

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA FIZIKU



IVANA BAKOŠKA

**SUPERPARAMAGNETSKE NANOČESTICE,
MAGNETSKA SVOJSTVA I PRIMJENA**

Završni rad

Osijek, 2018.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA FIZIKU



IVANA BAKOŠKA

**SUPERPARAMAGNETSKE NANOČESTICE,
MAGNETSKA SVOJSTVA I PRIMJENA**

Završni rad

Predložen Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

radi stjecanja zvanja prvostupnice fizike

Osijek, 2018.

„Ovaj završni rad je izrađen u Osijeku pod vodstvom doc.dr.sc. Mislava Mustapića u sklopu Sveučilišnog preddiplomskog studije fizike na Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku“.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Teorijski dio	2
2.1. Nanočestice.....	2
2.2. Magnetizam u materijalima i nanočesticama	3
2.3. Magnetska svojstva superparamagnetskih nanočestica	7
2.3.1. Neelovo vrijeme relaksacije, temperatura blokiranja.....	7
2.3.2. ZFC i FC krivulje	9
2.3.3. Krivulja histereze superparamagnetskih nanočestica.....	10
2.3.4. Vanjsko magnetsko polje primijenjeno na superparamagnetske nanočestice....	12
2.4. Primjena superparamagnetskih nanočestica	13
2.4.1. Ferrofluidi	13
2.4.2. HDD („Hard Disk Drive“)	14
2.4.3. Nanobiomagnetizam i nanomedicina	15
3. Zaključak.....	18
4. Literatura.....	19
Životopis.....	21

SUPERPARAMAGNETSKE NANOČESTICE, MAGNETSKA SVOJSTVA I PRIMJENA

IVANA BAKOŠKA

Sažetak

Kroz ovaj završni rad predstavljene su superparamagnetske nanočestice, njihovo ponašanje te primjene u medicini i tehnologiji. Objasnjena su najbitnija magnetska ponašanja i fenomeni, poput Neelova vremena relaksacije, temperature blokiranja, ZFC i FC krivulja te krivulja magnetske histereze. Također su navedene i objašnjene različite vrste magnetizma u materijalima. U završnom dijelu prikazane su najznačajnije primjene superparamagnetskih nanočestica u poljima IT industrije, medicine i tehnologije.

Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za fiziku

Ključne riječi: ferrofluidi / magnetsko polje / nanobiomedicina / nanočestice / superparamagnetizam

Mentor: doc.dr.sc. Mislav Mustapić

Ocjenjivači: doc.dr.sc. Mislav Mustapić

Rad prihvaćen:

SUPERPARAMAGNETIC NANOPARTICLES, MAGNETIC PROPERTIES AND APPLICATIONS

IVANA BAKOŠKA

Abstract

Through this thesis superparamagnetic nanoparticles have been presented. The most important magnetic properties and phenomena of magnetic nanoparticles are explained, such as Neel's relaxation time, blocking temperature, ZFC and FC curves, hysteresis curves. In the first part of thesis, magnetic behavior are generally explained with classification of all types of magnetism in the materials. Further, the focus of this research is on magnetic properties and applications of nano-sized object (nanoparticles). Finally, in the last part of the work are presented applications of magnetic nano-materials in different parts of technology and medicine.

Thesis deposited in Department of Physics library

Keywords: ferrofluids / magnetic field / nanobiomedicin / nanoparticles / superparamagnetism

Supervisor: Mislav Mustapić, PhD

Reviewers: Mislav Mustapić, PhD

Thesis accepted:

1. Uvod

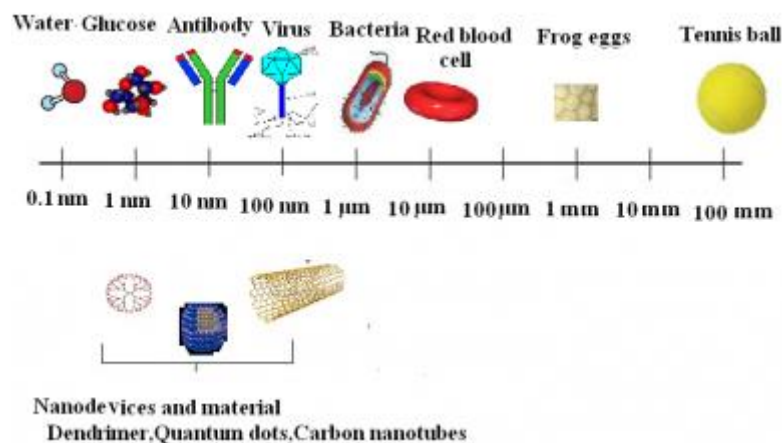
U današnjem svijetu sve više se upotrebljava termin nanotehnologije i nanomaterijala kao i njihova primjena. Nanomagnetni, kao magnetski uređeni objekti nanometarskih dimenzija, interesantna su tema istraživanja u fizici jer se smanjenjem dimenzija javljaju nova svojstva i novi procesi, bitno različiti od onih u makroskopskim sustavima. Nanotehnologija definira se kao proučavanje i korištenje struktura između 1 i 100 nanometara. Upravo u ovo područje spadaju i superparamagnetske nanočestice koje svojom uporabom sežu i u 70.-e godine prošloga stoljeća. Bitno je napomenuti da je znatan napredak moderne medicine i tehnologije u posljednjih 30 godina nastao upravo zbog primjene nanomaterijala i njihovih svojstva. Superparamagnetizam jest fenomen vezan za magnetizam vrlo malih objekata nanometarskih dimenzija. Superparamagnetske nanočestice imaju nekoliko karakterističnih magnetskih svojstava poput temperature blokiranja i Neelova vremena relaksacije koje ćemo detaljnije objasniti u ovome završnom radu. Također ćemo spomenuti važnost ZFC i FC krivulja te objasniti krivulju magnetske histereze superparamagnetskih nanočestica. U zadnjem poglavlju ovog rada fokusirat ćemo se na primjene superparamagnetskih nanočestica uglavnom u medicini i modernoj tehnologiji.

