



ROZPRAWA DOKTORSKA

Nanocząstki tlenków żelaza
w hipertermii magnetycznej

mgr Błażej Leszczyński

Promotor: prof. dr hab. inż. Andrzej Skumiel

Poznań, 2016

ul. Umultowska 85, Collegium Physicum, 61-614 Poznań
NIP 777 00 06 350, REGON 000001293
tel. +48 61 829 51 50, +48 61 829 52 02, fax. +48 61 829 51 55
dziekfiz@amu.edu.pl

Serdeczne podziękowania kieruję w stronę **profesora Stefana Jurgi** za liczne dyskusje i rady oraz za codzienną życzliwość we współpracy.

Pragnę także podziękować **doktorowi Romanowi Wydrze** oraz **doktorowi Patrykowi Florczakowi**, którzy wprowadzili mnie w świat laboratorium chemicznego. Dziękuję za pomoc i praktyczne rady przy wykonywaniu wszelkich eksperymentów chemicznych.

I would like to honor **professor George C. Hadjipanayis** from University of Delaware for the assistance and his advices in the field of advanced characterization of magnetic nanomaterials.

Wyrażam również wdzięczność **profesorowi Milanowi Timko** za możliwość prowadzenia części badań w Słowackiej Akademii Nauk w Koszycach.

Niniejsza praca nie powstałaby bez pomocy koleżanek i kolegów, pracowników Centrum NanoBioMedycznego przy Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. To oni nauczyli mnie obsługi zaawansowanej aparatury badawczej. Dziękuję szczególnie za ich krytyczne uwagi i wywołane dyskusje.

Składam również podziękowania **profesorowi Andrzejowi Skumielowi**, promotorowi niniejszej pracy za opiekę naukową i merytoryczną pomoc w prowadzeniu eksperymentów hipertermicznych.

Pracę dedykuję swojej ukochanej żonie Karolinie.



HUMAN CAPITAL
NATIONAL COHESION STRATEGY

EUROPEAN UNION
EUROPEAN
SOCIAL FUND



Niniejsza praca oraz studia doktoranckie były finansowane z Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, Działanie 4.3 w ramach projektu *Rozwój środowiskowych interdyscyplinarnych studiów doktoranckich w zakresie nanotechnologii-elektroniki i fotowoltaiki w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu i na Wydziale Fizyki UAM.*



MARIE CURIE ACTIONS

Część badań naukowych została zrealizowana na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Delaware w Newark (USA) w ramach projektu numer 295190 IRSES Nanomag, finansowanego z 7. Programu Ramowego UE, FP7-PEOPLE-2011-IRSES.

Spis treści

1. WSTĘP	6
1.1 Kontekst, problematyka i cel pracy.....	6
1.2 Hipertermia w medycynie	8
1.3 Nanocząstki w medycynie	12
1.3.1 Biokompatybilność	15
1.3.2 Zastosowanie I: kontrastowanie w magnetycznym rezonansie jądrowym..	17
1.3.3 Zastosowanie II: znakowanie i separacja biomolekuł.....	20
1.3.4 Zastosowanie III: terapia celowana.....	22
1.3.5 Zastosowanie IV: hipertermia.....	24
1.4 Metody syntezy nanocząstek.....	25
1.5 Magnetyzm materii	32
1.5.1 Wielkości i jednostki dotyczące magnetyzmu.....	33
1.5.2 Diamagnetyzm i paramagnetyzm.....	35
1.5.3 Ferromagnetyzm.....	38
1.5.4 Antyferromagnetyzm i ferrimagnetyzm.....	47
1.5.6 Anizotropia magnetyczna.....	52
1.6 Tlenki żelaza – podstawowe właściwości i struktura.....	59
1.7 Nanocząstki magnetyczne	61
1.7.1 Model Stonera-Wohlfartha	65
1.7.2 Teoria odpowiedzi liniowej.....	69
2. Efekt hipertermiczny w nanocząstkach magnetycznych.....	72
2.1 Teoretyczne podstawy zjawiska	72
2.2 Parametry opisujące efekt hipertermiczny.....	74
2.3 Prawidłowe zastosowanie modeli do obliczania powierzchni pętli histerezy i analizy danych.....	76
2.4 Charakterystyka dotychczasowego stanu wiedzy.....	81
3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	83
3.1 Metodyka badań	83
3.1.1 Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)	83

3.1.2 Dyfrakcja promieni Rentgena (XRD).....	85
3.1.3 Magnetometria.....	86
3.1.4 Pomiar gęstości.....	88
3.1.5 Wyznaczenie stężenia żelaza	88
3.1.6 Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS).....	89
3.1.7 Pomiar efektu hipertermicznego	91
3.2 Opis syntezy materiału badawczego	98
3.2.1 Termiczna dekompozycja oleinianu żelaza	98
3.2.2 Metoda współstrąceniowa	102
4. WYNIKI BADAŃ.....	103
4.1 Charakterystyka materiału badawczego	103
4.1.1 Mikroskopia elektronowa, morfologia, dystrybucja wielkości:.....	103
4.1.2 Skład i struktura krystaliczna próbek	107
4.1.3 Magnetometria.....	109
4.1.4 Podsumowanie wyników wstępnych	112
4.2 Wyniki i omówienie pomiarów efektu hipertermicznego	113
5. WNIOSKI I KONTYNUACJA BADAŃ	125
5.1 Wnioski	125
5.2 Dalszy rozwój badań.....	127
6. BIBLIOGRAFIA.....	128
Spis Tabel.....	139
Spis Rysunków	140

1. WSTĘP

1.1 Kontekst, problematyka i cel pracy

Nanocząstki magnetyczne stały się bardzo atrakcyjnym obiektem badań ze względu na wiele możliwości ich zastosowań – zarówno w przemyśle, technice, jak i w medycynie.

Ciecze magnetyczne znajdują zastosowania w amortyzatorach i absorberach drgań, uszczelnieniach, łożyskach, sensorach pola magnetycznego, akcelerometrach, przewodach cieplnych czy głośnikach [1–6].

Odpowiednio sfunkcjonalizowane nanocząstki magnetyczne mogą efektywnie służyć do oczyszczania wody z ołowiu, kadmu, chromu [7,8], usuwania ropy naftowej, oleju [9] lub innych zanieczyszczeń z płynów spożywczych [10–12].

Nanocząstki magnetyczne używane są jako środki kontrastujące w obrazowaniu MRI lub jako sterowane polem magnetycznym nośniki leków. Mogą być również wskaźnikami łączenia się lub rozdzielania biomolekuł w organizmie. Nanocząstki magnetyczne są używane jako przetworniki energii w zlokalizowanej hipertermii magnetycznej [13,14].

W nanocząstkach magnetycznych obserwuje się efekt hipertermiczny, który polega na rozgrzewaniu się nanocząstek wystawionych na działanie zmiennego pola magnetycznego.

PROBLEMATYKA

Większość prac dotyczących efektu hipertermicznego skupia się na wyszukiwaniu nowych nanocząstek, które będą miały jak największą wydajność ogrzewania (w przeliczeniu na 1 gram nanocząstek). Teoretyczne podstawy efektu hipertermicznego: modele czy prawa fizyczne są czasami w pracach eksperymentalnych traktowane pobieżnie, co prowadzi do błędnej interpretacji wyników. Głównymi błędami są:

- podział mechanizmów strat na te związane z histerezą i z relaksacją, jakby to były dwa niezależne zjawiska;

- używanie teorii odpowiedzi liniowej poza granicami jej funkcjonowania (np. dla bardzo dużych natężeń pola magnetycznego);
- jednoznaczne tłumaczenie zależności strat energii $\sim H^3$ obecnością ferromagnetycznych nanocząstek i histerezą w kształcie pętli Rayleigha.

CEL PRACY

Celem tej pracy jest przedstawienie sposobu poprawnej analizy wyników badania efektu hipertermicznego w cieczach magnetycznych. Analiza ta ma być przeprowadzona na podstawie teorii odpowiedzi liniowej (z uwzględnieniem jej ograniczeń) oraz w odniesieniu do symulacji przeprowadzonych przez Carreya *et al.* [15]. Zagadnienie to będzie omówione na przykładzie cieczy magnetycznych zawierających nanocząstki tlenków żelaza.

Niniejsza praca obejmuje więc syntezę i charakteryzację cieczy magnetycznych zawierających nanocząstki Fe_3O_4 i $FeO-Fe_3O_4$ o wąskiej dystrybucji wielkości oraz badanie zachodzącego w nich efektu hipertermicznego.

Kolejnym celem pracy jest wyznaczenie mechanizmów efektu hipertermicznego w badanych cieczach magnetycznych oraz określenie parametrów pola magnetycznego (częstotliwości i natężenie), które pozwolą na maksymalizację wydajności ogrzewania. Maksymalizacja ta nie jest celem samym w sobie. Celem jest odpowiedź na pytanie: dlaczego osiąga się większe lub mniejsze wydajności ogrzewania?

1.2 Hipertermia w medycynie

W medycynie hipertermia określana jest jako nienaturalny wzrost temperatury ciała. Może mieć pochodzenie wewnętrzne (hipertermia endogenna) lub zewnętrzne (hipertermia egzogenna). Hipertermia endogenna spowodowana jest upośledzeniem działania mechanizmów regulacji temperatury ciała, natomiast hipertermia egzogenna polega na przekroczeniu możliwości termoregulacyjnych organizmu w skrajnych warunkach termicznych otoczenia [16]. Hipertermia stosowana jako rodzaj terapii jest hipertermią egzogenną. Różne jej formy stosowane były już od czasów starożytnych Egipcjan [17].

Podwyższona temperatura ciała występuje również w przypadku gorączki. Jednak zasadniczą różnicą jest tutaj mechanizm powodujący ów wzrost temperatury. Gorączka jest celowo indukowana przez mózg poprzez podwyższenie tzw. punktu nastawczego termoregulacji, przy czym mechanizmy termoregulacji działają prawidłowo. Tak więc gorączka nie zalicza się do hipertermii, chociaż może wywoływać takie same skutki [16].

Badania wykazały, że podwyższona temperatura jest w stanie uszkodzić i zniszczyć komórki nowotworowe, dlatego jest to jedna z procedur w terapii nowotworów. W zależności od zasięgu działania, hipertermię można podzielić na trzy kategorie [17]:

- **hipertermia lokalna** – stosowana jeżeli schorzenie (np. guz) jest skoncentrowane w okolicy skóry lub naturalnych otworów ciała;
- **hipertermia regionalna** – stosowana jeżeli schorzenie występuje w tkankach ulokowanych głębiej w organizmie lub gdy jest ono rozproszone;
- **hipertermia ogólnoustrojowa** (całego ciała) – stosowana w leczeniu np. przerzutów nowotworu, które znajdują się w wielu miejscach organizmu.

Najprostsze metody, których używa się do zwiększenia temperatury ciała, to różnego rodzaju sondy grzewcze. W przypadku hipertermii ogólnoustrojowej używa się komory generującej fale z zakresu podczerwieni lub po prostu ogrzewając pacjenta w kąpeli lub za pomocą elektrycznych koców. Ponadto używa się głowic z przetwornikami ultradźwiękowymi, generatorów promieniowania mikrofalowego, podczerwonego lub fal z zakresu radiowego [17].

Skutkiem podwyższonej temperatury ciała mogą być zaburzenia czynności układu pokarmowego oraz przykurcze mięśni szkieletowych. Hipertermia o dużym nasileniu może powodować kolejno: apatię, zmęczenie, zaburzenia psychiczne

i wegetatywne, a następnie śmierć w wyniku zapaści sercowo-naczyniowej. Najbardziej czułym na zmiany temperatury organem jest mózg. Podwyższenie jego temperatury powyżej 41,5°C grozi nieodwracalnym uszkodzeniem [16].

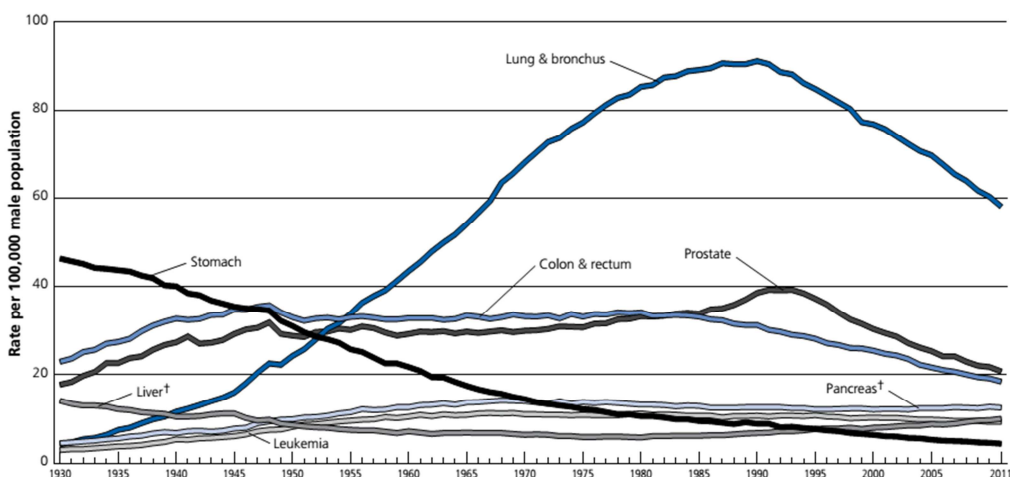
Powyższe następstwa podwyższenia temperatury całego ciała pokazują jasno, jak ważna jest dobrze kontrolowana i zlokalizowana hipertermia.

Hipertermia synergicznie uzupełnia radioterapię [18]. Umiarkowana hipertermia ($T < 42^{\circ}\text{C}$) zwiększa przepływ krwi w tkance nowotworowej, czyniąc ją bardziej podatną na działanie radioterapii. Jednak dalsze zwiększenie temperatury powyżej 42°C uszkadza chaotycznie połączone naczynka krwionośne i zmniejsza pożądaną w tym przypadku perfuzję krwi w tkance nowotworowej. Powoduje to lokalne niedotlenienia i zakwaszenie guza, a w końcu martwicę, co wykazały badania *in vivo*. Jest to więc komplementarny z radioterapią mechanizm zabijający komórki nowotworowe [17]. Zdrowe komórki są w stanie wytrzymać temperaturę 44°C przez co najmniej 1 h (nie dotyczy to komórek nerwowych) [19,20]. Hipertermia w zakresie temperatur od 45°C do 50°C wywołuje martwicę tkanki poprzez jej odwodnienie, denaturację białek i uszkodzenie błon komórkowych. Mówi się wtedy o termoablacji [21].

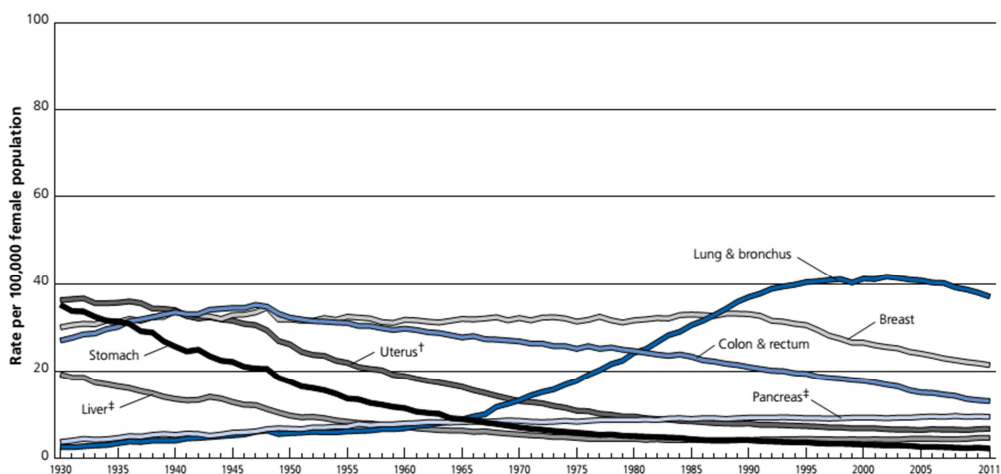
Choroby nowotworowe są poważnym problemem na całym świecie. Według badań szacunkowych w 2015 roku tylko w USA zdiagnozowano 1,66 miliona przypadków nowotworów oraz niespełna 590 tysięcy zgonów spowodowanych chorobami nowotworowymi [22]. Pokazuje to skalę problemu, z jakim borykają się pacjenci i lekarze, oraz wagę badań nad wszelkimi metodami walki z nowotworami.

Statystyki zgonów spowodowanych poszczególnymi rodzajami nowotworów przedstawione są na rysunku 1.1. Wyraźne maksimum umieralności na raka płuc i oskrzeli przypada na lata dziewięćdziesiąte XX wieku i koreluje z czasem ogłoszenia przez Międzynarodową Agencję ds. Badań nad Rakiem (IARC), że palenie tytoniu powoduje m.in. raka układu oddechowego [23]. Oczywiście jest, że tendencja wzrostowa umieralności na nowotwory układu oddechowego obserwowana od lat trzydziestych była spowodowana wzrostem popularności palenia tytoniu. Czynność ta była powszechna w życiu publicznym i kulturowym. Przykładem całkowitego odmiennego podejścia kulturowego do tego tematu mogą być reklamy przedstawione na rysunku 1.2, gdzie lekarze pokazują „zalety” konkretnych wyrobów tytoniowych.

Trends in Age-adjusted Cancer Death Rates* by Site, Males, US, 1930-2011



Trends in Age-adjusted Cancer Death Rates* by Site, Females, US, 1930-2011



Rysunek 1.1. Umieralność na nowotwory w USA od 1930 do 2011 roku. Liczba zgonów w 100 000 populacji mężczyzn (górną) i kobiet (dół) [24].



Rysunek 1.2. Przykład kulturowo „dawnego” podejścia do palenia tytoniu – reklamy z 1930 i 1949 roku [25].

Pozytywne wyniki badań dotyczących hipertermii w medycynie oraz efektu hipertermicznego w cieczach magnetycznych doprowadziły do połączenia obydwu metod jako sposobu niszczenia komórek nowotworowych. Niewątpliwą zaletą hipertermii magnetycznej jest możliwość indukowania ciepła tylko w ściśle określonej objętości, w której znajdują się nanocząstki magnetyczne.

Grupa Johansena w 2005 roku użyła hipertermii magnetycznej do leczenia nawracającego nowotworu prostaty. Terapia polegała na wstrzyknięciu cieczy magnetycznej oraz aplikacji pola magnetycznego (100kHz, 0-18 kA/m) w sześciu cotygodniowych, jednogodzinnych kuracjach. Pole magnetyczne o amplitudzie 4-5 kA/m pozwoliło na uzyskanie temperatury 48,5°C przy pierwszym zabiegu oraz 42,5°C przy ostatnim zabiegu. Spadek temperatury spowodowany był ubytkiem nanocząstek [26].

Innym przykładem było zastosowanie hipertermii w nowotworze złośliwym mózgu pochodzenia glejowego (grupa Maier-Hauffa w 2009 roku). Użyto wtedy dwóch metod równocześnie – hipertermii i radioterapii. Dzięki hipertermii możliwe było zmniejszenie dawki napromieniowania, co przedłużyło średni czas przeżycia pacjentów z 6,2 miesiąca do 13,4 miesiąca. Podczas procedury hipertermii używano cieczy magnetycznej *NanoTherm AS1*, *MagForce Nanotechnologies* o stężeniu 112 mg/mL zawierającej nanocząstki magnetytu o średnicy 12nm. Wstrzykiwano średnio 4,5 mL cieczy magnetycznej, co odpowiadało średniej dawce 0,28 mL na cm³ tkanki nowotworowej. W guzie uzyskano maksymalną temperaturę 52,8°C, jednak poza obszarem o promieniu 2cm od guza temperatura nie była wyższa niż 43°C. Terapia składała się z 6 sesji – po 2 sesje w tygodniu. U wszystkich pacjentów zarejestrowano niewielki, globalny wzrost temperatury ciała, 13,6% pacjentów zgłosiło umiarkowany lub tymczasowy ból głowy podczas zabiegu, a u 4,5% pacjentów zabieg musiał być przerwany. Badania metabolizmu żelaza wykazały, że nie nastąpiło uwolnienie żelaza z wstrzykniętych nanocząstek [27].

1.3 Nanocząstki w medycynie

Przed omówieniem zastosowań nanocząstek w medycynie warto wyobrazić sobie jakie rozmiary ma nanocząstka w porównaniu z innymi obiektami biologicznymi. Przedstawia to rysunek 1.3. Przyjmuje się, że nanocząstka to obiekt o wymiarach 1-100 nm. Inne charakterystyczne wymiary to:

1,63 Å - odległość między atomami wodoru w cząsteczce wody,

2,6 nm - długość łańcucha kwasu oleinowego,

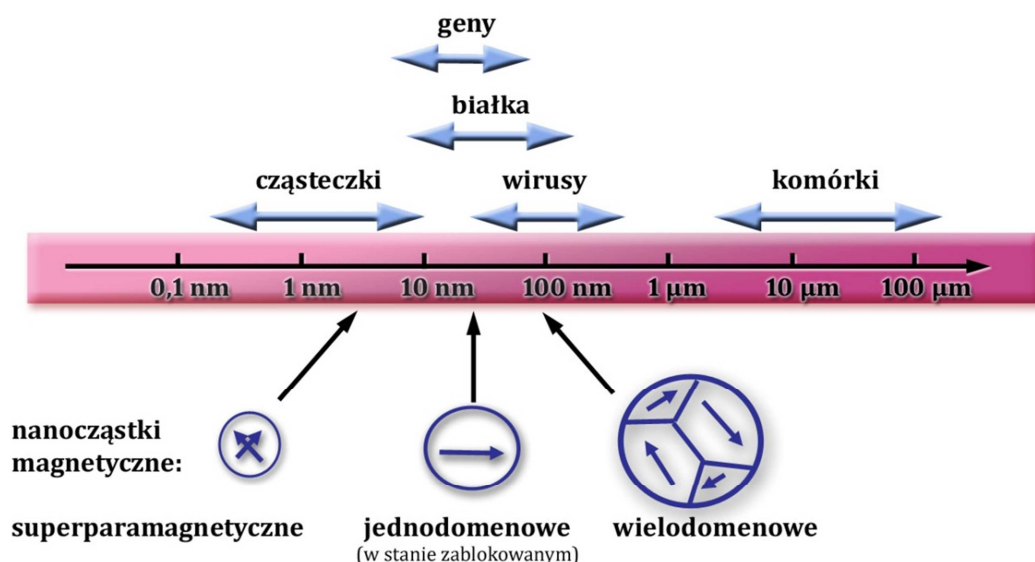
4 nm - grubość błony komórkowej [28],

2 nm x 10-100 nm - szerokość oraz długość genu [29],

20-300 nm - wirusy [30,31],

>2 μm - bakterie [28],

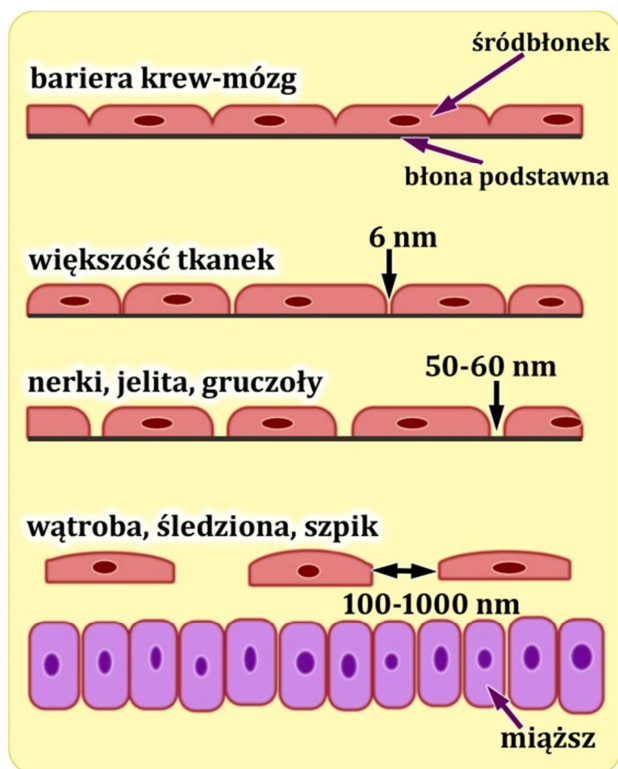
6-8 μm - komórki krwinki czerwonej [32].



Rysunek 1.3. Porównanie wielkości obiektów biologicznych i nanocząstek magnetycznych [13].

Jak widać, nanocząstki mają rozmiary mniejsze lub porównywalne z podstawowymi jednostkami biologicznymi (białko, komórka), więc mogą efektywnie z nimi współpracować (przenosić je lub wnikać do środka). Mogą też bez większych przeszkód przechodzić przez najmniejsze naczynia krwionośne [33]. Ważne w tym temacie są także perforacje śródbłonna w różnego rodzaju naczyniach krwionośnych – to od nich również zależy, gdzie nanocząstki o danej średnicy dotrą w organizmie (rysunek 1.4). W okolicach układu nerwowego komórki śródbłonna ściśle przylegają do siebie. W okolicach mięśni, płuc i skóry odstępy między tymi komórkami wynoszą około 6 nm. Większe perforacje (50-60 nm) występują

w okolicach nerek, jelit i niektórych gruczołów. Największe przerwy w tkankach śródbłonka występują w okolicach szpiku kostnego, wątroby i śledziony [34]. Te ostatnie części ciała są również bogate w makrofagi i liposomy, które odpowiadają za oczyszczanie organizmu. Właśnie dlatego większość nanocząstek ostatecznie trafia do wątroby i śledziony, gdzie są gromadzone (a w przypadku niektórych nanocząstek tlenków żelaza są dalej rozkładane na wolne żelazo i wydalone z organizmu) [35].



Rysunek 1.4. Schematyczne przedstawienie perforacji śródbłonka wyściełającego naczynia krwionośne w różnych okolicach ciała [34].

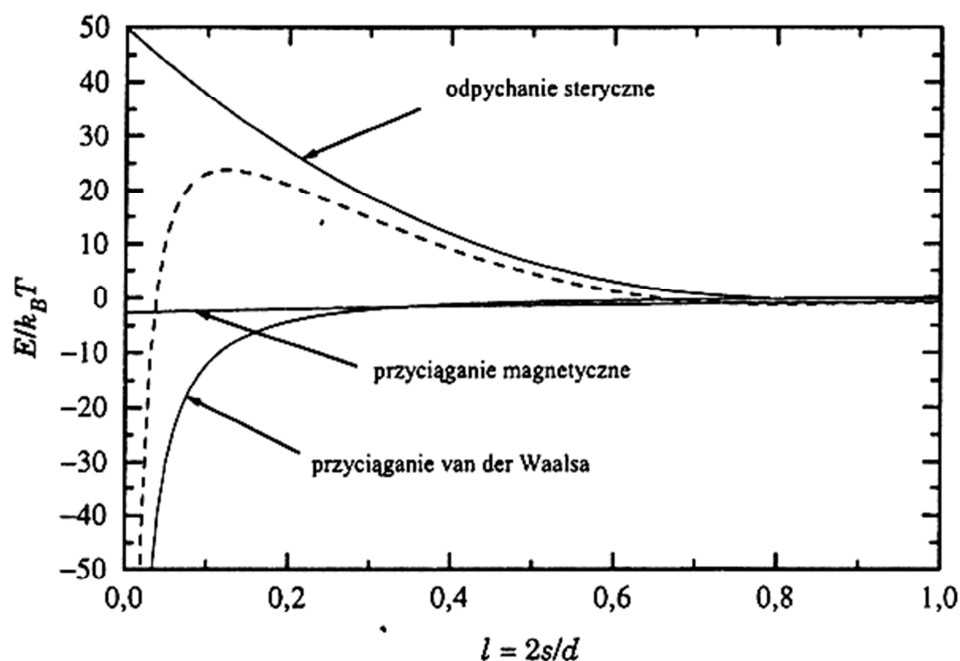
Drugim ważnym zagadnieniem warunkującym aplikację nanocząstek w diagnostyce i terapii medycznej jest ich zachowanie w organizmie. W związku z tym istnieje wiele wymagań stawianych nanocząstkom takich jak: **stabilność chemiczna** w warunkach fizjologicznych, **biokompatybilność** (lub inaczej: kompatybilność biologiczna), wystarczająco długi **czas cyrkulacji we krwi** oraz ostatecznie **biodegradowalność** lub możliwość usunięcia z organizmu. O tych właściwościach decyduje zarówno materiał, z którego wykonane są nanocząstki jak i surfaktant, który otacza nanocząstki [36,37].

Surfaktanty to związki chemiczne zbudowane z grupy hydrofobowej oraz jonowej lub niejonowej grupy hydrofilowej [38]. Surfaktant otacza rdzeń magnetyczny nanocząstek, przeciwdziała ich aglomeracji i warunkuje stabilność w rozpuszczalnikach polarnych lub niepolarnych. Pozwala też uzyskać stabilność zawiesiny w różnych warunkach pH. Nazwy i właściwości niektórych surfaktantów przedstawione są w tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Wybór surfaktantów i ich niektóre właściwości [39].

Nazwa	Właściwości
Glikol polietylenowy (PEG)	<i>Niekowalentna immobilizacja cząstek PEG na powierzchni nanocząstek poprawia biokompatybilność i czas cyrkulacji w krwioobiegu.</i>
Dekstran	<i>Zwiększa czas cyrkulacji w krwioobiegu oraz stabilizuje koloid.</i>
Poli (winylopirolidon) (PVP)	<i>Zwiększa czas cyrkulacji w krwioobiegu oraz stabilizuje koloid.</i>
Kwasy tłuszczowe	<i>Stabilizują koloid, zawierają grupę karboksylową COOH.</i>
Poli (alkohol winylowy)	<i>Zapobiega koagulacji, pozwala utworzyć monodispersyjne nanocząstki.</i>
Polipeptydy	<i>Są stosowane w biologii (np. do namierzania komórek).</i>
Poli (D, L- laktyd)	<i>Biokompatybilny o małej cytotoksyczności.</i>
PNIPAAM	<i>Używany do termicznie sterowanego dostarczania leków.</i>
Chitozan	<i>Naturalny polimer używany w dostarczaniu genów, w przemyśle spożywczym i biotechnologii, biokompatybilny.</i>
Żelatyna	<i>Naturalny, biokompatybilny polimer, hydrofilowy emulgator.</i>
Kwas alginowy	<i>Nietoksyczny biopolimer, wiążąc się na powierzchni nanocząstek Fe₃O₄ odbudowuje strukturę krystaliczną i zwiększa magnetyzację nasycenia [40].</i>
Kwas poliakrylowy (PAA)	<i>Surfaktant anionowy, dobrze stabilizuje nanocząstki nawet w mocno rozcieńczonych zawiesinach, zapewnia elektrostatyczne odpychanie się nanocząstek, odpycha białka znajdujące się w osoczu krwi [41].</i>

Agregacja nanocząstek, której przeciwdziała surfaktant zależy od grubości otoczki surfaktantu (odpychanie steryczne nanocząstek) i ładunku cząstki surfaktantu (odpychanie elektrostatyczne), które przeciwdziałają siłom przyciągającym nanocząstki: oddziaływaniom magnetycznym typu dipol-dipol oraz siłom van der Waalsa [41]. Suma powyższych oddziaływań decyduje o agregacji lub stabilności nanocząstek. Na rysunku 1.5 przedstawiony jest wykres energii oddziaływań nanocząstek stabilizowanych niejonowym surfaktantem.



Rysunek 1.5. Energia potencjalna oddziaływań między nanocząstkami w cieczy magnetycznej (jednostka $k_B T$). Średnica nanocząstek to $d = 10\text{nm}$, grubości warstwy surfaktantu $\delta = 2\text{nm}$. Parametr s to odległość między powierzchniami nanocząstek, d to średnica nanocząstek. Linia przerywaną zaznaczono wartość wypadkową energii – jej wartość dodatnia świadczy o braku agregacji [42].

1.3.1 Biokompatybilność

Biokompatybilność jest różnie definiowana i warunkowana. Paduch i Niedzielski określają, że *kompatybilność to właściwość biomateriału powodująca takie jego działanie w organizmie, które obok leczenia pierwotnej choroby nie pogarsza stanu pacjenta lub nie wywołuje nowych powikłań. Ponieważ każde ciało obce wywołuje reakcję w ustroju pacjenta, dlatego biokompatybilność jest pojęciem arbitralnym i opisowym. Na przykład proteza naczyniowa jest biokompatybilna, umożliwiając przepływ krwi bez tworzenia zakrzepów i perforacji, ale przestaje spełniać swoją rolę, kiedy ulegnie zakażeniu.* Tak więc dla każdego materiału biokompatybilność może być zdefiniowana nieco inaczej [43]. W przypadku cieczy magnetycznych Hilger *et al.* [36] wymieniają następujące warunki biokompatybilności: nietoksyczność, stabilność chemiczna w środowisku biologicznym, długi czas pozostawania w krwiobiegu i biodegradowalność.

W związku z powyższymi uwarunkowaniami badania nad materiałami magnetycznymi, które mają być zastosowane w diagnostyce i terapii, skupiają się na tlenkach żelaza: magnetycie (Fe_3O_4) i maghemicie ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Są one najlepiej tolerowanymi przez organizm materiałami magnetycznymi. Obecnie nanocząstki tlenków żelaza są jedynymi magnetycznymi nanocząstkami zaakceptowanymi do zastosowań w diagnostyce i terapii medycznej [44].

Jeżeli materiał nie jest w pełni biokompatybilny, stosuje się pewne techniki, które zapobiegają możliwości bezpośredniego kontaktu szkodliwego materiału i tkanek. Można pokryć nanocząstkę dodatkową warstwą surfaktantu lub syntezować nanocząstki typu *core-shell* (rdzeń z pierwotnego materiału, a otoczka np. z SiO_2 , Ag etc.). Otoczka, obok zwiększenia biokompatybilności, może również stabilizować różne właściwości fizyczne (np. właściwości fotoemisji), zmieniać powierzchnię z hydrofobowej na hydrofilową lub chronić rdzeń przed niesprzyjającymi warunkami otoczenia [45].

Na szczególną uwagę zasługują w tym miejscu tzw. magnetozomy, czyli nanocząstki magnetytu wytwarzane przez bakterie magnetotaktyczne. Magnetozomy wykazują bardzo dobrą kompatybilność biologiczną w porównaniu z chemicznie syntezowanymi nanocząstkami [46].

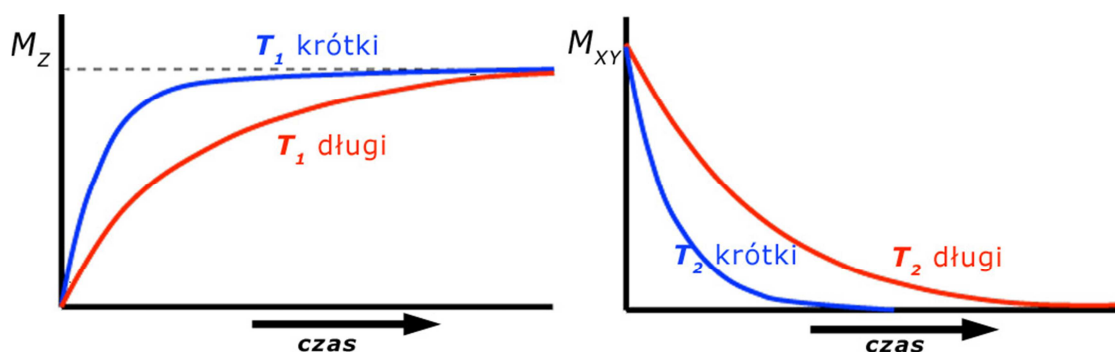
W kolejnych rozdziałach zostaną przedstawione cztery zastosowania nanocząstek w medycynie oraz omówione podstawy tych technik diagnostycznych i terapeutycznych.

1.3.2 Zastosowanie I: kontrastowanie w magnetycznym rezonansie jądrowym

W ciągu ostatnich kilku dekad obrazowanie za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego (MRI - *Magnetic Resonance Imaging*) stało się jedną z podstawowych technik diagnostycznych. Jest to technika niejonizująca, a więc nieszkodliwa dla ludzkiego organizmu [47]. MRI pozwala uzyskać wysokiej jakości obrazy organów wewnętrznych ciała ludzkiego. Używa się ich do diagnozy zapaleń czy infekcji, chorób degradujących tkanki, wylewów, guzów nowotworowych i innych schorzeń powodujących niejednorodności w tkankach [45]. MRI pozwala śledzić nawet pojedyncze, odpowiednio oznakowane komórki [48].

Obrazowanie MRI bazuje na zjawisku magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR - *Nuclear Magnetic Resonance*), które polega na pochłanianiu, a następnie emisji promieniowania elektromagnetycznego o określonej częstotliwości rezonansowej (np. częstotliwość rezonansu protonu ^1H umieszczonego w polu magnetycznym 1T wynosi 42,58 MHz). Obserwowanym obiektem może być jądro atomu o nieparzystej liczbie protonów (najczęściej ^1H , ale również ^{13}C , ^{19}F , ^{23}Na , ^{31}P) i nazywane jest po prostu „protonem”. W przypadku próbek biologicznych protonami są jądra wodoru znajdujące się w cząsteczce wody [29].

Podczas pomiaru próbkę umieszcza się w stałym polu magnetycznym o dużym natężeniu skierowanym wzdłuż osi Z układu współrzędnych. W obecności tego pola jądrowe momenty magnetyczne ulegają polaryzacji i precesują wokół kierunku osi Z. Tak „przygotowana” próbka pobudzana jest impulsami pola magnetycznego. Jeżeli częstotliwość impulsów jest zbliżona do częstotliwości Larmora precesującego jądra, to jądro absorbuje energię impulsów i w ten sposób jego wektor namagnesowania może zmienić swój zwrot. Pobudzony proton powraca do stanu równowagi dzięki procesom relaksacyjnym, jednocześnie emitując fale o częstotliwości rezonansowej. Wyróżnia się oddziaływania relaksacyjne typu spin-spin (relaksacja poprzeczna ze stałą czasową T_2) oraz typu spin-sieć (relaksacja podłużna ze stałą czasową T_1). Przykładowe przebiegi oraz czasy relaksacji przedstawione są na rysunku.1.6 oraz w tabeli.1.2.



Rysunek 1.6. Przykładowe przebiegi relaksacji w NMR [49].

Tabela 1.2. Czasy relaksacji przykładowych tkanek ludzkich [50].

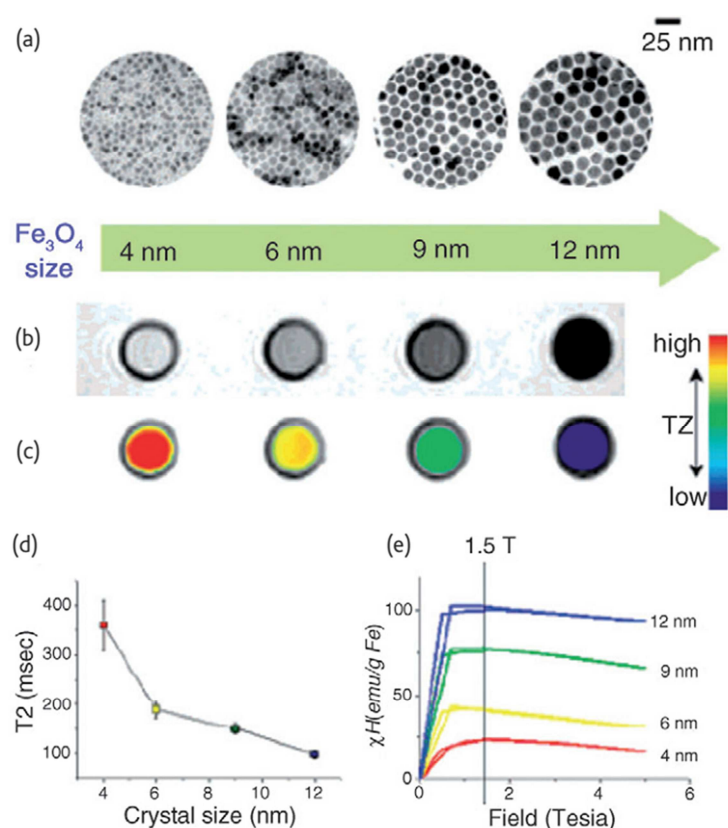
Pole magnetyczne	3 T		7 T	
	T ₁	T ₂	T ₁	T ₂
Tkanka chrzęstna	1015 ms	39 ms	1568 ms	32 ms
Tłuszcz podskórny	404 ms	48 ms	583 ms	46 ms
Maź stawowa	2564 ms	653 ms	4813 ms	325 ms

Częstotliwość impulsów pobudzających protony mieści się zazwyczaj w zakresie od 16 MHz do 1GHz. Częstotliwości rezonansowa (Larmora) zależy od przyłożonego stałego pola magnetycznego i rodzaju protonu. Jeżeli próbka jest niejednorodna (tzn. protony ¹H znajdują się w różnych konfiguracjach względem sąsiadujących atomów), to ruch ładunków elektrycznych sąsiadujących atomów powoduje lokalne niejednorodności pola magnetycznego. Na skutek tego częstotliwości rezonansu nieznacznie się różnią od siebie, co można zaobserwować na widmie NMR. Podstawowy sposób obrazowania polega na modulacji stałego pola magnetycznego podczas pomiaru. Znając mapę pola magnetycznego, widmo NMR można przeliczyć na obraz MRI.

Obrazy MRI mogą być prezentowane na podstawie różnych parametrów sygnału. Mogą to być obrazy podkreślające np. stężenie protonów (obraz *proton-density-weighted*) lub czasy relaksacji (obrazy *T₁-* i *T₂-weighted*). Uzyskuje się je poprzez odpowiednie dobranie sekwencji impulsów pobudzających próbkę. Takie prezentacje jednak nie zawsze dają pełen obraz diagnostyczny. W niektórych przypadkach potrzebne jest zwiększenie różnicy w obrazie pomiędzy tkankami. Stosuje się wtedy środki kontrastujące.

Istnieją dwa rodzaje środków kontrastujących: pozytywne i negatywne. Pozytywne to zazwyczaj paramagnetyczne chelaty gadolinu. Znacząco skracają one czas relaksacji T_1 protonów, co powoduje zwiększenie sygnału w obrazach T_1 -weighted. Z kolei negatywne kontrasty to zazwyczaj nanocząstki tlenków żelaza, które skracają czas relaksacji T_2 , przez co zmniejszają sygnał w obrazach T_2 -weighted. Poprawia to kontrast obrazów tkanek, które naturalnie prezentują relatywnie długi czas relaksacji T_2 [51]. Efektywność jednodomenowych nanocząstek magnetytu w zwiększaniu kontrastu przedstawiona jest na rysunku 1.7.

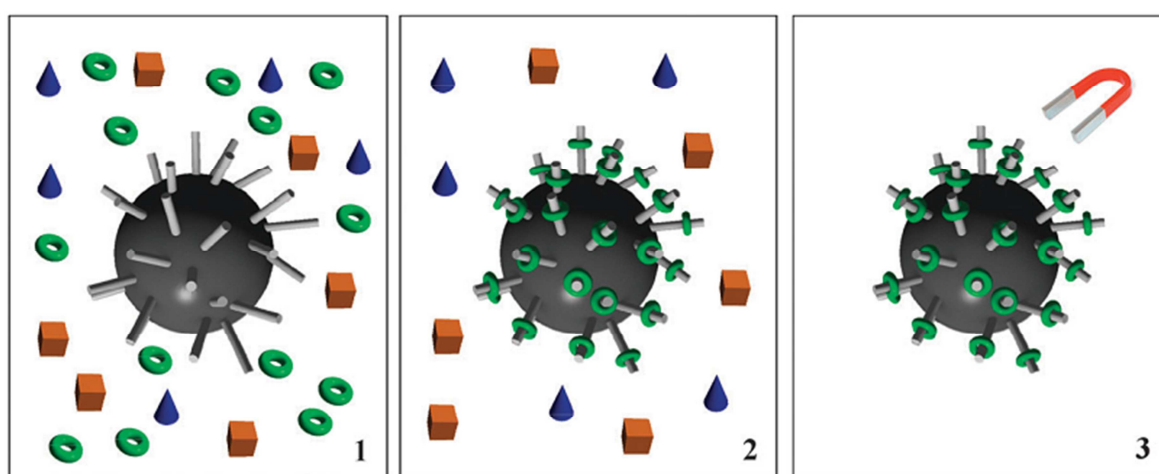
Przykładowymi komercyjnymi kontrastami do MRI zawierającymi superparamagnetyczne nanocząstki tlenków żelaza są: Feridex (średnica hydrodynamiczna 120-180 nm, surfaktant – dekstran), Resovist (45-60 nm, karboksydekstran), Clariscan (4-7 nm, PEG) [52].



Rysunek 1.7. (a) obrazy TEM nanocząstek magnetytu, (b) obraz MRI „ T_2 -weighted” dyspersji nanocząstek w wodzie, (c) powyższy obraz przeskalowany na kolory, (d) wykres czasu relaksacji T_2 zależnie od wielkości nanocząstek magnetytu, (e) krzywe namagnesowania nanocząstek magnetytu [53]. Większe nanocząstki efektywniej skracają czas relaksacji T_2 .

1.3.3 Zastosowanie II: znakowanie i separacja biomolekuł

Kolejnym zastosowaniem nanocząstek w medycynie jest znakowanie i separacja biomolekuł. Znakowanie polega na specyficznym „przyczepianiu się” nanocząstki do konkretnego rodzaju jednostki biologicznej. Za pomocą obrazowania można określić lokalizację nanocząstki, a więc również lokalizację jednostek biologicznych, do których nanocząstki mają powinowactwo. Jeżeli nanocząstki mają właściwości magnetyczne, to można za pomocą magnesu przeprowadzić proces separacji. Przykładowy taki proces przedstawiony jest na rysunku 1.8. Magnetyczna separacja pozwala wyodrębnić jednostkę z jej naturalnego otoczenia, np. aby móc ją badać i modyfikować w bardziej kontrolowanym środowisku [14].



Rysunek 1.8. Schematyczna reprezentacja sposobu separacji biomolekuł. Nanocząstka magnetyczna sfunkcjonalizowana jest ligandami ukierunkowanymi na konkretny rodzaj biomolekuły. Ligandy łączą się z tymi biomolekułami, a następnie nanocząstka (z ligandami i biomolekułami) jest przyciągana i oddzielana za pomocą magnesu [35].

W kontekście znakowania biomolekuł elementarne znaczenie ma funkcjonalizacja. Polega ona na pokryciu nanocząstki warstwą surfaktantu (który zapewni stabilność zawiesiny takich nanocząstek, ich biokompatybilność *etc.*), a następnie przyłączeniu grup funkcyjnych, enzymów, przeciwciał, barwników lub innych substancji, które będą nadawały nanocząstce pożądane cechy. Właściwości niektórych ligandów przedstawione są w tabeli 1.3.

Tabela 1.3. Wybór białek i ligandów używanych do specyficznego nakierowywania nanocząstek, leków lub DNA [39].

Nazwa	Właściwości
Transferyna	<i>Ligand stosowany do dostarczania leków przeciwnowotworowych, białek i genów do namnażających się komórek.</i>
Lactoferyna	<i>Strukturalnie podobna do transferyny, działa jak czynnik przeciwwakaźny, modulator odpowiedzi przeciwzapalnej, modulator absorpcji żelaza, białko regulujące odpowiedź immunologiczną.</i>
Przekształcający czynnik wzrostu alfa (TGF- α)	<i>Wspiera namnażanie i podział komórek, ważny czynnik przy gojeniu się ran.</i>
Nerwowy czynnik wzrostu (NGF)	<i>Zwiększa rozrost aksonów oraz wspiera przeżywalność komórek nerwowych.</i>
Insulina	<i>Małe białko, hormon regulujący poziom glukozy we krwi.</i>
Ceruloplazmina	<i>Podstawowy nośnik miedzi w cytoplazmie, gra ważną rolę w homeostazie żelaza.</i>
Pullulan	<i>Dobrze rozpuszczalny w wodzie, nietoksyczny, nieimmunogenny, przydatny do zwiększenia objętości osocza krwi.</i>
Elastyna	<i>Białko usieciowane w przestrzeni międzykomórkowej, które zapewnia elastyczność wielu tkankom.</i>
Albumina	<i>Podstawowe białko surowicze, wiąże wiele różnych związków lipofilowych (włącznie ze steroidami).</i>
Peptyd TAT (<i>transactivated-transcription</i>)	<i>Peptyd przenikający błonę komórkową, zwiększa dostarczenie wewnątrzkomórkowe.</i>
Peptyd RGD	<i>Mobilizuje podział komórkowy i syntezę DNA.</i>
Kwas foliowy	<i>Namierza komórki rakowe, mało immunogenny, ułatwia wnikanie cząstek do komórki.</i>

1.3.4 Zastosowanie III: terapia celowana

Duże znaczenie terapii celowanej można przedstawić jednym prostym przykładem – chemioterapią. Leki przeciwnowotworowe z grupy cytostatyków (np. winorelbina) działają toksycznie na komórki nowotworowe, zatrzymując ich szybkie podziały. Jednak obok komórek nowotworowych leki te hamują rozwój zdrowych, szybko dzielących się komórek w tkankach takich, jak szpik kostny, błony śluzowe i włosy. Lek taki działając ogólnoustrojowo degraduje więc inne tkanki – nie tylko nowotworowe. Ukierunkowanie takiego leku na konkretną część ciała lub rodzaj komórek może zmniejszyć działania niepożądane [54].

Dlaczego nanocząstki są lub mogą być dobrym nośnikiem leków [45]?

- a) Mały rozmiar nanocząstek wiąże się bezpośrednio z ich dużą powierzchnią właściwą. Daje to odpowiednią powierzchnię do funkcjonalizacji nośnika (surfaktantem, ligandem receptorowym, ligandem nakierowującym, elementami fluorescencyjnymi takimi jak barwniki czy kropki kwantowe, lekami, elementami kontrastującymi, genami *etc.*).
- b) Nanocząstki w zależności od rozmiarów mogą penetrować prawie wszystkie tkanki.
- c) Programowalne powinowactwo do pewnego rodzaju jednostek biologicznych lub naprowadzanie nanocząstek za pomocą gradientu pola magnetycznego sprawia, że lek łatwiej dociera do ściśle określonej lokalizacji.
- d) Długi czas cyrkulacji we krwi i powolne uwalnianie leku z nanonośników oznaczają większą skuteczność tej samej ilości leku, a w ostatecznym rozrachunku – mniejsze dawki leku.
- e) Właściwości optyczne niektórych nanocząstek pozwalają wykluczyć barwniki organiczne używane czasami do obrazowania jednostek biologicznych.
- f) Możliwość zaprogramowanego (np. przez pH-czuły polimer) lub zdalnie sterowanego (np. przez temperaturę) uwalniania leku: lek uwalniany jest tylko w ściśle określonych warunkach [55].

Obok pozytywnych aspektów wymienia się również negatywny wpływ stosowania nanocząstek w organizmie:

- a) łatwa penetracja błon w organizmie umożliwia ingerencję w reakcje metaboliczne komórek,
- b) nanocząstki łatwo przemieszczają się w organizmie – nie tylko w układzie krwionośnym, ale również w komórkach nerwowych,

- c) oczyszczanie organizmu przez makrofagi oraz reakcje w wątrobie i śledzionie są czasami niewystarczające, co może prowadzić do akumulacji nanocząstek i powikłań, takich jak choroba Alzheimera czy Parkinsona,
- d) niektóre rodzaje nanocząstek nie są w ogóle usuwane z organizmu ani nie podlegają reakcjom metabolicznym. Gromadzące się nanocząstki mogą z czasem prowadzić do chorób grożących śmiercią.

Terapię celowaną można podzielić na trzy rodzaje: aktywną, pasywną oraz stymulowaną.

Aktywna terapia celowana polega na funkcjonalizacji nanocząstki specyficznym ligandem, który odnajduje jednostkę biologiczną, do której ma wysokie powinowactwo i łączy się z nią. Nie jest do tego potrzebny żaden zewnętrzny bodziec. Funkcjonalizacja przeciwciałem ma swoje wady. Przeciwciało jest dużym białkiem (~20 nm), więc trudno przechodzi przez niektóre bariery biologiczne. Nadmiar przeciwciał może także łatwo spowodować odpowiedź immunologiczną organizmu. Dlatego też bada się również mniejsze ligandy (oligosacharydy, oligopeptydy, kwas foliowy), które nadal mogą pomagać w lokalizacji pewnego rodzaju komórek [33].

Pasywna terapia celowana wykorzystuje efekt zwiększonej przepuszczalności i retencji (EPR – *Enhanced Permeability and Retention*). Szybko i chaotycznie rozrastające się naczynka krwionośne w okolicach guza charakteryzują się dużymi perforacjami śródbłonna (100-780 nm) [56]. W związku z tym zwiększona przepuszczalność pozwala łatwiej wnikać nośnikom leków do guza i tam się zakumulować. Efekt ten zależy od wielu czynników: rodzaju, wielkości guza, zagęszczenia naczynek krwionośnych i ciśnienia krwi [57]. Nanonośniki stosowane w pasywnej terapii celowanej powinny dobrze kontrolować uwalnianie leku. Negatywnym skutkiem w tego typu terapii jest możliwość akumulacji nośników leków również w innych narządach o dużej perforacji śródbłonna [56].

