



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Τμήμα Μηχανικών Μεταλλίων Μεταλλουργών

Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας & Τεχνολογίας Υλικών

Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και προσομοίωση
νανοκόνεων φερρίτη

Αθήνα, Οκτώβριος 2012

Ελευθέριος-Χρήστος Σταθάρας

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική έγινε στα πλαίσια του μαθήματος «Ηλεκτρονικά Υλικά» και πραγματοποιήθηκε την χρονική περίοδο Μάρτιος-Σεπτέμβρης 2012 υπό την επίβλεψη του καθηγητή κυρίου Ευάγγελου Χριστοφόρου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς που στάθηκαν δίπλα μου και με βοήθησαν να ανταπεξέλθω στην προσπάθεια ολοκλήρωσης της διπλωματικής μου εργασίας. Έτσι υπάρχουν καθηγητές, συνεργάτες, συγγενείς και φίλοι που θα ήθελα να ευχαριστήσω για την πολύτιμη βοήθεια τους.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου κύριο Ευάγγελο Χριστοφόρου που μου έδωσε την ευκαιρία να συνεργαστούμε και να αναπτύξω της γνώσεις μου πάνω στην τεχνολογία των υλικών. Ευχαριστώ επίσης το Δρ. Γεώργιο Αντύπα για την καθοδήγησή του τόσο στη διαμόρφωση της εργασίας όσο και στη συζήτηση των αποτελεσμάτων με έμφαση στην ερμηνεία της μικροδομής και της φασματοσκοπίας σε ατομικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο προσομοίωσης από βασικές αρχές.

Επίσης νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους Φίλιππο Τσερωτά και Δρ. Νίκο Παπαδόπουλο για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε όλο αυτό το διάστημα και που χωρίς αυτούς δεν θα πραγματοποιούταν αυτή η εργασία. Επίσης ευχαριστώ τη Ξένια Βουρνά που ήταν πάντα πρόθυμη να με βοηθήσει σε οποιοδήποτε πρόβλημα αντιμετώπισα.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Μαρία Περράκη και τη καθηγήτρια κυρία Θεοδώρα Περράκη για την πολύτιμη βοήθεια τους.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τους συμφοιτητές και φίλους μου που είναι πολλοί για να αναφέρω ονομαστικά για την πολύτιμη ψυχολογική υποστήριξη που μου προσέφεραν.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την υλική και ηθική στήριξη που μου παρείχε απλόχερα όλα αυτά τα χρόνια.

Περιεχόμενα

Περίληψη	7
1.Εισαγωγή	8
1.1Οξειδια του Σιδήρου	9
Μαγνητίτης	10
Μαγκεμίτης	12
Μαγνητική Συμπεριφορά Οξειδίων του Σιδήρου	13
Διαμαγνητικά	13
Παραμαγνητικά	14
Σιδηρομαγνητικά	14
Αντισιδηρομαγνητικά	12
Σιδηρομαγνητικά	12
1.2 Εφαρμογες Νανοδομημένων σιδήρου	13
Μαγνητικές και Ηλεκτρικές Εφαρμογές	13
Καταλυτικές Εφαρμογες	15
Βιοϊατρικές Εφαρμογές	15
1.3 Μέθοδοι Συνθεσης Νανοδομημένων	16
Μέθοδοι Αέριας Φάσης	16
Υγρές Μέθοδοι Παρασκευής	17
Συγκαταβύθιση (Co-Precipitation)	18
Θερμική Αποικοδόμηση (Thermal Decomposition)	19
Μέθοδος δύο Φάσεων (Microemulsion)	21

Μέθοδοι Sol-Gel	22
1.4 Θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (DFT)	23
2. Πειραματικό Μέρος	24
2.1 Τρόποι Σύνθεσης	24
Συγκαταβύθιση	24
Θερμική Αποικοδόμηση	25
2.2 Μέθοδοι Ανάλυσης	27
Φασματομετρία περίθλασης Ακτίνων X (X- Ray Defraction)	27
Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας	28
Βασικές αρχές Φασματοσκοπίας	30
2.3 Ταλαντώσεις μορίων	31
Διατομικά μόρια	31
Πολυατομικά μόρια	32
Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)	34
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	35
Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση/Διαφορική Ανάλυση(TGA/DTG)	37
Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση/Διαφορική Ανάλυση	37
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση	38
Περίθλαση Ακτίνων X	38
Ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης –TEM	40
Ανάλυση με Υπερήθη φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και DFT	41
Διαφορική Θερμική Ανάλυση	49

6. Συμπεράσματα	51
7. Βιβλιογραφία	53

Περίληψη

Στην παρούσα μελετήθηκαν συστήματα νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου τα οποία συνθέθηκαν με δύο τρόπους: α) Με συγκαταβύθιση δύο αλάτων του FeSO_4 και του FeCl_3 και β) με θερμική αποικοδόμηση της οργανομεταλλικής ένωσης $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Και στα δύο είδη νανοσωματιδίων για την προστασία από την οξείδωση αλλά και για την όσο δυνατό μικρή απόκλιση μεγέθους έγινε και επικάλυψη τους με ελαϊκό. Ο χαρακτηρισμός των παραγόμενων νανοκόνων με περίθλαση ακτινών X (X-ray diffraction – XRD) έδειξε την νάνο-κρυσταλλικότητα και την σύνθεση των κόνων και ο τύπος του Debye-Scherrer έδειξε ότι τα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της συγκαταβύθισης, ήταν κατά 50% μεγαλύτερα από αυτά που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης. Από τη φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR) συμπεράναμε ότι οι δονήσεις σε χαμηλές συχνότητες χαμηλότερα από τα 600cm^{-1} αφορούν τα πλήγματα σπινελίου. Η συμβολή του ελαϊκού οξέως ήταν εμφανείς σε υψηλότερες συχνότητες κυρίως σε συχνότητες μεγαλύτερες των 1400cm^{-1} . Με τις προσομοιώσεις DFT έγινε ερμηνεία του συνόλου των δονήσεων από τα νανοσωματίδια. Το φάσμα της θερμικής διαφορικής ανάλυσης έδειξε δυο περιοχές αποβολής βάρους. Οι δύο περιοχές αποδόθηκαν στην αποσύνδεση μορίων ελαϊκού οξέως τα οποία έχουν διαφορετική ενέργεια δεσμού με την επιφάνεια του νάνο-σωματιδίων. Με την βοήθεια της τεχνικής DFT έγινε περαιτέρω ανάλυση των δύο περιοχών αποβολής. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι η ενεργειακή στάθμη σύνδεσης του προσομοιωθέντος ελαϊκού οξέως με επιφανειακά μόρια $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ (ferrous-ferrous) είναι η πλέον ασταθής. Εν αντιθέσει, η ενέργειες σύνδεσης τόσο στην περίπτωση του ελαϊκού οξέως με $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ (ferrous–ferric) όσο και ιδίως στην περίπτωση σύνδεσης του ελαϊκού οξέως με $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ (ferric-ferric) διαπιστώθηκαν ως εμφανώς υψηλότερες. Επίσης έγινε ανάλυση της μερικής πυκνότητας καταστάσεων (pDOS) των μοριακών συμπλεγμάτων ελαϊκού οξέως με συμπλέγματα $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$. Η ανάλυση αυτή έδειξε ότι η αστάθεια της σύνδεσης του ελαϊκού οξέως με το $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ οφείλετε στην μειωμένη επικάλυψη των δεσμικών τροχιακών d του σιδήρου και p του οξυγόνου και την υψηλότερη ενέργεια σε σχέση με τα άλλα δύο συμπλέγματα.

1. Εισαγωγή

Τα μαγνητικά νανოსωματίδια παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον και προσφέρουν υλικό για έρευνα σε πολυάριθμους τομείς διάφορων επιστημών. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν καταλύτες [1,2], στην βιοτεχνολογία και την βιοϊατρική [3], την αποθήκευση δεδομένων [4] και την περιβαλλοντολογική αποκατάσταση[5,6].

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για την σύνθεση μαγνητικών νανოსωματιδίων. Μερικές από αυτές τις μεθόδους είναι:

1. Μέθοδοι Αέριας Φάσης (CVD, Πυρόλυση με Laser)
2. Υγρές Μέθοδοι Παρασκευής (Συγκαταβύθιση, Θερμική αποικοδόμηση)
3. Μέθοδος δύο φάσεων (γαλακτώματα νερού σε λάδι)
4. Μέθοδοι sol-gel (υδρόλυση και συμπύκνωση μεταλλικών αλκοξειδίων)

Ο τρόπος με τον οποίο τελικά θα γίνει η σύνθεση τους, για την επιτυχημένη εφαρμογή τους στις παραπάνω εφαρμογές, εξαρτάται από την σταθερότητα των νανοςωματιδίων υπό την επήρεια διάφορων συνθηκών όπως είναι η πίεση, η βιοσυμβατότητα, η θερμοκρασία κ.α. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα σωματίδια έχουν τις καλύτερες ιδιότητες όταν έχουν μέγεθος κάτω από μια κρίσιμη τιμή, η οποία εξαρτάται από το υλικό και την εκάστοτε εφαρμογή και κυμαίνεται γύρω στα 10-20nm. Σε αυτά τα μεγέθη το νάνο-σωματίδιο έχει υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά. Ένας ορισμός του φαινομένου αυτού είναι ότι τα μαγνητικά υλικά μπορούν να παρουσιάσουν παραμαγνητική συμπεριφορά σε θερμοκρασίες μικρότερες της Curie. Στην περίπτωση αυτή λοιπόν παρόλο που η θερμοκρασία είναι κάτω της Curie και η θερμική ενέργεια δεν είναι αρκετή στο να ξεπεράσει τις δυνάμεις γειτονικών ατόμων, είναι ικανή να αλλάξει την διεύθυνση της μαγνήτισης σε ολόκληρο τον κρύσταλλο. Αυτά τα σωματίδια επειδή έχουν υψηλές ανταποκρίσεις σε επιβαλλόμενα μαγνητικά πεδία είναι ιδιαίτερος ελκυστικά για μια μεγάλη γκάμα βιοϊατρικών εφαρμογών.

Ένα πρόβλημα που εμφανίζεται σε αυτά τα νανοσωματίδια είναι ότι λόγω της μεγάλης τους ειδικής επιφάνειας δεν είναι σταθερά με την πάροδο του χρόνου δηλαδή τείνουν να συσσωματωθούν και να αντιδράσουν με το περιβάλλον τους . Επίσης τα μεταλλικά νανοσωματίδια με την πάροδο του χρόνου οξειδώνονται στον αέρα με συνέπεια να χάνουν την μαγνήτισή τους. Προς αποφυγή των φαινομένων οξείδωσης γίνεται επικάλυψη των νανοσωματιδίων με οργανικές ή ανόργανες επιφανειοδραστικές ουσίες. Με την επικάλυψη αυτή τα νανο-σωματίδια προστατεύονται και από την οξείδωση αλλά και αποφεύγετε η συσσωμάτωσή τους.

1.1 Οξείδια του σιδήρου

Υπάρχουν πολλές μορφές οξειδίων του σιδήρου στη φύση. Οι πιο συνήθεις μορφές των οξειδίων του σιδήρου είναι ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), ο μαγκεμίτης($\gamma-Fe_2O_3$) και ο αιματίτης ($\alpha-Fe_2O_3$).

Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται οι φυσικές και μαγνητικές ιδιότητες για το καθένα από τα τρία οξείδια του σιδήρου.

Πίνακας 1. Πίνακας Ιδιοτήτων Αιματίτη, Μαγνητίτη, Μαγκεμίτη [7]

	Αιματίτης	Μαγνητίτης	Μαγκεμίτης
Μοριακός Τύπος	$\alpha-Fe_2O_3$	Fe_3O_4	$\gamma-Fe_2O_3$
Πυκνότητα(g/cm^3)	5,26	5,18	4,87
Σημείο Τήξης($^{\circ}C$)	1350	1583-1587	-
Σκληρότητα	6,5	5,5	5
Τύπος Μαγνήτισης	Αντισιδηρομαγνητικός	Σιδηρομαγνητικός	Σιδηρίμαγνητικός
Θερμοκρασία Curie(K)	956	850	820-986
Ελευθερη Ενέργεια(KJ/mol)	-742,7	-1012,6	-711,1
Κρυσταλλογραφικό Σύστημα	Ρομβοεδρικό, Εξαγωνικό	Κυβικό	Κυβικό ή Τετραεδρικό
Τύπος Δομής	Κορουνδίου	Αντίστροφος Σπινέλιος	Ατελής Σπινέλιος

Παράμετρος Πλέγματος	$a=0,5034$, $c=1,375$ (εξαγωνικό) $aRh=0,5427$, $a=55,3$ (Ρομβοεδρικό)	$a=0,8396$	$a=0,83474$ (κυβικό) $a=0,8347$, $c=2,501$ (τετραγωνικό)
-------------------------	---	------------	---

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας έγινε έρευνα για τον μαγνητίτη και τον μαγκεμίτη.

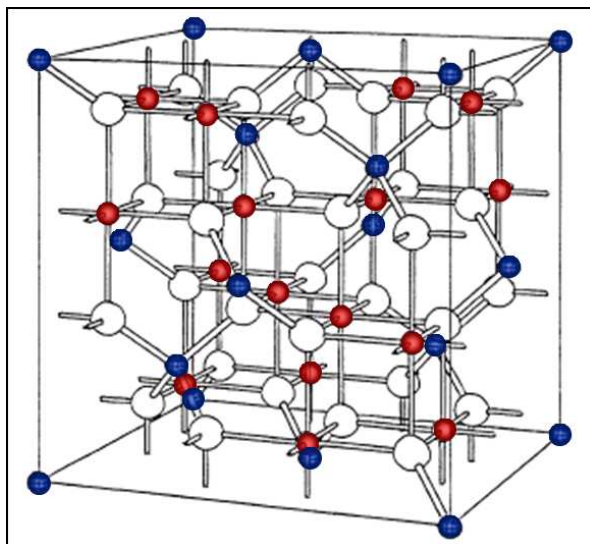
Μαγνητίτης [8]

Το όνομα μαγνητίτης προέρχεται πιθανά από την αρχαία Μαγνησία, στη Μικρά Ασία, όπου και εντοπίστηκε κατά την αρχαιότητα. Κατά τον Πλίνιο, το όνομα προήλθε από τον βοσκό Μάγνητα που, κατά τα μυθολογούμενα, καθώς έβοσκε τα πρόβατά του ανακάλυψε πρώτος το ορυκτό που ασκούσε έντονη έλξη στην άκρη της μεταλλικής ράβδου του, ή (το περισσότερο πιθανό) διαπίστωσε ότι μεγάλη ποσότητα άμμου παρέμενε προσκολλημένη σε αυτή. Ο μαγνητίτης είναι επίσης γνωστός σαν το μαύρο οξειδίο του σιδήρου, σαν μαγνητικό ορυκτό, σιδηρούχος φερρίτης ή Ηράκλεια λίθος. Εμφανίζει τις εντονότερες μαγνητικές ιδιότητες από οποιοδήποτε άλλο οξειδίο του σιδήρου.

Ο μαγνητίτης κρυσταλλώνεται σε ολοεδρία κατά το κυβικό σύστημα, έχει χρώμα σιδηρόμαυρο έως μαύρο. Βρίσκεται σε κοκκώδη, φλοιώδη και στιφρά συσσωματώματα σε μορφή κόκκων με το όνομα «μαγνητίτης άμμος». Είναι πολύ διαδεδομένος κυρίως σε κοιτάσματα μεταλλευμάτων πνευματολυτικής προέλευσης, σχηματίζοντας πολλές φορές και αυτοτελή κοιτάσματα, καθώς και σε κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα ιδίως χλωριτικών σχιστόλιθων, ή μέσα σε άμμο σε μορφή αυτούσιων εκλύτων κόκκων, που συνοδεύεται συνήθως από σφαλερίτη, αρσενοπυρίτη, σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, ολιβίνη, γρανάτη, απατίτη, ασβεστίτη και μαρμαρυγία.

Τα κύρια χαρακτηριστικά της δομής του μαγνητίτη καθιερώθηκαν το 1915. Ήταν μία από τις πρώτες μεταλλικές δομές που εφαρμόστηκε διάθλαση ακτίνων X (Bragg 1915, Nishikawa). Η δομή είναι αυτή ενός αντιστρόφου σπινελίου. Ο

μαγνητίτης έχει εδροκεντρωμένη μονάδα που βασίζεται σε 32 O^{2-} ιόντα που στοιχίζονται τακτικά σε κοντινή κυβική μορφή κατά {111}. Η μοναδιαία κυψελίδα έχει μήκος $a = 0,839 \text{ nm}$.



Εικόνα 1. Κρυσταλλική δομή Μαγνητίτη. Τα άσπρα άτομα είναι οξυγόνα. Τα μπλέ είναι Fe²⁺ σε τετραεδρικές θέσεις και τα κόκκινα άτομα είναι οκταεδρικές θέσεις με 50/50 Fe²⁺/Fe³⁺

Μαγκεμίτης

Ο μαγκεμίτης ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) έχει παρόμοια δομή με αυτή του μαγνητίτη και είναι επίσης σιδηρομαγνητικός. Διαφέρει από τον μαγνητίτη στο ότι όλος ή ο περισσότερο σίδηρος είναι στην τρισθενή κατάσταση.

Ο μαγκεμίτης έχει κυβική μοναδιαία κυψελίδα της οποίας η τιμή a προσδιορίστηκε από τον Haggτο 1935. Η τιμή της απόστασης a που είναι αποδεκτή σήμερα είναι 0,834 nm. Κάθε κυψελίδα μαγκεμίτη περιέχει 32 O^{2-} ιόντα, $21 \frac{1}{3} \text{ Fe}^{3+}$ και $2 \frac{1}{3}$ κοιλότητες. Οκτώ κατιόντα καταλαμβάνουν τετραεδρικές θέσεις και τα εναπομείναντα κατιόντα διανέμονται τυχαία σε οκταεδρικές θέσεις (Waychunas, 1991). Οι κοιλότητες περιορίζονται στις οκταεδρικές θέσεις.

Ο μαγκεμίτης σχηματίζεται με χαμηλής θερμοκρασίας οξείδωση σπινελίου που περιέχει Fe(II) όπως ο μαγνητίτης και ο τιτανικός μαγνητίτης. Ονομάστηκε έτσι το 1927 από ένα συμβάν στο ορυχείο του Iron Mountain, στη βορειοδυτική Redding στην Καλιφόρνια. Το όνομα υπαινίσσεται τον κάπως ενδιάμεσο χαρακτήρα

μεταξύ του ΜΑΓνητίτη και του ΑΙΜατίτη (ΜΑGnetite + ΗΕΜatite=Maghemite). Είναι συνήθως μπλε με γκρι σκιά, άσπρο ή καφέ. Έχει ισομετρικούς κρυστάλλους. Ο μαγκεμίτης διαμορφώνεται από την τοποτακτική οξείδωση του μαγνητίτη.

Η κρυσταλλική δομή αυτών των οξειδίων του σιδήρου μπορεί να χαρακτηριστεί σαν closed-packed planes από ανιόντα οξυγόνου και κατιόντα σιδήρου σε τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις. Στον μαγνητίτη και στο μαγκεμίτη, τα ιόντα του οξυγόνου σχηματίζουν μια κυβική δομή. Ο μαγνητίτης που έχει δομή ανάστροφου σπινέλιου, έχει τα τρισθενή ιόντα σιδήρου διασκορπισμένα και σε οκταεδρικές και σε τετραεδρικές θέσεις και τα δισθενή μόνο σε οκταεδρικές. Ο μαγκεμίτης έχει δομή σπινέλιου που μοιάζει με αυτή του μαγνητίτη αλλά έχει κενές θέσεις στο sublattice του κατιόντος. Η ακολουθία που υπάρχει μεταξύ κενών θέσεων και ιόντων, μόνο τρισθενούς σιδήρου, είναι μια κενή θέση μετά από δύο ιόντα τρισθενούς σιδήρου. Οι Heneda και Morrish βρήκαν ότι όσο το μέγεθος του μαγκεμίτη μικραίνει τόσο η ακολουθία γίνεται και πιο ακανόνιστη.

Μαγνητική συμπεριφορά οξειδίων του σιδήρου [9]

Στα ιόντα των ορυκτών δημιουργείται μαγνητική ροπή (magnetic moment) επειδή τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται περί τον άξονα τους αλλά και επί τροχιών εντός ηλεκτρικού πεδίου. Η ιδιοστροφορμή (spin) αυτών των ηλεκτρονίων είναι αυτή που δίνει σε ένα ορυκτό την ιδιότητα του μαγνητισμού. Όταν οι ιδιοστροφορμές δύο ηλεκτρονίων είναι αντίθετες, η μαγνητική ροπή είναι μηδενική αφού υπάρχει αλληλοαναίρεση των ιδιοστροφορμών. Αντίθετα, όταν οι ιδιοστροφορμές είναι παράλληλες οι μαγνητικές ροπές προστίθενται. Μαγνητική επιδεκτικότητα είναι ο βαθμός που επηρεάζεται ένα ορυκτό όταν εκείνο βρεθεί σε ένα μαγνητικό πεδίο. Με βάση αυτή την επιδεκτικότητα τα υλικά διακρίνονται σε:

- Διαμαγνητικά
- Παραμαγνητικά
- Σιδηρομαγνητικά

Διαμαγνητικά

Τα διαμαγνητικά υλικά έχουν συνήθως αρνητική και μικρή μαγνητική επιδεκτικότητα. Ο κρύσταλλος του πυριτίου για παράδειγμα, είναι διμαγνητικός. Η σχετική διαπερατότητα των διαμαγνητικών υλικών είναι ελαφρώς μικρότερη από την μονάδα. Όταν μια διαμαγνητική ουσία, τοποθετηθεί εντός ενός μαγνητικού πεδίου, τότε το διάνυσμα μαγνήτισης M εντός του υλικού είναι προς την αντίθετη κατεύθυνση από το εφαρμοζόμενο πεδίο $\mu_0 H$ και το πεδίο B που δημιουργείται εντός του υλικού είναι μικρότερο από το $\mu_0 H$. Το γεγονός ότι η επιδεκτικότητα είναι αρνητική μπορεί να ερμηνευτεί λέγοντας ότι η διαμαγνητική ουσία τείνει να απωθήσει το εφαρμοζόμενο πεδίο.

Μια ουσία είναι διαμαγνητική όταν τα άτομα που την αποτελούν έχουν συμπληρωμένες στιβάδες και υποστιβάδες. Αυτό σημαίνει ότι, απουσία εφαρμοζόμενου πεδίου, κανένα άτομο δεν έχει μόνιμη μαγνητική ροπή.

