Uklanjanje nanočestica srebra iz vode magnetskim poljem

Todorić, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:588482

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-19**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUĈILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIĈKI FAKULTET
FIZIĈKI ODSJEK

Katarina Todorić

UKLANJANJE NANOĈESTICA SREBRA IZ VODE MAGNETSKIM POLJEM

Diplomski rad

Zagreb, 2019.

SVEUĈILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIĈKI FAKULTET

FIZIĈKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUĈILIŠNI STUDIJ
FIZIKA I INFORMATIKA; SMJER: NASTAVNIĈKI

Katarina Todorić

Diplomski rad

Uklanjanje nanoĉestica srebra iz vode magnetskim poljem

Voditelj diplomskog rada: izv. prof. dr. sc. Damir Pajić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2019.

Ovaj rad izraĊen je na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Damira Pajića. Dio rezultata nastao je unutar projekta UIP-2014-09-8276 FerMaEl, financiranog od HRZZ.

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Damiru Pajiću koji je svojim pristupačnošću, strpljenjem, razgovorom te zanimljivim idejama uvelike pomogao prilikom pisanja ovog diplomskog rada. Zahvaljujem asistentu Dariju Barišiću koji je poundio dobre ideje rješenja problema koji su se pojavili tijekom pisanja diplomskog rada.

Zahvaljujem svojoj rodbini, prijateljima i kolegama koji su bili moja velika podrška za vrijeme moga studiranja. Na poseban način se zahvaljujem svojoj sestri Mariji koja me je motivirala da upišem, a i da doĊem do kraja ovog studija.

Sažetak

U prošlom stoljeću došlo je do velikog razvoja nanotehnologije i nanomaterijala koji su našli veliku primjenu u industriji. Nanoĉestice (NP) su ĉestice ĉije su dimenzije od 1 nm do 100 nm. U ovom diplomskom radu obratit ćemo pozornost na metalne nanoĉestice, odnosno nanoĉestice srebra (AgNP). Iako se AgNP koristi u širokom dijelu industrije, istraţivanjima se pokazalo da imaju i neke štetne uĉinke u ekosustavu. VoĊeni idejom njegovog lošeg utjecaja, u ovom diplomskom radu pokušat ćemo pronaći naĉin kako AgNP ukloniti iz okoliša, toĉnije iz otpadnih voda putem kojih dospijevaju u okoliš, gdje imaju najveći štetni utjecaj. Krenuvši od prouĉavanja magnetskih svojstava feromagnetskih materijala, doći ćemo do svojstva koje obiljeţava NP, a to je magnetski moment velikog iznosa. To novo svojstvo naziva se superparamagnetizam.

U ovom diplomskom radu dokazati ćemo da i AgNP pokazuju superparamagnetska svojstva. To svojstvo iskoristit ćemo u prijedlogu modeliranja filtara koji će uklanjati AgNP iz otpadnih voda pomoću permanentnog magneta. Nehomogneo magnetsko polje magneta djeluje na AgNP silom zbog njegovog velikog magnetskog momenta ĉiji ćemo utjecaj na gibanje dodatno istraţiti. Opisat će se zamišljeni naĉin izvedbe filtara te do kojih problema dolazimo prilikom njihove konstrukcije. Komentirat ćemo dobivene rezultate zamišljenih filtara te objasniti na koji će se naĉin postići bolja uĉinkovitost odvajanja AgNP iz vode.

Abstract

Over the last century, nanotechnology and nanomaterials have developed greatly and found application in industry. Nanoparticles (NPs) are particles between 1 nm and 100 nm in size. In this thesis, we focus on metal nanoparticles, i.e. silver nanoparticles (AgNPs). Although AgNPs have been widely used in industry, research has shown that AgNPs also have significant adverse impacts on ecosystem. In view of these negative impacts, in this thesis we will try to find the way how to remove AgNPs from the environment; to be more accurate, from wastewater where they shown the strongest adverse effect. Starting from the study of the magnetic properties of ferromagnetic materials, we will come to the property which characterizes NPs, and that is magnetic moment of large magnitude. This new property is called superparamagnetism.

In this thesis, we will prove that AgNPs show superparamagnetic properties. We use this property to propose construction of filter which removes AgNPs from wastewater using permanent magnet. The inhomogeneous magnetic field of magnet acts by force on AgNPs due to its large magnetic moment, whose influence will be investigated additionally. We will describe the imagined construction of filter and explain how to achieve better efficiency of separation of AgNPs from water.

Sadržaj

1. Uvod 1

2. Magnetska svojstva sitnih čestica 3

2.1. Mehanizam magnetiziranja 6

2.2. Superparamegntizam 8

2.3. Temperaturna ireverzibilnost krivulja magnetizacija 10

3. Metode mjerenja i računanja 11

3.1. Mjerenje temperaturne ireverziblnosti krivulja magentizacije 11

3.2. Određivanje magnetskog momenta 13

3.3. Gradijent magnetskog polja 16

3.4. Viskozna sila koja djeluje na AgNP 20

3.5. Utjecaj gravitacijske sile na AgNP 20

3.6. Utjecaj sile uzgona na AgNP 21

4. Newtonove jednadžbe i putanje AgNP u magnetskom polju 21

4.1. Rješenje Newtonove jednadžbe 21

4.2. Putanje AgNP u magnetskom polju 22

4.3. Prikaz putanja AgNP u magnetskom polju I rasprava 23

5. Metodički dio diplomskog rada 36

6. Zaključak 41

Dodaci.... 43

Dodatak 1 Python kod rješenja diferencijalne jednadžbe i opisa putanja AgNP 43

Literatura..... 45

1. Uvod

Srebro se u čovječanstvu koristi već oko 7000 godina. Od njega su se izrađivale kovanice i pribor za jelo zbog njegove korozijske otpornosti kao plemenitog metala te antibakterijskog svojstva [1]. Feničani, Egipćani, Grci i Rimljani srebro su upotrebljavali za čuvanje vode i hrane, a ta metoda koristila se i tijekom Drugog svjetskog rata. Grčki povjesničar Herodot zapisao je kako su Perzijanci koristili srebro pri izradi spremnika za transport vode koje bi očuvalo svježinu vode godinama. Antički grčki liječnik Hipokrat koristio je srebrne pripravke pri liječenju čireva i zacjeljivanju rana [2]. U prošlom stoljeću počinje se razvijati nanotehnologija, područje istraživanja koje proizvodi različite vrste materijala na nanometarskoj razini [3]. Razvojem nanotehnologije i nanomaterijala te njihovim korištenjem u industriji, dolazi do revolucije u svim aspektima proizvodnje, kako u Europi tako i ostatku svijeta [4]. Nanočestice (NP) su široka klasa materijala koja uključuju čestice čije su dimenzije od 1 do 100 nm. Ovisno o njihovim dimenzijama, obliku i svojstvima mogu se kategorizirati u fulerene, metalne NP, keramičke NP i polimerne NP [3]. Više od 25% korištenih nanomaterijala u industriji su nanočestice srebra (AgNP) [5] koje spadaju u skupinu metalnih nanočestica [2]. Zbog antibakterijskog svojstva AgNP koriste se u raznim komercijalnim proizvodima, stoga ih možemo naći u kozmetičkim proizvodima, hrani, tekstilu, deterdžentima, tehnici, medicinskim pomagalima [1]. Nanočestice se u najvećoj mjeri ispuštaju u okoliš preko kanalizacijskog mulja, koji se kasnije koristi kao gnojivo, preko otpadnih voda te spaljivanjem otpada [6]. Trenutne koncentracije AgNP u nekim otpadnim vodama su mjerene u ngL^{-1}, ali se daljnje izlaganje okoliša AgNP ne može odrediti zbog nepredvidivog tržišta AgNP i širine proizvodnje. Ispuštanjem AgNP u vodeni okoliš nastaje zabrinutost zbog utvrđenih činjenica da srebro ima toksično djelovanje na vodeni svijet [8]. Iako se najviše pažnje posvećuje utjecaju AgNP-a na bakterije, istraživanja su pokazala da najveći utjecaj AgNP ima na alge, a zatim na rakove i ribe. Algama se mijenja struktura i produktivnost te se direktno narušava struktura ekosustava ili se posredno utječe na ekosustav utječući na kvalitetu vode. Tim oštećenjima nastaje veliki problem u vodenom ekosustavu jer su planktonske mikroalge glavna komponenta u prehrambenom lancu. Veliki broj algi su izvor hrane zooplanktonima koje kasnije konzumiraju beskralješnjaci i ribe. Tako i sam čovjek postaje posredno ugrožen [7]. Na toksičnost AgNP u vodenom okolišu utječe aglomeracija i otapanje, uzrokujući mu mijenjanje kemijskih specifikacija i modifikacije

površine. Na aglomeraciju i otapanje utječu površinske modifikacije AgNP iz adsorpcije prirodnih liganada, ionska jakost, otopljeni organski dušik, pH, otopljeni kisik, temperatura te svjetlost. Aglomeracijom se unaprjeČuje sedimentacija [8]. Na taj se način smanjuje bioraspoloţivost i toksičnost [9]. Toksičnost AgNP na bakterije i alge u vodenom okolišu povezana je s ionskim srebrom (Ag^+) koje se oslobaČa otapanjem AgNP. Nije sasvim sigurno da se toksičnost moţe pripisati učincima Ag^+ ili dodatnim mehanizmima specifičnim za AgNP [10]. Zbog svojih malih dimenzija AgNP mogu prodrijeti i unutar stanica organizama gdje mogu utjecati na stanične organele. Dokazano je da AgNP smanjuje aktivnost mitohondrija i povećava protok kroz membrane u matične stanice sisavaca čime se povećava stvaranje reaktivnih vrsta kisika koje su jedna od uzroka oštećenja DNK koja mogu biti citotoksična i/ ili mutagena. TakoČer prekomjerna generacija reaktivnih vrsta kisika izaziva i staničnu smrt u različitim modelima stanične kulture. Valja napomenuti da dugoročni efekti AgNP nisu istraţeni te su potrebna dodatna izučavanja [11]. Nekim istraţivanjima dokazalo se da AgNP ima svojstvo superparamagneta što je vaţno u procesu pročišćavanja vode onečišćenom nanočesticama [12]. Superparamagnetizam je magnetsko ponašanje karakteristično za nanočestice, koje sadrţe jednu magnetsku domenu, slično lokalnom momentu paramagnetskih materijala, ali s puno većim magnetskim momentom [13]. Superparamagnetsko svojstvo AgNP bi se moglo iskoristiti u odvajanju manjih čestica AgNP-a iz vode, koje se ne mogu ukloniti uobičajenim procesima filtriranja [11].

U ovom diplomskom radu bavit ćemo se izdvajanjem AgNP iz vode pomoću magnetskog polja uzevši u obzir superparamagentsko svojstvo čestica. Za početak ovog rada objasnit će se magnetska svojstva malih čestica te doći do pojma superparamagnetizma. Dokazat ćemo da AgNP imaju superparamagnetska svojstva analizom mjerenih magnetskih svojstava AgNP, a zatim slijedi opis rada zamišljenog filtra. Odrediti ćemo magnetsko polje magneta koji ćemo koristiti u filteru te njegov gradijent polja koji je potreban za izračunavanje sile koja djeluje na AgNP kada se naČu u području djelovanja magnetskog polja. Kako AgNP imaju veliki magnetski moment, zbog svojstva superparamagnetizma, sila magnetskog polja koja djeluje na čestice biti će značajna te će tako privući AgNP do magneta. Osim navedene magnetske sile treba analizirati koje sve sile djeluju na AgNP te rješavajući diferencijalnu jednadţbu odrediti putanje AgNP u vodi s kojom one struje kroz cijev. Zatim ćemo komentirati do kojih problema nailazimo prilikom filtracije čestica te na koji način se ti problemi mogu riješiti. Cijeli rad je jedna teorijska zamisao koja moţe biti

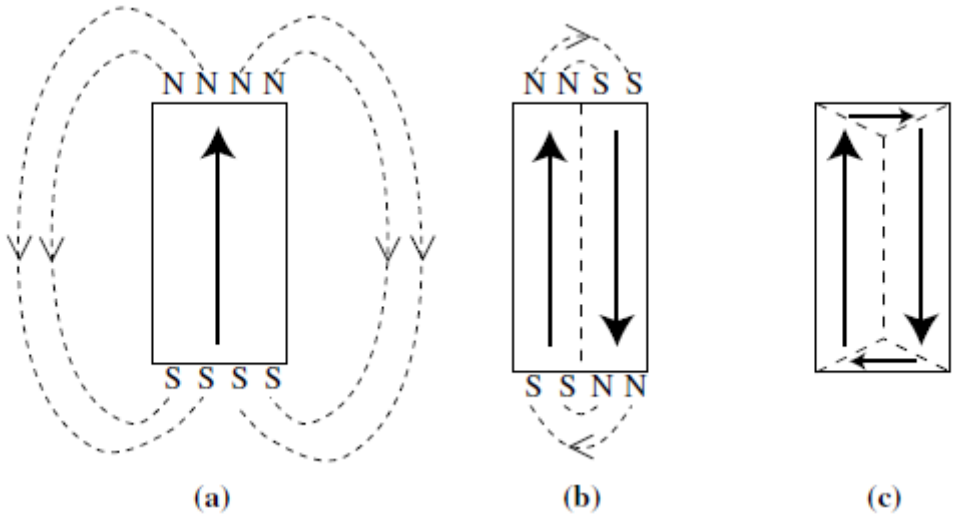
motivirajuća za razvoj ovakvih filtara, prije čega bi je trebalo i eksperimentalno provjeriti. Vodeći se idejom rada mogao bi se proizvesti filtar koji će smanjiti problem štetnog utjecaja AgNP u prirodi.

2. Magnetska svojstva malih čestica

Unutar feromagnetskih materijala nalaze se područja čiji je smjer magnetizacije jednolik. To bi značilo da su magnetski momenti atoma poravnati jedan s drugim te pokazuju u istom smjeru. Magnetizacija različitih domena može biti orijentirana u različite smjerove. Kada je feromagnetski materijal nemagnetiziran, vektor magnetizacije je različito orijentiran za svaku domenu te je prosječna magnetizacija jednaka nuli. Prilikom magnetizacije feromagnetskog materijala svi se vektori magnetizacije u domenama orijentiraju u istom smjeru. Granica između susjednih domena u feromagnetskih materijala se zove domenski zid, a njegova debljina iznosi otprilike 100 nm. Debljina zida ovisi o ravnoteži između energije izmjene i magnetokristalne anizotropne energije. Ukupna magnetska energija uzorka opisana je pomoću već dvije spomenute energije, ali i: magnetostatskom, magnetostriktivnom i magnetokristalnom energijom. Opisati ćemo svaku energiju zasebno [14].

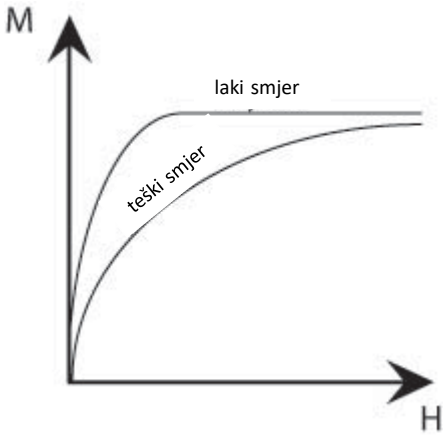
Energija izmjene pokušava usmjeriti elektronske spinove, odnosno njihove magnetske dipolne momente, paralelno jedan drugom. Paralelno usmjerenje susjednih spinova znatno je niže energije jer je energija izmjene velikog iznosa. Najstabilnije stanje, zbog najmanje energije izmjene, bi dobili kada bi imali jednu domenu gdje bi svi elektronski spinovi bili orijentirani paralelno [14].

Ako se komad feromagnetskog materijala sastoji od jedne domene njegova magnetizacija je velika pa je doprinos magnetostatske energije velik. Da bi se smanjila ukupna magnetska energija, magnetostatska energija se mora umanjiti. To se može postići smanjenjem magnetskog polja uzorka tako da se feromagnetski uzorak podijeli na domene. Povećanjem broja domena povećava se energija izmjene jer se domene ne mogu paralelno poravnati. Međutim ukupna energija se smanjila jer je magnetostatska energija pri ovom koraku dominantan efekt. Magnetostatska energija izvan magneta se može smanjiti do nule rasporedom domena tako da nema magnetskog polja oko uzorka, pa preostaje samo polje u uzorku (Slika 1) [14].



Slika 1 Smanjenje magnetostatske energije formiranjem domena u feromagnetu [14].

Kod feromagnetskih materijala povoljno je da je vektor magnetizacije usmjeren u smjeru lakog magnetiziranja. Magnetizacijski vektor moţe biti usmjeren i prema smjeru teškog magnetiziranja za što je potrebno veće polje da se postigne ista magnetizacija kao u lakom smjeru (Slika 2). Površina izmeĊu krivulja magnetizacije u lakom i teškom smjeru predstavlja magnetokristalnu energiju tog materijala [14].

