



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

**Μελέτη φωσφιδίων μετάλλων μετάβασης με
φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
του Σωτήρη Κατωπόδη

Επιβλέποντες: Θανάσης Κόντος, Γιώργος Παπαβασιλείου

Αθήνα, Ιούλιος, 2021

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Παπαβασιλείου Γεώργιο, Ερευνητή Α΄, επιστημονικό υπεύθυνο της εργασίας μου για την εισήγηση του θέματος, τη συνεχή καθοδήγηση και υποστήριξη του σε όλα τα στάδια της εργασίας μου.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον κ. Φαρδή Μιχάλη, Ερευνητή Α΄, για τις χρήσιμες υποδείξεις και διορθώσεις στην εργασία μου καθώς και για τη συνεισφορά του στο εργαστήριο.

Σημαντική βεβαίως ήταν η συμβολή της κ. Καραγιάννη Μαρίνα για την βοήθεια στα πρώτα βήματα στο εργαστήριο NMR και τη μετέπειτα συνεργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κόντο Αθανάσιο για τη συμπαράσταση και την ενθάρρυνσή του για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της κρυσταλλικής και ηλεκτρονικής δομής νανοκαταλυτικών φωσφιδίων του νικελίου (Ni_xP_y), με συνδυασμό πειραματικών μεθόδων Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance – NMR), περίθλασης ακτίνων Χ (X-ray diffraction – XRD) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy – TEM). Η μελέτη εστιάζεται ειδικότερα σε δύο κατηγορίες σωματιδίων Ni_xP_y :

(i) Νανოსωματίδια με χημική σύσταση Ni_2P και μέση διάμετρο 10nm, μη-υποστηριζόμενα σε υπόστρωμα και

(ii) Νανοςωματίδια Ni_5P_4 εναποθετημένα σε καταλυτικό υπόστρωμα μεσοπορώδους οξειδίου του πυριτίου SiO_2 . Σε αυτή την κατηγορία μελετώνται νανοςωματίδια καθαρής φάσης Ni_5P_4 με μέση διάμετρο 2nm και μικτής φάσης $\text{Ni}_5\text{P}_4 + \text{NiP}_2$ με μέση διάμετρο 10nm.

Για λόγους σύγκρισης μελετήθηκε και το φωσφίδιο του νικελίου Ni_2P σε μορφή μικροκρυσταλλικής σκόνης (bulk).

Ο δομικός χαρακτηρισμός των νανοςωματιδίων πραγματοποιήθηκε με μεθόδους XRD και TEM. Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων XRD έγινε με τη μέθοδο Rietveld και το πακέτο λογισμικού Fullprof.

Με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας NMR μελετήθηκε η φασματική γραμμή και ο χρόνος εφesuχασμού σπιν-πλέγματος T_1 του πυρήνα ^{31}P σε μαγνητικό πεδίο 9.4 Tesla, τόσο στα νανοςωματίδια όσο και στο bulk Ni_2P .

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στον υπεραγωγίμο μαγνήτη (Bruker Cryomagnet for NMR Spectroscopy) 9.4 Tesla με συχνότητα συντονισμού του πυρήνα ^{31}P τα 160 MHz.

ABSTRACT

In this thesis, a combined study of Nickel phosphide nanoparticles is presented using Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques. In particular, the present work focuses on the microscopic study of the crystal and electronic structure of:

- (i) Bare Ni_2P particles with an average diameter of 10 nm and
- (ii) Ni_5P_4 particles encapsulated in a mesoporous SiO_2 catalyst. In this case two types of confined nanoparticles are considered: ultra-fine pure Ni_5P_4 particles with an average size of 2 nm and ~10nm nanoparticles composed of a mixed Ni_5P_4 and NiP_2 phase.

For benchmarking, microcrystalline (bulk) Ni_2P was also studied.

The morphology and crystal structure of the examined nanoparticles were determined using XRD and TEM methods. Rietveld refinement of experimental XRD pattern was carried out using the FULLPROF program software.

NMR spectroscopy was applied to study the lineshape and the spin-lattice T_1 relaxation time of ^{31}P nucleus in the nanoparticles and the bulk. All NMR measurements were performed in the 9.4 Tesla static magnetic field of a Bruker superconducting magnet (Bruker Cryomagnet for NMR Spectroscopy) with a ^{31}P resonance frequency of 160 MHz

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

α) Ευχαριστίες	2
β) Περίληψη.....	3
γ) Abstract	4
δ) Εισαγωγή.....	7

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1

1. Μέταλλα μετάβασης – φωσφίδια.....	9
1.1 Γενικά για τα μέταλλα μετάβασης.....	9
1.2 Φωσφίδια.....	10
1.2.1 Εισαγωγικά στοιχεία.....	10
1.2.2 Ιδιότητες και δομή φωσφιδίων.....	11
1.2.3 Καταλυτικές ιδιότητες φωσφιδίων μετάλλων.....	12
1.3 Πυκνότητα καταστάσεων (DOS) και επιφάνεια Fermi.....	14

Κεφάλαιο 2

2. Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR).....	16
2.1 Θεωρία.....	16
2.1.1 Πυρήνες εντός μαγνητικού πεδίου.....	17
2.1.2 Χαμιλτονιανή του NMR.....	19
2.2 Μέθοδοι μετρήσεων.....	24
2.2.1 Κατανομή φασματικών συχνοτήτων.....	24
2.2.2 Χρόνος εφησυχασμού T_1 σπιν-πλέγματος.....	26
2.2.3 Χρόνος εφησυχασμού T_2 σπιν-σπιν.....	28

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 3

3.1 Δομικός χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	30
3.2 Μελέτη των νανοσωματιδίων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).....	33
3.3 Μελέτη των νανοσωματιδίων με Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό (NMR).....	34
3.3.1 Πειραματική διάταξη.....	34
3.3.2 Μετρήσεις NMR.....	38
3.3.2.1 Νανοκαταλύτες Ni_2P χωρίς καταλυτικό υπόστρωμα.....	38
3.3.2.1.1 Μέτρηση φασματικών γραμμών.....	38
3.3.2.1.2 Μέτρηση του χρόνου εφησυχασμού T_1 σπιν-πλέγματος.....	45
3.3.2.2 Συστήματα νανοκαταλυτών Ni_5P_4 σε υπόστρωμα μεσοπορωδους πυριτίου SiO_2	49
3.3.2.2.1 Μέτρηση φασματικών γραμμών.....	49
3.3.2.2.2 Μέτρηση του χρόνου εφησυχασμού T_1 σπιν-πλέγματος.....	53

Κεφάλαιο 4

4.1 Συμπεράσματα.....	56
Βιβλιογραφία.....	58

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ετερογενής κατάλυση είναι υψίστης σημασίας διεργασία σε περισσότερες από το 20% των διαδικασιών παραγωγής στο σύγχρονο βιομηχανικό κόσμο (Bell, A.T.; 2003). Χαρακτηριστικά παραδείγματα ετερογενούς κατάλυσης συναντούμε στις διεργασίες καθαρισμού των ορυκτών καυσίμων όπως και στην ανάπτυξη καινοτόμων τρόπων εκμετάλλευσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών βρίσκεται κατά συνέπεια στο επίκεντρο της ερευνητικής δραστηριότητας, αποσκοπώντας στον έλεγχο των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και στη μείωση της εκπομπής ρυπογόνων οξειδίων.

Μεταξύ των ενεργότερων καταλυτών κατατάσσεται και το φωσφίδιο του νικελίου Ni_2P που εμφανίζει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα τόσο στις διεργασίες υδροαποθείωσης (Hydrodesulfurization, HDS) όσο και στις διεργασίες υδροαπαζώτωσης (Hydrodenitrogenation, HDN) που εφαρμόζονται στα διυλιστήρια πετρελαίου. Πρόσφατα, ο Stern, ο Feng και οι συνεργάτες τους (Stern, L.-A., Feng L., et al. 2015) έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια Ni_2P εμφανίζουν διπλή καταλυτική δράση στην ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού, επιδεικνύοντας ιδιαίτερα υψηλή καταλυτική ενεργότητα τόσο στις αντιδράσεις έκλυσης υδρογόνου (Hydrogen Evolution Reaction, HER) όσο και στις αντιδράσεις έκλυσης οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction, OER). Προκαταρκτικές μελέτες δείχνουν ότι η καταλυτική ενεργότητα των νανοσωματιδίων εξαρτάται σημαντικά από τη μορφολογία, την κρυσταλλική δομή και τα "ενεργά" άτομα των ενεργών εδρών τους (Norskov, J.K. et al. 2008; Hansen, M.H. et al. 2015). Εξάλλου, όλες αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται σημαντικά από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των υλικών, δηλαδή τη θερμοκρασία, την πίεση και τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν. Κατά συνέπεια, ελέγχοντας τις συνθήκες σύνθεσης των υλικών οι ενεργές έδρες των νανοσωματιδίων μπορούν να κατασκευαστούν με τον κατάλληλο σχεδιασμό, στοχεύοντας στη βελτιστοποίηση της καταλυτικής τους απόδοσης.

Όπως είναι προφανές, πρωταρχικό ρόλο στην κατανόηση της καταλυτικής διεργασίας διαδραματίζει η αποκρυπτογράφηση της χωρικής διάταξης των ατόμων και της ηλεκτρονικής δομής (πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων, μορφολογία της επιφάνειας Fermi) στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο καθορισμός της δομής αποκτά ιδιαίτερη σημασία στην περίπτωση των νανοκαταλυτών, όπου η σμίκρυνση των διαστάσεων του υλικού στην κλίμακα των nm επιφέρει σημαντικές τροποποιήσεις στην κρυσταλλική δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού.

Στα πλαίσια της μικροσκοπικής μελέτης της κρυσταλλικής και ηλεκτρονικής δομής των νανοκαταλυτών θα εφαρμοστεί η πρωτοποριακή μέθοδος της κρυσταλλογραφίας NMR στερεάς κατάστασης (ssNMR), η οποία παρέχει δομικές και κρυσταλλογραφικές πληροφορίες σε στερεά υλικά. Την τελευταία δεκαετία η κρυσταλλογραφία NMR συμπληρώνει τις συμβατικές τεχνικές περίθλασης για τον προσδιορισμό των δομικών χαρακτηριστικών των υπό μελέτη υλικών.

Η φασματοσκοπία NMR στερεάς κατάστασης έχει πράγματι αποδείξει την αποτελεσματικότητά της, όταν συνδυάζεται με δεδομένα περίθλασης και πιθανώς μοριακή μοντελοποίηση, για την παροχή πληροφοριών για τη δομή των ενώσεων. Καθώς το NMR στερεάς κατάστασης δεν περιορίζεται σε οριακές συνθήκες, μπορούν επίσης να ληφθούν περαιτέρω πληροφορίες σε τμήματα κρυστάλλων που δεν είναι κατ'ανάγκη περιοδικά, όπως η κατανομή ατόμων ή ομάδων ατόμων με παρόμοια πυκνότητα ηλεκτρονίων, τοπική διαταραχή, κινητικότητα κλπ. Αυτή η συνδυασμένη προσέγγιση έχει βρει πολλές εφαρμογές για ένα ευρύ φάσμα υλικών σε μια ευρεία ποικιλία ερευνητικών πεδίων από την σύνθεση φαρμάκων μέχρι την επιστήμη των υλικών. Στην περίπτωση των νανοκρυσταλλικών υλικών, η μέθοδος της κρυσταλλογραφίας NMR υπερτερεί της συμβατικής κρυσταλλογραφίας με ακτίνες Χ, αφού η μελέτη των υλικών με τη φασματοσκοπία NMR δεν απαιτεί την παρουσία τάξης μακράς εμβέλειας και επομένως δεν υπόκειται στους περιορισμούς των συμβατικών πειραματικών τεχνικών. Επίσης, η φασματοσκοπία NMR είναι ικανή να απεικονίσει σε ατομική κλίμακα τις δομικές και ηλεκτρονικές μεταβολές στις επιφάνειες των υλικών.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. Μέταλλα μετάβασης-φωσφίδια

1.1 Γενικά για τα μέταλλα μετάβασης

Η ομάδα των μεταβατικών στοιχείων αποτελεί την πρώτη από τις ονομαζόμενες δευτερεύουσες ομάδες των στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Οι ομάδες αυτές είναι οκτώ και χαρακτηρίζονται ως IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB και VIII. Τα στοιχεία των ομάδων αυτών ευρίσκονται μεταξύ της δευτέρας πρωτευούσης (IIA) και της τρίτης πρωτευούσης (IIIA) ομάδας. Έτσι, τα στοιχεία των ομάδων αυτών αποτελούν, κατά κάποιον τρόπο, τον συνδετικό κρίκο μεταξύ των ηλεκτροθετικών (IA, IIA) και ηλεκτροαρνητικών (IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA) των πρωτευουσών ή κύριων ομάδων.

Επομένως δια μέσου των στοιχείων των δευτερευουσών ομάδων έχουμε μία μετάβαση από τα πλέον ηλεκτροθετικά στοιχεία στα πλέον ηλεκτροαρνητικά. Για τον λόγο αυτό, τα στοιχεία των δευτερευουσών ομάδων ονομάζονται γενικά μεταβατικά στοιχεία ή και στοιχεία μετάπτωσης.

Τα μεταβατικά στοιχεία, αν και ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες, έχουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά όπως:

- α) Έχουν την δυνατότητα να χρησιμοποιούν d ατομικά τροχιακά για τον σχηματισμό δεσμών, τα οποία ανήκουν στην $n-1$ ηλεκτρονική στιβάδα. Και αυτό συμβαίνει γιατί στα στοιχεία αυτά η ενέργεια των $(n-1)$ d τροχιακών λίγο μόνο διαφέρει από την αντίστοιχη ενέργεια των ns και np τροχιακών.
- β) Έχουν μικρό σχετικά δυναμικό ιονισμού και εμφανίζουν σαφώς μεταλλικό χαρακτήρα.
- γ) Έχουν άτομα σχετικά μικρού μεγέθους και ειδικό βάρος σχετικά μεγάλο. Είναι σκληρά και παρουσιάζουν υψηλό σημείο τήξης που αποδίδεται στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των d τροχιακών.

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

Εικόνα 1: Περιοδικός πίνακας των στοιχείων.

1.2 Φωσφίδια

1.2.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το πεδίο της κατάλυσης συνεχώς εξελίσσεται με την ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών. Νέα καταλυτικά υλικά διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανακάλυψη και βελτίωση των διαδικασιών για την μετατροπή της ενέργειας, την παραγωγή χημικών ουσιών, και την εξάλειψη των ρύπων. Για παράδειγμα, τα τελευταία χρόνια έχει γίνει σημαντική πρόοδος στους τομείς του ελέγχου των εκπομπών των αυτοκινήτων, της παραγωγής ευγενών χημικών ουσιών, της μετατροπής του αερίου σύνθεσης και των οξειδωτικών μετασχηματισμών, η οποία οδηγείται από την ανάπτυξη νέων καταλυτών.

Ένας τομέας που γνώρισε σημαντική δραστηριότητα την τελευταία δεκαετία είναι εκείνος των διαδικασιών υδρογόνωσης (hydroprocessing). Αυτό ήταν απόρροια της παγκόσμιας μείωσης της επιτρεπόμενης περιεκτικότητας των καυσίμων σε θείο και της αύξησης των περιορισμών σχετικά με την απελευθέρωση των οξειδίων του αζώτου. Οι τάσεις αυτές έχουν οδηγήσει σε μια παγκόσμια αναζήτηση για καλύτερους καταλύτες για τις διαδικασίες υδρογονοαποθείωσης (hydrodesulfurization HDS) και υδρογονοαπαζώτωσης (hydrodenitrogenation HDN).

Τρέχουσες προσεγγίσεις περιλαμβάνουν την βελτίωση των υφισταμένων καταλυτών σουλφιδίων και την έρευνα νέων συνθέσεων όπως διμεταλλικά καρβίδια, νιτρίδια, και υλικά που περιέχουν ευγενή μέταλλα. Αυτός ο απολογισμός αναφέρεται σε μια καινοφανή κατηγορία ενώσεων, που μπορούν να χαρακτηριστούν ως καταλύτες νέας γενιάς. Σε αυτή την

καινοφανή κατηγορία ενώσεων λοιπόν, ανήκουν και τα φωσφίδια μετάλλων, τα οποία αποτελούν μία ομάδα σταθερών μεταλλικών ενώσεων που έχουν εξαιρετικές ιδιότητες στις επεξεργασίες υδρογόνωσης. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι φωσφίδια Νικελίου (Ni_2P) μολυβδαινίου (MoP) κ.α. είναι ιδιαίτερα ενεργά για HDS και HDN των αποθεμάτων πετρελαίου. (S. Ted Oyama, 2002.)

1.2.2 Ιδιότητες και δομή φωσφιδίων

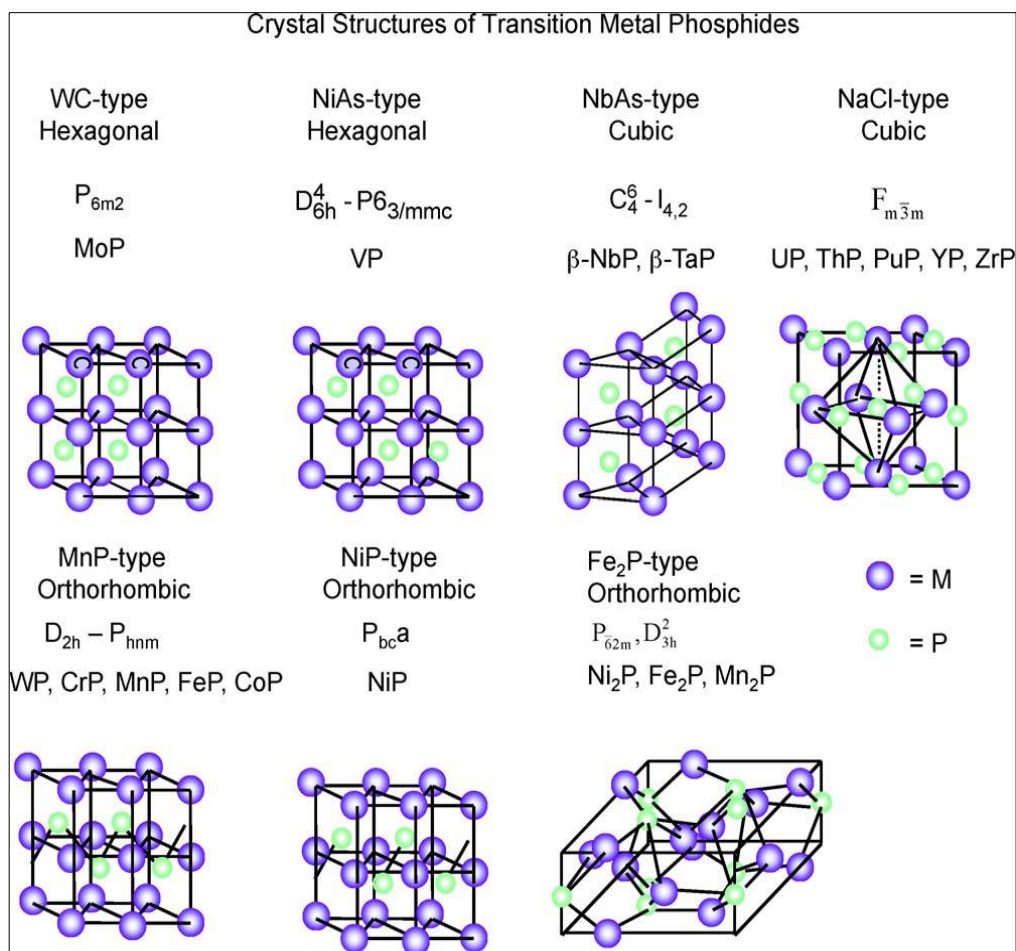
Ο φώσφορος αντιδρά με τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα σχηματίζοντας ποικίλες κατηγορίες ενώσεων, που είναι γνωστά ως φωσφίδια. Ο δεσμός μεταξύ αυτών των υλικών ποικίλει. Πιο συγκεκριμένα μπορεί να είναι ιοντικός (για τα μέταλλα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών), μεταλλικός ή ομοιοπολικός (για τα στοιχεία μετάπτωσης) και ομοιοπολικός (για τα στοιχεία της κύριας ομάδας). Οι ενώσεις πλούσιες σε μέταλλα έχουν ιδιότητες μετάλλων, ενώ οι ενώσεις που είναι πλούσιες σε φωσφόρο είναι ημιαγωγοί και είναι σημαντικά λιγότερο σταθερές.

