



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Ivan Ilakovac

Anizotropija magnetskih svojstava nanočestica metala

Kemijski seminar 1

prema radu: Z. Ma, J. Mohapatra, K. Wei, J.P. Liu, S. Sun, *Chem Rev* **123** (2023) 3904–3943

doktorski studij kemije

1. godina studija, smjer: anorganska i strukturna kemija

Zagreb, 2025. godina.

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Magnetski materijali.....	2
2.1.1. <i>Magnetski moment</i>	<i>2</i>
2.2. Magnetizacija	4
2.3. Magnetsko polje i magnetska indukcija.....	4
2.4. Magnetizacija materijala.....	5
2.4.1. <i>Dijamagnetizam</i>	<i>5</i>
2.4.2. <i>Paramagnetizam</i>	<i>6</i>
2.4.3. <i>Domenska magnetizacija (ferimagnetizam, feromagnetizam i antiiferomagnetizam)</i>	<i>7</i>
2.5. Magnetska svojstva nanočestica	10
2.6. Anizotropija magnetskih svojstava	11
2.6.1. <i>Magnetokristalna anizotropija.....</i>	<i>11</i>
2.6.2. <i>Anizotropija oblika.....</i>	<i>14</i>
§ 3. PRIMJERI SINTEZE ANIZOTROPNIH MAGNETSKIH NANOČESTICA	16
3.1. Sinteza nanočestica heksaferita	16
3.2. Sinteza nanočestica kubičnih ferita	18
3.3. Sinteza nanočestica manganovih ferita	21
§ 4. PRIMJENA ANIZOTROPNIH MAGNETSKIH NANOČESTICA U BIOMEDICINI.....	23
4.1. Kontrastna sredstva u dijagnostici	23
4.2. Magnetska hipertermija	23
4.3. Ciljana dostava lijekova	24
§ 5. ZAKLJUČAK	25
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	XXVI

§ 1. UVOD

Otkriće ruda koja pokazuju magnetska svojstva, najvećim dijelom sačinjenih od magnetita, datira još iz antičkih vremena. Prema grčkom filozofu Aristotelu, Tales iz Mileta (oko 624. pr. n. e. – oko 547. pr. n. e.) autor je prvih zapisa o ovoj, tada vrlo čudesnoj i mističnoj pojavi. Tales je magnetska svojstva nekih materijala poput magnetita objasnio postojanjem duše u materijalu jer imaju „moć pomicanja nekih predmeta“. Podrijetlo riječi *magnet* vezano je uz grad Magnezija na Meandri u Maloj Aziji. Sve do 17. stoljeća prevladava animistički pristup magnetizmu, što je u konačnici rezultiralo vrlo uskom uporabom magneta u tehnološke svrhe (kompas u navigaciji, čiji se izum pripisuje Kinezima u 4. st. p. n. e.), a vrlo čestom uporabom u ritualne i mistične svrhe (talismani, liječenje duševnih bolesti).¹ Od 17. stoljeća, kada se intenzivno uvodi znanstveni pristup proučavanju magnetskih pojava, pa sve do danas, magneti su doživjeli vrlo širok raspon primjene u znanosti i tehnologiji. Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća, posebna pažnja pridaje se proučavanju magnetskih nanočestica i njihovih svojstava u svrhu njihove primjene u biomedicini, elektronici, ekologiji, energetici, poljoprivredi, itd. Jedno od važnih svojstava magnetskih nanočestica je i magnetska anizotropija. U ovom radu, bit će prikazan kratki teorijski pregled magnetizma na razini nanočestica, vrsta magnetske anizotropije s naglaskom na magnetokristalnu anizotropiju i anizotropiju oblika s pripadajućim primjerima sinteze anizotropnih magnetskih nanočestica i rezultatima iz znanstvenih radova, te primjeri primjene magnetskih nanočestica u biomedicini.



Slika 1. Kineski kompas iz 4. st. p. n. e. (Izvor: <https://blog.hmns.org/2017/02/educator-how-to-make-your-own-ancient-chinese-compass/>, datum preuzimanja: 20. 3. 2025.)

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Magnetski materijali

Nakon otkrića Hansa Christiana Ørsted 1820. godine, dolazi do rasvjetljavanja fenomena magnetizma. Posljedično spoznajama iz Ørstedovog pokusa, u klasičnoj fizici uvodi se pojam magnetskog polja čiji je uzrok gibanje električnog naboja – tako se žici kroz koju teče struja, ali i gibanju naboja unutar samog atoma pripisuje svojstvo izvora magnetskog polja. Dakle, Ørstedovim otkrićem elektricitet i magnetizam prestaju biti neovisne pojave pa počinjemo govoriti o elektromagnetskoj interakciji. U ovom teorijskom pregledu naglasak će biti na opisivanju veličina relevantnih za opisivanje magnetskih svojstava nanočestica.

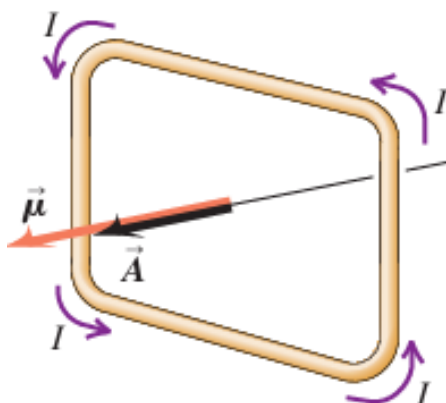
2.1.1. Magnetski moment

U klasičnoj fizici, uzrokom promjene translacijske akceleracije smatra se sila, a uzrokom promjene rotacijske akceleracije smatra se zakretni moment ili moment sile. Poznata pojava otklanjanja magnetske igle ovisno o smjeru magnetskog polja objašnjava se postojanjem momenta sile. U slučaju rotacije magneta u magnetskom polju, moment sile, τ definira se kao vektorski umnožak magnetskog momenta, m i magnetske indukcije, B :

$$\tau = m \times B.$$

Magnetski moment može se smatrati makroskopskim svojstvom tijela koje u interakciji s magnetskim poljem doživljava moment sile. Osim permanentnih magneta poput magnetske igle, u interakciju s magnetskim poljem na isti način stupa i kružna petlja kroz koju protječe struja (slika 2), stoga kružna petlja kroz koju protječe struja također posjeduje magnetski moment:²

$$m = I \cdot A.$$

Slika 2. Magnetski moment struje petlje²

2.1.2. Magnetski moment elektrona

Prema modelu klasične fizike, elektron koji orbitira oko jezgre u atomu smatra se kružnom strujnom petljom, zbog čega elektron ima magnetski moment. Osim doprinosa orbitalnog gibanja elektrona, prisutan je i spinski doprinos magnetskom momentu jer se prema klasičnom modelu elektron smatra fizičkim objektom, odnosno negativno nabijenom sferom koja se, osim oko jezgre, vrti i sama oko svoje osi:

$$m = m_o + m_s;$$

odnosno:

$$m = -g \frac{e}{2m_e} p;$$

pri čemu je g Landeov faktor razdvajanja koji govori koliki je omjer orbitalnog i spinskog doprinosa ukupnom magnetskom momentu (za $g = 1$ prisutne su samo orbitalne komponente magnetskog momenta, a za $g = 2$ prisutne su samo spinske komponente magnetskog momenta), e je elementarni naboj, m_e je masa elektrona, a p je ukupna kutna količina gibanja svih elektrona.

Klasični model magnetskog momenta pretpostavlja bilo koje vrijednosti magnetskog momenta, no prema kvantno-mehaničkom modelu, i orbitalni i spinski magnetski moment su kvantizirani. Kvantizacija orbitalnog magnetskog momenta dokazana je Zeemanovim učinkom, dok je kvantizacija spinskog magnetskog momenta dokazana Stern-Gerlachovim

eksperimentom. Prema kvantno-mehaničkom modelu i dualnoj prirodi materije, napušta se ideja o elektronu kao o nabijenoj sferi koja se vrti oko svoje osi i spin elektrona smatra se, poput mase i naboja, intrinzičnim svojstvom svake čestice.³

2.2. Magnetizacija

Budući da je magnetski moment svojstvo čestice, uobičajeno se koristi magnetizacija, kao svojstvo materijala. Magnetizacija je definirana kao ukupni magnetski moment po volumenu:

$$M = \frac{m}{V}.$$

2.3. Magnetsko polje i magnetska indukcija

Jedna od fundamentalnih ideja koje objašnjavaju magnetske pojave je postojanje magnetskog polja. Ako je u prostoru prisutno magnetsko polje, to znači da postoji energetski gradijent koji može proizvesti silu na nabijenu česticu u gibanju, silu na vodič kroz kojeg prolazi struja, rotaciju permanentnog magneta, rotaciju vektora magnetskih momenata unutar materijala ili spinova elektrona unutar tog materijala. Veličina kojom se kvantificira ideja magnetskog polja zove se jakost magnetskog polja, H . Magnetsko polje u prolazu kroz materijal izaziva odgovor materijala koji se naziva magnetska indukcija, B .

Za vakuum, veza između magnetskog polja i magnetske indukcije je:

$$B = \mu_0 \cdot H,$$

pri čemu je $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Tm/A}$ permeabilnost vakuuma, jedna od temeljnih prirodnih konstanti. Mjerna jedinica za magnetsku indukciju je tesla [T]. Magnetsko polje indukcije 1 T uzrokovat će silu od 1 N po metru vodiča kroz kojeg teče struja od 1 A.

