



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ**



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

Μελέτη Νανοκαταλυτών για την Πετρελαϊκή Βιομηχανία με μεθόδους Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της Τσέλου Παναγιώτας

Ερευνητικός Επιβλέπων:	Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:
Γεώργιος Παπαβασιλείου	Βασίλειος Γιαννόπουλος
Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»	Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ, Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος, 2016

*Αφιερωμένο
στην οικογένεια μου...*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

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

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

Ευχαριστώ πολύ τους μεταδιδακτορικούς συνεργάτες του εργαστηρίου Πανόπουλο Νικόλαο για την σημαντική του υποστήριξη στο τεχνικό και υπολογιστικό μέρος της εργασίας μου και την Καραγιάννη Μαρίνα για την καθοδήγηση και την ηθική υποστήριξη στα πρώτα πειράματα που διεξήγαγα.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τους χημικούς Ζαφειροπούλου Ειρήνη και Τζιτζιό Βασίλειο για την παρασκευή των δειγμάτων προς μέτρηση καθώς και τον κ. Ψυχάρη Βασίλειο, Ερευνητή Α΄, για τις μετρήσεις των δειγμάτων με ακτίνες Χ και τον κ. Μπούκο Νικόλαο, Ερευνητή Α΄, για τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους γονείς μου Παύλο και Μαρία, την αδερφή μου Κατερίνα καθώς και τους φίλους μου για την συμπαράσταση, την κατανόηση και την ενθάρρυνση τους για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Κάτι αξιοσημείωτο που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι αυτή η πρωτότυπη ερευνητική δουλειά, οδήγησε στην καταγραφεί άρθρου το οποίο θα κατατεθεί προς δημοσίευση υπό τον τίτλο: «**Local Structure and Electronic Properties in Nanosized Ni₂P Catalyst. A High Temperature ³¹P NMR and First Principles Study**».

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκαν φωσφίδια μεταβατικών μετάλλων με την μέθοδο της φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε το φωσφίδιο του νικελίου Ni_2P τόσο σε διαστάσεις μικρομέτρων (μορφή κρυσταλλικής σκόνης) όσο και σε διαστάσεις νανοκλίμακας.

Στα παραπάνω συστήματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των φασματικών γραμμών NMR για τον πυρήνα ^{31}P και του χρόνου αποκατάστασης σπιν-πλέγματος T_1 σε μαγνητικό πεδίο 9.4 Tesla με συχνότητα συντονισμού του πυρήνα ^{31}P τα 160 MHz.

Με τις πειραματικές μετρήσεις εξετάστηκαν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του Ni_2P και μελετήθηκε η συσχέτιση του NMR με την κατάλυση, η οποία κατέχει σημαντικό ρόλο στην επεξεργασία των κοιτασμάτων στην πετρελαϊκή βιομηχανία.

ABSTRACT

In this thesis we studied transition metal phosphides with Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR). Specifically, we studied nickel phosphide (Ni_2P) in microscale (crystalline powder) and nanoscale dimensions.

In the above systems, we carried out measurements of the NMR spectral lines of the core ^{31}P and measurements of spin-lattice relaxation time T_1 in a magnetic field 9.4 Tesla with the resonance frequency of the core ^{31}P to 160 MHz.

With the experimental measurements we examined electron properties of Ni_2P and we studied the correlation of NMR with catalysis, which has an important role in the development of deposits in the oil industry.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
Εισαγωγή	8
Κεφάλαιο 1: Κατάλυση και Υδροαποθείωση	
1.1 Κατάλυση	10
1.2 Αποθείωση και υδροαποθείωση	11
1.3 Νανοσωματίδια και νανοτεχνολογία	12
1.4 Καταλύτες υπό έρευνα	14
Κεφάλαιο 2: Φωσφίδια και ηλεκτρονικές ιδιότητες	
2.1 Γενικά για τα φωσφίδια	15
2.2 Φωσφίδια μεταβατικών μετάλλων-Φωσφίδια του νικελίου	16
2.3 Το μοντέλο του ελεύθερου ηλεκτρονίου	18
2.4 Το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών	20
2.5 Πυκνότητα καταστάσεων (DOS), επιφάνεια Fermi και κατάλυση	22
2.6 Ιδιότητες φωσφιδίων	24
2.6.1 Φασικό διάγραμμα	24
2.6.2 Μεταλλικός χαρακτήρας φωσφιδίων νικελίου-Αγωγιμότητα	27
2.6.3 Μαγνήτιση και Μαγνητική Επιδεκτικότητα	28
2.6.4 Ειδική θερμοχωρητικότητα των μετάλλων	31
Κεφάλαιο 3: Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)	
3.1 Πυρηνικός μαγνητισμός	34
3.2 Πυρήνες εντός μαγνητικού πεδίου	34
3.2.1 Κλασική περιγραφή	34
3.2.2 Κβαντομηχανική περιγραφή	34
3.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	35
3.3.1 Ηχώ των σπιν (spin-echo)	37
3.4 Πειραματικές Μέθοδοι Μετρήσεων NMR	38
3.4.1 Μέτρηση των φασματικών γραμμών NMR	38
3.4.2 Μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης σπιν-πλέγματος T_1	40
3.4.3 Μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης σπιν-σπιν T_2	40
3.5 Πυρηνικές Αλληλεπιδράσεις και χαμιλτονιανή NMR	41
3.6 NMR Μετάλλων	44
3.7 Πειραματική διάταξη NMR	47
Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι Μελέτης νανοσωματιδίων	
4.1 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	54
4.2 Μικροσκοπία Διέλευσης Ηλεκτρονίων (TEM)	56

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
Κεφάλαιο 5: Μεθοδος Παρασκευής Δειγμάτων	
5.1 Συνθετική διαδικασία Φωσφιδίων του Νικελίου (Ni ₂ P)	58
ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	
Κεφάλαιο 6: Χαρακτηρισμός Φωσφιδίων του Νικελίου (Ni₂P)	
6.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)	61
6.2 Μικροσκοπία Διέλευσης Ηλεκτρονίων (TEM)	65
6.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	67
Κεφάλαιο 7: Μετρήσεις NMR	
7.1 Μετρήσεις φασματικών γραμμών	68
7.2 Μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης σπιν-πλέγματος T ₁	70
Κεφάλαιο 8: Πειραματικά Αποτελέσματα	
Κεφάλαιο 9: Συζήτηση	
9.1 Σύγκριση με το θεωρητικό μοντέλο των Li & Hu	78
9.2 Κατάλυση	80
Κεφάλαιο 10: Συμπεράσματα	
Βιβλιογραφία	83

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι καταλυτικές διεργασίες, όπως οι απλές αντιδράσεις πυρόλυσης, αλκυλίωσης, ισομερισμού και αποθείωσης, βρίσκονται στο επίκεντρο των δραστηριοτήτων των διυλιστηρίων πετρελαίου σε παγκόσμιο επίπεδο. Όμως τα τελευταία 30 χρόνια και παρά την εμφάνιση νέων εμπορικά ελκυστικών καταλυτικών υλικών, δεν έχει πραγματοποιηθεί ουσιαστική αλλαγή στον τύπο των καταλυτών που χρησιμοποιούνται.

Το τελευταίο διάστημα παρατηρείται εντυπωσιακή κινητικότητα στην ανάπτυξη και μελέτη **νανοκαταλυτικών υλικών**, δηλ. καταλυτικών υλικών με σωματίδια μεγέθους μικρότερο των 100 nm, με ιδιότητες εντυπωσιακά διαφορετικές από αυτές των κανονικών καταλυτικών υλικών, όπου το μέγεθος των σωματιδίων είναι της τάξης των μm. Οι ιδιότητες αυτές αποδίδονται τόσο στο νανομετρικό μέγεθος τους, το οποίο μεταβάλλει τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες, όσο και στην πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια τους.

Μεταξύ των καταλυτών οι οποίοι παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον είναι τα **φωσφίδια μεταβατικών μετάλλων**, τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες στην υδροαποθείωση. Εκτός της δυνατότητας σύνθεσής τους σε σωματίδια μικρότερα ακόμη και των 10 nm, έχουν και αποδεδειγμένα καταλυτική δράση. Τέλος, η ισοτροπική μορφολογία τους (π.χ. σφαιρικό σχήμα) υπερέχει σε σχέση με τη φυλλόμορφη δομή των ενώσεων Mo-S, στην οποία μόνο τα περιφερειακά άτομα στα όρια των φυλλιδίων δρουν ως ενεργά κέντρα.

Σημαντικό ρόλο στις καταλυτικές ιδιότητες των υλικών αυτών παίζει η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων (Density of States-DOS) των ηλεκτρονίων και η μορφολογία της επιφάνειας Fermi, η οποία αναμένεται να επηρεάζεται δραστηκότατα με την σμίκρυνση των διαστάσεων του υλικού σε νανοδιαστάσεις.

Όπως είναι γνωστό ένα από τα πλέον αποτελεσματικά πειραματικά εργαλεία στην κατανόηση της ηλεκτρονικής δομής των υλικών αποτελεί ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance- NMR).

Στην διατριβή αυτή πραγματοποιήθηκε σύνθεση και μελέτη νανοκαταλυτικών φωσφιδίων, με μεθόδους κυρίως φασματοσκοπίας NMR. Συγκεκριμένα:

Η σύνθεση των υλικών έγινε με τη μέθοδο της θερμικής διάσπασης ενώσεων του νικελίου σε οργανικούς διαλύτες υψηλού σημείου ζέσεως.

Τα υλικά που μελετήθηκαν είναι το φωσφίδιο του νικελίου Ni₂P σε μορφή bulk και nanosized.

Ο χαρακτηρισμός των υλικών έγινε με περίθλαση ακτίνων-X (XRD) για την εξακρίβωση της κρυσταλλικής δομής και της σύστασης, μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM) για τη μελέτη της μορφολογίας και του μεγέθους των νανοδομημένων υλικών και τέλος NMR του πυρήνα ³¹P σε διάφορες θερμοκρασίες για την συσχέτιση της ηλεκτρονικής τους δομής με τις καταλυτικές τους ιδιότητες.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

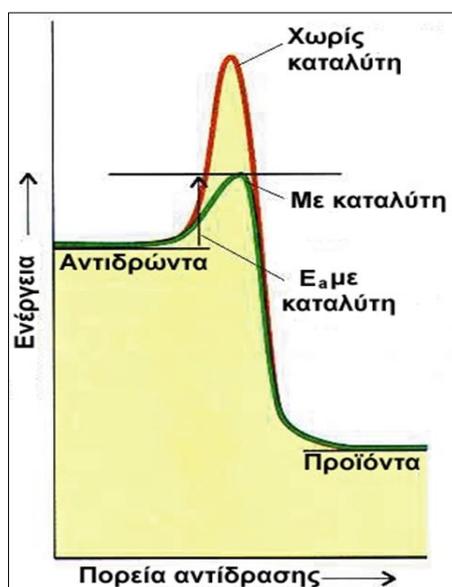
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΥΔΡΟΑΠΟΘΕΙΩΣΗ

1.1 Κατάλυση

Καταλύτης είναι η ουσία η οποία αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης και η οποία μετά το τέλος της αντίδρασης παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη τόσο σε ποσότητα όσο και σε χημική σύσταση.

Για να συμβεί μία αντίδραση πρέπει να σπάσουν οι δεσμοί των αντιδρώντων σωμάτων. Αυτό απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Νέοι δεσμοί σχηματίζονται μεταξύ των προϊόντων και απελευθερώνεται ενέργεια. Έτσι λοιπόν χρειάζεται ενέργεια για να ξεκινήσει η αντίδραση (για να σπάσουν δηλαδή οι δεσμοί των αντιδρώντων) ακόμη και στην περίπτωση που η αντίδραση είναι εξώθερμη. Η ενέργεια αυτή ονομάζεται *ενέργεια ενεργοποίησης* (E_a).



Εικόνα 1: Ερμηνεία της δράσης των καταλυτών.

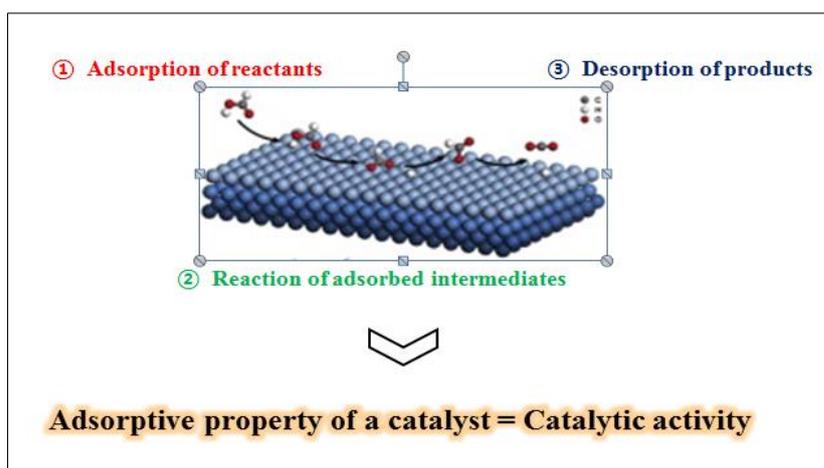
Στην ουσία οι καταλύτες αυξάνουν την ταχύτητα της αντίδρασης, γιατί επεμβαίνουν στον μηχανισμό της με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργηθεί μία νέα πορεία με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης (Εικόνα 1).

Οι καταλυτικές δράσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες με κριτήριο τη φάση που βρίσκεται ο καταλύτης σε σχέση με τα αντιδρώντα (Ι.Γ. Γεωργιάτσου, 1999). Αυτές είναι:

- ⊙ Η **ομογενής κατάλυση** όπου ο καταλύτης και τα αντιδρώντα είναι στην ίδια φάση, συνήθως στην υγρή και
- ⊙ Η **ετερογενής κατάλυση** όπου η φάση του καταλύτη είναι ξεχωριστή από την φάση των αντιδρώντων. Ο καταλύτης είναι συνήθως στη στερεά φάση ενώ τα αντιδρώντα είναι υγρά ή αέρια.
- ⊙ Η **αυτοκατάλυση** όπου κάποιο από τα προϊόντα της αντίδρασης δρα ως καταλύτης.

Εμείς θα ασχοληθούμε με την ετερογενή κατάλυση, τα στοιχειώδη βήματα της οποίας είναι:

- 1) Προσρόφηση των αντιδραστηρίων
- 2) Αντίδραση των προσροφημένων ουσιών και
- 3) Αποβολή των προϊόντων



Εικόνα 2: Στοιχειώδη βήματα ετερογενούς κατάλυσης.

1.2 Αποθείωση και Υδροαποθείωση

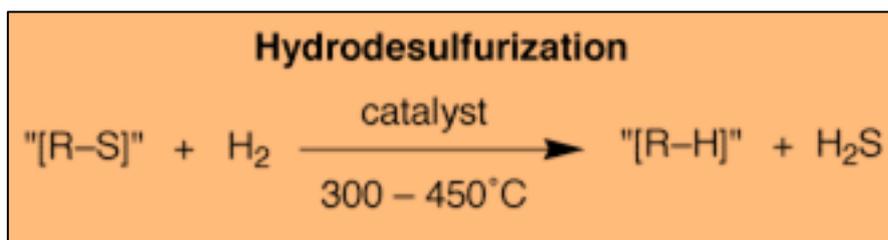
Αποθείωση είναι η πρώτη επεξεργασία την οποία υφίσταται το **πετρέλαιο** στα διυλιστήρια και αποσκοπεί στην απομάκρυνση των θειούχων προσμειξεων, οι οποίες κατά την καύση τους δημιουργούν τα ρυπογόνα οξείδια του **θείου** (SO_x) (Απομάκρυνση θείου, 2006).

Οι μεγαλύτερες πετρελαιοπαραγωγές χώρες του κόσμου, όπως η Σαουδική Αραβία, η Ρωσία και η ΗΠΑ θεσπίζουν ολοένα και αυστηρότερα όρια σχετικά με την περιεκτικότητα της βενζίνης σε θείο.

Επειδή λοιπόν οι καταλυτικές διεργασίες που εφαρμόζονται μέχρι στιγμής, όπως οι απλές αντιδράσεις πυρόλυσης, αλκυλίωσης, ισομερισμού και αποθείωσης δεν έχουν επιφέρει ουσιαστικές αλλαγές στον τύπο των καταλυτών που χρησιμοποιούνται, τα διυλιστήρια πετρελαίου υιοθέτησαν μια διεργασία που ονομάζεται **υδροαποθείωση (Hydrodesulfurization-HDS)**.

Η **υδροαποθείωση** είναι μια πιο πολύπλοκη μέθοδος για την αφαίρεση θείου από θειούχα καύσιμα, με σκοπό τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του θείου, που αποτελούν παράγοντα πρόκλησης για περιβαλλοντικά προβλήματα.

Τα θειούχα κλάσματα αναμειγνύονται με υδρογόνο και έναν καταλύτη (catalyst) κοβαλτίου-μολυβδαινίου, παράγοντας υδρόθειο. Ωστόσο, ο εφοδιασμός της παραπάνω διεργασίας με υδρογόνο στοιχίζει ακριβά, και καθώς τα πετρέλαια γίνονται όλο και πιο όξινα, απαιτούνται υψηλότερες πιέσεις και σταθερότεροι καταλύτες για τη διάσπαση των δεσμών του θείου.



Στις εναλλακτικές τεχνολογίες που εμφανίστηκαν τα τελευταία χρόνια περιλαμβάνονται και τα νανοσωματίδια τα οποία θα συντελέσουν στον σχεδιασμό μιας νέας μορφής καταλυτών.

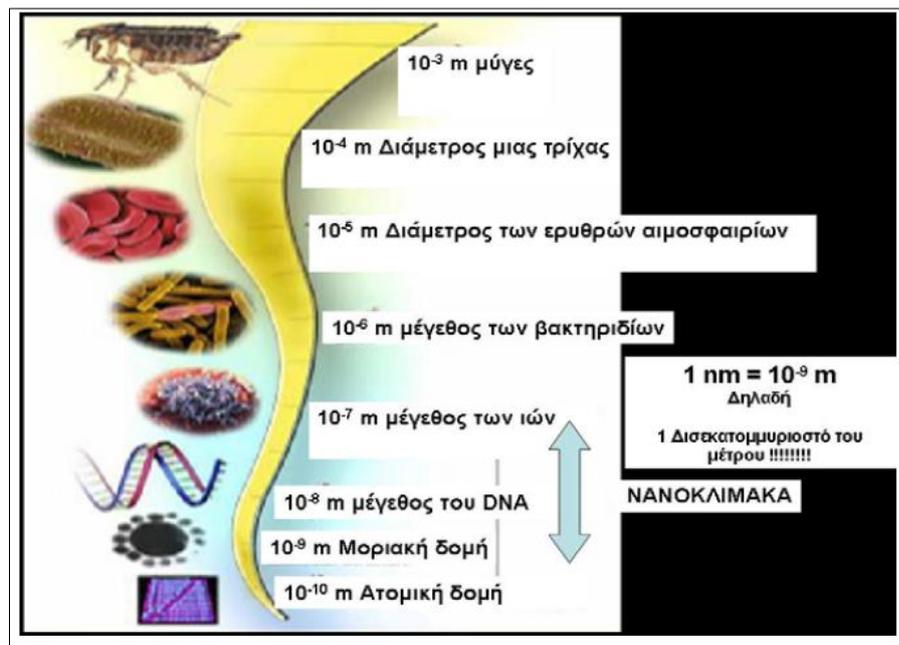
1.3 Νανοσωματίδια και νανοτεχνολογία

Τα νανοσωματίδια έχουν χαρακτηριστεί ως μία νέα μορφή ύλης, καθώς δεν ανήκουν στο ατομικό επίπεδο, αλλά αποτελούνται από πολύ λίγα άτομα ώστε να μην μπορεί να θεωρηθούν κρύσταλλοι, δηλαδή της τάξης των μm (bulk). Αυτό ενισχύεται από το γεγονός ότι έχουν ιδιότητες που διαφέρουν τόσο από τις ιδιότητες των μεμονωμένων ατόμων, όσο και από αυτές των bulk υλικών, γι αυτό και θεωρούνται μία ενδιάμεση κατάσταση (Εικόνα 3). Γενικά τα νανοσωματίδια είναι νανοκρυσταλλικά υλικά (πολυκρύσταλλοι) σε μορφή σκόνης, με μέγεθος σωματιδίων στην περιοχή των 1-100nm (1nm = 10⁻⁹m) (M.J Yacaman, 2001).

Τα νανοσωματίδια εμφανίζουν ιδιαίτερη συμπεριφορά, κατέχοντας **χημικές, φυσικές, ηλεκτρικές, οπτικές** και άλλες ιδιότητες που δεν παρατηρούνται στην bulk μορφή των ίδιων ενώσεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η πολύ καλή μαγνητική τους συμπεριφορά, ώστε να χρησιμοποιούνται πολύ αποτελεσματικά ως μόνιμοί μαγνήτες και μέσα μαγνητικής εγγραφής. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι ενώ πολλές ενώσεις, όπως τα οξειδία του

σιδήρου $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και Fe_3O_4 είναι σιδηριμαγνητικές στην bulk μορφή, στην κλίμακα των nm εμφανίζουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά.

Άλλες χαρακτηριστικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια είναι η, σχεδόν ιδανική, **μηχανική αντοχή** και η **ενεργή επιφάνεια** (καθώς ένα σημαντικό ποσοστό των ατόμων βρίσκεται στην επιφάνεια των σωματιδίων) που τα καθιστούν **ιδανικά για καταλύτες** (M.J Yacaman, 2001). Επίσης έχουν χαρακτηριστικές οπτικές ιδιότητες, καθώς λόγω του μικρού τους μεγέθους προκαλούν μετατόπιση των κορυφών σε χαμηλότερα μήκη κύματος στα φάσματα απορρόφησης (Zhu, 2003). Τέλος, λόγω του μικρού αριθμού ατόμων που αποτελούν τα νανοσωματίδια, οι ενεργειακές τους στιβάδες είναι σαφώς διαχωρισμένες, γεγονός που βρίσκει εφαρμογή στον τομέα των ημιαγωγών. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι τα νανοσωματίδια βρίσκονται πολύ κοντά στο ατομικό επίπεδο, σχηματίζοντας έτσι νανοκρυστάλλους που παρουσιάζουν υψηλό λόγο ατόμων στην επιφάνεια, σε σχέση με το συνολικό όγκο.



Εικόνα 3: Η νανοκλίμακα.

Η νανοτεχνολογία, που αφορά τη σύνθεση και εφαρμογή των νανοσωματιδίων, επεκτείνεται σχεδιάζοντας προϊόντα με εφαρμογές σε όλο και περισσότερους τομείς. Έτσι τα νανοσωματίδια έχουν αρχίσει ήδη να υιοθετούνται ή πρόκειται πολύ σύντομα να υιοθετηθούν από το χώρο της κατάλυσης, των μέσων μαγνητικής εγγραφής, των ημιαγωγών, της ηλεκτρονικής, της βιοϊατρικής και της φαρμακευτικής.

Χάρη στις ξεχωριστές φυσικοχημικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων και των πλεονεκτημάτων χρήσης τους στον τομέα των υλικών, το εύρος χρήσης τους

συνεχώς αυξάνεται, με αποτέλεσμα η νανοτεχνολογία να είναι σήμερα ένας από τους ταχύτερα αναπτυσσόμενους τομείς της τεχνολογίας.

1.4 Καταλύτες υπό έρευνα

Οι καταλύτες που μελετώνται αυτή τη στιγμή για την αποθείωση του πετρελαίου είναι (Oyama S. T., 2003):

- Τα **διμεταλλικά καρβίδια**
- Τα **νιτρίδια**
- Τα **υλικά που περιέχουν ευγενή μέταλλα**
- Τα **μεταλλικά σουλφίδια**: που χαρακτηρίζονται τόσο οργανικές όσο και ανόργανες ενώσεις του θείου με άλλα στοιχεία ή ρίζες.
Τα σουλφίδια παρασκευάζονται είτε με διοχέτευση υδρόθειου στα άλατα μετάλλων , είτε απευθείας με ένωση του θείου με μέταλλα και
- Τα **μεταλλικά φωσφίδια**: Τα μέταλλα είναι οι καλύτεροι καταλύτες, γιατί αποσυνθέτουν μόρια που περιέχουν θείο σε άτομα θείου, τα οποία σχηματίζουν ένα στρώμα απενεργοποίησης του θείου επί της μεταλλικής επιφάνειας.
Οι ενώσεις του φώσφορου με μέταλλα λέγονται φωσφίδια.

Με αυτά θα ασχοληθούμε και εμείς!

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΦΩΣΦΙΔΙΑ

ΚΑΙ

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

2.1 Γενικά για τα φωσφίδια

Στη χημεία, φωσφίδιο είναι μια ένωση που περιέχει P^{-3} ιόντα. Αυτά που συναντώνται πιο συχνά είναι εκείνα που περιέχουν δυαδικό φώσφορο (Greenwood & Earnshaw, 1997). Τα πιο πολυάριθμα φωσφίδια είναι τα πολυφωσφορικά, τα οποία είναι στερεά που αποτελούνται από ανιονικές αλυσίδες ή συμπλέγματα φωσφόρου. Τα φωσφορικά άλατα είναι γνωστά με την πλειοψηφία των λιγότερο ηλεκτραρνητικών στοιχείων με εξαίρεση τα Hg, Pb, Sb, Bi, Te, και Po (Von Schnering, 1994).

Λόγω του μεγάλου εύρους των ιδιοτήτων τους είναι αρκετά δύσκολο να κατατάξουμε τα φωσφίδια σε κατηγορίες.

Μία πρόταση είναι να τα κατατάξουμε σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την **στοιχειομετρία** τους: (1) φωσφίδια πλούσια σε φώσφορο, στα οποία η αναλογία μετάλλου προς φώσφορο είναι μικρότερη από ένα, (2) φωσφίδια πλούσια σε μέταλλα, στα οποία η αναλογία μετάλλου προς φώσφορο είναι μεγαλύτερη από ένα και (3) μονοφωσφορικά, στα οποία η αναλογία είναι ίση με ένα. Τα φωσφίδια πλούσια σε φώσφορο τείνουν να έχουν χαμηλότερη θερμική σταθερότητα και χαμηλότερα σημεία τήξης από τα των άλλων δύο κατηγοριών. Παραδείγματα αυτών των ενώσεων είναι φωσφίδια που σχηματίζονται με μέταλλα μετάπτωσης όπως είναι για πχ τα RuP_2 , PdP_3 και NiP_3 .

Μία δεύτερη πρόταση για την κατάταξη των φωσφιδίων είναι η κατηγοριοποίηση τους σε **δυαδικά μονοφωσφίδια** και σε **πολυφωσφίδια**. Όσον αφορά τα δυαδικά μονοφωσφίδια χαρακτηριστικά πχ είναι το φωσφορούχο αργίλιο (AlP) και το φωσφορούχο ασβέστιο (Ca_3P_2), τα οποία χρησιμοποιούνται ως παρασιτοκτόνα, εκμεταλλεύομενη την τάση τους να απελευθερώνουν τοξική φωσφίνη κατά την υδρόλυση (Blackman, et al., 2003). Όσον αφορά τώρα τα πολυφωσφίδια αυτά περιέχουν P-P δεσμούς. Τα απλούστερα πολυφωσφίδια περιέχουν P_2^{-4} ιόντα. Υπάρχουν και άλλα πολυφωσφίδια που περιέχουν το σύμπλεγμα ιόντων P_{11}^{-3} , ενώ άλλα περιέχουν αλυσίδες ανιόντων τριών διαστάσεων. Χαρακτηριστικά πχ είναι το

κάλιο (*K*) που έχει εννιά φωσφίδια (K_3P , K_4P_3 , K_5P_4 , KP , K_4P_6 , K_3P_7 , K_3P_{11} , $KP_{10.3}$, KP_{15}), το νικέλιο (*Ni*) που έχει οκτώ (Ni_3P , Ni_5P_2 , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP , NiP_2 , NiP_3) (Von Schnering, 1994), κα.

Γίνεται κατανοητό λοιπόν ότι οι δομές των φωσφιδίων είναι πολλές και ποικίλες. Ο δομικός τους τύπος εξαρτάται από τα στερεοχημικά και ηλεκτρονικά τους χαρακτηριστικά. Τα πρώτα έχουν σχέση με την χωρική διάταξη των ατόμων, ενώ τα δεύτερα με την ηλεκτρονική δομή των ατόμων που συμμετέχουν σε κάθε ένωση. Φωσφίδια που είναι πλούσια σε μέταλλα εμφανίζουν μεταλλικές ιδιότητες. Επίσης είναι σκληρά, εύθραυστα, έχουν υψηλά σημεία τήξεως και είναι και χημικά αδρανή. Τέτοια φωσφίδια έχουν την εμφάνιση μετάλλου και έχουν υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το μέγεθος του μετάλλου φαίνεται να καθορίζεται από τις δομές της ένωσης. Παραδείγματα φωσφιδίων που είναι πλούσια σε μέταλλα είναι τα Ni_5P_2 και Ir_2P .

2.2 Φωσφίδια μεταβατικών μετάλλων-Φωσφίδια νικελίου

Τα φωσφίδια μεταβατικών μετάλλων είναι οι ενώσεις του φώσφορου με τα μέταλλα μεταπτώσεως του περιοδικού πίνακα (πορτοκαλί στοιχεία-Εικόνα 4).

The image shows a standard periodic table of elements. The transition metals, which are the focus of the text, are highlighted in orange. These include elements from groups 3 to 10, specifically: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, and Lr. The table also includes a legend for element categories and a detailed view of the Iron (Fe) element.

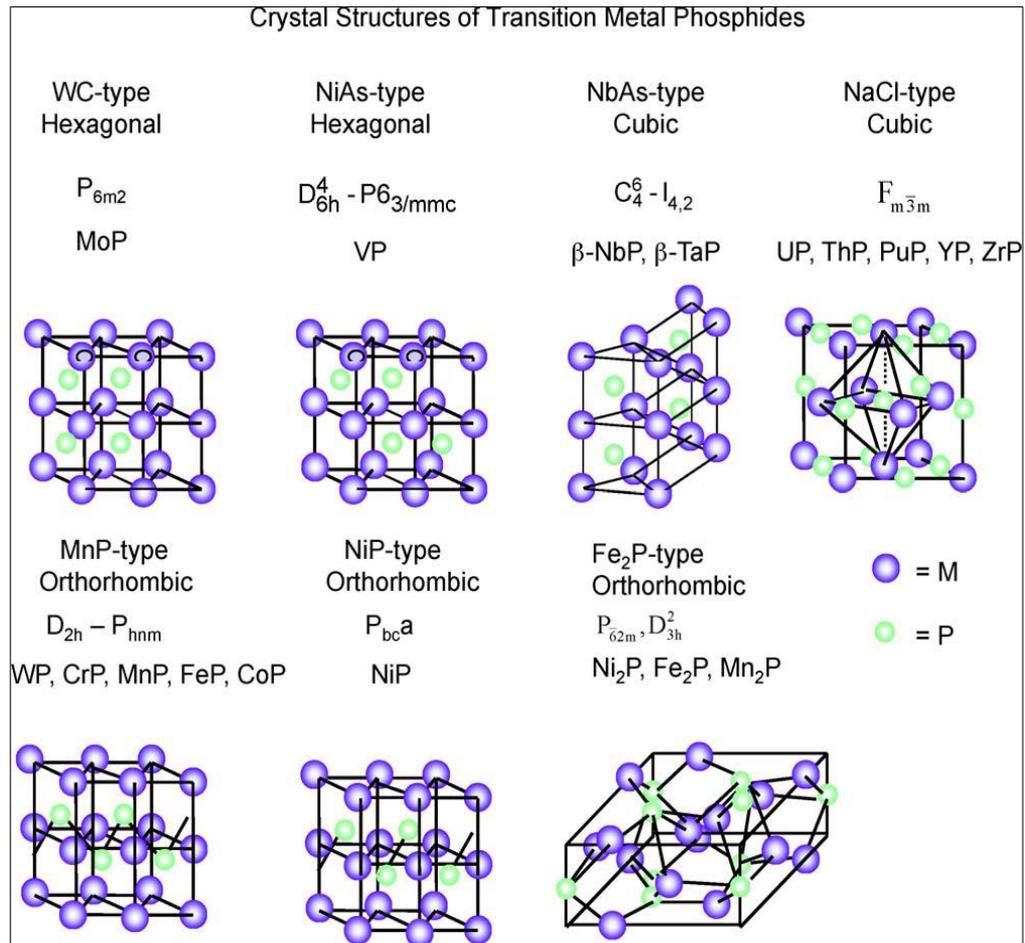
Εικόνα 4: Περιοδικός πίνακας των στοιχείων.

