

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ**

«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ»

ΤΙΤΛΟΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ :

**<<ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ
ΦΕΡΡΙΤΩΝ (Fe_3O_4)>>**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Κος ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ

ΜΙΧΑΛΗΣ ΧΑΤΖΗΓΕΩΡΓΙΟΥ

Ακαδημαϊκό Έτος: 2009-2010

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.Κεφάλαιο 1

1.1_Δομή.....	1
1.2_Δομή και συμπεριφορά φάσης σε μηδενικό εξωτερικό πεδίο.....	2
1.3_Επιρροή λόγω εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου.....	4
1.4_Πολυδιασπορά.....	4
1.5_Συμπεράσματα.....	5
1.6_Ιδιότητες φερρίτη.....	6
1.7_Μαγνητική συμπεριφορά των οξειδίων σιδήρου.....	8
1.8_Εφαρμογές.....	11
1.9_Μαγνητική στοχευμένη παράδοση φαρμάκων.....	14
1.10_Hyperthermia.....	14
1.11_Απεικόνιση μαγνητικής αντήχησης (MRI).....	15
1.12_MADNET PROJECT.....	16
1.13_Μέθοδοι προετοιμασίας.....	17
1.13.1_Μέθοδοι φάσης αερίου.....	17
1.13.2_πυρόλυση λέιζερ.....	18
1.13.3_Υγρές μέθοδοι φάσης.....	20
1.13.4_Υψηλές υδροθερμικές μέθοδοι.....	20
1.14_Σύνθεση Μαγνητικών νανοσωματιδίων.....	21
1.15_Εφαρμογή δεύτερης μεθόδου.....	22
1.16_Συμπεράσματα.....	35
1.17_Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	35
1.18_Περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ (XRD).....	40
1.19_Φασματοσκοπία υπερύθρων με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	43
1.20_Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR).....	47

2.Κεφάλαιο 2 (Παρασκευή-σύνθεση Φερρίτη)

2.1 Παρασκευή δειγμάτων.....	48
------------------------------	----

2.2_Παρατηρήσεις.....	49
2.3Πίνακας δειγμάτων με αλλαγή των παραμέτρων.....	49
3.Κεφάλαιο 3(Χαρακτηρισμός δειγμάτων)	
3.1_Διαγράμματα XRD.....	51
3.2_Περιθλασιμετρία ακτίνων -X (XRD).....	65
3.3Θεμελιώδη τρόποι δόνησης.....	64
3.4_Δείγματα FT-IR-SEM.....	65
3.5Κριτική αποτελεσμάτων.....	81
3.6Αναφορές.....	81

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

Περίληψη

Το Ferrofluid μπορεί να αντιμετωπισθεί ως μια ιδιαίτερη ενδιαφέρουσα κατηγορία διπολικών ρευστών, τα οποία έχουν ένα ευρύ φάσμα πιθανών εφαρμογών στη βιοιατρική και την τεχνολογία και είναι αρμόδια για τον ταχέως αναπτυσσόμενο αριθμό ερευνητικών εργασιών σε αυτήν την περιοχή. Θα επικεντρωθούμε στα ζητήματα της συμπεριφοράς φάσης και του σχηματισμού μικροδομής με και χωρίς ενός εξωτερικά εφαρμοσμένου μαγνητικού πεδίου. Επιπλέον γίνεται συζήτηση για την πολυδιασπορά που είναι ένα σχεδόν αναπόφευκτο χαρακτηριστικό γνώρισμα οποιουδήποτε πραγματικού ferrofluid.

1.1 ΔΟΜΗ

Εισαγωγή

Το Ferrofluid είναι φερρίτης με την προσθήκη οξέους συνήθως ελαιικού. Είναι μικρά μαγνητικά σωματίδια με μια μέση διάμετρο περίπου 10 NM. Τα μόρια περιέχουν μόνο μια ενιαία μαγνητική περιοχή και μπορούν έτσι να αντιμετωπιστούν ως μικροί θερμικά παραγμένοι μόνιμοι μαγνήτες. Το πρόσθετο χαρακτηριστικό γνώρισμα του Ferrofluid είναι ο συνδυασμός κανονικής υγρής συμπεριφοράς με τις υπερπαραμαγνητικές ιδιότητες. Επιπλέον, μερικές ιδιότητες όπως το ιξώδες, η συμπεριφορά φάσης, ή οπτικές ιδιότητες, μπορούν να αλλάξουν με την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Τα Ferrofluid κατέχουν ένα ευρύ φάσμα των πιθανών τεχνικών και βιοϊατρικών εφαρμογών. Υπάρχει, φυσικά, μια στενή σχέση στα γενικότερα διπολικά ρευστά, όπως τα μαγνητορολογικά ή τα ηλεκτρορολογικά ρευστά, ή οποιοδήποτε ρευστό που αποτελείται από τα μόρια που αλληλεπιδρούν με τις μόνιμες διπολικές αλληλεπιδράσεις. Για τα σφαιρικά συμμετρικά διπολικά μόρια η αλληλεπίδραση μεταξύ ενός μορίου i και j με m_i και m_j που χωρίζονται από μια απόσταση r_{ij} δίνεται από τον τύπο $4\pi(\sigma/r)^{12}$ όπου $v_{sr}(\rho)$ είναι μια ισοτροπική περιορισμένου φάσματος πιθανότητα με διάμετρο σ , και (Lennard-Jones) $4[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ $r_{ij} = r_j - r_i$ είναι το διάνυσμα που ενώνει τα κέντρα μάζας των μορίων. Εάν η περιορισμένου φάσματος πιθανότητα είναι σκληρής σφαίρας, τότε μιλάμε για διπολικό πρότυπο σφαιρών (DHS). Εάν κάποιος χρησιμοποιεί αντ' αυτού μια μαλακή σφαίρα περιορισμένου φάσματος, τότε έχουμε διπολικό μαλακό πρότυπο σφαιρών (DSS), ή στην περίπτωση μιας πλήρους Lennard-Jones, καλείται ρευστό Stockmayer (SMF). Σε όλη την αναθεώρηση χρησιμοποιούνται μονάδες που διαφέρουν σύμφωνα με το εάν η περιορισμένου φάσματος είναι αυστηρά ενός σκληρού ή μαλακού τύπου πυρήνων με ή χωρίς δυνάμεις διασποράς (μαλακός πυρήνας ή αλληλεπίδραση LJ). Για σκληρούς πυρήνες σε μια θερμοδυναμική κατάσταση χαρακτηρίζεται από τη μειωμένη πυκνότητα $\rho^* = (N\sigma^3)/V$ (αριθμός N μορίων, όγκος V , χαρακτηριστικό μήκος σ του σκληροπυρηνικού) και

μια μειωμένη κατάσταση διπόλων $\mu^* = (\mu^2/\sigma^3kT)^{1/2}$ (όπου θερμοκρασία T, σταθερά K Boltzmann). Για μαλακούς πυρήνες, η μειωμένη πυκνότητα $\rho^* = N\sigma^3/V$, η μειωμένη θερμοκρασία $T^* = kT/\epsilon$ και η μειωμένη κατάσταση διπόλων $\mu^* = (\mu^2/\sigma^3\epsilon)^{1/2}$, όπου σ και ϵ είναι οι παράμετροι καθορίζοντας τη σειρά και τη δύναμη. Είναι επίσης κατάλληλο να καθορισθεί η αδιάστατη παράμετρος συζεύξεων $\lambda = \mu^* \rho^*$ που είναι η διπολική ενέργεια δύο ευθυγραμμισμένων διπόλων στη σε θερμική ενέργεια.

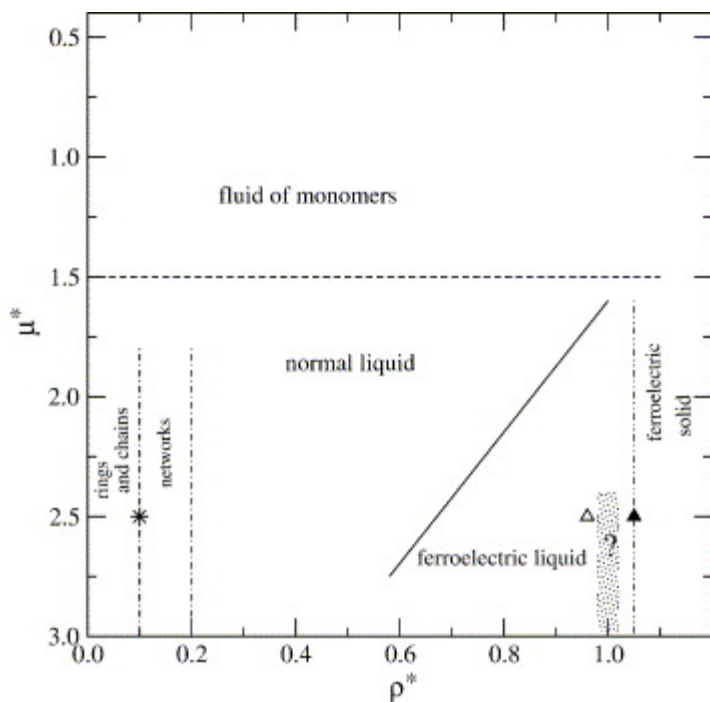
Δεδομένου ότι η διπολική αλληλεπίδραση είναι ανισότροπη και μπορεί να αλλάξει από απωστική σε ελκτική, η συμπεριφορά φάσης δεν είναι εύκολο να προβλεφτεί. Εάν κάποιος υπολογίσει κατά μέσο όρο την αλληλεπίδραση μεταξύ διπόλων που σταθμίζεται από τον παράγοντα Boltzmann, τότε θα λάβει μια ελκτική δύναμη van der Waals (vdW) ($-1/r^6$) στις μεγάλες αποστάσεις. Ένα άλλο σύνθετο ζήτημα συνδέεται με τη μικροδομή του ρευστού. Ήδη διάφορες έρευνες έχουν δείξει την ύπαρξη αλυσίδων, οι οποίες οφείλονται στα ελκτικά μέρη των διπολικών αλληλεπιδράσεων. Οι μικρές αλυσίδες μεγαλώνουν όταν υπερβαίνει η διπολική ενέργεια τη θερμική ενέργεια (λ περίπου 3). Με την αύξηση της διπολικής ροπής (ή με μείωση της θερμοκρασίας), οι αλυσίδες μεγαλώνουν και επέρχεται μία κατάσταση ισορροπίας με τις σχετικές συγκεντρώσεις ανάλογα με την πυκνότητα και τη θερμοκρασία. Η εφαρμογή ενός εξωτερικού τομέα αλλάζει δραστικά τη δομή του ρευστού, δεδομένου ότι προσανατολίζει τα δίπολα κατά μήκος του εφαρμοσμένου πεδίου. Αυτό οδηγεί σε μια αύξηση στα μεγέθη των αλυσίδων, οι οποίες μπορούν στη συνέχεια επίσης να επηρεάσουν εντυπωσιακά τη συμπεριφορά φάσης.

1.2 Δομή και συμπεριφορά φάσης σε μηδενικό εξωτερικό πεδίο

Ουσιαστικά το διάγραμμα φάσης προκύπτει από την ισορροπία τριών τύπου δυνάμεων: απωστικές δυνάμεις λόγω του επιστρώματος-καλύματος των μαγνητικών πυρήνων, των ελκτικών van der Waals δυνάμεων και των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διπόλων που μπορούν να είναι είτε ελκτικές είτε απωστικές ανάλογα με τους προσανατολισμούς των διαφόρων διπόλων όσον αφορά το μεταξύ τους διάστημα απόστασης. Οι σχετικές δυνάμεις αλληλεπιδράσεων μπορούν να ελεγχθούν από τη διάμετρο των μαγνητικών πυρήνων και το πάχος του στρώματος των πυρήνων.

Για το μαγνητίτη (Fe_3O_4), παρουσιάζεται χαρακτηριστικό μέγεθος μορίου (5-10 NM), και μαγνητική αλληλεπίδραση γενικά ασθενής ($\lambda < 1$). Σε μηδενικό εξωτερικό πεδίο, είναι παρόμοια με αυτήν των ατομικών ρευστών ή των μη-μαγνητικών κολλοειδών. Όταν οι διπολικές αλληλεπιδράσεις είναι πολύ ισχυρότερες από τις θερμικές ενέργειες, το ρευστό αναπτύσσει τις συστάδες και μακρύτερες αλυσίδες. Η μικροδομή ενός ιδιαίτερου ρευστού είναι δύσκολο να παρατηρηθεί πειραματικά, αν και μερικές τεχνικές όπως η διασπορά νετρονίων μπορούν να εξετάσουν τη μικρής κλίμακας δομή του επιστρώματος (coating). Σε ένα σύστημα μονοδιασποράς μικρών μορίων ($\lambda \leq 2$), το μέσο μέγεθος συστάδων είναι ελαφρά άνω από 1 σε μηδενικό εξωτερικό πεδίο και η μαγνητική ευαισθησία μπορεί να καθορισθεί ανάλογα με την πυκνότητα. Σε μηδενικό εξωτερικό πεδίο, η επιρροή της αλληλεπίδρασης μεταξύ των διπόλων στη συμπεριφορά φάσης του ferrofluid, φανερώνεται σημαντικά μόνο για τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις ισχυρότερες από $\lambda > 2 - 2.5$. Αυτή η

σειρά των μαγνητικών δυνάμεων έχει επιτευχθεί από τη σύνθεση –νανοκρυστάλλων κοβαλτίου και διασπορές σιδήρου με ($\lambda \approx 2.5$). Τα μαγνητικά κolloειδή έχουν ακόμα μεγαλύτερες δυνάμεις διπόλων ($\lambda \approx 70$) αλλά ο έλεγχος και ο καθαρισμός του μεγέθους είναι δύσκολος, αν και κάποια πρόοδος έχει σημειωθεί σε αυτήν την κατεύθυνση. Αντίθετα, σε μια διασπορά των μορίων με μικρότερη διάμετρο (16 NM) ($\lambda \approx 2$), η αλληλεπίδραση εξουσιάζεται από τις απωστικές δυνάμεις.



J.J. Weis, The ferroelectric transition of dipolar hard spheres, *J. Chem. Phys.*

Σκίτσο του διαγράμματος φάσης θερμοκρασίας-πυκνότητας τρισδιάστατου DHS.

Η μειωμένη θερμοκρασία αφορά τη μειωμένη δύναμη μεταξύ των διπόλων από τον τύπο $T^* = 1/\mu^*$. Σε υψηλή θερμοκρασία ($\mu^* \leq 1.5$), το σύστημα αποτελείται κυρίως από τα μονομερή. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε χαμηλή πυκνότητα, τα μόρια DHS συνδέονται σε αλυσίδες και σε δαχτυλίδια. Για πυκνότητες ($\rho^* \geq 0.2$), το σύστημα μοιάζει περισσότερο με ένα κανονικό υγρό. Η περαιτέρω συμπίεση δίνει αφορμή για μια φερροηλεκτρική κατάσταση. Μεταξύ του σιδηροηλεκτρικού στερεού και του σιδηροηλεκτρικού υγρού, εμφανίζεται μια μικρή περιοχή (διαστιγμένη περιοχή). Το αστέρι "δείχνει" την κρίσιμη περιοχή συμπίκνωσης. Τα τρίγωνα δείχνουν τα όρια της μηχανικής σταθερότητας των στερεών φάσεων BCT (ανοικτό τρίγωνο) και της FCC (γεμισμένο τρίγωνο).

1.3Επιρροή λόγω εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου

Σε αντίθεση με το μηδενικό εξωτερικό πεδίο, ακόμη και οι μικρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να έχουν αρκετά μεγάλα αποτελέσματα στη δομική οργάνωση του ferrofluid. Ένα εξωτερικό πεδίο προκαλεί ανισότροπες μικροδομές που μπορούν να ερευνηθούν από ποικίλες πειραματικές τεχνικές συμπεριλαμβανομένης της οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, νετρονίων μικρής γωνίας(τεχνική) και μέσω ακτίνων Χ. Οι ακριβείς δομικές ρυθμίσεις αυτών των μικροδομών εξαρτώνται από ποικίλες παραμέτρους όπως η μαγνητική δύναμη αλληλεπίδρασης, η δύναμη-ένταση πεδίου, ο προσανατολισμός του πεδίου, το πάχος των δειγμάτων, η πολυδιασπορά, η θερμοκρασία κτλ. Ακόμη και η μορφολογία μιας ενιαίας συστάδας εξαρτάται από πολλές παραμέτρους.

Έχει υποστηριχτεί ότι από ένα ορισμένο μήκος επάνω, η μορφή συστάδων ισορροπίας αλλάζει από γραμμικό για να μειωθεί σε μηδέν πεδίο, αλλά ένα εφαρμοσμένο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο θα ευνοήσει τις φυσικά εκτεταμένες αλυσίδες. Η εμφάνιση των συστάδων αλλάζει τη μικροσκοπική συμπεριφορά μαγνήτισης του ferrofluid. Πάλι, λόγω της παραμέλησης των συσχετισμών, το πεδίο και τα στατιστικά πρότυπα τείνουν να αναλυθούν στις τιμές της σύζευξης σταθερό $\lambda \geq 3$, και στις μεγαλύτερες πυκνότητες. Σε ένα ποιοτικό επίπεδο οι μορφολογίες των δομών που παρατηρούνται είτε στις λεπτές ρευστές ταινίες του ferrofluid που περιορίζεται μεταξύ των πιάτων(στρώσεων) γυαλιού είτε του ferrofluid που κατατίθεται σε ένα υπόστρωμα που υποβάλλεται σε ένα κάθετο μαγνητικό πεδίο, έχουν χαρακτηριστεί ως βελόνες, αλυσίδες, στήλες, φύλλα, καμμημένοι τοίχοι, πεταλώδεις, δαιδαλώδεις είτε σκουληκι-όπως δομές. Σε ένα αδύνατο μαγνητικό πεδίο τα δίπολα ευθυγραμμίζονται με το πεδίο και τα σωματίδια συνδέονται με τις αλυσίδες σε τυχαίες θέσεις και προσανατολίζονται παράλληλα προς την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. Σε πεδία μεγαλύτερης έντασης, οι αλυσίδες θα εκταθούν το δείγμα και θα συγχωνευτούν στις παχύτερες σηλοειδείς δομές που οργανώνονται τελικά σε εξαγωνικές διαταγμένες δομές. Όταν το πάχος του επιστρώματος επιφάνειας αυξάνεται (διατηρώντας τη μέση διπολική ροπή και το μέγεθος των μορίων αμετάβλητο), οι δυνάμεις vdW μικραίνουν γρήγορα και η παρατηρούμενη δομή "φαίνεται" από τις κυρίαρχες αποκρουστικές. Τα μόρια εμφανίζονται σε εξαγωνικά σχήματα με τις κατευθύνσεις να ευθυγραμμίζονται κατά μήκος του μαγνητικού πεδίου.

1.4Πολυδιασπορά

Οι κολλοειδείς διασπορές εξετάζονται με προσοχή στην ερμηνεία των πειραματικών στοιχείων δεδομένου ότι έχουν επιπτώσεις στις μαγνητικές ιδιότητες και στα διαγράμματα

φάσης. Σε ένα συνηθισμένο ferrofluid όπως ο μαγνητίτης, η πολυδιασπορά μπορεί να είναι τόσο μεγάλη όπως 40% ,αλλά μπορεί να μειωθεί με μαγνητικές μεθόδους κτλ.

Μεταλλικά μόρια σιδήρου ή κοβαλτίου , μόρια φερρίτη-πυριτίου κοβαλτίου ή νανοκρύσταλλοι κοβαλτίου μπορούν να προετοιμαστούν με μια στενότερη διανομή μεγέθους (10%). Λόγω του μεγάλου αριθμού βαθμών ελευθερίας που περιλαμβάνονται στα συστήματα πολυδιασποράς, ένας θεωρητικός προσδιορισμός της συμπεριφοράς φάσης μπορεί να είναι αρκετά σύνθετος επιτρέποντας τη συνύπαρξη ενός αυθαίρετου αριθμού φάσεων. Η ερμηνεία στην επίδραση της πολυδιασποράς στα διαγράμματα φάσης, τις καμπύλες μαγνήτισης είτε τις συνολικές μικροδομές μπορεί να κερδηθεί από τις προσομοιώσεις υπολογιστών σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για ένα σύστημα μορίων που έχουν, π.χ., την ίδια μέση διάμετρο.

Προσομοιώσεις με χρησιμοποίηση των πιθανών παραμέτρων που απεικονίζουν όσο το δυνατόν πιο κοντά τη μαγνητική ανάλυση του μεγέθους ενός ferrofluid,, της σύνθεσης και της μορφής των συστάδων διαμορφωμένο από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Η διαπίστωση ότι η μέση ακτίνα μορίων στις συστάδες είναι κατά προσέγγιση ίση με τη μέση ακτίνα όλων των μορίων, δίνει την ένδειξη ότι τα μόρια όλων των μεγεθών και όχι μόνο τα μεγαλύτερα συμβάλλουν στη σύνθεση των συστάδων σε στενή συμφωνία με διάφορα πειράματα. Από αυτήν την παρατήρηση και το γεγονός ότι στο εξεταζόμενο μαγνητικό σύστημα η μέση παράμετρος $\lambda < 0,5$,αυτό καταλήγει στο συμπέρασμα ότι οι vdW δυνάμεις διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο για να επιτύχουν τις θερμικά σταθερές συστάδες. Με την αύξηση της έντασης του μαγνητικού πεδίου, οι υπάρχουσες καμπύλες διευρύνονται, οι κρίσιμες θερμοκρασίες αυξάνονται αλλά η κρίσιμη πυκνότητα επηρεάζεται ελάχιστα. Η δομή του ferrofluid συζητήθηκε θεωρητικά βάσει ενός προτύπου όπου τα συστήματα αποτελούνται από μαγνητικά μόρια με σημαντικές διαφορές στο μέγεθος. Η αρχική ευαισθησία χ και η καμπύλη μαγνήτισης των συστημάτων παρουσιάζουν ισχυρή εξάρτηση όσον αφορά στα μεγαλύτερα μόρια. Σε χαμηλής έντασης μαγνητικό πεδίο, η δομή είναι ευαίσθητη με τη διανομή μεγέθους, σε ισχυρότερα πεδία το πάχος των αλυσίδων εξαρτάται από τη διανομή μεγέθους αλλά όχι από τη δύναμη του πεδίου.

1.5 Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, η μελέτη των ferrofluid έχει απολαύσει την προσοχή κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας. Έχει γίνει προσπάθεια να συνοψίσουμε τις σημαντικότερες εξελίξεις που συνέβησαν κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, που εστιάζουν στη συμπεριφορά φάσης και τη μικροδομή αυτών των ενδιαφερόντων ρευστών. Η νέα διορατικότητα έχει κερδηθεί μέσω της κοινής προσπάθειας των προσομοιώσεων υπολογιστών, των πιο επιμελημένων πειραματικών ερευνών, και των καθαρισμένων θεωρητικών προσεγγίσεων. Εντούτοις, η λεπτομερής δομή του διαγράμματος φάσης ακόμη και ελλείψει οποιουδήποτε εξωτερικού πεδίου, πρέπει ακόμα να επιλυθεί, και μια πλήρης κατανόηση της σύνθετης τοπολογίας της μικροδομής και της σχέσης της με τη μακροσκοπική συμπεριφορά φάσης πρέπει να ερευνηθεί στο απότερο μέλλον.

1.6.ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Περίληψη

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια εκθέτουν πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές όπως στη βιομηχανία και στη βιοιατρική. Αυτή η αναθεώρηση συζητά τις ιδιότητες, τις εφαρμογές και τις συνθέσεις τριών μαγνητικών οξειδίων σιδήρου του αιματίτη, του μαγνητήτη και του μαγαμίτη - και περιγράφει τις μεθόδους προετοιμασίας που επιτρέπουν τον έλεγχο του μεγέθους, της μορφολογίας, της επεξεργασίας επιφάνειας και των μαγνητικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων τους.

Εισαγωγή

Τα οξείδια σιδήρου υπάρχουν με πολλές μορφές στη φύση, όπως μαγνητήτης(Fe_3O_4), μαγαμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), και αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Αυτά τα τρία οξείδια είναι επίσης πολύ σημαντικά για την τεχνολογία, και αποτελούν επομένως το αντικείμενο αυτής της μελέτης. Μερικές από τις φυσικές και μαγνητικές ιδιότητές τους συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Φυσικές και μαγνητικές ιδιότητες των οξειδίων σιδήρου

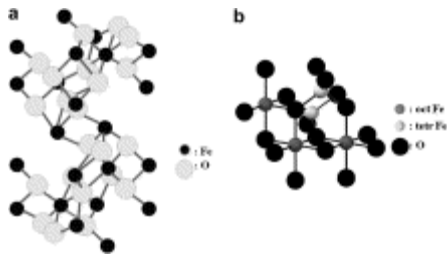
Property	Oxide		
	Hematite	Magnetite	Maghemite
Molecular formula	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Density (g/cm^3)	5.26	5.18	4.87
Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	1350	1583–1597	–
Hardness	6.5	5.5	5
Type of magnetism	Weakly ferromagnetic or antiferromagnetic	Ferromagnetic	Ferrimagnetic
Curie temperature (K)	956	850	820–986
M_s at 300 K ($\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$)	0.3	92–100	60–80
Standard free energy of	-742.7	-1012.6	-711.1

Property	Oxide		
	Hematite	Magnetite	Maghemite
formation ΔG_f° (kJ/mol)			
Crystallographic system	Rhombohedral, hexagonal	Cubic	Cubic or tetrahedral
Structural type	Corundum	Inverse spinel	Defect spinel
Space group	R3c (hexagonal)	Fd3m	P4 ₃ 32 (cubic); P4 ₁ 2 ₁ 2 (tetragonal)
Lattice parameter (nm)	$a = 0.5034$, $c = 1.375$ (hexagonal)	$a = 0.8396$	$a = 0.83474$ (cubic);
	$a_{Rh} = 0.5427$, $\alpha = 55.3^\circ$ (rhombohedral)		$a = 0.8347$, $c = 2.501$ (tetragonal)

R.M. Cornell and U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses (second ed.), Wiley-VCH, Weinheim (2003).

Ο αιματίτης είναι ο παλαιότερος από τα οξειδία σιδήρου και βρίσκεται στο χώμα και στους βράχους. Είναι επίσης γνωστός και ως σιδηρικό οξείδιο. Ο αιματίτης είναι συνήθως κόκκινος στο χρώμα. Είναι εξαιρετικά σταθερός στις περιβαλλοντικές συνθήκες, και είναι συχνά το τελικό προϊόν του μετασχηματισμού άλλων οξειδίων σιδήρου. Ο μαγνητίτης είναι επίσης γνωστός ως μαύρο οξείδιο σιδήρου ή μαγνητικό μέταλλευμα σιδήρου. Αντιδρά περισσότερο από κάθε άλλο οξείδιο σε παρουσία μαγνητικού πεδίου. Ο μαγαμίτης εμφανίζεται στα χώματα ως προϊόν διάβρωσης ή ως προϊόν της θέρμανσης άλλων οξειδίων σιδήρου.

Η κρυσταλλική δομή των τριών οξειδίων σιδήρου όπως φαίνεται και από τον πίνακα στον αιματίτη, τα ιόντα οξυγόνου είναι σε μια εξαγωνική μορφή ενώ στο μαγνητίτη και το μαγαμίτη τα ιόντα οξυγόνου είναι σε κυβική μορφή. Ο μαγνητίτης παρουσιάζει αντίστροφο σπιν με τα Fe(3) να διανέμονται τυχαία μεταξύ των οκταεδρικών και τετραεδρικών περιοχών, και τα Fe(2) στις οκταεδρικές.

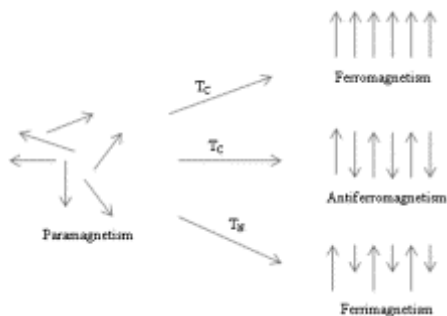


(K. Haneda and A.H. Morrish, *Solid State Communications*)

Δομές κρυστάλλου (α) του αιματίτη και (β) μαγνητίτη

1.7 Μαγνητική συμπεριφορά των οξειδίων σιδήρου

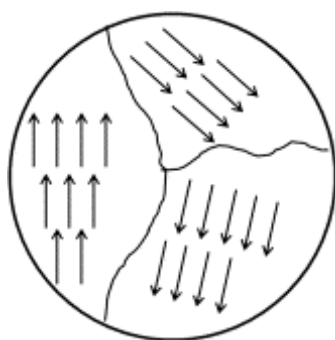
Το άτομο σιδήρου έχει μια ισχυρή μαγνητική επίδραση λόγω τεσσάρων αταίριαστων ηλεκτρονίων στα 3d τροχιακά του. Απουσία μαγνητικού πεδίου, η κατεύθυνση των σπιν είναι τυχαία. Εάν αυτό το κρύσταλλο υποβληθεί σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, τότε τα σπιν θα ευθυγραμμιστούν με την κατεύθυνση του πεδίου. Σε ένα φερρομαγνητικό κρύσταλλο, τα δίπολα ευθυγραμμίζονται ακόμη και χωρίς την παρουσία πεδίου. Αν τα αντιπαράλληλα σπιν έχουν ίδιο μέγεθος, τότε ο κρύσταλλος λέγεται αντιφερομαγνητικός.



E. De Grave, L.H. Bowen and S.B. Weed, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*

(Ευθυγράμμιση των μεμονωμένων ατομικών μαγνητικών διπόλων σε διαφορετικούς τύπους υλικών.)

Σε ένα μαζικό σιδηρομαγνητικό υλικό, η μαγνήτιση M είναι το διανυσματικό ποσό όλων των μαγνητικών ροπών των ατόμων στο υλικό ανά μονάδα όγκου του υλικού. Το μέγεθος του M είναι γενικά λιγότερο από την αξία του όταν ευθυγραμμίζονται τέλεια όλα τα δίπολα. Αν τα διανύσματα μαγνήτισης όλων των περιοχών στο υλικό δεν μπορούν να ευθυγραμμιστούν, τότε η εμφανίζεται μείωση στη γενική μαγνήτιση.

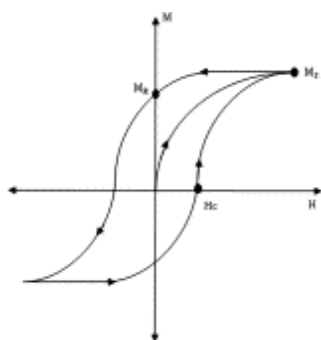


E. De Grave, L.H. Bowen and S.B. Weed, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*

Μαγνητικές περιοχές σε ένα μαζικό υλικό.

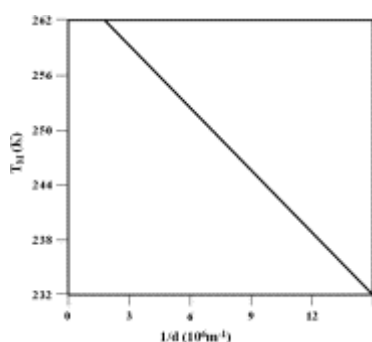
Εάν ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης H , εφαρμόζεται σε ένα φερρομαγνητικό υλικό μαγνητικής δύναμης M , η καμπύλη μαγνήτισης λαμβάνεται δείχνοντας ότι το M αυξάνεται με το H έως ότου επιτευχθεί μια μέγιστη τιμή. Η καμπύλη μαγνήτισης επιδεικνύει έναν βρόχο υστέρησης, επειδή όλες οι περιοχές δεν επιστρέφουν στους αρχικούς προσανατολισμούς τους όταν μειώνεται το H αφότου επιτυγχάνεται μαγνητικός κορεσμός. Κατά συνέπεια, όταν το H τείνει στο μηδέν, η παραμένουσα μαγνήτιση μπορεί μόνο να αφαιρεθεί με την εφαρμογή ενός καταναγκαστικού πεδίου H_C με κατεύθυνση αντίθετη σε σχέση με αυτήν του αρχικού. Ένα ενιαίο μαγνητικό υλικό περιοχών δεν παρουσιάζει κανέναν βρόχο υστέρησης και λέγεται ότι είναι υπερπαραμαγνητικό. Οξειδία σιδήρου μικρότερο από περίπου 20 νανόμετρα, συχνά παρουσιάζουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφοράς σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου δωματίου.

R.M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (second ed.), Wiley-VCH, Weinheim (2003)



(Μαγνήτιση M με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου)

Η διαταγμένη ρύθμιση των μαγνητικών διπόλων μειώνεται με την αυξανόμενη θερμοκρασία λόγω των θερμικών διακυμάνσεων που δημιουργούνται. Πέρα από τη θερμοκρασία Néel ή κιουριού, το υλικό διαταράσσεται και χάνει τη μαγνήτισή του. Η θερμοκρασία μετάβασης καλείται τη θερμοκρασία (TC) κιουριού για τις σιδηρομαγνητικές και φερριμαγνητικές ουσίες, και Néel θερμοκρασία (TN) για τις αντισιδηρομαγνητικές ουσίες. Τα υπερπαραμαγνητικά μόρια διατάζονται συνήθως κάτω από μια θερμοκρασία φράγματος. Ο αιματίτης είναι παραμαγνητικός στις θερμοκρασίες επάνω από τη θερμοκρασία 956 K. Στη θερμοκρασία δωματίου, είναι αδύναμα σιδηρομαγνητικό και υποβάλλεται σε μια μετάβαση φάσης σε 260 K. Η μαγνητική συμπεριφορά του αιματίτη εξαρτάται από την κρυσταλλικότητα και το μέγεθος μορίων. Η θερμοκρασία Morin του αιματίτη μειώνεται όσο μειώνεται και το μέγεθος των μορίων και τείνει να εξαφανιστεί για μόρια μικρότερα από 8-20nm.



R.D. Zysler, D. Fiorani and A.M. Testa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*

Θερμοκρασία Morin του αιματίτη σε συνάρτηση με τη διάμετρο d του μορίου.

Ο μαγνητίτης είναι φερρομαγνητικός στη θερμοκρασία δωματίου και έχει μια θερμοκρασία Curie 850 K. Μαγνητικά σωματίδια μικρότερα από 6 nm είναι υπερπαραμαγνητικά στη θερμοκρασία δωματίου, αν και οι μαγνητικές ιδιότητές τους εξαρτώνται έντονα από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται στη σύνθεσή τους. Οι μαγνητικές ιδιότητες του μαγνητίτη εμφανίστηκαν να εξαρτώνται έντονα από τις αλλαγές στη μορφολογία κρυστάλλου. Η μορφολογία κρυστάλλου έχει επιπτώσεις στο σχήμα (αλλοίωση οκταεδρικών τετραεδρικών δομών). Ο μαγαμίτης είναι φερριμαγνητικός στη θερμοκρασία δωματίου, ασταθής στις υψηλές θερμοκρασίες, και χάνει την ευαισθησία του με το χρόνο. Η θερμοκρασία Curie είναι δύσκολο να καθοριστεί πειραματικά επειδή ο μαγαμίτης υποβάλλεται σε μια αμετάκλητη κρυσταλλογραφική αλλαγή σε αιματίτη στους 400 °C, με μια επακόλουθη δραματική απώλεια μαγνήτισης. Εντούτοις, η θερμοκρασία Curie θεωρείται μεταξύ 820 K και 986 K. Τα μόρια του μαγαμίτη μικρότερα από 10 nm είναι υπερπαραμαγνητικά στη θερμοκρασία δωματίου. Η συνάθροιση των πολύ λεπτών

μορίων μαγαμίτη, οδηγεί μερικές φορές στη μαγνητική σύζευξη μεταξύ των μορίων και των μαγνητικών διπόλων, η οποία καλείται υπερferρομαγνητισμός. Τα αποτελέσματα επιφάνειας έχουν μια ισχυρή επιρροή στις μαγνητικές ιδιότητες των οξειδίων σιδήρου. Κατά συνέπεια, η καθαρή μαγνήτισή τους μειώνεται σε ένα γρηγορότερο ποσοστό με την αυξανόμενη θερμοκρασία από αυτό του αντίστοιχου μαζικού υλικού επειδή ένα μεγάλο μέρος των ατόμων είναι κοντά στην επιφάνεια όπου η αλληλεπίδραση με το πεδίο είναι μικρότερη.