Stymulowana terapia celowana: nanokompozyty reagujące na bodźce uwalniają lek w odpowiedzi na konkretny sygnał: fizyczny, chemiczny lub biologiczny. Mogą to być bodźce wewnętrzne (patofizjologiczne/chemiczne) lub zewnętrzne. Wewnętrznymi bodźcami są np. pH, potencjał redoks, naprężenia mechaniczne występujące wewnątrz guza, niski poziom tlenu czy składników odżywczych w okolicach tkanki nowotworowej. Bodźcem zewnętrznym może być

podwyższona temperatura (np. za pomocą hipertermii magnetycznej, ultradźwiękowej lub naświetlania falami podczerwonymi) [56,58].

W terapię stymulowaną wpisują się również nanocząstki magnetyczne i tzw. *magnetic drug targeting* – magnetyczne naprowadzanie leku. Jeżeli nanocząstka ma właściwości ferro-, ferri- lub superparamagnetyczne, to można ją przyciągnąć za pomocą gradientu pola magnetycznego i doprowadzić np. w okolice tkanki nowotworowej.

1.3.5 Zastosowanie IV: hipertermia

Ostatnim zastosowaniem jest oczywiście hipertermia magnetyczna, której mechanizmy zostaną opisane w dalszych rozdziałach.

Należy jeszcze wspomnieć, że obok hipertermii magnetycznej można również się spotkać z hipertermią optyczną. Nanocząstki pobudza się światłem o odpowiedniej długości fali (np. przenikliwym światłem z zakresu podczerwieni). Dzięki rezonansowi plazmonów powierzchniowych światło jest zamieniane w ciepło [59].

1.4 Metody syntezy nanocząstek

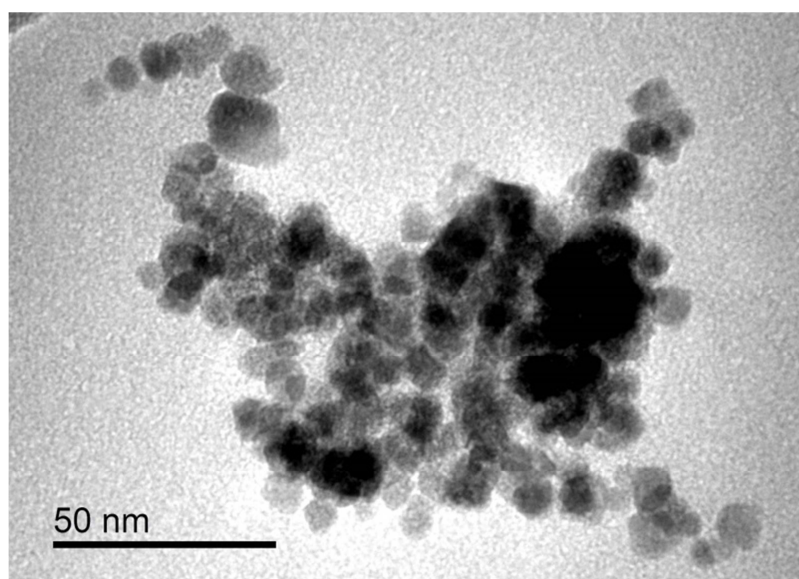
Intensywny rozwój badań nad nanocząstkami napędzany był głównie potrzebą miniaturyzacji urządzeń elektronicznych. Jednocześnie okazało się, że nanokryształy mają bardzo ciekawe właściwości elektryczne, optyczne czy magnetyczne, znacząco różniące się od materiałów litych [53,60–63]. Pierwsze metody wytwarzania nanocząstek polegały głównie na rozdrabnianiu ziaren materiału w młynach kulowych. Trwało to od kilku dni do kilku tygodni. To podejście, polegające na zmniejszaniu rozmiaru obiektów, jest określane jako *top-down*. Przeciwnieństwem wspomnianej wcześniej metody jest podejście *bottom-up* polegające na tworzeniu nanocząstek z pojedynczych atomów lub cząstek.

Historycznie pierwszą techniką zmniejszania rozmiarów obiektów do skali nanometrycznej było mielenie na mokro (*wet grinding*). Materiał ferrytowy był mielony w młynie kulowym w obecności płynnego surfaktantu do czasu, aż osiągnięto koloid o odpowiedniej stabilności. Większe cząstki odwirowywano i usuwano. Czas przygotowania takiej cieczy magnetycznej wynosił około 1000 h (niespełna 42 dni), co było główną przyczyną poszukiwania innych metod preparatyki [64]. Kolejnym przykładem metody fizycznej jest ablacja laserowa (*laser ablation* lub *laser evaporation synthesis*). Pozwala ona uzyskać 20-50 nm nanocząstki z litych prekursorów (brył lub proszków żelaza lub hematytu) [65].

W przypadku podejścia *bottom-up* wyróżnić można całą gamę chemicznych metod syntezy nanocząstek magnetycznych. Przegląd metod syntezy nanocząstek tlenków żelaza przedstawiono w publikacjach [66,67]. Metody te można podzielić na kilka grup: metody współstrącenia, metody hydro- i solwotermalne oraz metody emulsyjne. Poszczególne metody różnią się od siebie stopniem skomplikowania procedury, kosztem reagentów, niezbędnym sprzętem, możliwościami przeskalowania reakcji, powtarzalnością *etc.* Wybór metody syntezy warunkuje rozmiar nanocząstek, rozkład ich wielkości, jednorodność kształtów, stopień krystalizacji (jakość wytworzonej struktury krystalicznej), co później wpływa m.in. na ich właściwości magnetyczne. Poniżej przedstawiono kilka podstawowych metod syntezy.

Metoda współstrąceniowa jest najprostszą i bardzo popularną metodą. Polega ona na przygotowaniu wodnego roztworu soli żelaza (II) i żelaza (III) (np. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) w odpowiedniej proporcji molowej. Mieszając roztwór soli, strąca się go zasadowym roztworem NaOH lub wodą amoniakalną, co powoduje wytworzenie kryształków magnetytu lub maghemitu.

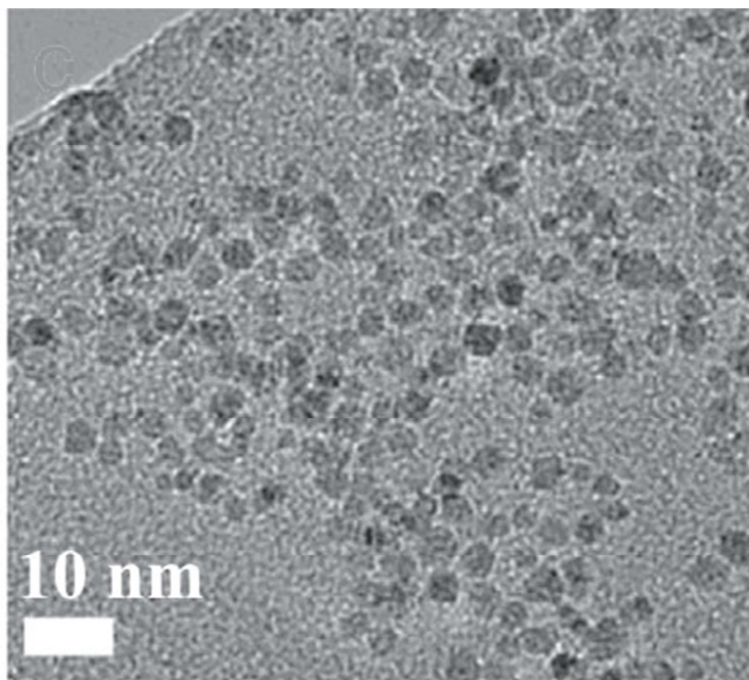
Średni rozmiar nanocząstek może być kontrolowany za pomocą pH oraz stężenia soli żelaza [68]. Rozmiar nanocząstek jest jednak bardzo nierównomierny (polidispersyjny), co skutkuje koniecznością frakcjonowania cząstek po zakończonej syntezie. Szeroka dystrybucja wielkości nanocząstek spowodowana jest nakładaniem się dwóch faz formowania nanocząstek: tworzenia zarodków krystalizacji oraz wzrostu kryształków. Aby uzyskać jednolite (pod względem rozmiaru) nanocząstki, obydwa wspomniane procesy muszą przebiegać oddzielnie [66]. W niniejszej pracy wykorzystano między innymi tę metodę otrzymywania magnetycznych nanocząstek. Przykład wyglądu nanocząstek syntezowanych metodą współstrąceniową przedstawiony jest na rysunku 1.9.



Rysunek 1.9. Przykład nanocząstek magnetytu syntezowanych metodą współstrąceniową.

Metody hydrotermalne i solwotermalne są metodami, które przebiegają w podwyższonej temperaturze, a rozpuszczalnikami są woda lub rozpuszczalniki organiczne (np. alkohole polihydroksylowe). Reakcja może być przeprowadzana w warunkach ciśnienia atmosferycznego [69] lub warunkach podwyższonego ciśnienia (stosując reaktor ciśnieniowy) [70]. Rozmiar nanocząstek może być kontrolowany przez dostosowywanie szybkości tworzenia zarodków krystalizacji

(nukleacja) i szybkości procesu krystalizacji. W wyższych temperaturach nukleacja jest szybsza od krystalizacji, więc w takich warunkach tworzą się mniejsze nanocząstki [66]. Reakcja może również polegać na dekompozycji organicznych soli metali [71]. Użycie hydrofilowych alkoholi polihydroksylowych jako rozpuszczalnika ułatwia późniejsze zdyspergowanie nanocząstek w wodzie [72]. Przykład nanocząstek ferrytu kobaltu przygotowanych poprzez dekompozycję prekursorów w glikolu trietylenowym w temperaturze 230 °C przedstawiony jest na rysunku 1.10.



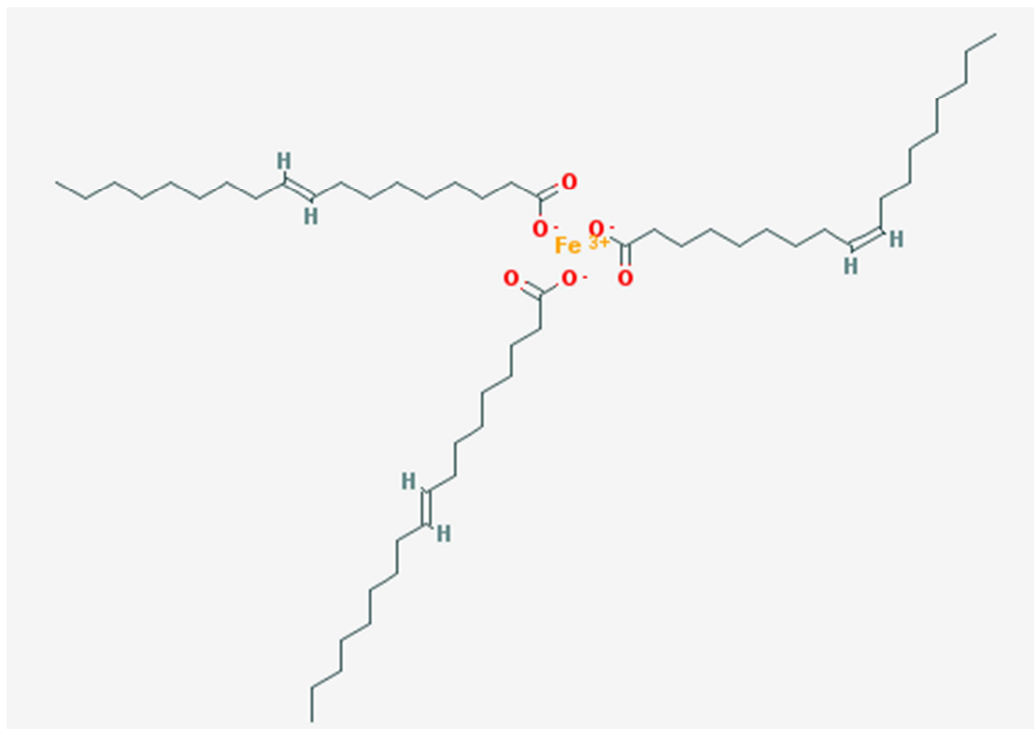
Rysunek 1.10. Nanocząstki CoFe_2O_4 syntezowane metodą hydrotermiczną [69].

Metoda dekompozycji związków metaloorganicznych

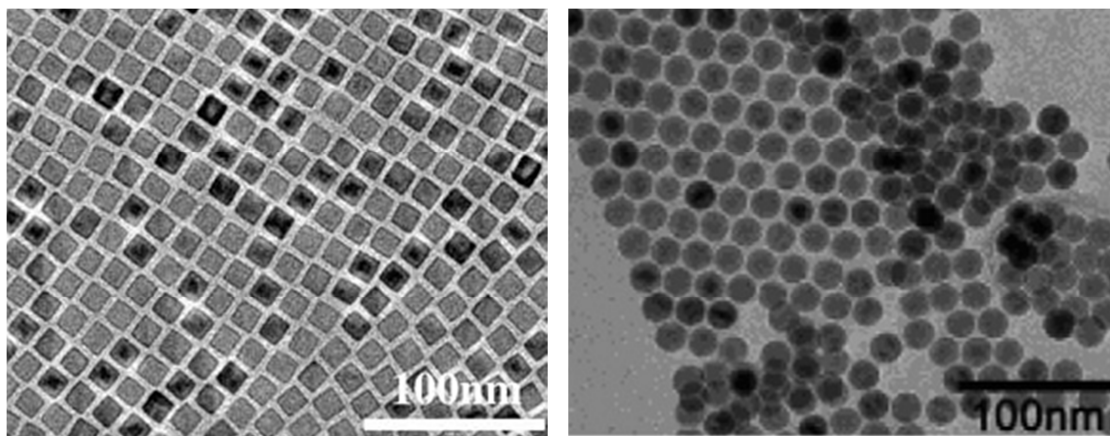
Dzięki tej metodzie można otrzymać dobrze zdefiniowane (pod względem rozmiarów i kształtu) nanocząstki. Dzieje się tak, ponieważ etap nukleacji można oddzielić od etapu wzrostu kryształów. W przypadku oleinianu żelaza (III) (rysunek 1.11) jeden z trzech ligandów odrywa się od cząstki w temperaturze 200-240 °C, a krystalizacja przebiega w temperaturach powyżej 300 °C [73].

Do syntezy nanocząstek zawierających żelazo używano początkowo pentakarbonylu żelaza, jednak ze względu na jego toksyczność i łatwopalność został on zastąpiony octanem [74] lub oleinianem żelaza [61]. Metoda syntezy nanocząstek poprzez termiczną dekompozycję związków metaloorganicznych stała się popularna i obecnie używa się takich odczynników, jak octan palladu, kobaltu, żelaza, manganu, cynku, indu, niklu, miedzi, złota [75–80]. Syntezowane w ten sposób nanocząstki są

zazwyczaj hydrofobowe, ponieważ reakcja przeprowadzana jest w niepolarnych, organicznych rozpuszczalnikach o wysokiej temperaturze wrzenia. Dyspersja takich nanocząstek w wodzie wymaga przeprowadzenia procedury wymiany ligandów surfaktantu na powierzchni nanocząstek [81]. Przykład monodispersyjnych nanocząstek przedstawiony jest na rysunku 1.12.



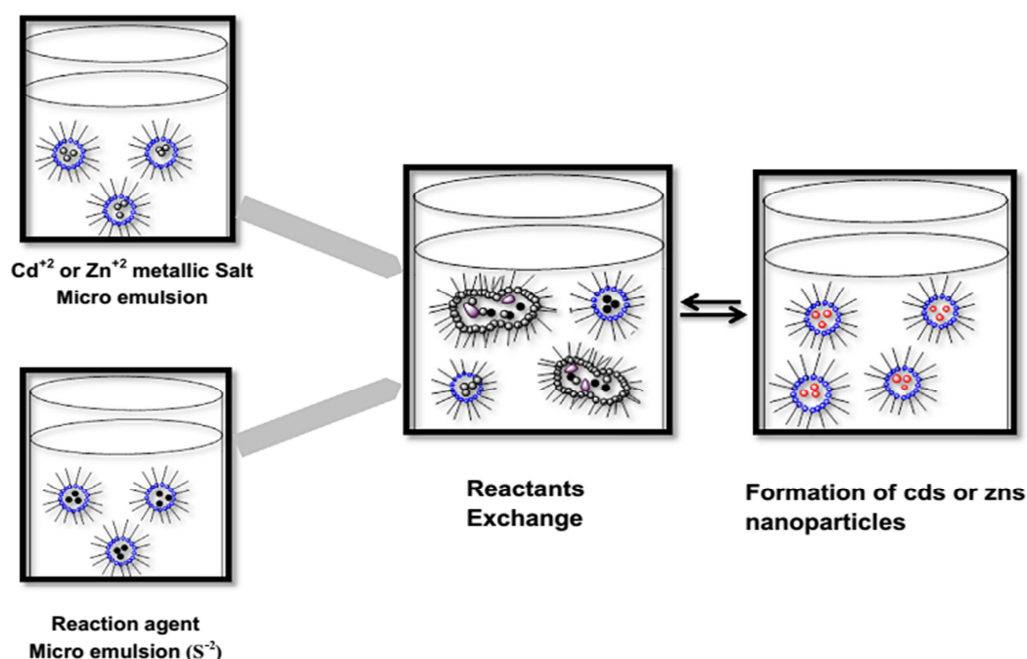
Rysunek 1.11. Wzór strukturalny oleinianu żelaza (III) [82].



Rysunek 1.12. Obrazy TEM nanocząstek syntezowanych metodą termicznej dekompozycji oleinianu żelaza [83,84].

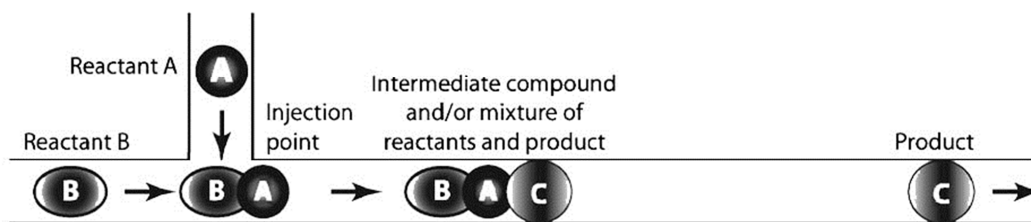
Metoda mikroemulsji i odwróconych miceli

Metoda ta wymaga przygotowania emulsji z dwóch cieczy: polarnej i niepolarniej (np. woda w oleju). Wytworzenie stabilnej emulsji możliwe jest dzięki dodaniu surfaktantu, który zmniejsza napięcie powierzchniowe pomiędzy cieczami, tworząc odwrócone micelle (hydrofobowy łańcuch surfaktantu jest na zewnątrz, a hydrofilowa głowa wewnątrz miceli). Rozmiar i kształt miceli może być kontrolowany, a ich wnętrze staje się swego rodzaju reaktorem, mającym ściśle określone rozmiary i definiującym morfologię tworzonych nanocząstek [66]. W micelach znajdują się substraty. Po zmieszaniu dwóch emulsji następują lokalne reakcje, a skryształizowane nanocząstki mają rozmiary określone ilością reagentów w poszczególnych micelach. Na rysunku 1.13 przedstawiona jest procedura syntezy kropek kwantowych o rozmiarach 3-5 nm. Rozmiar miceli może być również kontrolowany poprzez dostosowanie ciśnienia reakcji [85].



Rysunek 1.13. Schematyczna prezentacja syntezy kropek kwantowych metodą odwróconych miceli [86].

Powyższe metody mogą być w różny sposób modyfikowane poprzez wprowadzanie fizycznych mechanizmów łączenia odczynników np. łączenie roztworów w przewodach kapilarnych (rysunek 1.14) czy rozpylanie ich w powietrzu.



Rysunek 1.14. Schemat techniki *flow injection* [87].

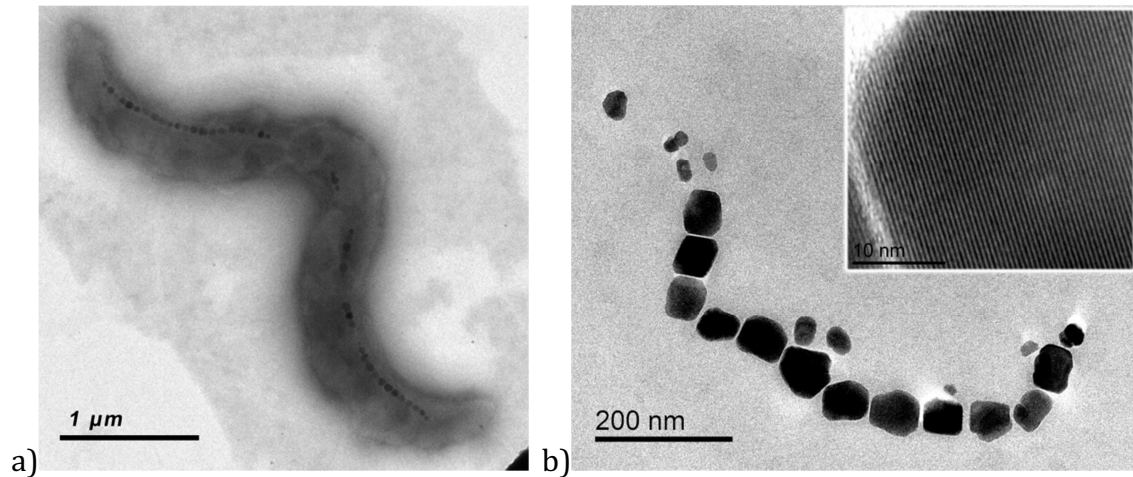
Metody biologiczne

Poza chemicznymi sposobami wytwarzania nanocząstek są również metody biologiczne. Przykładem jest ferrytyna, czyli białko, które tworzy biologiczną otoczkę (apoferrytynę) o zewnętrznej średnicy 12 nm i grubości 2,5 nm, a wewnątrz niej może gromadzić żelazo w formie Fe_3O_4 lub $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. – struktura tlenku żelaza zmienia się w zależności od liczby atomów żelaza w pojedynczej otoczce. Tworzenie nanocząstek magnetycznych wewnątrz apoferrytyny można stymulować chemicznie. Syntetyczne nanocząstki wytworzone w apoferrytynie różnią się jednak od tych naturalnych. Samoistne formowanie nanocząstek magnetycznych w organizmie przez ferrytynę związane jest z niektórymi neurodegeneracyjnymi chorobami [88–90].

Drugim biologicznym źródłem nanocząstek magnetycznych są bakterie magnetotaktyczne występujące w oceanach. Wytwarzają one w swoich komórkach łańcuchy nanocząstek magnetycznych (magnetozomów). Dzięki nim mogą orientować się wzdłuż linii ziemskiego pola magnetycznego [91,92]. Magnetozomy wykazują bardzo dobrą kompatybilność biologiczną w porównaniu z chemicznie syntezowanymi nanocząstkami. Magnetozomy mogą być łatwo usuwane z organizmu. Badania wykazały, że magnetozomy są rozkładane przez enzymy proteolityczne (proteazy), podczas gdy chemicznie syntezowane nanocząstki nie są w ten sposób rozkładane [46].

Istnieje duża rodzina bakterii magnetotaktycznych. Od ich rodzaju zależy kształt i skład nanocząstek magnetycznych [93]. W przypadku szczepu *Magnetospirillum magnetotacticum* AMB-1 wytworzone magnetozomy składają się z dobrze skryształizowanego rdzenia magnetytowego otoczonego naturalną błoną z fosfolipidów. Błona fosfolipidowa ma ujemny ładunek elektryczny i zapewnia stabilność takiego układu w wodzie. W magnetozomach obserwuje się znaczący efekt hipertermiczny, może on niszczyć komórki nowotworowe [94,95].

Dużą niedogodnością jest jednak trudność w namnażaniu takich bakterii. Są one beztlenowe, więc jakikolwiek kontakt z powietrzem powoduje ich obumarcie. Cykl produkcyjny trwa kilka tygodni, a efektem jest niewielka liczba nanocząstek. Metoda ta nie nadaje się więc do zastosowania komercyjnego. Wygląd bakterii przedstawiony jest na rysunku 1.15.



Rysunek 1.15. Obrazy TEM: a) pojedynczej bakterii *Magnetospirillum magnetotacticum* AMB-1, b) wyizolowanego łańcucha magnetozomów oraz struktury krystalicznej Fe₃O₄ jednego magnetozomu.

1.5 Magnetyzm materii

Wszystkie substancje wykazują pewne własności magnetyczne. W większości jednak przypadków są to „zwykłe”, „niemagnetyczne” (o nieznacznym magnetyzmie) substancje, a typowe wielkości magnetyczne (takie jak moment magnetyczny) mają wartości od 10^3 do 10^6 razy mniejsze niż w przypadku materiałów magnetycznych [96].

Moment magnetyczny pochodzi od poruszających się ładunków elektrycznych. W związku z tym elektrony mają swój **spinowy moment magnetyczny** (związany z ruchem elektronu dookoła własnej osi) oraz **orbitalny moment magnetyczny** (związany z ruchem elektronu dookoła jądra atomowego). Jądro atomowe również ma moment magnetyczny, jednak jest tak mały, że można go zaniedbać przy rozpatrywaniu makroskopowych własności magnetycznych materii.

Momenty magnetyczne sumują się dając pewien wypadkowy moment magnetyczny. Zależnie od swojej struktury elektronowej atom może więc mieć lub też nie mieć trwałego momentu magnetycznego. Wszystkie efekty magnetyczne (poza diamagnetyzmem) wynikają z istnienia trwałych momentów magnetycznych. Gdy momenty te nie są ze sobą mocno sprzężone, to mówi się o zjawisku paramagnetyzmu. Kiedy sprzężenie momentów magnetycznych wewnątrz materiału jest duże, to można mówić o trzech rodzajach magnetyzmu: ferromagnetyzmie, antyferromagnetyzmie i ferrimagnetyzmie.

W ferromagnetykach momenty magnetyczne ustawione są równoległe, co daje duży wypadkowy moment magnetyczny. W antyferromagnetykach momenty magnetyczne ustawione są równoległe w ramach oddzielnych podsieci (zazwyczaj dwóch), przy czym namagnesowanie każdej z podsieci jest skierowane przeciwnie, co daje zerowy wypadkowy moment magnetyczny. W ferrimagnetykach również występuje równoległe ustawienie momentów magnetycznych w ramach oddzielnych podsieci, a ich wypadkowe momenty magnetyczne są skierowane przeciwnie. Jedna z podsieci wykazuje mniejszy moment magnetyczny, co daje w efekcie wypadkowy moment magnetyczny różny od zera [97].

1.5.1 Wielkości i jednostki dotyczące magnetyzmu

W magnetyzmie funkcjonują dwa systemy jednostek: CGS (centymetr-gram-sekunda) oraz SI (*Système international d'unités*) wywodzący się z MKS (metr-kilogram-sekunda). Układ SI jest jedynym rozpoznawalnym globalnie systemem jednostek, który ma tę przewagę, że ułatwia międzynarodową wymianę danych/informacji i dialog naukowy. Należy jednak zauważyć, że jednostki spoza układu SI nadal są i będą obecne w życiu, nauce czy technice. Spowodowane to jest ich dużym znaczeniem historycznym lub kulturowym, a także osadzeniem w już powstałej i szanowanej literaturze. Przykładami takich jednostek są minuta, litr, stopień kątowy, prędkość światła, ładunek elementarny, mm słupka rtęci, Gauss, Oersted itd. [98].

W niniejszej pracy zostały przedrukowane wykresy z literatury, która posługuje się układem jednostek CGS, dlatego poniżej przedstawione są definicje i przeliczniki (na niebiesko) najważniejszych wielkości dotyczących magnetyzmu [99,100].

Moment magnetyczny m to moment siły, jaki działa na magnes ustawiony prostopadle do linii pola magnetycznego o natężeniu 1 Oe. Jednostka to potocznie *emu* (*electromagnetic unit of magnetic moment*):

$$1 \text{ emu} = 1 \text{ erg/Oe} = 1 \text{ dyna} \cdot \text{cm/Oe} \quad (1.1)$$

$$1 \text{ emu} \times 10^{-3} \text{ (A}\cdot\text{m}^2\text{)/emu} = 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{m}^2 \quad (1.2)$$

Druga definicja mówi, że moment magnetyczny m wytworzony jest przez prąd I płynący przez pętlę (zwój) o powierzchni S i wynosi:

$$m = I \times \vec{S} \quad (1.3)$$

Jeżeli pętlę zmniejszy się do rozmiarów orbitalu elektronowego, a prąd zastąpi pojedynczym elektronem okrążającym orbital w jednostce czasu, to zobaczy się analogię tej definicji do idei tzw. prądów molekularnych Ampera: właściwości magnetyczne pochodzą od prądów krążących w danym materiale [99].

Namagnesowanie M to moment magnetyczny jednostki objętości:

$$1 \text{ emu/cm}^3 \times 10^3 \text{ (A/m)/(emu/cm}^3\text{)} = 10^3 \text{ A/m} \quad (1.4)$$

Namagnesowanie (masowe) M_m to moment magnetyczny jednostki masy:

$$1 \text{ emu/g} \times 1 \text{ (A}\cdot\text{m}^2\text{/kg)/(emu/g)} = 1 \text{ A}\cdot\text{m}^2\text{/kg} \quad (1.5)$$

Strumień magnetyczny, strumień indukcji magnetycznej $\varphi = B \cdot S$ [T·m²]

to strumień indukcji przepływający przez jednostkę powierzchni¹: 1 G·cm² = 1 Mx

$$1 \text{ Mx} \times 10^{-8} \text{ Wb/Mx} = 10^{-8} \text{ Wb} \quad (1.6)$$

Przy czym zachodzi tu zależność: 1 Wb = 1 V·s = T · m²

Indukcja magnetyczna lub **gęstość strumienia magnetycznego** definiowana jest przez siłę F [1N] jaka działa na ładunek elektryczny q [1C] poruszający się z prędkością v [1 m/s] w polu magnetycznym o indukcji B [1 T]: $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$, a wyrażana jest w jednostkach:

$$10^4 \text{ G} \times 10^{-4} \text{ T/G} = 1 \text{ T} = 1 \text{ Wb/m}^2 \quad (1.7)$$

Natężenie pola magnetycznego H :

$$1 \text{ Oe} \times 10^3/4\pi \text{ (A/m)/Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m} \quad (1.8)$$

Feynman w swoich wykładach z fizyki [101] używa jednostek CGS i zaznacza wyraźnie, że *jego* pole magnetyczne H (w układzie CGS) jest inaczej zdefiniowane niż *ich* pole magnetyczne H' (w układzie SI):

$$B = H + 4\pi M \quad \text{oraz} \quad B = \mu_0(H' + M), \quad (1.9-10)$$

gdzie: $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \left[\frac{H}{m} \right]$ to przenikalność magnetyczna próżni.

Z tych zależności wynika, że w układzie CGS indukcja B i natężenie pola H mają identyczne jednostki. Mają one jednak różne nazwy: dla indukcji jest to *Gaus* (G), a dla natężenia pola magnetycznego *Ersted* (Oe), przy czym zachodzi prosta zależność: 1 Oe = 1G.

Gęstość energii używana m.in. do opisywania anizotropii magnetycznej:

$$1 \text{ erg/cm}^3 \times 0,1 \text{ (J/m}^3\text{)/(erg/cm}^3\text{)} = 0,1 \text{ J/m}^3 \quad (1.11)$$

Podatność magnetyczna (objętościowa) χ opisuje, jak zmienia się moment magnetyczny z natężeniem pola magnetycznego:

$$\chi = M/H \quad (1.12)$$

W układzie SI jest to wielkość bezwymiarowa. Aby otrzymać wartość podatności w układzie CGS, należy (1.12) podzielić przez 4π (porównaj równania 1.9 oraz 1.10).

$$\text{(SI)} \quad 1 \times 1/4 \pi \leftrightarrow 1/4\pi \text{ (CGS)} \quad (1.13)$$

¹ Pełne nazwy jednostek to Gauss, Maxwell i Weber – pochodzące od nazwisk naukowców.

Przenikalność magnetyczna μ opisuje, jak zmienia się indukcja magnetyczna z natężeniem pola magnetycznego: $\mu = \mathbf{B}/\mathbf{H}$.

Można wyróżnić przenikalność magnetyczną bezwzględną μ , przenikalność magnetyczną względną μ_r , która odnosi się do przenikalności magnetycznej próżni μ_0

$$\mu = \mu_r \cdot \mu_0 \quad (1.14)$$

W układzie SI dzieląc równanie (1.10) przez \mathbf{H} oraz uwzględniając równanie (1.14), otrzymujemy:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \mu_r = 1 + \chi \quad (\text{SI}) \quad (1.15)$$

Podobnie w układzie CGS podzieliwszy równanie (1.9) przez \mathbf{H} , otrzymujemy zależność między przenikalnością a podatnością magnetyczną:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \quad (\text{CGS}) \quad (1.16)$$

Przenikalność magnetyczna próżni μ w układzie CGS jest równa co do wartości przenikalności magnetycznej względnej μ_r w układzie SI.

1.5.2 Diamagnetyzm i paramagnetyzm

Istnieją dwa rodzaje materiałów o nieznaczących właściwościach magnetycznych: diamagnetyki i paramagnetyki.

Atomy materiałów diamagnetycznych mają zerowy wypadkowy moment magnetyczny. Oznacza to, że spiny elektronów i ruchy orbitalne, od których pochodzą właściwości magnetyczne materiałów, równoważą się w każdym atomie. Jeżeli w takiej sytuacji przyłoży się zewnętrzne pole magnetyczne, to wewnątrz atomu zostaną wyindukowane prądy wirowe, które (według reguły Lenza) będą przeciwdziałać wzrostowi pola magnetycznego. W nadprzewodnikach i orbitalach elektronowych atomów prądy te mogą utrzymywać się przez cały czas obecności pola magnetycznego. Wyindukowane w atomach momenty magnetyczne będą skierowane przeciwnie do kierunku pola magnetycznego. W efekcie taki materiał będzie wypychany z obszaru silnego pola magnetycznego w kierunku słabszego pola. Takie zjawisko nazywa się **diamagnetyzmem** i występuje zawsze w każdym materiale [96]. Podatność magnetyczna χ diamagnetyków przyjmuje niewielkie, ujemne wartości niezależnie od amplitudy przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego. Podatność ta zazwyczaj jest niezależna od temperatury [102].

Są również substancje, których atomy mają niezerowy wypadkowy moment magnetyczny, pochodzący od niesparowanych elektronów. Momenty magnetyczne wszystkich atomów są losowo zorientowane, więc w przypadku braku pola magnetycznego wypadkowy moment magnetyczny pewnej objętości takiej substancji jest zerowy. W obecności zewnętrznego pola magnetycznego momenty magnetyczne takich atomów porządkują się i układają mniej więcej zgodnie z kierunkiem tego pola magnetycznego. W takim przypadku obserwuje się niewielki wzrost pola magnetycznego, a na materiał działa siła, która wciąga go do obszaru o większym polu magnetycznym. Takie zjawisko nazywa się **paramagnetyzmem** [96].

Podatność magnetyczna χ paramagnetyków przybiera niewielkie, dodatnie wartości – niezależnie od amplitudy przyłożonego pola magnetycznego (wyjątkiem są bardzo duże amplitudy pola magnetycznego lub temperatury bliskie 0 K, które wywołują nasycenie materiału). Paramagnetyzm jest zależny od temperatury, co opisuje prawo Curie [102]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.17)$$

lub prawo Curie-Weissa:

$$\chi = \frac{C}{T+\Delta}, \quad (1.18)$$

gdzie C to stała Curie, Δ to stała Weissa, T to temperatura bezwzględna.

Jeżeli moment magnetyczny pojedynczej molekuly będzie μ , a w pewnej objętości będzie N takich molekuł, to maksymalne możliwe namagnesowanie wyniesie $M_0 = \mu \cdot N$ (w przypadku gdy wszystkie momenty magnetyczne będą idealnie równoległe). Przyłożone pole magnetyczne H będzie porządkowało kierunki momentów magnetycznych. Ruchy termiczne będą przeciwdziały takiemu porządkowaniu się momentów magnetycznych. Namagnesowanie M pewnej objętości molekuł będzie można opisać za pomocą funkcji Langevina $L(a)$ [103]:

$$\frac{M}{M_0} = L(a) = \coth a - \frac{1}{a}, \quad (1.19)$$

gdzie $a = \frac{\mu H}{k_B T}$ to argument funkcji Langevina, M_0 to namagnesowanie w stanie nasycenia, k_B to stała Boltzmana, T to temperatura bezwzględna.

W przypadku, gdy M/M_0 będzie znacznie mniejsze od jednośc, to równanie (1.19) można uprościć do:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{\mu H}{3k_B T} \quad (1.20)$$

Zależność ta ma sens fizyczny, ponieważ nasycenie może wystąpić w bardzo dużym polu oraz bardzo niskiej temperaturze (pole magnetyczne będzie wystarczająco duże, żeby przewyciężyć ruchy termiczne). Przy małych wartościach argumentu a funkcji Langevina zależność $M(H)$ jest liniowa – czyli taka, jaką rzeczywiście obserwuje się dla paramagnetyków.

Podatność magnetyczna to $\chi = M/H$, więc możemy (1.20) przekształcić do:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k_B T}, \quad (1.21)$$

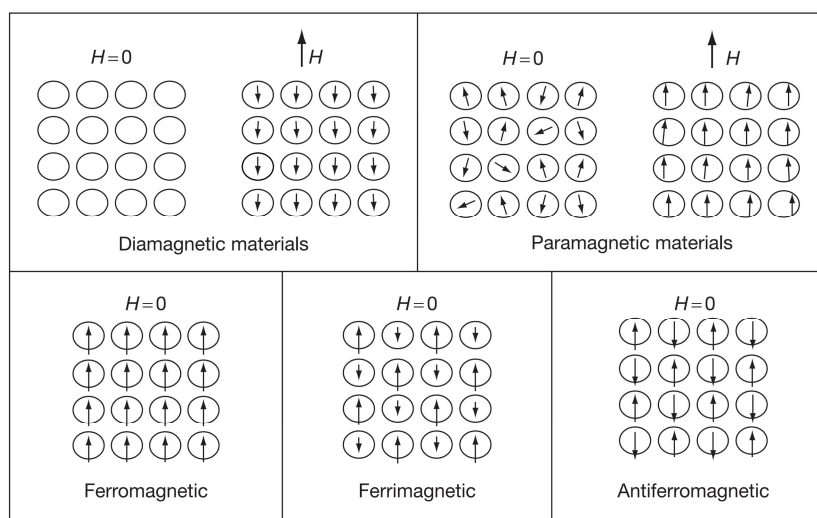
co jest zgodne z prawem Curie.

Czasami wygodnie jest podawanie wielkości momentu magnetycznego w magnetonach Bohra μ_B , które definiuje się następująco [102]:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} = 9,27 \cdot 10^{-24} [A \cdot m^2], \quad (1.22)$$

gdzie e to ładunek elementarny, h to stała Plancka, m to masa elektronu, c to prędkość światła.

W materiałach paramagnetycznych występuje zarówno diamagnetyzm jak i paramagnetyzm, jednak ten drugi zazwyczaj dominuje [96]. Zachowania momentów magnetycznych dia-, para-, ferro-, ferri- i antyferromagnetykach są przedstawione na rysunku 1.16.



Rysunek 1.16. Schematyczna ilustracja zachowania momentów magnetycznych różnego rodzaju materiałów w zerowym i niezerowym polu magnetycznym [33].

1.5.3 Ferromagnetyzm

Ferromagnetyki to materiały, w których przyłożenie słabego pola magnetycznego powoduje pojawienie się momentu magnetycznego, który jest olbrzymi w porównaniu z diamagnetykami i paramagnetykami [104]. Przykładowo, pojedynczy kryształ żelaza może zostać namagnesowany do stanu nasycenia ($M_S = 1700 \text{ emu/cm}^3 = 1,7 \text{ MA/m}$) w polu mniejszym niż 50 Oe (4 kA/m). W tym samym polu materiał paramagnetyczny będzie miał wartość momentu magnetycznego około $10^{-3} \text{ emu/cm}^3 = 1 \text{ A/m}$ [105].

Takie zachowanie spowodowane jest obecnością atomów o niezerowych momentach magnetycznych, które są silnie sprzężone i dążą do ustawienia równoległego co powoduje tzw. spontaniczne namagnesowanie. Jednak pomimo spontanicznego namagnesowania duża próbka ferromagnetyka może w zerowym polu nie wykazywać żadnego namagnesowania. Wyjaśnienie tego zjawiska przedstawił Weiss w 1907 roku. Postulował on obecność małych spontanicznie namagnesowanych obszarów (nazwanych później domenami). Moment magnetyczny próbki jest sumą wektorową momentów magnetycznych poszczególnych domen. Kierunki namagnesowania domen mogą być różne, więc namagnesowanie wypadkowe próbki może być zerowe [104]. Oddziaływanie porządkujące momenty magnetyczne wewnątrz ferromagnetyka nazywa się polem wymiany (lub inaczej polem molekularnym albo polem Weissa). Wartość pola wymiany jest około 10000 razy większa niż średnie pole wytwarzane przez dipole magnetyczne ferromagnetyka [106].

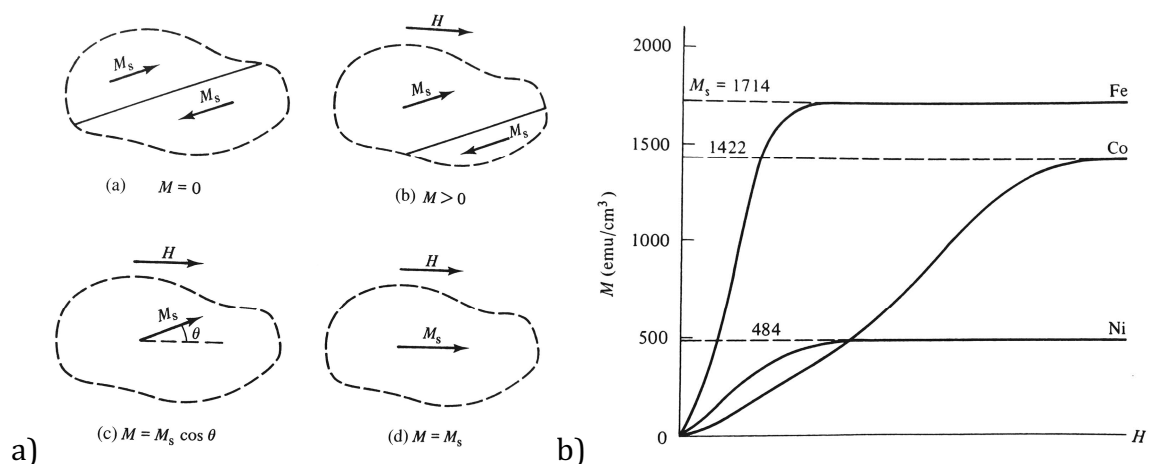
Ferromagnetyczne właściwości materiałów zmieniają się wraz z temperaturą. Zwiększając temperaturę próbki ferromagnetycznej obserwuje się powolny spadek namagnesowania, które powyżej krytycznej temperatury, nazwanej temperaturą Curie T_C , spada do zera, a materiał staje się paramagnetyczny. Ferromagnetycznemu uporządkowaniu momentów magnetycznych przeciwdziałają drgania termiczne i dlatego w podwyższonych temperaturach uporządkowanie to zostaje zniszczone [106]. Nieco powyżej temperatury krytycznej podatność magnetyczna może być opisana prawem Curie-Weissa (równanie 1.18). Wartości temperatury Curie dla kilku materiałów przedstawione są w tabeli 1.4.

Tabela 1.4. Wartości temperatury Curie niektórych ferrytów oraz żelaza, niklu i kobaltu [107].

Układ krystaliczny	Materiał	T _c [°C]
Kubiczny	Fe	770
	Ni	358
	FeO·Fe ₂ O ₃	585
	MnO·Fe ₂ O ₃	300
	NiO·Fe ₂ O ₃	585
	MgO·Fe ₂ O ₃	440
	CoO·Fe ₂ O ₃	520
Heksagonalny	Co	1130
	BaO·6Fe ₂ O ₃	450

Namagnesowanie lub przemagnesowanie ferromagnetyka przebiega poprzez przesuwanie tzw. ścian domenowych. Przemieszczają się one w ten sposób, aby zwiększyć obszar domeny namagnesowanej w kierunku zgodnym lub zbliżonym do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego. W dalszym etapie kryształ staje się jedną domeną o wypadkowym momencie magnetycznym, skierowanym zgodnie z osią łatwego namagnesowania kryształu najbardziej zbliżoną do kierunku pola magnetycznego. Do zmiany namagnesowania w kierunku innym niż oś łatwego namagnesowania potrzebna jest dużo większa energia, więc zmiana kierunku następuje stopniowo, przy dalszym zwiększaniu pola magnetycznego. Rysunek 1.17a przedstawia schematycznie wygląd domen ferromagnetyka w kolejnych etapach magnesowania [105].

Krzywe pierwotnego namagnesowania reprezentantów materiałów ferromagnetycznych – żelaza, niklu i kobaltu – przedstawione są na rysunku 1.17b. Oś X ma celowo nieopisane wartości, aby zaznaczyć, że kształt tych krzywych oraz amplituda pola magnetycznego, przy którym dany materiał osiąga namagnesowanie nasycenia, są właściwościami zależnymi od struktury materiału i kierunku przyłożonego pola, podczas gdy wartość momentu magnetycznego w stanie nasycenia jest od tych parametrów niezależna [105].

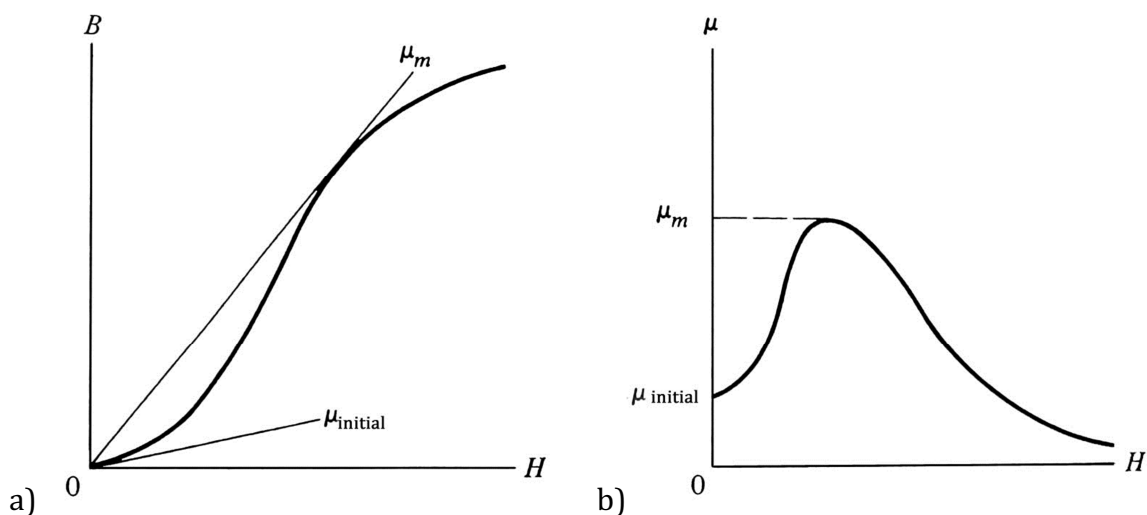


Rysunek 1.17. a) Kolejne etapy przemagnesowania ferromagnetyka, b) krzywe pierwotnego namagnesowania żelaza, niklu i kobaltu [105].

Na krzywych namagnesowania można zaobserwować efekt, który nazywa się nasyceniem namagnesowania. Oznacza to, że dla pewnej wartości H dalsze zwiększenie amplitudy pola magnetycznego nie pociągnie za sobą zwiększenia namagnesowania – będzie ono na poziomie namagnesowania nasycenia M_s .

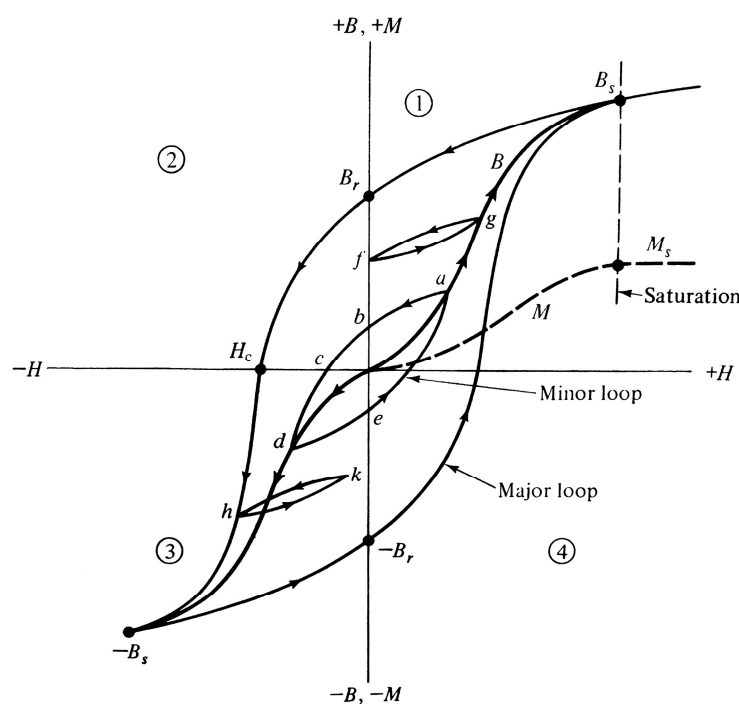
Kolejnym spostrzeżeniem z kształtu krzywych namagnesowania materiałów ferromagnetycznych powinno być to, że podatność magnetyczna $\chi = dM/dH$ (i w konsekwencji przenikalność magnetyczna μ) nie jest stała w funkcji natężenia pola magnetycznego (tak jak to można zaobserwować w dia- i paramagnetykach). Zależności między podatnością a przenikalnością magnetyczną opisane były w rozdziale 1.4.1. równaniami (1.12-1.16).

Do celów inżynierskich (np. projektowania transformatorów) używa się przenikalności magnetycznej początkowej (na rysunku 1.18 to $\mu_{initial}$) oraz przenikalności magnetycznej maksymalnej (na rysunku 1.18 to μ_m). Należy zwrócić uwagę, że nachylenie krzywej namagnesowania w punkcie (dB/dH) nie oznacza przenikalności magnetycznej w tym punkcie. Aby określić przenikalność magnetyczną w danym punkcie kreśli się prostą od punktu 0,0 układu współrzędnych do punktu, dla którego wyznaczana jest podatność. Nachylenie tej prostej jest wartością podatności w punkcie, co przedstawione to jest na rysunku 1.18 [99].



Rysunek 1.18. (a) Przykładowa krzywa namagnesowania ferromagnetyka oraz b) odpowiadająca tej krzywej podatność magnetyczna. Na wykresach zaznaczone są przenikalność magnetyczna początkowa oraz przenikalność magnetyczna maksymalna.

Materiały ferromagnetyczne charakteryzują się również **histerezą** – to znaczy, że stan aktualny (namagnesowania) zależy nie tylko od przyłożonego pola magnetycznego, ale również od stanów poprzedzających obecny. W związku z tym istnieje nieskończona liczba możliwych kształtów pętli histerezy. Dwie krzywe namagnesowania są jednak bardzo charakterystyczne dla danego materiału: **krzywa pierwotnego namagnesowania** (którą rejestruje się, przykładając pole magnetyczne do rozmagnesowanej próbki) oraz **pełna pętla histerezy** (rejestruje się ją, zaczynając od stanu nasycenia próbki, przez stan nasycenia w przeciwnym kierunku i z powrotem). Na podstawie pełnej pętli histerezy $B(H)$ i $M(H)$ określa się takie wielkości, jak namagnesowanie nasycenia M_S i indukcja nasycenia B_S , namagnesowanie resztkowe M_R i remanencja B_R oraz pole koercji H_C . Pole koercji to pole magnetyczne potrzebne do przywrócenia zerowego namagnesowania próbki po poprzednim jej namagnesowaniu do poziomu nasycenia.



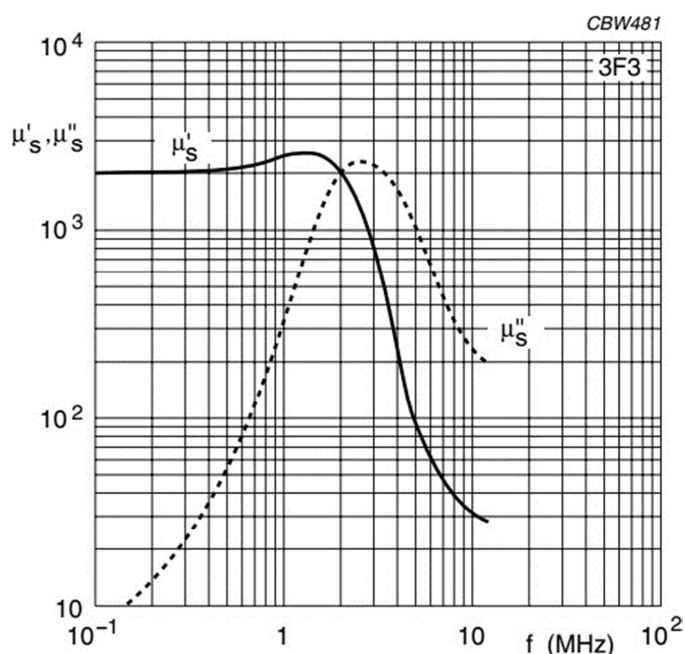
Rysunek 1.19. Schematyczne przedstawienie różnego rodzaju krzywych namagnesowania i pętli histerezy [99].

