

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Lazar S. Kopanja

**MAGNETNA SVOJSTVA SINTETISANIH
NANOČESTICA RAZLIČITIH
MORFOLOGIJA KVANTIFIKOVANIH
PRIMENOM DESKRIPTORA OBLIKA**

-doktorska disertacija-

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Lazar S. Kopanja

**MAGNETIC PROPERTIES OF
SYNTHESIZED NANOPARTICLES WITH
DIFFERENT MORPHOLOGIES
QUANTIFIED USING SHAPE
DESCRIPTORS**

-Doctoral Dissertation-

Belgrade, 2016.

MENTORI:

Dr Boris Lončar, redovni profesor

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Marin Tadić, viši naučni saradnik

Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

ČLANOVI KOMISIJE:

Dr Radmila Jančić Hajneman, redovni profesor

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Milan Tadić, redovni profesor

Univerziteta u Beogradu, Elektrotehnički fakultet

Dr Vesna Damnjanović, vanredni profesor

Univerziteta u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

Dr Rajko Šašić, redovni profesor

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

DATUM ODBRANE: _____

ZAHVALNICA

Ovim putem želim da izrazim zahvalnost onima koji su na neposredan ili posredan način doprineli razvoju i konačnoj formi ove disertacije.

Mentoru, dr Marinu Tadiću, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke "Vinča", dugujem veliku zahvalnost za nesebičnu podršku tokom izrade doktorske disertacije. Njegovo izuzetno poznavanje problematike, velika pomoć i korisne sugestije doprinele su uspešnoj realizaciji ovog rada.

Mentoru, prof. dr Borisu Lončaru, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, zahvaljujem za stručnu podršku, dragocene savete i korisne sugestije.

Zahvaljujem se dr Zoranu Stojanoviću iz Instituta tehničkih nauka SANU na saradnji i pomoći oko sinteze uzoraka. Takođe, dr Dragiši Žuniću sa Univerziteta Karnegi Melon u Kataru i dr Radmili Jančić Hajneman, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu zahvaljujem na veoma korisnim stručnim savetima.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Joviši Žuniću, naučnom savetniku Matematičkog instituta SANU koji je kroz zajednički rad nesebično delio ogromno znanje i iskustvo upoznavši me sa deskriptorima oblika kao moćnim alatom za njihovu analizu.

Iznad svega, svojim najmilijima - Porodici, zahvaljujem se na beskrajnoj podršci, razumevanju i безусловnoj ljubavi.

Lazar

Naslov doktorske disertacije: Magnetna svojstva sintetisanih nanočestica različitih morfologija kvantifikovanih primenom deskriptora oblika

Rezime

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je uticaj strukture i oblika nanočestica na njihove magnetne karakteristike. Cilj istraživanja je da se kvantifikuju oblici sintetisanih feri-oksidnih nanočestica na slikama dobijenim transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM) i da se izvrši karakterizacija njihovih magnetnih svojstava.

Karakterizacija i analiza su urađene za sintetisane nanočestične materijale dobijene sol-gel metodom, hidrotermalnom metodom, kombinovanom metodom taloženja i koloidne hemije, kao i korišćenjem metode samosagorevanja rastvora. Realna slika sintetisanih nanočestica (veličina i oblik sintetisanih nanočestica) u uzorcima su ispitivani pomoću transmisione elektronske mikroskopije. Iz dobijenih mikroskopskih merenja izvršeno je izračunavanje cirkularnosti, orijentabilnosti, eliptičnosti i izduženosti oblika sintetisanih čestica. Algoritmi za analizu oblika su implementirani u programskom paketu MATLAB. Prikazana je i distribucija čestica prema obliku i veličini nanočestica kako bi se dobila što verodostojnija slika ispitivanih uzoraka. Određene su veličina i oblik nanočestica, saturaciona magnetizacija i koercitivna sila sintetisanih nanočestica. Magnetna karakterizacija sintetisanih uzoraka je urađena VSM i SQUID magnetometrima.

Pokazano je da se promenom oblika i strukture nanočestica mogu menjati magnetne karakteristike nanomaterijala, što je veoma interesantno za fundamentalna istraživanja i praktične primene. Očekuje se da će rezultati ove doktorske disertacije doprineti boljem razumevanju uticaja oblika nanočestica na magnetne karakteristike, novim teorijskim modelima, unapređenju metoda sinteze i praktičnih primena nanočestičnih materijala.

Ključne reči: nanomaterijali, oksidi gvožđa, analiza oblika, cirkularnost, eliptičnost, orijentabilnost, magnetna svojstva, sinteza, jezgro-omotač nanočestice

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj: 537.622:620.3

Doctoral dissertation title: Magnetic properties of synthesized nanoparticles with different morphologies quantified using shape descriptors

Abstract

The subject of this doctoral dissertation is the influence of the structure and shape of nanoparticles on their magnetic properties. The aim of the research was to quantify shapes of synthesized ferric oxide nanoparticles on images obtained by transmission electron microscopy (TEM) and to carry out a characterization of their magnetic properties.

Characterization and analysis were performed for synthesized nanoparticle materials obtained by sol-gel method, hydrothermal method, using a combined method of deposition and colloid chemistry, as well as using the self-combustion method. The real images of the synthesized nanoparticles (size and shape of the synthesized nanoparticles) in the samples were examined using transmission electron microscopy. On the basis of the obtained microscopic measurements, the calculation of shape circularity, orientability, ellipticity and elongation of the synthesized particles was carried out. The algorithms for the shape analysis are implemented in MATLAB. It shows the distribution of the particle by size and shape of nanoparticles to give a more realistic picture of the samples. The size and shape of the nanoparticles, saturation magnetization and coercive force of the synthesized nanoparticles were determined. Magnetic characterization of the synthesized samples was done by VSM and SQUID magnetometers.

It has been shown that by changing the shape and structure of nanoparticles the magnetic properties of nanomaterials that are very interesting for fundamental research and practical applications can be changed. It is expected that the results of this doctoral dissertation will contribute to a better understanding of the shape-dependent magnetic properties, development of new theoretical models, improvement of synthesis methods and practical applications of nanoparticle materials.

Keywords: nanostructured materials, iron oxides, shape analysis, circularity, ellipticity, orientability, magnetic properties, synthesis, core-shell nanoparticles

Academic Expertise: Chemistry and Chemical technology

Major in: Material engineering

UDC number: 537.622:620.3

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1 Svojstva i sinteza hematita	3
1.2 Jezgro-omotač nanočestice	4
2. SINTEZA MATERIJALA I EKSPERIMENTALNE METODE	7
2.1 Sinteza nanočestičnih materijala	7
2.1.1 Sol-gel metoda.....	7
2.1.2 Sinteza samosagorevanja rastvora	8
2.1.3 Hidrotermalna sinteza.....	9
2.2 Metode za karakterizaciju materijala.....	9
2.2.1 Transmisioni elektronski mikroskop	9
2.2.2 Skenirajući elektronski mikroskop	10
2.2.3 SQUID magnetometar	10
2.2.4 VSM magnetometar.....	11
2.2.5 Ostale korišćene tehnike za karakterizaciju materijala.....	11
3 ANALIZA I OBRADA SLIKE	13
3.1 Deskriptori oblika	13
3.2 Cirkularnost oblika	14
3.3 Eliptičnost oblika.....	16
3.4 Orijentacija i izduženost oblika	17
3.4.1 Standardni metod za računanje orijentacije.....	24
3.4.2 Osnovne ose višeg reda	29
3.4.3 Komentari osnovnih osa višeg reda.....	32
3.4.4 Modifikacija korišćenja osnovnih osa višeg reda.....	36
3.4.5 Primeri računanja orijentacije.....	38
3.4.6 Napomene o izduženosti oblika.....	42
3.5 Orijentabilnost oblika	44
3.5.1 Merenje orijentabilnosti.....	44
3.5.2 Primeri merenja orijentabilnosti	48
3.5.3 Završne primedbe	51
4 OSNOVE TEORIJE MAGNETIZMA	53
5. REZULTATI I DISKUSIJA	57
5.1 Kvantifikovanje oblika nanočestica pomoću cirkularnosti i eliptičnosti.....	57
5.1.1 Sinteza	58
5.1.2 Segmentacija slike	58
5.1.3 Primena na pravilne oblike	60
5.1.4 Vrednosti deskriptora realnih oblika nanočestica.....	63
5.1.5 Primena na uzorku	66
5.2 Sinteza, analiza oblika i magnetna svojstva nanočestica hematita sintetisanih sol-gel-samosagorevanje metodom	72
5.2.1 Sinteza	72
5.2.1 Eksperiment.....	73
5.3 Analiza oblika jezgro-omotač superparamagnetnih nanočestičnih klastera gvožđe oksida.....	77
5.3.1 Sinteza	78

5.3.2 Segmentacija slika jezgro-omotač nanočestica	78
5.3.3 Analiza oblika jezgro-omotač nanočestica	79
5.4 Merenje oblika i magnetna svojstva nanokocki i nanopločica hematita	89
5.4.1 Sinteza	89
5.4.2 Analiza strukture, oblika i magnetnih svojstava nanočestica	91
6. ZAKLJUČAK	101
7. LITERATURA	104
8. BIOGRAFIJA	117
9. IZJAVA O AUTORSTVU	118
10. IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE ..	119
11. IZJAVA O KORIŠĆENJU	120

1. UVOD

Oblast istraživanja materijala koji se svrstavaju u nanočestične, poslednje dve decenije zauzima veoma značajno mesto u nauci o materijalima, pre svega zbog aplikativnih potencijala koje oni imaju [1]–[13]. U savremenoj fizici kondenzovanog stanja termin nanočestični materijali podrazumeva sisteme u kojima su veličine čestica manje od 100 nm. Pored ovog, u literaturi se koriste i drugi termini kao što su nanofazni, nanometarski i ultrasitnozrni materijali [14].

Kako se veličine magnetnih čestica smanjuju ka veličinama od nekoliko desetina ili nekoliko nanometara, dolazi do promene magnetnih svojstava i pojave novih fenomena. Magnetni nanomaterijali u odnosu na odgovarajuće vrednosti balk materijala pokazuju drugačija fizička svojstva, kao što su velika magnetna otpornost, superparamagnetizam, velika koercitivnost, smanjenje Kirijeve/Nelove temperature, niska ili visoka magnetizacija [15]–[23]. U pojedinim slučajevima razlike između određenih fizičkih parametara nanočestičnih materijala u odnosu na balk materijale istog sastava iznose i po nekoliko redova veličine i mogu se menjati u širokom rasponu vrednosti. Kontrolisanjem veličine nanočestica mogu se poboljšati karakteristike materijala, kao i njihove primene u različitim oblastima. Na primer, male dimenzije nanočestica omogućavaju finije poliranje i dobijanje glatkijih površina. Pored toga, veoma sitna zrna u strukturi materijala su uzrok veće gustine kao i nekoliko puta većih vrednosti mehaničkih svojstava kao što su tvrdoća i duktilnost.

Specifičnost nanomaterijala ogleda se i u velikom odnosu njihove površine i zapremine. Smanjivanjem veličine čestice povećava se odnos površine prema zapremini. Prema tome, površinski efekti postaju dominantni kod nanočestica, kao i njihov uticaj na magnetna svojstva kod dovoljno malih čestica [24], [25]. U literaturi je pokazano da magnetna anizotropija nanočestičnog materijala određuje njegova magnetna svojstva. Jedna od veoma bitnih anizotropija nanočestica je anizotropija oblika, koja je direktno povezana sa oblikom nanočestica. Poznato je da se kod istih materijala, čije čestice imaju različite oblike, vrednosti magnetnih parametara razlikuju i po deset puta [26], [27]. Ovi rezultati pokazuju da oblik nanočestica ima veliki uticaj na

magnetna svojstva ispitivanih nanomaterijala. Dakle, pored veličine čestica na makroskopska magnetna svojstva nanočestičnih materijala kao što su magnetizacija, koercitivno polje, temperature magnetnih prelaza, susceptibilnost, značajno utiče i morfologija nanočestica.

Lord Kelvin je još u 19. veku istakao važnost merenja rekavši da se ne može kontrolisati ono što se ne može meriti. Kao što je moguće meriti fizička svojstva poput temperature, gustine, pritiska, magnetnih svojstava takođe je moguće kvantitativno opisati oblik (meriti oblik) [28], [29]. Oblici nanočestica su do sada u literaturi dosta proizvoljno opisivani i analizirani bez ikakve kvantifikacije i mogućnosti jasnog poređenja oblika ispitivanih nanočestica sa literaturnim podacima. Stoga je važno imati metod kojim bi se jasno opisali oblici nanočestica, a deskriptori oblika su moćno sredstvo za njihovu analizu [30].

U literaturi su korišćeni deskriptori za karakterizaciju različitih oblika: cirkularnost [31], eliptičnost [32], izduženost [33] i orijentabilnost [34], [35]. Za pojedinačne karakteristike oblika često postoje različite alternativne mere koje imaju svoje prednosti u primeni. Naravno, neophodno je kombinovati nekoliko mera, jer u većini slučajeva jedan deskriptor i jedna mera nisu dovoljni. Kako bi bila primenjiva u problemima klasifikacije, prepoznavanja ili identifikacije objekata, za svaku meru oblika se očekuje da bude nepromenjiva u odnosu na transformacije slicnosti (translacija, rotacija i skaliranje).

Na osnovu pregleda literature, može se zaključiti da magnetna svojstva nanočestica veoma zavise od njihovog oblika i da je analiza njihovih oblika veoma važna, što će i biti predmet daljih istraživanja u okviru ove doktorske disertacije. Pošto do sada nije rađena detaljna analiza i kvantifikacija oblika magnetnih nanočestica, cilj disertacije je da se oblici sintetisanih nanočestica kvantifikuju deskriptorima oblika.

Karakterizacija i analiza je rađena za sintetisane nanočestične materijale oksida gvožđa različitih struktura i oblika. Iz dobijenih slika mikroskopskim merenjima izračunata je cirkularnost, orijentabilnost, eliptičnost i izduženost oblika ispitivanih nanočestica. Prikazana je distribucija čestica prema obliku i veličini nanočestica da bi se dobila što realnija slika ispitivanih uzoraka. Određene su i vrednosti magnetnih parametara: saturaciona magnetizacija, koercitivna sila i remanentna magnetizacija. Magnetna karakterizacija sintetisanih uzoraka vrši se VSM i SQUID magnetometrima.

Pokazano je kako se menjaju magnetni parametri u zavisnosti od oblika i strukture nanočestica, tj. od mera cirkularnosti, orijentabilnosti, eliptičnosti i izduženosti oblika. Na kraju su analizirani i interpretirani dobijeni rezultati i diskutovana je zavisnost magnetnih svojstava u odnosu na oblike čestica.

1.1 Svojstva i sinteza hematita

Oksidi gvožđa intenzivno se istražuju i koriste u medicini, primenjuju se kao katalizatori u reakcijama, upotrebljavaju se kod litijum-jonskih baterija, u magnetnim memorijama i za zaštitu životne sredine [36]–[38]. Među njima, hematit je jedan od najviše istraživanih oksida gvožđa kako u voluminoznom (balk) stanju tako i u obliku nanočestica. Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) je najstabilniji oksid gvožđa, spada u grupu poluprovodničkih materijala, crveno-braon je boje i kristališe u trigonalnom sistemu, prostorna grupa R-3c. Interesantno je da se hematit u balk formi ne ponaša tipično za antiferomagnetne materijale. Pokazano je da hematit ima tri kritične temperature: Nelovu temperaturu, Morinovu temperaturu i temperaturu blokiranja [20], [22], [39]–[42]. Balk hematit ima Nelovu temperaturu $T_N \approx 960$ K [38]. Balk $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pokazuje magnetni fazni prelaz na temperaturi $T_M \approx 263$ K koji se naziva Morinova temperatura [43]. Ispod Nelove temperature do Morinovog prelaza hematit pokazuje slabi feromagnetizam zbog spinova koji su blago nagnuti izvan bazalne ravni [38]. Ispod Morinovog prelaza spinovi rotiraju i hematit ponaša kao antiferomagnet. Pokazano je da Morinova temperatura jako zavisi od veličine čestica. Sa smanjenjem veličine čestica ova temperatura opada i potpuno nestaje kod čestica prečnika od oko 10 nm [38], [41].

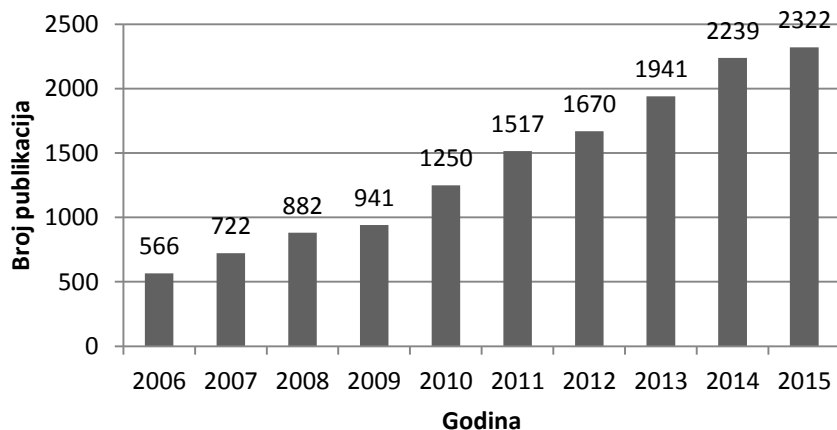
U novije vreme postoje brojni radovi o sintezi različitih $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sistema [44]–[46]. Yan i saradnici (2014) su sintetisali nanočestice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na 600 °C žarenjem vretenastih $\beta\text{-FeOOH}$ prekursora. Oni su pokazali da su se posle termičkog tretmana nanovretena $\beta\text{-FeOOH}$ prečnika od oko 50 nm i dužine do približno 150 nm transformisana u nanočestice hematita prečnika od oko 30 nm i dužine do približno 100 nm [47]. Deraz i saradnici (2012) su sintetisali nanočestice hematita metodom sagorevanja rastvora koristeći različite molarne odnose goriva prema gvožđu. Oni su pokazali da nizak sadržaj goriva podstiče formiranje hematita, dok visok sadržaj goriva proizvodi mešavinu maghemita i hematita [48]. Singh i saradnici (2011) su proučavali

hidrotermalnu sintezu magnetnih nanočestica hematita dispergovanih u rastvoru hitozana kako bi stvorili nanokompozitni film za industrijske i biomedicinske primene. Čestice su pokazale magnetna svojstva na sobnoj temperaturi sa feromagnetnim karakteristikama i saturacionom magnetizacijom $M_s=0,573$ emu/g [49]. Sreeram i saradnici (2009) su opisali upotrebu alginat-hitozan filma kao nosača za sintezu nanočestica hematita. Pokazali su da visok kristalinitet i superparamagnetizam ovih nanočestica ima potencijalnu primenu za ciljanu dostavu lekova [50]. Bhushan i saradnici (2012) su hemijskim putem sintetisali nanočestice hematita obložene oleinskom kiselinom. Oni su pokazali da mala promena veličine nanočestice (7-25 nm) uzrokuje drastične promene magnetnih svojstava kao što su odsustvo i prisustvo Morinovog prelaza [51]. Bao i saradnici (2011) su se bavili bifunkcionalnim heterostrukturama sastavljenih od nanoštapića zlata i nanočestica hematita sintetisanih hidrotermalnom razgradnjom gvožđe acetilacetonata na površini nanoštapića. Njihovi rezultati su pokazali superparamagnetizam na sobnoj temperaturi i temperaturu blokiranja na 58 K, što ukazuje na potencijalne biotehnološke primene ovih nanosistema [52]. Pored toga, nanosistemi sastavljeni od nanočestica hematita u različitim nemagnetnim matricama predstavljaju izuzetno interesantne materijale [22], [39]–[41], [53]. Različiti postupci sinteze su primenjivani u cilju sintetisanja tih nanosistema i diskutovana su njihova zanimljiva magnetna svojstva. Pokazano je da je sol-gel metoda koristan postupak za sintezu polimorfni gvožđe oksida ugrađenih u matricu silicijum-dioksida [54]. Matrica silicijum-dioksida je zanimljiva za osnovna istraživanja, jer njene šupljine imaju dobro definisanu veličinu i geometriju i pravilno su raspoređene u prostoru. Postupak sol-gel se sastoji od hidrolize i reakcije kondenzacije. Pokazano je takođe da je metoda samosagorevanja rastvora korisna i predstavlja brz način za sintezu praha metalnih oksida [55]. Sol-gel-samosagorevanje metoda se temelji na sol-gel i metodi samosagorevanja rastvora [56]. To je jednostavan i jeftin proces pri čemu dolazi do brzog stvaranja oksida u matrici silicijum dioksida.

1.2 Jezgro-omotač nanočestice

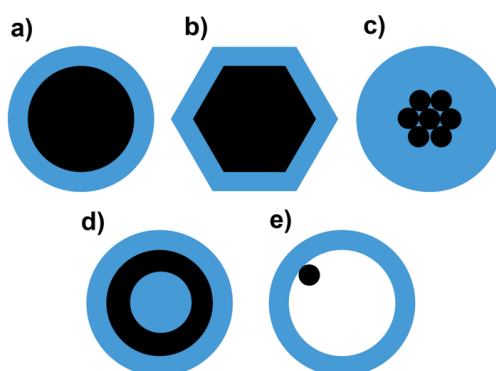
U poslednje vreme veoma su interesantne strukture jezgro-omotač gde se čestica sastoji od magnetno uređenog jezgra i magnetno neuređenog omotača. Slika 1.1

ilustruje trend porasta broja objavljenih istraživačkih radova u poslednjih deset godina na temu jezgro-omotač struktura. Prikazani podaci su preuzeti sa citatne baze podataka Scopus korišćenjem ključnih reči "core shell nanoparticles" prilikom pretrage.



Slika 1.1. Objavljeni radovi u periodu od 2006. do 2015. godine za pretragu ključnih reči "core shell nanoparticles" (podaci preuzeti sa citatne baze Scopus)

Oblik jezgro-omotač nanočestica najčešće zavisi od oblika jezgra. Nove napredne tehnike omogućuju sintezu ne samo simetričnih (sfernih) oblika nanočestica već i niz drugih oblika kao što su diskovi, kocke, štapići, tube, šestouglovi, prizme, oktaedri i drugi [57]–[61].



Slika 1.2. Različite klase jezgro-omotač nanočestica: (a) sferna jezgro-omotač nanočestica; (b) šestougaona jezgro-omotač nanočestica; (c) nanočestični klasteri koji čine jezgro koje je obloženo drugim materijalom; (d) "nanomtryushka" materijal; (e) nanočestica sa pokretnim jezgrom koje je obloženo omotačem [62].

Na Slici 1.2 su prikazane različite klase jezgro-omotač nanočestica predstavljene u [62]. Najčešće se javljaju koncentrične sferne jezgro-omotač nanočestice u kojima je sferno jezgro čestice potpuno obloženo omotačem od različitog materijala.

Veliki broj studija o sintezi nanočestica trenutno se bavi kontrolisanom sintezom novih morfologija, uključujući i jezgro-omotač strukture, koje pokazuju interesantne karakteristike i za koje se očekuje da će pokazati nova fizička svojstva za primenu u medicini, farmaciji, katalizi, električnim uređajima, medijima za skladištenje podataka [63], [64]. Ispitana je struktura, morfologija i sastav kockastih jezgro-omotač nanočestica i upoređena sa sfernim nanočesticama upotrebom različitih mernih tehnika kao što je rendgenska difrakcija (XRD) i transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), u kombinaciji s osetljivijim tehnikama kao što su skenirajuća elektronska mikroskopija (STEM), elektronska tomografija i holografija [65].

Pokazano je u literaturi da se određena svojstva nanočestica mogu regulisati kroz kontrolu debljine omotača [66], [67]. Na primer, pokazano je da se Ramanova spektroskopija može koristiti za određivanje debljine omotača kod CdSe/CdS jezgro-omotač nanokristala [68].

U ovoj disertaciji za analizu oblika jezgro-omotač nanočestica uvedeni su deskriptori oblika čiji je osnovni cilj da se oblici nanočestica numerički opišu i razlikuju na taj način. Prezentovani rezultati mogu motivisati razvoj novih metoda u opisivanju oblika jezgro-omotač nanočestica.

2. SINTEZA MATERIJALA I EKSPERIMENTALNE METODE

Razvoj nauke i tehnologije, a posebno mogućnosti savremenih metoda, doveli su do saznanja da se u nanočestičnim sistemima mogu generisati specifična fizička svojstva sa velikim mogućnostima primene. U ovom poglavlju navedene su neke od najvažnijih metoda za ispitivanje nanočestičnih materijala kao što su transmisiona elektronska mikroskopija, Ramanova spektroskopija i difrakcija rendgenskih zraka. Nanočestični uzorci koji su predmet istraživanja ovog rada sintetisani su sol-gel metodom, hidrotermalnom metodom, kombinovanom metodom precipitacije i koloidne hemije, kao i kombinovanom metodom sinteze sol-gel samosagorevanja rastvora.

2.1 Sinteza nanočestičnih materijala

Jedan od problema koji prati istraživanja nanočestičnih materijala jeste postojanje više faza u ispitivanim uzorcima. Dodatni problem kod sintetisanih nanočestica je široka distribucija nanočestica po veličini i obliku. Zato je osnovni cilj sinteze nanočestičnih materijala dobijanje jednofaznog materijala sa uskom distribucijom čestica po veličini i obliku. Za sintezu nanočestica se koriste različite metode kao što su sol-gel, hidrotermalna, metoda samosagorevanja rastvora, mehanohemijska, glicin-nitratna, sprej piroliza, mikroemulzija [25], [69]–[72].

2.1.1 Sol-gel metoda

Sol-gel metodom se sintetišu materijali za fundamentalna istraživanja i primenu u različitim oblastima kao što su medicina, računarska tehnika, magnetizam, optika, itd. Ova metoda je pogodna za sintezu nanočestičnih metala i njihovih oksida [73], [74].

Sol-gel postupak predstavlja nastajanje neorganskih mreža iz koloidnog rastvora (sol) geliranjem do formiranja mreže u tečnoj fazi (gel). U prvoj fazi postupka dolazi do stvaranja sola, dok u drugoj fazi nastaje gel koji je dvofazni materijal (čvrsta supstanca i rastvarač).

Polazni materijal za sintezu amornog silicijum dioksida je tetraetilortosilikat (TEOS). Njegova uloga je da formira matricu amornog silicijum dioksida u čijim porama se formiraju magnetne nanočestice. S obzirom da brzo reaguju sa vodom kao prekursori najčešće se koriste metalni alkoksidi. Najčešće korišćeni prekursori u sol-gel postupku su TMOS (tetrametilortosilikat, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) i TEOS (tetraetilortosilikat, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$). Geliranje sistema se postiže reakcijama hidrolize i kondenzacije prekursora. Pošto se ove reakcije vrlo sporo odvijaju na sobnim temperaturama dodaju se kiseli (najčešće HCl) ili bazni katalizatori (najčešće NH_3) koji ih ubrzavaju. Nakon geliranja sledi sušenje, prilikom koga pod uticajem temperature tečnost (voda, alkohol, itd.) isparava iz gela i nastaje kserogel.

Postupak omogućava dobijanje izuzetno malih čestica (do 2 nm), uniformnu raspodelu po veličini i obliku, sprečavanje aglomeracije čestica, kontrolisanje interakcija između čestica, itd. Prednosti sol-gel metode su niska temperatura potrebna za sintezu, velika homogenost dobijenog uzorka, visoka čistoća dobijenih uzoraka, kao i niska cena [75].

2.1.2 Sinteza samosagorevanja rastvora

Sinteza samosagorevanja rastvora (self-combustion sinteza) je egzotermna hemijska reakcija, gde se oksidacija i redukcija odvijaju istovremeno, između oksidatora i goriva. Sistem postaje samoodržavajući kada je oslobođena toplota veća od toplote potrebne za odvijanje reakcije. Egzotermnost takvih reakcija dovodi sistem do visoke temperature.

Nitrati i acetati metala, stupaju u egzotermnu reakciju sa gorivom (npr. glicinom, hidrazinom, ureom ili limunskom kiselinom). Metal nitrat-urea, metal nitrat-glicin i metal nitrat-limunaska kiselina se najčešće koriste kao prekursori. Reaktanti se prvo rastvore u vodi i dobijeni rastvor temeljno izmeša, kako bi se postigao dovoljan nivo homogenizacije reakcionog medijuma. Nakon što se zagreje do temperature ključanja rastvora i njegovog isparavanja, rastvor može biti samo-upaljen. Temperatura tada brzo raste do vrednosti oko 1200 °C. Istovremeno, ova samoodržavajuća reakcija pretvara početni rastvor obično do finih dobro kristalizovanih prahova željenog sastava [76].

Prednosti sinteze samosagorevanja rastvora su brz proces, minimalni zahtevi za spoljašnjom energijom, obezbeđuje neophodnu hemijsku homogenizaciju i poroznu mikrostrukturu za oksidne materijale kao i dobar kvalitet površine i bolju reaktivnost praha. Pored toga koristi se relativno jednostavna oprema, a dobijaju se uzorci visoke čistoće, različitih veličina i oblika.

2.1.3 Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza je bazirana na rastvorljivosti skoro svih neorganskih supstanci u vodi pri uslovima povišene temperature i pritiska, nakon čega sledi kristalizacija rastvorenih supstanci u fluidu. Tri glavna fizička parametra u hidrotermalnim procesima su temperatura, pritisak i vreme trajanja reakcije. Osim njih veoma je značajan i uticaj pH vrednosti na veličinu i morfolgiju čestica, kao i na čistoću sintetisanih materijala. Za hidrotermalnu sintezu koristi se autoklav [76]. Prednosti hidrotermalne sinteze su odlična kontrola veličine čestica, odlična kontrola oblika čestica, visoka homogenost i dobro kristalisani produkti.

2.2 Metode za karakterizaciju materijala

Metode za karakterizaciju materijala koje su korišćene u ovom radu su: rendgenska difrakcija, elektronska mikroskopija i magnetometrija. Eesperimentalne metode su omogućile određivanje kristalne strukture, mikrostrukture, morfologije i magnetnih karakteristika uzoraka.

2.2.1 Transmisioni elektronski mikroskop

Mikroskopi koji sliku objekta formiraju analizom elektronskog snopa propuštenog kroz objekat zovu se transmisioni elektronski mikroskopi (TEM). Osnovni delovi TEM-a su elektronski top, kondenzorsko sočivo, aperture, objektivska sočiva, sočiva za formiranje lika objekta, projekciono sočivo i ekran. Elektronski top emituje elektrone i ubrzava ih do velikih energija (obično 200 kV). Visoki intenzitet snopa

omogućuje prolazak kroz niz mikronskih otvora metalnom filmu (apertura), što umanjuje razne forme aberacije i omogućuje dobijanje vrlo oštrog lika objekta [75]. Baziran na gustini propuštenih elektrona, projekcioni lik uzorka se pobuđuje na srednjem fluorescentnom ekranu, a digitalni foto-aparat proizvodi lik u sivim nijansama. TEM se uglavnom koristi da se pokaže struktura materijala i morfologija. TEM se upotrebljava i za vizuelizaciju ekstremno malih elektronski prozračnih objekata kao što su virusi i makromolekularni agregati [76].

2.2.2 Skenirajući elektronski mikroskop

Skenirajući elektronski mikroskop koristi se za precizno određivanje površinske strukture i morfologije uzoraka. Mogućnost programiranog pozicioniranja (pomeranja) elektronskog snopa u cilju posmatranja određene površine objekta omogućava detaljnu analizu materijala ovom metodom. SEM predstavlja skenirajući elektronski mikroskop koji formira lik objekta na bazi sekundarnog snopa elektrona. Detaljnije je opisan u [75], [76].

2.2.3 SQUID magnetometar

Superprovodni kvantni interferometar SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) je uređaj za vrlo precizno merenje magnetnih veličina (magnetizacije, susceptibilnosti, magnetnog polja). U osnovi SQUID magnetometrije leži efekat superprovodnosti u superprovodnim kvantnim interferencionim provodnicima SQUID-ovima, što je pre svega povezano sa rekordno visokom osetljivošću metode koja dostiže 10^{-14} T. Ova osetljivost ne zavisi od nivoa signala na čijoj se pozadini izvodi merenje, što omogućava registrovanje malih promena magnetizacije. SQUID magnetometrija zahvaljujući visokoj osetljivosti pored tradicionalnih fizičkih eksperimenata ima primenu i u biomedicini, geofizici itd. Ipak, najvažnija primena je u izučavanju magnetnih karakteristika materijala. Princip rada SQUID-a je detaljnije opisan u [75], [76].

2.2.4 VSM magnetometar

Za razliku od SQUID magnetometara koji rade na principu merenja magnetnog fluksa koji prolazi kroz superprovodni prsten koji sadrži Džozefsonov spoj, magnetometar sa vibrirajućim uzorkom (*vibrating sample magnetometer*-VSM magnetometar) radi na principu indukcije napona u solenoidu usled oscilatornog kretanja magnetnog uzorka unutar njega. Nedostatak VSM magnetometra je to što je manje osetljiv od SQUID magnetometra, ali je s druge strane jednostavniji, jeftiniji i lakši za upotrebu. Princip rada VSM magnetometra je detaljnije opisan u [77].

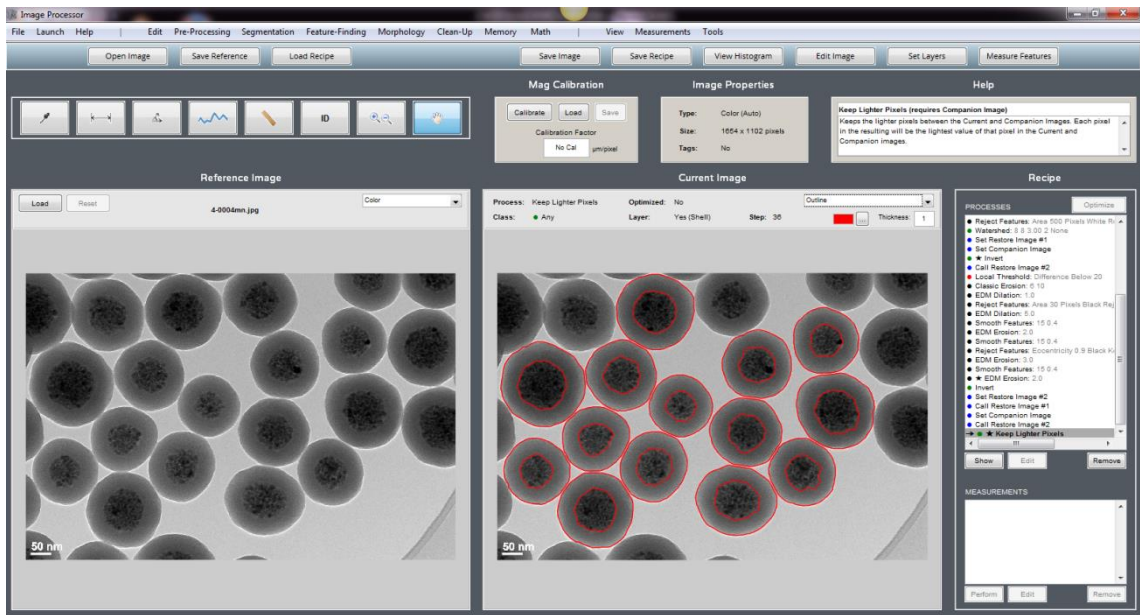
2.2.5 Ostale korišćene tehnike za karakterizaciju materijala

Pored magnetnih merenja, za istraživanja u disertaciji su korišćene i druge eksperimentalne tehnike i uređaji, kao i softver koji je korišćen za analizu oblika.

Rendgenska difrakcija je nezamenljiva i pouzdana metoda za faznu identifikaciju sintetisanih uzoraka, pogotovo kada su u pitanju novi materijali i novi načini sinteze. Rendgenska merenja su izvršena korišćenjem Phillips PW-1710 difraktometra i Cu K α zracenja. Rendgenski spektri su snimani na sobnoj temperaturi i u 2θ opsegu od 10° do 80° .

Ramanov spektar uzorka meren je Horiba Jobin Yvon LabRAM HR spektrometrom. Kao pobuda je korišćena talasna dužina 632.81 nm He-Ne lasera.

Algoritmi za segmentaciju slike i izračunavanje deskriptora oblika implementirani su u programskom paketu MATLAB. Pored toga, za segmentaciju slike je korišćen novi softverski paket MIPAR™ (Materials Image Processing and Automated Reconstruction) zasnovan na MATLAB-u, Slika 2.1.



Slika 2.1. Segmentacija jezgro-omotač nanočestica u softverskom paketu MIPAR

3 ANALIZA I OBRADA SLIKE

U ovom poglavlju dati su teorijski principi o osnovama analize i obrade slike sa akcentom na deskriptore oblika koji su primenjeni u radu. Obrada i analiza slike je multidisciplinarna oblast koja pokriva različite aspekte matematike, računarstva, elektronike i optike, a ima veliku primenu u medicini, nuklearnoj fizici, informacionim tehnologijama, astronomiji, industriji. Cilj analize slike je utvrđivanje kvantitativnih karakteristika objekata na slici i njihovih međusobnih odnosa. Analiza slike se sastoji iz više postupaka kao što su postupci za izdvajanje ivica, postupci segmentacije, postupci za identifikaciju objekata na sceni, itd.

3.1 Deskriptori oblika

Napomenuto je, u uvodnim razmatranjima, da se variranjem veličina i oblika nanočestica kod nanočesticnih materijala u širokom rasponu mogu podešavati fizičke karakteristike. Zbog toga je važno imati standardizovan postupak pomoću koga bi se jasno opisali oblici nanočestica, a deskriptori oblika su snažan alat za njihovu analizu [30]. Deskriptorima oblika se smatraju matematičke funkcije koje se koriste u cilju dobijanja određenih podataka o oblicima. Primenjena na sliku, funkcija vraća odgovarajuću numeričku vrednost koja predstavlja meru kojom se opisuje posmatrani oblik.

Uopšteno govoreći, postoje dva pristupa u analizi oblika: oni koji se zasnivaju na ivici (granici) oblika (koriste samo tačke sa ivice oblika) i oni koji se zasnivaju na površini oblika (koriste sve tačke oblika). Metodi zasnovani na površini su robusniji (npr. u pogledu šuma ili u vezi sa uskim prodorima u oblik). Oni su veoma pogodni kada se radi sa slikama niskog kvaliteta ili slikama male rezolucije. Dodatni razlog za njihovu čestu upotrebu je i to što ih je obično jednostavnije izračunati od metoda zasnovanih na ivici oblika. Na primer, za računanje površine oblika dovoljno je prebrojati tačke koje pripadaju obliku [78], dok računanje obima nije jednostavan zadatak. Koji metod će se koristiti zavisi od uslova i konkretne situacije [79], [80]. Važno je naglasiti da se neki metodi temelje na kombinovanju metoda zasnovanih na granici i metoda zasnovanih na površini oblika.

Dakle, deskriptori oblika zasnovani na računanju obima su osetljivi na šum i daju značajno različite rezultate u situacijama kad se granica oblika neznatno menja. Nasuprot njima, deskriptori oblika zasnovani na računanju površine nisu osetljivi na male promene oblika te su stoga otporni na šum i manja izobličenja oblika. Poželjno je da deskriptori oblika imaju svojstva kao što su invarijantnost (nepromenljivost) u odnosu na translaciju, rotaciju i skaliranje. Svaka od pomenutih transformacija uzrokuje promene koordinata piksela koji pripadaju obliku. Međutim, od deskriptora oblika se očekuje da ove promene ne utiču na rezultate dobijene njihovom primenom.

U literaturi su proučavane jednostavne jednačine za opisivanje oblika raznih čestica koje se kreću u rasponu od kruga do pravilnog n -tougla [81]. Pored toga, analizirani su deskriptori oblika koji opisuju koliko je oblik sličan kvadratu, pravougaoniku i trouglu [29], [82], a takođe je proučavano i nekoliko mera cirkularnosti [28], [31], [83]. Neophodno je postojanje više različitih mera koje opisuju oblik jer ni jedan deskriptor nije dovoljno dobar za primenu u svim situacijama. Takođe, poželjno je da vrednosti mere oblika budu u intervalu (0,1]. Mi ćemo analizirati čestice po njihovoj cirkularnosti, eliptičnosti, izduženosti i orijentabilnosti.

3.2 Cirkularnost oblika

U ovom odeljku se navode problemi, kao i predlozi rešenja vezanih za cirkularnost oblika. Mera cirkularnosti kao svojstvo oblika govori koliko je oblik kružan dodeljujući obliku inherentnu kvantitativnu vrednost iz intervala (0,1]. Krug je oblik koji ima meru cirkularnosti jednaku 1. Poželjno svojstvo mere je da je nepromenljiva u odnosu na transformacije slicnosti (translaciju, rotaciju i skaliranje).

Cirkularnost je, kao jedan od osnovnih deskriptora oblika, često razmatrana u literaturi [28], [31], [83]–[88]. Proučavano je nekoliko mera. Najčešće se pominje kao odnos između površine $P(S)$ i obima $O(S)$ datog oblika S [30], [84], [88], [89]:

$$C_1(S) = \frac{4 \cdot \pi \cdot P(S)}{(O(S))^2}.$$

Gore definisana mera cirkularnosti ima nekoliko poželjnih svojstava datih sledećom teoremom.