Αναλυτικότερα, τα φωσφίδια πλούσια σε μέταλλα, έχουν φυσικές ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες των κοινών μεταλλικών ενώσεων, όπως τα καρβίδια, τα νιτρίδια, τα βορίδια, και τα πυριτίδια. Συμπερασματικά είναι πολύ καλοί αγωγοί της θερμότητας και της ηλεκτρικής ενέργειας, επιπλέον είναι σκληρές ενώσεις, ενώ παράλληλα έχουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα.

Αν και οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες του φωσφιδίων μοιάζουν με αυτές των καρβιδίων και των νιτρίδιων, διαφέρουν θεμελιωδώς στην κρυσταλλική δομή τους. Στα καρβίδια και τα νιτρίδια, τα άτομα άνθρακα και αζώτου διαμένουν στο ενδιάμεσο χώρο, μεταξύ των ατόμων του μετάλλου, ώστε να σχηματίσουν σχετικά απλά πλέγματα (κυβικά, εξαγωνικά κ.α.). Για τις ενώσεις αυτές, γεωμετρικές μελέτες προβλέπουν σταθερές δομές, όταν η αναλογία των μη μεταλλικών και μεταλλικών ατομικών ακτινών (r_x / r_m) είναι μεταξύ 0.41 και 0.59.

Ωστόσο, για τα φωσφίδια, η ατομική ακτίνα του φωσφόρου ($\sim 0.109 \text{ nm}$) είναι σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη του άνθρακα ($\sim 0.071 \text{ nm}$) ή του αζώτου (0.065 nm) και η αναλογία των ακτινών είναι πολύ μεγάλη για οκταεδρική διαμόρφωση γύρω από μη μεταλλικά άτομα. Για το λόγο αυτό, στα φωσφίδια (καθώς επίσης και στα βορίδια και τα πυριτίδια), το μη μεταλλικό άτομο βρίσκεται συνήθως στο κέντρο ενός τριγωνικού πρίσματος.

Μία σύνοψη των διαφορετικών κρυσταλλικών μορφών δίνεται στην παρακάτω εικόνα:



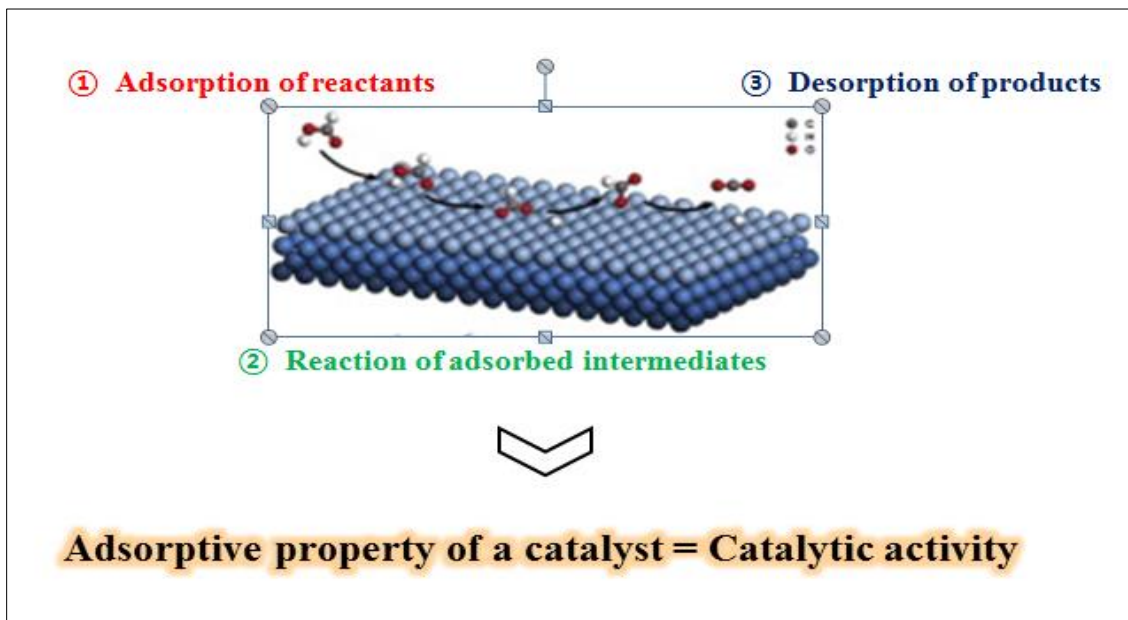
Εικόνα 2: κρυσταλλικές μορφές φωσφιδίων μετάλλων μετάβασης. (Kittel, 1971)

1.2.3 Καταλυτικές ιδιότητες φωσφιδίων μετάλλων

Ο όρος κατάλυση, επινοήθηκε το 1835 από τον Jöns Jakob Berzelius για να περιγράψει την επιτάχυνση μιας χημικής αντίδρασης μέσω μιας ουσίας, η οποία δεν καταναλώνεται από τη συνολική αντίδραση και η οποία ονομάζεται καταλύτης (Wikipedia). Στην ετερογενή κατάλυση ο καταλύτης είναι σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα. Για παράδειγμα, ο καταλύτης είναι σε στερεά φάση και τα αντιδρώντα σε υγρή. Από την άλλη, οι ομογενείς καταλύτες είναι στην ίδια φάση με τα αντιδρώντα.

Η κατάλυση είναι σημαντική για πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες. Ο ενεργειακός τομέας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ετερογενή κατάλυση. Όταν ένας καταλύτης σε στερεά φάση, χρησιμοποιείται για να επιταχύνει μια χημική αντίδραση, η συνολική αντίδραση, συνήθως, αποτελείται από μία σειρά στοιχειωδών βημάτων. Αυτά περιλαμβάνουν προσρόφηση των αντιδρώντων στη επιφάνεια του στερεού, διάχυση στην επιφάνεια, σπάσιμο

μερικών δεσμών των αντιδραστηρίων και δημιουργία καινούργιων, ώστε να δημιουργηθούν τα μόρια του προϊόντος και τελικά εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια.



Στοιχειώδη βήματα ετερογενούς κατάλυσης.

Άρα, η κατανόηση του δεσμού προσρόφησης είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση του τρόπου με τον οποίο οι επιφάνειες δρουν ως καταλύτες.

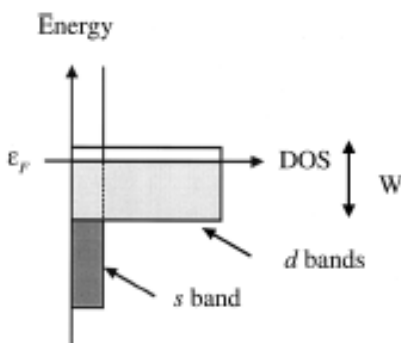
Οι πρώτες μελέτες στην καταλυτική συμπεριφορά των φωσφιδίων έλαβαν χώρα στις δεκαετίες του '70 και του '80, οι οποίες εξέτασαν τις ιδιότητες τους σε διαδικασία υδρογόνωσης. Οι πρώτες αναφορές της εφαρμογής των φωσφιδίων σε διαδικασία υδρογονοαπαζώτωσης (hydrodenitrogenation HDN) και σε ταυτόχρονες διαδικασίες υδρογονοαπαζώτωσης και υδρογονοαποθείωσης (hydrodesulfurization HDS) έχουν εμφανιστεί μόλις πρόσφατα. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει, ότι τα φωσφίδια του νικελίου Ni_2P έχουν εξαιρετική δραστηριότητα σε διαδικασίες υδρογόνωσης (W. Li, B. Dhandapani, S.T. Oyama, C. Lett. (1998))

Σε διαδικασία υδρογονοαπαζώτωσης διαπιστώθηκε ότι το Ni_2P έχει πολύ υψηλή δραστηριότητα για απονίτρωση κινολίνης, ενώ σε ταυτόχρονη υδρογονοαπαζώτωση και υδρογονοαποθείωση, βρέθηκε να έχει μέτρια δραστικότητα.

1.3 Πυκνότητα καταστάσεων (DOS) και επιφάνεια Fermi

Βασικό στάδιο της καταλυτικής διεργασίας είναι η προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη. Σε αυτό το στάδιο τα άτομα (ή μόρια) των αντιδρώντων σχηματίζουν χημικούς δεσμούς με τα άτομα της καταλυτικής επιφάνειας, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η ηλεκτρονική δομή του συστήματος προσροφημένη ουσία – καταλύτης. Όσο πιο ισχυρός είναι ο δεσμός τόσο μεγαλύτερη είναι και η δραστικότητα του καταλύτη.

Η δημιουργία χημικού δεσμού είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων σθένους των προσροφημένων ατόμων με τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων της επιφάνειας με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων ενεργειακών καταστάσεων. Στην περίπτωση των μετάλλων μεταπτώσεως, -όπως το νικέλιο στο Ni_2P -, τα τροχιακά σθένους που συνεισφέρουν στο σχηματισμό του δεσμού ανήκουν στις ζώνες s και d του μετάλλου. Όλα τα μέταλλα μετάπτωσης έχουν ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη s, η οποία κατά συνέπεια είναι «μισογεμάτη». Επιπλέον η ζώνη s έχει μεγάλο εύρος όπως φαίνεται και στο σχήμα 1. Αντίθετα, η ζώνη d είναι στενή εξαιτίας της μικρής επικάλυψης μεταξύ των εντοπισμένων d τροχιακών.



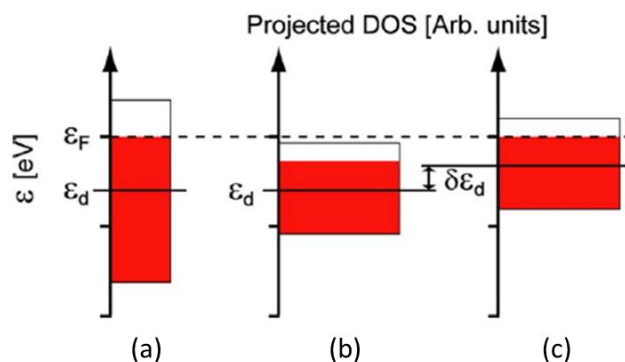
Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση της πυκνότητας καταστάσεων (DOS) ενός μετάλλου μετάβασης που δείχνει το μεγάλο εύρος της ζώνης s και το μικρότερο εύρος της ζώνης d (πλάτους W), στο επίπεδο Fermi. (Theoretical Surface Science and Catalysis—Calculations and Concepts B. HAMMER)

Η αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου του προσροφημένου ατόμου με τα ηλεκτρόνια σθένους των μετάλλων μεταπτώσεως εξαρτάται από το χαρακτήρα (s- ή d-) των τροχιακών με τα οποία αλληλοεπιδρά. Συγκεκριμένα, η αλληλεπίδραση με τα s ηλεκτρόνια του μετάλλου προκαλεί διαπλάτυνση της ενεργειακής στάθμης του προσροφημένου ατόμου, ενώ η αλληλεπίδραση με τα d-τροχιακά οδηγεί στο σχηματισμό δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών.

Η θεωρητική περιγραφή της μεταβολής της ηλεκτρονικής δομής αντιδρώντων – καταλυτικής επιφάνειας κατά τη δημιουργία του χημικού δεσμού βασίζεται στο μοντέλο της d-ζώνης (d-band model). Σύμφωνα με αυτό, η συνεισφορά στην ενέργεια χημικού δεσμού από τα s-τροχιακά λαμβάνεται κατά προσέγγιση η ίδια για όλα τα μέταλλα μετάπτωσης. Έτσι η ισχύς του δεσμού και κατά συνέπεια η καταλυτική ενεργότητα του μετάλλου, καθορίζεται κυρίως

από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων σθένους των αντιδρώντων με τα d-ηλεκτρόνια του μετάλλου και τη δημιουργία δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών.

Κεντρική παράμετρος στο θεωρητικό μοντέλο d-band είναι η τιμή ϵ_d της ενέργειας που αντιστοιχεί στο κέντρο βάρους της πυκνότητας καταστάσεων (DOS) των d-τροχιακών. Η τιμή ϵ_d σχετίζεται άμεσα με το εύρος της d-ζώνης. Δεδομένου ότι ο αριθμός κατάληψης των d-τροχιακών παραμένει σταθερός, όσο μειώνεται το εύρος της d-ζώνης τόσο το κέντρο βάρους της μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές ενέργειας ϵ_d και πλησιάζει το επίπεδο Fermi E_F όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 2 (και αντίστροφα όσο αυξάνεται το εύρος της τόσο η ζώνη μετατοπίζεται προς χαμηλότερες ενέργειες και η ϵ_d απομακρύνεται από την E_F). Από την άλλη μεριά, όσο πλησιέστερα στο επίπεδο Fermi βρίσκεται η ϵ_d τόσο περισσότερα είναι τα αντιδεσμικά τροχιακά που ωθούνται πάνω από το επίπεδο Fermi και κατά συνέπεια είναι κενά. Αντίστοιχα τα δεσμικά τροχιακά κάτω από το επίπεδο Fermi καταλαμβάνονται πλήρως από ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να ισχυροποιείται ο χημικός δεσμός. Επομένως, στα πλαίσια της θεωρίας d-band model η ενέργεια ϵ_d είναι μέτρο της καταλυτικής δραστηριότητας: όσο η τιμή της ϵ_d αυξάνεται και πλησιάζει την ενέργεια Fermi E_F , τόσο αυξάνεται και η καταλυτική δραστηριότητα της μεταλλικής επιφάνειας.



Σχήμα 2. (α) Αρχική κατάσταση d-ζώνης, (β) Μείωση εύρους («στένεμα») d-ζώνης, (γ) Μετατόπιση d-ζώνης ώστε να διατηρηθεί σταθερός ο βαθμός κατάληψής της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2. ΠΥΡΗΝΙΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ (NMR)

2.1 Θεωρία

Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) είναι μία από τις πολλές εκδηλώσεις του φαινομένου που σχετίζεται με την επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Άλλα περισσότερο γνωστά παραδείγματα αυτού του τύπου της επίδρασης περιλαμβάνουν την απορρόφηση των ακτίνων-Χ από τον μόλυβδο, τα ορατά φάσματα εκπομπής και απορρόφησης των ατόμων, την θέρμανση των τροφών με μικροκύματα και την επαγωγική θέρμανση των μετάλλων με ραδιοφωνικά κύματα (RF). Αυτό που διακρίνει τα παραπάνω παραδείγματα είναι κυρίως η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Οι ακτίνες-Χ έχουν μία τυπική συχνότητα της τάξης των 10^{18} Hz, ενώ το πορτοκαλί φως της λυχνίας νατρίου αντιστοιχεί περίπου σε 5×10^{14} Hz. Οι φούρνοι μικροκυμάτων λειτουργούν σε συχνότητες της τάξης των 10^9 Hz και στην επαγωγική θέρμανση χρησιμοποιούνται ραδιοφωνικές συχνότητες της τάξης των 10^6 Hz.

Οι πειραματικές τεχνικές εκπομπής και λήψης της ακτινοβολίας σε κάθε μία από αυτές τις περιπτώσεις είναι φυσικά διαφορετικές. Αλλά υπάρχουν ομοιότητες στην θεωρητική περιγραφή των διαδικασιών που επιτελούνται. Η πλέον σωστή περιγραφή είναι αυτή της κβαντικής μηχανικής. Με την κβαντομηχανική θεωρία αυτά τα φαινόμενα εξηγούνται χρησιμοποιώντας τις μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών. Η συχνότητα της ακτινοβολίας ν , σχετίζεται με την ενεργειακή διαφορά των σταθμών ΔE σύμφωνα με την σχέση του Einstein

$$\Delta E = h \nu \quad (1)$$

όπου h είναι η σταθερά του Plank.

Στον Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό τα ενεργειακά επίπεδα σχετίζονται με τους διαφορετικούς προσανατολισμούς της πυρηνικής μαγνητικής ροπής του ατόμου σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Οι αποστάσεις μεταξύ των σταθμών αντιστοιχούν στην ραδιοφωνική περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Κατά συνέπεια, είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν μεταβάσεις μεταξύ των σταθμών με την επίδραση ενός εξωτερικού εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου ραδιοφωνικών συχνοτήτων (RF). Στην πράξη, όπως θα δούμε, σε ένα πείραμα NMR το υλικό που εξετάζεται τοποθετείται εντός ενός ομοιογενούς στατικού μαγνητικού πεδίου. Με την χρήση ενός πομπού ραδιοσυχνοτήτων εκπέμπονται ηλεκτρομαγνητικά κύματα ορισμένης διάρκειας (παλμικά) και έτσι

δημιουργείται μαγνητικό πεδίο RF κάθετο προς το εξωτερικό στατικό πεδίο. Όταν η εκπεμπόμενη συχνότητα από τον πομπό είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά των πυρηνικών σταθμών λαμβάνει χώρα απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας λόγω των μεταβάσεων μεταξύ των ενεργειακών σταθμών.

2.1.1 Πυρήνες εντός μαγνητικού πεδίου

Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός βασίζεται στο γεγονός ότι τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα έχουν ένα τουλάχιστον ισότοπο που στην βασική του κατάσταση έχει μία **γωνιακή στροφορμή spin του πυρήνα** (spin angular momentum) \hbar διάφορη του μηδενός και μία **διπολική μαγνητική ροπή** $\mu = \gamma \hbar I$ στην ίδια διεύθυνση. Το I είναι ένας ακέραιος ή ημιακέραιος αριθμός.

Η σταθερά γ καλείται γυρομαγνητικός λόγος και είναι χαρακτηριστική για κάθε πυρήνα. Για τον πυρήνα του υδρογόνου, ^1H , $\gamma = 42.58 \text{ MHz/Tesla}$.

Βασικό πρόβλημα στον πυρηνικό μαγνητισμό είναι η περιγραφή της συμπεριφοράς ενός ελεύθερου σπιν εντός ενός ομοιογενούς μαγνητικού πεδίου. Ένα ελεύθερο σπιν είναι ένα σύστημα με μία γωνιακή στροφορμή \hbar και μία μαγνητική ροπή $\mathbf{M} = \gamma \hbar \mathbf{I}$.

Η ενέργεια που αποκτά μία μαγνητική ροπή \mathbf{M} όταν ευρεθεί μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο \mathbf{H}_0 περιγράφεται από την χαμιλτονιανή Zeeman:

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (2)$$

Για ένα μαγνητικό πεδίο \mathbf{H}_0 στην διεύθυνση του z-άξονα η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$H_Z = -\gamma \hbar H_0 I_Z \quad (3)$$

Οι ιδιοτιμές αυτής της χαμιλτονιανής είναι απλές και είναι πολλαπλάσια ($\gamma \hbar H_0$) των ιδιοτημών του I_Z .

Κατ' αυτόν τον τρόπο, οι επιτρεπτές ενεργειακές στάθμες είναι:

$$E_m = -\frac{\gamma H_0 \hbar m}{2\pi} = -\frac{\hbar \omega_0 m}{2\pi} = -\hbar \omega_0 m, (m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I) \quad (4)$$

Οι ενεργειακές στάθμες παρουσιάζονται παρακάτω για την περίπτωση $I = 3/2$ όπως π.χ. για τους πυρήνες του Na ή του Cu. Τα ενεργειακά επίπεδα ισαπέχουν με την μεταξύ τους απόσταση να είναι $\gamma \hbar H_0$.



Εικόνα 3. Ενεργειακά επίπεδα για $l = 3/2$.

Για την ανίχνευση της παρουσίας ενός τέτοιου συνόλου ενεργειακών επιπέδων χρειάζεται η εφαρμογή μίας κάποιας μορφής φασματικής απορρόφησης. Αυτό που χρειάζεται είναι μια αλληλεπίδραση που μπορεί να προκαλέσει μεταβάσεις μεταξύ των παραπάνω επιπέδων. Για να ικανοποιηθεί η διατήρηση της ενέργειας, η αλληλεπίδραση πρέπει να εξαρτάται από το χρόνο και να έχει τέτοια γωνιακή συχνότητα ω ώστε

$$\hbar \omega = \Delta E \quad (5)$$

όπου ΔE είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ της αρχικής και της τελικής ενεργειακής στάθμης Zeeman.

Αυτό επιτυγχάνεται με την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου H_x με κατεύθυνση στο επίπεδο xy (όπως έχουμε αναφέρει, κατά μήκος του άξονα z ασκείται το στατικό πεδίο H_0) και με γωνιακή συχνότητα ω .