U materijalima poput paramagnetika, dijamagnetika, feromagnetika i ostalih, magnetska indukcija više nije linearna funkcija magnetskog polja, niti je permeabilnost više

univerzalna konstanta. Osim o magnetskom polju, magnetska indukcija ovisi i o odzivu magnetskih momenata unutar samog materijala, odnosno o magnetizaciji materijala:

$$B = \mu_0(H + M).$$

Za proučavanje magnetskih svojstava pojedinog materijala uobičajeno se koristi veza između magnetizacije i vanjskog polja. Magnetizacija i magnetsko polje povezani su preko magnetske susceptibilnosti, χ :

$$M = \chi \cdot H.$$

Važno je napomenuti, da u većini slučajeva, a naročito kod fero-, feri- i antiferomagnetskih materijala ovisnost magnetizacije o jakosti magnetskog polja nije linearna, stoga ni susceptibilnost ne možemo smatrati konstantnom. Magnetizacija je posljedica organizacije magnetskih momenata unutar samih materijala, a koja dalje ovisi o elektronskoj strukturi unutar samog materijala, temperaturi, jakosti interakcija magnetskih momenata, kristalnoj strukturi, itd.³

2.4. Magnetizacija materijala

S obzirom na odziv materijala u magnetskom polju jakosti H , materijali se dijele na:

1. dijamagnetike
2. paramagnetike
3. domenski materijali (feromagnetici, ferimagnetici, antiferomagnetici).

2.4.1. Dijamagnetizam

Dijamagnetici su materijali čija magnetizacija umanjuje vrijednost magnetske indukcije, tj. orijentacija vektora magnetizacije suprotna je orijentaciji vektora magnetskog polja, što rezultira negativnom susceptibilnošću dijamagnetika. Uzrok dijamagnetičnosti je sparenost

svih elektrona unutar materijala, što znači da su magnetski momenti elektrona unutar pojedinačnih atoma suprotno orijentirani i ukupni magnetski moment je, posljedično tome, jednak nuli. Dijamagnetični materijali sastoje se od tvari građenih od čestica s potpuno popunjenim elektronskim ljuskama.

2.4.2. Paramagnetizam

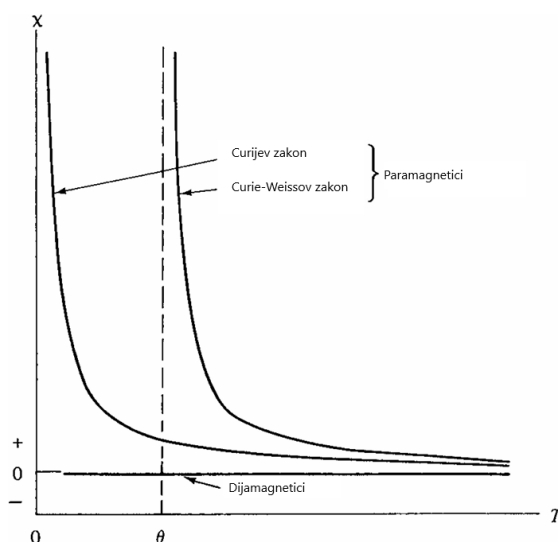
Prva sistematična mjerenja susceptibilnosti velikog broja tvari izveo je Pierre Curie 1895. godine. Rezultati njegovih mjerenja su pokazali da je susceptibilnost dijamagnetika neovisna o temperaturi, dok je za paramagnetike susceptibilnost ovisna o temperaturi:

$$\chi = \frac{C}{T},$$

pri čemu je C Curijeva konstanta. Ova formulacija ovisnosti, zvana Curijev zakon, nakon opsežnijih rezultata poprima općenitiji oblik, izražen kao Curie-Weissov zakon:

$$\chi = \frac{C}{(T-\theta)},$$

pri čemu je θ konstanta s dimenzijama temperature, specifična za svaku pojedinu tvar.



Slika 3. Ovisnost susceptibilnosti paramagnetika i dijamagnetika o temperaturi (preuzeto i prilagođeno prema⁴)

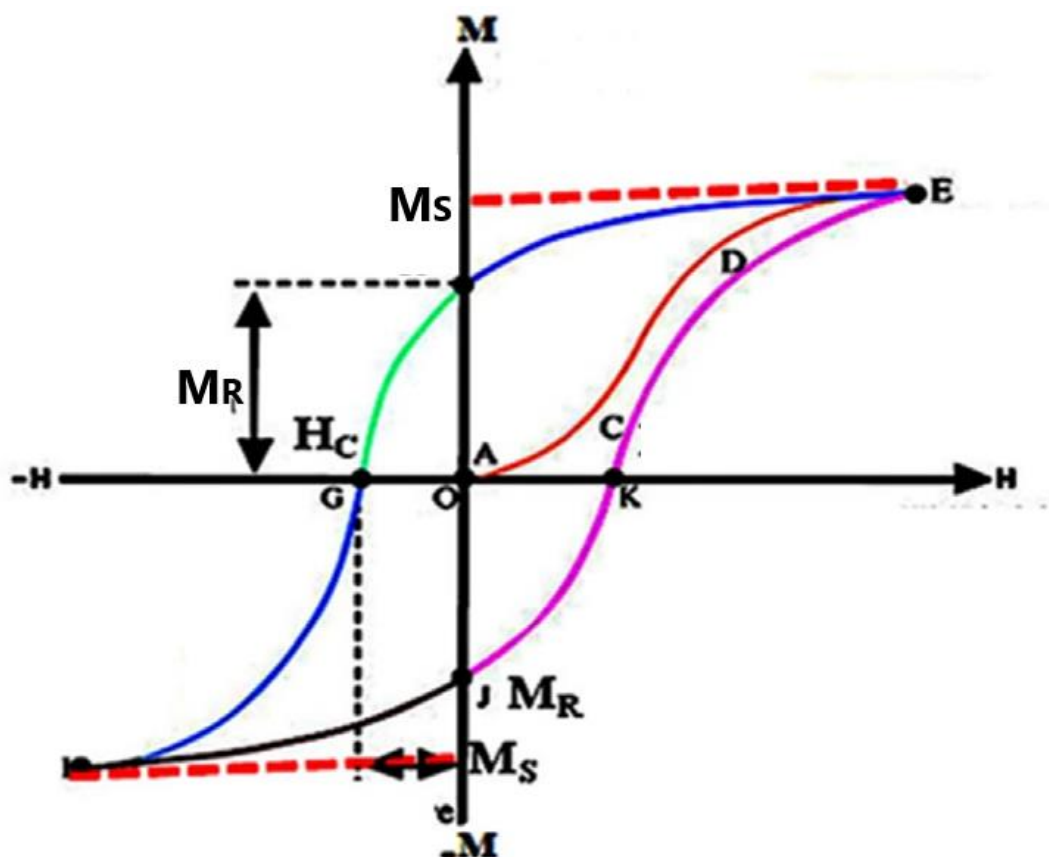
Ove rezultate teorijski je prvi puta objasnio Langevin 1905. godine. Za razliku od dijamagnetizma, gdje je ukupni magnetski moment nekog atoma jednak nuli, paramagnetične tvari građene su od atoma čiji je ukupni magnetski moment različit od nule. U odsustvu magnetskog polja, zbog termalnog gibanja svi magnetski momenti međusobno se poništavaju. Primjenom vanjskog magnetskog polja na paramagnetični materijal, magnetski momenti imaju tendenciju usmjeravanja u smjeru magnetskih polja. Ovisno o temperaturi, termalne fluktuacije otežavaju usmjeravanje magnetskih momenata što će se konačno odraziti na susceptibilnost – pri nižim temperaturama susceptibilnost je veća, a pri višim manja. Uklanjanjem vanjskog magnetskog polja, efekt termalnog gibanja ponovno dominira i magnetizacija je jednaka nuli.

Prema kvantnoj teoriji, magnetski momenti mogu imati samo diskretne vrijednosti orijentacije, tj. nasumična orijentacija magnetskog momenta je kvantizirana, kao i projekcija magnetskog momenta na os vanjskog magnetskog polja. Unutar kristalne strukture, atomi ili ioni proizvode tzv. *kristalno polje*, električno polje koje poprima simetriju kristalne strukture. Zbog kristalnog polja, orbite elektrona su čvrsto vezane uz strukturu, stoga orbitalni magnetski moment smatramo „ugašenim“ i on ne doprinosi magnetizaciji uslijed vanjskog magnetskog polja, stoga magnetizaciji doprinose samo spinski magnetski momenti. Najčešći paramagnetični materijali su soli prijelaznih metala, npr. $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.⁴

