

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **222392**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **402159**

(22) Data zgłoszenia: **20.12.2012**

(51) Int.Cl.
G01R 33/12 (2006.01)
G01N 27/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(54) **Sposób wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych
oraz urządzenie do wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek
magnetycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
23.06.2014 BUP 13/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.07.2016 WUP 07/16

(73) Uprawniony z patentu:
UNIwersytet Warszawski, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JACEK SZCZYTKO, Stare Babice, PL
EWA GÓRECKA, Warszawa, PL
NATASA VAUPOTIC, Zgornja Polskava, SI
KAROLINA MADRAK, Józefosław, PL
PAWEŁ SZNAJDER, Magdalenka, PL
PAWEŁ OSEWSKI, Suwałki, PL
HENRYK TURSki, Warszawa, PL
DAMIAN POCIECHA, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Jacek Stanisław Pankowski

PL 222392 B1

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy sposobu wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych oraz urządzenia do wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych.

Publikacja międzynarodowa WO 2007/097605 ujawnia sposób wykrywania materiału chemicznego i biochemicznego z użyciem nanocząstek magnetycznych, w którym stosuje się magnetorezystor, urządzenie magnetoptyczne do pomiaru zjawiska Kerra, czy urządzenie magnetycznego odwzorowania rezonansowego.

Europejski opis zgłoszeniowy EP 2224236 ujawnia sposób ilościowego oznaczania zawartości biocząsteczek w próbce, w którym dla próbki zawierającej nanocząstkę magnetyczną mierzy się pierwszą zmiennoprądową podatność magnetyczną roztworu dla mieszanej częstotliwości ($\gamma f_1 + \beta f_2$) pola magnetycznego, gdzie γ i β są dodatnimi liczbami całkowitymi, a f_1 i f_2 są dwiema częstotliwościami dwóch różnych pól magnetycznych, tworzącymi mieszane pole magnetyczne, dodaje się biocząsteczki i po okresie inkubacji mierzy się drugą zmiennoprądową podatność magnetyczną roztworu dla mieszanej częstotliwości ($\gamma f_1 + \beta f_2$) pola magnetycznego.

Celem wynalazku jest dostarczenie alternatywnego sposobu wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych oraz urządzenia do wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych.

Sposób wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych w ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku, według wynalazku charakteryzuje się tym, że koloid/zawiesinę nanocząstek magnetycznych w achiralnym ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku, o zasadniczo jednorodnym stężeniu nanocząstek magnetycznych, umieszcza się w stałym zasadniczo jednorodnym polu magnetycznym, przepuszcza się monochromatyczną wiązkę świetlną spolaryzowaną zasadniczo liniowo przez wymieniony koloid/zawiesinę wzdłuż osi optycznej zasadniczo zgodnej z wektorem pola magnetycznego, i mierzy się wartość co najmniej dwóch parametrów Stokesa-Muellera wiązki świetlnej przechodzącej przez wymieniony koloid/zawiesinę, przy czym pomiar przeprowadza się dla co najmniej dwóch różnych wartości natężenia stałego zasadniczo jednorodnego pola magnetycznego, uzyskując zbiór danych, na podstawie których określa się wartość namagnesowania nanocząstek magnetycznych.

Korzystnie, mierzonymi parametrami Stokesa-Muellera są parametry Q i/lub U. W szczególności, wyznacza się znormalizowaną skręcalność i szybkość nasycania wartości znormalizowanej skręcalności.

Korzystnie, według sposobu stosuje się pole magnetyczne o natężeniu 0,05–0,5 T. W szczególności, przeprowadza się co najmniej jeden pomiar przy natężeniu pola w zakresie 0,05–0,25 T oraz co najmniej jeden pomiar przy natężeniu pola w zakresie 0,35–0,45 T.

Korzystnie, koloid/zawiesinę nanocząstek magnetycznych w achiralnym ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku umieszcza się w naczyniu pomiarowym z materiału przezroczystego optycznie o wystarczającej izotropowości optycznej i magnetycznej. W szczególności, naczyniem pomiarowym jest kuweta nie-przepływowa, a wyznaczanie wartości namagnesowania przeprowadza się w trybie pomiaru pojedynczego. Ewentualnie, naczyniem pomiarowym jest kuweta przepływowa, a wyznaczanie wartości namagnesowania przeprowadza się w układzie przepływowym.

Korzystnie, wyznacza się przeciętną wielkość rdzenia magnetycznego nanocząstek magnetycznych. W szczególności, wyznacza się przeciętną wielkość rdzenia magnetycznego nanocząstek magnetycznych zagregowanych z cząsteczkami niemagnetycznymi.

W innej realizacji, wyznacza się stopień agregacji nanocząstek magnetycznych.

Korzystnie, wyznacza się stopień skoordynowania nanocząstek magnetycznych achiralnymi cząsteczkami/cząstkami niemagnetycznymi. Ewentualnie, wyznacza się stopień skoordynowania nanocząstek cząsteczkami/cząstkami niemagnetycznymi o budowie chiralnej.

Urządzenie do wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych w ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku, zawierające źródło zasadniczo monochromatycznej wiązki świetlnej, naczynie pomiarowe, źródło pola magnetycznego i zespół fotodetektorowy, według wynalazku charakteryzuje się tym, że źródło zasadniczo monochromatycznej wiązki świetlnej i naczynie pomiarowe z materiału przezroczystego optycznie są umieszczone na wspólnej osi optycznej zasadniczo zgodnej z wektorem pola magnetycznego, i zespół fotodetektorowy dostosowany do pomiaru co najmniej dwóch parametrów Stokesa-Muellera wiązki świetlnej jest zamontowany na przedłużeniu tej osi optycznej, przy czym naczynie pomiarowe zawiera koloid/zawiesinę nanocząstek w achiralnym

ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku i jest umieszczone wewnątrz źródła pola magnetycznego, które to źródło pola magnetycznego zapewnia regulację natężenia pola magnetycznego co najmniej w zakresie 0,05–0,5 T, oraz urządzenie jest zaopatrzone w zespół sterująco-rejestrujący do rejestracji co najmniej dwóch zbiorów danych obejmujących wartość natężenia pola magnetycznego i parametry Stokesa-Muellera wiązki świetlnej, oraz do przetwarzania tych danych do uzyskania wartości przeciętnej wielkości nanocząstek magnetycznych. Korzystnie, pomiędzy źródłem zasadniczo monochromatycznej wiązki świetlnej i naczyniem pomiarowym, na wspólnej osi optycznej, jest umieszczony polaryzator liniowy.

