακής κλίμακας (εικόνα 7.2.4 β). Είναι εμφανής η διαφοροποίηση στην περιοχή του “ώμου” (σημείο Δ) αλλά και του κυρίως μεγίστου.

Η ηλεκτρονιακή δομή του Cu, στην πιο σταθερή της δομή είναι: 3d¹⁰ 4s¹. Ο Cu ανήκει στον τομέα d του περιοδικού πίνακα επειδή κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου του έχει το τελευταίο του ηλεκτρόνιο (δηλ. το ηλεκτρόνιο με τη μέγιστη ενέργεια) στην υποστιβάδα d. Η

υποστιβάδα d χωράει 10 ηλεκτρόνια και επομένως ο Cu ανήκει στον τομέα d του περιοδικού πίνακα ο οποίος περιλαμβάνει τα στοιχεία μετάπτωσης.

Η K αιχμή απορρόφησης του μεταλλικού Cu (εικόνα 7.2.5) βρέθηκε να χωρίζεται σε δύο συνιστώσες K_1 και K_2 . Η πρώτη άνοδος στην K αιχμή του Cu (αιχμή K_1) προκύπτει από μεταβάσεις από την 1s στιβάδα σε διαθέσιμες καταστάσεις που έχουν αναμειγμένη 4s-4p-3d συμμετρία. Η ενέργεια E_{K1} του σημείου καμπής αυτής της πρώτης ανόδου, όπως αυτό υπολογίζεται από το πρώτο μέγιστο στο φάσμα της πρώτης παραγώγου, αντιστοιχεί στην ενέργεια Fermi E_F . Η δεύτερη αύξηση στην απορρόφηση (αιχμή K_2) προκύπτει από μεταβάσεις στις επιτρεπόμενες Laporte καταστάσεις της σχεδόν καθαρής 4p συμμετρίας (Abhijeet G. et. al. 2013). Καθώς το σημείο καμπής K_1 εντοπίζει την ενέργεια Fermi E_F , πάνω από την E_F οι s-p-d αναμειγμένες καταστάσεις πρώτα αποκτούν την καθαρή συμμετρία s-p ακριβώς γύρω από το σημείο M και τελικά αποκτούν καθαρή 4p συμμετρία γύρω από το σημείο καμπής K_2 (Abhijeet G. et. al. 2013). Η αλλαγή της κλίσης στο σημείο M προκύπτει επειδή η πιθανότητα μετάβασης ξαφνικά μειώνεται για το καθαρό s χαρακτήρα των καταστάσεων στο M και αυτό προκαλεί μείωση της απορρόφησης. Στο σημείο K_2 που καταλήγει στην κορυφή A αποδίδονται οι μεταβάσεις $1s \rightarrow 4p$, και η περιοχή πέρα από το A δείχνει τα μέγιστα της απορρόφησης, που αντιστοιχούν στις μεταβάσεις $1s \rightarrow np$, $n=5, 6, 7$ κ.λπ. Η ενέργεια E_A αυτής της κορυφής A μπορεί να θεωρηθεί ως το κύριο μέγιστο της απορρόφησης, όπως καθορίζεται από το δεύτερο μηδενισμό στο φάσμα της παραγώγου. Επειδή η καμπύλη μεταξύ M και A ονομάζεται αιχμή K_2 , η ενέργεια του σημείου καμπής αυτής της δεύτερης ανόδου, όπως καθορίστηκε από τη δεύτερη κορυφή στα φάσματα των παραγώγων, γράφεται ως E_{K2} . Η διαφορά μεταξύ των ενεργειών E_A και E_{K1} , δηλαδή της $E_A - E_{K1}$, ονομάζεται πλάτος αιχμής (Abhijeet G. et. al. 2013).

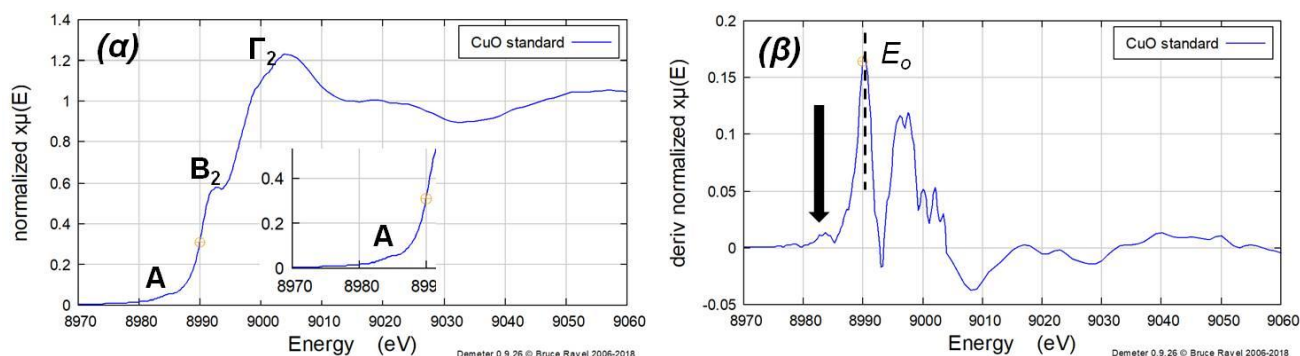


Εικόνα 7.2.5: Κανονικοποιημένο και ομαλοποιημένο XANES φάσμα της K αιχμής μεταλλικού φύλλου Cu. Η αιχμή απορρόφησης χωρίζεται σε δύο συνιστώσες, K_1 και K_2 , και η θέση της E_0 προσδιορίζεται από τη θέση του πρώτου μεγίστου της πρώτης παραγώγου (δηλ. τη θέση της K_1 συνιστώσας).

Δεν υπάρχει χαρακτηριστικό μέγιστο πριν από την αιχμή απορρόφησης (pre-edge feature) στα φάσματα της K αιχμής του μεταλλικού Cu. Αυτό το μέγιστο παρατηρείται στα φάσματα της K αιχμής των σύμπλοκων ενώσεων του Cu(II) και αποδίδεται στη διπολικά απαγορευμένη αλλά τετραπολικά επιτρεπτή μετάβαση $1s \rightarrow 3d$ (Gaur A. et. al. 2012).

Επίσης από την εικόνα 7.2.5 είναι φανερή η ομοιομορφία και η συμμετρία που υπάρχει ανάμεσα στο πρώτο κύριο μέγιστο (σημείο A) και στο επόμενο δεύτερο μέγιστο του φάσματος (B). Η εικόνα αυτή είναι χαρακτηριστική των XANES φασμάτων δειγμάτων που αποτελούνται από το ίδιο είδος ατόμων (όμοιοι γείτονες) συμμετρικά κατανομημένων. Η ύπαρξη “ασυμμετριών και ανωμαλιών” στο φάσμα και στην περιοχή γύρω από το κύριο μέγιστο πληροφορεί για την ύπαρξη ανόμοιων γειτονικών ατόμων σε σχέση με το κεντρικό υπό μελέτη άτομο.

Ενώ στον Cu(0) και στο Cu(I) δεν υπάρχει διαθέσιμη ηλεκτρονιακή θέση για εποίκηση στο 3d τροχιακό, οι ενώσεις του Cu(II) βρίσκονται σε μια 3d⁹ κατάσταση. Έτσι στις περισσότερες ενώσεις του Cu(II) εμφανίζεται ένα αδύναμο αλλά χαρακτηριστικό μέγιστο πριν από την K αιχμή απορρόφησης που προέρχεται από την επιτρεπόμενη μετάβαση ηλεκτρικού τετραπόλου 1s→3d, αλλά διπολικά απαγορευμένη. Αυτό το φασματικό χαρακτηριστικό που παρατηρείται δηλώνεται ως κορυφή. Επομένως, η παρουσία της ασθενούς κορυφής A θα μπορούσε να θεωρηθεί ως υπογραφή για ένα δισθενή χαλκό μαζί με μια υψηλότερη ενέργεια αιχμής E₀ σε σύγκριση με εκείνη των ενώσεων Cu(0) και Cu(I) (εικόνα 7.2.6) (Chou C. et. al. 1991). Η αναφερόμενη από τη βιβλιογραφία κορυφή A ανιχνεύθηκε και στα φάσματα του CuO και των καταλυτών που ελήφθησαν στο Elettra (εικόνα 7.2.6). Η κορυφή αυτή η οποία είναι χαρακτηριστική της ύπαρξης του Cu(II) αναδεικνύεται καλύτερα στην εικόνα 7.2.7 στο σημείο που βρίσκεται ο κέρσορας.



Εικόνα 7.2.6: XANES φάσμα της K αιχμής απορρόφησης του CuO που λήφθηκε στις εγκαταστάσεις του Elettra Synchrotron και στο οποίο ανιχνεύθηκε η αναφερόμενη από τη βιβλιογραφία, αλλαγή της κλίσης στο σημείο A (ασθενής κορυφή) (Gaur A. et. al. 2012) (α). Η αλλαγή αυτή είναι χαρακτηριστική της παρουσίας του Cu(II) σε ένα δείγμα και αναδεικνύεται καλύτερα από την πρώτη παράγωγο του φάσματος (θέση βέλους) (β).

Το σύνολο των χαρακτηριστικών που επιπίπτουν μεταξύ των σημείων B₂ και Γ₂ (εικόνα 7.2.6) κυριαρχείται από την διπολικά επιτρεπτή μετάβαση στην κατάσταση τύπου 4p του Cu η οποία διαχωρίζεται στις καταστάσεις 4p_{xy} και 4p_z. Το χαρακτηριστικό B₂ που παρατηρείται ως ένας ώμος στο XANES φάσμα για τον CuO αποδίδεται σε μεταβάσεις στην κατάσταση 4p^{*}_{xy}. Ο αστερίσκος δείχνει ότι η μετάβαση 1s→4p_{xy} συνοδεύεται από μια ελικοειδή μετάβαση που σχετίζεται με τη μεταφορά φορτίου από τον συναρμοτή στο μέταλλο. Η κορυφή Γ₂ στην κορυφή της αιχμής αποδίδεται στη μετάβαση σε καταστάσεις 4p_z (Chou C. et. al. 1991, Gaur A. et. al. 2012) για τον Cu(II).

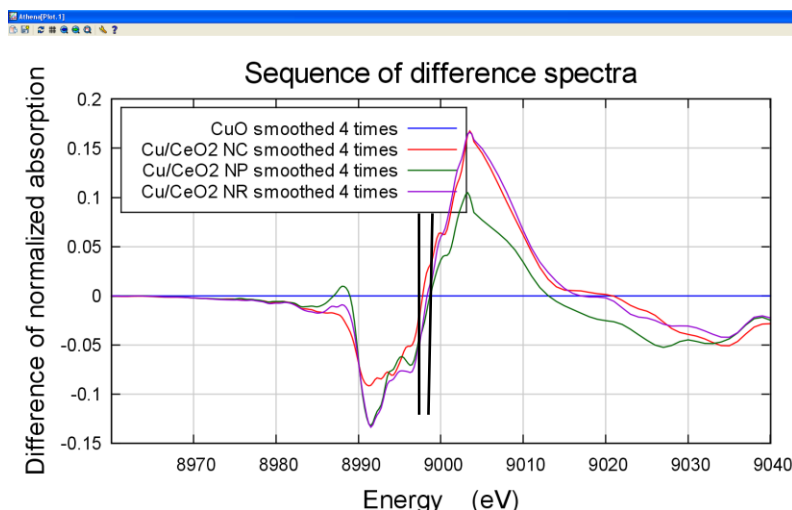
Παρά τις ομοιότητες που παρουσιάζουν, με μια πρώτη ματιά, τα φάσματα των καταλυτών με το CuO (εικόνα 7.2.4) ωστόσο εμφανίζουν διαφοροποιήσεις τόσο σε σχέση με αυτό όσο και μεταξύ τους. Η διαφοροποίηση αυτή των φασμάτων θα αναδειχθεί καλύτερα με τον υπολογισμό των φασμάτων διαφοράς (Difference Spectra) και θα ποσοτικοποιηθεί στη συνέχεια μέσα από την εφαρμογή συναρτήσεων που προσομοιώνουν τα μέγιστα των καμπυλών (Peak Fit Functions).

Φάσματα Διαφοράς (Difference Spectra)

Σε πολλές περιπτώσεις μελέτης π.χ. μιας χρονικά εξελισσόμενης φυσικής διεργασίας, η καταγραφή μιας αλληλουχίας φασμάτων μπορεί να είναι ιδιαίτερα πληροφοριακή για το εξελισσόμενο φαινόμενο (π.χ. σχηματισμός ενδιάμεσων χημικών ουσιών στη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης). Το λογισμικό ATHENA παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού των διαφορών φασμάτων σε σχέση με ένα φάσμα που ορίζεται ως standard φάσμα. Τα φάσματα διαφοράς μπορούν να

υπολογιστούν ως μεταβολές του συντελεστή απορρόφησης $\mu(E)$ (κανονικοποιημένου ή μη), φάσματα πρώτης ή δεύτερης παραγώγου αυτού.

Επίσης ο υπολογισμός φασμάτων διαφοροποίησης είναι δυνατόν να αναδείξει και τις επιμέρους μεταβολές και διαφοροποιήσεις που υπάρχουν ανάμεσα σε διαφορετικά δείγματα που δεν χαρακτηρίζονται απαραίτητα από κάποια χρονική εξέλιξη. Αυτό ήταν ιδιαίτερα χρήσιμο στην περίπτωση των φασμάτων από τα δείγματα Cu/CeO₂NC, Cu/CeO₂NP και Cu/CeO₂NR. Το φάσμα διαφοράς εκφράζεται ως η διαφορά του XANES φάσματος κάθε δείγματος καταλύτη από το standard φάσμα πρότυπου δείγματος CuO (εικόνα 7.2.7).



Εικόνα 7.2.7: Διαφορά των φασμάτων των δειγμάτων Cu/CeO₂NC, Cu/CeO₂NP και Cu/CeO₂NR από το πρότυπο δείγμα CuO. Η θέση στους κέρσορες υποδεικνύει την περιοχή στην οποία βρίσκονται οι αιχμές απορρόφησης του Cu στα δείγματα.

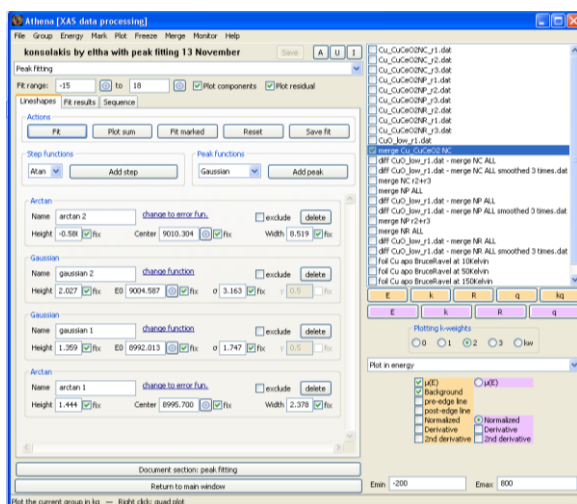
Από την εικόνα 7.2.7 μπορούν να διαπιστωθούν ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των φασμάτων του Cu στα δείγματα των καταλυτών σε σχέση με το φάσμα του CuO (επίπεδη μπλε γραμμή) αλλά και μεταξύ των φασμάτων των δειγμάτων των καταλυτών.

Προσομοίωση των XANES φασμάτων (Peak Fitting)

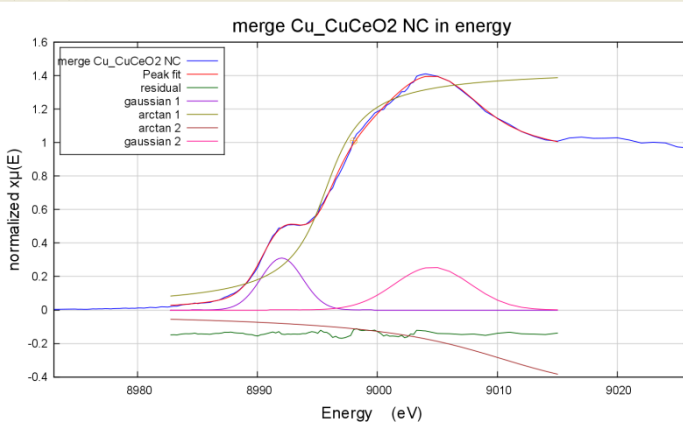
Το Peak Fitting (PF) δηλαδή η προσομοίωση στην περιοχή των μεγίστων ενός φάσματος, είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την ποσοτικοποίηση ποικίλων παραμέτρων όπως των ολοκληρωμάτων κάτω από τα μέγιστα των καμπυλών, του εύρους και του ύψους των μεγίστων αλλά και άλλων, που χαρακτηρίζουν και προσδιορίζουν ένα XANES φάσμα. Η τυπική προσέγγιση είναι η προσομοίωση των δεδομένων XANES χρησιμοποιώντας μία ή δύο βηματικές συναρτήσεις (arctangent ή error function) για την προσομείωση των ανοδικών τμημάτων του φάσματος και αρκετές συναρτήσεις αιχμής (Gaussian, Lorentzian, pseudo-Voigt) για τις κορυφές των δεδομένων. Το κεντροειδές, το εύρος αλλά και άλλες παράμετροι των καμπυλών κατά τη διάρκεια της προσομείωσης μεταβάλλονται για να ταιριάζουν καλύτερα με τα περιραματικά δεδομένα. Το πρόγραμμα ATHENA που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιεί την Levenberg-Marquardt ελαχιστοποίηση μη γραμμικών ελάχιστων τετραγώνων για τον υπολογισμό του παράγοντα απόκλισης R, μεταξύ της πειραματικής και της θεωρητικής καμπύλης και παρέχει πληροφορίες για την εκτίμηση της ποιότητας της προσομείωσης.

Γενικά η προσομοίωση των μεγίστων σε ένα φάσμα είναι μια εγγενώς εμπειρική τεχνική ανάλυσης. Από μόνα τους, τα σχήματα των γραμμών που χρησιμοποιούνται έχουν ελάχιστη φυσική σημασία. Η χρησιμότητα της προσαρμογής της αιχμής απορρόφησης είναι στην ποσοτικοποίηση της μεταβολής ορισμένων φασματικών χαρακτηριστικών σε μια ακολουθία δεδομένων που αντικατοπτρίζουν σε κάποιο βαθμό τα πειραματικά δεδομένα.