2.4.3. Domenska magnetizacija (ferimagnetizam, feromagnetizam i antiferomagnetizam)

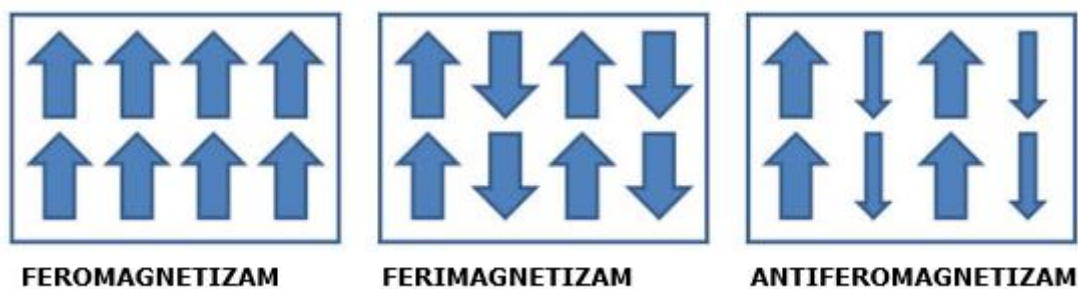
Magnetizacija materijala građenih od atoma koji imaju veći broj nesparenih elektrona u d-podljuskama (poput željeza) pokazuje drugačije ponašanje od paramagnetizma. Susceptibilnost takvih materijala u početku je vrlo visoka, što rezultira velikim povećanjem magnetizacije, ali kako magnetizacija doseže svoj maksimum, susceptibilnost se smanjuje. Maksimalna vrijednost magnetizacije naziva se saturacijska magnetizacija, M_s . Uklanjanjem magnetskog polja, materijal i dalje ostaje magnetiziran i ta magnetizacija naziva se remanentna magnetizacija, M_R . Da bi se magnetizacija takvih materijala dovela na nulu, potrebno je vanjsko polje suprotne orijentacije onom polju koje je uzrokovalo magnetizaciju. Vrijednost polja koja je potrebna da se remanentna magnetizacija svede na nulu naziva se koercitivno polje, H_c . Kada bi se ovisnost magnetizacije o polju prikazala grafički, ovisnost bi poprimila oblik sigmoidalne

krivulje, a pojava ovakvog ponašanja magnetizacije naziva se histereza (slika 4). Materijali koji podliježu histerezi nazivaju se feromagnetici.



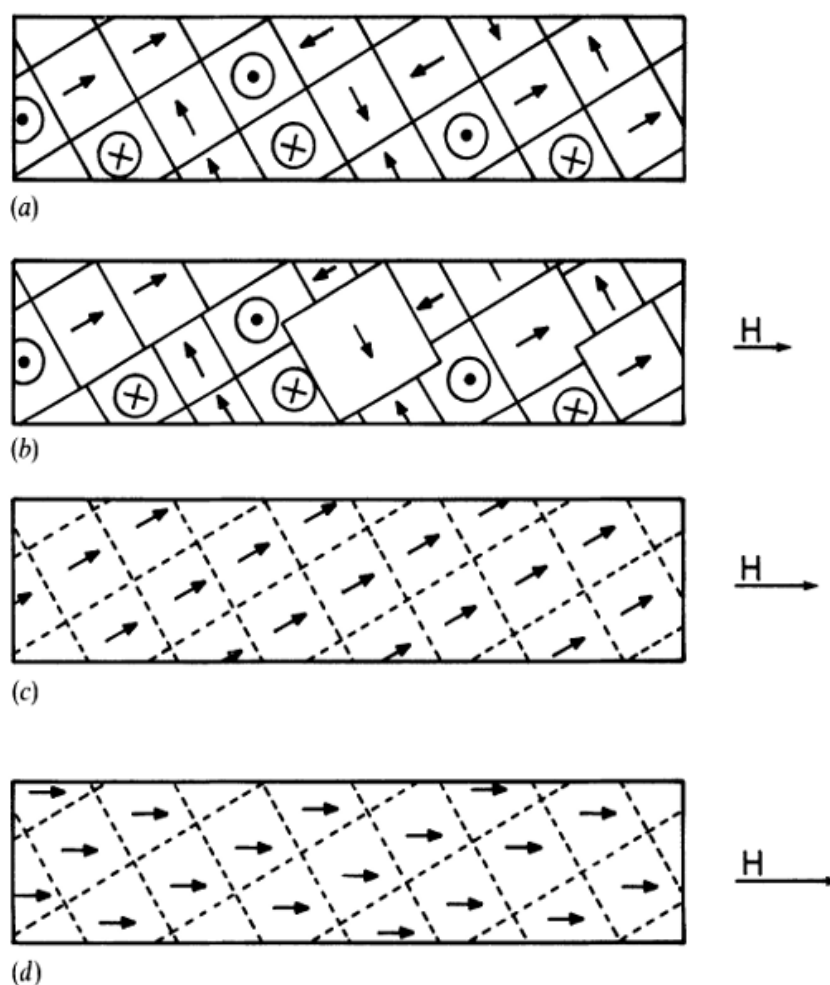
Slika 4. Krivulja histereze i relevantne vrijednosti (preuzeto i prilagođeno prema⁵)

Uzroke histereze treba potražiti u interakciji spinskih magnetskih momenata. Budući da su elektroni fermioni, zakoni isključenja kvantne fizike zabranjuju da se dva elektrona nalaze u istom kvantnom stanju. Interakcija može biti takva da su magnetski momenti atoma orijentirani paralelno (feromagnetizam), antiparalelno (antiferomagnetizam) ili antiparalelno s različitim vrijednostima magnetskog momenta (ferimagnetizam) (slika 5).



Slika 5. Feromagnetizam, ferimagnetizam i antiferomagnetizam,

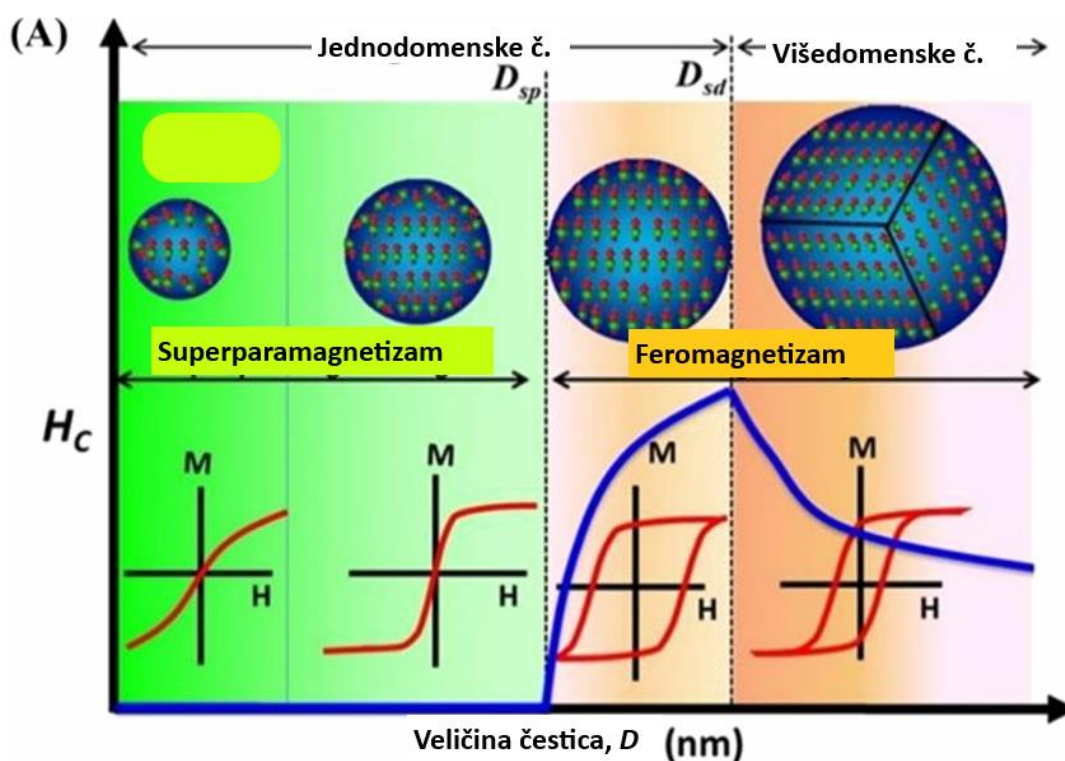
Stanje u kojem su svi magnetski momenti unutar materijala jednako orijentirani nije energetski održivo, stoga u stvarnosti svi magnetski momenti neće biti orijentirani u istom smjeru. Kako bi se smanjila potencijalna energija unutar sustava, jednako orijentirani magnetski momenti grupiraju se u domene. Veličina jedne domene kreće se u rasponu od 10^{-6} do 10^{-4} m. Između domena nalaze se potencijalne barijere, tzv. zidovi domena ili granice domena. Dovođenjem materijala u vanjsko magnetsko polje, magnetski momenti se nalaze u gradijentu potencijala te magnetski momenti imaju dovoljno energije za prevladavanje potencijalne barijere te dolazi do magnetizacije (slika 6). Uklanjanjem magnetskog polja, interakcija magnetskih momenata je i dalje dovoljno jaka da prevlada termalno gibanje te materijal ostaje magnetiziran. Iznad određene temperature (Curieva točka za feromagnetike i ferimagnetike, Neelova točka za antiferomagnetike), interakcija magnetskih momenata nije dovoljno jaka da zadrži navedena svojstva pa svi materijali postaju paramagnetični.⁴



Slika 6. Shematski prikaz domenske građe i usmjeravanja magnetskih momenata unutar domena primjenom vanjskog magnetskog polja.³

2.5. Magnetska svojstva nanočestica

Broj domena unutar materijala ovisi o veličini samog materijala. Smanjivanjem veličine materijala smanjuje se i broj domena. Kada se čestica smanji na veličinu ispod određene veličine, energetski je povoljnije da su magnetski momenti unutar čestice organizirani samo u jednoj domeni. Koercitivnost jednodomenskih čestica je velika, ali daljnim smanjenjem veličine čestica, opada i koercitivnost. Kada su čestice dovoljno male da je njihova koercitivnost jednaka nuli, čestice postaju superparamagnetske. Superparamagnetske čestice imaju visoku susceptibilnost, ali izostaje histeretsko ponašanje (slika 7). Oblik i veličina magnetskih nanočestica uvelike utječe na oblik krivulje magnetizacije.⁶



Slika 7. Ilustracija jednodomenskih i višedomenskih nanočestica te ovisnost koercitivnog polja o veličini čestica uz ugrađene krivulje magnetizacije za pojedinačnu vrstu čestica (preuzeto i prilagođeno prema ⁶)

2.6. Anizotropija magnetskih svojstava

Anizotropija (grč. *ἀνισος*: nejednak + -tropija) je osobitost nekog sredstva da njegova fizikalna svojstva poprimaju različite vrijednosti za različite smjerove. Unutar anizotropije magnetskih svojstava prisutno je nekoliko vrsta anizotropije:

- i. magnetokristalna anizotropija
- ii. anizotropija oblika
- iii. anizotropija
- iv. inducirana anizotropija
- v. anizotropija izmjene.