1.8 Εφαρμογές

Τα μαγνητικά οξείδια σιδήρου χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορες εφαρμογές όπως μελάνια, μαγνητικά μέσα καταγραφής, καταλύτες, και ferrofluids, καθώς και για τη θεραπεία του καρκίνου. Αυτές οι εφαρμογές απαιτούν τα νανουλικά να είναι συγκεκριμένου μεγέθους, σχήματος, χαρακτηριστικών επιφανείας και μαγνητικών ιδιοτήτων. Στις εφαρμογές αποθήκευσης στοιχείων, τα μόρια πρέπει να είναι ελεγχόμενα μαγνητικά και δεν πρέπει να επηρεάζονται από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας. Για τη βέλτιστη απόδοση στην καταγραφή, τα μόρια πρέπει να έχουν υψηλό συνεκτικό πεδίο και υψηλό remanence, και πρέπει να είναι ομοιόμορφα μικρά, και ανθεκτικά στη διάβρωση, την τριβή, και τις αλλαγές θερμοκρασίας. Ο μαγαμίτης είναι χρήσιμος στις εφαρμογές καταγραφής και αποθήκευσης στοιχείων λόγω της χημικής και φυσικής σταθερότητάς του. Ντύνεται με κοβάλτιο 1-5% προκειμένου να βελτιωθούν το συνεκτικό πεδίο και η μεγάλη χωρητικότητα του. Τα ντυμένα νανοσωματίδια παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Κατά συνέπεια, τα κοβάλτιο-τροποποιημένα μόρια μαγαμίτη είναι το κύριο υλικό για τη χρήση στις τηλεοπτικές ταινίες, τις υψηλές κασέτες ήχου και τους μαγνητικούς δίσκους. Τα μαγνητικά σωματίδια παρουσιάζουν μία μείωση στην αντίσταση εξαιτίας ενός εφαρμοσμένου μαγνητικού πεδίου, και είναι χρήσιμα στις μαγνητικές κεφαλές καταγραφής και στα μαγνητόμετρα. Η χρήση μαγνητίτη στα ferrofluids προτάθηκε αρχικά για διαστημικές εφαρμογές. Το Ferrofluid περιέχει υπερπαραμαγνητικά μόρια που διασκορπίζονται στα υδάτινα ή οργανικά μέσα. Ένα ferrofluid δεν έχει κάποια αξία εκτός και αν είναι υπό την επήρεια ενός εφαρμοσμένου πεδίου. Ένας εξωτερικός μαγνήτης είναι επομένως ικανός να παγιδέψει το ρευστό σε μια συγκεκριμένη θέση.

Το Ferrofluid έχει ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως η εξαρτώμενη οπτική ανισοτροπία μαγνητικών πεδίων που θα μπορούσε να αποδειχθεί χρήσιμη στους οπτικούς διακόπτες και σε κιγκλιδώματα διάθλασης. Άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν ελέγχους για την έρευνα πετρελαίου και έχουν προταθεί επίσης για τη χρήση στη χειρουργική επέμβαση ματιών για να επισκευάσουν τους χαλασμένους αμφιβληστροειδείς. Το Ferrofluid εκθέτει έναν υψηλό βαθμό της κολλοειδούς σταθερότητας σε μια κλίση μαγνητικών πεδίων. Ένα από τα κλειδιά για τη βελτίωση της απόδοσής τους σε αυτές τις εφαρμογές είναι να κατασταθούν τα μόρια μικρότερα και πιο ομοιόμορφα. Άλλες εφαρμογές έχουν να κάνουν με τη στοχευμένη παράδοση φαρμάκου στο ανθρώπινο σώμα και στην μαγνητική hyperthermia.

Αυτές οι εφαρμογές απαιτούν τα μόρια που να έχουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά στη θερμοκρασία δωματίου. Η υπόλοιπη μαγνήτιση θα μπορούσε να οδηγήσει στη συσσώρευση αυτών των μορίων, και αυτό πρέπει προφανώς να αποφευχθεί μέσα στο σώμα για να αποτρέψει την παρεμπόδιση των αιμοφόρων αγγείων. Επιπλέον, οι εφαρμογές στη βιολογία και την ιατρική διάγνωση απαιτούν τα σταθερά μαγνητικά μόρια στο νερό σε ουδέτερο pH και σε φυσιολογικές συνθήκες. Η κolloειδής σταθερότητα των μαγνητικών ρευστών εξαρτάται από τις διαστάσεις των μορίων, οι οποίες πρέπει να είναι αρκετά μικρές για να ελαχιστοποιήσουν την πτώση λόγω των δυνάμεων βαρύτητας, και στη χημεία δαπανών και επιφάνειας. Μαγνητίτης ή αιματίτης είναι κατά πολύ τα συνηθέστερα υλικά για τις βιοϊατρικές εφαρμογές. Υπερπαραμαγνητικά μαγνητικά σωματίδια παρουσίας ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, επιτρέπουν την παράδοση των φαρμάκων στον επιθυμητό στόχο όπου το φάρμακο μπορεί να απελευθερωθεί τοπικά.

Ο μαγνητίτης και ο αιματίτης έχουν προσελκύσει την προσοχή στις βιοϊατρικές εφαρμογές λόγω της βιοσυμβατότητας και της χαμηλής τοξικότητάς τους στο ανθρώπινο σώμα. Ένας σημαντικός τομέας της εφαρμογής είναι ο τομέας των βιολογικών αναλύσεων όπου οι μαγνητικές ιδιότητες χρησιμοποιούνται τεχνητά για να χειριστούν μαγνητικά σωματίδια με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Επίσης, χρησιμοποιούνται σιδηρομαγνητικοί αισθητήρες για να ανιχνεύσουν τη σύνδεση του DNA στόχων και των πρωτεϊνών. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια έχουν χρησιμοποιηθεί σε ζωντανούς οργανισμούς για τη μοριακή απεικόνιση κυττάρων. Υπερπαραμαγνητικός μαγνητίτης χρησιμοποιείται ως πυρήνας για να διαφοροποιήσει τον υγιή από τον ασθενή ιστό. Τα υπερπαραμαγνητικά μόρια είναι γενικά ντυμένα με ένα στρώμα για την κolloειδή σταθερότητα. Τα μαγνητικά μόρια με ένα πολυμερές επίστρωμα έχουν χρησιμοποιηθεί στο χωρισμό κυττάρων, για πρωτεϊνικό καθαρισμό, στο περιβάλλον και αναλύσεις τροφίμων, σε οργανικές και βιοχημικές συνθέσεις, στη βιομηχανική κατεργασία ύδατος και στις βιοεπιστήμες. Η ενθυλάκωση των μαγνητικών σωματιδίων με τα οργανικά πολυμερή σώματα χρησιμοποιείται για να ενισχύσει τη χημική σταθερότητα, τη πολυδιασπορά και τη λειτουργία τους.

Μια άλλη εφαρμογή των μαγνητικών σωματιδίων είναι η hyperthermia στη θεραπεία καρκίνου. Τα υπερπαραμαγνητικά μαγνητικά σωματίδια όταν εκτίθενται σε ένα εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα κύτταρα όγκων θερμότητας 41-45 °C, όπου η ζημία ιστού για τον κανονικό ιστό είναι αντιστρέψιμη ενώ τα κύτταρα όγκων βλάπτονται αμετάκλητα. Ο μαγνητίτης και ο αιματίτης έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες για διάφορες σημαντικές αντιδράσεις στη βιομηχανία όπως η αποθείωση του φυσικού αερίου. Άλλες αντιδράσεις περιλαμβάνουν dehydrogenation του αιθυλικού βενζολίου στο στυρόλιο, τη σύνθεση Troppsch για τους υδρογονάνθρακες, την οξειδωση των οιοπνευμάτων, και την κατασκευή μεγάλων κλιμάκων του βουταδιενίου. Ο μαγνητίτης και ο αιματίτης είναι ημιαγωγοί και μπορούν να καταλύσουν τις αντιδράσεις οξειδωσης/μείωσης. Ο αιματίτης έχει χρησιμοποιηθεί επίσης ως υλικό υποστήριξης για το χρυσό στους καταλύτες για την οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε χαμηλή θερμοκρασία. Ο αιματίτης έχει χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτης για την υποβάθμιση της χλωροφαινόλης και των αζωτούχων χρωστικών ουσιών. Και οι τρεις μορφές μαγνητικού οξειδίου σιδήρου χρησιμοποιούνται συνήθως στις συνθετικές χρωστικές ουσίες στα χρώματα, την κεραμική, και την πορσελάνη. Κατέχουν διάφορες επιθυμητές ιδιότητες για αυτές τις εφαρμογές επειδή επιδεικνύουν μια σειρά των χρωμάτων με τα καθαρά χρώματα και την υψηλή δύναμη βαψίματος. Είναι επίσης εξαιρετικά σταθεροί και ιδιαίτερα ανθεκτικοί στα οξέα και τα αλκάλια. Οι χρωστικές ουσίες βασισμένες στον αιματίτη είναι

κόκκινες, στο μαγαμίτη είναι καφετιοί, και στον μαγνητίτη είναι μαύρες. Οι διαφανείς κίτρινες χρωστικές ουσίες βασισμένες στο γκοεθίτη μπορούν να μετασχηματιστούν σε διαφανείς κόκκινες χρωστικές ουσίες του αιματίτη σε 400-500 °C. Αυτές οι χρωστικές ουσίες χρησιμοποιούνται ευρέως στους λεκέδες για το ξύλο παρέχοντας προστασία ενάντια στα καταστρεπτικά αποτελέσματα του φωτός του ήλιου. Οι χρωστικές ουσίες που γίνονται από μαγνητίτη χρησιμοποιούνται επίσης στις μαγνητικές συσκευές αναγνώρισης χαρακτήρα μελανιού, και τα υπερπαραμαγνητικά μόρια χρησιμοποιούνται στη μεταλλογραφία για την ανίχνευση των ρωγμών στις μηχανές.

Όπως σημειώνεται ανωτέρω, πολλές από τις χρήσιμες ιδιότητες των οξειδίων σιδήρου εξαρτώνται από τη μέθοδο προετοιμασιών για τα νανοσωματίδια. Η μέθοδος προετοιμασιών διαδραματίζει έναν βασικό ρόλο στον καθορισμό του μεγέθους μορίων, διανομή μεγέθους, χημεία επιφάνειας και εφαρμογές του υλικού. Επιπλέον, η μέθοδος προετοιμασιών καθορίζει επίσης το βαθμό δομικών ατελειών ή ακαθαρσιών στα μόρια, και τη διανομή τέτοιων ατελειών. Πολλές διαδρομές σύνθεσης έχουν αναπτυχθεί για να επιτύχουν τον κατάλληλο έλεγχο του μεγέθους μορίων, της πολυδιασποράς, της μορφής, της κρυσταλλικότητας, και των μαγνητικών ιδιοτήτων.

Περίληψη

Σημαντική πρόοδος έχει γίνει στη σύνθεση των μαγνητικών νανοσωματιδίων για τις εφαρμογές στη νανοτεχνολογία και τη βιοτεχνολογία. Οι μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί εξαρτώνται από τον έλεγχο του μεγέθους, τη διανομή μεγέθους, τη μορφή, τη δομή κρυστάλλου, τη διανομή ατέλειας και τη δομή επιφάνειας των νανοσωματιδίων και των μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Μεταξύ των μεθόδων που αναθεωρούνται, η συνεχής εξαιρετικά κρίσιμη υδροθερμική σύνθεση προσφέρει πιθανώς την περισσότερη υπόσχεση για τον έλεγχο διεργασίας και την εξελιξιμότητα. Επιπλέον, αυτή η μέθοδος είναι περιβαλλοντικά συμφέρουσα και δεν περιλαμβάνει τη χρήση των τοξικών διαλυτών. Η επεξεργασία επιφάνειας των νανοσωματιδίων, θα απαιτήσει τα πρόσθετα βήματα σε αυτήν την μέθοδο. Μια σημαντική πρόκληση για όλες τις μεθόδους είναι το σχέδιο των μαγνητικών νανοσωματιδίων με τα αποτελεσματικά επιστρώματα επιφάνειας που παρέχουν τις βέλτιστες τεχνητές και σε βιολογικές εφαρμογές ζωντανών οργανισμών.

Άλλες εφαρμογές των μαγνητικών μορίων

Η εφαρμογή των μαγνητικών μορίων στον τομέα της βιοτεχνολογίας και της βιοιατρικής έχει αυξηθεί εντυπωσιακά με το πέρασμα των ετών. Μπορεί να ταξινομηθεί σε δύο κατηγορίες, σε τεχνητές και σε ζώντες οργανισμούς. Για τις τεχνητές εφαρμογές, η κύρια χρήση είναι διαγνωστικά για το χωρισμό των βιομορίων, όπως η πρωτεΐνη, για το κύτταρο (DNA/RNA), ενώ σε ζώντες οργανισμούς οι εφαρμογές μπορούν να διαιρεθούν περαιτέρω σε θεραπευτικές (παράδοση και hyperthermia φαρμάκων) και διαγνωστικές εφαρμογές (απεικόνιση μαγνητικής αντήχησης (MRI)).

1.9 Μαγνητική στοχευμένη παράδοση φαρμάκων

Το σημαντικότερο μειονέκτημα των περισσότερων φαρμάκων για τη χημειοθεραπεία όγκων είναι η σχετική μη-ιδιομορφία τους. Τα φάρμακα εισέρχονται ενδοφλεβίως στον οργανισμό για τη γενική μεταφορά με συνέπεια επιβλαβείς παρενέργειες δεδομένου ότι επιτίθενται στα και στα κανονικά υγιή κύτταρα εκτός από τα ασθενή κύτταρα όγκων. Κατά προτίμηση τα φάρμακα πρέπει να εντοπιστούν στην ζητούμενη-επιθυμητή περιοχή. Η σύνδεση των φαρμάκων στα μαγνητικά μόρια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μειώσει τις δόσεις φαρμάκων και τις πιθανές παρενέργειες στους υγιείς ιστούς και τις δαπάνες που συνδέονται με την επεξεργασία φαρμάκων. Ιδανικά, τα φάρμακα πρέπει να βρεθούν επάνω στην επιφάνεια ή σε μεγάλη ποσότητα μαγνητικών μορίων. Το μέγεθος των μορίων και η επιφάνεια των μαγνητικών μορίων που καλύπτουν είναι ιδιαίτερα σημαντική στην επιρροή του χρόνου κυκλοφορίας αίματος καθώς επίσης και της βιολογικής διαθεσιμότητας των μορίων μέσα στο σώμα. Επιπλέον, οι μαγνητικές ιδιότητες και η εσωτερικοποίηση των μορίων εξαρτώνται έντονα από το μέγεθος των μαγνητικών μορίων και της περιβάλλουσας ισχύος μαγνητικών πεδίων. Επίσης μερικές υδροδυναμικές παράμετροι, όπως το ποσοστό ροής αίματος, συγκέντρωση μορίων, σημαντικοί ρόλοι παιχνιδιού διαδρομών έγχυσης.

Η βελτιστοποίηση αυτών των μεταφορέων έχει συνεχιστεί σε αυτήν την ημέρα. Γενικά, ο μαγνητικός πυρήνας μορίων είναι ντυμένος με ένα βιοσυμβατό πολυμερές σώμα όπως PVA ή PLA. Τα πρόσφατα ανόργανα επιστρώματα όπως το πυρίτιο και ο χρυσός έχουν αναπτυχθεί. Το επίστρωμα ενεργεί για να προστατεύσει το μαγνητικό μόριο από το περιβάλλον περιβάλλον και μπορεί επίσης να είναι με την ένωση των λειτουργικών ομάδων, π.χ., biotin, avidin και άλλων μορίων. Μέχρι τώρα οι μελέτες του μαγνητικού φαρμάκου που στοχεύει στους ανθρώπους ήταν σπάνιες. Αν και υπάρχουν ακόμα πολλοί περιορισμοί για τη μαγνητική στοχοθέτηση φαρμάκων, όπως η δυνατότητα του embolization των αιμοφόρων αγγείων λόγω της συσσώρευσης των μαγνητικών μορίων, μια δυσκολία για τη βαθιά θεραπεία του ιστού από τα μαγνητικά μόρια (Pankhurst, Connolly, Jones, & Dobson, το 2003), πιστεύουμε ότι αυτοί θα μπορούσαν να υπερνικηθούν κάποια ημέρα και η μαγνητική στοχοθέτηση φαρμάκων θα εφαρμοζόταν σε κλινικό ως ικανός τρόπος για τη θεραπεία καρκίνου.

1.10 Hyperthermia

Η Hyperthermia είναι μια από τις ελπιδοφόρες προσεγγίσεις στη θεραπεία καρκίνου. Αυτή η ιδέα είναι βασισμένη στην αρχή ότι ένα μαγνητικό μόριο μπορεί να παραγάγει τη θερμότητα από την απώλεια υστέρησης κάτω από ένα εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο (AMF). Τα μαγνητικά μόρια που ενσωματώνονται γύρω από μια περιοχή όγκων που τοποθετούνται μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο θα θερμάνουν μέχρι μια θερμοκρασία εξαρτώμενη από τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού, τη δύναμη του μαγνητικού πεδίου, τη

συχνότητα της ταλάντωσης και την ικανότητα ψύξης της ροής αίματος στην περιοχή όγκων. Τα καρκινικά κύτταρα καταστρέφονται στις θερμοκρασίες υψηλότερες από 43 °C, ενώ τα κανονικά κύτταρα μπορούν να επιζήσουν στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Όσον αφορά την hyperthermia, οι σημαντικές ιδιότητες των μαγνητικών μορίων είναι μη-τοξικότητα, βιοσυμβατότητα, ικανότητα έγχυσης υψηλού επιπέδου συσσώρευση στον όγκο στόχων, και αποτελεσματική απορρόφηση της ενέργειας AMF. Επιλέγοντας τα υψηλής ισχύος μαγνητικά μόρια που συνδυάζονται με το κατάλληλο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, τα μαγνητικά λεπτά μόρια μικρών ποσοτήτων της τάξεως του δέκατου ενός χιλιοστογράμμου μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν για να αυξήσουν τη θερμοκρασία του βιολογικού ιστού τοπικά μέχρι τη νέκρωση κυττάρων.

Διάφορα μαγνητικά μόρια έχουν χρησιμοποιηθεί για hyperthermia, όπως το πυρίτιο και το λιπόσωμα κ.λπ.

1.11 Απεικόνιση μαγνητικής αντήχησης (MRI)

Τα κλινικά διαγνωστικά με MRI έχουν γίνει πια δημοφιλείς για το μαλακό ιστό ή τις πρόσφατες παθολογίες χόνδρου, λόγω των διαφορετικών χρόνων χαλάρωσης των ατόμων υδρογόνου. Τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια αναπτύχθηκαν και αύξησαν τη διαγνωστική ευαισθησία και την ιδιομορφία λόγω των τροποποιήσεων του χρόνου χαλάρωσης των πρωτονίων. Η αποτελεσματικότητα των Υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων στους διάφορους ιστούς εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, όπως το μέγεθος και το επίστρωμα, και μπορεί να αυξηθεί μέσω των τροποποιήσεων επιφάνειας από τις βιολογικά ενεργές ουσίες (αντισώματα, δέκτης ligands, πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, κ.λπ.). Σε MRI, τα υπερπαραμαγνητικά nanoparticles είναι συνήθως ντυμένα με dextran και άμυλο. Μερικές φορές τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια που συνδέονται με ένα φάρμακο χρησιμοποιούνται επίσης ως συνδυασμένα συστήματα μεταφορέων για την παράδοση φαρμάκων.

Συμπερασματικά, η εφαρμογή των μαγνητικών μορίων εξαρτάται τελικά από τις ιδιότητες των μαγνητικών μορίων, όπως το μέγεθος και τα χαρακτηριστικά επιφάνειας. Η περαιτέρω ερευνητική κατεύθυνση στη σύνθεση και την τροποποίηση των μαγνητικών νανοσωματιδίων, είναι να αναπτυχθούν οι νέες συνθετικές διαδρομές και οι μέθοδοι τροποποίησης επιφάνειας για να παραγάγουν τα υψηλής ποιότητας μαγνητικά μόρια κατάλληλα για τις διάφορες βιοϊατρικές εφαρμογές. Αναμένεται ότι τα μαγνητικά μόρια θα εφαρμόζονται όλο και περισσότερο στη βιοϊατρική και θα χρησιμοποιηθούν για να λύσουν πολλά δύσκολα προβλήματα που αντιμετωπίζονται στη διάγνωση και τη θεραπεία καρκίνου στο κοντινό μέλλον.

Εκτός από ιατρικές εφαρμογές, οι πυρήνες από φερρίτη χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρονικά πηνία, τους μετασχηματιστές και τους ηλεκτρομαγνήτες όπου η υψηλή ηλεκτρική αντίσταση του φερρίτη οδηγεί στις πολύ χαμηλές απώλειες ρευμάτων στο βύσμα. Είναι συνήθως - βλέποντας ως κομμάτι σε ένα καλώδιο υπολογιστών, αποκαλούμενο "χάντρα φερρίτη", η οποία βοηθά να αποτρέψει τον ηλεκτρικό θόρυβο υψηλής συχνότητας (παρέμβαση ραδιοσυχνότητας) από την έξοδο ή την είσοδο του εξοπλισμού. Οι πρόωρες μνήμες υπολογιστών αποθηκεύουν τα στοιχεία στα υπόλοιπα

μαγνητικά πεδία των σκληρών φερριτοπυρήνων, οι οποίοι συγκεντρώνονται στις σειρές μνήμης πυρήνων. Σκόνες φερρίτη χρησιμοποιούνται στα επιστρώματα των μαγνητικών ταινιών καταγραφής. Ένας τέτοιος τύπος υλικού είναι οξειδίο σιδήρου (iii). Μόρια φερρίτη χρησιμοποιούνται επίσης ως συστατικό για ραντάρ, τα υλικά ή τα επιστρώματα που χρησιμοποιούνται σε κατασκοπευτικά αεροσκάφη και στα κεραμίδια απορρόφησης που ευθυγραμμίζουν τα δωμάτια που χρησιμοποιούνται για τις ηλεκτρομαγνητικές μετρήσεις. Οι περισσότεροι κοινοί ραδιο μαγνήτες, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που χρησιμοποιούνται στα μεγάφωνα, είναι φερριτομαγνήτες. Οι φερριτομαγνήτες έχουν μετατοπίσει κατά ένα ένα μεγάλο μέρος τους μαγνήτες Alnico σε αυτές τις εφαρμογές.

1.12 MADNET PROJECT

Ο στόχος του προγράμματος MADNET είναι να αναπτυχθεί μια μέθοδος για να οδηγήσει τοπικά ένα συστηματικά εισαχθέν φάρμακο για τη στερεά θεραπεία όγκων. Η συγγένεια μεταξύ του φαρμάκου και του στόχου δεν είναι βιολογική όπως στην περίπτωση του αντίσωμα-αντιγόνου, αλλά μάλλον φυσική, βασισμένο στις προκληθείσες μαγνητικές δυνάμεις που αναπτύσσονται από ένα δίπολο της αμοιβαίας μαγνητικής έλξης. Αυτή η έλξη συνδυάζει και χρησιμοποιεί τις ιδιότητες δύο συμμετεχόντων: του βιοσυμβατού σκληρού μαγνητικού μικροκυλίνδρου, το οποίο χρησιμοποιείται ως οδηγός για το δεύτερο συμμετέχοντα, μια μαλακή σιδηρομαγνητική σκόνη, που φέρνει το χημικό παράγοντα για την θεραπεία. Κατά συνέπεια, η ροή αίματος χρησιμοποιείται φυσικά δημιουργώντας σύστημα όπου οι σκληροί μαγνητικοί μικροκύλινδροι θα προσελκύσουν τη μαγνητική σκόνη. Μετά από την επεξεργασία, ο μαγνητικός μικροκύλινδρος θα μπορούσε να αφαιρεθεί έξω λαπαροσκοπικά με χειρουργική επέμβαση. Τα μαγνητικά μόρια μπορούν επίσης να συρθούν έξω χρησιμοποιώντας μια μαγνητική αντλία, που εισάγεται λαπαροσκοπικά κοντά στον όγκο μετά από τη δράση του φαρμάκου.

Το σημαντικότερο πρόγραμμα είναι εστίαση στη σύνθεση των μορίων Fe_3O_4 (μέθοδος coprecipitation) και έπειτα στην παραγωγή των ferrofluid (magnetite μόρια που σταθεροποιούνται από το ελαϊκό οξύ στο decalin). Τα μαγνητικά μόρια, που επιλέγονται ειδικά για το μέγεθος και τις μαγνητικές ιδιότητές τους, αποτελούνται από τις μαλακές σιδηρομαγνητικές σφαίρες, (κυρίως μόρια α -Fe αλλά και Fe_3O_4), πιθανώς το υλικό με την υψηλότερη πιθανή μαγνήτιση και τις αρκετά αποδεκτές τιμές ανισοτροπίας coercivity και τομέων, της τάξης 1 A/m και των 100 A/m αντίστοιχα. Το μέγεθος των μικροκαψουλών και των μαγνητικών μορίων είναι μεγάλου ενδιαφέροντος. Οι μικροκάψουλες πρέπει να είναι αρκετά μικρές για να είναι σε θέση να ταξιδέψουν μέσα στα αιμοφόρα αγγεία, τα οποία έχουν μια διάμετρο 5-10 NM. Πρέπει επίσης να είναι αρκετά μεγάλες ώστε να αποφύγουν οποιαδήποτε πιθανή «διαφυγή» από το σύστημα αίματος και επίσης να φέρουν όσο το δυνατόν περισσότερο φάρμακο στην επίμαχη περιοχή. Τα μόρια πρέπει να ντυθούν με ένα λεπτό βιοσυμβατό επιστρώμα πυριτίου για την ουδέτερη συμπεριφορά μετα-ενεργοποίησης. Η ταχύτητα του σχηματισμού φύτρων και η αύξηση των νανοκρυστάλλων ελέγχονται ακριβώς για να ρυθμίσουν τη θερμοκρασία. Σχεδόν όλα τα μαγνητικά νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται στην κλινική έρευνα σήμερα, προετοιμάζονται από το κλασική μέθοδο coprecipitation, επειδή η επιφάνειά τους μπορεί να τροποποιηθεί

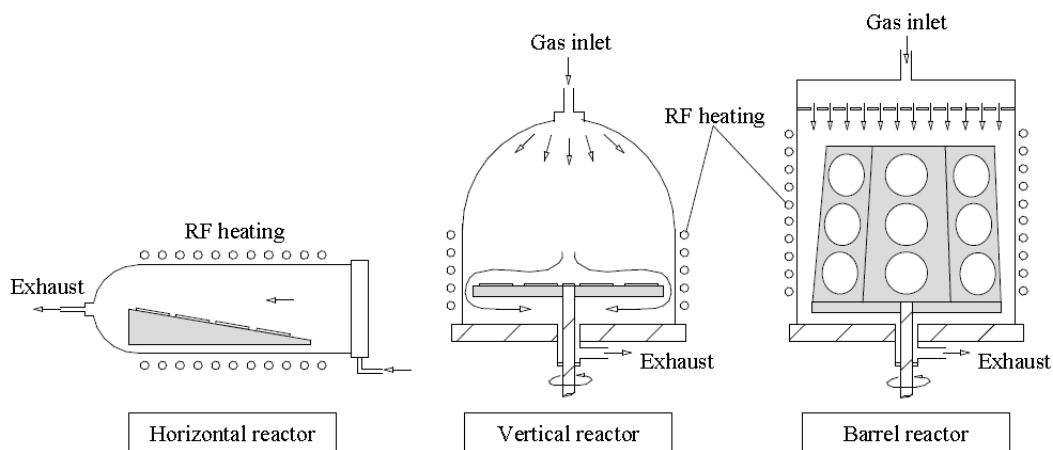
εύκολα γιατί είναι υδρόφιλη, και η οποία είναι κατάλληλη για αρκετές βιοϊατρικές εφαρμογές.

Τα μαγνητικά μόρια (μικρόσφαιρες, νανόςφαιρες και ferrofluid), μελετώνται ευρέως στους διάφορους τομείς όπως έχει γίνει ήδη αναφορά στη βιολογία και την ιατρική όπως το ένζυμο και η πρωτεϊνική ακινητοποίηση, τα γονίδια, τα ραδιοφαρμακευτικά, η απεικόνιση MRI μαγνητικής αντήχησης, τα διαγνωστικά, το RNA και ο καθαρισμός DNA, ο μαγνητικός χωρισμός κυττάρων και η μαγνητική στοχοθέτηση.

1.13 Μέθοδοι προετοιμασίας

1.13.1 Μέθοδοι φάσης αερίου

Οι μέθοδοι φάσης αερίου για τα νανοσωματίδια εξαρτώνται από τη θερμική αποσύνθεση (πυρόλυση), τη μείωση, την υδρόλυση, το δυσανάλογο καταμερισμό, την οξείδωση, ή άλλες αντιδράσεις. Στη διαδικασία απόθεσης χημικού ατμού (CVD), ένα ρεύμα αερίου εταφορέων παραδίδεται συνεχώς από ένα σύστημα παράδοσης αερίου σε μια αίθουσα αντίδρασης που διατηρείται υπό κενό σε υψηλή θερμοκρασία (> 900 °C). Οι CVD αντιδράσεις πραγματοποιούνται στη θερμάμενη αίθουσα αντίδρασης και τα προϊόντα συνδυάζουν να διαμορφώσουν τις συστάδες ή τα νανοσωματίδια. Η αύξηση και η συσσώρευση των μορίων μετριάζονται μέσω της γρήγορης επέκτασης του διφασικού ρεύματος αερίου στην έξοδο της αίθουσας αντίδρασης. Η επόμενη θερμική επεξεργασία των συντεθειμένων νανοσκονών στα διάφορα ρεύματα αερίου επιτρέπει τις συνθετικές και δομικές τροποποιήσεις, συμπεριλαμβανομένου του καθαρισμού και της κρυστάλλωσης μορίων, καθώς επίσης και του μετασχηματισμού σε ένα επιθυμητό μέγεθος, μια σύνθεση, και μια μορφολογία. Η CVD διαδικασία έχει υιοθετηθεί για να παράγει το οξείδιο σιδήρου από την αντίδραση ενός αλογονιδίου, όπως τριοχλωρικού σιδήρου με το νερό στους 800-1000 °C.



Hugh O. Pierson, "Handbook of Chemical Vapor Deposition, Principles, Technology and Applications", New Jersey, USA, 1992.

(Σχηματικό διάγραμμα μιας CVD συσκευής)

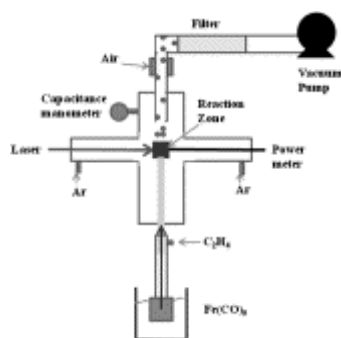
Σύκο 6. Σχηματικ

Η χρήση των μεταλλο-οργανικών ουσιών (στη διαδικασία MOCVD) επιτρέπει οι αντιδράσεις να πραγματοποιούνται στις κάπως χαμηλότερες θερμοκρασίες (300-800 °C) και στις πιέσεις που ποικίλλουν από λιγότερο από 1 Torr. Οι λεπτές ταινίες οξειδίων σιδήρου έχουν λήφθει μέσω της αποσύνθεσης του ακετυλοξικού στους 400-500 °C, και του τριφθορο-κετυλοξικού σιδήρου στους 300 °C με οξυγόνο. Η άμεση αύξηση μαγνητίτη έχει επιτευχθεί από χαμηλής πίεσεως CVD χρησιμοποιώντας το μεταλλοργανικό σιδηρικό dirivaloyl-methanate. Επάνω στην οξείδωση, αυτές οι ταινίες μετατράπηκαν σε μαγαμίτη. Μια άλλη αντίδραση MOCVD χρησιμοποιεί ένα πλάσμα μικροκυμάτων για να αποσυνθέσει είτε το cyclopentadienyl σίδηρο είτε το ακετυλοξικό σίδηρο σε μια ατμόσφαιρα οξυγόνου στους 300-500 °C και 1-20 Torr.

1.13.2 πυρόλυση λέιζερ

Είναι βασισμένη στην ηχηρή αλληλεπίδραση μεταξύ των φωτονίων λέιζερ. Η ουσία διεγείρεται από την απορρόφηση της ακτινοβολίας λέιζερ του CO₂ και μεταφέρει την απορροφημένη ενέργεια στον αντιδραστήρα από τη σύγκρουση. Η μέθοδος περιλαμβάνει τη θέρμανση ενός ρέοντος μίγματος αερίων με ένα λέιζερ του CO₂ συνεχών κυμάτων για να

αρχίσει και να στηρίξει μια χημική αντίδραση έως ότου επιτυγχάνεται μια κρίσιμη συγκέντρωση των πυρήνων στη ζώνη αντίδρασης, και στη συνέχεια εμφανίζεται ένας ομοιογενής σχηματισμός μορίων. Μια σχηματική αντιπροσώπευση μιας συσκευής πυρόλυσης λέιζερ του CO₂ παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα. Τα μόρια που διαμορφώνονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παρασύρονται από το ρεύμα αερίου και συλλέγονται στην έξοδο.



F. Dumitrache, I. Morjan, R. Alexandrescu, V. Ciupina, G. Prodan, I. Voicu, C. Fleaca, L. Albu, M. Savoiu, I. Sandu, E. Popovici and I. Soare, *Applied Surface Science*

(Σχηματική αντιπροσώπευση της συσκευής πυρόλυσης λέιζερ)

Το καλά-κρυσταλλωμένα και ομοιόμορφα οξειδία σιδήρου (νανοσωματίδια), συμπεριλαμβανομένου των νανοσωματιδίων του αιματίτη και του μαγαμίτη, λαμβάνονται σε ένα βήμα χρησιμοποιώντας την πυρόλυση λέιζερ. Το αιθυλένιο χρησιμοποιείται ως αέριο μεταφορέων για να μεταφέρει τον ατμό καρβονυλίων στη ζώνη αντίδρασης, δεδομένου ότι το αιθυλένιο δεν απορροφά την ακτινοβολία στο μήκος κύματος του λέιζερ. Ο (pentacarbonyl) σίδηρος αποσυντίθεται σε σίδηρο και σε μονοξείδιο του άνθρακα που στη συνέχεια οξειδώνεται χρησιμοποιώντας τον αέρα.

