



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00134**

(22) Data de depozit: **29.02.2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.10.2014** BOPI nr. **10/2014**

(41) Data publicării cererii:
28.12.2012 BOPI nr. **12/2012**

(73) Titular:

- **BĂLĂȘOIU MARIA**, *BD.EROILOR NR.30, BL.2, SC.A, AP.26, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;*
- **KUKLIN ALEXANDER IVANOVICH**, *STR.MOSKOVSKAIA NR.8, AP. 40, DUBNA, RU*

(72) Inventatori:

- **BĂLĂȘOIU MARIA**, *BD.EROILOR NR. 30, BL.2, SC.A, AP.26, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;*
- **KUKLIN ALEXANDER IVANOVICH**, *STR. MOSKOVSKAIA NR.8, AP.40, DUBNA, RU*

(74) Mandatar:

CONSTANTIN & VELICU - INTELLECTUAL PROPERTY, *STR. TRESTIANA NR.1A, BL.8A, SC.A, ET.3, AP.16, SECTOR 4, BUCUREȘTI*

(56) Documente din stadiul tehnicii:

G.E. BACON, "NEUTRON DIFFRACTION - PRINCIPLES OF MAGNETIC SCATTERING -", *OXFORD UNIVERSITY PRESS 1962, SECOND EDITION, PP.163-175*; **D.J. CEBULA & co.**, "NEUTRON SCATTERING STUDIES OF FERROFLUIDS", *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS 39, 1983, PP.67.70*; **WOLFGANG KNOLL & co.**, "SMALL-ANGLE NEUTRON SCATTERING STUDY OF LIPID PHASE DIAGRAMS BY THE CONTRAST VARIATION METHOD", *BIOCHEMISTRY, 1981, PP.6379-6383*; **RU 2327976 C2**

(54) **PROCEDEU DE SEPARARE A COMPONENTELOR NUCLEARĂ ȘI MAGNETICĂ ALE ÎMPRĂȘTIERII NEUTRONILOR NEPOLARIZAȚI LA UNGHIURI MICI**



1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de separare a componentelor nucleară
și magnetică ale secțiunii eficace, diferențiale, de împrăștiere (difuzie), la unghiuri mici, a
3 neutronilor nepolarizați, pe sisteme coloidale, disperse, formate din nanoparticule cu
proprietăți magnetice.

5 Nanoparticulele magnetice reprezintă una dintre cele mai interesante clase de
material, datorită proprietăților acestora, cu numeroase aplicații tehnice, de exemplu, în pro-
7 ductia de catalizatori, senzori, traductori etc. Elaborarea și optimizarea procesului de obți-
nere a acestora necesită cunoașterea și caracterizarea lor, în particular, măsurarea dimen-
9 siunii și a distribuției dimensionale a particulelor.

11 Pentru obținerea dimensiunii medii a particulelor, se utilizează uzual difracția de raze
X, microscopia electronică, analiza magneto-granulometrică, bazată pe măsurători magne-
13 tice. Dimensiunea medie a particulelor, obținută cu ajutorul unor metode diferite, este diferită,
atât datorită fenomenelor fizice diferite care stau la baza măsurătorilor respective, cât și
15 erorilor sistematice de aparat, specifice în cazul fiecărui tip de metodă. De asemenea,
valorile obținute pot fi diferite și datorită proprietăților intrinseci ale particulelor investigate.
De exemplu, structura fizică măsurabilă prin metode de microscopie, difracție de raze X,
17 diferă de structura magnetică obținută din măsurători magnetice.

19 Utilizarea neutronilor în caracterizarea materialelor cu proprietăți magnetice prezintă
avantajul de a permite obținerea simultană a informației privind structura fizică și magnetică
a sistemului de investigat.

21 Secțiunea eficace, pentru procesul general de împrăștiere, raportată la nucleul împră-
știetor, conform cu Halpern și Johnson (*Physical Review*, Vol. 55, pag. 898, 1939), se defi-
23 nește astfel:

$$25 \qquad d\sigma/d\Omega = b^2 + 2bp\vec{q} \cdot \vec{\lambda} + p^2 q^2 \qquad (1)$$

27 în care

- b este lungimea de împrăștiere nucleară;
- 29 - p este lungimea de împrăștiere magnetică;
- λ versorul direcției de polarizare a neutronilor incidenți pe probă;

$$31 \qquad \vec{q} = \vec{\epsilon}(\vec{\epsilon} \cdot \vec{K}) - \vec{K}$$

33 unde \vec{q} este vectorul interacțiunii magnetice, iar \vec{K} și $\vec{\epsilon}$ sunt versorii direcției de magne-
35 zare a probei, respectiv, ai direcției normale la planul împrăștietor (versorul vectorului de
împrăștiere).