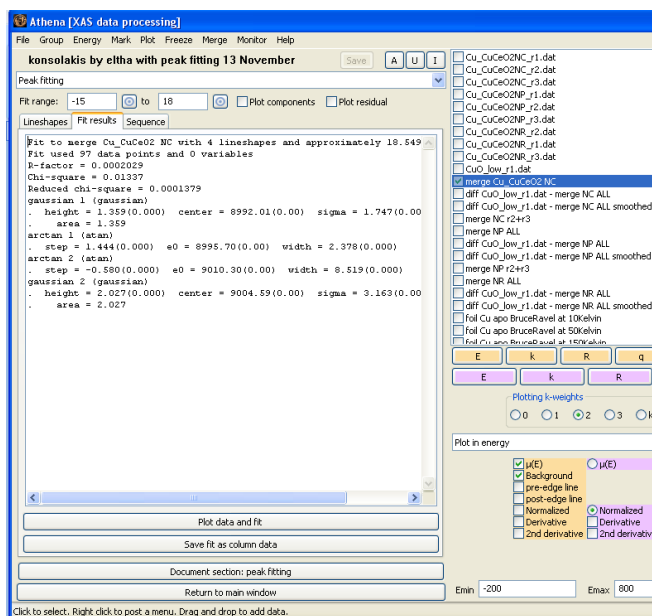
Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια να προσομοιωθεί το XANES φάσμα του Cu/CeO₂NC στην περιοχή του ώμου και του κυρίως μεγίστου μετά την K αιχμή απορρόφησης του Cu (-15eV έως 18eV) με ένα συνδυασμό συναρτήσεων που αποτελούνταν από δύο γκαουσιανές συναρτήσεις για την προσομοίωση των μεγίστων (του ώμου και του κύριου μεγίστου) αλλά και από δύο συναρτήσεις αντίστροφης εφαπτομένης (arctangent) για την προσομοίωση των ανοδικών τμημάτων του φάσματος. Το αποτέλεσμα του fitting φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



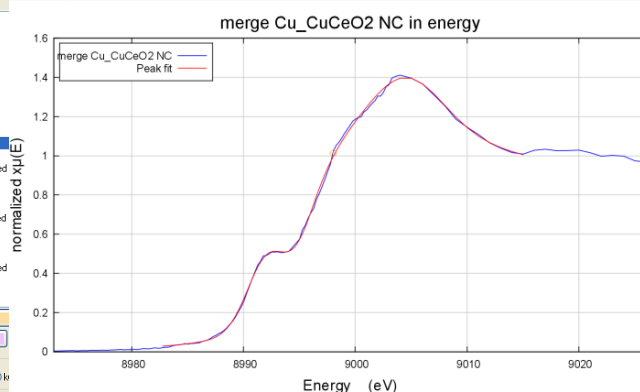
(α)



(β)



(γ)

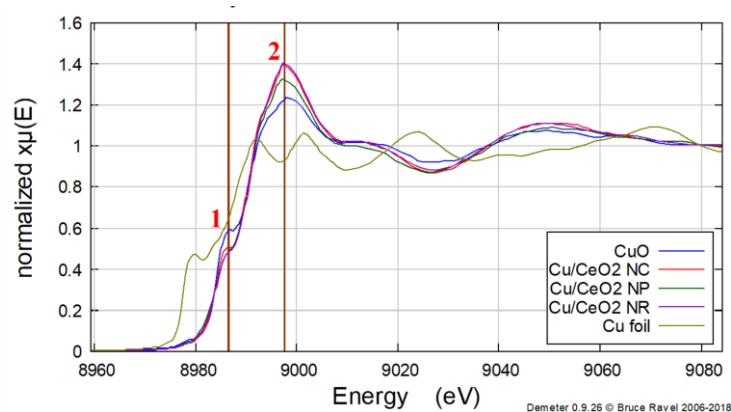


(δ)

Εικόνα 7.2.8: Προσομείωση μεγίστων (Peak Fitting, PF) του XANES φάσματος του δείγματος Cu/CeO₂NC στην περιοχή -15eV έως 18eV περί της K αιχμής απορρόφησης του Cu. α) Παράθυρο καθορισμού συναρτήσεων και παραμέτρων της προσομοίωσης, β) ποιοτικό αποτέλεσμα της προσομοίωσης με χρήση δύο γκαουσιανών και δύο βηματικών συναρτήσεων όπου εικονίζεται και το “υπολειπόμενο” φάσμα (residual), γ) ποσοτικοποίηση των συναρτήσεων με υπολογισμό των παραμέτρων που τις χαρακτηρίζουν και δ) τελικό αποτέλεσμα του PF.

Ο συνδυασμός των προαναφερθέντων συναρτήσεων και των παραμέτρων τους όπως αυτές φαίνονται στο παράθυρο της εικόνας 7.2.8α έδωσε παράγοντα απόκλισης R=0.0002029 όπως προκύπτει και από τη σύνοψη των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης στο παράθυρο 7.2.8γ. Στο παράθυρο αυτό ποσοτικοποιούνται και ορισμένες παράμετροι που χαρακτηρίζουν την κάθε συνάρτηση που χρησιμοποιήθηκε (π.χ. height, center, area width).

Ωστόσο αν και το πρόγραμμα ATHENA παρέχει ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τα φάσματα μέσω της ανάλυσης Peak Fitting, η διαδικασία προσομοίωσης μιας πληθώρας φασμάτων με το συγκεκριμένο πρόγραμμα είναι αρκετά χρονοβόρα. Για το λόγο αυτόν προτιμήθηκε η χρήση του προγράμματος ORIGIN 2019 (www.originlab.com) το οποίο είναι πιο ευέλικτο και ταχύ στην εφαρμογή του. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται συγκεντρωτικά στους πίνακες 7.2.1 και 7.2.2 αναφορικά με τα χαρακτηριστικά του “ώμου” (σημείο 1 στην εικόνα 7.2.90) και για την περιοχή του κυρίως μεγίστου (σημείο 2 στην εικόνα 7.2.9) των φασμάτων XANES, αντίστοιχα.



Εικόνα 7.2.9: XANES φάσματα της K αιχμής του Cu σε δείγματα καταλυτών μαζί με φάσματα αναφοράς μεταλλικού φύλλου Cu και CuO. Τα σημεία 1 και 2 δείχνουν τις περιοχές του “ώμου” και του κυρίως μεγίστου για τα οποία υπολογίστηκαν οι τιμές των πινάκων 7.2.1 και 7.2.2.

Πίνακας 7.2.1: Χαρακτηριστικά του “ώμου”(shoulder) στα XANES φάσματα της K αιχμής του Cu στα δείγματα των καταλυτών που μελετήθηκαν.

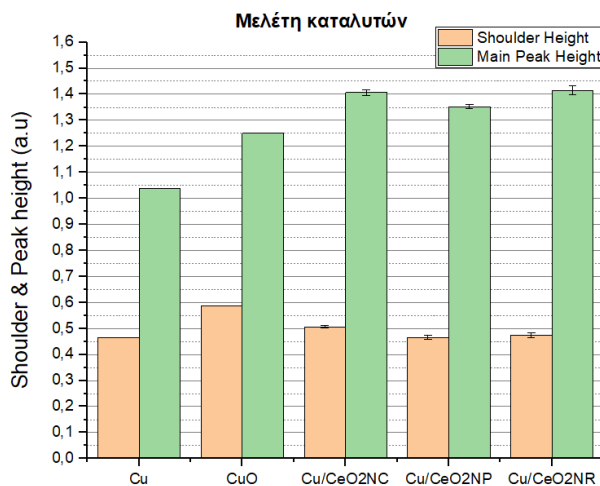
| Δείγμα | Θέση (eV) | Ύψος (a.u) | Ολοκλήρωμα περιοχής εύρους 4eV περί του ώμου (Area 1) (a.u.) |
|-----------------------------|---------------------|--------------------|--|
| CuO πρότυπο | 8992,58 | 0,586 | 1,606 |
| Cu/CeO₂NC | 8992,62 ± 0,0517 | 0,541 ± 0,00481 | 1,474 ± 0,1970 |
| Cu/CeO₂NP | 8992,59 ± 0,298 | 0,484 ± 0,00698 | 1,199 ± 0,0084 |
| Cu/CeO₂NR | 8992,67 ± 0,135 | 0,483 ± 0,00890 | 1,197 ± 0,0782 |

Πίνακας 7.2.2: Χαρακτηριστικά της κύριας κορυφής-μεγίστου στα XANES φάσματα της K αιχμής του Cu στα δείγματα των καταλυτών που μελετήθηκαν.

| Δείγμα | Θέση (eV) | Ύψος (a.u) | Εύρος μεγίστου στο μισό του ύψους (eV) | Ολοκλήρωμα περιοχής περί των 20eV γύρω από το μέγιστο (Area 2) (a.u.) |
|-----------------------------|---------------------|--------------------|--|---|
| CuO πρότυπο | 9004,19 | 1,230 | 8,69 | 39,916 |
| Cu/CeO₂NC | 9003,87 ± 0,0517 | 1,463 ± 0,0108 | 8,04 ± 0,0559 | 43,668 ± 0,0831 |
| Cu/CeO₂NP | 9003,64 ± 0,298 | 1,372 ± 0,00749 | 8,86 ± 0,133 | 41,766 ± 0,184 |
| Cu/CeO₂NR | 9003,87 ± 0,135 | 1,45 ± 0,0172 | 8,59 ± 0,687 | 43,609 ± 0,487 |

Το ολοκλήρωμα του φάσματος κάτω από το κυρίως μέγιστο (Area 2) πληροφορεί για την ηλεκτρονιακή διαθεσιμότητα του υποφλοιού, δηλ την ύπαρξη ελεύθερων ηλεκτρονιακών θέσεων προς εποικισμό κατά τη διεγέρση του ατόμου. Υπό το πρίσμα της θεώρησης αυτής μπορεί να ειπωθεί ότι περισσότερες ελεύθερες θέσεις στον υποφλοιό 4p_z του Cu εμφανίζονται στα δείγματα Cu/CeO₂NR και NC και λιγότερες στο δείγμα Cu/CeO₂NP. Η περιοχή του ώμου αποδίδεται στην μετάβαση του ηλεκτρονίου στο τροχιακό 4p_{xy}. Το γεγονός ότι ο “ώμος” είναι περισσότερο εμφανής στο δείγμα Cu/CeO₂NC πληροφορεί για την ύπαρξη περισσότερων διαθέσιμων ηλεκτρονιακών θέσεων στο τροχιακό 4p_{xy} για το δείγμα αυτό σε σχέση με τα υπόλοιπα. και 4p_z.

Από τα χαρακτηριστικά που αναγράφονται στους παραπάνω πίνακες εκτιμήθηκε ότι το ύψος του ώμου και του κυρίως μεγίστου διαφοροποιούν ικανοποιητικά τα φάσματα του Cu στα δείγματα των καταλυτών (εικόνα 7.2.10).



Εικόνα 7.2.10: Ποσοτικοποίηση του ύψους του “ώμου” και της κύριας κορυφής (σημεία 1 και 2 της εικόνας 7.2.9) (\pm standard deviation) στα XANES φάσματα της K αιχμής του Cu σε δείγματα καταλυτών αλλά και δειγμάτων αναφοράς (μεταλλικού φύλλου Cu και CuO).

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι το ύψος του “ώμου” (shoulder height), αποτελεί παράμετρο διαφοροποίησης του XANES φάσματος του δείγματος Cu/CeO₂NC από τα δείγματα Cu/CeO₂NP και Cu/CeO₂NR. Από το ύψος της κύριας κορυφής των φασμάτων (main peak height)

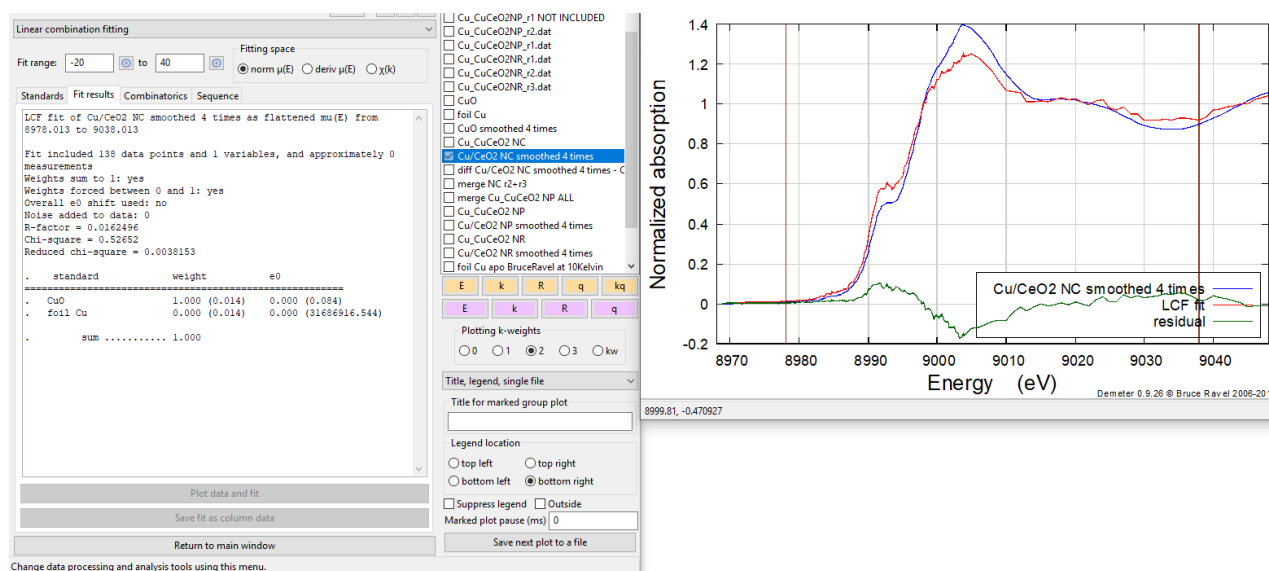
μπορεί να διαφοροποιηθεί το φάσμα του δείγματος Cu/CeO₂NP από τα υπόλοιπα δείγματα των καταλυτών.

Γραμμικός Συνδυασμός Φασμάτων Linear Combination Fitting (LCF)

Το πρόγραμμα ATHENA παρέχει τη δυνατότητα εφαρμογής ενός γραμμικού συνδυασμού φασμάτων πρότυπων δειγμάτων (standards) σε ένα “άγνωστο” φάσμα με σκοπό τον προσδιορισμό των ειδών και των ποσοτήτων των προτύπων στο άγνωστο δείγμα.

Πριν εφαρμοστεί ο γραμμικός συνδυασμός των πρότυπων φασμάτων, πρέπει να έχει γίνει ήδη κάποια επεξεργασία δεδομένων σχετικά με τα πρότυπα και το άγνωστο δείγμα. Συγκεκριμένα, θα πρέπει τα δεδομένα να βαθμονομηθούν, να ευθυγραμμιστούν και να οριστούν οι κατάλληλες παράμετροι κανονικοποίησης για κάθε φάσμα. Κάθε μέτρηση έγινε χρησιμοποιώντας ένα φύλλο μεταλλικού Cu ως πρότυπο δείγμα αναφοράς και βαθμονόμησης της ενέργειας.

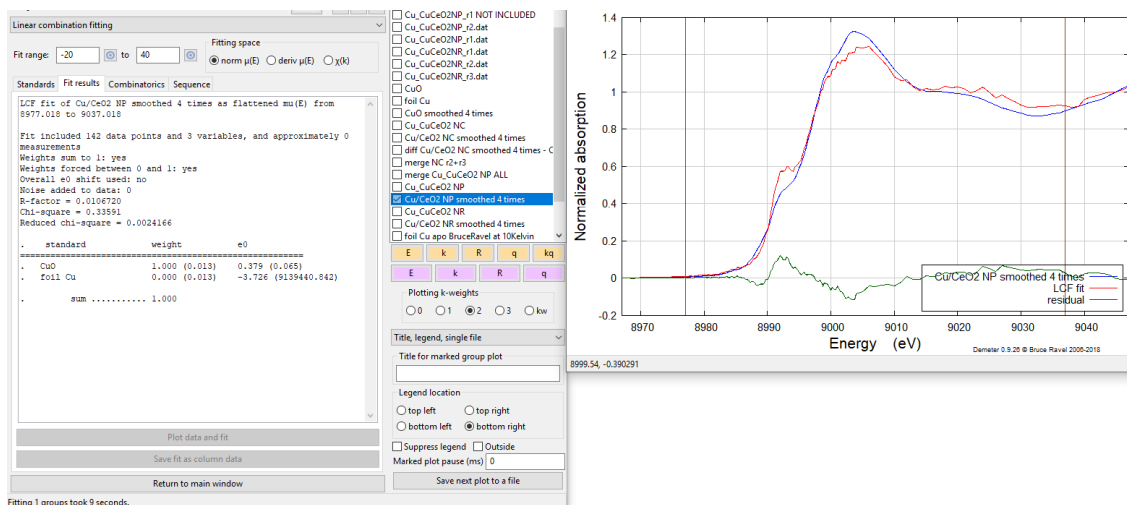
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μιας τέτοιας προσπάθειας προκειμένου να βρεθούν τα “συστατικά” του δείγματος καταλύτη Cu/CeO₂NC. Χρησιμοποιήθηκαν τα XANES φάσματα των πρότυπων δειγμάτων του μεταλλικού φύλλου Cu και του CuO. Η προσαρμογή πραγματοποιείται στην περιοχή δεδομένων από -20eV έως 30eV πράγμα που φαίνεται στο επάνω μέρος του παραθύρου του λογισμικού στην επιλογή: Fit range (εικόνα 7.2.11).



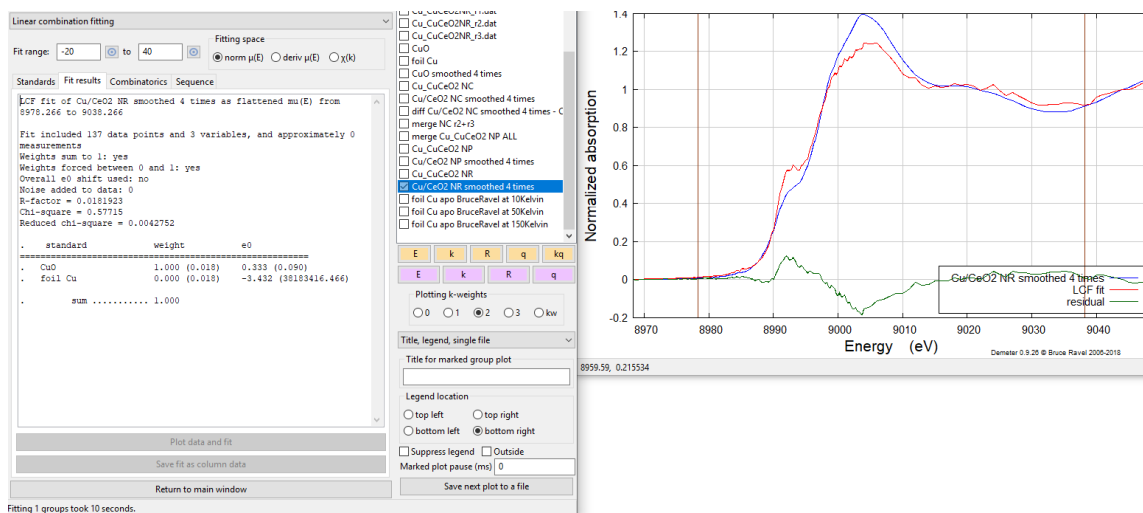
Εικόνα 7.2.11: Γραμμικός συνδυασμός φασμάτων πρότυπων δειγμάτων στην περιοχή -20eV έως 40eV σε σχέση με την K αιχμή του Cu προκειμένου να προσομοιωθεί το φάσμα του Cu/CeO₂NC από το φάσμα του Cu και του CuO: α) Παράθυρο αποτελεσμάτων του fitting, β) Η καλύτερη προσαρμογή του φάσματος του δείγματος κατόπιν συνδυαστικής ακολουθίας των πρότυπων φασμάτων.