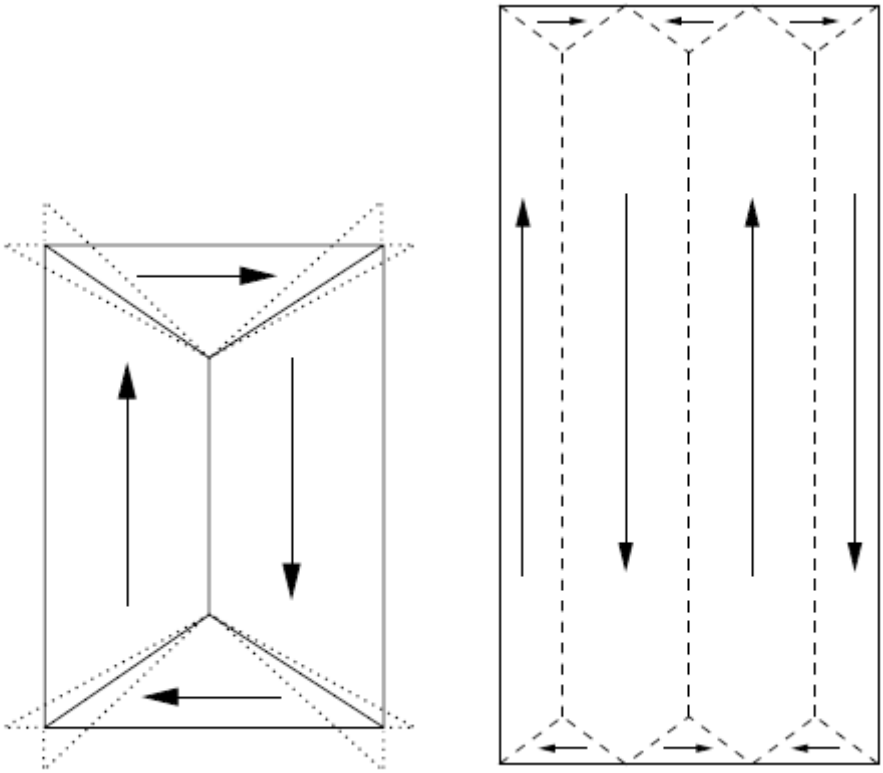


Slika 2 Prikaz magnetizacijske krivulje za feromagnet s poljem orijentiranim u lakom i tekom smjeru [14]

Razlika volumnih energija izmeĊu uzoraka magnetiziranih u lakom i teškom smjeru se zove magnetokristalna energija anizotropije. Ona pospješuje okretanje magnetizacije prema nekom preferiranom smjeru. Magnetokristalna energija se moţe smanjiti formirajući domene ĉija je magnetizacija usmjerena prema lakom smjeru. U dijelovima izmeĊu dvije domene nalazi se domenski zid, gdje dolazi do prijelaza iz jednog smjera magnetizacije u

drugi. U tim dijelovima magnetizacija ne moţe biti usmjerena u lakom smjeru pa velike domene s nekoliko domenskih zidova smanjuju magnetokristalnu energiju. Energija izmjene preferira širi zid, dok magnetokristalna anizotropna energija preferira uţi zid [14].

Kada je feromagnetski materijal u magnetiziranom stanju on mijenja svoju duljinu i to se zove magnetostrikcija. Magnetostrikcija je pozitivna ako je povećanje duljine magneta u smjeru magnetizacije, a negativna ako se duljina magneta smanjila. Promjene u duljini su jako male, ali imaju utjecaja na strukturu domena materijala. Elastiĉna energija dodana je ukupnoj energiji i proporcionalna je volumenu domene zatvaranja Slika 3 (a). Smanjenje domena zatvaranja znaĉi da se moraju smanjiti i primarne domene što dovodi do dodatnih domenskih zidova, odnosno povećanja energije izmjene i magnetostatske energije. Smanjenje ukupne energije postigne se rasporedom domena kao na Slika 3 (b) [14].

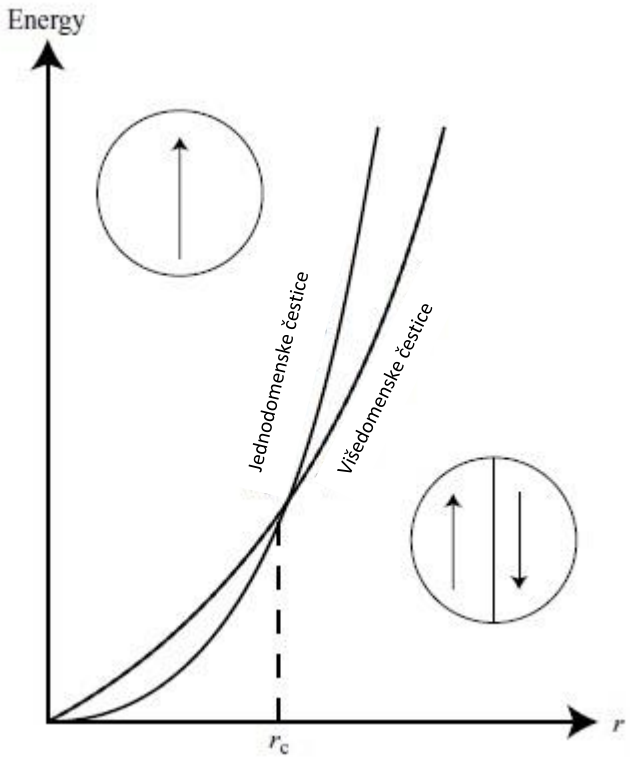


(a) (b)

Slika 3 (a) Magnetostrikcija u trokutastim domenama zatvaranja. (b) Raspored domena koji smanjuju ukupnu energiju na minimum [14].

Ĉestice koje su manje od širine domenskog zida imaju samo jednu domenu te im se, kako je već spomenuto, pripisuju posebna magnetska svojstva. Jednodomenske ĉestice imaju veliku magnetostatsku energiju, ali nemaju energiju domenskog zida dok višedomenske

čestice imaju manju magnetostatsku energiju, ali veću energiju domenskog zida. Velika jednodomenska čestica može se formirati ako je energija domenskog zida velika (na primjer zbog velike magnetokristalne anizotropije) tako da je formiranje zida nepovoljno ili ako je mala magnetska saturacija pa je mala i magnetostatska energija. Redukcija magnetostatske energije proporcionalna je volumenu čestice (r^3, gdje je r radijus čestice), a povećanje u energiji domenskog zida je proporcionalno površini zida (r^2). Magnetostatska energija i energija izmjene ovise o radijusu čestice, a ispod nekog kritičnog radijusa (r_c) energetski je nepogodno formiranje domenskog zida te se formiraju jednodomenske čestice (Slika 4) [14].



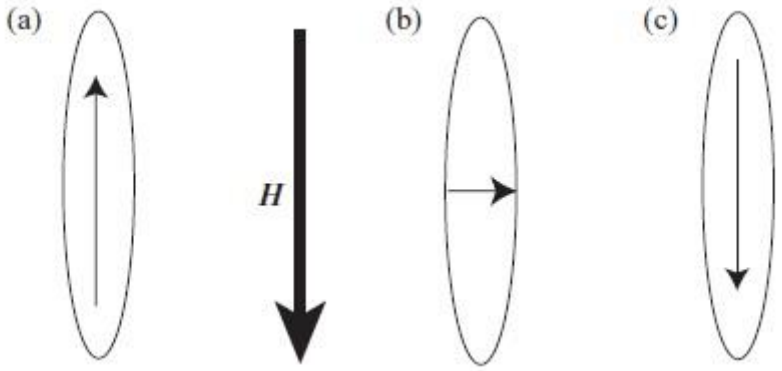
Slika 4 Relativna stabilnost čestica s jednom ili više domena.[14]

2.1. Mehanizam magnetiziranja

Kod velikih čestica magnetizacija se odvija preko micanja domenskog zida i rotacije domena. Velike višedomenske čestice mogu se održavati u stanju zasićenosti pomoću polja većeg od demagnetizacijskog polja.

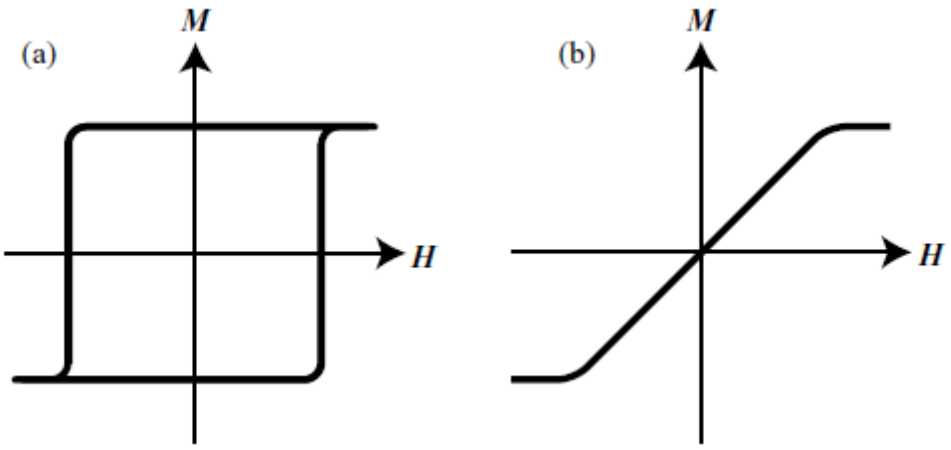
Male jednodomenske čestice uvijek su zasićene spontanom magnetizacijom u istom smjeru kroz cijeli volumen. Magnetsko polje, potrebno da se magnetizira

jednodomenska čestica, mora nadići anizotropiju, ali ne i demagnetizacijsko polje. Magnetizacija jednodomenske čestice u lakom je smjeru (Slika 5 (a)) što je određeno oblikom čestice i magnetokristalnim anizotropijama. Vanjsko polje koje se primjenjuje na jednodomensku česticu u suprotnom je smjeru od magnetizacije pa čestica ne može odgovoriti micanjem domenskog zida i umjesto toga magnetizacija se rotira preko smjera teškog magnetiziranja (Slika 5 (b)) do novog lakog smjera (Slika 5 (c)).



Slika 5Mehanizam magnetiziranja u jednodomenskoj čestici.[14]

Anizotropija drži magnetizaciju u smjeru lakog magnetiziranja pa je i koercitivnost velika. Još jedna značajka malih čestica je petlja histereze kad se primijeni magnetsko polje u lakom smjeru. Postoje dva stabilna obrnuta stanja magnetizacije, a kada polje doprinese tolikom dipolnom energijom da prevlada barijeru anizotropije, preokrene moment čestice u svoj smjer. Ako se primjeni polje u smjeru teškog magnetiziranja, na početku nema komponente magnetizacije u smjeru polja. Polje okreće magnetizaciju u smjeru polja, ali čim se ukloni polje, magnetizacija se okrene nazad u laki smjer. Tako male čestice nemaju histerezu pa je M-H graf približno linearan (Slika 6 (b)) za razliku od tipične petlje histereze koju dobijemo kada je primijenjeno polje paralelno lakom smjeru (Slika 6 (a)). Čestice uzorka moraju biti poredane u lakom smjeru, paralelno primijenjenom vanjskom magnetskom polju jer bilo koje odstupanje od savršenog poravnanja rezultira gubitku kvadratičnosti M-H krivulje uzorka. U stvarnosti je uvijek prisutan velik broj čestica različitog oblika, veličine i usmjerenja, pa histereza postaje razmazana, nekvadratična i javlja se u svim smjerovima [14].



Slika 6 Histereza malih čestica s primijenjenim vanjskim magnetskim poljem u a) laganom smjeru b) teškom smjeru [14].

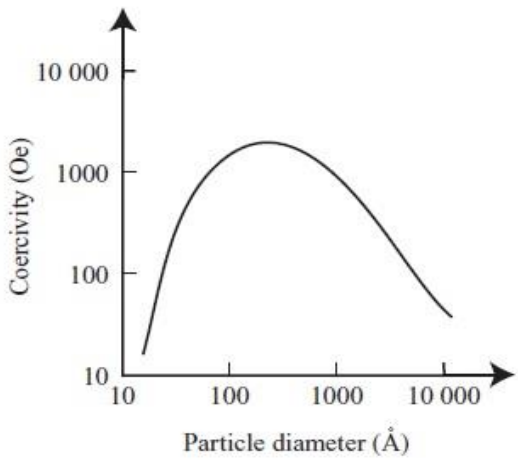
2.2. Superparamagnetizam

Smanjivanjem uzorka feromagnetskog materijala povećava se koercitivnost. Povećanje traje sve dok se ne formira jednodomenska čestica. Nadalje, smanjivanjem čestice ispod određenog kritičnog radijusa smanjiti će se i njegova koercitivnost te konačno doći do nule (Slika 7). Smanjenje koercitivnosti kod jako malih čestica posljedica je smanjenja anizotropne energije s veličinom čestice [14]. U slučaju pojedinačnih superparamagnetskih čestica jednadžba energije anizotropije glasi:

$$E_{anizotropija}(\alpha) = -KV cos^2(\alpha),$$

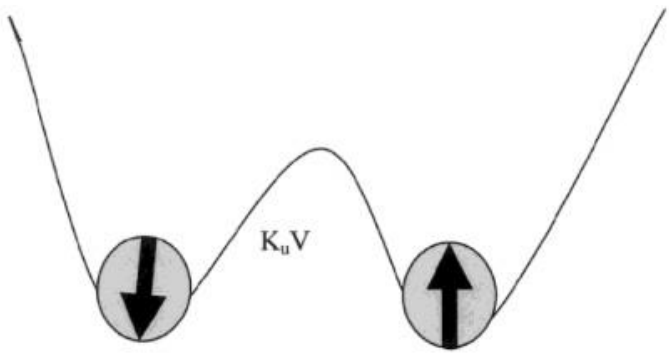
Jednadžba 1

gdje je α kut između smjera magnetizacije M lagane osi, V volumen čestice, a K konstanta jednoosne magnetske anizotropije [15].



Slika 7 Koecitivno polje kao funkcija veličine čestice [14]

U jednodomenskim ĉesticama energija anizotropije predstavlja barijeru izmeĊu dva stanja magnetizacije (dvostruka potencijalna jama) (Slika 8) [16].



Slika 8 Shema dva smjera magnetizacije u ovisnosti o temperaturi i bedemom između ta dva stanja[16].

Kada je anizotropna energija puno veća od termalne energije *(KV >> k_BT)* dolazi do trajne magnetizacije u jednom smjeru, tj. anizotropna energija odrţava magnetizaciju u lakom smjeru.

Kako se volumen ĉestice smanjuje, *KV* postaje usporediv s termalnom energijom k_BT. Tada termalna energija moţe nadvladati anizotropnu energiju barijere te spontano preokrenuti smjer magnetizacije ĉestice od lakog smjera u bilo koji drugi, ĉak iz uz prisustvo vanjskog polja. Takav fenomen zove se *superparamagnetizam* zato što, kao rezultat natjecanja izmeĊu anizotropijske i termalne energije, skupina malih ĉestica pokazuje magnetsko svojstvo koje je kvalitativno sliĉno onom lokalnog momenta paramagnetskih materijala, ali

s puno većim magnetskim momentom. Kod paramagneta i superparamagneta primijenjeno vanjsko polje pokušava nagnuti magnetski moment u smjeru polja, a termalna energija ţeli postaviti momente nasumično. Kako je magnetski moment u superparamagnetskim ĉesticama veći nego onaj u atomima paramagneta, ĉestice postaju nagnute u odgovarajući smjer pomoću manje vrijednosti magnetskog polja. Superparamagnetizam moţe se poništiti na naĉin da se smanji temperatura, poveća veliĉina ĉestice ili povećava anizotropija tako da bude $KV > k_B T$ [13].

2.3. Temperaturna ireverzibilnost krivulja magnetizacije

Jedna od metoda koja se koristi pri odreĊivanju magnetskih svojstava NP provodi se na naĉin da mjerimo ovisnost magnetizacije o temperaturi pomoću „hlaĊenja bez polja“ (ZFC, Zero-Field Cooled) i mjerenja nakon „hlaĊenjem s poljem“ (FC, Field Cooled) [17].