Αυτά τα φωσφίδια έχουν νέες, διαρθρωτικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες και είναι μια αναδυόμενη κατηγορία υλικών για διάφορες καταλυτικές εφαρμογές. Συνδυάζουν τις **ιδιότητες των μετάλλων** και των **κεραμικών**, και ως εκ τούτου είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Η καταλυτική δραστηριότητα των φωσφιδίων ακολουθεί τη σειρά (Oyama S. T., 2003):



Από την παραπάνω σχέση διαπιστώνουμε ότι το Ni_2P εμφανίζει την μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα και είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό στις διαδικασίες υδροαποθείωσης και υδροαπαζώτωσης που εφαρμόζονται στα διυλιστήρια πετρελαίου.

Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται κάποιες τυπικές δομές φωσφιδίων (S. Ted Oyama, 2009), (Kittel, 1971), (Kittel C. , 1953).



Εικόνα 5: Κρυσταλλικές δομές φωσφιδίων μεταβατικών μετάλλων.

Παρακάτω παρατίθενται θεωρίες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τις ιδιότητες των στερεών μέσω των ενεργειακών σταθμών των ηλεκτρονίων.

2.3 Το μοντέλο του ελεύθερου ηλεκτρονίου

Με το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων μπορούμε να μεταχειριστούμε τα εξωτερικά ηλεκτρόνια σθένους s' ένα στερεό σαν να ήταν ουσιαστικά ελεύθερα. Αυτό ισχύει κυρίως στα μέταλλα, στα οποία τα εξωτερικά ηλεκτρόνια σθένους δεν συμμετέχουν στους χημικούς δεσμούς. Το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια αυτά στα μέταλλα συμπεριφέρονται σαν ελεύθερα δικαιολογεί πολλές από τις ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες τους. Για παράδειγμα, στο μεταλλικό νάτριο η ηλεκτρονική του διάταξη είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ και το εξώτατο $3s$ ηλεκτρόνιο μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ουσιαστικά ελεύθερο. Συγκεκριμένα αυτό το ηλεκτρόνιο δίνει το νάτριο στον χημικό δεσμό για να μετατραπεί σε ιόν Na^+ (Bube, 1992).

Βέβαια τα ηλεκτρόνια σθένους στα μέταλλα δεν είναι τελείως ελεύθερα, αλλά συνεχίζουν να κινούνται ανάμεσα στα θετικά φορτισμένα ιόντα που βρίσκονται στο κρυσταλλικό τους πλέγμα και πολύ συχνά είναι αρκετό να θεωρήσουμε ότι κινούνται μέσα σε μηδενική δυναμική ενέργεια, θωρακισμένα από τα θετικά φορτισμένα ιόντα, εξαιτίας των άλλων ηλεκτρονίων (Bube, 1992).

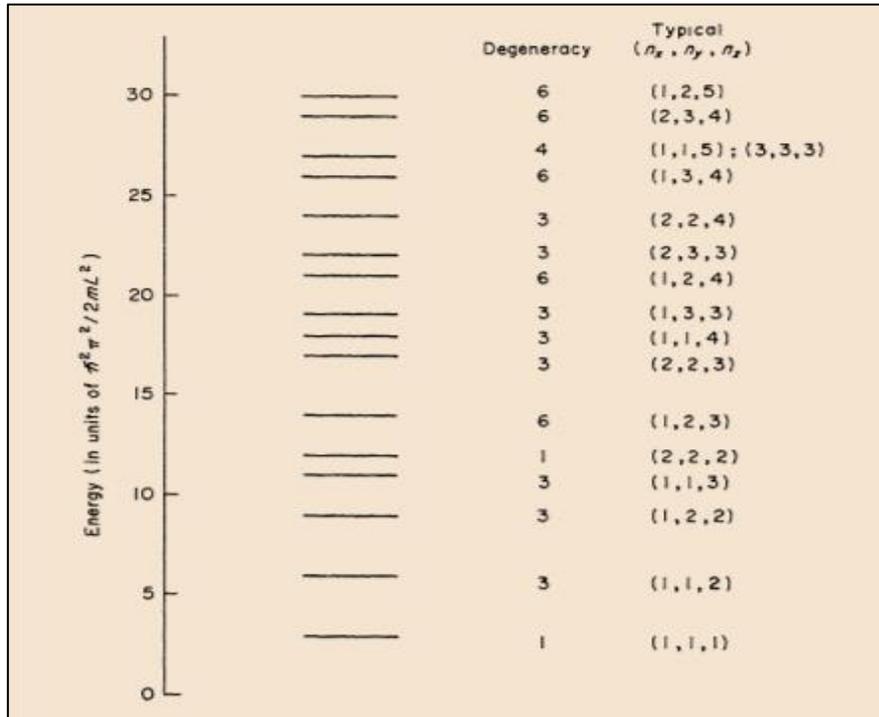
Το μοντέλο του ελεύθερου ηλεκτρονίου είναι το πιο απλό μοντέλο που προσπαθεί να εξηγήσει ποιες ενέργειες επιτρέπονται για τα ηλεκτρόνια σθένους καθώς και ποια είναι η πυκνότητα των επιτρεπόμενων καταστάσεων ως συνάρτηση της ενέργειας.

Οι επιτρεπόμενες ενέργειες στο μοντέλο του ελεύθερου ηλεκτρονίου δίνονται από την σχέση (Bube, 1992):

$$E_{n_x n_y n_z} = (\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2) (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Που προκύπτει αν θεωρήσουμε ότι έχουμε ένα σωματίδιο μέσα σ'ένα κυβικό κουτί ακμής L με μηδενική δυναμική ενέργεια μέσα στο κουτί και απείρου δυναμικού έξω από αυτό.

Εισάγοντας ακεραίους στην παραπάνω εξίσωση μπορούμε να κατασκευάσουμε τις επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις για μια συγκεκριμένη περιοχή ενέργειας. Μια εικόνα των επιτρεπτών ενεργειακών σταθμών για τα ηλεκτρόνια δίνεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1: Οι 16 χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες των ηλεκτρονίων με τον εκφυλισμό και τα τυπικά σύνολα των κβαντικών αριθμών τους (Bube, 1992).

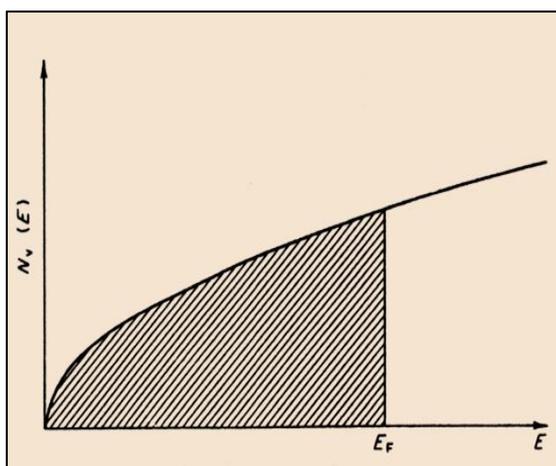
Η πυκνότητα των καταστάσεων $N(E)$ (DOS- Density of states) στο μοντέλο αυτό δίνεται από την παρακάτω σχέση, στην οποία έχουμε λάβει υπόψη μας και τους δύο δυνατούς προσανατολισμούς του σπιν για κάθε τροχιακή κατάσταση:

$$N_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

Η προσθήκη των ηλεκτρονίων στις επιτρεπόμενες ενεργειακές καταστάσεις γίνεται αρχίζοντας πρώτα από τις καταστάσεις με την μικρότερη ενέργεια, μέχρις ότου το τελευταίο ηλεκτρόνιο που θα πρέπει να προστεθεί να έχει ενέργεια E_F , η οποία χωρίζει τις κατειλημμένες καταστάσεις από τις υψηλότερα ευρισκόμενες καταστάσεις. Η κατάσταση αυτή φαίνεται και στο σχήμα 2.

Η ενέργεια της υψηλότερης κατειλημμένης στάθμης των μετάλλων με ηλεκτρόνια ονομάζεται ενέργεια Fermi ή στάθμη Fermi (E_F).

Στο μοντέλο του ελεύθερου ηλεκτρονίου, τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν θετικές ενεργειακές στάθμες από την $E=0$ και πάνω. Αυτό μπορούμε να το θεωρήσουμε σαν μια ζώνη από ενέργειες, στις οποίες υπάρχει ένα κατώτερο όριο $E=0$, αλλά δεν υπάρχει ανώτερο όριο.



Σχήμα 2: Ολική πυκνότητα καταστάσεων ανά μονάδα όγκου ως συνάρτηση της ενέργειας E στο μοντέλο του ελεύθερου ηλεκτρονίου. Στη θερμοκρασία απολύτου μηδενός όλες οι καταστάσεις μέχρι την ενέργεια Fermi E_F είναι γεμάτες (Bube, 1992).

Έτσι, λοιπόν προκύπτει το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών, το οποίο παρουσιάζεται αναλυτικά στην επόμενη ενότητα.

2.4 Το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών

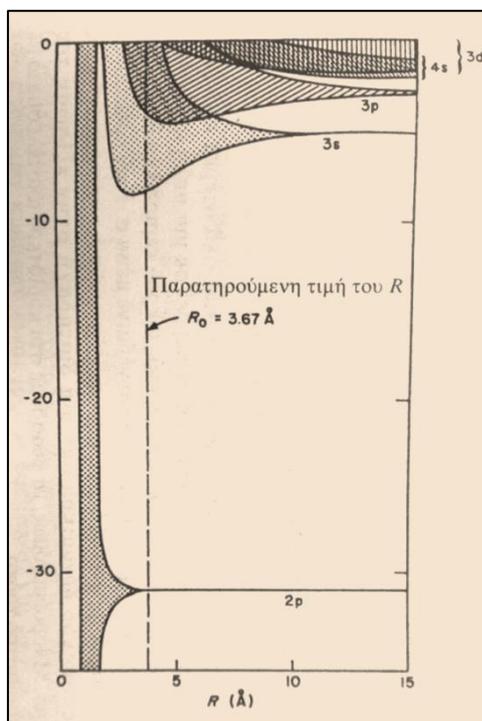
Στο μοντέλο του ελεύθερου ηλεκτρονίου, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ανήκουν σε μεμονωμένα άτομα και καταλαμβάνουν διακριτές ενεργειακές στάθμες. Στο **μοντέλο των ενεργειακών ζωνών**, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ανήκουν σε ολόκληρο τον κρύσταλλο και ακολουθούν την Απαγορευτική Αρχή του Pauli, σύμφωνα με την οποία δεν επιτρέπεται δύο οποιαδήποτε ελεύθερα ηλεκτρόνια να βρίσκονται στην ίδια ενεργειακή κατάσταση. Είναι γεγονός ότι ένα κρυσταλλικό υλικό έχει μια περιοδική διάταξη των ατόμων πάνω στο κρυσταλλικό πλέγμα, πράγμα που γεννά ένα περιοδικό δυναμικό μέσα στο οποίο υπάρχουν τα ηλεκτρόνια. Ένα τέτοιο περιοδικό δυναμικό δημιουργεί μια σειρά από επιτρεπόμενες ενεργειακές ζώνες, οι οποίες χωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά χάσματα στα οποία δεν επιτρέπονται ηλεκτρονικές καταστάσεις. Στον υπολογισμό των ενεργειακών ζωνών με την μέθοδο της ισχυρής σύζευξης μια συνηθισμένη προσέγγιση είναι να υποθέσουμε ένα γραμμικό συνδυασμό των ατομικών κυματοσυναρτήσεων, τοποθετημένων σ' ένα περιοδικό πλέγμα με μια περιοδική δυναμική ενέργεια.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών είναι η μελέτη του νατρίου. Η ενεργειακή κατάσταση ενός 3s ηλεκτρονίου σθένους στο νάτριο είναι η ίδια μ' ένα μεμονωμένο άτομο νατρίου, όμως σε ένα κρύσταλλο νατρίου όλα τα ηλεκτρόνια που θα χαρακτηρίζονταν σαν 3s ηλεκτρόνια σθένους στα μεμονωμένα άτομα, έχουν διαφορετικές ενέργειες, γιατί ανήκουν στο σύστημα του κρυστάλλου του νατρίου. Επειδή υπάρχουν 2.7×10^{22} άτομα νατρίου σε 1cm^3 , πρέπει να υπάρχουν 2.7×10^{22}

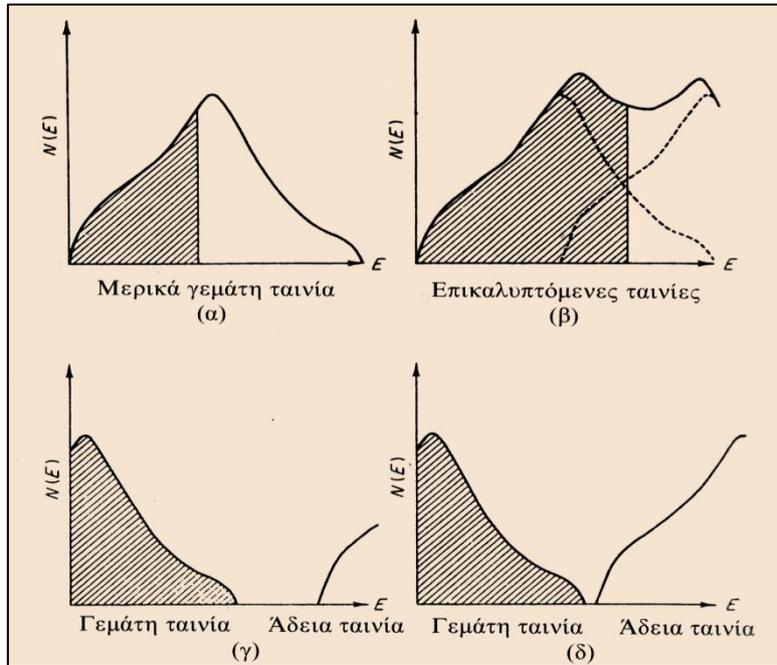
διαφορετικές ενεργειακές στάθμες, δηλαδή θα πρέπει να υπάρχει μια ζώνη από ενεργειακές στάθμες με πολύ μικρές διαφορές μεταξύ των μεμονωμένων σταθμών.

Αυτό που ισχύει για τα 3s ηλεκτρόνια στο νάτριο ισχύει επίσης για τα 1s, 2s και 2p ηλεκτρόνια. Και αυτά ανήκουν σε ολόκληρο τον κρύσταλλο και απαιτούν το σχηματισμό ενεργειακών ζωνών σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των ατόμων του νατρίου για το σχηματισμό του κρυστάλλου.

Η μεταβολή των ενεργειακών ζωνών στο νάτριο ως συνάρτηση της απόστασης μεταξύ ατόμων νατρίου φαίνεται στο σχήμα 3. Στο δεξί μέρος του άξονα, που αντιστοιχεί σε μεγάλες αποστάσεις, οι ενεργειακές στάθμες είναι οι ίδιες με αυτές του μεμονωμένου ατόμου του νατρίου. Καθώς η απόσταση μεταξύ των ατόμων γίνεται μικρότερη, οι διακριτές αυτές στάθμες διευρύνονται σε ενεργειακές ζώνες. Η επικάλυψη των διαφορετικών ζωνών αυξάνει καθώς θεωρούμε τις υψηλότερες 3d και 4s διεγερμένες καταστάσεις των ατόμων του νατρίου.



Σχήμα 3: Ενεργειακές ζώνες στο μεταλλικό νάτριο ως συνάρτηση της ενδοατομικής απόστασης R (Bube, 1992).

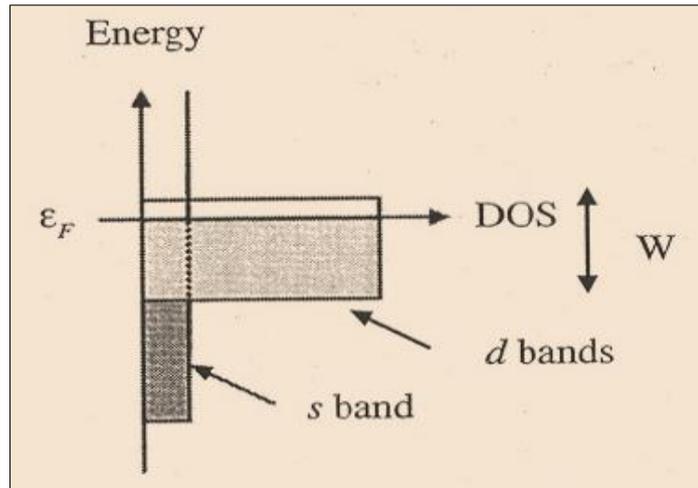


Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση της εξάρτησης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των στερεών με χρήση του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών: α) μέταλλα, β) μεταβατικά μέταλλα, γ) μονωτές και δ) ημιαγωγοί (Bube, 1992).

2.5 Πυκνότητα καταστάσεων (DOS), επιφάνεια Fermi και κατάλυση

Οι Feibelman και Hamann (Feibelman and Hamann) στην θεωρητική τους εργασία, έχουν τονίσει την σπουδαιότητα της πυκνότητας καταστάσεων (Density Of States-DOS) των μεταλλικών επιφανειών των καταλυτών στο επίπεδο Fermi, κατά την διάρκεια της ετερογενούς καταλυτικής διεργασίας. Τονίζουν ότι η πρώτη αλληλεπίδραση ενός εισερχόμενου μορίου με την μεταλλική επιφάνεια γίνεται μέσω των ηλεκτρονίων της επιφάνειας Fermi, αφού αυτά μπορούν να αναδιαταχθούν με το χαμηλότερο ενεργειακό κόστος.

Όπως διαπιστώνεται από τα παραπάνω, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο η ηλεκτρονική δομή ενός μεταβατικού μετάλλου, η οποία φαίνεται και στην Εικόνα 6.



Εικόνα 6: Πυκνότητα καταστάσεων ενός μεταβατικού μετάλλου (Norskov, 1990).

Η πυκνότητα των καταστάσεων (DOS) σε ένα μεταβατικό μέταλλο εξαρτάται και από τη θέση του επιπέδου Fermi αλλά και από το 'γέμισμα' των d-ζωνών. Όταν αλληλεπιδρούν τα μόρια της προσροφημένης ουσίας με τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα d-τροχιακά αυτό συντελεί στον σχηματισμό καταστάσεων πάνω και κάτω από το επίπεδο Fermi. Σύμφωνα με τον **Norskov** (Norskov, 1990), αυτές οι καταστάσεις ονομάζονται bonding και anti-bonding. Οι **anti-bonding** καταστάσεις σχηματίζονται πάνω από το επίπεδο Fermi, ενώ οι **bonding** κάτω από αυτό.

Συνεπώς όσο πιο ψηλά είναι οι anti-bonding καταστάσεις από το επίπεδο Fermi και όσο πιο άδειες είναι τόσο πιο ισχυρός είναι ο δεσμός (**strong bonding**), ενώ όσο πιο χαμηλά είναι οι anti-bonding καταστάσεις από το επίπεδο Fermi και όσο πιο γεμάτες είναι τόσο πιο ασθενής είναι ο δεσμός (**weak bonding**).

Τα παραπάνω, βασίζονται στην d-band theory (**ονοματολογία του Norskov (Norskov, 1990) για το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών**, η οποία προσπαθεί να εξηγήσει γιατί τα μέταλλα μεταπτώσεως έχουν τόσο ξεχωριστές ιδιότητες), και δείχνουν ότι είναι πολύ πιθανό η διαφορετική ικανότητα των μεταλλικών επιφανειών στο γέμισμα των anti-bonding καταστάσεων των αντιδραστηρίων να δίνει αυτή την ποικιλία στην χημική σύσταση της μεταλλικής επιφάνειας.

Σύμφωνα πάλι με τον Norskov (Norskov, 1990), όταν τα μόρια της προσροφημένης ουσίας πλησιάσουν την μεταλλική επιφάνεια, το anti-bonding επίπεδο ακολουθεί το δυναμικό του ενός ηλεκτρονίου και τελικά αρχίζει να γεμίζει καθώς διασχίζει το επίπεδο Fermi. Γι' αυτό το λόγο, η ικανότητα της μετατόπισης των anti-bonding καταστάσεων χαμηλότερα σε ενέργεια καθώς και το γέμισμα τους μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια βασική ιδιότητα των μεταλλικών επιφανειών σε σχέση με την χημική δραστηριότητά τους.

Συνεπώς όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα των καταστάσεων στην στάθμη Fermi (density of states at the Fermi level), όπως συμβαίνει στα μέταλλα, τόσο μεγαλύτερη είναι η προσρόφηση των αντιδρώντων καθώς και η καταλυτική ενεργότητα των μετάλλων.

Οι βασικές ηλεκτρικές διαφορές μεταξύ των στερεών (μέταλλα, ημιαγωγοί και μονωτές) γίνονται εύκολα κατανοητές με βάση το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών. Το σχήμα 5, δείχνει την μεταβολή της DOS ($N(E)$) με την ενέργεια E για ενδεικτικές περιπτώσεις.

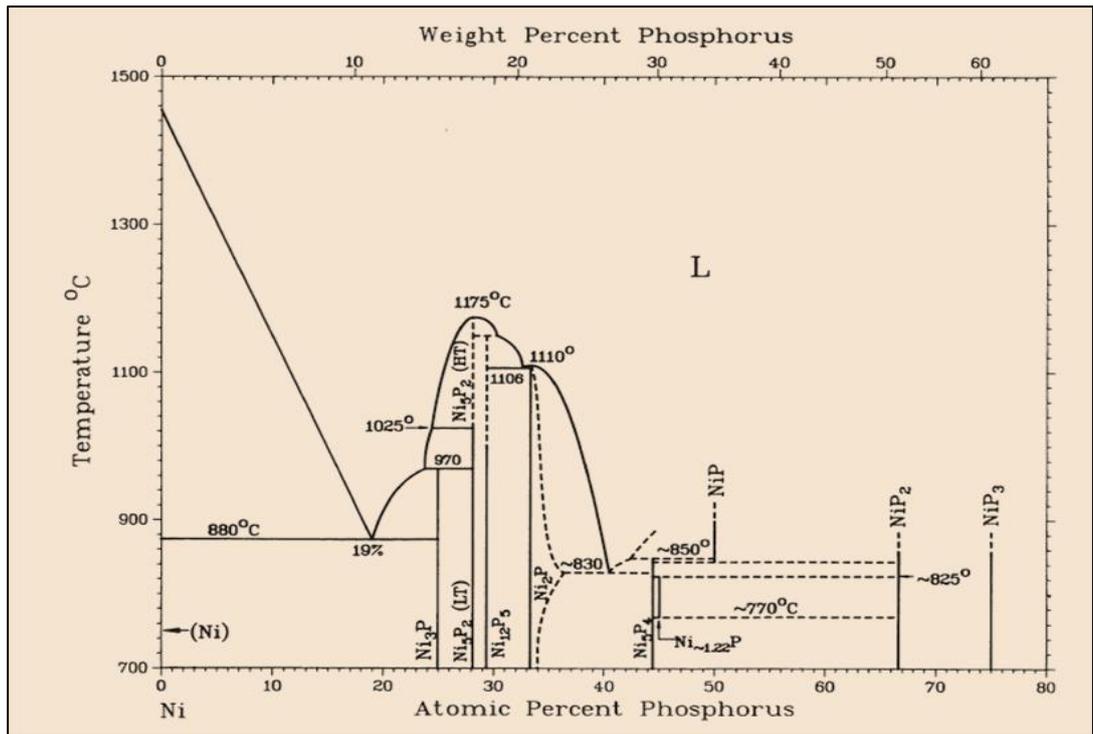
2.6 Ιδιότητες φωσφιδίων

2.6.1 Φασικό διάγραμμα

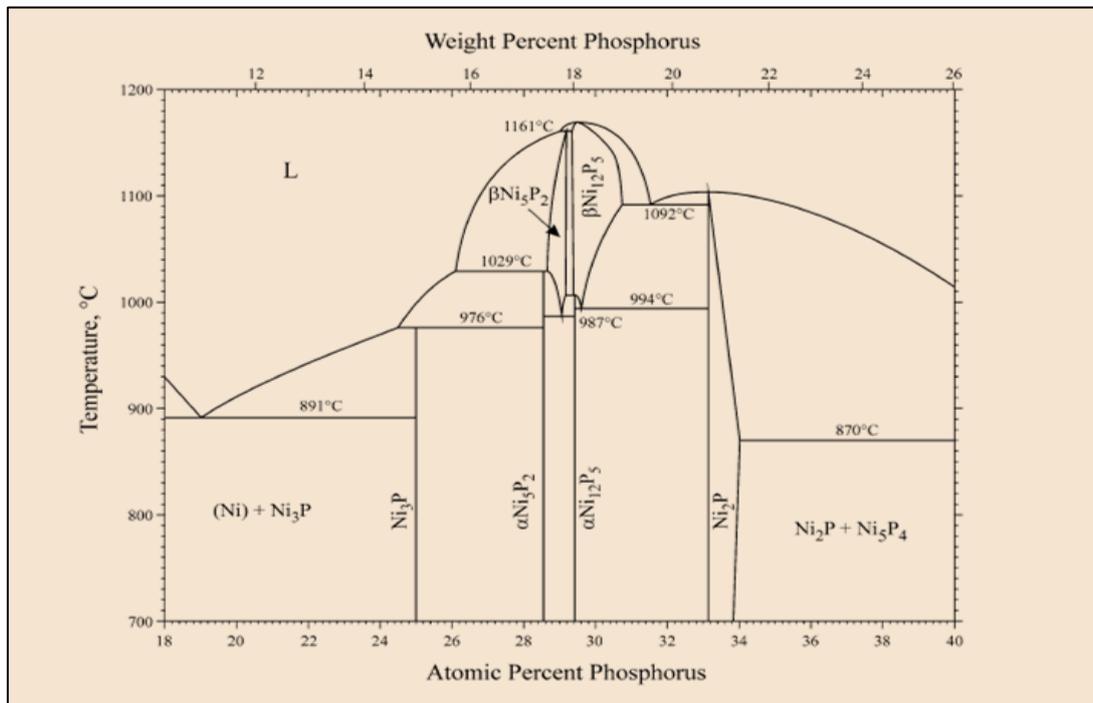
Η αναπαράσταση των φάσεων ισορροπίας σε ετερογενή συστήματα γίνεται με τα διαγράμματα φάσης που εισήχθησαν από τον Gibbs (L. H. Bennett). Το διάγραμμα φάσης εμφανίζει τις αλλαγές που λαμβάνουν χώρα σε ένα σύστημα ως συνάρτηση των θερμοδυναμικών μεταβλητών όπως είναι η θερμοκρασία και η σύνθεση. Η πιο σταθερή φάση ή οι πιο σταθερές συνυπάρχουσες φάσεις είναι αυτές με την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια. Εάν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, το χημικό δυναμικό είναι το ίδιο σε όλες τις παρούσες φάσεις και ως εκ τούτου δεν υπάρχει καμία τάση για κάθε στοιχείο από το οποίο αποτελείται το υλικό μας να «μετακινηθεί» από την μία φάση στην άλλη. Εάν το σύστημα μας όμως μετατοπιστεί από την ισορροπία κατά ένα μικρό ποσοστό, τότε αυτό θα επιστρέψει σε ισορροπία με έναν αντιστρέψιμο τρόπο.

Όταν ένα κρυσταλλικό στερεό, όπως ένα καθαρό μέταλλο, μεταφέρεται από υψηλή σε χαμηλή θερμοκρασία, δεν βρίσκεται σε ισορροπία. Στην υψηλότερη θερμοκρασία υπάρχουν περισσότερες κενές θέσεις σε ισορροπία στο κρυσταλλικό πλέγμα από αυτές που επιτρέπονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Το διάγραμμα φάσης για το σύστημα Ni-P, που παρατίθεται παρακάτω, βασίστηκε πρωτίστως σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε το 1908. Η στερεή διαλυτότητα φωσφόρου σε νικέλιο είναι περίπου 0.3% ατόμων. Οι ατομικές θέσεις που είναι καλά τεκμηριωμένες είναι για τις κρυσταλλικές δομές Ni_3P , $Ni_{12}P_5$ και Ni_2P (Πίνακες 1, 2).



Σχήμα 5: Διάγραμμα φάσης για το σύστημα Ni-P.

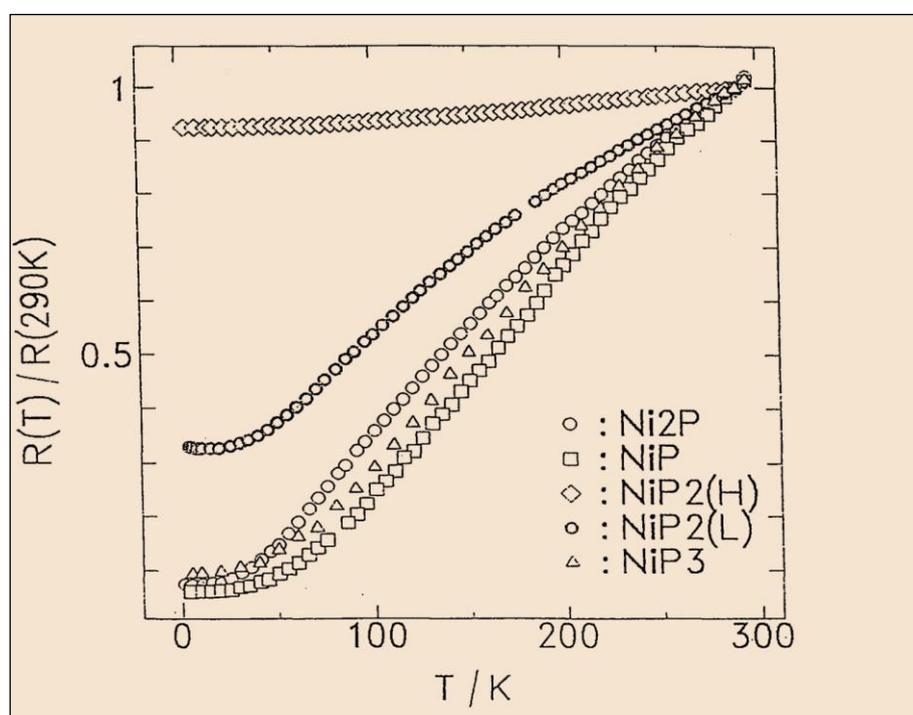


Σχήμα 6 : Διευρυμένο διάγραμμα φάσης για το σύστημα Ni-P (18-40% P).