2. Teorijski dio

2.1. Nanočestice

Nanočestice su individualne nakupine od kojih je barem jedna dimenzija veličine od 1 do 100 nm. Nanočestice se prema svojoj veličini svrstavaju između svakodnevnih makroskopskih objekata svijeta oko nas, koji su opisani zakonima klasične mehanike, te svijeta atoma i subatomske čestice, koji se ponašaju prema zakonima kvantne mehanike. Između istih nanočestica i makroskopskih „bulk“ materijala možemo uočiti znatne razlike u fizikalnim i kemijskim svojstvima, kao i u zakonima po kojima se ponašaju. Ovakva razlika direktno je povezana s činjenicom o velikom udjelu površinskih atoma u odnosu na cijeli volumen, tj. velikom specifičnom površinom, što utječe na veliku reaktivnost samih nanočestica.

Postoji mnogo polemika u svijetu znanosti o kriterijima za korištenje naziva nano kod određenih materijala i struktura te su zbog toga 2008. godine International Organization of Standardization (ISO) definirali nanočestice kao diskretne nano objekte gdje su sve tri dimezije sustava manje od 100 nm. Radi lakše predodžbe veličine usporedit ćemo neke poznate objekte poput virusa, bakterija i ostalog s nano dimenzijama. (Slika 1.)



Slika 1. Usporedba nanočestica s poznatim objektima

Nanočestice mogu se podijeliti u različite razrede prema svojim svojstvima, obliku i veličini. Budući da svaka grupa nanočestica ima različita svojstva one se mogu primijeniti u različitim područjima poput medicine, IT industriji, primijenjenoj kemiji (katalizatori, baterije, dopirani materijali), tehnologiji materijala i inženjerstvu, pohrani energije, zaštiti i čišćenju okoline te raznim drugim primjenama. Bitno značenje ovih materijala pokazalo se pri spoznaji da veličina samih čestica može utjecati na fizikalna, mehanička, elektromagnetska, kemijska, ali i mnoga druga svojstva tvari u uspoređi s makroskopskim dimenzijama istih materijala.

Jedno od bitnih svojstva nanočestica je to da imaju veliku specifičnu površinu te da su zbog svoje nje izrazito reaktivni što je i jedno od njihovih glavnih svojstava i primjena u industriji. Isto tako zbog svojih nano dimenzija podvrgavaju se zakonima kvantne mehanike poput tunel efekta i kvantitiziranosti stanja. Također nanomagnetni se pri sobnim temperaturama lako pobuđuju te ih toplinska energija orijentira u svim smjerovima dok ih vanjsko polje usmjerava u smjeru lake magnetizacije. [1] [17] [18] Zbog svega gore navedenog te zbog znatne razlike u odnosu na ponašanje makroskopskih materijala, nanomaterijali su razvili posebne grane nanotehnologija i nanoznanost koje sve više napreduju i dobivaju na značenju.

2.2. Magnetizam u materijalima i nanočesticama

Izvori magnetizma u materijalima uzrokovani su gibanjem naboja u prostoru. Dva doprinosa na atomskoj razini odgovorna su za magnetizam u svim materijalima. Jedan od izvora je orbitalno kretanje elektrona oko jezgre koje nazivamo orbitalnim doprinosom:

$$\vec{L}^2 = \hbar^2 l(l + 1)$$

Drugi izvor magnetizma dolazi od doprinosa rotacije elektrona oko vlastite osi što nazivamo spinskim doprinosom:

$$\vec{S}^2 = \hbar^2 s(s + 1)$$

Oba fenomena rezultiraju generiranje magnetskog polja atoma.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Međutim, kod pojedinih elemenata dolazi do djelomičnog popunjavanja atomskih stanja s elektronima što je rezultat paralelnog spina i „net” magnetizacije. Ovakvo ponašanje uočljivo je kod prijelaznih metala (Fe, Ni, Co i njihovih legura) zbog nepopunjavanja 3d orbitale kao i kod Lantanoida (Nd, Eu, Pr) zbog djelomičnog popunjavanja 4f orbitale. Zbog minimalizacije energije nespareni elektroni se poravnavaju i imaju isti smjer te time doprinose stvaranju zajedničkog magnetskog momenta.

Činjenica je da zapravo svi materijali imaju magnetska svojstva samo što su kod nekih više izražena, a kod nekih manje. Razlika je samo u jačini interakcije magnetskih momenata.

Općenito, ponašanje magnetizma u materijalima možemo klasificirati u pet velikih skupina: dijamagnetizam, paramagnetizam, feromagnetizam, ferimagnetizam i antiferomagnetizam. Feromagnetični i ferimagnetični materijali su materijali koji se općenito smatraju „magnetičnim“ (ponašaju se kao željezo). [2]

Dijamagnetizam je fundamentalno svojstvo svih tvari, ali ekstremno je slabo. U slučaju vanjskog polja magnetski momenti usmjereni su u suprotnom smjeru od smjera polja. Nema rezultatne magnetizacije, odnosno „net“ magnetizacija jednaka je nuli jer su svi elektroni u elektronskim ljuskama spareni.

Paramagnetizam je svojstvo materijala kod kojeg pojedini atomi ili molekule imaju prisutan blagi ukupni magnetski moment u slučaju prisustva magnetskog polja jer imaju nespareni broj elektrona u orbitalama. U slučaju vanjskog magnetskog polja magnetski momenti se usmjeravaju u smjeru polja, ali se vraćaju nakon što polja više nema, odnosno toplinska energija ih vraća u prvobitno stanje.