Korzystnie, naczynie pomiarowe jest naczyniem cienkościennym i wykazuje wystarczającą izotropowość optyczną i magnetyczną. W szczególności, naczyniem pomiarowym jest kuweta nieprzepływowa do pomiaru pojedynczego. Ewentualnie, naczyniem pomiarowym jest kuweta przepływowa do pomiaru w układzie przepływowym.

Rozwiązanie według wynalazku umożliwia szybkie dokonywanie wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych. Na podstawie przeprowadzonego pomiaru wyznacza się właściwości nanocząstek magnetycznych oraz ich sfery koordynacyjnej, na przykład przeciętny rozmiar nanocząstek, przeciętny rozmiar agregatów nanocząstek, a zatem i stopień agregacji nanocząstek, jak i stopień skoordynowania/asocjacji nanocząstek cząsteczkami/cząstkami niemagnetycznymi, którymi to cząsteczkami/cząstkami są struktury achiralne, jak i struktury chiralne.

W obrębie niniejszego opisu wynalazku i zastrzeżeń patentowych nanocząstka magnetyczna jest cząstką o rozmiarze nieprzekraczającym 100 nm i wykazująca właściwości ferro- i/lub paramagnetyczne.

W obrębie niniejszego opisu wynalazku i zastrzeżeń patentowych koloidem/zawiesiną nanocząstek magnetycznych jest mieszanina zawierająca nanocząstki magnetyczne w rozcieńczalniku/rozpuszczalniku, która to mieszanina ewentualnie zawiera cząsteczki/cząstki niemagnetyczne, przy czym postać fizyczna wymienionej mieszaniny odpowiada postaci wybranej z grupy obejmującej ciekły roztwór rzeczywisty, roztwór koloidalny, zawiesinę oraz dowolne ich kombinacje.

W obrębie niniejszego opisu wynalazku i zastrzeżeń patentowych, zasadniczo jednorodnym polem magnetycznym jest pole magnetyczne, które w obrębie rejonu pomiarowego (droga optyczna w próbce w promieniu do 1,0 mm od osi optycznej) jest charakteryzowane wartością indukcji magnetycznej różniącą się od wartości zadanej B co najwyżej o 10% wartości B .

W obrębie niniejszego opisu wynalazku i zastrzeżeń patentowych, naczyniem pomiarowym jest naczynie przezroczyste optycznie dla wiązki światła monochromatycznego o niskiej (zasadniczo pomijalnej) własnej aktywności optycznej.

W obrębie niniejszego opisu wynalazku i zastrzeżeń patentowych parametrami Stokesa-Muellera są parametry wybrane z grupy obejmującej parametr Q , parametr U , parametry Q i U łącznie, oraz pochodna parametrów Q i U . Parametry Stokesa-Muellera Q i U wyznaczają różnice natężeń polaryzacji liniowych poziomej i pionowej (Q) oraz przekręconych o $\pm 45^\circ$ (U). Pochodna parametrów Q i U odpowiada, na przykład, kątowi skręcenia polaryzacji liniowej względem ustalonej osi.

Parametry Stokesa-Muellera określone jako parametr Q i parametr U w stanie techniki są niekiedy oznaczane także jako parametry S_1 i S_2 .

W obrębie niniejszego opisu wynalazku i zastrzeżeń patentowych achiralnym ciekłym rozcieńczalnikiem/rozpuszczalnikiem jest ciekły rozcieńczalnik organiczny, który to rozcieńczalnik jest wybrany z grupy obejmującej rozpuszczalniki organiczne i mieszaniny rozpuszczalników organicznych, przy czym wymienione rozpuszczalniki mogą zawierać rozpuszczalnik nieorganiczny taki jak woda, a wymieniony rozcieńczalnik nie wykazuje samoistnie czynności optycznej, tj. zasadniczo nie wykazuje skręcalności spolaryzowanej wiązki światła w nieobecności przyłożonego pola magnetycznego lub dla przyłożonego pola magnetycznego o wartości $B=0$ (przy czym wartość pola magnetycznego ziemskiego traktuje się jako pomijalną).

Rozwiązanie według wynalazku jest dodatkowo zilustrowane rysunkiem, na którym fig. 1 prezentuje schemat blokowy optycznego urządzenia pomiarowego według wynalazku, fig. 2–4 przedstawia dystrybucje nanocząstek kobaltu w próbkach badanych sposobem według wynalazku, ale wyznaczone dla celów porównawczych metodą SAXS, a fig. 5 przedstawia graficznie przykładowe wyznaczenie wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych, według wynalazku.

Schemat blokowy urządzenia według wynalazku do wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych w ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku, jest przedstawiony na fig. 1. Urządzenie to zawiera źródło 1 zasadniczo monochromatycznej wiązki świetlnej oraz opcjonalnie

polaryzator liniowy 2. Wiązka światła jest kierowana przez naczynie pomiarowe 3 umieszczone w zasadniczo stałym, jednorodnym polu magnetycznym generowanym przez źródło pola magnetycznego 4. Za naczyniem pomiarowym 3 jest umieszczony zespół fotodetektorowy 5. Źródło 1 zasadniczo monochromatycznej wiązki świetlnej, naczynie pomiarowe 3 i zespół fotodetektorowy 5 są umieszczone na wspólnej osi optycznej 6. W korzystnej realizacji urządzenia według wynalazku, na wspólnej osi optycznej 6 jest umieszczony także polaryzator liniowy 2. Urządzenie jest zaopatrzone w zespół sterująco-rejestrujący do rejestracji co najmniej dwóch zbiorów danych obejmujących wartość natężenia pola magnetycznego i parametry Stokesa-Muellera wiązki świetlnej, oraz do przetwarzania tych danych do uzyskania wartości przeciętnej wielkości nanocząstek magnetycznych.

Źródłem 1 zasadniczo monochromatycznej wiązki świetlnej korzystnie jest urządzenie laserowe, a zwłaszcza urządzenie laserowe wybrane z grupy obejmującej urządzenia laserowe emitujące wiązkę światła w zakresie 380–780 nm, bardziej korzystnie w zakresie 500–700 nm.

Źródło 1 zasadniczo monochromatycznej wiązki świetlnej dostarcza wiązkę świetlną spolaryzowaną liniowo, która może być bezpośrednio skierowana do naczynia pomiarowego 3 wzdłuż drogi optycznej 6. W korzystnej realizacji wynalazku, urządzenie zawiera polaryzator liniowy 2 (inaczej określany jako kompensator optyczny) umieszczony między źródłem 1 zasadniczo monochromatycznej wiązki świetlnej a naczyniem pomiarowym. Polaryzator liniowy 2 zapewnia zwiększenie stopnia polaryzacji światła, a ponadto jest skonstruowany tak, że umożliwia ustawienie wiązki spolaryzowanej liniowo wzdłuż dowolnej wybranej osi. Przykładowym polaryzatorem liniowym 2 pozwalającym na pełną kontrolę stopnia i kierunku polaryzacji wejściowej jest polaryzator typu Babinet-Soleila.