Za ovaj rad relevantne su prve dvije vrste anizotropije, stoga detaljniji opis slijedi u prva dva potpoglavlja.

2.6.1. Magnetokristalna anizotropija

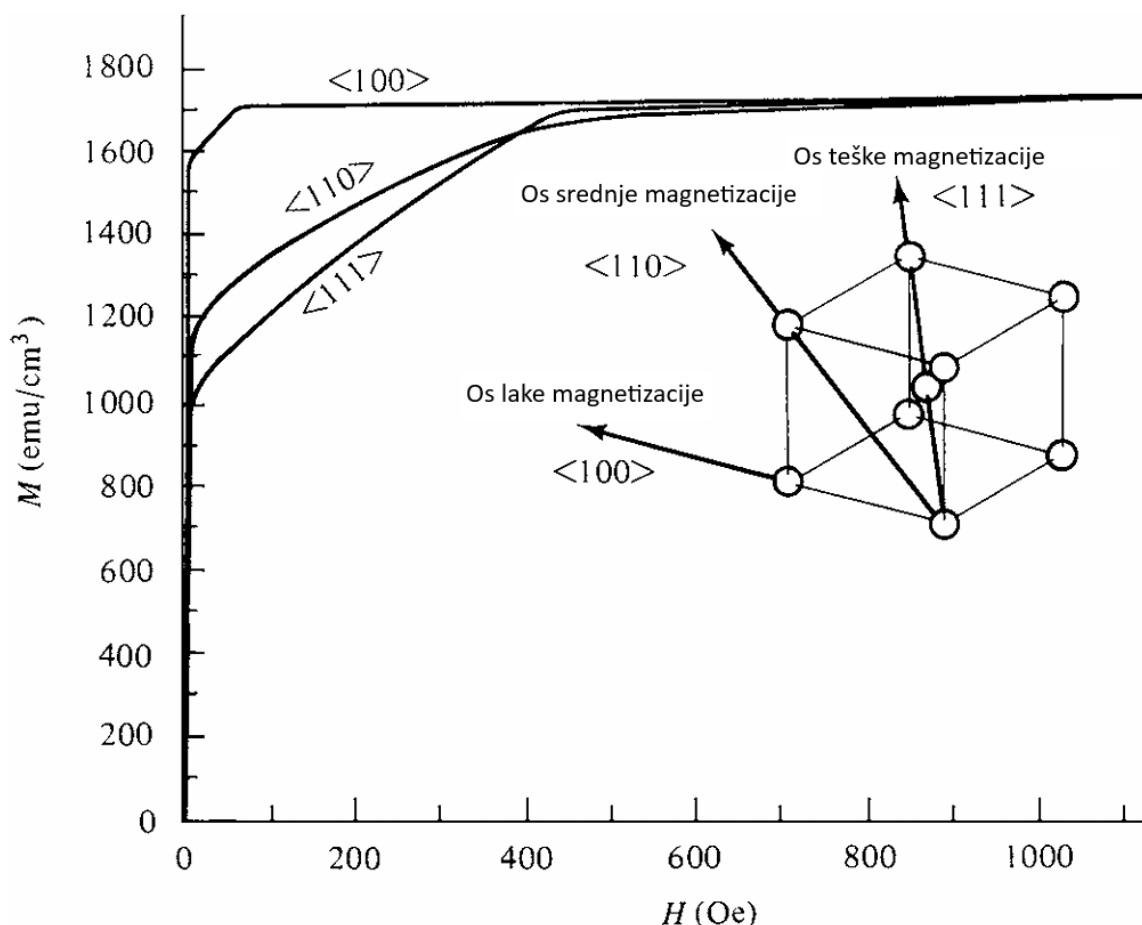
Magnetokristalna anizotropija pojam je koji se veže uz preferiranu orijentaciju magnetskih momenata unutar kristalne strukture. Kod ove vrste anizotropije unutar materijala prisutna je jedna ili više kristalografskih osi duž kojih se materijal magnetizira lakše u odnosu na ostale osi. Magnetski laka os je kristalografska os duž koje je orijentirana većina magnetskih momenata u odsutvu magnetskog polja. Vanjsko polje koje je usmjereno duž magnetski lake osi najlakše magnetizira materijal u tom smjeru, dok će u svim ostalim smjerovima inducirati puno manju vrijednost magnetizacije. Osi duž kojih je potrebno veće magnetsko polje kako bi se postigla saturacijska magnetizacija zovu se magnetski teške osi.

Prilikom magnetizacije materijala u smjeru osi koje nisu lake magnetske osi, vanjsko magnetsko polje obavlja rad. Rad koji obavi magnetsko polje prilikom magnetizacije materijala duž kristalne osi koja nije laka magnetska os zove se energija magnetokristalne anizotropije.

1929. ruski fizičar Akimov pokazao je da se energija magnetokristalne anizotropije može izraziti razvojem u red, pri čemu je nezavisna varijabla kut između saturacijske magnetizacije u odnosu na kristalne osi. Za slučaj kubičnog kristala:

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

pri čemu su K_0 , K_1 i K_2 konstante karakteristične za pojedini materijal pri pojedinoj temperaturi i izražavaju se u J/m^3 , a α je kosinus kuta između kristalografske osi i magnetizacije. Kako je za mjerenja relevantna samo promjena energije, prvi član jednadžbe može se zanemariti. Predznak konstante K_1 i iznos konstante K_2 određuju koja od kristalografskih osi je os lake magnetizacije. Na slici 8 prikazane su magnetizacijske krivulje u ovisnosti o smjeru magnetizacije za kristal željeza.



Slika 8. Krivulje magnetizacije za pojedinačne kristalografske osi na primjeru kristala željeza (preuzeto i prilagođeno prema ⁴⁾)

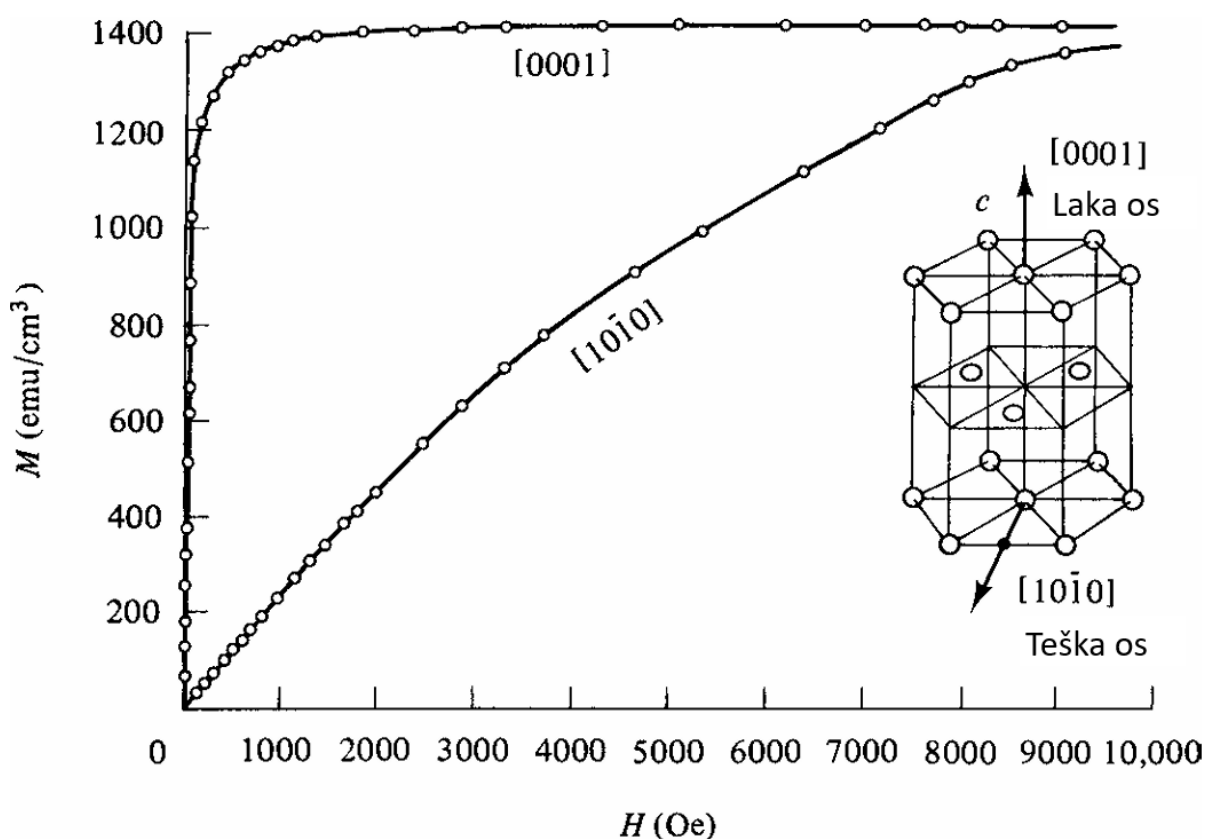
Na slici 9 prikazana je magnetizacijska krivulja kobalta, čija je jedinična ćelija heksagonska gusta slagalina. Vidljivo je da je heksagonska c -os u ovom slučaju os lake magnetizacije, dok mjerenja duž bazalne ravnine u svim smjerovima pokazuju da su sve osi koje leže na bazalnoj ravnini teške magnetske osi u jednakim omjerima. U ovom slučaju energija anizotropije ovisi samo o jednom kutu – θ , kutu između magnetizacije i kristalografske:

$$E = K'_0 + K'_1 \cos^2 \theta + K'_2 \cos^4 \theta + \dots$$

Umjesto kosinusa, pomoću trigonometrijskih identiteta jednadžba se može zapisati koristeći sinus:

$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots$$

Anizotropija koja je ovisna o samo o jednom kutu naziva se još i uniaksijalna anizotropija. Kada su konstante K_1 i K_2 pozitivne, energija je u minimumu za $\Theta = 0^\circ$. Kada su konstante K_1 i K_2 negativne, energija je u minimumu za $\Theta = 90^\circ$. U tom slučaju, osi lake magnetizacije nalaze se u bazalnoj ravnini stoga govorimo o ravnini lake magnetizacije. U slučaju suprotnih preznaka konstanti K_1 i K_2 , postoje razne varijante osi/ravnina lake magnetizacije.



Slika 9. Slika 8. Krivulje magnetizacije za pojedinačne kristalografske osi na primjeru kristala nikla (preuzeto i prilagođeno prema ⁴⁾)

Fizikalne uzroke magnetokristalne anizotropije treba tražiti u vrsti interakcija između magnetskih momenata. Orbitalni magnetski momenti su čvrsto vezani uz kristalnu strukturu, stoga nije za očekivati da će magnetsko polje utjecati na njihovu orijentaciju. Samim time, orijentacija orbitalnog magnetskog momenta diktira i moguće vrijednosti orijentacije spinskog

magnetskog momenta. S druge strane, interakcija spinskog i orbitalnog magnetskog momenta znatno je slabija od interakcije orbitalnog magnetskog momenta s kristalnom strukturom, stoga magnetsko polje, ako nosi dovoljno energije, može promijeniti orijentaciju spina. Što je više energije potrebno, os je teža za magnetizaciju.

Generalno, detalji interakcije koji uzrokuju magnetokristalnu anizotropiju nisu poznati, stoga nije moguće teorijski predvidjeti magnetski lake osi samo na temelju informacije o vrsti jedinične ćelije. Primjerice, magnetski laka os željeza (volumno-centrirana kubična jedinična ćelija) je os najveće atomske gustoće (prostorna dijagonala), dok u slučaju nikla (plošno-centrirana kubična jedinična ćelija) os najveće atomske gustoće (plošna dijagonala) nije magnetski laka os. Također, s povećanjem temperature, magnetska anizotropija, kao i koercitivno polje, opada do Curijeve točke kada u potpunosti isčezava. Ipak, konstante anizotropije mogu se odrediti eksperimentalno – torzijskom magnetometrijom, računanjem konstanti iz krivulja magnetizacije ili pomoću torzijskih krivulja. Tvrdi magnetski materijali uglavnom imaju uniaksijalnu magnetokristalnu anizotropiju (heksagonska ćelija), s toga njihova konstanta anizotropije duž lake osi poprima puno veću vrijednost od konstante anizotropije mekih magnetskih materijala (kubična ćelija), jer potonji mogu imati više osi lake ili srednje lake magnetizacije.^{4,7}

2.6.2. Anizotropija oblika

Svojstvo magnetokristalne anizotropije je intrinzično svojstvo svakog materijala. Kada je konstanta magnetokristalne anizotropije mala, primjerice u prethodno spomenutom slučaju kubičnih kristala, anizotropija se može pospješiti manipulacijom oblika i veličine čestica. Anizotropija oblika posljedica je stabilizacije magnetostatske energije (kao i domenska organizacija unutar materijala). Energija koju je potrebno uložiti za orijentaciju magnetskih momenata izvan nekog anizotropnog smjera (primjerice, reorijentacija uzdužne u poprečnu magnetizaciju štapičaste nanočestice) zove se energija anizotropije oblika:

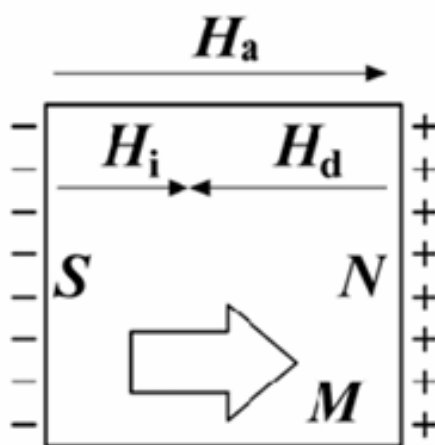
$$E = K_{sh} \sin^2 \theta,$$

pri čemu je θ kut između preferirane osi i osi magnetizacije, a K_{sh} konstanta anizotropije oblika. konstanta anizotropije oblika uvelike ovisi o demagnetizirajućem faktoru. Demagnetizirajući

faktor, N_d je konstanta proporcionalnosti u ovisnosti demagnetizirajućeg polja, H_d o magnetizaciji:

$$H_d = N_D \cdot M.$$

Demagnetizirajuće polje posljedica je efekta površinskih magnetskih momenata koji su „zamrznuti“, stoga se ne mogu orijentirati i stvaraju magnetsko polje proizvoljne orijentacije, koje se između ostalog i suprotstavlja magnetizaciji. Demagnetizirajuće polje, a time i demagnetizirajući faktori za pojedine smjerove magnetizacije uvelike ovise o geometriji čestice. Primjerice, za savršeno sferni oblik, demagnetizirajući faktori su jednaki u sve tri dimenzije, stoga govorimo o izotropnim česticama. U slučaju čestica ovalnog oblika, demagnetizirajuće polje veće je ako se primjenjuje vanjsko polje duž male poluosi elipse. Općenito, što je os magnetizacije duža u odnosu na ostale dimenzije čestica, to je utjecaj demagnetizirajućeg polja manji.⁷