Οπότε η διαταραχή στην αρχική χαμιλτονιανή θα δίνεται από την σχέση:

$$\mathcal{H}_{\text{pert}} = -\gamma \hbar H_x I_x \cos(\omega t) \quad (6)$$

Οι επιτρεπόμενες μεταβάσεις είναι μεταξύ γειτονικών ενεργειακά επιπέδων, δίνοντας

$$\hbar \omega = \Delta E = \gamma \hbar H_0 \quad (7)$$

ή

$$\omega = \gamma H_0 \quad (8)$$

Αυτή η κίνηση είναι γνωστή σαν μετάπτωση Larmor και η συχνότητα $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ είναι γνωστή σαν συχνότητα Larmor. Παρατηρούμε ότι η συχνότητα Larmor είναι ανάλογη του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Άρα σε ένα ορισμένο μαγνητικό πεδίο, η συχνότητα μετάπτωσης είναι διαφορετική για κάθε ένα ξεχωριστό πυρήνα γιατί κάθε πυρήνας έχει ένα μοναδικά καθορισμένο γ .

Αξίζει να σημειωθεί ότι η σταθερά του Planck έχει εξαφανιστεί από την εξίσωση συντονισμού. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι το αποτέλεσμα είναι στενά συνδεδεμένο με μια κλασική εικόνα, αυτής της γυροσκοπικής μετάπτωσης της μαγνητικής ροπής σε ένα εξωτερικό στατικό μαγνητικό πεδίο.

2.1.2 Χαμιλτονιανή του NMR

Η Χαμιλτονιανή εξίσωση που εξετάζεται με τη φασματοσκοπική τεχνική NMR, είναι με μία περίπλοκη εξίσωση και γράφεται ως άθροισμα πολλών όρων. Στο σύστημά μας, οι σημαντικότερες αλληλεπιδράσεις είναι:

H_Z – Αλληλεπιδράσεις Zeeman: Ο όρος Zeeman περιγράφει τη σύζευξη των απομονωμένων πυρηνικών σπιν με ένα στατικό μαγνητικό πεδίο H_0 . Αυτό το πεδίο προέρχεται από το εξωτερικό περιβάλλον, είναι δηλαδή χαρακτηριστικό του φασματόμετρου.

Συνεπώς:

$$H_Z = -\gamma\hbar H_0 I = -\gamma\omega_0 I \quad (9)$$

όπου ω_0 είναι η συχνότητα Larmor. Οι ιδιοτιμές του όρου H_Z γράφονται ως $E_m = -\hbar\omega_0 m$, δηλαδή υπάρχουν $2I+1$ διακριτές τιμές ενέργειας που απέχουν μεταξύ τους $\hbar\omega_0 = \hbar\gamma H_Z$.

H_d - Διπολικές Αλληλεπιδράσεις: Το μαγνητικό πεδίο μέσα στο οποίο βρίσκεται ένας πυρήνας, προέρχεται από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Αλλά περιέχει και συνιστώσες τοπικών μαγνητικών πεδίων που προέρχονται από τους γειτονικούς πυρήνες του δείγματος και οφείλονται στην μαγνητική ροπή τους. Η αλληλεπίδραση αυτή, μεταξύ των πυρήνων ονομάζεται διπολική αλληλεπίδραση και εκφράζεται από την χαμιλτονιανή διπόλου-διπόλου:

$$H_D = \gamma_1\gamma_2\hbar^2 \left\{ \frac{\vec{I}_1\vec{I}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{I}_1\cdot\vec{r})(\vec{I}_2\cdot\vec{r})}{r^5} \right\} \quad (10)$$

Όπου I_1 και γ_1 ο τελεστής σπιν και ο γυρομαγνητικός λόγος του ενός πυρήνα, I_2 και γ_2 του άλλου αντίστοιχα και r η μεταξύ τους απόσταση.

H_{hf} – Υπέρλεπτες Αλληλεπιδράσεις και Knight Shift (μετατόπιση Knight):

Στα υλικά με μεταλλικό χαρακτήρα, μας ενδιαφέρουν κυρίως οι υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις. Η θέση του συντονισμού σε ένα μέταλλο έχει εξαιρετική σημασία επειδή

καθορίζεται εν μέρει από την πυκνότητα των ηλεκτρονίων και τις κυματοσυναρτήσεις στο μέταλλο. Η θέση του συντονισμού ενός πυρήνα σε μαγνητικό πεδίο απουσία όλων των αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίου-πυρήνα και πυρήνα-πυρήνα, είναι μια θεμελιώδης ιδιότητα του ατομικού πυρήνα. Είναι η παρουσία αλληλεπιδράσεων με άλλους πυρήνες και ηλεκτρόνια που έχει ως αποτέλεσμα την πειραματικά παρατηρούμενη θέση και η οποία επιφέρει την αλλαγή του συντονισμού από μια απειροελάχιστη ευρεία "αιχμή" ως συνάρτηση της συχνότητας, στην ενδιαφέρουσα δομή συντονισμού που παρατηρείται στην πραγματικότητα.

Οι υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις προέρχονται από την αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονίου, με την μαγνητική ροπή του πυρήνα.

Έστω ένας πυρήνας με πυρηνικό σπιν I και ηλεκτρονικό σπιν S που συνδέονται με αυτόν με σταθερά υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης A . Τότε η χαμιλτονιανή της υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης δίνεται από τον τύπο:

$$H_{hf} = A I S \quad (11)$$

Πιο συγκεκριμένα, η χαμιλτονιανή της υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\mathcal{H} = \gamma_n \hbar I \mu_B \left\{ \frac{8\pi}{3} S(r) \delta(r) - \left[\frac{S}{r^3} - \frac{3r(S \cdot r)}{r^5} \right] - \frac{l}{r^3} \right\} \quad (12)$$

Όπου γ_n είναι ο γυρομαγνητικός λόγος του πυρήνα, I είναι το πυρηνικό σπιν, μ_B είναι η μαγνητόνη του Bohr, S είναι το σπιν του ηλεκτρονίου, l είναι η τροχιακή ροπή του ηλεκτρονίου και r το διάνυσμα της ακτίνας του ηλεκτρονίου.

Ο πρώτος όρος στη σχέση περιγράφει την αλληλεπίδραση επαφής Fermi του πυρηνικού σπιν με τις s-κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Σε πολλές περιπτώσεις (π.χ. απλά μέταλλα) ο όρος επαφής Fermi είναι η κύρια συνεισφορά στη μετατόπιση της συχνότητας συντονισμού και ονομάζεται Knight Shift. Ειδικότερα, η συνεισφορά $\mathcal{K}_{Fermi\ contact}$ της αλληλεπίδραση επαφής Fermi στη μετατόπιση συντονισμού μπορεί να γραφτεί στη μορφή:

$$\mathcal{K}_{Fermi\ contact} = \frac{8\pi}{3} \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F} \chi_p = \langle \alpha \rangle \chi_p \quad (13)$$

όπου $|u_k(0)|$ δηλώνει το μέτρο της ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης στη θέση του πυρήνα, το σύμβολο $\langle \rangle_{E_F}$ δηλώνει μέσο όρο υπολογισμένο στην επιφάνεια Fermi, $\langle \alpha \rangle$ είναι η σταθερά υπέρλεπτης σύζευξης και είναι ανάλογη του υπέρλεπτου πεδίου H_{eff} :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{8\pi}{3} \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F} = \frac{1}{\mu_B} H_{eff} \quad (14)$$

και χ_p είναι η παραμαγνητική επιδεκτικότητα σπιν του Pauli.

Η συνεισφορά του όρου στη μετρούμενη μετατόπιση Knight είναι ιδιαίτερα σημαντική στα μέταλλα μεταπτώσεως.

Η παραμαγνητική επιδεκτικότητα των περισσότερων κανονικών μη σιδηρομαγνητικών μετάλλων είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας σε αντίθεση με την παραμαγνητική συνεισφορά τύπου Curie ($\sim 1/T$) που θα περίμενε κανείς. Ο Pauli έδειξε ότι η εφαρμογή της κατανομής Fermi-Dirac θα διόρθωνε την θεωρία όπως απαιτείται. Αποδεικνύεται [C. Kittel, Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Καταστάσεως, 5^η έκδοση, 1976] ότι η παραμαγνητική επιδεκτικότητα χ_p ενός αερίου ελεύθερων ηλεκτρονίων δίνεται από τη σχέση $\chi_p = \mu_B^2 N(E_F)$, όπου $N(E_F)$ είναι η πυκνότητα καταστάσεων η οποία εκφράζει τον αριθμό των τροχιακών σε κάθε μοναδιαία περιοχή ενέργειας. Θα πρέπει να τονιστεί ότι η παραπάνω σχέση της παραμαγνητικής επιδεκτικότητας ισχύει μόνο για ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία δεν υπόκεινται σε αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου.

Ο δεύτερος όρος της Χαμιλτονιανής στη σχέση περιγράφει τη διπολική αλληλεπίδραση του πυρηνικού με το ηλεκτρονικό σπιν. Η συνεισφορά αυτού του όρου είναι μη-μηδενική για πυρήνες σε κρυσταλλικές θέσεις με συμμετρία χαμηλότερη από κυβική και όταν υφίσταται σύζευξη σπιν-τροχιάς

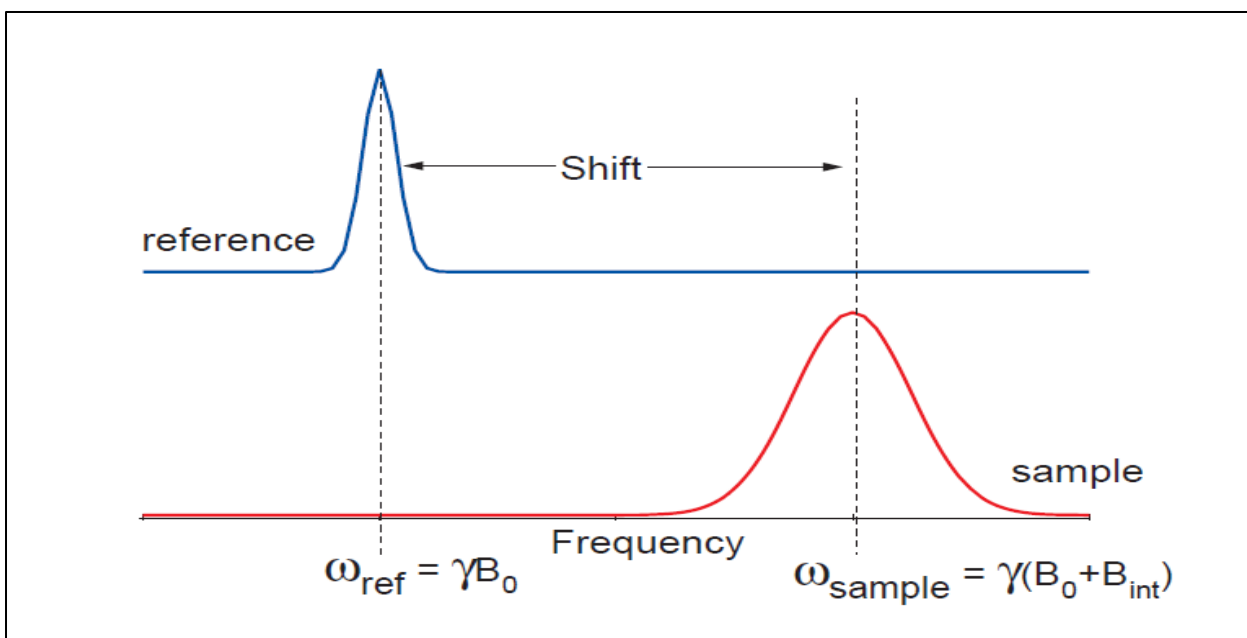
Ο τρίτος όρος περιγράφει την αλληλεπίδραση του πυρηνικού σπιν με την τροχιακή στροφορμή $\mathbf{I} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ που επάγει το εφαρμοζόμενο πεδίο στα κατειλημμένα τροχιακά των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Ο όρος μπορεί να γραφτεί σε μορφή αντίστοιχη με την έκφραση για τη συνεισφορά $\mathcal{K}_{Fermi\ contact}$:

$$\mathcal{K}_{orbital} = \langle b \rangle \chi_{orb} \quad (15)$$

όπου η σταθερά αναλογίας $\langle b \rangle$ είναι η σταθερά υπέρλεπτης τροχιακής σύζευξης σε αναλογία με τη σταθερά υπέρλεπτης σύζευξης $\langle a \rangle$.

Η επίδραση αυτού του όρου αναμένεται να είναι ιδιαίτερα σημαντική σε μέταλλα μεταπτώσεως με ημισυμπληρωμένη d-ζώνη.

Σε ένα πείραμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, η ύπαρξη υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης, συνήθως εκδηλώνεται με την μετατόπιση της κορυφής συντονισμού του φάσματος NMR σε ένα μέταλλο απ' ότι σ' ένα διαμαγνητικό στερεό. Η μετατόπιση αυτή αντιστοιχεί στο **Knight Shift**.



Εικόνα 4: Η μετατόπιση Knight K: η συχνότητα συντονισμού των μετατοπίσεων του δείγματος λόγω του εσωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Κατ' αρχάς μετρείται η συχνότητα συντονισμού ενός διαμαγνητικού υλικού που λαμβάνεται σαν δείγμα αναφοράς και κατόπιν μετρείται η μετατόπιση της συχνότητας συντονισμού του δείγματος που εξετάζεται σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Στα πειράματα ^{31}P που πραγματοποιήθηκαν σαν δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήσαμε το ορθοφωσφορικό οξύ H_3PO_4 .

Μία ακόμη αξιοσημείωτη μέτρηση στο πείραμα NMR είναι ο χρόνος εφησυχασμού T_1 σπιν-πλέγματος, όπου πρόκειται για τον χρόνο που χρειάζονται τα πυρηνικά σπιν για να επανέλθουν σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας μετά από μία διαταραχή αυτής της ισορροπίας από κάποιο εξωτερικό αίτιο.

Ο χρόνος T_1 στα μέταλλα τείνει να είναι αισθητά μικρότερος απ' ότι θα ήταν σε ένα διαμαγνητικό υλικό. Ο χρόνος εφησυχασμού T_1 σπιν-πλέγματος στα μέταλλα, προέρχεται, κυρίως, από την υπέρλεπτη αλληλεπίδραση μεταξύ του πυρήνα και των ηλεκτρονίων της s-στοιβάδας.

Η υπέρλεπτη αλληλεπίδραση διαμορφώνεται από την κίνηση των ηλεκτρονίων και των μεταβάσεων που προκαλούνται μεταξύ των ενεργειακών στοιβάδων παράγοντας εφησυχασμό.

Στην ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ ηλεκτρονίων και πυρήνα, μόνο τα ηλεκτρόνια κοντά στην ζώνη Fermi μπορούν να συμμετάσχουν, καθώς είναι, ενεργειακά, κοντά στις ελεύθερες καταστάσεις.

Ο υπολογισμός του T_1 για τα ηλεκτρόνια της s-στοιβάδας, πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Korringa (1950). Τόσο τα στατικά (η μετατόπιση Knight, K) όσο και τα δυναμικά (ο χρόνος εφησυχασμού, T_1) φαινόμενα στο πείραμα NMR των μετάλλων είναι αποτέλεσμα της παρουσίας των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας στα μέταλλα, συνήθως από την αλληλεπίδραση επαφής Fermi με τα πολωμένα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας.

Λόγω της κοινής τους προέλευσης (αν εξαιρέσουμε τα φαινόμενα ανταλλαγής και της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου), υπάρχει μία σχετικά απλή σχέση μεταξύ της μετατόπισης Knight και του χρόνου εφησυχασμού T_1 , η σχέση **Korringa**:

$$K_S^2 T_1 T = (\gamma_e / \gamma_n)^2 (\hbar / 4\pi k_B) = S \quad (16)$$

Όπου γ_e και γ_n οι γυρομαγνητικοί λόγοι του ηλεκτρονίου και του πυρήνα αντίστοιχα, k_B η σταθερά του Boltzmann.

2.2 Μέθοδοι Μετρήσεων

2.2.1 Κατανομή φασματικών συχνοτήτων

Στον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό τα ενεργειακά επίπεδα σχετίζονται με τους διαφορετικούς προσανατολισμούς της πυρηνικής μαγνητικής ροπής του ατόμου σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Κατά την διαδικασία του πειράματος, το δείγμα τοποθετείται μέσα σε ένα πηνίο και αυτό το πηνίο τοποθετείται κάθετα στις δυναμικές γραμμές ενός ισχυρού στατικού μαγνητικού πεδίου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να σπάσει ο εκφυλισμός των καταστάσεων λόγω του φαινομένου Zeeman. Αυτό δημιουργεί μία διαφορά ενέργειας, η οποία μπορεί να ερμηνευτεί με μία συχνότητα, η οποία είναι χαρακτηριστική του πυρήνα.

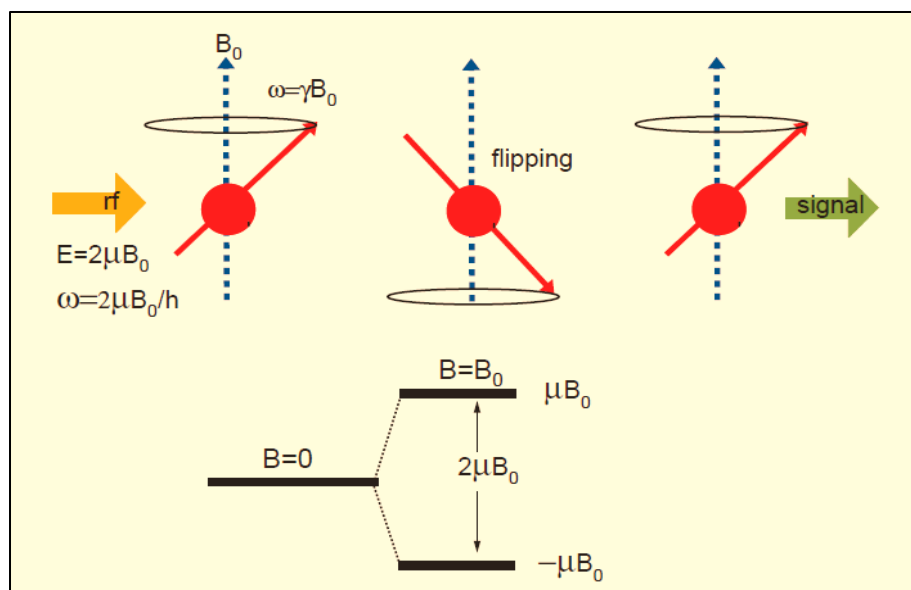
Με την εφαρμογή εναλλασσόμενου ρεύματος στα άκρα του πηνίου, δημιουργείται μαγνητικό πεδίο παράλληλο με τον άξονα του πηνίου, το οποίο και αυτό είναι εναλλασσόμενο με την ίδια συχνότητα του ρεύματος.

Όταν η συχνότητα του εναλλασσόμενου πεδίου είναι ίση με την συχνότητα Larmor του ως προς μελέτη υλικού, τότε έχουμε δημιουργείται το φαινόμενο του συντονισμού στο σύστημά μας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να απορροφάτε ενέργεια και να προκαλούνται μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων.

Στην τεχνική του παλμικού πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, το εναλλασσόμενο πεδίο εφαρμόζεται με την μορφή ενός διαμορφωμένου παλμού, ο οποίος αποτελείται από έναν τετραγωνικό παλμό διάρκειας τ ο οποίος εμπεριέχει την συχνότητα ενός ραδιοφωνικού κύματος και είναι της μορφής:

$$f(t) = A \cos(\omega_0 t), 0 \leq t \leq \tau \quad (17)$$

Με την εφαρμογή του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, το σύστημα των πυρήνων απομακρύνεται από την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Μετά το τέλος του παλμού, η εγκάρσια συνιστώσα της μαγνήτισης, θα αρχίσει να περιστρέφεται στο επίπεδο x-y, γύρω από το στατικό μαγνητικό πεδίο H_0 (του οποίου οι μαγνητικές γραμμές είναι παράλληλες με τον άξονα z) με συχνότητα Larmor, έως ότου επιστρέψει στην αρχική του θέση λόγω φαινομένων εφησυχασμού.

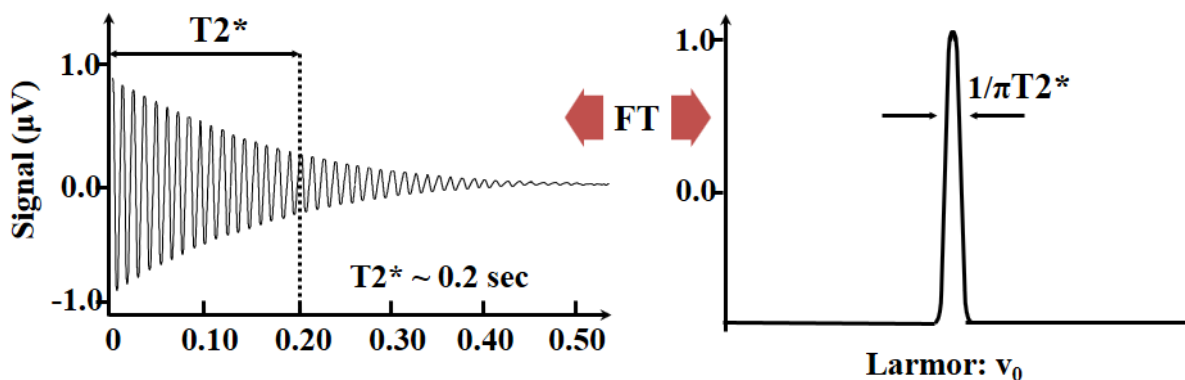


Εικόνα 5: Ο μηχανισμός NMR: η rf ακτινοβολία «προσπίπτει» πάνω στους πυρήνες και προκαλεί την αλλαγή του προσανατολισμού των μαγνητικών ροπών όταν η συχνότητα του συστήματος γίνει ίση ή περίπου ίση με την συχνότητα Larmor.