Παραμαγνητικά

Η μαγνητική επιδεκτικότητα των παραμαγνητικών υλικών είναι θετική και μικρή. Το αέριο οξυγόνο για παράδειγμα, είναι παραμαγνητικό. Κάθε μόριο οξυγόνου έχει μαγνητική διπολική ροπή $\mu_{\text{μορ}}$. Απουσία εφαρμοζόμενου πεδίου, και λόγω των τυχαίων συγκρούσεων μεταξύ μορίων, οι ροπές των μορίων έχουν τυχαίους προσανατολισμούς. Όταν εφαρμόζεται ένα πεδίο, τότε οι μοριακές μαγνητικές ροπές αποκτούν διάφορους προσανατολισμούς. Ο βαθμός της ευθυγράμμισης της $\mu_{\text{μορ}}$ με το πεδίο, και επομένως η μαγνήτιση M , αυξάνεται, όσο μεγαλώνει και το γινόμενο $\mu_0 H$ του πεδίου. Η μαγνήτιση M συνήθως μειώνεται όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Αυτό εξηγείται με βάση το ότι στις υψηλότερες θερμοκρασίες λαμβάνουν χώρα περισσότερες μοριακές συγκρούσεις, και η ευθυγράμμιση των μοριακών μαγνητικών ροπών με το πεδίο καταστρέφεται.

Σιδηρομαγνητικά

Σιδηρομαγνητικά ονομάζονται τα υλικά που έχουν μεγάλη παραμένουσα μαγνήτιση ακόμα και απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Παράδειγμα τέτοιου υλικού είναι ο σίδηρος. Η μαγνητική τους επιδεκτικότητα είναι θετική και μάλιστα πολύ μεγάλη (ακόμα και άπειρη) και επιπλέον εξαρτάται από την ένταση του

μαγνητικού πεδίου. Η σχέση ανάμεσα στη μαγνήτιση M και το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο $\mu_0 H$ είναι εξαιρετικά μη γραμμική. Όταν το πεδίο είναι αρκετά μεγάλο, τότε η μαγνήτιση M του σιδηρομαγνήτη φτάνει στον κορεσμό. Η ερμηνεία για το φαινόμενο του σιδηρομαγνητισμού στηρίζεται στην κβαντομηχανική αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ των ατόμων του υλικού. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί το χωρισμό του υλικού σε περιοχές με μόνιμη μαγνήτιση. Το φαινόμενο του σιδηρομαγνητισμού εμφανίζεται κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία που ονομάζεται θερμοκρασία Curie T_C . Για θερμοκρασίες πάνω από την T_C ο σιδηρομαγνητισμός χάνεται και το υλικό γίνεται παραμαγνητικό.

Αντισιδηρομαγνητικά

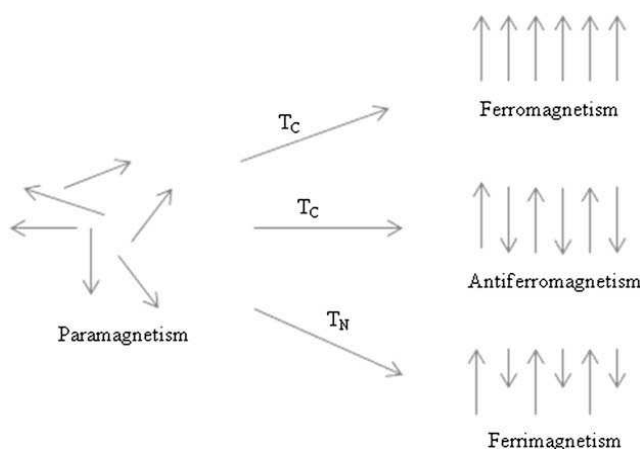
Τα αντισιδηρομαγνητικά υλικά όπως το χρώμιο, χαρακτηρίζονται από μικρή αλλά θετική μαγνητική επιδεκτικότητα. Σε αντίθεση με τα σιδηρομαγνητικά υλικά, δεν εμφανίζουν παραμένουσα μαγνήτιση απουσία μαγνητικού πεδίου. Όμως εμφανίζουν μαγνητική τάξη με τέτοιο τρόπο ώστε οι μαγνητικές ροπές των ατόμων που βρίσκονται σε γειτονικές θέσεις να έχουν αντίθετη φορά και να αλληλοαναιρούνται. Ο αντισιδηρομαγνητισμός εμφανίζεται, σε υλικά που βρίσκονται κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία που ονομάζεται θερμοκρασία Neel, T_N . Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_N , τα αντισιδηρομαγνητικά υλικά γίνονται παραμαγνητικά.

Σιδηριμαγνητικά

Τα σιδηριμαγνητικά υλικά, όπως οι φερρίτες παρουσιάζουν, κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία που ονομάζεται θερμοκρασία Curie (T_C), παρόμοια μαγνητική συμπεριφορά με τους σιδηρομαγνήτες. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_C , τα σιδηριμαγνητικά υλικά γίνονται παραμαγνητικά.

Οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών έχουν μεγάλη σημασία όχι μόνο για την μακροσκοπική αναγνώριση αυτών αλλά και για το διαχωρισμό από μείγμα, των διαμαγνητικών και παραμαγνητικών. Ο μαγνητισμός των σιδηρομαγνητικών ορυκτών συστατικών των πετρωμάτων επιτρέπει τη μελέτη του γήινου μαγνητικού πεδίου παλαιότερων εποχών γνωστού ως παλαιομαγνητισμού. Το άτομο του σιδήρου λόγω των τεσσάρων αζευγάρωτων ηλεκτρονίων στο τροχιακό 3d έχει έντονη μαγνητική

συμπεριφορά. Όταν οι κρύσταλλοι σχηματίζονται από άτομα σιδήρου, διαφορετικές μαγνητικές ομάδες μπορούν να διαμορφωθούν όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.Ευθυγράμμιση μεμονωμένων ατομικών μαγνητικών ροπών σε διαφορετικά είδη [7]

Στην παραμαγνητική ομάδα οι μεμονωμένες ατομικές μαγνητικές ροπές είναι τυχαία ταξινομημένες μεταξύ τους και ο κρύσταλλος έχει μηδενική μαγνητική ροπή. Αν ο κρύσταλλος αυτός βρίσκεται σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, κάποιες από αυτές τις ροπές θα ευθυγραμμιστούν και ο κρύσταλλος θα αποκτήσει μια μικρή μαγνητική ροπή. Σε έναν σιδηρομαγνητικό (ferromagnetic) κρύσταλλο, όλες οι μεμονωμένες ροπές ευθυγραμμίζονται ακόμα και χωρίς εξωτερικό πεδίο. Αντίθετα, ένας σιδηριμαγνητικός(ferrimagnetic) κρύσταλλος έχει μια μαγνητική ροπή από δυο διαφορετικούς τύπους ατόμων, με ροπές διαφορετικών μεγεθών, οι οποίες ταξινομούνται αντιπαράλληλα. Αν οι αντιπαράλληλες μαγνητικές ροπές είναι ίδιου μεγέθους τότε ο κρύσταλλος είναι αντισιδηρομαγνητικός και δεν έχει μαγνητική ροπή.

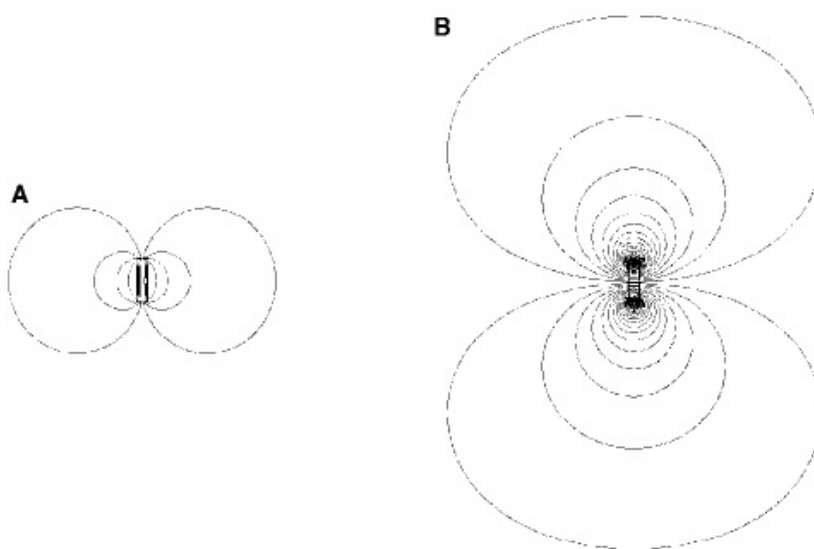
1.2 Εφαρμογές νανοσωματιδίων σιδήρου [10]

Μαγνητικές και Ηλεκτρικές εφαρμογές

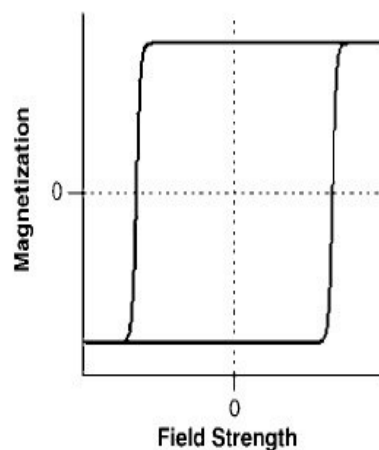
Τα νανοσωματίδια σιδήρου βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών κυρίως γιατί πολλές ιδιότητες τους είναι εύκολα μεταβαλλόμενες. Για παράδειγμα σε εφαρμογές αποθήκευσης δεδομένων, τα σωματίδια θα πρέπει να έχουν μια σταθερή,

ρυθμιζόμενη μαγνητική κατάσταση η οποία δεν θα πρέπει να επηρεάζεται από θερμοκρασιακές διακυμάνσεις. Για την καλύτερη απόδοση στην καταγραφή, τα σωματίδια θα πρέπει να επιδικνύουν υψηλή ικανότητα απομαγνήτισης και υψηλή παραμένουσα μαγνήτιση. Θα πρέπει να έχουν ομοιόμορφη κατανομή και θα πρέπει να έχουν μεγάλη αντίσταση στην διάβρωση, την τριβή και τις αλλαγές τις θερμοκρασίας. Ο ρυθμός απομαγνήτισης μπορεί εύκολα προσαρμοστεί στα επιθυμητά επίπεδα με διαφορετικούς τρόπους παρασκευής. Η μεγαλύτερη χρήση που βρίσκουν αυτή τη στιγμή τα νανοσωματίδια σιδήρου είναι στα μέσα εγγραφής όπως οι σκληροί δίσκοι ή οι κασέτες. Σε αυτή την περίπτωση τα σωματίδια είναι επιμήκη και συμπεριφέρεται σαν ένα σκληρό υλικό και σαν ένας μόνιμος μαγνήτης. Αυτό δεν θα έπρεπε να συμβαίνει γιατί ο σίδηρος είναι ένα πολύ μαλακό υλικό. Ο λόγος για αυτή την συμπεριφορά των νανοσωματιδίων είναι η ανισοτροπία που υπάρχει στα σωματίδια.

Όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα η ενέργεια αποθηκεύεται στο μαγνητικό πεδίο. Έτσι η ενέργεια του μαγνήτη στο σχήμα A είναι μικρότερη από αυτού στο σχήμα B



Σε επιμήκη νανοσωματίδια η ενεργειακή διαφορά είναι τόσο μεγάλη που οι μόνες μαγνητικές καταστάσεις που είναι σταθερές είναι αυτές στον μεγάλο άξονα του σωματιδίου. Έτσι ο βρόγχος υστέρησης που δίνει το σωματίδιο είναι τετραγωνικός όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Αυτό βοηθάει την αποθήκευση δεδομένων για διάφορους λόγους. Επειδή τα σωματίδια είναι μονίμως κορεσμένα, θα πρέπει απλά να είναι γνωστή η διεύθυνση της μαγνήτισης. Επίσης λόγω του τετραγωνικού βρόγχου υστέρησης χρειάζεται μεγάλη ενέργεια για να αντιστραφεί η μαγνήτιση.

Καταλυτικές Εφαρμογές

Ο λιγνίτης μπορεί να μετατραπεί μέσω της διαδικασίας της αναμόρφωσης με ατμό σε αέριο σύνθεσης που αποτελείται από CO και H₂. Το αέριο σύνθεσης στην συνέχεια μπορεί να μετατραπεί σε υδρογονάνθρακα μέσω της σύνθεσης Fischer–Tropsch όπου το αέριο σύνθεσης περνάει από έναν καταλύτη υπό υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται κατά κόρον είναι ο σίδηρος, μιας και είναι φθηνός και δίνει και ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η κατάλυση Fischer–Tropsch με νανοσωματίδια σιδήρου δεν χρησιμοποιείται εκτενώς ακόμα. Μια πρόσφατη έρευνα έδειξε ότι ο καταλύτης νανοσωματιδίων σιδήρου είχε έξι φορές καλύτερα αποτελέσματα. Η χρήση του άφθονου και εύκολα εξαγωγίμου άνθρακα ως πρώτη ύλη στη θέση του πετρελαίου είναι εδώ και πολλά χρόνια στόχος. Για να επιτευχθεί ένας τέτοιος στόχος όμως θα πρέπει να βρεθεί ένας εύκολος και φθηνός τρόπος για την διάσπαση του άνθρακα. Για να γίνει αυτό στις πιο ήπιες συνθήκες θα πρέπει να επιλεγεί ο κατάλληλος καταλύτης. Οι καταλύτες με βάση το

σιδήρο μπορούν να κατασκευαστούν εύκολα και φθηνά. Έτσι τα νανοσωματίδια του σιδήρου (και των οξειδίων του) έχουν μελετηθεί ως καταλύτες στη διάσπαση-υγροποίηση του άνθρακα.

Βιοϊατρικές Εφαρμογές

Στην βιοτεχνολογία και την βιοϊατρική, ο μαγνητικός διαχωρισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια γρήγορη και απλή μέθοδος για την αποδοτική και αξιόπιστη λήψη συγκεκριμένων πρωτεϊνών ή άλλων βιομορίων. Τα περισσότερα μόρια που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή είναι υπέρ-μαγνητικά, που σημαίνει ότι μαγνητίζονται υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και αμέσως επαναπροσδιορίζονται μετά την απομάκρυνσή του. Μαγνητικά οξείδια του σιδήρου με ντοπαμίνη έχουν χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό πρωτεϊνών. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια είναι ιδανικά ως μοριακοί φορείς για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό γονιδίων. Η συλλογή και ο διαχωρισμός των σπάνιων DNA/mRNA που προκαλούν τις ασθένειες είναι εξαιρετικής σημασίας για την διάγνωση τους και της μελέτης των χαρακτηριστικών των γονιδίων.

Μια πολλά υποσχόμενη εφαρμογή των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι η λεγόμενη μαγνητική χορήγηση φαρμάκων που προτάθηκε από τον Widdler την δεκαετία του 1970 [refs]. Η σκέψη είναι γενικά απλή. Η έκχυση των μαγνητικών νανοσωματιδίων, στα οποία είναι χημικά προσαρτημένα τα φάρμακα, στο σώμα και στην συνέχεια την καθοδήγηση αυτών με την βοήθεια μαγνητικών πεδίων στο επιλεγμένο σημείο μέχρι η θεραπεία να ολοκληρωθεί και στην συνέχεια η αφαίρεση των νανοσωματιδίων. Με τα μαγνητικά νανοσωματίδια γίνεται η μεταφορά της απαιτούμενης μόνο δόσης των φαρμάκων ικανής για να επιτευχθεί υψηλή τοπική συγκέντρωση τους και έτσι να αποφευχθούν οι τοξικές παρενέργειες που θα υπήρχαν από υψηλότερες δόσεις φαρμάκων στον οργανισμό. Έχουν γίνει σημαντικά βήματα για την εφαρμογή αυτής της πρακτικής παρόλα αυτά οι κλινικές δοκιμές είναι ακόμα προβληματικές. Θα πρέπει να λυθούν διάφορα προβλήματα όπως η ελεγχόμενη (ως προς το μέγεθος) σύνθεση και η σταθερότητα των μαγνητικών νανοσωματιδίων, η βιοσυμβατότητα των στρωμάτων επικάλυψης, η σύνδεση των νανοσωματιδίων με το φάρμακο και διάφοροι άλλοι παράγοντες.

Άλλη ενδιαφέρουσα εφαρμογή των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι η θεραπεία με υπερθερμία που θεωρείται συμπληρωματική θεραπεία της χημειοθεραπείας, της ραδιοθεραπείας και του χειρουργείου στην θεραπεία του καρκίνου. Η ιδέα για την υπερθερμία βασίζεται στο γεγονός ότι όταν μαγνητικά νανοσωματίδια εκτεθούν σε διαφορετικά μαγνητικά πεδία, παράγεται θερμότητα από την μαγνητική απώλεια υστέρησης. Σε ένα εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, παράγονται δινορεύματα σε μεταλλικά αντικείμενα με αποτέλεσμα να παράγεται θερμότητα. Αυτό το φαινόμενο ενισχύεται κατά πολύ σε μέταλλα που δείχνουν συλλογική μαγνητική συμπεριφορά. Έτσι όταν ένα μαγνητικό υγρό εκτεθεί σε ένα εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο τα σωματίδια, αυτομάτως γίνονται μεγάλες πηγές θερμότητας, που καταστρέφουν τα κύτταρα του όγκου, αφού αυτά είναι ευαίσθητα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 41°C. Το ποσό της θερμότητας που δημιουργείται από τα μαγνητικά νανοσωματίδια εξαρτάται από τις δομικές ιδιότητες των σωματιδίων (σχήμα, μέγεθος κλπ) και θα πρέπει να είναι όσο το δυνατό μεγαλύτερο για να μειωθεί η δόση στο χαμηλότερο δυνατό.

1.3 Μέθοδοι σύνθεσης νανοκόνεων

Μέθοδοι Αέριας φάσης [7]

Στις μεθόδους αέριας φάσης για την προετοιμασία νανοϋλικών βασίζεται στην πυρόλυση, στην υδρόλυση, οξειδωση και άλλες αντιδράσεις που θα δημιουργήσουν στερεά ιζήματα από αέριες φάσεις. Στο CVD (Chemical Vapor Deposition), ένα φέρον αέριο με πρόδρομες ουσίες μεταφέρεται σε έναν θάλαμο ο οποίος βρίσκεται υπό κενό και σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (>900°C). Η αντιδράσεις στο CVD γίνονται σε αυτόν το θάλαμο σε υψηλή θερμοκρασία και οι πρόδρομες ενώσεις συνδυάζονται για να δημιουργήσουν σύμπλοκα ή νανοσωματίδια. Η ανάπτυξη και η συσσωμάτωση των σωματιδίων μετριάζεται από την απότομη αλλαγή διατομής στην παροχή του αερίου. Για τις αλλαγές και τον έλεγχο στο μέγεθος, στην σύνθεση και στη μορφολογία των νανοσκόνεων ακολουθείται θερμική κατεργασία με την βοήθεια ρεύματος αερίων υψηλής καθαρότητας.

Η χρήση οργανομεταλλικών ενώσεων ως πρόδρομες επιτρέπουν στις αντιδράσεις στο CVD να γίνουν σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες(300-800°C) και πιέσεις που κυμαίνονται από το 1 Torr μέχρι και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Με την αποικοδόμηση ακετυλακετόνης στους 400-500°C έχουν ληφθεί οξειδία σιδήρου υπό την μορφή λεπτού υμενίου .

Η πυρόλυση με Laser οργανομεταλλικών πρόδρομων ενώσεων βασίζεται στην αλληλεπίδραση των φωτονίων του laser με τουλάχιστον μία αέρια φάση είτε αυτή είναι αντιδραστήριο είτε είναι ευαισθητοποιητής. Ο ευαισθητοποιητής είναι ένας παράγοντας μεταφοράς ενέργειας που διεγείρεται από την απορρόφηση ακτινοβολίας laser CO₂ και μεταφέρει την απορροφημένη ενέργεια στα αντιδρώντα μέσω συγκρούσεων.

Καλά κρυσταλλωμένα νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου όπως μαγκεμίτη, έχουν παραχθεί μέσω ενός βήματος με πυρόλυση με την χρήση laser. Η πιο συνήθης πρόδρομη ένωση για αυτή την μέθοδο είναι ο πεντακαρβονυλικός σίδηρος. Αιθυλένιο χρησιμοποιείται σαν φέρον αέριο για την μεταφορά του αερίου καρβονυλίου στην ζώνη της αντίδρασης, μιας και το αιθυλένιο δεν απορροφά ραδιενέργεια από το laser. Ο πεντακαρβονυλικός σίδηρος αποσυντίθεται σε σίδηρο και μονοξείδιο του άνθρακα που στην συνέχεια οξειδώνεται σε ρεύμα αέρα που εισέρχεται στο σύστημα. Ο αέρας εισέρχεται στο σύστημα μαζί με το αιθυλένιο που φέρει τον πεντακαρβονυλικό σίδηρο ή αργότερα μαζί με ένα ρεύμα αργού το οποίο αργό προστατεύει τα σωματίδια από την πλήρη οξείδωση τους. Σωματίδια σιδήρου με διάμετρο 14nm περιβεβλημένα με ένα κέλυφος οξειδίου τεσσάρων νανομέτρων έχουν κατασκευαστεί με πυρόλυση πεντακαρβονυλικού σιδήρου με την βοήθεια laser.

Η επίδραση των παραμέτρων του τρόπου σύνθεσης στις ιδιότητες των νανοσωματιδίων μαγκεμίτη έχουν μελετηθεί από τους Veintemillas-Verdaguer. Παρατήρησαν λοιπόν ότι το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από την περιεκτικότητα του αερίου σε οξυγόνο και είναι ανεξάρτητη από την ενέργεια του laser.

Γενικά οι αέριες μέθοδοι είναι ικανές να παράγουν προϊόντα υψηλής ποιότητας αλλά έχουν γενικά χαμηλή απόδοση. Μεταβλητές όπως η περιεκτικότητα του οξυγόνου, οι ανεπιθύμητες προσμίξεις των αερίων και ο χρόνος της θέρμανσης θα

πρέπει να ελεγχθούν με μεγάλη ακρίβεια για να ληφθούν υπερκαθαρά προϊόντα. Επίσης ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται σε αυτές τις μεθόδους είναι ακριβός.

Υγρές Μέθοδοι Παρασκευής [10]

Σε αντίθεση με τις αέριες, οι υγρές μέθοδοι παρασκευής είναι γενικά φθηνές και προσφέρουν καλύτερες αποδόσεις. Επιπλέον, με τις μεθόδους αυτές γίνεται εύκολη η επιφανειακή επεξεργασία των νανοσωματιδίων. Τα περισσότερα νανοσωματίδια που παρασκευάζονται σήμερα παρασκευάζονται με την μέθοδο της συγκαταβύθισης.

