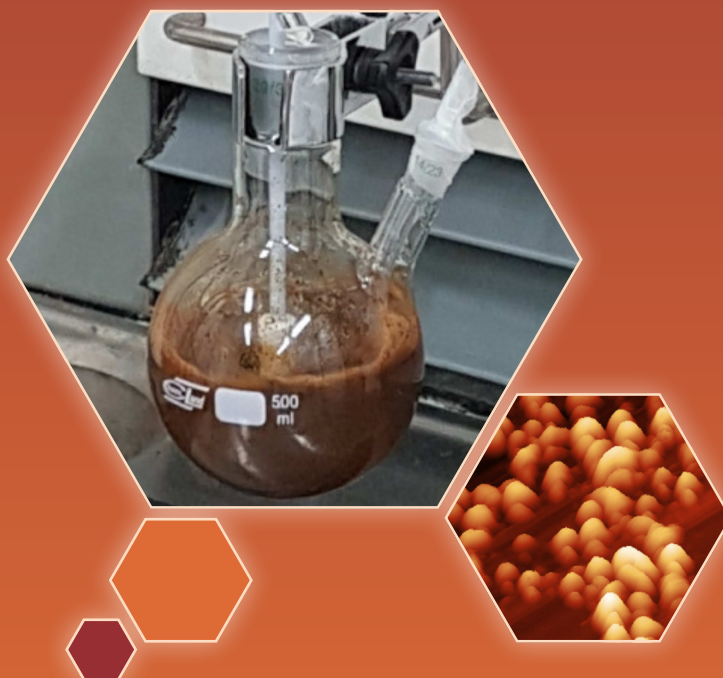


MACIEJ MARĆ
WIKTOR W. WOLAK
ANDRZEJ DRZEWIŃSKI
MIROŚLAW R. DUDEK

METODY FIZYKOCHEMICZNE W INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

TOM 1

*Właściwości fizykochemiczne
magnetycznych nanocząstek tlenku żelaza
wytworzonych metodą współstrącania*



UNIwersytet Zielonogórski

**METODY FIZYKOCHEMICZNE
W INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
Tom 1**

MACIEJ MARĆ
WIKTOR W. WOLAK
ANDRZEJ DRZEWIŃSKI
MIROŚLAW R. DUDEK

METODY FIZYKOCHEMICZNE W INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ TOM 1

*Właściwości fizykochemiczne
magnetycznych nanocząstek tlenku żelaza
wytworzonych metodą współstrącania*

ZIELONA GÓRA 2023

RADA WYDAWNICZA

Andrzej Pieczyński (przewodniczący), Andrzej Bisztyga, Bogumiła Burda, Eugene Feldshtein, Beata Gabryś, Magdalena Gibas-Dorna, Jacek Korentz, Tatiana Rongińska, Franciszek Runiec (sekretarz)



RECENZENT

dr hab. Kazimierz Dziliński

SKŁAD

Wiktor W. Wolak

PROJEKT OKŁADKI

Elżbieta Kościańska

©Copyright by Uniwersytet Zielonogórski, Zielona Góra 2023

ISBN 978-83-7842-538-0

DOI: https://doi.org/10.59444/2023MONaMar_Wolv1

OFICyna WYDAWNICZA UNIWERSYTETU ZIELONOGÓRSKIEGO

65-246 Zielona Góra, ul. Podgórna 50, tel. (68) 328 78 64

www.ow.uz.zgora.pl, e-mail: sekretariat@ow.uz.zgora.pl

Spis treści

Przedmowa	7
1 Synteza nanocząstek magnetycznych metodą współstrącania jonów żelaza (II) i (III) w środowisku zasadowym	11
(MACIEJ MARĆ)	
1.1 Przebieg reakcji syntezy nanocząstek Fe_3O_4 metodą współstrącania w środowisku zasadowym	14
2 Przykłady syntezy nanocząstek Fe_3O_4 w porach materiałów porowatych i mezoporowatych	19
(MACIEJ MARĆ)	
3 Charakterystyka nanocząstek tlenku żelaza i procesu ich starzenia przy użyciu spektroskopii ramanowskiej	29
(MACIEJ MARĆ I WIKTOR W. WOLAK)	
4 Zastosowanie metody dyfrakcji rentgenowskiej do określania struktury krystalograficznej nanocząstek oraz szacowania ich rozmiarów	35
(WIKTOR W. WOLAK)	
4.1 Rozróżnienie struktury krystalicznej	37
4.2 Szacowanie rozmiaru nanocząstek	39
5 Metoda MFM wykrywania nanocząstek magnetycznych i struktur magnetycznych	41
(MACIEJ MARĆ)	

6	Metoda rezonansu ferromagnetycznego FMR do badań magnetycznych kompozytów z nanocząstkami magnetycznymi . .	53
	(MIROSLAW R. DUDEK)	
6.1	Zjawisko rezonansu	53
6.2	Modelowanie eksperymentu FMR	59
6.2.1	Równanie Landaua-Lifszycy-Gilberta	59
6.2.2	Implementacja numeryczna dla równania Landaua-Lifszycy-Gilberta	61
6.2.3	Wybrane przykłady rozwiązań numerycznych	62
6.3	FMR bez stałego zewnętrznego pola magnetycznego	65
7	Stabilność wodnych koloidów nanocząstek magnetycznych . .	67
	(ANDRZEJ DRZEWIŃSKI)	
7.1	Oddziaływanie van der Waalsa	68
7.2	Oddziaływanie coulombowskie	70
7.3	Teoria DLVO	75
7.4	Dipolowe oddziaływania magnetyczne	77
8	Potencjał Zeta wodnych zawiesin magnetycznych nanocząstek tlenku żelaza	81
	(ANDRZEJ DRZEWIŃSKI)	
8.1	Potencjał Zeta a elektroforeza	82
8.2	Pomiar rozkładu wielkości cząstek	85
8.2.1	Dynamiczne rozpraszanie światła	86
8.3	Pomiar ruchliwości elektroforetycznej	90
8.3.1	Elektroforetyczne rozpraszanie światła	90
9	Inne często używane metody badawcze	93
	(MIROSLAW R. DUDEK I MACIEJ MARĆ)	
	Bibliografia	99

Przedmowa

W monografii odwołujemy się do nanocząstek magnetycznych tlenku żelaza syntezowanych metodą współstrącania. Jednak pamiętajmy o tym, że stanowią one jedynie mały wycinek świata tlenków żelaza eksplorowany na wielu polach już od tysięcy lat. Dowodem tego mogą być chociażby liczne stanowiska paleolitycznej sztuki umiejscowione w całej Europie, głównie malowidła jaskiniowe wykonywane przy pomocy znajdujących w pobliżu minerałów. Najsłynniejszy przykład to barwne rysunki naskalne datowane na 15 tysięcy lat p.n.e. odkryte w jaskini Lascaux w południowozachodniej Francji. Pojawienie się tam intensywnych kolorów to zasługa używanych pigmentów pochodzenia mineralnego zawierających m.in. tlenki żelaza. W szczególności za kolor czerwony odpowiadał hematyt – tlenek żelaza (III) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a za kolor żółty getyt – wodorotlenek żelaza (III) $\text{FeO}(\text{OH})$. Pigmenty były mielone przy pomocy kamieni, a potem najczęściej mieszane ze spoiwem (np. wodą, białkiem czy szpikiem kostnym).

W starożytnej Grecji pojawia się magnetyt, wielce osobliwy minerał o właściwościach magnetycznych również będący tlenkiem żelaza (II,III) $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$. Jego własności opisał Tales z Miletu żyjący w VI wieku p.n.e., aczkolwiek – co dalekie jest od współczesnych poglądów – przypisywał je obecności duszy w tym mineralu. Niezależnie pierwsze wzmianki o istnieniu minerału przyciągającego żelazo pojawiły się w starożytnych Chinach, a pierwowzór magnetycznego kompasu powstał podczas panowania dynastii Qin w II wieku p.n.e. Kompas nawigacyjny – ten wielki wynalazek ludzkości – pochodzi z czasów chińskiej dynastii Song z XI wieku. Po około stu latach Alexander Neckham – angielski filozof i encyklopedysta – wspomina o powszechnym używaniu kompasu do nawigacji w jego czasach. Z kolei Petrus Peregrinus biorąc udział w oblężeniu włoskiego miasta Lucera w 1269 przeprowadza pierwsze eksperymenty z kompasem oraz modelem kuli ziemskiej wykonanym z bryły magnetytu, a wyniki opisuje w kilku listach zebranych później w dziele *Epistola de magnete*. Przez

kolejne wieki wiedza dotycząca magnetyzmu rosła, coraz bardziej opierając się na doświadczeniach, aby ostatecznie połączyć się z wiedzą o elektryczności w równaniach Jamesa Clerka Maxwella (1865).

Lata pięćdziesiąte XX wieku przynoszą nowiny w postaci wykorzystania tlenków żelaza do stworzenia tzw. cieczy magnetycznych. Przygotowywano je jako koloidalne zawiesiny drobnych ziarenek magnetycznych (zwykle był to zmielony minerał magnetytu o szerokim spektrum wielkości ziaren od mikrometrów do kilkudziesięciu nanometrów) umieszczone w różnego rodzaju cieczach polarnych i niepolarnych. Główne ich zastosowania dotyczyły uszczelniania przestrzeni pomiędzy ruchomymi elementami mechanicznymi, przy smarach technicznych w łożyskach, jako materiał do absorpcji i tłumienia drgań, przy tłumieniu pogłosu w głośnikach audio czy jako element konstrukcji sprzęgieł i hamulców elektromagnetycznych. W tej samej połowie XX wieku zaczęły pojawiać się pierwsze zastosowania biomedyczne.

Przełomowym momentem było opublikowanie w 1959 roku wyników pionierskich badań nad użyciem hipertermii magnetycznej, gdzie ziarenka zmielonego magnetytu ogrzewane w zmiennym polu magnetycznym służyły do niszczenia komórek nowotworowych w węzłach chłonnych. Z czasem rozwinęły się różne techniki przeciwdziałające aglomeracji magnetycznej zawiesin, która miała miejsce za sprawą oddziaływań magnetycznych typu dipol-dipol w polarnych cieczach. Rozwój nowych technologii wymusił konieczność redukcji wielkości ziarenek magnetycznych i metoda mielenia w młynach kulowych zaczęła być zastępowana metodą chemiczną współstrącania (zob. rozdz. 1). W krótkim czasie stała się ona powszechną i taną metodą syntezy małych nanocząstek tlenku żelaza. Ziarenka magnetyczne uzyskiwane przy jej pomocy posiadają średnie rozmiary rzędu 10-12 nm, dzięki czemu można je użyć również w elektronice, m.in. w układach mikro/nanoelectromechanicznych MEMS/NEMS. Metoda chemiczna współstrącania poszerzona została o syntezę nanocząstek tlenku żelaza w porach materiałów porowatych (zob. rozdz. 1 i 9), gdzie potrafimy wytworzyć nanocząstki magnetytu o rozmiarach 2,5 nanometra.

Dzisiaj, można powiedzieć, nanocząstki magnetyczne zdominowały zastosowania biomedyczne w zakresie nanotechnologii. Używa się ich jako nośników dostarczania leków, do separacji molekuł, w diagnostyce medycznej, rezonansie magnetycznym i podczas hipertermii magnetycznej. W monografii przedstawione zostały wybrane metody badawcze właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetycznych tlenku żelaza oraz przykłady modyfikacji magnetycznej materiałów porowatych. Przedstawione badania mają praktyczny aspekt zastosowań w usuwaniu zanieczyszczeń, katalizie, redukcji szumu elektromagnetycznego poprzez jego absorpcję przez nanocząstki magnetyczne i inne. Takim szcze-

gólnym przykładem wykorzystania właściwości magnetycznych nanocząstek jest oszacowanie ich wielkości dzięki pomiarowi magnetyzacji nanocząstek podczas ich schładzania i podgrzewania w słabym stałym polu magnetycznym, a także przy schładzaniu bez obecności pola, ale zarazem podgrzewaniu w jego obecności. Jest to tzw. metoda ZFC/FC omówiona w rozdz. 9, która pozwala m.in. wyznaczyć średnią wielkość nanocząstek w porach materiału mezoporowatego. W monografii zaprezentowano również inne techniki umożliwiające oszacowanie wielkości nanocząstek, jak metoda dyfrakcji rentgenowskiej XRD (rozdz. 4) czy wspomniane metody obrazowania w mikroskopii TEM, SEM i AFM. W przypadku metody XRD można dodatkowo wyznaczyć strukturę krystalograficzną badanego materiału.

* * *

Monografia została przygotowana przy udziale projektu finansowanego w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki pod nazwą „Regionalna Inicjatywa Doskonałości” w latach 2019 - 2023, No. 003/RID/2018/19, kwota finansowania 11 936 596,10 zł.

Rozdział 1

Synteza nanocząstek magnetycznych metodą współstrącania jonów żelaza (II) i (III) w środowisku zasadowym

MACIEJ MARĆ

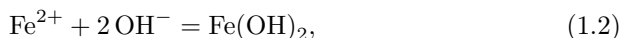
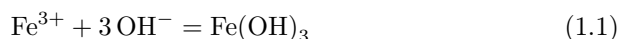
Pośród dużej grupy nanomateriałów możemy odnaleźć takie, które posiadają właściwości magnetyczne, a ich przykładem mogą być nanocząstki tlenku żelaza. Główne formy krystaliczne tlenku żelaza to hematyt, maghemit i magnetyt. W tej monografii będziemy zajmować się magnetytem (Fe_3O_4) oraz maghemitem ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), które odznaczają się wysokimi wartościami magnetyzacji nasycenia, odpowiednio 92 emu/g i 83,5 emu/g (emu/g = Am^2/kg w układzie jednostek SI) [1].

Metody otrzymywania nanocząstek magnetycznych tlenku żelaza możemy podzielić zarówno na te o charakterze fizycznym, jak i chemicznym. Pierwsze polegają na rozdrabnianiu materiału, na przykład poprzez mechaniczne mielenie gruboziarnistego granulatu magnetytu w młynie kulowym. W tym przypadku cząstki Fe_3O_4 o większym rozmiarze są kruszone na mniejsze fragmenty pomię-

dzy zderzającymi się stalowymi kulami lub pomiędzy stalowymi kulami a wewnętrzną ścianą zbiornika młyna kulowego. Metoda mielenia kulowego odznacza się prostotą procesu, jednakże produkt końcowy cechuje się szerokim rozkładem rozmiaru ziarna. Dodatkowo podczas procesu przygotowywania mogą pojawiać się zanieczyszczenia, a efekty mechaniczne mogą prowadzić do amorfizacji kryształu Fe_3O_4 i pogorszenia się właściwości magnetycznych.

W przypadku metod o charakterze chemicznym, najczęściej stosowane są metody zol-żel [2], mikroemulsji [3], termicznej dekompozycji [4] oraz współstrącania. W tym rozdziale główna uwaga została poświęcona metodzie współstrącania jonów Fe^{2+} oraz Fe^{3+} w środowisku zasadowym, która jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod syntezy nanocząstek tlenku żelaza. Prosty schemat tego procesu został zaprezentowany na rys. 1.1. W procesie syntezy kluczowy jest odpowiedni stosunek molowy $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$, którego optymalna wartość to 1 : 2. Stosunek molowy jonów żelaza jest jednym z wielu parametrów syntezy i może ulegać zmianie [5, 6]. Zazwyczaj podczas syntezy używany jest gazowy argon lub azot, którego obecność ma na celu zapobieganie niekontrolowanemu utlenianiu jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} . Współstrącanie zachodzi w środowisku zasadowym poprzez dodanie do roztworu soli żelaza wodorotlenku amonu, czy wodorotlenku sodu, lub wodorotlenku potasu. Ogólnie rzecz biorąc, metoda współstrącania została szeroko zbadana, a podczas syntezy magnetytu standardowo wykorzystuje się następujące reakcje [7]:

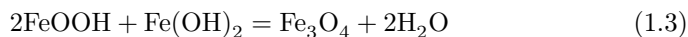
- w pierwszym etapie procesu z roztworu wodnego wytrącają się wodorotlenki żelaza:



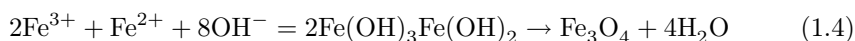
- następnie wodorotlenek żelaza rozkłada się do FeOOH :



- na koniec zachodzi reakcja w stanie stałym pomiędzy FeOOH i $\text{Fe}(\text{OH})_2$, prowadząc do powstania magnetytu:

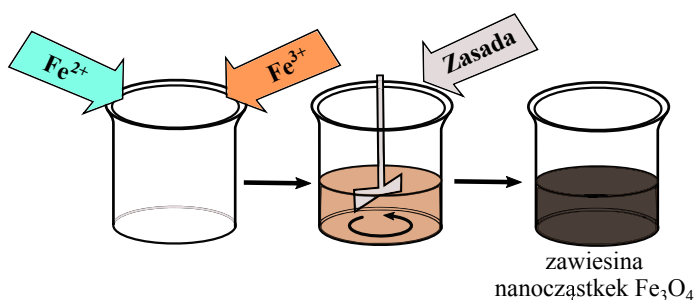


Ogólna postać reakcji wygląda następująco:



Główną zaletą procesu współstrącania soli żelaza jest duża ilość wytwarzanych nanocząstek Fe_3O_4 o rozmiarach około 12 nm [8]. Ponadto użyte odczynniki oraz powstające związki nie są toksyczne, a synteza zachodzi w temperaturze mniejszej niż 100°C . Wyklucza to potrzebę użycia skomplikowanych układów, a cały proces nie jest energochłonny. Niski koszt użytych odczynników oraz względnie duża ilość produktu sprawiają, że proces może być skalowalny, co ma duże znaczenie w zastosowaniach przemysłowych. Jednak niewątpliwą jego wadą jest ograniczona kontrola rozkładu wielkości nanocząstek. Przyczyna tego leży w charakterze reakcji, której proces jest dwustopniowy: gwałtowne i krótkotrwałe zarodkowanie zachodzące, gdy stężenie substratów osiąga krytyczne przesycenie, oraz powolny wzrost kryształitów w wyniku dyfuzji związków w rozpuszczalniku. Biorąc pod uwagę, że synteza ma miejsce w dużej objętości, po dodaniu zasady, mamy do czynienia ze znacznymi gradientami stężenia. W efekcie procesy zarodkowania oraz wzrostu mogą zachodzić jednocześnie, co wpływa na powstawanie względnie dużych i małych nanocząstek. Uzyskanie jednorodnych nanocząstek tlenku żelaza wymaga, aby te dwie fazy były rozdzielone [9]. Dodajmy, że dobre wyniki otrzymuje się podczas syntezy nanocząstek w porach materiałów porowatych, które ograniczają objętość w jakiej zachodzi reakcja. Więcej informacji na ten temat można znaleźć w rozdz. 2.

Metoda współstrącania soli żelaza w środowisku zasadowym jest często nazywaną metodą Massarta. W latach pięćdziesiątych Rene Massart zajmował się syntezą cieczy magnetycznych przygotowywanych bez udziału organicznych środków stabilizujących [10]. W obecnych eksperymentach użyto roztworu FeCl_3 i FeCl_2 , które dodano do wodnego roztworu amoniaku. Średnia wielkość kryształitów, oszacowana na podstawie szerokości pików widma dyfrakcji promieni rentgenowskich, wynosiła 12 nm.



Rysunek 1.1: Schemat metody współstrącania jonów żelaza.

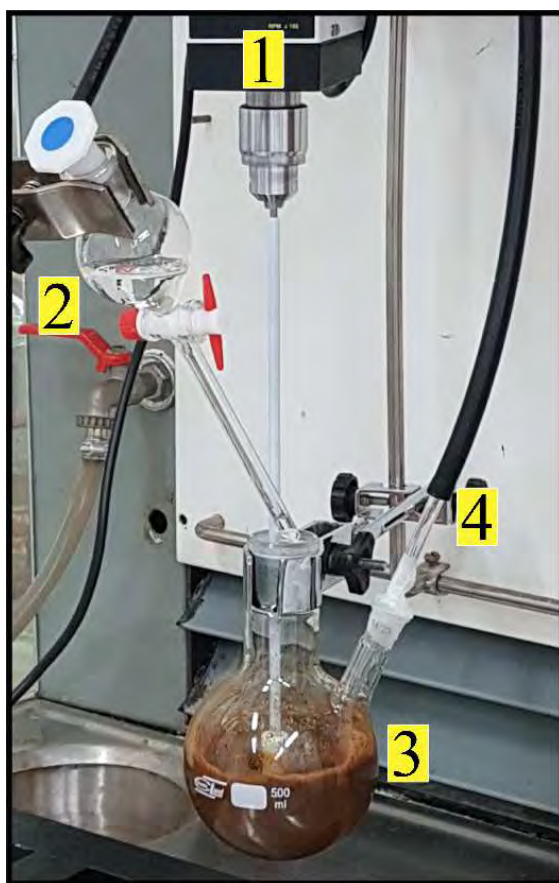
1.1 Przebieg reakcji syntezy nanocząstek Fe_3O_4 metodą współstrącania w środowisku zasadowym

Odważamy 3,8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oraz 7,41 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na wadze laboratoryjnej. Siarczan żelaza (II) rozpuszczamy w 100 ml roztworu 0,02 M HCl. Obecność kwasu solnego ma za zadanie zniwelować niepożądane zjawisko hydrolizy, które prowadzi do powstawania wodorotlenków żelaza w postaci stałej jako osad. Chlorek żelaza (III) rozpuszczamy w 100 ml wody destylowanej. W przypadku drugiego związku dodatkowe obniżanie wartości pH nie jest wymagane.

Następnie mieszamy obydwie roztwory i umieszczamy w szklanej kolbie (w tym wypadku o objętości 500 ml). W kolbie montujemy mieszadło mechaniczne i wstępnie mieszamy z prędkością obrotową 500 obr/min. Użycie mieszadła magnetycznego nie jest wskazane z uwagi na możliwy wpływ jego obecności na wynik syntezy nanocząstek magnetycznych. Dodatkowo do szklanej kolby doprowadzamy azot w postaci gazowej o wysokiej klasie czystości (klasa 5,0 lub wyższa). Procedura mieszania powinna trwać około jednej godziny. W następnym kroku zwiększamy prędkość obrotową mieszadła do 1000 obr/min i dodajemy 25 ml wodnego roztworu amoniaku (zasada amonowa) o stężeniu 25%. Roztwór amoniaku dozujemy za pomocą wkraplacza laboratoryjnego lub pompy perystaltycznej. Optymalna prędkość podawania roztworu to 1-2 krople na sekundę. W początkowej fazie roztwór przybiera kolor mętnego brązu, aby po kilkudziesięciu sekundach przybrać barwę czarną. Po wkropleniu całej objętości roztworu amoniaku, pozostawiamy włączone mieszadło na 30 min (zobacz rys. 1.2). Następnie separujemy osad za pomocą magnesu neodymowego i usuwamy supernatant. Kolbę uzupełniamy wodą destylowaną (ok. 50-100 ml), całość mieszamy i ponownie za pomocą magnesu separujemy nanocząstki Fe_3O_4 , zaś supernatant usuwamy. Dobrą praktyką jest pięciokrotne powtórzenie procedury przemywania, które pozwala usunąć niepożądane pozostałości po syntezie.

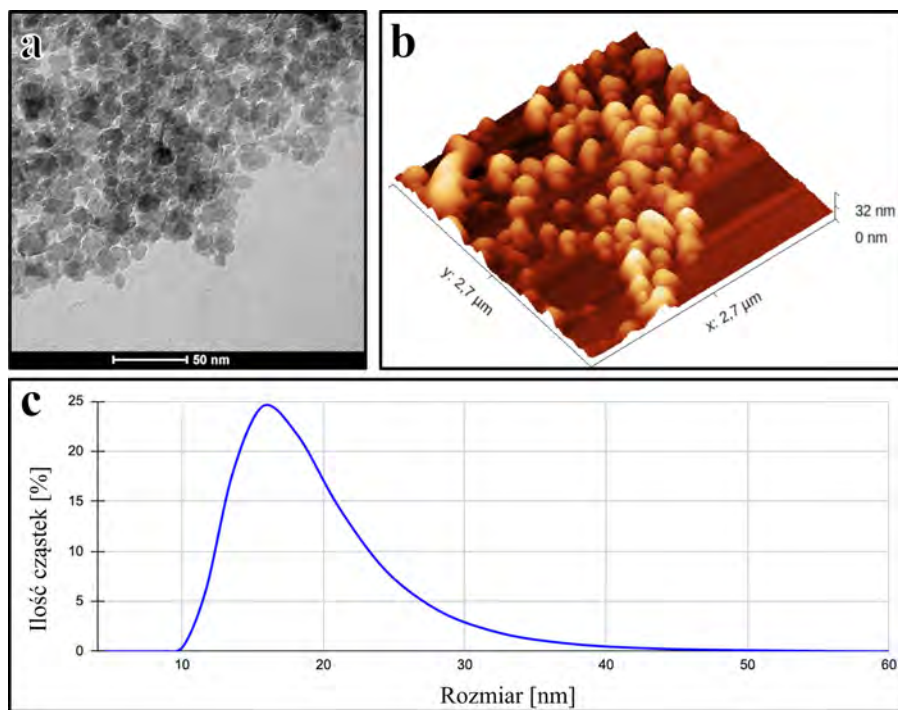
Przygotowane nanocząstki możemy poddać dalszemu procesowi otaczania związkami nieorganicznymi, jak na przykład krzemionką lub organicznymi, jak na przykład glikol polietylenowy. Otoczki zabezpieczają przed degradacją nanocząstek, stabilizują zawiesinę oraz pełnią rolę połączeń, podobnie jak związki pozwalające wiązać nanocząstki z substancjami terapeutycznymi [11]. Materiał można ponownie odseparować z zawiesiny za pomocą magnesu, a po usunięciu supernatantu, poddać suszeniu. W tym celu używamy suszarki laboratoryjnej. Wiele takich urządzeń ma możliwość pracy w obniżonym ciśnieniu, co pozwala przyspieszyć proces i obniżyć temperaturę suszenia. Po zakończeniu procesu

otrzymujemy stwardniały spękany osad, który po rozkruszeniu umieszczamy w probówce i szczelnie zamykamy, aby ograniczyć kontakt z tlenem atmosferycznym. Nanocząstki magnetytu ulegają częściowemu utlenieniu do maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), co prowadzi do powstania nanocząstek typu rdzeń-otoczka. Grubość warstwy maghemitu zależy od wielkości nanocząstki [1].



Rysunek 1.2: Zdjęcie wykonane w trakcie syntezy nanocząstek Fe_3O_4 . Układ składa się z mieszadła mechanicznego (1), wkraplacza (2), kolby wieloszyjnej okrągłodennej (3) oraz przewodu do gazowego azotu ze szklaną końcówką (4).

Suche nanocząstki tlenku żelaza, możemy zdyspergować w rozpuszczalniku (wodzie bądź rozpuszczalniku organicznym), jednakże rozbicie aglomeratów nanocząstek może już stwarzać duże problemy. W tej sytuacji często okazuje się niezbędne wykorzystanie ultradźwięków. W sprzedaży dostępne są powszechnie myjki ultradźwiękowe o częstotliwości pracy równej 40 kHz. Znacznie efektywniejsze okazują się jednak homogenizatory ultradźwiękowe, z uwagi na większą moc oraz bezpośredni kontakt wibrującego źródła z próbką. W procesie pozbycia się aglomeratów nanocząstek kluczowy okazuje się być czas sonikacji: im będzie dłuższy, tym mniej aglomeratów pozostanie w zawiesinie.



Rysunek 1.3: Charakterystyka nanocząstek tlenku żelaza Fe_3O_4 : (a) zdjęcie wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym FEI Tecnai G2, (b) zdjęcie z mikroskopu sił atomowych Flex Axiom Nanosurf, (c) rozkład wielkości nanocząstek w zawiesinie wykonany techniką dynamicznego rozpraszania światła przy użyciu aparatury Zetasizer Ultra Malvern.

Po przeprowadzeniu syntezy nanocząstek Fe_3O_4 należy przeprowadzić analizę ich wielkości. W tym celu możemy zastosować różnorodne techniki, takie jak skaningową mikroskopię elektronową (SEM – *scanning electron microscopy*), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM – *transmission electron microscopy*), technikę mikroskopii sił atomowych (AFM – *atomic force microscopy*) czy technikę dynamicznego rozpraszania światła (DLS – *dynamic light scattering*). Przykładowe wyniki analizy wielkości otrzymanych nanocząstek przedstawiono na rys. 1.3.

Rozdział 2

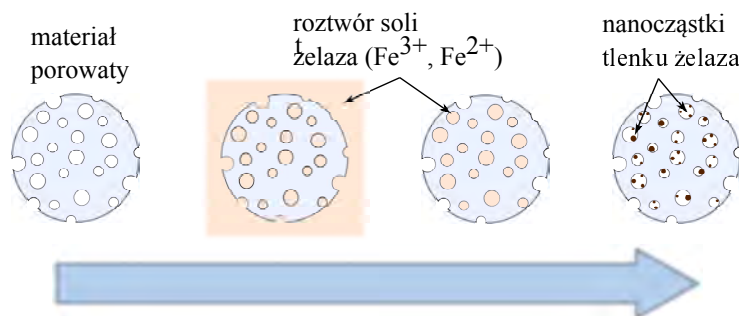
Przykłady syntezy nanocząstek Fe_3O_4 w porach materiałów porowatych i mezoporowatych

MACIEJ MARĆ

Jedną z głównych wad metody współstrącania jonów żelaza w środowisku zasadowym jest ograniczona kontrola nad rozkładem wielkości syntetyzowanych nanocząstek. Jak już wspomniano w poprzednim rozdziale, proces ten może być optymalizowany poprzez odpowiedni dobór parametrów syntezy lub użycie różnych metod sortowania nanocząstek, tak aby uzyskać pożądaną rozkład ich wielkości. Istnieją też inne metody syntezy nanocząstek tlenku żelaza, takie jak metoda mikroemulsji, w której rozkład wielkości nanocząstek może być kontrolowany. Mikroemulsje są termodynamicznie stabilnymi układami, które składają się z bardzo małych stabilizowanych kropelek wody rozproszonych w ciągłym ośrodku olejowym. Kropelki wody, w których mogą być rozpuszczone sole żelaza, działają jak nanoreaktory, dzięki czemu dostajemy nanocząstki o jednolitym i kontrolowanym rozmiarze. Sama reakcja jest analogiczna, jak w metodzie współstrącania. Po dodaniu roztworu zasady (na przykład zasady amonowej) do

mikroemulsji, w nanokroplach powstają nanocząstki Fe_3O_4 . Z uwagi na ograniczoną ilość materiału w kropli, wzrost krystalitów zostaje zakończony po wyczerpaniu się substratów.