Naczynie pomiarowe 3 jest wykonane z materiału przezroczystego optycznie co najmniej w zakresie emisyjnym źródła 1 zasadniczo monochromatycznej wiązki świetlnej. Ponadto materiał, z którego jest wykonane naczynie pomiarowe 3, wykazuje wystarczającą izotropowość optyczną i magnetyczną, aby nie wpływać niekorzystnie na jednorodność pola magnetycznego, jak i na kierunek przebiegu i polaryzację wiązki światła przechodzącej przez naczynie pomiarowe. Korzystnie naczyniem pomiarowym jest cienkościenna kuweta szklana lub kwarcowa, zwłaszcza standardowa kuweta o drodze optycznej do 10 mm.

Naczynie pomiarowe 3 może być wykonane jako typowe naczynie pomiarowe do przeprowadzenia pojedynczego pomiaru indywidualnej próbki (naczynie nie-przepływowe). Może jednak być wykonane jako naczynie przepływowe do przeprowadzania ciągłego albo okresowego pomiaru cieczy przepływającej przez naczynie pomiarowe 3.

Źródłem pola magnetycznego 4 jest źródło, które zapewnia generowanie zasadniczo jednorodnego pola w obszarze wiązki światła wewnątrz kuwety 3, tj. pola, którego natężenie nie zmienia się o więcej jak 10% w obszarze wiązki światła wewnątrz kuwety 3. Korzystnie, obszarem wiązki światła wewnątrz kuwety 3 jest obszar ograniczony powierzchnią walcową w promieniu ok. 0,5 mm względem osi optycznej (gdyż typowa wiązka laserowa wykorzystywana w eksperymencie ma przekrój ok. 0,5–1,0 mm). Źródłem pola magnetycznego 4 jest elektromagnes, taki jak cewka elektromagnetyczna, albo magnes stały, taki jak magnes neodymowy. Źródło pola magnetycznego 4 może być wykonane tak, aby zapewniać możliwość regulacji wartości natężenia pola magnetycznego, w zakresie 0%–100% wartości maksymalnego natężenia pola (przy czym maksymalne natężenie pola wynosi co najmniej 0,4 T), ale korzystnie źródło pola magnetycznego 3 jest wykonane tak, aby zapewniać możliwość regulacji wartości natężenia pola magnetycznego, co najmniej w zakresie 10%–100% wartości maksymalnego natężenia pola, przy czym regulacja wartości natężenia pola odbywa się bezstopniowo albo stopniowo.

Źródło pola magnetycznego 4 jest wykonane tak, aby zapewnić wyznaczenie wartości indukcji magnetycznej B pola z dokładnością co najmniej 5%. Na przykład, źródło pola magnetycznego 4 jest wyposażone w czujnik do pomiaru natężenia pola magnetycznego lub do pomiaru innej wielkości fizycznej bezpośrednio zależnej od natężenia pola (np. natężenia prądu w przypadku cewki elektromagnetycznej), albo jest dostosowane do cyklicznego sprzęgania z układem do kalibracji źródła pola magnetycznego 4.

Źródło pola magnetycznego 4 jest tak zestawione w urządzeniu według wynalazku, aby kierunek wektora indukcji magnetycznej B pola magnetycznego zasadniczo był zgodny z osią optyczną 6 urządzenia według wynalazku (tj. wektor B zasadniczo równoległy do osi optycznej 6).

Zespół fotodetektorowy 5 znajdujący się na przedłużeniu osi optycznej 6 jest przeznaczony do mierzenia co najmniej dwóch parametrów Stokesa-Muellera, korzystnie parametru Q i/lub U . W praktyce mierzonymi wielkościami fizycznymi są natężenie i polaryzacja przechodzącej wiązki świetlnej.

W przykładowej praktycznej realizacji, jako zespół fotodetektorowy 5 stosuje się obracający się polaryzator liniowy z fotodiodą umieszczoną za polaryzatorem, albo polarymetr, albo modulator elastoopptyczny z woltomierzem fazoczułym.

W sposobie wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych w ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku, według wynalazku, monochromatyczną wiązkę świetlną spolaryzowaną liniowo przepuszcza się przez koloid/zawiesinę nanocząstek magnetycznych w achiralnym ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku. Koloid/zawiesina nanocząstek magnetycznych w achiralnym ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku jest umieszczony w stałym zasadniczo jednorodnym polu magnetycznym o wektorze indukcji magnetycznej zasadniczo zgodnym z osią optyczną 6, wyznaczoną przez przebieg wymienionej wiązki świetlnej. Wiązkę światła przechodzącą przez wymieniony koloid/zawiesinę poddaje się pomiarowi pod względem co najmniej dwóch parametrów Stokesa-Muellera, korzystnie parametru Q i/lub U. W praktycznej realizacji, mierzonymi wielkościami fizycznymi są natężenie i polaryzacja przechodzącej wiązki świetlnej.

Natężenie wiązki światła opuszczającej źródło światła oraz długość fali światła są tak dobrane, aby poziom natężenia wiązki światła przechodzącej przez koloid/zawiesinę był mierzalny, tj. aby absorpcja światła na drodze optycznej 6 przez mierzoną próbkę nie była nadmierna. Ponieważ poziom absorpcji w próbce zależy od drogi optycznej w mierzonej próbce, a przede wszystkim od absorpcji właściwej, to w praktycznej realizacji sposobu, w przypadku zbyt niskiego poziomu sygnału optycznego, rozcieńcza się wyjściowy koloid/zawiesinę rozcieńczalnikiem/rozpuszczalnikiem achiralnym w proporcji objętościowej od 1:1 do 1:10, korzystnie od 1:1 do 1:4, przy czym wyjściowy koloid/zawiesina wymaga takiego rozcieńczenia, jeśli wiązka światła przechodząca przez koloid/zawiesinę jest wykrywalna na granicy czułości ludzkiego oka.

Modyfikację długości drogi optycznej uzyskuje się stosując wymiennie naczynia pomiarowe 3 o zróżnicowanej długości drogi optycznej. Jednakże, w praktycznej realizacji według wynalazku stosuje się zazwyczaj jako naczynie pomiarowe 3 kuwetę wybraną spośród najbardziej dostępnych handlowo kuwet, na przykład kuwetę o drodze optycznej 5–10 mm.