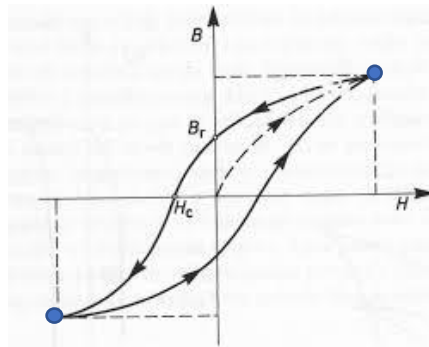
Feromagnetizam je svojstvo materijala kod kojeg su magnetski momenti usmjereni u smjeru polja te zadržavaju smjer i nakon prestanka djelovanja istog.

Ferimagnetizam je svojstvo materijala kod kojeg imamo prisustvo dvije različite vrste magnetskih rešetki međusobno suprotavljenih pri čemu je jedna dominantnija u odnosu na drugu te je rezultatna magnetizacija različita od nule.

Antiferomagnetizam je svojstvo materijala slično kao i ferimagnetizam osim što je kod ovog svojstva rezultatna magnetizacija jednaka nuli jer su obje vrste suprotavljenih magnetskih rešetki jednake jakosti.

Dodatna analiza magnetskih ponašanja ovisnost je magnetizacije materijala o vanjskom magnetskom polju, tj. krivulja magnetske histereze. Krivulja histereze može biti raznih oblika

ovisno o materijalu i veličini čestica, tj. magnetskih domena. Općeniti oblik krivulje histereze objasnit ćemo na primjeru feromagnetskih materijala (Slika 2.). Feromagnetski materijali su oni materijali koji ostaju magnetizirani i nakon prestanka djelovanja magnetskog polja. Također kod feromagnetskih materijala bitno je spomenuti prisutnost domena, odnosno područja homogene magnetizacije.

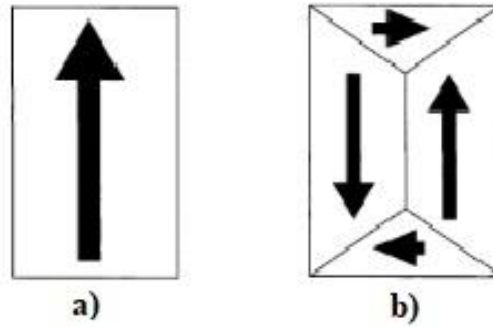


Slika 2. Krivulja magnetske histereze

Inicijalnu krivulju histereze nazivamo krivuljom prvog magnetiziranja. Dobivamo ju povećanjem magnetskog polja do određene vrijednosti H (magnetskog polja) za koje dobivamo saturaciju magnetskog materijala, tj. sve domene usmjerene su u smjeru vanjskog magnetskog polja i daljnje povećanje vanjskog magnetskog polja ne povećava magnetizaciju materijala (Y -os). Ovdje su sve prisutne domene okrenute u smjeru polja. Nakon toga, proces se nastavlja smanjenjem magnetskog polja na nulu. Kada dođemo u točku gdje je $H=0$ uviđamo da je magnetizacija ostala prisutna. Tu točku na Y -osi nazivamo remanentnom magnetizacijom (oznaka M_r) te je bitno naglasiti da su neke domene sada u naizmjeničnim smjerovima, ali dio ih je ostao u smjeru zadnjeg narinutog magnetskog polja. Idući korak u procesu je smanjiti magnetizaciju na nulu. Kada je $M=0$ dolazimo do točke koju nazivamo koercitivno polje (oznaka H_C), a do nje dolazimo tako da povećamo polje, ali u suprotnome smjeru. U tom trenutku domene su usmjerene u svim smjerovima i ukupna (sumirana) magnetizacija jednaka je nuli. Daljnjim povećavanjem polja dolazimo do zasićenja ili saturacije, ali u suprotnom smjeru. Proces opet ide jednako sve dok ne dođemo do početne točke. Naravno, oblik krivulje histereze ovisi o vrsti i svojstvima materijala stoga postoji različitih oblika krivulje histereze.

Magneti velikog volumena sastoje se od velikog broja magnetskih domena (područja homogene magnetizacije) kako bi minimizirali magnetostatsku energiju materijala. Isto tako postoji i zahtjev, tj. limit daljnjeg usitnjavanja domene zbog energije domenskih zidova te se

dolazi do ravnotežnog stanja. Smanjivanjem materijala na veličinu od jedne čestice nanometrijskih dimenzija sama čestica postaje jedna domena zbog čega ima znatno različito magnetsko ponašanje od istog materijala velikih dimenzija (tzv. bulk), a magnetsko ponašanje naziva se superparamagnetsko.

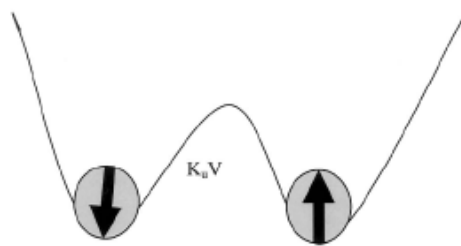


Slika 3. Skica jedno-domenskog sustava (a) i više-domenskog (b).

2.3. Magnetska svojstva superparamagnetskih nanočestica

2.3.1. Neelovo vrijeme relaksacije, temperatura blokiranja

Superparamagnetizam je tip magnetizma koji se može uočiti kod magnetskih nanočestica. Ovisno o materijalu i sastavu nanočestica postoje dimenzije pri kojima nanočestice imaju jednu domenu te možemo uočiti veliki magnetski moment. Kako su svi magnetski momenti postavljeni u smjeru polja, rezultatni magnetski moment također je velikog iznosa. Kod superparamagnetizam znatan je utjecaj toplinske energije koji mijenja smjer magnetizacije u odsustvu vanjskog magnetskog polja. Takve fluktuacije postavljaju magnetske momente naizmjenično osim ako imamo prisustvo magnetskog polja. Temelj superparamagnetizma može se prikazati pomoću dvostruke potencijalne jame omeđene energetsom barijerom. (Slika 4)



Slika 4. Dvostruka potencijalna jama s energetsom barijerom između.