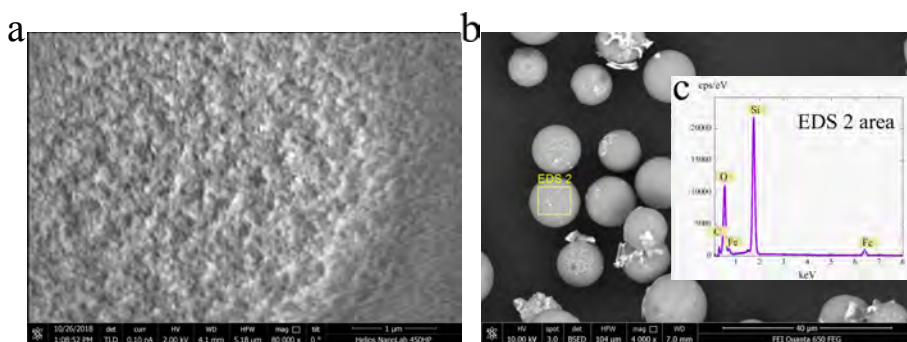
Kluczowa, w przypadku mikroemulsji, jest ograniczona przestrzeń w której zachodzi reakcja. Analogiczna sytuacja występuje w porowatym ciele stałym. Jeżeli wielkość porów będzie odpowiednio mała, rzędu kilku do kilkudziesięciu nanometrów, będziemy w stanie wykorzystać podobny mechanizm, jak w metodzie mikroemulsji. Do układu złożonego z cząstek porowatych wprowadzane zostają roztwory soli żelaza o stosunku jonów $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ równym 2 : 1. Następnie usuwa się nadmiar roztworu soli żelaza za pomocą wirówki laboratoryjnej, której użycie powoduje osadzanie się materiału porowatego na dnie naczynia. Za pomocą pipety laboratoryjnej usuwany jest nadmiar roztworu soli żelaza, który znajduje się nad osadem. Ważne jest całkowite usunięcie roztworu, nawet kosztem usunięcia niewielkiej ilości materiału porowatego. Celem tego zabiegu jest jak największe zagęszczenie cząstek osadu, tak aby roztwór znajdował się w porach, a zarazem aby było go jak najmniej pomiędzy cząstkami materiału. Następnie do tak przygotowanego układu dodawana jest substancja o zasadowym pH. Może to być roztwór zasady amonowej o odpowiednio dużym stężeniu. Zalecane jest, aby końcowa wartość pH takiego układu wynosiła w przybliżeniu 11. Podczas tego procesu, materiał nabiera czarnej barwy, co jest spowodowane pojawieniem się magentytu. W kolejnym kroku materiał jest oczyszczany poprzez kilkukrotne płukanie wodą destylowaną. Następnie zostaje wysuszony w temperaturze 50°C pod obniżonym ciśnieniem. W efekcie uzyskujemy materiał porowaty z wytrąconymi w jego wnętrzu nanocząstkami tlenku żelaza Fe_3O_4 .



Rysunek 2.1: Schemat syntezy nanocząstek tlenku żelaza Fe_3O_4 metodą współstrącania w porach materiału porowatego.

Materiały porowate możemy podzielić, w zależności od wielkości porów, na materiały mikroporowate, mezoporowate i makroporowate, o średnicy porów odpowiednio 0-2 nm, 2-50 nm i większej od 50 nm [12]. Przykładem takich struktur są między innymi krzemionki porowate. Materiał ten jest szeroko stosowany w przemyśle, badaniach naukowych oraz codziennym życiu. Porowate materiały krzemionkowe są w przeważającej większości nietoksyczne i cechują się niskimi kosztami produkcji [13]. W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się krzemionki mezoporowate, które występują w postaci cząstek, o różnych kształtach i rozmiarach, tworzą również warstwy stosowane jako pokrycia wielu innych materiałów. Z tego powodu krzemionka znajduje szerokie i zróżnicowane zastosowanie, począwszy od ochrony środowiska [14], poprzez biomedycynę [15], aż do technologii przechowywania energii poprzez takie nośniki jak baterie, czy superkondensatory [16]. Zaletą krzemionek mezoporowatych jest duża powierzchnia czynna, która w istotny sposób wpływa na przebieg wielu procesów fizykochemicznych. Materiał odznacza się również dużą odpornością mechaniczną, co bezpośrednio wpływa na szerokie możliwości aplikacyjne.

Opisana i przedstawiona na schemacie (rys. 2.1) metoda syntezy nanocząstek Fe_3O_4 w porach została zaprezentowana między innymi w pracy Zapotoczego i in. [17]. W doświadczeniu wykorzystano dwa rodzaje komercyjnych krzemionek



Rysunek 2.2: Obraz w mikroskopii SEM dla żelu krzemionkowego z nanocząstkami magnetycznymi tlenku żelaza w porach (średnica poru ok. 30 nm): (a) obraz powierzchni pojedynczej kulki krzemionkowej bez nanocząstek magnetycznych (użyto mikroskopu Helios NanoLab 450HP), (b) układ kulek krzemionkowych z zaznaczonym obszarem EDS2 (użyto mikroskopu FEI Qanta 650 FEG), (c) Analiza EDS dla obszaru EDS 2.

mezoporowatych: krzemionkę MCM-41 (Mobil Composition of Matter) o strukturze hierarchicznej oraz mezoporowate sfery krzemionkowe MSS (Mesoporous Silica Spheres). MCM-41 posiada cylindryczne pory położone równoległe do siebie, ułożone w formie heksagonalnej, a wielkość porów zawiera się w zakresie od 2,1 do 2,7 nm. Drugi typ rozważanej krzemionki mezoporowatej ma postać sferycznych, pustych w środku nanocząstek o średnicy około 200 nm i średniej wielkości porów równej 4 nm. Po przeprowadzeniu opisanej powyżej syntezy, nanocząstki Fe_3O_4 uzyskane w porach krzemionek miały rozmiar około 2 nm. Zmodyfikowane w ten sposób krzemionki zostały przetestowane pod kątem użycia ich do kontrolowanego uwalniania leków. Z uwagi na porowatą strukturę oraz dużą powierzchnię czynną, krzemionki mezoporowate są w stanie efektywnie absorbować różnorakie substancje ze swojego otoczenia, w tym także substancje terapeutyczne. Rys. 2.2 pokazuje przykład materiału przygotowanego podobnie jak w pracy [17], ale będącego zmodyfikowanym magnetycznie żelazem krzemionkowym, gdzie nanocząstki tlenku żelaza zostały wbudowane poprzez metodę współstrącania przeprowadzoną w porach krzemionki.

Zmieniając otoczenie krzemionki porowatej możemy spowodować uwalnianie się zaabsorbowanej substancji. W przypadku krzemionek z nanocząstkami magnetycznymi zlokalizowanymi w porach pojawia się dodatkowa możliwość wymuszonego uwalniania substancji (np. leku w zastosowaniach medycznych) umieszczonej wcześniej w krzemionce. W szczególności, dzięki właściwościom magnetokalorycznym nanocząstek Fe_3O_4 , umożliwiającym absorbowanie energii zmiennego pola magnetycznego i oddawanie jej do otoczenia nanocząstek w postaci ciepła, można wymusić bardziej intensywne uwalnianie się takiej substancji po umieszczeniu zmodyfikowanych magnetycznie krzemionek w zewnętrznym zmiennym polu magnetycznym.

Zastosowanie nanocząstek magnetycznych ma jeszcze jedną bardzo ważną zaletę. Umieszczone w niejednorodnym stałym polu magnetycznym podlegają one działaniu siły proporcjonalnej do gradientu indukcji magnetycznej pola magnetycznego. Powoduje to wymuszony ruch cząstek, co daje możliwość sterowania układami z nanocząstkami magnetycznymi.

Pomimo niewątpliwych zalet magnetyczne nanocząstki tlenku żelaza pociągają za sobą pewne problemy związane z ich rozmiarem i kształtem, między innymi w kontekście zastosowań biomedycznych. Xie i in. [18] zbadali cytotoksyczność nanocząstek tlenku żelaza w zależności od ich rozmiaru na ludzkich komórkach wątrobowych. Badanie wykazało, że nanocząstki o średnicy 6 nm miały znikomo mały negatywny wpływ, podczas gdy większe nanocząstki wywoływały cytotoksyczność poprzez uszkodzanie integralności błon komórkowych. Malvindi i in. [19] wykazali, że wyższa toksyczność gołych nanocząstek tlenku

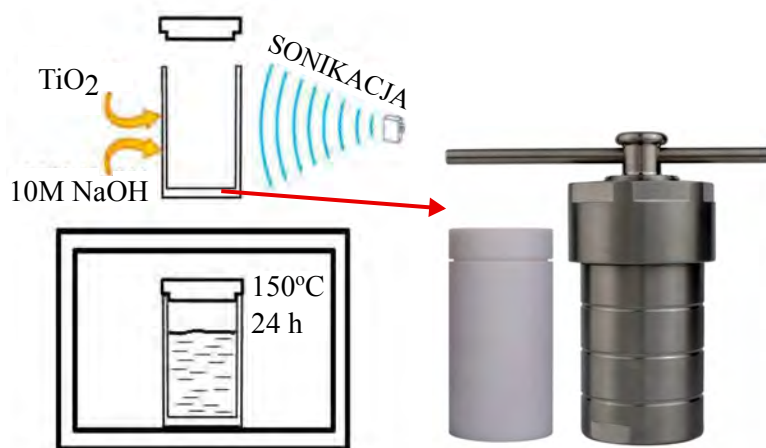
żelaza wynika z ich silniejszej degradacji, prowadzącej do większego wewnątrzkomórkowego uwalniania jonów żelaza. Natomiast po otoczeniu nanocząstek Fe_3O_4 cienką warstwą SiO_2 , toksyczność ulegała zauważalnemu zmniejszeniu. Badania wykonano na komórkach A549 i HeLa, natomiast cytotoksyczność zbadano za pomocą testów żywotności komórek, integralności błony, potencjału błony mitochondrialnej i reaktywnych form tlenu. Aby przeciwdziałać tym ograniczeniom, konieczne jest odpowiednie przygotowanie powierzchni, poprzez zastosowanie odpowiednich pokryć. Ten cel można osiągnąć między innymi wykorzystując krzemionki mezoporowate. Oprócz zmniejszenia toksyczności uzyskuje się również efekt ochrony nanocząstek przed ich degradacją. Przykładem są badania nad nanocząstkami Fe_3O_4 metodą rezonansu ferromagnetycznego (FMR) [20], które wykazały, że porowata matryca krzemianowa działa jak warstwa ochronna, a właściwości magnetyczne takich materiałów mogą pozostawać niezmienione przez długi czas.

Właściwości absorbowania substancji przez krzemionki mezoporowate można z powodzeniem zastosować również w ochronie środowiska. Przykładowo szkodliwe cząsteczki znajdujące się w zanieczyszczonej wodzie mogą być adsorbowane na całej powierzchni krzemionki porowatej. Umieszczenie krzemionki w środowisku wodnym powoduje powstanie ładunku elektrycznego na jej powierzchni. Znak i wielkość tego ładunku jest zależna od kwasowości roztworu wyrażanej w skali pH. Okazuje się, że w bardzo szerokim zakresie wartości pH (mniej więcej powyżej 3) ładunek zgromadzony na powierzchni krzemionki jest ujemny. Stwarza to szerokie pola dla skutecznego usuwania zanieczyszczeń kationowych, takich jak metale ciężkie [21, 22], barwniki [23] czy inne szkodliwe substancje. Do tego typu zastosowań można użyć materiałów jak na rys. 2.2.

Warto w tym miejscu nadmienić, że w literaturze opisano wiele badań dotyczących układów porowatych wraz z umieszczonymi w nich nanocząstkami magnetycznymi. Jednak proces ich przygotowania w większości przypadków jest odmienny. Dużą popularnością cieszą się metody, które polegają na umieszczeniu wcześniej przygotowanych nanocząstek w materiałach porowatych lub synteze w materiale porowatego na powierzchni nanocząstek magnetycznych.

Drugim przykładem materiału porowatego, który może stanowić matrycę dla nanocząstek tlenku żelaza są nanostruktury tytanianowe w tym nanorurki tytanianowe (TNT), których prekursorem jest ditlenek tytanu (TiO_2). Właściwości półprzewodnikowe sprawiają, że TiO_2 nadaje się do zastosowań fotokatalitycznych, fotowoltaicznych i samoczyszczących. Materiał uznaje się za nietoksyczny, a co więcej charakteryzuje się niskimi kosztami produkcji [24, 25]. W odpowiednio zaplanowanym procesie hydrotermalnym ulega przekształceniu [26], czego końcowym efektem są wielowarstwowe rurki tytanianowe o otwar-

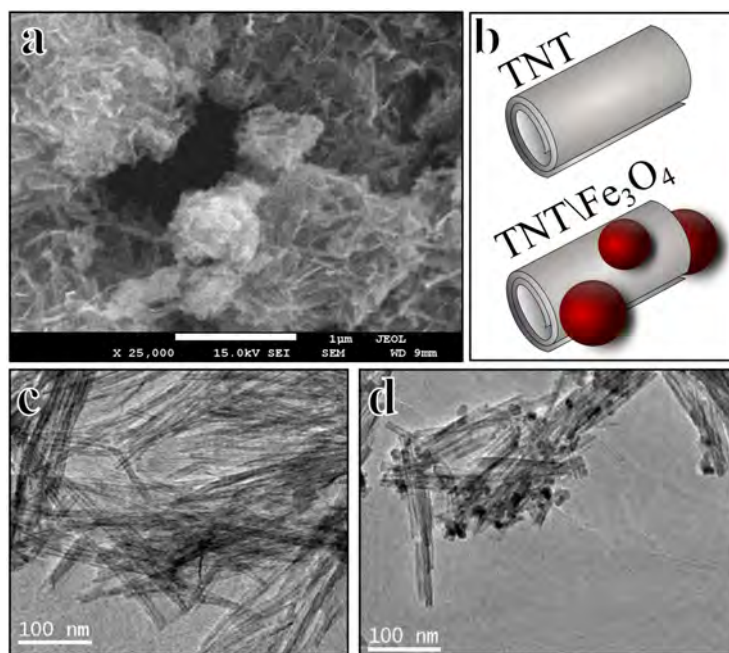
tym końcu oraz spiralnym przekroju poprzecznym. Zewnętrzna średnica takiej rurki wynosi około 10 nm, a długość jest rzędu kilkuset nanometrów. TNT znajdują wiele obiecujących zastosowań w dziedzinie fotokatalizy [27], baterii litowo-jonowych [28], fotowoltaiki [29], produkcji wodoru [30] czy adsorpcji i biomedycyny [31]. TNT odznaczają się dużą powierzchnią czynną osiągającą $200 \text{ m}^2/\text{g}$, a ze względu na ujemny ładunek powierzchniowy w szerokim zakresie pH, podobnie jak krzemionka mezoporowata, są zdolne do adsorpcji jonów, cząsteczek lub agregatów cząstek o ładunku dodatnim.



Rysunek 2.3: Schemat procesu hydrotermalnego prowadzącego do otrzymania nanorurek tytanianowych oraz fotografia stalowego reaktora z wkładem teflonowym.

Nanorurki tytanianowe w przeważającej większości przygotowywane są z nanoproszku TiO_2 za pomocą alkalicznej metody hydrotermalnej, analogicznej do metody wprowadzonej przez Kasugę i współpracowników [26]. Do ustalonej ilości 10 M roztworu wodnego zasady sodowej (NaOH) dodawane są nanocząstki TiO_2 , które poddaje się kilkudziesięciominutowej sonikacji, aby efektywnie rozprowadzić materiał w roztworze. Otrzymaną zawiesinę umieszcza się w stalowym reaktorze z teflonowym wkładem i podgrzewa do około 150°C , utrzymując stałą temperaturę przez co najmniej 24 godziny (rys. 2.3). Następnie reaktor teflonowy schładza się do temperatury pokojowej, a jego zawartość rozprowadza się w odpowiedniej ilości wody destylowanej i poddaje sonikacji. Odwirowując materiał za pomocą wirówki laboratoryjnej, usuwa się supernatant i ponownie

uzupełnia się całość wodą destylowaną. Procedurę przemywania powtarza się pięciokrotnie, otrzymując neutralne pH zawiesiny. W następnym kroku do produktu stopniowo dodawany jest 0,1 M wodny roztwór HCl w celu obniżenia pH do około 4. Ponownie stosuje się procedurę przemywania w celu osiągnięcia produktu o obojętnym pH. Otrzymane nanorurki tytanianowe (TNT) suszone są w suszarce próżniowej w temperaturze około 50°C przez około 20 godzin. Rys. 2.4 przedstawia zdjęcia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego dla tak przygotowanych nanorurek.



Rysunek 2.4: Rysunek przedstawia (a) zdjęcie agregatów nanorurek tytanianowych wykonane na skaningowym mikroskopie elektronowym JEOL 7600F, (b) poglądowy szkic czystej nanorurki tytanianowej i nanorurki pokrytej nanocząstkami tlenku żelaza, (c) zdjęcie agregatów nanorurek tytanianowych oraz (d) nanorurek tytanianowych wraz z osadzonymi nanocząstkami tlenku żelaza wykonane na transmisyjnym mikroskopie elektronowym FEI Tecnai G2.

Modyfikacja nanorurek tytanianowych domieszkami, cząsteczkami organicznymi, nanomateriałami lub poprzez wygrzewanie, może zwiększać pożądane właściwości fizykochemiczne. Jednym ze sposobów modyfikacji jest użycie nanocząstek tlenku żelaza Fe_3O_4 [32, 33]. Nanocząstki Fe_3O_4 przygotowano w oparciu o metodę współstrącania jonów żelaza opisaną w rozdz. 1, a następnie przechowywano w postaci suchego proszku. Przed użyciem nanocząstki rozprawdza się w wodzie destylowanej i intensywnie sonikuje przez kilkadziesiąt minut. Zawiesinę nanocząstek dodaje się podczas syntezy nanorurek tytanianowych, po procesie hydrotermalnym w reaktorze, a przed procedurą płukania wodą destylowaną. Kolejne kroki wykonywane są analogicznie, jak w procesie syntezy nanorurek tytanianowych (rys. 2.4).

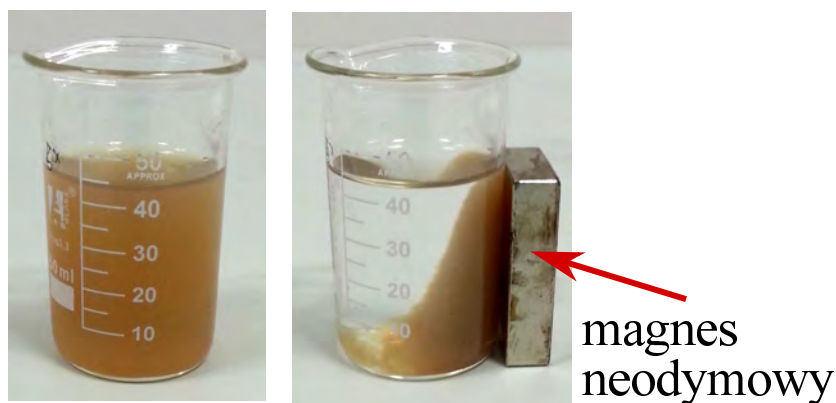
Tak zmodyfikowany materiał badano pod kątem oczyszczania wód ściekowych z barwników organicznych. Związki organiczne wywarzane przez przemysł tekstylny, drukarski i farmaceutyczny, zazwyczaj barwniki organiczne, zmieniają naturalne środowisko wodne, zmniejszając widoczność i przenikalność światła, tworząc potencjalnie karcynogenne i toksyczne środowisko [34]. Za modelowy związek zanieczyszczający można uznać błękit metylenowy (MB), który jest typowym barwnikiem kationowym.

Jedną z najbardziej efektywnych i ekonomicznych metod usuwania barwników organicznych ze ścieków są metody adsorpcyjne. Do takich celów bardzo dobrze sprawdzają się różne formy nanorurkowe, w tym nanorurki tytanianowe, charakteryzujące się wysokim stosunkiem powierzchni do objętości. Proces adsorpcji w środowisku wodnym polega na wychwycie cząsteczek zanieczyszczenia przez powierzchnię materiału. W naszym przypadku adsorpcja błękitu metylenowego na nanorurkach tytanianowych została przeprowadzona w roztworze wodnym o pH 7 w temperaturze pokojowej. Do 50 ml wodnego roztworu MB o stężeniu 20 mg/l dodano 10 mg materiału, a następnie zawiesinę poddano ciągłemu mieszaniu przez 4 godziny. Efektywność adsorpcji została oceniona na podstawie wartości pojemności adsorpcyjnej, która opisana jest zależnością:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (2.1)$$

gdzie q_t to pojemność adsorpcyjna w danym momencie czasu, C_0 i C_t to stężenie początkowe i stężenie w chwili t dla MB, V to objętość roztworu MB, a m to masa adsorbentu. Pojemność adsorpcyjna wyraża masę zanieczyszczenia (adsorbentu) zaadsorbowanego przez określoną ilość masową adsorbenta. Jednostką pojemności adsorpcyjnej jest mg/g.

Stężenie wyznaczane jest przy użyciu spektrofotometru UV-Vis mierzącego sygnał dla długości fali $\lambda = 664 \text{ nm}$ będącej maksimum absorpcji dla BM. Efektywność adsorpcji BM dla nanorurek tytanianowych jest zauważalnie wyższa w stosunku do nanorurek tytanianowych udekorowanych nanocząstkami Fe_3O_4 , chociaż różnice nie są duże. Obliczone pojemności adsorpcyjne (q_t) w stanie równowagi q_e , zgodnie z modelem pseudo-drugiego rzędu [35], wynoszą odpowiednio ok. 97 i 92 mg/g dla TNT i TNT z nanocząstkami Fe_3O_4 . Wynika z tego, że ponosząc niewielki koszt za sprawą spadku efektywności adsorpcyjnej uzyskujemy dodatkowe możliwości wynikające z obecności materiału magnetycznego, takie jak zdalna separacja magnetyczna (rys. 2.5) oraz możliwość absorpcji energii zmiennego pola magnetycznego. Użyte nanocząstki magnetyczne charakteryzują się relatywnie dużą wartością magnetyzacji nasycenia, co stanowi dobrą prognozę dla ich wykorzystania. W związku z tym zmodyfikowane nanorurki tytanianowe mogą być stosowane w magnetycznych filtrach do oczyszczania wody. Potencjalna funkcjonalizacja ich powierzchni może rozszerzyć zakres możliwości filtracji. Nanorurki tytanianowe mogą być ponownie wykorzystywane w procesach cyklicznych przy zastosowaniu odpowiedniej procedury czyszczenia. Jedną z możliwości jest wywołanie fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń pod wpływem światła widzialnego lub promieniowania UV [32].



Rysunek 2.5: Rysunek przedstawia fotografie zawiesiny nanorurek tytanianowych pokrytych magnetycznymi nanocząstkami tlenku żelaza przed i po przyłożeniu magnesu neodymowego.

Kolejny przykład zastosowania nanorurek tytanionowych wraz z osadzonymi nanocząstkami tlenku żelaza podaje praca Li i in. [36], którzy badali proces katalitycznego rozkładu termicznego nadchloranu amonu. Pokazano, że nanorurki tytanianowe z osadzonymi nanocząstkami Fe_2O_3 skutecznie wspomagają ten proces obniżając temperaturę w której zachodzi rozkład o około 100°C . Z kolei kompozyt złożony z nanocząstek Fe_3O_4 i TNT przygotowany przez Niu i in. [37] odznaczał się dużą powierzchnią czynną, własnościami superparamagnetycznymi i wysoką zdolnością adsorpcyjną. Zaletą materiału była możliwość separacji rozproszonych adsorbentów za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego w krótkim czasie. Natomiast Papa i in. [38] zaproponowali użycie nanorurek tytanianowych pokrytych nanocząstkami tlenku żelaza, jako kontrastu w technice obrazowania rezonansem magnetycznym (MRI – *magnetic resonance imaging*) w przyszłych zastosowaniach biomedycznych.

Rozdział 3

Charakterystyka nanocząstek tlenku żelaza i procesu ich starzenia przy użyciu spektroskopii ramanowskiej

MACIEJ MARĆ I WIKTOR W. WOLAK

Spektroskopia ramanowska należy do optycznych technik pomiarowych i może być stosowana do badania różnorodnych materiałów w postaci ciał stałych, cieczy, zawiesin, a nawet gazów. Generalnie, oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią może prowadzić do kilku różnych procesów. Najbardziej znane, to między innymi odbicie, załamanie czy dyfrakcja. Padające promieniowanie może również zostać pochłonięte przez dany układ przenosząc go do stanu wzbudzonego. Stanowi to podstawę technik spektroskopii absorpcyjnej, takich jak spektroskopia UV-Vis, czy w podczerwieni (IR), w których mierzony jest spadek natężenia promieniowania o określonej energii po przejściu przez próbkę.

Kolejnym z procesów jest rozpraszanie promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczki znajdujące się w układzie. Zasadniczo możemy mieć do czynienia z rozpraszaniem elastycznym (Rayleigha) oraz rozpraszaniem nieelastycznym (Ramana). Promieniowanie elektromagnetyczne oddziałując z czą-

steczką zniekształca (polaryzuje) chmurę elektronów, tworząc krótkotrwały stan. Ten stan wirtualny jest niestabilny i foton szybko zostaje ponownie wypromieniowywany w przypadkowym kierunku, co stanowi podstawę mechanizmu rozpraszania światła. Jeśli podczas tego procesu chmura elektronowa ulega jedynie zniekształceniu, promieniowanie jest rozpraszane jedynie z niewielkimi zmianami częstotliwości z uwagi na małą bezwładność elektronów. Takie rozpraszanie ma charakter elastyczny i zasadniczo stanowi dominujący proces. Jeśli jednak podczas procesu rozpraszania dochodzi do ruchu jąder cząsteczki, a dzieje się tak podczas jej oscylacji, to wtedy zostaje przekazana energia do lub z cząsteczki i mamy do czynienia z procesem nieelastycznym. Tym samym energia rozproszonego promieniowania elektromagnetycznego różni się od energii promieniowania padającego, a różnica energii zależna jest od rozmieszczenia atomów oraz charakteru wiązań między nimi. Ten typ rozpraszania nazywamy ramanowskim. Jest to rzadko występujący proces, ponieważ tylko jeden na każde 10^6 - 10^8 rozpraszanych fotonów jest rozpraszany na tej drodze. Jednak z uwagi na zastosowanie nowoczesnych laserów i mikroskopów, intensywność promieniowania jest wystarczająco duża, aby można na nim oprzeć skuteczny pomiar trwający nie więcej niż kilka minut [39].

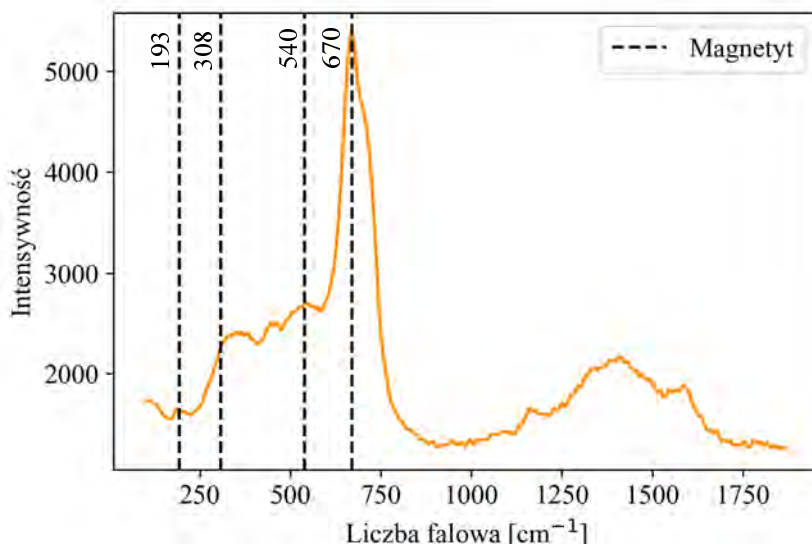
Podczas badania metodą spektroskopii ramanowskiej intensywna i monochromatyczna wiązka promieniowania elektromagnetycznego zostaje zogniskowana na próbce. Mierzona jest wtedy intensywność rozproszonego promieniowania w funkcji długości fali. W widmie ramanowskim intensywność jest funkcją liczby falowej, wyrażonej w cm^{-1} , która jest związana z różnicą częstotliwości między rozproszonym, a padającym promieniowaniem elektromagnetycznym. Liczba falowa jest parametrem powszechnie używanym w spektroskopii wibracyjnej a wyraża się wzorem:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.1)$$

Długość fali nie wymaga dopasowania energii promieniowania padającego do różnicy energii między stanem podstawowym i wzbudzonym cząsteczki.

Intensywność promieniowania rozproszonego jest odwrotnie proporcjonalna do długości fali podniesionej do czwartej potęgi. Im mniejsza jest długość fali, tym większa okazuje się intensywność promieniowania. Wybór promieniowania o mniejszej długości fali, jak na przykład w zakresie ultrafioletu, pomimo zwiększenia dokładności pomiaru, może wprowadzać pewne niedogodności. Jedną z nich jest niepożądana fluorescencja, której widmo nakłada się na widmo ramanowskie powodując problemy z jego interpretacją. Kolejny problem stanowi absorpcja promieniowania przez próbkę, gdyż im więcej promieniowania absorbuje

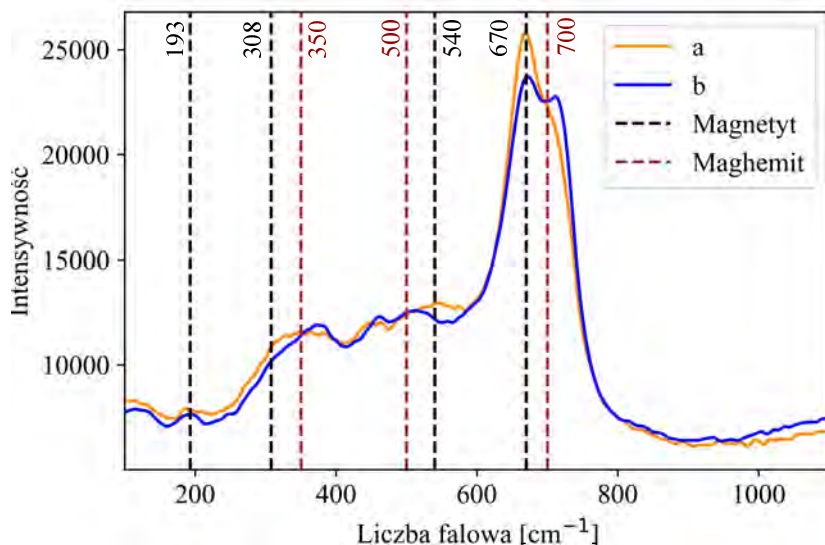
próbka, tym mniej je rozprasza. Tego typu problem występuje podczas pomiarów nanocząstek Fe_3O_4 , których przerwa energetyczna zawiera się w przedziale od 1,1 do 1,8 eV (zależnie od warunków syntezy) [40]. Oznacza to, że nanocząstki mogą w dużym stopniu absorbować promieniowanie widzialne. Jeżeli transport ciepła do otoczenia jest zbyt mały, to zaabsorbowana energia powoduje wzrost temperatury, a to prowadzi do zmian w strukturze krystalicznej próbki. Dodatkowo, jeśli próbki są badane w atmosferze otoczenia, to wzrost temperatury powoduje przyspieszone utlenianie się próbki. W ekstremalnych przypadkach może dochodzić do ablacji materiału w miejscu padania światła lasera. Badając nanocząstki Fe_3O_4 metodą spektroskopii ramanowskiej, zaleca się używanie małego natężenia promieniowania wiązki lasera i długich czasów pomiarów. Dla przykładu dobre rezultaty daje użycie lasera o długości fali $\lambda = 532$ nm, a w przypadku lasera o mocy 50 mW, użycie 0,5% jego intensywności. Czas pomiaru ustalany jest na poziomie kilku godzin, poprzez dobór czasu pojedynczego



Rysunek 3.1: Widmo ramanowskie nanocząstek Fe_3O_4 syntezowanych metodą współstrącania wykonane bezpośrednio po syntezie. Długość fali światła lasera wynosiła 532 nm.

pomiaru i liczby akumulacji. Na rys. 3.1 zademonstrowano widmo ramanowskie próbki nanocząstek Fe_3O_4 bezpośrednio po ich zsyntetyzowaniu metodą współstrącania. W tym przypadku nanocząstki w postaci zawiesiny zostały nałożone na podłoże wykonane ze stopu aluminium, które nie daje sygnału w widmie ramanowskim, a pomiary wykonano na spektrometrze Renishaw InVia Quantor.