Συγκαταβύθιση (Co-precipitation)

Η χημική συγκαταβύθιση χρησιμοποιείται περισσότερο για την σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι το χαμηλό κόστος, τα ευκόλα βήματα χωρίς την χρήση τοξικών ενώσεων και επίσης η μεγάλη αποδοτικότητα που έχει. Γενικά πάντως είναι δύσκολος ο αποτελεσματικός έλεγχος όλων των παραμέτρων με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να έχει μεγάλη κατανομή μεγέθους και συνήθως πάνω από 10nm. Τα οξειδία του σιδήρου (Fe_3O_4 ή $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) μπορούν να σχηματιστούν μέσω καταβύθισης από υδατικά διαλύματα δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου με προσθήκη βάσης.

Ο μαγνητικός κορεσμός των μαγνητικών νανοσωματιδίων έχει προσδιοριστεί ανάμεσα στα 30-50 emu g^{-1} που είναι μικρότερη από την bulk τιμή των 90 emu g^{-1} . Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη είναι ιδιαίτερα ασταθή σε συνθήκες περιβάλλοντος και τείνουν να οξειδωθούν προς μαγκεμίτη. Δεδομένου βέβαια ότι ο μαγκεμίτης είναι ένα φερριμαγνητικό υλικό, η οξείδωση είναι το μικρότερο πρόβλημα. Τα σωματίδια μαγκεμίτη είναι σταθερά σε αλκαλικά και οξειδωτικά μέσα.

Η πειραματική δυσκολία στην σύνθεση Fe_3O_4 με συγκαταβύθιση είναι στον έλεγχο του μεγέθους των νανοσωματιδίων και στην επίτευξη μικρής απόκλισης μεγέθους. Δυστυχώς τα νανοσωματίδια που παράγονται με συγκαταβύθιση έχουν μεγάλη απόκλιση μεγέθους. Είναι γνωστό ότι πρέπει να γίνει απότομη πυρήνωση και σχετικά αρχή ανάπτυξη των κόκκων για να μικρύνει αυτή η απόκλιση. Έτσι θα πρέπει με κάποιο τρόπο να ελέγξουμε την πυρήνωση και ανάπτυξη (nucleation and growth) των κόκκων για να παράγουμε σωματίδια με μικρή διαφορά μεγέθους. Πρόσφατα,

έγιναν πρόοδοι στην παραγωγή τέτοιων μαγνητικών νανοσωματιδίων για διάφορα μεγέθη, με την χρήση οργανικών πρόσθετων ως σταθεροποιητές ή/και ως αναγωγικά μέσα. Για παράδειγμα νανοσωματίδια σιδήρου από 4-10nm μπορούν να σταθεροποιηθούν σε ένα υδατικό διάλυμα 1% w.t PVA. Όμως με την χρήση του PVA, τα νανοσωματίδια μαγνητίτη καταβυθίζονται υπό την μορφή αλυσίδας. Αυτό δείχνει ότι θα πρέπει να γίνει και σωστή επιλογή επιφανειοδραστικής ουσίας για την σταθεροποίηση τέτοιων σωματιδίων. Σύνθεση νανοσωματιδίων μαγκεμίτη ρυθμιζόμενου μεγέθους έγινε με τον αρχικό σχηματισμό μαγνητίτη με την παρουσία άλατος του κιτρικού οξέος, σε ένα αλκαλικό μέσο, και μετέπειτα οξειδωση στους 90°C για 30 λεπτά. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων κυμαίνονται από 2 έως 8 nm με την ρύθμιση της μοριακής αναλογίας των κιτρικών ιόντων και των μεταλλικών ιόντων (Fe^{+2}, Fe^{+3}). Έχει γίνει μεγάλη μελέτη για τις επιδράσεις διάφορων οργανικών ανιόντων στην σύνθεση οξειδίων του σιδήρου. Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες το ελαϊκό οξύ είναι η καλύτερη επιφανειοδραστική ουσία για την σταθεροποίηση του Fe_3O_4 . Η επίδραση των οργανικών ιόντων στον σχηματισμό μεταλλικών οξειδίων μπορεί να εξηγηθεί με δυο διαφορετικούς τρόπους. Το Chelation των μεταλλικών ιόντων μπορεί να αποτρέψει την πυρήνωση και να οδηγήσει στον σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων επειδή ο αριθμός των πυρήνων είναι μικρός και έτσι το σύστημα κυριαρχείται από την ανάπτυξη των σωματιδίων. Από την άλλη πλευρά η απορρόφηση των πρόσθετων ουσιών από τους πυρήνες μπορεί να αναστείλει την ανάπτυξη των σωματιδίων, φαινόμενο που ωφελεί τον σχηματισμό μικρών σωματιδίων.

Θερμική αποικοδόμηση (Thermal Decomposition)

Νανοσωματίδια υψηλής ποιότητας οξειδίων του σιδήρου με μικρή απόκλιση μεγέθους μπορούν να παρασκευαστούν με την μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης οργανομεταλλικών ενώσεων σε οργανικούς διαλύτες, με χρήση σταθεροποιητικών επιφανειοδραστικών ενώσεων όπως η ολεϋλαμίνη, το ελαϊκό οξύ και το στεαρικό οξύ. Η μέθοδος αυτή είναι εμπνευσμένη από την σύνθεση υψηλής ποιότητας ημιαγωγών νανοκρυστάλλων και οξειδίων σε μη υδατικά μέσα με θερμική αποικοδόμηση.

Οι οργανομεταλλικές πρόδρομες ενώσεις μπορεί να είναι ακετυλακετόνες ή καρβονύλια και οι επιφανειοδραστικές ουσίες μπορεί να είναι ή οργανικά οξέα ή αμίνες, όπως το ελαϊκό οξύ και η εξαδεκυλαμίνη. Η αναλογία των οργανομεταλλικών ενώσεων, επιφανειοδραστικής ουσίας και διαλύτη είναι οι βασικές παράμετροι για τον έλεγχο του μεγέθους και της μορφολογίας των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Η θερμοκρασία και ο χρόνος της αντίδρασης όπως και η περίοδος γήρανσης μπορεί να είναι επίσης κρίσιμη για τον ακριβή έλεγχο του ελέγχου και της μορφολογίας.

Αν η οργανομεταλλική ένωση είναι καρβονύλιο, με την θερμική αποικοδόμηση αρχικά έχουμε σχηματισμού του μετάλλου και εν συνεχεία μπορεί να παραχθεί και οξείδιο. Για παράδειγμα, πεντακαρβονύλιο του σιδήρου μπορεί να υποστεί αποικοδόμηση σε ένα μίγμα από οκτυλαιθέρα και ελαϊκό οξύ στους 100°C. Ακόλουθη προσθήκη ήπιου οξειδωτικού, όπως το οξείδιο της τριμεθυλαμίνης, σε ανεβασμένη θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα την σύνθεση νανοκρυστάλλων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με μέγεθος 13nm.

Ο πεντακαρβονυλικός σίδηρος ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) είναι μια μετασταθής οργανομεταλλική ένωση η οποία έχει γίνει πολύ χρήσιμη πρώτη ύλη λόγω της εύκολης αποικοδόμησής της. Η τάση που έχει η ουσία να διαχωρίζεται οφείλεται στο γεγονός ότι η ενέργεια σχηματισμού συνολικά του πεντακαρβονυλικού σιδήρου είναι μόνο (185 kcal/mol) και ότι τα 5 μονοξειδία μόνο έχουν ενέργεια σχηματισμού (110.5 kcal/mol) -. Μπορεί το μόριο να διασπάται εύκολα αλλά η αντίδραση αποικοδόμησης είναι εξαιρετικά περίπλοκη. Έχουν γίνει διάφορες έρευνες πάνω στην διάσπαση του πεντακαρβονυλικού σιδήρου οι οποίες όμως δεν έχουν δώσει ακόμα σαφή αποτελέσματα για τον σχεδιασμό ενός συστήματος. Η διάσπαση δεν ακολουθεί πάντα έναν απλό δρόμο και συχνά δημιουργούνται σύμπλοκα καρβονύλιων σιδήρου και απλού σιδήρου που επιταχύνουν την τελική διάσπαση.

Διάφορες επιφανειοδραστικές ουσίες μπορούν επίσης να επιταχύνουν την διάσπαση. Με τις ουσίες αυτές η διάσπαση πολλές φορές αλλάζει εκτός από ρυθμό και τη σειρά των αντιδράσεων. Παρά αυτές τις δυσκολίες η διάσπαση του πεντακαρβονυλίου χρησιμοποιείται συχνά για την παραγωγή νανοσωματιδίων. Κυρίως γιατί είναι εύκολη στην χρήση και για το γεγονός ότι δεν παράγονται άλλου είδους

προϊόντα από την θερμική διάσπαση. Το μόνο που χρειάζεται για να γίνει η διάσπαση του πεντακαρβονυλίου και την παραγωγή νανοσωματιδίων είναι το πεντακαρβονύλιο, ενέργεια σε μορφή θερμότητας, μια επιφανειοδραστική ουσία, ένας διαλύτης και τρόπος για αφαίρεση του μοναδικού παραπροϊόντος, του μονοξειδίου του άνθρακα.

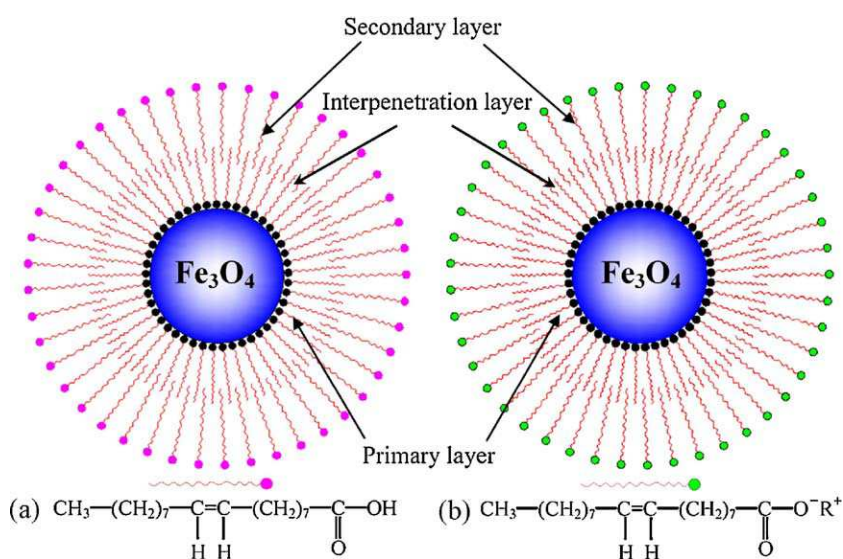
Η οποιαδήποτε συζήτηση για την σύνθεση νανοσκόνης σιδήρου από την διάσπαση πεντακαρβονυλικού σιδήρου ξεκινάει στη Xerox στα τέλη της δεκαετίας του 70[11,12]. Ο Smith και ο Wychick ανέφεραν την διάσπαση πεντακαρβονυλικού σιδήρου με την βοήθεια πολυμερικού καταλύτη για την δημιουργία νανοσωματιδίων σιδήρου 6-20 nm. Η δουλειά αυτή έγινε με βάση προηγούμενα πειράματα που παρήγαγαν νανοσωματίδια κοβαλτίου από καρβονύλιο του κοβαλτίου υπό την παρουσία πολικού πολυμερούς. Ενώ στην περίπτωση του κοβαλτίου το πολυμερές θεωρείτο ως μέσο διασποράς, η δουλειά των Smish/Wychick έδειξε ότι τα πολυμερή μπορεί να είναι καταλύτες.

Υπάρχουν τρεις πολυμερικές ουσίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν επιφανειοδραστικές ουσίες και καταλύτες. Με δεκαλίνη σαν διαλύτη ο παντακαρβονυλικός σίδηρος διασπάστηκε στους 140-160°C σε ατμόσφαιρα κενού για την παραγωγή νανοσωματιδίων σιδήρου. Η απόδοση της διάσπασης ήταν περίπου 50% που είναι λογικό μιας και οι αντιδράσεις γίνονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτή της ζεσης του παντακαρβονυλικού σιδήρου που είναι 103°C. Τα τρία πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διαφορετικές αντιδράσεις με τον σίδηρο. Σε σειρά από την πιο έντονη αντίδραση μέχρι την λιγότερο έντονη είχαμε: polybutadiene (polyBd), poly (styrene-cobutadiene) (polyS-Bd), and poly(styrene-co-4-vinylpyridine) (polyS-VP). Όλα τα πολυμερή λειτούργησαν σαν καταλύτες αλλά σε διαφορετικό βαθμό το καθένα. Τα πιο δραστικά πολυμερή έκαναν τις αντιδράσεις πιο γρήγορες αλλά παρήγαγαν λιγότερο μαγνητικά νανοσωματίδια, με τις τιμές σ_s να βρίσκονται από 82 Am²kg⁻¹, για σωματίδια των 8 νανομέτρων που παρήχθησαν με polyS-VP, μέχρι τα 172 Am²kg⁻¹ για σωματίδια παρόμοιου μεγέθους παραγωγής με poly-Bd.

Παρόμοιες ερευνητικές προσπάθειες χρησιμοποιούν διάφορα άλλα πολυμερή για την κατάλυση της αποικοδόμησης, αλλά γενικά είναι μικρές αλλαγές-βελτιώσεις της αρχικής μεθόδου. Πάντως, οι ουσίες που χρησιμοποιούνται πλέον δεν είναι

πολυμερικές, αλλά μικρού μορίου. Οι ουσίες μικρού μορίου προσφέρουν ευελιξία και επιτρέπουν στα νανοσωματίδια να διασπείρονται πολύ καλύτερα μέσα σε υγρό και να δημιουργούν υγρά χαμηλού ιξώδους. Λεπτομερείς αναλύσεις δείχνουν ότι τα νανοσωματίδια που παράγονται με την βοήθεια τέτοιων διαδραστικών ουσιών έχουν ίδιες και σε μερικές περιπτώσεις καλύτερες μαγνητικές ιδιότητες σε σχέση με τα νανοσωματίδια που παράγονταν με πολυμερικές ουσίες.

Η διάσπαση καρβονυλικού σιδήρου μπορεί επίσης να γίνει και απουσία καταλύτη ή, πιο σωστά, με αυτοκαταλυτικές διεργασίες. Πρόσφατα στα Sandia National Laboratories [13] έγινε σύνθεση μόνο με καρβονυλικό σίδηρο, διαλύτη και μια απλή επιφανειοδραστική ουσία. Η σύνθεση αυτή σχεδιάστηκε, γιατί οι μέχρι τότε χρησιμοποιούμενες επιφανειοδραστικές ουσίες δεν επέτρεπαν τη εξαγωγή ασφαλών αποτελεσμάτων για την συνολική μαγνήτιση των σκονών. Πολλές από τις επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνταν έχουν 18 άτομα άνθρακα τα οποία δημιουργούν spacing της τάξεως των 3 nm. Σε τέτοιες αποστάσεις οι αλληλεπιδράσεις είναι τόσο μικρές που τα σωματίδια σχηματίζουν εξαγωνικές δομές που δεν ευνοούνται από τα ισχυρώς αλληλεπιδρώντα δίπολα. Επίσης πολλές ουσίες μειώνουν κατά πολύ την μαγνητική ικανότητα των σωματιδίων. Συγκεκριμένα σε σωματίδια κάτω των 6nm οι τιμές του σ_s είναι οι μισές σε σύγκριση με αυτές του bulk σιδήρου. Ο σκοπός είναι να βρεθεί μια επιφανειοδραστική ουσία η οποία θα έχει την μικρότερη επίδραση στις μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων.



Εικόνα 3. Σχηματική αναπαράσταση διπλοστιβάδων σε νανοσωματίδια Fe_3O_4 : (α) το ελαϊκό οξύ ως το δευτερεύον στρώμα (B) oleate ως δευτερεύουσα στοιβάδα. [14]

Μια τέτοια ουσία είναι η 2,4-πεντανοδιόνη(ακετυλακετόνη) η οποία έδωσε ισχυρά μαγνητικά νανοσωματίδια (with very little steric bulk between them). Για την σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου, πεντακαρβονυλικός σίδηρος αναμείχθηκε με διάλυμα ακετυλακετόνης και το προκύπτον μείγμα προστέθηκε σε διάλυμα διοκτυλαιθέρα.

Μέθοδος δύο φάσεων (microemulsion) [7]

Για την παρασκευή νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου έχουν χρησιμοποιηθεί γαλακτώματα νερού σε λάδι. Τα γαλακτώματα αυτά έχουν νανοσταγόνες νερού διεσπαρμένες σε ένα λάδι σταθεροποιημένο με κάποια επιφανειοδραστική ουσία. Οι σταγόνες νερού προσφέρουν ιδανικό περιβάλλον για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων, αλλά και για τον περιορισμό του μεγέθους τους. Το μέγεθος των νανο-σταγονιδίων προσδιορίζεται από την αναλογία νερού / επιφανειοδραστικής ουσίας. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων εκτός από το μέγεθος των σταγονιδίων επηρεάζεται και από την συγκέντρωση των αντιδραστηρίων(κυρίως της επιφανειοδραστικής ουσίας) και την ευκαμψία του φιλμ της επιφανειοδραστικής ουσίας.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι να χρησιμοποιήσει κανείς τα μικρογαλακτώματα για την παραγωγή νανοσωματιδίων. Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα τα αντιδραστήρια A και B. Διαλύονται ξεχωριστά σε δύο πανομοιότυπα γαλακτώματα και στην συνέχεια αφού αναμειχθούν, προκύπτει το ίζημα AB. Το ίζημα αυτό είναι παγιδευμένο μέσα στα νανο-σταγονίδια και έτσι περιορίζεται το σχήμα και το μέγεθος τους. Επίσης, νανοσωματίδια παρασκευάζονται με την προσθήκη ενός αντιδραστηρίου καταβύθισης στο μικρογαλάκτωμα, το οποίο περιέχει το κύριο αντιδραστήριο διαλυμένο σε υδατική φάση. Τα μικρογαλακτώματα έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση οξειδίων του σιδήρου με διάφορες επικαλύψεις(πυριτίου, πολυμερούς κλπ) και μεταλικών νανοσωματιδίων.

Μέθοδοι sol-gel [7]

Οι μέθοδοι sol-gel αναφέρονται κυρίως στην υδρόλυση και συμπύκνωση μεταλλικών αλκοξειδίων και άλλες πρόδρομες αλκοξειδικές ουσίες που οδηγούν σε διασπορά νανοσωματιδίων σε ένα διάλυμα. Εν συνεχεία το διάλυμα αποξηραίνεται

είτε μέσω χημικής αντίδρασης είτε μέσω απομάκρυνσης του διαλύτη. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείτε είναι το νερό, αν και υδρόλυση πρόδρομων ουσιών μπορεί να γίνει και σε βάση ή οξύ. Κατάλυση σε βασικό περιβάλλον προκαλεί τον σχηματισμό ενός κολλοειδούς gel, ενώ κατάλυση σε όξινο περιβάλλον καταλήγει σε gel πολυμερικού τύπου. Τα ποσοστά της υδρόλυσης και συμπύκνωσης είναι σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Μικρότερα σωματίδια λαμβάνονται με την πιο αργή υδρόλυση. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων επηρεάζεται επίσης από την σύνθεση του διαλύματος, το pH και την θερμοκρασία.

Σύνθετα σωματίδια οξειδίων του σιδήρου και αεροπυκτώματος (aerogel) πυριτίου έχουν παρασκευαστεί με την μέθοδο sol-gel τα οποία έχουν 2-3 τάξεις μεγέθους περισσότερη δραστικότητα από ότι τα συμβατικά οξειδία σιδήρου. Αυτή η αύξηση στην δραστικότητα αποδόθηκε στην μεγάλη ειδική επιφάνεια των νανοοξειδίου του σιδήρου στο αεροπύκτωμα του πυριτίου. Στις περισσότερες μεθόδους παρασκευής σύνθετων σωματιδίων οξειδίου σιδήρου και πυριτίου, οι πρόδρομες ενώσεις του οξειδίου αρχικά αναμιγνύονται με της πρόδρομες ενώσεις πυριτίου σε έναν διαλύτη για να δημιουργηθεί το διάλυμα. Πρόσφατα αναφέρθηκε παραγωγή σύνθετων σωματιδίων οξειδίων σιδήρου και πυριτίου με τον εμποτισμό υγρών gel πυριτίου με άνυδρα πρόδρομα αντιδραστήρια δισθενούς σιδήρου, ακολουθούμενη από ξήρανση των gel με αιθανόλη. Μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η μόλυνση των τελικών προϊόντων από παραπροϊόντα των αντιδράσεων, αλλά και η ανάγκη για περαιτέρω κατεργασία των σωματιδίων μετά την σύνθεσή τους.

1.4 Θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (DFT)

Το 1964 οι Hohenberg και Kohn έθεσαν τα θεμέλια της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας (Density Functional Theory- DFT). Στη θεωρία αυτή, βασική ποσότητα δεν είναι η κυματοσυνάρτηση που έχει $3N$ μεταβλητές αλλά η ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ που είναι συνάρτηση τριών μεταβλητών θέσης.

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

όπου, όπως όλες οι φυσικές ιδιότητες των ηλεκτρονίων, η ηλεκτρονική πυκνότητα και η ολική ενέργεια έχουν παραμετρική εξάρτηση από τις θέσεις των πυρήνων

$$n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}; R_1, R_2, \dots, R_M)$$

$$E = E(R_1, R_2, \dots, R_M)$$

Καθώς αυξάνει το πλήθος των ηλεκτρονίων των συστημάτων η πολυπλοκότητα της κυματοσυνάρτησης αυξάνει, ενώ αντιθέτως η ηλεκτρονιακή πυκνότητα παραμένει συνάρτηση των τριών συντεταγμένων του χώρου ανεξάρτητα του μεγέθους του συστήματος. Ο Kohn περιέγραψε αυτή την αύξηση της πολυπλοκότητας της κυματοσυνάρτησης κάνοντας λόγο για εκθετικό τοίχο.

Οι Hohenberg και Kohn κατάφεραν να δείξουν ότι υπάρχει ένα προς ένα αντιστοιχία των κυματοσυναρτήσεων της θεμελιώδους κατάστασης ψ_0 με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης n_0 . Η επιτυχία της DFT έγκειται στο ότι η ακρίβεια των αποτελεσμάτων της είναι εφάμιλλη (ή καλύτερη) άλλων μεθόδων, περιλαμβάνει την ηλεκτρονιακή συσχέτιση, είναι ευκολότερα υλοποιήσιμη ενώ είναι πρακτικά εφαρμόσιμη σε συστήματα 100 και περισσότερων ατόμων.

