



1949

# **Nanomágneses anyagok kísérleti és elméleti vizsgálata**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Vékony Vilmos

Témavezető:

Dr. Szabó István

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2024



*Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolája Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából. Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

*Debrecen, 2024*

.....  
*Vékony Vilmos doktorjelölt*

*Tanúsítom, hogy Vékony Vilmos doktorjelölt 2019-2024 között a fent megnevezett Doktori Iskola Szilárdtestfizika és anyagtudomány programjának keretében irányítással végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

*Az értekezés elfogadását javaslom.*

*Debrecen, 2024*

.....  
*Dr. Szabó István témavezető*



# Nanomágneses anyagok kísérleti és elméleti vizsgálata

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében a fizika tudományágban

Írta: Vékony Vilmos

okleveles fizikus

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája

Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében

Témavezető: Dr. Szabó István

Az értekezés bírálói:

Dr. ....

Dr. ....

A bírálóbizottság:

elnök: Dr. ....

tagok: Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

Az értekezés védésének időpontja: .....



# Tartalomjegyzék

<b>Bevezetés és célkitűzés</b>	<b>2</b>
<b>I. Irodalmi előzmények</b>	<b>4</b>
<b>1. Mágneses nanorészecskék a tumorterápiás kutatásokban</b>	<b>6</b>
1.1. Orvosi felhasználás .....	6
1.2. Az anyagok mágneses tulajdonságai .....	8
1.2.1. Diamágnesség .....	10
1.2.2. Paramágnesség .....	10
1.2.3. Ferromágnesség .....	12
1.2.4. Szuperparamágnesség.....	15
1.3. Mágneses nanorészecskék.....	16
<b>2. Modellek</b>	<b>18</b>
2.1. Hipertermiás mágneses nanorészecske rendszerek elméleti vizsgálata .....	18
2.2. Sztochasztikus Landau-Lifshitz-Gilbert egyenlet.....	21
2.3. Diffúzió ugrásos modell.....	22
2.3.1. Kinetikus Monte Carlo módszer.....	22
2.3.2. Master egyenlet.....	26
<b>3. Mérőeszközök</b>	<b>29</b>
3.1. Rezgőmintás magnetométer.....	29
3.2. Raman spektrométer .....	31
3.3. Elektronmikroszkóp .....	33
3.4. Atomi és mágneses erő mikroszkóp.....	35
<b>II. Eredmények</b>	<b>39</b>

<b>4. Mágneses nanorészecskés minta fizikai jellemzése</b>	<b>41</b>
4.1. Raman spektrum.....	41
4.2. SEM, STEM, EDX mérések.....	43
4.3. AFM, MFM mérések.....	46
4.4. VSM mérések.....	46
<b>5. Disszipációs folyamat leírása kinetikus Monte Carlo módszerrel</b>	<b>48</b>
5.1. Alapfeltevések.....	48
5.2. Kinetikus Monte Carlo módszer hitelesítése.....	51
5.3. Nem kölcsönható rendszerek.....	53
5.3.1. Rezgő tér.....	53
5.3.2. Forgó tér.....	61
5.3.3. Forgó és rezgő tér összehasonlítása, anizotrópiafüggés.....	66
5.4. Kölcsönható rendszerek.....	69
5.5. Körfrekvencia- és hőmérsékletfüggés.....	73
<b>Összefoglalás</b>	<b>79</b>
<b>Summary</b>	<b>81</b>
<b>Köszönetnyilvánítás</b>	<b>83</b>
<b>Publikációs lista</b>	<b>84</b>
<b>Irodalomjegyzék</b>	<b>85</b>



# Bevezetés és célkitűzés

A mágneses nanorészecskék számos ígéretes orvosi biológiai alkalmazással rendelkeznek. Erre egyik példa a mágneses nanorészecske alapú hipertermia, ahol a tumor sejtekbe bejuttatott mágneses nanorészecskéket váltakozó mágneses térbe helyezik és ez lokális felmelegedést eredményez [1]. A módszer azért alkalmas tumor terápiára, mert a daganatos sejtek érzékenyek a magasabb hőmérsékletre. Előnye más módszerekkel szemben, hogy a hőtermelés helyi, így közvetlenül a tumor sejteket pusztítja el. Ennek köszönhetően alkalmas lehet más hagyományos eljárás kiváltására vagy kiegészítésére. A hipertermia kutatásának célja a disszipált energia maximalizálása, illetve a lokalizáltság fokozása. Izotróp, nem kölcsönható nanorészecskénél rezgő és forgó mágneses terek statikus mágneses térrel történő alkalmasan megválasztott kombinációja esetén a hőtermelés térben fókuszálható. A gyakorlatban használt nanomágneses anyagokban a részecskék mindig rendelkeznek anizotrópiával és gyakran kölcsön is hatnak. Ezért fontos annak a tanulmányozása, hogy ezeknek milyen hatása van az előbb említett térbeli fókuszálásra.

Doktori munkám célkitűzésének első része egy kereskedelmi forgalomban kapható, többalkotós nanomágneses minta (NanoShuttle™-PL: vas-oxid, arany, poli-L-lizin) fizikai jellemzése. Ezt az anyagot gyakran használják sejt-kultúra-vizsgálatokhoz, azonban mágneses és szerkezeti tulajdonságairól kevés adat áll rendelkezésre. A vizsgálat célja ezen kompozit anyag mágneses tulajdonságainak megértése volt a mágneses nanorészecskék méreteloszlásának és klaszteres szerkezetének jellemzése alapján. A kompozit anyagon RAMAN, AFM/MFM méréseket és SEM/STEM vizsgálatokat végeztünk. A mágneses tulajdonságokat rezgőminta magnetométerrel (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) vizsgáltuk mind folyadékban diszpergált állapotban, mind felületen extrahált formában.

Második feladat a folyamat elméleti megközelítése volt. A hipertermiás kutatások középpontjában az energiadisszipáció maximalizálása áll. A mágneses nanorészecskék mágnesezettség vektorának változását időben változó mágneses térben leggyakrabban a sztochasztikus Landau-Lifshitz-Gilbert (SLLG) egyenlettel írják le. Jelen disszertációban egy másik modellt, a diffúzió ugrásos modellt használtam a folyamat leírására [2]. Ez a kinetikus Monte Carlo módszeren alapszik. Utóbbi modellnek előnye az előbbivel szemben, hogy sokkal kisebb CPU kapacitást igényel, így alkalmasabb komplexebb rendszerek, mint például sokrészecskés kölcsönható rendszerek leírására. Kutatásom ezen szakaszában összevettem a diffúziós ugrásos modell eredményeit az SLLG modell eredményeivel nemkölcsönható esetben. Megvizsgáltam az anizotrópia és a kölcsönhatás jelentőségét az energiaveszteségre különböző orientációk esetében, illetve a veszteség körfrekvencia- és hőmérsékletfüggését a folyamat mélyebb megértése végett.



**I. rész**  
**Irodalmi előzmények**



# 1. Fejezet

## Mágneses nanorészecskék a tumorterápiás kutatásokban

### 1.1. Orvosi felhasználás

A tumoros elváltozások miatt bekövetkező elhalálozások száma Magyarországon rendkívül magas. Az évente diagnosztizált daganatos betegek száma meghaladja a 70 ezret. Csak a szív- és érrendszeri megbetegedésekben halnak meg többen, mint a rosszindulatú daganatok esetében. A megbetegedések és halálozások magas száma miatt kiemelten fontosak a megelőzésre és a kezelés hatásfokának javítására tett erőfeszítések.

Jelenleg a leggyakrabban alkalmazott kezelési eljárások a sebészet, a kemoterápia, a gamma besugárzás, az immunterápia, illetve hormonos kezelés. Ezek az egyes betegeknek egyénileg, személyre szabottan (esetleg kombináltan) kerülnek alkalmazásra. Azonban ezeknek a hatásfoka még nem feltétlenül kielégítő, illetve bizonyos helyzetekben nehezebb is az alkalmazásuk. Ezért szükség van további módszerekre, amikkel javítani lehet a kezelések eredményességén, illetve csökkenteni lehet az esetleges mellékhatásokat. Ezek egyike a mágneses nanorészecskéken alapuló lázterápia (mágneses nanorészecskés hipertermia). Ennek során mágneses nanorészecskéket juttatnak be a daganatos szövetekbe. Ezt követően váltakozó mágneses teret alkalmazva a mágneses nanorészecskék mágnesezettsége időben változni fog, melynek következtében hő termelődik. Mivel a daganatos szövetek érzékenyebbek a magasabb hőmérsékletre az egészségeseknél, így ez a módszer alkalmas a tumoros megbetegedések kezelésére [1-10]. A hipertermiás kutatásoknál a cél a folyamatból származó energia disszipáció maximalizálása és térbeli fókuszálása [11-19]. Az első mágneses nanorészecskés hipertermia kísérleteket az 1970-es években végezték. Az első klinikai vizsgálatok is sikeresnek bizonyultak, és jelenleg is folyamatban vannak. Például viszonylag kisméretű (3-6 cm) daganatokat helyi lázterápiás eljárásokkal kezelnek [20]. A gyakorlati alkalmazásoknál a sejtek hőmérsékletét a normál 37 °C-ról 42–46 °C-ra emelik. Ennél magasabb hőmérséklet már az egészséges szövetek súlyos károsodását eredményezné.

A hipertermiás kezeléseknél a hagyományos daganatkezelési módszerekkel szemben több előnye van. A mágneses nanorészecskék a külső mágneses térrel jól pozícionálhatók, így ténylegesen csak ott fejtik ki hatásukat, ahol szükség van rájuk, ellenben más eljárásokkal, ahol a környező szövetek is erősen sérülhetnek. A keletkező mellékhatások elhanyagolhatóak, szemben a kemoterápiával, ahol a szervezet nem szelektív terhelése miatt „mérgezési tünetek”,

## 1.1. Orvosi felhasználás

---

pl. hányás, fejfájás, láz is felléphet. A hipertermia sebészetileg nehezen megközelíthető daganattípusok kezelésére is alkalmas, mint például az agydaganat [21]. Ebben az esetben a vérágygát megakadályozza a gyógyszermolekulák daganatos sejtekhez történő elszállítását. Azonban az agyban lévő tumorsejtek érzékenyek a hőkezelésre. Ezenkívül a hagyományos daganatterápiás módszerekkel kombinálva is alkalmazható a mágneses nanorészecskés hipertermia. A hipertermia segítségével érzékenyebbé tehetők a tumorsejtek a sugárkezelésekhez. A hő hatására legyengül a sejszerkezetük, melynek következtében könnyebben sérülnek a besugárzásra [22], [23]. Az ionizáló sugárzás károsítja a DNS-t, a hipertermia pedig a DNS javításáért felelős fehérjéket a tumorban. A daganatos szövetek oxigénnel ellátott régiói kevésbé érzékenyek az ionizáló sugárzásra, viszont a mágneses nanorészecskés hipertermiával ezek is elpusztíthatók [24]. A hipertermia miatt megemelkedett hőmérséklet bizonyos kemoterápiás szerek hatását erősítheti. Például valamennyi alkiláló 41.5 °C-nál a leghatékonyabb [25]. A felmelegített tumorsejteknél megerősödik a véráramlás, ami a gyógyszer szállítás és -leadás javulását eredményezi [26], [27]. A hipertermia hatására fellépő magasabb hőmérséklet miatt erősebb immunválasz léphet fel az immunterápia során [28-30].

A daganatterápiás kutatásban a mágneses nanorészecskék napjainkban egyre több szerepet kapnak. A fent említett hipertermián kívül számos alkalmazási területük van. Például a mágneses térrel létrehozott sejt-aggregátumok. Mágneses levitáció esetében a statikus mágneses térrel összegyűjtik vagy átrendezik a mágneses nanorészecskéket tartalmazó sejteket. A 3D-s szövetnövekedés úgy történik, hogy a mágneses nanorészecskéket tartalmazó sejteket térben változó külső mágneses mezőbe helyezik. A növekedés a kialakult klaszterekben történik [31]. Ez a módszer alkalmas például a 3D-s daganatos szövetek növekedésének a modellezésére [32]. Vagy például szintén térben változó mágneses mezőben bionyomtatással lehet létrehozni szöveteket, szerveket. A sejtekbe bejuttatott mágneses nanorészecskéket mágneses térbe helyezve pontosan be lehet állítani a térbeli pozíciójukat, így egy irányított szövetnövekedést elérve.

Mindezeket figyelembe véve elmondható, hogy a mágneses nanorészecskék orvosi biológiai szempontból történő alkalmazásához szükséges a külső váltakozó mágneses térben történő viselkedésük pontos megértése.

## 1.2. Az anyagok mágneses tulajdonságai

Az anyagok megfigyelt mágneses tulajdonságainak magyarázata a következőképpen lehetséges. Az anyagban mindegyik atomnak van egy eredő impulzusmomentuma, ami az eredő pályá és eredő spin momentumok vektori összegéből kapható meg a következőképpen:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1)$$

Az ehhez rendelhető teljes impulzusmomentum kvantumszám a  $j=|l-s|, |l-s+1|, \dots, |l+s-1|, |l+s|$  értékeket veheti fel. Az atomi mágneses momentum az elektronok nem kompenzált spinjeiből és a nem kompenzált pályamomentumaiból (nem zárt héj) származik, tehát az atomok mágneses tulajdonságaiért legfőképp az elektronok felelnek (a mag mágneses momentuma elhanyagolható ehhez képest). Az atomi mágneses momentum:

$$\vec{m}_a = -\frac{e}{2m}(\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2)$$

ahol  $e$  az elektron töltése,  $m$  pedig az elektron tömege.

Egy anyagot a  $\vec{H}$  mágneses térerőséggel jellemzett mágneses térbe helyezve, arra  $\vec{M}$  mágnesezettséggel reagál. A  $\vec{B}$  mágneses indukcióvektorra mágneses anyagban a következő összefüggés fog teljesülni:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \vec{B}_0 + \mu_0\vec{M} \quad (3)$$

ahol  $\mu_0 = 1.25663706127(20) \cdot 10^{-6} \text{H/m}$  a vákuum permeabilitása,  $\vec{B}_0$  a mágneses indukcióvektor vákuumban,  $\vec{M}$  pedig az anyag mágnesezettsége, ami a térfogategységre jutó mágneses momentumot jelenti A/m egységben (a gyakorlatban tömegegységre jutó mágneses momentumot (specifikus mágnesezettség) is szokták használni  $\text{Am}^2/\text{kg}$  egységben, mivel a tömegmérés egyszerűbb a térfogatmérésnél). Az anyagok mágneses tulajdonsága jellemezhető még a  $\mu_r$  relatív permeabilitással és a  $\chi$  szuszceptibilitással. A mágneses indukció vektor és az előbbi két mennyiség között az összefüggés:

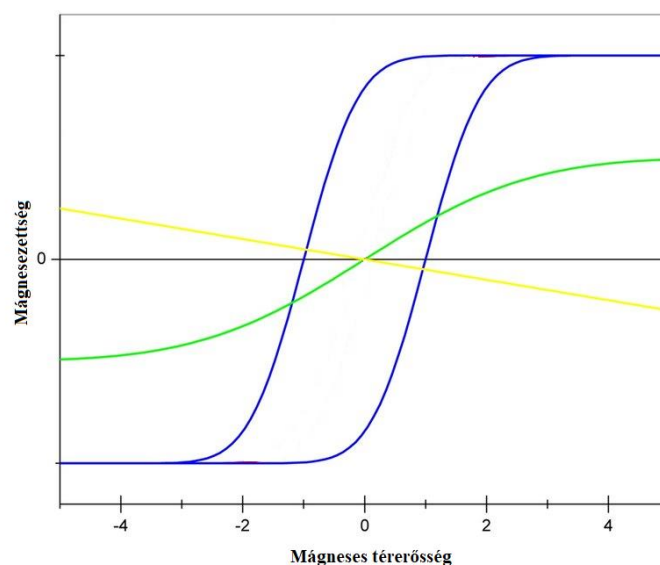
$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \mu_0\mu_r\vec{H} \quad (4)$$

## 1.2. Az anyagok mágneses tulajdonságai

ahol felhasználjuk, hogy  $\bar{M}$  arányos a  $\bar{H}$  mágneses térerősséggel ( $\bar{M} = \chi\bar{H}$ ). Mágneses tulajdonságaik alapján az anyagok három főbb kategóriába csoportosíthatók: dia-, para-, ferromágneses anyagokra. A korábban említett relatív permeabilitás és szuszceptibilitás alapján a kategorizálás a következő:

1. diamágneses:  $\mu_r < 1$ ,  $\chi < 0$  ( $-10^{-6}$  és  $-10^{-5}$  között)
2. paramágneses:  $\mu_r > 1$ ,  $\chi > 0$  ( $+10^{-5}$  és  $+10^{-3}$  között)
3. ferromágneses:  $\mu_r \gg 1$ ,  $\chi \gg 1$  ( $+10^2$  és  $+10^5$  között)

Amennyiben az anyag nem izotróp, akkor a szuszceptibilitás tenzor formájában fog megjelenni, tehát irányfüggő lesz. Frekvenciafüggő külső mágneses teret alkalmazva pedig a szuszceptibilitás is frekvenciafüggő lesz. Az anizotrópiát a ferromágnességnél és a szuperparamágnességnél, a frekvenciafüggő szuszceptibilitást pedig az energiaveszteség meghatározására vonatkozó fejezetrésznél később részletesen bemutatom. Itt meg kell még jegyezni, hogy kellően nagy mágneses tereknél a para- és ferromágneses anyag mágnesezettsége nem haladhat meg az adott anyagra jellemző értéket, vagyis telítődik (paramágneses anyagoknál ténylegesen nem telítődik a mágnesezettség, csak nagyon lassan növekszik egy bizonyos nagyságú külső mágneses tér fölött a részecskék hőmozgása miatt). Ezek úgyszintén részletesebben ki lesznek fejtve a para- és ferromágnességnél. Tehát a fenti összefüggések az izotróp anyagoknál lesznek érvényesek a kisebb mágneses teres tartományban, ahol még a mágnesezettség nem telítődik. Ezenkívül azt is figyelembe kell venni, hogy a ferromágneses anyagokhoz hasonlóan a szuperparamágneses anyagoknak is nagy a szuszceptibilitása (azonban a szuperparamágneses viselkedést produkáló anyagok valójában ferro- vagy ferrimágnesek). Az 1.1. ábrán láthatóak az ezekre vonatkozó mágnesezési görbék. Diamágneses anyagok például a bizmut, réz, ólom, ezüst. Paramágneses anyagok például: alumínium, lítium, molibdén. Ferromágneses anyagok például: vas, kobalt, nikkel.



1.1.ábra. Dia- (sárga), para-(zöld) és ferromágneses (kék) anyagok mágnesezési görbéi.

### 1.2.1. Diamágnesség

A diamágnesség Langevin elméleténél azok az atomok, amelyek zárt héjakkal rendelkeznek, spin- és pályamomentumuk összege zérus, vagyis az eredő mágneses momentumuk ezért szintén 0. Ilyen körülmények között, ha bekapcsolunk egy mágneses mezőt, akkor az atomban egy elemi köráram indukálódik. Ez momentumváltozást eredményez. A Lenz-törvény szerint az itt létrejövő mágneses tér olyan irányú, hogy gátolja az őt létrehozó hatást. Tehát az atomok indukált mágneses momentumai a mágneses térrel ellentétes irányúak. Ezért negatív előjelű a szuszceptibilitás olyan anyagokban, ahol a diamágneses hatás a domináns. A diamágneses anyagok szuszceptibilitása hőmérséklettől független, csak az elektronok számától és a töltéseloszlásától függ:

$$\chi = -\frac{NZ\mu_0 e^2 \bar{r}^2}{6m} \quad (5)$$

ahol  $e$  az elektron töltése,  $m$  az elektron tömege,  $Z$  az atomok elektronjainak a száma,  $N$  a térfogategységre jutó atomok száma, az  $\bar{r}^2$  pedig a  $Z$  darab elektron magtól mért átlagos távolságának négyzetes középértéke. Minden anyag rendelkezik valamekkora diamágneses járulékkal, csak a para- és ferromágneses anyagokban a diamágneses hatás elhanyagolható az utóbbiakhoz képest.

A diamágneses efféktust a szabadelektronok is mutatják, amit Landau diamágnességnek nevezünk. Ez a külső térnek a vezetési elektronok pályamozgására gyakorolt perturbáló hatásából eredeztethető. A szuszceptibilitás a következőképpen kapható meg:

$$\chi_L = -\frac{N\mu_0\mu_B^2}{2k_B T_F} \quad (6)$$

ahol  $\mu_B = 9.274010 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$  a Bohr-magneton,  $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ JK}$  a Boltzmann állandó,  $T_F$  a Fermi hőmérséklet.

### 1.2.2. Paramágnesség

Ezek az anyagok szintén nem rendelkeznek külső mágneses mező nélkül eredő mágnesezettséggel, viszont az atomjaiknak (molekuláiknak) van mágneses momentuma. A hőmozgás miatt azonban ezek véletlenszerűen állnak be, így a mágneses momentumaikn vektori összege 0. Külső mágneses teret kapcsolva az anyagra, annak atomjai beállnak a külső tér irányába (A hőmérséklet növelésével egyre kevésbé állnak be a tér irányába, míg a mágneses tér növelésével pedig egyre jobban). Az, hogy a mágneses momentumok a tér irányába állnak be a következőképpen magyarázható. A kvantummechanika szerint a részecske  $J$  impulzusmomentumának diszkrét értékei a következők lehetnek ( $-J, -J+1, \dots, 0, \dots, +J-1, J$ , összesen  $2J+1$  db). Amennyiben nincs jelen külső mágneses tér, akkor ezek az állapotok azonos energiájúak (degeneráltak  $J$  szerint). A külső térnek az a hatása, hogy felhasítja ezeket az állapotokat.  $B=0$ -nál az összes  $J$ -szerinti állapotnak a valószínűsége ugyanakkora, vagyis egy

## 1.2. Az anyagok mágneses tulajdonságai

---

nagy számú részecskét tartalmazó makroszkópikus mintában mindegyikből azonos számú van.  $B \neq 0$ -nál először mindegyik szinten ugyanannyi részecske van, majd megindul az átrendeződés. Az alacsonyabb energiájú állapotok lesznek a preferáltabbak és itt több részecske fog tartózkodni. Ha vákuumban lennének ilyen izolált spinek  $T$  hőmérsékleten, akkor körülöttük a Planck-törvény szerinti sugárzási tér lenne, amiben fotonok vannak. Ezen fotonok között vannak olyan frekvenciájúak, amelyek energiája a két állapot közötti különbségnek felel meg. Az állapotok közötti átmenetek mindhárom lehetséges mechanizmusa fellép: spontán emisszió, indukált emisszió és indukált abszorpció, s ez biztosítja a termikus egyensúly beállítását. A szilárdtestben a csere a fononrendszer (kvázirészecskék) és a mágneses momentumrendszer között történik virtuális fotonok révén (fononok segítségével áll be az egyensúly a rendszerben, ők határozzák meg a hőmérsékletet). A termalizációnak van egy jellegzetes sebessége, ami attól függ, hogy mennyi megfelelő frekvenciájú fonon áll rendelkezésre. Ez erősen függ a hőmérséklettől.

A paramágneses szuszceptibilitás, ellentétben a diamágnességgel, függ a hőmérséklettől (Curie-törvény):

$$\chi(T) = \frac{C}{T} \quad (7)$$

Itt érdemes megjegyezni, hogy ez csak kisebb terekre és magasabb hőmérsékletre vonatkozik. Ellenkező esetben a mágnesezettség telítésbe megy, annak köszönhetően, hogy az összes atomi mágneses momentum beáll a tér irányába és azon felül további növekedés nem tapasztalható.

A paramágneses anyagok mágnesezettségét a teljes hőmérséklet és mágneses tér tartományban a következőképpen kaphatjuk meg:

$$M = M_s \mathcal{B}_j(x) \quad (8)$$

ahol a  $\mathcal{B}_j(x)$  a Brillouin függvény:

$$\mathcal{B}_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \coth\left(\frac{2j+1}{2j}x\right) - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{1}{2j}x\right) \quad (9)$$

ahol  $x = \frac{gj\mu_B B}{k_B T}$ , amiből  $g$  a Landé-faktor. Ennek a  $j \rightarrow \infty$  határesetre (ez egy szemiklasszikus eset, mivel itt az atomi momentumok nem csak meghatározott irányban állhatnak be, hanem folytonosan) a Langevin függvény:

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (10)$$

## 1.2. Az anyagok mágneses tulajdonságai

---

A vezetési elektronok külső mágneses térben adnak paramágneses járulékot is a szuszceptibilitáshoz, ami a vezetési elektronok spinjéből származik. Ez a Pauli paramágnesség. Az erre vonatkozó szuszceptibilitás a következőképpen írható le:

$$\chi_P = \frac{3N\mu_0\mu_B^2}{2k_B T_F} \quad (11)$$

Látható, hogy a (6)-nál kapott Landau szuszceptibilitás ennek éppen a  $-1/3$  része.

Van Vleck paramágnesség: Kísérletekből tudható, hogy vannak paramágneses anyagok, amelyekre a Curie-törvény a következőképpen írható fel:

$$\chi(T) = \frac{C}{T} + \chi_0 \quad (12)$$

ahol  $\chi_0$  lehet pozitív, negatív, vagy nulla. A Van Vleck paramágnesség az olyan anyagokra érvényes, amelyeknél fennáll, hogy  $C \approx 0$  és  $\chi_0 > 0$ . A Van Vleck paramágnesség a Langevin diamágnességhez közeli nagyságrendű. Jelentősége olyan anyagoknál van, ahol a külső héj félig betöltöttségéhez egy elektron hiányzik. Zárt héjú atomokkal rendelkező anyagoknál nincs jelen ez a paramágnesség.

### 1.2.3. Ferromágnesség

Az összes ferromágneses anyag olyan, hogy az atomi héjon vagy iontörzsön nem kompenzált spin van. Az atomi momentum ferromágneseknél spin eredetű. Az egy tapasztalati tény, hogy a nem kompenzált atomi törzs vagy iontörzs spin az oka a ferromágnességnek.

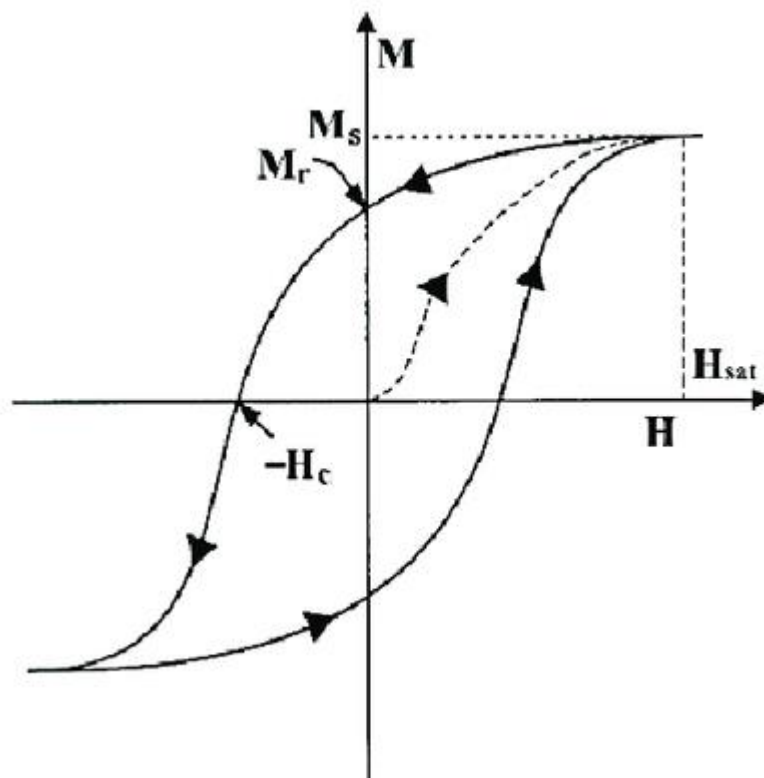
A dia- és paramágneses anyagokkal ellentétben a ferromágneses anyagoknak külső mágneses tér nélkül is lehet eredő mágneses momentumuk (az ehhez tartozó mágnesezettség a remanens mágnesezettség,  $M_r$ ). A Curie hőmérséklet ( $T_C$ ) felé emelve a hőmérsékletet az anyag elveszti a remanens mágnesezettségét, paramágnessé válik. Ekkor a szuszceptibilitás a következőképpen kapható meg:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (13)$$

A Curie-hőmérséklet alatt, egy eredő mágnesezettséggel nem rendelkező ferromágneses anyag esetében, a külső mágneses teret nulláról növelve a mágnesezettség telítésbe megy (az összes momentum egy irányba áll), majd a teret csökkentve nem ugyanazon

## 1.2. Az anyagok mágneses tulajdonságai

a görbe mentén tér vissza a nulla értékre, hanem az előbb említett remanens mágnesezettségre áll be. Tovább csökkentve a külső teret elérhető, hogy a mágnesezettség nulla legyen. Ez a térerősség a koercitív térerősség. Egy teljes ciklus esetében az tapasztalható, hogy a mágnesezési görbe területe nem nulla, hiszterézises viselkedést mutat. A mágnesezési folyamat során hő termelődik, ami arányos a görbe alatti területtel (1.2. ábra). A mágnesezési folyamatot a következő ábra szemlélteti:

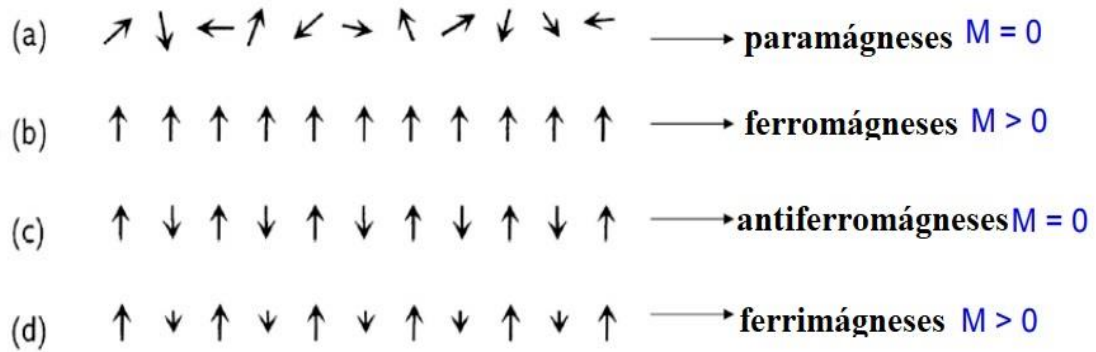


1.2. ábra. Mágnesezési folyamat ferromágneses anyagoknál.

A hiszterézises viselkedés és remanens mágnesezettség oka az, hogy a ferromágneses anyagok doménekből állnak. Egy adott doménon belül az egyes atomokhoz tartozó mágneses momentumok egy irányban állnak. A domének között doménfalak vannak. A mágneses momentumok külső tér nélkül egy irányba történő beállásáért a kvantummechanikai eredetű kicserélődési kölcsönhatás felel. Úgy írható fel a kölcsönhatás, hogy  $E = -J(\vec{S}_1\vec{S}_2)$ . A  $J$  együttható előjele attól függ, hogy milyen messze vannak egymástól az atomok, milyen a lokális környezet stb. Tehát több olyan paraméter van benne, amit egzaktul nem lehet kiszámolni a kvantummechanikában.  $J$  lehet pozitív és negatív is, attól függően, hogy milyenek az atomi távolságok, milyen a kristályszimmetria stb. Párhuzamos spinállás esetén  $J$  pozitív és ferromágneses az anyag, ellenkező esetben antiferromágneses (ha a szomszédos rácspontokon nem egyenlő nagyságú spinek vannak, akkor van eredő mágnesezettség; ezek a ferrimágneses anyagok) (1.3. ábra).

## 1.2. Az anyagok mágneses tulajdonságai

---

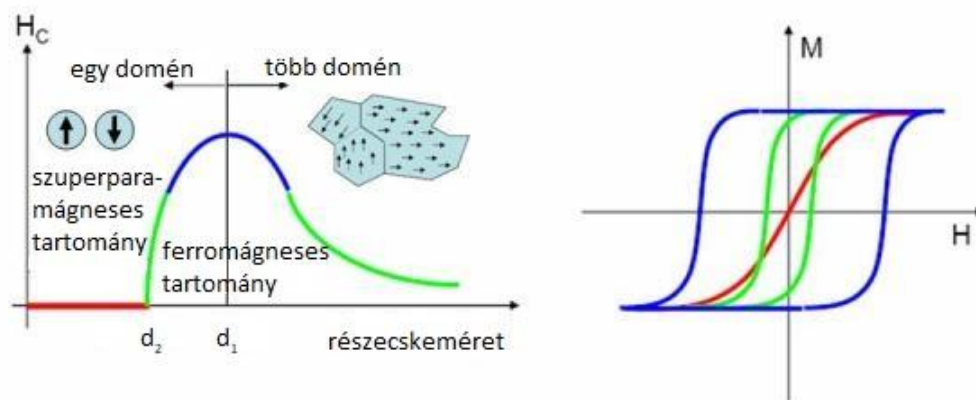


1.3. ábra. Para-, ferro-, antiferro- és ferrimágneses anyagok momentumainak a beállása külső tér nélkül (utóbbi három esetén egy doménon belül).

Azonban, ha minden momentum egy irányba állna, akkor nagy lenne a szórt tér, ami energetikailag kedvezőtlen. A különböző irányultságú domének azonban csökkentik ezt a többlet energiát. Viszont a doménfalak jelenléte is eredményez egy pozitív energiajárulékot. Ez azzal magyarázható, hogy vannak kitüntetett irányok, melyek mentén könnyebb a mágnesezési folyamat, mint más irányokban. A nehéz irányban álló momentumoknak lesz többlet energiája, mágneses anizotrópia energiája:  $E = K \sin \theta$ .  $K$  az anizotrópia energiasűrűség,  $\theta$  a momentum könnyű iránnyal bezárt szöge. Amennyiben csak kicserélődési kölcsönhatás lenne, akkor az összes momentum egy irányba állna, ha meg csak anizotrópia energia, akkor „fel” és „le” állapotok lennének preferáltak. Végeredményül a két hatás „kompromisszuma” érvényesül, a domének között véges vastagságú doménfalak lesznek. A mágnesezési folyamat során ezek a domének szakaszosan fognak elmozdulni a tér irányába, mivel az anizotrópia és a különböző feszültségek (szennyeződések, zárványok, szemcsehatárok, diszlokációk) lokális könnyűirányokat fognak eredményezni, melyek gátolják a doménfalak mozgását. Ez a szakaszos elmozdulás energiát igényel. Ez az oka, hogy nem ugyanazon görbe mentén megy vissza a mágneszettség le- és felmágnesezéskor, mint első felmágnesezéskor.

### 1.2.4. Szuperparamágnesség

Ferro-, és ferrimágneses anyagok esetében, egy bizonyos részecskeméret alatt többdoménes felépítésű helyett egyszemű lesz a részecske. Ez a méret anyagonként eltérő lehet.



1.4. ábra. A mágneses tulajdonságok változása a részecskeméret csökkenésével.

Az 1.4. ábrán megfigyelhető, hogy a részecskeméret csökkentésével növekedni fog a részecske sztatikus hiszterézise. Egy kritikus méret elérése után azonban 1 doménes lesz a részecske és csökkenni fog a hiszterézisgörbe területe. Egy bizonyos méret alatt pedig szuperparamágneses lesz a részecske. Itt látható, hogy 0-ra csökken le a koercitív tér. Az ilyen mérettartományban lévő részecskék mágnesezési görbéinek az alakja hasonló a paramágnesekéhez, csak ezeknek az anyagoknak jóval nagyobb a szuszceptibilitása, ezért a lineáris résznél sokkal meredekebb a görbéjük.

Szuperparamágnes anyagokban tehát az atomi momentumok egy irányba állnak, a részecske momentuma pedig külső tér nélkül csak adott irányokba áll be. Ezek az anizotrópia tengelyek. Egytengelyű anizotrópiát feltételezve, amennyiben a részecske elég kicsi, a termikus energia kellően nagy lesz ahhoz, hogy a részecsketérfogattal arányos anizotrópia energiával összemérhető legyen és így át tudjon billenni egyik mágnesezettség állapotból a másikba. Két ilyen véletlenszerű mágnesezettség vektor változás közötti időtartamot Néel relaxációs időnek nevezik. Az erre vonatkozó Néel-Arrhenius egyenlet:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (14)$$

ahol  $\tau_0$  az adott anyagra jellemző idő ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$  s közötti a tipikus időtartam),  $K$  az anizotrópia energiasűrűség,  $V$  a részecske térfogata (ezekből  $KV$  az anizotrópia energia),  $k_B$  a Boltzmann állandó,  $T$  a hőmérséklet.

Másik fontos időtartam a  $\tau_m$  a mérési idő. Amikor a mérési idő sokkal rövidebb, mint a Néel idő, akkor a mágnesezettség nem változik meg a mérési idő alatt, vagyis nem történik

átugrás. Ekkor blokkolt állapotban van a nanorészecske mágnesezettsége. Ellenkező esetben, ha a mérési idő sokkal hosszabb, mint a Néel idő, akkor a mérési időtartam alatt több átugrás is történik, így eredményül nulla mágnesezettség fog kijönni. Ez a szuperparamágneses állapot. A blokkolt állapot és a szuperparamágneses állapot közötti átmenet esetén a mérési idő megegyezik a Néel relaxációs idővel. Az ehhez rendelt blokkolási hőmérséklet a következőképpen kapható meg:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (15)$$

A szuperparamágneses állapot a blokkolási hőmérséklet felett jelenik meg. Vagy ha a hőmérsékletet 300K-en rögzítjük,  $\tau_0$ -ra  $10^{-9}$  s-ot és a mérési időre 100 s-ot veszünk, és felhasználjuk a blokkolási hőmérsékletre vett egyenletet, akkor azt kapjuk, hogy ekkor  $KV \leq 25k_B T$  termikus energia kell egy átugráshoz ennyi idő alatt.

A mágneses nanorészecskék anizotrópiája két főbb okra vezethető vissza. Krisztallográfiai anizotrópia esetében bizonyos kristálytani irányok mentén az anyag kisebb mágneses tereknél is el tudja érni a telítési mágnesezettségét, mint más irányokban. Ez alapján meg lehet különböztetni könnyű és nehéz mágnesezési irányokat. A krisztallográfiai anizotrópia energia a mágnesezettség könnyű irányból a nehézbe történő elforgatásához szükséges energia. A krisztallográfiai anizotrópia a spin-pálya csatolásra vezethető vissza. Az alakizotrópia a nanorészecske gömbtől eltérő alakjából fakad. Ellipszoid alak esetében a hossz tengely mentén lesz az anizotrópia tengely. Ezekon kívül még felléphet magnetoelasztikus anizotrópia is, ami abból fakad, hogy a nanorészecskében feszültségek vannak jelen.

### 1.3. Mágneses nanorészecskék

A mágneses nanorészecskék felhasználási területei rendkívül változatosak, napjainkban gyorsuló ütemben növekednek.

