



Uniwersytet Marii Curie – Skłodowskiej w Lublinie

Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki



Katarzyna Winiarczyk

**Oddziaływania nadsubtelne w modyfikowanych powierzchniowo
nanocząstkach magnetytu**

Rozprawa doktorska

Promotor: dr hab. Zbigniew Surowiec

Lublin, 2022

Składam serdeczne podziękowania promotorowi, Panu doktorowi habilitowanemu Zbigniewowi Surowcowi, za nieocenione wsparcie, poświęcony mi czas, liczne wskazówki dydaktyczne oraz opiekę promotorską.

Dziękuję również doktorowi Markowi Wiertłowi za pomoc przy wykonywaniu pomiarów mössbauerowskich oraz profesorowi doktorowi habilitowanemu Mieczysławowi Budzyńskiemu za cenne komentarze i sugestie mające wpływ na kształt niniejszej pracy.

Dziękuję Pani doktor habilitowanej Bożenie Jasińskiej profesor uczelni, za życzliwość i opiekę naukową oraz wszystkim pracownikom Katedry Fizyki Materiałowej za wszelką pomoc i dobre słowo.

Pracę dedykuję ukochanemu Mężowi Kamilowi i wspaniałym Rodzicom, w podzięk za ogromne wsparcie i cierpliwość.

Spis treści

1.	Wstęp i motywacja	7
1.1.	Cele i tezy pracy	9
2.	Struktura nadsubtelna.....	11
2.1.	Spektroskopia Mössbauerowska.....	11
2.2.	Elektryczne oddziaływanie monopolowe	14
2.3.	Elektryczne oddziaływanie kwadrupolowe.....	15
2.4.	Magnetyczne oddziaływanie dipolowe	16
3.	Magnetyczne materiały nanokrystaliczne.....	18
3.1.	Struktura domenowa	19
3.2.	Energia anizotropii.....	21
3.3.	Cząstki jednodomenowe i superparamagnetyzm.....	23
3.4.	Oddziaływania pomiędzy nanocząstkami.....	27
3.4.1.	Oddziaływania magnetyczne typu dipol-dipol	27
3.4.2.	Oddziaływania typu wymiennego	28
3.5.	Chemiczne metody syntezy materiałów nanokrystalicznych.....	29
3.5.1.	Metoda współstrącania	31
3.5.2.	Rozkład termiczny	32
3.5.3.	Metoda hydrotermalna i solwotermiczna	33
3.5.4.	Metoda poliolowa	33
3.6.	Zastosowanie i modyfikacja powierzchni materiałów nanokrystalicznych.....	34
3.6.1.	Addycja Ligandu (Adsorpcja)	35
3.6.2.	Wymiana ligandów.....	36
3.6.3.	Otaczanie nanokrystalitów krzemionką.....	37
3.7.	Struktury typu core-shell	37
3.8.	Nanocząstki magnetyczne w medycynie.....	38
4.	Hipertermia cieczy magnetycznych (MFH – <i>Magnetic Fluid Hyperthermia</i>)	41
4.1.	Ilościowe ujęcie procesu hipertermii	42
4.2.	Teoretyczne podstawy pomiarów SAR i ILP.....	44
4.3.	Analityczne modele wyznaczania SAR/ILP.....	45
5.	Charakterystyka materiału badawczego	47
5.1.	Tlenki żelaza	47
5.2.	Charakterystyka związków modyfikujących powierzchnię nanocząstek	54
6.	Metodyka badań.....	59
6.1.	Rentgenografia strukturalna (XRD)	59

6.2.	Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)	62
6.3.	Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS).....	63
6.4.	Spektroskopia Mössbauera.....	65
6.5.	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR).....	69
6.6.	Pomiary kalorymetryczne (hipertermia).....	69
7.	Preparatyka próbek	71
8.	Wyniki badań.....	79
8.1.	Badanie wpływu metody syntezy na strukturę i własności magnetyczne nanocząstek magnetytu – seria I	79
8.1.1.	Badania strukturalne (XRD, TEM).....	79
8.1.2.	Spektroskopia mössbauerowska	82
8.1.3.	Podsumowanie	88
8.2.	Badanie wpływu stężenia zasady amonowej na rozmiary nanocząstek magnetytu – seria II.....	89
8.2.1.	Badania strukturalne i wyznaczenie rozmiaru nanocząstek (XRD, TEM, DLS) 90	
8.2.2.	Spektroskopia Mössbauera.....	98
8.2.3.	Pomiary kalorymetryczne.....	104
8.2.4.	Podsumowanie	107
8.3.	Preparatyka nanocząstek magnetytu powierzchniowo modyfikowanych związkami organicznymi w celu zbadania wpływu różnych powłok opłaszczających na oddziaływania międzycząsteczkowe – seria III	108
8.3.1.	Badania strukturalne i wyznaczenie wielkości nanocząstek (XRD, TEM, DLS) 108	
8.3.2.	Spektroskopia FTIR - ATR	117
8.3.3.	Spektroskopia Mössbauera.....	124
8.3.4.	Pomiary kalorymetryczne.....	132
8.3.5.	Podsumowanie	134
8.4.	Synteza nanocząstek magnetytu modyfikowanych powierzchniowo chitozanem metodą współstrącania i z użyciem łaźni ultradźwiękowej – seria IV	135
8.4.1.	Badania strukturalne i wyznaczenie wielkości nanocząstek (XRD, TEM, DLS) 135	
8.4.2.	Spektroskopia FTIR - ATR	144
8.4.3.	Spektroskopia Mössbauera.....	146
8.4.4.	Pomiary kalorymetryczne.....	153
8.4.5.	Podsumowanie	155
9.	Podsumowanie i wnioski	157
10.	Literatura	161

Publikacje

- [01] **Durak K.**, Surowiec Z., Miaskowski A., Zjawisko hipertermii magnetycznej w nanocząstkach tlenków żelaza, *Doniesienia naukowe z zakresu medycyny i nauk pokrewnych*, red. Beata A. Nowak, Kamil Maciąg, (2017) 73-91.
- [02] Surowiec Z., **Durak K.**, Budzyński M., Czernel G., Synthesis and characterization of iron oxide magnetic nanoparticles, *Nukleonika*, 62 (2017) 73-77, DOI : 10.1515/nuka-2017-0009
- [03] **Durak K.**, Wiertel M., Surowiec Z., Miaskowski A., Positron annihilation in magnetite nanopowders prepared by co-precipitation method, *Acta Physica Polonica A*, 132 (2017) 1593-1597, DOI: 10.12693/APhysPolA.132.1593
- [04] **Winiarczyk K.**, Gac W., Góral-Kowalczyk M., Surowiec Z., Magnetic properties of iron oxide nanoparticles with a DMSA-modified surface, *Hyperfine Interactions*, 242 (2021) 48, DOI: 10.1007/s10751-021-01768-w

Konferencje

- XIII-th International Conference: Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons, 27-30 June 2022, Kazimierz Dolny, Poland, poster pt: *Magnetite nanoparticles modified with organic compounds*,
- 24th Soft Magnetic Materials Conference, 4-7 September 2019, Poznań, poster pt: *Magnetite nanoparticles surface-modified with organic compounds*,
- XII National Seminar of Mössbauer Spectroscopy, 17-20 June 2018, Goniądz, Poland, poster: *Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles surface modified with organic compounds*,
- 12th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry, 28 Sierpień-1 Wrzesień, 2017 Lublin, poster pt.: *Positron Annihilation in Magnetite Nanopowders Prepared by Co-precipitation Method*,
- Magnetic nanoparticles in hyperthermia and related applications, Białystok, 21-22th September 2017, flash talk, poster pt.: *Magnetic hyperthermia investigation of magnetite ferrofluid prepared by co-precipitation method*,
- IX Interdisciplinary Scientific Conference TYGIEL 2017 "Interdisciplinarity as the key to development", 18-19 March 2017, Lublin oral presentation entitled: *The use of iron oxide nanoparticles in magnetic hyperthermia*,
- III Ogólnopolskie Sympozjum Biomedyczne Eskulap, Lublin 2016, **poster wyróżniony** pt: *Zjawisko hipertermii magnetycznej w nanocząstkach tlenków żelaza*.

1. Wstęp i motywacja

W ostatnich dziesięcioleciach, prężnie rozwijająca się dziedzina nauki - nanotechnologia - stworzyła możliwości zastosowania nanocząstek w wielu obszarach życia m.in.: przemyśle energetycznym [1, 2], chemicznym [3, 4] czy ochronie środowiska [5]. Jednak na szczególną uwagę zasługuje wykorzystanie materiałów nanometrycznych w medycynie [6, 7]. Dużą popularność zyskały nanocząstki magnetyczne, które poza ciekawymi właściwościami fizycznymi, dzięki niewielkim, kontrolowanym rozmiarom (od kilku do kilkudziesięciu nanometrów) mogą wnikać do pojedynczych komórek (10 – 100 μm), wirusów (20 - 450 nm) czy łączyć się z innymi strukturami biologicznymi (białkami, genami) [8]. Wśród nich pożądanymi są nanocząstki tlenków żelaza (głównie magnetytu Fe_3O_4 i maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), które łącząc biokompatybilność, niską cytotoksyczność oraz właściwości ferromagnetyczne i superparamagnetyczne, są materiałami o dużym potencjale terapeutycznym i diagnostycznym [9]. Pod wpływem zmiennego pola magnetycznego, nanocząstki (będące np. w postaci ferrofluidu) generują ciepło, które może posłużyć w leczeniu nowotworów, samodzielnie lub w połączeniu z innymi metodami leczenia (np.: radioterapią czy chemioterapią). Oczywiście, aby nanocząstki mogły być aplikowane do żywego organizmu, muszą spełniać szereg wymagań dotyczących właściwości fizycznych i chemicznych, a także braku szkodliwości dla organizmu.

Istotną rolę odgrywają także oddziaływania pomiędzy nanocząstkami, które pojawiają się wraz z ich wzrastającym stężeniem. Wyróżniamy oddziaływania dipolowe długozasięgowe i oddziaływania o charakterze wymiennym. Oddziaływania mogą w znaczącym stopniu wpływać na właściwości magnetyczne nanocząstek. W celu ich ograniczenia stosuje się chemiczne modyfikacje powierzchni nanocząstek (tzw. „opłaszczanie”).

Olbrzymi potencjał aplikacyjny oraz interesujące właściwości magnetyczne sprawiły, że podjęto się pogłębienia wiedzy na temat nanocząstek magnetycznych na bazie tlenku żelaza: magnetytu (Fe_3O_4) otrzymywanego metodą współstrącania i modyfikowanego powierzchniowo związkami organicznymi. Niniejsza dysertacja poświęcona jest uporządkowaniu dostępnej wiedzy oraz wzbogaceniu jej o wiadomości dotyczące wpływu warunków syntezy na właściwości magnetyczne magnetytu, ze szczególnym uwzględnieniem oddziaływań nadsubtelnych.

Praca podzielona jest na dziesięć głównych rozdziałów. Pierwszy przedstawia wprowadzenie w tematykę pracy oraz jej cele i tezy.

Drugi rozdział objaśnia metodę badania struktury nadsubtelnej - spektroskopię Mössbauera, dzięki której możliwe jest określenie właściwości magnetycznych zsyntetyzowanych próbek oraz obserwacja wpływu powłok modyfikujących powierzchnię nanocząstek na oddziaływania występujące między nimi.

Trzeci rozdział to charakterystyka materiałów magnetycznych, ze szczególnym uwzględnieniem nanokrystalicznych materiałów magnetycznych o strukturze jednodomenowej. Ponadto opisane zostały metody syntezy i modyfikacji powierzchni nanocząstek oraz ich zastosowanie w medycynie.

W rozdziale czwartym przedstawione zostały fizyczne podstawy pomiarów kalorymetrycznych (hipertermia magnetycznych nanocząstek) oraz parametry określające ilościowo proces hipertermii.

Rozdział piąty objaśnia strukturę i właściwości syntezowanych materiałów oraz powłok użytych do ich modyfikacji (kwas dimerkaptobursztynowy, żelatyna, chitozan i kwas oleinowy).

Opis metod badawczych i aparatury pomiarowej został zawarty w rozdziale szóstym.

Rozdział siódmym zawiera opis i warunki syntezy materiału badawczego, modyfikacje powierzchni związkami organicznymi oraz informacje na temat przygotowanych serii pomiarowych.

Rozdział ósmy to przedstawienie wyników wszystkich badań (strukturalnych, magnetycznych i kalorymetrycznych), jak również ich omówienie wraz z analizą.

Na końcu znajduje się podsumowanie wraz z wnioskami oraz literaturą.

1.1. Cele i tezy pracy

Za główny cel niniejszej pracy przyjęto określenie wpływu określonych czynników na parametry oddziaływań nadsubtelnych i na właściwości fizykochemiczne nanocząstek magnetytu. Analizie poddano wpływ takich czynników jak: sposób syntezy, stężenie czynnika strącającego (zasady amonowej), rozmiar Fe_3O_4 , modyfikacja powierzchni nanocząstek związkami organicznymi (kwas dimerkaptobursztynowy, kwas oleinowy, chitozan, żelatyna) czy rozdyspergowanie w ośrodku.

Realizacja głównego celu polegała na przeprowadzeniu serii syntez magnetytu, zarówno w postaci niemodyfikowanej jak i modyfikowanej powierzchniowo surfaktantami oraz dokładnej charakterystyce strukturalnej i morfologicznej. Wpływ poszczególnych czynników na parametry oddziaływań nadsubtelnych badano za pomocą spektroskopii Mössbauera.

Kolejnym celem pracy było przeprowadzenie badań kalorymetrycznych nanocząstek magnetytu w postaci zawiesin wodnych i określenie ich zdolności grzewczych ze wskazaniem ich potencjalnego zastosowania w hipertermii cieczy magnetycznej.

Powyższe aspekty pozwoliły na sformułowanie następujących tez badawczych:

1. Warunki syntezy oraz modyfikacja powierzchni magnetytu nanokrystalicznego w znaczący sposób wpływają na oddziaływania nadsubtelne w rdzeniu magnetycznym nanocząstki. Wpływ ten zależy od rodzaju i ilości czynnika modyfikującego powierzchnię.
2. Poprzez manipulację warunkami syntezy możliwe jest otrzymanie nanocząstek magnetytu o pożądanym właściwościach fizykochemicznych.
3. Zastosowanie ultradźwięków podczas etapu syntezy i funkcjonalizacji magnetytu, zmniejsza agregację nanocząstek, a tym samym przyczynia się do łatwiejszego ich przechodzenia ze stanu ustalonego do superparamagnetycznego.

2. Struktura nadsubtelna

Struktura nadsubtelna wynika z oddziaływania jądra atomowego o niezerowym spinie jądrowym I z polem pochodzącym od powłoki elektronowej. Oddziaływanie to powoduje modyfikację stanów energetycznych atomu. Modyfikacji ulegają zarówno energie poziomów elektronowych, jak i jądrowych. W drugim przypadku poprawki do energii poziomów jądrowych przybliża się przez sumę oddziaływań kolejnych momentów elektrycznych i magnetycznych jądra z polami elektromagnetycznymi występującymi w miejscu jądra.

Analiza tego oddziaływania może dostarczyć wiele istotnych informacji o badanym układzie, dotyczących walencyjności, własności magnetycznych czy gęstości funkcji falowej elektronów [10, 11].

Poniżej przedstawiono opis metody fizycznej, badającej strukturę nadsubtelną wraz z opisem oddziaływań nadsubtelnych i ich wpływem na rejestrowane widmo mössbauerowskie.

2.1. Spektroskopia Mössbauerowska

Jedną z technik badania oddziaływań nadsubtelnych jest spektroskopia Mössbauera. Początki tej techniki sięgają roku 1957. Wtedy to, niemiecki fizyk Rudolf Mössbauer w wyniku badań zaobserwował bezdrzutową absorpcję i emisję promieniowania gamma, za co w 1961 został uhonorowany Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki [12, 13].

Jeżeli atomowi zostanie dostarczona energia równa różnicy poziomów energetycznych, atom może ją zaabsorbować, co skutkuje przejściem na wyższy stan energetyczny. Dochodzi wtedy do tak zwanej absorpcji rezonansowej. Po upływie czasu równego czasowi życia poziomu wzbudzonego, następuje emisja fotonu o energii odpowiadającej fotonowi absorbowanemu (rozpraszanie rezonansowe) i atom wraca do stanu podstawowego [14].

O ile w przypadku atomów zjawisko to łatwo zaobserwować, to na poziomie jądra atomowego występują trudności, związane ze zmianą energii wskutek odrzutu jądra atomowego. Dodatkowo odległości między poziomami energetycznymi w jądrze są

znacznie większe niż w atomie. Cechą charakterystyczną linii emisyjnej i absorpcyjnej jest szerokość połówkowa Γ wyrażana w jednostkach energii. Oznacza to, iż kwanty emitowanego promieniowania nie mają jednoznacznie określonej energii, lecz charakteryzują się pewnym rozmyciem, adekwatnym do rozmycia energetycznego poziomu. Rozmycie to jest odwrotnie proporcjonalne do średniego czasu życia poziomu wzbudzonego τ :

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}, \quad (1)$$

gdzie \hbar jest stałą Plancka podzieloną przez 2π .

Podczas emisji kwantu promieniowania, przy przejściu ze stanu wzbudzonego do podstawowego, jądro doznaje odrzutu, a energia emitowanego kwantu wynosi:

$$E = E_p - E_o, \quad (2)$$

gdzie E_p to różnica energii pomiędzy stanem wzbudzonym a podstawowym, a E_o energia odrzutu. Natomiast pęd odrzutu jądra, zgodnie z zasadą zachowania pędu, jest równym pędowi emitowanego kwantu gamma:

$$p_0 = \frac{E_p}{c}, \quad (3)$$

c - prędkość światła. Energia odrzutu wyraża się wzorem:

$$E_o = \frac{p_0^2}{2m} = \frac{E_p^2}{2mc^2}, \quad (4)$$

m oznacza masę jądra. Jak łatwo zauważyć istnieje pewne niedopasowanie energetyczne emitowanych i absorbowanych kwantów. Linie absorpcyjna i emisyjna są względem siebie przesunięte o wartość $2E_o$, która znacząco przekracza naturalną szerokość linii Γ . Niemożliwa jest zatem, w takim przypadku obserwacja rezonansowej absorpcji [15].

Badania nad absorpcją promieniowania gamma prowadził Rudolf Mössbauer. Tematem jego badań było rozpraszanie kwantów γ o energii 129 keV w ^{191}Ir [16, 17]. Z racji tego, iż linie emisyjna i absorpcyjna tego nuklidu częściowo zachodziły na siebie, możliwa była obserwacja fluorescencji rezonansowej. Wyznaczając tło, Mössbauer obniżył temperaturę źródła i absorbentu, co poskutkowało nie tylko zmniejszeniem tła, ale także (wbrew temu czego się spodziewał) wzrostem natężenia rozpraszania rezonansowego. Świadczy to o tym, że w niskiej temperaturze, dla kwantów o niezbyt dużej energii, możliwe jest zajście absorpcji i emisji bez odrzutu jądra. Efekt ten został później nazwany efektem Mössbauera. Wynika to stąd, iż jądro atomowe będąc wbudowane w sieć krystaliczną, podczas emisji

kwantu może zaabsorbować tylko te wartości energii, które wynikają ze skwantowania energii drgań sieci. Jeżeli energia odrzutu nie będzie wystarczająca aby wzbudzić drgania sieci krystalicznej (fonony), wtedy to cała sieć krystaliczna, a nie samo jądro przyjmie energię odrzutu – zachodzi rezonansowa absorpcja. Energię odrzutu atomu, która została przyjęta przez cały kryształ, można zapisać:

$$E_0 = \frac{E_p^2}{2Mc^2}, \quad (5)$$

gdzie M to masa całego kryształu, przewyższająca masę jądra o kilkanaście rzędów wielkości, co pozwala stwierdzić, iż $E_0 \approx 0$ [18].

Należy zaznaczyć, że aby zaszło zjawisko rezonansowej absorpcji, absorbent i źródło, w którym znajduje się promieniotwórczy nuklid, powinny znajdować się w takim samym lokalnym otoczeniu. Prawdopodobieństwo zajścia efektu wzrasta w niskich temperaturach i jest określane jako stosunek liczby kwantów emitowanych bezodrzutowo do całkowitej liczby emitowanych kwantów. Stosunek ten nosi nazwę czynnika Debye'a-Wallera, oznaczanego f i dla ciała charakteryzującego się regularną strukturą krystaliczną jest równy [19]:

$$f = \exp \left\{ -\frac{3E_0}{2k\theta} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{\theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\}, \quad (6)$$

gdzie θ to temperatura Debye'a kryształu, k – stała Boltzmanna, T – temperatura próbki, $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$, ω – częstość drgań sieci (fononów). Analizując powyższy wzór, można stwierdzić, że prawdopodobieństwo rezonansowej emisji i absorpcji wzrasta wraz ze spadkiem temperatury pomiaru, wzrostem temperatury Debye'a i spadkiem energii odrzutu. Dodatkowo, efekt ten łatwiej zaobserwować dla kwantów o niskich energiach. Dla kwantów γ o energiach wyższych niż 150 keV, czynnik f maleje do 0, efekt Mössbauera nie jest obserwowany.

Obecnie najpowszechniej stosowanym nuklidem promieniotwórczym w spektroskopii mössbauerowskiej jest izotop ^{57}Fe . Jego głównymi zaletami są: powszechne występowanie w wielu substancjach, duży przekrój czynny procesów bezodrzutowych w temperaturze pokojowej, niewielka energia przejścia mössbauerowskiego (14,4 keV) oraz mała szerokość energetyczna skutkująca dobrze rozdzielonymi liniami struktury nadsubtelnej. Oprócz ^{57}Fe stosowane są także takie izotopy jak: ^{119}Sn , ^{155}Gd , ^{151}Eu czy ^{99}Ru . Przy użyciu spektroskopii mössbauerowskiej można badać oddziaływania momentów elektromagnetycznych jąder atomowych z pozajądrowymi polami: magnetycznym

i elektrycznym. Oddziaływania te powodują rozszczepienia poziomów jądrowych i przesunięcia energetyczne. Obserwowane są: elektryczne oddziaływanie monopolowe, elektryczne oddziaływanie kwadrupolowe i magnetyczne oddziaływanie dipolowe. Oddziaływania wyższych rzędów są znikome i nie mają praktycznego znaczenia.

2.2. Elektryczne oddziaływanie monopolowe

Elektryczne oddziaływanie monopolowe to oddziaływanie dodatniego ładunku jądra z elektronami typu s (oddziaływanie bezpośrednie). Pomimo, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronów z dalszych powłok (p, d, f itd.) w obszarze jądra jest równe zeru, to mogą one ekranować elektrony z powłoki s i tym samym wpływać na prawdopodobieństwo znalezienia ich w objętości jądra (oddziaływanie pośrednie). Takie nakładanie się ładunku powłoki na ładunek jądra, powoduje zmianę kulombowskiej energii jądra, a co za tym idzie, także zmianę energii poziomów jądra. Przyjmując, że jądro jest sferyczną kulą o promieniu R z jednorodnym rozkładem ładunku (Ze^2 - całkowity ładunek jądra) to względem punktowego jądra atomowego (gdzie $R=0$) jego poziom podstawowy jest przesunięty o następującą wartość:

$$\Delta E = \frac{2}{5}\pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 R^2, \quad (7)$$

gdzie $|\Psi(0)|^2$ to gęstość prawdopodobieństwa znajdowania się elektronu w obszarze jądra. Uwzględnienie rozmiaru jądra powoduje przesunięcie poziomów energetycznych stanu podstawowego i wzbudzonego. Przesunięcia te nie są jednakowe, co wynika z różnicy rozmiarów jąder w tych stanach. Ponieważ zmienia się rozmiar jądra bez zmiany ładunku, zmienia się energia jądra.

Promienie ładunkowe dla stanu podstawowego (R_p) i wzbudzonego (R_w) są różne. Także gęstości funkcji falowych elektronów w obszarze źródła ($|\Psi_z(0)|^2$) i absorbenta ($|\Psi_a(0)|^2$) mogą się różnić. Te zmiany gęstości elektronowej w obszarze jądra powodują zmianę różnicy energii kulombowskiego oddziaływania ładunku jądra z powłoką elektronową i w konsekwencji wywołują przesunięcie poziomów energetycznych.

Różnica pomiędzy energią emitowaną przez źródło, a energią pochłanianą przez absorbent została nazwana przesunięciem izomerycznym oznaczanym jako δ , bądź IS (*ang. Isomer Shift*). Różnice energii można przedstawić wzorem

$$\delta = \frac{2}{5}\pi Z e^2 (R_w^2 - R_p^2) [|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_z(0)|^2]. \quad (8)$$

Różnica ta obserwowana jest jako przesunięcie linii w badanym widmie i stąd nazwa przesunięcia izomeryczne.

Wartość przesunięcia izomerycznego zależy więc od różnicy pola elektrycznego wytwarzanego przez chmury otaczających elektronów dla źródła i absorbentu.

Na podstawie znajomości wartości przesunięcia izomerycznego, można określić wartościowość jonów wchodzących w skład badanej próbki, stopień kowalencyjności wiązań chemicznych, a także gęstość elektronów typu s w objętości jądra, które znajduje się w określonym otoczeniu chemicznym.

Przesunięcia izomeryczne czule jest zarówno na otoczenie atomów absorbentu, jak również atomów źródła. Aby uniezależnić się od zastosowanego źródła przesunięcia izomeryczne wyznacza się względem materiału wzorcowego. Najczęściej używanym do kalibracji materiałem jest żelazo metaliczne α -Fe [11, 13].

2.3. Elektryczne oddziaływanie kwadrupolowe

Oddziaływanie momentu kwadrupolowego jądra (eQ) z gradientem pola elektrycznego (GPE), pochodzącego od asymetrycznego rozkładu elektronów walencyjnych, powoduje rozszczepienie poziomów energetycznych jądra. W układzie współrzędnych kartezjańskich GPE przyjmuje postać tensora trzeciego rzędu:

$$GPE = \nabla E = -\nabla\nabla V = \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix}, \quad (9)$$

gdzie V to potencjał pola elektrycznego ($V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial_i \partial_j}$), a E pole elektryczne. Ze względu na spełnienie równania Laplace'a przez elementy diagonalne $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, do opisu gradientu pola elektrycznego wystarczą dwie wielkości: składowa V_{zz} zapisywana też jako eq i parametr asymetrii ζ definiowany jako:

$$\zeta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right|. \quad (10)$$

Wartości własne hamiltonianu oddziaływania momentu kwadrupolowego jądra z GPE definiują energię oddziaływania kwadrupolowego i w przypadku osiowej symetrii GPE i dla $\zeta = 0$ wynosi ona:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)], \quad (11)$$

gdzie m_I to magnetyczna liczba kwantowa, opisująca rzut spinu jądra na główną oś symetrii gradientu pola elektrycznego, I - spin jądra. Zmiana energii poziomów w jądrze, oznaczana jako ΔE_Q , powodowana przez elektryczne oddziaływanie kwadrupolowe, rozszczepia poziomy o danym spinie I na szereg podpoziomów – rozszczepienie kwadrupolowe (*QS – Quadrupole Splitting*).

W przypadku nuklidu ^{57}Fe to poziom wzbudzony o spinie $I=3/2$ ulega rozszczepieniu na dwa podpoziomy: $m_I = \pm 1/2$ i $m_I = \pm 3/2$. W związku z czym możliwe są dwa przejścia między stanem podstawowym i podpoziomami stanu wzbudzonego ze względu na reguły wyboru promieniowania elektromagnetycznego. Różnica energii tych przejść (czyli rozszczepienie kwadrupolowe) jest równa:

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2}. \quad (12)$$

Na widmie mössbauerowskim rozszczepienie kwadrupolowe obserwuje się jako dwie linie rezonansowe (dublet) rozsunięte od siebie na pewną odległość.

Gradient pola elektrycznego w obszarze jądra powstaje ze względu na niesymetryczne rozmieszczenie elektronów atomu lub jonów otaczających atom żelaza. Rozszczepienie wywołane niesymetrycznym rozmieszczeniem elektronów dostarcza informacji o ich konfiguracji. Określa to między innymi wartościowość badanego atomu. Niejednorodne pole elektryczne wytwarzają jedynie elektrony niezapełnionych powłok.

2.4. Magnetyczne oddziaływanie dipolowe

W wyniku oddziaływania dipolowego momentu magnetycznego jądra μ_N z polem magnetycznym o natężeniu H , występującym w obszarze jądra, następuje rozszczepienie poziomu jądrowego o spinie I na $2I+1$ podpoziomów, z których każdy posiada energię:

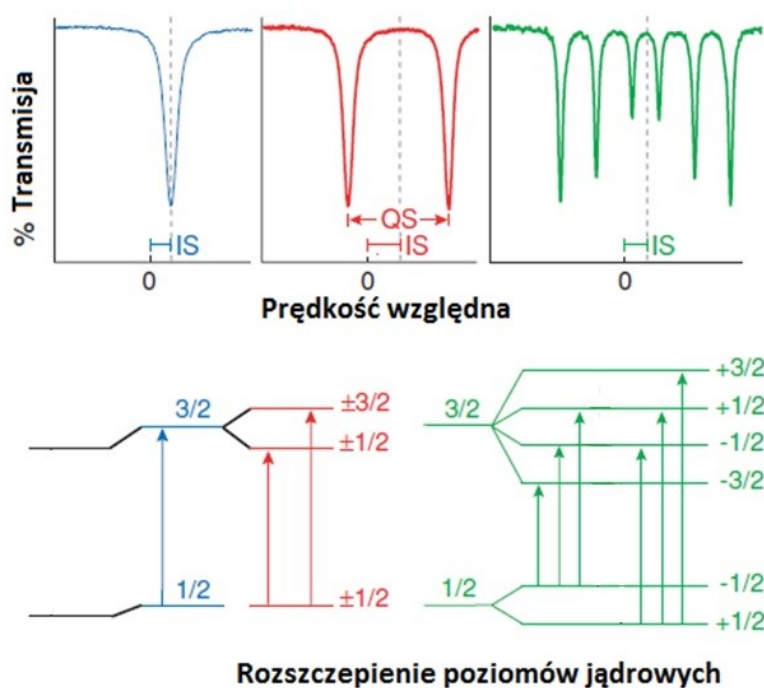
$$E_M = -g\mu_N H m_I, \quad (13)$$

g oznacza czynnik giromagnetyczny jądra, a dipolowy moment magnetyczny wyrażony jest w magnetonach jądrowych: $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$, m_p – masa protonu [20].

W przypadku izotopu ^{57}Fe poziom o spinie $I= (1/2)$ rozszczepia się na dwa podpoziomy, a poziom wzbudzony ($I=3/2$) na cztery podpoziomy. Reguły wyboru pozwalają na sześć przejść pomiędzy tymi podpoziomami, co w konsekwencji prowadzi do

otrzymania widma absorpcyjnego złożonego z sześciu linii, które odpowiadają przejściom pomiędzy odpowiednimi podpoziomami. Odległość linii w widmie umożliwia określenie pola magnetycznego działającego na jądro. Z kolei stosunki natężeń linii poszczególnych składowych wskazują kierunek pola magnetycznego oraz dostarczają informacji o stopniu monokrystaliczności próbki. Opisane wyżej oddziaływania pokazano na rysunku 1.

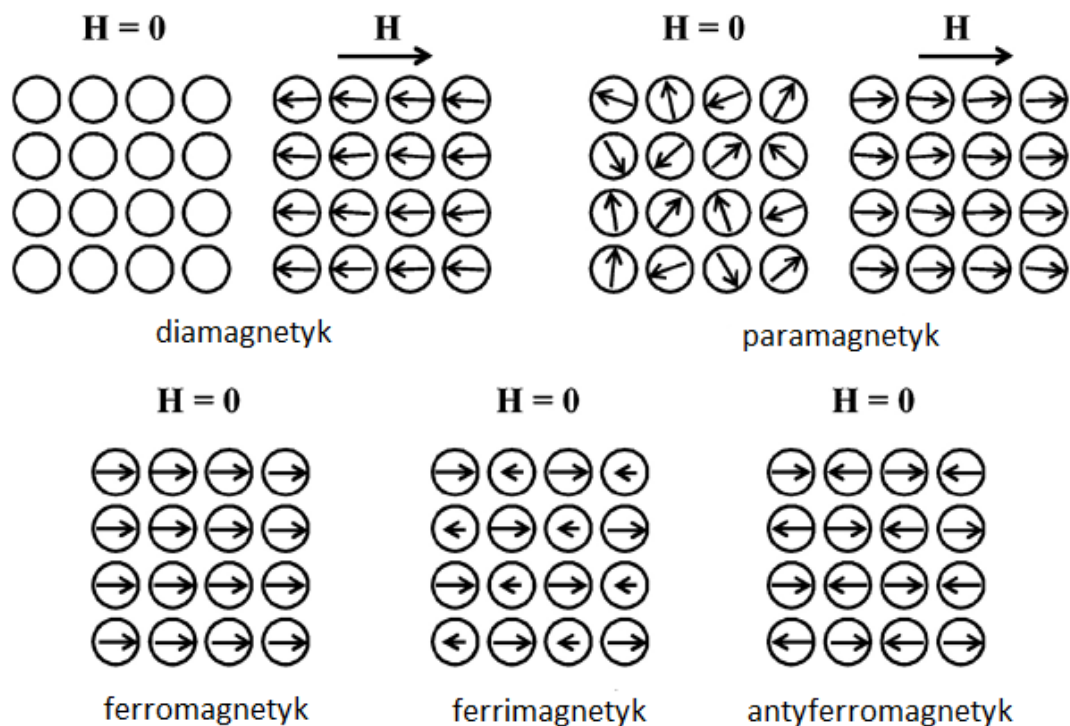
Otoczenie jądra zależy od wielu czynników wliczając w to liczbę elektronów, liczbę koordynujących anionów lub obecność uporządkowania magnetycznego (co może być zależne od temperatury). Dlatego widmo danego materiału, składa się często z superpozycji dubletów i sekstetów. Zestawienie parametrów (IS , QS , ζ , H) jest wystarczające, aby określić stan walencyjny i otoczenie żelaza w danym mineralu.



Rysunek 1. Rozszczepienie poziomów jądrowych w ^{57}Fe oraz odpowiadające im widma absorpcyjne uzyskane w temperaturze pokojowej [15].

3. Magnetyczne materiały nanokrystaliczne

Zrozumienie podstawowych pojęć dotyczących nanocząstek magnetycznych (*MNPs* – *magnetic nanoparticles*), a także wpływu czynników fizycznych i chemicznych na ich właściwości magnetyczne jest kluczowe dla ich potencjalnego zastosowania. W oparciu o rozmieszczenie dipoli magnetycznych pod nieobecność i w obecności zewnętrznego pola magnetycznego (H), materiały magnetyczne można podzielić na kilka kategorii: diamagnetyki, paramagnetyki, ferromagnetyki, ferrimagnetyki i antyferromagnetyki (rysunek 2). Diamagnetyki nie wykazują uporządkowania magnetycznego przy braku zewnętrznego pola magnetycznego, ale po umieszczeniu w zewnętrznym polu magnetycznym generują dipole magnetyczne w kierunku przeciwnym do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego. W materiałach paramagnetycznych, przy braku pola magnetycznego, dipole magnetyczne są losowo zorientowane, natomiast podczas interakcji z zewnętrznym polem magnetycznym, orientują się one w tym samym kierunku, co przyłożone pole magnetyczne. Ferromagnetyki natomiast, posiadają trwałe dipole magnetyczne zarówno pod nieobecność jak i w obecności pola magnetycznego. W przypadku materiału ferrimagnetycznego gdy $H = 0$ obserwuje się istnienie słabych dipoli magnetycznych skierowanych przeciwnie w stosunku do dipoli o większych momentach magnetycznych. Podobnie zachowują się antyferromagnetyki, z tą różnicą, iż można wyznaczyć w ich budowie dwie lub więcej przenikających się, spontanicznie namagnesowanych podsieci, w których momenty magnetyczne mają ten sam kierunek, ale przeciwne zwroty. Całkowity moment magnetyczny sieci w przypadku antyferromagnetyków jest równy zero. Materiały ferro- i ferrimagnetyczne w pewnych warunkach wykazują ciekawą odmianę magnetyzmu jaką jest superparamagnetyzm, dokładniej opisany w dalszej części rozdziału [21].



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie układu dipoli magnetycznych w materiałach diamagnetycznych, paramagnetycznych, ferromagnetycznych, ferrimagnetycznych i antyferromagnetycznych pod nieobecność i w obecności zewnętrznego pola magnetycznego H [21].

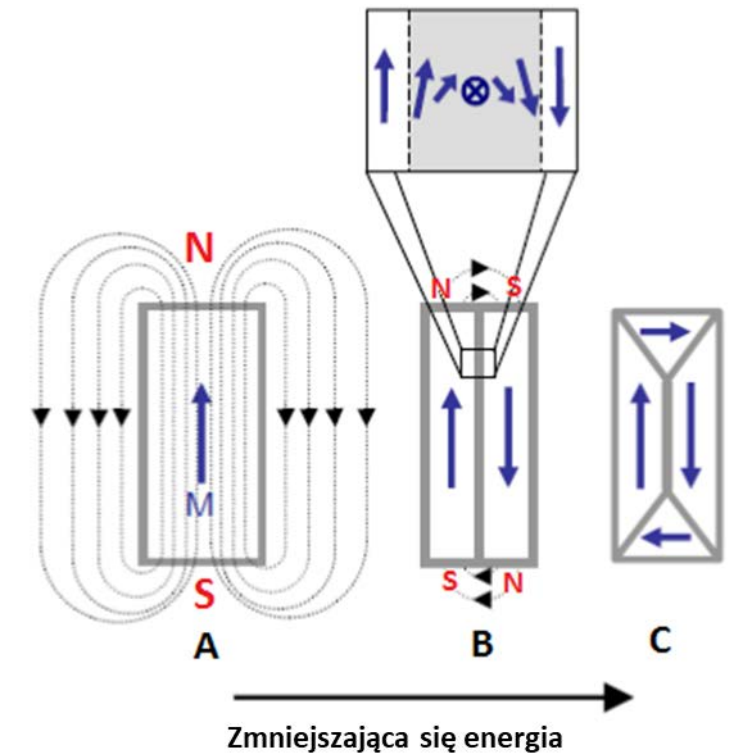
Materiały magnetyczne w połączeniu z niewielkimi rozmiarami (rzędu nanometrów) w postaci nanocząstek (nanokrystalitów) stanowią temat intensywnej badań prowadzonych w laboratoriach naukowych na całym świecie [22, 23, 24]. Materiały nanokrystaliczne to takie, w których przynajmniej jeden rozmiar fizyczny jest poniżej 100 nm. Wraz ze zmniejszaniem rozmiaru cząstek, w porównaniu do materiałów objętościowych, zmieniają się ich właściwości fizyczne. Zmiany te wynikają nie tylko z efektów rozmiarowych, ale także powierzchniowych, co wynika z dużego stosunku liczby atomów znajdujących się na powierzchni do liczby atomów znajdujących się wewnątrz krystalitu. Swoistymi cechami materiałów nanokrystalicznych są także: skłonność do aglomeracji, duże pole powierzchni właściwej, a co za tym idzie, wzrost stosunku powierzchni do objętości. Znaczne zmniejszenie rozmiarów powoduje także szereg nowych zjawisk fizycznych takich jak zjawisko superparamagnetyzmu czy zamrażanie typu szkła spinowego w warstwie powierzchniowej cząstek [25, 26].

3.1. Struktura domenowa

Materiały ferromagnetyczne w swojej budowie posiadają niewielkie, spontanicznie namagnesowane obszary nazywane domenami. Domeny te mogą mieć różne kierunki

namagnesowania [27]. Całkowity moment magnetyczny próbki stanowi suma wektorowa momentów magnetycznych każdej z domen. Może on być równy zeru, gdyż namagnesowanie domen może być różne i może się wzajemnie rekompensować. Oddziaływanie, które odpowiada za porządkowanie się domen nazywane jest polem wymiany lub polem Weissa [28]. W zaproponowanym przez Weissa modelu w litym ferromagnetyku tworzą się domeny, czyli obszary, w których momenty magnetyczne uporządkowane są równoległe. Domeny oddzielone są od siebie ścianami domenowymi, na wytworzenie których potrzebna jest tzw. energia bariery. Proces powstawania domen jest prowadzony do momentu, w którym wytworzenie kolejnych granic między domenami, przewyższa energetycznie korzyść wynikającą z podziału materiału na domeny. Schematycznie jest to pokazane na rysunku 3.

Wyżej wspomniane granice między domenami noszą nazwę ścian domenowych lub ścian Blocha. Tworzą one warstwę przejściową między domenami namagnesowanymi w różnych kierunkach. Jest to przestrzeń o określonych wymiarach, gdzie sąsiadujące spiny stopniowo rotują pomiędzy kierunkami odpowiadających im domen. Szerokość tej warstwy przejściowej jest ograniczana przez energię anizotropii [29].



Rysunek 3. Dwuwymiarowa reprezentacja struktury domen ferromagnetycznych pokazująca sposób w jaki domeny minimalizują energię. Na powiększeniu widać ścianę Blocha o skończonej grubości [30].

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

3.2. Energia anizotropii

Termin anizotropii magnetycznej służy do opisu zależności energii wewnętrznej od kierunku spontanicznego namagnesowania, tworząc łatwe i trudne kierunki namagnesowania. W materiałach magnetycznych istnieje kilka źródeł anizotropii, których suma stanowi anizotropię wypadkową. Wyróżnić można anizotropię kształtu, anizotropię powierzchni, anizotropię magnetokrystaliczną, anizotropię naprężeniową (magnetoelastyczną), anizotropię wymiany oraz anizotropię indukowaną. Wkład poszczególnych rodzajów anizotropii różni się, w zależności od rodzaju i postaci materiału. W materiałach objętościowych anizotropia magnetokrystaliczna i magnetoelastyczna są dominujące, natomiast w przypadku układu drobnych cząstek (cienkich warstw bądź nanostruktur) istotna staje się również anizotropia kształtu i powierzchni. Ponadto energia anizotropii jest większa dla sieci krystalicznych o niskiej symetrii i mniejsza dla sieci o wysokiej symetrii. Posiada także znaczący wpływ na właściwości magnetyczne materiału takie jak: temperaturę blokowania, pole koercji czy kształt pętli histerezy. Poniżej zostaną krótko scharakteryzowane poszczególne rodzaje anizotropii [31, 32]:

- Anizotropia magnetokrystaliczna opisuje zależność energii wewnętrznej od kierunku namagnesowania. Jej głównym źródłem jest sprzężenie między spinem a ruchem orbitalnym elektronu oraz asymetryczny rozkład gęstości elektronowej. Minimalna energia anizotropii magnetokrystalicznej wskazuje na namagnesowanie się kryształu wzdłuż uprzywilejowanych kierunków krystalograficznych, tzw. osi łatwych.

Magnesowanie kryształu, które nie następuje wzdłuż osi łatwych, wymaga wykonania pewnej pracy równej energii magnetokrystalicznej, będącej funkcją kosinusów kierunkowych $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ między osiami głównymi kryształu, a wektorem magnetyzacji [33]:

$$E = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (14)$$

Najprostszą formą jest anizotropia jednoosiowa (występująca m.in. w strukturze krystalograficznej heksagonalnej) i może być przedstawiona za pomocą uproszczenia powyższego wzoru do postaci:

$$E = K_0 + K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta + \dots, \quad (15)$$

gdzie K_0, K_1, K_2 w powyższych wzorach to stałe anizotropii o wymiarze energii na jednostkę objętości (erg/cm^3), a θ to kąt między osią z (oś łatwego namagnesowania) i wektorem magnetyzacji. Stałe anizotropii zależą od temperatury, jednakże dla temperatur znacznie niższych od temperatury Curie można przyjąć, że mają wartości stałe.

- Anizotropia powierzchniowa odgrywa dużą rolę w przypadku nanomateriałów, dla których wraz ze zmniejszeniem rozmiaru następuje wzrost powierzchni właściwej (wzrasta stosunek atomów znajdujących się na powierzchni do liczby wszystkich atomów). Zachodzące zjawiska na powierzchni takiego materiału takie jak relaksacja sieci krystalicznej, przenoszenie ładunków, utlenianie oraz występowanie struktury szkła spinowego powodują wzrost anizotropii, a także spadek namagnesowania nasycenia [34]. Poprzez te zjawiska obserwuje się wzrost anizotropii materiału i jednocześnie spadek namagnesowania nasycenia. Zmniejszając rozmiar nanocząstek zwiększa się ich powierzchnię właściwą. W ten sposób zwiększa się stosunek atomów na powierzchni do wszystkich atomów w materiale. Fenomenologicznie wyznaczone równanie pokazuje wkład anizotropii powierzchniowej K_S do anizotropii efektywnej K [35],

$$K = K_V + \frac{K_S}{D} \quad (16)$$

gdzie K_V to anizotropia objętościowa, D to średnica nanocząstki (której zakłada się kształt sferyczny).

- Anizotropia magnetoelastyczna (naprężeniowa) związana jest z odkształceniami sieci krystalicznej i wewnętrznymi naprężeniami materiału. Energię magnetoelastyczną (E_σ) można wyrazić poprzez wzór:

$$E_{\sigma} = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma S\cos^2\theta', \quad (17)$$

gdzie λ_s to stała magnetostrykcji nasycenia, σ to wartość naprężenia w jednostkach powierzchni, S oznacza powierzchnię cząstki a θ' kąt pomiędzy magnetyzacją i osią tensora odkształceń.

- Anizotropia kształtu, jak sama nazwa wskazuje, pochodzi od kształtu próbki. O ile cząstki sferyczne nie posiadają osi łatwego namagnesowania związanej z anizotropią kształtu (próbka magnesuje się w ten sam sposób we wszystkich kierunkach), tak w przypadku cząstek niesferycznych (np. o kształcie eliptycznym, czy wrzecionowatym), próbka będzie magnesowała się wzdłuż dłuższej osi obiektu. Wynika to z pola odmagnesowania próbki, które jest mniejsze wzdłuż dłuższej osi elipsoidy.
- Anizotropia wymiany charakterystyczna dla materiałów złożonych z ferromagnetyka (rdzeń) i antyferromagnetyka (powłoka). Objawia się asymetrią pętli histerezy względem początku układu współrzędnych (jej przesunięciem i pogrubieniem). Anizotropię wymiany obserwuje się również przy obecności nieuporządkowanych (nieskompensowanych) spinów na powierzchni nanocząstek antyferromagnetycznych [36].

3.3. Cząstki jednodomenowe i superparamagnetyzm

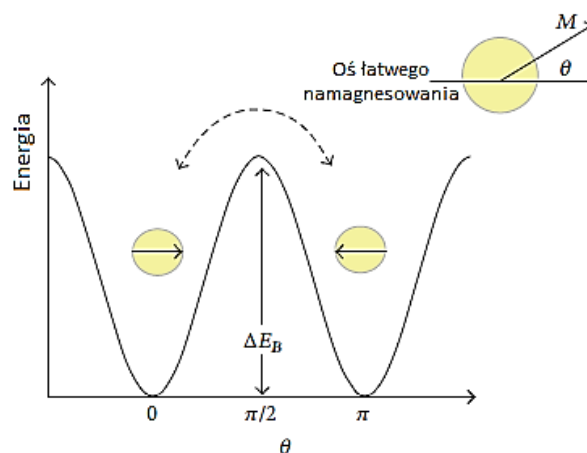
Zmniejszanie rozmiaru ferromagnetyka bądź ferrimagnetyka do pewnej objętości krytycznej powoduje powstawanie tak zwanej struktury jednodomenowej. Następuje to wtedy, gdy energia potrzebna do wytworzenia ścian domenowych jest równa lub przewyższa zysk energetyczny wynikający z podziału materiału na domeny. Ziarno tworzące jedną domenę (nanocząstka jednodomenowa), w obecności pola magnetycznego magnesuje się do wartości magnetyzacji nasycenia. Idealna nanocząstka ma kształt wrzecionowaty (o wydłużonym kształcie), a jej moment magnetyczny skierowany jest wzdłuż jednego z końców. Ze względu na anizotropię kształtu wszystkie momenty magnetyczne takich nanocząstek skierowane są jednolicie w całej objętości próbki, a przemagnesowywanie zachodzi poprzez koherentną rotację spinów w całej objętości próbki. Dla zachowania jednodomenowego charakteru, materiał ferromagnetyczny musi być wystarczająco mały, rzędu 10-100 nm. Przejście do stanu jednodomenowego powoduje wzrost pola koercji, którego przyczyną jest zmiana mechanizmu przemagnesowania. W przypadku cząstek

wielodomenowych zachodzi ono poprzez ruch ścian domenowych, a w przypadku cząstek jednodomenowych poprzez procesy rotacyjne. Takie materiały ferromagnetyczne o budowie jednodomenowej znajdują szerokie zastosowanie jako magnetyczne nośniki informacji (np. w twardych dyskach komputerów) [37].

Ciekawą odmianą magnetyzmu wynikającą ze zmniejszania rozmiarów materiałów ferro- lub ferrimagnetycznych jest superparamagnetyzm. Aby zrozumieć istotę tego zjawiska, warto zaznaczyć, że dla takiej jednodomenowej cząstki superparamagnetycznej, wykazującej anizotropię jednoosiową, energia może być zapisana jako:

$$E_a(\theta) = KV \sin^2 \theta, \quad (18)$$

gdzie E_a oznacza energię anizotropii, θ jest kątem zawartym między osią łatwego namagnesowania, a wektorem magnetyzacji, V to objętość cząstki a K jest stałą anizotropii magnetycznej [38]. Z racji tego, iż moment magnetyczny nanocząstki może być skierowany równoległe lub antyrównoległe do osi łatwego namagnesowania, powyższe wyrażenie osiąga dwa minima energetyczne (w zerowym polu magnetycznym): dla $\theta = 0$ i $\theta = \pi$. Gdy energia termiczna, jest porównywalna bądź wyższa od energii anizotropii nanocząstki superparamagnetycznej, może dochodzić do spontanicznych fluktuacji między tymi dwoma minimami, nawet w niskich temperaturach [39]. Natomiast iloczyn KV określa wysokość bariery energetycznej (E_B) oddzielającej te dwa minima (rysunek 4). Wysokość bariery energetycznej zależy od objętości nanocząstki i maleje wraz ze zmniejszaniem się jej rozmiaru.



Rysunek 4. Schematyczny obraz energii swobodnej cząsteczki jednodomenowej z jednoosiową anizotropią w funkcji kierunku namagnesowania. E_B – bariera energetyczna, θ – kąt między wektorem magnetyzacji, a osią łatwego namagnesowania [40].

Z fluktuacjami superparamagnetycznymi związane jest pojęcie czasu relaksacji – czasu potrzebnego na obrót wektora magnetyzacji pomiędzy dwoma minimami energetycznymi. Po raz pierwszy, terminu tego użył Néel opisując relaksację dla cząstki o anizotropii jednoosiowej (relaksacja Néela). Polega ona na reorientacji momentów magnetycznych w tym samym kierunku co przyłożone oscylujące pole magnetyczne. Czas relaksacji Néela (τ_N) można wyznaczyć, posługując się wyrażeniem:

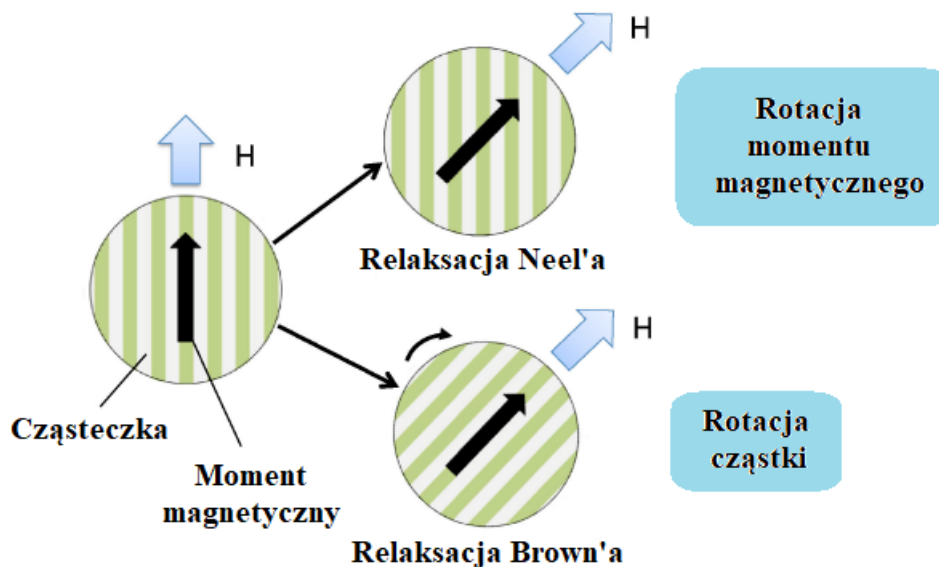
$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (19)$$

gdzie τ_0 to stała czasowa z przedziału $10^{-9} - 10^{-13}$ s, k_B to stała Boltzmanna, T oznacza temperaturę. Relaksacja Néela jest silnie zależna od rozmiaru. Dominuje w przypadku układów drobnych, rozseparowanych cząstek (w których wzajemne oddziaływania są pomijane). W przypadku nanocząstek rozdyspergowanych w cieczy istnieje także drugi mechanizm relaksacji – relaksacja Browna, która spowodowana jest tarciem powstającym w wyniku obrotu całej cząstki w cieczy nośnej [41, 42]. Czas relaksacji Browna, uwzględnia parametry środowiska takie jak lepkość ośrodka η oraz hydrodynamiczną objętość nanocząstki V_H .

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T}, \quad (20)$$

Mechanizm relaksacji Browna również zależy od wielkości krystalitów, ale też od lepkości ośrodka, w którym te krystality się znajdują. Duża lepkość ośrodka znacznie spowalnia rotację.

W przypadku ferrofluidów, czyli cieczy z zawieszonymi w niej nanocząstkami magnetycznymi, występują oba rodzaje procesów relaksacyjnych [43] (rysunek 5).



Rysunek 5. Relaksacja Neel'a i Brown'a w materiałach superparamagnetycznych [44].

Materiały superparamagnetyczne są charakteryzowane także przez temperaturę blokowania (T_B), powyżej której energia termiczna wywołuje fluktuacje, natomiast poniżej T_B (charakterystycznej dla danego materiału) powraca uporządkowanie ferromagnetyczne/ferrimagnetyczne. Kierunek momentów magnetycznych zostaje ustalony (momenty magnetyczne nanocząstek są zablokowane). Temperaturę blokowania można także zdefiniować jako temperaturę, w której czas relaksacji jest równy czasowi pomiaru użytej techniki eksperymentalnej. Jeżeli relaksacja jest szybsza w porównaniu do skali czasowej techniki eksperymentalnej, mierzona jest średnia wartość magnetyzacji, ale jeśli czas relaksacji jest dłuższy, mierzona jest chwilowa wartość magnetyzacji. Z racji tego, iż techniki eksperymentalne charakteryzują się pewnym czasem pomiaru, temperatura blokowania nie jest jednoznacznie określona. Poniżej przedstawiono temperaturę blokowania i objętość krytyczną nanocząstki (V_{kryt}), przy której zmienia się jej stan ze stabilnego na stan fluktuacji dla czasu pomiaru (τ_m) $\approx 10^2$ s (pomiar magnetyzacji metodą stałoprądową) [33]:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B}, \quad (21)$$

$$V_{kryt} = \frac{25k_B T}{K}, \quad (22)$$

Temperatura blokowania określana techniką spektroskopii mössbauerowskiej czy techniką zmiennoprądową jest wyższa, co wynika z krótszego czasu pomiaru.

3.4. Oddziaływania pomiędzy nanocząstkami

Opisane wcześniej fluktuacje superparamagnetyczne są charakterystyczne dla dobrze rozdzielonych cząstek, znajdujących się w rozcieńczonych układach (na przykład cieczy magnetyczne). Zwiększenie stężenia nanocząstek w takich układach spowoduje pojawienie się wzajemnych oddziaływań między nimi. Są to głównie oddziaływania o charakterze dipolowym oraz oddziaływania typu wymiennego. Oddziaływania między nanocząstkami mają znaczący wpływ na czas relaksacji superparamagnetycznych i powodują wzrost temperatury blokowania [45, 46, 47].

3.4.1. Oddziaływania magnetyczne typu dipol-dipol

Oddziaływania magnetyczne dipolowe mają charakter dalekozasięgowy. Dominują głównie w układach nanocząstek nie mających bezpośredniego kontaktu ze sobą (np. ferrofluidy). Dla atomów mających momenty magnetyczne rzędu kilku magnetonów Bohra (μ_B) są pomijane, gdyż mają znikomy wpływ na uporządkowanie momentów magnetycznych w materiale objętościowym. W przypadku nanocząstek ferro- i ferrimagnetycznych o rozmiarach około 10 nm, momenty magnetyczne mogą sięgać nawet powyżej $10000\mu_B$, co powoduje, że interakcje między krystalitami znacząco wpływają na właściwości magnetyczne. Dla próbki z losowo rozmieszczonymi krystalitami ze średnim momentem magnetycznym μ i średnią odległością d , energia oddziaływania dipolowego jest rzędu:

$$E_d \approx \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi d^3}, \quad (23)$$

gdzie μ_0 to przenikalność magnetyczna próżni. W próbkach o dużym stężeniu nanocząstek magnetycznych (wykazujących superparamagnetyzm gdy nanocząstki są dobrze rozdzielone), oddziaływania dipolowe mogą powodować uporządkowanie momentów magnetycznych poniżej temperatury krytycznej (T_0), zapisanej jako:

$$T_0 \approx \frac{E_d}{k_B}. \quad (24)$$

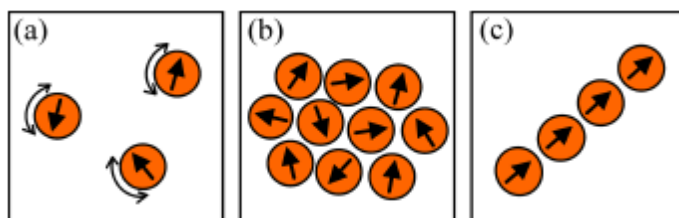
Jeżeli cząstki podlegają pewnemu rozkładowi wielkości i mają losowo zorientowane osie łatwego namagnesowania, to wykazują właściwości magnetyczne podobne do właściwości szkła spinowego. Dlatego układy oddziaływujących cząstek często nazywa się szklami super-spinowymi. Dodatkowo oddziaływania dipolowe wpływają na pomiary magnetyzacji

metodą stałoprądową (DC) i zmiennoprądową (AC), przesuwają maksimum krzywych ZFC w kierunku wyższych temperatur [48, 49]. Pomiar metodą AC dostarcza także informacji na temat czasu relaksacji, który można wyrazić poprzez:

$$\tau = \tau^* \left(\frac{T-T_0}{T_0} \right)^{-zv}, \quad (25)$$

gdzie τ^* to czas relaksacji cząstek nieoddziaływujących ze sobą, T_0 – temperatura przejścia, a zv wykładnik rzędu 10.

Nanocząstki magnetyczne zawieszone w cieczy mają tendencję do tworzenia struktur łańcuchowych. W takim łańcuchu momenty magnetyczne nanocząstek zwrócone są wzdłuż kierunku łańcucha. Silne interakcje pomiędzy nanocząstkami znajdującymi się w swoim bliskim sąsiedztwie tłumią relaksacje superparamagnetyczne. Rysunek 6 schematycznie przedstawia położenie krystalitów oraz ich wzajemne relacje [50].



Rysunek 6. Schematyczny rysunek przedstawiający wzajemne ułożenie krystalitów: a) krystality odizolowane, dominują fluktuacje superparamagnetyczne, b) oddziaływujące ze sobą krystality, tworzące strukturę typu szkła spinowego, c) nanocząstki tworzące łańcuch, ze zgodnie ustawionymi momentami magnetycznymi [50].

W zależności od tego czy oddziaływania między nanocząstkami są słabe czy silne, powodują one odpowiednio spadek lub wzrost temperatury blokowania. Wkład oddziaływań dipolowych można ograniczyć poprzez stosowanie powłok opłaszczających (wykonanych z związków powierzchniowo czynnych), które otaczając pojedyncze krystality, separują je od siebie [51, 52, 53]. Więcej o powłokach opłaszczających w rozdziałach 3.6 i 5.2.

3.4.2. Oddziaływania typu wymiennego

W przypadku nanocząstek antyferromagnetycznych, których momenty magnetyczne są znacznie mniejsze niż momenty magnetyczne ferro- i ferrimagnetyków, oddziaływania dalekiego zasięgu są zanedbywalne. Ważną rolę zaczynają odgrywać oddziaływania wymiany (sprzężenia wymienne) krótkiego zasięgu, pomiędzy atomami powierzchniowymi, będącymi ze sobą w bliskim kontakcie (np. materiały spiekane lub prasowane) lub znajdujących się w matrycy magnetycznej (materiały nanokrystaliczne otrzymywane na

drodze krystalizacji taśm amorficznych) [50]. Sprzężenia wymienne w układzie cząstek, prowadzące do powstania korelacji ferromagnetycznych oraz redukcji anizotropii efektywnej, powodują zmniejszenie pola koercji H_C . Efekt ten obserwowany był, na przykład, dla jednofazowych cząstek Fe ($D \sim 11$ nm) wytworzonych techniką niskoenergetycznego mielenia mikrokryształicznego żelaza w młynku kulowym, w atmosferze argonu. Duże obszary bezpośrednich kontaktów międzykryształicznych oraz duża objętość frakcji upakowania wzmacnia oddziaływania międzycząsteczkowe [54].

3.5. Chemiczne metody syntezy materiałów nanokryształicznych.

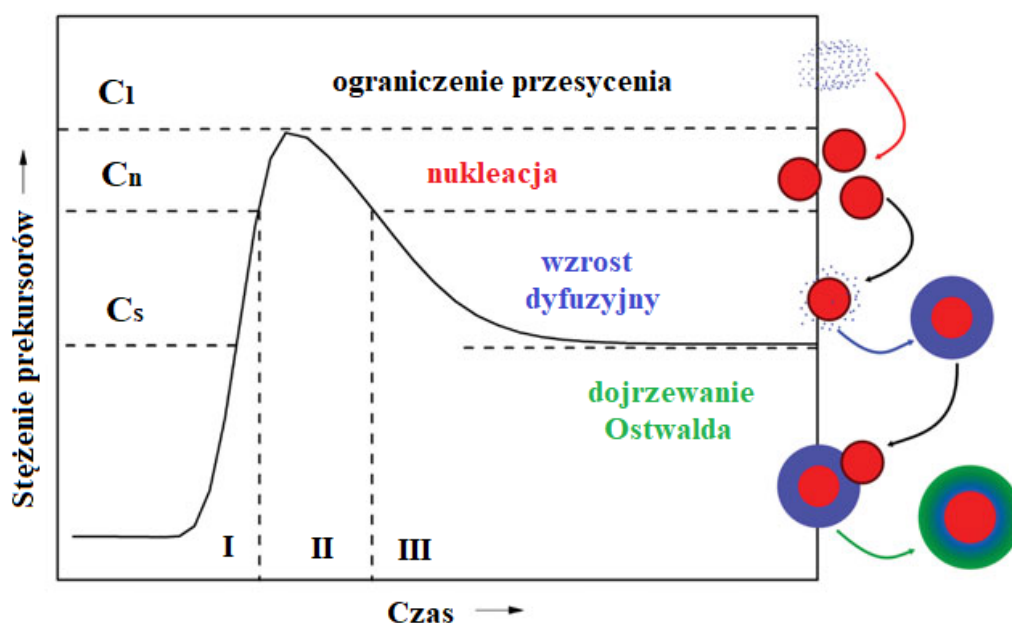
Istnieje wiele metod wytwarzania materiałów nanometrycznych. Zasadniczo można je podzielić na dwa główne typy: bottom-up (od dołu do góry) i top-down (od góry do dołu). Pierwszy sposób polega na konstruowaniu struktur nanometrycznych zaczynając od poziomu atomu. Są to głównie metody chemiczne. Natomiast drugi sposób to redukowanie materiału objętościowego do formy nanocząstki. W większości są to metody fizyczne. Podczas produkcji materiałów nanometrycznych należy wziąć pod uwagę wiele ważnych aspektów takich jak [55]:

- kontrola wielkości i kształtu w sposób odtwarzalny,
- uzyskanie materiału o pożądanej strukturze krystalicznej i czystości faz,
- uzyskanie monodispersyjnej wielkości kryształitów lub wąskiego rozkładu wielkości ziaren,
- stabilność nanocząstek przez dłuższy czas, brak aglomeracji,
- możliwość modyfikacji powierzchni.