Teorema 3.1. Mera cirkularnosti $C_1(S)$ ima sledeća svojstva:

- a) $C_1(S) \in (0, 1]$ za svaki oblik S ,
- b) $C_1(S) = 1 \Leftrightarrow S$ je krug,
- c) $C_1(S)$ je invarijanta u odnosu na transformacije sličnosti (translacija, rotacija, skaliranje).

Mera cirkularnosti $C_1(S)$ zavisi od površine, ali i obima posmatranog oblika. Računanje površine oblika nije težak zadatak jer je dovoljno prebrojati piksele koji pripadaju obliku [78], dok izračunavanje obima nije toliko jednostavan problem [79], [80]. Takođe, kvalitet slike i primenjena rezolucija bitno utiču na primenu mere $C_1(S)$ jer u slučaju naglih promena osvetljaja (šuma) kao i prilikom oštih prodora u objekat dolazi do velikog odstupanja rezultata. To se dešava zbog toga što u tim situacijama (povećanog šuma) dolazi do velikog povećanja obima čestica, te se izmerena cirkularnost merom $C_1(S)$ značajno smanjuje.

U cilju izbegavanja nedostataka uzrokovanih ovim problemima, uvodi se mera cirkularnosti zasnovana na računanju površine u kojoj se izbegava izračunavanje obima.

Definicija 3.1. Kada analiziramo neki proizvoljan oblik S čije se težište poklapa sa koordinatnim početkom tada se cirkularnost $C_2(S)$ se definiše kao:

$$C_2(S) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{Area(S)^2}{\min_{\theta \in (0, 2\pi]} \iint_{S(\theta)} (x^2 + y^2) dx dy},$$

gde $S(\theta)$ označava oblik S rotiran za ugao θ oko koordinatnog početka, dok $Area(S)$ predstavlja površinu oblika S .

Mera $C_2(S)$ ima poželjna svojstva kao i mera $C_1(S)$ i zadovoljava uslove koji su ranije navedeni. Za formalni dokaz dovoljan je osnovni račun. Dokaz svojstava a) i b) iz Teoreme 3.1 se zasniva na sledećoj ekvivalenciji:

$$\min_{\theta \in (0, 2\pi]} \iint_{S(\theta)} (x^2 + y^2) dx dy = \frac{1}{2\pi} \Leftrightarrow S \text{ je krug.}$$

Dokaz svojstva c) sledi direktno iz definicije.

Ova mera je laka za implementaciju jer je zasnovana na jednostavnom računu i standardnim algebarskim operacijama.

3.3 Eliptičnost oblika

U literaturi je diskutovano nekoliko mera eliptičnosti literature [29], [30], [83], [90], [91]. Eliptičnost je mera koja opisuje stepen odstupanja oblika od idealne elipse. Mera eliptičnosti je broj iz intervala $(0,1]$. Samo u slučaju idealne elipse mera eliptičnosti je jednaka maksimalnoj vrednosti 1. U ovom radu se koriste mere eliptičnosti koje su uopštenje prethodno date definicije cirkularnosti $C_2(S)$. Dakle, predložena mera eliptičnosti je, takođe, zasnovana na računanju površine.

U cilju definisanja mere eliptičnosti koristi se elipsa definisana sledećim skupom tačaka:

$$E(S) = \left\{ (x, y) \mid \frac{\pi}{\rho} \cdot x^2 + \pi \cdot \rho \cdot y^2 \leq 1 \right\},$$

gde ρ predstavlja odnos između duže i kraće ose datog oblika S . Površine oblika S i $E(S)$ su iste (obe površine su jednake 1).

Neka je definisana funkcija $\varphi_\lambda(x, y) = \left(\frac{\pi}{\rho} \cdot x^2 + \pi \cdot \rho \cdot y^2 \right)^\lambda$, gde je $\lambda > 0$. Tada se $E(S)$

može izraziti na sledeći način:

$$E(S) = \left\{ (x, y) \mid \varphi_\lambda(x, y) \leq 1 \right\} \text{ za svako } \lambda > 0.$$

Lema 3.1. Neka je dat oblik S površine 1 čije se težište podudara sa koordinatnim početkom. Neka je $S(\alpha)$ oblik S rotiran oko koordinatnog početka za ugao α i neka je dato $\lambda > 0$. Tada važi:

$$\text{a) } \iint_S \varphi_\lambda(x, y) dx dy = \iint_{E(S)} \varphi_\lambda(x, y) dx dy \quad \Rightarrow \quad S = E(S),$$

$$\text{b) } \min_{\alpha \in (0, 2\pi]} \iint_{S(\alpha)} \varphi_\lambda(x, y) dx dy = \frac{1}{1 + \lambda} \quad \text{ako i samo ako je } S \text{ elipsa.}$$

Detaljan dokaz je dat u [90].

Definicija 3.2. U slučaju proizvoljnog oblika S čije se težište poklapa sa koordinatnim početkom mera eliptičnosti $\varepsilon^\alpha(S)$ se definiše kao:

$$\varepsilon^\alpha(S) = \frac{\alpha}{2\pi} \cdot \frac{Area(S)^2}{\min_{\theta \in (0, 2\pi]} \iint_{S(\theta)} (x^2 + (\alpha y)^2) dx dy}$$

gde $S(\theta)$ označava oblik S rotiran za ugao θ oko koordinatnog početka, $Area(S)$ predstavlja površinu oblika S , dok je α odnos između duže i kraće ose odgovarajuće elipse. Drugim rečima, α predstavlja izduženost oblika S .

Teorema 3.2. Mera eliptičnosti $\varepsilon^\alpha(S)$ ima sledeća svojstva:

- $\varepsilon^\alpha(S) \in (0, 1]$ za svaki oblik S ,
- $\varepsilon^\alpha(S) = 1$ ako i samo ako je S elipsa,
- $\varepsilon^\alpha(S)$ je invarijanta u odnosu na transformacije sličnosti (translacija, rotacija, skaliranje).

Dokaz. Na osnovu Leme 3.1 lako se pokazuje da važi: $\min_{\theta \in (0, 2\pi]} \iint_{S(\theta)} (x^2 + (\alpha y)^2) dx dy = \frac{\alpha}{2\pi}$

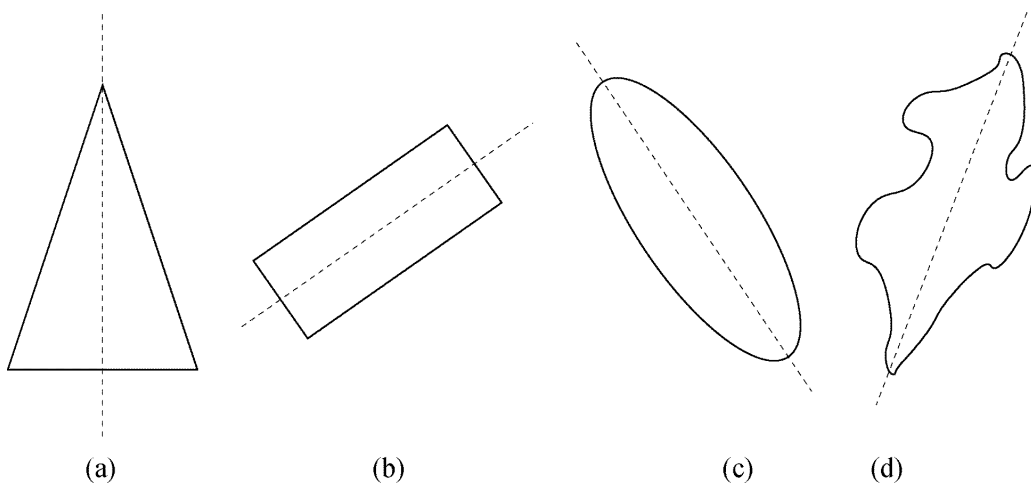
ako i samo ako je S elipsa (sa izduženosti α). Dokaz a) i b) se zasniva na prethodnoj formuli. Na osnovu definicije $\varepsilon^\alpha(S)$ je invarijanta u odnosu na translaciju i rotaciju. Za dokazivanje invarijantosti $\varepsilon^\alpha(S)$ u odnosu na skaliranje dovoljan je osnovni račun. ■

3.4 Orijentacija i izduženost oblika

U ovom odeljku su prikazani problemi, kao i predlozi rešenja vezanih za orijentaciju oblika [92], [93]. Izračunavanje orijentacije oblika je uobičajen zadatak u području kompjuterske analize i obrade slike, budući da se koristi, na primer, za definisanje lokalnih koordinatnih sistema, kao i za prepoznavanje i registrovanje, manipulaciju robotima itd [94], [95]. Takođe, određivanje orijentacije oblika je važno i sa stanovišta ljudskog doživljavanja slike. Na primer, na slikama se brže uočavaju oblici koji su isto orijentisani [96]. Rađene su brojne studije, a pokazano je da je u ljudskoj

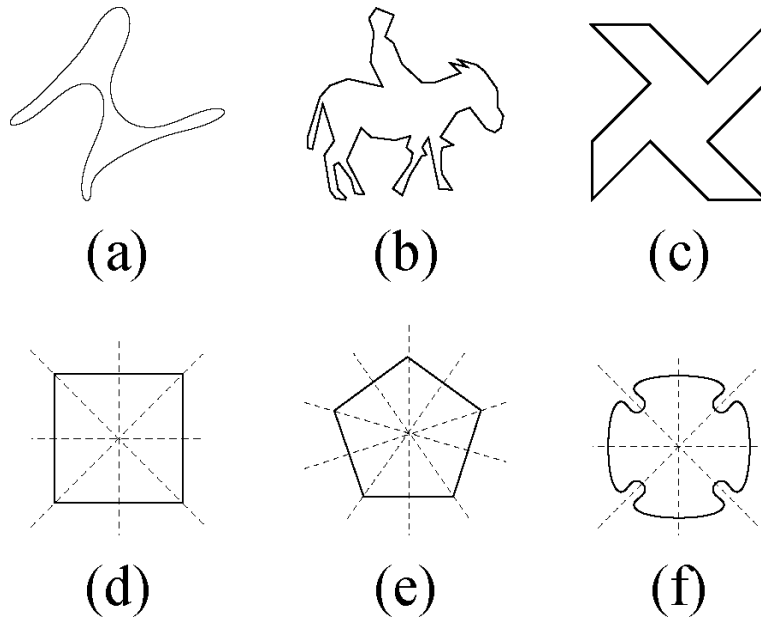
percepciji nekoliko aspekata koji su uključeni u ovaj proces, kao što su ose simetrije oblika [97] i izduženost oblika [98].

Postoje situacije (Slika 3.1a-d) gde je orijentacija lako i prirodno određena. Na primer, za oblike koji imaju tačno jednu osu simetrije, Slika 3.1a, opravdano je definisati njihovu orijentaciju korišćenjem ose simetrije tog oblika. Pravougaonici i elipse su prirodno orijentisani dužom stranicom i dužom osom, respektivno, Slika 3.1b-c. Takođe, orijentacija nekih nepravilnih oblika je prilično izražena, Slika 3.1d. S druge strane, krug može da se shvati kao oblik bez orijentacije.



Slika 3.1: Razumljivo je reći da je orijentacija prikazanih oblika predstavljena isprekidanom linijom

Većina situacija je negde između. Za veoma neregularne oblike teško je reći šta bi mogla da bude njegova orijentacija, Slika 3.2a-b. Rotaciono simetrični oblici takođe mogu imati slabo definisanu orijentaciju, Slika 3.2c.



Slika 3.2: Isprekidane linije izgledaju kao razumljivi kandidati za orijentaciju odgovarajućih oblika

Najstandardniji metod za izračunavanje orijentacije oblika baziran je na računanju najmanjeg momenta drugog reda [94], [95], [99]. Standardni metod je dobro definisan i jednostavan za izračunavanje. Međutim, postoje situacije kad ovaj postupak ne funkcioniše. Na primer, metod zasnovan na računanju najmanjeg momenta drugog reda ne daje odgovor šta bi mogla biti orijentacija oblika S čiji centralni momenti drugog reda zadovoljavaju jednačine $\bar{m}_{1,1}(S) = 0$ i $\bar{m}_{2,0}(S) = \bar{m}_{0,2}(S)$. Postoje mnogi pravilni i nepravilni oblici koji zadovoljavaju ove jednostavne uslove. Glavni rezultat iz [100] kaže da su ovi uslovi uvek zadovoljeni za n -tostruko rotaciono simetrične oblike gde je $n > 2$. U stvari, s obzirom na različitost oblika, kao i raznolikost njihovih primena, verovatno ne postoji jedinstven metod za računanje orijentacije oblika koji bi mogao biti efikasno i uspešno primenjen na sve oblike. Iz tog razloga razvijeno je nekoliko metoda [94], [95], [99]–[104]. Svaki od njih ima svoje prednosti i nedostatke, a prikladnost upotrebe tih metoda jako zavisi od situacije u kojoj se primenjuju.

Kao što je pomenuto, rotaciono simetrični mnogouglovi imaju slabo definisanu orijentaciju. Osim toga, čak za pravilne mnogouglove (Slika 3.2d-e) je diskutabilno da li su oni orijentabilni ili ne. Na primer, da li je kvadrat orijentabilan oblik? Isto pitanje može se postaviti za pravilan n -tougao, ali takođe i za oblike koji imaju nekoliko osa

simetrije, Slika 3.2f i za n -tostruko rotaciono simetrične oblike ($n > 2$). Ako je odgovor "da, ovi oblici su orijentabilni", postavlja se pitanje kako oblici sa Slike 3.2d-f treba da budu rangirani u odnosu na njihovu orijentabilnost. Ovo je još jedno pitanje koje je od velike važnosti za primenu u području analize i klasifikacije oblika.

U cilju izbegavanja diskusije o tome da li su rotaciono simetrični oblici orijentabilni ili ne, kompromisno rešenje problema može biti sledeće: takvi oblici su orijentabilni, ali oni nemaju jedinstvenu orijentaciju. Prirodno, ako n -tostruko rotaciono simetričan oblik posmatramo kao orijentabilan oblik, onda treba da postoji n pravih koje međusobno grade uglove koji su umnošci od $2\pi/n$, a koje određuju njegovu orijentaciju. Ako oblik ima n osa simetrije, onda je razumno da se takve ose koriste za predstavljanje orijentacije tog oblika. Neka alternativna rešenja su predložena u [100], [103].

Rotaciono-simetrični i refleksivno-simetrični oblici se veoma često pojavljuju ne samo u industriji (kao mašinski napravljeni proizvodi), već takođe i u prirodi (npr. ljudsko lice, kristali). Problemi koji se na njih odnose, kao što je, na primer, detekcija osa simetrije, intenzivno su proučavani u literaturi [78], [105]–[109].

A. Problemi uzrokovani procesom digitalizacije

Problem orijentacije oblika postaje još složeniji uzimajući u obzir da su u području kompjuterske analize i obrade slike realni oblici zamenjeni njihovim digitalizacijama. Kada se radi sa digitalnim oblicima nastaju neki specifični problemi. Ovde se navode samo dva od njih:

- usled primene digitalizacije moguće je da neki neorijentabilni oblici imaju digitalizacije čija se orijentacija može lako izračunati primenjujući jednačinu (3.5);
- s druge strane, moguće je, takođe, da neki orijentabilni oblici imaju digitalizacije koje nisu orijentabilne.

Značaj efekata digitalizacije na promene u računanju orijentacije oblika ilustruje se na primeru digitalizovanog kruga i digitalizovanog kvadrata. Realni krugovi i kvadrati nisu orijentabilni oblici (ako je primenjen standardni metod – videti Lemu 3.2). Posle digitalizacije se može desiti da dobijeni diskretni skupovi tačaka imaju

orijentaciju koja se može izračunati na standardan način. Pokazuje se da računanje orijentacije jako zavisi od:

- a) pozicije oblika u odnosu na mrežu digitalizacije i
- b) primenjene rezolucije

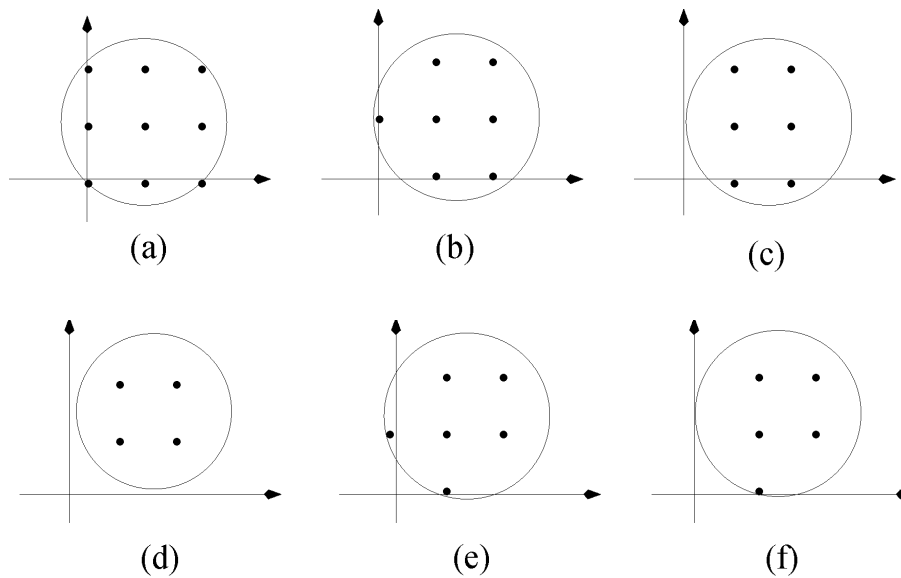
Efekat stavke a) je ilustrovan na Slici 3.3. Isti krug prvo je transliran u 6 različitih pozicija, a onda je digitalizovan. Orijentacija digitalizovanog kruga nije dobro definisana (u smislu jednačine (3.5)) za pozicije prikazane na Slici 3.3a i 3.3d, dok digitalizovani krugovi prikazani na Slici 3.3b-c,e-f imaju orijentacije $\varphi = \pi/2$,

$\varphi = \pi/2$, $\varphi = \pi/4$, $\varphi = \pi - \frac{1}{2} \arctan \frac{3}{4}$, respektivno, ako je primenjena jednačina (3.5).

Koriste se jednostavni primeri kako bi postojala mogućnost da se rezultati ručno provere. Ako je primenjena rezolucija veća (ili ekvivalentno, ako je digitalizovan veći krug), onda je značajnija pozicija kruga prilikom računanja orijentacije. Na primer, neka postoje 32 digitalizacije realnog kruga poluprečnika 10 čiji se centar bira slučajno. Za svaki izbor pozicije centra se računa orijentacija dobijenog digitalizovanog kruga primenjujući formulu (3.5). Rezultati su prikazani u Tabeli 3.1.

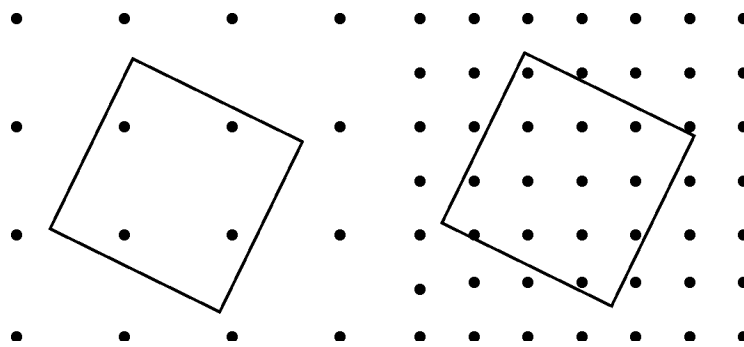
Tabela 3.1. Izračunate orijentacije digitalizovanih krugova poluprečnika 10 (u intervalu $[-\pi/2, \pi/2]$) pokazuju da izračunata orijentacija jako zavisi od pozicije kruga u odnosu na mrežu digitalizacije

0,05889	0,03749	-0,068	-0,592
0,75969	-0,016	-0,2345	-0,7217
0,13172	0,0	0,22628	-0,5711
-0,068	0,29716	-0,6191	0,63741
-0,4196	-0,5607	-0,2972	0,0
0,02319	0,14686	-0,3259	0,11966
0,1608	-0,016	0,7854	-0,7454
-0,5563	-0,0586	0,61906	0,25732



Slika 3.3: Šest digitalizacija kruga poluprečnika $\sqrt{2}$ ako je primenjena rezolucija 1 (tj. jedan piksel po jedinici mere).

Slika 3.4 prikazuje isti kvadrat koji je predstavljen na dve digitalne slike sa različitom rezolucijom. U prvom slučaju, standardni metod ne daje odgovor šta je orijentacija dobijenog digitalizovanog kvadrata, dok se u drugom slučaju, orijentacija može lako izračunati.



Slika 3.4: Isti kvadrat prikazan na digitalnim slikama sa različitom rezolucijom

B. Problemi uzrokovani efektima šuma

Problemi analogni gornjim mogu biti prouzrokovani i tzv. efektima šuma. Na primer, posmatrajmo kvadrat čije dve stranice leže na koordinatnim osama. Kao što je

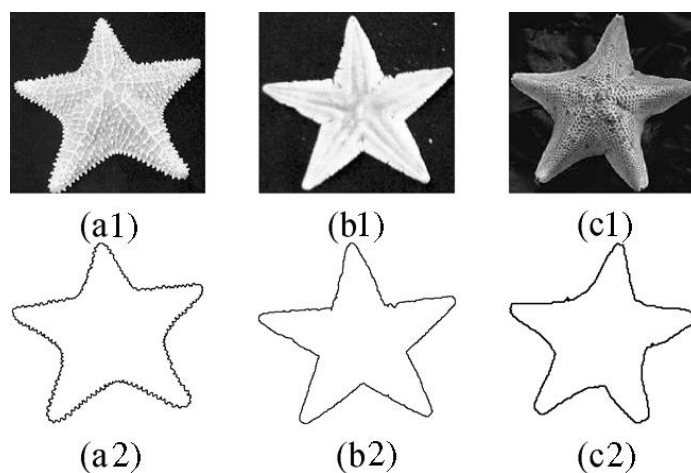
pomenuto, standardni metod ne daje odgovor o tome šta je orijentacija takvog kvadrata. Dodajući ivici kvadrata samo jedan istureni piksel može se prouzrokovati da izračunata orijentacija leži bilo gde u intervalu $[-\pi/2, \pi/2]$ u zavisnosti od njegovog položaja. Na primer, dodajući jedan piksel na horizontalnu ili vertikalnu ivicu mreži od 10x10 piksela izračunate su orijentacije prikazane u Tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Orijetacije kvadrata na čiju ivicu je dodat jedan istureni piksel

0,88	1,00	1,14	1,30	1,48	-1,48	-1,30	-1,14	-1,00	-0,88
-0,69	-0,57	-0,43	-0,27	-0,09	0,09	0,27	0,43	0,57	0,69

C. Problemi uzrokovani prirodom oblika

Većina problema je uzrokovana prirodom oblika, tj. njihovom nemogućnosti da budu orijentisani. Slika 3.5 prikazuje tri morske zvezde. Njihove granice su izdvojene i prikazane na Slici 3.5.a2-c2. Iako se očekuje da su izračunate orijentacije oblika sa Slike 3.5b1 i Slike 3.5b2 veoma slične ili čak podudarne, standardnim metodom se dobijaju različite vrednosti: $-13,7^\circ$ i $0,4^\circ$, respektivno. Za oblik sa Slike 3.5c2 očekivana je neznatno različita orijentacija od prva dva oblika, ali, opet, izračunata je orijentacija od $-36,6^\circ$ koja je predaleko od našeg očekivanja. Razlike u procenjenoj orijentaciji ovih oblika su posledica šuma, kao i njihovog odstupanja od simetrije zbog različitih uglova posmatranja, prirodne deformacije i varijacija u kategorizaciji morskih zvezda.



Slika 3.5. Tri morske zvezde i njihove granice

Zaključak je da navedene vrednosti za procenu orijentacije oblika nisu realne jer predstavljeni oblici ne mogu biti lako orijentisani ili, drugim rečima, oni bi trebali imati izmerenu nisku vrednost mere orijentabilnosti.

D. Svrha uvođenja mere orijentabilnosti

U cilju izbegavanja prethodno pomenutih problema nije dovoljno odrediti da li se orijentacija može izračunati ili ne. Korisno je videti koliko je stabilno rešenje. U tu svrhu se definiše orijentabilnost oblika kao novi deskriptor oblika. Njegova glavna svrha je davanje odgovora na pitanje da li je procena orijentacije samo posledica digitalizacije ili efekata šuma ili da li je to stvarno svojstvo razmatranog oblika. Orijetabilnost može, takođe, da se koristi i kao deskriptor oblika prilikom klasifikacije oblika. Poželjno je da orijentabilnost kao deskriptor oblika daje vrlo niske vrednosti u gore prikazanim slučajevima. Kao posledica, niska mera orijentabilnosti sugerise da se orijentacije izračunate u prethodnim eksperimentima ne mogu prihvatiti kao relevantne, odnosno referentni okvir za takve oblike bi trebao da bude izabran na prikladniji način ili mora biti osiguran veći kvalitet slika. Drugo poželjno svojstvo mere orijentabilnosti je da jako izdužene elipse i pravougaonici imaju vrlo visoku orijentabilnost. Dva ekstremna slučaja trebalo bi da budu krugovi (izmerena orijentabilnost jednaka 0) i duž (izmerena orijentabilnost jednaka 1).

Definisaće se mera orijentabilnosti koja je broj iz intervala $[0,1)$. Na osnovu definisane mere orijentabilnosti krug ima najmanju izmerenu orijentabilnost koja je jednaka 0. Takođe, ne postoji oblik sa merom orijentabilnosti jednakom 1 ali se lako mogu konstruisati oblici čija mera orijentabilnosti teži ka 1. Na primer, pravougaonik sa stranicama 1 i a ima orijentabilnost koja teži ka 1 u slučaju kad $a \rightarrow \infty$. Nova mera orijentabilnosti će biti definisana u odeljku 3.5 gde će biti prikazani i neki eksperimentalni rezultati.

3.4.1 Standardni metod za računanje orijentacije

U ovom odeljku prikazaće se kratak pregled metoda koji se najčešće koristi u praksi za računanje orijentacije (ne za računanje orijentabilnosti!), kao i lemu koja

pokazuje da ovaj metod nije efikasan kada se primenjuje na oblike koji imaju više osa simetrije.

Standardni pristup definiše orijentaciju sa takozvanom osom najmanjeg momenta drugog reda [94], [95]. To je linija koja minimizira integral kvadratnih rastojanja od tačaka koje pripadaju obliku do linije. Integral je

$$I(S, \varphi, \rho) = \iint_S r^2(x, y, \varphi, \rho) dx dy \quad (3.1)$$

gde je $r(x, y, \varphi, \rho)$ rastojanje od tačke (x, y) do prave date u obliku

$$x \cdot \cos \varphi - y \cdot \sin \varphi = \rho.$$

Može se pokazati da linija koja minimizira $I(S, \varphi, \rho)$ prolazi kroz težište $(x_c(S), y_c(S))$ oblika S gde je

$$(x_c(S), y_c(S)) = \left(\frac{\iint_S x dx dy}{\iint_S dx dy}, \frac{\iint_S y dx dy}{\iint_S dx dy} \right).$$

Drugim rečima, bez gubitka opštosti može se pretpostaviti da je koordinatni početak postavljen u težište, ali i da, takođe, tražena linija koja minimizira $I(S, \varphi, \rho)$ prolazi kroz koordinatni početak, tj. može se staviti $\rho = 0$. Pošto je kvadrat rastojanja tačke (x, y) do prave $x \cdot \cos \varphi - y \cdot \sin \varphi = \rho$ jednak $(x \cdot \sin \varphi - y \cdot \cos \varphi)^2$, u ovom slučaju, problem orijentacije oblika može da se preformuliše na problem određivanja φ za koje funkcija $I(\varphi, S)$ definisana sa

$$I(\varphi, S) = I(S, \varphi, \rho = 0) = \iint_S (x \cdot \sin \varphi - y \cdot \cos \varphi)^2 dx dy$$

dostiže minimum. Još jednom, pretpostavka je da se koordinatni početak podudara s težištem oblika S . Funkcija $I(\varphi, S)$ se može napisati u obliku

$$\begin{aligned} I(\varphi, S) &= \iint_S (x^2 \cdot \sin^2 \varphi - 2 \sin \varphi \cos \varphi \cdot xy + y^2 \cdot \cos^2 \varphi) dx dy = \\ &= \sin^2 \varphi \iint_S x^2 dx dy - \sin 2\varphi \iint_S xy dx dy + \cos^2 \varphi \iint_S y^2 dx dy \end{aligned}$$

Dalje, ako se centralni geometrijski momenti $\bar{m}_{p,q}(S)$ definišu kao i obično sa

$$\bar{m}_{p,q}(S) = \iint_S (x - x_c(S))^p \cdot (y - y_c(S))^q dx dy$$

i pošto je pretpostavljeno $(x_c(S), y_c(S)) = (0,0)$, važi

$$I(\varphi, S) = (\sin \varphi)^2 \cdot \bar{m}_{2,0}(S) - \sin 2\varphi \cdot \bar{m}_{1,1}(S) + (\cos \varphi)^2 \cdot \bar{m}_{0,2}(S). \quad (3.2)$$

Minimum funkcije $I(\varphi, S)$ lako može da se izračuna. Nađe se prvi izvod funkcije $I(\varphi, S)$:

$$I'(\varphi, S) = 2 \cdot \sin \varphi \cdot \cos \varphi \cdot \bar{m}_{2,0}(S) - 2 \cdot \cos 2\varphi \cdot \bar{m}_{1,1}(S) - 2 \cdot \sin \varphi \cdot \cos \varphi \cdot \bar{m}_{0,2}(S),$$

a zatim izjednači sa 0, odnosno

$$I'(\varphi, S) = \sin 2\varphi \cdot (\bar{m}_{2,0}(S) - \bar{m}_{0,2}(S)) - 2 \cdot \cos 2\varphi \cdot \bar{m}_{1,1}(S) = 0.$$

Odavde se lako dobija da traženi ugao φ , ali i $\varphi + \pi/2$, zadovoljava jednačinu

$$\frac{\sin 2\varphi}{\cos 2\varphi} = \frac{2\bar{m}_{1,1}(S)}{\bar{m}_{2,0}(S) - \bar{m}_{0,2}(S)} \quad (3.3)$$

Pomoću jednostavnih trigonometrijskih identiteta:

$$\sin^2 \alpha = \frac{1 - \cos 2\alpha}{2}$$

$$\cos^2 \alpha = \frac{1 + \cos 2\alpha}{2}$$

$$\sin 2\alpha = \frac{\pm \operatorname{tg} 2\alpha}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 2\alpha}}$$

$$\cos 2\alpha = \frac{\pm 1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 2\alpha}}$$

korišćenjem jednačine (3) dobija se maksimum i minimum funkcije $I(\varphi, S)$:

$$\max \{ I(\varphi, S) \mid \varphi \in [0, 2\pi] \} = \frac{\bar{m}_{2,0}(S) + \bar{m}_{0,2}(S) + \sqrt{4(\bar{m}_{1,1}(S))^2 + (\bar{m}_{2,0}(S) - \bar{m}_{0,2}(S))^2}}{2}$$

$$\min \{ I(\varphi, S) \mid \varphi \in [0, 2\pi] \} = \frac{\bar{m}_{2,0}(S) + \bar{m}_{0,2}(S) - \sqrt{4(\bar{m}_{1,1}(S))^2 + (\bar{m}_{2,0}(S) - \bar{m}_{0,2}(S))^2}}{2}$$

Odnos između $\max_{\varphi \in [0, 2\pi]} I(\varphi, S)$ i $\min_{\varphi \in [0, 2\pi]} I(\varphi, S)$

$$\varepsilon(S) = \frac{\max \{ I(\varphi, S) \mid \varphi \in [0, 2\pi] \}}{\min \{ I(\varphi, S) \mid \varphi \in [0, 2\pi] \}} \quad (3.4)$$

je poznat kao izduženost oblika S . Izduženost se može izraziti pomoću formule

$$\varepsilon(S) = \frac{\sqrt{\Phi_2(S)}}{\Phi_1(S)}$$

gde su $\Phi_1(S)$ i $\Phi_2(S)$ prva dva geometrijska momenta definisana u [110].

Napominjemo da kada se radi sa digitalnim objektima koji su digitalizacije realnih oblika, onda su centralni geometrijski momenti $\bar{m}_{p,q}(S)$ zamenjeni njihovim diskretnim analogonom, tj. sa takozvanim centralnim diskretnim momentima. Pošto digitalizacija na celobrojnoj mreži Z^2 realnog oblika S sadrži sve piksele čije sredine pripadaju unutrašnjosti S , prirodno je aproksimirati $\bar{m}_{p,q}(S)$ centralnim diskretnim momentom $\bar{\mu}_{p,q}(S)$ koji je definisan sa

$$\bar{\mu}_{p,q}(S) = \sum_{(i,j) \in S \cap Z^2} (i - x_{cd}(S))^p \cdot (j - y_{cd}(S))^q$$

gde je

$$(x_{cd}(S), y_{cd}(S)) = \left(\frac{\sum_{(x,y) \in S \cap Z^2} x}{\sum_{(x,y) \in S \cap Z^2} 1}, \frac{\sum_{(x,y) \in S \cap Z^2} y}{\sum_{(x,y) \in S \cap Z^2} 1} \right)$$

težište diskretnog oblika $S \cap Z^2$.

Neki odgovori o efikasnosti aproksimacije $\bar{m}_{p,q}(S) \approx \bar{\mu}_{p,q}(S)$ mogu se naći u [111].

Ako su geometrijski momenti u (3) zamenjeni odgovarajućim diskretnim momentima, onda se dobija jednačina

$$\frac{\sin 2\varphi}{\cos 2\varphi} = \frac{2\bar{\mu}_{1,1}(S)}{\bar{\mu}_{2,0}(S) - \bar{\mu}_{0,2}(S)} \quad (3.5)$$

koja opisuje ugao φ koji se koristi kao aproksimacija orijentacije oblika S , tj. ugao koji se koristi za prikaz orijentacije diskretnog oblika $S \cap Z^2$. Jednačina (3.5) se može lako izvesti ako je orijentacija diskretnog skupa (konačan broj tačaka skupa) $S \cap Z^2$ određena pravom koja prolazi kroz koordinatni početak i koja minimizira sumu $\sum_{(i,j) \in S \cap Z^2} (i \cdot \sin \varphi - j \cdot \cos \varphi)^2$ kvadratnih rastojanja tačaka iz $S \cap Z^2$ do te prave.

Drugim rečima, jednačina (3.5) može da se dobije rešavanjem sledećeg problema optimizacije

$$\min \left\{ \sum_{(i,j) \in S \cap Z^2} (i \cdot \sin \varphi - j \cdot \cos \varphi)^2 \mid \varphi \in [0, 2\pi] \right\} \quad (3.6)$$

uz pretpostavku da se težište $(x_{cd}(S \cap Z^2), y_{cd}(S \cap Z^2))$ nalazi u koordinatnom početku.

Dakle, standardni metod je veoma jednostavan u oba slučaja, i realnom i diskretnom, i dobija se iz prirodne definicije orijentacije oblika. Međutim, on nije uvek uspešan. Sledeća lema pokazuje da standardni metod ne daje uvek jasan odgovor na pitanje kako je orijentisan oblik [100].

Lema 3.2. Ako dati oblik S ima više od dve ose simetrije, onda je $I(\varphi, S)$ konstantna funkcija.

Dokaz. Iz (3.3) je očigledno da funkcija $I(\varphi, S)$ može da ima tačno jedan maksimum i jedan minimum na intervalu $[0, \pi)$ ili mora da bude konstantna funkcija. Trivijalno važi $I(0, S) = I(\pi, S)$. Stoga, ako S ima više od dve ose simetrije $I(\varphi, S)$ mora biti konstantna funkcija jer $I'(\varphi, S)$ nema više od dve nule na intervalu $[0, \pi)$. ■

Napomena. Direktna posledica Leme 3.2 je da

- $I(\varphi, S) = \frac{1}{2} \cdot (\overline{m}_{2,0}(S) + \overline{m}_{0,2}(S))$ za svako $\varphi \in [0, \pi]$
- $\varepsilon(S) = 1$

važi za sve oblike koji imaju više od dve ose simetrije. Drugim rečima, standardni metod ne govori šta je orijentacija oblika sa Slike 3.2c-f, ili opštije, šta je orijentacija oblika koji imaju više od dve ose simetrije. Takođe, za sve takve oblike mera izduženosti je 1. Dakle, takvi oblici imaju najmanju moguću izduženost (isto kao krug), sto je nepoželjno svojstvo ako krug želimo da shvatimo kao najmanje izdužen oblik. Dakle, standardni metod je ograničen jednostavnošću funkcije $I(\varphi, S)$ i ne može se koristiti u svim situacijama.

3.4.2 Osnovne ose višeg reda

Rotaciono simetrični oblici su takvi oblici koji su nakon rotacije za umnožak od $2\pi/n$ identični sami sebi. Dakle, ako je diskretni skup tačaka S n -tostruko rotaciono simetričan, onda je on oblika

$$S = \left\{ (r_i, \theta_{i,j}) \mid i = 1, 2, \dots, m, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad \text{ i } \quad \theta_{i,j} = \theta_{i,1} + (j-1) \frac{2\pi}{n} \right\} \quad (3.7)$$

gde su tačke $(r_i, \theta_{i,j})$ iz S date u polarnim koordinatama. Kao što smo ranije upozorili, pošto funkcija $I(\varphi, S)$ nema dovoljno velik broj lokalnih maksimuma i minimuma, ona se ne može koristiti za određivanje orijentacije n -tostruko rotaciono simetričnih oblika gde je $n > 2$. U cilju prevazilaženja takvog problema autori [100] predlažu korišćenje centralnih momenata inercije N -tog reda. Sledi precizna definicija.

Definicija 3.3. Neka je S oblik čije je težište postavljeno u koordinatni početak. Tada je centralni moment inercije N -tog reda, označen sa $I_N(\varphi, S)$, za pravu koja prolazi kroz težište oblika S pod uglom $tg\delta$, definisan kao

$$I_N(\varphi, S) = \sum_{(x,y) \in S} (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^N. \quad (3.8)$$

Drugim rečima, u [100] se predlaže da se koristi složenija funkcija od (3.2). Očigledno, za $N = 2$ se dobija standardni metod.

Dobar rezultat, vezan za n -tostruko rotaciono simetrične oblike i njihove odgovarajuće centralne momente N -tog reda, je dokazan u [100]. Dokaz koji je tu iznet nije komplikovan, ali je prilično dugačak (sadrži mnogo trigonometrijskih identiteta). Ovde je dat veoma jednostavan dokaz.

Teorema 3.3. ([100]) Za n -tostruko rotaciono simetričan oblik S , čije se težište podudara sa koordinatnim početkom, njegov centralni moment inercije N -tog reda, $I_N(\varphi, S)$, je konstantna funkcija za svaku pravu koja prolazi kroz njegovo težište za svako N manje od n .

Dokaz. Neka je S n -tostruko rotaciono simetričan oblik čije se težište podudara sa koordinatnim početkom. Prvo ćemo pokazati da postoji najviše $2N$ vrednosti za φ za koje je $\frac{dI_N(\varphi, S)}{d\varphi}$ jednako nuli. Polazeći od

$$\frac{dI_N(\varphi, S)}{d\varphi} = \sum_{(x,y) \in S} N \cdot (-x \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{N-1} \cdot (-x \cos \varphi - y \cdot \sin \varphi) \quad (3.9)$$

razlikuju se dve situacije (označene sa (i) i (ii)) zavisno od vrednosti $\frac{dI_N(\varphi = 0, S)}{d\varphi}$ i

$$\frac{dI_N(\varphi = \pi, S)}{d\varphi}.$$

(i) Ako $\varphi = 0$ i $\varphi = \pi$ (tj. $\sin \varphi = 0$) nije rešenje jednakosti $\frac{dI_N(\varphi, S)}{d\varphi} = 0$, onda iz

(9) važi

$$\frac{dI_N(\varphi, S)}{d\varphi} = 0 \Leftrightarrow (\sin \varphi)^N \cdot \sum_{(x,y) \in S} (-x + y \cdot \operatorname{ctg} \varphi)^{N-1} \cdot (x \operatorname{ctg} \varphi + y) = 0.$$

Pošto je izraz

$$\sum_{(x,y) \in S} (-x + y \cdot \operatorname{ctg} \varphi)^{N-1} \cdot (x \operatorname{ctg} \varphi + y) = 0$$

polinom N -tog stepena po $\operatorname{ctg} \varphi$, on ne može imati više od $2N$ realnih nula

$$\operatorname{ctg} \varphi_1 = z_1, \quad \operatorname{ctg} \varphi_2 = z_2, \quad \dots, \quad \operatorname{ctg} \varphi_k = z_k, \quad (k \leq N).$$

Drugim rečima, pošto je $\operatorname{ctg} \varphi = \operatorname{ctg}(\varphi + \pi)$ jednakost

$$\frac{dI_N(\varphi, S)}{d\varphi} = 0$$

ima najviše $2N$ rešenja, ako $I_N(\varphi, S)$ nije konstantna funkcija.