37 Valoarea măsurabilă experimental a secțiunii eficace de împrăștiere a neutronilor o
reprezintă intensitatea de împrăștiere a neutronilor, notată cu I.

39 Pornind de la relația de mai înainte, se cunosc patru procedee de separare a
componentelor nucleară și magnetică ale împrăștierii (difuziei) neutronilor: unul utilizând
41 neutroni polarizați și trei utilizând neutroni nepolarizați (G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*,
Oxford University Press 1962, Second Edition).

43 În cazul primului procedeu, se folosesc fascicule de neutroni polarizați ce interacționează
cu materiale magnetice supuse acțiunii unor câmpuri magnetice și se măsoară secțiunea
45 eficace, diferențială, a neutronilor împrăștiați, în variantele $\vec{\lambda}$ și \vec{K} , paraleli și antiparaleli;
apoi se efectuează operațiuni matematice simple de extragere a valorilor corespunzătoare
47 componentelor nucleară și magnetică (se însumează cele două relații termen cu termen).

Pentru exemplificare, în fig. 1a și 1b, sunt date valorile intensităților de împrăștiere ale neutronilor polarizați, pentru diferite orientări ale direcției de polarizare a neutronilor incidenti pe probă, față de direcția de magnetizare a probei, adică direcția câmpului magnetic aplicat: (fig. 1a) $\vec{\lambda}$ și \vec{K} sunt paraleli; (fig. 1b) $\vec{\lambda}$ și \vec{K} sunt antiparaleli.

În celelalte trei cazuri, se utilizează neutroni nepolarizați. Vectorul unitate al direcției spinului neutronului incident $\vec{\lambda}$ poate avea orice orientare, atunci $\langle \vec{q} \cdot \vec{\lambda} \rangle = 0$, iar termenul central mediat al expresiei 1 este nul, și relația se transformă astfel:

$$d\sigma / d\Omega = b^2 + p^2 q^2 = b^2 + p^2 \sin^2 \alpha \quad (2)$$

i. se efectuează două seturi de măsurători: cu \vec{K} perpendicular pe planul de împrăștiere ($\sin \alpha = 1$) și cu \vec{K} paralel ($\sin \alpha = 0$);

ii. se efectuează două seturi de măsurători: cu \vec{K} paralel pe planul de împrăștiere ($\sin \alpha = 0$) și cu $\vec{K} = 0$ ($\langle \sin \alpha \rangle = 2/3$);

iii. se efectuează două seturi de măsurători: cu \vec{K} perpendicular pe planul de împrăștiere ($\sin \alpha = 1$) și cu $\vec{K} = 0$ ($\langle \sin \alpha \rangle = 2/3$).

Apoi, se efectuează, de asemenea, operațiuni matematice simple de extragere a valorilor corespunzătoare componentelor nucleară și magnetică (adunare sau scădere).

Pentru exemplificare, în fig. 2a, 2b și 2c, sunt reprezentate intensitățile de împrăștiere ale neutronilor nepolarizați, incidenti pe probă, în raport cu direcția de magnetizare a probei, adică direcția câmpului magnetic aplicat: (fig. 2a) $\vec{K} = 0$ ($\langle \sin \alpha \rangle = 2/3$); (fig. 2b) \vec{K} perpendicular pe planul de împrăștiere ($\sin \alpha = 1$); (fig. 2c) \vec{K} paralel pe planul de împrăștiere ($\sin \alpha = 0$).

Procedeele de separare a componentelor nucleară și magnetică ale împrăștierii (difuziei) neutronilor, prezentate mai înainte, prezintă un dezavantaj major, mai ales în cazul nanoparticulelor, acela de aplicare a câmpului magnetic sistemului de investigat în timpul măsurării, astfel modificându-i structura internă. În felul acesta, rezultatele obținute nu caracterizează sistemul inițial, ci un cu totul alt sistem, indus în timpul măsurătorii.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în eliminarea necesității de aplicare a câmpului magnetic și a utilizării neutronilor polarizați, în procesul de separare a componentelor nucleară și magnetică, pe sistemele coloidale disperse.