2. Πειραματικό μέρος

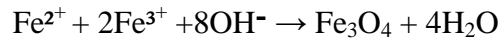
2.1 Τρόποι σύνθεσης νανοσωματιδίων

Συγκαταβύθιση

Το σχήμα, η σύσταση και το μέγεθος των σωματιδίων για την μέθοδο της συγκαταβύθισης εξαρτώνται:

- Από τον τύπο των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται (θειικά, νιτρικά κ.α)
- Τις αναλογίες τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου
- Το pH
- Την ιοντική ισχύ του μέσου
- Η ταχύτητα ανάδευσης
- Η θερμοκρασία του διαλύματος κατά τη σύνθεση

Ο μαγνητίτης σχηματίζεται με την προσθήκη μιας βάσης σε υδατικό διάλυμα δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου (με αναλογία mol 1:2). Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την καταβύθιση του μαγνητίτη φαίνεται παρακάτω:

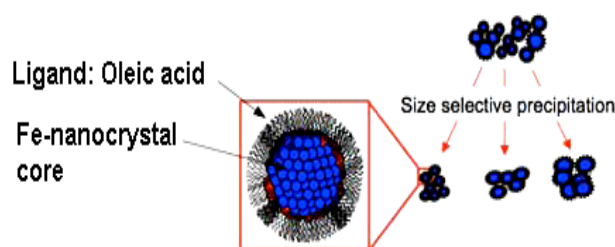


Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική της ανωτέρω αντίδρασης, η πλήρης καταβύθιση του μαγνητίτη αναμένεται σε πολύ βασικό pH. Μάλιστα για να είναι σίγουρα μαγνητίτης και όχι και γκετίτης (που είναι μη μαγνητικό υλικό) θα πρέπει το pH να είναι μεταξύ 12-14 δεδομένου ότι η αναλογία mol τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου παραμένει 2:1 σε αδρανές περιβάλλον.

Προκειμένου να εμποδίσουμε τα σωματίδια από πιθανή οξειδωση καθώς και από συσσωμάτωση, τα σωματίδια του μαγνητίτη που παραγονται κατά την αντίδραση (3.1) συνήθως επικαλύπτονται με οργανικά ή ανόργανα μόρια κατά τη διαδικασία της καταβύθισης.

Στην παρούσα διπλωματική έγινε σύνθεση νάνο-μαγνητίτη και νάνο-μαγκεμίτη σε υδατικό διάλυμα με όσο το δυνατό μικρή απόκλιση μεγέθους σύμφωνα με την μέθοδο που περιγράφεται από τους Y.S Kang et. al [15]. Οι πρόδρομες ενώσεις ήταν το FeSO_4 για τον δισθενή σίδηρο και FeCl_3 για τον τρισθενή. Για να γίνει η οξειδωση του σιδήρου σωστά και να παραχθεί ο μαγνητίτης σε νανοκλίμακα θα πρέπει να τηρηθεί η αναλογία των moles $\text{Fe(III)/Fe(II)}=2/1$ και το pH να είναι ισχυρά βασικό γύρω στο 12-14. Χρησιμοποιήσαμε 15,6 gr FeCl_3 και 8,34 gr FeSO_4 . Αρχικά ζεστάναμε 75 ml νερού στην θερμοκρασία των 80°C έτσι ώστε να έχουμε την μικρότερη δυνατή περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Εν συνεχεία σε μία φιάλη των 100 ml προσθέσαμε τα 75 ml αποξειδωμένου νερού και 2,55 ml HCl και ακολούθως έγινε επιτυχημένη διάλυση των 15,6 gr FeCl_3 και 8,34 gr FeSO_4 , ενώ το διάλυμα βρισκόταν υπο συνεχή ανάδευση με μια μαγνητική ράβδο. Το FeSO_4 προτιμήθηκε σαν πρόδρομη ένωση από το FeCl_2 λόγω της ύπαρξης θεικού συνδέτη που έδειξε μεγαλύτερη σταθερότητα του δισθενούς ιόντος σιδήρου. Σε μια δευτερη φιάλη 750 ml νερού θερμάνθηκαν επίσης στην θερμοκρασία των 80°C και εν συνεχεία, διαλύθηκαν 45 gr NaOH . Το διάλυμα αφέθηκε να κρυώσει μέχρι την θερμοκρασία των 55°C και ακολούθως προστέθηκαν 150 ml ακετόνης η οποία ενεργεί ως μεσολαβητής της οργανικής στην υδατική φάση. Τέλος προστέθηκαν 9 ml ελαιικού οξέως κατά την προσθήκη του οποίου παρατηρήθηκε ο σχηματισμός λευκού αφρού που οφείλετε στον σχηματισμό του ελαϊκού νατρίου. Σε αυτό το διάλυμα έγινε προσθήκη στάγδην, με βήμα 5 ml του πρώτου διαλύματος, με ταυτόχρονη προσθήκη

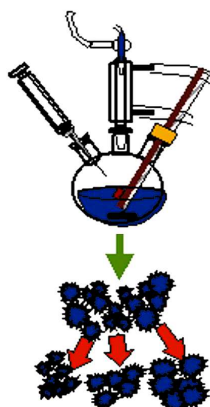
ελαϊκού οξέως σε βήματα των 2 ml το οποίο χρησιμοποιείται για προστασία του παραγόμενου μαγνητίτη από την περαιτέρω οξείδωση. Η ανάμιξη των δύο διαλυμάτων έγινε σε 15 στάδια, σε κάθε στάδιο είχαμε την στάγδιν προσθήκη 5 ml του πρώτου διαλύματος μαζί με 2 ml ελαϊκού οξέως στο δευτερο διάλυμα. Ο μαγνητίτης σχηματίστηκε κατευθείαν σαν μαυρο ίζημα, και διαχωρίστηκε από το διάλυμα τρεις διαδοχικές διήθησεις. Οι δύο από τις τρεις διηθήσεις έγιναν με υπέρκαθαρό νερό και η τρίτη έγινε με διάλυμα HCl 0,01 M για να γίνει εξουδετέρωση των επιφανειακών ανιονικών φορτίων στα νανοσωματίδια. Το δοχείο βρισκόταν υπο συνεχή ανάδευση και στην θερμοκρασία των 55°C. Η επιτυχία της τελικής σύνθεσης εξαρτάται κατά πολύ από το αρχικό και τελικό pH κατά την συγκαταβύθιση. Το πρώτο πρέπει να έχει τιμή όξινη(=4-5) και το άλλο πολύ βασική(=12-13). Αν τυχόν αυτή η διαφορά δεν είναι αυτής της τάξεως μεταξύ αρχικού και τελικού pH τότε το τελικό μας προϊόν θα είναι «μολυσμένο» με μη μαγνητική φάση, αυτή του γκετίτη.



Εικόνα 4. Δομή νανοκρυστάλλων- Επιφανειοδραστικής Ουσίας

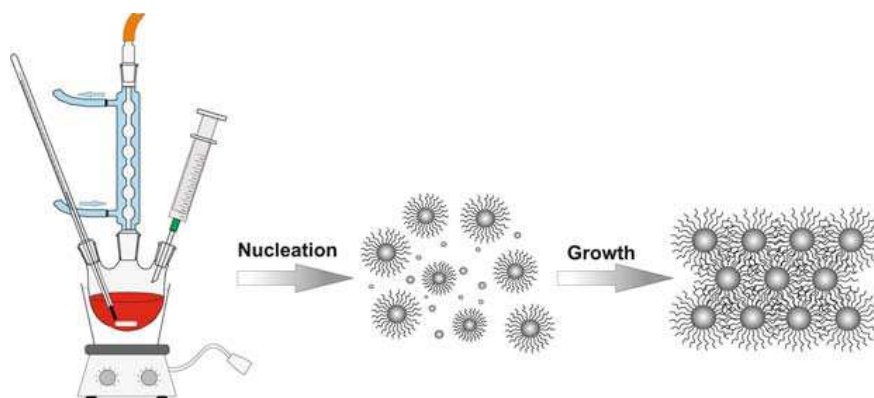
Θερμική αποικοδόμηση

Επίσης χρησιμοποιήθηκε και μια δευτερη μέθοδος σύνθεσης, η κλασική μεθοδολογία του T. Hyeon et. al [16], με μια μικρή παραλαγή για να παραχθούν νανοσωματίδια μαγκεμίτη 8 νανομέτρων.



Εικόνα 5. Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής της Θερμικής Αποικοδόμησης

Για την σύνθεση νάνο-σωματιδίων σιδήρου με μικρή απόκλιση μεγέθους προσθέσαμε σε μια τρί-λαιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml, 30ml οκτυλαιθέρα και 2,88ml ελαϊκού οξέος σε θερμοκρασία 100 °C και ακολούθως προσθέσαμε με μια ένεση 0,6ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Σε αυτή την χαμηλή θερμοκρασία το $\text{Fe}(\text{CO})_5$ αρχίζει να διασπάται σε ενδιάμεσα σύμπλοκα, με πρώτο το $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Ταυτόχρονα εκλύεται CO, το οποίο δημιουργεί αναγωγική ατμόσφαιρα. Έτσι δημιουργούνται πολλοί πυρήνες μέχρι η συγκέντρωση των πυρήνων να φτάσει στον κορεσμό και τα μόρια του σιδήρου να εναποτεθούν στην επιφάνεια των πυρήνων(nuclei) και στην συνέχεια να δημιουργηθούν ομάδες (clusters). Εν συνεχεία ανεβάζουμε την θερμοκρασία του μίγματος σε θερμοκρασία επαναροής-refluxing(πρόκειται ουσιαστικά για τη θερμοκρασία ζέσεως του μέσου, περίπου 300 °C) για μία ώρα. Κατά την διάρκεια του refluxing το αρχικό πορτοκαλί χρώμα του μίγματος έγινε μαύρο. Στο σημείο αυτό έχουν δημιουργηθεί νάνο-σωματίδια σιδήρου. Το μαύρο μίγμα ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια προστέθηκαν 1,02g $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ στο ρόλο του ήπιου οξειδωτικού για να σχηματιστούν τα σωματίδια μαγνητίτη-μαγκεμίτη. Το μίγμα θερμάνθηκε αρχικά στους 130°C για 2 ώρες, όπου το χρώμα του έγινε ελαφρώς καφέ. Τέλος, η θερμοκρασία ανήλθε στο όριο του refluxing, για μία ώρα όπου το χρώμα επανήλθε στο μαύρο. Στο μίγμα προστέθηκε αιθανόλη έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα μαύρο ίζημα. Η αλκοόλη βοηθάει στην συσσωμάτωση και διευκολύνει στην καταβύθιση των παραγόμενων σωματιδίων. Το μαύρο ίζημα είναι τα νάνο-σωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ τα οποία με την βοήθεια ενός μαγνήτη απομακρυνθήκαν από την σφαιρική φιάλη. Μετά την παραλαβή τους τα νανοσωματίδια διασπείρονται σε εξάνιο.



Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση διάταξης και αναπαράσταση της πυρήνωσης και ανάπτυξης των κόκκων

Για να γίνουν όσο το δυνατό μικρότερα τα νανοσωματίδια θα πρέπει οι αντιδράσεις να γίνουν γρήγορα. Συγκεκριμένα, όσο πιο γρήγορος είναι ο ρυθμός έγχυσης του $\text{Fe}(\text{CO})_5$ στο αντιδρών σύστημα τόσο πιο γρήγορο είναι το στάδιο της πυρήνωσης(nucleation). Αυτό δίνει στενή κατανομή μεγέθους των τελικών νανοκόκκων. Αυτό σε συνδυασμό με την ταχύτητα του σταδίου ανάπτυξης του κόκκου(growth) καθορίζει και το μέγεθος του τελικού νανοκόκκου. Για να ελεγχθεί η ταχύτητα στο στάδιο της ανάπτυξης μπαίνει το ελαϊκό οξύ σαν επιφανειοδραστική ουσία για τον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων.

2.2 Μέθοδοι Ανάλυσης

Φασματομετρία περίθλασης ακτινών X (X-ray Diffraction -XRD) [17]

Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στην συνέχεια στον προσδιορισμό των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος των ενώσεων που είναι μοναδικά για κάθε εξεταζόμενη ένωση. Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται μέσω της εξέτασης της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας, σε όλες τις γωνίες θ πρόσπτωσης επί της επιφάνειας ενός υλικού μονοχρωματικής ακτινοβολίας και την εφαρμογή του γνωστού τύπου του Bragg, για εκείνες τις γωνίες που παρατηρούνται φαινόμενα περίθλασης

$$n_l = 2d \eta_{\mu\theta}$$

($n=1,2,3\dots$ η τάξη περίθλασης)

Οι ακτίνες X παράγονται όταν ενέργεια κατάλληλης στάθμης χτυπά την ύλη. Στην συνέχεια η ύλη διεγείρεται και το αποτέλεσμα της αποδιέγερσης είναι η εκπομπή των ακτινών X. Τα γεγονότα που προηγούνται της εκπομπής ακτινοβολίας X είναι:

1. Ηλεκτρόνια αποβάλλονται από την K στοιβάδα ή ακόμα και από τις άλλες ενδιάμεσες στοιβάδες των ατόμων.
2. Ηλεκτρόνια ενδιάμεσων στοιβάδων καταλαμβάνουν τις κενές ηλεκτρονιακές θέσεις της K ή των άλλων ενδιάμεσων στοιβάδων. Το άτομο σταθεροποιείται έτσι ενεργειακά αφού τα ηλεκτρόνια του ανακατανέμονται για να καταλάβουν τελικά την σταθερή ηλεκτρονιακή του κατάσταση.
3. Η ανακατανομή αυτή έχει σαν αποτέλεσμα να εκπέμπεται ακτινοβολία X.

Στην περίθλαση των ακτίνων X έχουμε μια μονοχρωματική ακτινοβολία επι του υλικού και μελετώνται τα διαφορετικά d των κρυστάλλων του υλικού μέσω της εξεταζόμενης ακτινοβολίας X που περιθλάται στο υλικό.

Η σημασία περίθλασης έχει μεγάλο αναλυτικό ενδιαφέρον γιατί εφαρμόζεται στην μελέτη κρυσταλλικών υλικών που παράγουν περίθλαση ακρίνων X. Τούτα συμβαίνει γιατί δεν υπάρχουν δύο διαφορετικές κρυσταλλικές ενώσεις στις οποίες οι αποστάσεις των επιπέδων των ατόμων τους στον κρύσταλλο να είναι ανάλογες προς όλες τις κατευθύνσεις.

Τα αποτελέσματα περίθλασης οδηγούν στην αποκάλυψη της κρυσταλλικής δομής της ένωσης. Οι ενώσεις μπορούν να αναλυθούν μόνο στην ελεύθερη κρυσταλλική μορφή τους. Τα συμπεράσματα από τα ευρισκόμενα d οδηγούν στην ποιοτική ταυτοποίηση των ενώσεων.

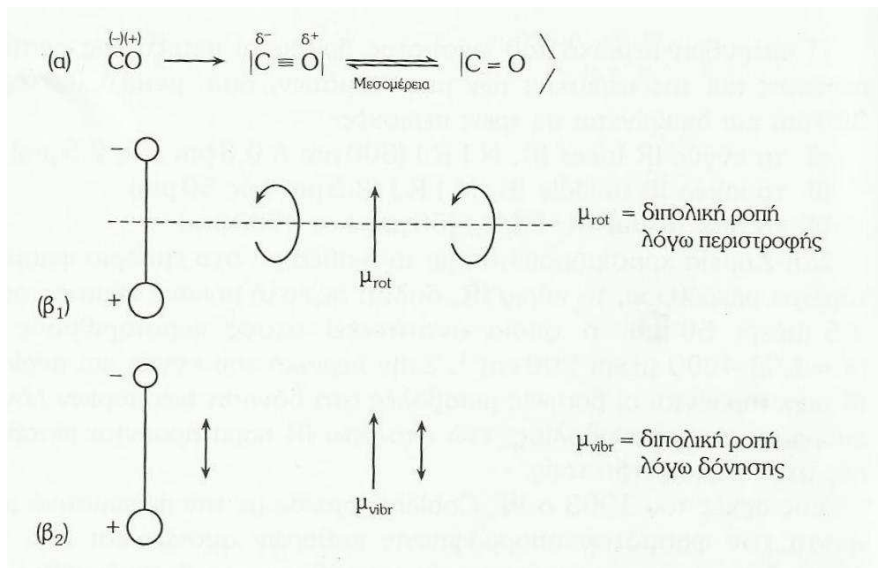
Φασματοσκοπία Υπέρυθρης ακτινοβολίας [17]

Το αντικείμενο της φασματοσκοπίας είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η ύλη αποτελείται από ηλεκτρικά φορτισμένους πυρήνες και ηλεκτρόνια. Έτσι αλληλεπιδρούν με το ταλαντευόμενο ηλεκτρικό μαγνητικό πεδίο του φωτός και απορροφούν την ενέργεια που μεταφέρει.

Για να διεγερθεί ένα άτομο ή ένα μόριο θα πρέπει το φωτόνιο το οποίο θα προσκρούσει να έχει ενέργεια ίση με την διαφορά ενέργειας μεταξύ διεγερμένης και ουδέτερης κατάστασης. Με ακτινοβολία υπέρυθρων συχνοτήτων ($10 - 12800 \text{ cm}^{-1}$), λόγω της χαμηλής ενέργειας του φωτονίου, διεγείρονται μόρια από ένα δονητικό ενεργειακό επίπεδο σε άλλο. Η ενέργεια της ακτινοβολίας υπέρυθρου ($1 - 800 \text{ meV}$) είναι αρκετή, ώστε να προκαλέσει δονήσεις στα μόρια που την απορροφούν. Επίσης, οι ενέργειες περιστροφής αυτών των μορίων είναι ακόμα μικρότερες από τις δονητικές και έτσι αυτή η ακτινοβολία καταφέρνει και προκαλεί και περιστροφικές μεταπτώσεις. Στην περίπτωση αυτή, η φασματοσκοπία ονομάζεται δονητική (vibrational spectroscopy). Οι δονητικές φασματοσκοπικές τεχνικές αποτελούν τα πιο χρήσιμα εργαλεία για την κατανόηση της φύσης των χημικών δεσμών ενός συστήματος και την μελέτη χημικών αντιδράσεων. Τέτοιες τεχνικές είναι οι φασματοσκοπία FTIR και η φασματοσκοπία Raman οι οποίες είναι μη καταστροφικές ως προς το δείγμα και σχετίζονται κυρίως με μελέτες μεταβάσεων μεταξύ δονητικών και περιστροφικών επιπέδων της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης, ιόντων και μορίων.

Στις αρχές του 1903 ο W.Coblentz άρχισε με την πειραματική μέτρηση των φασμάτων απορρόφησης καθαρών ουσιών και από το 1930 θεωρείται η φασματομετρία υπέρυθρου μια βασική μέθοδος ταυτοποίησης οργανικών ιδίως ενώσεων με χημική βιομηχανία χρησιμοποιεί τη μέθοδο αυτή στην οργανική ποσοτική ανάλυση.

Η φασματομετρία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή όπως στα μόρια που αποτελούνται ετεροάτομα όπως τα μόρια CO, HCl ή στα μόρια όπου αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της δονητικής και περιστροφικής διαδικασίας. Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο με ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει μόνο όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με την συχνότητα του δίπολου.



Εικόνα 7. α) Ενώσεις με διαρκή διπολική ροπή β) αλλαγή της διπολικής ροπής ενός διατομικού μορίου λόγω β₁) Περιστροφής ή β₂) Δόνησης

Ένα διατομικό μόριο όπως το υδρογόνο, δεν έχει διπολική ροπή, δεν διεγείρεται η περιστροφή και η δόνηση του με απορρόφηση της ακτινοβολίας οπότε είναι αδρανές στην υπέρυθη φασματομετρία.

Γενικά το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση για τη διαλεύκανση της δομής μια ένωσης. Δηλαδή για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και την διάταξή τους στο χώρο, δίνοντας το δακτυλικό αποτύπωμα μιας ουσίας. Από την άλλη πλευρά επειδή το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων, προκύπτουν από το IR φάσμα πληροφορίες και ως προς τη συγκέντρωση ενός συστατικού σένα δείγμα, συγκρίνοντας το βάθος μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης προς το βάθος της ίδιας ταινίας ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του προς ανάλυση συστατικού.

Βασικές αρχές Φασματοσκοπίας

Η συνολική ενέργεια ενός μορίου οφείλεται σε πυρηνικές (E_{nuc}) και ηλεκτρονιακές (E_{elec}) συνεισφορές και δίδεται από την σχέση:

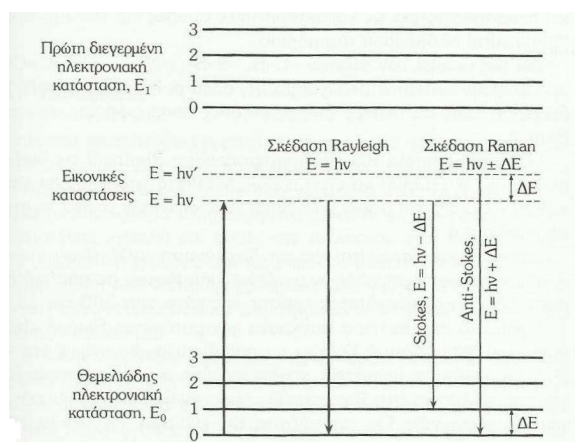
$$E_{\text{tot}} = E_{\text{nuc}} + E_{\text{elec}}$$

Η ενεργειακή αυτή διάκριση βασίζεται στο γεγονός ότι η ταχύτητα των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερη αυτής των πυρήνων. Η E_{nucl} απαρτίζεται από επί μέρους ενέργειες:

$$E_{\text{nucl}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$$

όπου E_{trans} είναι η ενέργεια παραλλήλου μετακινήσεως του μορίου, E_{rot} η ενέργεια περιστροφής και E_{vib} η ενέργεια ταλαντώσεως (δονήσεως). Διευκρινίζεται ότι στην μελέτη των ηλεκτρονιακών διεγέρσεων και εσωτερικών κινήσεων του μορίου δεν ενδιαφέρει η E_{trans} .

Σύμφωνα με την συνθήκη του Bohr, όταν ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο αλληλεπιδρά με ένα μόριο τότε γίνεται μεταφορά ενέργειας από το πεδίο στο μόριο σύμφωνα με τον τύπο $\Delta E = h\nu$ όπου ΔE η διάφορα ενέργειας μεταξύ δύο κβαντισμένων ενεργειακών καταστάσεων του μορίου, h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα της ακτινοβολίας. Στο παρακάτω σχήμα δίδονται σχηματικά οι ενεργειακές στάθμες ενός διατομικού μορίου.



Εικόνα 8. Ενεργειακές στάθμες διατομικού μορίου

Κάθε ηλεκτρονιακή στάθμη υποδιαιρείται σε στάθμες ταλαντώσεων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον κβαντικό αριθμό ταλαντώσεως ν , ενώ κάθε στάθμη ταλαντώσεως υποδιαιρείται σε στάθμες περιστροφής των οποίων η ενέργεια χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό J .