Ako pogledamo priloženu sliku možemo uočiti dva stanja magnetizacije jedno-domenske magnetske čestice. Čestice su odvojene energetsom barijerom KV , gdje K predstavlja anizotropiju, a V predstavlja volumen čestice. Ako je $KV \gg k_B T$ (toplinske energije) tada se magnetski momenti ne mogu mijenjati spontano te govorimo o trajnoj magnetizaciji čestice u jednom smjeru. [14] Međutim, ako se energija barijere može usporediti s toplinskom energijom, $KV \sim k_B T$, tada se povećava vjerojatnost spontane promijene smjera magnetizacije u svim smjerovima u određenom vremenskom roku. Ovakvo ponašanje čestica nazivamo superparamagnetsko. Ova promjena smjera magnetskih momenata uzrokovana toplinskom energijom može se opisati Arrhenius-Neelovom jednadžbom:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

τ_0 - konstanta proporcionalnosti općenito veličine od 10^{-9} do 10^{-12} s

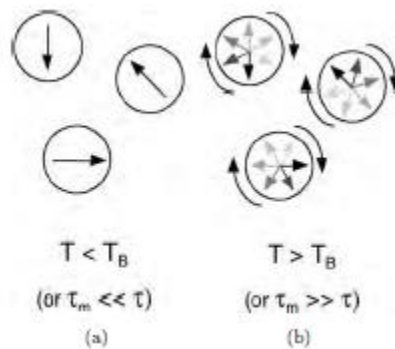
ΔE - energija barijere iznad koje se magnetizacija mora obrnuti, ovisi o veličini nanočestice, obično je to produkt anizotropije K i magnetskog volumena V

k_B - Boltzmannova konstanta

T - temperatura

Gornji izraz nazivamo Neelovim vremenom relaksacije. Ono je prosječno vrijeme promjene smjera magnetskog momenta nanočestice. Relaksacijsko vrijeme općenito je vrijeme za koje magnetizacija postaje jednaka nuli nakon prestanka djelovanja magnetskog polja, odnosno nanočestice se vraćaju u stanje termodinamičke ravnoteže. [3]

Superparamagnetsko stanje ne ovisi samo o temperaturi i energijskoj barijeri. Ono ovisi i o mjerenom vremenu koje se dobiva eksperimentalno za čestice. Uzimajući to u obzir imamo dva moguća slučaja kao što je prikazano na slici 5.



Slika 5. Dva moguća stanja u ovisnosti o vremenima.

Ako nam je mjereno vrijeme mnogo manje od vremena relaksacije tada se čestice nalaze u dobro definiranom stanju koje možemo nazvati blokirano stanje. U ovom se stanju nanočestice ponašaju kao obični paramagneti/feromagneti. (Slika 5a)

Ako nam je ipak situacija obrnuta i mjereno vrijeme je puno veće od relaksacijskog vremena tada možemo govoriti o superparamagnetskom stanju. (Slika 5b)

Tipične vrijednosti relaksacijskog vremena kod superparamagnetizma su oko 10^{-9} do 10^{-10} s.

Zaključujemo da za superparamagnetsko stanje vrijedi da ako nema vanjskog magnetskog polja tada je ukupna magnetizacija jednaka nuli. Čim primijenimo vanjsko magnetsko polje, nanočestice se počinu ponašati slično kao paramagneti (odakle se uzima dio imena „paramagnetsko“), ali s izuzetkom da im je magnetska susceptibilnost mnogo veća od općenite (odakle se uzima dio „super“ u nazivu stanja).

Arrhenius-Neelovom jednadžbom dolazimo također i do veze između relaksacijskog vremena i temperature. Pomoću ove veze dobivamo izraz za temperaturu blokiranja, T_B , koja se definira kao temperatura između blokiranog i superparamagnetskog stanja. Izražavamo ju relacijom:

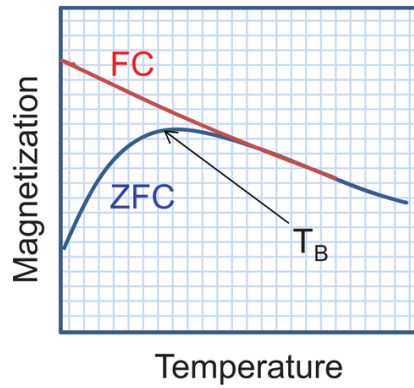
$$T_B = \frac{\Delta E}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)}$$

τ_m - mjereno vrijeme [4]

2.3.2. ZFC i FC krivulje

Kako bismo odredili temperaturu blokiranja nanočestica poslužiti ćemo se tako zvanim „hlađenje bez polja“ („zero-field cooled“, ZFC) i „hlađenje s poljem“ („field cooled“, FC) protokolom koji su standardni način karakteriziranja magnetskih nanočestica. Temperatura blokiranja eksperimentalno odgovara mjestu točke u maksimuma ZFC krivulje.

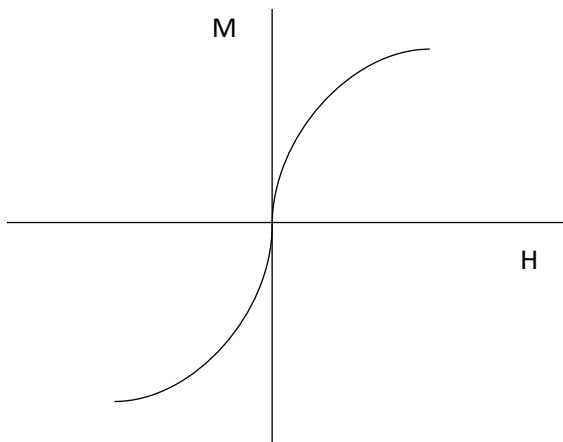
ZFC/FC krivulje sastoje se od eksperimentalno dobivenih podataka kako bi istražili magnetska svojstva nanočestica. Započinje se s uglavnom sobnom temperaturom gdje je sustav superparamagnetičan, a zatim se uzorak hladi do temperature na kojoj se nalazi u blokiranom stanju. Razlika između mjerenja i krivulja je u načinu hlađenja uzorka. Kod ZFC mjerenja, uzorak se prvo ohladi na nisku temperaturu (otprilike 2-10 K) u okolini bez prisustva vanjskog polja (zero-field – nema polja). Zatim se primjeni malo vanjsko polje te se temperatura uvelike povećava dok se mjeri magnetizacija kao funkcija temperature. U FC mjerenju proces se ponavlja, ali se uzorak hladi uz prisustvo vanjskoga polja te se isto vanjsko polje primjenjuje dok se temperatura povećava. Maksimum ZFC krivulje trebao bi teorijski i eksperimentalno pokazivati mjesto na kojem se nalazi temperatura blokiranja. Temperatura blokiranja definira se kao ona temperatura na kojoj je vrijeme relaksacije jednako mjerenom vremenu. Također ona predstavlja točku infleksije krivulje. [14]