(ii) Ako je $\varphi = 0$ i $\varphi = \pi$ (tj. $\sin \varphi = 0$) rešenje jednakosti $\frac{dI_N(\varphi, S)}{d\varphi} = 0$, onda lako

(iz (9)) sledi

$$\sum_{(x,y) \in S} x \cdot y^{N-1} = 0. \quad (3.10)$$

Ali, u takvoj situaciji suma

$$\sum_{(x,y) \in S} (-x + y \cdot \operatorname{ctg} \varphi)^{N-1} \cdot (x \operatorname{ctg} \varphi + y)$$

je polinom $(N-1)$ -og stepena po $\operatorname{ctg} \varphi$ (pošto je zbog (10) koeficijent uz $(\operatorname{ctg} \varphi)^N$ jednak nuli) i, prema tome, gornja suma ne može imati više od $N-1$ realne nule:

$$\operatorname{ctg} \varphi_1 = z_1, \quad \operatorname{ctg} \varphi_2 = z_2, \quad \dots, \quad \operatorname{ctg} \varphi_k = z_k, \quad (k \leq N-1),$$

tj. postoji najviše $2(N-1)$ vrednosti za φ za koje je suma

$$\sum_{(x,y) \in S} (-x + y \cdot \operatorname{ctg} \varphi)^{N-1} \cdot (x \operatorname{ctg} \varphi + y) \text{ jednaka nuli.}$$

Dakle, ponovo $\frac{dI_N(\varphi, S)}{d\varphi} = 0$ ima najviše $2N$ rešenja, uključujući $\varphi=0$ i $\varphi=\pi$.

Prema tome, u oba slučaja broj nula $\frac{dI_N(\varphi, S)}{d\varphi}$ je ograničen sa gornje strane sa

$2N$. Sa druge strane, ako je dati oblik S n -tostruko rotaciono simetričan oblik, tada $I_N(\varphi, S)$ mora imati (zbog simetrije) najmanje n lokalnih minimuma i n lokalnih maksimuma (jedan minimum i jedan maksimum na bilo kom intervalu oblika $[\beta, \beta + 2\pi/n]$), ili mora biti konstantna funkcija. To znači da $I_N(\varphi, S)$ mora imati najmanje $2n$ nula $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{2n}$.

Pošto je po pretpostavci $N < n$, to znači da $\frac{dI_N(\varphi, S)}{d\varphi}$ ne može imati $2n$ nula ako $I_N(\varphi, S)$ nije konstantna funkcija. Došli smo do kontradikcije. Dakle, $I_N(\varphi, S)$ mora biti konstanta za svako $N < n$. ■

3.4.3 Komentari osnovnih osa višeg reda

Računanje orijentacije nije uvek lako i jasno. Kao što je pokazano Lemom 3.2, čak i orijentacija kvadrata ne može da se izračuna ako je primenjen standardni metod. Još jednom, standardni metod, ako može da se primeni daje samo jednu pravu koja predstavlja orijentaciju oblika. Lema 3.2 se odnosi na oblike koji imaju više od dve ose simetrije, ali takođe postoje nepravilni oblici čija orijentacija ne može da se izračuna standardnim metodom. Pošto je jasno da funkcija (3.2) koja koristi momente drugog reda nije dovoljna da bi se odredila orijentacija svakog oblika, u [100] se uvode složenije funkcije $I_N(\varphi, S)$ koje treba koristiti za definisanje orijentacije n -tostruko rotaciono simetričnih oblika. Preciznije u [100] je definisana osnovna osa N -tog reda degenerisanog oblika S (oblik za koji standardni metod ne može da se primeni) kao prava koja prolazi kroz težište oblika S za koju je funkcija $I_N(\varphi, S)$ minimizirana. Tada je orijentacija oblika S definisana jednom od osnovnih osa N -tog reda. Naravno, za bilo koje dato N postoje oblici čija se orijentacija ne može izračunati u ovom uopštenom razmatranju – dovoljno je posmatrati n -tostruko rotaciono simetričan oblik gde je $n > N$ (videti Teoremu 3.3).

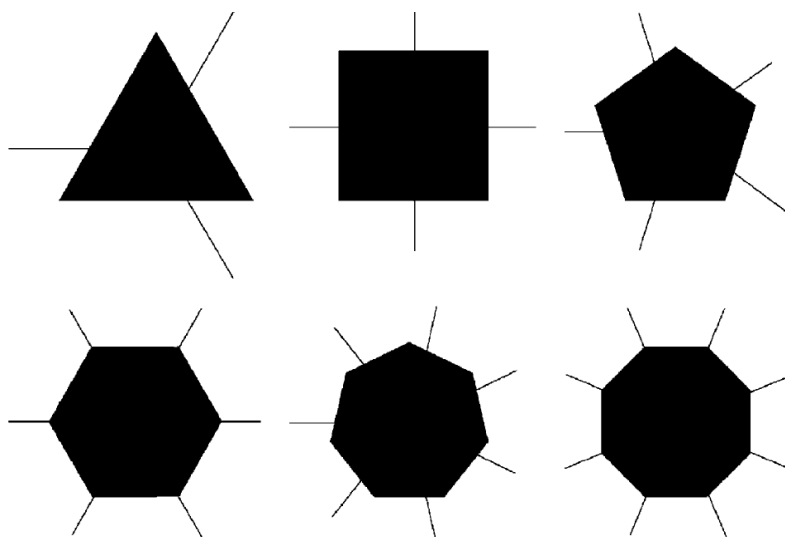
Teorema 3.3 daje jasan odgovor da za n -tostruko rotaciono simetričan oblik osnovne ose N -tog reda ne mogu biti određene za svako $N < n$. Sa druge strane, čak i ako Teorema 3.3 ne govori ništa o postojanju minimuma (maksimuma) funkcije $I_N(\varphi, S)$, izgleda da bi red veličine n mogao biti pogodan izbor za određivanje osnovnih osa višeg reda za takav oblik. Ako n -ti red osnovnih osa n -tostruko rotaciono simetričnog oblika S postoji, onda se one mogu lako izračunati, kao što je dato sledećom lemom.

Lema 3.3 (Tsai i Chou [11]) Pravci, φ , N -tog reda osnovnih osa n -tostruko rotaciono simetričnog oblika S zadovoljavaju sledeće jednačine:

$$\operatorname{tg}(n\varphi) = \begin{cases} \frac{n \cdot \overline{\mu}_{n-1,1}(S)}{\overline{\mu}_{n,0}(S) - (n-1) \cdot \overline{\mu}_{n-2,2}(S)}, & \text{ako je } n \text{ paran} \\ \frac{-\overline{\mu}_{n,0}(S)}{\overline{\mu}_{n-1,1}(S)}, & \text{ako je } n \text{ neparan} \end{cases}$$

Napomena. Važno je napomenuti da Lema 3.3 ne govori ništa ako S nije n -tostruko rotaciono simetričan oblik.

Neki primeri orijentacija dobijeni korišćenjem osnovnih osa višeg reda su dati na Slici 3.6. U predstavljenim slučajevima metod zadovoljava osnovni zahtev zbog koga je uveden, tj. daje precizan odgovor na pitanje šta bi trebalo da bude orijentacija n -tostruko rotaciono simetričnih oblika. To može biti dovoljno za, recimo, procese normalizacije slike. Takođe, veoma lepo svojstvo je dato Lemom 3.3, tj. u slučaju kada je S n -tostruko rotaciono simetričan oblik (sa poznatim n) računanje glavnih osa je veoma jednostavno.



Slika 3.6. Osnovne ose (dobijene na način predložen u [100]) za predstavljene pravilne 3, 4, 5, 6, 7 i 8-uglove

Sa druge strane, posmatrajući predstavljene primere, može se primetiti da se nekad (u parnom slučaju) glavne ose podudaraju sa osama simetrije, a nekad (u

neparnom slučaju) ne. To može biti veliki nedostatak zato što se pretpostavka da se orijentacija oblika podudara sa jednom od njegovih osa simetrije čini prihvatljivom. Taj nedostatak je prouzrokovan činjenicom da ne postoji dovoljno dobro geometrijsko obrazloženje za korišćenje centralnih geometrijskih momenata koji imaju neparan red. Postoje dva argumenta za takvo rasuđivanje. Prvi argument proizilazi iz jednostavne posledice jednakosti (3.8):

$$I_{2k+1}(\varphi, S) = -I_{2k+1}(\varphi + \pi, S).$$

Prema tome, ako se minimum $(-1) \cdot I_{2k+1}(\varphi_0, S)$ dostiže za ugao φ_0 , onda je maksimum $I_{2k+1}(\varphi_0 + \pi, S)$ i dostiže se za ugao $\varphi_0 + \pi$. To znači da ista prava treba da se koristi za predstavljanje orijentacije bilo da je izračunata kao minimum ili maksimum funkcije $I_{2k+1}(\varphi, S)$.

Drugi argument je zasnovan na jednakosti (dokaz je dat dole)

$$\frac{dI_{2k+1}(0, S)}{d\varphi} = -(2k+1) \cdot \bar{\mu}_{1,2k}(S) \quad (3.11)$$

koja važi za oblike pozicionirane tako da se njihove ose simetrije podudaraju sa x -osom. Prema tome, ako oblik S ima najmanje jednu osu simetrije i ako je orijentacija izračunata kao prava koja minimizira $I_{2k+1}(\varphi, S)$ tada je vrlo verovatno da se ta prava neće podudarati ni sa jednom osom simetrije oblika S .

Jednakost (3.11) se dokazuje pod pretpostavkom da je S osno simetričan skup čija se osa simetrije podudara sa x -osom. Dakle, skup S je unija sledećih skupova:

- skup A sadrži sve tačke iz S koje imaju pozitivne y koordinate,
- skup B sadrži sve tačke iz S koje imaju negativne y koordinate, i
- skup C sadrži sve tačke iz S koje imaju y koordinate jednake nuli.

Pošto je skup S pozicioniran tako da je x -osa osa simetrije skupa S , važi

$$(x, y) \in A \Leftrightarrow (x, -y) \in B.$$

Prema tome, sledi niz jednakosti:

$$\begin{aligned}
I_{2k+1}(\varphi, S) &= \sum_{(x,y) \in S} (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k+1} = \\
&= \sum_{(x,y) \in A} (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k+1} + \sum_{(x,y) \in B} (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k+1} + \\
&+ \sum_{(x,y) \in C} (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k+1} = \\
&= \sum_{(x,y) \in A} (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k+1} + \sum_{(x,y) \in A} (-x \cdot \sin \varphi - y \cdot \cos \varphi)^{2k+1} + \\
&+ \sum_{(x,0) \in C} (-x \cdot \sin \varphi + 0 \cdot \cos \varphi)^{2k+1} = \\
&= \sum_{(x,y) \in A} \left((-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k+1} + (-x \cdot \sin \varphi - y \cdot \cos \varphi)^{2k+1} \right) + \\
&+ \sum_{(x,0) \in C} (-x \cdot \sin \varphi)^{2k+1}.
\end{aligned}$$

Prvi izvod je

$$\begin{aligned}
\frac{dI_{2k+1}(\varphi, S)}{d\varphi} &= \sum_{(x,y) \in A} (2k+1) \cdot (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k} \cdot (-x \cdot \cos \varphi - y \cdot \sin \varphi) + \\
&+ \sum_{(x,y) \in A} (2k+1) \cdot (-x \cdot \sin \varphi - y \cdot \cos \varphi)^{2k} \cdot (-x \cdot \cos \varphi + y \cdot \sin \varphi) + \\
&+ \sum_{(x,0) \in C} (2k+1) \cdot (-x \cdot \sin \varphi)^{2k} \cdot (-x \cos \varphi).
\end{aligned}$$

Iz poslednje jednakosti se dobija

$$\begin{aligned}
\frac{dI_{2k+1}(\varphi, S)}{d\varphi} &= \sum_{(x,y) \in A} (2k+1) \cdot (-x \cdot \sin 0 + y \cdot \cos 0)^{2k} \cdot (-x \cdot \cos 0 - y \cdot \sin 0) + \\
&+ \sum_{(x,y) \in A} (2k+1) \cdot (-x \cdot \sin 0 - y \cdot \cos 0)^{2k} \cdot (-x \cdot \cos 0 + y \cdot \sin 0) + \\
&+ \sum_{(x,0) \in C} (2k+1) \cdot (-x \cdot \sin 0)^{2k} \cdot (-x \cos 0) = \\
&= \sum_{(x,y) \in A} (2k+1) \cdot y^{2k} \cdot (-x) + \sum_{(x,y) \in A} (2k+1) \cdot (-y)^{2k} \cdot (-x) = \\
&= 2 \cdot \sum_{(x,y) \in A} (2k+1) \cdot y^{2k} \cdot (-x) = \\
&= -(4k+2) \cdot \sum_{(x,y) \in A} x \cdot y^{2k} = -(2k+1) \cdot \bar{\mu}_{1,2k}(S). \text{ (simetričnost A i B)}
\end{aligned}$$

Prema tome, $\frac{dI_{2k+1}(0, S)}{d\varphi}$ nije jednako nuli i zbog toga maksimum nije zagarantovan.

Napomena. Interesantno je primetiti da $\frac{dI_{2k+1}(\pi/2, S)}{d\varphi} = 0$ važi za svaki oblik S koji ima osu simetrije koja se podudara sa x -osom.

Dakle, ako je oblik S u opštem položaju i $I_{2k+1}(\varphi, S)$ dostiže maksimum za ugao φ_0 (tj. minimum je $-I_{2k+1}(\varphi_0 + \pi, S)$), tada je razumljivije definisati orijentaciju oblika S uglom $\frac{\pi}{2} + \varphi_0$ (bolje nego uglom φ_0 kao što je predloženo u [100]), pošto je vrlo verovatno da osa simetrije oblika S zaklapa ugao $\frac{\pi}{2} + \varphi_0$ sa x -osom.

3.4.4 Modifikacija korišćenja osnovnih osa višeg reda

Ovde se predlaže modifikacija pristupa problemu. Neophodno je korišćenje složenijeg metoda od standardnog. Dakle, koriste se centralni momenti N -tog reda pri čemu je $N > 2$ i pokušava se da se napravi kompromis između sledećih zahteva:

- (c1) Metod treba da ima opravdano geometrijsko obrazloženje;
- (c2) Metod treba da da odgovor na pitanje šta bi trebala da bude orijentacija čak i za rotaciono simetrične oblike;
- (c3) Metod treba da daje prihvatljivo dobre rezultate ako je primenjen na nepravilne oblike;
- (c4) Orijetacija treba da bude relativno laka za izračunavanje.

Ako se vratimo na standardnu definiciju orijentacije oblika, videćemo da je ona definisana pravom koja minimizira sumu kvadratnih rastojanja tačaka oblika do te prave. Kvadratna rastojanja su uzeta u cilju omogućavanja jednostavnog matematičkog izračunavanja. Sledeći ovu početnu ideju i uzimajući u obzir probleme objašnjene Teoremom 3.3, predlaže se da orijentaciju treba definisati kao pravu koja minimizira ukupnu sumu (pogodno izabranih) parnih stepena rastojanja od tačaka do te prave. Navedena je formalna definicija.

Definicija 3.4. Neka je k dati ceo broj i neka je S dati oblik čije je težište postavljeno u koordinatni početak. Tada je orijentacija oblika S definisana uglom φ koji minimizira

$$I_{2k}(\varphi, S) = \sum_{(x,y) \in S} (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k}. \quad (3.12)$$

U nastavku su pokazana poželjna svojstva orijentacije izračunata u saglasnosti sa gornjom definicijom. Neka je S osno simetričan skup. Bez gubitka opštosti može se pretpostaviti da se osa simetrije oblika S podudara sa x -osom. Još jednom, kao u slučaju $N = 2k + 1$ skup S je predstavljen kao unija sledećih skupova:

- skup A sadrži sve tačke iz S koje imaju pozitivne y koordinate,
- skup B sadrži sve tačke iz S koje imaju negativne y koordinate, i
- skup C sadrži sve tačke iz S koje imaju y koordinate jednake nuli.

Pošto je x -osa osa simetrije skupa S , važi

$$(x, y) \in A \Leftrightarrow (x, -y) \in B.$$

Iz toga sledi:

$$\begin{aligned} I_{2k}(\varphi, S) &= \sum_{(x,y) \in S} (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k} = \\ &= \sum_{(x,y) \in A} (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k} + \sum_{(x,y) \in B} (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k} + \\ &+ \sum_{(x,y) \in C} (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k} = \\ &= \sum_{(x,y) \in A} (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k} + \sum_{(x,y) \in A} (-x \cdot \sin \varphi - y \cdot \cos \varphi)^{2k} + \\ &+ \sum_{(x,0) \in C} (-x \cdot \sin \varphi + 0 \cdot \cos \varphi)^{2k} = \\ &= \sum_{(x,y) \in A} \left((-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k} + (-x \cdot \sin \varphi - y \cdot \cos \varphi)^{2k} \right) + \\ &+ \sum_{(x,0) \in C} (-x \cdot \sin \varphi)^{2k}. \end{aligned}$$

Prvi izvod je

$$\begin{aligned} \frac{dI_{2k}(\varphi, S)}{d\varphi} &= \sum_{(x,y) \in A} 2k \cdot (-x \cdot \sin \varphi + y \cdot \cos \varphi)^{2k-1} \cdot (-x \cdot \cos \varphi - y \cdot \sin \varphi) + \\ &+ \sum_{(x,y) \in A} 2k \cdot (-x \cdot \sin \varphi - y \cdot \cos \varphi)^{2k-1} \cdot (-x \cdot \cos \varphi + y \cdot \sin \varphi) + \\ &+ \sum_{(x,0) \in C} 2k \cdot (-x \cdot \sin \varphi)^{2k-1} \cdot (-x \cos \varphi). \end{aligned}$$

Iz poslednje jednakosti se vidi da je prvi izvod funkcije I_{2k} jednak nuli za $\varphi = 0$ i za

$$\varphi = \frac{\pi}{2}, \text{ tj. važi}$$

$$\frac{dI_{2k}(0, S)}{d\varphi} = \frac{dI_{2k}(\pi/2, S)}{d\varphi} = 0.$$

Gornja jednakost pokazuje da osa simetrije ima "dobre šanse" da se podudara sa izračunatom orijentacijom ako je primenjena Definicija 3.4.

Pošto je prirodno definisana, orijentacija izračunata na predloženi način treba dobro da funkcioniše ako je primenjena na nepravilne oblike. To je prikazano primerima na Slikama 3.8-3.10.

Naravno, glavni nedostatak modifikovanog metoda je veća složenost izračunavanja prouzrokovana stepenom $2k$ korišćenog centralnog momenta. Formula $I_N(\varphi, S)$ zapisana u obliku

$$\begin{aligned} I_N(\varphi, S) &= \sum_{(x,y) \in S} (-x \sin \varphi + y \cos \varphi)^N = \sum_{i=0}^N \binom{N}{i} (-1)^{N-i} (\sin \varphi)^{N-i} (\cos \varphi)^i M_{N-i,i}(S) = \\ &= (-1)^N (\sin \varphi)^N M_{N,0}(S) + (-1)^{N-1} N (\sin \varphi)^{N-1} (\cos \varphi) M_{N-1,1}(S) + \dots + (\cos \varphi)^N M_{0,N}(S) \end{aligned}$$

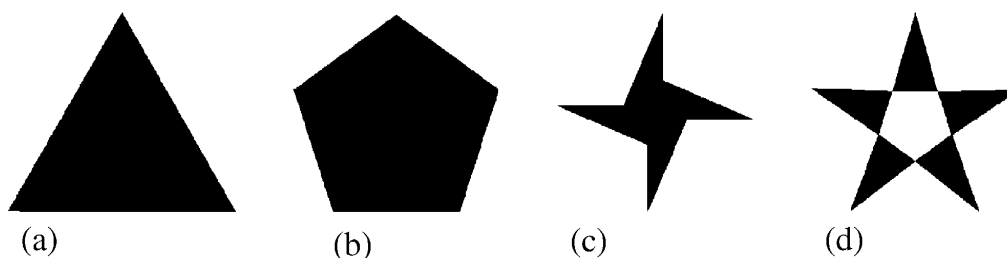
omogućuje jednostavno i jasno numeričko izračunavanje.

3.4.5 Primeri računanja orijentacije

U ovom odeljku navode se neki primeri u cilju ilustracije prethodne diskusije. Orijetacija predstavljenih oblika izračunata je minimizacijom funkcije I_N za $N = 2, 4, 6, 8$ i 10 .

Slika 3.7 prikazuje n -tostruko rotaciono simetrične oblike. Pošto se koriste digitalizovane slike predstavljeni oblici nisu savršeno simetrični jer se javlja greška

prouzrokovana procesom digitalizacije. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa teorijskim razmatranjima. Posmatrajući odnos (Tabela 3.7) između minimuma i maksimuma funkcije $I_N(\varphi, S)$ može se videti da su $I_2(\varphi, \text{Slika 3.7a})$, $I_4(\varphi, \text{Slika 3.7a})$, $I_2(\varphi, \text{Slika 3.7b})$, $I_4(\varphi, \text{Slika 3.7b})$, $I_6(\varphi, \text{Slika 3.7b})$, $I_8(\varphi, \text{Slika 3.7b})$, $I_2(\varphi, \text{Slika 3.7c})$, $I_2(\varphi, \text{Slika 3.7d})$, $I_4(\varphi, \text{Slika 3.7d})$, $I_6(\varphi, \text{Slika 3.7d})$, $I_8(\varphi, \text{Slika 3.7d})$ skoro konstantne funkcije (u smislu Teoreme 3.3). Iz dobijenih rezultata, uzimajući u obzir postojanje greške digitalizacije, postoji nedoumica u odlučivanju da li je funkcija $I_{10}(\varphi, \text{Slika 3.7b})$ konstantna ili ne. Objašnjenje može biti da je pravilni petougao veoma sličan krugu i kao takav ima prilično slabo definisanu orijentaciju. Problem može biti rešen korišćenjem funkcije I_N većeg stepena. Zaista, odnos minimuma i maksimuma funkcije $I_{20}(\varphi, \text{Slika 3.7b})$ je 1,2732 i dostiže se za 60° kao što je očekivano. Važno je napomenuti da dobijeni rezultati govore da se orijentacija oblika koji imaju neparan broj osa simetrije (Slika 3.7a,b,d) podudara sa tim osama (Tabela 3.3). To se ne dešava ako se primenjuje metod dat u [100], Slika 3.6.



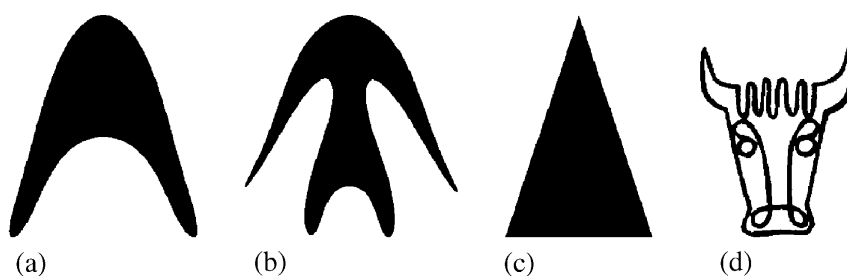
Slika 3.7. Rotaciono simetrični oblici

Tabela 3.3. Orijehtacije izračunate primenom Definicije 3.4 na oblike sa Slike 3.7

	Slika 3.7a	Slika 3.7b	Slika 3.7c	Slika 3.7d
$N=2$	----	----	----	----
$N=4$	----	----	$\approx 44^\circ$	----
$N=6$	$\approx 150^\circ$	----	$\approx 430^\circ$	----
$N=8$	$\approx 150^\circ$	----	$\approx 42^\circ$	----
$N=10$	$\approx 150^\circ$	$\approx 90^\circ$	$\approx 42^\circ$	$\approx 90^\circ$

Oznaka "----" podrazumeva da je $I_N(\varphi, S)$ procenjena kao konstantna funkcija, tj. orijentacija se ne može izračunati)

Dalje, posmatraju se oblici koji imaju tačno jednu osu simetrije. Očekivano je da su takvi oblici lako orijentabilni za proizvoljan stepen centralnih momenata inercije. U slučaju Slike 3.8a-c, izračunate minimalne vrednosti za I_2 , I_4 , I_6 , I_8 , i I_{10} su dobijene za ugao od 90° . U slučaju Slike 3.8d izračunate orijentacije neznatno variraju oko 92° (Tabela 3.4). To se može objasniti mnogo većim efektima digitalizacije u poređenju sa prethodna tri slučaja, koji utiču na to da oblik postaje blago nesimetričan (napominjemo da je oblik sa Slike 3.8d sačinjen samo od crnih piksela). Odgovarajući podaci iz Tabele 3.7 takođe pokazuju da oblici sa Slike 3.8 imaju dobro definisanu orijentaciju.

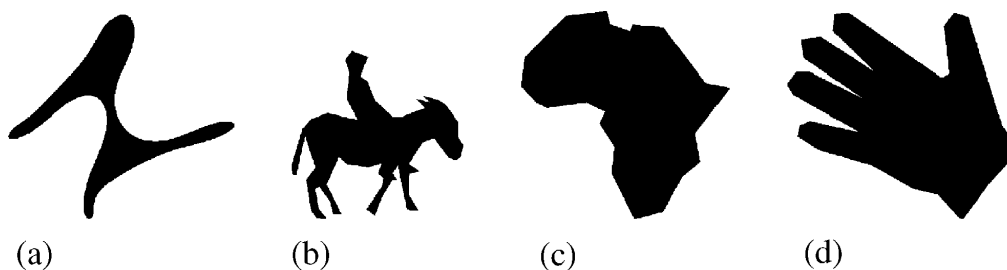


Slika 3.8. Oblici koji imaju tačno jednu osu simetrije

Tabela 3.4. Izračunate orijentacije oblika sa Slike 3.8 pokazuju da rezultati ne zavise mnogo od stepena funkcije I_N

	Slika 3.8a	Slika 3.8b	Slika 3.8c	Slika 3.8d
$N=2$	$\approx 90^\circ$	$\approx 90^\circ$	$\approx 90^\circ$	$\approx 90^\circ$
$N=4$	$\approx 90^\circ$	$\approx 90^\circ$	$\approx 90^\circ$	$\approx 94^\circ$
$N=6$	$\approx 90^\circ$	$\approx 90^\circ$	$\approx 90^\circ$	$\approx 92^\circ$
$N=8$	$\approx 90^\circ$	$\approx 90^\circ$	$\approx 90^\circ$	$\approx 93^\circ$
$N=10$	$\approx 90^\circ$	$\approx 90^\circ$	$\approx 90^\circ$	$\approx 92^\circ$

Slika 3.9 prikazuje oblike koji se mogu shvatiti kao oblici čija orijentacija nije dobro definisana. Dakle, prema očekivanju, u slučaju Slika 6a-c izračunate orijentacije prilično zavise od reda centralnih momenata inercije. Možda je iznenađujuće da izračunata orijentacija oblika sa Slike 3.9d ne zavisi mnogo od stepena funkcije I_N (Tabela 3.5).

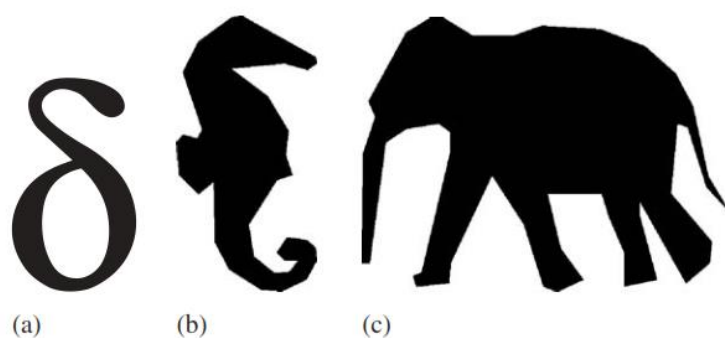


Slika 3.9. Nepravilni oblici

Tabela 3.5. Izračunate orijentacije nepravilnih oblika sa Slike 3.9.

	Slika 3.9a	Slika 3.9b	Slika 3.9c	Slika 3.9d
$N=2$	$\approx 48^\circ$	$\approx 114^\circ$	$\approx 153^\circ$	$\approx 133^\circ$
$N=4$	$\approx 56^\circ$	$\approx 131^\circ$	$\approx 158^\circ$	$\approx 133^\circ$
$N=6$	$\approx 61^\circ$	$\approx 32^\circ$	$\approx 163^\circ$	$\approx 133^\circ$
$N=8$	$\approx 63^\circ$	$\approx 31^\circ$	$\approx 167^\circ$	$\approx 133^\circ$
$N=10$	$\approx 64^\circ$	$\approx 31^\circ$	$\approx 170^\circ$	$\approx 134^\circ$

Grupa primera sa Slike 3.10 sadrži nepravilne oblike čija se orijentacija može shvatiti kao dobro određena. Naše očekivanje da orijentacija neće mnogo varirati sa promenom reda funkcije I_N je potvrđena eksperimentima. Možda u slučaju Slike 3.10d nije očekivana tako stabilna orijentacija (otkucana Teorema 3.3 je uzeta kao slika). Naizgled, može se reći da bi orijentacija trebalo da bude blizu 0° ali moglo se očekivati da će efekat iskošenih slova prouzrokovati veći stepen.



Theorem. For an n -fold rotationally symmetric shape having the centroid coincident with the origin, its N -th order central moment of inertia is constant about any line going through its centroid or all N less than n .

Slika 3.10. Oblici čija orijentacija izgleda kao dobro definisana

Tabela 3.6. Orijentacije oblika sa Slike 3.10 izračunate primenom Definicije 3.4

	Slika 3.10a	Slika 3.10b	Slika 3.10c	Slika 3.10d
$N=2$	$\approx 87^\circ$	$\approx 96^\circ$	$\approx 165^\circ$	$\approx 0^\circ$
$N=4$	$\approx 88^\circ$	$\approx 95^\circ$	$\approx 172^\circ$	$\approx 1^\circ$
$N=6$	$\approx 88^\circ$	$\approx 94^\circ$	$\approx 175^\circ$	$\approx 0^\circ$
$N=8$	$\approx 88^\circ$	$\approx 93^\circ$	$\approx 177^\circ$	$\approx 0^\circ$
$N=10$	$\approx 89^\circ$	$\approx 92^\circ$	$\approx 178^\circ$	$\approx 0^\circ$

3.4.6 Napomene o izduženosti oblika

U prethodnom delu razmatrani su problemi koji se odnose na orijentaciju oblika. Većina posmatranih situacija, kada takvi problemi nastaju, je prilikom rada sa oblicima koji imaju nekoliko osa simetrije i u slučaju kada se radi sa n -tostruko rotaciono simetričnim oblicima.

Objašnjeno je da većina problema proizilazi iz činjenice da funkcija (3.2) (koja se koristi ako se primenjuje standardna metoda) nije dovoljno složena da bi se uspešno primenila na sve oblike. Budući da su orijentacija i izduženost oblika problemi koji se često zajedno razmatraju, napomenućemo samo da problemi u vezi sa izračunavanjem izduženosti proizilaze iz sličnih razloga. U standardnom pristupu, odnos između

$$\max_{\varphi \in [0, 2\pi)} I(\varphi, S) \text{ i } \min_{\varphi \in [0, 2\pi)} I(\varphi, S)$$

$$\varepsilon(S) = \frac{\max \{ I(\varphi, S) \mid \varphi \in [0, 2\pi] \}}{\min \{ I(\varphi, S) \mid \varphi \in [0, 2\pi] \}} \quad (3.13)$$

se koristi za računanje izduženosti oblika S . Ako je $I(\varphi, S)$ konstantna funkcija tada je mera izduženosti jednaka 1 što je namanja moguća vrednost. To je nepoželjno svojstvo ako želimo krug da shvatimo kao najmanje izdužen oblik.

U saglasnosti sa idejom iz [100] i prethodne diskusije, za izračunavanje izduženosti se mogu koristiti centralni momenti višeg reda. Uvodi se sledeća definicija.

Definicija 3.5. Neka je $N=2k$. Tada je izduženost $\varepsilon_N(S)$ datog oblika S definisana sa

$$\varepsilon_N(S) = \frac{\max \{ I_N(\varphi, S) \mid \varphi \in [0, 2\pi] \}}{\min \{ I_N(\varphi, S) \mid \varphi \in [0, 2\pi] \}}. \quad (3.14)$$

Uvođenje alternativne mere izduženosti može biti korisno ako, recimo, želimo da kvadrat ima veću izduženost od kruga.

Tabela 3.7 prikazuje rezultate izduženosti za oblike sa Slika 3.7-3.10 izračunate korišćenjem odnosa minimalne i maksimalne vrednosti centralnih momenata reda 2, 4, 6, 8 i 10, tj. pomoću formule (3.14).

Tabela 3.7. Izduženost $\varepsilon_N(S)$ oblika sa Slika 4-7 za različite vrednosti N .

	Slika 3.7a	Slika 3.7b	Slika 3.7c	Slika 3.7d
$N=2$	1,0088	1,0058	1,0195	1,0055
$N=4$	1,0157	1,0112	1,9057	1,0174
$N=6$	1,1703	1,0161	3,8190	1,0304
$N=8$	1,4785	1,0208	7,6845	1,0432
$N=10$	1,9412	1,0283	15,4992	1,0618
	Slika 3.8a	Slika 3.8b	Slika 3.8c	Slika 3.8d
$N=2$	1,2476	1,9887	2,9994	1,8390
$N=4$	2,2053	2,6497	8,9946	2,9433
$N=6$	5,2786	3,2510	30,9537	4,6274
$N=8$	13,6571	3,9350	116,6828	8,2032
$N=10$	36,0603	4,8886	457,1119	15,8163
	Slika 3.9a	Slika 3.9b	Slika 3.9c	Slika 3.9d
$N=2$	1,4112	4,2725	2,3052	2,2092
$N=4$	1,9276	12,9791	4,6661	4,0092
$N=6$	3,9397	39,2807	9,5060	6,3202
$N=8$	9,5492	126,2137	20,5897	9,2563
$N=10$	23,4180	414,6660	46,9665	13,2834
	Slika 3.10a	Slika 3.10b	Slika 3.10c	Slika 3.10d
$N=2$	2,9669	6,1161	1,9685	3,7635
$N=4$	10,6323	31,4050	3,5661	14,9106
$N=6$	37,6521	142,8998	6,4204	61,0137
$N=8$	129,3034	624,00	11,6162	257,7485
$N=10$	433,5460	2687,9	21,3072	1131,0

3.5 Orijetabilnost oblika

U prethodnom odeljku su diskutovani problemi koji se javljaju prilikom računanja orijentacije oblika. Kako su orijentacija i orijetabilnost pojmovi koji se vrlo često zajedno posmatraju diskutovano je i o svrsi uvođenja mere orijetabilnosti [34], [35]. U cilju izbegavanja problema razmatranih u prethodnom odeljku napomenuto je da nije dovoljno odrediti da li se orijentacija može izračunati ili ne. Korisno je videti koliko je stabilno rešenje. Stoga se definiše orijetabilnost kao novi deskriptor oblika. Njegov zadatak je da odgovori na pitanje da li je izračunata orijentacija samo posledica digitalizacije ili efekata šuma ili da li je to stvarno svojstvo posmatranog oblika. Takođe, važno je istaći da orijetabilnost može da se koristi i kao deskriptor oblika prilikom klasifikacije oblika.

3.5.1 Merenje orijetabilnosti

U ovom odeljku se razmatra koja veličina može da se koristi za opis orijetabilnosti oblika, kako bi mogla da se koristi kao važno svojstvo oblika.

Intuitivno, može se usvojiti da su oblici sa većom merom izduženosti orijetabilniji od oblika sa manjom merom izduženosti. Prema tome, izduženost $\varepsilon(S)$ (videti jednačinu (3.4)) može da se koristi za procenu orijetabilnosti oblika. Pošto $\varepsilon(S) \in [1, \infty)$, da bi imali meru orijetabilnosti između 0 i 1, orijetabilnost se može meriti sa

$$D(S) = 1 - \frac{1}{\varepsilon(S)}. \quad (3.15)$$

Neke druge mere mogu se dobiti iz funkcije $F(\phi, S)$. Na primer, intuitivno je vrlo jasno da veći odnos između:

- površine oblasti koja je ograničena koordinatnim osama, pravom $y = \min_{\phi \in [0, \pi)} F(\phi, S)$ i pravom $x = \pi$ i
- površine oblasti koja je ograničena koordinatnim osama, pravom $y = F(\phi, S)$ i pravom $x = \pi$

ukazuje na manju orijentabilnost oblika. Stoga se može dati sledeća definicija.

Definicija 3.6. Za dati oblik S , njegova orijentabilnost $D_F(S)$ može se meriti na sledeći način

$$D_F(S) = 1 - \frac{\pi \cdot \min \{F(\varphi, S) | \varphi \in [0, \pi)\}}{\int_0^\pi F(\varphi, S)} = \frac{\sqrt{4 \cdot (\overline{m}_{1,1}(S))^2 + (\overline{m}_{2,0}(S) - \overline{m}_{0,2}(S))^2}}{\overline{m}_{2,0}(S) + \overline{m}_{0,2}(S)}.$$

Napomena. Neka su centralni geometrijski momenti oblika S označeni sa I_1 i I_2 . Tada druga mera izduženosti proučavana u literaturi [110] može biti izražena sa

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \frac{\sqrt{4 \cdot (\overline{m}_{1,1}(S))^2 + (\overline{m}_{2,0}(S) - \overline{m}_{0,2}(S))^2}}{\overline{m}_{2,0}(S) + \overline{m}_{0,2}(S)}.$$

Iako je izveden prema različitim kriterijumima ovaj rezultat je identičan formuli $D_F(S)$.

Očigledno, $D_F(S)$ se lako izračunava i dobro je definisana. Međutim, jasno je da su mere orijentabilnosti oblika zasnovane na $F(\varphi, S)$ ograničene lemom 1, tj. $D_F(S) = 1 - \frac{1}{\varepsilon(S)} = 0$ za sve oblike S koji imaju više od dve ose simetrije. U nekim situacijama nova mera za orijentabilnost oblika ne bi trebalo da ima takve nedostatke.

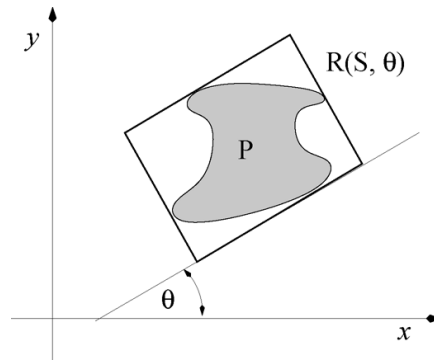
Sada se definiše takva mera. Oblici koji imaju više osa simetrije ne moraju da imaju identičnu meru orijentabilnosti kao što bi imali, na primer, korišćenjem $D(S)$ i $D_F(S)$.

Definicija 3.7. Neka je za dati oblik S sa $R(S, \theta)$ označen minimalni pravougaonik čije stranice zaklapaju ugao θ sa koordinatnim osama a koji obuhvata oblik S (Slika 6). Neka je

$$A_{\min}(S) = \min_{\theta \in [0, \pi)} \{P(R(\theta))\} \quad \text{i} \quad A_{\max}(S) = \max_{\theta \in [0, \pi)} \{P(R(\theta))\}$$

gde je sa $P(R(S, \theta))$ označena površina pravougaonika $R(S, \theta)$. Tada se mera orijentabilnosti $D_1(S)$ oblika S definiše sa

$$D_1(S) = 1 - \frac{A_{\min}(S)}{A_{\max}(S)}.$$



Slika 3.11. Pravougaonik $R(S, \theta)$ je pravouganik minimalne površine koji obuhvata dati oblik (obojenu površinu) i čije stranice zaklapaju ugao θ sa koordinatnim osama

Sledeća teorema opisuje neka poželjna svojstva mere $D_1(S)$.

Teorema 3.4. Nova mera orijentabilnosti oblika $D_1(S)$ ima sledeća svojstva:

- $D_1(S) \in [0,1)$ za svaki oblik S ,
- krug ima meru orijentabilnosti jednaku 0 i
- izmerena orijentabilnost je nepromenljiva u odnosu na transformacije sličnosti.

Dokaz.

- Pokažimo da za dati oblik S važi $D_1(S) \geq 0$. Neka je dat proizvoljan oblik S .

Tada važi $A_{\min}(S) \leq A_{\max}(S)$, $A_{\min}(S) > 0$ i $A_{\max}(S) > 0$. Odavde je jasno da

važi $\frac{A_{\min}(S)}{A_{\max}(S)} \leq 1$, tj. $D_1(S) = 1 - \frac{A_{\min}(S)}{A_{\max}(S)} \geq 0$.