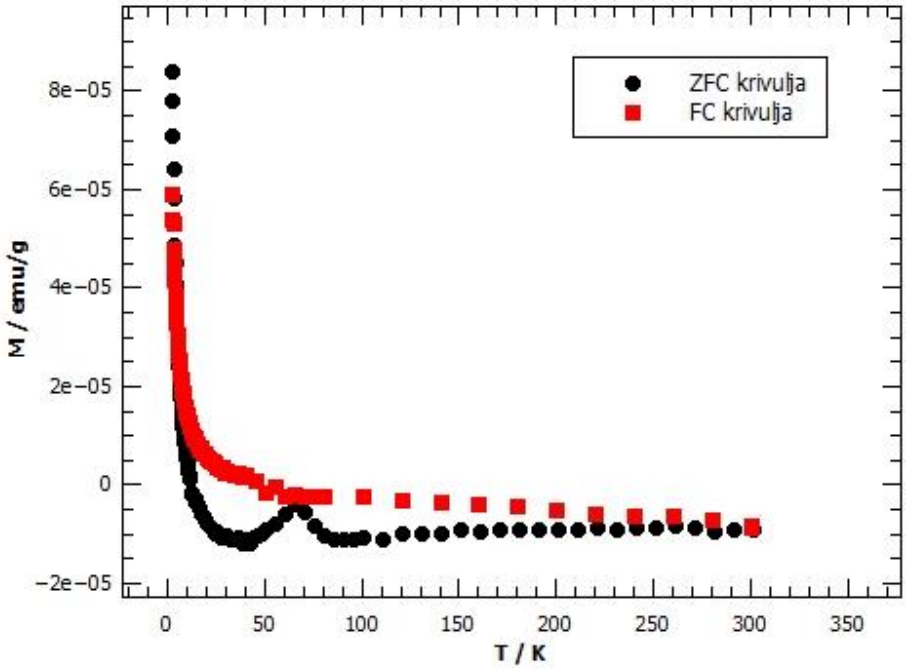
Ako se uzorak ohladi bez prisustva polja (ZFC), magnetske jedinke uzorka nemaju preferirani smjer magnetizacije te se zauzimaju stanja magnetizacije u dva moguća smjera. Najniţa stanja energije su zauzeta jer je temperatura niska te je prijelaz preko barijere toliko spor da nije zabiljeţen u vremenu trajanja eksperimenta. Kada se nametne vanjsko polje koje nije previsoko da uništi barijeru, ne dolazi odmah do promjene magnetizacije jer su spinovi i dalje ukoĉeni u minimumu energije pa nema ni preusmjeravanja. Povećavanjem temperature dolazi do zauzimanja stanja većih energija što dovodi do veće vjerojatnosti prijelaza preko barijere te je uoĉljiva promjena magnetizacije, a magnetski dipolni moment postaje sve veće vrijednosti u smjeru polja. Povećanje dipolnog momenta traje dok termalna energija ne postane dovoljno velika da spin slobodno mijenja smjer preko barijere, odnosno nije više ukoĉen, te nema više porasta magnetizacije. Krajnja temperatura do koje dolazi do povećanja magnetizacije naziva se temperatura koĉenja (T_b), a iznad te temperature dolazi do smanjivanja magnetizacije s porastom temperature, što je karakteristika paramagneta, a u ovom slučaju superparamagneta [18].

3. Metode mjerenja i raĉunanja

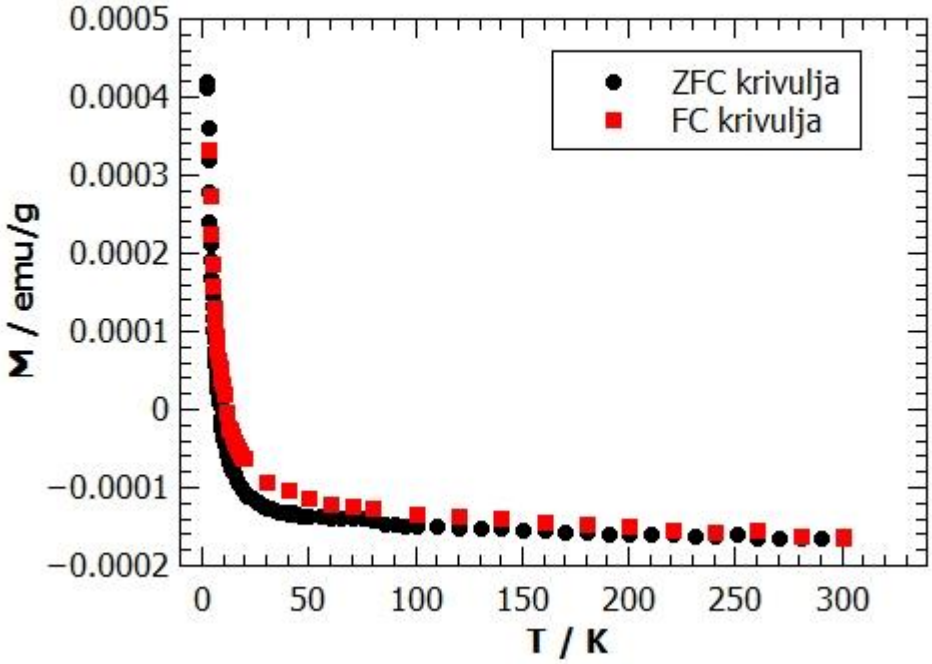
3.1. Mjerenje temperaturne ireverzibilnosti krivulja magnetizacije

ZFC/FC krivulje dobiju se eksperimentalno, a postupak mjerenja isti im je do na uvjete hlaĉenja. Pripremljeni uzorak ohlaĉen bez polja (ZFC) stavi se pod utjecaj stalnog vanjskog magnetskog polja, zatim se mijenja temperatura od niţe (npr. 2-10 K) prema višoj (sobna temperatura, 300K) odreĉenim korakom te se na svakom koraku promjene izmjeri magnetski moment. FC pripremljeni uzorak dobije se hlaĉenjem uzorka uz prisustvo polja. Za FC uzorak povećanjem temperature uz prisustvo stalnog vanjskog polja dolazi do smanjenja magnetskog dipolnog momenta u cijelom intervalu mjerenja, jer toplinska energija razureĉuje magnetske momente. Za ZFC uzorak povećanjem temperature uz prisustvo istog vanjskog polja dolazi prvo do rasta magnetskog momenta, a zatim se na odreĉenoj temperaturi ZFC krivulja spoji s FC krivuljom te se s njom prati pad momenta na višim temperaturama.

Na grafovima su prikazane ovisnosti magnetizacije o temperaturi pri vanjskom polju od 100 Oe (Slika 9) i 1000 Oe (Slika 10). Ta su mjerenja obavljena pomoću SQUID magnetometra koji vrlo precizno mjeri magnetski moment, pa je pogodan i za tako magnetski slabe uzorke [19].



Slika 9 Ovisnost magnetizacije o temperaturi pod utjecajem vanjskog magnetskog polja od 100 Oe.



Slika 10 Ovisnost magnetizacije o temperaturi pod utjecajem vanjskog magnetskog polja od 1000 Oe.

Slika 9 i Slika 10 prikazuju opadanje magnetizacije s temperaturom, a razlozi su gore navedeni. Osim toga vidi se razdvajanje ZFC i FC krivulja što je oblik ireverzibilnosti koji je u skladu s ukoĉenjem magnetskih momenata. Oblik krivulja nije idealan kao što smo oĉekivali za ukoĉene superparamagnete. To moţe biti posljedica prisustva jako sitnih ĉestica i krupnih istovremeno, meĊudjelovanja nanoĉestica u prahu, sloţene površinske strukture nanoĉestica i drugih nepoznatih/nekvantificiranih doprinosa u uzorku.

3.2. Određivanje magnetskog momenta

Kada je temperatura uzorka AgNP veća od temperature koĉenja anizotropija ne sprjeĉava rotaciju, što znaĉi da magnetski moment svake ĉestice moţe pokazivati u bilo kojem smjeru. Magnetizacija je tada opisana pomoću Langevinove funkcije:

$$\mathrm{M} = \mathrm{N}\mu\left[\coth\left(\frac{\mu\mathrm{H}}{\mathrm{k_B}T}\right) - \frac{\mathrm{k_B T}}{\mu\mathrm{H}}\right]$$

Jednadžba 2

$$= \mathrm{NmL}(\alpha)$$

Jednadžba 3

gdje je $\alpha = \frac{\mu H}{k_B T}$ i $L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha}$ je Langevinova fukncija.

U superparamagnetskom slučaju magnetski moment μ je velik pa je α velika, stoga se cijela magnetizacijska krivulja pa i saturacija moţe lako uoĉiti ĉak i pri umjerenim poljima za razliku od paramagnetskih materijala, za ĉije je proučavanje cijele magnetizacijske krivulje potrebno jako vanjsko polje i niska temeperatura.[12]

Provedena su izotermna mjerenja ovisnosti magnetizacije o različitim magnetskim poljima, *M(H)* (Slika 11), takoĊer pomoću SQUID magnetometra. Iznad 50 K *M(H)* krivulja je linearna i padajuća što pokazuje dominantan dijamagnetski doprinos. Ispod 50K vidljiva su S-zakrivljenja na srednjem dijelu *M(H)* krivulja što je potpis velikih magnetskih momenata. Veliki magnetski moment koji se javlja ukazuje na prisustvo superparamagnetizma AgNP.

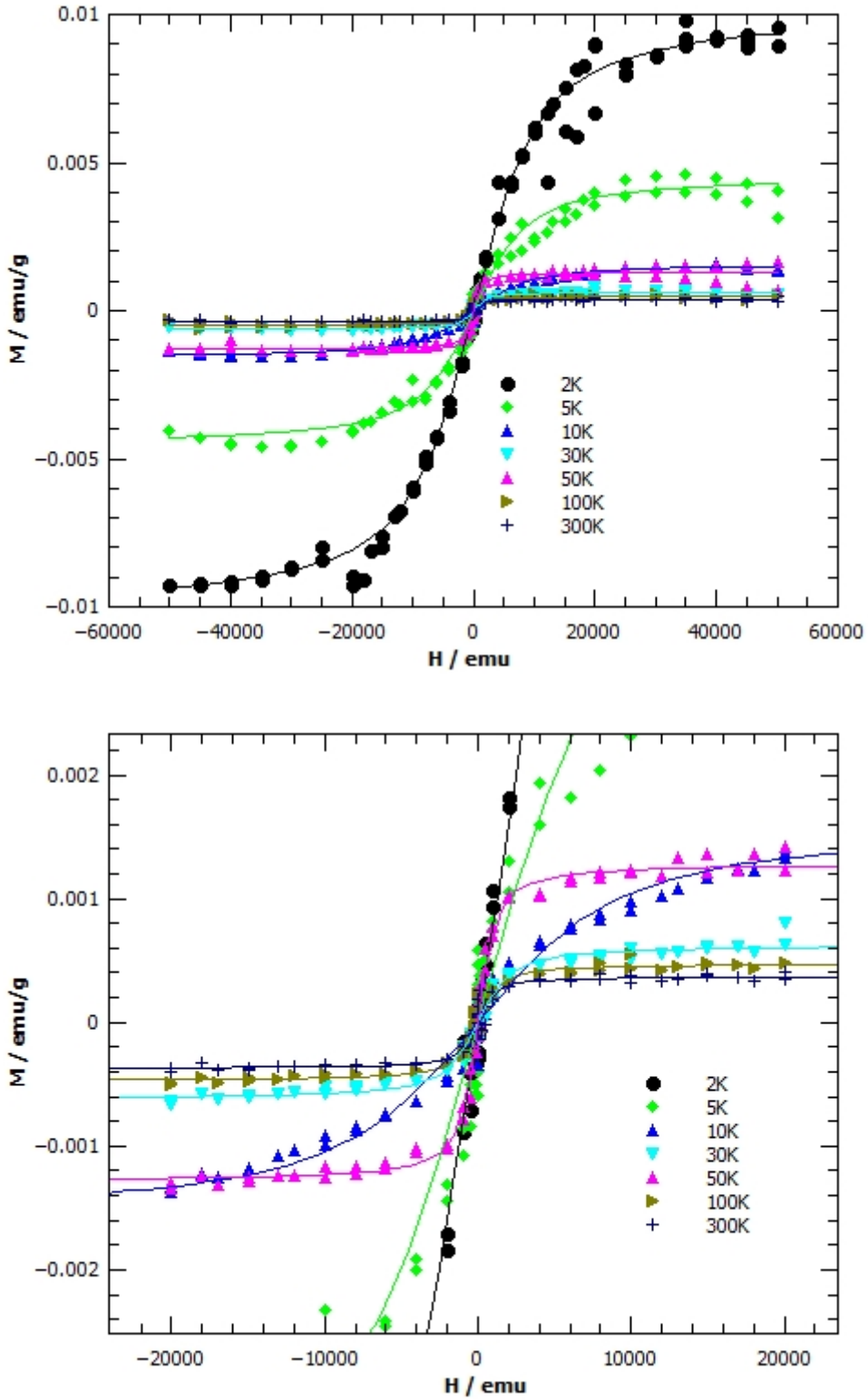
Kao što je navedeno temperatura je konstanta za razliĉita mjerenja *M(H).* Na mjerenja *M(H)* prilagoĊavamo funkciju:

$$M = A(\coth(0.9717 \cdot 10^{-4} \frac{\mu H}{T}) - 1488.78 \frac{T}{\mu H}) + DH,$$

Jednadžba 4

koju smo dobili na naĉin da se Jednadţba podijelila s masom ĉime smo dobili jednadţbu masene magnetizacije, a $A = \frac{N\mu}{m}$, te DH predstavlja konstantu pozadinskih doprinosa različitih od superparamagnetizma. Brojevi $0.9717 \cdot 10^{-4}$ i 1488.78 (Jednadţba 4) dobiveni su od Boltzmannove konstante, k_B, i Bohrovog magnetona, μ_B. Prilagodbom funkcije na mjerene podatke dobiva se magnetski moment izraţen u Bohrovim magnetonima (Tablica 1).

Nakon mjerenja magnetizacije u ovisnosti o vanjskom polju oduzeli smo ĉlanove s konstantom pozadine DH te smo podatke prikazali na Slika 11, ĉime se bolje uoĉavaju superparamagnetska ponašanja.



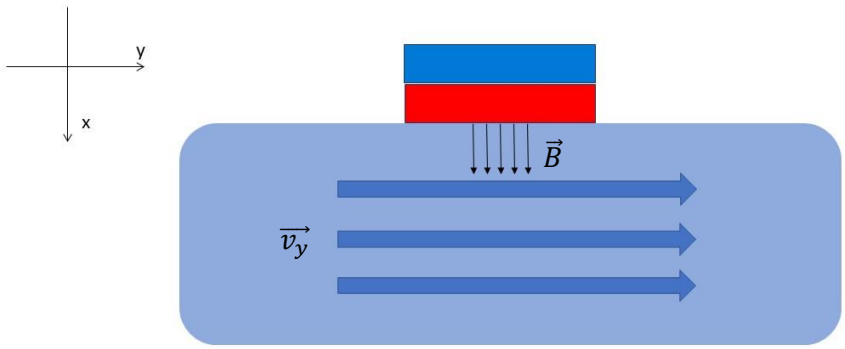
Slika 11 Izotermna ovisnost magnetizacije o vanjskom magnetskom polju. Linije predstavljaju Langevinove funkcije prilagodbe.

Temperatura / K	Magnetski moment μ / μ_B	Greška od μ / μ_B
2	7.1	0.6
5	22	3
10	41	5
20	540	70
50	1700	200
100	2700	400
300	11000	2000

Tablica 1 Vrijednosti magnetskog momenta pri različitim temperaturama dobivenih modliranjem mjerenih M- H krivulja.

Za daljnje provoČenja istraţivanja koristili smo vrijednost magnetskog momenta pri 300K. Pri toj temperaturi, sobnoj temperaturi, mjerili smo polje magneta koje djeluje na AgNP. Da bi iznos sile kojom magnet djeluje na AgNP bio što veći potrebna je i velika vrijednost magnetskog moment ĉestice. Najveća vrijednost magnetskog momenta u provedenim mjerenjima je pri 300K pa je njegova vrijednost korištena u daljnjim raĉunima, iako je moţda najnepreciznije odreČena zbog vrlo malog doprinosa S-oblika u općenitom dijamagnetskom ponašanju pozadine, no za stjecanje osjećaja o redu veliĉine to je dobar odabir.

3.3. Gradijent magnetskog polja



Slika 12 Zamišljeni izgled filtera koji se sastoji od cijevi kojom teče voda s AgNP te magneta koji se nalazi na cijevi

Slika 12 prikazuje postav zamišljenog filtera. Takav filtar sastoji se od cijevi kojom teče voda u kojoj se nalaze AgNP te je na cijev postavljen magnet pod čijim su utjecajem čestice koje ćemo filtrirati iz vode na način da ih magnet privuče. Nakon što su AgNP privučene do magneta, ukloniti ćemo ih s magneta, tj. iz vode. Eksperimentalno smo odredivali vrijednost magnetskog polja magneta koji bismo koristili u dizajniranju filtera i čiji ćemo utjecaj promatrati na putanje AgNP u ovom diplomskom radu. Duljina korištenog magneta je 5 cm, a širina 1 cm. Smjer protjecanja vode je u odabranom y smjeru koordinatnog sustava koji je prikazan na skici postava, odnosno i gibanje AgNP. Magnetsko polje je u x smjeru koordinatnog sustava.

Kako čestice AgNP jednodomenske možemo ih zamisliti kao magnetske dipole. Zato kad se te čestice nađu u području djelovanja magnetskog polja, ono na njih djeluje silom.

Sila na magnetski dipol μ u magnetskom polju $\vec{B}$ dana je izrazom:

$$\overrightarrow{F_B} = \vec{\nabla}(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$$

Jednadžba 5

Kada AgNP ulijeću u gradijent magnetskog polja, magnetski moment čestice može biti pod nekim kutom u usporedbi s poljem magneta. Moment sile zatim djeluje na čestice:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}.$$

Jednadžba 6

gdje je $\vec{\tau}$ moment sile, $\vec{\mu}$ magnetski moment čestice, $\vec{B}$ magnetsko polje. Moment sile vrlo brzo, čak mi pretpostavljamo trenutno na skali naših računa, usmjeri magnetski moment čestice u smjeru gradijenta polja kada se ona nađe u magnetskom polju.