Από το πάνω μέρος του παραθύρου των αποτελεσμάτων του προγράμματος φαίνεται ότι ο παράγοντας απόκλισης $R=0.0162$ είναι μεγάλος και επομένως η προσομοίωση που έγινε δεν ήταν ικανοποιητική. Επίσης από το κάτω μέρος του ίδιου παραθύρου φαίνεται ότι στην προσομοίωση το φάσμα του CuO μετείχε 100% ενώ το φάσμα του μεταλλικού Cu είχε ποσοστό 0%. Από τα αποτελέσματα αυτά μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι στο φάσμα του Cu/CeO₂NC δεν υπάρχει καθόλου Cu⁰ και ότι σίγουρα υπάρχει ο Cu⁺⁺. Το γεγονός ότι ο παράγοντας απόκλισης R είναι σχετικά μεγάλος οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για καλύτερη προσομοίωση απαιτείται η εισαγωγή και νέου πρότυπου δείγματος (π.χ. φάσμα του Cu⁺).

Ανάλογη διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα XANES φάσμα του Cu στα δείγματα καταλύτη Cu/CeO₂NP και Cu/CeO₂NR. Το αποτέλεσμα της προσομοίωσης φαίνεται στις εικόνες 7.2.12 και 7.2.13.



Εικόνα 7.2.12: Γραμμικός συνδυασμός φασμάτων στην περιοχή -20eV έως 40eV της K αιχμής του Cu στο δείγμα Cu/CeO₂NP: α) Παράθυρο αποτελεσμάτων του fitting, β) Η καλύτερη προσαρμογή του φάσματος του δείγματος κατόπιν συνδυαστικής ακολουθίας των πρότυπων φασμάτων.



Εικόνα 7.2.13: Γραμμικός συνδυασμός φασμάτων στην περιοχή -20eV έως 40eV της K αιχμής του Cu στο δείγμα Cu/CeO₂NR: α) Παράθυρο αποτελεσμάτων του fitting, β) Η καλύτερη προσαρμογή του φάσματος του δείγματος κατόπιν συνδυαστικής ακολουθίας των πρότυπων φασμάτων.

Από τις εικόνες 7.2.11 έως 7.2.13 προκύπτουν κάποια κοινά συμπεράσματα. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι σε κανένα από τα δείγματα των καταλυτών δεν υπάρχει αδέσμευτος μεταλλικός Cu(0) ενώ από την άλλη πλευρά υπάρχει σίγουρα Cu(II). Ωστόσο το γεγονός ότι το υπολοιπόμενο φάσμα (residual) στις εικόνες της προσομοίωσης δεν είναι αμελητέο σε συνδυασμό με τη μεγάλη τιμή που έχει η απόκλιση της προσομοίωσης R, επιτρέπει το συμπέρασμα ότι στο δείγμα όλων των καταλυτών υπάρχει και κάποιας άλλης οξειδωτικής κατάστασης Cu (π.χ. Cu⁺) και η οποία δεν συμπεριλήφθηκε στα πρότυπα δείγματα.

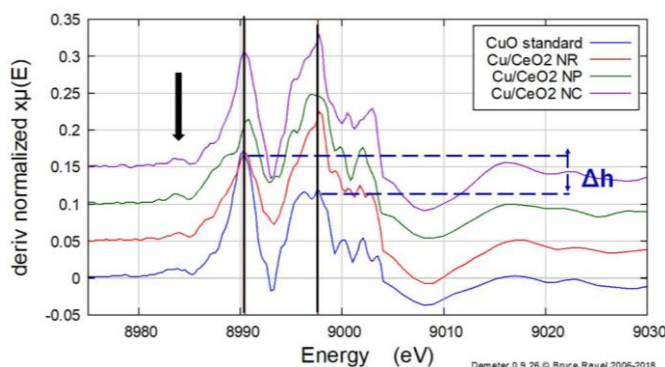
Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης και στα τρία δείγματα των καταλυτών (εικόνες 7.2.11, 7.2.12 και 7.2.14) φαίνεται ότι η καλύτερη προσομοίωση έγινε στην περίπτωση του Cu/CeO₂NP (R=0.01067), στη συνέχεια στο Cu/CeO₂NC (R=0.01624) και τέλος στο Cu/CeO₂NR (R=0.01819). Επίσης επειδή ουσιαστικά η “αποτελεσματικότητα” της προσομοίωσης καθορίστηκε μόνο από το φάσμα του Cu^{II}O, μπορεί να προκύψει το συμπέρασμα ότι η παρουσία του Cu(II) στα δείγματα ακολουθεί την ίδια φθίνουσα σειρά: Cu/CeO₂NP, Cu/CeO₂NC και τέλος στο Cu/CeO₂NR υπάρχει η μικρότερη συγκέντρωση του Cu(II). Αντίστροφα η παρουσία χαλκού σε οξειδωτική κατάσταση διαφορετική του 2+ (π.χ. 1+) φαίνεται να ακολουθεί αντίστροφη πορεία στα δείγματα του χαλκού, δηλ. να έχει την ακόλουθη αύξουσα σειρά: αυξάνεται Cu/CeO₂NP, Cu/CeO₂NC και Cu/CeO₂NR.

Προσδιορισμός της χημικής κατάστασης του Cu στα δείγματα των καταλυτών

Μια επίσης σημαντική εφαρμογή της XANES, πέρα από την ειδοταυτοποίηση, είναι στον προσδιορισμό της κατάστασης οξείδωσης του στοιχείου με χρήση της μετατόπισης της θέσης της αιχμής απορρόφησης στα φάσματα των δειγμάτων σε σχέση με τη θέση της στα πρότυπα φάσματα. Έχει βρεθεί ότι οι αιχμές απορρόφησης μετατοπίζονται προς την πλευρά της υψηλότερης ή μικρότερης ενέργειας σε σχέση με την αιχμή του ατόμου όταν αυτό βρίσκεται σε ελεύθερη κατάσταση, ανάλογα με το αν το απορροφούν άτομο φέρει θετικό ή αρνητικό φορτίο (Abhijeet G. *et. al.* 2013).

Κατά τον σχηματισμό συμπλόκων, το φορτίο συνήθως ρέει από το άτομο του μετάλλου (κατιόν) στο άλλο άτομο του δεσμού-συναρμοστής (ανιόν) λόγω της ανακατανομής των ηλεκτρονίων σθένους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των K ηλεκτρονίων εξαιτίας της αύξησης του ενεργού πυρηνικού φορτίου. Συνεπώς, η αιχμή απορρόφησης K του κατιόντος μετατοπίζεται σε υψηλότερη ενεργειακή περιοχή σε σχέση με εκείνη του καθαρού μετάλλου. Με τη σύγκριση της παρατηρούμενης χημικής μετατόπισης στο υπό εξέταση δείγμα με βάση τα προηγούμενα δεδομένα σχετικά με τις μετρήσεις μετατόπισης της αιχμής σε διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης ενός μετάλλου, μπορεί να διαπιστωθεί η κατάσταση οξείδωσης του μετάλλου σε ένα δείγμα.

Στα πλαίσια ενός ανάλογου εγχειρήματος επιχειρήθηκε η διερεύνηση της κατάστασης οξείδωσης του Cu στα δείγματα των καταλυτών. Πρώτα υπολογίστηκε η θέση της K αιχμής απορρόφησης του Cu στα πρότυπα δείγματα αλλά και στα δείγματα των καταλυτών από τη θέση της μέγιστης τιμής της πρώτης παραγώγου των XANES φασμάτων (εικόνα 7.2.14).



Εικόνα 7.2.14: Πρώτη παράγωγος του συντελεστή απορρόφησης των TXRF-XANES φασμάτων των δειγμάτων. Εντοπίζονται οι θέσεις δύο μεγίστων (θέση κερασόρων). Η θέση του βέλους υποδεικνύει την κορυφή που χαρακτηρίζει την παρουσία Cu⁺⁺ στα δείγματα.

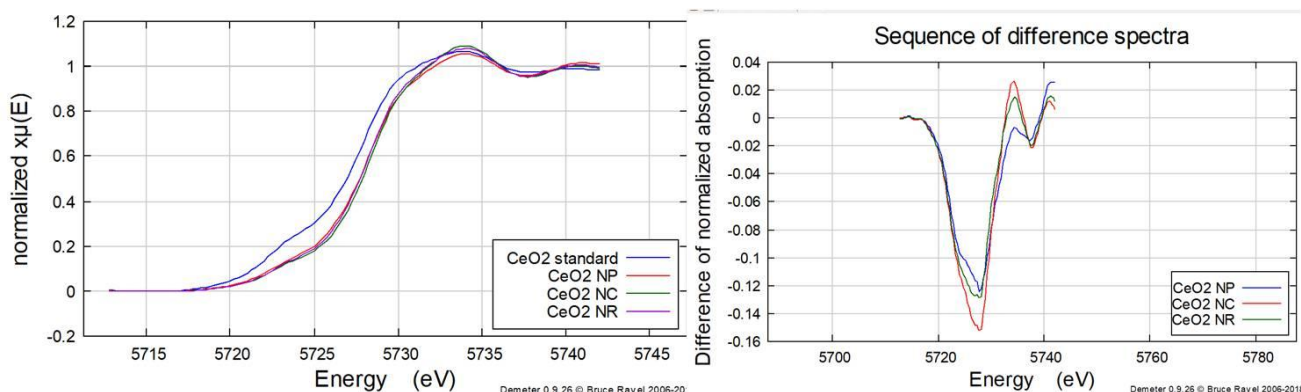
Από την παραπάνω εικόνα είναι εμφανής η παρουσία μικρής pre-edge κορυφής (θέση του βέλους) η οποία είναι χαρακτηριστική της ύπαρξης Cu(II) σε ένα δείγμα.

Επίσης παρατηρείται η εμφάνιση δύο μεγίστων σε κάθε γράφημα και “ομαδοποίηση” των κορυφών περί της θέσης των κερσόρων. Ο Cu στα φάσματα των δειγμάτων των καταλυτών εμφανίζεται με ελάχιστα αυξημένη οξειδωτική κατάσταση σε σχέση με εκείνη στο πρότυπο δείγμα $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$, με βάση το κριτήριο της πρώτης παραγώγου. Έτσι η μεγαλύτερη αύξηση στην οξειδωτική κατάσταση εμφανίζεται στο δείγμα Cu/CeO₂NP (κατά 0.45eV) και μικρότερη στα δείγματα Cu/CeO₂NR και Cu/CeO₂NC (περίπου 0.31eV).

Τα αποτελέσματα αυτά δεν συγκλίνουν πλήρως με εκείνα που λήφθηκαν από την ανάλυση του γραμμικού συνδυασμού των φασμάτων (Linear Combination Fitting, LCF) και που ενισχύουν την ύπαρξη του Cu στους καταλύτες σε πιο ανοιγμένη μορφή από την οξειδωτική κατάσταση 2+. Η LCF ανάλυση “έδειξε” έμμεσα την παρουσία του Cu^+ στα δείγματα ενώ το κριτήριο της 1^{ης} παραγώγου υποδεικνύει την ύπαρξη Cu στα δείγματα των καταλυτών αν όχι σε ελαφρώς αυξημένη οξειδωτική κατάσταση (μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος) αλλά σε οξειδωτική κατάσταση όχι μικρότερη του 2+. Επίσης η απόκλιση του κριτηρίου της 1^{ης} παραγώγου σε σχέση με την LCF ανάλυση οφείλεται στο γεγονός ότι το κριτήριο της 1^{ης} παραγώγου βασίζεται στη μετατόπιση ενός μόνο σημείου (της αιχμής απορρόφησης) ενώ η LCF ανάλυση χρησιμοποιεί όλα τα σημεία του φάσματος στην προσομοίωση και επομένως έχει μεγαλύτερη αξιοπιστία (Gaur A. *et. al.* 2012).

Από τα διαγράμματα της 1^{ης} παραγώγου υπολογίστηκε επίσης η μικρή υψομετρική διαφορά Δh μεταξύ των δύο μεγίστων (μεταβολή της τιμής της παραγώγου των φασμάτων μεταξύ των εμφανιζόμενων δύο μεγίστων). Η τιμή του Δh ακολουθεί τη σειρά: CuO>NR>NP>NC το οποίο μπορεί πιθανά να συσχετίζεται με την “ευκολία” μεταφοράς φορτίου.

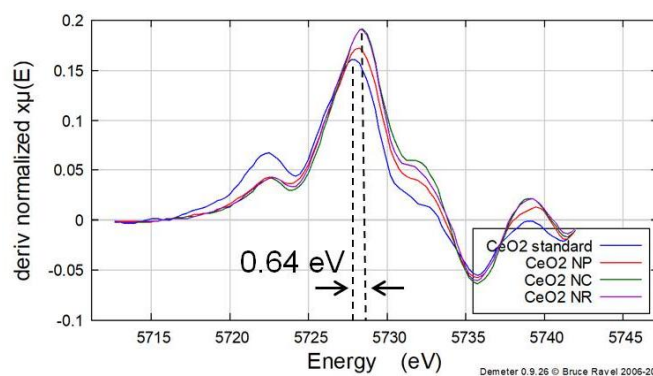
Στη συνέχεια μελετήθηκε η οξειδωτική κατάσταση του Ce στα προαναφερόμενα δείγματα των καταλυτών με τις διαφορετικές νανοδομές (CeO₂ NC/NP/NR) και συσχετίστηκε με εκείνη πρότυπου δείγματος CeO₂. Στην εικόνα 7.2.15 απεικονίζονται τα TXRF-XANES φάσματα της L₃ αιχμής του Ce σε δείγματα καταλυτών με διαφορετικές νανοδομές Ce αλλά και τα φάσματα διαφοροποίησης αυτών από πρότυπο δείγμα CeO₂, σε περιοχή εύρους 30 eV περί της αιχμής.



Εικόνα 7.2.15: (α) TXRF-XANES φάσματα της L₃ αιχμής του Ce σε δείγματα καταλυτών με διαφορετικές νανοδομές Ce, (β) φάσματα διαφοράς αυτών (σε περιοχή εύρους 30 eV περί της αιχμής) από το φάσμα πρότυπου δείγματος CeO₂.

Από την εικόνα 7.2.15β αναδεικνύεται η μικρή διαφοροποίηση των φασμάτων στα δείγματα των καταλυτών.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η οξειδωτική κατάσταση του Ce στα δείγματα των καταλυτών, υπολογίστηκε η 1^η παράγωγος των TXRF-XANES φασμάτων (εικόνα 7.2.16).



Εικόνα 7.2.16: Πρώτη παράγωγος των TXRF-XANES φασμάτων της L_3 αιχμής του Ce σε πρότυπο δείγμα και σε δείγματα καταλυτών με διαφορετικές νανοδομές Ce . Υπάρχει ελάχιστη μετατόπιση στην οξειδωτική κατάσταση με βάση το κριτήριο της I^{1st} παραγώγου.

Από την εικόνα 7.2.16 φαίνεται ότι η οξειδωτική κατάσταση του Ce στα δείγματα των καταλυτών είναι περίπου $4+$ και έχει μικρή αύξηση σε σχέση με το πρότυπο δείγμα CeO_2 . Στα δείγματα CeO_2 NR και NC είναι ακριβώς ίδια.

7.3 Μελέτη νανοϋλικών με τη μέθοδο XANES

Ο σίδηρος είναι από τα πιο σημαντικά στοιχεία μετάπτωσης στα ορυκτά και στα τήγματα πυριτικών αλάτων. Ωστόσο, ανάλογα με τις συνθήκες οξειδοαναγωγής κατά τη διάρκεια του σχηματισμού, οι λόγοι $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ μπορεί να διαφέρουν σημαντικά.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της κατάστασης οξείδωσης του Fe είναι απαραίτητος προκειμένου να εξαχθούν πληροφορίες που σχετίζονται με τις φυσικές ιδιότητες του υλικού (Wilke M. et. al. 2005). Η φασματοσκοπία Mössbauer έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη μέτρηση αυτών των οξειδοαναγωγικών καταστάσεων σε αρκετές περιπτώσεις (Dunlap R.A. et. al. 1998, Wilke M. et. al. 1999). Εντούτοις, αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην περίπτωση μικρών δειγμάτων (π.χ. μέγεθος μικρόμετρου: Sobolev V.M. et al., 1999) ή σε φυσικά δείγματα με αραιά επίπεδα Fe (κάτω από 1%κ.β.). Επιπρόσθετα, υπήρξαν αρκετές μελέτες φασματοσκοπίας που βασίζονται στην απώλεια της ενέργειας των ηλεκτρονίων (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) στις ακμές L και M του σιδήρου σε ενώσεις μοντέλων προκειμένου να αντληθούν πληροφορίες σχετικές με την κατάσταση οξείδωσης του Fe (Van Aken P.A. et. al. 1998, 1999). Ωστόσο, αυτή η μέθοδος απαιτεί συνθήκες υψηλού κενού πράγμα που είναι απαγορευτικό στην περίπτωση *in situ* μετρήσεων σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και/ή υψηλής πίεσης.

Η φασματοσκοπία απορρόφησης των ακτίνων X (XAFS) είναι bulk τεχνική και είναι ευαίσθητη στην κατάσταση οξείδωσης του Fe, ειδικά μέσω της μελέτης του μεγίστου πριν από την αιχμή απορρόφησης (pre-edge peak), το οποίο εντοπίζεται ~ 15-20eV πριν από την πρώτη κορυφή του φάσματος μετά την K αιχμή απορρόφησης του Fe (Waychunas G.A. et. al. 1983), αλλά και μέσω της μετατόπισης της K αιχμής. Οι κορυφές πριν από την αιχμή σχετίζονται με τις $1s \rightarrow 3d$ ηλεκτρονιακές μεταβάσεις των μετάλλων (τετραπολικές) και/ή με τις $1s \rightarrow 4p$ (διπολικές) των μετάλλων (Dräger G. et. al. 1988). Η θέση της κορυφής πριν από την αιχμή μετατοπίζεται προς υψηλότερη ενέργεια με την αύξηση της κατάστασης οξείδωσης (White and McKinstry 1966). Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, η θέση του μεγίστου πριν από την K αιχμή του Fe έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της οξειδοαναγωγικής κατάστασης του Fe σε διάφορα υλικά, συμπεριλαμβανομένων των μαγνητικών (Bajt S. et. al. 1994), των γυαλιών (Galoisy E. et al. 2001) κ.α. Επιπλέον, οι Delaney J. et al. (1998) έδειξαν ότι αυτή η μέθοδος XANES μπορεί να εφαρμοστεί σε όλες σχεδόν τις ορυκτικές ομάδες που περιέχουν Fe σε 6^{ης} τάξης συναρμογή. Επίσης οι μετρήσεις XANES στην K αιχμή του Fe μπορούν να πραγματοποιηθούν *in situ*, σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων και σε δείγματα που περιέχουν Fe σε ppm (van Aken P.A. et. al. 1998 και 1999).