Pokažimo još da je $D_1(S) < 1$ za svaki oblik S . Pošto je $\frac{A_{\min}(S)}{A_{\max}(S)} > 0$, trivijalno

sledi $D_1(S) = 1 - \frac{A_{\min}(S)}{A_{\max}(S)} < 1$. Time smo dokazali da za svaki oblik S važi

$$D_1(S) \in [0,1).$$

- Neka je S krug poluprečnika r . Minimalan pravougaonik opisan oko tog kruga je, u stvari, kvadrat stranice $2 \cdot r$, bez obzira na ugao θ . Dakle, važi

$$A_{\min}(S) = A_{\max}(S), \text{ tj. } D_1(S) = 1 - \frac{A_{\min}(S)}{A_{\max}(S)} = 1 - \frac{4 \cdot r^2}{4 \cdot r^2} = 0.$$

c) Neka je dat oblik S . Tada je $D_1(S) = 1 - \frac{A_{\min}(S)}{A_{\max}(S)}$. Neka je S' označen oblik

koji je dobijen od S nekom transformacijom sličnosti. Pri transformacijama sličnosti odnos dužine duži i dužine preslikane duži ostaje isti. Označimo taj odnos sa λ . To znači da se pri transformaciji sličnosti odnos površine pravougaonika minimalne površine koji opisuje oblik S i površine pravougaonika maksimalne površine opisanog oko oblika S ne menja, jer se i površina minimalnog i površina maksimalnog pravougaonika promene za faktor λ^2 . Drugim rečima, važi

$$D_1(S') = 1 - \frac{A_{\min}(S')}{A_{\max}(S')} = 1 - \frac{A_{\min}(S) \cdot \lambda^2}{A_{\max}(S) \cdot \lambda^2} = 1 - \frac{A_{\min}(S)}{A_{\max}(S)} = D_1(S).$$

Za transformacije podudarnosti je $\lambda = 1$. ■

Nova mera orijentabilnosti uvedena Definicijom 3.7 je veoma pogodna za numerička izračunavanja sa proizvoljnom preciznošću. Potrebna preciznost se može postići ako se površine $P(R(S, 0), P(R(S, \pi/N), P(R(S, 2\pi/N), \dots, P(R(S, (N-1)\pi/N)$ računaju za dovoljno veliko N .

Problem računanja $A_{\min}(S)$ je dosta proučavan u literaturi. Može se pokazati [112] da za dati poligon S , pravougaonik koji ima najmanju moguću površinu i koji sadrži poligon S mora imati stranice paralelne stranicama konveksnog omotača poligona S . Efikasan algoritam za takvo računanje (ako je S pravilan poligon) je opisan u [113].

Glavni nedostatak mere $D_1(S)$ je da oblici koji imaju isti konveksni omotač imaju istu meru orijentabilnosti. Neznatna modifikacija Definicije 3.7 obezbeđuje da dati nekonveksni oblik nema meru orijentabilnosti jednaku meri orijentabilnosti njegovog konveksnog omotača. Dakle, uvodi se sledeća definicija.

Definicija 3.8. Neka su za dati oblik S definisani $R(S, \theta)$, $A_{\min}(S)$ i $A_{\max}(S)$ kao u Definiciji 3.7. Tada za svaki realan broj $\alpha \in [0, 1]$ definišemo meru orijentabilnosti $D_1^\alpha(S)$ oblika S sa

$$D_1^\alpha(S) = 1 - \frac{A_{\min}(S) - \alpha \cdot P(S)}{A_{\max}(S) - \alpha \cdot P(S)}$$

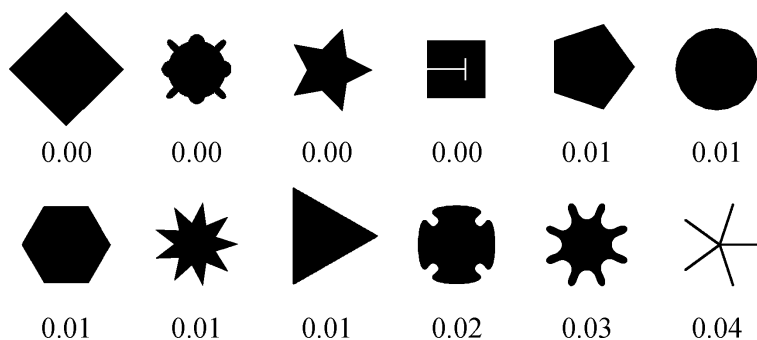
gde je sa $P(S)$ označena površina oblika S .

Važno je napomenuti da mera orijentabilnosti $D_1^\alpha(S)$ takođe ima poželjna svojstva nabrojana u Teoremi 3.4.

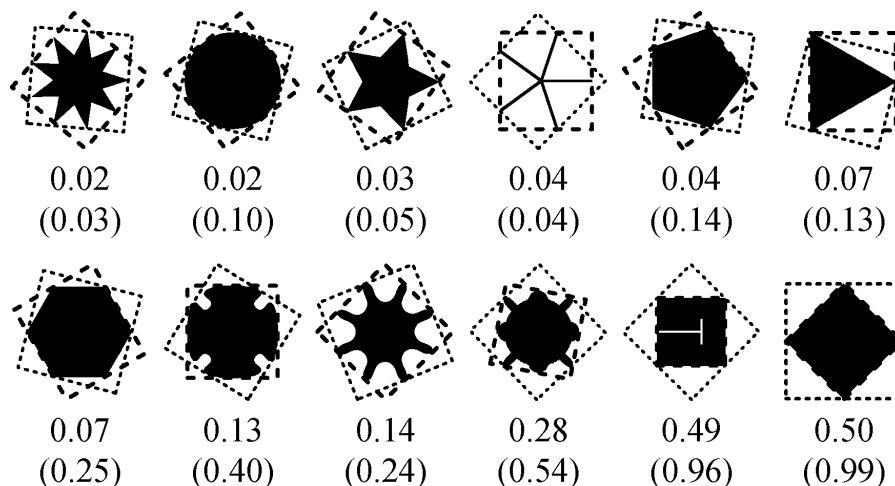
3.5.2 Primeri merenja orijentabilnosti

U ovom odeljku se navode neki primeri merenja orijentabilnosti. Prva dva primera (Slike 3.12-3.13) prikazuju neke sintetičke podatke uređene po orijentabilnosti korišćenjem različitih mera orijentabilnosti. Pošto su oblici uglavnom rotaciono simetrični, teorija kaže da bi trebalo da $D_F(S)$ bude jednako nuli. U praksi, zbog grešaka usled digitalizacije se dobijaju neznatno nesimetrični oblici pa zbog toga i rezultat različit od nule – ali ipak vrlo blizak nuli.

Četvrti oblik na Slici 3.12 ima samo jednu osu simetrije, međutim, pošto isečak u kvadratu ima relativno malu površinu, to suštinski ne utiče na vrednosti momenata i zato je $D_F(S)$ približno jednako nuli. Prema tome, u kontekstu klasifikacije oblika, svi predstavljeni oblici pripadali bi istoj grupi što je uglavnom nepoželjno. Nasuprot $D_F(S)$, mera orijentabilnosti $D_1(S)$ pravi razliku između oblika, Slika 3.13. Ponovo, saglasno teoriji, drugi oblik na Slici 3.13 koji izgleda kao krug, ali je u stvari 24-ugao, ima vrednost blizu nule. S druge strane, ostale oblike kao što je kvadrat mera $D_1(S)$ prikazuje kao znatno orijentabilnije od kruga.

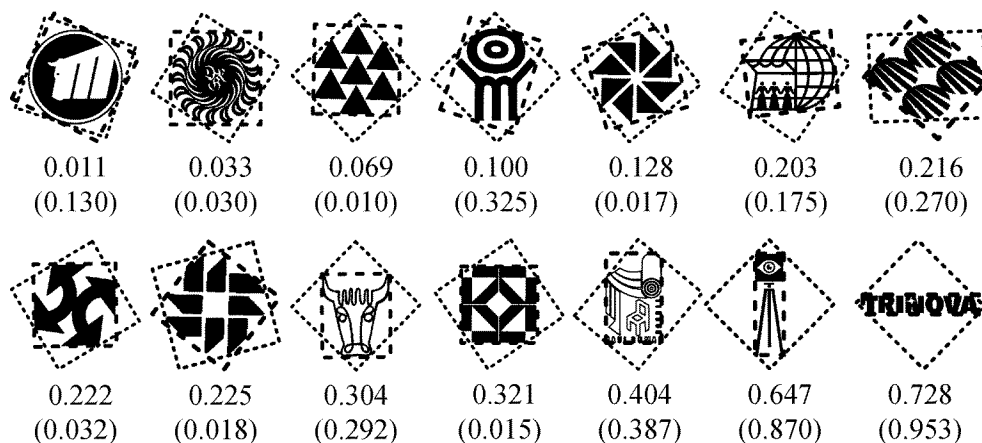


Slika 3.12. Sintetički oblici uređeni po orijentabilnosti korišćenjem mere $D_F(S)$



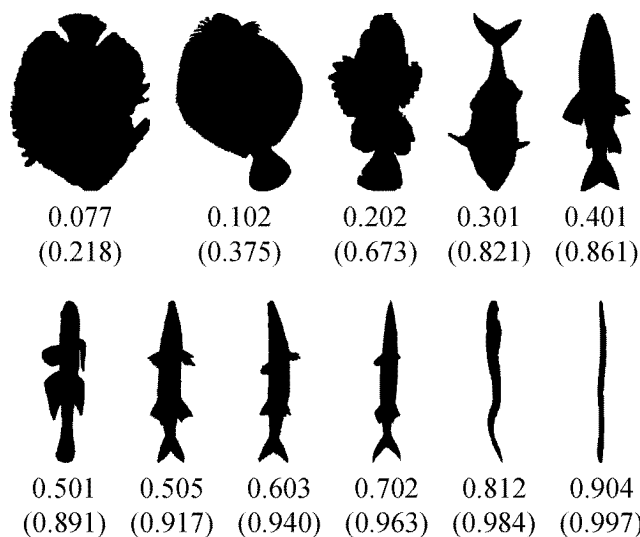
Slika 3.13. Sintetički oblici uređeni po orijentabilnosti korišćenjem mere $D_1(S)$.
 Odgovarajuće mere orijentabilnosti izmerene merom $D_1^{\alpha=1}(S)$ date su u zagradama.
 Prikazani su pravougaonici koji odgovaraju A_{\min} (označen isprekidanim pravougaonikom) i A_{\max} (označen tačkastim pravougaonikom).

Sledeći skup primera (Slika 3.14) sastoji od nekoliko logo znakova i pokazuje mere orijentabilnosti za različite vrste oblika uključujući i one sa više komponenti, asimetrične oblike, kao i oblike sa unutrašnjim detaljima. Opet, mera orijentabilnosti $D_1(S)$ se ponaša kao što se očekuje: vrednosti orijentabilnosti simetričnih ili grubo simetričnih oblika je viša od kružnih logo znakova. Veoma niska vrednost mere $D_F(S)$ i viša vrednost mere $D_1(S)$ mogu ukazati na to da je izmereni oblik rotaciono simetričan ili ima nekoliko osa simetrije. Kao primer može se navesti prvi oblik u drugom redu Slike 3.14. U takvim slučajevima standardni metod ne daje odgovor kakva bi orijentacija trebala biti. Prema tome, pošto mera $D_F(S)$ za mnoge oblike daje vrednosti blizu nule, ona ne može napraviti razliku između njih kao mera $D_1(S)$. Možda je vrlo prirodno rešenje za orijentaciju oblika jedna od osa simetrije (ako postoje) [109], [114], [115] ili treba primeniti opštiji pristup [100]. Veoma izduženi oblici (poslednja dva logo znaka u drugom redu Slike 3.14) imaju visoke vrednosti orijentabilnosti za obe mere što znači da je orijentacija oblika dobro definisana standardnim postupkom.



Slika 3.14: Različiti logo znaci uređeni po orijentabilnosti korišćenjem mere orijentabilnosti $D_1(S)$. U zagradama su prikazane vrednosti mere $D_F(S)$

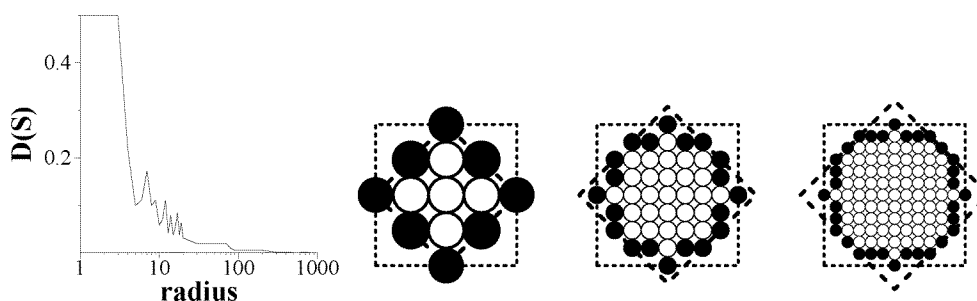
Poslednji primer pokazuje da mere orijentabilnosti pouzdano rade u slučaju realnih oblika. Slika 3.15 prikazuje nekoliko riba iz SQUID¹ baze podataka. Obe mere orijentabilnosti $D_1(S)$ i $D_F(S)$ daju prihvatljive vrednosti. Takođe, ponovo su razmatrani oblici morskih zvezda sa Slike 3.5 i izračunate njihove orijentabilnosti merom $D_1(S)$. Dobijene su vrednosti 0,157, 0,067 i 0,063. Takve niske vrednosti ukazuju na to da će bilo koja izračunata orijentacija najverovatnije biti nestabilna.



Slika 3.15. Konture riba uređenih po orijentabilnosti korišćenjem mere $D_1(S)$. U zagradama su prikazane vrednosti mere orijentabilnosti $D_F(S)$

¹ SQUID baza podataka je dostupna na <http://www.ee.surrey.ac.uk/CVSSP/demos/css/demo.html>

Efekti digitalizacije na računanje mere orijentabilnosti $D_1(S)$ nisu diskutovani. Jasno je da je mera $D_1(S)$ dobro definisana za svaki kompaktni oblik S i posledično, dovoljno velika rezolucija slike će pružiti potrebnu preciznost u računanju mere $D_1(S)$. Prikazani su efekti uticaja veličine oblika na meru orijentabilnosti $D_1(S)$ na primeru digitalnog kruga, Slika 3.16. Grafik pokazuje da za male vrednosti poluprečnika mera orijentabilnosti $D_1(S)$ daje vrednost 0.5 pošto je u tim slučajevima digitalni krug ekvivalentan kvadratu. Sa povećanjem poluprečnika kruga mera $D_1(S)$ daje istinitu vrednost - nula.



Slika 3.16. Uticaj veličine oblika na $D_1(S)$. Dati su primeri tri digitalizovana kruga različitih poluprečnika sa odgovarajućim najvećim i najmanjim pravougaonicima.

3.5.3 Završne primedbe

U ovom odeljku definisana je orijentabilnost oblika kao novi deskriptor oblika. Takođe, razmatrani su neki pristupi za merenje orijentabilnosti oblika i definisana je nova mera. Svrha takve mere je da da odgovor na pitanje da li je izračunata orijentacija stvarno svojstvo posmatranog oblika (odnosno da li je objekat takav da ima orijentaciju) ili je računanje orijentacije postalo moguće usled efekata digitalizacije, ili efekata šuma, na primer. Mera može biti korisna ako je primenjena na oblike čija se izmerena orijentacija menja čak pod neznatnim deformacijama [116].

Orijentabilnost oblika merena ovde predstavljenim metodom je broj iz intervala $[0,1)$. Krug ima minimalnu moguću meru orijentabilnosti (jednaka nuli). Ne postoji oblik sa merom orijentabilnosti jednakom 1. Čak u slučajevima gde nema sumnje šta bi

trebalo da bude orijentacija, na primer, izduženi pravougaonik, mera orijentabilnosti nije 1. To može da bude poželjno svojstvo zato što se izmerena orijentacija za pravougaonike povećava ako se povećava odnos između dužina duže stranice a i kraće stranice b . U graničnom slučaju, kada je a pozitivna konstanta, a $b \rightarrow 0$, mera orijentabilnosti teži ka 1 i može se reći da je otvoren odsečak prave savršeno orijentisan oblik. Još jedno poželjno svojstvo je da oblik sa više osa simetrije može da ima meru orijentabilnosti različitu od nule. Kao ilustracija, pravilan $4n$ -ugao P_{4n} ima meru orijentabilnosti $D_1(P_{4n})$ jednaku

$$D_1(P_{4n}) = 1 - \frac{4 \cdot \cos \frac{\pi}{4n}}{4} = 1 - \cos \frac{\pi}{4n}$$

Očigledno je da $D_1(P_{4n})$ teži 0 kad $n \rightarrow \infty$.

4 OSNOVE TEORIJE MAGNETIZMA

Sve supstance poseduju određena magnetna svojstva i u spoljašnjem magnetnom polju se ponašaju u skladu sa njima. Ponašanje supstanci u spoljašnjem magnetnom polju je posledica prirode nosilaca magnetizma i karaktera uzajamnog dejstva među njima. Magnetizam elektronskog omotača određen je magnetnim svojstvima elektrona, dok magnetizam atomskog jezgra određuju magnetna svojstva nukleona [117]. Eksperimentalno je utvrđeno da je magnetizam elektronskog omotača nekoliko stotina puta veći od magnetizma jezgra [118]. Stoga, magnetno ponašanje supstanci određuje magnetizam elektrona jer se magnetizam jezgra može zanemariti.

Unošenjem supstanci u magnetno polje u njima dolazi do nastajanja magnetnog momenta, koji se načešće izražava po jedinici zapremine date supstance i naziva se magnetizacija M . Magnetna susceptibilnost χ predstavlja odnos magnetizacije M i jačine spoljašnjeg magnetnog polja H i definiše se relacijom

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

Isptujući zavisnost magnetizacije od temperature $M(T)$, kao i zavisnost magnetizacije od spoljašnjeg magnetnog polja $M(H)$, može se odrediti kojoj grupi magnetnih materijala pripada materijal. Materijali se prema njihovim magnetnim svojstvima mogu podeliti na: dijamagnetne, paramagnetne, feromagnetne, ferimagnetne i antiferomagnetne [75], [119]–[121].

Dijamagnetne supstance u maloj meri slabe, dok paramagnetne u maloj meri pojačavaju spoljašnje magnetno polje. Dakle, magnetna susceptibilnost za dijamagnetike je mali negativan broj, dok je za paramagnetike mali pozitivan broj. Tipične dijamagnetne supstance su cink, srebro, argon, bizmut, dok su paramagnetne aluminijum, platina, volfram, FeCl_2 , itd. Dijamagnetizam i paramagnetizam su slabo izražene magnetne pojave. U magnetnom polju dijamaagnetne i paramagnetne supstance stiču neznatnu magnetizaciju, a po prestanku dejstva spoljašnjeg magnetnog polja magnetizacija iščezava.

Mali broj supstanci u čvrstom stanju poseduje jako izražena magnetna svojstva. Takve supstance su feromagnetne, antiferomagnetne i ferimagnetne. Za njih je karakteristično da zavisnost magnetizacije M i spoljašnjeg magnetnog polja H nije

linearna i da magnetizacija nije jednoznačna. Ove supstance imaju spontanu magnetizaciju i kad na njih ne deluje spoljašnje polje. Za svaku od njih postoji određena temperatura iznad koje se njihova magnetna svojstva skokovito menjaju.

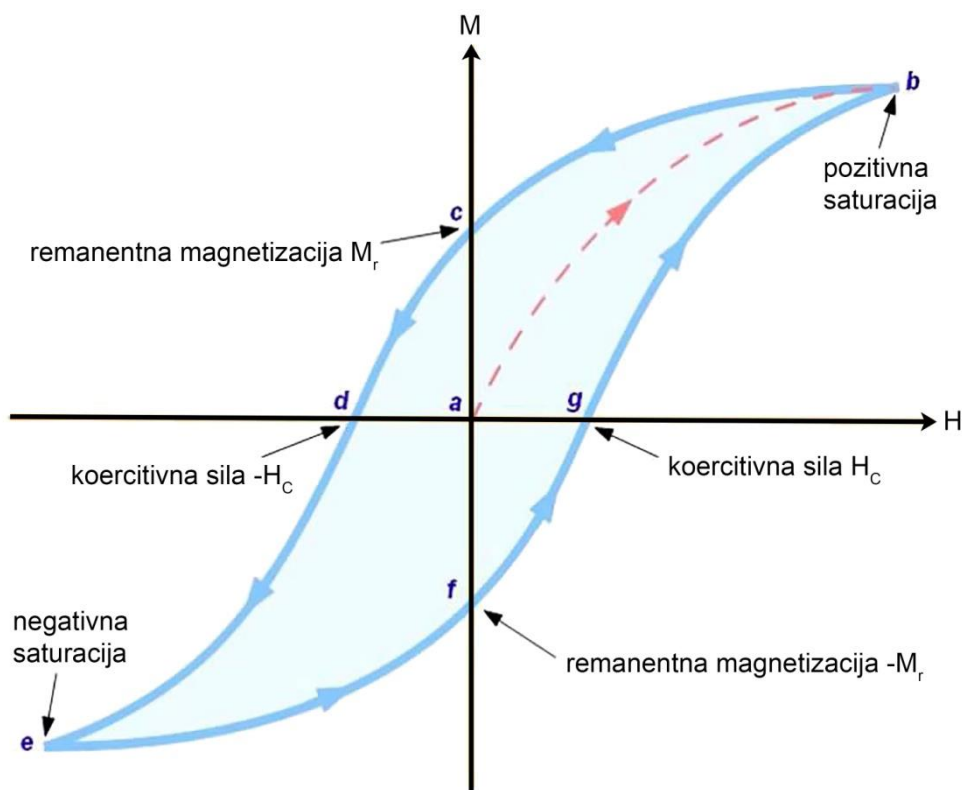
Magnetni moment dijamagnetnih materijala je jednak nuli sve dok se ne nađu u spoljašnjem magnetnom polju gde zbog njegovog delovanja na orbitalno kretanje elektrona u atomu dolazi do indukovanja magnetnog momenta. Prema Lencovom pravilu, indukovani magnetni moment se postavlja suprotno od spoljašnjeg magnetnog polja. Stoga dijamagnetne materijale karakteriše negativna susceptibilnost. Dijamagnetizam je univerzalno svojstvo pošto se indukovani magnetni moment javlja kod svih supstanci.

Kod paramagnetizma se magnetna polja zbog kruženja elektrona oko jezgra i spina (rotacije oko sopstvene ose) ne poništavaju u potpunosti. Paramagnetizam je, za razliku od dijamagnetizma, temperaturno zavisna pojava. Paramagnetni materijali su građeni od atoma kojima je jedna orbitala nepopunjena, odnosno od atoma koji imaju stalni magnetni dipolni moment. Zbog termičkog kretanja orijentacija magnetnih momenata atoma paramagnetika je haotična ako se on ne nalazi u spoljašnjem magnetnom polju. Međutim, u spoljašnjem magnetnom polju magnetni momenti paramagnetika se orijentišu uglavnom u pravcu i smeru spoljašnjeg magnetnog polja, pa je njihova susceptibilnost pozitivna. Stepem ove orijentacije zavisi od temperature, pa magnetna susceptibilnost paramagnetika zavisi od temperature. Ubrzo po prestanku dejstva spoljašnjeg magnetnog polja prestaje i paramagnetni efekat i orijentacija magnetnih momenata postaje haotična.

Feromagnetizam je pojava koja se javlja kod materijala sa vrlo velikim permanentnim magnetnim momentima. Kod feromagnetika ovi momenti su spinskog porekla i potiču od elektrona sa nepopunjenih elektronskih omotača. Feromagnetne materijale karakterišu oblasti spontane magnetizacije koje se nazivaju domeni. U domenima su magnetni momenti atoma orijentisani u istom pravcu i smeru. Najpoznatiji feromagnetik je gvožđe, pored koga su i kobalt, nikel i njihove legure. Feromagnetni materijali se mogu vrlo snažno magnetisati uz pomoć magnetnog polja. Kod feromagnetika domeni postoje i kad na njih ne deluje spoljašnje magnetno polje. Temperatura na kojoj iščezava domenska struktura feromagnetika naziva se Kirijeva

temperatura. Iznad ove temperature oni gube feromagnetska svojstva i postaju linearni paramagnetici.

Magnetna indukcija i magnetni moment ne zavise samo od trenutne vrednosti jačine polja H , već i od takozvane istorije magnetizacije, tj. od polja čijem delovanju je materijal ranije bio izložen. Pri unošenju feromagnetika u magnetno polje dolazi do njegovog magnetizovanja i materijal stiče magnetni moment. Domeni se orijentišu u smeru spoljašnjeg magnetnog polja sve dok se svaki od njih ne usmeri ka smeru tog polja (Slika 4.1, tačka b). U ovoj tački magnetizacija M dostiže maksimalnu vrednost M_s . To stanje se naziva zasićenje (saturacija), a odgovarajuća magnetizacija M_s - saturaciona magnetizacija. Kriva $a-b$ se javlja samo pri prvoj magnetizaciji. Ako se nakon ulaska u područje zasićenja smanjuje jačina magnetnog polja, magnetizacija neće opadati na način kako je rasla (kriva $b-c$), pošto domeni teže da zadrže istu orijentaciju (u smeru polja).



Slika 4.1. Histerezisna petlja

Kada jačina magnetnog polja opadne do nule, izvesna magnetizacija feromagnetika će preostati, a uzrok je zaustavljanje domenskih zidova u nekim

metastabilnim položajima. Ova magnetizacija se zove zaostala (remanentna) magnetizacija M_r . Da bi se uklonila remanentna magnetizacija potrebno je primeniti magnetno polje u suprotnom smeru (kriva $c-d$). Za ovo je potrebna izvesna jačina magnetnog polja koja se naziva koercitivno polje $-H_c$. Daljim povećavanjem jačine polja u istom smeru postiže se maksimalna vrednost saturacije u suprotnom smeru (kriva $d-e$). Ponovnim smanjivanjem polja do vrednosti nula (kriva $e-f$) i povećavanjem polja u suprotnom smeru (kriva $f-b$) proces magnetizacije feromagnetika teče slično praveći histerezisnu petlju. Površina ograničena krivom histerezisa direktno je srazmerna energiji utrošenoj za magnetizaciju uzorka sa posmatranog feromagnetika. S obzirom na oblik histerezisne petlje materijali se u magnetnom smislu mogu podeliti na magnetno meke (uska petlja) i magnetno tvrde (široka petlja).

U ferimagnetnim i antiferomagnetnim materijalima magnetni momenti su antiparalelni, ali za razliku od antiferomagnetika kod ferimagnetika oni se ne kompenzuju u potpunosti jer su različitih intenziteta. Kod antiferomagnetika je rezultujući magnetni moment jednak nuli. Za antiferomagnetičke, kao i za feromagnetičke, postoji karakteristična temperatura na kojoj se spontana uređenost magnetnih momenata narušava (Kirijeva antiferomagnetna temperatura ili Nelova temperatura). Antiferomagnetik se na temperaturama višim od Nelove ponaša kao paramagnetik. Primeri antiferomagnetika su hematit, mangan monoksid, bakar hlorid, itd.

Poput feromagnetika i ferimagnetički raspolažu spontanom magnetizacijom. Feromagnetički se pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja ponašaju slično feromagnetičima. Karakterišu ih dobra magnetna i električna svojstva, velika relativna permeabilnost i mala koercitivna sila. Najpoznatiji predstavnik je magnetit.

Superparamagnetizam je fenomen koji se javlja kada je materijal sastavljen od vrlo malih kristalita koji su manji od 50 nm. Superparamagnetizam se javlja kod nanočestičnih magnetnih materijala koji pokazuju ponašanje slično paramagnetizmu na temperaturama ispod Kirijeve ili Nelove temperature (feromagnetika, ferimagnetika i antiferomagnetika) [24], [25]. Na temperaturama iznad Kirijeve ili Nelove temperature termalna energija je dovoljna da prouzrokuje da atomski magnetni momenti fluktuiraju neuređeno, tj. da više nema bilo kakvog magnetnog uređenja i materijal pokazuje paramagnetno ponašanje [75].

5. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom poglavlju su predstavljeni dobijeni rezultati i diskutuju na osnovu njih. Rezultati su predstavljeni u četiri odeljka u okviru kojih su opisane procedure kojima su sintetisani ispitivani uzorci, nakon čega je dat pregled eksperimentalnih merenja, kao što su transmisiona elektronska mikroskopija, difrakcija X-zraka, kao i merenja magnetizacije ispitivanih nanokompozitnih uzoraka. Diskutovana je analiza oblika posmatranih nanočestica koji su kvantifikovani deskriptorima oblika opisanim u poglavlju 3. Za implementaciju računskih metoda korišćen je programski paket MATLAB, dok je prilikom segmentacije korišćen je novi softverski paket MIPAR™.

5.1 Kvantifikovanje oblika nanočestica pomoću cirkularnosti i eliptičnosti

Oblik je važno svojstvo nanočestica pomoću koga se može uticati na fizička svojstva materijala, dok su deskriptori oblika moćno sredstvo u mnogim zadacima obrade slike. Kao primer može se navesti zavisnost koercitivnosti od promene oblika nanočestica gde koercitivnost menja vrednost i do nekoliko puta [26]. U tom smislu važno je imati metod koji će što tačnije kvantitativno opisati oblik nanočestice zbog boljeg poređenja rezultata. U ovom odeljku predloženo je korišćenje mere cirkularnosti označene sa $C_2(S)$ i mere eliptičnosti, označene sa $\varepsilon^\alpha(S)$, kao mera koje mogu pomoći prilikom kvantitativnog opisivanja oblika nanočestica. Predložene mere cirkularnosti i eliptičnosti (uvedene u odeljcima 3.2 i 3.3, respektivno) zasnovane su na računanju površine i one su, za razliku od standardnih mera, robusne (na primer u pogledu šuma ili u vezi sa uskim prodorima u objekat). Diskutovana je upotreba mere $C_2(S)$ na primeru tri čestice hematita prečnika oko 100 nm i upoređena sa najstandardnijom merom cirkularnosti (označena sa $C_1(S)$) [122]. Pokazano je da korišćenje predložene mere $C_2(S)$ daje bolje rezultate kada se radi sa slikama niskog kvaliteta ili sa slikama male rezolucije. Na istim slikama diskutovana je upotreba mere eliptičnosti $\varepsilon^\alpha(S)$. Analizirani su problemi koji nastaju prilikom izračunavanja izduženosti oblika.

Pokazano je da klasičan pristup za računanje izduženosti nije pogodan za primenu kod nanočestica kod kojih je funkcija $I(\varphi, S)$ konstantna, tj. kod nanočestica sa više od dve ose simetrije. Predstavljena je primena modifikacije standardnog pristupa kojom se rešava ovaj problem.

5.1.1 Sinteza

U proceduri sinteze nanočestica α -Fe₂O₃, rastvor gvožđa (0.2 M) je pripremljen u epruveti mešanjem Fe(NO₃)₂*3H₂O (98%, Aldrich) u destilovanoj vodi. Pripremljeni rastvor je pomešan sa ureom (98%, Aldrich) ili limunskom kiselinom (98%, Aldrich) (0.1 M) uz stalno mešanje, a zatim je prenesen u autoklav od nerđajućeg čelika koji je obložen teflonom kapaciteta 80 mL. Autoklav je 12 h podešen na 180 °C i onda ohlađen do sobne temperature. Dobijeni crveni talozi su isprani nekoliko puta destilovanom vodom i etanolom kako bi se uklonile nečistoće, a zatim su tokom 6 h sušeni na 80 °C. Sve hemikalije koje su korišćene u eksperimentima su analitički reagensi i upotrebljeni su po prijemu.

5.1.2 Segmentacija slike

Segmentacija slike je osnovni korak u analizi oblika i dobijanju podataka iz njih. Njena glavna svrha je dobijanje više informacija u oblasti interesovanja koje pomažu označavanju objekta. Segmentacija ima za cilj podelu slike na skup vizuelno različitih homogenih regiona u pogledu određenih svojstava kao što su boja, tekstura, intenzitet, nivoi sive boje i druge karakteristike.

U slučaju slika nanočestica zadatak je podeliti sliku u nekoliko disjunktnih delova praveći grupe piksela tako da istoj grupi pripadaju odgovarajuće čestice hematita. Veoma je teško odlučiti koji kriterijum za segmentaciju primeniti jer on varira od slike do slike. Takođe, on značajno varira i od modaliteta koji se koristi za snimanje slike. U literaturi su proučavane brojne tehnike i pristupi za segmentaciju [88], [123], [124]. Segmentacija pomoću praga kao jedan od najjednostavnijih pristupa segmentaciji slika temelji se na različitim nivoima intenziteta. U postupku segmentacije, svi pikseli

čije su vrednosti osvetljenosti veće od praga dobijaju vrednost 255, dok pikseli čije su vrednosti osvetljenosti manje od praga dobijaju vrednost 0.

U nastavku su detaljno opisane MATLAB funkcije i algoritam koji je korišćen u procesu segmentacije sa ciljem dobijanja slika nanočestica koje će kasnije biti opisane merama cirkularnosti, eliptičnosti i izduženosti.

KORAK 1. Učitavanje slika (Slika 5.2) pomoću *imread* funkcije:

```
a=imread('sample.jpg');
```

KORAK 2. Izračunavanje praga:

```
t=graythresh(a);
```

```
a1=im2bw(a,t);
```

Funkcija *graythresh* izračunava globalni prag (*t*) koji se koristi za konvertovanje slike u binarnu pomoću *im2bw* funkcije. Funkcija *graythresh* koristi poznati Otsuov metod, koji odabira prag tako da se minimizira razlika između klasa crnih i belih piksela [125]. Rezultat ovog koraka je crno-bela slika gde se nanočestice sastoje od crnih piksela.

KORAK 3. Komplement binarne slike:

```
a2=imcomplement(a1);
```

```
a3=bwareaopen(a2,MIN);
```

Funkcija *imcomplement* vraća komplement zadate slike u cilju pripreme za pronalaženje granica slike korišćenjem *bwboundaries* funkcije. U rezultujućoj slici nule postaju jedinice i obrnuto, jedinice postaju nule, tj. crni i beli pikseli su zamenjeni. Dalje, funkcija *bwareaopen* uklanja sve povezane komponente (objekte) koji ne pripadaju nanočesticama a koje sadrže manje od *MIN* piksela. Vrednost promenljive *MIN* zavisi od pojedinačnih slika koje se analiziraju kao i od veličine objekta (nanočestice).

KORAK 4. Korišćenje morfoloških funkcija i uklanjanje šuma:

```
se=strel('disk',2);
```

```
a4=imclose(a3,se);
```

```
a5=imfill(a4,'holes');
```

Funkcija *strel('disk',2)* kreira strukturni element kružnog oblika poluprečnika 2. Funkcija *imclose* funkcija obavlja morfološku zatvaranje binarne slike. Funkcija *imfill* popunjava sve rupe tako da u sledećem koraku funkcija *regionprops* može da se koristi za računanje površine svih objekata. Posle ovog koraka dobija se crno-belu sliku gde su nanočestice sastavljene od belih piksela. Ove slike su korišćene kao parametar funkcije *bwboundaries* sa ciljem računanja obima i površine nanočestica koji se koriste za računanje standardne cirkularnosti $C_1(S)$. Slike u ovom obliku su pripremljene za proces analize oblika, tj. za računanje mera cirkularnosti $C_1(S)$ i $C_2(S)$, eliptičnosti $\varepsilon^\alpha(S)$ i izduženosti $\varepsilon_{2k}(S)$ i $\varepsilon(S)$, koje diskutujemo u sledećem odeljku.

KORAK 5. Računanje cirkularnosti $C_2(S)$, eliptičnosti $\varepsilon^\alpha(S)$, izduženosti $\varepsilon_{2k}(S)$ i $\varepsilon(S)$. Računanje standardne cirkularnosti korišćenjem sledećih funkcija:

```
[B,L]=bwboundaries(a5,'noholes');
bound=B{1};
diff_square=diff(bound).^2;
perimeter=sum(sqrt(sum(diff_square,2)));
stats=regionprops(L,'Area');
area=stats(1).Area;
standard=4*pi*area/perimeter^2;
```

Funkcija *bwboundaries* prati spoljašnje granice objekta. Vrednost promenljive *bound* je niz tačaka koje pripadaju granicama objekta. Obim objekta se pamti u promenljivoj *perimeter*. Obim je dobijen kao suma razlika rastojanja susednih tačaka promenljive *bound*. Korišćena je funkcija *regionprops* za izračunavanje površine objekta. Vrednost promenljive *standard* je vrednost standardne mere cirkularnosti $C_1(S)$ posmatranog objekta.

5.1.3 Primena na pravilne oblike

U cilju validacije postupka algoritam je primenjen na nekoliko pravilnih oblika, Slika 5.1. Isti oblici su ispitani u [126] (Supporting Information), gde je analizirana morfologija nanočestica kobalt ferita CoFe_2O_4 pri čemu je za računanje cirkularnosti korišćena standardna mera $C_1(S)$.



Slika 5.1. Krug, šestougao, kvadrat, pravougaonik (odnos stranica 1:1.5), pravougaonik (odnos stranica 1:2) i jednakostranični trougao

Tabela 5.1. Uporedni rezultati mere cirkularnosti prikazane u radu [126] i rezultata ovog istraživanja

Oblik	Cirkularnost idealnog geometrijskog oblika izmerenog sa $C_1(S)$	Vrednosti cirkularnosti prikazane u radu [126] (Supporting Information) izmerene sa $C_1(S)$	$C_1(S)$	$C_2(S)$
Krug	1	0,909	0,9002	0,9999
Šestougao	$\pi\sqrt{3}/6 \approx 0,9069$	0,842	0,8259	0,9924
Kvadrat	$\pi/4 \approx 0,7854$	0,796	0,7864	0,9549
Pravougaonik (odnos 1:1,5)	$6\pi/25 \approx 0,7540$	0,786	0,7552	0,8815
Pravougaonik (odnos 1:2)	$2\pi/9 \approx 0,6981$	0,710	0,6994	0,7639
Jednakostran. trougao	$\pi\sqrt{3}/9 \approx 0,6046$	0,567	0,5507	0,8270

Tabela 5.1 prikazuje uporedne rezultate mera cirkularnosti oblika sa Slike 5.1 dobijenih postupkom iz ovog istraživanja sa rezultatima prikazanim u radu [126]. Druga kolona prikazuje rezultate koji se odnose na idealne geometrijske oblike, dok su vrednosti prikazane u trećoj, četvrtoj i petoj koloni dobijene za odgovarajuće digitalizovane oblike. Rezultati druge kolone Tabele 5.1 se mogu objasniti na primeru idealnog šestougla. Površina šestougla je $3a^2\sqrt{3}/2$, dok je njegov obim jednak $6a$. Odatle je $C_1(S) = 4P(S)/(O(S))^2 = \pi\sqrt{3}/6 \approx 0,9069$. Za ostale oblike standardna cirkularnost se takođe jednostavno izračunava. Kao što se vidi u Tabeli 5.1, rezultati prikazani u radu [126] neznatno se razlikuju od rezultata dobijenih primenom algoritma

opisanog u prethodnom odeljku koji implementira standardnu formulu za cirkularnost programom MATLAB (treća i četvrta kolona). Razlog zašto su dobijene različite vrednosti mere $C_1(S)$ verovatno treba tražiti u postojanju različitih pristupa za računanje obima digitalnih objekata [127], [128]. Pored toga, na rezultat može da utiče veličina posmatranih digitalizovanih objekata kao i efekti digitalizacije.

Kao što je poznato, poželjno je da vrednost cirkularnosti digitalizovanog kruga bude jednaka 1 ili bar što je moguće bliže toj vrednosti. Tabela 5.1 pokazuje da cirkularnost kruga izmerena standardnom merom $C_1(S)$ u oba slučaja (našim postupkom i metodom iz [126]) odstupa od očekivane vrednosti (odgovarajuće vrednosti su 0,9002 i 0,909). Predložena mera $C_2(S)$ daje bolji rezultat (0,9999). Nedostaci mere C_1 potiču od činjenice da obim nanočestica, koji figuriše u formuli, može biti značajno promenjen kada se analiziraju slike sa šumom ili sa uskim usecima (izbočinama) u oblik. U ovim slučajevima bolji rezultati se dobijaju merom $C_2(S)$ o kojoj ćemo diskutovati prilikom analize cirkularnosti realnih oblika nanočestica.

Tabela 5.2 prikazuje rezultate mere eliptičnosti objekata sa Slike 5.1 izmerene korišćenjem $\varepsilon^\alpha(S)$. Za krug, šestougao, kvadrat, pravougaonik (odnos stranica 1:1.5), pravougaonik (odnos stranica 1:2) i jednakostranični trougao najveće vrednosti eliptičnosti $\varepsilon^\alpha(S)$ su 0,9999, 0,9924, 0,9550, 0,9549, 0,9549 i 0,8278, respektivno, i dobijene su za sledeće vrednosti argumenta $\alpha_1=1$, $\alpha_2=1$, $\alpha_3=1$, $\alpha_4=1,5$, $\alpha_5=2$ i $\alpha_6=1$, respektivno. Prema očekivanju, to znači da je odnos između duže i kraće ose elipse koja se najbolje uklapa (best fitting ellipse) za krug, šestougao, kvadrat i jednakostranični trougao jednak 1, za pravougaonik sa odnosom stranica 1:1,5 je 1,5, a za pravougaonik sa odnosom 1:2 je 2.