Nanorészecskék előállításánál a legfőbb cél a kisebb méretű, kis méretbeli szórású, azonos alakú részecskék létrehozása. Fizikai, kémiai és biológiai úton is elő lehet állítani mágneses nanorészecskéket [33-35]. Fizikai előállítási módok közül a leggyakoribbak a golyós marásos módszer, lézeres párologtatás és a szál robbantás. A golyós marásos/aprítási módszernél egy hengerben a kívánt anyagot őrlik több különböző fémes összetételű golyóval és mikro/nanoszemcsés por keletkezik. Lézeres párologtatásnál az anyagot lézerral sugározzák be, aminek hatására részecskék válnak ki az anyagból. Az így keletkezett gőzt gyorsan lehűtik és gyors kondenzációs és nukleációs folyamatok révén keletkeznek nanorészecskék. Szál robbantásos módszernél valamilyen elemi fémes vagy ötvözet szálat robbantanak fel folyadék közegben. Végtermékként durvább és finomabb szemcsék is keletkeznek, utóbbi aránylag kis mennyiségben. Kémiai módszerek közül a legelterjedtebb a ko-precipitációs módszer. Ko-precipitáció során fém ionokat tartalmazó oldatokat kevernek össze, majd ehhez hozzáadnak egy olyan reaktív anyagot, amelynek során mágneses nanorészecskék és vasionokat tartalmazó

### 1.3. Mágneses nanorészecskék

---

sók csapódnak ki. Egyéb kémiai eljárás a nanorészecskék előállítására: termikus bomlás, mikroemulziós szintézis, hidrotermális szintézis és a szol-gél módszer. Ezek kevésbé kedvelt módszerek, mivel általában speciális körülmények szükségesek hozzájuk (például magas hőmérséklet, speciális nyomásértékek). Biológiai úton pedig gombákkal és baktériumokkal hoznak létre nanorészecskéket.

Daganatos megbetegedések kezelésénél többfajta anyagot alkalmazhatnak. Lehetnek elemi fémek (vas, nikkal, cink stb.), többfajta fém ötvözetek (vas-platina, vas-palládium stb.), fém-oxidok (pl.: magnetit), illetve fém-karbidok (pl.: különböző vas-karbidok). Ezek közül a leggyakrabban használt anyagok a vas-oxid nanorészecskék, azon belül is a magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [36-41].

Gyakran szükséges a nanorészecskék felületének módosítása a „tömbi” tulajdonságok megváltoztatása nélkül. Ennek okai közé tartozik például a felületi összetétel megváltoztatása, a vér- és biokompatibilitás stb. A felületmódosításra számos módszer ismert, például felületaktív anyagok és polimerek felületi adszorpciója, nagy energiájú sugárzás használata [42].

A hipertermiás kutatásoknál vizsgált nanorészecskék mérettartománya általában 10–200 nm közé tehető. Ez alatt túlságosan gyorsan távoznak a veseműködés hatására a szervezetből, felette pedig többdoménés szerkezet alakul ki, ami negatív hatással van az energiavesztésre [43].

Hipertermiás alkalmazásoknál használhatók akár többalkotós nanorészecskés minták is. Például vannak olyan anyagok, amelyek tartalmazzák a magnetit mellett arany nanorészecskéket is. Ennek előnye, hogy az arany nanorészecskék váltakozó mágneses térben az örvényáram miatt fűtőtéljesítményt produkálnak és emellett képesek elnyelni az infravörös közeli elektromágneses sugárzást, ami további fűtőtéljesítményt jelent [44]. Ezenkívül nagy mennyiségű röntgensugárzást is képesek elnyelni. Ilyen többalkotós anyagokat érdemes megvizsgálni anyagtudományi szempontból a jövőbeli hipertermiás alkalmazásokhoz.

## 2. Fejezet

### Modellek

#### 2.1. Hipertermiás mágneses nanorészecske rendszerek elméleti vizsgálata

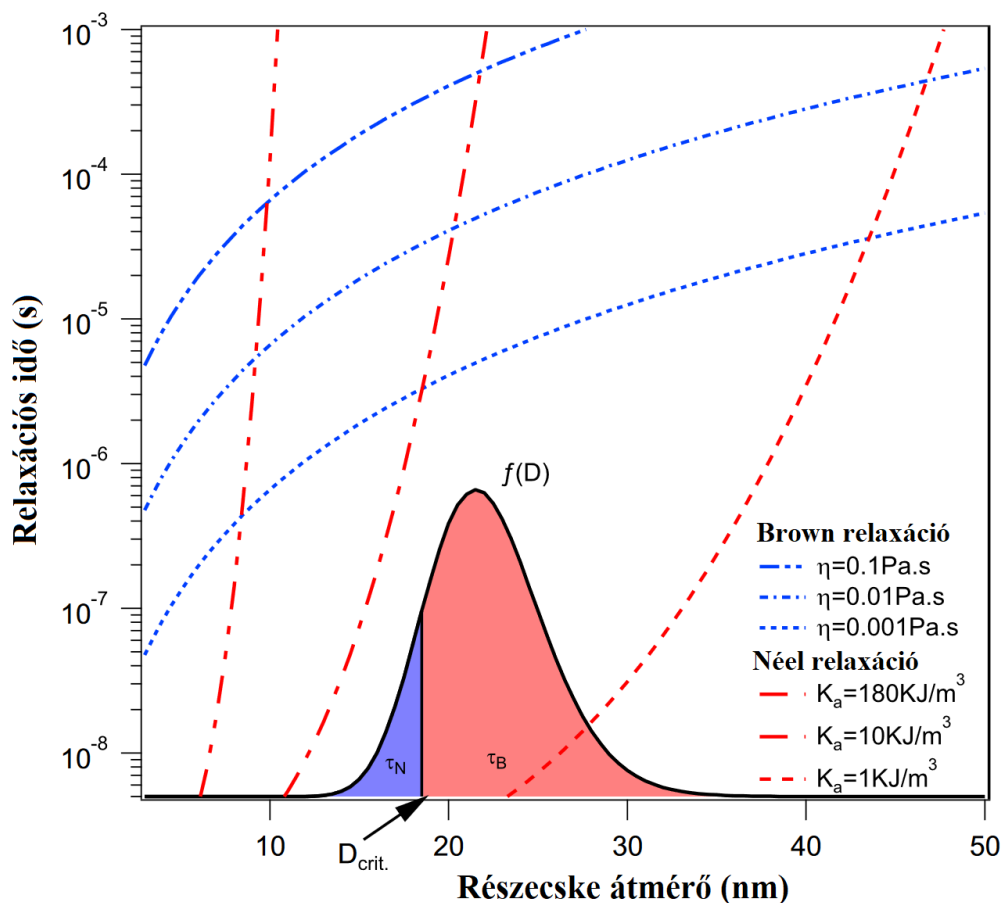
Hipertermiánál a mágneszettség vektor időbeli változását kétféle közelítésben is le lehet írni. Az egyik a „merev dipól” („rigid dipole”), a másik a „rögzített nanorészecske” („fixed nanoparticle”) közelítés [45], [46]. Az első esetben a mágneszettség vektor a kristályhoz van mereven csatolva és a nanorészecske mechanikailag elfordulhat. A másik esetben a részecske nem tud elmozdulni, csak a mágneszettség vektor tud elfordulni. Az előbbi a Brown relaxáció, a másik a korábban említett Néel relaxáció. Mindkét folyamathoz tartozik egy-egy időállandó. Brown relaxáció esetén:

$$\tau_B = \frac{3V_H\eta}{k_B T} \quad (16)$$

ahol  $V_H = \pi(d + \delta)^3/6$  a részecske hidrodinamikai térfogata, ami magába foglalja a részecske mágneses térfogatát, a burkolatát (a kettő együtt a  $d$ ) és a részecskét körülvevő forgó közeg egy kis részét ( $\delta$ ) [47]. A két folyamat egyszerre játszódik le. Az eredő időállandó (14)-ből és (16)-ból a következőképpen kapható meg:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N} \quad (17)$$

Mind a kettő időállandó függ a részecskemérettől, ezért az eredő időállandó is fog attól függni. Azonban látható az 2.1. ábrán, hogy különböző viszkozitásoknál és anizotrópia energia sűrűségeknél egyaránt egy kisebb mérettartományt leszámítva vagy az egyik folyamat vagy a másik lesz a domináns [48].



2.1. ábra. Különböző viszkozitások mellett Brown relaxációs idők, illetve különböző anizotrópia energiasűrűségek mellett Néel relaxációs idők méretfüggése. Egy lognormál méreteloszlással rendelkező nanorészecskés mintát jellemző folyamatok különböző mérettartományoknál  $\eta = 0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,  $K_a = 10 \text{ kJ/m}^3$  értékeknél. Az ábra a [48]-as hivatkozásból származik.

Tumorterápiás eljárásoknál azonban a Néel közelítés lesz a jó, mivel ha a nanorészecskéket bejuttatták a tumorsejtekbe, akkor azok ott már mechanikailag nem tudnak elfordulni. Tehát az általam vizsgált esetben a szimulációknál a mechanikai elfordulást nem érdemes figyelembe venni.

A gerjesztő tér frekvenciájának és amplitúdójának szorzatára van egy kikötés (Hergt-Dutz határérték):  $Hf \leq 5 \cdot 10^9 \frac{\text{A}}{\text{ms}}$  [49]. Ennek a fizikai oka a következő. Időben változó mágneses tér hatására örvényáramok keletkezhetnek az emberi testben. Ez egy nem kívánt fűtőhatást eredményez, ami már az egészséges szöveteket is károsíthatja. Korábban is határoztak meg ilyen határértéket, azonban az kisebb volt egy nagyságrenddel. Arra lehet számítani, hogy a jelenlegi határértéken is növelni fognak a jövőben. Jelenleg frekvenciánál a 0,05–1,2 MHz-es és amplitúdónál 0–15 kA/m-es sáv számít bele a hipertermia tartományába [50-52].

Az esetek többségében izotróp, nemkölsönható rendszereket tanulmányoztak, azonban utóbbi időben egyre aktívabb kutatási terület lett az anizotrópiával rendelkező kölsönható

## 2.1. Hipertermiás mágneses nanorészecske rendszerek elméleti vizsgálata

---

rendszerek vizsgálata mind elméleti, mind kísérleti oldalról [53-62]. A külső mágneses tereknél a szakirodalomban túlnyomórészt rezgő térrel lehet találkozni. Forgó mágneses teres hipertermiás számolásokról rendkívül kevés információ áll rendelkezésre. A [63], [64] hivatkozásokban az energiaveszteség körfrekvencia függésének a vizsgálatánál azt kapták, hogy amennyiben a forgó tér amplitúdóját két nagyságrenddel kisebbre veszik az anizotrópia tér nagyságánál, ha a külső tér frekvenciája megegyezik a részecske Larmor frekvenciájával, akkor egy csúcs figyelhető meg az energiaveszteségben. A forgó mágneses térnek más orvosi felhasználását is vizsgálták. A [65] hivatkozásban azt találták, hogy fehérje detektálásra is használható a forgó mágneses tér. A [66] hivatkozásban porózus anyagokon juttattak át mágneses nanorészecskéket forgó mágneses tér és a forgásra merőleges statikus tér együttes használatával. Azt kapták eredményül, hogy a módszer sokkal hatékonyabb a hagyományos statikus teres részecske mozgásánál. Vannak kutatások melyekben rezgő mágneses teret rezgésre merőleges vagy azzal párhuzamos statikus térrel együtt alkalmaznak. Azt tapasztalták, hogy statikus teret használva csökken a folyamat során fellépő veszteség [67-75]. Ez összhangban van a [113]-as és [114]-es szakirodalmakban lévő superlokalizációval izotróp, nemkölsönható nanorészecskék esetében. Ezzel gradiens statikus teret alkalmazva a hőtermelés térben fókuszálhatóbbá válik. Azonban forgó mágneses tér és forgás síkjára merőleges vagy azzal párhuzamos statikus térre vonatkozó számítások vagy kísérletek nem találhatók a szakirodalomban anizotrópiával rendelkező és kölcsönható rendszerek esetén. Jelen disszertációban megvizsgáltam az utóbbi esetet és összehasonlítottam a rezgő és statikus terek együttes alkalmazásából fakadó eredményekkel, illetve megvizsgáltam, hogy mindegyik esetben milyen hatása van az effektusra az anizotrópia, illetve a dipól-dipól kölcsönhatás erősségének változtatása. Ezek eredményei az 5. fejezetben olvashatók.

A leggyakrabban a sztochasztikus Landau-Lifshitz-Gilbert (SLLG) egyenletet szokták használni a mágneses nanorészecskék relaxációs viselkedésének a leírására [76], [77]. Bár az SLLG modellbe is beépíthető a dipól-dipól kölcsönhatás, azonban mint korábban említettem rendkívül nagy a CPU igénye. Erre a célra vannak más, számítógépen gyorsabban futtatható modellek. Ezek azon alapszanak, hogy egytengelyű anizotrópiát feltételezve a mágnesezettség vektor két állapot közül az egyikbe diffúziós ugrás-szerűen ugrik át. Ez leírható Master-egyenleten alapuló szimulációkban vagy a kinetikus Monte Carlo módszert alkalmazva. Előbbinek az a hátránya, hogy már kis részecskeszám esetén is lassú programfutás tapasztalható kölcsönható esetben a nagy számolási igény miatt. Az utóbbinál azonban a szimulációk elfogadható időn belül lefuttathatók sokrészecskés kölcsönható rendszereknél is. Ezért általában a Master egyenlet eredményeivel szokták hitelesíteni a Monte Carlo módszerből kapottakat nemkölsönható esetben.

## 2.2. Sztochasztikus Landau-Lifshitz-Gilbert egyenlet

Az SLLG egyenlet egy precesszióért és egy súrlódásért felelős tagot tartalmaz. Ebben található meg a külső gerjesztő tér és anizotrópia tér eredőjeként jelentkező  $\bar{H}_{eff}$  tér és a termikus fluktuációt jellemző  $\bar{H}_{stoch}$  random tér. Ennek megoldásával megkapható a mágnesezettség vektor időbeli változása, aminek segítségével kiszámítható az egy ciklusra jutó energiavesztés. A folyamat során a mágnesezettség vektor nagysága nem fog megváltozni. Az SLLG egyenlet a következőképpen adódik:

$$\frac{d\bar{M}}{dt} = \gamma' [\bar{M} \times (\bar{H}_{eff} + \bar{H}_{stoch})] + \alpha' \left[ [\bar{M} \times (\bar{H}_{eff} + \bar{H}_{stoch})] \times \bar{M} \right] \quad (18)$$

ahol  $\bar{M}$  a mágnesezettség vektor, a  $\gamma'$  a giromágneses együttthatóval arányos paraméter, de függ az  $\alpha'$  súrlódási tényezőtől is [78].  $\bar{H}_{eff}$  a gerjesztő mágneses tér és az anizotrópia tér együttese:

$$\bar{H}_{eff} = \bar{H}_{ani} + \bar{H}_{ext} = H_0(\cos(\omega t), \sin(\omega t), \lambda_{eff} m_z + b_0) \quad (19)$$

ahol  $\lambda_{eff}$  egy, az anizotrópiát jellemző dimenziótlan paraméter (amely megmutatja, hogy az anizotrópia tér nagyságának milyen az aránya a külső gerjesztő tér amplitúdójához képest),  $H_0$  a gerjesztő tér amplitúdója,  $m_z$  a telítési értékkel lenormált mágnesezettség vektor z komponense, a  $b_0$  paraméter pedig a statikus tér nagyságát jellemzi. Itt egytengelyű anizotrópia van feltételezve. Az egy periódusra eső energiavesztés a következő egyenlettel lehet megkapni:

$$E = \mu_0 M_s V \int_0^T \bar{H}_{eff} \frac{d\bar{m}}{dt} dt \quad (20)$$

## 2.3. Diffúzió ugrásos modell

### 2.3.1. Kinetikus Monte Carlo módszer

A mágneses nanorészecskék mágnesezettsége időfejlődésének leírására a diffúzió ugrásos modellt használtam. Ezek a számítások kinetikus Monte Carlo szimulációkon alapszanak.

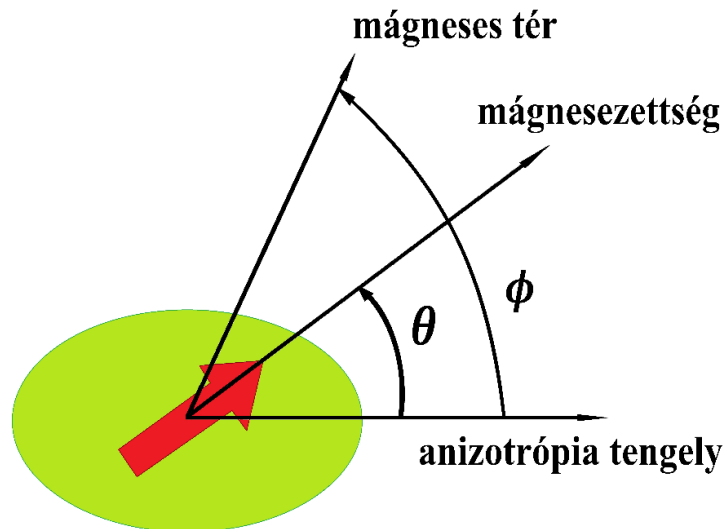
Egy sokrészecskés, kölcsönható rendszerben, egytengelyű anizotrópiát feltételezve egy nanorészecske kétféle egyensúlyi mágnesezettség állapotot vehet fel: „fel” és „le”. A nanorészecske mágnesezettsége 3 dimenziós vektor és a „fel” és a „le” állapotok a mágnesezettségnek az adott nanorészecske anizotrópia tengelyére eső vetületei. Egy adott részecske energiája a következőképpen kapható meg:

$$E_{MNP}(\theta, \phi) = KV \sin^2 \theta - m\mu_0 H_{tot} \cos(\theta - \phi) \quad (21)$$

ahol  $\theta$  a mágnesezettség (2.2. ábra) vektor és az anizotrópia tengely által bezárt szög,  $\phi$  a  $\bar{H}_{tot}$  teljes mágneses tér és az anizotrópia tengely által bezárt szög,  $K$  az anizotrópia energiasűrűség,  $V$  a részecske térfogata,  $m$  a részecske mágneses momentuma,  $\mu_0$  a vákuum permeabilitása. A teljes mágneses tér az alkalmazott külső mágneses térből és a részecskék által keltett dipóltérből áll. Az egy adott részecskére ható, a többi részecske által keltett dipóltér a következőképpen határozható meg:

$$\bar{H}_{dip} = \frac{M_s V}{4\pi} \sum_{i \neq j} \frac{3(\bar{m}_j \bar{e}_{ij}) \bar{e}_{ij} - \bar{m}_j}{r_{ij}^3} \quad (22)$$

ahol  $\bar{m}_j$  a  $j$ -edik részecske mágnesezettségének irányába mutató egységvektor,  $\bar{e}_{ij}$  pedig az  $i$ -edik részecskét a  $j$ -edik részecskével összekötő egységvektor. A szimulációk során nem használtam periodikus határfeltételt.



2.2. ábra. Egy mágneses nanorészecske mágnesezettsége és a külső mágneses tér anizotrópia tengellyel bezárt szögei.

A mágnesezettség időfejlődése a következőképpen kapható meg. Egy mágnesezési ciklus idejét több időbeli lépésre ( $t_{step}$ ) kellett felosztani. Ez 2000 időlépés volt a szimulációknál. Egy időbeli lépésnek a hossza a rezgő vagy forgó külső mágneses tér periódusidejének a kétezred része. Azt, hogy egy ilyen időbeli lépésnek mennyire hosszúnak kell lennie, hogy az energiavesztés beálljon egy adott értékre, külön megvizsgáltam. Ennek az eredményei az 5.1. fejezetben láthatók. Egy szimulációnál 1000 részecske mágnesezettségének az időfejlődését számolta a program. Ezeket a nanorészecskéket egy  $10 \times 10 \times 10$ -es kockarácson helyeztem el. Mindegyik rácsponthoz hozzárendeltem 3 térbeli Descartes koordinátát. A ráczállandót (a részecskék középpontjai közötti távolság) a részecskék átmérőjének többszöröseire állítottam be a különböző szimulációk során. Ezután pedig egy kisebb véletlenszerű kitérést adtam hozzá a részecskék koordinátaíhoz. Amikor a külső mágneses teret bekapcsoltam, már a nanorészecskék térbeli koordinátáit rögzítettem, azok utána nem mozdultak el. Ezt a fajta elrendezést arra használtam, hogy a klaszteresedési folyamatot elkerüljem, amikor a dipól-dipól kölcsönhatást is figyelembe vettem a program futtatása során. Az algoritmus hasonló volt, mint a [129]-es és a [130]-as hivatkozásokban:

- 1) A szimuláció elején megadtam a nanorészecskék 3 dimenziós térbeli elhelyezkedését, mágnesezettségeit, anizotrópia tengelyük irányait. Az ezeket jellemző koordinátákat véletlenszám generálással állítottam elő.
- 2) Minden részecskénél a teljes mágneses teret kiszámította a program a külső tér és a többi részecske által keltett dipóltér nagyságának és irányának ismeretében.
- 3) Minden egyes részecskénél felvettem az adott időbeli lépésnél az  $E(\theta)$  függvény 360°-os tartományban. A legtöbb esetben két minimuma és egy maximuma van a függvénynek (vannak olyan esetek, amikor egy minimuma van a függvénynek). Ezek a minimumok felelnek meg a korábban említett „fel” és „le” állapotoknak. A minimumoknak, illetve a maximumnak megfelelő szögek és energiaértékek:  $(\theta_1, E_1)$ ,  $(\theta_2, E_2)$  és  $(\theta_3, E_3)$ .

### 2.3. Diffúzió ugrásos modell

---

- 4) A nanorészecske a két minimumnak megfelelő állapotok közül az egyikben fog elhelyezkedni. Az átugrás valószínűségét nagyban fogja befolyásolni a maximum és a minimumok közötti különbség. A  $\theta_1 \rightarrow \theta_2$  állapotok közötti ugrási frekvencia a következőképpen definiálható:

$$\nu_{12} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_3 - E_1}{k_B T}\right) \quad (23)$$

ahol  $\nu_0 = 2 \cdot 10^{10}$  Hz [79], [80], [81], [82], [83],  $T$  a hőmérséklet,  $k_B$  a Boltzmann állandó. Ehhez hasonlóan a  $\theta_2 \rightarrow \theta_1$  állapotok közötti ugrási frekvencia a következőképpen kapható meg:

$$\nu_{21} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_3 - E_2}{k_B T}\right) \quad (24)$$

- 5) Amennyiben a nanorészecske mágnesezettsége adott pillanatban a  $\theta_2$  minimumban volt, akkor annak a valószínűsége, hogy egy  $t_{step}$  időbeli lépéssel később a  $\theta_1$  minimumnak megfelelő állapotban legyen, a következő kifejezéssel kapható meg:

$$P_{21}(t_{step}) = \frac{\nu_{21}}{\nu_{12} + \nu_{21}} (1 - \exp(-( \nu_{12} + \nu_{21} ) t_{step})) \quad (25)$$

a  $\theta_1 \rightarrow \theta_2$  átmenetnek megfelelő valószínűség pedig:

$$P_{12}(t_{step}) = \frac{\nu_{12}}{\nu_{12} + \nu_{21}} (1 - \exp(-( \nu_{12} + \nu_{21} ) t_{step})) \quad (26)$$

Ezt követően 0 és 1 között egyenletes eloszlásnak megfelelően véletlen számot generálva, majd a kapott értéket összehasonlítva az ugrási valószínűséggel eldönti a program, hogy történik-e mágnesezettség ugrás (ez az ugrás az anizotrópia tengely és az adott részecske által lokálisan érzékelt teljes mágneses tér által kifeszített síkon történik). Ezt a következőképpen számolta a program. A teljes mágneses térhez rendelt egységvektor és az anizotrópia tengelyhez rendelt egységvektor keresztszorzatát vettem. Az ebből kapott vektort lenormáltam. Így kaptam egy, az előbbi két vektor által kifeszített síkra merőleges egységvektort. Egy  $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$  egységvektor körüli tetszőleges szöggel (jelen esetben  $\theta$  lesz, ami már a kiválasztott minimumhoz tartozó szög) történő elforgatás a 3 dimenziós térben a következő  $R$  forgásmátrix segítségével határozható meg [84-86]:

### 2.3. Diffúzió ugrásos modell

---

$$R = \begin{bmatrix} u_x^2 A + \cos(\theta) & u_x u_y A - u_z \sin(\theta) & u_x u_z A + u_y \sin(\theta) \\ u_x u_y A + u_z \sin(\theta) & u_y^2 A + \cos(\theta) & u_y u_z A - u_x \sin(\theta) \\ u_x u_z A - u_y \sin(\theta) & u_y u_z A + u_x \sin(\theta) & u_z^2 A + \cos(\theta) \end{bmatrix} \quad (27)$$

ahol  $A = 1 - \cos(\theta)$ . Az egységnyi hosszúságú mágnesezettség vektort pedig a következőképpen kaptam meg ennek felhasználásából:

$$\bar{m} = R\bar{K} \quad (28)$$

ahol  $\bar{K}$  az adott nanorészecske anizotrópia tengelyéhez rendelt egységvektor. Amennyiben nem történt ugrás, akkor a mágnesezettség maradt az előző lépésbeli állapotban.

- 6) Az egyes részecskénél kapott mágnesezettség értékeket átlagoltam. Ezeket az átlagos mágnesezettség értékeket felhasználva meghatároztam az egy részecskére jutó átlagos energiavesztéséget:

$$E = \mu_0 M_s V \int_0^T \bar{H}_{ext} \frac{d\bar{m}}{dt} dt \quad (29)$$

- 7) A szimulációkat 20 különböző elrendezésben (részecskék térbeli pozíciójának eltérése a véletlenszerű elmozgatások miatt egyazon paraméterrel lefuttatott szimulációk alatt) is elvégeztem és ezeknek az eredményeit átlagoltam.

### 2.3.2. Master egyenlet

A mágnesezettség diffúziós ugrásos viselkedést egy másik módszerrel is le lehet modellezni. Ez a másik modell a Master egyenleten alapszik. A két mágnesezettség állapot betöltési valószínűségeire vonatkozó differenciálegyenletek a következők lesznek:

$$\frac{dp_1}{dt} = -p_1 v_{12} + p_2 v_{21} \quad (30)$$

$$\frac{dp_2}{dt} = -p_2 v_{21} + p_1 v_{12} \quad (31)$$

Azt felhasználva, hogy  $p_1 = 1 - p_2$  és  $p_2 = 1 - p_1$ , az előző két csatolt differenciálegyenlet egyváltozós differenciálegyenletté egyszerűsödik:

$$\frac{dp_1}{dt} = -p_1(v_{12} + v_{21}) + v_{21} \quad (32)$$

$$\frac{dp_2}{dt} = -p_2(v_{12} + v_{21}) + v_{12} \quad (33)$$

A mágnesezettség anizotrópia tengelyre eső vetülete a következőképpen kapható meg [87]:

$$M = M_s(p_1 \cos(\theta_1) + (1 - p_1) \cos(\theta_2)) \quad (34)$$

Az egy ciklusra eső energiaveszteség a következőképpen határozható meg:

$$E = 2\mu_0 M_s V \int_0^T H_{ext}(t)(p_1 v_{12} - p_2 v_{21}) dt \quad (35)$$

A fenti betöltési valószínűségekre vonatkozó differenciálegyenletek átírhatók közvetlenül a telítési értékkel normált mágnesezettségre (anizotrópia tengely irányába eső vetülete a mágnesezettség vektornak) vonatkozó differenciálegyenletre [88], ha a gerjesztő tér és az anizotrópia tengely párhuzamos egymással:

$$\frac{dm}{dt} = 2v_0 e^{(-c(1+h^2))} (\sinh(2Ch) - m \cosh(2Ch)) \quad (36)$$

ahol  $C = KV/k_B T$ ,  $h = \frac{H_{ext}}{H_{ani}}$  és  $H_{ani} = 2K/\mu_0 M_s$  az anizotrópia tér. A fenti differenciálegyenletknél ez jóval gyorsabban kiszámítható a szimulációk során. Ezzel az

### 2.3. Diffúzió ugrásos modell

SLLG modellnél alkalmazott energiaveszteségre vonatkozó egyenletet kell használni (csak itt kizárólag a rezgő tér és a statikus tér fog megjelenni a képletben, az anizotrópia tér nem).

Mindhárom modellnél az energiaveszteségnek és a külső tér frekvenciájának a szorzata arányos a tömegegységre vonatkoztatott veszteségi teljesítménnyel (SLP-specific loss power vagy SAR-specific absorption rate). Ez a minta által elnyelt teljesítmény és a mintában található nanorészecskék tömegének a hányadosa (W/kg a mértékegysége), amit a mágneses anyagok kvantitatív jellemzésére szoktak használni:

$$Ef \propto SAR = SLP = \frac{\Delta T c}{t} \quad (37)$$

ahol  $\Delta T$  a hőmérsékletváltozás,  $c$  a fajhő,  $t$  a fűtési idő. A SAR-t a gyakorlatban legtöbbször külső mágneses tér frekvenciájának, amplitúdójának és a hőmérsékletnek a függvényében szokták vizsgálni. A szakirodalomban van még egy másik elterjedt mennyiség, az ILP (intrinsic loss power,  $\frac{SAR}{H^2 f}$ ), ami nem függ a gerjesztő tér amplitúdójától és a frekvenciájától [89], [113], [114]:

$$ILP = \frac{SAR}{H^2 f} \propto \frac{E}{H^2} \quad (38)$$

Az elméleti eredményekre vonatkozó fejezetben az általam számolt energiaveszteségek (amik az ábrákon vannak feltüntetve) konstans  $H$  értéknél az ILP-vel arányosak:

$$\frac{E}{2\pi\mu_0 M_s V H} \propto ILP \quad (39)$$

Ez az arányosság csak akkor érvényes változó térerősségnél, ha a fenti egyenletnél  $H$  helyett  $H^2$  szerepel.

Az ILP méréseket vissza lehet vezetni váltóáramú szuszceptibilitás mérésekre is. Harmonikus gerjesztés esetén a korábban  $M$  és  $H$  kapcsolatára felírt egyenlet a nanorészecskékre vonatkozó lineáris válaszelmélet alapján a következőképpen módosul:

$$M(\omega) = \chi(\omega)H(\omega) \quad (40)$$

ahol  $\omega$  a körfrekvencia. Amennyiben egy harmonikus gerjesztést alkalmazunk, például  $H(t) = H_0 \cos(\omega t)$ , akkor a minta mágnesezettsége is harmonikus lesz, csak egy frekvenciafüggő  $\phi(\omega)$  fáziskéséssel fogja követni a külső mágneses teret:

$$M(t) = |\chi|H_0 \cos(\omega t + \phi) = H_0(\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)) \quad (41)$$

### 2.3. Diffúzió ugrásos modell

---

Itt a szuszceptibilitás  $\chi = \chi' + i\chi''$  és  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\chi' = \cos(\phi)$  a valós, illetve  $\chi'' = \sin(\phi)$  a képzetes rész. A Rosensweig-féle elmélet szerint a mágneses nanorészecskék mágnesezettsége az egyensúlyi helyzetből való kitérés után a következőképpen relaxálódik [90]:

$$\frac{\partial M(t)}{\partial t} = \frac{M_0 - M(t)}{\tau} \quad (42)$$

ahol  $M_0$  az egyensúlyi mágnesezettség és  $\tau$  a relaxációs időállandó. Ebből a disszertációban nem részletezett számítások után a szuszceptibilitás és a szuszceptibilitás valós és képzetes részei a következőképpen kaphatók meg (Lorenz-görbe alakú lesz a körfrekvencia függvényében):

$$\chi(\omega) = \frac{\chi_0}{1 - i\omega\tau} \quad (43)$$

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi_0}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (44)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\chi_0\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (45)$$

Ebben az esetben, dinamikus mágnesezési görbéknel, a szuperparamágneses anyagoknak is lesz hiszterézise és ezek ellipszis alakúak lesznek (kellően nagy amplitúdójú külső mágneses tér esetében telítődne a mágnesezettség, de az már kívül esne a lineáris válaszelméleten) [53]. A hiszterézisgörbe területe a következőképpen határozható meg lineáris esetben:

$$A = \oint M(H)dH = \pi H_0^2 |\chi| \sin(\phi) \quad (46)$$

Az egy periódus alatt elnyelt energia arányos lesz a hiszterézisgörbe területével. Ezt felhasználva az ILP-re a következő adódik:

$$ILP = \frac{c\mu_0 A}{H^2} = c\mu_0\pi\chi'' \quad (47)$$

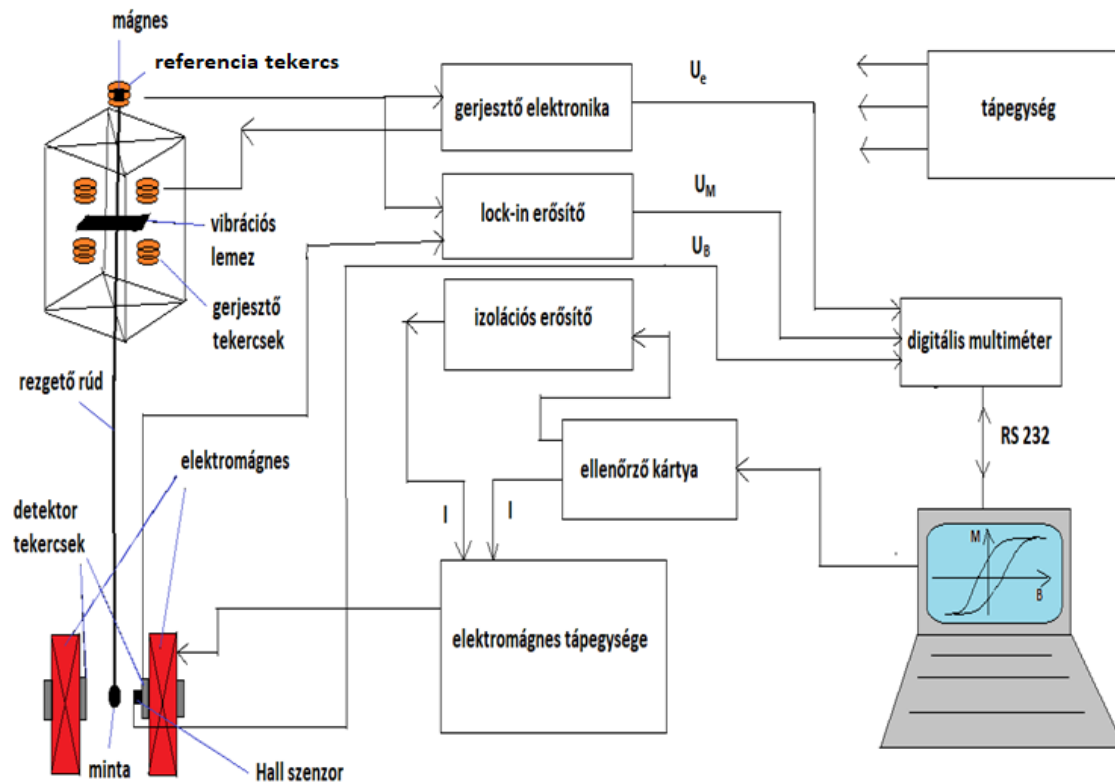
## 3. Fejezet

### Mérőeszközök

A NanoShuttle™-PL nanorészecskés mintát több különböző mérési eljárással vizsgáltam. Az alábbiakban ezeket röviden ismertetem. Ezek a következők voltak: Raman spektroszkópia (anyag összetétel meghatározása), pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópia (STEM) (méreteloszlás meghatározása), atomi erő mikroszkópia (AFM) és mágnes erő mikroszkópia (MFM) (mágneses nanorészecskékből képződött klaszterek méretének meghatározása), valamint rezgőmintás magnetométeres (VSM) mérés (mágneses tulajdonságok vizsgálata).

#### 3.1. Rezgőmintás magnetométer

A mágnesezési görbék felvételét a Szilárdtest Fizikai Tanszéken, a mágneses laborban lévő rezgőmintás magnetométerrel (vibrating sample magnetometer-VSM) végeztem. A rezgőmintás magnetométernek az a működési alapelve, hogy a mágneses térbe helyezett mintában indukálódott mágneses momentumot mérik meg közvetett módon [91], [92], [93].



3.1. ábra. A rezgőmintás magnetométer és a hozzá kapcsolt eszközök sematikus elrendezése.

### 3.1. Rezgőmintás magnetométer

---

A berendezés tetején található a mintát tartalmazó mintatartót rezgető rendszer (3.1. ábra). Ennek felső részén van a referencia tekercs, melynek a közepén van egy rúdra szerelt mágnes. Az elektromágneses vibrátor a mintának állandó amplitúdójú és frekvenciájú rezgést biztosít a belsejében található négy tekercs és a rúdra szerelt vibrációs lemez segítségével. Erre a rezgető rendszerre azért van szükség, mert az indukált feszültség akkor mérhető könnyen, ha harmonikusan változik. A lemezt mechanikai úton kell először megmozdítani, majd ezután a rezgés stabilizálódását a referencia tekercsből származó jelek felhasználásával a gerjesztő elektronika biztosítja.

A rezgető rendszerből a mintatartó rúd kiserelhető. Ekkor lehetséges a mintának a mintatartó rúdra történő felhelyezése. A mintatartót el lehet forgatni a rúddal, így a minta mágneses tulajdonságainak az irányfüggése is megfigyelhető.

A külső mágneses teret a talajjal párhuzamosan(vízszintesen) elhelyezett, egyenárammal táplált elektromágnes biztosítja (hűtését egy vízforgató rendszer oldja meg), amely eltérő mágneses momentumot kelt a különböző mintákban. Az itt található mérőtekercsek érzékelik a mintából származó jelet. Relék szabályozzák az áram irányát és nagyságát, annak megfelelően, hogy a külső tér milyen irányú és nagyságú legyen. A mágnesek között lévő Hall szonda méri a gerjesztő teret. Az itt lévő detektortekercsekből és a referencia tekercsből származó jelek egy lock-in erősítőre érkeznek, ami a kapott feszültségértékekből eltávolítja a zaj nagy részét. A referencia tekercsből származó adatokból az amplitúdótól és a frekvenciától függetlenné tehető az mérőtekercsek által mért, a minta által indukált feszültségjele. Egy digitális multiméterre vannak rávezetve innen, a Hall szondából és a gerjesztő elektronikából származó feszültségjelek. A mért adatokat pedig a számítógép jeleníti meg.