Uzevši u obzir da je magnetski moment poravnat u smjeru magnetskog polja u x smjer, izraz za silu postaje:

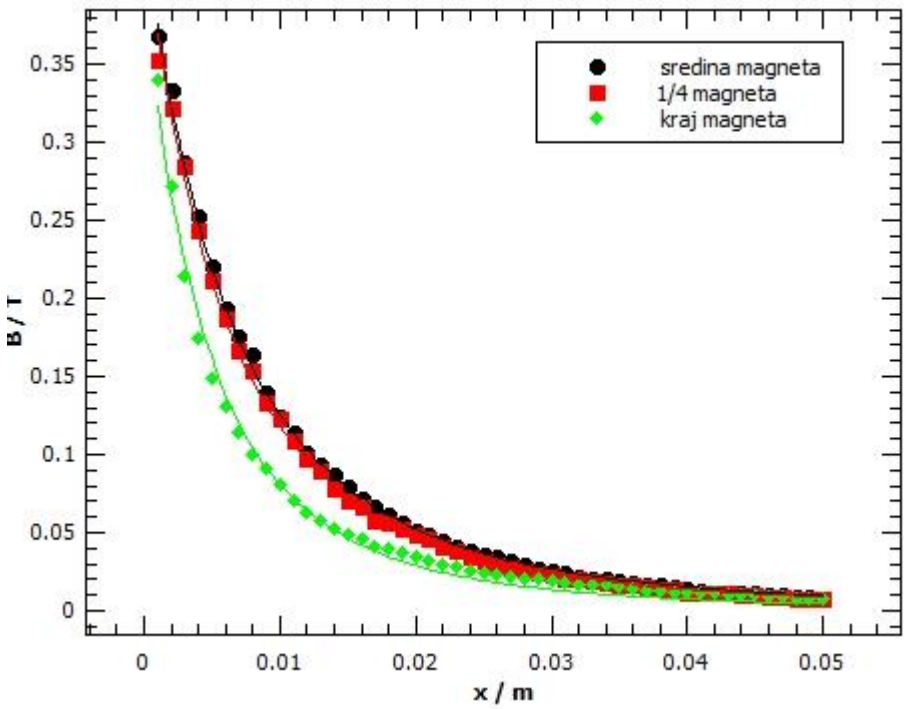
$$F_{Bx} = \mu \nabla B_x$$

Jednadžba 7

Dakle, da bi se odredila magnetska sila koja djeluje na AgNP u vodi potrebno je odrediti gradijent magnetskog polja.

Za poĉetak mjerili smo magnetsko polje u ovisnosti o udaljenosti od magneta, pomoću mjeraĉa magnetskog polja, u toĉkama prostora na polovici duljine, zatim na ĉetvrtini duljine te na rubu magneta. Polje je okomito na magnet jer se ne primjećuje druga komponenta pomoću mjeraĉu polja. Polje prestaje biti okomito za mjerenja uz rub magneta.

Nakon što smo obavili mjerenja, crtali smo graf ovisnosti magnetskog polja magneta o udaljenosti od magneta. Zatim je bilo potrebno pokušati pronaći funkciju koja bi se prilagodila na izmjerene podatke u grafu kako bi se analitiĉki opisala ovisnost polja o udaljenosti (Slika 13).



Slika 13 Ovisnost magnetskog polja o udaljenosti od magneta, a linije predstavljaju funkcije prilagodbe

Kao osnovu nalaţenja funkcije opisa magnetskog polja o udaljenosti od magneta, uzeli smo već poznatu formulu magnetskog polja dipola, te smo je modificirali tako da uključi konaĉnu debljinu magneta uvoĊenjem dva parametra, pa na kraju dobili opis polja (Jednadţba):

$$B_x = C\left(\frac{1}{(x+a)^2} - \frac{1}{(x+b)^2}\right) + D$$

Jednadžba 8

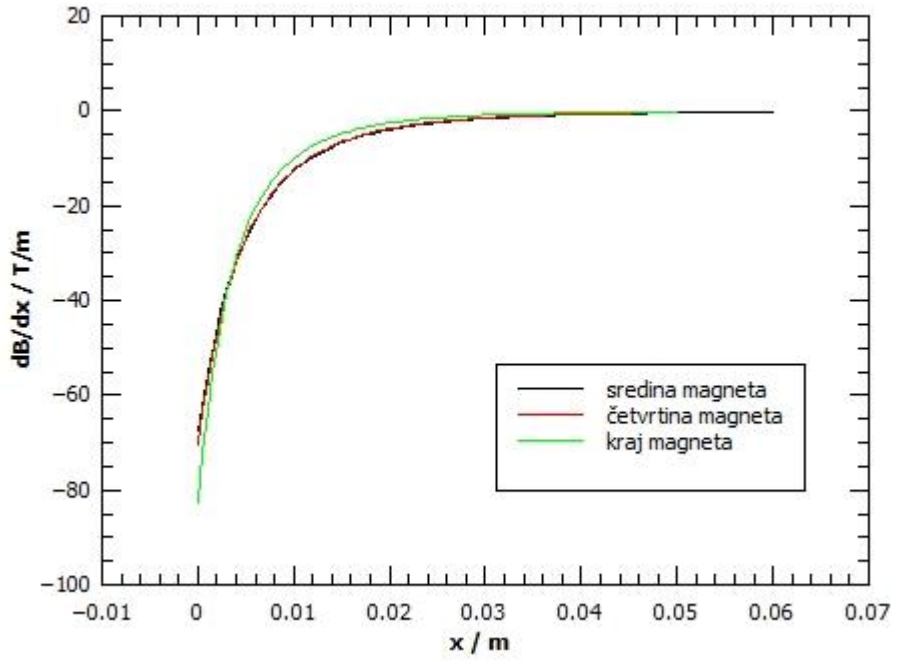
Zbog konaĉnog komada magneta javljaju se odmaci od ruba magneta *a* i *b*. Gdje *a* predstavlja neki mali odmak od kraja magneta prema sredini magneta, s one strane gdje magnet dodiruje cijev, a *b* predstavlja takoĊer mali odmak od kraja magneta prema sredini magneta s one strane magneta koja je dalja od cijevi (a = 0.02 ± 0.02 m, b = 0.02 ± 0.02 m, C = 0.00 ± 0.04 Tm^2, D = 0 T).

Zatim smo odredili gradijent polja magneta, na naĉin da smo napravili derivaciju dB_x/dx te smo dobili izraz za gradijent polja:

$$\nabla B_x = -2C\left(\frac{1}{(x+a)^3} - \frac{1}{(x+b)^3}\right)$$

Jednadžba 9

Slika 14 prikazuje grafove gradijenata magnetskog polja o udaljenosti na sredini magneta, na ¼ te na rubu magneta.



Slika 14 Gradijenti magnetskog polja u ovisnosti o udaljenosti od magneta.

Iz izmjerenih vrijednosti polja dobijemo primjerice da magnetska sila u ishodištu koordinatnog sustava pri temperaturi od 300 K na odabrani magnetski moment μ = 11000 ± 2000 μ_B iznosi -6.9 $\cdot 10^{-18}$ N. Negativna sila znaĉi da je smjer njezina djelovanja u -x smjeru.

3.4. Viskozna sila koja djeluju na AgNP

Viskoznost je trenje nastalo pri strujanju fluida (tekućine ili plina) zbog različite brzine gibanja njegovih slojeva. Uzrok su viskoznosti međumolekulske kohezijske sile u fluidu i adhezijske sile između fluida i krutoga tijela kroz koje se strujanje odvija. Viskoznost fluida uzrokuje i otpor gibanju čvrstih tijela kroz fluid. Sila viskoznog trenja (F_d) javlja se kada se kugla polumjera r giba u fluidu viskoznosti η ili se taj fluid giba oko nje i eksperimentalno, ali i teorijski je određena kao

$$F_d = 6\pi r\eta v.$$

Jednadžba 10

Jednadžba 10 poznata je kao Stokesov zakon te on vrijedi samo za male brzine strujanja fluida (laminarno strujanje). Čestica se na početku djelovanja sile viskoznosti ubrzava sve dok nakon dužeg vremena ne postigne konstantnu vrijednost. Za veće brzine strujanje postaje turbulentno i sila otpora povećava se s kvadratom brzine. Kada se tijelo giba pod utjecajem vanjske sile i sile viskoznosti, tijelo postiže konačnu brzinu i ta se brzina naziva terminalna brzina i za slučaj gravitacijske vanjske sile dana je (Jednadžba 11) [19]:

$$V_S = \frac{2}{9}\frac{(\rho_p - \rho_f)}{\mu} gR^2$$

Jednadžba 11

gdje je V_S terminalna brzina, ρ_p gustoća čestice i ρ_f gustoća fluida.

3.5. Utjecaj gravitacijske sile na AgNP

Na AgNP djeluje sila gravitacije. Da bi izračunali gravitacijsku silu koja djeluje na AgNP najprije ćemo odrediti masu AgNP. To ćemo izračunati preko gustoće i volumena iz već provedenih istraživanja gdje su određene veličine čestice. Određeno je da većinski dijametar u ansamblu čestica AgNP iznosi 9 ± 2 nm [11]. Smatrajući da je čestica sfernog oblika dobijemo da njen volumen iznosi 381.7 nm^3.

Uzevši da je gustoća srebra 10490 kg/m^3 [17] dobijemo masu kao umnožak gustoće i volumena te dobijemo vrijednost od $4 \cdot 10^{-21}$ kg, odnosno sila gravitacije djeluje u +x smjeru i iznosi:

$$F_g = m \cdot g = 3.9 \cdot 10^{-20} N.$$

Jednadžba 12

Utjecaj sile gravitacije u usporedbi sa silom magnetskog polja na AgNP je znatno manji pa ćemo njen utjecaj zanemariti zbog prevelike složenosti prilikom izračunavanja putanja AgNP.

3.6. Utjecaj sile uzgona na AgNP

AgNP nalaze se u vodi što znači da na nju djeluje sila uzgona. Kao što je već izračunato u poglavlju 3.5. volumen čestice koji se nalazi u vodi iznosi 381.7 nm^3 Gustoća vode iznosi 997 kg/m^3 [17] te sila uzgona koja djeluje na AgNP je u -x smjeru te iznosi:

$$F_u = \rho g V = 3.7 \cdot 10^{-21} N.$$

Jednadžba 13

Utjecaj sile uzgona možemo zanemariti usporedivši njen iznos sa silom magnetskog polja na AgNP.

4. Newtonove jednadžbe i putanje AgNP u magnetskom polju

4.1. Rješenje Newtonove jednadžbe

Sila viskoznost u y smjeru ne postoji jer se AgNP gibaju skupa s vodom u tom smjeru. Za potrebe izučavanja ovog problema, zanemariti ćemo slučajeve kada se čestica nalazi u područjima magnetskog polja na krajevima magneta. Magnetska sila je u y smjeru zanemariva osim na rubovima magneta gdje imamo komponente polja u y smjeru, što zanemarujemo ako je magnet dug jer čestice provedu vrlo malo vremena pri rubovima magneta. AgNP, koji se nalazi u vodi, giba se stalnom brzinom skupa s vodom u y smjeru te je ukupna sila koja djeluje u y smjeru jednaka nuli:

$$F_y = 0.$$

Jednadžba 14

Kada AgNP dođe u dio cijevi koji je pod utjecajem magnetskog polja magneta na AgNP počinje djelovati magnetska sila. Kako se AgNP počinje gibati u smjeru magnetskg polja tako na AgNP imamo i utjecaj viskozne sile trenja F_d. Te dvije sile djeluju u suprotnom smjeru.

Sile koje djeluju u x smjeru na AgNP su: sila uzgona, sila gravitacije, sila viskoznog trenja te magnetska sila.

Usporedivši iznos sile gravitacije i sile uzgona s magnetskom silom, utjecaj sile uzgona i gravitacije moţemo zanemariti.

Rezultantna sila koje djeluju na AgNP jest u negativnom x-smjeru te iznosi:

$$-F_x = F_{Bx} - F_{dx}$$

Jednadžba 15

4.2. Putanje AgNP u magnetskom polju

Za odreĊivanje putanje AgNP moramo riješiti diferencijalnu jednadţbu rezultantne sile u x smjeru. To ćemo napraviti pomoću programskog jezika Python, gdje numeriĉki odreĊujemo rješenja diferencijalne jednadţbe.

$$m\ddot{x} = F_x$$

Jednadžba 16

$$\ddot{x} = \frac{-2\mu C}{m}\left(\frac{1}{(x+a)^3} - \frac{1}{(x+b)^3}\right) - \frac{6\pi r\eta}{m}\dot{x}$$

Jednadžba 17

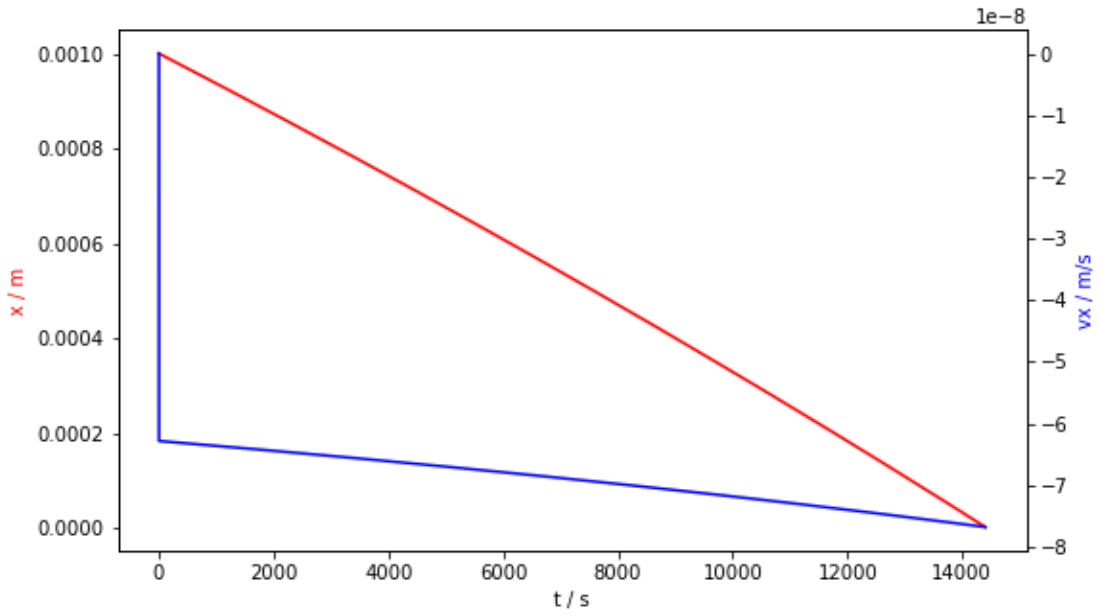
Rješenje jednadţbe nije se moglo odrediti analitiĉki. Rješenje predstavlja numeriĉko pronalaţenje funkcije x(t). To rješenje odredili smo pomoću programskog jezika Python.

Zatim ćemo prikazati putanju AgNP koja se nalazi u vodi s kojom protjeĉe kroz cijev, kada se naĊe u magnetskom polju, x-y grafom. x(y) je dobivena iz x(t) uzimajući u obzir da je gibanje u y smjeru stalnom brzinom.

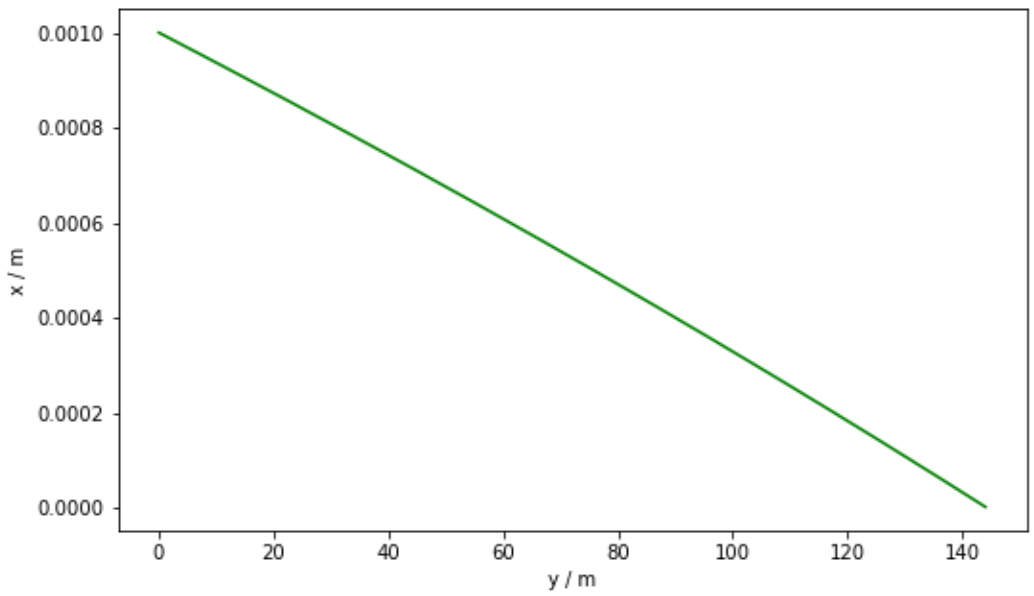
4.3. Prikaz putanja AgNP u magnetskom polju i rasprava

Gibanje ĉestica dok se nalaze u području djelovanja magnetskog polja prikazati ćemo pomoću dva grafa. Prvi graf prikazivati će odmak AgNP od magneta, x, u ovisnosti u vremenu. Zatim ćemo na istom grafu prikazati brzinu u x smjeru, koja je u grafu prikazana kao v_x. Na drugom, zasebnom grafu prikazati ćemo putanju ĉestice x-y grafom. Prikazivati ćemo putanje za različite poĉetne uvjete ĉestice kada se naĊe u području djelovanja magnetskog polja dok zajedno s vodom prolaze kroz cijev. Poĉetni i rubni uvjeti predstavljaju odmak ĉestice od magneta, brzinu kojom su uletjeli u područje djelovanja magnetskog polja te vrijeme koje im je bilo potrebno da se zabiju u magnet. Prikaz Python koda koji smo izvršavali u opisu putanja AgNP moţe se naći u Dodatak 1.