Αυτή η χρονικά μεταβαλλόμενη μαγνητική ροή μέσα στο πηνίο δημιουργεί εξ επαγωγής μια εναλλασσόμενη τάση στα άκρα του πηνίου, η οποία είναι και το σήμα NMR, από το οποίο ύστερα από μετασχηματισμούς Fourier

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \Rightarrow F(\omega) = B \frac{\sin \left[\frac{(\omega - \omega_0)\tau}{2} \right]}{(\omega - \omega_0)} \quad (18)$$

προκύπτει η κατανομή φασματικών συχνοτήτων.



Εικόνα 6: Το σήμα NMR και το φάσμα συχνοτήτων μετά τον μετασχηματισμό Fourier

2.2.2 Χρόνος εφesuχασμού T_1 σπιν-πλέγματος

Ο χρόνος T_1 είναι ο χρόνος που χρειάζονται τα πυρηνικά σπιν για να επανέλθουν σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ως προς τον άξονα Z όταν έχουν απομακρυνθεί από αυτήν με μία κατάλληλη εξωτερική διαταραχή. Αυτό μας δείχνει τις αλληλεπιδράσεις, των πυρήνων με το πλέγμα.

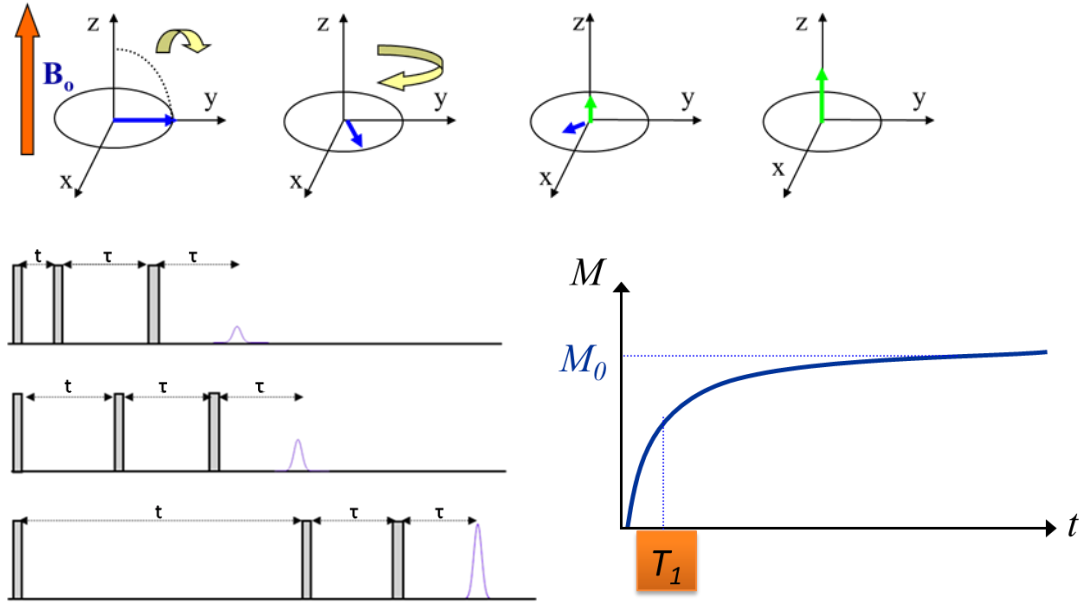
Προκειμένου να μετρηθεί πειραματικά η τιμή του χρόνου T_1 , το δείγμα τοποθετείται αρχικά στο στατικό μαγνητικό πεδίο B_0 και το σύστημα των πυρηνικών σπιν αφήνεται να έρθει σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και να αναπτύξει μαγνήτιση $M_0 = CB_0/T$ παράλληλα στη διεύθυνση του πεδίου B_0 .

Ακολούθως, εκτρέπεται από την κατάσταση ισορροπίας με την εφαρμογή ενός ή περισσότερων παλμών και στη συνέχεια παρακολουθείται η επαναφορά του συστήματος στην ισορροπία μέσω της επαναφοράς της μαγνήτισης στην αρχική της τιμή M_0 . Η μαγνήτιση διαχωρίζεται εν γένει σε δύο συνιστώσες: τη διαμήκη M_z που είναι παράλληλη στο εξωτερικό πεδίο B_0 και την εγκάρσια M_{tr} στο επίπεδο κάθετα στη διεύθυνση του B_0 . Έτσι η επαναφορά του συστήματος στην ισορροπία περιγράφεται μέσω της αποκατάστασης της τιμής ισορροπίας M_0 για τη διαμήκη συνιστώσα M_z και του μηδενισμού της εγκάρσιας συνιστώσας M_{tr} .

Σε ομοιογενή συστήματα η επαναφορά της μαγνήτισης M_z περιγράφεται συνήθως από μια εκθετική συνάρτηση της μορφής:

$$M_z(t) = M_0[1 - \exp(-t/T_1)] \quad (19)$$

όπου ο χαρακτηριστικός χρόνος T_1 καλείται χρόνος εφesuχασμού σπιν - πλέγματος (spin-lattice relaxation time).



Εικόνα 7: Η αρχή μέτρησης του χρόνου T_1 με την παλμοσειρά $[(\pi/2)x-t-(\pi/2)x-t-(\pi)y]$ (saturation recovery).

Στα πειράματα που διεξήχθησαν στα συστήματα Ni_2P , η μέτρηση του χρόνου T_1 έγινε με την τυπική παλμοσειρά $[(\pi/2)x-t-(\pi/2)x-t-(\pi)y]$. Η αρχή μέτρησης του χρόνου T_1 με τη συγκεκριμένη παλμοσειρά παριστάνεται διαγραμματικά στην εικόνα 7.

Όπως φαίνεται και στη σχηματική αναπαράσταση, ο πρώτος παλμός $\pi/2$ στρέφει τη μαγνήτιση M_0 στο επίπεδο xy κάθετα στη διεύθυνση του πεδίου B_0 . Στο χρονικό διάστημα t που ακολουθεί μέχρι την εφαρμογή του δεύτερου $\pi/2$ παλμού, η μαγνήτιση στρέφεται γύρω από τη διεύθυνση του B_0 στο επίπεδο xy . Ταυτόχρονα επιστρέφει στην αρχική της διεύθυνση παράλληλα στο B_0 αποβάλλοντας ενέργεια μέσω των αλληλεπιδράσεων εφησυχασμού σπιν-πλέγματος. Στο τέλος του χρόνου t η συνιστώσα M_z έχει τιμή που δίνεται από τη σχέση $M_z(t) = M_0[1 - \exp(-t/T_1)]$ και μετά την εφαρμογή και του δεύτερου $\pi/2$ παλμού στρέφεται εκ νέου στο επίπεδο xy . Τέλος, η εφαρμογή ενός π -παλμού τη χρονική στιγμή $(t+\tau)$ προκαλεί την εμφάνιση της ηχούς των σπιν τη χρονική στιγμή $(t+2\cdot\tau)$. Η μεταβολή του ύψους της ηχούς συναρτήσει του χρόνου t ακολουθεί την ίδια σχέση. Κατά συνέπεια, μεταβάλλοντας το χρόνο t και καταγράφοντας το αντίστοιχο ύψος της ηχούς λαμβάνεται η πειραματική καμπύλη αποκατάστασης της.

2.2.3 Χρόνος εφησυχασμού T_2 σπιν-σπιν

Όταν η ελάττωση της εγκάρσιας μαγνήτισης οφείλεται αποκλειστικά στους ενδογενείς μηχανισμούς αποδιέγερσης του πυρηνικού συστήματος, τότε ο ρυθμός πτώσης του πλάτους της χαρακτηρίζεται από την σταθερά χρόνου T_2 , που καλείται και χρόνος εφησυχασμού σπιν-σπιν.

Ο χρόνος εφησυχασμού T_2 χαρακτηρίζει την απόσβεση της εγκάρσιας συνιστώσας M_{tr} της μαγνήτισης. Σε ομοιογενή συστήματα η πτώση του σήματος M_{tr} είναι εκθετική και συνήθως στις πιο απλές περιπτώσεις περιγράφεται από τη σχέση:

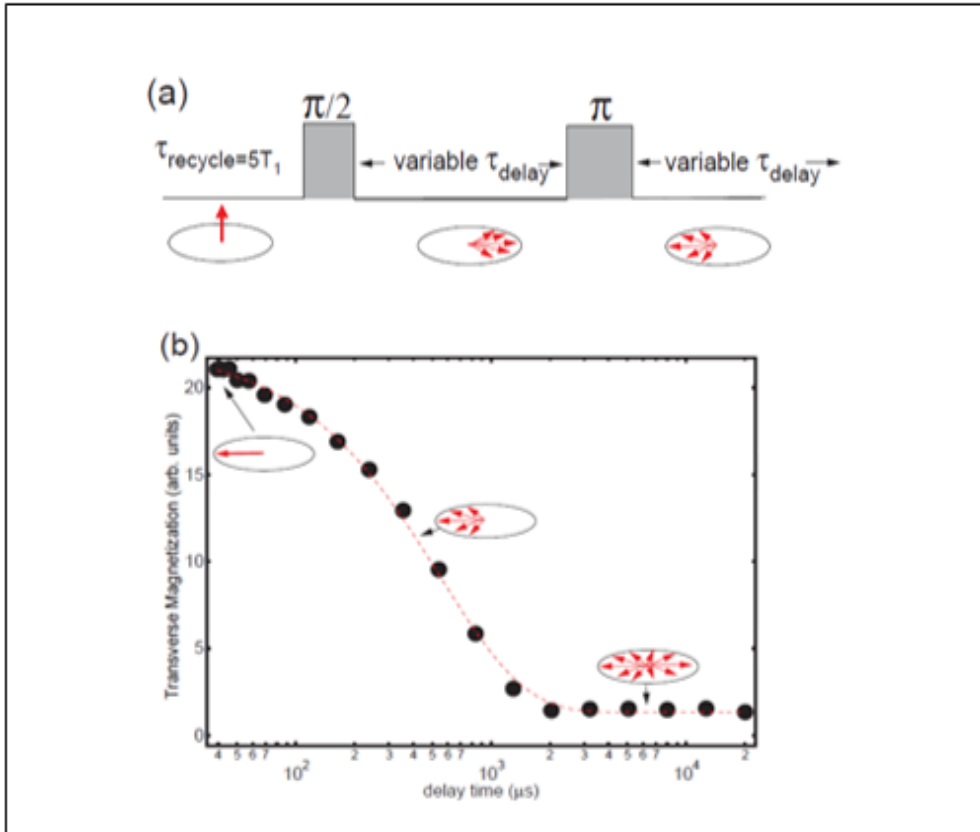
$$M_{tr}(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (20)$$

Στην περίπτωση αυτή η σταθερά T_2 είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος που χρειάζεται για να μειωθεί η M_{tr} στο 37% περίπου της αρχικής της τιμής M_0 .

Οι μετρήσεις του χρόνου T_2 έγιναν με την τυπική παλμοσειρά $[\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{ηχώ}]$:

Ο παλμός $\pi/2$ στρέφει τη μαγνήτιση M_0 στο επίπεδο xy κάθετα στη διεύθυνση του πεδίου B_0 . Στο χρονικό διάστημα τ που ακολουθεί, η μαγνήτιση στρέφεται γύρω από τη διεύθυνση του B_0 στο επίπεδο xy και η συμφωνία φάσης μεταξύ των επιμέρους πυρηνικών μαγνητικών ροπών καταστρέφεται (κυρίως λόγω ανομοιογένειας των τοπικών μαγνητικών πεδίων είτε μέσω αμοιβαίας διπολικής αλληλεπίδρασης μεταξύ ενός ζεύγους πυρηνικών σπιν). Ο π -παλμός που εφαρμόζεται τη χρονική στιγμή τ αναιρεί την καταστροφή της συμφωνίας φάσης που οφείλεται σε στατική ανομοιογένεια της συχνότητας συντονισμού και προκαλεί την εμφάνιση της ηχούς των σπιν τη χρονική στιγμή $t=2\cdot\tau$.

Για την μέτρηση του T_2 χρησιμοποιήθηκε η παλμοσειρά $\pi/2$ - τ - π . Αφού εφαρμόσουμε τον πρώτο παλμό $\pi/2$, στρέφοντας την μαγνήτιση στο επίπεδο x - y , μετά από λίγο έχουμε αποσυχρονισμό φάσης της μαγνήτισης. Για αυτό το λόγο, εφαρμόζουμε ένα δεύτερο παλμό π και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι μαγνητικές ροπές να περιστρέφουν κατά 180 μοίρες και τελικά να συγχρονιστούν μετά από χρόνο $2t$.



Εικόνα 8: Παλμοσειρά $\pi/2$ - τ - π για την μέτρηση του T_2 με την ηχώ των σπιν και η αντίστοιχη πειραματική καμπύλη.

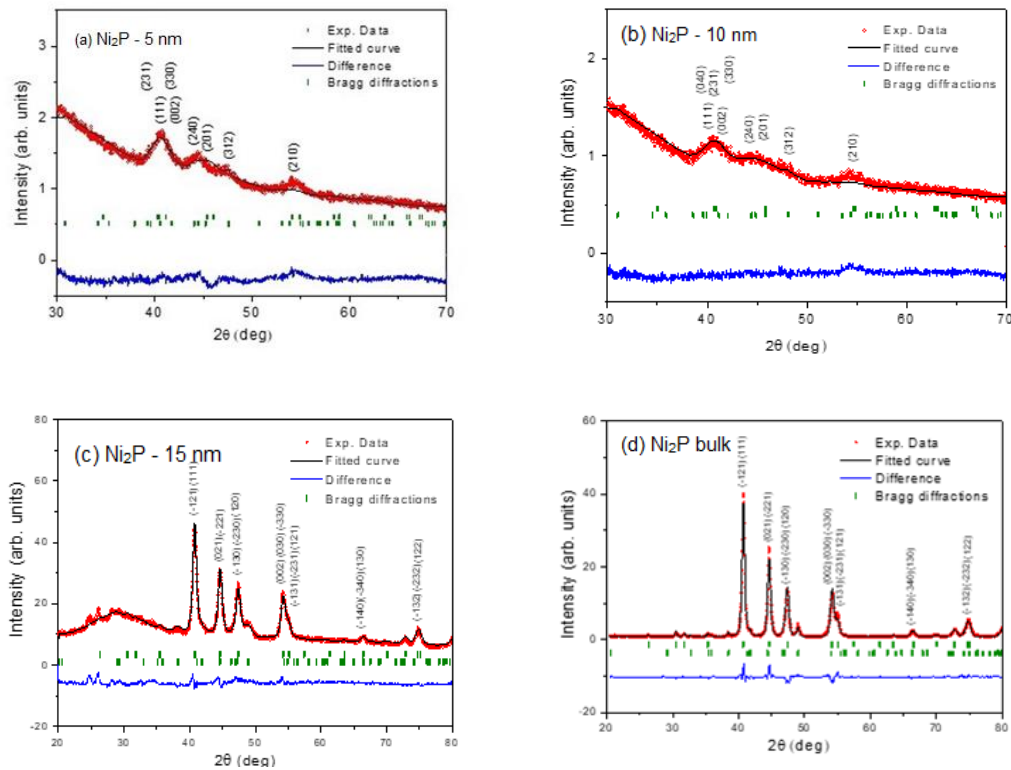
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Δομικός χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων με περίθλαση ακτινών Χ (XRD)

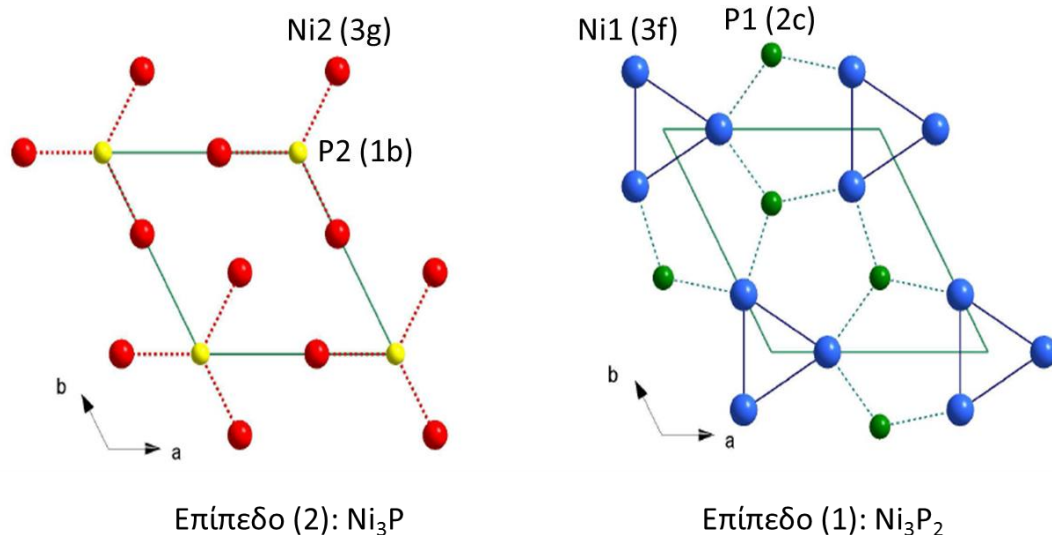
Τα δείγματα που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν μικροκρυσταλλικό (bulk) Ni_2P σε μορφή σκόνης, νανοσωματίδια Ni_2P (15 nm), Ni_2P (10 nm) και Ni_2P (5 nm). Προκειμένου να προσδιοριστεί η δομή τους, μελετήθηκαν καταρχήν με τη μέθοδο της περίθλασης ακτινών Χ. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου στο περιθλασίμετρο Siemens D500 του εργαστηρίου Κρυσταλλογραφίας και Υλικών Χημείας Ένταξης του INN, με ακτινοβολία Cu και μήκους κύματος $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$. Τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών Χ (διαγράμματα XRD) καταγράφηκαν σαρώνοντας εύρος γωνιών 2θ από 20° ως 100° με ρυθμό $0.5^\circ \text{ min}^{-1}$. Για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων XRD χρησιμοποιήθηκε το πακέτο λογισμικού Fullprof και εφαρμόστηκε η μέθοδος Rietveld, η οποία παρέχει τις ακριβείς τιμές των δομικών παραμέτρων.

Στις εικόνες 9(a), 9(b) και 9(c) παρουσιάζονται τα πειραματικά διαγράμματα XRD και οι αντίστοιχες προσομοιώσεις τους με τη μέθοδο Rietveld για δείγματα νανοσωματιδίων Ni_2P με μέση διάμετρο 5nm, 10nm και 15nm αντίστοιχα. Για λόγους σύγκρισης στην εικόνα 9(d) παρατίθεται και το αντίστοιχο διάγραμμα για το Ni_2P σε συμπαγή μορφή (bulk).



Εικόνα 9: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ του Ni_2P (α) νανοσωματίδια με μέση διάμετρο $\sim 5\text{nm}$. (β) νανοσωματίδια με μέση διάμετρο $\sim 10\text{nm}$. (γ) Ni_2P νανοσωματίδια με μέση διάμετρο $\sim 15\text{nm}$ και (δ) Ni_2P σε bulk μορφή. Οι κόκκινοι κύκλοι δίνουν τα πειραματικά σημεία, ενώ η συνεχής μαύρη γραμμή προκύπτει από την ανάλυση Rietveld. Σε κάθε σχήμα σημειώνονται και οι δείκτες Miller (hkl) για τις πιο ισχυρές ανακλάσεις. Οι δύο σειρές κατακόρυφων πράσινων γραμμών δείχνουν τις κρυσταλλογραφικές ανακλάσεις που αντιστοιχούν στην κύρια φάση Ni_2P (επάνω σειρά) και σε μια δευτερεύουσα φάση Ni_{12}P_5 .