Według Shepanoviej i współpracowników typowe widmo ramanowskie magnetytu charakteryzuje się intensywnym pikiem przy $660\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ oraz dwoma mniej intensywnymi pikami przy 300 i 530 cm^{-1} [41]. Natomiast badania Chamritskiego i Burnsa, z wykorzystaniem symulacji komputerowych i spektroskopowych pomiarów aktywnych fononów Ramana dla magnetytu i maghemitu, wykazały istnienie pików ramanowskich przy $670, 540, 308, 193\text{ cm}^{-1}$ dla magnetytu oraz przy $700, 500, 350\text{ cm}^{-1}$ dla maghemitu [42]. Wartości te zostały naniesione na wykresy (rys. 3.1, 3.2) jako pionowe linie. Słabsze mody wibra-

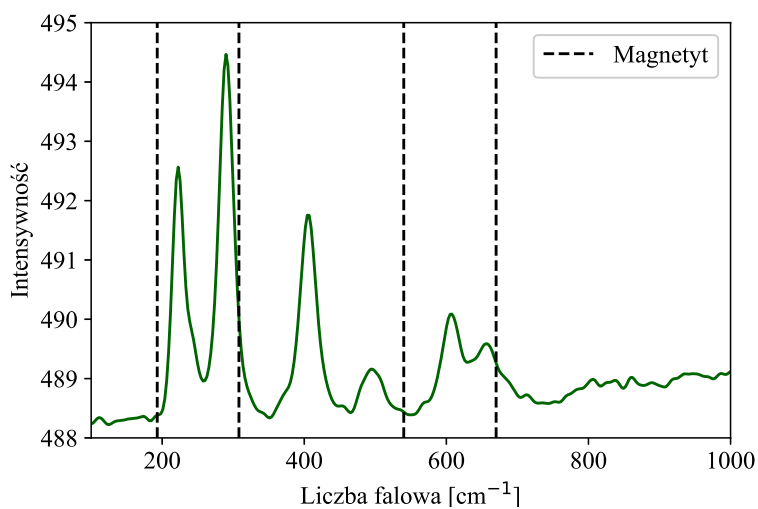


Rysunek 3.2: Widmo ramanowskie nanocząstek Fe_3O_4 syntezowanych metodą współstrącania (a) wykonane w dniu syntezy, (b) wykonane dwadzieścia dni po syntezy. Parametry pomiaru: długość fali światła lasera 532 nm, moc lasera ok. 0,5% z 50 mW.

cyjne nie zawsze są widoczne w widmie ramanowskim magnetytu, szczególnie jeśli ich rejestracja ma miejsce w temperaturze pokojowej lub dla próbek o rozmiarach nanometrowych.

Jak zostało wspomniane w rozdz. 1 dotyczącym syntezy nanocząstek Fe_3O_4 , magnetyt ulega degradacji w powietrzu przybierając strukturę maghemitu lub hematytu. W wielu przypadkach jest to niepożądany efekt, który niekorzystnie wpływa na właściwości magnetyczne materiału. Za pomocą spektroskopii ramanowskiej jesteśmy w stanie kontrolować poziom degradacji magnetytu poprzez analizę widma, gdyż charakterystyczne piki występujące w widmie magnetytu będą zmniejszały lub zwiększały swoją intensywność. Co więcej, mogą pojawiać się nowe piki lub mogą zmieniać swoje położenie już istniejące. Na rys. 3.2 przedstawia widma próbki nanocząstek Fe_3O_4 wykonane bezpośrednio po syntezie oraz po dwudziestu dniach od syntezy. Próbką w tym czasie była przechowywana w postaci wysuszonego proszku. Zmiana jest szczególnie widoczna w okolicach pozycji $670\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. Pik przy wartości 670 cm^{-1} zmniejsza swoją intensywność na rzecz pików przy 700 cm^{-1} , który jest charakterystyczny dla maghemitu.

Należy pamiętać, że zbyt wysoka energia dostarczana do próbki może prowadzić do przejścia fazowego. Na rys. 3.3 zaprezentowano efekt użycia światła laserowego o intensywności o rząd wielkości większej niż zazwyczaj, co spowodowało zmiany położenia pików oraz ich intensywności w widmie ramanowskim, co świadczy, że naświetlany materiał uległ przemianie fazowej.



Rysunek 3.3: Widmo ramanowskie nanocząstek Fe₃O₄ syntezowanych metodą współstrącania pod wpływem zwiększonej intensywności promieniowania laserowego: długość fali światła lasera 532 nm, moc lasera ok. 5% z 50 mW.

Rozdział 4

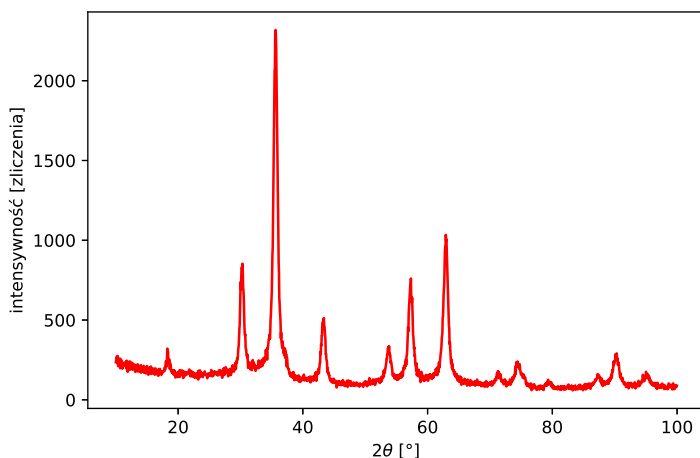
Zastosowanie metody dyfrakcji rentgenowskiej do określania struktury krystalograficznej nanocząstek oraz szacowania ich rozmiarów

WIKTOR W. WOLAK

Dyfrakcja rentgenowska XRD (ang. *X-ray diffraction*) to technika powszechnie wykorzystywana w fizyce ciała stałego oraz w inżynierii materiałowej. Służy do badania struktury materiałów o budowie krystalicznej pozwalając określić skład fazowy substancji, parametry komórki elementarnej czy rozmieszczenie oraz rodzaj atomów w komórce elementarnej. Stosowane w niej promieniowanie rentgenowskie o długościach fal λ około 0,1 nm (rzędu odległości międzyatomowych w kryształach) padając na materiał napotyka uporządkowaną i powtarzającą się w przestrzeni sieć atomów/cząsteczek, która zachowuje się jak siatka dyfrakcyjna. Odbicie promieni rentgenowskich od pojedynczej płaszczyzny ato-

mów jest za słabe, aby mogło zostać zaobserwowane. Jednak, kiedy płaszczyzny powtarzają się i mamy do czynienia z interferencyjnym nałożeniem się rozproszonych fal w tej samej fazie, a tym samym ich wzmocnieniem, taki sygnał może zostać zarejestrowany. W krystalografii rentgenowskiej odbicia, czyli refleksy charakteryzuje się za pomocą wskaźników rodzin płaszczyzn sieciowych, tzw. indeksów Millera (hkl) rozpraszających promieniowanie. W przypadku, gdy monochromatyczna wiązka promieniowania rentgenowskiego o długości λ padnie na pojedynczy kryształ, refleksy dyfrakcyjne wystąpią tylko wtedy, gdy kąt padania wiązki θ na którąś z grup płaszczyzn atomowych spełni warunek odbicia Braggów¹. W czasie pomiaru są rejestrowane położenia katowe oraz natężenia odbić dyfrakcyjnych pochodzące od różnych rodzin płaszczyzn sieciowych.

W praktyce pomiar jest zazwyczaj wykonywany nie dla monokryształów, lecz dla materiałów polikrystalicznych składających się z wielu drobnych, przypadkowo zorientowanych kryształitów. Jednak, wśród nich zawsze znajdziemy znaczną frakcję takich, których orientacja pozwala na wzmocnienie interferen-



Rysunek 4.1: Przykładowy dyfraktogram rentgenowski dla nanocząstek tlenku żelaza. [43]

¹Prawo to sformułowane przez Williama Henry Bragga i jego syna Williama Lawrence'a Bragga w 1913 r mówi, że dla zajścia konstruktywnej interferencji rozproszonych fal na rodzinie płaszczyzn odległych o d_{hkl} niezbędne jest, aby różnica ich dróg optycznych była równa całkowitej wielokrotności n długości fali λ : $n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta)$

cyjne fal rozproszonych dla pewnych grup płaszczyzn sieciowych. Istotny jest jedynie kąt utworzony pomiędzy promieniem padającym na próbkę, a promieniem rozproszonym, co sprawia, że odbicia dyfrakcyjne pochodzące z różnych krystalitów (ale z tej samej rodziny płaszczyzn) zawsze leżą na wspólnym stożku wyznaczonym przez promienie odbite pod kątem 2θ w stosunku do promienia padającego. Generalnie odbicia pochodzące od różnych rodzin płaszczyzn (z różnymi odległościami międzypłaszczyznowymi) tworzą osobne stożki o różnych wartościach 2θ . Wynik pomiaru XRD, czyli dyfraktogram, to wykres intensywności elastycznie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w zależności od kąta 2θ . Przykładowy dyfraktogram proszkowy dla nanocząstek tlenku żelaza został przedstawiony na rys. 4.1.

Generalnie, czas pomiaru XRD jest stosunkowo krótki, próbka nie wymaga specjalistycznego przygotowania, a sama analiza otrzymanych wyników jest wspomagana przez bogatą bazę danych. Należy podkreślić, że zastosowanie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego pozwala na identyfikację różnych substancji nawet w kilkuskładnikowej mieszaninie. Co więcej, wśród zalet technik dyfrakcyjnych jedną z najważniejszych jest ich nieniszczący charakter.

Warto dodać, że materiały magnetyczne, jak tlenek żelaza (ferrimagnetyk), gdy występują w postaci nanocząstek mniejszych niż 80 nm posiadają jednodomową strukturę magnetyczną [44]. Po zastosowaniu zewnętrznego pola magnetycznego, moment magnetyczny takiego krystalitu (nanocząstki) dopasowuje się do kierunku pola. W przypadku braku pola magnetycznego moment ten jest skierowany wzdłuż osi łatwej wyznaczonej przez całkowitą anizotropię magnetyczną cząstki.

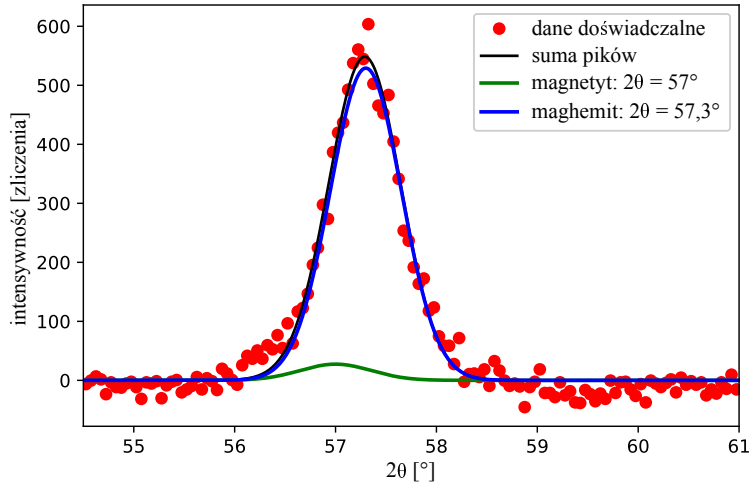
4.1 Rozróżnienie struktury krystalicznej

Wzór refleksów dyfrakcyjnych jest charakterystyczny dla każdego kryształu, gdyż zawiera informację o orientacji strukturalnej każdego atomu w danej substancji. Różnice między strukturami krystalicznymi poszczególnych substancji prowadzą do zmian w obrazie dyfrakcyjnym, chociaż nie zawsze jest to znaczna różnica. W przypadku dwóch najczęstszych form tlenku żelaza magnetytu (Fe_2O_3) i maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mamy do czynienia z taką samą symetrią regularną oraz krystalizacją w strukturze odwróconego spinelu, co utrudnia ich rozróżnienie. Ponieważ różnice w parametrach komórek elementarnych są niewielkie [45], obrazy dyfrakcyjne dla obydwu faz są bardzo zbliżone.

Aby rozróżnić magnetyt od maghemitu najczęściej poddawany jest analizie sygnał w pobliżu pików o indeksach Millera (511) ze względu na nieco większą stałą sieciową maghemitu. Wartość kąta 2θ dla magnetytu i maghemitu, która odpowiada podanym indeksom Millera, wynosi odpowiednio 57° i $57,3^\circ$ [45]. Zasadniczo ta niewielka różnica w lokalizacji pików pozwala na rozróżnienie tych obydwu faz tlenku żelaza, lecz nie jest to proste. W szczególności pojawiają się kłopoty, gdy zamierzamy rozróżnić piki dla mniejszych nanocząstek, gdyż im mniejsza jest nanocząstka, tym mniej ostry (gorzej zlokalizowany) jest pik.

Przyjrzyjmy się rys. 4.2, gdzie widzimy tylko jeden pik, chociaż w istocie stanowią go dwie nakładające się na siebie funkcje gaussowskie. W takiej sytuacji wyznaczenie stosunku magnetytu do maghemitu wymaga dokonania dekompozycji sygnału na komponenty, gdyż pole powierzchni pod każdym ze składowych pików jest proporcjonalne do objętości zajmowanej przez nanocząstki danego rodzaju. Znając powierzchnie tych pól, frakcję maghemitu możemy wyliczyć ze wzoru:

$$f_{\text{maghemit}} = \frac{1}{K} \frac{I_{(511)\text{maghemit}}}{I_{(511)\text{maghemit}} + I_{(511)\text{magnetyt}}}, \quad (4.1)$$



Rysunek 4.2: Dekompozycja pików dyfrakcyjnych dla materiału, w skład którego wchodzi zarówno magnetyt, jak i maghemit.

gdzie $I_{(511)\text{maghemit}}$ i $I_{(511)\text{magnetyt}}$ oznaczają pole powierzchni zajmowane przez pik pochodzący od płaszczyzny (511), odpowiednio dla maghemitu i magnetytu. Stała K , którą wyznaczamy z krzywej kalibracyjnej, przyjmuje tutaj wartość 1,0136 [45]. W szczególności pik dyfrakcyjny zaprezentowany na rys. 4.2 został rozseparowany na piki składowe w oparciu o model składający się z sumy dwóch funkcji gaussowskich oraz funkcji stałej. Przyjęto, że położenia maksimów składowych funkcji gaussowskich wynoszą odpowiednio 57 oraz 57,3 stopnia. Po porównaniu powierzchni pól pod funkcjami Gaussa, w oparciu o wzór równ. 4.1, wyliczono, że maghemit stanowi 95% materiału hybrydowego.

4.2 Szacowanie rozmiaru nanocząstek

Najpopularniejsza metoda oszacowania rozmiaru krystalitów na podstawie wyników spektroskopii rentgenowskiej została zaproponowana przez Paula Scherrera w 1918 roku [46, 47]. Najważniejszą jej zaletą jest prostota, a największą wadą fakt, że większość materiałów występuje w postaci polikrystalicznej. Co więcej, zasadniczo stosuje się do nanocząstek, których wielkość jest mniejsza niż 100 nm [48].

Jak wspomnieliśmy, kiedy analizujemy widma dyfrakcyjne dla coraz mniejszych krystalitów, to zauważalne stają się coraz większe poszerzenie pików dyfraktogramu. Scherrer przyjął, że dla proszków monodispersyjnych (wszystkie ziarna mają ten sam rozmiar) szerokość połówkowa linii dyfrakcyjnej jest odwrotnie proporcjonalna do rozmiaru krystalitu [47], a rozmiar nanocząstki można wyrazić wzorem:

$$d = \frac{S\lambda}{b \cos \theta}, \quad (4.2)$$

gdzie $S=0,8290$ jest stałą Scherrera (współczynnikiem kształtu zwykle o wartościach 0,8-1,39), a b szerokością pików w połowie maksimum (FWHM – *full-width at half-maximum*) wyrażoną w radianach. Należy jednak powiedzieć, że szerokość pików może być wyznaczona na kilka różnych sposobów.

Za Langfordem i Wilsonem [47] możemy wyróżnić trzy różne sposoby mierzenia szerokości pików: pomiar szerokości w połowie wysokości pików, pomiar pola powierzchni pików unormowanego przez jego wysokość [49] oraz mierzenie nachylenia wariancji profilu linii [50]. Wykorzystując dyfraktogram rentgenowski przedstawiony na rys. 4.1 oszacujemy rozmiar nanocząstek z wykorzystaniem pierwszego podejścia dla wyznaczenia szerokości poszczególnych pików.

Tablica 4.1: Wyniki analizy ośmiu najintensywniejszych pików dyfraktogramu z rys. 4.1.

$2\theta[\text{deg}]$	$b[\text{deg}]$	wysokość piku[%]	$d[\text{nm}]$
35,62	0,76	100,0	10,09
30,32	0,74	34,0	10,19
18,28	0,44	8,4	16,86
43,38	0,78	19,0	10,10
53,83	0,95	11,1	8,65
57,33	0,81	30,2	10,26
62,93	0,83	42,5	10,28
90,32	1,00	9,1	10,39

W pierwszej kolejności wybraliśmy osiem pików o największej intensywności, gdyż im mniejsza jest wysokość piku, tym większe są błędy przy odczytywaniu wartości. Dzieje się tak, gdyż pomiar bazuje na ilości zliczeń, a w takim przypadku błąd jest proporcjonalny do pierwiastka uzyskanych zliczeń. Następnym etapem było odjęcie linii bazowej, aby usunąć dominujący trend wykresu, który utrudnia analizę pików. W tym przypadku została użyta suma funkcji wykładniczej oraz stałej wartości.

W kolejnym etapie, w taki sam sposób dla każdego z pików, wyznaczono ich parametry. Najpierw zostało zlokalizowane najbliższe maksimum w pobliżu wstępnie wybranej wartości kąta. Wartość tego maksimum została użyta jako wysokość piku. Od znalezionej wartości kąta przesuwamy się w stronę mniejszych wartości, aż osiągniemy intensywność sygnału mniejszą lub równą połowie wysokości. Dla wartości mniejszej wykonujemy interpolację liniową pomiędzy dwoma sąsiadującymi punktami danych. Następnie powtarzamy operację przesuwając się od maksimum w stronę większych wartości kąta. Różnica między znalezionymi wartościami kątów, w połowie wysokości piku, przyjmujemy jako szerokość piku. Generalnie, jak przedstawia tab. 4.1, rozmiary nanocząstek szacowane na podstawie największych pików okazały się bardzo zbliżone do siebie.

Rozdział 5

Metoda MFM wykrywania nanocząstek magnetycznych i struktur magnetycznych

MACIEJ MARĆ

Metoda mikroskopii sił magnetycznych (MFM – *magnetic force microscopy*) jest jedną z technik badania właściwości magnetycznych nanocząstek magnetycznych. Zaliczyć możemy ją do tej samej grupy metod, co mikroskopia sił atomowych. Do pomiaru wykorzystywana jest skanująca sonda, która umożliwia analizę właściwości magnetycznych próbek w nanoskali, jednocześnie mając możliwość pomiaru topografii powierzchni. Sonda ma postać cienkiej ostrej igły, wykonanej przeważnie z krzemu i pokrytej warstwą magnetyczną. Technika MFM odznacza się bardzo dużą czułością. Pozwala zaobserwować magnetyczne właściwości pojedynczej nanocząstki o rozmiarach nawet kilku nanometrów.

W pierwszych rozdziałach podane zostały liczne przykłady zastosowań nanocząstek magnetycznych, w głównej mierze nanocząstek tlenku żelaza. Tak duża popularność nanocząstek magnetycznych wynika z ich unikalnych właściwości magnetycznych na poziomie nanometrycznym, które z uwagi na efekty powierzchniowe i kwantowe, mogą być odmienne od tych występujących dla ich makroskopowych odpowiedników. Nanocząstki charakteryzują się dużo wyższym stosunkiem powierzchni do objętości, w wyniku czego na ich właściwości bardzo mocno wpływają atomy na powierzchni. Efekty kwantowe wynikają ze

zredukowanych wymiarów pojedynczej cząstki, które stają się porównywalne z obszarem delokalizacji stanów elektronowych. Namagnesowanie nasycenia czy parametry przejścia fazowego w tym obserwowana temperatura krytyczna zaczynają zależeć od rozmiaru nanocząstek magnetycznych [51]. Inżynieria nowych nanomateriałów magnetycznych i złożonych z nich układów wymaga zastosowania technik zdolnych do charakteryzowania ich właściwości magnetycznych w nanoskali. Poza niezwykle przydatnymi metodami, które informują o średniej reakcji magnetycznej nanomateriału, jak na przykład magnetometria wibracyjna, niezwykle czuła magnetometria (SQID – *superconducting quantum interference device*), czy rezonans ferromagnetyczny, potrzebna jest możliwość sondowania reakcji magnetycznej pojedynczej, konkretnej jednostki nanomateriału. Na to zapotrzebowanie odpowiada mikroskopia sił magnetycznych.

MFM wywodzi się z AFM w której kluczowym elementem jest sonda składająca się z uchwytu, belki oraz igły znajdującej się na końcu belki. Promień krzywizny ostrza igły może osiągać wartości rzędu kilku nanometrów. Dlatego sonda jest w stanie operować w bardzo bliskiej odległości od próbki, przemieszczać się bezpośrednio nad nią i skanować powierzchnię (tryb kontaktowy). Belka sondy może zostać również wprawiona w drgania i w ten sposób poruszać się w pewnej odległości od próbki (rys. 5.1). Zmiana siły oddziaływania pomiędzy igłą i próbką, powoduje zmianę amplitudy drgań, która może być zarejestrowana i służy odwzorowaniu topografii powierzchni (tryb bezkontaktowy).

Jednym ze sposobów wprawienia belki w oscylacje jest metoda akustyczna. Sonda zostaje przytwierdzona do materiału piezoelektrycznego, który pod wpływem pola elektrycznego może zmieniać swoje rozmiary. Materiały piezoelektryczne są bardzo powszechne i można je znaleźć na przykład w popularnych źródłach dźwięku dla urządzeń elektronicznych – brzęczykach. Aktywowane w nich oscylacje mają charakter sinusoidalny o zadanej częstotliwości drgań. Z kolei układ igła-belka zachowuje się jak oscylator harmoniczny wymuszony. W prostym modelu możemy rozważać taki układ jako punktową masę, zawieszoną na sprężynie, a więc możemy go opisać następującym równaniem:

$$m \frac{d^2}{dt^2} z(t) + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{d}{dt} z(t) + kz(t) = F_0 \cos(\omega t), \quad (5.1)$$

gdzie $z(t)$ jest położeniem cząstki w chwili czasu t , m jest masą efektywną, k to stała sprężystości sprężyny, F_0 to amplituda siły wymuszającej drgania o częstotliwości ω , ω_0 jest częstością drgań własnych układu punktowej masy i sprężyny, Q jest współczynnikiem jakości, który jest miarą energii traconej przez oscylator na rzecz otoczenia w jednym okresie drgań.

W początkowej fazie ruch układu wydaje się być chaotyczny, jednak po odpowiednio długim czasie stabilizuje się, a rozwiązanie równania ruchu można przedstawić jako:

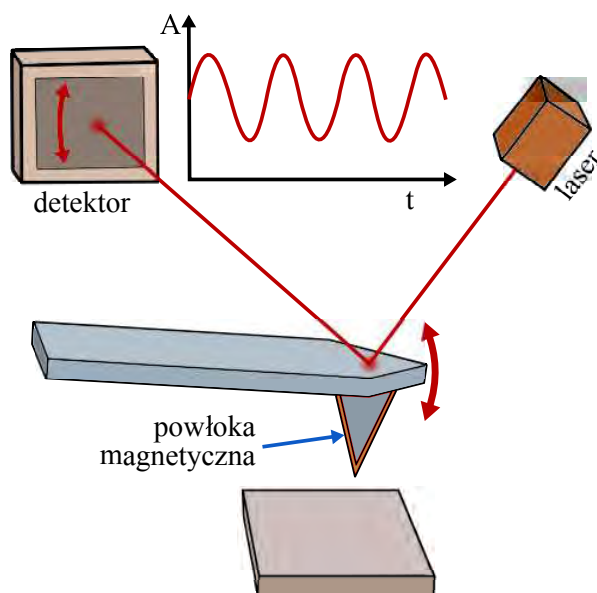
$$x(t) = A \cos(\omega t + \phi), \quad (5.2)$$

w tym

$$A = \frac{F_0}{m \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega \omega_0}{Q}\right)^2}}, \quad (5.3)$$

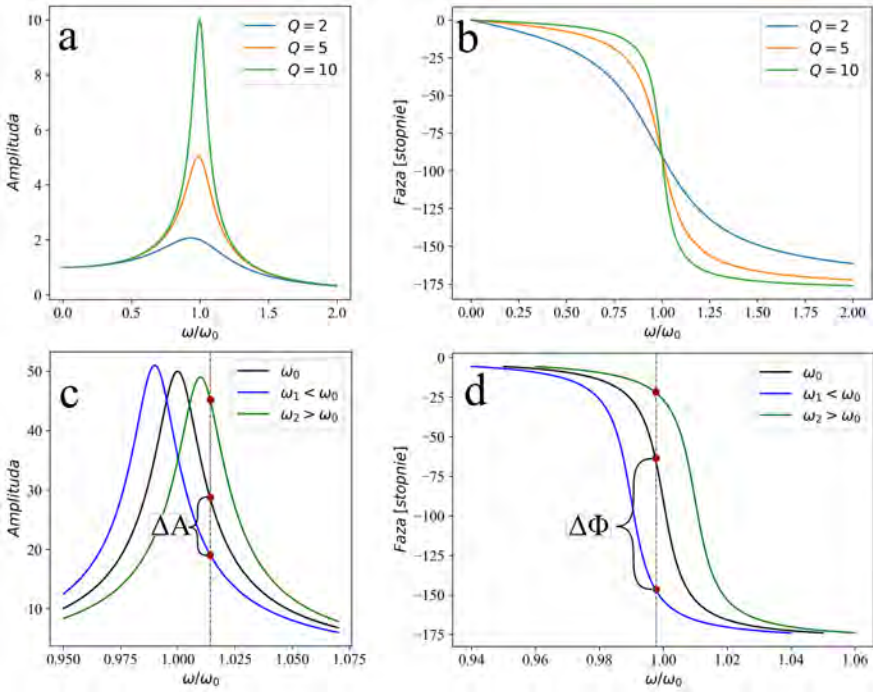
gdzie kąt ϕ jest fazą pomiędzy ruchem elementu wymuszającego drgania a ruchem oscylacyjnym punktowej masy:

$$\operatorname{tg} \phi = -\frac{\omega \omega_0 / Q}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (5.4)$$



Rysunek 5.1: Schemat urządzenia do badań prowadzonych metodą mikroskopii sił magnetycznych.

Zmieniając wartości częstości drgań wymuszających zauważymy, że zmienia się amplituda drgań, osiągając swoje maksimum przy wartości częstości, którą nazywamy częstością rezonansową. Podczas przeprowadzania eksperymentu AFM zależność amplitudy drgań od częstości wzbudzenia jest zwykle nazywana krzywą rezonansową. Zawiera ona więcej niż jedną częstość rezonan-



Rysunek 5.2: Wykresy w górnej części przedstawiają (a) amplitudę i (b) fazę w zależności od częstości kołowej wymuszonego oscylatora harmonicznego przy różnych wartościach współczynnika Q . W dolnej części wykresy przedstawiają krzywe (c) amplitudy i (d) fazy w zależności od częstości kołowej bez wpływu oddziaływania igły z próbką (czarna ciągła krzywa) oraz z wpływem gradientu siły, który powoduje przesunięcie częstości rezonansowej (niebieska i zielona krzywa, ω_1 i ω_2). Wykresy wykonano w oparciu o równania 5.3 i 5.4.

sową, co jest związane z występowaniem modów wibracyjnych w belce sondy AFM. Zależności amplitudy i fazy od częstości ω , oraz wpływ współczynnika Q przedstawiono na rys. 5.2 a i b.