Pogledajmo što se dogaĊa s AgNP kada ona uĊe u područje djelovanja magnetske sile. Za poĉetne uvjete uzeli smo da se ĉestica ulazi na udaljenosti 0.001 m od magneta i da joj je brzina u y smjeru, koja je konstantna, 0.01 m/s. Proizlazi da je vrijeme potrebno da ĉestica udari u magnet 14400 s. Rezultati raĉuna prikazani su na Slika 15 i Slika 16.



Slika 15 x-t graf i v_x-t graf kada AgNP ulazi na x=0.001m i ima v_y=0.01m/s

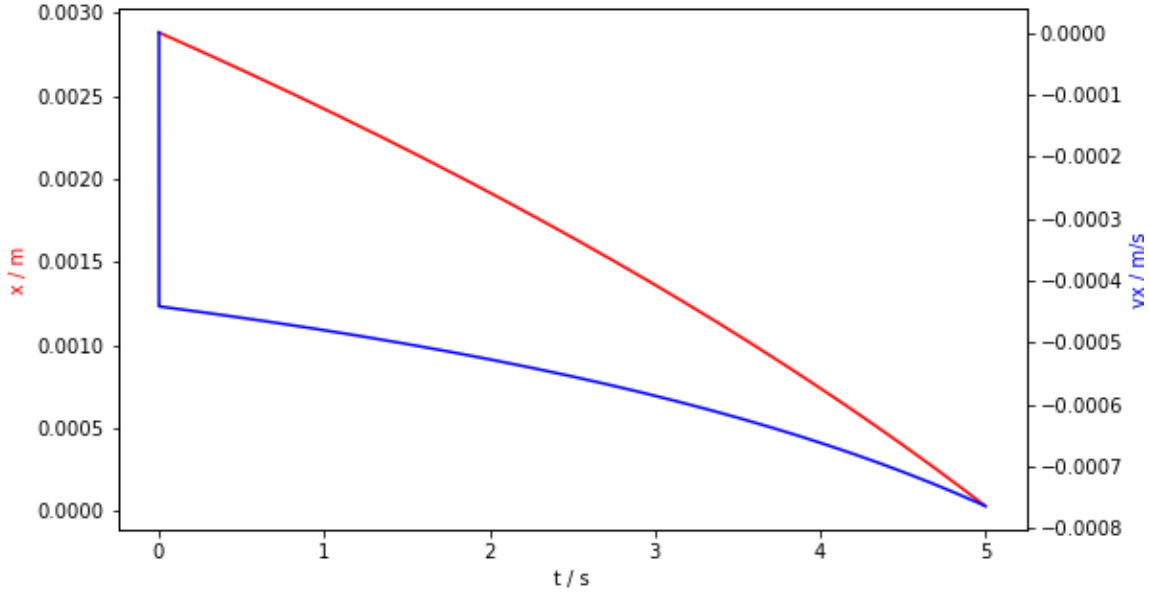


Slika 16 x-y graf kada AgNP ulazi na x=0.001m i ima v_y= 0.01m/s

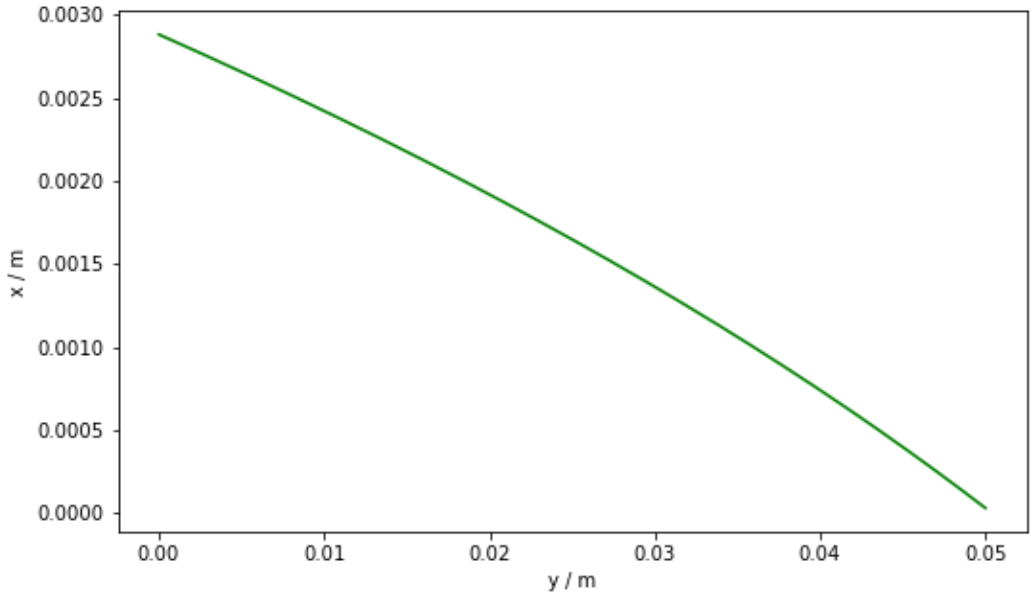
Kao što moţemo vidjeti iz grafa AgNP će uspjeti doći do magneta, ali da bi se to dogodilo potrebno je jako dugo vremena što povlaĉi za sobom da je magnet koji ţelimo koristiti jako dug. Duljinu magneta koji je potreban u tom slučaju moţemo oĉitati u x-y grafu ili raĉunski odrediti kao umnoţak poĉetne brzine u y smjeru i vremena potrebnog da ĉestica doĊe do magneta. Dobivena vrijednost duljine magneta iznosi 144 m. Sila kojom magnet privlaĉi ĉestice je preslaba, a razlog tome je da je gradijent magnetskog polja, magneta kojeg koristimo, mali. Duljina magneta je prevelika za realizaciju zamišljenog filtra te mu je potrebno smanjiti duljinu. Da bi smanjili duljinu magneta kojim privlaĉimo AgNP moramo povećati gradijent polja magneta ili smanjiti poĉetnu udaljenost AgNP od magneta. Logiĉnije rješenje bi bilo kada bi se povećao gradijent magnetskog polja nego da se smanji poĉetna udaljenost. Veći dio ĉestica koje se nalaze u vodi koja teĉe kroz cijev će tada biti privuĉen do magneta nego u slučaju kad se smanji poĉetna udaljenost.

Prilikom prikaza v_x – t grafa dolazi do naglog skoka u brzini. Razlog tome je što kada se AgNP naĊe u području djelovanja magnetskog polja i ubrza, poĉinje na ĉesticu djelovati sila viskoznosti koja je jako velikog iznosa. Brzina AgNP se tada brţe mijenja nego x o vremenu, odnosno ĉestica u jako kratkom vremenskom intervalu dostigne terminalnu brzinu.

Uzmimo u obzir da je magnet duljine 5 cm, kao što smo koristili u mjerenjima magnetskog polja. Gradijent polja magneta koji smo koristili je premalen da bi uopće privuklo ĉesticu pa smo morali sami odrediti neku vrijednost gradijenta polja koja će omogućiti da se ĉestica zabije u magnet. Da bi se dogodio slučaj da AgNP doĊe do magneta dimenzije 5 cm, potrebno je 10000 puta veći gradijent polja uz zadane poĉetne uvjete da se ĉestica nalazi od magneta približno 0.003 m, da je vrijeme potrebno da ĉestica udari magnet 5 s te da je poĉetna brzina kojom ulijeće u polje 0.01 m/s. Dobiveni rezultati prikazani su na Slika 17 i Slika 18.



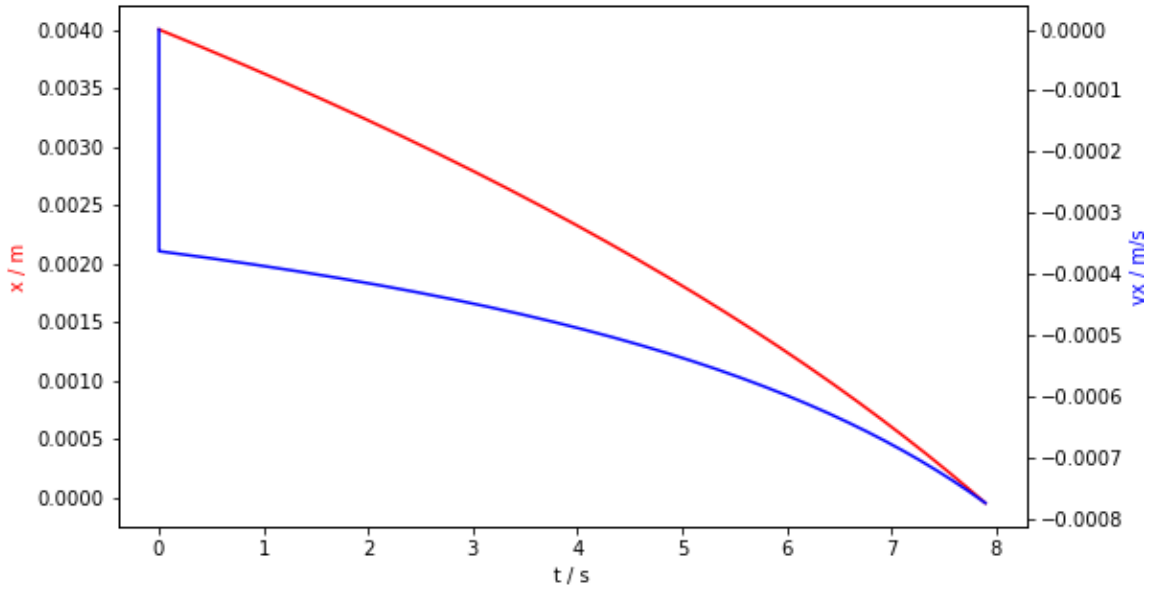
Slika 17 x-t graf i v_x-t graf kada AgNP ulazu na x=0.003m, ima v_y=0.01m/s i gradijent polja je 10000 puta veći



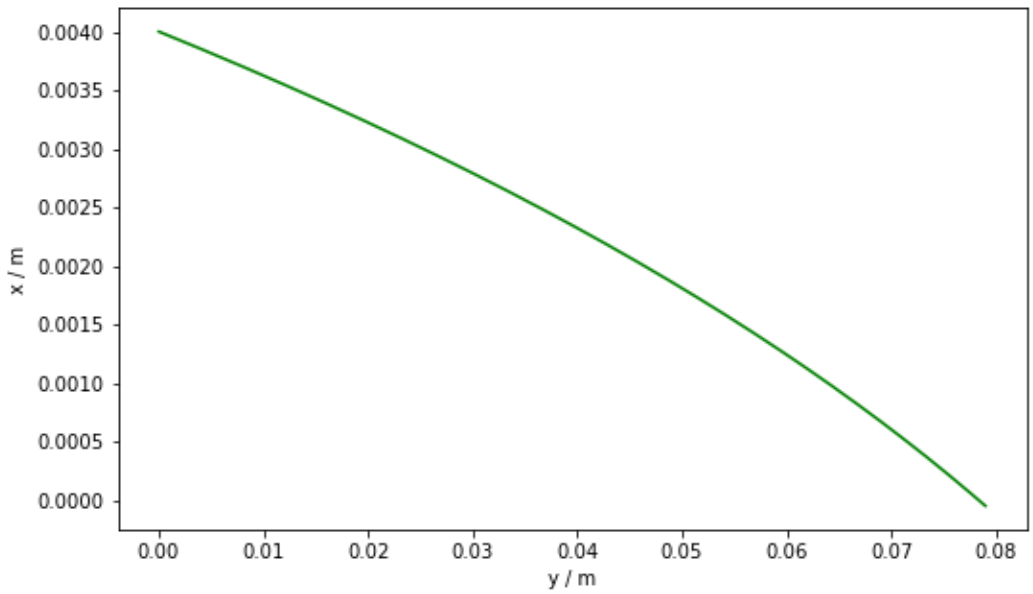
Slika 18 x-y graf kada AgNP ulazi na x=0.003m, ima v_y=0.01m/s i gradijent polja je 10000 puta veći

Uzmimo u obzir još neke kombinacije poĉetnih poloţaja i poĉetnih brzina u y smjeru AgNP za 10000 puta veći gradijent polja.

Ako je poĉetni poloţaj ĉestice 0.004m, vrijeme potrebno da AgNP doĊe do magneta iznosi 7.9 s, poĉetna brzina iznosi 0.01 m/s što daje da duljina magneta iznosi 0.079m. Rezultati takvih poĉetnih uvjeta prikazani su na Slika 19 i Slika 20.

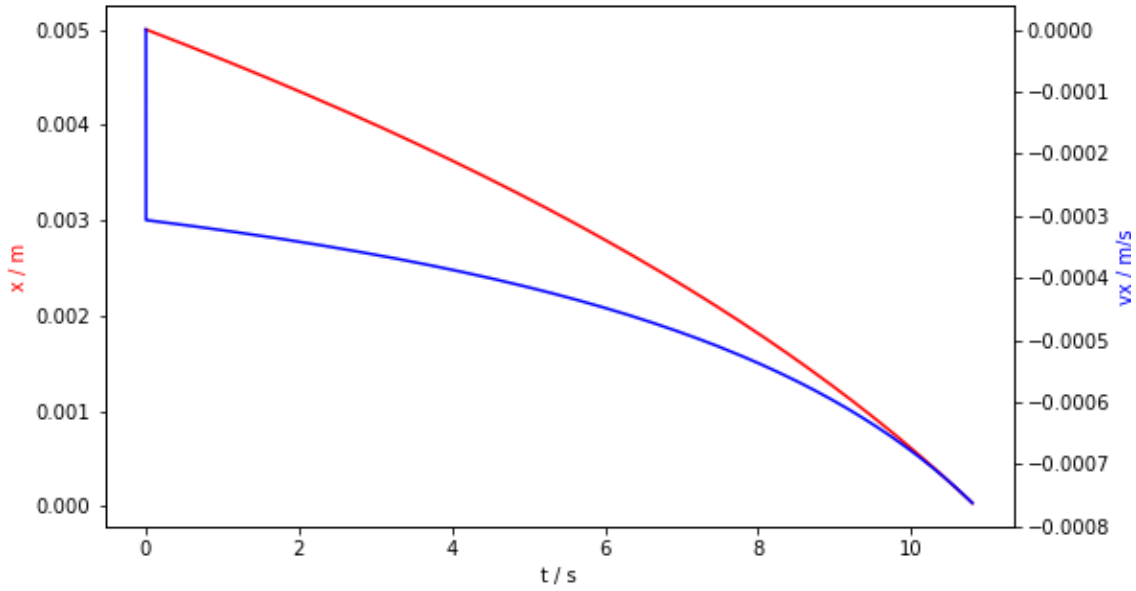


Slika 19 x-t graf i v_x-t graf kada AgNP ulazi na x=0.004m, ima v_y=0.01m/s i gradijent polja je 10000 puta veći

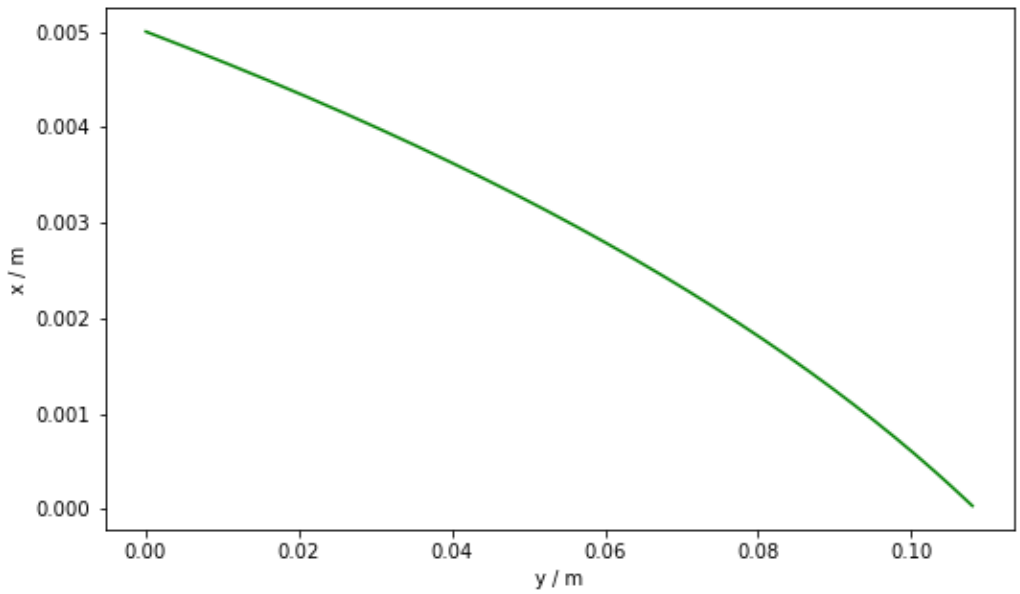


Slika 20 x-y graf kada AgNP ulazi na x=0.004m, ima v_y=0.01m/s i gradijent polja je 10000 puta veći

Ako je poĉetni poloţaj ĉestice 0.005m, vrijeme potrebno da AgNP doĊe do magneta iznosi 10.8 s, poĉetna brzina iznosi 0.01 m/s što daje da duljina magneta iznosi 0.107 m. Rezultati takvih poĉetnih uvjeta prikazani su na Slika 21 i Slika 22.