W sposobie według wynalazku mierzy się określone właściwości optyczne nanocząstek znajdujących się w ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku. Nieoczekiwanie stwierdzono, że te właściwości optyczne pozostają w bezpośrednim związku z właściwościami magnetycznymi określanymi jako wartość namagnesowania nanocząstek, odpowiadającymi liczbie magnetonów Bohra. W rezultacie, sposób według wynalazku umożliwia wyznaczenie wartości namagnesowania nanocząstek, a w konsekwencji wyznaczenie przeciętnej wielkości rdzenia nanocząstek magnetycznych.

W sposobie przeprowadza się co najmniej dwa pomiary dla różnych wartości indukcji magnetycznej. Jeszcze bardziej nieoczekiwanie stwierdzono, że dla uzyskania wyniku pomiarowego o zadowalającej dokładności, wystarczające jest przeprowadzenie dwóch pomiarów – jednego dla pola magnetycznego o maksymalnej wartości indukcji B_1 osiągalnej dla danego źródła pola magnetycznego, oraz drugiego dla pola magnetycznego o wartości indukcji B_2 mieszczącej się korzystnie w zakresie 10%-50% wartości indukcji pola maksymalnego. Bardziej korzystnie, wartość indukcji B_1 jest wybrana z zakresu 0,35–0,45 T, a wartość indukcji B_2 jest wybrana z zakresu 0,05–0,25 T. W praktycznym wykonaniu różnica pomiędzy wartościami B_1 i B_2 powinna być możliwie największa, pod warunkiem że wartość indukcji B_2 jest tak dobrana, aby dostarczyć wynik pomiarowy z zachowaniem wystarczającej dokładności, czyli niezakłócony poziomem tła, szumu, itp.

Na podstawie zmierzonych parametrów Stokesa określa się kąt obrotu θ polaryzacji liniowej wiązki światła przechodzącej przez próbkę (albo odczytuje się ten kąt θ bezpośrednio na podstawie wskazań zespołu fotodetektorowego 6, jeśli metoda detekcji to umożliwia). Dla dwóch wartości indukcji magnetycznej uzyskuje się dwie wartości θ oznaczone jako $\theta(B_1)$ i $\theta(B_2)$.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że proporcja obu zmierzonych wartości pozostaje w bezpośredniej zależności wartości średniego momentu magnetycznego μ nanocząstek wyrażonej jako wielokrotność magnetonów Bohra ($\mu = N \times \mu_B$, gdzie $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24}$ J/T). Zależność funkcyjna, uzyskana w oparciu o uproszczoną postać funkcji Langevina, jeszcze bardziej nieoczekiwanie może być rozwiązana po wprowadzeniu dwóch wartości indukcji magnetycznej, dla których zmierzono kąty obrotu $\theta(B_1)$ i $\theta(B_2)$ polaryzacji liniowej wiązki światła przechodzącej przez próbkę.

$$\theta(B_1) / \theta(B_2) = F(x_1) / F(x_2) \quad (\text{równanie 1}),$$

gdzie, odpowiednio, $F(x_i) = L(x_i) + B_i \cdot L(x_i) / 2 \cdot 10^2 x_i$
 oraz $L(x_i) = \coth x_i - 1/x_i$ $x_i = \mu B_i / k_B T$ ($i=1$ lub $i=2$),

w którym to równaniu 1 B_1 i B_2 oznaczają wartości indukcji magnetycznej wyrażone w teslach T, odpowiadające kątom obrotu $\theta(B_1)$ i $\theta(B_2)$, k_B oznacza stałą Boltzmana, a T oznacza temperaturę bezwzględną w kelwinach (K).

Dla zadanych pól B_1 i B_2 znajduje się rozwiązanie drogą kolejnych iteracji zmieniając wartość N w przedziale $\langle 10; 15000 \rangle$ i obliczając $F(x_1)/F(x_2)$ do spełnienia powyższego równania 1.

A zatem sposobem według wynalazku, wykonując jedynie dwa pomiary magnetoptyczne (tj. przeprowadzając pomiary dla dwóch różnych wartości indukcji magnetycznej) można z zadowalającą dokładnością, korzystnie z dokładnością do kilku procent, określić przeciętną wartość namagnesowania nanocząstek, czyli znaleźć przeciętną liczbę momentów magnetycznych N w jednej nanocząstce. Na podstawie znanych wartości liczby momentów magnetycznych na atom oraz gęstości upakowania materii, z której złożone są nanocząstki, na podstawie wyniku pomiarowego można wyznaczyć rozmiar nanocząstki.

Sposób wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych, według wynalazku, przedstawiono graficznie na fig. 5. Wykreślona krzywa odpowiada równaniu (1) $F(x_1)/F(x_2)$ dla $B_0 = 0,1T$ i $B_1 = 0,4T$. Na osi rzędnych zaznaczono znaleziony eksperymentalnie stosunek $\theta^{kor}(B_0)/\theta^{kor}(B_1)$. Miejsca przecięcia zaznaczono punktami \blacktriangledown , \blacksquare i \bullet , których rzut na oś odciętych skutkuje znalezieniem wartości N magnetonów Bohra.

Ewentualnie, w sposobie wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych w achiralnym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku, jeśli nanocząstki są skoordynowane przez cząsteczki/cząstki chiralne albo są zasocjowane z cząsteczkami/cząstkami chiralnymi, przeprowadza się ponadto jeden pomiar dla zerowego pola magnetycznego, który to pomiar dla zerowego pola magnetycznego należy rozumieć jako pomiar w warunkach otoczenia w oddaleniu od źródła pola magnetycznego 3 lub z użyciem źródła pola magnetycznego 3, które w momencie pomiaru dostarcza 0% wartości maksymalnego natężenia pola.

Przykłady

Przykład 1. Przygotowanie roztworu/koloidu nanocząstek

Tlenek trioktylofosfiny i kwas oleinowy wprowadza się do odgazowanego o-dichlorobenzenu, w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia, intensywnie mieszając, dodaje oktakarboonylodikobalt i utrzymuje mieszaninę we wrzeniu przez 30 minut, po czym pozostawia mieszaninę do ochłodzenia do temperatury otoczenia.