Prezenta invenție constă dintr-un procedeu nou, pentru determinarea separată, a secțiunilor eficiente, diferențiale, de împrăștiere nucleară și magnetică, a neutronilor nepolarizați și măsurarea dimensiunilor fizice și magnetice ale nanoparticulelor.

În conformitate cu invenția, etapele esențiale ale procedurii sunt:

i. utilizarea deuterării controlate a solventului, la pregătirea probelor experimentale, în sensul micșorării până la anulare a diferenței dintre densitatea de împrăștiere nucleară a particulelor coloidale magnetice și densitatea de împrăștiere a solventului;

ii. identificarea concentrației, $x = x_0$, a fracțiunii volumice a substanței deuterate în lichidul purtător, format din combinația H-D (substanța deuterată - aceeași substanță nedeuterată), pentru care secțiunea diferențială de împrăștiere minimă, obținută experimental, se datorează numai componentei magnetice, cea nucleară anulându-se, datorită egalizării, în proba investigată, a densităților de împrăștiere nucleară a particulelor și a solventului, iar fondul rămas, datorat împrăștierii ne coerente, fiind neglijabil în raport cu eroarea experimentală de 5% a metodei de împrăștiere a neutronilor la unghiuri mici;

1 iii. determinarea componentei magnetice a împrăștierei, ca fiind valoarea împrăștierei totale,
 3 experimentale, pentru care dependența împrăștierei neutronilor în funcție de x are valoarea
 5 minimă;

iv. determinarea componentei nucleare a împrăștierei, ca fiind diferența dintre valoarea
 5 împrăștierei totale experimentale și valoarea împrăștierei experimentale pentru $x=x_0$.

 Acest procedeu are avantajul, față de cele utilizate până acum, de a realiza
 7 separarea componentelor secțiunilor eficace, diferențiale, de împrăștiere, fără inducerea unor
 9 modificări sistemului de investigat, prin aplicarea câmpului magnetic, cât și eliminarea
 11 necesității utilizării neutronilor polarizați. Invenția asigură posibilitatea unei măsurări directe
 și concomitente a dimensiunii sau distribuției dimensionale atât fizice, cât și magnetice a
 nanoparticulelor.

 Invenția prezintă extinde metoda variației contrastului de fază, care constituie o
 13 particularizare a metodei substituției izomorfe, inițial folosită, în tehnica de raze X, de către
 Bragg & Perutz (1952). Această metodă, aplicată neutronilor, își are originea în lucrările lui
 15 Stuhrmann și Kirste (1965) și Stuhrmann (1974). Aceștia au constatat că hidrogenul și
 deuteriul sunt întotdeauna susceptibili de a se substitui izomorf și au lungimile de împrăștiere
 17 nucleară mult diferite:

$$19 \quad b_H = -3,741 \times 10^{-15} \text{ m și } b_D = 6,674 \times 10^{-15} \text{ m,}$$

21 unde: - b_H este lungimea de împrăștiere a hidrogenului;

 - b_D este lungimea de împrăștiere a deuteriului.

23 Pornind de la această idee, ei au dezvoltat o serie de experimente în care, fiind
 25 implicate substanțe hidrogenate (în principal, substanțe organice), analiza acestor materiale
 prin metoda de împrăștiere a neutronilor poate fi eficientă prin substituția hidrogenului cu
 deuteriul.

27 În toate aceste experimente, metoda variației contrastului a fost utilizată doar la
 extragerea informației structurale din componenta nucleară, unică, a împrăștierei neutronilor
 29 pe sisteme nemagnetice.

 Invenția va fi descrisă în detaliu și cu referire la desene, în care:

31 - fig. 1a și 1b reprezintă valorile intensităților de împrăștiere a neutronilor polarizați
 pentru diferite orientări ale direcției de polarizare a neutronilor incidenți în raport cu direcția
 33 câmpului magnetic pe probă - stadiul tehnicii (G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Oxford
 University Press 1962, Second Edition): (fig. 1a) $\vec{\lambda}$ și \vec{K} sunt paraleli, (fig. 1b) $\vec{\lambda}$ și \vec{K} sunt
 35 antiparaleli;

 - fig. 2a, 2b și 2c reprezintă valorile intensităților de împrăștiere a neutronilor nepolarizați,
 37 pentru diferite orientări ale direcției câmpului magnetic pe probă, în raport cu planul de
 împrăștiere - stadiul tehnicii (G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Oxford University Press 1962,
 39 Second Edition): (fig. 2a) $\vec{K} = 0$ ($\langle \sin \alpha \rangle = 2/3$), (fig. 2b) \vec{K} perpendicular pe planul de
 împrăștiere ($\sin \alpha = 1$), (fig. 2c) \vec{K} paralel pe planul de împrăștiere ($\sin \alpha = 0$);