Η επίδραση των συνθηκών της διαδικασίας στις δομικές και μαγνητικές ιδιότητες του μαγαμιτών νανοσωματιδίων που παράγονται από την πυρόλυση λέιζερ μελετούνται σημαντικά. Το μέγεθος των μορίων εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε οξυγόνο της φάσης αερίου και είναι ανεξάρτητο από την ένταση του λέιζερ. Οι μεταβλητές όπως η συγκέντρωση οξυγόνου, οι ακαθαρσίες φάσης αερίου, και ο χρόνος θέρμανσης πρέπει να ελεγχθούν ακριβώς για να λάβουν τα καθαρά προϊόντα. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται σε αυτές τις μεθόδους τείνει επίσης να είναι ακριβός.

1.13.3 Υγρές μέθοδοι φάσης

Οι υγρές μέθοδοι φάσης είναι γενικά ανέξοδες και προσφέρουν τις καλύτερες παραγωγές προϊόντων. Τα περισσότερα νανοσωματίδια προετοιμάζονται μέχρι σήμερα με τέτοιες μεθόδους μέσω του coprecipitation από τα διαλύματα ύδατος, ωστόσο και άλλοι υγροί διαλύτες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν. Έχει αποδειχθεί ότι τα σφαιρικά μαγνητικά μόρια με μέσες διαμέτρους που κυμαίνονται από 30 έως 100 NM μπορούν να ληφθούν από την αντίδραση ενός άλατος Fe, μιας βάσης και ενός ήπιου οξειδωτικού (ιόντα νιτρικών αλάτων) στα διαλύματα ύδατος. Τα στοιχειομετρικά μίγματα σιδηρούχων και σιδηρικών υδροξειδίων μπορούν επίσης να αντιδραστούν στα υδάτινα μέσα στα ομοιογενή σφαιρικά μόρια παραγωγής είτε μαγνητικά είτε σε μόρια μαγαμίτη. Η φάση και το μέγεθος των μορίων εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των κατιόντων και από το pH. Επιπλέον, είναι δυνατό να ελεγχθεί το μέσο μέγεθος των μορίων με τη ρύθμιση του pH και της ιοντικής δύναμης. Η φύση του pH και της ιοντικής δύναμης μπορεί έπειτα να χρησιμοποιηθεί

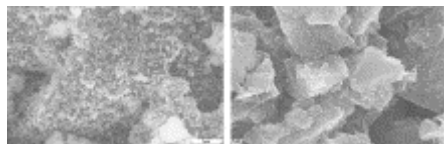
για να σταθεροποιήσει τα χρωμένα μόρια μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρικών στρωμάτων.

Η αύξηση της συγκέντρωσης του αδρανούς ηλεκτρολύτη στο σύστημα, συμπιέζει το διπλό στρώμα και προωθεί την πήξη. Εντούτοις, οι αναστολές του οξειδίου σιδήρου που σταθεροποιούνται εξ ολοκλήρου από την ηλεκτροστατική άπωση είναι πάρα πολύ ευαίσθητες στο pH και την ιοντική δύναμη για να προσφέρουν σε οποιαδήποτε ευελιξία στις ιδιότητες επιφάνειας των μορίων για την εφαρμοσμένη μηχανική. Η σταθεροποίηση μπορεί επίσης να επιτευχθεί με την επένδυση των επιφανειών μορίων με πρωτεΐνες, άμυλα, μη ιοντικά απορρυπαντικά, ή πολυηλεκτρολύτες. Η προσρόφηση τέτοιων ουσιών σταθεροποιεί τα μόρια στις συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών που ειδάλλως θα ήταν αρκετά υψηλές για την πήξη για να εμφανιστούν. Μονοκρυσταλλικά νανοσωματίδια οξειδίων σιδήρου μπορούν να παραχθούν από τη θερμική αποσύνθεση των οργανοματαλλικών μορίων σε οργανικούς διαλύτες που περιέχουν τα μέσα σταθεροποίησης όπως το ελαϊκό οξύ ή και το στερικό οξύ. Υψηλής ποιότητας μαγνητικά νανοσωματίδια με τις διαμέτρους να κυμαίνονται από 3 έως 20 NM, συντίθενται μέσω της θερμικής αποσύνθεσης ακετυλοξικού Fe σε φαινυλικό/βενζυλικό αιθέρα και pyrrolidone 2. Αυτά τα αποτελέσματα παρουσιάζουν την αποτελεσματικότητα της θερμικής μεθόδου αποσύνθεσης για τη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου.

1.13.4 Υψηλές υδροθερμικές μέθοδοι

Οι υψηλές υδροθερμικές μέθοδοι στηρίζονται στη δυνατότητα του νερού στις υψηλές πιέσεις και τις θερμοκρασίες να υδρολύουν και να αφυδατώνουν τα άλατα μετάλλων, και την πολύ χαμηλή διαλυτότητα των προκυπτόντων μεταλλικών οξειδίων στο νερό σε αυτούς τους όρους για να παραγάγουν υπερκορεσμό. Οι παράμετροι όπως η πίεση, η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, και τα προϊόντα μπορούν να συντονιστούν για να διατηρήσουν τα υψηλά ποσοστά σχηματισμού φύτρων. Η διαδικασία είναι περιβαλλοντικά καλοκάγαθη και ευπροσάρμοστη. Κατά συνέπεια, οι υψηλές υδροθερμικές διαδικασίες

έχουν ερευνηθεί ευρέως στα μεταλλικά οξειδία για της σύνθεση σκόνης, νανοσωματιδίων και μονοκρυστάλλων. Τα νανοσωματίδια του αιματίτη ήταν διαμέτρου 16-36 NM και διανέμονται ομοιόμορφα σε όλους τους σβόλους.

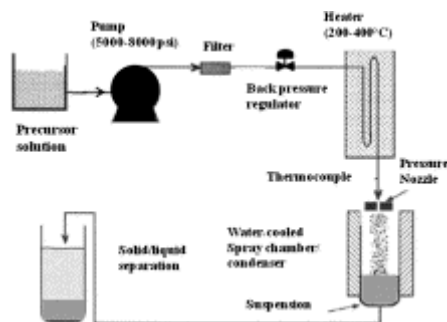


.R. Kastner, R. Ganagavaram, P. Kolar, A. Teja and C.B. Xu, *Environmental Science & Technology* **42** (2) (2008)

Η διανομή του αιματίτη (α) Στην επιφάνεια και (β) στο εσωτερικό των ενεργοποιημένων σβόλων

Η υδροθερμική μέθοδος έχει υιοθετηθεί επιτυχώς για να συνθέσει το λεπτά νανοσωματίδια οξειδίου σιδήρου σε έναν «συνεχούς ροής» αντιδραστήρα Matson.. Μια σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής οργάνωσής τους παρουσιάζεται παρακάτω.

Νανοσωματίδια Αιματίτη στους 350 °C.



J. Darab and D. Matson, *Journal of Electronic Materials*

(Σχηματικό διάγραμμα των συσκευών Matson)

1.14 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Οι κύριες μέθοδοι (coprecipitation) που συνήθως εφαρμόζονται στο εργαστήριο για την παρασκευή νανοσωματιδίων φερριτή είναι οι εξής

1) Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων Fe_3O_4 , χρησιμοποιείται $FeCl_3$ (0.5 M) και $FeSO_4$ (0.5 M), που αναμιγνύονται με μια μοριακή αναλογία 1.75:1. Το διάλυμα ύδατος τοποθετείται σε δοχείο αμμωνίας 100 ml και έπειτα ανακατεύεται για 30 λεπτά με το pH να φτάνει την τιμή 9. Το μαύρο μίγμα κρατιέται σε μια φιάλη κάτω από το μαγνητικό πεδίο ενός κυκλικού μαγνήτη. Η ένταση του μαγνητικού πεδίου, χρησιμοποιώντας έναν αισθητήρα επίδρασης, θα μπορούσε να είναι 0.10, 0.15, και 0.2 T ανάλογα με την απόσταση μεταξύ της φιάλης και του μαγνήτη.

Τέλος, το ίζημα συλλέγεται από τη διήθηση και πλένεται τρεις φορές με πιονισμένο νερό και με αιθυλικό οινόπνευμα, αντίστοιχα, και έπειτα τα ξηρά μαγνητικά νανοσωματίδια Fe_3O_4 τοποθετούνται στο κενό.

2) Το μικτό διάλυμα ύδατος $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (50 ml., 0.2M) και $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (50 ml., 0.1M) προστίθενται σε 200 ml. διαλύματος ύδατος $NaOH$ (0.75M) κάτω από συνεχές ανακάτωμα. Το μίγμα ανακατεύεται για 30 λεπτά για να ολοκληρωθεί ο σχηματισμός του οξειδίου σιδήρου. Μετά από την αντίδραση, τα μόρια πλένονται με διπλό αποσταγμένο νερό και έπειτα πλύσιμο με αιθανόλη. Τα επακόλουθα στερεά μαγνητικά υλικά ξερώνονται σε ένα κενό φούρνο στην περιβαλλοντική θερμοκρασία, καθώς και σε διάφορες θερμοκρασίες. Έπειτα τα δείγματα χαρακτηρίζονται από τη διάθλαση σκονών ακτίνας X (XRD), (TEM), (SEM) κτλ.

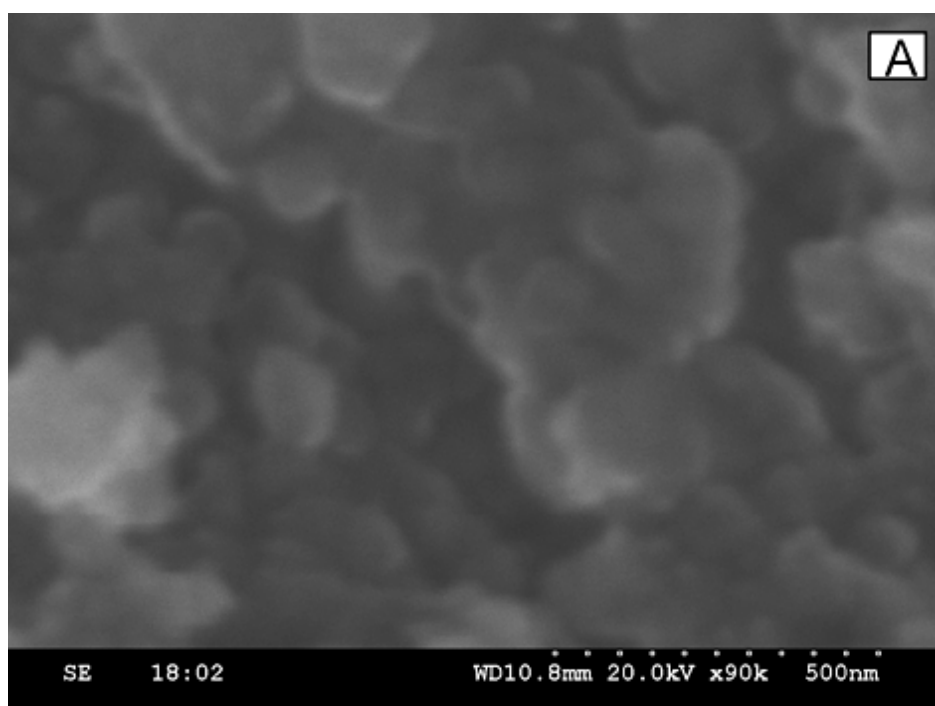
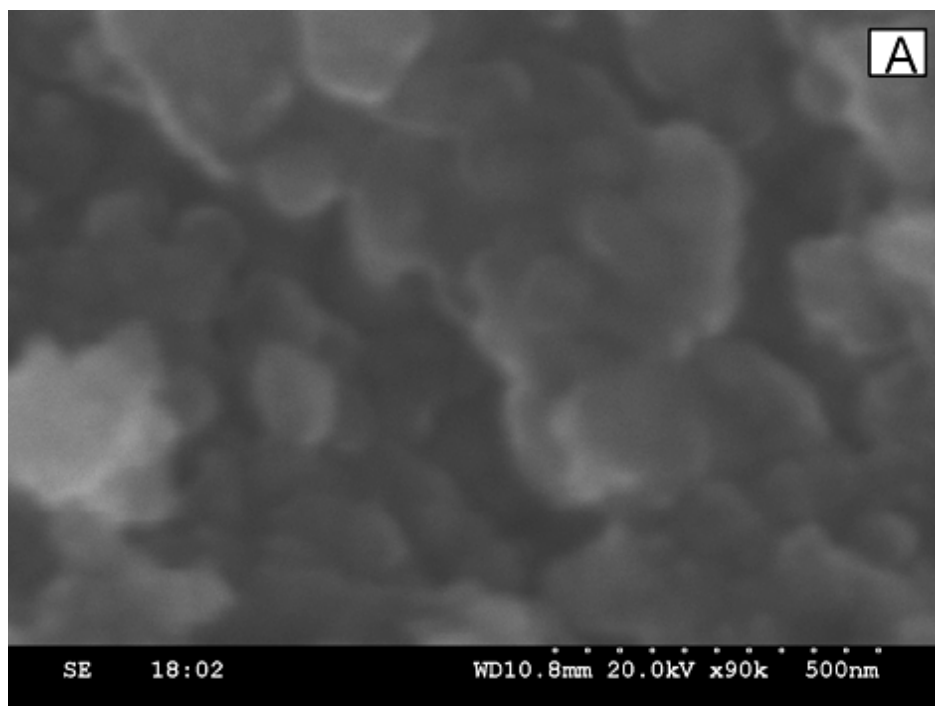
1.15 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

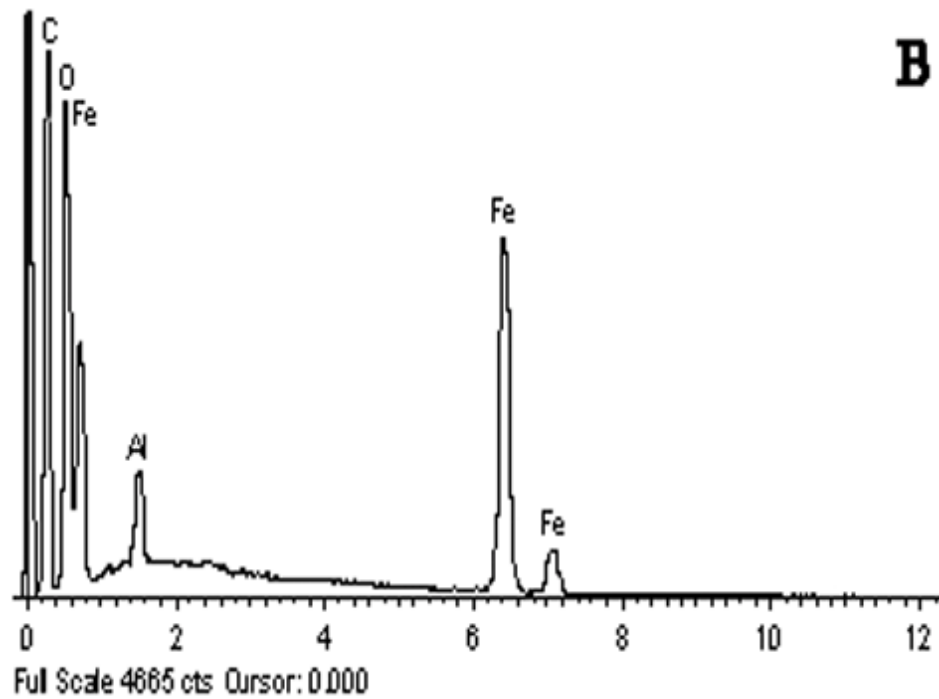
Τα επακόλουθα στερεά μαγνητικά υλικά ξερώνονται σε ένα κενό φούρνο στην περιβαλλοντική θερμοκρασία, 50 °C, 70 °C, 90 °C, 100 °C και 150 °C αντίστοιχα. Με βάση την εξίσωση: $FeCl_2 + 2FeCl_3 + 8NaOH \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$ παράγεται Fe_3O_4 με το δείκτη pH να κειμένεται μεταξύ 7.5-14, ενώ η κυρίως μοριακή αναλογία Fe^{2+} και Fe^{3+} είναι 1:2. Το μίγμα ιόντων Fe^{2+}/Fe^{3+} χρησιμοποιείται επίσης για να προετοιμάσει μαγνητικά νανοσωματίδια. Η εικόνα SEM παρουσιάζει στην επιφάνεια μορφολογικό χαρακτηριστικό

γνώρισμα από τα Fe_3O_4 νανοσωματίδια (T=50 °C, κενή ξήρανση). Στο σχήμα A, τα

νανοσωματίδια εμφανίστηκαν σφαιρικά και συσσωρευμένα. Τα φάσματα EDS ανάλυσης σύνθεσης συλλέγονται κατά τη διάρκεια της απεικόνισης SEM (A) και το αποτέλεσμα παρουσιάστηκε στο σχήμα (B) με την παρουσία σιδήρου και οξυγόνου. Στο αργίλιο η αιχμή εμφανίστηκε επίσης οφειλόμενη στη διασπορά που προκλήθηκε από το υπόστρωμα δειγμάτων Al SEM ενώ το φάσμα επικυρώνει ότι και το Fe και το στοιχείο O υπήρξαν στα δείγματα.

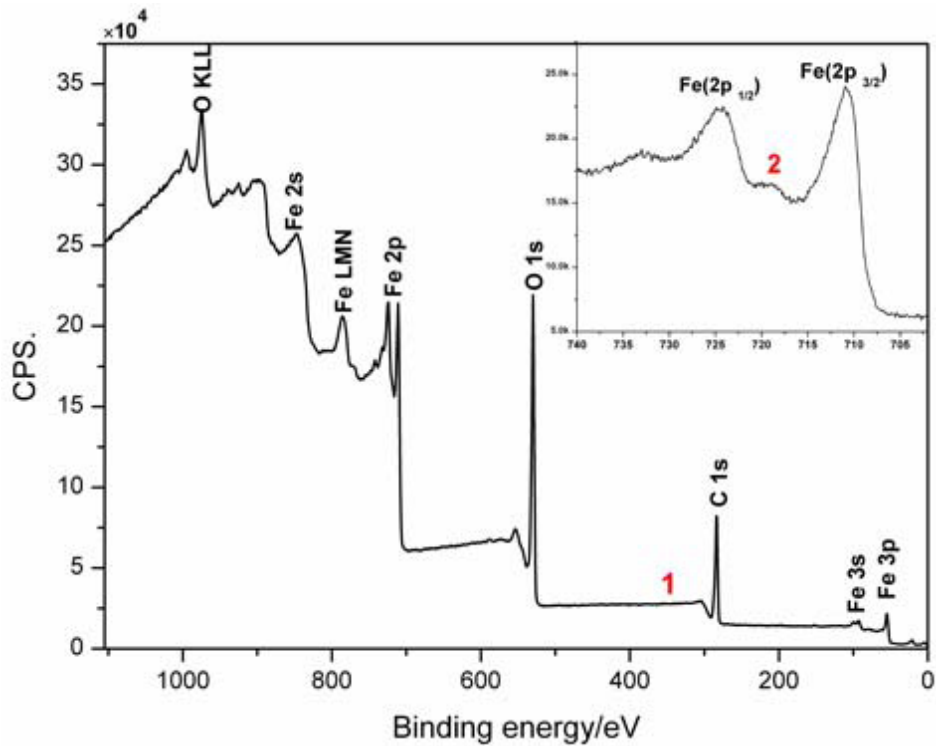
In: R.C. Weast and M.J. Astle, Editors, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida (1999)





Σχήμα 1. Εικόνα SEM και κανονικό φάσμα EDS MNPs (η αιχμή Al εμφανίζεται οφειλόμενη στη διασπορά που προκαλείται από το υπόστρωμα Al)

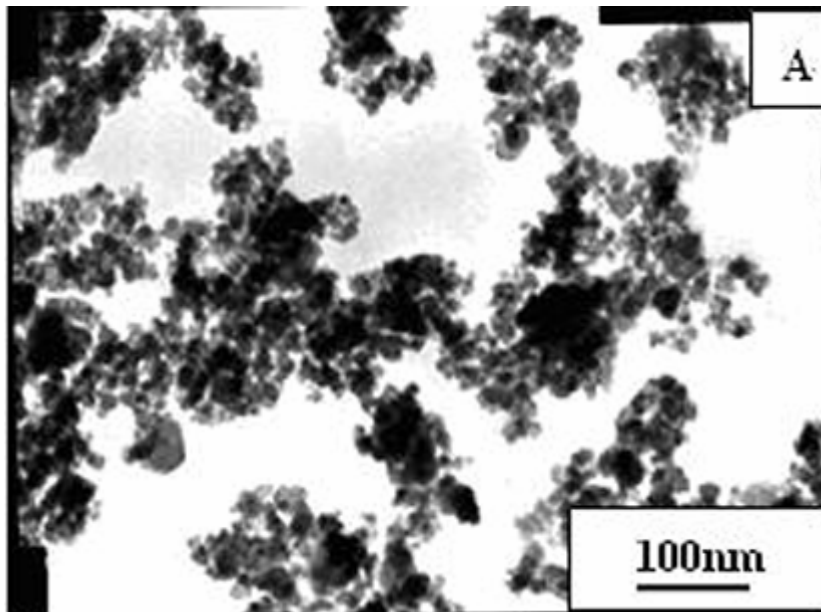
C. Lin, H.V. Lauer Jr., D.C. Golden and D.W. Ming, *Lun. Planet. Sci.* **XXXI** (2000)



C. Lin, H.V. Lauer Jr., D.C. Golden and D.W. Ming, *Lun. Planet. Sci.* **XXXI** (2000)

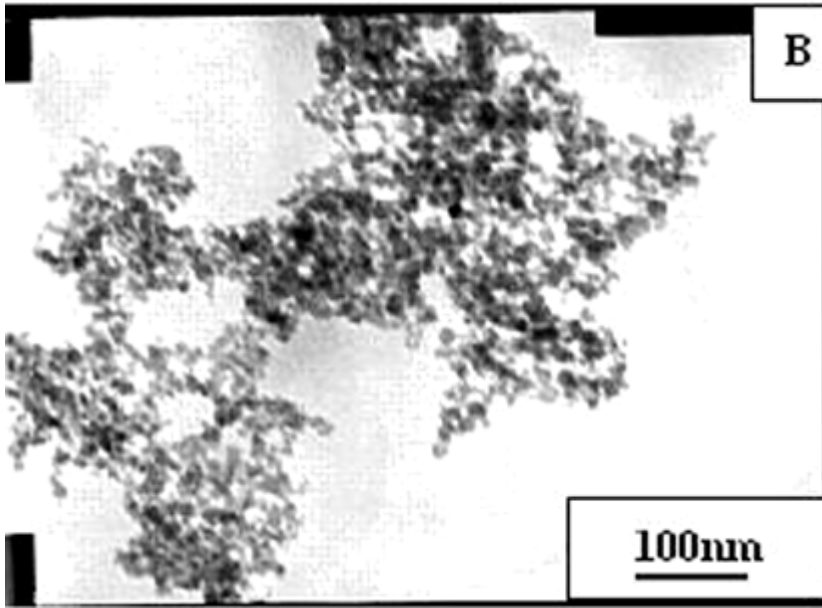
Σχήμα 2. Φάσματα XPS MNPs με την ενισχυμένη περιοχή του σιδήρου (Fe). Ένα αντιπροσωπευτικό σύνολο αποτελεσμάτων παρουσιάζεται στο σχήμα 2. Μια πολύ υψηλή συγκέντρωση του άνθρακα (άτομο 51.676%) βρέθηκε στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων λόγω της ενέργειας σύνδεσης (Eb) C1s (eV 284.5) του άνθρακα, και χρησιμοποιείται ως εσωτερική αναφορά. Δείχνει την ταυτόχρονη ύπαρξη Fe2p (eV 710.7), η οποία έρχεται σε συμφωνία με τα τυποποιημένα στοιχεία Fe₃O₄ (Fe2p=710.4 eV) [14]. Ο χαρακτηρισμός XPS δείχνει ότι τα μόρια είναι Μαγνητικά.(Fe₃O₄)

A: 50°C

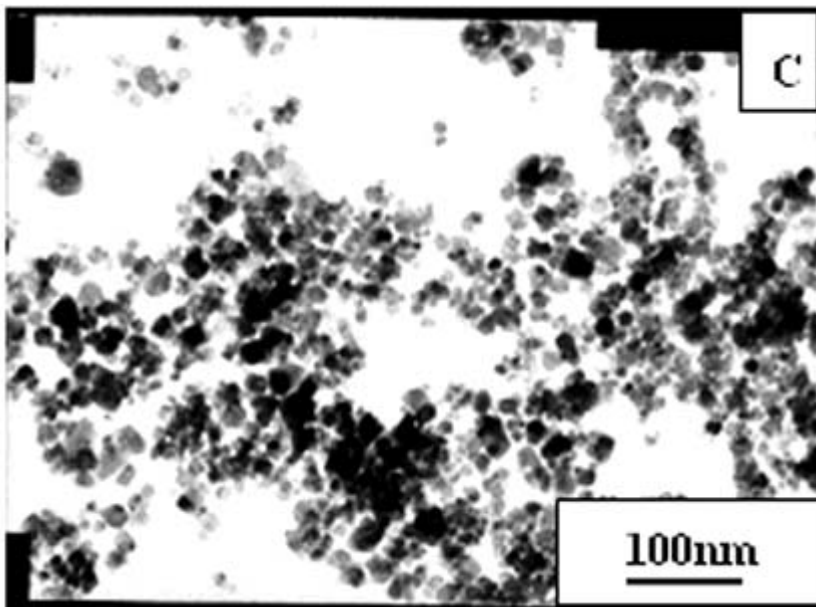


L.A. Harris, J.D. Goff, A.Y. Carmichael, J.S. Riffle, J.J. Harburn, T.G. St. Pierre and M. Saunders, Magnetite nanoparticle dispersions stabilized with triblock copolymers, *Chem. Mater.* **15** (2003)

B: 70°C

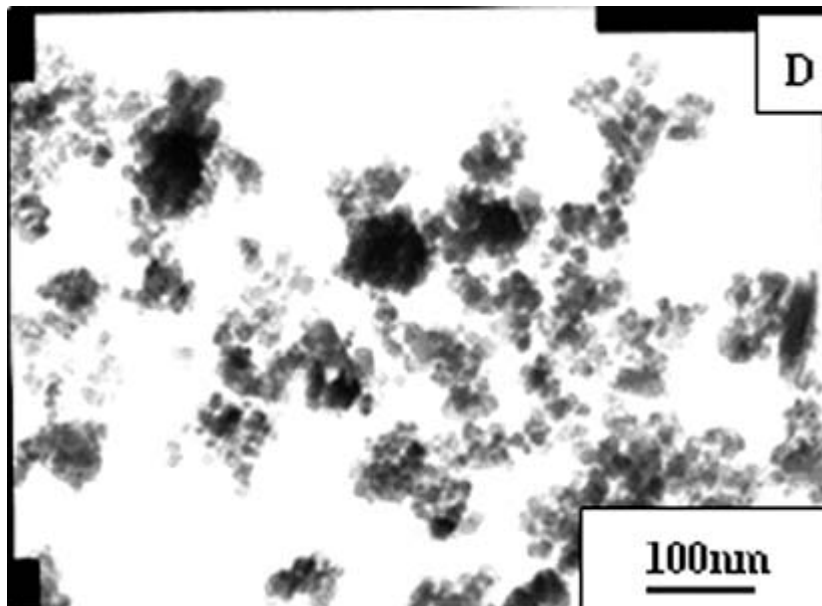


C: 90

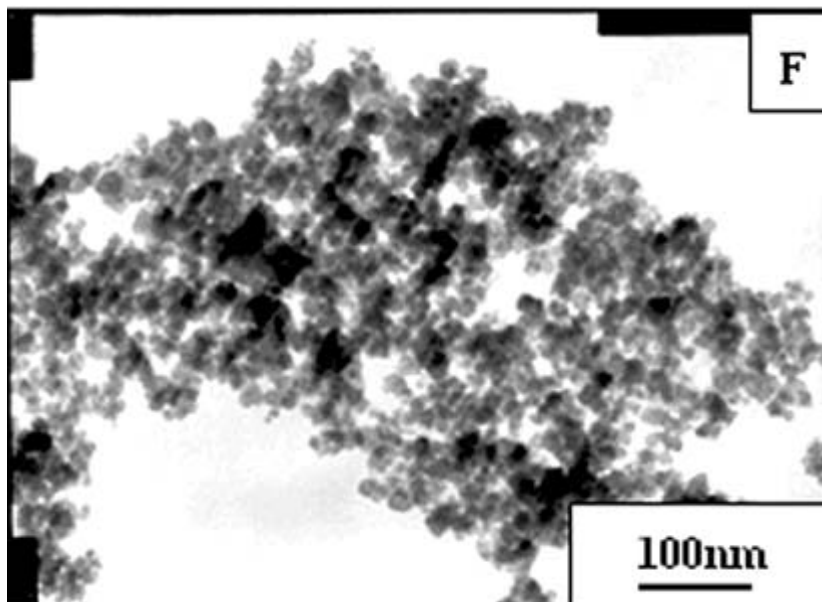
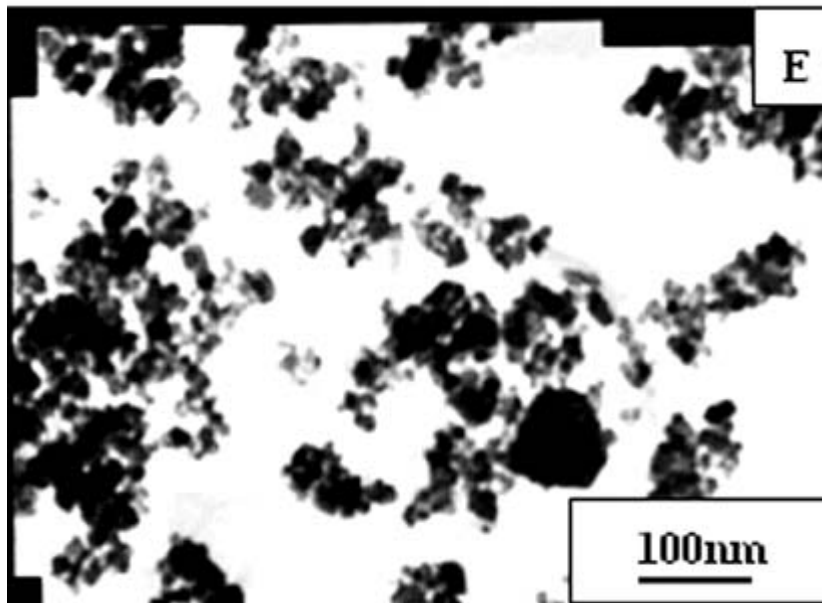


D: 100°C E: 150°C F: περιβαλλοντικό

L.A. Harris, J.D. Goff, A.Y. Carmichael, J.S. Riffle, J.J. Harburn, T.G. St. Pierre and M. Saunders, Magnetite nanoparticle dispersions stabilized with triblock copolymers, *Chem. Mater.* **15** (2003)



L.A. Harris, J.D. Goff, A.Y. Carmichael, J.S. Riffle, J.J. Harburn, T.G. St. Pierre and M. Saunders, Magnetite nanoparticle dispersions stabilized with triblock copolymers, *Chem. Mater.* **15** (2003)



Το σχήμα 3 παρουσιάζει αντιπροσωπευτικά μικρογραφήματα TEM MNPs. Τα νανοσωματίδια εμφανίζονται σφαιρικά και μερικά συσσωρευμένα μόρια παρατηρούνται σαφώς από το σχήμα 3 (α), 3(δ) και 3(ε) που αντιστοιχούν στα δείγματα κατόπιν κενής

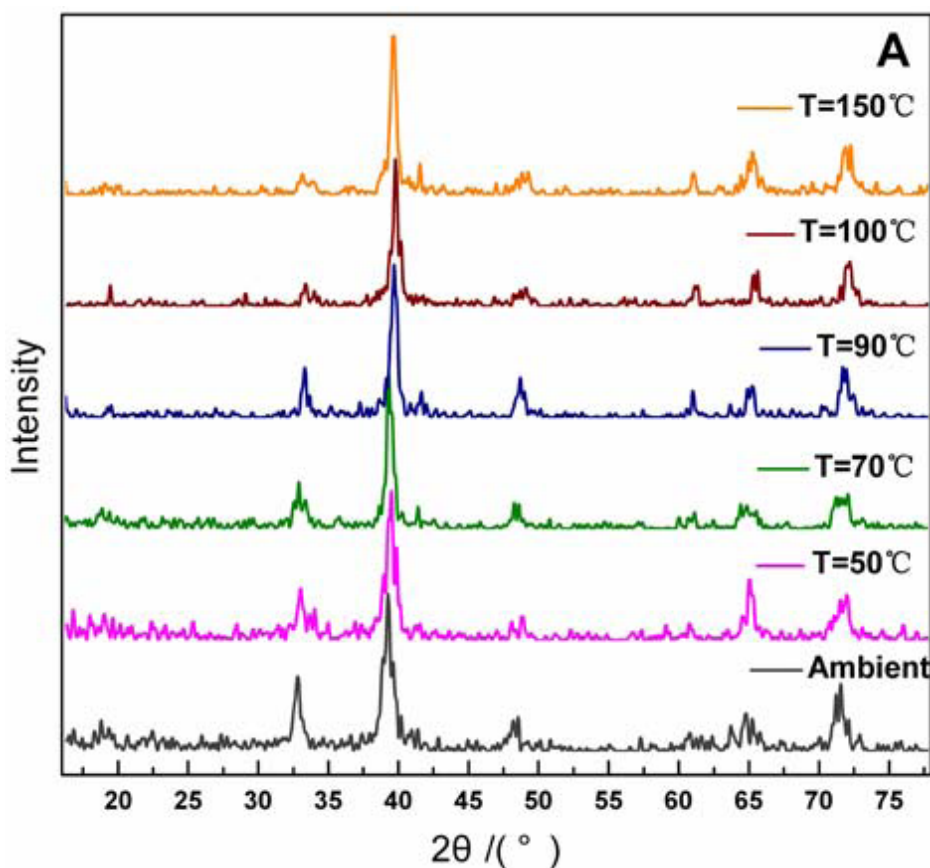
ξηράνσης σε $T=50^{\circ}\text{C}$, $T=100^{\circ}\text{C}$, $T=150^{\circ}\text{C}$, αντίστοιχα. Το σχήμα 3(f) παρουσιάζει διάφορα

γενικά μορφολογικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα όπως οι μορφές μορίων και τα μεγέθη όπου ήταν αρκετά ομοιόμορφα. Στο σχήμα .4 (α), συγκρίνονται τα φάσματα XRD για MNPs μετά από διαφορετικές θερμοκρασίες ξηράνσεων.