Οι νέες πηγές παραγωγής ακτίνων X υψηλής έντασης, synchrotron, καθιστούν αυτή τη μέθοδο περισσότερο εφαρμόσιμη σε αραιά δείγματα Fe (Newville M. et. al. 1998). Επιπλέον, αυτές οι ακτίνες X του σύγχροτρου επιτρέπουν τη συλλογή των φασμάτων με υψηλή ενεργειακή ανάλυση, με αποτέλεσμα τον ακριβέστερο προσδιορισμό της κατάστασης οξείδωσης και του τοπικού περιβάλλοντος συναρμογής του Fe.

Τα τελευταία χρόνια η αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχει αυξήσει εντυπωσιακά τις δυσχρωμίες των κτιρίων σε πολλές πόλεις του κόσμου, λόγω της εναπόθεσης οργανικής ύλης και άλλων διαβρωτικών ουσιών. Η σύγχρονη επομένως έρευνα στην κατασκευή και αρχιτεκτονική των κτιρίων κατευθύνεται στην οδό της σύνθεσης φωτοενεργών επιχρισμάτων στα κτίρια με την προσθήκη σε αυτά νανοϋλικών (π.χ. νανοπυριτίου, νανοτιτανίου κ.α.) (Kapridaki C. et. al. 2014). Ως

εκ τούτου, η ανάπτυξη αυτο-καθαριζόμενων επιχρισμάτων με χρήση του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη, έχει λάβει ιδιαίτερη προσοχή από τους ερευνητές τα τελευταία χρόνια (Karastasios I. et. al. 2010).

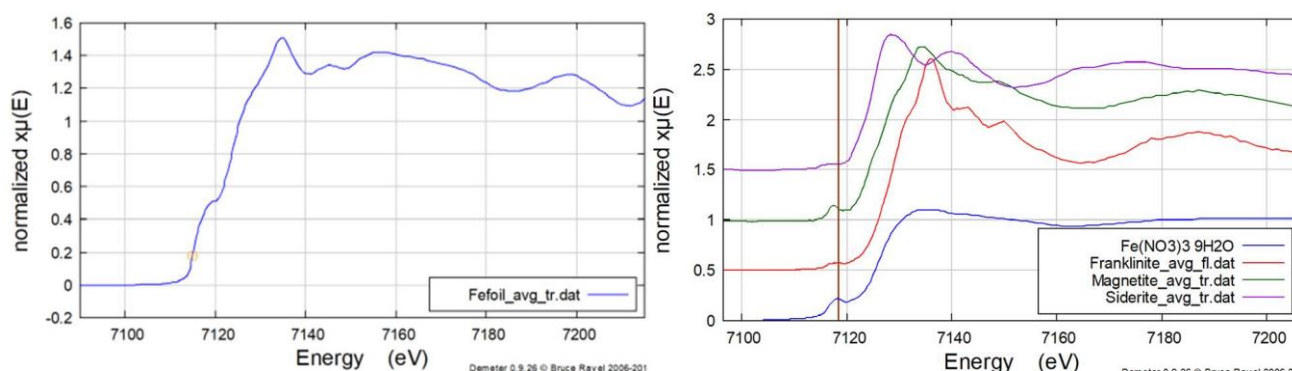
Στην περίπτωση οικοδομικών υλικών με βάση το τσιμέντο ή τον ασβέστη (σκυροδέματα, κονιάματα κλπ.), το TiO_2 ανακατεύεται επιτυχώς με το χύμα υλικό κατά τη διάρκεια των διεργασιών κατασκευής δίνοντας φωτοκαταλυτικές ιδιότητες και ως πρόσθετο όφελος τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών (Maravelaki-Kalaitzaki P. et. al. 2013, Karastasios I. et. al. 2010). Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μόνο λίγες αναφορές στα προϊόντα με βάση το TiO_2 που εφαρμόζονται στα κτίρια, στη βέλτιστη μείξη τους με άλλα υλικά (Pinho L. et. al. 2011, Bergamonti L. et. al. 2013).

Σε αυτήν την εργασία μελετήθηκαν δείγματα νανοϋλικών που είχαν παρασκευαστεί στο Εργαστήριο Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης του Πολυτεχνείου Κρήτης στα οποία είχε γίνει πρόσμιξη Fe σε νανοσωματίδια TiO_2 , σε διάφορες συγκεντρώσεις Fe (0.05%, 0.10% και 1.00% w/w). Μελετήθηκαν με τη μέθοδο XANES και συσχετίστηκαν συγκεκριμένα φασματικά χαρακτηριστικά με την οξειδωτική κατάσταση του Fe σε αυτά αλλά και με το χημικό περιβάλλον του ως προς την κατεύθυνση της φωτοκαταλυτικής τους δράσης. Τα συμπεράσματα προέκυψαν από την ανάλυση των XANES φασμάτων των προαναφερθέντων δειγμάτων σε σύγκριση με τα φάσματα πρότυπων δειγμάτων (μαγνητίτη Fe_3O_4 , σιδηρίτη FeCO_3 , νιτρικό Fe(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, και φρανκλινίτη ZnFe_2O_4) στα οποία ο Fe μετείχε με γνωστή οξειδωτική κατάσταση και χημικό περιβάλλον.

Στη συγκεκριμένη μελέτη κάθε δείγμα σκαναρίστηκε τουλάχιστον 3 φορές προκειμένου να αυξηθεί η ποιότητα και η αξιοπιστία των λαμβανόμενων μετρήσεων. Ως δείγμα αναφοράς για τη βαθμονόμηση της ενεργειακής κλίμακας χρησιμοποιήθηκε μεταλλικό φύλλο Fe.

Μέσο φάσμα των δειγμάτων και αναλύσεις που βασίζονται σε αυτό

Τα διαφορετικά σκαναρίσματα του κάθε δείγματος συγχωνεύθηκαν ως $\mu(\text{E})$, με τον τρόπο που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 7.1 και εδώ παρουσιάζονται το κανονικοποιημένο φάσμα $\mu(\text{E})$ του μέσου όρου των φασμάτων που ελήφθησαν από κάθε δείγμα (βλ. παράγραφο 7.2). Στην εικόνα 7.3.1 φαίνεται ο υπολογισμός του μέσου φάσματος από ένα σύνολο σκαναρισμάτων που έγιναν στα πρότυπα δείγματα αναφοράς Fe foil, siderite, magnetite, F(III) nitrate και Franklinite.

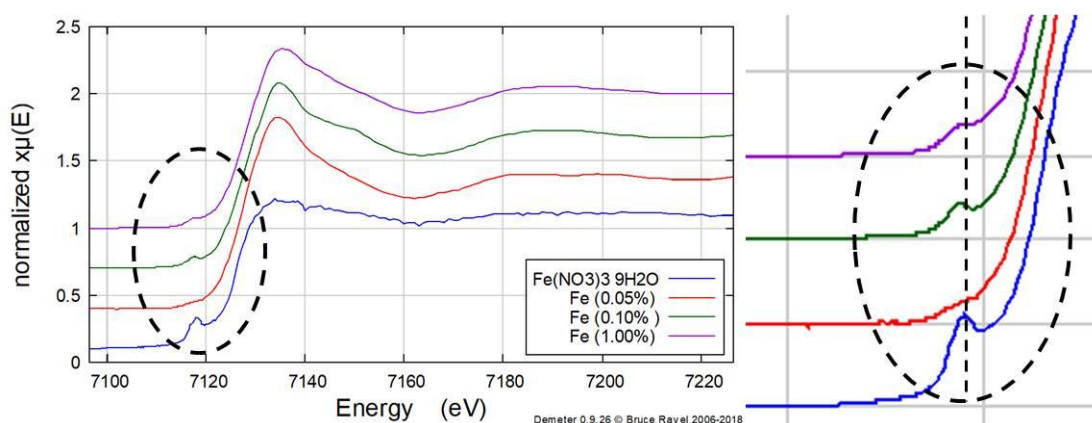


Εικόνα 7.3.1: XANES φάσματα της K αιχμής του Fe σε πρότυπα δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν στις εγκαταστάσεις του Elettra Synchrotron: Fe foil, Siderite, Magnetite, Fe(III) nitrate και Franklinite. Η θέση του κέρσορα υποδεικνύει την ύπαρξη pre-edge κορυφής η οποία σχετίζεται με την οξειδωτική κατάσταση και το χημικό περιβάλλον του Fe στα δείγματα.

Από τα φάσματα της εικόνας 7.3.1 είναι φανερό ότι τα φάσματα των υλικών εμφανίζουν κάποια κορυφή πριν από την K αιχμή του Fe (pre-edge peak). Οι αδύναμες κορυφές πριν από την

αιχμή απορρόφησης συνήθως προκύπτουν από μεταβάσεις σε δέσμιες καταστάσεις. Οι δομές πριν από την K αιχμή απορρόφησης των μεταβατικών μετάλλων πρώτης γραμμής προκύπτουν από τη μετάβαση $1s \rightarrow 3d$. Αυτές οι κορυφές πριν από την αιχμή παρατηρούνται για κάθε μεταβατικό μέταλλο της πρώτης γραμμής, εφόσον ο $3d$ υποφλοιός του είναι μερικώς κατειλημμένος. Αν και η μετάβαση $1s \rightarrow 3d$ είναι κβαντομηχανικά απαγορευμένη με βάση τους κανόνες επιλογής ηλεκτρικού διπόλου, ωστόσο παρατηρείται λόγω της ανάμιξης των $3d$ και $4p$ τροχιακών και της άμεσης τετραπολικής σύζευξης.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα TXRF-XANES φάσματα της K αιχμής του Fe σε δείγματα νανοϋλικών TiO_2 στα οποία είχαν προστεθεί νανοσωματίδια Fe σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.05%, 0.10% και 1.00% w/w).



Εικόνα 7.3.2: TXRF-XANES φάσματα απορρόφησης της K αιχμής του Fe που ελήφθησαν από δείγματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων Fe (0.05%, 0.10% και 1.00%) Η μορφή της pre-edge και η θέση της (κάθετος κέρσοντας) διαφέρουν ανάμεσα στα δείγματα.

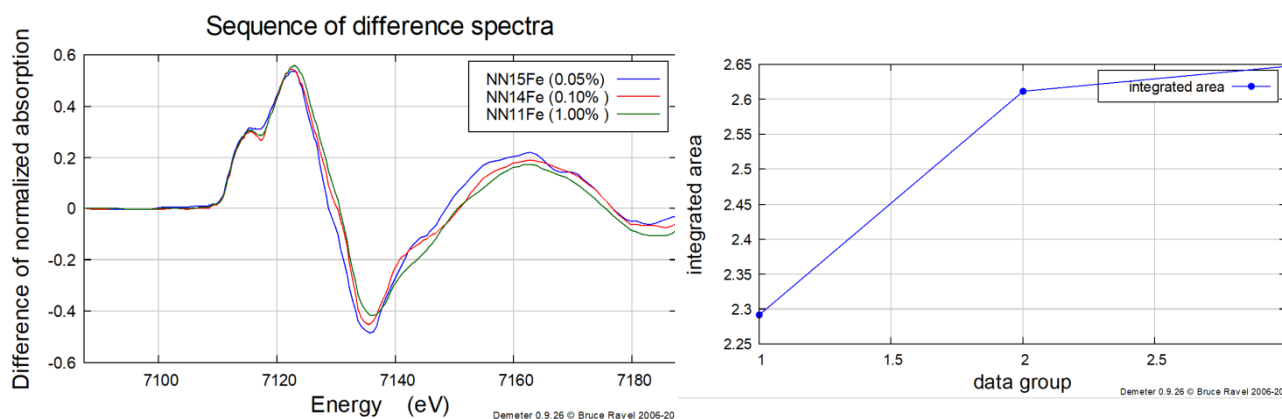
Από τα φάσματα της εικόνας 7.3.2 είναι αισθητή η παρουσία pre-edge κορυφής σε όλα τα δείγματα εκτός από την περίπτωση που ο Fe μετέχει σε ποσοστό 0.05% w/w ως πρόσμειξη στα νανοσωματίδια TiO_2 . Η ύπαρξη pre-edge κορυφής διαφορετικής έντασης και “εύρους” στα φάσματα του Fe σχετίζεται με την οξειδωτική κατάσταση του Fe, τη συναρμογή αλλά και την απόκλιση από την κεντροσυμμετρία (Wilke M. et. al. 2005). Επομένως η ύπαρξη μονής pre-edge κορυφής με σχετικά υψηλή ένταση, όπως στην περίπτωση του πρότυπου δείγματος $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, η οποία μπορεί να προρομοιωθεί με χρήση μίας Γκαουσιανής καμπύλης συνδέεται με ύπαρξη του Fe στο δείγμα με οξειδωτική κατάσταση $3+$ και μη κεντροσυμμετρία της δομής (Wilke M. et. al. 2005). Η ύπαρξη διπλής pre-edge κορυφής η οποία μπορεί να προρομοιωθεί με χρήση δύο Γκαουσιανών καμπυλών συνδέεται με ύπαρξη του Fe στο δείγμα με οξειδωτική κατάσταση $2+$. Επίσης όσο αυξάνεται η ένταση αυτών των κορυφών τόσο αυξάνεται και η απόκλιση από την κεντροσυμμετρία της δομής (Wilke M. et. al. 2001). Από τα φάσματα της εικόνας 7.3.2 είναι εμφανές ότι στα δείγματα των νανοϋλικών ο Fe μετέχει σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις και σε διαφορετικής συμμετρίας δομές. Από μια πρώτη ποιοτική εκτίμηση μπορεί να ειπωθεί ότι η παρουσία του Fe^{3+} στα δείγματα ακολουθεί τη φθίνουσα σειρά: $0.10\% > 1.00\% > 0.05\%$ w/w. Τα ακριβή ποσοστά συμμετοχής του Fe^{2+} και Fe^{3+} στα δείγματα θα υπολογιστούν στη συνέχεια της εργασίας με τη μέθοδο LCF. Στη διαπίστωση αυτή συντελεί και η μικρή αλλά ανιχνεύσιμη μετατόπιση της pre-edge κορυφής σε μικρότερη ενέργεια στα δείγματα σε σχέση με εκείνη του προτύπου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η μετατόπιση αυτή μαρτυρά μειωμένη οξειδωτική κατάσταση του στοιχείου στο δείγμα σε σχέση με

το πρότυπο. Επίσης με βάση τα βιβλιογραφικά κριτήρια της ύπαρξης κεντροσυμμετρίας στη δομή μπορεί να ειπωθεί ότι στην περίπτωση του δείγματος με Fe (0.05% w/w) υπάρχει κεντροσυμμετρία και καμία ή πολύ μικρή ανάμιξη των p-d τροχιακών. Στα δείγματα Fe (0.10% w/w) και Fe (1.00% w/w) η κεντροσυμμετρία είναι σπασμένη, υπάρχει ανάμιξη p-d και ύπαρξη διαθέσιμων ηλεκτρονικών θέσεων προς εποικισμό στο 3d τροχιακό.

Φάσματα Διαφοροποίησης (Difference Spectra)

Το λογισμικό ATHENA παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού της διαφοράς των φασμάτων σε σχέση με ένα αρχικό φάσμα που λαμβάνεται ως standard φάσμα. Τα φάσματα διαφοράς μπορούν να υπολογιστούν ως μεταβολές του συντελεστή απορρόφησης (κανονικοποιημένου $\mu(E)$ ή μη, πρώτης ή δεύτερης παραγώγου του $\mu(E)$). Ο υπολογισμός των φασμάτων διαφοροποίησης είναι δυνατόν να αναδείξει τις επιμέρους μεταβολές και διαφοροποιήσεις που υπάρχουν ανάμεσα σε διαφορετικά φάσματα. Στην εικόνα 7.3.3 φαίνονται τα φάσματα της K αιχμής του Fe στα δείγματα των νανοϋλικών από τα οποία αφαιρέθηκε το φάσμα του Fe σε μεταλλικό φύλλο.

Είναι γνωστό ότι τα φάσματα XANES είναι ευαίσθητα στην τοπική γεωμετρία του υπό μελέτη στοιχείου. Υπάρχουν πολλές μελέτες που αναδεικνύουν την εξάρτηση του φάσματος της K αιχμής πολλών μετάλλων από την τοπική γεωμετρία. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται από τη διαφοροποίηση των φασμάτων του Fe που αναλύθηκαν.



Εικόνα 7.3.3: Διαφοροποίηση των φασμάτων νανοϋλικών: διαφορά των φασμάτων των δειγμάτων Fe(0.05%, 0.10% και 1.00% w/w) από το πρότυπο δείγμα μεταλλικού φύλλου Fe και ολοκλήρωμα αυτής.