Οι ενεργειακές στάθμες λόγω περιστροφής ευρίσκονται η μία πλησίον της άλλης και επομένως μεταπτώσεις μεταξύ γειτονικών σταθμών λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές συχνότητες (ή μεγάλα μήκη κύματος). Τέτοιες μεταπτώσεις δίδουν τα φάσματα περιστροφής (rotational spectra) τα οποία μετρώνται στην περιοχή των μικροκυμάτων και άνω υπερύθρου, δηλαδή 1cm^{-1} ($10000\ \mu\text{m}$) έως περίπου 102cm^{-1} ($100\ \mu\text{m}$). Υπενθυμίζεται ότι η συχνότητα, ν , μετατρέπεται σε κυματαριθμούς, u , ή σε μήκος κύματος, λ , μέσω της σχέσης:

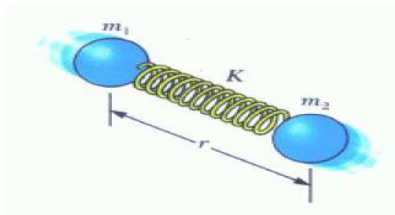
$$\lambda = c / \nu = 1 / u$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός. Η απόσταση μεταξύ δονητικών ενεργειακών σταθμών είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα οι σχετικές ενεργειακές μεταπτώσεις να λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερες συχνότητες (μικρότερα μήκη κύματος) απ' ότι οι μεταπτώσεις λόγω περιστροφής. Τα δονητικά φάσματα (vibrational spectra) μετρώνται, συνήθως, στην περιοχή 102cm^{-1} ($102\ \mu\text{m}$) έως 104cm^{-1} ($1\ \mu\text{m}$) (περιοχή υπερύθρου). Τέλος, η μεγάλη ενεργειακή απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών έχει ως αποτέλεσμα τα αντίστοιχα ηλεκτρονιακά φάσματα (electronic spectra) να μετρώνται στην περιοχή 104cm^{-1} ($1\ \mu\text{m}$) έως 105cm^{-1} ($0.1\ \mu\text{m}$) (περιοχή ορατού και υπεριώδους).

2.3 Ταλαντώσεις μορίων

Διατομικά μόρια

Στην υπέρυθρη φασματομετρία μετριέται το ποσοστό απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από την εξεταζόμενη ουσία. Με την ακτινοβολία αυτή αυξάνονται οι δονήσεις των μορίων των οποίων τα άτομα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με δεσμούς όμοιους προς ελατήρια.



Εικόνα 9. Δύο άτομα ενός μορίου που δονούνται κατα τη διεύθυνση του δεσμού

Το σύστημα θεωρείται ότι αποτελείται από δυο σφαίρες μάζας m , συνδεδεμένες μέσω ενός αβαρούς ελατηρίου, του οποίου η τάση δίνεται από μια σταθερά k . Σύμφωνα με το νόμο του Hooke, η συχνότητα δόνησης του ελατηρίου, δίνεται από την σχέση:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{k}{\mu}\right)}$$

όπου k είναι η σταθερά δύναμη, και μ είναι η ανοιγμένη μάζα που δίνεται από την σχέση:

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

m_1, m_2 είναι οι μάζες των σφαιρών.

Το μόριο με την απορρόφηση της IRακτινοβολίας διεγείρεται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Οι επιτρεπτές μεταπτώσεις δόνησης E_{vibr} καθορίζονται από την εξίσωση Schrodinger, που ισχύει για έναν αρμονικό ταλαντωτή.

$$E = (u + 1/2) h \nu$$

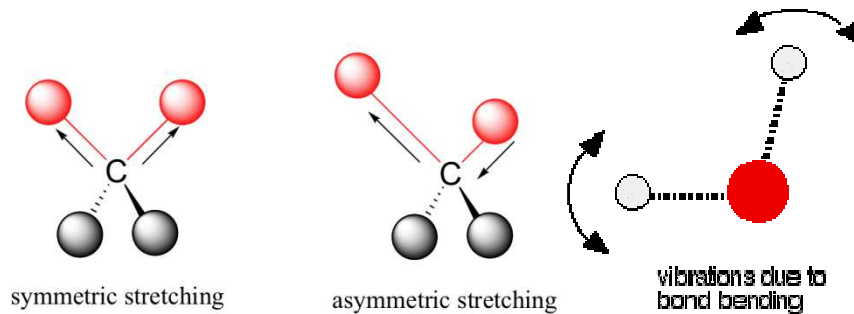
Όπου ν είναι η συχνότητα δόνησης και u είναι ο κβαντικός αριθμός δόνησης που παίρνει τιμές (0, 1, 2, ...).

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι για $u=0$ υπάρχει ακόμη ενέργεια δόνησης, η ονομαζόμενη μηδενική ενέργεια η οποία εξηγείται από την θεωρία ασάφειας του Heisenberg. Στον αρμονικό ταλαντωτή, για τον οποίο ισχύει αυτή η σχέση, οι στιβάδες δόνησης απέχουν ενεργειακά εξίσου μεταξύ τους ενώ στον μη αρμονικό ταλαντωτή, ο οποίος αντιπροσωπεύει την πραγματική κατάσταση δόνησης των μορίων, η απόσταση μεταξύ των στιβάδων μικραίνει με αυξανόμενο το u και πλησιάζει την ενέργεια διάστασης του μορίου.

Πολυατομικά μόρια

Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των ατόμων, όπως περιγράφονται παρακάτω.

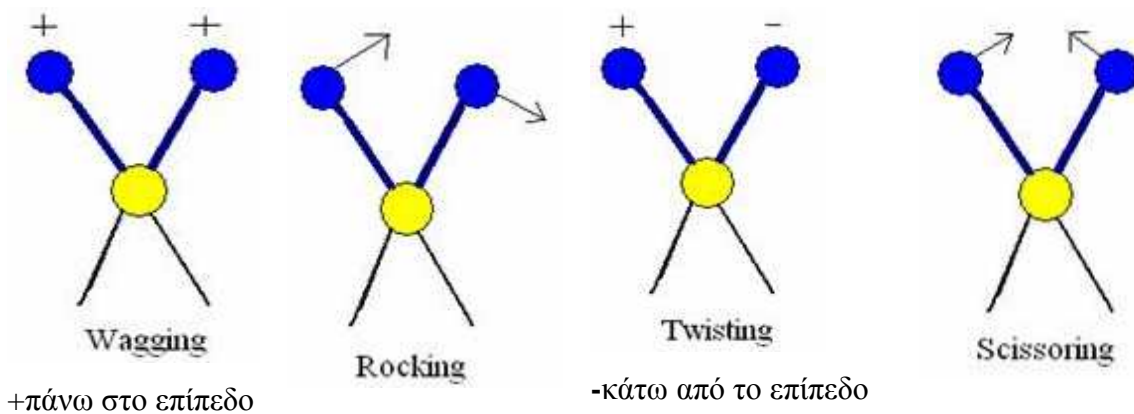
1. Δονήσεις τάσης είναι αυτές κατά τις οποίες δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση χωρίς όμως να αλλάζουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού.



Οι δονήσεις τάσης απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης.

2. Οι δονήσεις κάμψης χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών

3. Οι δονήσεις σείσης παράγονται όταν μια μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.



4. Οι δονήσεις αιώρησης συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας

5. Δονήσεις συστροφής συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.

6. Δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης παράγονται όταν δύο μη συνδεδεμένα άτομα κινούνται μπρός πίσω και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση.

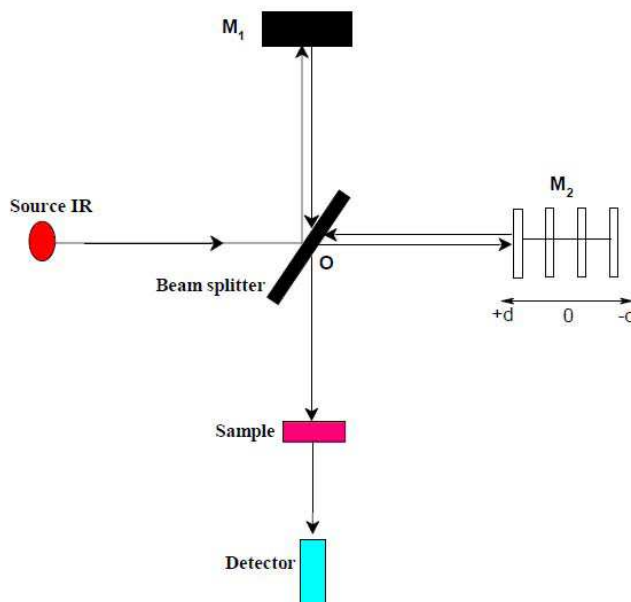
Έτσι αν περάσουν από ένα δείγμα διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας θα εμφανιστούν στο IR φάσμα μια σειρά από ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στους ανωτέρω τρόπους δόνησης και θα προκύψουν πληροφορίες για τη φύση των ατόμων στο μόριο, τη διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν. Οι κυριότερες δονήσεις που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση είναι οι δονήσεις τάσης, κάμψης και ψαλιδισμού.

Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Στη φασματοσκοπία υπέρυθρου μελετά με την απορρόφηση υπέρυθρου φωτός από το δείγμα συναρτήσει της συχνότητας. Το μόριο απορροφά ενέργεια $\Delta E = h\nu$ από την IR πηγή (που εκπέμπει ακτινοβολία έντασης I) σε κάθε δονητική μετάβαση.

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπέρυθρου έχει επεκταθεί σημαντικότερα τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier. Τούτο οφείλεται κατά κύριο λόγο στην θεαματική ανάπτυξη των υπολογιστών και στην βαθμιαία χρήση τους και σε θέματα φασματοσκοπίας. Στην συνήθη φασματοσκοπία υπέρυθρου (dispersive IR spectroscopy) η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με χρήση μονοχρωμάτωρα (πρίσμα ή φράγμα) και ανιχνεύεται κατά συχνότητες $\nu + \Delta\nu$, όπου το $\Delta\nu$ καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτόμετρου. Αντίθετα, στην φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) το συμβολόμετρο Michelson, γνωστό ήδη από τα τέλη του περασμένου αιώνα, αποτελεί την καρδιά της τεχνικής. Το συμβολόμετρο

Michelson απαρτίζεται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό, και ένα διαιρέτη δέσμης (beam splitter) που παρεμβάλλεται μεταξύ των σε γωνία 45°.



Εικόνα 10. Σχηματική παρουσίαση Δοκιμής FTIR

Για την κατανόηση της λειτουργίας του συμβολόμετρου ας θεωρήσουμε την απλούστερη περίπτωση κατά την οποία η ακτινοβολία μιας μονοχρωματικής πηγής συχνότητας ν_0 (πράγμα που δεν συμβαίνει στην φασματοσκοπία FT-IR) χωρίζεται στον διαιρέτη δέσμης σε δύο δέσμες ίσης εντάσεως $I(\nu_0)$ επανασυνδέονται αφού πρώτα ακολουθήσουν διαφορετικές διαδρομές με διαφορετικό μήκος. Τελικά δίδουν συνολική ένταση:

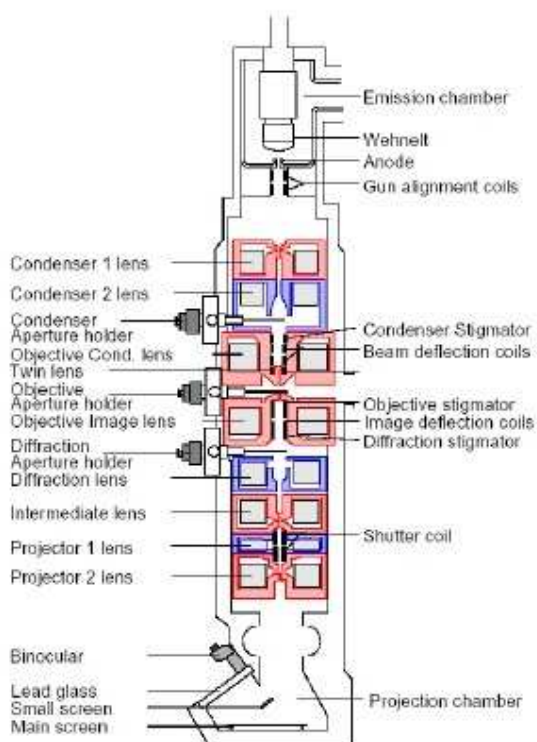
$$I(\varphi) = 2 I(\nu_0) (1 + \cos\varphi)$$

Στην περίπτωση αυτή η δέσμη υπόκειται σε ενισχυτική ή καταστροφική συμβολή ανάλογα με τις αποστάσεις της πλάκας B από τα κάτοπτρα M1 και M2. Εάν οι αποστάσεις αυτές είναι ίσες ή διαφέρουν κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της μονοχρωματικής δέσμης, τότε δημιουργείται ενισχυτική συμβολή με αποτέλεσμα να τετραπλασιάζεται η ένταση. Εάν, όμως οι αποστάσεις της B από τα M1 και M2 δεν είναι ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φως ανακλώνται στα κάτοπτρα και επανέρχονται στην B, όπου και αλληλοεξουδετερώνονται.

Σε ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα. Κατά την έξοδο από το συμβολόμετρο έχουμε επαλληλία των διαφόρων φασματικών συνιστωσών των επιμέρους δεσμών. Το τελικό αποτέλεσμα προκύπτει από το άθροισμα των επιμέρους εντάσεων ακτινοβολίας που αντιστοιχούν σε κάθε φασματική περιοχή. Έτσι για μηδενική διαφορά οπτικού δρόμου όλες οι φασματικές συνιστώσες είναι σε φάση και η συνολική ένταση ακτινοβολίας είναι μέγιστη. Καθώς αυξάνεται η διαφορά οπτικού δρόμου ΔL η επαλληλία για κάθε φασματική συνιστώσα οδηγεί σε μέγιστο η ελάχιστο ανάλογα με τον λόγο $\Delta L/\lambda$. Έτσι η συνολική ένταση μειώνεται ή αυξάνεται με όλο και μικρότερο πλάτος διαμόρφωσης. Μετά από μια μέγιστη διαφορά οπτικού δρόμου δεν υπάρχει πια κανένας συσχετισμός φάσης μεταξύ των διαφόρων φασματικών συνιστωσών και η συνολική ένταση είναι πια σταθερή και ανεξάρτητη από την διαφορά οπτικού δρόμου. Όπως αποδεικνύεται το πλάτος διαμόρφωσης των πολυχρωματικών κροσσών συμβολής είναι συνάρτηση ως συνάρτηση του της διαφοράς οπτικού δρόμου σχετίζεται με τον μετασχηματισμό Fourier της φασματικής κατανομής της πηγής.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης [18]

Στην εικόνα 9 παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης.



Εικόνα 11. Διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης

Αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό κανόνι για την παραγωγή των ηλεκτρονίων της δέσμης τα οποία επιταχύνονται με μια τάση 100-400kV. Κατόπιν η δέσμη εστιάζεται από δύο συμπυκνωτές φακούς σε μια συνήθως παράλληλη δέσμη η οποία διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους ~100nm. Τέλος το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγεθύνεται από ένα αντικειμενικό και δύο προβολικούς φακούς και προβάλλεται είτε σε μια φθορίζουσα οθόνη είτε σε ένα CCD. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το δείγμα πρέπει να είναι πολύ λεπτό έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να διέλθουν από μέσα του. Συνεπώς τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δεν σκεδάζονται καθόλου σε αντίθεση με το SEM που τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα.

Η διακριτική ικανότητα του TEM δίνεται από την σχέση

$$r=1,21 \lambda^{3/4} C_s^{1/4}$$

όπου το λ είναι το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων της δέσμης και το C_s είναι η σφαιρική εκτροπή του αντικειμενικού φακού. Τα σύγχρονα TEM έχουν διακριτική ικανότητα 0,15-0,35nm.

Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (TGA) / Διαφορική Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση DTG [17]

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μεταβολή βάρους που υφίσταται μια ουσία όταν αυτή θερμαίνεται γραμμικά για μια χρονική περίοδο με συγκεκριμένο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας της. Η μεταβολή του βάρους της ουσίας είναι απορέλεσμα της θερμικής διάσπασής της (φυσική ή χημική διεργασία). Τα πτητικά προϊόντα διάσπασης απάγονται κατάλληλα μέσω ενός αδρανούς συνήθως φέροντος αερίου που ρέει συνεχώς στο χώρο θερμικής κατεργασίας της ουσίας πάνω από την ουσίας με σταθερή ροή.

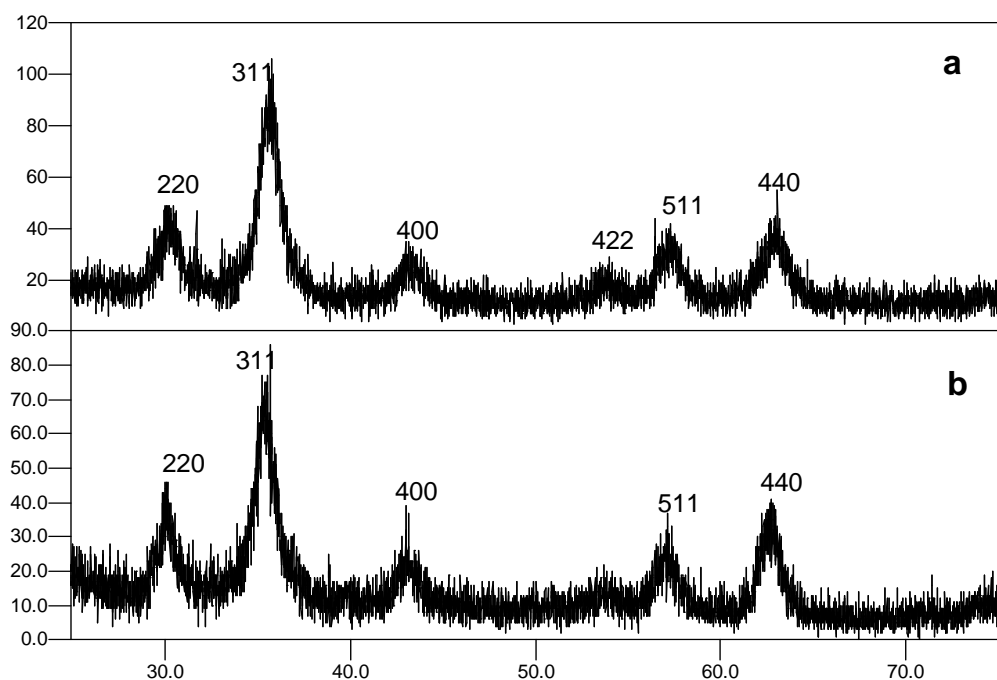
Στην θερμοβαρουμετρία η μάζα ενός δείγματος καταγράφεται συνεχώς σε σχέση με την θερμοκρασιακή μεταβολή της, το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα απαγωγής των παραγομένων προϊόντων. Συνήθως η θερμοκρασία του δείγματος μεταβάλλεται γραμμικά με τον χρόνο.

Η διαφορική καμπύλη της TGA δύνται να δώσει πληροφορίες που δεν είναι ορατές σε ένα TGA γράφημα και που θα ήταν σημαντικές για την ερμηνεία της μέτρησης. Η διαφορική θερμοβαρουμετρική ανάλυση αναπτύχθηκε από την ανάγκη να γίνονται πιο διακριτές οι μεταβολές σε σημεία που TGA αδυνατεί να ανιχνεύσει. Χρησιμοποιεί την 1^η παράγωγο της TGA ανάλυσης και άρα η πρώτη παράγωγος του διαγράμματος TGA δίνει το διάγραμμα DTG.

3. Αποτελέσματα & Συζήτηση

Περίθλαση Ακτινών X

Τα φάσματα XRD για τις νάνο-σκόνη που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης και της συγκαταβύθισης παρουσιάζονται στο εικόνα 11. Και τα δύο φάσματα δείχνουν ένα μίγμα μαγνητίτη και μαγκεμίτη, σε ποικίλες διαφορετικές συγκεντρώσεις. Το φάσμα του δείγματος της θερμικής αποικοδόμησης αντιστοιχιστεί στο P4132 (no. 213) φάση πλούσια σε μαγκεμίτη (με σταθερά πλέγματος $a = 8,352 \text{ \AA}$), ενώ το φάσμα του δείγματος της συγκαταβύθισης χαρακτηρίστηκαν σαν Fd-3m (no. 227) φάση πλούσια σε μαγνητίτη (με σταθερά πλέγματος $a = 8,396$) [81Fle, 99Toy, 06Pra, 07Fon, 08Kau, 09Ahm, 09Hoa, 12Su]. [12Blo]



Εικόνα 12. Φάσμα Περίθλασης Ακρίνων X για την a) νανοσκόνη που συνθέθηκε με την μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης και b) την νανοσκόνη που συνθέθηκε με την μέθοδο της συγκαταβύθισης

Το φάσμα μοιάζει πολύ με το φάσμα του μαγνητίτη που βρίσκουμε στην βιβλιογραφία. Ωστόσο, οι διαφορές στα φάσματα ακτίνων X του μαγνητίτη και του

μαγκεμίτη είναι πολύ μικρές, οπότε δεν μπορούν να βγουν σαφή συμπεράσματα για την ακριβή σύνθεση κάθε δείγματος. Το μόνο συμπέρασμα που μπορούμε να βγάλουμε είναι ότι τα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν είναι υπερπαραμαγνητικά οξείδια του σιδήρου, που αποτελείτε από μαγνητίτη, μαγκεμίτη, ή μίγμα και τον δύο [10Gra]. Παρά την πρόοδο στον προσδιορισμό της δομής του μαγκεμίτη το φαινόμενο των κενών θέσεων στη διάταξη του πλέγματος δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητή. Φυσικά και ο μαγκεμίτης και ο μαγνητίτης έχουν δομή σπινελίου[08CuI], αλλά ενώ ο πρώτος έχει δισθενή και τρισθενή κατιόντα σιδήρου, στον μαγκεμίτη όλα τα κατιόντα του σιδήρου είναι τρισθενή, και η ουδετερότητα του κρυστάλλου διατηρείται από τις κενές θέσεις. Αυτές οι κενές θέσεις είναι γνωστό ότι βρίσκονται στις οκταεδρικές θέσεις [10Sah]. Τα σωματίδια του μαγκεμίτη έχουν κυβική μοναδιαία κυψελίδα με τα τον τρισθενή σίδηρο να βρίσκεται και στις οκταεδρικές και στις τετραεδρικές θέσεις. (Ελαττωματική δομή σπινελίου) [12Pic].