Na rysunku 1.19 przedstawione są wyniki kilku procesów magnesowania. Linia przerywana od punktu 0 do M_s oraz linia 0-a-g- B_s to krzywe pierwotnego namagnesowania, ponieważ mają swój początek w punkcie 0,0 układu współrzędnych i prowadzą odpowiednio do punktów namagnesowania nasycenia oraz indukcji nasycenia. Linia B_s - B_r - H_c -h-(-) B_s -(-) B_r - B_s to pełna pętla histerezy. Pomniejsze (minorowe) pętle histerezy są wyznaczone pomiędzy punktami f-g, h-k oraz a-b-c-d-e-a. Na rysunku 1.19 zaznaczone są również takie charakterystyczne punkty, jak B_r i H_c .

Mierząc pętle histerezy w temperaturze pokojowej, można sprawdzić czy materiał jest magnetycznie miękki czy twardy. Granicę miękki-twardy określa wartość pola koercji, jednak granica ta jest płynna. Materiał o $H_c < 400$ A/m (5 Oe) nazwany byłby magnetykiem miękkim, a materiał o $H_c > 8$ kA/m (100 Oe) – magnetykiem twardym. Klasyczny miękki magnetyk to „78 permalój” o $H_c = 4$ A/m [104].

Materiały magnetyczne twarde wykorzystywane są głównie do wytwarzania magnesów trwałych, ponieważ charakteryzują się szeroką pętlą histerezy, a co za tym idzie, dużą wartością pola koercji i wysokim namagnesowaniem resztkowym. Magnesy trwałe $Nd_2Fe_{14}B$ (z niewielkim dodatkiem dysprozu) charakteryzują się polem koercji rzędu $2 \cdot 10^6$ A/m [108,109].

Materiały magnetyczne miękkie mają duże wartości namagnesowania nasycenia oraz przenikalności magnetycznej (początkowej i maksymalnej), małą koercję, a co za tym idzie, małe straty energii związane z histerezą. Dużą wartość namagnesowania nasycenia osiąga się przez wybór metalu lub stopu o dużym atomowym momencie magnetycznym (Fe lub stop Fe-Co). Pozostałe właściwości uzyskuje się poprzez zwiększenie swobody ruchu ścian domenowych. Osiąga się to poprzez ujednoczenie materiału (brak wnek, wzrostów czy granic ziaren) oraz zmniejszenie naprężeń wewnętrznych poprzez odpowiednie przetwarzanie metalurgiczne. Materiały magnetyczne miękkie stosuje się głównie w rdzeniach transformatorów, w prądnicach, alternatorach, silnikach elektrycznych. Materiały te przydatne są również do ekranowania magnetycznego i wytwarzania czujników magnetycznych [104].



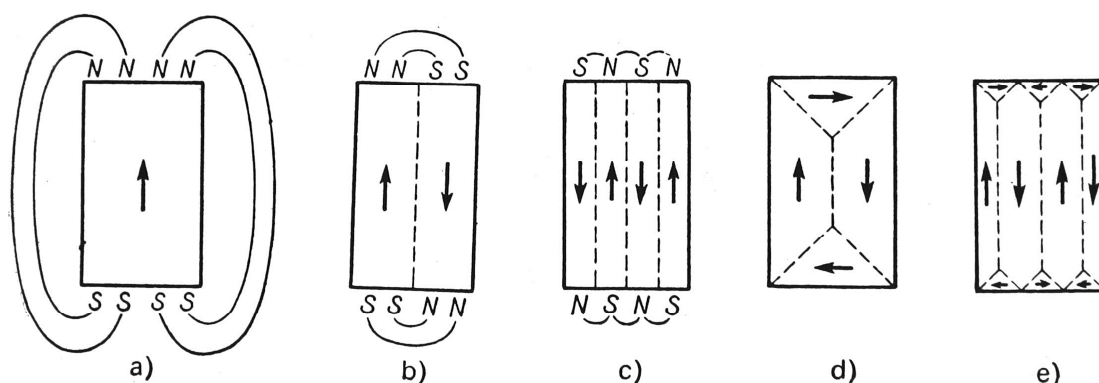
Rysunek 1.20. Rzeczywista i urojona część przenikalności magnetycznej ferrytu 3F3 Ferroxcube [110].

Zastosowanie materiału jako rdzenia transformatora wiąże się z ekspozycją na zmienne pole magnetyczne. W takim przypadku podatność czy przenikalność magnetyczną wartości mierzy się nie tylko w statycznym polu magnetycznym, ale również w zmiennym polu magnetycznym, ponieważ wielkości te są zależne od częstotliwości. Wynik jest wielkością zespoloną. Część urojona podatności opisuje reakcję materiału (namagnesowanie lub indukcję) opóźnioną w fazie w stosunku do bodźca (przyłożonego pola magnetycznego). Daje ona informację o stratach związanych z przemagnesowaniem materiału. W przypadku materiałów

magnetycznych miękkich stosowanych w transformatorach, podatność magnetyczna urojona powinna być jak najmniejsza w zakresie częstotliwości, w którym transformator będzie pracował. Przenikalność magnetyczna zmiennoprądowa przykładowego rdzenia ferrytowego przedstawiona jest na rysunku 1.20.

Co to są domeny i ściany domenowe?

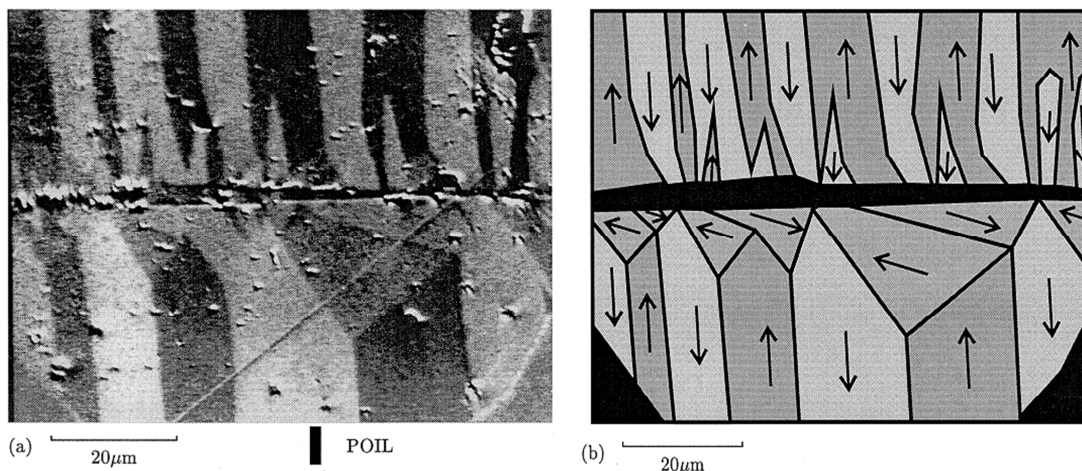
Jeżeli duży kryształ ferromagnetyczny rozmagnesuje się poprzez ogrzanie powyżej temperatury Curie, a następnie zacznie ochładzać, to jego mocno sprzężone momenty magnetyczne powinny uporządkować się równolegle. Jednak makroskopowo takiego zachowania się nie obserwuje – materiał nie uporządkowuje się magnetycznie w całości, ponieważ takie uporządkowanie spowodowałoby akumulację energii w bardzo dużym polu magnetycznym na zewnątrz materiału. Każdy układ dąży do zminimalizowania swojej energii. Tak samo jest w materiałach ferromagnetycznych. Jak postulował Weiss, litym ferromagnetyku tworzą się domeny, czyli obszary, w których momenty magnetyczne uporządkowane są równolegle. Jednak sąsiadujące domeny mają swoje wypadkowe momenty magnetyczne skierowane przeciwnie i minimalizują dzięki temu pole magnetyczne na zewnątrz materiału. Domeny oddzielone są od siebie **ścianami domenowymi**, na wytworzenie których potrzebna jest tzw. energia bariery. Rozszczepianie na kolejne domeny zachodzi do momentu, w którym energia potrzebna na wytworzenie kolejnej ściany domenowej będzie większa, niż energia tracona przez pole magnetyczne na zewnątrz materiału [101].



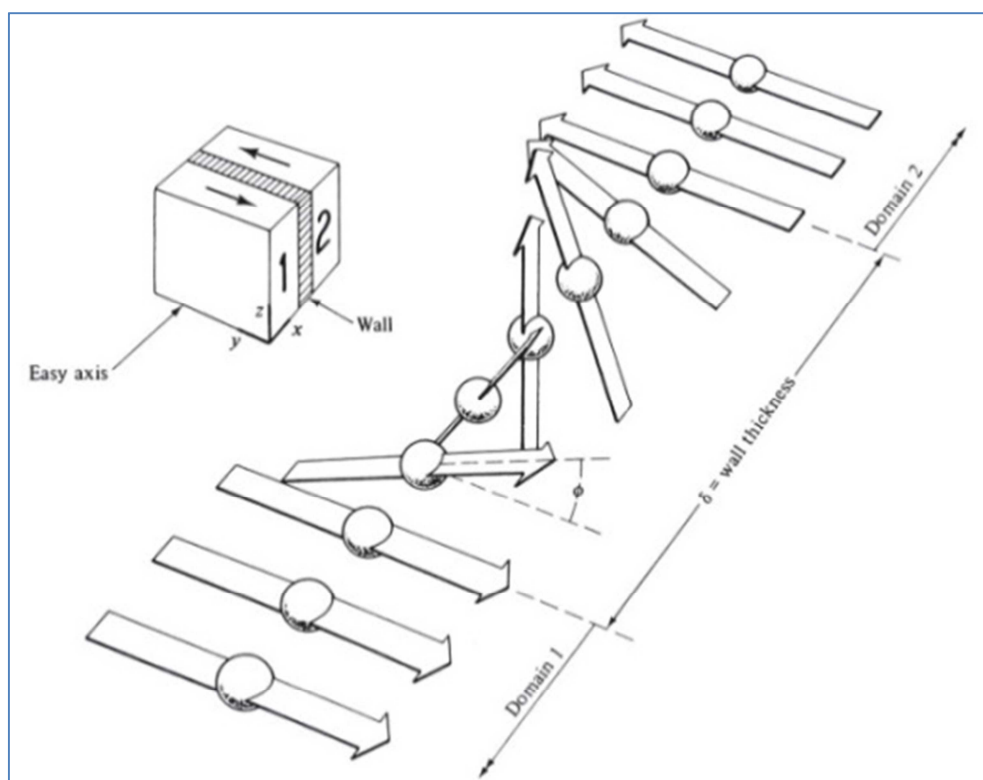
Rysunek 1.21. Powstawanie domen w pojedynczym kryształce żelaza [101].

Na rysunku 1.21 schematycznie przedstawione są kolejne etapy minimalizowania energii pola magnetycznego poprzez tworzenie ścian domenowych. Można tam zauważyć, że na pewnym etapie nie wszystkie domeny są ustawione antyrównolegle. Wytworzenie małych, „trójkątnych” domen powoduje prawie

całkowity zanik pola magnetycznego na zewnątrz materiału. Rysunek 1.22 pokazuje kształt domen w rzeczywistym kryształ magnetytu.



Rysunek 1.22. Rzeczywisty wygląd domen magnetycznych w kryształ magnetytu. Obraz uzyskany za pomocą mikroskopii optycznej wykorzystującej magneto-optyczny efekt Kerr'a [111].

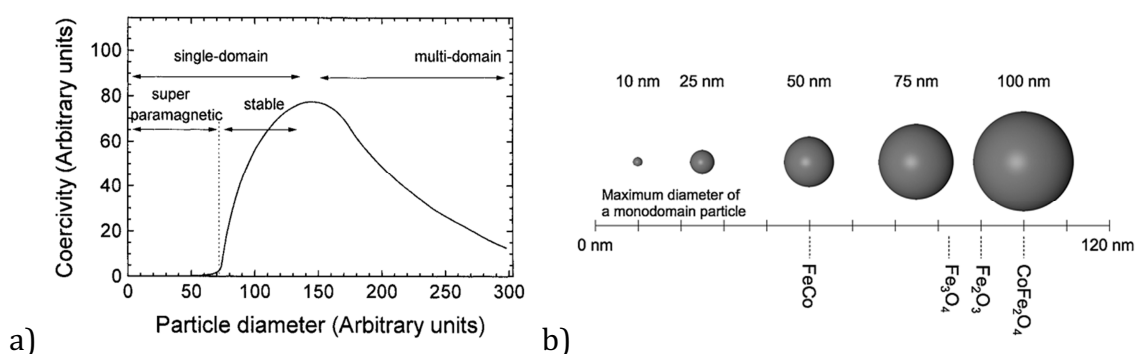


Rysunek 1.23. Struktura ściany domenowej Blocha [112].

Ściana domenowa ma określone wymiary. W przypadku, gdy przejście pomiędzy sąsiadującymi domenami byłoby nagłe (tzn. sąsiadujące spiny byłyby antyrównoległe), to w ferromagnetyku związana byłaby z tym duża energia wymiany.

Energia wymiany w materiale ferromagnetycznym osiąga minimum, gdy sąsiadujące spiny są równoległe. Ściana domenowa to przestrzeń, w której sąsiadujące spiny ulegają stopniowej rotacji pomiędzy kierunkiem sąsiadujących domen, co powoduje minimalizację energii wymiany. Pierwsze teoretyczne wyjaśnienie występowania ścian domenowych przedstawił Felix Bloch, stąd ściany te nazywane są również **ścianami Blocha**. Przykład ściany domenowej 180° przedstawiony jest na rysunku 1.23. W próbkach, które mają jeden z wymiarów porównywalny z grubością ściany domenowej obserwuje się rotację spinów w płaszczyźnie próbki, a nie w płaszczyźnie ściany domenowej. Mówi się wtedy o **ścianie Néel'a** [112].

Zmniejszając kryształ ferromagnetyczny do wielkości submikronowych można spodziewać się, że dla pewnej wielkości rozmiar kryształu będzie mniejszy niż rozmiar ściany domenowej. Nie będzie więc można utworzyć dwóch oddzielnych domen. Mamy wtedy do czynienia z **jednodomenowymi nanocząstkami magnetycznymi**. Tworzenie cząstek jednodomenowych można również wytłumaczyć posługując się zależnościami energetycznymi. Energia magnetostaticzna jednodomenowego kryształu jest proporcjonalna do jego objętości. Energia ściany domenowej zależna jest od jej powierzchni przekroju. Dla pewnego krytycznego rozmiaru energia magnetostaticzna będzie mniejsza od energii bariery. Układ wybierze więc stan o niższej energii. Przejście pomiędzy stanem wielodomenowym a jednodomenowym jest bardzo charakterystyczne: dla krytycznego rozmiaru nanocząstki obserwuje się największe wartości pola koercji (rysunek 1.24). Cząstki o dużej wartości pola koercji są dobrym materiałem do wytwarzania magnesów trwałych [113].

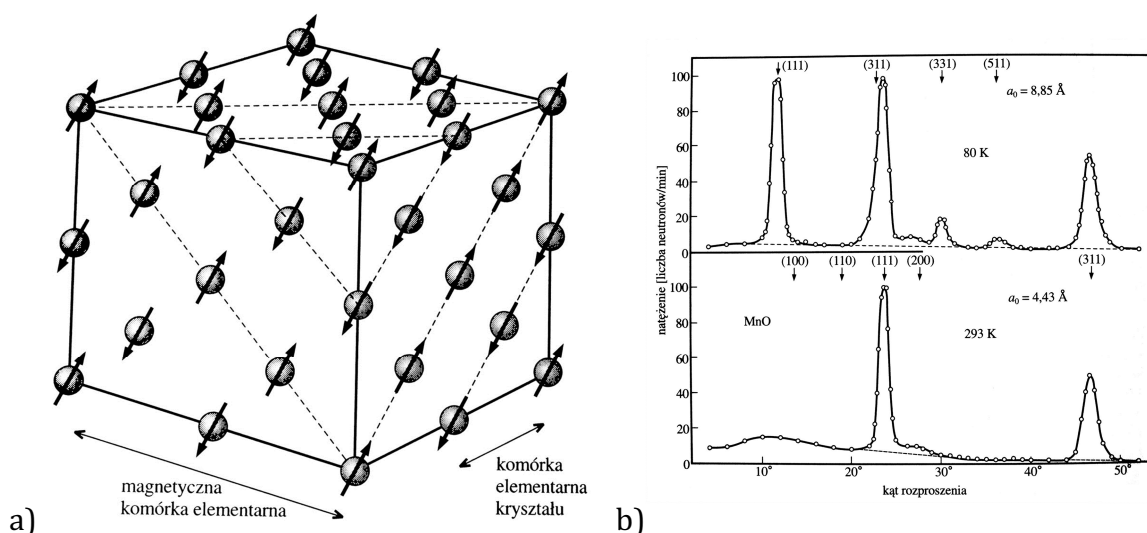


Rysunek 1.24. a) Pole koercji w funkcji rozmiaru nanocząstki, b) średnica nanocząstki, dla której obserwuje się przejście między jedno- a wielodomenowym stanem – przykładowe wielkości dla sferycznych nanocząstek o różnej strukturze krystalicznej [35,114].

1.5.4 Antyferromagnetyzm i ferrimagnetyzm

W ogólnym przypadku antyferromagnetyk to kryształ, w którym można wyznaczyć dwie lub więcej przenikających się i spontanicznie namagnesowanych podsieci krystalicznych. W antyferromagnetykach uprzywilejowane jest sprzężenie antyrównoległe momentów magnetycznych poszczególnych atomów (odwrotnie niż w ferrimagnetyzmie). Antyrównoległe ustawienie dipoli magnetycznych zwiększa się z obniżaniem temperatury i osiąga idealne ustawienie przy temperaturze 0 K. Antyferromagnetyki wykazują zerowe namagnesowanie spontaniczne sieci. Obecnie do antyferromagnetyków zalicza się również materiały z trójkątnym, śrubowym lub nachylonym uporządkowaniem spinów, które mogą wykazywać mały, niezerowy moment magnetyczny [107,115].

Klasycznym przykładem antyferromagnetyka jest MnO, który krystalizuje w strukturze NaCl (struktura kubiczna, powierzchniowo centrowana). Na rysunku 1.25a wyrysowane są jony Mn^{2+} i zwroty ich momentów magnetycznych. Nakreślone kolejne trójkąty wskazują płaszczyzny (111) kryształu MnO. Jak widać, jony manganu w sąsiadujących płaszczyznach mają momenty magnetyczne skierowane przeciwnie, więc makroskopowo równoważą się one dając zerowy wypadkowy moment magnetyczny. Antyferromagnetyzm został po raz pierwszy wytłumaczony teoretycznie przez Louisa Néela w 1932 roku. Zastosował on teorię Weissa do przedstawienia tego zagadnienia (Néel był uczniem Weissa) [106].

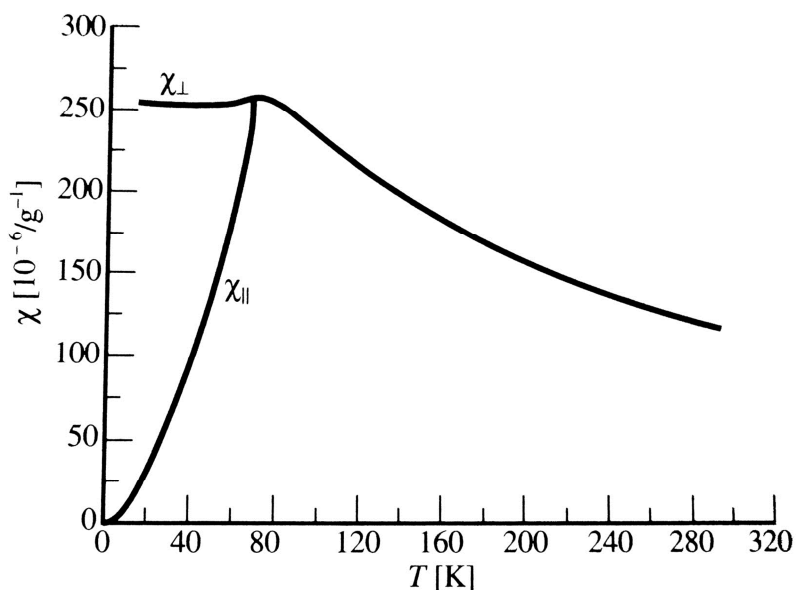


Rysunek 1.25. a) Uporządkowanie spinów jonów Mn^{2+} w kryształcie tlenku manganu. Na rysunku pominięte są niemagnetyczne jony O^{2-} . b) Obraz dyfrakcji neutronów na kryształcie MnO w temperaturach 80 K i 293 K [106].

Materiały antyferromagnetyczne mają swój odpowiednik temperatury Curie. Jest nim temperatura Néela T_N , poniżej której uporządkowanie momentów magnetycznych jest antyrównoległe. Powyżej T_N antyferromagnetyk traci to uporządkowanie i staje się paramagnetykiem. Przejście antyferromagnetyk – paramagnetyk można zaobserwować na obrazie dyfrakcji neutronowej (rysunek 1.25b). Poniżej T_N kryształ MnO wykazuje uporządkowanie spinów w płaszczyźnie (111) – (widoczny refleks dla kąta rozproszenia $11,5^\circ$), natomiast powyżej tej temperatury refleks (111) jest prawie niezauważalny, co świadczy o braku uporządkowania momentów magnetycznych w tej płaszczyźnie.

Do jednoznacznego i bezpośredniego określenia uporządkowania magnetycznego antyferromagnetyka potrzebna jest metoda dyfrakcji neutronów, ponieważ rozproszenie neutronów następuje na jądrach atomowych materiału krystalicznego oraz na atomach o trwałym dipolowym momencie elektronowym. Amplituda ich rozproszenia jest tego samego rzędu wielkości dla wszystkich atomów. Umożliwia to zidentyfikowanie nawet lekkich pierwiastków. Zmiana amplitudy rozpraszania neutronów na poszczególnych atomach jest jednak wystarczająco duża, aby rozróżnić pierwiastki sąsiadujące ze sobą w tablicy układu okresowego pierwiastków (w przypadku promieni X takie rozróżnienie jest niemożliwe). Rozpraszanie neutronów na dipolach magnetycznych znacząco różni się od rozpraszania na jądrach atomów – jest zależne od kąta padania fali. Tak więc, ten sam materiał krystaliczny uporządkowany magnetycznie będzie miał inne widmo niż w stanie nieuporządkowanym (paramagnetycznym, czyli powyżej T_N lub T_C) [115].

Pośrednie udowodnienie uporządkowania antyferromagnetycznego materiału można stwierdzić mierząc wartość podatności magnetycznej w funkcji temperatury równoległe i prostopadle do przyłożonego pola magnetycznego. Sposób ten stosowano przed wynalezieniem dyfrakcji neutronowej. W temperaturze zbliżonej do 0 K momenty magnetyczne są ustawione idealnie antyrównoległe. Tak więc, przyłożone pole magnetyczne w kierunku równoległym do momentów magnetycznych nie wywiera żadnego momentu obrotowego na momenty magnetyczne (podatność równoległa jest równa zero). Pole magnetyczne przyłożone pod kątem prostym wywiera na wszystkie momenty magnetyczne pewien niezerowy moment obrotowy, co przedstawione jest na rysunku 1.26 [107].



Rysunek 1.26. Podatność magnetyczna mierzona równoległe i prostopadle do przyłożonego pola magnetycznego. Próbką jest antyferromagnetyczny MnF_2 , którego T_N wynosi 67 K [106].

Większość materiałów antyferromagnetycznych to związki jonowe: tlenki, siarczki, chlorki, fluorki itp., co czyni je materiałami bardziej powszechnymi od ferromagnetyków. Przykładowe materiały antyferromagnetyczne przedstawione są w tabeli 1.5 [107]. Duże zainteresowanie antyferromagnetykami spowodowane jest niektórymi ich zastosowaniami na przykład w technikach zapisu danych, które bazują na anizotropii wymiany.

Tabela 1.5. Niektóre antyferromagnetyki oraz ich temperatura Néela.

Materiał	T_N	Materiał	T_N
MnO	122	FeS	613
FeO	198	FeCl ₂	24
CoO	293	CoCl ₂	25
NiO	523	NiCl ₂	50
α -MnS	154	MnF ₂	67
β -MnS	155	FeF ₂	79
α -Fe ₂ O ₃	950	CoF ₂	40
Cr ₂ O ₃	307	NiF ₂	78
CuCl ₂ ·2H ₂ O	4,3	MnO ₂	84

Materiały ferrimagnetyczne (podobnie jak ferromagnetyki) wykazują spontaniczne namagnesowanie w temperaturze pokojowej. Tworzą one domeny magnetyczne, a także obserwuje się w nich takie zjawiska jak histereza i nasycenie namagnesowania.

Spontaniczne namagnesowanie ferrimagnetyków zanika przy temperaturze Curie, powyżej której materiały te stają się paramagnetykami. Ich wewnętrzna struktura jest podobna do antyferromagnetyków: w kryształach można wyróżnić dwie (lub więcej) podsieci krystaliczne o momentach magnetycznych skierowanych antyrównolegle, jednak jedna z podsieci ma większy moment magnetyczny niż druga, co daje pewien niezerowy, wypadkowy moment magnetyczny sieci.

Ferrimagnetyki to zazwyczaj „podwójne” tlenki żelaza z innym metalem. Takie tlenki nazwane są *ferrytami*. Należy jednak zaznaczyć, że nie wszystkie ferryty są ferrimagnetykami. Nazwę i wyróżnienie ferrimagnetyków jako osobnego rodzaju materiałów magnetycznych zawdzięcza się Louisowi Néelowi, który w artykule z 1948 roku dał podstawy teoretyczne do zrozumienia ferrytów [107].

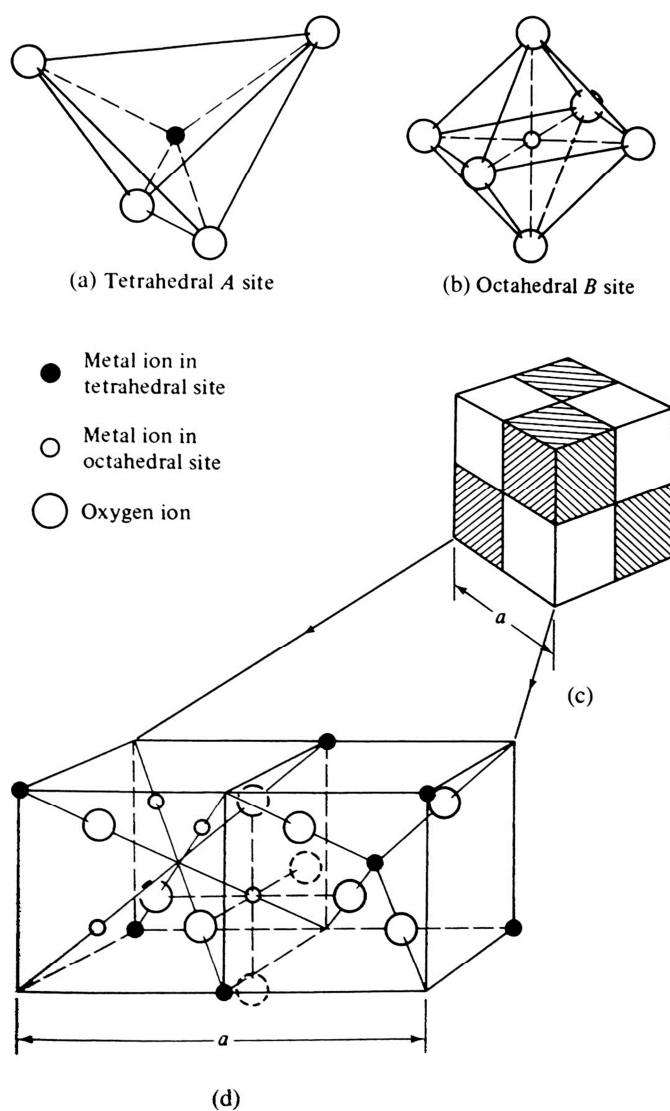
Magnetyczne ferryty można uporządkować w dwie grupy o różnych strukturach krystalicznych:

- 1) **Kubiczne** – o ogólnym wzorze $MO \cdot Fe_2O_3$, gdzie $M = Mn, Ni, Fe, Co$ lub Mg . Ferryt kobaltowy $CoFe_2O_4$ jest magnetycznie twardym materiałem, a pozostałe to materiały magnetycznie miękkie. Klasycznym w tej grupie jest magnetyt Fe_3O_4 – materiał magnetyczny znany już w starożytności. Tego rodzaju ferryty nazywane są często ferrospinelami ze względu na strukturę krystaliczną bardzo podobną do struktury minerału $MgO \cdot Al_2O_3$ o nazwie spinel (właściwy).
- 2) **Heksagonalne**, z których najważniejsze są ferryty baru i strontu ($BaO \cdot Fe_2O_3$, $SrO \cdot Fe_2O_3$), które twardymi magnetykami.

Struktura krystaliczna spineli przedstawiona jest na rysunku 1.27. Jak widać, składa się ona z jonów tlenu ściśle upakowanych w ustawieniu kubicznym powierzchniowo centrowanym (fcc) oraz mniejszych jonów metali zajmujących miejsca pomiędzy jonami tlenu. Pozycje jonów metali można opisać dwoma podsieciami: podsiecią A – tetrahedralną (jon metalu znajduje się w środku czworościanu foremnego utworzonego przez 4 jony tlenu) oraz podsiecią B – oktahedralną (jon metalu znajduje się w środku ośmiościanu foremnego utworzonego przez 6 jonów tlenu).

Komórka elementarna spinelu składa się z 8 jednostek $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (w sumie 56 jonów) i jest zbyt skomplikowana, żeby wyraźnie przedstawić pozycje wszystkich atomów, dlatego na rysunku 1.27 zostały przedstawione tylko jej 2 fragmenty, które powtarzają się 4-krotnie w każdej komórce elementarnej [107]. W kryształach o strukturze spinelu normalnego (*normal spinel*) podsieć A zajmują jony M^{2+} (8 sztuk), a podsieć B jony M^{3+} (16 sztuk). W tzw. spinelach odwróconych (*inverse spinel*) jony M^{2+} (8 sztuk) usytuowane są w podsieci B, a jony M^{3+} są równo podzielone między podsieć A (8 sztuk) i podsieć B (8 sztuk). W spinelach odwróconych podsieć B składa się więc z jednakowej ilości jonów metali dwu- i trójwartościowych.

Ferryty żelaza, niklu i kobaltu są odwróconymi spinelami i mają właściwości ferrimagnetyczne. Istnieją również formy pośrednie między spinelami normalnymi i odwróconymi [107].



Rysunek 1.27. Struktura krystaliczna spineli [107].

1.5.6 Anizotropia magnetyczna

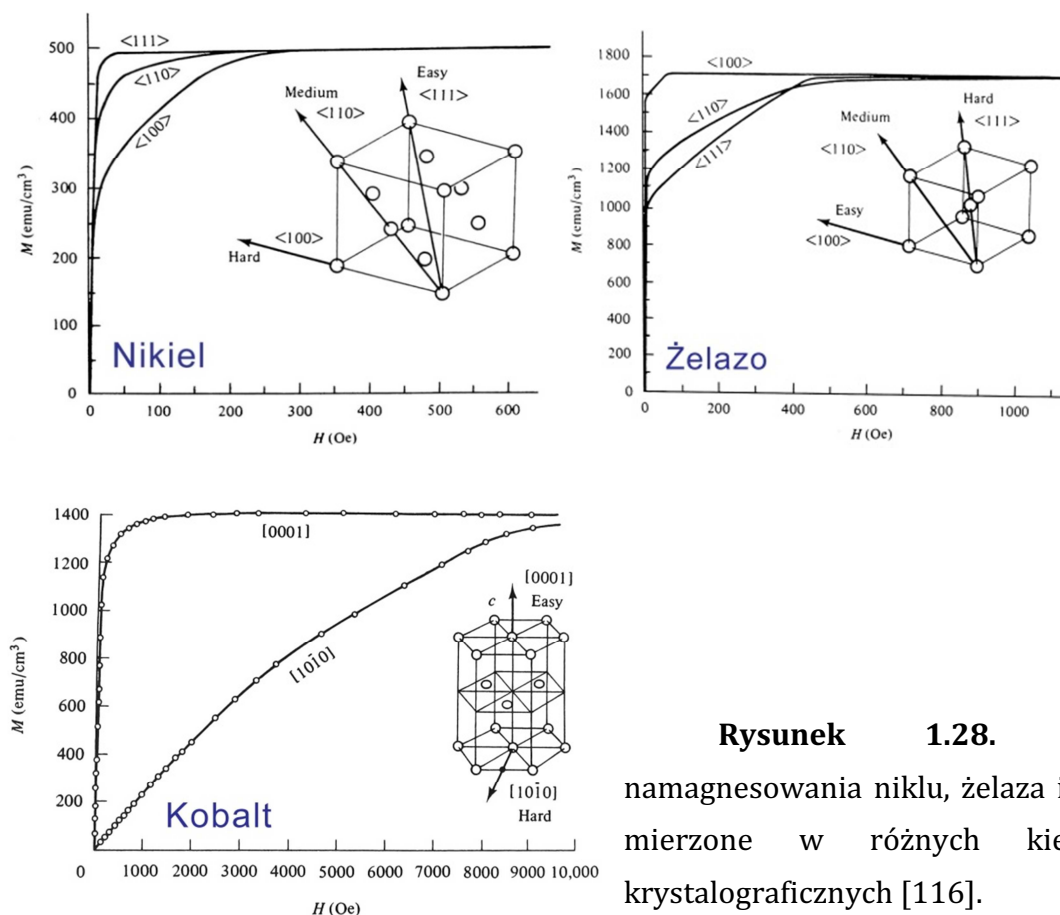
Anizotropia materiału oznacza, że pewne jego właściwości zależą od kierunku w którym się je obserwuje. W materiałach magnetycznych występuje kilka rodzajów anizotropii: anizotropia magnetokrystaliczna, anizotropia kształtu, anizotropia powierzchniowa, anizotropia wymiany, anizotropia magnetoelastyczna i anizotropia indukowana. Wszystkie rodzaje anizotropii występujące w danym materiale sumują się, dając anizotropię wypadkową. Z technologicznego punktu widzenia sumowanie się anizotropii jest ważnym zjawiskiem, ponieważ zależnie od zastosowania można wytworzyć materiał od większej lub mniejszej anizotropii, co przełoży się na przykład na kształt pętli histerezy, pozostałość magnetyczną, pole koercji, temperaturę blokowania lub inne właściwości magnetyczne.

W różnych próbkach mogą swój wkład dawać inne rodzaje anizotropii: w cienkich warstwach duże znaczenie będzie miała anizotropia powierzchniowa i anizotropia kształtu, w cienkich wielowarstwach i materiałach hybrydowych można spodziewać się przyczynku od anizotropii magnetoelastycznej (naprężenia związane z niedopasowaniem sieciowym kolejnych warstw), a w nanokompozytach zawierających ferromagnetyk i antyferromagnetyk może pojawić się anizotropia wymiany.

Anizotropia magnetokrystaliczna

Krzywe namagnesowania mierzone w różnych kierunkach krystalograficznych w kryształach o strukturze kubicznej (żelazo i nikiel) oraz heksagonalnej (kobalt) przedstawione są na rysunku 1.28. Analizując krzywe namagnesowania niklu można zauważyć, że po przyłożeniu pola magnetycznego w kierunku $\langle 111 \rangle$ kryształ osiąga nasycenie przy natężeniu pola mniejszym niż 50 Oe. W przypadku, gdy kryształ ten poddawany jest działaniu pola magnetycznego w kierunku $\langle 100 \rangle$, to następuje szybki wzrost namagnesowania w polu poniżej 20 Oe. Następnie namagnesowanie powoli wzrasta, aby nasycić się dopiero w polu około 250 Oe. Takie zachowanie materiału świadczy o jego anizotropii magnetokrystalicznej. Podobną anizotropię obserwuje się w innych materiałach. Przykładami mogą być: kobalt (w którym anizotropia magnetokrystaliczna jest bardzo duża) i żelazo.

W danym kryształcie można wyróżnić „łatwe” i „trudne” kierunki (lub też osie) magnesowania. Łatwą oś magnesowania wskazuje zawsze kierunek spontanicznego namagnesowania domen w rozmagnesowanym kryształcie.



Rysunek 1.28. Krzywe namagnesowania niklu, żelaza i kobaltu mierzone w różnych kierunkach krystalograficznych [116].

Anizotropia magnetokrystaliczna pochodzi głównie od sprzężenia między spinem a ruchem orbitalnym elektronu. Sprzężenie spin-orbita powoduje, że kiedy pole magnetyczne zmienia kierunek spinu elektronu, to orbita elektronu też musi zmienić swoją orientację. Jednak orbita elektronu jest dużo silniej związana z siecią całego kryształu, więc sieć silnie przeciwdziała zmianie orientacji orbitalu. Energia potrzebna do zmiany kierunku namagnesowania domeny (oddalając go od osi łatwego namagnesowania) jest więc energią potrzebną do przewyciężenia słabszego sprzężenia spin-orbita [116].

Odwodząc kierunek namagnesowania od osi łatwego namagnesowania wykonuje się pewną pracę. Jest ona co do wielkości równa energii magnetokrystalicznej E_{mk} (tutaj przedstawiona jest *de facto* gęstość energii), która może być opisana w postaci szeregu potęgowego funkcji trygonometrycznych kątów pomiędzy wektorem namagnesowania M_S a osiami krystalograficznymi:

$$E_{mk} = K_0 + K_1(\cos^2\alpha_1\cos^2\alpha_2 + \cos^2\alpha_2\cos^2\alpha_3 + \cos^2\alpha_3\cos^2\alpha_1) + K_2(\cos^2\alpha_1\cos^2\alpha_2\cos^2\alpha_3) + \dots \quad (1.23)$$

gdzie $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ to kąty między wektorem namagnesowania a osiami krystalograficznymi, K_0, K_1, K_2 [erg/cm³] lub [J/m³] to stałe anizotropii dla konkretnego materiału i temperatury.

W kryształach o strukturze krystalograficznej heksagonalnej, w których występuje anizotropia jednoosiowa równanie (1.23) upraszcza się do:

$$E_{MK} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta, \quad (1.24)$$

gdzie θ to kąt pomiędzy kierunkiem momentu magnetycznego a osią łatwego namagnesowania.

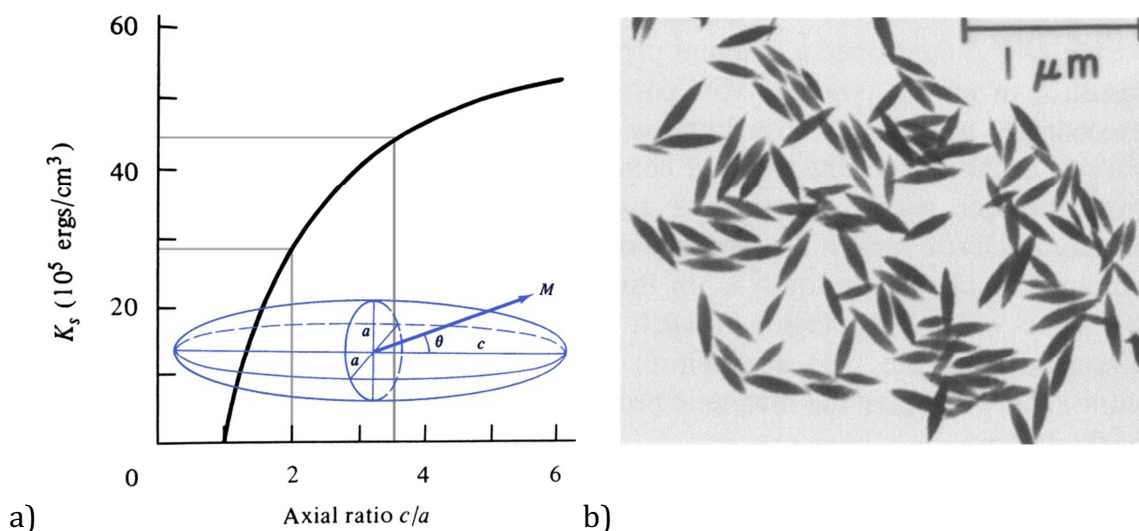
Stałe anizotropii magnetokrystalicznej można wyznaczyć eksperymentalnie, lecz na dzień dzisiejszy nie jest możliwe ich obliczenie z podstawowych danych, praw i zasad. Wielkość anizotropii zazwyczaj maleje z temperaturą i dochodzi do zera przy temperaturze Curie. Również często obserwuje się, że większa anizotropia magnetokrystaliczna wynika z mniejszej symetrii kryształu, tak więc kryształy o strukturze heksagonalnej mają zazwyczaj wyższe wartości stałych anizotropii niż kryształy o strukturze kubicznej [116]. Przykładowe wartości stałych anizotropii magnetokrystalicznych w temperaturze pokojowej przedstawione są w tabeli 1.6.

Tabela 1.6. Stałe anizotropii niektórych materiałów [107,117].

Układ krystaliczny	Materiał	K_1 [10 ⁵ erg/cm ³]	K_2 [10 ⁵ erg/cm ³]
Kubiczny	Fe	4,8	±0,5
	Ni	-0,5	-0,2
	FeO·Fe ₂ O ₃	-1,1	--
	MnO·Fe ₂ O ₃	-0,3	--
	NiO·Fe ₂ O ₃	-0,62	--
	MgO·Fe ₂ O ₃	-0,25	--
	CoO·Fe ₂ O ₃	20	--
Heksagonalny	Co	45	15
	BaO·6Fe ₂ O ₃	33	--
	YCo ₅	550	--
	MnBi	89	27
	Fe ₁₄ Nd ₂ B	490	
	FePt	660	
	CoPt	490	
	SmCo ₅	1720	
	Sm ₂ Co ₁₇	330	

Kolejnym rodzajem anizotropii magnetycznej jest anizotropia kształtu. W kulistym obiekcie nie ma łatwej osi namagnesowania związanej z anizotropią kształtu. To znaczy, że w każdym kierunku próbka taka będzie się magnesować w ten sam sposób. Jeżeli jednak obiekt będzie miał kształt wrzeciona lub pręta, to łatwy kierunek namagnesowania wyznaczy długa oś obiektu, a przemagnesowanie takiego obiektu będzie przebiegało inaczej niż w przypadku kuli. Anizotropia kształtu pochodzi od oddziaływań dipolowych. Są to oddziaływania dalekiego zasięgu, więc zależą od granic próbki oraz jej kształtu. Ten rodzaj anizotropii jest w dużym stopniu odpowiedzialny za namagnesowanie w płaszczyźnie próbek, które są cienkimi warstwami [116,118].

Na rysunku 1.29a przedstawiona jest stała anizotropii elipsoidalnego obiektu wykonanego z kobaltu (w funkcji proporcji wymiarów elipsoidy). Widać, że jeżeli półoś a jest równa co do wielkości półosi c , to mamy do czynienia z kulą i stała anizotropii kształtu wynosi zero. Przy stosunku długości elipsoidy równym 3,5 anizotropia kształtu osiąga dość znaczącą wartość (równą anizotropii magnetokrystalicznej kobaltu, czyli $45 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$). Na rysunku 1.29b widoczne są wydłużone mikrocząstki maghemitu używane na taśmach do magnetycznego zapisu. Wydłużony kształt cząstek zapewniał lepszą stabilność zapisanych danych dzięki dużej efektywnej anizotropii.



Rysunek 1.29. a) Stała anizotropii elipsoidy w funkcji stosunku długości jej półosi. Materiałem jest kobalt ($M_S = 1422 \text{ emu/cm}^3$) [116]. b) Wrzecionowate mikrocząstki maghemitu używane do zapisu magnetycznego [119].

Anizotropia powierzchniowa jest obserwowalna w nanomateriałach ze względu na ich dużą powierzchnię właściwą [120]. Na powierzchni zachodzą takie zjawiska jak relaksacja sieci krystalicznej, przenoszenie ładunków, utlenianie oraz występowanie struktury szkła spinowego. Poprzez te zjawiska obserwuje się wzrost anizotropii materiału i jednocześnie spadek namagnesowania nasycenia. Zmniejszając rozmiar nanocząstek zwiększa się ich powierzchnię właściwą. W ten sposób zwiększa się stosunek atomów na powierzchni do wszystkich atomów w materiale. Fenomenologicznie wyznaczone równanie pokazuje wkład anizotropii powierzchniowej do anizotropii efektywnej jako funkcję średnicy nanocząstek [121]:

$$K = K_{MK} + \frac{6K_S}{D}, \quad (1.25)$$

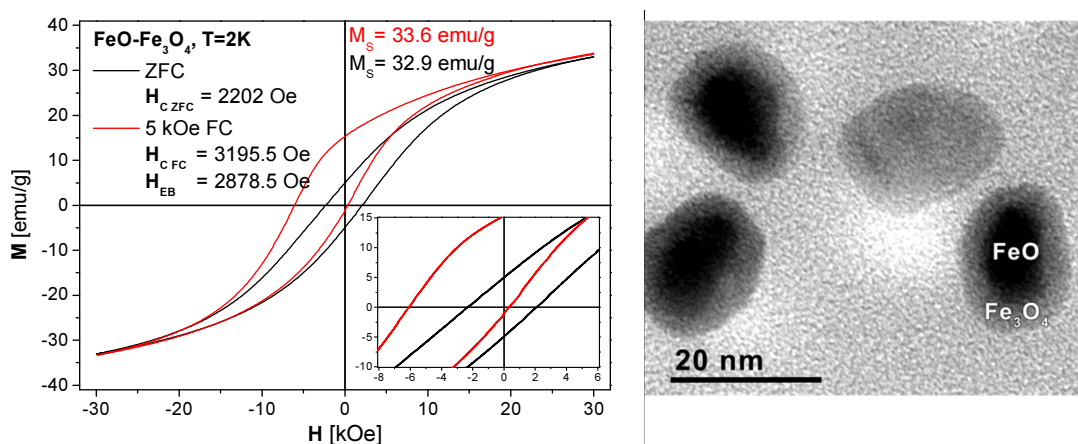
gdzie K to anizotropia efektywna, K_{MK} to anizotropia magnetokrystaliczna, K_S to anizotropia powierzchniowa, D to średnica nanocząstki (której zakłada się kształt sferyczny).

W nanomateriałach hybrydowych wykonanych z ferromagnetyka i antyferromagnetyka można obserwować anizotropię wymiany. Objawia się ona przesunięciem pętli histerezy oraz jej poszerzeniem. Określenie anizotropii wymiany zostało pierwszy raz użyte w 1956 roku w kontekście interakcji momentów magnetycznych na powierzchni stykowej (granicy faz) między kobaltem a tlenkiem kobaltu. Sprzężenie momentów magnetycznych na granicy Co-CoO zostało wytworzone poprzez odpowiednią manipulacją polem magnetycznym i temperaturą.

W temperaturze niższej niż T_C , a wyższej niż T_N przyłożono pole magnetyczne w kierunku $+H$, które uporządkowało spiny ferromagnetyka. Interakcja spinów na granicy faz spowodowała ustawienie się granicznych momentów magnetycznych AFM równoległe do FM (czyli również w kierunku $+H$). Następnie ochłodzono materiał w obecności pola magnetycznego. Kolejne momenty magnetyczne antyferromagnetyka ułożyły się jak zawsze - antyrównoległe. Wystarczająco duża anizotropia magnetokrystaliczna antyferromagnetyka pozwoliła na „utrzymanie” granicznych momentów magnetycznych ferromagnetyka w kierunku zgodnym z przyłożonym wcześniej polem magnetycznym. W związku z tym, do przemagnesowania ferromagnetyka w kierunku $-H$, potrzebne było większe pole magnetyczne niż w przypadku przemagnesowania w kierunku $+H$. Pętla histerezy była więc niesymetryczna względem początku układu współrzędnych (H, M) [122].

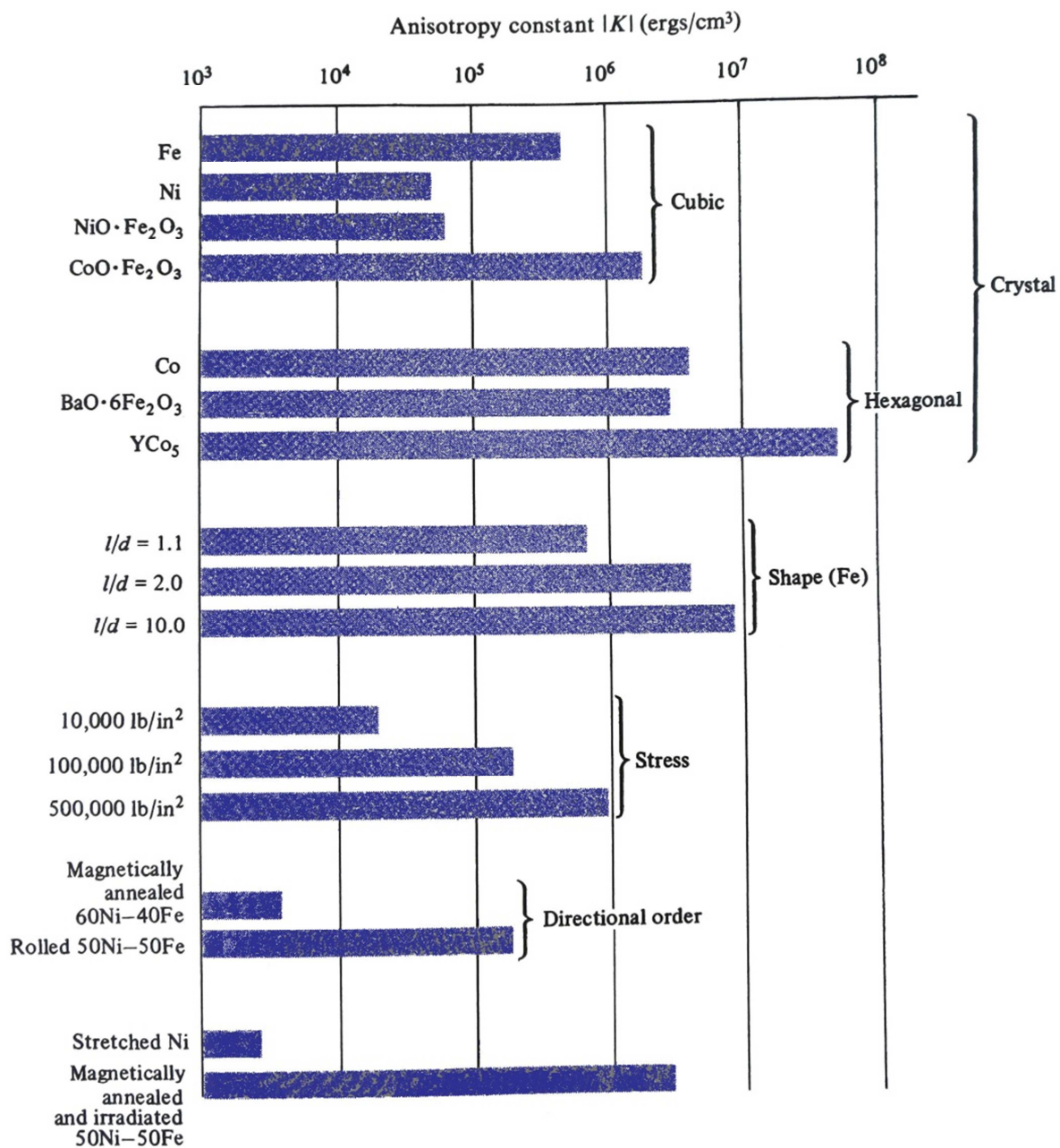
Anizotropię wymiany można obserwować w systemach takich jak: Co/CoO, Ni/NiO, (Co,Ni)/(Co,Ni)O; Fe/Fe_xO_y, Mn/Mn_xO_y, CrO₂/Cr₂O₃, Fe₃O₄/α-Fe₂O₃, Fe₃O₄/FeO, SrFe₁₂O₁₉/CoO, CoFe₂O₄/MnO, FePt/MnO, w których $T_N < T_C$ [75].

Anizotropię wymiany obserwuje się również przy obecności nieuporządkowanych (nieskompensowanych) spinów na powierzchni nanocząstek antyferromagnetycznych [123]. Rysunek 1.30 przedstawia pętle histerezy i anizotropię wymiany w nanocząstkach FeO@Fe₃O₄ w stanie sprzężonym i niesprzężonym, a także wygląd tych nanocząstek.



Rysunek 1.30. a) Pętle histerezy nanocząstek FeO@Fe₃O₄ z anizotropią wymiany, b) obraz TEM nanocząstek FeO@Fe₃O₄.

Poszczególne rodzaje anizotropii sumują się wektorowo dając efektywną anizotropię materiału. Porównanie wartości stałych anizotropii różnego pochodzenia przedstawione jest na rysunku 1.31.



Rysunek 1.31. Porównanie współczynników różnego rodzaju anizotropii [112].

1.6 Tlenki żelaza – podstawowe właściwości i struktura

Żelazo to pierwiastek o liczbie atomowej 26. Jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków na Ziemi. Stanowi około 5% masy skorupy ziemi (za tlenem, krzemem i glinem). Naturalnie spotyka się go w takich minerałach jak hematyt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetyt (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), syderyt (FeCO_3), limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$), piryt (FeS_2), goetyt (FeOOH) i żelazo rodzime (Fe).

W ramach niniejszej pracy przygotowano zostały nanocząstki zawierające magnetyt i wustyt. Blisko powiązany jest również maghemit i hematyt. Ich podstawowe właściwości fizyczne przedstawione są w tabeli 1.7, a wygląd na rysunku 1.32.



Rysunek 1.32 Wygląd kryształków tlenków żelaza: a) wustyt (czarna część) b) magnetyt, c) maghemit, d) hematyt [124–127].

Tabela 1.7. Właściwości fizyczne wybranych tlenków żelaza [107,128–132].