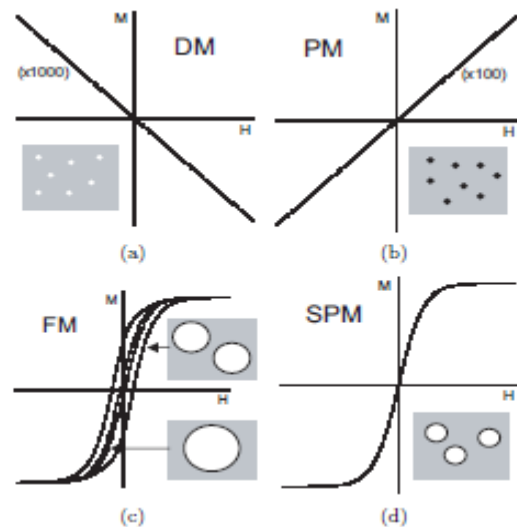
Slika 6. Prikaz ZFC i FC krivulje

2.3.3. Krivulja histereze superparamagnetskih nanočestica

Oblik krivulje magnetske histereze ovisi o vrsti i svojstvima materijala, a svojstva materijala ovise i o svojoj veličini bez obzira radi li se o istom materijalu, stoga krivulja histereze za superparamagnetske materijale ima specifičan izgled. (Slika 7., Slika 8.)



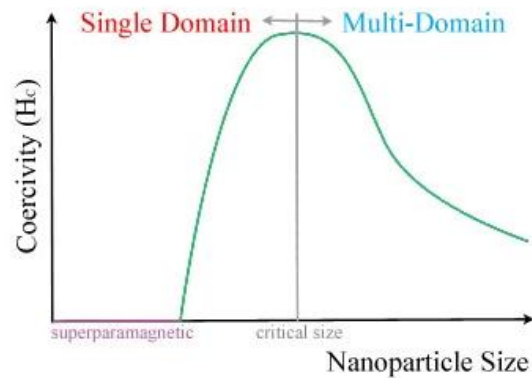
Slika 7. Prikaz krivulje histereze za superparamagnetizam



Slika 8. Prikaz krivulje histereze za različite tipove magnetizma [4]

Pogledajmo standardnu krivulju histereze (Slika 8c) koju smo već opisali u poglavlju 2.2. Primjećujemo da širina krivulje histereze ovisi o veličini čestica. Ako se spustimo na nanoskalu dobivamo krivulju histereze superparamagnetizma koja je puno uža. (Slika 8d). Veličina do koje smanjujemo čestice naziva se kritičnom veličinom. Kada dođemo do tražene veličine čestica, krivulja histereze počinje se sužavati dok ne dobijemo tipičnu krivulju

superparamagnetskog ponašanja prikazanu na slici 7 i 8d. Superparamagnetični materijali imaju visoke vrijednosti saturacije, odnosno zasićenja te vrlo malo koercitivno polje. Također moramo naglasiti da se, kao i sva magnetska svojstva, vrijednost koercitivnosti polja mijenja s veličinom čestica. [5] Na slici 9. prikazana je ovisnost koercitivnosti i veličine čestica pri čemu za vrlo male čestice koercitivno polje teži nuli.



Slika 9. Krivulja ovisnosti koercitivnog polja i veličine [6]

2.3.4. Vanjsko magnetsko polje primijenjeno na superparamagnetske nanočestice

Ako na superparamagnetske nanočestice primijenimo vanjsko magnetsko polje, magnetski momenti nanočestica počinju se okretati u smjeru vanjskog magnetskog polja. Rezultat toga je ukupna magnetizacija, odnosno magnetizacija različita od nule. Ovisno o temperaturi i sličnosti nanočestica, ukupna magnetizacija može se predočiti s dva izvedena izraza ovisno o situaciji koju imamo:

1. Ako su sve čestice identične (jednake energije barijere i jednaki magnetski momenti), usmjerene paralelno s primijenjenim vanjskim poljem i ako je temperatura dovoljno niska ukupna magnetizacija može se predočiti izrazom:

$$M(H) = nm \tanh\left(\frac{\mu_0 H m}{k_B T}\right)$$

Odgovarajuća susceptibilnost, za ovaj slučaj dana je izrazom:

$$\chi = \frac{n\mu_0 m^2}{k_B T}$$

2. Ako su sve čestice identične, ali temperatura je visoka ukupna magnetizacija može se predočiti izrazom:

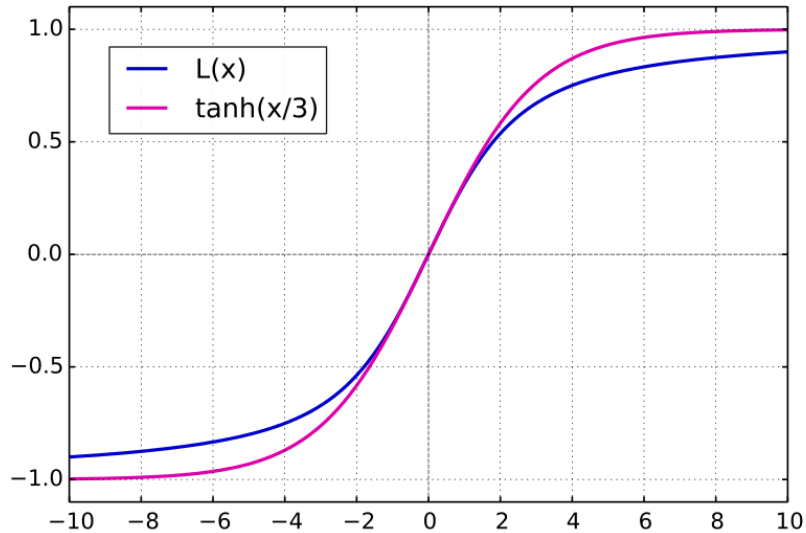
$$M(H) = nmL\left(\frac{\mu_0 H m}{k_B T}\right)$$

Odgovarajuća susceptibilnost, za ovaj slučaj, dana je izrazom:

$$\chi = \frac{n\mu_0 m^2}{3k_B T}$$

- n - gustoća nanočestica
- μ_0 - magnetska permeabilnost vakuuma
- m - magnetski moment nanočestice
- L - Langevinova funkcija¹ [6]

¹ **Langevinova funkcija** je funkcija ovisnosti stupnja magnetizacije paramagnetskih tvari o magnetskom momentu, vanjskom magnetskom polju i temperaturi



Slika 10. Usporedba Langevinijeve funkcije i funkcije tangensa hiperbolnog

2.4. Primjena superparamagnetskih nanočestica

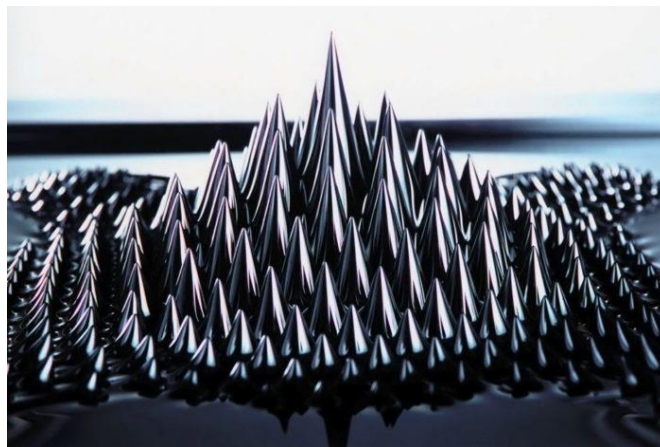
Superparamagnetske nanočestice imaju širok raspon primjene u različitim područjima zahvaljujući njihovim specifičnim svojstvima, ali posebice njihovoj veličini. Objasnit ćemo i nabrojati neke najvažnije primjene.

2.4.1. Ferrofluidi

Ferrofluid je koloidna tekućina načinjena od magnetskih nanočestica koje lebde na tekućoj površini. U prisustvu magnetskog polja postaje jako magnetizirana. Budući da su čestice dovoljno malene, termalne fluktuacije drže ravnomjerni raspored na tekućoj podlozi, nema sedimentacije, odnosno razdvajanja čestica na površini. Kako bi se spriječila aglomeracije, odnosno miješanje, čestice moraju biti obložena. Pravi ferrofluidi su stabilni međutim moguće je da s vremenom postanu nestabilniji te se čestice mogu pomiješati i ostati bez magnetskih svojstava. Uz specifično Neelovo vrijeme relaksacije, kod ferrofluida možemo spomenuti još jedno, a to je Brownovo vrijeme relaksacije. Brownovo vrijeme relaksacije također je mehanizam koji mijenja smjer čestičnih magnetskih momenata. Razlika je u tome što ovdje primjećujemo rotiranje cijele čestice s magnetskim momentom u otopini, a ne samo momenta. Ferrofluidi također gube svoja magnetska svojstva na visokim temperaturama,

odnosno pri Curievoj temperaturi². Zanimljivo je da kod ferrofluida postoji fenomen koji nazivamo „Normal-field instability“. [9] Kada primijenimo jako vertikalno magnetsko polje na ferrofluid, površina stvara formacije šiljaka koji se uzdižu iznad tekuće površine. Takav oblik zapravo minimizira ukupnu energiju sustava.

Ferrofluidi služe za hermetično, odnosno potpuno zatvaranje dodatnog prostora drške rotora te za zatvaranje okolnih mjesta između vijaka i dijelova rotora. Blokira dotok zraka i održava veliki tlak između svih strana unutrašnjosti uređaja. Također služe za prijenos topline. [7] [9]



Slika 11. Ferrofluid

2.4.2. HDD („Hard Disk Drive“)

„Hard Disk Drive“ je tip pohrane, odnosno spremišta koje se obično koristi kao primarna pohrana sustava u laptopu i u običnom računalu. Funkcionira kao i svaki drugi tip digitalnog pohrambenog uređaja, zapisuje i pamti bitove. Ovaj uređaj je magnetski disk stoga možemo uočiti superparamagnetski efekt. Superparamagnetski efekt odnosi se na fluktuaciju magnetizacije zbog toplinske aktivnosti. Kada broj bitova koji mogu biti pohranjeni u disku dosegne 150 gigabajta po kvadratnom inču, magnetska energija koja drži bitove na mjestu postaje jednaka okolnoj toplinskoj energiji unutar samog pogona diska. Kada se to dogodi, bitovi se više ne nalaze u stabilnom stanju te se prethodno snimljeni podatci pomiješaju. HDD