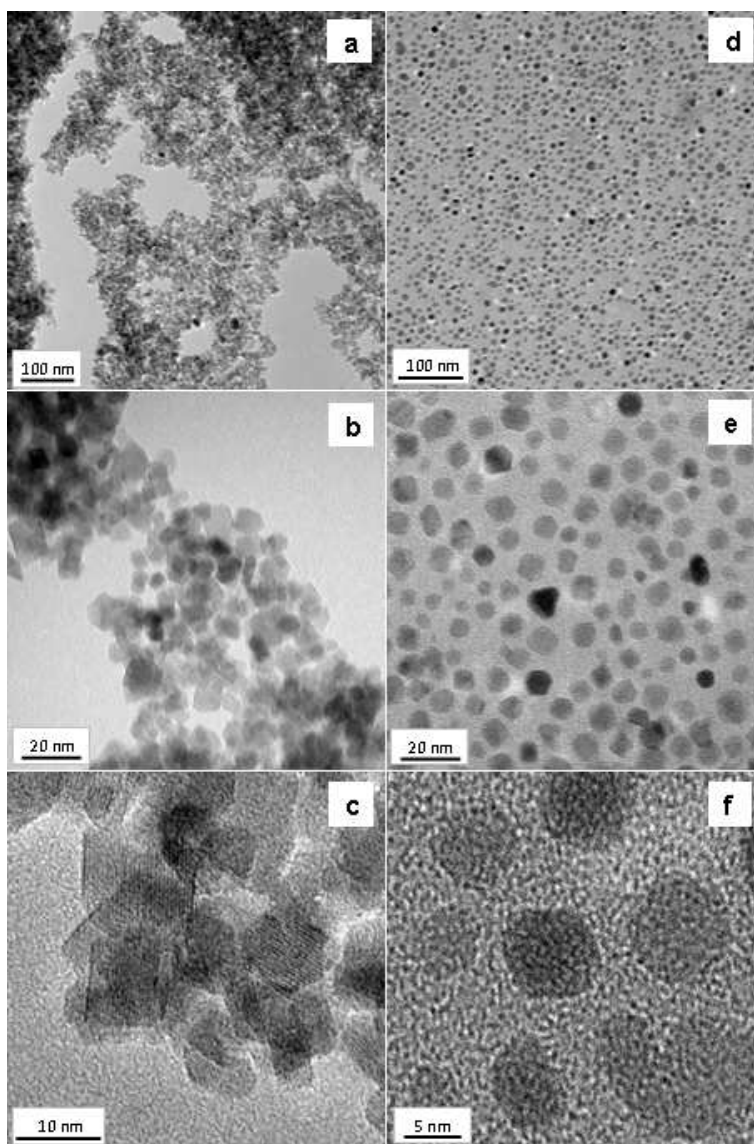
Με βάση το πλάτος στο ήμισυ του μεγίστου (Full Width at Half Maximum – FWHM) της κορυφής 311 και στα δύο φάσματα, το κατώτερο όριο του μέσου μεγέθους νανοσωματιδίων εκτιμήθηκε μέσω του τύπου Debye-Scherrer, όπως φαίνεται στον πίνακα 2. Τα νάνο-σωματίδια που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της συγκαταβύθισης που μετρήθηκαν περίπου 15nm σε διάμετρο εκτιμήθηκαν ότι είναι κατά 50% μεγαλύτερα από τα νάνο-σωματίδια που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της θερμικής συγκαταβύθισης. Ένα χαρακτηριστικό το οποίο επιβεβαιώνεται από μια ανεπαίσθητη, αλλά εμφανή διεύρυνση της κύριας κορυφής των νάνο-σωματιδίων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης σε σχέση με την κύρια κορυφή των νάνο-σωματιδίων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. Όπως θα φανεί στην επικείμενη συζήτηση, οι τιμές αυτές είναι στο ίδιο επίπεδο με βάση τις παρατηρήσεις που έγιναν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM).

Πίνακας 2. Μέσο μέγεθος σωματιδίων σύμφωνα με την εξίσωση Debye-Sherrer. Οι μετρήσεις έγιναν στην κορυφή 311(βλέπε εικόνα11) και για τα δύο δείγματα. Επίσης παρουσιάζονται τα άνω και κάτω όρια του σφάλματος στην εκτίμηση του μέσου μεγέθους. Σημειώνεται ότι το αποτέλεσμα της εξίσωσης Debye-Sherrer είναι το χαμηλότερο αναμενόμενο μέσο μέγεθος σωματιδίων.

	Μέσο Μέγεθος (nm)	- (nm)	+ (nm)
Θερμική αποικοδόμηση	10.5	1.1	1.5
Συγκαταβύθιση	15.2	2.5	3.9

Ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης - TEM

Οι μικρογραφίες από το TEM δείχνουν ότι τα νανოსωματίδια οξειδίου του σιδήρου που έχουν φτιαχτεί με μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης είναι πιο ομοιόμορφα από εκείνα που έχουν παρασκευαστεί με την μέθοδο της συγκαταβύθισης.



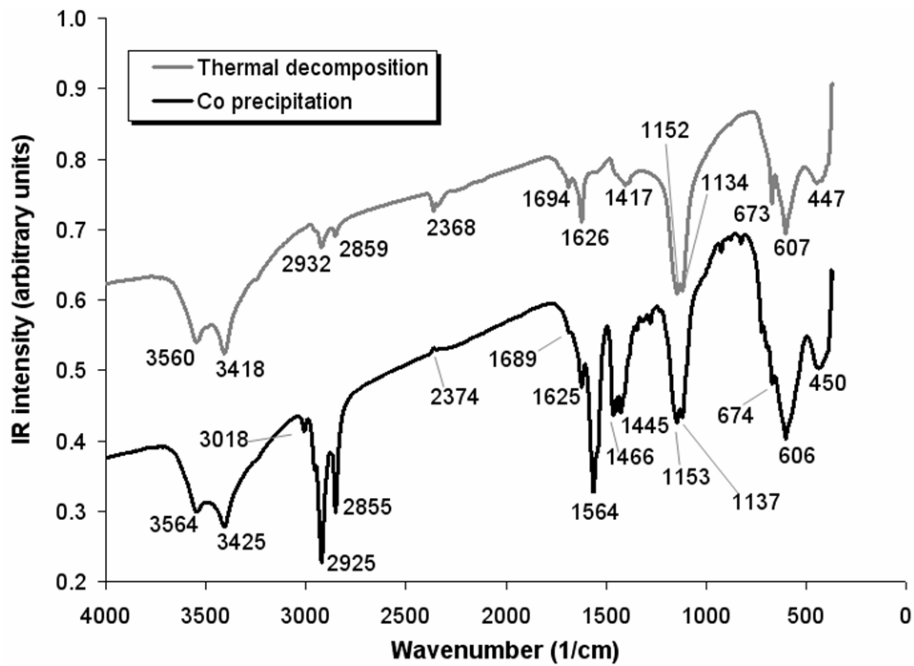
Εικόνα 13. Εικόνες από TEM για τα νανοςωματίδια που παρήχθησαν. (a), (b) και (c) με την μέθοδο της συγκαταβύθισης και (d), (e) και (f) με τη μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης.

Από τις μικρογραφίες συμπεραίνουμε ότι το μέσο μέγεθος των νανοςωματιδίων είναι 5 nm για τα σωματίδια της σύνθεσης με την μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης και γύρω στο 15 για τα σωματίδια που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. Τα σωματίδια που είναι φτιαγμένα με την

θερμική αποικοδόμηση είναι μεμονωμένα, σχεδόν ίδιου μεγέθους, με πανομοιότυπο σχήμα, σχεδόν σφαιρικό, και είναι διατεταγμένα στον υποδοχέα του TEM. Έχουν επίσης σταθερή απόσταση μεταξύ τους και αυτό οφείλετε στην ύπαρξη της επικάλυψης με ελαϊκό οξύ. Το ελαϊκό οξύ κρατά τα νανοσωματίδια απομονωμένα το ένα από το άλλο και μειώνει τις αλληλεπιδράσεις. Επιπροσθέτως, το ελαϊκό οξύ ως επιφανειοδραστική ουσία είναι υπεύθυνο για το τελικό σφαιρικό σχήμα που έχουν τα νανοσωματίδια. Αν είχε χρησιμοποιηθεί ολευλαμήνη τότε τα νανοσωματίδια θα είχαν πιο εξαγωνικό σχήμα. Επίσης, το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτώνται από τον χρόνο και την θερμοκρασία αντίδρασης. Για να πάρεις σωματίδια με μικρή απόκλιση μεγέθους χρειάζεται μια γρήγορη πυρήνωση και αργή ανάπτυξη των κόκκων κατά την διάρκεια της θερμικής αποικοδόμησης. Από την άλλη τα σωματίδια που έχουν παρασκευαστεί με την μέθοδο της συγκαταβύθισης, που είναι πολύ πιο χρονοβόρα διαδικασία, παρουσιάζουν ευρύτερη κατανομή μεγέθους συγκριτικά με αυτά που έχουν παρασκευαστεί με την μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης. Επίσης παρουσιάζουν χειρότερη κατανομή στον υποδοχέα του TEM και σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα.

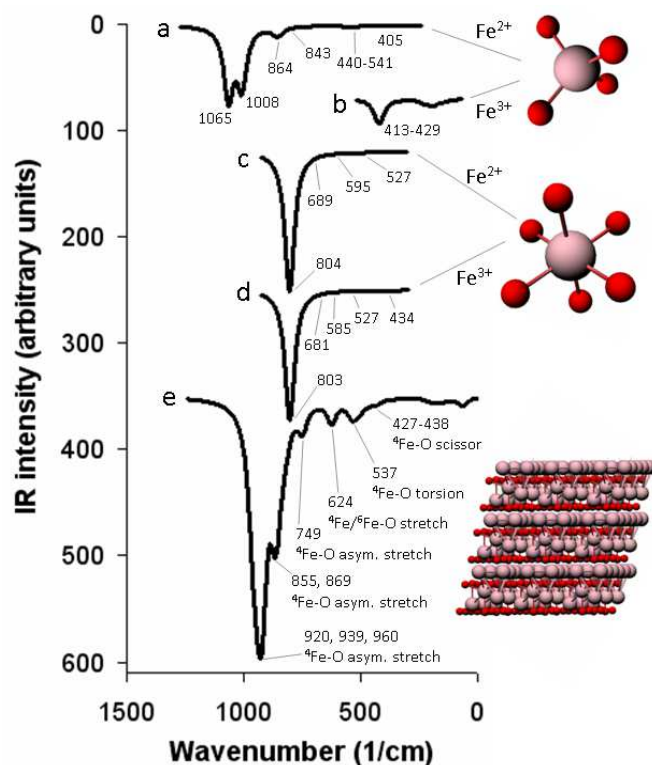
Ανάλυση με Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier(FTIR) και DFT.

Τα πειραματικά φάσματα FTIR παρουσιάζονται στην εικόνα 13. και τα φάσματα IR που πήραμε από τις μετρήσεις DFT για διάφορα συμπλέγματα παρουσιάζονται στην εικόνα 14. Το φάσμα υπερέθρων που πήραμε από το DFT για ένα ελεύθερο μόριο ελαϊκού οξέως σε αέρια μορφή φαίνεται στην εικόνα 15(α). Τα φάσματα υπερέθρων που πήραμε από το DFT για μόριο ελαϊκού οξέως συνδεδεμένο με δύο άτομα σιδήρου όπως φαίνεται στην εικόνα 15(c), παρουσιάζονται στις εικόνες 15 (d), (f) και (h) για τις περιπτώσεις $Fe^{2+}Fe^{2+}$ -ελαϊκό οξύ, $Fe^{2+}Fe^{3+}$ -ελαϊκό οξύ και $Fe^{3+}Fe^{3+}$ -ελαϊκό οξύ, αντίστοιχα.



Εικόνα 14. Φάσμα FTIR για τα νάνο-σωματίδια της θερμικής αποικοδόμησης και της συγκαταβύθισης

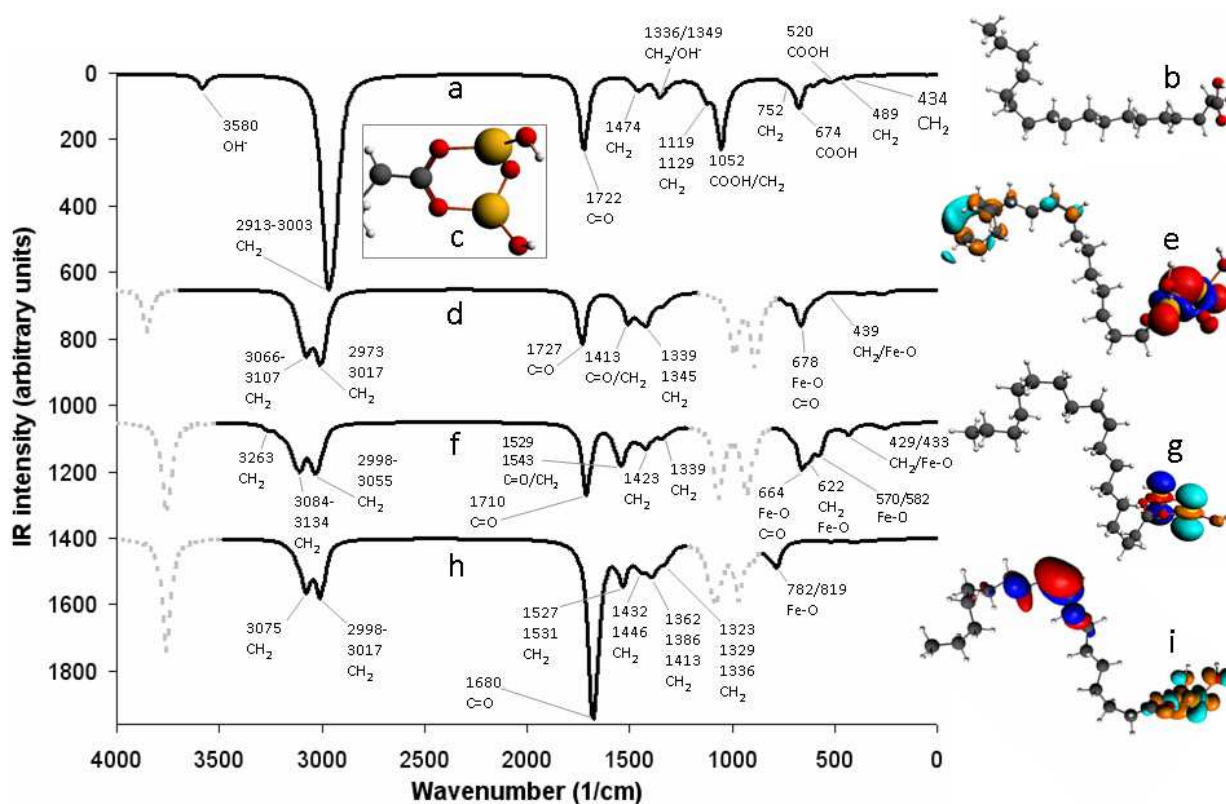
Από την εικόνα 13, οι κορυφές 447 cm^{-1} και 450 cm^{-1} για τα διαγράμματα της θερμικής αποικοδόμησης και της συγκαταβύθισης αντίστοιχα, προσδιορίστηκαν σαν ταλάντωση Fe-O για νανοσωματίδια μαγνητίτη και μαγκεμίτη αντίστοιχα. Η ταλάντωση αυτή εμφανίζεται και στα 460 cm^{-1} [07Che] ενώ θα μπορούσε, θεωρητικά, να είναι αποτέλεσμα μπλε μετατόπισης μιας χαμηλότερης βασικής κορυφής. [06Mar]. Το φάσμα που μας δίνει το DFT δείχνει ότι αυτές οι κορυφές θα μπορούσαν επίσης να οφείλονται στα, ενεργά στην υπέρυθη ακτινοβολία, φωνόνια του πλέγματος του ανάστροφου σπινελίου λόγω της ταλάντωσης ψαλιδιού του ${}^4\text{Fe-O}$ (Τετραεδρικός Fe) στα $427\text{-}439\text{ cm}^{-1}$ –βλέπε εικόνα 4(e) - τα ιόντα σιδήρου πιθανά να βρίσκονται στη δισθενή τους μορφή όπως φαίνεται από την κορυφή στα 440 cm^{-1} στην εικόνα 4(α).



Εικόνα 15. Υπολογισμένα φάσματα IR για διάφορους συνδιασμούς συμπλεγματος Fe-O: (a) δισθενούς τετραεδρικό, (b) τρισθενούς τετραεδρικό, (c) δισθενούς οκταεδρικό και (d) τρισθενούς οκταεδρικό μέσω του μοριακού DFT και (e) πλέγμα ανάστροφου σπινελίου με την χρήση του περιοδικού DFT

Όπως φαίνεται στην εικόνα 15, ενδιάμεσες υπέρυθρες κορυφές κρυσταλλικής δομής μαγνητίτη και μαγκεμίτη όπως στα 550[07Che], 555 [10Sah], 570 και 650 [06Mar], 578, [06Sun] cm^{-1} δεν ανιχνεύονται. Όμως, από τα φάσματα που παίρνουμε από το DFT, βρίσκουμε ότι οι κορυφές 607 και 606 cm^{-1} για τα διαγράμματα της θερμικής αποικοδόμησης και της συγκαταβύθισης αντίστοιχα, ανατέθηκαν σε μπλε μετατόπιση οκταεδρικών δισθενών ταλαντώσεων Fe-O που ανιχνεύονται στα 595 cm^{-1} εικόνα 14(c), ταλάντωση Fe-O τετραεδρικού δισθενούς σιδήρου που ανιχνεύεται στα 541 cm^{-1} εικόνα 14(a) ή και ακόμα συστροφή Fe-O τετραεδρικών σιδήρων στο πλέγμα του ανάστροφου σπινελίου, εικόνα 14(e). Αυτή η ανάθεση βρίσκει ανταπόκριση και στην βιβλιογραφική έρευνα, μιας και η απορρόφηση του μαγνητίτη στις κορυφές 565 και 582 cm^{-1} αποδίδεται στις ταλαντώσεις δισθενών και τρισθενών σιδήρων με οξυγόνο [09Ahm, 09Hoa]. Ιδιαίτερα υποστηρικτικό των ευρημάτων του DFT, είναι το γεγονός ότι η κορυφή στα 582 cm^{-1} έχει αποδοθεί και σε ταλάντωση

συστροφής Fe-O και σε τετραεδρικές και σε οκταεδρικές θέσεις σπινελίου του νάνο-σωματιδίου που παρασκευάστηκε με την μέθοδο της συγκαταβύθισης.[08Kau].



Εικόνα 16.(a) Υπολογισμένο φάσμα IR με DFT για καθαρό ελαϊκό οξύ και υπολογισμένα φάσματα IR με DFT για διάφορα ζευγάρια Fe συνδεδεμένα με ελαϊκό οξύ (d)δισθενής-δισθενής, (f)δισθενής-τρισθενής και (h) τρισθενής – τρισθενής. Οι διακεκομμένες αγχές γραμμές αναπαριστούν μέρη του φάσματος τα οποία αφορούν δονήσεις των υδρογόνων τερματισμού που έχουν προστεθεί όπως φαίνεται στην εικόνα (c), και έτσι δεν παίζουν ρόλο στην πραγματική δομή του σπινελίου

Υπολογισμοί DFT έγιναν χρησιμοποιώντας και την μοριακή και την περιοδική έκδοση του προγράμματος Amsterdam density functional [ADF, 73Bae, 98Gue, 01Vel] μέσα στην σφαίρα της γενικευμένης βαθμωτής προσέγγισης (Generalized Gradient Approximation, GGA). Η συσχέτιση και ανταλλαγή των ηλεκτρονίων προσεγγίστηκε με την λειτουργία(functional) BLYP [88Bec, 88Lee]. Κυματοσυναρτήσεις ηλεκτρονίων επεκτάθηκαν με την χρήση των μη συμπυκνωμένων TZP και TZ2P τροχιακών τύπου βάσης Slater (ένα τριπλο-ζ σετ βάσης με ένα και δυο σετ λειτουργικής πολικότητας αντίστοιχα) για όλα τα άτομα.

Η μοναδιαία κυψελίδα του Μαγνητίτη, με παράμετρο πλέγματος ίση με 8,936 Å, εμπεριέχει δύο τύπους κυψελίδων. Κάθε τύπος αποτελείται από 14 άτομα τα οποία, εναλλάξ, δημιουργούν δύο υπο-πλέγματα [A3], όπως φαίνεται και στο . Σχ.1: ένα υπο-πλέγμα με 4 άτομα οξυγόνου μαζί με 4 B (οκταεδρικές, με δείκτη:16d) ενδιάμεσες θέσεις και 1 A (τετραεδρική, 8a) θέση και το γειτονικό υπο-πλέγμα το οποίο έχει τα εναπομείναντα 4 άτομα οξυγόνου και μία A ενδιάμεση θέση. Στη δομή του σπινελλίου τις A θέσεις τις καταλαμβάνουν και τα δισθενή και τα τρισθενή άτομα σιδήρου ενώ τις B θέσεις τις καταλαμβάνουν μόνο τα τρισθενή άτομα σιδήρου. Στην δομή του αντίστροφου σπινελλίου (όπως είναι και η δομή του μαγνητίτη), η B θέσεις καταλαμβάνονται μόνο από δισθενή άτομα σιδήρου. Η περιοδική δομή του μαγνητίτη δημιουργήθηκε από την γενική δομή του σπινελίου Fd-3m. Μια προσομοιωμένη πλάκα που περιείχε δύο στρώματα κατά μήκος τις 001 εν συνεχεία διαχωρίστηκε και χρησιμοποιήθηκε ως υπερκυψελίδα για υπολογισμούς DFT. Οι δοκιμές DFT επί της περιοδικής δομής (πλέγμα σπινελίου) έγινε στη βάση ατομικών τροχιακών τα οποία περιέχουν δυο ηλεκτρόνια έκαστο (restricted-closed cell). Οι υπολογισμοί DFT επί μοριακών συμπλεγμάτων(clusters) έγιναν βάση τις παραδοχής ατομικών τροχιακών ενός ηλεκτρονίου (unrestricted-open cell) Οι υπολογισμοί που αφορούν την πολικότητα spin (δηλαδή unrestricted υπολογισμοί) έγιναν βάση αναλογίας 13-α/10β ηλεκτρονίων, εναλλάσσοντας την αναλογία αυτή για κάθε δεύτερο Fe³⁺. Ομοίως έγιναν μοριακοί υπολογισμοί DFT για ιόντα Fe²⁺. Ο υπολογισμός του φάσματος IR από βασικές αρχές έγινε βάση των αναφορών L. Fan and T. Ziegler, L. Fan and T. Ziegler [20,21]

Τα φάσματα που πήραμε από τη μέθοδο DFT συσχετίζουν της κορυφές 673 και 674 cm⁻¹ για τα δείγματα της θερμικής αποικοδόμησης και της συγκαταβύθισης αντίστοιχα (σχήμα 13), στην καρβοξυλομάδα του ελαϊκού οξέως για το ελεύθερο μόριο του ελαϊκού οξέως, εικόνα 15(a). Επίσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 14, δεν υπάρχουν πρώτες αρχές(?) ενδεικτικές για κόμβους σπινελίων σε αυτή τη συχνότητα, αν και μερικές κορυφές ταλάντωσης Fe-O χαμηλής έντασης παρουσιάζονται στη περίπτωση Fe²⁺Fe²⁺-ελαϊκό οξύ, εικόνα 5(d) αλλά και Fe²⁺Fe³⁺-ελαϊκό οξύ, εικόνα 15(f) στα 678 και 674 cm⁻¹, αντιστοίχως. Τα τελευταία δύο ουσιαστικά συνδέονται με ταλαντώσεις C=O του χημορροφημένου ελαϊκού οξέως.