Η ανάλυση Rietveld κατέδειξε ότι η κρυσταλλική δομή των δειγμάτων Ni_2P που εξετάστηκαν (bulk και νανοσωματίδια) είναι εξαγωνική (ομάδα συμμετρίας χώρου $P-62m$). Η δομή αυτή περιλαμβάνει δύο μη-ισοδύναμα ατομικά επίπεδα, με στοιχειομετρία Ni_3P_2 (επίπεδο (1)) και Ni_3P (επίπεδο (2)), ο ρόλος των οποίων είναι καθοριστικός για την καταλυτική ενεργότητα των νανοσωματιδίων Ni_2P . Η ατομική δομή των επιπέδων Ni_3P_2 και Ni_3P φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 10.



Εικόνα 10: Η δομή των ατομικών επιπέδων Ni_3P_2 (επίπεδο (1)) και Ni_3P (επίπεδο (2)). Τα άτομα Ni στις μη-ισοδύναμες πλεγματικές θέσεις των επιπέδων (1) και (2) συμβολίζονται αντίστοιχα με μπλε (1) και κόκκινα (2) σφαιρίδια και τα άτομα P με πράσινα (1), αντίστοιχα κίτρινα (2) σφαιρίδια.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη θεωρητική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων XRD παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

	κρυσταλλική συμμετρία	a [Å]	b [Å]	c [Å]
Μικροκρυσταλλικό Ni_2P (Bulk)	εξαγωνική / $P-62m$, #189	5.858(2)	5.858(2)	3.384(5)
νανοσωματίδια Ni_2P (15 nm)	εξαγωνική / $P-62m$, #189	5.853(2)	5.853(2)	3.374(5)
νανοσωματίδια Ni_{12}P_5 (10 nm)	τετραγωνική/ $I4/m$, #87	8.6447	8.6447	5.0702

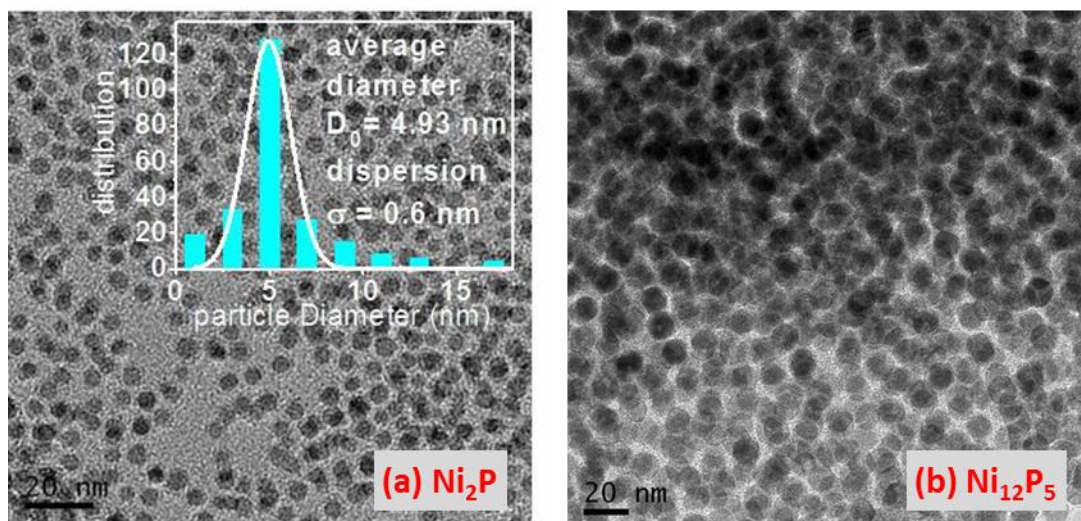
Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X είναι μια ιδιαίτερα αποτελεσματική τεχνική για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής υλικών σε συμπαγή (bulk) μορφή (εικόνα 9c). Στην περίπτωση όμως των νανοσωματιδίων με μέγεθος <5nm, η μέθοδος XRD δίνει ασαφή

αποτελέσματα και δεν κατορθώνει να προσδιορίσει με ακρίβεια τις δομικές παραμέτρους, όπως επιβεβαιώνεται και από τα πειραματικά αποτελέσματα.

3.2 Μελέτη των νανოსωματιδίων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Η μορφολογία των νανოსωματιδίων μελετήθηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy TEM). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Jeol 2011 του εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του INN, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Αντιπροσωπευτική εικόνα TEM από μια σειρά δειγμάτων νανοςωματιδίων Ni_2P φαίνεται στην εικόνα 11(a). Στο ένθετο του σχήματος δίνεται η κατανομή μεγέθους των νανοςωματιδίων. Όπως είναι εμφανές όλα τα νανοςωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα, ενώ η κατανομή ως προς το μέγεθος είναι στενή (διασπορά $\sigma=0.6\text{nm}$) με μέση τιμή 4.93nm . Η ανάλυση των εικόνων TEM έδειξε ότι και στα μικρότερου μεγέθους νανοςωματίδια ανιχνεύεται ένα μικρό ποσοστό της ίδιας κρυσταλλικής φάσης Ni_{12}P_5 που παρατηρήθηκε από τα διαγράμματα XRD τόσο στα «μεγάλου μεγέθους» νανοςωματίδια όπως και στη συμπαγή μορφή Ni_2P . Η αντίστοιχη εικόνα TEM για τα νανοςωματίδια Ni_{12}P_5 δίνεται στην εικόνα 11(b).



Εικόνα 11: (a) Εικόνα TEM νανοςωματιδίων Ni_2P . Στο ένθετο φαίνεται η κατανομή μεγέθους των νανοςωματιδίων. (b) Εικόνα TEM νανοςωματιδίων Ni_{12}P_5 .

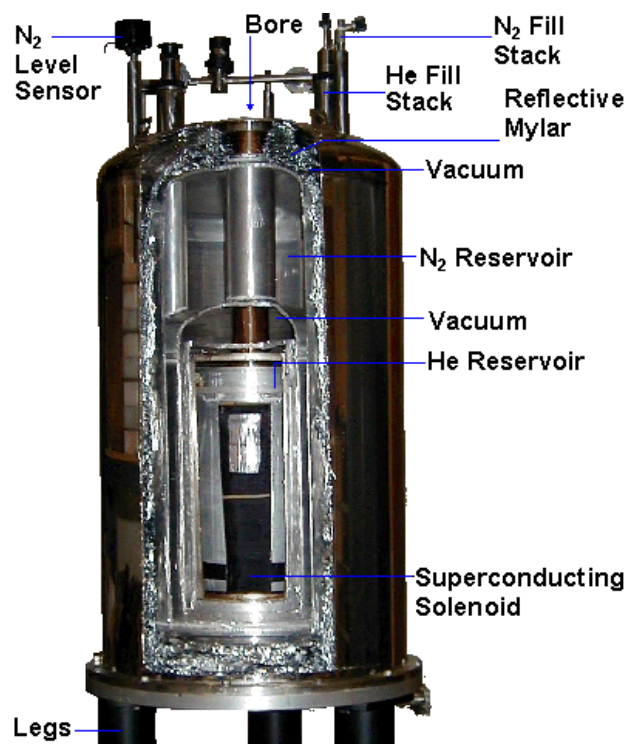
3.3 Μελέτη των νανοσωματιδίων με Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό (NMR)

3.3.1 Πειραματική διάταξη

Οι μετρήσεις Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) του πυρήνα ^{31}P πραγματοποιήθηκαν με ένα φασματόμετρο που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Οι μετρήσεις NMR σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο πραγματοποιήθηκαν στον υπεραγώγιμο μαγνήτη (Bruker Cryomagnet for NMR Spectroscopy) 9.4 Tesla, με συχνότητα συντονισμού του πυρήνα ^{31}P τα 160 MHz. Τα βασικά πλεονεκτήματα του πεδίου που παράγει ένας υπεραγώγιμος μαγνήτης είναι ότι: α) δεν εμφανίζει χρονικές διακυμάνσεις και β) έχει πολύ καλή ομοιογένεια στην περιοχή του δείγματος.



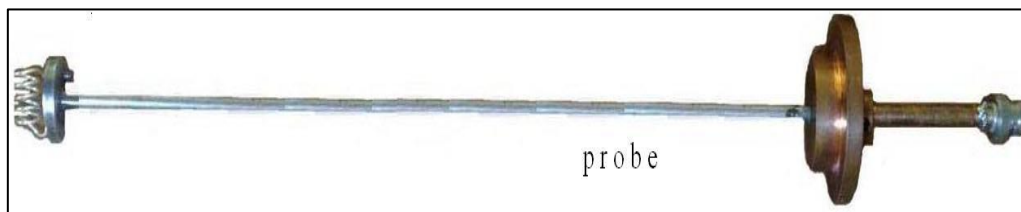
Εικόνα 12: Ο υπεραγώγιμος μαγνήτης 9.4 Tesla



Εικόνα 13: Το εσωτερικό του μαγνήτη

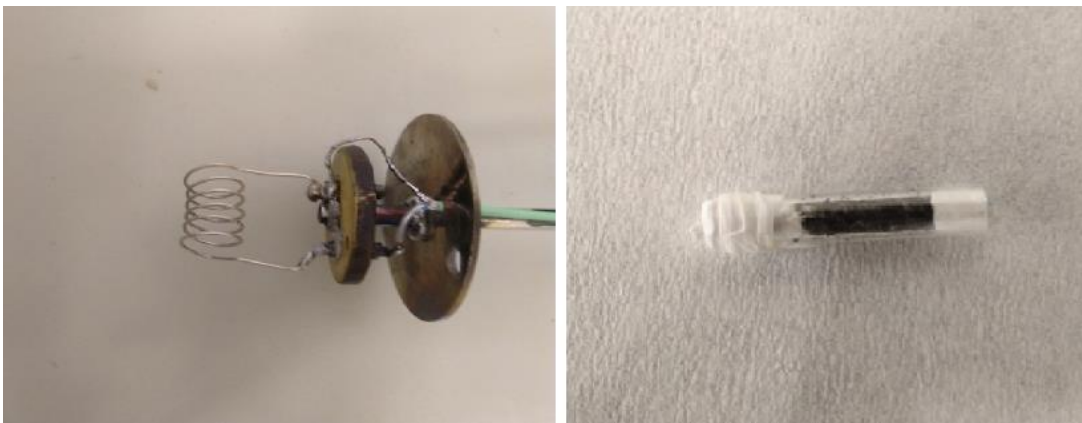
Ο υπεραγώγιμος μαγνήτης αποτελείται από ένα πηνίο κατασκευασμένο από υπεραγώγιμο σύρμα, που δημιουργεί το σταθερό εξωτερικό πεδίο. Κατά την λειτουργία του, οι σπείρες του μαγνήτη πρέπει να ψύχονται κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία υπεραγωγιμότητάς τους. Για αυτόν τον λόγο, ο μαγνήτης περικλείεται από μία δεξαμενή, στην οποία τοποθετείται υγρό ήλιο. Αυτή με την σειρά της περικλείεται από έναν θάλαμο κενού. Στην συνέχεια υπάρχει μία δεύτερη δεξαμενή, στην οποία τοποθετείται άζωτο και που και αυτή με την σειρά της περικλείεται από ένα θάλαμο κενού.

Μέσα στον υπεραγώγιμο μαγνήτη, τοποθετείται η probe (Εικόνα 14),



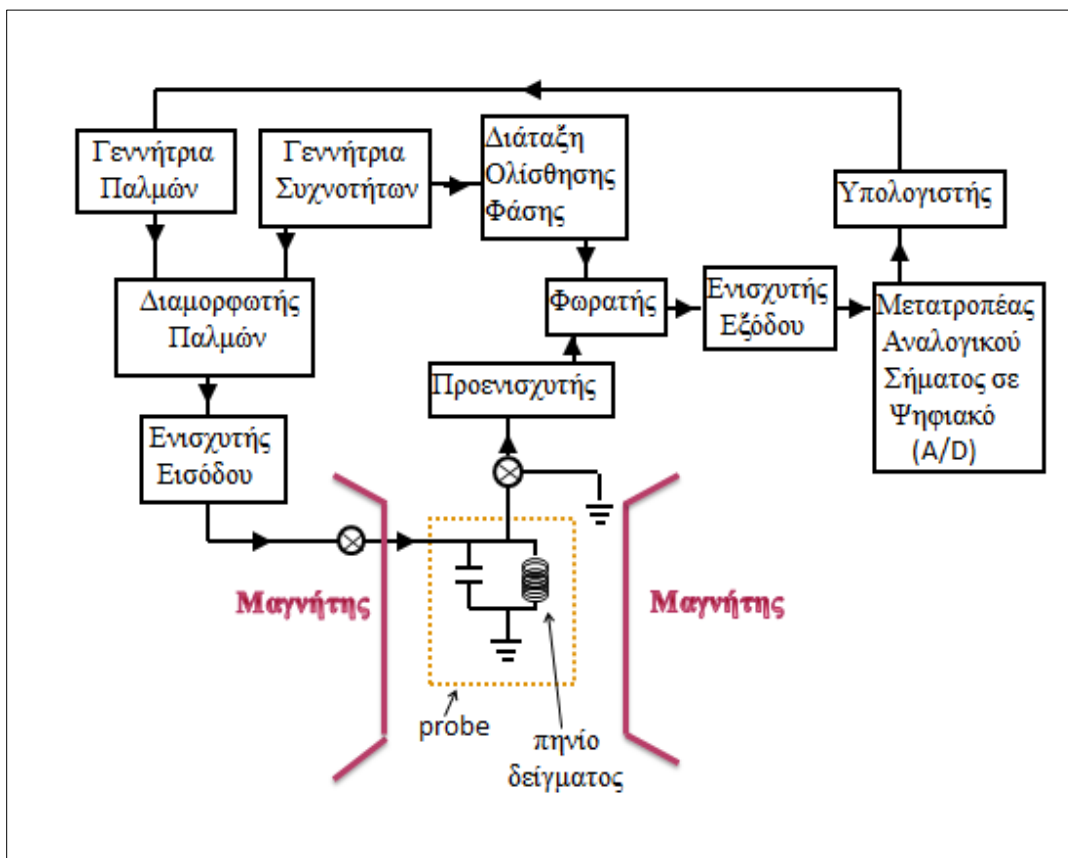
Εικόνα 14: Η probe

η οποία έχει το πηνίο που φέρει το δείγμα και ενσωματωμένους πυκνωτές μεταβλητής χωρητικότητας.



Εικόνα 15: Το πηνίο της probe (αριστερά). Το υπό μελέτη υλικό μέσα σε δειγματοφορέα quartz (δεξιά).

Το φασματόμετρο NMR αποτελείται από τις παρακάτω ηλεκτρονικές διατάξεις:



Εικόνα 16: Διάγραμμα φασματόμετρου NMR.

Αρχικά έχουμε την **γεννήτρια συχνοτήτων**, η οποία παράγει ένα αρμονικό σήμα χαμηλής τάσης με συχνότητα στην περιοχή των ραδιοφωνικών συχνοτήτων. Αυτή η συχνότητα, μπορεί να μεταβληθεί και χρησιμοποιείται ως η συχνότητα συντονισμού του πειράματος.

Το σήμα από την γεννήτρια οδηγείται σε δύο διαφορετικές μονάδες, το διαμορφωτή παλμών εναλλασσόμενης τάσης και τη διάταξη ολίσθησης φάσης.

Επιπλέον, έχουμε και την **γεννήτρια παλμών**, η οποία παράγει παλμούς κατάλληλης διάρκειας. Οι παλμοί και οι μεταξύ τους αποστάσεις, υπάρχει η δυνατότητα να μεταβληθούν. Οι παλμοί οδηγούνται και αυτοί στον διαμορφωτή παλμών και στη διάταξη καθυστέρησης φάσης.

Στον **διαμορφωτή παλμών** γίνεται η μίξη του αρμονικού σήματος της γεννήτριας συχνοτήτων με τον παλμό της γεννήτριας παλμών και δημιουργούνται τετραγωνικοί παλμοί, διαμορφωμένοι με τη συχνότητα του αρμονικού σήματος.

Στην συνέχεια οι διαμορφωμένοι παλμοί με πλάτος μερικά mV εισέρχονται στον **ενισχυτή εισόδου** και μετά την ενίσχυση, το πλάτος τους είναι της τάξης των kV. Το ενισχυμένο σήμα μεταφέρεται μέσω ενός συστήματος διοδίων στο **κύκλωμα συντονισμού** που αποτελείται από πυκνωτές μεταβλητής χωρητικότητας και από το πηνίο που φέρει το δείγμα. Οι τιμές της χωρητικότητας C και της αυτεπαγωγής L του πηνίου είναι επιλεγμένες έτσι ώστε η συχνότητα συντονισμού του κυκλώματος LC να είναι ίση με την συχνότητα συντονισμού του σήματος από την γεννήτρια συχνοτήτων.

Οι παλμοί δημιουργούν στο πηνίο εναλλασσόμενο πεδίο που διεγείρει τους πυρήνες. Μετά το τέλος του παλμού, η περιστρεφόμενη μαγνήτιση επάγει στο πηνίο μία εναλλασσόμενη τάση. Αυτή η τάση επειδή είναι πολύ μικρή (της τάξης των μV) για να περάσει από το σύστημα διοδίων, οδηγείται στον **προενισχυτή** όπου ενισχύεται μία πρώτη φορά.

Στην συνέχεια το σήμα οδηγείται στον **φωράτη** όπου αποδιαμορφώνεται από την συχνότητα συντονισμού και καταλήγει στον **ενισχυτή εξόδου** όπου ενισχύεται για δεύτερη φορά.

Επειδή το σήμα περιλαμβάνει και ανεπιθύμητες συχνότητες που προέρχονται από ηλεκτρονικούς θορύβους των οργάνων και από άλλες εξωτερικές πηγές, το σήμα διέρχεται από κατάλληλα **φίλτρα συχνοτήτων** που είναι ενσωματωμένα στον ενισχυτή εξόδου.

Τέλος, το **αναλογικό σήμα μετατρέπεται σε ψηφιακό** και καταλήγει στον **υπολογιστή** όπου πραγματοποιείται ο προγραμματισμός των μετρήσεων NMR και η τελική λήψη του ψηφιοποιημένου σήματος.

3.3.2 Μετρήσεις NMR

3.3.2.1 Νανοκαταλύτες Ni_2P χωρίς καταλυτικό υπόστρωμα.

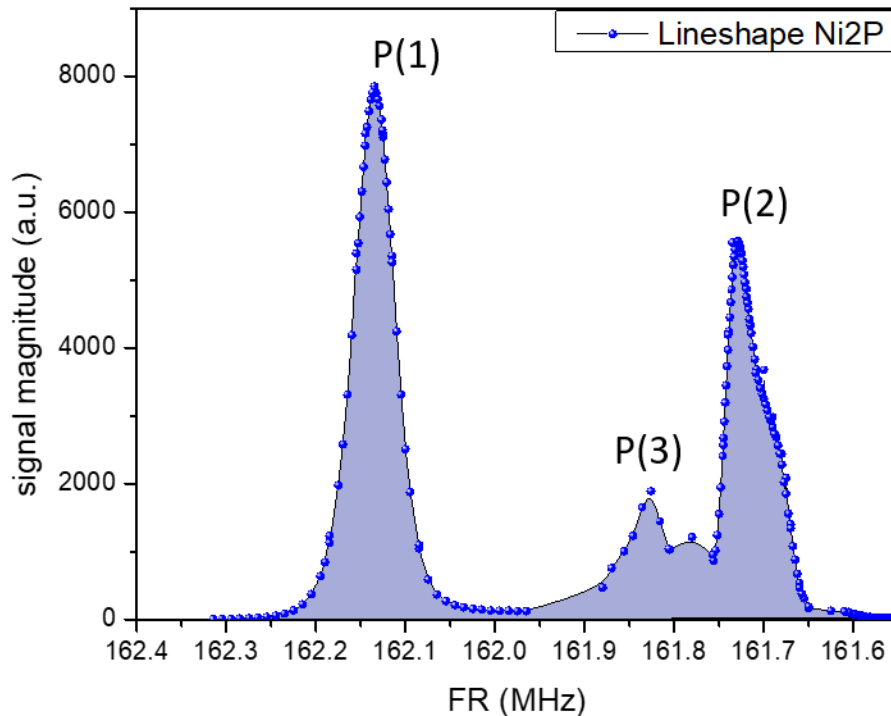
Μετρήσεις του φάσματος NMR και του χρόνου εφησυχασμού σπιν-πλέγματος T_1 του ^{31}P στο φωσφίδιο του νικελίου Ni_2P πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα νανοσωματιδίων μέσης διαμέτρου 10 nm και σε δείγμα μικροκρυσταλλικής σκόνης Ni_2P (bulk) για λόγους σύγκρισης. Όλες οι μετρήσεις NMR διεξήχθησαν στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο 9.4 Tesla. Τα προς μέτρηση υλικά τοποθετήθηκαν σε δειγματοφορείς από γυαλί χαλαζία (quartz) που έχει εξαιρετική θερμοκρασιακή αντοχή.