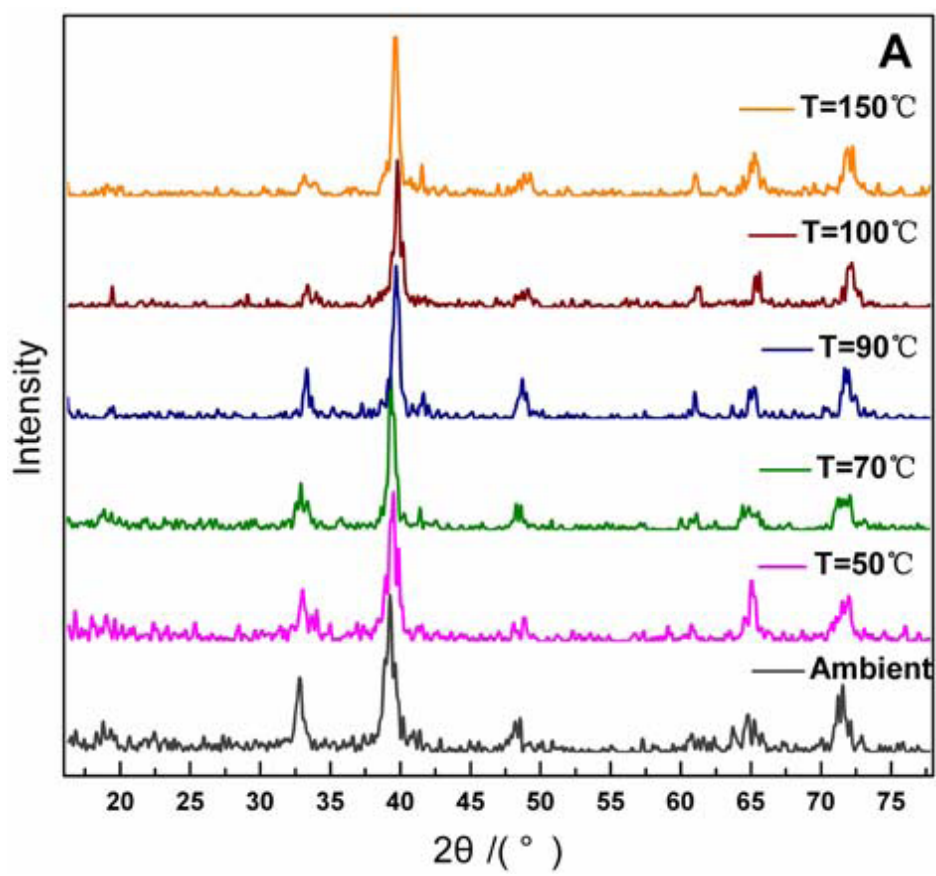
Τα στοιχεία (όλες οι καμπύλες), παρουσιάζονται με παρόμοιες αιχμές διάθλασης με $2\theta=18.6^\circ, 30.4^\circ, 35.7^\circ, 37.3^\circ, 43.2^\circ, 53.7^\circ, 57.3^\circ$ και 62.8° . Προφανώς, η δομή και η μορφή του κρυστάλλου δεν αλλάζουν δεδομένου ότι στα σχέδια XRD όλων των δειγμάτων, οι γραμμές διάθλασης διευρύνονται μέχρι ενός ορισμένου βαθμού. Στο σχήμα 4(B), οι περιοχές των υψηλότερων μέγιστων ($34^\circ\sim 37^\circ$) φασμάτων XRD αποκαλύπτουν τις αλλαγές του μορίου, καθώς και η χρησιμοποίηση της εξίσωσης Scherer υπολογίζει τα χαρακτηριστικά μεγέθη μορίων για τη σύγκριση των διαφορών που εμφανίζονται μετά από διαφορετικές ξηράνσεις. Η διάμετρος μετά από την κενή ξήρανση είναι μικρότερη από αυτή μετά από την περιβαλλοντική ξήρανση.

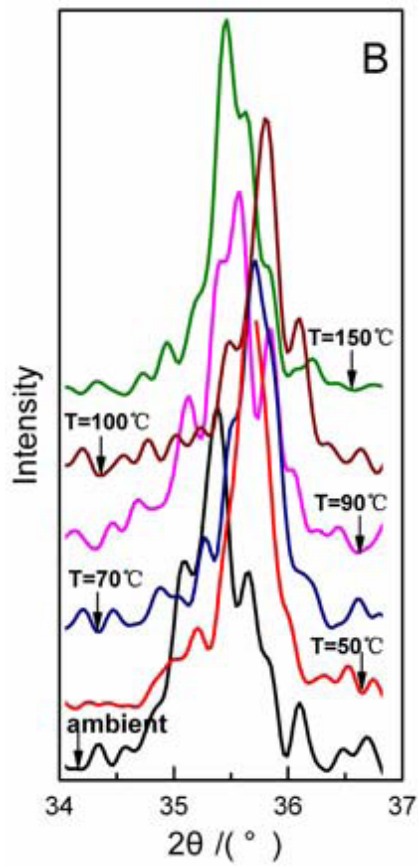
Συμπερασματικά, η περιβαλλοντική ξήρανση έχει τη μεγαλύτερη διάμετρο από τα δείγματα των υπολοίπων θερμοκρασιών. Επίσης, η δύναμη αλληλεπίδρασης μεταξύ των

νανοσωματιδίων αποδυναμώθηκε, με συνέπεια να διατηρείται η προηγούμενη μορφολογία όπως φαίνεται από τα TEM. Αντίθετα, εφαρμόζοντας γωνία περίθλασης μετά από την κενή ξήρανση, και με τη θερμοκρασία αυξανόμενη, η διάμετρος μειώνεται και η δύναμη αλληλεπίδρασης μεταξύ των νανοσωματιδίων αυξάνει, προκαλώντας τη συσσώρευση μορίων και όντας σύμφωνη με τις παρατηρήσεις TEM.

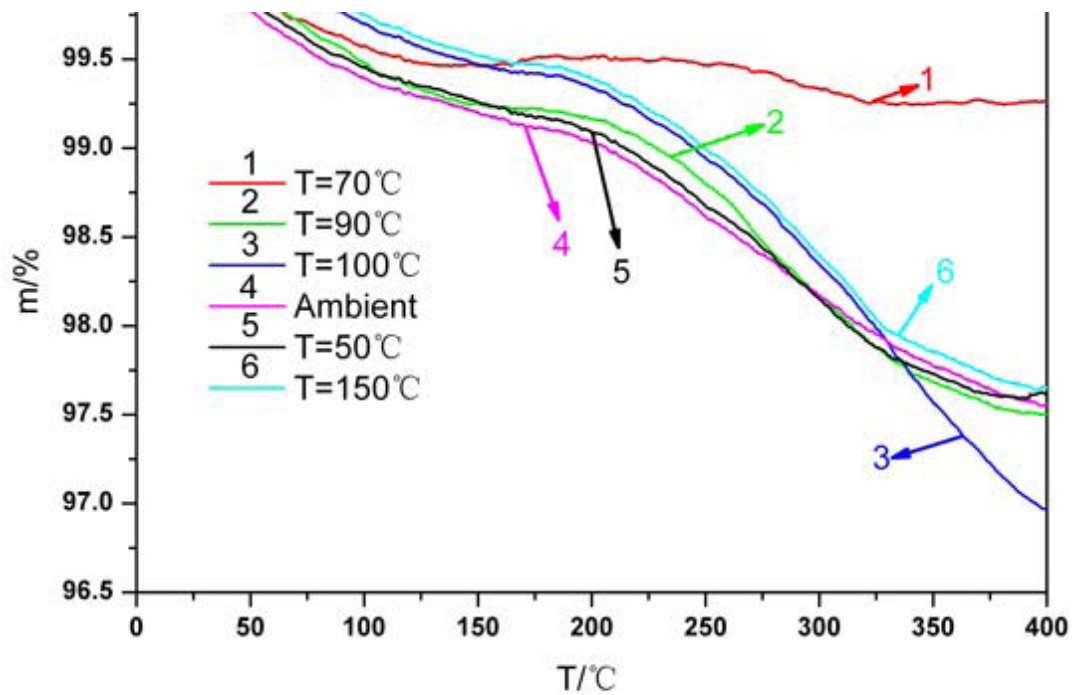


A.D. Ebner and J.A. Ritter, Retention of paramagnetic particles by magnetite particle clusters with multifunctional character, *Sep. Sci. Technol.* **39** (2004)





Σχήμα 4.α) XRD για διαφορετικές θερμοκρασίες



A.D. Ebner and J.A. Ritter, Retention of paramagnetic particles by magnetite particle clusters with multifunctional character, *Sep. Sci. Technol.* **39** (2004)

(Σχήμα 5. Καμπύλες TGA μετά από διαφορετικές ξηράνσεις.)

Το σχήμα 5 παρουσιάζει καμπύλες TGA μετά από διαφορετικές θερμοκρασίες ξήρανης.

Τα στοιχεία παρουσίασαν απώλεια βάρους μέσα από πολλαπλάσια βήματα από 25°C μέχρι

400°C και οι συνολικές σειρές απώλειας βάρους από 0.5% σε 3%. Επιπλέον, όταν η

θερμοκρασία είναι μικρότερη από 100°C, από το σχήμα φαίνεται ότι η κατάσταση είναι

περιβαλλοντική. Αυτό το αποτέλεσμα σαφώς δείχνει ότι, μέσα σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας, η απώλεια βάρους προκαλείται κυρίως από την εξάτμιση της επιφάνειας του (προσοφθητικού νερού) από τα νανοσωματίδια.

Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται από 100°C μέχρι 150°C, TGA παρουσίασε κοινή

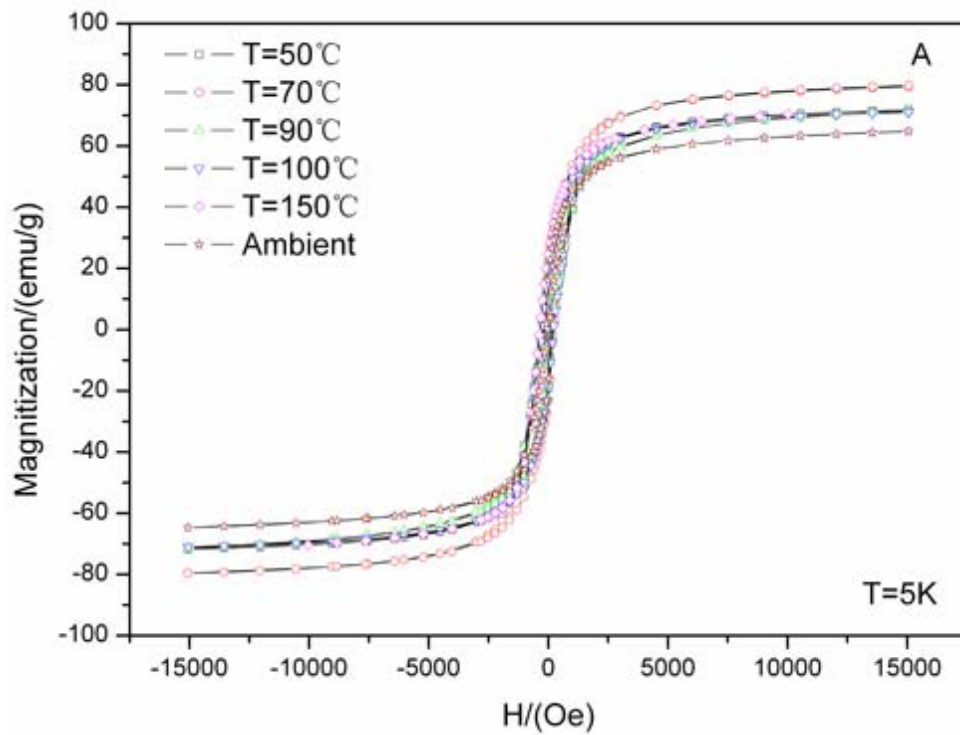
ομαλή τάση για τις απώλειες βάρους, ως αποτέλεσμα μιας σταθεράς εξάτμισης και μιας αεριοποίησης (προσοφθητικό νερό) στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Ομοίως, όταν η

θερμοκρασία υπερβεί τους 200°C, παρουσιάζεται περισσότερη απώλεια βάρους λόγω της

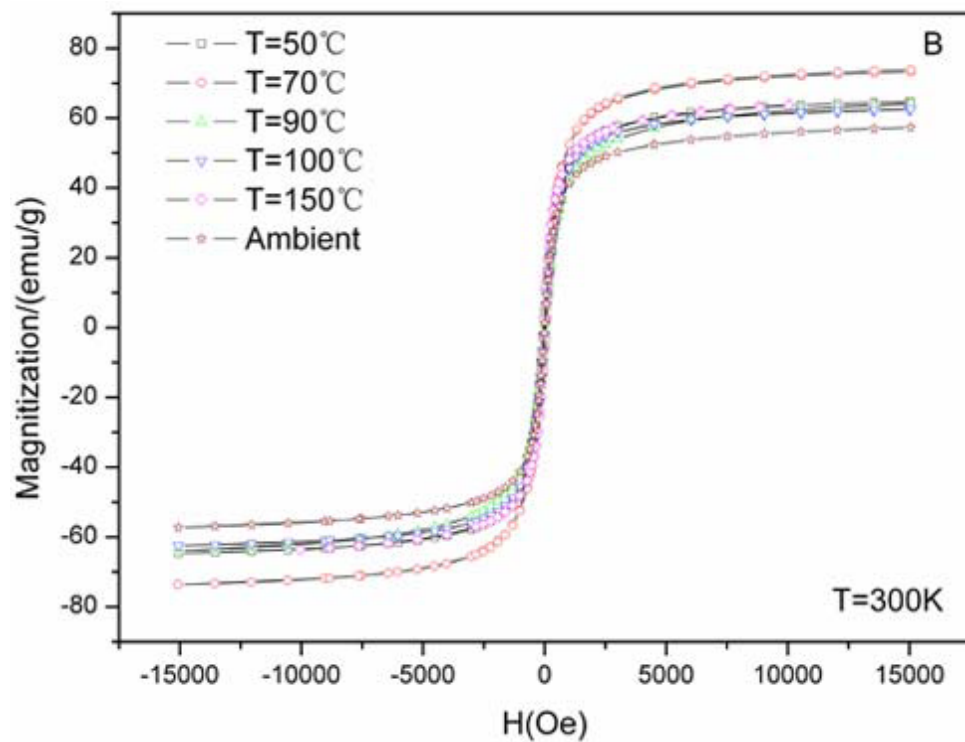
εξάτμισης και της αεριοποίησης του προσοφθητικού νερού μεταξύ των μορίων εκτός από αυτό στις επιφάνειες. Εντούτοις, η επεξεργασία κενής ξήρανης είναι ευεργετική για να σταματήσει ποσοστό της προσοφθητικής περιεκτικότητας σε νερό. Επιπλέον, το ποσοστό της προσοφθητικής περιεκτικότητας σε νερό είναι χαμηλότερο μετά από **κενή ξήρανη**

με $T=70^{\circ}\text{C}$. Τα αποτελέσματα TGA Επιβεβαιώνουν ότι τα νανοσωματίδια είναι θερμικά

σταθερά και χρήσιμα για διάφορες πρακτικές εφαρμογές.



A.D. Ebner and J.A. Ritter, Retention of paramagnetic particles by magnetite particle clusters with multifunctional character, *Sep. Sci. Technol.* **39** (2004)



Σχήμα 6. (Βρόχοι υστέρησης με διαφορετικές ξηράνσεις.)

Στο σχήμα 6 παρουσιάζονται βρόχοι υστέρησης που μετρούνται σε $T=300\text{K}$ (κοντά στη θερμοκρασία δωματίου) και $T=5\text{K}$ για Fe_3O_4 (φερρίτη), αντίστοιχα. Στην κενή ξήρανση, η Μαγνήτιση είναι υψηλότερη από αυτή στην περιβαλλοντική. Επίσης, η μαγνήτιση κορεσμού

κοντά στην κενή ξήρανση για $T=70^\circ\text{C}$ βρέθηκε να είναι 79emu/g 5K και 73emu/g για 300K ,

αντίστοιχα. Στην περίπτωση της μη υστέρησης, το μέσο μέγεθος του μαγνητικού

σωματιδίου μπορεί να εκτιμηθεί από τον τύπο $i = \left(\frac{dM}{dH} \right)_{H \rightarrow 0}$, υπολογιζόμενο για τα μεγαλύτερα σωματίδια.

Προτεινόμενοι μηχανισμοί της συσσώρευσης

Τα νανοσωματίδια που προετοιμάζονται μέσω της υγρής αντίδρασης, κατέχουν τεράστια ενέργεια επιφάνειας. Τα μόρια εξαιτίας της θερμοδυναμικής αστάθειας, θα αυξηθούν και θα δημιουργήσουν ένα συσσωμάτωμα. Εντούτοις, η ξήρανση δεν μπορεί να αφαιρέσει όλο το προσροφητικό νερό εντελώς και τα μόρια θα συναθροίζονται. Το προσροφητικό μόριο νερού και η προσροφητική ομάδα υδροξυλίου (όχι το υδροξύλιο γεφυρών) σχετικά με την επιφάνεια μορφής των νανοσωματιδίων, δημιουργούν ένα δεσμό υδρογόνου (υδρογονικός δεσμός), που προκαλεί τα μόρια να πλησιάζουν το ένα το άλλο, και επιτρέπει έπειτα τη σύνδεση ή το συνδυασμό υδροξυλίων επιφάνειας μεταξύ του γειτονικών νανοσωματιδίων. Μια περαιτέρω αφυδάτωση (π.χ. ξήρανση, ανόπτηση) διευκολύνει την πραγματική χημική σύνδεση και οδηγεί στο σχηματισμό της συσσώρευσης στη διαδικασία ξήρανσης. Επιπλέον, μέσω του μαγνητισμού, δημιουργείται έλξη και συσσώρευση.

1.16 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η κενή ξήρανση είναι ευεργετική για να μειώσει το ποσοστό του προσροφητικού νερού, όμως τα νανοσωματίδια θα δημιουργήσουν αναπόφευκτα ένα συσσωμάτωμα. Αντίθετα, η περιβαλλοντική ξήρανση είναι κερδοφόρα για να διατηρήσει τη μορφολογία των νανοσωματιδίων, ενώ σταματά τη συσσώρευση μέχρι ενός ορισμένου βαθμού. Η μαγνήτιση

κορεσμού αποκτά τη μεγαλύτερη τιμή για κενή ξήρανση με $T=70^\circ\text{C}$. Εν συντομία, τα

χαρακτηριστικά μορίων και οι μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων είναι στενά

συνδεδεμένα με τους όρους της ζήρασης. Η θερμική σταθερότητα είναι πολύ είναι χρήσιμη για πρακτικές εφαρμογές.

1.17 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία (electron microscopy) κάνει χρήση των ιδιοτήτων των ηλεκτρονίων καθώς αυτά οπισθοσκεδάζονται από ένα σώμα ή διέρχονται μέσα από αυτό. Ένα οπτικό μικροσκόπιο μας επιτρέπει μεγέθυνση εκατοντάδων φορές. Ωστόσο η ελάχιστη λεπτομέρεια που μπορεί να διακριθεί είναι περίπου 200 nm , όριο το οποίο το θέτει η κυματική φύση του ορατού φωτός και το ελάχιστο μήκος κύματος του. Αντιθέτως, ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκμεταλλεύεται τη κυματική φύση των ηλεκτρονίων σε μήκη κύματος πολύ μικρότερα. Όπως γνωρίζουμε η σχέση μήκους κύματος και ορμής ή ενέργειας δίνεται από τον τύπο

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hc}{E}$$

όπου h η σταθερά του Planck , p η ορμή και E η ενέργεια. Για ηλεκτρόνια ενέργειας 3600 eV και σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο το μήκος κύματος ισούται με 0,02 nm . Βέβαια η τελική μέγιστη ανάλυση είναι μικρότερη, της τάξεως του 0,1 nm καθώς υπεισέρχονται περιορισμοί από τη κατασκευή του οργάνου. Στο επόμενο σχήμα βλέπουμε τις διαφορές μεταξύ οπτικών μικροσκοπίων και ηλεκτρονικών όσων αφορά τη μέγιστη διακριτικότητα όπου μπορούν να επιτύχουν.



(Σύγκριση διακριτικής ικανότητας οπτικών και ηλεκτρονικών μικροσκοπίων).

Μικροσκοπία αυτής της κατηγορίας είναι τα εξής:

A) Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope , SEM)

B) Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (transmission electron microscope , TEM)

Γ) Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης υψηλής ανάλυσης (high resolution transmission electron microscope , HRTEM)

Δ) Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διερχόμενης δέσμης (scanning transmission electron microscope , STEM)

Σε ένα SEM μικροσκόπιο καθώς το δείγμα σαρώνεται, το παραγόμενο σήμα μετατρέπεται σε εικόνα με τη βοήθεια μίας φθορίζουσας οθόνης καθοδικού σωλήνα (cathode ray tube , CRT) καθώς αυτή σαρώνεται με τον ίδιο ρυθμό με το δείγμα. Η μεγέθυνση ορίζεται ως το εμβαδό της οθόνης προς το εμβαδό της περιοχής όπου σαρώνεται. Ένα τυπικό SEM μικροσκόπιο αποτελείται από τα εξής:

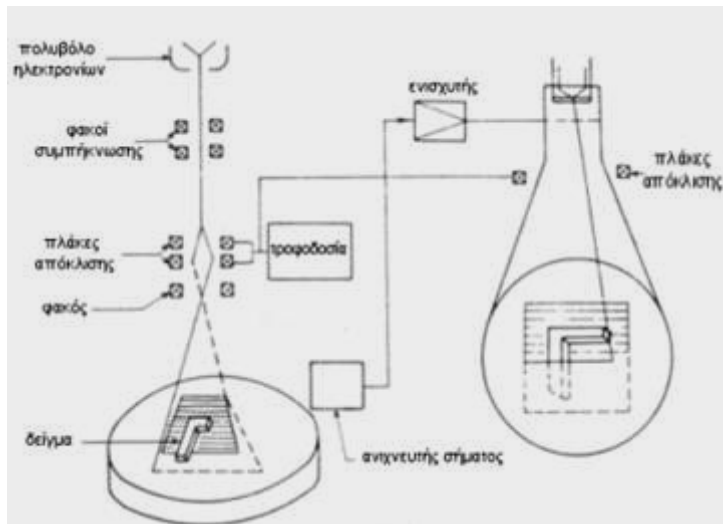
Ένα πολυβόλο ηλεκτρονίων

Ένα σύστημα ανίχνευσης ηλεκτρονίων καθώς και μια μονάδα απεικόνισης

Ένα σύστημα κενού

Το πολυβόλο ηλεκτρονίων (electron gun) παράγει μια έντονη δέσμη ηλεκτρονίων η οποία εστιάζεται πάνω σε ένα μικρό σημείο στο εξεταζόμενο δείγμα - στόχο (target). Η αρχή λειτουργίας του σύντομα έχει ως ακολούθως. Ένα νήμα βολφραμίου (tungsten filament) στο ρόλο της καθόδου θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ 2500 και 2700 K με αποτέλεσμα να εκπέμπονται από αυτό ηλεκτρόνια καθώς τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων αποκτούν αρκετή ενέργεια ώστε να υπερνικήσουν το έργο εξόδου. Αυτός ο τύπος πολυβόλου ονομάζεται θερμιονικός εκπομπός (thermionic emitter).

Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται προς ένα διάφραγμα το οποίο διατηρεί υψηλά θετικό δυναμικό. Σπανιότερα χρησιμοποιείται εκπομπός πεδίου (field emitter) όπου τα ηλεκτρόνια αναγκάζονται να διαφύγουν από πολύ λεπτή ακίδα καθώς αυτή βρίσκεται σε διαφορά δυναμικού αρκετά μεγάλη ώστε να ηλεκτρόνια να διαφύγουν του υλικού μέσω του φαινομένου σήραγγας.



Διπλωματική Ελπίδας

Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Επιστρέφοντας στον πρώτο τύπο, το νήμα βρίσκεται στο εσωτερικό ενός συγκλίνοντα ηλεκτροστατικού φακού όπου αναλαμβάνει να εστιάσει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια και με τη βοήθεια του διαφράγματος παράγεται τελικά μία αποκλίνουσα δέσμη ηλεκτρονίων περιορισμένης διαμέτρου. Ο φακός αυτός ονομάζεται Wehnelt cap και διατηρεί αρνητικό δυναμικό. Το μήκος κύματος της δέσμης των ηλεκτρονίων καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού V μεταξύ καθόδου και ανόδου. Τα ηλεκτρόνια σε τέτοιο δυναμικό αποκτούν κινητική ενέργεια eV . Όμως

$$eV = \frac{m_0 v^2}{2} \Rightarrow v = \left(\frac{2eV}{m_0} \right)^{1/2}$$

Για την ορμή του ηλεκτρονίου ισχύει δεδομένης της προηγούμενης σχέσης

$$p = m_0 v = m_0 \left(\frac{2eV}{m_0} \right)^{1/2} = (2eVm_0)^{1/2}$$

Τελικά, καθώς $p = \frac{h}{\lambda}$, έχουμε

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0 e V)^{1/2}}$$

όπου m_0 η μάζα αδρανείας των ηλεκτρονίων. Η σχέση αυτή ισχύει για ενέργειες μέχρι περίπου 100 kV αλλιώς θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας σχετικιστικές διορθώσεις.

Η ποιότητα της εικόνας εξαρτάται κυρίως από :

1. Το μέγεθος της διατομής της ακτίνας (όσο πιο μικρό τόσο το καλύτερο)
2. Το σχήμα της διατομής της ακτίνας (υπό ιδανικές συνθήκες πρέπει να είναι κυκλικό)
3. Η μέγιστη ένταση της δέσμης ηλεκτρονίων (όσο πιο έντονη τόσο το καλύτερο)

Σύστημα κενού είναι απαραίτητο προκειμένου να παραχθούν, ανιχνευτούν και να μετρηθούν τα ηλεκτρόνια. Τυπικές τιμές για το κενό είναι τα 10^{-6} mmHg.

Καθώς η εξερχόμενη από το πολυβόλο δέσμη δεν είναι παράλληλη ένα μαγνητικό πεδίο αναλαμβάνει να εστιάσει τη δέσμη αυτή ακριβώς πάνω στο τελικό διάφραγμα. Το μαγνητικό πεδίο χαρακτηρίζεται από κυλινδρική συμμετρία και δημιουργείται από δύο κατάλληλα διατεταγμένα ζεύγη μαγνητικών πόλων. Τότε έχουμε έναν φακό συμπύκνωσης (condensation lens). Καθώς τα ηλεκτρόνια της δέσμης διέρχονται από το μαγνητικό φακό αναγκάζονται να διαγράψουν ελικοειδή τροχιά. Η σύγκλιση, θα πρέπει ωστόσο να τονιστεί εδώ, ότι δεν είναι τέλεια καθώς τέτοιου είδους φακοί ηλεκτρονίων χαρακτηρίζονται από σφάλματα, όπως εξάλλου και οι οπτικοί φακοί. Διασπορά της ενέργειας των ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα και διαφορετικό σημείο εστίασης αυτών των ηλεκτρονίων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται χρωματική εκτροπή (chromatic aberration). Επιπλέον, καθώς

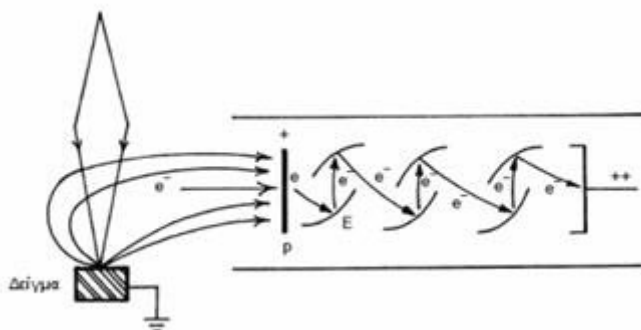
το μαγνητικό πεδίο είναι ισχυρότερο σε μεγάλες αποστάσεις από τον κεντρικό άξονα τα ηλεκτρόνια δέχονται μεγαλύτερη δύναμη από αυτό με αποτέλεσμα να εστιάζονται σε μικρότερες αποστάσεις. Τότε έχουμε σφάλμα σφαιρικής εκτροπής (spherical aberration).

Η μονάδα ανίχνευσης μετράει τον αριθμό των ηλεκτρονίων τα οποία προσπίπτουν σε αυτή και έχει τέτοια θέση έτσι ώστε μόνο ηλεκτρόνια από το δείγμα να ανιχνεύονται. Επιπλέον, η ποιότητα της τελικής εικόνας εξαρτάται και από τον ανιχνευτή κατά τους εξής τρόπους:

1. Την ευαισθησία του (υψηλότερη τόσο το καλύτερο)

2. Το επίπεδο θορύβου του (είναι επιθυμητό να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα)

Η σάρωση του δείγματος και η σάρωση της οθόνης γίνονται συγχρονισμένα καθώς χρησιμοποιούν το ίδιο σήμα, σήμα το οποίο παράγεται από κοινή πηγή, τη γεννήτρια σάρωσης (scan generator). Δύο ζεύγη πλακών δημιουργούν δύο μεταβαλλόμενα κάθετα μεταξύ τους και παράλληλα στην επιφάνεια ηλεκτρικά πεδία, με τρόπο που ορίζει η γεννήτρια σάρωσης. Κατά αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η εστίαση της δέσμης σε κάθε σημείο του δείγματος. Κατά τη διάρκεια της ο ανιχνευτής αναλαμβάνει τη μετάδοση του σε καθοδικού σωλήνα όπου εκεί τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από τη διαφορά δυναμικού η οποία επικρατεί μεταξύ καθόδου και ανόδου και διεγείρουν κάθε σημείο της φθορίζουσας οθόνης τόσο περισσότερο όσο περισσότερα είναι στον αριθμό. Καθώς το δείγμα δεν είναι ανάγκη να βρίσκεται κοντά στο τελικό διάφραγμα μπορούμε να επιτύχουμε ευρύ βάθος εστίασης (depth of focus) αν η μεταξύ τους απόσταση είναι μεγάλη. Όπως είδαμε καθώς η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα ένα πλήθος διαφορετικής φύσης αλληλεπιδράσεων λαμβάνει χώρα. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια όπου παράγονται είναι σχετικά λίγα σε αριθμό κι επομένως χρειάζεται ενίσχυση του ανάλογου σήματος.



Διπλωματική Ελπίδας (Συλλογή και ενίσχυση δευτερευόντων ηλεκτρονίων)

Επιπλέον, επειδή οι διευθύνσεις όπου παράγονται είναι τυχαίες πρέπει με κάποιο τρόπο να συλλεχθούν. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται μια πλάκα (η πλάκα p του σχήματος αριστερά) υψηλού θετικού δυναμικού όπου έλκει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια. Κατά την πρόσπτωση τους σε αυτή επιπλέον παράγονται φωτόνια. Τα φωτόνια αυτά προσπίπτουν στην πλάκα E του σχήματος και παράγονται ηλεκτρόνια. Με διαδοχικά τέτοια βήματα επιτυγχάνεται ενίσχυση του σήματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά παραγόμενα από ένα μικρό

βάθος της επιφάνειας του δείγματος, το πολύ 10 nm , φέρουν πληροφορίες για αυτήν αλλά χάνουν την πληροφορία της κατεύθυνσης από όπου προήλθαν καθώς συλλέγονται από διάφορες κατευθύνσεις και οδεύουν προς μία.

Λιγότερα είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν ενέργεια όση αυτή της αρχικής δέσμης. Σε αντίθεση με τα δευτερεύοντα μπορούν να δώσουν πληροφορία για τη δομή της επιφάνειας καθώς περιέχουν την πληροφορία της διεύθυνσης από όπου προήλθαν. Επίσης δεν υπάρχει ανάγκη για ενίσχυση του ήδη ισχυρού σήματος ενώ πριν από την πλάκα βρίσκεται πλέγμα αρνητικού δυναμικού το οποίο εμποδίζει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια να εισέλθουν στον ανιχνευτή. Οι ακτίνες X τέλος, έχοντας ενέργειες χαρακτηριστικές των ατομικών ειδών, ανιχνεύονται δίνοντας πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος.

Ένας τρόπος ανίχνευσης στηρίζεται στη μέτρηση της έντασης των παλμών όπου δημιουργούνται καθώς τα εκπεμπόμενα φωτόνια προσπίπτουν σε επαφή $p - n$ δημιουργώντας έτσι ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται φασματομετρία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (energy dispersive x - ray spectrometry EDX).



Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEM-7000P

Διπλωματική Ελπίδας

1.18 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΟΜΕΤΡΟ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Η **περίθλαση των ακτίνων Χ** είναι μια αρκετά γνωστή τεχνική για την μελέτη της δομής κρυσταλλικών στερεών και σκονών. Το μήκος κύματος των ακτίνων Χ είναι μεταξύ υπεριώδους και των ακτίνων γάμα στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, και το μέγεθός τους είναι της ίδιας τάξης των ενδοατομικών αποστάσεων στους κρυστάλλους.

Η μέθοδος XRD, βασίζεται στο φαινόμενο της ανάκλασης των ακτίνων Χ και την διάχυση τους. Όταν δέσμη ακτίνων Χ προσπίπτουν πάνω σ' ένα κρύσταλλο τότε έχουμε περίθλαση αυτών η οποία εξαρτάται από μήκος κύματος των ακτίνων Χ, τον προσανατολισμό και τη δομή των κρυστάλλων. Η δέσμη των ακτίνων Χ αλληλεπιδρά με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των ατόμων ή των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος και έτσι δημιουργείται ένας ηλεκτρονιακός χάρτης του εξεταζόμενου κρυστάλλου ο οποίος είναι χαρακτηριστικός για κάθε κρύσταλλο. Τα αποτελέσματα που συλλέγονται κατά μια τέτοια μέτρηση αναλύονται με βάση το νόμο του Bragg.

Αποτελείται, από την λάμπα που παράγει τις ακτίνες Χ, στο κέντρο έχει μια έδρα όπου τοποθετείται το δοκίμιο μας και μετά υπάρχει ένας ανιχνευτής, το γωνιόμετρο, που λαμβάνει τις ανακλώμενες ακτίνες Χ και καταγράφει.

Παραγωγή ακτίνων Χ : «Βομβαρδίζουμε» την άνοδο του Cu με e από την κάθοδο βολφραμίου ώστε να διεγείρουμε τα e του Cu. Όταν αυτά αποδιεγείρονται επιστρέφουν στην στιβάδα k.

Νόμος Bragg : Οι ακτίνες Χ διεισδύουν κατά 30-40μm και θα πρέπει η διαφορά φάσης της γωνίας θ, να είναι πολλαπλάσιο του λ.

$$\text{Νόμος Bragg : } 2d\sin\theta = n\lambda$$

Περίθλαση ακτίνων Χ σε περιθλασιόμετρο D8 Bruker : Έχουμε άνοδο Cu μέσω της οποίας παράγονται ακτίνες Χ μήκος κύματος 1.540,6 Å. Διαρρέεται η κάθοδος βολφραμίου με V=40kV και I=30mA. Εξετάζουμε το δείγμα μας από 40°-100° με βήμα 0,04° /sec. Όταν το δείγμα γυρνάει κατά γωνία θ, ο ανιχνευτής γυρνάει κατά γωνία 2θ. Η περίθλαση ακτίνων Χ είναι κατά βάση ποιοτική και εν μέρη ποσοτική. Συνεπώς δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε τα ποσοστά των στοιχείων του υλικού, αλλά μόνο την ύπαρξη τους.