A mért jelet a következőképpen kaphatjuk meg. Mint említettem a minta rezgőmozgást végez a berendezésben. Ez legyen egy szinuszos rezgés  $\omega$  körfrekvenciával és  $A$  amplitúdóval. Ekkor a detektor tekercsben indukált feszültséget a következőképpen kaphatjuk meg:

$$U_{minta} = K_{minta} \omega A e^{i\omega t} m_{minta} \quad (48)$$

ahol a  $K_{minta}$  egy konstans, ami a tekercs geometriájától függ,  $m_{minta}$  pedig a mintának a mágneses momentuma. A korábban említett referencia tekercs jele hasonlóképpen írható fel:

$$U_{ref} = K_{ref} \omega A e^{i\omega t} m_{ref} \quad (49)$$

ahol  $K_{ref}$  és  $m_{ref}$  a referencia tekercs geometriájától függő konstans, illetve a referencia tekercs mágneses nyomatéka. Ennek a két feszültségnek a négyzetes középértékeinek a hányadosaiból megkaphatjuk a kimenő jelet:

$$U_{ki} = \frac{\langle U_{minta} \rangle_{RMS}}{\langle U_{ref} \rangle_{RMS}} = C m_{minta} \quad (50)$$

$$U_{ki} = C V M_{minta} \quad (51)$$

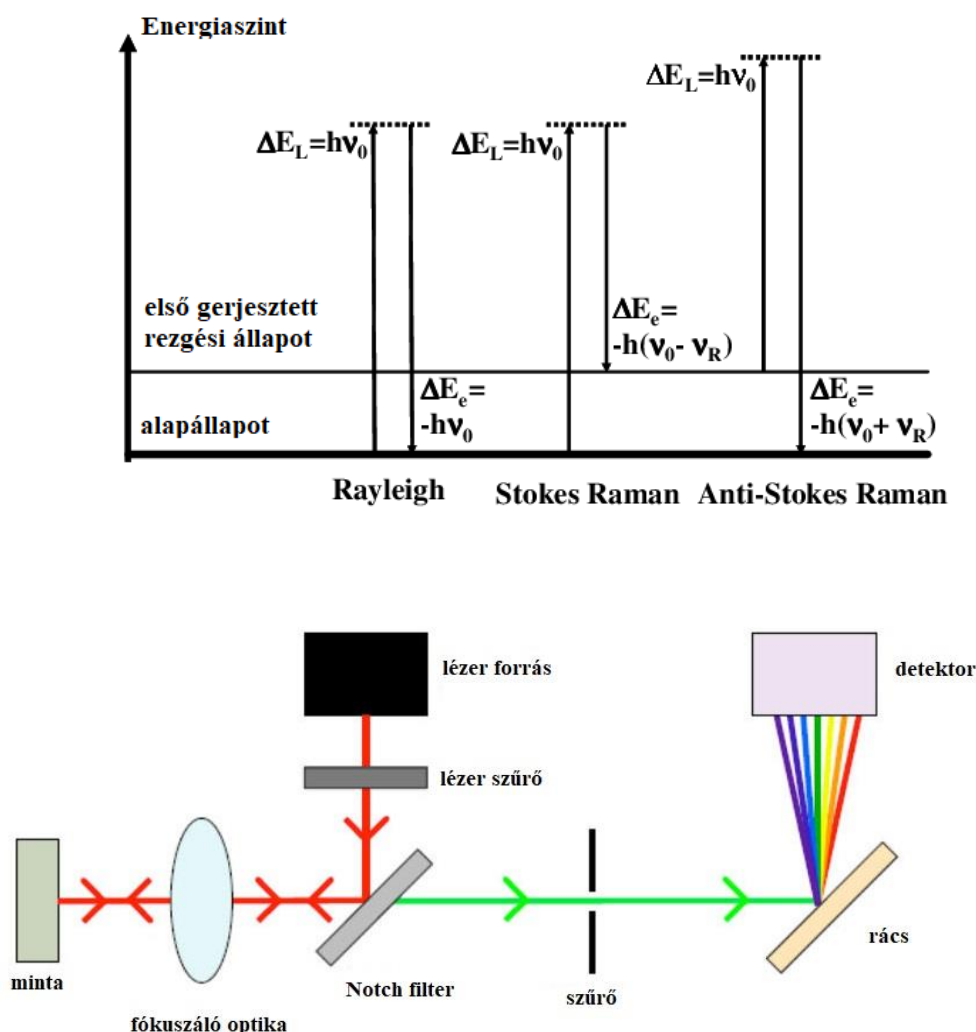
ahol  $C$  egy kalibrációs tényező (amiben benne van  $K_{minta}$ ,  $K_{ref}$ ,  $M_{ref}$ ), illetve  $V$  a minta térfogata és  $M_{minta}$  a minta mágnesezettsége.

## 3.2. Raman spektrométer

A Raman spektrum felvételét és az AFM/MFM méréseket a Horiba LabRam spektrométerrel végeztük el. A Raman-spektroszkópia egy nagyon hatékony eszköz az anyagelemzéshez, amely lehetővé teszi különféle minták anyagi összetételének beazonosítását, tulajdonságainak vizsgálatát [94], [95].

A Raman-szórás a következőképpen magyarázható (3.2. ábra). Amennyiben egy átlátszó anyagot besugároznak egy adott frekvenciájú monokromatikus sugárzással (ultraibolya, látható, vagy infravörös közeli tartományban lévő sugárzás), akkor azt lehet észrevenni, hogy a rugalmas szórásból származó változatlan frekvenciájú sugárzás (Rayleigh-szórás) mellett megjelennek nagyobb és kisebb frekvenciájú, de kisebb intenzitású elektromágneses sugárzásnak megfelelő vonalak a frekvencia (vagy hullámhossz) spektrumban. A kisebb frekvenciák felé való eltolódásnál lesznek a Stokes-vonalak, ellenkező esetben az anti-Stokes vonalak. Előbbinél a foton energiát ad le a molekulának, míg a másikonál energiát vesz fel tőle. A Stokes-vonalaknál nagyobb intenzitás tapasztalható, mivel nagyobb az esélye gerjeszhető állapotú molekulával való kölcsönhatásnak (gyakrabban fordul elő). Ezek a frekvenciaeltolódások megegyeznek az adott mintát alkotó molekulákra jellemző rezgési és forgási frekvenciákkal. Így anyagok beazonosításánál, illetve az anyag rezgéseinek tanulmányozásánál nyújt információt a módszer. Viszont nem minden, egy adott molekulára jellemző rezgési és forgási módus jelenik meg a Raman spektrumban. A Raman szóródás nem minden rezgési és forgási átmenetnél következik be. Ha az adott rezgésnél vagy forgásnál nem változik meg a molekula polarizálhatósága, akkor az adott csúcs nem jelenik meg a spektrumban (ez a rezgés vagy forgás nem okoz Raman szóródást). Nagyobb, komplexebb molekulák esetében sok átfedő csúcs lehet, ami nehezítheti az elemzést. Az alacsonyab intenzitású csúcsokat sokszor nehéz kiszűrni a zajból. Ezenkívül a spektrométer felbontóképessége is befolyásolhatja a mérést, mivel két közel eső csúcs egyetlen nagyobb sávként jelehet meg a spektrumban. A Raman sávok intenzitásai arányosak a frekvencia negyedik hatványával, ezért nagyobb frekvenciájú sugárzással jobban gerjeszhető a Raman szórás. A Raman-spektrumban az  $x$  tengelyen mindig a gerjesztő fény frekvenciájától vagy hullámhosszától számított eltérést tüntetik fel (az  $y$  tengelyen nyilvánvalóan az intenzitást).

## 3.2. Raman spektrométer



3.2. ábra. A Rayleigh, Stokes Raman és anti-Stokes Raman szórás energia diagramja (felső) és Raman spektrométer felépítése (alsó).

A Raman szórásból származó jel nagyon gyenge, ezért lézertényt szoktak használni, hosszabb ideig mérnek, illetve több akkumuláció során veszik fel a Raman-spektrumot. Így a spektrumok átlagolódnak, ezzel kiszűrve a zajokat. A lézertény jó közelítéssel monokromatikus, így a besugárzott fény és a szórt fény közötti eltolódás pontosabban meghatározható. Ezenkívül koherens és kollimált, vagyis könnyen fókuszálható egy kisebb területre, ezért a mikronos nagyságrendbe tartozó minták is vizsgálhatók vele. A fényforrás általában diódalézer vagy Nd:YAG lézer. Mint korábban említettem, a csúcsok helyzete nem függ a lézer hullámhosszától, viszont az intenzitása a hullámhossz reciprokának negyedik hatványával arányos, ezért gyakrabban használnak kisebb hullámhosszú lézereket. A Raman spektrométer felépítése hasonlít a legtöbb spektrométeréhez. Itt viszont található egy interferencia szűrő (lyukszűrő notch filter) aminek az a feladata, hogy kiszűrje a rugalmas szórásból származó nagy intenzitású jelet a spektrumból.

### 3.3. Elektronmikroszkóp

A mintáról nagyfelbontású képeket készítettünk pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) és pásztázó transzmissziós elektronmikroszkóppal (STEM), amik a Thermo Fisher Scientific 2 berendezés részei. A berendezésben lévő EDX (energiadisziperzív röntgenspektrometria) segítségével adott sáv mentén beazonosítottuk a mintában lévő anyagokat. Ezek felhasználásával meghatározható volt a mintát alkotó mágneses nanorészecskék méreteloszlása is.

Az elektronmikroszkóp nagy sebességű elektronok (elektronnyaláb) révén ad lehetőséget a minták leképezésére [96]. Sokkal jobb felbontással rendelkezik a hagyományos fénymikroszkópokhoz képest (fénymikroszkóp néhány száz nm-es, elektronmikroszkóp néhány nm-es felbontóképesség).

A transzmissziós elektronmikroszkópnál a mintán elektronsugár halad keresztül. Az elektronok egy része irányváltás nélkül keresztül halad a mintán, míg valamennyi szóródik. A rugalmasan szóródott elektronokat egy szűk rekeszsel kirekesztik a képalkotásból, így ezek egy árnyékot adnak. A STEM lényegében pásztázó tekerccsekkel kiegészített transzmissziós elektronmikroszkóp.

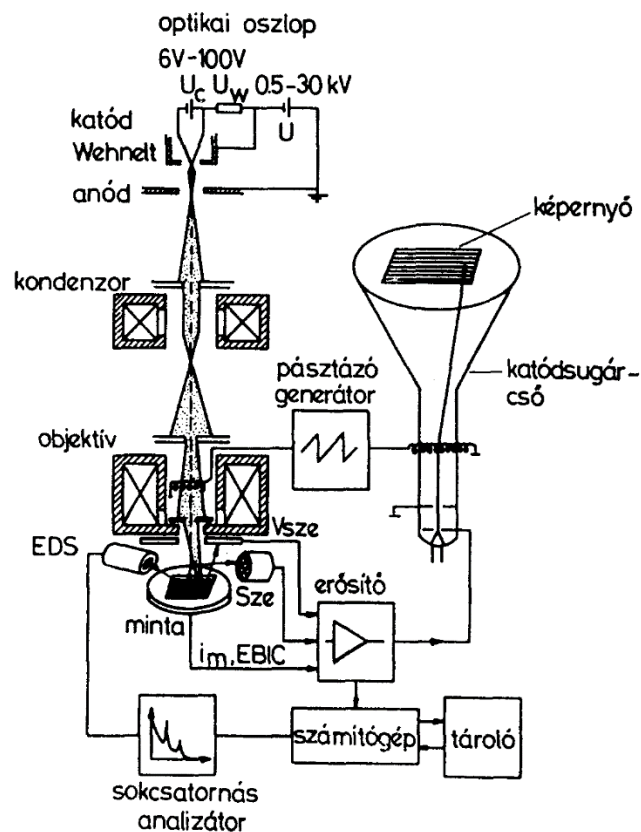
A pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) egy jól fókuszált nyalábbal végigpásztazzák a minta felületét, majd a mintából érkező jelekkel (szekunder elektron, visszaszórt elektron, röntgen sugárzás) leképezik a minta felszínét. Kellőképpen felszerelt SEM-mel leképezésen kívül számos más fizikai mérés is elvégezhető, amelyhez elektronnyaláb szükséges. A TEM, SEM, STEM gépek felépítése sok tekintetben egyezik, így jelen esetben a SEM felépítését ismertetem. Tehát felépítését tekintve a következőképpen osztható fel a SEM (3.3. ábra):

- vákuumrendszer
- elektronágyú
- mágneses lencsék
- pásztázó tekerccsek

Az elektronágyú környezetében vákuumra van szükség, ellenkező esetben az izzó katód rövid idő alatt tönkremenne. A vákuum értéke is fontos tényező, mivel keletkeznek pozitív ionok is (ezek száma függ a vákuumtérben lévő maradékgáz sűrűségétől és összetételétől), amelyek károsítják a katódot és környezetét. A különböző katódok eltérő minőségű vákuumot igényelnek. A leggyakrabban termikus wolfrám katódot használnak, melynek normális működéséhez  $10^{-3}$  Pa-nál kisebb nyomás szükséges. Ezt követi a lantanhexaborid  $10^{-5}$  Pa-lal és a hideg téremissziós katód  $10^{-7}$  Pa-lal. Másik ok, hogy vákuumban kell dolgozni, mivel ellenkező esetben az elektronnyaláb a vákuumrendszer szénhidrogén tartalmát (származhat például szivattyúk olajából, tisztítószerekből, tömítéseknél alkalmazott vákuumzsíról stb.) lebonthatja és szén krakkolhat a mintára. A pásztázó elektronmikroszkópokban alkalmazott vákuumrendszer komponensei a következők: rotációs és diffúziós szivattyú; rotációs és két sorba kapcsolt diffúziós szivattyú; rotációs és turbomolekuláris szivattyú; rotációs,

### 3.3. Elektronmikroszkóp

turbomolekuláris és ionszivattyú kombinációja. Az utolsó adja a legjobb vákuumot az első pedig a legrosszabbat. Pásztázó elektronmikroszkópnál a felbontóképesség a nyalábátmérőtől függ, azzal fordítottan arányos. Azonban az elektronnyaláb átmérőjének csökkentése a nyalábáram csökkenéséhez vezet, ami zajosabb képet eredményezhet. A különböző leképezési módoknak más és más a megfelelő nyalábátmérő és nyalábáram. Kisméretű elektronnyaláb mellett nagy elektronáram eléréséhez nagy forrásfényességre van szükség. Másik fontos paraméter még a katód élettartama. Ezeket figyelembe véve a legjobbak (mind fényesség, mind élettartam szempontjából) a téremissziós katódok, majd ezt követik a lantanhexaborid katódok, majd végül pedig a termikus wolfrám katód. Mágneses lencsék és elektromos lencsék is egyaránt alkalmasak az elektronok fókuszálására, azonban legtöbbször mágneses lencséket használnak, mivel könnyebben kezelhetők és kisebbek a lencsehibák. A pásztázásra két mágneses tekercspárt használnak, melyek páronként a vízszintes és függőleges eltérítésért felelnek. Ezek az objektív lencsén belül helyezkednek el. Ennek az az előnye, hogy a mintát közelebb lehet helyezni az objektív lencséhez. A képképzésnél a felhasználandó jellel modulálják a pásztázással szinkronban működő katódsugárcső fényességét.



3.3.ábra. A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése. Az ábra a [96]-os hivatkozásból származik.

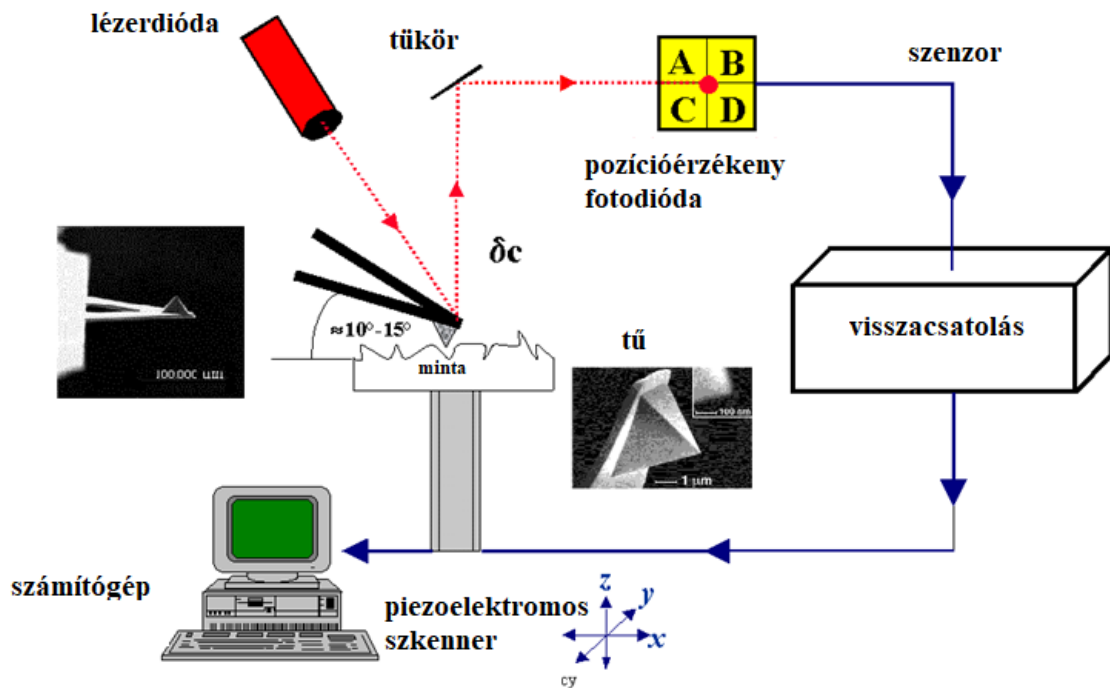
Az elektronnyaláb kölcsönhatva a minta anyagával, a gerjesztési térfogatban több, az anyagra jellemző jelet hoz létre. A mintából kilépő, 50 eV-nál kisebb energiájú szekunder

elektronok onnan származnak, hogy a nyaláb a minta anyagát alkotó atomok külső elektronhéján leggyengébben kötött elektronokat leszakítja. A szekunder elektronok topográfiai információt hordoznak. Az 50 eV-nál nagyobb energiájú mintát elhagyó elektronok a visszaszórt elektronok szoktak lenni. Topográfiai információkon kívül kémiai összetételre vonatkozó információkat is adnak. Az abszorbeált elektronok alapján szintén lehet képet készíteni és a kémiai összetételről is ad információt. Amennyiben a besugárzó elektron a mintát alkotó atomok belső héjáról elektront távolít el, akkor egy magasabb nívóról elektron kerül a helyére és különbségnek megfelelő röntgenfotont bocsát ki. Ebből a karakterisztikus röntgenfotonokból nyert vonalas spektrum az adott atomra jellemző, tehát az anyagi összetételről ad információt (az átmenetnek megfelelő energiát sugárzás nélküli átmenettel az Auger elektron is elviheti). Folytonos röntgensugárzás keletkezik, ha az elektronok a mag Coulomb terében eltérülnek és közben lassulnak. Ez egy folytonos spektrumot fog eredményezni. A mintába érkező elektronok a mintában fényt is gerjeszhetnek (katódlumineszcencia). Ebből a minta felületét lehet leképezni. Illetve még félvezetőknél p-n átmenetknél olyan áram jöhet létre a besugárzó nyaláb hatására, amelyet leképezésre is lehet használni. Ezeket a mintából kijövő jeleket különböző detektorokkal lehet felfogni.

### **3.4. Atomi és mágneses erő mikroszkóp**

A pásztázó szondás eszközök közé tartozó atomi erő mikroszkóp (AFM) a nanotechnológiában az egyik legfontosabb manipulációs és vizsgálati eszköz [97]. Ennek során a minta felületét egy mikroszkopikus mérettartományba eső szondával pásztázzák végig (3.4. ábra). Az AFM esetében a szonda egy hegyes, de nem okvetlenül fém vagy félvezető tű. Alapvetően a tű és a minta közötti Van der Waals erőhatást mérik. De másfajta is lehet a szonda, például mágneses erőket is lehet mérni vele (mágneses erő mikroszkóp-MFM). Leggyakrabban az AFM tűjének az anyaga szilícium vagy szilícium-nitrid, görbületi sugara néhány tíz vagy száz nm. A tű egy rugólapkán van rajta, aminek az elhajlásából vissza lehet következtetni a minta és a tű közötti erőhatásra. A tű és a rugólapka atomi pontosságú elmozdításáért a piezoelektromos szkanner felel. A rugólapka elhajlásának a nagy pontosságú detektálása optikai úton, egy lézerdiodából származó lézernyaláb segítségével történik. A rugólapka hátsó oldalára irányítják a lézert, majd innen egy négyszegmensű helyzetérzékeny fotodiodára verődik vissza. Így a rugólapka atomi méretű elmozdulása makroszkopikus skálára lesz felnagyítva. A szegmenseken mért áramból meghatározható, hogy a lézer hol éri a fotodiodát.

### 3.4. Atomi és mágneses erő mikroszkóp



3.4. ábra. Az atomi erő mikroszkóp felépítése és működése.

A tű és a minta között egy bizonyos távolsáig a Van der Waals erő hat (távol a mintától gyengén vonzó). Tovább közelítve a mintához felerősödik a kölcsönhatás (jellemzően néhány atomi távolságnál), majd további közelítés esetén taszító erő lép fel, ami a Coulomb kölcsönhatásból származik. Az AFM-nek többfajta mérési üzemmódja is lehet (3.5.ábra).

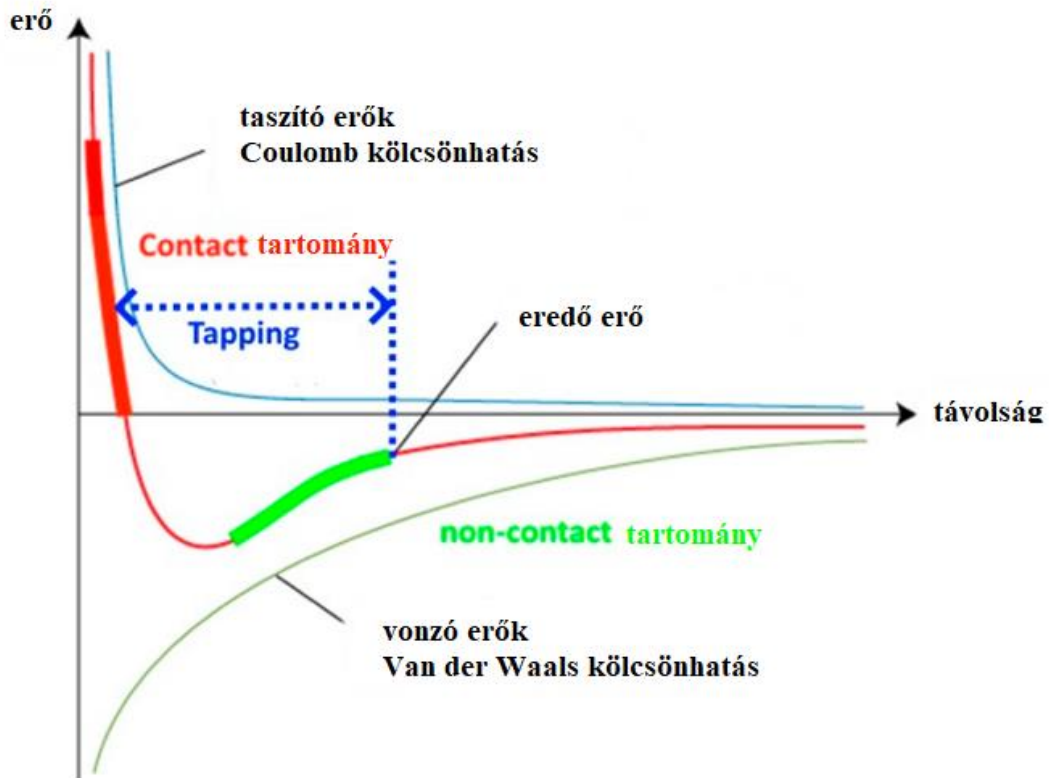
Kontakt módban a minta és a tű közötti taszító jellegű erőhatás van állandó értéken tartva. Ez a rugólapka fel-le mozgásával érhető el, attól függően, hogy pásztázás közben a mért erő nő vagy csökken. Ez úgy érhető el, hogy a szenzoráram folyamatos mérése mellett a piezoelektromos szkennnerre akkora feszültséget kapcsolnak, hogy kompenzálja a rugólapka meghajlását. Ezzel megkapható a pásztázott felület a 3 dimenziós topográfiaja.

Kontakt módban előfordulhat, hogy a tű hegye súrolja mintát, vagy bele is nyomódik a mintába, ami a károsodásához is vezethet. Ezek elkerülésére szokták alkalmazni a non-kontakt és tapping módot. Hasonló elven működnek, csak eltérő erő tartományban dolgoznak. A piezoelektromos kristály nagyfrekvenciás rezgésre (100 kHz-es tartományban, a rugólapka rezonanciafrekvenciájának közelében) kényszeríti a rugólapkát és a tűt. Ennél a kényszerrezgésnél állandó amplitúdó és fáziseltolódás mellett nem a tű és a minta közötti erő van konstans értéken tartva, hanem a tér z irányú gradiense. A minta és a tű közötti kölcsönhatás módosítja a rezgés amplitúdóját (és a fáziseltolódást). Az ebből származó hibajel alapján kerül módosításra az amplitúdó, illetve a fáziseltolódás. Ebben az esetben keményebb rugólapkát

### 3.4. Atomi és mágneses erő mikroszkóp

alkalmaznak, mint kontakt módban, mivel ekkor fontos a rezgés jósági tényezője, aminek a keményebb rugó kedvez.

Erő spektroszkópiánál pedig a távolság van fixen tartva és a felület és a tű közötti kölcsönhatás erősségét vizsgálják.



3.5. ábra. A tű és a minta közötti kölcsönhatásból származó erő a minta-tű távolság függvényében. Látható a különböző módok mérési tartománya.



**II. rész**  
**Eredmények**



## 4. Fejezet

# Mágneses nanorészecskés minta fizikai jellemzése

### 4.1. Raman spektrum

Első lépésként a mérésekhez előkészítettük a mintát. A mintában lévő nanorészecskék egy olajos közegbe voltak behelyezve. A SEM/STEM, Ramanos (Raman spektrométeres berendezéssel vettük fel az AFM/MFM képeket is) mérésekhez ezt a hordozó közeget alkohollal oldottuk fel, majd ultrahangos berendezéssel kevertük össze. A folyamat közben egy mágnessel tartottuk egyben a nanorészecskéket. A folyamat végén az olaj a folyadék tetejére kivált és ezt eltávolítottuk. Ezt a műveletet négyszer végeztük el.

A Raman-spektrum alapján megállapítható, hogy a minta poli-L-lizint és vas-oxidot tartalmaz a gyártó által megadottak szerint. A vas-oxid maghemit formájában van jelen. Meglepő módon nikkel-oxidra jellemző csúcsokat is sikerült beazonosítani. Az aranyak nincs Raman-aktivitása. A 2018  $1/\text{cm}$ -nél és a 2225  $1/\text{cm}$ -nél lévő csúcsok nem valódi csúcsok, hanem a háttérrel jelzik. A 2923  $1/\text{cm}$  az oldószercsúcs, és a C-H vegyértékrezgés tartományba tartozik (2800-3100  $1/\text{cm}$ ) [98].

A szakirodalom alapján a következő csúcsokat azonosítottuk (4.1. ábra). A zárójelben lévő számok az irodalmi adatokat jelentik.

A nikkel-oxid (piros) csúcsok a következők [99-101]: egy fononos gerjesztés: (560) (1 longitudinális fononmódus); két fononos gerjesztés: (740) (2 transzverzális optikai fononmódus), 922  $1/\text{cm}$  (925) (1 transzverzális optikai és 1 longitudinális optikai fononmódus), 1069  $1/\text{cm}$  (1100) (2 longitudinális optikai fononmódus); két magnonsáv: 1482  $1/\text{cm}$  (1500).

A [102-104] alapján a mi mintánk maghemitet (kék színnel jelölve az ábrán) tartalmaz. A maghemit csúcsok: 341  $1/\text{cm}$  (365, 350, 350), 509  $1/\text{cm}$  (511, 512, 500), 672  $1/\text{cm}$  (700, 665, 700) (longitudinális optikai módus). A spektrumnak ebben a részében sok csúcs van, sok az átfedés. A részecskeméret csökkenésével ezek a vonalak szélesebbé válnak, és alacsonyabb hullámszámok felé tolódnak el. A széles méreteloszlás az oka a tömbi anyag és a mi mintánk közötti különbségnek.

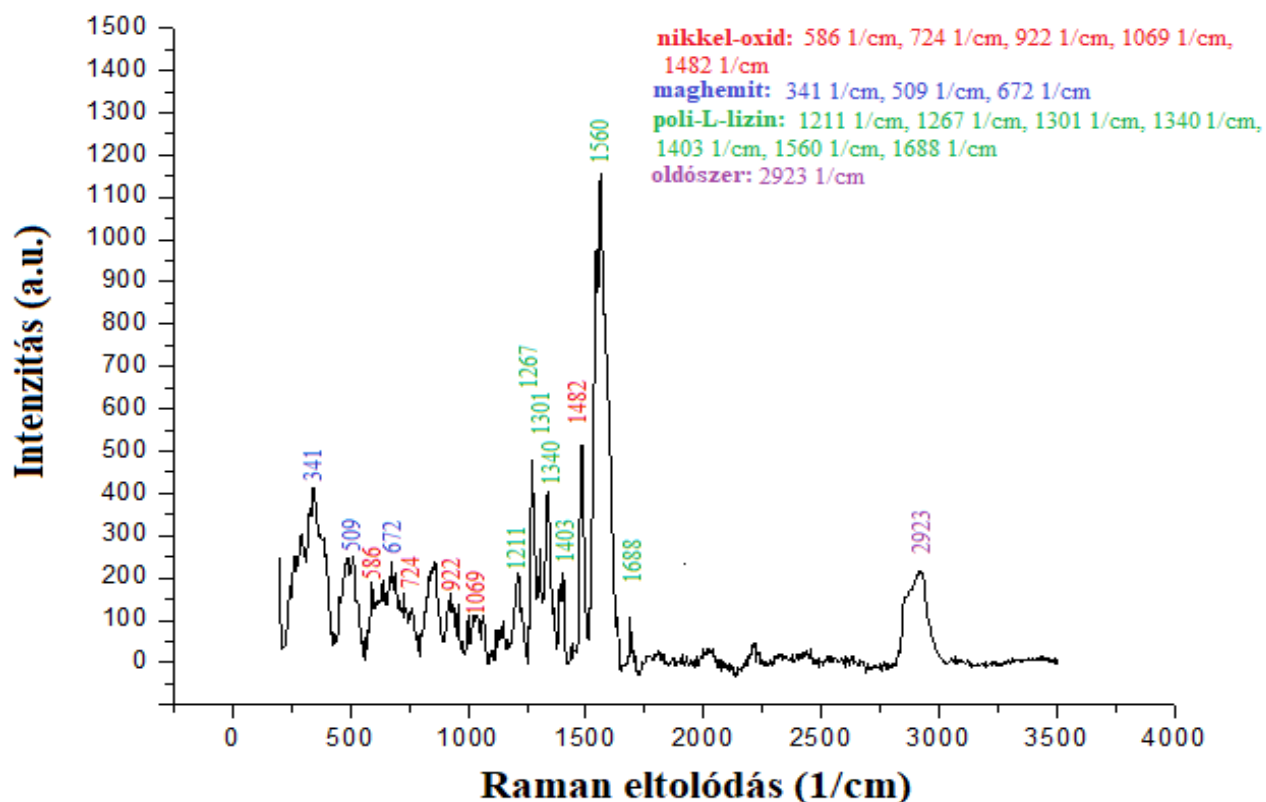
A poli-L-lizin (zöld színnel jelölve az ábrán) csúcsok a következők [105-107]: az AmIII régió (C-N vegyértékrezgés N-H deformációs rezgéssel párosulva): 1211  $1/\text{cm}$  (1218)

## 4.1. Raman spektrum

( $\beta$ -kanyar), 1267 1/cm (1253/1267, 1245) ( $\alpha$ -hélix és  $\pi$ -bulge/hélix), 1301 1/cm (1296, 1296), 1340 1/cm (1332, 1316), a C $\alpha$ -H (deformációs rezgés) csúcs: 1403 1/cm (1395, 1396), az AmII-csúcs (C-N vegyértékrezgés N-H deformációs rezgéssel párosulva): 1560 1/cm (1560, 1564) és az AmI-csúcs (C=O vegyértékrezgés): 1688 1/cm (1665, 1670).

Anyag	Raman-eltolódás (1/cm)	Csúcsintenzitás (a.u.)
nikkel-oxid	586, 724, 922, 1069, 1482	195, 177, 159, 104, 538
maghemit	341, 509, 672	418, 250, 236
poli-L-lizin	1211, 1267, 1301, 1340, 1403, 1560, 1688	211, 500, 272, 418, 222, 1200, 113
oldószer	2923	220

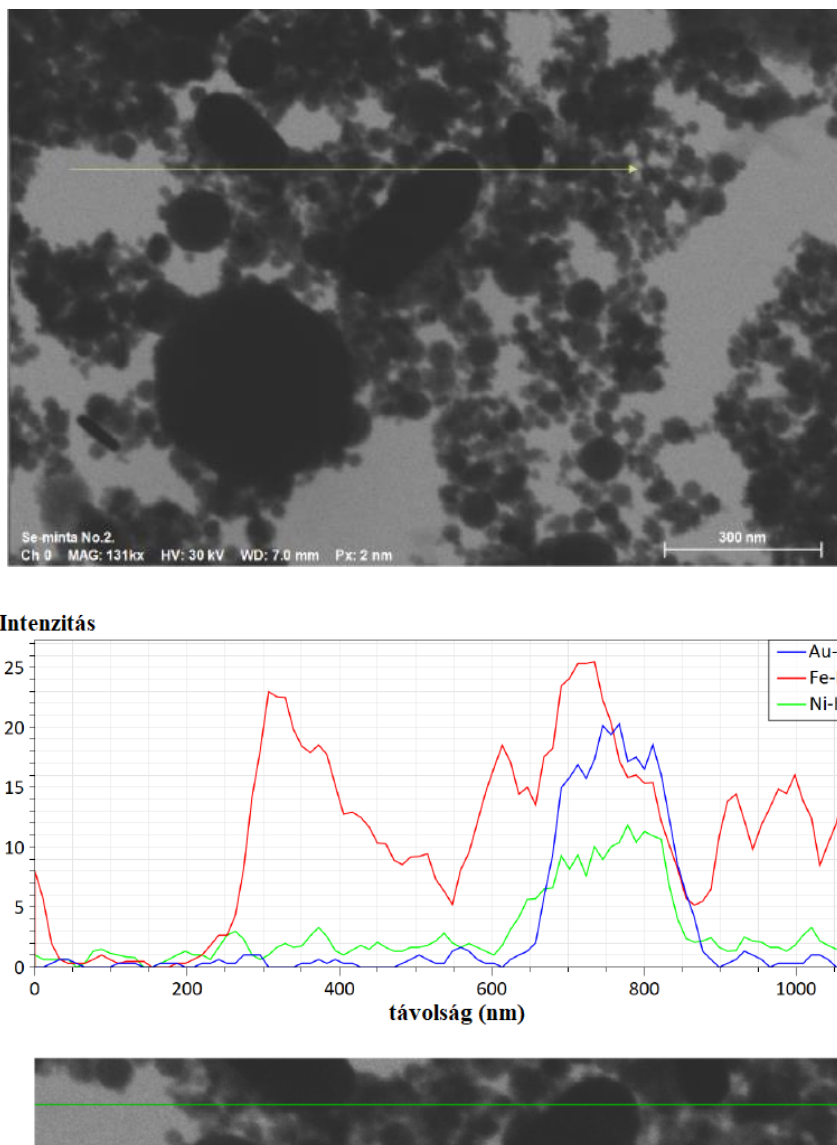
4.1. táblázat. A különböző anyagok megfigyelt Raman-eltolódásai és csúcsintenzitásai.



4.1. ábra. A minta Raman spektruma. Három összetevőt azonosítottunk: nikkel-oxid, maghemit és poli-L-lizin. A 2923 1/cm az oldószer csúcs és a C-H vegyértékrezgés tartományba tartozik

## 4.2. SEM, STEM, EDX mérések

Az EDX-mérés során a minta egy 1100 nm-es sáv mentén lett végigpásztázva, melynek révén információt nyertünk az anyagösszetételről. A 4.2. ábrán látható, hogy a mintában 3 fém anyag található. A nagyobb ellipszis alakú részecskék az arany nanorészecskék. A másik két anyag a vas és a nikkell.



4.2. ábra. Fent látható a minta egy területének STEM-felvétele és a végigpásztázott vonal. A STEM-kép nagyítása 131000x. Az EDX mérésből származó térbeli anyageloszlás a lenti képen látható.

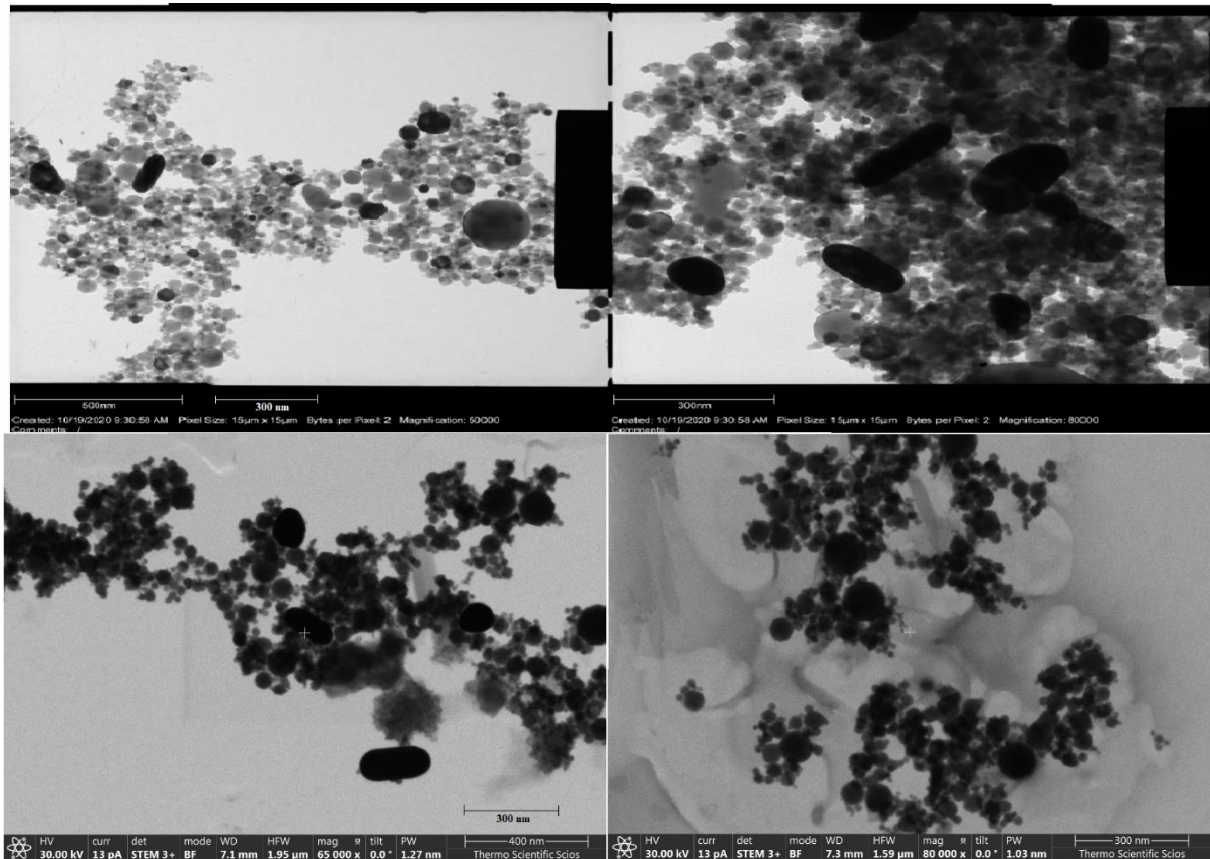
## 4.2. SEM, STEM, EDX mérések

A nanorészecskékről készült SEM és STEM képek a 4.3. ábrán láthatók. A NanoShuttle™-PL részecskeméret-eloszlását a SEM és a STEM képek alapján az ImageJ képelemző és az Origin táblázatkezelő szoftver segítségével határoztuk meg. Az elemzést minden egyes képen elvégeztük. A részecskéket 5 nm-es lépésközönként csoportosítottuk a felvett hisztogramban. Erre egy lognormális eloszlásnak megfelelő görbét illesztettünk.