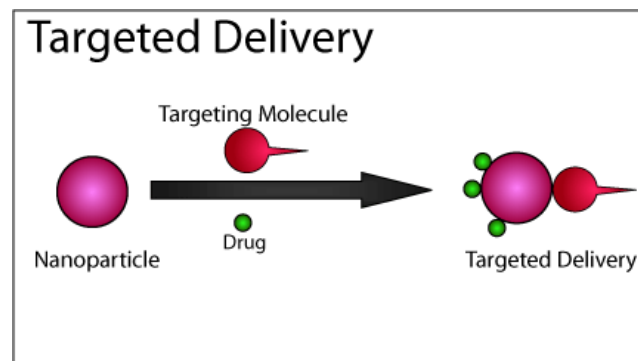
² **Curieva temperatura** je temperatura iznad koje feromagnetični materijali gube svoja feromagnetska svojstva i postaju paramagnetični materijali.

s više gigabajta ima više ovakvih manjih dijelova koji također rade na istom objašnjenom principu. [8]

2.4.3. Nanobiomagnetizam i nanomedicina

Nanobiomagnetizam [3] je sjecište nanomagnetizma i medicine usredotočen na biološke sustave i/ili biološke procese. Materijali na nanoskali imaju posebnu važnost za biomedicinsku primjenu zbog podudaranja s veličinom stanica (10-100pm), virusima (20-45 nm), proteinima (5-50 nm) i genima (2 nm širine i 10-100 nm dužine). Nanočestice su dovoljno male da se kreću unutar tijela bez ometanja normalnih funkcija čovjeka te mogu pristupiti mjestima koja su nedostupna drugima materijalima. Područje nanobiomagnetizma iznimno je široko te uključuje najviše primjenu u medicini, farmaciji, kemiji i znanosti o materijalima. Magnetski biomaterijali imaju ograničenja koja moraju biti zadovoljena za primjenu u medicini i liječenju. Unutar tijela zahtijevaju se stroge bioukladnosti, materijali moraju održavati svoja magnetska svojstva u vodenim medijima različitih PH vrijednosti, ne smiju se prebrzo očistiti iz krvotoka i slično. Izvan tijela ne postoje takvi strogi zahtjevi iako žive stanice ipak moraju uzeti u obzir posljedice materijala na uzorak koji se proučava. Budući da su takvi materijali pretežno biotoksični postoje određeni rizici. Zdrave stanice mogu biti zahvaćene pri terapijama te može doći do raznih mehaničkih oštećenja tijekom izlaganja toksičnim kemikalijama. Kako bi se umanjio postotak pogađanja zdravih stanica bitno je spomenuti razne vrste preciznog usmjeravanja nanočestica u ciljano područje. Fizičko usmjeravanje koristi površinske značajke nanočestica kao što su hidrofobija, naboj ili pH koje uzrokuju reakcije kako bi se nanočestice zalijepile ili ušle u stanicu. Kemijsko usmjeravanje koristi funkcionalizaciju kako bi česticama povećali mogućnost vezanja. Magnetsko usmjeravanje koristi se kada terapija ima ograničenu mogućnost kod kemijski usmjeravanja prema posebnoj stanici ili tkivu te se nije u mogućnosti vezati za njih. Točnost magnetskog usmjeravanja ovisi o dubini na kojoj se nalazi ciljano tkivo u tijelu: organi kao npr. jetra i pluća biti će teže „ciljani“ od organa bliže površini. Također se koristi i za isporuku matičnih stanica. Raznošenje nanočestica u ljudskom tijelu zahtjeva „lebdjenje“ nanočestica u fluidu na bazi vode stoga moramo poznavati dva, već spomenuta, relaksacijska vremena Neelovo i Brownovo. Magnetska relaksacija zapravo je proces u kojem se nanočestice polako vraćaju u stanje termodinamičke ravnoteže. Bitno je spomenuti da se nanočestice koriste obložene različitim slojevima koje im mogu poboljšati otpornost na oksidaciju, sposobnost

funkcionalizacije, otpornost na fagocite, mehaničku stabilnost i biokompatibilnost. [3] [4] [10]



Slika 12. Usmjeravanje nanočestice [15]

Sustav za primjenu lijekova

Nanočestice prvi puta su korištene u primjeni lijekova oko 1970. godine kada su razvijene kao nositelji za cjepivo i lijekove protiv raka te se i danas koriste u iste svrhe. [3] Idealna nanočestica za primjenu lijekova mora moći dobro vezati lijek za sebe, mora moći formirati stabilnu otopinu u vodenom mediju, mora biti biokompatibilna te se ne smije brzo očistiti iz krvotoka. Glavne prednost nanočestica su sposobnost ograničenja doze lijekova na određenom području te otpuštanje lijekova na velikim udaljenostima. Lijek koji se otpušta može biti kapsuliran, sjedinjen ili apsorbiran na površinu nanočestice. [3] [10] [11] [19]

Kemoterapija

Rak je jedan od vodećih uzroka smrti u cijelom svijetu. Kemoterapija, općeniti tretman za borbu protiv raka, uzrokuje značajne negativne nuspojave na zdravim stanicama. Doze kemoterapije računaju se prvenstveno individualnom tolerancijom određenog pacijenta što znači da fizički slabiji pacijenti neće biti u mogućnosti primiti odgovarajuće doze terapije za uspješno liječenje. Preciznom dostavom pomoću nanočestica postizemo to da se lijek cilja na stanice raka te minimalno ili nimalo ne zahvaća zdrave stanice. Većina magnetskih nanočestica koje se koriste za primjenu ovih lijekova bazirane su sastava željezovog oksida kao Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $FeO(OH)$ i drugo, a ponašaju se poput superparamagnetskih nanočestica. [3] [11] [12]

Magnetska rezonanca (MR)