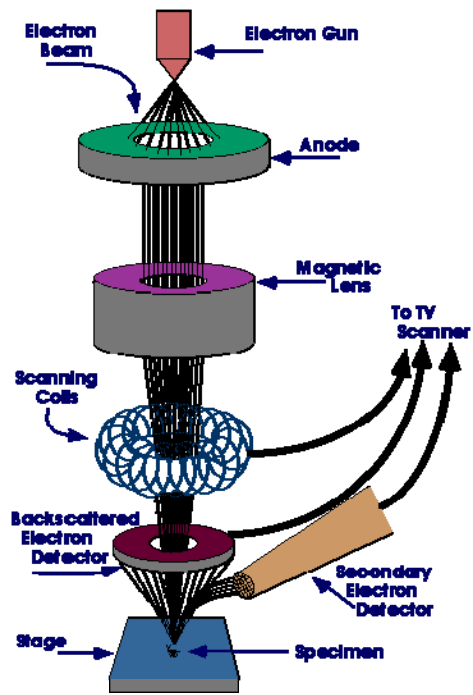
Σύγκριση ποσότητας με χρήση περιθλασιμέτρου ακτίνων Χ, θα μπορούσαμε να κάνουμε αν μελετούσαμε μόνο δύο ίδια στοιχεία. Το μέγεθος των peak που καταγράφονται στο XRD, εξαρτάται περισσότερο από την κρυσταλλικότητα του υλικού παρά από την ποσότητα του. Τα μικρά peak, χρησιμεύουν για την ταυτοποίηση του υλικού και ονομάζονται ακολουθίες και το μέγεθος τους είναι δεδομένο για κάθε υλικό.

Η μέση διάμετρος D του κρυσταλλίτη λαμβάνεται μέσω της εξίσωσης Sherrer, $D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$, όπου το K είναι σταθερό, λ είναι το μήκος κύματος ακτίνας Χ, και β είναι το μέγιστο πλάτος του μισό-μεγίστου).



Συσκευή XRD D8 Bruker

Διπλωματική Εργασία



Λειτουργία ηλεκτρονικού
 μικροσκοπίου



Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEM-7000P

1.19ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)

Το πιο σημαντικό αποτέλεσμα της κβαντομηχανικής είναι ότι τα άτομα και τα μόρια έχουν ένα χαρακτηριστικό ενεργειακό φάσμα και ότι η ενέργεια αυτή μπορεί να απορροφηθεί ή να εκπνευθεί κατά ποσά που αντιστοιχούν στη διαφορά μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων. Το ενεργειακό φάσμα του κάθε χημικού είδους είναι μοναδικό έτσι οι επιτρεπτές μεταπτώσεις μεταξύ αυτών των επιπέδων δίνουν το «δακτυλικό αποτύπωμα» του είδους αυτού. Όλες οι χημικές φασματοσκοπίες πρωτίστως χρησιμοποιούν το αποτύπωμα αυτό για να ταυτοποιήσουν το αντίστοιχο είδος. Για ένα γνωστό μόριο, το δονητικό φάσμα καθορίζει τη συμμετρία του μορίου και τις σταθερές που σχετίζονται με τις χαρακτηριστικές δονήσεις.

Γενικά στις φασματοσκοπίες απορρόφησης, ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία από μια πηγή κατάλληλου μήκους κύματος προσπίπτει στο δείγμα που βρίσκεται σε μια κυψελίδα. Το χημικό είδος στο δείγμα υφίσταται μεταπτώσεις περιστροφικές, δονητικές ή ηλεκτρονικές.

Σ'ένα πείραμα απορρόφησης προσδιορίζεται η εξάρτηση της απορρόφησης του δείγματος από το μήκος κύματος. Ο μονοχρωμάτορας χρησιμοποιείται για να επιτρέψει τη δίοδο ενός μοναδικού μήκους κύματος. Σ'ένα πείραμα απορρόφησης προσδιορίζεται η εξάρτηση της απορρόφησης του δείγματος από το μήκος κύματος. Στο FTIR, αντί για μονοχρωμάτορας χρησιμοποιείται ακτινοβολία μέλανος σώματος. Αναλύει συγχρόνως την απορρόφηση του φάσματος της φωτεινής πηγής και έτσι έχει ένα σύνθετο πλεονέκτημα που ισοδυναμεί με τη διεξαγωγή πολλών πειραμάτων ενός μήκους κύματος συγχρόνως. Αυτή η τεχνική επιτρέπει τη λήψη του φάσματος σε πολύ μικρό χρόνο και ήταν η επαναστατική για το χώρο της δονητικής φασματοσκοπίας.

Το σύνθετο πλεονέκτημα της FTIR οφείλεται στη χρήση μιας συσκευής Michelson που προσδιορίζει τις συχνότητες στις οποίες η ακτινοβολία απορροφάται από τα μόρια. Σχηματικά η συσκευή αναπαρίσταται στο παρακάτω σχήμα. Τα συνιστόντα του φωτός μήκη κύματος αναλύονται μετά την απορρόφηση από το δείγμα και όχι πριν περάσει το φως από έναν μονοχρωμάτορα. Η λειτουργία της συσκευής Michelson εξηγείται από την ανάλυση της επίδρασής της στη μονοχρωματική ακτινοβολία. Ένα εισερχόμενο κύμα με εύρος $A_0 e^{i(kx - \omega t)}$ και ένταση I_0 φθάνει στο διασπαστή S που μεταβιβάζει και αντανακλά συγχρόνως το 50% του προσπίπτοντος φωτός. Κάθε ένα από αυτά τα δύο κύματα αντανακλάται από ένα κάτοπτρο (M_1 ή M_2) και προσπίπτει και πάλι στο S . Το κύμα που υπέστη ανάκλαση από το κινητό κάτοπτρο M_2 και μεταβιβάστηκε από το S εμπλέκεται με το κύμα που υπέστη ανάκλαση από το σταθερό κάτοπτρο M_1 και ανακλάστηκε από το S το κύμα που προκύπτει απ' τη συμβολή διαβιβάζεται στην αρνητική κατεύθυνση y και έχει εύρος στον ανιχνευτή $y = y_0$ που δίνεται από τη σχέση:

$$A(t) = \frac{A_0}{\sqrt{2}} [\exp(iky_D - \omega t) + \exp i(k[y_D + \Delta d] - \omega t)] = \frac{A_0}{\sqrt{2}} [1 + \exp(i\delta(t))] \exp(i(ky_D - \omega t))$$

Η διαφορά φάσης $\delta(t)$ προκύπτει από τη διαδρομή που έχουν διανύσει τα δύο συμβαλλόμενα κύματα Δd , γιατί τα κάτοπτρα M_1 και M_2 δεν ισαπέχουν από το S :

$$\delta(t) = \frac{2\pi}{\lambda} (2SM_1 - 2SM_2) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta d(t)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, SM_1 και SM_2 , είναι οι αποστάσεις μεταξύ του S και των κατόπτρων 1 και 2 αντίστοιχα. Η ένταση του κύματος που προκύπτει στον ανιχνευτή είναι I και είναι ανάλογη του γινομένου $A(t)A^*(t)$:

$$I(t) = \frac{I_0}{2} (1 + \cos \delta(t)) = \frac{I_0}{2} \left(1 + \cos \frac{2\pi \Delta d(t)}{\lambda} \right)$$

Όπου το $I_0 = A_0^2$ ένταση μεταβάλλεται περιοδικά με την απόσταση καθώς το κάτοπτρο M_2 κινείται προς το S . Όταν $\Delta d = n\lambda$, η μέγιστη ένταση μεταβιβάζεται στον ανιχνευτή. Όταν $\Delta d = (2n + 1)(\lambda/2)$, το κύμα ανακλάται πλήρως πίσω στην πηγή.

Το σήμα μετράται από έναν ανιχνευτή απλού ημιτονοειδούς κύματος έτσι ώστε η ανάλυση συχνότητας της έντασης δίνει μία απλή συχνότητα που αντιστοιχεί στο προσπίπτον επίπεδο κύμα. Η μετρούμενη ένταση στον ανιχνευτή είναι συνάρτηση της διαφοράς φάσεως των δύο «κλώνων» της συσκευής Michelson. Το απλό παράδειγμα δείχνει πως η συχνότητα της ακτινοβολίας που εισέρχεται στη συσκευή Michelson μπορεί να προσδιοριστεί από ένα διάγραμμα που λαμβάνεται πειραματικά.

Ας θεωρήσουμε την περίπτωση, όπου το προσπίπτον κύμα αποτελείται από πολλές διαφορετικές συχνότητες, έτσι όταν υπέρυθρο φως περνάει διαμέσου ενός δείγματος και εισέρχεται στη συσκευή Michelson, τότε τα μόρια με τις δονητικές τους διεγέρσεις απορροφούν ορισμένες μόνο συχνότητες. Η συσκευή «βλέπει» την κατανομή των συχνοτήτων της πηγής από τις οποίες ορισμένες έχουν εξασθενήσει λόγω της απορρόφησης. Τι μπορούμε λοιπόν να περιμένουμε όταν προσπίπτουν πολλές συχνότητες; Μπορούμε να γράψουμε το εύρος του κύματος που προκύπτει από την «εμπλοκή» των δύο ανακλάσεων από τα κάτοπτρα M_1 και M_2 :

$$A(t) = \sum_j \frac{A_j}{\sqrt{2}} \left\{ 1 + \exp \left[i \left(\frac{2\pi \Delta \delta(t)}{\lambda_j} \right) \right] \right\} \exp \left[i \left(\frac{2\pi}{\lambda_i} y_D - \omega_j t \right) \right]$$

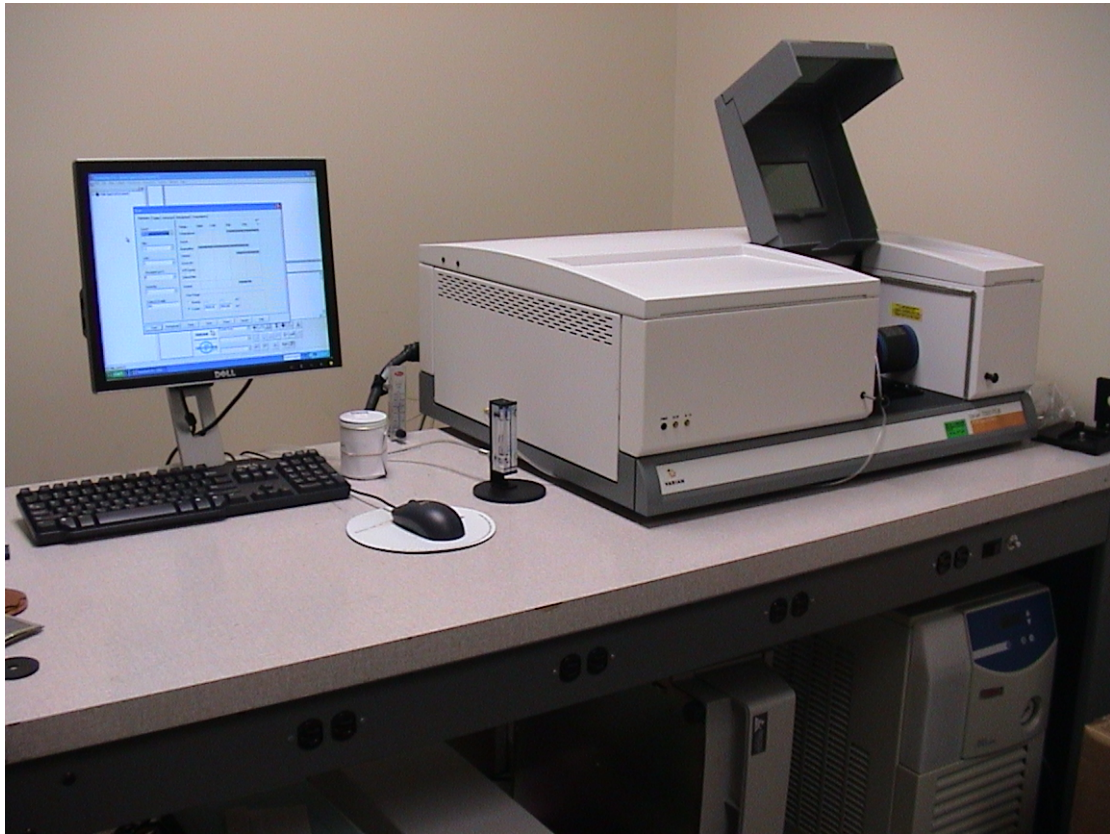
Σ' αυτή την εξίσωση ο δείκτης j αναφέρεται στις «ατομικές» συχνότητες της ακτίνας που εισέρχεται στη συσκευή. Αν το κάτοπτρο κινείται με την ταχύτητα v η μετρούμενη ένταση είναι:

$$I(t) = \frac{1}{2} \sum_j I(\omega_j) \left\{ 1 + \cos \left[\omega_j \frac{2v}{c} t \right] \right\}$$

Το I(t) καθορίζεται από την κατανομή των συχνοτήτων που εισέρχονται στη συσκευή. Τα παρακάτω σχήματα b(19.20b) δείχνουν τις εντάσεις που προκύπτουν από φάσματα δειγμάτων, όπως τα α. Στην πραγματικότητα ακολουθείται το αντίστροφο δηλαδή οι μετρούμενες εντάσεις μετατρέπονται σε φάσμα χρησιμοποιώντας τεχνικές Fourier.

Η ένταση υπολογίζεται από μία συχνότητα και μία πραγματική φασματική γραμμή και έχει πεπερασμένο εύρος στη συχνότητα. Η επίδραση αυτού του πεπερασμένου εύρους είναι να βυθίζει το εύρος της έντασης για μεγαλύτερους ή μικρότερους χρόνους σε σχέση με την κεντρική τιμή για t = 0. Οι χαρακτηριστικές συχνότητες απορρόφησης δεν λαμβάνονται απευθείας με την παρατήρηση της έντασης αλλά προκύπτουν από τον μετασχηματισμό των 5 δεδομένων από τον χρόνο σε συχνότητες.

Οι πληροφορίες για την απορρόφηση σε όλες τις συχνότητες δίνονται συγχρόνως, ένα φάσμα FTIR λαμβάνεται γρήγορα και με μεγάλη ευαισθησία. Για παράδειγμα, τα συστατικά [ων καυσαερίων ενός αυτοκινήτου είναι %κ.ο.: N₂(72%), CO₂(18%), H₂O(9,2%), CO(0,85%), O₂ και ευγενή αέρια (0,7%), NOx(0,08%) και υδρογονάνθρακες(0,05%). Η συγκέντρωση αυτών των συστατικών εκτός των N₂ και O₂ και των ευγενών αερίων, προσδιορίζονται με φάσμα FTIR σε ένα λεπτό.



Συσκευή FTIR

Διπλωματική Ελπίδας

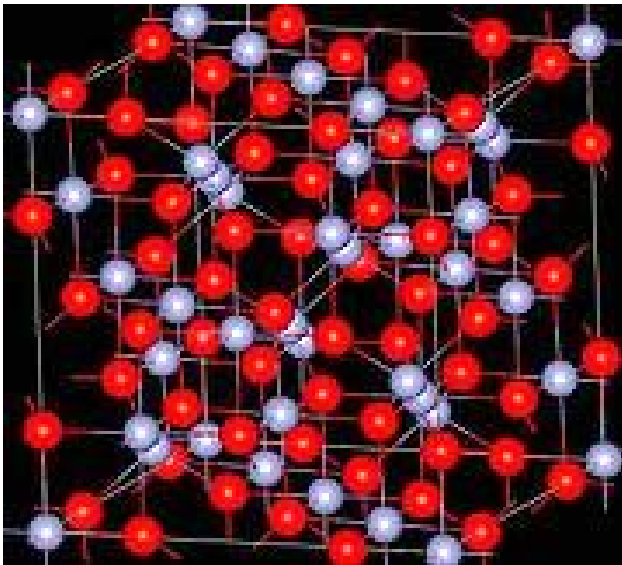
1.20ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared spectroscopy), βασίζεται στο γεγονός ότι, όταν οι δεσμοί μιας κρυσταλλικής φάσης εκτεθούν σε υπέρυθρη ακτινοβολία, θα απορροφήσουν από το φάσμα IR, εκείνες τις συχνότητες, τις οποίες εκπέμπουν και οι ίδιοι δονούμενοι και θα αφήσουν να περάσει η υπόλοιπη ακτινοβολία. Η απορροφούμενη (absorbed) ή η διερχόμενη (transmitted) ακτινοβολία είναι, επομένως, χαρακτηριστική των δεσμών που την προκαλούν Έτσι, ένα διάγραμμα FT-IR είναι δυνατό να δώσει πληροφορίες αφ' ενός μεν για το είδος ενός ορυκτού και αφ' ετέρου για τους χαρακτηριστικούς δεσμούς στο κρυσταλλικό του πλέγμα.

Το δοκίμιο (παστίλια), το οποίο ακτινοβολούμε, έχει πάχος 1-15 μm και παρασκευάζεται ως ακολούθως:

Κονιοποιούμε ένα ελάχιστο τμήμα του υλικού μας (<50 mgr). Αναμιγνύουμε ένα μικρό τμήμα του κονιοποιημένου υλικού με KBr (αναλογία 1:200) και αφού το βάλουμε σε ειδική μήτρα του εξασκούμε πίεση ($8 \text{ t}/\text{cm}^2$) προκειμένου να μετατραπεί σε παστίλια.

κρυσταλλική δομή του μαγνητίτη

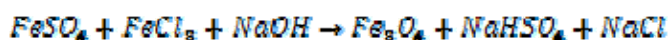


Διπλωματική Ελπίδας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 (ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ-ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΕΡΡΙΤΗ)

2.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του ΕΜΠ κατασκευάστηκαν 12 δείγματα Φερρίτη (Fe_3O_4) με αλλαγές στις παραμέτρους της σύνθεσης του κάθε δείγματος. Χρησιμοποιήθηκε η πρώτη μέθοδος, δηλαδή



Αρχικά σε δοχείο 60 ml δισαπιονισμένου νερού, διέλυσα 3ml $FeSO_4$ (M=278gr) ,δηλαδή περίπου 0,85gr. Σε ένα άλλο δοχείο και αυτό με 60 ml απιονισμένου νερού,διέλυσα 6ml $FeCl_2 \cong 1,62gr$.Υστερα και τα δύο υγρά τα τοποθέτησα σε κοινό δοχείο. Σε τρίτο δοχείο μετά την οποθέτηση 60 ml δισαπιονισμένου, έριξα 2,4gr καυστικού νατρίου ($NaOH$). Στη συνέχεια το δοχείο με το οξείδιο του νατρίου, το τοποθέτησα στο θερμαντικό για να ζεσταθεί, μέχρι το θερμόμετρο να φτάσει τη θερμοκρασία που έχω επιλέξει (65-90 °C περίπου). Στον πάτο του δοχείου τοποθετήθηκε μαγνήτης ο οποίος δεν ακουμπούσε στα τοιχώματά του. Αξίζει να σημειωθεί, ότι κατά τη διάρκεια της θέρμανσης ανάλογα με την

περίπτωση χρησιμοποίησα μικρή ή μεγάλη ανάδευση. Μόλις το υγρό στο δοχείο απέκτησε την επιθυμητή θερμοκρασία άρχισα να αδειάζω το υγρό από το πρώτο δοχείο στο υπό θέρμανση δοχείο με τη βοήθεια ενός σταγονόμετρου. Το υγρό έπεφτε σταγόνα -σταγόνα στο καυστικό νάτριο για μεγαλύτερη ακρίβεια της αντίδρασης. Αμέσως εμφανίστηκαν τα πρώτα μόρια Φερρίτη (μαύρο χρώμα). Όταν άδειασε το δοχείο έκλεισα το θερμαντικό και το τοποθέτησα δίπλα μέχρι να αποκτήσει περίπου τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρατήρησα ότι η μαύρη σκόνη σαν ίζημα "έκατσε" στον πάτο του δοχείου. Με τη βοήθεια ενός άλλου μαγνήτη, καθώς τον ακούμπησα στο εξωτερικό μέρος του δοχείου, τα νανομόρια του Φερρίτη κατευθυνόντουσαν στο σημείο που κινούσα το μαγνήτη. Αυτό επιβεβαίωνε τις μαγνητικές ιδιότητες του Φερρίτη. Στη συνέχεια έβαλα χωνί με χαρτί από πάνω και άδειασα το δοχείο αργά μέχρι να μείνει μόνο το ίζημα χωρίς το νερό.

Σε 100ml νερού έριξα δύο σταγόνες θειικού οξέος (H_2SO_4) και έλουσα το ίζημα. Όταν στέγνωσε το ίζημα με τη βοήθεια ενός υάλου, κάθε δείγμα το τοποθετούσα στο δοκιμαστικό σωλήνα για να μη μου οξειδωθεί. Όλα τα δείγματα φυλάσσονταν σε θάλαμο κενού.

2.2 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

1. Τα ακριβή γραμμάρια κάθε ουσίας που χρειάστηκα για τη σύνθεση του κάθε δείγματος, τα έλαβα με τη βοήθεια ηλεκτρονικής ζυγαριάς ακριβείας.
2. Όταν ανέμειξα το $FeSO_4$ και το $FeCl_2$ σε κοινό δοχείο το χρώμα ήταν πορτοκαλί.

3. Η αντίδραση του καυστικού νατρίου (NaOH) με το νερό στο δοχείο, μετά την ανάδευση για να λιώσουν οι κόκκοι είναι εξώθερμη γι' αυτό και θερμάνθηκε το δοχείο.

4. Ο δείκτης pH κατά τη διάρκεια της θέρμανσης από μια πολύ υψηλή τιμή άρχισε να πέφτει. Αυτό φυσικά το είχα υπ' όψη μου και με τη βοήθεια ταινιών pH το παρακολουθούσα. Η επιθυμητή τιμή ήταν φυσικά 11,84 (ρυθμιστικό διάλυμα).

5. Οι παράμετροι για τη σύνθεση-παρασκευή των δειγμάτων Φερρίτη ήταν:

α) Θερμοκρασία διαλύματος (T)

β) Ανάδευση

γ) Μεταβολή των συγκεντρώσεων του τρισθενή με το δισθενή σίδηρο με αναλογία

πάντα: $\frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]} = 1:2$

6. Η ανάδευση παίζει ρόλο μόνο στο μέγεθος του κόκκου.

7. Το H_2SO_4 χρησιμοποιείται για να πέσει ο δείκτης pH. Το διάλυμα γίνεται πιο όξινο.

8. Θέλουμε να επιτύχουμε συνύπαρξη του τρισθενούς και του δισθενούς σιδήρου.

2.3 Πίνακας δειγμάτων με αλλαγή των παραμέτρων

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΑΝΑΔΕΥΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (gr)	P H
1	65	Σταθερή	1,62 0,85	12,3
2	80	Σταθερή	1,62 0,85	11,9
3	65	Μεγάλη	1,62 0,85	12,1
4	90	Σταθερή	1,62 0,85	12,2
5	90	Μεγάλη	1,62 0,85	11,8
6	70	Σταθερή	1,85 1,00	10,9
7	70	Σταθερή	1,90 0,95	10,8
8	70	Σταθερή	2,00 1,00	10,5
9	80	Σταθερή	1,85 1,00	10,9
10	80	Μεγάλη	1,85 1,00	12,5
11	77	Μεγάλη	1,90 0,95	10,5
12	65	Σταθερή	1,90 0,95	10,8

(Στον πίνακα των συγκεντρώσεων η πρώτη τιμή αναφέρεται στον
τριχλωριούχο σίδηρο $FeCl_3$, ενώ η δεύτερη στο θειικό σίδηρο $FeSO_4$).

Μέσω της αντίδρασης $FeCl_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)Cl + HCl$

,όπου $HCl + Cl^-$, φαίνεται ο όξινος χαρακτήρας του κάθε διαλύματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 (ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ)

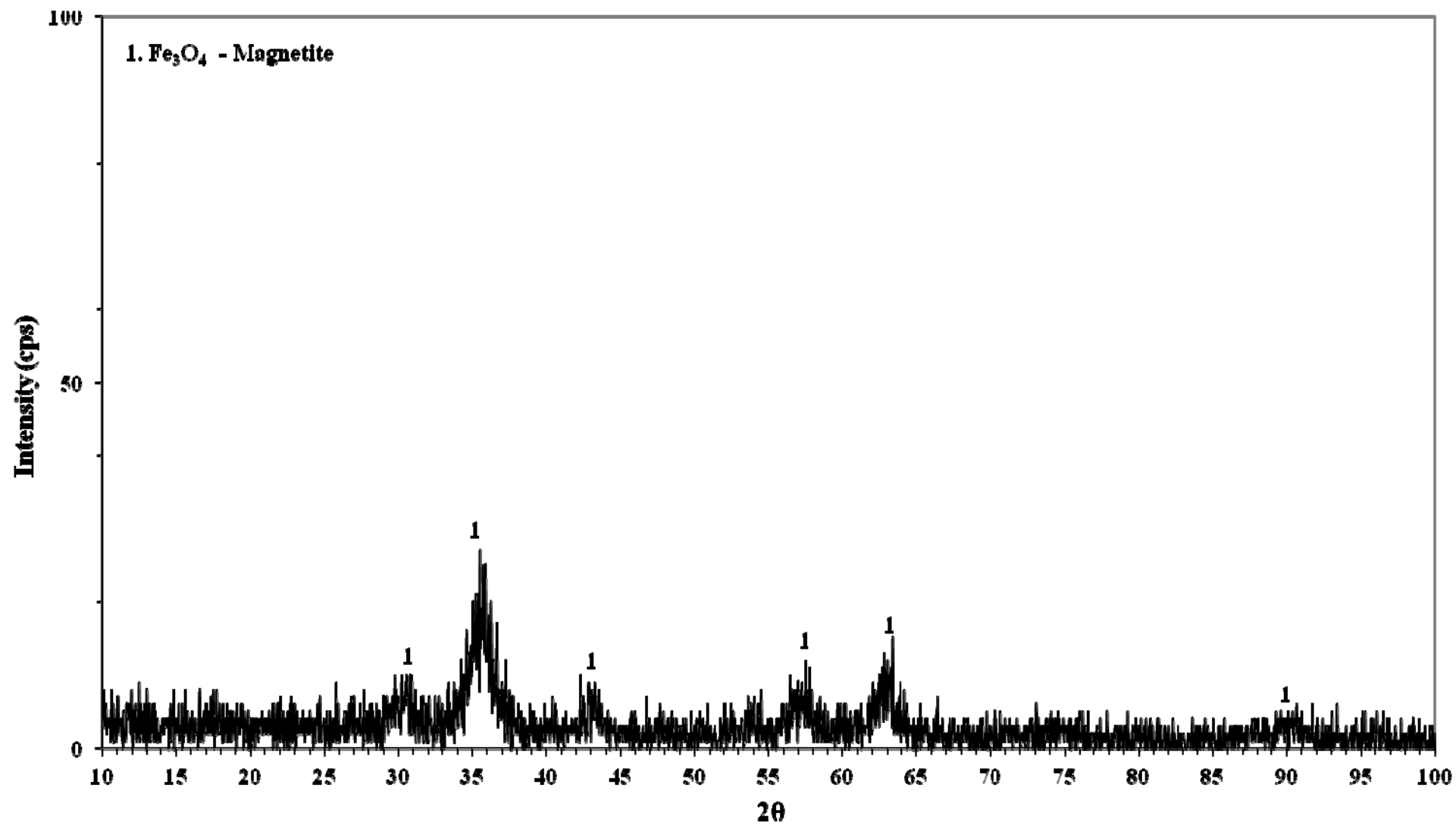
3.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ XRD

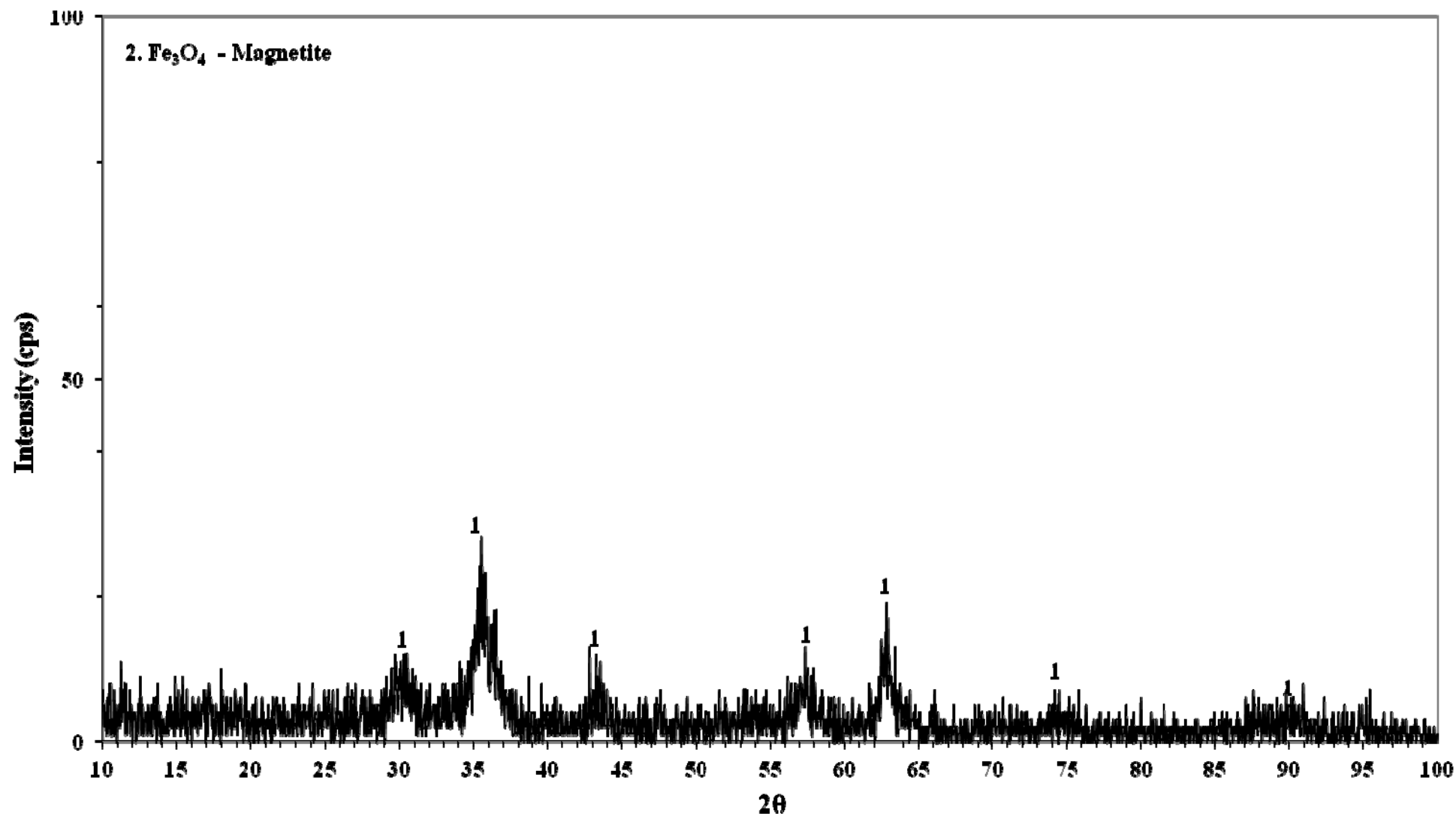
Ο ανιχνευτής λειτουργεί καταγράφοντας -δεσμεύοντας την ενέργεια και καταγράφει counts per second. Στις επόμενες σελίδες φαίνεται η συσκευή XRD καθώς και τα XRD των 12 δειγμάτων νανοσωματιδίων φερρίτη που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του ΕΜΠ.