Metody chemiczne wytwarzania nanocząstek cieszą się dużą popularnością, ze względu na niedrogi koszt oraz duże ilości wytwarzanego materiału. Ponadto, metody chemiczne pozwalają kontrolować wielkość otrzymywanych kryształitów w zakresie od kilku nanometrów do kilkunastu mikrometrów. Podczas syntezy chemicznej wielkość cząstek można kontrolować poprzez systematyczne dostosowywanie różnych parametrów reakcji np.: stężenia i rodzaju odczynników [56], czasu reakcji, temperatury czy pH [57]. Do metod chemicznych zaliczamy: metody współstrącania, rozkład termiczny, alkaliczna hydroliza z wielowodorotlenowych alkoholi, metody hydrotermalne [58].

Powstawanie preparowanego materiału ww. metodami opiera się na modelu LaMer'a, opracowanego w latach 50. XX wieku [59], który zakłada, że podczas wytrącania nanocząstek biorą udział takie procesy jak: zarodkowanie (nukleacja), wzrost kryształów

i dojrzewanie Ostwalda. Podczas inicjowania reakcji (np. poprzez mieszanie) następuje nagromadzenie prekursorów (etap I) tworząc pewien stopień przesylenia. Gdy poziom przesylenia osiągnie próg krytyczny zaczyna zachodzić zarodkowanie (etap II), które zmniejsza stopień przesylenia. Jeżeli szybkość zarodkowania przewyższa szybkość gromadzenia się prekursorów, ich stężenie spada z powrotem do progu zarodkowania. Wzrost nanocząstek (etap III) może następnie przebiegać na kilka sposobów: poprzez dodawanie monomeru czyli wprowadzanie dodatkowych jednostek prekursorów, które osadzają się na wstępnie uformowanych krystalitach; dojrzewanie Ostwalda, gdy małe krystality ponownie się rozpuszczają, a następnie osadzają na bardziej korzystnych termodynamicznie większych krystalitach czy poprzez koalescencje czyli łączenie się krystalitów w większe [60]. Rysunek 7 przedstawia poszczególne etapy modelu LaMer'a.



Rysunek 7. Model LaMer'a wzrostu kryształów (C_s – stężenie prekursorów rozpuszczonych w roztworze, C_n – stężenie prekursorów, które inicjuje zarodkowanie, C_1 – stężenie graniczne prekursorów) [60].

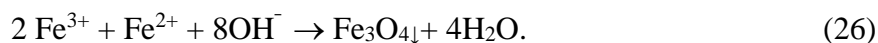
Główną ideą formowania nanocząstek według modelu LaMer'a jest czasowe odróżnienie zarodkowania od wzrostu kryształu (nukleacja zachodzi we wczesnym etapie syntezy, po czym następuje wzrost kryształu). Pojedyncze i szybkie zarodkowanie pozwala otrzymać wąski rozkład wielkości, a także kontrolować wielkość nanokrystalitów poprzez czas reakcji i dalsze dodawanie prekursorów, przy jednoczesnym utrzymaniu ich stężenia poniżej wymaganego do zajścia zarodkowania. Sposobem na szybkie zarodkowanie jest

wywołanie „wybuchu” zarodkowania, a następnie natychmiastowe zatrzymanie jakichkolwiek dalszych reakcji. Można to osiągnąć poprzez ograniczenie dostępu prekursora lub przez zapewnienie, że początkowa nukleacja zużyje cały dostępny prekursor [61]. Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę i opis wcześniej wspomnianych metod chemicznych.

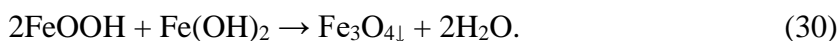
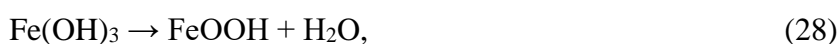
3.5.1. Metoda współstrącania

Metoda współstrącania polega na hydrolizie soli metali w środowisku wodnym w warunkach zasadowych i w temperaturze z zakresu 20-150 °C [62]. Termin współstrącania odnosi się do jednoczesnego wytrącania się z roztworu dwóch pierwiastków lub pierwiastka o różnych wartościowościach, tworząc nierozpuszczalny osad [63]. Metoda ta jest wygodną metodą syntezy stosowaną na dużą skalę np. w przemyśle. Stwarza możliwości dość łatwego kontrolowania warunków reakcji, co znacząco wpływa na parametry fizyczne krystalitów oraz umożliwia przeprowadzenie syntezy ponownie, w odtwarzalny sposób. W porównaniu do innych metod otrzymywania nanocząstek, współstrącanie charakteryzuje się niskim kosztem stosowanego sprzętu oraz umożliwia korzystanie z nietoksycznych i niedrogich odczynników przyjaznych dla środowiska [64]. Należy jednak pamiętać, że otrzymane tą metodą nanocząstki mogą charakteryzować się dużym rozkładem wielkości. Może to wynikać z czynników kinetycznych reakcji np. początkowego stężenia substratów, temperatury czy rodzaju rozpuszczalnika, które mają decydujący wpływ na szybkość powstawania produktów syntezy [65, 66].

Często, właśnie tą metodą otrzymuje się nanocząstki tlenków żelaza [67, 68]. Przykładem może być synteza nanokrystalitów magnetytu, co przeprowadzono w niniejszej pracy w części doświadczalnej. Jako prekursorów używa się wtedy żelazowych (Fe^{3+}) i żelazawych (Fe^{2+}) chlorków, siarczanów lub azotanów, które w środowisku silnie alkaicznym, tworzą nierozpuszczalne osady. Czynnikiem strącającym jest zazwyczaj stężony roztwór amoniaku lub zasada sodowa o odpowiednim pH, które w przypadku syntezy nanocząstek magnetytu powinno być większe od 8 [69]. Głównie synteza odbywa się zgodnie z poniższym równaniem:



Reakcja przebiega w sposób szybki i wydajny, a powstanie produktu jest widoczne natychmiast po dodaniu źródeł żelaza (wytrąca się czarny osad). Ze względu na wysoką podatność nanokrystalicznego magnetytu na utlenianie, istotne jest, aby mieszanina reakcyjna była wolna od tlenu, w przeciwnym razie może nastąpić utlenienie magnetytu do maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Chcąc temu zapobiec, zaleca się prowadzenie syntezy w atmosferze gazu obojętnego (np. argonu czy azotu). Oprócz utleniania mogą zachodzić także inne reakcje (równania 27-30) [69] polegające na międzyfazowym przenoszeniu jonów i elektronów, które silnie zależą od pH ośrodka:



Wodorotlenek żelazowy powstały początkowo w wyniku hydrolizy jonów Fe^{3+} może przekształcić się w getyt ($\alpha\text{-FeOOH}$), w zależności od warunków syntezy [70]. Obecność wody w ośrodku sprzyja tworzeniu wodorotlenku żelazowego, który jest bardzo reaktywny i łatwo przekształca się w spinel, jeśli w roztworze znajdują się również jony Fe^{2+} . Stopień uwodnienia, obecność jonów Fe^{2+} oraz wartość pH roztworu w dużym stopniu wpływają na syntezę magnetytu i jego strukturę krystaliczną [71].

Oprócz podstawowych reagentów, możliwe jest także zastosowanie stabilizatorów, dzięki którym otrzymujemy materiał o węższym rozkładzie wielkości. Wybór stabilizatora zależy od docelowego powinowactwa hydrofilowego lub liopofilowego syntezowanych nanokrystalitów, które determinuje końcową dyspergowalność magnetycznych nanocząstek (MNPs) w rozpuszczalnikach organicznych lub wodnych. Do zastosowań medycznych stosuje się hydrofilowe ligandy, aby ułatwić dyspersję powstałych cząstek w układach wodnych [62].

3.5.2. Rozkład termiczny

Rozkład termiczny jest jedną z najskuteczniejszych metod wytwarzania MNPs o wąskim rozkładzie wielkości. Wyróżnione są dwa sposoby przeprowadzania tego rodzaju syntezy: poprzez podgrzewanie i poprzez „hot injection” czyli technikę gorących wtrysków. Pierwszy polega na ciągłym podgrzewaniu wstępnie wymieszanego roztworu związków

prekursorowych, związków powierzchniowo czynnych i rozpuszczalnika, do określonej temperatury, w której nanocząstki zaczynają się grupować i rosnąć. Drugi sposób opiera się na szybkim i jednorodnym zarodkowaniu poprzez wstrzyknięcie odczynników do gorącego roztworu środka powierzchniowo czynnego, a następnie kontrolowaną fazę wzrostu. Ogólnie rzecz biorąc, oba procesy polegają na ogrzewaniu niemagnetycznego metaloorganicznego związku prekursorowego w obecności rozpuszczalników organicznych i związków powierzchniowo czynnych. Ważną rolę odgrywa też obecność gazu obojętnego (np. argonu), który wysyca mieszaninę reakcyjną zapewniając obojętną atmosferę. Optymalna temperatura reakcji mieści się w zakresie od 100°C do około 350°C i zapewnia produkcję MNPs o średnicy od 4 nm do około 30 nm. Temperatura i czas reakcji są tu ważnymi czynnikami kontrolującymi wielkość cząstek [72].

3.5.3. Metoda hydrotermalna i solwotermiczna

Metoda hydrotermalna to technika otrzymywania nanokryształów, polegająca na rozpuszczeniu nieorganicznych prekursorów w wodzie, a następnie przeniesienie mieszaniny do autoklawu (wykonanego ze stali nierdzewnej, wyłożonego najczęściej teflonem) w celu przeprowadzenia obróbki hydrotermalnej. Wysoka temperatura obróbki (130 °C – 250 °C), wysokie ciśnienie (rzędu 10^7 Pa) i długi czas reakcji (około 72 godziny) sprzyjają dojrzewaniu Ostwalda. Powstające kryształy nanocząstek są na ogół jednolite o wąskim rozkładzie średnicy. Na rozkład wielkości i rozmiar cząsteczek wpływa tu stężenie stosowanych prekursorów, całkowity czas reakcji i temperatura reakcji. Podobnym założeniom podlega metoda solwotermiczna, z tą różnicą, że zamiast wody w roli rozpuszczalnika, stosuje się rozpuszczalniki organiczne, co sprawia że jest ona mniej przyjazna środowisku niż metoda hydrotermalna [58, 72].

3.5.4. Metoda poliolowa

Metoda poliolowa to metoda polegająca na dodaniu prekursorów metali (np.: octanów, azotanów metali) do rozpuszczalnika poliolowego (alkoholu wielowodorotlenowego, zazwyczaj diolu, triolu) wykazującego dobre właściwości chelatujące. Ogrzewanie i mieszanie roztworu pomaga w rozpuszczeniu prekursorów (temperatura ogrzewania zazwyczaj nie przekracza 200 °C). Jest to wszechstronna i skalowalna metoda odpowiednia do produkcji dużych partii nanocząstek, obejmująca

szeroki zakres rozmiaru, od bardzo małych, sferycznych nanocząstek o średnicy 4 nm do większych o średnicy do 100 nm, w zależności od warunków reakcji (np. temperatura, czas reakcji, profil ogrzewania, charakter rozpuszczalnika poliolowego lub metaloorganicznych prekursorów).

Metoda poliolowa jest również przydatną techniką syntezy stopów nanokrystalicznych i klastrów biometalicznych [58 , 72].

3.6. Zastosowanie i modyfikacja powierzchni materiałów nanokrystalicznych

Nanomateriały obecnie są przedmiotem szczegółowych badań pod kątem ich właściwości fizycznych ale także posiadają potężny potencjał aplikacyjny. Są one wykorzystywane w elektronice [73, 74], przemyśle budowlanym [75], spożywczym [76, 77]. Oprócz zastosowań technicznych nanocząstki są przede wszystkim wykorzystywane w medycynie. Co istotne znajdują one zastosowanie w wielu obszarach medycyny takich jak:

- znakowanie fluorescencyjne [78, 79, 80],
- dostarczanie leków i genów [81, 82, 83],
- detekcja patogenów [84],
- wykrywanie białek [85],
- sondowanie struktury DNA [86],
- inżynieria tkankowa [87, 88],
- niszczenie nowotworów przez ogrzewanie (hipertermia)[89, 90],
- separacja i oczyszczanie cząsteczek biologicznych [91, 92],
- wzmocnienie kontrastu MRI [93, 94],
- badania fagokinetyczne [95].

Do tego celu muszą zostać odpowiednio przygotowane i spełniać określone wymogi.

Najważniejsze z nich to:

- biokompatybilność rozumiana jako zachowanie funkcjonalności w środowisku biologicznym,
- brak toksyczności i reakcji alergicznych,
- utrzymanie właściwego stanu dyspersji w danych warunkach fizykochemicznych (brak agregacji),
- stabilność (koloidalna i w rozpuszczalnikach hydrofilowych),

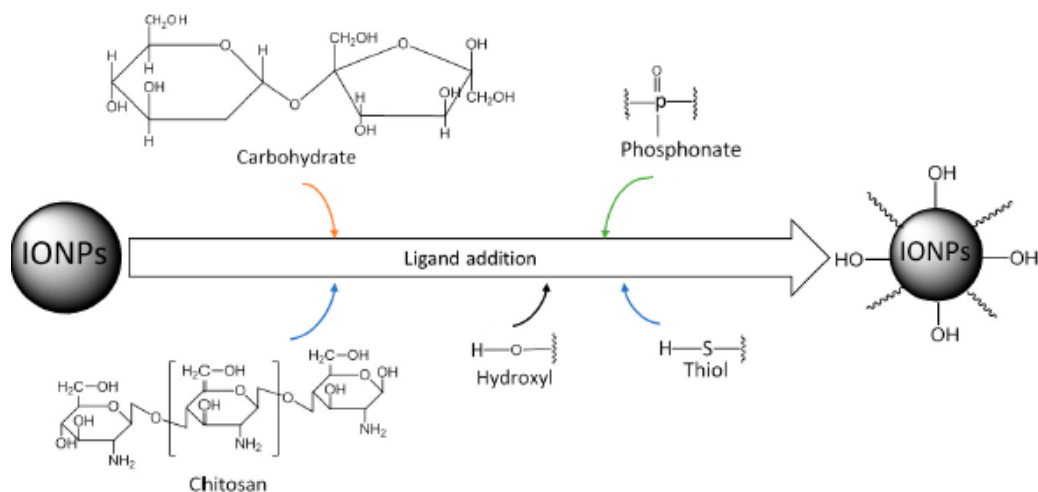
- możliwe dalsze funkcjonalizowanie powierzchni za pomocą biomolekuł i związków powierzchniowo czynnych,
- biodegradowalność.

W celu spełnienia powyższych kryteriów, ważnym i często kluczowym etapem w procesie syntezy nanocząstek jest modyfikacja ich powierzchni. Biorąc pod uwagę fakt, iż nanocząstki syntezowane są także z rozpuszczalników organicznych (co skutkuje ich hydrofobowym charakterem), modyfikacja powierzchni umożliwia zapewnienie hydrofilowości oraz dalszą funkcjonalizację nanocząstek za pomocą biomolekuł, które mogą zapewnić wiele dodatkowych funkcji, takich jak: zwiększenie selektywności celowania komórkowego, dostarczanie terapeutycznych leków czy znakowanie (terapia znakowana).

Jako czynniki modyfikujące powierzchnie nanocząstek używane są zarówno związki organiczne (kwasy organiczne, białka, polisacharydy) jak i nieorganiczne (np. krzemionka, złoto). Najczęstszymi mechanizmami stosowanymi w celu modyfikacji powierzchni są: addycja ligandów, wymiana ligandów i otaczanie nanocząstek krzemionką [72].

3.6.1. Addycja Ligandu (Adsorpcja)

Addycja ligandu polega na dodaniu cząsteczki ligandu do zewnętrznej powierzchni MNP bez usuwania jakiegokolwiek wcześniej istniejącego ligandu. Dodawany modyfikator to najczęściej cząsteczka amfifilowa, która częścią hydrofobową łączy się z powierzchnią nanocząstki, a część hydrofilowa wystawiona na powierzchni, zapewnia rozpuszczalność w wodzie (rysunek 8). Związki te bogate są w różne grupy funkcyjne (np.: grupy hydroksylowe, tiolowe, karboksylowe).



Rysunek 8. Modyfikacja powierzchni nanocząstek tlenku żelaza (IONPs – Iron Oxide NanoParticles) poprzez addycję (dodawanie) ligandów [72].

3.6.2. Wymiana ligandów

Wymiana ligandów obejmuje zamianę hydrofobowych ligandów na powierzchni nanocząstek na hydrofilowe dwufunkcyjne ligandy. Dwufunkcyjne ligandy wiążą się z powierzchnią nanocząstek ze względu na silne powinowactwo jednej grupy funkcyjnej do powierzchni metalu/tlenku metalu, podczas gdy druga grupa funkcyjna zapewnia rozpuszczalność i stabilność w roztworze wodnym. Zasadniczo pełne zastąpienie hydrofobowych środków powierzchniowo czynnych rozpuszczalnymi ligandami jest trudniejsze do osiągnięcia w porównaniu z metodą addycji ligandu (często prowadzi to do utraty długoterminowej stabilności dyspersji koloidalnej). Jednak wysokie powinowactwo wybranych grup funkcyjnych do tlenków metali zostało wykorzystane do opracowania kilku korzystnych strategii. Na przykład pochodne katecholu wykazują silne powinowactwo wiązania do nanocząstek tlenku żelaza i zapewniają wysoką stabilność nanocząstek w wodzie. Tak więc, pochodne katecholu, w tym małe cząsteczki i polimery, są szeroko stosowane do otrzymywania rozpuszczalnych w wodzie nanocząstek tlenku żelaza. Wiele innych ligandów opartych na małych cząsteczkach, takich jak organosilany, kwas cytrynowy, fosforany organiczne i fosfoniany stosuje się do solubilizacji magnetycznych nanocząstek w wodzie [96, 97].

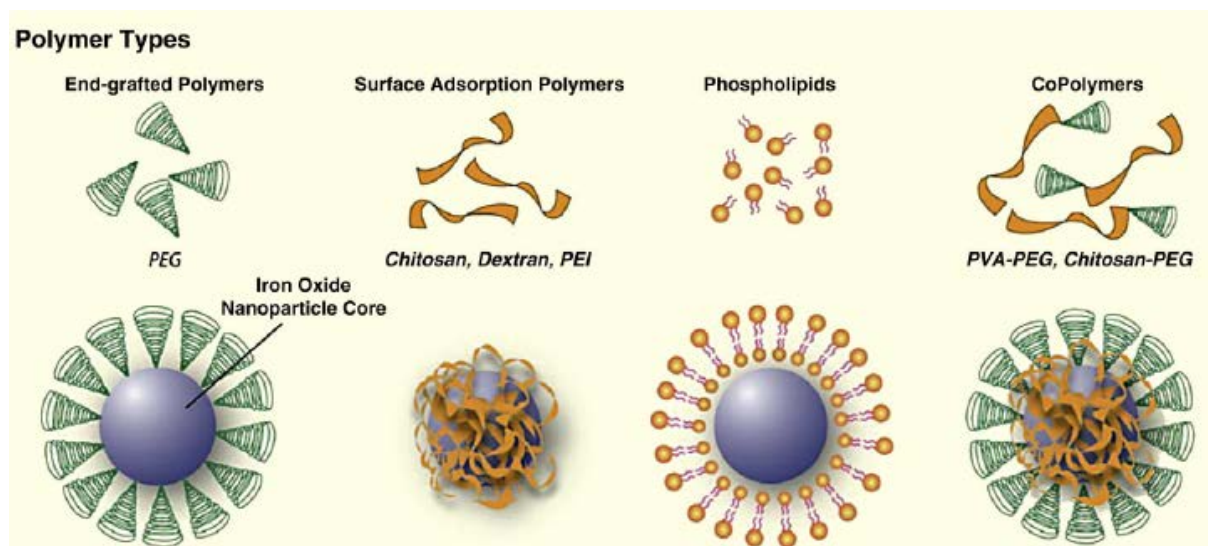
3.6.3. Otaczanie nanokrystalitów krzemionką

Modyfikacja powierzchni nanocząstek krzemionką jest jedną z najczęściej stosowanych metod modyfikacji powierzchni środkami nieorganicznymi. Zaletą powierzchni wzbogaconej w krzemionkę jest obecność grup silanowych (centralny atom krzemu wraz z czterema podstawnikami), które zapewniają dużą stabilność nanocząstkom przy dużych frakcjach objętościowych czy przy zmianach pH. Dodatkowo, grupy silanowe umożliwiają dalszą funkcjonalizację powierzchni (łatwo reagują z alkoholami, a także uczestniczą w tworzeniu wiązań kowalencyjnych z innymi ligandami) [98, 99]. Nanocząstki modyfikowane krzemionką tworzą struktury typu rdzeń-powłoka. Warto zaznaczyć, że warstwa krzemionki powoduje wzrost średnicy całej struktury, co należy wziąć pod uwagę planując zastosowanie syntetyzowanych struktur. Ciągły rozwój metod syntezy i modyfikacji powierzchni umożliwia jednak coraz większą kontrolę grubości powłoki otaczającej. Najczęściej stosowane metody powlekania krzemionką to: metoda Stöbera, metoda mikroemulsji i piroliza [96].

3.7. Struktury typu core-shell

Nanocząstki, których powierzchnia otoczona jest związkami modyfikującymi nazywane są strukturami typu core-shell (rdzeń-powłoka). Przykładowe struktury tego typu zostały przedstawione na rysunku 9. Składają się one z dwóch faz o różnym składzie chemicznym, bądź różnej strukturze, często posiadając również odmienne właściwości fizyczne (np. magnetyczne). Dzięki takiej budowie, struktury te są wielofunkcyjne, posiadając jednocześnie cechy powłoki i rdzenia. Rdzeń stanowi centrum struktury i jest to, przeważnie, nieorganiczny związek lub metal, o rozmiarach nanometrycznych. W zależności od zastosowania, może on posiadać pożądane właściwości magnetyczne (jak np. magnetyt), luminescencyjne czy inne. Jako powłoki, wykorzystywane są zarówno polimery organiczne jak i związki nieorganiczne. Poniższa ilustracja przedstawia sposób powstawania powłoki (*shell*) w zależności od rodzaju związku otaczającego (poli(tlenek) etylenu – PEG, chitozan, dekstran, polieteroimid (PEI), związki z grupy fosfolipidów czy polimery). Powlekanie może odbywać się *in situ* lub po syntezie, sposobami opisanymi wyżej. Każda z technik zachowuje określone zalety i wady, w zależności od zastosowanego polimeru. Utworzone powłoki równomiernie otaczają rdzeń, zapewniając między innymi „uchwyty” do sprzęgania cząsteczek leków, które poprzez wiązania kowalencyjne

z polimerem/ligandem, są wprowadzane do powłoki. Materiały powlekające nanocząstki wpływają na ich właściwości magnetyczne (np. na czas relaksacji) [100, 101].



Rysunek 9. Ilustracja przedstawiająca sposoby tworzenia powłoki w zależności od użytych polimerów [100].

Oprócz struktur core-shell znane są także struktury typu yolk-shell, niezawierające rdzenia, posiadające w zamian pustą przestrzeń. Znajdują one zastosowanie jako selektywne nośniki leków w terapiach celowanych [102].

3.8. Nanocząstki magnetyczne w medycynie

Nanocząstki magnetyczne (MNPs) posiadają unikalne właściwości magnetyczne i zdolność do działania na poziomie komórkowym i molekularnym, co czyni je atrakcyjną matrycą jako środki kontrastowe do obrazowania metodą rezonansu magnetycznego (ultraczułe sondy MRI [103]), jako nośniki do dostarczania leków czy materiał grzewczy w hipertermii [104].

Ostatnie postępy w nanotechnologii poprawiły zdolność do indywidualnego dostosowywania cech i właściwości MNPs do zastosowań biomedycznych. Aby lepiej zaspokoić konkretne potrzeby kliniczne, obecnie opracowywane są MNPs o wyższych momentach magnetycznych, niezanieczyszczonych powierzchniach i zwiększonej funkcjonalności. Dzięki tym cechom nanocząstki są szeroko wykorzystywane w wykrywaniu, diagnozowaniu i leczeniu nowotworów złośliwych, chorób sercowo-naczyniowych i chorób neurologicznych. Wprowadzenie wysoce specyficznych środków

kierujących i innych funkcjonalnych ligandów, znacznie poprawiło skuteczność magnetycznych nanocząstek.

Zastosowanie materiałów magnetycznych opiera się na ich podatności magnetycznej (χ), która jest określona przez stosunek indukowanej magnetyzacji (M) do przyłożonego pola magnetycznego (H). W materiałach diamagnetycznych moment magnetyczny skierowany jest antyrównoległe do przyłożonego pola magnetycznego, co powoduje bardzo małe, a nawet ujemne podatności magnetyczne (od -10^{-6} do -10^{-3}). Paramagnetyki (momenty magnetyczne skierowane równoległe do H) mają podatności rzędu od 10^{-6} do 10^{-1} . W materiałach ferromagnetycznych i ferrimagnetycznych, jak już wcześniej wspomniano, momenty magnetyczne również ustawiają się równoległe do zewnętrznego pola magnetycznego, a oddziaływania sprzęgające między elektronami materiału skutkują uporządkowanymi stanami magnetycznymi (domenami) i dużą spontaniczną magnetyzacją. Dodatkowo, zmniejszanie rozmiarów takich materiałów do nanometrycznych (superparamagnetyzm) wywołuje swobodne fluktuacje nanocząstek, co skutkuje brakiem magnetyzacji szczątkowej. Umożliwia to utrzymanie stabilności koloidalnej (brak agregacji) i zapewnia przewagę nad pozostałymi materiałami magnetycznymi pod względem wykorzystania w medycynie [105].

Jednymi z najszerzej badanych związków do biomedycznego przeznaczenia są koloidalne nanocząstki tlenku żelaza (głównie magnetyt Fe_3O_4 i maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Oprócz pożądanych właściwości magnetycznych cechuje je biokompatybilność i biodegradowalność. Tlenki żelaza są obecne w organizmach żywych (np. u roślin czy ludzi). Kompleksy Fe(II) są aktywnym centrum ferredoksyn (białka biorące udział m.in. w fotosyntezie) i hemoglobiny [106]. Dodatkowo nanocząstki oparte na tlenkach żelaza mogą być metabolizowane przez enzym (oksygenazę hemową – 1 [107]), tworząc hemoglobinę we krwi, co przyczynia się do utrzymania homeostazy żelaza w komórce [108]. W celu dalszego ulepszania właściwości magnetycznych rozwinął się pomysł domieszkowania tlenków żelaza innymi metalami. Opracowano różne metody wytwarzania ferrytów metalicznych o ogólnym wzorze MFe_2O_4 (w którym M oznacza kation metalu na +2 stopniu utlenienia np.: Co, Ni, Fe, Mn) [109]. Wśród tych związków, nanocząstki MnFe_2O_4 wykazały brak toksyczności w stosowaniu *in vitro* oraz wyższą czułość magnetyczną, co sugeruje możliwość ich zastosowania jako ultraczułe sondy obrazujące MR. Z kolei nanocząstki CoFe_2O_4 i NiFe_2O_4 badano pod względem wykorzystania jako nośniki leków. Trwałość związków zapewniano powłoką tworząc wcześniej wspomniane struktury typu rdzeń-powłoka [110].

4. Hipertermia cieczy magnetycznych (MFH – *Magnetic Fluid Hyperthermia*)

Postęp w nanotechnologii przyczynił się do rozwoju hipertermii nanocząstek magnetycznych jako potencjalnej metody terapeutycznej w leczeniu chorób nowotworowych, jak również metody wspomagającej dla radioterapii czy chemioterapii [111, 112]. Hipertermia sama w sobie wiąże się z generowaniem energii cieplnej w miejscu zmienionym chorobowo, które poddane działaniu temperatury z zakresu 41°C – 56°C (najczęściej 41°C – 46°C [113]) ulega stresowi cieplnemu, co zapoczątkowuje degradację wewnątrz i zewnątrzkomórkową i w ostateczności martwicę. W zależności od temperatury i czasu ekspozycji hipertermię można podzielić na trzy kategorie: 1) długotrwałą, niskotemperaturową hipertermię ($T \leq 41^\circ\text{C}$ przez 62 godziny), 2) hipertermię z umiarkowaną temperaturą ($41 < T < 46^\circ\text{C}$ przez 15-60 godzin), 3) hipertermię wysokotemperaturową ($T \geq 46^\circ\text{C}$ przez 4-6 minut) [108, 114]. Zasada działania hipertermii MNP polega na osiągnięciu miejscowego wzrostu temperatury w komórkach docelowych poprzez miejscową aktywację MNP po wystawieniu na działanie zmiennego pola magnetycznego (AMF) o wysokiej częstotliwości [115].

Po raz pierwszy hipertermię magnetyczną jako metodę walki z chorobami nowotworowymi wykorzystał Gilchrist wraz z współpracownikami (1957 r.) do likwidowania przerzutów limfatycznych u psów [116]. Od tego momentu przeprowadzono wiele badań nad zastosowaniem magnetycznej hipertermii jako nowej metody terapeutycznej [117, 118]. Potwierdzają to liczne badania komórkowe i przedkliniczne u pacjentów z glejakiem, rakiem prostaty i przerzutowym rakiem kości [119, 120]. Pierwsze kliniczne badanie wykonalności hipertermii MNP przeprowadzono w 2003 roku z udziałem 14 pacjentów z glejakiem wielopostaciowym [114, 121, 122]. Badanie wykazało, że zastosowanie hipertermii MNP może generować pożądane temperatury w guzie, mieszczące się w zakresie od 42,4°C do 49,5°C. Ponadto hipertermia MNP stanowi obiecującą strategię leczenia infekcji bakteryjnych oraz grzybiczych. W pierwszym przypadku zmienne pole magnetyczne o wysokiej amplitudzie i częstotliwości zostało z powodzeniem wykorzystywane do podgrzewania magnetycznych nanocząstek związanych z gronkowcem złocistym (z łac. *Staphylococcus aureus* – *S. aureus*) [123, 124]. Natomiast nanocząstki

magnetytu opłaszczony kwasem DMS i sfunkcjonalizowany antyciałami grzyba *Candida albicans* poddane działaniu hipertermii w badaniach *in vitro* skutecznie zniszczyły patogeny [125].

MFH w porównaniu do tradycyjnych metod leczenia nowotworów ma wiele zalet. Przede wszystkim nanocząstki mogą być wstrzyknięte i skoncentrowane w dowolnym obszarze ciała, co pozwala na leczenie wszystkich rodzajów nowotworów z ograniczonymi skutkami ubocznymi. Cząsteczki magnetyczne wytwarzają ciepło tylko w lokalnym środowisku, co oznacza, że jeśli MNPs zostaną ograniczone do obszaru tkanki nowotworowej to otaczająca ją zdrowa tkanka pozostaje nienaruszona. Funkcjonalizacja MNPs za pomocą ugrupowań rozpoznawczych (tj. przeciwciał, białek) zwiększa selektywność wobec komórek złośliwych, a tym samym zwiększa internalizację MNPs w komórkach nowotworowych [126].

Skuteczność terapii hipertermią MNP w dużym stopniu zależy od wzrostu temperatury osiąganego podczas zabiegu i czasu ekspozycji [127]. Ekspozycja nanocząstek na zmienne pole magnetyczne powoduje przemianę energii elektromagnetycznej w energię cieplną poprzez mechanizmy, takie jak relaksacja Browna, relaksacja Néela i straty energii na przemagnesowanie (straty histerezy) [128, 129].

4.1. Ilościowe ujęcie procesu hipertermii

Podczas wykonywania eksperymentu hipertermicznego wystawia się pewną objętość ferrofluidu na działanie zmiennego pola magnetycznego i rejestruje się przebieg temperatury. Prosta początkowego wzrostu temperatury dt/dT [$^{\circ}\text{C}/\text{s}$] określana jest mianem Heating Rate. Iloczyn tej wielkości i ciepła właściwego ferrofluidu definiuje się poprzez współczynnik absorpcji właściwej (SAR -*Specific Absorption Rate*) wyrażony w [W/g]. Wielkość ta opisuje moc wydzieloną w jednostce masy cieczy magnetycznej [130].

Aby miarodajnie porównać wyniki eksperymentów hipertermicznych, wprowadzono kolejny parametr: Efektywny SAR (E_{SAR}) nazywany również ILP (*Intrinsic Loss Power*). Uwzględnia on natężenie i częstotliwość pola magnetycznego. Jest to obecnie najlepszy parametr pozwalający na porównanie wyników eksperymentów hipertermicznych przeprowadzanych w różnych warunkach pola magnetycznego.

Biorąc pod uwagę, że skuteczność terapii MFH w głównej mierze zależy od rzetelnego przewidywania przestrzenno-czasowego rozkładu temperatury w żywej tkance, uzasadnione jest opracowywanie skutecznych i wiarygodnych modeli numerycznych

[131, 132]. Należy pamiętać przy tym, że określenie rozkładu temperatury może sprawiać trudność, ze względu na duże niepewności dotyczące właściwości termicznych tkanki. Ustalenie normatywnego parametru jakości termicznej dla leczenia metodą hipertermii, pomogłoby w tworzeniu nowych urządzeń i technik oraz w rozpowszechnianiu MFH jako metody współtowarzyszącej do radioterapii i chemioterapii [133, 134]. Ważne jest, aby móc dokonać fizycznie solidnej i wiarygodnej oceny właściwości ogrzewania magnetycznego nanocząstek w ich klinicznie użytecznym stanie, czyli w postaci płynnej zawiesiny, jaka byłaby stosowana do wstrzyknięć śródmiąższowych. Istotny czynnik, który nie zawsze jest brany pod uwagę, to wykonywanie większości pomiarów w nieadiabatywnych warunkach eksperymentalnych. Dlatego istnieje potrzeba znormalizowanego podejścia, by móc bezpośrednio porównać wyniki zgłoszone przez zespoły badawcze, nawet jeśli używają różnych aparatów pomiarowych i warunków doświadczalnych [135].

Współczynnik absorpcji właściwej (SAR) jest definiowany jako moc cieplna generowana przez jednostkę masy [136]:

$$SAR = \frac{P}{m_{MNP}}, \quad (31)$$

gdzie: P to generowana moc cieplna wyrażana w watach, a m_{MNP} oznacza masę nanocząstek w [g]. W większości prac poświęconych hipertermii, SAR jest wyznaczany dla nanocząstek zawieszonych w odpowiedniku tkanki ludzkiej, którym zazwyczaj jest woda. Tak wyznaczona wartość nie odzwierciedla sytuacji, w której można się spodziewać rozpraszania ciepła przez czynniki fizjologiczne takie jak na przykład zwiększony przepływ krwi. Moc generowana przez nanocząstki zależy od ich fizycznych i magnetycznych właściwości, ale również od parametrów pola magnetycznego (zmienia się liniowo wraz z częstotliwością oraz kwadratowo wraz z natężeniem zmiennego pola magnetycznego) [137]. Po usunięciu tych zewnętrznych czynników otrzymujemy wspomnianą wyżej ILP:

$$ILP = \frac{SAR}{fH^2}, \quad (32)$$

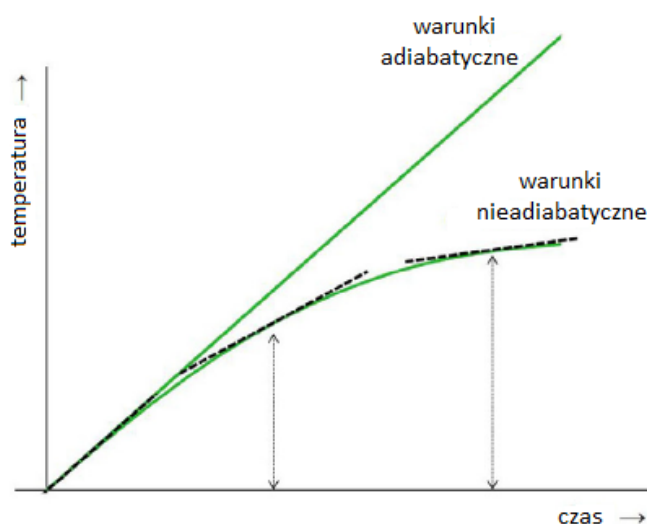
gdzie f to częstotliwość [Hz], a H to natężenie pola magnetycznego [A/m]. Zarówno parametry SAR i ILP są zasadniczo miarami rozpraszania mocy, określanymi w pomiarach kalorymetrycznych. Idealną sytuacją byłoby określenie ich w warunkach bliskich warunkom adiabatywnym, w których występuje bardzo ograniczony transfer ciepła. Niestety takie układy są trudne do zbudowania, dlatego badanie hipertermii magnetycznej odbywa się poprzez aparaty nieadiabatywny, co przyczynia się do niedoszacowania wartości SAR i ILP [138].

4.2. Teoretyczne podstawy pomiarów SAR i ILP

Jak już wcześniej wspomniano pomiary w warunkach adiabatycznych nie powodują przenoszenia ciepła między próbką, a jej otoczeniem. Wytwarzane przez nanocząstki ciepło powoduje wyłącznie wzrost temperatury próbki, która zależy od mocy (P) zdeponowanej przez MNPs oraz ich pojemności cieplnej (C):

$$C \cdot \frac{dT(t)}{dt} = P. \quad (33)$$

W takim przypadku zależność wzrostu temperatury w funkcji czasu jest przedstawiana prostoliniowo (patrz rysunek 10).



Rysunek 10. Krzywe grzania pomiarów kalorymetrycznych dla warunków adiabatycznych i nieadiabatycznych [139].

Inaczej ta zależność wygląda dla pomiarów prowadzonych w warunkach nieadiabatycznych, gdzie ciepło jest tracone dopóki temperatura próbki T przewyższa temperaturę otoczenia T_0 . Przewodnictwo cieplne zależy od różnicy temperatur $T-T_0$, powierzchni styku nanocząstki z otoczeniem i właściwości cieplnych.

W większości badań, w których do oszacowania mocy generowanej przez MNPs wykorzystuje się krzywą grzewczą, zakłada się, że straty ciepła są liniowo zależne od różnicy temperatur między próbką a jej otoczeniem. Wzrost temperatury można wtedy opisać następującym równaniem różniczkowym:

$$C \cdot \frac{d\Delta T(t)}{dt} = P - L\Delta T, \quad (34)$$

w którym L (mierzone w W/K) oznacza stałą ilościowo określającą proporcjonalność między temperaturą, a stratami ciepła; ΔT to różnica temperatur ($T-T_0$) [140]. Nachylenie krzywej grzania maleje wraz ze wzrostem temperatury próbki. Rozwiązaniem powyższego równania różniczkowego jest:

$$T - T_0 = \frac{P}{L} \left(1 - e^{-\frac{t-t_0}{C/L}} \right). \quad (35)$$

W literaturze dotyczącej hipertermii magnetycznej, to równanie fenomenologiczne jest powszechnie nazywane równaniem Boxa-Lucasa. Założenie liniowej straty, sprawdza się dla małych różnic temperatur [139].

W przypadku wyższych temperatur, gdy straty ciepła są większe poprzez występowanie dodatkowych mechanizmów strat ciepła, takich jak: konwekcja, promieniowanie, parowanie czy topnienie próbki, zależność między temperaturą, a stratami ciepła staje się nieliniowa, a opis krzywej grzewczej przyjmuje postać:

$$C \cdot \frac{dT(t)}{dt} = P - P_L(T), \quad (36)$$

gdzie $P_L(T)$ to nieliniowa funkcja opisująca straty mocy dla każdej temperatury. Aby w pełni móc zastosować powyższe równania, mierzone temperatury (T) czy różnica temperatur (ΔT) powinny reprezentować odpowiednio: temperaturę i różnicę temperatur odczuwalną przez całą próbkę. Inne aspekty mogące wpływać na dokładność pomiarów kalorymetrycznych to: niejednorodności pola magnetycznego, straty związane z przekształcaniem sygnału elektrycznego na pole magnetyczne, efekty czasowe (stała czasowa związana z nagrzewaniem indukcyjnym, czas odpowiedzi sondy mierzącej itp.), wartość pojemności cieplnej (uwzględnienie pojemności cieplnej środowiska próbki) oraz uchwyt próbki (geometria oraz materiał z jakiego jest wykonany) [141].

4.3. Analityczne modele wyznaczania SAR/ILP

Istnieje kilka modeli analitycznych stosowanych do wyznaczania SAR i ILP. Najbardziej powszechną metodą jest **metoda nachylenia początkowego** (*Initial slope method*), w której aproksymuje się nachylenie krzywej początkowego wzrostu temperatury (β), bazując na założeniu, że nie ma strat ciepła w początkowym nachyleniu krzywej:

$$SAR_{initial\ slope} = \frac{BC}{m_{MNP}}, \quad (37)$$

gdzie $\beta = \left. \frac{dT}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = \frac{P}{C}$. W ramach tej metody powstało kilka różnych metod obliczeniowych (opierających się między innymi na: liniowym dopasowaniu do pierwszych kilkudziesięciu sekund krzywej grzewczej, ekstrapolowanym dopasowaniu wielomianowym, bezpośrednim obliczaniu nachylenia krzywej z ΔT i Δt w określonym przedziale czy obliczenia β z maksymalnego nachylenia). Ta różnorodność, może skutkować tym, że otrzymane wyniki będą od siebie odbiegać [142].

Modelem analitycznym, który uwzględnia straty ciepła, a tym samym koryguje wartość SAR, wyznaczoną poprzez nachylenie początkowe krzywej grzewczej jest skorygowana metoda nachylenia (*Corrected Slope Method*). Znając wartość strat ciepłych układu L , SAR możemy wyliczyć z zależności:

$$SAR_{corrected\ slope} = \left(C \cdot \frac{dT(t)}{dt} + L\Delta T \right) / m_{MNP}, \quad (38)$$

gdzie ΔT to różnica między temperaturą próbki, a temperaturą podstawową (*baseline temperature*). Temperatura podstawowa to temperatura równowagi próbki wyznaczana poprzez działanie zmiennego pola magnetycznego o wybranej amplitudzie i częstotliwości na sam rozpuszczalnik, bez obecności nanocząstek [139].

W sytuacji gdy parametr L nie jest znany, możliwe jest oszacowanie strat ciepła na podstawie różnicy temperatur w funkcji czasu, bazując na interwałach czasowych i liczbie tych interwałów. Ostatecznie, biorąc pod uwagę powyższe rozważania i rejestrowane dane podczas pomiarów kalorymetrycznych, powyższe równanie może zostać zapisane jako:

$$SAR_{corrected\ slope} = \frac{1}{N} \sum_i^N \frac{C \left(\frac{dT}{dt} \right)_i + L\Delta T_i}{m_{MNP}}, \quad (39)$$

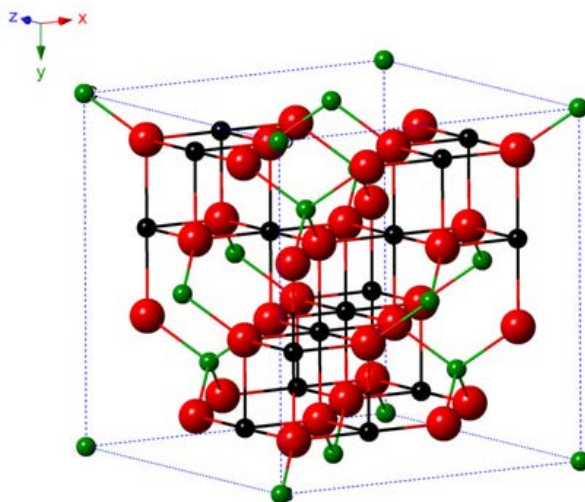
gdzie $C \left(\frac{dT}{dt} \right)_i$ określone przez liniowe dopasowanie danych w przedziale i , N – liczba przedziałów wzdłuż krzywej grzewczej, ΔT_i – różnica między średnią temperaturą interwału i , a temperaturą podstawową. Zaleca się, aby interwał (przedział) czasowy mieścił się w granicach 30 s – 60 s [139].

5. Charakterystyka materiału badawczego

5.1. Tlenki żelaza

Przedmiotem badań niniejszej pracy są nanocząstki tlenku żelaza: magnetytu (Fe_3O_4), otrzymywane metodą współstrącania z środowiska alkalicznego.

Magnetyt jest ferrimagnetykiem i posiada strukturę odwróconych spineli. W temperaturze pokojowej jest to struktura kubiczna ze stałą sieci wynoszącą 8.397\AA [143]. Komórka elementarna składa się z 32 jonów O^{2-} rozmieszczonych w sieci regularnej ściennie centrowanej. Każda taka komórka posiada ponadto osiem jonów Fe^{3+} w pozycjach tetraedrycznych (otoczonych czterema jonami O^{2-} każdy) tworząc podsieć A oraz osiem jonów Fe^{3+} i osiem jonów Fe^{2+} w pozycjach oktaedrycznych otoczonych sześcioma jonami O^{2-} każdy, tworząc podsieć B (rysunek 11) [144, 145, 146].



Rysunek 11. Komórka elementarna magnetytu (zielona kula – Fe^{3+} , czarna kula – Fe^{2+} , czerwona kula – O^{2-} [147].

W badaniach spektroskopowych z użyciem promieniowania podczerwonego, obecność magnetytu można stwierdzić poprzez obserwację pasm drgań Fe-O, których liczby falowe i rodzaj zostały przedstawione w tabeli 1 [148].

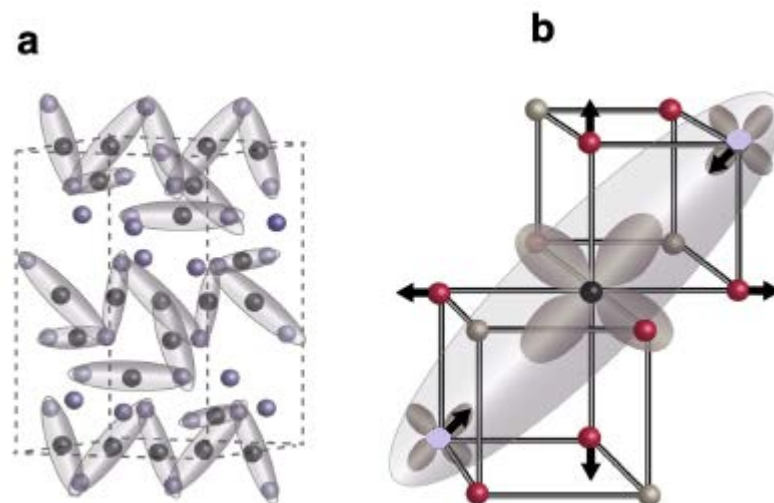
Tabela 1. Pasma drgań oraz ich liczby falowe charakterystyczne dla magnetytu.

	Liczba falowa pasma [cm^{-1}]	Rodzaj pasma
Fe₃O₄	405, 422, 440, 449, 482	Fe-O symetryczne rozciągające (pozycja oktaedryczna Fe)
	571	Fe-O rozciągające (pozycja oktaedryczna i tetraedryczna Fe)

Magnetyt jest stosunkowo dobrym przewodnikiem w temperaturze pokojowej (przewodnictwo $\sigma = 200 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Przy schładzaniu poniżej temperatury 120 K, jego przewodnictwo gwałtownie spada o dwa rzędy wielkości. Przyczyny tego zjawiska wyjaśniał Verwey (1939 r.), tłumacząc to dynamicznym i nieuporządkowanym przeskakiwaniem elektronów w obrębie podsieci B między kationami Fe^{2+} i Fe^{3+} , prowadząc do powstania uśrednionego stopnia utlenienia $\text{Fe}^{2.5+}$ [144, 149].

Poniżej temperatury Verweya ($T_V = 120 \text{ K}$) następuje zmiana struktury z kubicznej (grupa przestrzenna $Fd\bar{3}m$) na jednoskośną (grupa przestrzenna $P2/c$) – tzw. przejście Verweya co skutkuje zmianami w lokalnej symetrii wokół kationów oraz ma wpływ na takie właściwości materiału jak: opór właściwy, pojemność cieplna, magnetyzacja. Przejście Verweya jest pierwszym zaobserwowanym przejściem przewodnik-izolator [143]. Wiąże się ono z równoczesnym przegrupowaniem strukturalnym i zmniejszeniem ruchliwości elektronów spowodowanej uporządkowaniem jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} (wzdłuż kierunków krystalograficznych, odpowiednio: $[110]$ i $[1\bar{1}0]$) [150].

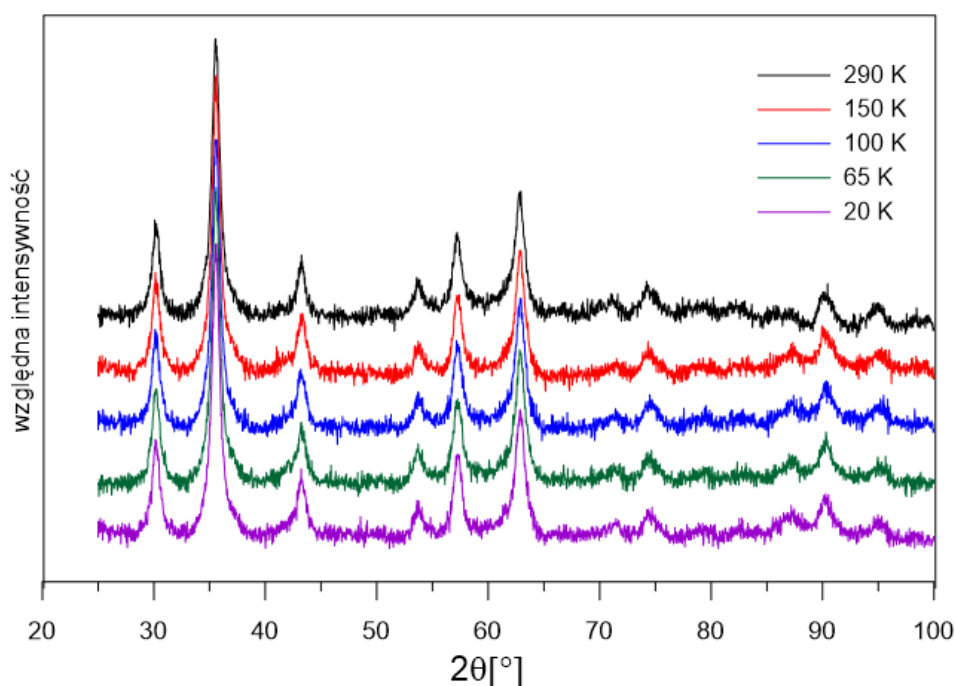
W ostatniej dekadzie nastąpił znaczący postęp w zrozumieniu przejścia Verweya ze strukturalnego punktu widzenia. Wcześniej wspomniane uporządkowanie jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} przedstawiono jako sieć trypunktowych małych polaronów nazywanych trimeronami. Trimeron składa się z trzech liniowo ułożonych jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} , z czego dwa zewnętrzne jony Fe^{3+} skierowane są w kierunku jonu Fe^{2+} (rysunek 12) [151, 152].



Rysunek 12. a) Niskotemperaturowa uporządkowana struktura magnetytu jako sieć trimeronów (niewielkich polaronów obejmujących trzy linowo ułożone jony Fe). b) Struktura trimeronu, składająca się z zewnętrznie umieszczonych jonów Fe^{3+} (fioletowe sfery) i jednego centralnie umieszczonego jonu Fe^{2+} (czarna sfera). Na czerwono zaznaczono jony tlenu, natomiast strzałki pokazują odkształcenia sieci. Szarymi strefami oznaczono atomy Fe, które nie biorą udziału w tworzeniu trimeronu [151].

Wytworzenie się trimeronu powoduje nienaturalne skrócenie odległości między sąsiednimi stanami Fe^{2+} w podsieci B. Skumulowany efekt skracania tych odległości przenika przez cały kryształ, prowadząc do zniekształcenia i zaburzenia kubicznej struktury Fe_3O_4 . Struktura sześcienna przechodzi w strukturę monokliniczną (jednoskośną) [144]. Z powodu tego strukturalnego przejścia wiele właściwości fizycznych takich jak ciepło właściwe, podatność magnetyczna czy opór, wykazują nagłą zmianę w okolicach T_V . Pomimo intensywnych badań, nie podano jednoznacznej i bezpośredniej przyczyny zmian tych właściwości. Istnieją bowiem dwa stanowiska interpretacji opierające się na powyższych rozważaniach: pierwsze zakładające pochodzenie przejścia Verweya od porządkowania ładunków/orbit, drugie natomiast przyjmuje wykorzystanie mechanizmu porządkowania ładunku wynikającego ze zniekształcenia sieci [144].

W przypadku nanometrycznych struktur, przejście Verweya silnie zależy od stechiometrii i warunków reakcji. Ponadto, jest trudne do zaobserwowania, ponieważ w metodach dyfrakcji występuje znaczne poszerzenie pików wynikające z małej wielkości kryształitów. Widma dyfrakcji rentgenowskiej wykonane dla nanocząstek magnetytu o średnich rozmiarach nanocząstek $d = 10$ nm w zakresie temperatur 20 K- 290 K przedstawiono na rysunku 13. W widmach tych nie zaobserwowano istotnej zmiany układu refleksów strukturalnych.

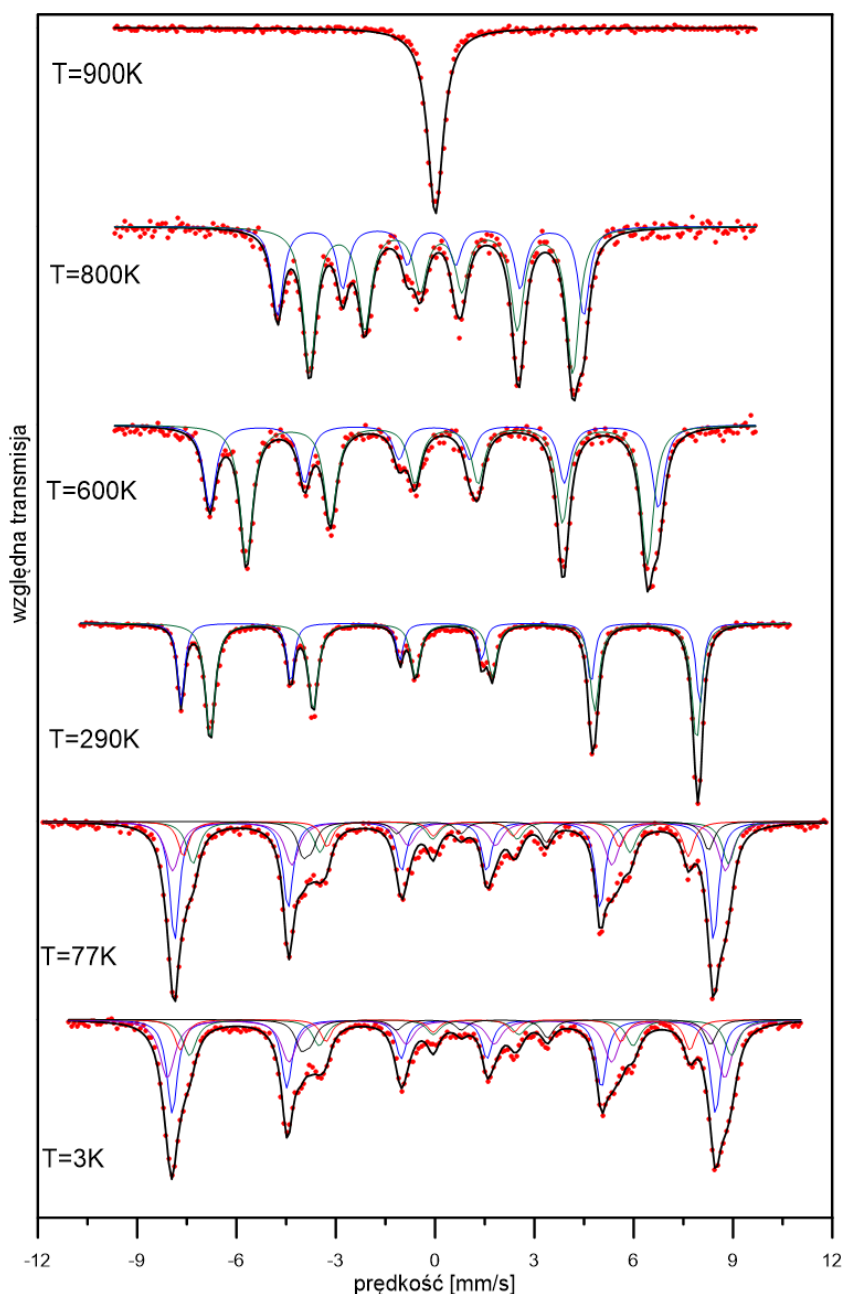


Rysunek 13. Widma dyfrakcji rentgenowskiej wykonane dla nanocząstek magnetytu o średnicy $d=10$ nm w zakresie temperatur 20 K- 290 K.

W nanostrukturach przejście Verweya przejawia się w pomiarach przewodności, ciepła właściwego i magnetyzacji. Należy jednak zaznaczyć, że w nanokryształach superparamagnetycznych V_T generalnie jest maskowane poniżej temperatury blokowania podczas pomiarów magnetyzacji. W przypadku pomiarów NMR (spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego) nanokryształów magnetytu, przejście Verweya potwierdza drastyczna zmiana szerokość linii widm NMR w okolicach 120 K.

Właściwości strukturalne i magnetyczne magnetytu bardzo często są analizowane przy użyciu spektroskopii mössbauerowskiej. Poniżej, na rysunku 14, przedstawiono widma magnetytu objętościowego, wykonane w zakresie temperatur 3,7 K - 900 K. Widma te zostały zmierzone w celu przeprowadzenia wiarygodnego porównania parametrów nadsubtelnych próbek magnetytu w postaci objętościowej i nanomagnetytu. Widma zmierzone w temperaturze powyżej T_V składają się z dwóch składowych, które odpowiadają położeniu jonów Fe^{3+} w otoczeniu tetraedrycznym i położeniu jonów żelaza o uśrednionej wartościowości $Fe^{2,5+}$ w otoczeniu oktaedrycznym w komórce elementarnej magnetytu. Stosunek intensywności tych dwóch składowych $Fe^{3+}/Fe^{2,5+}$ wynosi odpowiednio 1:2. Stosunek udziału sekstetów jest stały od temperatury przejścia Verweya, aż do przejścia do stanu paramagnetycznego. Po przekroczeniu temperatury Curie (dla magnetytu $T_c = 856$ K)

zanikają właściwości ferromagnetyczne, a pojawia się monolinia charakterystyczna dla materiałów paramagnetycznych [153]. Wraz ze wzrostem temperatury należy zauważyć zmniejszenie się rozszczepienia linii rezonansowych w sekstecie, co odzwierciedla zmniejszanie się pola magnetycznego w obszarze jądra.



Rysunek 14. Widma mössbauerowskie magnetytu objętościowego dla temperatur z zakresu 3 K – 900 K.

Poniżej temperatury T_V kształt widma ulega znacznej zmianie. Spowodowane jest to zmianą struktury z kubicznej na jednoskośną. W tym obszarze widma zostały opracowane z użyciem

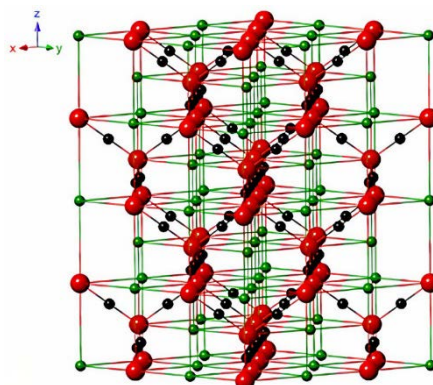
pięciu składowych. Otrzymane parametry zestawiono w tabeli 2. Poniżej temperatury T_V składowa a oraz $b1$ można przypisać jonom żelaza Fe^{3+} odpowiednio w pozycjach tetraedrycznych i oktaedrycznych, natomiast składowe $b2$, $b3$ i $b4$ jonom żelaza Fe^{2+} w pozycjach oktaedrycznych. Takie przypisanie składowych jest zgodne z modelem zaproponowanym w pracy I. Dézsi [143]. Pojawienie się pięciu składników, z których niektóre mają różne wartości elektrycznego rozszczepienia kwadrupolowego, można przypisać złożonej symetrii jednoskośnej, co skutkuje gradientem pola elektrycznego w miejscach kationów w różnych podsieciach.

Tabela 2. Parametry mössbauerowskie magnetytu zmierzone w różnych temperaturach (Int.-intensywność).

T [K]	składowa	IS [mm]	QS [mm/s]	H [T]	Int. [%]
900		0,0091	0,000	0,00	100
800	a	-0,123	-0,132	26,7	35
	b	0,182	0,001	24,7	64
600	a	-0,025	-0,005	41,9	35
	b	0,350	-0,006	37,5	64
290	a	0,167	-0,005	48,5	34
	b	0,561	-0,008	45,5	66
77	a	0,273	0,000	50,5	36
	$b1$	0,404	-0,075	51,7	26
	$b2$	0,989	-0,216	50,1	16
	$b3$	0,588	-0,564	47,3	12
	$b4$	0,972	1,160	38,0	10
3,7	a	0,269	-0,003	50,8	33
	$b1$	0,394	-0,064	52,1	30
	$b2$	1,004	-0,235	50,7	16
	$b3$	0,579	-0,579	47,7	11
	$b4$	0,976	1,160	38,3	10

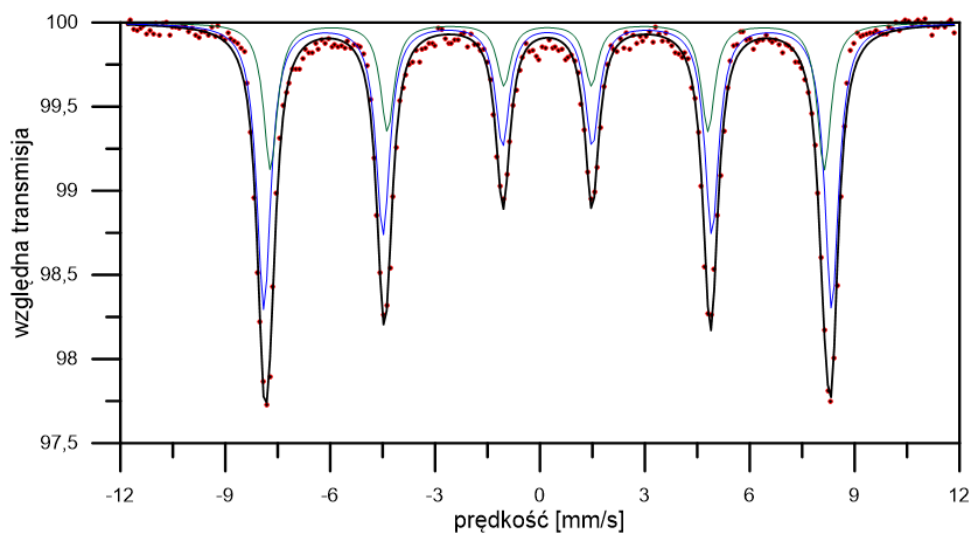
Istotną kwestią o której należy wspomnieć jest fakt, iż często w obecności magnetytu pojawia się inny tlenek żelaza – maghemit (γ - Fe_2O_3). Posiada on, podobnie jak magnetyt, symetrię regularną oraz krystalizuje w strukturze odwróconego spinelu (patrz rysunek 15). W przeciwieństwie do magnetytu, pozycje oktaedryczne i tetraedryczne zajmowane są w tym przypadku tylko przez jony Fe^{3+} , a w miejscach jonów Fe^{2+} występują wakanse. Ze względu na kationowe wakanse i mniejszy rozmiar jonów Fe^{3+} niż Fe^{2+} , stała sieci komórki elementarnej maghemitu jest mniejsza niż stała sieci magnetytu i wynosi 8,347 Å [62, 146]. Maghemit, podobnie jak magnetyt również jest ferrimagnetykiem. Taka budowa krystaliczna powoduje, że trudne jest rozróżnienie magnetytu i maghemitu za pomocą

klasycznej dyfrakcji rentgenowskiej. Można jednak z powodzeniem rozróżnić te dwa tlenki przy użyciu np. spektroskopii Mössbauera.