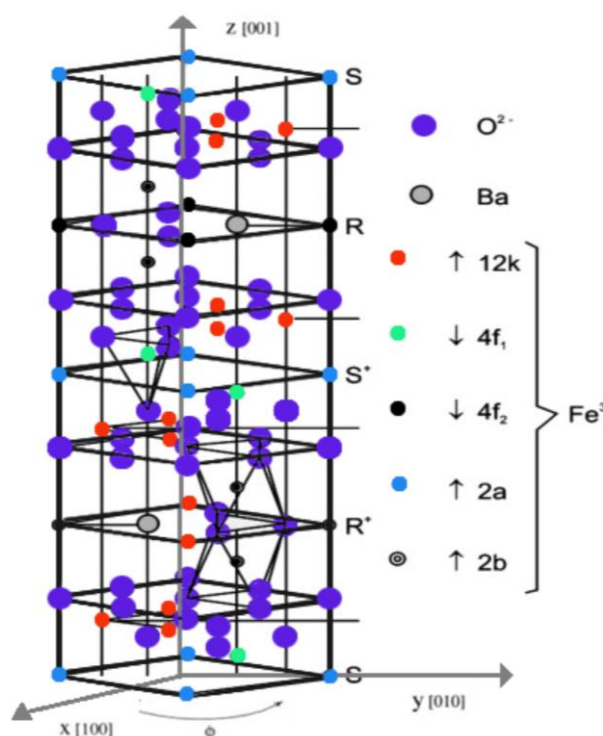


Slika 10. Položaj demagnetizirajućeg polja, H_d u odnosu na vanjsko polje, H_a ⁸

§ 3. PRIMJERI SINTEZE ANIZOTROPNIH MAGNETSKIH NANOČESTICA

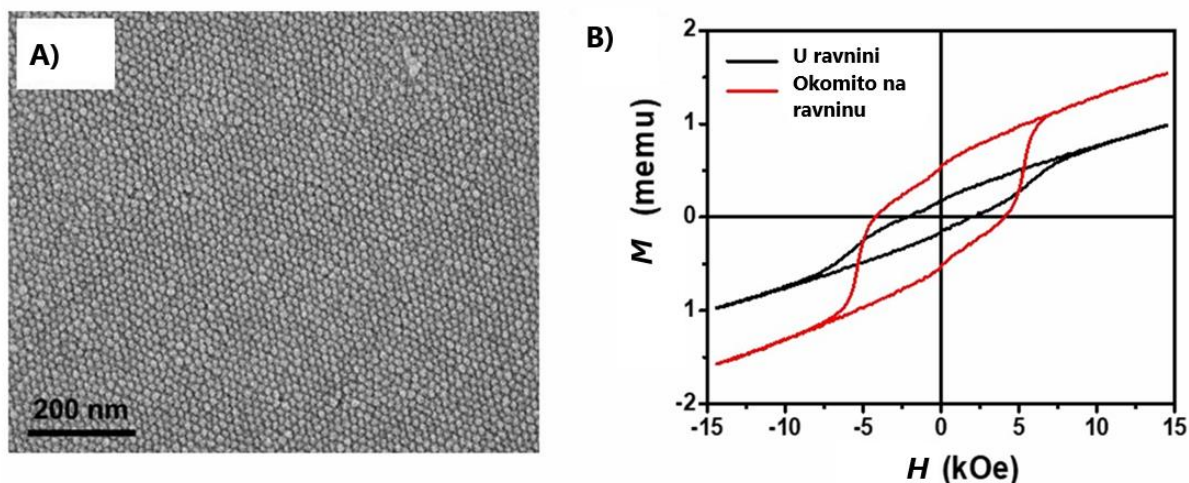
3.1. Sinteza nanočestica heksaferita

Heksaferiti su grupa kompleksnih ferimagnetičnih oksida. Ovisno o kombinacijama gradivnih jedinica složenih duž c heksagonske kristalografske osi, postoje M, Y, W, Z, X i U tipovi heksaferita. Od svih tipova, jedino je M-tip heksaferita uspješno dobiven u obliku nanočestica. Opća formula M-tipa heksaferita je $M\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$).^{6,7} Heksaferiti imaju uniaksijalnu anizotropiju, s konstantama anizotropije u raspon od 300 do 500 kJ/m³.⁸ Najčešći pristup sintezi heksaferita je reakcija metalnih oksida, MO i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) ili $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit), pri visokim temperaturama u struji kisika. U ovakvim uvjetima dolazi do ugrađivanja MO u intersticijska oktaedarska mjesta unutar kubičnog maghemita ili trigonskog hematita te dolazi do transformacije u heksagonsku strukturu (slika 11). Međutim, ovaj način sinteze nije prikladan za nanočestice željene veličine.⁶



Slika 11. Shematski prikaz strukture barijevog heksaferita¹⁰

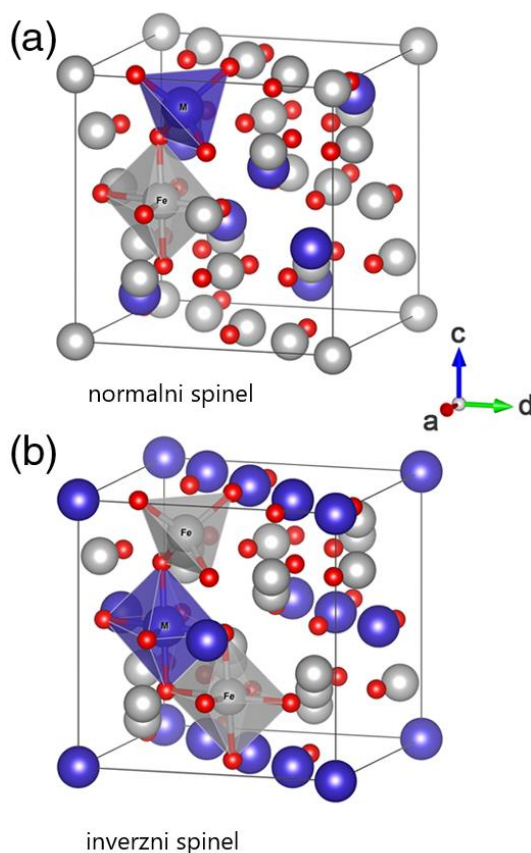
Alternativno, moguća je sinteza nanočestica heksaferita iz organske faze. Primjerice, reakcija tris(acetilacetonato) željeza(III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) i barijevog stearata pomiješanih u 1-oktadecenu i u prisustvu oleinske kiseline zagrijani su na $320\text{ }^\circ\text{C}$ pri čemu je došlo do raspada organske faze. Istovremeno je došlo do formiranja monofaznog produkta - željezovog oksida dopiranog barijem s omjerom $\text{Ba}/\text{Fe} = 0.083$. Ove čestice pokazuju superparamagnetska svojstva. Žarenjem do $700\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do konverzije kubičnog željezovog oksida dopiranog barijem u heksagonski barijev heksaferit. Ova faza pokazuje ferimagnetska svojstva. Druga vrlo važna karakteristika ovakvog načina priprave je dobra dispergiranoost prekursorskih čestica koje je lako moguće nanijeti na supstrat. Transformacija u heksaferit na ovakvom supstratu rezultira česticama posloženim u ravnini (slika 12a). Mjerenja magnetizacije u ravnini čestica i okomito na ravninu čestica pokazuju da je preferirana orijentacija magnetskih momenata u smjeru c kristalografske osi heksagonskog kristala (slika 12b), što govori da ove čestice imaju izraženu magnetokristalnu anizotropiju.⁹



Slika 12. a) TEM mikrografija pločastih nanočestica na supstratu; b) krivulje magnetizacije za magnetsko polje usmjereno u ravnini čestica i okomito na ravninu čestica (preuzeto i prilagođeno prema⁶)

3.2. Sinteza nanočestica kubičnih ferita

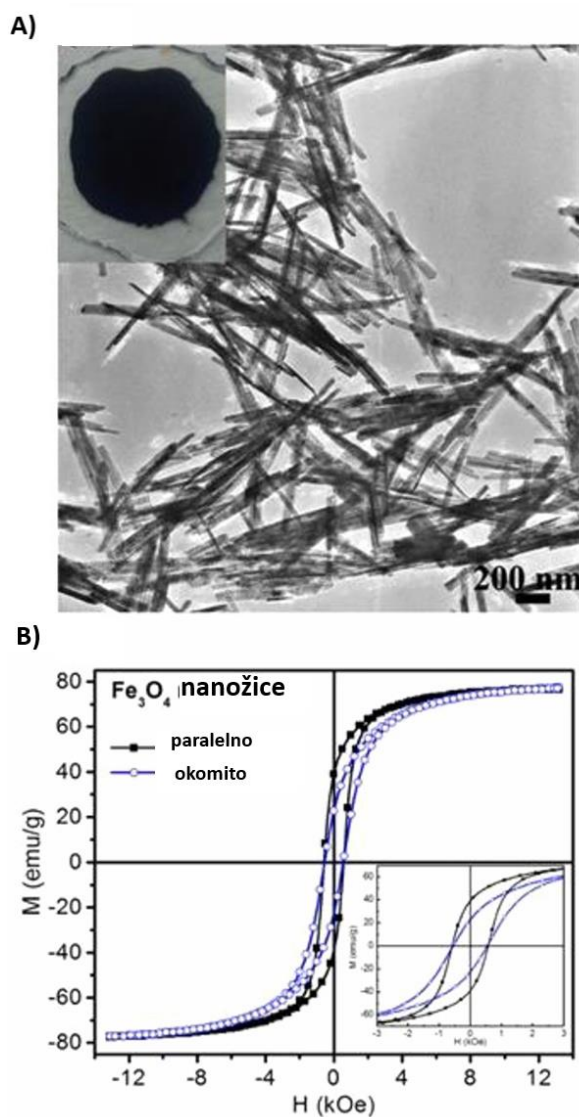
Dok heksaferiti pokazuju svojstva tvrdih magneta, kubični feriti zbog male kristalne anizotropije pokazuju svojstva mekih magneta. Kubični feriti su ferimagnetični. Ferimagnetičnost je posljedica strukture spinela ili inverznog spinela. Fe(III) ioni unutar strukture povezani preko kisikovih atoma imaju antiparalelne magnetske momente, stoga magnetska svojstva ovise o d -elektronima iz Fe(II). Strukture normalnog i inverznog spinela, MFe_2O_3 prikazane su na slici 13.



Slika 13. Shematski prikaz strukture: a) normalnog spinela; b) inverznog spinela (preuzeto i prilagođeno prema¹¹⁾)

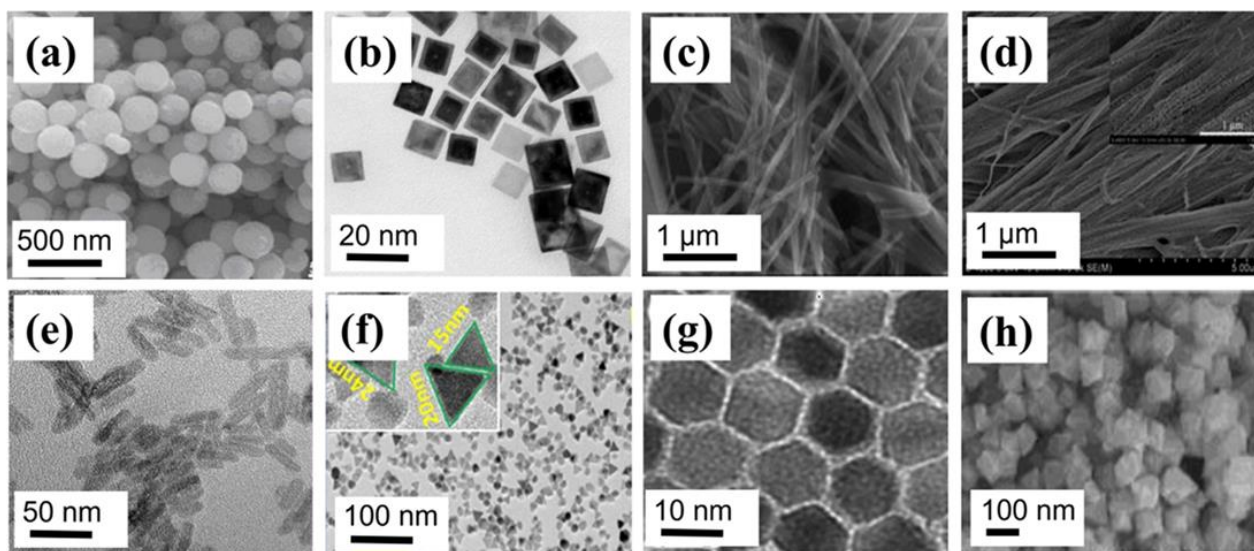
Najčešći, a pritom i "najzeleniji" primjer sinteze nanočestica kubičnih ferita je dodatkom lužine u vodenu otopinu željeza(III) pri čemu dolazi do taloženja prekursorskih čestica $Fe(OH)_3$. Različitim termičkim metodama čestice prekursora moguće je transformirati u čestice kubičnih ferita. Pri različitim uvjetima u različitim atmosferama nastaju različite faze. Alternativno, termičkim raspadom $Fe(acac)_3$ u fenil-eteru u prisustvu oleinske kiseline nastaju nanočestice