Wprowadźmy teraz do modelu oscylatora kolejny element - zachowawczą siłę oddziaływania pomiędzy punktową masą a badaną próbką $F_{od}(d+z)$, gdzie d jest odległością igły od próbki. Dla małych odchyłeń w odniesieniu do położenia równowagowego ($z=0$), równanie można zapisać jako [52]:

$$m \frac{d^2}{dt^2} z(t) + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{d}{dt} z(t) + kz(t) = F_0 \cos(\omega t) + F_{od}(d+z) \quad (5.5)$$

Rozwijając F_{od} w szereg Taylora wokół położenia równowagi $z=0$ i uwzględniając jedynie pierwsze wyrazy rozwinięcia, otrzymujemy:

$$F_{od}(d+z) = F_{od}(d) + \frac{dF_{od}(d)}{dz} z \quad (5.6)$$

W tym przypadku gradient siły jest istotnym czynnikiem wpływającym na ruch igły. Tak przedstawiona siła oddziaływania ma charakter liniowy i może być opisana prawem Hooke'a, gdzie gradient siły przyjmuje wartość stałej sprężystości:

$$k_{od} = - \frac{dF_{od}(d)}{dz} \quad (5.7)$$

Wstawiając wyrażenie na siłę F_{od} do równ. (5.5), otrzymujemy:

$$m \frac{d^2}{dt^2} z(t) + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{d}{dt} z(t) + k_{ef} z(t) = F_0 \cos(\omega t) + F_{od}(d), \quad (5.8)$$

gdzie k_{ef} jest efektywną stałą sprężystości:

$$k_{ef} = k + k_{od} = k - \frac{dF_{od}(d)}{dz}. \quad (5.9)$$

Korzystając ze znanej zależności modelu oscylatora harmonicznego, pomiędzy stałą sprężystości a częstością rezonansową:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (5.10)$$

możemy nową efektywną częstość rezonansową układu oscylatora z działającą niewielką siłą zależną od odległości wyrazić w następującej postaci:

$$\omega_{ef} = \sqrt{\frac{k_{ef}}{m}}. \quad (5.11)$$

Natomiast w odniesieniu do częstości rezonansowej ω_0 wyrażenie to przyjmuje następującą formę:

$$\omega_{ef} = \sqrt{\frac{k + k_{od}}{m}} = \sqrt{\frac{k}{m} \left(1 + \frac{k_{od}}{k}\right)} = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{k_{od}}{k}} \approx \omega_0 \left(1 + \frac{k_{od}}{2k}\right). \quad (5.12)$$

W powyższym wyprowadzeniu użyte zostało przybliżenie $k_{od} \ll k$ oraz rozwinięcie pierwiastka w szereg Taylora wokół $\frac{k_{od}}{k} = 0$. Jest to w zgodzie z założeniem o występowaniu małego gradientu siły w porównaniu ze stałą sprężystości belki z igłą. Ostatecznie przesunięcie częstości $\Delta\omega$ przyjmuje postać:

$$\Delta\omega = \omega_{ef} - \omega_0 = \omega_0 \frac{k_{od}}{2k} = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F_{od}(d)}{\partial z}. \quad (5.13)$$

Analizując wyrażenie na przesunięcie fazowe, korzystamy z zależności (5.4). Częstość siły wymuszającej drgania wybieramy blisko wartości rezonansowej $\omega \approx \omega_0$. Używając zależności $\Delta\omega = \omega_{ef} - \omega_0$ oraz przybliżeń $\omega_0 \approx \omega_{ef}$ i $\omega_{ef} + \omega_0 \approx 2\omega_0$, po podstawieniu do (5.4), otrzymujemy:

$$tg\phi \approx -\frac{\omega_0}{2Q\Delta\omega} = -\frac{k}{Qk_{od}}, \quad (5.14)$$

$$\phi = arctg\left(-\frac{k}{Qk_{od}}\right). \quad (5.15)$$

Kiedy wykorzystamy rozwinięcie w szereg Taylora funkcji $arctg$ w otoczeniu wartości $\frac{k}{k_{od}} \gg 0$, otrzymamy

$$\phi = -\frac{\pi}{2} + \frac{Qk_{od}}{k} - \dots \quad (5.16)$$

Jak widać, blisko rezonansu $\phi(\omega = \omega_0)$, faza dąży do wartości $-\frac{\pi}{2}$. Natomiast kolejny człon szeregu, odchylenie od tej wartości, jest szukanym $\Delta\phi$:

$$\Delta\phi = \frac{Qk_{od}}{k} = -\frac{Q}{k} \frac{\partial F_{od}(d)}{\partial z}. \quad (5.17)$$

W przypadku braku siły oddziaływania, amplituda i faza drgań igły w odpowiedzi na wzbudzenie sinusoidalne są reprezentowane przez ciągłe czarne linie na rys. 5.2 *c* i *d*. Natomiast w przypadku obecności siły zewnętrznej działającej na igłę, dodatni gradient siły $\frac{\partial F_{od}(d)}{\partial z}$ zmniejsza rezonansową częstość kołową oraz zmniejsza fazę. W przypadku ujemnego gradientu rezonansowa częstość kołowa oraz faza rosną.

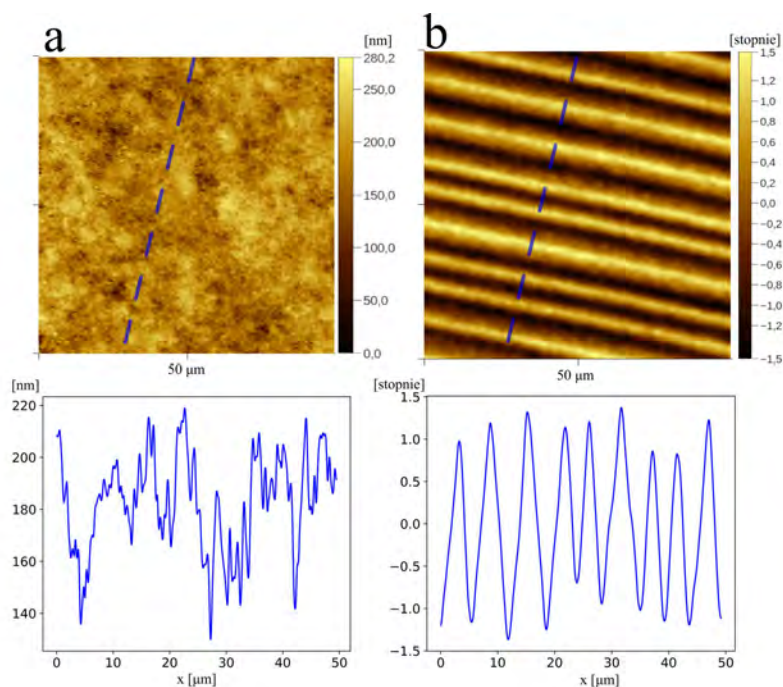
Opisany model oscylującej punktowej masy przymocowanej do sprężyny ma na celu jakościowe wyjaśnienie zachowania się oscylującej igły pod wpływem siły wymuszającej oraz wpływu obecności badanej próbki na zachowanie się układu. Pomiedzy próbką a igłą mikroskopu AFM występuje siła oddziaływania zależna od odległości igły od powierzchni (d), a amplituda drgań silnie zależy od częstości wzbudzeń. Przede wszystkim jest to widoczne dla wartości częstości zbliżonych do częstości drgań własnych igły. Efekt ten jest znany pod pojęciem rezonansu mechanicznego. Interakcja igły z próbką i występująca w tym układzie siła również posiada duży wpływ na amplitudę oscylacji. Jeżeli igła jest wzbudzana z częstością drgań własnych, to przybliżenie jej do powierzchni spowoduje zmianę częstości rezonansowej, co z kolei pociąga za sobą zmianę amplitudy drgań igły. Zmiana efektywnej częstości rezonansowej ω_{ef} powoduje przesunięcie się krzywej rezonansowej (rys. 5.2 c). Podobne zmiany wykazuje faza, która również zależy od częstości wymuszającej drgania i rezonansowej częstości kołowej układu ω_{ef} (rys. 5.2 b i d). Dzięki tym relacjom możliwe jest uzyskiwanie obrazów amplitudowych oraz fazowych badanych powierzchni.

Warto w tym miejscu podkreślić rolę współczynnika Q (Q -factor), który stanowi użyteczny sposób charakteryzowania oscylatorów. W przypadku bardzo słabego tłumienia oscylatora, współczynnik ten jest zwykle bardzo duży, natomiast w przypadku hipotetycznego braku tłumienia dążyłby do nieskończoności, a tym samym odpowiedź układu byłaby nieograniczona prowadząc do jego zniszczenia. Większa wartość współczynnika, to także większy kąt nachylenia wykresów na rys. 5.2 a i b, co bezpośrednio przekłada się na czułość układu w detekcji niewielkich zmian wartości siły oddziaływania pomiędzy próbką a igłą. Niewielkie przesunięcie się wykresu pod wpływem tej siły, będzie powodowało względnie dużą zmianę amplitudy lub fazy. Skanując próbkę, igła przechodząca nad poszczególnymi częściami próbki odczuwa zmiany w sile oddziaływania, które możemy zobrazować w postaci mapy. Rejestrowane zmiany amplitudy lub fazy są przedstawiane w postaci obrazów amplitudowych lub fazowych (rys. 5.3). W obrazie fazowym widzimy obszary z przeciwnie zorientowanymi dipolami magnetycznymi (ciemne i jasne obszary reprezentujące zapisy bitów 0 lub 1). Więcej o obrazie fazowym można znaleźć w dalszej części rozdziału.

Główną cechą metod MFM jest stosowanie sond czułych na zewnętrzne pola magnetyczne. Sondy tego typu są pokryte warstwami magnetycznymi zawierającymi między innymi kobalt i chrom. Warstwy uzyskuje się metodą napyłania próżniowego, które po naniesieniu zmieniają geometrię igły. Przykładowo zwiększa się promień krzywizny ostrza igły, przez co staje się mniej ostra. Po zamontowaniu sondy magnetycznej do uchwytu w mikroskopie, należy ją namagnesować.

Używamy w tym celu na przykład magnesu neodymowego o wymiarach rzędu dziesięciu milimetrów i zbliżamy go na odległość rzędu jednego milimetra. Po chwili wolno odsuwamy magnes, równoległe do osi igły. Musimy zwracać przy tym uwagę na kierunek wektora magnetyzacji magnesu (rys. 5.4a). Najczęściej będziemy ustawiać magnes, tak aby zbliżać się do sondy biegunem N lub S magnesu. Po namagnesowaniu igły, montujemy uchwyt z sondą w mikroskopie i pozycjonujemy się nad wybranym miejscem na próbce.

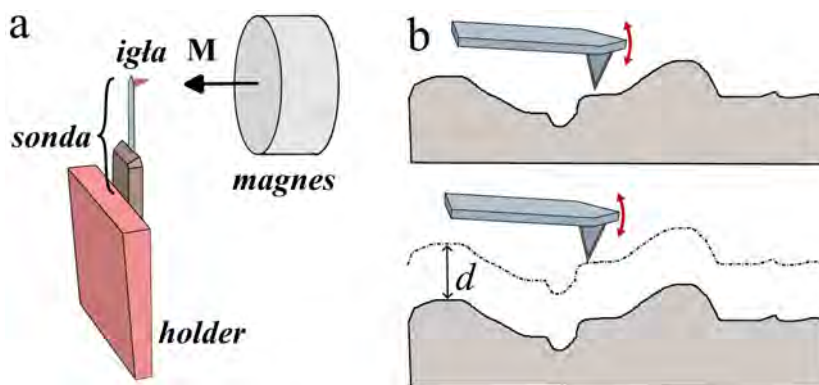
Technika MFM opiera się w głównej mierze na metodzie podwójnego przebiegu, co oznacza, że obrazy uzyskiwane są poprzez dwukrotne skanowanie każdej linii. Zazwyczaj, w pierwszym przebiegu rejestrowany jest profil wysokości



Rysunek 5.3: Wynik analizy MFM dyskiety komputerowej FDD w postaci (a) topografii powierzchni oraz (b) obrazu fazowego pokazującego obszary z przeciwnie zorientowanymi dipolami magnetycznymi. W dolnej części zamieszczono profile wzdłuż niebieskich przerywanych linii.

w danej linii. W drugim przejściu ta sama linia skanowana jest sondą uniesioną w pewnej odległości nad próbką, tak jak pokazano na rys. 5.4b. Profil wysokości zarejestrowany w pierwszym przejściu wykorzystuje się w przejściu drugim, aby utrzymać igłę w stałej odległości od powierzchni próbki. Ten dystans jest na tyle duży, aby igła w drugim przejściu nie doświadczała oddziaływań van der Waalsa, które w porównaniu do oddziaływań magnetycznych szybciej zmniejszają się wraz z odległością.

W tym rozdziale skupiono się głównie na opisie technik dynamicznych MFM, ale należy podkreślić, że metody statyczne także są używane. W takim wypadku, sonda nie jest wprawiana w drgania, a reakcją na oddziaływanie magnetyczne jest ugięcie się belki sondy i rejestracja tego ugięcia. W technice dynamicznej ważne są parametry oscylacji, takie jak wspomniane już amplituda, faza i częstotliwość rezonansowa, które zostają zarejestrowane w celu wykonania obrazowania magnetycznego próbki. Zazwyczaj obrazy MFM uzyskuje się poprzez pomiar przesunięcia fazowego drgań igły przy stałej częstotliwości wymuszającej drgań podczas drugiego przejścia, już w pewnej odległości od próbki. Częstotliwość wymuszającą drgania ω ustawia się na częstotliwość rezonansową ω_0 . Dodajmy, że podczas



Rysunek 5.4: Schemat dwuskanowego pomiaru próbki magnetycznej metodą MFM: (a) proces magnesowania igły magnetycznej, (b) pierwszy skan próbki ma na celu wyznaczenie i zapamiętanie topografii powierzchni próbki, a drugi skan próbki korzysta z wyznaczonej topografii powierzchni, ale sonda odsunięta jest na odległość d celem pomiaru sił magnetycznych.

drugiego przejścia igła przesuwana się nad powierzchnią na wysokości kilkudziesięciu nanometrów w przypadku nanocząstek magnetycznych oraz na wysokości kilkuset nanometrów dla większych struktur.

Na rys. 5.3 przedstawiony jest przykład pomiarów MFM wycinka folii magnetycznej komputerowej dyskietki (FDD – *flopy disc drive*). Po lewej stronie przedstawiony jest wynik analizy topografii powierzchni. Rejestrowane wymiary są rzędu dwustu nanometrów. Po prawej stronie zaprezentowany jest wynik analizy fazy drgań igły magnetycznej z tego samego obszaru, który przedstawia magnetyczny obraz ścieżki z danymi na dyskietce. Przerywana niebieska linia pokrywa się z kierunkiem ścieżki zapisu, natomiast poprzeczne pasy obrazują zapis bitowy. Obraz fazowy MFM ujawnia cechy magnetyczne, których nie można zaobserwować w topografii. W dolnej części znajdują się profile poprzeczne obrazów wzdłuż przerywanej niebieskiej linii.

Na rys. 5.5 przedstawiony jest kolejny przykład analizy MFM, w tym wypadku magnetycznych nanocząstek tlenku żelaza. Po lewej stronie zamieszczony jest obraz topografii powierzchni na której odznaczają się trzy nanocząstki, których wielkość jest rzędu kilku nanometrów. Po prawej stronie znajduje się obraz fazowy tego samego obszaru próbki. Tutaj również dostrzegalne są trzy wyróżniające się elementy, lecz kontrast obrazu fazowego jest w tym wypadku niewielki. Można jednak zauważyć, że cząstki mają jedną stronę ciemniejszą, a drugą jaśniejszą. Jest to związane z kierunkiem momentu magnetycznego takiej cząstki, który w tym przypadku przybiera kierunek zbliżony do równoległego do powierzchni.

Za kontrast obrazu fazowego MFM odpowiada siła oddziaływania pomiędzy igłą a próbką materiału magnetycznego. W celu uproszczenia układu założmy, że igła oraz próbka są punktowymi dipolami magnetycznymi odpowiednio dipola i z momentem magnetycznym $\vec{m}_i$ oraz dipola p z momentem magnetycznym $\vec{m}_p$. Takie przybliżenie może w dużym stopniu być zgodne z odpowiedzią MFM dla nanocząstek magnetycznych. Siła $\vec{F}_{i-p}$, z jaką dipol p oddziałuje na dipol i jest wyrażona równaniem [53]:

$$\vec{F}_{i-p} = \frac{3\mu_0}{4\pi r^4} ((\hat{r} \times \vec{m}_i) \times \vec{m}_p + (\hat{r} \times \vec{m}_p) \times \vec{m}_i - 2\hat{r}(\vec{m}_i \cdot \vec{m}_p) + 5\hat{r}((\hat{r} \times \vec{m}_i) \cdot (\hat{r} \times \vec{m}_p))), \quad (5.18)$$

gdzie μ_0 to przenikalność magnetyczna próżni, r to odległość pomiędzy dipolami m_i oraz m_p , a $\hat{r}$ oznacza wektor jednostkowy w kierunku $i \rightarrow p$.

Jeżeli założymy, że kierunki magnetycznych momentów dipolowych m_i i m_p , są ułożone równoległe do linii przechodzącej przez środki dipoli, to równanie przyjmie prostszą postać:

$$\vec{F}_{i-p} = \frac{3\mu_0}{4\pi r^4} (-2\hat{r}(\vec{m}_i \cdot \vec{m}_p)) = -\frac{3\mu_0 \hat{r}(\vec{m}_i \cdot \vec{m}_p)}{2\pi r^4}. \quad (5.19)$$

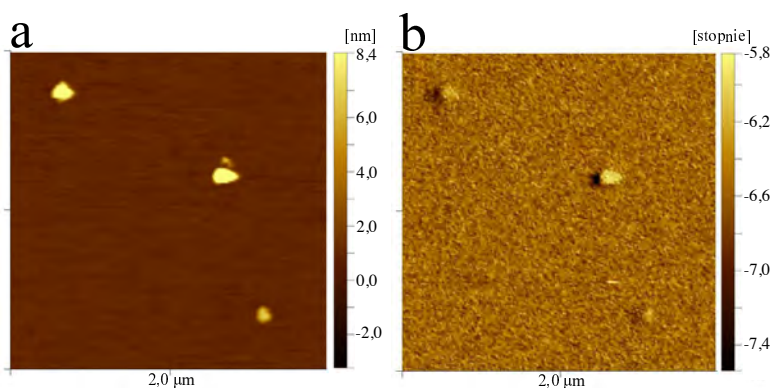
W przypadku, gdy obydwie momenty dipolowe są skierowane w tę samą stronę, mamy do czynienia z przyciąganiem o wartości wyrażonej wzorem

$$F_{i-p} = -\frac{3\mu_0 m_i m_p}{2\pi r^4}, \quad (5.20)$$

gdzie gradient siły przyjmuje wartość:

$$\frac{dF_{i-p}(r)}{dr} = \frac{6\mu_0 m_i m_p}{\pi r^5}. \quad (5.21)$$

W przypadku, gdy kierunki dipolowych momentów magnetycznych są skierowane przeciwnie, oddziaływanie ma charakter odpychający, a gradient $\frac{dF_{i-p}(r)}{dr}$ jest ujemny. Faza drgań igły jest proporcjonalna do gradientu siły, więc mniejsze zmiany gradientu na badanym obszarze przekładają się na mniejszy kontrast obrazu fazowego.



Rysunek 5.5: Wynik analizy MFM magnetycznych nanocząstek tlenku żelaza w postaci (a) topografii powierzchni oraz (b) obrazu fazowego.

Rozdział 6

Metoda rezonansu ferromagnetycznego FMR do badań magnetycznych kompozytów z nanocząstkami magnetycznymi

MIROSLAW R. DUDEK

6.1 Zjawisko rezonansu

Do wyznaczenia właściwości magnetycznych kompozytów z nanocząstkami magnetycznymi można użyć tzw. metody rezonansu ferromagnetycznego (FMR), która wykorzystuje zjawisko rezonansowej absorpcji promieniowania mikrofalowego przez materiały ferromagnetyczne. FMR jest jedną z bardziej znanych metod eksperymentalnych do badania dynamiki spinowej w cienkich warstwach magnetycznych [54, 55]. Można jej także użyć do badań właściwości magnetycznych różnego rodzaju nanostruktur magnetycznych m.in. nanocząstek magnetycznych i ich aglomeratów [56, 57, 58, 59], nanodrutów magnetycznych [60] czy nanorurek [61]. Za pomocą FMR prowadzone są badania anizotropii

magnetycznej materiałów ferromagnetycznych ale też metoda ta pozwala na określenie czynnika Landégo g dla częstości rezonansowych. Zjawisko odkryte zostało niezależnie przez Griffithsa [62] i Zavoiskyego [63] w 1946 roku. W typowym eksperymencie FMR materiał magnetyczny zostaje umieszczony we wnęce rezonansowej do której doprowadzane są mikrofałe ze zmiennym polem magnetycznym o natężeniu $H_{AC} = H_0 \cos(2\pi f)$ o stałej wysokiej częstotliwości f i małej amplitudzie H_0 , np. $f = 9,31$ GHz, $H_0 = 0,5$ mT oraz włączone zostaje prostopadłe do niego zewnętrzne stałe pole magnetyczne o natężeniu H_{DC} , przy czym $H_{DC} \gg H_0$.

Schemat doświadczenia przedstawia rys. 6.1, gdzie — zgodnie z tradycyjnymi oznaczeniami — stałe pole $\vec{H}_{DC} = (0, 0, H_{DC})$ jest ustawione w kierunku osi z , a pole zmienne $\vec{H}_{AC} = (H_{AC}, 0, 0)$ w kierunku osi x . W tym przypadku, wnęka rezonansowa to metalowe pudełko o cylindrycznym lub prostopadłościennej kształcie, w którym mogą rezonować mikrofałe na podobieństwo fal akustycznych rezonujących w cylindrycznej rurce. Konsekwencją tego rezonansu jest pojawienie się fal stojących we wnęce, a ponieważ węzły i strzałki fali stojącej nie zmieniają swojej pozycji, to mikrofałe pozostają we wnęce. Pochłonięcie kwantów energii pola mikrofalowego przez próbkę narusza ten warunek pozwalając odbitym od ścianek wnęki mikrofałom opuścić wnękę — zarejestrowany zostaje sygnał FMR odpowiadający zaabsorbowanej części mocy promieniowania. Szczegółowy opis budowy wnęki rezonansowej oraz sposobu rejestracji sygnału FMR opisany jest w bardzo dostępny sposób w książce [64]. Pole magnetyczne $\vec{H}_{AC}$ mikrofal we wnęce wymusza precesję magnetyzacji próbki (magnetyczny moment dipolowy na jednostkę objętości) wokół stałego zewnętrznego pola $\vec{H}_{DC}$, co prowadzi do pochłaniania kwantów energii pola mikrofalowego. Należy nadmienić, że dla zjawiska absorpcji promieniowania mikrofalowego nie ma konieczności użycia stałego pola magnetycznego $\vec{H}_{DC}$. Jednak obecność tego pola pozwala na zwiększenie zaabsorbowanej mocy promieniowania, co czyni się poprzez dobór odpowiedniej wartości tego pola.

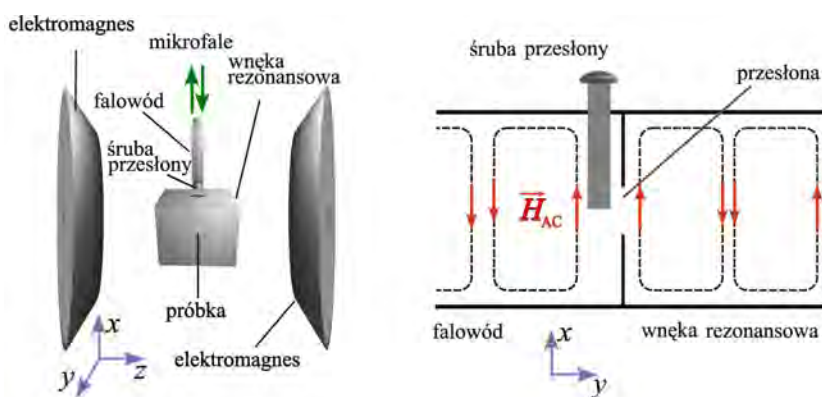
Zgodnie z teorią Kittla [54], największa wartość absorpcji promieniowania osiągana jest dla takiej wartości częstości f i wartości efektywnego pola magnetycznego H_{eff} dla których zachodzi następujący warunek:

$$f = \frac{\gamma\mu_0}{2\pi} H_{eff}, \quad (6.1)$$

gdzie $\gamma = g\mu_B/\hbar$ jest współczynnikiem żyromagnetycznym, μ_B oznacza magneton Bohra, μ_0 przenikalność magnetyczną próżni a H_{eff} to efektywne pole magnetyczne istotnie zależące od kształtu badanej próbki magnetycznej i rodzaju

materiału magnetycznego. Warunek w równ. (6.1) definiuje wielkość energii kwantu promieniowania mikrofalowego, hf , która zostaje zaabsorbowana przez magnetyzację układu.

Należy podkreślić, że w eksperymencie FMR pole magnetyczne $\vec{H}_{\text{eff}}$ jest nieznanym parametrem o którym wiadomo jedynie tyle, że jest sumą wektorową stałego zewnętrznego pola $\vec{H}_{\text{DC}}$, pola demagnetyzacji $\vec{H}_{\text{dem}} = -\mathcal{N}\vec{M}$, gdzie $\mathcal{N}$ jest tensorem współczynników demagnetyzacji¹ oraz pola anizotropii magne-



Rysunek 6.1: Schemat doświadczenia FMR, gdzie mikrofalę o stałej częstotliwości f kierowane są do wnęki rezonansowej z próbką ferromagnetyczną. Energia mikrofalowa jest absorbowana przez dipole magnetyczne próbki, a największa absorpcja zachodzi, gdy spełniony jest warunek rezonansu w równ. (6.1). Aby go spełnić, stałe pole magnetyczne o natężeniu H_{DC} , generowane przez elektromagnes w kierunku osi z , zmieniane jest tak, aby osiągnięta została wartość rezonansowa pola. We wnęce rezonansowej pole mikrofal o natężeniu H_{AC} jest prostopadłe do pola H_{DC} . Na prawym panelu pokazany jest schemat falowodu, wnęki rezonansowej i mikrofalowego pola magnetycznego. Zaznaczona jest przesłona i śruba przesłony służące do dostrajania ilości promieniowania odbitego z wnęki.

¹Dla tensora demagnetyzacji $\text{Tr}(\mathcal{N}) = 1$. Zakładając, że $\mathcal{N}$ jest diagonalny i wprowadzając oznaczenia $\mathcal{N}_{xx} = N_x$, $\mathcal{N}_{yy} = N_y$, $\mathcal{N}_{zz} = N_z$ dla kierunków x, y, z oznacza to, że $N_x + N_y + N_z = 1$. Współczynniki demagnetyzacji są bezwymiarowe. Największe wartości osiągają wzdłuż tych kierunków, gdzie odległość między brzegami próbki jest najmniejsza, a najmniejsze wartości dla kierunków, gdzie te odległości są największe. Na przykład $N_x = N_y = N_z = 1/3$ dla próbki o kształcie sferycznym i $N_x = 0, N_y = 1/2, N_z = 1/2$

tycznej próbki $\vec{H}_A$. Jeśli pominąć obecność magnetycznej anizotropii krystalicznej to $\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_{\text{DC}} - \mathcal{N}\vec{M}$. Przykładowo, w pracy Kittla [54], dla jednorodnej magnetycznie próbki ferromagnetycznej o kształcie elipsoidy z osiami głównymi w kierunkach x, y, z i polem $\vec{H}_{\text{DC}}$ ustawionym w kierunku osi z warunek rezonansu w równ. (6.1) przyjmuje następującą ogólną postać:

$$f = \frac{\gamma\mu_0}{2\pi} \sqrt{[H_{\text{DC}} + (N_y - N_z)M_z][H_{\text{DC}} + (N_x - N_z)M_z]}. \quad (6.2)$$

Z tego równania na przykład wynika, że gdy cienka warstwa ferromagnetyczna jest ustawiona równolegle do zewnętrznego pola ($N_x = N_z = 0, N_y = 1$) to warunek rezonansu w równ. (6.2) redukuje się do postaci:

$$f = \frac{\gamma\mu_0}{2\pi} \sqrt{H_{\text{DC}}(H_{\text{DC}} + M_z)}, \quad (6.3)$$

a kiedy jest prostopadła ($N_x = N_y = 0, N_z = 1$) to zachodzi inny warunek:

$$f = \frac{\gamma\mu_0}{2\pi} \sqrt{H_{\text{DC}} - M_z}. \quad (6.4)$$

W pracy [65] warunek ten został nazwany odpowiednio równoległym FMR i prostopadłym FMR. Ze wzorów można wywnioskować, że dla tej samej częstotliwości rezonansowej f wartość pola rezonansowego dla pola DC w kierunku prostopadłym do cienkiej warstwy jest większa od wartości pola rezonansowego w przypadku, gdy pole DC jest równoległe do warstwy. Analogiczne wyniki można uzyskać w przypadku rezonansu magnetycznego dla pojedynczych jednodomenowych nanocząstek magnetycznych z jednoosiową anizotropią magnetyczną i zewnętrznym polem DC przyłożonym odpowiednio równoległe i prostopadle do osi łatwego namagnesowania [59] (zob. też rozdz. 6.2).

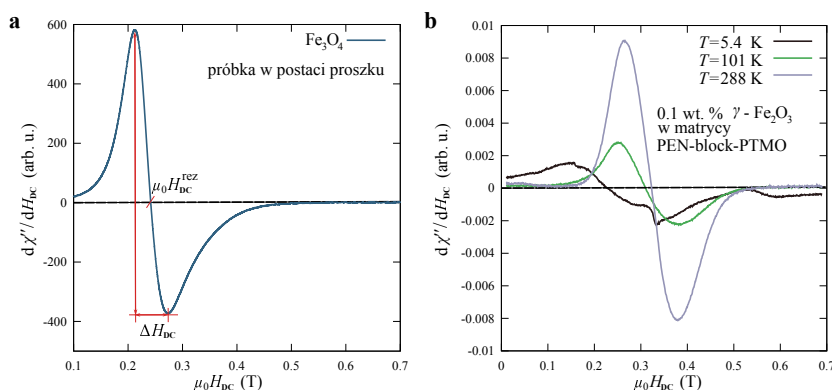
Wielkość pola rezonansowego $H_{\text{DC}} = H_{\text{DC}}^{\text{rez}}$ dla którego spełniony jest warunek rezonansu w równ. (6.1) odpowiada maksimum urojonej części dynamicznej podatności magnetycznej:

$$\chi(f, H_{\text{DC}}) = \chi'(f, H_{\text{DC}}) - i\chi''(f, H_{\text{DC}}). \quad (6.5)$$

W spektrometrach rezonansu elektronowego, działających wg. schematu z rys. 6.1, wartość $H_{\text{DC}}^{\text{rez}}$ wyznacza się na podstawie pochodnej z linii absorpcyjnej, $d\chi''(f, H_{\text{DC}})/dH_{\text{DC}}$.

dla próbki o kształcie długiego walca z długą osią ustawioną w kierunku x . Z kolei, dla przypadku płaskiej warstwy ferromagnetyka o małej grubości w kierunku osi z i dużych rozmiarach w płaszczyźnie xy otrzymujemy odpowiednio, $N_x = 0, N_y = 0, N_z = 1$.

Przykładowe widma spektralne FMR przedstawione zostały na rys. 6.2 dla próbki w postaci proszku z jednodomenowych nanocząstek magnetycznych magentytu (Fe_3O_4) i próbki dla kopolimeru blokowego (PEN-block-PTMO) zawierającego 0,1% wagowego nanocząstek magnetycznych $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Na przykładzie z panelu (a) pokazane jest jak odczytać wartość pola rezonansowego $H_{\text{DC}}^{\text{rez}}$ dla badanej próbki² oraz szerokość linii rezonansowej ΔH_{DC} pomiędzy pikami. Szerokość linii rezonansowej niesie informację o oddziaływaniach pomiędzy dipolami magnetycznymi, w tym też będących wynikiem oddziaływania dipolowego pomiędzy aglomeratami magnetycznymi oraz informację o innych niejednorodnościach w rozmieszczeniu dipoli magnetycznych i defektach próbki. Przykład pokazany na panelu (b) z aglomeratami z nanocząstek magnetycznych wbudowanych w matrycę kopolimeru pokazuje, że w kompozytach magnetycznych można zaobserwować również silną zależność od temperatury próbki zarówno pola rezonansowego i szerokości linii rezonansowej (zob. też [66, 57]).