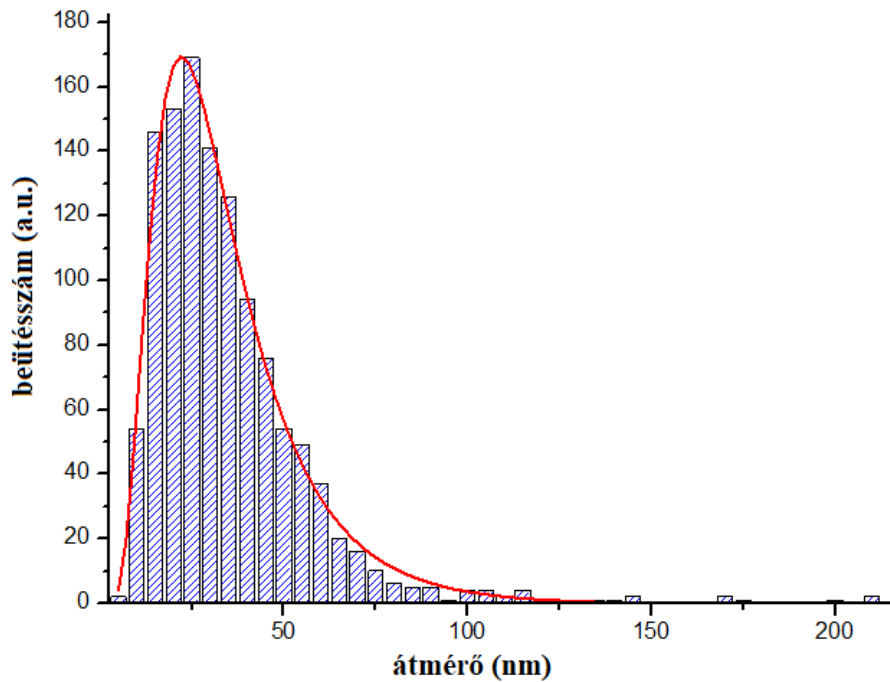
A részecskeméret-eloszlás hisztogramja a 4.4. ábrán látható. Az illesztett függvény a lognormális eloszlás volt:

$$f(d, \mu, \sigma) = \frac{A}{d\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln d - \ln \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (52)$$

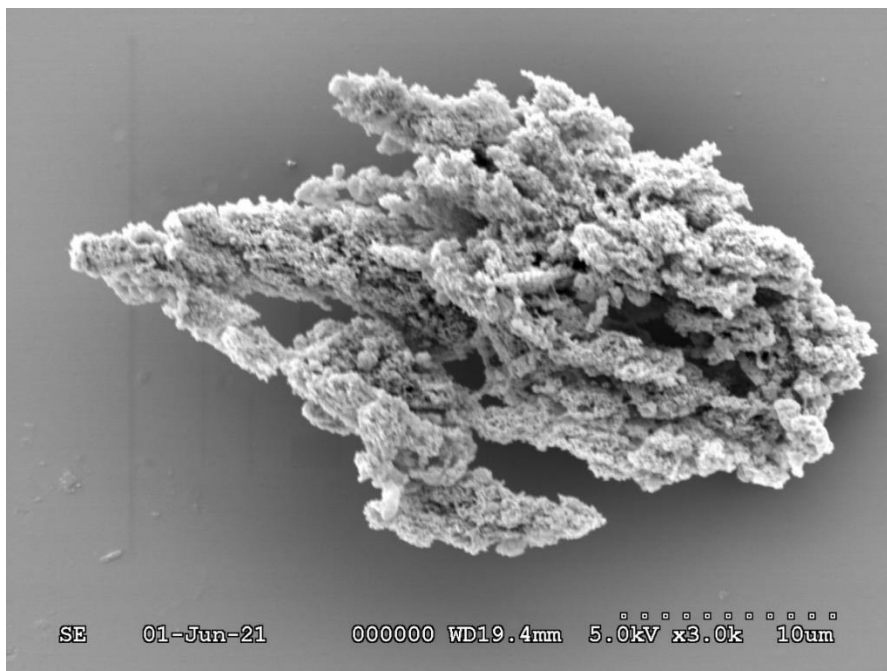
ahol  $A$  egy illesztési paraméter,  $d$  az átmérő,  $\sigma$  és  $\ln \mu$  a változó természetes alapú logaritmusának szórása és átlaga. Ezekre az illesztés alapján a következő értékeket kaptuk:  $A = 6042 \pm 90$ ,  $\sigma = 0.55 \pm 0.01$ ,  $\ln \mu = 3.40 \pm 0.05$ . A megfelelő átlagos nanorészecskeméret  $\mu = 30$  nm.



4.3. ábra. SEM (fent) és STEM (lent) képek a vas-oxid nanorészecskékről és az aranyrészecskékről polimer mátrixba ágyazva. Jól látható a mágneses nanorészecskék klaszteresedési tendenciája.



4.4. ábra. A nanorészecskék méreteloszlása a négy képen (a "dobozméret" 5 nm). Az illesztett görbe megfelel a lognormális eloszlásnak.

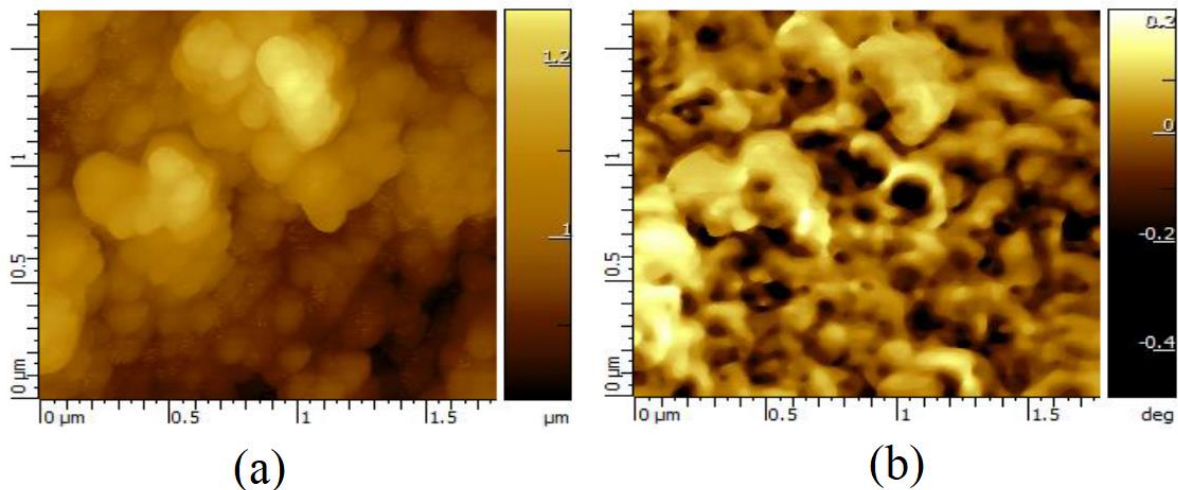


4.5. ábra. A Si hordozó felületén aggregált polimer részecskék mikroszerkezete külső mágneses tér hatására.

Az elektronmikroszkópos képek alapján megállapítható, hogy a mágneses részecskék és az aranyrészecskék a polimer mátrix "szigetekben" diszpergáltak. Ezek a polimer mátrix részecskék mágneses térben vagy a hordozón nagyobb, nyitott szerkezetű klaszterekké aggregálódnak (4.5. ábra).

### 4.3. AFM, MFM mérések

Az AFM/MFM méréseknél tapping módban topológiai vizsgálatokat végeztünk, majd a mágneses struktúrát határoztuk meg („two pass scanning” módszer [108]) Az AFM és MFM képek a 4.6. ábrán láthatók. Az AFM-es topográfiai kép és az MFM-es emelési módban készített fáziseltolódás képéről származó mágneses információi között az egyes részecskék esetében egyértelmű megfelelés figyelhető meg. A sötét részek vonzást, a sötéthez közeli világos részek taszítást jelentenek. Az AFM topográfia kisebb felbontású, mint a STEM képek, ezért nehéz azonosítani a különböző komponenseket. Az MFM-képen jól látható a mágneses részecskék és a klaszterek jelenléte. A képelemzést az MFM-képen is elvégeztük, amelyből kiderült, hogy a mágnesezhető (sötét) régiók mérete 100-200 nm körüli.



4.6. ábra. AFM (a) és MFM (b) képek a mintáról. A képeken a klaszterek és a mágnesezhető régiók (100-200 nm) láthatók.

### 4.4. VSM mérések

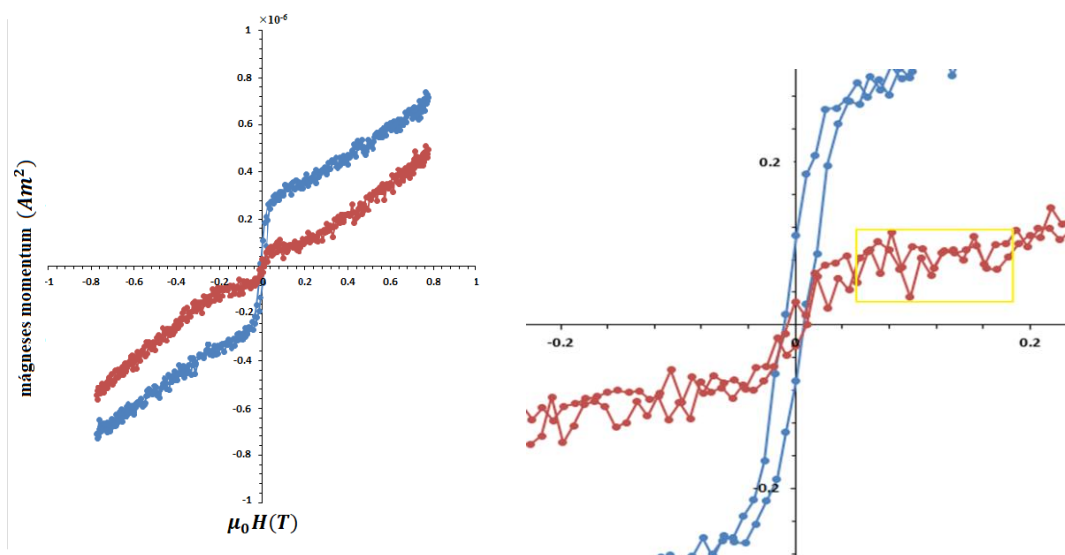
Először kalibrációs méréseket végeztünk a rezgőminta magnetométernél különböző tömegű nikkelt golyókkal. Ennek a részleteiről a diplomamunkámban írtam [132]. Ezután a minta statikus mágnesezési görbéit vettük fel a nanorészecskék két különböző állapotában: folyadékban diszpergált állapotban és felületen extrahált állapotban. A VSM-es méréseknél először folyadékban diszpergált állapotban vettük fel a mágnesezési görbéket. Ezt követően a mintatartó alá egy mágneset tettünk és 24 órán keresztül hagytuk a levegőn kiszáradni. A felületen extrahált állapotban lévő mérést ezután tudtuk elvégezni. A VSM-es méréseket szobahőmérsékleten végeztük el, az alkalmazott mágneses tér  $-0,8$  és  $0,8$  T között változott. A kis mintamennyiség miatt nem volt lehetőség a mintatömeg megfelelő pontosságú mérésére. Ezért a specifikus mágneszettség helyett a mágneses momentumot mértük (a mintatartó jelét eltávolítottuk a minta és mintatartó közös jeléből). A minta kisebb mágneses

#### 4.4. VSM mérések

momentummal rendelkezik a felületen extrahált állapotban, mint a folyadékban diszpergált állapotban, mivel kevesebb nanorészecske van a felületen extrahált állapotban.

A közel lineáris tartományban a nanorészecskék klasztereződésének hatása miatt erős koercitivitás tapasztalható, ahogyan az a 4.7. ábrán jobb oldalt látható. A klasztereződési hatásokat az [109]-es irodalomban részletesen tanulmányozták a vas-oxid nanorészecskékből képződött klasztereket tartalmazó FeraSpin TM-R esetében. A mi mágnesezési görbéink hasonló tendenciákat mutatnak. Kis külső mágneses térnél (körülbelül 0.06 T és 0.18 T között) van egy rövid vízszintes rész, amelyet a mágnesezési görbe folyamatos emelkedése követ. Ezt a tartományt a 4.7 ábra jobb oldalán sárgán bekereteztem. Itt a minta momentuma nem növekszik. A telítési szintet a mi esetünkben az alacsonyabb maximális térérték miatt nem értük el. Ez a viselkedés tehát összhangban van a klaszteres szerkezet hatásával.

Ezenfelül még megfigyelhető egy hiszterézist növelő hatás alacsony tereknél, különösen a 4.7 ábra jobb oldalán látható folyékony állapotban. A maghemit részecskék nagy része a szuperparamágneses tartomány 30 nm-es határa felett van [110], így egy kis hiszterézis jelenléte várható. Mivel a nanorészecskék klasztert képeznek, nem tudnak önállóan átfordulni. A folyadékban oldott fázisban ezek a klaszterek mechanikailag elfordulhatnak, ami a mágnesezési görbében további komponenst eredményezhet. Folyadékban diszpergált állapotban a nagy klaszterek külső mágneses tér jelenlétében szabadon átfordulhatnak, míg a felületen extrahált állapotban ez nem fordulhat elő. Ez további mikroszkópos vizsgálatot igényel. Amennyiben ez majd megtörténik, akkor ezt a mágneses klaszterekkel érintkező sejt kultúrák manipulálására lehet felhasználni alacsony külső tér mellett. A szuszceptibilitás, azaz a mágnesezési görbe meredeksége közel azonos a felületen extrahált és a folyadékban diszpergált állapotok esetében. Ez összefüggésbe hozható a különböző méretű és így különböző anizotrópiájú és mágneses momentumokkal rendelkező mágneses részecskék mágneses momentumainak fokozatos átfordulásával a külső tér és a szomszédos részecskék mágneses mezőinek hatására.



4.7. ábra. A minta mágnesezési görbéi folyadékban diszpergált állapotban (kék) és felületen extrahált formában (piros). A jobb oldalon a görbék fel vannak nagyítva kis tereknél.

## 5. Fejezet

# Disszipációs folyamat leírása kinetikus Monte Carlo módszerrel

### 5.1. Alapfeltevések

A dolgozatban a következőkben bemutatott eredmények túlnyomó többsége a kinetikus Monte Carlo módszeren alapuló diffúziós ugrásos modellből származnak (csak az összehasonlításnál használtam Master egyenletet). A programokat Matlab-ban írtam meg. A futtatások alatt a következők voltak az alapfeltevések:

- egyfajta nanorészecske van a rendszerben (azonos méretű és anyagi összetételű)
- a nanorészecskék egytengelyű anizotrópiával rendelkeznek
- a részecske orientációk véletlenszerűen helyezkednek el egymáshoz képest
- a nanorészecskék között van kölcsönhatás
- a részecskék nem képesek mechanikusan elfordulni

A program futtatásánál egy ciklust 2000 időbeli lépésközeire osztottam fel. Egy szimuláció során 1000 részecske mágnesezettségének időbeli változását számolta a program. A részecskéket a korábbiakban leírtaknak megfelelően véletlenszerű távolságban helyeztem el egymástól és az anizotrópia tengelyek iránya is véletlenszerű volt.

A külső tér/terek nagyságát egy referenciatérrel vettem össze [111], [112], melynek nagysága  $H_0 = 18 \text{ kA/m}$  volt. A nanorészecske méretet az összes futtatás során  $d_{mnp}=20 \text{ nm}$ -nek vettem. A telítési mágnesezettséget  $M_s=640 \text{ kA/m}$ -en rögzítettem. A [113]-as cikkben szintén ezeket az értékeket vették alapul, csak ott sztochasztikus Landau-Lifshitz-Gilbert egyenleten alapuló szimulációknál nem kölcsönható, izotróp magnetit nanorészecskéket tekintettek. [113]-as hivatkozásban több mennyiség olyan, melyek kísérletileg nehezen meghatározhatók (pl. a súrlódási paraméter önkényesen definiált paraméter). Helyettük a diffúziós ugrásos modellben kevesebb és könnyebben mérhető mennyiség szerepel. Az itt használt paraméterek egy része és az SLLG egyenleten alapuló modellben előbb említett mennyiség közötti egymásnak megfeleltetés nehézkes, így kinetikus Monte Carlo módszerrel alapuló számításoknál a szakirodalomban szereplő értékekre támaszkodtam, összehasonlításoknál pedig a tendenciális viselkedést figyeltem. Magnetit esetében alaktól függően a K anizotrópia energiasűrűség értéke  $K=10-20 \text{ kJ/m}^3$  között változik [123]. A Monte Carlo szimulációkban ebben a tartományban számoltam. Az energiaveszteség különböző paraméterektől (körfrekvencia, hőmérséklet, statikus tér) való függésének vizsgálatakor a rezgő és forgó tér amplitúdóját a  $K=10 \text{ kJ/m}^3$  értékből számított anizotrópia térhez igazítottam.

## 5.1. Alapfeltevések

Egytengelyű anizotrópia esetén az anizotrópia tér a következőképpen kapható meg [87]:  $H_{ani} = \frac{2K}{\mu_0 M_s}$ . Ennek felhasználásával az anizotrópia tér nagysága:  $H_{ani,ref} = 24.87 \frac{kA}{m} = 1,3618 H_0$  és a gerjesztő tér nagysága úgyszintén ekkora:  $H = 24.87 \frac{kA}{m}$ . Itt bevezettem a dimenziótlán térerősségeket:  $h = \frac{H}{H_{ani,ref}}$  (ebben az esetben  $h = 1$ ) és  $h_{stat} = \frac{H_{stat}}{H_{ani,ref}}$ . Az anizotrópia energia a  $K=10 \text{ kJ/m}^3$  és  $20 \text{ nm}$ -es részecske átmérővel számolva  $KV=4.2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ . A későbbiekben bemutatásra kerül, hogy az energiaveszteségre milyen hatással van az, hogy a nanorészecskék különböző anizotrópia energiasűrűséggel rendelkeznek. Ezeknél a számításoknál a külső tér amplitúdóját nem változtattam meg. A gerjesztő terek a következőképpen írhatók le:

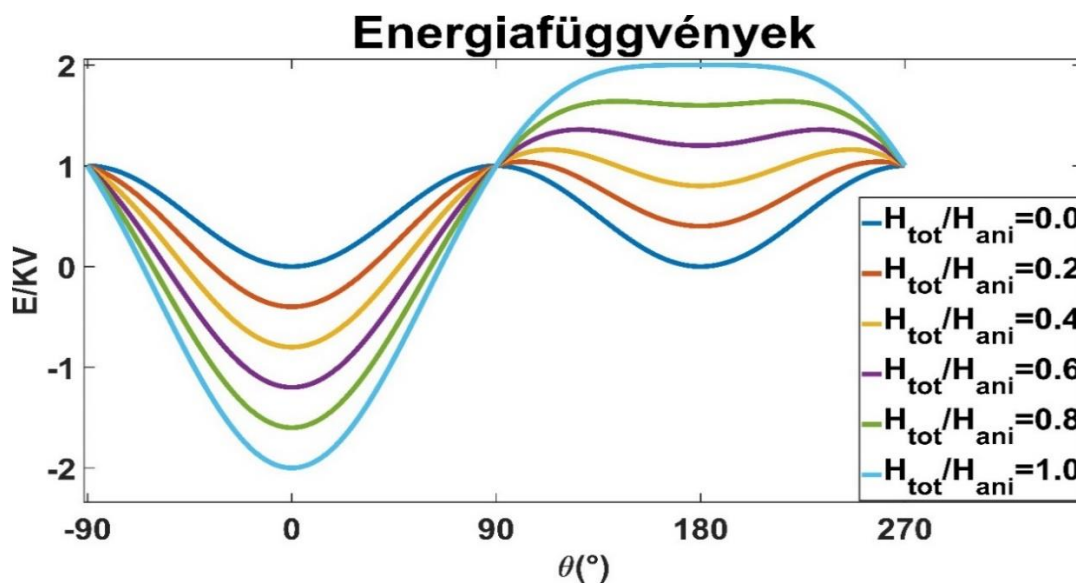
$$\bar{H}_{osc} = H(\sin(\omega t), 0, 0) \quad (53)$$

$$\bar{H}_{rot} = H(\sin(\omega t), \cos(\omega t), 0) \quad (54)$$

$$\bar{H}_{stat} = H(h_{stat}, 0, 0) \quad (55)$$

ahol  $\bar{H}_{osc}$ ,  $\bar{H}_{rot}$ ,  $\bar{H}_{stat}$  a rezgő, forgó és statikus terek. A statikus tér alkalmazástól függően lehet x vagy y vagy z irányú is.

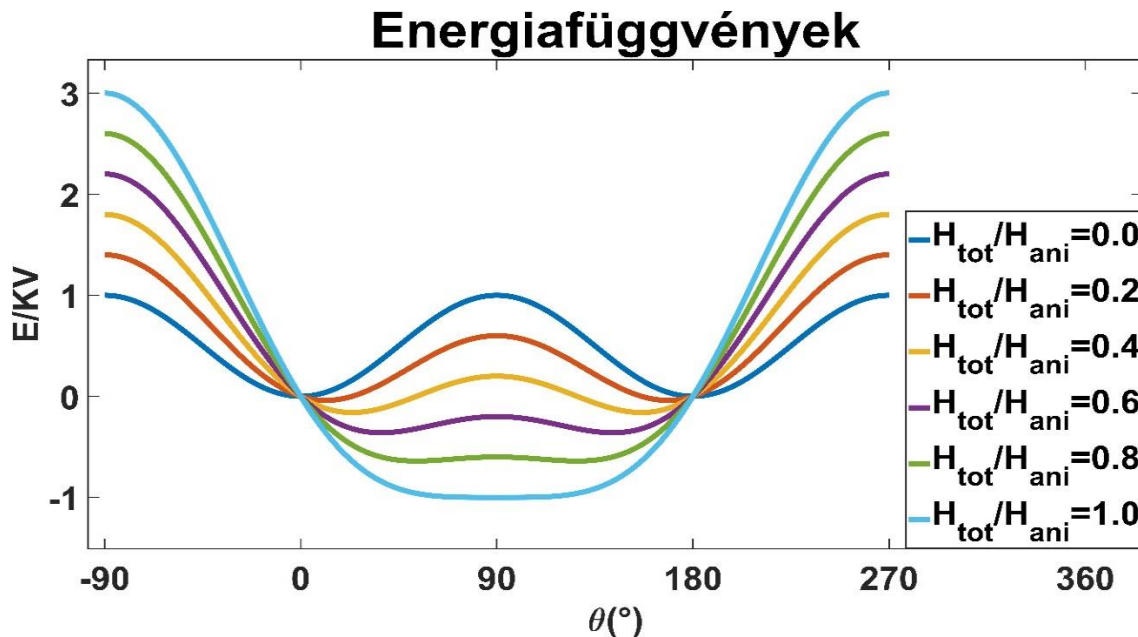
Az 5.1. ábrán egy adott részecske energiaállapotai láthatóak különböző mágneses tér irányoknak megfelelően az anizotrópia tengelyhez viszonyítva. Amennyiben a részecske nem érkezik külső mágneses teret és kölcsönhatásokból származó dipóltér sincs jelen akkor két minimum tapasztalható,  $0$  és  $180^\circ$ -nál. Ekkor a részecskét csak a termikus fluktuáció képes átbillenteni egyik mágnesezettség állapotból a másikba. Ilyenkor mindkét állapotba való beállítás ugyanakkora valószínűségű. Akkor viszont, ha nem  $0$  a teljes mágneses tér és ha a teljes mágneses tér vektora és az anizotrópia tengely egy irányba állnak, akkor a teljes mágneses tér irányával ellentétes minimum felemelkedik, a másik pedig lecsökken. Az alacsonyabb, vagyis a tér irányának megfelelő minimum lesz a stabilabb állapot. Vagyis az adott nanorészecske ebbe a mágnesezettség állapot fog nagyobb eséllyel beállni. Ha a teljes külső mágneses tér nagysága eléri az anizotrópia tér nagyságát, akkor csak egy minimum lesz. Ekkor csak az adott minimumnak való beállítás fog megvalósulni.



5.1. ábra. Egy adott nanorészecskének az energiája a  $\theta$  szög függvényében különböző teljes mágneses tér erősségeknél. A teljes mágneses tér és az anizotrópia tengely közötti szög  $0^\circ$ .

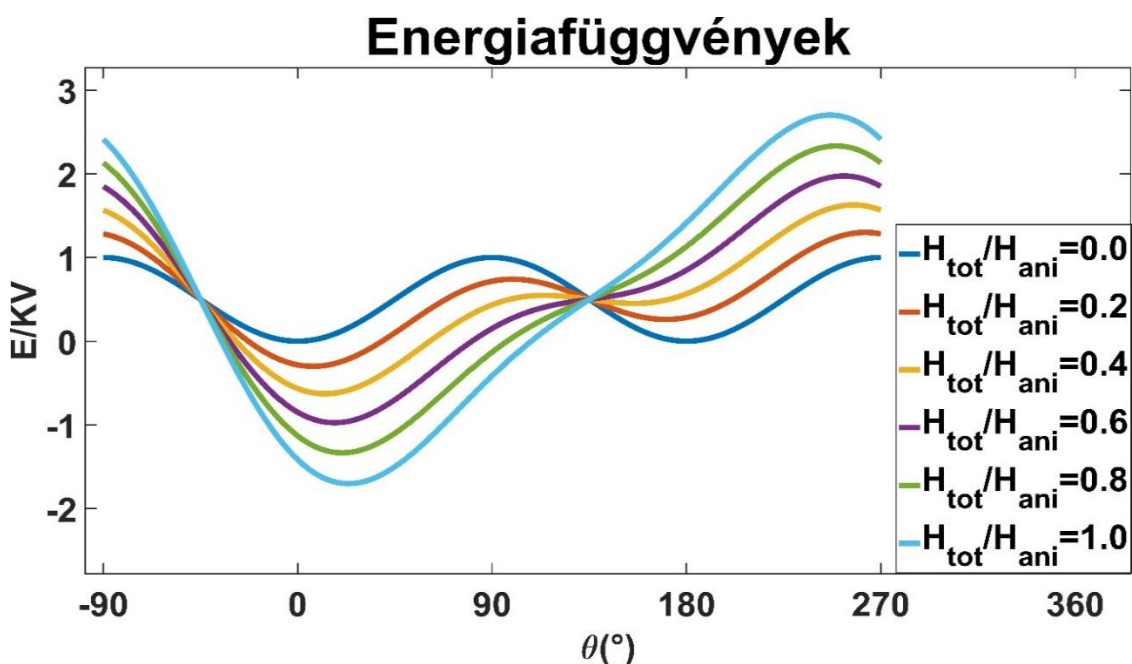
## 5.1. Alapfeltevések

Amennyiben a teljes mágneses tér iránya merőleges az anizotrópia tengelyre (5.2.ábra), akkor a teljes mágneses tér növelésével az tapasztalható, hogy mindig 2 egyforma mélységű minimum lesz az anizotrópia tér nagyságának megfelelő teljes mágneses térerősség eléréséig. Ezeknek a minimumoknak a helye is megváltozik. A nulla teljes mágneses teres  $0^\circ$ -nak megfelelő minimumhely a nagyobb szögek fele tolódik el, addig az „eredetileg”  $180^\circ$ -nál lévő mágnesezettség állapot a kisebb szögek fele mozdul el. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy a teljes mágneses tér növelésével egyre jobban kitér a mágnesezettség vektor iránya az anizotrópia tengelytől, majd kellően nagy térértéknél a teljes mágneses tér iránya lesz egyedül preferált.



5.2. ábra. Egy adott nanorészecske energiája a  $\theta$  szög függvényében különböző teljes mágneses tér erősségeknél. A teljes mágneses tér és az anizotrópia tengely közötti szög  $90^\circ$ .

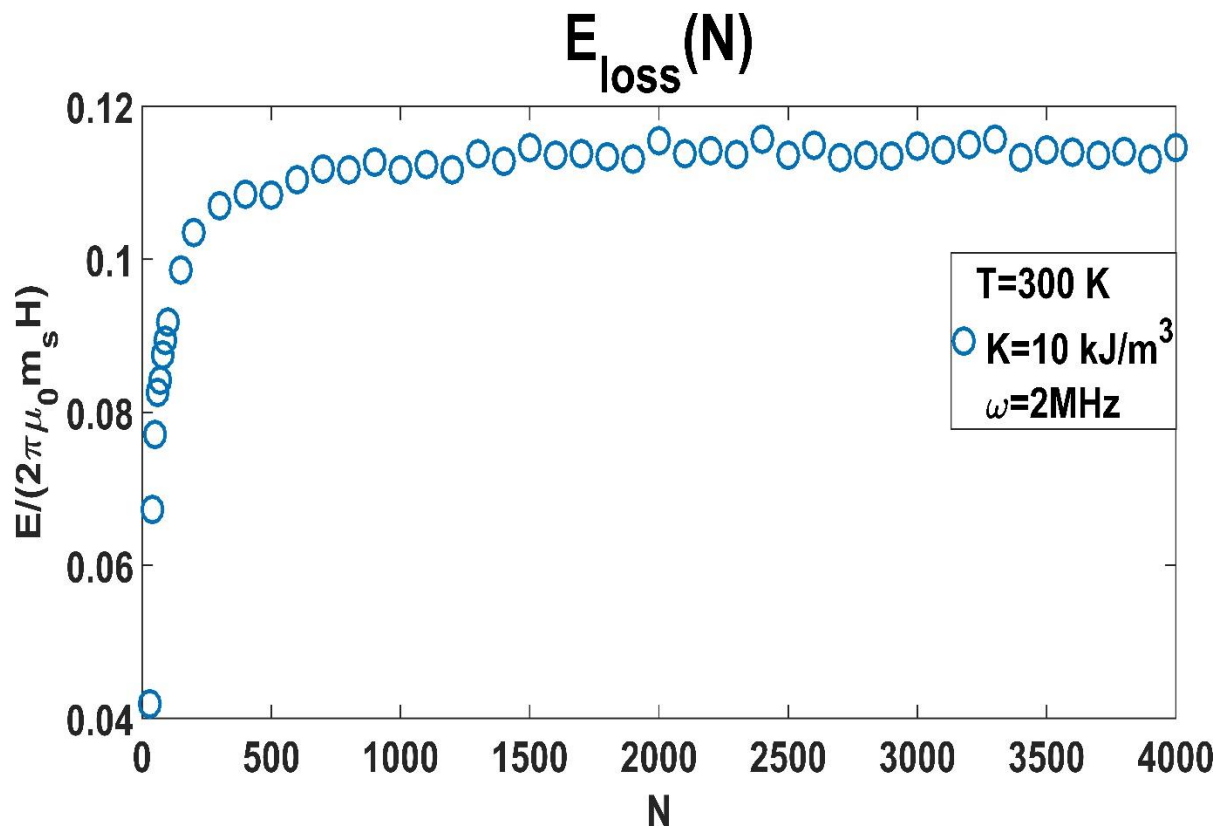
Az 5.3. ábrán a teljes mágneses tér és az anizotrópia tengely  $45^\circ$ -ot zárnak be. Jól látható, hogy ez esetben a minimumok helye és az egymáshoz viszonyított nagyságuk is változik a teljes mágneses tér nagyságának növelésével. Itt azonban már az anizotrópia térnél kisebb teljes mágneses tér esetében is el lehet érni, hogy csak egy energiaminimum legyen. Vagyis ez alapján elmondható, hogy a  $0$  és  $90$  fokos speciális esetektől eltérő szögbeállások esetében nem feltétlenül szükséges elérnie a teljes mágneses tér nagyságának az anizotrópia tér nagyságát egy adott nanorészecskénél. Ez azért jelentős információ, mert a gyakorlatban egy sokrészecskés rendszerben teljesen véletlen orientációjúak a mágneses nanorészecskék, így az előbbi két eset nagyon ritkán valósul meg. Amennyiben egy adott nanorészecske orientációja és a külső tér a két előbbi szögállásban lennének, akkor sem fognak a két esetre vonatkozó energiagörbékből származó minimumokhoz tartozó mágnesezettség állapotok megjelenni. Ennek az oka az, hogy a többi részecske által keltett dipóltér még hozzáadódik a külső gerjesztő térhez, ami megváltoztatja a részecske által lokálisan érzékelt mágneses teret. Természetesen nem-kölcsönható nanorészecskékénél gyakrabban előfordulhatnak az 5.1. és 5.2. ábrán lévő állapotok. Továbbá még ritkábban fordulnak elő ilyen esetek, ha valamilyen folyamatosan változó irányú gerjesztő teret alkalmazunk.



5.3. ábra. Egy adott nanorészecske energiája a  $\theta$  szög függvényében különböző teljes mágneses tér erősségeknél. A teljes mágneses tér és az anizotrópia tengely közötti szög  $45^\circ$ .

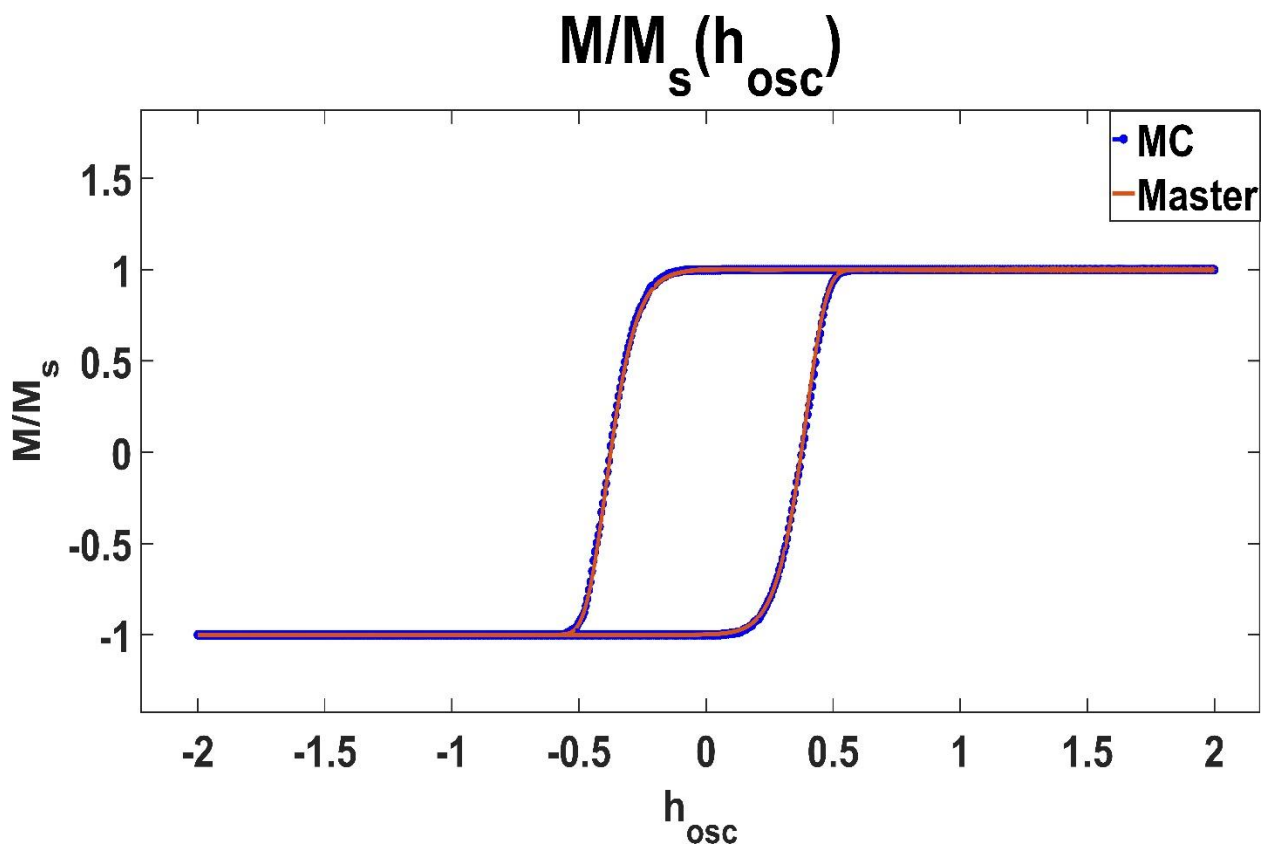
## 5.2. Kinetikus Monte Carlo módszer hitelesítése

Először azt vizsgáltam meg, hogy mennyire finom időbeli lépésközök szükségesek ahhoz, hogy az egy ciklusra jutó energiavesztés beálljon egy adott értékre. Mint ahogy korábban említettem egy időbeli lépést úgy kell értelmezni, hogy a periódusidőt elosztjuk a lépések számával ( $N$ ). Így nagyobb lépésszám rövidebb időbeli lépést jelent. Erre a tesztelésre azért volt szükség, mert túlságosan hosszú időbeli lépéssel hibás eredményt adott volna a program, viszont nagyon rövid időbeli lépéssel pedig feleslegesen nagy lett volna egy szimuláció időtartama. Így egy optimális érték keresése volt az első feladat az időbeli lépés beállításánál. Az eredmények az 5.4. ábrán láthatók. A szimulációkat mindkét hitelesítési módszernél (a lentebb látható kinetikus Monte Carlo módszer és Master egyenlet eredményeinek összehasonlításnál is) nemkülönböztetve, a rezgő tér irányába álló nanorészecskével vizsgáltam. A hőmérséklet 300 K, az anizotrópia energiasűrűség  $10 \text{ kJ/m}^3$  és a rezgő tér körfrekvenciája 2 MHz volt az időbeli lépések számának hitelesítésénél. Az ábrán jól látszik, hogy körülbelül 1000 időbeli lépés felett már nem változik a disszipált energia. Annak érdekében, hogy biztosan ne lépjenek fel hibák, 2000 időbeli lépést használtam minden szimuláció esetén, mint a [129]-es és a [130]-as hivatkozásokban.



5.4 ábra. Az egy ciklusra jutó energiaveszteség az időbeli lépések számának ( $N$ ) függvényében. Jól látható, hogy az energiaveszteség telítődik 1000 időbeli lépés felett.

Ezt követően a Master egyenlet futtatása során kapott adatokat hasonlítottam össze a Monte Carlo szimuláció eredményeivel. Az előbbi esetben egy részecske szimulációját 10 cikluson keresztül futtattam. Utóbbinál 1000 részecskére futtattam le a szimulációt 2 cikluson keresztül. A Monte Carlo szimulációnál nem volt szükség ennél több ciklus futtatására, mivel a nagy részecskeszám miatt nem kaptam „zajos” mágnesezési görbét. A körfrekvenciát 20 MHz-re állítottam. A két modellnél az összehasonlításnál a nanorészecskék anizotrópia tengelyei egy irányba álltak és a külső mágneses térrel párhuzamosak voltak. Mindkét esetben a hőmérséklet 300 K, a részecskeméret 20 nm, az anizotrópia energiasűrűség  $10 \text{ kJ/m}^3$  volt. Az összehasonlítást az 5.5. ábra mutatja. Az  $M$  mágneszettség értékek az egyes részecskék  $x$  irányú mágneszettség komponenseiből számított átlagok, amelyek az ábrán a tömbi anyagra vonatkozó telítési mágneszettség értékkel vannak elosztva ( $M/M_s$ ). A korábban említett  $h_{stat}$ -hoz hasonlóan a rezgő tér az itteni és a későbbi ábrákon is normált alakban jelenik meg:  $h_{osc} = \frac{H_{osc}}{H_{ani,ref}}$ . Ennél az összehasonlításnál  $h = 2$ -t állítottam be (a későbbiekben  $h = 1$ -et használtam). A két modellből származó görbék kellően illeszkednek egymásra.