magnetita. Ovakve čestice imaju malu magnetokristalnu anizotropiju, što dovodi do zaključka da se za poboljšanje magnetskih svojstava treba koncentrirati na stvaranje nanočestica anizotropnih oblika. Nanočestice magnetita ne mogu se, primjerice, sintetizirati u anizotropnom obliku (u obliku nanoštapića ili nanožica) konvencionalnim metodama (nastaju sferične nanočestice). Umjesto toga, nanočestice magnetita u obliku nanožica mogu se sintetizirati zagrijavanjem nanožica getita, α -FeOOH. Zagrijavanjem se uklanja voda, dok nanočestice zadržavaju oblik nanožica. Tako sintetizirane nanožice pokazuju ferimagnetska svojstva i imaju tendenciju aglomeracije, pa lako formiraju rešetke nanožica. Ako se primijeni magnetsko polje duž rešetke, a nakon toga okomito na rešetke, opaža se razlika u magnetizaciji, što se može pripisati anizotropiji oblika čestica (slika 14).⁹

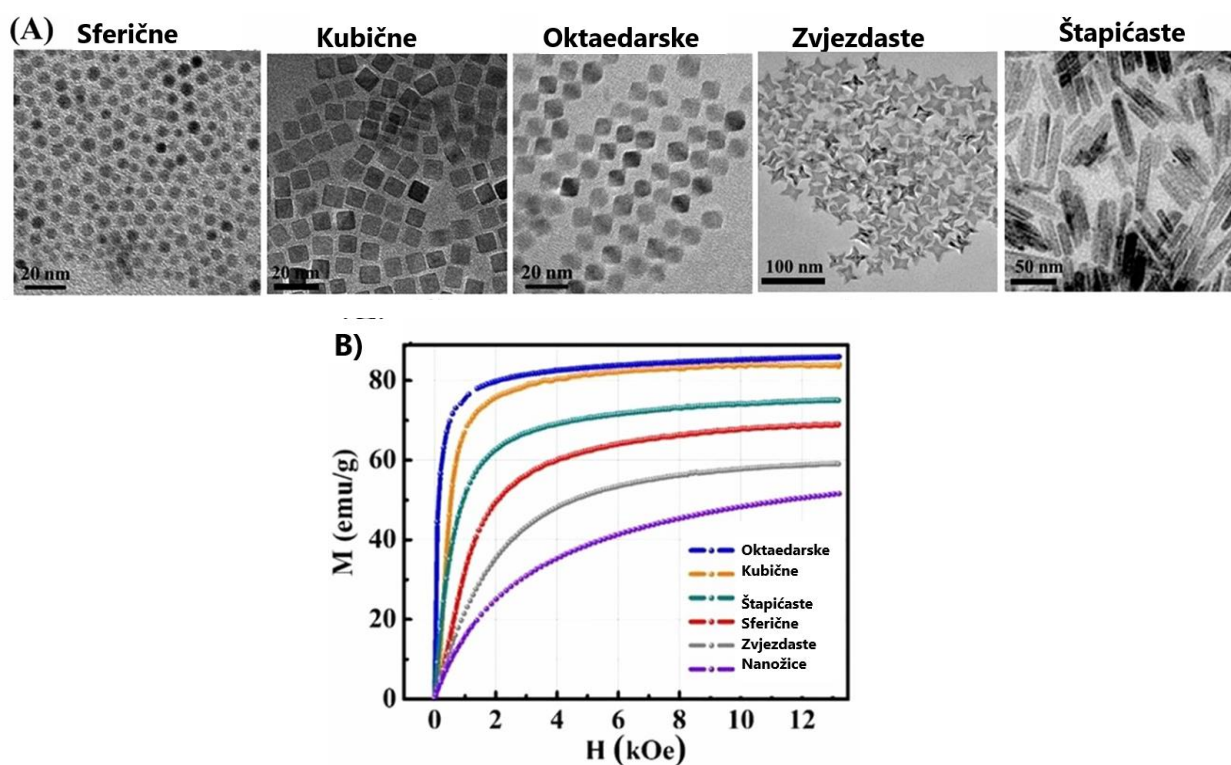


Slika 14. a) Fe₃O₄ nanožice; b) Krivulja magnetizacije u odnosu na nanožice u rešetki (preuzeto i prilagođeno prema⁶)

Općenito, oblici s najvećom anizotropijom su oni oblici čiji je demagnetizirajući faktor najmanji. Najveća saturacijska magnetizacija postiže se kod čestica oktaedarskog oblika.



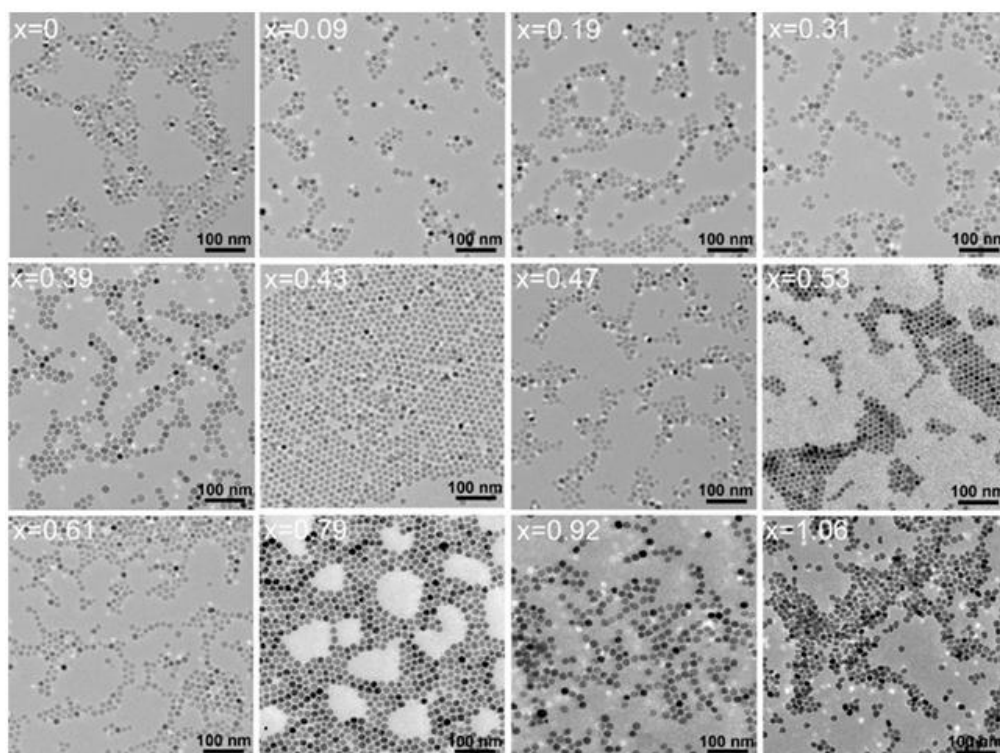
Slika 15. TEM i SEM mikrografije različitih oblika nanočestica MnFe_2O_4 : a) sferični; b) kubični; c) nanoštapici; d) nanožice; e) nanoštapici; f) oblik trokuta; g) heksagonske; h) nanooktaedri⁵