Tabela 5.2. Eliptičnost oblika sa Slike 5.1 izmerena korišćenjem $\varepsilon^\alpha(S)$

	$\alpha=1$	$\alpha=1,2$	$\alpha=1,4$	$\alpha=1,6$	$\alpha=1,8$	$\alpha=2$	$\alpha=3$	$\alpha=4$
$\varepsilon^\alpha(\text{krug})$	0,9999	0,9836	0,9459	0,8989	0,8491	0,8000	0,6000	0,4706
$\varepsilon^\alpha(\text{šestougao})$	0,9924	0,9762	0,9389	0,8923	0,8429	0,7942	0,5957	0,4673
$\varepsilon^\alpha(\text{kvadrat})$	0,9550	0,9393	0,9034	0,8584	0,8108	0,7641	0,5731	0,4495
$\varepsilon^\alpha(\text{pravoug1:1,5})$	0,8815	0,9316	0,9527	0,9529	0,9393	0,9167	0,7639	0,6279
$\varepsilon^\alpha(\text{pravoug1:2})$	0,7640	0,8426	0,8973	0,9316	0,9497	0,9549	0,8815	0,7639
$\varepsilon^\alpha(\text{jednakostr.tr})$	0,8278	0,8156	0,7854	0,7471	0,7063	0,6660	0,5005	0,3929

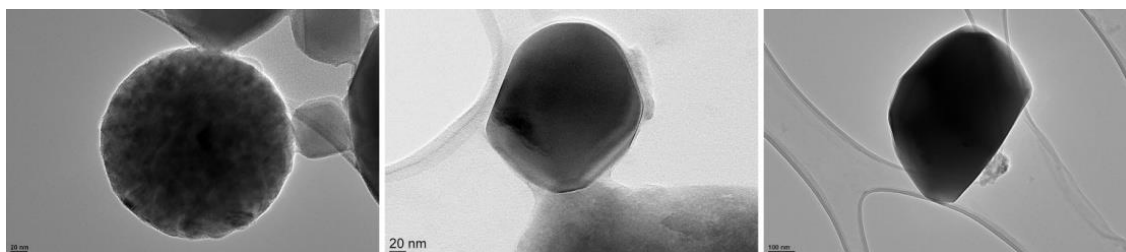
Tabela 5.3 prikazuje rezultate izduženosti objekata sa Slike 5.1 izmerene pomoću $\varepsilon_{2k}(S)$ i $\varepsilon(S)$. S obzirom da je digitalni krug digitalizacija realnog kruga, postoje manja odstupanja od očekivane vrednosti kao što je prikazano u Tabeli 5.3. Korišćenjem većih vrednosti za k dobijena su veća odstupanja izduženosti oblika izračunata merom $\varepsilon_{2k}(S)$. Krug je najmanje izdužen oblik, šestougao je neznatno izduženiji, sledi jednakostranični trougao i kvadrat, dok su pravougaonici očekivano najizduženiji. Takođe, izduženost pravougaonika sa odnosom stranica 1:2, raste najbrže sa povećanjem vrednosti k .

Tabela 5.3. Izduženost objekata sa Slike 5.1 izmerena merama $\varepsilon_{2k}(S)$ i $\varepsilon(S)$

	$k=1$	$k=2$	$k=3$	$k=4$	$k=5$	$\varepsilon(S)$
$\varepsilon_{2k}(\text{krug})$	1,0000	1,0008	1,0018	1,0030	1,0043	1
$\varepsilon_{2k}(\text{šestougao})$	1,0001	1,0004	1,0499	1,1491	1,2979	1,0001
$\varepsilon_{2k}(\text{kvadrat})$	1,0203	1,3609	2,0621	3,3331	5,6124	1,0203
$\varepsilon_{2k}(\text{pravoug. } 1:1,5)$	2,2500	5,0625	11,4100	28,1120	74,5222	2,2500
$\varepsilon_{2k}(\text{pravoug. } 1:2)$	4,0000	16,0001	64,0006	256,0041	1024,0250	4,0000
$\varepsilon_{2k}(\text{jednak. trougao})$	1,0198	1,0386	1,2124	1,5503	2,0596	1,0198

5.1.4 Vrednosti deskriptora realnih oblika nanočestica

U ovom odeljku dati su eksperimentalni rezultati analize cirkularnosti, eliptičnosti i izduženosti nanočestica hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Posmatrane su tri mikroskopske slike čestica hematita čija je veličina oko 100 nm, Slika 5.2. Na posmatranim slikama nanočestice hematita nisu jasno razdvojene od pozadine i ostalih čestica. Na Sliku 5.2 je primenjen je algoritam opisan u odeljku 5.1.2.



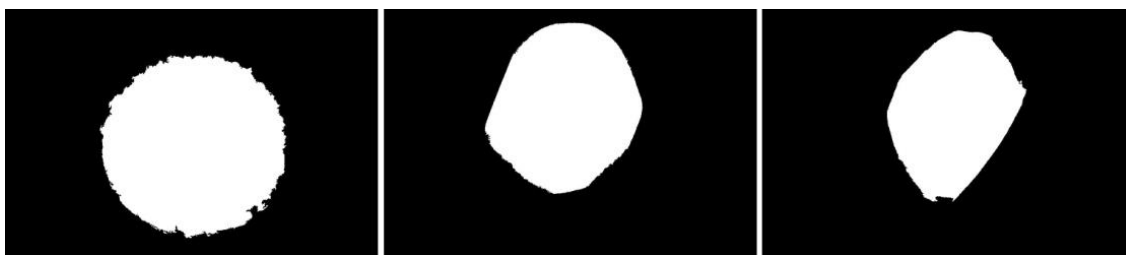
Slika 5.2. Mikroskopske slike hematita prečnika oko 100 nm

Slika 5.3, dobijena nakon KORAKA 2 algoritma segmentacijom slike korišćenjem praga, prikazuje izdvojene nanočestice hematita. Izračunate vrednosti praga (t) za nanočestice sa Slike 5.2, imaju sledeće vrednosti 0,3608, 0,5647 i 0,3647, respektivno. Kao rezultat dobijena je crno-bela slika gde su nanočestice sastavljene od crnih piksela.



Slika 5.3. Binarne mikroskopske slike hematita dobijene segmentacijom pomoću praga

Posle KORAKA 3 algoritma crni i beli pikseli sa Slike 3 su zamenjeni. Svaka od tri slike prikazane na Slici 5.2 je dimenzija 2672x4008 piksela, dok promenljiva MIN koja se koristi u algoritmu može da ima vrednosti 1000000, 2000000, 1000000, respektivno. Slika 5.4 prikazuje izolovane nanočestice hematita dobijene posle KORAKA 4. Ova slika je korišćena za analizu u KORAKU 5.



Slika 5.4. Izolovane nanočestice hematita

Vrednosti cirkularnosti $C_1(S)$ i $C_2(S)$ dobijene primenom algoritma iz odeljka 5.1.2 na nanočestice sa Slike 5.2 su prikazani u Tabeli 5.4. Takođe, prikazane su odgovarajuće vrednosti praga. Neka S_1 , S_2 i S_3 označavaju prvu, drugu i treću nanočesticu sa Slike 5.4, respektivno. Posmatrajući ove nanočestice može se zaključiti da je prva nanočestica hematita najbliža kružnom obliku. Takođe, može se reći i da je drugi oblik kružniji od trećeg. Dakle, intuitivno gledano, kada bi čestice sa Slike 5.4

poređali po kružnosti (cirkularnosti) počev od najkružnije, redosled bi bio sledeći: S_1 , S_2 i na kraju, kao najmanje kružna – S_3 .

Tabela 5.4. Vrednosti cirkularnosti za oblike S_1 , S_2 i S_3 , izmerene pomoću mera $C_1(S)$ i $C_2(S)$ zajedno sa odgovarajućim vrednostima primenjenog praga

Oblik	$C_1(S)$	$C_2(S)$	Prag
S_1	0,2314	0,9981	0,3608
S_2	0,4239	0,9842	0,5647
S_3	0,5116	0,9374	0,3647

Međutim, standardna mera cirkularnosti $C_1(S)$ u tom pogledu daje drugačije rezultate od vizuelno očekivanih. Razmatranjem prezentovanih vrednosti ove mere (druga kolona Tabele 5.4) dolazi se do zaključka da je čestica S_3 ona koja je najviše kružna, što je u suprotnosti sa ljudskim doživljajem slike. Do ovog paradoksa dolazi zbog činjenice da u formuli prilikom izračunavanja mere cirkularnosti $C_1(S)$ kao parametar figuriše obim čestice. Pošto slika čestice S_3 ima najmanje šuma na originalnoj slici (Slika 5.2), njen je obim znatno manji od obima čestica sa visokim nivoom šuma. Na primer, čestica S_2 zbog svoje "razuđene" granice (ivice) ima mnogo veći obim od čestice S_3 . Pošto su, prema definiciji, standardna mera $C_1(S)$ i obim čestice obrnuto proporcionalne veličine, jasno je da veći obim uzrokuje manju vrednost ove mere cirkularnosti.

S druge strane, kao što se vidi iz Definicije 3.1, za izračunavanje predložene mere cirkularnosti $C_2(S)$ ne koristi se obim čestice, već je računanje zasnovano na površini oblika. Stoga, u pogledu redosleda kružnosti čestica, ova mera daje intuitivno očekivane rezultate, što je poželjno svojstvo. Prema njoj najkružnija čestica je S_1 ($C_2(S_1)=0,9981$), zatim S_2 ($C_2(S_2)=0,9842$), pa S_3 ($C_2(S_3)=0,9374$).

Uticaj efekata šuma na meru $C_1(S)$ vidljiv je i poređenjem rezultata dve mere (standardne i predložene) primenjene na oblik S_1 . Naime, rezultat $C_1(S_1)=0,2314$ govori da oblik čestice S_1 prilično odstupa od kruga, što ne odgovara istini. Nasuprot tome, primenjujući novu meru $C_2(S)$, iz rezultata $C_2(S)=0,9981$ može se zaključiti da je

čestica S_1 skoro kružnog oblika, što je poželjno i očekivano svojstvo mere cirkularnosti u ovom slučaju.

Mera eliptičnosti je, takođe, primenjena na čestice S_1 , S_2 i S_3 sa Slike 5.4. U Tabeli 5.5 prikazani su rezultati koje ova mera daje za različite vrednosti parametra α .

Tabela 5.5. Eliptičnost oblika S_1 , S_2 i S_3 izmerena sa $\varepsilon^\alpha(S)$

	$\alpha=1$	$\alpha=1,2$	$\alpha=1,4$	$\alpha=1,6$	$\alpha=1,8$	$\alpha=2$	$\alpha=3$	$\alpha=4$	$\alpha=5$
$\varepsilon^\alpha(S_1)$	0,9981	0,9865	0,9524	0,9078	0,8596	0,8115	0,6119	0,4810	0,3936
$\varepsilon^\alpha(S_2)$	0,9842	0,9953	0,9792	0,9477	0,9085	0,8662	0,6721	0,5348	0,4402
$\varepsilon^\alpha(S_3)$	0,9374	0,9784	0,9892	0,9798	0,9574	0,9278	0,7556	0,6143	0,5114

Za čestice S_1 , S_2 i S_3 najveće vrednosti mere eliptičnosti $\varepsilon^\alpha(S_i)$, za $i=1,2,3$ iznose 0,9984, 0,9957 i 0,9892, respektivno i dobijene su za sledeće vrednosti parametra $\alpha_1=1,026$, $\alpha_2=1,166$ i $\alpha_3=1,392$, respektivno. Ove vrednosti dobijene su za oblike S_1 , S_2 i S_3 rotirane za ugao θ oko koordinatnog početka. Vrednosti ugla θ za čestice S_1 , S_2 i S_3 iznose 76° , 20° i 22° , respektivno. Prilikom rotiranja slika u eksperimentu ugao θ je povećavan sa korakom od 2° .

Ako je primenjen standardni metod za računanje izduženosti čestice S_1 , S_2 i S_3 dobijaju se sledeći rezultati: 1,0551, 1,3582, 1,9399, respektivno (Tabela 5.6), što odstupa od izduženosti α_i ($i=1,2,3$), posebno za drugi i treći oblik.

Tabela 5.6. Izduženost oblika S_1 , S_2 i S_3 izmerena sa $\varepsilon_{2k}(S)$ i $\varepsilon(S)$

	$k=1$	$k=2$	$k=3$	$k=4$	$k=5$	$\varepsilon(S)$
$\varepsilon_{2k}(S_1)$	1,0551	1,1117	1,1679	1,2258	1,2869	1,0551
$\varepsilon_{2k}(S_2)$	1,3580	1,8518	2,5627	3,5692	4,9792	1,3582
$\varepsilon_{2k}(S_3)$	1,9393	3,8131	7,7412	15,9953	33,4126	1,9399

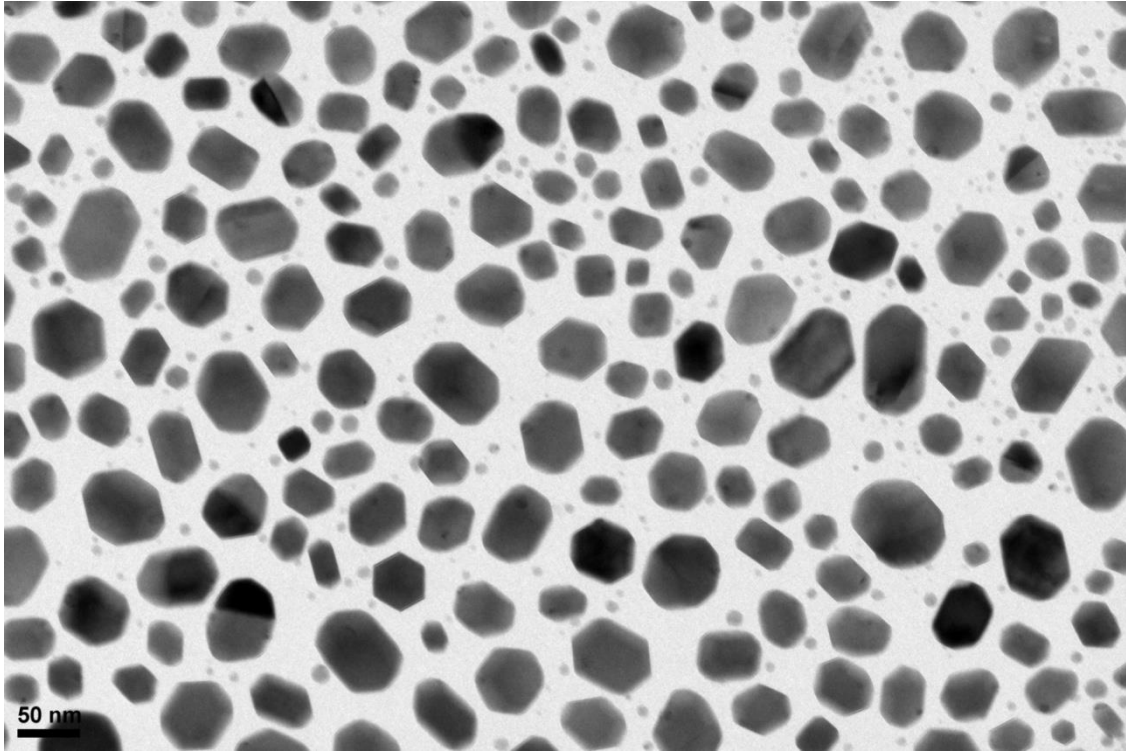
5.1.5 Primena na uzorku

Mere cirkularnosti su izračunate pomoću algoritma opisanog u odeljku 5.1.2 koji je primenjen na skup nanočestica sintetisanih hidrotermalnom metodom, Slika 5.5. Dimenzije slike su 4008 x 2672 piksela. Ranije je napomenuto (odeljak 3.4) da kada koristimo male čestice izračunati deskriptori oblika mogu značajno da zavise od:

- pozicije oblika u odnosu na mrežu digitalizacije;

b) primenjenu rezoluciju.

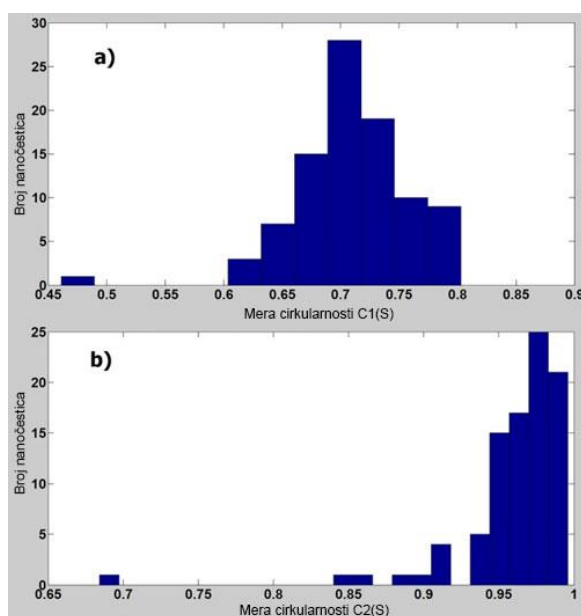
Stoga su razmatrane samo nanočestice veće od 2000 piksela koje su potpuno vidljive na slici. Broj ovih nanočestica je 92, a prosečna veličina im je 37818 piksela.



Slika 5.5. Nanočestice hematita sintetisane hidrotermalnom metodom

Na Slici 5.6 i Slici 5.7 za sve takve nanočestice prikazana je cirkularnost dobijena standardnim merama $C_1(S)$ i $C_2(S)$, respektivno. Odgovarajući histogrami cirkularnosti su prikazani na Slici 5.8a-b gde se na apscisama nalaze vrednosti iz intervala od 0 do 1, a na ordinatama broj nanočestica koje imaju odgovarajuće vrednosti mere cirkularnosti.

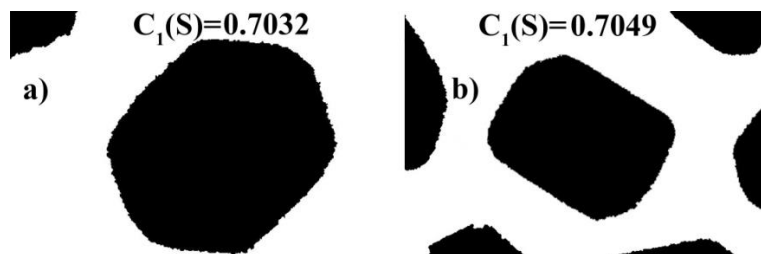
Na histogramu sa Slike 5.8a se uočava najmanja vrednost cirkularnosti (0,4611) dobijena merom $C_1(S)$. Pomenutu vrednost ima čestica koja je dobijena preklapanjem dve čestice (gornji levi ugao na Slici 5.6 i Slici 5.7). Praktično, zbog zajedničkog preseka, umesto dve nanočestice sa originalne slike dobijena je jedna čestica čije su morfološke karakteristike drugačije od ostatka uzorka. Iz tog razloga kod nje dolazi do značajnijeg odstupanja cirkularnosti od vrednosti dobijenih za druge nanočestice. Takođe, primena mere $C_2(S)$ omogućuje da se za preklapajuće čestice i na histogramu sa Slike 5.8b može uočiti najmanja vrednost cirkularnosti (0,6842) koja odstupa od ostatka uzorka. Dakle, na ovaj način, primenom mere cirkularnosti moguće je detektovati čestice koje imaju neprazan zajednički presek.



Slika 5.8. Odgovarajući histogrami za a) Sliku 5.6 i b) Sliku 5.7

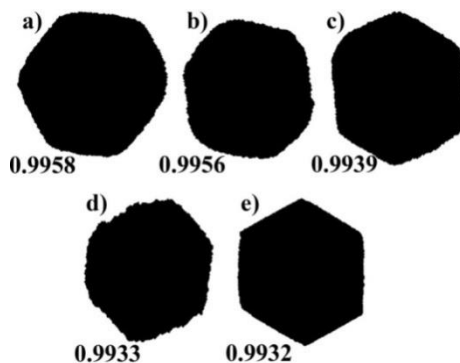
U cilju analize dve mere cirkularnosti rangirani su oblici sa Slike 5.6 prema izmerenoj cirkularnosti. Slika 5.9 prikazuje dve proizvoljno izabrane susedne čestice iz niza sortiranih čestica prema meri $C_1(S)$. Može se uočiti da leva nanočestica sa Slike 5.9 liči na pravilni šestougao, dok se za desnu može reći da je skoro pravougaonog oblika sa zaobljenim temenima. S obzirom da je pravilni šestougao bliži krugu od pravougaonika, bilo bi poželjno da mera cirkularnosti daje rezultat u skladu sa tim. Međutim, izmerena cirkularnost dobijena merom $C_1(S)$ ne daje očekivani rezultat jer šestougona čestica (0.7032) ima manju meru cirkularnosti od pravougaone čestice (0,7049). Ovo je u

skladu sa prethodnim razmatranjima, gde je konstatovano da je za "razuđene" oblike pogodnije koristiti meru cirkularnosti koja izbegava računanje obima. Na Slici 5.7 se vidi da mera $C_2(S)$ za iste čestice daje intuitivno očekivan rezultat: šestougaona nanočestica (0,9757) sada ima veću cirkularnost od pravougaone (0,9484). Pored toga, kada se posmatra niz čestica sa Slike 5.7 sortiran prema cirkularnosti $C_2(S)$ uočava se da između posmatrane dve čestice, šestougaone i pravougane, postoji još 41 čestica. Dakle, dve susedne čestice iz niza dobijenog primenom standardne mere postaju značajno razdvojene primenom druge mere cirkularnosti, što je poželjan rezultat s obzirom na oblike čestica posmatranog uzorka.



Slika 5.9. Dve proizvoljno odabrane čestice iz niza sortiranog merom $C_1(S)$

Neka su sa P1 i P2 označeni nizovi nanočestica prikazani na Slici 5.6 i Slici 5.7 uređeni u rastućem redosledu po merama $C_1(S)$ i $C_2(S)$, respektivno. Slika 5.10 prikazuje pet najkružnijih čestica izmerenih merom $C_2(S)$. Njihove cirkularnosti iznose 0,9958, 0,9956, 0,9939, 0,9933 i 0,9932, respektivno.



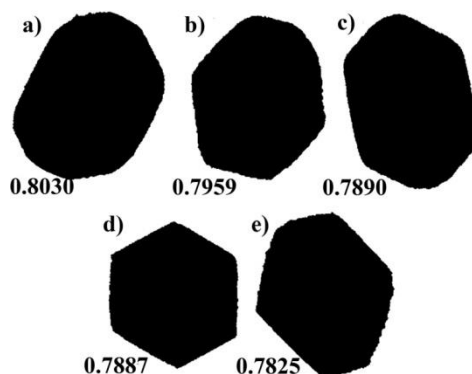
Slika 5.10. Pet najkružnijih čestica sa Slike 5.7 izmerenih merom $C_2(S)$.

Međutim, kada se primeni standardna mera cirkularnosti iste čestice (Slika 5.10a-e) su pozicionirane redom na 18., 46., 55., 77. i 4. mesto u nizu P1. Vrednosti izmerene merama cirkularnosti $C_1(S)$ i $C_2(S)$ kao i odgovarajuće pozicije u nizovima P1 i P2 za nanočestice sa Slike 5.10 prikazane su u Tabeli 5.7.

Tabela 5.7. Uporedne vrednosti obe mere cirkularnosti za pet najkružnijih čestica izmerenih merom $C_2(S)$

Čestica - S	Slika 5.10a	Slika 5.10b	Slika 5.10c	Slika 5.10d	Slika 5.10e
$C_2(S)$	0,9958	0,9956	0,9939	0,9933	0,9932
$C_1(S)$	0,7490	0,7115	0,7000	0,6692	0,7887
Redni broj čestice u nizu P2 uređenom po $C_2(S)$	1.	2.	3.	4.	5.
Redni broj čestice u nizu P1 uređenom po $C_1(S)$	18.	46.	55.	77.	4.

Prve četiri nanočestice u nizu P2 (Slika 5.10a-d) imaju značajno drugačiju poziciju u odnosu na niz P1. Najznačajnija razlika ("pad" sa 4. na 77. mesto) je kod četvrte čestice (Slika 5.10d), što je posledica najvećeg prodora u oblik koji je uočljiv i golim okom. Peta čestica (Slika 5.10e) je jedina koja je među prvih pet najkružnijih za obe mere cirkularnosti. Razlog za to leži u tome što je ona prilično glatka, te obim čestice koji ulazi u formulu za izračunavanje standardne mere ne pravi problem. Dakle, na osnovu analize oblika i odgovarajućih mera cirkularnosti može se zaključiti da je, u slučajevima kada su slike slabijeg kvaliteta usled efekata šuma, pogodnije koristiti meru $C_2(S)$.



Slika 5.11. Pet najkružnijih čestica izmerenih merom $C_1(S)$ sa odgovarajućim merama cirkularnosti

Pored toga, Slika 5.11 prikazuje pet najcirkularnijih nanočestica izmerenih standardnom merom $C_1(S)$, tj. prvih pet članova niza P1. Poređenjem nanočestica prikazanih na Slici 5.10 i Slici 5.11, može se uočiti da se na Slici 5.10 nalaze nanočestice čiji je oblik bliži kružnom, odnosno da mera $C_2(S)$ daje bolje rezultate.

5.2 Sinteza, analiza oblika i magnetna svojstva nanočestica hematita sintetisanih sol-gel-samosagorevanje metodom

U ovom odeljku je prezentovana sinteza kao i magnetna svojstva nanočestica hematita u amorfnoj matrici silicijum dioksida. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je pokazala dobru disperziju nanočestica hematita. Za kvantitativni opis morfoloških svojstava nanočestica korišćena je mera cirkularnosti koja daje odgovor na pitanje koliko je oblik kružan. Cilj je bio je da se dobije visoka koncentracija dobro dispergovanih nanočestica hematita u amorfnoj matrici silicijum dioksida postupkom sol-gel-samosagorevanja (SGC metoda). Uzorak je izabran tako da mu je maseni udeo hematita 30% ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)=30\%$), tj. jednak udelu hematita iz istraživanja [40] gde je $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanosistem sintetisan konvencionalnim sol-gel postupkom (SG metod). Ispitan je uticaj modifikovane sol-gel sinteze na strukturna, morfološka i magnetna svojstava sintetisanih nanosistema [129].

5.2.1 Sinteza

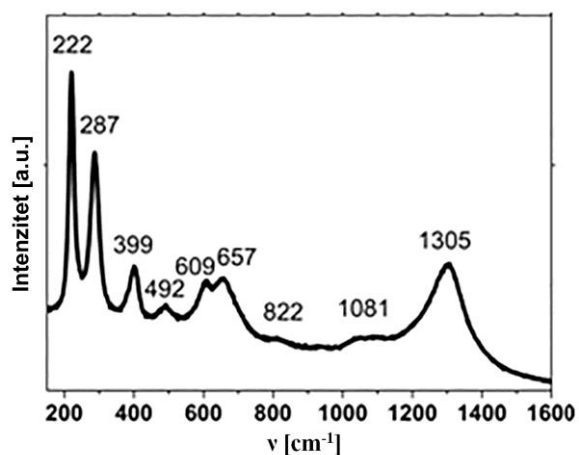
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanočestice u silika matrici sintetisane su upotrebom sol-gel-samosagorevanje metode (SGC). Polazni rastvor je pripremljen mešanjem tetraetil ortosilikata (TEOS, Aldrich), destilovane vode, etanola, gvožđe nitrata ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) i monohidratne limunske kiseline (CA, Aldrich). Gvožđe nitrat je dodat početnom rastvoru u količini koja obezbeđuje maseni udeo od 30% gvožđe oksida (Fe_2O_3) u finalnom osušenom prahu. Molarni odnosi etanola prema TEOS-u, vode prema TEOS-u i gvožđe-nitrata prema CA uzeti su 4:1, 12:1 i 1:0,8, respektivno. Nakon jednog sata mešanja pH vrednost rastvora je podešena na oko 3. Sol

je sušen oko 20 h na temperaturi oko 50 °C. Nakon toga gel je žaren u vazduhu na temperaturi 400 °C tokom 4 h.

Ramanov spektar uzorka meren je Horiba Jobin Yvon LabRAM HR spektrometrom pri čemu je kao pobuda korišćena talasna dužina 632,81 nm He-Ne lasera. Veličina, morfologija i mikrostruktura posmatrani su pomoću TEM-a (transmissionog elektronskog mikroskopa, JEOL 2010 F). Magnetna merenja su vršena na komercijalnom Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID magnetometru u širokom temperaturnom intervalu (od 5 K do 300 K) i primenjena su magnetna polja do 5 T.

5.2.1 Eksperiment

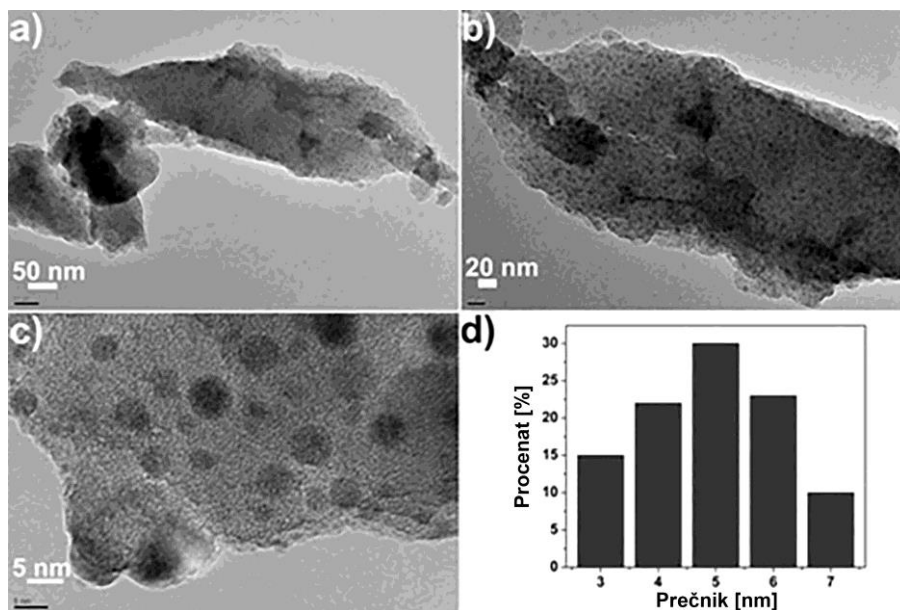
Raman spektroskopija se često koristi za identifikaciju polimorfa gvožđe oksida i spektar hematita je drugačiji od drugih oksida gvožđa, kao što su maghemit i magnetit [130]–[134]. Ramanov spektar uzorka je prikazan na Slici 5.12. Spektar odgovara fazi hematita i pokazuje pikove: 222 cm^{-1} , 287 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 492 cm^{-1} , 609 cm^{-1} , 657 cm^{-1} , 822 cm^{-1} , 1081 cm^{-1} i 1305 cm^{-1} . Dobijeni rezultati su saglasni sa prethodnim podacima iz literature za hematit [135], [136].



Slika 5.12. Ramanov spektar nanočestica hematita

Ramanovi pikovi koji se pojavljuju na 222 cm^{-1} i 492 cm^{-1} su pridruženi A_{1g} modu, dok su pikovi 287 cm^{-1} , 399 cm^{-1} i 609 cm^{-1} pridruženi E_g modovima [137]–[139]. Pik lociran na 657 cm^{-1} može se pripisati efektima neuređenosti i/ili prisustvu

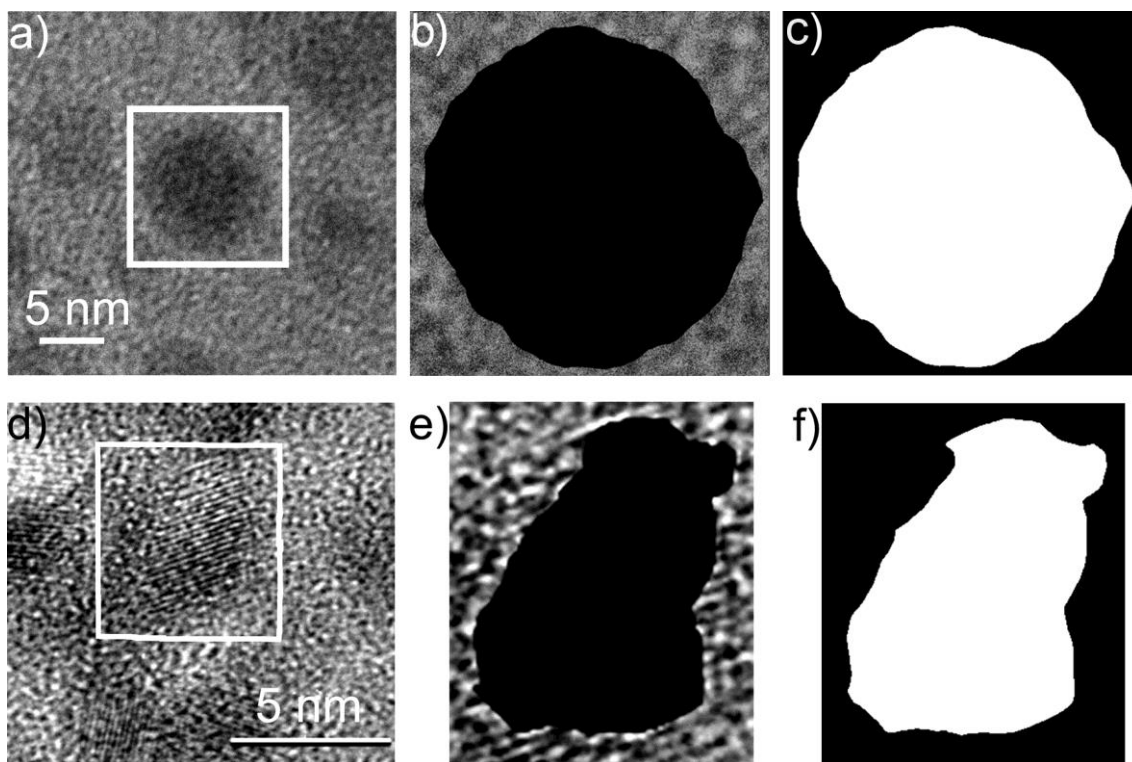
Fe_2O_3 nanokristala [138]. Slika 5.13 prikazuje TEM slike uzorka gde se vidi uniformna disperzija nanočestica hematita u amorfnoj silika matrici.



Slika 5.13. a-c) TEM slike $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanočestica ugrađenih u silika matricu; d) distribucija po veličini $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanočestica

Nanočestice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pokazuju usku distribuciju čestica sa veličinama u opsegu od 3 nm do 8 nm i prosečnom veličinom od oko 5 nm. TEM slike uzorka ne pokazuju znakove značajne aglomeracije nanočestica. Veličine ovih čestica, disperzija čestica i distribucija čestica po veličini su veoma slične rezultatima dobijenim za $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ koji je sintetisan konvencionalnom sol-gel metodom (SG) [40].

U cilju kvantitativnog opisa morfoloških svojstava sintetisanih nanočestica i njihovog poređenja sa nanočesticama sintetisanim konvencionalnom sol-gel metodom (Slika 5.14) korišćena je cirkularnost oblika kao mera koja govori koliko je oblik kružan. Kao što je ranije rečeno, mera cirkularnosti daje broj iz intervala (0,1]. Vrednosti blizu 1 su indikator da je oblik čestice aproksimativno skoro identičan idealnom krugu. Koriste se dve mere cirkularnosti, $C_1(S)$ i $C_2(S)$, opisane u odeljku 3.2. Vrednosti cirkularnosti dobijene navedenim merama primenjene na oblike S_1 (SGC) i S_2 (SG) date su u Tabeli 5.8.



Slika 5.14. a) Originalna slika nanočestice hematita sintetisane SGC metodom; b) izolovana čestica S_1 ; c) crno-bela slika čestice S_1 ; d) Originalna slika nanočestice hematita sintetisane konvencionalnom SG metodom ; b) izolovana čestica S_2 ; c) crno-bela slika čestice S_2

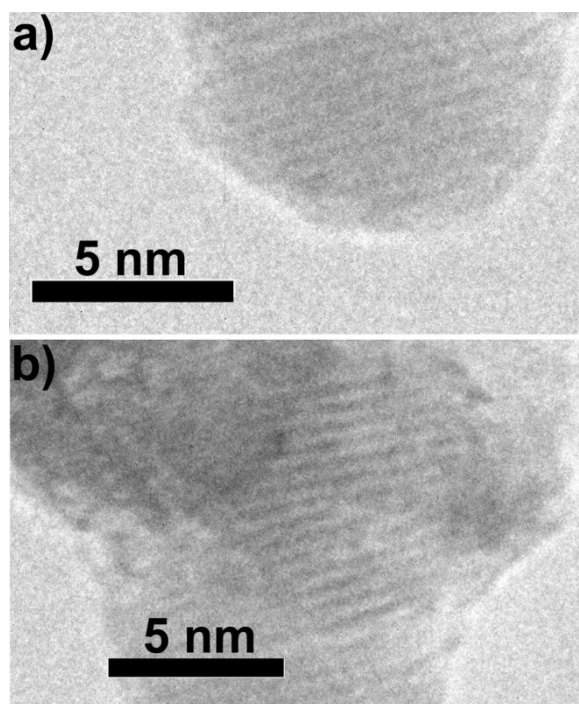
Tabela 5.8. Vrednosti cirkularnosti za $S_{1(SGC)}$ i $S_{2(SG)}$

S	$C_1(S)$	$C_2(S)$
$S_{1(SGC)}$	0,8617	0,9958
$S_{2(SG)}$	0,6796	0,8540

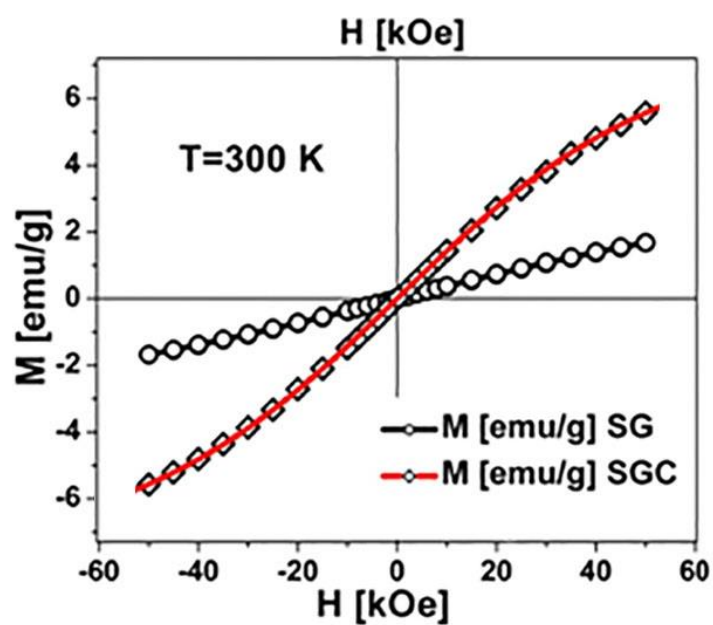
Iz prikazanih rezultata se vidi da obe mere (C_1 i C_2) ukazuju na to da je prva čestica koja je označena sa S_1 (dobijena sol-gel metodom samosagorevanja-SGC) kružnija od druge označene sa S_2 (dobijena konvencionalnom sol-gel metodom-SG). Slika 5.15 prikazuje HRTEM slike uzorka na kojima se vide dobro definisane kristalne ravni nanočestica.

Magnetizacija je merena na SQUID magnetometru. Zavisnost magnetizacije od primenjenog magnetnog polja $M(H)$ za uzorke sintetisane metodama sol-gel samosagorevanja (SGC, prazni kvadratići) i sol-gela (SG, prazni krugovi) na

temperaturi $T=300$ K je prikazana na Slici 5.16. Pokazano je odsustvo koercitivnosti i remanentne magnetizacije, što pokazuje superparamagnetno ponašanje na toj temperaturi [139].



Slika 5.15. HRTEM slike α - Fe_2O_3 nanočestica



Slika 5.16. Zavisnost magnetizacije od primenjenog magnetnog polja SG (krugovi) i SGC (kvadrati) nanočestica registrovanih na temperaturi 300 K.

Krive magnetizacije (Slika 5.16) ne pokazuju saturaciju pri visokim vrednostima magnetnog polja, što se očekuje za nanočestice hematita [40], [140].

Radi poređenja, na Slici 5.16. su prikazane magnetizacija uzorka SGC (kvadratići) i uzorka SG (krugovi) zajedno. Jedno od najzanimljivijih svojstava antiferomagnetnih nanočestica je povećanje saturacione magnetizacije M_s . Objašnjenje za taj porast može biti neuređenost površinskih spinova koji imaju tendenciju da feromagnetno interaguju na površini. Objavljeni rezultati pokazuju da površinski spinovi mogu dominantno uticati na magnetna svojstva nanočestica [141]–[150]. Manukyan i saradnici (2014) su objavili magnetna svojstva α -Fe₂O₃ nanočestica sa izuzetno velikim vrednostima magnetizacije (21 emu/g na temperaturi 300 K) koje su sintetisane procesom samosagorevanja [151]. Gvožđe i amonijum nitrat su korišćeni kao oksidatori, glicin kao "gorivo" i mezoporožna silika (SBA-15) kao nosač. Oni su zaključili da visoka magnetizacija potiče od površinskih efekata. Iz gornjeg razmatranja može se zaključiti da deo sinteze koji je vezan za samosagorevanje utiče na površinske efekte i povećanje magnetizacije u ispitivanom uzorku.

5.3 Analiza oblika jezgro-omotač superparamagnetnih nanočestičnih klastera gvožđe oksida

U literaturi je do sada analiziran oblik običnih nanočestica [84], [86], [126]. Na primer, u radu [126] autori su razvili poseban pristup za sintezu kobalt-feritnih nanočestica kontrolisanjem kiseonika tokom formiranja nanočestica, što je najčešće zanemaren parametar. Sintetisani uzorci su analizirani pomoću S(T)EM slika sa kojih je urađen tačan opis morfologije nanočestica. Za ocenu oblika nanočestica u [126] korišćena je standardna mera cirkularnosti izračunata pomoću softvera "Fiji". U [129] je data predložena karakterizacija oblika nanočestica korišćenjem dve mere cirkularnosti, a rezultati su dobijeni korišćenjem softverskog paketa MATLAB.