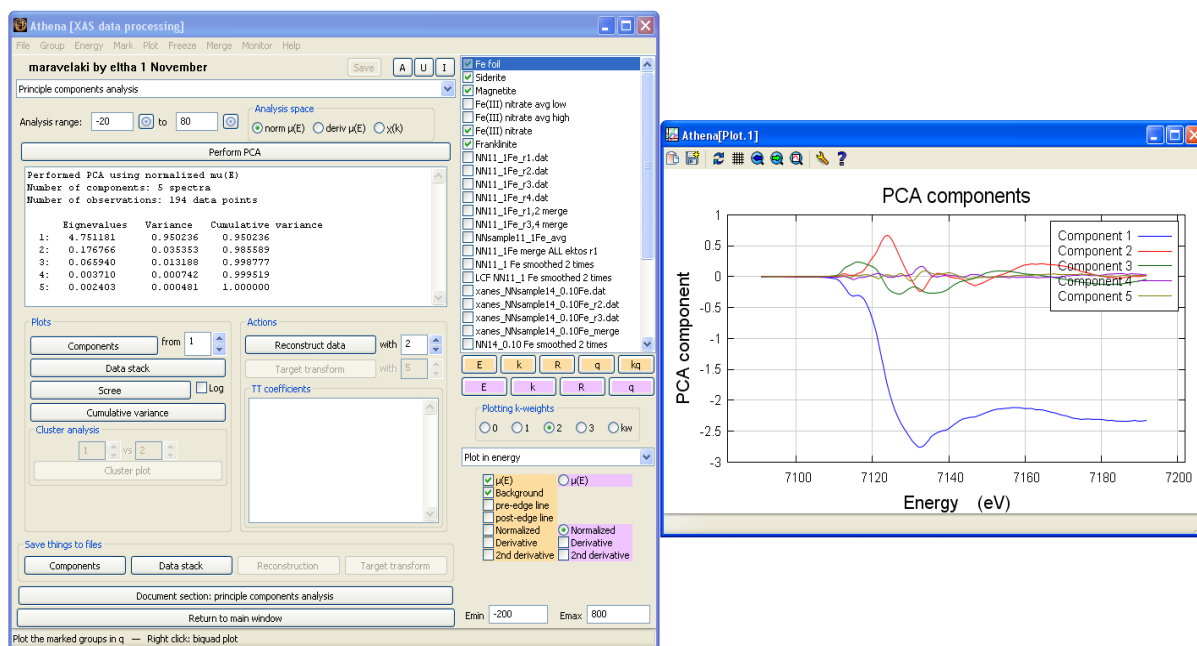
Ανάλυση φάσματος σε βασικές συνιστώσες (Principal Component Analysis, PCA)

Η ανάλυση φάσματος σε βασικές συνιστώσες (Principal Component Analysis, PCA) χρησιμοποιείται συνήθως ως το πρώτο στάδιο ανάλυσης των φασμάτων XANES και υπολογίζει τον αριθμό των διαφορετικών συνιστωσών που υπάρχουν σε μια σειρά από φάσματα βασιζόμενη στη γραμμική άλγεβρα (κάθε φάσμα αντιπροσωπεύεται ως διάνυσμα). Στόχος είναι να βρεθεί ένας αριθμός στοιχείων-συνιστωσών που μπορούν να αναπαράγουν τα πειραματικά φάσματα στα όρια του πειραματικού (στατιστικού) σφάλματος. Δεν γίνονται προκαταρκτικές εκτιμήσεις σχετικά με τον αριθμό και τον τύπο των συνιστωσών (Beauchemin S. et. al. 2002). Ωστόσο η ανάλυση αυτή αποτελεί μια πρώτη διερεύνηση που πληροφορεί για την επάρκεια στην ποικιλία των πρότυπων δειγμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί. Η επάρκεια αυτή κρίνεται από το αποτέλεσμα της

ανάστροφης διαδικασίας, δηλ. από το αν αυτές οι συνιστώσες μπορούν να αναπαράγουν ικανοποιητικά το φάσμα των “άγνωστων” δειγμάτων που μελετώνται.

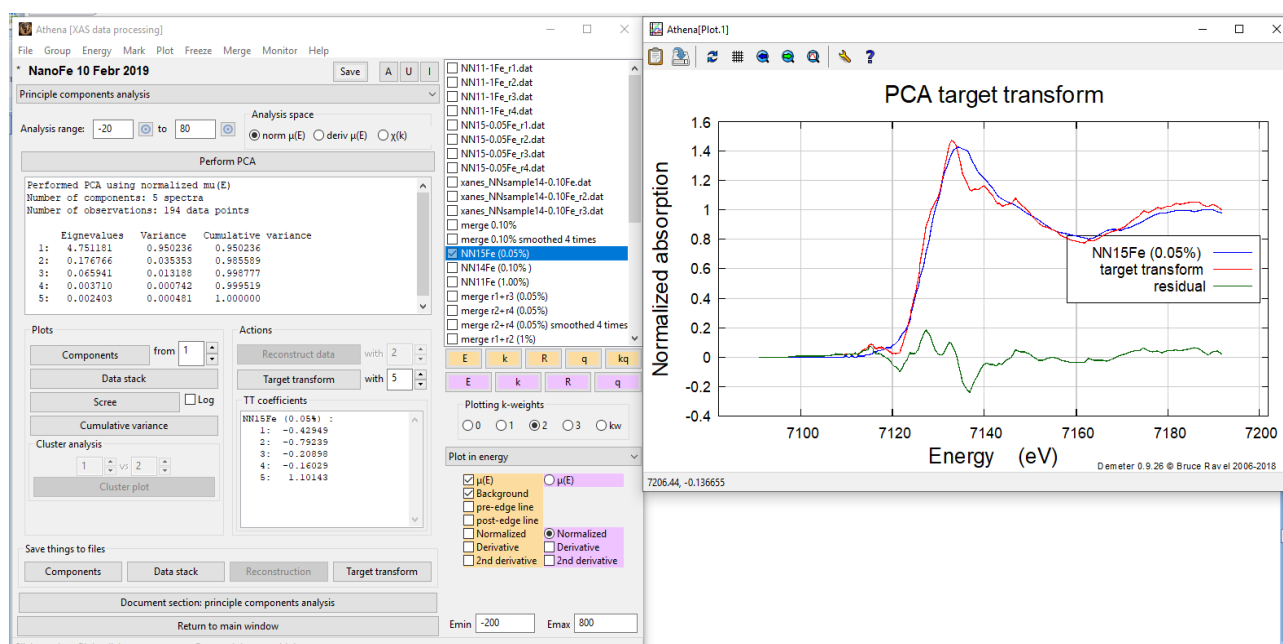
Η ανάλυση αυτή εφαρμόστηκε στην περίπτωση των δειγμάτων των οποίων ελήφθησαν τα XANES φάσματα της K αιχμής απορρόφησης του Fe τα στάδια της οποίας παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Αρχικά εφαρμόζεται ένα “σπάσιμο” των φασμάτων των δειγμάτων αναφοράς που μετρήθηκαν με την XANES σε ένα σύνολο συνιστωσών (εικόνα 7.3.4). Οι συνιστώσες αυτές είναι μαθηματικές συνιστώσες και δεν έχουν κάποιο φυσικό νόημα, δηλ. δε αντιστοιχούν σε φάσματα χημικών στοιχείων ή ενώσεων.



Εικόνα 7.3.4: Σπάσιμο των πρότυπων δειγμάτων του Fe (Fe foil, Siderite, Magnetite, Fe(III)Nitrate και Franklinite) σε συνιστώσες χωρίς κάποιο φυσικό νόημα α) παράθυρο εντολών στο οποίο φαίνεται και η βαρύτητα με την οποία μετέχουν οι συνιστώσες (eigenvalues) και β) φάσματα των 5 συνιστωσών που προέκυψαν από την αποσυνέλιξη των πρότυπων δειγμάτων.

Στη συνέχεια ακολουθεί η ανάστροφη διαδικασία δηλ. της σύνθεσης των φασμάτων των “άγνωστων” δειγμάτων νανοϋλικών TiO_2 με πρόσμειξη Fe από τις 5 αυτές συνιστώσες.



Εικόνα 7.3.5: Αναδόμηση του φάσματος του δείγματος Fe (0.05% w/w) από τις βασικές του συνιστώσες. Το υπολειπόμενο φάσμα (residual) πληροφορεί για την αποτελεσματικότητα των πρότυπων δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν και που έσπασαν σε συνιστώσες.

Τα συστατικά μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για να κατασκευαστεί ένα πρότυπο ως δοκιμή και να διερευνηθεί αν αυτό το πρότυπο υπάρχει στο σύνολο. Ο αριθμός των ειδών που αντιπροσωπεύονται στο σύνολο σχετίζεται με τον αριθμό των στατιστικά σημαντικών συνιστωσών. Ωστόσο το σημαντικό μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου ανάλυσης είναι ότι οι κύριες συνιστώσες που δεν είναι ίσες με τα χημικά είδη.

Ποσοτικοποίηση των XANES φασμάτων

Ωστόσο αν και το πρόγραμμα ATHENA παρέχει ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τα φάσματα μέσω της ανάλυσης Peak Fitting, η διαδικασία προσομοίωσης μιας πληθώρας φασμάτων με το συγκεκριμένο πρόγραμμα είναι αρκετά χρονοβόρα. Για το λόγο αυτόν προτιμήθηκε η χρήση του προγράμματος ORIGIN 2019, www.originlab.com, το οποίο είναι πιο ευέλικτο και ταχύ στην εφαρμογή του.

Από την προσομείωση των μεγίστων πριν από την αιχμή (pre-edge peak fitting) μπορούν να αντληθούν πολύτιμες πληροφορίες για τη γεωμετρία του πολύεδρου που σχηματίζεται γύρω από τα άτομα του μεταβατικού μετάλλου Fe, όπως επίσης και για την κατάσταση οξειδωσής του. Το pre-edge μέγιστο αντιστοιχεί στη μετάβαση από την 1s αρχική κατάσταση στην τελική (διαθέσιμη) d-κατάσταση. Αν και μια τέτοια μετάβαση είναι απαγορευμένη λόγω του κανόνα ηλεκτρικής διπολικής ροπής ($\Delta l = \pm 1$), ωστόσο η pre-edge κορυφή κερδίζει σε ένταση λόγω του p-d υβριδισμού ο οποίος προκύπτει λόγω της τροποποίησης του πεδίου του κρυστάλλου του μετάλλου από τους συναρμωτές του (Kumar Challa (Ed.), 2016). Το pre-edge του φάσματος που καταγράφεται από περιοχές με μεγάλη συγκέντρωση Fe είναι πιο ευρύ και με μικρότερη ένταση και γενικά μπορεί να προσομοιωθεί με δύο ή και περισσότερες συναρτήσεις Voigt. Ωστόσο μεγάλη επίδραση στην ένταση του pre-edge μεγίστου παίζει και ο αριθμός συναρμογής του ατόμου που μελετάται αλλά και η

απόκλιση από την κεντροσυμμετρία. Το “εύρος” της pre-edge κορυφής σχετίζεται με την οξειδωτική κατάσταση του στοιχείου στο δείγμα (*Kumar Challa (Ed.), 2016*).

Τα αποτελέσματα αναφορικά με την ποσοτικοποίηση ορισμένων χαρακτηριστικών του φάσματος στην περιοχή της pre-edge κορυφής συνοψίζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 7.3.1.

Πίνακας 7.3.1: Χαρακτηριστικά pre-edge μεγίστου της K αιχμής του Fe στα XANES φάσματα των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

| <i>Δείγμα</i> | <i>Θέση (eV)</i> | <i>Ύψος (a.u)</i> | <i>Εύρος (eV)</i> | <i>Ολοκλήρωμα της pre-edge peak περιοχής (a.u.)</i> |
|--|--------------------|----------------------|-------------------|---|
| <i>Fe foil (Fe)</i> | - | - | - | - |
| <i>FeCO₃ (Siderite)</i> | 7117,16 | 0,0552 | 2,243 | 0,227 |
| <i>Fe₃CO₄ (Magnetite)</i> | 7117,17 | 0,1298 | 1,151 | 0,319 |
| <i>ZnFe₂O₄ (Fraklinite)</i> | 7117,51 | 0,0547 | 1,712 | 0,163 |
| <i>Fe(NO₃)₃ (Fe (III) Nitrate)</i> | 7118,27 | 0,2135 | 1,270 | 0,419 |
| <i>1.00% w/w Fe</i> | 7118,14 | 0,07473 ± 0,00645 | 1,670 ± 0,096 | 0,217 ± 0,0790 |
| <i>0.10% w/w Fe</i> | 7117,33 ± 0,140 | 0,08469 ± 0,00254 | 1,951 ± 0,252 | 0,219 ± 0,0121 |
| <i>0.05% w/w Fe</i> | - | - | - | - |

Από τα δεδομένα του πίνακα 7.3.1 επιβεβαιώνεται επίσης η απουσία ύπαρξης pre-edge κορυφής στο φάσμα του Fe 0.05% w/w αλλά και οι μικρές μετατοπίσεις της θέσης της (σε μικρότερη ενέργεια) στα δείγματα σε σχέση με το πρότυπο δείγμα Fe(NO₃)₃. Η μετατόπιση αυτή σχετίζεται με την οξειδωτική κατάσταση του Fe και μάλιστα μαρτυρά την μικρή μείωση αυτής στα δείγματα.

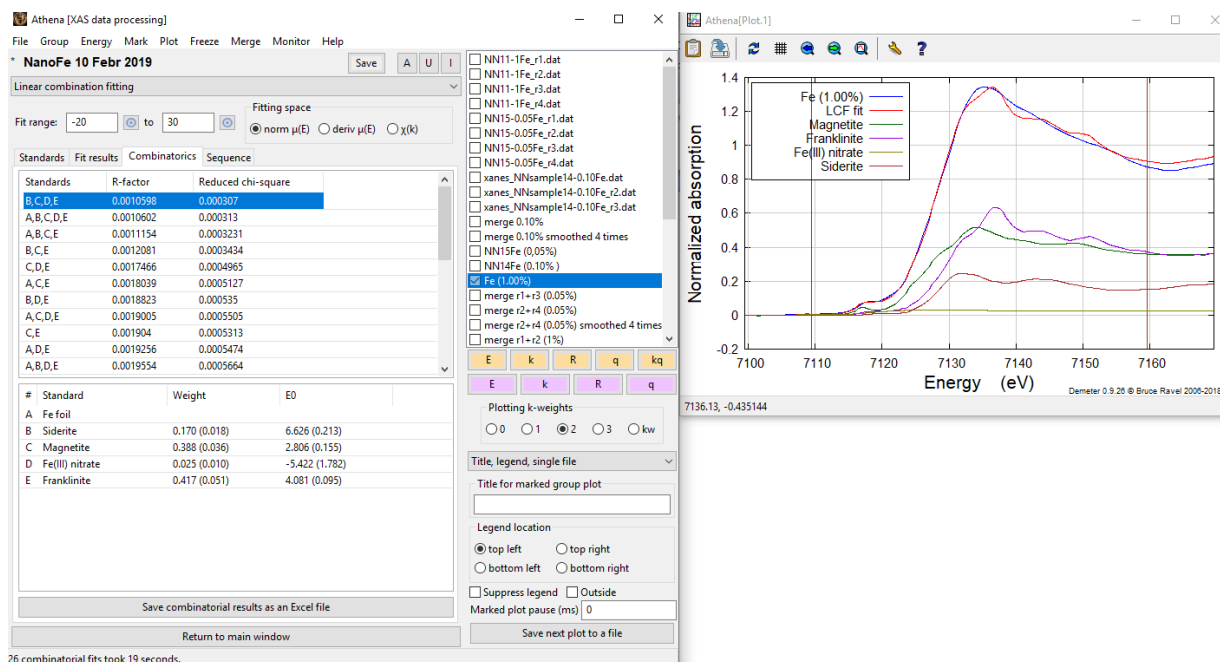
Γραμμικός Συνδυασμός Φασμάτων LinearCombination Fitting (LCF)

Το πρόγραμμα ATHENA παρέχει τη δυνατότητα εφαρμογής ενός γραμμικού συνδυασμού τυπικών φασμάτων πρότυπων δειγμάτων (standards) σε ένα άγνωστο φάσμα με σκοπό να προσδιοριστεί η αναλογία με την οποία τα πρότυπα μετέχουν στο άγνωστο δείγμα.

Πριν εφαρμοστεί ο γραμμικός συνδυασμός των πρότυπων φασμάτων, πρέπει να έχει γίνει ήδη κάποια επεξεργασία δεδομένων σχετικά με τα φάσματα των πρότυπων και του άγνωστου δείγματος. Συγκεκριμένα, θα πρέπει να βαθμονομηθούν, να ευθυγραμμιστούν και να οριστούν οι κατάλληλες παράμετροι κανονικοποίησης για κάθε φάσμα. Κάθε μέτρηση έγινε χρησιμοποιώντας ένα μεταλλικού φύλλο Fe ως πρότυπο δείγμα αναφοράς και βαθμονόμησης της ενέργειας.

Στη συνέχεια (εικόνα 7.3.6) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μιας τέτοιας προσπάθειας προκειμένου να βρεθούν τα οξειδωτικές κατάστάσεις του Fe στο δείγμα Fe 1.00% w/w. Χρησιμοποιήθηκαν όλα τα πρότυπα δείγματα που είχαμε στη διάθεσή μας και τα αποτελέσματα φαίνονται στις ακόλουθες εικόνες. Η προσαρμογή πραγματοποιείται στην περιοχή δεδομένων από -

20eV έως 30eV πράγμα που φαίνεται στο επάνω μέρος του παραθύρου του λογισμικού στην επιλογή: Fit range.



Εικόνα 7.3.6: Αποτελέσματα γραμμικού συνδυασμού φασμάτων για την περιοχή -20eV έως 30eV σε σχέση με την K αιχμή του Fe στο δείγμα Fe (1.00% w/w): α) Παράθυρο συνδυασμού φασμάτων: στο πάνω μέρος του παραθύρου φαίνονται οι συνδυασμοί που χρησιμοποιήθηκαν με αύξουσα σειρά του παράγοντα απόκλισης R, ενώ στο κάτω μέρος αναγράφονται όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, β) Η καλύτερη προσαρμογή του φάσματος του δείγματος κατόπιν συνδυαστικής ακολουθίας των πρότυπων φασμάτων.

Μετά την ολοκλήρωση της προσαρμογής, τα δεδομένα και ο γραμμικός συνδυασμός (fit) εμφανίζονται μαζί με τους κάθετους κέρσορες που υποδεικνύουν την περιοχή στην οποία έγινε η προσαρμογή (εικόνα 7.3.6).

Οι τιμές όλων των παραμέτρων προσαρμογής εγγράφονται στην καρτέλα "Combinations" (εικόνα 7.3.6). Σε αυτήν την καρτέλα, υπάρχουν δύο πίνακες. Ο πάνω πίνακας στο παράθυρο συνοψίζει όλες τις προσαρμογές που έγιναν, κατά σειρά αύξησης του παράγοντα απόκλισης, R. Ο κάτω πίνακας περιέχει καθένα από τα πρότυπα δείγματα και τον συντελεστή βάρους με τον οποίο μετέχει στην προσομοίωση του πειραματικού φάσματος (εικόνα 7.3.7). Από τους συντελεστές βάρους προκύπτει ότι στο φάσμα του δείγματος Fe (1.00% w/w) μετέχουν τα φάσματα του Siderite 17%, του Magnetite 38.8%, του Fe(III) nitrate 2.5% και του Franklinite 41.7%. Ο παράγοντας απόκλισης R είναι ίσος με 0.0010598. Ο παραπάνω συνδυασμός φασμάτων ήταν ο καλύτερος συνδυασμός που θα μπορούσε να επιτευχθεί για το δεδομένο σύνολο πρότυπων δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Ο περιορισμός της μεθόδου LCF είναι ότι δεν μπορεί να ανιχνεύσει άγνωστα πρότυπα δείγματα στην περίπτωση που το πλήθος και το είδος των δειγμάτων που εισάγονται για την προσομοίωση είναι ανεπαρκή.