Uzyskuje się nanocząstki kobaltu asocjowane z tlenkiem trioktylofosfiny i kwasem oleinowym, w postaci roztworu/koloidu/zawiesiny w o-dichlorobenzenu. Procedurę przeprowadza się dla trzech różnych proporcji molowych zawartości kwasu oleinowego C_{OA}^M i tlenku fosfiny C_{PO}^M . Na podstawie widm transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM - Transmission Elektron Microscopy) wykazano, iż zmieniając proporcję C_{OA}^M / C_{PO}^M otrzymuje się koloid/zawiesinę nanocząstek o innych rozmiarach. Nie ograniczając zakresu wynalazku do rozważań teoretycznych, stwierdzono, iż zwiększanie wartości proporcji C_{OA}^M / C_{PO}^M prowadzi do uzyskania nanocząstek o coraz mniejszych rozmiarach.

Rozmiar nanocząstek kontroluje się przy pomocy niskokątowego rozpraszania rentgenowskiego tzw. SAXS (Small-angle X-ray scattering). Przed przeprowadzeniem pomiaru, nanocząstki kobaltu przeprowadza się do niepolarnego rozpuszczalnika nieabsorbującego promieniowania X. W tym celu odparowuje się o-dichlorobenzen pod zmniejszonym ciśnieniem albo wytrąca się nanocząstki kobaltu bezwodnym acetonem, a pozostałość/osad rozcieńcza się niepolarnym rozpuszczalnikiem nieabsorbującym promieniowania X, na przykład cykloheksanem.

Z badań rentgenowskich wynika, że próbki odpowiednio zawierają nanocząstki o średnicach, przeciętnie, ok. 3,6 nm, 6,7 nm oraz 11 nm. Dodatkowo badania rentgenowskie dostarczają informacje o dystrybucji rozmiarów nanocząstek w poszczególnych próbkach. Dystrybucję rozmiarów nanocząstek kobaltu w próbkach przedstawiają, odpowiednio, wykresy według fig. 2–4.

Przykład 2. Pomiar według wynalazku

Pomiar przeprowadza się z użyciem urządzenia zawierającego jako źródło monochromatycznej wiązki światła laser He-Ne o długości fali 633 nm i mocy 17,0 mW. Wiązkę światła prowadzi się przez kompensator Babineta-Soleila celem precyzyjnego kontrolowania polaryzacji światła kierowanego na próbkę. Próbkę wprowadza się do kuwety kwarcowej o długości drogi optycznej 10,0 mm, którą umieszcza się w cewce elektromagnetycznej zasilanej prądem stałym ze źródła prądu stałego dostarczającego prąd o natężeniu w zakresie 0,0–2,0 A zapewniającego regulację wartości natężenia prądu z dokładnością do 0,01 A. Przy maksymalnej wartości natężenia 2,0 A generuje się pole magnetyczne

tyczne 0,45 T. Charakterystykę zmienności natężenia pola magnetycznego w funkcji natężenia prądu płynącego przez cewkę uprzednio scharakteryzowano za pomocą hallotronu.

Do detekcji parametrów wiązki świetlnej przechodzącej przez próbkę stosuje się modulator elastoptyczny PEM (ang. Photoelastic modulator), polaryzator, oraz fotodiodę. Modulator PEM umieszcza się między cewką a fotodiodą. Między modulatorem PEM a fotodiodą umieszcza się polaryzator liniowy o osi polaryzacji skręconej o -45° względem osi PEM.

Sygnal z fotodiody analizuje się z użyciem woltomierza fazoczułego typu lock-in. Woltomierz mierzy napięcie na fotodiodzie zsynchronizowane z częstotliwością modulacji Ω oraz z tzw. drugą harmoniczną częstotliwości modulacji 2Ω . W prowadzonym eksperymencie $\Omega = 50$ kHz.

Polaryzacja światła padającego na próbkę, kontrolowana za pomocą kompensatora Babinet-Soleila, jest taka, że oś polaryzacji liniowej pokrywa się z jedną z osi modulatora elastoptycznego PEM.

Pomiaru wartości namagnesowania nanocząstek kobaltu przeprowadza się następująco:

- mierzy się wartość $\theta^0(B_1)$ i $\theta^0(B_2)$ dla czystego rozpuszczalnika;
- mierzy się wartość $\theta(B_1)$ dla próbki koloidu/zawiesiny zawierającej nanocząstkę w achiralnym rozpuszczalniku (cykloheksanie);
- jeśli konieczne, koryguje się stężenie próbki w rozpuszczalniku (aby zapewnić dostateczną transmisję wiązki światła), i przeprowadza ponownie pomiar wartości $\theta(B_1)$;
- mierzy się wartość $\theta(B_2)$ dla próbki koloidu/zawiesiny zawierającej nanocząstkę w achiralnym rozpuszczalniku (cykloheksanie);
- ewentualnie koryguje się wartość $\theta(B_1)$ i/lub wartość $\theta(B_2)$, odpowiednio, o wartość $\theta^0(B_1)$ i $\theta^0(B_2)$ dla czystego rozpuszczalnika, tj. odejmuje się od wartości $\theta(B_1)$ wartość $\theta^0(B_1)$ i odejmuje się od wartości $\theta(B_2)$ wartość $\theta^0(B_2)$, uzyskując korygowane wartości $\theta^{\text{kor}}(B_1)$ i $\theta^{\text{kor}}(B_2)$, przy czym jeśli wartości $\theta^0(B_1)$ i/lub $\theta^0(B_2)$ są pomijalne, to $\theta^{\text{kor}}(B_1) \cong \theta(B_1)$ i/lub $\theta^{\text{kor}}(B_2) \cong \theta(B_2)$;
- oblicza się proporcję $\theta^{\text{kor}}(B_1)$ do $\theta^{\text{kor}}(B_2)$;
- wyznacza się drogą iteracyjną zgodnie z równaniem 1 dla $N \in <10; 15000>$ liczbę momentów magnetycznych w przeciętnej nanocząstce;
- na podstawie znanej wartości $m_{\text{atom}} = 1,751 \mu_B/\text{atom}$ oraz gęstości kobaltu w strukturze kubicznej wylicza się przeciętny rozmiar nanocząstki.

Przykład 3

Koloid/zawiesinę otrzymany w przykładzie 1 (3,6 nm) rozcieńcza się dwukrotnie cykloheksanem. Postępując zgodnie z procedurą według przykładu 2 dla próbki 3,6 nm w polu o $B_1 = 0,4$ i $B_2 = 0,1$ zmierzono kąty $(\theta(B_0) - \theta^0(B_0)) = \theta^{\text{kor}}(B_0) = 0,114$ deg/cm oraz $(\theta(B_1) - \theta^0(B_1)) = \theta^{\text{kor}}(B_1) = 0,365$ deg/cm, co daje stosunek 0,312 i odpowiada wartości $N = 2930$ magnetonów Bohra, a w przeliczeniu na przeciętny rozmiar rdzenia magnetycznego nanocząstki odpowiada wartości 3,3 nm.