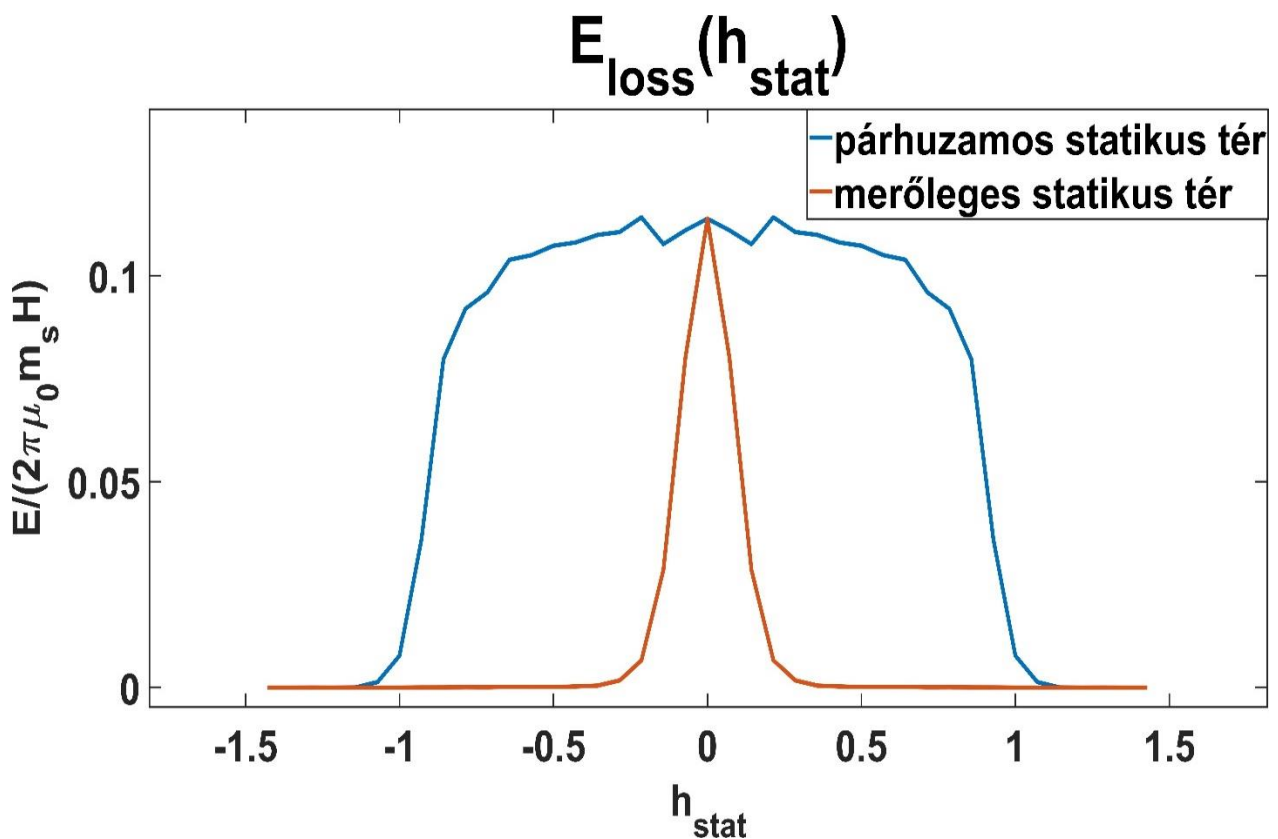


5.5.ábra. A Master egyenleten és a kinetikus Monte Carlo módszeren alapuló szimulációkból származó mágnesezési görbék összehasonlítása külső térrel párhuzamos orientációjú részecskék esetében. A körfrekvencia 20 MHz, részecskeméret 20 nm, az anizotropia energiasűrűség  $10 \text{ kJ/m}^3$  volt.

### 5.3. Nem kölcsönható rendszerek

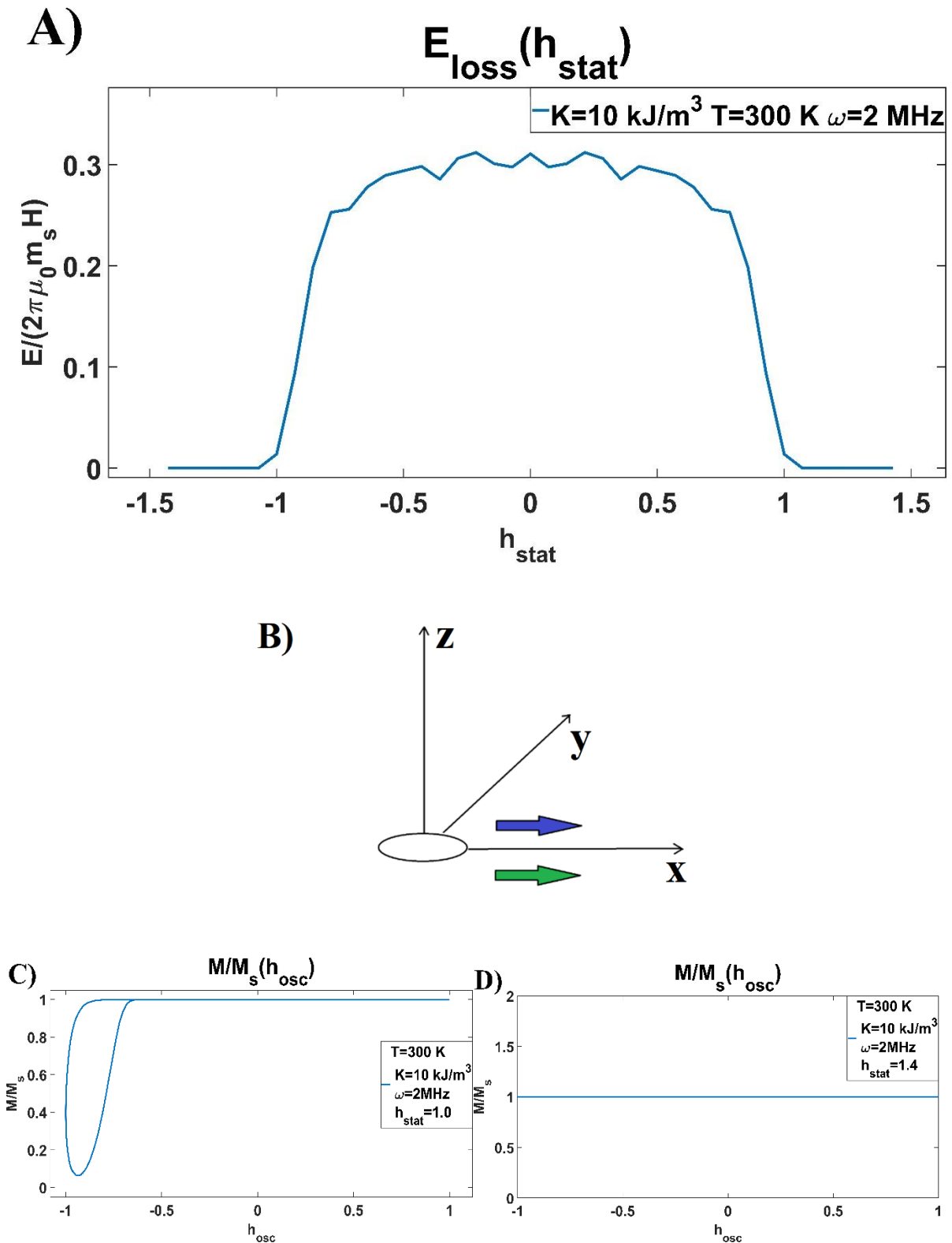
#### 5.3.1. Rezgő tér

A két modell összehasonlítása után csak kinetikus Monte Carlo szimulációkat futtattam. A körfrekvenciát 2 MHz-en rögzítettem és a részecskék orientációját véletlenszerűre állítottam. A külső gerjesztő teret úgy választottam meg, hogy a rezgő és forgó mágneses térhez párhuzamos vagy merőleges statikus teret adtam hozzá, és megvizsgáltam a térbeli fókuszálást, amit a [113]-as cikkben izotróp nanorészecskékre kaptak (ebben a cikkben szuperlokalizációs hatásként van említve). Jól látható az 5.6. ábrán, hogy a hivatkozott cikkhez hasonlóan az rezgővel párhuzamos statikus mágneses tér esetén szélesebb, míg merőleges esetben keskenyebb energiagörbét kapunk. Párhuzamos statikus tér esetében hasonló görbét kapunk, míg merőlegesnél az anizotrópiával rendelkező nanorészecskénél a görbe szélesebb, mint a hivatkozott cikkben.



5.6. ábra. Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér függvényében (rezgő mágneses tér és rezgésre merőleges, illetve párhuzamos statikus tér).

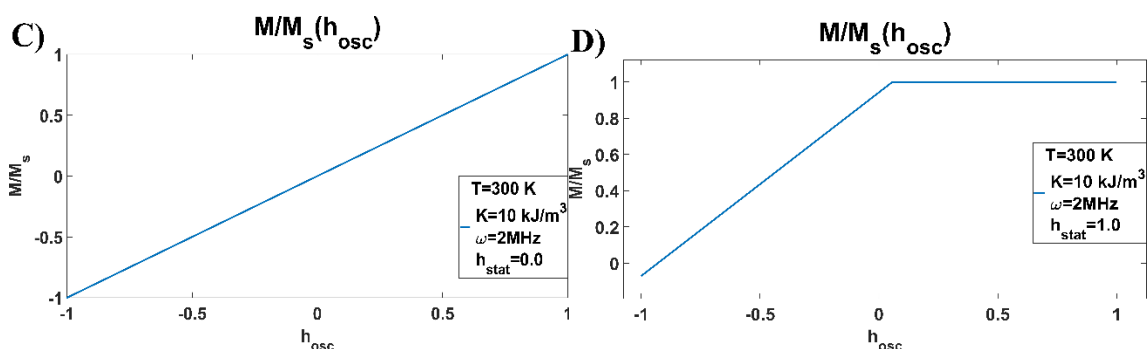
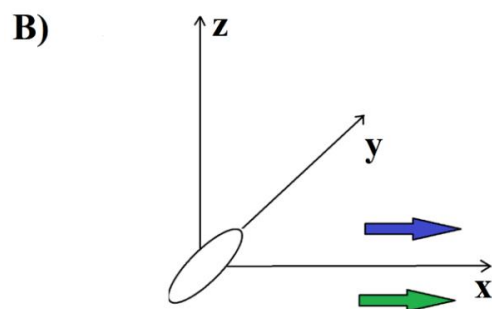
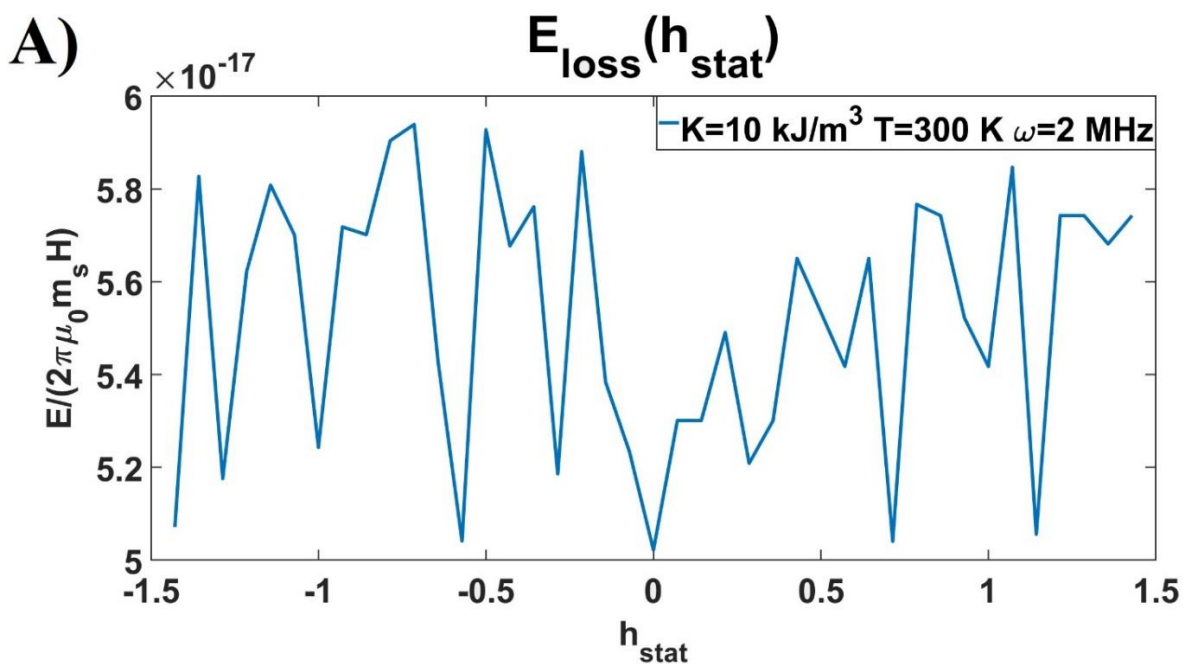
A folyamat értelmezése érdekében, megvizsgáltam azokat a speciális eseteket, amikor a részecskék anizotrópia tengelyei kizárólag az x, y és z irányban állnak. Az 5.7. ábra felső részén látható az eredmény, ha a rezgő tér, a statikus tér és az anizotrópia tengelyek egy irányban állnak. Az alsó képeken két különböző statikus térértéknél láthatók mágnesezési görbék. Itt a statikus teret paraméterként tüntettem fel az ábrákon, nem adtam hozzá a rezgő tér nagyságához a vízszintes tengelyen (későbbiekben is így jártam el a mágnesezési görbéknél, mivel merőleges statikus tér esetében 2D-s ábránál nem lehetne ábrázolni a statikus térre eső komponenseket). Jól kivehető, hogy statikus tér növelésével fokozatosan “elfogy” a mágnesezési görbe. Ez a magyarázata annak, hogy az energiaveszteség eleinte lassuló mértékben csökken, majd hirtelen esést mutat, amikor a mágnesezési görbe kezd eltűnni. Látható, hogy az energiaveszteség hasonló tendenciát mutat, mint a véletlen orientációjú részecskék esetében, csak a veszteség nagysága jóval nagyobb. Ennek oka valószínűleg az, hogy a külső térre merőleges orientációjú részecskék 0 veszteséget termelnek.



5.7. ábra. A) Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér függvényében (rezgő mágneses tér). B) Az anizotrópia tengely, a rezgő tér (zöld nyíl) és a statikus tér (kék nyíl) párhuzamos egymással. Alul láthatóak két statikus tér értéknél (C:  $h_{\text{stat}} = 1.0$  és D:  $h_{\text{stat}} = 1.4$ ) a mágnesezési görbék.

### 5.3. Nem kölcsönható rendszerek

A 5.8. ábrán láthatóak a rezgő térre (mellyel párhuzamos a statikus tér) merőleges anizotrópia tengelyű nanorészecskékre vonatkozó számítások. Itt az figyelhető meg, hogy az energiavesztés nagyságrendekkel kisebb és ugráló értékeket vesz fel. Ennek a kicsi és zajos eredmények az oka az ábra alsó részén lévő mágnesezési görbékkel magyarázható. A külső térre merőleges anizotrópia orientáció esetében a nehéz irányra jellemző mágnesezési görbe adódik. Ez tapasztalható a két alsó mágnesezési görbénél. Ilyenkor a gyakorlatban minimális vagy nulla a mágnesezési görbe területe. Jelen esetben nem tapasztalható hiszterézises viselkedés. Gyakorlati szempontból ebben az esetben a külső statikus tér változtatásával végig 0 energiavesztést kellene kapni. Mint látható lesz, a későbbiekben is elő fognak hasonló esetek fordulni, ahol ilyen nagyon alacsony és ingadozó görbét kaptam. Ezeknél valójában szintén nulla lesz a veszteség.

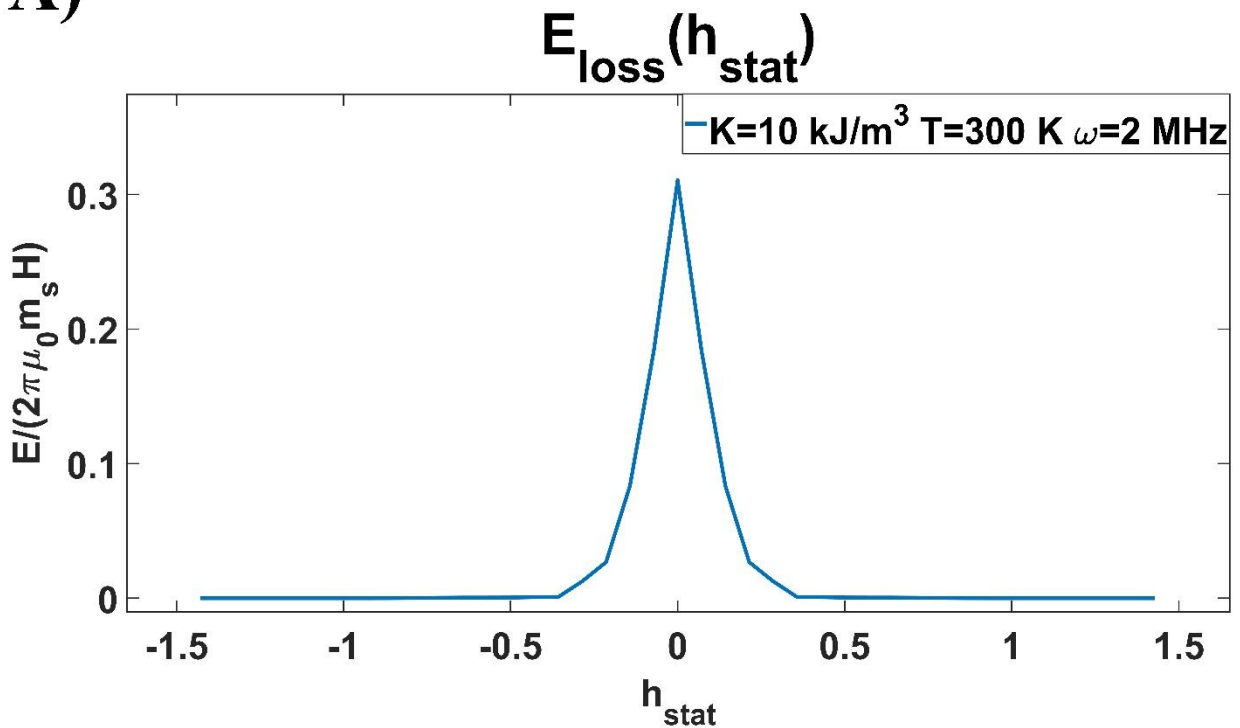


### 5.3. Nem kölcsönható rendszerek

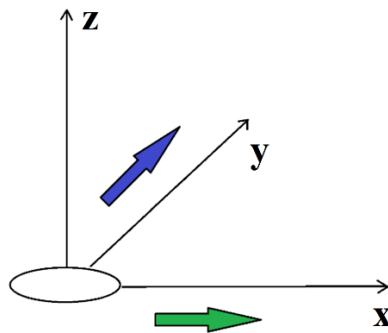
5.8. ábra. A) Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér függvényében (rezgő mágneses tér). B) A rezgő tér (x irány, zöld nyíl) és a statikus tér (x irány, kék nyíl) párhuzamosak és a nanorészecskék orientációja (y irány) merőleges a rezgő térre. Alul láthatóak két statikus tér értéknél (C:  $h_{stat} = 0.0$  és D:  $h_{stat} = 1.0$ ) a mágnesezési görbék.

A 5.9. ábrán látható, hogy amennyiben a rezgő térre merőleges statikus teret alkalmazunk és a nanorészecskék orientációja megegyezik a rezgés irányával, akkor egy élesebb és magasabb maximum tapasztalható az energiaveszteségnél a véletlen orientációjú esethez képest. Valószínűleg ez az orientáció állás a domináns az összes közül merőleges statikus tér alkalmazásánál. Az ábra alsó részén látható, hogy a statikus tér növelésével a mágnesezési görbe területe csökken.

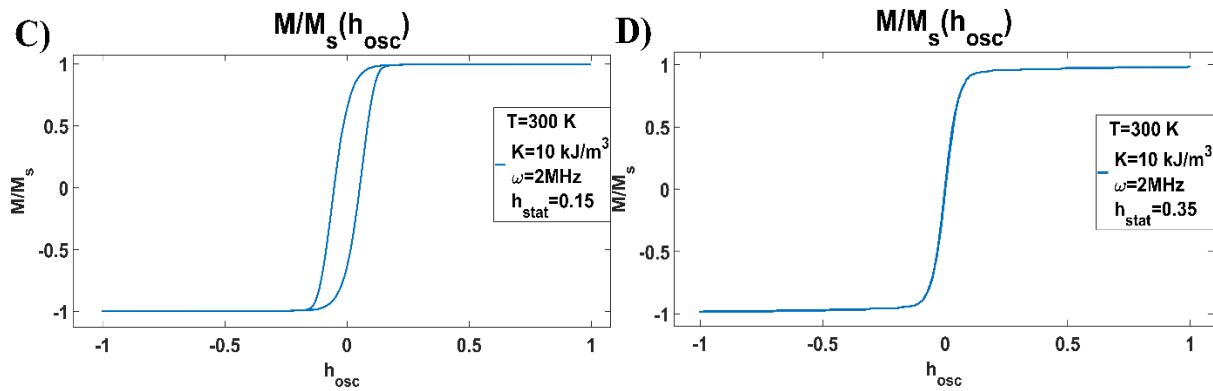
**A)**



**B)**

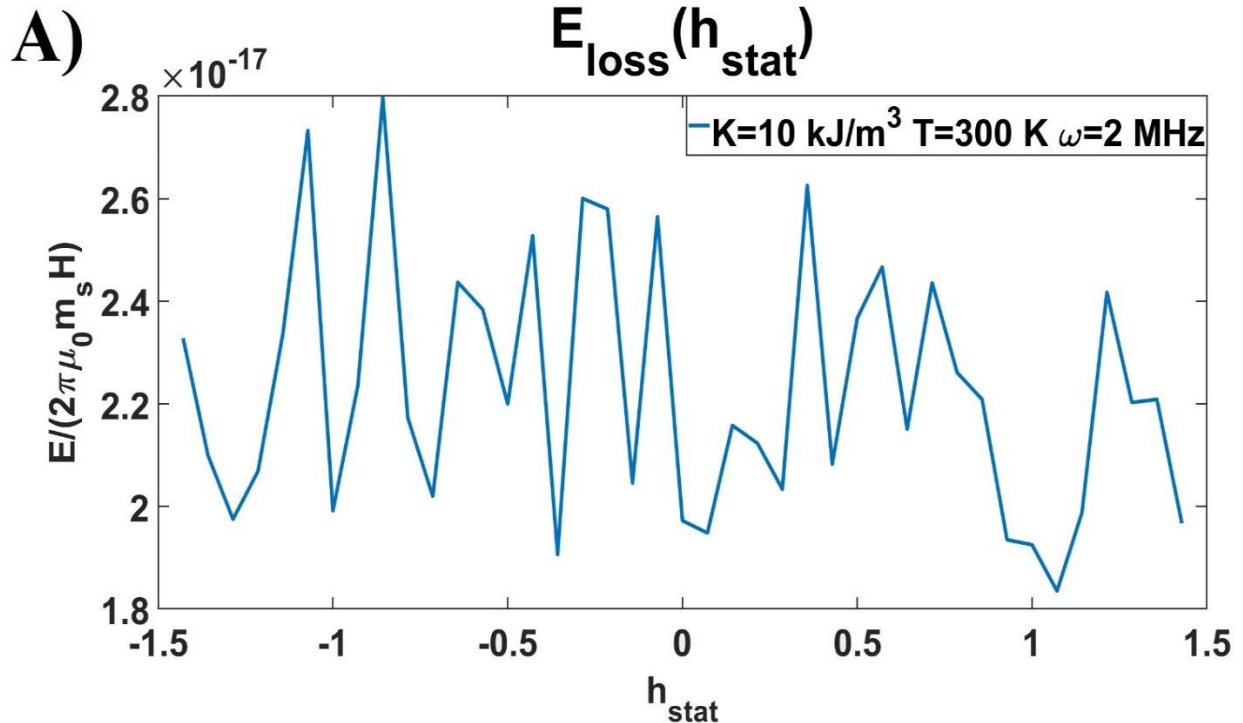


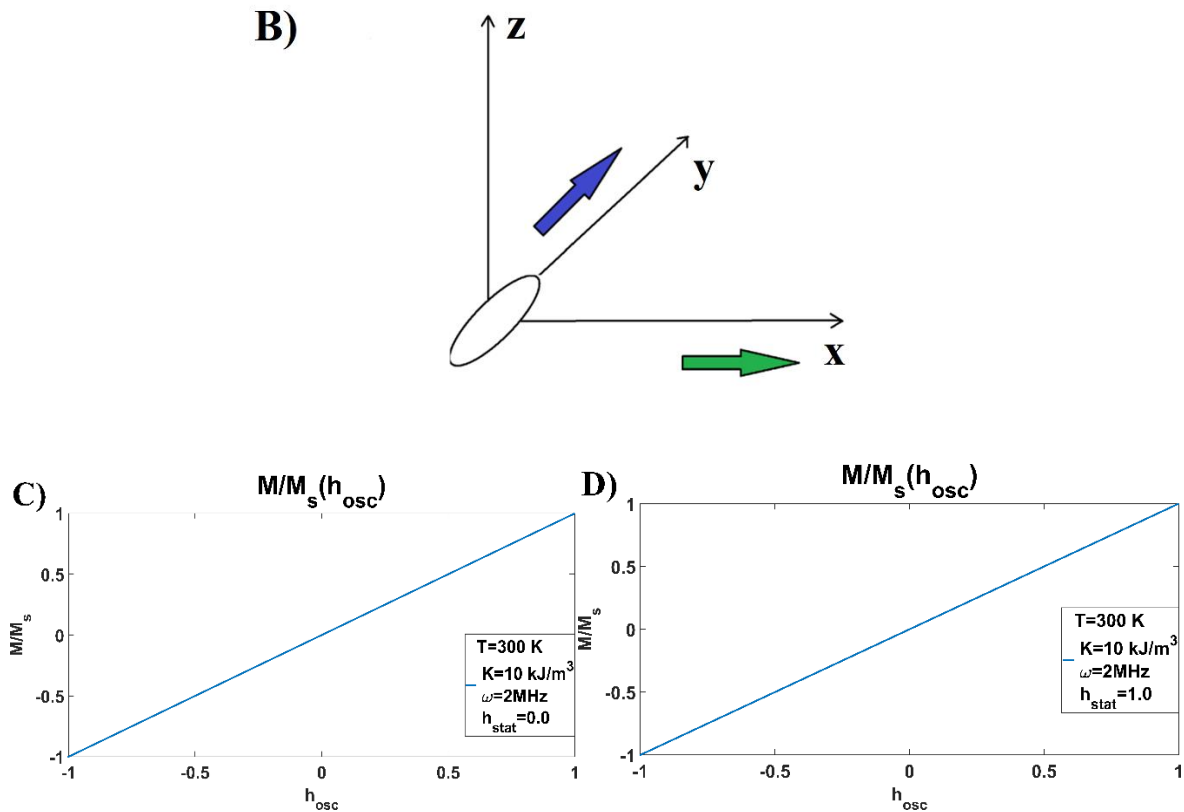
### 5.3. Nem kölcsönható rendszerek



5.9. ábra. A) Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér függvényében (rezgő mágneses tér). B) A rezgő térre ( $x$  irány, zöld nyíl) merőleges a statikus tér ( $y$  irány, kék nyíl) és a nanorészecskék orientációja ( $x$  irány) párhuzamos a rezgő térrel. Alul láthatóak két statikus tér értékénél (C:  $h_{stat} = 0.15$  és D:  $h_{stat} = 0.35$ ) a mágnesezési görbék.

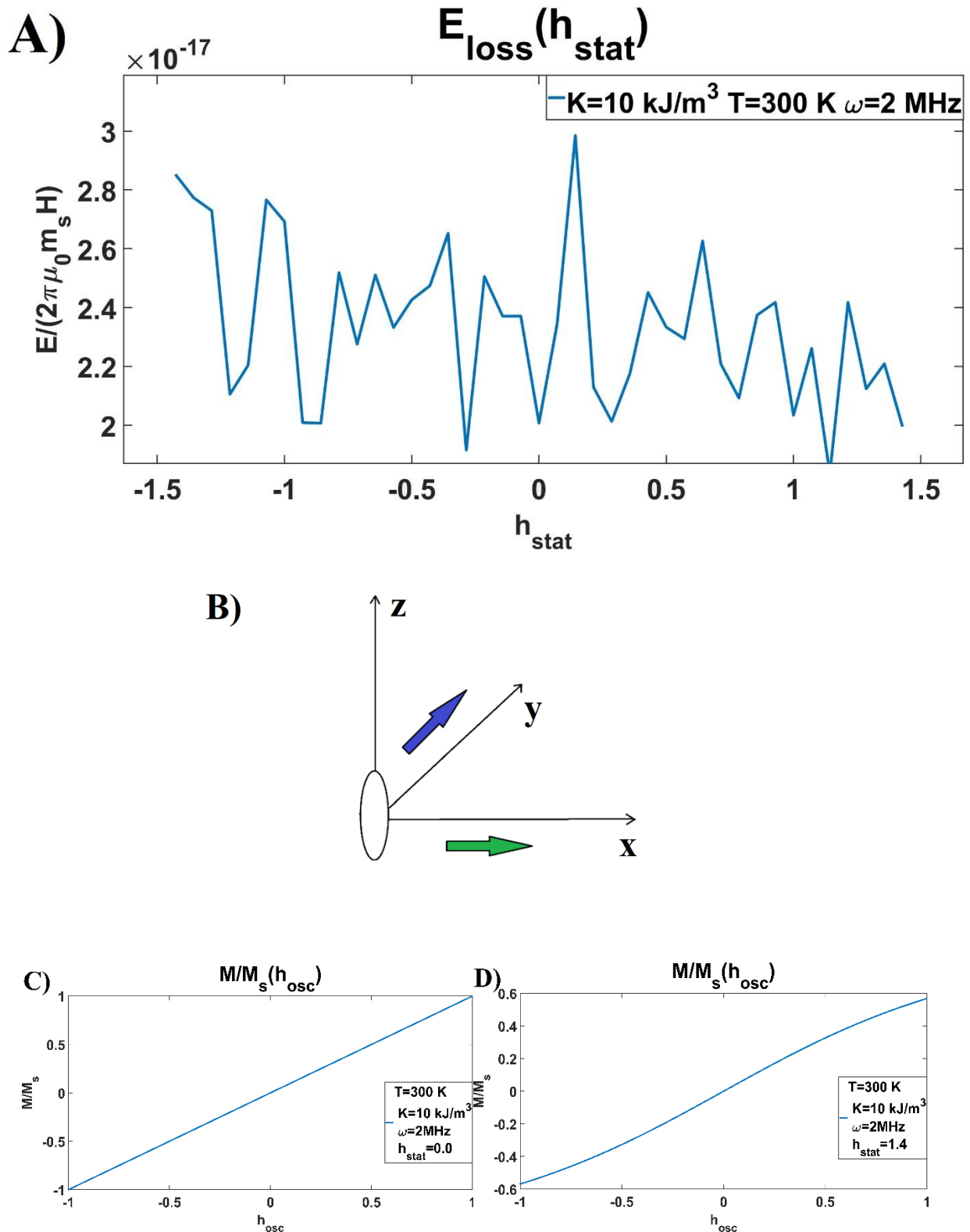
Amennyiben a részecskék anizotrópia tengelye a statikus térrel párhuzamos (lásd a 5.10. ábrán), akkor a veszteség nagyságrendekkel alacsonyabb és ingadozó értékeket vesz fel, a párhuzamos esethez hasonlóan. Ebben az esetben is gyakorlati szempontból 0 energiaveszteséggel lehet számolni. Vagyis ez a fajta beállítás is csökkenti a veszteséget a véletlen orientációjú esetben. Alul a mágnesezési görbéknél nem vehető észre nagyobb alakú eltérés a statikus tér növelésével.





5.10. ábra. A) Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér függvényében (rezgő mágneses tér). B) A rezgő térre (x irány, zöld nyíl) merőleges a statikus tér (y irány, kék nyíl) és a nanorészecskék orientációja (y irány) párhuzamos a statikus térrel. Alul láthatóak két statikus tér értéknél (C:  $h_{stat} = 0.0$  és D:  $h_{stat} = 1.0$ ) a mágnesezési görbék.

A rezgő (x irány) és statikus térre (y irány) merőleges orientációjú (z irány) részecskék esetében (5.11. ábra) is nagyon kicsi és ingadozó energiaveszteség adódik. Ebben az esetben is 0 az energiaveszteség a gyakorlatban. Az alsó képeken látható, hogy a statikus tér növelésével kis mértékben el fog térni az egyenestől a mágnesezési görbe alakja, illetve kisebb csúcsértéket is ér el. Azonban ennek a veszteség szempontjából nincs jelentősége. Mindezeket figyelembe véve látható, hogyha a rezgő és a rezgés irányára merőleges statikus tér alkalmazásával minél jobban kitér a nanorészecskék orientációja a rezgés irányából, annál kisebb lesz az energiaveszteség.

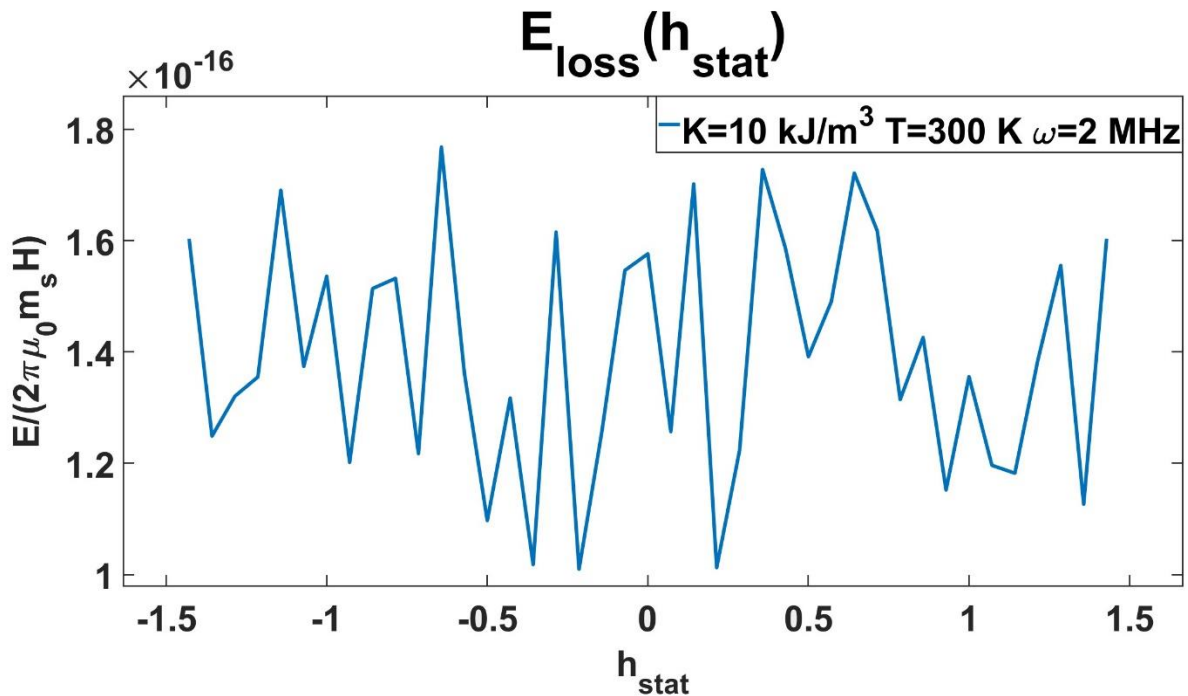


5.11. ábra. A) Az egy ciklusra jutó energiavesztés a statikus tér függvényében (rezgő mágneses tér). B) A rezgő térre ( $x$  irány, zöld nyíl) merőleges a statikus tér ( $y$  irány, kék nyíl) és a nanorészecskék orientációja ( $z$  irány) merőleges mindkét térre. Alul láthatóak két statikus tér értéknél (C:  $h_{\text{stat}} = 0.0$  és D:  $h_{\text{stat}} = 1.4$ ) a mágnesezési görbék.

### 5.3.2. Forgó tér

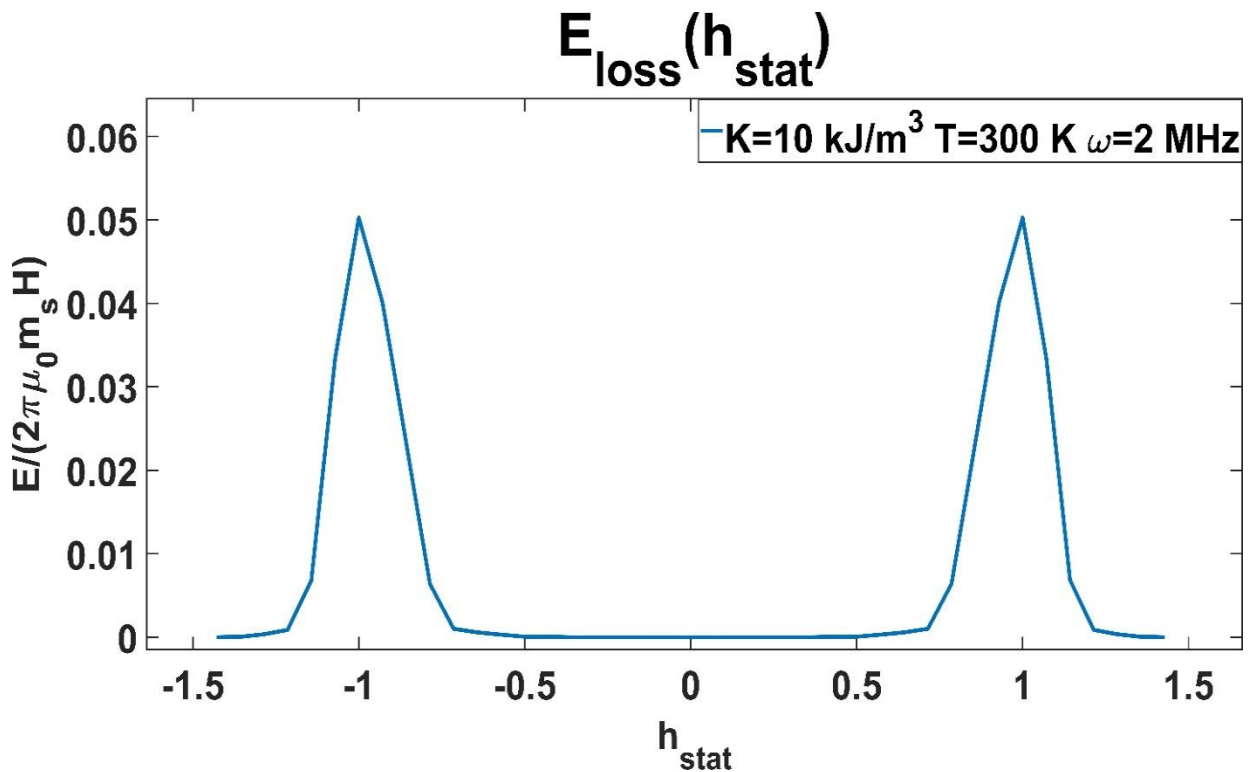
Ezt követően a forgó mágneses tér és a forgási síkkal párhuzamos, illetve arra merőleges statikus tér hatását vizsgáltam.

A forgási síkra merőleges statikus tér alkalmazásakor véletlen orientáció esetén nagyon alacsony és zajos energiagörbét kaptam (5.12. ábra). Ugyanúgy, mint korábban, itt is az áll fenn, hogy merőleges statikus teret alkalmazva 0 lesz a veszteség. Így ez az eset teljesen irreleváns gyakorlati hipertermiás alkalmazásoknál.



5.12. ábra. Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér függvényében véletlen orientációjú nanorészecskéknél (forgó mágneses tér, forgás síkjára merőleges statikus tér).