Rysunek 6.2: Przykłady doświadczenia FMR poprzez pomiar pochodnej z linii absorpcyjnej: (a) próbka w postaci proszku z jednodomenowych nanocząstek magnetycznych Fe_3O_4 (pomiar na spektrometrze EPR/FMR, gdzie $f = 9,31$ GHz), (b) matryca z kopolimeru blokowego z jednodomenowymi nanocząstkami $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w ilości 0,1% wagowego (pomiar na spektrometrze EPR/FMR, gdzie $f = 9,37$ GHz).

²Bardziej poprawne jest oszacowanie wartości pola rezonansowego przez średnią arytmetyczną pól magnetycznych H_{DC}^{L} i H_{DC}^{R} odpowiadających lewemu i prawemu pikowi rezonansowemu, tj. $H_{\text{DC}}^{\text{rez}} = 1/2(H_{\text{DC}}^{\text{L}} + H_{\text{DC}}^{\text{P}})$ (zob. np. [66, 57])

Dodajmy, że moc promieniowania pochłonięta przez materiał ferromagnetyczny oddawana jest w postaci ciepła do otoczenia, co również może wpływać na pomiary magnetyczne z racji wzrostu temperatury próbek. W materiałach przewodzących dodatkowo będzie wydzielane ciepło wskutek pojawienia się prądów wirowych. W przypadku jednodomenowych nanocząstek magnetycznych wydzielanie się ciepła generowanego przez prądy wirowe można pominąć³. Jeśli wybierzemy kierunki pól magnetycznych DC w kierunku osi z i AC w kierunku osi x , to w przypadku nanocząstek magnetycznych podatność magnetyczną χ'' z równ. (6.5) można obliczyć za pomocą transformaty Fouriera ze składowej M_x z magnetyzacji próbki $\vec{M} = (M_x, M_y, M_z)$ (zob. analogiczne podejście zastosowane w pracy [59, 68]):

$$\chi(f) = \frac{1}{\tau H_0} \int_0^\tau dt M_x(t) e^{-i2\pi f t}, \quad (6.6)$$

gdzie $\tau = 1/f$. Z kolei przyrost temperatury ΔT związany z absorpcją promieniowania mikrofalowego przez nanocząstki magnetyczne w ciągu jednego cyklu pola magnetycznego AC w czasie τ i oddaniem pochłoniętej mocy promieniowania do otoczenia w postaci ciepła można oszacować korzystając ze wzoru z artykułu [69] wiążącego objętościową moc P (w jednostkach W/m³) promieniowania mikrofalowego pochłoniętego w objętości V ze współczynnikiem szybkości absorpcji $\text{SAR} = C\Delta T/\Delta t$ (ang. specific absorption rate; jednostki W/kg), gdzie C (w jednostkach J kg⁻¹ K⁻¹) jest efektywnym ciepłem właściwym liczonym na jednostkę masy nanocząstek, ΔT przyrostem temperatury, Δt czasem promieniowania mikrofalowego (zob. też szczegółowe wyprowadzenie wzorów w [67]):

$$\Delta T = \frac{\mu_0 H_0^2 \chi''(f) V}{C m_{\text{ferro}}} \pi f \Delta t, \quad (6.7)$$

gdzie w przypadku nanocząstek tlenku żelaza m_{ferro} reprezentuje masę żelaza w objętości V (odpowiednio masę kobaltu, niklu, manganu itd. dla tlenków innych metali). Jeśli $\Delta t = \tau$ to powyższy wzór upraszcza się ($f\Delta t = 1$) i odpowiada przyrostowi temperatury po jednym cyklu pola AC.

Metoda FMR jest bardzo podobna do metody elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), której często używa się do badania struktury chemicznej materiałów z tzw. niesparowanymi elektronami, tj. elektronami występującymi

³W artykule [67] zostały przeliczone straty mocy P_e prądów wirowych na wydzielanie się ciepła w 14 nm nanocząstkach magnetycznych Fe₃O₄ w stosunku do pobranej mocy promieniowania mikrofalowego P . Otrzymano oszacowanie: $P_e/P \approx 10^{-8}$. Dla magnetytu, który jest półprzewodnikiem, przewodnictwo elektryczne jest bardzo małe, $\sigma = 10^4$ S m⁻¹.

pojedynczo na orbitalach atomów, a nie w parach. Są to materiały paramagnetyczne, włączając też organiczne rodniki, jony wielu metali przejściowych czy defekty w materiałach. Odwołując się do praktycznych przykładów można wskazać np. książkę [70] dotyczącą zastosowania spektroskopii EPR do datowania próbek, w tym odtworzenia wielkości pochłoniętej dawki promieniowania poprzez wykorzystanie zjawiska kumulowania się stabilnych rodników indukowanych promieniowaniem w szklwie zębów. Aparatura badawcza używana w eksperymencie FMR to spektrometry EPR [64], z tą różnicą, że analizy spektroskopowe dotyczą kolektywnego udziału elektronów atomów magnetycznych dla danego materiału ferromagnetycznego, tj. magnetyzacji $\vec{M}$.

6.2 Modelowanie eksperymentu FMR

W tym rozdziale ograniczymy się do modelowania eksperymentu FMR dla jednodomenowych nanocząstek magnetycznych z magnetyczną anizotropią jednoosiową wyłącznie za pomocą równań klasycznych, gdzie kwantowomechaniczne amplitudy prawdopodobieństwa przejścia spinów elektronów w atomach magnetycznych pomiędzy różnymi spinowymi stanami kwantowymi $|\uparrow\rangle$ i $|\downarrow\rangle$ w obecności zewnętrznych pól magnetycznych zostały opisane klasycznie poprzez precesję magnetyzacji takiego układu w kąpeli cieplnej. Wybrane tutaj zostały równania Landaua-Lifszycy-Gilberta (LLG — *Landau-Lishitz-Gilbert*) przeformułowane do formalnej postaci równoważnej równaniu Landaua-Lifszycy (LL — *Landau-Lishitz equation*) [71] z 1935 roku, przy czym przeformułowanie to zostało zaproponowane przez Gilberta [72]. Natomiast samo równanie Gilberta zostało wprowadzone w 1955 roku dla cienkiej warstwy ferromagnetycznej. Nie wypisujemy tutaj jawnie tego równania, gdyż nie będziemy z niego korzystać. Korzystamy tylko z LLG, łączącego oba podejścia, które z powodzeniem wykorzystywane jest m.in. do modelowania rezonansu magnetycznego FMR [73, 58], efektu pompowania spinów w ferromagnetykach [74], odwrotnego spinowego efektu Halla [75] i w szeregu innych zastosowaniach w spintronice [76].

6.2.1 Równanie Landaua-Lifszycy-Gilberta

Równanie LLG, które wykorzystamy do modelowania eksperymentu FMR z nanocząstkami magnetycznymi opisuje ruch precesyjny magnetyzacji $\vec{m} = \vec{M}/M_{\text{sat}}$, gdzie M_{sat} jest magnetyzacją nasycenia. Zakładamy stałą długość wektora m . Równanie to ma następującą postać:

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = -\frac{|\gamma|}{1+\alpha^2} \left[(\vec{m} \times \vec{H}_{\text{eff}}) + \alpha (\vec{m} \times (\vec{m} \times \vec{H}_{\text{eff}})) \right], \quad (6.8)$$

gdzie $\gamma = 1,76 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ jest współczynnikiem żyromagnetycznym jak w równ. (6.1), α jest bezwymiarowym współczynnikiem tłumienia precesji magnetyzacji (przyjmujemy $\alpha = 0,1$), a wielkość

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_{\text{DC}} + \vec{H}_{\text{AC}} + \vec{H}_{\text{anis}} + \vec{H}_{\text{dip}} + \vec{H}_{\text{thermal}} \quad (6.9)$$

jest całkowitym polem magnetycznym działającym na precesującą magnetyzację nanocząstki magnetycznej. Zgodnie z układem z rys. 6.1 na to pole efektywne składa się stałe zewnętrzne pole magnetyczne $\vec{H}_{\text{DC}} = (0, 0, H_{\text{DC}})$, pole mikrofalowe $\vec{H}_{\text{AC}} = (H_{\text{AC}}, 0, 0)$ oraz pola wewnętrzne nanocząstki, tj. pole anizotropii magnetycznej

$$\vec{H}_a = \frac{H_a}{|\vec{M}|} (\vec{M} \cdot \vec{n}) \vec{n}, \quad (6.10)$$

gdzie $H_a = 2K_a/\mu_0 M_{\text{sat}}$ i K_a jest stałą magnetycznej anizotropii, a $\vec{n}$ jednostkowym wektorem w kierunku osi anizotropii magnetycznej nanocząstki (magnetyczna oś łatwa)

$$\begin{aligned} n_x &= \sin(\phi) \cos(\theta) \\ n_y &= \sin(\phi) \sin(\theta) \\ n_z &= \cos(\phi), \end{aligned} \quad (6.11)$$

zorientowanym pod kątami ϕ i θ odpowiednio względem osi z i x , pole magnetyczne pochodzące od innych dipoli magnetycznych (jeśli są)⁴ i pole $\vec{H}_{\text{thermal}} = (\Lambda_x, \Lambda_y, \Lambda_z)$, gdzie składowe pola są gaussowskimi zmiennymi losowymi reprezentującymi szum termiczny. Szum ten modelowany jest za pomocą procesu Wienera i jego wartości oczekiwane (uśrednienie po fluktuacjach termicznych) spełniają następujące dwa kryteria [77]:

$$\langle \Lambda_q(t) \rangle = 0, \quad q = x, y, z, \quad (6.12)$$

⁴Jeśli pole dipolowe działające na nanocząstkę $\vec{H}_{\text{dip}}$ oznaczyć przez $\vec{H}_{i,\text{dip}}$ to $\vec{H}_{i,\text{dip}} = -\frac{1}{4\pi} \sum_{j=1, j \neq i}^N \left(\frac{\vec{M}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{M}_j \cdot \vec{r}_{ji}) \vec{r}_{ji}}{r_{ij}^5} \right)$, gdzie indeks $j = 1, 2, \dots, N$ numeruje dipole magnetyczne dające wkład do pola $\vec{H}_{i,\text{dip}}$.

$$\langle \Lambda_q(t) \Lambda_p(t') \rangle = \frac{2\alpha k_B T}{\gamma M_s V} \delta_{q,p} \delta_{t-t'}, \quad q, p = x, y, z. \quad (6.13)$$

Wyższe momenty są równe zero. Formalnie, siła losowa Λ_i ($i = x, y, z$) reprezentuje tak zwany szum biały i jest interpretowana jako pochodna względem czasu z procesu Wienera, $\Lambda_i = dW/dt$ [78] niezależnie dla każdej składowej i . W przypadku równań, równ. (6.12) i (6.13), różnicowy przyrost procesu Wienera w czasie Δt przyjmuje następującą postać:

$$\Delta W = W(t + \Delta t) - W(t) = \sqrt{\frac{2\Delta t k_B T \alpha}{\gamma M_{\text{sat}} V}}. \quad (6.14)$$

6.2.2 Implementacja numeryczna dla równania Landaua-Lifszycy-Gilberta

W tym rozdziale, poszukując numerycznego rozwiązania równania LLG ograniczymy się wyłącznie do metody Heuna rozwiązywania równań różniczkowych zwyczajnych z zadaniem warunkiem początkowym, która jest zmodyfikowaną metodą Eulera, tj. metodą Eulera z korektą rozwiązania wstępnego (ang. *predictor-corrector*), jak w ogólnym schemacie poniżej⁵. Ponieważ w równ. (6.8) występuje losowe gaussowskie pole magnetyczne to ono dodatkowo stabilizuje zastosowany schemat numeryczny. W pracy [58] zastosowano metodę różnicową Runge-Kutta czwartego rzędu i rozwiązania numeryczne metod numerycznych niższego rzędu, jak algorytm Eulera-Maruyamy, które okazały się porównywalne jakościowo.

Schemat 1

równanie różniczkowe zwyczajne: $\frac{dx}{dt} = f(t, x(t)); x(t_0) = x_0$

algorytm: dla każdego $i = 0, 1, \dots, N$, gdzie $t_{i+1} = t_i + \Delta t$ wyliczamy w kolejnych chwilach t_i przybliżone wartości x_i rozwiązania $\{x_0, x_1, \dots, x_N\}$ zaczynającego się w x_0 wykonując dwa kroki:

KROK 1 (rozwiązanie przewidywane): $y_{i+1} = x_i + \Delta t f(t_i, x_i)$

KROK 2 (korekta rozwiązania): $x_{i+1} = x_i + \frac{1}{2} \Delta t (f(t_i, x_i) + f(t_{i+1}, y_{i+1}))$

⁵Bardzo obszerną dyskusję na temat różnych metod numerycznego rozwiązywania równania LLG można znaleźć w dostępnej internetowo publikacji pracy doktorskiej [79].

Składowe $\Lambda_x, \Lambda_y, \Lambda_z$ pola losowego $\vec{H}_{\text{thermal}}$ w powyższym algorytmie różnicowym będą miały postać zmiennych losowych $\zeta_x, \zeta_y, \zeta_z$ o rozkładzie normalnym $N(0,1)$ przemnożonych przez odchylenie standardowe σ ⁶, tj. $\Lambda_x = \sigma\zeta_x$, $\Lambda_y = \sigma\zeta_y$, $\Lambda_z = \sigma\zeta_z$ gdzie korzystając z równ. (6.14) odchylenie standardowe ma postać:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2k_B T \alpha}{\Delta t \gamma M_{\text{sat}} V}}. \quad (6.15)$$

6.2.3 Wybrane przykłady rozwiązań numerycznych

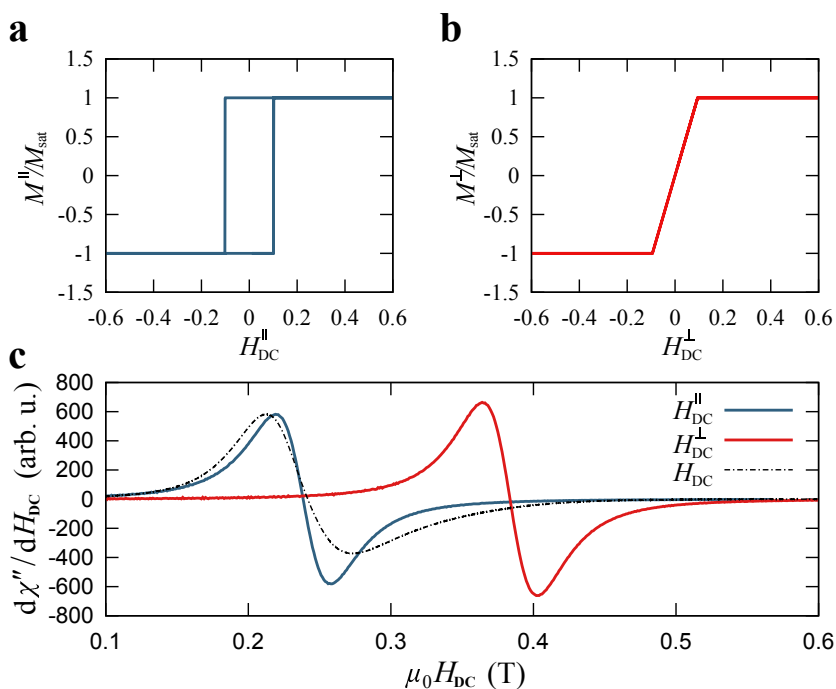
Rozważmy eksperyment FMR za pomocą numerycznych rozwiązań równania LLG dla dwóch rodzajów ustawienia jednodomenowych nanocząstek magnetycznych z osią anizotropii magnetycznej (osią łatwą), odpowiednio $\vec{n} \parallel \vec{H}_{\text{DC}}$ i $\vec{n} \perp \vec{H}_{\text{DC}}$ oraz założymy, że w każdym przypadku $\vec{H}_{\text{AC}} \perp \vec{H}_{\text{DC}}$.

Wyniki dla rezonansu magnetycznego pokazane są na panelu (c) rys. 6.3. Z rysunku ewidentne jest, że pole rezonansowe dla przypadku $\vec{H}_{\text{DC}}^\perp$ przesunięte jest w stronę większych wartości pola w porównaniu z przypadkiem dla $\vec{H}_{\text{DC}}^\parallel$. Potwierdza to jak bardzo dużo informacji niesie kształt linii rezonansowej o ułożeniu nanocząstek, ich rozmiarach i ilości. Na wykresy pochodnej z linii absorpcji nałożony został wykres dla danych eksperymentalnych dla próbki 3D w postaci proszku z rys. 6.2a. Dzięki temu można zobaczyć efekt oddziaływania pomiędzy nanocząstkami magnetycznymi w aglomeracie na wielkość pola rezonansowego, czy szerokość sygnału FMR. Pochodna z linii absorpcyjnej z pomiaru jest bardzo asymetryczna. Należy zauważyć, że wynik z panelu (c) jest zgodny z oczekiwaniami teoretycznymi modelu Kittla (równ. (6.3) i (6.4)) dla cienkich warstw ferromagnetycznych.

Dla pokazania wpływu ułożenia jednodomenowych nanocząstek magnetycznych z anizotropią jednoosiową na właściwości magnetyczne w stałym polu DC na panelach (a) i (b) pokazane są pętle histerezy magnetycznej dla składowych namagnesowania nanocząstek w kierunku stałego zewnętrznego pola magnetycznego $\vec{H}_{\text{DC}}$, odpowiednio równoległego i prostopadłego do osi łatwej nanocząstek. W modelu z rys. 6.3 osie łatwe nanocząstek są nieruchome i ustawione w jednym kierunku. Obserwowane właściwości magnetyczne nanocząstek dotyczą więc szczególnego przypadku. Okazuje się jednak, że umieszczenie nano-

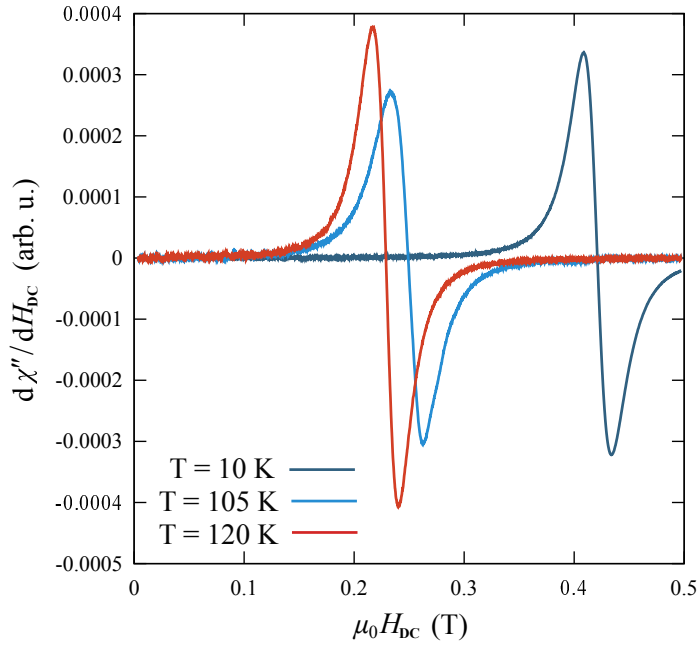
⁶Każda zmienna losowa x o rozkładzie gaussowskim mająca wartość oczekiwaną $\langle x \rangle$ i odchylenie standardowe σ da się przedstawić w postaci sumy: $x = \langle x \rangle + \sigma\zeta$, gdzie ζ jest zmienną losową o rozkładzie normalnym $N(0,1)$.

cząstek magnetycznym w ośrodku będącym niemagnetyczną matrycą np. polimeru, gdzie na obserwowane właściwości magnetyczne wpływają również fluktuacje termiczne ośrodka, nie zmienia jakościowo tych wyników. W publikacjach [58, 80, 59] przeprowadzone zostały badania FMR dla układu nanocząstek magnetycznych maghemitu w kopolimerze blokowym, które je potwierdzają. Wy-



Rysunek 6.3: Symulacja komputerowa za pomocą równania LLG (równ. (6.8)) dla pojedynczej nanocząstki magnetycznej: (a) pętla histerezy, dla składowej namagnesowania nanocząstki w kierunku zewnętrznego pola DC, kiedy pole DC jest równoległe do osi łatwej nanocząstki, (b) pętla histerezy dla składowej namagnesowania nanocząstki w kierunku zewnętrznego pola DC, kiedy pole DC jest prostopadłe do osi łatwej nanocząstki, (c) sygnał FMR dla pojedynczej jednodomenowej nanocząstki z magnetyczną osią łatwą, kiedy pole DC jest równoległe do osi łatwej, prostopadłe do osi łatwej oraz sygnał FMR z eksperymentu dla próbki w postaci proszku, gdzie osie łatwe nanocząstek są ustawione losowo.

konane też zostały analogiczne symulacje komputerowe, jak na rys. 6.3 z tą różnicą, że w ośrodku osie łatwe nanocząstek magnetycznych mogły zmieniać swoje orientacje wskutek zmiany lepkości ośrodka w wyższych temperaturach. Od temperatury matrycy kopolimerowej zależała też wartość pola rezonansowego. Tą własność aglomeratów magnetycznych umieszczonych w kopolimerach blokowych pokazujemy też na panelu (b) na rys. 6.2. W pracy [80] przesuwanie się pola rezonansowego z temperaturą wyjaśnione zostało właśnie dzięki modelowi FMR za pomocą równania LLG uwzględniającego obecność ośrodka ze zmieniającą się efektywną lepkością dla różnych temperatur. Na rys. 6.4 pokazany został przykład z symulacji doświadczenia FMR w różnych warunkach lepkościowych dla obracających się nanocząstek magnetycznych z uwzględnieniem relaksacji brownowskiej i neelowskiej, odtworzony z pracy [80].



Rysunek 6.4: Dane uzyskane z symulacji komputerowej z pracy [80] za pomocą równania LLG (równ. (6.8)) dla nanocząstek maghemitu w matrycy z kopolimeru blokowego (PEN-block-PTMO) dla trzech różnych temperatur $T = 10\text{K}$, $T = 105\text{K}$, $T = 120\text{K}$.

6.3 FMR bez stałego zewnętrznego pola magnetycznego

Metoda badań właściwości magnetycznych materiałów ferromagnetycznych w obecności stałego zewnętrznego pola magnetycznego i pola mikrofalowego pozwala precyzyjnie określić strukturę magnetyczną takich materiałów, w tym wykryć anizotropie magnetyczne badanych próbek. W praktycznych zastosowaniach, np. do hipertermii medycznej, gdzie wykorzystuje się zdalne ogrzewanie nanocząstek magnetycznych przez zewnętrzne zmienne pole magnetyczne (zob. np. [69, 81]) nie ma potrzeby użycia stałego pola magnetycznego. W tych zastosowaniach częstotliwość f pola zmiennego jest dużo mniejsza niż w eksperymentach FMR, jest rzędu 100 kHz z jednocześnie dużo większą niż w spektrometrach FMR/EPR amplitudą pola $\mu_0 H_0$ rzędu 15-20 mT. W przypadku zastosowań medycznych najważniejszy parametr to szybki przyrost temperatury ΔT na jednostkę czasu (lub jeden cykl pola magnetycznego $\tau = 1/f$) zgodnie ze wzorem w równ. (6.7). W pracy [82] pokazano również możliwość kontroli oddziaływań dipolowych pomiędzy nanocząstkami magnetycznymi umieszczonymi w cienkiej niemagnetycznej matrycy polimerowej, która może być wykorzystana do pomiaru odkształceń mechanicznych takiej matrycy. W tym przypadku detekcja deformacji mechanicznej związana jest z odpowiednią do deformacji absorpcją mocy promieniowania radiowego przez nanocząstki i oddaniem jej w postaci ciepła. Należy dodać, że w przypadku nanocząstek magnetycznych optymalna dla hipertermii absorpcja mocy promieniowania mikrofalowego zależy istotnie od rozmiarów nanocząstek [69, 67]. Oddane przez nanocząstki ciepło może też być wykorzystane np. do kontrolowanej deprotonacji materiałów z grupami hydroksylowymi na powierzchni [67], np. silanoli na powierzchni krzemionki, zwiększając w ten sposób ładunek powierzchni i wpływając na hydrofilowość materiału.

Rozdział 7

Stabilność wodnych koloidów nanocząstek magnetycznych

ANDRZEJ DRZEWIŃSKI

Układy koloidalne to fizycznie niejednorodne mieszaniny składające się z fazy rozproszonej oraz fazy rozpraszającej [83]. Zasadniczo obydwie fazy mogą występować w dowolnym stanie skupienia, z tym że wymiary cząstek koloidalnych zawierają się w przedziale od 1 do 100 nm. To sprawia, że cząstki te podlegają silnym ruchom Browna, gdzie średnia energia przekazywana podczas zderzeń z cząstkami fazy rozpraszającej, przewyższa wkład od energii pola grawitacyjnego, co przeciwdziała opadaniu cząstek koloidu na dno naczynia. Co więcej, z racji dużego udziału powierzchni, akumulacja ładunku na powierzchni cząstek, prowadzi do odpychania elektrostatycznego, co zapobiega ich agregacji. W niniejszym opracowaniu temat naszych zainteresowań stanowią hydrozole czyli roztwory wodne. Dodajmy, że badania koloidów tradycyjnie koncentrują się na tych dyspersjach ze względu na ich prostotę i praktyczne znaczenie.

Podczas analizy własności koloidów, a w szczególności ich stabilności, kluczowa okazuje się rola i charakter oddziaływań międzycząsteczkowych [84, 85]. Z punktu widzenia stabilności zawiesiny podstawowe znaczenie ma równowaga zachodząca pomiędzy oddziaływaniami odpychającymi oraz przyciągającymi, z których każde z osobna w odmienny sposób może zmieniać się wraz ze zmianą odległości pomiędzy cząstkami [86, 87].

Schemat 2**PROCEDURA SYNTEZY NANOCZĄSTEK TLENKU ŻELAZA [43]:**

W 100 ml 0,02 molowego roztworu kwasu solnego rozpuszczono 3,81 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Następnie 7,41 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ rozpuszczono w 100 ml wody destylowanej. Obydwa roztwory połączono w jednej zlewce i mieszano w atmosferze azotu przez 50 minut przy 400 obrotach na minutę. Po tym czasie, zwiększono prędkość obrotową mieszadła do 800 obrotów na minutę, a do mieszaniny wdroplono 25 ml roztworu amoniaku o stężeniu 25% w tempie jednej kropli na sekundę. Otrzymaną zawiesinę mieszano przez kolejne 30 minut przy tej samej prędkości. Następnie, dla zwiększenia jej stabilności, pobrano odpowiednią ilość zawiesiny nanocząstek magnetycznych i poddano procedurze przemywania zasadą sodową, aż uzyskano $pH = 11,5$. Podczas procesu przemywania, do oddzielenia cząstek od zawiesiny, zastosowano magnes neodymowy. Otrzymaną zawiesinę przechowywano później w roztworze zasadowym.

7.1 Oddziaływanie van der Waalsa

Dominującym oddziaływaniem przyciągającym w zawiesinach koloidalnych jest krótkozasięgowe oddziaływanie van der Waalsa (vdW), którego znaczenie rośnie wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów cząstek. Może ono prowadzić do agregacji cząstek fazy rozproszonej poprzez flokulację, kiedy pojawiają się zlepki cząstek, które jednak mogą być ponownie rozproszone za sprawą ruchów Browna oraz koagulację, gdy duże agregaty nieodwracalnie wyodrębniają się z mieszaniny.

Oddziaływanie vdW zachodzi pomiędzy elektrycznie obojętnymi atomami za sprawą fluktuacji gęstości ujemnego ładunku związanego z elektronami na zewnętrznych powłokach atomowych prowadzących do pojawienia się chwilowych dipoli elektrycznych [88, 89, 90]. Taki moment dipolowy p_1 sprawia, że w odległości R od niego powstaje pole elektryczne o natężeniu $E \sim p_1/R^3$. W efekcie drugi atom, o polaryzowalności α zostaje przez to pole spolaryzowany, a jego indukowany moment dipolowy przyjmuje wartość $p_2 \sim \alpha p_1/R^3$. Ponieważ potencjał tego dipola proporcjonalny jest do E i p_2 , to dla izolowanej pary atomów w roztworze otrzymujemy przyciągające oddziaływanie mające postać

$$E_{vdW} \sim -C/r^6, \quad (7.1)$$

gdzie C jest stałą Londona, a r oznacza odległość między atomami. Takie interakcje pomiędzy indukowanymi lub trwałymi dipolami są powszechne w przyrodzie i pomimo względnej słabości tych oddziaływań mają istotne znaczenie.

Biorąc za punkt wyjścia siły vdW działające pomiędzy atomami, można wyznaczyć siły działające pomiędzy obiektami makroskopowymi, np. dwoma identycznymi cząstkami kulistymi. Następnie, przy założeniu addytywności energii, całkowite oddziaływanie pomiędzy dwoma makroskopowymi cząstkami zawierającymi q atomów na jednostkę objętości wyraża się następującym wyrażeniem:

$$E_{vdW} = - \int \int V_1 V_2 q^2 \lambda / r^6 dv_1 dv_2, \quad (7.2)$$

gdzie V_1 i V_2 oznaczają całkowitą objętość cząstek, a λ jest stałą Londona - van der Waalsa. Można wykazać, że dla dwóch identycznych cząstek oddziaływanie vdW jest zawsze przyciągające, dlatego przy odpowiednio dużych stężeniach zawiesiny prowadzi to – w wyniku zderzeń cząstek wywołanych ruchami Browna – do powstania stabilnych agregatów.

Aby model odpowiadał rzeczywistemu zachowaniu się cząstek, przyciągający potencjał vdW wymaga obecności stabilizujących sił odpychania pomiędzy atomami. Mamy z nimi do czynienia, gdy dwa atomy zbliżają się do siebie, a ich chmury elektronowe zaczynają się nakładać, co zgodnie z zakazem Pauliego prowadzi do bardzo silnego odpychania. Uzupełniając wyraz przyciągający vdW dodatkowym wyrazem odpychającym otrzymamy tzw. potencjał Lennarda-Jonesa (LJ) [91]. Jest to uproszczony model, który jednak opisuje podstawowe cechy oddziaływań pomiędzy atomami, bądź cząsteczkami za pomocą formuły:

$$E_{LJ} = 4\epsilon [(\sigma/r)^6 - (\sigma/r)^{12}], \quad (7.3)$$

gdzie ϵ to głębokość studni potencjału, σ odległość przy której potencjał LJ między dwoma atomami wynosi zero, a r odległość pomiędzy ich środkami. Parametry potencjału LJ (σ , ϵ) dla oddziaływania różnych atomów można otrzymać na bazie parametrów potencjału LJ dla identycznych atomów, stosując zasady kombinacji. Reguła kombinacji dla odległości heteroatomowych σ jest średnią arytmetyczną odległości homoatomowych, a dla wyznaczenia głębokości studni ϵ stosowana jest średnia geometryczna.