Rysunek 15. Komórka elementarna maghemitu (zielona kula – Fe^{3+} , czarna kula – Fe^{2+} , czerwona kula – O^{2-})[154].

W przypadku maghemitu pola nadsubtelne w obu podsieciach są mniej wyraźnie rozdzielone. Wartość pola związana z otoczeniem oktaedrycznym wynosi 50,2 T, natomiast pole na jonach żelaza w położeniach tetraedrycznych wynosi 49 T. Wyniki te są zgodne z innymi badaniami [155].



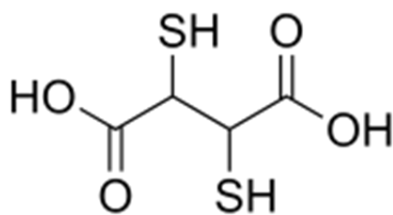
Rysunek 16. Widmo mössbauerowskie maghemitu objętościowego uzyskane w temperaturze pokojowej. Niebieska linia jest związana z położeniami oktaedrycznymi jonów żelaza w sieci krystalograficznej maghemitu zaś zielona linia jest związana z położeniami tetraedrycznymi.

5.2. Charakterystyka związków modyfikujących powierzchnię nanocząstek

Modyfikatory powierzchni użyte w części doświadczalnej należą do związków organicznych bogatych w grupy funkcyjne. Pierwsza grupa to kwasy organiczne: kwas mezo-2,3-dimerkaptobursztynowy oraz kwas oleinowy. Druga grupa to biopolimery: chitozan należący do polisacharydów i żelatyna uzyskiwana z kolagenu (polipeptyd). Poniżej zostanie przedstawiona krótka charakterystyka ww. związków.

Kwas mezo-2,3-dimerkaptobursztynowy (DMSA)

DMSA jest to organiczny związek chemiczny o wzorze sumarycznym $C_4H_6O_4S_2$, należący do grupy kwasów karboksylowych. W swojej budowie zawiera dwie grupy karboksylowe – COOH oraz dwie grupy sulfohydrylowe (tiolowe) –SH. Na rysunku 17 pokazano wzór strukturalny kwasu DMS. DMSA jest związkiem bezbarwnym, rozpuszczalnym w wodzie. Ze względu na obecność wyżej wymienionych grup funkcyjnych i wynikających z tego właściwości chelatujących, DMSA jest szeroko stosowany w medycynie jako środek odtruwający przy zatruciach metalami ciężkimi (ołowiem, rtęcią). Poprzez wiązanie z metalami, pozwala im wydostać się z organizmu wraz z moczem. Ponadto, grupa tiolowa i karboksylowa mogą być wykorzystane jako czynniki sprzęgające dla biomolekuł [156].



Rysunek 17. Struktura DMSA [157].

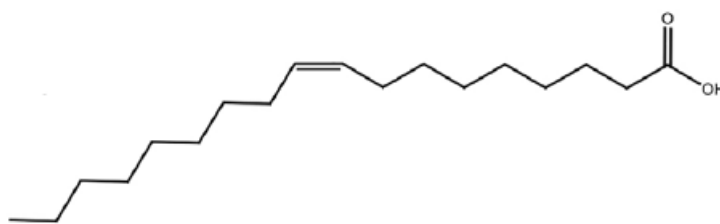
W prowadzonych badaniach zaletą DMSA jest to, że jako silny środek chelatujący, może tworzyć stabilne kompleksy z cząsteczkami tlenku żelaza, które są stabilne w szerokim zakresie pH (3–11) w buforach o sile jonowej odpowiednich do badań biologicznych [158]. Ponadto grupy SH kwasu pozostają dostępne na powierzchni powlekaných nanocząstek i mogą służyć do przyłączania dodatkowych związków funkcjonalizujących, np. przeciwciał lub molekuł leków [159, 160].

DMSA tworząc trwałe kompleksy z nanocząsteczkami magnetytu, zwiększa ich stabilność i hydrofilowość. Otoczka z DMSA poprawia również monodispersyjność i skuteczność wchłaniania. Jako cząsteczka modyfikująca, DMSA może wnikać do komórki (na przykład wraz z nanocząsteczkami żelaza), nie powodując przy tym mierzalnego wpływu na funkcjonowanie komórki [157, 161, 162].

Kwas oleinowy

Kwas oleinowy jest to organiczny związek chemiczny o wzorze sumarycznym $C_{18}H_{34}O_2$. W swojej budowie zawiera grupę karboksylową i jedno wiązanie podwójne, co sprawia, że zaliczany jest do jednonienasyconych kwasów tłuszczowych. Struktura tego kwasu została pokazana na rysunku 18. Jest bezwonny i zazwyczaj bezbarwny (choć komercyjne próbki mogą mieć żółtawe zabarwienie). Kwas oleinowy, a dokładniej jego estry (trójgliceryd kwasu oleinowego) jest składnikiem wielu naturalnie występujących olei (np.: olej rzepakowy, słonecznikowy, oliwa z oliwek, tran). Jest także najbardziej rozpowszechnionym kwasem tłuszczowym w tkankach ludzkich.

Kwas oleinowy znajduje zastosowanie jako środek powierzchniowo czynny do stabilizacji magnetycznych nanocząstek tlenku żelaza, celem zapobiegania agregacji i interakcji między nimi. Niektóre badania wskazują na występowanie silnego wiązania chemicznego między kwasem karboksylowym oraz amorficznym żelazem lub tlenkiem żelaza w nanocząstkach [163, 164], jak również magnetycznymi nanocząstkami innych metali, np. kobaltu [165].

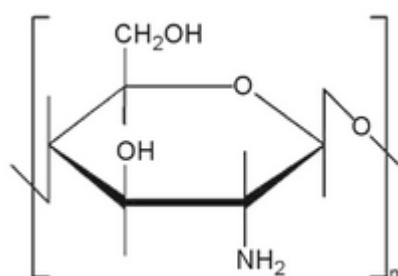


Rysunek 18. Struktura kwasu oleinowego [166].

Chitozan

Chitozan to naturalny polisacharyd otrzymywany z chityny, stanowiącej budulec szkieletu zewnętrznego owadów i skorupiaków, a także występującej w ścianie komórkowej grzybów. Chitozan to N-deacetylowana pochodna chityny, liniowy i półkrystaliczny polisacharyd złożony z jednostek glukozaminy i N-acetyloglukozaminy połączonych ze sobą wiązaniem

β (1 \rightarrow 4) glikozydowym. Struktura cząsteczki chitozanu została przedstawiona na rysunku 19. Chitozan otrzymywany jest poprzez deacetylację chityny. Gdy udział grup glukozaminowych jest większy niż 50 %, polimer jest zazwyczaj nazywany chitozanem, a liczba jednostek glukozaminowych jest określana przez stopień deacetylacji DDA (*degree of deacetylation*). Natomiast mianem chityny określany jest polimer, w którym udział grup N-acetyloglukozaminowych jest większy niż 50%, wtedy związek charakteryzuje stopień acetylacji DA (*degree of acetylation*) [167].



Rysunek 19. Molekularna struktura chitozanu [167].

Chitozan, podobnie jak chityna, w postaci krystalicznej jest nierozpuszczalny w roztworach wodnych o pH powyżej 7. Nierozpuszczalność wynika z jego sztywnej i stabilnej struktury krystalicznej. Sytuacja zmienia się w przypadku roztworów rozcieńczonych kwasów (pH<6) takich jak: kwas octowy (najczęściej stosowany), mrówkowy, mlekowy, solny. Wtedy protonowane grupy aminowe w glukozaminie ułatwiają rozpuszczalność polimeru. Ich obecność prowadzi do przekształcenia polisacharydu w polielektrolit o charakterze kationowym, co jest dość unikalną cechą wśród biopolimerów. Pozwala to z kolei na chemiczne łączenie się chitozanu z ujemnie naładowanymi cząsteczkami tłuszczu, lipidów, cholesterolu itp. Obecność wielu reaktywnych grup aminowych i hydroksylowych jest odpowiedzialna za interakcje chitozanu z innymi polimerami czy molekułami biologicznymi, ale także za możliwość modyfikacji powierzchni chitozanu (np. poprzez dołączanie cząsteczek leków). Dodatkowo chitozan posiada zdolność do chelatowania jonów metali przejściowych.

Pod względem dostępności, chitozan jest drugim najbardziej rozpowszechnionym biopolimerem w przyrodzie, tuż za celulozą.

W zależności od źródła pozyskiwania i od metody syntezy, masa cząsteczkowa chitozanu zawiera się w przedziale od 300 do 1000 kDa. Podobnie do innych polimerów chitozan

wykazuje polidispersyjność, czyli niejednorodny rozkład masy cząsteczkowej, co jest wynikiem deacetylacji chityny.

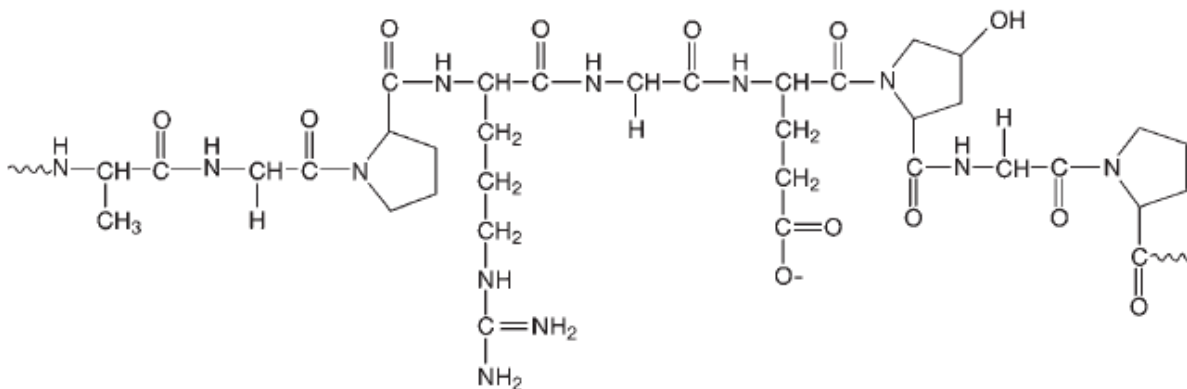
Zalety chitozanu, takie jak biokompatybilność, biodegradowalność i brak toksyczności (produkty jego degradacji nie wywołują stanów zapalnych), sprawiają, że staje się on atrakcyjnym materiałem pod względem zastosowań biomedycznych. Wykorzystywany jest w terapii genowej (dostarczanie genów i leków), inżynierii tkanek, jako składnik opatrunków i biomateriał do regeneracji kości oraz jako środek przeciwzakrzepowy. Wykazuje działanie hipocholesterolemiczne (obniżające zawartość cholesterolu) i antybakteryjne [168].

Należy zaznaczyć, że właściwości funkcjonalne chitozanu są ściśle powiązane z dwoma czynnikami: masą cząsteczkową i stopniem deacetylacji (DDA). Na przykład chitozan o małej masie cząsteczkowej posiada małą lepkość, co powoduje, że jego oligomery nie tworzą cienkich błon (filmów), a właściwości przeciwbakteryjne chitozanu są silniejsze dla masy cząsteczkowej większej niż 100 kDa.

Przedstawione wyżej liczne zalety chitozanu, ale także pewne trudności takie jak nierozpuszczalność w wodzie czy polidispersyjność, sprawiają, że zainteresowanie tym związkiem chemicznym nie maleje na przestrzeni lat, a naukowcy starają się dopracować metody otrzymywania chitozanu na dużą skalę, tak by otrzymać produkt o pożądanych i ściśle określonych właściwościach [169].

Żelatyna

Żelatyna jest to związek chemiczny z grupy białek, składający się z niejednorodnej mieszaniny jedno- lub wieloniciowych polipeptydów. Zawiera od 300 do 4000 aminokwasów, wśród których dominuje głównie glicyna, prolina i hydroksyprolina. Przykładowa cząsteczka żelatyny została przedstawiona na rysunku 20. Żelatynę pozyskuje się w wyniku hydrolizy kolagenu w środowisku kwasowym lub zasadowym, pod wpływem wysokiej temperatury. Dochodzi wtedy do nieodwracalnej denaturacji struktury trzeciorzędowej kolagenu i fragmentacji jego łańcucha (następuje zerwanie międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych wiązań kowalencyjnych stabilizujących kolagen). Otrzymuje się heterogeniczną mieszaninę łańcuchów polipeptydowych różniących się masą cząsteczkową i konformacją. Niejednorodny charakter profilu masy cząsteczkowej tego biopolimeru zależy od pH i temperatury [170, 171].



Rysunek 20. Podstawowa struktura chemiczna żelatyny [171].

Żelatyna posiada zdolność do tworzenia odwracalnych żeli, co jest wykorzystywane w przemyśle spożywczym. Im wyższa zawartość aminokwasów proliny i hydroksyproliny w żelatynie, tym silniejsza zdolność żelowania. Z chemicznego punktu widzenia żelatyna jest poliamfolytem (związkiem zawierającym zarówno kwasowe jak i zasadowe grupy jonów). Liczne, boczne grupy funkcyjne w całym łańcuchu polimerowym stwarzają wiele możliwości indukowania nowej funkcjonalności poprzez chemiczną derywatyzację. Celem może być, na przykład, proces sieciowania, utwardzania, lub aktywne kierowanie za pośrednictwem ligandów na poziomie komórkowym. Podobnie jak chitozan, żelatyna jest biodegradowalna, biokompatybilna i nieimmunogenna. Oprócz wielu zastosowań żelatyny w przemyśle spożywczym (jako środek stabilizujący, zagęszczacz, emulgator), wykorzystywana jest ona także w farmacji i medycynie na przykład jako składnik otoczki kapsułek czy materiałów opatrunkowych. Hydrożele i filmy na bazie żelatyny są szeroko badane pod kątem dostarczania leków, a nanocząstki wykorzystywane są jako nośniki do dostarczania genów.

Postęp w biotechnologii zapewnia produkcję żelatyny i jej zmodyfikowanych pochodnych o dobrze zdefiniowanych właściwościach fizycznych i chemicznych. Rekombinowane żelatyny nowej generacji są najbardziej odpowiednimi materiałami do szeregu zastosowań medycznych i farmaceutycznych, w tym hydrożeli o kontrolowanym uwalnianiu, rusztowań inżynierii tkankowej i stabilizujących dodatków do szczepionek lub farmaceutyków [172].

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

6. Metodyka badań

Charakterystyka zsyntetyzowanych nanocząstek obejmuje badania strukturalne: rentgenografia strukturalna (XRD), transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM), badania wielkości (metoda dynamicznego rozpraszania światła – DLS) oraz badania właściwości magnetycznych i struktury nadsubtelnej (spektroskopia Mössbauera). W celu przeanalizowania modyfikacji powierzchni nanokrystalitów związkami organicznymi zastosowano spektroskopię w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR). Właściwości cieplne próbek oraz ich zdolność do generowania ciepła określono na podstawie pomiarów kalorymetrycznych (NanoTherics Magnetherm), wyznaczając parametry SAR i ILP.

6.1. Rentgenografia strukturalna (XRD)

Dyfrakcja rentgenowska to popularna technika krystalograficzna pozwalająca na analizę ilościową i jakościową składu fazowego, wyznaczenie struktury i wielkości krystalitów oraz ich wewnętrznych naprężeń. Do badań strukturalnych nanocząstek wykorzystano dyfraktometr firmy Philips X'Pert PW 3040/60. Źródłem promieniowania była lampa miedziana emitująca promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ o długości fali 1,544 Å. Pomiary były wykonywane głównie w temperaturze pokojowej, natomiast w celu obserwacji strukturalnego przejścia Verweya zostały wykonane pomiary dyfrakcji rentgenowskiej w zakresie temperatur od 20K do 290K (rysunek 13). Dyfraktogramy opracowano przy użyciu programu Full-Prof [173] oraz X'Pert HighScore Plus z użyciem metody Rietveld'a [174, 175]. Pomiary dyfrakcyjne były wykonywane na próbkach proszkowych, a otrzymane dyfraktogramy stanowiły podstawę do wyznaczenia parametrów sieci komórek

elementarnych faz krystalicznych wchodzących w skład badanych materiałów, a także analizy ilościowej ich udziału procentowego.

Metoda dyfrakcji rentgenowskiej jako jedna z użytych w pracy metod badawczych umożliwia określenie wielkości krystalitów. Metoda ta w odróżnieniu od metody DLS umożliwia pomiar wielkości pojedynczych krystalitów niezależnie od tego czy są to rozseparowane czy zagregowane nanocząstki. Kolejnym parametrem możliwym do wyznaczenia na podstawie widm XRD są zniekształcenia i naprężenia sieci. Parametr ten jest istotny w przypadku nanocząstek, gdyż można uzyskać informację na temat dyslokacji i niedoskonałości struktury krystalograficznej. W przypadku nanocząstek otrzymywanych w procesie współstrącania oraz przy dużym udziale atomów powierzchniowych, bez pełnej koordynacji w stosunku do atomów w objętości nanocząstki, wielkości naprężeń sieci mogą być znaczące. W celu określenia rozmiarów krystalitów oraz zniekształceń sieciowych zastosowano metodę Halla i Williamsona [176]. Metoda ta pozwala odseparować wpływ tych dwóch efektów. Zakłada ona, że odkształcenie ξ sieci krystalicznej powoduje poszerzenie linii dyfrakcyjnej β_ξ zgodnie z zależnością:

$$\beta_\xi = 2A \langle \zeta^2 \rangle^{1/2} \tan \theta, \quad (40)$$

gdzie: A jest współczynnikiem zależnym od rozkładu odkształceń (jest on bliski jedności dla dyslokacji), θ braggowskim kątem dyfrakcji, zaś $\langle \zeta^2 \rangle^{1/2}$ średnim kwadratowym odkształceniem.

Poszerzenie linii dyfrakcyjnej β_L wynika ze zmniejszenia średnich rozmiarów krystalitów i jest dane zależnością Scherrera:

$$\beta_L = \frac{k\lambda}{L \cos \theta}, \quad (41)$$

gdzie: L jest średnią wielkością krystalitów, k stałym czynnikiem w przybliżeniu równym 1, λ oznacza długość fali promieniowania rentgenowskiego.

Przechodząc teraz do sieci odwrotnej i przyjmując $k = 1$, zależności (40) i (41) można zapisać w następującej postaci:

$$\beta_\xi^* = A \langle \zeta^2 \rangle^{1/2} s, \quad (42)$$

gdzie:

$$s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}, \quad (43)$$

oraz:

$$\beta_L^* = \frac{1}{L}. \quad (44)$$

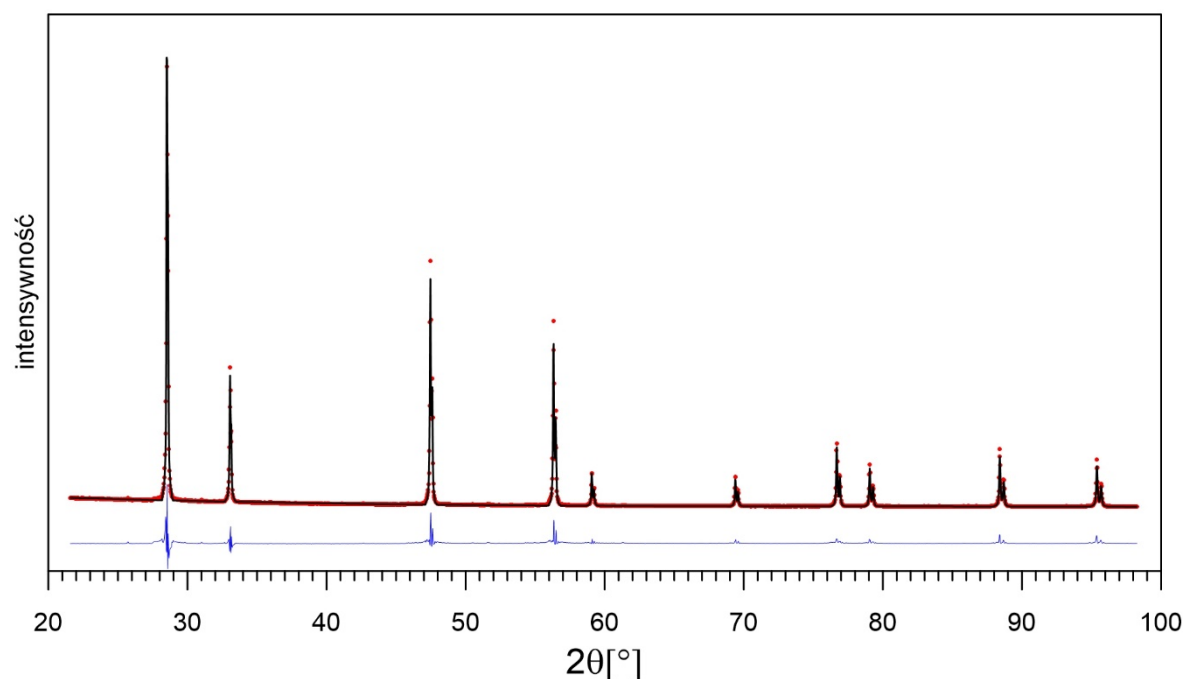
Całkowite poszerzenie linii dyfrakcyjnej β jest więc sumą poszerzeń związanych z wielkością kryształitów i wzrostem odkształceń sieciowych:

$$\beta = A \langle \zeta^2 \rangle^{1/2} s + \frac{1}{L}. \quad (45)$$

Obliczone poszerzenie linii dyfrakcyjnej, zwane też jej szerokością fizyczną, jest różnicą szerokości refleksu badanej próbki i wzorca. Jednocześnie jest ono zależne od przyjętego typu funkcji opisującej kształt refleksu dyfrakcyjnego badanej próbki. Dla rozkładu typu pseudo-Voigt [177, 178], który był najbardziej odpowiednim kształtem funkcji opisującej profil refleksu, szerokość fizyczną linii badanej próbki otrzymuje się z zależności:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{eksperymentalne}}^2 - \beta_{\text{wzorca}}^2}. \quad (46)$$

Jako wzorzec posłużył wysokiej czystości polikryształ CeO_2 . Jego struktura jest bardzo dobrze poznana. Charakteryzuje się on występowaniem kilku wąskich linii w szerokim przedziale kątowym.



Rysunek 21. Widmo wzorcowe CeO_2 .

Pomiary widma wzorcowego CeO₂ były wykonywane z każdą serią badanych próbek tak, aby warunki pracy dyfraktometru tj. szerokości szczelin, grubości filtrów itp. były identyczne. Widmo dyfrakcyjne CeO₂, pokazane na rysunku 21, wykorzystano również, aby dokonać standardowej korekcji położenia kąтового linii celem precyzyjnego wyznaczenia stałych sieciowych.

6.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Transmisyjny mikroskop elektronowy to przyrząd, stosowany w celu prześwietlenia próbki, za pomocą wytworzonej w nim i odpowiednio uformowanej wiązki elektronów [179]. Umożliwia on charakterystykę badanej powierzchni, określenie jej struktury i morfologii. Zasada jego działania opiera się na oddziaływaniu rozprędkowanej wiązki elektronów z preparatem badawczym. Oddziaływanie to wywołuje wiele efektów. Część elektronów przechodzi przez preparat, część ulega pochłonięciu, a część ulega odbiciu powodując emisję promieniowania, które wykorzystuje się do analizy składu chemicznego i do tworzenia obrazu. Tworzenie obrazów uzależnione jest również od grubości próbki. W przypadku mikroskopii transmisyjnej preparat musi być cienki, zazwyczaj w przedziale od 5 – 100 nm, aby mogła zajść transmisja elektronów. Przechodzące przez preparat elektrony ulegają ugięciu i rozproszeniu, a powstały obraz interferencyjny jest rejestrowany na ekranie fluorescencyjnym (lub kamerze CCD). Grubość preparatu jest uzależniona od średnicy i składu pierwiastkowego badanej próbki [180]. Materiały o dużej liczbie atomowej będą wykazywały mniejszą głębokość wnikania elektronów oraz większe powierzchniowe rozmycie obszaru wnikania. Pod względem budowy, główną częścią mikroskopu transmisyjnego jest kolumna, posiadająca elementy wytwarzające i formujące pierwotną wiązkę elektronów (emiter oraz układ soczewek i przesłon). Pozostałe elementy to komora preparatywna, ekran, urządzenie rejestrujące obraz, układ wysokiego napięcia, układ próżniowy i układ sterowania. Mikroskop transmisyjny może być wyposażony także w inne dodatkowe moduły w zależności od potrzeb prowadzonego badania [179].

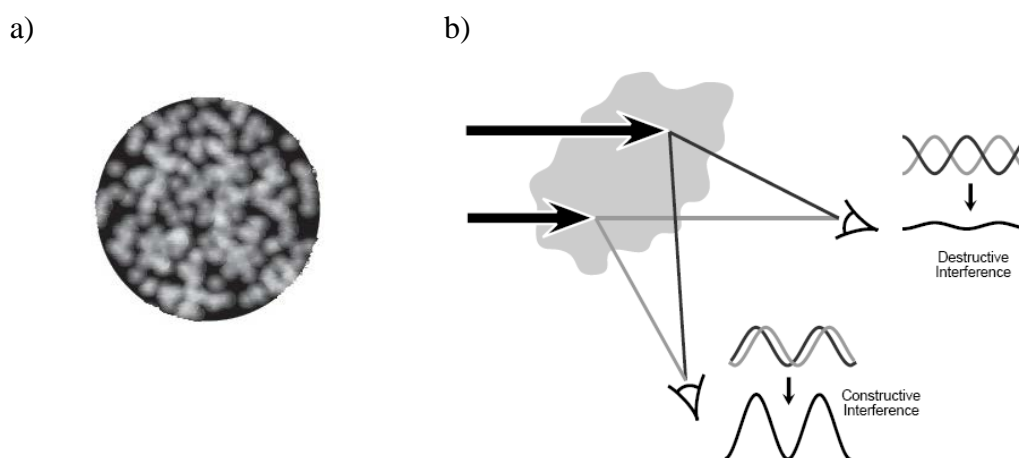
Obrazowanie nanocząstek wykonano przy użyciu Transmisyjnego Mikroskopu Elektronowego marki FEI, model Tecnai G2 X-TWIN. Wszystkie pomiary wykonywano przy użyciu katody lantanowej, pracującej pod napięciem 200 kV. Próbki przygotowywano na siatkach miedzianych pokrytych amorficzną powłoką węglową. W celu wykonania preparatów mikroskopowych, niewielką ilość pierwotnych nanocząstek dyspergowano w czystym etanolu przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego UP2000st, a następnie

niewielką ilość powstałej mieszaniny nanoszono na siatkę i odczekiwano do całkowitego odparowania roztworu. Uzyskane zdjęcia mikroskopowe pozwoliły na określenie rozmiaru oraz rozrzutu wielkości otrzymanych nanocząstek, stopnia ich aglomeracji, a także zmian jakie zaszły w wyniku przeprowadzonych modyfikacji.

6.3. Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)

Metoda dynamicznego rozpraszania światła (Dynamic Light Scattering - DLS) jest techniką pomiarową wykorzystywaną do analizy wielkości cząstek w zakresie nanometrowym. W przeciwieństwie do techniki XRD, rozpraszanie światła może zachodzić na pojedynczej cząstce lub też na aglomeracie cząstek. Zatem, metoda ta pozwala uzyskać informacje nie tylko o rozmiarach nanocząstek, ale również o ich aglomeryzacji. Dzięki niej można badać wpływ powłoki opłaszczającej, temperatury, pH roztworu na stopień aglomeryzacji.

Jeżeli na małą cząstkę pada wiązka światła (np. laserowego), następuje rozproszenie tej wiązki we wszystkich kierunkach. Gdy w odpowiednio bliskiej odległości od rozważanej cząstki zostanie umieszczony detektor, to dotrze do niego światło rozproszone. Zastąpienie pojedynczej cząstki zbiorem nieruchomych obiektów spowodowałoby pojawienie się na ekranie wzoru złożonego z wielu jasnych i ciemnych plamek tak jak na rysunku 22a. Jasne plamki pochodzą od nakładających się w zgodnej fazie fal rozproszonego światła, natomiast ciemne obszary powstają wtedy, gdy nakładają się fale w przeciwnej fazie (rysunek 22b) [181].



Rysunek 22. Obraz interferencyjny światła rozproszonego na zawieszynie a) oraz zasada jego powstawania b).

Gdy centra rozpraszające nie poruszają się, na ekranie pojawi się obraz statyczny. W rzeczywistości cząstki zawieszona w cieczy są w ciągłym ruchu (ruchy Browna). Ruchy Browna definiuje się jako przypadkowe ruchy małych cząstek w cieczy, spowodowane bombardowaniem ich przez cząsteczki cieczy [182]. To bombardowanie drobiny otaczającymi cząsteczkami jest, statystycznie biorąc, takie samo z każdej strony. Jednak jeśli rozpatrywana cząstka jest wystarczająco mała, to zdarza się, że liczba cząsteczek zderzających się z nią z jednej strony będzie w jakimś momencie inna (większa lub mniejsza) od cząsteczek uderzających z przeciwnej strony. W efekcie drobina dostaje co jakiś czas silniejszy impuls w stronę wyznaczoną przez uderzenia większej (w danej chwili) grupy cząsteczek. Istotną cechą ruchów Browna jest fakt, że większe cząstki poruszają się wolniej a mniejsze szybciej. Zależność pomiędzy wielkością cząstek a szybkością ich ruchu Browna jest opisana równaniem Stokesa-Einsteina:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}, \quad (47)$$

gdzie: R_h – promień hydrodynamiczny cząstki, k_B – stała Boltzmanna, T – temperatura (K), η - lepkość rozpuszczalnika a D – współczynnik dyfuzji.

Jako że cząstki są w ciągłym ruchu, plamisty wzór na ekranie również będzie sprawiał wrażenie ruchu. Wzmacniające i wygaszające nakładanie się fal światła rozproszonego od poruszających się cząstek będzie powodowało, że ciemne i jasne obszary będą zmniejszały i zwiększały swoją intensywność w czasie. Takie zjawisko nazywa się fluktuacją światła rozproszonego. Szybkość zmian intensywności światła rozproszonego zależy od wielkości cząstek i dlatego może posłużyć do obliczenia ich rozmiaru. Metoda ta nosi nazwę dynamicznego rozproszenia światła (*ang. Dynamic Light Scattering, DLS*).

W wyniku odpowiednich przekształceń i zastosowania odpowiednich algorytmów matematycznych zarejestrowane przez detektor zmiany intensywności światła rozproszonego zostają przekształcone w wykres rozkładu wielkości cząstek (czyli udziału procentowego cząstek w zależności od ich rozmiaru) [181, 183].

Każda z opisanych technik (XRD, TEM, DLS) umożliwia określenie wielkości nanocząstek, jednakże każda z nich ma pewne niedoskonałości i pewne zalety przeważające nad innymi technikami. Wzajemne uzupełnianie się powyższych metod oraz całościowa analiza wyników uzyskanych dzięki nim, z powodzeniem pozwala na określenie rozmiarów nanocząstek oraz ich organizacji.

6.4. Spektroskopia Mössbauera

Spektroskopia Mössbauera znajduje szerokie zastosowanie w badaniach z dziedziny chemii, fizyki ciała stałego, fizyki jądrowej oraz biologii. Dzięki wysokiej zdolności rozdzielczej, pozwala na wykonanie wielu precyzyjnych pomiarów fizycznych. Umożliwia określenie struktury wiązań chemicznych, przejść fazowych, lokalnego otoczenia pierwiastków czy oddziaływań nadsubtelnych jądra z powłoką elektronową. W badaniach metali i ich stopów omawiana metoda służy do lokalnego identyfikowania defektów, ich dyfuzji i struktury, co objawia się deformacją i poszerzeniem linii widmowych. Parametry, dzięki którym możliwy jest opis wyżej wymienionych zagadnień to przesunięcie izomeryczne (δ lub IS) i rozszczępienie kwadrupolowe (QS) wyrażone w mm/s oraz wartość pola magnetycznego w miejscu jądra (H) wyrażonego najczęściej w kilogaussach (T). Z racji tego, iż w niniejszej pracy materiał badawczy stanowi tlenek żelaza (magnetyt) w postaci macierzystej oraz zmodyfikowanej, zastosowanie spektroskopii Mössbauera z wykorzystaniem izotopu ^{57}Fe umożliwi dokładną analizę fazową otrzymanych struktur w porównaniu do innych metod. Ze względu na izotop żelaza, technika ta jest też często wykorzystywana w badaniach biomedycznych do wyznaczania ilościowych zmian biomolekuł zawierających żelazo w związku z procesami patologicznymi czy badania procesów metabolicznych poprzez analizę szlaków nuklidów mössbauerowskich w organizmach [184].

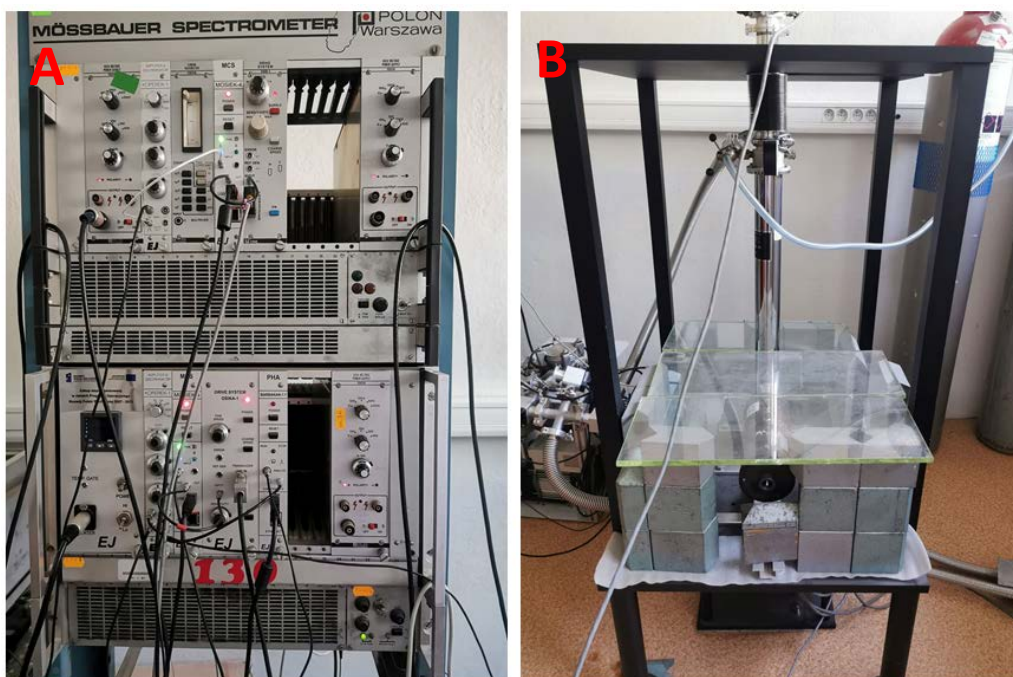
Badania struktury nadsubtelnej i właściwości magnetycznych nanocząstek prowadzano przy pomocy spektrometru mössbauerowskiego pracującego w geometrii transmisyjnej ze stałym przyspieszeniem przesuwu źródła. Geometria transmisyjna oznacza, że kwanty γ emitowane przez źródło przechodzą przez absorbent, a następnie są rejestrowane w liczniku proporcjonalnym. Źródło, próbka i detektor znajdują się na jednej prostej i w praktyce są zamontowane na ławie optycznej.

Pomiary przeprowadzano za pomocą dwóch spektrometrów mössbauerowskich: MSAA-4 i Mosiek 5. Spektrometr Mosiek 5 wyposażony jest w kriostat helowy, dzięki czemu możliwe są pomiary w szerokim zakresie temperatur, od 4 K do temperatury pokojowej, a przy użyciu piecyka mössbauerowskiego w zakresie od temperatury pokojowej do 900 K. Głównymi elementami wyposażenia stanowiska pomiarowego są:

- głowica mössbauerowska
- licznik proporcjonalny

- stojak CAMAC z modułami elektronicznymi (zasilacz wysokiego napięcia, wielokanałowy analizator amplitudy MOSIEK-3E, wzmacniacz spektrometryczny i dyskryminator Koperek-1, system napędu głowicy)

Stojak CAMAC z modułami elektronicznymi został przedstawiony na rysunku 23, natomiast głowica mössbauerowska, zawierająca źródło promieniowania na rysunku 24.



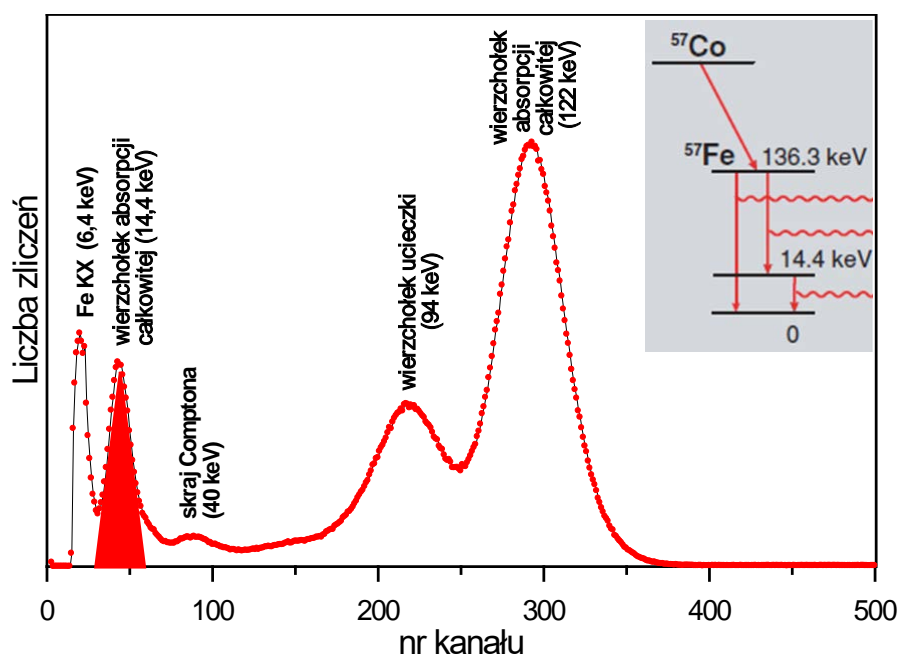
Rysunek 23. Kasety CAMAC z modułami elektronicznymi (A), kriostat (B).



Rysunek 24. Głowica mössbauerowska.

Umieszczone w głowicy mössbauerowskiej źródło promieniowania gamma to kobalt ^{57}Co o aktywności początkowej 50 mCi i czasie połowicznego rozpadu równym 270 dni,

ulożony w matrycy rodowej. W wyniku wychwytu elektronu z powłoki K, ^{57}Co przechodzi w ^{57}Fe w stanie wzbudzonym o energii 136,3 keV. W około 9% przypadków, po czasie blisko 10 ns, ^{57}Fe przechodzi bezpośrednio do stanu podstawowego emitując kwant gamma o energii 136,3 keV. W pozostałych przypadkach ^{57}Fe przechodzi do stanu o energii 14,4 keV, emitując najpierw kwant o energii 122 keV, a następnie do stanu podstawowego, emitując kwant γ o energii 14,4 keV, który jest wykorzystywany w spektroskopii mössbauerowskiej. Przejście to charakteryzuje się dużą wydajnością emisji i absorpcji bezdrzutowej w temperaturze pokojowej i wyższych. Średni czas życia poziomu 14,4 keV wynosi około 97,7 ns, a jego szerokość naturalna $4,67 \cdot 10^{-9}$ eV. Widmo promieniowania gamma ze źródła ^{57}Co przedstawia rysunek 25. Na widmie zaznaczono również wierzchołek o energii 6,4 keV (charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie), który związany jest z wypełnieniem luki powstałej w wyniku wychwytu elektronu z powłoki K [185].



Rysunek 25. Widmo promieniowania gamma ze źródła ^{57}Co uzyskane przy pomocy spektrometru ze scyntylatorem NaJ (Tl). Kolorem czerwonym zaznaczono linię mössbauerowską o energii 14,4 keV. Oznaczono także wierzchołek ucieczki o energii 94keV. Po lewej przedstawiono schemat rozpadu izotopu ^{57}Co .

Z czasem życia stanu wzbudzonego ^{57}Fe związany jest czas charakterystyczny dla tej techniki pomiarowej (τ_m), czyli czas obserwacji, który wynosi 10^{-8} s [186]. Jeżeli czas obserwacji jest o wiele mniejszy niż czas relaksacji, wtedy wektor magnetyzacji zachowuje stały kierunek podczas pomiaru, a cząsteczka wykazuje właściwości ferromagnetyczne, co skutkuje pojawieniem się sekstetu na widmie. W przeciwnym razie wektor magnetyzacji

zmienia kierunek (oscyluje) podczas trwania pomiaru, obserwuje się wtedy uśrednioną wartość momentu magnetycznego wynoszącą 0, co na spektrum uwidacznia się jako dublet, świadczący o właściwościach paramagnetycznych. W przypadku nanocząstek superparamagnetycznych, nieunikniony jest rozkład ich wielkości oraz stałych anizotropii magnetycznej, co przyczynia się do rozkładu czasów relaksacji. Dodatkowo oscylacje zależą od temperatury pomiaru, a także oddziaływań między wektorami magnetyzacji sąsiadujących nanocząstek. W danej temperaturze część nanocząstek o większych rozmiarach może mieć czas relaksacji dłuższy niż czas pomiaru, a część nanocząstek o rozmiarach mniejszych krótszy. W rezultacie widmo mössbauerowskie może być superpozycją sekstetu i dubletu, a stosunek powierzchni spektralnych obu składowych może zmieniać się wraz z temperaturą pomiaru.

Podczas trwania doświadczenia rejestrowane jest natężenie promieniowania γ w funkcji poruszającego się źródła. Gdy źródło i absorbent mają jednakową strukturę krystaliczną i pozostają względem siebie w spoczynku to linie absorpcji i emisji pokrywają się ze sobą, absorpcja rezonansowa jest maksymalna, a detektor rejestruje najmniejszą liczbę fotonów. Gdy źródło zostanie wprowadzone w ruch postępowy, efekt Dopplera niszczy dopasowanie linii, absorpcja rezonansowa maleje, a detektor rejestruje fotony przechodzące przez absorbent. Dzięki zjawisku Dopplera, energia emitowanych kwantów może zmieniać wartość w zależności czy źródło się oddala czy przybliża do próbki. Możliwe jest zatem badanie obiektów posiadających odmienną strukturę krystalograficzną (czy otoczenie chemiczne) niż użyte źródło promieniowania. Ruch źródła możliwy jest dzięki umieszczeniu źródła na wibratorze. W skład wibratora wchodzi cewka napędzająca, cewka kontrolna oraz odpowiednio wykalibrowane sprężyny. Źródło porusza się ze stałym przyspieszeniem od 0 do wartości maksymalnej (zazwyczaj maksymalna prędkość źródła względem absorbentu nie przekracza 15 mm/s).

Licznik proporcjonalny rejestrujący kwanty, które nie zostały zaabsorbowane w próbce (ze względu na niedopasowanie energetyczne ze źródłem), wypełniony jest ksenonem o ciśnieniu 300 mmHg. Dodatkowo licznik posiada wbudowane okienko berylowe, które przepuszcza kwanty o energiach powyżej 10 keV bez absorpcji.

Impulsy elektryczne powstałe w liczniku są wzmacniane i w ostateczności trafiają do analizatora mössbauerowskiego MOSIEK. Analizator ten ma dwa buforowe wejściowe składające się z 1024 kanałów (w pomiarach wykorzystywane są 256 kanały). Każdy z buforów jest aktywny w określonym momencie, jeden podczas ruchu źródła w stronę próbki, a drugi podczas oddalania się od próbki. W konsekwencji otrzymujemy dwa

lustrzane widma, które po złożeniu tworzą jedno widmo o dwukrotnie większej liczbie zliczeń.

6.5. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Spektroskopia w podczerwieni jest metodą badawczą polegającą na analizie promieniowania podczerwonego oddziaływującego z molekułą. Absorpcja promieniowania podczerwonego powoduje zmiany energii oscylacyjnej i rotacyjnej molekuły. Należy podkreślić, że absorbowane jest promieniowanie o ściśle określonych częstotliwościach, charakterystycznych dla danej cząsteczki (tzn. częstotliwość pochłanianego promieniowania odpowiada częstotliwości drgań atomów w cząsteczce). Dzięki temu, dopasowanie pasm oscylacyjno – rotacyjnych badanego związku do widm substancji zgromadzonych w bibliotece, umożliwia określenie grup funkcyjnych wchodzących w skład badanej struktury [187].

W celu analizy struktury oraz zrozumienia procesu adsorpcji związków modyfikujących powierzchnię nanocząstek wykonano pomiary w podczerwieni z transformacją Fouriera. Widma rejestrowano za pomocą spektrometru Nicolet 6700 (Thermo Scientific) wyposażonego w akcesorium Smart Orbit ATR (Thermo Scientific). Wykorzystano tu selektywną adsorpcję promieniowania podczerwonego, zachodzącą przy zgodności częstotliwości promieniowania i częstotliwości drgań własnych atomów lub ich ugrupowań w cząsteczce.

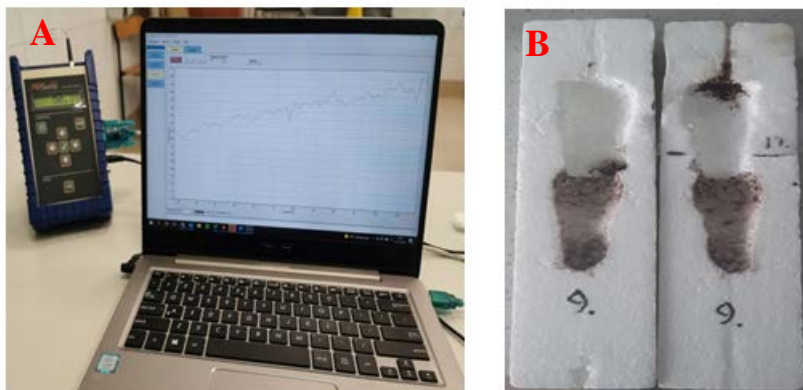
6.6. Pomiary kalorymetryczne (hipertermia)

Pomiarów kalorymetrycznych określających właściwości termiczne próbek dokonano za pomocą aparatury magneTherm System (nanoTherics). Układ składał się z obudowy mieszczącej cewkę wzbudzającą, generatora funkcyjnego (o dużej dokładności generowanej częstotliwości), wzmacniacza mocy tworzącego obwód rezonansowy i oscyloskopu do monitorowania pola magnetycznego (rysunek 26). Próbki w postaci ferrofluidu umieszczane były w probówce o płaskim dnie i pojemności 1,5 ml. Następnie, próbki wkładano do formy wykonanej z polistyrenu (rysunek 27), pełniącej funkcję izolacji. Do środka ferrofluidu wprowadzano termometr optyczny sięgający do połowy głębokości roztworu w celu zapisywania zmian temperatury pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego. Termometr optyczny (światłowodowy czujnik temperatury) zapewnia

dobrą rozdzielczość i dokładność pomiaru zmian temperatury bezpośrednio w czasie rzeczywistym. Cechuje go także niska pojemność cieplna. Dane rejestrowano przez podłączony do układu komputer.



Rysunek 26. Układ pomiarowy: 1-oscyloskop, 2-obudowa mieszcząca cewkę wzbudzącą, 3-forma z polistyrenu, 4-generator funkcyjny, 5-wzmacniacz mocy tworzący obwód rezonansowy.



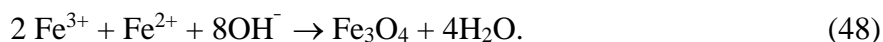
Rysunek 27. A-komputer z podłączonym termometrem optycznym, B-forma polistyrenowa - widok od wewnątrz.

7. Preparatyka próbek

Synteza materiału badawczego opiera się na metodzie współstrącania jonów żelaza Fe^{2+} i Fe^{3+} z roztworu alkalicznego [188]. Zasada tworzenia nanocząstek oparta jest na mechanizmie zarodkowania i wzrostu. Reakcja jest szybka, bardzo wydajna, a kryształy magnetytu widoczne są natychmiast po dodaniu prekursorów.

Wykonano kilka serii syntez nanocząstek magnetycznych na bazie tlenków żelaza, w których skład wchodziły syntezы nanocząstek magnetytu, których powierzchnia nie była modyfikowana oraz syntezы nanocząstek magnetytu o modyfikowanej związkami organicznymi powierzchni.

Stosunek molowy jonów żelaza Fe^{2+} do Fe^{3+} zawsze wynosił 1:2. Jako prekursorów używano uwodnionych soli chlorków i siarczanów (VI) żelaza II i żelaza III. W celu zapewnienia środowiska zasadowego reakcji używano 25% roztworu zasady amonowej. Synteza materiału zachodziła według poniższej reakcji [69]:



Syntezy przeprowadzano pod ciągłym działaniem mieszadła magnetycznego z opcją regulowania temperatury i liczby obrotów na minutę (rpm). W celu ograniczenia wpływu tlenu na reakcję syntezy, roztwory wysycano gazem obojętnym – azotem (N_2) [189, 190].

I seria pomiarowa

Optymalizacja metody syntezy superparamagnetycznych nanocząstek magnetytu oraz badanie wpływu sposobu syntezy na strukturę i własności magnetyczne nanocząstek magnetytu [02]

Użyte odczynniki:

- $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%),
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%),
- 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ czda (Chempur),
- Kwas 2,3-dimerkaptobursztynowy (DMSA) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}_2$ (Aldrich, 98%),
- Woda destylowana.

Eksperyment zakładał przygotowanie trzech próbek w następujący sposób: stechiometryczne ilości chlorków żelaza II i III (stosunek molowy 1:2), odpowiednio: 0,2 g i 0,54 g, rozpuszczono w 2,5 ml wody destylowanej każda. Obie zawartości zlewek wymieszano ze sobą. W oddzielnej zlewce sporządzono roztwór amoniaku. Wszystkie sporządzone roztwory wysycono gazem obojętnym – azotem. Strącanie nanocząstek przeprowadzono według reakcji, opisanej wzorem 49, dwoma sposobami.

Pierwszy sposób (próbka 1) polegał na wkraplaniu zasady amonowej o stężeniu 1,5M do mieszaniny chlorków żelaza II i III. Drugi sposób (próbka 2 i 3) odwrotnie: do roztworu amoniaku wkraplano roztwór jonów żelaza II i III. W przypadku próbki 2 zastosowano roztwór amoniaku o stężeniu 1,5M, a w przypadku próbki 3 zastosowano roztwór amoniaku o stężeniu 4,1M. Syntezy przebiegały w temperaturze pokojowej, pod ciągłym działaniem mieszadła magnetycznego (500 obrotów na minutę). Zarówno w przypadku dodawania roztworu jonów żelaza do roztworu amoniaku, jak i odwrotnie, obserwowano wytrącanie się brunatnego osadu. Po przeprowadzeniu syntez, otrzymane osady poddano sedymentacji przy użyciu magnesu neodymowego. Supernanty usunięto, a pozostałe na dnie zlewek osady przepłukano wodą destylowaną (4 x 30 ml). Działanie magnesu na zsyntetyzowane nanocząstki przedstawiono na rysunku 28. Próbkę pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej.



Rysunek 28. Magnetyczna separacja superparamagnetycznych nanocząstek rozdystrybuowanych w wodzie. Po lewej jednorodna zawiesina nanocząstek magnetycznych w wodzie, po prawej nanocząstki przyciągnięte do boku magnesu neodymowego po 5 minutach.

II seria pomiarowa

Badanie wpływu stężenia zasady amonowej na rozmiary nanocząstek magnetytu [02, 03]

Odczynniki:

- $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%),
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%),
- 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ czda (Chempur),
- woda destylowana,

Procedura: Odważki 0,45g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i 1g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 5ml wody destylowanej. W przypadku każdej próbki S1-S4, sporządzano roztwór zasady amonowej o pożądanym stężeniu molowym, poprzez rozcieńczanie roztworu wyjściowego wodą destylowaną. W celu zminimalizowania wpływu tlenu na syntezę, przez roztwór zasady przepuszczono gaz obojętny – azot. Po rozpuszczeniu odważek w wodzie destylowanej, roztwory żelaza wymieszano ze sobą, a następnie stopniowo dodawano do roztworu zasady amonowej, będącej pod ciągłym działaniem mieszadła magnetycznego, ustawionego na 500 rpm. Syntezy przeprowadzano w temperaturze pokojowej. W trakcie przeprowadzania syntezy obserwuje się powstawanie ciemnego osadu. Po dodaniu całej ilości żelaza do zasady amonowej, otrzymany osad poddano sedymentacji, przy pomocy magnesu neodymowego, supernant usunięto, a pozostały osad przepłukano wodą destylowaną (4 porcje po 30 ml). Otrzymane nanocząstki pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej. Tabela 3 przedstawia zsyntetyzowane próbki S1 – S4 w zależności od stężenia molowego zasady amonowej użytej podczas reakcji syntezy.

Tabela 3. Preparatyka próbek w celu zbadania wpływu stężenia zasady amonowej na wielkość nanocząstek.

Próbka	Stężenie zasady amonowej [M]
S1	4,67
S2	3,89
S3	3,07
S4	2,08

W celu charakterystyki uzyskanych nanokrystalitów wykorzystywano ich formę sproszkowaną.

Dodatkowo, z próbki S2 sporządzono dwie zawiesiny o stężeniach 2,3 mg/μl oraz 6 mg/μl. Celem takiego działania było zbadanie wpływu stężenia przygotowanych zawiesin na interakcje między nanocząsteczkami. Próbki te badane były w postaci zamrożonego ferrofluidu.

III seria pomiarowa

Preparatyka nanocząstek magnetytu powierzchniowo modyfikowanych związkami organicznymi w celu zbadania wpływu różnych powłok oplaszczających na oddziaływania międzycząsteczkowe [04].

Odczynniki:

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ czda (Chempur),
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Argenta, 99%),
- 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Stanlab),
- kwas mezo-2,3-dimerkaptobursztynowy, DMSA $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}_2$ (Aldrich, 98%),
- dimetylosulfotlenek, DMSO $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (Chempur),
- kwas oleinowy $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ czda (Chempur),
- alkohol etylowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 96% czda (POCH Basic)
- chitozan $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$ (Pol-Aura),
- kwas octowy CH_3COOH 80% czda (POCH Basic),
- żelatyna (Chempur),
- woda destylowana.

Przy wykorzystaniu powyższych odczynników dokonano szeregu syntez mających na celu modyfikację powierzchni magnetycznych nanocząstek związkami organicznymi:

- kwasem mezo-2,3-dimerkaptobursztynowym (DMSA),
- kwasem oleinowym,
- chitozanem,
- żelatyną.

Procedurę modyfikacji ww. związkami organicznymi, można podzielić na dwa główne etapy: przygotowanie nanocząstek magnetytu oraz etap modyfikacji ich powierzchni. Pierwszy etap (przygotowanie nanocząstek) jest analogiczny w przypadku modyfikacji

powierzchni magnetytu DMSA, kwasem oleinowym i chitozanem. Składają się na niego: odważenie odpowiednich ilości siarczanów (VI) żelaza II i żelaza III w stosunku molowym 1:2, rozpuszczenie odważek w wodzie destylowanej, wymieszanie otrzymanych roztworów wodnych i ich stopniowe dodawanie do roztworu zasady amonowej (pH=11). Roztwory wysycono gazem obojętnym (azotem). Do mieszania cieczy użyto mieszadła magnetycznego (500 rpm). Syntezę przeprowadzano w temperaturze pokojowej. Powstały osad poddawano sedymentacji i płukaniu wodą destylowaną (4 x 30 ml). Poniżej przedstawiono szczegóły drugiego etapu charakterystycznego dla każdej powłoki opłaszczającej oraz całą procedurę opłaszczającą dla żelatyny.

Synteza z DMSA [191, 192]. Po uzyskaniu i przepłukaniu czarnego osadu (pozostawionego w formie zawiesiny wodnej) przystąpiono do modyfikacji powierzchni otrzymanych nanocząstek. W tym celu sporządzono roztwór DMSA (22mg DMSA rozpuszczono w 10ml DMSO). Jako rozpuszczalnika użyto roztwór DMSO, w którym rozpuszczalność DMSA jest znacznie lepsza niż w wodzie destylowanej. Następnie, zawiesinę nanocząstek ponownie umieszczono na mieszadle (500 rpm) i małymi objętościami (po 50 μ l) dodawano do niej roztwór DMSA/DMSO. Zawiesina mieszana była jeszcze przez około dwie godziny, po czym magnesem wymuszono sedymentację otrzymanego osadu, a supernant usunięto. Osad pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze otoczenia.

Synteza z kwasem oleinowym (*oleic acid* - OA) [193, 194]. Po wytrąceniu ciemnego osadu, ciągle mieszając, ustawiono temperaturę 100⁰C. Następnie, do nanocząstek wkroplono 3 ml kwasu oleinowego. Całość była mieszana przez około godzinę (szybkość mieszania: 700 rpm). Osad ściągnięto na dno zlewki magnesem, przepłukano alkoholem etylowym (4x30ml) i pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej.

Synteza z chitozanem (*chitosan* – CS) [195, 196]. Chitozan w ilości 0,3 g rozpuszczono w 15 ml 2% kwasu octowego (temperatura na mieszadle 100⁰C). W kolejnym etapie dodano roztwór chitozanu do wodnej zawiesiny nanocząstek otrzymanych w etapie pierwszym. Proces zachodził pod wpływem energicznego mieszania (700 rpm). Po dwóch godzinach, przeprowadzono sedymentację produktu reakcji, usunięto supernant, a pozostałość przepłukano wodą destylowaną 4x30 ml. Osad pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze otoczenia.

Synteza z żelatyną (*gelatine* – GE) [197, 198]. W celu przeprowadzenia modyfikacji powierzchni nanocząstek żelatyną, przygotowano 2,5% roztwór żelatyny w mieszaninie wody i amoniaku (temperatura na mieszadle 100⁰C). Następnie mieszaninę roztworów żelaza Fe²⁺ i Fe³⁺ (stosunek molowym 1:2) dodawano kroplami do wodnego roztworu

amoniaku i żelatyny (mieszadło magnetyczne: 700 rpm, T = 100°C). Powstały osad był mieszany przez jedną godzinę, po czym ściągnięto go magnesem na dno zlewki i przepłukano wodą destylowaną 4x30 ml. Osad pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze otoczenia.

Podsumowanie powyższych syntez przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Główne warunki syntez nanocząstek modyfikowanych powierzchniowo.

Nanocząstki	Czynnik opłaszczający	Synteza
Fe ₃ O ₄ przygotowane metodą współstrącania z roztworu alkalicznego (pH=11)	DMSA	Sporządzenie roztworu DMSA w 10ml DMSO; stopniowe dodawanie r-ru DMSA/DMSO do wodnej zawiesiny nanocząstek; 500 rpm, T=RT
	Chitozan (CS)	Chitozan rozpuszczono w 2% roztworze kwasu octowego (T=100°C, mieszadło 700rpm); dodanie roztworu chitozanu do zawiesiny nanocząstek
	Kwas oleinowy (OA)	3 ml kwasu oleinowego dodawano niewielkimi porcjami do zawiesiny nanocząstek (100°C, 700rpm); po godzinie otrzymany osad przepłukano alkoholem etylowym
Przygotowane podczas syntezy	Żelatyna (Ge)	Sporządzenie 2,5% roztworu żelatyny (w wodzie dest., T=100°C, mieszadło 700rpm), wymieszanie r-ru żelatyny z r-em amoniaku (pH=11), stopniowe dodawanie mieszaniny roztworów żelaza Fe ³⁺ i Fe ²⁺ do zasadowego roztworu żelatyny

IV Seria pomiarowa

Synteza nanocząstek magnetytu modyfikowanych powierzchniowo chitozanem metodą współstrącania i z użyciem homogenizatora ultradźwiękowego

Odczynniki:

- Fe₂(SO₄)₃ · H₂O czda (Chempur),
- FeSO₄ · 7H₂O (Argenta, 99%),
- 25% NH₃ · H₂O (Stanlab),
- chitozan (C₆H₁₁NO₄)_n (Pol-Aura),
- kwas octowy CH₃COOH 80% czda (POCH Basic),
- woda destylowana.

W ramach tej serii przeprowadzono sześć syntez mających na celu otrzymanie nanocząstek magnetytu modyfikowanych powierzchniowo chitozanem. Syntezy przeprowadzane były na

dwa sposoby: pierwszy bez użycia ultradźwięków, a drugi z użyciem łaźni (myjki) ultradźwiękowej [199, 200].

Przygotowanie nanocząstek modyfikowanych chitozanem z udziałem ultradźwięków [201].

W pierwszym etapie syntezy przygotowano odważkę chitozanu 0,1g i rozpuszczono w 15 ml 2% roztworu CH_3COOH pod działaniem mieszadła magnetycznego (500 rpm) przez około 20 minut. Następnie odważono odpowiednie ilości soli żelaza: FeSO_4 i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (stosunek molowy 1:2) i rozpuszczono w 5 ml wody destylowanej. W celu usunięcia tlenu, roztwory wodne przepłukiwano strumieniem azotu. Kolejny etap syntezy odbywał się w łaźni ultradźwiękowej (POLSONIC: 230 V, 50 Hz, 310 W). Wymieszane roztwory jonów żelaza II i III dodawano niewielkimi porcjami do roztworu chitozanu będącego pod działaniem ultradźwięków (czas trwania procedury 5 minut). W dalszej kolejności, niewielkimi porcjami dodano do mieszaniny roztwór zasady amonowej (20 ml, $\text{pH}=11$). Czas trwania procedury wynosił 15 minut. Otrzymany w wyniku syntezy osad poddano sedymentacji, przy pomocy magnesu neodymowego, supernant usunięto, a pozostałość przepłukano wodą destylowaną. Osad pozostawiono do wyschnięcia. W analogiczny sposób przygotowano jeszcze dwie próbki, stosując w tym celu odważki chitozanu równe: 0,05g oraz 0,15g.

Przygotowanie nanocząstek modyfikowanych chitozanem bez udziału ultradźwięków.