Wyznaczony przeciętny rozmiar rdzenia magnetycznego nanocząstki magnetycznej (3,3 nm) nieznacznie odbiega od przeciętnego rozmiaru nanocząstki określonego metodą SAXS (3,6 nm), co prowadzi do wniosku, że nanocząstki kobaltu w tej próbce zasadniczo nie są zasocjowane z tlenkiem trioktylofosfiny i/lub kwasem oleinowym.

Przykład 4

Koloid/zawiesinę otrzymany w przykładzie 1 (6,7 nm) rozcieńcza się dwukrotnie cykloheksanem. Postępując zgodnie z procedurą według przykładu 2 dla próbki 6,7 nm w polu o $B_1 = 0,4$ i $B_2 = 0,1$ zmierzono kąty $(\theta(B_0) - \theta^0(B_0)) = \theta^{\text{kor}}(B_0) = 0,037$ deg/cm oraz $(\theta(B_1) - \theta^0(B_1)) = \theta^{\text{kor}}(B_1) = 0,070$ deg/cm, co daje stosunek 0,53 i odpowiada wartości $N = 9040$ magnetonów Bohra, a w przeliczeniu na przeciętny rozmiar rdzenia magnetycznego nanocząstki odpowiada wartości 4,8 nm.

Wyznaczony przeciętny rozmiar rdzenia magnetycznego nanocząstki magnetycznej (4,8 nm) wyraźnie odbiega (tj. jest znacznie mniejszy) od przeciętnego rozmiaru nanocząstki określonego metodą SAXS (6,7 nm), co prowadzi do wniosku, że nanocząstki kobaltu w tej próbce są zasocjowane z tlenkiem trioktylofosfiny i/lub kwasem oleinowym, ewentualnie są koordynowane przez tlenek trioktylofosfiny i/lub kwas oleinowy.

Przykład 5

Koloid/zawiesinę otrzymany w przykładzie 1 (11 nm) rozcieńcza się dwukrotnie cykloheksanem. Postępując zgodnie z procedurą według przykładu 2 dla próbki 11 nm w polu o $B_1 = 0,4$ i $B_2 = 0,1$ zmierzono kąty $(\theta(B_0) - \theta^0(B_0)) = \theta^{\text{kor}}(B_0) = 0,182$ deg/cm oraz $(\theta(B_1) - \theta^0(B_1)) = \theta^{\text{kor}}(B_1) = 0,2275$ deg/cm, co daje stosunek 0,8 i odpowiada wartości $N = 66800$ magnetonów Bohra, a w przeliczeniu na przeciętny rozmiar rdzenia magnetycznego nanocząstki odpowiada wartości 9,3 nm.

Wyznaczony przeciętny rozmiar rdzenia magnetycznego nanocząstki magnetycznej (9,3 nm) wyraźnie odbiega (tj. jest znacznie mniejszy) od przeciętnego rozmiaru nanocząstki określonego metodą SAXS (11 nm), co prowadzi do wniosku, że nanocząstki kobaltu w tej próbce są zasocjowane z tlenkiem trioktylofosfiny i/lub kwasem oleinowym, ewentualnie są koordynowane przez tlenek trioktylofosfiny i/lub kwas oleinowy.

Dla przykładów 3, 4 i 5 przedstawiono rozwiązanie graficzne na fig. 5. Wykres przedstawia krzywą odpowiadającą funkcji $F(x_1)/F(x_2)$ określonej dla wartości $B_0 = 0,1$ T i $B_1 = 0,4$ T. Na osi rzędnych zaznaczono znaleziony eksperymentalnie stosunek $\theta^{\text{kor}}(B_0) / \theta^{\text{kor}}(B_1)$. Współrzędne na osi odciętych miejsc przecięcia (oznaczonych punktami \blacktriangledown , \blacksquare i \bullet), odpowiadają wartościom N magnetonów Bohra.

Przykład 6

Koloid/zawiesinę z przykładu 4 (6,7 nm) pozostawia się do starzenia przez 1 rok, poddaje sonifikacji z użyciem łaźni ultradźwiękowej, a następnie postępując zgodnie z procedurą według przykładu 2 w polu o $B_1 = 0,4$ i $B_2 = 0,1$ zmierzono kąty $(\theta(B_0) - \theta^0(B_0)) = \theta^{\text{kor}}(B_0) = 0,38$ deg/cm oraz $(\theta(B_1) - \theta^0(B_1)) = \theta^{\text{kor}}(B_1) = 0,50$ deg/cm, uzyskując stosunek 0,76 co odpowiada wartości $N = 35000$, a w przeliczeniu na przeciętny rozmiar rdzenia magnetycznego nanocząstki wskazuje na obecność dużych nanocząstek o rozmiarze 7,5 nm.

Wyznaczony przeciętny rozmiar rdzenia magnetycznego nanocząstki magnetycznej (7,5 nm) jest wyraźnie większy od przeciętnego rozmiaru rdzenia magnetycznego nanocząstki magnetycznej określonego w pomiarze według przykładu 4 (4,8 nm). Ponadto, wyznaczony przeciętny rozmiar rdzenia magnetycznego nanocząstki magnetycznej (7,5 nm) jest większy od przeciętnego rozmiaru nanocząstek określonego metodą SAXS w próbce z przykładu 4 (6,7 nm). Uzyskany wynik prowadzi zatem do wniosku, że w toku starzenia próbki z przykładu 4 następuje agregacja nanocząstek magnetycznych, której towarzyszą zmiany w sferze asocjacyjnej i/lub korodacyjnej nanocząstek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych w ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku, **znamienny tym**, że koloid/zawiesinę nanocząstek magnetycznych w achiralnym ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku, o zasadniczo jednorodnym stężeniu nanocząstek magnetycznych, umieszcza się w stałym zasadniczo jednorodnym polu magnetycznym, przepuszcza się monochromatyczną wiązkę świetlną spolaryzowaną zasadniczo liniowo przez wymieniony koloid/zawiesinę wzdłuż osi optycznej zasadniczo zgodnej z wektorem pola magnetycznego, i mierzy się wartość co najmniej dwóch parametrów Stokesa-Muellera wiązki świetlnej przechodzącej przez wymieniony koloid/zawiesinę, przy czym pomiar przeprowadza się dla co najmniej dwóch różnych wartości natężenia stałego zasadniczo jednorodnego pola magnetycznego, uzyskując zbiór danych, na podstawie których określa się wartość namagnesowania nanocząstek magnetycznych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mierzonymi parametrami Stokesa-Muellera są parametry Q i/lub U .