Ponieważ pokazano, że całkowanie takie jak dla oddziaływań vdW można również przeprowadzić dla potencjału LJ, dlatego można także wyznaczyć w ten sposób siły LJ między dwiema makroskopowymi kulami, pod warunkiem że znane jest stężenie różnych atomów [92, 93].

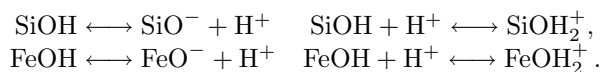
7.2 Oddziaływanie coulombowskie

Cząsteczka wody ma budowę polarną, a co więcej ulega samorzutnej dysocjacji $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$. W idealnie czystej wodzie w warunkach standardowych stężenia jonów $[H_3O]^+$ i $[OH]^-$ są jednakowe i wynoszą około 10^{-7} mol/l. Co w skali pH opartej na aktywności jonów wodorowych H^+ w roztworach wodnych oznaczamy jako $pH = 7$. W roztworach o $pH < 7$ stężenie jonów wodorowych jest większe niż wodorotlenowych, a roztwory takie mają odczyn kwasowy, natomiast w roztworach o $pH > 7$ większe jest stężenie jonów wodorotlenowych, więc roztwory takie mają odczyn zasadowy.

Ponieważ swobodne jony w roztworze oddziałują z powierzchnią cząstek w nim zanurzonych, może to prowadzić do akumulacji i adsorpcji jonów z roztworu na ich powierzchni. Kluczowym parametrem dla przenoszenia ładunku pomiędzy roztworem a cząstką jest zdolność jej powierzchni do protonowania, bądź deprotonowania. Mimo, że roztwór jako całość pozostaje elektrycznie obojętny, to na powierzchni obiektu pojawia się ładunek elektryczny. Jego znak oraz koncentracja zależą od własności materiału mającego bezpośredni kontakt z roztworem wodnym. Miarą tej własności jest tzw. punkt ładunku zerowego (PZC), który jest zdefiniowany jako taka wartość pH roztworu wodnego przy której suma ładunków dodatnich i ujemnych (pochodzących od jonów H^+ i OH^-) zakumulowanych na powierzchni materiału jest równa zero [94]. Materiał o ustalonej wartości PZC w kontakcie z roztworem wodnym o pH niższym/wyższym niż PZC gromadzi na swojej powierzchni ładunek dodatni/ujemny. Wartość PZC dla danego roztworu koloidalnego można wyznaczyć za pomocą miareczkowania potencjometrycznego.

Ładunek może także pojawić się za sprawą dysocjacji powierzchniowych grup jonowych, bądź innych pokrewnych procesów. Jako przykład rozważmy zachowanie nanocząstek krzemionki, które ze względu na swoje unikalne własności często są wykorzystywane przy tworzeniu hybrydowych materiałów o dedykowanej funkcjonalności. Kluczowa jest tutaj obecność grup silanolowych $Si-OH$ na powierzchni krzemionki, które zazwyczaj służą jako miejsca adsorpcji. Ich koncentracja wynosi kilka grup na 1 nm^2 powierzchni. W przypadku tlenku żelaza tworzenie się warstwy ładunku na jego powierzchni jest związane z innymi

grupami wodorotlenkowymi $Fe - OH$. W kontakcie z roztworem wodnym oba materiały uzyskują ładunek powierzchniowy zależny od pH oraz PZC. Ostatnia wielkość przyjmuje wartości z przedziału $2 < pH < 3$ dla krzemionki oraz $6 < pH < 8$ dla tlenku żelaza.



Ten nadmiarowy ładunek na powierzchni rozdziału materiał-roztwór jest odpowiedzialny za różnicę potencjałów pomiędzy powierzchnią cząstki koloidalnej a obszarem w głębi roztworu definiując tzw. potencjał powierzchniowy ψ_0 . Co więcej, ładunek powierzchniowy wpływa na przestrzenny rozkład jonów w roztworze, przyciągając jony o przeciwnym znaku, a odpychając jony o takim samym ładunku. Generalnie, w stanie równowagi pomiędzy ruchami termicznymi a elektrostatycznym oddziaływaniem jonów z ciałem stałym powstaje wokół jego powierzchni podwójna warstwa elektryczna. Składa się ona z warstwy jonów zakotwiczonych bezpośrednio przy powierzchni (ich minimalny dystans od powierzchni odpowiada promieniowi jonów) oraz z dyfuzyjnej warstwy jonów rozciągającej się w głąb roztworu [95, 96].

W warstwie zakotwiczonych jonów o grubości d obserwujemy liniowy spadek potencjału, zaś w warstwie dyfuzyjnej spadek ten jest (w przybliżeniu) wykładniczy. W pierwszym przypadku mamy do czynienia jakby z cząsteczkowym kondensatorem o stałej pojemności (rys. 7.1), gdzie gęstość ładunku powierzchniowego Q_s , jest powiązana z liniowym spadkiem potencjału $\Delta\psi$ wzorem:

$$Q_s = \epsilon_0 \epsilon_r \Delta\psi / d, \quad (7.4)$$

gdzie ϵ_0 to przenikalność dielektryczna próżni, a ϵ_r stała dielektryczna.

W warstwie dyfuzyjnej koncentracja jonów jest opisana przez rozkład Maxwella-Boltzmannna

$$c_i(x) = c_{0i} \exp[-z_i e \psi(x) / k_B T], \quad (7.5)$$

gdzie c_i oznacza lokalne stężenie i -tych jonów, c_{0i} stężenie i -tych jonów w głębi roztworu, x odległość od powierzchni cząstki, k_B stałą Boltzmannna, T temperaturę, e ładunek elementarny, z_i wartościowość i -tych jonów, a ψ potencjał elektrostatyczny. Potencjał elektrostatyczny $\psi(x)$ można powiązać z lokalną gęstością ładunku i -tych jonów $z_i e c_i(x)$ poprzez równanie Poissona

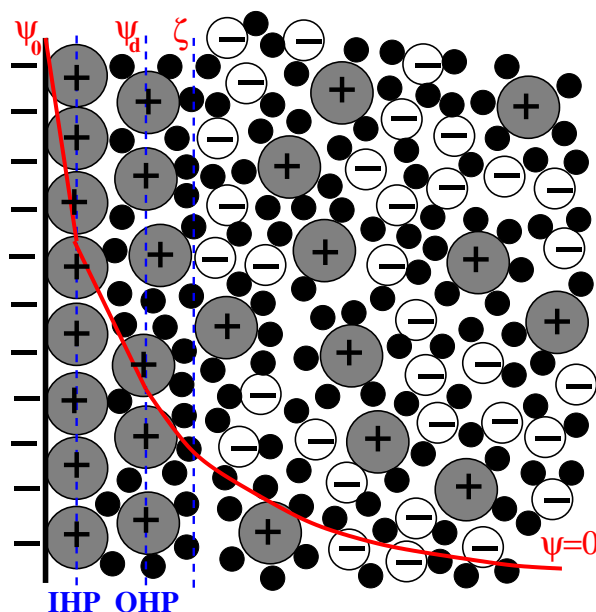
$$\nabla^2 \psi(x) = - \left(\sum_i z_i e c_i(x) \right) / \epsilon_0 \epsilon_r. \quad (7.6)$$

Łącząc powyższe dwa równania otrzymujemy nieliniowe równanie różniczkowe drugiego rzędu tzw. równanie Poissona-Boltzmanna, którego rozwiązanie opisuje zmianę potencjału $\psi(x)$ wraz ze zmianą odległości od warstwy jonów zakotwiczonych [97].

W zależności od stopnia rozbudowania teorii opisującej zachowanie jonów w otoczeniu cząstki koloidalnej definiowane są różne umowne, ale użyteczne dla modelu płaszczyzny (rys. 7.1). Przede wszystkim definiuje się tzw. płaszczyznę Sterna dla której różnica potencjałów elektrostatycznych oznaczana jest jako ψ_d . Reprezentuje ona średnią pozycję przeciwjonów, które zostały zakotwiczone na powierzchni cząstki i poruszają się wraz z nią [98]. W dalszej odległości od powierzchni jony są bardziej rozproszone i nie poruszają się wraz z cząstką. Dlatego użyteczne jest zdefiniowane kolejnej wyimaginowanej płaszczyzny, tzw. płaszczyzny ścinania. Wszystko co jest pomiędzy powierzchnią cząstki a płaszczyzną ścinania porusza się wraz z cząstką. Tym samym płaszczyzna ścinania rozdziela ruchomą i nieruchomą część rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej. Różnica potencjałów elektrostatycznych między uśrednionym punktem w płaszczyźnie ścinania a punktem w głębi roztworu określa potencjał Zeta (ζ) a jego kwadrat jest proporcjonalny do siły odpychania elektrostatycznego między naładowanymi cząsteczkami. Potencjał Zeta jest zatem zgrubną miarą stabilności zawiesiny koloidalnej, a jego wartość, w zależności od ładunku na powierzchni cząstek, może być zarówno dodatnia, jak i ujemna. Przyjmuje się, że dla standardowych układów koloidalnych stabilizowanych przez oddziaływania elektrostatyczne, wartość potencjału $|\zeta| > 30$ mV zapewnia stabilność koloidu. Z potencjałem Zeta wiąże się definicja kolejnego parametru służącego do opisu podwójnej warstwy elektrycznej, a mianowicie punktu izoelektrycznego (IP). Jest on zdefiniowany jako takie stężenie jonów przy którym potencjał Zeta jest równy zero. Równość pomiędzy PZC a IP istnieje tylko wtedy, gdy na powierzchni cząstki koloidalnej nie zachodzi zjawisko adsorpcji specyficznej jonów elektrolitu podstawowego (brak adsorpcji jonów innych niż H^+ i OH^-).

Aby uwzględnić specyficzną adsorpcję jonów na powierzchni cząstki, zwaną też chemisorpcją, David C. Graham rozszerzył model Otto Sterna, wprowadzając rozróżnienie między jonami solwatowanymi (otoczonymi cząsteczkami wody) i gołymi oraz wprowadził empiryczne pojęcie dwóch płaszczyzn Helmholtza [99]. Przyjął, że jony bezpośrednio wiążące się z powierzchnią materiału, ulegają dehydratacji, a tym samym nie są oddzielone od granicy fazy stałej przez cząsteczki wody (0,1-0,2 nm). Jony bardziej oddalone od powierzchni, które oddziałują z powierzchnią wyłącznie elektrostatycznie, nie tracą warstwy hydratacyjnej, wskutek czego nie mogą zbliżyć się do powierzchni bardziej niż wynosi grubość tej warstwy (około 0,6 nm). Płaszczyźnie przechodzącej przez środki zakotwicz-

ných jonów Grahame nadał nazwę wewnętrznej płaszczyzny Helmholtza (IHP). Zewnętrzną płaszczyznę Helmholtza (OHP) – identyczną z płaszczyzną Sterna – wyznaczają środki najbliższych położonych zhydratyzowanych jonów.



Rysunek 7.1: Schemat podwójnej warstwy elektrycznej w pobliżu ujemnie naładowanej powierzchni cząstki. Kółka z plusami i minusami oznaczają jony, zaś ciemne kółka to cząsteczki wody. Czerwona krzywa pokazuje charakter zaniku potencjału elektrostatycznego podczas oddalania się od powierzchni cząstki.

Zwykle faza rozpraszająca jest uwzględniana w modelu jedynie jako stałe tło dielektryczne. Z racji silnie asymetrycznego rozmieszczenia ładunków elektrycznych w cząsteczce wody jej moment dipolowy jest wysoki, $p = 6,1332 \times 10^{-30}$ Cm, co sprawia, że woda posiada bardzo dużą stałą dielektryczną (względna przenikalność elektryczna) $\epsilon_r = 81$ w temperaturze 20°C . Jednak, kiedy mamy do czynienia z akumulacją ładunku na powierzchni rozdziału faz, wtedy stała dielektryczna ośrodka zależy także od jonów w roztworze oraz obecności silnego pola elektrycznego. Spadek wartości ϵ_r w miarę zbliżania się do naładowanej powierzchni wynika z rosnącego zubożenia roztworu w cząsteczki wody w pobliżu naładowanej powierzchni (efekt wykluczonej objętości za sprawą akumulacji

przeciwjonów w pobliżu naładowanej powierzchni) oraz zwiększonego uporządkowania orientacyjnego dipoli cząsteczek wody (efekt nasycenia). W praktyce, kiedy zbliżamy się do powierzchni cząstki koloidalnej wartość ϵ_r dla roztworu spada w OHP do około 30, aby w IHP przyjąć wartość 6-8. Na rys. 7.1 możemy zaobserwować ten efekt w postaci dwóch różnych kątów nachylenia potencjału elektrostatycznego w obszarze jego liniowego spadku [100, 101].



Rysunek 7.2: Zdjęcie (od lewej do prawej) przedstawia zawiesinę nanocząstek tlenku żelaza o średnim rozmiarze 12 nm w roztworze wodnym o pH = 7, 9, 11 oraz 13. Wraz ze wzrostem pH, kiedy oddalamy się od PZC, rośnie nadwyżka ładunku ujemnego na powierzchni nanocząstek, co zwiększa ich wzajemne odpychanie elektrostatyczne. Ponieważ, zgodnie ze wzorem 7.8, jednocześnie rośnie nadwyżka jonów hydroksylowych (tym samym rośnie siła jonowa), długość Debye'a maleje. Współzawodnictwo tych dwóch tendencji sprawia, że zawiesina koloidalna jest najbardziej stabilna w pobliżu pH = 11.

Generalnie rzecz biorąc, pole elektrostatyczne pochodzące od naładowanej cząstki jest ekranowane przez jony o przeciwnym znaku. To sprawia, że oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy cząstkami koloidalnymi zazwyczaj ulegają osłabieniu za sprawą mobilnych jonów w roztworze, a charakterystyczną długość ekranowania określa tzw. długość Debye'a (rys. 7.2), którą oznaczymy symbolem λ_D . W praktyce, jeśli odległość d między sąsiadującymi powierzchniami cząstek jest wielokrotnie większa niż λ_D , wówczas cząstki te nie oddziałują ze sobą elektrostatycznie. Wykładniczy zanik sił elektrostatycznych na dystan-

sie długości Debye'a wynika z nakładania się podwójnych warstw otaczających cząstki zawiesiny, a energia oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy cząstkami zmienia się z odległością d zgodnie ze wzorem:

$$E_{el} \sim \frac{\exp(-d/\lambda_D)}{r}, \quad (7.7)$$

gdzie r oznacza odległość pomiędzy środkami cząstek. Dla typowych roztworów wodnych λ_D wynosi kilka nanometrów, a jej zależność od temperatury oraz rodzaju i stężenia jonów w roztworze ma następującą postać

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2e^2 I N_A}}, \quad (7.8)$$

gdzie N_A to stała Avogadra, zaś I to siła jonowa elektrolitu opisana formułą

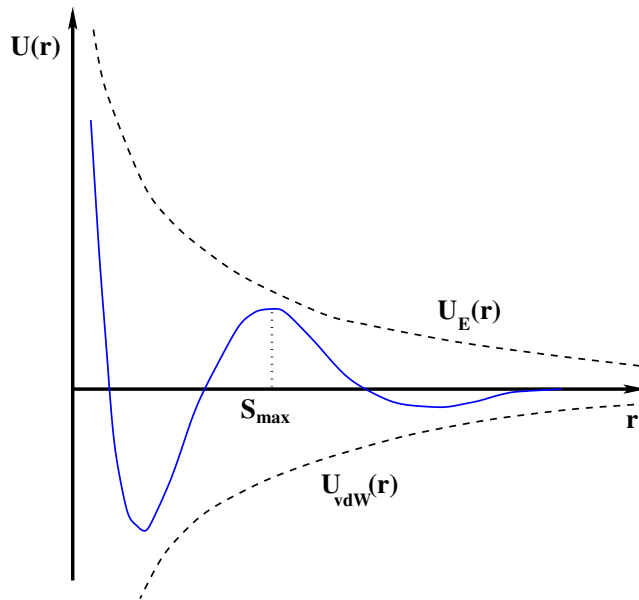
$$I = \sum_i z_i c_i. \quad (7.9)$$

7.3 Teoria DLVO

Praktycznie w zawiesinach koloidalnych zawsze mamy do czynienia z przyciągającymi siłami van der Waalsa oraz odpychającymi siłami coulombowskimi. Generalnie, kiedy opisujemy oddziaływanie pomiędzy dwoma cząstkami, to siły odpychania znacząco rosną, gdy ich podwójne warstwy elektryczne zaczynają nakładać się na siebie. Jednak przy bardzo małych odległościach ($< 0,5$ nm) przyciągająca siła van der Waalsa szybko rośnie i staje się dominująca. Te złożone relacje były badane szczegółowo dając początek teorii DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey i Overbeek) [102, 103].

Krzywa przedstawiająca wypadkowy potencjał DLVO ma charakterystyczny kształt (rys. 7.3), gdzie wyróżnia się bariera energetyczna obecna dla pewnej odległości pomiędzy cząstkami (S_{max}). Jej wysokość pokazuje jak dużą energię kinetyczną powinny mieć cząstki, aby pokonać odpychanie elektrostatyczne i znaleźć się na tyle blisko siebie, aby zaczęły przeważać przyciągające oddziaływania van der Waalsa. Gdy $U(S_{max}) \gg k_B T$, cząstki oddalone od siebie dalej niż o S_{max} , będą bardzo mało podatne na aglomerację, a tym samym zawiesina koloidalna będzie stabilna kinetycznie. Gdy odległość między cząstkami stanie się mniejsza niż S_{max} , wpadną one w pierwotne minimum zdominowane przez przyciąganie vdW, co będzie prowadzić do nieodwracalnej flokulacji zawiesiny.

W praktyce zastosowanie teorii DLVO do opisu procesów agregacji czy adhezji koloidów wymaga wprowadzenia niezbędnych założeń teoretycznych [104]. Przyjmuje się, że cząstki koloidalne to jednorodne kule o stałej średnicy, o stałym i jednorodnym ładunku powierzchniowym, a ich powierzchnia jest hydrofobowa i spolaryzowana. W realnych układach koloidalnych cząstki zazwyczaj charakteryzuje niejednorodna powierzchnia oraz heterogenne rozmieszczenie ładunku powierzchniowego, co sprawia, że mamy do czynienia z wypłaszczeniem studni potencjału drugiego minimum energetycznego oraz zmniejszeniem bariery potencjału pomiędzy minimami.



Rysunek 7.3: Schematyczne wykresy odpychających oddziaływań elektrostatycznych oraz przyciągających oddziaływań van der Waalsa między dwoma cząstkami umieszczonymi w wodnym roztworze. Linia ciągła przedstawia całkowity potencjał w funkcji odległości pomiędzy cząstkami. Bariera potencjału ulokowana w S_{max} rozdziela położenia minimum pierwotnego (po lewej) od minimum drugiego.

7.4 Dipolowe oddziaływania magnetyczne

Siły magnetyczne pomiędzy cząstkami są znacznie słabsze od sił elektrostatycznych, jednak ich znaczenie istotnie rośnie w przypadku jednodomenowych nanocząstek magnetycznych [53]. Dzieje się tak, ponieważ jednodomenowa nanocząstka jest w stanie maksymalnego uporządkowania za sprawą zgodnego ustawienia momentów magnetycznych w całej jej objętości. W naszych badaniach materiałem wyjściowym były nanocząstki magnetytu o średniej wielkości około 12 nm, tworzące stabilną zawiesinę w roztworze o pH = 11,5 [105]. W praktyce, gdy średnica nanocząstek nie przekracza 50 nm, stabilność ich wodnej zawiesiny można osiągnąć poprzez odpowiedni dobór wartości pH roztworu.

Analizując zachowanie nanocząstek magnetycznych może pojawić się pytanie, czy ich reakcja na pole magnetyczne zależy od zorientowania nanocząstki względem kierunku pola magnetycznego. Zazwyczaj nanocząstki magnetyczne przejawiają anizotropię, a więc posiadają wybrane kierunki wzdłuż których łatwiej ulegają namagnesowaniu. Taki uprzywilejowany kierunek, tzw. oś łatwa, definiuje dwa stabilne stany dla momentu magnetycznego, a przejście między nimi wymaga dodatkowej energii. W niniejszym opracowaniu nie bierzemy jednak pod uwagę tego efektu, gdyż z punktu widzenia stabilności zawiesiny koloidalnej decydujące znaczenie mają oddziaływania magnetyczne dipol-dipol pomiędzy sąsiednimi nanocząstkami. Zależą one bezpośrednio od wzajemnego ułożenia dipoli magnetycznych nanocząstek $\vec{m}_1$ i $\vec{m}_2$, a samą energię oddziaływania można wyrazić jako

$$E_{d-d} = \frac{\mu}{4\pi} \frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - 3(\vec{m}_1 \cdot \vec{e}_r)(\vec{m}_2 \cdot \vec{e}_r)}{|r|^3}, \quad (7.10)$$

gdzie μ to przenikalność magnetyczna ośrodka, r odległość między dipolami magnetycznymi, a $\vec{e}_r$ wektor jednostkowy linii łączącej środki dipoli magnetycznych. Należy zauważyć, że wzór można zastosować zarówno do atomowych momentów magnetycznych, jak i do kulistych nanocząstek.

Jeśli opiszemy obydwa momenty magnetyczne w sferycznym układzie współrzędnych, to ich konfigurację można przedstawić za pomocą kątów biegunowych $\theta_{1,2}$ oraz kątów azymutalnych $\phi_{1,2}$

$$\begin{aligned} \vec{m}_1 &= |m_1| (\cos(\theta_1) \cos(\phi_1) \vec{e}_x + \cos(\theta_1) \sin(\phi_1) \vec{e}_y + \sin(\theta_1) \vec{e}_z), \\ \vec{m}_2 &= |m_2| (\cos(\theta_2) \cos(\phi_2) \vec{e}_x + \cos(\theta_2) \sin(\phi_2) \vec{e}_y + \sin(\theta_2) \vec{e}_z), \end{aligned}$$

gdzie $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$, $\vec{e}_z$ oznaczają wektory jednostkowe w kartezjańskim układzie współrzędnych. Nie tracąc na ogólności, możemy założyć, że $|m_1| = |m_2|$ i $\vec{e}_x = \vec{e}_z$. Wtedy powyższe równanie przyjmuje postać:

$$E_{d-d} = \frac{\mu |m|^2}{4\pi |r|^3} (\cos(\theta_1) \cos(\theta_2) \cos(\phi_1 - \phi_2) - 2 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2)). \quad (7.11)$$

Ponieważ kierunki momentów dipolowych zmieniają się pod wpływem ruchów termicznych cząsteczek ośrodka, możemy wyznaczyć średnią wartość energii magnetycznej E_{d-d} , uwzględniając wszystkie możliwe wzajemne ustawienia obu dipoli magnetycznych.

$$E_{d-d}^{av} = \frac{\mu |m|^2}{4\pi |r|^3} A \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(\theta_1) \cos(\theta_2) \exp\left(-\frac{E_{d-d}}{k_B T}\right) E_{d-d} d\phi_2 d\phi_1 d\theta_2 d\theta_1, \quad (7.12)$$

gdzie

$$A^{-1} = \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(\theta_1) \cos(\theta_2) \exp\left(-\frac{E_{d-d}}{k_B T}\right) d\phi_2 d\phi_1 d\theta_2 d\theta_1 \quad (7.13)$$

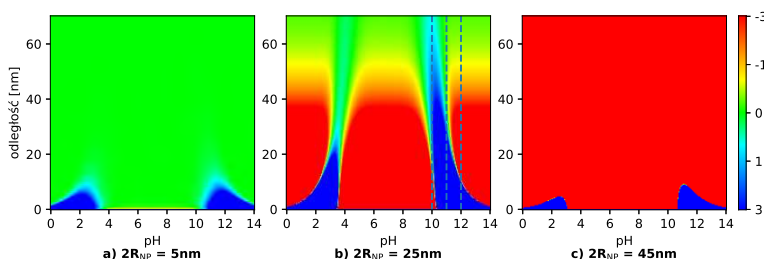
Sumowanie (całkowanie) można przeprowadzić metodą Monte Carlo, gdzie współczynnik Boltzmanna $\exp\left(-\frac{E_{d-d}}{k_B T}\right)$ stanowi wagę dla każdej konfiguracji momentu magnetycznego.

W przypadku zawiesiny nanocząstek magnetycznych, w tym przypadku tlenku żelaza, za sprawą ładunku powierzchniowego wygenerowanego na powierzchni nanocząstek, pojawia się elektrostatyczne odpychanie pomiędzy cząsteczkami przeciwdziałające siłom przyciągania (siły van der Waalsa i dipolarne siły magnetyczne).

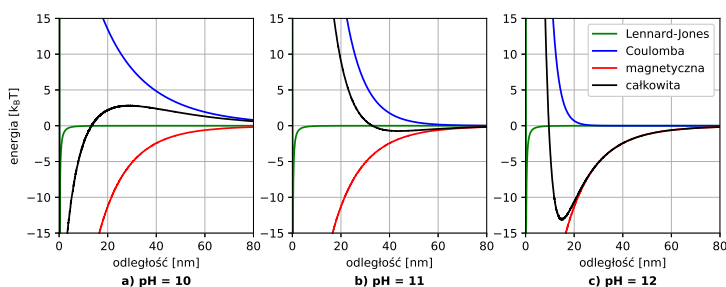
Na rys. 7.4 widać, jak zmiana rozmiaru nanocząstek wpływa na znak i wielkość całkowitej energii oddziaływań. Gdy wartość pH jest zbliżona do PZC, na powierzchniach nanocząstek nie mamy znaczącego nadmiaru ładunków elektrycznych tego samego znaku, a tym samym dominują przyciągające siły, zarówno van der Waalsa, jak i dipolowe magnetyczne. Co więcej, gdy rozmiar nanocząstek wzrasta (ale pozostają one magnetycznie jednodomenowe), ich momenty

dipolowe również rosną, a tym samym siły magnetyczne stają się coraz bardziej przyciągające. Aby pokazać wkład poszczególnych oddziaływań, przyjrzyjmy się wartościom energii (w jednostkach $k_B T$) dwóch oddziałujących nanocząstek dla trzech wartości pH (wskazanych przez linie przerywane na rys. 7.4).

Jak pokazuje prawy panel na rys. 7.5, dla $\text{pH} = 12$ możemy oczekiwać, że dwie nanocząstki w zawiesinie będą preferować średnią odległość około 16,9 nm między sobą (co odpowiada wartości minimalnej energii całkowitej). Dla $\text{pH} = 11$, taka odległość równowagi już nie istnieje, a cząsteczki zaczynają się odpychać przy odległościach poniżej 50 nm. Gdy wartość pH spada



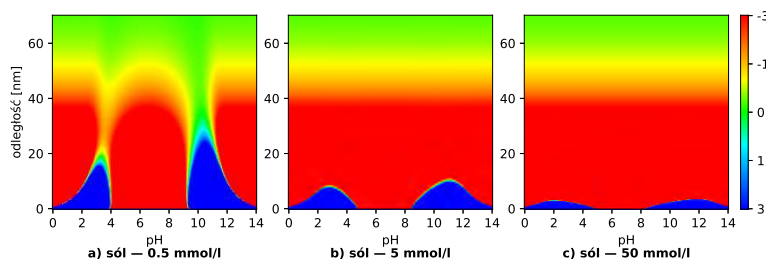
Rysunek 7.4: Wpływ rozmiaru nanocząstek na znak i wartość całkowitej energii oddziaływań wyrażonej w jednostkach $k_B T$. Wykres energii w funkcji odległości pomiędzy dwoma nanocząstkami magnetycznymi wzdłuż przerywanych linii jest przedstawiony na rys. 7.5.



Rysunek 7.5: Całkowita energia oraz jej składniki (w jednostkach $k_B T$) dla dwóch oddziałujących nanocząstek o średnicy 25 nm dla trzech wartości pH z zakresu zasadowego.

do 10, niestabilna równowaga pojawia się przy odległości separacji nanocząstek wynoszącej około 16,7 nm. Dlatego w tym przypadku, podczas zmniejszania odległości, obie cząsteczki będą się odpychać, ale gdy ich energia pozwoli im zbliżyć się do siebie na odległość mniejszą niż 16,7 nm, natychmiast zaczną się przyciągać. Dopiero w odległości około 1 nm nanocząstki zaczynają się bardzo silnie odpychać ze względu na obecność wyrazu odpychającego w potencjale L.J.

Powyższe wyniki otrzymane dla dwóch nanocząstek pozwalają nam nakreślić scenariusz zachowania się zawiesiny nanocząstek magnetycznych w tym zakresie pH. Generalnie, za każdym razem mamy do czynienia z silnym odpychaniem elektrostatycznym, co pociąga za sobą – choć w różnym stopniu – obecność w miarę stabilnej zawiesiny nanocząstek. Najbardziej stabilny będzie przypadek przy $pH = 12$, natomiast przy $pH = 10$ zaobserwujemy już pewną tendencję do aglomeracji nanocząstek. Dotyczy to tych nanocząstek, które dzięki ruchom Browna będą w stanie pokonać barierę energetyczną i zbliżyć się do siebie na odległość mniejszą niż 16,7 nm.



Rysunek 7.6: Efekt ekranowania oddziaływań coulombowskich dla trzech różnych stężeń chlorku sodu w roztworze wodnym

Dotychczasowe wyniki uzyskano dla roztworów wodnych bez obecności soli. Ponieważ silnie polarne cząsteczki wody intensywnie dysocjują rozpuszczone w niej cząsteczki soli, będzie to prowadzić to znaczącego ekranowania ładunków oraz osłabienia sił elektrostatycznych. Efekt ten demonstrujemy dla trzech różnych stężeń chlorku sodu w roztworze wodnym prezentując zmiany całkowitej energii oddziaływania (w jednostkach $k_B T$) pomiędzy dwoma nanocząstkami o promieniu $R_{NP} = 12,5$ nm (rys. 7.6) .

Jak pokazały eksperymenty zachowanie realnych zawiesin w roztworach wodnych o zróżnicowanych pH jakościowo zgadza się z przewidywaniami teoretycznymi podanymi w tym rozdziale.

Rozdział 8

Potencjał Zeta wodnych zawiesin magnetycznych nanocząstek tlenku żelaza

ANDRZEJ DRZEWIŃSKI

Jak powiedzieliśmy w poprzednim rozdziale na powierzchni cząstek wchodzących w skład fazy rozproszonej w roztworze wodnym może pojawić się nadmiarowy ładunek. W zależności od znaku tego ładunku potencjał pomiędzy punktem na powierzchni cząstki a punktem referencyjnym w głębi roztworu może przyjmować zarówno wartości dodatnie, jak i ujemne. Podobnie jest z potencjałem Zeta określonym przez różnicę potencjałów między płaszczyzną ścinania a punktem w głębi roztworu. Teoretycznie można wyznaczyć obydwa potencjały, powiedzmy używając woltomierza, jednak w praktyce nie jest to technicznie możliwe. Okazuje się jednak, że potencjał Zeta dla cząstek rozproszonych w wodnym roztworze, może być określony pośrednio w oparciu o pomiar ruchliwości elektroforetycznej cząstek zawiesiny [106].