3.3.2.1.1 Μέτρηση Φασματικών γραμμών

Σε όλα τα δείγματα φωσφιδίων του Ni που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, η καταγραφή των φασματικών γραμμών έγινε με την τεχνική σημείου-σημείου της ηχούς των σπιν (point-point spin echo) η οποία εφαρμόζεται όταν το εύρος του φάσματος NMR είναι αρκετά μεγάλο (συνήθως μερικά MHz) και υπερβαίνει το εύρος που μπορεί να διεγείρει ο rf παλμός. Στην περίπτωση αυτή το φάσμα καταγράφεται τμηματικά μετακινώντας κάθε φορά την συχνότητα συντονισμού f_0 προκειμένου να σαρωθεί πλήρως η περιοχή συχνοτήτων του φάσματος. Όπως αναφέρθηκε, σε κάθε συχνότητα f_0 η καταγραφή του σήματος γίνεται με την τεχνική της ηχούς των σπιν, διατηρώντας την ίδια απόσταση τ μεταξύ των παλμών $\pi/2$ και π σε όλες τις συχνότητες f_0 .

Μικροκρυσταλλικό Ni₂P (bulk)

Το φάσμα NMR του πυρήνα ³¹P στο bulk-Ni₂P παρουσιάζεται στην Εικόνα 17 .



Εικόνα 17: Φάσμα ³¹P NMR εκπεφρασμένο σε MHz, για bulk Ni₂P σε θερμοκρασία δωματίου.

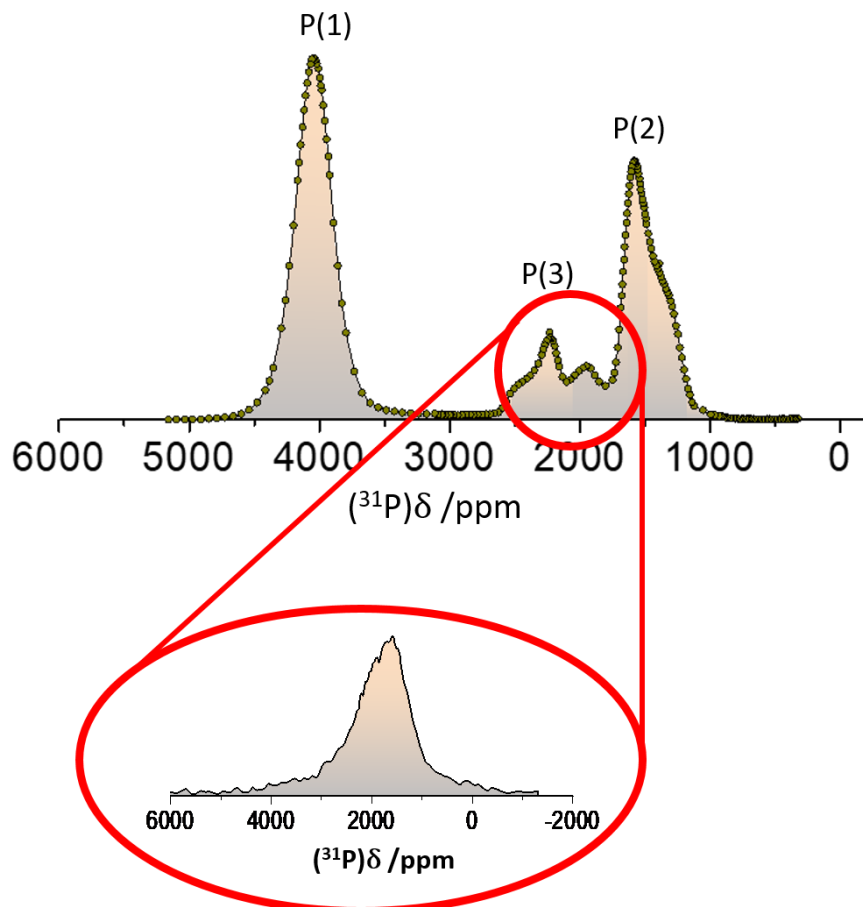
Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται τρεις χαρακτηριστικές κορυφές: Οι δύο κορυφές στις συχνότητες **161.729 MHz** και **162.135 MHz** που σημειώνονται αντίστοιχα ως P(2) και P(1) προέρχονται από τους πυρήνες ατόμων P στις δύο μη-ισοδύναμες πλεγματικές θέσεις των ατομικών επιπέδων Ni₃P (επίπεδο (2)) και Ni₃P₂ (επίπεδο (1)).

Οι συχνότητες των δύο αυτών κορυφών είναι σε πλήρη συμφωνία με αντίστοιχες αναφορές στη βιβλιογραφία (Bekaert E., 2008). Επιπλέον, η σχετική ένταση των δύο κορυφών υπολογίζεται από το φάσμα ίση με $I(P1)/I(P2) = 1.9$, σε πλήρη συμφωνία με την αναλογία 2:1 των δύο μη-ισοδύναμων ατόμων P(1):P(2) ανά μοναδιαία κυψελίδα.

Η τρίτη κορυφή P(3) στα **161.842 MHz** αντιστοιχεί σε άτομα P που ανήκουν στη δευτερεύουσα φάση Ni_{12}P_5 η οποία και ανιχνεύθηκε τόσο στα διαγράμματα XRD όσο και στις αντίστοιχες εικόνες TEM του bulk Ni_2P .

Στο παραπάνω διάγραμμα η μετατόπιση Knight είναι εκπεφρασμένη σε συχνότητα συντονισμού (MHz) η οποία όμως εξαρτάται από την ένταση του εφαρμοσμένου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, όπως έχουμε αναφέρει στο κεφ. 2. Για να είναι δυνατή η σύγκριση φασματικών γραμμών που έχουν ληφθεί σε διαφορετικά μαγνητικά πεδία χρησιμοποιείται μια αδιάστατη μετατόπιση δ η οποία μετρίεται σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) σε σχέση με την κορυφή συντονισμού μιας ένωσης αναφοράς f_{ref} . Είναι η διαφορά συχνότητας μεταξύ του δείγματος και της ένωσης αναφοράς σε Hz διαιρούμενη με τη συχνότητα λειτουργίας σε MHz.

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω μετατροπή το φάσμα ^{31}P NMR σαν συνάρτηση της μετατόπισης δ σε δείγμα bulk- Ni_2P για θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσιάζεται στην παρακάτω Εικόνα 18.



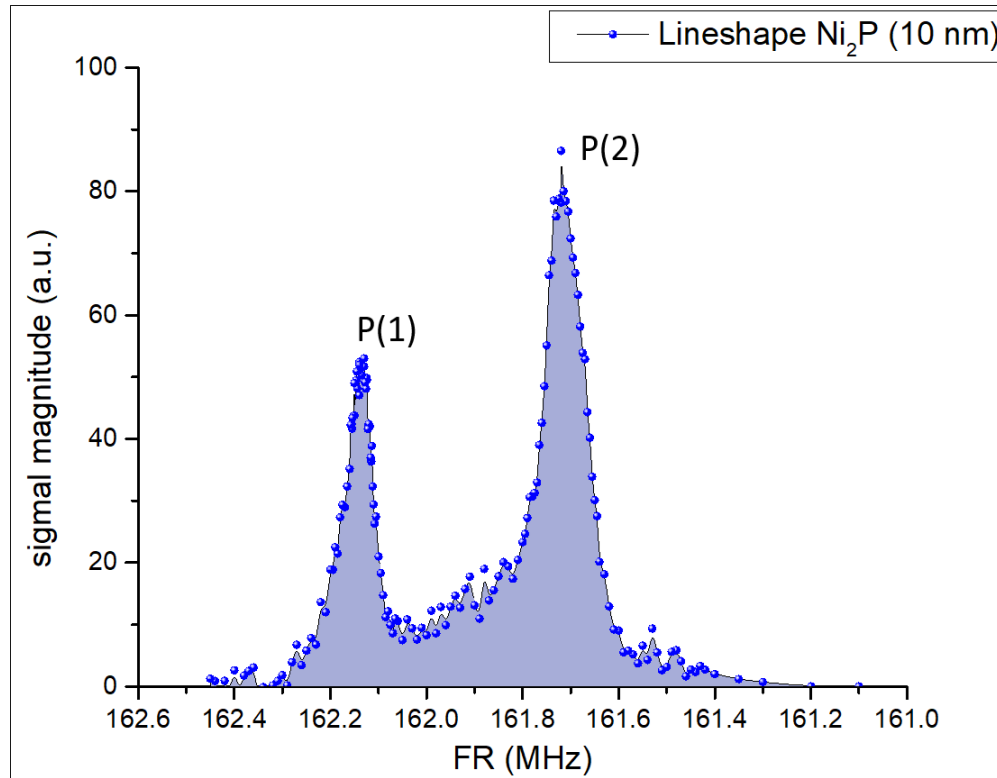
Εικόνα 18: Φάσμα ^{31}P NMR εκπεφρασμένο σε ppm, για bulk Ni_2P σε θερμοκρασία δωματίου.

Στην Εικόνα 18 σαν ένωση αναφοράς έχει χρησιμοποιηθεί το φωσφορικό οξύ H_3PO_4 ($f_{ref}=161.48$ MHz).

Στο ένθετο της εικόνας 18 απεικονίζεται το φάσμα ^{31}P NMR που καταγράψαμε σε δείγμα νανοσωματιδίων $Ni_{12}P_5$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα νανοσωματίδια παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο προκειμένου να επιβεβαιωθεί η προέλευση της παρατηρούμενης κορυφής P(3) στο φάσμα του bulk Ni_2P και είχαν μέγεθος 10nm. Η μετατόπιση που παρατηρείται στη συχνότητα συντονισμού των νανοσωματιδίων σε σχέση με τη συχνότητα της κορυφής P(3) στο φάσμα του bulk, μπορεί να συσχετιστεί με μεταβολή της πυκνότητας καταστάσεων στο επίπεδο Fermi για τα άτομα P στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωματιδίων, όπως θα δούμε στην επόμενη ενότητα.

Νανοσωματίδια Ni_2P (10 nm)

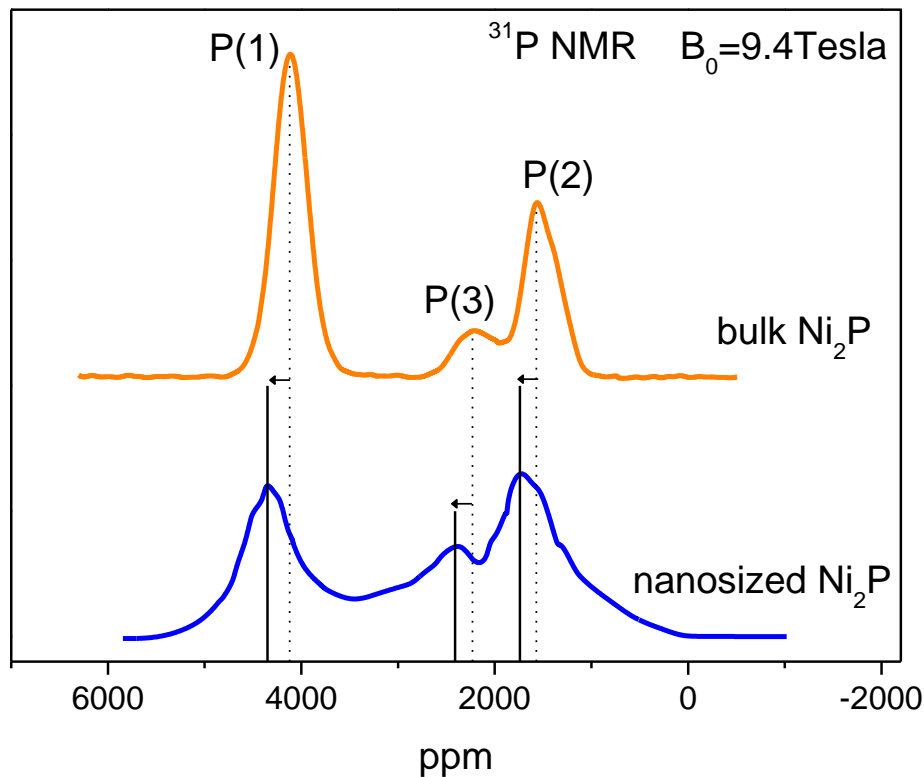
Στην εικόνα 19 παρουσιάζεται το φάσμα ^{31}P NMR που καταγράφηκε σε νανοσωματίδια Ni_2P με μέση διάμετρο 10 nm.



Εικόνα 19: Φάσμα ^{31}P NMR εκπεφρασμένο σε MHz, για νανοσωματίδια Ni_2P (10nm) σε θερμοκρασία δωματίου.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, οι κορυφές για το Ni_2P (10nm), βρίσκονται στα **161.720 MHz** και στα **162.135 MHz**.

Ιδιαίτερης σημασίας είναι η διαφοροποίηση του φάσματος ^{31}P NMR των νανοσωματιδίων (10nm) Ni_2P σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα στο bulk Ni_2P .



Εικόνα 20: Φάσματα ^{31}P NMR σε πεδίο 9.4 Tesla και σε θερμοκρασία 295K για νανοσωματίδια Ni_2P (10 nm) και Ni_2P σε συμπαγή μορφή (bulk). Σημειώνονται (βέλη) οι μετατοπίσεις των κορυφών στα νανοσωματίδια ως προς τις αντίστοιχες κορυφές στο bulk.

Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα (εικόνα 20), παρατηρούμε τα εξής:

- Στα νανοσωματίδια και οι τρεις κορυφές εμφανίζουν μια σχετική μετατόπιση ως προς τις αντίστοιχες στο bulk προς μεγαλύτερες συχνότητες. Σύμφωνα με τη σχετική θεωρία (§2.1.2) η μετατόπιση Knight μπορεί να θεωρηθεί σε πρώτη προσέγγιση ότι είναι ανάλογη της πυκνότητας καταστάσεων στην επιφάνεια Fermi $N(E_F)$. Κατά συνέπεια η αύξηση της μετατόπισης Knight στα νανοσωματίδια μπορεί να θεωρηθεί ότι υποδηλώνει αντίστοιχη αύξηση της πυκνότητας καταστάσεων $N(E_F)$ στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων.
- Στο bulk η ένταση της κορυφής P(1) είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με την ένταση της P(2) και μάλιστα ο λόγος $I(P1)/I(P2)$ των εντάσεων των δύο κορυφών βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με την αναλογία 2:1 των δύο μη-ισοδύναμων ατόμων P(1):P(2) ανά μοναδιαία κυψελίδα.

Στα νανοσωματίδια από την άλλη μεριά, παρατηρείται μια ευρεία κατανομή συχνοτήτων που εκτείνεται στην περιοχή μεταξύ των δύο κορυφών P(1) και P(2), ενώ η ένταση της κορυφής P(1) είναι μικρότερη από την ένταση της P(2). Με άλλα λόγια, στο φάσμα των

νανοσωματιδίων η ένταση του σήματος που αντιστοιχεί στην κορυφή P(1) έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερες συχνότητες.

Σύμφωνα με τη σχετική θεωρία που αναπτύχθηκε στην παράγραφο 2.1.2, το γεγονός αυτό μπορεί να συσχετιστεί με μεταβολή της ηλεκτρονικής δομής (πυκνότητα s-ηλεκτρονικών καταστάσεων στην επιφάνεια Fermi) των ατόμων P(1) που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωματιδίων και είναι πιθανό να υποδηλώνει αντίστοιχη μεταβολή στην αναλογία των δύο μη-ισοδύναμων ατόμων φωσφόρου P(1):P(2) ανά μοναδιαία κυψελίδα.

Συμπεράσματα:

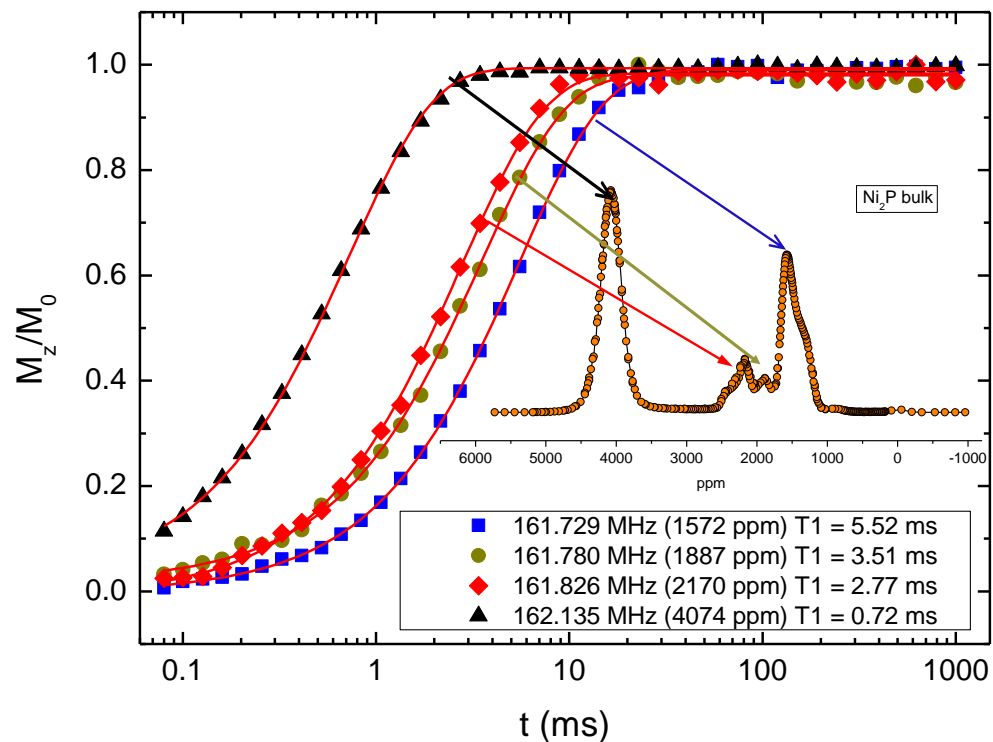
- Τόσο στο bulk Ni_2P όσο και στα νανοσωματίδια 10 nm παρατηρούνται τρεις κορυφές: οι δύο (P1 και P2) αντιστοιχούν στις 2 μη-ισοδύναμες πλεγματικές θέσεις του ατόμου του P στη μοναδιαία κυψελίδα, ενώ η τρίτη (P3) αντιστοιχεί σε άτομα P που ανήκουν στη δευτερεύουσα φάση Ni_{12}P_5 . Κατά συνέπεια η φασματοσκοπία NMR ανιχνεύει την παρουσία της δευτερεύουσας φάσης Ni_{12}P_5 τόσο στο bulk υλικό όσο και σε νανοσωματίδια.
- Στο bulk Ni_2P η σχετική ένταση των κορυφών P(1) και P(2) αντανakλά την αναλογία 2:1 των δύο μη-ισοδύναμων ατόμων φωσφόρου P(1):P(2) ανά μοναδιαία κυψελίδα.
- Οι φασματικές γραμμές έχουν μεγαλύτερο εύρος στα νανοσωματίδια σε σύγκριση με το bulk Ni_2P .
- Στα νανοσωματίδια και οι τρεις κορυφές εμφανίζουν μεγαλύτερη μετατόπιση Knight σε σύγκριση με το bulk Ni_2P . Το γεγονός αυτό αποτελεί πιθανή ένδειξη για αυξημένη πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων.
- Στα νανοσωματίδια η ένταση του σήματος που αντιστοιχεί στην κορυφή P(1) μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες ενώ και η σχετική ένταση των κορυφών P(1) και P(2) είναι αντίστροφη από την αντίστοιχη στο bulk Ni_2P . Δεδομένου ότι στο σήμα ^{31}P NMR των νανοσωματιδίων επικρατεί η συνεισφορά από τα άτομα P της εξωτερικής επιφάνειας, το γεγονός ότι με τη συρρίκνωση των διαστάσεων επηρεάζεται κυρίως η μετατόπιση Knight της κορυφής P(1) (που αντιστοιχεί στα άτομα P στο επίπεδο Ni_3P_2) μπορεί να θεωρηθεί ως ένδειξη ότι ευνοείται η μορφολογία των επιπέδων Ni_3P_2 στις εξωτερικές επιφάνειες των νανοσωματιδίων.

3.3.2.1.2 Μέτρηση του χρόνου εφesusχασμού σπιν-πλέγματος T_1

Μικροκρυσταλλικό Ni_2P (bulk)

Οι πειραματικές μετρήσεις του χρόνου εφesusχασμού T_1 στο μαγνητικό πεδίο 9.4 Tesla έγιναν με προσαρμογή του κυκλώματος συντονισμού στη συχνότητα Larmor σε κάθε κορυφή του φάσματος.