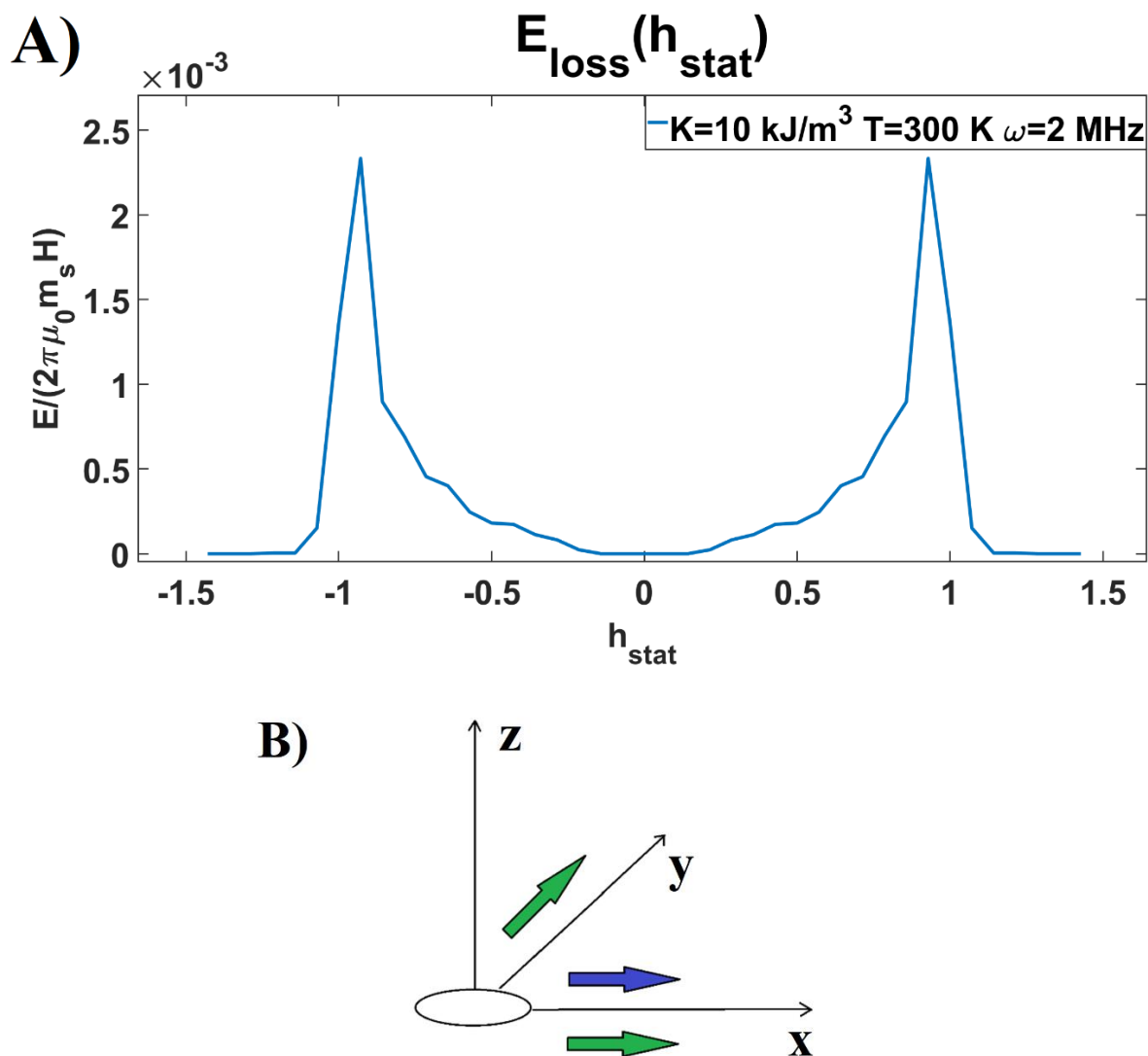
Ha a statikus tér a forgási síkban van, akkor két nagyobb maximum tapasztalható az energiaveszteségnél a statikus tér függvényében (5.13. ábra). A [113], [124] hivatkozásokban az izotróp nanorészecskék esetében két éles maximumot figyeltek meg, amikor a statikus tér nagysága és a forgó tér amplitúdója megegyezett. Az anizotrópia mellett azt találtuk, hogy két csúcs is jelen van (amikor a forgó tér amplitúdója és a statikus tér nagysága megegyezik), csak szélesebb, mint a hivatkozott cikkben szereplő izotróp nanorészecskék esetében.



5.13. ábra. Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér függvényében véletlen orientációjú nanorészecskéknél (forgó mágneses tér, forgás síkjával párhuzamos statikus tér).

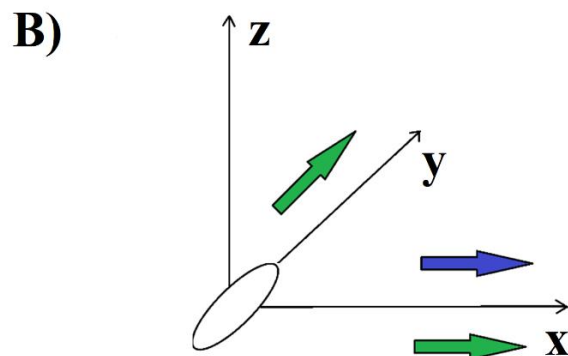
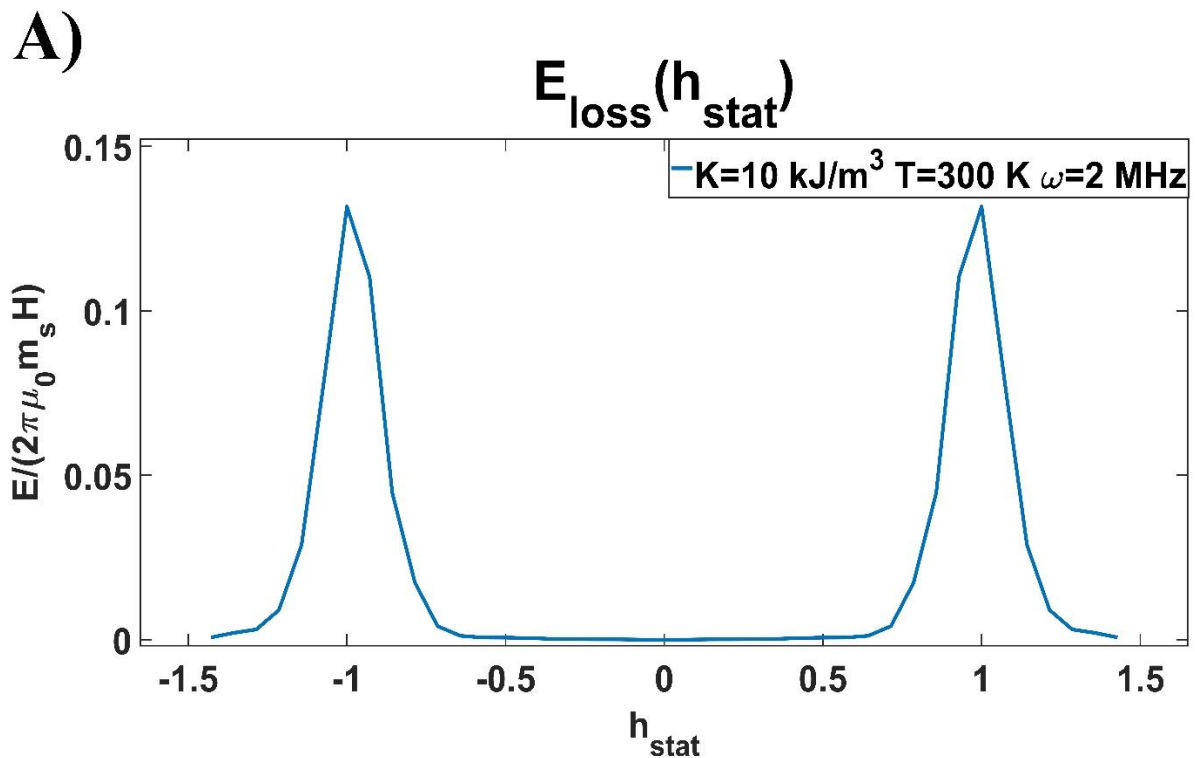
Itt is megvizsgáltam azt, hogy adott irányba állított anizotrópia tengelyek esetén mekkora lesz az energiaveszteség. A forgó mágneses tér és forgásra merőleges statikus tér eredményeit nem tüntetem fel a következőkben, mivel azoknál is hasonlóan zajos és kis értékekkel rendelkező eredményt kaptam, mint a véletlen orientációjú esetben. Így a továbbiakban csak a forgó és a forgás síkjában lévő statikus térre vonatkozó számítások eredményeit mutatom be különböző orientációk esetében.

Az  $xy$  síkban forgó mágneses tér és az  $x$  irányú statikus tér együttes alkalmazása esetén az  $x$  irányú anizotrópia tengellyel rendelkező nanorészecskékre a következő eredményt kaptam (5.14. ábra). Itt is lesz két csúc a veszteségnél, amikor a forgó tér amplitúdója megegyezik a statikus tér nagyságával. Itt a statikus tér növelésével fokozatosan nő a veszteség, majd a csúcértéken túl egy hirtelen csökkenés tapasztalható. Az is megfigyelhető, hogy a csúcsok 1 nagyságrenddel kisebbek, mint véletlenszerű orientáció esetén. Így elmondható, hogy az ilyen irányú beállítás nem rontja le a hatást, de mindenképpen csökkenti annak nagyságát.



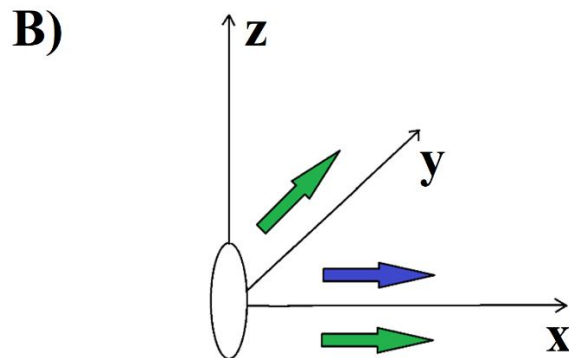
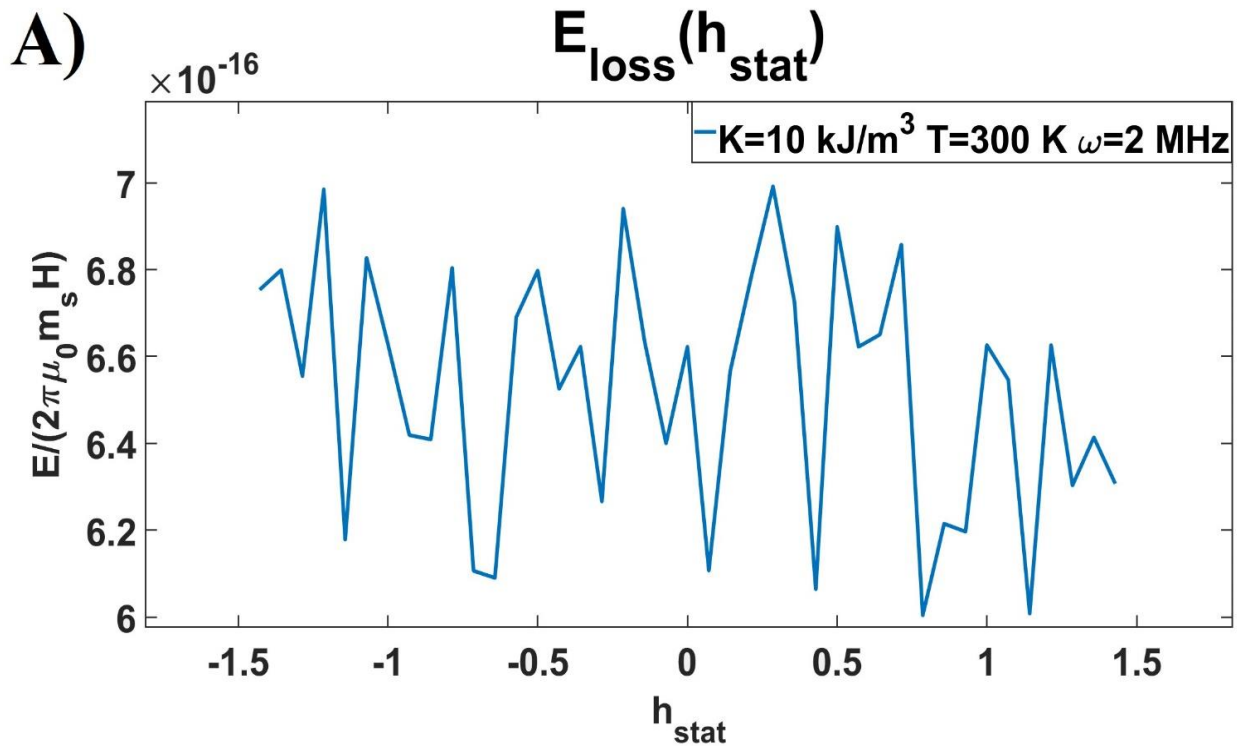
5.14. ábra. A) Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér függvényében (forgó mágneses tér). B) Az anizotrópia tengelyek és a statikus tér ( $x$  irány, kék nyíl) párhuzamosak és a forgás síkjában ( $xy$  sík, zöld nyilak) vannak.

Amikor  $xy$  síkban forgó mágneses teret és  $x$  irányú statikus teret alkalmaztam az  $y$  irányú anizotrópia tengellyel rendelkező nanorészecskékre, az alábbi eredményeket kaptam (5.15. ábra). Ismét két szélesebb csúcs jelent meg. A maximumuk a forgó tér amplitúdójával azonos nagyságú statikus térértéknél voltak. Az energiaveszteség függvény görbéjének az alakja leginkább a véletlen orientációjú esethez hasonlít, csak itt nagyobbak a veszteségek.



5.15. ábra. A) Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér függvényében (forgó mágneses tér). B) Az anizotrópia tengelyek ( $y$  irány) merőlegesek a statikus térre ( $x$  irány, kék nyíl) és a forgás síkjában ( $xy$  sík, zöld nyilak) vannak.

Ha csak annyiban térünk el az előző esettől, hogy a nanorészecskéket  $z$  irányba állítjuk, akkor az energiaveszteség erősen ingadozik és nagyságrendileg nagyon alacsony értékeket fog felvenni, ha változtatjuk a statikus tér nagyságát (5.16. ábra). Ez gyakorlatilag megint 0 veszteséget fog jelenteni.

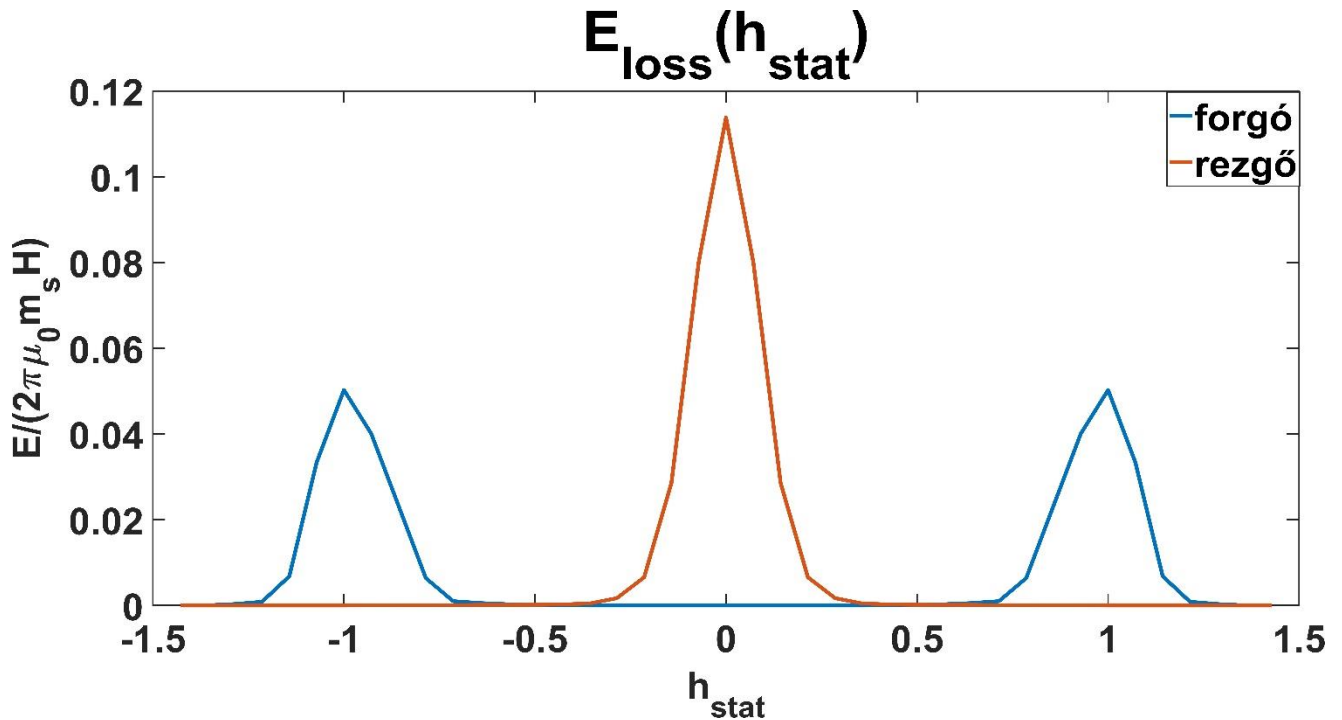


5.16. ábra. A) Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér függvényében (forgó mágneses tér). B) Az anizotrópia tengelyek ( $z$  irány) merőlegesek a forgás síkjára ( $xy$  sík, zöld nyílak) és a statikus térre ( $x$  irány, kék nyíl).

Mindezeket figyelembe véve elmondható, hogy forgó és párhuzamos statikus tér esetén a legnagyobb mértékben a forgási síkban lévő, de a statikus térre merőleges orientációjú részecskék járulnak hozzá az energiaveszteséghez. Ezt a statikus térrel párhuzamos anizotrópia tengellyel rendelkező részecskék követik. A forgási síktól való eltérés pedig egyértelműen csökkenti a veszteséget.

### 5.3.3. Forgó és rezgő tér összehasonlítása, anizotrópiafüggés

Végül gyakorlati szempontból összehasonlítottam a két legfontosabb esetet (5.17. ábra): az rezgő mágneses teret merőleges statikus térrel és a forgó mágneses teret párhuzamos statikus térrel. Jól látható, hogy a [113]-as hivatkozásban szereplő izotróp nanorészecskék esetében a mostaniakhoz hasonló eredményt értünk el. Rezgő tér esetén az energiaveszteség a csúcserőknél körülbelül kétszer akkora, mint egy forgó mágneses tér esetében. Az egyértelmű különbség az izotróp esethez képest a csúcsok kiszélesedése. Így bár romlik az effektus lokalizáltsága, de ettől függetlenül ilyen jelleggel még fel lehet használni az anizotróp nanorészecskéket.

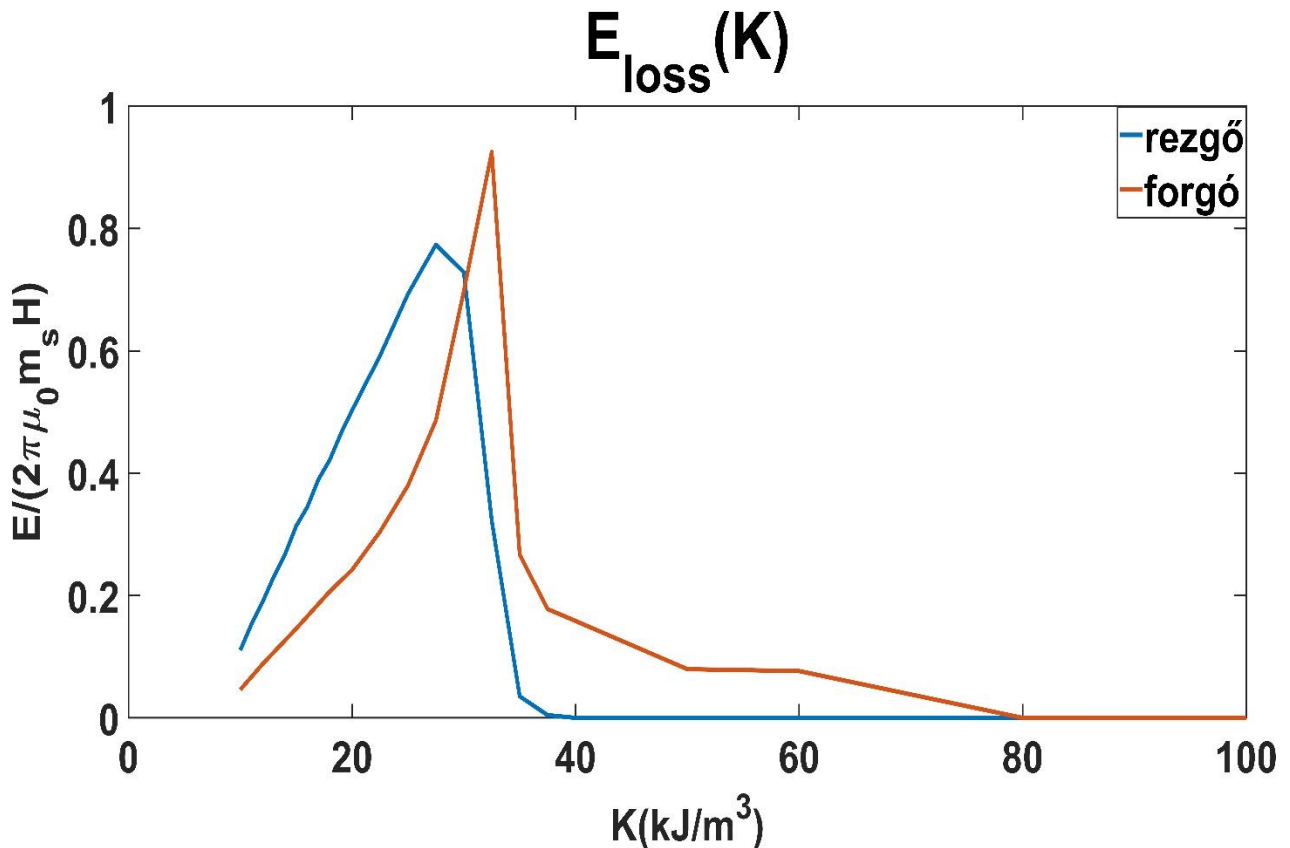


5.17. ábra. Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér paraméter függvényében rezgő és forgó mágneses tereknél. A statikus tér merőleges volt a rezgő térre és párhuzamos volt a forgás síkjával.

Ezt követően megvizsgáltam az energiaveszteség anizotrópia energiasűrűség-függését. A hőmérsékletet  $T=300$  K-re, a körfrekvenciát  $\omega=2$  MHz-re, a telítési mágnesezést  $M_s=640$  kA/m-re állítottam be. Nem változtattam meg a rezgő és forgó tér amplitúdóját, vagyis a normált amplitúdót  $h = 1$  értéken hagytam. Így képet kaptam arról, hogy milyen hatása van a veszteségre, ha a gerjesztő tér amplitúdójánál nagyobb anizotrópia térrel rendelkező nanorészecskéket használunk. Itt fontos megjegyezni, hogy a veszteségeket a csúcserőkeken számítottam ki. Azonban, mint a későbbiekben látni fogjuk, forgó mágneses tér esetén a csúcsok az anizotrópia növekedésével eltolódnak. Így a forgó térnél az energiaveszteség anizotrópia függését minden ponton más statikus térértéken határoztam meg, a csúcsok eltolódását követve. Az eredményeket az 5.18. ábra mutatja. Gyakorlati szempontból a  $K=10$ - $20$  kJ/m<sup>3</sup> tartomány érvényes a magnetitre, mint ahogy korábban említettem. Ebben a régióban lineárisan növekszik az energiaveszteség az anizotrópia erősödésével mindkét esetben. Az látható, hogy a rezgő teres esetben gyorsabb ütemben nő a veszteség, mint a forgó teresnél és

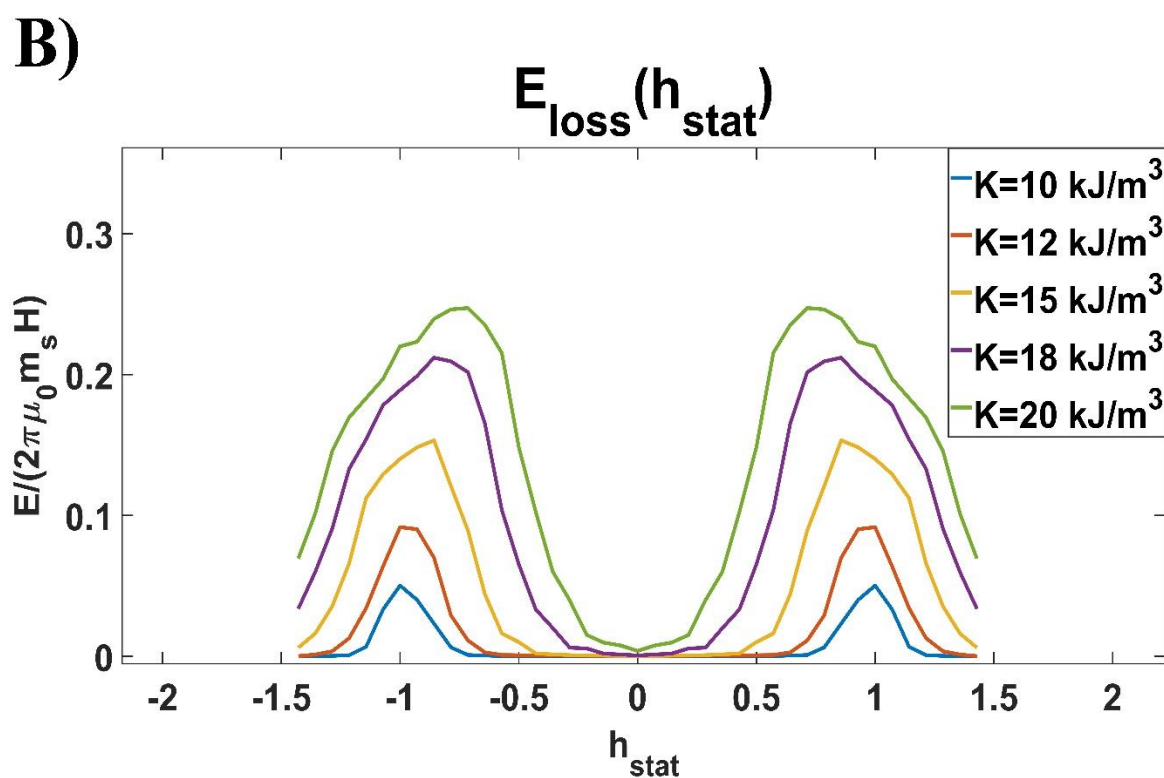
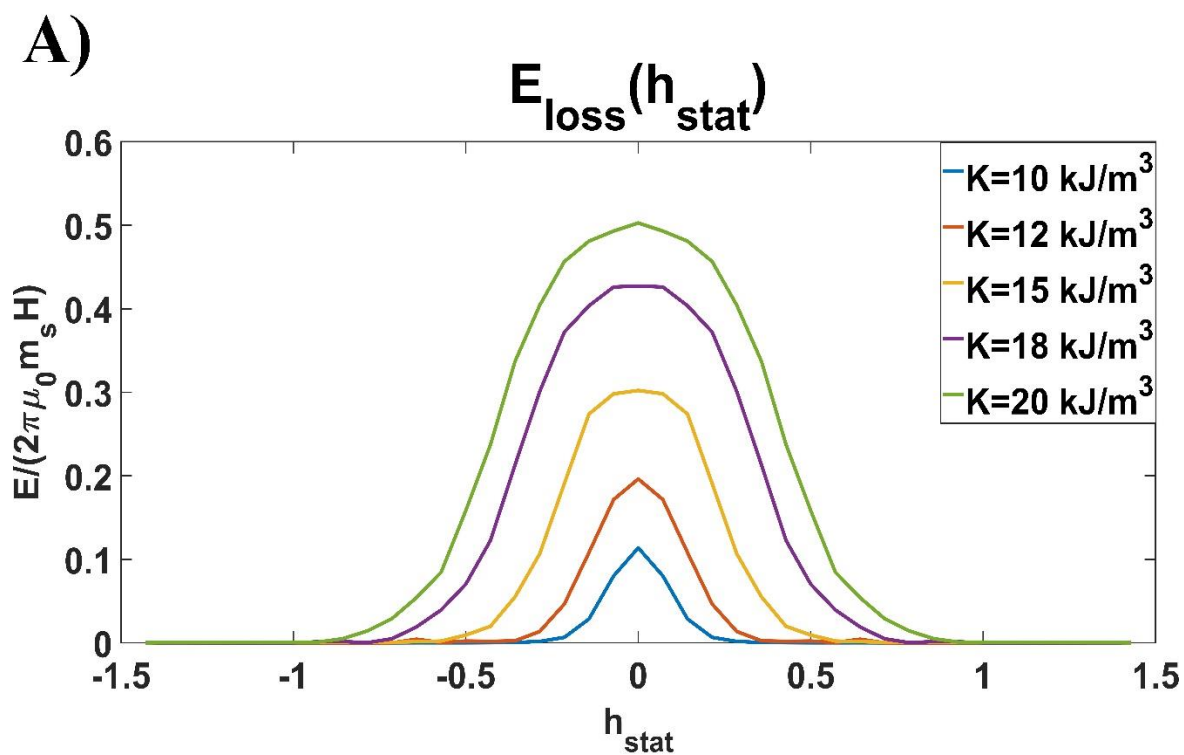
### 5.3. Nem kölcsönható rendszerek

az előbbi mindig kétszerese az utóbbinak. A modell alapból feltételezi az anizotrópia jelenlétét, így, ha az anizotrópia energiasűrűséggel a nullához tartunk, akkor a veszteség is a nullához tart. Nagy anizotrópia energiasűrűségeknél szintén nulla veszteséget kapunk. Az utóbbi eset a szakirodalomban ismert jelenség rezgő mágneses térnél [115-122]. Forgó mágneses teres esetben a veszteségcsökkenés nagyobb anizotrópia energiasűrűségnél következik be és a csúcsérték is magasabb, mint az előbbinél. Elméleti szempontból érdekes az eredmény, azonban ez kívül esik a gyakorlatban jellemző anizotrópia energiasűrűség tartományból.



5.18. ábra. Az egy ciklusra jutó energiaveszteség az anizotrópia energiasűrűség függvényében rezgő, illetve forgó teres esetekben. Jól látható, hogy a  $K=10-20 \text{ kJ/m}^3$  tartományban mindkettő egy-egy lineáris függvény, azonban a rezgőnél meredekebben nő. A csúcsértékeket követően nagy anizotrópia tereknél erősen lecsökken a veszteség.

Ezt követően újra megnéztük a statikus térfüggést, de  $K=10-20 \text{ kJ/m}^3$  értékkel. Mindkét esetben a csúcsok jelentősen kiszélesedtek. Ezzel szemben a csúcsértékek aránya megmaradt, a rezgő térnél a csúcsértéknél mindig kétszeres volt a veszteség a forgó tér csúcsértékeihez képest (5.19. ábrán). Forgó és forgás síkjával párhuzamos statikus tér együttes alkalmazása esetében pedig a csúcsértékek a kisebb statikus terek fele tolódtak el az anizotrópia energiasűrűség növekedésével. A nagyobb anizotrópiával rendelkező részecskék alkalmazása a disszipált veszteség szempontjából előnyösebb volna, viszont nagyobbak kellene lennie a statikus tér gradiensének is a megfelelő térbeli fókuszálás végett.



5.19. ábra. Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér függvényében különböző anizotrópia energiasűrűségeknél (A: rezgő és B: forgó tereknél). A csúcsok egyre szélesebbek lesznek, illetve forgó térenél el is tolódnak.

## 5.4. Kölcsönható rendszerek

Következő lépésként a részecskék közötti kölcsönhatást is figyelembe vettem a szimulációknál. A nanorészecskéket egy 10x10x10-es kockarácsra helyeztem el, majd kissé véletlenszerűen elmozdítottam a helyzetüket. Így összességében egy véletlenszerű pakolást kaptam.

Mindenekelőtt fontos leszögezni, hogy az energiaveszteséget mindig két ciklusra számoltam, mivel a nanorészecskék az első ciklus elején még nem érték el a „helyes állapotot”. Így mindig csak a második ciklus energiaveszteségét vettem figyelembe.

Először megvizsgáltam a kölcsönhatás erősségének a jelentőségét az egy ciklusra jutó energiaveszteségre különböző részecsketávolságok esetében. A rezgő térre vonatkozó eredmények az 5.20. ábrán láthatók. Az ábrán látható  $l$  rácsparaméter azt fejezi ki, hogy a részecskék középpontjai közötti távolság hányszorosa a részecske átmérőjének szabályos kockarács esetén. Ezt a rácsparamétert a szimulációk során  $l=1.2$  és  $l=10$  között (ennek megfelelően 24 nm és 200 nm között) változtattam. A szimulációk során egy minimális véletlen eltérést adtam a részecskék helyzetéhez, tehát az elrendezés nem teljesen szabályos. Ez a kitérés a tér bármelyik irányában 0–0,01-szerese (0 és 0,01 közötti véletlen számok) a részecske átmérőnek. Jól látható, hogy az energiaveszteség gyors ütemben csökken a részecskék közelítésével a kétszeres részecske átmérőnek megfelelő távolság alatt, majd egy bizonyos érték körül beáll. E felett viszont lineáris jellegű növekedés figyelhető meg a részecske távolság növelésével.  $l > 6$  távolságok esetén pedig beáll egy adott értékre a disszipált veszteség. Ez a szakirodalomban is ismert nemkölcsönható határeset [125-128].

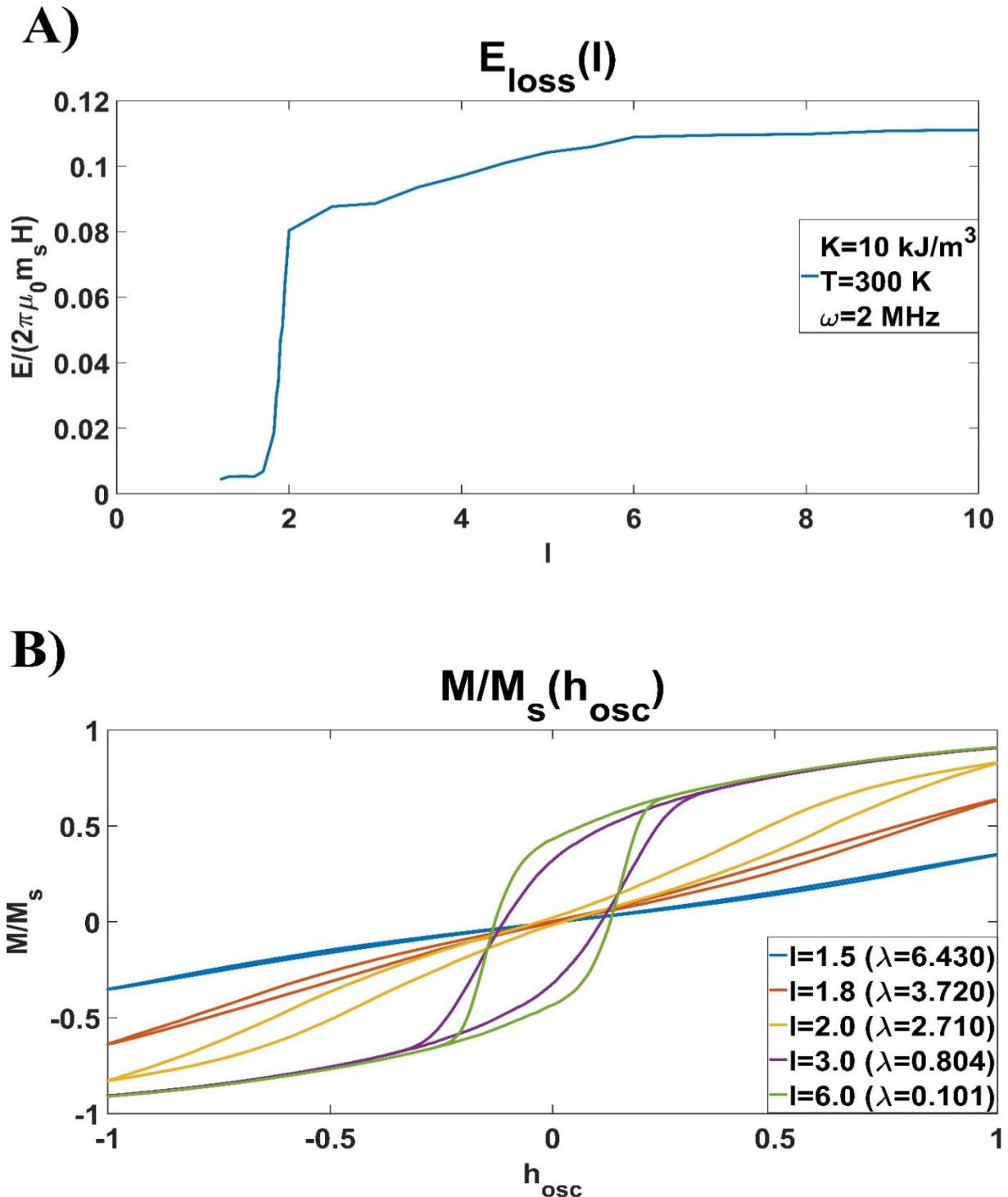
Az ábra alsó részén láthatóak a mágnesezési görbék. A [129]-es hivatkozásban lévő görbékhez hasonlóakat kaptunk (bár ott nem ugyanakkora volt minden paraméter, mint nálunk, de a tendencia hasonló). Jól kivehető, hogy a gyengén kölcsönható tartományban csak kis mértékben zsugorodik a mágnesezési görbe területe, illetve az alakja is változik. A kölcsönhatás erősödésével egy bizonyos ponton túl drasztikusan csökken a mágnesezési görbe területe, alakja erősen megváltozik és a pozitív és negatív csúcsértékei is lecsökkennek. Érdekes még, hogy erősebb, az exponenciális szakasznak megfelelő részen lévő kölcsönhatás erősségeknél a középpontnál kissé összeszűkülnek a görbék. Nagyon szoros pakolás esetében pedig egy minimális hiszterézissel rendelkező görbét kapunk. A dipól-dipól kölcsönhatás erősségét a termikus energiához képest gyakran jellemzik a  $\lambda$  dimenziótlan mágneses dipoláris kölcsönhatás paraméterrel [131], [53]. Ezt a paramétert az 5.19-es ábra alsó részén a mágnesezési görbéknél feltüntettem a rácsparaméterek mellett. A  $\lambda$  paraméter a következőképpen határozható meg:

$$\lambda = \mu_0 M_s^2 V^2 / (4\pi (l d_{mnp})^3 k_B T) \quad (56)$$

Amikor teljesül, hogy  $\lambda \gg 1$ , akkor a dipól-dipól kölcsönhatás dominál a termikus fluktuációkhoz képest. Ezt azt fogja eredményezni, hogy a részecskék közötti kölcsönhatás jelentősen fogja befolyásolni a mágnesezettség időbeli változását. Abban az esetben, amikor  $\lambda \ll 1$ , akkor a termikus fluktuációk dominálnak a kölcsönhatással szemben, így a mágnesezési folyamat a külső mágneses tértől fog függni. Ez a nemkölcsönható esetet fogja visszaadni. Az 5.20-as ábrán látható, hogy  $l = 6.0$  rácsállandóhoz tartozó  $\lambda = 0.101$  érték már a nemkölcsönható esetet adja vissza. Az  $l = 3.0$  rácsállandónál, amihez  $\lambda = 0.804$  érték tartozik, egyfajta határesetet képez, aminél már észrevehető a dipól-dipól kölcsönhatás hatása a mágnesezési görbéknél, de a görbe alakja még nem tér el jelentősen a nemkölcsönható esettől.