41 - fig. 3 ilustrează dependența valorii secțiunii eficace extrapolate la $Q = 0$, $(d\Sigma(0)/d\Omega)$,
 în funcție de fracțiunea volumică a solventului deuterat, x ;

43 - fig. 4 ilustrează dependența mărimii $[d\Sigma_n(0)/d\Omega]^{1/2}$ de x și dreapta ce o aproximează,
 obținută cu metoda celor mai mici pătrate;

45 - fig. 5 reprezintă structura unei particule coloidale ($2R_m$ - diametrul nucleului mag-
 netic al particulei, $2R_p$ - diametrul fizic al particulei, $2R_h$ - este diametrul particulei coloidale,
 47 acoperită de surfactant (diametrul hidrodinamic);

 - fig. 6 reprezintă diagrama de repartiție procentuală a fracțiunilor volumice ale
 49 componentelor învelișului particulei: a. ϕ - surfactantul; b. γ - lichidul purtător; c. $(1 - \phi - \gamma)$
 spațiul neocupat.

RO 128070 B1

În cele ce urmează, se descrie, în detaliu, procedeul de separare a componentelor nucleară și magnetică ale împrăștierii neutronilor nepolarizați la unghiuri mici, în sisteme coloidale, disperse. Astfel, procedeul conform invenției constă în parcurgerea următoarelor etape:

- se determină secțiunea diferențială de împrăștiere elastică, coerentă, pe unitatea de unghi solid și unitatea de volum a neutronilor, pentru fiecare probă de investigat

$d\Sigma_s(Q)/d\Omega$, în funcție de Q (vectorul de împrăștiere, $|\vec{Q}| = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$; unde λ este

lungimea de undă asociată neutronilor și θ este unghiul de împrăștiere) pentru fiecare probă de investigat (compusă dintr-o suspensie diluată, de aproximativ 0,6% concentrație volumică de nanoparticule într-o matrice lichidă), având o valoare dată a lui x , fracțiunea volumică a substanței deuterate în lichidul purtător, format din combinația H-D (substanța deuterată - aceeași substanță nedeuterată), x fiind ales să aibă cel puțin 6 valori echidistante în domeniul de la 0 la 1 (0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 și 1,0);

- se determină secțiunea diferențială de împrăștiere elastică, coerentă, pe unitatea de unghi solid și unitatea de volum a neutronilor, $d\Sigma_c(Q)/d\Omega$, pentru probe de lichid purtător fără particule, identice cu cele de la punctul de mai înainte. Este vorba de probe de lichid purtător, pentru care x , fracțiunea volumică a substanței deuterate în lichidul purtător, format din combinația H-D (substanța deuterată - aceeași substanță nedeuterată), este ales să aibă aceleași valori echidistante în domeniul de la 0 la 1 (0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 și 1,0), ca la punctul de mai înainte;

- se calculează diferența dintre ele:

$$d\Sigma(Q)/d\Omega = d\Sigma_s(Q)/d\Omega - d\Sigma_c(Q)/d\Omega$$

ce reprezintă secțiunea diferențială de împrăștiere elastică, coerentă, pe unitatea de unghi solid și unitatea de volum a neutronilor, datorată doar particulelor coloidale;

- se determină secțiunea diferențială, eficace, macroscopică, pentru materiale cu proprietăți magnetice, ce se exprimă ca suma componentelor nucleară și magnetică:

$$d\Sigma(Q)/dQ = d\Sigma_n(Q)/d\Omega + d\Sigma_m(Q)/d\Omega \quad (3)$$

- se determină și se construiesc curbele $d\Sigma(Q)/d\Omega$, în funcție de Q^2 , pentru fiecare valoare a lui x ; din extrapolarea la $Q = 0$, a acestor curbe, se obțin valorile secțiunii eficace $d\Sigma(0)/d\Omega$, în funcție de valorile lui x .