Στην εικόνα 21, συγκρίνονται οι πειραματικές καμπύλες αποκατάστασης σπιν-πλέγματος σε συγκεκριμένες συχνότητες της φασματικής γραμμής. Οι πειραματικές τιμές M_z/M_0 είναι κανονικοποιημένες ως προς τη μέγιστη τιμή του σήματος που καταγράφεται κατά μέσο όρο σε μεγάλους χρόνους t .

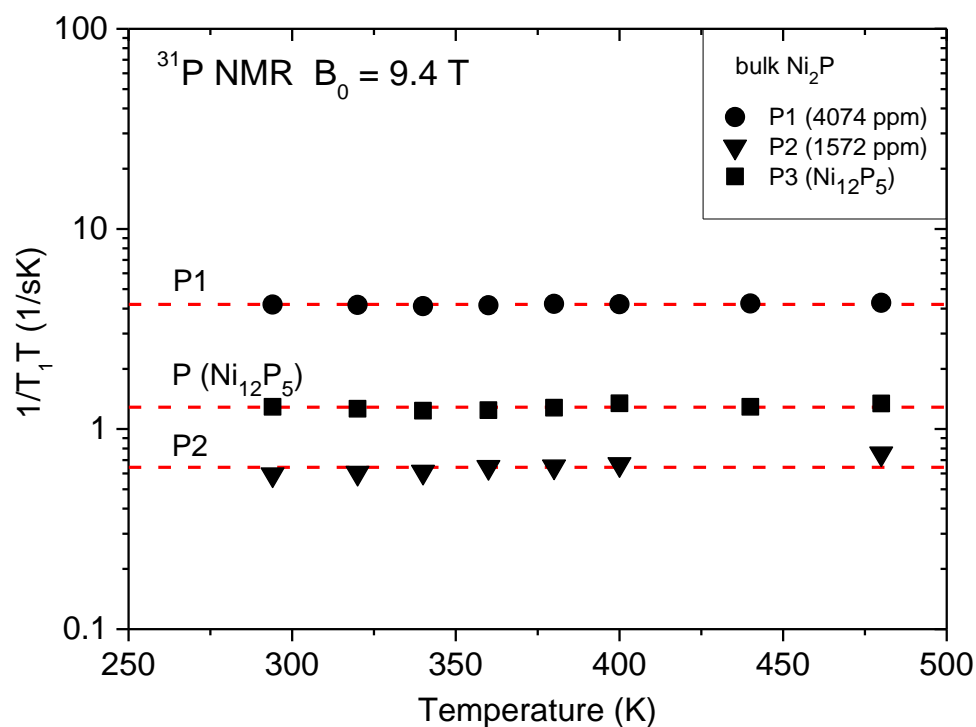


Εικόνα 21: Χρόνοι εφesusχασμού σπιν-πλέγματος T_1 για $\text{bulk Ni}_2\text{P}$ σε διαφορετικές συχνότητες κατά μήκος της φασματικής γραμμής. Οι γραμμές είναι προσομοιώσεις με απλή εκθετική συνάρτηση.

Όπως παρατηρούμε, ο χρόνος T_1 στον οποίο το ύψος του σήματος φτάνει στο 63% της τιμής M_0 είναι σημαντικά μικρότερος για την κορυφή P1 (4074ppm – 162.135 MHz) σε σχέση με τον αντίστοιχο χρόνο για τις υπόλοιπες κορυφές.

Ειδικότερα, παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η μετατόπιση Knight, τόσο μικρότερη η τιμή του χρόνου T_1 . Αυτή η παρατήρηση βρίσκεται σε συμφωνία με τη σχέση Korringa μεταξύ της μετατόπισης Knight και του παράγοντα $1/T_1T$ που περιέχει τον χρόνο εφησυχασμού T_1 , όπως έχει αναφερθεί στο Κεφ. 2.

Πράγματι μετρήσεις του χρόνου T_1 σε διαφορετικές θερμοκρασίες έδειξαν ότι ο παράγοντας $1/T_1T$ είναι σταθερός και ανεξάρτητος της θερμοκρασίας για κάθε συχνότητα της φασματικής γραμμής όπως φαίνεται στο παρακάτω πειραματικό διάγραμμα για τις τρεις χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα ^{31}P μικροκρυσταλλικού Ni_2P .

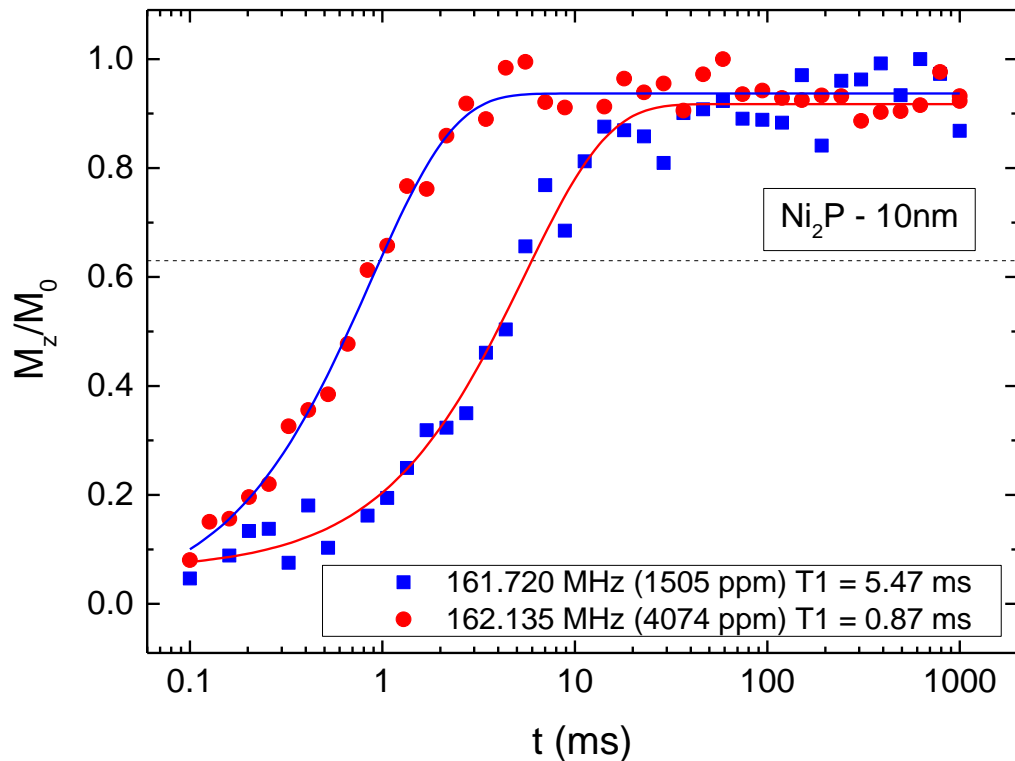


Εικόνα 22: Ο λόγος $(1/T_1T)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις τρεις κορυφές P1, P2 και P3 στο φάσμα ^{31}P μικροκρυσταλλικού Ni_2P .

Νανοσωματίδια Ni_2P (10 nm)

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την ίδια διαδικασία και με την ίδια παλμοσειρά που εφαρμόστηκε και στις μετρήσεις του bulk υλικού.

Μετρήθηκε ο χρόνος εφησυχασμού T_1 για τις κορυφές P1 (162.135MHz), P2 (161.720 MHz) της φασματικής γραμμής του ^{31}P στα νανοσωματίδια.



Εικόνα 23: Χρόνοι εφησυχασμού σπιν-πλέγματος T_1 για Ni_2P (10 nm) σε διαφορετικές συχνότητες κατά μήκος της φασματικής γραμμής. Οι γραμμές είναι προσομοιώσεις με απλή εκθετική συνάρτηση.

Από τις παραπάνω μετρήσεις ^{31}P T_1 NMR διαπιστώνεται ότι και στα νανοσωματίδια Ni_2P ο χρόνος T_1 είναι μικρότερος σε εκείνες τις συχνότητες / στις περιοχές του φάσματος που αντιστοιχούν σε μεγαλύτερη μετατόπιση Knight.

Ανακεφαλαιώνοντας:

Σύμφωνα με τη θεωρία που αναπτύχθηκε στην παράγραφο 2.1.2, οι διαφορές των φασμάτων ^{31}P στο bulk και στα νανοσωματίδια μπορούν να συσχετιστούν με διαφορές στην ηλεκτρονική δομή μεταξύ ατόμων φωσφόρου στην εξωτερική επιφάνεια και στο εσωτερικό των νανοσωματιδίων. Από την άλλη μεριά, η ηλεκτρονική δομή σχετίζεται άμεσα με την κρυσταλλική συμμετρία και το τοπικό περιβάλλον των ατόμων. Κατά συνέπεια η στοιχειομετρία των εξωτερικών εδρών των νανοσωματιδίων αποτυπώνεται στη μορφή του φάσματος NMR. Αυτό είναι και το σημαντικό πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας NMR έναντι των συμβατικών τεχνικών περίθλασης: Η συσχέτιση τόσο του φάσματος συχνοτήτων, όσο και του χρόνου εφησυχασμού T_1 που μελετάται στην επόμενη ενότητα, με την ηλεκτρονική δομή και τη στοιχειομετρία της επιφάνειας των σωματιδίων δίνει τη δυνατότητα να αποσαφηνιστεί η δομή των εξωτερικών εδρών τους, πληροφορία που δεν είναι εφικτό να ληφθεί με μεθόδους TEM και XRD.

3.3.2.2 Συστήματα νανοκαταλυτών Ni_5P_4 σε υπόστρωμα μεσοπορώδους πυριτίου SiO_2

Το καταλυτικό σύστημα $\text{Ni}_5\text{P}_4 @ \text{SiO}_2$ περιλαμβάνει νανοσωματίδια Ni_5P_4 περιορισμένα σε μεσοπορώδη μήτρα SiO_2 και είναι γνωστό ως ο πλέον αποδοτικός καταλύτης σε διεργασίες επιλεκτικής υδρογόνωσης του SO_2 σε H_2S . Η παρουσία του καταλυτικού υποστρώματος SiO_2 αφενός αυξάνει την καταλυτική δραστηριότητα γιατί εξασφαλίζει μεγαλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων και αφετέρου συμβάλλει στον αποτελεσματικό έλεγχο του μεγέθους και της μορφολογίας των νανοσωματιδίων, αφού ο περιορισμός τους στους διαύλους της μεσοπορώδους μήτρας εμποδίζει τη δημιουργία συσσωματωμάτων. Πρόσφατα διερευνάται η δραστηριότητα του συστήματος και σε διαδικασίες υδροαποθείωσης αφού θεωρείται ότι η κρυσταλλική δομή της επιφάνειας των νανοσωματιδίων Ni_5P_4 και το μικρό μήκος του δεσμού Ni-Ni , προσδίδουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα στα νανοσωματίδια Ni_5P_4 και τα καθιστούν πιο αποδοτικά ακόμα και από το Ni_2P [Lu, X., et al, (2021)].

Στην παρούσα εργασία μελετώνται συστήματα $\text{Ni}_5\text{P}_4 @ \text{SiO}_2$ που περιλαμβάνουν δύο κατηγορίες νανοσωματιδίων:

(i) πολύ μικρού μεγέθους (2nm) σωματίδια που σύμφωνα με μελέτες XRD αποτελούνται από καθαρή φάση Ni_5P_4 . Στα ακόλουθα το σύστημα αυτό δηλώνεται ως $\text{Ni}_5\text{P}_4 @ \text{SiO}_2 - 2\text{nm}$.

(ii) σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους (10nm) στα οποία συνυπάρχουν δύο φάσεις Ni_5P_4 και NiP_2 ως αποτέλεσμα της διαδικασίας σύνθεσης. Το σύστημα αυτό δηλώνεται ως $(\text{Ni}_5\text{P}_4 + \text{NiP}_2) @ \text{SiO}_2 - 10\text{nm}$.

Η σύνθεση και ο δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων $\text{Ni}_5\text{P}_4 @ \text{SiO}_2$ που μελετήθηκαν έγιναν στο Khalifa University από τους συνεργάτες του εργαστηρίου ssNMR INN.

3.3.2.2.1 Μέτρηση Φασματικών γραμμών

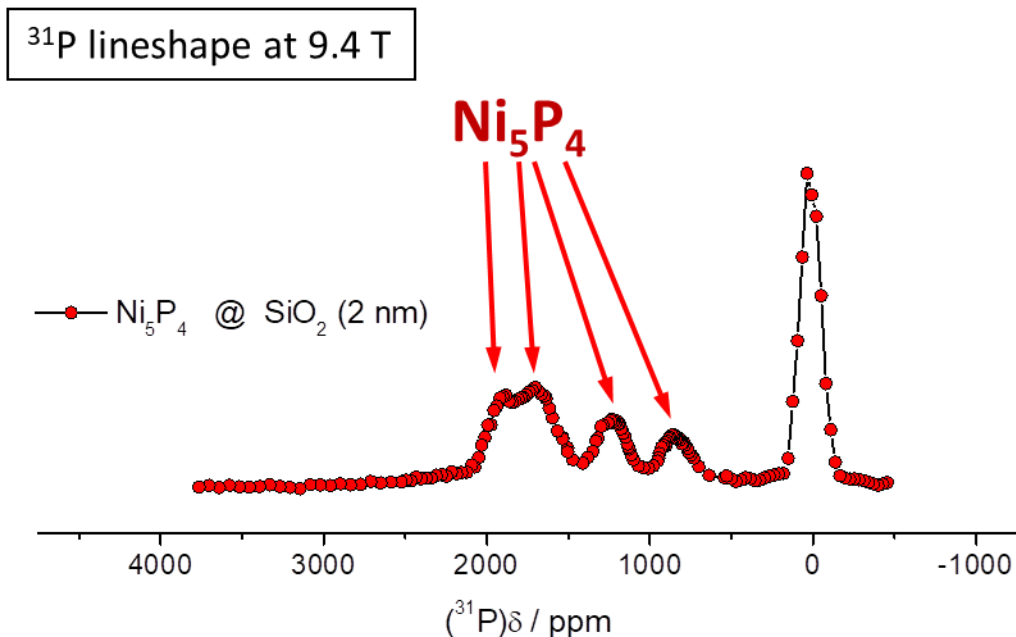
Για την καταγραφή των φασματικών γραμμών χρησιμοποιήθηκε η ίδια τεχνική σημείου-σημείου της ηχούς των σπιν (point-point spin echo) που εφαρμόστηκε και στη μελέτη των νανοσωματιδίων και του bulk Ni_2P .

Η καταγραφή του φάσματος έγινε τμηματικά, μετακινώντας κάθε φορά τη συχνότητα συντονισμού και διατηρώντας σταθερή την απόσταση μεταξύ των παλμών $\pi/2$ και π .

Όπως και στα προηγούμενα υλικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φάσματος ^{31}P NMR σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο 9.4 Tesla.

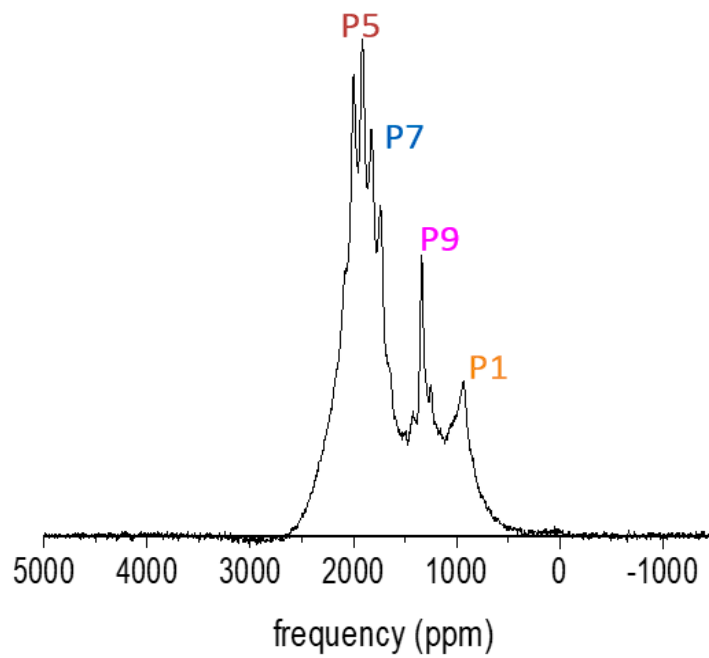
Σύστημα $\text{Ni}_5\text{P}_4 @ \text{SiO}_2 - 2\text{nm}$.

Το φάσμα ^{31}P NMR που καταγράφηκε στο σύστημα $\text{Ni}_5\text{P}_4 @ \text{SiO}_2 - 2\text{nm}$ παρουσιάζεται στην Εικόνα 24.

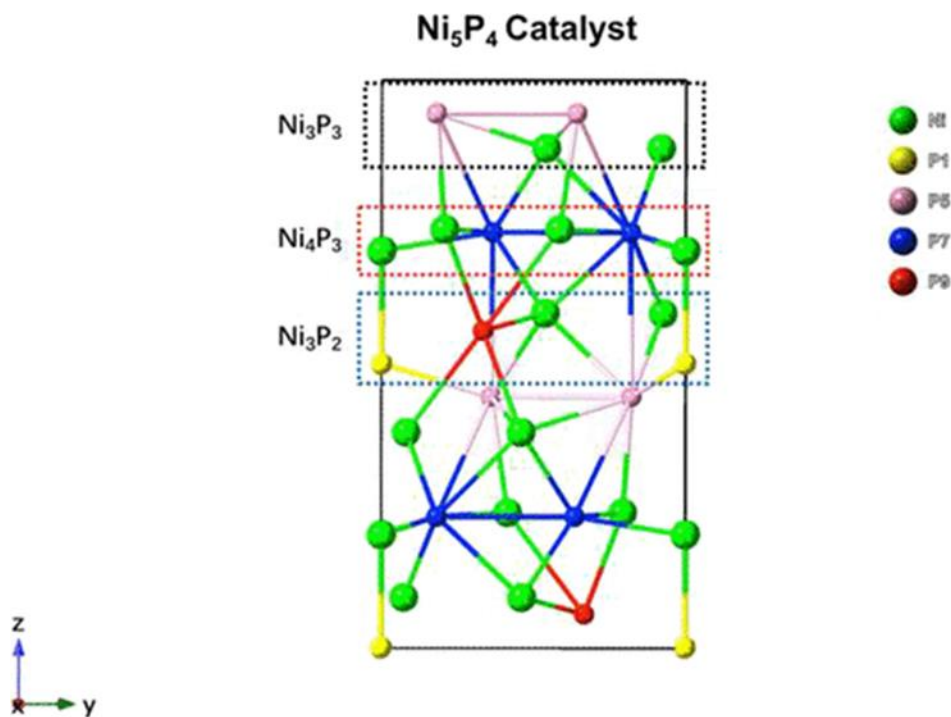


Εικόνα 24: Φάσμα ^{31}P NMR για Ni_5P_4 @ SiO_2 (2 nm) σε θερμοκρασία δωματίου.

Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται τέσσερις χαρακτηριστικές κορυφές στις συχνότητες **161.610 MHz**, **161.670 MHz**, **161.750 MHz** και **161.770 MHz** οι οποίες αντιστοιχούν στα μη-ισοδύναμα άτομα P της μοναδιαίας κυψελίδας του Ni_5P_4 . Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία (Xinnan Lu. Nickel Phosphide Nanoparticles for Selective Hydrogenation of SO_2 to H_2S), οι τέσσερις κορυφές αντιστοιχούν κατά σειρά αυξανόμενης μετατόπισης Knight στα άτομα φωσφόρου P1, P9, P7, και P5 που βρίσκονται σε πλεγματικές θέσεις σχηματίζοντας δεσμούς με αριθμούς συνδιάταξης 1, 9, 7, και 5 άτομα Ni αντίστοιχα.