8.1 Potencjał Zeta a elektroforeza

Podstawową rolę odgrywa w tym elektroforeza będąca techniką instrumentalną wykorzystującą zjawisko migracji cząstek koloidalnych pod wpływem pola elektrycznego przyłożonego do elektrolitu. Różne rodzaje elektroforezy (np. elektroforeza kapilarna, żelowa, w swobodnym przepływie) można zastosować do rozdzielania różnych typów cząsteczek ze względu na ich rozmiar lub ładunek. Przykładem może być separacja fragmentów DNA o różnej długości, co było kluczowe w sekwencjonowaniu ludzkiego genomu.

Zwróćmy uwagę, że przeciwyjony w podwójnej warstwie elektrycznej również poruszają się pod wpływem pola elektrycznego, pociągając za sobą płyn. Generuje to tzw. przepływ elektroosmotyczny w płynie, którego prędkość jest przeciwnie skierowana względem prędkości elektroforetycznej cząstki. Przekłada to się na oddziaływania pomiędzy dwoma cząstkami otoczonymi podwójnymi warstwami elektrycznymi, gdyż w obszarze przenikania warstw występuje większe stężenie jonów w porównaniu ze stężeniem jonów w roztworze, co prowadzi do pojawienia się ciśnienia osmotycznego towarzyszącego elektroforezie.

Dzięki polu elektrycznemu o natężeniu E naładowane cząstki w elektrolicie przemieszczają się w kierunku elektrody o przeciwnym znaku. W granicy niskich liczb Reynoldsa przyspieszenia konwekcyjne można pominąć, a wtedy równanie Naviera-Stokesa redukuje się do liniowego równania Stokesa [107]. Siły lepkości działające na cząstkę, opisane prawem Stokesa, przeciwstawiają się ruchowi wywołanemu obecnością pola elektrycznego. Po osiągnięciu równowagi między obydwojma siłami, cząstki poruszają się dalej już ze stałą prędkością v_e . Liniowa zależność – dla niezbyt silnych pól elektrycznych – prędkości od natężenia przyłożonego pola elektrycznego definiuje centralną wielkość w elektroforezie, ruchliwość elektroforetyczną μ_e :

$$v_e = \mu_e E \quad (8.1)$$

Przyrównując siłę oporu hydrodynamicznego Stokesa $F_D = 6\pi\eta R_{NP}v$ do siły Coulomba $F_E = QE$ otrzymujemy przybliżoną postać ruchliwości elektroforetycznej

$$\mu_e = Q/6R_{NP}\eta, \quad (8.2)$$

gdzie R_{NP} jest promieniem cząstek substancji rozpuszczonej, Q jej ładunkiem, zaś η współczynnikiem lepkości ośrodka. Jednak dla pełniejszego opisu zjawiska elektroforezy należy wziąć pod uwagę dodatkowe siły, które przeciwstawiają się sile elektrycznej działającej bezpośrednio na cząstkę.

W pierwszej kolejności zauważmy, że pole elektryczne wywiera również siłę na jony w zewnętrznej warstwie dyfuzyjnej działającą przeciwnie do siły działającej na ładunek powierzchniowy. Siła, zwana siłą opóźnienia elektroforetycznego nie jest przyłożona do cząstki, ale do jonów w warstwie rozproszonej. Jednak za sprawą naprężeń lepkościowych jest częściowo przenoszona na samą cząstkę. Zwróćmy uwagę, że zwiększenie długości Debye'a prowadzi do przesunięcia punktu przyłożenia siły opóźnienia dalej od powierzchni cząstki. Tym samym, im grubsza warstwa podwójna, tym mniejsza będzie siła opóźnienia.

Kolejna siła, zwana elektroforetyczną siłą relaksacyjną, pojawia się za sprawą przyłożonego pola elektrycznego, które odkształca zewnętrzną warstwę rozproszoną od symetrii sferycznej. Podczas procesu elektroforezy zniekształcona warstwa podwójna wokół poruszającej się cząstki ulega ciągłej odbudowie. Jednak ponieważ proces ten zajmuje skończony czas, środek masy odkształconej warstwy dyfuzyjnej pozostaje w tyle za cząstką. Dlatego, z powodu asymetrii, warstwa ta wywiera siłę coulombowską na naładowaną powierzchniowo cząstkę, spowalniając jej ruch.

D.C. Henry pokazał [108], że gdy pole zewnętrzne nałoży się na pole lokalne wokół cząstki, można zapisać ruchliwość elektroforetyczną za pomocą tzw. wzoru Henry'ego

$$\mu_e = 2\epsilon_r \zeta f(\kappa R_{NP}) / 3\eta, \quad (8.3)$$

gdzie μ_e oznacza ruchliwość elektroforetyczną, η lepkość ośrodka, ζ potencjał Zeta, ϵ_r stałą dielektryczną, $1/\kappa$ grubość warstwy dyfuzyjnej, zaś R_{NP} odpowiada promieniowi cząstki. Funkcja $f(\kappa R_{NP})$ nosi nazwę funkcji Henry'ego, która dla $\kappa R_{NP} < 1$ może być przybliżona formułą:

$$f(\kappa R_{NP}) = 1 + \frac{(\kappa R_{NP})^2}{16} - \frac{5(\kappa R_{NP})^3}{48} - \frac{(\kappa R_{NP})^4}{96} + \frac{(\kappa R_{NP})^5}{96} + \left[\frac{(\kappa R_{NP})^4}{8} - \frac{(\kappa R_{NP})^6}{96} \right] e^{\kappa R_{NP}} \int_{\infty}^{\kappa R} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (8.4)$$

zaś dla $\kappa R_{NP} > 1$ inną przybliżoną formułą:

$$f(\kappa R_{NP}) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa R_{NP}} + \frac{75}{2(\kappa R_{NP})^2} - \frac{330}{(\kappa R_{NP})^3} \quad (8.5)$$

W granicy grubej warstwy podwójnej (tj. $\kappa R_{NP} \ll 1$), kiedy mamy do czynienia z medium niepolarnym, funkcja Henry'ego $f(\kappa R_{NP}) \rightarrow 1$ a ruchliwość elektroforetyczna przyjmuje postać podaną przez Hückle'a. W granicy cienkiej

warstwy podwójnej (tj. $\kappa R_{NP} \gg 1$) otrzymujemy $f(\kappa R_{NP}) \rightarrow 3/2$ a ruchliwość elektroforetyczna przyjmuje postać podaną przez Smoluchowskiego. Model Smoluchowskiego stosuje się dla cząstek większych od 0,2 μm umieszczonych w środowisku wodnym, przy umiarkowanym stężeniu elektrolitu [109]. Z kolei model Hückle’a jest powszechnie stosowany dla małych cząstek o niskiej stałej dielektrycznej [97]. Równanie Henry’ego daje prawidłowe wyniki jedynie dla potencjałów $|\zeta| < 25$ mV. Dla większych wartości bezwzględnych potencjału Zeta zaleca się stosować bardziej zaawansowane podejścia.

Jednym z nich jest teoria O’Brien’a i White’a, którzy wykorzystali argumenty symetrii oraz zlinearyzowali równanie Poissona – Boltzmanna w zakresie słabego pola elektrycznego [110]. Dzięki temu mogli zaproponować numeryczne podejście do rozwiązywania równań opisujących ruchliwość elektroforetyczną sztywnej cząstki sferycznej o równomiernej gęstości ładunku uwzględniające efekt opóźnienia elektroforetycznego oraz deformację warstwy podwójnej za sprawą obecności jonów elektrolitu. Generalnie ruchliwość elektroforetyczna cząstki okazywała się istotnie mniejsza niż ruchliwość podobnie naładowanej cząstki przy braku jonów elektrolitu. Wyniki otrzymane za pomocą teorii O’Brien’a i White’a dobrze zgadzają się z wynikami doświadczalnymi, lecz ze względu na czasochłonne obliczenia, metoda nie jest standardowo stosowana.

Kolejny element znaczący dla procesu elektroforezy został podniesiony przez Dukhina i Derjaguina [111], a dotyczył spostrzeżenia, że jony w nieruchomej części warstwy podwójnej mogą poruszać się względem powierzchni cząstki pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Efekt ten, nazwany anomalnym przewodnictwem powierzchniowym to skutek akumulacji przeciwjonów w warstwie Sterna przy wystarczająco dużych potencjałach Zeta. Liczni autorzy podkreślali, że anomalne przewodnictwo powierzchniowe cząstek może wyjaśniać niskie (bezwzględne) wartości potencjału Zeta wyznaczone z elektroforezy w porównaniu z wartościami otrzymywanymi w pomiarach przewodnictwa elektrycznego. W efekcie, aby lepiej zrozumieć rolę transportu w warstwie Sterna w zjawiskach elektrokinetycznych, zaczęto dokładniej analizować wpływ mechanizmu adsorpcji na właściwości transportowe cząstek koloidalnych.

Badania rozszerzono o pomiary w zmiennym polu elektrycznym, co pozwoliło zmierzyć reakcję dielektryczną zawiesiny. Odpowiedź dielektryczna jest stosunkowo łatwo mierzalną i czułą funkcją zależną od potencjału Zeta. Ostatecznie Mangelsdorf i White zaproponowali podejście numeryczne pozwalające badać właściwości dielektryczne i elektrokinetyczne zawiesin koloidalnych w szerokim zakresie wielkości cząstek, stężeń elektrolitu, potencjału Zeta i częstotliwości pól elektrycznych [112, 113].

8.2 Pomiar rozkładu wielkości cząstek

Do analizy wielkości cząstek submikronowych wykorzystuje się kilka metod, takich jak obrazowanie mikroskopowe, analiza sitowa, frakcjonowanie hydrodynamiczne, sortowanie cząstek w wirówce dyskowej czy sedimentacja.

Na pierwszy plan wysuwają się jednak techniki charakteryzowania koloidów w postaci zawiesin (bez konieczności suszenia), dostosowane do badań przesiewowych o szerokim zakresie wielkości cząstek oraz pozwalające na szybkie gromadzenie danych. Dlatego do określenia wielkości cząstek o średnicach w zakresie od kilku nanometrów do kilku mikrometrów powszechnie stosuje się rozpraszanie światła.

W rozpraszaniu elastycznym promieniowanie jest najpierw absorbowane przez cząstki, a następnie emitowane bez zmiany energii promieniowania. Takie pomiary zwykle wymagają bardzo niskich stężeń cząstek w roztworze, aby zapobiec wielokrotnemu rozpraszaniu.

O rozpraszaniu Rayleigha mówimy, gdy rozmiar cząstek jest znacznie mniejszy niż długość fali światła monochromatycznego [114]. W tym przypadku wiązka światła przechodząc przez zawiesinę koloidalną rozprasza się na cząstkach izotropowo. Natężenie promieniowania rozpraszanego jest proporcjonalne do szóstej potęgi promienia cząstek oraz odwrotnie proporcjonalne do czwartej potęgi długości fali padającego promieniowania λ .

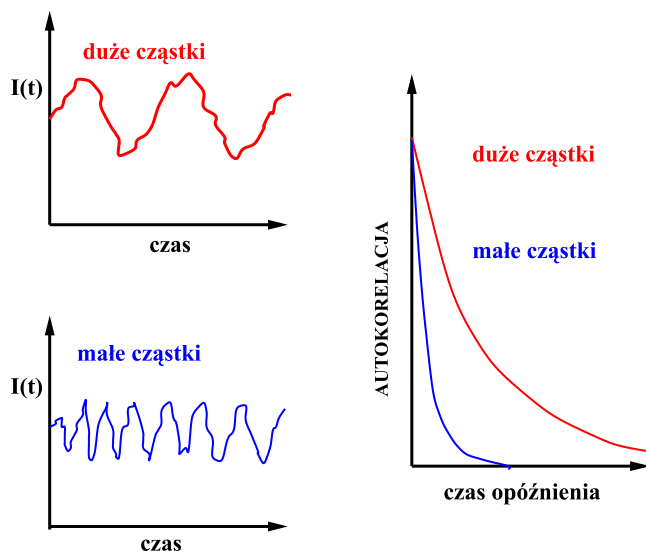
Ogólniejsze podejście oferuje teoria rozpraszania Mie nazwana tak na cześć Gustava Mie [115], który opublikował kompletne rozwiązanie w 1908 roku. Teoria obejmuje ogólne rozwiązanie zagadnienia rozpraszania światła na sferycznych cząstkach bez ograniczeń na ich rozmiar, w tym rozpraszanie typu Rayleigha. Rozpraszanie przez cząstki większe niż zakres Rayleigha jest ogólnie znane jako rozpraszanie Mie, zaś w tym przypadku intensywność rozpraszania jest odwrotnie proporcjonalna do λ^2 .

Kątowy rozkład rozproszonego światła zmienia się wraz ze wzrostem rozmiaru cząstek z symetrycznego (typu Rayleigha) na wydłużony z dominującym rozpraszaniem w przód. Gdy rozmiar cząstek staje się porównywalny lub większy niż długość fali λ , intensywność rozproszenia w kierunku do przodu znacznie wzrasta, czemu towarzyszy pojawienie się wtórnych maksimów i minimów ustawionych pod różnymi kątami. Takie rozpraszanie, zwłaszcza przez cząstki o rozmiarach większych od λ , określane jest jako rozpraszanie Tyndalla.

8.2.1 Dynamiczne rozpraszanie światła

Najpowszechniej stosowaną metodą pomiaru wielkości nanocząstek zdyspergowanych w cieczy jest tzw. dynamiczne rozpraszanie światła stosowane dla cząstek o rozmiarach od 0,3 nm do 10000 nm [116, 117]. Ogólnie rzecz biorąc, metoda wykorzystuje własność fazy rozproszonej, mówiącej że dla stałej temperatury i lepkości rozpuszczalnika, większe cząstki – dyfundujące za sprawą ruchów Browna – czynią to wolniej niż mniejsze.

Gdy przy pomiarze zawiesina jest oświetlana światłem monochromatycznym, każda cząstka staje się wtórnym źródłem rozproszonego promieniowania. Gdy zmieniają się względne położenia cząstek, z powodu interferencji tych fal, wypadkowe natężenie rozproszonego światła zmienia się losowo w czasie. Przy pomiarze wykorzystuje się dwie koherentne wiązki światła, jedna przechodzi przez zawiesinę a druga pełni rolę wiązki referencyjnej niezbędnej przy pomiarze interferometrycznym. Do oszacowania wielkości cząstek DLS wykorzystuje się teorię rozpraszania Mie pokazującą, że fluktuacje intensywności rozproszonego światła dostarczają informacji na temat dynamiki cząstek fazy rozproszonej (rys. 8.1).



Rysunek 8.1: Fluktuacje intensywności rozproszonego światła w zależności od średniego rozmiaru zdyspergowanych cząstek.

Fluktuacje natężenia rozproszonego światła $I(t)$ można wyznaczyć poprzez porównanie sygnałów otrzymywanych z układu dla różnych chwil czasu. Kiedy odstęp czasu pomiędzy pomiarami jest krótki, cząstki nie są w stanie daleko przesunąć się od swoich wcześniejszych pozycji, w związku z czym sygnały intensywności będą ze sobą skorelowane. Gdy odstępy czasu będą rosły, korelacja tych sygnałów będzie się zmniejszać, aż zniknie po odpowiednio długim czasie. Generalnie, dla dużych cząstek sygnał będzie się zmieniał powoli, a zanik czasowej funkcji autokorelacji będzie powolny. Jeśli cząstki są małe, to poruszają się szybko i zanik czasowej funkcji autokorelacji będzie szybki.

Korelacja intensywności to metoda statystyczna stosowana do określenia stopnia nielosowości w losowym zbiorze danych. Intensywność rozproszonego światła w chwili t porównuje się z intensywnością tej samej funkcji natężenia, ale przesuniętej o tzw. czas opóźnienia τ . Każdą pojedynczą wartość $G(\tau)$ uzyskuje się następnie poprzez zsumowanie iloczynów wartości dla tych przesuniętych względem siebie przebiegów intensywności. Powtórzenie tej czynności dla różnych czasów opóźnienia τ pozwala wyznaczyć funkcję korelacji $G(\tau)$. W praktyce cały ten proces jest zautomatyzowany, gdyż pomiary są monitorowane przez korelator, który porównuje intensywność rozproszenia w kolejnych odstępach czasu. Korelator, podłączony do komputera, dostarcza krzywą funkcji korelacji w czasie rzeczywistym

$$G(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \int_0^\infty I(t)I(t+\tau)dt, \quad (8.6)$$

a jej wykładniczy charakter pozwala dopasować wyniki do modelowego równania

$$G(\tau) = A [1 + B \exp(-2\Gamma\tau)], \quad (8.7)$$

gdzie A to linia bazowa funkcji korelacji, B współczynnik koherencji, a Γ wyraża się poprzez współczynnik dyfuzji D następująco:

$$\Gamma = Dq^2,$$

gdzie

$$q = (4\pi n/\lambda_0) \sin(\theta/2),$$

zaś n to współczynnik załamania światła w roztworze, λ_0 długość fali światła monochromatycznego, zaś θ kąt rozproszenia.

W przypadku próbek poldispersyjnych równanie przyjmuje postać

$$G(t) = A [1 + B \exp(g_1(t)^2)] , \quad (8.8)$$

gdzie $g_1(t)$ jest średnią ważoną intensywności rozkładu szybkości zaniku $G(\Gamma)$

$$g_1(t) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma ,$$

Rozmiar cząstek można wyznaczyć na podstawie funkcji korelacji przy użyciu różnych algorytmów. Przede wszystkim stosowane są dwa podejścia:

- dopasowanie pojedynczego wykładnika do funkcji korelacji, tak aby otrzymać średni rozmiar (z-średnia średnica) i szacunkową szerokość rozkładu (wskaźnik polidispersyjności) wyznaczoną z analizy kumulantowej funkcji autokorelacyjnej dla fluktuacji intensywności,
- dopasowanie wielokrotnego wykładnika do funkcji korelacji pozwalający uzyskać rozkład wielkości cząstek.

Podczas dyfuzji swobodnej średnia kwadratowa przemieszczenie cząstki – za sprawą ruchów Browna – jest wprost proporcjonalna do czasu

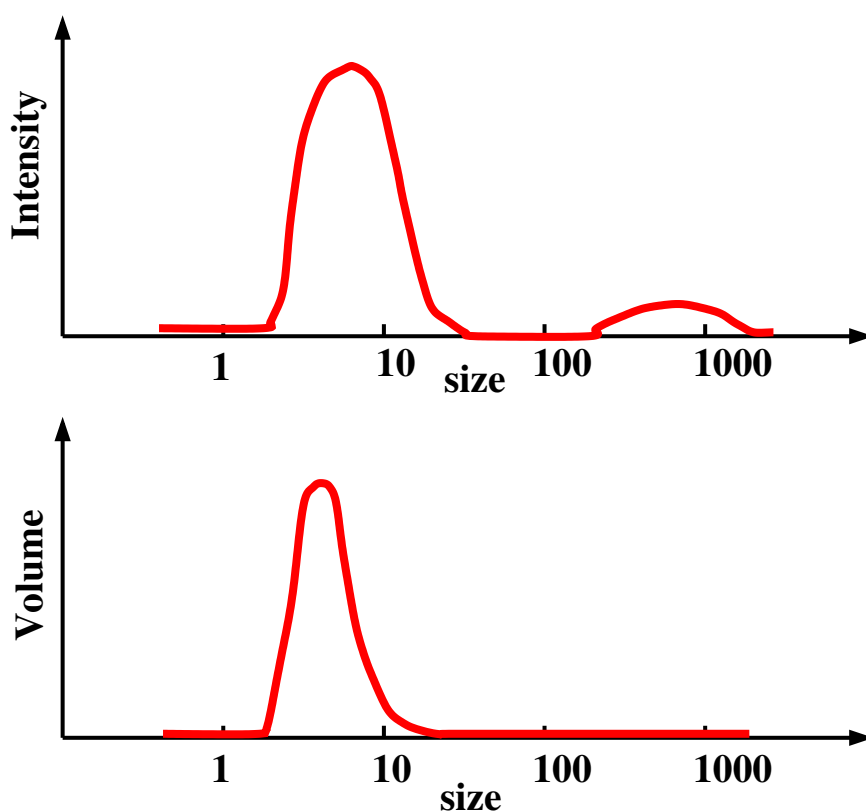
$$\langle x^2 \rangle = 6\pi Dt, \quad (8.9)$$

gdzie D jest współczynnikiem dyfuzji. Wielkość cząstek może być z kolei wyznaczona z równania Stokesa – Einsteina, które łączy ze sobą promień R_{NP} oraz współczynnik dyfuzji dla kulki poruszającej się w cieczy o stałej lepkości makroskopowej η

$$D = k_B T / 6\pi\eta R_{NP}, \quad (8.10)$$

Uzyskany rozkład wielkości jest wykresem względnego natężenia światła rozproszonego przez cząstki w różnych przedziałach wielkości i dlatego jest nazywany rozkładem wielkości według intensywności. Jako, że sygnał natężenia światła jest proporcjonalny do szóstej potęgi wielkości cząstek, to istnieje niebezpieczeństwo, że światło rozproszone na większych cząstkach może zdominować wkłady od mniejszych cząstek, a tym samym znacznie utrudnić ocenę udziału małych cząstek w procesie rozpraszania światła. Jednak, w oparciu o teorię Mie, rozkład wielkości ważony natężeniem może być przeliczony na rozkład ważony objętością bądź liczbą cząstek, co pozwala lepiej zorientować się we względnych proporcjach poszczególnych frakcji [8].

Gdy rozkład według intensywności jest pojedynczym, dość gładkim pikiem, wówczas nie ma większego sensu dokonywanie konwersji na rozkład objętościowy. Jeśli parametry optyczne są prawidłowe, uzyskany zostanie po prostu pik o nieco innym kształcie. Jeśli jednak pierwotny wykres wykazuje znaczny ogon lub więcej niż jeden pik, wówczas teoria Mie może wykorzystać parametr wejściowy współczynnika załamania światła dla próbki do konwersji rozkładu intensywności na rozkład objętościowy. Dzięki temu uzyskamy bardziej realistyczny obraz znaczenia obecności ogona lub drugiego piku (rys. 8.2).



Rysunek 8.2: Przykład rozkładu według intensywności, gdzie wkład od aglomeratów po przekształceniu na rozkład względem objętości okazuje się tak mały ($<0,001\%$), że nie jest już prezentowany.

8.3 Pomiar ruchliwości elektroforetycznej

Do wyznaczania ruchliwości elektroforetycznej cząstek wykorzystuje się głównie metodę elektroforetycznego rozpraszania światła (ELS — *electrophoretic light scattering*) [118]. Dla podniesienia jej czułości najczęściej analizuje się rozproszone światło pod kątem przesunięcia fazowego. W oparciu o wartość ruchliwości elektroforetycznej możemy wyliczyć wartość potencjału Zeta dla danej zawiesiny koloidalnej.

8.3.1 Elektroforetyczne rozpraszanie światła

Generalnie, ELS różni się od DLS tym, że losowy ruch Browna cząstek zawiesiny koloidalnej nakłada się na ruch ukierunkowany spowodowany przyłożeniem pola elektrycznego. Tym samym ELS to technika łącząca elektroforezę i laserową akcelerometrię dopplerowską stosowana w celu pomiaru ruchliwości elektroforetycznej. Naładowane cząstki zawiesiny, poddane działaniu pola elektrycznego, poruszają się w kierunku elektrody o przeciwnym ładunku z pewną uśrednioną prędkością. Ta prędkość, zwana ruchliwością elektroforetyczną, może być przeliczona na potencjał Zeta w oparciu o równanie Henry’ego. Wstępne procedury, jak wyznaczanie poziomów początkowych, pozycjonowanie i kalibracja próbki, służą m.in. wyeliminowaniu wpływu efektu elektroosmotycznego.

Podczas pomiaru próbka zawiesiny koloidalnej zostaje umieszczona w specjalnej kuwecie z zainstalowanymi elektrodami. Po przyłożeniu napięcia do elektrod cząstki migrują i osiągają określoną prędkość, której wielkość i kierunek zależą od wielkości cząstki i ładunku powierzchniowego, a także lepkości i przewodności roztworu. Prędkość ta powoduje, że światło monochromatyczne zostaje rozproszone przez cząstki ulegając przesunięciu Dopplera w stronę czerwieni lub błękitu. Tym samym rejestrujemy zmianę częstotliwości rozproszonego światła opisaną wzorem

$$\Delta f = 2v \sin(\theta/2)/\lambda, \quad (8.11)$$

gdzie v oznacza prędkość ruchu cząstek, θ wartość kąta rozpraszania, a λ długość fali światła laserowego. Przy pomiarze wiązka referencyjna jest prowadzona z pominięciem kuwety z próbką, a następnie łączona ze światłem wiązki podstawowej, które zostało rozproszone w kierunku detektora.

Aby zwiększyć czułość (nawet o kilka rzędów), a tym samym dokładność analizy ELS stosuje się technikę PALS (*phase analysis light scattering*), co często jest niezbędne dla mediów niepolarnych i silnie przewodzących. Przy tej technice konfiguracja optyczna, jest taka sama jak przy konwencjonalnej laserowej

elektroforezie Dopplera, ale metoda przetwarzania sygnału jest inna [119]. PALS mierzy przesunięcie fazowe ($\text{częstotliwość} \times \text{czas}$) pomiędzy rozproszonym światłem a wiązką odniesienia zamiast przesunięcia częstotliwości. Zmierzona różnica faz jest proporcjonalna do ruchliwości elektroforetycznej nanomateriału. Warto dodać, że technika PALS pozwala zminimalizować błąd wyznaczania prędkości elektroforetycznej pochodzący od elektroosmozy.

Rozdział 9

Inne często używane metody badawcze

MIROSLAW R. DUDEK I MACIEJ MARĆ

W poprzednich rozdziałach przedstawiliśmy kilka metod badawczych związanych bezpośrednio z własnościami fizyko-chemicznymi nanomateriałów zawierających nanocząstki magnetyczne tlenku żelaza oraz sposobem ich przygotowania. Dla zrozumienia otrzymanych wyników ważne są podstawowe badania magnetyczne dotyczące pomiaru magnetyzacji takich układów w zależności od włączonego stałego pola magnetycznego, oraz pomiaru zależności magnetyzacji od temperatury. Przykład takiego pomiaru dla próbek krzemionki MCM-41 (*mobil composition of matter*) z nanocząstkami magnetycznymi tlenku żelaza w porach krzemionki został przedstawiony na rys. 9.1. Szczegółową analizę właściwości magnetycznych oraz struktury zmodyfikowanej magnetycznie krzemionki MCM-41 można znaleźć w pracy Zapotoczny i in. [17], gdzie m.in. do wyznaczenia magnetyzacji nanocząstek wykorzystano aparaturę nadprzewodzącego interferometru kwantowego SQUID (*Quantum Design Magnetic Property Measurements System MPMS XL-7*). Zastosowano też metodę pomiaru magnetyzacji w słabym polu magnetycznym, FC (*field cooled*) i ZFC (*zero field cooled*), która pozwoliła lepiej zrozumieć sposób ułożenia nanocząstek magnetycznych syntezowanych w porach krzemionki, potwierdzić obecność magnetycznych nanocząstek Fe_3O_4 oraz obecność silnej anizotropii magnetycznej. Innymi przykładami typowych prac z wykorzystaniem metod ZFC/FC mogą być [120, 121].

Na panelu (a) rys. 9.1, pokazane zostały pętle histerezy dla zmodyfikowanych magnetycznie krzemionek MCM-41. Pętle histerezy wyznaczone zostały w temperaturze 2 K oraz 300 K, a z ich kształtu można wywnioskować, że nanocząstki tworzą układ superparamagnetyczny¹ a zarazem można spodziewać się istotnej różnicy w reakcji momentów magnetycznych nanocząstek na włączone stałe pole magnetyczne dla tych dwóch temperatur. Znajdujące się w porach krzemionki syntezowane nanocząstki, jak pokazano innymi metodami w pracy [17], mają wielkość rzędu 2 nm. Ich obecność w porach oznacza, że nanocząstki w zasadzie są od siebie rozseparowane, a więc można oczekiwać zachowania superparamagnetycznego w polu magnetycznym. Pojawia się tylko pytanie, dlaczego reakcja momentów magnetycznych nanocząstek dla tej samej próbki jest różna w niskich i wysokich temperaturach. Odpowiedzią jest tzw. zjawisko obecności temperatury blokowania T_B , poniżej której momenty magnetyczne nanocząstek zostają zablokowane w różnych kierunkach i słabo reagują na obecność włączenia małego pola magnetycznego (małego w porównaniu z polem jednoosiowej anizotropii magnetycznej nanocząstek), zaś powyżej tej temperatury mogą już swobodnie reagować na włączone pole magnetyczne. Nanocząstki magnetyczne w zmodyfikowanym MCM-41 są jednodomenowe i posiadają silną jednoosiową anizotropię magnetyczną stanowiącą barierę enegetyczną, którą muszą pokonać fluktuacje termiczne momentu magnetycznego nanocząstki. To tłumaczy różnicę w kształcie pętli histerezy w niskich i wysokich temperaturach na panelu (a). Bardziej wyraziście widać to na panelu (b) gdzie pokazane są wyniki eksperymentu FC i ZFC w stałym zewnętrznym polu magnetycznym 500 Oe (1 Oe = 79,577472 A/m). Metoda badawcza ZFC/FC sprowadza się do dwóch eksperymentów:

- ZFC, gdzie układ magnetyczny schładzany jest bez obecności zewnętrznego pola magnetycznego do odpowiednio niskiej temperatury - niższej niż T_B , np. 2 K (jak na rysunku na panelu (b)), a następnie włączane jest zewnętrzne słabe pole magnetyczne (500 Oe na rysunku) i układ jest podgrzewany w obecności tego pola do temperatury powyżej T_B , np. 300 K. Na panelu (b) temperaturę T_B wskazuje czerwona strzałka i wynosi ona 28 K.

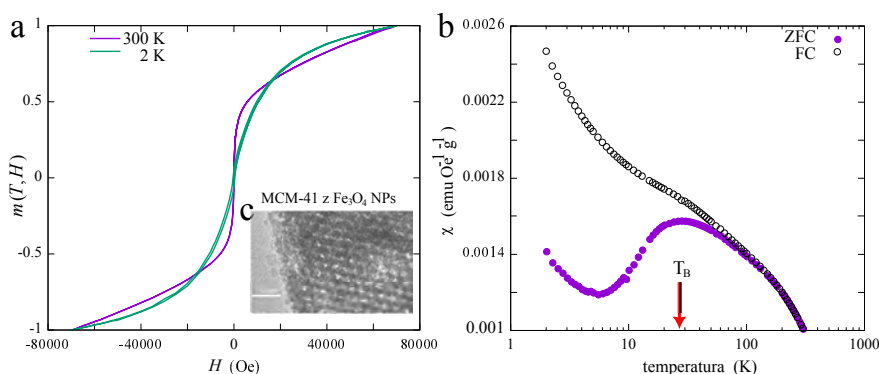
¹W literaturze często można spotkać określenie, że nanocząstki są superparamagnetyczne. To określenie nie dotyczy budowy krystalicznej nanocząstek a sposobu reakcji ich momentu magnetycznego na włączone zewnętrzne pole magnetyczne. Przy niezbyt gęstych układach nanocząstek magnetycznych oddziaływania magnetyczne dipol-dipol pomiędzy nimi można pominąć. W temperaturze pokojowej momenty magnetyczne nanocząstek zwykle ustawiają się względem pola magnetycznego analogicznie, jak ma to miejsce dla układu paramagnetycznego.