2.6.2 Μεταλλικός χαρακτήρας φωσφιδίων Νικελίου-Αγωγιμότητα

Η βιβλιογραφική μελέτη πέντε φωσφιδίων του νικελίου (Ni_2P , NiP , NiP_2 , NiP_2 (σχηματισμός ένωσης κάτω από υψηλή πίεση) και NiP_3) έδειξε την μεταλλική συμπεριφορά τους, παρόλο που οι κρυσταλλικές τους δομές καθώς και οι αποστάσεις μεταξύ των Ni-Ni ατόμων παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές (Ichimin Shirotani, 1993).

Το σχήμα 7, δείχνει τον λόγο της ηλεκτρικής αντίστασης $R(T)$ προς την ηλεκτρική αντίσταση σε θερμοκρασία δωματίου $R(293\text{K})$ συναρτήσει της θερμοκρασίας $T(\text{K})$ των πέντε παραπάνω φωσφιδίων του νικελίου σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 7: Λόγος αντιστάσεων πέντε φωσφιδίων του νικελίου σε χαμηλές θερμοκρασίες. (Για το NiP_2 το σύμβολο H αναφέρεται στον σχηματισμό της ένωσης κάτω από υψηλή πίεση, ενώ το σύμβολο L κάτω από χαμηλή πίεση) (Ichimin Shirotani, 1993).

Οι αντιστάσεις των Ni_2P , NiP και NiP_3 ήταν της τάξης των $10^{-4} \Omega\text{cm}$ σε θερμοκρασία δωματίου και γρήγορα μειώνονταν με την μείωση της θερμοκρασίας. Η εξάρτηση της αντίστασης από την θερμοκρασία για το NiP είναι παρόμοια με των Ni_2P και NiP_3 . Από τη άλλη μεριά, οι αντιστάσεις και των δύο NiP_2 ήταν της τάξης των $10^{-3} \Omega\text{cm}$ σε θερμοκρασία δωματίου.

Η αγωγιμότητα στα μέταλλα πρέπει να ακολουθεί το νόμο του Ohm, ο οποίος αναφέρει ότι το ρεύμα είναι ευθέως ανάλογο προς το ηλεκτρικό πεδίο που

εφαρμόζεται στο μέταλλο. Η βασική μεταβλητή στην εφαρμογή του νόμου του Ohm είναι αντίσταση ενός μετάλλου.

Η αντίσταση είναι το αντίστροφο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, αξιολογώντας πόσο έντονα ένα μέταλλο αντιτίθεται στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος.

Επιπλέον, αυτή η πτωτική μορφή που ακολουθούν οι αντιστάσεις στο παραπάνω σχήμα υποδηλώνει και την μεταλλική συμπεριφορά των φωσφιδίων.

2.6.3 Μαγνήτιση και Μαγνητική Επιδεκτικότητα

Όταν ένα δείγμα βρεθεί μέσα σε μαγνητικό πεδίο H , τότε αποκτάει μαγνήτιση M που σχετίζεται με το πεδίο H μέσω της σχέσης (Van Vleck, 1932):

$$\frac{\theta M}{\theta H} = \chi$$

Όπου χ η μαγνητική επιδεκτικότητα. Η μαγνήτιση M και το πεδίο H είναι διανύσματα, ενώ η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι τανυστής δεύτερης τάξης. Σε περίπτωση που το δείγμα είναι μαγνητικά ισότροπο, τότε η χ γίνεται βαθμωτή ποσότητα.

Όταν το πεδίο H είναι αρκετά ασθενές, η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι ανεξάρτητη από το πεδίο και μπορούμε να γράψουμε:

$$M = \chi H$$

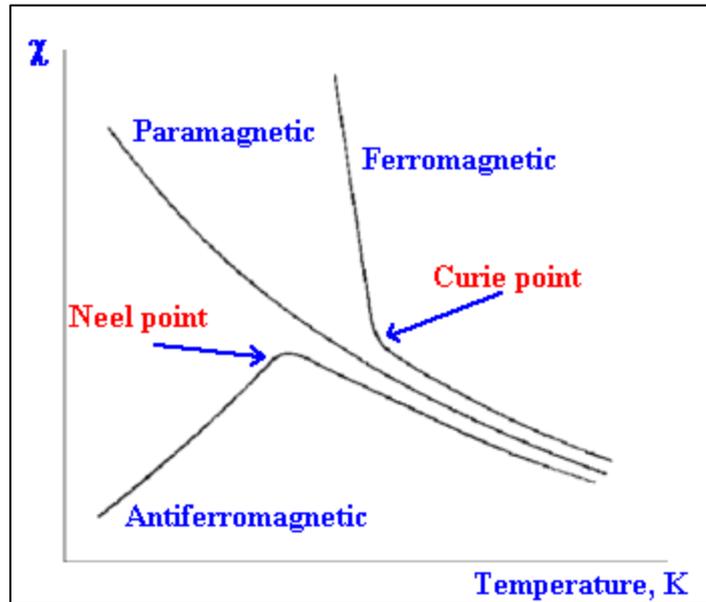
Η επιδεκτικότητα χ αποτελείται κυρίως από δύο συνιστώσες που συνδέονται με διαφορετικά φαινόμενα και μπορεί να γραφτεί ως άθροισμα:

$$\chi = \chi^D + \chi^P$$

όπου χ^D και χ^P αντιπροσωπεύουν τη διαμαγνητική και την παραμαγνητική επιδεκτικότητα αντίστοιχα. Η διαμαγνητική είναι αρνητική, ενώ η παραμαγνητική είναι θετική ποσότητα. Όταν η χ^D είναι επικρατέστερη συνεισφορά, τότε λέμε ότι το δείγμα είναι διαμαγνητικό, δηλαδή απωθείται από το μαγνητικό πεδίο. Όταν η χ^P είναι η επικρατέστερη συνεισφορά τότε το δείγμα είναι παραμαγνητικό, δηλαδή έλκεται από το μαγνητικό πεδίο.

Ο παραμαγνητισμός είναι φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα υλικά, τα λεγόμενα ως παραμαγνητικά υλικά, με την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου παρουσιάζουν μακροσκοπικά αισθητή μαγνήτιση. Ο **βαθμός της μαγνητίσεως** εξαρτάται από την **ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου** και τη **θερμοκρασία του υλικού**. Επίσης οφείλεται στο βαθμό του προσανατολισμού του συνόλου των μαγνητικών ροπών των ατόμων του υλικού. Πλήρης προσανατολισμός δεν συμβαίνει, επειδή σ' αυτό αντιτίθεται η θερμική κίνηση των ατόμων.

Στα παραμαγνητικά υλικά, όταν βρίσκονται εκτός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, ο προσανατολισμός της μαγνητικής ροπής κάθε ατόμου είναι τυχαίος και μόνο με την επίδραση κατάλληλου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου τείνει να συμπέσει με τον προσανατολισμό του πεδίου αυτού. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, τόσο πιο δύσκολος είναι ο παραλληλισμός των μαγνητικών ροπών με το πεδίο.



Σχήμα 8: Διάγραμμα της παραμαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας.

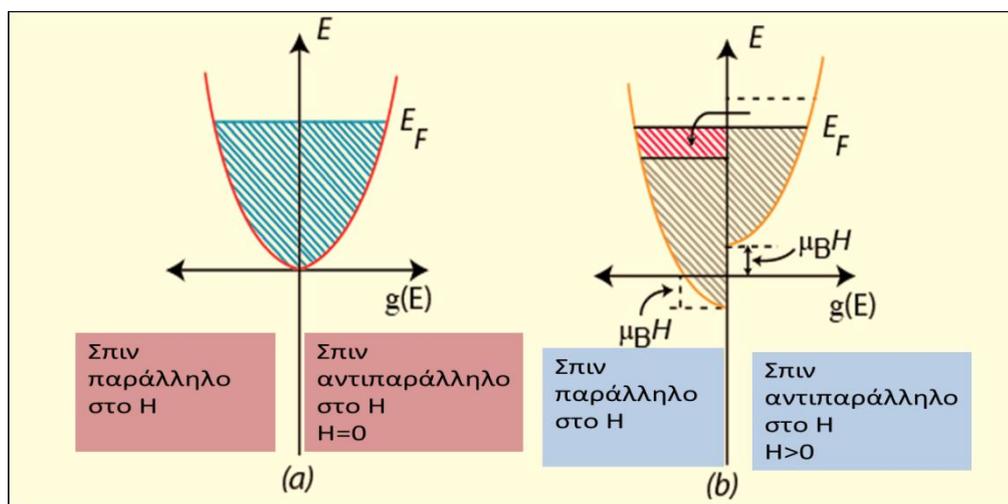
Πράγματι η παραμαγνητική επιδεκτικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη θερμοκρασία σύμφωνα με το νόμο Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Τα περισσότερα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, όμως σ' ένα μέταλλο, δεν έχουν καμία δυνατότητα αλλαγής προσανατολισμού όταν εφαρμόζεται ένα πεδίο, γιατί τα περισσότερα τροχιακά με παράλληλα σπιν είναι ήδη κατειλημμένα στο επίπεδο Fermi. Μόνο τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται μέσα σε μια περιοχή $k_B T$ στην κορυφή της κατανομής Fermi έχουν μια δυνατότητα αλλαγής προσανατολισμού στο πεδίο με αποτέλεσμα μόνο το κλάσμα T/T_F του ολικού αριθμού των ηλεκτρονίων συνεισφέρει στην επιδεκτικότητα. Από την παρακάτω σχέση διαπιστώνουμε ότι **στα μέταλλα η μαγνήτιση M είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας** (Kittel, 1971):

$$M = \frac{N\mu^2 H}{k_B T} \frac{T}{T_F} = \frac{N\mu^2}{k_B T_F} H$$

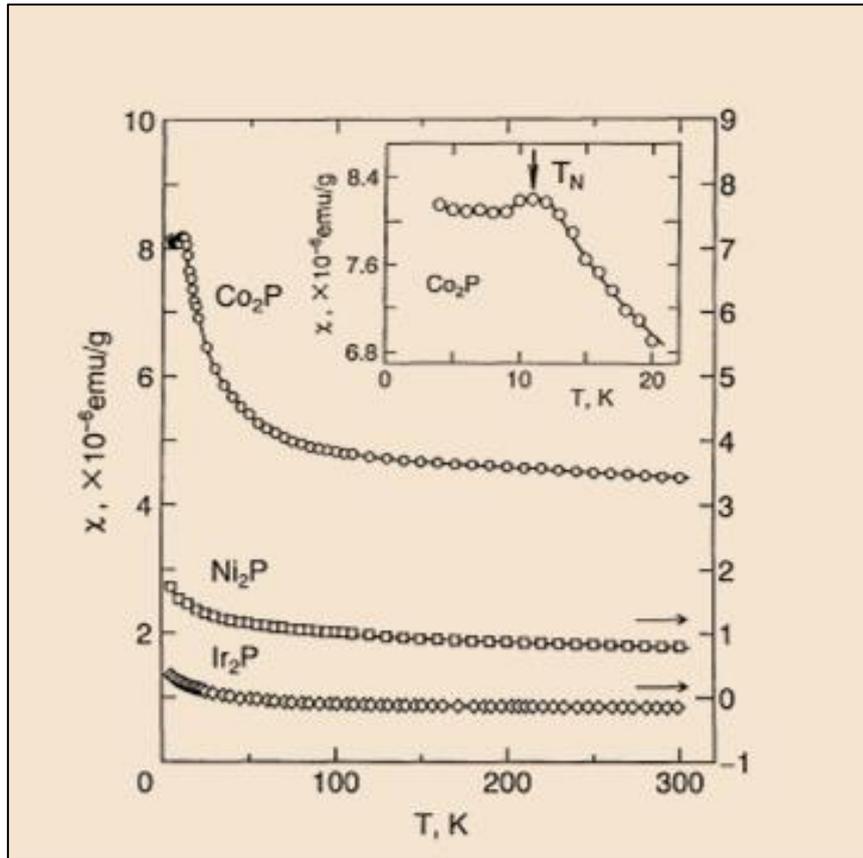
Αυτό το είδος παραμαγνητισμού που είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας ονομάζεται **παραμαγνητισμός του Pauli** (εικόνα 7).



Εικόνα 7: Παραμαγνητισμός Pauli στο απόλυτο μηδέν· spin-up και spin-down καταστάσεις σε ένα μέταλλο (a) με απουσία του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου $H=0$ και (b) με παρουσία του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου $H>0$ (Bube, 1992).

Από θερμοκρασιακές μετρήσεις, έχει βρεθεί ότι η τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας για το Ni_2P είναι : $\chi(T)=0.80 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot g^{-1}$ (Satoru Ohta, 1998).

Πράγματι, παρατηρούμε ότι για τα φωσφίδια μεταβατικών στοιχείων που μελετούμε, η επιδεκτικότητα χ είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας στις υψηλές θερμοκρασίες. Η αύξηση της χ στις χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να οφείλεται σε παραμαγνητικά κέντρα που υπακούουν τον νόμο Curie ($\chi \sim \frac{1}{T}$, πχ. Ni_2P , Ir_2P) ή σε μετατροπές φάσεων (όπως πχ. Co_2P - Σχήμα 9).



Σχήμα 9: Μαγνητική επιδεκτικότητα ανά γραμμάριο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα φωσφίδια Co_2P , Ni_2P και Ir_2P . Το ένθετο δείχνει την χ ως συνάρτηση της T για το Co_2P σε χαμηλές θερμοκρασίες.

2.6.4 Ειδική θερμοχωρητικότητα των μετάλλων

Δίνοντας θερμότητα σ' ένα μέταλλο, αυξάνεται η ενέργεια και των ταλαντώσεων πλέγματος και των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Η θερμοχωρητικότητα των μονωτών και των ημιαγωγών οφείλεται κυρίως στις ιδιότητες των ταλαντώσεων πλέγματος· στα μέταλλα, όμως, μια σημαντική συνεισφορά στη θερμοχωρητικότητα προέρχεται από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στο υλικό (Bube, 1992).

Η συνεισφορά των ελεύθερων ηλεκτρονίων στην θερμοχωρητικότητα ενός στερεού σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι γραμμική με την θερμοκρασία T και είναι και ανάλογη με την πυκνότητα καταστάσεων $N(E_F)$ στο επίπεδο Fermi (Heiniger F., 1966):

$$C_{el} = \gamma T$$

Η σταθερά γ είναι ο παράγοντας Sommerfield και δίνεται από την σχέση : $\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 N(E_F)$ όπου k η σταθερά του Boltzmann και $N(E_F)$ η ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS). Συγκεκριμένα, η σπουδαιότητα του

συντελεστή γ είναι ότι δίνει πληροφορίες για το φάσμα της ενέργειας κοντά στο επίπεδο Fermi.

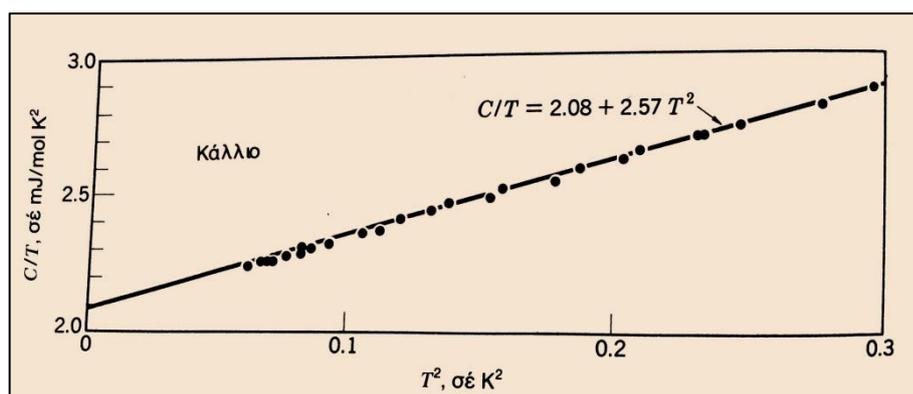
Σε θερμοκρασίες πολύ πιο χαμηλές από την θερμοκρασία Fermi, η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα των μετάλλων μπορεί να γραφεί σαν το άθροισμα των ηλεκτρονικών και πλεγματικών συνεισφορών ως εξής (Kittel, 1971):

$$C = \gamma T + AT^3$$

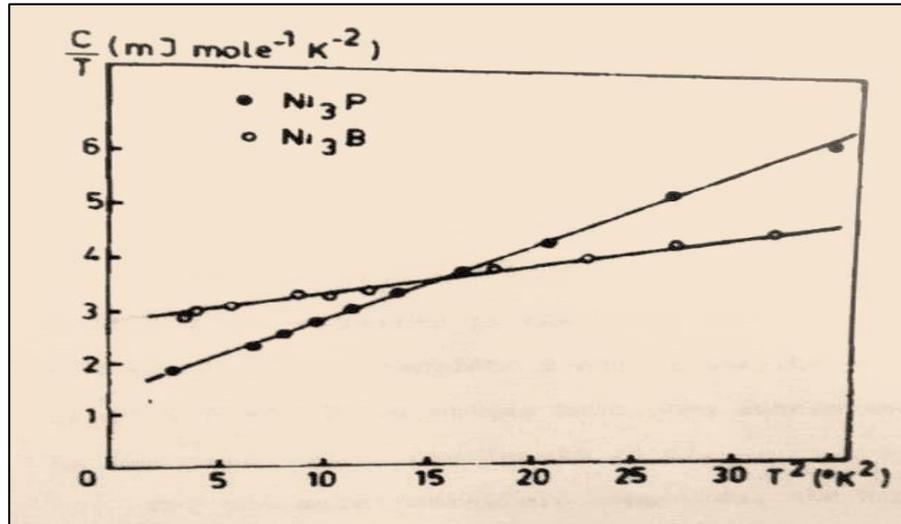
Όπου γ και A οι χαρακτηριστικές σταθερές του υλικού. Παρουσιάζοντας τις πειραματικές τιμές της C με την καμπύλη της C/T σαν συνάρτηση του T^2 :

$$C/T = \gamma + AT^2$$

Τότε τα σημεία θα πρέπει να βρίσκονται σε μία ευθεία γραμμή με κλίση A και τεταγμένη την αρχή γ . Μια τέτοια καμπύλη φαίνεται και στο σχήμα 10 για το κάλλιο καθώς και στο σχήμα 11 για τα Ni_3P και Ni_3B . Παρατηρηθείσες τιμές του γ φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.



Σχήμα 10: Πειραματικές τιμές της θερμοχωρητικότητας για το κάλλιο, που παριστάνουν τη μεταβολή της C/T σε συνάρτηση του T^2 . Τα σημεία προσδιορίστηκαν με έναν κρουστάτη αδιαβατικού απομαγνητισμού (Kittel, 1971), σελ.166 Κεφάλαιο 6.



Σχήμα 11:Ειδική θερμότητα των ενώσεων Ni₃P και Ni₃B (Donnelly T. E., 1979).

Πίνακας 3: Πειραματικές και θεωρητικές (υπολογισμένες συμφώνα με το μοντέλο του ελεύθερου ηλεκτρονίου) τιμές της σταθεράς θερμοχωρητικότητας γ μερικών μετάλλων μεταπτώσεως, (Kittel, 1971), σελ. 167 Κεφάλαιο 6.

Παρατηρημένη γ (mJ mol ⁻¹ K ⁻²)									
Υπολογισμένη ελεύθερων ηλεκτρονίων γ (mJ mol ⁻¹ K ⁻²)									
$m_e/m = (\text{παρατηρημένη } \gamma) / (\text{ελεύθερων ηλεκτρονίων } \gamma)$									
Sc	Ti	V	Cr	Mn(γ)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
10.7	3.35	9.26	1.40	9.20	4.98	4.73	7.02	0.695	0.64
								0.505	0.753
								1.38	0.85
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
10.2	2.80	7.79	2.0	-	3.3	4.9	9.42	0.646	0.688
								0.645	0.948
								1.00	0.73
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg(α)
10.1	2.16	5.9	1.3	2.3	2.4	3.1	6.8	0.729	1.79
								0.642	0.952
								1.14	1.88

Γνωρίζοντας λοιπόν την ειδική θερμοχωρητικότητα και την σταθερά γ υπολογίζουμε την total DOS που οφείλεται στην συνεισφορά των s και d ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, εάν το γ εξαρτάται εξ ολοκλήρου από τις ηλεκτρονιακές συνεισφορές, η DOS στο επίπεδο Fermi υπολογίζεται από την σχέση: $N(E_F) = 0.424\gamma$ (Donnelly, 1979).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΥΡΗΝΙΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ (NMR)

3.1 Πυρηνικός μαγνητισμός

Ο πυρηνικός μαγνητισμός οφείλεται στην ιδιοστροφορμή του πυρήνα. Το μέτρο της πυρηνικής ιδιοστροφορμής \vec{J} ισούται με $\sqrt{I(I+1)}\hbar$, όπου ο κβαντικός αριθμός I ονομάζεται πυρηνικό σπιν και μπορεί να είναι ακέραιος ή ημιακέραιος. Ακέραιες τιμές του I αντιστοιχούν σε πυρήνες με περιττό ατομικό αριθμό και περιττό αριθμό ηλεκτρονίων, ενώ οι ημιακέραιες τιμές αντιστοιχούν σε πυρήνες με περιττό μαζικό αριθμό.

Οι πυρήνες με μη-μηδενική τιμή του πυρηνικού σπιν έχουν διπολική μαγνητική ροπή $\vec{\mu}$, η οποία είναι παράλληλη στο διάνυσμα της ιδιοστροφορμής \vec{J} και δίνεται από την σχέση:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} = \gamma \hbar \vec{I}$$

Όπου η σταθερά γ ονομάζεται γυρομαγνητικός λόγος και είναι χαρακτηριστική για κάθε πυρήνα. Ο πυρήνας ^{31}P που θα μελετηθεί στην συνέχεια έχει γυρομαγνητικό λόγο ίσο με: $\gamma = 17.235 \text{ MHz T}^{-1}$.

3.2 Πυρήνες εντός μαγνητικού πεδίου

3.2.1 Κλασική περιγραφή

Σύμφωνα με την κλασική εικόνα, ένας πυρήνας με μαγνητική ροπή μ μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο H_0 , έχει ενέργεια που δίνεται από την σχέση: $E = -\mu H_0$ και εκτελεί μεταπτωτική κίνηση γύρω από τη διεύθυνση του πεδίου με γωνιακή ταχύτητα $\omega_0 = -\gamma H_0$. Η γωνιακή ταχύτητα ω_0 ονομάζεται γωνιακή ταχύτητα Larmor.

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

3.2.2 Κβαντομηχανική περιγραφή

Σύμφωνα με την εικόνα της κβαντικής μηχανικής, η ενεργειακή κατάσταση των πυρήνων μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο H_0 περιγράφεται από την χαμιλτονιανή Zeeman:

$$H_Z = -\gamma \hbar H_0 I / 2\pi$$

Οι ενεργειακές στάθμες στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένας πυρήνας είναι κβαντισμένες και δίνονται από την σχέση:

$$E_m = -\frac{\gamma H_0 m \hbar}{2\pi} = -\frac{\hbar \omega_0 m}{2\pi} = -\hbar \nu_0 m, (m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I)$$

Όπου ν_0 είναι η συχνότητα Larmor. Η ενεργειακή διαφορά δύο διαδοχικών ενεργειακών καταστάσεων ισούται με $\Delta E = \hbar \nu_0$. Σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann, η κατάληψη των ενεργειακών επιπέδων P_m είναι ανάλογη του $\exp(-E_m/kT) = \exp(\gamma \hbar m H_0 / 2\pi kT)$ και επομένως, με την είσοδο του δείγματος στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο H_0 , οι πυρήνες κατανέμονται στις διαφορετικές ενεργειακές στάθμες με τους περισσότερους από αυτούς να καταλαμβάνουν την χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη. Αυτή η διαφορά πληθυσμών προκαλεί την εμφάνιση μακροσκοπικής πυρηνικής μαγνήτισης.

3.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) σχετίζεται με την επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Συγκεκριμένα στον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό τα ενεργειακά επίπεδα σχετίζονται με τους διαφορετικούς προσανατολισμούς της πυρηνικής μαγνητικής ροπής του ατόμου σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Το δείγμα τοποθετείται μέσα σε ένα πηνίο ο άξονας του οποίου είναι κάθετος στις δυναμικές γραμμές ενός στατικού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H_0 . Όταν στο πηνίο ρέει εναλλασσόμενο ρεύμα, δημιουργείται μαγνητικό πεδίο H_1 παράλληλα με τον άξονα του πηνίου, το οποίο είναι εναλλασσόμενο με την ίδια συχνότητα που έχει το ρεύμα που το δημιούργησε. Γνωρίζουμε ότι όταν η συχνότητα του πεδίου ισούται με την συχνότητα περιστροφής Larmor του εκάστοτε πυρήνα στο στατικό πεδίο H_0 , τότε έχουμε την συνθήκη συντονισμού για το σύστημα μας. Έτσι λοιπόν, όταν η συχνότητα του H_1 ικανοποιεί την συνθήκη συντονισμού, απορροφάται ενέργεια και προκαλούνται μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων. Η ύπαρξη του στατικού μαγνητικού πεδίου είναι καθοριστική, αφού λόγω του φαινομένου Zeeman, αίρεται ο εκφυλισμός των ενεργειακών σταθμών. Η συνήθης τιμή του H_0 είναι της τάξεως μερικών Tesla ενώ των συχνοτήτων Larmor είναι της τάξης των ραδιοφωνικών συχνοτήτων (MHz).

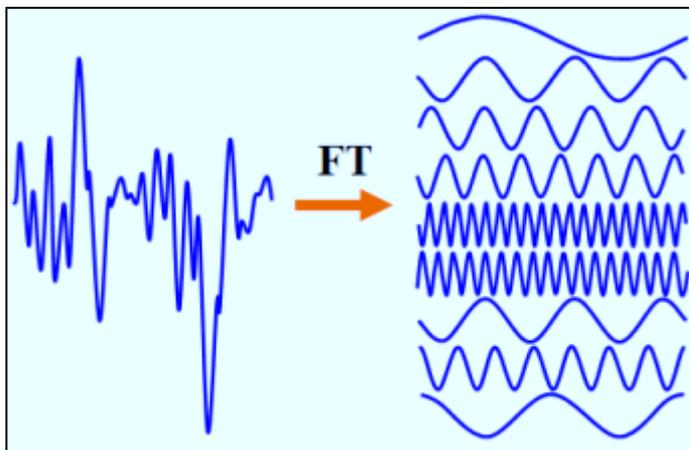
Στην τεχνική του **παλμικού** πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, το εναλλασσόμενο πεδίο H_1 εφαρμόζεται με την μορφή ενός διαμορφωμένου παλμού, ο οποίος αποτελείται από έναν τετραγωνικό παλμό διάρκειας τ ο οποίος εμπεριέχει την συχνότητα ω_0 ενός ραδιοφωνικού κύματος και είναι της μορφής:

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

Ο μετασχηματισμός Fourier του διαμορφωμένου αυτού παλμού δίνει το φάσμα των συχνοτήτων του:

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

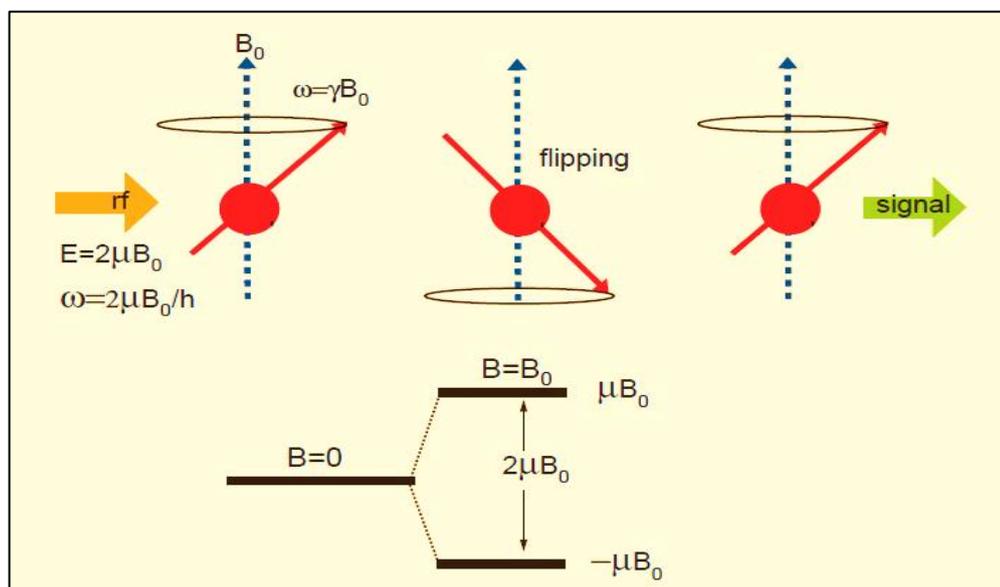
Από την παραπάνω σχέση κατανοούμε ότι ο διαμορφωμένος παλμός περιέχει ένα εύρος συχνοτήτων γύρω από την ω_0 ίσο με $\Delta\omega = 2/\tau$ και τελικά διεγείρει όλες αυτές τις συχνότητες που βρίσκονται μέσα σε αυτό το εύρος (Σχήμα 12) (Levitt, 2000). Το εύρος των συχνοτήτων που διεγείρονται με την παλμική αυτή μέθοδο είναι τόσο μεγαλύτερο όσο μικρότερη είναι η διάρκεια του παλμού.



Σχήμα 12: Λειτουργία του μετασχηματισμού Fourier.