## 5.4. Kölcsönható rendszerek

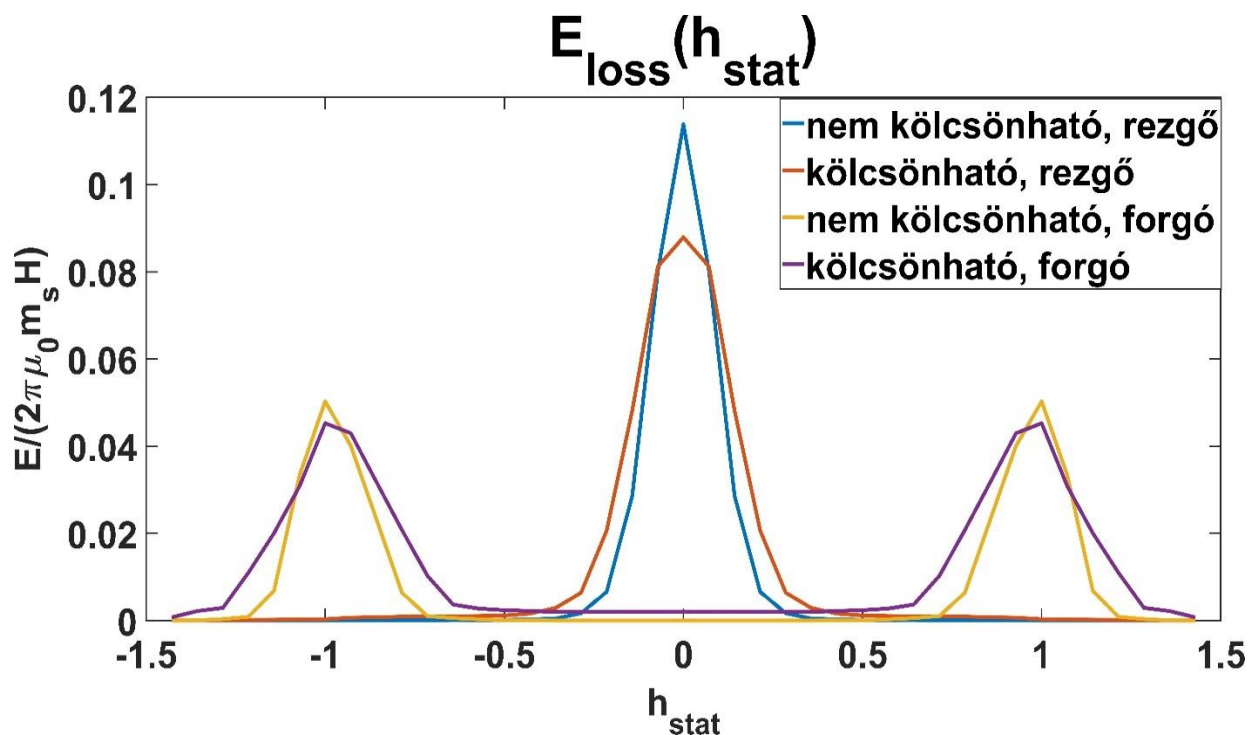
Térbeli fókuszálás vizsgálatánál ennél az értéknél érdemes maradni, mivel már észrevehető a kölcsönhatás jelenléte a disszipált veszteségnél, de még nem nagyságrendnyi a különbség a kölcsönható és nemkölcsönható rendszerek között. Így jobban megfigyelhető a csúcsok szélességének a változása is a nemkölcsönható esethez képest.



5.20. A) Az energiaveszteség az  $l$  rácsparaméter függvényében. Kis távolságoknál gyorsabb ütemű, míg nagyobbaknál lineáris növekedés figyelhető az energiaveszteségben. A B) ábrán 5 különböző részecsketávolság esetén láthatók a mágneszési görbék.

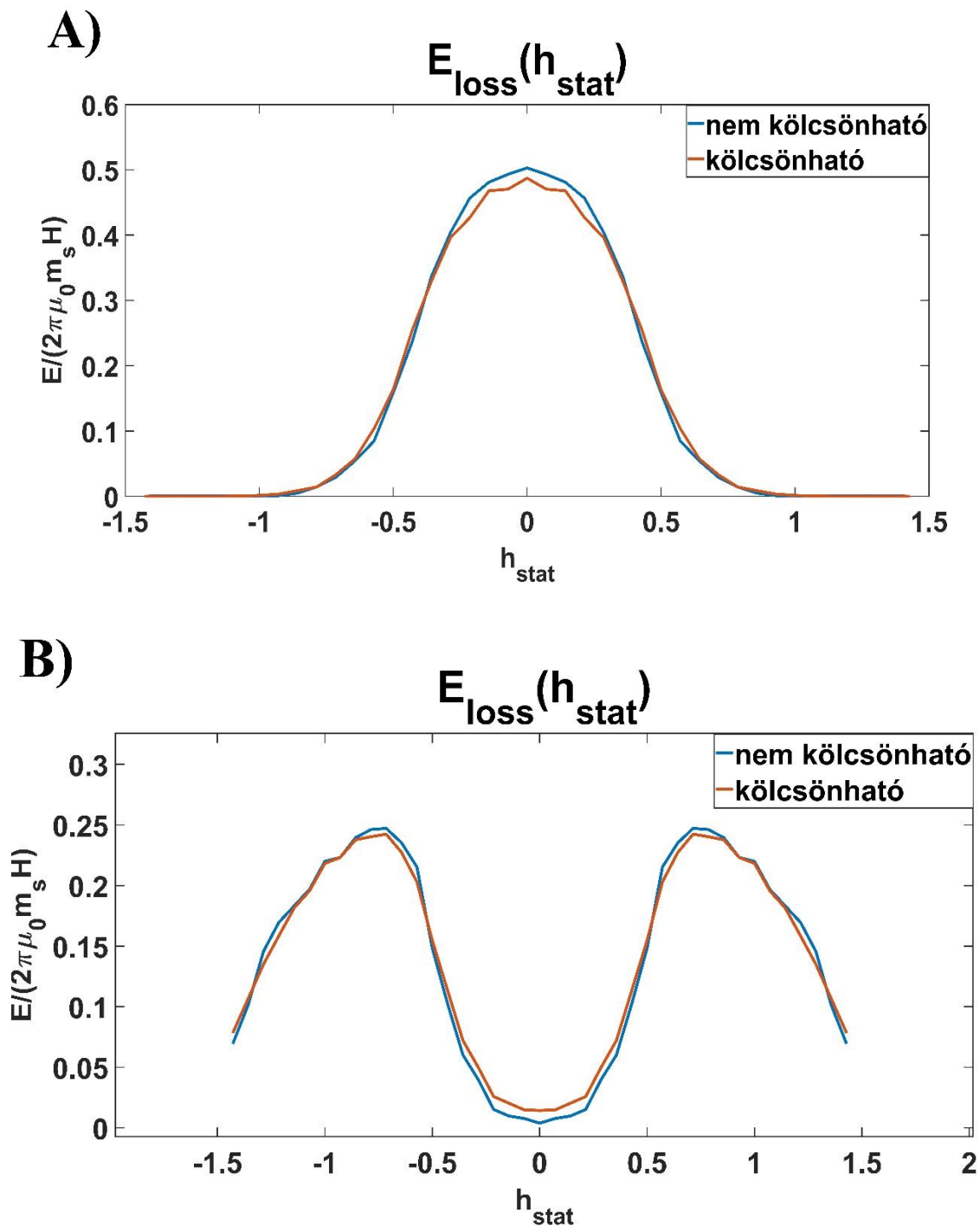
## 5.4. Kölcsönható rendszerek

Ezt követően  $l=3.0$  ( $\lambda = 0.804$ ) részecske távolság esetén vizsgáltam az egy ciklusra jutó energiaveszteség statikus tértől való függését (5.21. ábra). Az eredményeket a nem kölcsönható esetekkel hasonlítottam össze. Jól látható, hogy a kölcsönhatás hasonló hatással van az energiaveszteségre mind az rezgő, mind a forgó tér esetében. A csúcsértékek erőteljesebben csökkennek, míg a csúcsok kiszélesednek. A csúcsérték csökkenése rezgő teres gerjesztésnél szembetűnőbb, míg a kiszélesedés a forgó és statikus tér kombinációjánál erőteljesebb. Utóbbinál ez a kiszélesedés a  $-0,8$  és  $0,8$  közötti  $h_{stat}$  tartományban egy kisebb veszteségnövekedést jelent a nem kölcsönható esethez képest.



5.21. ábra. Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér paraméter függvényében kölcsönható és nem kölcsönható rendszerekben (rezgő, forgó tér). Az anizotrópia energiasűrűség  $K=10 \text{ kJ/m}^3$  volt.

Amennyiben nagyobb anizotrópia energiasűrűséget alkalmazunk ugyanúgy  $l=3.0$  paraméterrel, akkor kisebb lesz a különbség a kölcsönható és nem kölcsönható rendszerek között. Ez jól látható a 5.22. ábrán. Mindezeket figyelembe véve elmondható, hogy a kölcsönhatás a csúcsértékeknél csökkenti a veszteséget. Ez a csökkenés nagyobb a kisebb anizotrópia energiasűrűségű nanorészecskéknél és a kiszélesedés is erőteljesebb. Azonban nagyobb anizotrópia energiasűrűségű nanorészecskék esetében kölcsönható és nem kölcsönható rendszereknél is jóval szélesebb „csúcsokat” kapunk, mint a kisebb  $K$  értékkel rendelkező nanorészecskéknél. Így elmondható, hogy bár az anizotrópia energiasűrűség növelésével kevésbé fog csökkenni a csúcsértékeknél a veszteség, mint a kisebb anizotrópiájúaknál és nagyobb is az egy ciklusra jutó energiaveszteség, azonban ezeknél már kevésbé lehet lokalizációról beszélni. Így a gyakorlat szempontjából mégis érdemes kisebb anizotrópiájú részecskéket alkalmazni.



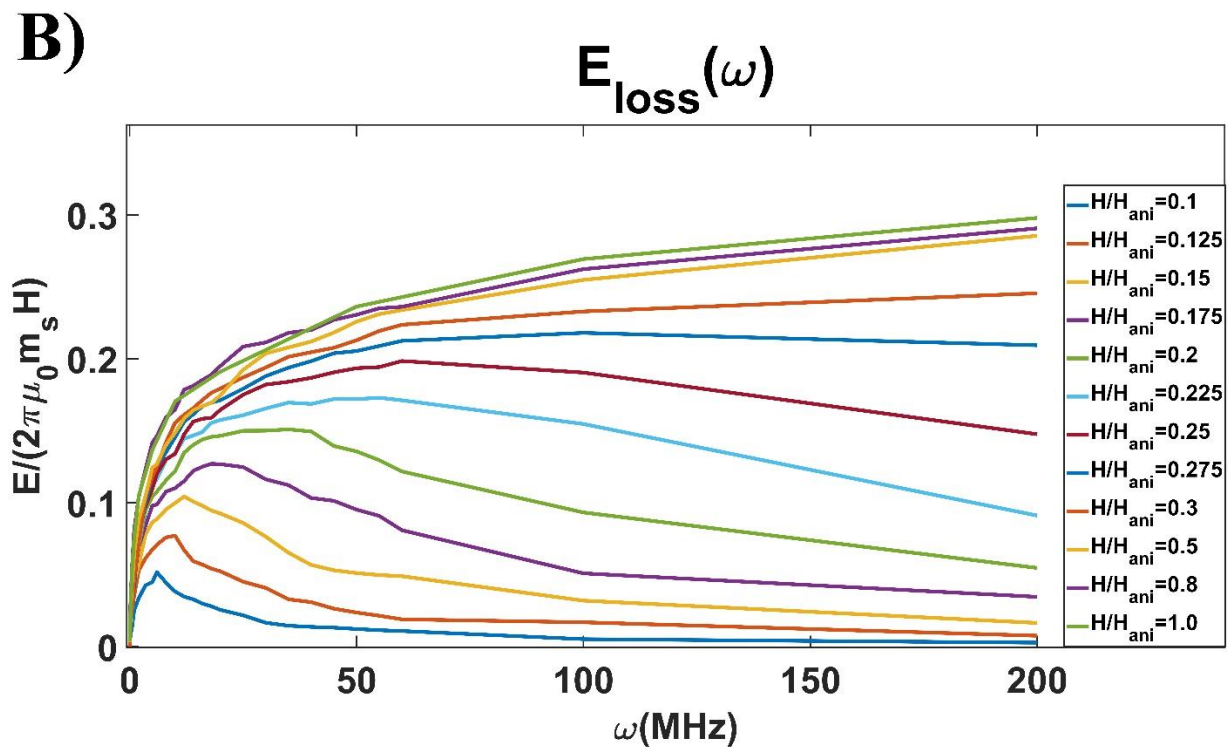
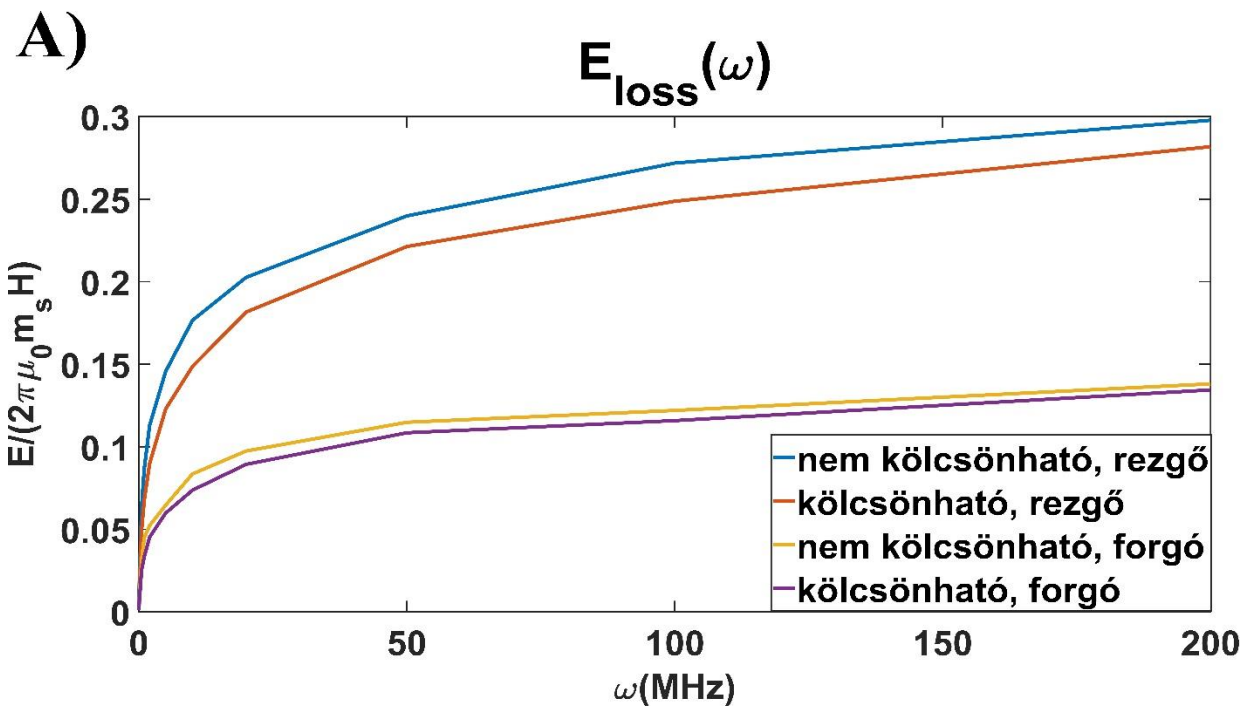
5.22. ábra. Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a statikus tér paraméter függvényében kölcsönható és nemkölcsönható rendszerekben (a rezgő felső képen, a forgó az alsó képen). Az anizotropia energiasűrűség  $K=20 \text{ kJ/m}^3$  volt.

## 5.5. Körfrekvencia- és hőmérsékletfüggés

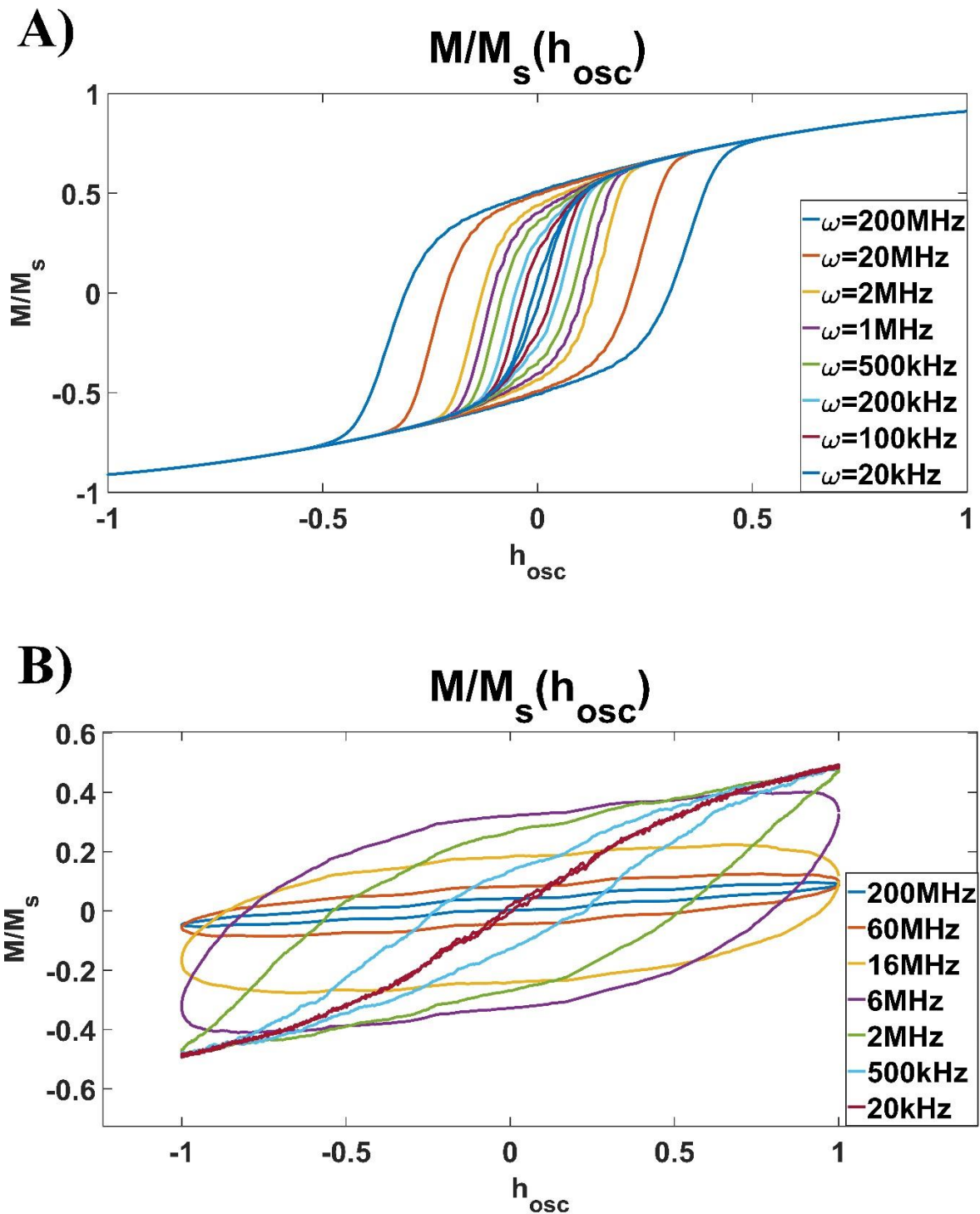
Bár az előzőekben bemutattam, hogy a hipertermia tartományában lévő körfrekvencia és térerősség értékeknél szobahőmérsékleten milyen módon változik a térbeli fókuszálás az anizotrópia és kölcsönhatás figyelembevételével, azonban elméleti szempontból érdemes megvizsgálni az egy ciklusra jutó energiaveszteség körfrekvencia, illetve hőmérsékletfüggését is. A körfrekvencia- és a hőmérsékletfüggést rezgő és forgó teres eseteknél is a csúcserőértékeknél vizsgáltam, illetve ahol kölcsönható rendszert tekintettem, ott  $l=3.0$  paramétert állítottam be.

A körfrekvencia növekedésével az egy ciklusra jutó energiaveszteség egy Lorenz-görbe alacsony frekvenciás tartományának megfelelően nő  $h = 1$ -nél (5.23.A ábra). Rezgő és forgó térnél (itt forgó és statikus tér együttesét értem a csúcserőértéknél) is a kölcsönhatás mindvégig csökkenti az energiaveszteséget. Az 5.23.B ábrán látható nem kölcsönható rendszernél, hogy ha rezgő térnél az amplitúdót csökkentjük ( $h = 0.1$ ), az energiaveszteség a körfrekvencia növelésével egy bizonyos körfrekvencia értékig növekszik, majd a körfrekvencia további növelésével csökken (ez a korábban említett Lorenz-görbe alak). Ennek az az oka, hogy a csökkenő tartományban a mágnesezési görbe már nem telítődik, hanem kisebb és elliptikusabb formájú lesz (5.24.B ábra). Az 5.23.B ábrán látható, amennyiben növeljük a külső mágneses tér amplitúdóját, úgy fokozatosan nő a veszteség a csúcserőértéknél, illetve eltolódik annak a helye.

Az 5.24.A ábra mutatja a rezgő teres szimulációkból származó különböző körfrekvenciákon számított mágnesezési görbéket nem kölcsönható rendszernél  $h = 1$ -nél. A körfrekvencia növekedésével a mágnesezési görbe területe nőtt. A [113]-as cikkben az energiaveszteség körfrekvencia függését is vizsgálták rezgő és forgó mágneses tereknél. Esetünkben rezgő térnél, ha megegyezik a gerjesztő tér amplitúdója és az anizotrópia tér nagysága, akkor folyamatosan növekszik a veszteség a körfrekvencia emelésével. A hivatkozott cikkben azonban egy bizonyos értékig nő a veszteség, majd lecsökken, teljesen hasonlóan a kisebb amplitúdóval elvégzett Monte Carlo szimuláció eredményeihez. Annak oka, hogy itt másabb viselkedést tapasztalunk, az hogy egyrésztől anizotrópiával rendelkeznek a nanorészecskék, másrésztől a részecskék anizotrópia tere megegyezik a gerjesztő tér amplitúdójával. Ezenfelül az említett cikkben több eltérő paraméter található a diffúziós ugrás modellhez képest. A forgó teres esetnél is Lorenz-görbe alacsony frekvenciás tartományához hasonló növekedést tapasztaltam, de ez már hasonlított a hivatkozott cikkben bemutatott eredményekre.



5.23. ábra. Mindkét képen az egy ciklusra jutó energiaveszteséget ábrázoltam a gerjesztő tér körfrekvenciájának függvényében. A) A felső képen forgó és rezgő térre vonatkozó eredmények láthatók (kölcsönható és nemkölcsönható rendszerek összehasonlítása). B) Alul rezgő térnél különböző nagyságú amplitúdókkal nem kölcsönható esetben.

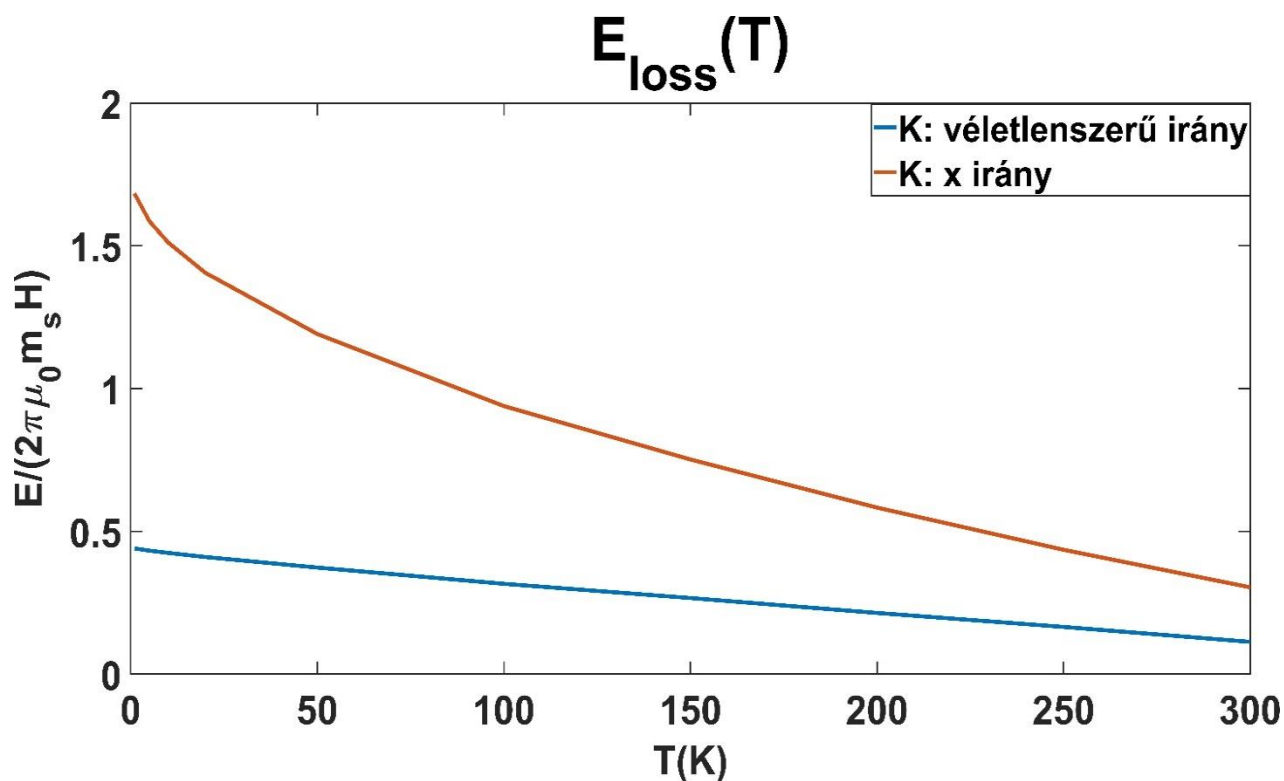


5.24. ábra. A különböző körfrekvenciákon számolt mágnesezési görbék nem kölcsönható rendszerénél A)  $h = 1.0$  és B)  $h = 0.1$  amplitúdóknál .

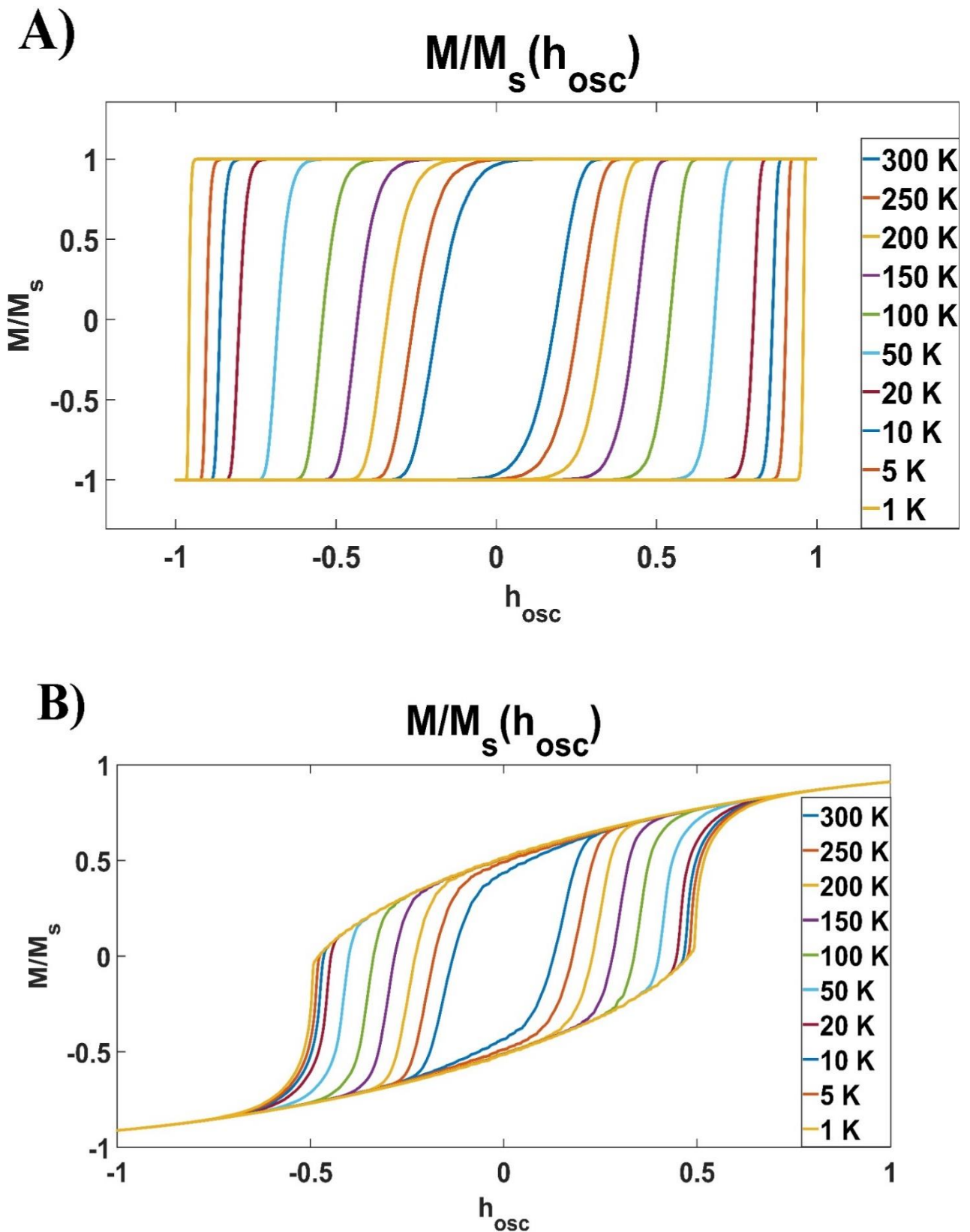
Ezután megvizsgáltam az energiaveszteség hőmérsékletfüggését. A [87]-es hivatkozásban Monte Carlo módszerrel vettek fel mágnesezési görbéket különböző hőmérsékleteken. A szimulációkat a részecskék orientációja szerint kétféleképpen futtattam: véletlenszerű orientációval és a rezgés irányával (x irány) párhuzamos anizotropia tengelyekkel

## 5.5. Körfrekvencia- és hőmérsékletfüggés

(egyik esetben sincs kölcsönhatás a nanorészecskék között). Bár nem pontosan ugyanazokkal a paraméterekkel futtattam a programot, mint a hivatkozott cikkben, de a tendencia hasonló volt. Az egyirányú anizotrópia tengelyű részecskék esetében a hőmérséklet csökkenésével növekvő és szögletesebb mágnesezési görbék jelentek meg (5.26.A ábra). Ha véletlenszerűen orientált nanorészecskéket tekintünk, akkor a mágnesezési görbe területe is megnő a hőmérséklet csökkentésével, de itt a mágnesezési görbe nem szögletes és nem is éri el a telítést (5.26.B ábra). Az 5.25. ábra azt mutatja, hogy a hőmérséklet emelkedésével alacsonyabb hőmérsékleten gyorsabban csökken az energiaveszteség egyirányú orientáció esetén, míg véletlenszerű orientáció esetén a veszteség a hőmérséklet emelkedésével lineárisan csökken.



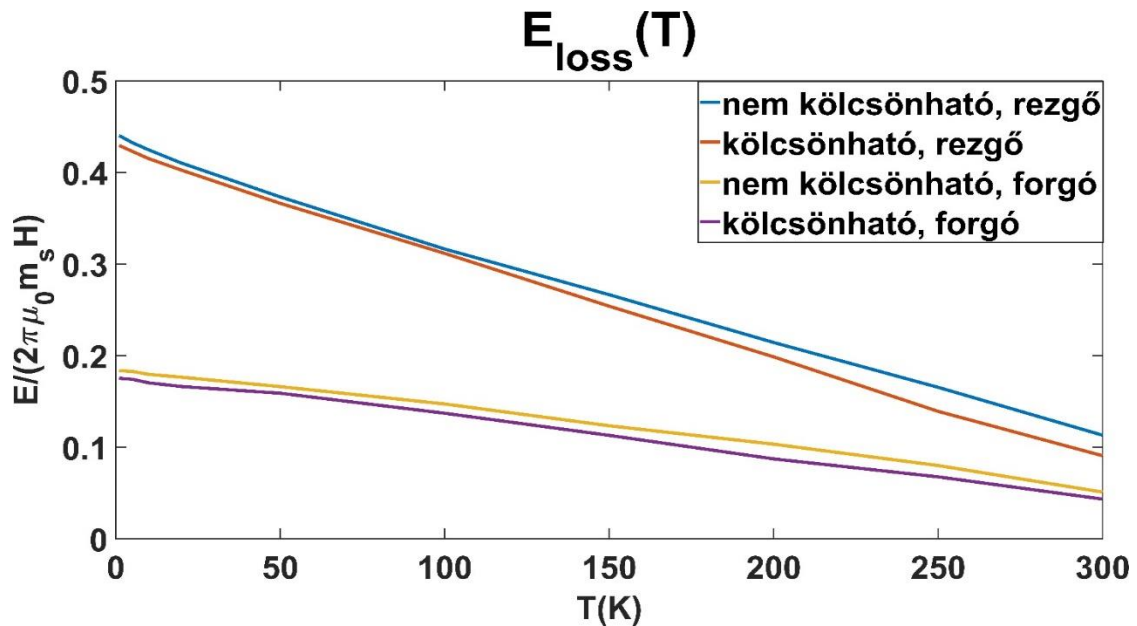
5.25. ábra. Az egy ciklusra jutó energiaveszteség a hőmérséklet függvényében. (rezgő eset, véletlen és rezgéssel azonos irányú orientációk esetében)



5.26. ábra. Különböző hőmérsékleteken rezgő térnél felvett mágnesezési görbék nem kölcsönható rendszernél (A) rezgéssel azonos irányú és B) véletlen orientációk esetében).

## 5.5. Körfrekvencia- és hőmérsékletfüggés

A hőmérsékletfüggést vizsgálva az is látható, hogy a kölcsönhatás mindkét esetben rontja az energiaveszteséget (5.27. ábra). Jól látható, hogy a kölcsönhatás hatása alacsonyabb hőmérsékleten rezgő mágneses térre kisebb, mint magasabb hőmérsékleten. Forgó tér esetén ilyen tendencia nem figyelhető meg.



5.27. ábra. Az egy ciklusra jutó energiaveszteség hőmérséklet függése kölcsönható és nem kölcsönható rendszereknél (forgó és rezgő eset is fal van tüntetve az ábrán)

# Összefoglalás

A mágneses nanorészecskék számos ígéretes orvosi biológiai alkalmazással rendelkeznek. Erre egyik példa a mágneses nanorészecske alapú hipertermia, ami egy alternatív daganatkezelési módszer. Ebben az esetben a tumorsejtekbe bejuttatott szuperparamágneses nanorészecskéket használják fel lokális hőtermelésre. Ennek a megvalósítása úgy történik, hogy a nanorészecskéket időben váltakozó mágneses térbe helyezik. A nanorészecskék mágnesezettség vektorai időben változni fognak a külső mágneses térrel kölcsönhatva. Ennek során a külső térből felvett energiát leadják a közvetlen környezetüknek. A módszer azért alkalmas tumorterápiára, mivel a daganatos sejtek érzékenyebbek a magasabb hőmérsékletre, mint az egészséges sejtek.

Hipertermiás kutatások során leggyakrabban tiszta nanomagnetites anyagokat szoktak vizsgálni. Az értekezés egyik célkitűzése volt egy többalkotós nanomágneses minta megvizsgálása több különböző módszerrel, hogy képet kapjak a fizikai jellemzésével arról, hogy alkalmas lenne-e a gyakorlatban hipertermiás felhasználásokra. Az erre vonatkozó eredményeket a 4. fejezet tartalmazza.

A téma elméleti vizsgálatánál legtöbbször arra törekednek, hogy milyen külső gerjesztő terekkel tudnak a lehető legnagyobb energiaveszteséget elérni a folyamat során. Azonban a hőleadás térbeli fókuszáltsága is egy fontos tényező. Az értekezés második célkitűzése a szakirodalomban lévő, az izotróp nanorészecskék esetén forgó és forgás síkjában lévő statikus mágneses tér kombinációjánál, illetve a rezgő és rezgésre merőleges statikus tér együttes alkalmazásánál tapasztalt szuperlokalizációs effektus meglétének vizsgálata anizotrópiával rendelkező, kölcsönható nanorészecskéknél. Az erre vonatkozó eredményeket az 5. fejezet tartalmazza.

A kutatás kísérleti része során egy többalkotós (arany, vas-oxid, poli-L-lizin) mágneses nanorészecskés mintának (NanoShuttle™-PI) a tulajdonságait vizsgáltam meg több különböző módszerrel. Az anyagvizsgálati módszerek a következők voltak: Raman spektrum felvétele, pásztázó elektronmikroszkópos (SEM)/pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópos (STEM), atomerő mikroszkópos (AFM)/mágneseserő mikroszkópos (MFM) és rezgőmintás magnetométeres (VSM) mérésekkel jellemeztem az anyag fizikai tulajdonságait.

A kutatás elméleti része során a mágneses nanorészecskék mágnesezettsége időfejlődésének leírására a diffúzió ugrásos modellt használtam. Ezek a számítások kinetikus Monte Carlo szimulációkon alapszanak. A modell alapból feltételezi az anizotrópia jelenlétét és tartalmazza a forgó, rezgő és a statikus teret, illetve a kölcsönhatást jellemző dipólteret. A modellt rezgő tér esetén, nem kölcsönható, a rezgés irányával párhuzamos orientációjú részecskék esetén hitelesítettem a Master egyenleten alapuló modellel való összevetéssel.

**T1:** A NanoShuttle™-PI nanorészecskés mintát több mérési eljárás alá vettem, melynek révén információt nyertem a különböző tulajdonságairól. RAMAN mérésekkel beazonosítottam a mintát alkotó anyagokat. A mérések alapján láthatók a forgalmazó leírásában lévő anyagok csúcsai. A vas-oxid maghemit formájában van jelen. SEM/STEM berendezésekkel készített

képek alapján meghatároztam a mintában lévő részecskék méreteloszlását, ami lognormál eloszlásnak felel meg. EDX mérésekkel meg lett határozva egy adott vonal mentén az anyageloszlás. Itt az elvárt anyagokon kívül nikkelt is beazonosítottam [C1].

**T2:** A mágneses tulajdonságok vizsgálata során az AFM/MFM mérések eredményeiből meghatároztam a jellemző klaszterméretet (mágnesezhető tartományok méretét), ami 100-200 nm. VSM méréssel pedig megvizsgáltam a klaszteres szerkezet hatását két különböző (folyadék, szilárd) fázisban a mágneses tulajdonságokra. Megállapítottam, hogy a minta statikus hiszterézist mutat, valamint a hiszterézisgörbe jellege függ attól, hogy a polimer klaszterek el tudnak mozdulni, vagy rögzítettek [C1].

**T3:** A szimulációk keretein belül vizsgáltam véletlenszerű térbeli elhelyezkedésű és orientációjú nem kölcsönható rendszereket. Rezgő és forgó térre kiszámoltam az energiavesztésüket statikus tér jelenlétében. Megvizsgáltam az anizotrópia hatását az energiavesztésre. Az anizotrópia növelésével egyre kiszélesedő és magasabb csúcsokat kaptam rezgőnél nulla statikus tér esetében és forgónál az amplitúdóval megegyező nagyságú statikus térnél [C2].

**T4:** A diffúzió ugrásos modellben a dipól-dipól kölcsönhatást figyelembe véve azt tapasztaltam, hogy a nem kölcsönható esethez képest a csúcsok ellaposodnak és kiszélesednek. A kölcsönhatás erősségének növelésével ez a csökkenés erőteljesebb. A körfrekvencia- és hőmérsékletfüggés vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy a kölcsönhatás minden esetben lecsökkenti az energiavesztést a csúcsértékeknél [C2].

# Summary

Magnetic nanoparticles have many promising biomedical applications. One example of this is magnetic nanoparticle-based hyperthermia, which is an alternative tumor treatment method. In this case, superparamagnetic nanoparticles injected into tumor cells are used for local heat production. This is achieved by placing the nanoparticles in a time-varying magnetic field. The magnetization vectors of the nanoparticles will change over time in interaction with the external magnetic field. In doing so, they release energy taken from the external field to their immediate environment. The method is suitable for tumor therapy because tumor cells are more sensitive to higher temperatures than healthy ones.

During hyperthermic research, pure nanomagnetic materials are most often examined. One of the objectives of the thesis was to examine a multi-component nanomagnetic material using several different methods in order to get an idea of its physical characterization as to whether it would be suitable for hyperthermic applications in practice. The relevant results are described in chapter 4.