Nanocząstki magnetytu przygotowano odważając odpowiednie ilości FeSO_4 i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ w stosunku molowym 1:2, rozpuszczając w 5 ml wody destylowanej każdą. Następnie mieszaninę wodnych roztworów jonów żelaza II i III dodawano kroplami do wcześniej przygotowanego roztworu zasady amonowej ($\text{pH}=11$). Synteza przebiegała w temperaturze pokojowej, a roztwór był intensywnie mieszany (500 rpm). W celu usunięcia tlenu, roztwory wodne przepłukiwano strumieniem azotu. Otrzymany osad przepłukano wodą destylowaną w czterech porcjach po 30 ml wody destylowanej. Do przepłukanego osadu dodano niewielkimi porcjami wcześniej przygotowany roztwór chitozanu (0,1g chitozanu rozpuszczono w 15 ml 2% roztworu CH_3COOH) i intensywnie mieszano (500 rpm). Syntezę przeprowadzono w temperaturze pokojowej, czas około 1h. Produkt syntezy ponownie przepłukano wodą destylowaną (4x30 ml) i pozostawiono do wyschnięcia. Analogicznie przeprowadzono jeszcze dwie syntezy stosując odważki chitozanu równe: 0,05g oraz 0,15g.

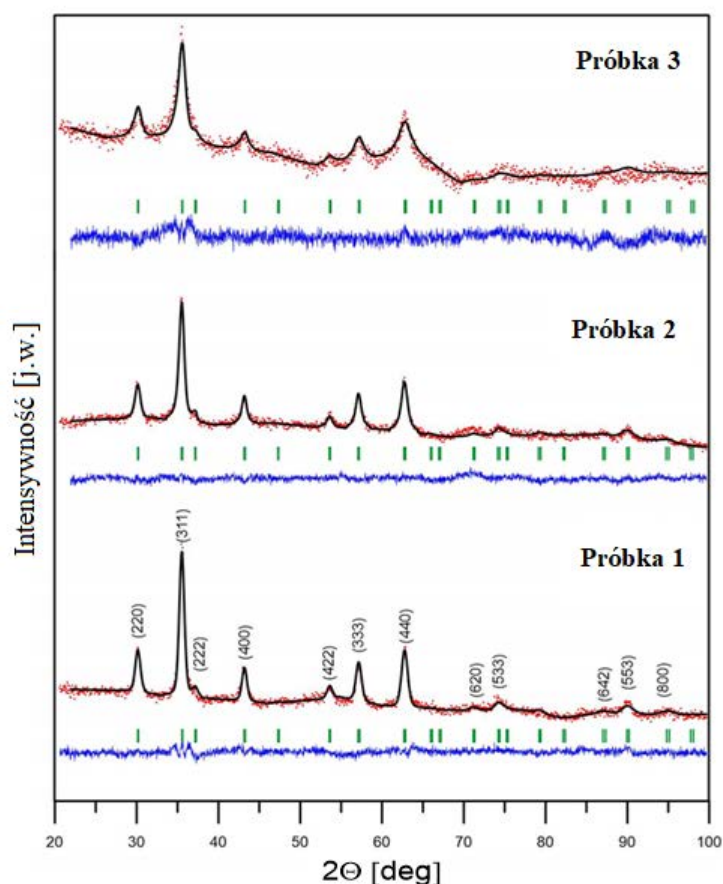
8. Wyniki badań

8.1. Badanie wpływu metody syntezy na strukturę i własności magnetyczne nanocząstek magnetytu – seria I

Istotnymi czynnikami mającymi wpływ na właściwości fizyczne preparowanych nanocząstek są warunki syntezy. W niniejszej pracy syntezy preparatów dokonywano stosując metodę współstrącania z roztworu o odczynie zasadowym. Głównym celem tej sekcji rozprawy jest zbadanie wpływu sposobu przeprowadzania współstrącania nanocząstek na ich właściwości fizyczne. Badaniom poddano trzy próbki: próbkę pierwszą (1) przygotowano poprzez wkroplenie zasady amonowej do mieszaniny chlorków żelaza II i III, a próbki 2 i 3 przygotowano w sposób odwrotny: do roztworu amoniaku wkroplono roztwór jonów żelaza II i III. Sposób przeprowadzania syntezy może mieć znaczący wpływ na proces zarodkowania (opisany w rozdziale 3.5. *Chemiczne metody syntezy materiałów nanokrystalicznych*), a w następstwie także na wzrost kryształu. W dalszej części tego rozdziału zostały przedstawione wyniki i wnioski uzyskane dla tej serii pomiarowej. Wyniki badań z tej serii zawarte są w pracy [02].

8.1.1. Badania strukturalne (XRD, TEM)

W celu określenia struktury krystalograficznej przeprowadzono pomiary dyfrakcji rentgenowskiej zsyntezowanych próbek. Widma dyfrakcyjne nanocząstek magnetytu uzyskane przy różnym sposobie syntezy przedstawiono na rysunku 29. Metodą Rietvelda dopasowano do danych doświadczalnych (czerwone punkty) teoretyczny profil dyfraktogramu (czarna linia ciągła). Niebieska linia, poniżej dyfraktogramu, przedstawia widmo różnicowe, a zielone znaczniki – wskaźniki Millera *hkl*.



Rysunek 29. Widma rentgenowskie nanocząstek magnetytu uzyskane przy różnym sposobie syntezy; Próbka 1- wkraplanie zasady amonowej o stężeniu 1,5 M do mieszaniny chlorków żelaza; Próbka 2 wkraplanie roztworu jonów żelaza II i III do roztworu amoniaku o stężeniu 1,5 M, Próbka 3 wkraplanie roztworu jonów żelaza II i III do roztworu amoniaku o stężeniu 4,1 M.

Na podstawie uzyskanych dyfraktogramów można stwierdzić, iż układ poszczególnych refleksów dla wszystkich trzech próbek jest analogiczny, co świadczy o występowaniu tej samej fazy. Co więcej, wierzchołki poszczególnych próbek odpowiadają refleksom dyfrakcyjnym magnetytu (i maghemitu) o indeksach Millera: (111), (220), (311), (400), (422), (333), (440), (620), (533) [202, 203], świadcząc o otrzymaniu zamierzonej struktury (struktura kubiczna z grupą przestrzenną $Fd-3m$). W uzyskanych widmach nie stwierdzono dodatkowych wierzchołków, które mogłyby świadczyć o zanieczyszczeniach innymi fazami. Wyraźne różnice ujawniają się natomiast w szerokości pików (szczególnie w przypadku próbki 3 i 1 oraz 3 i 2), co jest skutkiem zróżnicowanych rozmiarów nanokrystalitów [204]. Wielkości nanocząstek wyznaczonych, na podstawie formuły Williamsona – Halla, dla próbek 1, 2 i 3 wynoszą kolejno: 14,6 nm, 13,1 nm i 7,5 nm. Im refleksy są szersze i bardziej rozmyte, tym mniejsze są krystality. Stała sieci dla krystalitów

o zbliżonych rozmiarach (próbka 1 i próbka 2) jest identyczna i wynosi 8,367 Å, podczas gdy stała sieci dla próbki 3 jest nieco mniejsza (8,335 Å). Wydaje się, że ma to związek z ograniczonym rozmiarem nanocząstek, a także możliwością częściowego utlenienia magnetytu do maghemitu. Otrzymane wartości stałych sieci próbki 1 i 2 są zbliżone do wartości stałej sieci magnetytu, która wynosi 8,397 Å, natomiast w próbce 3 może być znacząca domieszka maghemitu (stała sieci maghemitu wynosi 8,347 Å).

Rozmiary i stałe sieci krystalitów wyznaczone na podstawie dyfraktogramów zostały przedstawione w tabeli 5.

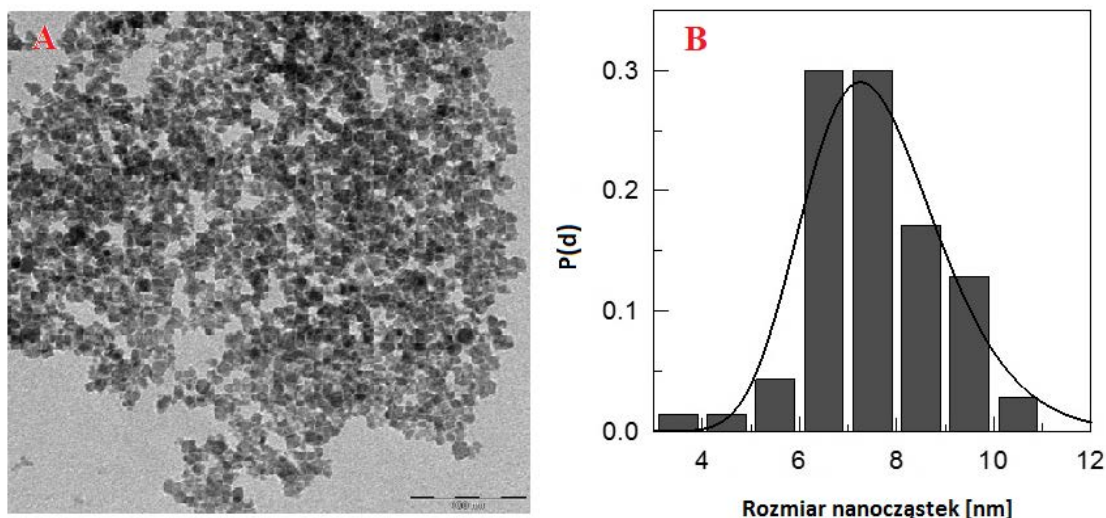
Tabela 5. Dane krystalograficzne analizowanych próbek.

Nr próbki	stała sieci a [Å]	średni rozmiar nanocząstek [nm]	względne naprężenie [%]
1	8,367(2)	14,6	0,233
2	8,367(1)	13,4	0,276
3	8,335(5)	7,5	1,120

Dla próbki 3 wykonano obrazowanie za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Na podstawie otrzymanego obrazu TEM możliwa jest ocena morfologii zsyntezowanych nanocząstek oraz oszacowanie ich rozmiarów. Jak można zaobserwować na rysunku 30A nanocząstki w próbce 3 są dobrze rozseparowane. Ich kształt jest raczej nieregularny. Rozkład wielkości przedstawiono na rysunku 30B. Parametry rozkładu zostały obliczone przy założeniu rozkładu logarytmiczno-normalnego zgodnie ze wzorem:

$$P(d) = \frac{1}{x\sigma_d\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{d^2}{2\sigma_d^2}\right), \quad (49)$$

gdzie $d = \ln \frac{x}{x_0}$, σ_d jest odchyleniem standardowym d a x_0 jest średnim rozmiarem nanocząstki.



Rysunek 30. A) obraz TEM nanocząstek magneytu próbki 3, B) prawdopodobieństwo rozkładu nanocząstek próbki 3 o danej średnicy d [nm].

Średni rozmiar nanocząstek x_0 wyznaczony według wzoru 50 wynosi 7,51 nm. Odchylenie standardowe $\sigma_d = 0,18$ nm. Uzyskane wielkości krystalitów na podstawie pomiarów mikroskopowych oraz dyfrakcji rentgenowskiej są ze sobą zgodne.

Podsumowując tę część badań można stwierdzić, że na wielkość krystalitów nie wpływa sposób strącania nanocząstek tj. nie ma znaczenia czy w pierwszej kolejności dodaje się zasadę amonową do roztworu prekursorów czy też powolne wkraplanie prekursorów do zasady amonowej. Natomiast istotny wpływ na rozmiar nanocząstek ma stężenie zasady amonowej.

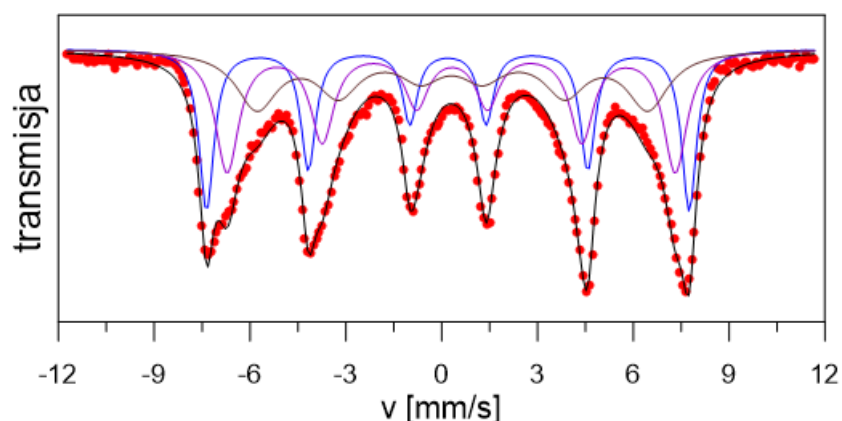
8.1.2. Spektroskopia mössbauerowska

Spektroskopia mössbauerowska jest niezwykle czułą i wygodną metodą badania własności magnetycznych różnych materiałów. Umożliwia określenie parametrów struktury nadsztywnej takich jak: przesunięcie izomeryczne, rozszczepienie kwadrupolowe oraz wewnętrzne pole magnetyczne. W niniejszym podrozdziale zostaną przedstawione i omówione wyniki pomiarów mössbauerowskich oraz analiza trzech próbek uzyskanych w wyniku syntezy metodą współstrącania (próbka 1: dodanie zasady amonowej do roztworu prekursorów, próbki 2 i 3: dodanie roztworu prekursorów do zasady amonowej. Próbk

badano w postaci proszkowej, masa powierzchniowa pojedynczej próbki wynosiła ok. 20 mg/cm^2 .

Rysunek 31 przedstawia widmo próbki 1, wykonane w temperaturze pokojowej. Składa się ono z sekstetu o niesymetrycznych, poszerzonych liniach rezonansowych. Widmo to zostało opracowane za pomocą trzech składowych ferromagnetycznych. Pierwsze dwa sekstety są związane z pozycjami tetraedrycznymi i oktaedrycznymi żelaza w sieci magnetytu. Jednakże stosunek intensywności wynosi blisko 1:1, a nie 2:1 jak w przypadku magnetytu objętościowego. Dodatkowa składowa o najmniejszej wartości pola charakteryzuje się znaczną szerokością linii. Składowa ta może być związana z atomami żelaza ulokowanymi na powierzchni nanocząstek. Atomy na powierzchni kryształitów nie posiadają pełnego otoczenia, dlatego też może występować rozkład pól magnetycznych oraz gradientów pól elektrycznych co wpływa na szerokość linii.

Z drugiej strony, jak można zaobserwować na omawianym widmie, linie rezonansowe w sekstecie są silnie niesymetryczne. Zbocza zewnętrzne linii są strome natomiast od wewnątrz linie są poszerzone. Może to świadczyć o silnym oddziaływaniu dipolowym między nanocząstkami. Taka interpretacja widm mössbauerowskich silnie oddziałujących nanocząstek została zaproponowana przez Polikarpova i współpracowników w pracy [205]. Silnie oddziałujące ze sobą nanocząstki wzajemnie się blokują uniemożliwiając swobodne oscylacje wektora wypadkowej magnetyzacji nanocząstki w obrębie pojedynczej domeny magnetycznej.



Rysunek 31. Widmo mössbauerowskie próbki 1 wykonane w temperaturze pokojowej.

W tabeli 6 przedstawiono parametry struktury nadsubtelnej próbki 1: przesunięcie izomeryczne (IS), pole nadsubtelne (H) i rozszczepienie kwadrupolowe (QS), a także składowe widma wraz z ich udziałem procentowym.

Tabela 6. Parametry struktury nadsubtelnej dla próbki 1 zmierzonej w temperaturze pokojowej.

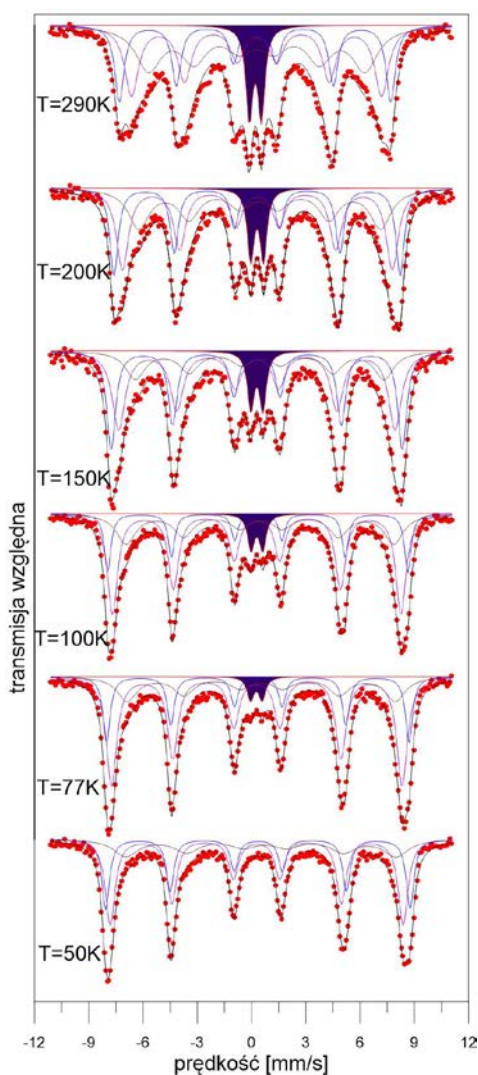
Temperatura [K]	Składowe	Względna Intensywność [%]	IS [mm/s]	H [T]	QS [mm/s]
298	1	31	0,19	46,8	0,00
	2	37	0,31	43,5	-0,01
	3	31	0,32	37,9	0,01
	Wartości średnie		0,28	42,8	

Rysunek 32 przedstawia widma mössbauerowskie próbki 2 czyli próbki, która została zsyntezowana poprzez wkraplanie roztworu jonów żelaza II i III do roztworu amoniaku przy takim samym stężeniu zasady amonowej jak w poprzednim przypadku (1,5 M). Pomiary dla tej próbki zostały wykonane w zakresie temperatur 50-290 K. Tak szeroki przedział temperatur podyktowany został tym, iż w widmie zaobserwowano superpozycje sekstetów i dubletu. W temperaturze 50 K widmo można rozłożyć na kilka sekstetów o wąskich i dobrze rozdzielonych liniach. Wraz ze wzrostem temperatury następuje ich poszerzenie. Ponadto, w temperaturze 77 K pojawia się dodatkowa składowa (obszar zaciemniony) tzw. dublet superparamagnetyczny, który w miarę ewolucji temperaturowej stanowi coraz większą część obszaru spektralnego. Zjawisko superparamagnetyzmu jest charakterystyczne dla nanomateriałów. Zmniejszanie rozmiarów ferromagnetyka do pewnej objętości krytycznej powoduje, iż tworzenie struktury domenowej staje się niekorzystne (energia wytworzenia ścian domenowych przewyższa zysk energetyczny wynikający z podziału cząsteczki na domeny). Wówczas materiał taki traktuje się jako jednodomenowy. Dzięki dostatecznie małym rozmiarom energia magnetycznej anizotropii jest mniejsza bądź porównywalna z energią termiczną drgań sieci. Skutkuje to pokonaniem bariery energetycznej, co prowadzi z kolei do spontanicznych fluktuacji wektora wypadkowej magnetyzacji nanocząstki. Wysokość tej bariery maleje wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów nanokrystalitów, dlatego mniejsze krystality są bardziej podatne na zmianę orientacji momentów magnetycznych. Momenty magnetyczne atomów wewnątrz nanocząstki są sprzężone, natomiast fluktuacjom ulega wypadkowy wektor magnetyzacji cząstki. Całe nanocząstki zachowują się jak atomy paramagnetyczne. Ze wzrostem temperatury energia termiczna jest coraz większa i coraz więcej nanocząstek ulega fluktuacjom superparamagnetycznym. Jak można zaobserwować wraz ze wzrostem temperatury w nanocząstkach magnetytu wzrasta udział trzeciej składowej o najmniejszej

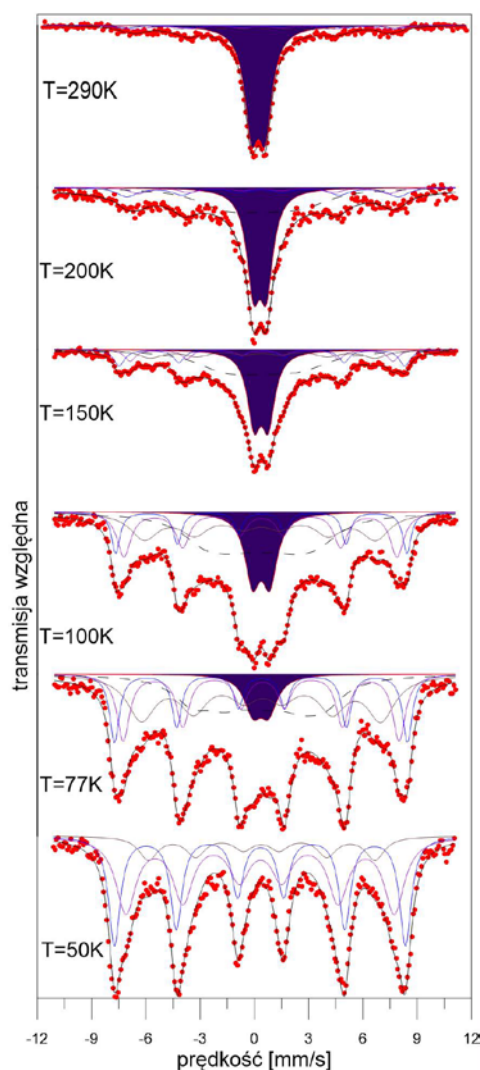
wartości pola magnetycznego. Powoduje on znaczne poszerzenie linii w widmie. Składowa ta może być odpowiedzialna również za oddziaływanie między nanocząstkami [50]. Nanocząstki jednodomenowe tworzą dipole magnetyczne, jeżeli te cząstki znajdują się w niewielkiej odległości od siebie mogą wzajemnie na siebie oddziaływać. Oddziaływanie to będzie powodowało wzrost bariery energetycznej dla fluktuacji superparamagnetycznych. Może to wyjaśniać brak składowej superparamagnetycznej w widmie dla próbki 1 pomimo, iż rozmiary nanocząstek w próbce 1 i 2 nie różnią się w znaczącym stopniu. Wydaje się, że nanocząstki powstałe w wyniku wkrapiania zasady amonowej do mieszaniny chlorków żelaza silniej ze sobą oddziałują niż te powstałe poprzez wkrapianie roztworu jonów żelaza II i III do roztworu amoniaku.

Widma mössbauerowskie próbki 3, która różni się od próbki 2 stężeniem zasady amonowej podczas syntezy, dla temperatur od 50 K do temperatury pokojowej pokazano na rysunku 33. Widmo mössbauerowskie uzyskane w temperaturze 50 K zostało opracowane przy założeniu modelu zastosowanego przy próbce 2, składa się ono z sekstetu o poszerzonych liniach.

W temperaturze 77 K, w centralnej części, pojawia się dodatkowa składowa superparamagnetyczna (zaciemniony obszar). Ze wzrostem temperatury udział składowej superparamagnetycznej znacząco wzrasta. W temperaturze pokojowej niemalże cała próbka znajduje się w stanie superparamagnetycznym. W analizowanej próbce temperatura blokowania T_B czyli temperatura, przy której połowę powierzchni widma stanowi składowa superparamagnetyczna, wynosi około 250 K.



Rysunek 32. Widma mössbauerowskie próbki 2 dla temperatur 50-290K.

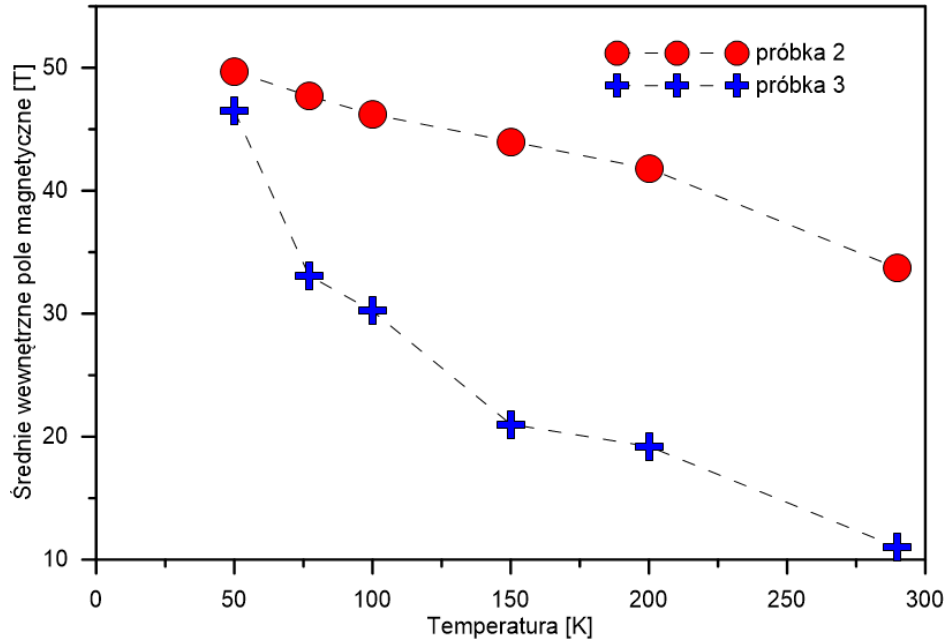


Rysunek 33. Widma mössbauerowskie próbki 3 dla temperatur 3-290K.

Na rysunku 34 pokazano zależność średniego nadsubtelnego pola magnetycznego (NPM) w próbce 2 i próbce 3 w zależności od temperatury. Należy zauważyć, że zależność ta znacząco odbiega od funkcji Brillouina, charakterystycznej dla ferromagnetyków [206]. Spadek wartości NPM ma charakter niemalże liniowy. Wpływ na znacznie szybszy zanik średniego NPM mają nanocząstki przechodzące do stanu superparamagnetycznego wraz ze wzrostem temperatury. O ile temperatura Curie dla objętościowego magnetytu wynosi 856 K to w przypadku próbki 3 można się spodziewać, że w temperaturze ok 400 K wszystkie nanocząstki przejdą do stanu superparamagnetycznego, a średnie wewnętrzne pole magnetyczne obserwowane przy użyciu spektroskopii mössbauerowskiej będzie równe zero.

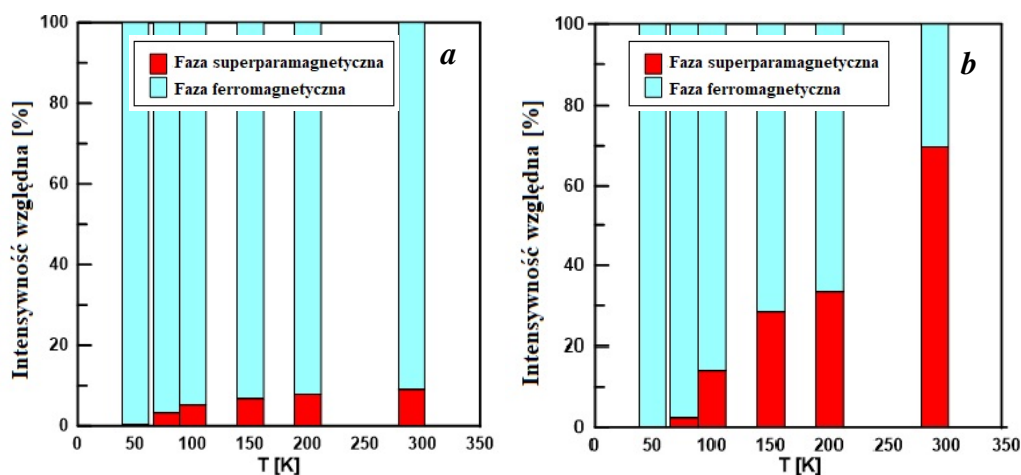
Na podstawie analizy udziału składowych w widmach uzyskano zależność fazy superparamagnetycznej i ferromagnetycznej od temperatury dla próbek różniących się średnim rozmiarem nanocząstek. Odpowiednie zależności przedstawiono na rysunku 35.

W przypadku nanocząstek o średnim rozmiarze 13,4 nm udział nanocząstek w stanie superparamagnetycznym jest stosunkowo niewielki (poniżej 10%) w zakresie temperatur od 77 K do temperatury pokojowej. Wzrost temperatury w niewielkim stopniu wpływa na wzrost udziału fazy superparamagnetycznej.



Rysunek 34. Wielkość nadsubtelnego pola magnetycznego w próbkach drugiej i trzeciej w zależności od temperatury.

Zupełnie inaczej zachowują się nanocząstki o średnim rozmiarze 7,5 nm. W tym przypadku obserwuje się zbliżoną do liniowej zależność udziału dubletu superparamagnetycznego w zależności od temperatury próbki. Takie zachowanie można wyjaśnić następująco: w próbce 2, gdzie średni rozmiar nanocząstek wynosi 13,4 nm tylko niewielka ich część posiada na tyle niewielkie rozmiary aby energia termiczna przewyższyła energię anizotropii magnetycznej, natomiast w próbce 3, gdzie średni rozmiar nanocząstek jest znacznie mniejszy i wynosi 7,5 nm wraz ze wzrostem temperatury coraz więcej nanocząstek pokonuje barierę energetyczną E_B i przechodzi do stanu superparamagnetycznego.



Rysunek 35. Udział składowej superparamagnetycznej w próbkach a) drugiej oraz b) trzeciej, w zależności od temperatury.

8.1.3. Podsumowanie

Syntezę nanocząstek magnetytu przeprowadzono metodą współstrącania z roztworu. Pierwszą próbkę zsyntetyzowano poprzez dodawanie zasady amonowej do prekursorów nanocząstek, natomiast próbkę 2 i 3 syntetyzowano w sposób odwrotny, dodając mieszaninę prekursorów nanocząstek do czynnika strącającego (zasady amonowej). Następnie próbki przebadano pod względem strukturalnym oraz wykonano pomiary techniką spektroskopii mössbauerowskiej.

Na podstawie dyfraktogramów stwierdzono, że rozmieszczenie poszczególnych refleksów dla wszystkich trzech próbek jest analogiczne i odpowiada układowi refleksów dla magnetytu (maghemitu), co świadczy o występowaniu pożądanej fazy. Wykorzystując metody dyfrakcji rentgenowskiej oraz badania mikroskopii TEM wyznaczono średni rozmiar otrzymanych nanokrystalitów. Dla próbek 1 i 2 wytwarzanych różnymi metodami, ale przy takim samym pH roztworu uzyskano nanocząstki o bardzo zbliżonych rozmiarach, natomiast wzrost stężenia zasady amonowej spowodował redukcję rozmiarów nanocząstek.

Pomimo podobieństwa rozmiarów nanocząstek magnetytu w próbkach 1 i 2 rezultaty pomiarów mössbauerowskich różniły się. W próbce 1 w temperaturze pokojowej wszystkie obserwowane nanocząstki były w stanie ferromagnetycznym, natomiast w próbce 2 już od temperatury 77 K obserwuje się fluktuacje superparamagnetyczne o czym świadczy dodatkowa składowa w widmie w postaci dubletu. W próbce, w której znajdują się krystality o mniejszych rozmiarach (próbka 3) udział składowej superparamagnetycznej jest znacząco większy, a szacowana temperatura blokowania jest poniżej temperatury pokojowej.

Można wskazać następujące wnioski z przeprowadzonych badań:

- Przy takiej samej metodzie strącania nanocząstek, o rozmiarach kryształitów decyduje stężenie zasady amonowej czyli pH roztworu. Większe stężenie zasady amonowej przyczyniło się do szybszej nukleacji, a tym samym do zmniejszenia rozmiarów syntetyzowanych nanocząstek.
- Mniejsze nanocząstki wykazują większą zdolność do fluktuacji superparamagnetycznych.
- W temperaturze pokojowej nanocząstki o rozmiarach 13,4 nm tylko w 10% znajdują się w stanie superparamagnetycznym, podczas gdy nanocząstki o rozmiarach 7,4 nm w przeważającej większości (72%) wykonują oscylacje superparamagnetyczne.
- Przeprowadzone badania wskazują, że o przejściu od stanu ustalonego do oscylacji superparamagnetycznych decyduje nie tylko rozmiar nanocząstek, ale także metoda syntezy.

8.2. Badanie wpływu stężenia zasady amonowej na rozmiary nanocząstek magnetytu – seria II

Analiza wyników opisana w 8.1 dała pewien asumpt, że rozmiar syntezowanych nanocząstek może zależeć od pH roztworu czyli stężenia zasady amonowej. Naturalną motywacją było rozszerzenie tych obserwacji. W tym rozdziale zostaną opisane badania wpływu stężenia zasady amonowej na rozmiary nanocząstek oraz zostanie przeanalizowana zależność oddziaływań nadsubtelnych, w głównej mierze wewnętrznych pól magnetycznych, od rozmiarów nanocząstek magnetytu.

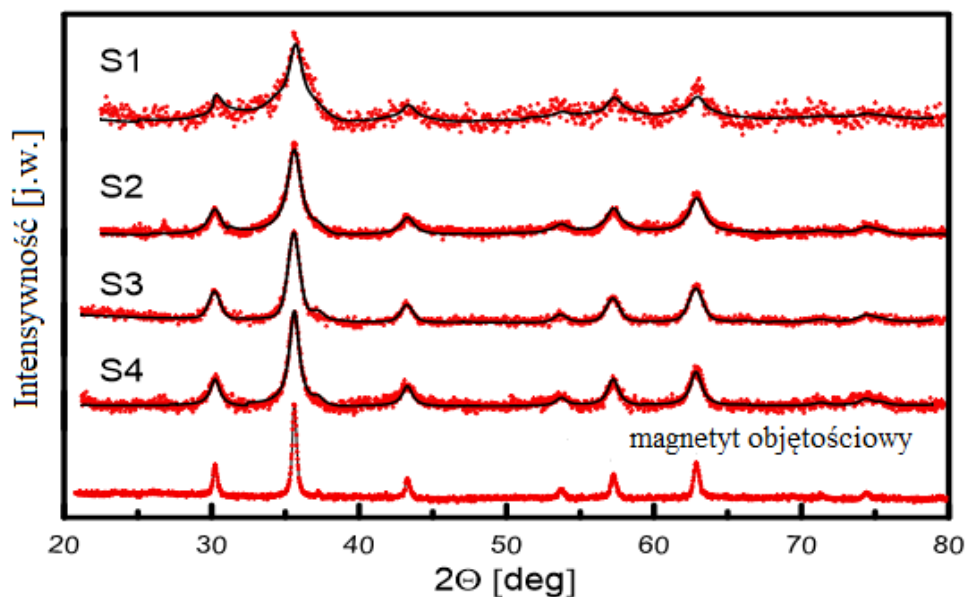
Specyfiką pomiarów mössbauerowskich jest to, że pomiary prowadzone są na próbkach proszkowych. W takim przypadku nanocząstki znajdują się w bezpośredniej odległości od siebie i mogą ze sobą oddziaływać chociażby poprzez oddziaływania dipolowe. Aby przeanalizować wpływ tych oddziaływań zostały zbadane nanocząstki rozdyspergowane w zamrożonej cieczy. Uzyskane rezultaty i analiza wyników tak przygotowanego doświadczenia zostały opisane w niniejszym rozdziale, oraz publikacjach [02] i [03].

8.2.1. Badania strukturalne i wyznaczenie rozmiaru nanocząstek (XRD, TEM, DLS)

W celu zbadania wpływu czynnika strącającego na rozmiar syntetyzowanych nanokrystalitów sporządzono cztery próbki używając do ich syntezy zasady amonowej o stężeniach: 4,67 M, 3,89 M, 3,07 M, 2,08 M otrzymując w ten sposób próbki oznaczone kolejno S1, S2, S3 i S4. Szczegóły preparatyki znajdują się w rozdziale 7: *Preparatyka próbek, II seria pomiarowa*. Próbki badano w formie sproszkowanej. Dodatkowo, wykonano pomiary mössbauerowskie próbki S2 w formie zamrożonych ferrofluidów o stężeniach 2,3 mg/μl oraz 6 mg/μl. Wyniki doświadczenia przedstawiono poniżej.

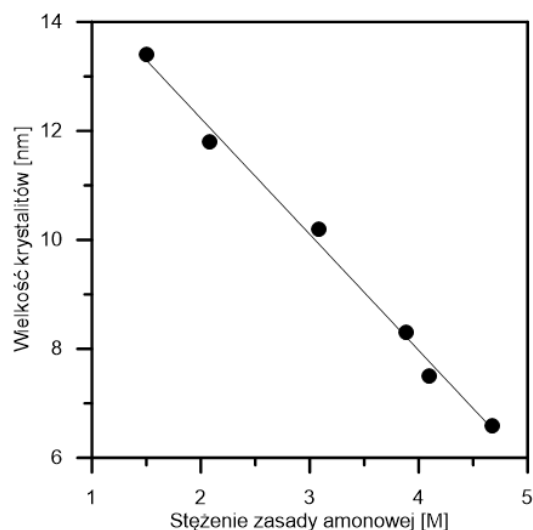
Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Weryfikację struktury krystalicznej zsyntetyzowanych próbek zaczęto od badań dyfrakcji rentgenowskiej. Pomiary były prowadzone w geometrii $\theta - 2\theta$ w zakresie kątowym od 20° do 80°. Rysunek 36 przedstawia dyfraktogramy próbek S1-S4 oraz dyfraktogram próbki odniesienia – polikrystalicznego magnetytu. Analizując uzyskane widma, można wywnioskować, że kształty i położenia głównych refleksów wszystkich próbek są analogiczne z próbką polikrystalicznego magnetytu. Nie obserwuje się także dodatkowych refleksów. Wyraźnie zaznaczone są linie dyfrakcyjne charakterystyczne dla magnetytu (zaczynając od lewej): (220), (311), (400), (422), (511), (400) [203]. Fakty te wskazują na istnienie tej samej fazy w próbce odniesienia i próbkach zsyntetyzowanych. Widoczne różnice pomiędzy dyfraktogramami występują w przypadku szerokości pików. Poszerzone wierzchołki są charakterystyczne dla cząstek o rozmiarach nanometrycznych (im szersze wierzchołki, tym mniejszy rozmiar nanocząstki).



Rysunek 36. Dyfraktogramy próbek S1-S4 oraz magnetytu objętościowego.

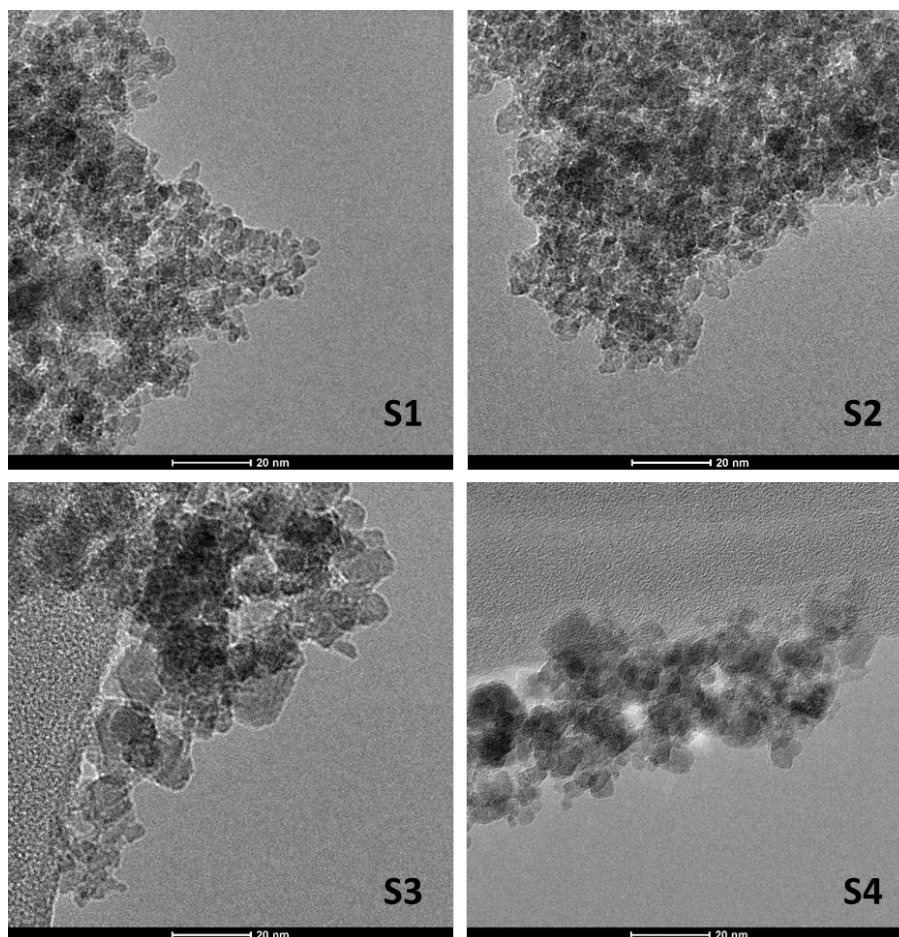
Ilościowa analiza dyfraktogramów próbek S1-S4 pozwoliła na wyznaczenie średniej wielkości krystalitów, przy zastosowaniu metody Williamsona-Halla. Określone wielkości krystalitów, wynoszą kolejno: S1 - 6,6 nm, S2 – 8,3 nm, S3 – 10,2 nm oraz S4 – 11,8 nm. Można stąd wyciągnąć wniosek, iż stężenie zasady amonowej podczas syntezy próbek wpływa na średnie wielkości krystalitów. Uzyskana zależność ma charakter liniowy. Zależność tę przedstawiono na rysunku 37. Dodatkowo na wykresie uwzględniono dwa punkty odpowiadające wartościom stężeń 1,5 M oraz 4,1 M badane w poprzedniej serii pomiarowej. Dopasowanie funkcji liniowej do punktów doświadczalnych wskazuje że, wzrost stężenia zasady amonowej o jeden mol powoduje zmniejszenie rozmiaru krystalitów o $2,13 \pm 0,09$ nm. Dopasowanie liniowe do danych doświadczalnych jest bardzo dobre, współczynnik determinacji liniowej R^2 wynosi 0,99.



Rysunek 37. Rozmiar kryształitów w zależności od stężenia zasady amonowej.

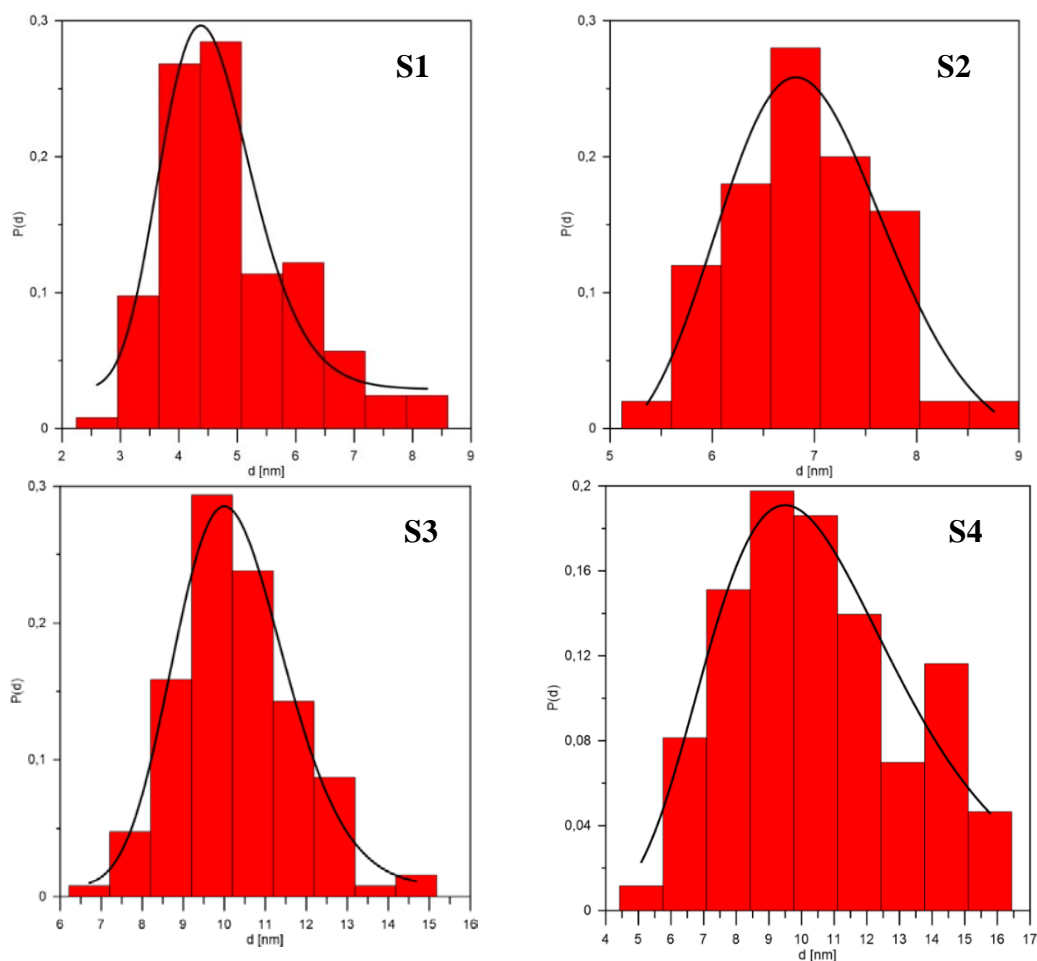
Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Rysunek 38 przedstawia zdjęcia TEM próbek S1-S4 wykonane za pomocą mikroskopu transmisyjnego. Jakościowa analiza wykonanych zdjęć, pozwala zauważyć, że nanocząstki uległy agregacji oraz w dużym stopniu nakładają się na siebie. Wraz ze wzrostem stężenia czynnika strącającego (zasady amonowej), maleje średni rozmiar nanocząstek, a ich kształt staje się bardziej regularny i zbliżony do sferycznego (próbki S1 i S2).



Rysunek 38. Obrazy TEM dla próbek S1-S4 (seria II).

Na podstawie zdjęć wykonanych dla każdej próbki wykonano rozkłady wielkości nanocząstek, które zaprezentowano w postaci histogramów na rysunku 39. Wyznaczono także średnie rozmiary nanocząstek d dla każdej próbki wraz z odchyleniem standardowym σ , a wyniki przedstawiono w tabeli 7. Z zebranych danych wynika, że najszerszy rozrzut wielkości nanocząstek charakteryzuje próbkę S4, do której syntezy użyto zasady amonowej o najmniejszym stężeniu (2,08 M). Rozmiary nanocząstek tej próbki osiągają od 4,5 nm do 17 nm, przy czym średni rozmiar wynosi około 10 nm. W pozostałych próbkach odchylenie od wartości średniej jest zauważalnie mniejsze niż w przypadku próbki S4.



Rysunek 39. Histogramy rozkładu wielkości nanocząstek w próbkach S1-S4.

Najmniejszą wartością odchylenia standardowego charakteryzują się próbki S2 i S3, co świadczy o koncentracji otrzymanych wyników wokół średniej. W przypadku próbki S1 odchylenie standardowe jest nieco większe niż w przypadku próbek S2 i S3, co nie zmienia faktu, że przeważająca część otrzymanych wyników skupia się wokół wartości średniej.

Tabela 7. Średnie wielkości nanocząstek i odchylenia standardowe próbek S1-S4 wyznaczone ze zdjęć wykonanych techniką TEM (d -średnica, σ -odchylenie standardowe).

Próbka	d [nm]	Δd [nm]	σ [nm]	$\Delta\sigma$ [nm]
S1	4,51	0,10	0,175	0,028
S2	6,91	0,08	0,116	0,024
S3	10,18	0,08	0,133	0,011
S4	10,37	0,61	0,297	0,096

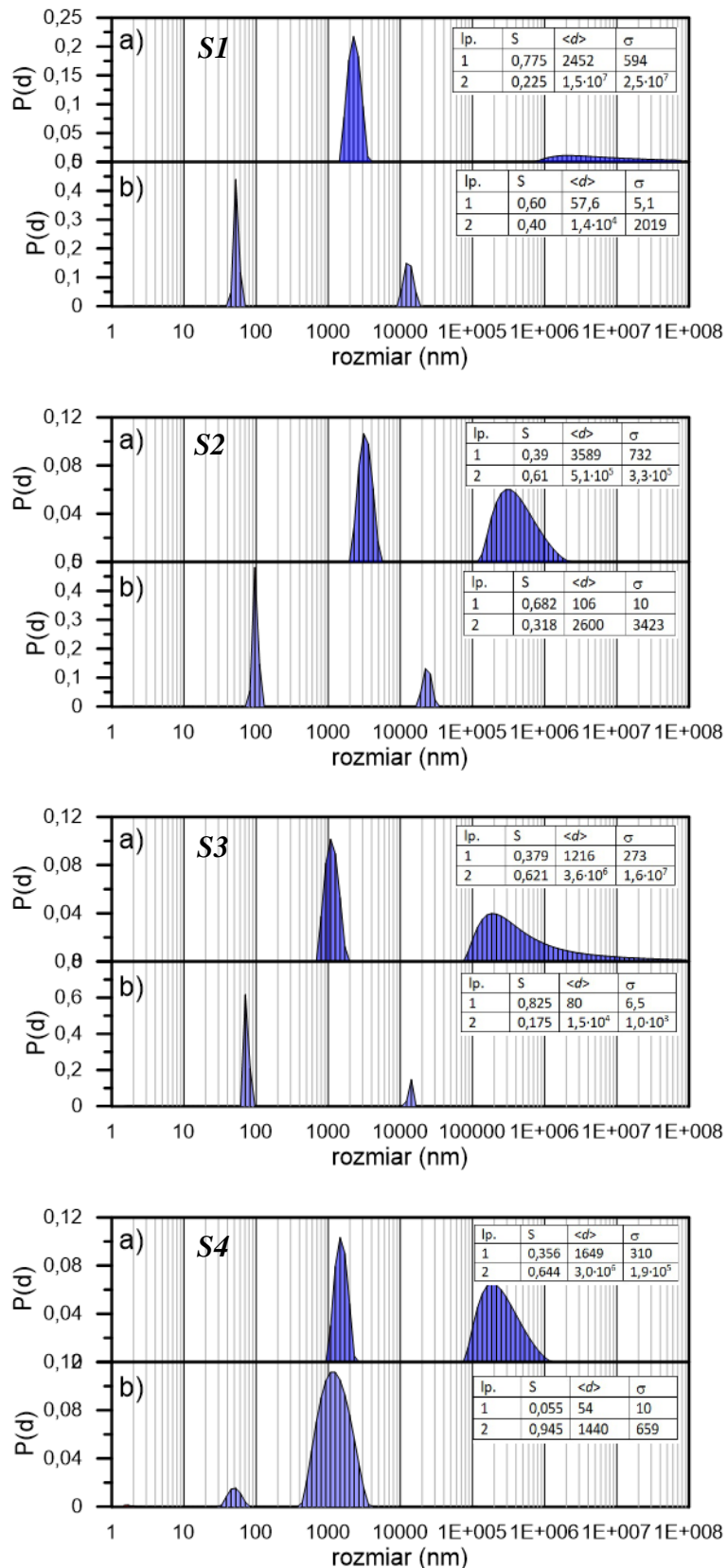
Przedstawione w tabeli 7 średnie rozmiary nanocząstek dla tej serii próbek, różnią się nieznacznie od tych wyznaczonych za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Największa różnica w rozmiarach nanocząstki dotyczy próbki S1, dla której rozmiar wyznaczony

techniką XRD (6,6 nm) jest większy od rozmiaru wyznaczonego za pomocą TEM (4,51 nm) o 2 nm. Dla próbek S2 i S4 różnica ta nie przekracza 1,43 nm, natomiast rozmiary nanokrystalitów próbki S3 wyznaczone obiema technikami, są takie same. Powstałe rozbieżności wynikają z szeregu cech charakterystycznych dla danej metody. W przypadku obrazów TEM otrzymujemy rzeczywisty obraz badanej próbki, co pomaga określić kształt i rodzaj struktury, jednak nakładanie się na siebie nanocząstek oraz ich agregacja często nie pozwala jednoznacznie określić granic obiektów. W przypadku dyfrakcji rentgenowskiej, na szerokość analizowanych pików mają wpływ nie tylko rozmiary nanocząstek, ale również naprężenia sieci. Porównując dane należy także pamiętać, że średnie rozmiary otrzymane po analizie obrazów TEM są wynikiem z części próby, a te otrzymane z analizy XRD obejmują znacznie większą liczbę krystalitów z całego układu.

Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)

Kolejną metodą użytą do scharakteryzowania nanocząstek była technika DLS. Metoda ta jest komplementarna względem technik XRD oraz TEM. Analiza obrazu na mikrofotografii TEM daje „prawdziwy promień” czy też rozmiar samego rdzenia magnetycznego nanocząstek wyznaczonego na statystycznie małej próbce, natomiast DLS ukazuje hydrodynamiczny promień na średnim zespole nanocząstek. Promień hydrodynamiczny to promień kuli, która ma ten sam współczynnik dyfuzji w tym samym lepkim środowisku mierzonych cząstek [207]. Jest to bezpośrednio związane z ruchem dyfuzyjnym cząstki. Uzyskany w pomiarze rozmiar uwzględnia także ewentualną powłokę opłaszczającą. Metoda DLS umożliwia także badanie i monitorowanie stabilności koloidalnej zawiesiny z nanocząstkami. Dostarcza informacji o agregacji nanocząstek w roztworze.

Podczas pomiarów DLS należy odpowiednio dobrać stężenie nanocząstek w roztworze. Optymalny zakres stężenia próbki w dużym stopniu zależy od materiału próbki oraz rozmiaru nanocząstek. Jeśli próbka jest zbyt rozcieńczona, ilość rozproszeń może być niewystarczająca, aby dokonać właściwego pomiaru. Z drugiej strony, jeśli próbka jest zbyt skoncentrowana, wtedy może wystąpić wielokrotne rozpraszanie. Ponadto, przy wysokim stężeniu cząsteczki mogą nie poruszać się w sposób swobodny, lecz mogą być pod wpływem oddziaływań z innymi cząsteczkami. Dotyczy to szczególnie przypadku międzycząsteczkowych oddziaływań dipolowych. Ponadto próbki z wysoką koncentracją



Rysunek 40. Rozkłady średnic hydrodynamicznych nanocząstek określony na podstawie pomiarów DLS dla próbek S1-S4; a) próbka wstrząsana mechanicznie, b) próbka poddana homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej. S oznacza pole powierzchni pod wierzchołkiem, <d> - rozmiar w nanometrach, σ - odchylenie standardowe.

nanocząstek mają większą tendencję do agregacji. Prowadzi to do formowania się dużych klastrów nanocząstek. Dlatego należy przed dokonaniem pomiarów za pomocą techniki DLS skoncentrować się na określeniu optymalnego stężenia roztworu nanocząstek.

Wszystkie pomiary DLS wykonano aparatem Photocor Compact-Z wyposażonym w diodę laserową o mocy 25 mW emitującą światło o długości fali 638 nm. Kąt rozproszenia wynosił 90°. We wszystkich pomiarach używano kuwety kwarcowej i zawiesiny nanocząstek w roztworze wodnym o objętości 2 ml. Stężenie nanocząstek wynosiło ok. 50-100 mg/l.

Przed przystąpieniem do pomiarów DLS uzyskane próbki w postaci ferrofluidu były poddane:

- a) mieszaniu na mieszadle mechanicznym (Thermo shaker TC-100) przez 5 min $f=1000$ RPM w temperaturze pokojowej,
- b) działaniu ultradźwięków w myjce ultradźwiękowej ($P = 90$ W, $f = 35$ kHz)

Odpowiednie rozkłady wielkości nanocząstek i klastrów nanocząstek dla próbek serii od S1 do S4 zaprezentowano na rysunku 40.

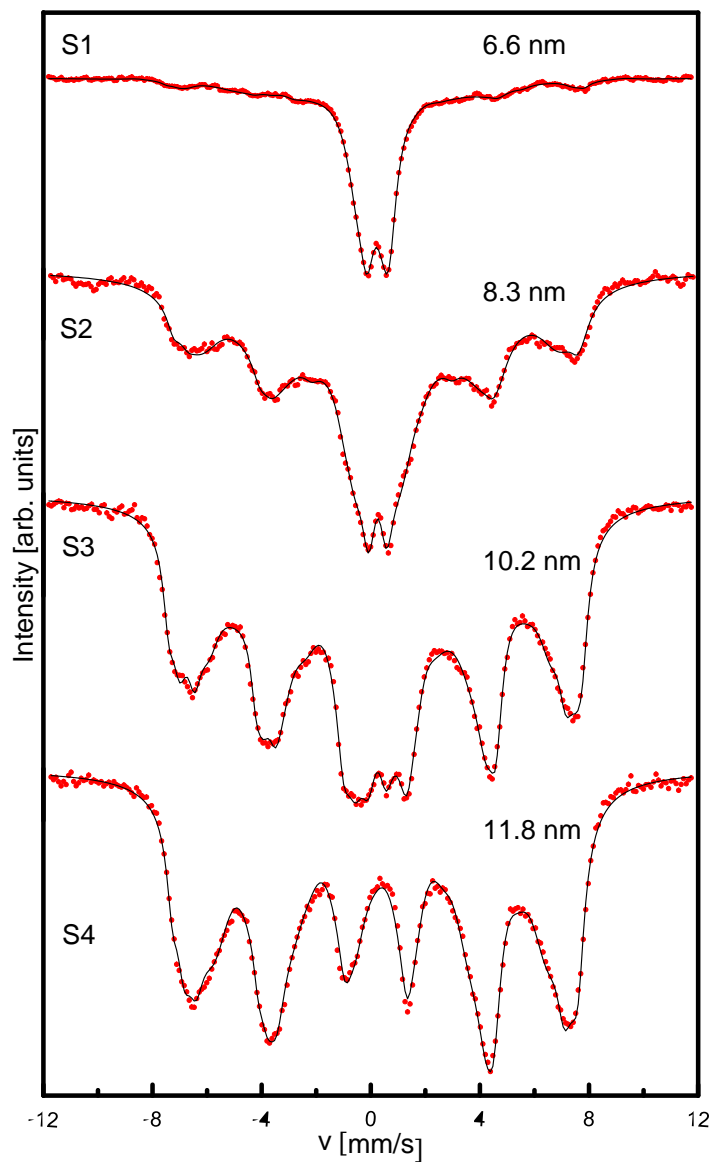
Należy zauważyć, że wszystkie próbki serii S1 – S4 wstrząsane mechanicznie posiadają dwa maksima rozkładu. Pierwsze z nich jest rzędu mikrometrów, drugie zaś sięga setek mikrometrów, co świadczy, że w tych roztworach nanocząstki grupują się w mikro i makroklastry. Zwyczajne mechaniczne wstrząsanie (pomiarów były wykonane w różnych warunkach: różny czas wstrząsania, częstotliwość, temperatura) nie jest wystarczające do rozbicia utworzonych wcześniej klastrów. W roztworze są widoczne pewne wtrącenia, które z czasem ulegają sedymentacji.

Poddanie działaniu ultradźwięków powoduje że klastry są rozbijane, a roztwór jest zhomogenizowany. Próbka po wyjęciu z łaźni ultradźwiękowej jest klarowna i nie można zauważyć "gołym okiem" żadnych wtrąceń lub niejednorodności. Analiza DLS wskazuje na przesunięcie obu maksimów w stronę mniejszych rozmiarów. W dalszym ciągu występują dwa maksima, natomiast pierwsze z nich możemy utożsamiać z rozmiarem hydrodynamicznym pojedynczej nanocząstki. W próbkach S1-S3 udział takich pojedynczych nanocząstek jest dominujący. W próbce S4 ten udział jest odwrócony. Być może nie zostało odpowiednio dobrane stężenie nanocząstek w roztworze, moc ultradźwięków bądź czas homogenizacji.

8.2.2. Spektroskopia Mössbauera

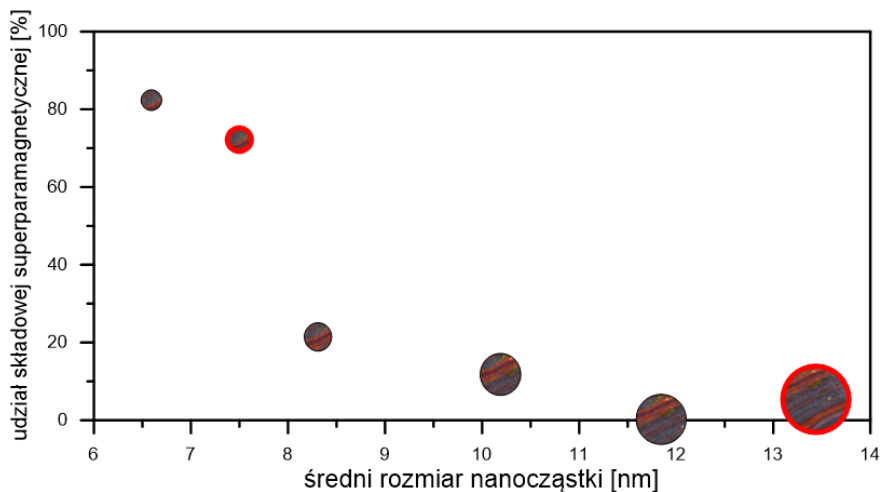
W celu scharakteryzowania magnetycznych właściwości otrzymanych nanocząstek tlenku żelaza, wykorzystano spektroskopię Mössbauera. Wykonano kilka serii pomiarowych w szerokim zakresie temperatur. Rezultaty pomiarów przedstawiono poniżej w postaci widm opracowanych przy pomocy programów Mos1 (rozkłady dyskretne) i MossWinn 4.0 (rozkłady ciągłe) oraz za pomocą diagramów.

Pierwsza część wyników przedstawia widma zarejestrowane dla próbek z drugiej serii pomiarowej (S1-S4) – rysunek 41. Próbki mierzone były w temperaturze pokojowej w postaci sproszkowanej. Dla próbki S4, o największych krystalitach, zaobserwowano sekstet o asymetrycznie poszerzonych liniach. Widmo tej próbki dopasowano za pomocą trzech składowych ferromagnetycznych. Dwie są związane z pozycjami czworościennymi i oktaedrycznymi jonów żelaza. Jednak stosunek ich intensywności jest bliski 1:1, a nie 2:1 jak w przypadku magnetytu objętościowego. Przyczyną może być utlenianie jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} , co z kolei prowadzi do powstania maghemitu ($\gamma-Fe_2O_3$) na powierzchni nanokrystalitów. Dodatkowa składowa o najmniejszej wartości pola charakteryzuje się znaczną szerokością linii. Składowa ta może być związana z atomami żelaza znajdującymi się na powierzchni nanocząstek lub może być wyjaśniona obecnością oddziaływań międzycząstkowych. Specyfiką próbek proszkowych, właściwych do pomiarów mössbauerowskich, jest to, że nanocząstki znajdują się w bezpośrednim swoim sąsiedztwie i silnie ze sobą oddziałują. Silne oddziaływanie między nanocząstkami, w próbkach proszkowych, powoduje blokowanie fluktuacji momentów magnetycznych. W przypadku mniejszych nanocząstek, o rozmiarach 10,2 nm, w centralnej części widma można zaobserwować dodatkową składową, tzw. dublet superparamagnetyczny. Wraz ze zmniejszającym się rozmiarem nanokrystalitów składowa ta jest coraz bardziej widoczna. W przypadku najmniejszych nanocząstek (próbka S1) dublet zajmuje prawie cały obszar widma.



Rysunek 41. Widma mössbauerowskie uzyskane dla próbek z serii II (S1-S4) zarejestrowane w temperaturze pokojowej.

Zależność udziału składowej superparamagnetycznej, a tym samym magnetytu znajdującego się w stanie superparamagnetycznym, od średniego rozmiaru nanocząstek w temperaturze pokojowej przedstawiono na rysunku 42.