Κατά την εκτέλεση ενός πειράματος πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ένα σύστημα πυρήνων απομακρύνεται από την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας με την εφαρμογή του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου ραδιοφωνικής συχνότητας H_1 ($\omega_1 = \gamma H_1$). Στην περίπτωση όπου το πεδίο H_1 διαρκέσει μόνο για χρόνο τ , το διάνυσμα της μαγνήτισης θα περιστραφεί κατά γωνία θ ίση με $\gamma H_1 \tau$. Μετά το τέλος του διαμορφωμένου παλμού διάρκειας τ , η εγκάρσια συνιστώσα της μαγνήτισης M_{tr} θα αρχίσει να περιστρέφεται στο επίπεδο x-y, γύρω από το στατικό μαγνητικό πεδίο H_0 με συχνότητα $Larmor$. Αυτή η χρονικά μεταβαλλόμενη μαγνητική ροή μέσα στο πηνίο δημιουργεί εξ επαγωγής μια εναλλασσόμενη τάση ΗΕΔ στα άκρα του πηνίου, η οποία είναι και το σήμα NMR. Ένα πεδίο κατάλληλου μέτρου και διάρκειας ώστε να προκαλέσει περιστροφή της μαγνήτισης κατά 90° (ή $\pi/2$) ονομάζεται παλμός $\pi/2$. Μετά από έναν παλμό $\pi/2$, η εγκάρσια συνιστώσα της μαγνήτισης παίρνει την μέγιστη τιμή της M_0 . Επίσης, ένα πεδίο κατάλληλου μέτρου και διάρκειας ώστε να προκαλέσει περιστροφή της μαγνήτισης κατά 180° (ή π)

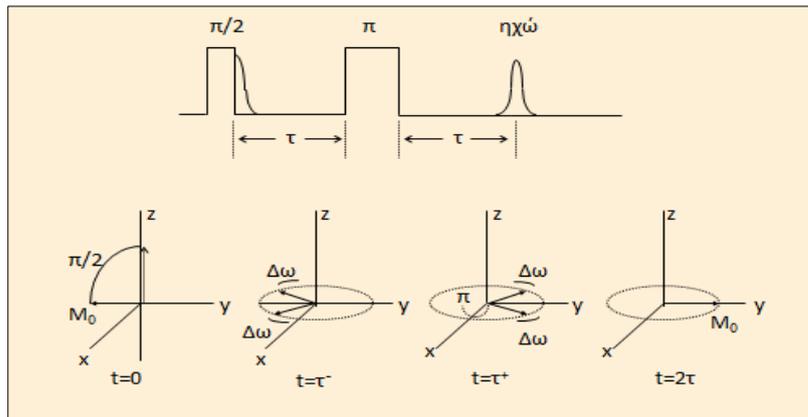
ονομάζεται παλμός π. Μετά από έναν παλμό π, η μαγνήτιση έχει αντιστραφεί και επομένως η προβολή της στο επίπεδο x-y μηδενίζεται ($M_{tr} = 0$).



Σχήμα 13: Ένας απλός μηχανισμός NMR: η rf ακτινοβολία «πέφτει» πάνω στους πυρήνες μας και προκαλεί την μεταπτώτικη κίνηση των μαγνητικών ροπών όταν η συχνότητα του συστήματος μας γίνει ίση ή περίπου ίση με την συχνότητα Larmor (για το μαγνητικό πεδίο γνωρίζουμε ότι $B_0 = H_0$).

3.3.1 Ηχώ των spin (spin-echo)

Μια άλλη τεχνική του NMR είναι η εμφάνιση της ηχούς των σπιν μετά από έναν παλμό $\pi/2$ που εφαρμόζεται για πχ την χρονική στιγμή $t=0$ και ακολουθείται από έναν παλμό π μετά από χρόνο τ (Σχήμα 14). Όταν εμφανιστεί ο παλμός $\pi/2$ αυτό έχει ως αποτέλεσμα την στροφή της μαγνήτισης στο x-y επίπεδο. Η μαγνήτιση αρχίζει να περιστρέφεται στο x-y επίπεδο με γωνιακή ταχύτητα ίση με την συχνότητα Larmor. Οι πυρήνες “νιώθουν” διαφορετικά τοπικά μαγνητικά πεδία εξαιτίας των πυρηνικών αλληλεπιδράσεων και επομένως εμφανίζεται μια διακύμανση των γωνιακών ταχυτήτων με τις οποίες οι πυρήνες περιστρέφονται στο x-y επίπεδο, γύρω από την συχνότητα Larmor. Μετά από χρόνο τ , οι μαγνητικές ροπές είναι κατανομημένες σε ένα τόξο εύρους $\Delta\omega$. Κατόπιν, εφαρμόζεται παλμός π κατά μήκος του άξονα x, ο οποίος στρέφει κατά 180° τις επιμέρους μαγνητικές ροπές γύρω από τον άξονα x, χωρίς να μεταβάλλεται η φορά περιστροφής τους. Ο τελευταίος παλμός έχει ως συνέπεια την σύγκλιση όλων των μαγνητικών ροπών στον άξονα $-y$, μετά την πάροδο του χρόνου τ και την εμφάνιση της ηχούς των σπιν (spin-echo, Σχήμα 14) (E.Fukushima, 1981).



Σχήμα 14: Η παλμοσειρά δημιουργίας της ηχούς των σπιν.

3.4 Πειραματικές Μέθοδοι Μετρήσεων NMR

Στις πειραματικές μεθόδους μετρήσεων NMR συγκαταλέγονται η μέτρηση των φασματικών γραμμών, η μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης σπιν-πλέγματος T_1 καθώς και η μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης σπιν-σπιν T_2 .

3.4.1 Μέτρηση των φασματικών γραμμών NMR

Στον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό εμφανίζονται κορυφές συντονισμού οι οποίες ποικίλουν στο σχήμα. Επιπλέον, πολλές φορές, εμφανίζονται και περισσότερες από μια κορυφές συντονισμού που αντιστοιχούν στον ίδιο πυρήνα του υπό μελέτη συστήματος. Για τη μελέτη της μορφής των φασματικών γραμμών ενός πειράματος NMR χρησιμοποιείται η συνάρτηση $f(\omega)$, η οποία εκφράζει την κατανομή των συχνοτήτων συντονισμού των πυρήνων του συστήματος (E.Fukushima, 1981), (A. Abragam, 1973), (C.P.Slichter, 1975), (Duer, 2002). Η συνάρτηση $f(\omega)$ εξαρτάται από την χρονική εξέλιξη της μαγνήτισης $M(t)$ και δίνεται από τον τύπο:

$$f(\omega) = \int M(t) e^{-i\omega t} dt$$

Η εξέλιξη της μαγνήτισης $M(t)$ εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις των πυρήνων, επομένως το παραπάνω ολοκλήρωμα υπολογίζεται για διάφορες περιπτώσεις αλληλεπίδρασης των πυρήνων.

Η ομοιογένεια που εκφράζει συχνά η φασματική γραμμή οφείλεται στην κοινή κατανομή των συχνοτήτων $f(\omega)$ για τους πυρήνες του συστήματος. Συνήθως όμως σε ένα πείραμα NMR, το προκύπτον φάσμα δεν είναι ομοιογενές. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στην ανομοιογένεια του στατικού μαγνητικού πεδίου, είτε στη δομή του υπό μελέτη συστήματος, η οποία μπορεί να δημιουργεί μη ισοδύναμες πυρηνικές θέσεις του ίδιου πυρήνα μέσα στο πλέγμα. Οι ανομοιογένειες αυτές δημιουργούν

διαφορετικές συχνότητες συντονισμού NMR για τον ίδιο πυρήνα. Εμφανίζεται δηλαδή μια κατανομή συχνοτήτων $g(\omega)$ που εκφράζει την κατανομή των πυρήνων ανά συχνότητα συντονισμού. Σε κάθε συχνότητα συντονισμού αντιστοιχεί βέβαια και μια ομοιογενής κατανομή $f(\omega)$ που προέρχεται από τις πυρηνικές αλληλεπιδράσεις. Έτσι η μορφή του φάσματος $F(\omega)$ θα είναι η συνέλιξη της κατανομής $g(\omega)$ με την κατανομή $f(\omega)$. Δηλαδή:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega)f(\omega - \omega')d\omega'$$

Στην παρούσα εργασία, η μέτρηση των φασματικών γραμμών έγινε με την βοήθεια της τεχνικής **σημείου-σημείου ηχού του σπιν (point-point spin echo)**, όπου με αυτή την τεχνική η καταγραφή του φάσματος γίνεται τμηματικά μετακινώντας κάθε φορά την συχνότητα συντονισμού ω_0 και διατηρώντας σταθερή την απόσταση τ μεταξύ των παλμών $\pi/2$ και π για κάθε συχνότητα ω_0 .

3.4.2 Μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης σπιν-πλέγματος T_1

Για τη μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης σπιν-πλέγματος T_1 , χρησιμοποιήθηκε η παλμοσειρά $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi$ που βασίζεται στην ηχώ των σπιν. Η παλμοσειρά ξεκινάει με έναν παλμό $\pi/2$ που διεγείρει τους πυρήνες και στρέφει τη μαγνήτιση στο επίπεδο x-y. Μετά το τέλος του παλμού, το σύστημα αφήνεται ελεύθερο να αποκαταστήσει την ισορροπία του για χρονικό διάστημα τ , (E.Fukushima, 1981), (A. Abragam, 1973), (C.P.Slichter, 1975), (Duer, 2002). Στο τέλος του χρονικού διαστήματος τ , η εγκάρσια συνιστώσα της μαγνήτισης έχει την μορφή:

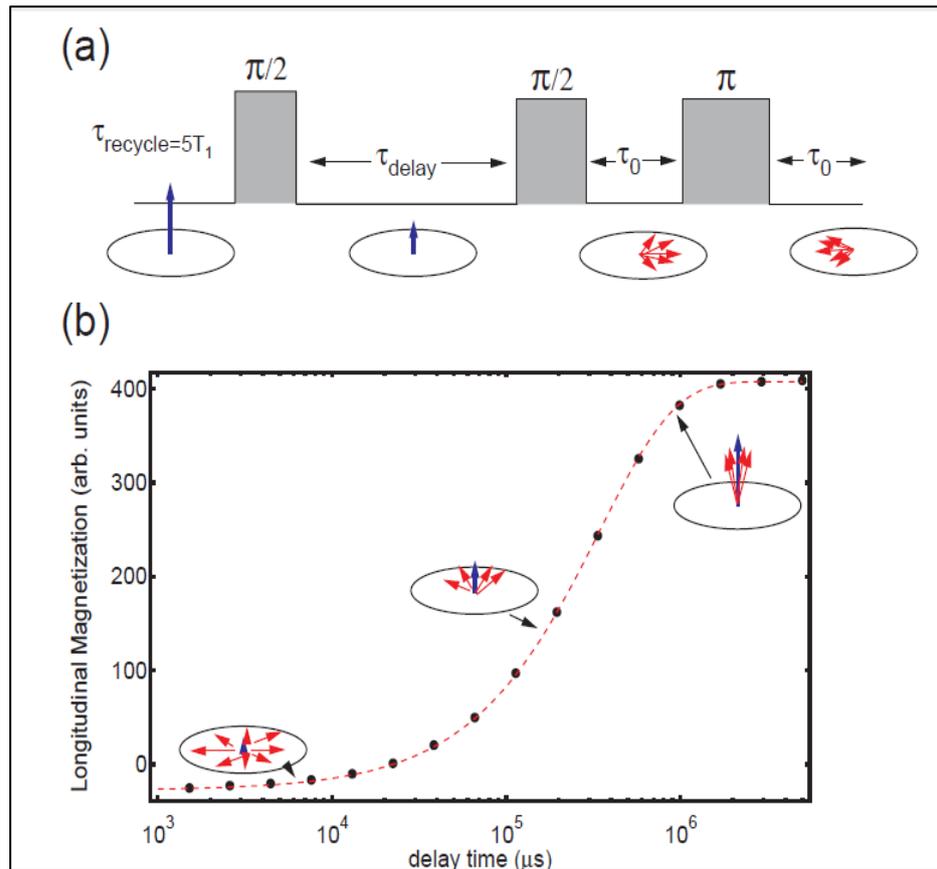
$$M(\tau) = M_0(1 - e^{-\tau/T_1})$$

Γενικός τύπος

$$M(\tau) = M_0 - M_0 e^{-(\frac{\tau}{T_1})^{0.5}}$$

Τύπος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα μας

Στη συνέχεια, εμφανίζεται και δεύτερος παλμός $\pi/2$ και η μαγνήτιση $M(\tau)$ στρέφεται πάλι στο επίπεδο x-y. Μεταβάλλοντας την τιμή του τ μπορούμε να καταγράψουμε την πειραματική καμπύλη αποκατάστασης σπιν-πλέγματος όπως φαίνεται και στο σχήμα 15.



Σχήμα 15: Παλμοσειρά $\pi/2$ - τ - $\pi/2$ - t_1 - π για την μέτρηση του T_1 με την ηχώ των σπιν και η αντίστοιχη πειραματική καμπύλη.

3.4.3 Μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης σπιν-σπιν T_2

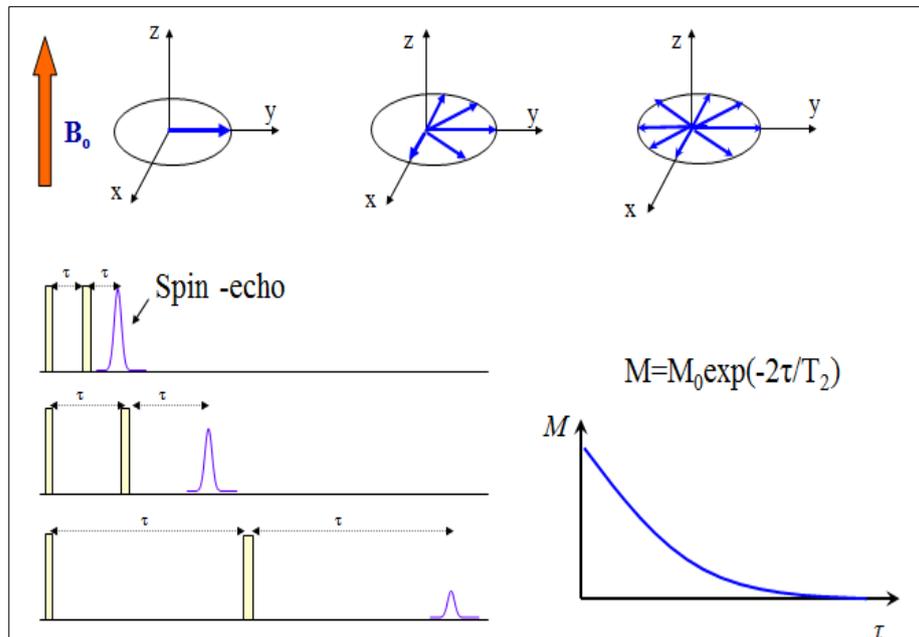
Για τη μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης σπιν-σπιν T_2 , χρησιμοποιήθηκε η παλμοσειρά $\pi/2$ - τ - π που βασίζεται στην ηχώ των σπιν. Ο παλμός $\pi/2$ στρέφει την μαγνήτιση στο επίπεδο x-y και στη συνέχεια, μετά από χρόνο τ , εφαρμόζεται παλμός π που εμφανίζει την ηχώ των σπιν μετά από χρόνο τ (E.Fukushima, 1981), (A. Abragam, 1973), (C.P.Slichter, 1975), (Duer, 2002). Η εγκάρσια μαγνήτιση δίνεται από την σχέση:

$$M(\tau) = M_0 e^{-2\tau/T_2}$$

$$M(\tau) = M_0 e^{-\left(\frac{2\tau}{T_2}\right)^2}$$

Τύπος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα μας λόγω των ισχυρών dipole-dipole αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φωσφόρων.

Μεταβάλλοντας την τιμή του τ μπορούμε να καταγράψουμε την πειραματική καμπύλη αποκατάστασης σπιν-σπιν όπως φαίνεται και στο σχήμα 16.



Σχήμα 16: Παλμοσειρά $\pi/2$ - τ - π για την μέτρηση του T_2 με την ηχώ των σπιν και η αντίστοιχη πειραματική καμπύλη.

3.5 Πυρηνικές Αλληλεπιδράσεις και Χαμιλτονιανή NMR

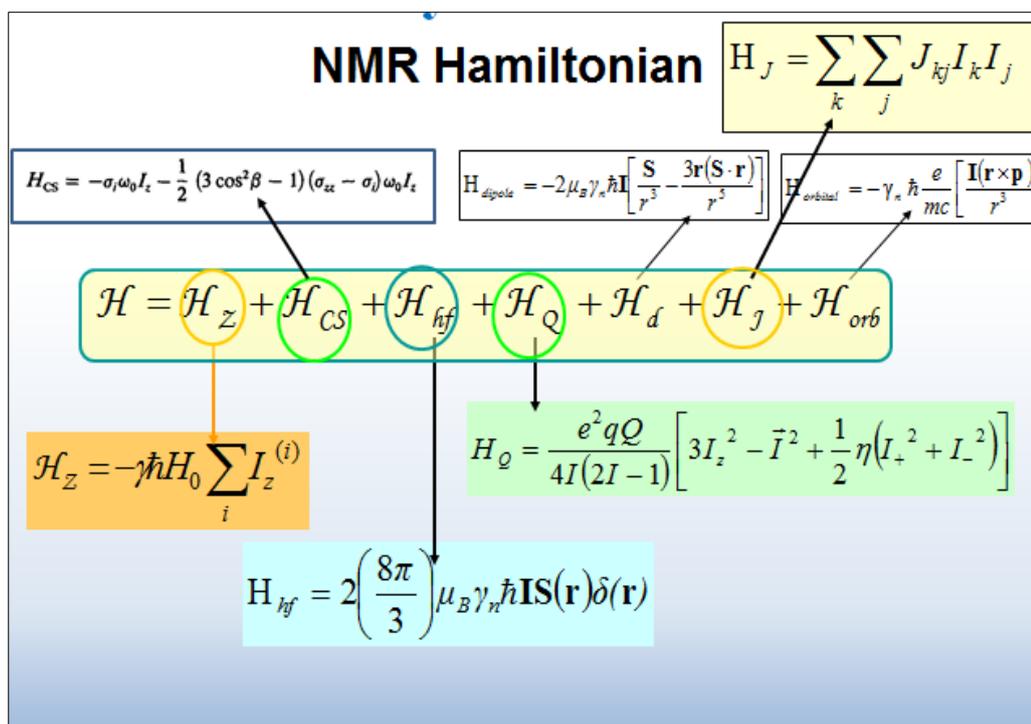
Οι αλληλεπιδράσεις των πυρήνων που εξετάζονται στη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες (E.Fukushima, 1981), (A. Abragam, 1973), (C.P.Slichter, 1975), (Duer, 2002):

- Σε αλληλεπιδράσεις μαγνητικής φύσεως, που οφείλονται στην αλληλεπίδραση των μαγνητικών διπολικών ροπών των πυρήνων, είτε μεταξύ τους (διπολικές αλληλεπιδράσεις), είτε με τις μαγνητικές διπολικές ροπές των ηλεκτρονίων που τους περιβάλλουν (αλληλεπιδράσεις χημικής μετατόπισης, έμμεσες αλληλεπιδράσεις).
- Σε αλληλεπιδράσεις ηλεκτρικής φύσεως, που οφείλονται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρικής τετραπολικής ροπής των πυρήνων με τοπικά ηλεκτρικά πεδία (τετραπολικές αλληλεπιδράσεις).

Η Χαμιλτονιανή που εξετάζεται με τη φασματοσκοπική τεχνική NMR γράφεται ως ένα άθροισμά 8 όρων:

$$H = H_Z + H_{RF} + H_{CS} + H_Q + H_{SR} + H_{hf} + H_D + H_J$$

Όπου H_Z οι αλληλεπιδράσεις Zeeman, H_{RF} οι αλληλεπιδράσεις με το εναλλασσόμενο πεδίο, H_{CS} οι αλληλεπιδράσεις χημικής μετατόπισης, H_Q οι τετραπολικές αλληλεπιδράσεις, H_{SR} οι αλληλεπιδράσεις σπιν-μοριακής στροφορμής, H_{hf} οι υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις, H_D οι διπολικές αλληλεπιδράσεις και H_J οι αλληλεπιδράσεις έμμεσης σύζευξης



Εικόνα 8: Η Χαμιλτονιανή NMR με τους οκτώ όρους αναλυμένους.

Στην παρούσα εργασία, δεν εμφανίζονται οι τετραπολικές αλληλεπιδράσεις, εξαιτίας του $I=1/2$ του φωσφόρου καθώς και οι αλληλεπιδράσεις σπιν-μοριακής στροφορμής. Παρακάτω θα περιγράψουμε τις πιο βασικές αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται στο σύστημα μας:

H_D - Διπολικές Αλληλεπιδράσεις: Οι διπολικές αλληλεπιδράσεις είναι άμεσες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μαγνητικών διπολικών ροπών πυρήνων του ίδιου ή διαφορετικού είδους. Για ένα ζεύγος διαφορετικών πυρήνων η διπολική αλληλεπίδραση περιγράφεται από την Χαμιλτονιανή διπόλου-διπόλου (dipole-dipole) και δίνεται από τον τύπο (C.P.Slichter, 1975):

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

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

H_{hf} – Υπέρλεπτες Αλληλεπιδράσεις: Οι υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις προέρχονται από την αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονίου, με την μαγνητική ροπή του πυρήνα. Η αλληλεπίδραση αυτού του είδους ονομάζεται υπέρλεπτη αλληλεπίδραση και περιγράφεται από την χαμιλτονιανή της υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης H_{hf} (C.P.Slichter, 1975).

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

$$H_{hf} = A I S$$

Γενικότερα, η ύπαρξη της υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης συνήθως εκδηλώνεται με τη μετατόπιση της κορυφής συντονισμού του φάσματος NMR προς υψηλότερες ή χαμηλότερες συχνότητες συντονισμού.

H_Z – Αλληλεπιδράσεις Zeeman: Ο όρος Zeeman περιγράφει τη σύζευξη των απομονωμένων πυρηνικών σπιν με ένα στατικό μαγνητικό πεδίο B . Αυτό το πεδίο προέρχεται από το εξωτερικό περιβάλλον, είναι δηλαδή χαρακτηριστικό του φασματομέτρου και όχι του υπό εξέταση συστήματος (C.P.Slichter, 1975). Συνεπώς, έχουμε:

$$H_Z = -\mu B = -\gamma \hbar I B = -\gamma \hbar (I_1 B_1 + I_2 B_2 + I_3 B_3)$$

Στο σύστημα συντεταγμένων xyz και με μαγνητικό πεδίο $B//z$ έχουμε:

$$H_Z = -\gamma \hbar B_Z I_Z = -\gamma \omega_0 I_Z$$

Όπου ω_0 είναι η συχνότητα Larmor. Οι ιδιοτιμές του όρου H_Z μπορούν να γραφούν $E_m = -\hbar \omega_0 m$. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν $2I+1$ διακριτές τιμές ενέργειας που απέχουν μεταξύ τους $\hbar \omega_0 = \hbar \gamma B_Z$.

H_{CS} – Αλληλεπιδράσεις Χημικής Μετατόπισης: Η εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου σε ένα άτομο έχει σαν αποτέλεσμα την υπέρθεση στην τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων μιας επιπλέον κίνησης γύρω από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Η επιπλέον αυτή κίνηση έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μιας πυκνότητας ρεύματος και κατά συνέπεια

ενός τοπικού μαγνητικού πεδίου, το οποίο θα αντιτίθεται στο εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Η χαμιλτονιανή που περιγράφει την αλληλεπίδραση του πυρήνα με αυτό το πεδίο, ονομάζεται χαμιλτονιανή χημικής μετατόπισης και δίνεται από την σχέση:

$$H_{CS} = \hbar \gamma B_0 \sigma I_Z$$

Όπου σ είναι η σταθερά θωράκισης του πυρήνα από τα ηλεκτρόνια (C.P.Slichter, 1975). Στο σύστημα μας αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι αμελητέες σε σχέση με τις υπέρλεπτες.

3.6 NMR Μετάλλων

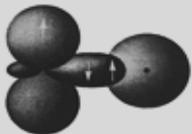
Επειδή στα μέταλλα κυρίαρχες θεωρούνται οι υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και των πυρηνικών σπιν, το NMR μας παρέχει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις οπτικές και ηλεκτρονικές φασματοσκοπίες όπου συνήθως λειτουργούν κάτω από υψηλές συνθήκες κενού και χρησιμοποιούν για ανίχνευση κβάντα της τάξης των 10^4 Kelvin (Winter, 1971), (G.C. Carter, 1977). Πρώτον, με το NMR είναι εφικτό να μελετηθούν με ακρίβεια οι μελετώμενοι καταλύτες σε συνθήκες πολύ κοντινές με τις πραγματικές και δεύτερον, τα κβάντα που χρησιμοποιούνται για ανίχνευση είναι πολύ μικρά της τάξης των 10^{-2} Kelvin και δεν διαταράσσουν το υπό μελέτη σύστημα.

Η χαμιλτονιανή που δείχνει την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίου-πυρήνα, μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$H = 2(8\pi/3)\mu_B\gamma_n\hbar\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}) - 2\mu_B\gamma_n\hbar\mathbf{I}\cdot[\mathbf{S}/r^3 - 3\mathbf{r}(\mathbf{S}\cdot\mathbf{r})/r^5] - \gamma_n\hbar(e/mc)[\mathbf{I}\cdot(\mathbf{r}\times\mathbf{p})/r^3]$$

↓

Αλληλεπίδραση επαφής Fermi

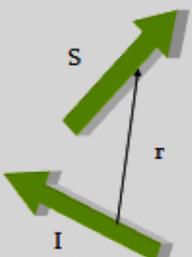


Υπέρλεπτη αλληλεπίδραση

$H_{hf} = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$

↓

Διπολική αλληλεπίδραση



↓

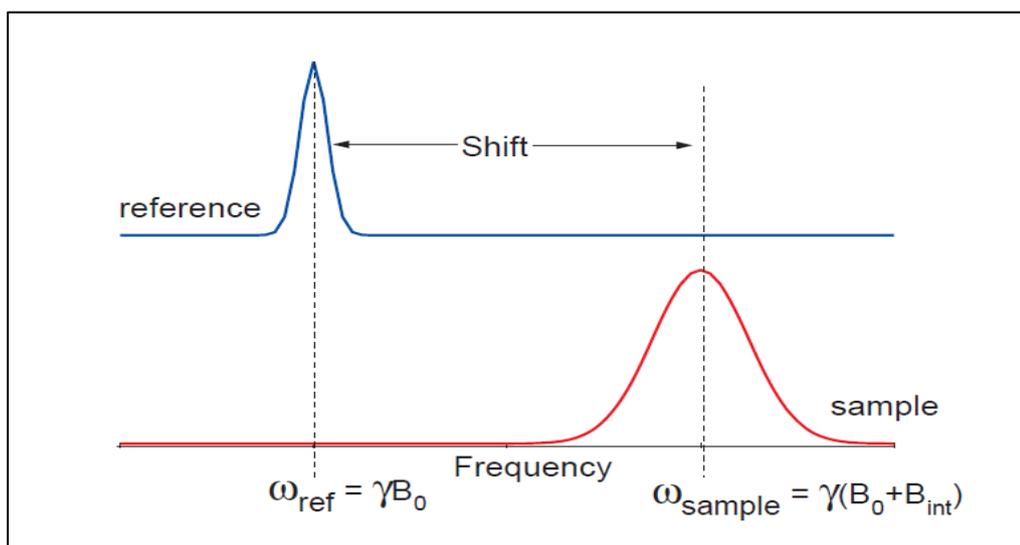
Αλληλεπίδραση με τροχιακή στροφορμή

Όπου μ_B είναι η μαγνητόνη του Bohr, γ_n ο γυρομαγνητικός λόγος του πυρήνα, \mathbf{I} , \mathbf{S} και \mathbf{l} είναι το πυρηνικό σπιν, το σπιν του ηλεκτρονίου και η

τροχιακή ροπή του ηλεκτρονίου αντίστοιχα. Το r είναι η απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα.

Ο **πρώτος όρος** στην παραπάνω εξίσωση περιγράφει την αλληλεπίδραση επαφής Fermi, η οποία χρησιμοποιείται για να εξηγήσει τις μετατοπίσεις Knight για τα μέταλλα που οφείλονται στις s-κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Ο **δεύτερος όρος** περιγράφει τις διπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπιν του πυρήνα και των ηλεκτρονίων και ο **τρίτος** την αλληλεπίδραση του πυρηνικού σπιν με την τροχιακή στροφορμή των ηλεκτρονίων.

Για ένα μέταλλο με πυρηνικό σπιν 1/2, η **μετατόπιση Knight K**, δηλαδή η μετατόπιση στην συχνότητα συντονισμού που εμφανίζουν οι κορυφές με την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, καθώς και ο **χρόνος αποκατάστασης σπιν-πλέγματος T_1** , που αποτελούν τα κυριότερα μετρήσιμα μεγέθη NMR, προσδιορίζονται από την παραπάνω χαμιλτονιανή.



Σχήμα 17: Η μετατόπιση Knight K: η συχνότητα συντονισμού των μετατοπίσεων του δείγματος λόγω του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου.

Η **μετατόπιση Knight K** έχει μία έκφραση που συνδέει την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων με την παραμαγνητική επιδεκτικότητα του Pauli των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας, με την επιφάνεια Fermi (Carter G.C., 1977):

$$K = \chi_{Pauli} H_{hf} / \mu_B = \mu_B H_{hf} N(E_f)$$

Όπου H_{hf} είναι το υπέρλεπτο πεδίο που επάγουν τα ηλεκτρόνια στην περιοχή του πυρήνα, χ_{Pauli} είναι η παραμαγνητική επιδεκτικότητα του Pauli και $N(E_f)$ είναι η πυκνότητα των καταστάσεων στο επίπεδο Fermi.

Η μετατόπιση Knight K λόγω της συνεισφοράς της **s-υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης** είναι :

$$K_S = \frac{8\pi}{3} \chi_S \langle |\varphi_s(0)|^2 \rangle_F$$

Όπου χ_S η επιδεκτικότητα των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου και $\langle |\varphi_s(0)|^2 \rangle_F$ το τετράγωνο των s-κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων στον πυρήνα.

Γενικά υπάρχουν τρεις συνεισφορές από τις οποίες μπορούμε να υπολογίσουμε την μετατόπιση Knight K και τον χρόνο αποκατάστασης σπιν-πλέγματος T_1 : η συνεισφορά που προέρχεται από τα s-ηλεκτρόνια, η συνεισφορά των τροχιακών d-ηλεκτρονίων καθώς και η συνεισφορά εξαιτίας της πολώσεως του πυρήνα από τα ηλεκτρόνια.

Ο μεταλλικός χαρακτήρας των δειγμάτων απευθύνεται στην Knight shift K . Η παρατηρούμενη Knight shift είναι αποτέλεσμα της υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης μεταξύ της μαγνητικής ροπής των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και της πυρηνικής μαγνητικής ροπής. Τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας συνεισφέρουν ένα έξτρα μαγνητικό πεδίο, το οποίο προστίθεται στο ήδη υπάρχον μαγνητικό πεδίο B_0 και μετατοπίζει την συχνότητα συντονισμού K .

Στα μεταβατικά μέταλλα, όπως είναι το νικέλιο, η διευρυμένη s-ζώνη και η στενή d-ζώνη αλληλεπικαλύπτονται στο επίπεδο Fermi. Έτσι τα ηλεκτρόνια κατανέμονται στις d-ζώνες και επηρεάζουν και τον παραμαγνητισμό, αλλά και την πόλωση του πυρήνα.

Εξαιτίας της μη επάρκειας θεωρητικών δεδομένων, σαν πρώτη προσέγγιση στην ανάλυση των πειραματικών μας αποτελεσμάτων, έχουμε λάβει υπόψη μας μόνο την **s- υπέρλεπτη αλληλεπίδραση**.

Ο **χρόνος αποκατάστασης σπιν-πλέγματος T_1** που δείχνει την συνεισφορά των s-ηλεκτρονίων δίνεται από την σχέση:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_S = \frac{4\pi T k_B}{\hbar} \left[\frac{4\pi}{3} \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \langle |\varphi_s(0)|^2 \rangle_F \right]^2 N^2(E_f)$$

Όπου γ_e και γ_n οι γυρομαγνητικοί λόγοι του ηλεκτρονίου και του πυρήνα αντίστοιχα, k_B η σταθερά του Boltzmann και $\langle |\varphi_s(0)|^2 \rangle_F$ η πυκνότητα-πιθανότητας της 4s- ζώνης.