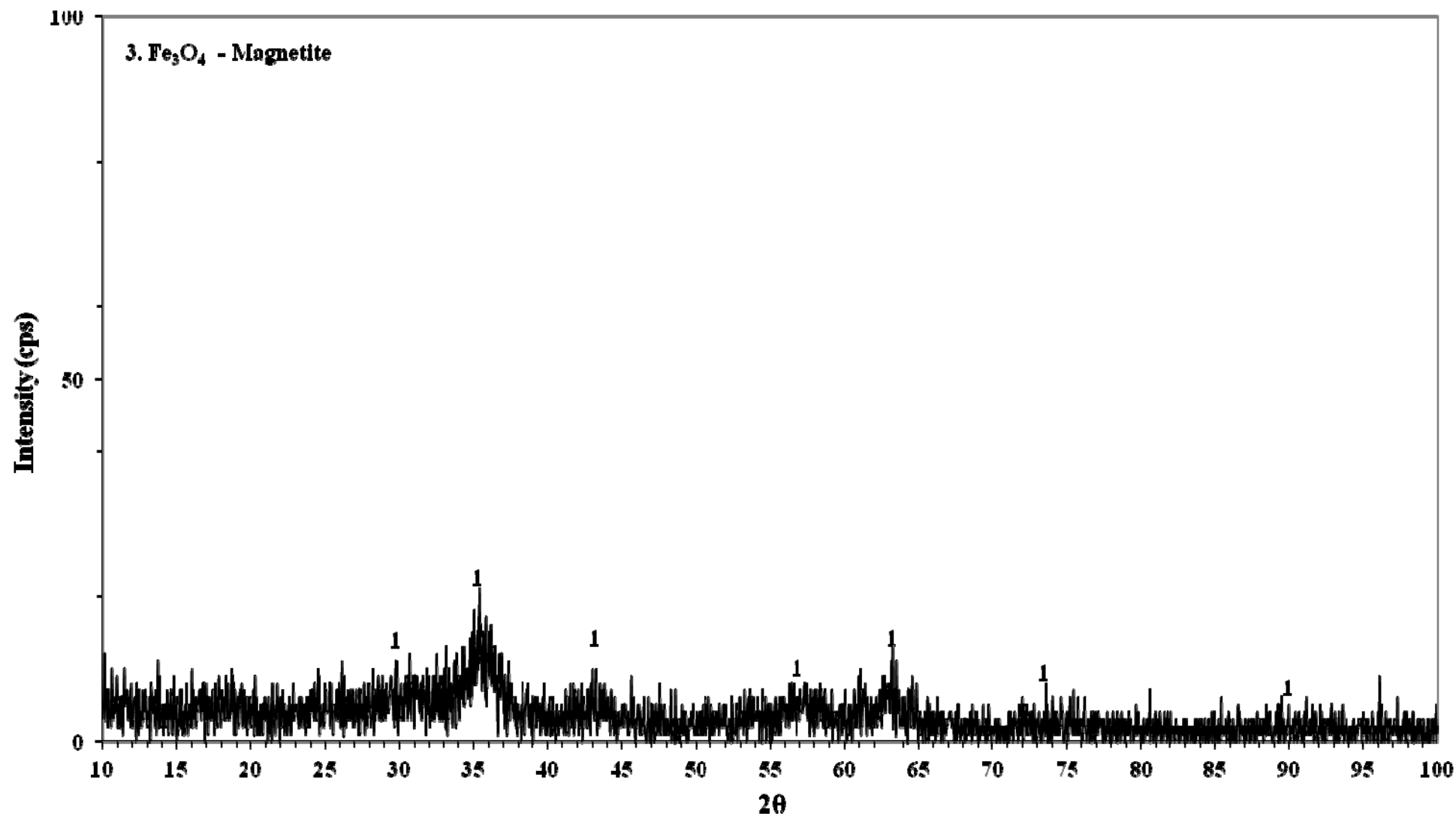


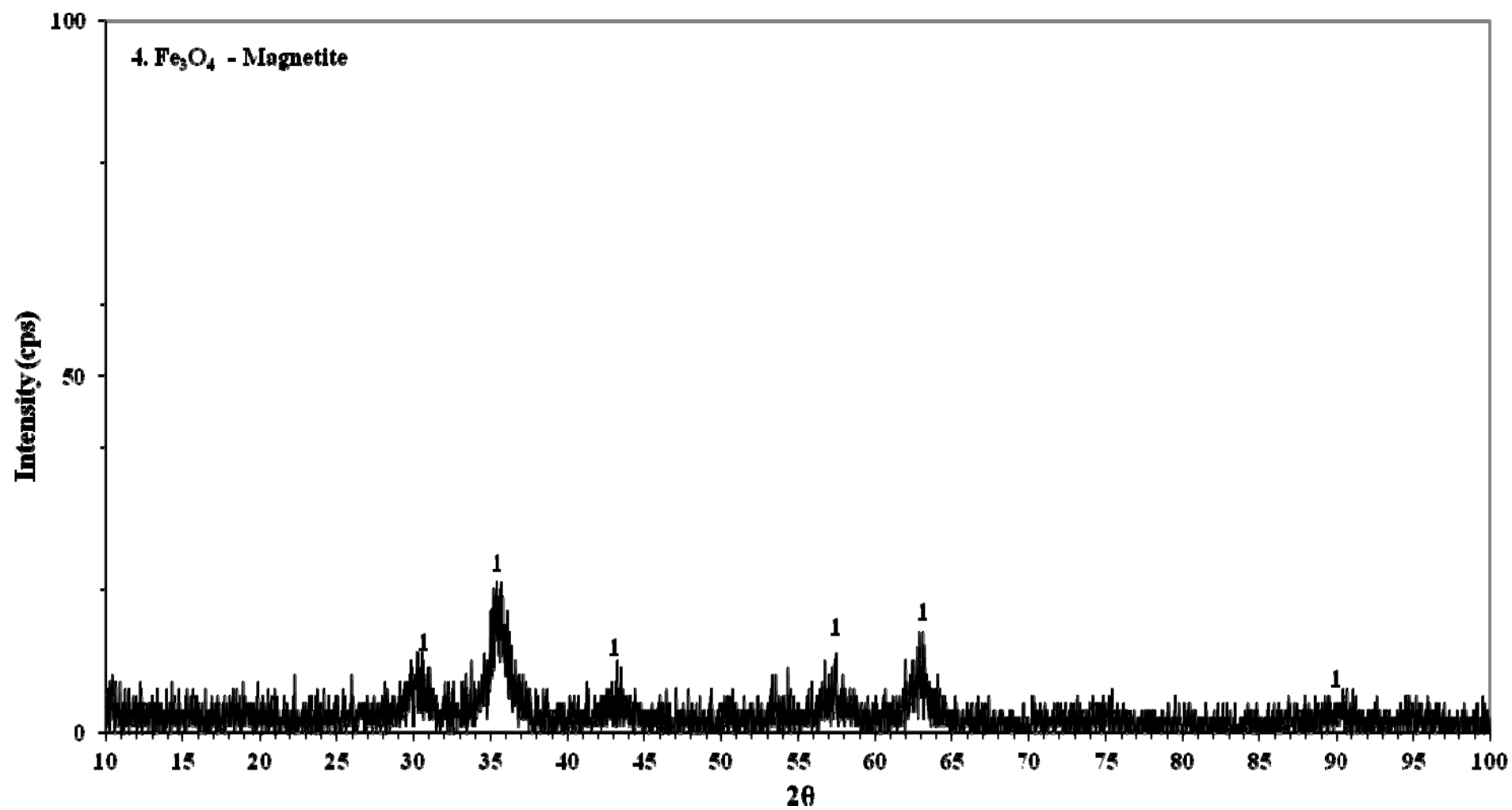
Συσκευή XRD D8 Bruker

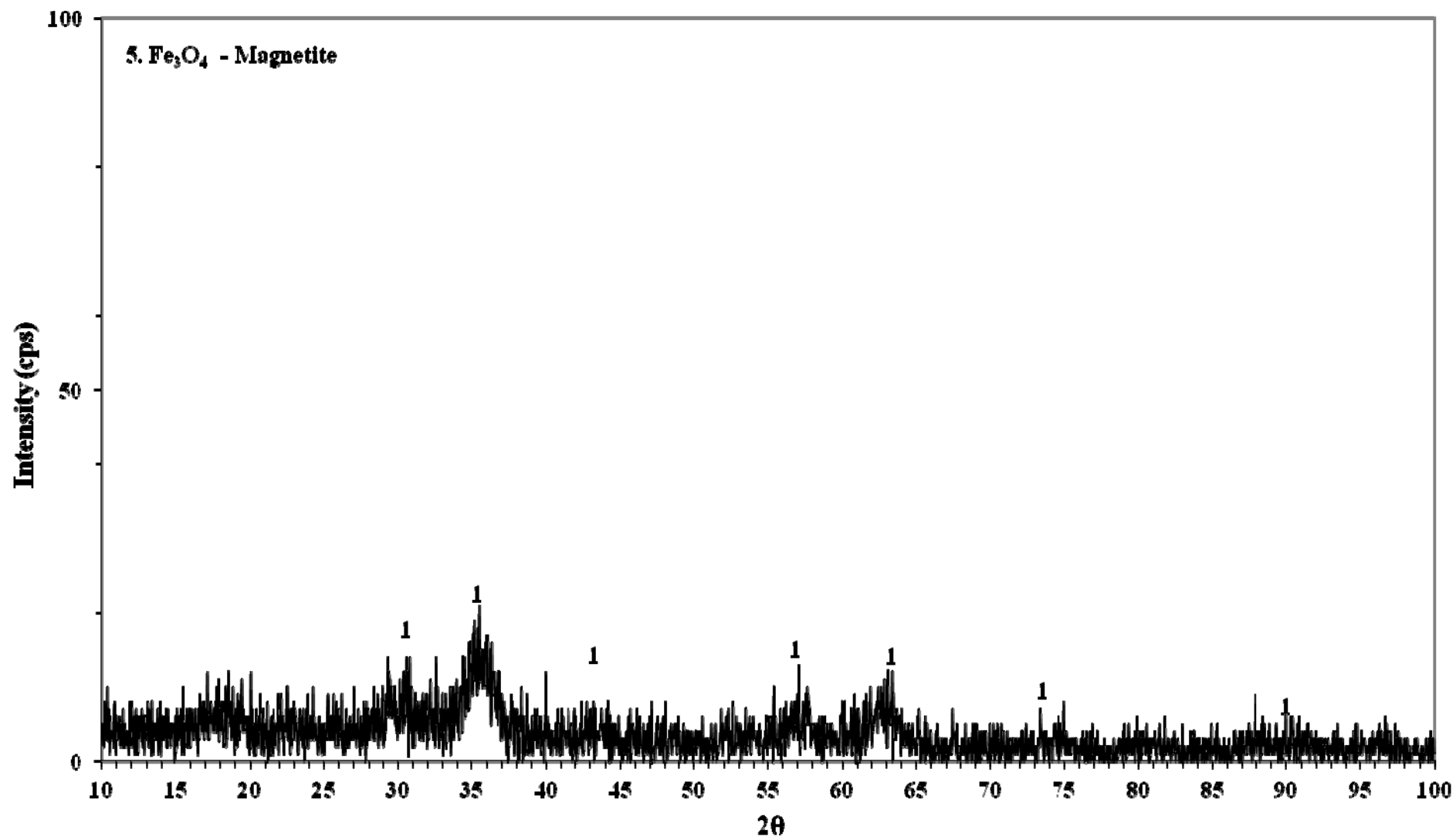
Διπλωματική Ελπίδας

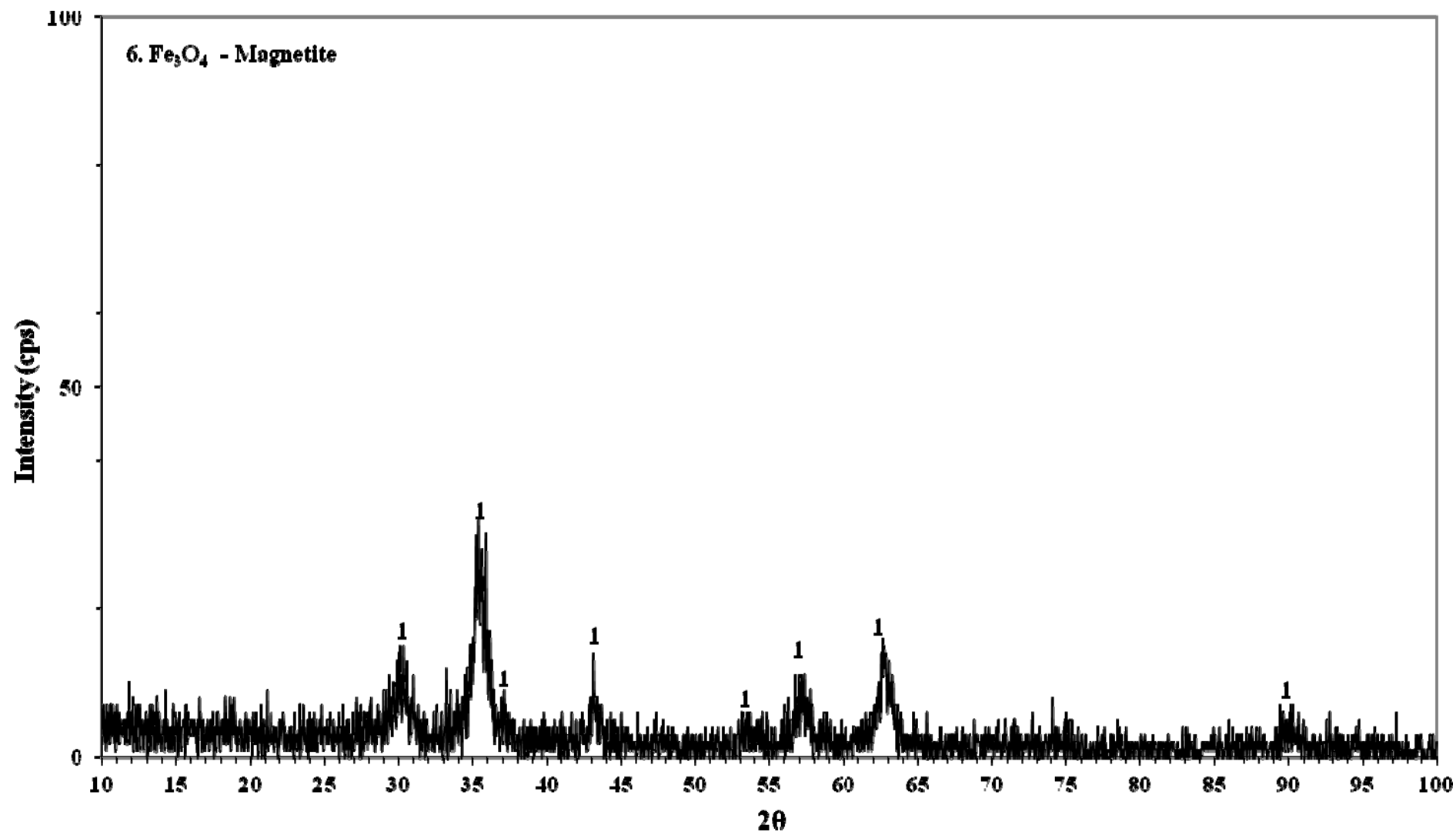


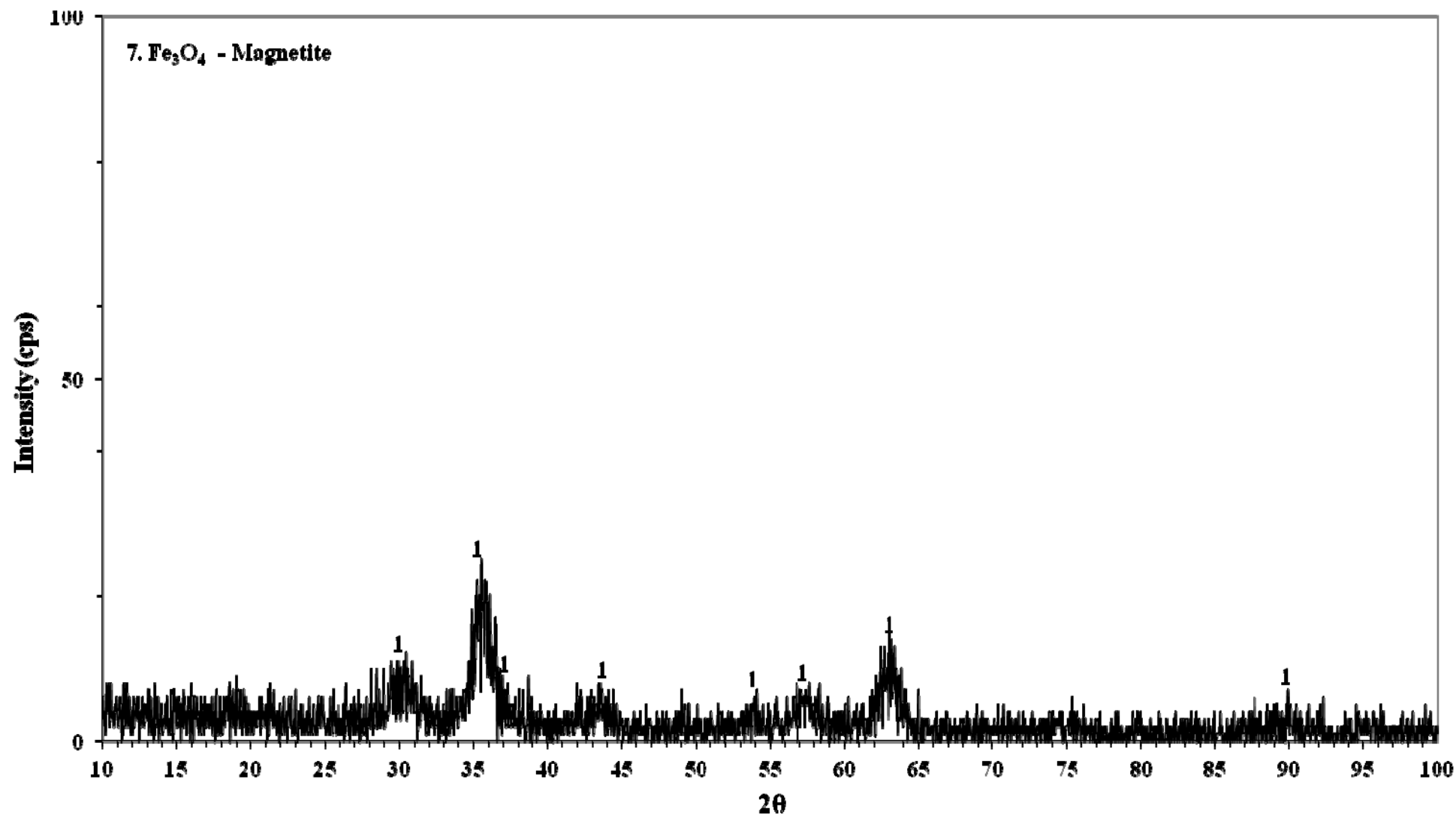


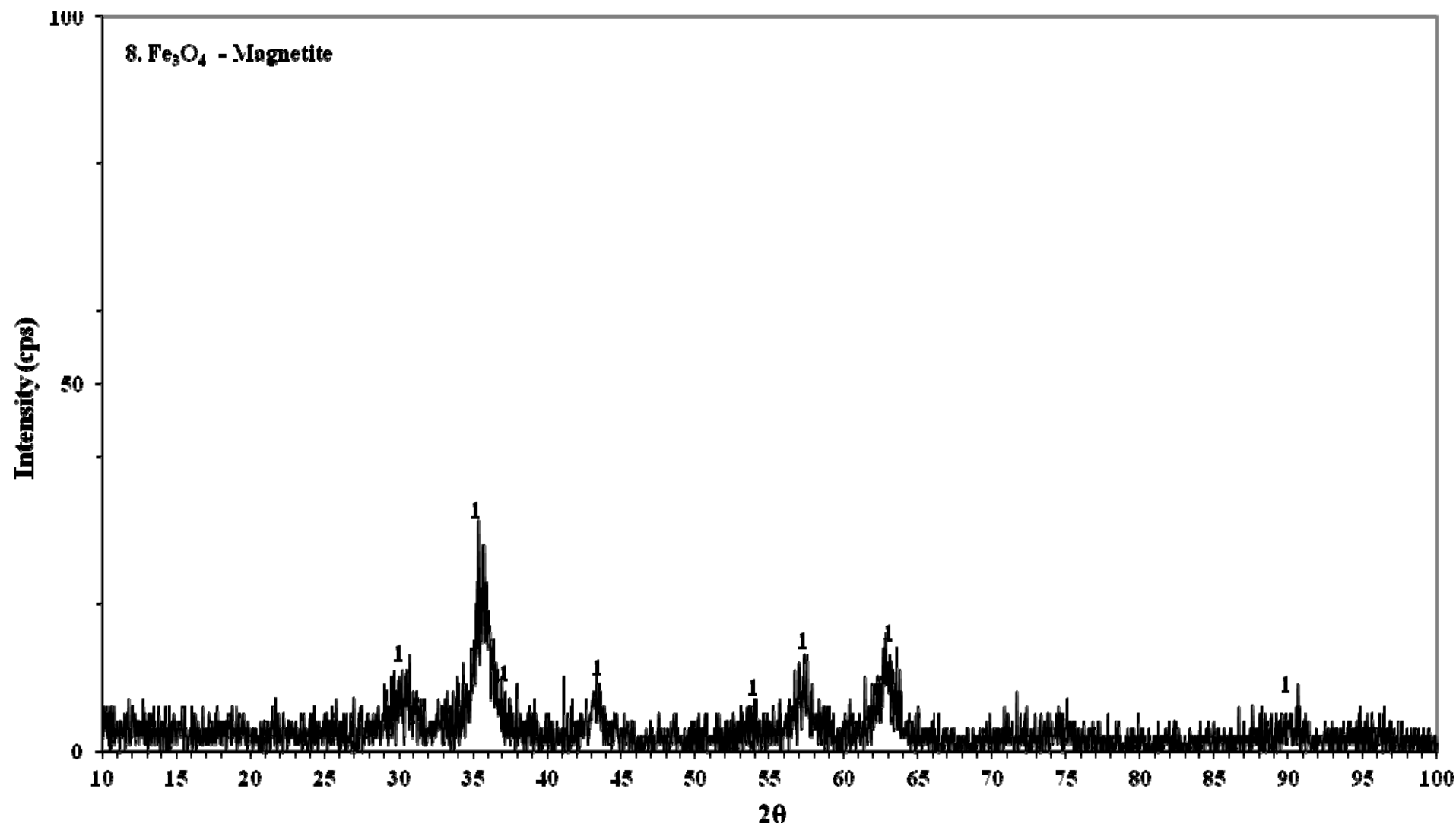


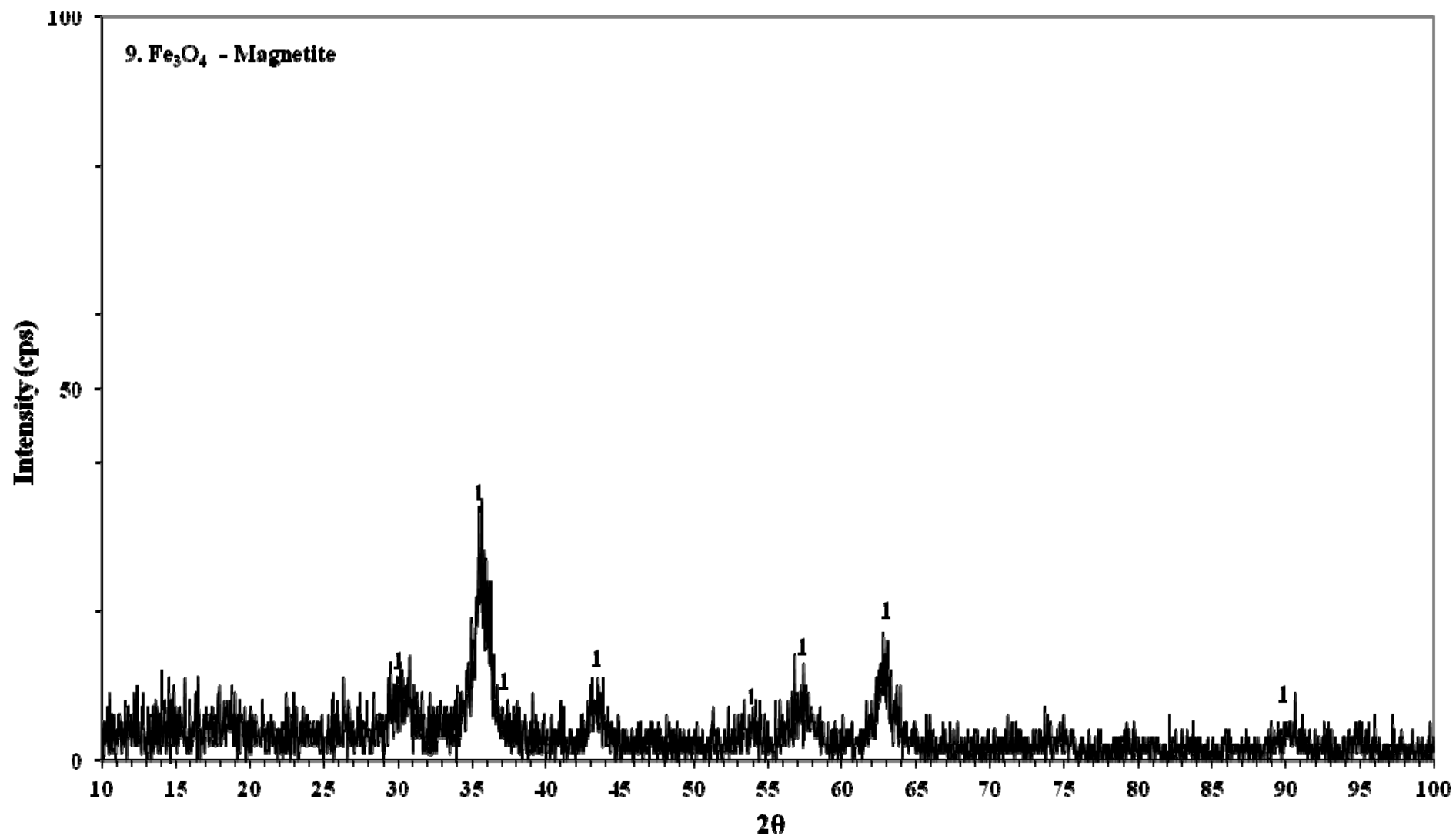


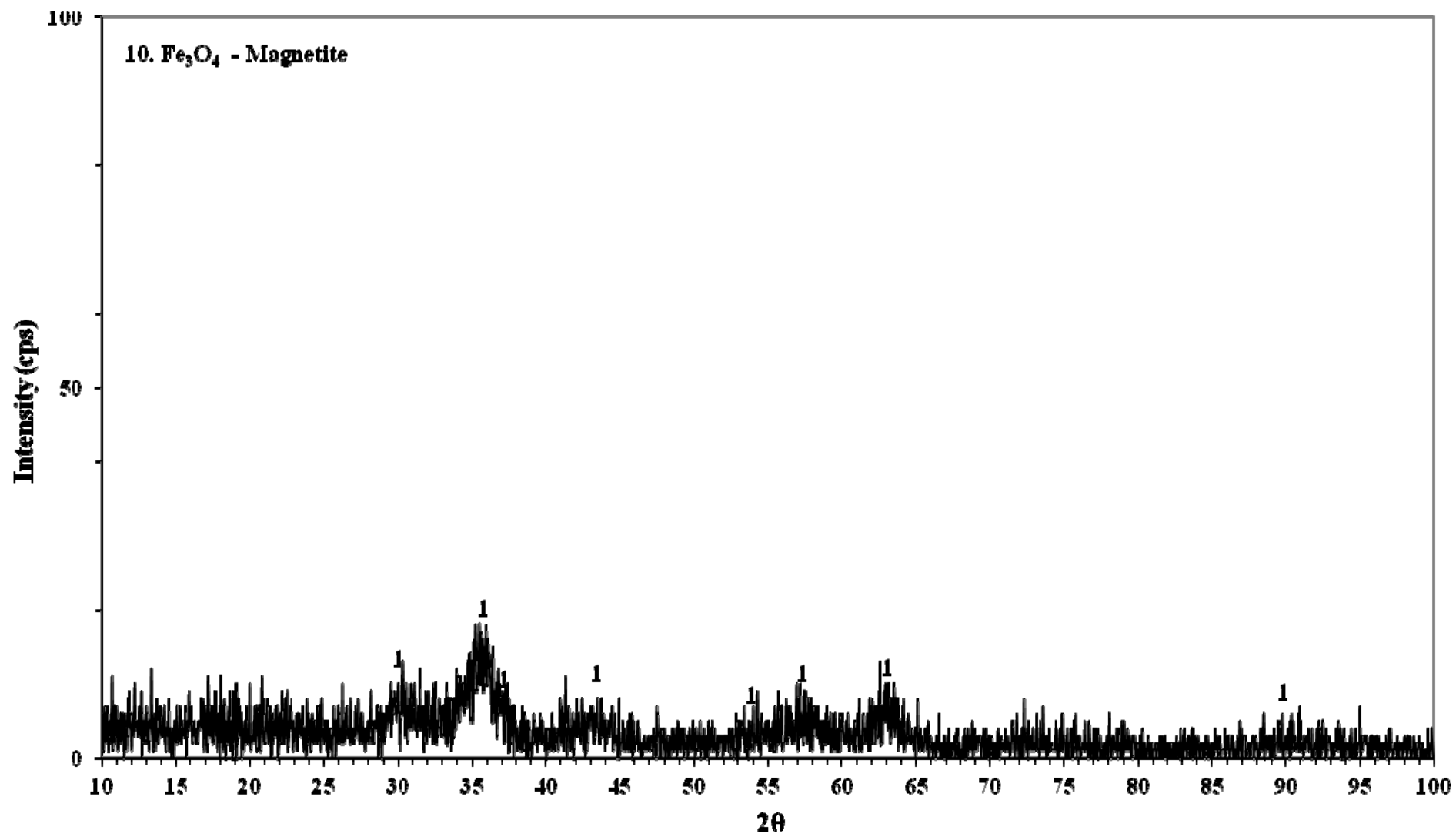


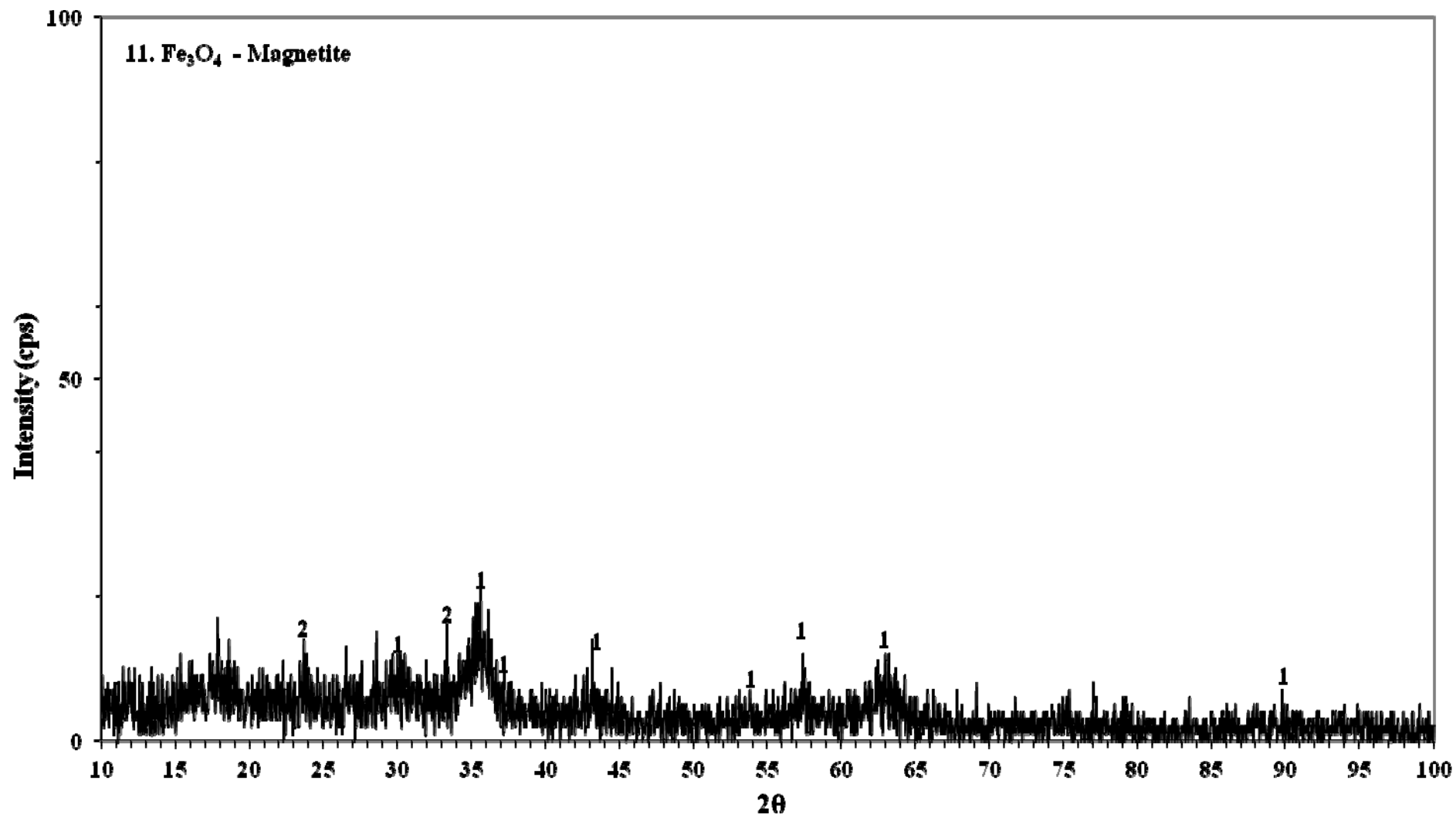


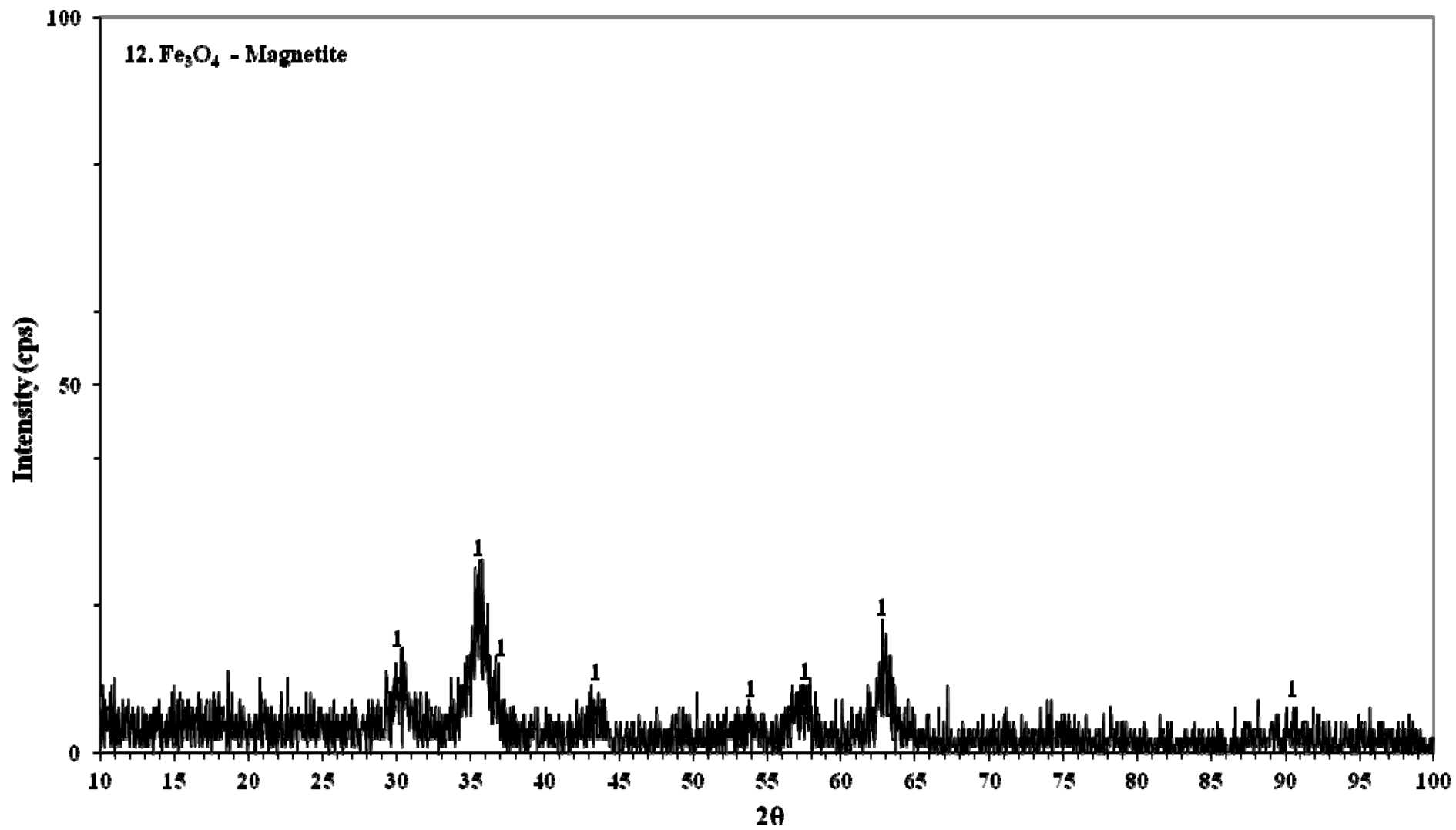












Προκειμένου να προσδιοριστεί η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων, εφαρμόστηκαν οι ακόλουθες μέθοδοι έρευνας:

3.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)

Τα 12 δείγματα εξετάστηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (X-rays diffraction). Για τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Siemens (D-5000) με τις ακόλουθες συνθήκες λειτουργίας:

ακτινοβολία CuK α , ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$), φίλτρο Ni, ένταση 30 mA, τάση 40 Kv και ταχύτητα γωνιόμετρου 1 $^\circ$ /min. Η ταυτοποίηση των διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων, έγινε με βάση τις χαρακτηριστικές τους ανακλάσεις.

Χρησιμοποιήθηκε όργανο της Perkin Elmer (GX-1).

Ένα διάγραμμα FTIR, έχει ως τετμημένη, την σχετική ένταση της ακτινοβολίας που απορροφάται ή διέρχεται από το δοκίμιο και ως τεταγμένη το μήκος κύματος ή τη συχνότητα (cm^{-1}) της υπέρυθρης ακτινοβολίας (σύνθετες φάσματα, από 370 cm^{-1} έως 4.000 cm^{-1}).

3.3 ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΤΡΟΠΟΙ ΔΟΝΗΣΗΣ

Κάθε είδος χημικού δεσμού σε ένα μόριο, έχει διαφορετικές τιμές σταθερής δύναμης και ανηγμένης μάζας και επομένως, η απορρόφηση της ακτινοβολίας θα συμβεί σε ορισμένη σε ορισμένη περιοχή συχνοτήτων (δηλ. διαφορετικοί χημικοί δεσμοί απορροφούν ακτινοβολία σε διαφορετική περιοχή συχνοτήτων).