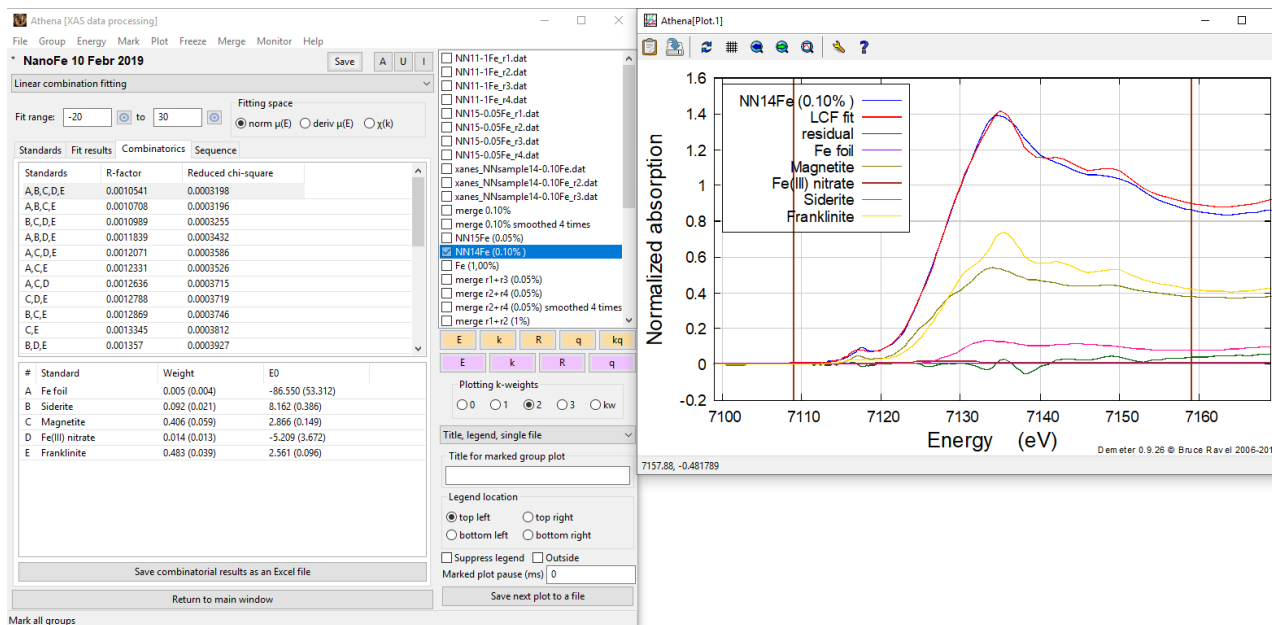
Για την ανάλυση χρησιμοποιείται μια μη γραμμική ελαχιστοποίηση με χρήση των ελαχίστων τετραγώνων. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της προσαρμογής είναι ο παράγοντας συσχέτισης, R και ο μειωμένος συντελεστής χ^2 (reduced chi-square).

Ο συντελεστής συσχέτισης, R ορίζεται ως:
$$R = \frac{\sum (data - fit)^2}{\sum data^2}$$
, όπου τα αθροίσματα

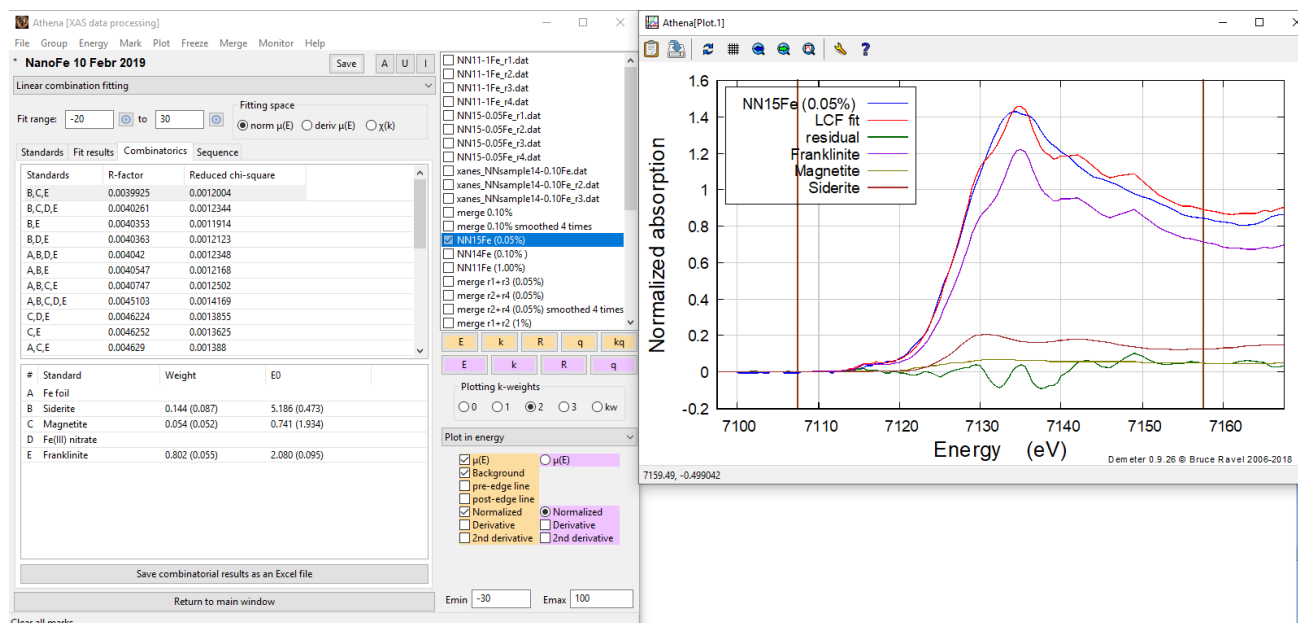
υπολογίζονται στην ενεργειακή περιοχή που έχει επιλεγεί για την προσαρμογή.

Η ερμηνεία των στατιστικών παραμέτρων απαιτεί επίγνωση κάποιων χαρακτηριστικών για το σύστημα που μελετάται. Μόνο οι στατιστικές παράμετροι δεν επαρκούν για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων προσαρμογής.

Τα βήματα της ανάλυσης που ακολουθήθηκαν για τη μελέτη του δείγματος με Fe (1.00% w/w) δείγματος επαναλήφθηκαν και στη μελέτη των υπολοίπων δειγμάτων Fe (0.10% w/w) και Fe (0.05% w/w) (εικόνες 7.3.7 και 7.3.8).



Εικόνα 7.3.7: Αποτελέσματα γραμμικού συνδυασμού φασμάτων για την περιοχή -20eV έως 30eV σε σχέση με την K αιχμή του Fe για το δείγμα με Fe (0.10% w/w): α) Παράθυρο συνδυασμού φασμάτων: στο πάνω μέρος του παραθύρου φαίνονται οι συνδυασμοί που χρησιμοποιήθηκαν με αύξουσα σειρά του παράγοντα απόκλισης R , ενώ στο κάτω μέρος αναγράφονται όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, β) Η καλύτερη προσαρμογή του φάσματος του δείγματος κατόπιν συνδυαστικής ακολουθίας των πρότυπων φασμάτων.



Εικόνα 7.3.8: Αποτελέσματα γραμμικού συνδυασμού φασμάτων για την περιοχή -20eV έως 30eV σε σχέση με την K αιχμή του Fe στο δείγμα με Fe (0.05% w/w): α) Παράθυρο συνδυασμού φασμάτων: στο πάνω μέρος του παραθύρου φαίνονται οι συνδυασμοί που χρησιμοποιήθηκαν με αύξουσα σειρά του παράγοντα απόκλισης R , ενώ στο κάτω μέρος αναγράφονται όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, β) Η καλύτερη προσαρμογή του φάσματος του δείγματος κατόπιν συνδυαστικής ακολουθίας των πρότυπων φασμάτων.

Στον πίνακα 7.3.2 φαίνεται συγκεντρωτικά η συμμετοχή του κάθε πρότυπου δείγματος στο φάσμα που λήφθηκε από τα τρία υπό μελέτη δείγματα TiO_2 με Fe : 1.00%, 0.10% και 0.05% w/w.

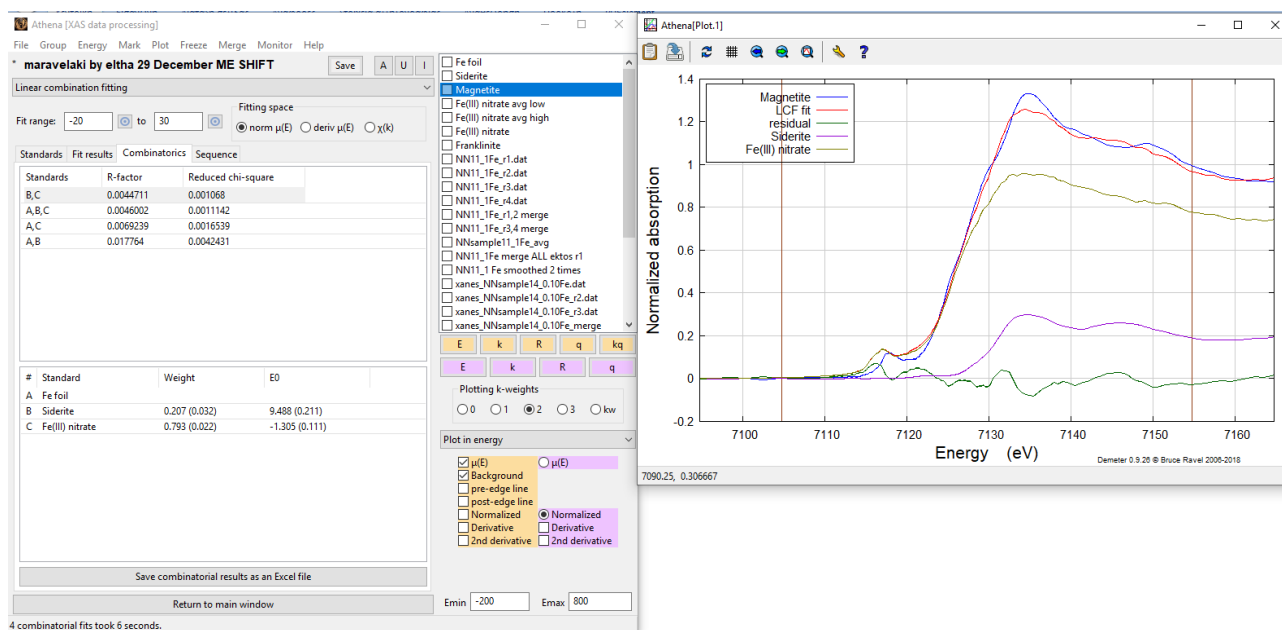
Πίνακας 7.3.3: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μελέτης των δειγμάτων NN1Fe (1.00%), NNFe14 (0.10%) και NNFe15 (0.05%): % συμμετοχή των πρότυπων δειγμάτων στο φάσμα της K αιχμής απορρόφησης των XANES φασμάτων των δειγμάτων και ο παράγοντας απόκλισης R της LCF προσαρμογής.

| Πρότυπο δείγμα (standard) Δείγμα | Fe Foil (%) | <i>Siderite</i> (%) | <i>Magnetite</i> (%) | <i>Franklinite</i> (%) | <i>Fe (III)</i> nitrate | R |
|--|----------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------|
| <i>NN1Fe</i> (1.00%) | 0 | 17.0 | 38.8 | 41.7 | 2.5 | 0.0010598 |
| <i>NN14Fe</i> (0.10%) | 0.5 | 9.2 | 40.6 | 48.3 | 1.4 | 0.0010541 |
| <i>NN15Fe</i> (0.05%) | 0 | 14.4 | 5.4 | 80.2 | 0 | 0.0039925 |

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η συμμετοχή του φάσματος Fe foil είναι μηδενική. Αυτό σημαίνει ότι στα δείγματα δεν υπάρχει Fe^0 . Επίσης φαίνεται από τα ποσοστά συμμετοχής του φάσματος του *siderite* και του Fe(III) nitrate ότι στα δείγματα υπάρχει μικρό ποσοστό καθαρού Fe^{2+} και Fe^{3+} . Το μεγαλύτερο μέρος συμμετοχής στα πειραματικά προσομοιωμένα φάσματα προέρχεται από τη συμμετοχή των φασμάτων των σπινελίων (*Magnetite* και *Franklinite*). Το γεγονός ότι στα δείγματα δεν υπάρχει καθαρός Fe^{2+} ή Fe^{3+} συνδυάζεται και με κάποιες προσπάθειες προσομοίωσης που είχαν προηγηθεί και στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα δείγματα εκείνα στα οποία ο Fe υπάρχει και καθαρή οξειδωτική κατάσταση (π.χ. με χρήση μόνο των πρότυπων δειγμάτων Fe foil, *Siderite* και Fe(III) nitrate). Τα αποτελέσματα κρίθηκαν αποτυχημένα καθ' ότι το πρόγραμμα προέδωσε ανητικό συντελεστή βάρους σε κάποια φάσματα πράγμα που ενισχύει τη θεώρηση ότι στα πειραματικά φάσματα μετέχει ο Fe όχι μόνο με μία οξειδωτική κατάσταση ακέραιας τιμής αλλά και

σε οξειδωτική κατάσταση δεκαδικής τιμής μεταξύ των τιμών 2+ και 3+. Επίσης από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι η συμμετοχή των σπινελίων και του Fe (III) nitrate, αθροιστικά στα δείγματα ακολουθεί τη φθίνουσα σειρά: 90.3% (για Fe 0.10%) > 85,6% (για Fe 1.00%) > 83.0% (για Fe 0.05%). Η διαπίστωση αυτή συνδυαστικά με τη συμμετοχή του siderite στα πειραματικά φάσματα η οποία έχει τη μικρότερη τιμή για το δείμα Fe 0.10% επιτρέπει το συμπέρασμα ότι στο δείγμα με Fe 0.10% ο Fe υπάρχει σε μεγαλύτερη οξειδωτική κατάσταση σε σχέση με τα υπόλοιπα πειραματικά δείγματα και μάλιστα προσεγγίζει περισσότερο την τιμή 3+ σε σχέση με αυτά.

Προκειμένου να διερευνηθεί η αναλογία του $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ στον μαγνητίτη, εφαρμόστηκε ο γραμμικός συνδυασμός φασμάτων (LCF). Ως συνιστώσες χρησιμοποιήθηκαν τα XANES φάσματα του μεταλλικού φύλλου Fe, του FeCO_3 και του FeNO_3 προκειμένου να προσμοιωθεί το φάσμα του Fe_3O_4 . Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης φαίνονται στην παρακάτω εικόνα 7.3.9.



Εικόνα 7.3.9: Αποτελέσματα fitting για το XANES φάσμα του δείγματος του μαγνητίτη και για την περιοχή - 20eV έως 30eV σε σχέση με την K αιχμή του Fe (α) και φάσμα διαφοροποίησης (Difference spectrum) μεταξύ του πειραματικού και του θεωρητικά προσομοιωμένου φάσματος (fitting) του μαγνητίτη (β).

Από το παράθυρο των αποτελεσμάτων φαίνεται ότι η καλύτερη προσομοίωση (μικρότερος παράγοντας $R=0.0044711$) για το φάσμα του μαγνητίτη, επιτυγχάνεται από το συνδυασμό siderite και Fe(III) nitrate σε ποσοστό 20.7% και 79.3% αντίστοιχα δηλ σε αναλογία περίπου $\frac{1}{4}$. Αυτό σημαίνει αντίστοιχα ότι η αναλογία $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = \frac{1}{4}$ αφού το φάσμα του μεταλλικού φύλλου Fe δε μετέχει καθόλου στο fitting.

Ομοίως υπολογίστηκε η αναλογία $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ στο φάσμα του Franklinite ότι είναι $\sim \frac{1}{2}$ και με παράγοντα απόκλισης $R=0.005884$.

Τα παραπάνω αποτελέσματα ερμηνεύουν το γεγονός ότι η K αιχμή του Fe στον Franklinite είναι μετατοπισμένη σε υψηλότερη ενέργεια σε σχέση με του μαγνητίτη λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητάς του σε Fe^{3+} . Άλλωστε είναι γνωστό ότι όσο αυξάνεται η κατάσταση οξείδωσης ενός στοιχείου τόσο μετατοπίζεται η αιχμή απορρόφησής του σε μεγαλύτερη ενέργεια (Wilke et. al. 2001).

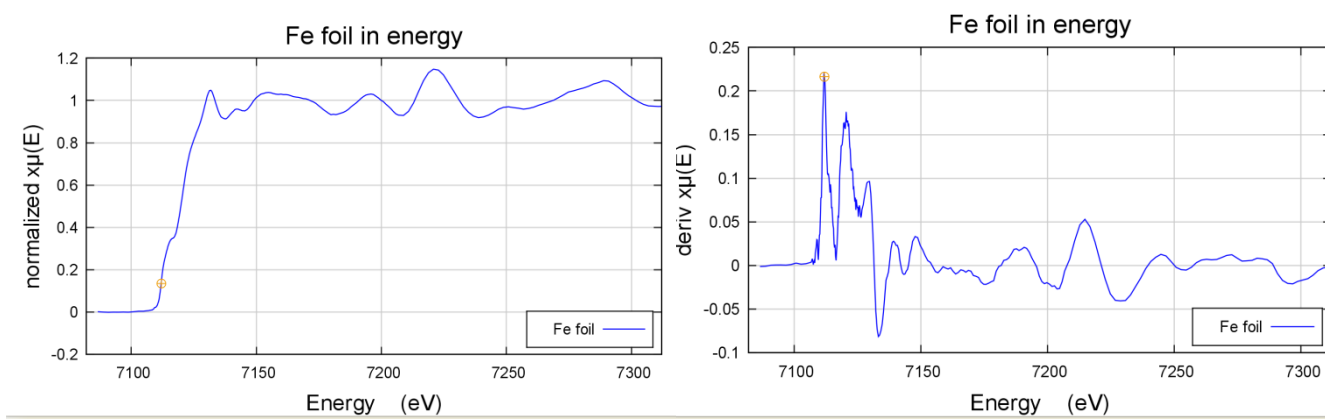
Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια προσδιορισμού της οξειδωτικής κατάστασης του Fe στα δείγματα με βάση το κριτήριο της πρώτης παραγώγου του XANES φάσματος. Η μέθοδος της πρώτης παραγώγου του φάσματος βασίζεται στη μετατόπιση της θέσης της αιχμής απορρόφησης στα φάσματα των δειγμάτων σε σχέση με το φάσμα του στοιχείου σε πρότυπο δείγμα. Έχει βρεθεί ότι οι αιχμές απορρόφησης μετατοπίζονται προς την πλευρά της υψηλότερης ή μικρότερης ενέργειας σε σχέση με την αιχμή όταν το άτομο βρίσκεται σε ελεύθερη κατάσταση, ανάλογα με το αν το απορροφούν άτομο φέρει θετικό ή αρνητικό φορτίο (*Abhijeet G. et. al. 2013*).