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wyznacza się znormalizowaną skręcalność i szybkość nasycania wartości znormalizowanej skręcalności.

4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że stosuje się pole magnetyczne o natężeniu 0,05–0,5 T.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że przeprowadza się co najmniej jeden pomiar przy natężeniu pola w zakresie 0,05–0,25 T oraz co najmniej jeden pomiar przy natężeniu pola w zakresie 0,35–0,45 T.

6. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że koloid/zawiesinę nanocząstek magnetycznych w achiralnym ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku umieszcza się w naczyniu pomiarowym z materiału przezroczystego optycznie o wystarczającej izotropowości optycznej i magnetycznej.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że naczyniem pomiarowym jest kuweta nieprzepływowa, a wyznaczanie wartości namagnesowania przeprowadza się w trybie pomiaru pojedynczego.

8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że naczyniem pomiarowym jest kuweta przepływowa, a wyznaczanie wartości namagnesowania przeprowadza się w układzie przepływowym.

9. Sposób według zastrz. 1–8, **znamienny tym**, że wyznacza się przeciętną wielkość rdzenia magnetycznego nanocząstek magnetycznych.

10. Sposób według zastrz. 1–8, **znamienny tym**, że wyznacza się przeciętną wielkość rdzenia magnetycznego nanocząstek magnetycznych zagregowanych z cząsteczkami niemagnetycznymi.

11. Sposób według zastrz. 1–8, **znamienny tym**, że wyznacza się stopień agregacji nanocząstek magnetycznych.

12. Sposób według zastrz. 1–8, **znamienny tym**, że wyznacza się stopień skoordynowania nanocząstek magnetycznych achiralnymi cząsteczkami/cząstkami niemagnetycznymi.

13. Sposób według zastrz. 1–8, **znamienny tym**, że wyznacza się stopień skoordynowania nanocząstek cząsteczkami/cząstkami niemagnetycznymi o budowie chiralnej.

14. Urządzenie do wyznaczania wartości namagnesowania nanocząstek magnetycznych w ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku, zawierające źródło zasadniczo monochromatycznej wiązki świetlnej, naczynie pomiarowe, źródło pola magnetycznego i zespół fotodetektorowy, **znamiennie tym**, że źródło zasadniczo monochromatycznej wiązki świetlnej (1) i naczynie pomiarowe (3) z materiału przezroczystego optycznie są umieszczone na wspólnej osi optycznej (6) zasadniczo zgodnej z wektorem pola magnetycznego, i zespół fotodetektorowy (5) dostosowany do pomiaru co najmniej dwóch parametrów Stokesa-Muellera wiązki świetlnej jest zamontowany na przedłużeniu tej osi optycznej (6), przy czym naczynie pomiarowe (3) zawiera koloid/zawiesinę nanocząstek w achiralnym ciekłym rozcieńczalniku/rozpuszczalniku i jest umieszczone wewnątrz źródła pola magnetycznego (4), które to źródło pola magnetycznego (4) zapewnia regulację natężenia pola magnetycznego co najmniej w zakresie 0,05–0,5 T, oraz urządzenie jest zaopatrzone w zespół sterująco-rejestrujący do rejestracji co najmniej dwóch zbiorów danych obejmujących wartość natężenia pola magnetycznego i parametry Stokesa-Muellera wiązki świetlnej, oraz do przetwarzania tych danych do uzyskania wartości przeciętnej wielkości nanocząstek magnetycznych.

15. Urządzenie według zastrz. 14, **znamiennie tym**, że pomiędzy źródłem zasadniczo monochromatycznej wiązki świetlnej (1) i naczyniem pomiarowym (3), na wspólnej osi optycznej (6) jest umieszczony polaryzator liniowy (2).

16. Urządzenie według zastrz. 14 albo 15, **znamiennie tym**, że naczynie pomiarowe (3) jest naczyniem cienkościennym i wykazuje wystarczającą izotropowość optyczną i magnetyczną.

17. Urządzenie według zastrz. 14 albo 15, **znamiennie tym**, że naczyniem pomiarowym (3) jest kuweta nie-przepływowa do pomiaru pojedynczego.

18. Urządzenie według zastrz. 14 albo 15, **znamiennie tym**, że naczyniem pomiarowym (3) jest kuweta przepływowa do pomiaru w układzie przepływowym.