Από τα πρώτα θεωρητικά ορόσημα για την μελέτη των μετάλλων με NMR ήταν η σχέση του Korringa (Korringa relation) που συνέδεε την μετατόπιση Knight και τον χρόνο αποκατάστασης T_1 και είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας:

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

Korringa Relation

Για τα μεταβατικά μέταλλα, όμως, τα ηλεκτρόνια της d ζώνης σθένους πολώνουν την s-κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων του πυρήνα μέσω των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής και παράγουν την επονομαζόμενη πόλωση του πυρήνα, η οποία συνεισφέρει στην υπέρλεπτη αλληλεπίδραση. Το αποτελεσματικό υπέρλεπτο πεδίο $H_{hf,d}$ των d-ηλεκτρονίων (V.Jaccarino Y. a., 1964), (V.Jaccarino, 1965) έχει πρόσημο αντίθετο με το υπέρλεπτο πεδίο $H_{hf,s}$ των s-ηλεκτρονίων. Επιπλέον, υπάρχει και τροχιακή συνεισφορά στην επιδεκτικότητα, στην μετατόπιση Knight καθώς και στον ρυθμό αποκατάστασης σπιν-πλέγματος (α) Y. Obata). Συνεπώς, διαπιστώνουμε ότι επειδή τα μεταβατικά μέταλλα παρουσιάζουν αρκετές διαφοροποιήσεις σε σχέση με τα απλά μέταλλα, είναι απαραίτητο να γίνουν κάποιες επιπλέον υποθέσεις όπου χρειάζεται, τις οποίες όμως στην παρούσα εργασία δεν θα λάβουμε υπόψη μας.

3.7 Πειραματική διάταξη NMR

Οι μετρήσεις Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) του πυρήνα $^{31}_{15}\text{P}$ πραγματοποιήθηκαν με ένα φασματόμετρο που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» (Σχήμα 18). Το συγκεκριμένο φασματόμετρο κάλυπτε το εύρος συχνοτήτων (5-800) MHz (Σχήμα 19). Οι μετρήσεις NMR σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο πραγματοποιήθηκαν στον **υπεραγωγίμο μαγνήτη** (Bruker Cryomagnet for NMR Spectroscopy) **9.4 Tesla** (σχήμα 20), με **συχνότητα συντονισμού του πυρήνα $^{31}_{15}\text{P}$ τα 160 MHz** (NMR frequency at a field 9.4 Tesla-η συχνότητα συντονισμού δίνεται σε πίνακες ανάλογα με το εκάστοτε πεδίο). Τα βασικά πλεονεκτήματα του πεδίου που παράγει ένας υπεραγωγίμος μαγνήτης είναι ότι: α) δεν εμφανίζει χρονικές διακυμάνσεις και β) έχει πολύ καλή ομοιογένεια στην περιοχή του δείγματος (E.Fukushima, 1981) (A. Abragam, 1973) (C.P.Slichter, 1975).

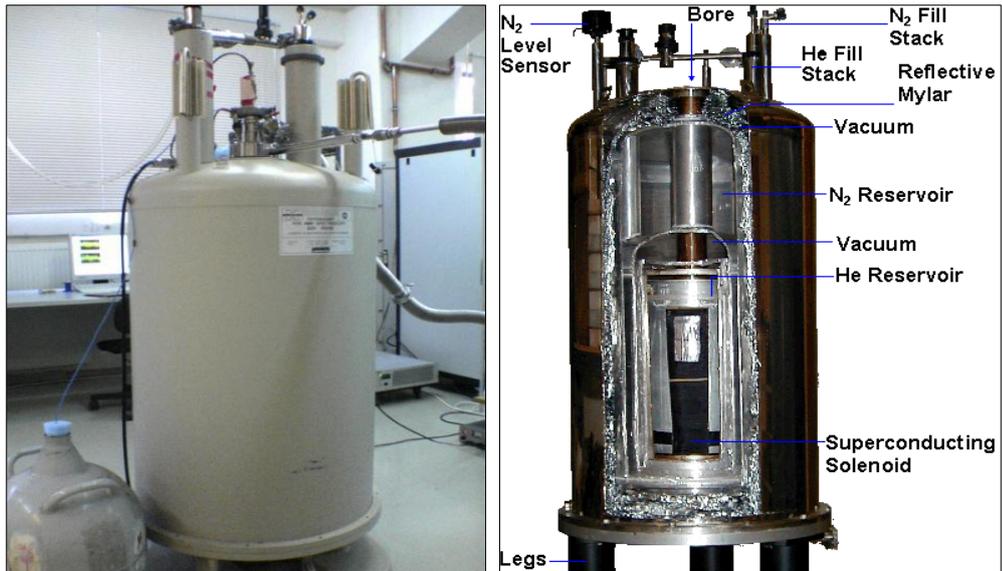


Σχήμα 18: Το εργαστήριο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού στερεάς κατάστασης στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

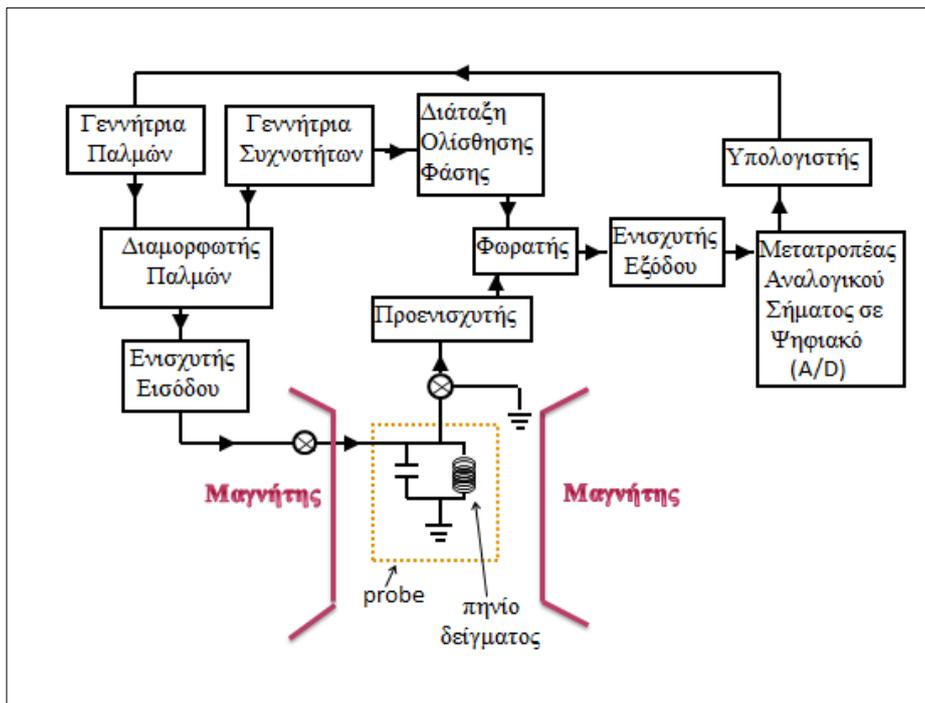


Σχήμα 19: Φασματομέτρο παλμών με εύρος συχνοτήτων (5-800) MHz.

Στη συνέχεια θα περιγράψουμε την αρχή λειτουργίας και τις βασικές συσκευές που αποτελούν ένα φασματομέτρο NMR. Το λογικό διάγραμμα λειτουργίας του φασματομέτρου απεικονίζεται στο σχήμα 21.



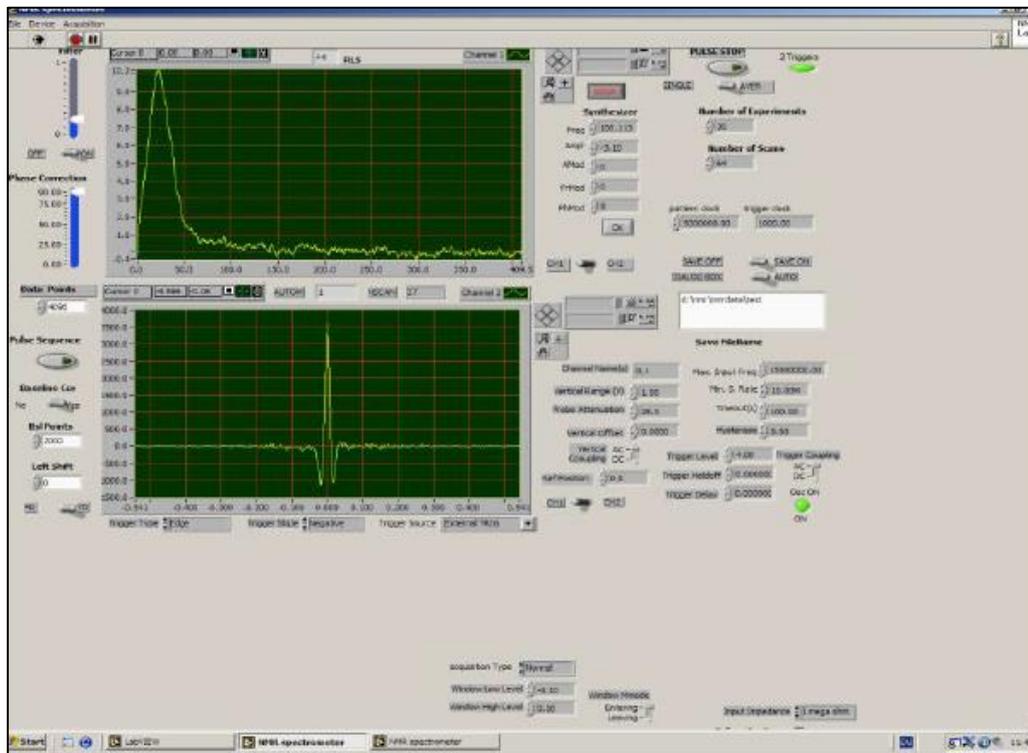
Σχήμα 20: Ο υπεραγωγίμος μαγνήτης 9.4 Tesla και μια αναπαράστασή του.



Σχήμα 21: Διάγραμμα φασματομέτρου NMR.

Στην κορυφή βρίσκεται η **γεννήτρια συχνοτήτων**, η οποία παράγει ένα αρμονικό σήμα χαμηλής τάσης με συχνότητας ω στην περιοχή των ραδιοφωνικών συχνοτήτων (r.f.). Η συχνότητα του αρμονικού σήματος μπορεί να μεταβάλλεται και χρησιμοποιείται ως συχνότητα συντονισμού του πειράματος. Το σήμα από την γεννήτρια οδηγείται σε δύο διαφορετικές μονάδες, το διαμορφωτή παλμών εναλλασσόμενης τάσης και τη διάταξη

ολίσθησης φάσης. Επιπλέον, στην κορυφή βρίσκεται και η **γεννήτρια παλμών**, η οποία αποτελείται από μία κάρτα που παράγει παλμούς TTL κατάλληλης διάρκειας (οι αποστάσεις μεταξύ των παλμών καθορίζονται από λογισμικό βασισμένο στην εφαρμογή LabView το οποίο αναπτύχθηκε στο εργαστήριο) που οδηγούνται στη συνέχεια στον διαμορφωτή παλμών.



Σχήμα 22: Λογισμικό φασματομέτρου NMR βασισμένο στην εφαρμογή LabView.

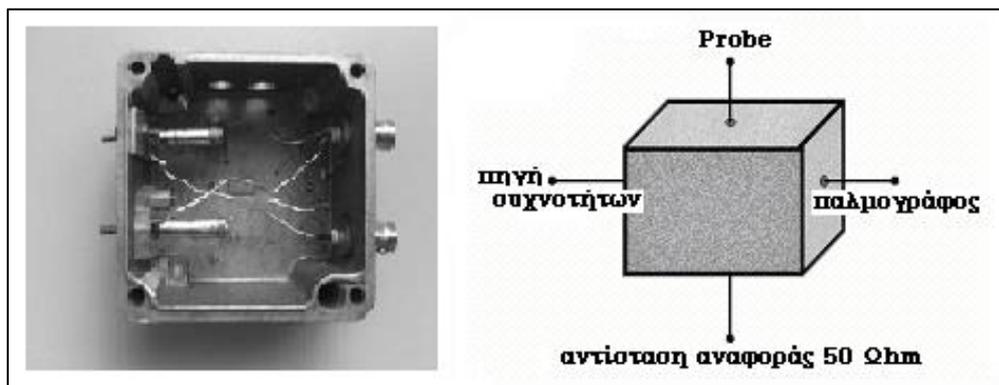
Στον **διαμορφωτή παλμών** γίνεται η μίξη του αρμονικού σήματος, που παράγει η γεννήτρια συχνοτήτων, με το παλμό συνεχούς τάσης που παράγει η γεννήτρια παλμών και δημιουργούνται τετραγωνικοί παλμοί που είναι διαμορφωμένοι με τη συχνότητα ω . Η διάρκεια, η φάση και η χρονική απόσταση μεταξύ των παλμών που παράγει η παλμογεννήτρια ρυθμίζονται ανάλογα με το είδος του πειράματος. Οι παλμοί μπορούν να εξέρχονται με φάση 0° , 180° , 90° και 270° που αντιστοιχούν σε παλμούς $+X, -X, +Y, -Y$ και δεν υπάρχει περιορισμός στο πλήθος τους. Οι παλμοσειρές που χρησιμοποιήσαμε εμείς στα πειράματα μας ήταν οι «Cyclors» και «EchoCyclo», οι οποίες έχουν αντίστοιχα 4 και 8 παλμούς.

- Η παλμοσειρά «Cyclors» διαγράφει σήματα, τα οποία μπορεί να εμφανίζονται εξαιτίας σφαλμάτων ρύθμισης της διαφοράς φάσης των παλμών ή σε διαφορά ενίσχυσης των παλμών. Σύμφωνα με αυτή την τεχνική, η φάση των παλμών διαμορφώνεται έτσι ώστε η διεύθυνση των παλμών να εναλλάσσεται μεταξύ των ημιαξόνων $+X, -X, +Y, -Y$. Με αυτόν τον τρόπο αντιστρέφεται το πρόσημο των διαδοχικών ηχών και

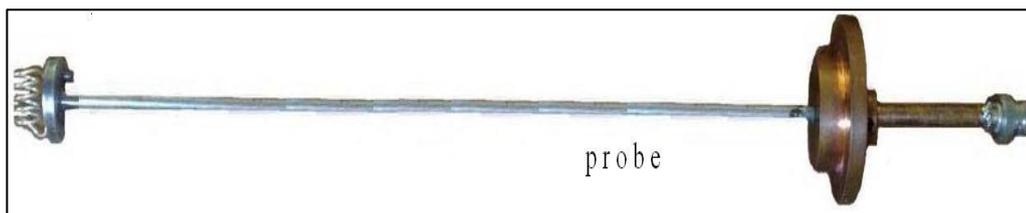
με κατάλληλη πρόσθεση και αφαίρεση των διαδοχικών σημάτων στον υπολογιστή, επιτυγχάνεται η εξάλειψη του ψεύτικου σήματος. Η παλμοσειρά αυτή μπορεί να εφαρμοστεί όσες φορές είναι αναγκαίο στην διάρκεια ενός πειράματος.

- Η παλμοσειρά «Exocycle» διαγράφει σήματα, τα οποία μπορεί να εμφανίζονται από τυχόν ατέλειες στη διάρκεια του παλμού $\pi/2$ ή του παλμού π . Εξαιτίας τέτοιων ατελειών, η z- συνιστώσα της μαγνήτισης δεν αντιστρέφεται πλήρως και, κατά συνέπεια, εμφανίζεται μια εγκάρσια συνιστώσα μετά το τέλος του παλμού π , η οποία αποτελεί και το ψεύτικο σήμα. Έτσι, μετά την εφαρμογή του παλμού $\pi/2$, εφαρμόζουμε τον παλμό π τον οποίο και αντιστρέφουμε διαδοχικά. Τέλος, με πρόσθεση των επιμέρους σημάτων στον υπολογιστή διαγράφουμε το λανθασμένο σήμα.

Οι διαμορφωμένοι πια παλμοί που έχουν πλάτος μερικών mV, εισέρχονται στον **ενισχυτή εισόδου** και ενισχύονται. Μετά την ενίσχυση, το πλάτος της τάσης του παλμού είναι της τάξεως των kV, ενώ η ισχύς του ενισχυτή κυμαίνεται από 0 έως 1kW. Το ενισχυμένο σήμα, έπειτα από το στάδιο της ενίσχυσης του μεταφέρεται μέσω ενός συστήματος διόδων (διπλέκτης-duplexer-σχήμα 25) στο **κύκλωμα συντονισμού** (σχήμα 23) που αποτελείται από πυκνωτές μεταβλητής χωρητικότητας και από το πηνίο που φέρει το δείγμα (**ακροσωλήνιο λήψης σήματος-εκπομπής παλμών-probe** - σχήμα 24). Οι τιμές της χωρητικότητας C και της αυτεπαγωγής L του πηνίου είναι επιλεγμένες έτσι ώστε η συχνότητα συντονισμού του κυκλώματος LC να είναι ίση με την συχνότητα ω της ακτινοβολίας r.f. Επίσης, εξασφαλίζεται η ίδια τιμή σύνθετης αντίστασης στις εισόδους και εξόδους των διατάξεων (50 Ω), προκειμένου να αποφευχθεί η απώλεια ισχύος του σήματος.

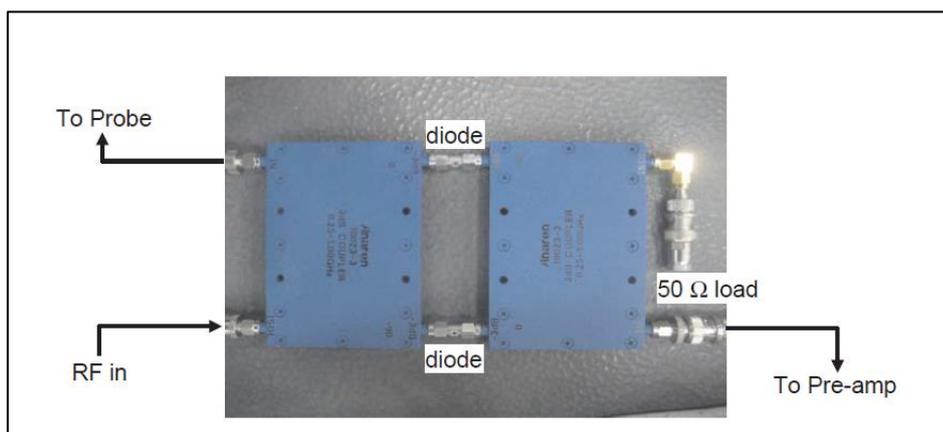


Σχήμα 23: Κύκλωμα συντονισμού και γέφυρα εμπέδησης.



Σχήμα 24: Ακροσωλήνιο λήψης σήματος και εκπομπής παλμών (probe) κατασκευασμένο στο εργαστήριο NMR για πειραματικές μετρήσεις σε θερμοκρασιακό εύρος 294-600 K.

Οι διαμορφωμένοι παλμοί εναλλασσόμενης τάσης δημιουργούν στο πηνίο το εναλλασσόμενο πεδίο H_1 που διεγείρει τους πυρήνες. Μετά το τέλος του παλμού, η περιστρεφόμενη μαγνήτιση επάγει στο πηνίο μια εναλλασσόμενη τάση (ΗΕΔ) που το πλάτος της είναι της τάξης των μV . Το πλάτος αυτό είναι πολύ μικρό και δεν αρκεί για να περάσει από τα διόδια που παρεμβάλλονται μεταξύ του ενισχυτή και του κυκλώματος συντονισμού. Έτσι, τελικά, όλο το σήμα καταλήγει στον **προενισχυτή** όπου ενισχύεται για πρώτη φορά. Οι διόδοι που παρεμβάλλονται μεταξύ του κυκλώματος συντονισμού και του προενισχυτή αποκόπτουν την υψηλή τάση του παλμού από την είσοδο του προενισχυτή.



Σχήμα 25: Ο duplexer: δύο υβριδικά ζεύγη rf συνδέονται άμεσα στην probe (λειτουργία εκπομπής) και οδηγούν το σήμα NMR από την probe στον προενισχυτή (λειτουργία λήψης).

Μετά τον προενισχυτή, το σήμα οδηγείται στον **φωρατή** όπου αποδιαμορφώνεται από τη συχνότητα συντονισμού. Για το σκοπό αυτό η συχνότητα αναφοράς ω που λαμβάνει ο φωρατής από τη γεννήτρια συχνοτήτων αφαιρείται από τη συχνότητα συντονισμού ω_0 . Τελικά στην έξοδο του φωρατή, το σήμα έχει συχνότητα ίση με $|\omega_0 - \omega|$ που είναι της τάξης των μερικών kHz και καταλήγει στον **ενισχυτή εξόδου**.

Το ενισχυμένο σήμα περιλαμβάνει και ανεπιθύμητες συχνότητες που προέρχονται είτε από ηλεκτρονικούς θορύβους των οργάνων είτε από άλλες εξωτερικές πηγές. Για την αποκοπή των θορύβων αυτών το ενισχυμένο σήμα

διέρχεται από κατάλληλα **φίλτρα συχνοτήτων** που είναι ενσωματωμένα στον ενισχυτή εξόδου.

Τέλος, το **αναλογικό σήμα μετατρέπεται σε ψηφιακό** και καταλήγει στον **υπολογιστή** όπου πραγματοποιείται ο προγραμματισμός των μετρήσεων NMR και η τελική λήψη του ψηφιοποιημένου σήματος. Ένα από τα βασικότερα στάδια της επεξεργασίας του σήματος είναι ο μετασχηματισμός Fourier ώστε να προκύψει το φάσμα συχνοτήτων.

Όλη η διάταξη του κυκλώματος συντονισμού (πηγίο και πυκνωτές) είναι τοποθετημένη μέσα σε έναν **ειδικό φούρνο** για την θερμοκρασιακή μελέτη του υλικού σε **χαμηλές θερμοκρασίες**. Η θερμική μόνωση του συστήματος από το περιβάλλον πραγματοποιείται μέσω ενός χώρου υψηλού κενού, που υπάρχει στα εξωτερικά τοιχώματα του φούρνου. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας στο χώρο του δείγματος επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός θερμοστοιχείου που είναι συνδεδεμένο με αυτοματοποιημένο όργανο θερμοκρασιακού ελέγχου ITC 4 (Intelligent Temperature Controller). Το όργανο αυτό έχει την δυνατότητα ρύθμισης της τάσης στα άκρα των αντιστάσεων θέρμανσης και ιδικά για τις υψηλές θερμοκρασίες υποβοηθείται με την συσκευή DC Power Booster της Oxford.

Για τις υψηλές θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματά μας, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη HT 1000V της Oxford, ένας φούρνος που φέρει την probe με το δείγμα και μπορεί να έρθει σε θερμική ισορροπία σε μεγάλη θερμοκρασία.

Για να επιτευχθεί καλύτερη θερμομόνωση κατά τη διάρκεια του πειράματος, η γραμμή μεταφοράς και ο κρουστάτης βρίσκονται σε υψηλό κενό που διατηρείται χρησιμοποιώντας αντλία διαχύσεως (E.L.Hahn, 1950).



Σχήμα 26: Δειγματοφορείς quartz ανθεκτικοί σε υψηλές θερμοκρασίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Για την ταυτοποίηση και το χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες μέθοδοι, οι κυριότερες από τις οποίες παραθέτονται παρακάτω.

4.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

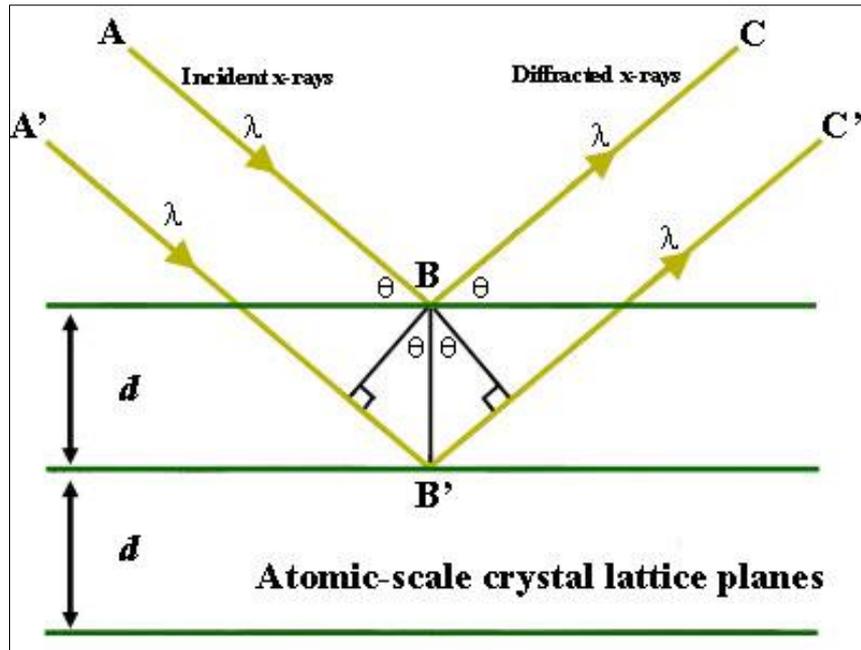
Η περίθλαση ακτίνων-Χ είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται τόσο για την ταυτοποίηση, όσο και για τη μελέτη μίας ένωσης, καθώς μπορεί να γίνει διερεύνηση της γεωμετρίας, της τρισδιάστατης δομής των μορίων στον κρύσταλλο, αλλά και της φύσης καθαυτών των μορίων της ένωσης (Sherwood, 1976), (Kittel, 1971).

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης, κατά το οποίο ένα κύμα αλληλεπιδρά με ένα στόχο (φράγμα περίθλασης) με διαστάσεις της τάξεως του μήκους κύματος λ του προσπίπτοντος κύματος. Από περιοδικές δομές παίρνουμε χαρακτηριστικά διαγράμματα περίθλασης και από την ανάλυση τους μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για την δομή του στόχου. Οι ακτίνες-Χ που περιθλώνται στη μέθοδο αυτή είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος μεταξύ 1-10 Å. Δηλαδή το μήκος κύματος είναι συγκρίσιμο με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων. Έτσι μια χημική ένωση μπορεί να παίξει το ρόλο του φράγματος περίθλασης για τις ακτίνες-Χ και να προκύψουν διαγράμματα περίθλασης που παρέχουν πληροφορίες για τη χημική ένωση.

Η σημαντικότερη εφαρμογή της περίθλασης ακτίνες-Χ είναι η μελέτη κρυσταλλικών δομών. Κρύσταλλοι είναι τα υλικά στα οποία τα μόρια παρουσιάζουν τρισδιάστατη τάξη σε μεγάλη ακτίνα. Ένα υλικό μπορεί να σχηματίζει μονοκρυστάλλους μεγέθους mm ή/και cm ή πολυκρυστάλλους, δηλαδή να αποτελείται από πολλές περιοχές με τέλεια δομή αλλά διαφορετικά προσανατολισμένες μεταξύ τους. Εμείς στην παρούσα εργασία θα συναντήσουμε πολυκρυστάλλους που έχουν διαστάσεις nm.

Λόγω της περιοδικότητας μιας δομής, σε ένα διάγραμμα περίθλασης καταγράφονται χαρακτηριστικές κορυφές, η ένταση των οποίων δίνει πληροφορίες για το είδος και τη θέση των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα.

Ο Bragg (1913) παρουσίασε μία απλή εξήγηση των περιθλωμένων ακτινών από έναν κρύσταλλο (Kittel C. , 1953). Υπέθεσε ότι τα προσπίπτοντα κύματα ανακλώνται κατοπτρικά από τα παράλληλα επίπεδα των ατόμων στον κρύσταλλο. Οι περιθλώμενες δέσμες βρίσκονται όταν οι ανακλάσεις από τα παράλληλα επίπεδα των ατόμων συμβάλλουν, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 27.



Σχήμα 27: Σχηματική απεικόνιση για την εφαρμογή του νόμου Bragg.

Επιπλέον, ο Bragg θεώρησε ότι τα πλεγματικά επίπεδα που απέχουν μεταξύ τους απόσταση d είναι παράλληλα και η διαφορά πορείας μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από τα γειτονικά επίπεδα είναι $2d\sin\theta$, όπου η θ μετριέται από το επίπεδο.

Διαπιστώνεται λοιπόν, ότι οι θέσεις των κορυφών στο διάγραμμα περίθλασης καθορίζονται από τον νόμο του Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των παραλλήλων επιπέδων, λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ, θ είναι η γωνία πρόσπτωσης ή γωνία ανάκλασης της ακτινοβολίας και n είναι ένας ακέραιος αριθμός, ο οποίος συμβολίζει την τάξη της ανάκλασης.

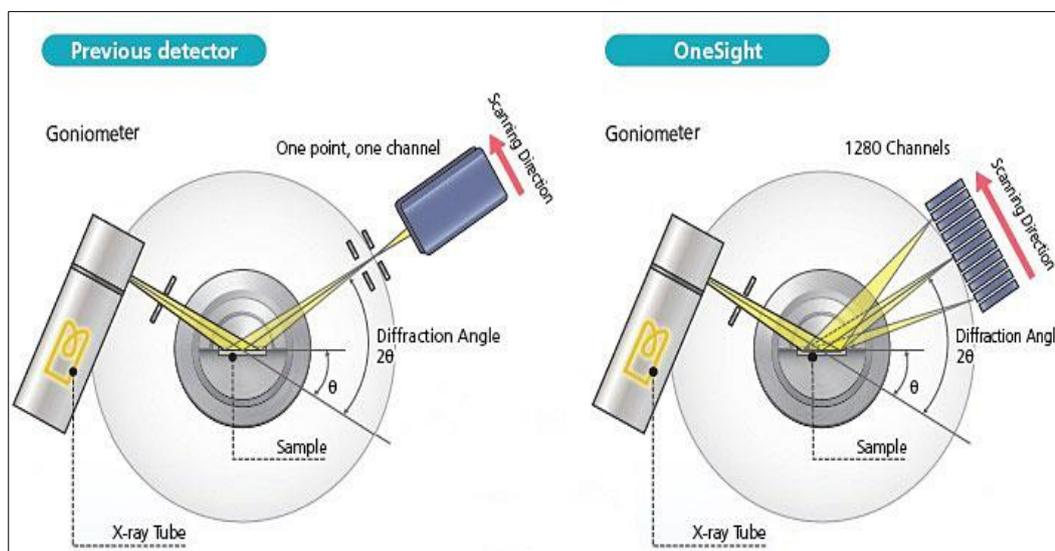
Αν και η ανάκλαση από κάθε επίπεδο είναι κατοπτρική, μόνο για ορισμένες τιμές της θ οι ανακλάσεις από όλα τα παράλληλα επίπεδα θα συμβάλλουν με την ίδια φάση για να δώσουν μια ισχυρή ανακλώμενη δέσμη.