	Wustyt	Magnetyt	Maghemit
wzór sumaryczny	$Fe_{1-x}O$, $x \in (0 - 0.3)$ najczęściej $Fe_{0,95}O$	$FeO \cdot Fe_2O_3$	$\gamma-Fe_2O_3$
gęstość [g/cm ³]	5,745	5,18	4,87
kolor	czarny	metaliczny czarny	brązowy, cegłano-czerwony
właściwości magnetyczne	antyferromagnetyk	ferrimagnetyk	ferrimagnetyk
M_S [emu/g]	---	92	76
anizotropia magnetokrystaliczna K_{mk} [J/m ³]	---	$-1,1 \cdot 10^4$	$0,46 \cdot 10^4$
temperatura krytyczna	$T_N = 198$ K	$T_C = 858$ K $T_{Verwey} = 120$ K	$T_C = 820 - 986$ K
struktura krystaliczna	regularna sześcienna, powierzchniowo centrowana	regularna sześcienna, powierzchniowo centrowana	regularna sześcienna
typ struktury	NaCl	Odwrócony spinel (rysunek 1.27)	Zdefektowany spinel
grupa przestrzenna	Fm3m	Fd3m	P4 ₁ 32 lub P4 ₃ 32

Magnetyt przechodzi transformację strukturalną (nazywaną *Verwey transition*) w temperaturze ~ 120 K. Obserwuje się wtedy nagłą zmianę wartości takich wielkości jak: moment magnetyczny [133], oporność właściwa [134] lub ciepło właściwe [135]. Transformacji Verweya zależna jest od wielkości kryształków i przypadku nanocząstek < 20 nm może być niezauważalna. Magnetyt i maghemit mają bardzo podobne właściwości i strukturę. Można je jednoznacznie rozróżnić za pomocą spektroskopii Mössbauera.

Hematyt ($\alpha-Fe_2O_3$) krystalizuje w strukturze romboedrycznej (jak Al_2O_3). Ma właściwości antyferromagnetyczne poniżej $T_M = 260$ K (temperatura transformacji Morina). Powyżej T_M , a poniżej $T_N = 950$ K hematyt wykazuje słaby ferromagnetyzm (spowodowany nieidealnym uporządkowaniem kierunków spinów) [67].

1.7 Nanocząstki magnetyczne

Frenkel i Dorfman w 1930 roku jako pierwsi przewidzieli możliwość występowania jednodomenowych nanocząstek magnetycznych. Najmniejsze obserwowane przez nich domeny magnetyczne (nazywane „*magnetic drops*”) miały rozmiary rzędu 10^{-5} m. Frenkel i Dorman wnioskowali, że jeżeli jakieś obiekty ferromagnetyczne będą mniejsze niż 10^{-7} m, to będą one zbudowane pojedynczych domen [136].

Nanocząstka jednodomenowa jest zawsze namagnesowana do wartości namagnesowania nasycenia, a momenty magnetyczne są skierowane jednolicie w całej objętości nanocząstki.

Zmniejszając objętość obiektów magnetycznych można obserwować pewne charakterystyczne przedziały i efekty rozmiarowe w nich zachodzące [113]:

Zakres wielodomenowy – w największych cząstkach przemagnesowanie następuje tak, jak w litych ferromagnetykach, czyli poprzez przesuwanie ścian domenowych. Ich wewnętrzne pole koercji H_{ci} zależy od średnicy D ziarna i wzrasta z malejącą średnicą. Zależność ta została wyznaczona eksperymentalnie:

$$H_{ci} = a + \frac{b}{D}, \quad (1.26)$$

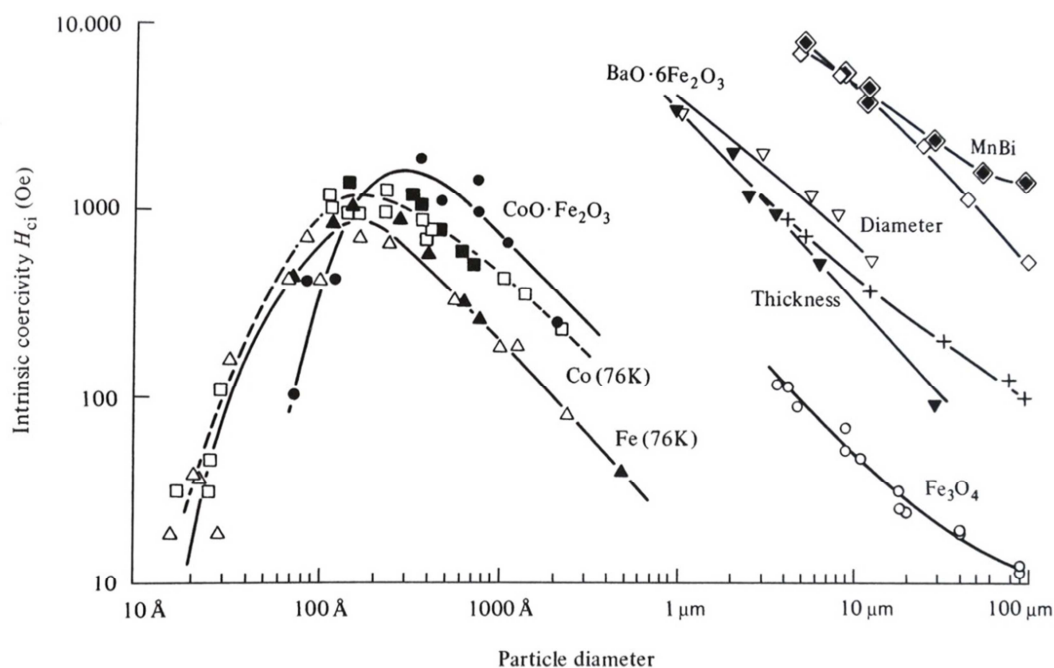
gdzie: a i b to stałe.

Zakres jednodomenowy – ziarna poniżej pewnej krytycznej średnicy tworzą jedną domenę (nawet przy braku zewnętrznego pola magnetycznego). W tym zakresie przemagnesowanie następuje poprzez koherentną rotację spinów w całej objętości ziarna. Dalej zmniejszając rozmiar, wewnętrzne pole koercji H_{ci} maleje:

$$H_{ci} = g - \frac{h}{D^{3/2}}, \quad (1.27)$$

gdzie: g i h to stałe.

Na granicy ziaren wielodomenowych i jednodomenowych H_{ci} osiąga swoje maksimum. Zmiana wewnętrznego pola koercji H_{ci} w zależności od rozmiaru ziaren jest przedstawiona na rysunku 1.33.



Rysunek 1.33. Zmiana pola koercji w zależności od średnicy nanocząstki, przedstawione dla cząstek, w których pole koercji zależy od anizotropii magnetokrystalicznej [113].

Zakres superparamagnetyczny – w następstwie pewnych zależności energetyczno-termicznych pole koercji oraz namagnesowanie resztkowe spadają do zera, ponieważ nanocząstki spontanicznie się rozmagnesowują.

Termin *superparamagnetyzm* odnosi się do zależności między energią termiczną $k_B T$, a barierą energetyczną $\Delta E = KV$ związaną z energią magnetostaticzną nanocząstki, gdzie k_B , T , K , V to odpowiednio stała Boltzmana, temperatura bezwzględna, stała efektywnej anizotropii, objętość nanocząstki. W przypadku nanocząstek o anizotropii jednoosiowej bariera energetyczna ΔE , to różnica pomiędzy maksymalną a minimalną energią układu.

W każdym materiale występują mikroskopowe fluktuacje energii termicznej. Jeżeli nanocząstki magnetyczne będą wystarczająco małe, to ich bariera energetyczna będzie tak mała, że fluktuacje termiczne będą mogły przekroczyć barierę energetyczną ΔE . Fluktuacje termiczne zaburzają ferromagnetyczne uporządkowanie i obrócą moment magnetyczny wewnątrz nanocząstki. Fluktuacja momentów magnetycznych opisana jest stałą czasową, nazywaną czasem relaksacji Néel'a [114]:

$$\tau = \tau_0 e^{-KV/k_B T}, \quad (1.28)$$

gdzie: $\tau_0 = 10^{-9}$ s to stała czasowa.

Czas τ to czas potrzebny próbce do 37% spadku namagnesowania w stosunku do jego wartości początkowej. Przyjmuje się, że jeżeli $\tau = 100$ s (czas potrzebny do zmierzenia wartości pozostałości magnetycznej), to system jest stabilny i można zaobserwować niezerowe namagnesowanie resztkowe oraz pole koercji. Takie założenie pozwala wyznaczyć krytyczną objętość nanocząstki, która w danej temperaturze będzie stabilna:

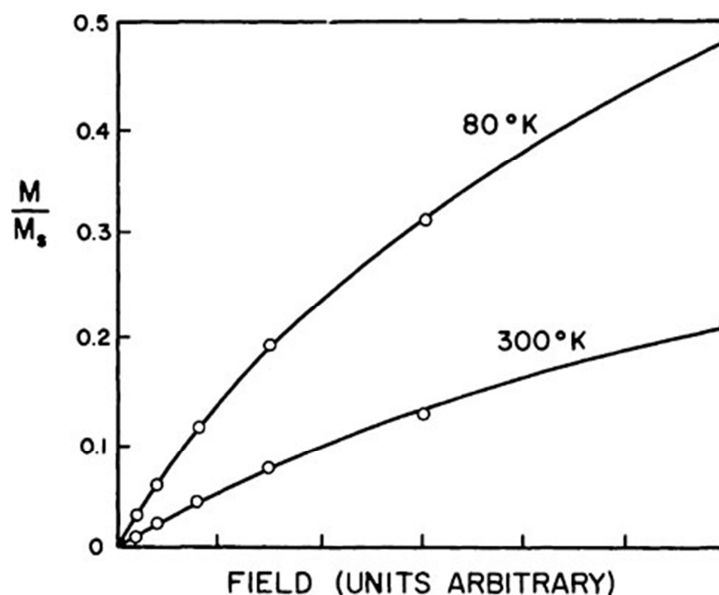
$$V = \frac{25k_B T}{K}. \quad (1.29)$$

Materiały superparamagnetyczne charakteryzują temperaturą blokowania T_B . Powyżej temperatury blokowania energia termiczna wywołuje fluktuacje momentów magnetycznych. Poniżej temperatury blokowania momenty magnetyczne stabilizują się i wraca uporządkowanie ferromagnetyczne (lub ferrimagnetyczne). Mówi się wtedy o nanocząstkach jednodomenowych w stanie zablokowanym [114]. Przekształcając równanie (1.29) można otrzymać wzór na temperaturę blokowania:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B}. \quad (1.30)$$

Każda nanocząstka ma moment magnetyczny m . Jeżeli przyłoży się pole magnetyczne, to będzie ono dążyło do uporządkowania nanocząstek zgodnie z kierunkiem pola magnetycznego, natomiast energia termiczna będzie dążyła do ich zaburzenia. Takie samo zachowanie obserwuje się przypadku atomów materiału paramagnetycznego, jednak z jedną różnicą: moment magnetyczny atomu paramagnetyka wynosi kilka magnetonów Bohra μ_B , natomiast nanocząstka np. żelaza o średnicy 5 nm będzie miała moment magnetyczny rzędu 12 000 μ_B . Stąd wzięło się określenie „superparamagnetyzm” [113]. Superparamagnetyczne nanocząstki tlenków żelaza często określa się akronimem SPION (*SuperParamagnetic Iron Oxide Nanoparticle*).

Pierwsze obserwacje superparamagnetyzmu przeprowadzili Heukelom, Broeder i van Reijen w 1954 roku. Obiektem ich badań były nanocząstki zredukowanego krzemionkowo-niklowego katalizatora [137]. Na rysunku 1.34 przedstawione są krzywe namagnesowania tych nanocząstek w temperaturze 80K i 300K.



Rysunek 1.34. Krzywe namagnesowania 2,5-nanometrowych cząstek niklu [102].

Jeżeli $(KV/k_B T) < 0,1$ (stan superparamagnetyczny), to namagnesowanie M pewnej objętości jednodomenowych, monodispersyjnych nanocząstek magnetycznych może być opisane za pomocą funkcji Langevina – podobnie jak w przypadku atomów paramagnetycznych:

$$\frac{M}{M_s} = L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}, \quad (1.31)$$

$$x = \frac{mH}{k_B T}, \quad (1.32)$$

$$m = V \cdot M_d, \quad (1.33)$$

gdzie M_s to namagnesowanie nasycenia pewnej objętości nanocząstek, m to moment magnetyczny nanocząstki jednodomenowej, V to objętość jednej nanocząstki, M_d to namagnesowanie nasycenia nanocząstki jednodomenowej.

Tak samo jak w materiałach paramagnetycznych, dla małych wartości H funkcja (1.31) będzie przyjmowała wartości zbliżone do $mH/3k_B T$, natomiast dla wartości H zbliżonych do pola nasycenia, funkcja (1.31) będzie miała wartość $1 - k_B T/mH$ [137].

W przypadku cieczy magnetycznej jej namagnesowanie nasycenia $M_{S MF}$ można powiązać z namagnesowaniem pojedynczych nanocząstek zależnością $M_{S MF} = \varphi \cdot M_d$, gdzie φ to stężenie objętościowe nanocząstek w cieczy magnetycznej [138]. Jest to jedna z metod określania stężenia cieczy magnetycznych.

Przyjmując pewne założenia można obliczyć kształt pętli histerezy nanocząstek jednodomenowych i superparamagnetycznych. Służą do tego odpowiednio model Stonera-Wohlartha i model oparty na teorii odpowiedzi liniowej.

Rzeczywiste ciecze magnetyczne charakteryzują się pewną dystrybucją wielkości nanocząstek. Kiedy dystrybucja jest szeroka, to ciecz nazywa się polidispersyjną, a gdy obecne są tylko nanocząstki o jednakowym rozmiarze (lub gdy dyspersja jest bardzo wąska) to mówi się o cieczy monodispersyjnej.

Zazwyczaj dystrybucję wielkości nanocząstek można najlepiej opisać funkcją logarytmiczno-normalną [139]:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \beta d} \exp \left[\frac{-\ln^2\left(\frac{d}{d_0}\right)}{2\beta^2} \right], \quad (1.34)$$

gdzie d to średnica nanocząstki, d_0 i β to parametry funkcji opisujące odpowiednio średnicę nanocząstek oraz szerokość dystrybucji.

1.7.1 Model Stonera-Wohlartha

Model Stonera-Wohlartha funkcjonuje dla nanocząstek jednodomenowych o anizotropii jednoosiowej i zakłada ich przemagnesowanie poprzez jednoczesną, koherentną rotację wszystkich momentów magnetycznych. Model służy do wyznaczenia kształtu pełnej pętli histerezy w temperaturze zera bezwzględnej lub przy nieskończonej dużej częstotliwości pola magnetycznego (co wyklucza możliwość relaksacji termicznej). Należy zauważyć, że model pomija wszelkie efekty związane z niejednorodnością kierunków momentów magnetycznych, a więc również efekty zachodzące w nanocząstkach wielodomenowych [140].

Cząstka Stonera-Wohlartha przedstawiona jest na rysunku 1.35. Kształt elipsoidy jest intuicyjny, ponieważ można skojarzyć go z jednoosiową anizotropią kształtu o energii anizotropii² [112]:

$$E_a = K \sin^2 \theta, \quad (1.35)$$

gdzie K to stała anizotropii jednoosiowej.

Energia anizotropii o tej samej zależności kątowej występuje w sferycznej nanocząstce o jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej (równanie 1.24).

² *De facto* mowa jest o gęstości energii.

Jeżeli do cząstki przyłożony zostanie zewnętrzne pole magnetyczne H , to energia potencjalna nanocząstki (energia Zeelmana) będzie wyrażona zależnością:

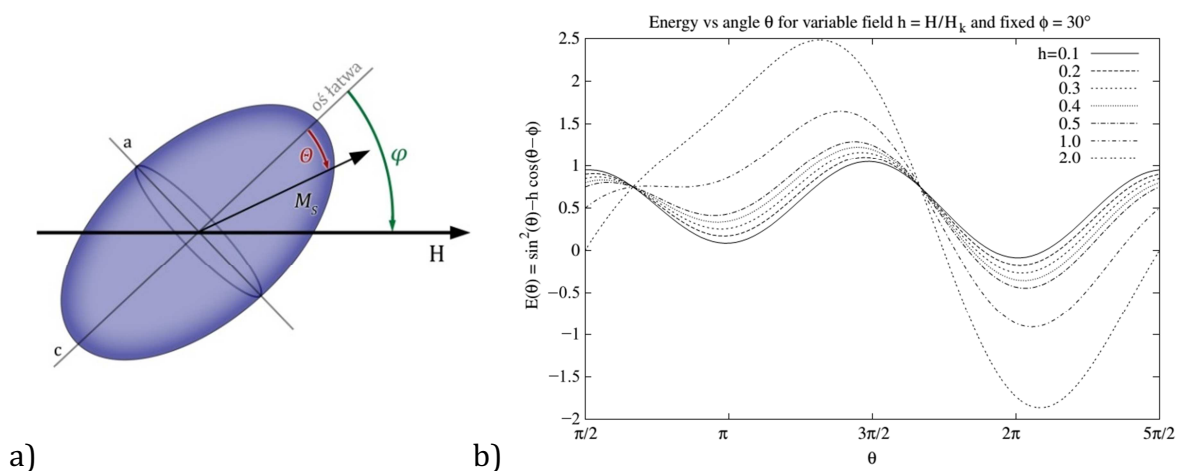
$$E_Z = -\vec{H} \cdot \vec{M} = -HM_S \cos(\theta - \varphi), \quad (1.36)$$

Kąty opisane są na rysunku 1.35a.

Całkowita energia będzie więc sumą energii anizotropii jednoosiowej oraz energii Zeelmana:

$$E = E_a + E_Z = K \sin^2 \theta - HM_S \cos(\theta - \varphi). \quad (1.37)$$

Energia cząstki Stonera-Wohlwartha w funkcji kąta między kierunkiem momentu magnetycznego a osią łatwego namagnesowania (dla $\varphi = 30^\circ$) przedstawiona jest na rysunku 1.35b. Na wykresie widać, że zwiększając amplitudę pola magnetycznego zmienia się profil energii cząstki. Dla dużych wartości h ($\sim H$) zamiast dwóch minimów energii występuje tylko jedno minimum. Zmienia się również wartość bariery energetycznej ΔE . Względna zmiana energii może być opisana następującą zależnością: $\left(1 - \frac{H}{H_K}\right)^\beta$, gdzie β przyjmuje wartości od 2 (dla $\varphi = 0^\circ$ i 90°) do 3,8 ($\varphi \sim 45^\circ$), natomiast $\mu_0 H_K = 2K/M_S$ to pole anizotropii.



Rysunek 1.35. a) Cząstka Stonera-Wohlwartha, b) profil jej energii w funkcji kąta θ pomiędzy momentem magnetycznym a osią łatwego namagnesowania [141]. Przyjęto kierunek pola magnetycznego pod kątem $\varphi=30^\circ$.

W stanie równowagi trwałej namagnesowanie M_S będzie skierowane w kierunku α , w którym E osiąga swoje minimum. Taki stan równowagi będzie osiągnięty, gdy momenty obrotowe działające na M_S pochodzące od zewnętrznego pola magnetycznego i momenty obrotowe wewnętrzne będą się równoważyły, czyli dla θ :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{\theta=\alpha} = 0 \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2}\right)_{\theta=\alpha} > 0. \quad (1.38)$$

Pochodne (1.37) wynoszą:

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = 2K_j \sin \theta \cos \theta + HM_S \sin(\theta - \varphi), \quad (1.39)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} = 2K_j \cos 2\theta + HM_S \cos(\theta - \varphi). \quad (1.40)$$

Przyjmując $h=H/H_K$, to warunek (1.38) możemy zapisać jako:

$$\sin \theta \cos \theta + h \sin(\theta - \varphi) = 0, \quad (1.41)$$

$$\cos 2\theta + h \cos(\theta - \varphi) > 0. \quad (1.42)$$

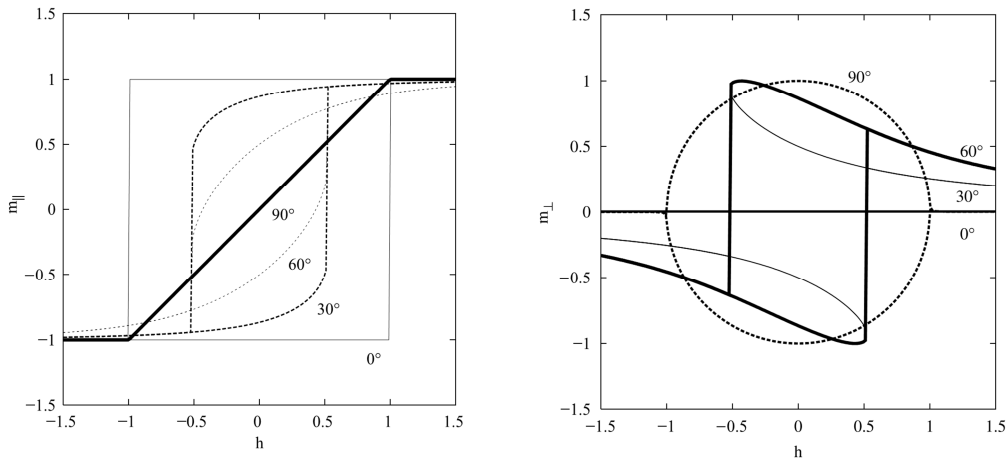
Znormalizowane namagnesowanie $m = M/M_S$ można rozdzielić na dwie składowe – równoległą i prostopadłą do kierunku pola magnetycznego. Składowa równoległa namagnesowania wynosi M_{\parallel} :

$$m_{\parallel} = \frac{M_{\parallel}}{M_S} = \cos(\theta - \varphi), \quad (1.43)$$

natomiast składowa prostopadła M_T :

$$m_T = \frac{M_T}{M_S} = \sin(\theta - \varphi). \quad (1.44)$$

Rozwiązując równania (1.43) i (1.44) dla konkretnych wartości kąta $\varphi = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ i 90° otrzymujemy pętle histerezy przedstawione na rysunku 1.36.



Rysunek 1.36. Krzywe namagnesowania (mierzone równoległe i prostopadle do kierunku H) obliczone za pomocą modelu Stonera-Wohlfartha [141].

Jak widać, dla $\varphi = 90^\circ$ zależność m_{\parallel} od amplitudy pola magnetycznego jest liniowa i nie obserwuje się histerezy. Nasycenie występuje dla $H = H_K$.

Gdy kierunek pola magnetycznego zbliża się do łatwego kierunku namagnesowania, to pętla histerezy „otwiera się” i osiąga maksymalną powierzchnię dla $\varphi = 0^\circ$. W takim przypadku zmiana amplitudy pola magnetycznego nie wywołuje żadnego momentu obrotowego na M_S . Jednak dla pewnej krytycznej wartości amplitudy pola magnetycznego H namagnesowanie M_S staje się niestabilne, a następnie zmienia swój zwrot. Pole koercji H_C przyjmuje wartość H_K . Obserwowana wtedy pętla histerezy jest prostokątna, a jej powierzchnia A może być opisana następującą zależnością:

$$A = 4\mu_0 H_C M_S = 4\mu_0 H_K M_S = 8K, \quad (1.45)$$

$$\mu_0 H_K = \frac{2K}{M_S}, \quad (1.46)$$

gdzie μ_0 to przenikalność magnetyczna próżni, H_C to pole koercji, H_K to pole anizotropii, M_S to namagnesowanie nasycenia, K to stała efektywnej anizotropii.

W przypadku losowo zorientowanych nanocząstek zredukowane pole koercji wynosi:

$$\mu_0 H_C = 0,48 \cdot \mu_0 H_K, \quad (1.47)$$

a namagnesowanie resztkowe wynosi połowę namagnesowania nasycenia. Pole powierzchni A pełnej pętli histerezy jest średnią po wszystkich nanocząstkach i wynosi:

$$A = 2\mu_0 H_C M_S = 1,92 \cdot K. \quad (1.48)$$

Powyższy model rozbudowano o zależność od temperatury i częstotliwości pomiaru oraz sprawdzono jego poprawność za pomocą symulacji komputerowych dla szerokiego zakresu $f, \mu_0 H_{max}, K, T, V$ [15]. Tak otrzymano następujące zależności, które są prawidłowe dla $\kappa < 0,7$:

$$\text{(dla } 0^\circ) \quad A(T) \approx 4\mu_0 H_C(T) M_S, \quad (1.49)$$

$$\mu_0 H_C = \mu_0 H_K (1 - \kappa^{0,5}), \quad (1.50)$$

$$\kappa = \frac{k_B T}{KV} \ln \left(\frac{k_B T}{4\mu_0 H M_S V f \tau_0} \right), \quad (1.51)$$

$$\text{(dla losowej orientacji)} \quad A(T) \approx 2\mu_0 H_C(T) M_S, \quad (1.52)$$

$$\mu_0 H_C = 0,48 \cdot \mu_0 H_K (b - \kappa^n). \quad (1.53)$$

gdzie $b = 1, n = 0,85 \pm 0,05$.

Przejście do stanu superparamagnetycznego i zerową powierzchnię A obserwuje się dla $\kappa > 1,6$. Dokładniejsze wskazówki dotyczące używania modelu można znaleźć w pracach [15,141].

1.7.2 Teoria odpowiedzi liniowej

Drugim, podobnym modelem jest teoria odpowiedzi liniowej (TOL). Za pomocą modelu TOL można obliczyć kształt dodatkowej (minorowej) pętli histerezy dla pewnej objętości superparamagnetycznych nanocząstek, znając ich czasy relaksacji. Model funkcjonuje dla małych natężeń pola magnetycznego i zakłada prostą, liniową zależność $M(H)$:

$$M(t) = \chi H(t). \quad (1.54)$$

W zespolonej podatności magnetycznej $\chi = \chi' + i\chi'' = |\chi|(\cos\varphi + i\sin\varphi)$ ukryty jest efektywny czas relaksacji τ :

$$\chi = \chi_0 \frac{1}{1+i\omega\tau}, \quad (1.55)$$

$$\chi_0 = \frac{\mu_0 M_S^2 V}{k_B T}, \quad (1.56)$$

gdzie χ_0 to statyczna podatność magnetyczna, $\omega = 2\pi f$ to pulsacja pola magnetycznego.

Czas relaksacji to czas reakcji pewnej objętości nanocząstek na zmianę pola magnetycznego. Nanocząstka może relaksować w dwojaki sposób: poprzez fizyczną rotację lub przez zmianę kierunku namagnesowania wewnątrz nanocząstki (bez jej fizycznego obrotu), co schematycznie przedstawione jest na rysunku 1.37a. Pierwszy mechanizm opisany jest czasem relaksacji Browna τ_B i zależy on od właściwości mechanicznych cieczy magnetycznej, a drugi – czasem relaksacji Néela τ_N , który zależy od właściwości magnetycznych nanocząstki:

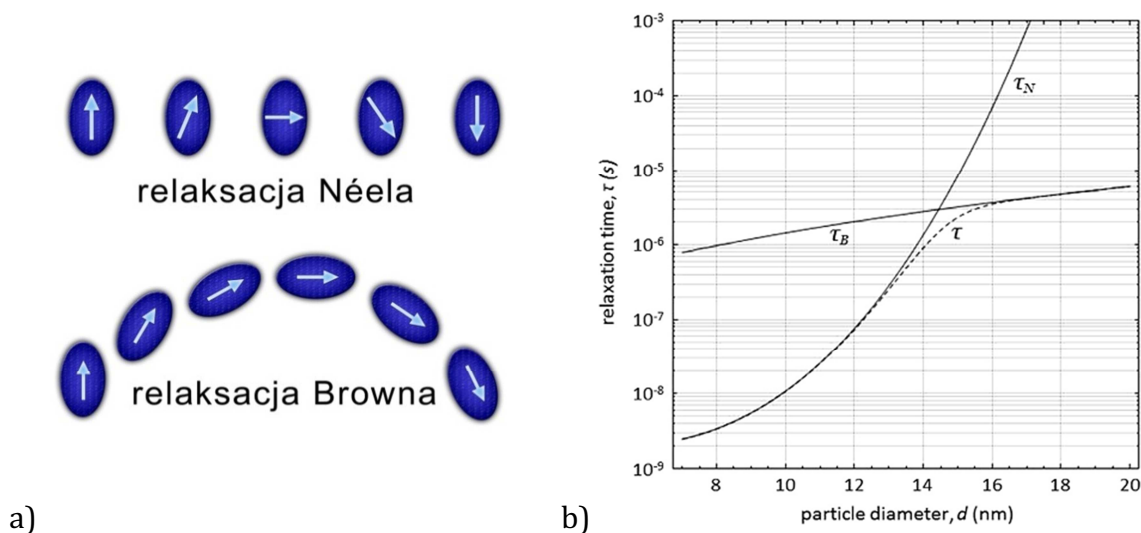
$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad \text{oraz} \quad \tau_N = \tau_0 e^{\frac{KV_m}{k_B T}} \quad (1.57-58)$$

gdzie V_H to objętość hydrodynamiczna nanocząstki, V_m to objętość magnetyczna, K to stała efektywnej anizotropii, T to temperatura bezwzględna, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K to stała Boltzmana, η to lepkość cieczy nośnej, $\tau_0 = 10^{-9}$ s to stała czasowa.

Obydwa mechanizmy relaksacji mogą działać równolegle, jednak dominuje ten, który jest szybszy. Efektywny czas relaksacji τ wynosi:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \Rightarrow \tau = \frac{\tau_N \cdot \tau_B}{\tau_N + \tau_B} \quad (1.59)$$

Relaksacja Néela dominuje w małych nanocząstkach, a relaksacja Browna w większych, co widać na rysunku 1.37b (przyjęta jest stała temperatura, lepkość, anizotropia magnetyczna).



Rysunek 1.37. a) schematyczne przedstawienie dwóch typów relaksacji – strzałka reprezentuje wektor momentu magnetycznego, b) czasy relaksacji obliczone dla nanocząstek magnetytu zdyspergowanych w wodzie ($K = 25 \text{ kJ/m}^3$, $T = 310 \text{ K}$, $\eta = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Linia przerywaną zaznaczony jest efektywny czas relaksacji [142].

Zgodnie z TOL, jeżeli przyłożone pole magnetyczne będzie miało postać [15]:

$$H(t) = H_0 \cos(\omega t), \quad (1.60)$$

to rezultatem będzie namagnesowanie o następującej formie:

$$M(t) = |\chi| H_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad (1.61)$$

gdzie φ to opóźnienie w fazie namagnesowania względem pola magnetycznego,

$$|\chi| = \frac{\chi_0}{\sqrt{1 + i\omega^2\tau^2}}, \quad (1.62)$$

$$\sin \varphi = \frac{\omega\tau}{\sqrt{1 + i\omega^2\tau^2}}, \quad (1.63)$$

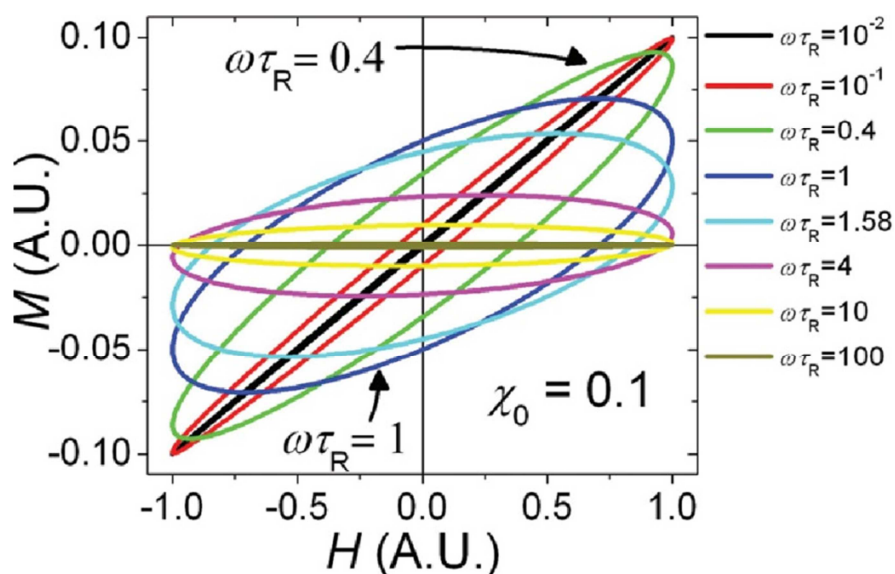
$$\cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + i\omega^2\tau^2}}. \quad (1.64)$$

Równania (1.60-61) są równaniami parametrycznymi elipsy (H , M) o powierzchni A i kącie γ pomiędzy długą osią elipsy a osią współrzędnych X :

$$A = \pi H_{max}^2 |\chi| \sin \varphi = \pi H_0^2 \chi_0 \frac{\omega \tau}{1 + i \omega^2 \tau^2} , \quad (1.65)$$

$$\tan 2\gamma = \frac{2H_0 \cos \varphi}{H_0^2 - H_0^2 |\chi|^2} = \frac{2\chi_0}{1 + \omega^2 \tau^2 - \chi_0^2} . \quad (1.66)$$

Pętle histerezy obliczone zgodnie z powyższymi zależnościami przedstawiono na rysunku 1.38. Dla $\omega\tau = 0,01$ system odpowiada prawie natychmiastowo, więc nie obserwuje się histerezy, dla $\omega\tau = 1$ pole powierzchni histerezy jest maksymalne, a dla $\omega\tau = 100$ namagnesowanie pozostaje zerowe, bo system nie ma czasu, aby odpowiedzieć na bodziec, którym jest pole magnetyczne.



Rysunek 1.38. Symulacja (na podstawie TOL) dynamicznych pętli histerezy nanocząstek jednodomenowych dla różnych proporcji czasu relaksacji τ_R do częstotliwości zmiennego pola magnetycznego $\omega = 2\pi f$ [15].

2. Efekt hipertermiczny w nanocząstkach magnetycznych

2.1 Teoretyczne podstawy zjawiska

Kiedy pewna objętość nanocząstek magnetycznych zostanie wystawiona na działanie pola magnetycznego o częstotliwości f i amplitudzie H_0 , to efektem będzie ich przemagnesowanie³. Podczas jednego cyklu przemagnesowania wydzieli się ciepło A , które jest równe polu powierzchni pętli histerezy:

$$A = -\mu_0 \oint M(H) dH, \quad (2.1)$$

gdzie $M(H)$ to namagnesowanie. W takim przypadku ilość ciepła wydzielona w jednostce czasu będzie równa $A \cdot f$.

Jest to najprostsze wytłumaczenie efektu hipertermicznego, pokazujące czynnik wywołujący ten efekt (czyli zmienne pole magnetyczne) oraz opisujące ilość energii pola magnetycznego zamienionej w ciepło (reprezentowaną przez pole powierzchni pętli histerezy A).

Kształt i powierzchnia pętli histerezy jest zależna m.in. od takich czynników jak: efektywna anizotropia magnetyczna nanocząstek, ich objętość, temperatura, lepkość cieczy magnetycznej, częstotliwość i amplituda przyłożonego pola magnetycznego oraz od interakcji pomiędzy poszczególnymi nanocząstkami. Zasadniczym zagadnieniem w tej dziedzinie jest więc możliwie najdokładniejsze obliczenie powierzchni pętli histerezy (co pozwoli na jej maksymalizację). Można do tego użyć modelu Stonera-Wohlwartha, modelu TOL lub wykonać symulacje komputerowe [15].

Często w pracach eksperymentalnych dotyczących efektu hipertermicznego [78,143–145] teoretyczne rozważania są bardzo ograniczone i polegają na zacytowaniu klasycznej pracy Rosensweig'a [146], która bazuje na teorii odpowiedzi liniowej. Teoria ta ma jednak swoje granice prawidłowego stosowania (które będą omówione później) i błędem jest jej stosowanie poza tymi granicami. Drugim popełnianym błędem (początkowo również przeze mnie) jest sztuczne rozdzielanie mechanizmów strat energii na te związane z relaksacją i z histerezą jakby to były dwa

³ Drugim skutkiem może być wyidukowanie prądów wirowych, jednak ze względu na bardzo małe rozmiary nanocząstek i dużą oporność właściwą tlenków żelaza, jest to efekt pomijalnie mały. W przypadku prądów wirowych wydzielona moc $P_w = \frac{(\pi\mu_0 R f H)^2}{5\rho d}$, gdzie R to średnica nanocząstki, ρ to oporność właściwa, d to gęstość materiału [174].

rozdzielne mechanizmy [142,147–149]. Trzecim błędem może być zastosowanie teorii Rayleigh’a, która opisuje minorowe pętle histerezy materiałów ferromagnetycznych (wielodomenowych). Teoria Rayleigh’a pokazuje, że w kryształach ferromagnetycznym, w którym przemagnesowanie zachodzi tylko poprzez ruch ścian domenowych, pętlę histerezy można opisać za pomocą dwóch funkcji parabolicznych. Powierzchnia takiej pętli histerezy jest proporcjonalna do $\sim H^3$. Zależności pokazane przez Rayleigh’a są jednak prawdziwe tylko dla bardzo małych wartości pola magnetycznego (oryginalnie mierzone w $H < 80 \text{ A/m}$). Dla danego materiału zakres stosowania teorii Rayleigh’a może być wyznaczony tylko eksperymentalnie [112].

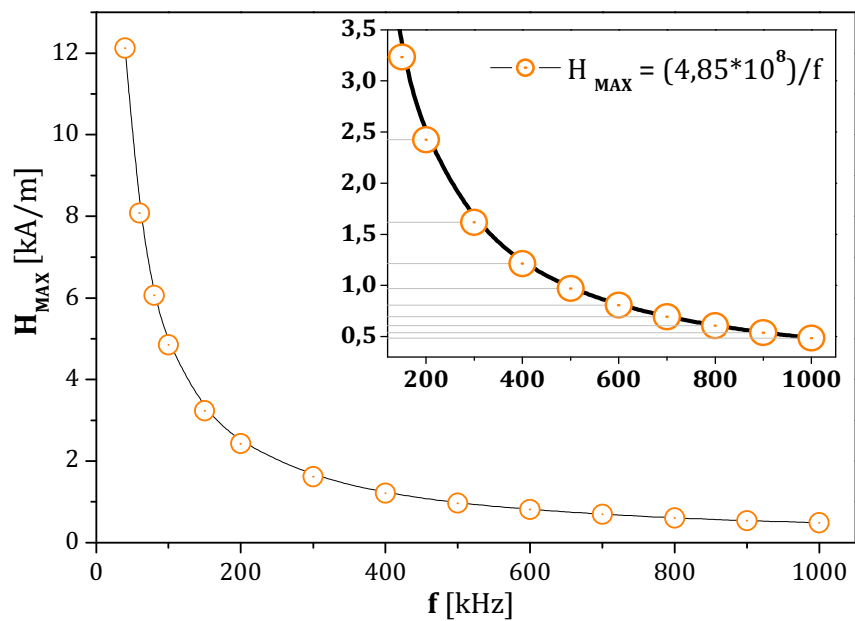
Trzeba jasno zaznaczyć, że niezerowa powierzchnia pętli histerezy świadczy o tym, że namagnesowanie opóźnia się względem przyłożonego pola magnetycznego, a żeby przeprowadzić pełny cykl przemagnesowania należy wykonać pewną pracę. Natomiast mechanizmy opóźnienia namagnesowania względem pola magnetycznego mogą być różne. Na przykład, w nanocząstkach magnetycznych jednodomenowych są to opóźnienia związane z obrotem momentu magnetycznego wewnątrz nanocząstki lub fizyczną rotacją całej nanocząstki. Czas relaksacji może być bardzo krótki, więc aby zaobserwować histerezę należy zmierzyć ją w polu zmiennym o wysokiej częstotliwości [65]. W ferromagnetykach przemagnesowanie zachodzi poprzez przesuwanie ścian domenowych. Histereza w statycznym polu spowodowana jest obecnością pewnych barier (np. defektów sieci krystalicznej), które ograniczają swobodę ruchu tych ścian. Pole magnetyczne musi wykonać pracę, aby przekroczyć te bariery energetyczne i kontynuować przesuwanie ścian domenowych. Histereza w materiałach ferromagnetycznych badana w zmiennym polu magnetycznym spowodowana jest ograniczoną prędkością przesuwania się ścian domenowych. Dodatkowo prędkość ta może być zmniejszona w materiałach przewodzących prąd elektryczny – podczas przemieszczania się ścian domenowych będą indukowane prądy wirowe przeciwdziałające zmianom pola magnetycznego [104].

2.2 Parametry opisujące efekt hipertermiczny

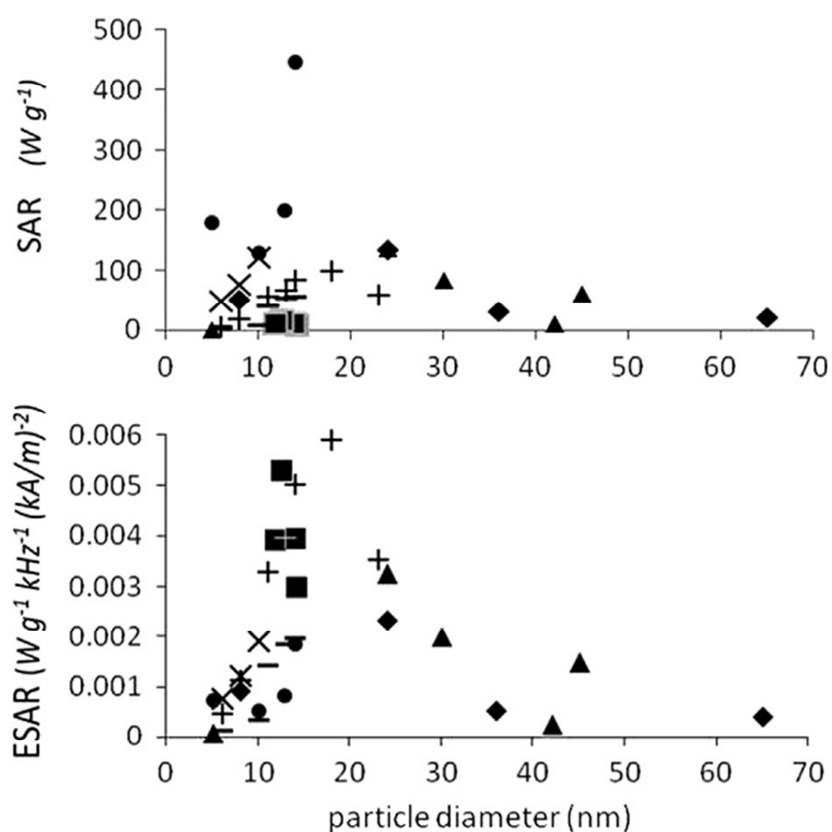
Przeprowadzając eksperyment hipertermiczny wystawia się próbkę na działanie zmiennego pola magnetycznego i rejestruje się jej temperaturę. Prosta początkowego wzrostu temperatury dT/dt [K/s] określana jest mianem *Heating Rate*. Jeżeli przemnoży się tę wielkość przez ciepło właściwe otrzymamy **Specific Absorption Rate (SAR_{MF})** [W/g]. Wielkość ta opisuje moc wydzieloną w jednostce masy cieczy magnetycznej. Dalej mnożąc SAR_{MF} przez gęstość cieczy magnetycznej i dzieląc przez stężenie nanocząstek w cieczy otrzymamy SAR_{NANO} , czyli moc wydzielaną w jednostce masy nanocząstek.

Powyższe parametry są zależne od natężenia pola magnetycznego. Często zwiększając H_0 lub f obserwuje się zwiększenie wartości SAR . Należy jednak zwrócić uwagę na to, że żywy organizm nie może być wystawiony na działanie zmiennego pola magnetycznego o dowolnie dużym natężeniu i częstotliwości, ponieważ mogą się w nim indukować prądy wirowe i spowodować ogrzania całego ciała lub jego dużej części. Na podstawie eksperymentów na ludziach, wyznaczono parametr $H \cdot f$ (natężenie pola magnetycznego x częstotliwość), który określa maksymalne wartości pola magnetycznego, które mogą być użyte do hipertermii. Brezovich stwierdził, że badana osoba miała odczucie ciepła, ale była w stanie wytrzymać godziną ekspozycję na zmienne pole magnetyczne jeżeli $H \cdot f < 4,85 \cdot 10^8$ A/(m·s) [36]. Do generacji pola magnetycznego używał on cewki o średnicy 30 cm. Na rysunku 2.1 przedstawione są maksymalne wartości pola magnetycznego uwzględniające powyższe kryterium. Można łatwo zauważyć, że dla $f > 300$ kHz, $H_{max} < 1$ kA/m. W wielu eksperymentach hipertermicznych przeprowadzanych *in vitro* wartość H_0 jest wielokrotnie wyższa.

Aby miarodajnie porównać wyniki eksperymentów hipertermicznych, wprowadzono kolejny parametr: **Effective SAR (ESAR)** nazywany również **ILP (Intrinsic Loss Power)** [150,151]. Uwzględnia on natężenie i częstotliwość pola magnetycznego. Jest to obecnie najlepszy parametr pozwalający na porównanie wyników eksperymentów hipertermicznych przeprowadzanych w różnych warunkach pola magnetycznego. Przykład takiego zestawienia jest przedstawiony na rysunku 2.2. Widać, że wartości SAR nie pozwalają łatwo wyciągnąć wniosków z wyników wielu eksperymentów, ponieważ dane są zarejestrowane dla różnych wartości f oraz H_0 . Natomiast $ESAR$ daje jednoznaczną informację, że dla danego typu nanocząstek średnica 15-20 nm daje największą wydajność ogrzewania.



Rysunek 2.1. Maksymalne natężenie zmiennego pola magnetycznego w funkcji jego częstotliwości (według kryterium Brezovicha).



Rysunek 2.2. Porównanie tych samych danych eksperymentalnych za pomocą SAR i ESAR [142].

Zależności pomiędzy wspomnianymi parametrami przedstawione są poniżej.

$$SAR_{MF} \left[\frac{W}{g} \right] = c_p \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (2.2)$$

$$P \left[\frac{W}{cm^3} \right] = \rho \cdot c_p \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (2.3)$$

$$SAR_{NANO} \left[\frac{W}{g} \right] = \frac{\rho}{m} \cdot c_p \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (2.4)$$

$$ESAR \left[\frac{W}{g} \cdot \frac{1}{\left(\frac{kA}{m} \right)^2 \cdot kHz} \right] = 10^6 \frac{nHm^2}{kg} \Bigg] = \frac{SAR}{H^2 \cdot f} \quad (2.5)$$

gdzie dT [K] to początkowa zmiana temperatury próbki, dt [s] to czas, w którym zachodzi zmiana temperatury dT , c_p [J/(kg·K)] lub [J/(g·K)] to ciepło właściwe cieczy magnetycznej (w praktyce przyjmuje się ciepło właściwe cieczy nośnej), ρ [g/cm³] to gęstość cieczy magnetycznej (przy małych stężeniach przyjmuje się tutaj gęstość cieczy nośnej), m [g/cm³] to masa materiału magnetycznego zawarta w jednostce objętości cieczy magnetycznej.

2.3 Prawidłowe zastosowanie modeli do obliczania powierzchni pętli histerezy i analizy danych

Model oparty na teorii odpowiedzi liniowej został opisany w rozdziale 1.7.2. Dąży on do opisanie dynamicznych zachowań nanocząstek superparamagnetycznych, bazując na czasach relaksacji Néela i Browna. Podstawowym założeniem tego modelu jest liniowa zależność $M(t) = \chi \cdot H(t)$. Powierzchnia pętli histerezy A opisana jest równaniem (1.65). Mnożąc je przez częstotliwość i przenikalność magnetyczną próżni uzyskuje się moc wydzieloną w jednostce objętości cieczy magnetycznej proporcjonalną do $\sim H^2$:

$$P = f \cdot A = f \cdot \mu_0 \pi H_0^2 \chi'' \quad (2.6)$$

Model TOL może być prawidłowo zastosowany tylko dla małych wartości amplitudy pola magnetycznego ($\xi < 1$), ponieważ w tym przedziale spełniona jest liniowa zależność $M(H)$, przy czym parametr ξ jest opisany wzorem:

$$\xi = \frac{\mu_0 M_S V H_{max}}{k_B T}, \quad (2.7)$$

gdzie μ_0 to przenikalność magnetyczna próżni, M_S to namagnesowanie nasycenia, V to objętość magnetyczna nanocząstki, T to temperatura bezwzględna, k_B to stała Boltzmana.

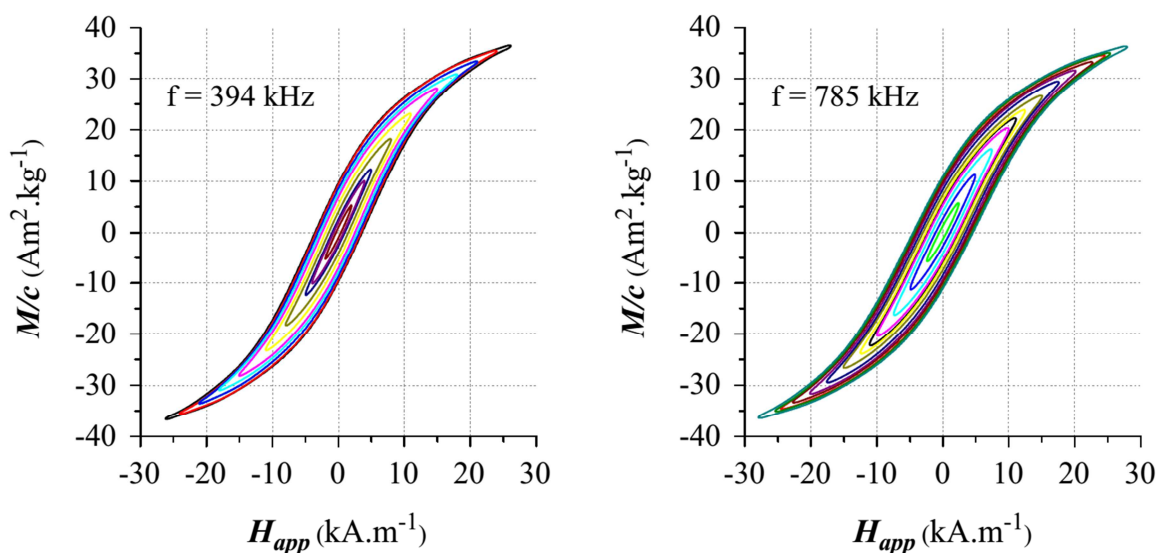
Przekształcając równanie (2.7) i uwzględniając warunek ($\xi < 1$), otrzymujemy wartość maksymalnej amplitudy pola magnetycznego H_{max} przy której można stosować model TOL [15]:

$$H_{max} < \frac{k_B T}{\mu_0 M_S V}. \quad (2.3)$$

Przykłady obliczonych wartości H_{max} przedstawione są w tabeli 2.1. W eksperymentach hipertermicznych prowadzonych w niniejszej pracy amplituda pola magnetycznego H_0 przyjmuje maksymalne wartości ~ 4 kA/m. Zastosowanie tego modelu dla nanocząstek magnetytowych jest więc poprawne jedynie w przypadku najmniejszych nanocząstek ($d < 15$ nm).

Tabela 2.1. Graniczna wartość H_{max} poprawnego stosowania modelu opartego na teorii odpowiedzi liniowej – przykłady. Obliczenia wykonane dla $T = 300$ K.

$H_{max} < \frac{k_B T}{\mu_0 M_S V}$	Fe	Fe	Fe	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
d [nm]	7	10	15	7	15
M_S [emu/cm ³]	1700	1700	1700	470	470
$\xi = 1$ H_{max} [kA/m]	10,8	3,7	1,1	39	3,97
$\xi = 0,5$ H_{max} [kA/m]	5,4	1,85	0,55	19,5	1,98

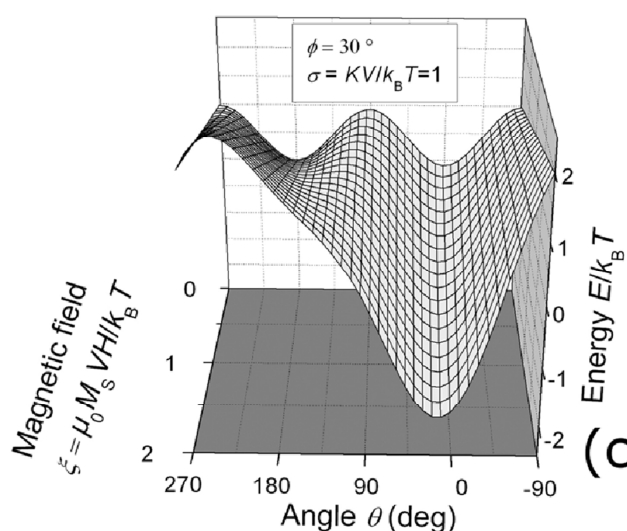


Rysunek 2.3. Rzeczywiste, dynamiczne pętle histerezy nanocząstek maghemitowych zarejestrowane przy częstotliwościach pola magnetycznego 394kHz i 785 kHz [152].

Dlaczego dla $H_0 > H_{max}$ model TOL nie jest poprawny?

Pierwszą odpowiedź daje rysunek 2.3 przedstawiający dynamiczne pętle histerezy zarejestrowane dla dużej wartości H_0 . Jak widać, w realnym przypadku krzywe namagnesowania dążą do nasycenia w polu magnetycznym o dużej amplitudzie (>10 kA/m). Pętle histerezy obliczone z TOL (rysunek 1.38) są elipsami (lub prostymi) i nie obserwuje się na nich nasycenia.