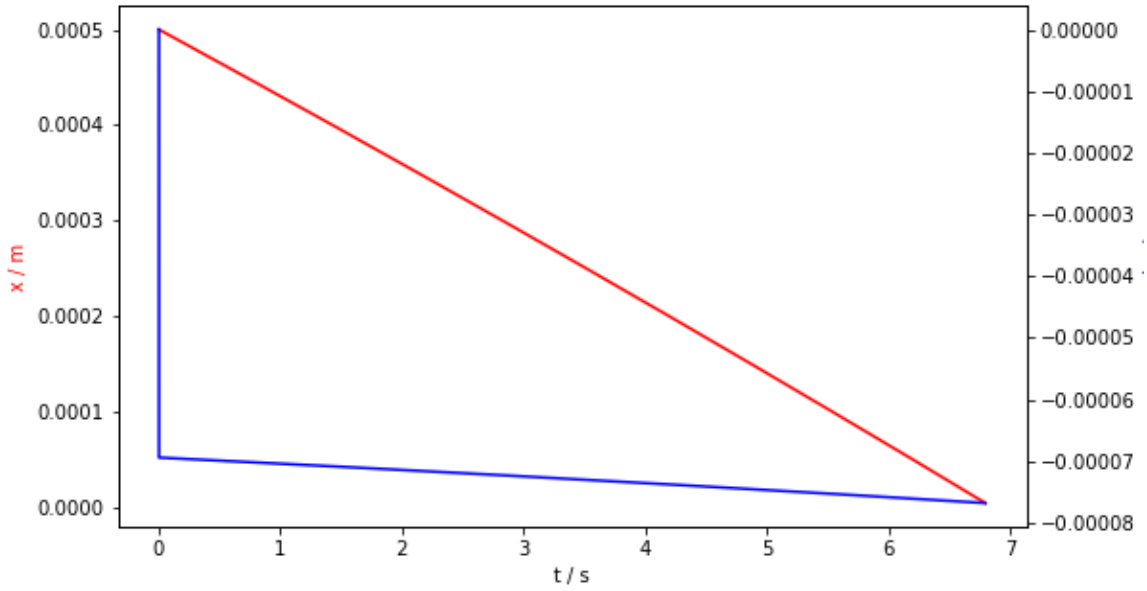


Slika 21 x-t graf i v_x-t graf kada AgNP ulazi na x=0.005m, ima v_y=0.01m/s i gradijent polja je 10000 puta veći

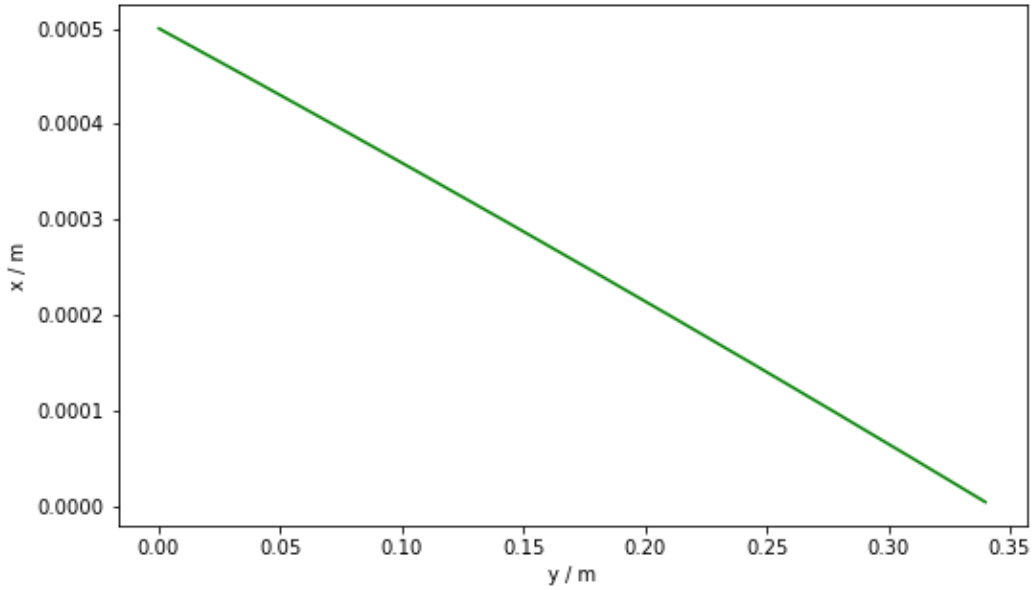


Slika 22 x-y graf kada AgNP ulazi na x=0.005m, ima v_y=0.01m/s i gradijent polja je 10000 puta veći

Uzmimo u obzir još neke kombinacije poĉetnih poloţaja i poĉetnih brzina u y smjeru AgNP za 1000 puta veći gradijent polja. Ako je poĉetni poloţaj ĉestice 0.0005m, vrijeme potrebno da AgNP doĊe do magneta iznosi 6.8 s, poĉetna brzina iznosi 0.05 m/s što daje da duljina magneta iznosi 0.34 m. Slika 23 i Slika 24 prikazuju rezlutate takvih poĉetnih uvjeta.

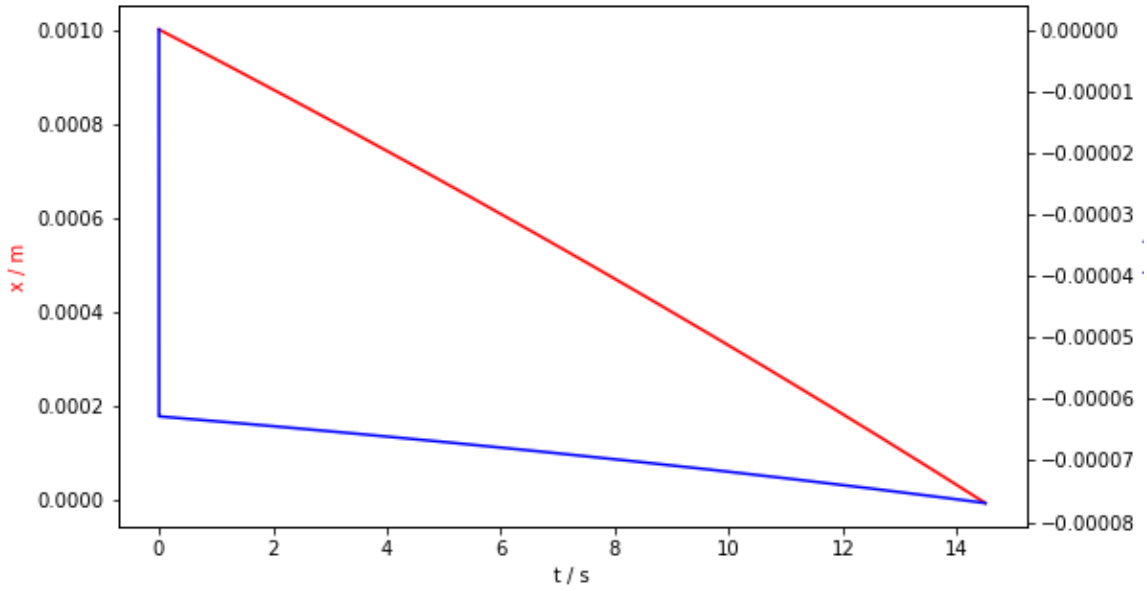


Slika 23 x-t graf i v_x-t graf kada AgNP ulazi na x=0.0005m, ima v_y=0.05m/s i gradijent polja je 1000 puta veći

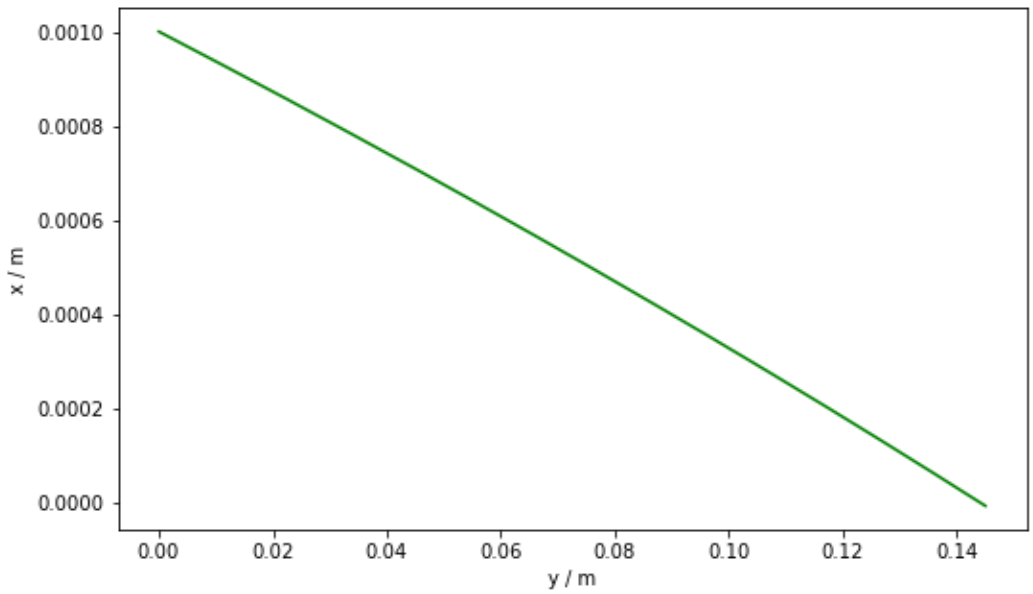


Slika 24 x-y graf kada AgNP ulazi na x=0.0005m, ima v_y=0.05m/s i gradijent polja je 1000 puta veći

Ako je poĉetni poloţaj ĉestice 0.001m, vrijeme potrebno da AgNP doĊe do magneta iznosi 14.5 s, poĉetna brzina iznosi 0.01 m/s što daje da duljina magneta iznosi 0.145m. Rezultati takvih poĉetnih uvjeta prikazani su na Slika 25 i Slika 26.

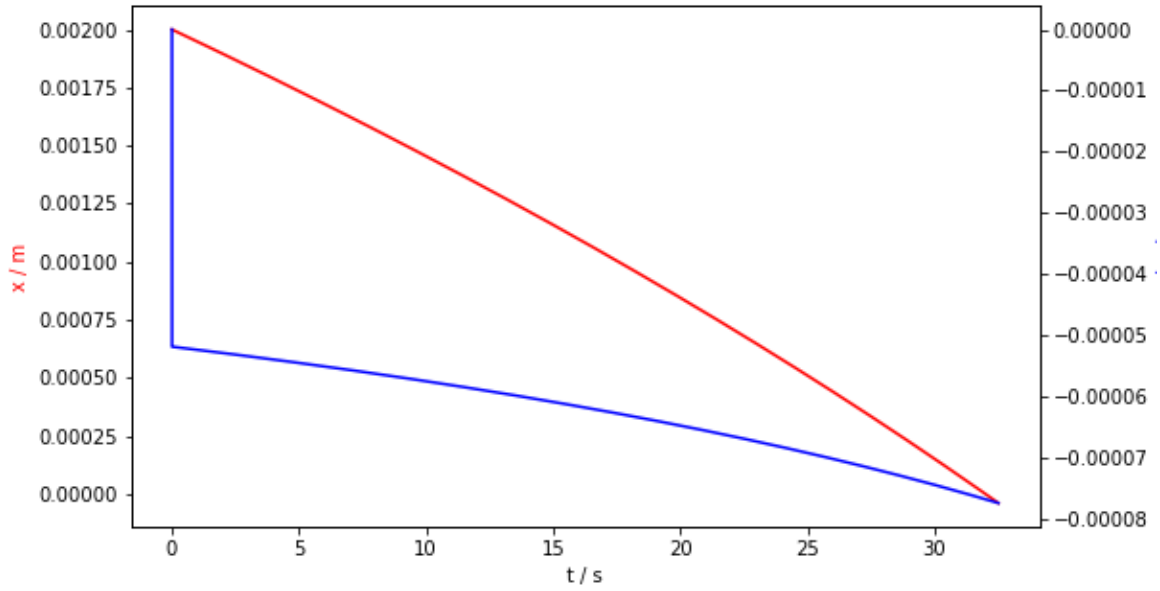


Slika 25 x-t graf i v_x-t graf kada AgNP ulazi na x=0.001m, ima v_y=0.01m/s i gradijent polja je 1000 puta veći

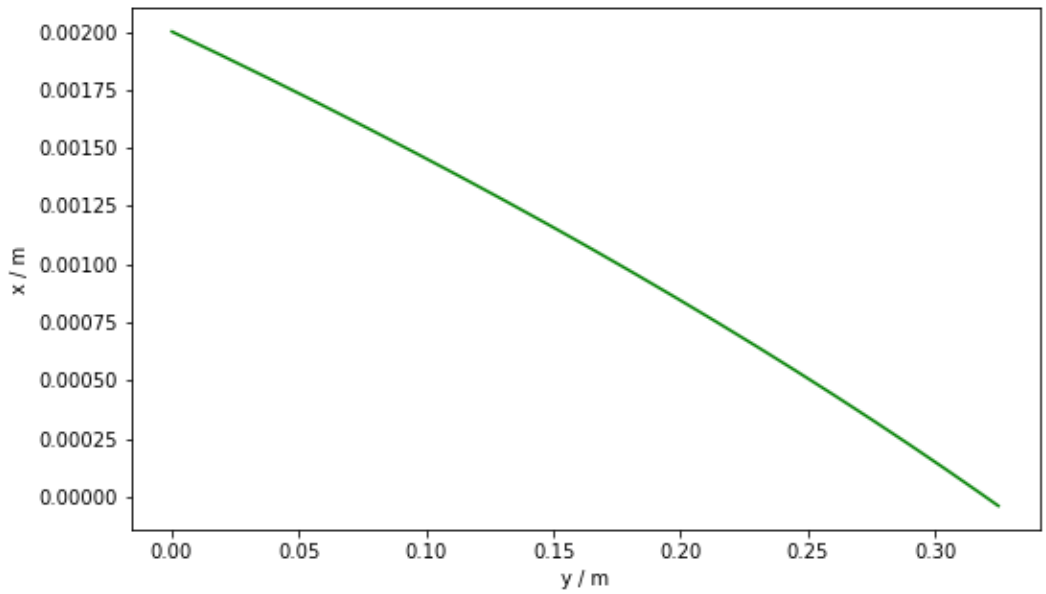


Slika 26 x-y graf kada AgNP ulazi na x=0.001m, ima vy=0.01m/s i gradijent polja je 1000 puta veći

Ako je poĉetni poloţaj ĉestice 0.002m, vrijeme potrebno da AgNP doĊe do magneta iznosi 32.5 s, poĉetna brzina iznosi 0.01 m/s što daje da duljina magneta iznosi 0.325 m. Rezultati takvih poĉetnih uvjeta prikazani su na Slika 27 i Slika 28.