Επιπροσθέτως, από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ μπορεί να εξαχθεί και μία άλλη εξαιρετικά σημαντική πληροφορία: το μέγεθος των σωματιδίων της μελετώμενης ένωσης. Ο υπολογισμός αυτός μπορεί να γίνει με βάση τη σχέση του Scherrer (L.E. Alexander and H.P. Klug, 1974):

$$L = k\lambda / \beta \cos\theta$$

Όπου L είναι το μέγεθος των σωματιδίων, k είναι μία σταθερά ίση με 0.94, λ το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας, β το ημιέυρος της κορυφής και θ η θέση της. Με τη σχέση αυτή υπολογίζεται το μέγεθος ενός

κρυσταλλίτη, της περιοχής δηλαδή όπου όλα τα επίπεδα είναι παράλληλα. Δεδομένου όμως ότι στα σωματίδια με μέγεθος μέχρι 15-20 nm σχεδόν όλα τα επίπεδα είναι ευθυγραμμισμένα μπορεί με τη σχέση του Scherrer να υπολογιστεί προσεγγιστικά το μέγεθος τους.



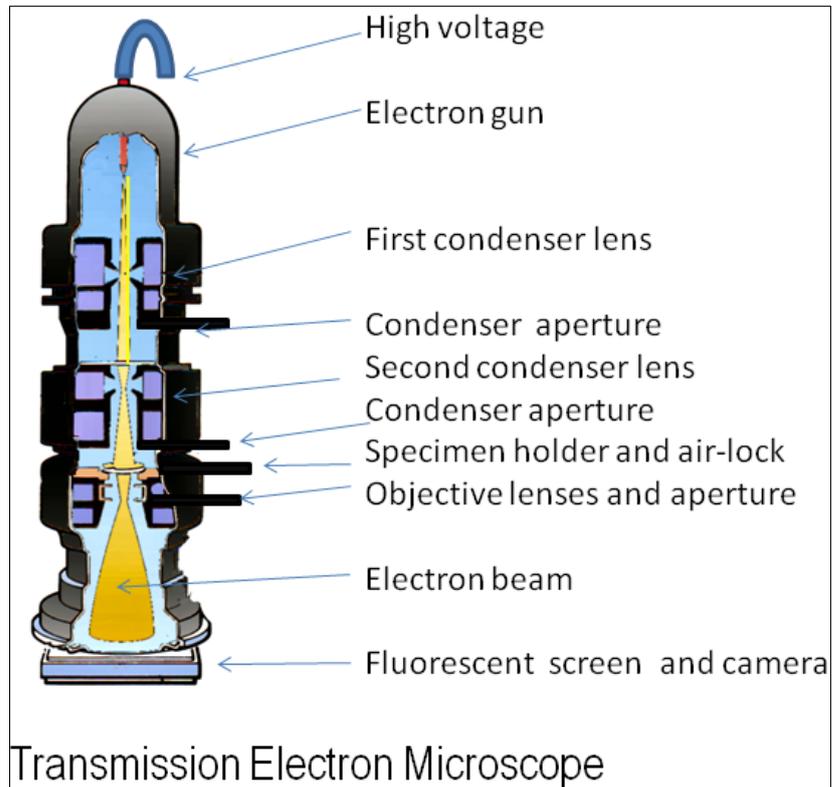
Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας του XRD.

4.2 Μικροσκοπία Διέλευσης Ηλεκτρονίων (TEM)

Η μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων είναι μία μέθοδος μελέτης με τεράστια σημασία για τη νανοτεχνολογία. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να γίνει απεικόνιση των νανοσωματιδίων κάτι που δεν θα μπορούσε να επιτευχθεί με την οπτική μικροσκοπία (Carter, 1996). Αυτό είναι πολύ σημαντικό γιατί μπορεί με ακρίβεια να υπολογιστεί το μέγεθος των νανοσωματιδίων, αλλά και να προσδιοριστεί το σχήμα και η διάταξη τους στο χώρο. Όμως η σπουδαιότητα της μεθόδου αυτής έγκειται στο γεγονός ότι μπορεί να εξαχθεί ένα μεγάλο πλήθος πληροφοριών, πέρα από την καθεαυτή απεικόνιση των σωματιδίων. Έτσι μπορούν να προκύψουν πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή της ένωσης, για τη θέση των ατόμων στο χώρο, αλλά και να γίνει και στοιχειακή ανάλυση (EDX).

Για να παρατηρηθεί ένα σωματίδιο με μικροσκόπιο πρέπει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται να είναι μικρότερο από το μέγεθος του σωματιδίου. Για τα νανοσωματίδια επομένως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί το ορατό φως. Χρησιμοποιούνται όμως διατάξεις με αντίστοιχη λειτουργία, που σαν ακτινοβολία χρησιμοποιούν ακτίνες ηλεκτρονίων, που έχουν μήκος κύματος ακόμα και της τάξης των 0.04 Å. Οι ακτίνες αυτές εστιάζονται με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών στο δείγμα, το οποίο διαπερνούν και καταγράφονται με κατάλληλους ανιχνευτές. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει η απεικόνιση των σωματιδίων, δεδομένου ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο στόχος που συναντούν τα ηλεκτρόνια, τόσο λιγότερα θα τον διαπερνούν και θα φτάνουν στον ανιχνευτή και αντιστρόφως. Έτσι προκύπτει μία εικόνα με

περιοχές διαφορετικής φωτεινότητας. Αντίστοιχα, καθώς τα ηλεκτρόνια διαπερνούν το δείγμα, συγκρούονται με τα άτομα που το αποτελούν με αποτέλεσμα να παρέχονται πληροφορίες για τη διάταξη των ατόμων και άρα την κρυσταλλική δομή της ένωσης.



Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση του μικροσκοπίου διέλευσης ηλεκτρονίων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

5.1 Συνθετική διαδικασία Φωσφιδίων του Νικελίου (Ni_2P)

Για την παρασκευή των φωσφιδίων ακολουθήθηκε η **υδροθερμική μέθοδος**, η οποία χρησιμοποιείται προς σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων, λόγω της υψηλής διαλυτότητας σε αλκαλικό μέσο (Finke, 1999). Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την χημική αντίδραση υλικών σε υδατώδες διάλυμα που θερμαίνεται (συνήθως πάνω από την θερμοκρασία βρασμού) σε σφραγισμένο δοχείο πίεσης. Τα νανοϋλικά σχηματίζονται με αυτή τη μέθοδο καθώς ο σχηματισμός των δομών τους επιτρέπει την εύκαιρη διάχυση των αντιδρώντων. Τα αντιδρώντα διαλύονται ή αιωρούνται σε νερό ή άλλον διαλύτη (θερμοδιαλυτική μέθοδος) στο δοχείο, το οποίο θερμαίνεται πάνω από την θερμοκρασία βρασμού του διαλύματος, σε συνθήκες συνθήκες.

Συγκεκριμένα η συνθετική μέθοδος που ακολουθήθηκε βασίστηκε σε παραλλαγή της μεθόδου της Zafeiropoulou et al. (Irene Zafeiropoulou, 2010): Σε σφαιρική εσφυρισμένη φιάλη των 100 mL εισάγονται 20-30 mL **ολείλαμίνης-διαλύτης** (Oleylamine, $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$, bp 348-350 °C, Sigma-Aldrich) μαζί με 0.5 mmol **$\text{Ni}(\text{acac})_2$** (Nickel Acetylacetonate, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, Sigma-Aldrich) και 2 mmol **TRP-πηγή φωσφόρου** (Triphenylphosphine, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, Sigma-Aldrich) στους 100°C. Στη φιάλη εφαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας, ενώ όλο το σύστημα τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα με ενσωματωμένο αναδευτήρα. Το παραπάνω μείγμα θερμαίνεται στους **330 °C** για 1h, που είναι η θερμοκρασία ζέσεως της ολείλαμίνης, οπότε επικρατούν συνθήκες επαναροής (reflux). Το χρώμα της αντίδρασης αλλάζει από πράσινο σε σκούρο πράσινο και τελικά σε μαύρο. Μετά το τέλος της αντίδρασης, το σύστημα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Χρησιμοποιήθηκαν μεταβαλλόμενες ποσότητες αντιδραστηρίων και παρασκευάστηκε μια σειρά δειγμάτων φωσφιδίων του νικελίου διαφορετικής σύστασης προκειμένου να πάρουμε την πιο καθαρή ποσότητα Ni_2P (επειδή τα φωσφίδια παρασκευάζονται σε πολύ κοντινές θερμοκρασίες είναι πολύ δύσκολο να πάρουμε καθαρό Ni_2P).

Στον Πίνακα 4 εμφανίζονται οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του συνόλου των δειγμάτων. Κάποιες φορές, έγιναν δοκιμές και με διαφορετικούς διαλύτες ή με αλλαγή της πηγής του φωσφόρου προκειμένου να έχουμε τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Πίνακας 4: Ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων Ni₂P.

Αριθμός Σύνθεσης (#)	Μοριακή Αναλογία Ni/P	Ποσότητες Αντιδραστηρίων (mg)			
		Ni(acac) ₂ M=256.93	TPP M=262.3	TOP M=370.64 d=0.831g/ml	Παρουσία Αερίου (για αποφυγή υγρασίας)
1	2/1	257	131	-	Άζωτο
2	2/1	257	131	-	Υδρογόνο
3	2/1	257	131	-	Άζωτο
4	2/1	257	-	185	Υδρογόνο
5	2/1	257	131	-	Υδρογόνο
6	2/1	257	131	-	Υδρογόνο
7	1/4	257	-	1482	Άζωτο
8	1/4	257	1049	-	Υδρογόνο
9	1/4	257	1049	-	Υδρογόνο
10	1/2	128	525	-	Άζωτο
11	1/2	128	525	-	Υδρογόνο

Όπου Ni(acac)₂ : Nickel Acetylacetonate, Ni (C₅H₇O₂)₂,

TPP: Triphenylphosphine, (C₆H₅)₃P,

TOP: Trioctylphosphine, [CH₃ (CH₂)₇]₃P και

M: Μοριακό βάρος, d: πυκνότητα.

Στις συνθέσεις 1,2 και 4 χρησιμοποιήσαμε σαν διαλύτη την PEG-600 (Polyethylene glycol, C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}, flash point: 287 °C), ενώ στην σύνθεση 3 το δεκαοκτάνιο (CH₃(CH₂)₁₆CH₃).

Αφού το σύστημα ψυχθεί, προστίθεται περίσσεια αιθανόλης (εμπορίου) που προκαλεί καταβύθιση των σωματιδίων, τα οποία παραλαμβάνονται με φυγοκέντριση στις 8000rpm για 4min (φυγόκεντρος Hermle Z323). Ακολουθούν τρεις πλύσεις των σωματιδίων με αιθανόλη και διασπορά τους σε εμπορική ακετόνη. Κατόπιν, με τη μορφή αυτή απλώνονται σε γυάλινη πλάκα όπου ξηραίνονται και τελικά παραλαμβάνεται το υλικό ως μαύρη σκόνη.

Η δυσκολία που αντιμετωπίσαμε στην συνθετική μας διαδικασία ήταν αναμενόμενη, εξαιτίας του γεγονότος ότι τα φωσφίδια παρασκευάζονται σε πολύ κοντινές θερμοκρασίες, σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Bekaert et al., 2008), οπότε ήταν και πολύ δύσκολος ο διαχωρισμός των φάσεων.

Τελικά το πλέον καθαρό δείγμα Ni_2P που παρασκευάστηκε ήταν το #11 (Πίνακας 4).

Συγκεντρωτικά, τα δείγματα που μελετήσαμε ήταν το **bulk-υλικό Ni_2P (100 mesh)** από την Sigma- Aldrich καθώς και το **nanosized-υλικό Ni_2P (#11,** Πίνακας 4).

ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΩΣΦΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Ni_2P)

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για τον χαρακτηρισμό των Ni_2P είναι η περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και η μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM).

6.1 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

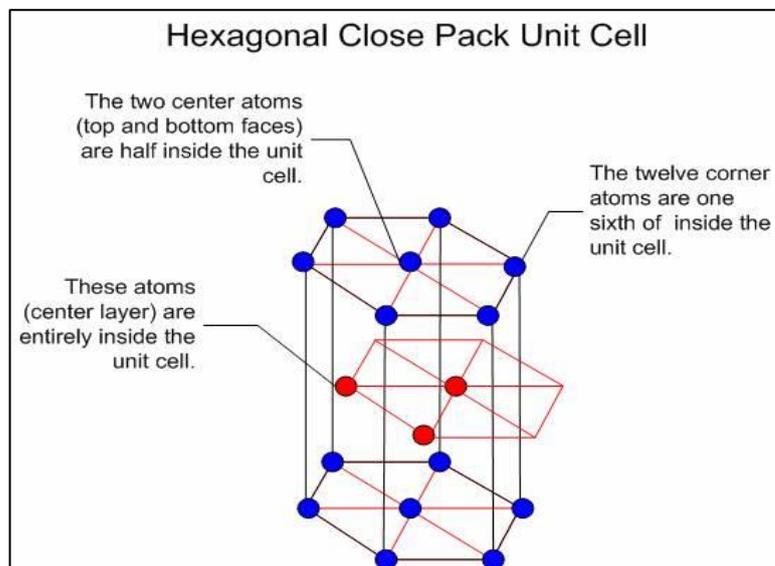
Από την καταγραφή των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X για το bulk και το nanosized-υλικό, εξάγονται ποικίλα συμπεράσματα. Σε πρώτη φάση ταυτοποιείται η ένωση με τη βοήθεια βάσης δεδομένων, που περιέχει τις θέσεις και τις σχετικές εντάσεις των κορυφών. Στη συνέχεια διαπιστώνεται η κρυσταλλική φάση της ένωσης, σύμφωνα με την γεωμετρία των κρυστάλλων (Kittel, 1971) (Kittel C., 1953).

Το διάγραμμα περίθλασης που προκύπτει από τις μετρήσεις συγκρίνεται με τα θεωρητικά διαγράμματα των φάσεων που παίρνουμε από την βάση δεδομένων JCPDS-ICDD 1997, International Center for Diffraction Data.

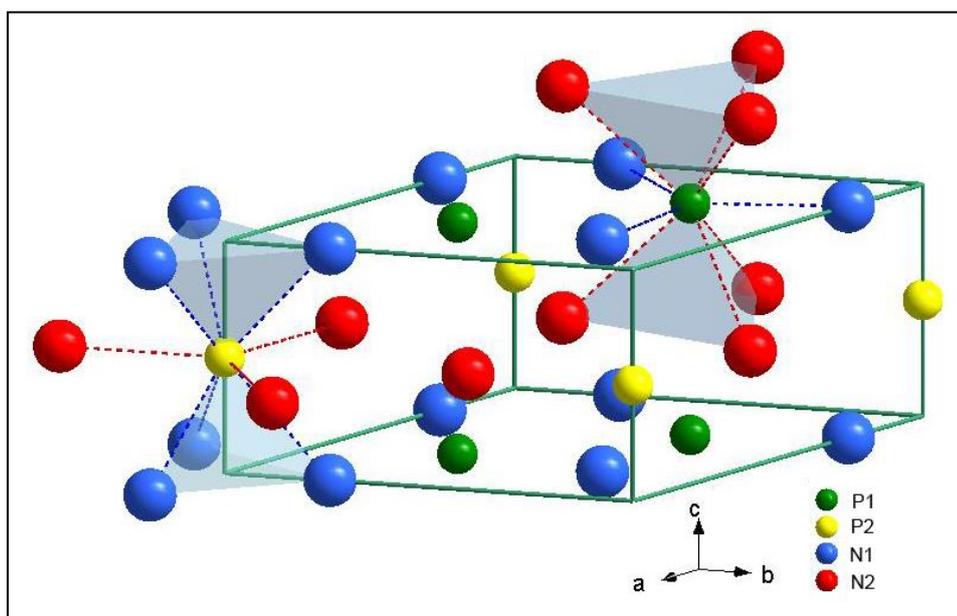
Το δείγμα, με τη μορφή σκόνης, τοποθετείται σε κυκλικό γυάλινο πλακίδιο και στην συνέχεια σε έναν ειδικό δειγματοφορέα. Οι μετρήσεις έγιναν σε ένα πλήρως αυτοπονημένο περιθλασίμετρο πολυκρυσταλλικών δειγμάτων D500 της Siemens στο INN του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”. Η σάρωση του δείγματος έγινε στην περιοχή γωνιών 2θ από 20° ως 80° στην οποία εμφανίζονται οι κορυφές που είναι χαρακτηριστικές για τις ενώσεις που μελετάμε. Οι μετρήσεις έγιναν με στατιστική $0.04^\circ/2 \text{ sec}$, προκειμένου να ληφθούν κορυφές με μεγαλύτερη ένταση και λιγότερο θόρυβο.

Όσον αφορά το Ni_2P , είναι γεγονός ότι κρυσταλλώνεται στην εξαγωνική δομή πυκνής διάταξης (hexagonal closed pack, hcp) με πλευρές $a=b \neq c$ και γωνίες $\alpha=\beta=90^\circ$ και $\gamma=120^\circ$ (Σχήμα 28) (Rundqvist S., 1962). Οι παράμετροι του πλέγματος για την μοναδιαία κυψελίδα είναι: $a=b=5.859 \text{ \AA}$ και $c=3.382 \text{ \AA}$ (Rundqvist S., 1962). Επιπλέον, η μοναδιαία κυψελίδα περιλαμβάνει 9 άτομα και έχει δύο τύπους Ni και P ατόμων: τρία μεταλλικά άτομα Ni(1)

βρίσκονται σε θέση 3f, τρία μεταλλικά άτομα Ni(2) βρίσκονται σε θέση 3g, δύο άτομα φωσφόρου P(1) βρίσκονται σε θέση 2c και ένας φώσφορος P(2) σε θέση 1b. Οι πιο κοντινές αποστάσεις μεταξύ P(1) - Ni(1) είναι 2.20 Å, ενώ μεταξύ P(2)- Ni(2) είναι 2.36 Å. Στην ουσία, και τα δύο άτομα φωσφόρου P(1), P(2) σχηματίζουν με τα νικέλια τριγωνικά πρίσματα (Rundqvist S., 1962) (Σχήμα 29).



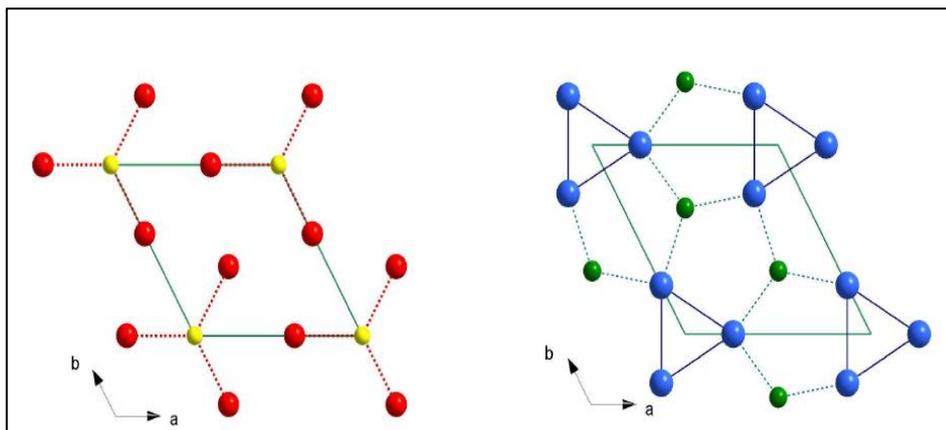
Σχήμα 28: Εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα.



Σχήμα 29: Κρυσταλλική δομή Ni₂P, όπως προέκυψε από την **ανάλυση Rietveld** του πειραματικού διαγράμματος περίθλασης (XRD) του bulk Ni₂P στη θερμοκρασία δωματίου. Οι μεγάλες σφαίρες (κόκκινες, μπλε) και οι μικρές (κίτρινες, πράσινες) συμβολίζουν τα άτομα Ni και P αντίστοιχα.

Σαν αποτέλεσμα της κρυστάλλωσης του Ni_2P , η κρυσταλλική του δομή μπορεί να απεικονιστεί ως μια εναλλαγή από δύο μη ισοδύναμα ατομικά επίπεδα που έχουν την στοιχειομετρία των Ni_3P και Ni_3P_2 . Πιο συγκεκριμένα, κάθε φώσφορος ανήκει σε ένα διαφορετικό επίπεδο κάθε φορά, δηλ. ο P(2) ανήκει στο επίπεδο Ni_3P , ενώ ο P(1) ανήκει στο Ni_3P_2 !

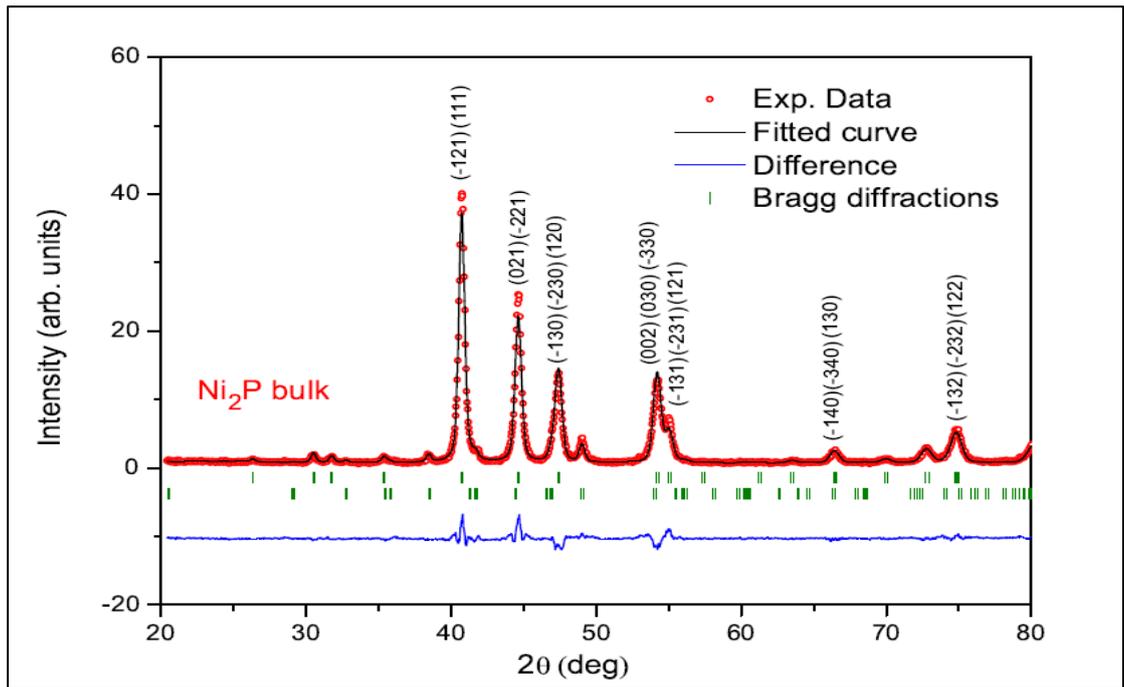
Το σχήμα 30 (a) δείχνει το επίπεδο Ni_3P , το οποίο περιέχει Ni(2) και P(2) άτομα με $P(2)-P(2)=5.85 \text{ \AA}$, ενώ το σχήμα 16 (b) δείχνει το επίπεδο Ni_3P_2 που περιλαμβάνει τα Ni(1) και P(1) άτομα με $P(1)-P(1)=3.38 \text{ \AA}$.



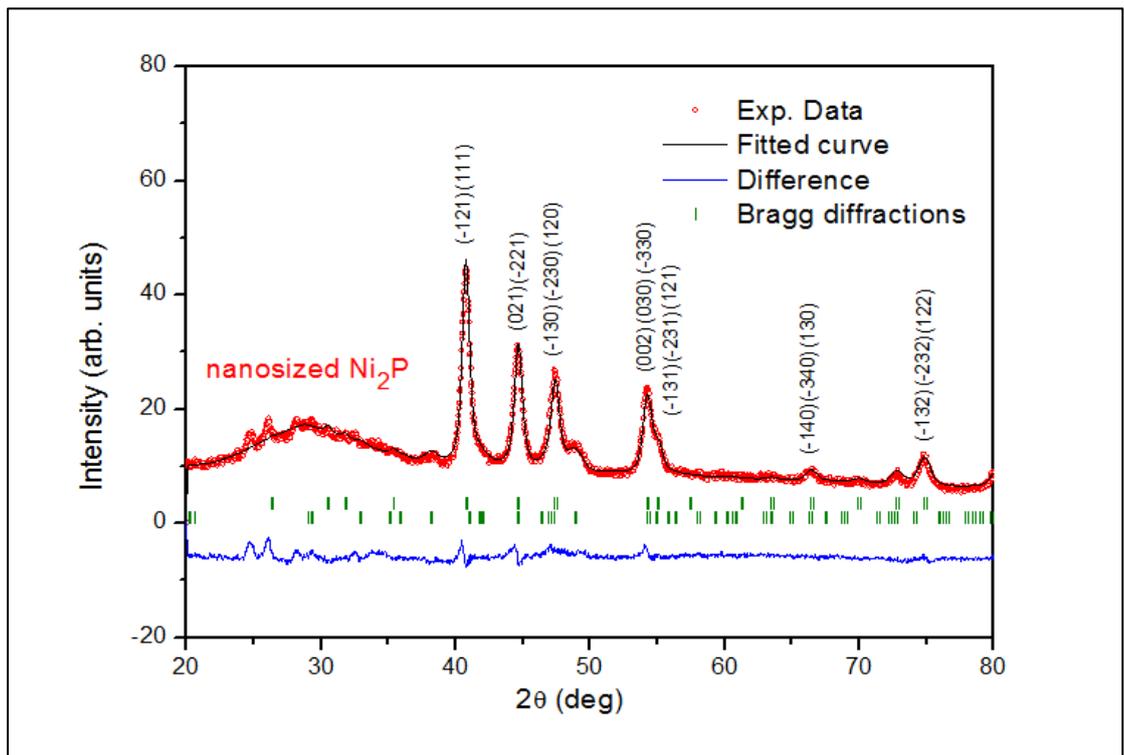
Σχήμα 30: Το πρώτο σχήμα δείχνει το επίπεδο Ni_3P , ενώ το δεύτερο το Ni_3P_2 . Οι μεγάλες σφαίρες (κόκκινες, μπλε) και οι μικρές (κίτρινες, πράσινες) συμβολίζουν τα άτομα Ni και P αντίστοιχα. Οι εικόνες προέκυψαν από την **ανάλυση Rietveld** των πειραματικών διαγραμμάτων XRD.

Οι δύο μη-ισοδύναμες δομές από τις οποίες αποτελείται το Ni_2P θεωρείται ότι διαδραματίζουν καίριο ρόλο στην διαδικασία της κατάλυσης και μάλιστα από θεωρητικούς υπολογισμούς έχει προκύψει ότι η επιφάνεια Ni_3P_2 έχει μικρότερη συνολική εσωτερική ενέργεια από την Ni_3P , που κατά συνέπεια είναι και περισσότερο σταθερή (Li & Hu, 2006).

Μετά την αναφορά στην κρυσταλλική δομή του Ni_2P , στον τρόπο δηλαδή που διατάσσονται τα άτομα της ένωσης μας στον χώρο, παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης για το bulk και το nanosized-υλικό στους 293K όπως έχουν προκύψει από τα **πειραματικά μας δεδομένα** (293K-Room Temperature) (Σχήματα 31 και 32).



Σχήμα 31: XRD-bulk Ni_2P στους 293K.



Σχήμα 32: XRD-nanosized Ni_2P στους 293K.

Και στα δύο παραπάνω σχήματα, οι κόκκινοι ανοικτοί κύκλοι αναπαριστούν τα πειραματικά μας δεδομένα. Η μαύρη γραμμή έχει προκύψει από την

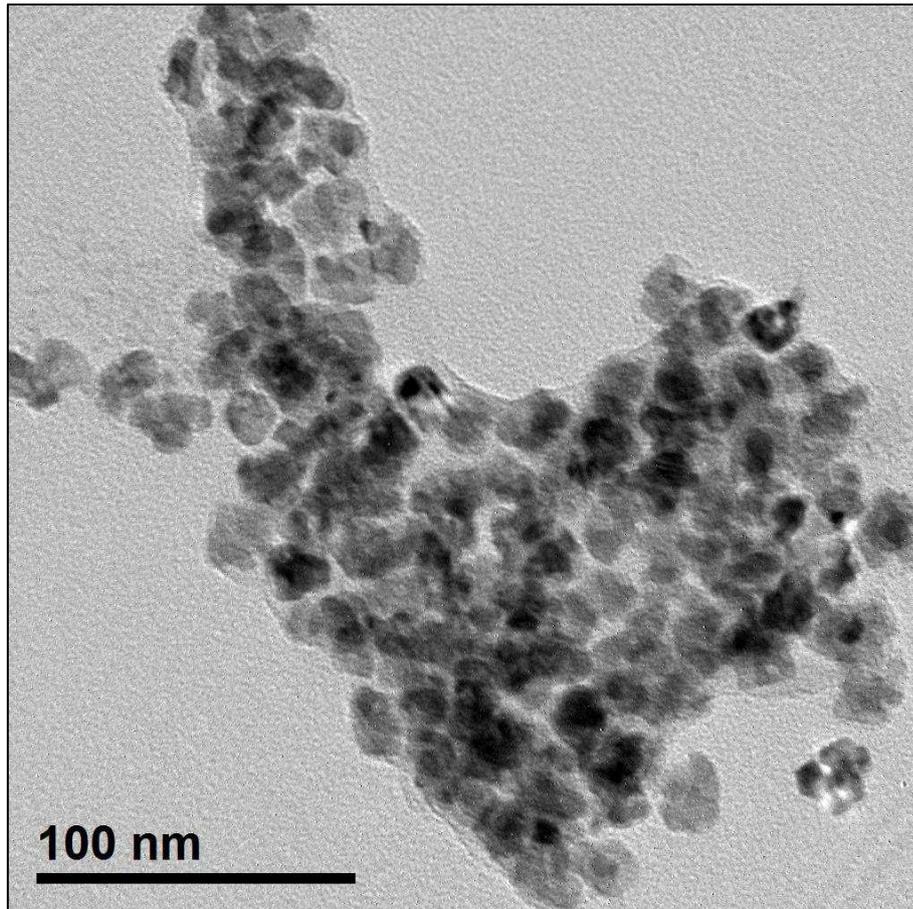
ανάλυση Rietveld. Οι πράσινες κάθετες μπάρες απεικονίζουν τις θέσεις Bragg που ανταποκρίνονται στις κρυσταλλογραφικές ανακλάσεις (οι ισχυρές ανακλάσεις φαίνονται με τους δείκτες Miller), ενώ η μπλε καμπύλη δείχνει την διαφορά μεταξύ πειραματικών δεδομένων και υπολογισμένης καμπύλης.

Όσον αφορά το **XRD του bulk-Ni₂P** διαπιστώσαμε ότι η προσομοίωση ταιριάζει στην δομή του Ni₂P (οι παράμετροι πλέγματος ταιριάζουν με εκείνες της βιβλιογραφίας). Το Ni₂P(*P6̄2m*, #189) υπάρχει στο δείγμα μας σε ποσοστό **92.54%**, ενώ υπάρχει και ένα μικρό ποσοστό από μία άλλη κρυσταλλική φάση που είναι πολύ δύσκολο να αποφευχθεί στην παρασκευή του δείγματος. Συγκεκριμένα, αυτή η κρυσταλλική φάση αποτελεί το **7.46%** του δείγματος μας και είναι το Ni₁₂P₅ (*I4/m̄*), σύμφωνα με την ανάλυση του XRD.

Όσον αφορά το **XRD του nanosized-Ni₂P** διαπιστώσαμε και σ' αυτό η προσομοίωση ταιριάζει στην δομή του Ni₂P. Το Ni₂P(*P6̄2m*, #189) υπάρχει στο δείγμα μας σε ποσοστό **83.26%**, ενώ το Ni₁₂P₅ (*I4/m̄*) σε ποσοστό **16.74%**.