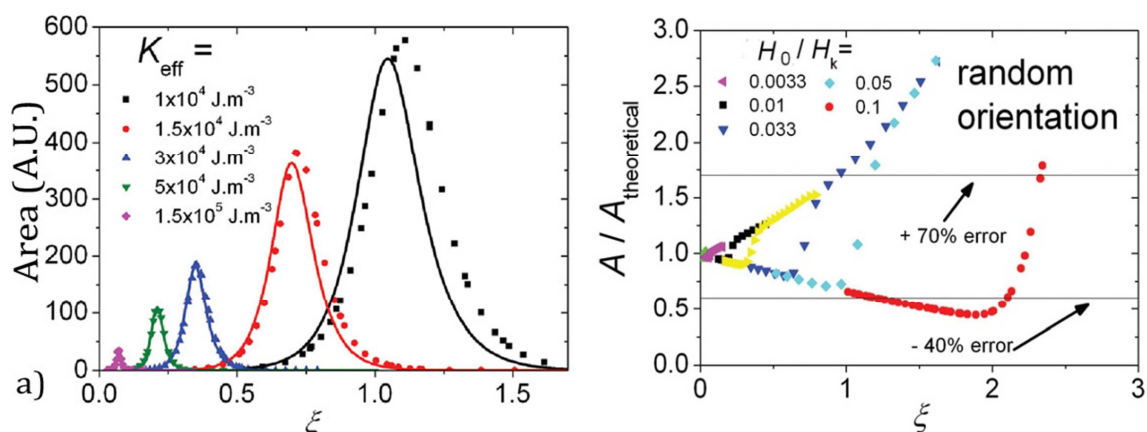
Drugą odpowiedź przynosi analiza zależności energetycznych nanocząstki wystawionej na działanie pola magnetycznego o dużym natężeniu. Takie samo rozumowanie było przedstawione w rozdziale 1.7.1 dotyczącym modelu Stonera-Wohlfartha. TOL bazuje m.in. na czasie relaksacji Néela. Równanie (1.58) opisujące τ_N zakłada jednoosiową anizotropię magnetyczną nanocząstek. Przy takiej anizotropii występują dwa równoważne energetycznie stany spontanicznego namagnesowania (rysunek 2.4, $\xi = 0$), a bariera energetyczna między nimi wynosi KV . Jeżeli nanocząstka zostanie wprowadzona do pola magnetycznego, to wtedy moment magnetyczny zacznie oddziaływać z zewnętrznym polem magnetycznym (równania 1.35-37) i dla $\mu_0 H_0 > \mu_0 H_K$ profil energii zmieni się⁴. Zamiast dwóch punktów minimum energetycznego, będzie tylko jedno minimum (rysunek 2.4, $\xi = 2$), a bariera energetyczna nie będzie już równa KV . Czas relaksacji Néela ulegnie zmianie (będzie *de facto* funkcją natężenia pola magnetycznego). Wpłynie to na niedokładność modelu TOL.



Rysunek 2.4. Energia nanocząstki o anizotropii jednoosiowej w funkcji kierunku namagnesowania. Pole magnetyczne przyłożone jest pod kątem 30° do osi łatwego namagnesowania (0°) [15].

⁴ H_K jest zdefiniowane równaniem (1.46): $\mu_0 H_K = 2K/M_s$

Granice poprawnego stosowania modelu zostały określone przez Carreya [15] poprzez porównanie powierzchni pętli histerezy uzyskanych według modelu TOL i za pomocą symulacji numerycznych. Wyniki porównania przedstawione są na rysunku 2.5. Model TOL jest tolerowalnie dokładny dla $\xi < 1$ (błąd to -40 i +70 % w przypadku losowo zorientowanych nanocząstek i $\pm 20\%$ dla nanocząstek skierowanych łatwą osią wzdłuż linii pola magnetycznego). Największą dokładność obserwuje się dla cząstek o dużej anizotropii.



Rysunek 2.5. a) Pole powierzchni pętli histerezy obliczonej według TOL (linia ciągła) oraz według symulacji (punkty). Parametry symulacji: $\mu_0 H_0 = 1 \text{ mT}$, $f = 100 \text{ kHz}$, $T = 300 \text{ K}$, $M_S = 10^6 \text{ A/m}$. b) Zgodność powierzchni pętli histerezy obliczonej wg. TOL $A_{\text{theoretical}}$ z wynikiem symulacji [15].

Jak przeprowadzić poprawną analizę danych?

Do danych eksperymentalnych $T(t)$, zarejestrowanych chwilę po włączeniu zmiennego pola magnetycznego, dopasowuje się funkcję liniową. Daje to wartość dT/dt , czyli *heating rate*. Następnie oblicza się wartość SAR_{MF} lub SAR_{NANO} za pomocą wzorów (2.2) i (2.4). Kolejnym etapem jest wykreślenie punktów pomiarowych $SAR(H)$ i dopasowanie funkcji:

$$SAR = \left(\frac{H}{a}\right)^n, \quad (2.4)$$

gdzie: a , n to parametry funkcji.

W pewnym zakresie amplitudy pola magnetycznego H dopasowanie funkcji (2.4) będzie dość dokładne, natomiast wartość n będzie w granicach od 2 do 3. Pozostaje kwestia interpretacji wyniku. W wielu pracach krótko stwierdza się, że $n \approx 2$ znaczy, że efekt hipertermiczny spowodowany jest mechanizmami relaksacyjnymi,

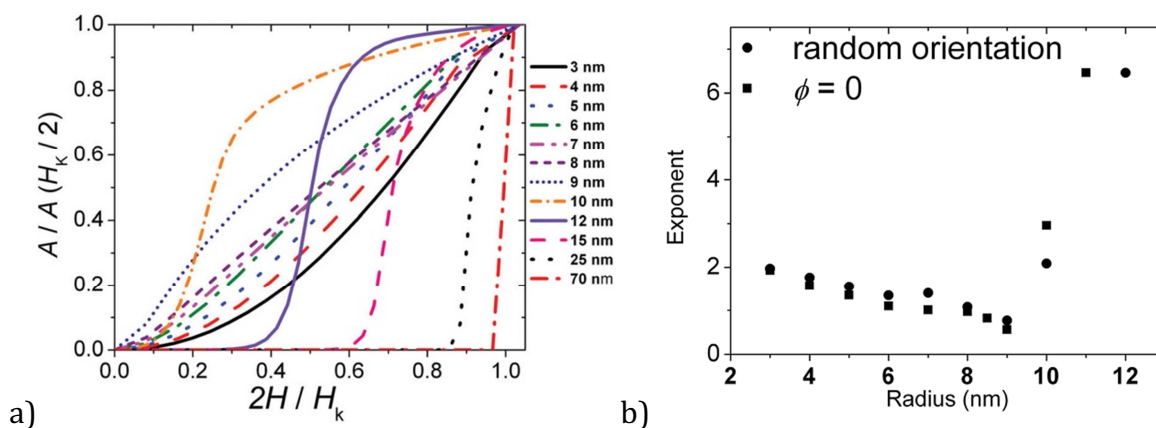
natomiast $2 < n < 3$ oznacza, że w próbce są nanocząstki ferromagnetyczne i straty związane są z histerezą (domyślnie – z histerezą o kształcie krzywych Rayleigha, w których $A \sim H^3$). Tak bardzo uproszczona interpretacja jest niepoprawna, co zostało udowodnione w pracy [15]. Zasympulowano powierzchnie pętli histerezy możliwe do uzyskania w zmiennym polu magnetycznym i wyciągnięto następujące wnioski:

- największe powierzchnie uzyskano – co oczywiste – dla dużych cząstek (z zakresu ferromagnetycznego), jednak zaobserwowano również, że te maksymalne wartości A uzyskuje się dopiero gdy H_0 jest większe niż pole koercji danych nanocząstek,

- parametr n jest funkcją rozmiaru nanocząstki (co jest oczywiste), jednak w pewnych przedziałach H można nawet osiągać zależność $n \approx 6$; dokładne kształty krzywych A przedstawione są na rysunku 2.6,

- w najmniejszych, superparamagnetycznych nanocząstkach $n \approx 2$, co jest zgodne z wieloma pracami eksperymentalnymi,

W realnych eksperymentach zazwyczaj bada się polidispersyjne ciecze magnetyczne, więc powierzchnia A jest uśredniona po wszystkich nanocząstkach. W związku z tym nie obserwuje się tak skrajnych zależności $n(H)$. W niniejszej pracy próbka o bardzo wąskiej dystrybucji wielkości pozwoliła uzyskać zależność $SAR(H)$ podobną do zależności dla nanocząstki 10nm przedstawionej na rysunku 2.6a.



Rysunek 2.6. a) Znormalizowane pole powierzchni pętli histerezy nanocząstek w funkcji znormalizowanej amplitudy pola magnetycznego – symulacja: $K=13 \text{ kJ/m}^3$, $M_S = 10^6 \text{ A/m}$, $f = 100 \text{ kHz}$, $T = 300 \text{ K}$, $\tau_0 = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ s}$, $H_K = 26 \text{ mT}$, b) wykładnik n dopasowania funkcji $A = (H/a)^n$ do danych z sąsiedniego wykresu [15].

2.4 Charakterystyka dotychczasowego stanu wiedzy

Badania eksperymentalne ukierunkowane są obecnie na znalezienie odpowiednich nanocząstek magnetycznych oraz parametrów zmiennego pola magnetycznego, które miałyby jak największą wydajność ogrzewania. Pozwoliłoby to wprowadzać do organizmu najmniejszą możliwą ilość nanocząstek, aby uzyskać ten sam efekt grzejny. Od wielu lat największe wydajności ogrzewania (wyrażane za pomocą parametrów SAR [W/g] i $ESAR$ [(H·m²/kg)·10⁻⁹]) rejestruje się dla naturalnych nanocząstek – magnetozomów SAR 960 W/g (10kA/m, 410kHz, **ESAR 23,4**) lub 875 W/g (31,8kA/m, 183kHz, **ESAR 4,7**), syntetycznych nanocząstek Fe₃O₄ w kształcie sześciątów SAR 2452 W/g (29kA/m, 520kHz, **ESAR 5,6**), sferycznych Fe₃O₄ SAR 7,3 W/g (3kA/m, 111kHz, **ESAR 7,3**) lub 11,1 W/g (0,82kA/m, 126kHz, **ESAR 130**), MnFe₂O₄ SAR 1661 W/g (23,9kA/m, 717kHz, **ESAR 4,1**), metaliczny kobalt 720 W/g (10kA/m, 410kHz, **ESAR 17,5**), ZnFe₂O₄ SAR 235 W/g (7,7kA/m, 300kHz, **ESAR 13,2**). Odnośniki literaturowe do powyższych eksperymentów można znaleźć w [153]. Interesującymi są również nanocząstki typu core-shell z różnego rodzaju ferrytów, które osiągają imponujące wartości SAR 3886 W/g (37kA/m, 500kHz, **ESAR 5,6**) [154] lub SAR 10600 W/g (37kA/m, 500kHz, **ESAR 15,2**) [155]. Ostatnie wymienione nanocząstki wykorzystują możliwość „dostrajania” pola koercji poprzez manipulację efektywną anizotropią.

Z przeglądu literatury można wyciągnąć kilka generalnych wniosków. Najwyższe wartości SAR uzyskiwane są przy dużych amplitudach pola magnetycznego (wielokrotnie przewyższających bezpieczny limit ekspozycji ciała ludzkiego na takie pole magnetyczne). Ostatecznie te wartości przekładają się na umiarkowane wartości $ESAR$. Nanocząstki tlenków żelaza o najlepszych wynikach to zazwyczaj biokompatybilne magnetozomy (jednak należy uwzględnić to, że część z tych pomiarów przeprowadzana była z błędem metodologicznym – sensorem temperatury była metaliczna termopara). Bardzo wysoką wartość $ESAR$ uzyskano w pracy [153] dzięki bardzo małej amplitudzie pola magnetycznego. Zastanawiającym jest, czy przy większej amplitudzie pola magnetycznego nie nastąpi zmniejszenie lub nasycenie $ESAR$ [144]? Dobre właściwości hipertermiczne prezentują też inne, ferromagnetyczne nanocząstki o dużych wartościach pola koercji, jednak są one jeszcze daleko od aplikacji, ponieważ zawierają niekompatybilne biologicznie pierwiastki. W wielu pracach obserwuje się również zależność SAR od stężenia – jest pewne optymalne stężenie, powyżej którego pojawiają się znaczące interakcje między nanocząstkami i zmniejszają wydajność ogrzewania.

Kolejna dziedzina badań dotyczy samoregulującej się hipertermii. W przypadkach eksperymentów *in vivo*, w których nie ma możliwości dokładnego pomiaru temperatury, to podczas ogrzewania komórek nowotworowych może dojść do przegrzania i naruszenia zdrowych tkanek. Projektuje się więc nanocząstki, których temperatura Curie jest się w przedziale 42-46°C. Nanocząstki zbliżając się do tej temperatury tracą uporządkowanie ferromagnetyczne i „wyłączają się” po osiągnięciu temperatury krytycznej. Eliminuje to możliwość przegrzania tkanek. Poniżej przedstawione są przykłady takich „inteligentnych” materiałów.

Pierwszym przykładem są nanocząstki ze stopów Cu-Ni o dostrajanej temperaturze Curie ($T_C = 47-57^\circ\text{C}$, [156]) ($T_C = 51-63^\circ\text{C}$, [44]) lub ($T_C = 45^\circ\text{C}$, [157]). W nanocząstkach $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,25$) temperatura próbki podczas eksperymentu hipertermicznego stabilizowała się w zakresie 47-59°C w zależności od rozmiarów nanocząstek (30-49 nm) [158] lub stechiometrii kryształków [159]. Regulacja temperatury Curie była również możliwa w nanocząstkach $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ w granicach 57-207°C dla ($x = 0,2-0,8$) [160]. Domieszkowanie ferrytu manganu atomami Zn oraz ferrytu cynku atomami Gd pozwalały na dostrojenie T_C do 42-43°C [161]. Mieszane ferryty Mg i Ti również wykazują możliwość sterowania T_C i ustalenia jej na poziomie 46°C [162].

Jednym z obserwowanych tendencji jest również możliwie największe zawężanie dystrybucji wielkości nanocząstek. Ma to pomóc w spełnieniu warunku $\omega\tau = 1$ dla maksymalnej ilości nanocząstek jednocześnie. Optymalizacja nanoczątek tak, aby relaksowały w sposób Brownowski, wydaje się być ważny, ponieważ χ'' nanocząstek wykonujących fizyczną rotację jest większa niż χ'' dla nanocząstek relaksujących w sposób Néelowski. Można to bezpośrednio zaobserwować mierząc podatność magnetyczną nanocząstek zdyspergowanych w cieczy i unieruchomionych w żelu. Unieruchomienie nanocząstek sprawia, że maksimum χ'' znika [149]. Myśląc o aplikacji klinicznej takich nanocząstek nie jest to dobre rozwiązanie, ponieważ w warunkach fizjologicznych nanocząstki przyczepiają się do komórek lub wnikają do ich wnętrza, co zmniejsza ruchliwość i wydłuża czas relaksacji Browna.

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

3.1 Metodyka badań

Podstawowa charakteryzacja próbek obejmowała: transmisyjną mikroskopię elektronową (rozmiar i morfologia nanocząstek), dynamiczne rozpraszanie światła (rozmiar hydrodynamiczny nanocząstek), dyfrakcję promieni X (struktura krystaliczna), magnetometrię ($M(H)$ oraz $M(T)$), pomiar podatności magnetycznej zmiennoprądowej oraz pomiar stężenia i gęstości próbek. W kolejnym etapie badano efekt hipertermiczny w otrzymanych cieczach magnetycznych. Poniżej są opisane poszczególne techniki badawcze.

3.1.1 Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Mikroskop elektronowy jest odpowiednim narzędziem do obrazowania obiektów w skali nanometrycznej, ponieważ długość fali de Broglie λ odpowiednio przyspieszonego elektronu jest porównywalna z odległościami międzyatomowymi sieci krystalicznej:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.1)$$

gdzie $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ [J·s] to stała Planck'a, p to pęd elektronu.

Przyspieszając elektron o ładunku e za pomocą napięcia V nadaje się mu energię kinetyczną:

$$eV = \frac{m_0 \cdot v^2}{2} \rightarrow v = \sqrt{\frac{2eV}{m_0}} \quad (3.2)$$

gdzie e to ładunek elektronu, V to napięcie przyspieszające, m_0 to masa spoczynkowa elektronu, v to uzyskana prędkość elektronu. Uwzględniając równanie (3.2) można wyznaczyć pęd p elektronu:

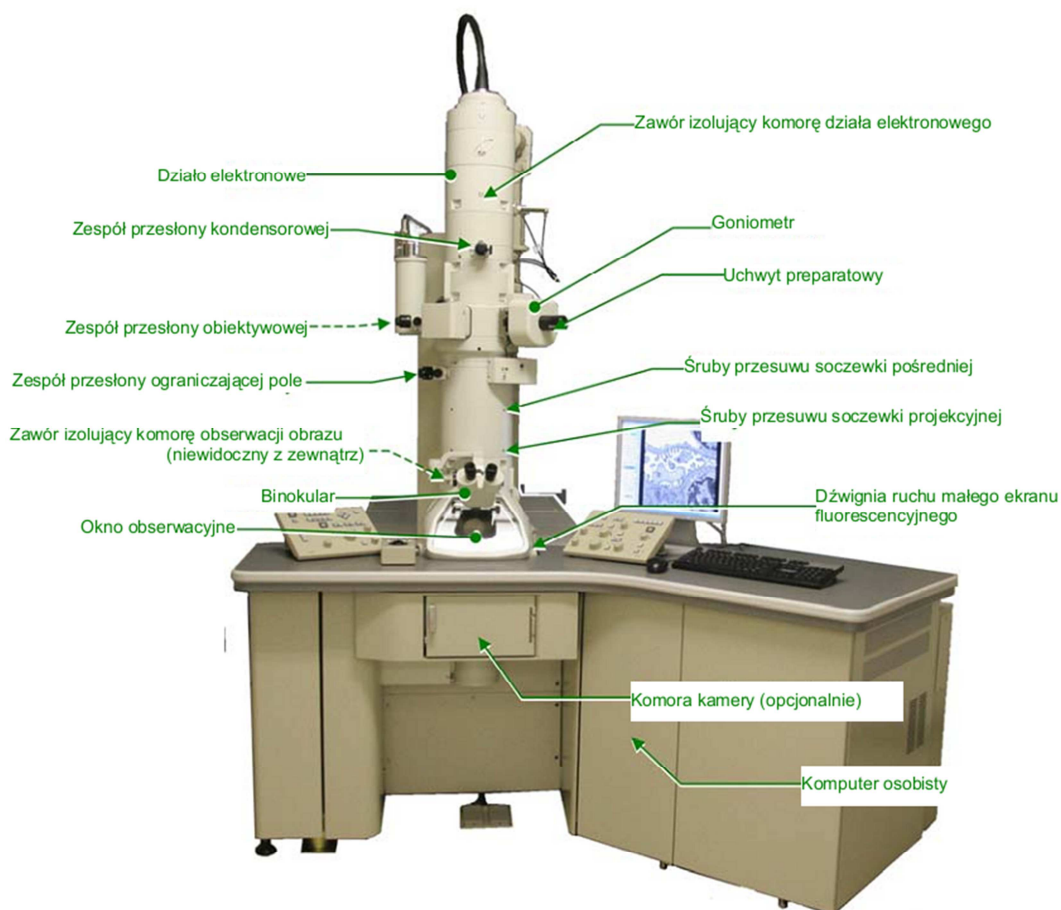
$$p = m_0 v = \sqrt{2eV m_0} \quad (3.3)$$

Obliczając długość fali de Broglie należy uwzględnić efekty relatywistyczne, ponieważ dla napięcia przyspieszającego większego niż 100 kV elektrony osiągają prędkości powyżej 0,5 prędkości światła:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\left[2m_0 eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0 c^2}\right)\right]^{0,5}} \quad (3.4)$$

Dla napięć przyspieszających 120 i 300 kV długości fali λ wynoszą odpowiednio 3,35 oraz 1,97 pm. Pewne niedoskonałości soczewek elektronowych (np. aberracje sferyczne i chromatyczne) i niedoskonałości apertur powodują, że ostateczna moc rozdzielcza mikroskopu elektronowego jest rzędu 0,38 nm i 0,17 nm (odpowiednio dla JEM1400 i JEM3010) [163].

Znaczącymi ograniczeniami transmisyjnej mikroskopii elektronowej może być maksymalna grubość preparatów (która nie powinna przekraczać 100nm). Oznacza to, że badaniu poddawana jest bardzo mała objętość badanego materiału. Tutaj nasuwa się pytanie czy ta objętość jest reprezentatywna dla całej próbki? Kolejną wadą może być destruktywny wpływ wysokoenergetycznej wiązki elektronów na próbkę – szczególnie jeżeli mamy do czynienia ze strukturami z lekkich pierwiastków (np. polimerami). Podczas interpretacji obrazów TEM należy pamiętać, że wynikiem badania jest dwuwymiarowa reprezentacja obiektów trójwymiarowych.



Rysunek 3.1. Wygląd zewnętrzny głównego modułu mikroskopu elektronowego JEOL JEM 1400 [164].

Do oceny morfologii syntezowanych nanocząstek użyto mikroskopów firmy JEOL (JEM-1400 o napięciu przyspieszającym 120kV oraz JEM-3010 o napięciu

przyspieszającym 300kV), w których źródłami elektronów były kryształy LaB₆. Wygląd kolumny i paneli kontrolnych mikroskopu JEM-1400 przedstawiony jest na rysunku 3.1.

Przygotowanie preparatów do obrazowania polegało na wykonaniu wysoce rozcieńczonych roztworów próbek. W przypadku próbek S13 i S20 rozpuszczalnikiem był heksan, a w przypadku próbki P8 rozpuszczalnikiem była woda. Krople kolejnych roztworów naniesiono na siatki wykonane z miedzi i pokryte warstwą amorficznego węgla, na której zatrzymywały się nanocząstki. Po wyschnięciu, siatki wprowadzono do komory mikroskopu i przeprowadzono obrazowanie.

3.1.2 Dyfrakcja promieni Rentgena (XRD)

XRD (ang. *X-Ray Diffraction*) to technika polegająca na ekspozycji próbki na działanie wiązki promieni X, a następnie rejestrowaniu fal rozproszonych na elektronach próbki. Jeżeli w próbce występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu (jak w kryształach), to dla pewnych kątów padania i odbicia wiązki nastąpi interferencja konstruktywna i w konsekwencji wzmocnienie sygnału rejestrowanego za pomocą detektora. Jeżeli próbka jest amorficzna, to nie zaobserwuje się takich wzmocnień sygnału. Analizując dyfraktogram, można określić strukturę krystaliczną próbki.

Troja Bragg'ów-Wulf'a tłumaczy powstawanie dyfraktogramów XRD [165]. Kryształ traktuje się jako zespół równoległych płaszczyzn, od których następuje zwierciadlane odbicie promieni X. Jeżeli d to odległość między sąsiednimi płaszczyznami, a θ to kąt padania i odbicia, to różnica dróg, którą przebędzie fala odbita od sąsiadujących płaszczyzn wyniesie:

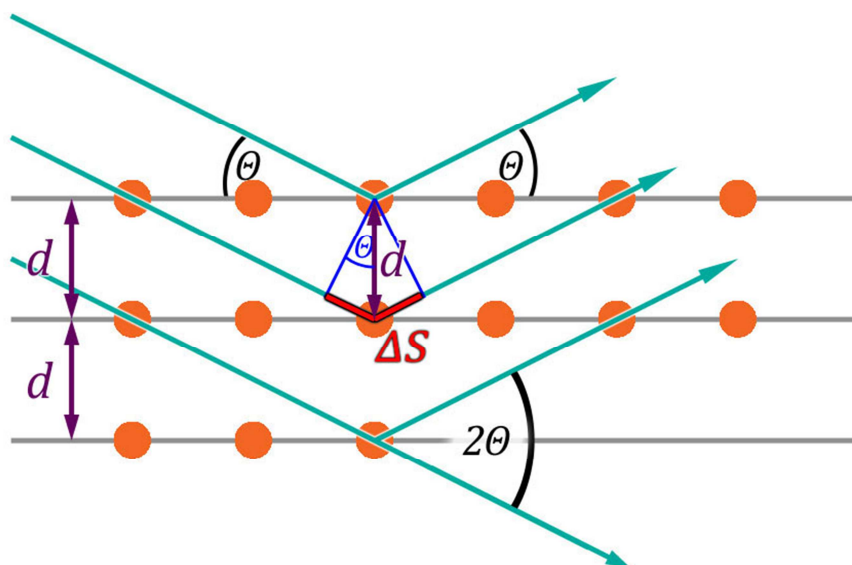
$$\Delta s = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.5)$$

Oznaczenia przedstawione są na rysunku 3.2.

Fale odbite od sąsiadujących płaszczyzn ulegną interferencji konstruktywnej i wzmocnieniu jeżeli różnica dróg Δs będzie równa całkowitej wielokrotności n długości fali λ , co nazwane jest warunkiem dyfrakcji Bragg'ów:

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (3.6)$$

Ponadto, należy zauważyć, że jeżeli kąt padania θ jest równy kątowi odbicia, to kąt pomiędzy wiązką odbitą, a wiązką przenikającą bez ugięcia jest zawsze równy 2θ i nazywany jest on kątem dyfrakcji.



Rysunek 3.2. Schematyczne przedstawienie teorii Bragg'ów-Wulfa [165].

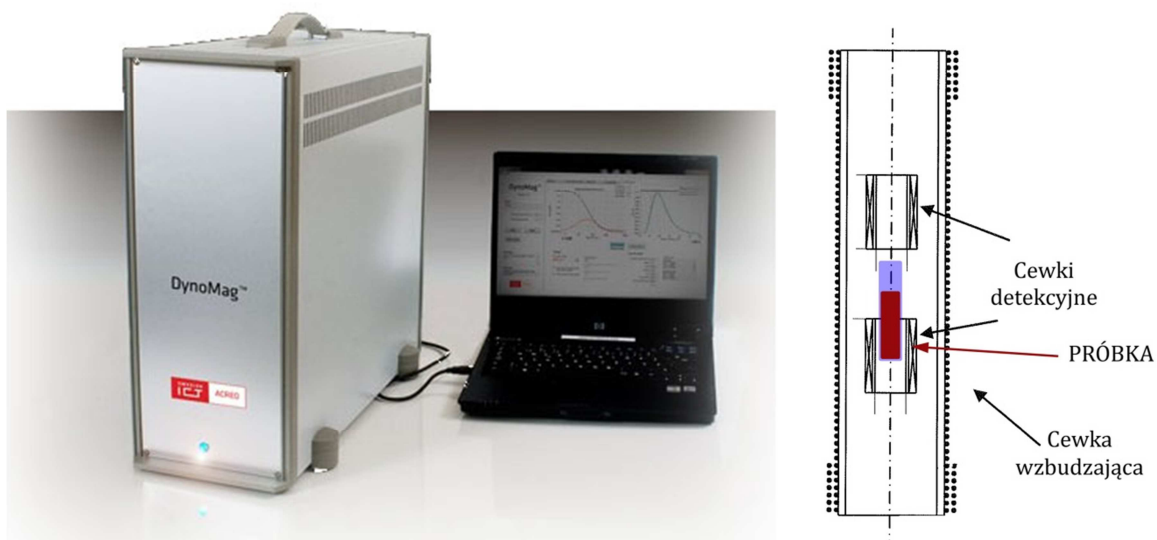
Do dyfrakcji rentgenowskiej próbek badanych w niniejszej pracy użyto dyfraktometru proszkowego Epyrean PANalytical ze źródłem promieniowania $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), obrotowym stolikiem i detektorem PIXcel3D, skonfigurowanych w geometrii typu Bragg-Brentano.

3.1.3 Magnetometria

Podatność magnetyczna zmiennoprądowa była mierzona za pomocą urządzenia IMEGO DynoMag version B. Rzeczywistą i urojoną część podatności magnetycznej zmierzono w temperaturze pokojowej, w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 250 kHz. Do badania użyto 200 μL próbki. Wygląd urządzenia i ustawienia cewki pobudzającej i cewek detekcyjnych przedstawione są na rysunku 3.3.

Do pomiarów właściwości magnetycznych próbek w statycznym polu magnetycznym użyto magnetometru SQUID zintegrowanego w MPMS 5XL (Magnetic Properties Measurement System) firmy Quantum Design przedstawionym na rysunku 3.4. SQUID (ang. *Superconducting QUantum Interference Device*) to bardzo czułe urządzenie do pomiaru pola magnetycznego bazujące na złączach Josephsona (nadprzewodnik-izolator-nadprzewodnik).

Krzywe namagnesowania badano w temperaturze 300K w polu magnetycznym do 5 T. Pomiar magnetyczny $M(T)$ prowadzono w zakresie temperatur 2 - 300K w polu magnetycznym 100 Oe. Pomiar ZFC (*Zero Field Cooling*) wykonano podczas ogrzewania próbki, natomiast FC (*Field Cooling*) podczas jej ochładzania.



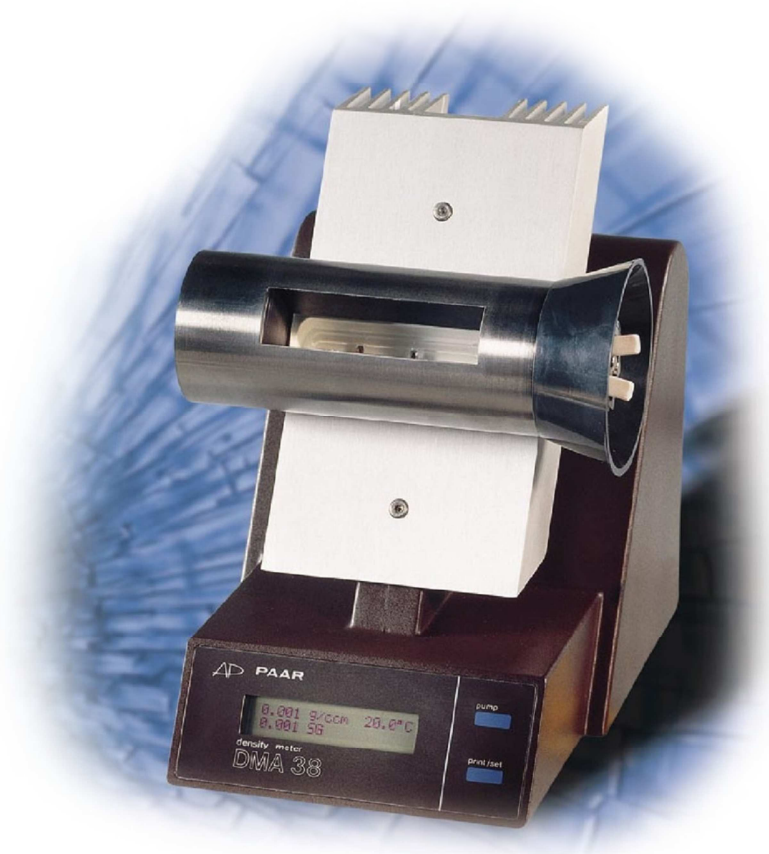
Rysunek 3.3. Wygląd susceptometru Imego DynoMag oraz schemat ustawienia cewek i próbki wewnątrz urządzenia [166,167].



Rysunek 3.4. Wygląd MPMS 5XL firmy Quantum Design [168].

3.1.4 Pomiar gęstości

Gęstość mierzono za pomocą gęstościomierza Anton Paar DMA-38 z oscylującą szklaną U-rurką. Dokładność urządzenia to $\pm 0,001$ g/mL. Przed pomiarami U-rurka została wyczyszczona, a urządzenie skalibrowane. Objętość badanej próbki wynosiła około 1 mL, a pomiar wykonano dla temperatury 30°C. Wygląd gęstościomierza przedstawiony jest na rysunku 3.5.



Rysunek 3.5. Wygląd gęstościomierza Anton PAAR DMA38 [169].

3.1.5 Wyznaczenie stężenia żelaza

Analizę ilościową stężenia żelaza w próbkach wykonała dr Lucia Melníková ze Słowackiej Akademii Nauk w Koszycach. Stężenie wyznaczono pośrednio poprzez wytworzenie z roztworu czerwonego barwnika i pomiaru absorbancji fali o długości 450nm.

Nanocząstki tlenków żelaza zostały rozłożone i utlenione do jonów Fe^{3+} za pomocą 3% roztworu wody utlenionej oraz stężonego kwasu solnego (HCl 35%) w temperaturze 50°C. Następnie, po dodaniu 1M roztworu tiocyjanianu potasu (KSCN) wytworzył się czerwony barwnik $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$. W roztworze otrzymanego

barwnika zmierzono pochłanianie światła o długości $\lambda = 450$ nm za pomocą spektrofotometru UV-Vis SPECORD 40 Analytik Jena. Wartość absorpcji dopasowano do prostej kalibracyjnej *absorbancja vs. stężenie* wyznaczonej eksperymentalnie [170]. W ten sposób uzyskano stężenie jonów żelaza a wynik przeliczono na stężenie magnetytu w badanej cieczy magnetycznej.

3.1.6 Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)

Pomiary DLS (*Dynamic Light Scattering*) wykonano na aparaturze Zetasizer Nano ZS firmy Malvern Instruments. Podczas przygotowania do pomiaru wykonano wysoce rozcieńczone roztwory próbek. Długość fali rozpraszanej wiązki wynosiła $\lambda=633$ nm, a wiązkę rozproszoną rejestrowano wiązkę pod kątem 173° .

Średnicę hydrodynamiczną definiuje się jako średnicę twardej sfery, która dyfunduje z tą samą prędkością jak badany obiekt. Można ją wyznaczyć za pomocą równania Einsteina-Stokesa [171]:

$$d_H = \frac{k_B T}{3\pi\eta D}, \quad (3.7)$$

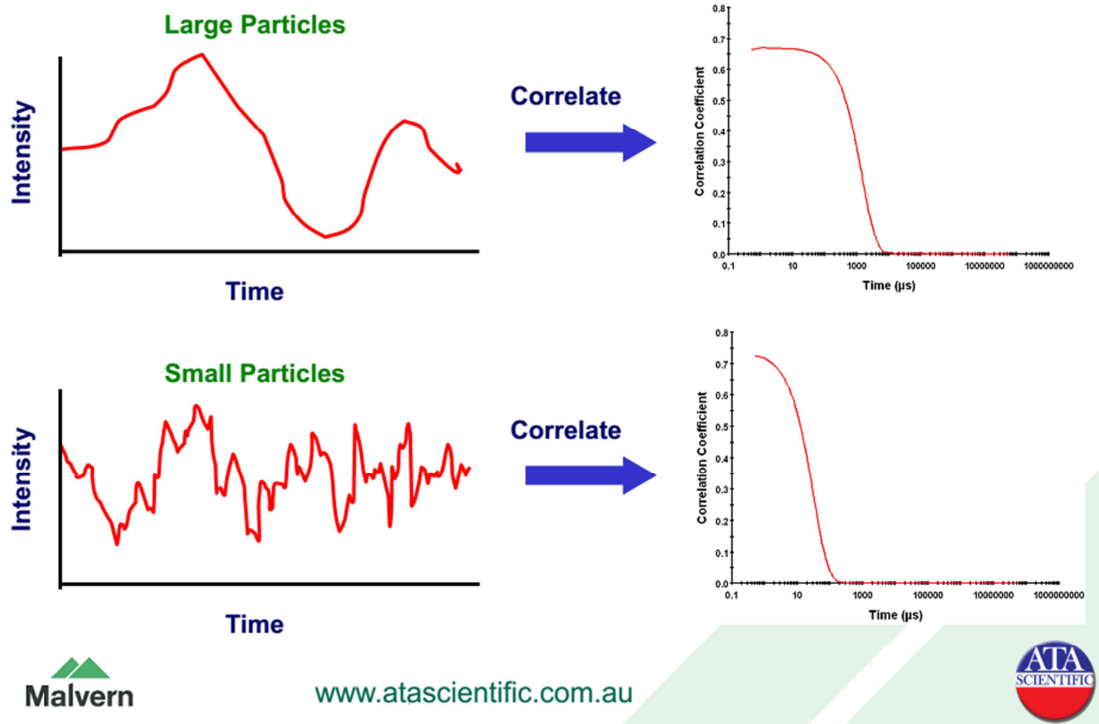
gdzie k_B to stała Boltzmana, T to temperatura bezwzględna, η to lepkość cieczy, D to współczynnik dyfuzji.

Mniejsze cząstki dyfundują szybciej, a większe wolniej co widać na rysunku 3.6. Obiekty niesferyczne (np. w kształcie dysku) mają szybkość dyfuzji silnie zależną od kierunku, jednak wynik DLS daje parametry średniego współczynnika ruchu translacyjnego.

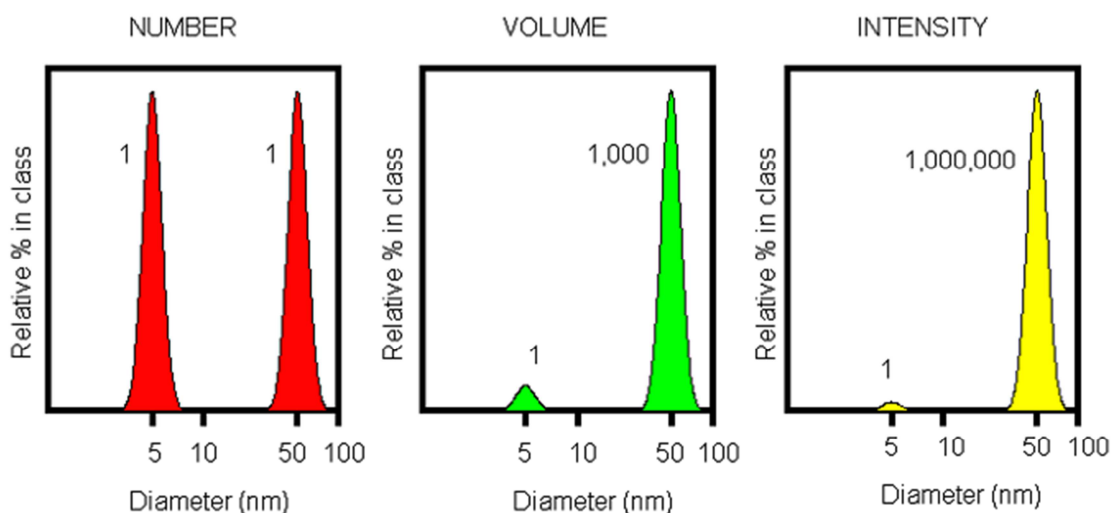
Podczas eksperymentu wiązka lasera rozdzielana jest na dwie równoległe wiązki. Jedna wiązka przepuszczana jest przez kuwetę z dyspersją nanocząstek (lub innych obiektów, np. polimerów), gdzie ulega ona rozproszeniu. Ruch cząstek moduluje wiązkę lasera, która jest później poddawana korelacji krzyżowej z wiązką odniesienia. Na tej podstawie można wyznaczyć współczynnik dyfuzji, a następnie za pomocą równania Einsteina-Stokesa obliczyć średnicę hydrodynamiczną cząstek.

Wynik DLS może być zaprezentowany w trzech podstawowych trybach: liczba nanocząstek vs. średnica, objętość nanocząstek vs. średnica lub intensywność sygnału vs. średnica. Duże cząstki dają o wiele większy sygnał niż małe, stąd amplituda na poszczególnych prezentacjach danych jest różna (rysunek 3.7).

Correlation Functions



Rysunek 3.6. Wykresy funkcji korelacji krzyżowej sygnałów zarejestrowanych w przypadku dyspersji małych i dużych cząstek [172].

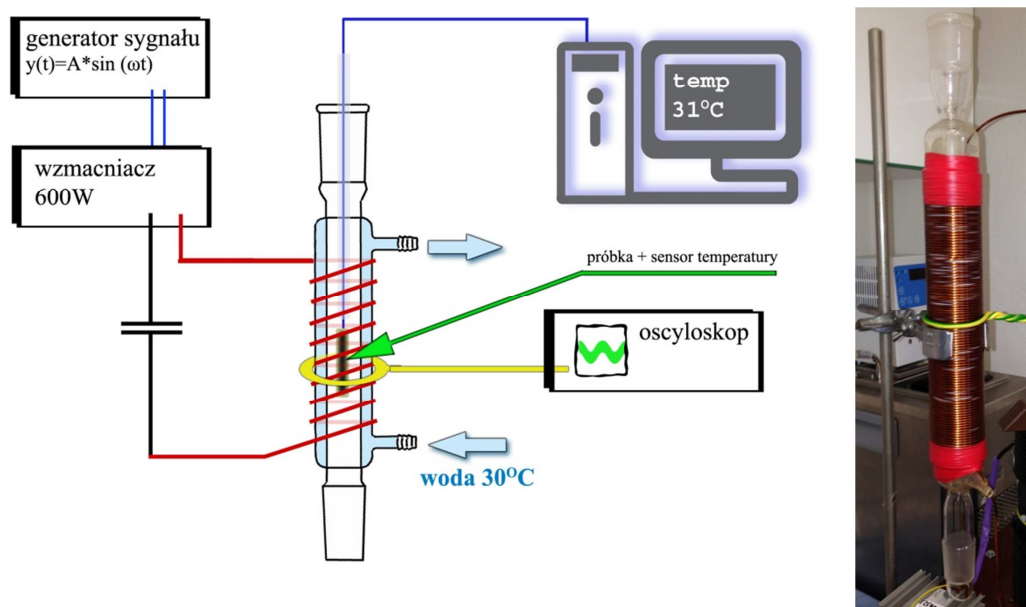


Rysunek 3.7. Możliwe prezentacje wyników dla 2 cząstek o średnicy 5 nm i 50 nm [172].

3.1.7 Pomiar efektu hipertermicznego

Efekt hipertermiczny mierzono za pomocą zestawu zbudowanego w Zakładzie Akustyki Molekularnej na Wydziale Fizyki UAM. Bliźniaczy układ został również wykonany w Instytucie Fizyki Eksperymentalnej Słowackiej Akademii Nauk w Koszycach. Układ składał się z części generującej zmienne pole magnetyczne o wysokiej częstotliwości, części mierzącej natężenie tego pola oraz z części mierzącej i rejestrującej temperaturę próbki.

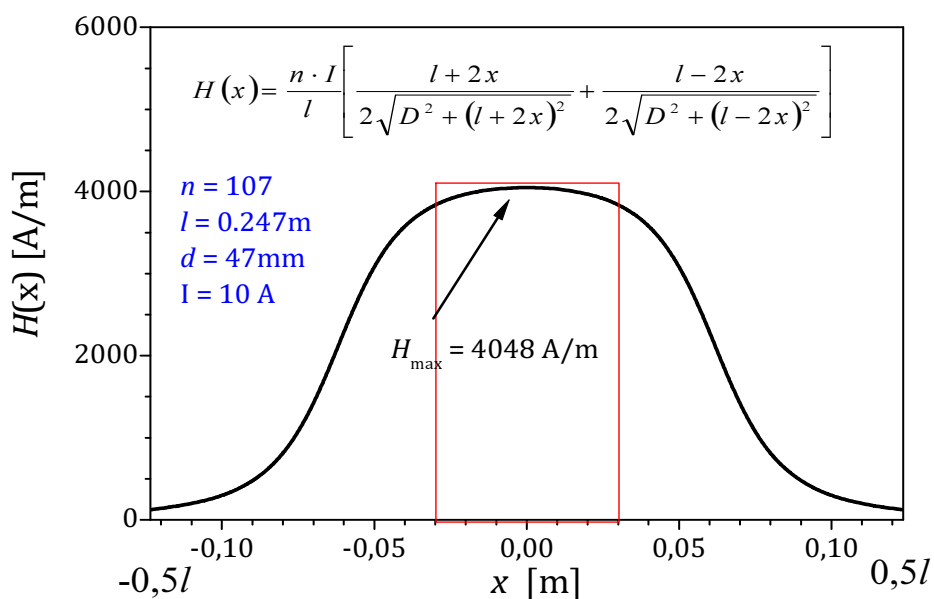
Układ do generacji pola magnetycznego składał się z obwodu rezonansowego LC (cewka-kondensator) pracującego w rezonansie napięć oraz generatora sygnału sinusoidalnego i wzmacniacza mocy pobudzającego obwód. Schematyczne przedstawienie układu znajduje się na rysunku 3.8.



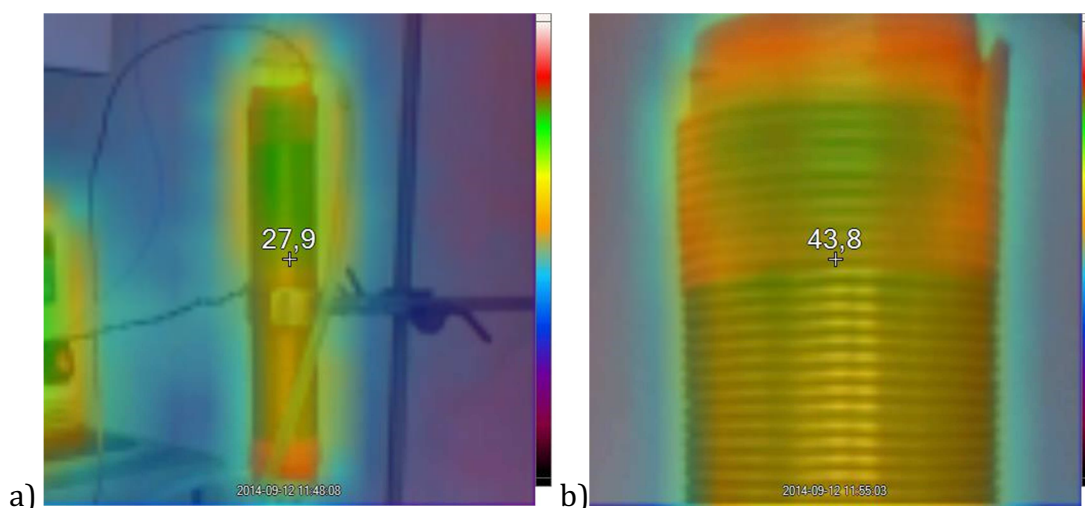
Rysunek 3.8. Schemat ideowy układu do generacji pola magnetycznego oraz zdjęcie cewki nawiniętej na chłodnicy Liebiga.

Cewka z drutu miedzianego o średnicy 2 mm nawinięta była na szklaną chłodnicę zwrotną. Ilość zwojów cewki wynosiła $N = 107$, średnica zewnętrzna $d = 45$ mm, a długość $l = 247$ mm. Rozkład natężenia pola magnetycznego wzdłuż osi cewki przedstawiony jest na rysunku 3.9. Rozkład ten obliczono na podstawie prawa Biota-Savarta. Na wykresie widać, że w połowie wysokości cewki natężenie pola jest największe. W zakresie ± 3 cm od połowy wysokości cewki spadek natężenia pola magnetycznego wynosi mniej niż 5%. Próbka ma wymiary < 4 cm, więc można założyć, że cała objętość próbki jest w jednorodnym polu magnetycznym. Zastosowanie chłodnicy jako karkasu cewki pozwoliło na precyzyjne ustabilizowanie początkowej

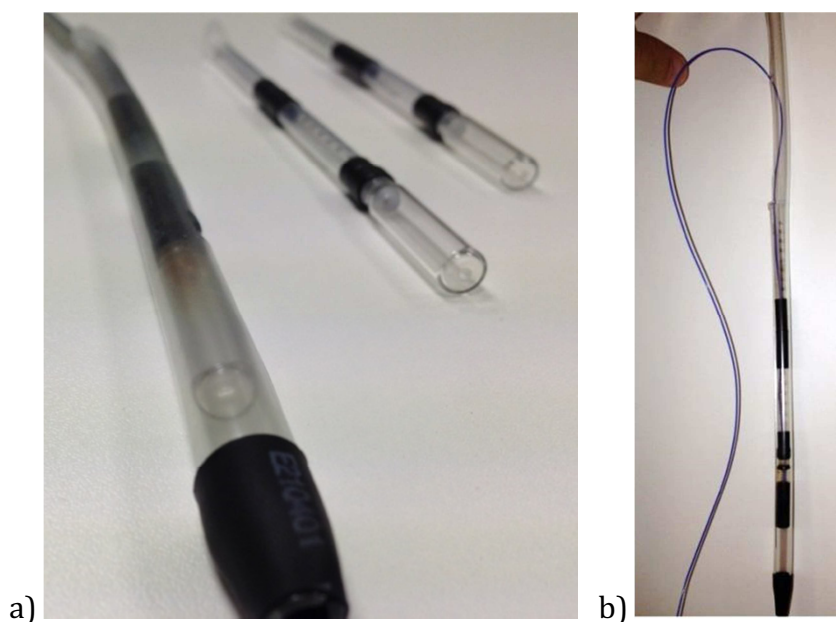
temperatury próbki, ponieważ przez płaszcz chłodnicy przepływała woda z termostatu. Podwójna szklana ścianka pełniła również funkcję izolatora ciepła. Cewka podczas generacji pola magnetycznego nagrzewała się (rysunek 3.10) i w przypadku braku izolacji wzrost temperatury próbki mógłby być spowodowany ciepłem przekazanym z cewki. Dodatkowo szklana fiolka z próbką cieczy magnetycznej (0,8 mL) umieszczona była w wężyku z tworzywa sztucznego, co dawało dodatkową izolację termiczną (rysunek 3.11).



Rysunek 3.9. Rozkład natężenia pola magnetycznego wzdłuż osi cewki. Do obliczeń przyjęto prąd o natężeniu 10A.



Rysunek 3.10. a) cewka w trakcie stabilizacji temperatury próbki, b) cewka w trakcie generowania pola magnetycznego. Wartości na środku zdjęć oznaczają temperaturę podaną w skali Celsjusza. Bezdotykowy pomiar temperatury wykonano za pomocą pirometru graficznego Fluke VT04.



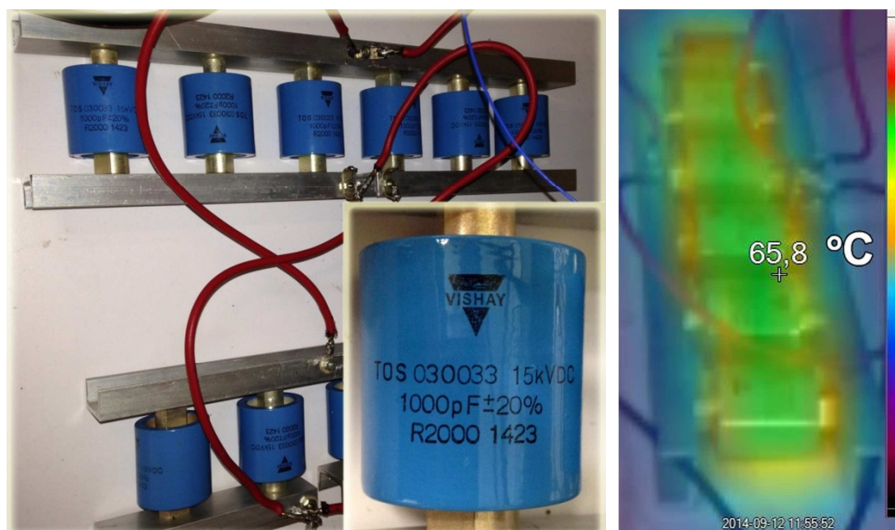
Rysunek 3.11. a) holder – wężyk wykonany z tworzywa sztucznego ze szklaną fiolką wewnątrz oraz dwie szklane fiolki z przewodnikami do sensora temperatury, b) holder z umieszczoną próbką oraz sensorem temperatury.

Pomiar efektu hipertermicznego odbywał się w zmiennym polu magnetycznym o częstotliwości zbliżonej do częstotliwości rezonansowej układu LC. W takich warunkach można było uzyskać największe natężenie pola magnetycznego, gdyż przy częstotliwości rezonansowej impedancja układu osiąga minimalną wartość. Częstotliwość rezonansu napięć można wyliczyć z następującego wzoru [173]:

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}, \quad (3.8)$$

gdzie $\omega_0 = 2\pi f$ [Hz] to częstość kołowa (pulsacja), L [H] to indukcyjność cewki, C [F] to pojemność kondensatora dołączonego szeregowo do indukcyjności L .

Częstotliwość rezonansową układu można było regulować tylko poprzez zmianę wypadkowej pojemności zestawu kondensatorów, ponieważ indukcyjność cewki była stała. Na rysunku 3.12 przedstawione są kondensatory użyte w eksperymencie. Dysponowano zestawem 10 ceramicznych kondensatorów o pojemności 1nF każdy. Równoległe połączenie 10 kondensatorów pozwalało uzyskać wypadkową pojemność 10nF, co dawało częstotliwość rezonansu równą $\sim 190\text{kHz}$ – była to najniższa dostępna częstotliwość. Praca w rezonansie napięć wymagała wysokiej jakości kondensatorów o dużym maksymalnym napięciu. Zastosowano więc kondensatory ceramiczne o $U_{max} = 15\text{ kV}$.



Rysunek 3.12. Zestaw kondensatorów użytych do generacji pola magnetycznego oraz rozkład temperatury kondensatorów podczas pracy układu. W tym przypadku $T_{MAX} = 65^{\circ}\text{C}$. Najwyższa zarejestrowana temperatura wynosiła 85°C .