În fig. 3 este reprezentat graficul dependenței $d\Sigma(0)/d\Omega$, ca o funcție de x . Se observă existența unui punct de minim în apropierea valorii $x = x_0$. În suma din relația 3, doar componenta nucleară, $d\Sigma_n(Q)/d\Omega$, poate fi dependentă de compoziția izotopică, deci de x . Componenta magnetică, $d\Sigma_m(Q)/d\Omega$, nu depinde de x . Astfel, din graficul din fig. 3, rezultă că $d\Sigma_n(Q)/d\Omega$ este minimă, la $x = x_0$. Datorită variației contrastului, teoria generală spune că acest minim este aproximativ zero, ca urmare a faptului că, în acest punct, contrastul se anulează.

Dat fiind că sistemul fizic la care aplicăm metoda de variație a contrastului este definit statistic, în sensul că particulele coloidale, deși presupuse identice, pot prezenta mici variații de densitate, posibilitatea de a egala riguros valoarea contrastului cu zero este exclusă. Totuși, pentru $x = x_0$, contrastul nuclear este foarte mic în comparație cu valoarea densității de împrăștiere magnetică, astfel încât, în acest punct, contribuția împrăștierii nucleare poate fi neglijată în raport cu eroarea experimentală de 5% a metodei de împrăștiere a neutronilor la unghiuri mici.

RO 128070 B1

1 Prin urmare, considerăm că la $x = x_0$, avem numai împrăștiere magnetică:

$$3 \quad d\Sigma_m(Q)/d\Omega = d\Sigma(Q)/d\Omega \Big|_{x=x_0}$$

5 relație care permite determinarea componentei magnetice a secțiunii diferențiale eficace, macroscopice, de împrăștiere.

7 Din relațiile 1 și 2, se determină componenta nucleară:

$$9 \quad d\Sigma_n(Q)/d\Omega = d\Sigma(Q)/d\Omega - d\Sigma(Q)/d\Omega \Big|_{x=x_0} \quad (5)$$

11 Procedeu se referă la domeniul experimental al vectorului de împrăștiere $|\vec{Q}| = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, în care este îndeplinită condiția $QR_g \ll 1$, pe care, în continuare, îl vom denumi domeniul Guinier, unde R_g este raza de rotație. În acest caz, secțiunea eficace per particulă se descrie sub forma:

15

$$d\Sigma(Q)/d\Omega = [d\Sigma(0)/d\Omega] \exp[-R_g^2 Q^2/3]$$

17

unde: $d\Sigma(0)/d\Omega = (\rho V)^2$; ρ și V sunt densitatea de împrăștiere, respectiv, volumul particulei; R_g este raza de rotație, ce reprezintă cantitativ dimensiunea particulelor.

19

În domeniul Guinier, relația 3 se rescrie sub forma:

21

$$d\Sigma(Q)/d\Omega \approx [d\Sigma_n(0)/d\Omega] \exp(-R_{gn}^2 Q^2/3) + [d\Sigma_m(0)/d\Omega] \exp(-R_{gm}^2 Q^2/3) \quad (6)$$

23

dat fiind că factorul atomic magnetic, în acest domeniu, se poate aproxima cu 1, cu o eroare mai mică de 1%, ceea ce permite considerarea

25

$$\rho_{mm}(Q) = \rho_{mm}(0);$$

27

unde ρ_{mm} reprezintă densitatea de împrăștiere magnetică a particulei.

29

Primul termen din aceste relații reprezintă componenta nucleară a secțiunii eficace, iar termenul al doilea pe cea magnetică. Mărimile R_{gn} și R_{gm} sunt razele de rotație, atomică și, respectiv, magnetică, iar:

31

$$d\Sigma_n(0)/d\Omega = N_p \rho^*{}^2 V_0^2 \quad (7)$$

33 și

$$d\Sigma_m(0)/d\Omega = (2/3)N_p \rho_{mm}^2 V_m^2 \quad (8)$$

35

unde: N_p - este concentrația particulelor;

37

V_d - este volumul dezlocuit de nanoparticulă;

39

V_m - este volumul magnetic; considerat ca prezentând o valoare constantă a densității de magnetizare;

41

ρ^* - este "contrastul" pentru calcularea căruia s-a pornit de la presupunerile că se neglijează corelațiile dintre particule (concentrația fiind foarte mică, de 0,6%) și polidispersia dimensională, și am presupus că particulele sunt aproximativ sferice; particula coloidală este centrosimetrică, fiind formată dintr-un miez de material feromagnetic.