6.2 Μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM)

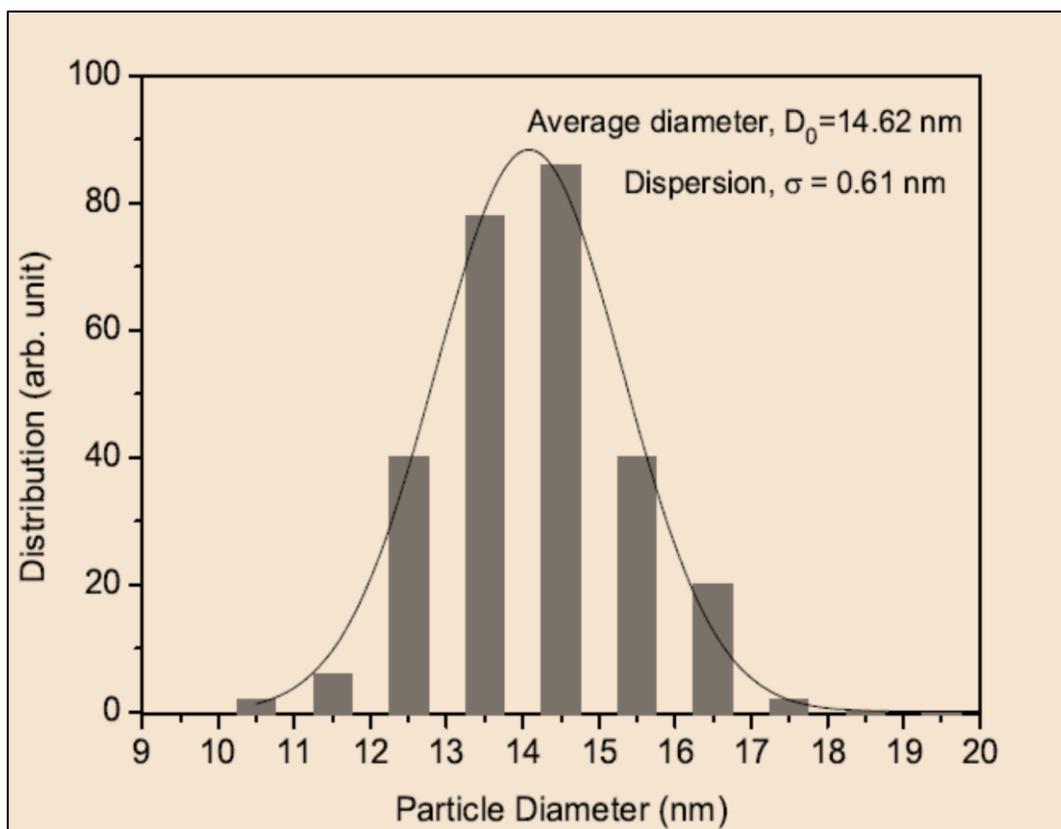
Η απεικόνιση των νανοδομημένων υλικών Ni₂P, για τη μελέτη της μορφολογίας (μέγεθος και σχήμα), πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου Philips CM520 που λειτουργεί με τάση 200 kV. Διάλυμα ή αιώρημα του δείγματος μας σε χλωροφόρμιο (ποσότητα μερικών μl) τοποθετήθηκε πάνω σε ειδικό δειγματοφορέα, ο οποίος αποτελείται από πλέγμα Cu καλυμμένο με C (carbon-coated copper grid). Τελικά, όπως φαίνεται στην εικόνα 11, η απεικόνιση του δείγματος γίνεται με περιοχές διαφορετικής φωτεινότητας, εφόσον όσο μεγαλύτερο είναι το «φράγμα» που συναντούν τα ηλεκτρόνια, τόσο λιγότερα το διαπερνούν και φτάνουν στον ανιχνευτή, και αντιστρόφως.



Εικόνα 11: Εικόνα από το TEM για το Ni_2P .

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, η **μέση διάμετρος σωματιδίου** είναι **(14.62 ± 0.61) nm**. Αυτή η τιμή υπολογίστηκε μελετώντας τη στατιστική 276 σωματιδίων και δείχνει την σχετικά μικρή διασπορά του μεγέθους τους. Το σχήμα τους πλησιάζει το σφαιρικό ενώ παρατηρείται και μία μικρή τάση για δημιουργία συσσωματώματος.

Στην Εικόνα 12 φαίνεται η κατανομή του μεγέθους για τα νανοσωματίδια μας.



Εικόνα 12: Ιστόγραμμα κατανομής που προκύπτει από την ανάλυση της εικόνας του TEM για την κατανομή του μεγέθους των Ni_2P νανοσωματιδίων.

6.3 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Οι μετρήσεις NMR σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο πραγματοποιήθηκαν στον υπεραγωγίμο μαγνήτη (Bruker Cryomagnet for NMR Spectroscopy) 9.4 Tesla με συχνότητα συντονισμού του πυρήνα ^{31}P τα 160 MHz. Το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε κάλυπτε το εύρος συχνοτήτων (5-800) MHz.

Για τις μετρήσεις NMR, αρκετή ποσότητα δείγματος τοποθετείται σε σωληνάριο από γυαλί ή πλαστικό το οποίο ανάλογα με το δείγμα, μπορεί να είναι σφραγισμένο αεροστεγώς. Στη συνέχεια, το σωληνάριο τοποθετείται στο κέντρο του πηνίου συντονισμού. Το μέγεθος του δείγματος και του πηνίου είναι παραπλήσια ώστε να επιτυγχάνεται η καλύτερη δυνατή μεταφορά ισχύος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

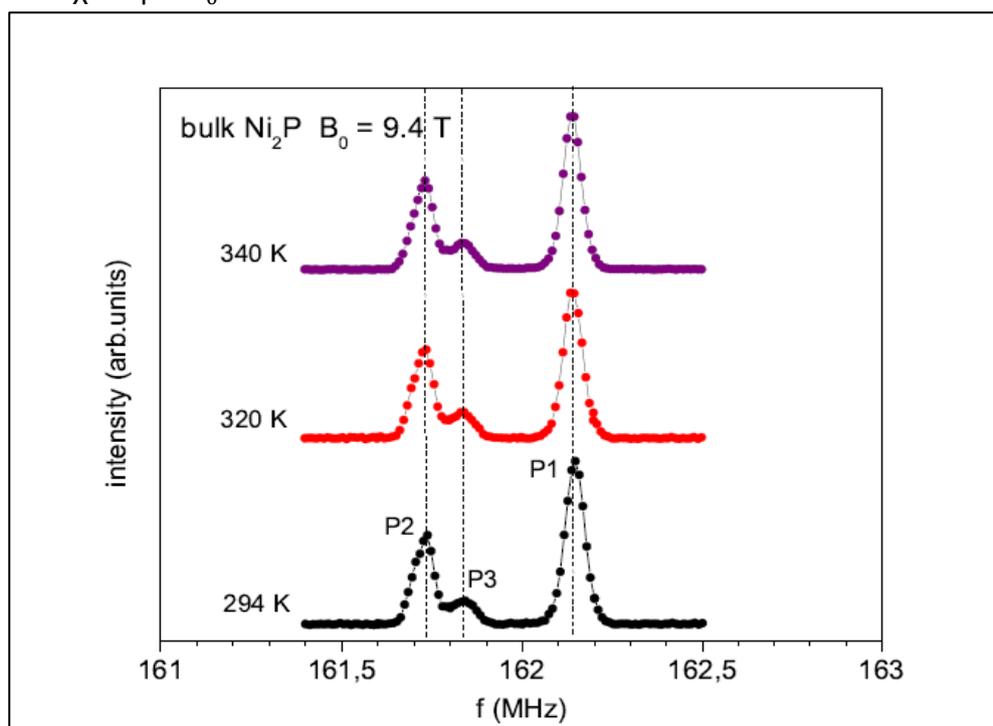
ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ NMR

7.1 Μετρήσεις φασματικών γραμμών

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φάσματος ^{31}P NMR σε δείγμα σκόνης **bulk-Ni₂P** για θερμοκρασίες: 294K, 320K, 340K, 360K, 380K, 400K, 440K και 480K σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $B_0 = 9.4$ Tesla.

Το **bulk-Ni₂P** που μελετήσαμε, όπως έχει προαναφερθεί, ήταν σε μορφή σκόνης και για την μελέτη του σε υψηλές θερμοκρασίες το τοποθετήσαμε σε quartz που έχει υψηλό σημείο τήξης και εξαιρετική αντοχή.

Στο σχήμα 33 δίνονται τα φάσματα για μερικές ενδεικτικές θερμοκρασίες όπου χρησιμοποιήθηκε η τεχνική **σημείου-σημείου της ηχούς των σπιν (point-point spin echo)**. Με αυτή την τεχνική η καταγραφή του φάσματος έγινε τμηματικά μετακινώντας κάθε φορά την συχνότητα συντονισμού ω_0 και διατηρώντας σταθερή την απόσταση τ μεταξύ των παλμών $\pi/2$ και π για κάθε συχνότητα ω_0 .



Σχήμα 33: Φασματική γραμμή για το **bulk-Ni₂P** σε διαφορετικές θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας την τεχνική **σημείου-σημείου της ηχούς των σπιν (point-point spin echo)**.

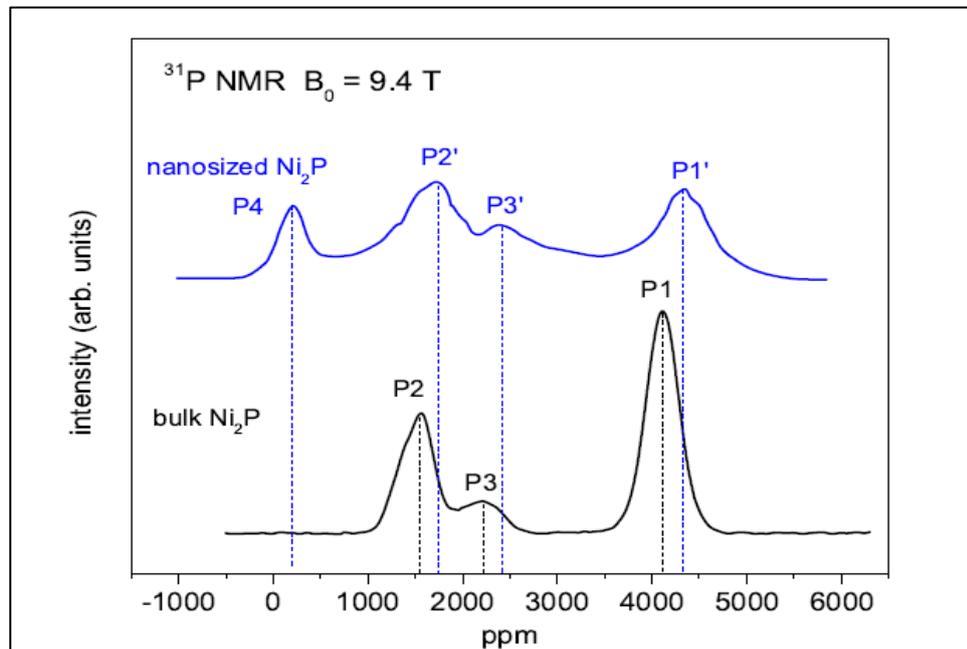
Όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα, οι παρατηρούμενες κορυφές για το **bulk-Ni₂P** βρίσκονται στα **161.73 MHz** και στα **162.15 MHz**. Αυτές οφείλονται στις δύο διαφορετικές κρυσταλλογραφικές θέσεις που συναντώνται στο Ni₂P και βρίσκονται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία (Bekaert E., 2008). Οι κορυφές στα 161.73 MHz και στα 162.15 MHz συμβολίζονται σαν P(1) και P(2) αντίστοιχα. Η σχετική ένταση των δύο κορυφών δίνει μία ένδειξη του περιεχομένου του φωσφόρου στην μοναδιαία κυψελίδα.

Επιπλέον, το φάσμα NMR αποκαλύπτει και μία δεύτερη φάση (**Ni₁₂P₅**) στα **161.84 MHz**, η οποία συμβολίζεται με P₃ που είναι το σύμβολο για την χωροκεντρωμένη τετραγωνική δομή πλέγματος. Το Ni₁₂P₅ ταυτοποιήθηκε από το άρθρο του Bekaert (Bekaert E., 2008) για ³¹P MAS NMR.

Η εμφάνιση της κορυφής αυτής είναι σε συμφωνία με την ανάλυση XRD.

Στο Σχήμα 34, φαίνονται οι παρατηρούμενες κορυφές και για το **nanosized-Ni₂P**, που προέκυψαν από μετρήσεις ³¹P NMR σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Γενικότερα πρέπει να αναφερθεί ότι η μετατόπιση Knight είναι αδιάστατη και μετριέται σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) σε σχέση με την κορυφή συντονισμού μιας ένωσης αναφοράς f_{ref} . Στο Σχήμα 34 σαν ένωση αναφοράς έχει χρησιμοποιηθεί το φωσφορικό οξύ H₃PO₄ (f_{ref} =161.48 MHz).



Σχήμα 34: Φάσμα ³¹P NMR για bulk και nanosized Ni₂P σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κορυφές για τις διαφορετικές κρυσταλλογραφικές θέσεις συμβολίζονται P(1) και P(2).

Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα παρατηρούμε ότι στο **nanosized-Ni₂P** εμφανίζεται και άλλη μία κορυφή. Η φάση αυτή είναι άμορφη και δεν εμφανίζεται στο XRD διάγραμμα. Η ταυτοποίηση των άλλων φάσεων έχει γίνει από το άρθρο του Bekaert (Bekaert E., 2008).

Από το σχήμα 34, παρατηρούμε ότι οι θέσεις των κορυφών για το **nanosized-Ni₂P** δείγμα έχουν μετατοπιστεί σε υψηλότερες ppm τιμές (150-200 ppm) σε σχέση με εκείνες του **bulk-Ni₂P**.

7.2 Μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης σπιν-πλέγματος T_1

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

Για τη μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης σπιν-πλέγματος T_1 , χρησιμοποιήθηκε, όπως έχει προαναφερθεί και στην εισαγωγή, η παλμοσειρά $\pi/2$ - τ - $\pi/2$ - t_1 - π που βασίζεται στην ηχώ των σπιν.

Η εγκάρσια συνιστώσα της μαγνήτισης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα μας έχει την μορφή:

$$M(\tau) = M_0 - M_0 e^{-\left(\frac{\tau}{T_1}\right)^{0.5}}$$

Ο χρόνος T_1 , είναι ο χρόνος που χρειάζονται τα πυρηνικά σπιν για να επανέλθουν στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Στα μέταλλα, το T_1 επηρεάζεται κυρίως από την υπέρλεπτη αλληλεπίδραση μεταξύ του πυρήνα και των s-ηλεκτρονίων. Αυτή η αλληλεπίδραση διαμορφώνεται τόσο από την κίνηση των ηλεκτρονίων όσο και από τις μεταβάσεις μεταξύ των διαφόρων ενεργειακών επιπέδων που καθορίζουν την αποκατάσταση «relaxation». Κατά την ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ ηλεκτρονίου-πυρήνα, μόνο εκείνα τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στο επίπεδο Fermi μπορούν να συμμετέχουν. Ο υπολογισμός του T_1 για τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην s-ζώνη έγινε το 1950 από τον Korringa και δίνεται από την σχέση:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_S = \frac{4\pi T k_B}{\hbar} \left[\frac{4\pi}{3} \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \langle |\varphi_s(0)|^2 \rangle_F \right]^2 N(E_f)^2$$

Όπου $\langle |\varphi_s(0)|^2 \rangle_F$ είναι το τετράγωνο των s-κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων που βρίσκονται πάνω από το επίπεδο Fermi.

Παρατηρούμε ότι ο λόγος $1/T_1T$ στην παραπάνω σχέση είναι ανάλογος του τετραγώνου της πυκνότητας των καταστάσεων:

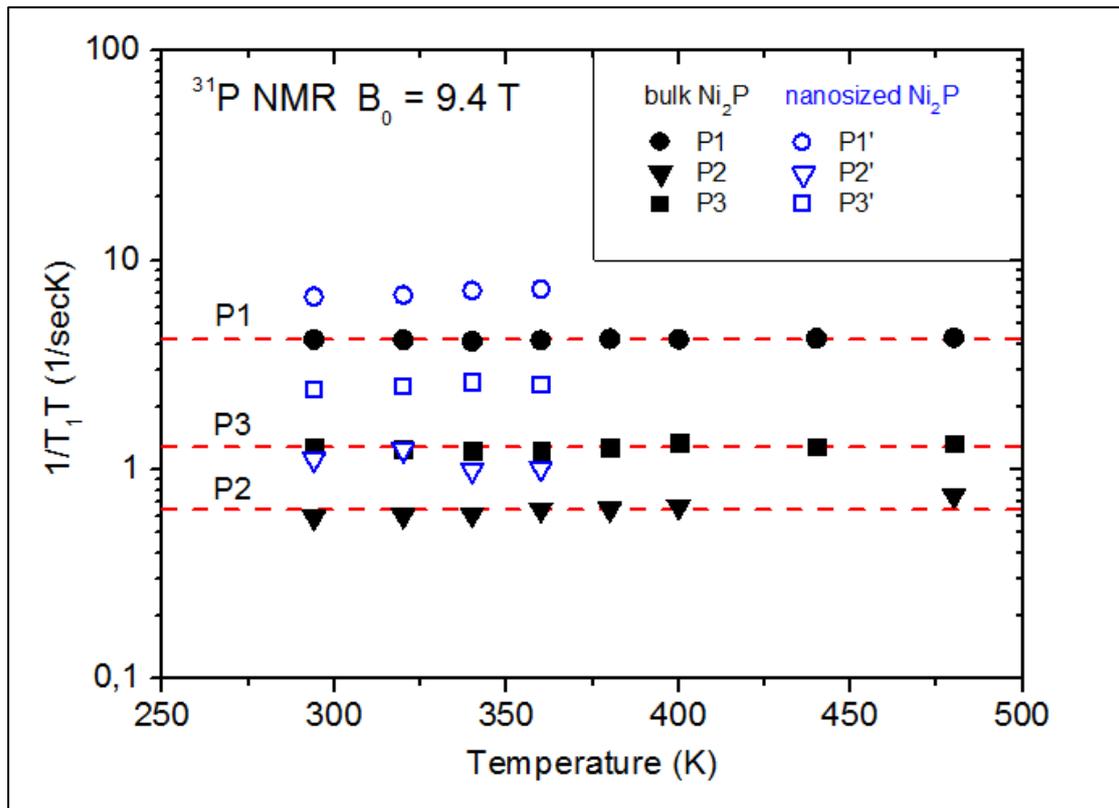
$$\frac{1}{T_1T} \propto N^2(E_F)$$

Το σχήμα 35 δείχνει τα πειραματικά δεδομένα του $1/T_1T$ τόσο για το bulk όσο και για το nanosized- Ni_2P .

Ο συνδυασμός της παραπάνω σχέσης με την μετατόπιση Knight δίνει την γνωστή σχέση του **Korringa για τα μέταλλα**:

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

Αντικαθιστώντας την έκφραση της μετατόπισης Knight που συνδέει την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi με την επιδεκτικότητα του Pauli: $K = \chi_{Pauli} H_{hf} / \mu_B = \mu_B H_{hf} N(E_f)$.



Σχήμα 35: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του $1/T_1T$ για το bulk και το nanosized- Ni_2P .

Από το παραπάνω σχήμα διαπιστώνεται ότι οι χρόνοι αποκατάστασης T_1 καθώς και οι μετατοπίσεις Knight K είναι μεγαλύτερες για το nanosized- Ni_2P απ' ότι για το bulk υλικό.

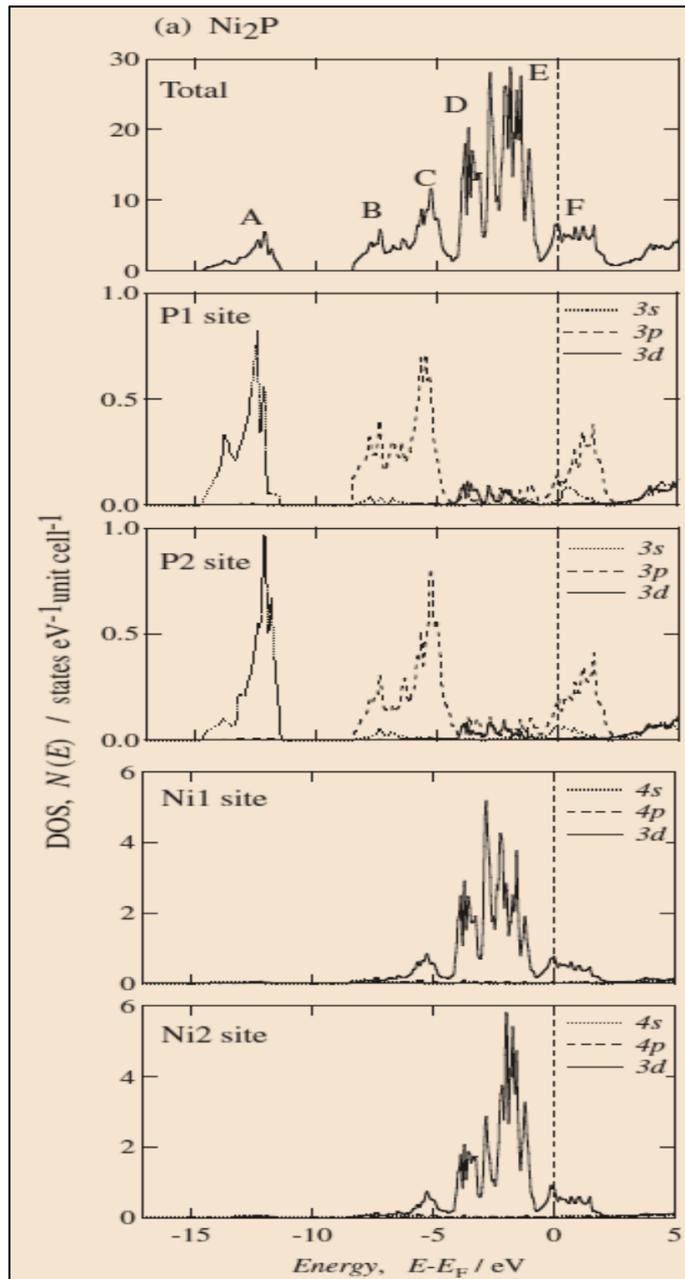
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Είναι γεγονός ότι στην φασματοσκοπία NMR η μετατόπιση Knight καθώς και ο χρόνος αποκατάστασης T_1 βοηθάει στο να κατανοήσουμε τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των φωσφιδίων. Η παρατήρηση του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού σε ένα μέταλλο δίνει πληροφορίες για τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας κοντά στην επιφάνεια Fermi. Συγκεκριμένα, η μέτρηση της μετατόπισης Knight και της επιδεκτικότητας παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Ωστόσο, υπάρχει ένα θεμελιώδες πρόβλημα που αφορά την διάκριση μεταξύ της επιδεκτικότητας του Pauli και της συνολικής επιδεκτικότητας, λόγω της εμφάνισης και άλλων συνεισφορών.

Όσον αφορά τα φωσφίδια των μεταβατικών μετάλλων υπάρχουν πολλοί υπολογισμοί για τον προσδιορισμό της ηλεκτρονικής τους δομής και συγκεκριμένα για την μελέτη της τοπικής ηλεκτρονικής πυκνότητας καταστάσεων (LDOS). Για παράδειγμα, ο Takeushi et al. (Takeushi T., 2007) αναφέρει ότι έχει προβεί σε υπολογισμούς της DOS μέσω μελέτης των ζωνών της κρυσταλλικής ένωσης Ni_2P . Από το σχήμα 36 (σχήμα 2 Takeushi et al. (Takeushi T., 2007)) συμπεραίνουμε ότι οι τιμές της LDOS είναι: $LDOS=0.064 \text{ states } eV^{-1} \text{ unit } cell^{-1}$ για τα s-ηλεκτρόνια του P(1) ατόμου φωσφόρου και $LDOS=0.024 \text{ states } eV^{-1} \text{ unit } cell^{-1}$ για τα s-ηλεκτρόνια του P(2) ατόμου. Έτσι η υπολογισμένη αναλογία της LDOS για τα άτομα του φωσφόρου είναι: $LDOS P(1) / LDOS P(2) = 2.67$. Αυτό το αποτέλεσμα βρίσκεται σε συμφωνία με την υπολογισμένη αναλογία για τις Knight shifts των 2 κορυφών NMR του bulk- Ni_2P κάτι που επιβεβαιώνεται και από τον **Πίνακα 5**, όπου $K(P1)/K(P2) = 2,66$. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι το υπέρλεπτο πεδίο των δύο θέσεων του φώσφορου P (δηλαδή η πιθανότητα της πυκνότητας των s-ηλεκτρονίων εντός του πυρηνικού όγκου) είναι το ίδιο.

Μελέτες έχουν γίνει επίσης από τον Landau et al. (2009), ο οποίος χρησιμοποίησε Density Functional Theory υπολογισμούς για να εκτιμήσει την ολική DOS για τα φωσφίδια Ni_3P , $Ni_{12}P_5$ και Ni_2P , χωρίς να παρουσιάσει τις s-καταστάσεις των ηλεκτρονίων (Landau, και συν., 2009). Παρ' όλα αυτά, οι υπολογισμοί του για την αναλογία των p-καταστάσεων των ηλεκτρονίων των δύο κορυφών του φωσφόρου συμφωνούν πολύ καλά με τα αποτελέσματα του Takeushi, λαμβάνοντας υπόψη μας ότι οι d-καταστάσεις του νικελίου στα δύο άρθρα είναι οι ίδιες.



Σχήμα 36: Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων για το κρυσταλλικό Ni_2P , όπως προέκυψε από τις μελέτες του Takeushi et al. (Takeushi T., 2007). Όλα τα άτομα του φωσφόρου περιβάλλονται από νικέλια που σχηματίζουν τριγωνικά πρίσματα.

Μια σύνοψη των Knight shifts καθώς και των χρόνων αποκατάστασης T_1 , που έχουν προκύψει από τις δικές μας μετρήσεις (**Lab measurements**), μαζί με μετρήσεις που έχουν παρθεί από άλλους συγγραφείς, παρουσιάζεται στον **Πίνακα 5**.

Τα αποτελέσματα για το nanosized- Ni_2P φαίνονται στον **Πίνακα 6**.

Από τα πειραματικά δεδομένα των Πινάκων 5 και 6 προκύπτει ότι το nanosized-Ni₂P έχει αυξημένη Knight shift K καθώς και αναλογία 1/T₁T σε σχέση με το bulk-Ni₂P. Οι αντίστοιχες αναλογίες K_n/K_b , $(\frac{1}{T_1T})_n/(\frac{1}{T_1T})_b$, R_n/R_b και ρ_n/ρ_b για το nanosized και το bulk- Ni₂P φαίνονται στον **Πίνακα 7**.

Από τον πίνακα 5 διαπιστώνεται ότι η αναλογία Korringa, για τα φωσφίδια του νικελίου που εξετάστηκαν, είναι μεγαλύτερη της μονάδας κάτι που δείχνει ότι είτε υπάρχει μία ενίσχυση της ανταλλαγής της ηλεκτρονικής επιδεκτικότητας (εξαιτίας της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου για πχ) και/είτε δεν υπάρχει συνεισφορά των s-ηλεκτρονίων στα K και T₁. Επιπλέον, παρατηρείται ότι όλα τα φωσφίδια του νικελίου έχουν λίγο-πολύ την ίδια αναλογία Korringa. Ο Schreiber (Schreiber, 1965) τροποποίησε την σχέση Korringa, εισάγοντας την παράμετρο ρ, ως εξής:

$$K^2 T_1 T = \rho^2 S$$

Η οποία όπως ισχυρίζεται, ισχύει για μέταλλα που έχουν παρόμοιες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Η παράμετρος ρ περιλαμβάνει εκτός από την συνηθισμένη s-υπέρλεπτη αλληλεπίδραση, και την d-επαγόμενη πόλωση των s-ηλεκτρονίων του πυρήνα καθώς και των τροχιακών αλληλεπιδράσεων. Από τον πίνακα, παρατηρούμε ότι οι τιμές του ρ για τα διάφορα φωσφίδια που εξετάστηκαν είναι παρόμοιες, στηρίζοντας έτσι τα επιχειρήματα του Schreiber. Με τον πίνακα 5 επιβεβαιώνεται ο μεταλλικός χαρακτήρας των φωσφιδίων.

Πίνακας 5: Περιληπτικός πίνακας διαφόρων πειραματικών δεδομένων ³¹P NMR για bulk φωσφίδια του νικελίου. Ο λόγος Korringa R συμβατικά ορίζεται ως $R=K^2 T_1 T/S$. Σε μία Korringa σχέση, η παράμετρος ρ ορίζεται ως $K^2 T_1 T = \rho^2 S$ (Schreiber, 1965).

Φάση	% P	Δομή	Psite	K (%)	1/T ₁ T (sec ⁻¹ K ⁻¹)	R	ρ	Αναφορά
Ni₁₂P₅	29.41	tl34		0.225				(Bennett, Schone, & Gustafson, 1978)
				0.223	1.29	2.41	1.55	Lab measurements
Ni₂P	33.33	hP9	P2(1b)	0.155	0.64	2.35	1.53	Lab measurements
			P1(2c)	0.412	4.20	2.50	1.58	Lab measurements

Ως διάλυμα αναφοράς για τις παραπάνω μετρήσεις έχει χρησιμοποιηθεί το φωσφορικό οξύ (H₃PO₄).

Πίνακας 6: Πειραματικές παράμετροι δεδομένων ^{31}P NMR για το nanosized Ni_2P .								
Φάση	% P	Δομή	P site	K (%)	$1/T_1 T$ ($\text{sec}^{-1}\text{K}^{-1}$)	R	ρ	Αναφορά
Ni_{12}P_5	29.41	tl34		0.240	2.53	1.42	1.19	Lab measurements
Ni_2P	33.33	hP9	P2(1b)	0.168	1.10	1.60	1.26	Lab measurements
			P1(2c)	0.432	7.00	1.67	1.29	Lab measurements

Πίνακας 7: Υπολογισμένες αναλογίες παραμέτρων NMR.									
Φάση	% P	Δομή	P site	K_n / K_b	$(\frac{1}{T_1 T})_n / (\frac{1}{T_1 T})_b$	R_n / R_b	ρ_n / ρ_b	Αναφορά	
Ni_{12}P_5	29.41	tl34		1.076	1.96	0.59	0.77	Lab measurements	
Ni_2P	33.33	hP9	P2(1b)	1.084	1.72	0.68	0.82	Lab measurements	
			P1(2c)	1.048	1.67	0.67	0.82	Lab measurements	

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες συσχετίζονται άμεσα με την κρυσταλλική δομή έτσι ώστε η πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων να ακολουθεί χωρικές διαμορφώσεις. Κατά συνέπεια, η επίλυση της χωρικής και της ηλεκτρονικής δομής της πυκνότητας φορτίου θα προετοιμάσει το έδαφος για να κατανοήσουμε την καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος μας.