Znając wartość częstotliwości rezonansu można wyznaczyć przybliżoną indukcyjność cewki L [H]:

$$\omega_0 = 2\pi f = \frac{1}{\sqrt{LC}}, \quad (3.9)$$

$$L = \frac{1}{C \cdot (2\pi f)^2}. \quad (3.10)$$

Podstawiając znane wartości $f = 190$ kHz oraz $C = 10$ nF otrzymujemy:

$$L = \frac{1}{10 \cdot 10^{-9} \cdot (2\pi)^2 (1,9 \cdot 10^5)^2} = \frac{1}{4 \cdot \pi^2 \cdot (1,9)^2 \cdot 10^2} = 70,17 [\mu\text{H}] \quad (3.11)$$

Maksymalna częstotliwość rezonansu była powyżej 1 MHz, jednak pomiary prowadzono tylko w zakresie od 190 kHz do 670 kHz. Górną granicę wyznaczały ograniczenia sprzętowe: wzmacniacz pracował w zakresie 1 Hz – 800 kHz, jednak przy częstotliwości 670 kHz maksymalne natężenie pola magnetycznego było już dość małe ($1,1$ kA/m = $1,39$ mT). Efekt hipertermiczny obserwowany w wysokich częstotliwościach i jednocześnie niskich natężeniach pola magnetycznego był znikomy.

Podczas pomiarów zauważono, że praca układu powoduje znaczące rozgrzewanie się kondensatorów co widać na rysunku 3.12. Powodowało to niewielkie zmniejszenie pojemności kondensatorów, a w następstwie zwiększenie częstotliwości rezonansowej układu LC.

Wypracowano więc następujący protokół, który pozwalał na wykonanie pomiaru w niezmienniej częstotliwości i w możliwie dużym polu magnetycznym:

1. podłączenie kondensatorów w konkretnym ustawieniu,
2. ustalenie częstotliwości rezonansowej układu LC,
3. pobudzenie układu sygnałem o maksymalnej amplitudzie i rozgrzanie kondensatorów,
4. dostrojenie generatora sygnału do „nowej”, podwyższonej częstotliwości rezonansowej (przy ciepłych kondensatorach),
5. zakończenie pobudzania układu LC,
6. stabilizacja temperatury próbki i wykonanie docelowego pomiaru.

Wyznaczenie natężenia pola magnetycznego wewnątrz cewki realizowane było za pomocą pomiaru napięcia indukowanego w pojedynczym zwoju o średnicy $d = 50\text{mm}$ nawiniętym na cewkę w jej środkowej części – na wysokości próbki. Natężenie pola magnetycznego obliczano ze wzoru [174]:

$$H = \frac{U}{f} \cdot \frac{1}{2\pi \cdot \mu_0 S} \quad (3.12)$$

gdzie U [V] to amplituda napięcia indukowanego w pojedynczym zwoju, f [Hz] to częstotliwość generowanego sygnału sinusoidalnego, μ_0 to przenikalność magnetyczna próżni, $S = \pi r^2 = \pi \cdot (d/2)^2$ [m²] to pole powierzchni pojedynczego zwoju detekcyjnego.

Dla użytego zestawu natężenie pola magnetycznego obliczano więc ze wzoru:

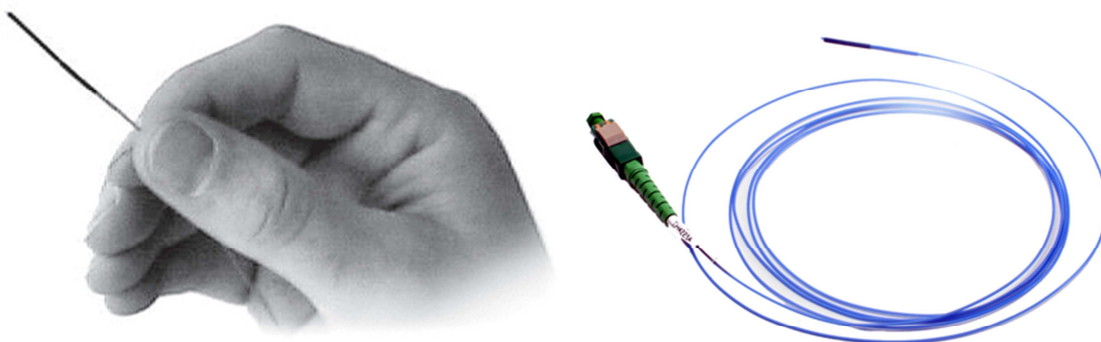
$$H \text{ [A/m]} = \frac{U[\text{V}]}{f[\text{kHz}]} \cdot 64503 \quad (3.13)$$

Maksymalne uzyskane wartości pola magnetycznego przedstawione są w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Maksymalna amplituda pola magnetycznego podczas pomiarów.

Częstotliwość [kHz]	H [A/m]	B [mT]
188	4312	5,42
245	3291	4,14
300	2150	2,70
350	1843	2,32
430	1500	1,89
540	1493	1,88
610	1322	1,66
670	1107	1,39

Pomiar temperatury próbki realizowano za pomocą sensora, którym było włókno optyczne. Włókno wkładano do fiolki z próbką. Następnie fiolka była umieszczana w wężyku, a ten wkładano do wnętrza chłodnicy, na której nawinięta była cewka generująca pole magnetyczne. Włókno optyczne, które jest izolatorem daje pewność, że wzrost temperatury nie jest następstwem generowanych prądów wirowych. Taki błąd metodologiczny występuje, gdy jako czujnik temperatury używa się metalicznej termopary [175]. Włókno optyczne FOT-L podłączone do modułu Fiso FPI-HR umożliwia rejestrację temperatury na komputerze PC.



Rysunek 3.13. Włókno optyczne FOT-L-SD – sensor temperatury [176].

Opisany wyżej układ do generacji pola magnetycznego i detekcji temperatury przetestowano na próbkach: pustej fiolce (powietrze), wodzie dejonizowanej i cieczy magnetycznej, aby sprawdzić czy efekt hipertermiczny nie jest spowodowany jakimś niepożądanym efektem. Pomiar przeprowadzono przy częstotliwości 430 kHz i natężeniu pola magnetycznego 1,5 kA/m. Zarejestrowane szybkości nagrzewania dT/dt [K/s] wyniosły:

Próbka	Wzrost temperatury [K/s]
Powietrze – sensor poza fiolką	0,00168
Woda – sensor w szklanej fiolce, bez izolacji term.	0,00060
Woda – sensor w szklanej fiolce + izolacja term.	0,00041
Ciecz magnetyczna – P8 (70mg Fe ₃ O ₄ na mL)	0,02419

Wzrost temperatury wody rejestrowano nawet po wyłączeniu pola magnetycznego. Po takim zachowaniu można wnioskować, że próbka nie była wystarczająco dobrze izolowana termicznie. Ciepło wygenerowane w cewce zostało przekazane przez ścianki chłodnicy i wężyk do fiolki z próbką.

Wzrost temperatury wody był jednak mniejszy niż 2% całkowitego wzrostu temperatury obserwowanego w takich samych warunkach dla cieczy magnetycznej:

$$\left[\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{woda}}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{MK}} \right] \cdot 100\% \leq 2\% \quad (3.14)$$

Przyjęto więc, że jest to pomijalnie mała wartość.

3.2 Opis syntezy materiału badawczego

W przedstawionej pracy poddano badaniu trzy próbki, którymi były nanocząstki tlenków żelaza. Dwie z nich (S13, S20) wytworzone zostały za pomocą termicznej dekompozycji oleinianu żelaza (III), natomiast trzecia próbka (P8) za pomocą metody współstrącaniowej. Nazwy próbek zostały przyporządkowane według następującego schematu:

S13 – nanocząstki monodispersyjne Sferyczne o średnicy 13,6nm

S20 – nanocząstki monodispersyjne Sferyczne o średnicy 20,5nm

P8 – nanocząstki Polidispersyjne o średnicy 8nm

3.2.1 Termiczna dekompozycja oleinianu żelaza

Wytworzenie oleinianu żelaza (III)

Użyto następujących odczynników:

- 30 mL wody dejonizowanej
- 70 mL n-heksanu
- 40 mL etanolu 96%
- 3,25 g bezwodnego chlorku żelaza (III), FeCl₃ 97% [Aldrich 157740-100G]
- 18,25 g oleinianu sodu 97% [TCI 00057-25G]

Procedura: wodę, etanol i heksan umieszczono w kolbie okrągłodennej, dwuszyjnej. Następnie mieszając dodano oleinian sodu. Aby umożliwić jego całkowite rozpuszczenie, podgrzano zawartość kolby do 35 °C. Następnie intensywnie mieszając dodano FeCl₃ i podniesiono temperaturę do 60 °C. W głównym szlifie umieszczono chłodnicę zwrotną, a w bocznym - termoparę odpowiadającą za utrzymanie ustalonej temperatury. Po osiągnięciu temperatury 60 °C reakcja trwała 5 godzin. Oddzielenie się ciemnej, organicznej frakcji można było zaobserwować już po kilku minutach reakcji.

Po ostygnięciu zawartość kolby wprowadzono do rozdzielacza. Dolna frakcja (NaCl + woda + etanol) została usunięta. Następnie górna (ciemna, hydrofobowa) frakcja została kilka razy przepłukana wodą dejonizowaną i później całkowicie od niej oddzielona. Ciemna frakcja została następnie przelana do zlewki i podgrzana do 40 °C, aby odparować pozostający w niej heksan. Finalny produkt był ciemno-brązową, wysoce lepłą cieczą.

Synteza próbki S13

Użyto odczynników i ich proporcji opisanych wcześniej przez Park *et al.* [73]:

- 42 mL oktadecen 90 % (O806 Aldrich)
- 1,1 mL kwas oleinowy 90 % (Aldrich 364525)
- 6 g oleinian żelaza (III)

Procedura: Oleinian żelaza (III) podgrzano, żeby łatwiej operować substratem. Wszystkie odczynniki umieszczono w kolbie okrągłodennej, trójszyjnej. Pierwszego szlif kolby reakcyjnej użyto do wprowadzenia termopary, drugiego do podłączenia chłodnicy zwrotnej (podłączonej od początku reakcji), a trzeciego do wprowadzenia gazu obojętnego (azotu). Użyto mieszadła magnetycznego i czaszy grzejnej. Profil ogrzewania kolby podczas reakcji przedstawiony jest na rysunku poniżej. W pierwszej fazie wzrost temperatury do 200 °C był szybszy. Faza druga – nukleacja (200-240 °C) przebiegała ze stałym wzrostem temperatury (nieco powyżej 1°C /min). Następnie kontynuowano podgrzewanie do 310 °C. Temperatura 310-320 °C była podtrzymana przez 60 minut co pozwoliło na krystalizację nanocząstek. Cały czas przez kolbę przepuszczany był azot, który chronił reagenty przed dostępem tlenu. Po zakończonej reakcji kolba została szybko ostudzona, a nanocząstki przepłukano kilkakrotnie etanolem.

Jedną z metod separacji magnetycznych nanocząstek jest ich oddzielanie z roztworu poprzez przyłożenie gradientu pola magnetycznego. Ze względu na bardzo małe rozmiary nanocząstek i być może nadmiar surfaktantu nie było możliwe ich całkowite rozdzielanie od rozpuszczalnika bezpośrednio po syntezie. Dopiero w późniejszych etapach obróbki (sonikacja w heksanie i odwirowanie z prędkością 13 kRPM) udało się usunąć nadmiar surfaktantu i rozpuszczalnika użytych do syntezy. Następnie za pomocą sonikacji ponownie zdyspergowano nanocząstki w heksanie.

Synteza próbki S20

Użyte odczynniki:

- 38 mL trioktyloamina 98 % (T81000 Aldrich)
- 1 mL kwas oleinowy 90 % (Aldrich 364525)
- 5,5 g oleinian żelaza (III)

W tym przypadku zmieniono rozpuszczalnik, którym był oktadecen na trioktyloaminę, ponieważ reakcja prowadzona była w temperaturze 325 °C (powyżej temperatury wrzenia oktadecenu).

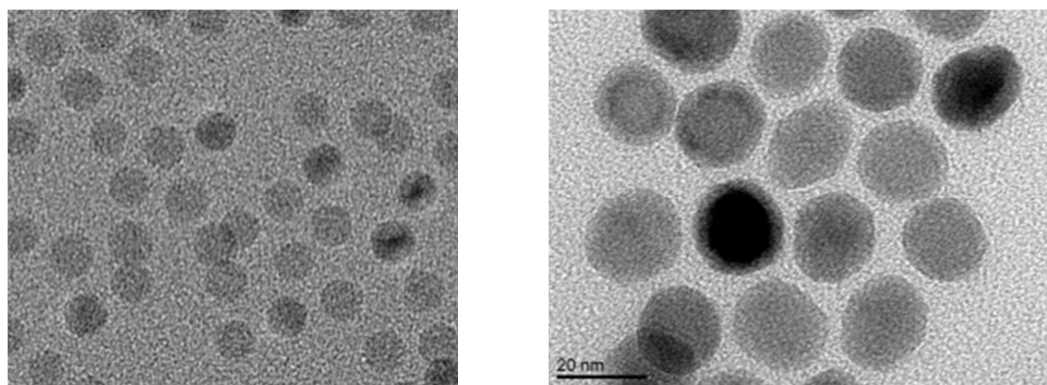
Procedura: z rozpuszczalników usunięto tlen poprzez przepuszczanie azotu (przez 20 min). Oleinian żelaza (III) podgrzano. Wszystkie odczynniki umieszczono w kolbie okrągłodennej, trójszyjnej. Pierwszego szlif kolby reakcyjnej użyto do wprowadzenia termopary, drugiego do podłączenia chłodnicy zwrotnej (podłączonej po osiągnięciu temperatury 120 °C). Przez trzeci szlif doprowadzano gaz obojętny (azot). Użyto mieszadła magnetycznego i czaszy grzejnej. W pierwszej fazie powoli ogrzano kolbę do 200 °C. Faza druga – nukleacja (200-240 °C) przebiegała ze stałym wzrostem temperatury ~ 1 °C/min. Następnie kontynuowano podgrzewanie do 325 °C. Temperatura ta była utrzymana przez 30 minut.

Po zakończonej reakcji kolba została szybko ostudzona, a nanocząstki przepłukano kilkakrotnie etanolem. Również w tym przypadku oddzielenie nanocząstek poprzez przyłożenie gradientu pola magnetycznego było niemożliwe. Dopiero po dodaniu heksanu i usunięciu nadmiaru stabilizatora (kwasu oleinowego) możliwa była taka separacja. Dodatkowym czynnikiem umożliwiającym magnetyczną separację nanocząstek było ich utlenienie z paramagnetycznego FeO do ferrimagnetycznego Fe₃O₄.

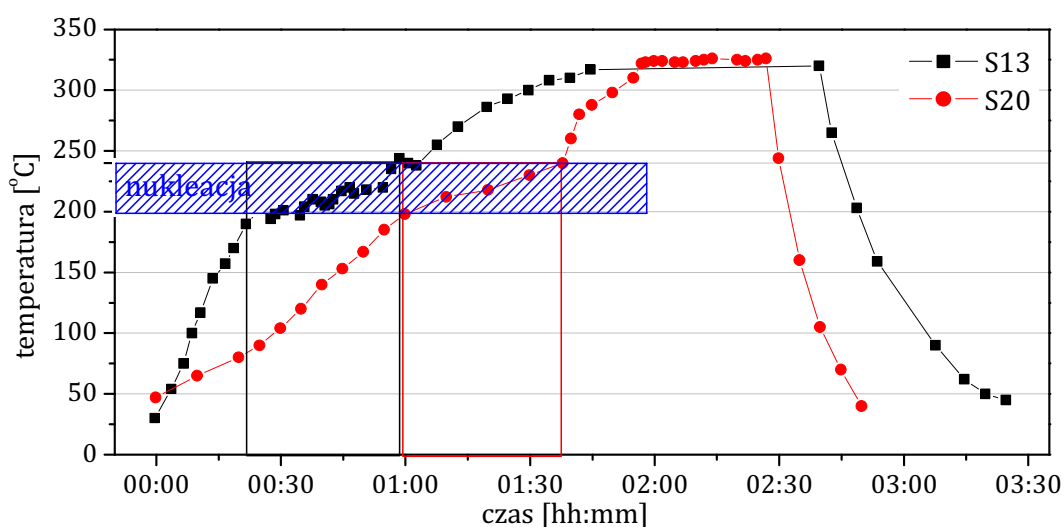
Podsumowanie parametrów syntezy poprzez termiczną dekompozycję oleinianu żelaza (III) przedstawione są w tabeli 3.2 oraz na rysunkach 3.14-15.

Tabela 3.2. Podsumowanie głównych parametrów syntezy poprzez termiczną dekompozycję oleinianu żelaza.

Nazwa próbki	Rozpuszczalnik (temp. wrzenia)	Temp. reakcji	Czas nukleacji	Czas krystalizacji	Gaz	Wynik syntezy
S13	Oktadecen (309-319 °C) [177]	310 °C	35 min	60 min	N ₂	Sferyczne 13nm
S20	Trioktyloamina (365 °C) [178]	325 °C	40 min	30 min	N ₂	Sferyczne 20nm



Rysunek 3.14. Morfologia nanocząstek uzyskanych poprzez termiczną dekompozycję oleinianu żelaza (od lewej: S13, S20). Dokładna analiza rozmiarów nanocząstek przedstawiona jest w kolejnych rozdziałach.



Rysunek 3.15. Profil zmiany temperatury w kolbie reakcyjnej podczas syntezy próbek.

3.2.2 Metoda współstrąceniowa

Synteza próbki P8

Użyte odczynniki:

- 5,25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 31232)
- 2,7 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 215422)
- 100 mL wody dejonizowanej
- 25 mL wody amoniakalnej 28% (Sigma-Aldrich 221228)
- 1,88 g $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ – oleinian sodu (Sigma 26125)
- 20 mg dodecyloamina (Fluka 44170)

Procedura: Sole żelaza rozpuszczono w 100 mL wody w proporcji molowej 2:1 jonów Fe^{3+} i Fe^{2+} . Podczas energicznego mieszania szybko dodano wodę amoniakalną. Wytrącił się czarny osad. Sedymentację osadu wymuszono magnesem neodymowym, a supernatant usunięto. Czarny osad przepłukiwano wodą dejonizowaną, aby usunąć wodę amoniakalną (do momentu aż odczyn wody był obojętny). Supernatant usunięto pozostawiając wilgotny osad. Mieszając mechanicznym mieszadłem, dodano oleinian sodu (0,75 g oleinianu na 1 g nanocząstek) i dodecyloaminę, która polepsza adsorpcję surfaktantu na powierzchni nanocząstek. Całość podgrzano w łaźni wodnej do $75\text{ }^\circ\text{C}$ i mieszano przez 1h. Następnie wyłączono ogrzewanie i niezwłocznie dodano 3mL wody. Duże aglomeraty nanocząstek usunięto we wstępnym wirowaniu (30 min, 9 kRPM). Supernatant o małym stężeniu nanocząstek został oznaczony jako docelowa próbka. W kolejnym etapie zatężono próbkę poprzez odwirowanie pozostałych nanocząstek (35 kRPM) i ich ponowne zdyspergowanie w niewielkiej ilości wody (przy użyciu sonikatora i wytrząsarki).

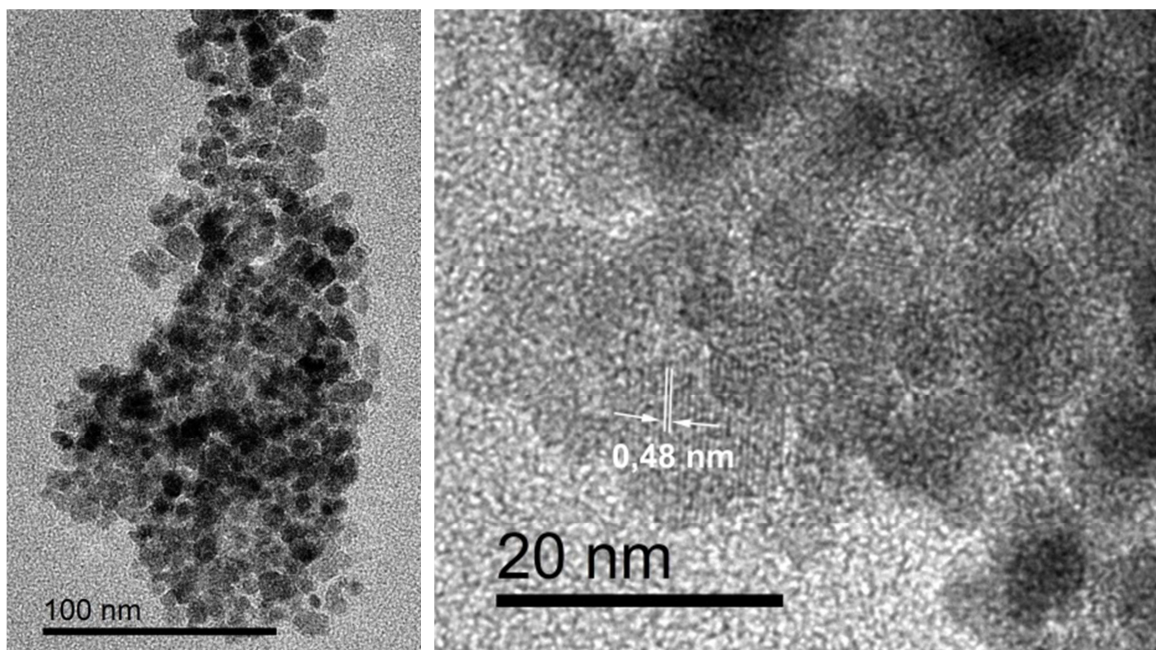
4. WYNIKI BADAŃ

4.1 Charakterystyka materiału badawczego

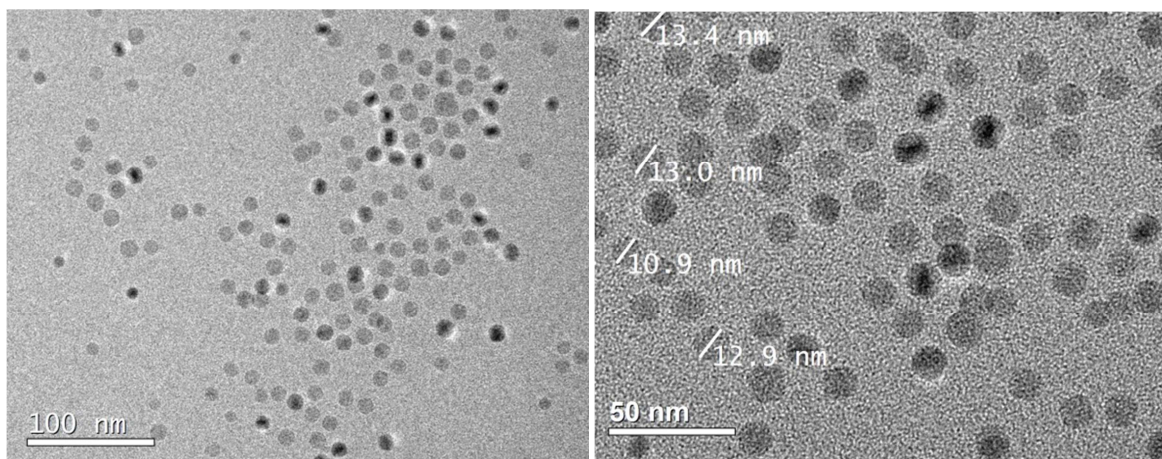
4.1.1 Mikroskopia elektronowa, morfologia, dystrybucja wielkości:

Pierwszym etapem charakteryzacji próbek była transmisyjna mikroskopia elektronowa, która pozwoliła określić morfologię i rozmiar nanocząstek.

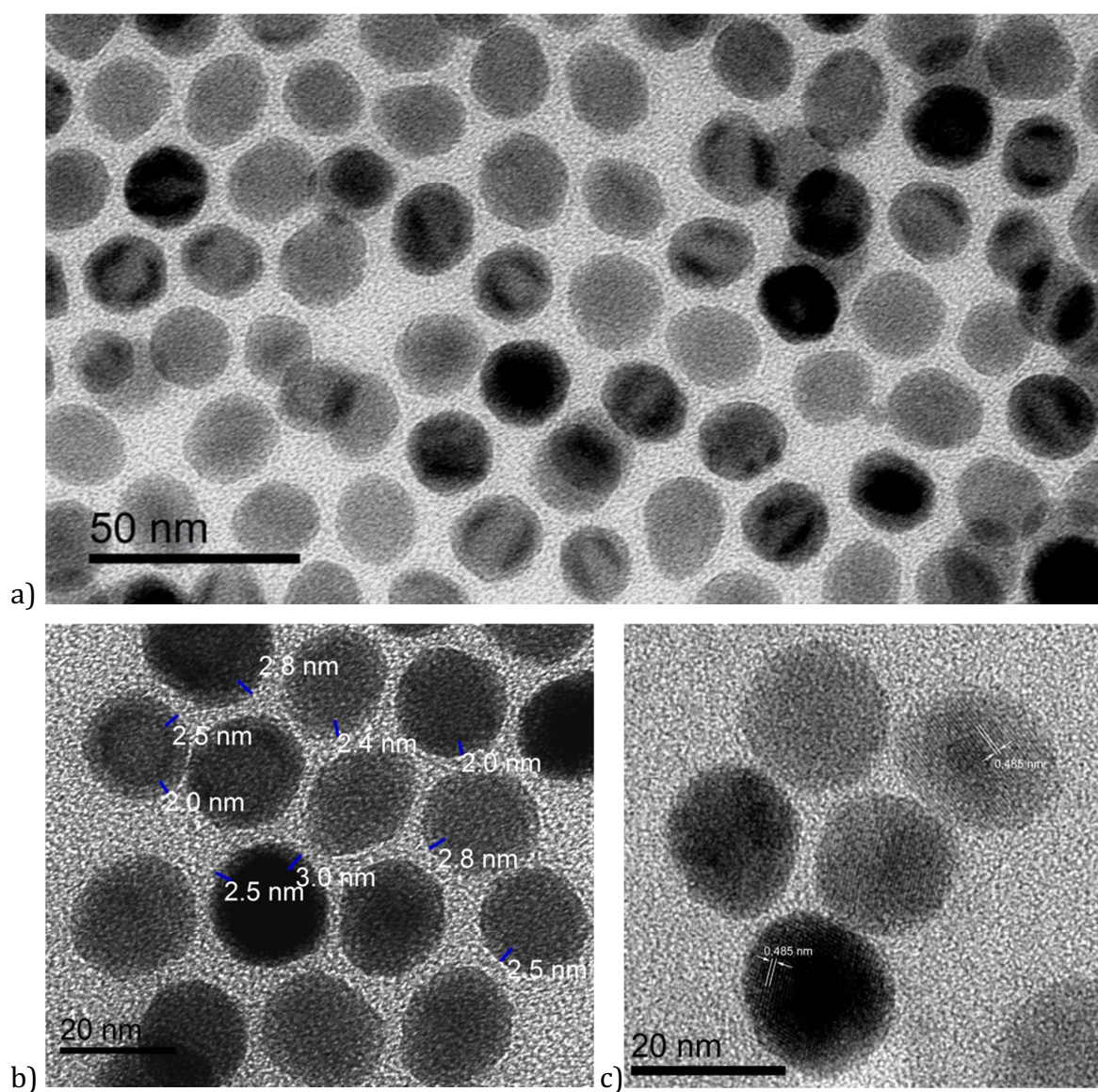
Rysunek 4.1 przedstawia obrazy TEM próbki P8. Na obrazach widać zagregowane nanocząstki o niejednorodnych rozmiarach. Przyczyną agregacji może być sposób przygotowania cieczy – odwirowane i zlepione nanocząstki były ponownie dyspergowane w wodzie. Na zdjęciu o wysokiej rozdzielczości, w odpowiednio zorientowanych nanocząstkach można zaobserwować prążki, które są typowym obrazem dobrze uporządkowanego kryształu. Widać, że nanocząstka jest jednorodna krystalicznie w całej swojej objętości. Odległości między obserwowanymi prążkami wynoszą 0,48 nm. Jest to wartość bardzo zbliżona do odległości między płaszczyznami (111) kryształu magnetytu [179].



Rysunek 4.1. Obraz TEM próbki P8.



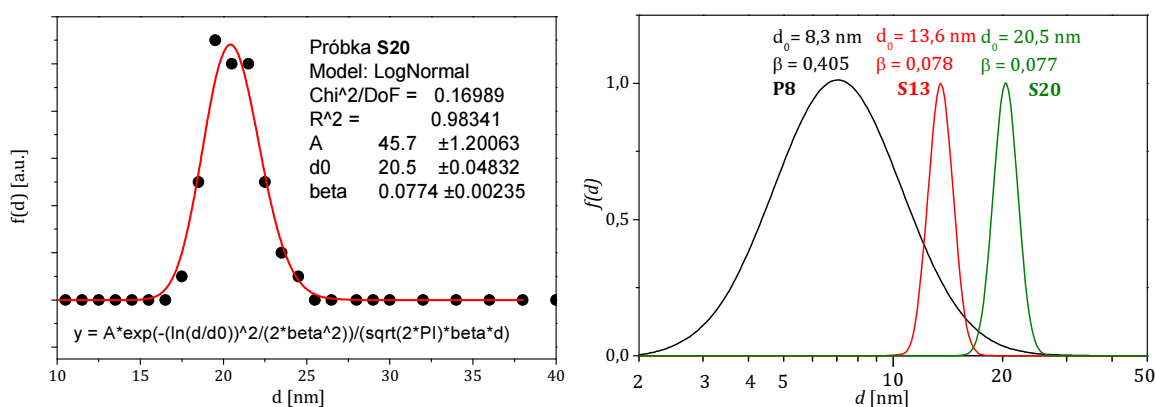
Rysunek 4.2. Obrazy TEM próbki S13.



Rysunek 4.3. Obrazy TEM próbki S20: a), b) nanocząstki 1 dzień po syntezie, c) zdjęcie wysokiej rozdzielczości po siedmiu miesiącach od syntezy (nanocząstki są prawie w całości utlenione do magnetytu).

Na rysunkach 4.2 i 4.3 pokazane są próbki S13 i S20. Składają się z dobrze odseparowanych nanocząstek o kształcie sferycznym, które charakteryzują się wąską dystrybucją wielkości. Na obrazach próbki S20 można zauważyć niejednorodności w wewnętrznym wyglądzie nanocząstek, które sugerują morfologię rdzeń-otoczka (*core-shell*). Pierwsze obrazowanie próbki S20 wykonano jeden dzień po syntezie. Na rysunkach 4.3a-b widać, że grubość otoczki wynosi około 2,5 nm. Po siedmiu miesiącach przechowywania próbki w warunkach atmosferycznych morfologia zmieniła się: otoczka zwiększyła grubość kosztem rdzenia (rysunek 4.3c). Z dalszych badań struktury krystalicznej będzie można wywnioskować, że świeżo skryształizowane nanocząstki zbudowane są z antyferromagnetycznego FeO (w stanie paramagnetycznym), który w warunkach atmosferycznych utlenia się do magnetytu. Wysoka rozdzielczość obrazu 4.3c pozwala zaobserwować strukturę krystaliczną nanocząstki. Odległość pomiędzy kolejnymi liniami wynosi – podobnie jak w poprzednim przypadku – około 0,48 nm, co jest równe odległościom między płaszczyznami (111) w kryształach magnetytu [179].

Na obrazach TEM zmierzono ponad 100 nanocząstek każdej z próbek, a do tych danych dopasowano funkcję logarytmiczno-normalną, aby obliczyć średnią wartość $\langle d \rangle$ oraz parametry opisujące szerokość rozkładu wielkości nanocząstek. Przykład dopasowania funkcji logarytmiczno-normalnej dla jednej z próbek przedstawiony jest na rysunku 4.4. Zestawienie parametrów dopasowania funkcji do danych z TEM oraz wyniki otrzymane z dynamicznego rozpraszania światła dla wszystkich próbek są wypisane w tabeli 4.1.



Rysunek 4.4. Dopasowanie funkcji logarytmiczno-normalnej do danych otrzymanych z TEM oraz zestawienie dopasowanych funkcji.

Na rysunku 4.4 można łatwo zaobserwować iż nanocząstki syntezowane metodą termicznej dekompozycji oleinianu żelaza charakteryzują się wąską dystrybucją wielkości ($\beta \leq 0,1$) i można stwierdzić, że próbki S13, S20

są w przybliżeniu cieczami monodispersyjnymi. Funkcja opisująca rozkład wielkości nanocząstek P8 (syntezowanych metodą współstrąceniową) jest szersza od poprzednich próbek ($\beta = 0,4$). Można więc nazwać P8 cieczą polidispersyjną. Warto jednak zauważyć, że w literaturze spotykane są ciecze magnetyczne o $\beta > 2$. Szeroki rozkład wielkości nanocząstek może zmniejszyć efektywność ogrzewania w efekcie hipertermicznym [121,138].

Z porównania danych otrzymanych z DLS i z TEM można wnioskować, że nanocząstki próbki P8 ulegają agregacji, ponieważ średnica hydrodynamiczna jest o wiele większa od średnicy rdzenia magnetycznego. W przypadku pozostałych próbek nie obserwuje się tak dużych rozbieżności (tabela 4.1).

Tabela 4.1. Rozmiary nanocząstek wyznaczone według różnych metod pomiarowych i obliczeniowych

Próbka		P8	S13	S20
Metoda				
TEM ⁵	d_0	8,30	13,6	20,5
	β	0,405	0,078	0,077
	σ	3,8	1,07	1,59
	$\langle d \rangle$	8,5	13,4	20,6
	d_{MED}	8,5	13,5	20,5
DLS ⁶	d_{Number}	57,2	14,6	22,7
	d_{Volume}	64,1	16,1	24,7
	$d_{Intensity}$	72,4	26,8	27,4
M(H) ⁷	d_0	9,4	-----	-----
	β	0,42	-----	-----

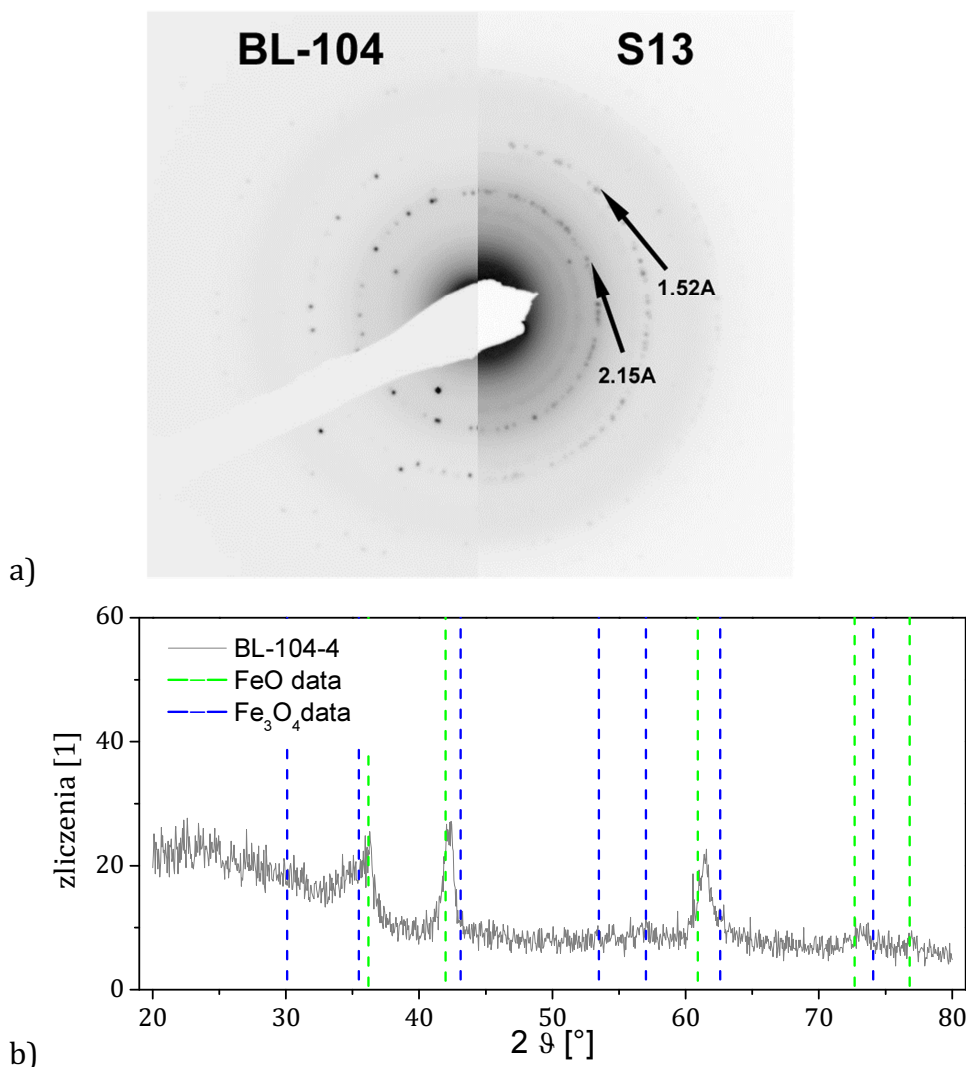
⁵ zmierzono średnice nanocząstek, a następnie wyznaczono d_0 i β (parametry uzyskane z dopasowania funkcji logarytmiczno-normalnej), σ to odchylenie standardowe, $\langle d \rangle$ średnia wartość średnicy nanocząstki [139], d_{MED} to mediana.

⁶ Zmierzono dynamiczne rozpraszanie światła, a następnie wyznaczono średnice w programie Malvern Zetasizer Software: Number – średnica o maksymalnej liczbie nanocząstek, Volume – średnica dla której nanocząstki zajmują największą objętość (ilość x objętość), Intensity – średnica nanocząstek, które rozpraszają największą ilość światła.

⁷ Do wyników pomiaru magnetycznego $M(H)$ dopasowano funkcję Langevina uwzględniając rozkład logarytmiczno normalny (jak w przypadku TEM).

4.1.2 Skład i struktura krystaliczna próbek

Strukturę krystaliczną ustalano za pomocą metod dyfrakcyjnych (głównie dyfrakcji rentgenowskiej - XRD). Otrzymane wyniki zestawiano z danymi z bazy danych krystalograficznych oraz z innymi publikacjami.



Rysunek 4.5. a) Dyfrakcja elektronowa – porównanie próbki S13 z próbką BL-104. Strzałki wskazują refleksy, które spowodowane są dyfrakcją wiązki elektronów na płaszczyznach (200) i (220) kryształu FeO, b) XRD próbki BL-104 oraz wzorcowe pozycje refleksów dla magnetytu i wustytu [179][180].

Ze względu na konsystencję próbki S13 (lepka ciecz) niemożliwe było jej zbadanie za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Zastosowano więc metodę pośrednią. Wykonano dyfrakcję elektronową podobnej próbki (BL-104), którą porównano z próbką S13 (rysunek 4.5a). Główne refleksy zgadzały się, więc przyjęto, że struktura krystaliczna jest identyczna. Następnie przeprowadzono proszkową dyfrakcję rentgenowską próbki BL-104, na podstawie której wyznaczono jej

strukturę krystaliczną. Z dyfraktogramu rentgenowskiego próbki BL-104 (rysunek 4.5b) można wywnioskować obecność kryształów wustytu (FeO), gdyż pozycje najsilniejszych refleksów pokrywają się z pozycjami wzorcowymi. Niesymetryczność maksimum przy $2\theta=36^\circ$ oraz niewielki refleks przy $2\theta=57^\circ$ sugeruje również obecność niewielkiej ilości magnetytu. Wynik ten jest zgodny z obrazami TEM, na których obserwowano nanocząstki o morfologii *core-shell*, gdzie zewnętrzna część wyglądała jak kryształ magnetytu.

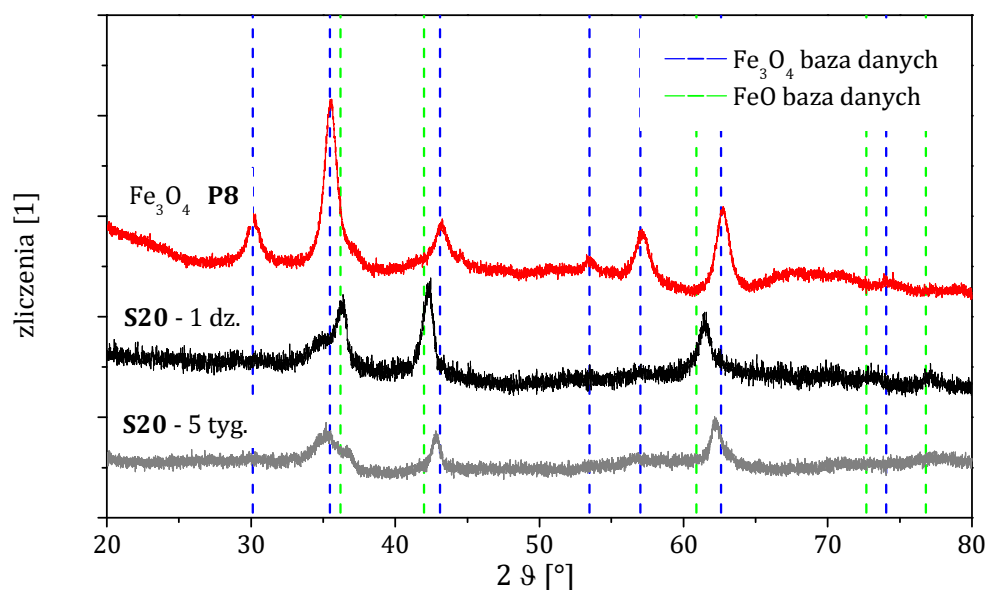
Obserwacja utleniania się próbki z FeO do Fe₃O₄

Jak wynika z obrazowania TEM oraz z literatury, nanocząstki FeO szybko utleniają się w warunkach atmosferycznych lub nawet w lekko podwyższonej temperaturze [181]. Wyprężanie w 120 °C powoduje utlenienie do Fe₃O₄, w temperaturze 200°C następuje przejście do γ -Fe₂O₃, a w 500°C do α -Fe₂O₃ [182]. Przeprowadzono więc obserwację struktury krystalicznej nanocząstek S20.

Próbka S20 zbadana 1 dzień po syntezie (czarna linia na rysunku 4.6) wykazuje głównie strukturę krystaliczną FeO. Na dyfraktogramie można jednak zaobserwować (jak w przypadku BL-104) niesymetryczność refleksu przy $2\theta=36^\circ$ oraz $2\theta=61^\circ$. Wskazuje to na obecność Fe₃O₄. Kolejnym elementem, który można łatwo zauważyć jest niewielkie „odstrojenie” refleksów od ich wzorcowych pozycji. W literaturze [61] można znaleźć podobne obserwacje dla cząstek *core-shell* FeO-Fe₃O₄. Takie przesunięcie tłumaczone jest niedopasowaniem sieciowym na powierzchni styku FeO-Fe₃O₄. W takim przypadku w rdzeniu z FeO występują naprężenia ściskające (co powoduje przesunięcie refleksów w kierunku wyższych wartości kąta 2θ), a w otoczce z Fe₃O₄ występują naprężenia rozciągające (co powoduje przesunięcie refleksów w kierunku mniejszych wartości kąta 2θ). Dokładnie takie zachowanie można zaobserwować na poniższym dyfraktogramie: próbka **S20** 1 dz. (czarna linia) składa się głównie z FeO, którego refleksy przesunięte są w prawo, natomiast w próbce **S20** 5 tyg. (szara linia) obserwuje się głównie refleksy od Fe₃O₄, które są przesunięte w lewo względem wzorcowych pozycji refleksów.

Wnioski te mogą być również poparte prostą obserwacją: nanocząstki S20 chwilę po syntezie nie reagowały na przyłożony do kolby magnes (były paramagnetyczne), natomiast po kilku tygodniach przechowywania w warunkach atmosferycznych widać było, że są przyciągane przez magnes (są ferro- lub superparamagnetyczne).

Na rysunku 4.6 przedstawiony jest również dyfraktogram nanocząstek otrzymanych metodą współstrącaniową (identyczną procedurą jak próbka P8). Z wykresu jasno wynika, że w syntezie od razu formowane są kryształki magnetytu.



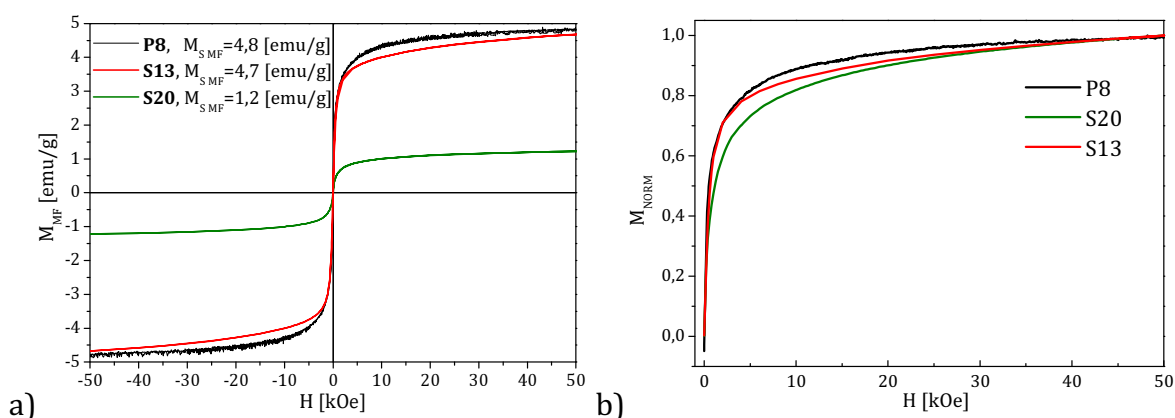
Rysunek 4.6. Dyfraktogramy próbki S20 (jeden dzień po syntezie i 5 tygodni po syntezie), próbki P8 oraz wzorcowe pozycje refleksów dla magnetytu i wustytu [179][180].

4.1.3 Magnetometria

Podstawowymi pomiarami magnetycznymi były krzywe pierwotnego namagnesowania oraz pętle histerezy.

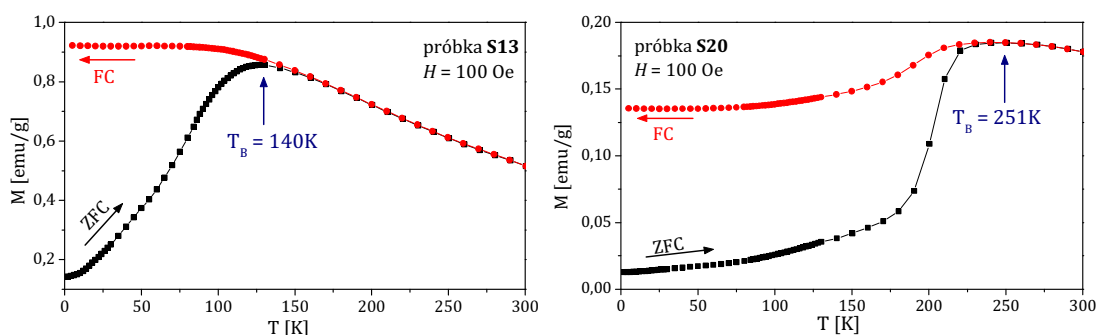
Na rysunku 4.7a przedstawione są pętle histerezy, z których wynika, że nanocząstki są superparamagnetyczne. Wykres dla próbki P8 jest nieznacznie „poszarpany”, ponieważ ta próbka była wyjątkowo zbadana za pomocą magnetometru z wibrującą próbką. Próbka P8 wykazuje zerową pozostałość magnetyczną i pole koercji. Próbka S20 ma $M_R = 0,035$ emu/g oraz $H_C \approx 13$ Oe, natomiast dla próbki S13 są to wartości odpowiednio: 0,09 emu/g oraz 14 Oe. Wartości te wyznaczono na podstawie linii kreślonych pomiędzy sąsiednimi punktami pomiarowymi, więc mogą podlegać nieznacznemu błędowi pomiarowemu.

Rysunek 4.7b przedstawia krzywe pierwszego namagnesowania znormalizowane do M_S . Na tej podstawie wyznaczono rozmiar nanocząstek poprzez dopasowanie funkcji Langevina (równania 1.31-1.33), uwzględniając polidispersję próbki P8. Wyniki zostały zapisane w tabeli 4.1 razem z wynikami rozmiarów nanocząstek uzyskanymi za pomocą innych metod.



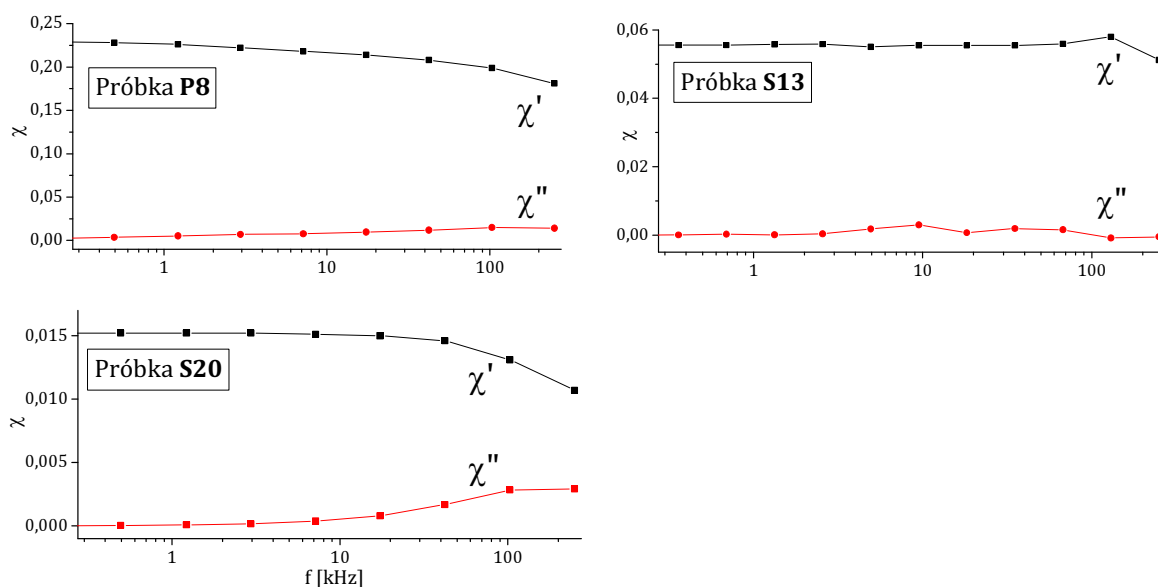
Rysunek 4.7. a) Pętle histerezy próbek w temperaturze 300 K, b) krzywe pierwszego namagnesowania wszystkich próbek znormalizowane do namagnesowania nasycenia.

Dla próbek monodispersyjnych można było precyzyjnie wyznaczyć efektywną anizotropię z pomiarów $M(T)$, ponieważ objętość nanocząstek była dobrze zdefiniowana. Wyznaczywszy temperaturę blokowania T_B próbek (rysunek 4.8), obliczono anizotropię magnetyczną K za pomocą przekształconego wzoru (1.30). W przypadku próbki S20 widać również ślady wustytu – jest widoczna temperatura Néela dla $\sim 200\text{K}$.



Rysunek 4.8. Moment magnetyczny w funkcji temperatury oraz temperatura blokowania monodispersyjnych próbek.

Kolejną zmierzoną właściwością magnetyczną była podatność zmiennoprądowa, przedstawiona na rysunku 4.9. Najbardziej znacząca była zależność urojonej części podatności od częstotliwości pola magnetycznego. Aparatura pozwalała zbadać tę wielkość dla częstotliwości od 1Hz do 250kHz. Zakres ten tylko w niewielkim stopniu pokrywał się z zakresem częstotliwości eksperymentu hipertermicznego, więc trudno było wyciągnąć z tego pomiaru jednoznaczne wnioski dotyczące hipertermii.



Rysunek 4.9. Podatność magnetyczna zmiennoprądowa w funkcji częstotliwości pola magnetycznego.

Na rysunku 4.9 można zauważyć, że w próbce P8 spadek χ' i wzrost χ'' są bardzo łagodne (tak jak w innych polidispersyjnych próbkach), więc najprawdopodobniej maksimum χ'' (występujące poza zakresem pomiarowym susceptometru) ma niewielką amplitudę.

Po wykresie podatności próbki S13 można wnioskować, że maksimum χ'' występuje dużo powyżej zakresu susceptometru, ponieważ w zakresie pomiaru zarówno χ' jak i χ'' są mniej więcej liniami poziomymi. Pokrywa się to z obliczeniami czasów relaksacji ($\tau_B = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{s}$, $\tau_N = 10^{-4} \text{s}$). Czas relaksacji Browna odpowiada częstotliwości $\sim 3 \text{MHz}$. Niewielki wzrost χ'' przy 10 kHz może być manifestacją relaksacji Néela.

Dla próbki S20 urojona część podatności wzrasta, a rzeczywista maleje dla częstotliwości powyżej 100 kHz. Jest to spójne z obliczonymi czasami relaksacji, ponieważ ($\tau_B = 1,24 \cdot 10^{-6} \text{s}$, $\tau_N \approx 1 \text{s}$). Czas relaksacji Browna odpowiada częstotliwości $\sim 800 \text{kHz}$.

4.1.4 Podsumowanie wyników wstępnych

Wszystkie wyniki wstępne podsumowane są w tabeli poniżej.