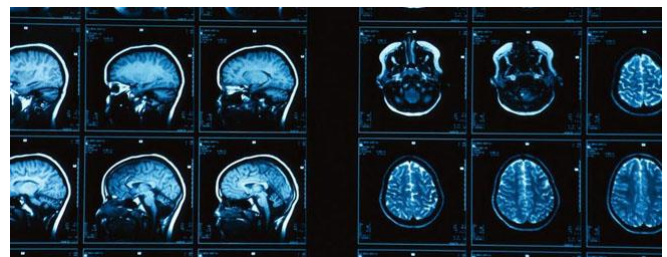
Magnetska rezonanca vrlo je koristan alat u medicinskoj dijagnostici, istraživanjima i patologiji. Ona mjeri promjenu magnetizacije protona vode u magnetskom polju nakon što se podvrgnu impulsu magnetskog polja. Protoni se u različitim vrstama tkiva ponašaju različito, čime daju kontrast potreban za razlikovanje između različitih vrsta tkiva. MR također se koristi i za potvrđivanje usmjeravanja lijekova u nanočesticama. Magnetska rezonanca radi na principu primjene vanjskog magnetskog polja na cijelo tijelo kako bi se magnetizirale čestice u tijelu i na taj način moguće je mjeriti relaksacijska vremena različitih tkiva. Kada nanočesticu usmjerimo na određenu stanicu ili tkivo, relaksacijsko vrijeme trebalo bi biti kraće te se na taj način može vidjeti je li lijek apsorbiran na dobro mjesto. [3] [13] [16]

Hipertermija

Sve nanočestice moguće je modificirati i funkcionalizirati za različite primjene što dodatno omogućava njihovu primjenu u medicini. Hipertermija služi za zagrijavanje nanočestica pomoću vanjskog magnetskog polja čime bi uništavale rakom zahvaćene stanice i tkivo. Rast raka se usporava ili zaustavlja pri rasponu temperatura od 42 do 48°C dok normalne stanice mogu podnijeti još veće temperature. Negativna nuspojava je nažalost gotovo reverzibilno oštećenje stanica i tkiva, međutim, ova metoda može povećati učinkovitost radijacije i kemoterapije na stanice raka. [3]



Slika 13. Uređaj za magnetsku rezonancu



Slika 14. NMR slike mozga

3. Zaključak

Superparamagnetizam definira se kao specifično magnetsko ponašanje karakteristično za čestice nanometarskih dimenzija. Čestice su uglavnom sačinjene od jedne domene. Superparamagnetske nanočestice karakterizirane su kratkim vremenom relaksacije (Neelovo vrijeme relaksacije), temperaturom blokiranja i specifičnom krivuljom magnetske histereze gdje su koercitivno polje (H_C) i remanentna magnetizacija (M_r) vrlo mali, a sama krivulja je uska s karakterističnim S-oblikom. Superparamagnetske nanočestice postaju magnetizirane u prisustvu vanjskog magnetskog polja, a nestankom istog nestaje i njihova magnetizacija zbog utjecaja toplinske energije. Jedinствena svojstva superparamagnetskih nanočestica pružila su im brojne mogućnosti primjene posebice u području industrije i biomedicine.

4. Literatura

[1] P. Dobson, H. Jarvie, S. King; Nanoparticle

URL: <https://www.britannica.com/science/nanoparticle> (28.08.2018.)

[2] URL: http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_b/hg2m_b.html (28.08.2018.)

[3] D. Sellmyer, R. Skomski; Advanced Magnetic Nanostructures, 2006. Springer Science+Business Media, Inc.

[4] M. Benz; Superparamagnetism: Theory and Applications

[5] D. Alloyeau, C. Mottet, C. Ricolleau; Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties

[6] URL: [https://eng.libretexts.org/Textbook_Maps/Chemical_Engineering/Supplemental_Modules_\(Materials_Science\)/Magnetic_Properties/Superparamagnetism](https://eng.libretexts.org/Textbook_Maps/Chemical_Engineering/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Magnetic_Properties/Superparamagnetism) (30.08.2018.)

[7] URL: <https://ferrofluid.ferrotec.com/technology/> (10.09.2018.)

[8] URL: https://www.webopedia.com/DidYouKnow/Computer_Science/perpendicular_hard_drive_technology.asp (03.09.2018.)

[9] Journal of Magnetism and Magnetic Materials: K. Raj, B. Moskowitz, R. Casciari; Advances in ferrofluid technology 2018.

[10] M. Muhammed; Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications

[11] URL: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/technology-spotlights/iron-oxide-nanoparticles-characteristics-and-applications.html> (10.09.2018.)

[12] URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3405876/> (10.09.2018.)

[13] URL: <https://www.nibib.nih.gov/science-education/science-topics/magnetic-resonance-imaging-mri> (10.09.2018.)

[14] Journal of Applied Physics: P. Mendoza Zélis, I. J. Bruvera, M. Pilar Calatayud, G. F. Goya, F. H. Sánchez; Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad and the the ugly, 2015.

[15] URL: <https://inscx.com/new-approach-helps-achieve-effective-nanoparticle-based-drug-delivery/> (10.09.2018.)

[16] Biomaterials: J. Richey, M. Strand, C. A. Flask; Magnetic nanoparticles with dual functional properties: Drug delivery and magnetic resonance imaging, 2008.

[17] S. Horikoshi, N. Serpone; Microwaves in Nanoparticle Synthesis - Introduction to Nanoparticles, 2013.

URL: https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527331972_c01.pdf (17.09.2018.)

[18] Journal of Applied Crystallography: B. D. Hall, D. Zanchet, D. Ugarte; Estimating nanoparticle size from diffraction measurements, 2000.

[19] A. Sosnik, S.Mühlebach; Advanced Drug Delivery Reviews, 2018.

Životopis

Ivana Bakoška rođena je 22.12.1996. godine u Našicama, u Republici Hrvatskoj. Pohađala je Osnovnu školu Ivana Gorana Kovačića u Zdencima. Po završetku osnovne škole upisuje Opću gimnaziju Stjepana Ivšića u Orahovici koju je završila 2015. godine. Iste godine upisuje preddiplomski studij fizike na Odjelu za fiziku, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, koji i trenutno pohađa.