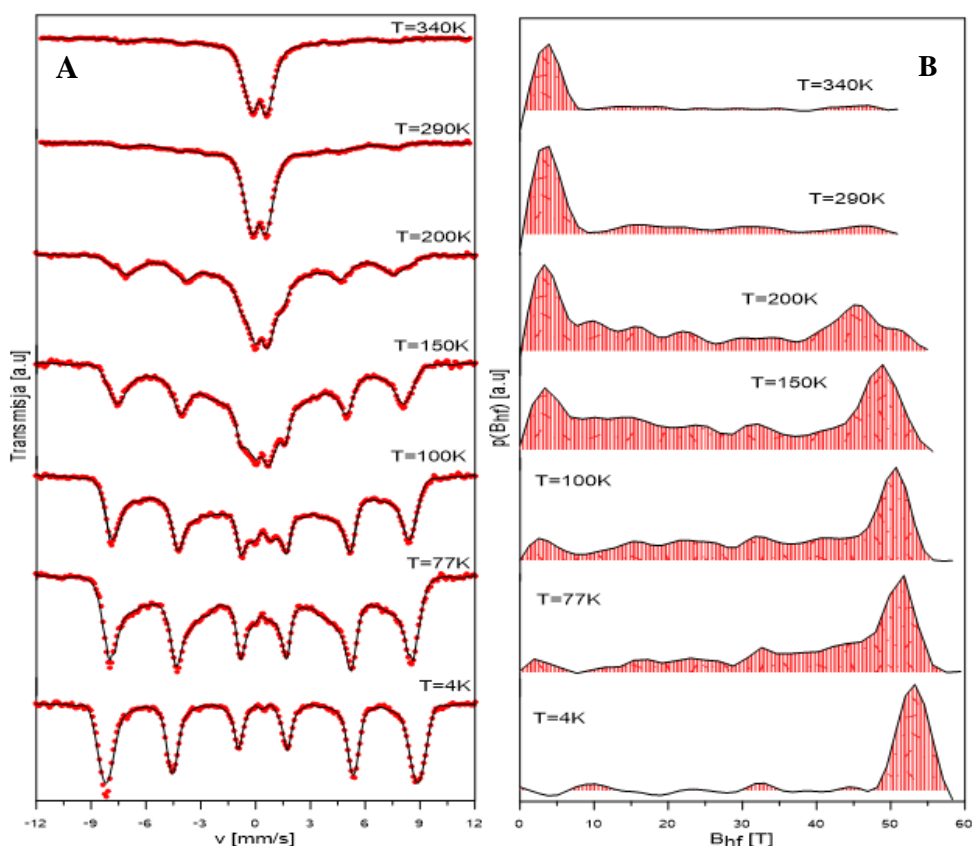
Rysunek 42. Zależność udziału nanocząstek w stanie superparamagnetycznym od średniego rozmiaru nanocząstek w temperaturze pokojowej. Punkty w czerwonej obwódce to dane z pierwszej serii pomiarowej.

Znaczący wzrost ilości nanocząstek w stanie superparamagnetycznym można zaobserwować gdy ich średni rozmiar zmniejsza się poniżej 8 nm. Jednakże należy uwzględnić, że rozmiar nanocząstek cechuje się pewnym rozkładem wielkości, tak jak to zostało pokazane na rysunku 39 na podstawie pomiarów TEM. Z rozkładu wielkości nanocząstek dla próbki S1 ok. 80% z nich posiada rozmiary poniżej 6 nm. Dla próbek S2, S3 i S4 rozmiary poniżej 6 nm posiada odpowiednio 14%, 5% i ok 1%. Stąd można postawić ostrożną hipotezę, że w badanym układzie nanocząstki mogą wykonywać oscylacje superparamagnetyczne jeśli ich rozmiar jest mniejszy niż 6 nm. Oczywiście rozmiar ten jest tylko szacowaniem i należy mieć na uwadze, że udział składowej superparamagnetycznej nie jest tożsamy z udziałem nanocząstek lecz z udziałem ogólnej liczby jonów żelaza w objętości próbki. Analizując rozkłady wielkości nanocząstek można wyjaśnić pewną nieścisłość. Jeśli na rysunku 42 umieścimy dane z pierwszej serii pomiarowej (punkty w czerwonej obwódce), czyli nanocząstki o rozmiarach 7,5 nm i 13,8 nm to udział składowej superparamagnetycznej dla większych nanocząstek jest rzędu kilku procent, podczas gdy dla nanocząstek z próbki S4 o rozmiarach 11,8 nm oscylacje nie były obserwowane. Jednakże dla próbki z pierwszej serii pomiarowej rozkład wielkości nanocząstek był szerszy i nanocząstki o rozmiarach poniżej 6 nm stanowiły ok 6%.

Na podstawie tych danych można stwierdzić, iż wpływ na oscylacje superparamagnetyczne ma rozmiar poszczególnych nanocząstek, nie zaś średni rozmiar nanocząstek. Fakt ten dowodzi, iż wśród metod charakteryzujących nanocząstki, analiza obrazów TEM ma istotne znaczenie.

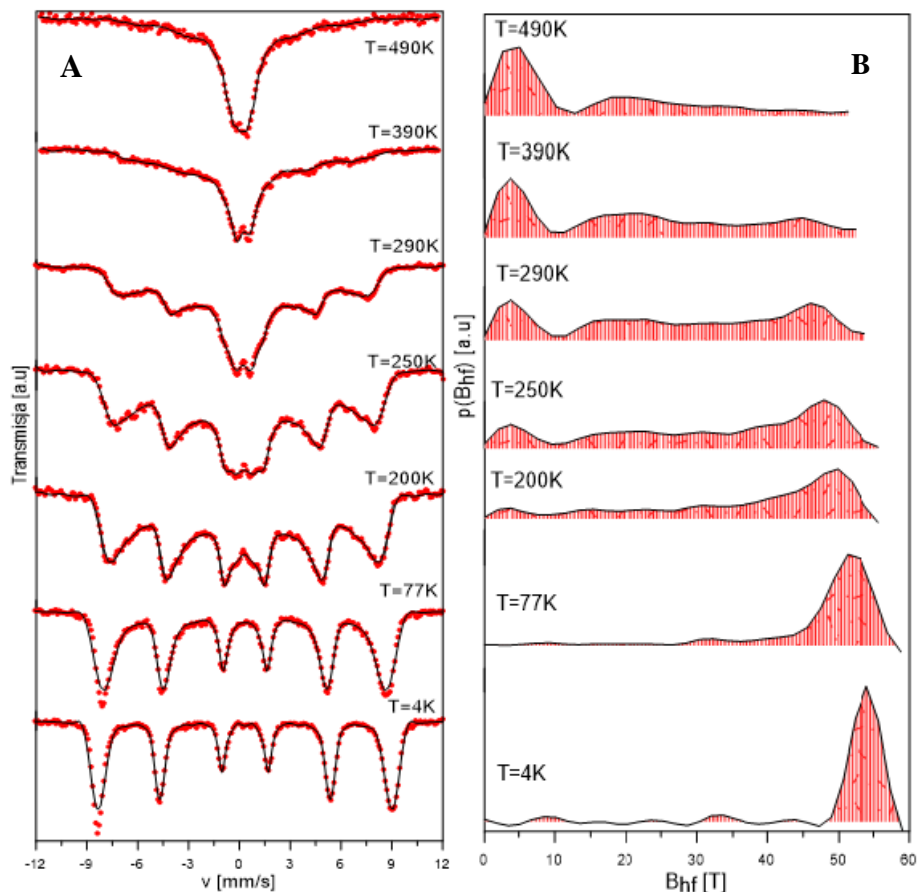
Dla próbek proszkowych o najmniejszych krystalitach (S1 i S2), które wykazują znaczący udział fazy superparamagnetycznej już w temperaturze pokojowej, zarejestrowano i pokazano na rysunku 43 i 44 widma w szerokim zakresie temperatur odpowiednio dla próbki S1 (6,6 nm) oraz S2 (8,3 nm). Oprócz rozkładów dyskretnych, opracowano również rozkłady ciągłe wewnętrznego pola magnetycznego.

Dla próbki o średnich rozmiarach krystalitów 6,6 nm, w niskich temperaturach obserwuje się dobrze rozdzielony sekstet. W 77 K w centralnej części widma, pojawia się dodatkowa składowa superparamagnetyczna. Wraz ze wzrostem temperatury następuje nie tylko poszerzenie linii, ale także wzrasta udział fazy superparamagnetycznej, która w temperaturze 340 K zajmuje praktycznie cały obszar spektralny (rysunek 43A). Analiza rozkładu nadsubtelnego pola magnetycznego, świadczy o zmniejszaniu się jego wartości w miarę wzrostu temperatury. Dodatkowo, poszerzone rozkłady nadsubtelnego pola magnetycznego wskazują na istotny wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych. W temperaturze 150 K, rozkład pola magnetycznego jest bardzo szeroki, co wskazuje na oddziaływania między cząstkami i istnienie obu faz: paramagnetycznej i ferromagnetycznej (rysunek 43B).



Rysunek 43. Widma mössbauerowskie dla próbki 6,6 nm (A) i rozkład magnetycznego pola nadsubtelnego (B) dla zakresu temperatur 4 K-340 K.

W przypadku próbki o średnich rozmiarach krystalitów 8,3 nm zarejestrowane widma (patrz rysunek. 44A) wyglądają bardzo podobnie jak te dla próbki 6,6 nm. Pojawienie się składowej superparamagnetycznej następuje w wyższej temperaturze, bo dopiero w 200 K. Jej udział również wzrasta wraz ze wzrostem temperatury pomiaru, co przejawia się także w rozkładzie nadsubtelnego pola magnetycznego, którego średnia wartość systematycznie maleje (patrz rysunek 44B).



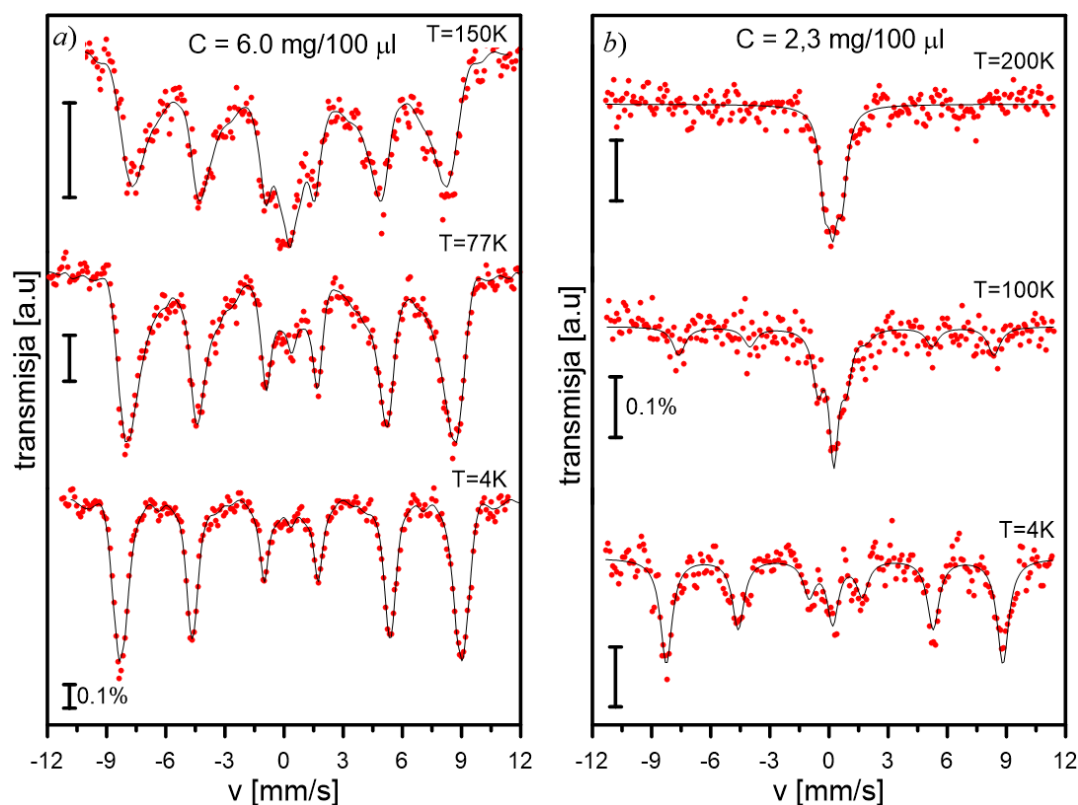
Rysunek 44. Widma mössbauerowskie dla nanocząstek o średnicy 8,3 nm dla temperatur 4K-490 K (A) oraz rozkład nadsubtelnego pola magnetycznego (B).

Przeprowadzone badania pokazują w sposób jednoznaczny, że mamy do czynienia z superparamagnetycznymi nanocząstkami. Potwierdzono występowanie zależności występowania oscylacji wektora wypadkowej magnetyzacji nanocząstki w zależności od jej rozmiaru jak również od temperatury.

Kolejnym etapem badań było określenie wpływu oddziaływania międzycząsteczkowego na temperaturę blokowania. Główną motywacją podjętych badań było zbadanie oddziaływań nadsubtelnych, w szczególności własności magnetycznych, na

podobnym układzie nanocząstek, jak w pomiarach hipertermii. Do pomiarów hipertermii używa się ferrofluidu, czyli zawiesiny magnetycznych (superparamagnetycznych) nanocząstek w wodzie lub innym rozpuszczalniku. W przypadku takiego układu, nanocząstki (jeśli są odpowiednio rozdypergowane w rozpuszczalniku) znajdują się w pewnej odległości od siebie i z tego powodu wzajemne oddziaływanie jest ograniczone, co nie jest zapewnione w przypadku próbek proszkowych. Z tego powodu wykonano pomiary mössbauerowskie na rozdypergowanych w łaźni ultradźwiękowej i zamrożonych zawiesinach nanocząstek magnetycznych w wodzie destylowanej.

Na rysunkach 45 a) oraz 45 b) przedstawiono widma mössbauerowskie zarejestrowane dla próbki S2 (o średnim rozmiarze nanocząstek 8,3 nm) w formie zamrożonego ferrofluidu o dwóch stężeniach: 6,0 mg/100 μ l oraz 2,3 mg/100 μ l w temperaturach 4 K, 77 K i 200 K. W przypadku bardziej stężonej zawiesiny ferrofluidów widmo zarejestrowane w 4K jest zbliżone do widma próbki proszku w tej temperaturze. Stan taki można interpretować w ten sposób, że w niskiej temperaturze (4 K) energia anizotropii E_B jest znacznie wyższa niż energia termiczna. Nanocząstki są „zablokowane” tzn. kierunek wektora wypadkowej magnetyzacji nanocząstki jest ustalony. Wraz ze wzrostem temperatury linie stają się coraz bardziej szerokie i asymetryczne. Wynika to z tego, że wzrost energii termicznej, umożliwiłby relaksację wektora wypadkowej magnetyzacji w obrębie pojedynczej nanocząstki, natomiast oddziaływania magnetyczne między nanocząstkami (oddziaływania dipol-dipol dalekiego zasięgu) tłumią takie oscylacje. Niemniej jednak w roztworze o stężeniu: 6,0 mg/100 μ l udział składowej superparamagnetycznej jest znacząco większy niż w analogicznych temperaturach w przypadku próbek proszkowych.



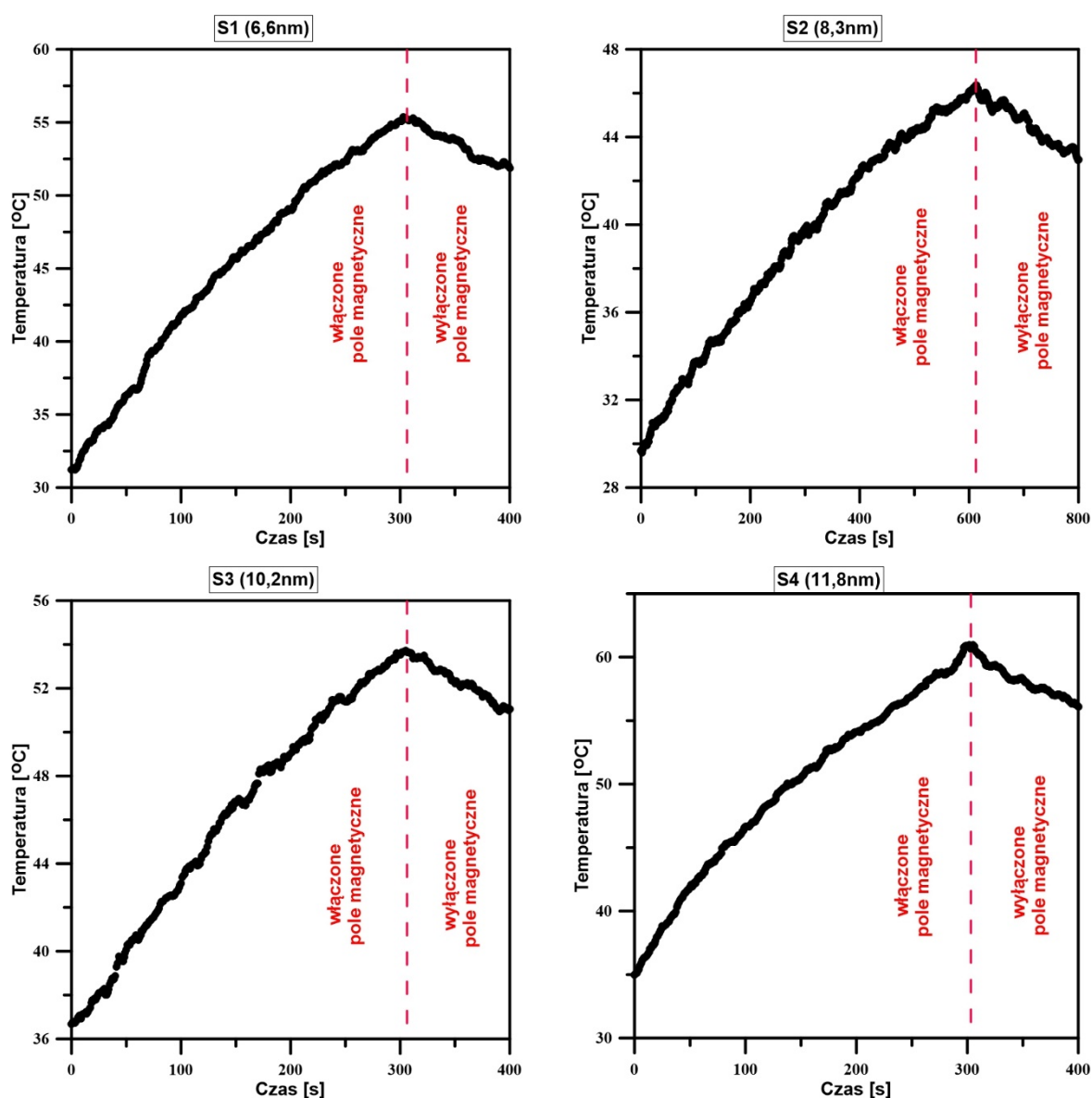
Rysunek 45. Widma mössbauerowskie dla próbki 8,3 nm w formie zamrożonych zawiesin o stężeniach: 6,0 mg/100 μl (a) i 2,3 mg/100 μl (b).

W przypadku próbki o mniejszym stężeniu nanocząstek (2,3 mg/100 μl) oddziaływania międzycząstkowe są wyraźnie słabsze niż w próbce o większym stężeniu nanocząstek w wodzie. Na widmie uzyskanym w temperaturze 4 K można już zaobserwować wyraźnie zaznaczoną składową w centralnej części widma. Przy temperaturze 77 K wkład składowej superparamagnetycznej jest już dominujący, natomiast w temperaturze 200 K w widmie obserwuje się tylko składową superparamagnetyczną. Przeprowadzone badania w sposób jednoznaczny wskazują na wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na występowanie oscylacji superparamagnetycznych oraz na temperaturę blokowania. Jednorodne rozdypergowanie nanocząstek w roztworze wodnym powoduje znaczące obniżenie temperatury blokowania.

8.2.3. Pomiary kalorymetryczne

Przygotowane próbki poddano badaniom kalorymetrycznym pod względem ich potencjalnego wykorzystania w hipertermii cieczy magnetycznej. Parametry pomiarów dla wszystkich próbek były takie same i wynosiły: częstotliwość (f) = 532,4kHz, natężenie prądu

(I) 12,6A oraz napięcie elektryczne (U) = 25V. Próbkę w postaci ferrofluidu umieszczano w probówce z płaskim dnem o pojemności 1,8 ml, którą wkładano do formy polistyrenowej. Jako rozpuszczalnika zastosowano wodę destylowaną. W pierwszym etapie próbkę poddawano działaniu zewnętrznego pola magnetycznego i za pomocą termometru optycznego wprowadzonego do ferrofluidu rejestrowano temperaturę w czasie rzeczywistym. W drugim etapie pomiaru, pole magnetyczne wyłączano, a próbka ulegała chłodzeniu. Rezultaty pomiarów przedstawiono na rysunku 46.



Rysunek 46. Zależność temperatury od czasu dla próbek S1-S4 pod działaniem pola magnetycznego i po jego wyłączeniu.

Ze względu na potencjalne zastosowanie badanych ferrofluidów w medycynie oraz ewentualne odniesienia uzyskanych wyników do temperatury organizmu człowieka, wykonując pomiary, temperaturę rejestrowano w stopniach Celsjusza.

Analizując zaprezentowane wykresy można stwierdzić, że wszystkie próbki wykazują potencjał grzewczy pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. W przypadku próbki S1 i S3, podczas działania pola magnetycznego przez 300 s, ferrofluid osiągnął temperaturę około 55 °C. W tym samym czasie, próbka S4 osiągnęła temperaturę 60 °C, co świadczy o szybszym tempie narastania temperatury w tej próbce. Spowodowane jest to zapewne większym stężeniem nanocząstek w porównaniu do stężeń w innych próbkach (tabela 8). Najwolniejszy wzrost temperatury charakteryzuje próbkę S2, która po 600 s działania pola magnetycznego osiągnęła temperaturę 46 °C. Stężenie nanocząstek w tej próbce było najmniejsze z całej serii. Bazując na zarejestrowanych krzywych kalorymetrycznych, określono parametry zdolności grzewczej (SAR i ILP) wszystkich próbek, wykorzystując skorygowaną metodę nachylenia krzywej grzewczej (tabela 8).

Tabela 8. Wyznaczone wartości SAR i ILP oraz stężenia nanocząstek w próbkach S1-S4.

Próbka	Stężenie [mg/ml]	SAR [W/g]	ILP [nHm²/kg]
S1	26	19,87 ± 1,95	0,150 ± 0,014
S2	20	12,04 ± 0,45	0,090 ± 0,003
S3	26	12,55 ± 1,07	0,090 ± 0,008
S4	34	19,98 ± 1,38	0,150 ± 0,010

Wartości parametrów SAR i ILP dla próbek S1 i S4 są porównywalne, choć próbki różnią się wielkością nanokrystalitów i ich stężeniem. Podobna sytuacja dotyczy próbek S2 i S3. Na tej podstawie można wywnioskować, że mniej stężony ferrofluid z nanocząstkami o mniejszych średnich rozmiarach, daje porównywalne wartości SAR i ILP co ferrofluid bardziej stężony z nanocząsteczkami o większych rozmiarach.

Interpretując wyniki, należy wziąć pod uwagę fakt, że badane ferrofluidy oprócz rozseparowanych nanocząstek, mogą także zawierać ich większe agregaty, co może znacząco wpływać na wartości parametrów cieplnych. Dodatkowo, większe agregaty nanocząstek mogą ulegać sedymentacji nawet podczas trwania pomiaru. Co więcej, właściwości superparamagnetyczne mogą być blokowane poprzez oddziaływania między nanocząstkami i wspomnianą wcześniej agregacją [134].

8.2.4. Podsumowanie

Syntezę nanocząstek magnetytu przeprowadzono metodą współstrącania z roztworu przy różnym stężeniu zasady amonowej. Zakres stężeń był w przedziale od 2,08 M do 4,67 M. Próbki zostały scharakteryzowane pod względem fazowym i morfologicznym. Na podstawie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej, z użyciem metody Williamsona – Halla wyznaczono średnie wielkości krystalitów natomiast badania mikroskopowe pozwoliły na wyznaczenie rozkładów rozmiarów nanocząstek. Wartości średnie rozmiarów wyznaczone tymi metodami były zgodne. Badania DLS pozwoliły na uzyskanie informacji o agregacji nanocząstek w roztworze. Wskazano skuteczność homogenizacji roztworu przy użyciu łaźni ultradźwiękowej. Własności magnetyczne zsyntezowanych nanocząstek badano przy użyciu spektroskopii mössbauerowskiej w szerokim zakresie temperatur. Badania te pozwoliły na określenie zależności wewnętrznych pól magnetycznych od rozmiarów nanocząstek i temperatury oraz wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na temperaturę blokowania.

Uzyskane nanocząstki, w postaci wodnej zawiesiny, zostały sprawdzone pod względem zdolności do generowania ciepła pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego w badaniu hipertermii cieczy magnetycznych.

Można wskazać następujące wnioski z przeprowadzonych badań:

- Dzięki odpowiedniemu planowaniu warunków syntezy, można preparować krystality o pożądanym rozmiarach, a co za tym idzie, także określonych właściwościach fizycznych.
- Zaobserwowano liniową zależność rozmiarów nanocząstek od stężenia zasady amonowej. W ustalonych warunkach syntezy wzrost stężenia zasady amonowej o jeden mol powoduje zmniejszenie rozmiaru krystalitów o $2,13 \pm 0,09$ nm.
- Potwierdzono zależność występowania oscylacji superparamagnetycznych od rozmiarów nanocząstek i temperatury.
- W badaniach prowadzonych na zamrożonych ferrofluidach, wykazano wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na temperaturę blokowania.
- Uzyskane nanocząstki wykazują wysoką zdolność do generowania ciepła w zewnętrznym polu magnetycznym, potwierdzając tym samym potencjalne zastosowanie w terapii medycznej.

8.3. Preparatyka nanocząstek magnetytu powierzchniowo modyfikowanych związkami organicznymi w celu zbadania wpływu różnych powłok opłaszczających na oddziaływania międzycząsteczkowe – seria III

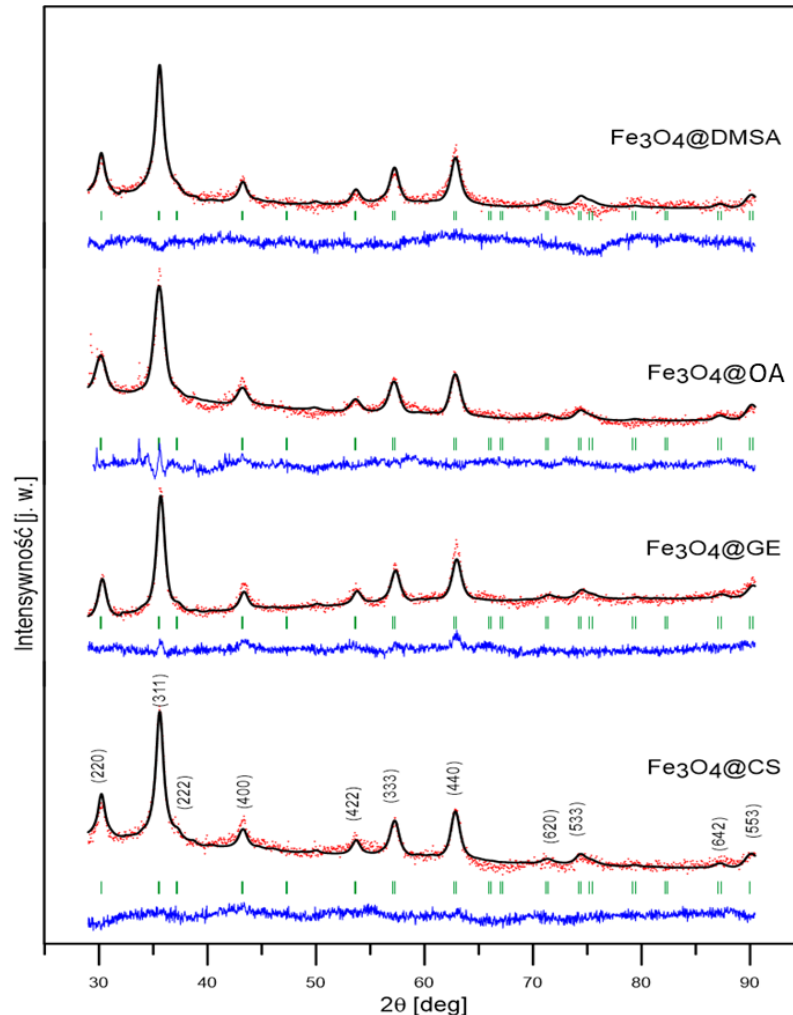
Dokładna charakterystyka właściwości fizycznych nanocząstek magnetycznych jest kluczowa biorąc pod uwagę ich późniejsze zastosowanie. Jak wiadomo, obiekty nanometryczne wykazują tendencję do wzajemnego oddziaływania, co może znacząco wpływać na ich parametry fizykochemiczne. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie powłok opłaszczających, mających na celu rozseparowanie nanocząstek, a tym samym zmniejszenie ich stopnia agregacji. Postanowiono szerzej zająć się tematyką powłok opłaszczających. W tym celu sporządzono cztery próbki nanocząstek magnetytu opłaszczonych związkami organicznymi: DMSA, kwasem oleinowym, żelatyną i chitozanem. Wyniki wraz z analizą przedstawiają poniższe podrozdziały. Badania nanocząstek opłaszczonych DMSA opisano w [04].

8.3.1. Badania strukturalne i wyznaczenie wielkości nanocząstek (XRD, TEM, DLS)

Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej nanocząstek modyfikowanych związkami organicznymi (DMSA, kwas oleinowy - OA, żelatyna - GE i chitozan - CS) przedstawiono na rysunku 47. Rozmieszczenie pików dyfrakcyjnych i ich kształty są analogiczne dla wszystkich przygotowanych próbek. Zaznaczone na dyfraktogramie wskaźniki Millera odpowiadają wskaźnikom charakterystycznym dla struktury magnetytu. Szerokości pików są porównywalne, co wskazuje na zbliżony rozmiar nanocząstek poszczególnych próbek. Jest to zgodne z założeniem etapu syntezy (używano takiego samego stężenia zasady amonowej przygotowując nanocząstki magnetytu). Tak jak w przypadku poprzednich serii pomiarowych, na podstawie danych uzyskanych z dyfrakcji rentgenowskiej, wyznaczono rozmiary krystalitów oraz parametry sieciowe, wraz z ich niepewnościami. Wyniki zamieszczono w tabeli 9. Średnie rozmiary nanokrystalitów badanych próbek są bardzo zbliżone i zawierają się w granicy 10,7 nm – 11,8 nm. Stałe sieci krystalicznej wyznaczone na podstawie dyfraktogramów mieszczą się w przedziale 8,348 Å – 8,366 Å. Porównując

otrzymane wyniki z parametrami sieci podanymi w literaturze [203], które dla magnetytu wynoszą 8,397 Å, a dla maghemitu 8,336 Å, można stwierdzić, że różnice są niewielkie. Ze względu na podatność magnetytu na utlenianie do maghemitu, należy brać pod uwagę możliwość istnienia cienkiej warstwy maghemitu na powierzchni nanocząstek.



Rysunek 47. Dyfraktogramy próbek modyfikowanych powierzchniowo: DMSA, OA (kwas oleinowy), GE (żelatyna) i CS (chitozan).

W przypadku wartości naprężeń sieci (η) poszczególnych próbek, najmniejsza wartość charakteryzuje nanocząstki modyfikowane chitozanem (0,215). Niewiele więcej wynosi wartość naprężenia sieci nanocząstek modyfikowanych DMSA (0,274). Największą wartość naprężenia sieci krystalicznej mają nanocząstki opłaszczane żelatyną (0,813). Naprężenia sieci są wynikiem występowania w jej strukturze defektów: punktowych, powierzchniowych i liniowych [208]. Defekty punktowe związane są z występowaniem wakansów i atomów międzywęzłowych, przy czym prawdopodobieństwo wystąpienia tych drugich jest znacznie

mniejsze ze względu na wyższą energię potrzebną do wytworzenia atomów międzywęzłowych. Defekty liniowe, zwane dyslokacjami, to zaburzenia w uporządkowaniu występujące na granicy między dwoma płaskimi obszarami. Defekty powierzchniowe natomiast dotyczą obszarów różniących się właściwościami fizykochemicznymi lub obszarów różniących się wzajemną orientacją w obrębie jednej fazy. Do tych ostatnich zalicza się m.in. granice ziaren, które oddzielają obszary sieci krystalicznej różnie zorientowane w stosunku do siebie [208].

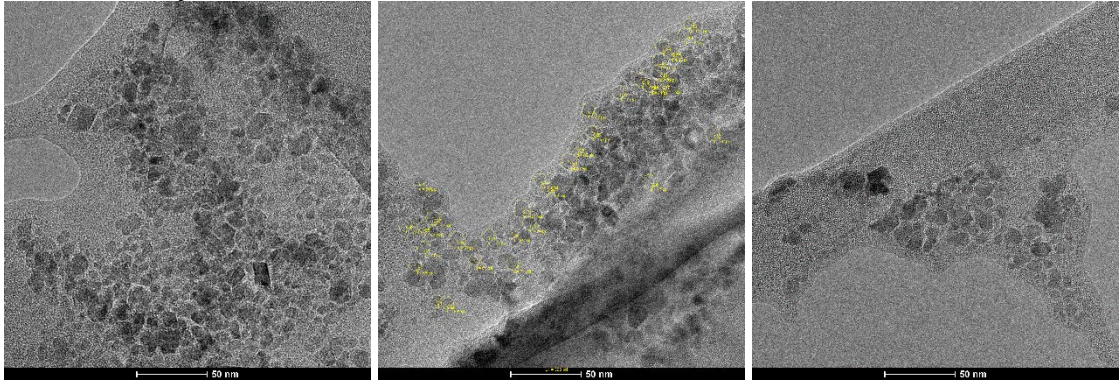
Tabela 9. Parametry sieci nanocząstek magnetytu modyfikowanych związkami organicznymi wyznaczone z danych XRD (a-stała sieci, d-średni rozmiar nanocząstki, η -naprężenie sieci).

Płaszcz	a [Å]	d [nm]	η
DMSA	8,354 ± 0,001	10,7 ± 0,2	0,274 ± 0,005
OA	8,364 ± 0,001	11,5 ± 0,2	0,337 ± 0,005
GE	8,366 ± 0,001	11,4 ± 0,2	0,813 ± 0,005
CS	8,348 ± 0,001	11,8 ± 0,2	0,215 ± 0,005

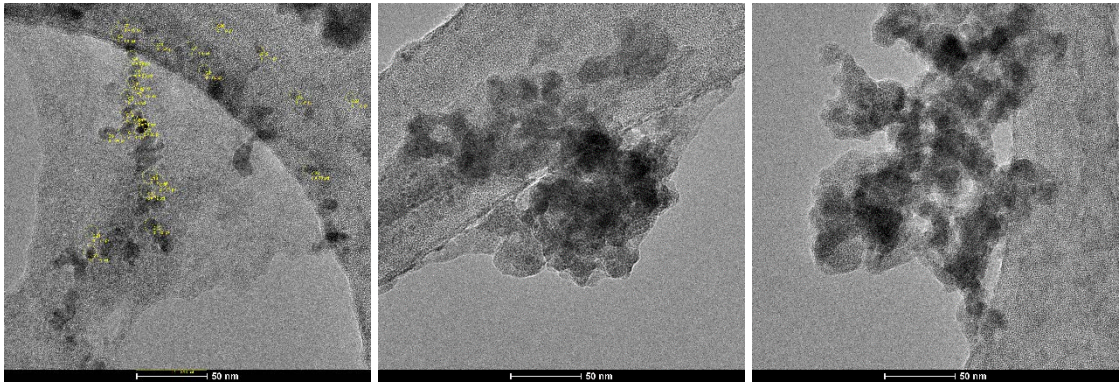
Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

W celu określenia morfologii zsyntetyzowanych próbek, wykonano obrazowanie transmisyjnym mikroskopem elektronowym, a wyniki przedstawiono poniżej, na rysunku 48. Analiza jakościowa otrzymanych obrazów, pozwala stwierdzić, że rodzaj użytego surfaktantu do modyfikacji powierzchni nanocząstek, wpływa na rozseparowanie krystalitów. Najlepiej rozdzielone są nanocząstki, do których modyfikacji użyto kwasu oleinowego. W przypadku pozostałych powłok opłaszczających, nanocząstki mają tendencje do grupowania się, a także nakładania się na siebie, co szczególnie ujawnia się w przypadku żelatyny. Fakt ten znacząco utrudnia interpretację obrazów TEM. Kształt zsyntetyzowanych nanocząstek jest w większości nieregularny, a nanocząstki o sferycznym kształcie stanowią niewielką część.

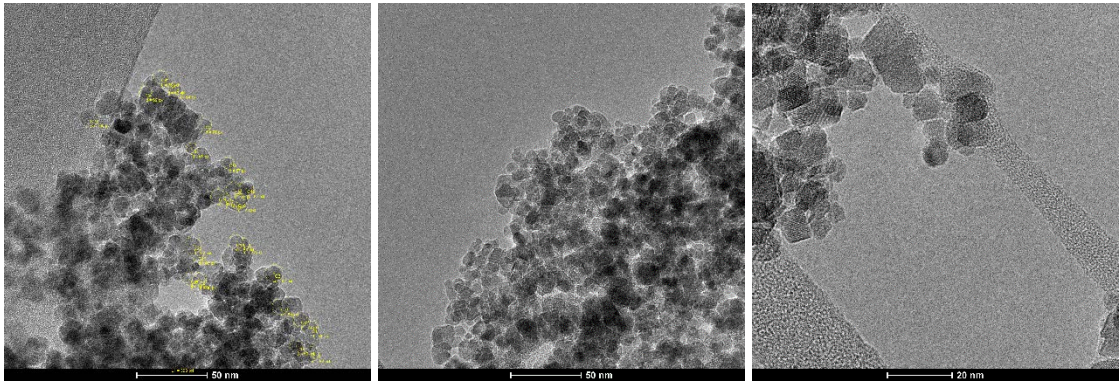
Kwas oleinowy



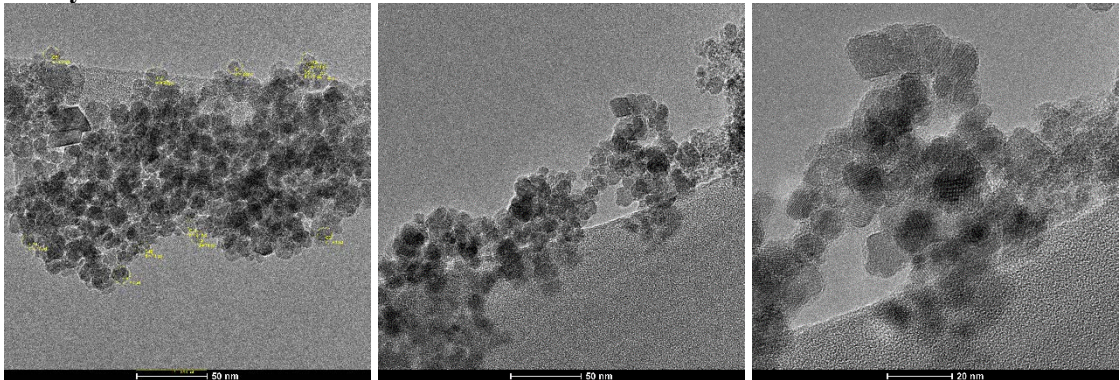
DMSA



Chitozan

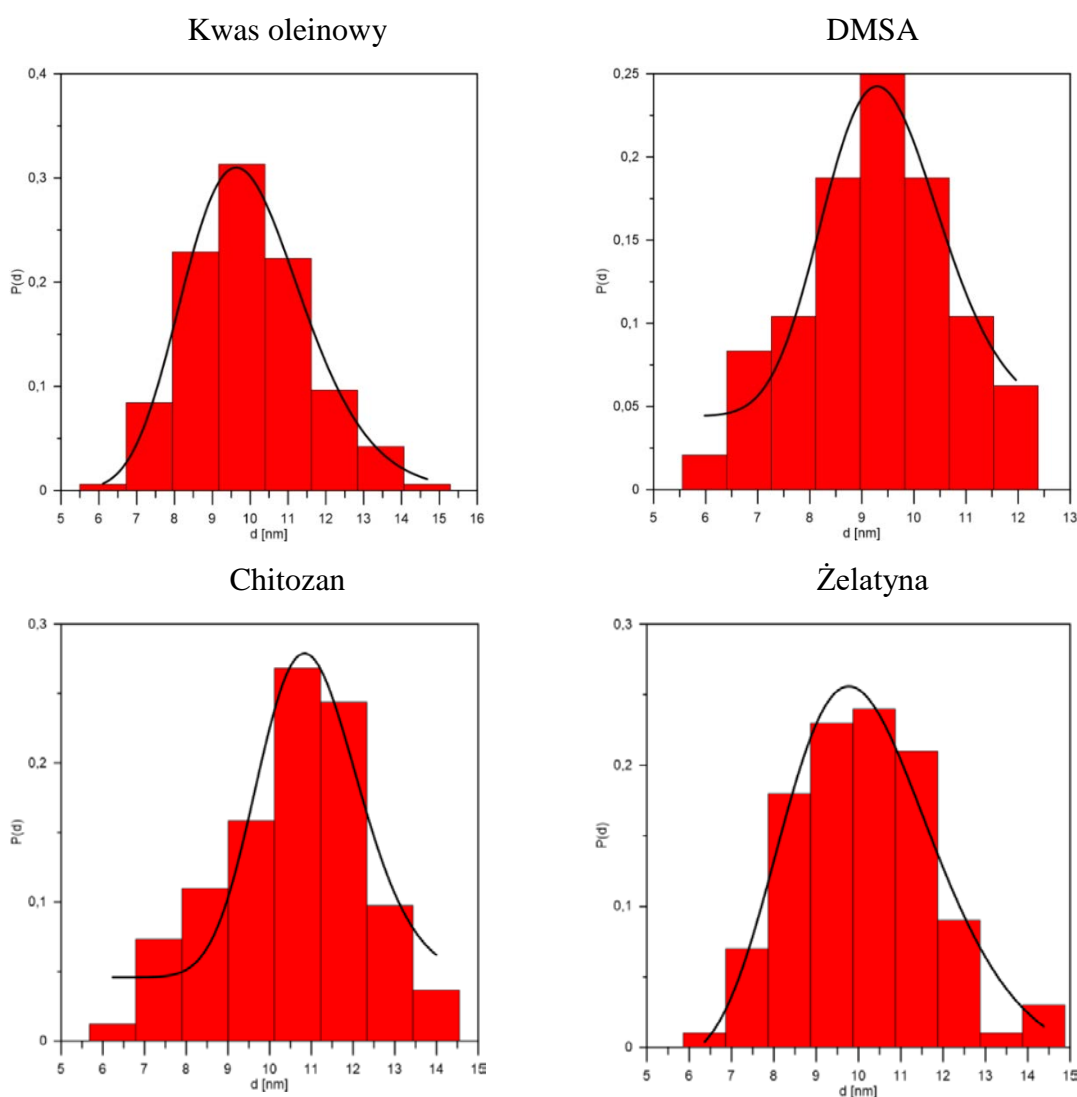


Żelatyna



Rysunek 48. Obrazy TEM dla nanocząstek modyfikowanych powierzchniowo.

Na podstawie ilościowej analizy obrazów TEM wyznaczono średnie rozmiary krystalitów w poszczególnych próbkach, a także rozkłady wielkości wraz z odchyleniami standardowymi. Rozkłady wielkości zaprezentowano w postaci histogramów - rysunek 49, a wyznaczone średnie rozmiary w tabeli 10. Największy rozrzut wielkości obserwuje się w przypadku krystalitów opłaszczonych żelatyną, co odpowiada największej wartości odchylenia standardowego (0,179 nm) w obrębie rozpatrywanej serii. Natomiast najmniejszym rozrzutem charakteryzuje się próbka nanocząstek modyfikowanych chitozanem (0,110 nm).



Rysunek 49. Histogramy rozkładu wielkości próbek opłaszczonych surfaktantami.

W przypadku tej serii pomiarowej nanocząstki osiągają rozmiary od około 5,5 nm do około 15 nm, a średnie wielkości nanocząstek modyfikowanych surfaktantami są zbliżone

i zawierają się w przedziale od 9,42 nm do 10,97 nm. Wartości te są niewiele niższe od tych uzyskanych za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, a różnica między średnimi wielkościami krystalitów wyznaczonymi obiema metodami dla każdej z próbek nie przekracza 2 nm.

Tabela 10. Średnie wielkości nanocząstek i odchylenia standardowe próbek modyfikowanych powierzchniowo, wyznaczone ze zdjęć wykonanych techniką TEM (d-średnica, σ -odchylenie standardowe).

Próbka	d [nm]	Δd [nm]	σ [nm]	$\Delta\sigma$ [nm]
CS	10,97	0,20	0,110	0,023
DMSA	9,42	0,12	0,120	0,017
OA	9,88	0,05	0,161	0,006
GE	10,09	0,17	0,179	0,030

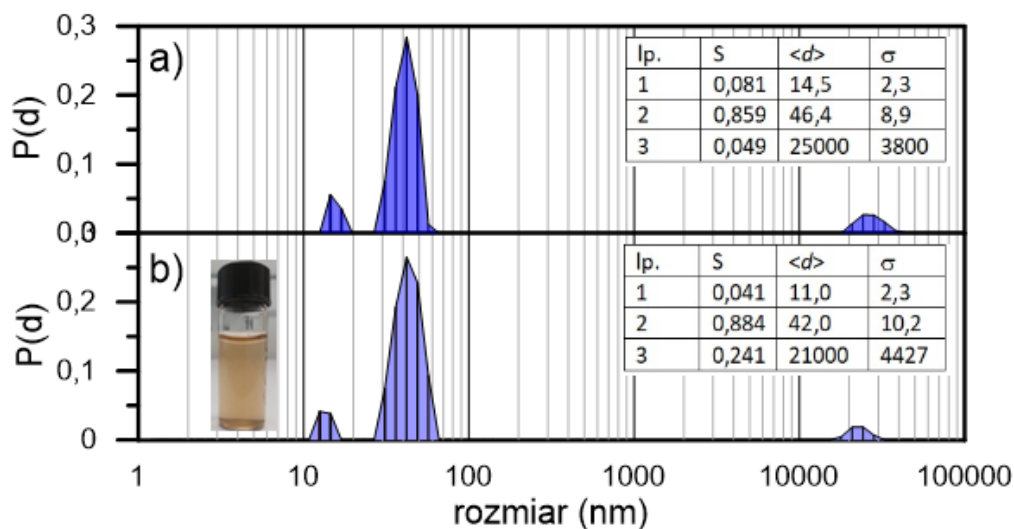
Niewielkie rozbieżności między rozmiarami mogą wynikać z cech charakterystycznych obu tych metod. Należy pamiętać, że podczas wyznaczania rozmiarów metodą dyfrakcji rentgenowskiej, istotny wpływ na wynik mają parametry piku (jego kształt, obwiednia, symetryczność, szerokość względem piku wzorcowego). Natomiast przy interpretacjach obrazów TEM znaczącą rolę odgrywa kontrast, stopień agregacji obiektów oraz regularność ich konturów.

Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)

Rozkłady wielkości i agregatów nanocząstek opłaszczonych związkami organicznymi wyznaczono także za pomocą techniki DLS, dla próbek wstrząsanych mechanicznie i dyspergowanych w myjce ultradźwiękowej. Poniżej, na rysunku 50, zostały przedstawione rezultaty pomiarów dla nanocząstek opłaszczonych kwasem oleinowym.

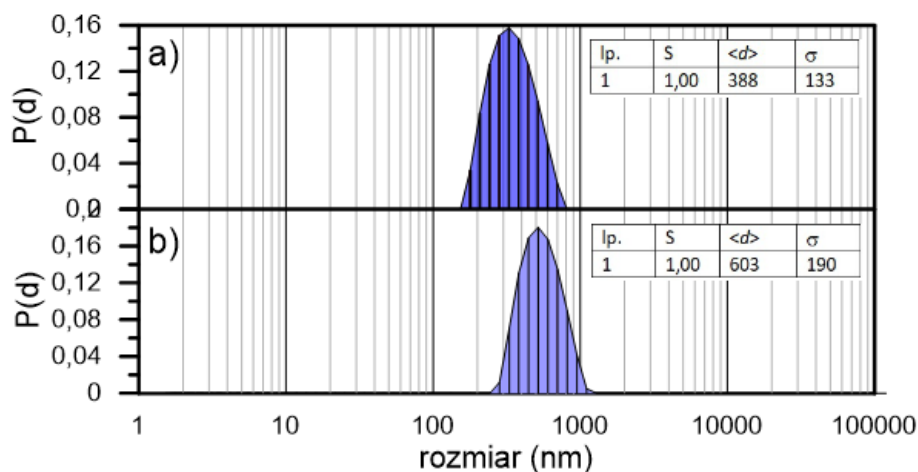
Roztwór ferrofluidu Fe₃O₄@OA zarówno przed wstrząśnięciem jak i po, a także po wyjęciu z łaźni ultradźwiękowej był klarowny i nie były widoczne żadne niejednorodności. Wielkości średnic hydrodynamicznych opłaszczonych kwasem oleinowym, po wstrząśnięciu na wstrząsarce mechanicznej jak również po poddaniu homogenizacji w ultradźwiękach, nie różnią się w istotny sposób, a nawet są takie same w granicach niepewności pomiarowej. Można wyróżnić trzy maksima rozkładu wielkości nanocząstek. Pierwszą, widoczną na diagramie grupę o udziale poniżej 10% stanowią nanocząstki o rozmiarach odpowiednio 14±2 nm i 11±2 nm. Rozmiary te są bardzo zbliżone do wyników uzyskanych w pomiarach XRD oraz TEM. Może to wskazywać, iż ta frakcja nanocząstek nie została opłaszczona.

Największy udział (ok. 80 %) stanowią nanocząstki o rozmiarach około 40 nm i można wnioskować, iż są to pojedyncze w pełni opłaszczane kwasem oleinowym nanocząstki. Udział nanocząstek, które mogły ulec aglomeracji, wynosi tylko kilka procent.



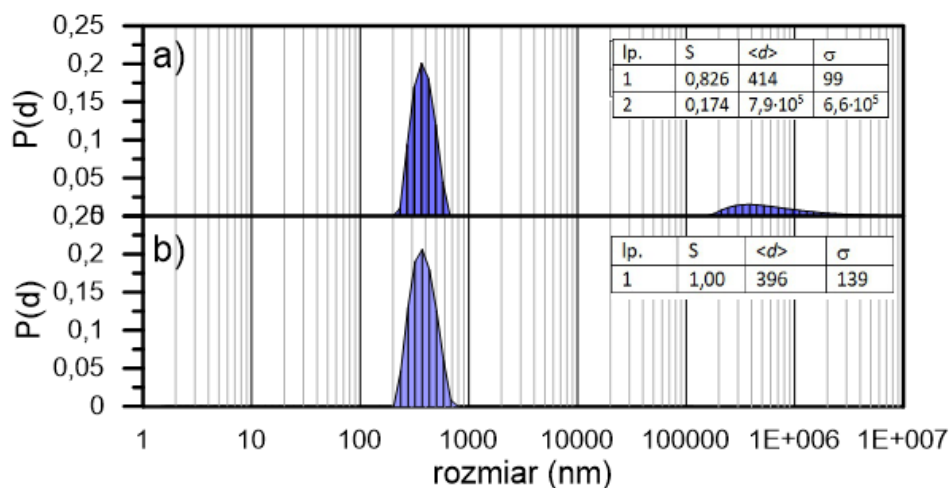
Rysunek 50. Rozkład średnic hydrodynamicznych nanocząstek określony na podstawie pomiarów DLS dla próbki opłaszczonej kwasem oleinowym a) próbka wstrząsana mechanicznie, b) próbka poddana homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej. S oznacza pole powierzchni pod wierzchołkiem, <d> - rozmiar w nanometrach, σ - odchylenie standardowe.

W przypadku próbki nanocząstek opłaszczanych DMSA, zawiesina była klarowna, a proces wytrącania większych aglomeratów i sedimentacji bardzo powolny. Rysunek 51 pokazuje rozkład średnic hydrodynamicznych nanocząstek określony na podstawie pomiarów DLS dla próbki opłaszczonej DMSA. Górny wykres pokazuje rozkłady dla próbki wstrząsanej mechanicznie, dolny – dla próbki poddanej homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej. Jak można zaobserwować, nanocząstki po działaniu ultradźwięków tworzyły większe aglomeraty (600 ± 190 nm) niż po procesie mechanicznego wstrząsania (388 ± 133 nm). Zatem ultradźwięki, w tym przypadku, nie spowodowały rozdypergowania nanocząstek w roztworze lecz skupianie się w większe klasterki. Doświadczenie było wielokrotnie wykonywane, a wyniki były powtarzalne. Po wyłączeniu ultradźwięków agregaty nanocząstek rozpadały się, a ich średni rozmiar malał. Dynamikę tego procesu przedstawiono na rysunku 51a). Jak można zauważyć proces rozpadu agregatów był stosunkowo szybki. Po kilkunastu minutach średni rozmiar agregatów nanocząstek był porównywalny z tymi wstrząsanymi mechanicznie.



Rysunek 51. Rozkład średnic hydrodynamicznych nanocząstek określony na podstawie pomiarów DLS dla próbki opłaszczonej DMSA a) próbka wstrząsana mechanicznie, b) próbka poddana homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej.

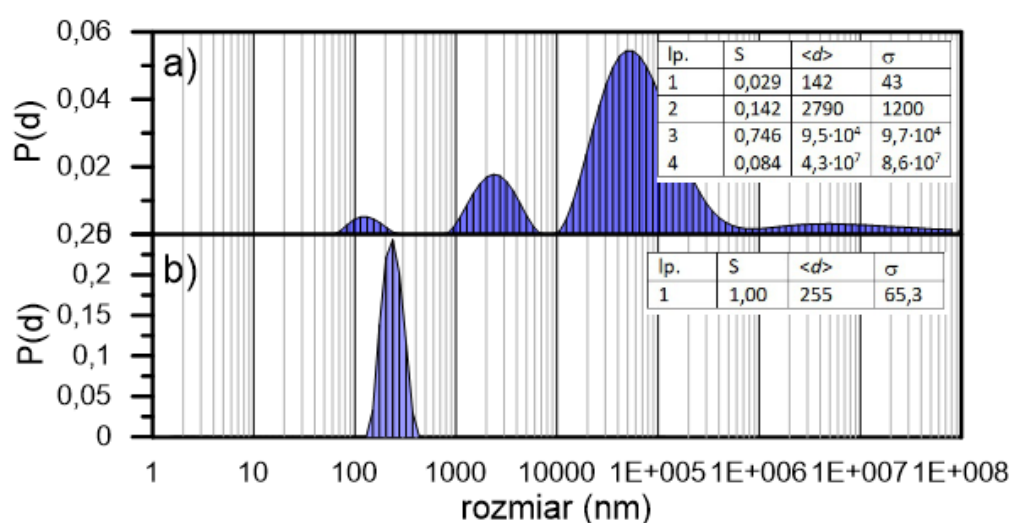
W roztworze nanocząstek opłaszczonych chitozaniem i wstrząsanych mechanicznie (rysunek 52a) można wyróżnić dwa rodzaje klastrów. Jedne z nich zawierają pojedyncze opłaszczone nanocząstki o średniej wielkości 414 ± 99 nm. Druga grupa to duże aglomeraty o rozmiarach kilkudziesięciu μm . Poddanie tego roztworu działaniu ultradźwięków prowadzi do homogenizacji roztworu. Warto zwrócić uwagę, że średni rozmiar klastra odpowiada wielkości klastra obserwowanego za pomocą techniki TEM.



Rysunek 52. Rozkład średnic hydrodynamicznych nanocząstek określony na podstawie pomiarów DLS dla próbki opłaszczonej chitozaniem a) próbka wstrząsana mechanicznie, b) próbka poddana homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej.

Roztwór nanocząstek opłaszczonych żelatyną wizualnie zawierał większe aglomeraty widoczne „gołym okiem”, które dość szybko ulegały sedimentacji. Wstrząsanie

mechaniczne nie powodowało skutecznego rozbitcia aglomeratów i homogenizacji roztworu. Jak można zobaczyć na rysunek 53a), roztwór wstrząsany mechanicznie posiada cztery wyróżniające się maksima rozkładu wielkości. Największy udział (ok 75%) stanowią aglomeraty nanocząstek o rozmiarach rzędu kilkudziesięciu do stu mikromerów. Kilka procent stanowią makroskopowe aglomeraty widoczne „gołym okiem”. Takie aglomeraty szybko ulegają sedymentacji, jednakże proces aglomeryzacji postępuje w sposób ciągły, gdyż w roztworze pojawiają się nowe widoczne wytrącenia. Analiza pomiarów DLS wskazuje, że w roztworze występują także pojedyncze opłaszczone nanocząstki, za które może odpowiadać pierwsze maksimum z rozmiarami około 142 ± 43 nm.



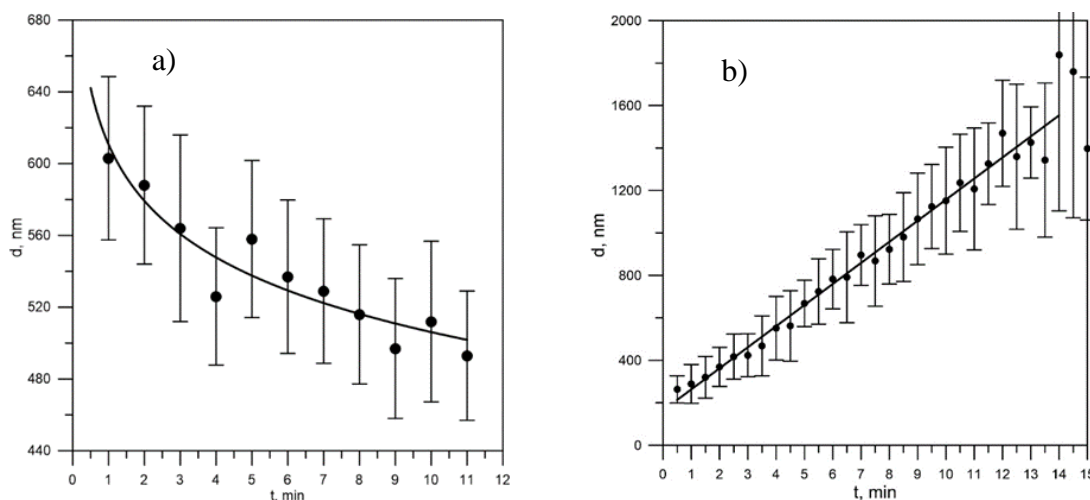
Rysunek 53. Rozkład średnic hydrodynamicznych nanocząstek określony na podstawie pomiarów DLS dla próbki opłaszczonej żelatyną a) próbka wstrząsana mechanicznie, b) próbka poddana homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej.

Oprócz standardowego wykorzystania DLS do określenia rozmiarów MNP, ta technika analityczna może być również wykorzystana do monitorowania zachowania agregacyjnego MNP oraz wielkość powstałych klastrów końcowych. Badanie dynamiki agregacji cząstek jest ważne, ponieważ ma to wpływ na własności fizyczne ferrofluidu, dlatego użycie DLS do monitorowania kinetyki agregacji MNP jest istotne, aby przekazać bezpośrednią informację na temat skali czasowej związanej z tym procesem. Rysunek 54 ilustruje zachowanie agregacyjne MNPs opłaszczonych odpowiednio DMSA oraz żelatyną po procesie homogenizacji w myjce ultradźwiękowej. Można zaobserwować zupełnie odmienne zachowanie nanocząstek opłaszczonych żelatyną i DMSA. Nanocząstki opłaszczone żelatyną i rozdyspergowane w myjce ultradźwiękowej dążą w relatywnie dużym tempie do aglomeryzacji. Tempo przyrostu takiego klastrera wynosi około

100nm/min. Po kilkunastu minutach aglomeraty są widoczne „gołym okiem” a następnie obserwuje się proces ich stopniowej sedimentacji.

Z kolei aglomeraty złożone z nanocząstek opłaszczonych kwasem DMS, poddane działaniu ultradźwięków, zwiększają swoje rozmiary. Co zaskakujące, po wyjęciu z łaźni ultradźwiękowej, aglomeraty ponownie się rozpadają dążąc do rozmiaru około 450 nm. Jest to rozmiar klasterów bliski temu uzyskanemu po procesie wstrząsania mechanicznego zawiesiny.

Poddanie działaniu ultradźwięków nanocząstek opłaszczonych chitozanem i kwasem oleinowym nie powodowało, z jednej strony, dysagregacji zawiesiny, jak również po usunięciu tego czynnika, zawiesina pozostawała stabilna, a rozmiary zagregowanych nanocząstek nie ulegały zmianie.



Rysunek 54. Zależność rozkładu średnic hydrodynamicznych nanocząstek od czasu, po wyjęcia ferrofluidu z łaźni ultradźwiękowej: dla próbki opłaszczonej a) DMSA, b) żelatyną.

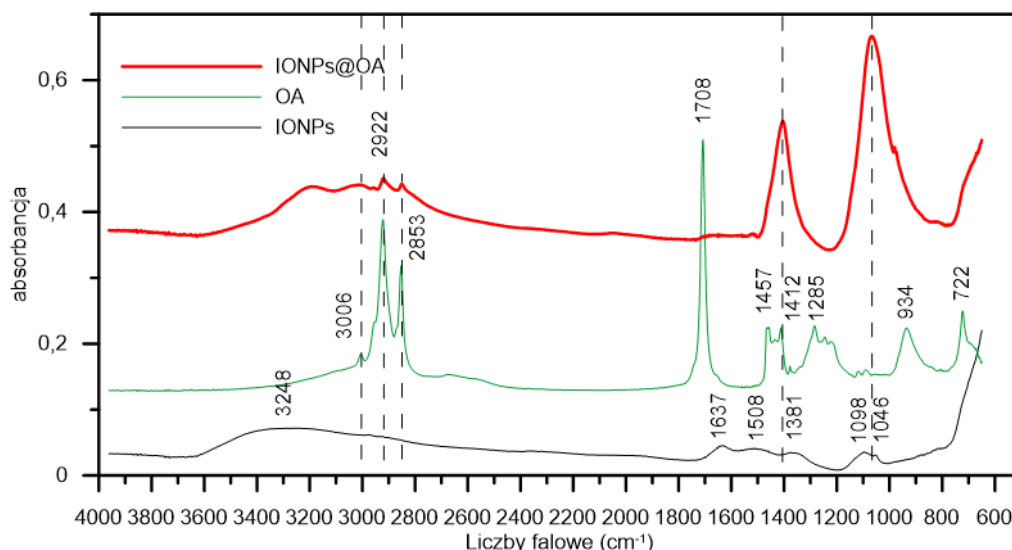
8.3.2. Spektroskopia FTIR - ATR

W celu analizy procesu modyfikacji nanocząstek magnetytu związkami powierzchniowo czynnymi, wykonano pomiary widm metodą spektroskopii w podczerwieni dla zsyntetyzowanych próbek. Dzięki interpretacji otrzymanych widm, możliwe jest określenie obecności poszczególnych grup funkcyjnych charakterystycznych dla danego związku opłaszczającego. Przez próbki kierowano promieniowanie podczerwone o liczbie falowej z zakresu od 600 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} . Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej, a rezultaty zaprezentowano poniżej.

Rysunek 55 przedstawia wyniki pomiarów dla nanocząstek magnetytu modyfikowanych powierzchniowo kwasem oleinowym. Czarną i zieloną linią ciągłą oznaczono widma referencyjne odpowiednio: niemodyfikowanych nanocząstek magnetytu (IONPs) i kwasu oleinowego (OA). Czerwona linia ciągła to nanocząstki magnetytu modyfikowane powierzchniowo kwasem oleinowym.