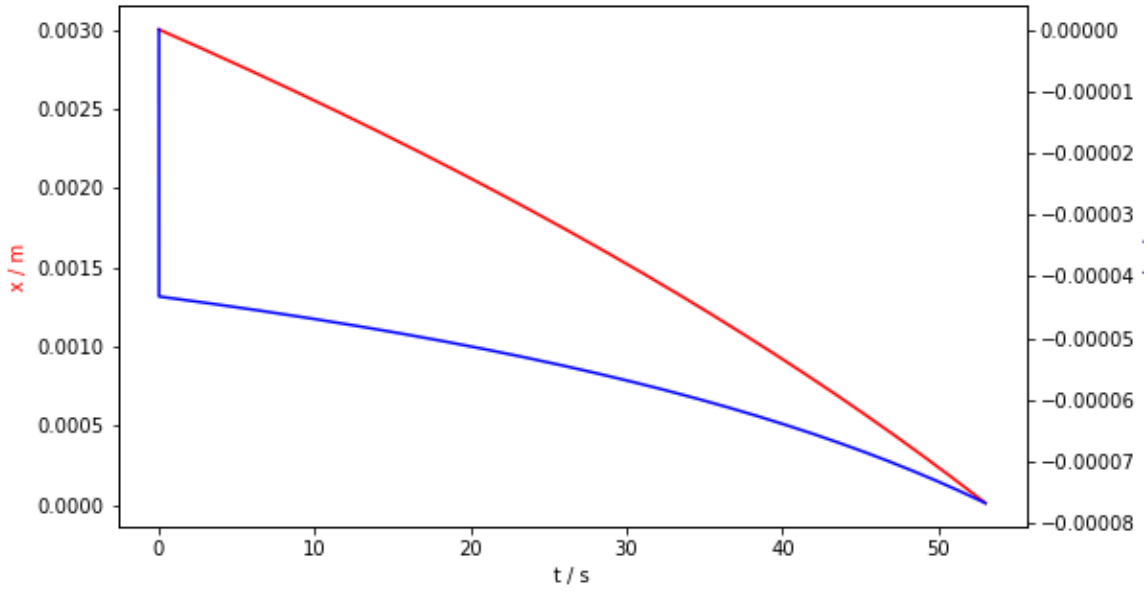


Slika 27 x-t graf i v_x-t graf kada AgNP ulazi na x=0.002m, ima v_y=0.01m/s i gradijent polja je 1000 puta veći

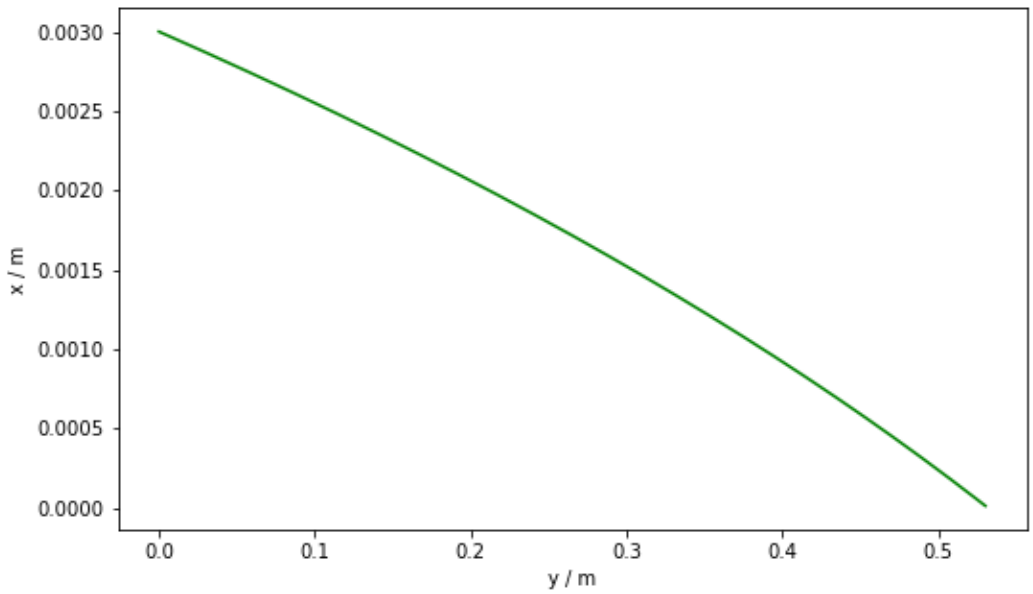


Slika 28 x-y graf kada AgNP ulazi na x=0.002m, ima v_y=0.01m/s i gradijent polja je 1000 puta veći

Ako je poĉetni poloţaj ĉestice 0.003m, vrijeme potrebno da AgNP doĊe do magneta iznosi 53 s, poĉetna brzina iznosi 0.01 m/s što daje da duljina magneta iznosi 0.53 m. Rezultati takvih poĉetnih uvjeta prikazani su na Slika 29 i Slika 30.

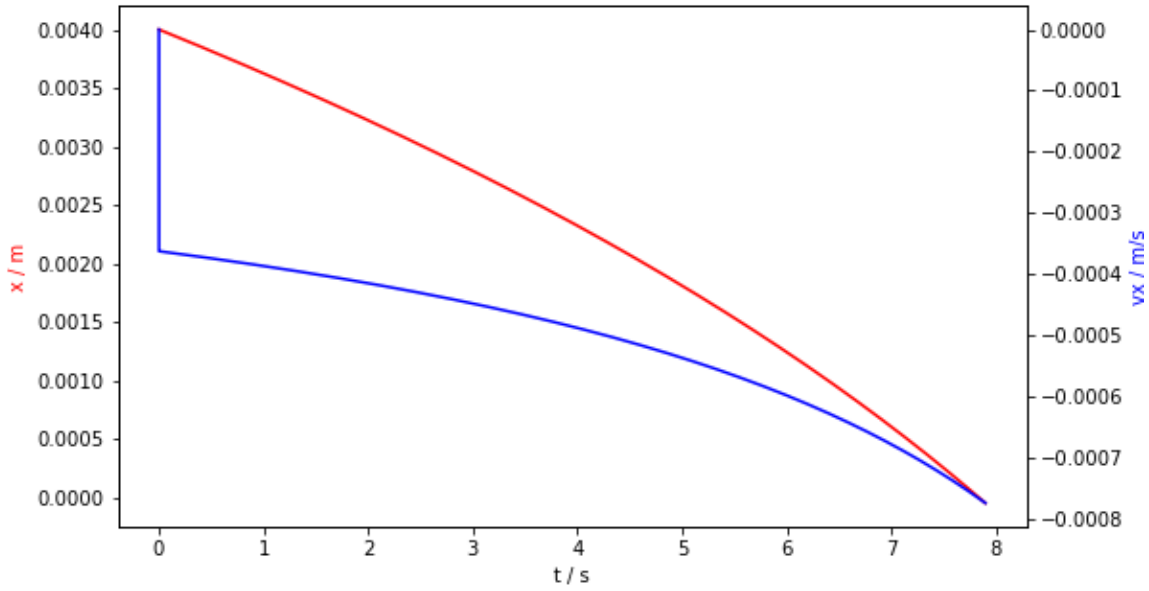


Slika 29 x-t graf i v_x-t graf kada AgNP ulazi na x=0.003m, ima v_y=0.01m/s i gradijent polja je 1000 puta veći

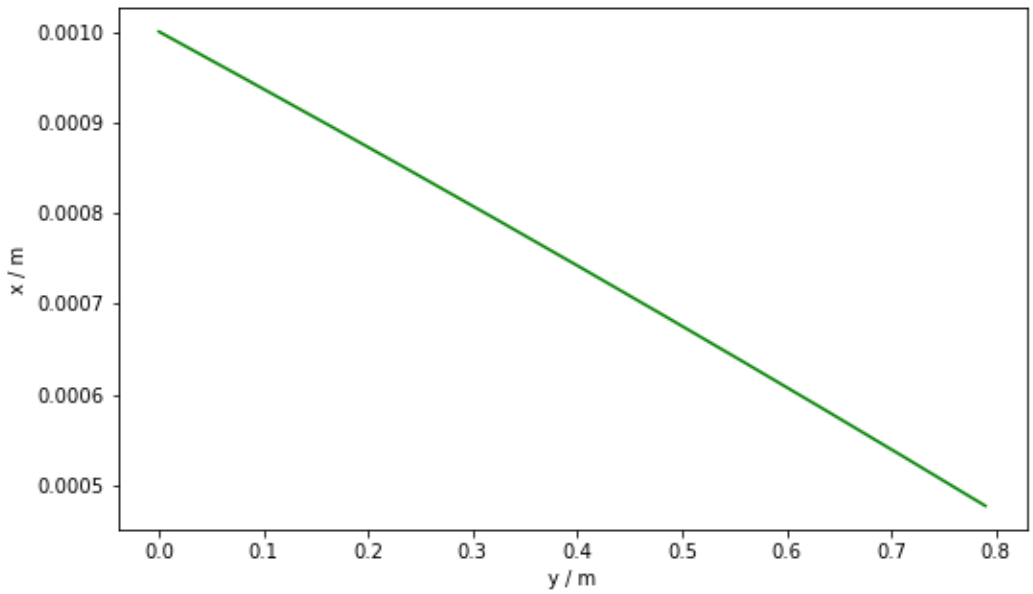


Slika 30 x-y graf kada AgNP ulazi na x=0.003m, ima v_y=0.01m/s i gradijent polja je 1000 puta veći

Ako je poĉetni poloţaj ĉestice 0.004m, vrijeme potrebno da AgNP doĊe do magneta iznosi 7.9 s, poĉetna brzina iznosi 0.1 m/s što daje da duljina magneta iznosi 0.79 m. Rezultati takvih poĉetnih uvjeta prikazani su na Slika 31 i Slika 32.

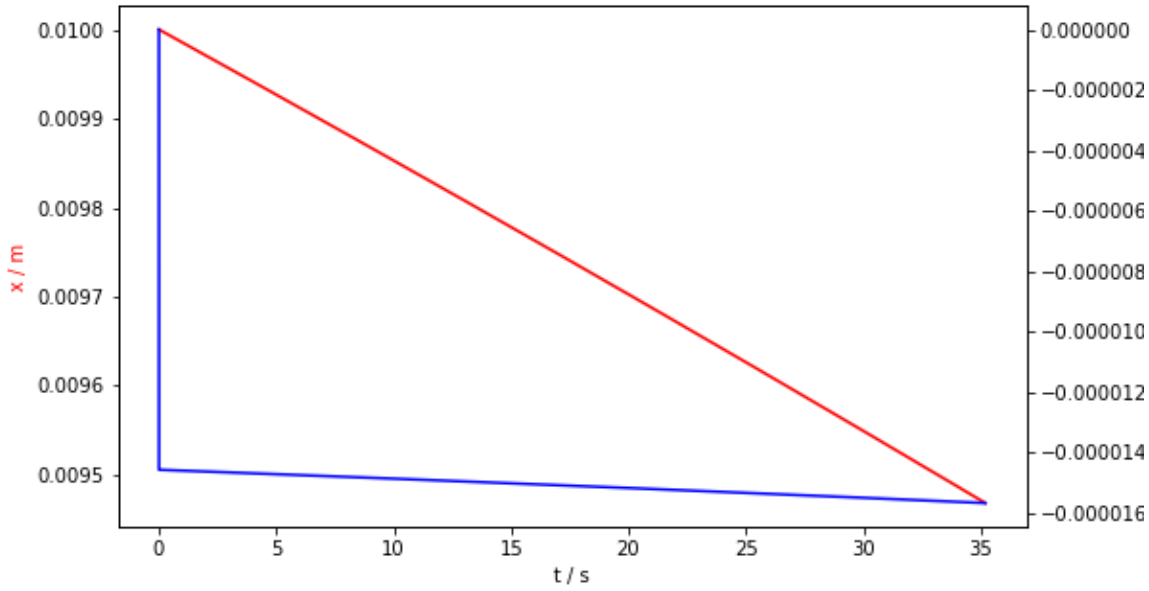


Slika 31 x-t graf i v_x-t graf kada AgNP ulazi na x=0.004m, ima v_y=0.01m/s i gradijent polja je 1000 puta veći

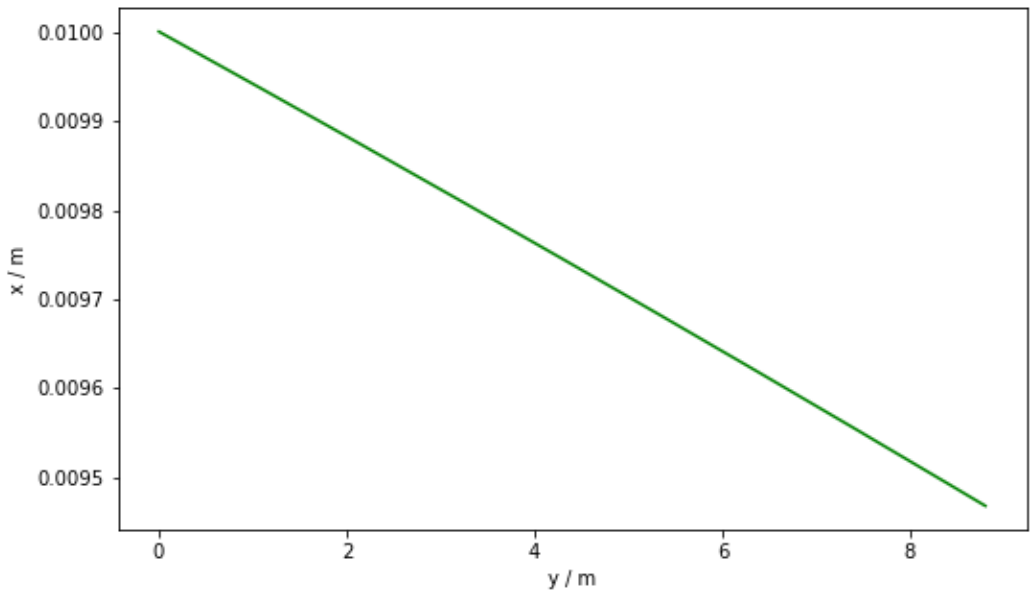


Slika 32 x-y graf i v_x-t graf kada AgNP ulazi na x=0.004m, ima v_y=0.1m/s i gradijent polja je 1000 puta veći

Ako je poĉetni poloţaj ĉestice 0.01m, vrijeme potrebno da AgNP doĊe do magneta iznosi 35.2 s, poĉetna brzina iznosi 0.25 m/s što daje da duljina magneta iznosi 8.8 m. Rezultati takvih poĉetnih uvjeta prikazani su na Slika 33 i Slika 34.



Slika 33 x-t graf i v_x-t graf kada AgNP ulazi na x=0.01m, ima v_y=0.25m/s i gradijent polja je 1000 puta veći



Slika 34 x-y graf kada AgNP ulazi na x=0.01m, ima v_y=0.25m/s i gradijent polja je 1000 puta veći

Filtriranje vode od AgNP pomoću magnetskog polja u teoriji bi bila izvediva. Najveći problem se javlja što je sila kojom magnet privlaĉi AgNP preslaba da bi nadvladala strujanje vode i viskoznost. Da bi se dobio ţeljeni efekt filtriranja pomoću magneta, koji smo koristili u mjerenjima, ĉestica je morala biti jako blizu magneta, a uz taj uvjet i sam magnet je morao biti jako dug, a cijev jako uska. Takva verzija zamišljenog filtera nije od velike koristi kako s financijske tako i s efektivne strane. Samo mali dio ĉestica bi bio privuĉen do magneta iz vode prilikom strujanja vode kroz cijev. Da bi se riješio problem filtera potrebno je povećati gradijent polja magneta. Kada se poveća gradijent polja 10000 puta (Slika 17, Slika 18, Slika 19, Slika 20, Slika 21, Slika 22) duljine predviĊenih magneta bile bi, do oko 10 cm, a ĉestice bi se trebale naći na udaljenosti do 5 mm od magneta. Veći odmak ĉestica od magneta prilikom ulijetanja u magnetsko polje dobili bi da smo uzeli u obzir da je magnet dulji od 10 cm. Ovim smo postigli da veća koliĉinu AgNP bude privuĉena do magneta ĉime bi sam filter bio efikasniji, ali problem nastaje prilikom pronalaska magneta koji će imati tako velik gradijent polja.

Kako je povećanje gradijenta polja 10000 puta teško postići, pokušali smo pronaći rješenja za magnete koji imaju 1000 puta veći gradijent polja od magneta koji smo mi koristili. Za takav magnet (Slika 23, Slika 24, Slika 25, Slika 26, Slika 27, Slika 28, Slika 29, Slika 30, Slika 31, Slika 32, Slika 33, Slika 34) promatrali smo udaljenosti ĉestice od 0.5 mm do 1 cm od magneta i dobili da magneti moraju biti dugaĉki od 34 cm do 8.8 m. Velik dio ĉestica se filtrirao, ali za razliku od magneta koji ima 10000 puta veći gradijent trebali su nam dulji magneti pri dizajniranju filtera.

Za magnete koji imaju 10 ili 100 puta veći gradijent polja od onog kojeg smo koristili nismo dobili korisne rezultate. Duljina takvog magneta bi bila prevelika, dok bi se samo mali dio ĉestica filtrirao, odnosno samo bi one AgNP koje su jako blizu magneta bile privuĉene.

Zaključimo da povećanjem gradijenta magnetskog polja magneta moţemo koristiti cijevi većeg poprečnog presjeka jer će velik dio AgNP biti filtriran, a i duljina magneta će biti realnih dimenzija. Tada će one ĉestice koje su daleko od magneta takoĊer biti privuĉene do magneta. To bi se moglo postići korištenjem šiljatijih polova magneta, ali bi znaĉajno zakompliciralo jednadţbu gibanja zbog kompliciranijeg gradijenta magnetskog polja takvog magneta te takav raĉun nadilazi tematiku pokrivenu ovim diplomskim radom.

5. Metodički dio diplomskog rada

Kao metodički dio diplomskog rada obraditi ćemo gradivo za 7. razred osnovne škole, „Obrada podataka u Excelu“.