Γενικά, το εύρος του φάσματος από τα $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ αποτελείται κυρίως από ταλαντώσεις μορίων τύπου C-C και C-O με δευτερεύουσες συνεισφορές από C-O-H [10Pre]. Για παράδειγμα απορρόφηση στα περίπου 1212 cm^{-1} συχνά προσδίδετε σε ταλαντώσεις C-O-C και είναι ενδεικτικό της ύπαρξης επιφανειοδραστικής ουσίας στην επιφάνεια του νάνο-σωματιδίου[09Hoa]. Επίσης, κορυφές στα 1240 cm^{-1} αποδίδονται στην ταλάντωση του C-O [09Hu] όπως και η κορυφή στα 1280 cm^{-1} [11Dur] που είναι τυπική για νανοσωματίδια μαγκεμίτη, ενώ κορυφές γύρω στα 1273 cm^{-1} καταχωρούνται στην ταλάντωση C-O σε δακτυλικές διαμορφώσεις [10Pre]. Οι κορυφές του μαγκεμίτη στα 1279 και 1348 cm^{-1} αποδίδονται στην ταλάντωση του $-\text{CH}_2$ [09Hu], ενώ η κορυφή στα 1360 cm^{-1} αντιπροσωπεύει την ταλάντωση C-O-H [10Pre]. Παρά τις πληροφορίες αυτές και συγκεκριμένα στα πειραματικά μας αποτελέσματα οι κορυφές $1134,1152\text{ cm}^{-1}$ του δείγματος της Θερμικής αποικοδόμησης και $1137,1153\text{ cm}^{-1}$ της συγκαταβύθισης (εικόνα 13), με το τρέχον επίπεδο του DFT δεν παρέχουν σίγουρες ενδείξεις. Όμως, μερικές ταλαντώσεις εντός και εκτός του επιπέδου της O-H του ελαϊκού οξέως έχουν παρουσιαστεί στα 937 cm^{-1} [11Dur] και στα 1100 cm^{-1} [08Kau], ενώ ο δεσμός C=C χαρακτηρίζεται από μια κορυφή περίπου στα 1100 cm^{-1} [09Hoa].

Αισθητά απούσα από τα πειραματικά μας φάσματα FTIR είναι και μια κορυφή στα 1400 cm^{-1} . Τυπικά στα 1380 cm^{-1} εμφανίζεται μια κορυφή που αποδίδεται στο COO^- , π.χ. σε άλατα καρβοξυλικών οξέων [08Kau]. Επίσης, αν και χαμηλής έντασης, υπάρχει μια χαρακτηριστική κορυφή στα 1400 cm^{-1} που αφορά συμμετρική και μη συμμετρική ταλάντωση της καρβοξυλομάδας. Η παρουσία των ομάδων καρβοξυλικού οξέος, μετά το functionalization, έχει αποδειχθεί από τις ταλαντώσεις στα 1396 cm^{-1} . Αυτά αντιστοιχούν στην ασύμμετρη και την συμμετρική ταλάντωση της καρβοξυλομάδας [12Blo]. Επίσης η κορυφή στα 1409 cm^{-1} συνήθως αντιπροσωπεύει την κατάσταση ομπρέλα του CH_3 του ελαϊκού οξέως [09Yan].

Οι κορυφές στα 1417 cm^{-1} για το φάσμα του δείγματος της θερμικής αποικοδόμησης και οι κορυφές στα 1445 και 1466 cm^{-1} αποδίδονται στη συμμετρική και ασυμμετρική ταλάντωση του COO^- . Αυτό σημαίνει ότι τα αμινοξέα έχουν συνδεθεί στην επιφάνεια των σωματιδίων του μαγνητίτη με δυο διαφορετικά άτομα των ομάδων το αμινοξέων [06Mar]. Οι κορυφές στα 1429 και 1460 cm^{-1} είναι καθαρές ταλαντώσεις της ομάδας CH_2 [10Pre]. Οι ταλαντώσεις αυτές γίνονται συνήθως ορατές στα 1436 cm^{-1} . [12Blo]. Οι κορυφές του μαγνητίτη στα $1455,90\text{ cm}^{-1}$ που παρατηρούνται στις καμπύλες (b) και

(c) υποδεικνύουν μια πολύπλοκη αντίδραση μεταξύ της υδροξυλομάδας στην επιφάνεια των μαγνητικών νανοσωματιδίων του Fe_3O_4 και της καρβοξυλομάδας του ελαϊκού νατρίου [09Hoa]. Η κορυφή κοντά στα 1460 cm^{-1} του δείγματος της συγκαταβύθισης, αφορά την συμμετρική παραμόρφωση της ομάδας CH_3 και CH_2 [08Kau]. Η κορυφή στα 1462 cm^{-1} , προέρχεται από εντός του επιπέδου ταλάντωση του OH του ελαϊκού οξέως [12Blo]. Δύο νέες κορυφές εμφανίστηκαν στα 1457 και 1523 cm^{-1} και αποδόθηκαν στην ασύμμετρη και συμμετρική ταλάντωση της ομάδας $-\text{COO}$. [12]. [09Yan]. Η εντός και εκτός επιπέδου ταλαντώσεις του O-H εμφανίζονται στα 1462 cm^{-1} [11Dur]. Οι κορυφές του μαγκεμίτη στα 1466 cm^{-1} αποδίδονται στην ταλάντωση του $-\text{CH}_2$ [09Hu]. Οι κορυφές στα $1472,5$ και $1412,2\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις ταλαντώσεις του CH [06Sun].

Η κορυφή που βρίσκεται στα 1564 cm^{-1} αφορά της ταλαντώσεις C-C στο ελαϊκό νάτριο που ανιχνεύονται συνήθως στα $1590,3\text{ cm}^{-1}$ [06Sun]. Επίσης νανοσωματίδια μαγκεμίτη που έχουν παρασκευαστεί με την μέθοδο της συγκαταβύθισης επικαλυμμένα με δεξτρίνη δίνουν και αυτά παρόμοιες χαρακτηριστικές κορυφές δονήσεων τάσης OH και δονήσεων κάμψης OH και HOH [10Pre].

Οι κορυφές στα 1626 και 1625 cm^{-1} για τα φάσματα της θερμικής αποικοδόμησης και τις συγκαταβύθισης αντίστοιχα, αντιπροσωπεύουν και αυτές τις ταλαντώσεις του COO^- που συνήθως ανιχνεύονται κοντά στα 1630 cm^{-1} . Οι χαρακτηριστικές κορυφές των υδροξυλομάδων στα 1630 cm^{-1} , εμφανίστηκαν στο φάσμα FTIR του Fe_3O_4 [09Yan]. Οι Zhang et al. (2006) αναφέρουν ότι οι κορυφές που αφορούν την ταλάντωση $\text{C}=\text{O}$ μεταφέρονται από στα 1541 και 1639 cm^{-1} όταν τα μόρια είναι προσκολλημένα σε επιφάνεια φερρίτη. Αυτές οι ταλαντώσεις εμφανίζονται και στα 1541 και 1635 cm^{-1} αν και σε αυτές τις τιμές δεν είναι ιδιαίτερα έντονες. Η διαφορά των 94 cm^{-1} ανάμεσα στις δύο κορυφές είναι ενδεικτική για τον τρόπο που αντιδρά το ελαϊκό οξύ με το άτομα του σιδήρου στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου. Γιατί στην περίπτωση που οι διαφορά των κυματαριθμών είναι πιο μικρή από τα 110 cm^{-1} μπορούμε να συμπεράνουμε ότι υπάρχει αλληλεπίδραση των οξυγόνων της καρβονυλομάδας με δύο διαφορετικά άτομα Fe. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί και την επιλογή της σύνδεσης που έγινε στην εικόνα 15(c). Οι κορυφή

στα $1702,4 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στην ταλάντωση του $\text{C}^{1/4}\text{O}$ του ελαϊκού νατρίου[06Sun]. Η ταλάντωση του διπλού δεσμού του $\text{C}=\text{O}$ φαίνεται καθαρά στην κορυφή 1709 cm^{-1} . Αυτό ήταν και αναμενόμενο αφού η κορυφή μοιάζει με αυτή του ελεύθερου μορίου του ελαϊκού οξέως, το οποίο υποδεικνύει ότι υπάρχει μια σημαντική ποσότητα αδέσμευτης επιφανειοδραστικής ουσίας. Η παρουσία της κορυφής στα 1462 cm^{-1} , έρχεται από την εντος του επιπέδου ταλάντωση του OH πράγμα που υποβοηθά την ιδέα για την αδέσμευτη επιφανειοδραστική ουσία. [13Blo]. Η κορυφή στα $1740,67$ αφορά το ελεύθερο ελαϊκό νάτριο και συγκεκριμένα στην ταλάντωση του $\text{C}=\text{O}$ [09Hoa]. Η παρουσία ομάδων καρβοξυλικού οξέως, αποδεικνύεται από τις ταλαντώσεις στα 1612 cm^{-1} . Αυτές αντιστοιχούν σε ασυμμετρικές και συμμετρικές ταλαντώσεις της ομάδας COO^- [12Blo]. Οι κορυφές στα 1540 και 1635 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε τυπικές δονήσεις καρβοξυλομάδων, κάτι που επιβεβαιώνει την συμπλοκοποίηση του ελαϊκού οξέως με άτομα σιδήρου [11Che]. Στη σύγκριση των νάνο-σωματιδίων Fe_3O_4 που παρασκευάστηκαν με περιορισμένο ελαϊκό οξύ, η κορυφή στα 1710 cm^{-1} εμφανίστηκε και στο φάσμα FTIR των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 που παρασκευάστηκαν με περίσσεια ελαϊκού οξέως, ενώ η κορυφή στα 1457 cm^{-1} , της ασύμμετρης δόνησης του $-\text{COO}$ εξαφανίστηκε [09Yan]. Η έντονη κορυφή στα 1710 cm^{-1} , στο μόριο του ελαϊκού οξέως, οφείλεται στην ύπαρξη της ταλάντωσης του $\text{C}=\text{O}$ [11Dur]. Η κορυφή στα 1715 cm^{-1} οφείλεται στην ταλάντωση του δεσμού του εστέρα.[36][09Hu]. Η ταλάντωση του δεσμού του εστέρα μεταφέρεται από τα 1715 στα 1695 cm^{-1} μετά το grafting, αφού ο δεσμός εξασθενεί από τους δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ του καρβοξυλίου και της επιφάνειας του υδροξυλίου. [42]. [09Hu].

Οι κορυφές που βρίσκονται στα 2368 και 2374 cm^{-1} αποδίδονται στην ταλάντωση OH των μορίων του ελαϊκού οξέως οι οποίες συνήθως ανιχνεύονται κοντά στα 2300 cm^{-1} [04Asa]. Οι κορυφές στα 2859 και 2932 cm^{-1} της καμπύλης του δείγματος της θερμικής αποικοδόμησης και οι κορυφές στα 2855 και 2925 cm^{-1} της καμπύλης του δείγματος της συγκαταβύθισης αποδίδονται σε ταλαντώσεις CH_2 . Το φάσμα του μαγνητίτη παρουσιάζει έντονη κορυφή του CH_2 στα $2924,72$ και $2846,03 \text{ cm}^{-1}$. Αυτές οι κορυφές είναι χαρακτηριστικές κορυφές CH_2 που παρουσιάζονται στο ελαϊκό νάτριο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί καθώς οι καρβοξυλικές ομάδες του ελαϊκού νατρίου σε συνδυασμό με τα άτομα Fe στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων

Fe₃O₄ [09Hoa]. Οι κορυφές στα 2924,2 και 2854,6 cm⁻¹ αποδίδονται στις ταλαντώσεις του CH₂ και του CH₃ στο ελαϊκό νάτριο [06Sun]. Οι ταλαντώσεις του CH₂ είναι ορατές στα 2919,2850 και 1436 cm⁻¹ (Zhang et al. 2006; Chen et al. 2008a, b). Στο φάσμα του FTIR στα νανοσωματίδια του Fe₃O₄-ελαϊκού οξέως, οι κορυφές στα 2921 και 2854 cm⁻¹ αποδίδονται στις συμμετρικές και ασύμμετρες ταλαντώσεις του CH₂ αντίστοιχα. [11Che]. Οι κορυφές στα 2852 και 2922 cm⁻¹ ταυτοποιήθηκαν ως κορυφές ασύμμετρης και συμμετρικής ταλάντωσης CH₂ του ελαϊκού οξέως αντίστοιχα [09Yan]. Το φάσμα του ελαϊκού οξέως παρουσιάζει έντονες κορυφές στα 2924, 2854 cm⁻¹ για τη συμμετρική και ασύμμετρη ταλάντωση του CH₂ αντίστοιχα και άλλη μία έντονη κορυφή στα 1405 cm⁻¹ για την ταλάντωση του COOH της ελαϊκής ομάδας. Αυτές οι χαρακτηριστικές κορυφές του ελαϊκού οξέως εξαφανίζονται μετά την αλληλεπίδραση του συνδέτη με το μέταλλο. [11Dur] and of oleic acid C-H at 2840 – 2930 cm⁻¹). [12Pic]. We assigned the bands present at 2935 and 3429 cm⁻¹ ν(C-H) and ν(O-H) stretching vibration [22]. [10Pre]

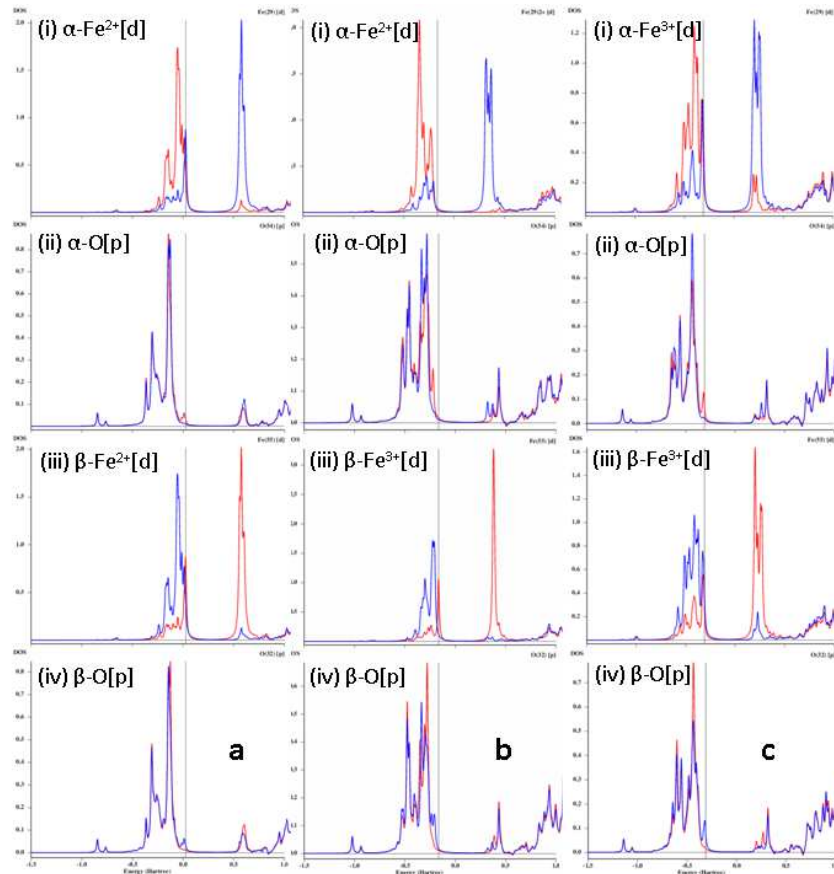
Τα φάσματα FTIR καθαρού CH, παρουσιάζει κορυφές στα 3200-3400 cm⁻¹ λόγω της ταλάντωσης των μορίων OH και NH₂. Το φάσμα FTIR των νανοσωματιδίων Fe₃O₄ παρουσιάζουν μία κορυφή στα 3440 cm⁻¹, η οποία είναι χαρακτηριστική κορυφή της ταλάντωσης του OH και είναι επίσης ενδεικτική για την παρουσία μιας ποσότητας υδροξειδίου τρισθενούς σιδήρου[09Ahm]. Η κορυφή του μαγνητίτη στα 3438,06 cm⁻¹ που παρατηρείτε στις καμπύλες τις εικόνες 14 (a), (b) και (c) αφορά την ομάδα του υδροξυλίου [09Hoa]. Η κορυφή που βρίσκετε στα 3439,4 cm⁻¹, χαρακτηρίζει τις ταλαντώσεις του OH [06Sun]. Οι κορυφές των OH του ελαϊκού οξέως μετατοπίζονται κοντά στα 3400cm⁻¹[04Asa]. Οι χαρακτηριστικές κορυφές υδροξυλίων εμφανίστηκαν στα 3405 cm⁻¹, στο φάσμα του Fe₃O₄ [09Yan].

Τα τροχιακά σύνορα HOMO και LUMO παρουσιάζονται στις εικόνες 15(e), 5(g) και 5(i) οι οποίες αντιστοιχούν για τα ζεύγη σιδήρου δισθενής-δισθενής, δισθενής-τρισθενής και τρισθενής –τρισθενής, αντίστοιχα. Μετάβαση από την δισθενή στην τρισθενή κατάσταση φαίνεται να προκαλεί μια αντιστροφή στην τοποθέτηση του HOMO και του LUMO στο σύμπλεγμα ελαϊκού οξέως –σιδήρου.

Πίνακας 3. Ενέργειας Σύνδεσης HOMO, LUMO και διαφορά HOMO-LUMO για τα συμπλέγματα της εικόνας 15

Cluster	OA on (Fe ²⁺ +Fe ²⁺)	OA on (Fe ²⁺ +Fe ³⁺)	OA on (Fe ³⁺ +Fe ³⁺)
Binding energy (a.u.)	-11.989	-11.944	-11.674
HOMO (a.u.)	-0.012	-0.166	-0.308
LUMO (a.u.)	0.010	0.312	0.193
HOMO-LUMO (a.u.)	-0.022	-0.478	-0.500

Οι ηλεκτρικές ενέργειες σύνδεσης καθώς και ενέργειες συνόρων τροχιακών και ενεργειακών κενών για τα συμπλέγματα ελαϊκού οξέως –σιδήρου των εικόνων 5(e), 5(g) και 5(i) παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Αυτά τα δεδομένα υποδηλώνουν την ένωση του ελαϊκού οξέως στην επιφάνεια των ατόμων του σπινελίου μέσω των οξυγόνων της καρβονυλομάδας με δύο διαφορετικά άτομα σιδήρου. Μάλιστα αυτά τα άτομα σιδήρου είναι πιο πιθανό να είναι ιόντα της ίδιας κατάστασης, δηλαδή ή και τα δύο δισθενή ή και τα δύο τρισθενή. Βέβαια, δεδομένου ότι οι συνθέσεις προκαλούν συνθήκες που είναι μακριά από τις θεμελιώδεις, εύλογα, θα μπορούσε να γίνει ένωση μεταξύ ιόντων σιδήρου διαφορετικού σθένους. Για τα δεδομένα του BLYP/TZ2P όμως, τα δισθενή ιόντα σιδήρου φαίνεται να παρουσιάζουν ασυνήθιστα μικρή διαφορά HOMO-LUMO, λόγω του υψηλού HOMO και του χαμηλού LUMO. Με βάση αυτό μπορούμε να πούμε ότι η θερμοδυναμική σταθερότητα του ζευγαριού του δισθενούς σιδήρου (βλέπε εικόνα 5(e)) είναι η χαμηλότερη μεταξύ των τριών περιπτώσεων. Παρόμοια μπορούμε να πούμε ότι το ζευγάρι δισθενούς –τρισθενούς σιδήρου έχει την μεγαλύτερη σταθερότητα και τέλος ότι το ζευγάρι του τρισθενούς σιδήρου έχει την πιο σταθερή σύνδεση με το ελαϊκό οξύ.



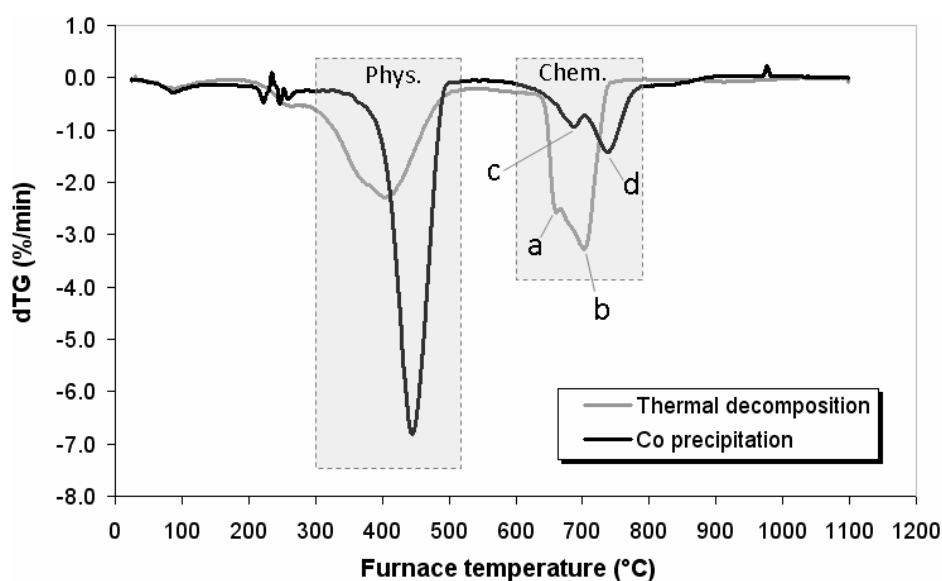
Εικόνα 17. Υπολογισμένη μερική πυκνότητα καταστάσεων για συμπλέγματα Fe-ελαϊκού Οξέως, pDOS (a)αντιστοιχεί στο σύμπλεγμα που φαίνεται στην εικόνα 15(e), (b) αντιστοιχεί στην εικ.15(g) και (c) στην εικ.5(i). Ο πληθυσμός των spin πλειοψηφίας (α) και μειοψηφίας (β) είναι σχεδιασμένος με κόκκινες και μπλε γραμμές αντίστοιχα. Κάθε άτομο σιδήρου είναι μοναδικά συνδεδεμένο στο άτομο οξυγόνου που βρίσκεται ακριβώς από κάτω του. Για παράδειγμα το a(i) αντιπροσωπεύει το pDOS ενός δισθενούς ιόντος σιδήρου, στο σύμπλεγμα της εικ.15(e), απευθείας συνδεδεμένο με το οξυγόνο με το pDOS που απεικονίζεται στο a(ii)

Περαιτέρω πληροφορίες για την σταθερότητα του συμπλέγματος σιδήρου – ελαϊκού οξέως, μπορεί να αποκτηθεί από την μερική πυκνότητα καταστάσεων (partial Density of States – pDOS) τα οποία παρουσιάζονται στην εικόνα 7. Το ζευγάρι των δισθενών d-καταστάσεων (εικόνα 7a(i) και a(iii)) παρουσιάζουν σαν να επικαλύπτονται με τα οξυγόνα της κατάστασης p(εικόνα 7 a(ii) και a(iv)), αλλά σε αισθητά μικρότερο βαθμό και σε υψηλότερες ενέργειες σε σύγκριση με το ζευγάρι δισθενούς –τριθενούς, για το οποίο σημειώνουμε ότι οι d καταστάσεις β –Fe³⁺ (εικόνα 7 b(iii)) εμφανίζουν να αναμιγνύονται πιο αποτελεσματικά με τα οξυγόνα β-O-p(Εικόνα 16b(iv)). Σίγουρα το ζευγάρι των τριθενών σιδήρων που φαίνεται στην

εικόνα 7c. εμφανίζει εκτεταμένη επικάλυψη μεταξύ τρισθενών -d και οξυγόνων-p, σε σύγκριση με τους συνδυασμούς προηγούμενων συμπλεγμάτων.