W przypadku widma nanocząstek magnetytu, przy 3248 cm^{-1} obserwuje się szerokie pasmo pochodzące od drgań rozciągających grup hydroksylowych (νOH) zaadsorbowanych z środowiska reakcji na powierzchni nanocząstek tlenku żelaza. Pasmo od 1637 cm^{-1} do 1046 cm^{-1} również związane są z drganiami powierzchniowych grup hydroksylowych. Około 600 cm^{-1} pojawia się sygnał pochodzący od wiązań Fe-O [209].

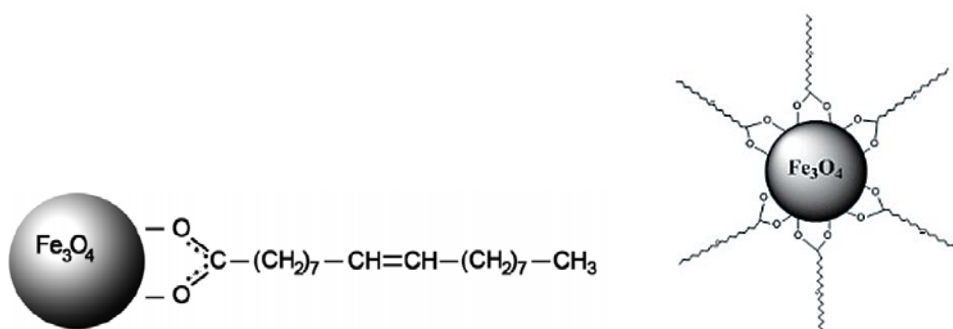
Widmo kwasu oleinowego charakteryzuje się dwoma pasmami przy liczbach falowych 2922 cm^{-1} oraz 2853 cm^{-1} , które odpowiadają kolejno asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym grup $-\text{CH}$ [69]. Intensywne pasmo przy 1708 cm^{-1} odpowiada nałożeniu się pasma absorpcyjnego grupy karboksylowej ($-\text{COOH}$) i pasma związanego z drganiem wiązania podwójnego ($\text{C}=\text{O}$) kwasu oleinowego [210]. Pasma z zakresu 1300 cm^{-1} – 1500 cm^{-1} pochodzą od drgań charakterystycznych dla kwasów karboksylowych (np. $\text{C}=\text{O}$) oraz drgań deformacyjnych grup $-\text{CH}_2$. Poniżej 1000 cm^{-1} to zakres daktyloskopowy, charakterystyczny dla danego związku.



Rysunek 55. Widmo FT-IR nanocząstek magnetytu modyfikowanych powierzchniowo kwasem oleinowym.

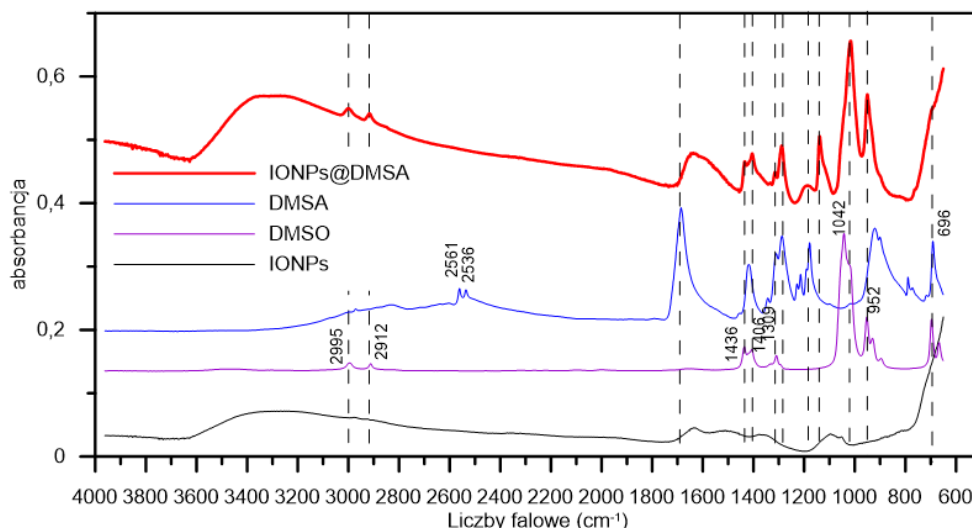
Po opłaszczeniu nanocząstek magnetytu kwasem oleinowym, obserwuje się zanik pasma absorpcyjnego grupy $-\text{COOH}$ (1708 cm^{-1}), co wiąże się z zastąpieniem atomów wodoru

cięższymi atomami żelaza. W zamian pojawiają się dwa intensywne pasma przy 1412 cm^{-1} i 1100 cm^{-1} . Można przypuszczać, że pierwsze, poszerzone pasmo, pochodzi z nałożenia się asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających grupy OCO^- , które względem danych literaturowych [211] mogły ulec przesunięciu w kierunku mniejszych liczb falowych. Wskazywałyoby to na powstanie kompleksu z grupą OCO^- bidentatną chelatującą, w którym wiązania O-C-O są równocenne o jednakowej lub podobnej długości [211]. Natomiast pasmo przy 1100 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym pojedynczego wiązania C-O, co dodatkowo potwierdza chemisorpcje surfaktantu na nanocząsteczkach Fe_3O_4 (rysunek 56) z utworzeniem karboksylanu (kompleksu metalu z kwasem karboksylowym) [163].



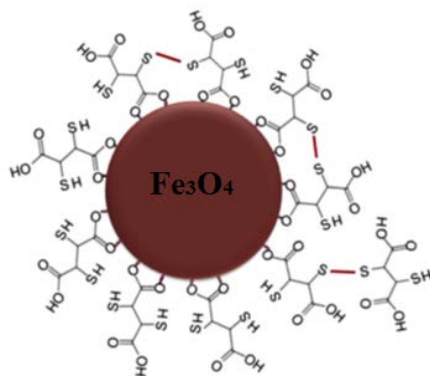
Rysunek 56. Sugerowana struktura nanocząstek magnetytu, opłaszczonych kwasem oleinowym [69, 212].

Rysunek 57 ilustruje wyniki otrzymane dla próbki modyfikowanej DMSA (czerwona linia ciągła). Tak jak poprzednio, zamieszczono również widma referencyjne: nanocząstek magnetytu niemodyfikowanych – czarna linia ciągła, czystego DMSA – niebieska linia oraz DMSO – (fioletowa linia), który został użyty jako rozpuszczalnik DMSA. W widmie DMSA możemy wyróżnić charakterystyczne pasma: przy 2561 cm^{-1} i 2536 cm^{-1} wynikające z obecności drgań rozciągających S-H, przy 1698 cm^{-1} (drgania rozciągające grupy karbonylowej ($\nu\text{C}=\text{O}$)), typowe dla kwasów karboksylowych pasma w pobliżu 1300 cm^{-1} odpowiadające drganiom grupy $-\text{COOH}$ i deformacyjnym drganiom grupy $-\text{CH}_2$ oraz drgania rozciągające C-S przy 696 cm^{-1} . W przypadku dimetylosulfotlenku (DMSO) widoczne są dwa pasma o liczbie falowej 2995 cm^{-1} i 2912 cm^{-1} przypisywane drganiom rozciągającym grup alifatycznych ($-\text{CH}_2$) oraz intensywne pasmo przy 1042 cm^{-1} przypisywane drganiom rozciągającym S=O [213].



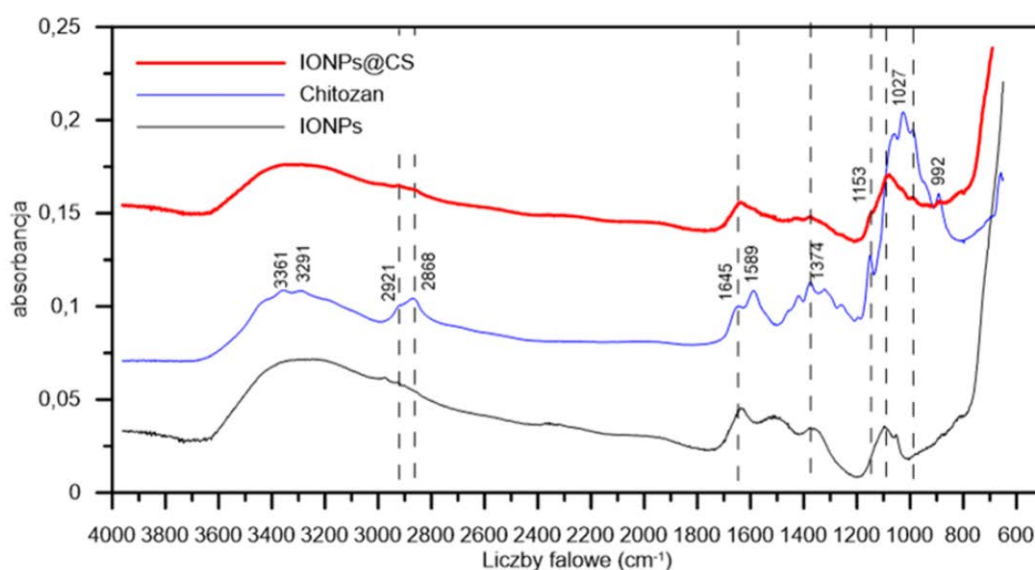
Rysunek 57. Widmo FT-IR nanocząstek magnetytu modyfikowanych powierzchniowo DMSA.

Widmo nanocząstek opłaszczonych DMSA składa się z wyraźnego, szerokiego pasma od 3600 cm^{-1} do 3000 cm^{-1} które przypisuje się drganiom grup -OH będącymi pozostałościami po wodnym środowisku reakcji. Pasma grupy karbonylowej C=O widoczne w widmie DMSA zanika na rzecz pojawiających się pasm przy około 1600 cm^{-1} (pasmo poszerzone) i przy około 1400 cm^{-1} charakterystycznych dla drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych grupy OCO^- [214], co świadczy o utworzeniu się wiązania kowalencyjnego, a tym samym związku kompleksowego między DMSA a nanocząstką [161]. W okolicach liczby falowej 600 cm^{-1} pojawia się pasmo typowe dla drgań Fe-O w magnetycie. Sugerowaną strukturę nanocząstek magnetytu powstałą po powierzchniowej modyfikacji surfaktantem – DMSA, przedstawia poniższy rysunek.



Rysunek 58. Sugerowana struktura nanocząstek magnetytu po modyfikacji DMSA [157].

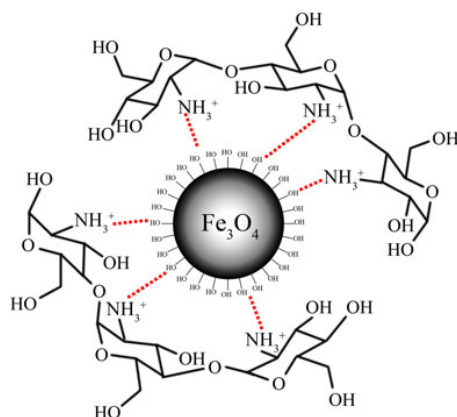
Rezultaty pomiarów dla próbki modyfikowanej chitozanem zaprezentowano na rysunku 59. Widmo chitozanu (niebieska linia) składa się z wyraźnych, poszerzonych pasm w zakresie 3361 cm^{-1} - 3291 cm^{-1} pochodzących od drgań rozciągających grup -NH i -OH oraz wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Pasma absorpcji przy liczbach falowych 2921 cm^{-1} i 2868 cm^{-1} to pasma symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających grup -CH, charakterystycznych dla polisacharydów. Obecność reszkowych grup N-acetylowych została potwierdzona przez pasma odpowiednio przy około 1645 cm^{-1} (drgania rozciągające C=O amidu pierwszorzędowego) i 1374 cm^{-1} (drgania rozciągające C - N amidu trzeciorzędowego). Pasma przy 1589 cm^{-1} odpowiada drganiom zginającym N - H (amina pierwszorzędowa) [215]. Drgania zginające grup -CH₂ i symetryczne drgania deformacyjne grup -CH₃ zostały potwierdzone przez obecność pasm odpowiednio w okolicach 1400 cm^{-1} i 1374 cm^{-1} . Pasma absorpcji w tym obszarze mogą też świadczyć o drganiach grupy C-N [216]. Pasma absorpcji przy 1153 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym asymetrycznym mostka C-O-C. Pasma przy około 1027 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym C-O [217].



Rysunek 59. Widmo FT-IR nanocząstek magnetytu modyfikowanych powierzchniowo chitozanem.

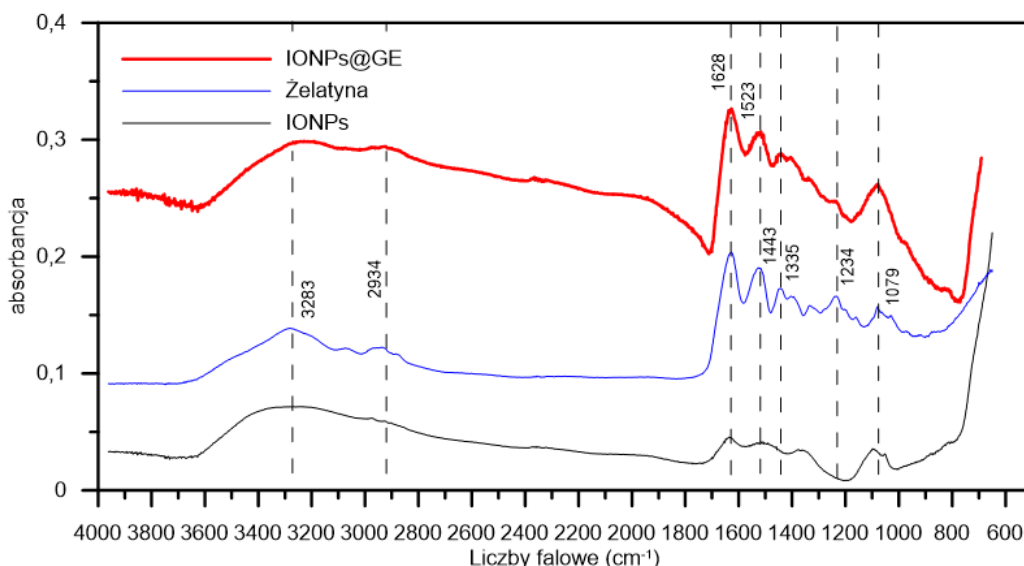
Widmo nanocząstek opłaszczonych chitozanem składa się z szerokiego pasma 3000 cm^{-1} – 3600 cm^{-1} , które jest wynikiem drgań rozciągających grup -NH i -OH. O obecności chitozanu w próbce świadczą również pasma przy około 1650 cm^{-1} – drgania (C=O), o niższej liczbie falowej (ok. 1600 cm^{-1}) - drgania NH₂ i drgania w obrębie 1100 cm^{-1} (C-O)

[218]. Oprócz pasm charakterystycznych dla chitozanu, przy około 600 cm^{-1} obserwuje się także pasma drgań Fe-O. Sugerowana struktura nanocząstek magnetytu modyfikowanych chitozanem została przedstawiona na rysunku 60.



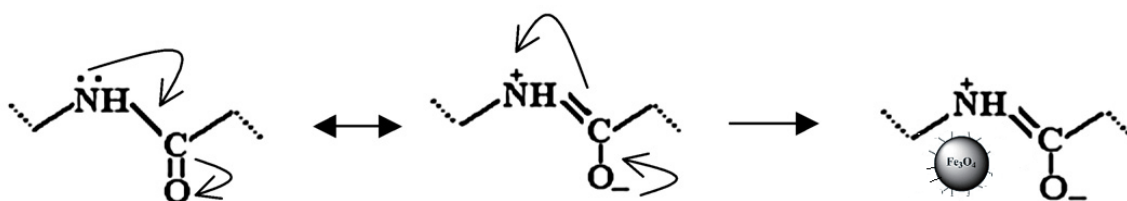
Rysunek 60. Struktura nanocząstek magnetytu modyfikowanych chitozanem [218].

Poniżej zaprezentowano wyniki dla ostatniej próbki z serii, a mianowicie nanocząstek modyfikowanych powierzchniowo żelatyną (rysunek 61). Widmo czystej żelatyny składa się z charakterystycznych dwóch pasm przy około 3283 cm^{-1} i 2934 cm^{-1} , które są kolejno wynikiem: drgań rozciągających grupy N-H (amid A) i drgań rozciągających C-H (amid B) [219]. Pasma przy 1628 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym C=O (amid I), a pasma w okolicach 1520 cm^{-1} przypisane są do drgań deformacyjnych N-H (amid II) [220]. Sygnał przy 1335 cm^{-1} jest rezultatem drgań łańcucha bocznego proliny, a przy 1234 cm^{-1} drgań rozciągających C-N (amid III) [221]. Wymienione wyżej drgania grup funkcyjnych obecnych w żelatynie są także widoczne na widmie nanocząstek modyfikowanych żelatyną. Poszerzone pasmo w zakresie 3200 cm^{-1} – 3600 cm^{-1} może świadczyć o zaadsorbowanych cząsteczkach wody na powierzchni nanocząstek. Dodatkowo, w okolicach 600 cm^{-1} obserwuje się pasmo absorpcyjne Fe-O.



Rysunek 61. Widmo FT-IR nanocząstek magnetytu modyfikowanych powierzchniowo żelatyną.

Na podstawie powyższych informacji można wnioskować o obecności żelatyny na powierzchni magnetytu. Żelatyna ze względu na swoją złożoną strukturę, posiada wiele miejsc koordynujących metale (np. grupy $-\text{NH}_2$, $-\text{SCH}_3$, $-\text{COOH}$) [222]. Ponadto, każdy z aminokwasów tworzących żelatynę jest połączony wiązaniami peptydowymi między grupami karbonyłowymi i aminowymi sąsiedniej reszty aminokwasowej. Ze względu na odciągający elektrony charakter grupy karbonylowej (wynikający z dużego cząsteczkowego ładunku dodatniego na atomie węgla) w każdej grupie aminokwasowej, pojedyncza para elektronów na azocie jest zdelokalizowana, tworząc częściowe wiązanie podwójne z węglem karbonylowym i nakładając ładunek ujemny na tlen i ładunek dodatni na atom azotu. Powstałe w ten sposób częściowo dodatnie miejsce na atomie azotu może być miejscem oddziaływania anionowych powierzchni nanocząstek magnetytu [223, 224] – rysunek 62.



Rysunek 62. Jeden ze sposobów oddziaływania elektrostatycznego między nanocząsteczkami magnetytu a żelatyną [223].

Oprócz opisanej powyżej sytuacji, jest także możliwość oddziaływania elektrostatycznego kationowych powierzchni nanocząstek magnetytu z ładunkiem ujemnym zlokalizowanym na atomie tlenu [198].

W środowisku wodnym nanocząstki magnetytu są skoordynowane z cząsteczkami wody, które dzielą swoje pary elektronowe z atomem żelaza, stąd też na widmach IR intensywne pasmo drgań powyżej 3000 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym O-H. Zaadsorbowane cząsteczki wody zwykle dysocjują, tworząc powierzchnię pokrytą grupami hydroksylowymi. Miejsca Fe-OH znajdujące się na powierzchni, mogą reagować z jonami H^+ lub OH^- pochodzącymi od kwasów i zasad, a ładunki dodatnie (Fe-OH_2^+) lub ujemne (Fe-O^-) powstają na powierzchni w reakcjach protolitycznych w zależności m.in. od pH roztworu elektrolitu [225]:



Dzięki temu uwodnione tlenki żelaza mogą działać jako centra dodatnie (Fe-OH_2^+) i oddziaływać z wolną parą elektronów obecną np. w atomach azotu grup aminowych lub anionem grupy karboksylowej lub działać jako centra ujemne (Fe-O^-) i oddziaływać z grupami charakteryzującymi się niedoborem elektronów [223].

8.3.3. Spektroskopia Mössbauera

W celu zbadania wpływu powłoki opłaszczającej na oddziaływania nadsubtelne, a w szczególności na wewnętrzne pola magnetyczne każda z badanych serii została przebadana za pomocą spektroskopii mössbauerowskiej. Pomiarów były wykonywane w zakresie temperatur od 4 K do temperatury pokojowej, a próbki były w postaci proszkowej. Uzyskane widma zaprezentowano na rysunkach 63-66. Analiza widm pozwoliła wyznaczyć wartości parametrów struktury nadsubtelnej takich jak: przesunięcie izomeryczne, rozszczepienie kwadrupolowe oraz wewnętrzne pole magnetyczne. Wartości tych parametrów zostały przedstawione w tabelach 11-14.

Ewolucja temperaturowa widm a następnie ich analiza jest niezwykle ciekawa i dostarcza wielu cennych informacji o zachowaniu się układu nanocząstek w różnych temperaturach. Widma mössbauerowskie wykonane w temperaturze 4 K dla nanocząstek pokrytych różnymi modyfikatorami wyglądają bardzo podobnie, natomiast wraz ze

wzrostem temperatury pomiaru widma zaczynają się różnić. Należy mieć na uwadze, że sam rdzeń magnetyczny badanych nanocząstek jest identyczny w przypadku każdej próbki. Nanocząstki mają takie same średnie rozmiary oraz rozkłady wielkości rozmiarów. To co je rozróżnia to powłoka organiczna ale także, co pokazano w badaniach DLS stopień agregacji nanocząstek.

Widma, poczynając od najniższej temperatury, zostały opracowane przy użyciu modelu pięciu składowych rozszczepienia magnetycznego. Obecność pięciu składowych o różnych wartościach parametrów struktury nadsubtelnej została przypisana różnym pozycjom kationów Fe w komórce elementarnej o symetrii jednoskośnej, charakteryzującej strukturę krystaliczną magnetytu poniżej przejścia Verweya. Dwie składowe zostały przypisane jonom żelaza Fe^{3+} w pozycjach tetraedrycznych i oktaedrycznych, natomiast pozostałe składowe, jonom żelaza Fe^{2+} w pozycjach oktaedrycznych.

Analizując udziały poszczególnych składowych oraz porównując je z wartościami uzyskanymi dla magnetytu objętościowego (z wielkościami ziaren rzędu dziesiątek mikrometrów) poza nanocząstkami opłaszczonymi kwasem oleinowym obserwowany jest pewien niedomiar udziały składowy związanych z jonem żelaza Fe^{2+} w pozycjach oktaedrycznych. Może to sugerować obecność maghemitu w nanocząstkach. Na tym etapie badań nie da się jednoznacznie określić czy transformacja magnetytu do maghemitu zachodzi na etapie syntezy nanocząstek czy podczas procesu opłaszczania. Jak wcześniej wyjaśniono podczas procesu opłaszczania dochodzi do wiązania się cząsteczek surfaktantu z powierzchnią nanocząstki. Wiązanie to może mieć charakter chemiczny, a wyniku tej reakcji w środowisku wodnym może dochodzić do uwolnienia atomów tlenu. Proces ten został szczegółowo opisany w poprzednim rozdziale. Jednoznaczne określenie ilości maghemitu w analizowanej próbce na podstawie widm mössbauerowskich jest dość trudne ze względu na mnogość składowych oraz znaczne poszerzenie linii w sekstecie. Poszerzone linie rezonansowe są charakterystyczne w przypadku nanocząstek [226].

W przypadku krystalicznego magnetytu przejście Verweya jest ostre i zachodzi w temperaturze około 120 K. Natomiast transformacja struktury krystalicznej w analizowanych układach nanocząstek magnetytu była obserwowana w szerokim zakresie temperatur. Podobny charakter przejścia Verweya w szerokim zakresie temperatur był już wcześniej obserwowany w nanocząstkach magnetytu [143], jednakże autorzy tej pracy nie obserwowali fluktuacji superparamagnetycznych w badanych układach.

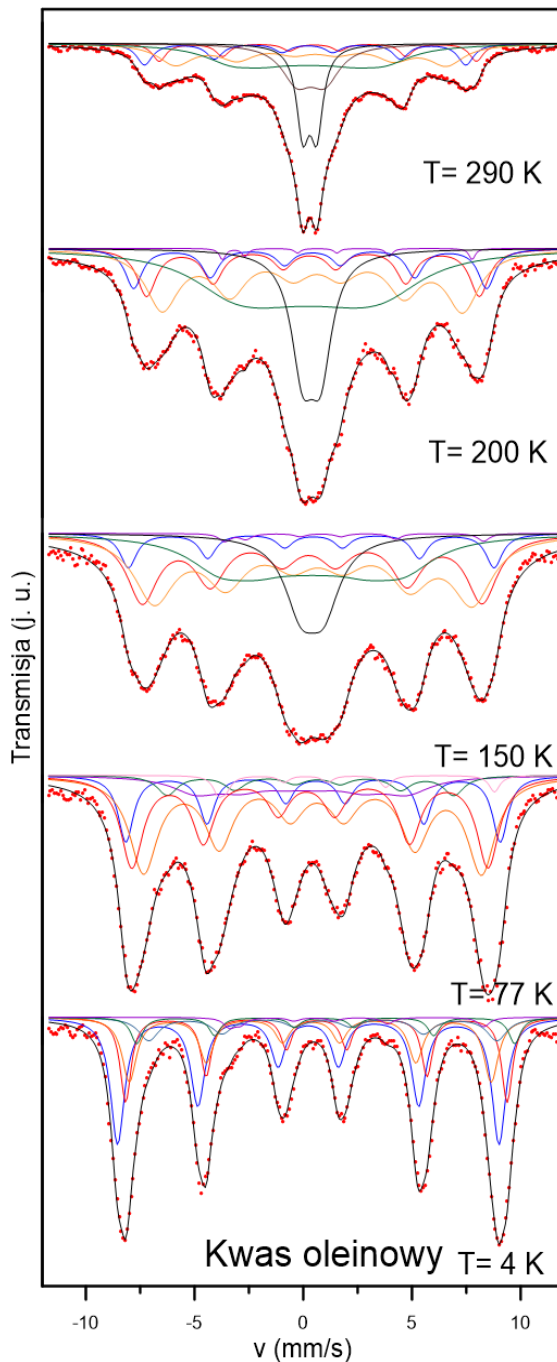
W badanych układach pojawienie się fluktuacji superparamagnetycznych jest obserwowane w różnych temperaturach w zależności od powłoki opłaszczającej. Składową

superparamagnetyczną, wskazującą na obecność fluktuacji superparamagnetycznych, można zaobserwować już w temperaturze 77 K dla nanocząstek opłaszczonych kwasem oleinowym i DMSA. W przypadku nanocząstek pokrytych chitozanem składowa ta jest obserwowana poczynając od 150 K, natomiast dla nanocząstek zmodyfikowanych żelatyną oscylacje momentów magnetycznych są obserwowane przy jeszcze wyższych temperaturach. Takie zachowanie świadczy o silnym oddziaływaniu między nanocząstkami opłaszczonymi żelatyną. Silne interakcje pomiędzy nanocząstkami znajdującymi się w swoim bliskim sąsiedztwie tłumią relaksacje superparamagnetyczne. Analizując ewolucję temperaturową widm mössbauerowskich można zaobserwować, że największy przyrost składowej superparamagnetycznej występuje w nanocząstkach magnetytu pokrytego warstwą kwasu oleinowego, natomiast najmniejszy w przypadku nanocząstek opłaszczonych żelatyną. Zależność udziału fazy superparamagnetycznej od temperatury została pokazana na rysunku 67. Uzyskane rezultaty wskazują, że temperatura blokowania nanocząstek magnetytu o rozmiarach ok 11 nm opłaszczonych czterema różnymi surfaktantami jest powyżej temperatury pokojowej. Niemniej jednak można aproksymować, że najniższa temperatura blokowania będzie dla nanocząstek opłaszczonych kwasem oleinowym oraz DMSA (ok. 450 K) natomiast najwyższa dla układów z żelatyną.

Powierzchniowo zmodyfikowane nanocząstki magnetytu w temperaturze 4 K mają całkowicie ustalone kierunki momentów magnetycznych, a widma zostały dopasowane z użyciem składowych dyskretnych. W wyższych temperaturach w widmie pojawia się dodatkowa składowa posiadająca quasi-ciągły charakter (na widmach oraz w tabelach oznaczona zielonym kolorem). Składowa ta może być odpowiadać nanocząstkom w stanie pośrednim pomiędzy stanem gdy momenty magnetyczne są zablokowane a stanem superparamagnetycznym. Steen Mørup nazwał taki stan superferromagnetycznym [227]. Jest to stan w którym fluktuacje superparamagnetyczne są blokowane poprzez dipolowe oddziaływania między nanocząstkami.

Przejście nanocząstek ze stanu ferromagnetycznego do superparamagnetycznego wpływa w istotny sposób na średnie wewnętrzne pole magnetyczne B_{hf} w próbce. Zależność średniego B_{hf} od temperatury nanocząstek opłaszczonych różnymi powłokami organicznymi pokazano na rysunku 67, dodatkowo umieszczono wartości pola dla magnetytu o mikrometrowych ziarnach. Jak można zauważyć wartość średnia B_{hf} maleje znacznie szybciej wraz ze wzrostem temperatury w nanocząstkach niż w magnetycie objętościowym. W przypadku typowych ferromagnetyków zależność B_{hf} od temperatury jest zwykle

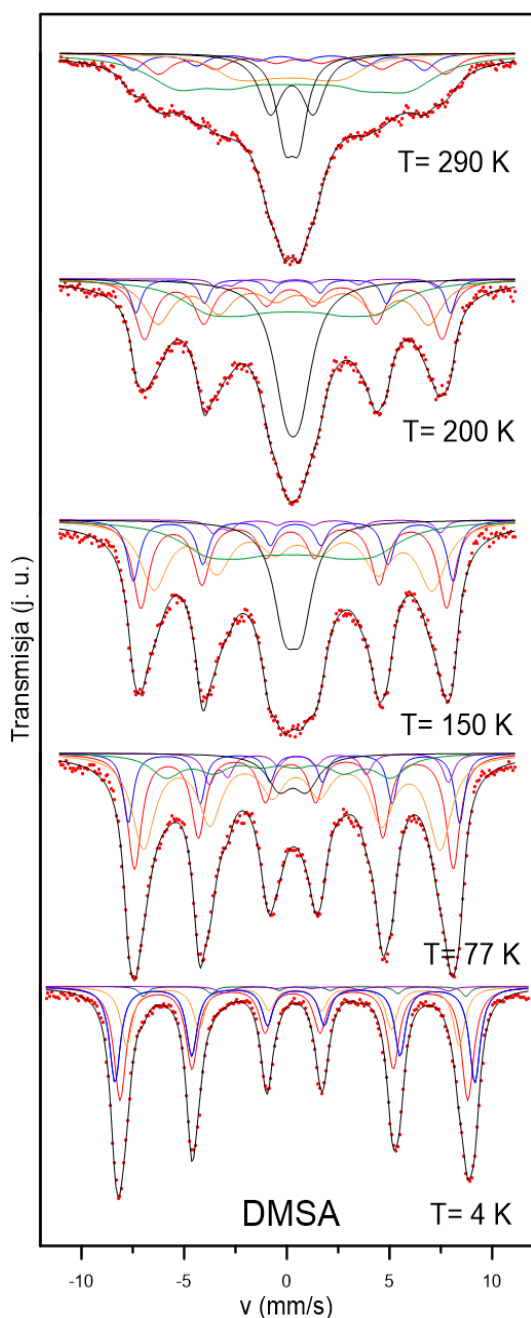
opisywana funkcją Brillouina natomiast w przypadku nanocząstek zaobserwowano zależność niemal liniową.



Rysunek 63. Widma mössbauerowskie nanocząstek magnetytu opłaszczonych kwasem oleinowym wykonane w różnych temperaturach.

T [K]	N	RI [%]	IS [mm/s]	H [T]	QS [mm/s]
290	1	8	0,59	45,2	0,08
	2	11	0,14	45,8	-0,05
	3	23	0,45	38,6	-0,10
	4	26	0,22	21,9	0,00
	5	16	0,34	0	0,64
	6	16	0,30	0	0,32
200	1	13	0,36	47,4	0,08
	2	10	0,37	50,3	-0,05
	3	28	0,52	42,8	-0,10
	4	1	1,33	35,6	0,69
	5	32	0,22	22,4	0,00
	6	17	0,38	0	0,41
150	1	25	0,33	48,4	0,08
	2	7	0,42	52,1	-0,05
	3	32	0,56	45,3	-0,10
	4	1	1,57	36,9	0,77
	5	22	0,39	26,2	0,00
	6	13	0,41	0	0,52
77	1	28	0,22	50,7	0,08
	2	14	0,50	53,3	-0,05
	3	37	0,53	48,2	-0,10
	4	10	-0,08	30,0	0,00
	5	6	0,49	40,8	-0,16
	6	2	1,28	39,3	1,16
	7	2	0,24	0	0,66
4	1	39	0,23	54,7	0,00
	2	20	0,60	54,4	0,00
	3	20	0,34	51,5	-0,02
	4	10	0,89	49,6	0,00
	5	7	1,00	53,9	0,03

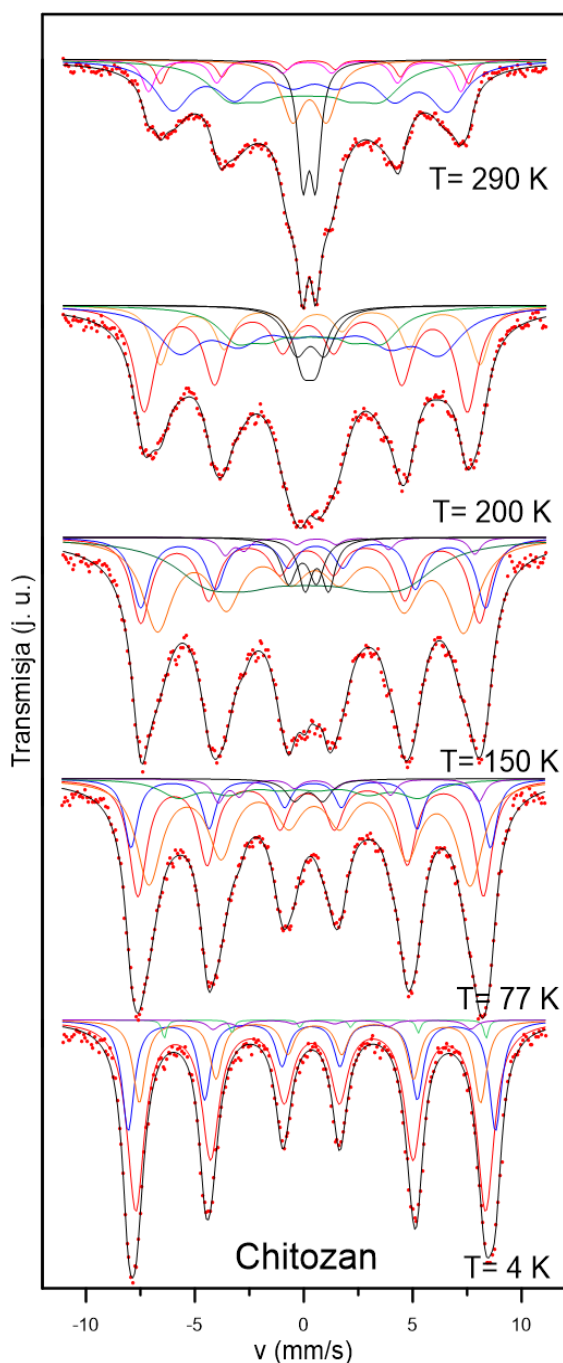
Tabela 11. Zestawienie parametrów struktury nadsubtelnej nanocząstek magnetytu opłaszczonych kwasem oleinowym uzyskanych na podstawie analizy widm mössbauerowskich. Szare pola odnoszą się do składowych superparamagnetycznych, zielone do składowej superferromagnetycznej.



Rysunek 64. Widma mössbauerowskie nanocząstek magnetytu opłaszczonych kwasem DMSA wykonane w różnych temperaturach.

T [K]	N	RI [%]	IS [mm/s]	H [T]	QS [mm/s]
290	1	12	0,66	43,3	0,08
	2	8	-0,34	44,0	-0,05
	4	15	0,11	17,0	0,00
	3	38	0,39	34,9	-0,10
	5	14	0,24	0,0	1,04
	6	14	0,25	0,0	0,34
200	1	21	0,23	44,9	0,08
	2	7	0,36	47,4	-0,05
	3	23	0,41	40,8	-0,10
	5	2	1,17	33,1	0,77
	4	25	0,28	25,4	0,00
	6	23	0,30	0,0	0,34
150	1	22	0,26	46,1	0,08
	2	12	0,37	48,2	-0,05
	3	28	0,41	42,0	-0,10
	5	2	1,18	34,2	0,77
	4	21	0,19	25,2	0,00
	6	15	0,30	0,0	0,41
77	1	28	0,26	48,1	0,08
	2	12	0,40	50,0	-0,05
	3	37	0,34	44,8	-0,10
	4	12	-0,41	33,9	0,00
	5	6	1,27	36,1	0,77
	6	6	0,29	0,0	0,66
4	1	43	0,31	52,5	0,03
	2	32	0,42	54,3	-0,02
	3	21	0,35	50,2	-0,06
	4	3	0,87	48,7	0,00
	5	2	1,34	34,3	0,99

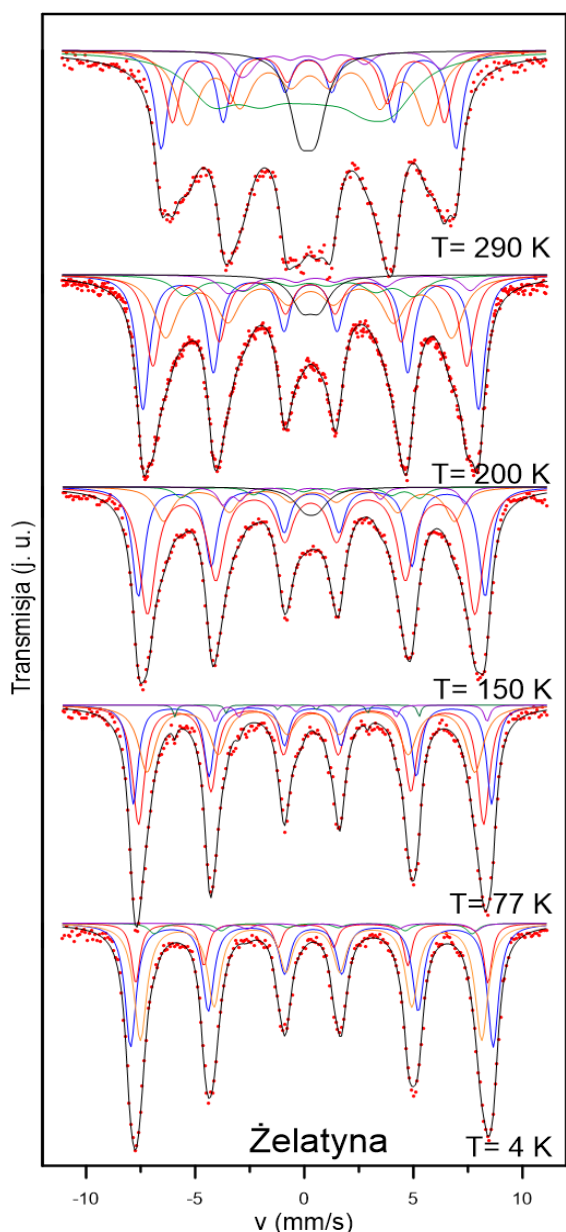
Tabela 12. Zestawienie parametrów struktury nadsubtelnej nanocząstek magnetytu opłaszczonych kwasem DMSA uzyskanych na podstawie analizy widm mössbauerowskich.



Rysunek 65. Widma mössbauerowskie nanocząstek magnetytu opłaszczonych chitozanem wykonane w różnych temperaturach.

T [K]	N	RI [%]	IS [mm/s]	H [T]	QS [mm/s]
290	1	5	0,42	43,8	0,08
	2	9	0,10	44,4	-0,05
	3	35	0,40	39,1	-0,10
	4	27	0,07	21,7	0,00
	5	12	0,26	0,0	0,78
	6	12	0,25	0,0	0,29
200	1	15	0,67	45,5	0,08
	2	31	0,15	46,0	-0,05
	3	26	0,36	37,0	-0,10
	4	15	0,25	20,7	0,00
	5	6	0,31	0,0	0,64
	6	6	0,27	0,0	0,31
150	1	19	0,22	48,2	0,08
	2	14	0,49	49,1	-0,05
	3	31	0,42	43,6	-0,10
	5	2	1,35	35,5	0,77
	4	26	0,09	28,1	0,00
	6	4	-0,06	0,0	0,64
	7	4	0,60	0,0	0,54
77	1	31	0,24	49,1	0,08
	2	14	0,37	51,1	-0,05
	3	39	0,37	45,7	-0,10
	4	9	-0,25	34,1	0,00
	5	4	1,29	37,1	0,77
	6	2	0,22	0,0	0,66
4	1	47	0,26	50,7	0,08
	2	25	0,43	52,5	-0,06
	3	24	0,39	48,5	-0,11
	4	2	0,98	45,8	0,00
	5	2	1,12	36,6	0,64

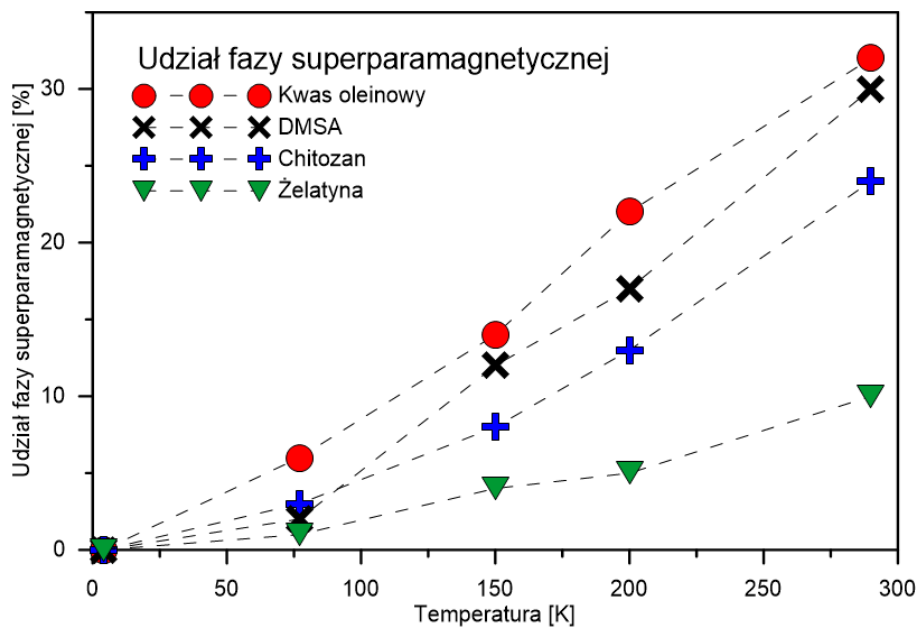
Tabela 13. Zestawienie parametrów struktury nadsubtelnej nanocząstek magnetytu opłaszczonych chitozanem uzyskanych na podstawie analizy widm mössbauerowskich.



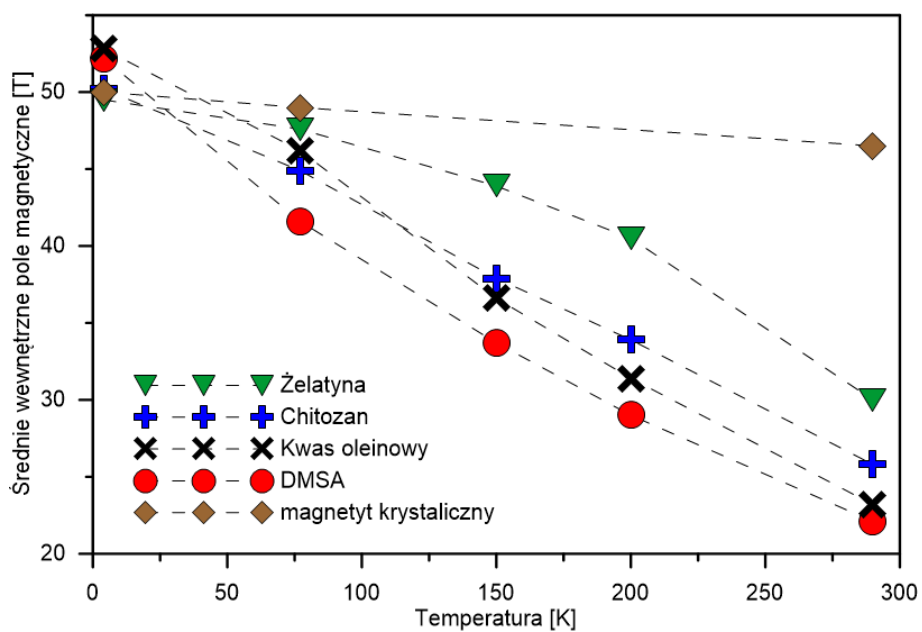
Rysunek 66. Widma mössbauerowskie nanocząstek magnetytu opłaszczonych żelatyną wykonane w różnych temperaturach.

T [K]	N	RI [%]	IS [mm/s]	H [T]	QS [mm/s]
290	1	18	0,20	41,9	0,00
	2	23	0,21	34,3	-0,05
	3	15	0,20	38,6	-0,01
	4	31	0,12	25,4	-0,23
	5	4	0,87	28,6	0,77
	6	10	0,16	0,0	0,36
200	1	31	0,29	47,7	0,00
	2	25	0,25	40,6	-0,05
	3	24	0,26	44,6	-0,01
	4	9	0,00	32,4	-0,23
	5	5	1,28	34,5	0,77
	6	5	0,29	0,0	0,39
150	1	29	0,34	49,2	0,00
	2	13	0,32	41,3	-0,10
	3	46	0,30	46,5	0,01
	4	3	0,33	33,8	-0,50
	5	4	1,05	34,4	0,77
77	1	39	0,31	49,0	0,00
	2	26	0,38	50,9	0,00
	3	30	0,35	46,6	-0,05
	4	2	-0,34	34,7	0,00
	5	3	1,38	38,6	0,77
4	1	14	0,21	50,0	0,14
	2	39	0,38	51,5	-0,03
	3	42	0,35	48,5	-0,04
	4	3	0,41	45,1	0,00
	5	2	1,35	37,2	0,51

Tabela 14. Zestawienie parametrów struktury nadsubtelnej nanocząstek magnetytu opłaszczonych żelatyną uzyskanych na podstawie analizy widm mössbauerowskich.



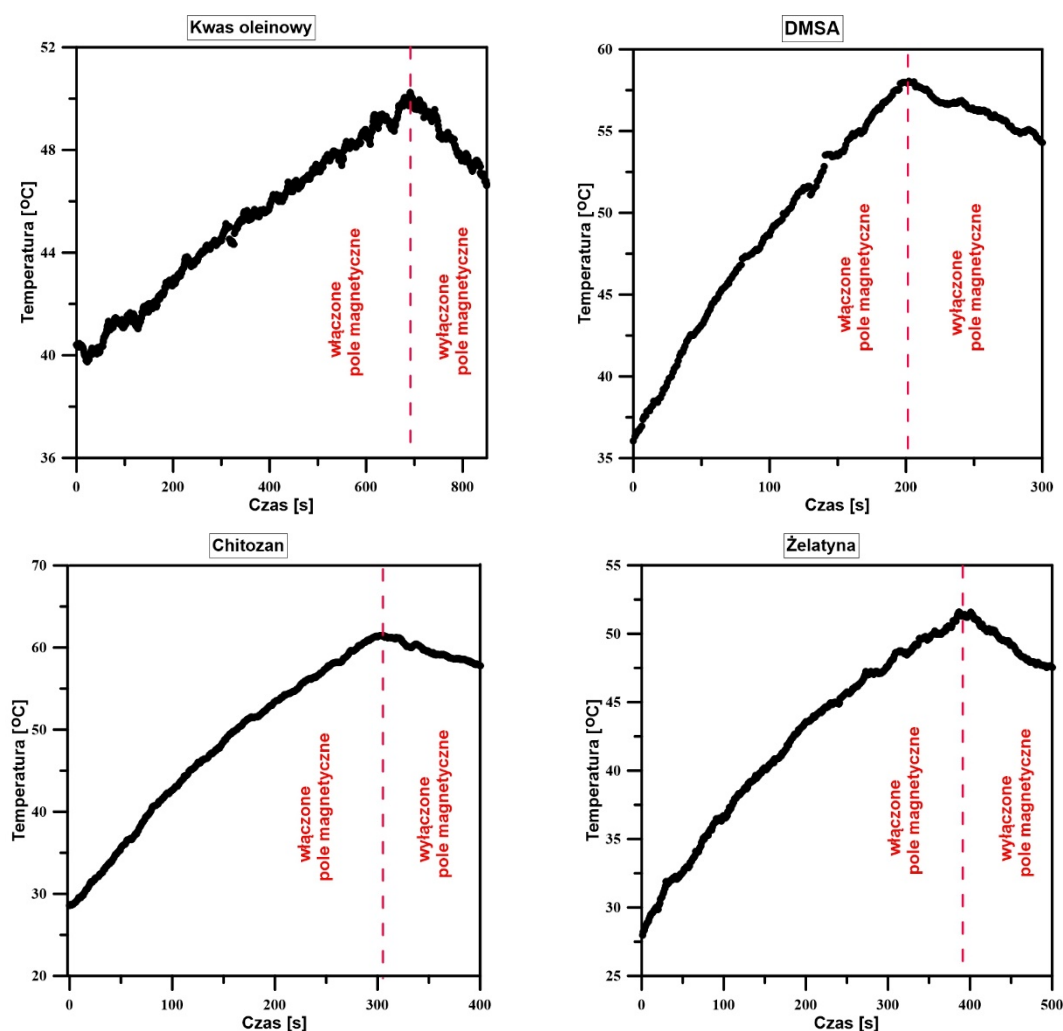
Rysunek 67. Zależność udziału fazy superparamagnetycznej od temperatury wyznaczona dla nanocząstek opłaszczonych różnymi powłokami organicznymi.



Rysunek 68. Zależność średniego wewnętrznego pola magnetycznego od temperatury nanocząstek opłaszczonych różnymi powłokami organicznymi.

8.3.4. Pomiary kalorymetryczne

Tak jak w przypadku poprzedniej serii, w analogiczny sposób dokonano pomiarów kalorymetrycznych próbek modyfikowanych powierzchniowo związkami organicznymi. Podczas pomiarów zachowano parametry układu ($f = 532,4$ kHz, $I = 12,6$ A, $U = 25$ V). Próbki mierzone były w postaci ferrofluidu. Jako rozpuszczalnika także zastosowano wodę destylowaną. Każdą próbkę przed pomiarem, poddawano działaniu ultradźwięków w łaźni ultradźwiękowej przez czas 3-7 minut. Celem takiego działania jest otrzymanie jednolitej zawiesiny o rozdyspergowanych nanocząstkach. Następnie, próbkę umieszczano w formie polistyrenowej i przeprowadzano pomiar (pierwszy etap w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, drugi etap: po jego wyłączeniu) rejestrując temperaturę w czasie rzeczywistym. Rezultaty zamieszczono na rysunku 69.



Rysunek 69. Zależność temperatury od czasu dla próbek modyfikowanych chitozaniem, żelatyną, DMSA i kwasem oleinowym pod działaniem pola magnetycznego i po jego wyłączeniu.

Najszybszym wzrostem temperatury (a tym samym, stromym narastaniem pierwszej części wykresu) charakteryzuje się próbka modyfikowana powierzchniowo DMSA. Już w czasie 200 s ferrofluid osiągnął temperaturę 57 °C. Podobną sytuację obserwuje się dla próbki opłaszczanej chitozanem, która w nieco ponad 300 s osiągnęła temperaturę bliską maksimum zakresu użytego w doświadczeniu termometru optycznego (~ 60 °C). Nanocząstki opłaszczone żelatyną, charakteryzują się łagodniejszym wzrostem temperatury, a próbka już po 200 s zaczyna osiągać temperaturę pożądaną w hipertermii cieczy magnetycznej (~ 42 °C). W przypadku próbki modyfikowanej powierzchniowo kwasem oleinowym, podczas nagrzewania wyraźnie zaznaczają się wahania temperatury w trakcie pomiaru, a jej wzrost jest niejednostajny. Z uzyskanych danych, dla większości preparatów wyznaczono parametry SAR i ILP (tabela 15).

Tabela 15. Wartości SAR i ILP oraz stężenia nanocząstek w próbkach modyfikowanych związkami organicznymi, poddanych badaniom kalorymetrycznym.

Próbka	Stężenie [mg/ml]	SAR [W/g]	ILP [nHm²/kg]
Chitozan	43	16,13 ± 1,22	0,120 ± 0,009
Żelatyna	23	18,94 ± 0,91	0,090 ± 0,004
DMSA	40	16,26 ± 0,89	0,120 ± 0,007
Kwas oleinowy	5	30,83 ± 5,02	0,230 ± 0,037

Dla ferrofluidów nanocząstek opłaszczonych chitozanem i kwasem DMSA (w których stężenie nanocząstek jest niemal takie samo), wartości SAR są bardzo zbliżone i wynoszą kolejno 16,13 W/g i 16,26 W/g, natomiast wartości parametru ILP są takie same. Co do preparatu z żelatyną, pomimo dwukrotnie mniejszego stężenia nanocząstek wartość współczynnika absorpcji jest większa i wynosi 18,94 W/g, przy czym wartość ILP jest mniejsza w porównaniu do poprzednich próbek. W przypadku kwasu oleinowego, pomimo niewielkiego stężenia nanocząstek w próbce, wartości parametrów grzewczych są najwyższe z serii. Może to wynikać z faktu, iż nanocząstki modyfikowane tym surfaktantem są dobrze rozdzielone, co potwierdzają wyniki otrzymane za pomocą TEM i DLS. Badania DLS wskazują nawet na obecność pojedynczych nanokrystalitów, co przekłada się na lepsze zdolności grzewcze.

8.3.5. Podsumowanie

W pierwszym etapie doświadczenia przeprowadzono syntezę nanocząstek magnetytu, metodą współstrącania z roztworu zasady amonowej. Drugi etap polegał na modyfikacji powierzchni otrzymanych nanocząstek związkami organicznymi: kwasem mezo-2,3-dimerkaptobursztynowym, kwasem oleinowym, żelatyną i chitozanem. W ten sposób uzyskano nanocząstki o identycznym rdzeniu magnetycznym a różniące się tylko rodzajem organicznej powłoki. Przeprowadzone badania dyfrakcji rentgenowskiej pozwoliły na wyznaczenie średnich rozmiarów nanocząstek, a na podstawie zdjęć wykonanych transmisyjnym mikroskopem elektronowym określono rozkłady wielkości nanocząstek. Badania DLS dostarczyły istotnych informacji o agregacji nanocząstek modyfikowanych powierzchniowo. Natomiast wykonanie pomiarów mössbauerowskich w szerokim zakresie temperatur dało pogląd na zależność wewnętrznych pól magnetycznych od rodzaju użytej powłoki opłaszczającej. Próbkę przebadano również w postaci zawiesiny wodnej umieszczonej w zmiennym polu magnetycznym, pod względem potencjalnego zastosowania jako materiał grzewczy w hipertermii cieczy magnetycznej.

Analiza uzyskanych danych pozwoliła sformułować następujące wnioski:

- Średnie rozmiary nanocząstek modyfikowanych powierzchniowo związkami organicznymi, wyznaczone za pomocą XRD i TEM były dla każdej z próbek zbliżone.
- Stopień aglomeryzacji nanocząstek opłaszczonych zależy od użytej powłoki opłaszczającej. Najszybciej postępujący proces agregacji zachodził w nanocząstkach pokrytych żelatyną, natomiast najbardziej stabilny okazał się roztwór nanocząstek magnetytu ze zmodyfikowaną powierzchnią kwasem oleinowym.
- Badania FTIR - ATR potwierdzają obecność powłok opłaszczających na powierzchni nanocząstek i wskazują na możliwość tworzenia wiązań kowalencyjnych, a w rezultacie związków kompleksowych między powłoką opłaszczającą, a atomem żelaza w magnetycie. Możliwe jest także oddziaływanie elektrostatyczne między ładunkami powłoki, a ładunkami zgromadzonymi na powierzchni nanocząstek.
- Badania mössbauerowskie wykazały, iż rodzaj powłoki opłaszczającej znacząco wpływa na parametry oddziaływań nadształtnych w rdzeniu magnetycznym nanocząstki. Organiczna powłoka powoduje fizyczną separację nanocząstek, co ma wpływ na ograniczenie oddziaływań dipolowych między nanocząstkami i prowadzi

do obniżenia temperatury blokowania. Najlepsze rezultaty (najniższe temperatury blokowania) osiągnięto dla nanocząstek pokrytych kwasem oleinowym i dimerkaptobursztynowym.

- Wszystkie modyfikowane powierzchniowo nanocząstki wykazały duży potencjał grzewczy, osiągając temperaturę 42 °C i wyższą w około 200 s. Natomiast proces agregacji i sedymentacji zachodzący w roztworze nanocząstek pokrytych żelatyną nie preferuje tej powłoki do zastosowań w hipertermii cieczy magnetycznej.

8.4. Synteza nanocząstek magnetytu modyfikowanych powierzchniowo chitozanem metodą współstrącania i z użyciem łaźni ultradźwiękowej – seria IV

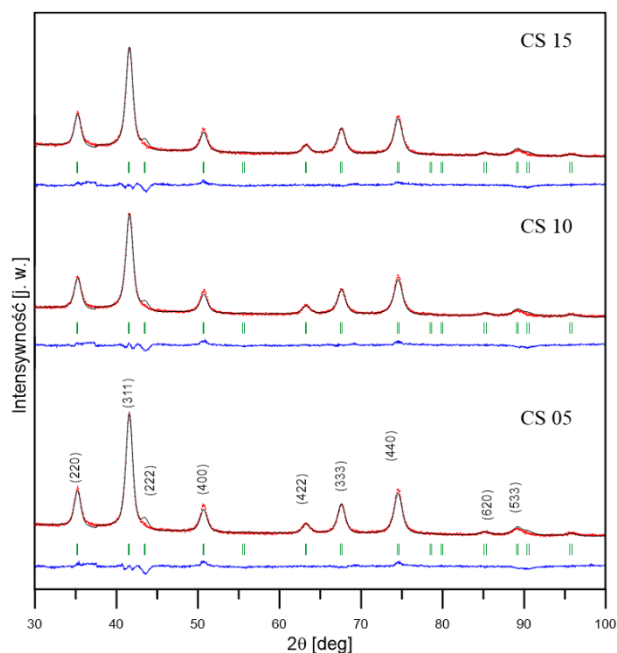
Niemalujące zainteresowanie nanokompozytami, złożonymi z części nieorganicznej i organicznej nadal przyciąga uwagę wielu zespołów badawczych. Badania z poprzedniej serii pomiarowej wykazały, że materiały takie charakteryzują się obecnością fazy superparamagnetycznej już od temperatury 150 K w stopniu zależnym od związku modyfikującego. Fakt ten oraz ciekawe doniesienia na temat jednoczesnego procesu syntezy i funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek [201], sprawiły, że podjęto próbę przygotowania nanocząstek magnetytu modyfikowanych chitozanem pod działaniem ultradźwięków. W tym celu przygotowano trzy preparaty opłaszczone chitozanem (w trzech różnych odważkach), syntezowane w obecności ultradźwięków oraz trzy preparaty stanowiące próbę kontrolną, bez udziału ultradźwięków. Dla ułatwienia opisu rezultatów, zastosowanie ultradźwięków i naważki chitozanu wykorzystane w procesie syntezy oznaczono w następujący sposób: US – synteza z udziałem ultradźwięków; naważki chitozanu: 0,05 g – CS 05, 0,1g – CS 10, 0,15 g – CS 15.

8.4.1. Badania strukturalne i wyznaczenie wielkości nanocząstek (XRD, TEM, DLS)

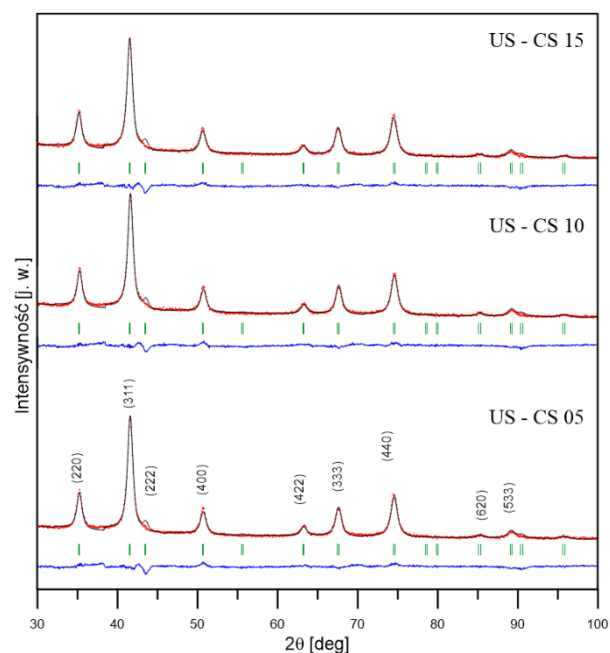
Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Próbki nanocząstek magnetytu modyfikowane chitozanem przebadano pod względem strukturalnym i morfologicznym. Tak jak w przypadku poprzednich serii, do danych eksperymentalnych dopasowano teoretyczny profil dyfraktogramu (czarna linia

ciągła) i zaznaczono wskaźniki Millera hkl. Wyniki dla nanocząstek modyfikowanych chitozanem bez użycia ultradźwięków przedstawia rysunek 70, a próbki syntetyzowane z wykorzystaniem łaźni ultradźwiękowej, rysunek 71. Analiza dyfraktogramów pozwala stwierdzić obecność zamierzonej fazy krystalograficznej – magnetytu - we wszystkich przygotowanych próbkach.



Rysunek 70. Dyfraktogramy próbek modyfikowanych powierzchniowo chitozanem (0,05g – CS 05, 0,1g – CS 10, 0,15g – CS 15),przygotowanych bez użycia ultradźwięków.



Rysunek 71. Dyfraktogramy próbek modyfikowanych powierzchniowo chitozanem (0,05g – CS 05, 0,1g – CS 10, 0,15g – CS 15),przygotowanych z użyciem homogenizatora ultradźwiękowego.

Potwierdzeniem jest analogiczne rozmieszczenie pików dyfrakcyjnych na dyfraktogramach próbek, opisywanych przez wskaźniki Millera, które są tożsame ze wskaźnikami charakteryzującymi magnetyt. Intensywności i szerokości połówkowe refleksów w obrębie rozpatrywanej serii są również zbliżone, co wskazuje na podobne rozmiary krystalitów. Na podstawie zmierzonych dyfraktogramów określono średnie rozmiary nanocząstek każdej próbki, wraz z naprężeniami i stałymi sieciowymi (tabela 16). Parametry sieci są niemalże jednakowe dla wszystkich próbek i zawierają się w przedziale 8,357 Å – 8,361 Å. Wartości te są także zbliżone do stałej sieci magnetytu 8,397 Å [203].

Tabela 16. Parametry sieci nanocząstek magnetytu modyfikowanych chitozanem (a-stała sieci, d-średni rozmiar nanocząstki, η-naprężenie sieci).