ŠKOLA	Osnovna škola	**DATUM**	15. 10. 2019.
NASTAVNIK	Katarina Todorić	**RAZREDNI ODJEL**	7.
PREDMET	Informatika		

PISANA PRIPREMA ZA NASTAVU

DOMENE	Informacija i digitalna tehnologija
TEMA	Stvaranje digitalnog sadržaja
AKTIVNOST	Uvod u obradu podataka
TIP SATA	Obrada novo gradiva uz uvježbavanje
Odgojno-obrazovni ishodi	A. 7. 3. U domeni informacije i digitalna tehnologija učenik prikuplja i unosi podatke kojima se analizira neki problem s pomoću odgovarajućeg programa, otkriva odnos među podatcima koristeći se različitim alatima programa te mogućnostima prikazivanja podataka. • Odabrati program za obradu podatka • Unositi podatke u proračunske tablice • Razlikovati vrste podataka u proračunskim tablicama • Postavljati oblikovanje prikaza podataka
Očekivanja međupredmetnih tema i veza s drugim predmetima	• Ostvaruju komunikaciju s drugima, surađuju pri rješavanju problema • Suradnjom s drugima stara nove ideje rješavanja problema i potiče se kreativnost • Razvija tolerantan odnos prema drugima • Odabire primjerene odnose i komunikaciju
Vremensko trajanje aktivnosti	1 sata
Vrednovanje	Vrednovanje za učenje: • Razgovor tijekom rada Vrednovanje kao učenje: • Vršnjačko vrednovanje- praćenje i komentiranje rješavanja zadataka
Oblici rada	Frontalno, individualno, grupno
Metode rada	Usmeno izlaganje, razgovor, demonstracija, praktični rad na računalu

Nastavna sredstva i pomagala	Programska oprema: Excel
Tehnički uređaji i oprema:	Učionica s računalima, projektorom i bijelom pločom
	STRUKTURA I TIJEK NASTAVNOG SATA
Uvodni dio (5 min)	Upisati nastavni sat i evidentirati prisutnost učenika na nastavi. Pitati učenike na koji bi način obradili i analizirali prikupljene podatke ankete o inventuri proizvoda u trgovini? Kakve bi mogućnosti imao takav program koji bi olakšao obradu i analizu podataka? Nakon prikupljanja ideja učenika, zaključuje se da programi za obradu i analizu podataka koriste proračunske tablice koje pružaju mogućnost prikaza podataka na više načina, a za obradu koriste različite aritmetičke, proračunske, financijske i druge vrste operacija. Upoznati učenike s Microsoftovim Excelom iz paketa Microsoft Office. Uvodimo naslov: Uvod u obradu podataka
Glavni dio (38 min)	Pokrenuti program Excel, zatim otvoriti novi radni list Excela te objasniti učenicima da se radni list sastoji od redaka i stupaca. Sjecište retka i stupca zove se *ćelija.* Pitati učenike na koji način bi međusobno razlikovali ćelije. Učenici iznose svoje ideje te vođenom raspravom dolaze do zaključka da svaka ćelija ima jedinstvenu *adresu* koja se sastoji od slova (koji označavaju stupac u kojem se ćelija nalazi) i broja (koji označava redak ćelije). *ZADATAK:* Napravi vlastiti primjer inventure 10 proizvoda u trgovini. Tablica mora imati sljedeće dijelove: redni broj artikla, ime artikla, količina artikla, cijena. Napomenuti da se klikom na ćelije aktivira ćelija u koju želimo unijeti podatke. A B C D 1 REDNI BR(IME ARTIK KOLIČINA CIJENA 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 Pitati učenike zašto nedostaju riječi ili slova u ćeliji te kako omogućiti da se vide u potpunosti. Učenici sami istražuju program Excel te na kraju iznose svoje zaključke.

Postoji veći broj mogućnosti, a jedan od njih je da se prelomi tekst onih ćelija čiji sadržaj ne vidimo u potpunosti. To napravimo na način da označimo ćeliju te zatim na kartici Polazno u skupini alata Poravnanje kliknemo na prelamanje teksta.
Još jedna mogućnost je da se prilagodi izgled ćelije prema veličini teksta. To napravimo na način da označimo stupac koji želimo promijeniti, zatim na kartici Polazno u grupi Ćelije kliknemo Oblikuj. U odjeljku Veličina ćelije kliknemo Samoprilagodi širinu stupca.
TakoĐer još jedan od načina je da sami na Polaznoj kartici u grupi Ćelije kliknemo Oblikuj te u odjeljku Veličina ćelije kliknemo Širina stupca gdje samo upisujemo željenu vrijednost.

	A	B	C	D
1	REDNI BROJ ARTIKLA	IME ARTIKLA	KOLIČINA ARTIKLA	CIJENA
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				

Pustit zatim učenike da sami popune tablicu s vlastitim primjerima proizvoda.

	A	B	C	D
1	REDNI BROJ ARTIKLA	IME ARTIKLA	KOLIČINA ARTIKLA	CIJENA
2	1	Mliječna čokolada	102	5.99
3	2	Žvake	525	4.59
4	3	Tjestenina	57	13.45
5	4	Mlijeko	45	6.5
6	5	Coca Cola	123	12.99
7	6	Sapun	68	5
8	7	Šećer	96	6.29
9	8	Bilježnica	21	10.9
10	9	Kišobran	11	45.99
11	10	Kava	68	21.59

Pitati učenike na koji način su prikazane riječi, a na koji brojevi u ćelijama. Nakon iznošenja opažanja učenika zaključiti da imamo dvije vrste

podataka, *tekstualni podatci* koji su poravnati s lijevim rubom ćelije te *numerički podatci* koji su poravnati s desnim rubom ćelije.

Zatraţiti od učenika da cijene artikala budu prikazane na dvije decimale s oznakom valute.
Učenici sami istraţuju. Nakon toga slijedi rasprava o tome kako ćemo prikazati ţeljeni cijenu. Za početak potrebno je označiti ćelije s numeričkim podatcima koje ţelimo prikazati. Zatim na kartici Polazno u skupini alata Broj kliknemo na padajući izbornik gdje izaberemo vrstu formata, u našem slučaju Valuta.
Ukoliko je potrebno promijeniti vrstu valutu u kunu preko skupine alata Broj.

	A	B	C	D
1	REDNI BROJ ARTIKLA	IME ARTIKLA	KOLIČINA ARTIKLA	CIJENA
2	1	Mliječna čokolada	102	5.99 kn
3	2	Žvake	525	4.59 kn
4	3	Tjestenina	57	13.45 kn
5	4	Mlijeko	45	6.50 kn
6	5	Coca Cola	123	12.99 kn
7	6	Sapun	68	5.00 kn
8	7	Šećer	96	6.29 kn
9	8	Bilježnica	21	10.90 kn
10	9	Kišobran	11	45.99 kn
11	10	Kava	68	21.59 kn

Neka svaki učenik nakon toga sam uredi i oboja tablicu po svojoj ţelji. Prodiskutirati na koji način ćemo dodati obrub tablice te kako obojati ćelije tablice.
Ţeljena uređenja tablice postići ćemo preko kartice Polazno u skupini alata Font.

Završni dio (2 min)	Zadavanje domaće zadaće.

Napomene
Ukoliko netko od učenika ima problema s razumijevanjem, potrebno je dodatno pojasniti nejasnoće. Ovisno o brzini razumijevanja gradiva potrebno je dodati ili skratiti broj zadataka.

DOMAĆA ZADAĆA ZA UČENIKE
1. Napraviti svoj školski raspored sati.

Plan ploče
Uvod u obradu podataka Radni list: redci i stupci Ćelija: sjecište retka i stupca Adresa ćelije: slovo i broja npr. B7 (B- stupac, 7- redak) Vrste podataka: numerički i tekstualni
LITERATURA:
Literatura za nastavnike: Udžbenik: B. Rihter, D. Rade, K. Toić Dlačić, S. Topić, L. Novaković, D. Bujandinović, T.Pandurić: Like IT, udžbenik iz informatike za sedmi razred osnovne škole, Alfa Zagreb 2019. Udžbenik: M. Babić, N. Bubica, S. Leko, Z. Dimovski, M. Stančić, N. Mihočka, Ružić, B. Vejnović, #mojportal7 - udžbenik informatike u sedmom razredu osnovne škole Zagreb, Školska knjiga, 2018.

6. Zaključak

Proučavanjem nanočestica (NP) i njihovih svojstava, došlo je do njihove velike primjene u industriji. Jedne od takvih su nanočestice srebra (AgNP). Kako se AgNP koriste u širokom dijelu industrije, došlo je do njihova ispuštanja u okoliš. Osim po svojim korisnim svojstvima, kao što je antibakterijsko djelovanje, proučavanjem je dokazano da ima i štetni utjecaj na ekosustav, gdje naročito loše utječe na vodeni svijet. Uništavanjem vodenog svijeta posredno je ugrožen i čovjek. Predmet izučavanja ovog diplomskog rada bila je mogućnost uklanjanja AgNP iz vode, u svrhu pročišćavanja okoliša od AgNP.

Proučavanjem jako sitnih čestica feromagneta i antiferomagneta utvrđeno je da neke nanočestice pokazuju svojstva superparamagneta, što karakterizira veliki magnetski moment čestice, zbog svoje jednodomenske strukture. Vodeći se karakteristikama nanočestica, za početak diplomskog rada smo dokazali da AgNP pokazuju superparamagnetska svojstva. Iz obrađenih podataka zaključujemo da iznad određene temperature, magnetizacija fluktuira iz jednog smjera magnetizacije u drugi, kao i u paramagnetima, dok je ispod određene temperature uočena u jednom od dva smjera lakog magnetiziranja. Pri niskim temperaturama toplinska energija nije mogla nadvladati energijski bedem između dva smjera magnetizacije. Time smo dokazali da AgNP pokazuju superparamgnetska svojstva. Odlučili smo iskoristiti svojstvo superparamagnetizma da uklonimo AgNP iz vode na način da čestice stavimo pod utjecaj magnetskog polja magneta koje će zatim biti privučene do magneta, a nakon toga i uklonjene. Naime, kako AgNP imaju velik magnetski moment to znači da kad se AgNP nađu u području djelovanja magnetskog polja, to polje djeluje na čestice silom velikog iznosa. Filter smo zamislili na način da voda, u kojoj se nalaze AgNP, struji kroz cijev te se na određenom dijelu te cijevi stavi magnet, odnosno AgNP se tada nalazi u području djelovanja magnetskog polja. Sila velikog iznosa djeluje na AgNP te ih privlači do magneta čime bi postigli uklanjanje AgNP iz vode. Nadalje smo analizirali kako se AgNP ponašaju u zamišljenom filteru, koje sve sile djeluju na AgNP, na kojoj udaljenosti se moraju nalaziti čestice od magneta te kojom brzinom mogu uletjeti u magnetsko polje.

Izmjerili smo magnetsko polje magneta te zatim izračunali njegov gradijent polja kako bi odredili iznos sile koja djeluje na AgNP.

Analiziramo zatim utjecaj i ostalih sila na AgNP kada se nalaze u filteru. Sile koje djeluju na AgNP su magnetska sila i sila viskoznosti. Zanemarili smo utjecaj sile uzgona i sile

gravitacije zbog njihove male vrijednosti u usporedbi s magnetskom silom, ĉime je pojednostavljeno proučavanje putanja ĉestica kada su u filteru.

Proučavamo putanju AgNP kada se naĊu u području djelovanja magnetskog polja magneta te zaključujemo da bismo dobili ţeljeno filtriranje magnet mora biti jako dugaĉak. Takva duljina magneta za konstrukciju filtera je prevelika, a samo se one najbliţe ĉestice mogu privući do magneta. Zato moramo pronaći naĉin kako smanjiti duljinu magneta te povećati i broj AgNP koje ćemo privući.

Došli smo do zaključka da magnetska sila mora biti većeg iznosa od magnetske sile magneta koji smo koristili u mjerenjima. Time postiţemo ţeljeno privlaĉenje ĉestica pri realnim dimenzijama magneta. Nameće se niz novih problema u konstrukciji ovako zamišljenog filtera, a jedan od svakako ključnih je, kako proizvesti tako veliko polje koje bi omogućilo filtriranje vode.

U radu je tako na temelju djelovanja sile magnetskog polja na superparamagnetsku ĉesticu i utjecaja na putanju ĉestica u vodi, zaključeno pod kojim bi uvjetima predloţeni naĉin filtriranja nanoĉestica mogao biti izvediv.

Dodaci

Dodatak 1 Python kod rješenja diferencijalne jednadžbe i opisa putanja AgNP

```
import matplotlib.pyplot as plt

import numpy as np

import math

from scipy import integrate

def solvr(Y, t):

    a=0.018777288696685

    b=0.020081850102174

    C=0.001225947805785

    m=10783*9.27*10**(-24)*1000

    ni=0.001

    r=9.33*10**(-9)/2

    rho=10490

    V=4*r**3*math.pi/3

    mass=rho*V

    return[Y[1],-2*m*C/mass*(1/(Y[0]+a)**(3)-1/(Y[0]+b)**(3))-
6*math.pi*r*ni*Y[1]/mass]


def main():

    t = np.linspace(0,7.9,10000)
```

```
    x_dx = integrate.odeint(solvr, [0.001,0], t)

    print(x_dx)

    fig, x = plt.subplots(figsize=[8.5,5])

    fig1, x_y = plt.subplots(figsize=[8.5,5])


    x1 = x.twinx()

    x.plot(t, x_dx[:, 0],'r')

    x.set_xlabel('t / s')

    x.set_ylabel('x / m', color='r')

    x1.plot(t, x_dx[:, 1],'b')

    x1.set_ylabel('vx / m/s', color='b')

    v_y=0.1

    y=v_y*t

    x_y.plot(y,x_dx[:,0],'g',label='x(y)')

    x_y.set_ylabel('x / m')

    x_y.set_xlabel('y / m')

    plt.show

if __name__ == '__main__':

    main()
```

Literatura

[1] Chernousova, S., & Epple, M. (2012). Silver as Antibacterial Agent: Ion, Nanoparticle, and Metal. Angewandte Chemie International Edition, 52(6), 1636–1653

[2] Alexander, J. W. (2009). History of the Medical Use of Silver. Surgical Infections, 10(3), 289–292

[3] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. Arabian Journal of Chemistry, 12(7), 908–931

[4] Foss Hansen, S., Heggelund, L. R., Revilla Besora, P., Mackevica, A., Boldrin, A., & Baun, A. (2016). Nanoproducts – what is actually available to European consumers? Environmental Science: Nano, 3(1), 169–180

[5] S. Hansen and A. Mackevica, Chapter 11: Methods and Tools for Assessing Nanomaterials and Uses and Regulation of Nanosilver in Europe, Silver Nanoparticles for Antibacterial Devices, in Book: Silver Nanoparticles for Antibacterial Devices: Biocompatibility and Toxicity, 2018, pp. 281–300

[6] Kampe, S., Kaegi, R., Schlich, K., Wasmuth, C., Hollert, H., & Schlechtriem, C. (2018). Silver nanoparticles in sewage sludge: Bioavailability of sulfidized silver to the terrestrial isopod Porcellio scaber . Environmental Toxicology and Chemistry, 37(6), 1606–1613

[7] Bondarenko, O., Juganson, K., Ivask, A., Kasemets, K., Mortimer, M., & Kahru, A. (2013). Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review. Archives of Toxicology, 87(7), 1181–1200

[8] L. M. Furtado, A. Md, E. Hoque, D. M. Mitrano, J. F. Ranville, B. Cheever, P. C. Frost, M. A. Xenopoulos, H. Hintelmann and C. D. Metcalfe (2014), The persistence and transformation of silver nanoparticles in littoral lake mesocosms monitored using various analytical techniques. Environmental Chemistry, 11, 419-430

[9] E. Bae, H. Park, J. Lee, Y. Kim, J. Yoon, K. Park, K. Choi, J. Yi (2010). Bacterial cytotoxicity of the silver nanoparticle related to physicochemical metrics and agglomeration properties, Environ Toxicol Chem. 29(10), 2154-60

[10] X. Li, J. J. Lenhart, H. W. Walker (2010). Aggregation kinetics and dissolution of coated silver nanoparticles, Langmuir. 26(22),16690-8

[11] Ahamed, M., Karns, M., Goodson, M., Rowe, J., Hussain, S. M., Schlager, J. J., & Hong, Y. (2008). DNA damage response to different surface chemistry of silver nanoparticles in mammalian cells. Toxicology and Applied Pharmacology, 233(3), 404–410

[12] Capjak, I., Zebić Avdiĉević, M., Sikiric, M. D., Domazet Jurašin, D., Hozic, A., Pajić, D., Dobrović, S., Goessler, W. and Vinkovic Vrcek, I. (2018). Behavior of silver nanoparticles in wastewater: systematic investigation on the combined effects of surfactants and electrolytes in the model systems. Environmental Science: Water Research & Technology, 4(12). p.2146

[13] Nicola A. Spaldin, Magnetic Materials: Fundamentals and Applications 2nd Edition, Cambridge University Press; 2 edition (September 27, 2010)

[14] N. Spaldin, Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2003).

[15] Clemons TD, Kerr RH, Joos A. Multifunctional magnetic nanoparticles: Design, synthesis, and biomedical applications. In Andrews DL, Lipson RH, Nann T, Goreham RV, editors, Comprehensive nanoscience and nanotechnology: Volume 3: Biological nanoscience. 2nd ed. Vol. 3. Elsevier BV. 2019. p. 193-210

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

[17] Bruvera, I. J., Mendoza Zélis, P., Pilar Calatayud, M., Goya, G. F., & Sánchez, F. H. (2015). Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. Journal of Applied Physics, 118(18), 184304

[18]Pajić, D. Kvantna magnetska histereza kod Mn12- acetata. Diplomski rad. Zagreb: Prirodnoslovno- matematiĉki fakultet, 1999.

[19] https://www.qdusa.com/products/mpms3.html