Κατά τον σχηματισμό συμπλόκων, το φορτίο συνήθως ρέει από το άτομο του μετάλλου (κατιόν) στο άλλο άτομο του δεσμού-συναρμοστής (ανιόν) λόγω της ανακατανομής των ηλεκτρονίων σθένους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των K ηλεκτρονίων εξαιτίας της αύξησης του ενεργού πυρηνικού φορτίου. Συνεπώς, η αιχμή απορρόφησης K του κατιόντος μετατοπίζεται σε υψηλότερη ενεργειακή περιοχή σε σχέση με εκείνη του καθαρού μετάλλου. Οι μετατοπίσεις στην αιχμή του μεταλλικού ιόντος στο σύμπλοκο επηρεάζονται κυρίως από την κατάσταση οξείδωσης του μεταλλικού ιόντος και είναι γνωστό ότι υφίστανται συστηματική μετατόπιση προς την υψηλότερη ενέργεια με αύξηση στην κατάσταση οξείδωσης. Με τη σύγκριση της παρατηρούμενης χημικής μετατόπισης στο υπό εξέταση δείγμα με τα προηγούμενα δεδομένα σχετικά με τις μετρήσεις μετατόπισης της αιχμής σε διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης ενός μετάλλου, μπορεί να διαπιστωθεί η κατάσταση οξείδωσης του μετάλλου σε ένα δείγμα.

Το άτομο του ^{26}Fe έχει την ηλεκτρονιακή δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ και ανήκει στον τομέα d τομέα του περιοδικού πίνακα, επειδή το τελευταίο του ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην υποστιβάδα d.

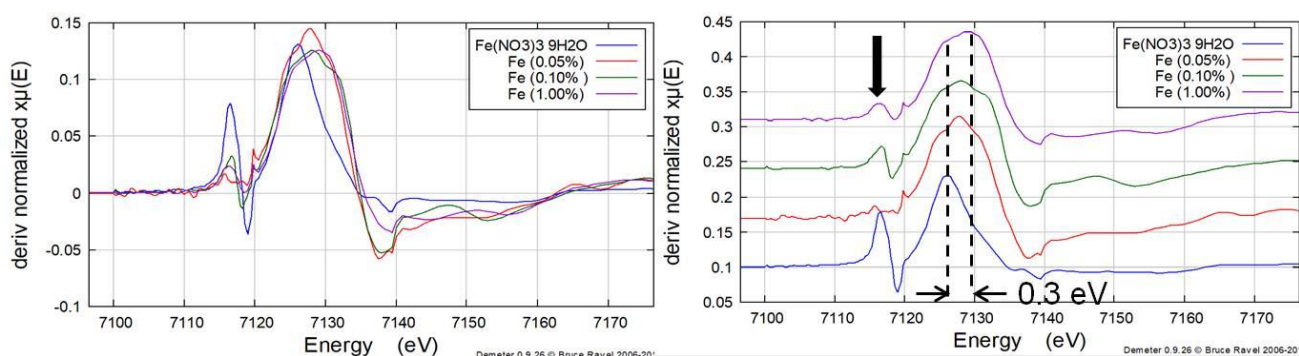
Οι διαφορετικές καταστάσεις του Fe εμφανίζουν μεγάλες διαφορές στα XANES φάσματα καθώς αυξάνει το σθένος του Fe (από Fe^0 έως Fe^{3+}). Οι διαφορές εντοπίζονται τόσο στην περιοχή πριν την αιχμή απορρόφησης όσο και μετά από την αιχμή.

Προκειμένου να βρεθεί η θέση της αιχμής απορρόφησης E_0 έγινε η γραφική παράσταση της πρώτης παραγώγου του κανονικοποιημένου φάσματος για κάθε ένα από τα δείγματα ξεχωριστά και προσδιορίστηκε η θέση του πρώτου μεγίστου της (βλ. παράγραφο 7.2). Στην περίπτωση που το μέγιστο αυτό δεν ήταν ευδιάκριτο τότε έγινε και γραφική της δεύτερης παραγώγου και εντοπίστηκε το πρώτο σημείο μηδενισμού της. Στην εικόνα 7.3.10 παρουσιάζεται ενδεικτικά η πρώτη παράγωγος για το μεταλλικό φύλλο του Fe.



Εικόνα 7.3.10: Κανονικοποιημένο XANES φάσμα της K αιχμής του Fe και πρώτη παράγωγος του φάσματος αυτού. Το πορτοκαλί σημείο υποδεικνύει τη θέση της αιχμής (E_0). Ως αιχμή απορρόφησης λαμβάνεται η θέση του πρώτου μεγίστου της πρώτης παραγώγου του φάσματος.

Με τον ίδιο τρόπο καταγράφηκε και η πρώτη παράγωγος των φασμάτων και των υπόλοιπων δειγμάτων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 7.3.11.



Εικόνα 7.3.11: Πρώτη παράγωγος των TXRF-XANES φασμάτων των δειγμάτων νανοϋλικών. Η θέση του βέλους υποδεικνύει την ύπαρξη pre-edge κορυφής στα φάσματα, διαφορετικού εύρους και έντασης. Η θέση του διακεκομμένου πρώτου κέρσορα εντοπίζει τη θέση της αιχμής στο πρότυπο δείγμα $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ και του δεύτερου στα υπό μελέτη δείγματα.

Από την εικόνα 7.3.11 προκύπτει το συμπέρασμα ότι, με βάση το κριτήριο της πρώτης παραγώγου, η οξειδωτική κατάσταση του Fe στα δείγματα είναι ελάχιστα αυξημένη (με μέγιστη μετατόπιση τα 0.3 eV) σε σχέση με εκείνη στο πρότυπο δείγμα $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Το αποτέλεσμα αυτό διαφέρει από το συμπέρασμα που προέκυψε από τη μέθοδο προσομοίωσης των πειραματικών φασμάτων με χρήση των προτύπων LCF, η οποία “έδειξε” μικρή ελάττωση της οξειδωτικής κατάστασης του Fe στα δείγματα σε σχέση με το πρότυπο. Το γεγονός της μικρής απόκλισης αυτής οφείλεται στο ότι μέθοδος της $1^{\text{ης}}$ παραγώγου λαμβάνει ένα μόνο σημείο για την εύρεση της οξειδωτικής κατάστασης (θέση αιχμής) ενώ η μέθοδος LCF βασίζεται στον υπολογισμό όλων των σημείων του φάσματος. Με βάση τα δεδομένα της βιβλιογραφίας LCF ανάλυση παρουσιάζει μεγαλύτερη αξιοπιστία σε σχέση με το κριτήριο της $1^{\text{ης}}$ παραγώγου στον υπολογισμό της οξειδωτικής κατάστασης (Gaur A. et. al. 2012).

Η XANES είναι ένα σημαντικό εργαλείο για τον χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών. Το κύριο πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας XANES είναι η δυνατότητα της απόκτησης λεπτομερών πληροφοριών για το υπό μελέτη υλικό ανεξάρτητα από τη φυσική του κατάσταση και την ύπαρξη ή μη κρυσταλλικότητας σε αυτό. Το φάσμα απορρόφησης των ακτίνων X σε πολλές περιπτώσεις συνδέεται στενά με την πυκνότητα των διαθέσιμων-ελεύθερων καταστάσεων ενός συστήματος ηλεκτρονίων. Ως εκ τούτου, η XANES είναι σε θέση να παρέχει μια λεπτομερή εικόνα της τοπικής ηλεκτρονικής δομής του στοιχείου και επομένως είναι κατάλληλη για τη μελέτη τόσο άμορφων όσο και κρυσταλλικών υλικών όπου άλλες τεχνικές δεν μπορούν να εφαρμοστούν.

Συνοψίζοντας τα πλεονεκτήματα της XANES είναι ότι το XANES φάσμα:

- έχει έντονα φασματικά χαρακτηριστικά συγκεντρωμένα σε μικρή ενεργειακή περιοχή.
- έχει ασθενή εξάρτηση από την θερμοκρασία (Debye-Waller) και έτσι μπορεί να καταγραφεί στη θερμοκρασία της αντίδρασης (*in situ*).
- συλλέγεται ταχύτερα από το πλήρες φάσμα.
- είναι ευαίσθητο στις χημικές πληροφορίες π.χ. στο σθένος και στη μεταφορά φορτίου.
- εντοπίζει και αναδεικνύει τις διαθέσιμες-ελεύθερες ηλεκτρονιακές καταστάσεις πράγμα πολύ σημαντικό σε θέματα φυσικής στερεάς κατάστασης.
- συχνά χρησιμοποιείται ως απλό "δακτυλικό αποτύπωμα" για τον εντοπισμό συγκεκριμένου χημικού στοιχείου.

Παρά τα παραπάνω σημαντικά προτερήματα της ακτινοβολίας XANES χρειάζεται ωστόσο να γίνουν περεταίρω προσπάθειες προκειμένου η ανάλυση των φασμάτων XANES να γίνει περισσότερο ποσοτική.

Στη συγκεκριμένη μελέτη αναλύθηκαν τα TXRF-XANES φάσματα δειγμάτων νέων υλικών τα οποία είχαν καταγραφεί με χρήση ακτινοβολίας Synchrotron στις εγκαταστάσεις του Elettra Synchrotron στην Τεργέστη της Ιταλίας.

Αρχικά αναλύθηκαν τα TXRF-XANES φάσματα από δείγματα ιοντοσυλλεκτικών μεμβρανών με συμπλοκοποιητές τις ενώσεις Cacloncarboxylic acid, Dithizone και Thiourea. Μέσα από την καταγραφή της διαφοροποίησης των φασμάτων των μεμβρανών με παρουσία συμπλοκοποιητή σε σχέση με τα πρότυπα φάσματα απουσία αυτού, προέκυψε το συμπέρασμα ότι ο Hg συμπλοκοποιείται πάνω σε αυτές και μάλιστα με ισχυρό δεσμό ομοιοπολικού χαρακτήρα και δεν προσροφάται απλά πάνω σε αυτές. Επίσης η παρουσία της μεμβράνης φαίνεται να μην επηρεάζει τη συμπλοκοποίησης.

Τα δυαδικά οξείδια του χαλκού-δημήτριου έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα σε μια ευρεία ποικιλία καταλυτικών διεργασιών λόγω των μοναδικών καταλυτικών χαρακτηριστικών τους σε συνδυασμό με το χαμηλότερο κόστος τους σε σύγκριση με τα συστήματα με βάση τα μέταλλα. Ωστόσο, διάφορες παράμετροι που σχετίζονται με τα διαφορετικά χαρακτηριστικά των συζευγμένων μελών, όπως το μέγεθος των σωματιδίων και η μορφολογία, μπορούν να ασκούν μια ουσιαστική επίδραση στις δομικές/οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των δυαδικών οξειδίων και, συνεπώς, στην καταλυτική τους απόδοση.

Στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η μέθοδος XANES στη μελέτη δειγμάτων καταλυτών που περιείχαν δυαδικά οξείδια του χαλκού-δημητρίου στα οποία τα νανοσωματίδια του δημητρίου μετείχαν μέσω τριών σχηματισμών: νανοράβδοι (nanorods, NR), νανοπολυμερή (nanopolyhedra, NP) και νανοκύβοι (nanocubes, NC). Τα αποτελέσματα έδειξαν την μειωμένη παρουσία Cu^{++} στο δείγμα Cu/CeO_2 NR σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα των καταλυτών που μελετήθηκαν αλλά και την απαίτηση για εισαγωγή και άλλου πρότυπου φάσματος με διαφορετική οξειδωτική κατάσταση του Cu (π.χ. $1+$) προκειμένου να ληφθούν πιο ακριβή ποσοτικά αποτελέσματα. Το Ce δεν παρουσίασε αξιοσημείωτη διαφοροποίηση της οξειδωτικής του κατάστασης σε σχέση με το πρότυπο δείγμα CeO_2 .

Τέλος στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η XANES στη μελέτη μιας σειράς δειγμάτων νανοϋλικών με βάση το TiO_2 στα οποία ο Fe μετείχε με διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.05%, 0.10% και 1.00% w/w). Η ανάλυση των φασμάτων έδειξε ότι σε όλα τα δείγματα υπήρχε ο Fe σε μέση οξειδωτική κατάσταση μεταξύ $2+$ και $3+$ και με οξειδωτική κατάσταση που προσεγγίζει περισσότερο στην τιμή $3+$ στο δείγμα με Fe (0.10% w/w). Επίσης στο δείγμα Fe (0.10%) ο Fe^{2+} μετείχε με το μικρότερο ποσοστό σε σχέση με εκείνο των άλλων δειγμάτων νανοϋλικών. Σε κανένα δείγμα δεν βρέθηκε Fe^0 . Επίσης η ανάλυση των φασμάτων στην περιοχή της pre-edge κορυφής αποκάλυψε την κεντροσυμμετρία του μορίου με Fe (0.05% w/w) και την απόκλιση από αυτήν για τα δείγματα με Fe (0.10% και 1.00% w/w).

- Abhijeet G., Shrivastava B., Nigam H., **X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS) Spectroscopy – A Review**, Proc Indian Natn Sci Acad 2013. Spl. Issue:79, Part B, pp. 921-966.
- Alizadeh T., Ganjali M.R., Zare M., *Anal. Chim. Acta* 689 (2011) 53–59.
- Aluri E., Grosvenor A., **A Review of X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopic Studies of Pyrochlore-Type Oxides Proposed for Nuclear Materials Applications**, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Encyclopedia. 2016.
- Aretaki I.N., Koulouridakis P., Kallithrakas-Kontos N., *Anal. Chim. Acta* 562 (2006) 252–257.
- Bajt S., Sutton, S.R., and Delaney, J.S. **X-ray microprobe analysis of iron redox states in silicates and oxides using X-ray absorption near edge structure (XANES)**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994; 58: 5209–5214.
- Bearden J., Burr A. **Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels**. *Rev. Mod. Phys.* 1967; 39: 125.
- Beauchemin S. et al. **Principal component analysis approach for modeling sulfur K-XANES spectra in humic acids**. *Soil. Sci. Soc.Am.J.*, 2002; 66: 83.
- Bennun L., Greaves E.D., Blostein J.J., *X-Ray Spectrom.* 2002; 31: 289–295.
- Bergamonti L., Alfieri I., Lorenzi A., Montenero A., Predieri G., Barone G., Mazzoleni P., Pasquale S., Lottici P.P., **Nanocrystalline TiO₂ by sol-gel: Characterization and photocatalytic activity on Modica and Comison stones**. *Appl. Surf. Sci.* 2013; 282: 165–173.
- Booth C.H., Bridges F., *Phys. Scripta T115*, 202 (2005).
- Boscherini F., **X-ray absorption fine structure in the study of semiconductor heterostructures and nanostructures**, in *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*, ed. by C. Lamberti (Elsevier, Amsterdam, 2008).
- Bruce Ranel. **Introduction to X-Ray Absorption Spectroscopy**, Lecture 4, Synchrotron Science Group, Columbia University, 2015.
- Bunker G., **Introduction to XAFS** (Cambridge University Press, Cambridge, 2010).
- Cabaret D, Bordage A, Juhin A, Arfaoui M, Gaudry E **First-principles calculations of X-ray absorption spectra at the K-edge of 3d transition metals: an electronic structure analysis of the pre-edge**. *Phys Chem Chem Phys.* 2010; 12:5619-33.
- Cahay M., Leburton J., Lockwood D., Bandyopadhyay S., Harris J., 2001, editors. Quantum Confinement VI: Nanostructured Materials and Devices: Proceedings of the International Symposium. Electrochemical Society, Pennington.
- Calvin S., **XAFS for Everyone** (CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2013).
- Cargnello M., Doan-Nguyen V.V.T., Gordon T.R., Diaz R.E., Stach E., Gorte R.J., Fornasiero P., Murray C.B., *Science* 2013; 341: 771–773.
- Climens S., Monperrus M., Donard O.F.X., Amouroux D., Guirin T., *Talanta* 89 (2012) 12–20.
- Clive J. 2002, “Chapter 4: Structural techniques” in *Structural chemistry of glasses*, pp 137-183, ELSEVIER.
- Colombo MJ, Ha J, Reinfelder JR, Barkay T, Yee N. **Oxidation of Hg(0) to Hg(II) by diverse anaerobic bacteria**. *Chemical Geology* 2014; 363: 334-340.
- Cramer S. et. al. 1976, J. Am. Chem. Soc., 98:5, p.p. 1287.

Dalipi R., E. Marguí, L. Borgese, L.E. Depero, **Multielement analysis of vegetal foodstuff by means of low power total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry**, *Food Chem.* 218((2017) 348–355.

Delaney, J.S., Dyar, M.D., Sutton, S.R., and Bajt S. (1998) **Redox ratios with relevant resolution; solving an old problem by using the synchrotron microXANES probe**. *Geology*, 26, 139–142.

Dent A.J., *Top. Catal.* 18, 27 (2002).

Di Cicco A., Aquilanti G., Minicucci M., Principi E., Novello N., Cognigni, Oliv L., 2009, **Novel XAFS capabilities at ELETTRA synchrotron light source**, *Journal of Physics: Conference Series* 190 (2009) 012043.

Dräger, G., Frahm, R., Materlik, G., and Brummer, O. (1988) **On the multipole character of the X-ray transitions in the pre-edge structure of Fe K absorption spectra**. *Physica Status Solidi B*, 146, 287–293.

DuBois J. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 5775-5787.

Dunlap, R.A., Edelman, D.A., and Mackay, G.R. (1998) **A Mössbauer effect investigation of correlated hyperfine parameters in natural glasses (tektites)**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 223, 141–146.

European Environment Agency E. **Mercury in Europe's environment - A priority for European and global action**. EEA Report No 11/2018, 2018

Fan J., Qin Y., Ye C., Peng P., Wu C., *J. Hazard. Mater.* 2008; 150: 343–350.

Filipponi A, Borowski M, Loeffen P W, De Panfilis S, Di Cicco A, Sperandini F, Minicucci M, Giorgetti M. 1998 *J. Phys.: Condens. Matter* 10 235–253.

Fittschen U.E.A., G. Falkenberg, **Trends in environmental science using microscopic X-ray fluorescence**, *Spectrochim. Acta B* 66 (2011) 567–580.

Frahm R., Stötzel J., Lützenkirchen-Hecht D., *Synchrotron Rad. News* 22, 6 (2009).

Fuggle J., Mårtensson N., , **Core-Level Binding Energies in Metals**. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1980; 21: 275.

Gallardo H., Queralt I., Tapias J., Candela L., Marguí E. **Bromine and bromide content in soils: analytical approach from total reflection X-ray fluorescence spectrometry**. *Chemosphere* 2016; 156: 294–301.

Galoisy L., Calas G., Arrio M.A. **High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge**. *Chemical Geology*, 2001; 174: 307–319.

Gaur A, Shrivastava BD, Gaur DC, Prasad J, Srivastava K, Jha SN, Bhattacharyya D, Poswal A, Deb SK, **“EXAFS study of binuclear hydroxo-bridged copper(II) complexes”**, *J Coord Chem.* 2011b; 64: 1265-1275.