Rysunki

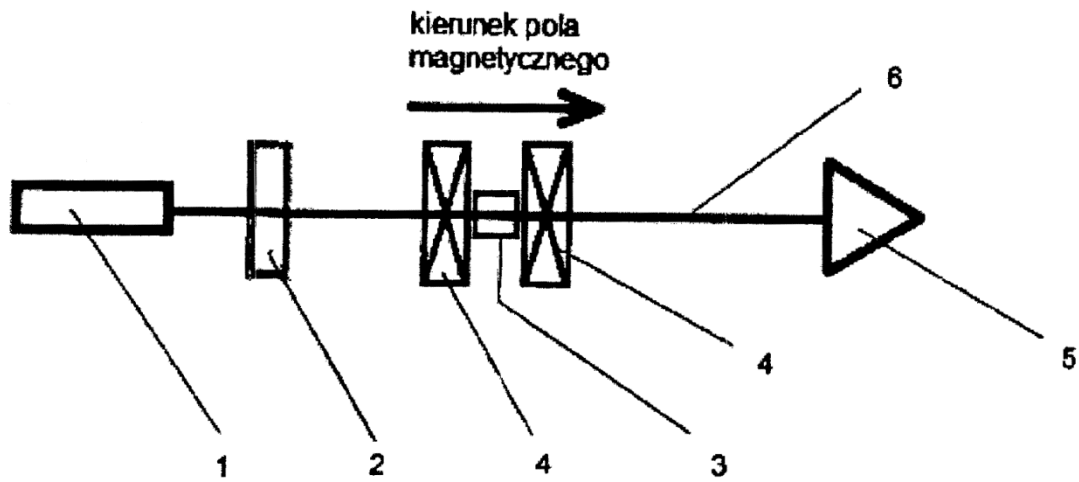


Fig. 1

Dystrybucja nanocząstek kobaltu o przeciętnej średnicy 3,6 nm

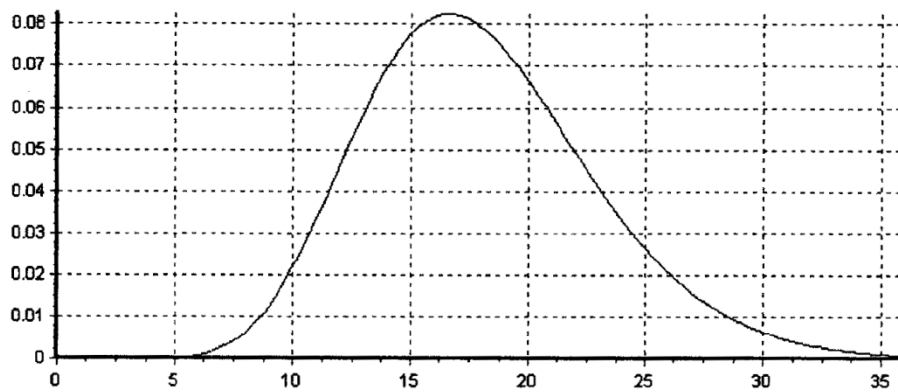


Fig. 2

Dystrybucja nanocząstek kobaltu o przeciętnej średnicy 6,7 nm

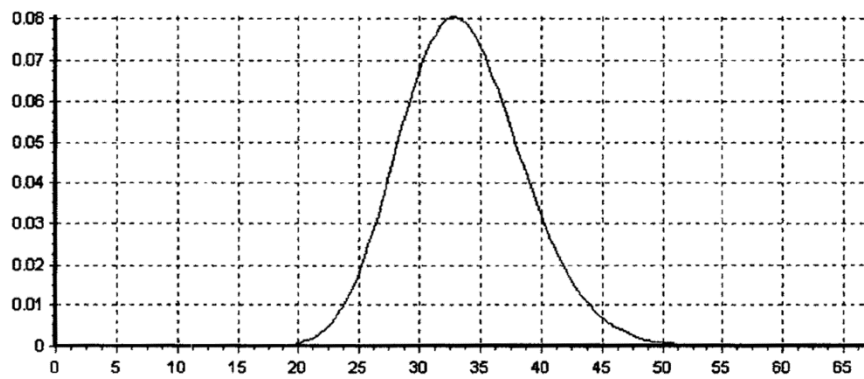


Fig. 3

Dystrybucja nanocząstek kobaltu o przeciętnej średnicy 11 nm

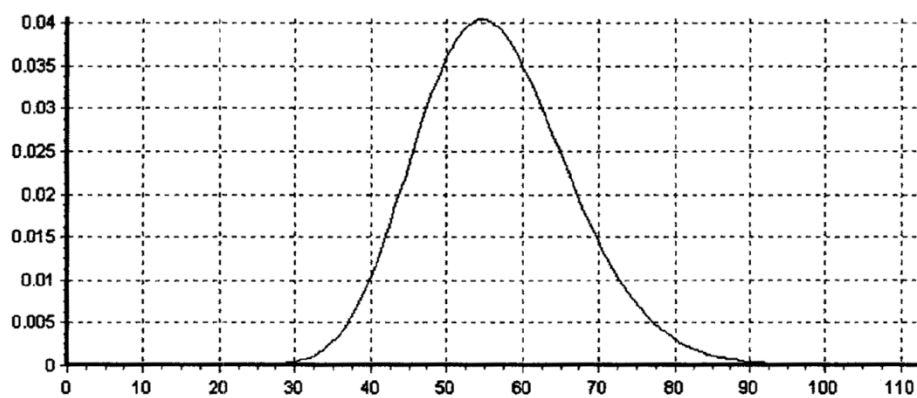


Fig. 4

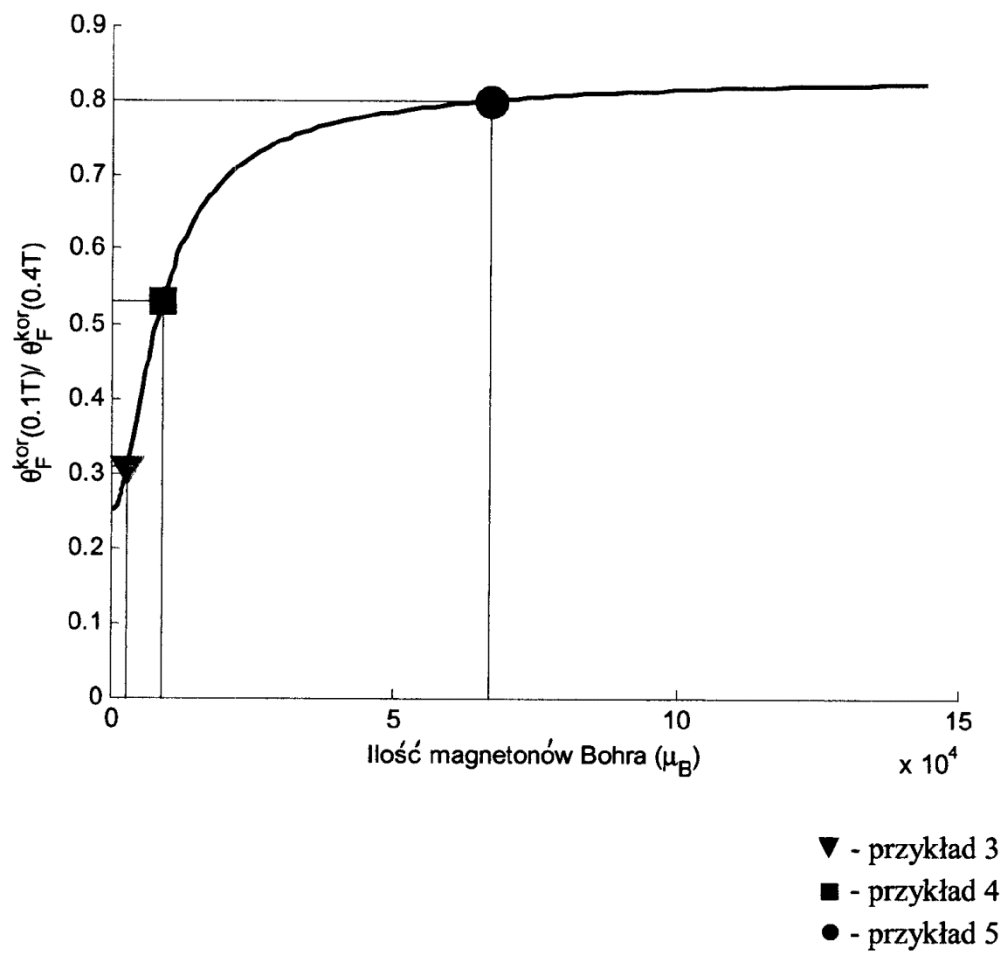


Fig. 5