- FC, gdzie układ magnetyczny jest schładzany w obecności zewnętrznego pola magnetycznego a następnie podgrzewany.

Za pomocą temperatury blokowania można oszacować wielkość użytych nanocząstek magnetycznych (2R) co daje dodatkową możliwość szacowania wielkości nanocząstek magnetycznych niezależnie od technik mikroskopowych czy pomiaru promienia hydrodynamicznego w metodzie DLS (zob. rozdz. 1). W pracy [17] skorzystano z prostego oszacowania na temperaturę blokowania:

$$T_B = K_a V / (25 k_B), \quad (9.1)$$

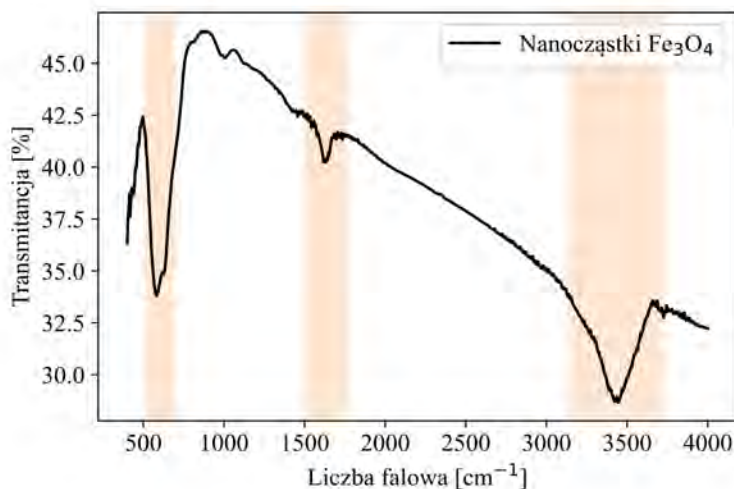
wiążącego energię anizotropii magnetycznej z energią termiczną, gdzie k_B jest stałą Boltzmanna, K_a jest stałą anizotropii magnetycznej dla magnetytu, $K_a \approx 1,0 \times 10^{12} \text{ erg/m}^3$, a $V = 4/3\pi R^3$ objętością nanocząstki magnetycznej. Stąd znając T_B można policzyć średnią wielkość nanocząstki $2R$. Dla $T_B = 28 \text{ K}$ wynosi ona ok. 2,7 nm.



Rysunek 9.1: Pomiary magnetyczne dla próbki ze zmodyfikowaną magnetycznie krzemionką MCM-41 zawierającą nanocząstki magnetyczne utworzone metodą współstrącania w porach krzemionki: (a) zależność zredukowanego namagnesowania $m(T, H) = M(T, H)/M(T, H = 70000 \text{ Oe})$ próbki od stałego pola magnetycznego H w temperaturze 2 K i 300 K, (b) wykresy FC/ZFC dla stałego pola magnetycznego $H=500 \text{ Oe}$, (c) Obraz TEM fragmentu powierzchni materiału MCM-41 z nanocząstkami w porach. Pomiary magnetyzacji wykonał dr Grzegorz Żołnierkiewicz z Instytutu Fizyki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego.

Panel (b) na rys. 9.1 niesie jeszcze dodatkową informację o anizotropii magnetycznej, co uwiadamia się przy zachowaniu ZFC/FC krzywych w temperaturach helowych i poniżej. Interpretację efektu można znaleźć w pracy [17].

Autorzy niniejszej monografii korzystają również z metod takich jak spektroskopia FTIR (*fourier transform infrared*), która uzupełnienia spektroskopię ramanowską. Jest to spektroskopia absorpcyjna, gdzie przez próbkę przepuszcza się światło z zakresu podczerwieni. Nanocząstki tlenku żelaza, jak wiele innych materiałów, mają zdolność do absorbowania promieniowania elektromagnetycznego z zakresu podczerwieni. Stopień absorpcji światła podczerwonego określany jest na podstawie różnicy między natężeniem promieniowania padającego a tego, które przechodzi przez próbkę. Wielkość ta nosi nazwę transmitancji. W trakcie oddziaływania cząsteczek z promieniowaniem podczerwonym dochodzi do zmiany ich energii rotacyjnej i oscylacyjnej. Podczas absorpcji cząsteczka musi zmienić swój elektryczny moment dipolowy w trakcie oscylacji. Jednocześnie konieczne jest, aby padające promieniowanie miało tę samą częstotliwość, co mody drgań podstawowych molekuly.



Rysunek 9.2: Widmo absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w zakresie podczerwieni dla nanocząstek Fe₃O₄.

Na wykresie (rys. 9.2) zostało przedstawione widmo próbki nanocząstek Fe_3O_4 , które miały postać suchego proszku. W celu osiągnięcia odpowiedniej przezroczystości zostały zmieszane z proszkowym KBr, który nie absorbuje podczerwieni. Następnie, za pomocą małej prasy mechanicznej, utworzono cienkie dyski, które przeniesiono do komory pomiarowej aparatu.

Charakterystyczne części przedstawionego widma to piki absorpcyjne w zakresie $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ i $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, które odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań O-H oraz drganiom wyginającym O-H. Wiązania znajdują się na powierzchni nanocząstek, a intensywność drgań jest proporcjonalna do liczby wiązań O-H. W widmie występują również charakterystyczne dla struktury Fe_3O_4 piki w zakresie $580\text{--}630\text{ cm}^{-1}$, które odpowiadają drganiom Fe-O w sieci krystalicznej nanocząstki [122].

Bibliografia

- [1] R. Frison, G. Cernuto, A. Cervellino, O. Zaharko, G. M. Colonna, A. Guagliardi, and N. Masciocchi. Magnetite–maghemite nanoparticles in the 5–15 nm range: Correlating the core–shell composition and the surface structure to the magnetic properties. A total scattering study. *Chem. Mater.*, 25(23):4820–4827, 2021.
- [2] Z. I Takai, M. K. Mustafa, S. Asman, and K. A. Sekak. Preparation and characterization of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles by sol–gel method. *Int. J. Nanoelectron. Mater*, 12:37–46, 2019.
- [3] J. Vidal-Vidal, J. Rivas, and M. A. López-Quintela. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 288(1):44–51, 2006.
- [4] A. G. Roca, M. P. Morales, K. O’Grady, and C. J. Serna. Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors. *Nanotechnology*, 17(11):2783, 2006.
- [5] R. Massart and V. Cabuil. Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale : contrôle du rendement et de la taille des particules. *J. Chim. Phys.*, 84:967–973, 1987.
- [6] S. Alibeigi and M. Vaezi. Phase transformation of iron oxide nanoparticles by varying the molar ratio of $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$. *Chemical Engineering & Technology*, 31:1591–1596, 2008.

-
- [7] M. C. Mascolo, Y. Pei, and T. A. Ring. Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. *Materials*, 6(12):5549–5567, 2013.
- [8] A. Drzewiński, M. Marć, W. W. Wolak, and M. R. Dudek. Effect of magnetic heating on stability of magnetic colloids. *Nanomaterials*, 12(17), 2022.
- [9] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, E. L. Vander, and R. N. Muller. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.*, 108(6):2064–110, 2008.
- [10] R. Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17(2):1247–1248, 1981.
- [11] I. I. Lungu, S. Nistorescu, M. A. Badea, A.-M. Petre, A.-M. Udrea, A.-M. Banici, C. Fleacă, Ecaterina Andronescu, Anca Dinischiotu, Florian Dumitrache, Angela Staicu, and Mihaela Balaş. Doxorubicin-conjugated iron oxide nanoparticles synthesized by laser pyrolysis: In vitro study on human breast cancer cells. *Polymers*, 12(12), 2020.
- [12] Y.-L. Zhu, H. Dai, Y. Duan, Q. Chen, and M. Zhang. Excellent methanol to olefin performance of SAPO-34 crystal deriving from the mixed micropore, mesopore, and macropore architecture. *Cryst. Growth Des.*, 20:2623–2631, 2020.
- [13] C. Hunt, W. Lin, and N. Voulvoulis. Evaluating alternatives to plastic microbeads in cosmetics. *Nature Sustainability*, 4:1–7, 2021.
- [14] J. A. S. Costa, R. A. de Jesus, D. O. Santos, J. B. Neris, R. T. Figueiredo, and C. M. Paranhos. Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(3):105259, 2021.
- [15] M. A. Downing and P. K. Jain. *Chapter 16 - Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, properties, and biomedical applications*. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2020. Eun Ji Chung and Lorraine Leon and Carlos Rinaldi (eds.). Nanoparticles for Biomedical Applications. Elsevier.

-
- [16] Y. Yan, G. Chen, P. She, G. Zhong, W. Yan, B. Y. Guan, and Y. Yamauchi. Mesoporous nanoarchitectures for electrochemical energy conversion and storage. *Adv. Mater.*, 32(44):e2004654, 2020.
- [17] B. Zapotoczny, N. Guskos, J.J. Koziół, and M.R. Dudek. Preparation of the narrow size distribution USPIO in mesoporous silica for magnetic field guided drug delivery and release. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374:96–102, 2015.
- [18] Y. Xie, D. Liu, C. Cai, X. Chen, Y. Zhou, L. Wu, Y. Sun, H. Dai, X. Kong, and P. Liu. Size-dependent cytotoxicity of Fe_3O_4 nanoparticles induced by biphasic regulation of oxidative stress in different human hepatoma cells. *International Journal of Nanomedicine*, pages 3557–3570, 2016.
- [19] M. A. Malvindi, V. D. Matteis, A. Galeone, V. Brunetti, G. C. Anyfantis, A. Athanassiou, R. Cingolani, and P. P. Pompa. Toxicity assessment of silica coated iron oxide nanoparticles and biocompatibility improvement by surface engineering. *PloS one*, 9(1):e85835, 2014.
- [20] B. Zapotoczny, M. R. Dudek, N. Guskos, J. J. Koziół, B. V. Padlyak, M. Kośmider, and E. Rysiakiewicz-Pasek. FMR study of the porous silicate glasses with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles fillers. *Journal of Nanomaterials*, 2012:341073, 2012.
- [21] S. Kalantari, M. Yousefpour, and Z. Taherian. Synthesis of mesoporous silica/iron oxide nanocomposites and application of optimum sample as adsorbent in removal of heavy metals. *Rare Metals*, 36, 2016.
- [22] S. Egodawatte, A. Datt, E. A. Burns, and S. C. Larsen. Chemical insight into the adsorption of Chromium(III) on iron oxide/mesoporous silica nanocomposites. *Langmuir*, 31(27):7553–7562, 2015.
- [23] J. H. Kim, B. J. Cha, Y. D. Kim, and H. O. Seo. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on the fe-oxide nanoparticles embedded in the mesoporous SiO_2 . *Advanced Powder Technology*, 31(2):816–826, 2020.
- [24] S. Peiris, H. B. de Silva, K. N. Ranasinghe, S. V. Bandara, and I. R. Perera. Recent development and future prospects of TiO_2 photocatalysis. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 68(5):738–769, 2021.

- [25] A. Adeel, H. Amir, U. Iftikhar, S. Muhammad, and R. Abdul. Antireflective self-cleaning TiO_2 coatings for solar energy harvesting applications. *Frontiers in Materials*, 8, 2021.
- [26] T. Kasuga. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films*, 496(1):141–145, 2006. Proceedings of the Fourth International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics (TOEO-4).
- [27] H. Ji, J. Ni, D. Zhao, and W. Liu. Application of titanate nanotubes for photocatalytic decontamination in water: Challenges and prospects. *ACS ES&T Engineering*, 2(6):1015–1038, 2022.
- [28] C. Zhang, L. Wu, X. Li, and L. Zhang. Nanocubic $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ derived from H-titanate nanotubes as anode material for Lithium-ion batteries. *Journal of Electronic Materials*, 49(6):3883–3889, 2020.
- [29] A. P. S. Souza, A. F. L. Almeida, F. N. A. Freire, V. F. Nunes, and F. M. de Lima. *Titanates Nanotubes and Nanoribbons Applied in Dye-Sensitized Solar Cells*. Springer Singapore, Singapore, 2021. Nascimento, Ronaldo Ferreira do (Edited by)/ Neto, Vicente de Oliveira Sousa (Edited by)/ Fechine, Pierre Basilio Almeida (Edited by)/ Freire, Paulo de Tarso Cavalcante (Edited by). Nanomaterials and Nanotechnology: Biomedical, Environmental, and Industrial Applications.
- [30] J. E. Yoo, A. A. Alshehri, S. Qin, S. M. Bawaked, M. M. M. Mostafa, N. Katabathini, D. Fehn, J. Schmidt, A. Mazare, N. Denisov, G. Cha, K. Meyer, and P. Schmuki. Establishing high photocatalytic H_2 evolution from multiwalled titanate nanotubes. *Chem. Cat. Chem.*, 12(11):2951–2956, 2020.
- [31] R. Saleh, A. H. Zaki, F. I. A. El-Ela, A. A. Farghali, M. Taha, and R. Mahmoud. Consecutive removal of heavy metals and dyes by a fascinating method using titanate nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1):104726, 2021.
- [32] M. Marć, L. Najder-Kozdrowska, N. Guskos, G. Żołnierkiewicz, A. M. Montero, and M. R. Dudek. The use of ultra-small Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for hydrothermal synthesis of Fe^{3+} -doped titanate nanotubes. *Materials*, 13:4612, 2020.

-
- [33] M. Marć, M. R. Dudek, J. J. Koziol, and B. Zapotoczny. Adsorption of methylene blue on titanate nanotubes synthesized with ultra-small Fe_3O_4 nanoparticles. *Nano*, 13(12):1850142, 2018.
- [34] S. Mani, P. Chowdhary, and R. N. Bharagava. Textile wastewater dyes: toxicity profile and treatment approaches. emerging and eco-friendly approaches for waste management. *Emerging and eco-friendly approaches for waste management*, pages 219–244, 2019.
- [35] S. Chowdhury and P. Saha. Pseudo-second-order kinetic model for bio-sorption of Methylene Blue onto Tamarind fruit shell: Comparison of linear and nonlinear methods. *Bioremediation Journal*, 14(4):196–207, 2010.
- [36] D. Li, J. Li, L. Qin, Y. Hu, T. Gong, W. Zhang, L. Hui, and H. Feng. H-titanate nanotube supported Fe_2O_3 nanoparticles for enhancing the thermal decomposition of ammonium perchlorate: The superb catalytic activity of interface sites. *Appl. Surf. Sci.*, 563:150207, 2021.
- [37] H. Niu, S. Zhang, X. Zhang, and Y. Cai. Alginate-polymer-caged, C(18)-functionalized magnetic titanate nanotubes for fast and efficient extraction of phthalate esters from water samples with complex matrix. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2(4), 2010.
- [38] A.-L. Papa, L. Maurizi, D. Vandroux, P. Walker, and N. Millot. Synthesis of titanate nanotubes directly coated with USPIO in hydrothermal conditions: A new detectable nanocarrier. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(39):19012–19017, 2011.
- [39] E. Smith and G. Dent. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons, 2019.
- [40] T. Saragi, B.L. Depi, S. Butarbutar, B. Permana, et al. The impact of synthesis temperature on magnetite nanoparticles size synthesized by co-precipitation method. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 1013, page 012190. IOP Publishing, 2018.
- [41] O. N. Shebanova and P. Lazor. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 174(2):424–430, 2003.

- [42] Irina Chamritski and Gary Burns. Infrared-and raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(11):4965–4968, 2005.
- [43] M. Marć, A. Drzewiński, W. W. Wolak, L. Najder-Kozdrowska, and M. R. Dudek. Filtration of nanoparticle agglomerates in aqueous colloidal suspensions exposed to an external radio-frequency magnetic field. *Nanomaterials*, 11(7):1737, 2021.
- [44] Victoria Reichel, András Kovács, Monika Kumari, Éva Bereczk-Tompa, Emanuel Schneck, Patrick Diehle, Mihály Pósfai, Ann M. Hirt, Martial Duchamp, Rafal E. Dunin-Borkowski, and Damien Faivre. Single crystalline superstructured stable single domain magnetite nanoparticles. *Sci Rep*, 7(1):45484, March 2017.
- [45] Wonbaek Kim, Chang-Yul Suh, Sung-Wook Cho, Ki-Min Roh, Hanjung Kwon, Kyungsun Song, and In-Jin Shon. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta*, 94:348–352, May 2012.
- [46] P Scherrer. Bestimmung der Grosse und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nach Ges Wiss Gottingen*, 2:8–100, 1918.
- [47] J. I. Langford and A. J. C. Wilson. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11(2):102–113, April 1978.
- [48] A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 02(03):154–160, 2012.
- [49] M. V. Laue. Die äußere Form der Kristalle in ihrem Einfluß auf die Interferenzerscheinungen an Raumgittern. *Annalen der Physik*, 418(1):55–68, January 1936.
- [50] M. Tournarie. Utilisation du deuxième moment comme critère d’élargissement des raies Debye-Scherrer. Élimination de l’effet instrumental. *C. R. Acad. Sci.*, 55(2):2016–2018, 1956.
- [51] C. Caizer. *Nanoparticle size effect on some magnetic properties*. Springer International Publishing, 2016. Springer International Publishing Switzerland 2016 M, Aliofkhazraei (ed.), Handbook of Nanoparticles.

-
- [52] R. Garc'ia and R. Pérez. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surf. Sci. Rep.*, 47(6):197–301, 2002.
- [53] K. W. Yung, P. B. Landecker, and D. D. Villani. An analytic solution for the force between two magnetic dipoles. *Magnetic and electrical Separation*, 9, 1970.
- [54] C. Kittel. On the theory of ferromagnetic resonance absorption. *Phys. Rev.*, 73:155–161, 1948.
- [55] M. Farle. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers. *Reports on Progress in Physics*, 61(7):755, 1998.
- [56] N. Guskos, S. Glenis, V. Likodimos, J. Typek, M. Maryniak, Z. Roslaniec, M. Kwiatkowska, M. Baran, R. Szymczak, and D. Petridis. Matrix effects on the magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles dispersed in a multiblock copolymer. *Journal of Applied Physics*, 99(8):084307, 2006.
- [57] N. Guskos, J. Typek, T. Bodziony, Z. Roslaniec, U. Narkiewicz, A. Dddd, and M. Maryniak. Temperature dependence of FMR field of magnetic nanoparticles/polymer composite. *Reviews on Advanced Materials Science*, 12, 2006.
- [58] M. R. Dudek, N. Guskos, B. Grabiec, and M. Maryniak. Magnetization dynamics in Landau–Lifshitz–Gilbert formulation . FMR experiment modeling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(35):4146–4150, 2008.
- [59] M. R. Dudek, N. Guskos, and M. Kosmider. *Thermal Effects on the Ferromagnetic Resonance in Polymer Composites with Magnetic Nanoparticles Fillers*. IntechOpen, Rijeka, 2012. Smart Nanoparticles Technology. Abbass Hashim (ed.).
- [60] I. Dumitru, Feng Li, J.B. Wiley, D. Cimpoesu, A. Stancu, and L. Spinu. Study of magnetic interactions in metallic nanowire networks. *IEEE Transactions on Magnetism*, 41(10):3361–3363, 2005.
- [61] E. F. Pusiol, E. Saavedra, A. Pereira, Juan L. Palma, N. Bajales, and J. Escrig. Dynamic susceptibility of Fe₃O₄ nanotubes. *Discover Nano*, 18:61, 2023.
- [62] J. H. E. Griffiths. Anomalous high-frequency resistance of ferromagnetic metals. *Nature*, 158:670, 1946.

- [63] E. Zavoisky. Spin magnetic resonance in the decimetre-wave region. *J. Phys. USSR*, 10:197, 1946.
- [64] G. R. Eaton, Sandra S. Eaton, David P. Barr, and R. T. Weber. *Quantitative EPR*. Number 1. Springer Vienna, 2010.
- [65] Z. Zhang and Y. Wei. Optimization of experiment settings in ferromagnetic resonance measurements. *Results in Physics*, 7:2614–2618, 2017.
- [66] Yu. A. Koksharov, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, G. Yu. Yurkov, D. A. Pankratov, L. A. Ponomarenko, M. G. Mikheev, M. Beltran, Y. Khodorkovsky, and A. M. Tishin. Electron paramagnetic resonance spectra near the spin-glass transition in iron oxide nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 63:012407, 2000.
- [67] W. Wolak, A. B. Kolomeisky, M. R. Dudek, M. Marć, and L. Najder-Kozdrowska. Enhancing silica surface deprotonation by using magnetic nanoparticles as heating agents. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(46):465001, 2019.
- [68] A. A. Baker, C. S. Davies, A. I. Figueroa, L. R. Shelford, G. van der Laan, and T. Hesjedal. Modelling ferromagnetic resonance in magnetic multilayers: Exchange coupling and demagnetisation-driven effects. *Journal of Applied Physics*, 115(17):17D140, 2014.
- [69] R. Rosensweig. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252:370–374, 2002.
- [70] *Use of Electron Paramagnetic Resonance Dosimetry with Tooth Enamel for Retrospective Dose Assessment*. Number 1331 in TECDOC Series. International Atomic Energy Agency, Vienna, 2002.
- [71] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Phys. Z. Sowjetunion*, 8:153, 1935.
- [72] T. L. Gilbert. A phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, 40:3443–3449, 2004.
- [73] K. D. Usadel. Temperature-dependent dynamical behavior of nanoparticles as probed by ferromagnetic resonance using Landau-Lifshitz-Gilbert dynamics in a classical spin model. *Phys. Rev. B*, 73:212405, 2006.

- [74] C. Bena and L. Balents. Spin pumping and magnetization dynamics in ferromagnet–Luttinger liquid junctions. *Phys. Rev. B*, 70:245318, 2004.
- [75] K. Ando, S. Takahashi, J. Ieda, Y. Kajiwara, H. Nakayama, T. Yoshino, K. Harii, Y. Fujikawa, M. Matsuo, S. Maekawa, and E. Saitoh. Inverse spin-Hall effect induced by spin pumping in metallic system. *Journal of Applied Physics*, 109(10):103913, 2011.
- [76] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I.-L. Prejbeanu, B. Diény, P. Pirro, and B. Hillebrands. Review on spintronics: Principles and device applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 509:166711, 2020.
- [77] N. A. Usov, E. M. Gubanova, and Z. H. Wei. Specific absorption rate of assembly of magnetic nanoparticles with uniaxial anisotropy. *Journal of Physics: Conference Series*, 1439(1):012044, 2020.
- [78] C. W. Gardiner. *Handbook of stochastic methods for physics, chemistry and the natural sciences*, volume 13 of *Springer Series in Synergetics*. Springer-Verlag, Berlin, third edition, 2004.
- [79] D Shepherd. *PhD thesis: Numerical methods for dynamic micromagnetics*. University of Manchester, 2015.
- [80] M.R. Dudek, N. Guskos, E. Senderek, and Z. Roslaniec. Temperature dependence of the FMR absorption lines in viscoelastic magnetic materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 504(2):289–295, 2010.
- [81] S. Dutz and R. Hergt. Magnetic particle hyperthermia—a promising tumour therapy? *Nanotechnology*, 25(45):452001, 2014.
- [82] K. K. Dudek, M. Marć, W. Wolak, A. Drzewiński, and M. R. Dudek. Theoretical concept describing a use of magnetic nanoparticles in a thin elastic film for the detection of mechanical deformation. *Physica status solidi (b)*, 258(10):2100162, 2021.
- [83] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan. *Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded*. CRC press, 2016.
- [84] J. N. Israelachvili. Academic press, intermolecular and surface forces, 2011.
- [85] S. Chakraborty and P. K. Panigrahi. Stability of nanofluid: A review. *Applied Thermal Engineering*, 174:115259, 2020.

-
- [86] Y. Liang, N. Hilal, P. Langston, and V. Starov. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment. *Advances in colloid and interface science*, 134:151–166, 2007.
- [87] K. J. M. Bishop, C. E. Wilmer, S. Soh, and B. A. Grzybowski. Nanoscale forces and their uses in self-assembly. *small*, 5(14):1600–1630, 2009.
- [88] H. C. Hamaker. The london—van der waals attraction between spherical particles. *physica*, 4(10):1058–1072, 1937.
- [89] H. Margenau. Van der waals forces. *Reviews of Modern Physics*, 11(1):1, 1939.
- [90] V Adrian Parsegian. *Van der Waals forces: a handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists*. Cambridge University Press, 2005.
- [91] John Edward Lennard-Jones. On the forces between atoms and ions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 109(752):584–597, 1925.
- [92] D. Henderson, D.-M. Duh, X. Chu, and D. Wasan. An expression for the dispersion force between colloidal particles. *Journal of colloid and interface science*, 185(1):265–268, 1997.
- [93] B. Faure, G. Salazar-Alvarez, and L. Bergstrom. Hamaker constants of iron oxide nanoparticles. *Langmuir*, 27(14):8659–8664, 2011.
- [94] M. Kosmulski. The ph dependent surface charging and points of zero charge. x. update. *Advances in Colloid and Interface Science*, page 102973, 2023.
- [95] R. Messina. Electrostatics in soft matter. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(11):113102, 2009.
- [96] D. A. Walker, B. Kowalczyk, M. O. de La Cruz, and B. A. Grzybowski. Electrostatics at the nanoscale. *Nanoscale*, 3(4):1316–1344, 2011.
- [97] P. Debye and E. Hückel. Zur theorie der elektrolyte. i. gefrierpunkt-erniedrigung und verwandte erscheinungen. *Physikalische Zeitschrift*, 24(9):185–206, 1924.
- [98] O. Stern. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 30(21-22):508–516, 1924.

-
- [99] D. C. Grahame. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical reviews*, 41(3):441–501, 1947.
- [100] A. H. B. Dourado. Electric double layer: The good, the bad, and the beauty. *Electrochem*, 3(4):789–808, 2022.
- [101] J. Wu. Understanding the electric double-layer structure, capacitance, and charging dynamics. *Chemical Reviews*, 122(12):10821–10859, 2022.
- [102] B. Derjaguin and L. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science*, 43(1-4):30–59, 1993.
- [103] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek. Theory of the stability of lyophobic colloids. *Journal of Colloid Science*, 10(2):224–225, 1955.
- [104] L. Chekli, S. Phuntsho, M. Roy, E. Lombi, E. Donner, and H. K. Shon. Assessing the aggregation behaviour of iron oxide nanoparticles under relevant environmental conditions using a multi-method approach. *Water research*, 47(13):4585–4599, 2013.
- [105] W. W. Wolak, A. Drzewiński, M. Marć, and M. R. Dudek. Modelling of the interactions between magnetic nanoparticles in aqueous solutions. *Journal of Applied Mathematics and Computational Mechanics*, 21(4), 2022.
- [106] S. Wall. The history of electrokinetic phenomena. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15(3):119–124, 2010.
- [107] P. G. Drazin and N. Riley. *The Navier-Stokes equations: a classification of flows and exact solutions*. 334. Cambridge University Press, 2006.
- [108] D. C. Henry. The cataphoresis of suspended particles. part i.—the equation of cataphoresis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 133(821):106–129, 1931.
- [109] M. von Smoluchowski. Contribution à la théorie de l’endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs. *Bull. Akad. Sci. Cracovie.*, 8:182–200, 1903.
- [110] R. W. O’Brien and L. R. White. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 74:1607–1626, 1978.

-
- [111] A. S. Dukhin and T. G. M. Van de Ven. Electrokinetic characterization of polydisperse colloidal particles. *Journal of colloid and interface science*, 165(1):9–18, 1994.
- [112] C. S. Mangelsdorf and L. R. White. Effects of stern-layer conductance on electrokinetic transport properties of colloidal particles. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(16):2859–2870, 1990.
- [113] C. S. Mangelsdorf and L. R. White. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle in an oscillating electric field. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 88(24):3567–3581, 1992.
- [114] A. T. Young. Rayleigh scattering. *Phys. Today*, 35(1):42–48, 1982.
- [115] H. Horvath. Gustav mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(11):787–799, 2009.
- [116] P. A. Hassan, S. Rana, and G. Verma. Making sense of brownian motion: colloid characterization by dynamic light scattering. *Langmuir*, 31(1):3–12, 2015.
- [117] S. Karmakar. Particle size distribution and zeta potential based on dynamic light scattering: Techniques to characterize stability and surface charge distribution of charged colloids. *Recent Trends Mater. Phys. Chem*, pages 117–159, 2019.
- [118] R. Xu. Electrophoretic light scattering: Zeta potential measurement. *Particle characterization: Light scattering methods*, pages 289–343, 2002.
- [119] J. C. W. Corbett, F. McNeil-Watson, R. O. Jack, and M. Howarth. Measuring surface zeta potential using phase analysis light scattering in a simple dip cell arrangement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396:169–176, 2012.
- [120] E. C. Mendonça, C. B. R. Jesus, W. S. D. Folly, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque. Size effects on the magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles. *J. Supercond. Nov. Magnets.*, 26:2329–2331, 2013.
- [121] K. L. Livesey, S. Ruta, N. R. Anderson, D. Baldomir, R. W. Chantrell, and D. Serantes. Beyond the blocking model to fit nanoparticle ZFC/FC magnetisation curves. *Sci. Rep.*, 8:11166, 2018.

-
- [122] L. Nalbandian, E. Patrikiadou, V. Zaspalis, A. Patrikidou, E. Hatzidaki, and N. C. Papandreou. Magnetic nanoparticles in medical diagnostic applications: synthesis, characterization and proteins conjugation. *Current Nanoscience*, 12(4):455–468, 2016.

Tematyka monografii dotyczy aktualnych problemów w zakresie otrzymywania i badania nanomateriałów magnetycznych. Nanomateriały są obecnie stosowane w wielu technologiach przemysłowych, a ich badanie jest przedmiotem intensywnych prac w licznych ośrodkach naukowych w Polsce i na świecie. Monografia napisana jest przystępnym, poprawnym językiem naukowym, na podkreślenie zasługuje starannie wykonana grafika. W moim przekonaniu monografia wzbudzi zainteresowanie nie tylko studentów czy młodych naukowców, ale również doświadczeni specjaliści z zakresu nanotechnologii znajdą tu interesującą dla nich wiedzę. Monografia będzie cennym i pożądanym dopełnieniem literatury naukowej dotyczącej nanomateriałów na polskim rynku wydawniczym.

Z recenzji wydawniczej dr. hab. Kazimierza Dzilińskiego



UNIwersytet
Zielonogórski

ISBN 978-83-7842-538-0