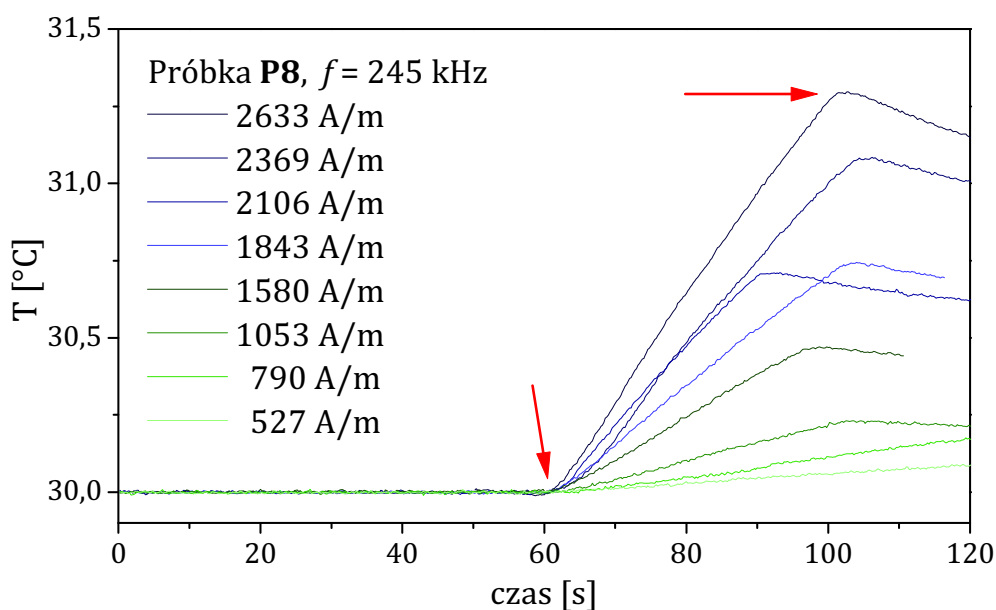
Tabela 4.2. Charakterystyka próbek.

Próbka	P8	S13	S20
Metoda syntezy	współstrąceniowa	termiczna dekompozycja	
Średnica magnetyczna nanocząstki [nm]	8,30	13,6	20,5
Średnica hydrodynamiczna [nm]	57,2	14,6	22,7
Rozpuszczalnik	Woda	Heksan	
Ciepło właściwe rozpuszczalnika [J/(K*g)]	4,18	3,08	
Stężenie Fe ₃ O ₄ [mg/mL]	70,0	42,48	13,05
Gęstość próbki w 30°C [g/mL]	1,069	0,7358	0,6730
M _{S MF} [emu/g]	4,82	4,68	1,23
M _{S MF} [emu/cm ³]	5,15	3,44	0,83
M _{S NANO} [emu/g]	73,61	81,06	63,43
M _{S NANO} [emu/cm ³]	382,8	421,5	329,8
H _{max} [kA/m] (wg. teorii odpowiedzi liniowej)	28,7	5,9	2,2
H ₀ [kA/m] (użyte podczas eksperymentu)	4,3	3,4	3,4
Obliczony τ _N [s]	---	10 ⁻³	0,99
Obliczony τ _B [s]	---	3,3·10 ⁻⁷	1,25·10 ⁻⁶
T _B [K]	---	140	251
K [J/m ³]	---	38 356	36 833

4.2 Wyniki i omówienie pomiarów efektu hipertermicznego

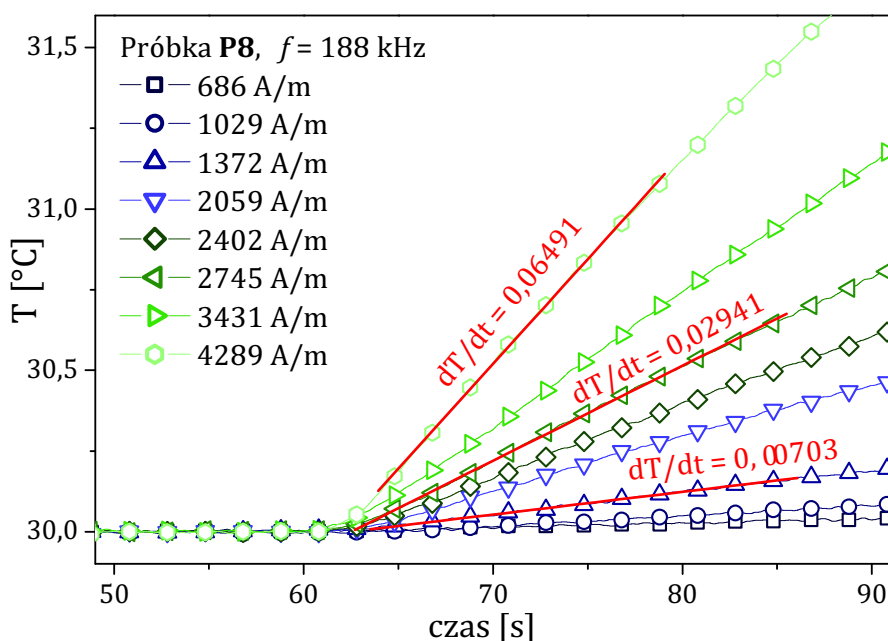
Pomiary przeprowadzono na próbkach P8, S13 oraz S20 w układzie pomiarowym opisanym w podrozdziale 3.1.7. Próbkę (~0,8 mL) umieszczano w szklanej fiolce. Sensor wprowadzany był do fiolki za pomocą przewodnicy przymocowanej do korka fiolki. W ten sposób fiolka była zamknięta, a sensor umiejscowiony w jej osi. Następnie próbkę umieszczano wewnątrz cewki, w połowie jej wysokości, gdzie amplituda pola magnetycznego miała swoje maksimum. Układ był wcześniej odpowiednio przygotowany do pomiaru w danej częstotliwości. Po stabilizacji temperatury próbki (w temperaturze 30°C) rozpoczynano pomiar. Pierwsze 60 sekund rejestrowano bez pola magnetycznego. W 60-tej sekundzie uruchamiano układ pobudzający cewkę i rejestrowano wzrost temperatury. Pierwsze 20-30 sekund po włączeniu pola magnetycznego było najważniejsze. Na podstawie tych danych określano później tzw. *heating rate* (dT/dt). Następnie pomiar powtarzano dla kolejnych natężeń pola magnetycznego oraz częstotliwości.

Surowe dane dla próbki P8 i serii pomiarowej przy 245 kHz przedstawione są na rysunku 4.10. Na wykresie wyraźnie widać momenty włączenia i wyłączenia pola magnetycznego (zaznaczone również czerwonymi strzałkami). Na kolejnych wykresach przedstawione są wyniki jednej z serii pomiarowych oraz dokładny sposób opracowania danych. Wyniki następnych serii pomiarowych przedstawione są w skrócony sposób.



Rysunek 4.10. Zarejestrowane dane dla próbki P8 przy częstotliwości 245 kHz.

Rysunek 4.11 przedstawia przebiegi temperaturowe zarejestrowane dla próbki P8 w częstotliwości 188 kHz. Na wykresie zaznaczony jest co dziesiąty punkt pomiarowy. Po włączeniu pola magnetycznego obserwuje się wzrost temperatury. Również jasno widać, że im większe natężenie pola magnetycznego, tym większa szybkość wzrostu temperatury. Dokładną wartość dT/dt określano na podstawie dopasowania funkcji liniowej (czerwone linie na wykresie). Zakres danych do dopasowania funkcji liniowej wybierany był arbitralnie. Wartości *heating rate* oraz SAR_{NANO} ⁸ zapisane są w tabeli 4.3.



Rysunek 4.11. Przebiegi temperatury próbki P8 podczas pomiarów efektu hipertermicznego w polu magnetycznym o częstotliwości 188kHz.

Do danych $SAR_{NANO}(H)$ dopasowano funkcję:

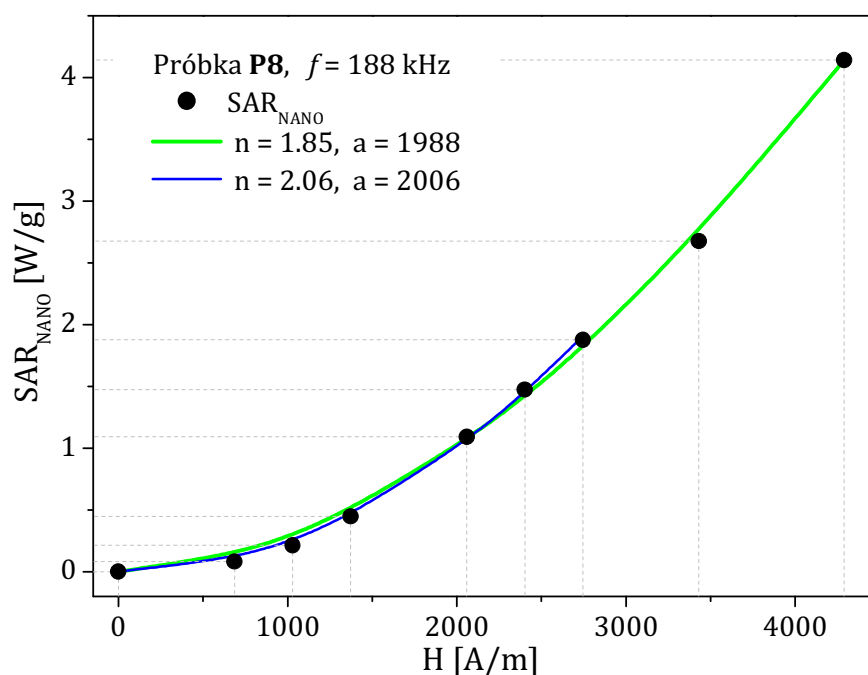
$$SAR = \left(\frac{H}{a}\right)^n . \quad (4.1)$$

Zazwyczaj udaje się dobrze dopasować funkcję (4.1) do danych pomiarowych. Jednak czasami obserwuje się, że punkty dla największych wartości H odstają od początkowej tendencji. Wtedy dopasowanie funkcji przeprowadza się uwzględniając lub wykluczając skrajne punkty (w tabeli 4.3 zaznaczone są one na czerwono). Punkty pomiarowe $SAR_{NANO}(H)$ oraz dopasowania funkcji (4.1) przedstawione na rysunku 4.12.

⁸ Przeliczenie wykonywano według wzoru (2.13).

Tabela 4.3. Dane dla próbki P8 i częstotliwości pola magnetycznego 188kHz oraz dopasowanie funkcji (4.1).

H_0 [A/m]	Heating rate [K/s]	SAR_{NANO} [W/g]	n	a
0	0	0		
686	0,0013	0,08294		
1029	0,00335	0,21373		
1372	0,00703	0,44851		
2059	0,01711	1,09162		
2402	0,02311	1,47442		
2745	0,02941	1,87636	2,06	2006
3431	0,04195	2,67641	1,85	1988
4289	0,06491	4,14126	1,85	1988

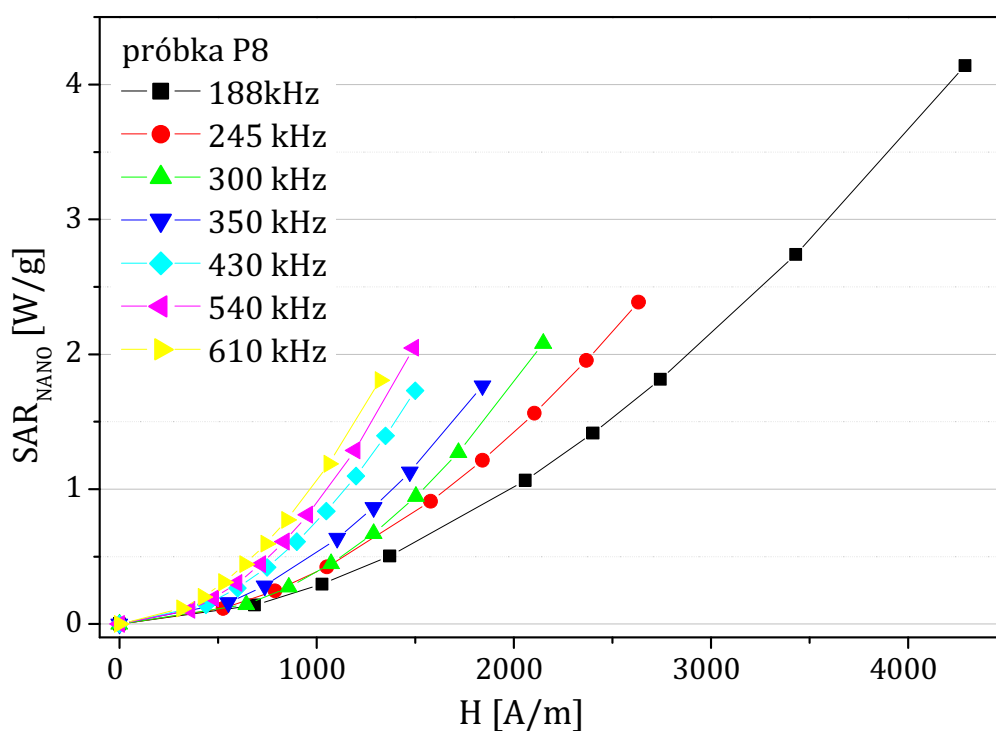


Rysunek 4.12. Wykres danych $SAR_{NANO}(H)$ z tabeli 4.3.

Do danych z wszystkich serii pomiarowych dla próbki P8 udało się dopasować funkcję (4.1). Wyniki parametrów dopasowanej funkcji są spisane w tabeli 4.4. Podsumowanie wszystkich zmierzonych wartości SAR_{NANO} oraz $ESAR$ (bez ekstrapolacji danych) przedstawione są na rysunkach 4.13 i 4.14.

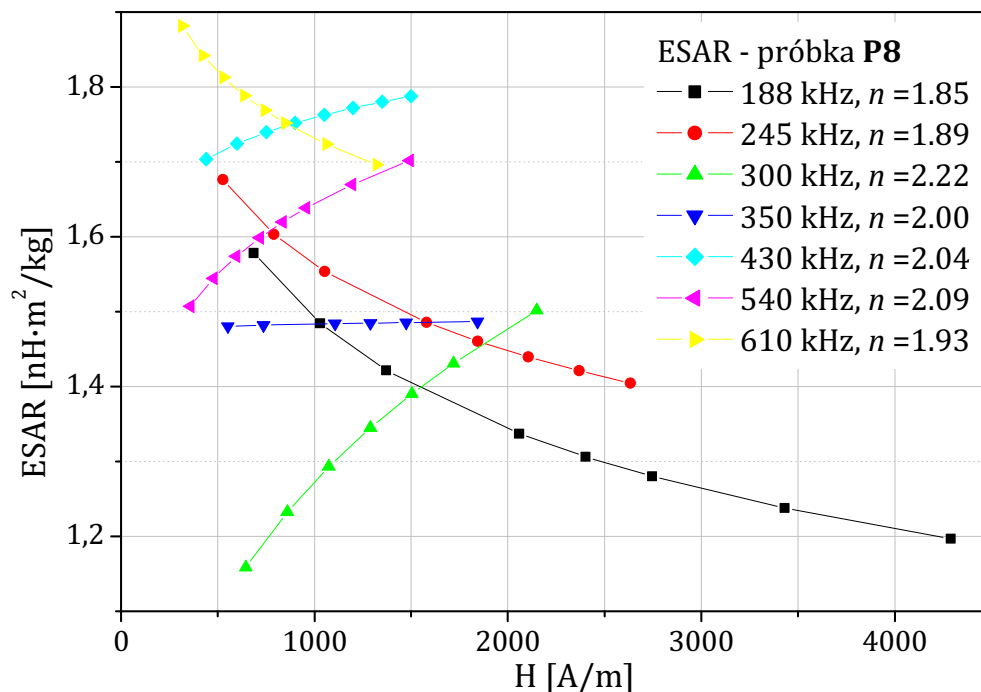
Tabela 4.4. Podsumowanie dopasowania funkcji (4.1) dla próbki P8.

f [kHz]	H_0 [A/m]	n	a
188	4289	1,85	1988
245	2633	1,89	1664
300	2150	2,22	1544
350	1843	2,00	1387
430	1500	2,04	1147
540	1493	2,09	1059
610	1322	1,93	972

**Rysunek 4.13.** Zestawienie wszystkich wartości SAR_{NANO} otrzymanych podczas pomiarów dla próbki P8.

Wartości SAR_{NANO} przedstawione są na rysunku 4.13. Kreśląc linię poziomą określamy amplitudę pola magnetycznego, przy którym dana częstotliwość pola wywoła ten sam efekt grzejny. Można przypuszczać, że powierzchnia pętli histerezy jest zbliżona dla wszystkich częstotliwości w badanym zakresie. Wniosek ten wyciągnąć można z rysunku 4.10 – urojona część podatności magnetycznej jest zerowa i wzrasta bardzo łagodnie, a rzeczywista część maleje bardzo łagodnie. Trudno więc spodziewać się w takim przypadku jakichś nagłych (w funkcji

częstotliwości) zmian χ . Dlatego też kreśląc linie poziome lub pionowe po kolei przecina się proste dla częstotliwości pomiarowych od najmniejszej do największej (lub odwrotnie). Pętla histerezy o podobnej powierzchni jest po prostu zakreślana z większą lub mniejszą częstotliwością.



Rysunek 4.14. Wartości $ESAR$ [$nH \cdot m^2/kg$] dla poszczególnych punktów pomiarowych w P8.

Aby porównać wydajność ogrzewania dla różnych parametrów pola magnetycznego, wyznaczono parametr $ESAR$ dla wszystkich punktów pomiarowych (rysunek 4.14). Z wykresu można wyciągnąć kilka wniosków dotyczących nie tyle samej cieczy magnetycznej, co parametru $ESAR$ (który jest obecnie uznawany za najlepszy parametr porównawczy). Obserwujemy, że jeżeli $n > 2$ to $ESAR(H)$ ma tendencję wzrostową, natomiast jeżeli $n < 2$, to obserwuje się tendencję spadkową. Przedstawiając więc wartości $ESAR$ dla dużych H bardziej faworyzuje się te serie pomiarowe dla których n jest większe. Ekstrapolacja danych do wyższych wartości H nie ma dużego sensu, bo powoduje to zwiększenie różnic pomiędzy seriami pomiarowymi. Dodatkowo, ekstrapolacja danych w przypadku, gdy nastąpi nasycenie, nie pokaże tego nasycenia.

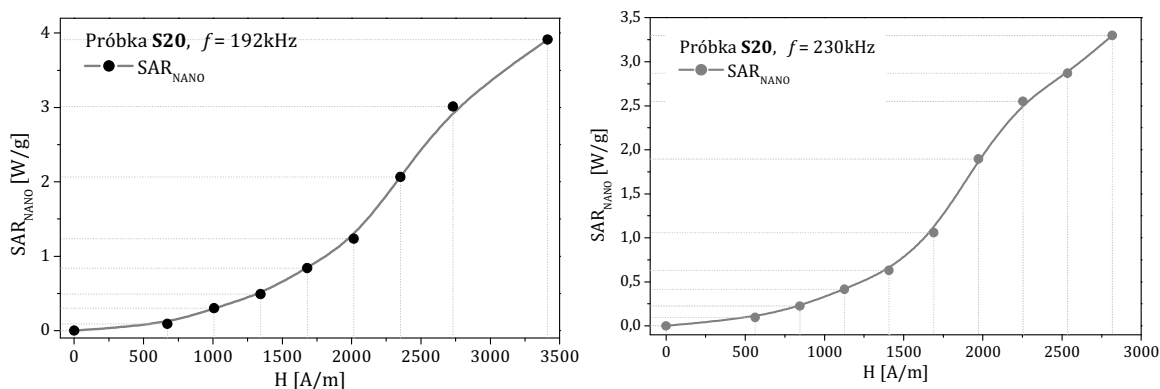
Dla próbki P8 największą wartość $ESAR$ obserwuje się przy najwyższej częstotliwości (tj. 610 kHz) i małych natężeniach pola magnetycznego lub przy umiarkowanych częstotliwościach (430 – 540 kHz) i dużych natężeniach pola magnetycznego. Ze względu na ograniczenia zestawu do pomiaru hipertermii

maksymalne natężenie pola magnetycznego dla tych częstotliwości wynosiło 1,5kA/m.

Wyniki eksperymentu hipertermicznego dla próbki S20

Próbka S20 jest interesującą pod kątem tematyki niniejszej pracy, ponieważ granica stosowalności TOL wynosi $\sim 2,21$ kA/m i wypada ona w zakresie natężeń pola magnetycznego stosowanego w pomiarach. Monodispersyjność próbki pomaga zaobserwować zależności, które w standardowych, polidispersyjnych próbkach są maskowane przez uśrednianie zachowania nanocząstek o różnych rozmiarach. Przykładem może być nasycenie namagnesowania – w próbce polidispersyjnej nasycenie zaobserwuje się dopiero, gdy wszystkie nanocząstki ustawią się równoległe do pola magnetycznego. W mniejszych i większych nanocząstkach wystąpi to dla innych wartości H .

W próbce S20 dla częstotliwości 192 i 230 kHz (rysunek 4.15), w których $H_0 > H_{max}$, dopasowanie funkcji (4.1) znacząco się różni w zależności od ilości punktów uwzględnionych w dopasowaniu. Kolejne dopasowania są zrealizowane odrzucając punkty o największych wartościach H_0 . Szczegółowa analiza tych przypadków przedstawiona jest poniżej.



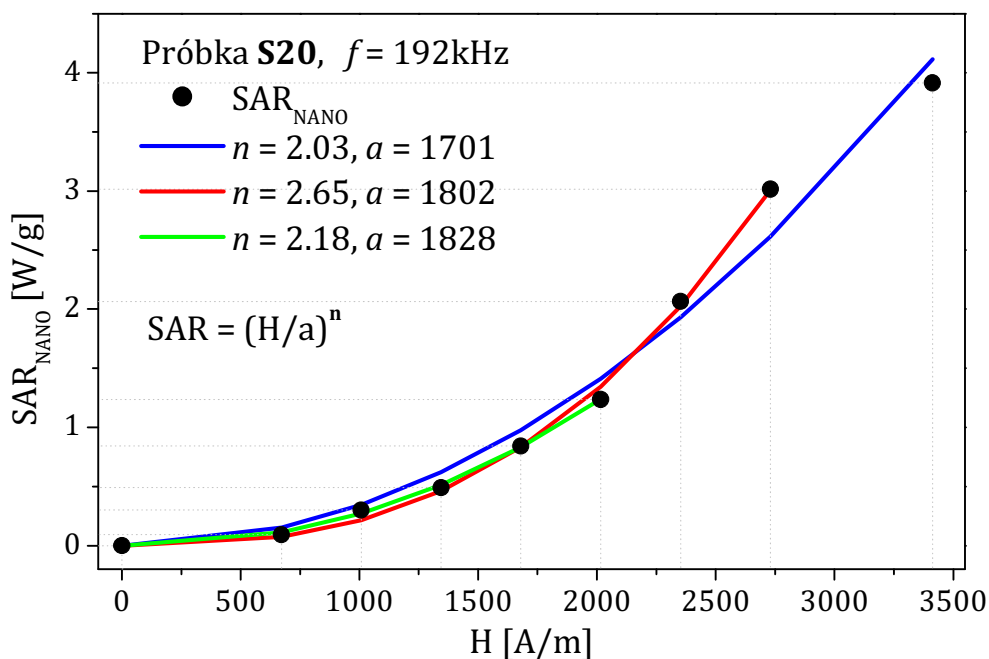
Rysunek 4.15. Wyniki 2 charakterystycznych serii pomiarowych próbki S20.

Wyniki pomiarów efektu hipertermicznego w próbce S20 dla częstotliwości 192 kHz oraz parametry dopasowanie funkcji (4.1) zestawione w Tab.4.5 wykreślone są również na rysunku 4.16. Można zaobserwować, że najdokładniejsze dopasowanie uzyskuje się dla $H_0 \leq 2016$ A/m (linia zielona na rysunku 4.16), czyli w zakresie stosowalności TOL. Kolejne dopasowania uwzględniające więcej punktów (linie niebieska i czerwona) są mniej dokładne. Ten przykład pokazuje, że ekstrapolacja danych uzyskanych dla $H_0 \leq 2730$ A/m na przykład do wartości $H = 10$ kA/m byłaby

błędem. Analogiczne wnioski można wyciągnąć z serii pomiarowej przy $f = 230$ kHz (tabela 4.6, rysunek 4.17).

Tabela 4.5. Dane dla próbki S20 i częstotliwości pola magnetycznego 192kHz oraz parametry dopasowanie funkcji (4.1).

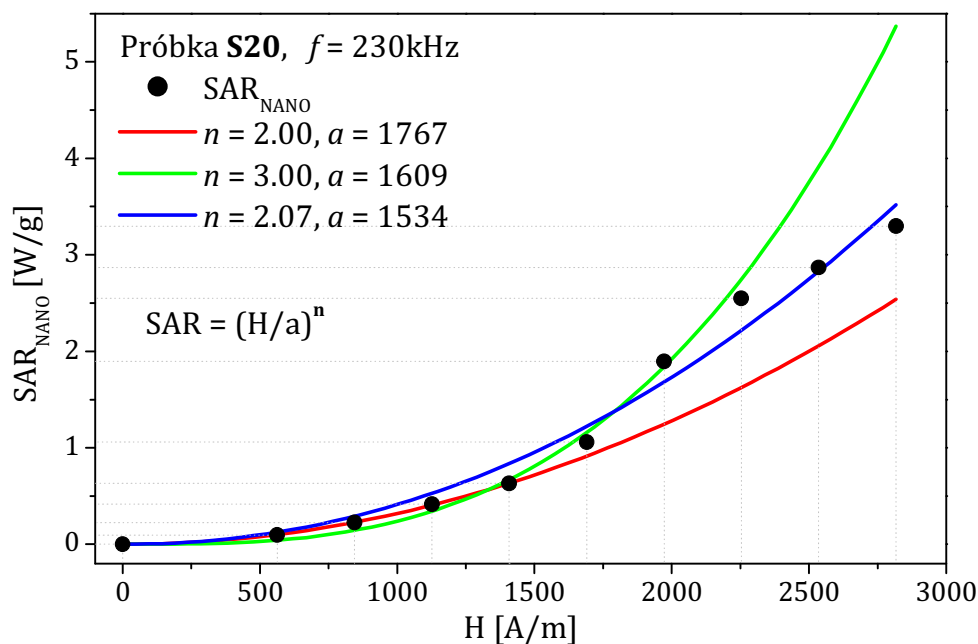
H_0 [A/m]	Heating rate [K/s]	SAR_{NANO} [W/g]	n	a	R^2
0	0	0			
672	0,00057	0,09126			
1008	0,00189	0,30013			
1344	0,00309	0,49069			
1680	0,00530	0,84164	2.21	1821	0.996
2016	0,00778	1,23546	2.18	1828	0.999
2352	0,01301	2,06599	2.60	1799	0.993
2730	0,01898	3,01402	2.65	1802	0.997
3413	0,02465	3,91442	2.03	1701	0.981



Rysunek 4.16. Wykres danych $SAR_{NANO}(H)$ z tabeli 4.5 oraz dopasowania funkcji (4.1).

Tabela 4.6. Dane dla próbki S20 i częstotliwości pola magnetycznego 230 kHz oraz parametry dopasowanie funkcji (4.1).

H_0 [A/m]	Heating rate [K/s]	SAR_{NANO} [W/g]	n	a	R^2
0	0	0			
563	0,00061	0,09707			
845	0,00142	0,2255			
1127	0,00262	0,41606			
1408	0,00397	0,63044	2.00	1767	0.999
1690	0,00667	1,0592	2.32	1664	0.995
1972	0,01194	1,89607	3.00	1609	0.989
2253	0,01606	2,55033	2.80	1605	0.994
2535	0,01807	2,86952	2.33	1570	0.983
2817	0,02077	3,29828	2.07	1534	0.979

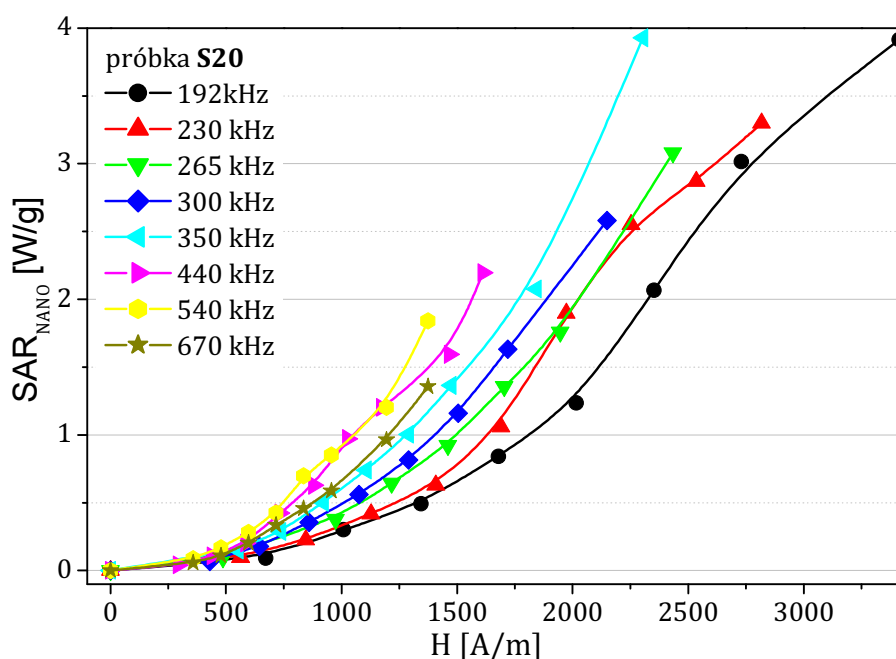


Rysunek 4.17. Wykres danych $SAR_{NANO}(H)$ z tabeli 4.6 oraz dopasowania funkcji (4.1).

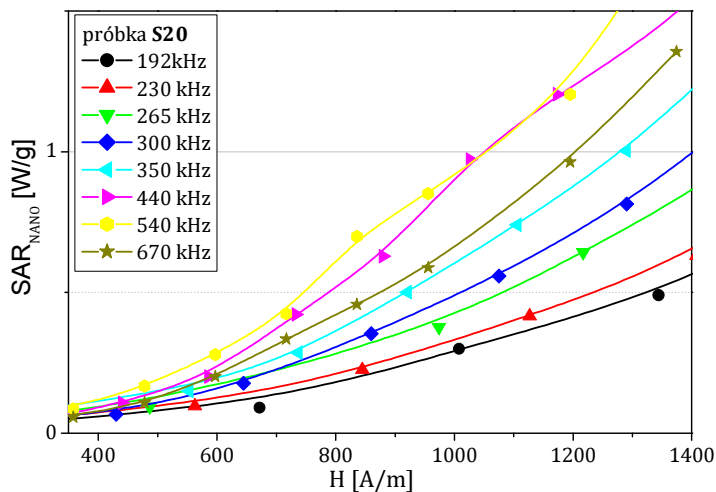
Dopasowanie funkcji (4.1) dla kolejnych serii pomiarowych ($f > 230\text{ kHz}$) było precyzyjne. Parametry dopasowania są wypisane w tabeli 4.7. Zestawienie wartości SAR i $ESAR$ z wszystkich serii pomiarowych przeprowadzonych dla próbki S20 są przedstawione na rysunkach 4.18 i 4.19. Na wykresach tych nie obserwuje się już tak idealnej kolejności serii pomiarowych, gdy kreśli się poziome lub pionowe linie, jak dla próbki P8.

Tabela 4.7. Podsumowanie dopasowania funkcji (4.1) dla próbki S20.

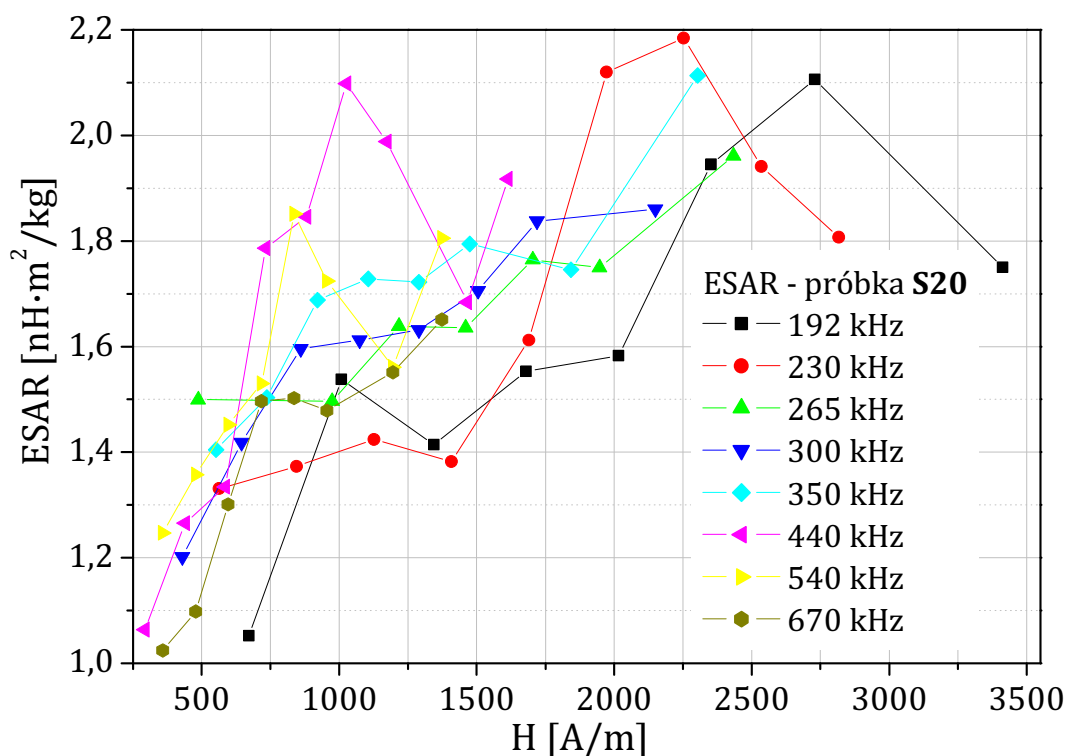
f [kHz]	H_0 [A/m]	n	a
192	3413	?	?
230	2817	?	?
265	2434	2.32	1504
300	2150	2.21	1397
350	2304	2.37	1304
440	1613	2.00	1106
540	1374	2.15	1049
670	1107	2.25	970



Rysunek 4.18. Zestawienie wyników SAR_{NANO} z pomiarów efektu hipertermicznego w próbce S20.



Rysunek 4.19. Zakres małych i średnich wartości H rysunku 4.18.

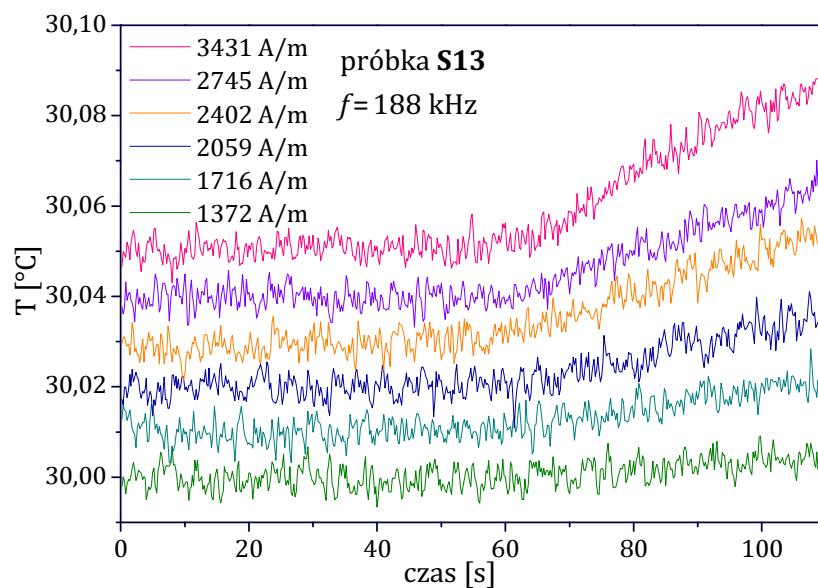


Rysunek 4.20. Wartości *ESAR* zarejestrowane dla próbki S20.

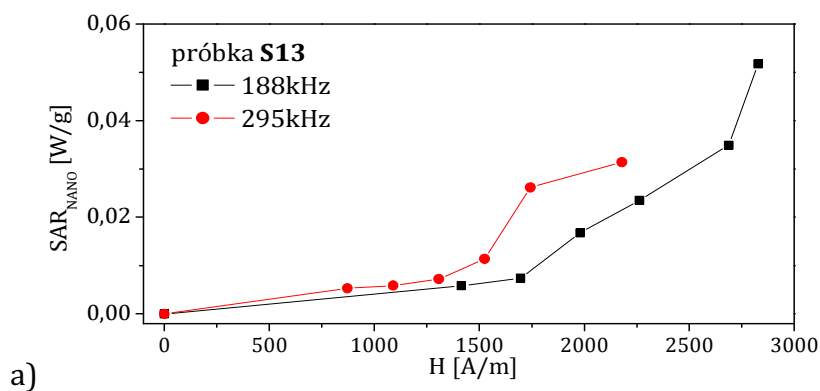
Wykres obliczonych wartości *ESAR* dla wszystkich serii pomiarowych próbki S20 przedstawiony jest na rysunku 4.20. Można zaobserwować ogólną tendencję wzrostową wraz ze wzrostem natężenia pola magnetycznego, gdyż w dopasowaniu funkcji (4.1) parametr n przyjmował wartości większe lub równe 2.

Wyniki eksperymentu hipertermicznego dla próbki S13

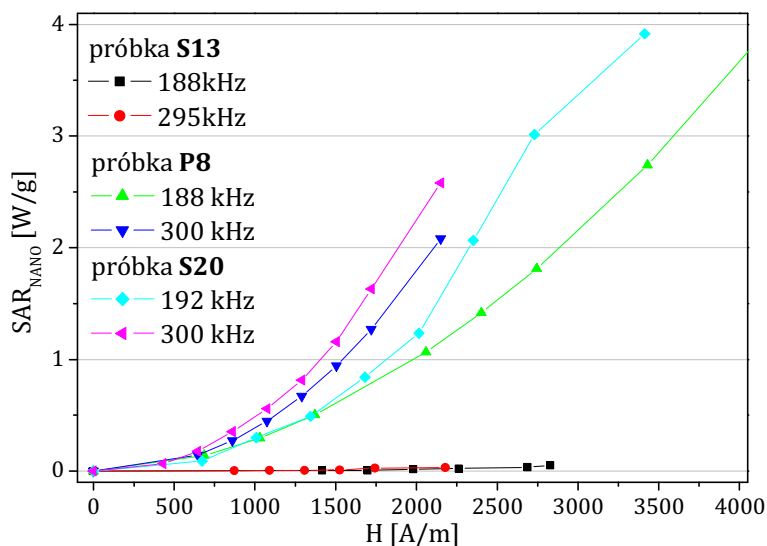
Efekt hipertermiczny w próbce S13 był zmierzony dla częstotliwości: 188, 227, 295, 425, 540 i 675 kHz. Obserwowany wzrost temperatury był we wszystkich przypadkach bardzo mały (porównywalny z fluktuacjami termicznymi rejestrowanymi przez sensor). Przykład przebiegów temperaturowych przedstawiony jest na rysunku 4.21. Po wyłączeniu pola magnetycznego nadal obserwowano wzrost temperatury (jednak z mniejszą prędkością), co świadczy o ogrzewaniu próbki poprzez przekazywanie ciepła od gorącej cewki.



Rysunek 4.21. Temperatura rejestrowana podczas pomiaru hipertermii w próbce S13 dla częstotliwości pola 188 kHz.



a)

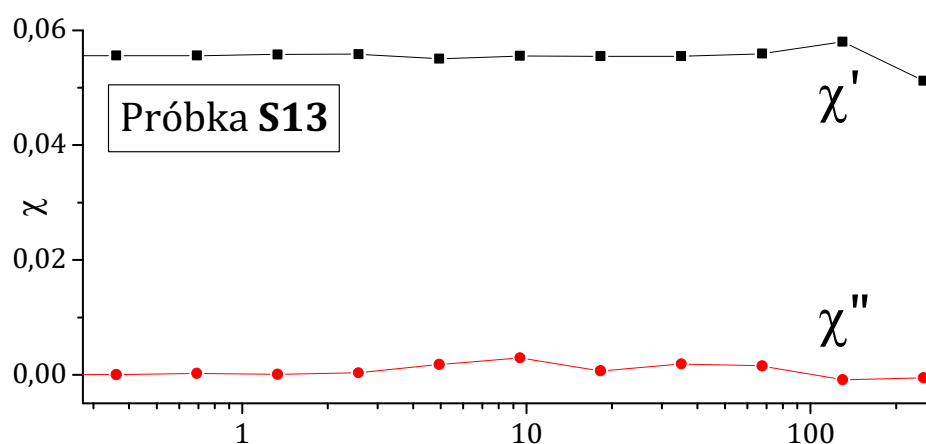


b)

Rysunek 4.22. a) Wartości SAR_{NANO} próbki S13 dla częstotliwości 188 i 295kHz, b) porównanie wartości SAR_{NANO} próbek S13, S20 i P8.

Obliczone wartości SAR_{NANO} (na 1 gram nanocząstek) przedstawiono na rysunku 4.22a-b. Widać wyraźnie, że w danych warunkach pomiarowych, próbka S13 ma bardzo małą wydajność ogrzewania. Zachowanie to można tłumaczyć w następujący sposób.

Spełniony został warunek $\omega\tau > 0,1$, czyli występowała szybka relaksacja w porównaniu z częstotliwością pola magnetycznego⁹, co skutkowało bardzo małą powierzchnią pętli dynamicznej histerezy. Zgadza się to z rysunkiem 4.23 – urojona część podatności magnetycznej wynosi zero (dla $f < 250\text{kHz}$). Jest to również spójne z obliczeniami czasów relaksacji¹⁰ ($\tau_B = 3,3 \cdot 10^{-7}\text{s}$, $\tau_N = 10^{-4}\text{s}$). Dominuje szybsza relaksacja, czyli w tym przypadku Brownowska, której odpowiada częstotliwość $\sim 3\text{MHz}$.



Rysunek 4.23. Podatność magnetyczna zmiennoprądowa próbki S13.

Próbka S13 jest przykładem negatywnego wyniku – uzyskano bardzo małe wartości SAR , ponieważ czasy relaksacji są źle dopasowane do częstotliwości zmiennego pola magnetycznego.

⁹ Porównaj rysunek 1.38

¹⁰ Według wzorów (1.57) i (1.58)

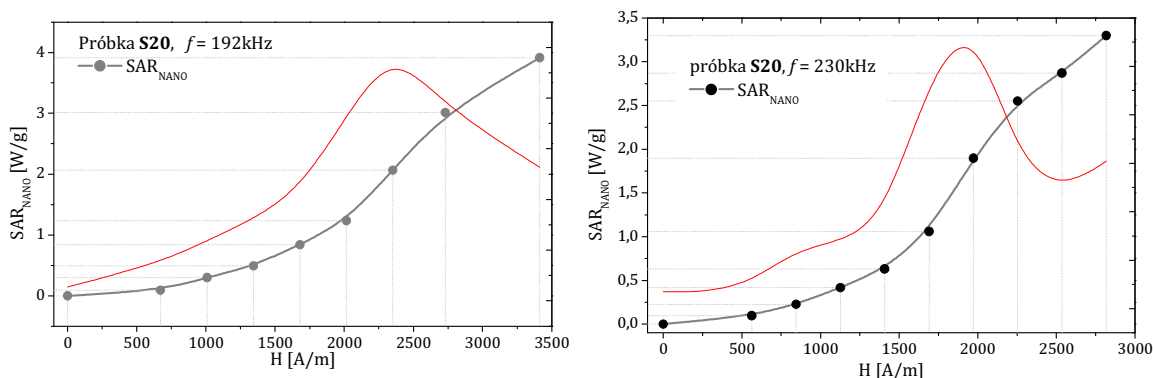
5. WNIOSKI I KONTYNUACJA BADAŃ

5.1 Wnioski

Próbka P8 (zawierająca nanocząstki syntezowane klasyczną metodą współstrąceniową) wykazuje właściwości często spotykanych cieczy magnetycznych. Zależności dT/dt lub SAR w funkcji natężenia pola magnetycznego można łatwo opisać funkcją typu $Y=(H/a)^n$, gdzie $2 \lesssim n \lesssim 3$. Małe rozmiary nanocząstek pozwalają posługiwać się modelem opartym na teorii odpowiedzi liniowej w zakresie amplitudy pola magnetycznego do 4 kA/m (wyznaczona wartość w eksperymencie) lub nawet do 28 kA/m (obliczona wartość).

Zależności pola powierzchni dynamicznej pętli histerezy od natężenia pola magnetycznego zostały zasymulowane przez Carreya [15] dla monodispersyjnych nanocząstek (rysunek 2.6). Jednak takie skrajne zależności (na przykład $n = 6$) nie są zazwyczaj obserwowane, ponieważ w rzeczywistych, polidispersyjnych cieczach magnetycznych zachowania nanocząstek o różnych rozmiarach uśredniają się. Tak też jest w przypadku próbki P8.

Jednak właściwości te okazały się zauważalne w monodispersyjnej cieczy magnetycznej S20. Dla najniższych częstotliwości pomiarowych, gdzie osiągnięto duże natężenie pola magnetycznego, zaobserwowano zależność $SAR(H)$, która ma kształt funkcji rosnącej, nieliniowej (w kształcie litery S), z charakterystycznym przegięciem dla $H \approx 2\text{kA/m}$. Najlepiej obrazuje to pierwsza pochodna funkcji $SAR(H)$ (czerwona linia na rysunku 5.1).



Rysunek 5.1. SAR w funkcji amplitudy pola magnetycznego oraz jej pochodna prezentująca zmianę tendencji wzrostowej.

Wartość $H \approx 2$ kA/m to graniczna wartość amplitudy pola magnetycznego (dla próbki S20), w którym można stosować model bazujący na teorii odpowiedzi liniowej. Kiedy amplituda pola magnetycznego przekraczała tę wartość, to zależności dT/dt lub SAR od natężenia pola magnetycznego nie można było precyzyjnie opisać jedną $Y = (H/a)^n$.

W próbce S13 zmierzone wartości SAR miały bardzo małe wartości, co można było łatwo wytłumaczyć bardzo krótkimi czasami relaksacji.

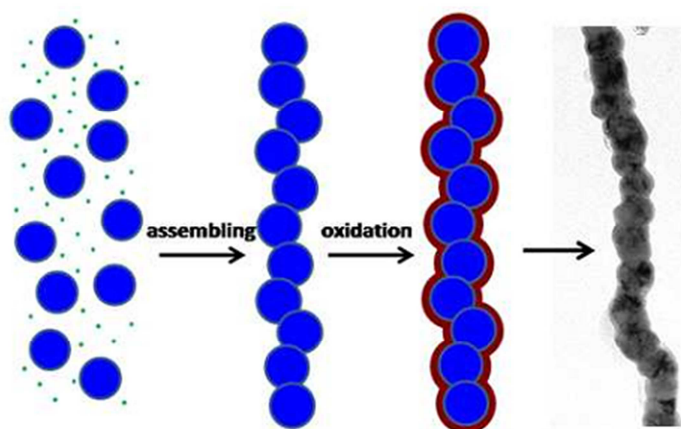
Parametr $ESAR = SAR/(H^2 \cdot f)$ jest obecnie najlepszym parametrem porównawczym wydajności efektu hipertermicznego w różnych cieczech magnetycznych. Nie jest on jednak parametrem idealnym. Nie sprawdza się w przypadku cieczy magnetycznych, których zależność $SAR(H)$ jest funkcją potęgową o wykładniku $n \neq 2$.

5.2 Dalszy rozwój badań

Metoda termicznej dekompozycji octanów i oleinianów pozwala na syntezę precyzyjnie zdefiniowanych (pod kątem rozmiaru i morfologii), monodispersyjnych nanocząstek – nie tylko tlenków żelaza. Nanocząstki innych ferrytów (np. ferrytu kobaltu i manganu) nie nadają się do bezpośredniej aplikacji w medycynie, ponieważ zawierają toksyczne pierwiastki i zazwyczaj użytym surfaktantem jest hydrofobowy kwas oleinowy. Nadają się one jednak do badań podstawowych nad efektem hipertermicznym. W zawiesinach jednorodnych nanocząstek można łatwo zbadać i porównać z symulacjami: pole powierzchni dynamicznych pętli histerezy i wydajności efektu hipertermicznego w funkcji średnicy nanocząstek, częstotliwości czy natężenia pola magnetycznego. Tutaj sensownym wydaje się nawiązanie współpracy z Julianem Carreyem (autorem jednej z cytowanych prac), aby skonfrontować wyniki eksperymentalne z symulacjami.

Drugą możliwością rozwoju badań jest zbudowanie układu generującego rotacyjne pole magnetyczne. Taki rodzaj zmiennego pola magnetycznego pozwala na uzyskanie dwukrotnie większych wartości *SAR* niż w klasycznym układzie z pojedynczą cewką [184].

Trzecim kierunkiem rozwoju badań jest zajęcie się innego rodzaju nanocząstkami. Wzorując się na naturalnych magnetozomach oraz uwzględniając zalety ferromagnetycznych nanocząstek (duża powierzchnia pętli histerezy), można syntezować łańcuchy $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$ podobne do wykonanych przez Wang *et al.* [185] (rysunek 5.2) i wykonać bardziej precyzyjne badania tych układów – pod kątem anizotropii wymiany i efektu hipertermicznego (dokładnych obliczeń *SAR*, *ESAR* i ich zależności od częstotliwości i natężenia pola magnetycznego).



Rysunek 5.2 Liniowe aglomeraty utlenionych nanocząstek $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$ [185].

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] O. Marinică, D. Susan-Resiga, F. Bălănean, D. Vizman, V. Socoliuc, L. Vékás, Nano-micro composite magnetic fluids: Magnetic and magnetorheological evaluation for rotating seal and vibration damper applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 406 (2016) 134–143. doi:10.1016/j.jmmm.2015.12.095.
- [2] P.P. Phulé, Magnetorheological (MR) Fluids: Principles And Applications, *Smart Mater. Bull.* 2001 (2001) 7–10. doi:10.1016/S1471-3918(01)80040-X.
- [3] M. Pinho, J.M. G??nevaux, N. Dauchez, B. Brouard, P. Collas, H. M??zi??re, Damping induced by ferrofluid seals in ironless loudspeaker, *J. Magn. Magn. Mater.* 356 (2014) 125–130. doi:10.1016/j.jmmm.2013.12.047.
- [4] S. Kaluvan, Y.-D. Park, S.-B. Choi, A novel resonance based magnetic field sensor using a magneto-rheological fluid, *Sensors Actuators A Phys.* 238 (2016) 19–24. doi:10.1016/j.sna.2015.12.009.
- [5] K. Nakatsuka, Trends of magnetic fluid applications in Japan, *J. Magn. Magn. Mater.* 122 (1993) 387–394. doi:10.1016/0304-8853(93)91116-0.
- [6] K. Raj, R. Moskowitz, Commercial applications of ferrofluids, *J. Magn. Magn. Mater.* 85 (1990) 233–245. doi:10.1016/0304-8853(90)90058-X.
- [7] N. Fasih Ramandi, F. Shemirani, Selective ionic liquid ferrofluid based dispersive-solid phase extraction for simultaneous preconcentration/separation of lead and cadmium in milk and biological samples, *Talanta*. 131 (2015) 404–411. doi:10.1016/j.talanta.2014.08.008.
- [8] W. Shen, Y. Mu, T. Xiao, Z. Ai, Magnetic Fe₃O₄-FeB nanocomposites with promoted Cr(VI) removal performance, *Chem. Eng. J.* 285 (2016) 57–68. doi:10.1016/j.cej.2015.09.053.
- [9] P.M. Reddy, C.-J. Chang, J.-K. Chen, M.-T. Wu, C.-F. Wang, Robust polymer grafted Fe₃O₄ nanospheres for benign removal of oil from water, *Appl. Surf. Sci.* 368 (2016) 27–35. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.250.
- [10] J.-R. Fu, J. Zheng, W.-J. Fang, C. Chen, C. Cheng, R.-W. Yan, et al., Synthesis of porous magnetic Fe₃O₄/Fe@ZnO core-shell heterostructure with superior capability for water treatment, *J. Alloys Compd.* 650 (2015) 463–469. doi:10.1016/j.jallcom.2015.08.065.
- [11] A. Habibi-yangjeh, A. Akhundi, Novel ternary g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₂CrO₄ nanocomposites: magnetically separable and visible-light-driven photocatalysts for degradation of water pollutants, *J. Mol. Catal. A Chem.* (2016). doi:10.1016/j.molcata.2016.01.032.
- [12] S. Chong, G. Zhang, H. Tian, H. Zhao, Rapid degradation of dyes in water by magnetic Fe₀/Fe₃O₄/graphene composites, *J. Environ. Sci.* (2016) 1–10. doi:10.1016/j.jes.2015.11.022.
- [13] L. Trahms, Colloidal Magnetic Fluids: Basics, Development and Application of Ferrofluids, in: S. Odenbach (Ed.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009: pp. 1–32. doi:10.1007/978-3-540-85387-9_5.
- [14] M. Benz, Superparamagnetism : Theory and Applications, (2012) 1–27.
- [15] J. Carrey, B. Mehdaoui, M. Respaud, Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). doi:10.1063/1.3551582.
- [16] W.Z. Traczak, A. Trzebski, Fizjologia człowieka z elementami fizjologii stosowanej i klinicznej, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2004.