Próbka	a (Å)	d (nm)	η
CS 05	8,358 ± 0,001	11,0 ± 0,2	0,253 ± 0,005
CS 10	8,361 ± 0,001	10,5 ± 0,2	0,247 ± 0,004
CS 15	8,360 ± 0,001	10,9 ± 0,2	0,269 ± 0,005
CS US 05	8,357 ± 0,001	13,7 ± 0,2	0,064 ± 0,005
CS US 10	8,358 ± 0,001	14,2 ± 0,2	0,079 ± 0,006
CS US 15	8,358 ± 0,001	13,7 ± 0,2	0,086 ± 0,005

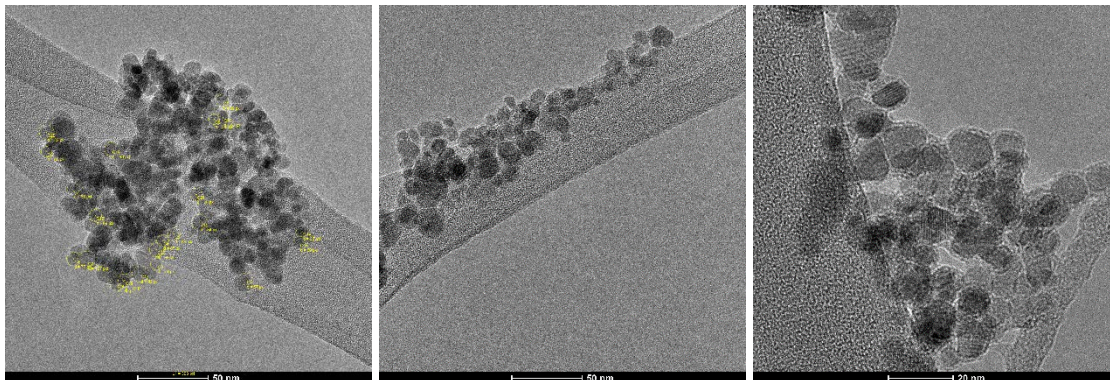
W przypadku średnich wielkości krystalitów, większe wartości obserwowane są dla nanocząstek przygotowywanych i modyfikowanych pod działaniem ultradźwięków, wynoszą one 13,7 nm dla próbek modyfikowanych chitozanem w ilości 0,05 g i 0,15 g i 14,2 nm dla ilości chitozanu 0,1 g. Niewiele mniejsze rozmiary (około 11 nm) osiągnęły krystality przygotowane w standardowy sposób, modyfikowane chitozanem po etapie wzrostu kryształów. Zauważalne różnice występują w wartościach naprężeń sieciowych, które dla próbek przygotowanych z udziałem ultradźwięków są mniejsze i zawierają się w granicach 0,064 – 0,086. Około trzykrotnie większe naprężenia sieci charakteryzują próbki otrzymane metodą standardową.

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

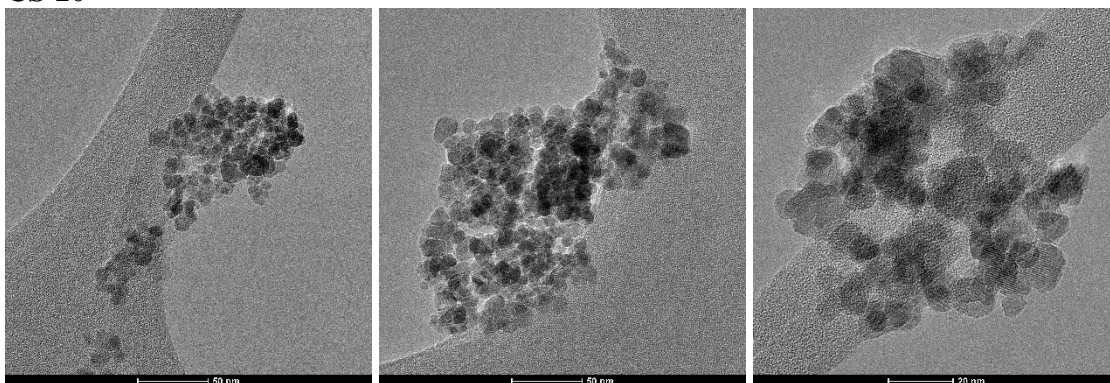
Zobrazowane za pomocą transmisyjnego elektroskopu elektronowego struktury zaprezentowano na rysunkach 72 i 73. Jakościowa analiza pozwala stwierdzić brak znaczących zmian w obrębie całej serii, dotyczących struktury nanocząstek czy ich rozdyspergowania, bez względu na zastosowanie ultradźwięków podczas syntezy. Kształt

otrzymanych struktur jest w większości zbliżony do sferycznego. Krystality wykazują tendencję do agregowania i nakładania się na siebie.

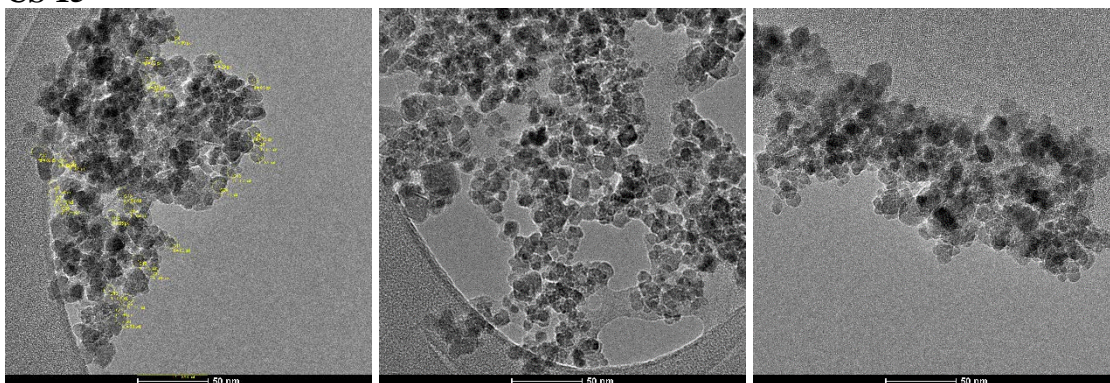
CS 05



CS 10

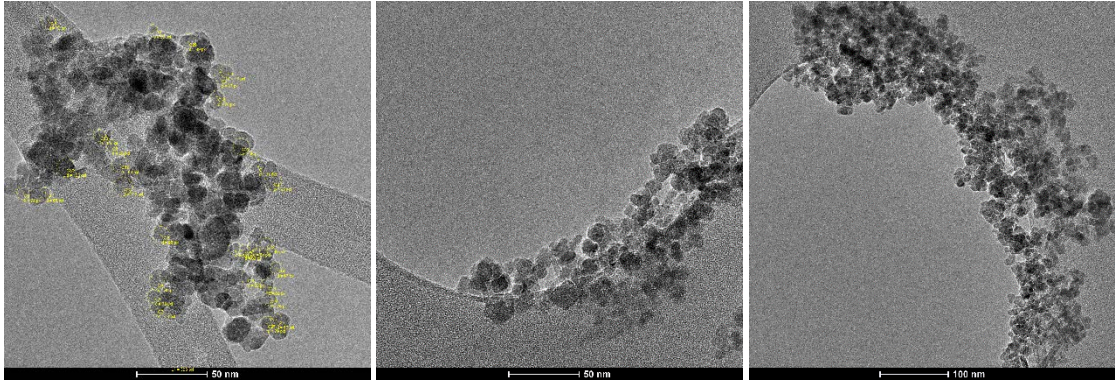


CS 15

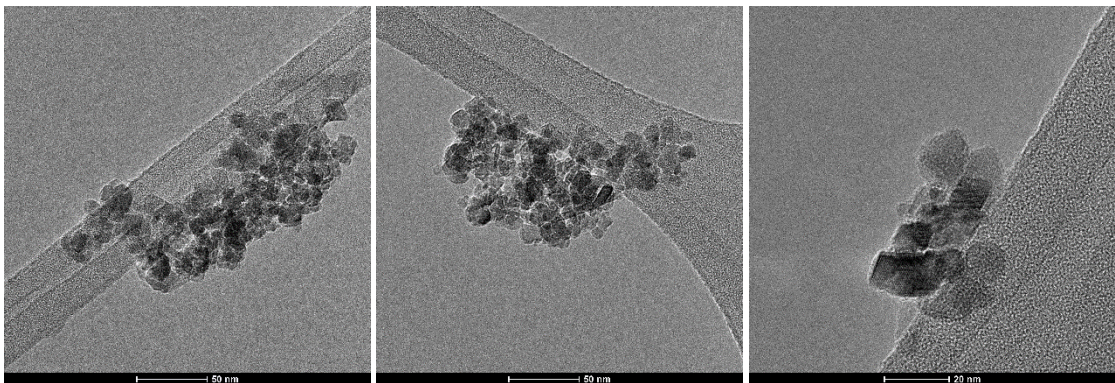


Rysunek 72. Obrazy TEM dla nanocząstek opłaszczonych chitozaniem (0,05g, 0,1g i 0,15g) bez udziału ultradźwięków.

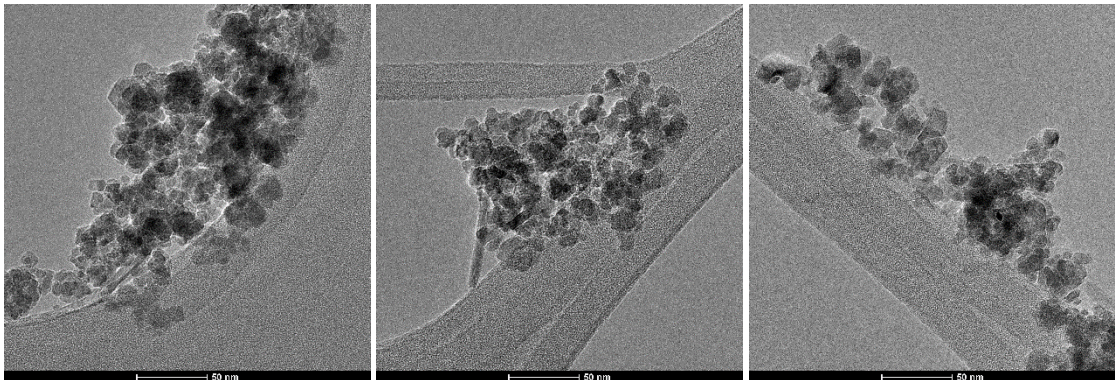
US CS 05



US CS 10



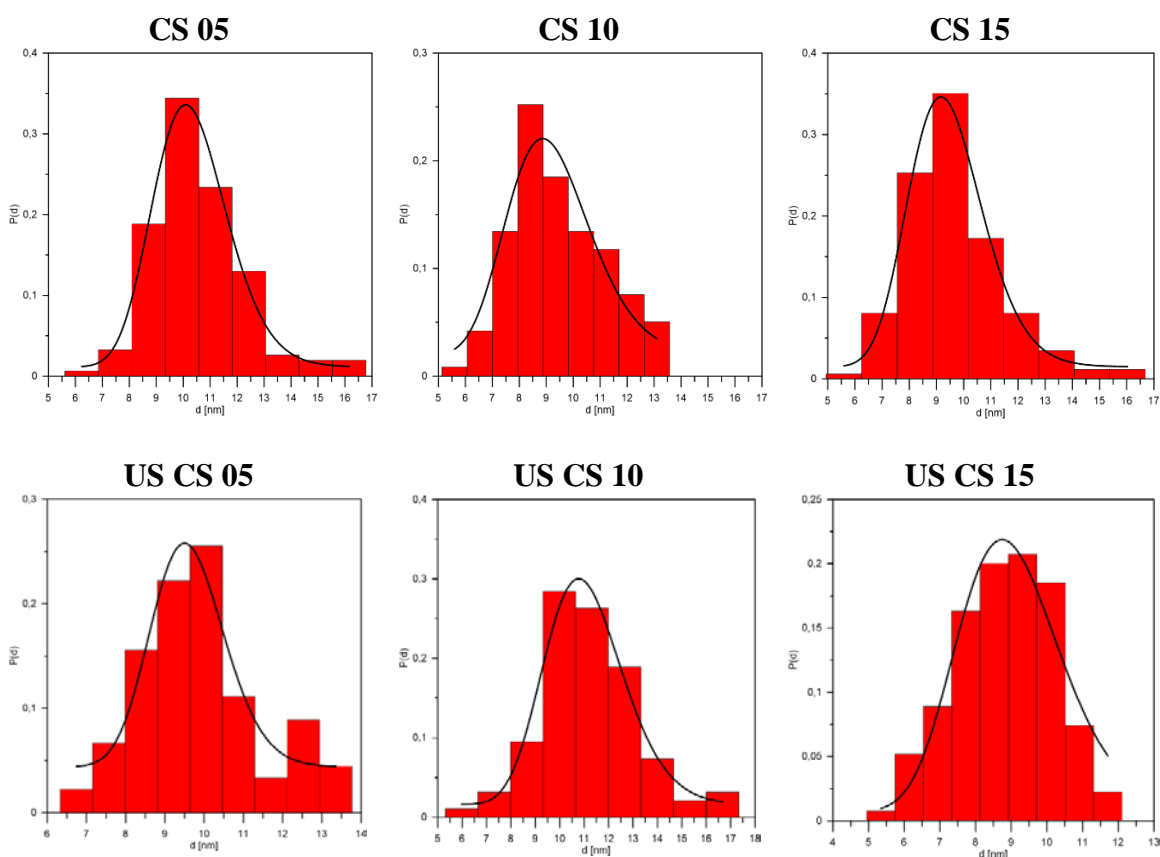
US CS 15



Rysunek 73. Obrazy TEM dla nanocząstek opłaszczonych chitozaniem (0,05g, 0,1g i 0,15g) z udziałem ultradźwięków.

Na podstawie obrazów TEM przeprowadzono także analizę ilościową preparatów, wyznaczając średnie rozmiary nanocząstek, rozkłady wielkości i ich odchylenia standardowe. Rozkłady wielkości ilustrują histogramy na rysunku 74. Na ich podstawie można stwierdzić, że w przypadku próbek przygotowanych w standardowy sposób (czyli bez wykorzystania ultradźwięków) rozrzut wielkości kryształitów jest większy niż w przypadku syntezy z użyciem ultradźwięków, a nanocząstki osiągają rozmiary

z przedziału 5 nm – 17 nm, przy czym skrajne wartości stanowią niewielką część. Wyjątkiem jest próbka do której modyfikacji użyto 0,1 g chitozanu (CS 10) - średni rozmiar nanocząstek mieści się w przedziale od 5 nm do 14 nm, a prawdopodobieństwo wystąpienia skrajnych wartości jest większe niż w pozostałych preparatach. Zastosowanie podczas syntezy ultradźwięków, skutkuje zmniejszeniem rozrzutu wielkości nanocząstek dla próbek modyfikowanych chitozanem (0,05 g i 0,15 g). Dla próbki opłaszczonej 0,1 g chitozanu, rozrzut średnich wielkości jest większy (nanocząstki osiągają rozmiary z przedziału 5 nm – 18 nm).



Rysunek 74. Histogramy rozkładu wielkości dla próbek modyfikowanych chitozanem.

W poniższej tabeli zebrano parametry wyznaczone ze zdjęć TEM. Średnie rozmiary nanocząstek w obrębie całej serii są do siebie zbliżone i mieszczą się w przedziale od około 9 nm do 11 nm. Można zatem wnioskować, że synteza przy udziale ultradźwięków nie ma znaczącego wpływu na wielkość krystalitów, lecz na rozrzut ich wielkości.

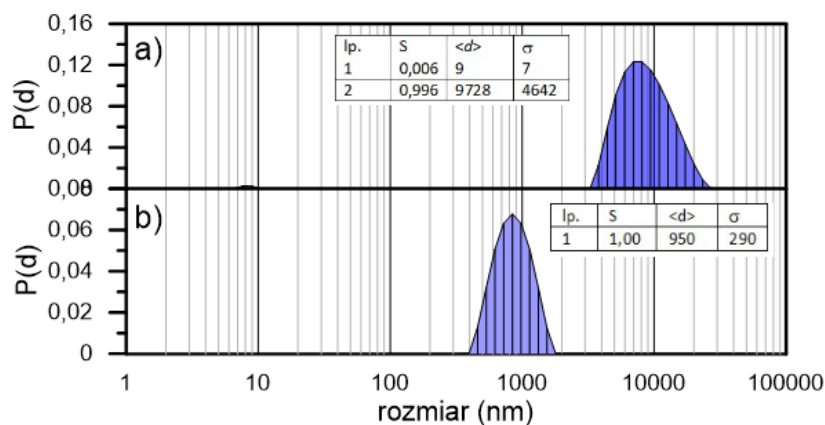
Porównując średnie wielkości krystalitów do tych wyznaczonych za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, można zauważyć, że są one nieco mniejsze (dotyczy to zarówno próbek bez, jak i z udziałem ultradźwięków). Wynika to z cech charakterystycznych obu metod.

Tabela 17. Parametry próbek wyznaczone na podstawie danych TEM.

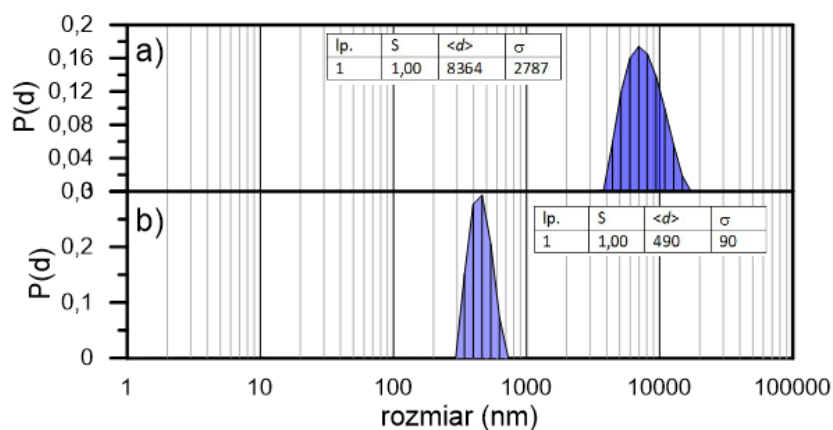
Próbka	d [nm]	Δd [nm]	σ [nm]	$\Delta\sigma$ [nm]
CS 05	10,27	0,07	0,134	0,008
CS 10	9,13	0,22	0,172	0,041
CS 15	9,36	0,07	0,146	0,009
US CS 05	9,59	0,14	0,098	0,019
US CS 10	11,01	0,10	0,147	0,012
US CS 15	8,98	0,15	0,163	0,027

Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)

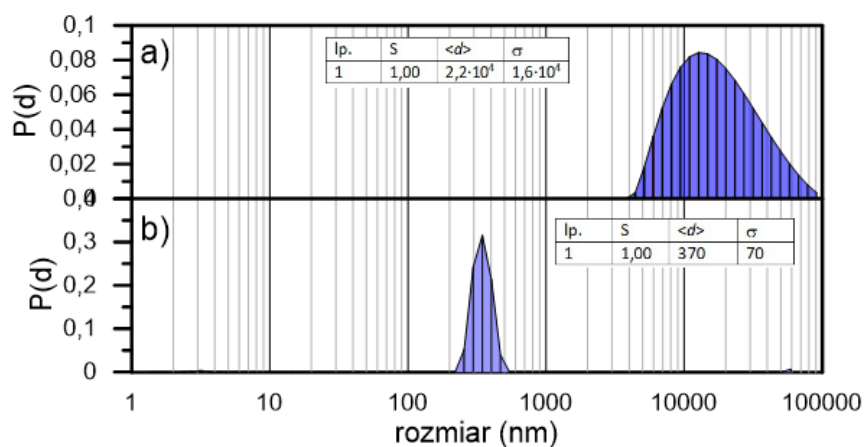
W celu uzupełnienia badań morfologicznych nanocząstek magnetytu opłaszczonych chitozaniem przeprowadzono pomiary przy użyciu dynamicznego rozpraszania światła. Analogicznie jak w przypadku poprzednich rodzajów nanocząstek na rysunkach 75 - 77 zaprezentowano rozkłady średnic hydrodynamicznych nanocząstek określone na podstawie pomiarów DLS wstrząsanych mechanicznie oraz poddanych homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej. Nanocząstki syntezowane w sposób standardowy, czyli metodą współstrącania a następnie opłaszczania surfaktantem tworzą stosunkowo duże aglomeraty. Po kilkuminutowym wstrząsaniu zawiesiny obserwowane są agregaty o rozmiarach rzędu dziesięciu mikrometrów. Wizualnie zawiesina jest mętna. Po homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej zawiesina staje się klarowna a aglomeraty rozpadają się na znacznie mniejsze. Należy zauważyć, że wzrost ilości surfaktantu podczas opłaszczania nanocząstek prowadzi do mniejszej zdolności do agregacji. Średnia wielkość agregatów w próbce CS 05 po homogenizacji ultradźwiękami wynosi (950 ± 290) nm, podczas gdy agregaty w próbce z większą zawartością chitozanu CS 15 posiadają średni rozmiar (370 ± 70) nm. Podobne rezultaty zostały uzyskane w pracy [228] wskazując na potencjalne zastosowanie nanocząstek magnetytu z powłoką z chitozanu do immobilizacji enzymów.



Rysunek 75. Rozkład średnic hydrodynamicznych nanocząstek określony na podstawie pomiarów DLS dla próbki CS 05, a) próbka wstrząsana mechanicznie, b) próbka poddana homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej.

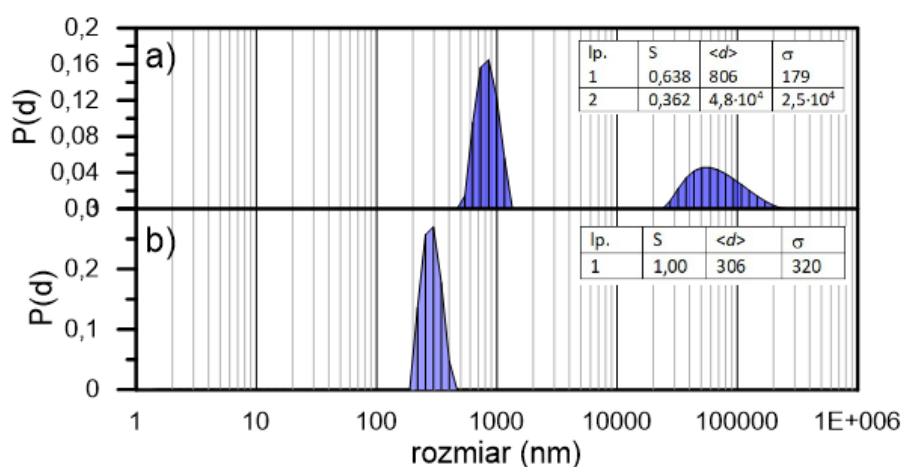


Rysunek 76. Rozkład średnic hydrodynamicznych nanocząstek określony na podstawie pomiarów DLS dla próbki CS 10, a) próbka wstrząsana mechanicznie, b) próbka poddana homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej.

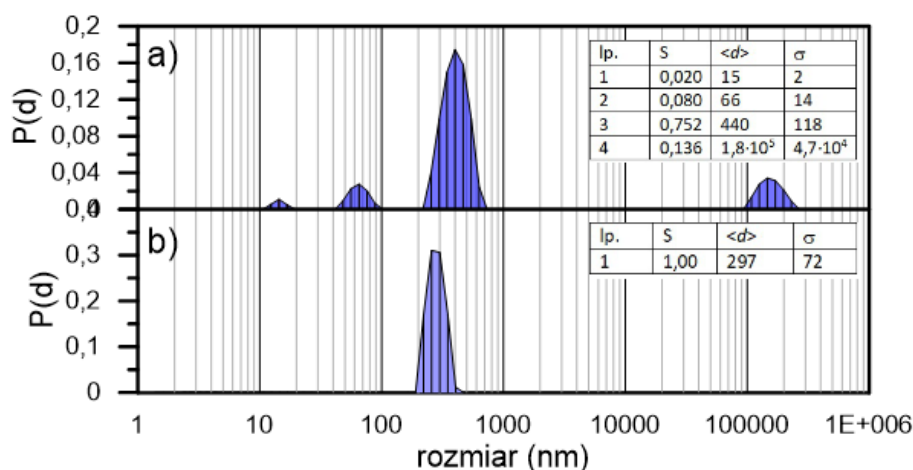


Rysunek 77. Rozkład średnic hydrodynamicznych nanocząstek określony na podstawie pomiarów DLS dla próbki CS 15, a) próbka wstrząsana mechanicznie, b) próbka poddana homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej.

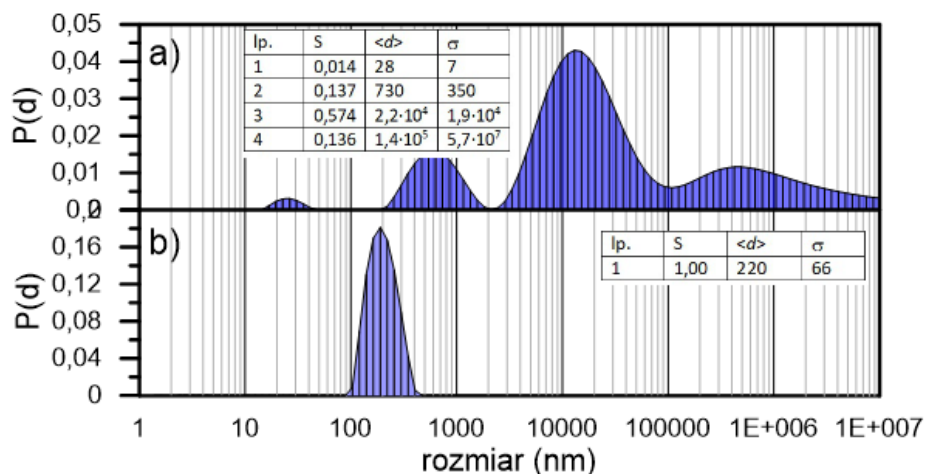
W przypadku nanocząstek syntezowanych z użyciem ultradźwięków (rysunki 78 – 80) rozkład rozmiarów hydrodynamicznych nanocząstek ma nieco inny charakter. Próbki wstrząsane przed pomiarem w spektrometrze DLS wykazują dwa lub więcej grup klastrów nanocząstek. W zawiesinach dominowały nanocząstki o rozmiarach rzędu kilkuset nanometrów, czyli aglomeraty o rozmiarach porównywalnych z tymi jakie występowały w roztworze nanocząstek syntezowanych klasycznym sposobem po homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej. Poddanie ich działaniu ultradźwięków prowadzi do rozpadu agregatów. Podobnie jak w przypadku nanocząstek uzyskanych klasyczną metodą współstrącania najmniejsze agregaty występują w próbce z największą zawartością surfaktantu.



Rysunek 78. Rozkład średnic hydrodynamicznych nanocząstek określony na podstawie pomiarów DLS dla próbki US CS 05, a) próbka wstrząsana mechanicznie, b) próbka poddana homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej.



Rysunek 79. Rozkład średnic hydrodynamicznych nanocząstek określony na podstawie pomiarów DLS dla próbki US CS 10, a) próbka wstrząsana mechanicznie, b) próbka poddana homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej.



Rysunek 80. Rozkład średnic hydrodynamicznych nanocząstek określony na podstawie pomiarów DLS dla próbki US CS 15, a) próbka wstrząsana mechanicznie, b) próbka poddana homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej.

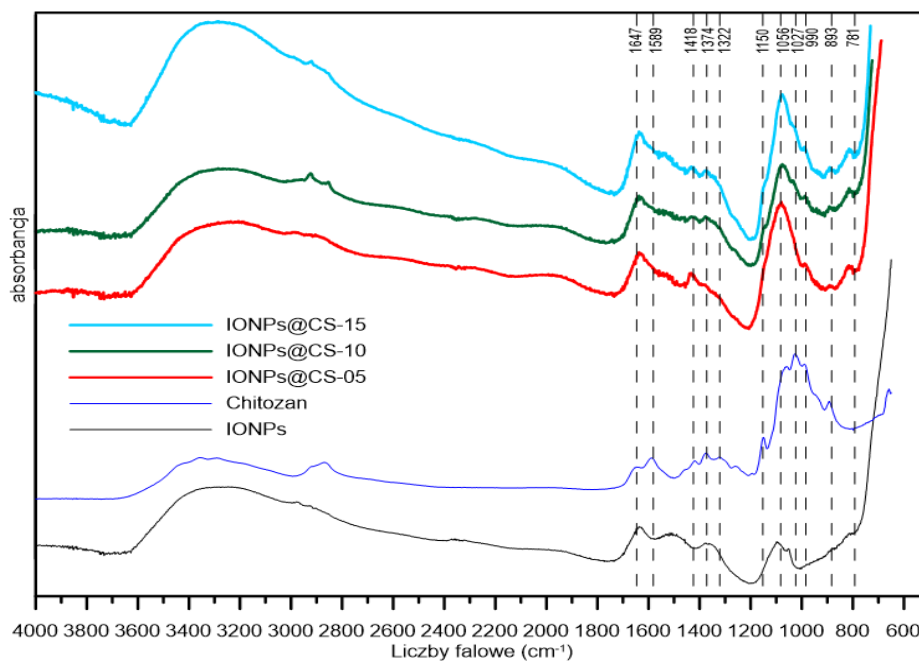
Na podstawie powyższych danych, można wyciągnąć wniosek, że nanocząstki wytwarzane i opłaszczane z użyciem ultradźwięków tworzą mniejsze aglomeraty i łatwiej je rozdypergować w wodzie. Homogenizacja w łaźni ultradźwiękowej odbywała się z maksymalną dostępną mocą. Nie można wykluczyć, że gdyby moc homogenizatora ultradźwiękowego była większa możliwe byłoby rozdypergowanie agregatów do pojedynczych nanocząstek.

8.4.2. Spektroskopia FTIR - ATR

Próbki omawianej serii pomiarowej zostały zbadane techniką spektroskopii w podczerwieni. Widma zmierzono w temperaturze pokojowej. Na rysunku 81 zaprezentowano wyniki badań dla próbek otrzymanych bez udziału ultradźwięków oraz widma referencyjne: czystego chitozanu i nanocząstek niemodyfikowanych. Dokładna analiza widma chitozanu i nanocząstek niemodyfikowanych została przeprowadzona w rozdziale 8.3.2.

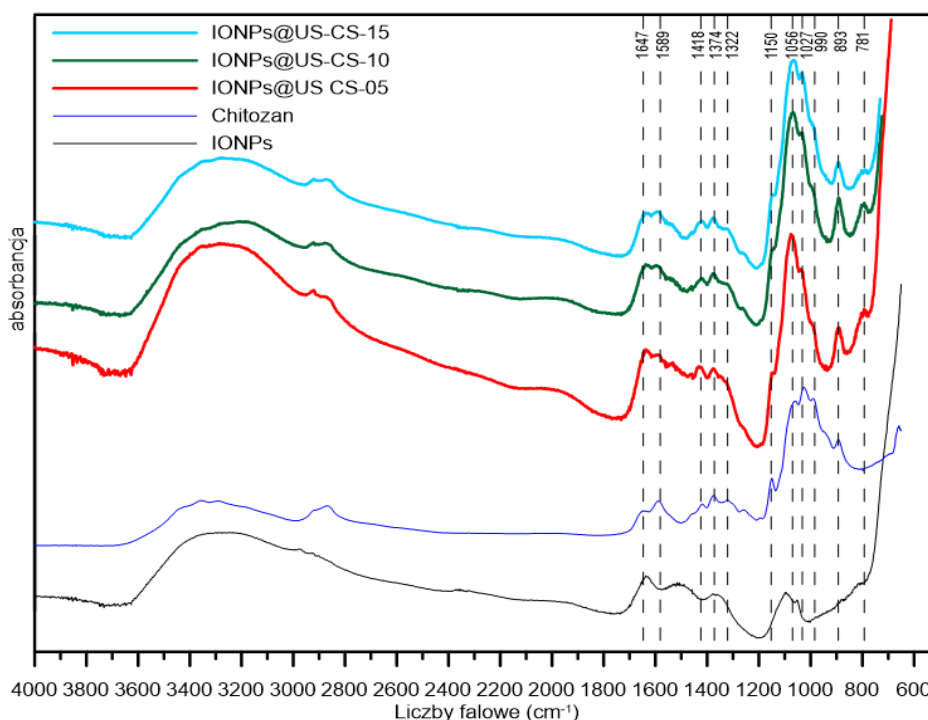
Wszystkie widma nanocząstek opłaszczonych chitozanem, charakteryzują się szerokim i intensywnym pasmem, rozciągającym się w granicy 3600 cm^{-1} – 3100 cm^{-1} odpowiadającym rozciągającym drganiom N-H i O-H. Zauważalne są także pasma charakterystyczne dla cząsteczki chitozanu: przy 2920 cm^{-1} i 2860 cm^{-1} – drgania rozciągające -CH (dla próbki z 0,05 g chitozanu najmniej intensywne); przy 1647 cm^{-1} drgania rozciągające C=O amidu pierwszorzędowego, przy 1374 cm^{-1} drgania rozciągające

C-N amidu trzeciorzędowego i pasmo przy 1589 cm^{-1} - drgania zginające N-H (amina pierwszorzędowa). Dodatkowo, w okolicach 600 cm^{-1} zaczyna pojawiać się pasmo typowe dla drgań Fe-O w tlenkach żelaza. Można zatem stwierdzić pozytywny wyniki etapu modyfikacji powierzchni nanocząstek magneytu.



Rysunek 81. Widma IR nanocząstek magneytu modyfikowanych chitozaniem bez użycia ultradźwięków.

W przypadku syntezy i modyfikacji powierzchni przy wykorzystaniu ultradźwięków (rysunek 82), także odnotowuje się obecność wymienionych wyżej pasm absorpcyjnych. Widoczna różnica zaznacza się w ich intensywności. Większą intensywność mają pasma drgań grup -CH (2920 cm^{-1} i 2860 cm^{-1}) oraz pasma w granicy 1056 cm^{-1} (drgania rozciągające C-O) [215], natomiast mniej intensywne są pasma absorpcyjne drgań rozciągających C=O (1647 cm^{-1}). Prawidłowość ta jest obserwowalna dla każdej ilości chitozanu użytego do syntezy. Można więc wnioskować, że synteza z udziałem ultradźwięków powoduje zwiększenie intensywności wyżej wspomnianych pasm absorpcyjnych.



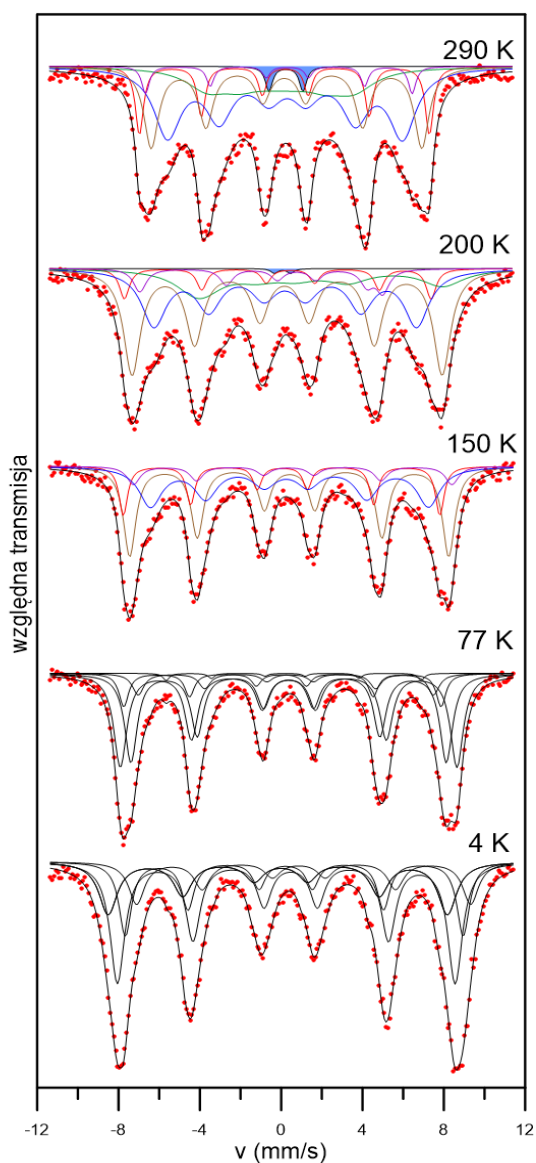
Rysunek 82. Widma IR nanocząstek manganu modyfikowanych chitozaniem z użyciem ultradźwięków.

8.4.3. Spektroskopia Mössbauera

Nanocząstki manganu zmodyfikowane powierzchniowo chitozaniem zostały scharakteryzowane pod względem składu fazowego, wielkości krystalitów, szerokości rozkładu wielkości krystalitów oraz przebadano je pod kątem wiązania organicznych cząsteczek na powierzchni nanocząstek manganu. Tak scharakteryzowane układy w dalszej kolejności zostały zmierzone przy użyciu spektroskopii mössbauerowskiej. Celem tych badań był określenie wpływu ilości surfaktantu, w tym przypadku, chitozanu, na oddziaływania nadształne w nanocząstkach, a w szczególności na wewnętrzne pola magnetyczne i zdolność do przechodzenia w stan superparamagnetyczny. Dla porównania, z identyczną ilością naważki chitozanu były syntezowane nanocząstki w obecności ultradźwięków. Celowym było także porównanie jak te dwie różne metody syntezy wpływają na oddziaływania nadształne w nanocząstkach.

Pomiary były wykonywane w zakresie temperatur od 4K do temperatury pokojowej, a próbki były w postaci proszkowej. Uzyskane widma zaprezentowano na rysunkach 83 - 86. Analiza widm pozwoliła wyznaczyć wartości parametrów struktury nadształnej takich jak: przesunięcie izomeryczne, rozszczepienie kwadrupolowe oraz wewnętrzne pole magnetyczne. Wartości tych parametrów zostały przedstawione w tabelach 18 - 21.

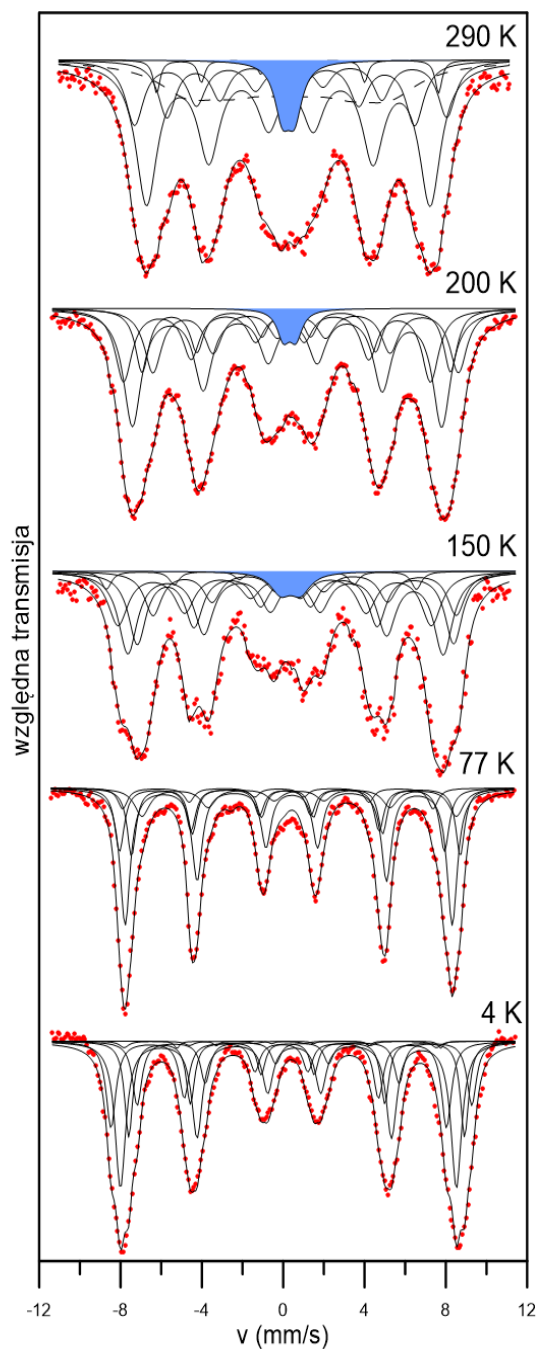
Widma próbek syntezowanych metodą współstrącania i następnie opłaszczanych zostały opracowane przy użyciu modelu pięciu składowych poniżej przejścia Verweya. Natomiast widma uzyskane w temperaturze 150 K i wyższych dopasowano czterema sekstetami. Dwa z nich zostały przypisane położeniu jonów Fe^{3+} w otoczeniu tetraedrycznym oraz położeniu jonów żelaza o uśrednionej wartościowości $\text{Fe}^{2.5+}$ w otoczeniu oktaedrycznym w komórce elementarnej magnetytu. Stosunek intensywności tych dwóch składowych $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2.5+}$ był bliski 1:2. Kolejne dwa seksty zostały przypisane jonom żelaza w sieci maghemitu. Widma uzyskane w temperaturze 200 K oraz temperaturze pokojowej zawierają składowe magnetyczne o rozkładzie quasi-ciągłym. Składowe te, jak było to opisane w punkcie 8.3.3 są związane z tak zwaną fazą superferromagnetyczną. Taki stan poprzedza fluktuacje superparamagnetyczne momentów magnetycznych w nanocząstkach. Natomiast sama faza superparamagnetyczna w nanocząstkach syntezowanych metodą współstrącania i następnie opłaszczanych jest obserwowana w próbkach CS 05 oraz CS 10 odpowiednio przy temperaturze 290 K oraz 200 K. Stąd można wyciągnąć wniosek, iż większa ilość chitozanu lepiej separuje nanocząstki, osłabiając dipolowe oddziaływanie międzycząsteczkowe, które utrudnia pokonanie bariery energetycznej i przejście do stanu superparamagnetycznego.



Rysunek 83. Widma mössbauerowskie nanocząstek magnetytu opłaszczonych chitozaniem wykonane w różnych temperaturach. Próbką CS 05.

T [K]	N	RI [%]	IS [mm/s]	H [T]	QS [mm/s]
290	1	2	0,23	0,0	0,84
	2	16	0,022	22,4	-0,05
	3	15	0,18	44,2	-0,02
	4	35	0,24	35,8	-0,06
	5	25	0,21	41,2	0,05
	6	7	0,09	40,6	-0,21
200	1	7	-0,07	37,0	-0,87
	2	16	0,85	37,7	0,05
	3	40	0,26	47,3	0,07
	4	31	0,23	40,0	0,01
	5	7	0,18	46,8	-0,32
150	1	14	0,04	48,2	-0,02
	2	30	0,33	42,4	0,08
	3	38	0,41	48,6	-0,01
	4	18	0,47	48,5	0,10
77	1	36	0,36	48,1	0,00
	2	10	0,03	48,4	0,03
	3	39	0,37	51,3	-0,01
	4	8	0,33	45,0	-0,11
	5	36	0,36	48,1	0,00
4	1	40	0,36	51,5	-0,11
	2	21	0,43	51,5	0,21
	3	22	-0,09	51,7	-0,08
	4	2	-0,13	48,2	0,14
	5	15	0,99	50,9	0,12

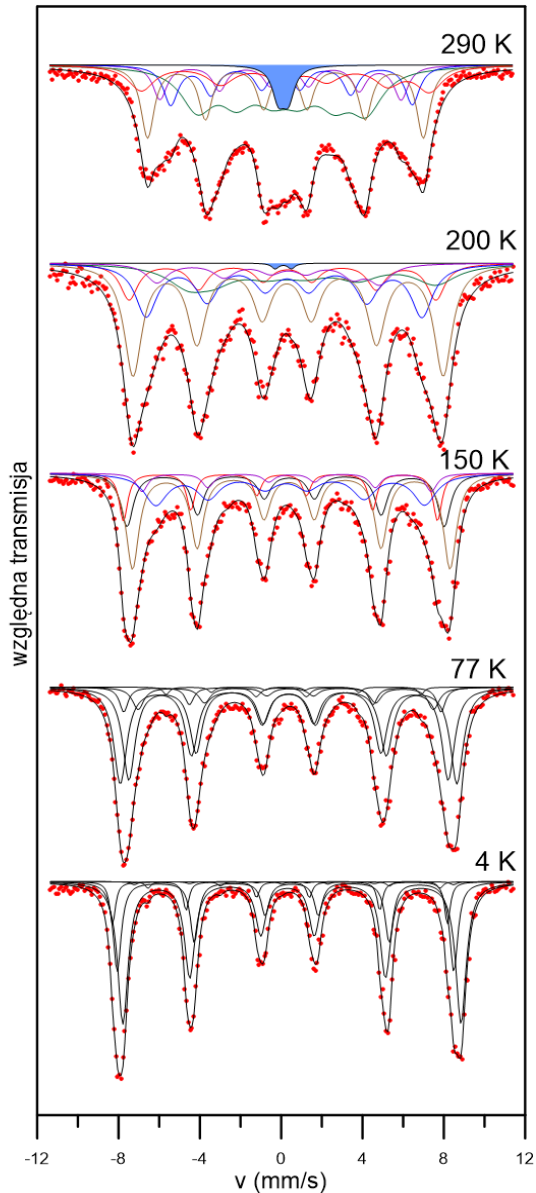
Tabela 18. Zestawienie parametrów struktury nadsubtelnej nanocząstek magnetytu opłaszczonych chitozaniem uzyskanych na podstawie analizy widm mössbauerowskich. Próbką CS 05.



Rysunek 84. Widma mössbauerowskie nanocząstek magnetytu opłaszczonych chitozaniem wykonane w różnych temperaturach. Próbką US CS 05.

T [K]	N	RI [%]	IS [mm/s]	H [T]	QS [mm/s]
290	1	5	0,26	0,0	0,30
	2	41	0,32	43,2	-0,06
	3	3	0,35	43,0	0,36
	4	16	-0,35	42,7	-0,07
	5	22	0,35	30,7	-0,07
	6	13	1,02	42,6	0,15
200	1	3	0,32	0,0	0,31
	2	34	0,33	47,1	-0,14
	3	14	0,40	47,0	0,25
	4	20	-0,23	46,8	-0,07
	5	12	0,45	35,6	0,07
	6	18	1,01	46,6	0,10
150	1	2	0,58	0,0	0,31
	2	37	0,53	47,0	-0,17
	3	13	0,49	47,7	0,47
	4	29	-0,30	47,6	-0,02
	5	5	0,93	33,3	0,44
	6	13	0,94	46,2	0,12
77	1	42	0,35	49,9	-0,08
	2	18	0,42	50,1	0,21
	3	18	0,01	49,5	-0,08
	4	6	-0,23	47,3	-0,03
	5	4	1,29	38,2	0,28
	6	13	0,78	47,9	0,00
4	1	40	0,40	51,2	-0,14
	2	20	0,44	51,2	0,22
	3	22	-0,16	51,1	-0,06
	4	1	-0,15	47,6	0,01
	5	1	0,86	40,2	0,40
	6	15	0,99	51,0	0,06

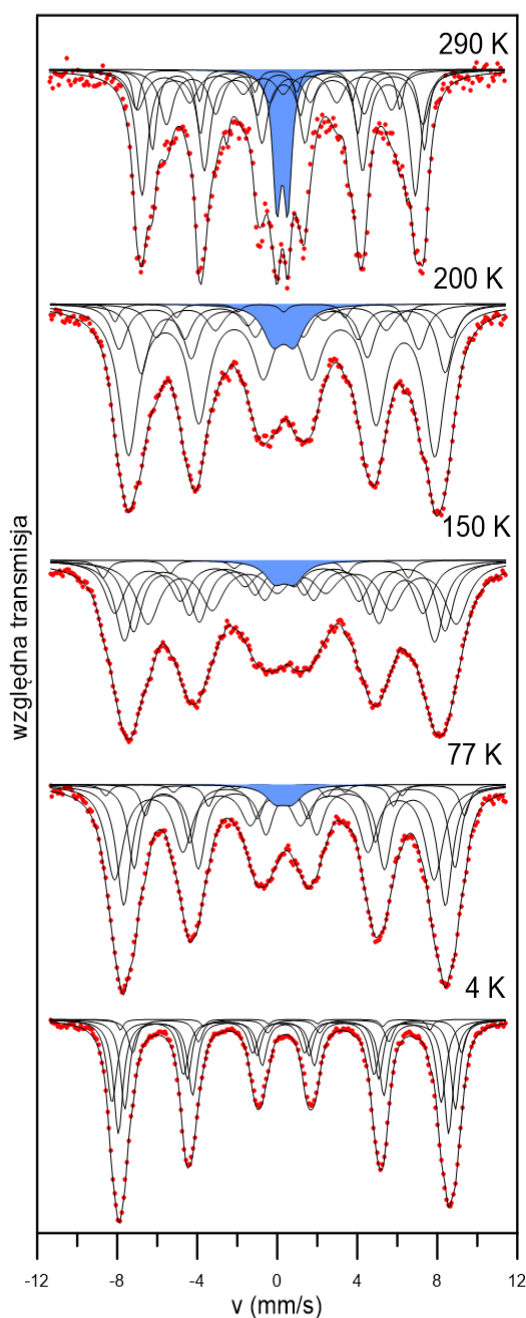
Tabela 19. Zestawienie parametrów struktury nadsubtelnej nanocząstek magnetytu opłaszczonych chitozaniem uzyskanych na podstawie analizy widm mössbauerowskich. Próbką US CS 05.



Rysunek 85. Widma mössbauerowskie nanocząstek magnetytu opłaszczonych chitozaniem wykonane w różnych temperaturach. Próbką CS 10.

T [K]	N	RI [%]	IS [mm/s]	H [T]	QS [mm/s]
290	1	5	0,26	0,0	0,30
	2	41	0,32	43,2	-0,06
	3	3	0,35	43,0	0,36
	4	16	-0,35	42,7	-0,07
	5	22	0,35	30,7	-0,07
	6	13	1,02	42,6	0,15
200	1	3	0,32	0,0	0,31
	2	34	0,33	47,1	-0,14
	3	14	0,40	47,0	0,25
	4	20	-0,23	46,8	-0,07
	5	12	0,45	35,6	0,07
	6	18	1,01	46,6	0,10
150	1	12	-0,01	47,9	-0,03
	2	21	0,34	41,0	0,10
	3	37	0,44	48,4	0,05
	4	20	0,31	48,3	-0,09
77	1	38	0,36	48,7	0,00
	2	7	0,03	48,4	0,03
	3	41	0,37	51,3	-0,01
	4	8	0,33	45,0	-0,11
	5	4	1,10	46,8	-0,08
4	1	29	0,37	51,3	-0,15
	2	59	0,42	51,5	0,11
	3	10	0,01	51,0	-0,07
	4	1	0,90	44,5	-0,27
	5	1	0,33	48,7	0,29

Tabela 20. Zestawienie parametrów struktury nadsubtelnej nanocząstek magnetytu opłaszczonych chitozaniem uzyskanych na podstawie analizy widm mössbauerowskich. Próbką CS 10.



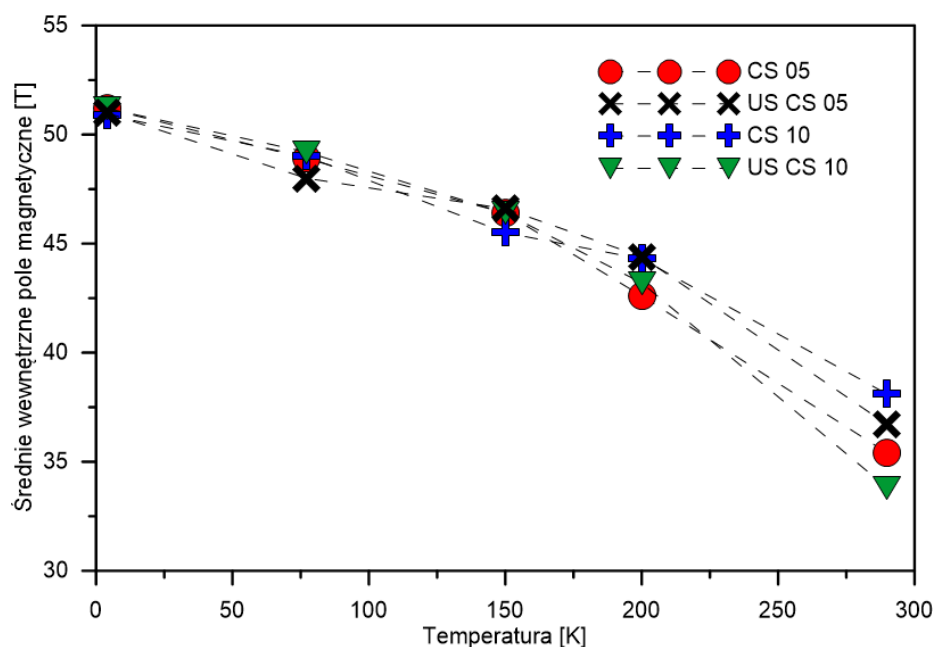
Rysunek 86. Widma mössbauerowskie nanocząstek magnetytu opłaszczonych chitozaniem wykonane w różnych temperaturach. Próbką US CS 10.

T [K]	N	RI [%]	IS [mm/s]	H [T]	QS [mm/s]
290	1	10	0,25	0,0	0,27
	2	33	0,19	42,3	-0,12
	3	16	0,32	42,1	0,23
	4	7	-0,26	40,8	-0,20
	5	14	-0,67	39,3	0,03
	6	3	0,87	32,4	0,35
	7	17	0,76	39,7	0,12
200	1	6	0,32	0,0	0,52
	2	51	0,37	47,4	-0,14
	3	18	0,45	47,1	0,34
	4	12	-0,35	46,4	-0,06
	5	3	-0,84	45,0	-0,02
	6	10	1,26	45,7	0,08
150	1	3	0,36	0,0	0,49
	2	27	0,35	48,1	-0,24
	3	22	0,36	48,2	0,24
	4	18	-0,40	47,8	-0,02
	5	3	-1,01	47,2	-0,06
	6	26	1,23	47,8	0,01
77	1	3	0,33	0,0	0,42
	2	35	0,54	49,8	-0,17
	3	20	0,57	49,7	0,30
	4	34	-0,12	49,5	-0,03
	5	2	-1,03	45,9	-0,13
4	1	34	0,43	512	-0,12
	2	26	0,47	512	0,17
	3	27	0,02	510	-0,06
	4	3	0,34	479	-0,45
	6	9	0,91	509	0,09

Tabela 21. Zestawienie parametrów struktury nadsubtelnej nanocząstek magnetytu opłaszczonych chitozaniem uzyskanych na podstawie analizy widm mössbauerowskich. Próbką US CS 10.

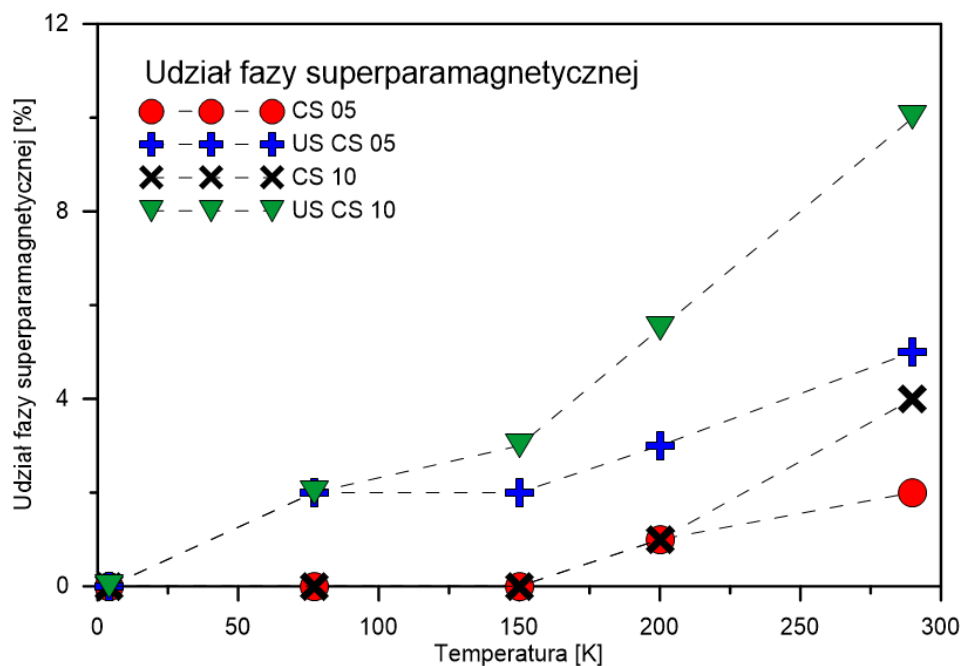
Widma próbek wytwarzanych i opłaszczonych z użyciem ultradźwięków wydają się być bardziej złożone. Zostały one opracowane przy użyciu większej liczby składowych magnetycznych niż widma nanocząstek uzyskiwanych klasyczną metodą współstrącania. Nie przypisano jednoznacznie składowych do odpowiednich jonów żelaza w sieci krystalograficznej. Wyznaczono natomiast średnią wartość nadsubtelnego pola

magnetycznego dla wszystkich przebadanych próbek. Zależność B_{hf} od temperatury przedstawiono na rysunku 87. W niskich temperaturach wartości pól są zbliżone w każdej przebadanej próbce. W temperaturze pokojowej najniższą wartość B_{hf} zanotowano dla próbki US CS 10.



Rysunek 87. Zależność średniego wewnętrznego pola magnetycznego od temperatury nanocząstek opłaszczonych różnymi powłokami organicznymi.

Na rysunku 88 pokazano zależność udziału fazy superparamagnetycznej od temperatury dla nanocząstek opłaszczonych chitozanem. Przeprowadzone badania wskazują że największy przyrost fazy superparamagnetycznej obserwowany jest w próbkach syntezowanych przy udziale ultradźwięków. Wynik ten może być nieco zaskakujący gdyż nanocząstki uzyskane przy udziale ultradźwięków posiadają większe rozmiary (ok. 14 nm) niż nanocząstki uzyskane klasyczną metodą współstrącania (ok. 10,5 nm) i można byłoby się spodziewać większego udziału fazy superparamagnetycznej w mniejszych nanocząstkach. Zatem wpływ na wartości parametrów oddziaływań nadsubtelnych w zmodyfikowanych powierzchniowo nanocząstkach mają nie tylko rozmiar nanocząstek czy rodzaj powłoki opłaszczającej rdzeń magnetyczny, ale także metoda pokrywania powierzchni nanocząstki surfaktantem i sposób wiązania organicznej powłoki z powierzchnią nanocząstki.

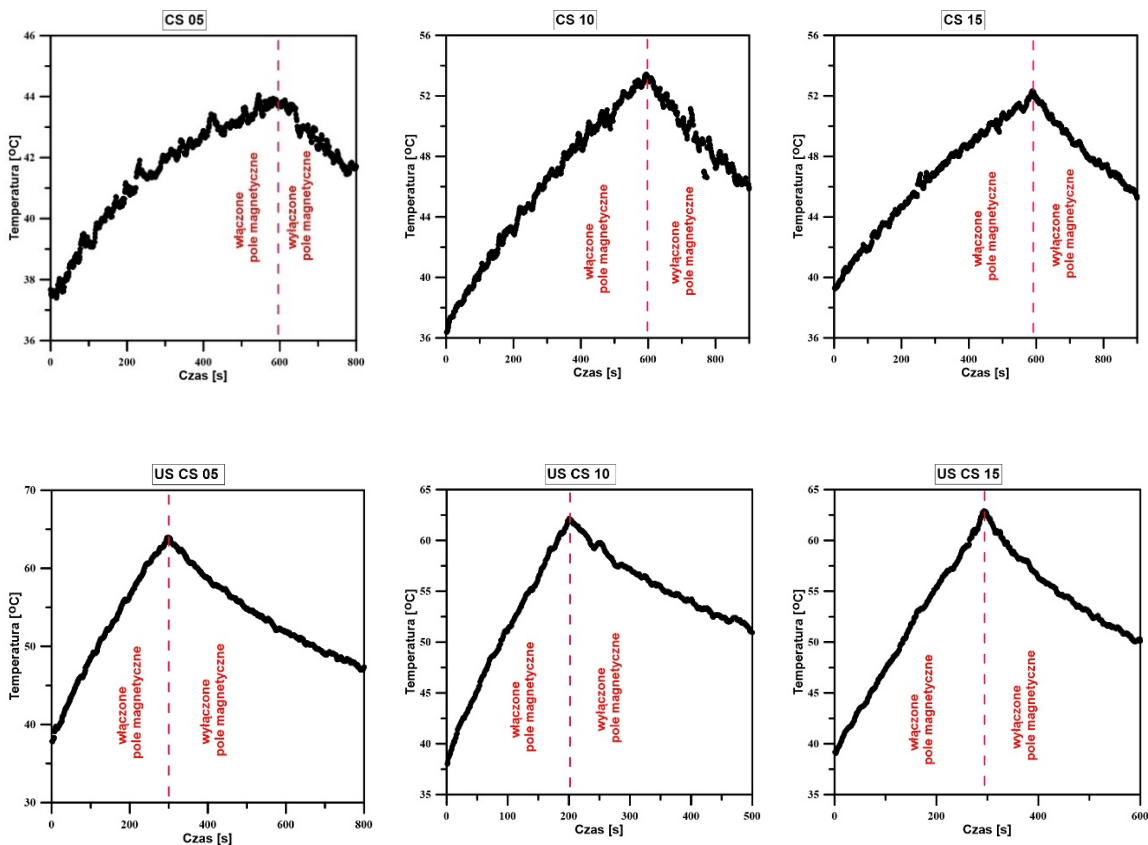


Rysunek 88. Zależność udziału fazy superparamagnetycznej od temperatury wyznaczona dla nanocząstek opłaszczonych chitozaniem.

8.4.4. Pomiary kalorymetryczne

Właściwości grzewcze próbek modyfikowanych powierzchniowo chitozaniem, otrzymywanych bez udziału i z udziałem ultradźwięków przeprowadzono analogicznie do poprzednich serii pomiarowych. Zachowano parametry układu ($f = 532,4$ kHz, $I = 12,6$ A, $U = 25$ V) i całą procedurę eksperymentu. Poniżej (rysunek 89) przedstawiono rezultaty pomiarów.

Porównując otrzymane wykresy pod względem udziału ultradźwięków podczas syntezy preparatów badawczych, można jednoznacznie stwierdzić, że ultradźwięki znacząco poprawiają właściwości grzewcze zsyntetyzowanych próbek dla każdej ilości chitozanu użytej do modyfikacji powierzchni. Ferrofluidy osiągają temperaturę 62 °C w czasie 300 s (bądź krótszym, w przypadku próbki US CS 10). Co więcej, udział ultradźwięków w syntezie przekłada się również na jednolity i liniowy wzrost temperatury próbek pod wpływem zmiennego pola magnetycznego, a etap chłodzenia (po wyłączeniu pola magnetycznego) zachodzi w sposób umiarkowany i łagodny. Słabsze właściwości grzewcze charakteryzują próbki otrzymane bez udziału ultradźwięków. Temperatura osiągnięta przez te ferrofluidy: 44 °C (dla próbki CS 05) i 53 °C (dla pozostałych dwóch próbek), nadal jest temperaturą pożądaną w hipertermii cieczy magnetycznej, lecz jej osiągnięcie zajmuje więcej czasu (600 s).



Rysunek 89. Zależność temperatury od czasu dla próbek modyfikowanych chitozaniem syntezowanych bez udziału i z udziałem ultradźwięków (US).

Ponadto, przyrost temperatury w pierwszym etapie doświadczenia (przy włączonym polu magnetycznym) następuje w sposób nieliniowy, a wręcz nieregularny i jest to widoczne dla wszystkich próbek syntezowanych bez udziału ultradźwięków, choć najwyraźniej dla próbki CS 05. Na podstawie zebranych danych wyznaczono parametry SAR i ILP, które zaprezentowano w tabeli 22.

Tabela 22. Wartości SAR i ILP oraz stężenia nanocząstek w próbkach modyfikowanych chitozaniem, poddanych badaniom kalorymetrycznym.