Στη συνέχεια, μελετώντας την Knight shift μονοφωσφιδίων και μεταλλικών διφωσφιδίων σε σχέση με την κρυσταλλική δομή καταλήγουμε στην σειρά αυξανόμενης καταλυτικής δραστηριότητας: $\text{Fe}_2\text{P} < \text{CoP} < \text{MoP} < \text{WP} < \text{Co}_2\text{P} < \text{Ni}_2\text{P}$ (Oyama S. T., 2003) (Zhao, Li, & Oyama, 2011) (Oyama, Wang, Lee, & Chun, 2004) (Zuzaniuk, Stinner, Prins, & Weber, 2002). Παρά το γεγονός ότι υπάρχει μία εμφανής τάση της μετατόπισης Knight, για παράδειγμα οι ελάχιστες τιμές αντιστοιχούν στα μονοφωσφίδια WP, MoP, δεν συσχετίζονται τα δεδομένα με την καταλυτική δραστηριότητα. **Η μεγαλύτερη μετατόπιση Knight ανήκει στο Ni_2P που είναι και η πιο δραστική ένωση** (Oyama S. T., 2003).

Μεταξύ των μονοφωσφιδίων, ο Oyama πρότεινε το WP ως τον καλύτερο καταλύτη παρόλο που προγενέστερες μελέτες είχαν υποδείξει σαν καλύτερο καταλύτη το MoP (Stinner, Prins, & Weber, 2002) (Prins, Pirngruber, & Weber, 2001). Το CoP έχει υψηλότερη μετατόπιση Knight από τα WP, MoP αλλά παρουσιάζει χαμηλότερη καταλυτική δράση. Η μικρή μετατόπιση Knight για τα WP, MoP μπορεί να υποδηλώνει ένα αρνητικό χαρακτηριστικό της προέλευσης των τροχιακών που προστίθεται στην συνολική επιδεκτικότητα. Αυτό το στοιχείο δείχνει μία έμμεση αλληλεπίδραση μέσω της πολώσεως του πυρήνα του εσωτερικού P κελύφους εξαιτίας των πλανόδιων 3d-ηλεκτρονίων των W και Mo (Turov & Petrov, 1972) (Moriya, 1985) (Freeman & Watson, 1965). Λαμβάνοντας υπόψη την χωρική συμμετρία, τα μονοφωσφίδια CoP, WP κρυσταλλώνονται στην B31(MnP) δομή (orthorhombic space group Pnma, #62) (Rundqvist S., 1962), ενώ το MoP κρυσταλλώνεται στο ditrigonal dipyramidal space group (P-6m2, #137). Παρά το γεγονός ότι και τα τρία μονοφωσφίδια ανήκουν στην ίδια $A1B_2$ «οικογένεια» (Vajeeston, Ravindran, Ravi, & Asokamani, 2001), στο MoP τα άτομα του φωσφόρου είναι απομονωμένα, ενώ στο WP σχηματίζουν αλυσίδες (S. Ted Oyama, 2009). Η συνδεσιμότητα του φωσφορου μπορεί να παίξει καθοριστικό ρόλο δεδομένου ότι το MoP παρουσιάζει χαμηλότερη καταλυτική δράση από το WP. Σε πλήρη αντίθεση με την συνδεσιμότητα του φωσφορου το CoP είναι ισοδομικό και παρουσιάζει ακόμα πιο χαμηλή καταλυτική δράση και από το WP.

Τα φωσφίδια που είναι πλούσια σε μέταλλα αποδίδουν πολύ καλύτερα απ' ό τι τα μονοφωσφίδια σύμφωνα με την σειρά μειωμένης δραστηριότητας: $Ni_2P > Co_2P > Fe_2P$ (Zhao, Li, & Oyama, 2011) (Lee & Oyama, 2006) (Oyama, Wang, Lee, & Chun, 2004). Η σειρά αυτή είναι έγκυρη λαμβάνοντας υπόψη μας των μειούμενο αριθμό των 3d-ηλεκτρονίων. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι οι εξαγωνικές και ορθορομβικές συμμετρίες αλλάζουν. Το Co_2P κρυσταλλώνεται σε ορθορομβική συμμετρία (Pnma, #62) (Fruchart, Roger, & Senateur, 1969) (Fujii, Ishida, & Asano, 1988), ενώ η κρυσταλλική δομή των Ni_2P , Fe_2P είναι εξαγωνική (P-62m, #189) (Rundqvist S., 1962) (Rundqvist & Jellinek, 1959) (Fujii, Ishida, & Asano, 1988) παρά τριγωνική (Takeushi T., 2007). Ωστόσο, το Fe_2P είναι ανενεργό στην υδροαποθείωση (HDS) μέσω υδρογόνωσης κάτι που οφείλεται στους ισχυρούς δεσμούς Fe-S (Zhao, Oyama, Freund, Wlodarczyk, & Sierka, 2015). Επιπλέον, είναι μια σιδηρομαγνητική ένωση χωρίς ενεργά κέντρα για υδροαποθείωση προφανώς λόγω αυτών των ισχυρών δεσμών αν και το θετικό πρόσημο των υπέρλεπτων πεδίων του $^{31}_{15}P$ στο NMR δείχνει ότι η σύνδεση περιλαμβάνει τη «δωρεά» ηλεκτρονίων σθένους του φωσφόρου στις d-ζώνες του σιδήρου (Zhao, Oyama, Freund, Wlodarczyk, & Sierka, 2015).

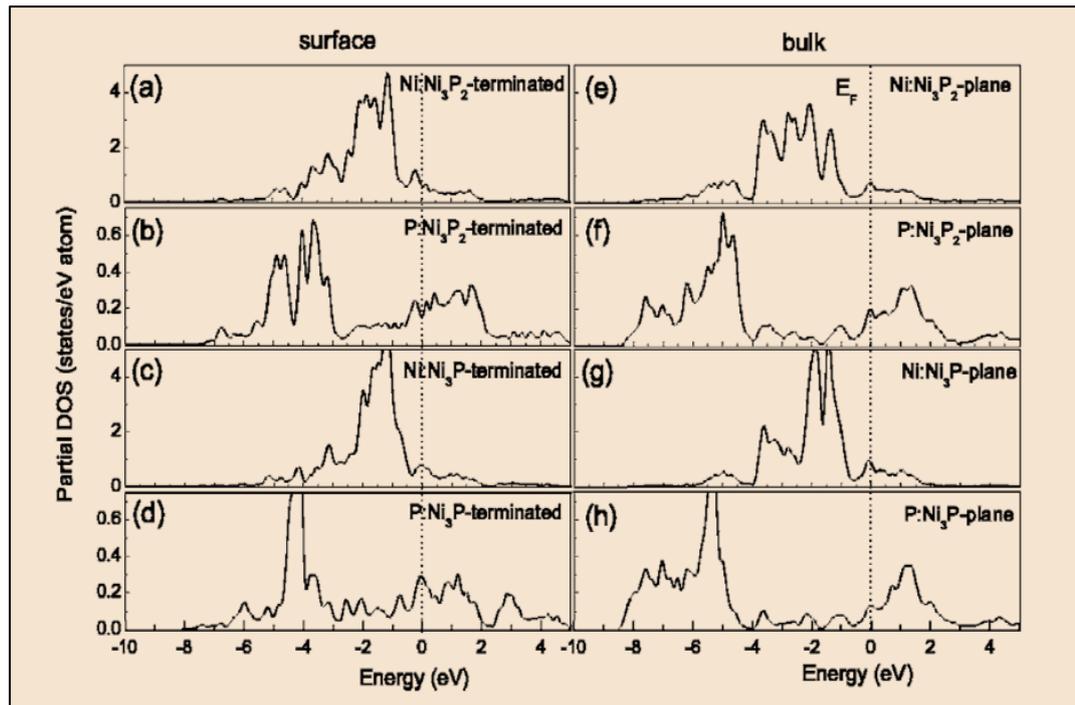
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΣΥΖΗΤΗΣΗ

9.1 Σύγκριση με το θεωρητικό μοντέλο των Li & Hu

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των φωσφιδίων μεταβατικών μετάλλων έχουν άμεση σχέση με τις καταλυτικές τους ιδιότητες και ένα μεγάλο μέρος της βιβλιογραφίας έχει σαν αντικείμενο την διερεύνηση των δομικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων αυτών των φωσφιδίων με θεωρητικούς υπολογισμούς από πρώτες αρχές (*ab initio* calculations). Οι Li & Hu (Li & Hu, 2006), π.χ. διεξήγαγαν θεωρητικούς υπολογισμούς της επιφάνειας του Ni_2P και τους συγκρίνουν με αντίστοιχους του bulk υλικού. Αυτοί οι υπολογισμοί θα μπορούσαν να αποτελέσουν μία αφετηρία για να συγκρίνουμε τα δικά μας πειραματικά αποτελέσματα της πυκνότητας καταστάσεων LDOS τόσο στο bulk υλικό όσο και στα νανοσωματίδια μας. Θεωρώντας ότι η κρυσταλλική δομή του Ni_2P , όπως προαναφέρθηκε και στην § 6.1 σελ.63, μπορεί να απεικονιστεί ως μια εναλλαγή από δύο μη ισοδύναμα ατομικά επίπεδα που έχουν την στοιχειομετρία των Ni_3P και Ni_3P_2 , οι Li και Hu, υπολόγισαν διαφορετικές πυκνότητες καταστάσεων ανάλογα με ποιο από τα παραπάνω ατομικά επίπεδα αποτελεί την καταληκτική επιφάνεια του Ni_2P (terminated surface).

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (DOS) των Ni και P ατόμων για τα ατομικά επίπεδα των Ni_3P και Ni_3P_2 για bulk και surface (nanostructured) υλικό σύμφωνα με τους Li & Hu (2006). Συγκεκριμένα, στο σχήμα απεικονίζονται οι DOS των 3d τροχιακών για τα Ni άτομα και των 3p τροχιακών για τα P άτομα, για το bulk υλικό και για τις δύο ατομικές καταληκτικές επιφάνειες.



Σχήμα 37: PDOS των Ni και P ατόμων για surface και bulk. (a)-(d) PDOS των 3d τροχιακών για τα Ni άτομα και των 3p τροχιακών για τα P άτομα των Ni_3P_2 και Ni_3P επιφανειών αντίστοιχα. (e)-(h) PDOS των Ni και P ατόμων για τα bulk Ni_3P_2 και Ni_3P επίπεδα.

Πίνακας 8: Υπολογισμένες DOS για surface και bulk των Ni_3P_2 και Ni_3P που αποτελούν την συνολική κρυσταλλική δομή του Ni_2P (Li & Hu, 2006).

Φάση	DOS(surface)	DOS(bulk)	DOS(surface) / DOS(bulk)
Ni_3P_2	0.15	0.20	0.75
Ni_3P	0.25	0.11	2.27

Από την σύγκριση των DOS του παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι οι DOS του bulk υλικού στο επίπεδο Fermi είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες των καταληκτικών επιπέδων, εκτός από τις ρ καταστάσεις στο επίπεδο Fermi της Ni_3P καταληκτικής επιφάνειας οι οποίες είναι μεγαλύτερες από το αντίστοιχο bulk υλικό.

Συγκρίνοντας τους παραπάνω λόγους με αυτούς που έχουν προκύψει στον Πίνακα 7, γίνεται αντιληπτό ότι τα πειράματα NMR (τα οποία, όπως έχει προαναφερθεί εξαρτώνται από τις ηλεκτρονικές πυκνότητες των s, p, d τροχιακών καταστάσεων στο επίπεδο Fermi) υποστηρίζουν ότι **το επίπεδο Ni_3P_2 είναι το καταληκτικό επίπεδο της δομής του Ni_2P και βρίσκεται στο εξωτερικό του κρυστάλλου**, επειδή ο λόγος $\text{DOS}(\text{surface})/\text{DOS}(\text{bulk})$ όπως προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα NMR είναι μεγαλύτερος της μονάδας και σύμφωνα με τους θεωρητικούς

υπολογισμούς των (Li & Hu, 2006) αυτό είναι συμβατό μόνο για το επίπεδο Ni_3P_2 .

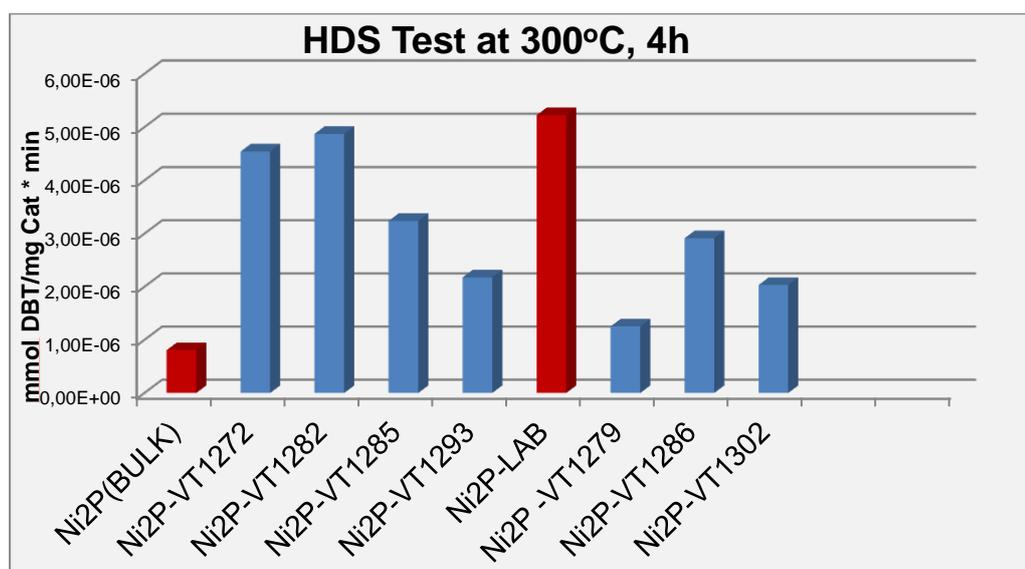
Παρόλα αυτά όμως, δεν μπορούμε να αποφανθούμε με βεβαιότητα για τις καταληκτικές επιφάνειες της κρυσταλλικής δομής του Ni_2P , αφού τα δικά μας πειράματα έχουν γίνει λαμβάνοντας υπόψη μας μόνο τα s-ηλεκτρόνια, ενώ στο άρθρο των Li & Hu οι υπάρχουσες πυκνότητες καταστάσεων έχουν υπολογιστεί από τα p-ηλεκτρόνια.

9.2 Κατάλυση

Για να διευκρινιστεί αν το nanosized δείγμα εμφανίζει βελτιστοποιημένες λειτουργίες σε σχέση με την κατάλυση, συγκρίναμε διάφορους νανοκαταλύτες με το bulk Ni_2P . Μια σειρά καταλυτών που παρασκευάστηκαν σε συνεργαζόμενα εργαστήρια με το δικό μας αξιολογήθηκαν με απλές αντιδράσεις θειοφαινίου για υδροαποθείωση (HDS). Διάλυμα βενζολίου διβενζοθειοφαινίου (DBT) χρησιμοποιήθηκε για το μοντέλο του μαζούτ. Η καταλυτική δραστηριότητα της λειτουργικότητας HDS αξιολογήθηκε στους $300^{\circ}C$ για θειούχους καταλύτες παρουσία αερίου οξυγόνου.

Το παρακάτω σχήμα δείχνει την καταλυτική δραστηριότητα για την υδροαποθείωση του θειοφαινίου ως συνάρτηση του bulk Ni_2P και διαφόρων νανοκαταλυτών. Τα νανοσωματίδια Ni_2P χρειάστηκαν περαιτέρω επεξεργασία με οξειδίο του γραφενίου για να παραχθεί ένα υβρίδιο Ni_2P /γραφένιο με 3D αρχιτεκτονική, καθώς και Ni_2P που «καλλιεργήθηκαν» σε μειωμένη ποσότητα οξειδίο του γραφενίου.

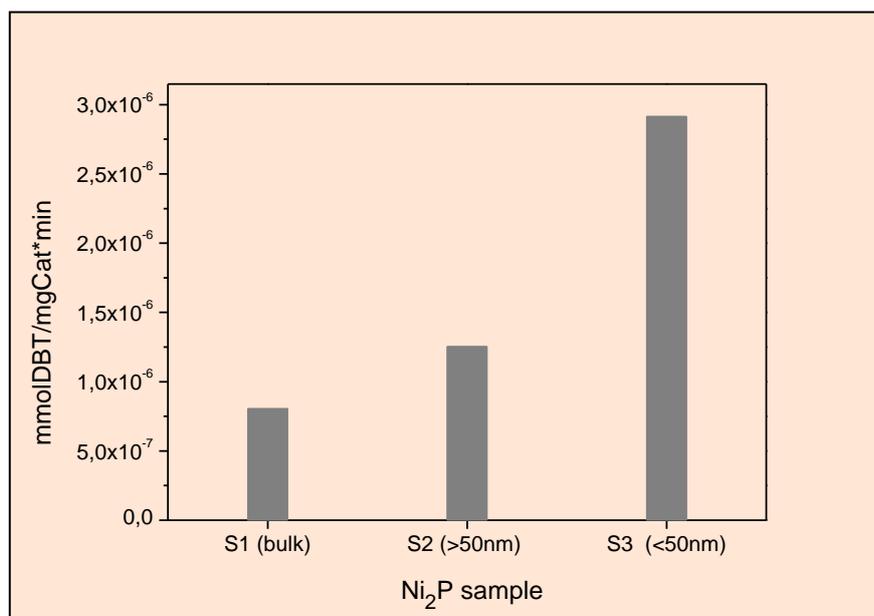
Τα δείγματα που μελετήσαμε εμείς ήταν το Ni_2P (BULK) καθώς και το Ni_2P (LAB).



Σχήμα 38: Καταλυτική δραστηριότητα διαφόρων νανοκαταλυτών για HDS.

Είναι προφανές ότι οι νανοκαταλύτες επιδεικνύουν βελτιωμένη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με το bulk Ni_2P .

Συγκεκριμένα, η κατάλυση στο σχήμα 38, έχει προκύψει σύμφωνα με το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Γι' αυτό τον λόγο κατασκευάστηκε το σχήμα 39 στο οποίο φαίνεται συγκεντρωτικά η εξάρτηση της κατάλυσης από το μέγεθος των σωματιδίων.



Σχήμα 39: Καταλυτική δράση bulk (S1) και nanosized δειγμάτων (S2, S3) για την υδροαποθείωση του πετρελαίου από Ni_2P καταλύτες.

Από το παραπάνω σχήμα, διαπιστώνουμε ότι την βέλτιστη καταλυτική δράση την έχουν τα νανοσωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 50nm. Επειδή, το μέγεθος των νανοσωματιδίων που κατασκευάσαμε εμείς ήταν 14.62nm, δηλαδή μέγεθος μικρότερο από τα 50nm, γίνεται κατανοητό γιατί έχουμε τόσο υψηλές τιμές στην κατάλυση μας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκαν φωσφίδια μεταβατικών μετάλλων με την μέθοδο της φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε το φωσφίδιο του νικελίου Ni_2P τόσο σε διαστάσεις μικρομέτρων (μορφή κρυσταλλικής σκόνης-bulk υλικό) όσο και σε διαστάσεις νανοκλίμακας (nanosized).

Στα παραπάνω συστήματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των φασματικών γραμμών NMR για τον πυρήνα ^{31}P και του χρόνου αποκατάστασης σπιν-πλέγματος T_1 σε μαγνητικό πεδίο 9.4 Tesla με συχνότητα συντονισμού του πυρήνα ^{31}P τα 160 MHz.

Με τις πειραματικές μετρήσεις εξετάστηκαν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του Ni_2P και μελετήθηκε η συσχέτιση του NMR με την κατάλυση, η οποία κατέχει σημαντικό ρόλο στην επεξεργασία των κοιτασμάτων στην πετρελαϊκή βιομηχανία.

Από τις μετρήσεις NMR διαπιστώθηκε ότι το NMR μπορεί μέσω της μελέτης της φασματικής γραμμής του ^{31}P να διακρίνει τα δύο μη-ισοδύναμα επίπεδα στα οποία ανήκουν τα δύο άτομα φωσφόρου για το Ni_2P . Ακόμη, διαπιστώθηκε ότι η ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων του nanosized δείγματος είναι μεγαλύτερη από εκείνη του bulk Ni_2P . Επιπλέον, από την κατάλυση διαπιστώθηκε ότι τα νανοσωματίδια έχουν μεγαλύτερη δραστικότητα από τα αντίστοιχα bulk υλικά.

Συνεπώς, καταλήξαμε στο ότι η βέλτιστη καταλυτική δράση των νανοϋλικών δεν οφείλεται μόνο στην μεγάλη γεωμετρική ειδική επιφάνεια τους, αλλά και στην ηλεκτρονική δομή τους, όπως βέβαια επιβεβαιώνεται και από το NMR.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Y. Obata, 1. (. (n.d.). *Journal of the Physics Society of Japan*.
2. A, Z. (1988). *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press.
3. A. Abragam. (1973). *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford: Oxford University Press.
4. Bekaert E., B. J.-L. (2008). Direct Correlation Between the ³¹P MAS NMR Response and the Electronic Structure of Some Transition Metal Phosphides. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, σσ. 20481-20490.
5. Bekaert et al. (2008). Direct Correlation between the ³¹P MAS NMR Response and the Electronic Structure of some transition metal phosphides. *The journal of Physical Chemistry C*, 112, σσ. 20481-20490.
6. Bennett, L. H., Schone, H. E., & Gustafson, P. (1978). Nuclear-Magnetic-Resonance Studies of Amorphous Ni-P Alloys. *Phys. Rev.*18, σσ. 2027-2030.
7. Blackman, C. S., Carmalt, C. J., O'Neill, S. A., Parkin, I. P., Molloy, K. C., & Apostolico, L. (2003). Chemical vapour deposition of group Vb metal phosphide thin films. *Journal of Materials Chemistry* 13 .
8. Bube, R. H. (1992). *Electrons in solids*. California: Academic Press, New York.
9. C.P.Slichter. (1975). *Principles of Magnetic Resonance*. Berlin: Springer-Verlag.
10. Carter G.C., B. L. (1977). *Metallic Shifts in NMR*. Oxford: Pengamon.
11. Carter, D. W. (1996). *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science*. New York and London: Plenum Press.
12. Donnelly, E. O. (1979, August 1). Low temperature specific heat of the metallic glasses. *Physical Review B*, σσ. 1213-1216.
13. Donnelly, T. E. (1979). *Physical Review B* 20, σ. 1211.
14. Duer, M. (2002). *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications*. Bodmin Cornwall: MPG Books Ltd.
15. E.Fukushima, S. (1981). *Experimental Pulse NMR*. Canada: Addison-Wesley Publishing Company.
16. E.L.Hahn. (1950). *Phys.Rev* 80,580.
17. Feibelman and Hamann. (n.d.). a) *Physics Review Letters* 52 (1984) 61, b) *Surface Science*, 149 (1985) 48-66.
18. Finke, J. A. (1999). *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 145, σσ. 1-44.

19. Freeman, A. J., & Watson, R. E. (1965). *Magnetism*. Academic Press, Heidelberg.
20. Fruchart, F., Roger, A., & Senateur, J. P. (1969). Crystallographic and Magnetic Properties of Solid Solutions of the Phosphides M₂P, M=Cr, Mn, Fe, Co, and Ni. *J. Appl. Phys.* 40, σσ. 1250–1257.
21. Fujii, S., Ishida, S., & Asano, S. (1988). Electronic Structures and Magnetic Properties of Fe₂P, Co₂P and CoMnP. *J. Phys. F: Met. Phys.* 18, σσ. 971–980.
22. Furo, I., Bakonyi, I., Tompa, K., Zsoldos, E., Heinmaa, I., Alla, M., & Lippmaa, E. (1990). ³¹P Nuclear Magnetic Resonance Knight Shift and Linewidth in Ni₃P and Cu₃P: a Magic-Angle Spinning Study. *J. Phys.: Condens. Matter* 2, σσ. 4217–4225.
23. G.A.Somorjai. (1990). *Physical Chemistry*, 94, σσ. 1013-1023.
24. G.C. Carter, L. B. (1977). *Metallic Shifts in NMR*. Pergamon Press.
25. Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements (2nd.ed.)*.
26. Heiniger F., B. E. (1966). Low Temperature Specific Heat of Transition Metals and Alloys. *Phys. kondens. Materie* 5, σσ. 243-284.
27. Hyeon, T. (2003). Chemical Communications. σσ. 927-934.
28. Ichimin Shirovani, E. T. (1993). Electrical conductivity of Nickel Phosphides. *Journal of Applied Science vol.32*, σσ. 294-296.
29. Irene Zafeiropoulou, K. P. (2010, March 12). Chemical Synthesis and Self-Assembly of Hollow Ni/Ni₂P Hybrid Nanospheres. *The Journal of Physical Chemistry*, σσ. 7582-7585.
30. Jaccarino, V. (1965). *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation in Solids*. L. van Gerven (Ed.), North-Holland Publishing Co.
31. Jaccarino, Y. Y. (1964). *Physical Review* 133, σ. A1630.
32. Kittel. (1971). *Introduction to Solid State Physics*. New York: Wiley.
33. Kittel, C. (1953). *Introduction to Solid State Physics*. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
34. L. H. Bennett, G. G. (n.d.). LOCAL ATOMIC STRUCTURE IN TRANSITION METAL/METALLOID GLASSES: Ni-P. Στο G. G. L. H. Bennett. Center for Materials Science, National Bureau of Standards Gaithersburg, MD 20899; Department of Physics, Brookhaven.
35. L.E. Alexander and H.P. Klug. (1974). *X- Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: Wiley, 2nd ed.
36. L.E.Alexander, H. K. (1974). *X- Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: Wiley, 2nd ed.

37. Landau, M. V., Herskowitz, M., Hoffman, T., Fuks, D., Liverts, E., Vingurt, D., & Fraumin. (2009). Ultradeep Hydrodesulfurization and Adsorptive Desulfurization of Diesel Fuel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 5239–5249.
38. Lee, Y.-K., & Oyama, S. T. (2006). Bifunctional Nature of a SiO₂-supported Ni₂P Catalyst for Hydrotreating: EXAFS and FTIR Studies. *J. Catal.* 239, σσ. 376–389.
39. Levitt, M. H. (2000). *Spin Dynamics- Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. Stockholm, Sweden: John Wiley and sons, LTD.
40. Li, Q., & Hu, X. (2006). First Principles Study of Ni₂P (0001) Surfaces. *Phys. Rev. B* 74, σσ. 1-5.
41. M.J Yacaman, J. A.-T. (2001). *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 19, σσ. 1091-1103.
42. Moriya, T. (1985). *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*. Springer-Verlag, Heidelberg.
43. Norskov. (1990). *Reports on Progress in Physics*, 53, σσ. 1253-1295.
44. Okamoto. (2010). Nickel - Phosphorus. *Supplemental Literature Review*.
45. Oyama S., G. T. (2009). Transition Metal Phosphide Hydroprocessing Catalysts: A review. *Catalysis Today*, 112, σσ. 94-107.
46. Oyama, S. T. (2003). Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides. *Journal of catalysis* 216, σσ. 343-352.
47. Oyama, S. T., Wang, X., Lee, Y.-K., & Chun, W.-J. (2004). Active Phase of Ni₂P/SiO₂ in Hydroprocessing Reactions. *Journal of Catalysis* 221, σσ. 263-273.
48. Pitkethly, M. (2003). *Materials Today*, σσ. 36-42.
49. Prins, R., Pirngruber, G., & Weber, T. (2001). Metal Phosphides and Zeolite-like Mesoporous Materials as Catalysts. *Chimia* 55, σσ. 791-795.
50. R. W. Shaw, J. a. (1971). *Physical Review B* 3, σ. 1562.
51. R.W. Shaw, J. a. (1971). *Physical Review B* 3, σ. 1562.
52. Rundqvist S. (1962). Investigations of Mn₃P, Mn₂P and Ni₂P. *Acta Chemica Scandinavica*, 16, σσ. 992-998.
53. Rundqvist, S., & Jellinek, F. (1959). The Structures of Ni₆Si₂B, Fe₂P and Some Related Phases. *Acta Chemica Scandinavica* 13, σσ. 425–432.
54. S. Ted Oyama, T. G.-K. (2009). Transition metal phosphide hydroprocessing catalysis: A review. *Catalysis Today* 143, σσ. 94-107.

55. Satoru Ohta, H. O. (1998, February 5). Antiferromagnetic stability and structural trend of transition-metal phosphides containing Co. *Physica B*, σσ. 193-202.
56. Schreiber, D. S. (1965). Knight Shifts and Relaxation Times in the Group IIIb Metals and. *Phys. Rev.* 137, σσ. 860-864.
57. Sherwood, D. (1976). *Crystals, X- Rays and Proteins*. London: Longman.
58. Sinfelt, J. H. (1979). *Reviews of Modern Physics* 51, σσ. 569-589.
59. Stinner, C., Prins, R., & Weber, T. (2002). Binary and Ternary Transition-Metal Phosphides as HDN Catalysts. *Journal of Catalysis* 202, σσ. 187-194.
60. T.Moriya. (1963). *Journal of the Physics Society of Japan*, σ. 516.
61. Takeushi T., F. D. (2007). Electronic Structure and Stability of the Pd-Ni-P Bulk Metallic Glass. *Materials Transactions*(48), 1292-1298.
62. Turov, E. A., & Petrov, M. P. (1972). *Nuclear Magnetic Resonance in Ferro- and Antiferromagnets*. New York: Wiley.
63. V.Jaccarino. (1965). *Nuclear Magnetic Resonance in Solids*. L. van Gerven (Ed.), North-Holland Publishing Co.
64. V.Jaccarino, Y. a. (1964). *Physical Review* 133, 134, σσ. A1630, A650.
65. Vajeeston, P., Ravindran, P., Ravi, C., & Asokamani, R. (2001). Electronic, Bonding, and Ground State Properties of AlB₂-type Transition-Metal Diborides. *Phys. Rev. B* 63, σσ. 1-15.
66. Van Vleck. (1932). *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford: Oxford University Press.
67. Von Schnering, H. a. (1994). Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Στο *Phosphides - Solid-state Chemistry*. R. Bruce King (ed.). John Wiley & Sons.
68. Weaver, A. N. (1968). *Physical Review* 175, σ. 373.
69. Winter, J. (1971). *Magnetic Resonance in metals*. Oxford University Press.
70. Zhao, H. Y., Li, D., & Oyama, S. T. (2011). Hydrodeoxygenation of Guaiacol as Model Compound for Pyrolysis Oil on Transition Metal Phosphide Hydroprocessing catalystsα. *Appl. Catal. A* 391, σσ. 305–310.
71. Zhao, H., Oyama, S. T., Freund, H.-J., Wlodarczyk, R., & Sierka, M. (2015). Nature of Active Sites in Ni₂P Hydrotreating Catalysts as Probed by Iron Substitution. *Applied Catalysis B: Environmental* 164, σσ. 204–216.
72. Zhu, W. D. (2003). *Optical Materials*, 22, σσ. 36-42.

73. Zuzaniuk, V., Stinner, C., Prins, R., & Weber, T. (2002). Transition Metal Phosphides: Novel Hydrodenitrogenation Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis 143*, σσ. 247-255.
74. Απομάκρυνση θείου. (2006, Μάρτιος Ελληνική Έκδοση). *Scientific American*.
75. Ι.Γ. Γεωργιάτσου, Π. Α. (1999). *Αρχές Κλινικής Χημείας*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Γιαχούδη.