In the theoretical investigation of the topic, the aim is usually to find out which external excitation fields are to be used to achieve the greatest possible energy loss during the process. However, the spatial focusing of heat release is also an important factor. The second objective of the dissertation is to investigate the existence of the superlocalization effect observed in the literature, in the case of isotropic nanoparticles, in the case of a combination of a rotating and in-plane static magnetic field, as well as in the combined application of an oscillating and a static field perpendicular to the oscillation, for interacting nanoparticles with anisotropy. The relevant results are described in chapter 5.

During the experimental part of the research, I examined the properties of a multi-component (gold, iron oxide, poly-L-lysine) magnetic nanoparticle sample (NanoShuttle™-PI) using several different methods. The material investigating methods were as follows: Raman spectrum recording, scanning electron microscopy (SEM)/scanning transmission electron microscopy (STEM), atomic force microscopy (AFM)/magnetic force microscopy (MFM) and vibrating sample magnetometer (VSM) measurements to characterize the physical properties of the material.

During the theoretical part of the research, I used the diffusion jump model to describe the time evolution of the magnetization of magnetic nanoparticles. These calculations are based on kinetic Monte Carlo simulations. The model basically assumes the presence of anisotropy and includes the rotating, oscillating and static magnetic fields, as well as the dipole field characterizing the interaction. I validated the model by comparing it with the model based on the Master equation in the case of noninteracting particles with orientation parallel to the direction of oscillation for oscillating field.

**T1:** I presented that I subjected the NanoShuttle™-PI nanoparticle sample to several measurement procedures, through which I obtained information about its various properties. I used RAMAN measurements to identify the materials that make up the sample. Based on the

measurements, the peaks of the materials in the distributor's description are visible. Iron oxide is present in the form of maghemite. Based on images taken with SEM/STEM equipment, I determined the size distribution of the particles in the sample, which corresponds to a lognormal distribution. The material distribution along a given line was determined by EDX measurements. Here, in addition to the expected materials, I also identified nickel [C1].

**T2:** During the examination of the magnetic properties, I determined the characteristic cluster size (the size of the magnetizable regions) from the results of the AFM/MFM measurements, which was found to be 100–200 nm. I investigated the effect of the cluster structure on the magnetic properties in two different phases (liquid, solid) using VSM measurements. I found that the sample shows static hysteresis, and the nature of the hysteresis curve depends on whether the polymer clusters can move or are fixed [C1].

**T3:** Within the framework of simulations, I examined noninteracting systems with random spatial location and orientation. I calculated the energy loss for oscillating and rotating field in the presence of a static field. I investigated the effect of anisotropy on energy loss. By increasing the anisotropy, I got wider and higher peaks in the case of oscillation with zero static field and in the case of rotation with a static field of the same magnitude as the amplitude [C2].

**T4:** Taking into account the dipole-dipole interaction in the diffusion jump model, I found that the peaks flatten and widen compared to the noninteracting case. As the strength of the interaction increases, this decrease is stronger. During the examination of the angular frequency and temperature dependence, I found that the interaction reduces the energy loss at the peak values in all cases [C2].

# Köszönetnyilvánítás

Először is szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Szabó Istvánnak, hogy az évek során mindvégig segítette útmutatásaival a munkámat, megfigyeléseivel és tanácsaival hozzájárult szakmai sikerességemhez, önzetlen támogatására mindig számíthattam.

Köszönettel tartozom Dr. Nándori Istvánnak, hogy általa bekapcsolódhattam az elméleti hipertermiás kutatásokba. A vele történő közös megbeszélések mindig nagy hasznomra váltak.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Mészáros Sándornak, hogy a hideglaborban a vele eltöltött idő alatt jobban megismerhettem a téma kísérleti oldalát a mesterképzés alatt.

Köszönöm Dr. Márián István Gábornak, hogy tapasztalataival és tanácsaival segítette a PhD-s előremeneteletemet.

Szeretném megköszönni Dr. Vad Kálmánnak, hogy az adminisztrációnál nyújtott segítségével hozzájárult a második cikkem külföldi folyóiratban történő publikálásához.

És végül hálás köszönettel tartozom a családomnak és a barátaimnak, hogy ösztönzésükkel és támogatásukkal hozzájárultak céljaim eléréséhez.

# Publikációs lista

## Az értekezés témájában megjelent közlemények:

- [C1] Vilmos Vékony, Csaba Matta, Petra Pál, István A. Szabó, Structural and magnetic characterisation of a biocompatible magnetic nanoparticle assembly, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 545 168772 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168772>
- [C2] Vilmos Vékony, István G. Márián, István A. Szabó, Effect of magnetic anisotropy and interaction on spatial focused hyperthermia for rotating and oscillating fields, *Heliyon* 10 e38290 (2024), <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e38290>

## További közlemények:

- Zsófia Iszály, Katinka Lovász, Imre Nagy, István G. Márián, Judit Rácz, István A. Szabó, Lóránt Tóth, Norman F. Vas, Vilmos Vékony, István Nándori, Efficiency of magnetic hyperthermia in the presence of rotating and static fields, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 466 452–462 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.043>

## Konferenciaközlemények:

- Vilmos Vékony, Csaba Matta, István A. Szabó, Study of clustering effect in magnetic nanoparticle based materials for biomedical applications, ICTF-JVC 2020, 2020.11.22–26. (poszter)
- Vilmos Vékony, István Nándori, István A. Szabó, Diffusional and driven jumps of magnetic moments in nanoparticles, DIMAT 2021, 2021.07.4-9. (poszter)
- Vilmos Vékony, Investigation of magnetic nanoparticles under external magnetic field, DOFFI 2021, 2021.09.16-18. (előadás)
- Vilmos Vékony, Mágneses nanorészecske rendszerek vizsgálata hipertermiás alkalmazásokhoz, Magyar Fizikus Vándorgyűlés, 2022.08.21-24. (előadás)
- Vilmos Vékony, Mágneses nanorészecskék kísérleti és elméleti vizsgálata, FKNSZ-MB, 2024.11.12. (előadás)

# Irodalomjegyzék

- [1] D. Ortega, Q. A. Pankhurst, Magnetic hyperthermia, *Nanoscience* 1 60–88 (2013), <https://doi.org/10.1039/9781849734844-00060>
- [2] P. Ilg, Diffusion-jump model for the combined Brownian and Néel relaxation dynamics of ferrofluids in the presence of external fields and flow, *Physical Review E* 100 (2) 022608 ISSN 15393755 (2019), <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.022608>
- [3] A. Rajan, N. K. Sahu, Review on magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia for cancer therapy, *Journal of Nanoparticle Research* 22 319 (2020), <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05045-9>
- [4] Z. Farzanegan, M. Tahmasbi, Evaluating the applications and effectiveness of magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment: A systematic review, *Applied Radiation and Isotopes* 198 110873 ISSN 0969-8043 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.110873>
- [5] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F. J. Teran, Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia, *Applied Physics Review* 2 041302 (2015), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4935688>
- [6] L. Kafrouni, O. Savadogo, Recent progress on magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia, *Progress in Biomaterials* 5 147–160 (2016), <https://doi.org/10.1007/s40204-016-0054-6>
- [7] M. Peiravi, H. Eslami, M. Ansari, H. Zare-Zardini, Magnetic hyperthermia: Potentials and limitations, *Journal of the Indian Chemical Society* 99 (1) 100269, ISSN 0019-4522 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100269>
- [8] O. R. Farzam, N. Mehran, F. Bilan, E. Aghajani, R. Dabbaghipour, G. A. Shahgoli, B. Baradaran, Nanoparticles for imaging-guided photothermal therapy of colorectal cancer, *Heliyon* 9 (11) e21334 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21334>
- [9] M. Arif, A. F. Nawaz, S. Ullah khan, H. Mueen, F. Rashid, H. A. Hemeg, A. Rauf, Nanotechnology-based radiation therapy to cure cancer and the challenges in its clinical applications, *Heliyon* 9 (6) e17252 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17252>
- [10] B. K. Najafabad, N. Attaran, M. Barati, Z. Mohammadi, M. Mahmoudi, A. Sazgarnia, Cobalt ferrite nanoparticle for the elimination of CD133+CD44<sup>+</sup> and CD44<sup>+</sup>CD24<sup>-</sup>, in breast and skin cancer stem cells, using non-ionizing treatments, *Heliyon* 9 (10) e19893 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19893>

- [11] M. Domenech, I. Marrero-Berrios, M. Torres-Lugo, C. Rinaldi, Lysosomal membrane permeabilization by targeted magnetic nanoparticles in alternating magnetic fields, *ACS Nano* 7 (6) 5091–5101 (2013), <https://doi.org/10.1021/nn4007048>
- [12] M. Creixell, A.C. Bohorquez, M. Torres-Lugo, C. Rinaldi, EGFR-targeted magnetic nanoparticle heaters kill cancer cells without a perceptible temperature rise, *ACS Nano* 5 (9) 7124-7129 (2011), <https://doi.org/10.1021/nn201822b>
- [13] S. Gao, M. Zheng, X. Ren, Y. Tang, X. Liang, Local hyperthermia in head and neck cancer: mechanism, application and advance, *Oncotarget* 7 (35) 57367–57378 (2016), <https://doi.org/10.18632/oncotarget.10350>
- [14] V. E. Kouloulis, C. E. Dardoufas, J. R. Kouvaris, C. S. Gennatas, A. K. Polyzos, H. J. Gogas, P. H. Sandilos, N. K. Uzunoglu, E. G. Malas, and L. J. Vlahos, Liposomal doxorubicin in conjunction with reirradiation and local hyperthermia treatment in recurrent breast cancer: a phase I/II trial, *Clinical Cancer Research* 8 (2) 374–382 (2002), PMID: 11839652
- [15] H. Fatima, T. Charinpanitkul, Kyo-Seon Kim, Fundamentals to Apply Magnetic Nanoparticles for Hyperthermia Therapy, *Nanomaterials (Basel)* 11 (5) 1203 (2021), <https://doi.org/10.3390/nano11051203>
- [16] I. M. Obaidat, V. Narayanaswamy, S. Alaabed, S. Sambasivam, C. V. V. Muralee Gopi, Principles of Magnetic Hyperthermia: A Focus on Using Multifunctional Hybrid Magnetic Nanoparticles, *Magnetochemistry* 5 (4) 67 (2019), <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry5040067>
- [17] S. Guba, B. Horváth, I. Szalai, Application and comparison of thermistors and fiber optic temperature sensor reference for ILP measurement of magnetic fluids in double cell magnetic hyperthermia, *Heliyon* 8 (6) e09606 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09606>
- [18] D. Khan, A. ur Rahman, P. Kumam, W. Watthayu, K. Sitthithakerngkiet, A. M. Galal, Thermal analysis of different shape nanoparticles on hyperthermia therapy on breast cancer in a porous medium: A fractional model, *Heliyon* 8 (8) e10170 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10170>
- [19] L. M. AL-Harbi, M.S.A. Darwish, Functionalized iron oxide nanoparticles: synthesis through ultrasonic-assisted co-precipitation and performance as hyperthermic agents for biomedical applications, *Heliyon* 8 (6) e09654 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09654>
- [20] Z. Behrouzkia, Z. Joveini, B. Keshavarzi, N. Eyvazzadeh, R. Z. Aghdam, Hyperthermia: How Can It Be Used? , *Oman Medical Journal* 31 (2) 89-97 (2016), <http://dx.doi.org/10.5001/omj.2016.19>
- [21] G. P. Skandalakis, D. R. Rivera, C. D. Rizea, A. Bouras, J. G. J. Raj, D. Bozec, C. G. Hadjipanayis, Hyperthermia treatment advances for brain tumors, *International Journal of Hyperthermia* 37 (2) 3-19 (2020), <https://doi.org/10.1080/02656736.2020.1772512>

- [22] K. R. Sekhar, V. N. Sonar, V. Muthusamy, S. Sasi, A. Laszlo, J. Sawani, N. Horikoshi, R. Higashikubo, R. G. Bristow, M. J. Borrelli, P. A. Crooks, J. R. Lepock, J. L. Roti Roti, M. L. Freeman, Novel Chemical Enhancers of Heat Shock Increase Thermal Radiosensitization through a Mitotic Catastrophe Pathway, *Cancer Research* 67 (2) 695–701 (2007), <https://doi.org/10.1158/0008-5472.CAN-06-3212>
- [23] H. H. Kampinga, E. Dikomey, Hyperthermic radiosensitization: mode of action and clinical relevance. *International Journal of Radiation Biology* 77 (4) 399–408 (2001) <https://doi.org/10.1080/09553000010024687>
- [24] M. R. Horsman, J. Overgaard, Hyperthermia: a potent enhancer of radiotherapy, *Clinical Oncology*, 19 (6) 418-426 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.clon.2007.03.015>
- [25] M. Takemoto, M. Kuroda, M. Urano, Y. Nishimura, S. Kawasaki, H. Kato, Y. Okumura, S. Akaki, S. Kanazawa, J. Asaumi, I. Joja, Y. Hiraki, The effect of various chemotherapeutic agents given with mild hyperthermia on different types of tumours, *International Journal of Hyperthermia* 19 (2) 193–203 (2003), <https://doi.org/10.1080/0265673021000035235>
- [26] P. L. Ausmus, A. V. Wilke, D. L. Frazier, Effects of Hyperthermia on Blood Flow and cis-Diamminedichloroplatinum(II) Pharmacokinetics in Murine Mammary Adenocarcinomas, *Cancer Research* 52 (18) 4965–4968 (1992), PMID: 1516052
- [27] M.-C. Kim, D.-K. Kim, S.-H. Lee, M.S. Amin, Il-Han Park, Charn-Jung Kim, M. Zahn, Dynamic characteristics of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in a viscous fluid under an external magnetic field, *IEEE Transactions on Magnetics*, 42(4) 979-982 (2006), <https://doi.org/10.1109/TMAG.2006.872032>
- [28] D. Chang, M. Lim, J. A. C. M. Goos, R. Qiao, Y. Y. Ng, F.M. Mansfeld, M. Jackson, T.P. Davis, M. Kavallaris, Biologically Targeted Magnetic Hyperthermia: Potential and Limitations, *Frontiers in Pharmacology* 9 831 (2018), <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.00831>
- [29] A. J. Peer, M. J. Grimm, E. R. Zynda, E. A. Repasky, Diverse immune mechanisms may contribute to the survival benefit seen in cancer patients receiving hyperthermia. *Immunologic Research* 46 137–154 (2010), <https://doi.org/10.1007/s12026-009-8115-8>
- [30] M. Szwed, A. Marczak, Application of Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia for Cancer Treatment—The Current State of Knowledge, *Cancers* 16 (6) 1156 (2024), <https://doi.org/10.3390/cancers16061156>
- [31] W. L. Haisler, D. M. Timm, J. A. Gage, H. Tseng, T. C. Killian, G. R. Souza, Three-dimensional cell culturing by magnetic levitation, *Nature Protocols* 8 (10) 1940–1949 (2013), <https://doi.org/10.1038/nprot.2013.125>

- [32] H. Jaganathan, J. Gage, F. Leonard, S. Srinivasan, G. R. Souza, B. Dave, B. Godin, Three-Dimensional In Vitro Co-Culture Model of Breast Tumor using Magnetic Levitation, *Scientific Reports* 4 6468 (2014), <https://doi.org/10.1038/srep06468>
- [33] A. Ali, T. Shah, R. Ullah, P. Zhou, M. Guo, M. Ovais, Z. Tan and YuKui Rui, Review on Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Diverse Applications, *Frontiers in Chemistry* 9 629054 (2021), <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054>
- [34] J. R. Vargas-Ortiz, C. Gonzalez, K. Esquivel, Magnetic Iron Nanoparticles: Synthesis, Surface Enhancements, and Biological Challenges, *Processes* 10 2282 (2022), <https://doi.org/10.3390/pr10112282>
- [35] M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications, *Journal of the Iranian Chemical Society* 7 1-37 (2010), <https://doi.org/10.1007/BF03245856>
- [36] C. Baker, S. I. Shah, S. K. Hasanain, Magnetic behavior of iron and iron-oxide nanoparticle/polymer composites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 280 412–418 (2004), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.03.037>
- [37] S. Kralj, D. Makovec, Magnetic Assembly of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Clusters into Nanochains and Nanobundles, *ACS Nano* 9 (10) 9700–9707 (2015), <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02328>
- [38] J. Carvell, E. Ayieta, A. Gavrin, Ruihua Cheng, V. R. Shah, Magnetic properties of iron nanoparticle, *Journal of Applied Physics* 107 103913 (2010), <https://doi.org/10.1063/1.3428415>
- [39] E. C. Abenojar, S. Wickramasinghe, J. Bas-Concepcion, A. C. S. Samia, Structural effects on the magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles, *Progress in Natural Science: Materials International* 26 440–448 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.09.004>
- [40] S. M. Cassim, A. J. Giustini, A. A. Petryk, R. A. Strawbridge, P. J. Hoopes, Iron oxide nanoparticle hyperthermia and radiation cancer treatment, *Proceedings 7181 Energy-based Treatment of Tissue and Assessment V; 718100* (2009), <https://doi.org/10.1117/12.810035>
- [41] S. Laurent, S. Dutz, U. O. Häfeli, M. Mahmoudi, Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Advances in Colloid and Interface Science* 166 8–23 (2011), <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.003>
- [42] N. M. Mahmoodi, Surface modification of magnetic nanoparticle and dye removal from ternary systems, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 27 251–259 (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.042>

- [43] D. Zahn, J. Landers, J. Buchwald, M. Diegel, S. Salamon, R. Müller, M. Köhler, G. Ecke, H. Wende, S. Dutz, Ferrimagnetic Large Single Domain Iron Oxide Nanoparticles for Hyperthermia Applications, *Nanomaterials* 12 (3) 343 (2022), <https://doi.org/10.3390/nano12030343>
- [44] J. F. Hainfeld, L. Lin, D. N. Slatkin, F. A. Dilmanian, T. M. Vadas, H. M. Smilowitz, Gold Nanoparticle Hyperthermia Reduces Radiotherapy Dose, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 10 (8) 1609-1617 (2014), <https://doi.org/10.1016/j.nano.2014.05.006>
- [45] T. V. Lyuty, O. M. Hryshko, M. Y. Yakovenko, Uniform and nonuniform precession of a nanoparticle with finite anisotropy in a liquid: Opportunities and limitations for magnetic fluid hyperthermia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 473 198–204 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.074>
- [46] P. Ilg, M. Kröger, Field- and concentration-dependent relaxation of magnetic nanoparticles and optimality conditions for magnetic fluid hyperthermia, *Scientific Reports* 13 16523 (2023), <https://doi.org/10.1038/s41598-023-43140-8>
- [47] T. E. Torres, E. Lima, M. P. Calatayud, B. Sanz, A. Ibarra, R. Fernández-Pacheco, A. Mayoral, C. Marquina, M. R. Ibarra, G. F. Goya, The relevance of Brownian relaxation as power absorption mechanism in Magnetic Hyperthermia. *Scientific Reports* 9 3992 (2019), <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40341-y>
- [48] L. Maldonado-Camargo, I. Torres-Díaz, A. Chiu-Lam, M. Hernández, C. Rinaldi, Estimating the contribution of Brownian and Néel relaxation in a magnetic fluid through dynamic magnetic susceptibility measurements, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 412 223-233 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.03.087>.
- [49] R. Hergt, S. Dutz, Magnetic particle hyperthermia—biophysical limitations of a visionary tumour therapy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 311 187–192 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.1156>
- [50] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Journal of physics D: Applied physics*, 36 R167–R181 (2003), DOI: 10.1088/0022-3727/36/13/201
- [51] S. Hayek, C.J. Chen, Y. Haik, V. Mohite, Application of Nanomagnetic Particles in Hyperthermia Cancer Treatment, *NSTI-Nanotechnology Conference and Trade Show 2* 67-70, ISBN 0-9767985-7-3 (2006)
- [52] V. N. Nikiforov, Magnetic induction hyperthermia, *Russian Physics Journal* 50 913–924 (2007), <https://doi.org/10.1007/s11182-007-0133-1>

- [53] S. Ruta, R. Chantrell, O. Hovorka, Unified model of hyperthermia via hysteresis heating in systems of interacting magnetic nanoparticles, *Scientific Reports* 5 9090 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep09090>
- [54] G. T. Landi, Role of dipolar interaction in magnetic hyperthermia, *Physical Review B* 89 (1) 014403 (2014), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.014403>
- [55] D. F. Coral, P. M. Zélis, M. Marciello, M. D. P. Morales, A. Craievich, F. H. Sanchez, M. B. F. van Raap, On the effect of nanoclustering and dipolar interactions in heat generation for magnetic hyperthermia, *Langmuir* 32 (5) 1201–1213 (2016), <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03559>
- [56] I. Conde-Leborán, D. Serantes, D. Baldomir, Orientation of the magnetization easy axes of interacting nanoparticles: Influence on the hyperthermia properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 380 321–324 (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.022>
- [57] M. Anand, V. Banerjee, J. Carrey, Relaxation in one-dimensional chains of interacting magnetic nanoparticles: Analytical formula and kinetic Monte Carlo simulations, *Physical Review B* 99 (2) 024402 (2019), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.024402>
- [58] S. Libring, Á. Enríquez, H. Lee, and L. Solorio, In Vitro Magnetic Techniques for Investigating Cancer Progression, *Cancers* 2021 13 (17) 4440 (2021) <https://doi.org/10.3390/cancers13174440>
- [59] R. Fu, Y. Yan, C. Roberts, Z. Liu, Y. Chen, The role of dipole interactions in hyperthermia heating colloidal clusters of densely-packed superparamagnetic nanoparticles, *Scientific Reports* 8 4704 (2018), <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23225-5>
- [60] A. F. Abu-Bakr, A. Y. Zubarev, On the theory of magnetic hyperthermia: clusterization of nanoparticles, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 378 (2171) 20190251 (2020), <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0251>
- [61] K. Simeonidis, M. P. Morales, M. Marciello, M. Angelakeris, P. de la Presa, A. Lazaro-Carrillo, A. Tabero, A. Villanueva, O. Chubykalo-Fesenko, D. Serantes, In-situ particles reorientation during magnetic hyperthermia application: Shape matters twice, *Scientific Reports* 6 38382 (2016), <https://doi.org/10.1038/srep38382>
- [62] E. Myrovali, N. Maniotis, A. Makridis, A. Terzopoulou, V. Ntomprougkidis, K. Simeonidis, D. Sakellari, O. Kalogirou, T. Samaras, R. Salikhov, M. Spasova, M. Farle, U. Wiedwald & M. Angelakeris, Arrangement at the nanoscale: Effect on magnetic particle hyperthermia, *Scientific Reports* 6 37934 (2016), <https://doi.org/10.1038/srep37934>

- [63] S. I. Denisov, T. V. Lyutyy, B. O. Pedchenko, O. M. Hryshko, Induced magnetization and power loss for a periodically driven system of ferromagnetic nanoparticles with randomly oriented easy axes, *Physical Review B* 94 (2) 024406 (2019), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.024406>
- [64] T.V. Lyutyy, O. M. Hryshko, A. A. Kovner, Power loss for a periodically driven ferromagnetic nanoparticle in a viscous fluid: The finite anisotropy aspects, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 446 (2018) 87–94, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.09.021>
- [65] J. Dieckhoff, M. Schilling, F. Ludwig, Magnetic marker based homogeneous bioassays utilizing rotating magnetic fields, *Journal of Applied Physics* 115, 17B304 (2014), <https://doi.org/10.1063/1.4862943>
- [66] Z. M. Sherman, J. L. Pallone, R. M. Erbb J. W. Swan, Enhanced diffusion and magnetophoresis of paramagnetic colloidal particles in rotating magnetic fields, *Soft Matter* 15 6677-6689 (2019), <https://doi.org/10.1039/C9SM00890J>
- [67] B. Mehdaoui, J. Carrey, M. Stadler, A. Cornejo, C. Nayral, F. Delpech, B. Chaudret, M. Respaud, Influence of a transverse static magnetic field on the magnetic hyperthermia properties and high-frequency hysteresis loops of ferromagnetic FeCo nanoparticles, *Applied Physics Letters* 100 052403 (2012), <http://dx.doi.org/10.1063/1.3681361>
- [68] E. Myrovali, N. Maniotis, T. Samaras, M. Angelakeris, Spatial focusing of magnetic particle hyperthermia, *Nanoscale Advances* 2 (1) 408-416 (2020), <https://doi.org/10.1039/C9NA00667B>
- [69] R. Onodera, E. Kita, M. Kishimoto, T. Kuroiwa, H. Yanagihara, Dynamic hysteresis measurement of magnetic nano particle suspensions in parallel and perpendicular DC magnetic fields, *IEEE Transactions on Magnetics* 57 (2) 6100605 (2021), <https://doi.org/10.1109/TMAG.2020.3021428>
- [70] P. M. Déjardin, Yu. P. Kalmykov, B. E. Kashevsky, H. El Mrabti, I. S. Poperechny, Yu. L. Raikher, S. V. Titov, Effect of a dc bias field on the dynamic hysteresis of single-domain ferromagnetic particles, *Journal of Applied Physics* 107 (7) 073914 (2010), <https://doi.org/10.1063/1.3359722>
- [71] H. E. Mrabti, S. V. Titov, Pierre-Michail Déjardin, Y. P. Kalmykov, Nonlinear stationary ac response of the magnetization of uniaxial superparamagnetic nanoparticles, *Journal of Applied Physics* 110 (2) 023901 (2011), <https://doi.org/10.1063/1.3605536>
- [72] K. Murase, A Simulation Study on the Specific Loss Power in Magnetic Hyperthermia in the Presence of a Static Magnetic Field, *Open Journal of Applied Sciences* 6 839-851 (2016), <http://dx.doi.org/10.4236/ojapps.2016.612073>

- [73] R. Dhavalikar, C. Rinaldi, Theoretical predictions for spatially-focused heating of magnetic nanoparticles guided by magnetic particle imaging field gradients, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 419 267–273 (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.038>
- [74] R. A. Rytov, N. A. Usov, Specific absorption rate of randomly oriented magnetic nanoparticles in a static magnetic field, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 14 485–493 (2023), <https://doi.org/10.3762/bjnano.14.39>
- [75] Z. Zhao, C. Rinaldi, Magnetization Dynamics and Energy Dissipation of Interacting Magnetic Nanoparticles in Alternating Magnetic Fields with and without A Static Bias Field, *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (36) 21018-21030 (2018), <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04071>
- [76] L. Landau, E. Lifshitz, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* 8 153-169 (1935)
- [77] T. L. Gilbert and J. M. Kelly, Anomalous rotational damping in ferromagnetic sheets, *Conference Magnetism and Magnetic Materials*, Pittsburgh PA June 14–16, 1955. New York: American Institute of Electrical Engineers, Oct. 1955, pp. 253–263.
- [78] T. V. Lyutyy, S. I. Denisov, A.Y. Peletskiy, C. Binns, Energy dissipation in single-domain ferromagnetic nanoparticles: Dynamical approach, *Physical Review B* 91 (5) 054425 (2015), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.054425>
- [79] S. Yoon, Determination of the Temperature Dependence of the Magnetic Anisotropy Constant in Magnetite Nanoparticles, *Journal of the Korean Physical Society* 59 (5), 3069 - 3073 (2011), <https://doi.org/10.3938/jkps.59.3069>
- [80] F. Luis, J. M. Torres, L. M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fetta, J.-L. Maurice, and A. Vaurès, Enhancement of the magnetic anisotropy of nanometer-sized Co clusters: Influence of the surface and of interparticle interactions, *Physical Review B* 65 (9) 094409 (2002), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.094409>
- [81] D. Sarkar, M. Mandal, Static and Dynamic Magnetic Characterization of DNA-Templated Chain-Like Magnetite Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (5) 3227–3234 (2012), <https://doi.org/10.1021/jp208020z>
- [82] X. X. Zhang, *Magnetic Relaxation and Quantum Tunneling of Magnetization*, *Handbook of Advanced Magnetic Materials*. Springer, Boston, MA (2006). [https://doi.org/10.1007/1-4020-7984-2\\_5](https://doi.org/10.1007/1-4020-7984-2_5)
- [83] A. Rostamnejadi, H. Salamati, P. Kameli, H. Ahmadvand, Superparamagnetic behavior of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  nanoparticles prepared via sol–gel method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 3126–3131 (2009), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.05.035>
- [84] A. Morawiec, *Orientations and Rotations*, Springer (2004), <https://doi.org/10.1007%2F978-3-662-09156-2>

- [85] V. Balakrishnan, How is a vector rotated?, *Resonance* 4 (10) 61–68, <https://doi.org/10.1007/BF02834260>
- [86] C. J. Taylor, D. J. Kriegman, *Minimization on the Lie Group SO(3) and Related Manifolds* (1994)
- [87] J. Carrey, B. Mehdaoui, M. Respaud, Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization, *Journal of Applied Physics* 109 (8) 083921 (2011), <http://dx.doi.org/10.1063/1.3551582>
- [88] I. J. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. Pilar Calatayud, G. F. Goya, F. H. Sánchez, Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad and the ugly, *Journal of Applied Physics* 118 (18) 184304 (2015), <https://doi.org/10.1063/1.4935484>
- [89] T. Yamaminami, S. Ota, S. B. Trisnanto, M. Ishikawa, T. Yamada, T. Yoshida, K. Enpuku, Y. Takemura, Power dissipation in magnetic nanoparticles evaluated using the AC susceptibility of their linear and nonlinear responses, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 517 167401 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167401>
- [90] R.E. Rosensweig, Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252 370–374 (2002), [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00706-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0)
- [91] I. Mészáros, Rezgőmintás magnetométeres mérések az anyagvizsgálatban, *Anyagok Világa* 2007/6., [http://anyagokvilaga.hu/tartalom/2007/jun/1\\_Anyagok%20Vilga%202\\_korr\\_jav.pdf](http://anyagokvilaga.hu/tartalom/2007/jun/1_Anyagok%20Vilga%202_korr_jav.pdf) (online)
- [92] I. Lázár, L. Harasztosi, E. Virga, I. A. Szabó, General synthesis and properties of silica aerogel composites containing guests from gas-filled spheres to magnetic field-oriented nanoparticles, *Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials Poster programme* (2012)
- [93] L. Harasztosi, D. L. Beke, *Acta Physica Debrecenia* 30 (7) (1995)
- [94] R. R. Jones, D. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, V. K. Valev, *Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers, Nanoscale Research Letters* 14 231 (2019), <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3039-2>
- [95] H. Lai, F. Xu, L. Wang, A review of the preparation and application of magnetic nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering, *Journal of Material Science* 53 8677–8698 (2018), <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2095-9>
- [96] I. Pozsgai, *A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai*, ELTE Eötvös Kiadó Kft., Budapest (1994)

- [97] A. Alessandrini, P. Facci, AFM: a versatile tool in biophysics, *Measurement Science and Technology* 16 R65–R92 (2005), <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/16/6/R01>
- [98] N. K. Howell, G. Arteaga, S. Nakai, E. C. Y. Li-Chan, Raman Spectral Analysis in the C-H Stretching Region of Proteins and Amino Acids for Investigation of Hydrophobic Interactions, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47 (3) 924–933 (1999), <https://doi.org/10.1021/jf9810741>
- [99] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Sildos, Ma. Pärns, Polarisation dependent Raman study of single-crystal nickel oxide, *Central European Journal of Physics* 9 (4) 1096-1099 (2011), <http://dx.doi.org/10.2478/s11534-010-0130-9>
- [100] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos and M. Pärns, Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO, *Journal of Physics: Conference Series* 93 012039 (2007), <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/93/1/012039>
- [101] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, J. Grabis, I. Sildos, V.I. Voronin, I.F. Berger and V.A. Kazantsev, Structural and Magnetic Properties of Nickel Oxide Nanopowders, *Solid State Phenomena* 168-169 341-344 (2011), <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.168-169.341>
- [102] A. M. Jubb, H. C. Allen, Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition, *ACS Applied Materials and Interfaces* 2 (10) 2804–2812 (2010), <https://doi.org/10.1021/am1004943>
- [103] M. Hanesch, Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies, *Geophysical Journal International* 177 (3) 941–948 (2009), <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x>
- [104] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, M. T. de Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *Journal of Raman spectroscopy* 28 (11) 873-878 (1997), [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11%3C873::AID-JRS177%3E3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11%3C873::AID-JRS177%3E3.0.CO;2-B)
- [105] A. V. Mikhonin, N. S. Myshakina, S. V. Bykov, and S. A. Asher, UV Resonance Raman Determination of Polyproline II, Extended 2.51-Helix, and  $\beta$ -Sheet  $\Psi$  Angle Energy Landscape in Poly-L-Lysine and Poly-L-Glutamic Acid, *Journal of American Chemical Society* 127 (21) 7712-7720 (2005), <https://doi.org/10.1021/ja044636s>
- [106] D. Carrier, M. Pezolet, Raman spectroscopic study of the interaction of poly-L-lysine with dipalmitoylphosphatidylglycerol bilayers, *Biophysical Journal* 46 (4) 497–506 (1984), [https://dx.doi.org/10.1016%2FS0006-3495\(84\)84047-3](https://dx.doi.org/10.1016%2FS0006-3495(84)84047-3)
- [107] L. Ma, Z. Ahmed, A. V. Mikhonin, and S. A. Asher, UV resonance Raman measurements of poly-L-lysine's conformational energy landscapes: dependence on perchlorate concentration and temperature, *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (26) 7675-7680 (2007), <https://doi.org/10.1021/jp0703758>

- [108] G. Cordova, B. Y. Lee, Z. Leonenko, Magnetic Force Microscopy for Nanoparticle Characterization, *Nano World Journal* 2 (1) 10-14 (2016), <http://dx.doi.org/10.17756/nwj.2016-022>
- [109] P. Bender, J. Fock, M. F. Hansen, L. K. Bogart, P. Southern, F. Ludwig, F. Wiekhorst, W. Szczerba, L. J. Zeng, D. Heinke, N. Gehrke, M. T. Fernández Díaz, D. González-Alonso, J. I. Espeso, J. Rodríguez Fernández and C. Johansson, Influence of clustering on the magnetic properties and hyperthermia performance of iron oxide nanoparticles, *Nanotechnology* 29 (42) 425705 (2018), <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aad67d>
- [110] M. Angelakeris, Magnetic nanoparticles: A multifunctional vehicle for modern theranostics, *Biochimica et Biophysica Acta* 1861 (6) 1642-1651 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2017.02.022>
- [111] U. Gneveckow, A. Jordan, R. Scholz, V. Bruss, N. Waldofner, J. Ricke, A. Feussner, B. Hildebrandt, B. Rau, P. Wust, Description and characterization of the novel hyperthermia and thermoablation system for clinical magnetic fluid hyperthermia, *Medical Physics* 31 (6) 1444–1451 (2004), <https://doi.org/10.1118/1.1748629>
- [112] B. Thiesen, A. Jordan, Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia, *International Journal of Hyperthermia* 24 (6) 467–474 (2008), <https://doi.org/10.1080/02656730802104757>
- [113] Zs. Iszály, I.G. Márián, I.A. Szabó, A. Trombettoni, I. Nándori, Theory of superlocalized magnetic nanoparticle hyperthermia: Rotating versus oscillating fields, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 541 168528 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168528>
- [114] Zs. Iszály, I. Gresits, I. G. Márián, Gy. Thuróczy, O. Sági, B. G. Márkus, F. Simon, I. Nándori, Polarized superlocalization in magnetic nanoparticle hyperthermia, *Journal of Physics D: Applied Physics* 55 205001 (2022), <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac526d>
- [115] H. Jalili, B. Aslibeiki, A. Ghotbi Varzaneh, V. A. Chernenko, The effect of magneto-crystalline anisotropy on the properties of hard and soft magnetic ferrite nanoparticles, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 10 1348–1359 (2019), <https://doi.org/10.3762%2Fbjnano.10.133>
- [116] U. M. Engelmann, *Assessing Magnetic Fluid Hyperthermia: Magnetic Relaxation Simulation, Modeling of Nanoparticle Uptake inside Pancreatic Tumor Cells and In Vitro Efficacy*, 1st edition, Infinite Science Publishing: Lübeck, Germany; ISBN 978-3945954584 (2019)
- [117] N. A. Usov, Iron oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia, *SPIN* 9 (2) 1940001 (2019), <https://doi.org/10.1142/S2010324719400010>

- [118] N. A. Usov, E. M. Gubanova, Z. H. Wei, Specific absorption rate of assembly of magnetic nanoparticles with uniaxial anisotropy, *Journal of Physics Conference Series* 1439 (1) 012044 (2020), <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1439/1/012044>
- [119] N. A. Usov, R. A. Rytov, V. A. Bautin, Properties of assembly of superparamagnetic nanoparticles in viscous liquid, *Scientific Reports* 11 (1) 6999 (2021), <https://www.nature.com/articles/s41598-021-86323-x>
- [120] N. A. Usov, O. N. Serebryakova, V. P. Tarasov, Interaction Effects in Assembly of Magnetic Nanoparticles, *Nanoscale Research Letters* 12 489 (2017), <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2263-x>
- [121] N. A. Usov, M. S. Nesmeyanov, E. M. Gubanova, N. B. Epshtein, Heating ability of magnetic nanoparticles with cubic and combined anisotropy, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 10 305–314 (2019), <https://doi.org/10.3762%2Fbjnano.10.29>
- [122] U. M. Engelmann, C. Shasha, E. Teeman, I. Slabu, K. M. Krishnan, Predicting size-dependent heating efficiency of magnetic nanoparticles from experiment and stochastic Néel-Brown Langevin simulation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 471 450–456 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.041>
- [123] H. Mamiya, H. Fukumoto, J. L. C. Huaman, K. Suzuki, Estimation of Magnetic Anisotropy of Individual Magnetite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia, *ACS Nano* 14 (7) 8421–8432 (2020), <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c02521>
- [124] Zs. Iszály, K. Lovász, I. Nagy, I.G. Márián, J. Rácz, I.A. Szabó, L. Tóth, N.F. Vas, V. Vékony, I. Nándori, Efficiency of magnetic hyperthermia in the presence of rotating and static fields, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 466 452–462 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.043>
- [125] J. O. Andersson, C. Djurberg, T. Jonsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, Monte Carlo studies of the dynamics of an interacting monodisperse magnetic-particle system, *Physical Review B* 56 (21) 13983 (1997), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.13983>
- [126] R. W. Chantrell, N. Walmsley, J. Gore, M. Maylin, Calculations of the susceptibility of interacting superparamagnetic particles, *Physical Review B* 63 (2) 024410 (2000), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.024410>
- [127] É. Martin, Y. Gossuin, S. Bals, S. Kavak, Q. L. Vuong, Monte Carlo simulations of the magnetic behaviour of iron oxide nanoparticle ensembles: taking size dispersion, particle anisotropy, and dipolar interactions into account, *The European Physical Journal B* 95 201 (2022), <https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-022-00468-w>
- [128] A. Satoh, M. Aoshima, 3D Monte Carlo simulations of a magnetic disk-like

- particle dispersion, *Colloid and Polymer Science* 289 53–62 (2011), <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2320-9>
- [129] R. P. Tan, J. Carrey, M. Respaud, Magnetic hyperthermia properties of nanoparticles inside lysosomes using kinetic Monte Carlo simulations: Influence of key parameters and dipolar interactions, and evidence for strong spatial variation of heating power, *Physical Review B* 90 (21) 214421 (2014), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.214421>
- [130] C. Papadopoulos, A. Kolokithas-Ntoukas, R. Moreno, D. Fuentes, G. Loudos, V.C. Loukopoulos, G.C. Kagadis. Using kinetic Monte Carlo simulations to design efficient magnetic nanoparticles for clinical hyperthermia, *Medical Physics* 49 (1) 547-567 (2022), <https://doi.org/10.1002/mp.15317>
- [131] A. Satoh, M. Aoshima, 3D Monte Carlo simulations of a magnetic disk-like particle dispersion, *Colloid and Polymer Science* 289 53–62 (2011), <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2320-9>
- [132] V. Vékony, Mágneses nanorészecskék vizsgálata, Debreceni Egyetem (2019), (diplomamunka), <https://dea.lib.unideb.hu/items/641177d1-abb7-48ef-8e49-4a21fc848406>