U literaturi se često koriste proizvoljni opisi oblika nanočestica kao što su "core-shell structure" [152], [153], "core-shell nanoparticles" [65], [154], "spherical in shape" [155], "almost spherical shaped nanoparticles" [156], "near spherical" [157], "spherical shape" [158]. Dakle, postoji očigledna potreba za karakterizacijom, odnosno

numeričkim opisom oblika ovih nanočestica. Međutim, u dosadašnjim analizama nije detaljno analiziran oblik jezgra i omotača koji bi omogućio bolju kontrolu fizičkih svojstava ovih materijala. U ovom odeljku dat je novi pristup analizi jezgro-omotač nanočestica koristeći meru cirkularnosti (kružnosti) kao svojstva oblika koje daje odgovor na pitanje koliko je oblik kružan.

Uvedena je nova veličina pod nazivom "koeficijent cirkularnosti", označena sa k_{circ} . Ovaj koeficijent daje odgovor na pitanje kako omotač, u pogledu mere cirkularnosti, utiče na oblik konačne jezgro-omotač strukture, ili preciznije, da li je kružnost jezgro-omotač nanočestica viša, niža ili jednaka od kružnosti jezgra. Određen je udeo omotača u ukupnoj površini jezgro-omotač nanočestica. Ispitani jezgro-omotač nanočestični klasteri pokazuju superparamagnetna svojstva na sobnoj temperaturi (SPION), što pokazuje veliki potencijal za praktične primene kao što su biomedicina i separacija čestica. Pokazano je da se saturaciona magnetizacija može lako podesiti kontrolisanjem debljine silika omotača [159].

5.3.1 Sinteza

Superparamagnetni nanočestični klasteri (MNC) dobijeni su korišćenjem metoda taloženja i koloidne hemije. Sintetisana su tri uzorka s različitim debljinama silika omotača (MNC1-najdeblji silika omotač, MNC2-srednje debeo silika omotač i MNC3-najtanji omotač). Detaljne procedure su opisane u publikacijama [160]–[164]. Prvo, maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanočestice su sintetisane pomoću taloženja nanočestica iz vodenog rastvora [162]. Kontrolisanom aglomeracijom sintetisanih nanočestica dobijeni su nanočestični klasteri. Postupci su opisani u publikacijama [163], [164]. Precizna kontrola veličine MNC se konačno postiže pomoću magnetnog separatora visoke osetljivosti (high-gradient magnetic separator-HGMS).

5.3.2 Segmentacija slika jezgro-omotač nanočestica

U ovom odeljku su analizirane TEM slike gvožđe oksida obloženog silikom čija je veličina oko 100 nm. Na posmatranim mikroskopskim slikama jezgro-omotač nanočestice nisu jasno razdvojene od pozadine i ostalih nanočestica, te je segmentacija

slike prvi korak u njihovoj analizi [125], [165]–[168]. U slučaju jezgro-omotač nanočestica predložena je upotreba segmentacije slike sa dva praga čime se slika razdvaja na tri segmenta - pozadinu, omotač i jezgro nanočestice.

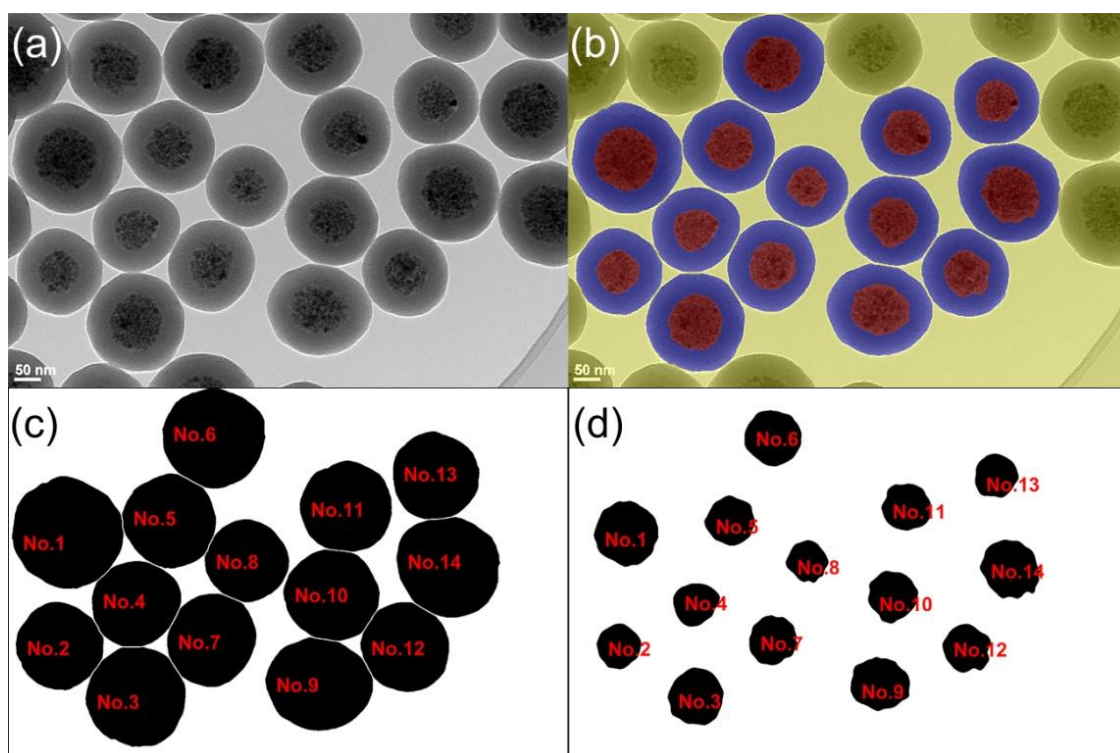
Prilikom segmentacije korišćen je novi softverski paket MIPAR™ (Materials Image Processing and Automated Reconstruction) zasnovan na MATLAB-u [169]. U procesu segmentacije slike ovo okruženje pruža mogućnost razvijanja niza koraka koji se nazivaju "recept". Algoritam (recept) koji je primenjen na slike se sastoji od sledećih koraka. Prvo je primenjena opcija "Flatten Background" koja primenom tzv. Gaussian blur algoritma pomaže da se izniveliše nivo osvetljenosti slike. Jezgro-omotač nanočestice su dobijene binarnom segmentacijom slike primenom globalnog praga (Global-Value Threshold). Odvajanje neznatno povezanih objekata slike je urađeno primenom watershed algoritma. Uklonjene su nanočestice koje se ne nalaze cele na slici ili koje se preklapaju sa drugim nanočesticama. Dalje, jezgra nanočestica su dobijena binarnom segmentacijom slike primenom lokalnog praga (Local Threshold). Nakon toga, kada su izolovana jezgra njihova slika je popravljena primenom niza koraka erozije, dilatacije i glačanja. Na ovaj način su popunjene rupe u unutrašnjosti nanočestica. Granica oblika nanočestica je ručno pregledana kako bi se utvrdila tačnost dobijenih graničnih linija. Sličan algoritam segmentacije je opisan u radu [170]. Slike dobijene opisanim postupkom analizirane su programom MATLAB kako bi jezgro-omotač nanočestice bile opisane merom cirkularnosti $C_2(S)$.

5.3.3 Analiza oblika jezgro-omotač nanočestica

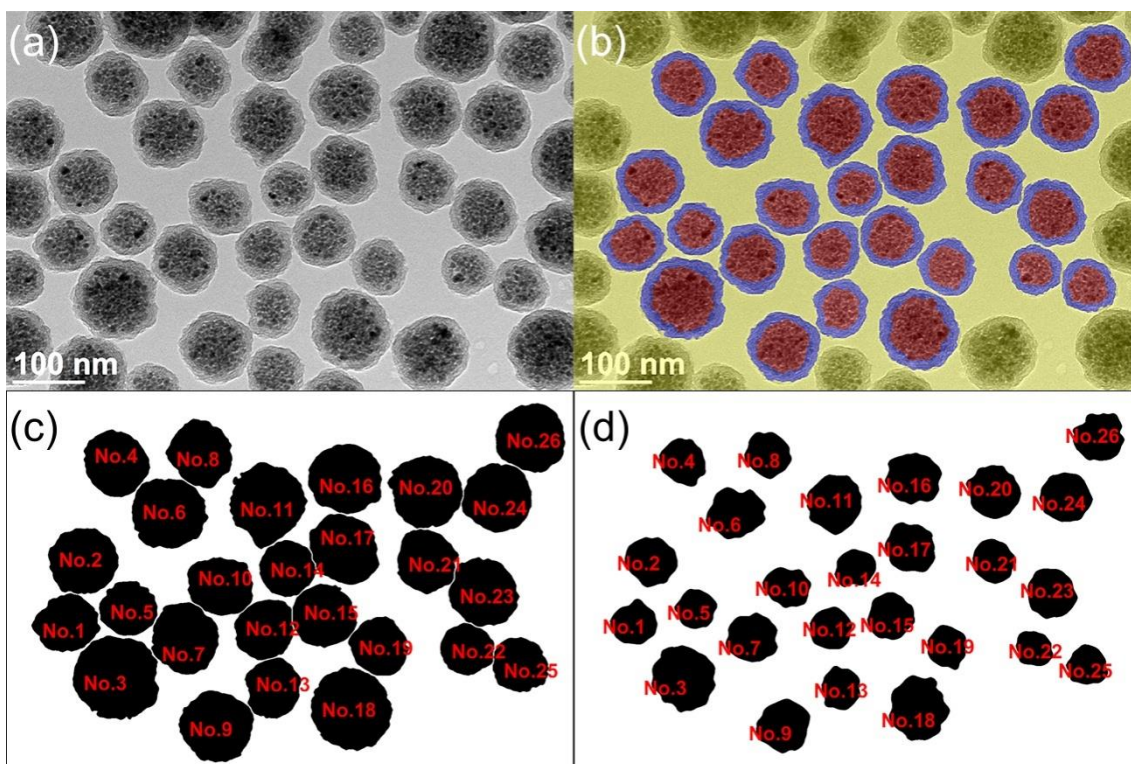
U ovom odeljku je analiziran oblik tri grupe jezgro-omotač nanočestica koje se međusobno razlikuju po debljini omotača (Slika 5.17a, Slika 5.18a i Slika 5.19a). Posmatrane su samo nanočestice koje se cele nalaze na slici i koje nemaju presek sa drugim česticama. Na Slici 5.17a, Slici 5.18a i Slici 5.19a postoji ukupno 14, 26 i 17 ovakvih čestica, respektivno.

Slika 5.17b, Slika 5.18b i Slika 5.19b prikazuje rezultat algoritma segmentacije opisanog u odeljku 5.3.1 koji je primenjen na jezgro-omotač nanočestice sa Slike 5.17a, Slike 5.18a i Slike 5.19a, respektivno. Novodobijene slike su podeljene na tri klase: jezgro, omotač i pozadinu. Izdvojene slike celih jezgro-omotač nanočestica prikazane su

na Slici 5.17c, Slici 5.18c i Slici 5.19c, dok su izdvojene slike odgovarajućih jezgara predstavljene na Slici 5.17d, Slici 5.18d i Slici 5.19d. Svaka jezgro-omotač nanočestica i odgovarajuća jezgra označeni su brojevima (Slike 5.17c-d, 5.18c-d, 5.19c-d). Navedene slike su korišćene u programu MATLAB za izračunavanje opisane mere cirkularnosti $C_2(S)$. Ove vrednosti su predstavljene u Tabelama 5.9-5.11. Treba napomenuti da vrednosti cirkularnosti bliže broju 1 ukazuju na to da je oblik nanočestice bliži idealnom krugu.

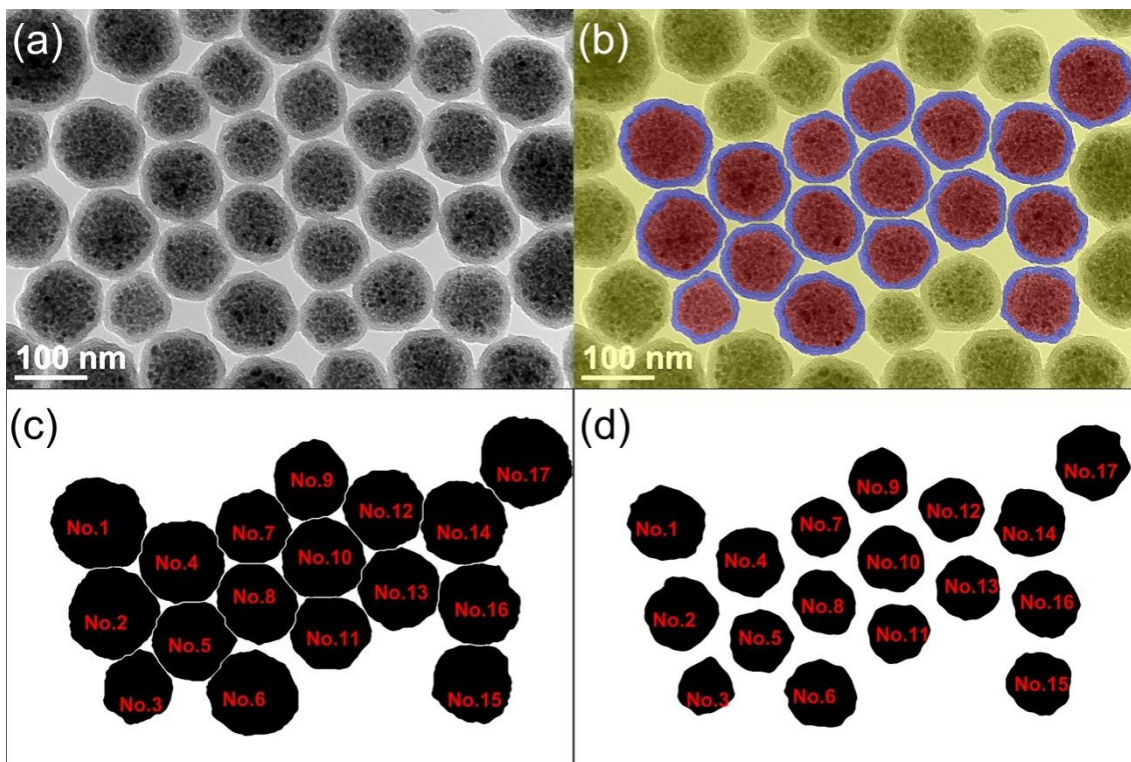


Slika 5.17. a) TEM slika jezgro-omotač nanočestica sa najdebljim omotačem (MNC1);
 b) rezultat opisanog postupka segmentacije slike a; c) izdvojene cele jezgro-omotač
 nanočestice iz b; d) izdvojena jezgra nanočestica iz b



Slika 5.18. a) TEM slika jezgro-omotač nanočestica sa srednjim omotačem (MNC2); b) rezultat opisanog postupka segmentacije slike a; c) izdvojene cele jezgro-omotač nanočestice iz b; d) izdvojena jezgra nanočestica iz b

Kao što se može videti sa Slika 5.17-5.19 i iz izmerenih cirkularnosti prikazanih u Tabelama 5.9-5.11, oblici jezgra i finalne strukture pojedinačnih nanočestica se razlikuju. Kod svih posmatranih nanočestica sa najdebljim omotačem (Slika 5.17b) cirkularnost celih jezgro-omotač nanočestica je veća od cirkularnosti odgovarajućih jezgara, dok u druge dve grupe (Slike 5.18b i 5.19b) postoje nanočestice koje postaju manje kružne posle oblaganja. Na primer, cela jezgro-omotač nanočestica No. 18 sa Slike 5.18c je kružnija od njenog jezgra (Slika 5.18d). S druge strane, nanočestica No. 21 sa Slike 5.18c-d je primer čestice gde je situacija obrnuta, tj. gde je jezgro kružnije od finalne strukture.



Slika 5.19. a) TEM slika jezgro-omotač nanočestica sa srednjim omotačem (MNC2); b) rezultat opisanog postupka segmentacije slike a; c) izdvojene cele jezgro-omotač nanočestice iz b; d) izdvojena jezgra nanočestica iz b

S tim u vezi, u cilju kvantifikovanja uticaja oblaganja na kružnost nanočestica, uvodi se pojam "koeficijent cirkularnosti" jezgro-omotač nanočestice, označen sa k_{circ} , koji je definisan kao količnik cirkularnosti jezgra nanočestice i cele nanočestice:

$$k_{circ} = \frac{C_2(\text{jezgro})}{C_2(\text{jezgro_omotač})}$$

Vrednost koeficijenta cirkularnosti k_{circ} daje odgovor na pitanje kako omotač utiče na oblik nanočestice, odnosno da li je cirkularnost cele jezgro-omotač nanočestice jednaka, veća ili manja od cirkularnosti jezgra. Vrednosti koeficijenta cirkularnosti veće od 1 ($k_{circ} > 1$) ukazuju na to da jezgro ima oblik koji je bliži krugu. U slučaju da je ovaj broj manji od 1 ($k_{circ} < 1$) može se zaključiti da je omotač doprineo da čestica bude kružnija. Ukoliko je koeficijent k_{circ} jednak broju 1, može se reći da su jezgro i cela čestica podjednako blizu kružnom obliku. Iz ovoga sledi da što je veća vrednost $|1 - k_{circ}|$ veći je i uticaj omotača na cirkularnost jezgro-omotač nanočestice.

Dalje, neka je sa $\overline{k_{circ}}$ označen prosečan koeficijent ciklarnosti grupe nanočestica koji je definisan sa $\overline{k_{circ}} = \frac{\sum_{i=1}^n k_{circ}^{(i)}}{n}$ gde je n broj posmatranih nanočestica, a $k_{circ}^{(i)}$ koeficijent cirkularnosti i -te čestice uzorka ($i=1,2,\dots,n$). Tada broj $|1 - \overline{k_{circ}}|$ predstavlja meru uticaja omotača na cirkularnost grupe jezgro-omotač nanočestica pri čemu veće vrednosti znače i veći uticaj na oblik. Vrednosti koeficijentata cirkularnosti dobijenih za jezgro-omotač nanočestice sa Slika 5.17-5.19 su dati u Tabelama 5.9-5.11, respektivno.

Tabela 5.9. Rezultati mere cirkularnosti za Sliku 5.17b; C_2 (jezgro-omotač) - vrednosti cirkularnosti jezgro-omotač nanočestica sa Slike 5.17c; C_2 (jezgro) - vrednosti cirkularnosti jezgara sa Slike 5.17d i k_{circ} - odgovarajući koeficijenti ciklarnosti

Broj čestice	C_2 (jezgro-omotač)	C_2 (jezgro)	k_{circ}
No.1	0,9987	0,9980	0,9993
No.2	0,9988	0,9965	0,9977
No.3	0,9988	0,9958	0,9970
No.4	0,9954	0,9833	0,9878
No.5	0,9985	0,9963	0,9978
No.6	0,9980	0,9975	0,9995
No.7	0,9957	0,9947	0,9990
No.8	0,9988	0,9920	0,9932
No.9	0,9875	0,9855	0,9980
No.10	0,9980	0,9926	0,9946
No.11	0,9987	0,9941	0,9954
No.12	0,9978	0,9888	0,9910
No.13	0,9986	0,9947	0,9961
No.14	0,9944	0,9894	0,9950

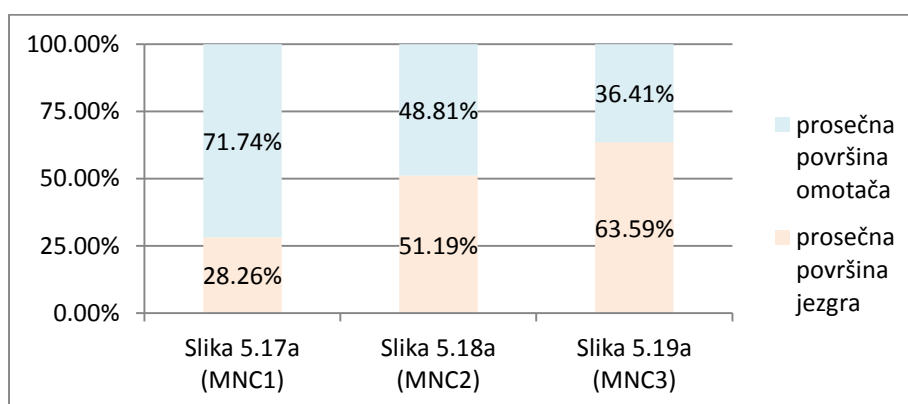
Tabela 5.10. Rezultati mere cirkularnosti za Sliku 5.18b; $C_2(\text{jezgro-omotač})$ - vrednosti cirkularnosti jezgro-omotač nanočestica sa Slike 5.18c; $C_2(\text{jezgro})$ - vrednosti cirkularnosti jezgara sa Slike 5.18d i k_{circ} - odgovarajući koeficijenti cikularnosti

Broj čestice	$C_2(\text{jezgro-omotač})$	$C_2(\text{jezgro})$	k_{circ}
No.1	0,9825	0,9859	1,0035
No.2	0,9961	0,9895	0,9934
No.3	0,9943	0,9910	0,9967
No.4	0,9932	0,9846	0,9913
No.5	0,9947	0,9923	0,9976
No.6	0,9931	0,9689	0,9756
No.7	0,9928	0,9899	0,9971
No.8	0,9891	0,9903	1,0012
No.9	0,9951	0,9897	0,9946
No.10	0,9787	0,9640	0,9850
No.11	0,9857	0,9916	1,0060
No.12	0,9877	0,9965	1,0089
No.13	0,9872	0,9855	0,9983
No.14	0,9982	0,9748	0,9766
No.15	0,9967	0,9936	0,9969
No.16	0,9934	0,9873	0,9939
No.17	0,9864	0,9872	1,0008
No.18	0,9972	0,9834	0,9862
No.19	0,9923	0,9853	0,9929
No.20	0,9944	0,9936	0,9992
No.21	0,9907	0,9934	1,0027
No.22	0,9947	0,9801	0,9853
No.23	0,9930	0,9941	1,0011
No.24	0,9968	0,9965	0,9997
No.25	0,9920	0,9870	0,9950
No.26	0,9949	0,9828	0,9878

Tabela 5.11. Rezultati mere cirkularnosti za Sliku 5.19b; $C_2(\text{jezgro-omotač})$ - vrednosti cirkularnosti jezgro-omotač nanočestica sa Slike 5.19c; $C_2(\text{jezgro})$ - vrednosti cirkularnosti jezgara sa Slike 5.19d i k_{circ} - odgovarajući koeficijenti cikularnosti

Broj čestice	$C_2(\text{jezgro-omotač})$	$C_2(\text{jezgro})$	k_{circ}
No.1	0,9939	0,9950	1,0011
No.2	0,9962	0,9940	0,9978
No.3	0,9908	0,9865	0,9957
No.4	0,9959	0,9954	0,9995
No.5	0,9939	0,9947	1,0007
No.6	0,9938	0,9939	1,0001
No.7	0,9972	0,9984	1,0012
No.8	0,9879	0,9839	0,9959
No.9	0,9946	0,9934	0,9988
No.10	0,9960	0,9957	0,9997
No.11	0,9912	0,9928	1,0017
No.12	0,9968	0,9947	0,9979
No.13	0,9977	0,9974	0,9997
No.14	0,9962	0,9945	0,9983
No.15	0,9925	0,9939	1,0013
No.16	0,9948	0,9968	1,0020
No.17	0,9953	0,9941	0,9988

Slika 5.21 prikazuje prosečan odnos površina jezgara i omotača nanočestica sa Slike 5.17a, 5.18a i 5.19a. Može se primetiti da je najdeblji omotač kod nanočestica sa Slike. 5.17a, dok je najtanji kod nanočestica sa Slike 5.19a.



Slika 5.20. Prosečan odnos površina jezgara i omotača nanočestica sa Slika 5.17a, 5.17a i 5.19a

Dalje, u Tabeli 5.12 su date prosečne vrednosti mere cirkularnosti $C_2(S)$ za jezgra i finalne jezgro-omotač strukture. Prikazan je prosečan koeficijent cikurlarnosti posmatranih grupa $\overline{k_{circ}}$, mera uticaja omotača na cirkularnost nanočestica posmatrane grupe $|1 - \overline{k_{circ}}|$, kao i broj nanočestica u kojima je jezgro cirkularnije od finalne strukture i obrnuto. Tabela 5.12 prikazuje i prosečan udeo jezgra (i omotača) u površini jezgro-omotač nanočestica svake grupe.

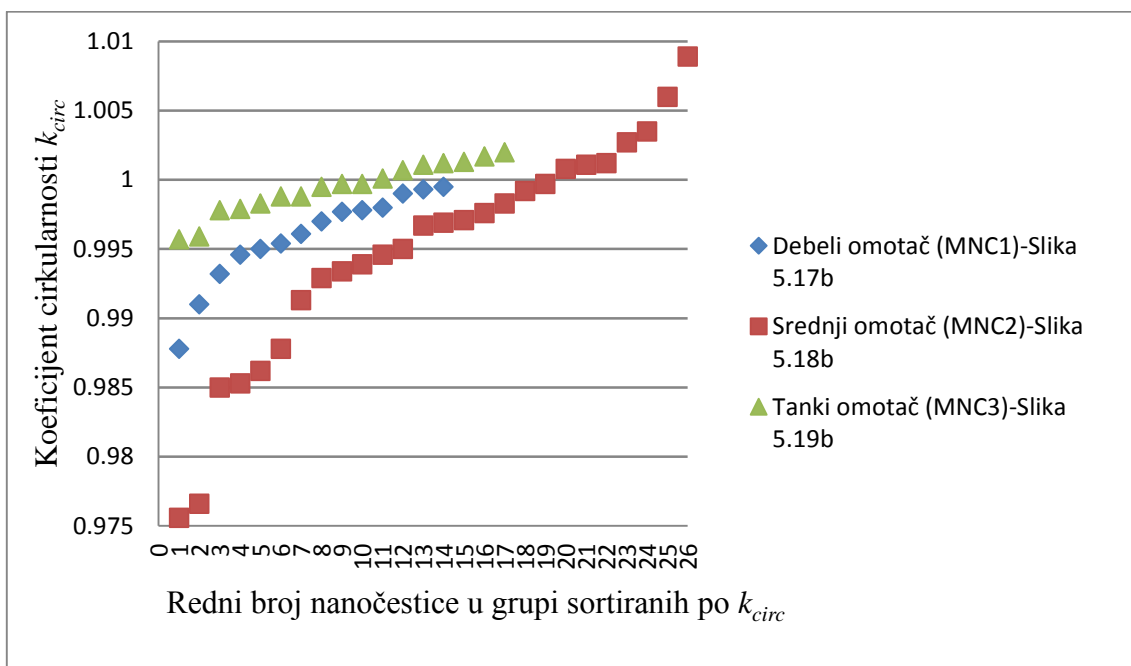
Tabela 5.12. Pregled rezultata analize tri grupe jezgro-omotač nanočestica

Grupa čestica	Slika 5.17b (deblji omotač)	Slika 5.18b (srednji omotač)	Slika 5.19b (tanki omotač)
Udeo površine jezgra u površini finalnih čestica (%)	28,26%	51,19%	63,59%
Udeo površine omotača u površini finalnih čestica (%)	71,74%	48,81%	36,41%
Prosečna cirkularnost finalne jezgro-omotač sturkture	0,9970	0,9920	0,9944
Prosečna cirkularnost jezgra	0,9928	0,9869	0,9938
Prosečan koeficijent cirkularnosti $\overline{k_{circ}}$	0,9958	0,9949	0,9994
$ 1 - \overline{k_{circ}} $	0,0042	0,0051	0,0006
Broj čestica gde je jezgro cirkularnije od finalne strukture	0	7	7
Broj čestica gde je finalna struktura cirkularnija od jezgra	14	19	10

Iz Tabele 5.12 se vidi da je prosečna cirkularnost jezgra manja od prosečne cirkularnosti finalne jezgro-omotač strukture kod svih posmatranih grupa nanočestica. To znači da je omotač u sve tri grupe uticao na povećanje cirkularnosti ($\overline{k_{circ}} < 1$) Rezultati pokazuju da je najmanji uticaj omotača na oblik finalne strukture u slučaju treće grupe (Slika 5.19b) gde je omotač najtanji ($|1 - \overline{k_{circ}}| = 0,0006$).

Slika 5.21 prikazuje koeficijente cirkularnosti k_{circ} pojedinih jezgro-omotač nanočestica posmatranih grupa sa Slika 5.17b, 5.18b i 5.19b. Nanočestice su sortirane po koeficijentu cirkularnosti k_{circ} u rastućem redosledu. Na x-osi su prikazani redni brojevi čestica posle sortiranja, dok su na y-osi prikazani odgovarajući koeficijenti cirkularnosti. Grafikon sa Slike 5.21 i podaci iz poslednje dve vrste Tabele 5.12 govore

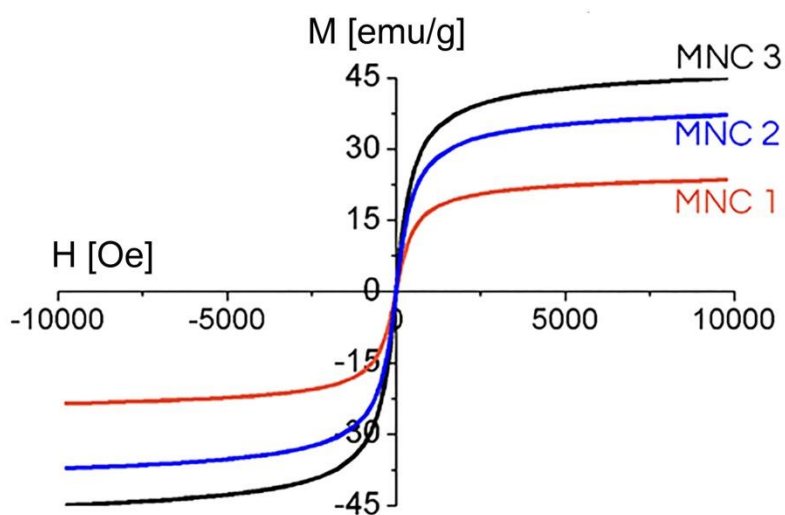
da sa povećanjem udela površine omotača u površini finalnih čestica ili, drugim rečima, povećanjem prosečne debljine omotača unutar grupe nanočestica raste i relativni broj čestica kod kojih je finalna jezgro-omotač struktura cirkularnija od jezgara. Naime, kod grupe nanočestica sa najtanjim omotačem (Slika 5.19b) udeo površine omotača u površini finalnih čestica iznosi 36,41%. U ovoj grupi kod većine nanočestica je finalna jezgro-omotač struktura kružnija od odgovarajućih jezgara (10 od 17 nanočestica, tj. 58,82%). Dalje, u grupi sa srednjom debljinom omotača (Slika 5.18b) udeo površine omotača u površini finalnih čestica iznosi 48,81%. U toj grupi kod skoro tri četvrtine nanočestica finalna struktura je cirkularnija od omotača (19 od 26 nanočestica, tj. 73,08%). Konačno, u slučaju jezgro-omotač nanočestica sa najdebljim omotačem (Slika 5.17b), udeo površine omotača u površini finalnih čestica je 71,74%. Kod svih 14 čestica ove grupe finalna struktura je cirkularnija od odgovarajućih jezgara (100%).



Slika 5.21. Koeficijenti cirkularnosti jezgro-omotač nanočestica sa Slike 5.17b, 5.18b i 5.19b.

Magnetna svojstva uzoraka su merena na sobnoj temperaturi pomoću VSM magnetometra. Izmerene zavisnosti magnetizacije od pimenjenog magnetnog polja pokazuju tipična superparamagnetna svojstva tj. izmerena koercitivna sila i remanentna magnetizacija su jednake nuli. Različite vrednosti magnetizacije su dobijene promenom

debljine silika omotača, kao što je prikazano na Slici 5.23. Saturaciona magnetizacija M_S značajno se smanjuje s povećanjem debljine, što je i očekivano s obzirom na sve veći sadržaj nemagnetnog materijala (silike) u ukupnoj masi merenog materijala. Saturaciona magnetizacija dobijena za ispitivane uzorke iznosi 45,1 emu/g (MNC3), 32,4 emu/g (MNC2) and 23,2 emu/g (MNC1). Dakle, magnetno ponašanje klastera nanočestica gvožđe oksida obloženih silikom (jezgro-omotač strukture) uveliko zavisi od varijacije debljine silika omotača (silika sadržaja). Slično ponašanje je takođe zabeleženo u magnetnim nanostrukturama sa silikom [39], [53], [171], [172].



Slika 5.22. Histerezisne petlje ispitivanih uzoraka nanočestičnih klastera oksida gvožđa sa različitom debljinom silika omotača

Predstavljeni rezultati otvaraju novi put u jedinstvenoj analizi oblika jezgro-omotač struktura i njihovoj povezanosti s fizičkim svojstvima materijala. Analize novih mikroskopskih slika mogu lako biti urađene pomoću opisanog postupka. Takođe treba napomenuti da je idealan način snimanja mikroskopskih slika takav da se nasumično izabere veliki broj delova slike gde nema preklapanja nanočestica. Na taj način se minimizira neizbežan uticaj istraživača da za analizu biraju pogodne delove slike.

5.4 Merenje oblika i magnetna svojstva nanokocki i nanopločica hematita

U ovom odeljku je analizirana zavisnost magnetnih svojstava nanočestica hematita od oblika čestica. Sintetisane su nanokocke i nanopločice α -Fe₂O₃ procesom hidrotermalne sinteze. Sintetisane α -Fe₂O₃ nanopločice imaju dobro definisane oblike čija je širina 60-100 nm i debljina 15-25 nm, dok je dužina ivica nanokocki 15-35 nm.

Nanočestice različitih oblika kao što su štapići, žice, tube, kocke i pločice, privlače sve veću pažnju zbog svojih zanimljivih svojstava i praktičnih primena [42], [173], [174]. Dobro je poznato da na magnetna svojstva, kao što je koercitivnost utiče veličina čestica i njihova morfologija [6], [7], [175]–[178]. Jedan od načina da se poveća koercitivnost H_C je promena veličine nanočestica, a drugi je kontrolisanje anizotropije oblika nanočestica [179]. U literaturi karakterizacija oblika čestica je prilično proizvoljna bez mogućnosti za jednostavno i jasno poređenje eksperimentalnih rezultata. Dakle, kvantifikacija oblika nanočestica još uvek predstavlja izazov za istraživače i dalja istraživanja u ovoj oblasti su potrebna kako bi se bolje razumelo poreklo značajnih fizičkih svojstava koja potiču od anizotropije oblika. Osim toga, sve veći rast primene magnetnih nanočestica zahteva visok stepen razumevanja svojstava koja zavise od oblika nanočestica.

Veliki napredak u području sinteze nanočestica različitih morfologija je postignut, ali još uvek postoji nedostatak jedinstvenog postupka za karakterizaciju oblika nanočestica i njihovo kvantifikovanje. Dakle, postoji potreba za računskim metodama za pouzdano kvantifikovanje različitih oblika nanočestica. Kako bi se kvantifikovali oblici sintetisanih nanočestica u ovom odeljku korišćeni su izduženost i orijentabilnost kao deskriptori oblika.

5.4.1 Sinteza

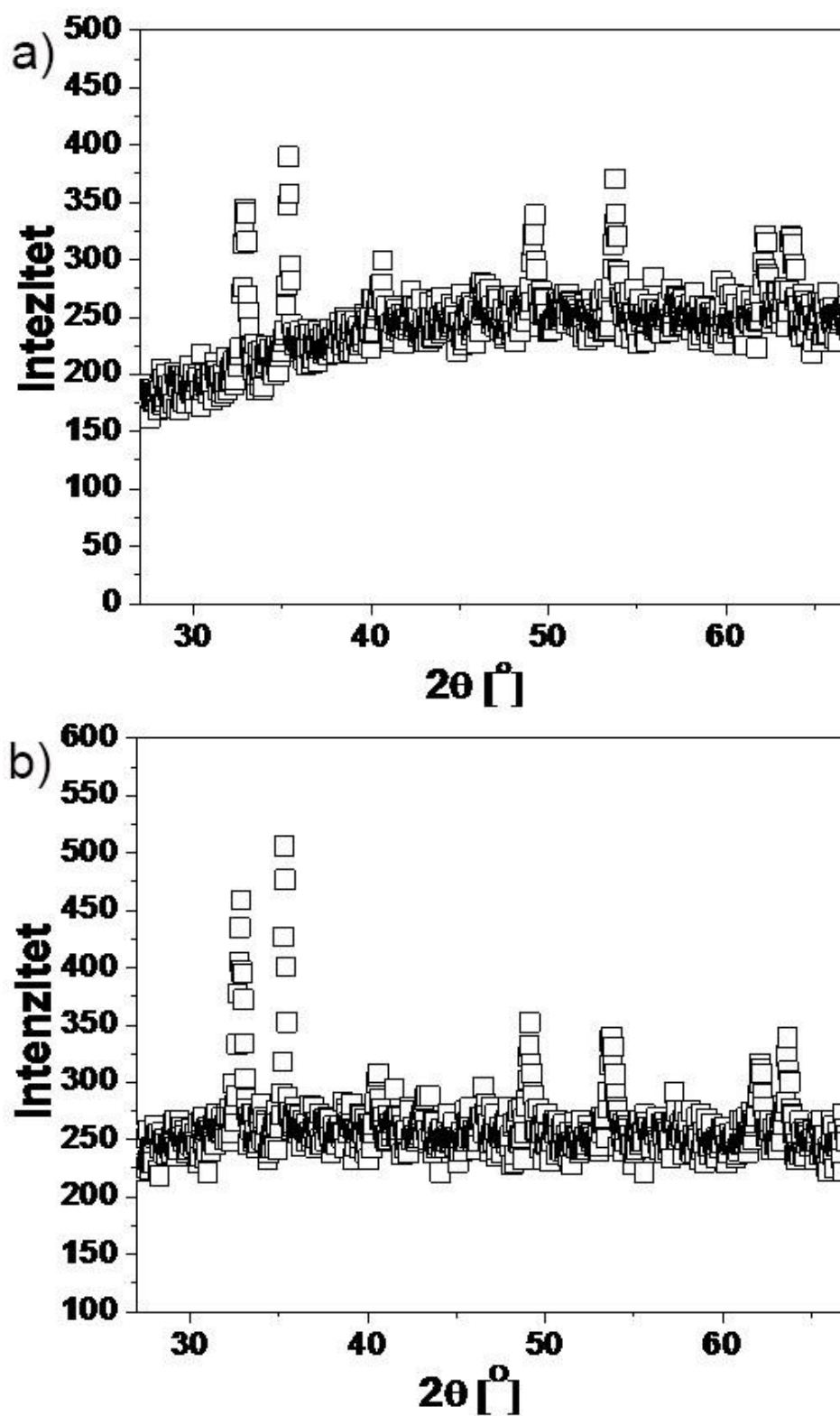
Nanokocke i nanopločice α -Fe₂O₃ su dobijene postupkom hidrotermalne sinteze. Početna tačka za formiranje uzorka nanokocki bio je rastvor koji je napravljen od 20 ml oleinske kiseline (70 % Fisher Scientific, UK), 16 ml etanola (96 %, Sigma Aldrich, US) i 1.13 g (3.2 mmol) Fe(acac)₃ (ACROS, Belgium). Odvojeno je napravljen drugi

rastvor od 0.4 g (9.6 mmol) natrijum hidroksida (NaOH, Sigma Aldrich, US), 16 ml destilovane vode i 2 ml etanola (96 %, Sigma Aldrich, US). Drugi rastvor je dodat u prvi. Nakon mešanja dva rastvora, dobijena suspenzija je prenetu u teflonsku čauru od 77 ml i zatvorena u autoklav – bombu od nerđajućeg čelika. Nakon završetka hidrotermalnog tretmana koji je trajao 20 h na temperaturi 180 °C, autoklav je ostavljen da se prirodno ohladi na vazduhu, a zatim je talog sa dna suda ispran više puta destilovanom vodom i etanolom. Nakon ispiranja talog je osušen u sušnici na vazduhu temperature 60 °C u trajanju od 6 h. Na ovako dobijenom uzorku nanokocki su izvršena merenja.

Početa tačka za formiranje uzorka nanopločica bio je rastvor koji je napravljen od 28.5 ml etanola (96 %, Sigma Aldrich, US), 1.78 g sirćetne kiseline (min 99.5 %, Sigma Aldrich, Serbia) i 0.83 g gvozdene hlorida ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, US). Odvojeno je napravljen drugi rastvor od 1.1872 g natrijum hidroksida (NaOH, Sigma Aldrich, US), 2.1 g destilovane vode i 2 ml etanola (96 %, Sigma Aldrich, US). Drugi rastvor je dodat u prvi kap po kap uz mešanje. Nakon mešanja dva rastvora, dobijena suspenzija je prenetu u teflonsku čauru od 75 ml i zatvorena u autoklav–bombu od nerđajućeg čelika. Nakon završetka hidrotermalnog tretmana koji je trajao 20 h na temperaturi 180 °C, autoklav je ostavljen da se prirodno ohladi na vazduhu, a zatim je talog sa dna suda ispran više puta destilovanom vodom i etanolom. Nakon ispiranja talog je osušen u sušnici na vazduhu temperature 60 °C u trajanju od 6 h. Na ovako dobijenom uzorku nanopločica su izvršena merenja.