Αν λοιπόν, από ένα δείγμα περάσουν διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα εμφανιστούν μία σειρά από ζώνες δόνησης, οι οποίες αντιστοιχούν στους εξής θεμελιώδεις τρόπους δόνησης:

Δονήσεις τάσης (stretching vibration)

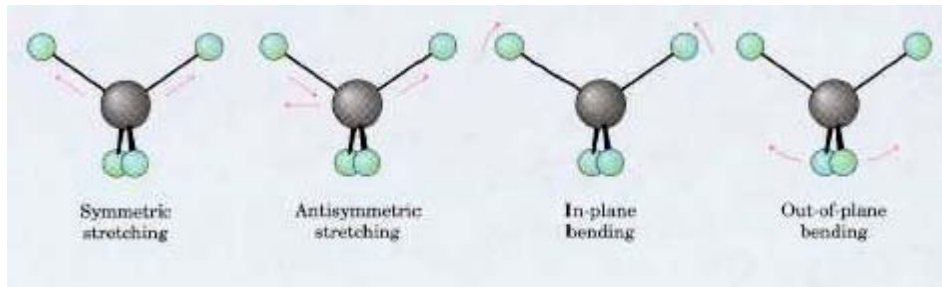
Δονήσεις κάμψης (bending vibration)

Δονήσεις σείσης (wagging vibration)

Δονήσεις αιώρησης (rocking vibration)

Δονήσεις συστροφής (twisting vibration)

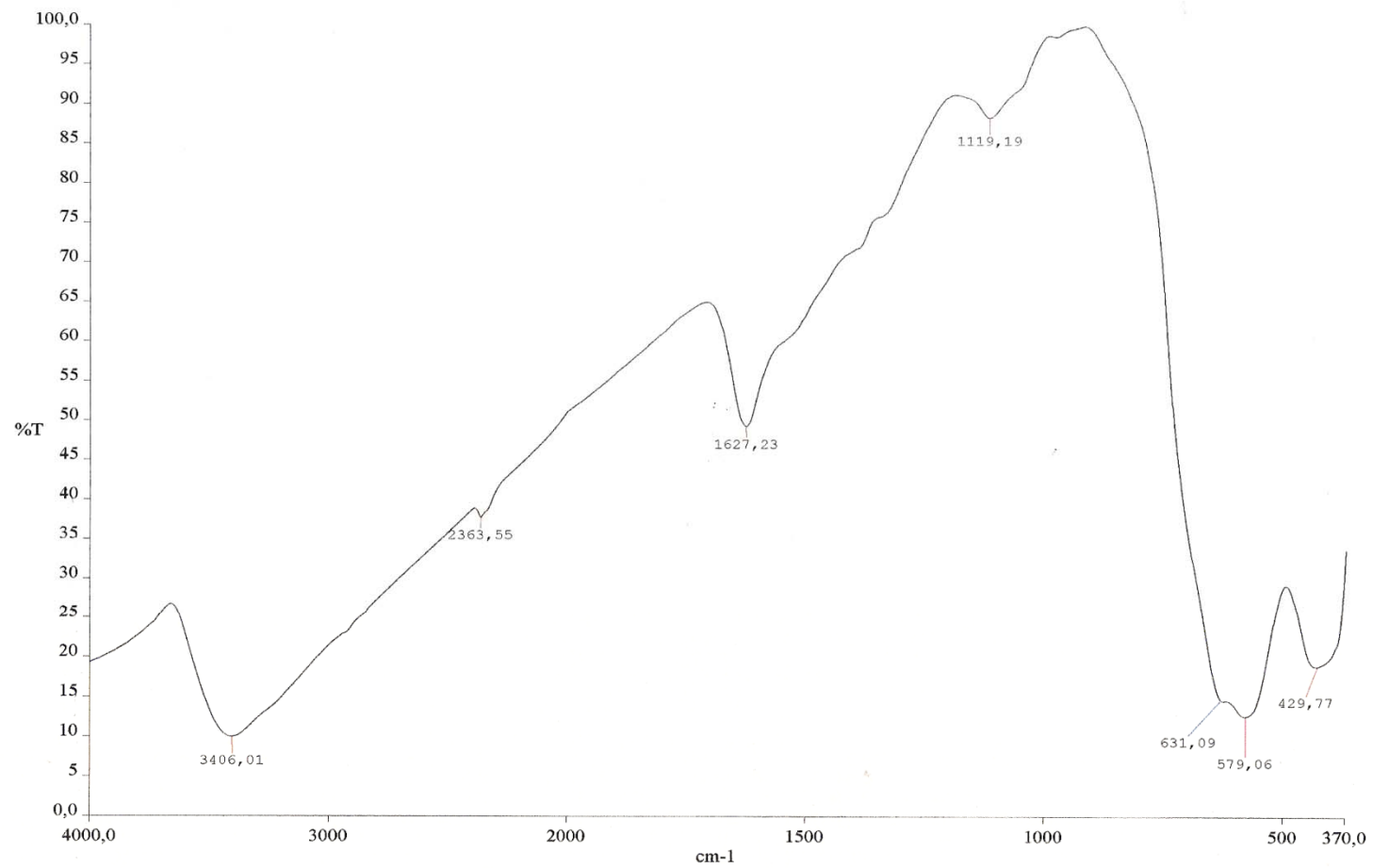
Δονήσεις ψαλιδιού (scissoring vibration)



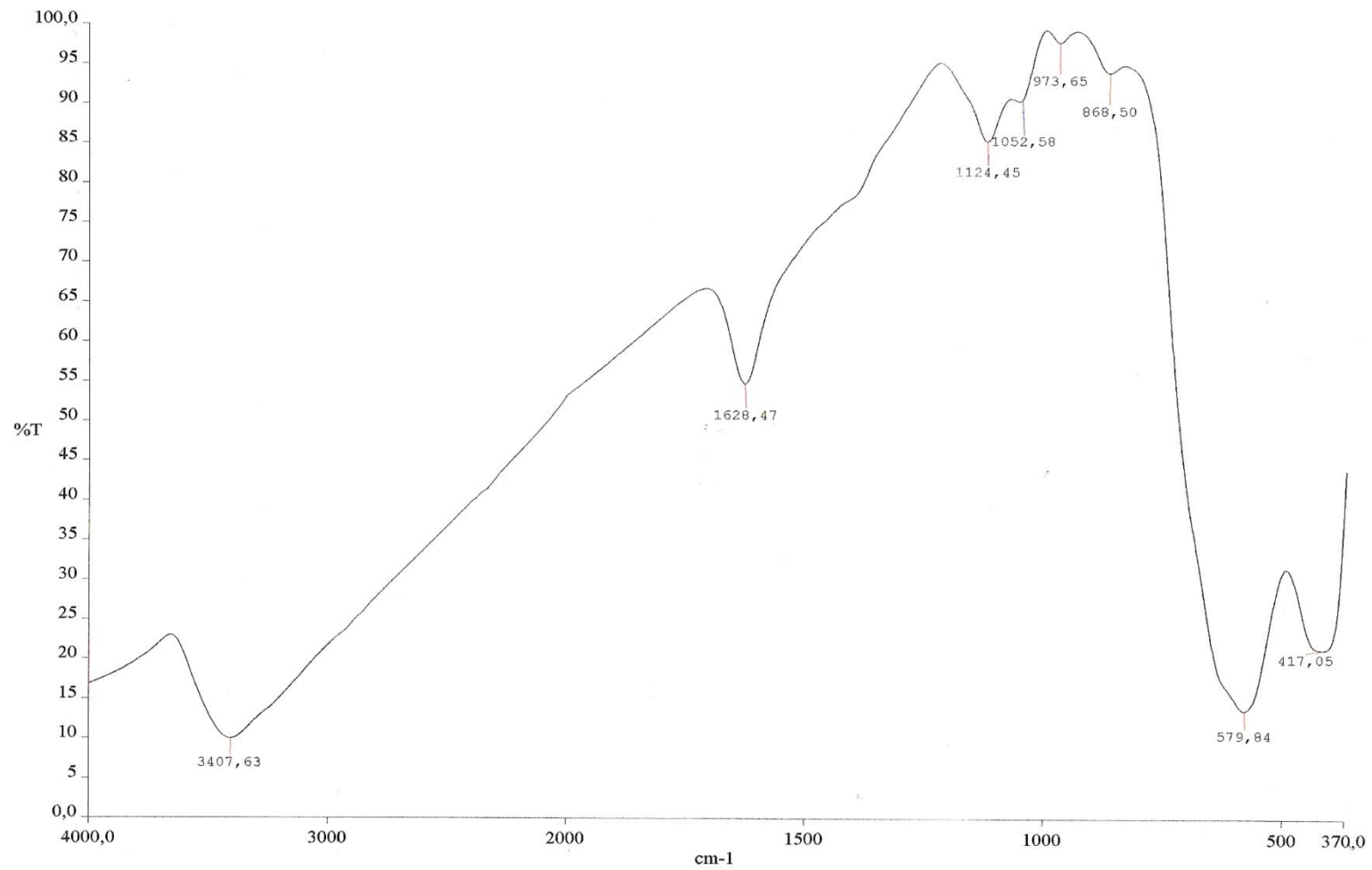
Κύριοι τύποι δονήσεων

3.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ (FT-IR)-(SEM)

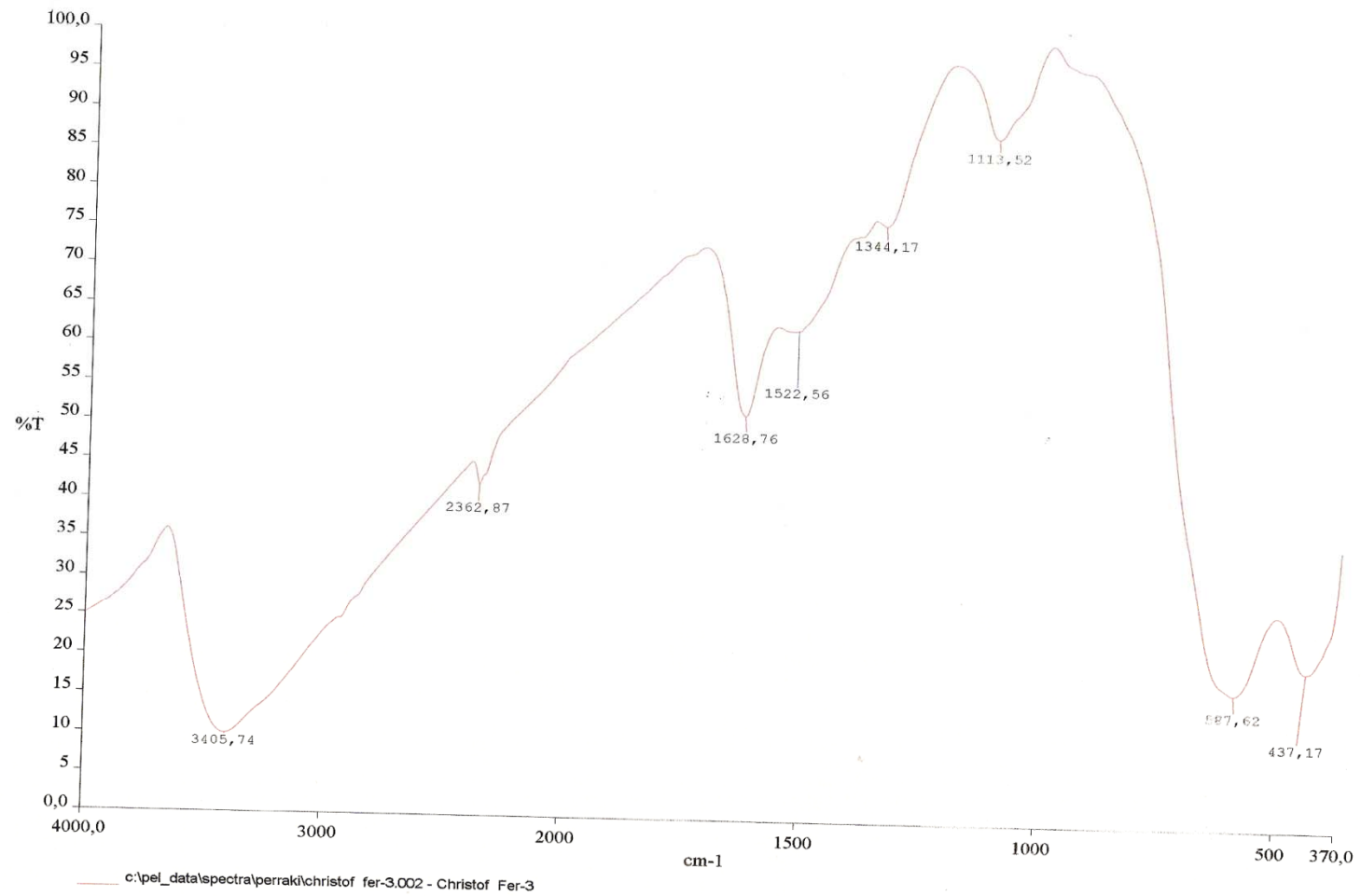
Από τα 12 δείγματα που παρασκευάστηκαν, τα πρώτα 5 χρησιμοποιήθηκαν για FTIR. Από την αξιολόγηση του ακτινοδιαγράμματος των υπό εξέταση δειγμάτων διαπιστώνεται η παρουσία κυρίως μαγνητίτη (Fe_3O_4), η ταυτοποίηση του οποίου έγινε με βάση τις **κύριες** χαρακτηριστικές του ανακλάσεις ($d_{100}=2.5 \text{ \AA}$, $d_{440}=1.49 \text{ \AA}$, $d_{220}=2.97 \text{ \AA}$). Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αναλύσεις των 5 FT-IR καθώς και τα SEM 8 δειγμάτων. (δεύτερο ως ένατο δείγμα).

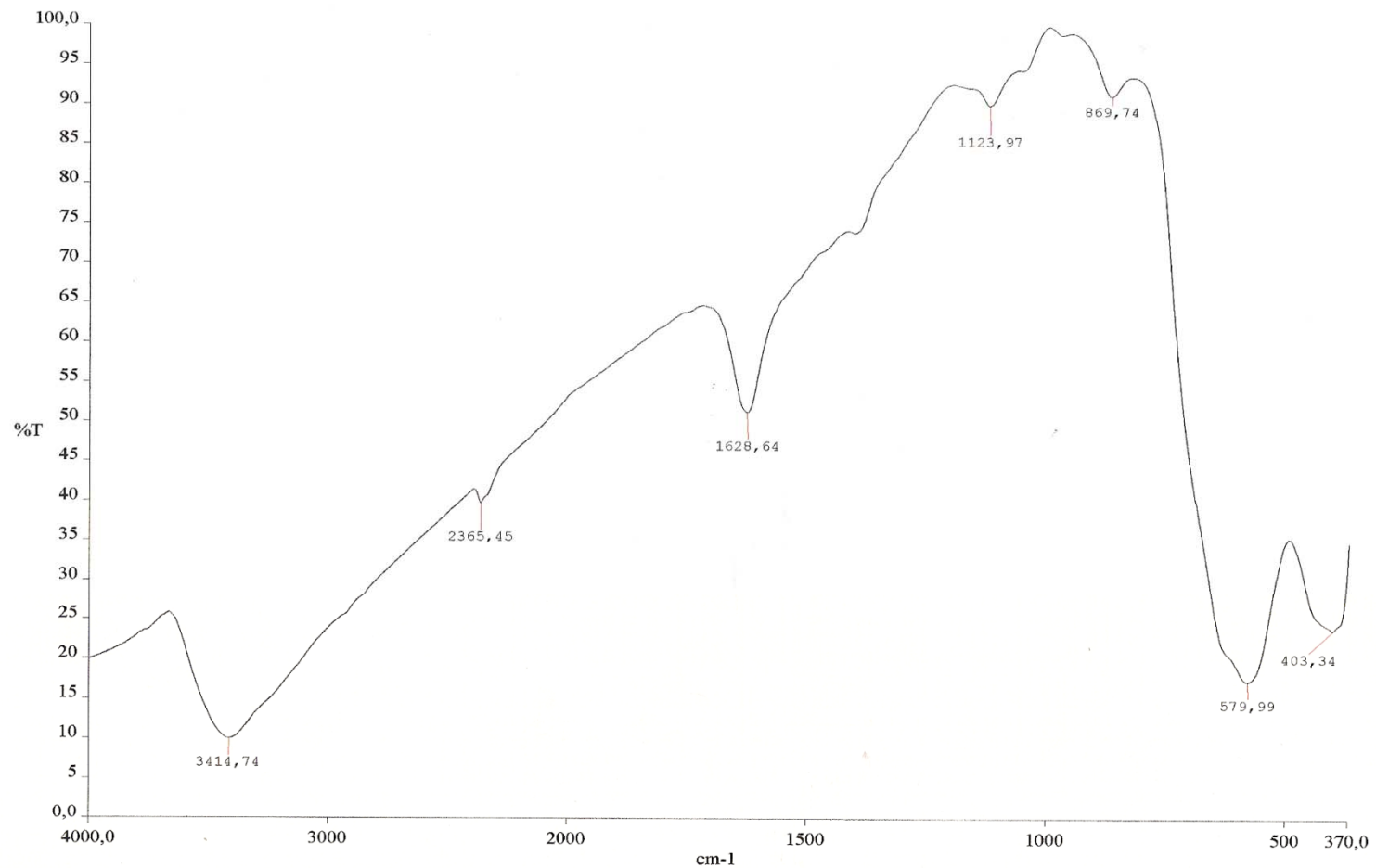


c:\pel_data\spectra\perraki\christof fer-1.002 - Christof Fer-1

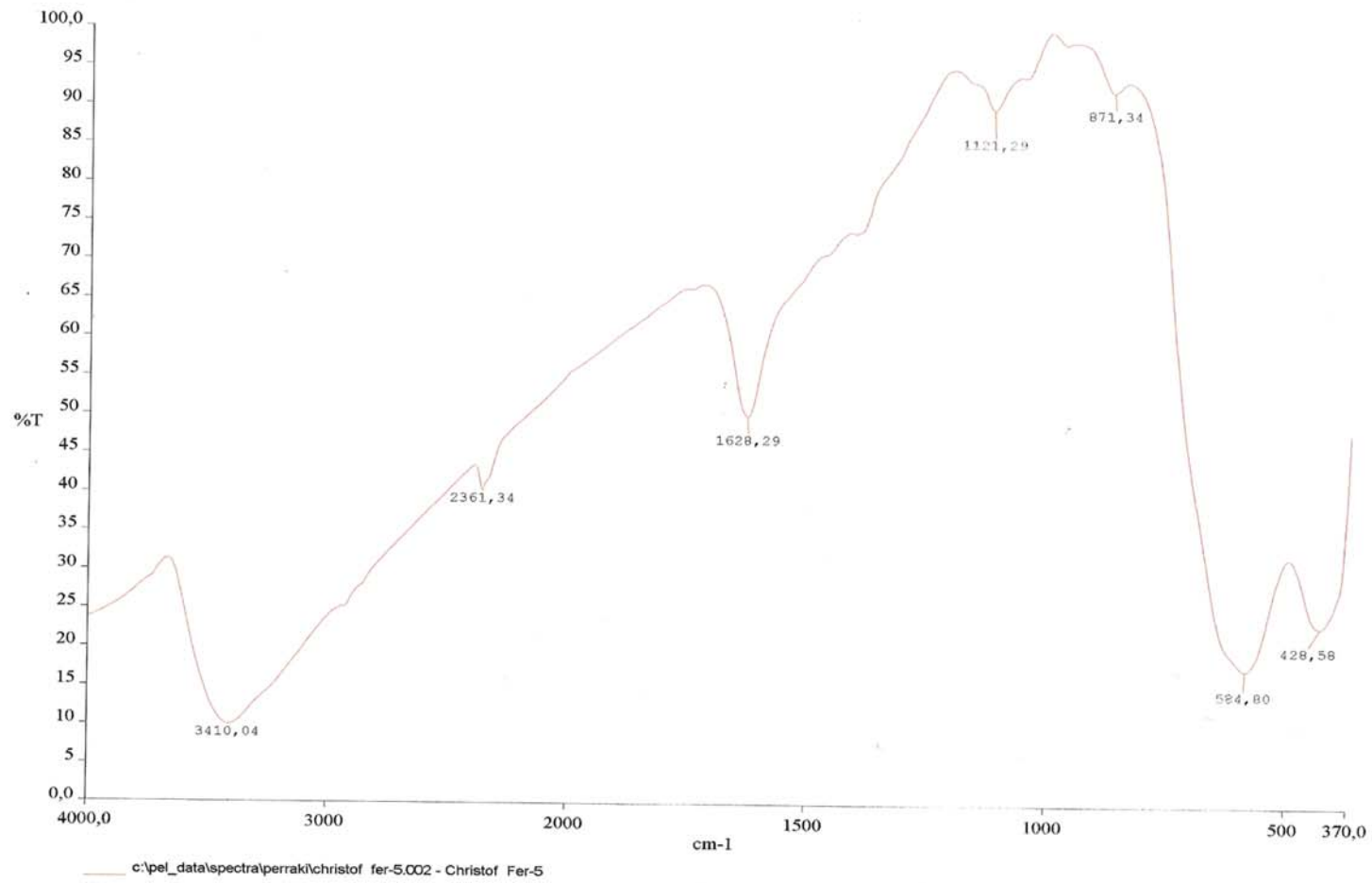


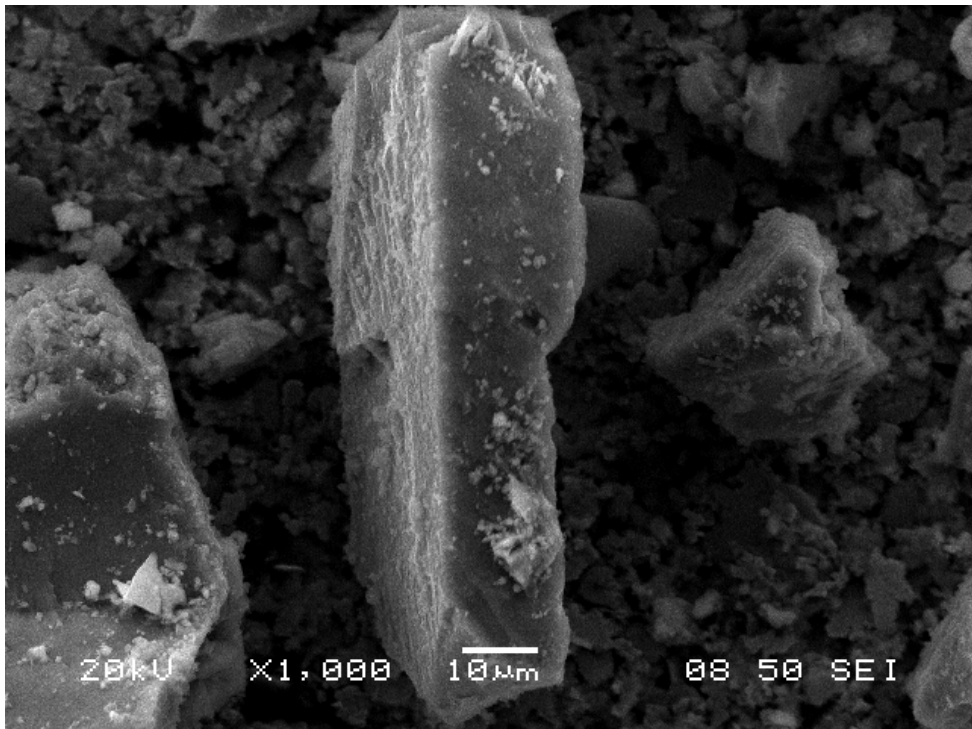
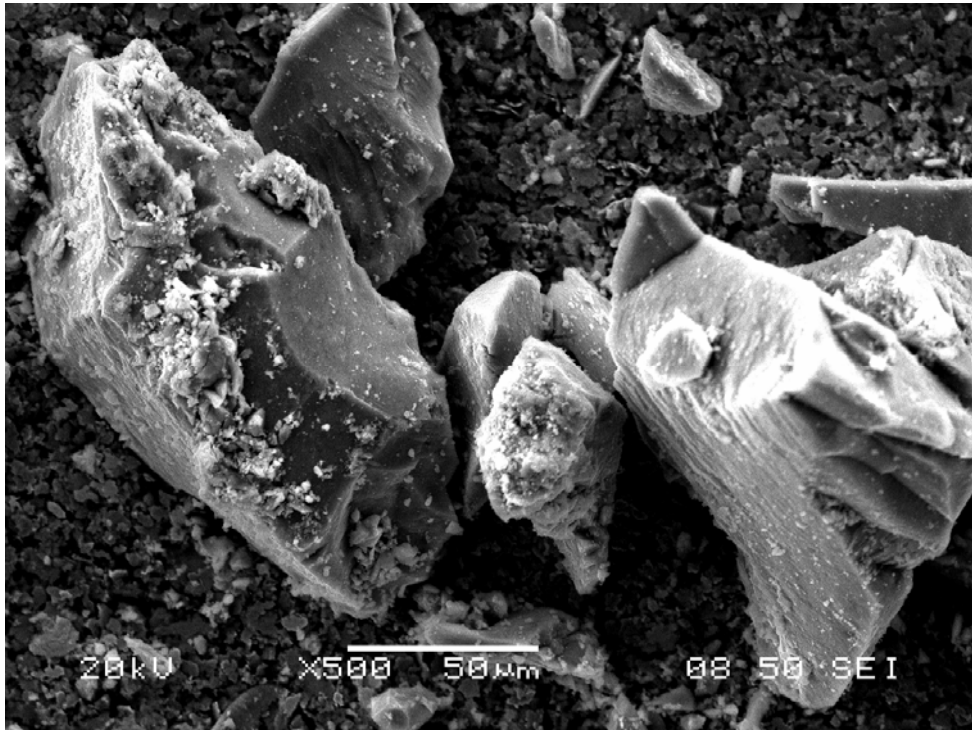
c:\pel_data\spectra\perraki\christof fer-2.003 - Christof Fer-2



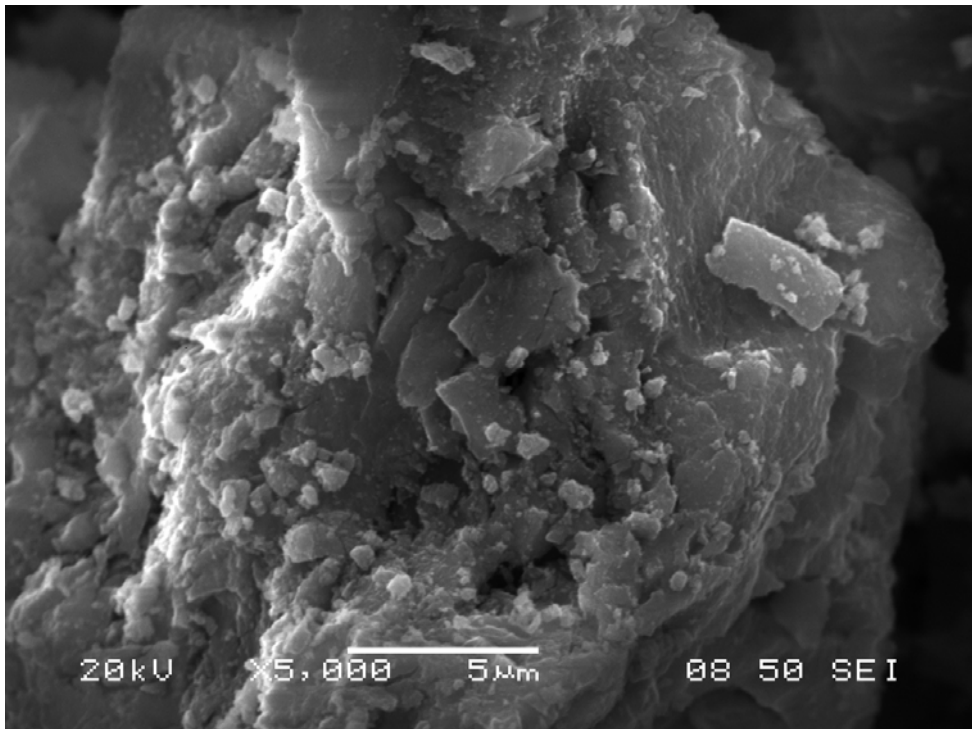
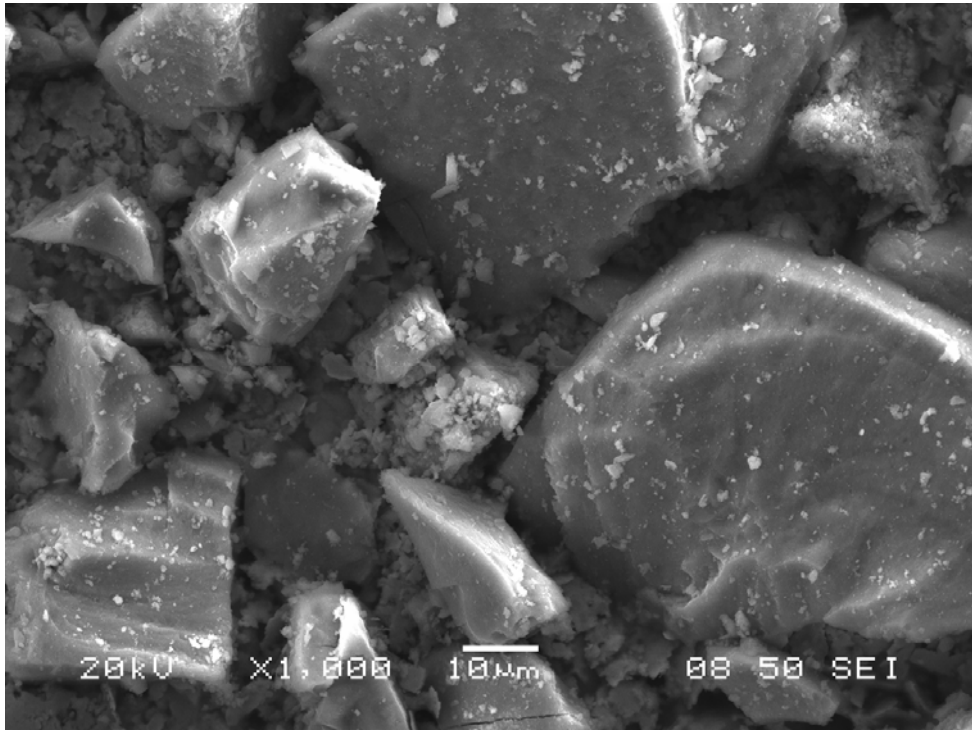


c:\pel_data\spectra\perraki\christof fer-4.002 - Christof Fer-4

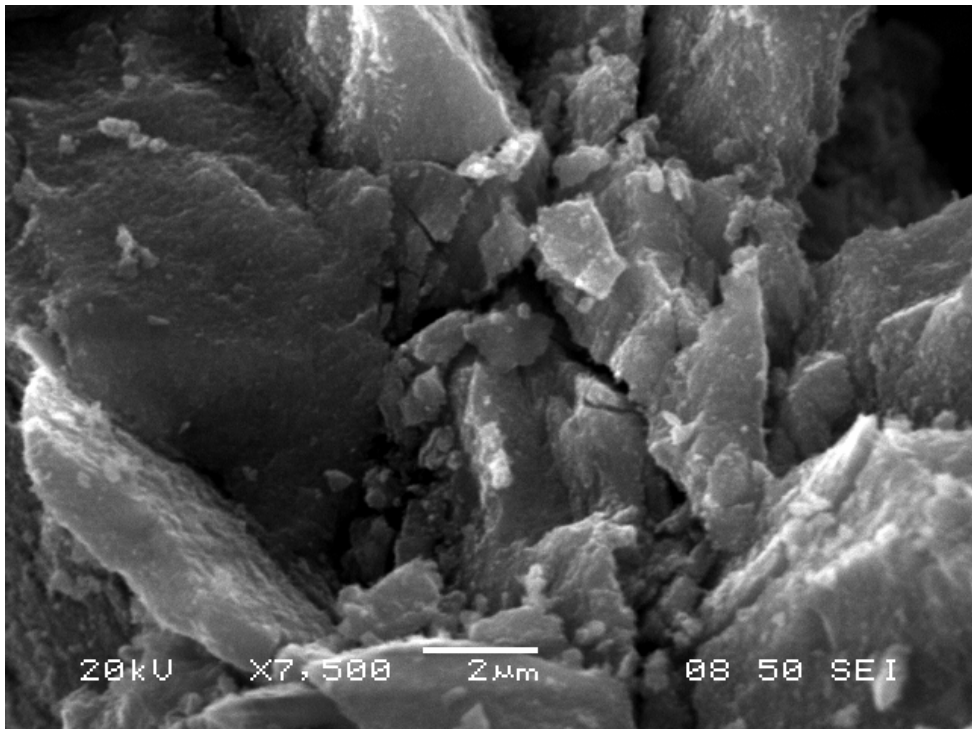
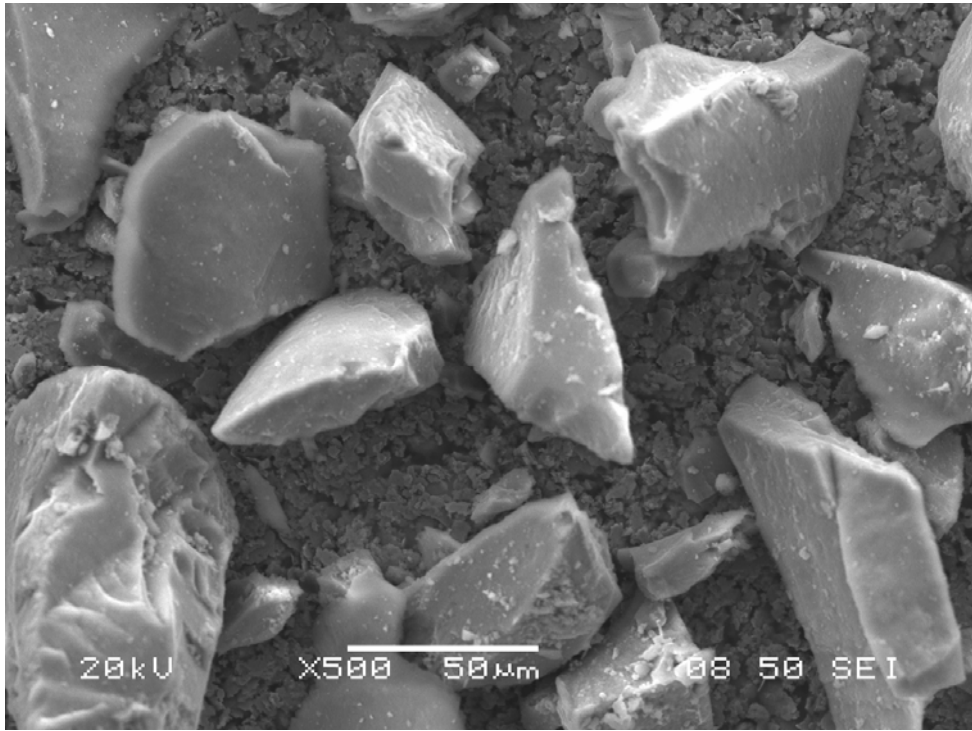