Εικόνα 25: Φάσμα ^{31}P NMR για bulk Ni_5P_4 σε θερμοκρασία δωματίου. (Xinnan Lu. Nickel Phosphide Nanoparticles for Selective Hydrogenation of SO_2 to H_2S)

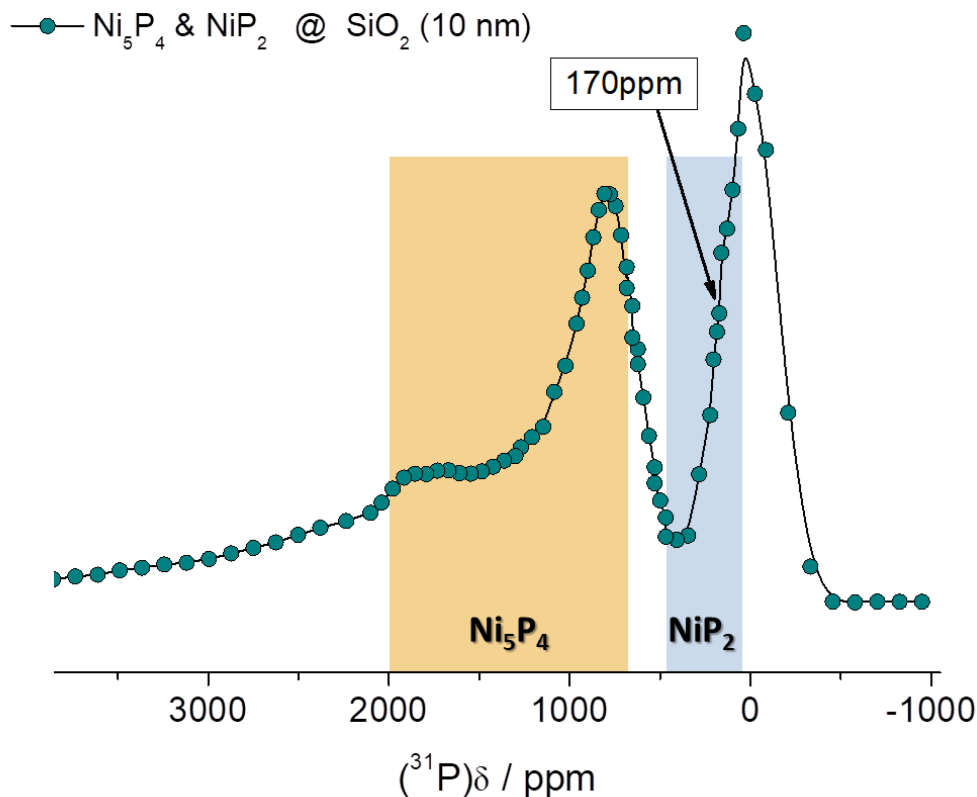


Εικόνα 26: Κρυσταλλοδομή του καταλύτη Ni_5P_4

Η πολύ μεγάλης έντασης κορυφή στα 161.48 MHz (0ppm) αποδίδεται στις ομάδες P(OH) της ένωσης Si(HPO₄) που σχηματίζεται από την αντίδραση περίσσειας P με SiO₂ ως παραπροϊόν της διαδικασίας σύνθεσης των νανοσωματιδίων [13].

Σύστημα (Ni₅P₄ + NiP₂) @ SiO₂ – 10nm

Στο σύστημα αυτό τα νανοσωματίδια έχουν μέσο μέγεθος 10nm και όπως έδειξαν τα διαγράμματα περίθλασης XRD, αποτελούνται από μια μικτή φάση που περιλαμβάνει εκτός από τη φάση Ni₅P₄ και μια διαμαγνητική φάση NiP₂. Το φάσμα ³¹P NMR σε μικροκρυσταλλικό NiP₂ δίνεται στη βιβλιογραφία (Bekaert (2008)) και έχει μορφή χαρακτηριστική ανισοτροπίας χημικής μετατόπισης, με την ισοτροπική συνιστώσα στα 172 ppm. Το φάσμα ³¹P NMR που καταγράψαμε στο σύστημα (Ni₅P₄ + NiP₂) @ SiO₂ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσιάζεται στην Εικόνα 27 και περιλαμβάνει τη συνεισφορά και των δύο φάσεων Ni₅P₄ και NiP₂ που σημειώνονται με τις περιοχές κίτρινου και γαλάζιου χρώματος αντίστοιχα. Η κορυφή στα 0ppm αποδίδεται και πάλι σε H₃PO₄, ως παραπροϊόν της διαδικασίας σύνθεσης των νανοσωματιδίων.



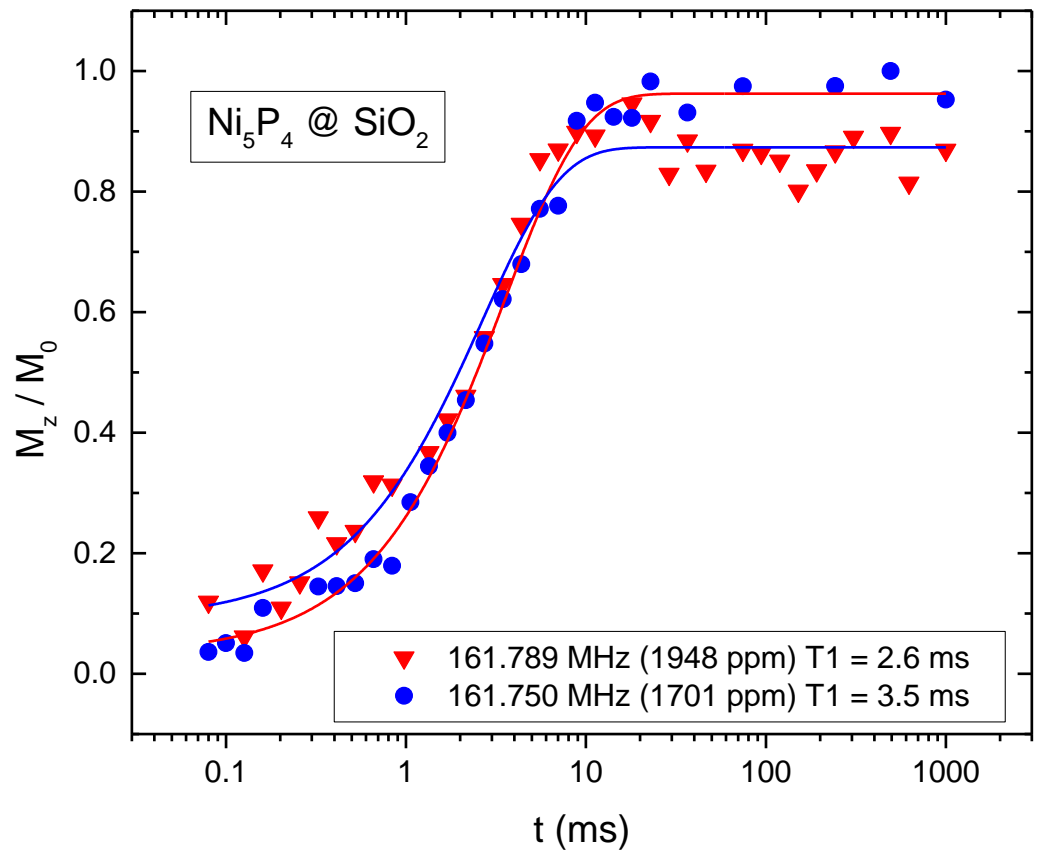
Εικόνα 27: Φάσμα ^{31}P NMR για bulk $\text{Ni}_5\text{P}_4 + \text{Ni}_2\text{P} @ \text{SiO}_2$.

Συνοψίζοντας, τα φάσματα ^{31}P NMR που καταγράφηκαν στα συστήματα νανοσωματιδίων Ni_5P_4 σε υπόστρωμα πυριτίας καταδεικνύουν ότι οι διαφορετικές φάσεις αποτυπώνονται στην μετατόπιση και την κατανομή των συχνοτήτων συντονισμού και κατά συνέπεια μπορούν να διαχωριστούν από την ανάλυση των αντίστοιχων φασμάτων.

3.3.2.2 Μέτρηση του χρόνου εφesusχασμού σπιν-πλέγματος T_1

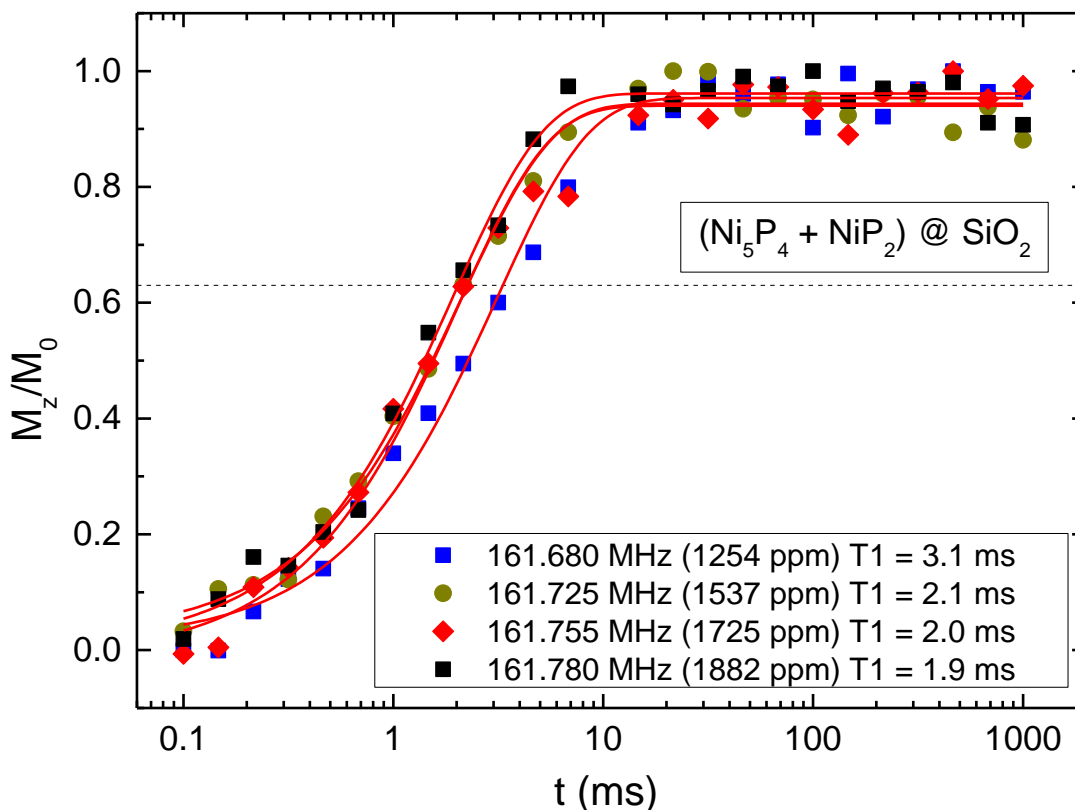
Στα παραπάνω συστήματα νανοσωματιδίων Ni_5P_4 πραγματοποιήθηκαν και προκαταρκτικές μετρήσεις του χρόνου T_1 σε χαρακτηριστικές συχνότητες κατά μήκος των αντίστοιχων φασματικών γραμμών. Οι πειραματικές καμπύλες αποκατάστασης σπιν-πλέγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για τα νανοσωματίδια $\text{Ni}_5\text{P}_4 @ \text{SiO}_2$ (2nm) και $\text{Ni}_5\text{P}_4 + \text{Ni}_2\text{P} @ \text{SiO}_2$ (10 nm) δίνονται στις εικόνες 28 και 29 αντίστοιχα. Οι συνεχείς γραμμές στα διαγράμματα είναι οι θεωρητικές προσομοιώσεις τους με απλή εκθετική συνάρτηση σύμφωνα με τη σχέση (19).

(I). Νανοσωματίδια Ni_5P_4 @ SiO_2 (2nm)



Εικόνα 28: Καμπύλες αποκατάστασης και οι αντίστοιχοι χρόνοι εφηρευχαζμού σπιν-πλέγματος T_1 σε δύο ζυχνότητες της φασματικής γραμμής ^{31}P στο ζύστημα Ni_5P_4 @ SiO_2 - 2nm.

(II). Νανοσωματίδια $\text{Ni}_5\text{P}_4 + \text{Ni}_2\text{P}$ @ SiO_2 (10 nm)



Εικόνα 29: Χρόνοι εφησυχασμού σπιν-πλέγματος T_1 για $\text{Ni}_5\text{P}_4 + \text{Ni}_2\text{P}$ @ SiO_2 (10 nm) σε διαφορετικές συχνότητες κατά μήκος της φασματικής γραμμής. Οι γραμμές είναι προσομοιώσεις με απλή εκθετική συνάρτηση.

Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι και στα δύο διαγράμματα φαίνεται να υπάρχει μια εξάρτηση του χρόνου T_1 από τη συχνότητα. Οι πρώτες ενδείξεις δείχνουν ότι στα συστήματα Ni_5P_4 η μεταβολή του χρόνου T_1 κατά μήκος της φασματικής γραμμής είναι μικρότερης κλίμακας και πιο αργή από αυτήν που παρατηρήθηκε στα συστήματα Ni_2P . Σε κάθε περίπτωση, θα πρέπει να τονιστεί ότι τα συστήματα αυτά είναι επί του παρόντος υπό διερεύνηση και ότι τα προκαταρκτικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται εδώ έχουν ως κύριο στόχο να δείξουν την ευαισθησία της φασματοσκοπίας NMR και την ικανότητα της τεχνικής να διακρίνει διαφορές στη στοιχειομετρία και την κρυσταλλική δομή μέσω της εξάρτησης τόσο του φάσματος NMR όσο και του χρόνου T_1 από την ηλεκτρονική δομή των εξεταζόμενων συστημάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Συμπεράσματα

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκαν νανοκαταλυτικά συστήματα φωσφιδίων του νικελίου Ni_2P και Ni_5P_4 με πειραματικές μεθόδους φασματοσκοπίας ^{31}P NMR, XRD και TEM.

Μελετήθηκαν δύο κατηγορίες νανοκαταλυτών: νανοσωματίδια Ni_2P μεγέθους $\sim 10\text{nm}$ χωρίς την παρουσία καταλυτικού υποστρώματος και νανοσωματίδια Ni_5P_4 σε καταλυτικό υπόστρωμα πυριτίου (SiO_2)

Τα πειραματικά μας αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι στην περίπτωση των νανοσωματιδίων οι συμβατικές πειραματικές μέθοδοι περίθλασης XRD και TEM αδυνατούν να παρέχουν σαφή πληροφορία για την ηλεκτρονική δομή και τη μορφολογία ιδιαίτερα των εξωτερικών εδρών των νανοσωματιδίων. Ωστόσο, η δομή της επιφάνειας διαδραματίζει πρωταρχικό ρόλο στην καταλυτική δραστηριότητα, αφού οι καταλυτικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη.

Στον αντίποδα, η φασματοσκοπία NMR δεν υπόκειται στους περιορισμούς των συμβατικών πειραματικών τεχνικών. Μέσω της υπέρλεπτης αλληλεπίδραση πυρήνων - ηλεκτρονίων, οι μεταβολές στην ηλεκτρονική δομή και το τοπικό περιβάλλον των πυρήνων αποτυπώνονται στη μετατόπιση της συχνότητας συντονισμού NMR και στο χρόνο εφesusχασμού σπιν-πλέγματος T_1 . Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη ^{31}P NMR των συστημάτων Ni_2P και Ni_5P_4 συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Οι διαφορές των φασμάτων ^{31}P μεταξύ bulk και νανοσωματιδίων Ni_2P μπορούν να συσχετιστούν με διαφορές στην ηλεκτρονική δομή μεταξύ ατόμων φωσφόρου στην εξωτερική επιφάνεια και στο εσωτερικό των νανοσωματιδίων. Δεδομένου ότι η ηλεκτρονική δομή σχετίζεται άμεσα με την κρυσταλλική συμμετρία, η στοιχειομετρία των εξωτερικών εδρών των νανοσωματιδίων αποτυπώνεται στη μορφή του φάσματος NMR.
- Ειδικότερα, παρατηρείται ότι με τη συρρίκνωση των διαστάσεων στα νανοσωματίδια επηρεάζεται κυρίως η μετατόπιση Knight της κορυφής $P(1)$ (που αντιστοιχεί στα άτομα P στο επίπεδο Ni_3P_2). Δεδομένου ότι στο σήμα ^{31}P NMR των νανοσωματιδίων επικρατεί η συνεισφορά από τα άτομα P της εξωτερικής επιφάνειας, το γεγονός αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως ένδειξη ότι ευνοείται η μορφολογία των επιπέδων Ni_3P_2 στις εξωτερικές επιφάνειες των νανοσωματιδίων.
- Στα συστήματα νανοσωματιδίων Ni_5P_4 σε καταλυτικό υπόστρωμα τα φάσματα ^{31}P NMR είναι χαρακτηριστικά της δομής και στοιχειομετρίας των σωματιδίων.

Θα πρέπει να τονιστεί σε αυτό το σημείο ότι το σημαντικό πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας NMR έναντι των συμβατικών πειραματικών τεχνικών είναι η συσχέτιση του φάσματος συχνοτήτων και του χρόνου εφesusχασμού T_1 με την ηλεκτρονική δομή και τη στοιχειομετρία της επιφάνειας των σωματιδίων. Η αξιοποίηση αυτής της ιδιότητας

καθιστά εφικτό να αποσαφηνιστεί η δομή των εξωτερικών εδρών σωματιδίων με διαστάσεις στη νανοκλίμακα, αποτέλεσμα που δεν κατορθώνουν να επιτύχουν οι συμβατικές πειραματικές τεχνικές.

Μελλοντικοί στόχοι

Οι μελλοντικοί στόχοι περιλαμβάνουν κυρίως τη λεπτομερέστερη μελέτη των νανοσωματιδίων Ni_5P_4 . Όπως προαναφέρθηκε, τα νανοσωματίδια Ni_5P_4 θεωρούνται στη διεθνή βιβλιογραφία ως ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης σε διεργασίες επιλεκτικής υδρογόνωσης του SO_2 σε H_2S και αναμένεται να υπερτερούν του Ni_2P και στις διεργασίες υδροαποθείωσης. Έτσι, πρωταρχικός στόχος είναι να καταγραφούν η φασματική γραμμή ^{31}P NMR και ο χρόνος εφesusχασμού σπιν-πλέγματος T_1 σε νανοσωματίδια Ni_5P_4 με διαφορετικά μεγέθη και διαφορετική μορφολογία και να μελετηθεί η θερμοκρασιακή τους εξάρτηση. Σε επόμενο στάδιο θα γίνουν θεωρητικές προσομοιώσεις των πειραματικών φασμάτων NMR προκειμένου να συσχετιστούν με την ηλεκτρονική δομή και την κρυσταλλική συμμετρία των ατόμων P στις εξωτερικές έδρες των νανοσωματιδίων. Τέλος τα δεδομένα θα συγκριθούν με αντίστοιχα για τα νανοσωματίδια Ni_2P προκειμένου οι διαφορές στην καταλυτική τους δραστηριότητα να συσχετιστούν με διαφορές στην κρυσταλλική και ηλεκτρονική δομή των νανοσωματιδίων.

Βιβλιογραφία

- 1 Abragam, A., Absorption lineshape of highly polarized nuclear spin systems (1969)
- 2 Bekaert. Direct Correlation between the ^{31}P MAS NMR Response and the Electronic Structure of Some Transition Metal Phosphides (2008)
- 3 Γιαννακουδάκη Δ.Α., Μανουσάκη Γ.Ε., Γενική και Ανόργανος Χημεία, Θεσσαλονίκη (1975).
- 4 Duer. M. J., Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications (2002)
- 5 Fukushima, E., Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach (1981)
- 6 Kittel C., Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Καταστάσεως, 5^η έκδοση, (1976)
- 7 Levitt. M. H., Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance (2001)
- 8 Levitt, M. H., Signs of frequencies and phases in NMR: the role of radiofrequency mixing (2000)
- 9 Li, W., B. Dhandapani, S.T. Oyama, Chem. Lett. (1998)
- 10 Oyama, S. Ted, Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides, Blacksburg, USA, 2002.
- 11 Pake G. E., Nuclear Resonance Absorption in Hydrated Crystals: Fine Structure of the Proton Line (1948)
- 12 Slichter, C.P., Principles of Magnetic Resonance (1990).
- 13 Lu, X., Baker, M.A., Anjum, D.H., Papawassiliou, W., Pell, A.J., Fardis, M., Papavassiliou, G., Hinder, S.J., Gaber, S.A.A., Gaber, D.A.A., Al Wahedi, Y., Polychronopoulou, K., (2021), Nickel Phosphide Nanoparticles for Selective Hydrogenation of SO_2 to H_2S , *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 6568–6582, <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00044>
- 14 Bell, A. T. (2003). The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis. *Science*, 299, 1688-1691.
- 15 Stern, L.-A.; Feng, L.; Song, F.; Hu, X. Ni₂P as a Janus catalyst for water splitting: the oxygen evolution of Ni₂P nanoparticles. *Energy Environ. Sci.* 2015, 8, 2347-2351.
- 16 Norskov, J.K.; Bligaard, T.; Hvolbaek, B.; Abild-Pedersen, F.; Chorkendorff, I. and Christensen, C.H. The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 2163-2171.
- 17 S. Ted Oyama. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides. , Blacksburg, USA, 2002.
- 18 Kittel, C. (1971) Introduction to Solid State Physics

19 W. Li, B. Dhandapani, S.T. Oyama, Chem. Lett. (1998)

20 B. HAMMER. Theoretical Surface Science and Catalysis—Calculations and Concepts