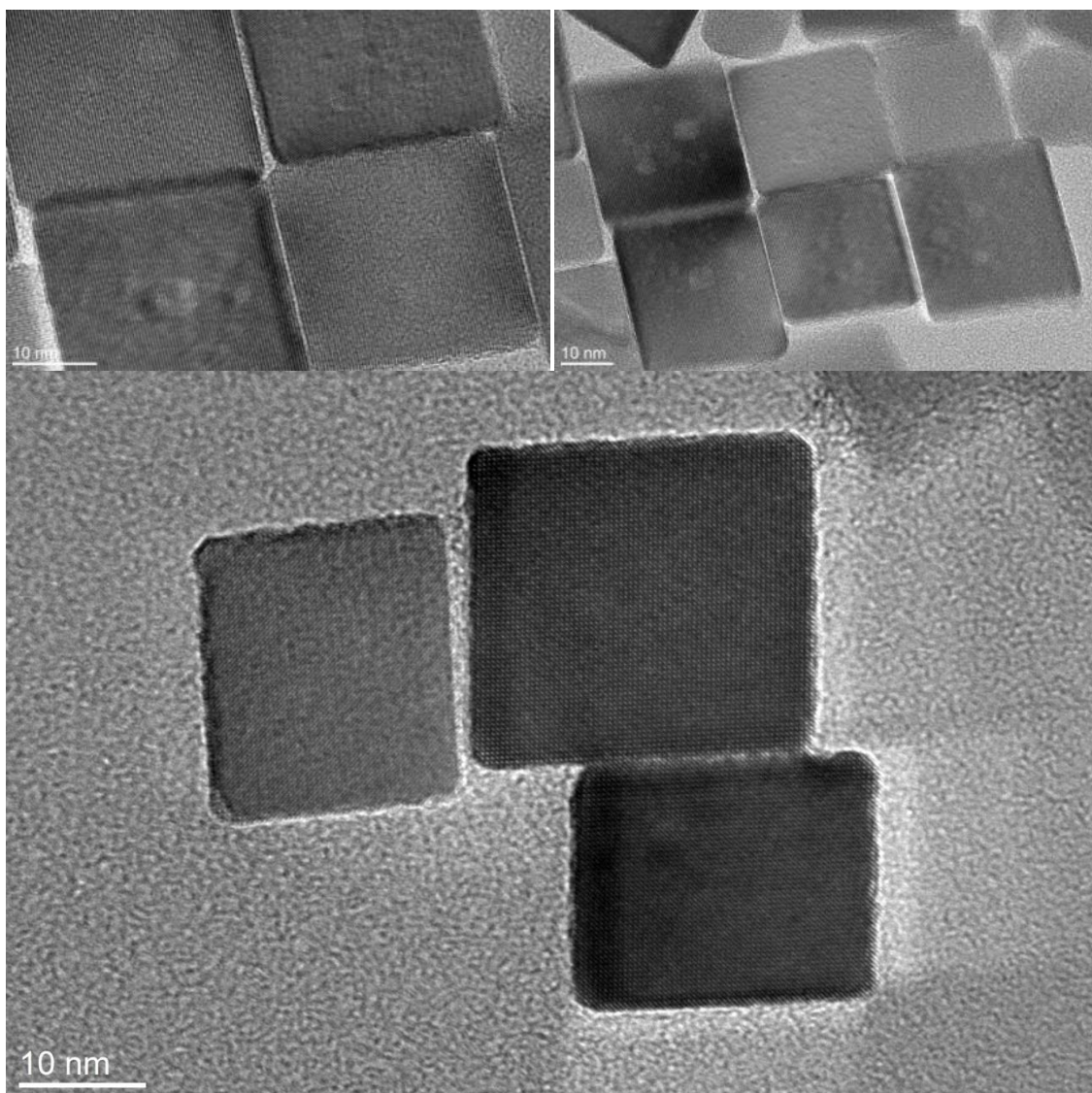
Za karakterizaciju kristalne strukture uzoraka korišćen je difraktometar X-zraka (Phillips PW-1710) uz upotrebu $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$, $2\theta=10-80^\circ$) zračenja. Mikrostruktura i morfologija materijala ispitivane su pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa visoke rezolucije (JEOL 2010 F instrument) i skenirajućeg elektronskog mikroskopa (Zeiss Supra 35VP). Magnetna merenja su izvedena na VSM magnetometru u širokom rasponu temperatura (50-300 K) i primenom D_c polja (do 30 kOe).

5.4.2 Analiza strukture, oblika i magnetnih svojstava nanočestica



Slika 5.23. Difraktogram nanočestičnog uzorka a) nanokocki b) nanopločica α -Fe₂O₃ dobijen rasejanjem X-zraka

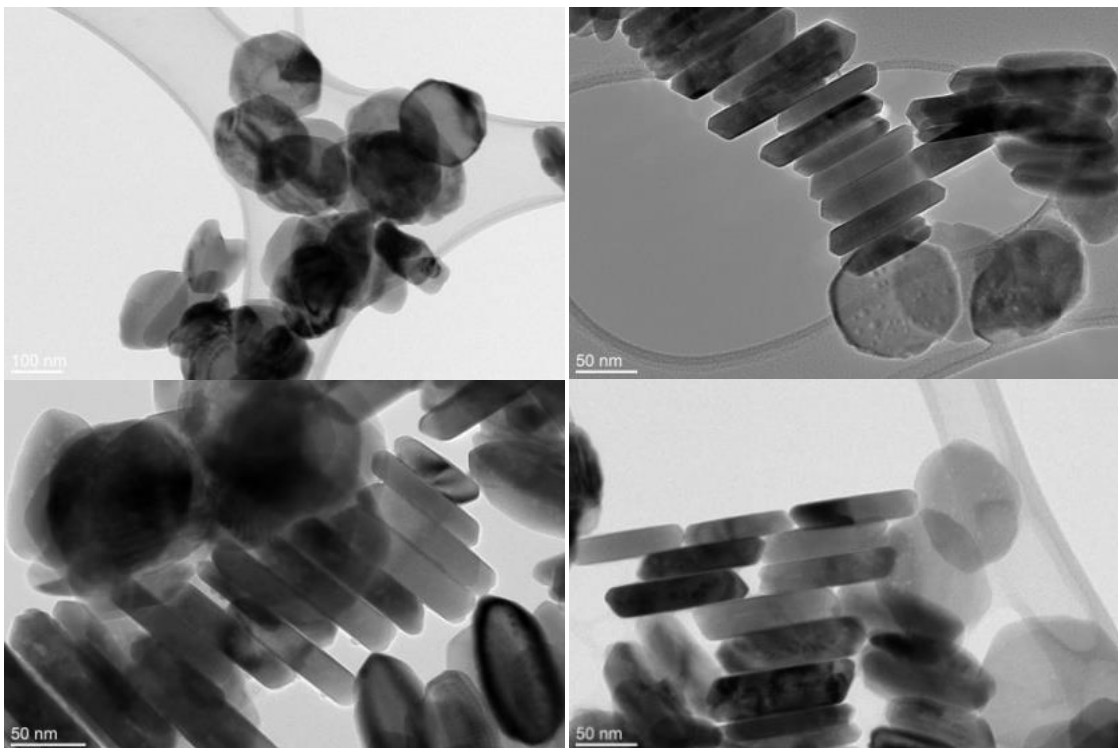
Struktura i sastav faze uzoraka određeni su difrakcionim merenjima pomoću X-zraka (korak 0,05°, ekspozicija 10 s/korak). Difrakciona slika ispitivanog uzorka prikazana je na Slici 5.23 gde se mogu uočiti intenzivni pikovi, što je i bilo očekivano za dobro iskristalisane nanočestice. Analizom difraktograma za ispitivane uzorke i poređenjem sa bazom podataka potvrđena je faza nanočestičnog hematita, bez prisustva drugih faza.



Slika 5.24. Fotografije nanokocki hematita α -Fe₂O₃ dobijene pomoću TEM-a

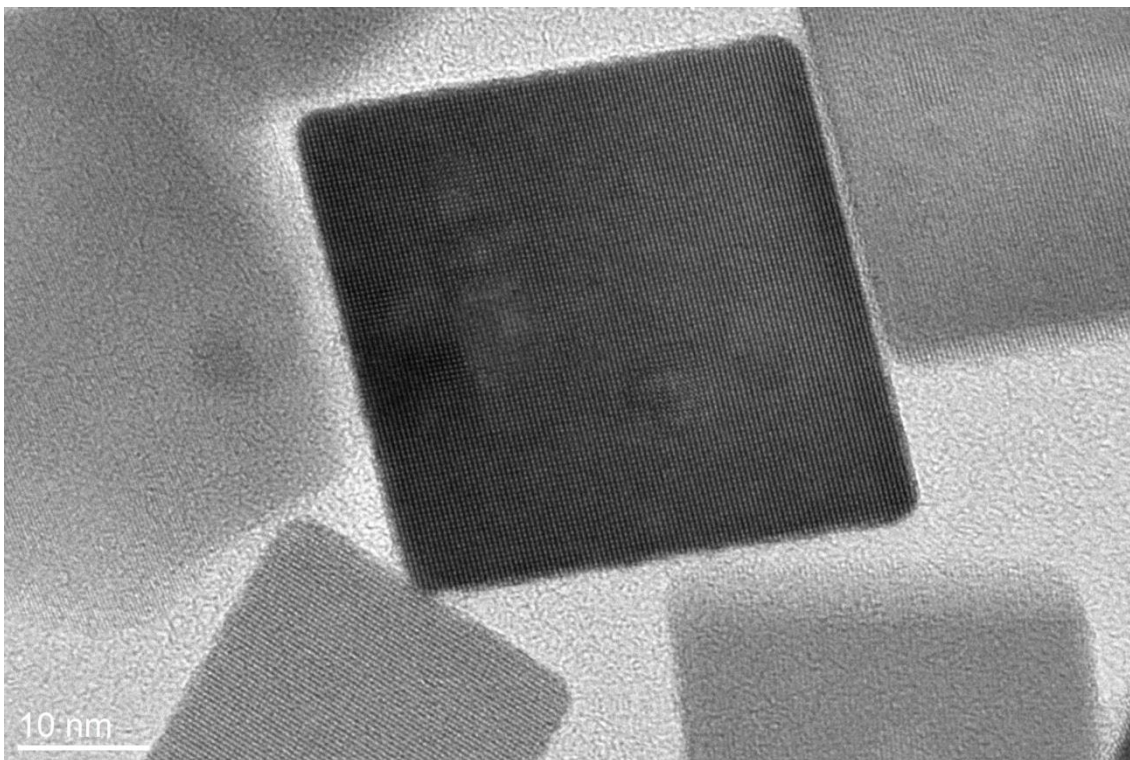
TEM snimci sa Slike 5.24 pokazuju da je morfologija nanočestica hematita kockastog oblika. Na slikama su prikazane nanokocke sa dužinom ivica od 15-35 nm.

Slika 5.25 prikazuje TEM snimke sintetisanih $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopločica. Može se primetiti da su nanopločice kružnog oblika iz perspektive širine sa dimenzijama u rasponu od 60 nm do 100 nm, dok im je debljina 15-25 nm.

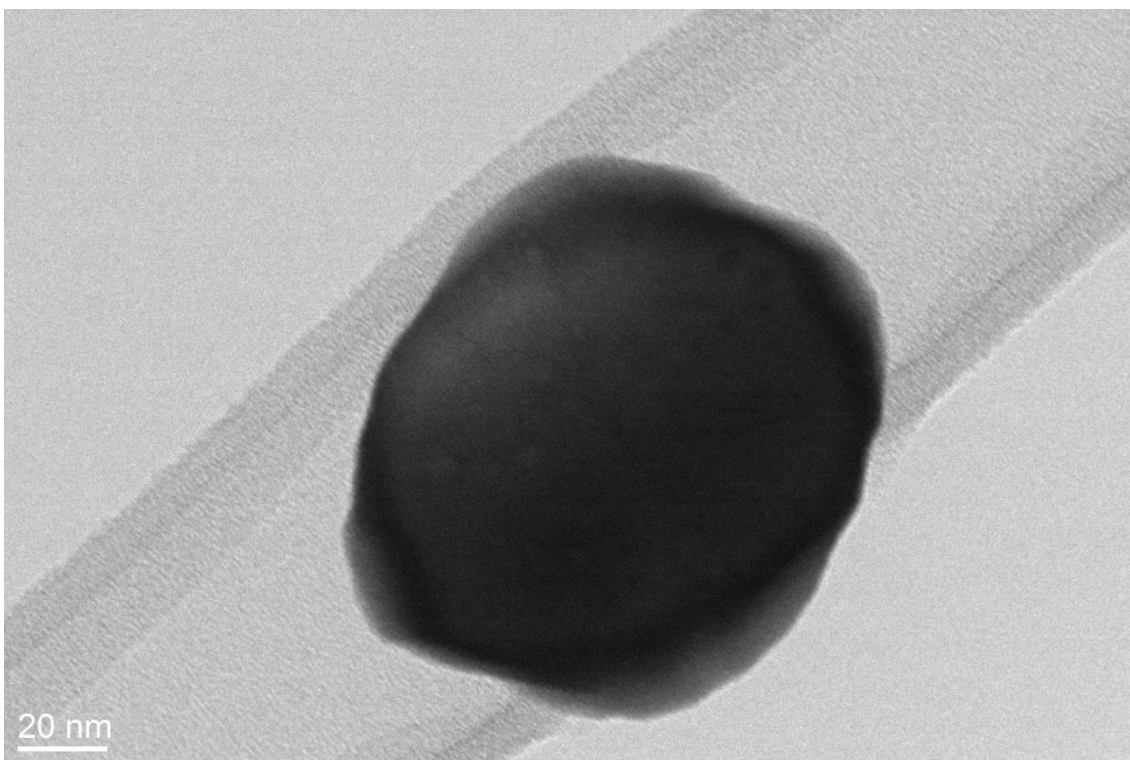


Slika 5.25. Fotografije nanopločica hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dobijene pomoću TEM-a

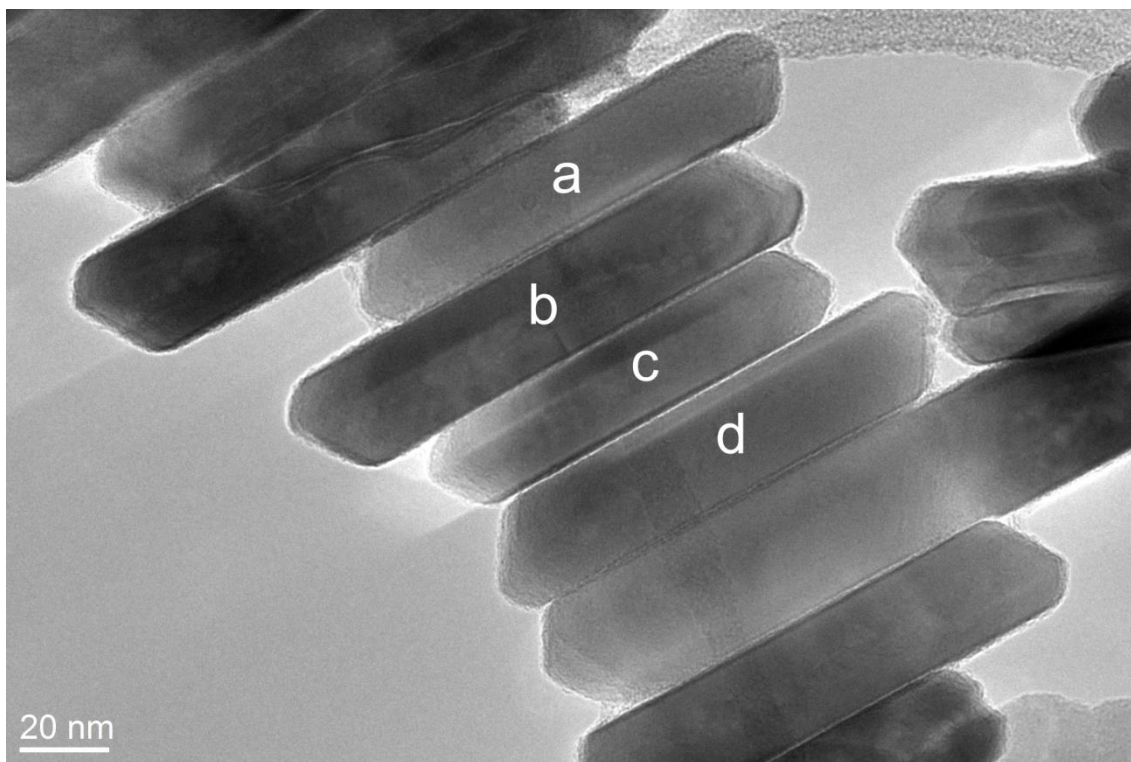
Slika 5.26 prikazuje izdvojenu nanokocku $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dok su na Slici 5.27 i Slici 5.28 prikazane nanopločice iz perspektive širine i debljine, respektivno. Snimak transmisionne elektronske mikroskopije visoke rezolucije (HRTEM) nanokocke prikazane na Slici 5.26 jasno pokazuje definisane kristalne ravni nanočestice.



Slika 5.26. Snimak nanokocke α -Fe₂O₃ posmatranog uzorka



Slika 5.27. Snimak nanopločice α -Fe₂O₃ posmatranog uzorka iz perspektive širine



Slika 5.28. Nanopločice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ iz perspektive debljine pri čemu su sa a, b, c i d označene četiri nanopločice koje su cele vidljive na slici

Tabela 5.13 prikazuje rezultate izduženosti izdvojenih nanočestica sa Slika 5.26-5.28 izmerenih pomoću mera $\varepsilon_{2k}(S)$ i $\varepsilon(S)$. Pored toga, tabela prikazuje vrednosti orijentabilnosti posmatranih nanočestica izmerenih merama $D(S)$ i $D_F(S)$.

Tabela 5.13. Orijetabilnost i izduženost oblika nanočestica sa Slika 5.26-5.28 izmereni korišćenjem mera $D(S)$ i $D_F(S)$, tj. $\varepsilon_{2k}(S)$ i $\varepsilon(S)$

S	$\varepsilon(S)$	$\varepsilon_2(S)$	$\varepsilon_4(S)$	$\varepsilon_6(S)$	$\varepsilon_8(S)$	$\varepsilon_{10}(S)$	$D(S)$	$D_F(S)$
Sl. 5.26	1,218	1,217	1,745	2,9120	5,182	9,5338	0,1787	0,0981
Sl. 5.27	1,375	1,375	1,937	2,8378	4,257	6,4799	0,2725	0,1577
Sl. 5.28a	23,07	23,04	513,9	11347,8	248999,2	5431189,7	0,9567	0,9169
Sl. 5.28b	23,29	23,29	528,7	11910,1	267391,3	5980857,3	0,9571	0,9177
Sl. 5.28c	20,92	20,89	427,4	8718,89	177874,0	3632043,1	0,9522	0,9088
Sl. 5.28d	21,36	21,36	447,9	9334,71	194272,6	4037399,3	0,9532	0,9106

Mere izduženosti i orijentabilnosti diskutovane su u poglavlju 3. U slučaju Slika 5.26-5.27, niže vrednosti za k (2, 4, 6) daju slične vrednosti izduženosti. Korišćenjem viših vrednosti za k dobijeno je veće odstupanje izduženosti izračunatih merom $\varepsilon_{2k}(S)$. Takođe, primećuje se da izduženost nanočestica sa Slika 5.28a-d, znatno brže raste sa povećanjem vrednosti parametra k . Očigledno je da nanočestice sa Slike 5.28a-d imaju mnogo veću izduženost od nanočestica sa Slika 5.26-5.27. To potvrđuju odgovarajuće vrednosti u Tabeli 5.13.

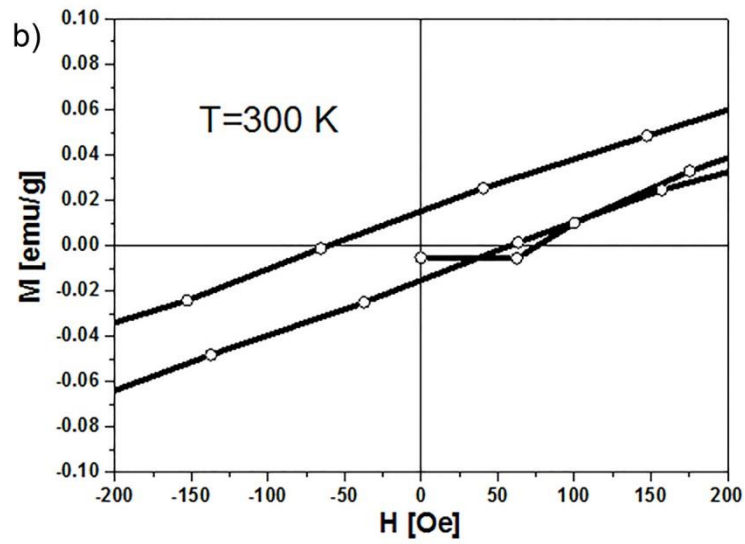
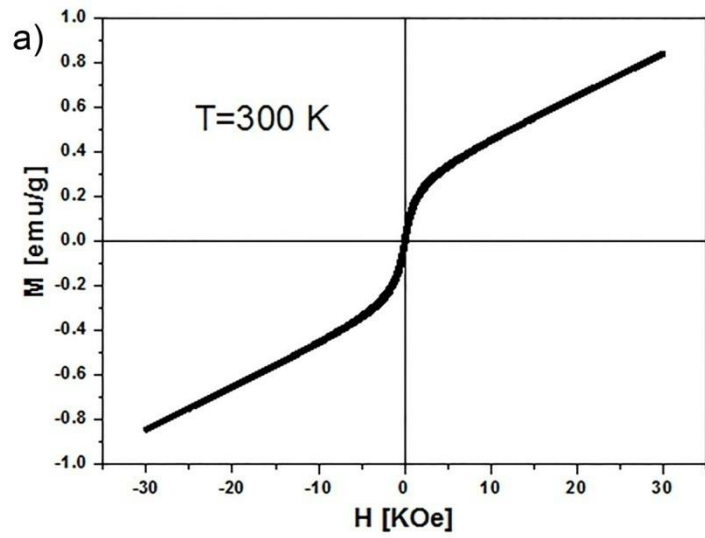
Oba primenjena postupka za izračunavanje orijentabilnosti nanočestica, $D(S)$ i $D_F(S)$, ukazuju na to da nanočestice sa Slike 5.28a-d imaju znatno veću orijentabilnost od nanočestica sa Slike 5.26 i Slike 5.27. Očekuje se da se orijentacija takvih oblika (Slika 5.28a-d) može lako proceniti za proizvoljan stepen centralnih momenata. Nasuprot tome, rezultati orijentabilnosti govore da se oblici sa Slika 5.26-5.27 mogu shvatiti kao oblici sa slabo definisanom orijentacijom što znači da se očekuje da izračunate orijentacije prilično mnogo zavise od stepena korišćenih centralnih momenata (Tabela 5.14).

U slučaju Slika 5.28a-d izračunate orijentacije variraju neznatno oko 29° . Odgovarajući rezultati dati u Tabeli 5.14 takođe pokazuju da oblici sa Slike 5.28 imaju dobro definisanu orijentaciju. Približno iste vrednosti orijentacije za veći broj nanočestica mogu biti indikator da su nanočestice priljubljene jedna uz drugu (kao što se može videti na Slici 5.28).

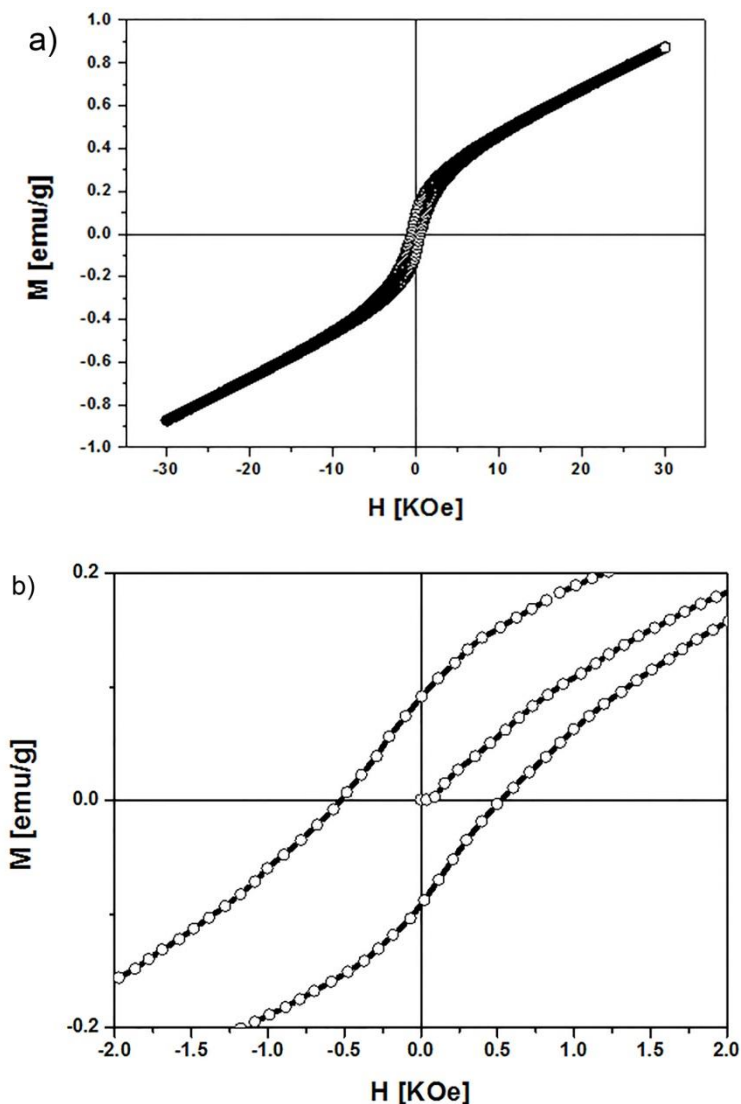
Tabela 5.14. Izračunate orijentacije nanočestica sa Slika 5.26-5.28

	N=2	N=4	N=6	N=8	N=10
Slika 5.26	$\approx 155^\circ$	$\approx 2^\circ$	$\approx 5^\circ$	$\approx 6^\circ$	$\approx 7^\circ$
Slika 5.27	$\approx 54^\circ$	$\approx 59^\circ$	$\approx 60^\circ$	$\approx 61^\circ$	$\approx 62^\circ$
Slika 5.28a	$\approx 30^\circ$	$\approx 29^\circ$	$\approx 29^\circ$	$\approx 29^\circ$	$\approx 29^\circ$
Slika 5.28b	$\approx 28^\circ$	$\approx 28^\circ$	$\approx 29^\circ$	$\approx 29^\circ$	$\approx 29^\circ$
Slika 5.28c	$\approx 28^\circ$	$\approx 29^\circ$	$\approx 29^\circ$	$\approx 29^\circ$	$\approx 29^\circ$
Slika 5.28d	$\approx 30^\circ$	$\approx 30^\circ$	$\approx 29^\circ$	$\approx 29^\circ$	$\approx 29^\circ$

Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja (M-H) na temperaturi 300 K za α - Fe_2O_3 nanokocke i nanopločice prikazana je na Slici 5.29 i Slici 5.30, respektivno.



Slika 5.29. a) Histerezisne krive nanokocki hematita na 300 K; b) Ponašanje magnetizacije u slabom magnetnom polju



Slika 5.30. a) Histerezisne krive nanopločica hematita na 300 K; b) Ponašanje magnetizacije u slabom magnetnom polju

Kao što se vidi sa Slika 5.29-5.30, za oba uzorka se pojavljuje histerezisna petlja na 300 K. Saturaciona magnetizacija nije postignuta kod maksimalnog primenjenog magnetnog polja od 30 kOe. Uzorci pokazuju svojstva niske magnetizacije tipične za antiferomagnetne ili slabo-feromagnetne materijale. Važno je napomenuti da je izmerena magnetizacija uzorka u polju od 30 kOe znatno viša od vrednosti izmerenih za balk hematit ($M_S=0,3$ emu/g) [76]. Dobijene histerezisne petlje su simetrične u odnosu na koordinatni početak (Slike 5.29b-5.30b). Uočene vrednosti koercitivnosti (H_C), remanentne magnetizacije (M_R) i magnetizacije u polju od 30 kOe (M_{max}) prikazane su u Tabeli 5.15.

Tabela 5.15. Uporedni prikaz magnetnih parametara nanokocki i nanopločica hematita sintetisanih hidrotermalnom metodom

morfologija	veličina nanočestica	M_{\max} (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
nanokocke	d~15-35 nm	0,85	0,015	57
nanopločice	l~45-140 nm d~15-40 nm	0,88	0,092	532

Vrednost koercitivnog polja (H_c) nanokocki $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se znatno razlikuje od koercitivnog polja nanopločica $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i pokazuje oko 10 puta manju vrednost. Vrednosti koercitivnih polja H_c iznose 57 Oe i 532 Oe za nanokocke i nanopločice, respektivno.

Različite grupe istraživača su prezentovale uspešnu sintezu različitih nanostruktura hematita koje pokazuju koercitivnost na sobnoj temperaturi [180], [181]. Mitra i saradnici (2009) su diskutovali zavisnost koercitivnosti od oblika kod nanokristala hematita: $H_c \sim 390$ Oe za nanovretena i $H_c \sim 1250$ Oe za nanoromboedre² [182]. Kristali sfernog oblika nemaju anizotropiju oblika (izduženost~1). Međutim, nanočestice oblika štapića, tuba, pločica i žica imaju anizotropiju oblika kao dodatak magnetokristalne anizotropije, što značajno može povećati koercitivnost. Kod čestica čija je jedna dimenzija značajno veća od ostale dve, tj. kod čestica sa većom izduženosti pravac magnetizacije poklapa se sa pravcem izduženja. Uzorak je lakše namagnetisati duž duže ose, nego duž kraće. Izduženost čestica koje su slične kocki je relativno blizu izduženosti sfernih čestica, tako da je anizotropija oblika niža nego kod nanopločica. Generalno, sa povećanjem izduženosti povećava se anizotropija oblika kao i koercitivnost [26], [183]. Na primer, kod nanočestica gvožđa, povećanje izduženosti za faktor 5 dovodi do povećanja koercitivnosti više od 10 puta (od 820 Oe do 10100 Oe) [26]. Na temelju navedenih razmatranja, veća izduženost nanopločica u odnosu na nanokocke (Tabela 5.13) može biti objašnjenje povećanja koercitivnosti koje smo uočili kod uzoraka nanopločica na sobnoj temperaturi. Prema tome, može se zaključiti da nanopločice imaju dobre karakteristike oblika za poboljšanje magnetnih svojstava.

² Romboedar-geometrijsko telo koje se sastoji od šest jednakih rombova.

Treba napomenuti da se izmerena magnetna svojstva uzoraka na sobnoj temperaturi mogu pripisati kombinaciji efekata veličine nanočestica i njihovih oblika. Osim toga treba istaći da još uvek nije potpuno jasna korelacija oblika nanočestica i magnetnih svojstava ovog materijala tako da su potrebna dalja istraživanja.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu u cilju kvantifikacije oblika nanočestica proučavani su cirkularnost, eliptičnost, izduženost i orijentabilnost kao deskriptori oblika koji pomažu boljem razumevanju uticaja oblika na magnetna svojstva nanočestica. Pored standardnih metoda za izračunavanje ovih deskriptora oblika predloženi su i novi postupci za analizu oblika nanočestica.

Analizom nanočestica hematita sintetisanih hidrotermalnom metodom, pokazano je da standardna mera cirkularnosti $C_1(S)$, daje rezultate koji odstupaju od intuitivno očekivanih rezultata (vizualna percepcija). Uzrok za to je činjenica da standardna mera zavisi od obima nanočestice, koji se zbog prisustva šuma (ili zbog uskih prodora u oblik nanočestice) značajno povećava što dovodi do nepoželjnih rezultata. Da bi se prevazišao taj nedostatak korišćena je mera cirkularnosti zasnovana na računanju površine nanočestica. Pokazano je da obe mere $C_1(S)$ i $C_2(S)$ mogu uspešno detektovati nanočestice koje se preklapaju na slici. Pored toga, uvedena je mera eliptičnosti $\varepsilon^\alpha(S)$ koja je takođe korišćena za analizu nanočestica. Diskutovani su problemi koji se odnose na izduženost oblika. Napomenuto je da standardni pristup za računanje izduženosti oblika nije svrsishodan za nanočestice s konstantnom funkcijom $I(\varphi, S)$, odnosno za nanočestice sa više od dve ose simetrije. Takve nanočestice imaju istu izduženost što nije prihvatljivo. Pokazano je da primena modifikacije standardnog pristupa za izračunavanje izduženosti (mera $\varepsilon_{2k}(S)$) rešava taj problem. Detaljno su analizirane teorijske osnove i osnovna svojstva razmatranih deskriptora oblika. Jasno je pokazano da upotreba svake od mera ima svoje prednosti i nedostatke jer ni jedan deskriptor nije dovoljno dobar za primenu u svim situacijama. Iz tog razloga karakterizacija oblika nanočestica je značajno unapređena upotrebom nekoliko različitih mera. Prednosti ovog pristupa su jednostavnost u računanju i realizaciji, zajedno sa robusnosti u primenama što predložene deskriptore oblika čini odličnim kandidatima za analizu nanočestica u nauci o materijalima i fizici.

Postupkom sol-gel-samosagorevanja sintetisane su nanočestice α -Fe₂O₃ koje su odlično dispergovane u amorfnoj matrici silicijum dioksida sa izuzetno uskom distribucijom po veličini. Ova metoda obezbeđuje mnogo brže dobijanje sintetisanih α -Fe₂O₃/SiO₂ nanostruktura u poređenju s konvencionalnim sol-gel postupkom. Osim

toga, nanočestice hematita sintetisane postupkom sol-gel-samosagorevanja imaju veću magnetizaciju (više od 3 puta) i mnogo veći magnetni moment nanočestica u odnosu na α -Fe₂O₃/SiO₂ uzorak sintetisan uobičajenim sol-gel postupkom. Ovi rezultati su jasno pokazali postojanje dodatnih faktora koji doprinose magnetizaciji. Na osnovu rezultata je zaključeno da deo sinteze koji je vezan za samosagorevanje utiče na površinske efekte koji drastično povećavaju magnetizaciju uzorka koji je sintetisan metodom sol-gel-samosagorevanja..

Superparamagnetni nanočestični klasteri obloženi sa amorfnim silicijum dioksidom su sintetisani korišćenjem metoda taloženja i koloidne hemije. Sintetisana su tri uzorka sa različitim debljinama silika omotača. Pokazano je da se oblik i saturaciona magnetizacija mogu podesiti kontrolom debljine silika omotača. Zato je važno imati metode koje, što je tačnije moguće, kvantitativno opisuju strukturu i oblik jezgro-omotač nanostruktura. Pokazana je po prvi put analiza jezgro-omotač nanostruktura tako što je prvo urađena segmentacija mikroskopskih slika sa dva praga koji dele sliku u tri segmenta: pozadina, jezgro i omotač nanočestice. Zatim je, s obzirom na to da u dosadašnjim analizama u literaturi nije detaljno analiziran oblik jezgro-omotač nanočestica koji bi omogućio bolju kontrolu njihovih svojstava, u ovom radu dat novi pristup analizi ovih nanočestica korišćenjem mere cirkularnosti (kružnosti) kao svojstva oblika koje daje odgovor na pitanje koliko je oblik kružan. U cilju poređenja oblika jezgra i konačne jezgro-omotač nanočestice uvedena je nova veličina pod nazivom "koeficijent cirkularnosti", označen s k_{circ} . U slučaju kada je $k_{circ} < 1$ zaključuje se da je konačna jezgro-omotač nanočestice bliža kružnom obliku od njenog jezgra, dok je u slučaju $k_{circ} > 1$ situacija obrnuta, tj. može se reći da je omotač uticao na smanjenje cirkularnosti (kružnosti) konačne jezgro-omotač strukture. Određen je i udeo omotača u ukupnoj površini jezgro-omotač nanočestica. Ispitani jezgro-omotač nanočestični klasteri pokazuju superparamagnetna svojstva na sobnoj temperaturi (SPION), što pokazuje njihov veliki potencijal za praktične primene, kao što su biomedicina i separacija čestica.

Postupkom hidrotermalne sinteze dobijeni su uzorci α -Fe₂O₃ koji se sastoje od uniformnih po obliku i veličini nanokocki (prvi uzorak) i nanopločica (drugi uzorak). Morfologija nanočestica je kontrolisana korišćenjem različitih surfaktanata. Pokazano je da je koercitivno polje čak deset puta povećano promenom oblika nanočestica od kocki

ka pločicama. XRD i TEM rezultati pokazali su da su dobijeni uzorci visoke čistoće i da su dobro iskristalisali. Poredeći vrednosti koercitivnog polja nanopločica hematita sa vrednostima koercitivnog polja nanokocki hematita i balk hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ može se zaključiti da zbog svoje morfologije nanopločice pokazuju znatno veću koercitivnost. Dakle, utvrđeno je da je oblik magnetnih nanočestica jedan od presudnih faktora u kontroli koercitivnosti. Kako bi se kvantifikovali oblici sintetisanih nanočestica korišćeni su izduženost i orijentabilnost kao deskriptori oblika pomoću kojih su na jednostavan i jedinstven način kvantifikovane sintetisane nanočestice. Treba istaći da postupak hidrotermalne sinteze i deskriptori oblika omogućuju detaljno proučavanje uloge oblika nanočestica na njihova magnetna svojstva na kontrolisan i ponovljiv način.

Na osnovu izloženog može se zaključiti da rezultati ovog rada daju nove načine za fundamentalna istraživanja nanočestičnih materijala, doprinose boljem razumevanju magnetnih karakteristika materijala anizotropnih nanočestica, pružaju osnove za pravljenje novih teorijskih modela koji će objasniti kompleksna fizička svojstva nanočestičnih materijala i proširiti potencijalne praktične primene ispitivanih materijala.

7. LITERATURA

- [1] S. I. Srikrishna Ramya, C. K. Mahadevan, "Preparation and structural, optical, magnetic, and electrical characterization of Mn²⁺/Co²⁺/Cu²⁺ doped hematite nanocrystals" *J. Solid State Chem.*, vol. 211, pp. 37–50
- [2] A. Zeleňáková, V. Zeleňák, Š. Michalík, J. Kováč, M. W. Meisel, "Structural and magnetic properties of CoO-Pt core-shell nanoparticles" *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 10, p. 104417
- [3] V. Panchal, U. Bhandarkar, M. Neergat, K. G. Suresh, "Controlling magnetic properties of iron oxide nanoparticles using post-synthesis thermal treatment" *Appl. Phys. A*, vol. 114, no. 2, pp. 537–544, 2013.
- [4] X. Zhang, Y. Chen, H. Liu, Y. Wei, W. Wei, "Controllable synthesis, formation mechanism and magnetic properties of hierarchical α -Fe₂O₃ with various morphologies" *J. Alloys Compd.*, vol. 555, pp. 74–81, 2013.
- [5] H. Ziyadi, A. Heydari, S. M. Rezayat, "Preparation and characterization of magnetic α -Fe₂O₃ nanofibers coated with uniform layers of silica" *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 4, pp. 5913–5919, May 2014.
- [6] A. Zeleňáková, V. Zeleňák, J. Bednarčík, P. Hrubovčák, J. Kováč, "Magnetic nanocomposites of periodic mesoporous silica: The influence of the silica substrate dimensionality on the inter-particle magnetic interactions" *J. Alloys Compd.*, vol. 582, pp. 483–490, Jan. 2014.
- [7] P. Hrubovčák, A. Zeleňáková, V. Zeleňák, J. Kováč, "The study of magnetic properties and relaxation processes in Co/Au bimetallic nanoparticles" *J. Alloys Compd.*, vol. 649, pp. 104–111, Nov. 2015.
- [8] Y. Li, Y. Huang, L. Yan, S. Qi, L. Miao, Y. Wang, Q. Wang, "Synthesis and magnetic properties of ordered barium ferrite nanowire arrays in AAO template" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 21, pp. 8974–8980, Aug. 2011.
- [9] M. Tadic, M. Panjan, V. Damnjanovic, I. Milosevic, "Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 320, pp. 183–187, Nov. 2014.
- [10] C. de Montferrand, L. Hu, I. Milosevic, V. Russier, D. Bonnin, L. Motte, A. Brioude, Y. Lalatonne, "Iron oxide nanoparticles with sizes, shapes and compositions resulting in different magnetization signatures as potential labels for multiparametric detection" *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 4, pp. 6150–7, Apr. 2013.
- [11] K. Y. Castrejón-Parga, H. Camacho-Montes, C. A. Rodríguez-González, C. Velasco-Santos, A. L. Martínez-Hernández, D. Bueno-Jaquez, J. L. Rivera-Armenta, C. R. Ambrosio, C. C. Conzalez, M. E. Mendoza-Duarte, P. E. García-Casillas, "Chitosan–starch film reinforced with magnetite-decorated carbon nanotubes" *J. Alloys Compd.*, vol. 615, pp. S505–S510, Dec. 2014.
- [12] M. Mohammadikish, "Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties of ellipsoid shape α -Fe₂O₃ nanocrystals" *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, pp. 1351–1358, Jan. 2014.
- [13] C. Chapa Gonzalez, J. A. Rocho Pérez, C. A. Martínez Pérez, I. Olivas

- Armendáriz, F. Jimenez Vega, K. Y. Castrejon Parga, P. E. Garcia Casillas, "Surface modified superparamagnetic nanoparticles: Interaction with fibroblasts in primary cell culture" *J. Alloys Compd.*, vol. 615, pp. S655–S659, Dec. 2014.
- [14] M. Tadić, V. Kusigerski, D. Marković, N. Čitaković, M. Remškar, V. Spasojević, "Morphological, structural and magnetic properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles in an amorphous alumina matrix obtained by aqueous combustion method" *J. Alloys Compd.*, vol. 486, no. 1–2, pp. 839–843, Nov. 2009.
- [15] B. K. Pandey, A. K. Shahi, J. Shah, R. K. Kotnala, R. Gopal, "Optical and magnetic properties of Fe₂O₃ nanoparticles synthesized by laser ablation/fragmentation technique in different liquid media" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 289, pp. 462–471, Jan. 2014.
- [16] C. Eid, D. Luneau, V. Salles, R. Asmar, Y. Monteil, A. Khoury, A. Brioude, "Magnetic Properties of Hematite Nanotubes Elaborated by Electrospinning Process" *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 36, pp. 17643–17646, Sep. 2011.
- [17] S. Kamali, N. Shahmiri, J. S. Garitaonandia, J. Ångström, M. Sahlberg, T. Ericsson, L. Häggström, "Effect of mixing tool on magnetic properties of hematite nanoparticles prepared by sol–gel method" *Thin Solid Films*, vol. 534, pp. 260–264, May 2013.
- [18] A. Bhattacharjee, A. Rooj, M. Roy, J. Kusz, P. Gütllich, "Solventless synthesis of hematite nanoparticles using ferrocene" *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 7, pp. 2961–2968, Dec. 2012.
- [19] H. M. Lu, X. K. Meng, "Morin Temperature and Néel Temperature of Hematite Nanocrystals" *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 49, pp. 21291–21295, Dec. 2010.
- [20] M. Tadic, N. Citakovic, M. Panjan, B. Stanojevic, D. Markovic, Đ. Jovanovic, V. Spasojevic, "Synthesis, morphology and microstructure of pomegranate-like hematite (α -Fe₂O₃) superstructure with high coercivity" *J. Alloys Compd.*, vol. 543, pp. 118–124, Dec. 2012.
- [21] B. David, N. Pizúrová, P. Synek, V. Kudrle, O. Jašek, O. Schneeweiss, " ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized in atmospheric-pressure microwave torch" *Mater. Lett.*, vol. 116, pp. 370–373, Feb. 2014.
- [22] V. Zelenak, A. Zelenakova, J. Kovac, U. Vainio, N. Murafa, "Influence of Surface Effects on Magnetic Behavior of Hematite Nanoparticles Embedded in Porous Silica Matrix" *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 30, pp. 13045–13050, Jul. 2009.
- [23] N. Kumar, A. Gaur, R. K. Kotnala, "Stable Fe deficient Sr₂Fe_{1- δ} MoO₆ (0.0 $\leq\delta\leq$ 0.10) compound" *J. Alloys Compd.*, vol. 601, pp. 245–250, Jul. 2014.
- [24] E. Tronc, J. Jolivet, J. Dormann, D. Fiorani, "Magnetic Properties of Fine Particles" p. 199, 1992.
- [25] C. Sorensen, "Magnetism in Nanoscale Materials in Chemistry, ed. by Klabunde, KJ" 2001.
- [26] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 46, no. 8, pp. 1222–44, Jan. 2007.
- [27] C. X. Shi, H. T. Cong, "Tuning the coercivity of Fe-filled carbon-nanotube arrays by changing the shape anisotropy of the encapsulated Fe nanoparticles" *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 3, p. 034307, Aug. 2008.