Ghatikar MN, Padalia BD. **Empirical relations and the X-ray absorption edge-shifts**. *J Phys C.* 1978; 11: 1941.

Ghatikar MN, Padalia BD, Nayak RM. **Chemical shifts and effective charges in ternary and complex systems**. *J Phys C.* 1977; 10: 4173.

Hansgen D.A., Vlachos D.G., Chen J.G., *Nat. Chem.* 2 (2011) 484.

Hatzistavros V., Kallithrakas-Kontos N. **Determination of Trace Perchlorate Concentrations by Anion-Selective Membranes and Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis**. *Anal. Chem.* 2011; 83; 3386–3391.

Hatzistavros V., Kallithrakas-Kontos N., **X-ray fluorescence mercury determination using cation selective membranes at sub-ppb levels**, *Anal. Chem. Acta* 2014; 809: 25–29.

Henderson G., Groot F. Moulton B. **X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy**. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2014; 78; 75-138.

- Hormes J., Modrow H., Bönnemann H., Kumar C., **The influence of various coatings on the electronic, magnetic, and geometric properties of cobalt nanoparticles.** *J. Appl. Phys.*, 2005; 97: 10R102.
- Huang, X., Chai Y., Wand X., Li Q. **Highly Selective Thiocyanate Electrode Based on Bis-[N-(2-hydroxyethyl)salicylaldimino] copper(II) Complex as a Neutral Carrier.** *Anal. Sci.* 2004; 20: 1185–1188.
- Ice G.E., Budai J.D., Pang J.W.L., *Science* 2011; 334: 1234.
- Θεμελής Δ., Ζαχαριάδης Γ., **Αναλυτική χημεία**, 1997, Εκδ. Ζήτη.
- ISO 17852:2006, Water Quality, Determination of Mercury, Method Using Atomic Fluorescence Spectrometry http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=38502.
- Jia A.P., Hu G.S., Meng L., Xie Y.L., Lu J.Q., Luo M.F., *J. Catal.* 289 (2012) 199.
- Kallithrakas-Kontos N. **X-ray chemical shift determination by energy dispersive detection.** *Spectrochimica Acta B.* 1996; 51: 1655-1659.
- Kallithrakas-Kontos N., Koulouridakis P., Hatzistavros V., Aretaki I.N. **Chromium speciation by TXRF analysis.** *X-Ray Spectrom.* 2009; 38: 152–156.
- Kallithrakas-Kontos N, Foteinis S. **Recent Advances in the Analysis of Mercury in Water - Review.** *Current Analytical Chemistry* 2016; 12: 22-36.
- Kapridaki C., Pinho L., Mosquera M.J., Maravelaki-Kalaitzaki P. **Producing photoactive, transparent and hydrophobic SiO₂-crystallineTiO₂ nanocomposites at ambient conditions with application as self-cleaning coatings.** *Applied Catalysis B: Environmental* 2014; 156–157: 416–427.
- Karanjkar P., Burt S., Chen X., Barnett K., Ball M., Kumbhalkar M., Wang X. et al. **Effect of carbon supports on RhRe bifunctional catalysts for selective hydrogenolysis of tetrahydropyran-2-methanol.** *Catalysis Science & Technology*, 2016; 6: 7841.
- Karastasios I., Katsiotis M.S., Likodimos V., Kontos A., Papavassiliou G., Falaras P., Kilikoglou V. **Photo-induced carbonation of lime-TiO₂ mortars.** *Appl. Catal. B: Environ.*, 2010; 95: 78–86.
- Kau L. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6433
- Kelly S.D., Hesterberg D., Ravel B., **Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy, in Methods of Soil Analysis—Part 5: Mineralogical Methods, Soil Science Society of America Book Series No. 5, Madison (2008).**
- Koningsberger D.C., Prins R., **X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES (Wiley, New York, 1988).**
- Koningsberger DC, Mojet BL, Van Dorssen GE, Ramaker DE., **“XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis”** *Topics Catal.* 2000; 10: 143-155.
- Konsolakis M. **Surface Chemistry and Catalysis.** *Catalysts.* 2016; 6: 49–66.
- Koulouridakis P., Kallithrakas-Kontos N., **Selective Mercury Determination after Membrane Complexation and Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis,** *Anal. Chem.* 2004; 76: 4315–4319.
- Kumar Challa **X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization.** (Ed.) 2016.
- Kuhn T., Zinoveva S., Hormes J., Vitova T., Zinoveva S., Louis R., Datta P., Gottert J., Kumar C., **Characterizing metallic nanoparticles by X-ray absorption spectroscopy: two new approaches.** *Advances in Synchrotron Radiation*, 2011; 02: 1-12.
- Kurunczi S., Torok Sz., Beal J.W., *X-Ray Spectrom.* 28 (1999) 352–356.
- Lambert J.H., **On the Measure and Gradations of Light, Colors, and Shade,** *Eberhardt Klett, Germany.* 1760; pp. 391–395.
- Lamberti C., Prestipino C., Bonino F., Capello L., Bordiga S., Spoto G., Zecchina A., Moreno Diaz S., Cremaschi B., Garilli M., Marsella A., Carmello D., Vidotto S., Leofanti G., **The Chemistry of the**

Oxychlorination Catalyst: an In Situ, Time-Resolved XANES Study; *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, No. 13, pp 2341 (2002).

Leopold K., M. Foulkes, P. Worsfold, *Anal. Chim. Acta* 663 (2010) 127–138.

Lucas S. **Influence of operating parameters and ion doping on the photocatalytic activity of mortars containing titanium dioxide nanoparticles.** *Mater Today Proc.* 2017; 4: 11588–11593.

Lykaki M., Pachatouridou E., Iliopoulou E., Carabineiro S.A.C., Konsolakis M., **Impact of the synthesis parameters on the solid state properties and the CO oxidation performance of ceria nanoparticles** *RSC Adv.* 2017; 7: 6160–6169.

Lykaki M., Pachatouridou E., Carabineiro S., Iliopoulou E., Andriopoulou C., Kallitrikas-Kontos N., Boghosian S., Konsolakis M. **Ceria nanoparticles shape effects on the structural defects and surface chemistry: Implications in CO oxidation by Cu/CeO₂ catalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental.* 2017; 230: 18-28.

Maciel C.G., Silva T.D.F., Hirooka M.I., Belgacem M.N., Assaf J.M., *Fuel* 97 (2012) 245–252.

Maravelaki-Kalaitzaki P, Agioutantis Z, Lionakis E. et. al. **Physico-chemical and mechanical characterization of hydraulic mortars containing nano-titania for restoration applications.** *Cem Concr Compos.* 2013; 36: 33–41.

Margui E., G.H. Floor, Hidalgo M., Kregsamer P., Román-Ross G., Streli C., Queralt I., **Analytical possibilities of total reflection X-ray spectrometry (TXRF) for trace selenium determination in soils.** *Anal. Chem.* 2010; 82: 7744–7751.

Marguí E., Hidalgo M., Migliori A., José Leani J., Queralt I., Kallitrikas-Kontos N., Streli C., Prost J., Germanos Karydas A., **A first evaluation of the analytical capabilities of the new X-ray fluorescence facility at International Atomic Energy Agency-Elettra Sincrotrone Trieste for multipurpose total reflection X-ray fluorescence analysis.** *Spectrochimica Acta Part B.* 2018; 145: 8–19.

Meirer F., A. Singh, G. Pepponi, C. Streli, T. Homma, P. Pianetta. **Synchrotron radiation-induced total reflection X-ray fluorescence analysis.** *Trends Anal. Chem.* 2010; 29: 479–496.

Mock S.A., Sharp S.E., Stoner T.R., Radetic M.J., Zell E.T., Wang R., *J. Colloid Interface Sci.* 2016; 466: 261–267.

Monte M., Munuera G., Costa D., Conesa J.C., Martínez-Arias A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015; 17: 29995–30004.

Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P., *Chem. Rev.* 116 (2016) 5987–6041.

Newville M. 2004, **Fundamentals of XAFS, Chapter 7: XANES interpretation**, Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, Chicago, IL, http://xafs.org/Tutorials?action=AttachFile&do=get&target=Newville_xas_fundamentals.pdf.

Oram L.L., Strawn D.G., Marcus M.A., Fakra S.C., Möller G. **Macro- and microscale investigation of selenium speciation in Blackfoot River, Idaho sediments,** *Environ. Sci. Technol.* 2008; 42: 6830-6836.

Paier J., Penschke C., Sauer J., **Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment.** *Chem. Rev.* 2013; 113: 3949–3985.

Pan C.J., Tsai M.C., Su W.N., Rick J., Akalework N.G., Agegnehu A.K., Cheng S.Y., Hwang B.J., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017; 74: 154–186.

Pawar S H, Meena S S, Delekar S D et al. **Structural refinement and photocatalytic activity of Fe-doped anatase TiO₂ nanoparticles.** *Appl Surf Sci.* 2012; 263: 536–545.

Penner-Hahn J. et. al. *Chem. Phys. Lett.* 1982; 88: 595–598

Pérez-Nicolás M, Navarro-Blasco I, Fernández J M et. al. **Atmospheric NO_x removal: Study of cement mortars with iron- and vanadium-doped TiO₂ as visible light-sensitive photocatalysts.** *Constr Build Mater.* 2017; 149: 257–271.

- Pinho L., Mosquera M.J., **Titania-Silica Nanocomposite Photocatalysts with Application in Stone Self-Cleaning**. *J. Phys. Chem. C*. 2011; 115: 22851–22862.
- Pozo-Antonio JS, Dionísio A. **Physical-mechanical properties of mortars with addition of TiO₂ nanoparticles**. *Constr Build Mater* 2017; 148: 261–272.
- Que L. Jr. (ED.). (2000). **Physical Methods in Bioinorganic Chemistry: spectroscopy and magnetism**. Sausalito, Calif.: University Science Books, c2000.
- Ravel B., Newville M. **ATHENA, ARTEMIS, HEPHASTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT**. *J. Synchrotron Rad.* 2005; 12, 537-541.
- Rehr J.J., Albers R.C., *Rev. Mod. Phys.* 72, 621 (2000)
- Rehr J.J., Ankudinov A.L., *Coord. Chem. Rev.* 249, 131 (2005)
- Rehr J.J., Kas J.J., Vila F.D., Prange M.P., Jorissen K., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 5503 (2010)
- Sanchez F., Sobolev K. **Nanotechnology in concrete– A review**. *Constr. Build Mater* 2010; 24:; 2060–2071.
- Sarret G., Willems G., Isaure M.P., Marcus M.A., Fakra S.C., Frerot H., Pairis S., Geoffroy N., Manceau A., Saumitou-Laprade P., **Zinc distribution and speciation in *Arabidopsis halleri* × *Arabidopsis lyrata* progenies presenting various zinc accumulation capacities**. *New Phytol.* 2009; 184: 581–595.
- Shaltout AA, Harfouche M, Ahmed SI, Czyzycki M, Karydas AG. **Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence (SR-TXRF) and X-ray absorption near edge structure (XANES) of fractionated air particulates collected from Jeddah, Saudi Arabia**. *Microchemical Journal* 2018; 137: 78-84.
- Sayers D.E., Stern E.A., Lytle F.W., *Phys. Rev. Lett.* 27, 1204 (1971).
- Silvestre J., Silvestre N., de Brito J. **Review on concrete nanotechnology**. *Eur. J. Environ. Civ. Eng.* 2015; 20:1-31.
- Sims MS, Maier RA., Johnston-Peck AC., Gorham JM., Hackley VA., Nelson BC. **Approaches for the quantitative analysis of oxidation state in cerium oxide nanomaterials**. *Nanotechnology*, 2019; 30: 085703 (14pp).
- Singer D.M., Zachara J.M., Brown Jr., G.E., **Uranium speciation as a function of depth in contaminated Hanford sediments e A micro-XRF, micro-XRD, and micro- and bulk-XAFS study**, *Environ. Sci. Technol.* 2009; 43: 630-636.
- Sobolev K., Flores I., Hermosillo R., Torres-Martinez L. **Nanomaterials and Nanotechnology for high-performance cement composites**. *ACI Spec. Publ.* 254 (2008) 93-120.
- Sobolev V.N., McCammon C.A., Taylor L.A., Snyder G.A., Sobolev N.V. **Precise Mössbauer milliprobe determination of Fe³⁺ iron in rock-forming minerals and limitations of electron microprobe analysis**. *American Mineralogist* 1999; 84: 78–85.
- Souza S.S., A.D. Campiglia, F. Barbos Jr., *Anal. Chim. Acta* 761 (2013) 11–17.
- Stragier H., Cross J.O., Rehr J.J., Sorensen L.B., Bouldin C.E., Woicik J.C., *Phys. Rev. Lett.* 1992; 69; 3064.
- Streli C., **Recent advances in TXRF analysis**, *Appl. Spectrosc. Rev.* 2006; 41: 473–489.
- Streli C., Wobrauschek P., Meirer F., Pepponi G. **Synchrotron radiation induced TXRF**, *J. Anal. At. Spectrom.* 2008; 23; 792–798.
- Sun C., Xue D., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 14414–14419.
- Terzano R., A. Santoro, M. Spagnuolo, B. Vekemans, L. Medici, K. Janssens, J. Gottlicher, M.A. Denecke, S. Mangold, P. Ruggiero, **Solving mercury (Hg) speciation in soil samples by synchrotron X-ray microspectroscopic techniques**, *Environ. Pollut.* 2010; 158: 2702–2709.

Van Aken, P.A., Liebscher, B., and Styrsa, V.J. **Quantitative determination of iron oxidation states in minerals using Fe L_{2,3}-edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy.** *Physics and Chemistry of Minerals*. 1998; 25: 323–327.

Van Aken, P.A., Styrsa, V.J., Liebscher, B., Woodland, A.B., and Redhammer, G.J. **Microanalysis of Fe³⁺/Fe in oxide and silicate minerals by investigation of electron energy-loss near-edge structures (ELNES) at the Fe M_{2,3} edge.** *Physics and Chemistry of Minerals*. 1999; 26: 584–590.

Vijayan P, Mahendiran C, Suresh C et. al. **Photocatalytic activity of iron doped nanocrystalline titania for the oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol.** *Catal Today*. 2009; 141: 220–224.

Waychunas, G.A., Apter, M.J., and Brown, G.E. Jr. **X-ray K-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds: near edge structure.** *Physics and Chemistry of Minerals*. 1983; 10: 1–9.

Webb S.M., **SIXPack: a graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT.** *Phys. Scr.* 2005; T115: 1011-1014.

Westre TE, Kennepohl P, DeWitt JG, Hedman B, Hodgson KO, Solomon EI. **A multiplet analysis of Fe K-edge 1s → 3d pre-edge features of iron complexes.** *J Am Chem Soc* 1997; 119: 6297-6314.

White, E.H. and McKinstry, H.A. **Chemical effect on X-ray absorption-edge fine structure.** *Advances in X-ray Analysis* 1996; 9: 376–392.

Wille K., *The physics of particle accelerators: an introduction*. Oxford University 1996 Press, New York.

Wilke M., Farges F., Behrens H., Burkhard D. **The effect of water on the local environment of Fe in silicate glasses.** *European Journal of Mineralogy*. 1999; 11, suppl. 1, 244.

Wilke M, Partzsch GM, Bernhardt R, and Lattard D. **Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge.** *Chem Geol* 2005; 213: 71-87.

Woicik J.C., Cross J.O., Bouldin C.E., Ravel B., Pellegrino J.G., Steiner B., Bompadre S.G., Sorensen L.B., Miyano K.E., Kirkland J.P., *Phys. Rev. B* 1998; 58: R4215.

Wong J, Lytle FW, Messmer RP, Maylotte DH. **K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds.** *Phys Rev B* 1984; 30: 5596-5610.

World Health Organization, Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd edition, volume 1: Recommendations, 2008, ISBN 9789241547611, WEB version, Geneva, 492 pp.

Χατζηιωάννου Θ., 2003, **Χημική ισορροπία και ανόργανη ποιοτική ημιμικροανάλυση**, 1η έκδ. - Αθήνα: Ιδιωτική Έκδοση, 2003.

Yano J., Yachandra V. **X-ray absorption spectroscopy**, *Photosynth Res* 2009; 102: 241–254

Yamamoto T, Tanaka T, Suzuki S, Kuma R, Teramura K, Kou Y, Funabiki T, Yoshida S. **NO reduction with CO in the presence of O₂ over Cu/Al₂O₃.** *Top Catal* 2002; 18: 113-118.

Zabitskiy M., Djinoić P., Tchernychova E., Tkachenko O.P., Kustov L.M., Pintar A., *ACS Catal.* 5 (2015) 5357–5365.

Zhang N., Brugger J., Etschmann B., Ngothai Y., Zeng D. **Thermodynamic Modeling of Poorly Complexing Metals in Concentrated Electrolyte Solutions: An X-Ray Absorption and UV-Vis Spectroscopic Study of Ni(II) in the NiCl₂-MgCl₂-H₂O System,** *PLoS ONE* 2015; 10:e0119805.

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη και τις ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που συνέβαλλαν, με οποιοδήποτε τρόπο και σε οποιοδήποτε βαθμό, στην υλοποίησή της.

Ξεκινώντας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της παρούσας διατριβής Καθηγητή κ. Νικόλαο Καλλίθρακα – Κόντο αρχικά για την αποδοχή που μου έδειξε και την άμεση ανταπόκρισή του στην επιθυμία μου για συνεργασία. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα τιμητικό δεδομένου του ιδιαίτερα αυξημένου πλήθους των υποχρεώσεων του στο χώρο της επιστημονικής και ακαδημαϊκής κοινότητας. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για τις επιστημονικές του συμβουλές και υποδείξεις, για την ελευθερία ατομικής σκέψης που μου παρείχε και γενικότερα την εμπιστοσύνη του απέναντί μου.

Ευχαριστώ θερμά τα μέλη της τριμελούς επιτροπής μου κ. Κονσολάκη Μιχαήλ Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης και την κα Μαραβελάκη Παγώνα Αναπληρώτρια καθηγήτρια, της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών αρχικά για την αποδοχή συμμετοχής τους στην εξεταστική επιτροπή και τη διάθεση υλικών των εργαστηρίων τους προς μελέτη με τη φασματοσκοπική μέθοδο XANES που εφαρμόστηκε στην παρούσα διατριβή. Επίσης τους ευχαριστώ ιδιαίτερα για τις πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές τους οι οποίες προήγαγαν τη σκέψη μου και ενίσχυσαν τη δική μου οπτική και θεώρηση σχετικά με τα αποτελέσματα εφαρμογής της μεθόδου στη μελέτη δειγμάτων νέων υλικών.

Τέλος οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για την κατανόηση που μου έδειξε το διάστημα που ήταν αυξημένες οι απαιτήσεις στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.