Διαφορική Θερμική Ανάλυση

Τα προφίλ DTG απώλειας βάρους για τα δείγματα που έχουν παρασκευαστεί με την μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης και αυτά που έχουν παρασκευαστεί με την μέθοδο της συγκαταβύθισης εμφανίζονται στην εικόνα 17. Και οι δύο καμπύλες χαρακτηρίζονται από δύο κύριες περιοχές που έχουν τις ενδείξεις “Phys” και “Chem”. Η περιοχή στη χαμηλή θερμοκρασία που έχει την ένδειξη “Phys”, η οποία βρίσκεται ανάμεσα στις θερμοκρασίες 300 και 500°C, αποδόθηκε στην απώλεια βάρους λόγω των physisorbed ή ασθενών συνδεδεμένων μορίων του ελαϊκού οξέως. Το τελευταίο θα μπορούσε να περιλαμβάνει ζευγάρια δισθενούς σιδήρου σύμφωνα με την διαφορά HOMO – LUMO που εξηγήθηκε ανωτέρω.



Εικόνα 18. Φάσμα dTG για τα δύο δείγματα θερμικής αποικοδόμησης και συγκαταβύθισης

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ανάμεσα στους 600 και τους 800°C, υπάρχει η περιοχή με την ένδειξη “Chem”. Σε αυτή τη περιοχή έχουμε την αποβολή βάρους λόγω των χημοροφημένων μορίων ελαϊκού οξέως. Αυτοί οι δεσμοί θα μπορούσαν να

οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις του ελαϊκού οξέως με ζευγάρια δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου. Στην περιοχή αυτή έχουμε δύο διακριτά φαινόμενα συμπίκνωσης, που συμβαίνουν στις θερμοκρασίες των 600 και 700°C αντίστοιχα. Οι μέγιστες τιμές αυτών των δύο διακριτών φαινομένων φέρουν τις ενδείξεις (a) και (b) για την καμπύλη των νάνο-σωματιδίων που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης και (c) και (d) για τα νάνο-σωματίδια που έχουν παρασκευαστεί με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. (βλέπε εικόνα 17.) Η υπόθεση για τις δύο διακριτές ενέργειες σύνδεσης έχει αναφερθεί [01Sah] όπως και η πιθανότητα για μερικά ασθενέστερα δεσμευμένα μόρια εντός του πρώτου στρώματος της επιφανειοδραστικής ουσίας, ή για ένα μερικό δεύτερο στρώμα επιφανειοδραστικής ουσίας στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων έχει επίσης αναφερθεί ότι τα μόρια στο δεύτερο στρώμα μπορεί να είναι συνδεδεμένα με ένα συνδιασμό διαλυσιδικών τάσεων Van Der Waals και δεσμού υδρογόνου μεταξύ των ομάδων κεφαλής. Ομοίως, το TGA των άμορφων οξειδίων του σιδήρου που είναι επικαλυμμένο με φωσφορικό είχε επίσης δύο βαθμίδες, οι οποίες αποδόθηκαν στους δύο τύπους δεσμού της φωσφορικής ομάδας στην επιφάνεια του σιδήρου. Υποστηρικτικό στην θεωρία των δύο βαθμίδων είναι τα αποτελέσματα μας από το DFT που βοηθάνε το πρώτο βήμα συμπίκνωσης (περιοχή με το ενδεικτικό “Chem” στην εικόνα 17, τα σημεία (a) και (c) για της καμπύλες της θερμικής αποικοδόμησης και συγκαταβύθισης αντίστοιχα) να το αντιστοιχίσουμε στο ελαϊκό οξύ στα ζευγάρια δισθενούς σιδήρου, ενώ το δεύτερο βήμα συμπίκνωσης που βρίσκεται σε υψηλότερη θερμοκρασία (Εικόνα 6 τα σημεία (b) και (d) για της καμπύλες της θερμικής αποικοδόμησης και συγκαταβύθισης αντίστοιχα) μπορεί λογικά να αντιστοιχιστεί στα μόρια του ελαϊκού οξέως που είναι πιο σταθερά δηλαδή τα μόρια του ελαϊκού οξέως που είναι συνδεδεμένα με τα ζευγάρια δισθενούς-τρισθενούς σιδήρου και κυρίως με τα ζευγάρια τρισθενούς σιδήρου.

4. Συμπεράσματα

- Σύνθεση νανοσωματιδίων φερρίτη με δύο μεθόδους α) συγκαταβύθιση β) και θερμική αποικοδόμηση
- Η περίθλαση ακτίνων X έδειξε ότι τα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της συγκαταβύθισης, διαμέτρου ~15nm , ήταν κατά 50% μεγαλύτερα από αυτά που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης. Τα νανοσωματίδια της μεθόδου της συγκαταβύθισης αναγνωρίστηκαν κυρίως ως μαγνητίτης του συστήματος Fd-3m ενώ τα νανοσωματίδια της θερμικής αποικοδόμησης χαρακτηρίστηκαν ως επί το πλείστον μαγκεμίτης-C του συστήματος P 4132. Και οι δυο μέθοδοι παρήγαγαν μίγμα μαγνητίτη-μαγκεμίτη.
- Μικρογραφίες TEM έδειξαν ότι και οι δύο μέθοδοι παρήγαγαν, σωματίδια με μικρή απόκλιση μεγέθους. Σε υψηλή μεγέθυνση τα σωματίδια της συγκαταβύθισης βρέθηκαν να είναι εν μέρει συσσωματωμένα πιθανώς λόγω τις διπολικής τους ροπής ενώ τα νανοσωματίδια της θερμικής αποικοδόμησης είναι ως επί το πλείστον ομογενώς διεσπαρμένα. Και στα δύο νανοσωματίδια σε υψηλές μεγεθύνσεις είναι ορατά τα πλέγματα (311) του κυβικού σπινελίου.
- Επίσης έγινε και πειραματική μελέτη του φάσματος FTIR των νανοσωματιδίων θερμικής αποικοδόμησης και συγκαταβύθισης. Οι συχνότητες που αφορούν το πλέγμα σπινελίου βρέθηκαν να κυμαίνονται περίπου ανάμεσα στα 450 και 600 cm^{-1} με εμφανείς κάποιες δευτερεύουσες δονήσεις σε αυτή τη περιοχή που οφείλονται στο ελαϊκό οξύ. Η συμβολή του ελαϊκού οξέως ήταν εμφανής κυρίως σε υψηλότερες συχνότητες (κυρίως σε συχνότητες μεγαλύτερες των 1400 cm^{-1}) και κυρίως από τις συχνότητες που αφορούν τις δονήσεις C=O και C=C. Επίσης έγινε και ερμηνεία του συνόλου των δονήσεων από τα νανοσωματίδια της θερμικής αποικοδόμησης και συγκαταβύθισης με βάση προσομοιώσεις DFT.
- Το φάσμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης DTG έδειξε δύο κύριες περιοχές αποβολής βάρους: 1^{ov} μια χαμηλής θερμοκρασίας κοντά στους 300 με 400°C και μια υψηλότερης κοντά στους 600 με 800°C. Η απώλεια βάρους στη

κατώτερη θερμοκρασιακή περιοχή αποδόθηκε στην αποβολή μορίων ελαϊκού οξέως ανευ χημορόφησης ή ακόμη και σε ελαϊκό οξύ με χαμηλή ενέργεια δεσμού χημορόφησης. Η περιοχή υψηλότερης θερμοκρασίας αποδόθηκε στην αποσύνδεση μορίων ελαϊκού οξέως χημοροφημένων μορίων. Σε αυτή την ανώτερη θερμοκρασιακή περιοχή διαπιστώσαμε ότι η διεργασία αποβολής βάρους έλαβε χώρα σε δύο βήματα. Ένα του οποίου η έναρξη τοποθετήθηκε περίπου στους 600°C και ένα δεύτερο του οποίου η αρχή εντοπίστηκε περίπου στους 700°C. Περεταίρω ανάλυση σχετικά με τα δύο αυτά βήματα επιτεύχθηκε με χρήση της τεχνικής DFT. Ειδικότερα διαπιστώσαμε ότι η ενεργειακή στάθμη σύνδεσης του προσομοιωθέντος ελαϊκού οξέως με επιφανειακά μόρια $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ (ferrous-ferrous) είναι η πλέον ασταθής. Αυτό συμβαίνει λόγω της μικρής ενεργειακής διαφοράς HOMO-LUMO. Εν αντιθέσει, η ενέργειες σύνδεσης τόσο στην περίπτωση του ελαϊκού οξέως με $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ (ferrous-ferric) όσο και ιδίως στην περίπτωση σύνδεσης του ελαϊκού οξέως με $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ (ferric-ferric) διαπιστώθηκαν ως εμφανώς υψηλότερες. Συντοχρόνω, ανάλυση της μερικής πυκνότητας καταστάσεων (pDOS) των μοριακών συμπλεγμάτων ελαϊκού οξέως με $Fe^{2+}-Fe^{2+}$, $Fe^{2+}-Fe^{3+}$, $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ αποκάλυψε ότι η υψηλότερη ενέργεια σύνδεσης των ζευγών $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ και κατά δεύτερον $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ με το ελαϊκό οξύ οφείλετε στην ευρύτερη επικάλυψη μεταξύ των δεσμικών τροχιακών d του σιδήρου p του οξυγόνου' στην περίπτωση της σύνδεσης του ελαϊκού οξέως με $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ η επικάλυψη αυτή παρουσιάζεται αισθητά μειωμένη και σε υψηλότερες ενέργειες σε σχέση με τα άλλα δυο συμπλέγματα, ήτοι προκαλώντας μεγαλύτερη αστάθεια στο σύμπλεγμα ελαϊκού οξέως με $Fe^{2+}-Fe^{2+}$.

5. Βιβλιογραφία

- [1] A.-H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. BPnnermann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. SchVth, *Angew. Chem.* 2004, 116, 4403; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 4303.
- [2] S. C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick, D. Thompsett, *Angew. Chem.* 2004, 116, 5763; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5645.
- [3] A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* 2005, 26, 3995.
- [4] T. Hyeon, *Chem. Commun.* 2003, 927.
- [5] D. W. Elliott, W.-X. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 4922.
- [6] M. Takafuji, S. Ide, H. Ihara, Z. Xu, *Chem. Mater.* 2004, 16, 1977
- [7] Aryn S. Teja, Pei-Yoong Koh, “Synthesis, Properties and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2008, pp.1-24.
- [8] R.M. Cornell, U. Schwertmann, “The Iron Oxides”, WILEY – VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003,
- [9] S.O. Kasap , «Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων», Α. Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2004
- [10] Dale L. Huber, *Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles*, (2005) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, D-69451 Weinheim, DOI: 10.1002/sml.200500006
- [11] T. Smith, D. Wychick, *J. Phys Chem.* 1980, 84, 1621–1629.
- [12] C. Griffiths, M. Ohoro, T. Smith, *J. Appl. Phys.* 1979, 50, 7108–7115.
- [13] D. L. Huber, J. E. Martin, E. L. Venturini, P. P. Provencio, R. J. Patel, *J. Magn. Mater.* 2004,
- [14] Kun Yang, Huabei Peng, Yuhua Wen*, Ning Li, Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄

nanoparticles, 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.apsusc.2009.11.079

[15] Young Soo Kang, Subhash Risbud, John F. Rabolt and Pieter Stroeve, Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ Particles, Chem. Mater. (1996), 8, 2209-2211

[16] Taeghwan Hyeon,* Su Seong Lee, Jongnam Park, Yunhee Chung, and Hyon Bin Na, Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process, J. Am. Chem. Soc. (2001), 123, 12798-12801

[17] Ν.Τζαμτζής – Πιλαλής, Επικ.Καθηγητής Ε.Μ.Π. , Αναλυτική Χημεία Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2005

[18] Ν.Μπουκος, Σημειώσεις Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”, Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών,

[19] Lifen Shen, Paul E. Laibinis,* and T. Alan Hatton, Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces, Langmuir 1999, 15, 447-4539. Παραρτήματα

[20] L. Fan and T. Ziegler, Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on main group molecules. Journal of Chemical Physics 96, 9005 (1992)

[21] L. Fan and T. Ziegler, Nonlocal density functional theory as a practical tool in calculations on transition states and activation energies. Journal of the American Chemical Society 114, 10890 (1992)

[09Ahm] S. Ahmad, U. Riaz, A. Kaushik and J. Alam, Soft Template Synthesis of Super Paramagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles a Novel Technique, J. Inorg. Organomet. Polym. (2009) 19, 355–360, doi:10.1007/s10904-009-9276-6

[08Cul] D.C. Culita, G. Marinescu, L. Patron, Oana Carp, C.B. Cizmas and L. Diamandescu, Superparamagnetic nanomagnetites modified with histidine and tyrosine, Materials Chemistry and Physics 111 (2008) 381–385, doi:10.1016/j.matchemphys.2008.04.033

- [10Der] N.M. Deraz, Size and crystallinity-dependent magnetic properties of copper ferrite nano-particles, *Journal of Alloys and Compounds* 501 (2010) 317–325, doi:10.1016/j.jallcom.2010.04.096
- [81Fle] M.E. Fleet, The Structure of Magnetite, *Acta Cryst.* (1981). B37, 917-920
- [07Fon] M. Fonin, Y.S. Dedkov, R. Pentcheva, U. Rudiger and G. Guntherodt, Magnetite: a search for the half-metallic state, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 315217 (12pp) doi:10.1088/0953-8984/19/31/315217
- [09Hoa] L.T.M. Hoa, T.T. Dung, T.M. Danh, N.H. Duc and D.M. Chien, Preparation and characterization of magnetic nanoparticles coated with polyethylene glycol, *Journal of Physics: Conference Series* 187 (2009) 012048 doi:10.1088/1742-6596/187/1/012048
- [A2/01Hye] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12798-12801, (2001).
- [05Ior] N. Iordanova, M. Dupuis, and K.M. Rosso, Charge transport in metal oxides: A theoretical study of hematite α -Fe₂O₃, *J. Chem. Phys.* 122, 144305 (2005); doi: 10.1063/1.1869492
- [A1/96Kan] Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt and P. Stroeve, *Chem. Mater.*, 8, 2209-2211, (1996)
- [08Kau] A. Kaushika, R. Khana, P.R. Solankia, P. Pandeya, J. Alamb, S. Ahmad and B.D. Malhotra, Iron oxide nanoparticles–chitosan composite based glucose biosensor, *Biosensors and Bioelectronics* 24 (2008) 676–683, doi:10.1016/j.bios.2008.06.032
- [10Kov] S.A. Kovács and C.S. Lo, Electronic structure and charge ordering in magnetite: implications for the Fe₃O₄ (001)-water interface, *Molecular Simulation*, 36: 15, 1289-1296, (2010), doi:10.1080/08927022.2010.517735
- [06Mar] G. Marinescu, L. Patron, D.C. Culita, C. Neagoe, C.I. Lepadatu, I. Balint, L. Bessais and C.B. Cizmas, Synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of aminoacids, *Journal of Nanoparticle Research* (2006) 8:1045–1051, doi:10.1007/s11051-006-9134-1
- [01Sah] Y. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C.N. Sukenik, and G. Markovich, Alkyl Phosphonate/Phosphate Coating on Magnetite Nanoparticles: A Comparison with Fatty Acids, *Langmuir* 2001, 17, 7907-7911

- [99She] L. Shen, P.E. Laibinis, and T.A. Hatton, Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces, *Langmuir* 1999, 15, 447-453
- [06Sin] S. Singhal, S.K. Barthwal and K. Chandra, XRD, magnetic and Mossbauer spectral studies of nano size aluminum substituted cobalt ferrites ($\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 306 (2006) 233–240, doi:10.1016/j.jmmm.2006.03.023
- [12Su] D. Su, J. Horvat, P. Munroe, H. Ahn, A.R. Ranjbartoreh, and G. Wang, Polyhedral Magnetite Nanocrystals with Multiple Facets: Facile Synthesis, Structural Modelling, Magnetic Properties and Application for High Capacity Lithium Storage, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 488-497, doi:10.1002/chem.201101939
- [06 Sun] J. Sun, S. Zhou, P. Hou, Y. Yang, J. Weng, X. Li and M. Li, Synthesis and characterization of biocompatible Fe_3O_4 nanoparticles, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2006, doi:10.1002/jbm.a
- [11Suz] Suzdalev et al, Magnetic Properties of Monodisperse Nanomagnetite, *Nanotechnologies in Russia*, 2011, Vol. 6, Nos. 11–12, pp. 743–749
- [99Toy] T. TOYODA, S. SASAKI AND M. TANAKA, Evidence of charge ordering of Fe^{2+} and Fe^{3+} in magnetite observed by synchrotron X-ray anomalous scattering, *American Mineralogist*, Volume 84, pages 294–298, 1999
- [11Utk] G. Utkan, F. Sayar, P. Batat, S. Ide, M. Kriechbaum and E. Piskin, Synthesis and characterization of nanomagnetite particles and their polymer coated forms, *Journal of Colloid and Interface Science* 353 (2011) 372-379, doi:10.1016/j.jcis.2010.09.081
- [10Yan] K. Yang, H. Peng, Y. Wen and N. Li, Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles, *Applied Surface Science* 256 (2010) 3093–3097, doi:10.1016/j.apsusc.2009.11.079
- [A3/91Zha] Z. Zhang and S. Satpathy, Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite, *Phys. Rev.* 8, vol. 44, no. 24 (1991)
- [06Zha] L. Zhang, R. He and H. Gu, Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2611–2617, doi:10.1016/j.apsusc.2006.05.023

- [07Che] I.V. Chernyshova, M.F. Hochella Jr and A.S. Madden, Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 1736–1750, doi:10.1039/b618790k
- [10Gra] R. Grau-Crespo, A.Y. Al-Baitai, I. Saadoun and N.H. De Leeuw, Vacancy ordering and electronic structure of γ -Fe₂O₃ (maghemite): a theoretical investigation, *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010) 255401, doi:10.1088/0953-8984/22/25/255401
- [09Hu] L. Hu, D. Hach, D. Chaumont, C. Brachais, J. Couvercelle and A. Percheron, Comparison of various methods of grafting of modified-PEG onto maghemite nanoparticles in aqueous medium including synthesis by microwave refluxing, *J Sol-Gel Sci Technol* (2009) 49:277–284, doi:10.1007/s10971-008-1867-0
- [10Jub] Aaron M. Jubb and Heather C. Allen, Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition, *Applied Materials and Interfaces*, vol. 2, no. 10, p. 2804–2812, 2010
- [04Liu] Z.L. Liu, H.B. Wang, Q.H. Lu, G.H. Du, L. Peng, Y.Q. Du, S.M. Zhang and K.L. Yao, Synthesis and characterization of ultrafine well-dispersed magnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 283 (2004) 258–262, doi:10.1016/j.jmmm.2004.05.031
- [12Mag] Massimiliano Magro, Giulietta Sinigaglia, Luca Nodari, Jiri Tucek, Katerina Polakova, Zdenek Marusak, Sara Cardillo, Gabriella Salviulo, Umberto Russo, Roberto Stevanato, Radek Zboril, Fabio Vianello, Charge binding of rhodamine derivative to OH₂ stabilized nanomaghemite: Universal nanocarrier for construction of magnetofluorescent biosensors, *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 2068–2076, doi:10.1016/j.actbio.2012.02.005
- [10Pre] D. PREDOI, E. ANDRONESCU, M. RADU, M. C. MUNTEANU, A. DINISCHIOTU, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIO-COMPATIBLE MAGHEMITE NANOPARTICLES, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* Vol. 5, No 3, July - September 2010, p. 779-786
- [10Sah] S.K. Sahoo, K. Agarwal, A.K. Singh, B.G. Polke and K.C. Raha, Characterization of γ - and α -Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion

- precipitation-calcination route and rheological behaviour of α -Fe₂O₃, International Journal of Engineering, Science and Technology Vol. 2, No. 8, 2010, pp. 118-126
- [06Xie] Jin Xie, Sheng Peng, Nathan Brower, Nader Pourmand, Shan X.Wang, and Shouheng Sun, One-pot synthesis of monodisperse iron oxide nanoparticles for potential biomedical applications, Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 5, pp. 1003–1014, 2006, doi:10.1351/pac200678051003
- [00Pop] P.L.A. Popelier, On the full topology of the Laplacian of the electron density, Coordination Chemistry Reviews, 197 (2000) 169-189, doi: 10.1016/S0010-8545(99)00189-7.
- [90Bec] A. D. Becke and K. E. Edgecombe, A. D.; Edgecombe, K. E. (1990). "A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems". J. Chem. Phys. 92: 5397–5403. doi:10.1063/1.458517.
- [ADF] ADF, Amsterdam Density Functional program, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, <http://www.scm.com>.
- [73Bae] E. J. Baerends, D. E. Ellis and P. Ros, Chem. Phys., 1973, 2, 41–51.
- [98Gue] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde and E. J. Baerends, Theor. Chem. Acc., 1998, 99, 391–403.
- [01Vel] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders and Z. T., J. Comput. Chem., 2001, 22, 931–967.
- [88Bec] A. Becke, Phys. Rev. A, 1988, 38, 3098–3100.
- [88Lee] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 1988, 37, 785–789.
- [94Len] E. van Lenthe, E. J. Baerends and J. G. Snijders, J. Chem. Phys., 1994, 101, 9783–9792.
- [03Fon] Célia Fonseca Guerra, Jan-Willem Handgraaf, Evert J. Baerends and F. Matthias Bickelhaupt, Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis, J. Comput. Chem., Vol. 25, No. 2. (2004), pp. 189-210. doi:10.1002/jcc.10351