Próbka	Stężenie [mg/ml]	SAR [W/g]	ILP [nHm ² /kg]
CS 05	4	27,08 ± 3,67	0,200 ± 0,027
CS 10	10	14,72 ± 0,59	0,110 ± 0,004
CS 15	13	12,20 ± 0,74	0,090 ± 0,005
US CS 05	10	50,99 ± 2,88	0,370 ± 0,021
US CS 10	20	40,23 ± 3,19	0,300 ± 0,023
US CS 15	20	19,13 ± 1,09	0,140 ± 0,008

Nanocząstki modyfikowane chitozanem i przygotowane w obecności ultradźwięków wykazują wysokie wartości współczynnika SAR i ILP. Dla próbki do której modyfikacji użyto 0,05 g chitozanu (US CS 05) współczynnik absorpcji właściwej wynosi 50,99 W/g, a moc start wewnętrznych 0,370 nHm²/kg. Wraz ze wzrostem ilości chitozanu użytego do opłaszczania nanocząstek magnetytu, parametry SAR i ILP przyjmują mniejsze wartości (nawet gdy stężenie ferrofluidów w próbkach poddanych pomiarom jest takie samo – próbki US CS 10 i US CS 15). Duża ilość chitozanu w próbce może spowodować, że na powierzchni nanocząstek tworzy się wiele warstw cząsteczek chitozanu, co przekłada się na aglomeracje nanocząstek, a w rezultacie, także na właściwości grzewcze. Taką samą tendencję wykazują próbki przygotowane bez obecności ultradźwięków. Wśród nich, najwyższymi wartościami SAR i ILP charakteryzuje się próbka z najmniejszą ilością chitozanu użytego do opłaszczania (CS 05). Wydaje się, że ilość użytego do syntezy chitozanu ma większy wpływ na wartości parametrów grzewczych niż stężenie poszczególnych ferrofluidów.

8.4.5. Podsumowanie

W kolejnym etapie badań przygotowano nanocząstki magnetytu funkcjonalizowane powierzchniowo chitozanem, metodą współstrącania z roztworu zasady amonowej. Syntezę przeprowadzono w nowatorski sposób z użyciem ultradźwięków, jednocześnie strącając nanocząstki i modyfikując ich powierzchnię. Otrzymano trzy próbki, modyfikowane chitozanem użytym w ilości 0,05 g, 0,1 g i 0,15g. Sporządzono także w sposób standardowy trzy próbki kontrolne, czyli bez użycia ultradźwięków, używając do opłaszczania takich samych ilości chitozanu. Strukturę i morfologię otrzymanych nanocząstek scharakteryzowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i transmisyjnego mikroskopu elektronowego, wyznaczając ich średnie rozmiary i rozkłady wielkości. Informacji na temat aglomeratów i ich rozdyspergowania pod wpływem ultradźwięków dostarczyła technika DLS. Wpływ ilości surfaktantu oraz sposobu syntezy nanokrystalitów na właściwości magnetyczne przeanalizowano przy użyciu spektroskopii mössbauerowskiej, natomiast pomiary kalorymetryczne wykazały przydatność nanocząstek magnetytu ze zmodyfikowaną chitozanem powierzchnią do potencjalnych zastosowań hipertermii.

Niniejszą serię pomiarową można podsumować poniższymi wnioskami:

- Badania XRD wskazują, że średnie rozmiary nanocząstek modyfikowanych chitozanem otrzymane podczas syntezy z udziałem ultradźwięków są nieco większe niż rozmiary nanocząstek otrzymanych i modyfikowanych w standardowy sposób.

- Pomiarы wykonane techniką DLS dowiodły, że nanocząstki otrzymane w sposób standardowy i modyfikowane chitozanem bez użycia ultradźwięków mają tendencję do tworzenia większych aglomeratów, niż nanocząstki otrzymane z udziałem ultradźwięków. Dodatkowo, większa ilość czynnika oplaśczejącego prowadzi do zmniejszenia stopnia agregacji.
- Zaobserwowano inny charakter wiązania chitozanu na powierzchni magnetytu przy syntezie w obecności ultradźwięków w stosunku do klasycznej metody współstrącania.
- Wyniki badań mössbauerowskich pozwoliły stwierdzić, że większa ilość surfaktantu użytego do funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek osłabia dipolowe oddziaływania między nimi, przyczyniając się tym samym do łatwiejszego przechodzenia w stan superparamagnetyczny. Dodatkowo w przypadku próbek syntezowanych z udziałem ultradźwięków, składowa superparamagnetyczna pojawia się w niższych temperaturach niż w przypadku próbek modyfikowanych tą samą ilością chitozanu, otrzymywanych metodą standardową.

Pomiarы kalorymetryczne jednoznacznie potwierdziły lepsze właściwości grzewcze nanocząstek oplaśczejonych chitozanem i przygotowanych z udziałem ultradźwięków. Próbki te szybciej się nagrzewają, osiągając temperaturę ponad 60°C, a parametry określające zdolności grzewcze są znacznie wyższe, niż w przypadku próbek otrzymanych i modyfikowanych bez udziału ultradźwięków.

9. Podsumowanie i wnioski

W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono szereg syntez nanocząstek magnetytu metodą współstrącania z roztworu zasady amonowej. Przygotowano zarówno nanocząstki niemodyfikowane, jak również modyfikowane powierzchniowo związkami organicznymi (kwasem dimerkaptobursztynowym, kwasem oleinowym, żelatyną i chitozanem). Przedstawione wyniki dotyczą warunków syntezy i etapu opłaszczania nanokrystalicznego magnetytu oraz charakterystyki fizykochemicznej, ze szczególnym uwzględnieniem spektroskopii mössbauerowskiej. Strukturę i morfologię preparatów charakteryzowano przy użyciu technik: XRD, TEM i DLS. Określono także właściwości grzewcze ferrofluidów na bazie nanocząstek magnetytu pod względem ich potencjalnego zastosowania w hipertermii cieczy magnetycznej.

Mając na uwadze fakt, iż warunki syntezy w sposób kluczowy wpływają na właściwości fizykochemiczne materiałów nanokrystalicznych, pierwszym zagadnieniem podjętym analizie było określenie wpływu sposobu syntezy i stężenia zasady amonowej na strukturę i morfologię nanocząstek oraz ich właściwości magnetyczne.

W tym celu przetestowane zostały trzy różne sposoby syntezy nanocząstek magnetytu metodą współstrącania: pierwsza synteza była prowadzona poprzez dodawanie zasady amonowej do prekursorów nanocząstek magnetytu, kolejne dwie syntezy wykonano, dodając mieszaninę prekursorów nanocząstek do zasady amonowej przy czym różniły się one stężeniem zasady amonowej. Badania te wskazały na jednoznaczny wpływ stężenia zasady amonowej na rozmiar nanocząstek.

Kolejnym krokiem, było rozszerzenie badań na temat wpływu stężenia zasady amonowej na właściwości fizykochemiczne nanocząstek. Badaniom poddano cztery próbki nanokrystalicznego magnetytu syntezowanego z roztworu zasady amonowej o różnym stężeniu (4,67 M, 3,89 M, 3,07 M, 2,08 M). Tak przygotowane próbki scharakteryzowano pod względem strukturalnym i morfologicznym, a także przeanalizowano zależność oddziaływań nadsubtelnych od rozmiaru nanokrystalitów, wykorzystując do tego celu spektroskopię Mössbauera. Próbki w głównej mierze badane były w postaci sproszkowanej. Bezpośredni kontakt nanocząstek sprawia, że mogą one ze sobą oddziaływać poprzez np. oddziaływania dipolowe. Aby przyjrzeć się temu zagadnieniu, podjęto się zbadania

nanocząstek rozdyspergowanych w zamrożonej cieczy. Wykonując pomiary kalorymetryczne, sprawdzono również zdolności grzewcze nanocząstek.

Kolejnym zagadnieniem, które postanowiono przeanalizować, był wpływ różnych organicznych powłok opłaszczających na oddziaływania nadsubtelne w magnetycznych rdzeniach nanocząstek. Materiały o rozmiarach nanometrycznych wykazują tendencje do aglomeracji, czyli tworzenia większych struktur. Ma to istotny wpływ na właściwości magnetyczne nanocząstek. W celu ograniczenia agregacji nanocząstek przeprowadzono syntezę nanocząstek magnetytu modyfikowanego powierzchniowo surfaktantami: kwasem mezo-2,3-dimerkaptobursztynowym, kwasem oleinowym, żelatyną i chitozanem. Średnie rozmiary i rozkłady wielkości wyznaczono za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Wyniki pomiarów tymi dwoma metodami były spójne, uzyskane nanocząstki miały średnią wielkość $11,3 \pm 6$ nm

Badania DLS dostarczyły informacji o agregacji nanocząstek oraz o dynamice tego procesu. Pokazano skuteczność homogenizacji ferrofluidu w łaźni ultradźwiękowej. Przeprowadzono również pomiary mössbauerowskie w szerokim zakresie temperatur, co pozwoliło określić zależności wewnętrznych pól magnetycznych od temperatury oraz rodzaju użytej powłoki opłaszczającej. Potencjał grzewczy próbek sprawdzono poddając ich wodne zawiesiny, działaniu zmiennego pola magnetycznego.

Ostatnim zagadnieniem przedstawionym w niniejszej pracy, była synteza nanocząstek magnetytu z jednoczesną modyfikacją powierzchni chitozanem, prowadzona pod wpływem ultradźwięków. Przygotowano trzy preparaty opłaszczone chitozanem (w trzech różnych odważkach), syntezowane w obecności ultradźwięków oraz trzy preparaty stanowiące próbę kontrolną, bez udziału ultradźwięków (z analogicznymi odważkami chitozanu). Próbkę scharakteryzowano pod względem struktury i morfologii używając technik XRD i TEM. Istotnych informacji o wpływie ultradźwięków na stopień aglomeracji preparatów dostarczyły badania DLS. Przy użyciu spektroskopii mössbauerowskiej określono wpływ ilości surfaktantu oraz udziału ultradźwięków podczas syntezy na właściwości magnetyczne próbek. Właściwości grzewcze sprawdzono przeprowadzając pomiary kalorymetryczne.

Na podstawie analizy otrzymanych wyników można sformułować następujące wnioski końcowe:

- I. Metoda syntezy ma wpływ na właściwości magnetyczne preparowanych nanocząstek. Przy takiej samej metodzie strącania, wyraźny wpływ na

rozmiary nanocząstek ma stężenie czynnika strącającego (zasady amonowej), czyli pH roztworu.

- II. Odpowiednie planowanie procesu syntezy pozwala na otrzymywanie nanocząstek o pożądanym rozmiarach, a w konsekwencji określonych właściwościach fizykochemicznych.
- III. Zaobserwowano liniową zależność rozmiarów nanocząstek od stężenia zasady amonowej. W ustalonych warunkach syntezy wzrost stężenia zasady amonowej o jeden mol powoduje zmniejszenie rozmiaru krystalitów o $2,13 \pm 0,09$ nm.
- IV. Badania mössbauerowskie wykazały wyraźny wpływ powłoki opłaszczającej na parametry oddziaływań nadsubtelnych w rdzeniu magnetycznym nanocząstki. Powłoki organiczne przyczyniają się do ograniczenia oddziaływań dipolowych między nanocząstkami, prowadząc tym samym do obniżenia temperatury blokowania. Dodatkowo stwierdzono, że większa ilość surfaktantu użytego do funkcjonalizowania powierzchni, także osłabia oddziaływanie dipolowe, prowadząc do łatwiejszego przechodzenia nanocząstek w stan superparamagnetyczny.
- V. Wykazano, że na przejście nanocząstek ze stanu ustalonego do superparamagnetycznego ma wpływ wiele czynników:
 - a. temperatura
 - b. rozmiar nanocząstek,
 - c. rodzaj powłoki modyfikującej powierzchnię nanocząstek,
 - d. rozdypergowanie w środowisku,
 - e. sposób syntezy nanocząstek,
 - f. metoda pokrywania powierzchni nanocząstek surfaktantem,
 - g. ilość użytego surfaktantu w procesie opłaszczania.
- VI. Związki modyfikujące powierzchnię nanocząstek tworzą związki kompleksowe z atomem żelaza w magnetycie, jak również mogą oddziaływać elektrostatycznie z ładunkami zgromadzonymi na powierzchni krystalitów.
- VII. Aglomeracja nanocząstek zależy od powłoki opłaszczającej i jest największa w przypadku magnetytu modyfikowanego żelatyną, a najmniejsza w przypadku nanocząstek opłaszczanych kwasem oleinowym. Zastosowanie ultradźwięków podczas procesu syntezy zmniejsza stopień agregacji.

VIII. Pomiar kalorymetryczny potwierdził potencjał grzewczy zsyntetyzowanych próbek, wskazując na ich potencjalne zastosowanie w hipertermii cieczy magnetycznej. Zależy on od związku modyfikującego powierzchnię, stopnia aglomeracji nanocząstek, ale również warunków syntezy. Wysoki potencjał grzewczy wykazują próbki syntezowane w obecności ultradźwięków.

Przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej wyniki badań oraz sformułowane na ich podstawie konkluzje, niewątpliwie świadczą o słuszności postawionych tez i celów pracy. Analiza badań w istotny sposób poszerza dostępną wiedzę na temat zależności właściwości fizykochemicznych nanocząstek od warunków syntezy i powłok modyfikujących ich powierzchnię. Pozwala to na przemyślane planowanie procesu syntezy materiałów nanokrystalicznych, a w konsekwencji otrzymywanie materiałów o pożądanych cechach. Istotnym elementem pracy jest także wskazanie praktycznego zastosowania otrzymanych materiałów jakim jest hipertermia magnetycznych cieczy.

10. Literatura

- [1] Alsaba M. T., Al Dushaishi M. F., Abbas A. K., A comprehensive review of nanoparticles applications in the oil and gas industry, *J. of Petroleum Exploration and Production Techn.*, 10 (2020) 1389–1399, DOI: 10.1007/s13202-019-00825-z
- [2] Acosta L., Galeano-Caro D., Medina O. E., Cortés, F. B., Franco C. A., Nano-intermediate of magnetite nanoparticles supported on activated carbon from spent coffee grounds for treatment of wastewater from oil industry and energy production, *Processes* 9 (2021) 63, DOI: 10.3390/pr9010063
- [3] Gao C., Lyu F., Yin Y., Encapsulated metal nanoparticles for catalysis, *Chem. Rev.*, 121 (2021) 834–881, DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00237
- [4] Stark W. J., Stoessel P. R., Wohlleben W., Hafner A., Industrial applications of nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 5793, DOI: 10.1039/c4cs00362d
- [5] Spoiala, A., Ilie, C.-I., Trusca R.-D., et al., Zinc oxide nanoparticles for water purification, *Materials*, 14 (2021) 4747, DOI: 10.3390/ma14164747
- [6] Caruthers S. D., Wickline S. A., Lanza G. M., Nanotechnological applications in medicine, *Current Opinion in Biotechnology*, 18 (2007) 26–30, DOI: 10.1016/j.copbio.2007.01.006
- [7] Mauricio M. D., Guerra-Ojeda S., Marchio P., et al., Nanoparticles in medicine: a focus on vascular oxidative stress, *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, (2018), DOI: 10.1155/2018/6231482
- [8] Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003), DOI: 10.1088/0022-3727/36/13/201
- [9] Guo T., Lin M., Huang J., Zhou C., et al., The recent advances of magnetic nanoparticles in medicine, *J. of Nanomaterials*, (2018), DOI: 10.1155/2018/7805147
- [10] Barra A.-L., Hassan A. K., Electron Spin Resonance, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, pages 58-67 (2005), DOI: 10.1016/B0-12-369401-9/00652-5
- [11] Liu K., Rykov A. I., Wang J., Zhang T., Chapter One - Recent Advances in the Application of Mößbauer Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis, *Advances in Catalysis*, Vol. 58 (2015) 1-142, DOI: 10.1016/bs.acat.2015.09.001
- [12] Mössbauer R. L., Recoilless nuclear resonance absorption of gamma radiation Nobel Lecture, December 11, (1961)
- [13] Raja Pavan M. V., Barron A. R., et al., *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*, 2019, chapter 4, p 530-537

-
- [14] Maksimova A. A., Oshtrakh M. I., Applications of Mössbauer Spectroscopy in Meteoritical and Planetary Science, Part I: Undifferentiated Meteorites, *Minerals*, 11 (2021) 612, DOI: 10.3390/min11060612
- [15] Dyar M. D., Agresti D. G., Schaefer M. W., Grant C. A., Sklute E. C., Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 34 (2006) 83-125, DOI: 10.1146/annurev.earth.34.031405.125049
- [16] Mössbauer R. L., Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹, *Zeitschrift für Physik*, Bd. 15t, S. 124—143, (1958)
- [17] Mössbauer R. L., Recoilless Nuclear Resonance Absorption of Gamma Radiation: A new principle yields gamma lines of extreme narrowness for measurements of unprecedented accuracy. *Science* 137 (1962) 731, DOI: 10.1126/science.137.3532.731
- [18] Principi G., The Mössbauer Effect: A Romantic Scientific Page, *Metals* 10 (2020) 992, DOI: 10.3390/met10080992
- [19] Eser E., Askerov I. M., Mamedov B. A., Calculation of the Debye–Waller factor of crystals using the n-dimensional Debye function involving binomial coefficients and incomplete gamma functions, *Hyperfine Interact.* 194 (2009) 381, DOI: 10.1007/s10751-009-9987-7
- [20] Jartych E., *Oddziaływania nadsubtelne w materiałach nanokrystalicznych*, Politechnika Lubelska, 2003, chapter 4, p. 27-32
- [21] Das P., Colombo M., Proserpi D., Recent advances in magnetic fluid hyperthermia for cancer therapy, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 174 (2019) 42–55, DOI: 10.1016/j.colsurfb.2018.10.051
- [22] Ali A., Shah T., Ullah R., Zhoul P., Guo M., Ovais M., Tan Z., Rui Y.K., Review on Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Diverse Applications, *Front. Chem.*, 9 (2021) 629054, DOI: 10.3389/fchem.2021.629054
- [23] Gul S., Khan S. B., Rehman I.U., et al., A comprehensive review of magnetic nanomaterials modern day theranostics, *Front. Mater.*, 6 (2019) 179, DOI: 10.3389/fmats.2019.00179
- [24] Ali A., Zafar H., Zia M., Haq I., et al., Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles, *Nanotechnology, Science and Applications*, 9 (2016) 49–67, DOI: 10.2147/NSA.S99986
- [25] Anderson M. S., Nanoparticle magnetism: superspin glasses, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 19 (2019) 8, DOI: 10.1166/jnn.2019.16798
- [26] Jönsson P., Superparamagnetism and spin glass dynamics of interacting magnetic nanoparticle systems, *Advances in Chemical Physics*, Volume 128, DOI: 10.1002/0471484237.ch3
- [27] Rushforth A. W., Rowan-Robinson R., Zemen J., Deterministic magnetic domain wall motion induced by pulsed anisotropy energy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 53 (2020) 164001, DOI: 10.1088/1361-6463/ab6cc7

-
- [28] Morrish A. H., *Ferromagnetyzm. Magnesowanie materiałów magnetycznych*; Fizyczne Podstawy Magnetyzmu, Wyd. Naukowe PWN Warszawa 1970, rozdział 6-7, s. 244-399
- [29] Feynman R. Leighton R. B., Sands M., *Ferromagnetyzm. Substancje Magnetyczne*; Feynmana wykłady z fizyki, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2007, Wyd. piąte, t. 2.2, s. 282–327
- [30] Vialle G., *Inductive activation of magnetite filled shape memory polymers*, A thesis presented to the Academic Faculty Georgia Institute of Technology, 2009
- [31] Lin K.-W., Ouyang C., Lierop J., Chapter One - Using Ion-Beam-Assisted Deposition and Ion Implantation for the Rational Control of Nanomagnetism in Thin Film and Nanostructured Systems, *Solid State Physics*, 69 (2018) 1-45, DOI: 10.1016/bs.ssp.2018.09.001
- [32] Obaidat I. M., Issa B., Haik Y., Magnetic properties of magnetic nanoparticles for efficient hyperthermia, *Nanomaterials* 5 (2015) 63-89, DOI: 10.3390/nano5010063
- [33] Cullity B. D., Graham C. D., *Introduction to magnetic materials*, Second Edition, Wiley Publication, IEE Press (2009)
- [34] Lavarato G. C., Das R., Masa J. A., Phan M. H., Srikanth H., Hybrid magnetic nanoparticles as efficient nanoheaters in biomedical applications, *Nanoscale Adv.*, 2021, 3, 867, DOI: 10.1039/d0na00828a
- [35] Evans, R. F. L., Chantrell R. W., Chubykalo-Fesenko O., Surface and interface effects in magnetic core–shell nanoparticles, *MRS Bulletin*, 38(11) (2013) 909–914, DOI: 10.1557/mrs.2013.231
- [36] Gruszecki P., Banerjee C., Mruczkiewicz M., Hellwig O., et al., Chapter Two - The influence of the internal domain wall structure on spin wave band structure in periodic magnetic stripe domain patterns, *Solid State Physics*, Vol. 70 (2019) pages 79-132, DOI: 10.1016/bs.ssp.2019.09.003
- [37] Baumgartner J., Bertinetti L., Widdrat M., Hirt A.M., Faivre D., Formation of magnetite nanoparticles at low temperature: from superparamagnetic to stable single domain particles, *PLoS ONE* 8 (2013) 3, DOI: 10.1371/journal.pone.0057070
- [38] Fock J., Hansen M. F., Frandsen C., Mørup S., On the interpretation of Mössbauer spectra of magnetic nanoparticles, *J. of Magnetism and Magnetic Materials* 445 (2018) 11–21, DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.08.070
- [39] Huang H. S., Hainfeld J. F., Intravenous magnetic nanoparticle cancer hyperthermia, *International J. of Nanomedicine*, 8 (2013) 2521–2532, DOI: 10.2147/IJN.S437
- [40] Bedanta S., Barman A., Kleemann W., Petravic O., Seki T., Magnetic Nanoparticles: A Subject for Both Fundamental Research and Applications, *J. of Nanomaterials* 2013, DOI: 10.1155/2013/952540
- [41] Ilg P., Kröger M., Dynamics of interacting magnetic nanoparticles: effective behaviour from competition between Brownian and Neel relaxation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22 (2020) 22244, DOI: 10.1039/d0cp04377j

-
- [42] Lyutyy T. V., Denisov S. I., Peletskyi A. Yu., Binns C., Energy dissipation in single-domain ferromagnetic nanoparticles: Dynamical approach, *Physical Review B*, 91 (2015) 054425, DOI: 10.1103/PhysRevB.91.054425
- [43] Dieckhoff J., Eberbeck D., Schilling M., Ludwig F., Magnetic-field dependence of Brownian and Néel relaxation times, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 043903, DOI: 10.1063/1.4940724
- [44] Aono H., Development of nano-sized superparamagnetic ferrites having heat generation ability in an AC magnetic field for thermal coagulation therapy, *J. of the Ceramic Society of Japan*, 122(4) (2014) 237-243, DOI: 10.2109/jcersj2.122.237
- [45] Knobel M., Nunes W. C., Winnischofer H., et al., Effects of magnetic interparticle coupling on the blocking temperature of ferromagnetic nanoparticle arrays, *J. of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 743, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.037
- [46] Balaev D.A., Semenov S.V., Dubrovskiy A. A., Yakushkin S. S., Kirillov V. L., Martyanov O. N., Superparamagnetic blocking of an ensemble of magnetite nanoparticles upon interparticle interactions, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 440 (2016), DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.12.046
- [47] Blanco-Gutierrez V., Saez-Puche R., Torralvo-Fernandez M. J., Superparamagnetism and interparticle interactions in ZnFe_2O_4 nanocrystals, *J. of Mater. Chem.*, 22(7) (2012) 2992, DOI: 10.1039/c1jm14856g
- [48] Sharma S. K., Kumar R., Kumar S., Knobel M., et al., Role of interparticle interactions on the magnetic behavior of $\text{Mg}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles, *J. of Physics: Condensed Matter*, 20 (2008) 235214, DOI: 10.1088/0953-8984/20/23/235214
- [49] Vestal C. R., Song Q., Zhang Z. J., Effects of Interparticle Interactions upon the magnetic properties of CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 nanocrystals, *J. of Physical Chemistry B*, 108(47) (2004) 18222–18227, DOI: 10.1021/jp0464526
- [50] Mørup S., Hansen M. F., Frandsen C., Magnetic interactions between nanoparticles, *Beilstein J. Nanotechnol.* 1 (2010) 182–190, DOI: 10.3762/bjnano.1.22
- [51] Kataby G., Kolytyn Yu., Ulman A., Felner I., Gedanken A., Blocking temperatures of amorphous iron nanoparticles coated by various surfactants, *Applied Surface Science*, 201 (2002) 191–195, DOI: 10.1016/s0169-4332(02)00895-4
- [52] Bruvera I. J., Mendoza Z. P., Pilar Calatayud M., Goya G. F., Sanchez F. H., Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly, *J. of Applied Physics*, 118 (2015) 184304, DOI: 10.1063/1.4935484
- [53] Kyung K. D., Mikhaylova M., Zhang Y., Muhammed M., Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Chem. Mater.*, 15(8) (2013) 1617–1627, DOI: 10.1021/cm021349j

-
- [54] Ślawska – Waniewska A., Grafoute M., Greneche J. M., Magnetic coupling and spin structure in nanocrystalline iron powders, *J. Phys. Cond. Matter*, 18 (2006) 2235, DOI: 10.1088/0953-8984/18/7/011
- [55] Demortiere A., Panissod P., Pichon B. P., et al., Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals, *Nanoscale*, 3 (2011) 225, DOI: 10.1039/c0nr00521e
- [56] Abu Yazid N., Chin Joon Y., Co-precipitation synthesis of magnetic nanoparticles for efficient removal of heavy metal from synthetic wastewater, *AIP Conference Proceedings* 2124 (2019) 020019, DOI: 10.1063/1.5117079
- [57] Yusoff A. H. M., Salimi M. N., Jamlos M. F., Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles at different pH, *AIP Conference Proceedings*, 1835 (2017) 020010, DOI: 10.1063/1.4981832
- [58] Périgo E. A., Hemery G., Sandre O., Ortega D., Garaio E., Plazaola F., Teran F. J., Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia, *Applied Physics Reviews* 2 (2015) 041302, DOI: 10.1063/1.4935688
- [59] LaMer V.K., Dinegar R.H., Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 4847–4854, DOI:10.1021/ja01167a001
- [60] Dunne P. W., Munn A. S., Starkey C. L., Huddle T. A., Lester E. H., Continuous-flow hydrothermal synthesis for the production of inorganic nanomaterials, *Phil. Trans. of the R. Soc. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 373 (2015), DOI:10.1098/rsta.2015.0015
- [61] Kwon S. G., Hyeon T., Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods, *Small* 7 (2011) 2685-702, DOI:10.1002/smll.201002022
- [62] Shabatina T., Vernaya O. I., Shabatin V. P., Melnikov M. Y., Magnetic Nanoparticles for Biomedical Purposes: Modern Trends and Prospects, *Magnetochemistry* 6 (2020) 30, DOI: 10.3390/magnetochemistry6030030
- [63] Vereda F., Vicente J., Hidalgo-Alvarez R., Influence of a magnetic field on the formation of magnetite particles via two precipitation methods, *Langmuir*, 23 (2007) 3581-3589, DOI: 10.1021/la0633583
- [64] Parveen K., Banse V., Ledwani L., Green synthesis of nanoparticles: their advantages and disadvantages, *AIP Conf. Proc.*, 1724 (2016) 020048, DOI: 10.1063/1.4945168
- [65] Masud M. K., Na J., Younus M., et al., Superparamagnetic nanoarchitectures for disease-specific biomarker detection, *Chem. Soc. Rev.*, 48 (2019) 5717, DOI: 10.1039/c9cs00174c
- [66] Bader N., Benkhayal A. A., Zimmermann B., Co-precipitation as a sample preparation technique for trace element analysis: an overview, *Int. J. Chem. Sci.*, 12(2) (2014) 519-525,

-
- [67] Lastovina T. A., Budnyk A. P., Kubrin S. P., et al., Microwave-assisted synthesis of ultra-small iron oxide nanoparticles for biomedicine, *Mendeleev Commun.*, 28 (2018) 167–169, DOI: 10.1016/j.mencom.2018.03.019
- [68] Kim Y. I., Kim D., Lee C. S., Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method, *Physica B*, 337 (2003) 42–51, DOI: 10.1016/S0921-4526(03)00322-3
- [69] Mahdavi M., Ahmad M. B., Haron M. J., et al., Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Molecules* 18 (2013) 7533-7548, DOI: 10.3390/molecules18077533
- [70] Tronc E., Belleville P., Jolivet J.P., Livage J., Transformation of Ferric Hydroxide into Spinel by FeII adsorption, *Langmuir* 8 (1992) 313–319, DOI: 10.1021/la00037a057
- [71] Saxena N., Singh M., Efficient synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles under air for biomedical applications, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 429 (2017) 166–176, DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.01.031
- [72] Ansari S. A. M. K., Ficiara E. et al., Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Functionalization for Biomedical Applications in the Central Nervous System, *Materials* 12 (2019) 465, DOI:10.3390/ma12030465
- [73] Allsopp, M., Walters, A. & Santillo, D. Nanotechnologies and nanomaterials in electrical and electronic goods: A review of uses and health concerns, Greenpeace Research Laboratories Technical Note 09 (2007),
- [74] He Z., Zhang Z., et al., Nanoparticles for organic electronics applications, *Mater. Res. Express* 7 (2020) 012004, DOI: 10.1088/2053-1591/ab636f
- [75] Hu, Q., Tuck, C., Wildman, R., Hague, R., Application of Nanoparticles in Manufacturing. *Handbook of Nanoparticles*, (2016) 1219–1278, DOI: 10.1007/978-3-319-15338-4_55
- [76] Carrillo-Inungaray M. L., Trejo-Ramirez J, A., Reyes-Munguia A., Carranza-Alvarez C., Use of nanoparticles in the food industry: advances and perspectives; Impact of nanoscience in the food industry, *Academic Press.*, V 12, Ch 15 (2018), DOI: 10.1016/B978-0-12-811441-4.00015-7
- [77] Shafiq M., Anjum S., Hano C., Anjum I., Abbasi B. H., An overview of the applications of nanomaterials and nanodevices in the food industry, *Foods* 9 (2020) 148; DOI: 10.3390/foods9020148
- [78] Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A.P., Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science*, 281 (1998) 2013-2016, DOI: 10.1126/science.281.5385.2013
- [79] Chan W.C.W., Nie S. M., Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection, *Science*, 281 (1998) 2016-2018, DOI: 10.1126/science.281.5385.2016

-
- [80] Wang S., Mamedova N., Kotov N.A., Chen W., Studer J., Antigen/antibody immunocomplex from CdTe nanoparticle bioconjugates, *Nano Letters* 2 (2002) 817-822, DOI: 10.1021/nl0255193
- [81] McBain S. C., HP Yiu H., Dobson J., Magnetic nanoparticles for gene and drug delivery, *Int. J. Nanomedicine*, 3(2) (2008) 169–180, DOI: 10.2147/ijn.s1608
- [82] Prijic S., Sersa G., Magnetic nanoparticles as targeted delivery systems in oncology, *Radiol. Oncol.*,45(1) (2011) 1-16, DOI: 10.2478/v10019-011-0001-z
- [83] Panatarotto D., Prtidos C.D., Hoebeke J., Brown F., et al., Immunization with peptide-functionalized carbon nanotubes enhances virus-specific neutralizing antibody responses, *Chemistry & Biology*, 10 (2003) 961-966, DOI: 10.1016/j.chembiol.2003.09.011
- [84] Edelstein R.L., Tamanaha C.R., Sheehan P.E., Miller M.M., et al., The BARC biosensor applied to the detection of biological warfare agents, *Biosensors Bioelectron*, 14 (2000) 805-813, DOI: 10.1016/s0956-5663(99)00054-8
- [85] Nam J.-M., Thaxton C.S., Mirkin C.A., Nanoparticles-based bio-barcodes for the ultrasensitive detection of proteins, *Science*, 301 (2003) 1884-1886, DOI: 10.1126/science.1088755
- [86] Mahtab R., Rogers J.P., Murphy C.J., Protein-sized quantum dot luminescence can distinguish between "straight", "bent", and "kinked" oligonucleotides, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 9099-9100, DOI: 10.1021/ja00140a040
- [87] Ma J., Wong H., Kong L.B., Peng K.W., Biomimetic processing of nanocrystallite bioactive apatite coating on titanium, *Nanotechnology*, 14 (2003) 619-623, DOI: 10.1088/09574484/14/6/310
- [88] De la Isla A., Brostow W., Bujard B., Estevez M., et al., Nanohybrid scratch resistant coating for teeth and bone viscoelasticity manifested in tribology, *Mat. Res. Innovat.*, 7 (2003) 110-114, DOI: 10.1007/s10019-003-0236-4
- [89] Ito J., Kobayashi T., Intracellular hyperthermia using magnetic nanoparticles : a novel method for hyperthermia clinical applications, *Thermal Med.*, 24 (2008) 113-129, DOI: 10.3191/thermalmed.24.113
- [90] Chiu – Lam A., Rinaldi C., Nanoscale thermal phenomena in the vicinity of magnetic nanoparticles in alternating magnetic fields, *Adv. Funct. Mater*, 26 (2016) 3933-3941, DOI: 10.1002/adfm.201505256
- [91] Molday R.S., MacKenzie D., Immunospecific ferromagnetic iron dextran reagents for the labeling and magnetic separation of cells, *J. Immunol. Methods*, 52 (1982) 353-367, DOI: 10.1016/0022-1759(82)90007-2
- [92] Salah A.S.M., Hassan L.A., et al., Preparation and characterization of polymyxin B- and histidine-coupled magnetic nanoparticles for purification of biologics from acquired endotoxin

-
- contamination, Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci., 11 (2022), DOI: 10.1186/s43088-022-00253-9
- [93] Weissleder R., Elizondo G., Wittenburg J., Rabito C.A., Bengele H.H., Josephson L., Ultrasmall superparamagnetic iron oxide: characterization of a new class of contrast agents for MR imaging, *Radiology*, 175 (1990) 489-493, DOI: 10.1148/radiology.175.2.2326474
- [94] Yadollahpour A., et al., Applications of nanoparticles in magnetic resonance imaging: a comprehensive review, *Asian J. of Pharmaceutics*, 11(1) (2017), DOI: 10.22377/ajp.v11i01.1083
- [95] Parak W.J., Boudreau R., Gros M.L., Gerion D., Zanchet D., et al., Cell motility and metastatic potential studies based on quantum dot imaging of phagokinetic tracks, *Adv. Mater.*, 14 (2002) 882-885, DOI: 10.1002/1521-4095(20020618)14:12<882::AID-ADMA882>3.0.CO;2-Y
- [96] Chu X., Yu J., Hou Y. L., Surface modification of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Chinese Phys. B*. 24 (2015) 1, DOI: 10.1088/1674-1056/24/1/014704
- [97] Hyunhong K., Hyeonjung K., Su H. K., Jong M. P., Yu J. J., et al., Molecularly smooth and conformal nanocoating by amine-mediated redox modulation of catechol, *Chem. Mater.* 33, 3 (2021) 952–965, DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c04068
- [98] Liu S., Yu B., Wang S., Shen Y., Cong H., Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, *Advances in Colloid and Interface Science* 281 (2020) 102165, DOI: 10.1016/j.cis.2020.102165
- [99] Gupta A. K., Gupta M., Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials* 26 (2005) 3995–4021, DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.10.012
- [100] Veisheh O., Gunn J. W., Zhang M., Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging, *Advanced Drug Delivery Reviews* 62 (2010) 284–304, DOI: 10.1016/j.addr.2009.11.002
- [101] Lee K., Lee S., Ahn B., Understanding high anisotropic magnetism by ultrathin shell layer formation for magnetically hard–soft core–shell nanostructures, *Chem. Mater.* 31, 3 (2019) 728–736, DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b03591
- [102] Dea Moon G., Yolk–Shell Nanostructures: Syntheses and Applications for Lithium-Ion Battery Anodes, *Nanomaterials* 10 (2020) 675, DOI: 10.3390/nano10040675
- [103] Dong P., Zhang T., Xiang H., et al., Controllable synthesis of exceptionally small-sized superparamagnetic magnetite nanoparticles for ultrasensitive MR imaging and angiography, *J. Mater. Chem. B.*, (2020), DOI: 10.1039/d0tb02337j
- [104] Colombo M., Carregal-Romero S., Casula M. F., Gutierrez L., Morales M. P., et al., Biological applications of magnetic nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 4306–4334, DOI: 10.1039/c2cs15337h

-
- [105] Pankhurst Q. A., Thanh N. K. T., Jones S. K., Dobson J., Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 224001, DOI: 10.1088/0022-3727/42/22/224001
- [106] Jolivet J.-P., Chanéac C., Tronc E., Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks, *Chem. Commun.*, (2004) 481–487, DOI: 10.1039/b304532n
- [107] Kozakowska M., Dulak J., Józkowicz A., Oksygenaza hemowa-1 - więcej niż cytoprotekcja, *Postępy Biochemii* 61(2) (2015)
- [108] Kumar C. S. S. R., Mohammad F., Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery, *Adv Drug Deliv Rev.* 63(9) (2011) 789–808, DOI: 10.1016/j.addr.2011.03.008
- [109] Pradhan P., Giri J., Samanta G., Sarma H. D., Comparative evaluation of heating ability and biocompatibility of different ferrite-based magnetic fluids for hyperthermia application, *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.*, (2007), DOI: 10.1002/jbmb
- [110] Auria-Soro C., Nesma T., Juanes-Velasco P., Landeira-Vinueta A., Fidalgo-Gomez et al., Interactions of nanoparticles and biosystems: microenvironment of nanoparticles and biomolecules in nanomedicine, *Nanomaterials* 9 (2019) 1365; DOI: 10.3390/nano9101365
- [111] Giustini A. J., Petryk A. A., Cassim S. M., et al., Magnetic nanoparticle hyperthermia in cancer treatment, *Nano Life.* 1 (2010) 01n02, DOI: 10.1142/S1793984410000067.
- [112] Shaw S.K., Biswas A., Gangwar A., Maiti P., et al., Synthesis of exchange coupled nanoflowers for efficient magnetic hyperthermia, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 484 (2019) 437-444, DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.04.056
- [113] Supriya R. Patade, Deepali D. Andhare, et al., *Ceramics International*, 2020, DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.07.029
- [114] Raouf I., Khalid S., Khan A., Lee J., Kim H.-S., Kim M.-H., A review on numerical modeling for magnetic nanoparticle hyperthermia: Progress and challenges, *J. of Thermal Biology* 91 (2020) 102644, DOI: 10.1016/j.jtherbio.2020.102644
- [115] Mahmoudia K., Bourasa A., Bozeca D., Ivkova R., Hadjipanayisa C., Magnetic hyperthermia therapy for the treatment of glioblastoma: a review of the therapy's history, efficacy and application in humans, *Inter. J. of Hyperthermia* 34(8) (2018) 1316–1328, DOI: 10.1080/02656736.2018.1430867
- [116] Roussakow S., The History of hyperthermia rise and decline, *Conference Papers in Medicine*, Vol. 2013, DOI: 10.1155/2013/428027
- [117] Johannsen, M., Gneveckow, U., Taymoorian, K., Thiesen, B., et al., Morbidity and quality of life during thermotherapy using magnetic nanoparticles in locally recurrent prostate cancer: results of a prospective phase I trial, *Int. J. Hyperther.* 23 (2007) 315–323. DOI: 10.1080/02656730601175479.

-
- [118] Johannsen, M., Thiesen, B., Wust, P., Jordan, A., Magnetic nanoparticle hyperthermia for prostate cancer. *Int. J. Hyperther.* 26 (2010) 790–795, DOI: 10.3109/02656731003745740
- [119] Chang D., Lim M., Goos J. A. C. M., et al., Biologically targeted magnetic hyperthermia: potential and limitations, *Front. Pharmacol.* 9 (2018) 831, DOI: 10.3389/fphar.2018.00831
- [120] Liu X., Zhang Y., Wang Y., et al., Comprehensive understanding of magnetic hyperthermia for improving antitumor therapeutic efficacy, *Theranostics* 10(8) (2020) 3793-3815, DOI: 10.7150/thno.40805
- [121] Maier-Hauff K., Rothe R., Scholz R., et al., Intracranial thermotherapy using magnetic nanoparticles combined with external beam radiotherapy: results of a feasibility study on patients with glioblastoma multiforme, *J. Neurooncol.* 81 (2007) 53–60, DOI: 10.1007/s11060-006-9195-0
- [122] Maier-Hauff K., Ulrich F., Nestler D., et al., Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-oxide nanoparticles combined with external beam radiotherapy on patients with recurrent glioblastoma multiforme, *J. Neurooncol.* 103 (2011) 317–324, DOI: 10.1007/s11060-010-0389-0
- [123] Kim, M.-H., Yamayoshi, I., Mathew, S., Lin, H., Nayfach, J., Simon, S.I., Magnetic nanoparticle targeted hyperthermia of cutaneous *Staphylococcus aureus* infection, *Ann. Biomed. Eng.* 41 (2013) 598–609, DOI: 10.1007/s10439-012-0698-x
- [124] Alumutairi, L., Yu, B., Filka, M., Nayfach, J., Kim, M.-H., Mild magnetic nanoparticle hyperthermia enhances the susceptibility of *Staphylococcus aureus* biofilm to antibiotics, *Int. J. Hyperther.* 37 (2020) 66–75, DOI: 10.1080/02656736.2019.1707886
- [125] Chudzik B., Miaskowski A., Surowiec Z., Czernel G., Duluk T., Marczuk M., Gagoś M., Effectiveness of magnetic fluid hyperthermia against *Candida albicans* cells, *International J. of Hyperthermia* (2016), DOI: 10.1080/02656736.2016.1212277
- [126] Hervault A., Thị N., Thanh K., Magnetic nanoparticle-based therapeutic agents for thermo-chemotherapy treatment of cancer, *Nanoscale* 6 (2014) 11553, DOI: 10.1039/c4nr03482a
- [127] Lee S.-Y., Fiorentini G., Szasz A. M., Szigeti G., Szasz A., Minnaar C. A., Quo Vadis Oncological Hyperthermia?, *Front. Oncol.*, 10 (2020) 1690, DOI: 10.3389/fonc.2020.01690
- [128] Ortega D., Pankhurst Q. A., Magnetic hyperthermia, *Nanoscience* 1 (2013) 60–88, DOI: 10.1039/9781849734844-00060
- [129] Miaskowski A., Krawczyk A., Magnetic fluid hyperthermia for cancer therapy, *Electrical Rev.*, 87 (2011), ISSN 0033-2097
- [130] Osaci M., Cacciola M., An adapted Coffey model for studying susceptibility losses in interacting magnetic nanoparticles, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 6 (2015) 2173–2182, DOI: 10.3762/bjnano.6.223

-
- [131] Sharma S.K., Shrivastava N., Rossi F., et al., Nanoparticles-based magnetic and photo induced hyperthermia for cancer treatment, *Nano Today* 29 (2019) 100795, DOI: 10.1016/j.nantod.2019.100795
- [132] Coisson M., Barrera G., Celegato F., et al., Specific absorption rate determination of magnetic nanoparticles through hyperthermia measurements in non-adiabatic conditions, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 415 (2016) 2–7, DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.11.044
- [133] Bellizzia G. G., Drizdal T., Rhoon G. C., Crocco L., et al., Predictive value of SAR based quality indicators for head and neck hyperthermia treatment quality, *Internat. J. of Hyperthermia*, Vol. 36, No.1 (2019) 455-464, DOI: 10.1080/02656736.2019.1590652
- [134] Miaskowski A., Magnetic fluid hyperthermia treatment planning correlated with calorimetric measurements under non-adiabatic conditions, *Towarzystwo Wydawnictw Naukowych LIBROPOLIS*, Lublin 2018
- [135] Dutz S., Hergt R., Magnetic particle hyperthermia - a promising tumour therapy?, *Nanotechnol.*, 25 (2014) 452001, DOI: 10.1088/0957-4484/25/45/452001
- [136] Apostolov A., Apostolova I., Wesselinowa J., Specificc absorption rate in Zn-doted ferrites for self-controlled magnetic hyperthermia, *Eur. Phys. J. B*, 92 (2019) 58, DOI: 10.1140/epjb/e2019-90567-2
- [137] Bordet A., Landis R. F., Lee Y. W., Tonga G. Y., et al., Water-dispersible and biocompatible iron carbide nanoparticles with high specific absorption rate, *ACS Nano.*, 13(3) (2019) 2870–2878, DOI: 10.1021/acsnano.8b05671
- [138] Kallumadil M., Tada M., Nakagawa T., et al., Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 321 (2009) 1509–1513, DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.02.075
- [139] Wildeboer R. R., Southern P., Pankhurst Q. A., On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 495003, DOI: 10.1088/0022-3727/47/49/495003
- [140] Andreu I., Natividad E., Accuracy of available methods for quantifying the heat power generation of nanoparticles for magnetic hyperthermia, *Int. J. Hyperthermia*, 29(8) (2013) 739–751, DOI: 10.3109/02656736.2013.826825
- [141] Teran F. J., Casado C., Mikuszeit N., Salas G., Bollero A. et al., Accurate determination of the specific absorption rate in superparamagnetic nanoparticles under non-adiabatic conditions, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 062413, DOI: 10.1063/1.4742918
- [142] Natividad E., Castro M., Mediano A., Adiabatic vs. non adiabatic determination of specific absorption rate of ferrofluids, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 321 (2009) 1497–1500, DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.02.072
- [143] Dézsi I., Fetzter Cs., Gombkötő A., et al., Phase transition in nanomagnetite, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 104312, DOI: 10.1063/1.2937252

-
- [144] Bohra M., Agarwal N., Singh V., A short review on Verwey transition in nanostructured Fe₃O₄ materials, *J. of Nanomaterials* (2019) 1-18, DOI: 10.1155/2019/8457383
- [145] Novák P., Štěpánková H., English J., et al., NMR in magnetite below and around the Verwey transition, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 1256, DOI: 10.1103/PhysRevB.61.1256
- [146] Testa-Anta M., Ramos-Docampo M. A., Comesana-Hermo M., et al., Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide nanocrystals for biorelated applications, *Nanoscale Adv.*, 1 (2019) 2086, DOI: 10.1039/c9na00064j
- [147] Wu W., Wu Z., Yu T., et al., Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 16 (2015) 023501, DOI: 10.1088/1468-6996/16/2/023501
- [148] Ercuta A., Chirita M., Highly crystalline porous magnetite and vacancy-ordered maghemite microcrystals of rhombohedral habit, *J. of Crystal Growth*, 380 (2013) 182–186, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.06.003
- [149] Friák M., Schindlmayr A., Scheffler M., Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite, *New J. of Phys.* 9 (2007) 5, DOI: 10.1088/1367-2630/9/1/005
- [150] Piekarczyk P., Parliński K., Oleś A. M., Mechanism of the Verwey transition in magnetite, *Phys. Rev. Lett.*, 97 (2006) 156402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.156402
- [151] Baldini E., Belvin C. A., Rodriguez-Vega M., et al., Discovery of the soft electronic modes of the trimeron order in magnetite, *Nature Phys.*, 16 (2020) 541–545, DOI: 10.1038/s41567-020-0823-y
- [152] Piekarczyk P., Legut D., Baldini E. et al., Trimeron-phonon coupling in magnetite, *Phys. Rev. B*, 103 (2021) 104303, DOI: 10.1103/PhysRevB.103.104303
- [153] Levy D., Giustetto R., Hoser A., Structure of magnetite (Fe₃O₄) above the Curie temperature: a cation ordering study, *Phys. Chem. Minerals*, 39 (2012) 169–176, DOI: 10.1007/s00269-011-0472-x
- [154] Elahi N., Rizwan M., Progress and prospects of magnetic iron oxide nanoparticles in biomedical applications: A review, *Artificial Organs.*, 00 (2021) 1–28, DOI: 10.1111/aor.14027
- [155] Berry F. J., Skinner S., Thomas M. F., ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopic examination of a single crystal of Fe₃O₄, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 215–220, DOI: 10.1088/0953-8984/10/1/024
- [156] Bemowsky S., Rother A., Willmann W., Koser J., et al., Quantification and biodegradability assessment of meso-2,3-dimercaptosuccinic acid adsorbed on iron oxide nanoparticles, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 3670, DOI: 10.1039/c9na00236g
- [157] Ruiz A., Morais P. C., Bentes de Azevedo R., et al., Magnetic nanoparticles coated with dimercaptosuccinic acid: development, characterization, and application in biomedicine, *J. Nanopart. Res.* 16 (2014) 2589, DOI: 10.1007/s11051-014-2589-6

-
- [158] Fauconnier N., Pons J. N., Roger J., et al., Thiolation of maghemite nanoparticles by dimercaptosuccinic acid, *J. Colloid Interface Sci.*, 194 (1997) 427–33, DOI: 10.1006/jcis.1997.5125
- [159] Weissleder R., Kelly K., Sun E. Y., et al., Cell-specific targeting of nanoparticles by multivalent attachment of small molecules, *Nat. Biotechnol.* 23 (2005) 1418–23, DOI: 10.1038/nbt1159
- [160] Koh I., Wang X., Varughese B., et al., Magnetic iron oxide nanoparticles for biorecognition: evaluation of surface coverage and activity, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 1553–8, DOI: 10.1021/jp0556310
- [161] Chen Z. P., Zhang Y., Zhang S., Xia J. G., Liu J. W., Xu K., Gu N., Preparation and characterization of water-soluble monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles via surface double-exchange with DMSA, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 316 (2008) 210–216, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.09.017
- [162] Osman M. S., Noorossaidy N. A., Azis N., et al., Synthesis of dimercaptosuccinic acid (DMSA) coated magnetic nanoparticles: feasibility on dye decolorization and heavy metal adsorption, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 551 (2019) 012125 DOI: 10.1088/1757-899X/551/1/012125
- [163] Zhang L., He R., Gu H.-C., Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *App. Surf. Science* 253 (2006) 2611–2617, DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.05.023
- [164] Onacik-Gur S., Żbikowska A., Marciniak-Łukasik K., Pochodzenie, metody otrzymywania i trwałość oksydacyjna tłuszczów wysokooleinowych, *Żywność: Nauka, Technologia, Jakość* 6 (2014) 18-28, DOI: 10.15193/ZNTJ/2014/97/018-028
- [165] Wu N., Fu M., Su M., et al., Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles, *Nano Lett.*, 4 (2004) 2, 383-386, DOI: 10.1021/nl035139x
- [166] Tyler A. I. I., Greenfield J. I., et al., Coupling phase behavior of fatty acid containing membranes to membrane bio-mechanics, *Front. Cell Dev. Biol.* 7 (2019) 187, DOI: 10.3389/fcell.2019.00187
- [167] Jennings J. A., Bumgardner J. D., *Chitosan Based Biomaterials Vol. 1: Fundamentals*, Woodhead Publishing, 2016
- [168] Younes I., Rinaudo M., *Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications*, *Mar. Drugs* 13 (2015) 1133-1174, DOI: 10.3390/md13031133
- [169] Drewnowska O., Turek B., Carstanjen B., Gajewski Z., Chitosan – a promising biomaterial in veterinary medicine, *Polish J. of Veterinary Sciences* Vol. 16, No. 4 (2013) 843–848, DOI: 10.2478/pjvs-2013-0119
- [170] Zhang T., Xu J., Zhang Y., Wang X., Lorenzo J. M., Zhong J., Gelatins as emulsifiers for oil-in-water emulsions: Extraction, chemical composition, molecular structure, and molecular

-
- modification, *Trends in Food Science & Technology* 106 (2020) 113–131, DOI: 10.1016/j.tifs.2020.10.005
- [171] Kommareddy S., Amiji M., Shenoy D., et al., Gelatin nanoparticles and their biofunctionalization, *Nanotechnol. for the Life Sciences* Vol. 1 (2007) 330-352, DOI: 10.1002/9783527610419.ntls0011
- [172] Gaihre B., Khil M. S., Ko J. A., Kim H. Y., Techniques of controlling hydrodynamic size of ferrofluid of gelatin-coated magnetic iron oxide nanoparticles, *J. Mater Sci.* 43 (2008) 6881–6889, DOI: 10.1007/s10853-008-3003-5
- [173] Rodriguez-Carvajal J., “Fullprof: A program for rietveld refinement and pattern matching analysis,” Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France (1990) p. 127
- [174] Rietveld H. M., Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Cryst.*, 22 (1967) p. 151
- [175] Rietveld H. M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) p. 65
- [176] Williamson, G.K., Hall, W.H., X-Ray line broadening from fcc aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 22-31, DOI: 10.1016/0001-6160(53)90006-6
- [177] Dasgupta P., *FIZIKA A*, 9 (2000) s. 61
- [178] Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B., *J. Appl. Cryst.*, 20 (1987) p. 79
- [179] Barbacki A., *Mikroskopia elektronowa*, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań (2003)
- [180] Reimer L., Kohl H., *Transmission electron microscopy. Physics of image formation*, 5th Edition, Springer, Berlin (2008)
- [181] Lim J. K., et al., Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering, *Nanoscale Research Letters*, 8 (2013) 381, DOI: 10.1186/1556-276X-8-381
- [182] Goldburg W. I., Dynamic light scattering, *Am. J. Phys.*, 67 (1999) 1152, DOI: 10.1119/1.19101
- [183] Chicea D., Revealing magnetite nanoparticles aggregation dynamics – a SLS and DLS study, In: Bârsan, V., Aldea, A. (eds) *Trends in Nanophys., Engineering Materials*, (2010), DOI: 10.1007/978-3-642-12070-1_15
- [184] Oshtrakh, M.I., Applications of Mössbauer Spectroscopy in Biomedical Research. *Cell Biochem Biophys* 77 (2019) 15–32, DOI: 10.1007/s12013-018-0843-8
- [185] Gütlich P., Bill E., Trautwein A. X., *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry, fundamentals and applications*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, (2011), DOI: 10.1007/978-3-540-88428-6
- [186] Grenèche J.-M., Miglierini M., Slawska-Waniewska A., Iron-based nanocrystalline alloys investigated by ⁵⁷Fe Mössbauer spectrometry, *Hyperfine Interactions* 126 (2000) 27–34, DOI: 10.1023/A:1012663921858

-
- [187] Kloprogge J. T., Infrared and Raman spectroscopy of minerals and inorganic materials, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition), (2017) p. 267-281, DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12154-7
- [188] Laurent S., Forge D., Port M., et al., Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, Vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, Chem. Rev., 108 (2008) 2064–2110, DOI: 10.1021/cr068445e
- [189] Huber D. L., Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles, Small, 1,5 (2005) 482–501, DOI: 10.1002/sml.200500006
- [190] Cursaru L. M., Piticescu R. M., Dragut D. V., Morel R., et al., One-step soft chemical synthesis of magnetite nanoparticles under inert gas atmosphere. Magnetic properties and in vitro study, Nanomaterials, 10(8) (2020) 1500, DOI: 10.3390/nano10081500
- [191] Zhang L., Wang X., Zou J., Liu Y., Wang J., DMSA-coated iron oxide nanoparticles greatly affect the expression of genes coding cysteine-rich proteins by their DMSA coating, Chem. Res. Toxicol. 28 (2015) 1961–1974, DOI: 10.1021/acs.chemrestox.5b00161
- [192] Mejias R., Perez-Yague S., Gutierrez L., et al., Dimercaptosuccinic acid-coated magnetite nanoparticles for magnetically guided in vivo delivery of interferon gamma for cancer immunotherapy, Biomaterials, 32 (2011) 2938-2952, DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.01.008
- [193] Shete P. B., Patil R. M., Tiwale B. M., Pawar S. H., Water dispersible oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications, J. of Magnetism and Magnetic Materials, 377 (2015) 406–410, DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.10.137
- [194] Celis J. A., Mejia O. F. O., Cabral-Prieto A., et al., Synthesis and characterization of nanometric magnetite coated by oleic acid and the surfactant CTAB, Hyperfine Interact, 238 (2017) 43, DOI: 10.1007/s10751-017-1414-x
- [195] Zhang W., Jia S., Wu Q., Wu S., Ran J., Liu Y., Hou J., Studies of the magnetic field intensity on the synthesis of chitosan-coated magnetite nanocomposites by co-precipitation method, Materials Science and Engineering C, 32 (2012) 381–384, DOI: 10.1016/j.msec.2011.11.010
- [196] Pham X. N., Nguyen T. P., Pham T. N., Tran N. T. T., Tran T. V. T., Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles and their application in curcumin drug delivery, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., 7 (2016), DOI: 10.1088/2043-6262/7/4/045010
- [197] Yasmin R., Shah M., Khan S. S., Ali R., Gelatin nanoparticles: a potential candidate for medical applications, Nanotechnol. Rev.6(2) (2017) 191–207, DOI: 10.1515/ntrev-2016-0009
- [198] Sirivat A., Paradee N., Facile synthesis of gelatin-coated Fe₃O₄ nanoparticle: Effect of pH in single-step co-precipitation for cancer drug loading, Materials and Design, 181 (2019) 107942, DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107942
- [199] Freire T. M., Fechine L. M. U., Queiroz D. C., Magnetic porous controlled Fe₃O₄–chitosan

-
- nanostructure: an ecofriendly adsorbent for efficient removal of azo dyes, *Nanomaterials*, 10 (2020) 1194, DOI: 10.3390/nano10061194
- [200] Liu D. M., Dong C., Zhong J., et al., Facile preparation of chitosan modified magnetic kaolin by one-pot coprecipitation method for efficient removal of methyl orange, *Carbohydrate Polymers* 245 (2020) 116572, DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116572
- [201] Freire T. M., Dutra L. M. U., Queiroz D. C., et al., Fast ultrasound assisted synthesis of chitosan-based magnetite nanocomposites as a modified electrode sensor, *Carbohydrate Polymers*, 151 (2016) 760–769, DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.095
- [202] Ghandoor H.E., Zidan H. M., Mostafa M.H., Ismail K. and M. I. M., Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 5734 – 5745,
- [203] Coey J. M. D., *Magnetism and magnetic materials*, Cambridge University Press (2010)
- [204] Przedmojski J., *Rentgenowskie metody badawcze w inżynierii materiałowej*, Wyd. Naukowo – Techniczne, Warszawa 1990,
- [205] Polikarpov M., Cherepanov V., Chuev M., et al., Mössbauer evaluation of the interparticle magnetic Interactions within the magnetic hyperthermia beads, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 380 (2014) 347–352, DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.10.025i
- [206] White R. M., *Quantum theory of magnetism*, Moskwa (1985) s. 135
- [207] Lim J. K., Yeap S. P., Che H. X., Low S. C., Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering, *Nanosc. Research Letters*, 8 (2013) 381, DOI: 10.1186/1556-276X-8-381
- [208] Bojarski Z., Gigla M., Stróż K., Surowiec M., *Krystalografia*, Wydanie trzecie, PWN, Warszawa (2007)
- [209] Chaki S. H., Tasmira Malek J., et al., Magnetite Fe₃O₄ nanoparticles synthesis by wet chemical reduction and their characterization, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2015) 035009, DOI: 10.1088/2043-6262/6/3/035009
- [210] Ehi-Eromosele C. O., Ita B. I., Iweala E. J., Synthesis, magneto-structural properties and colloidal stability studies of Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄ nanoparticles coated with pluronic P123 block copolymer for potential biomedical applications, *Iran J. Sci. Technol. Trans. Sci.*, (2018), DOI: 10.1007/s40995-018-0486-z(0123456789(),-volV)(0123456789,-().volV)
- [211] Brzyska W., *Wstęp do chemii koordynacyjnej*, Wyd. UMCS, Lublin 1996
- [212] Arum Y., Oh Y.-O., Kang H. W., et al., Chitosan-coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as carrier of cisplatin for drug delivery, *Fish. Aquat. Sci.* 18(1) (2015) 89-98, DOI: 10.5657/FAS.2015.0089
- [213] Veena Gopal S., Mini R., et al., Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using DMSO as a stabilizer, *Materials Today: Proceedings*, 2 (2015) 1051 – 1055, DOI: 10.1016/j.matpr.2015.06.036

-
- [214] Song L. N., Gu N., Zhang Y., A moderate method for preparation DMSA coated Fe₃O₄ nanoparticles, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 164 (2017) 012026, DOI: 10.1088/1757-899X/164/1/012026
- [215] Queiroz M. F., Teodosio Melo K. R., et al., Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation?, Mar. Drugs 13 (2015) 141-158, DOI: 10.3390/md13010141
- [216] El-kharrag R., Abdel Halim S. S., Amin A., Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles using a modified wet method for drug delivery applications, Intern. J. of Polymeric Mat. And Polymeric Biomat., 68 (2019) 73-82, DOI: 10.1080/00914037.2018.1525725
- [217] Pham X. N., Nguyen T. P., Pham T. N., Synthesis and characterization of chitosan coated magnetite nanoparticles and their application in curcumin drug delivery, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., 7 (2016) 045010, DOI: 10.1088/2043-6262/7/4/045010
- [218] Unsoy G., Yalcin S., Khodadust R., et al., Synthesis optimization and characterization of chitosan-coated iron oxide nanoparticles produced for biomedical applications, J. Nanopart. Res., 14 (2012) 964, DOI: 10.1007/s11051-012-0964-8
- [219] Hossain Md. J., Gafur M. A., Kadir M.R., et al., Preparation and characterization of gelatin-hydroxyapatite composite for bone tissue engineering, Intern. J. of Engineering & Technology Sciences, 14(01) (2014) 24,
- [220] Gaihre B., Khil M. S., Lee D. R., Kim H. Y., Gelatin-coated magnetic iron oxide nanoparticles as carrier system: Drug loading and in vitro drug release study, Intern. J. of Pharmaceutics, 365 (2009) 180–189, DOI: 10.1016/j.ijpharm.2008.08.020
- [221] Derkach S. R., Kuchina Y. A., Kolotova D. S., Voron'ko N. G., Polyelectrolyte polysaccharide–gelatin complexes: rheology and structure, Polymers, 12 (2020) 266, DOI: 10.3390/polym12020266
- [222] Yonezawa T., Kamoshita K., Tanaka M., Kinoshita T., Easy preparation of stable iron oxide nanoparticles using gelatin as stabilizing molecules, Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 2, DOI: 10.1143/JJAP.47.1389
- [223] Gaihre B., Aryal S., Barakat N. A. M., Kim H. Y., Gelatin stabilized iron oxide nanoparticles as a three dimensional template for the hydroxyapatite crystal nucleation and growth, Materials Science and Engineering C, 28 (2008) 1297–1303, DOI: 10.1016/j.msec.2008.01.001
- [224] Gaihre B., Aryal S., et al., Encapsulation of Fe₃O₄ in gelatin nanoparticles: Effect of different parameters on size and stability of the colloidal dispersion, J. of Microencapsulation, 25(1) (2008) 21–30, DOI: 10.1080/02652040701737697
- [225] Illes E., Tombacz E., The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles, J. of Colloid and Interface Science, 295 (2006) 115–123, DOI: 10.1016/j.jcis.2005.08.003

-
- [226] Hah H.Y., Gray S., Johnson C.E., Johnson J.A., Kolesnichenko V., et al., Mössbauer spectroscopy of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 539 (2021) 168382, DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168382
- [227] Mørup S., Madsen M. B., Franck J., Villadsen J., et al., A new interpretation of Mössbauer spectra of microcrystalline goethite: “Super-ferromagnetism” or “super-spin-glass” behaviour?, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 40 (1–2) (1983) 163-174, DOI: 10.1016/0304-8853(83)90024-0
- [228] Díaz-Hernández A., Gracida J., García-Almendárez B. E., et al., Characterization of magnetic nanoparticles coated with chitosan: a potential approach for enzyme immobilization, *J. of Nanomaterials* (2018), DOI: 10.1155/2018/9468574