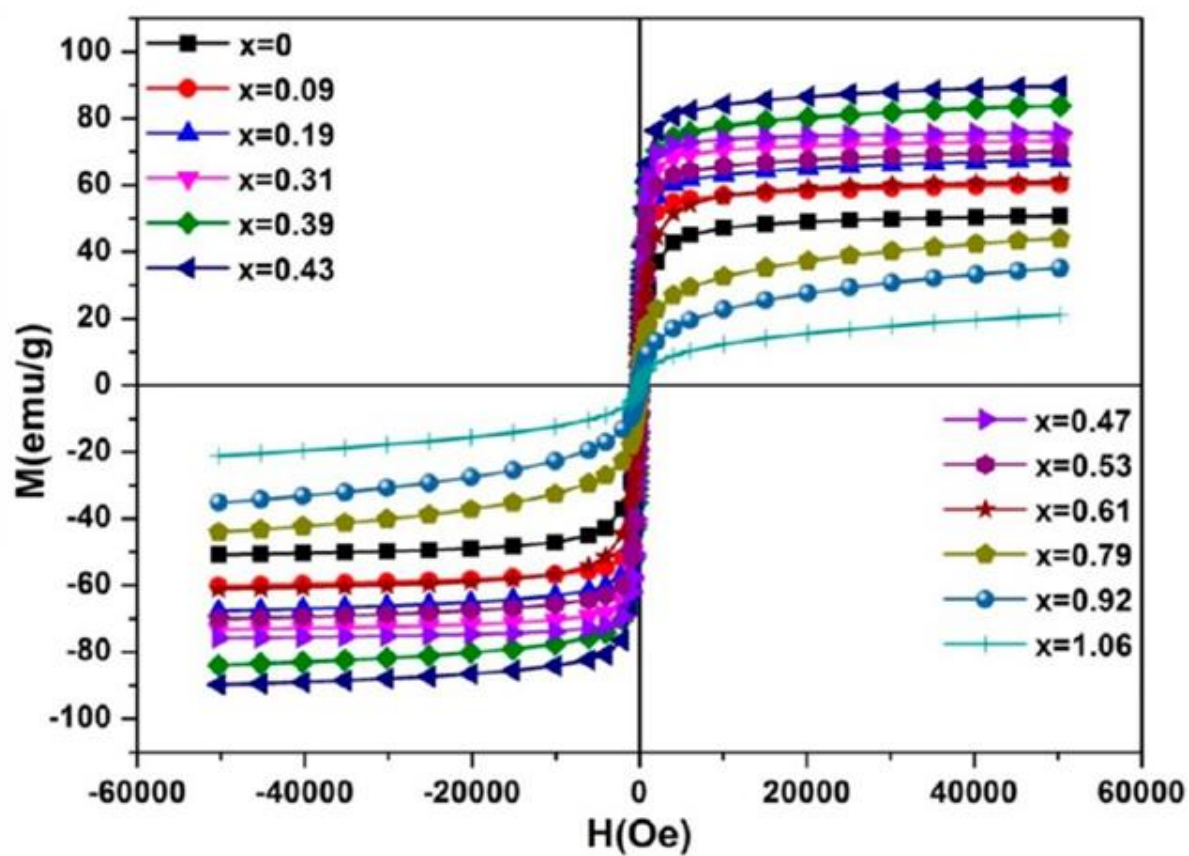
Slika 16. a) TEM mikrografije nanočestica magnetita različitih oblika; b) krivulje magnetizacije za nanočestice magnetita različitih oblika (preuzeto i prilagođeno prema⁶)

3.3. Sinteza nanočestica manganovih ferita

Osim što se anizotropija spinelnih ferita može pospješiti različitim oblicima nanočestica, nanočesticama istog oblika anizotropija se može pospješiti variranjem stehiometrije. Primjerice, Yang i sur. (2017.) sintetizirali su nanočestice manganovih ferita različite stehiometrije, $Mn_xFe_{3-x}O_4$. Nanočestice su sintetizirane iz vodenih otopina željezovog i manganovog oleata uz prisustvo 1-oktadecena i oleinske kiseline. Prekursorska otopina refluksirana je na 320 °C u struji dušika 2 sata. Nanočestice pokazuju superparamagnetska svojstva, a saturacijska magnetizacija raste s povećanjem udjela mangana. Magnetizacija doseže maksimum u slučaju $x = 0.43$. Ovakvo magnetsko ponašanje može se objasniti umetanjem manganovog iona u strukturu inverznog spinela umjesto Fe^{2+} iona. Nositelji magnetskih svojstava u ovom slučaju su manganovi ioni koji imaju više nesparenih elektrona stoga i veći magnetski moment, što rezultira povećanjem saturacijske magnetizacije s povećanjem udjela mangana. Fe^{3+} ioni, slično onima u poglavlju 3.1., orijentirani su antiparalelno, stoga ne doprinose magnetizaciji. Kada je $x > 0.43$, tj. s povećanjem razine dopiranja, superparamagnetska svojstva čestica isčezavaju i čestice postaju paramagnetične, a time isčezava i anizotropija.⁹



Slika 17. TEM mikrografije čestica $Mn_xFe_{3-x}O_4$ različitog stupnja dopiranja manganom¹²



Slika 18. Krivulje magnetizacije za različite stupnjeve dopiranja nanočestica $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ manganom¹²

§ 4. PRIMJENA ANIZOTROPNIH MAGNETSKIH NANOČESTICA U BIOMEDICINI

4.1. Kontrastna sredstva u dijagnostici

Oslikavanje tumora kako bi se znao oblik i raširenost tumora važan je korak u liječenju tumora. Najčešća metoda koja se pritom koristi je magnetska rezonancija (eng. MRI, *Magnetic Resonance Imaging*). U magnetskoj rezonanciji, magnetske nanočestice koriste se kao kontrastno sredstvo jer su zbog svoje visoke specifične površine, jedinstvenih magnetskih svojstava i zbog različitih mogućnosti modifikacije pogodne za poboljšanje osjetljivosti. Razlike u interakciji nanočestica s okolinom odrazit će se na mehanizam relaksacije koji je važan parametar u oslikavanju. Magnetske nanočestice pogodnije su za uporabu od kontrastnog sredstva temeljenom na gadoliniju zbog manje citotoksičnosti, boljih magnetskih svojstava (superparamagnetizam, za razliku od gadolinija koji je paramagnetičan) i mogućnosti funkcionalizacije što omogućuje dodatnu primjenu u npr. ciljanoj dostavi lijekova.¹²

4.2. Magnetska hipertermija

Hipertermija je obećavajuća metoda antitumorske terapije koja u kombinaciji s ostalim metodama terapije može povećati uspješnost liječenja. Temelji se na činjenici da su tumorska tkiva zbog slabije razvijenog krvožilnog sustava osjetljivija na promjene topline. Ako se magnetske nanočestice dovedu u tkivo i podvrgnu promjenjivom magnetskom polju, dolazi do oslobađanja topline. Oslobađanje topline temelji se na kombinaciji triju mehanizama relaksacije: histeretska relaksacija, Brownova relaksacija i Neelova relaksacija. Glavni izazov u terapiji hipertermijom je proizvodnja dovoljne količine topline u dozvoljenom rasponu frekvencija izmjeničnog magnetskog polja.¹²

4.3. Ciljana dostava lijekova

Pomoću vanjskog magnetskog polja, nanočestice je moguće dovesti do ciljanog mjesta u organizmu, zbog toga magnetske nanočestice metala imaju veliki potencijal u ciljanoj dostavi lijekova. Zbog mogućnosti njihove funkcionalizacije, pokazuju veliki potencijal u kontroli otpuštanja lijeka.¹²

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu fenomenološki su prikazani glavni pojmovi i objašnjeni osnovni koncepti koji su relevantni za razumijevanje istraživanja magnetskih svojstava i anizotropije magnetskih nanočestica. Prikazani su primjeri rezultata iz preglednih radova koji pokazuju utjecaje različitih vrsta anizotropije na magnetska svojstva. Konačno, dan je kratki pregled primjera primjene anizotropnih magnetskih nanočestica u biomedicini.

Rezultati magnetskih mjerenja pokazali su kako nanočestice u smjeru preferiranog orijentiranja magnetskih momenata imaju veću susceptibilnost, kao i u smjeru duž kojeg postoji najmanji utjecaj demagnetizirajućeg polja na magnetizaciju čestica anizotropnih oblika. U slučajevima kada je magnetokristalna anizotropija vrlo izražena, nanočestice pokazuju velike razlike u susceptibilnosti ovisno o smjeru magnetizacije (heksagonski feriti, tvrdi magnetski materijali). U slučajevima kada postoji manje izražena magnetokristalna anizotropija (kubični feriti, meki magnetski materijali), poboljšanje susceptibilnosti potrebno je tražiti u anizotropnim oblicima nanočestica.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. J.M.D. Coey, F. Mazaleyrat, *History of Magnetism*, HAL Open Science, 2023.
2. R.A. Freedman, H.D. Young, *University Physics*, fifteenth edition, Pearson, 2018.
3. D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Springer US, 1991.
4. R. Abari, T. Chen, O. Malik, J. Anderson, T.G. Croda, S. Nahavandi, S. Basu, S. Farshchi, M.S. Newman, A. Chatterjee, B.M. Hammerli, W. Reeve, K. Moore, S. Welch, J. Audino, *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley, 2009.
5. C.R. Kalaiselvan, S.S. Laha, S.B. Somvanshi, T.A. Tabish, N.D. Thorat, N.K. Sahu, *Coord Chem Rev* **473** (2022).
6. Z. Ma, J. Mohapatra, K. Wei, J.P. Liu, S. Sun, *Chem Rev* **123** (2023) 3904–3943.
7. D. Lisjak, A. Mertelj, *Prog Mater Sci* **95** (2018) 286–328.
8. D. Egorov, I. Petrov, J. Link, R. Stern, J.J. Pyrhonen, *IEEE Transactions on Industrial Electronics* **65** (2018) 179–188.
9. L. Wu, P.O. Jubert, D. Berman, W. Imaino, A. Nelson, H. Zhu, S. Zhang, S. Sun, *Nano Lett* **14** (2014) 3395–3399.
10. M. El Hafidi, *Research & Development in Material Science* **11** (2019).
11. D.H. Taffa, R. Dillert, A.C. Ulpe, K.C.L. Bauerfeind, T. Bredow, D.W. Bahnemann, M. Wark, *J Photonics Energy* **7** (2016) 012009.
12. L. Yang, L. Ma, J. Xin, A. Li, C. Sun, R. Wei, B.W. Ren, Z. Chen, H. Lin, J. Gao, *Chemistry of Materials* **29** (2017) 3038–3047