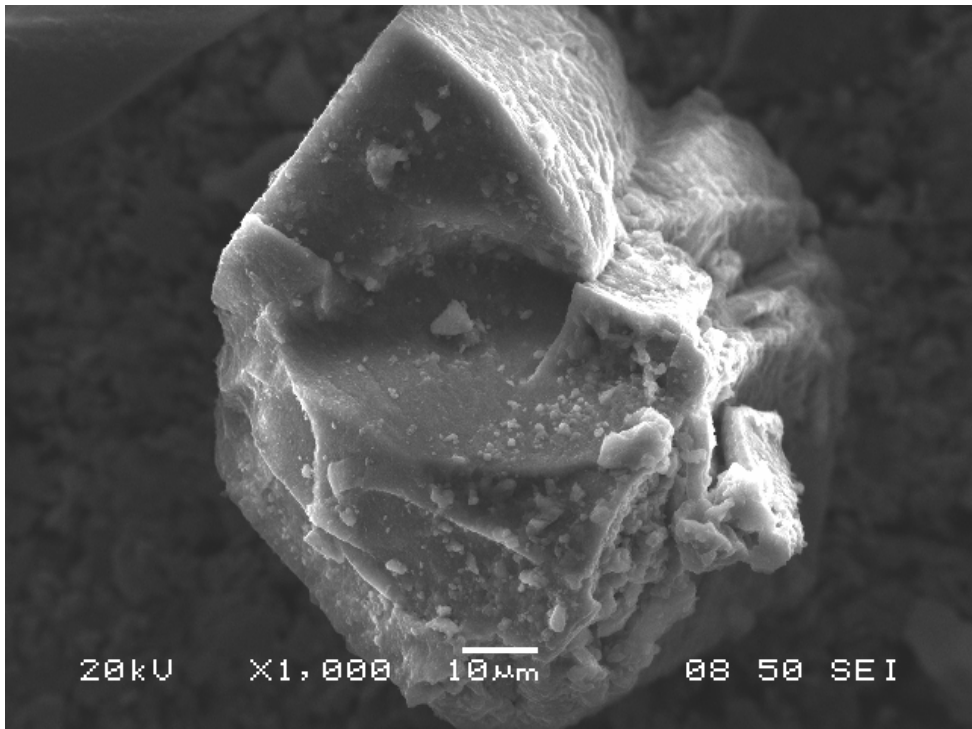
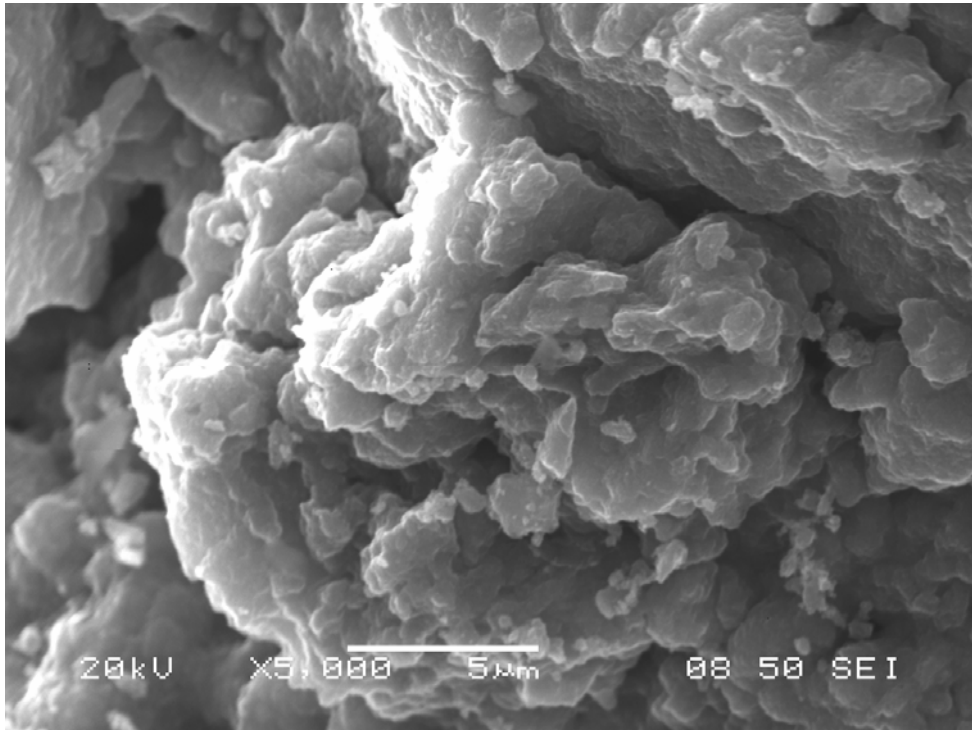
Δείγμα 2



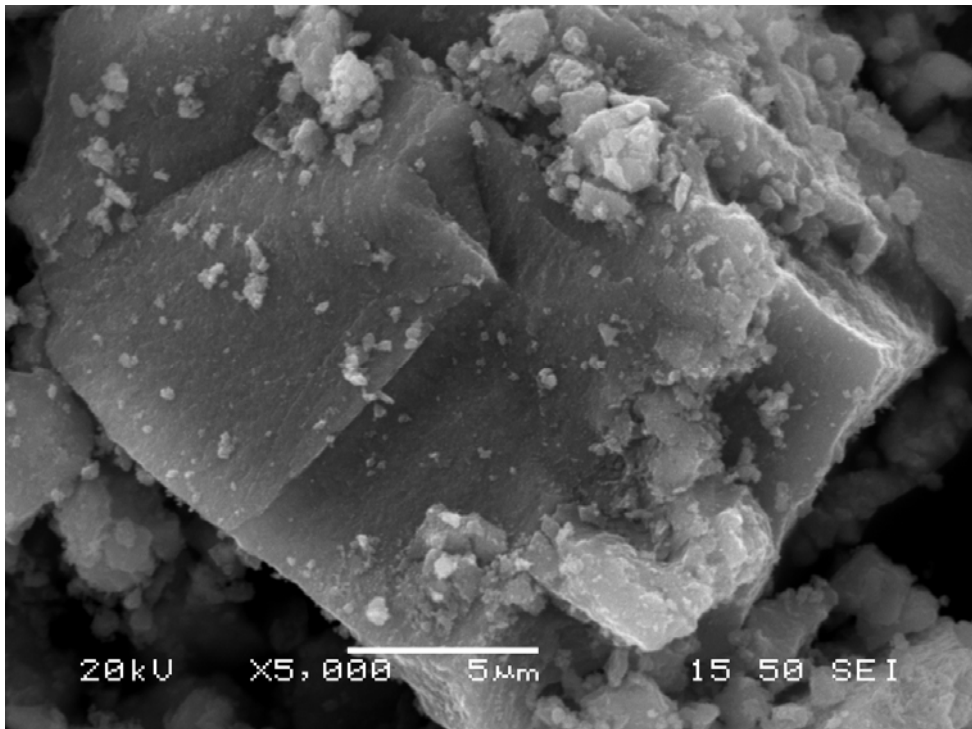
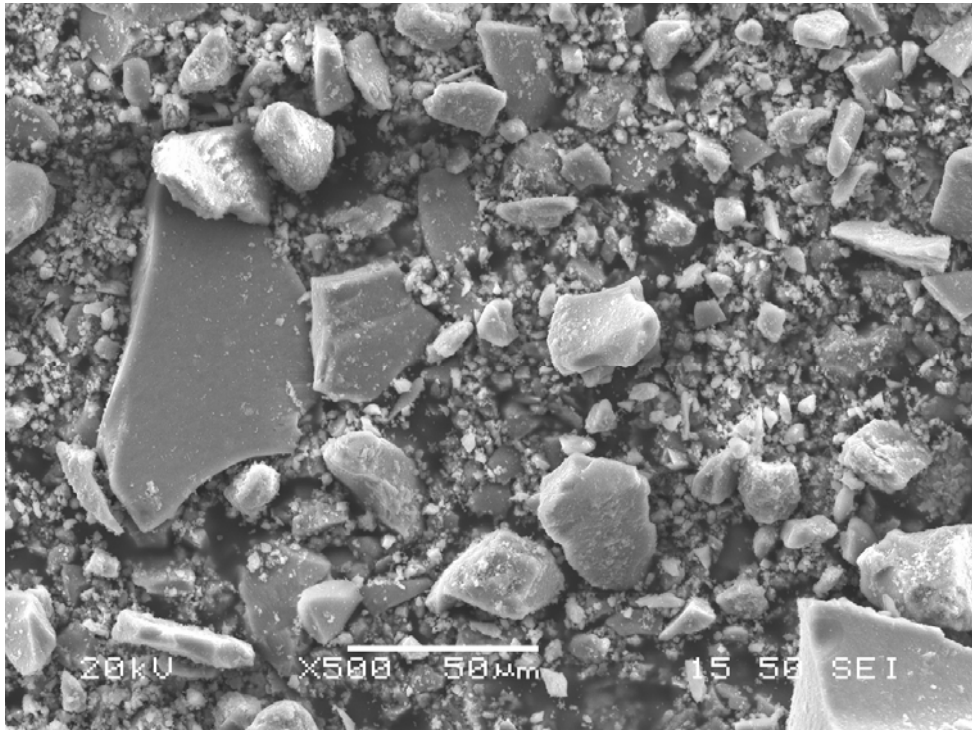
Δείγμα 3



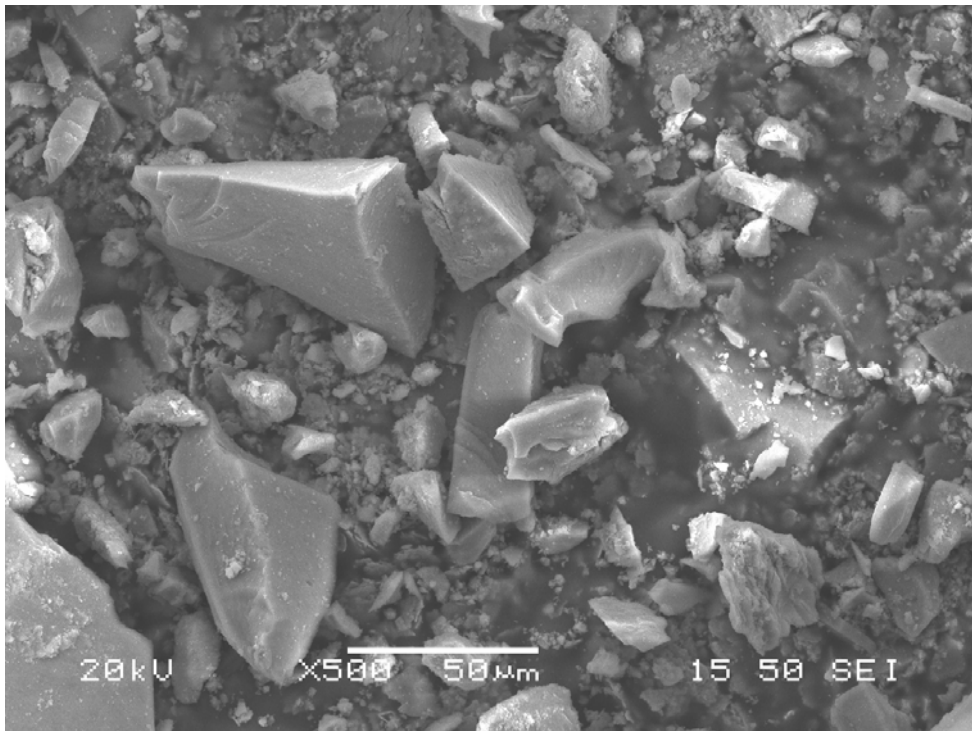
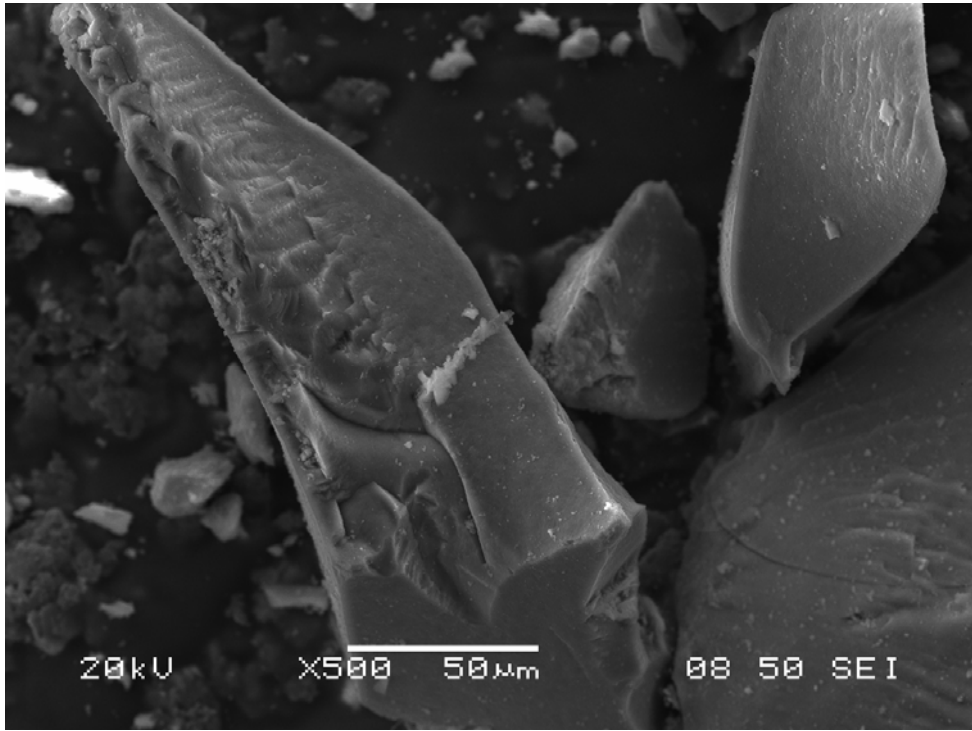
Δείγμα 4



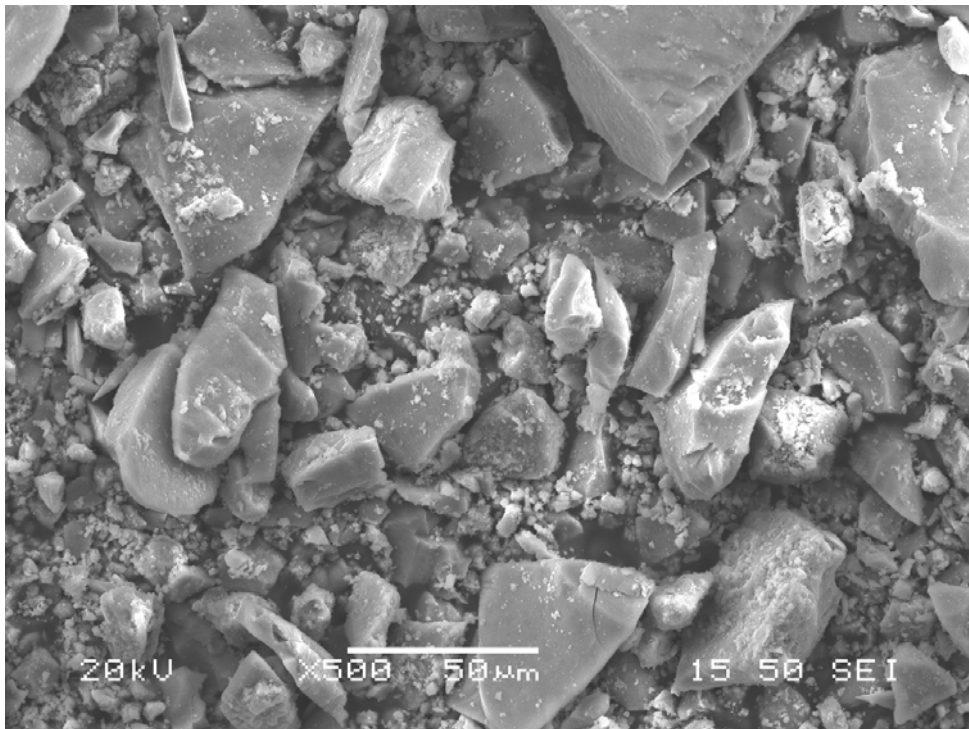
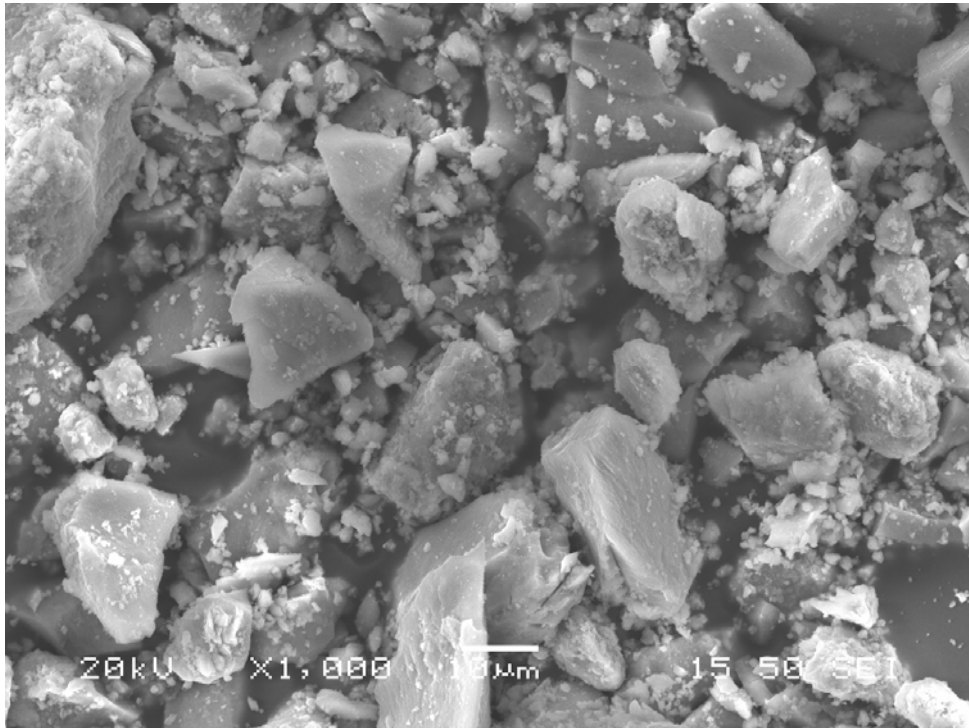
Δείγμα 5



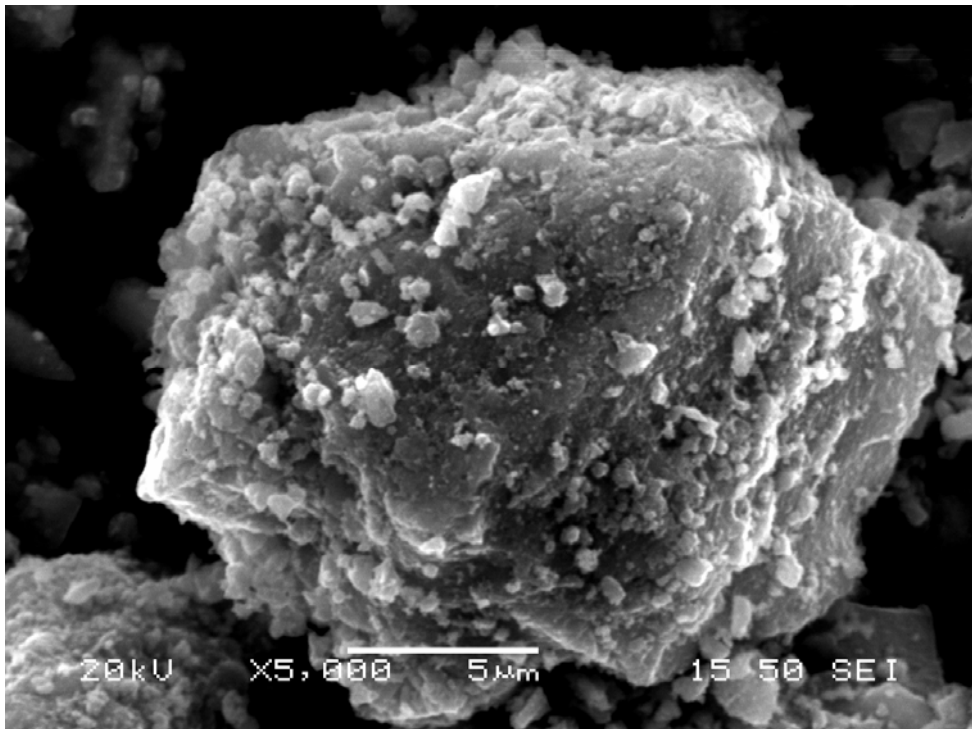
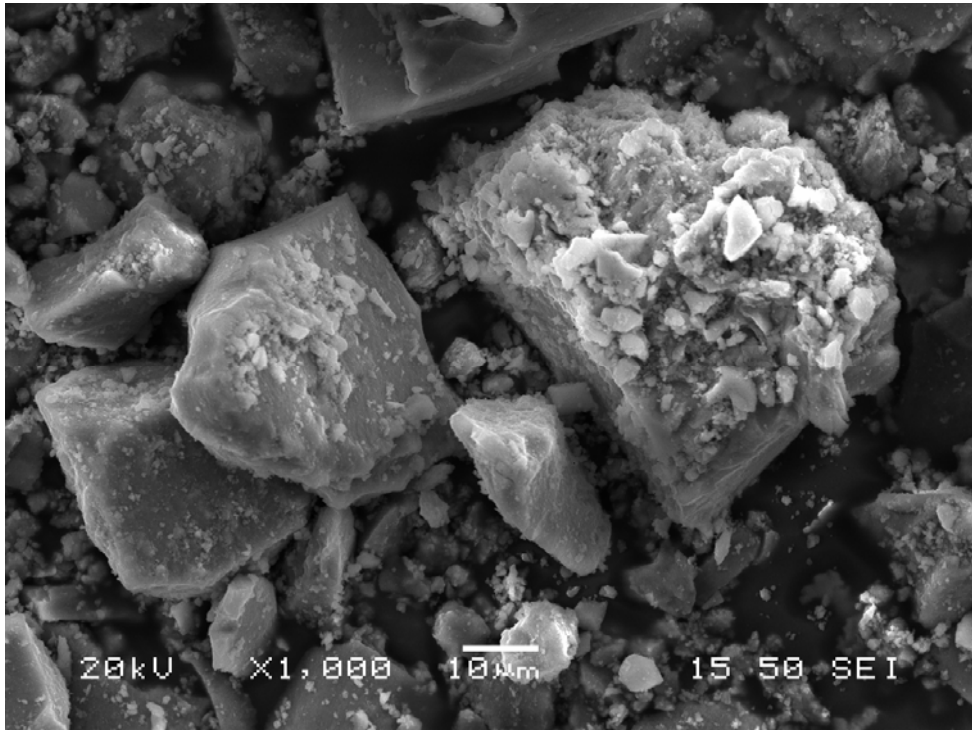
Δείγμα 6



Δείγμα 7



Δείγμα 8



Δείγμα 9

3.4ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΪΑ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι μια ιδιαίτερα αξιόπιστη μέθοδος, για τον προσδιορισμό νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Fe_3O_4). Πιο κάτω παρουσιάζεται ο πίνακας δειγμάτων-κορυφών καθώς και η ανάλυση των κορυφών αυτών.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ-ΚΟΡΥΦΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ ΑΤΑ	A(cm^{-1} -1	B(cm^{-1} -1	Γ(cm^{-1} -1	Δ(cm^{-1} -1	Ε(cm^{-1} -1	Ζ(cm^{-1} -1	Η(cm^{-1} -1
1	3406,10	1627,23	579,06	429,77	2363,55	1119,19	≈ 0
2	3407,63	1628,47	579,84	417,05	1124,45	973,65	868,50
3	3405,74	1628,76	587,62	437,17	2362,87	1344,17	1113,52
4	3414,74	1628,64	579,99	403,34	2365,45	1123,97	869,74
5	3410,04	1628,69	584,80	428,58	2361,34	1121,29	871,34

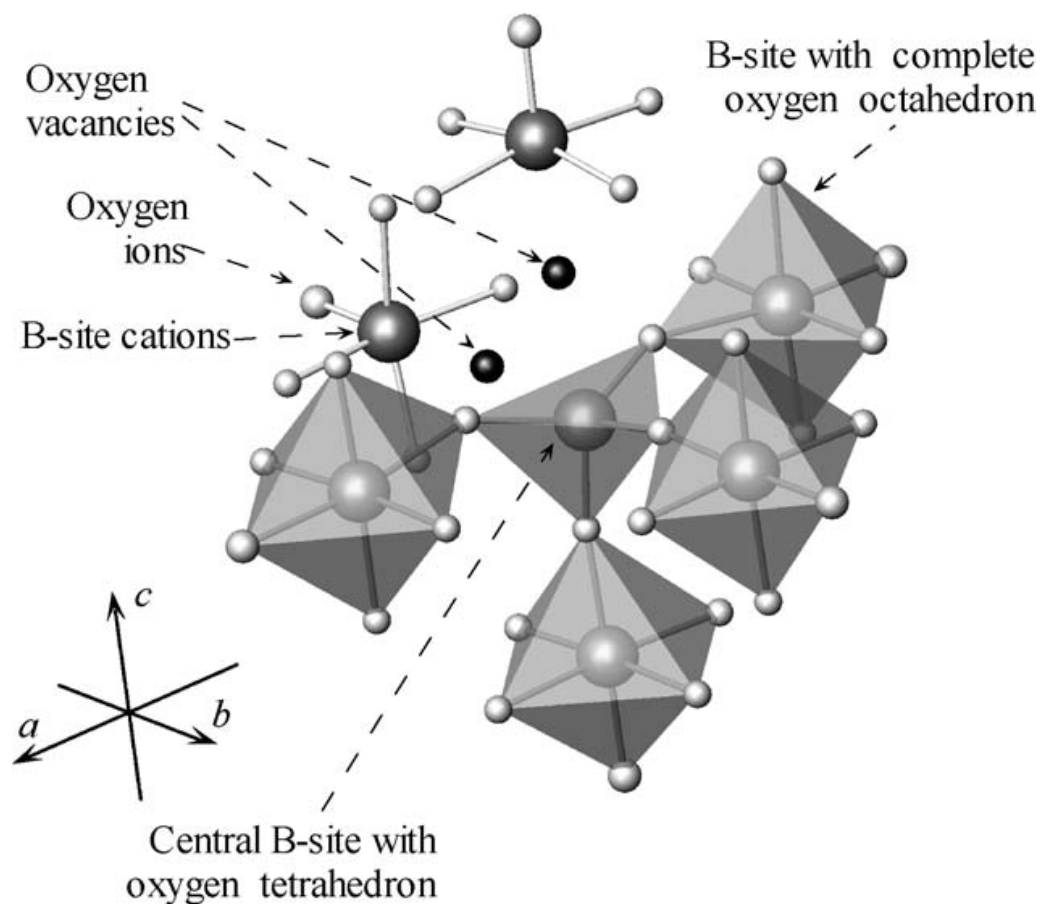
,όπου τα Α,Β,Γ,Δ,Ε,Ζ,Η είναι κορυφές των καμπυλών από το FTIR.

Από την αξιολόγηση των φασματικών καμπυλών (FT-IR) των 5 αντιπροσωπευτικών δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν συμπεραίνονται τα ακόλουθα

1.Οι κορυφές Α οφείλονται στις δονήσεις τάσης (stretching vibrations) των υδροξυλίων (OH^-) του υγροσκοπικού νερού.Οι κορυφές Β οφείλονται αντίστοιχα, στις δονήσεις κάμψης(bending vibration).Εύρος Τ (49,51).

2.Οι δονήσεις στις κορυφές Γ, είναι καθοριστικές στη διάγνωση του μαγνητίτη και αποδίδονται στη δόνηση τάσης ν_1 του δεσμού Fe-O των τετραεδρικών και οκταεδρικών θέσεων,ενώ οι κορυφές Δ, αποδίδονται στη δόνηση τάσης ν_2 του δεσμού Fe-O των οκταεδρικών θέσεων του κρυσταλλικού πλέγματος.

3.Οι κορυφές Ε,Ζ,Η οφείλονται σε δονήσεις ανθρακικών οι οποίες οφείλουν την παρουσία τους στην αντίδραση του υλικού με την ατμόσφαιρα. Πρέπει να σημειωθεί ότι στις φασματικές καμπύλες των προϊόντων,οι δονήσεις των υδροξυλίων οι οποίες οφείλονται στο υγροσκοπικό νερό αυξάνονται.



Διπλωματική Ελπίδας

Τα κριτήρια για την επιλογή του **βέλτιστου** δείγματος είναι τα εξής

1. καθαρότητα ως προς το Fe_3O_4 .
2. Στα XRD, οι κορυφές θα πρέπει να έχουν ένα εύρος, δηλαδή να μην εμφανίζονται σαν κατακόρυφες ευθείες.
3. Από το FTIR.

Στο δεύτερο δείγμα, εμφανίζεται αιματίτης, δηλαδή μία μικρή ποσότητα του φερρίτη έχει οξειδωθεί. Οπότε απορρίπτεται. Τα άλλα τέσσερα δείγματα στα XRD παρουσιάζουν εύρη

στα peak τους, αλλά κοιτώντας τα FTIR, το τέταρτο δείγμα φαίνεται να έχει πιο οξύληκτο peak (579,99 (cm^{-1})). Συνεπώς αυτό θα διάλεγα για την προετοιμασία του ferrofluid.

3.5 Κριτική αποτελεσμάτων

Η παρασκευή-σύνθεση των νανοσωματιδίων φερρίτη, με βάση τα διαγράμματα XRD και FT-IR, πραγματοποιήθηκαν με μεγάλη επιτυχία και αυτό γιατί ουσιαστικά κανένα δείγμα μου δεν οξειδώθηκε πράγμα πολύ πιθανό όταν έχουμε να κάνουμε με αντιδράσεις τέτοιου τύπου. Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των φερριτών, ο δείκτης pH βρισκόταν πολύ κοντά στην επιθυμητή τιμή (11,8). Από την εξίσωση Sherrer που αναφέρεται στη μέση διάμετρος D του κρυσταλλίτη ($D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$), διαπιστώνουμε ότι εμφανίζονται εύρη στα peak-κορυφές κάτι που δείχνει ότι έχουμε σχηματισμό μαγνητικών σωματιδίων.

Τα δείγματα μπορούν να υποστούν και άλλες αναλύσεις όπως SEM κτλ. Επίσης, το βέλτιστο δείγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για την παρασκευή του ferrofluid. Τα υπόλοιπα δείγματα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές ανάλογα με το είδος των μαγνητικών σωματιδίων που απαιτούνται για πχ, φερρίτες με συγκεκριμένο μέγεθος κόκκου.

Διαπίστωσα ότι η σύνθεση φερριτών είναι εύκολα πραγματοποιήσιμη αρκεί να υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες. Τέλος, από τη σύντομη εμπειρία που αποκόμισα, με βάση το θεωρητικό και το πειραματικό κομμάτι, οι ιδιότητες των φερριτών μπορούν να βρουν πολλές ενδιαφέρουσες εφαρμογές σε πολλούς τομείς όπως στη βιομηχανία και τη βιοιατρική, όπου στη χώρα μας η προοπτική αυτή είναι ακόμα εμβρυώδης.

3.6 Αναφορές

1. In: S. Odenbach, Editor, *Ferrofluids, Magnetically Controllable Fluids and Their Applications, Lect. Notes Phys.*, Springer, New York (2002).
2. V. Cabuil, Phase behavior of magnetic nanoparticles dispersions in bulk and confined geometries, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **5** (2000),|
3. J.M. Caillol, Search of a gas-liquid transition of dipolar hard spheres, *J. Chem. Phys.* **98** (1993)
4. J.J. Weis and D. Levesque, Chain formation in low density dipolar hard spheres: a Monte Carlo study, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993)

- 5D. Levesque and J.J. Weis, Orientational and structural order in strongly interacting dipolar hard spheres, *Phys. Rev. E* **49** (1994)
6. P.G. de Gennes and P.A. Pincus, Pair correlations in a ferromagnetic colloid, *Phys. Kondens. Mater.* **11** (1970)
7. T. Tlusty and S. Safran, Defect-induced separation in dipolar fluids, *Science* **290** (2000)
8. F. Cousin, E. Dubois and V. Cabuil, Tuning the interactions of a magnetic colloid suspension, *Phys. Rev. E* **68** (2003)
9. E. Dubois, R. Perzynsky, F. Boué and V. Cabuil, Liquid–gas transition in charged colloidal dispersions: small-angle neutron scattering coupled with phase diagrams of magnetic fluids, *Langmuir* **16** (2000)
10. F. Cousin, E. Dubois and V. Cabuil, Approach of the critical point of gas–liquid transitions in an electrostatically stabilized colloidal suspension, *J. Chem. Phys.* **115** (2001)
11. T. Kruse, A. Spanoudaki and R. Pelster, Monte Carlo simulations of polydisperse ferrofluids: cluster formation and field-dependent microstructure, *Phys. Rev. B* **68** (2003)
12. T. Kruse, H.G. Krauthäuser, A. Spanoudaki and R. Pelster, Agglomeration and chain formation in ferrofluids: two-dimensional X-ray scattering, *Phys. Rev. B* **67** (2003)
13. L.L. Castro, M.F. da Silva, A.F. Bakuzis and R. Miotto, Aggregate formation on polydisperse ferrofluids: a Monte Carlo analysis, *J. Magn. Magn. Mater.* **293** (2005),
14. Kristóf and I. Szalai, Magnetic properties and structure of polydisperse ferrofluid models, *Phys. Rev. E* **69** (2004)

15. B.J. Costa Cabral, Structure of polydisperse dipolar hard-sphere fluids, *J. Chem. Phys.* **112** (2000),
16. R.M. Cornell and U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses (second ed.), Wiley-VCH, Weinheim (2003).
17. P. Majewski and B. Thierry, *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* **32** (3-4) (2007)
18. F.E. Spada, F.T. Parker, C.Y. Nakakura and A.E. Berkowitz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **120** (1–3) (1993)
19. P. Tartaj, M.D. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno and C.J. Serna, *Journal of Physics D: Applied Physics* **36** (13) (2003)
20. U. Jeong, X.W. Teng, Y. Wang, H. Yang and Y.N. Xia, *Advanced Materials* **19** (1) (2007)
21. N. Sadeghiani, L.S. Barbosa, M.H.A. Guedes, S.B. Chaves, J.G. Santos, O. Silva, F. Pelegrini,
22. R.B. Azevedo, P.C. Morais and Z.G.M. Lacava, *IEEE Transactions on Magnetics* (10) (2005)
23. E. Fujii, H. Torii, A. Tomozawa, R. Takayama and T. Hirao, *Journal of Crystal Growth* (1-2) (1995),
24. L. Zhang, R. He and H.C. Gu, *Applied Surface Science* (5) (2006)
25. Διπλωματική Ελπίδας
26. (Gupta & Gupta, 2005; Tartaj et al., 2003).
27. Bulte, 2005; Chouly, Pouliquen, Lucet, Jeune, & Jallet, 1996
28. In: R.C. Weast and M.J. Astle, Editors, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida (1979)

29. C. Lin, H.V. Lauer Jr., D.C. Golden and D.W. Ming, *Lun. Planet. Sci.* **XXXI** (2000)