- [28] J. Zunic, K. Hirota, P. L. Rosin, "Note on the shape circularity measure method based on radial moments" *J. Electron. Imaging*, vol. 23, no. 2, 2014.
- [29] P. L. Rosin, "Measuring shape: Ellipticity, rectangularity, and triangularity" *Mach. Vis. Appl.*, vol. 14, no. 3, pp. 172–184, 2003.
- [30] M. Sonka, V. Hlavak, R. Boyle, "Image Processing, Analysis, and Machine" *Toronto, Canada*, 2007.
- [31] J. Žunić, K. Hirota, P. L. Rosin, "A Hu moment invariant as a shape circularity measure" *Pattern Recognit.*, vol. 43, no. 1, pp. 47–57, 2010.
- [32] D. Žunić, J. Žunić, "Shape ellipticity based on the first Hu moment invariant" *Inf. Process. Lett.*, vol. 113, no. 19–21, pp. 807–810, Sep. 2013.
- [33] M. Stojmenović, J. Žunić, "Measuring Elongation from Shape Boundary" *J. Math. Imaging Vis.*, vol. 30, no. 1, pp. 73–85, Nov. 2007.
- [34] J. Zunic, P. L. Rosin, L. Kopanja, "Shape Orientability" *Comput. Vis. ACCV 2006*, vol. 3852, no. 5, pp. 11–20, 2006.
- [35] J. Žunić, P. L. Rosin, L. Kopanja, "On the orientability of shapes" *IEEE Trans. Image Process.*, vol. 15, no. 11, pp. 3478–3487, 2006.
- [36] S. Hasany, N. Abdurahman, "Magnetic iron oxide nanoparticles: chemical synthesis and applications review" *Curr. Nanosci.*, vol. 9, no. 5, pp. 561–575, 2013.
- [37] M. Filippousi, T. Altantzis, G. Stefanou, "Polyhedral iron oxide core–shell nanoparticles in a biodegradable polymeric matrix: preparation, characterization and application in magnetic particle hyperthermia" *RSC Adv.*, vol. 3, no. 46, pp. 24367–24377, 2013.
- [38] A. S. Teja, P.-Y. Koh, "Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles" *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 55, no. 1–2, pp. 22–45, Mar. 2009.
- [39] A. Zeleňakova, V. Zeleňák, J. Bednarčík, P. Hrubovčák, J. Kováč, "Magnetic nanocomposites of periodic mesoporous silica: The influence of the silica substrate dimensionality on the inter-particle magnetic interactions" *J. Alloys Compd.*, vol. 582, pp. 483–490, 2014.
- [40] M. Tadić, D. Marković, V. Spasojević, V. Kusigerski, M. Remškar, J. Pirnat, Z. Jagličić, "Synthesis and magnetic properties of concentrated α -Fe₂O₃ nanoparticles in a silica matrix" *J. Alloys Compd.*, vol. 441, no. 1–2, pp. 291–296, Aug. 2007.
- [41] M. Tadic, V. Kusigerski, D. Markovic, I. Milosevic, V. Spasojevic, "High concentration of hematite nanoparticles in a silica matrix: Structural and magnetic properties" *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 1, pp. 12–16, Jan. 2009.
- [42] M. Tadić, N. Čitaković, M. Panjan, Z. Stojanović, D. Marković, V. Spasojević, "Synthesis, morphology, microstructure and magnetic properties of hematite submicron particles" *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 28, pp. 7639–7644, Jul. 2011.
- [43] F. Morin, "Magnetic susceptibility of α -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ with added titanium" *Phys. Rev.*, 1950.
- [44] T. Wang, S. Zhou, C. Zhang, J. Lian, Y. Liang, W. Yuan, "Facile synthesis of hematite nanoparticles and nanocubes and their shape-dependent optical

- properties" *New J. Chem.*, vol. 38, no. 1, pp. 46–49, 2014.
- [45] S. Sivakumar, D. Anusuya, C. P. Khatiwada, J. Sivasubramanian, A. Venkatesan, P. Soundhirarajan, "Characterizations of diverse mole of pure and Ni-doped α - Fe_2O_3 synthesized nanoparticles through chemical precipitation route" *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 128, pp. 69–75, Jul. 2014.
- [46] W.-F. Tan, Y.-T. Yu, M.-X. Wang, F. Liu, L. K. Koopal, "Shape Evolution Synthesis of Monodisperse Spherical, Ellipsoidal, and Elongated Hematite (α - Fe_2O_3) Nanoparticles Using Ascorbic Acid" *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, no. 1, pp. 157–164, Jan. 2014.
- [47] H. Yan, X. Su, C. Yang, J. Wang, C. Niu, "Improved photocatalytic and gas sensing properties of α - Fe_2O_3 nanoparticles derived from β - FeOOH nanospindles" *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, pp. 1729–1733, Jan. 2014.
- [48] N. M. Deraz, A. Alarifi, "Novel processing and magnetic properties of hematite/maghemite nano-particles" *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 5, pp. 4049–4055, Jul. 2012.
- [49] J. Singh, M. Srivastava, J. Dutta, P. K. Dutta, "Preparation and properties of hybrid monodispersed magnetic α - Fe_2O_3 based chitosan nanocomposite film for industrial and biomedical applications" *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 48, no. 1, pp. 170–6, Jan. 2011.
- [50] K. J. Sreeram, M. Nidhin, B. U. Nair, "Synthesis of aligned hematite nanoparticles on chitosan-alginate films" *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, vol. 71, no. 2, pp. 260–7, Jul. 2009.
- [51] B. Bhushan, S. Mukherjee, D. Das, "Synthesis, microstructural and magnetic characterizations of self-assembled hematite nanoparticles" *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 26, no. 22, p. 1250140, Aug. 2012.
- [52] Z. Bao, Z. Sun, Z. Li, L. Tian, T. Ngai, J. Wang, "Plasmonic gold-superparamagnetic hematite heterostructures" *Langmuir*, vol. 27, no. 8, pp. 5071–5, Apr. 2011.
- [53] H. Ziyadi, A. Heydari, S. M. Rezayat, "Preparation and characterization of magnetic α - Fe_2O_3 nanofibers coated with uniform layers of silica" *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 4, pp. 5913–5919, 2014.
- [54] J. Lewandowska, M. Staszewska, M. Kepczynski, M. Szuwarzyński, A. Łatkiewicz, Z. Olejniczak, M. Nowakowska, "Sol–gel synthesis of iron oxide–silica composite microstructures" *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 64, no. 1, pp. 67–77, Jul. 2012.
- [55] E. Ranjith Kumar, R. Jayaprakash, T. Prakash, "The effect of annealing on phase evolution, microstructure and magnetic properties of Mn substituted CoFe_2O_4 nanoparticles" *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 358–359, pp. 123–127, May 2014.
- [56] M. Tadić, M. Panjan, D. Marković, "NiO/SiO₂ nanostructure and the magnetic moment of NiO nanoparticles" *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 19, pp. 2129–2131, Oct. 2010.
- [57] J. Ahmed, S. Sharma, K. V Ramanujachary, S. E. Lofland, A. K. Ganguli, "Microemulsion-mediated synthesis of cobalt (pure fcc and hexagonal phases) and cobalt-nickel alloy nanoparticles" *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, no. 2, pp. 814–9, Aug. 2009.
- [58] S. A. El-Safty, "Synthesis, characterization and catalytic activity of highly ordered hexagonal and cubic composite monoliths" *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 319, no.

- 2, pp. 477–88, Mar. 2008.
- [59] E. Schmidt, A. Vargas, T. Mallat, A. Baiker, "Shape-selective enantioselective hydrogenation on Pt nanoparticles" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 34, pp. 12358–67, Sep. 2009.
- [60] G. Cao, D. Liu, "Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays" *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 136, no. 1–2, pp. 45–64, Jan. 2008.
- [61] Y. Liu, J. Goebel, Y. Yin, "Templated synthesis of nanostructured materials" *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 7, pp. 2610–53, Apr. 2013.
- [62] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, "Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications" *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 4, pp. 2373–433, Apr. 2012.
- [63] M. Patange, S. Biswas, A. K. Yadav, S. N. Jha, D. Bhattacharyya, "Morphology-controlled synthesis of monodispersed graphitic carbon coated core/shell structured Ni/NiO nanoparticles with enhanced magnetoresistance" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 48, pp. 32398–412, Dec. 2015.
- [64] A. Shavel, L. M. Liz-Marzán, "Shape control of iron oxide nanoparticles" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 19, pp. 3762–6, May 2009.
- [65] B. P. Pichon, O. Gerber, C. Lefevre, I. Florea, S. Fleutot, W. Baaziz, M. Pauly, M. Ohlmann, C. Ulhaq, O. Ersen, V. Pierron-Bohnes, P. Panissod, M. Drillon, S. Begin-Colin, "Microstructural and Magnetic Investigations of Wüstite-Spinel Core-Shell Cubic-Shaped Nanoparticles" *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 11, pp. 2886–2900, Jun. 2011.
- [66] X. Fan, J. Wang, Z. Wu, G. Li, "Core-shell structured FeSiAl/SiO₂ particles and Fe₃Si/Al₂O₃ soft magnetic composite cores with tunable insulating layer thicknesses" *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 201, pp. 79–86, Nov. 2015.
- [67] T. Wang, L. Zhang, C. Li, W. Yang, T. Song, C. Tang, Y. Meng, S. Dai, H. Wang, L. Chai, J. Luo, "Synthesis of Core-Shell Magnetic Fe₃O₄@poly(m-Phenylenediamine) Particles for Chromium Reduction and Adsorption" *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 9, pp. 5654–62, May 2015.
- [68] L. Lu, X.-L. Xu, W.-T. Liang, H.-F. Lu, "Raman analysis of CdSe/CdS core-shell quantum dots with different CdS shell thickness" *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 40, p. 406221, Oct. 2007.
- [69] V. Kusigerski, M. Tadić, V. Spasojević, B. Antić, D. Marković, S. Bošković, B. Matović, "High coercivity of γ -Fe₂O₃ nanoparticles obtained by a mechanochemically activated solid-state displacement reaction" *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 10, pp. 883–886, May 2007.
- [70] D. Markovic, V. Kusigerski, M. Tadic, "Magnetic properties of nanoparticle La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ prepared by glycine-nitrate method without additional heat treatment" *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 1, pp. 35–38, 2008.
- [71] W. Jian-Ping, L. He-Lie, "Preparation and properties of pure nanocomposite Fe-SiO₂ using the sol-gel method" *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 131, no. 1, pp. 54–60, 1994.
- [72] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, "Iron (III) oxides from thermal processes synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications" *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. 969–982,

- 2002.
- [73] A. Darmawan, S. Smart, A. Julbe, J. C. Diniz da Costa, "Iron Oxide Silica Derived from Sol-Gel Synthesis" *Materials (Basel)*, vol. 4, no. 12, pp. 448–456, Feb. 2011.
 - [74] J. Lewandowska, M. Staszewska, M. Kepczynski, M. Szuwarzyński, A. Łatkiewicz, Z. Olejniczak, M. Nowakowska, "Sol–gel synthesis of iron oxide–silica composite microstructures" *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 64, no. 1, pp. 67–77, Jul. 2012.
 - [75] M. Tadić, "Sinteza i magnetne osobine α -, γ - i ε - ferioksidnih nanokompozita" *Novi Sad*, 2008. .
 - [76] N. Čitaković, "Sinteza, morfologija, mikrostruktura i magnetne osobine nanočestičnog hematita" *Univerzitet u Beogradu, Beograd*, 2012. .
 - [77] N. Paunović, "Magnetizam u oksidnim nanomaterijalima" *Univ. u Beogradu, Fizički Fak. Beogr.*, 2013.
 - [78] M. N. Huxley, "Exponential sums and lattice points III" *Proc. London Math. Soc.*, vol. 87, no. April 2001, pp. 591–609, 2003.
 - [79] D. Coeurjolly, R. Klette, "A comparative evaluation of length estimators of digital curves" *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, vol. 26, no. 2, pp. 252–8, Feb. 2004.
 - [80] N. A. Sladoje, J. Lindblad, "High-precision boundary length estimation by utilizing gray-level information" *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, vol. 31, no. 2, pp. 357–63, Feb. 2009.
 - [81] S. Onaka, "A simple equation giving shapes between a circle and a regular N - sided polygon" *Philos. Mag. Lett.*, vol. 85, no. 7, pp. 359–365, 2005.
 - [82] P. L. Rosin, J. Žunić, "Measuring squareness and orientation of shapes" *J. Math. Imaging Vis.*, vol. 39, no. 1, pp. 13–27, 2011.
 - [83] D. Proffitt, "The measurement of circularity and ellipticity on a digital grid" *Pattern Recognit.*, vol. 15, no. 5, pp. 383–387, 1982.
 - [84] D. O. C. Souza, F. C. Menegalli, "Image analysis: Statistical study of particle size distribution and shape characterization" *Powder Technol.*, vol. 214, no. 1, pp. 57–63, Nov. 2011.
 - [85] J. Xu, K. Mahajan, W. Xue, J. O. Winter, M. Zborowski, J. J. Chalmers, "Simultaneous, single particle, magnetization and size measurements of micron sized, magnetic particles" *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 24, pp. 4189–4199, 2012.
 - [86] G. H. Bagheri, C. Bonadonna, I. Manzella, P. Vonlanthen, "On the characterization of size and shape of irregular particles" *Powder Technol.*, vol. 270, pp. 141–153, 2015.
 - [87] A. M. Herrera-Navarro, H. Jiménez-Hernández, I. R. Terol-Villalobos, "Framework for characterizing circularity based on a probability distribution" *Measurement*, vol. 46, no. 10, pp. 4232–4243, Dec. 2013.
 - [88] A. Boschetto, V. Giordano, "Powder sampling and characterization by digital image analysis" *Measurement*, vol. 45, no. 5, pp. 1023–1038, Jun. 2012.
 - [89] S. Kröner, M. T. Doménech Carbó, "Determination of minimum pixel resolution for shape analysis: Proposal of a new data validation method for computerized images" *Powder Technol.*, vol. 245, pp. 297–313, Sep. 2013.

- [90] M. A. Aktaş, J. Žunić, *Pattern Recognition*, vol. 7476. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [91] M. Aktaş, J. Žunić, "Measuring shape ellipticity" *Comput. Anal. Images Patterns*, pp. 170–177, 2011.
- [92] J. Žunić, L. Kopanja, J. E. J. Fieldsend, "Notes on shape orientation where the standard method does not work" *Pattern Recognit.*, vol. 39, no. 5, pp. 856–865, 2006.
- [93] J. Zunic, L. Kopanja, "On shape orientation when the standard method does not work" *Lect. Notes Comput. Sci.*, vol. 3773, pp. 825–836, 2005.
- [94] R. Jain, R. Kasturi, B. Schunck, *Machine vision*. McGraw-Hill, New York, 1995.
- [95] B. Horn, *Robot vision*. MIT Press, Cambridge, MA, 1986.
- [96] S. Palmer, *Vision science: Photons to phenomenology*. MIT Press, 1999.
- [97] P. T. Quinlan and G. W. Humphreys, "Perceptual frames of reference and two-dimensional shape recognition: further examination of internal axes" *Perception*, vol. 22, no. 11, pp. 1343–1364, Jan. 1993.
- [98] A. B. Sekuler, "Axis of elongation can determine reference frames for object perception" *Can. J. Exp. Psychol. Can. Psychol. expérimentale*, vol. 50, no. 3, pp. 270–279, 1996.
- [99] R. Klette, A. Rosenfeld, "Digital Geometry" *San Fr. CA Morgan Kaufmann*, 2004.
- [100] W. Tsai, S. Chou, "Detection of generalized principal axes in rotationally symmetric shapes" *Pattern Recognit.*, vol. 24, pp. 95–104, 1991.
- [101] V. H. S. Ha, J. M. F. Moura, "Efficient 2D shape orientation" in *Proceedings 2003 International Conference on Image Processing (Cat. No.03CH37429)*, vol. 1, pp. 1–225–8.
- [102] V. H. S. Ha, J. M. F. Moura, "Robust Reorientation of 2D Shapes Using the Orientation Indicator Index" in *Proceedings. (ICASSP '05). IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing, 2005.*, vol. 2, pp. 777–780.
- [103] Ja-Chen Lin, "The family of universal axes" *Pattern Recognit.*, vol. 29, no. 3, pp. 477–485, Mar. 1996.
- [104] J.-C. Lin, "Universal principal axes: an easy-to-construct tool useful in defining shape orientations for almost every kind of shape" *Pattern Recognit.*, vol. 26, no. 4, pp. 485–493, Apr. 1993.
- [105] S. Derrode, F. Ghorbel, "Shape analysis and symmetry detection in gray-level objects using the analytical Fourier–Mellin representation" *Signal Processing*, vol. 84, no. 1, pp. 25–39, Jan. 2004.
- [106] A. Imiya, T. Ueno, I. Fermin, "Discovery of symmetry by voting method" *Eng. Appl. Artif. Intell.*, vol. 15, no. 2, pp. 161–168, Apr. 2002.
- [107] H. H. S. Ip, K. K. T. Cheung, "Symmetry detection by generalized complex (GC) moments: a close-form solution" *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, vol. 21, no. 5, pp. 466–476, May 1999.
- [108] V. S. N. Prasad, B. Yegnanarayana, "Finding Axes of Symmetry From Potential Fields" *IEEE Trans. Image Process.*, vol. 13, no. 12, pp. 1559–1566, Dec. 2004.
- [109] G. Marola, "On the detection of the axes of symmetry of symmetric and almost symmetric planar images" *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, vol. 11, no. 6,

- pp. 104–108, 1989.
- [110] R. Mukundan, K. Ramakrishnan, *Moment functions in image analysis: theory and applications*. Singapore: World Scientific, 1998.
 - [111] R. Klette, J. Žunić, "Digital approximation of moments of convex regions" *Graph. Model. Image Process.*, vol. 61, pp. 274–298, 1999.
 - [112] H. Freeman, R. Shapira, "Determining the minimum-area encasing rectangle for an arbitrary closed curve" *Commun. ACM*, vol. 18, pp. 409–413, 1975.
 - [113] G. Toussaint, "Solving geometric problems with the rotating calipers" *Proc. IEEE Melecon*, vol. 83, pp. A10.02/1–4, 1983.
 - [114] D. Shen, H. Ip, "Symmetry detection by generalized complex (GC) moments: a close-form solution" *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, vol. 21, no. 5, pp. 466–476, 1999.
 - [115] V. Prasad, B. Yegnanarayana, "Finding axes of symmetry from potential fields" *IEEE Trans. Image Process.*, vol. 13, no. 12, pp. 1559–1566, 2004.
 - [116] J. Cortadellas, J. Amat, F. D. la Torre, "Robust normalization of silhouettes for recognition applications" *Pattern Recognit. Lett.*, vol. 25, pp. 591–601, 2004.
 - [117] C. B. Вонсовский, "Магнетизм микрочастиц" *Наука; Москва*, 1979. .
 - [118] G. I. Epifanov, "Solid State Physics" *Mir Publisher; Moscow*, 1979. .
 - [119] J. Crangle, "The magnetic properties of solids" *Edward Arnold Publ. London*, 1977.
 - [120] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. J. Wiley and Sons, New York, 2005.
 - [121] D. Petrović, S. Lukić, "Eksperimentalna fizika kondenzovane materije" *Univ. u Novom Sadu. Novi Sad*, 2000.
 - [122] L. Kopanja, D. Zunic, B. Loncar, M. Tadic, "Quantifying the shape of nanoparticles using circularity" -Proceedings of the IV International Congress Engineering, Ecology and Materials in the Processing Industry, Jahorina, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina, pp. 987–993, 01-Oct-2015.
 - [123] R. M. Haralick, L. G. Shapiro, "Image segmentation techniques" *Comput. Vision, Graph. Image Process.*, vol. 29, no. 1, pp. 100–132, Jan. 1985.
 - [124] B. Peng, L. Zhang, D. Zhang, "A survey of graph theoretical approaches to image segmentation" *Pattern Recognit.*, vol. 46, no. 3, pp. 1020–1038, Mar. 2013.
 - [125] N. Otsu, "Threshold selection method from gray-level histograms" *IEEE Trans Syst Man Cybern*, vol. SMC-9, no. 1. pp. 62–66, 1979.
 - [126] G. Muscas, G. Singh, W. R. Glomm, R. Mathieu, P. A. Kumar, G. Concas, E. Agostinelli, D. Peddis, "Tuning the Size and Shape of Oxide Nanoparticles by Controlling Oxygen Content in the Reaction Environment: Morphological Analysis by Aspect Maps" *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 6, pp. 1982–1990, Mar. 2015.
 - [127] L. Dorst, A. W. M. Smeulders, "Length estimators for digitized contours" *Comput. Vision, Graph. Image Process.*, vol. 40, no. 3, pp. 311–333, Dec. 1987.
 - [128] U. Ramer, "An iterative procedure for the polygonal approximation of plane curves" *Comput. Graph. Image Process.*, vol. 1, no. 3, pp. 244–256, Nov. 1972.
 - [129] L. Kopanja, I. Milosevic, M. Panjan, V. Damnjanovic, M. Tadic, "Sol-gel combustion synthesis, particle shape analysis and magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles embedded in an amorphous silica matrix"

- Appl. Surf. Sci.*, vol. 362, pp. 380–386, Nov. 2015.
- [130] I. S. Lyubutin, S. S. Starchikov, T. V. Bukreeva, I. A. Lysenko, S. N. Sulyanov, N. Y. Korotkov, S. S. Rumyantseva, I. V. Marchenko, K. O. Funtov, A. L. Vasiliev, "In situ synthesis and characterization of magnetic nanoparticles in shells of biodegradable polyelectrolyte microcapsules" *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 45, pp. 225–233, 2014.
- [131] A. De Bonis, T. Lovaglio, A. Galasso, A. Santagata, R. Teghil, "Iron and iron oxide nanoparticles obtained by ultra-short laser ablation in liquid" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 353, pp. 433–438, 2015.
- [132] A. Hernandez-Valdes, R. A. Zarate, A. I. Martinez, M. I. Pech-Canul, M. A. Garcia-Lobato, R. Villaroel, "The role of solvents on the physical properties of sprayed iron oxide films" *Vacuum*, vol. 105, pp. 26–32, 2014.
- [133] Y. Li, J. S. Church, A. L. Woodhead, "Journal of Magnetism and Magnetic Materials Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications" *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 8, pp. 1543–1550, 2012.
- [134] Q. Guo, W. Shi, F. Liu, M. Arita, Y. Ikoma, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, "Effects of oxygen gas pressure on properties of iron oxide films grown by pulsed laser deposition" *J. Alloys Compd.*, vol. 552, pp. 1–5, 2013.
- [135] M. I. Dar, S. A. Shivashankar, "Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity" *RSC Adv.*, vol. 4, no. 8, pp. 4105–4113, 2014.
- [136] X. Su, C. Yu, C. Qiang, "Synthesis of α -Fe₂O₃ nanobelts and nanoflakes by thermal oxidation and study to their magnetic properties" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 21, pp. 9014–9018, 2011.
- [137] N. D. Phu, T. X. Sy, H. T. Cao, N. N. Dinh, L. Van Thien, N. M. Hieu, N. H. Nam, N. H. Hai, "Amorphous iron-chromium oxide nanoparticles prepared by sonochemistry" *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 3, pp. 537–543, 2012.
- [138] K. Rout, M. Mohapatra, S. Layek, A. Dash, H. C. Verma, S. Anand, "The influence of precursors on phase evolution of nano iron oxides/oxyhydroxides: Optical and magnetic properties" *New J. Chem.*, vol. 38, no. 8, pp. 3492–3506, 2014.
- [139] W. Wu, S. Yang, J. Pan, L. Sun, J. Zhou, Z. Dai, X. Xiao, H. Zhang, C. Jiang, "Metal ion-mediated synthesis and shape-dependent magnetic properties of single-crystalline α -Fe₂O₃ nanoparticles" *CrystEngComm*, vol. 16, no. 25, pp. 5566–5572, 2014.
- [140] J. Ma, K. Chen, "New magnetic regime in hematite hollow spheres" *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 6, no. 7, pp. 324–326, Jul. 2012.
- [141] S. Haracz, M. Hilgendorff, J. D. Rybka, M. Giersig, "Effect of surfactant for magnetic properties of iron oxide nanoparticles" *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 364, pp. 120–126, Dec. 2015.
- [142] X. He, X. Song, W. Qiao, Z. Li, X. Zhang, S. Yan, W. Zhong, Y. Du, "Phase- and Size-Dependent Optical and Magnetic Properties of CoO Nanoparticles" *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 17, pp. 9550–9559, Apr. 2015.
- [143] M. Iacob, D. Sirbu, C. Tugui, G. Stiubianu, L. Sacarescu, V. Cozan, A. Zeleňáková,

- E. Čižmár, A. Feher, M. Cazacu, "Superparamagnetic amorphous iron oxide nanowires self-assembled into ordered layered structures" *RSC Adv.*, vol. 5, no. 77, pp. 62563–62570, Jul. 2015.
- [144] R. Kant, D. Kumar, V. Dutta, "High coercivity α -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by continuous spray pyrolysis" *RSC Adv.*, vol. 5, no. 65, pp. 52945–52951, Jun. 2015.
- [145] K. Nadeem, H. Krenn, W. Sarwar, M. Mumtaz, "Comparison of surface effects in SiO₂ coated and uncoated nickel ferrite nanoparticles" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 288, pp. 677–681, Jan. 2014.
- [146] G. G. Nedelcu, A. Nastro, L. Filippelli, M. Cazacu, M. Iacob, C. O. Rossi, A. Popa, D. Toloman, M. Dobromir, F. Iacomi, "Structural characterization of copolymer embedded magnetic nanoparticles" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 352, pp. 109–116, Oct. 2015.
- [147] P. Ravikumar, B. Kisan, A. Perumal, "Enhanced room temperature ferromagnetism in antiferromagnetic NiO nanoparticles" *AIP Adv.*, vol. 5, no. 8, p. 087116, Aug. 2015.
- [148] P. Shikha, B. S. Randhawa, T. S. Kang, "Greener synthetic route for superparamagnetic and luminescent α -Fe₂O₃ nanoparticles in binary mixtures of ionic liquid and ethylene glycol" *RSC Adv.*, vol. 5, no. 63, pp. 51158–51168, Jun. 2015.
- [149] M. K. Sinha, S. K. Sahu, P. Meshram, L. B. Prasad, B. D. Pandey, "Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of iron oxide powders of diverse morphologies from spent pickle liquor" *Powder Technol.*, vol. 276, pp. 214–221, May 2015.
- [150] T. Tajiri, S. Saisho, M. Mito, H. Deguchi, K. Konishi, A. Kohno, "Size Dependence of Crystal Structure and Magnetic Properties of NiO Nanoparticles in Mesoporous Silica" *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 2, pp. 1194–1200, Jan. 2015.
- [151] K. V. Manukyan, Y.-S. Chen, S. Rouvimov, P. Li, X. Li, S. Dong, X. Liu, J. K. Furdyna, A. Orlov, G. H. Bernstein, W. Porod, S. Roslyakov, A. S. Mukasyan, "Ultrasmall α -Fe₂O₃ Superparamagnetic Nanoparticles with High Magnetization Prepared by Template-Assisted Combustion Process" *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 29, pp. 16264–16271, Jul. 2014.
- [152] G.-W. Yoo, B.-C. Jang, J.-T. Son, "Novel design of core shell structure by NCA modification on NCM cathode material to enhance capacity and cycle life for lithium secondary battery" *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 1913–1916, Jan. 2015.
- [153] Z. Jian, P. Liu, F. Li, P. He, X. Guo, M. Chen, H. Zhou, "Core-shell-structured CNT@RuO₂ composite as a high-performance cathode catalyst for rechargeable Li-O₂ batteries" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 53, no. 2, pp. 442–6, Jan. 2014.
- [154] S. Raj, G. Adilbish, J.-W. Lee, S. Manohar Majhi, B.-S. Chon, C.-H. Lee, S.-H. Jeon, Y.-T. Yu, "Fabrication of Au@SiO₂ core-shell nanoparticles on conducting glass substrate by pulse electrophoresis deposition" *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8, pp. 13621–13626, Sep. 2014.
- [155] A. Taşkesen, K. Kütükde, "Experimental investigation and multi-objective analysis on drilling of boron carbide reinforced metal matrix composites using grey relational analysis" *Measurement*, vol. 47, pp. 321–330, Jan. 2014.
- [156] T. N. Ravishankar, K. Manjunatha, T. Ramakrishnappa, G. Nagaraju, D. Kumar, S.

- Sarakar, B. S. Anandakumar, G. T. Chandrappa, V. Reddy, J. Dupont, "Comparison of the photocatalytic degradation of trypan blue by undoped and silver-doped zinc oxide nanoparticles" *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 26, pp. 7–17, Oct. 2014.
- [157] W. Wang, X. Pan, W. Liu, B. Zhang, H. Chen, X. Fang, J. Yao, S. Dai, "FeSe₂ films with controllable morphologies as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells" *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 50, no. 20, pp. 2618–20, Mar. 2014.
- [158] A. Bernasconi, V. Diella, N. Marinoni, A. Pavese, F. Francescon, "Influence of composition on some industrially relevant properties of traditional sanitary-ware glaze" *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 7, pp. 5859–5870, Sep. 2012.
- [159] L. Kopanja, S. Kralj, D. Zunic, B. Loncar, M. Tadic, "Core-shell superparamagnetic iron oxide nanoparticle (SPION) clusters: TEM micrograph analysis, particle design and shape analysis" *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 9, pp. 10976–10984, Jul. 2016.
- [160] J. Žunić, K. Hirota, P. L. Rosin, "A Hu moment invariant as a shape circularity measure" *Pattern Recognit.*, vol. 43, no. 1, pp. 47–57, Jan. 2010.
- [161] S. Kralj, D. Makovec, "The chemically directed assembly of nanoparticle clusters from superparamagnetic iron-oxide nanoparticles" *RSC Adv.*, vol. 4, no. 25, p. 13167, Mar. 2014.
- [162] S. Kralj, D. Makovec, S. Čampelj, M. Drogenik, "Producing ultra-thin silica coatings on iron-oxide nanoparticles to improve their surface reactivity" *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 13, pp. 1847–1853, Jul. 2010.
- [163] M. Tadic, S. Kralj, M. Jagodic, D. Hanzel, D. Makovec, "Magnetic properties of novel superparamagnetic iron oxide nanoclusters and their peculiarity under annealing treatment" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 322, pp. 255–264, Dec. 2014.
- [164] S. Kralj, D. Makovec, "Magnetic Assembly of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Clusters into Nanochains and Nanobundles" *ACS Nano*, vol. 9, no. 10, pp. 9700–7, Oct. 2015.
- [165] C. Voigt, E. Jäckel, C. G. Aneziris, J. Hubáľková, "Investigations of reticulated porous alumina foam ceramics based on different coating techniques with the aid of μ CT and statistical characteristics" *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 2415–2422, Apr. 2013.
- [166] R. Sobhanverdi, A. Akbari, "Porosity and microstructural features of plasma sprayed Yttria stabilized Zirconia thermal barrier coatings" *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 14517–14528, Dec. 2015.
- [167] L. Li, Q. An, "An in-depth study of tool wear monitoring technique based on image segmentation and texture analysis" *Measurement*, vol. 79, pp. 44–52, Feb. 2016.
- [168] Y. Zheng, R. E. A. Williams, J. M. Sosa, T. Alam, Y. Wang, R. Banerjee, H. L. Fraser, "The indirect influence of the ω phase on the degree of refinement of distributions of the α phase in metastable β -Titanium alloys" *Acta Mater.*, vol. 103, pp. 165–173, Jan. 2016.
- [169] J. M. Sosa, D. E. Huber, B. Welk, H. L. Fraser, "Development and application of MIPARTM: a novel software package for two- and three-dimensional microstructural characterization" *Integr. Mater. Manuf. Innov.*, vol. 3, no. 1, p.

- 10, Apr. 2014.
- [170] J. L. W. Carter, J. M. Sosa, P. A. Shade, H. L. Fraser, M. D. Uchic, M. J. Mills, "The potential link between high angle grain boundary morphology and grain boundary deformation in a nickel-based superalloy" *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 640, pp. 280–286, Jul. 2015.
- [171] D. Erdem, N. S. Bingham, F. J. Heiligtag, N. Pilet, P. Warnicke, L. J. Heyderman, M. Niederberger, "CoFe₂O₄ and CoFe₂O₄-SiO₂ Nanoparticle Thin Films with Perpendicular Magnetic Anisotropy for Magnetic and Magneto-Optical Applications" *Adv. Funct. Mater.*, 2016.
- [172] S. Deka, R. K. Singh, S. Kannan, "In-situ synthesis, structural, magnetic and in vitro analysis of α -Fe₂O₃-SiO₂ binary oxides for applications in hyperthermia" *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 13164–13170, 2015.
- [173] A. Zeleňáková, V. Zeleňák, I. Mat'ko, M. Strečková, P. Hrubovčák, J. Kováč, "Superferromagnetism in chain-like Fe@SiO₂ nanoparticle ensembles" *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 3, p. 033907, Jul. 2014.
- [174] L. Liu, H.-Z. Kou, W. Mo, H. Liu, Y. Wang, "Surfactant-assisted synthesis of alpha-Fe₂O₃ nanotubes and nanorods with shape-dependent magnetic properties" *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 31, pp. 15218–23, Aug. 2006.
- [175] S. Kyeong, C. Jeong, H. Kang, H.-J. Cho, S.-J. Park, J.-K. Yang, S. Kim, H.-M. Kim, B.-H. Jun, Y.-S. Lee, "Double-Layer Magnetic Nanoparticle-Embedded Silica Particles for Efficient Bio-Separation" *PLoS One*, vol. 10, no. 11, p. e0143727, Jan. 2015.
- [176] Y. L. Pang, S. Lim, H. C. Ong, W. T. Chong, "Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications" *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 9–34, Jan. 2016.
- [177] D. Sakellari, K. Brintakis, A. Kostopoulou, E. Myrovali, K. Simeonidis, A. Lappas, M. Angelakeris, "Ferrimagnetic nanocrystal assemblies as versatile magnetic particle hyperthermia mediators" *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, vol. 58, pp. 187–93, Jan. 2016.
- [178] P. Kumar, R. Kumar, H.-N. Lee, "Magnetic field induced one-dimensional nano/micro structures growth on the surface of iron oxide thin film" *Thin Solid Films*, vol. 592, pp. 155–161, Oct. 2015.
- [179] T. N. Narayanan, D. Sakthi Kumar, Y. Yoshida, M. R. Anantharaman, "Strain induced anomalous red shift in mesoscopic iron oxide prepared by a novel technique" *Bull. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 5, pp. 759–766, Nov. 2008.
- [180] X. Zhang, Y. Chen, H. Liu, Y. Wei, W. Wei, "Controllable synthesis, formation mechanism and magnetic properties of hierarchical α -Fe₂O₃ with various morphologies" *J. Alloys Compd.*, vol. 555, pp. 74–81, Apr. 2013.
- [181] Z.-F. Dou, G.-P. Wan, L.-F. Bao, C.-Y. Cao, "Tunable Synthesis of Hexagram-Shaped Hematite Iron Oxide Microcrystals with Shape-Dependent Magnetic Properties" *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 7, pp. 5587–5590, Jul. 2014.
- [182] S. Mitra, S. Das, S. Basu, P. Sahu, K. Mandal, "Shape- and field-dependent Morin transitions in structured α -Fe₂O₃" *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 18, pp. 2925–2931, Sep. 2009.
- [183] T. O. Paine, L. I. Mendelsohn, F. E. Luborsky, "Effect of Shape Anisotropy on the

Coercive Force of Elongated Single-Magnetic-Domain Iron Particles" *Phys. Rev.*,
vol. 100, no. 4, pp. 1055–1059, Nov. 1955.

8. BIOGRAFIJA

Lazar Kopanja je rođen u Bačkoj Palanci 1978. godine. Osnovnu školu je završio u Mladenovu, a gimnaziju u Bačkoj Palanci. Diplomirao je na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu 2003. godine, na departmanu za matematiku, smer diplomirani informatičar. Magistrirao je na istom fakultetu, na departmanu za matematiku sa temom "Vizuelizacija određenog integrala u nastavi matematike". Zaposlen je u Gimnaziji "Isidora Sekulić" u Novom Sadu od 2003. godine. Autor je i koautor je šest naučnih radova od čega su četiri u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21) i dva u međunarodnim časopisima (M23).

9. IZJAVA O AUTORSTVU

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a Lazar Kopanja

Broj indeksa _____

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

"Magnetna svojstva sintetisanih nanočestica različitih morfologija kvantifikovanih primenom deskriptora oblika"

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni, i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, 4.4.2016.

Potpis doktoranda

Lazar Kopanja

10. IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Lazar Kopanja

Broj indeksa: _____

Studijski program: Hemija i hemijska tehnologija

Naslov rada: "Magnetna svojstva sintetisanih nanočestica različitih morfologija kvantifikovanih primenom deskriptora oblika"

Mentor: prof. dr Boris Lončar, dr Marin Tadić

Potpisani/a: Lazar Kopanja

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao na objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada. Ovi lični podaci mogu se objavljivati na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 4.4.2016.

Potpis doktoranda

Lazar Kopanja

11. IZJAVA O KORIŠĆENJU

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku "Svetozar Marković" da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

"Magnetna svojstva sintetisanih nanočestica različitih morfologija kvantifikovanih primenom deskriptora oblika"

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim predlozima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo

2. Autorstvo - nekomercijalno

3. Autorstvo - nekomercijalno - bez prerade

4. Autorstvo - nekomercijalno - deliti pod istim uslovima

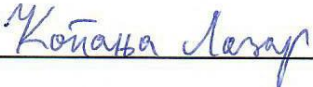
5. Autorstvo - bez prerade

6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista)

U Beogradu, 4.4.2016.

Potpis doktoranda



1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.