- [17] M. Mallory, E. Gogineni, G.C. Jones, L. Greer, C.B. Simone, Therapeutic hyperthermia: The old, the new, and the upcoming, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 97 (2016) 56–64. doi:10.1016/j.critrevonc.2015.08.003.
- [18] T. Refaat, S. Sachdev, V. Sathiaselan, I. Helenowski, S. Abdelmoneim, M.C. Pierce, et al., Hyperthermia and radiation therapy for locally advanced or recurrent breast cancer, *The Breast.* 24 (2015) 418–425. doi:10.1016/j.breast.2015.03.008.
- [19] J. van der Zee, Heating the patient: A promising approach?, *Ann. Oncol.* 13 (2002) 1173–1184. doi:10.1093/annonc/mdf280.
- [20] S. Dutz, R. Hergt, Magnetic nanoparticle heating and heat transfer on a microscale: Basic principles, realities and physical limitations of hyperthermia for tumour therapy., *Int. J. Hyperthermia.* 29 (2013) 790–800. doi:10.3109/02656736.2013.822993.
- [21] J. Karwacki, I. Nawrot, A. Skalski, B. Woźniewicz, – Application in Clinical Practice Termoablacja prądem wysokiej częstotliwości – zastosowanie kliniczne, *Adv Clin Exp Med.* 15 (2006) 153–156.
- [22] American Cancer Society, *Cancer Facts & Figures 2015*, (2015). <http://www.cancer.org/research/cancerfactsstatistics/cancerfactsfigures2015/index> (accessed February 18, 2016).
- [23] Onkologia.org, Palenie tytoniu, (n.d.). <http://onkologia.org.pl/palenie-tytoniu/> (accessed February 19, 2016).
- [24] American Cancer Society, *Cancer Facts & Figures 2015*, *Cancer Facts Fig.* 2015. (2015) 1–9. doi:10.1097/01.NNR.0000289503.22414.79.
- [25] *Zdrowe papierosy*, (2016). <http://zdrowie.dziennik.pl/aktualnosci/zdjecia/447928,1,zdrowe-papierosy-lekarze-reklamujacy-palenie-dzieci-z-papierosami-stare-reklamy-zdjecia.html> (accessed February 19, 2016).
- [26] M. Johannsen, U. Gneveckow, L. Eckelt, a Feussner, N. Waldöfner, R. Scholz, et al., Clinical hyperthermia of prostate cancer using magnetic nanoparticles: presentation of a new interstitial technique., *Int. J. Hyperthermia.* 21 (2005) 637–647. doi:10.1080/02656730500158360.
- [27] K. Maier-Hauff, F. Ulrich, D. Nestler, H. Niehoff, P. Wust, B. Thiesen, et al., Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-oxide nanoparticles combined with external beam radiotherapy on patients with recurrent glioblastoma multiforme., *J. Neurooncol.* 103 (2011) 317–24. doi:10.1007/s11060-010-0389-0.
- [28] M. Kudryashev, A. Aktoudianaki, D. Dedoglou, H. Stahlberg, G. Tsiotis, The ultrastructure of *Chlorobaculum tepidum* revealed by cryo-electron tomography, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* 1837 (2014) 1635–1642. doi:10.1016/j.bbabi.2014.06.002.
- [29] D.L. Leslie-pelecky, V. Labhasetwar, R.H. Kraus, Chapter 15 NANOBIMAGNETICS, *Adv. Magn. Nanostructures.* (2006) 461 – 490. doi:10.1007/b101199.
- [30] J. Werner, B. Besser, C. Brandes, S. Kroll, K. Rezwan, Production of ceramic membranes with different pore sizes for virus retention, *J. Water Process Eng.* 4 (2014) 201–211. doi:10.1016/j.jwpe.2014.10.007.
- [31] S. Gutiérrez-Granados, L. Cervera, F. Gòdia, J. Carrillo, M.M. Segura, Development and validation of a quantitation assay for fluorescently tagged HIV-1 virus-like particles, *J. Virol. Methods.* 193 (2013) 85–95. doi:10.1016/j.jviromet.2013.05.010.
- [32] L. Cooling, *The RBC as a Physiological Object*, Elsevier Inc., 2014. doi:10.1016/B978-0-12-386456-7.06202-X.
- [33] R. Epherre, G. Goglio, S. Mornet, E. Duguet, 4.434 - Hybrid Magnetic Nanoparticles for Targeted Delivery, Elsevier Ltd., 2011. doi:10.1016/b978-0-08-055294-1.00145-8.

- [34] Y. Okuhata, Delivery of diagnostic agents for magnetic resonance imaging, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 37 (1999) 121–137. doi:10.1016/S0169-409X(98)00103-3.
- [35] M. Colombo, S. Carregal-Romero, M.F. Casula, L. Gutiérrez, M.P. Morales, I.B. Böhm, et al., Biological applications of magnetic nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 4306. doi:10.1039/c2cs15337h.
- [36] I. Hilger, R. Hergt, W.A. Kaiser, Use of magnetic nanoparticle heating in the treatment of breast cancer, *IEE Proc. - Nanobiotechnology.* 152 (2005) 33. doi:10.1049/ip-nbt:20055018.
- [37] S. Dutz, R. Hergt, Magnetic particle hyperthermia—a promising tumour therapy?, *Nanotechnology.* 25 (2014) 452001. doi:10.1088/0957-4484/25/45/452001.
- [38] B. Scheibe, Badanie technologii funkcjonalizacji i frakcjonowania nanorurek węglowych, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, 2012.
- [39] A.K. Gupta, M. Gupta, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials.* 26 (2005) 3995–4021. doi:10.1016/j.biomaterials.2004.10.012.
- [40] B. Andrzejewski, W. Bednarski, M. Kaźmierczak, A. Łapiński, K. Pogorzelec-Glaser, B. Hilczer, et al., Magnetization enhancement in magnetite nanoparticles capped with alginate acid, *Compos. Part B Eng.* 64 (2014) 147–154. doi:10.1016/j.compositesb.2014.04.022.
- [41] E.A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, et al., Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia, *Appl. Phys. Rev.* 2 (2015). doi:10.1063/1.4935688.
- [42] T. Hornowski, Propagacja fal ultradźwiękowych w mieszaninach krytycznych i cieczach magnetycznych, UAM, Poznań, 2000.
- [43] D. Paduch, J. Niedzielski, *Prace pogładowe Materiały biomedyczne . Część I : Pojęcie filmu biologicznego (biofilmu) i fizykochemiczne podstawy przyczepności substancji organicznych do biomateriałów* bases of the adhesion of organic substances to biomaterials, *Chir. Pol.* 7 (2005) 180–191.
- [44] G. Ferik, J. Stergar, D. Makovec, A. Hamler, Z. Jagličić, M. Drogenik, et al., Synthesis and characterization of Ni–Cu alloy nanoparticles with a tunable Curie temperature, *J. Alloys Compd.* 648 (2015) 53–58. doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.067.
- [45] K. Chatterjee, S. Sarkar, K. Jagajjanani Rao, S. Paria, Core/shell nanoparticles in biomedical applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014) 8–39. doi:10.1016/j.cis.2013.12.008.
- [46] R.T. Liu, J. Liu, J.Q. Tong, T. Tang, W.C. Kong, X.W. Wang, et al., Heating effect and biocompatibility of bacterial magnetosomes as potential materials used in magnetic fluid hyperthermia, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 22 (2012) 31–39. doi:10.1016/j.pnsc.2011.12.006.
- [47] P.M. Enriquez-Navas, M.L. Garcia-Martin, *Application of inorganic nanoparticles for diagnosis based on MRI*, 1st ed., Elsevier LTD., 2012. doi:10.1016/B978-0-12-415769-9.00009-1.
- [48] E.M. Shapiro, K. Sharer, S. Skrtic, A.P. Koretsky, In vivo detection of single cells by MRI, *Magn. Reson. Med.* 55 (2006) 242–249. doi:10.1002/mrm.20718.
- [49] ELSTER LLC, Opposite effects Long T1 materials are dark on T1-weighted images, but long T2 materials are bright on T2-weighted images. And vice versa. Why don't these behave the same way?, (n.d.). <http://mri-q.com/opposite-effects-uarrt1-uarrt2.html> (accessed February 23, 2016).
- [50] C.D. Jordan, M. Saranathan, N.K. Bangerter, B.A. Hargreaves, G.E. Gold, Musculoskeletal MRI at 3.0 T and 7.0 T: A comparison of relaxation times and image contrast, *Eur. J. Radiol.* 82 (2013) 734–739. doi:10.1016/j.ejrad.2011.09.021.

- [51] Z.R. Stephen, F.M. Kievit, M. Zhang, Magnetite nanoparticles for medical MR imaging, *Mater. Today*. 14 (2011) 330–338. doi:10.1016/S1369-7021(11)70163-8.
- [52] Y.-X.J. Wang, Superparamagnetic iron oxide based MRI contrast agents: Current status of clinical application., *Quant. Imaging Med. Surg.* 1 (2011) 35–40. doi:10.3978/j.issn.2223-4292.2011.08.03.
- [53] Y.-W. Jun, Y.-M. Huh, J.-S. Choi, J.-H. Lee, H.-T. Song, S. Kim, et al., Nanoscale size effect of magnetic nanocrystals and their utilization for cancer diagnosis via magnetic resonance imaging., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5732–5733. doi:10.1021/ja0422155.
- [54] M. Praktyczna, Winorelbina, (n.d.). <http://bazalekow.mp.pl/leki/subst.html?id=844> (accessed March 1, 2016).
- [55] B.P. Timko, D.S. Kohane, Materials to Clinical Devices: Technologies for Remotely Triggered Drug Delivery, *Clin. Ther.* 34 (2012) S25–S35. doi:10.1016/j.clinthera.2012.09.012.
- [56] A. Wicki, D. Witzigmann, V. Balasubramanian, J. Huwyler, Nanomedicine in cancer therapy: Challenges, opportunities, and clinical applications, *J. Control. Release*. 200 (2015) 138–157. doi:10.1016/j.jconrel.2014.12.030.
- [57] H. Maeda, Toward a full understanding of the EPR effect in primary and metastatic tumors as well as issues related to its heterogeneity, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 91 (2015) 3–6. doi:10.1016/j.addr.2015.01.002.
- [58] K.C. Barick, S. Singh, N. V. Jadhav, D. Bahadur, B.N. Pandey, P.A. Hassan, PH-responsive peptide mimic shell cross-linked magnetic nanocarriers for combination therapy, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 4975–4984. doi:10.1002/adfm.201201140.
- [59] R. Robinson, W. Gerlach, H. Ghandehari, Comparative effect of gold nanorods and nanocages for prostate tumor hyperthermia, *J. Control. Release*. 220 (2015) 245–252. doi:10.1016/j.jconrel.2015.10.036.
- [60] W. Yang, B. Zhang, N. Ding, W. Ding, L. Wang, M. Yu, et al., Fast synthesize ZnO quantum dots via ultrasonic method, *Ultrason. Sonochem.* 30 (2016) 103–112. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.11.015.
- [61] M. Estrader, A. López-Ortega, I. V. Golosovsky, S. Estradé, A.G. Roca, G. Salazar-Alvarez, et al., Origin of the large dispersion of magnetic properties in nanostructured oxides: $\text{Fe}_x\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles as a case study, *Nanoscale*. 7 (2015) 3002–3015. doi:10.1039/C4NR06351A.
- [62] M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik, Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO_4 cathodes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2778–2783. doi:10.1016/j.elecom.2007.09.020.
- [63] M. Michalska, A. Aboulaich, G. Medjahdi, R. Mahiou, S. Jurga, R. Schneider, Amine ligands control of the optical properties and the shape of thermally grown core/shell $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ quantum dots, *J. Alloys Compd.* 645 (2015) 184–192. doi:10.1016/j.jallcom.2015.04.162.
- [64] S.W. Charles, The Preparation of Magnetic Fluids, in: *Ferrofluids*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2002: pp. 3–18. doi:10.1007/3-540-45646-5.
- [65] E. Tombácz, R. Turcu, V. Socoliuc, L. Vékás, Magnetic iron oxide nanoparticles: Recent trends in design and synthesis of magnetoresponsive nanosystems, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 468 (2015) 442–453. doi:10.1016/j.bbrc.2015.08.030.
- [66] D. Ramimoghadam, S. Bagheri, S.B.A. Hamid, Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 368 (2014) 207–229. doi:10.1016/j.jmmm.2014.05.015.
- [67] A. Martinez, Study of the properties of iron oxide nanostructures, *Res. Nanotechnol. Dev.* (2009). http://www.itvictoria.edu.mx/oferta/mcbio_itcv/pnpc/E.RESULTADOS/E.17.CONT.CONOCIMIENTO/E.17.2.NUCLEO.BASE/E.17.2.10.DR

- GARCIA/Study of the properties of iron oxide nanostructures.pdf.
- [68] L. Vayssières, C. Chanéac, E. Tronc, J. Jolivet, Size Tailoring of Magnetite Particles Formed by Aqueous Precipitation: An Example of Thermodynamic Stability of Nanometric Oxide Particles., *J. Colloid Interface Sci.* 205 (1998) 205–212. doi:10.1006/jcis.1998.5614.
- [69] K.O. Abdulwahab, M.A. Malik, P. O'Brien, G.A. Timco, A direct synthesis of water soluble monodisperse cobalt and manganese ferrite nanoparticles from iron based pivalate clusters by the hot injection thermolysis method, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 303–308. doi:10.1016/j.mssp.2014.06.052.
- [70] S. Wang, J. Zhang, C. Chen, Fe₃O₄ submicron spheroids as anode materials for lithium-ion batteries with stable and high electrochemical performance, *J. Power Sources.* 195 (2010) 5379–5381. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.03.035.
- [71] H. Zhao, R. Liu, Q. Zhang, Q. Wang, Effect of surfactant amount on the morphology and magnetic properties of monodisperse ZnFe₂O₄ nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 75 (2016) 172–177. doi:10.1016/j.materresbull.2015.11.052.
- [72] D. Arndt, V. Zielasek, W. Dreher, M. Bäumer, Ethylene diamine-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in high-boiling polyolys, *J. Colloid Interface Sci.* 417 (2014) 188–198. doi:10.1016/j.jcis.2013.11.023.
- [73] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, et al., Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals., *Nat. Mater.* 3 (2004) 891–895. doi:10.1038/nmat1251.
- [74] H. Zeynali, H. Akbari, S. Arumugam, Size control synthesis and high coercivity L10-FePt nanoparticles produced by iron (III) acetylacetonate salt, *J. Ind. Eng. Chem.* 23 (2015) 235–237. doi:10.1016/j.jiec.2014.08.022.
- [75] I. Panagiotopoulos, G. Basina, V. Alexandrakis, E. Devlin, G. Hadjipanayis, L. Colak, et al., Synthesis and Exchange Bias in g-Fe₂O₃/CoO and reverse CoO/g-Fe₂O₃ binary nanoparticles, *J Phys Chem C.* (2009) 14609–14614.
- [76] L. Yang, W. Luo, G. Cheng, Monodisperse CoAgPd nanoparticles assembled on graphene for efficient hydrogen generation from formic acid at room temperature, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 439–446. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.10.074.
- [77] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 903–915. doi:10.1016/j.jmmm.2011.10.017.
- [78] D.H. Kim, D.E. Nikles, D.T. Johnson, C.S. Brazel, Heat generation of aqueously dispersed CoFe₂O₄ nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery and hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 2390–2396. doi:10.1016/j.jmmm.2008.05.023.
- [79] X. Tao, Y. Zhao, Z. Li, S. Zhou, A universal route for synthesizing nearly monodisperse M_xO_y (M=Zn, In, Co, Fe) nanocrystals, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 24 (2014) 132–137. doi:10.1016/j.mssp.2014.03.017.
- [80] H.L. Liu, C.H. Sonn, J.H. Wu, K.M. Lee, Y.K. Kim, Synthesis of streptavidin-FITC-conjugated core-shell Fe₃O₄-Au nanocrystals and their application for the purification of CD4⁺ lymphocytes, *Biomaterials.* 29 (2008) 4003–4011. doi:10.1016/j.biomaterials.2008.06.031.
- [81] S.I.C.J. Palma, M. Marciello, A. Carvalho, S. Veintemillas-Verdaguer, M. del P. Morales, A.C.A. Roque, Effects of phase transfer ligands on monodisperse iron oxide magnetic nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 437 (2015) 147–155. doi:10.1016/j.jcis.2014.09.019.
- [82] P.O.C. Database, Iron Oleate, (2016). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6441438#section=2D-Structure> (accessed February 9, 2016).

- [83] H.T. Hai, H.T. Yang, H. Kura, D. Hasegawa, Y. Ogata, M. Takahashi, et al., Size control and characterization of wustite (core)/spinel (shell) nanocubes obtained by decomposition of iron oleate complex, *J. Colloid Interface Sci.* 346 (2010) 37–42. doi:10.1016/j.jcis.2010.02.025.
- [84] J.K. Oh, J.M. Park, Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nanomaterials: Design, preparation, and biomedical application, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 168–189. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.08.005.
- [85] R.M. Ibrahim, M. Markom, H. Abdullah, K. Firdausi, Size Control and Photoluminescence Enhancement of Mn²⁺-doped ZnS Nanoparticles Synthesized by AOT- Reverse Micelle Modified by Compressed CO₂, *Mater. Today Proc.* 3 (2016) 479–484. doi:10.1016/j.matpr.2016.01.129.
- [86] M.S. Hosseini, M. Kamali, Synthesis and characterization of aspartic acid-capped CdS/ZnS quantum dots in reverse micelles and its application to Hg(II) determination, *J. Lumin.* 167 (2015) 51–58. doi:10.1016/j.jlumin.2015.06.009.
- [87] G. Salazar-Alvarez, M. Muhammed, A.A. Zagorodni, Novel flow injection synthesis of iron oxide nanoparticles with narrow size distribution, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 4625–4633. doi:10.1016/j.ces.2006.02.032.
- [88] L. Melnikova, V.I. Petrenko, M. V. Avdeev, V.M. Garamus, L. Almasy, O.I. Ivankov, et al., Effect of iron oxide loading on magnetoferritin structure in solution as revealed by SAXS and SANS, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 123 (2014) 82–88. doi:10.1016/j.colsurfb.2014.08.032.
- [89] M. Koralewski, M. Pochylski, Z. Mitróová, M. Timko, P. Kopčanský, L. Melníková, Magnetic birefringence of natural and synthetic ferritin, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 2413–2417. doi:10.1016/j.jmmm.2011.05.017.
- [90] L. Melniková, Z. Mitróová, M. Timko, J. Kováčik, M. V. Avdeev, V.I. Petrenko, et al., Structural characterization of magnetoferritin, *Mendeleev Commun.* 24 (2014) 80–81. doi:10.1016/j.mencom.2014.03.004.
- [91] A. Józefczak, T. Hornowski, A. Król, M. Molcan, B. Leszczyński, M. Timko, The Effect of Sonication on Acoustic Properties of Biogenic Ferroparticle Suspension, *Arch. Acoust.* 41 (2016) 161–168. doi:10.1515/aoa-2016-0016.
- [92] a. Józefczak, M. Molčan, Z. Rozynek, T. Hornowski, a. Skumiel, M. Timko, et al., Properties of Magnetosome Suspension under the Influence of Magnetic Field, *Acta Phys. Pol. A.* 127 (2015) 629–631. doi:10.12693/APhysPolA.127.629.
- [93] L. Yan, S. Zhang, P. Chen, H. Liu, H. Yin, H. Li, Magnetotactic bacteria, magnetosomes and their application, *Microbiol. Res.* 167 (2012) 507–519. doi:10.1016/j.micres.2012.04.002.
- [94] A. Józefczak, B. Leszczyński, A. Skumiel, T. Hornowski, A comparison between acoustic properties and heat effects in biogenic (magnetosomes) and abiotic magnetite nanoparticle suspensions, *J. Magn. Magn. Mater.* 407 (2016) 92–100. doi:10.1016/j.jmmm.2016.01.054.
- [95] E. Alphanđery, F. Guyot, I. Chebbi, Preparation of chains of magnetosomes, isolated from *Magnetospirillum magneticum* strain AMB-1 magnetotactic bacteria, yielding efficient treatment of tumors using magnetic hyperthermia, *Int. J. Pharm.* 434 (2012) 444–452. doi:10.1016/j.ijpharm.2012.06.015.
- [96] R. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, *Magnetyzm Materii*, in: *Feynmana Wykłady Z Fiz. t.2.2*, 5th ed., Wydawn. Naukowe PWN SA, Warszawa, 2007: pp. 246–263.
- [97] A.H. Morrish, Rozdział 1-2. Pole Magnetyczne. Podatność diamagnetyczna i paramagnetyczna., in: *Fiz. Pod. Magnetyzmu*, PWN, Warszawa, 1970: pp. 11–80.
- [98] B.N. Taylor, *The International System of Units*, Nist Spec. Publ. 330 2008 Ed. (2008).
- [99] B.D. Cullity, C.D. Graham, Chapter 1. Definitions and units, in: *Introd. to Magn. Mater.*,

- second, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009: pp. 1–21.
- [100] R.B. Goldfarb, F.R. Fickett, Units for Magnetic Properties, 696, 1985.
http://www.ieemagnetics.org/index.php?option=com_content&view=article&id=118&Itemid=107.
- [101] R.. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, Ferromagnetyzm. Substancje Magnetyczne., in: Feynmana Wykłady Z Fiz. t.2.2, Piąte, Wydawn. Naukowe PWN SA, Warszawa, 2007: pp. 282–327.
- [102] P.W. Selwood, Introduction to magnetism, in: Adsorpt. Collect. Paramagn., Academic Press, New York and London, 1962: pp. 19–34.
- [103] B.D. Cullity, C.D. Graham, Chapter 3. Diamagnetism and paramagnetism, in: Introd. to Magn. Mater., second, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2002: pp. 87–114.
- [104] A.H. Morrish, Rozdział 6-7. Ferromagnetyzm. Magnesowanie materiałów magnetycznych., in: Fiz. Pod. Magnetyzmu, PWN, Warszawa, 1970: pp. 244–399.
- [105] B.D. Cullity, C.D. Graham, Chapter 4. Ferromagnetism, in: Introd. to Magn. Mater., second, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009: pp. 115–149.
- [106] C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego, Wydawn. Naukowe PWN, 1999.
<https://books.google.pl/books?id=fNcMAQAACAAJ>.
- [107] B.D. Cullity, C.D. Graham, Chapter 5-6. Antiferromagnetism. Ferrimagnetism, in: Introd. to Magn. Mater., second, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009: pp. 151–195.
- [108] K. Žagar, A. Kocjan, S. Kobe, Magnetic and microstructural investigation of high-coercivity net-shape Nd–Fe–B-type magnets produced from spark-plasma-sintered melt-spun ribbons blended with DyF₃, J. Magn. Mater. 403 (2016) 90–96. doi:10.1016/j.jmmm.2015.11.082.
- [109] M. Leonowicz, J.J. Wysocki, Współczesne Magnesy. Technologie, mechanizmy koercji, zastosowania, Pierwsze, Wydawnictwo WNT, Warszawa, 2005.
- [110] Ferroxcube, 3F3 material specification, 2008.
- [111] A. Ambatiello, K. Fabian, V. Hoffmann, Magnetic domain structure of multidomain magnetite as a function of temperature: Observation by Kerr microscopy, Phys. Earth Planet. Inter. 112 (1999) 55–80. doi:10.1016/S0031-9201(98)00177-0.
- [112] B.D. Cullity, C.D. Graham, Chapter 9-10. Domains and the magnetization process. Inducted magnetic anisotropy., in: Introd. to Magn. Mater., second, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009: pp. 275–358.
- [113] B.D. Cullity, C.D. Graham, Chapter 11. Fine particles and thin films, in: Introd. to Magn. Mater., Second, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009: pp. 359–408.
- [114] M.J. Bonder, Y. Huang, G.C. Hadjipanayis, Chapter 7 MAGNETIC NANOPARTICLES, Adv. Magn. Nanostructures. (2006) 183 – 206. doi:10.1007/b101199.
- [115] A.H. Morrish, Rozdziały 8-9. Antyferromagnetyzm. Ferrimagnetyzm., in: Fiz. Pod. Magnetyzmu, PWN, Warszawa, 1970: pp. 400–494.
- [116] B.D. Cullity, C.D. Graham, Chapter 7. Magnetic anisotropy, in: Introd. to Magn. Mater., second, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009: pp. 197–239.
- [117] M. Estrader, a G. Roca, J. Nogués, Applications of exchange coupled bi-magnetic hard / soft and soft / hard magnetic core / shell nanoparticles, Phys. Rep. 553 (2015) 1–94. doi:10.1016/j.physrep.2014.09.007.
- [118] M.T. Johnson, P.J.H. Bloemen, F.J. a Den Broeder, J.J. De Vries, Magnetic anisotropy in metallic multilayers, Reports Prog. Phys. 59 (1999) 1409–1458. doi:10.1088/0034-4885/59/11/002.
- [119] S. Particles, Preparation and Magnetic Properties of Monodispersed, 107 (1985) 199–203.
- [120] D.H.K. Reddy, Y.-S. Yun, Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future

- materials for water purification?, *Coord. Chem. Rev.* (2016). doi:10.1016/j.ccr.2016.01.012.
- [121] I. Obaidat, B. Issa, Y. Haik, Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia, *Nanomaterials*. 5 (2015) 63–89. doi:10.3390/nano5010063.
- [122] W.H. Meiklejohn, Exchange Anisotropy—A Review, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 1328. doi:10.1063/1.1728716.
- [123] S. Giri, M. Patra, S. Majumdar, Exchange bias effect in alloys and compounds., *J. Phys. Condens. Matter*. 23 (2011) 073201. doi:10.1088/0953-8984/23/7/073201.
- [124] Wustite, (n.d.). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:W%C3%BCstite,_Iron_%28Variety_Kamacite%29,_Goethite-110972.jpg (accessed April 15, 2016).
- [125] Magnetite, (n.d.). <https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetite#/media/File:Magnetite-118736.jpg> (accessed April 15, 2016).
- [126] Maghemite, (n.d.). <http://hem.bredband.net/b126659/svappa.html> (accessed April 15, 2016).
- [127] Hematite, (n.d.). <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/27/Hematite-22967.jpg> (accessed April 15, 2016).
- [128] A.S. Teja, P.-Y. Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 55 (2009) 22–45. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003.
- [129] Wustite crystal data, (n.d.). <http://www.mindat.org/min-4316.html> (accessed April 15, 2016).
- [130] Magnetite crystal data, (n.d.). <http://www.mindat.org/min-2538.html> (accessed April 15, 2016).
- [131] Maghemite crystal data, (n.d.). <http://www.mindat.org/min-2533.html> (accessed April 15, 2016).
- [132] D.L. Hou, X.F. Nie, H.L. Luo, Studies on the magnetic viscosity and the magnetic anisotropy of γ -Fe₂O₃ powders, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 66 (1998) 109–114. doi:10.1007/s003390050646.
- [133] P. Weiss, R. Forrer, Absolute Saturation of Ferromagnetic Substances and the Law of Approach as a Function of the Field and of the Temperature, *Ann. Phys.* 12 (1929) 279–374.
- [134] E. ~J. ~W. Verwey, Electronic Conduction of Magnetite (Fe₃O₄) and its Transition Point at Low Temperatures, *Nature*. 144 (1939) 327–328. doi:10.1038/144327b0.
- [135] G.S. Parks, K.K. Kelly, The Heat Capacities of Some Metallic Oxides, *J. Phys. Chem.* 30 (1926) 47–55.
- [136] J. Frenkel, J. Doefman, Spontaneous and Induced Magnetisation in Ferromagnetic Bodies., *Nature*. 126 (1930) 274–275. doi:10.1038/126274a0.
- [137] C.P. Bean, J.D. Livingston, Superparamagnetism, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) S120. doi:10.1063/1.2185850.
- [138] R.E.E. Rosensweig, Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, *J. Magn. Mater.* 252 (2002) 370–374. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0.
- [139] A. Skumiel, Evaluation of relaxational and hysteretic heat losses in concentrated magnetic fluid under influence of alternating magnetic field, *Int. J. Thermophys.* 31 (2010) 546–555. doi:10.1007/s10765-010-0743-7.
- [140] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 240 (1948) 599–642. doi:10.1098/rsta.1948.0007.

- [141] C. Tannous, J. Gieraltowski, The Stoner-Wohlfarth model of ferromagnetism, *Eur. J. Phys.* 29 (2008) 475. doi:10.1088/0143-0807/29/3/008.
- [142] A.E. Deatsch, B. a. Evans, Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 354 (2014) 163–172. doi:10.1016/j.jmmm.2013.11.006.
- [143] M. Suto, Y. Hirota, H. Mamiya, A. Fujita, R. Kasuya, K. Tohji, et al., Heat dissipation mechanism of magnetite nanoparticles in magnetic fluid hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1493–1496. doi:10.1016/j.jmmm.2009.02.070.
- [144] G. Diamantopoulos, G. Basina, V. Tzitzios, E. Karakosta, M. Fardis, Z. Jaglicic, et al., Magnetic hyperthermia of laponite based ferrofluid, *J. Magn. Magn. Mater.* 336 (2013) 71–74. doi:10.1016/j.jmmm.2013.02.032.
- [145] C.S.S.R. Kumar, F. Mohammad, Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 63 (2011) 789–808. doi:10.1016/j.addr.2011.03.008.
- [146] R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Dover Publications, INC., Mineola, NY, 1985. <https://books.google.pl/books?id=s7QmAgAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=pl#v=onepage&q&f=false>.
- [147] A.J. GIUSTINI, A.A. PETRYK, S.M. CASSIM, J.A. TATE, I. BAKER, P.J. HOOPEs, Magnetic Nanoparticle Hyperthermia In Cancer Treatment, *Nano Life.* 01 (2010) 17–32. doi:10.1142/S1793984410000067.
- [148] C.S.S.R. Kumar, F. Mohammad, Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 63 (2011) 789–808. doi:10.1016/j.addr.2011.03.008.
- [149] R. Hergt, S. Dutz, R. Müller, M. Zeisberger, Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) S2919–S2934. doi:10.1088/0953-8984/18/38/S26.
- [150] M. Kallumadil, M. Tada, T. Nakagawa, M. Abe, P. Southern, Q.A. Pankhurst, Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1509–1513. doi:10.1016/j.jmmm.2009.02.075.
- [151] M. Coïsson, G. Barrera, F. Celegato, L. Martino, F. Vinai, P. Martino, et al., Specific absorption rate determination of magnetic nanoparticles through hyperthermia measurements in non-adiabatic conditions, *J. Magn. Magn. Mater.* (2015) 1–6. doi:10.1016/j.jmmm.2015.11.044.
- [152] E. Garaio, J.M. Collantes, J. a. Garcia, F. Plazaola, S. Mornet, F. Couillaud, et al., A wide-frequency range AC magnetometer to measure the specific absorption rate in nanoparticles for magnetic hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 368 (2014) 432–437. doi:10.1016/j.jmmm.2013.11.021.
- [153] B.B. Lahiri, T. Muthukumar, J. Philip, Magnetic hyperthermia in phosphate coated iron oxide nanofluids, *J. Magn. Magn. Mater.* (2016). doi:10.1016/j.jmmm.2016.01.044.
- [154] J.-H. Lee, J.-T. Jang, J.-S. Choi, S.H. Moon, S.-H. Noh, J.-G.J.-W.J.-G.J.-W. Kim, et al., Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction., *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 418–422. doi:10.1038/nnano.2011.95.
- [155] S.H. Noh, W. Na, J.T. Jang, J.H. Lee, E.J. Lee, S.H. Moon, et al., Nanoscale magnetism control via surface and exchange anisotropy for optimized ferrimagnetic hysteresis, *Nano Lett.* 12 (2012) 3716–3721. doi:10.1021/nl301499u.
- [156] J. Chatterjee, M. Bettge, Y. Haik, C. Jen Chen, Synthesis and characterization of polymer encapsulated Cu-Ni magnetic nanoparticles for hyperthermia applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 293 (2005) 303–309. doi:10.1016/j.jmmm.2005.02.024.
- [157] J. Stergar, G. Ferik, I. Ban, M. Drogenik, A. Hamler, M. Jagodi??, et al., The synthesis and characterization of copper-nickel alloy nanoparticles with a therapeutic Curie point using the microemulsion method, *J. Alloys Compd.* 576 (2013) 220–226.

- doi:10.1016/j.jallcom.2013.04.130.
- [158] E. Pollert, K. Knížek, M. Maryško, P. Kašpar, S. Vasseur, E. Duguet, New ω -tuned magnetic nanoparticles for self-controlled hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 316 (2007) 122–125. doi:10.1016/j.jmmm.2007.02.031.
- [159] A.U. Rashid, A. Ahmed, S.N. Ahmad, S.A. Shaheen, S. Manzoor, Study of specific absorption rate of strontium doped lanthanum manganite nanoparticles for self-controlled hyperthermia applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 347 (2013) 39–44. doi:10.1016/j.jmmm.2013.07.045.
- [160] H. Hejase, S.S. Hayek, S. Qadri, Y. Haik, MnZnFe nanoparticles for self-controlled magnetic hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 3620–3628. doi:10.1016/j.jmmm.2012.03.043.
- [161] A.T. Apostolov, I.N. Apostolova, J.M. Wesselinowa, $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles for self-controlled magnetic hyperthermia, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). doi:10.1063/1.3580476.
- [162] G. Ferik, M. Drofenik, D. Lisjak, A. Hamler, Z. Jagličić, D. Makovec, Synthesis and characterization of $\text{Mg}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ nanoparticles with an adjustable Curie point, *J. Magn. Magn. Mater.* 350 (2014) 124–128. doi:10.1016/j.jmmm.2013.09.037.
- [163] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, 2009. doi:10.1007/978-0-387-76501-3_1.
- [164] STEM-SERVICE II s.c., Instrukcja obsługi transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEM 1400, 2004.
- [165] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, 2011. doi:10.1007/978-3-642-16635-8.
- [166] Acreo, AC Susceptometer, (n.d.). <https://www.acreo.se/sites/default/files/styles/slideshow/public/pub/www.acreo.se/upload/pages/dynomag745x497.jpg?itok=4uGqL-S6> (accessed April 13, 2016).
- [167] F. Ahrentorp, J. Blomgren, C. Jonasson, A. Prieto-Astalan, C. Johansson, Coil comprising a winding comprising a multi-axial cable, US20130134964 A1, 2013. <http://www.google.ch/patents/US20130134964>.
- [168] CNBM, CNBM. Laboratoria, (n.d.). <http://www.cnbm.amu.edu.pl/pl/inne-techniki> (accessed April 13, 2016).
- [169] Anton Paar, DMA 38 Density Meter, (1998) 2. http://www.rofa.at/Leaflet/Apaar/DMA38_L.pdf (accessed April 12, 2016).
- [170] L. Melníková, Fyzikálna charakterizácia magnetických nanočastíc v magnetoferitíne, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika, 2015.
- [171] W. Pabst, E. Gregorova, Characterization of particles and particle systems, ICT Prague. (2007) 1–122. http://vscht.cz/sil/keramika/Characterization_of_particles/CPPS_English_version_.pdf.
- [172] R. Shaw, Dynamic Light Scattering Training Achieving reliable nano particle sizing, 2014. Available from: <http://149.171.168.221/partcat/wp->.
- [173] D. Irwin, M. Nelms, *Basic Engineering Circuit Analysis 10th Edition*, 2010. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [174] A. Skumiel, M. Kaczmarek-Klinowska, M. Timko, M. Molcan, M. Rajnak, Evaluation of power heat losses in multidomain iron particles under the influence of AC magnetic field in RF range, *Int. J. Thermophys.* 34 (2013) 655–666. doi:10.1007/s10765-012-1380-0.
- [175] A. Skumiel, T. Hornowski, A. Józefczak, M. Koralewski, B. Leszczyński, Uses and limitation of different thermometers for measuring heating efficiency of magnetic fluids, *Appl. Therm. Eng.* 90 (2016) 213–231. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.02.063.

- [176] Fiso, FOT-L Temperature Sensors, 2013.
- [177] Sigma-Aldrich, 1-Octadecene O806 Aldrich, 2016.
- [178] Sigma-Aldrich, Trioctylamine - T81000 Aldrich, 2016.
<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PL&language=pl&productNumber=T81000&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/t81000?lang=pl>.
- [179] Fachinformationszentrum Karlsruhe, Magnetite Fe₃O₄, data_26410-ICSD, n.d.
- [180] Fachinformationszentrum Karlsruhe, Wustite FeO, data_24695-ICSD, n.d.
- [181] X. Sun, N.F. Huls, A. Sigdel, S. Sun, Tuning Exchange Bias in Core/Shell FeO/Fe₃O₄ Nanoparticles, (2012).
- [182] Y. Hou, Z. Xu, S. Sun, Controlled synthesis and chemical conversions of FeO nanoparticles, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 6329–6332.
doi:10.1002/anie.200701694.
- [183] S. Dutz, R. Hergt, J. M??rbe, R. M??ller, M. Zeisberger, W. Andr??, et al., Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 305–312. doi:10.1016/j.jmmm.2006.06.005.
- [184] M. Beković, M. Trlep, M. Jesenik, A. Hamler, A comparison of the heating effect of magnetic fluid between the alternating and rotating magnetic field, *J. Magn. Magn. Mater.* 355 (2014) 12–17. doi:10.1016/j.jmmm.2013.11.045.
- [185] L. Wang, X. Lu, J. Wang, S. Yang, X. Song, Facile synthesis of Fe@Fe₂O₃ nanochains exhibiting high heating efficiency in magnetic hyperthermia, *J. Alloys Compd.* (2016). doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.141.

Spis Tabel

Tabela 1.1. Wybór surfaktantów i ich niektóre właściwości [39].

Tabela 1.2. Czasy relaksacji przykładowych tkanek ludzkich [50].

Tabela 1.3. Wybór białek i ligandów używanych do specyficznego nakierowywania nanocząstek, leków lub DNA [39].

Tabela 1.4. Wartości temperatury Curie niektórych ferrytów oraz żelaza, niklu i kobaltu [107].

Tabela 1.5. Niektóre antyferromagnetyki oraz ich temperatura Néela.

Tabela 1.6. Stałe anizotropii niektórych materiałów [107,117].

Tabela 1.7. Właściwości fizyczne wybranych tlenków żelaza [107,128–132].

Tabela 2.1. Graniczna wartość H_{max} poprawnego stosowania modelu opartego na teorii odpowiedzi liniowej – przykłady. Obliczenia wykonane dla $T = 300\text{K}$.

Tabela 3.1. Maksymalna amplituda pola magnetycznego podczas pomiarów.

Tabela 3.2. Podsumowanie głównych parametrów syntezy poprzez termiczną dekompozycję oleinianu żelaza.

Tabela 4.1. Rozmiary nanocząstek wyznaczone według różnych metod pomiarowych i obliczeniowych

Tabela 4.2. Charakterystyka próbek.

Tabela 4.3. Dane dla próbki P8 i częstotliwości pola magnetycznego 188kHz oraz dopasowanie funkcji (4.1).

Tabela 4.4. Podsumowanie dopasowania funkcji (4.1) dla próbki P8.

Tabela 4.5. Dane dla próbki S20 i częstotliwości pola magnetycznego 192kHz oraz parametry dopasowanie funkcji (4.1).

Tabela 4.6. Dane dla próbki S20 i częstotliwości pola magnetycznego 230 kHz oraz parametry dopasowanie funkcji (4.1).

Tabela 4.7. Podsumowanie dopasowania funkcji (4.1) dla próbki S20.

Spis Rysunków

Rysunek 1.1. Umieralność na nowotwory w USA od 1930 do 2011 roku. Liczba zgonów w 100 000 populacji mężczyzn (górze) i kobiet (dół) [24].

Rysunek 1.2. Przykład kulturowo „dawnego” podejścia do palenia tytoniu – reklamy z 1930 i 1949 roku [25].

Rysunek 1.3. Porównanie wielkości obiektów biologicznych i nanocząstek magnetycznych [13].

Rysunek 1.4. Schematyczne przedstawienie perforacji śródbłonka wyściełającego naczynia krwionośne w różnych okolicach ciała [34].

Rysunek 1.5. Energia potencjalna oddziaływań między nanocząstkami w cieczy magnetycznej (jednostka $k_B T$). Średnica nanocząstek to $d = 10\text{nm}$, grubość warstwy surfaktantu $\delta = 2\text{nm}$. Parametr s to odległość między powierzchniami nanocząstek, d to średnica nanocząstek. Linia przerywaną zaznaczono wartość wypadkową energii – jej wartość dodatnia świadczy o braku agregacji [42].

Rysunek 1.6. Przykładowe przebiegi relaksacji w NMR [49].

Rysunek 1.7. (a) obrazy TEM nanocząstek magnetytu, (b) obraz MRI „ T_2 -weighted” dyspersji nanocząstek w wodzie, (c) powyższy obraz przeskalowany na kolory, (d) wykres czasu relaksacji T_2 zależnie od wielkości nanocząstek magnetytu, (e) krzywe namagnesowania nanocząstek magnetytu [53]. Większe nanocząstki efektywniej skracają czas relaksacji T_2 .

Rysunek 1.8. Schematyczna reprezentacja sposobu separacji biomolekuł. Nanocząstka magnetyczna sfunkcjonalizowana jest ligandami ukierunkowanymi na konkretny rodzaj biomolekuły. Ligandy łączą się z tymi biomolekułami, a następnie nanocząstka (z ligandami i biomolekułami) jest przyciągana i oddzielana za pomocą magnezu [35].

Rysunek 1.9. Przykład nanocząstek magnetytu syntezowanych metodą współstrącaniową.

Rysunek 1.10. Nanocząstki CoFe_2O_4 syntezowane metodą hydrotermiczną [69].

Rysunek 1.11. Wzór strukturalny oleinianu żelaza (III) [82].

Rysunek 1.12. Obrazy TEM nanocząstek syntezowanych metodą termicznej dekompozycji oleinianu żelaza [83,84].

Rysunek 1.13. Schematyczna prezentacja syntezy kropek kwantowych metodą odwróconych miceli [86].

Rysunek 1.14. Schemat techniki *flow injection* [87].

Rysunek 1.15. Obrazy TEM: a) pojedynczej bakterii *Magnetospirillum magnetotacticum* AMB-1, b) wyizolowanego łańcucha magnetozomów oraz struktury krystalicznej Fe_3O_4 jednego magnetozomu.

Rysunek 1.16. Schematyczna ilustracja zachowania momentów magnetycznych różnego rodzaju materiałów w zerowym i niezerowym polu magnetycznym [33].

Rysunek 1.17. a) Kolejne etapy przemagnesowania ferromagnetyka, b) krzywe pierwotnego namagnesowania żelaza, niklu i kobaltu [105].

Rysunek 1.18. (a) Przykładowa krzywa namagnesowania ferromagnetyka oraz b) odpowiadająca tej krzywej podatność magnetyczna. Na wykresach zaznaczone są przenikalność magnetyczna początkowa oraz przenikalność magnetyczna maksymalna.

Rysunek 1.19. Schematyczne przedstawienie różnego rodzaju krzywych namagnesowania i pętli histerezy [99].

Rysunek 1.20. Rzeczywista i urojona część przenikalności magnetycznej ferrytu 3F3 Ferroxcube [110].

Rysunek 1.21. Powstawanie domen w pojedynczym kryształku żelaza [101].

Rysunek 1.22. Rzeczywisty wygląd domen magnetycznych w kryształku magnetytu. Obraz uzyskany za pomocą mikroskopii optycznej wykorzystującej magneto-optyczny efekt Kerra [111].

Rysunek 1.23. Struktura ściany domenowej Blocha [112].

Rysunek 1.24. a) Pole koercji w funkcji rozmiaru nanocząstki, b) średnica nanocząstki, dla której obserwuje się przejście między jedno- a wielodomenowym stanem – przykładowe wielkości dla sferycznych nanocząstek o różnej strukturze krystalicznej [35,114].

Rysunek 1.25. a) Uporządkowanie spinów jonów Mn^{2+} w kryształku tlenku manganu. Na rysunku pominięte są niemagnetyczne jony O^{2-} . b) Obraz dyfrakcji neutronów na kryształku MnO w temperaturach 80 K i 293 K [106].

Rysunek 1.26. Podatność magnetyczna mierzona równoległe i prostopadle do przyłożonego pola magnetycznego. Próbką jest antyferromagnetyczny MnF_2 , którego T_N wynosi 67 K [106].

Rysunek 1.27. Struktura krystaliczna spineli [107].

Rysunek 1.28. Krzywe namagnesowania niklu, żelaza i kobaltu mierzone w różnych kierunkach krystalograficznych [116].

Rysunek 1.29. a) Stała anizotropii elipsoidy w funkcji stosunku długości jej półosi. Materiałem jest kobalt ($M_S = 1422 \text{ emu/cm}^3$) [116]. b) Wrzecionowate mikrocząstki maghemitu używane do zapisu magnetycznego [119].

Rysunek 1.30. a) Pętle histerezy nanocząstek $FeO@Fe_3O_4$ z anizotropią wymiany, b) obraz TEM nanocząstek $FeO@Fe_3O_4$.

Rysunek 1.31. Porównanie współczynników różnego rodzaju anizotropii [112].

Rysunek 1.32 Wygląd kryształków tlenków żelaza: a) wustyt (czarna część) b) magnetyt, c) maghemit, d) hematyt [124–127].

Rysunek 1.33. Zmiana pola koercji w zależności od średnicy nanocząstki, przedstawione dla cząstek, w których pole koercji zależy od anizotropii magnetokrystalicznej [113].

Rysunek 1.34. Krzywe namagnesowania 2,5-nanometrowych cząstek niklu [102].

Rysunek 1.35. a) Cząstka Stonera-Wohllwartha, b) profil jej energii w funkcji kąta θ pomiędzy momentem magnetycznym a osią łatwego namagnesowania [141]. Przyjęto kierunek pola magnetycznego pod kątem $\varphi=30^\circ$.

Rysunek 1.36. Krzywe namagnesowania (mierzone równoległe i prostopadle do kierunku H) obliczone za pomocą modelu Stonera-Wohllwartha [141].

Rysunek 1.37. a) schematyczne przedstawienie dwóch typów relaksacji – strzałka reprezentuje wektor momentu magnetycznego, b) czasy relaksacji obliczone dla nanocząstek magnetytu zdyspergowanych w wodzie ($K = 25 \text{ kJ/m}^3$, $T = 310 \text{ K}$, $\eta = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Linia przerywaną zaznaczony jest efektywny czas relaksacji [142].

Rysunek 1.38. Symulacja (na podstawie TOL) dynamicznych pętli histerezy nanocząstek jednodomenowych dla różnych proporcji czasu relaksacji τ_R do częstotliwości zmiennego pola magnetycznego $\omega = 2\pi f$ [15].

Rysunek 2.1. Maksymalne natężenie zmiennego pola magnetycznego w funkcji jego częstotliwości (według kryterium Brezovicha).

Rysunek 2.2. Porównanie tych samych danych eksperymentalnych za pomocą SAR i ESAR [142].

Rysunek 2.3. Rzeczywiste, dynamiczne pętle histerezy nanocząstek maghemitowych zarejestrowane przy częstotliwościach pola magnetycznego 394kHz i 785 kHz [152].

Rysunek 2.4. Energia nanocząstki o anizotropii jednoosiowej w funkcji kierunku namagnesowania. Pole magnetyczne przyłożone jest pod kątem 30° do osi łatwego namagnesowania (0°) [15].

Rysunek 2.5. a) Pole powierzchni pętli histerezy obliczonej według TOL (linia ciągła) oraz według symulacji (punkty). Parametry symulacji: $\mu_0 H_0 = 1\text{mT}$, $f = 100\text{kHz}$, $T = 300\text{K}$, $M_S = 10^6\text{ A/m}$. b) Zgodność powierzchni pętli histerezy obliczonej wg. TOL $A_{theoretical}$ z wynikiem symulacji [15].

Rysunek 2.6. a) Znormalizowane pole powierzchni pętli histerezy nanocząstek w funkcji znormalizowanej amplitudy pola magnetycznego – symulacja: $K=13\text{ kJ/m}^3$, $M_S = 10^6\text{ A/m}$, $f = 100\text{kHz}$, $T = 300\text{K}$, $\tau_0 = 0,5 \cdot 10^{-9}\text{ s}$, $H_K = 26\text{mT}$, b) wykładnik n dopasowania funkcji $A = (H/a)^n$ do danych z sąsiedniego wykresu [15].

Rysunek 3.1. Wygląd zewnętrzny głównego modułu mikroskopu elektronowego JEOL JEM 1400 [164].

Rysunek 3.2. Schematyczne przedstawienie teorii Bragg'ów-Wulf'a [165].

Rysunek 3.3. Wygląd susceptometru Imego DynoMag oraz schemat ustawienia cewek i próbki wewnątrz urządzenia [166,167].

Rysunek 3.4. Wygląd MPMS 5XL firmy Quantum Design [168].

Rysunek 3.5. Wygląd gęstościomierza Anton PAAR DMA38 [169].

Rysunek 3.6. Wykresy funkcji korelacji krzyżowej sygnałów zarejestrowanych w przypadku dyspersji małych i dużych cząstek [172].

Rysunek 3.7. Możliwe prezentacje wyników dla 2 cząstek o średnicy 5 nm i 50 nm [172].

Rysunek 3.8. Schemat ideowy układu do generacji pola magnetycznego oraz zdjęcie cewki nawiniętej na chłodnicy Liebiga.

Rysunek 3.9. Rozkład natężenia pola magnetycznego wzdłuż osi cewki. Do obliczeń przyjęto prąd o natężeniu 10A.

Rysunek 3.10. a) cewka w trakcie stabilizacji temperatury próbki, b) cewka w trakcie generowania pola magnetycznego. Wartości na środku zdjęć oznaczają temperaturę podaną w skali Celsjusza. Bezdotkowy pomiar temperatury wykonano za pomocą pirometru graficznego Fluke VT04.

Rysunek 3.11. a) holder – wężyk wykonany z tworzywa sztucznego ze szklaną fiolką wewnątrz oraz dwie szklane fiolki z przewodnikami do sensora temperatury, b) holder z umieszczoną próbką oraz sensorem temperatury.

Rysunek 3.12. Zestaw kondensatorów użytych do generacji pola magnetycznego oraz rozkład temperatury kondensatorów podczas pracy układu. W tym przypadku $T_{MAX} = 65^\circ\text{C}$. Najwyższa zarejestrowana temperatura wynosiła 85°C .

Rysunek 3.13. Włókno optyczne FOT-L-SD – sensor temperatury [176].

Rysunek 3.14. Morfologia nanocząstek uzyskanych poprzez termiczną dekompozycję oleinianu żelaza (od lewej: S13, S20). Dokładna analiza rozmiarów nanocząstek przedstawiona jest w kolejnych rozdziałach.

Rysunek 3.15. Profil zmiany temperatury w kolbie reakcyjnej podczas syntezy próbek.

Rysunek 4.1. Obraz TEM próbki P8.

Rysunek 4.2. Obrazy TEM próbki S13.

Rysunek 4.3. Obrazy TEM próbki S20: a), b) nanocząstki 1 dzień po syntezie, c) zdjęcie wysokiej rozdzielczości po siedmiu miesiącach od syntezy (nanocząstki są prawie w całości utlenione do magnetytu).

Rysunek 4.4. Dopasowanie funkcji logarytmiczno-normalnej do danych otrzymanych z TEM oraz zestawienie dopasowanych funkcji.

Rysunek 4.5. a) Dyfrakcja elektronowa – porównanie próbki S13 z próbką BL-104. Strzałki wskazują refleksy, które spowodowane są dyfrakcją wiązki elektronów na płaszczyznach (200) i (220) kryształu FeO, b) XRD próbki BL-104 oraz wzorcowe pozycje refleksów dla magnetytu i wustytu [179][180].

Rysunek 4.6. Dyfraktogramy próbki S20 (jeden dzień po syntezie i 5 tygodni po syntezie), próbki P8 oraz wzorcowe pozycje refleksów dla magnetytu i wustytu [179][180].

Rysunek 4.7. a) Pętle histerezy próbek w temperaturze 300 K, b) krzywe pierwszego namagnesowania wszystkich próbek znormalizowane do namagnesowania nasycenia.

Rysunek 4.8. Moment magnetyczny w funkcji temperatury oraz temperatura blokowania monodispersyjnych próbek.

Rysunek 4.9. Podatność magnetyczna zmiennoprądowa w funkcji częstotliwości pola magnetycznego.

Rysunek 4.10. Zarejestrowane dane dla próbki P8 przy częstotliwości 245 kHz.

Rysunek 4.11. Przebiegi temperatury próbki P8 podczas pomiarów efektu hipertermicznego w polu magnetycznym o częstotliwości 188kHz.

Rysunek 4.12. Wykres danych $SAR_{NANO}(H)$ z tabeli 4.3.

Rysunek 4.13. Zestawienie wszystkich wartości SAR_{NANO} otrzymanych podczas pomiarów dla próbki P8.

Rysunek 4.14. Wartości $ESAR$ dla poszczególnych punktów pomiarowych w P8.

Rysunek 4.15. Wyniki 2 charakterystycznych serii pomiarowych próbki S20.

Rysunek 4.16. Wykres danych $SAR_{NANO}(H)$ z tabeli 4.5 oraz dopasowania funkcji (4.1).

Rysunek 4.17. Wykres danych $SAR_{NANO}(H)$ z tabeli 4.6 oraz dopasowania funkcji (4.1).

Rysunek 4.18. Zestawienie wyników SAR_{NANO} z pomiarów efektu hipertermicznego w próbce S20.

Rysunek 4.19. Zakres małych i średnich wartości H rysunku 4.18.

Rysunek 4.20. Wartości $ESAR$ zarejestrowane dla próbki S20.

Rysunek 4.21. Temperatura rejestrowana podczas pomiaru hipertermii w próbce S13 dla częstotliwości pola 188 kHz.

Rysunek 4.22. a) Wartości SAR_{NANO} próbki S13 dla częstotliwości 188 i 295kHz, b) porównanie wartości SAR_{NANO} próbek S13, S20 i P8.

Rysunek 4.23. Podatność magnetyczna zmiennoprądowa próbki S13.

Rysunek 5.1. SAR w funkcji amplitudy pola magnetycznego oraz jej pochodna prezentująca zmianę tendencji wzrostowej.

Rysunek 5.2 Liniowe aglomeraty utlenionych nanocząstek Fe@Fe₂O₃ [185].