43

Fig. 4 prezintă dependența liniară a valorii $[d\Sigma_n(0)/d\Omega]^{1/2}$ de x și anularea acesteia pentru $x = x_0$ confirmă valabilitatea procedurii de separare a componentelor nucleară și magnetică ale împrăștierii la unghiuri mici ale neutronilor nepolarizați, pe sisteme coloidale, disperse, cu proprietăți magnetice, prin aplicarea metodei variației contrastului de fază.

Din componentele secțiunilor eficace, diferențiale, de împrăștiere nucleară și magnetică a neutronilor, obținute prin procedeul prezentat mai înainte, se determină, cu ajutorul unor modelări matematice, structurale, dimensiunile fizică și magnetică, ale particulelor din sistemul de investigat, în cazul sistemelor monodisperse, sau distribuțiile dimensionale fizică și magnetică, pentru sistemele polidisperse.

Se prezintă un exemplu de aplicare a procedurii la separarea componentelor nucleară și magnetică ale împrăștierii neutronilor la unghiuri mici, în cazul unei suspensii de nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4), stabilizate cu acid oleic ($C_{18}H_{34}O_2$) și dispersate în benzen (C_6H_6).

A. Sunt pregătite un număr de șase probe de ferrofluid (dispersie ultrastabilă de nanoparticule de magnetită în lichidele purtătoare, benzen și benzen deuterat, în concentrații diferite, și acid oleic ca surfactant). Frațiunea volumică a benzenului deuterat, în lichidul purtător, notată cu x , pentru aceste probe, este: 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 și 1,0.

Sunt pregătite un număr de șase probe de lichid fără particule compuse din benzen și benzen deuterat. Frațiunea volumică a benzenului deuterat în lichidul purtător, notată cu x , pentru aceste probe, este: 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 și 1,0, la fel ca în probele de ferrofluid.

B. Se parcurg toți pașii experimentali, descriși mai înainte.

1. Se măsoară $d\Sigma_s(Q)/d\Omega$, în funcție de Q , pentru fiecare probă de investigat.
2. Se măsoară $d\Sigma_c(Q)/d\Omega$, pentru fiecare probă de lichid purtător fără particule.
3. Se face diferența $d\Sigma(Q)/d\Omega = d\Sigma_s(Q)/d\Omega - d\Sigma_c(Q)/d\Omega$, pentru fiecare valoare a lui x .
4. Se construiesc curbele $d\Sigma(Q)/d\Omega$, în funcție de Q^2 , pentru fiecare valoare a lui x .
5. Din extrapolarea la $Q = 0$, a acestor curbe, se obțin valorile secțiunii eficace $d\Sigma(0)/d\Omega$, în funcție de valorile lui x .
6. Reprezentând $d\Sigma(0)/d\Omega$, ca o funcție de x , s-a obținut un minim, în apropierea valorii $x = 0,6$.

Având în vedere considerațiile expuse mai înainte, și anume că secțiunea diferențială eficace macroscopică poate fi exprimată ca suma componentelor nucleară și magnetică, iar în această sumă, doar componenta nucleară $d\Sigma_n(Q)/d\Omega$ poate fi dependentă de x , considerăm că la $x = 0,6$, avem numai împrăștiere magnetică. Astfel, componenta magnetică a împrăștierii neutronilor este:

$$d\Sigma_m(Q)/d\Omega = d\Sigma(Q)/d\Omega \Big|_{x=0,6}$$

8. Se determină componenta nucleară
- $$d\Sigma_n(Q)/d\Omega = d\Sigma(Q)/d\Omega - d\Sigma_m(Q)/d\Omega \Big|_{x=0,6}$$

9. Rezultatele experimentelor realizate de noi și care vor fi discutate în continuare se referă la regiunea Guinier. În domeniul Guinier, $QR_g \ll 1$ secțiunea diferențială eficace macroscopică, pentru materiale cu proprietăți magnetice, se rescrie sub forma 6:

$$d\Sigma(Q)/d\Omega \approx [d\Sigma_n(0)/d\Omega] \exp(-R_{gn}^2 Q^2/3) + [d\Sigma_m(0)/d\Omega] \exp(-R_{gm}^2 Q^2/3).$$

10. Utilizând valorile determinate ale $d\Sigma_n(Q)/d\Omega$ și $d\Sigma_m(Q)/d\Omega$ din relațiile 7 și 8, în care: $N_p = 3 \times 10^{15}$ particule/cm³ reprezintă concentrația particulelor;

V_d - este volumul dezlocuit de particula de magnetită, împreună cu învelișul de surfactant sau cu volumul uscat (unde nu pătrunde lichidul purtător);

RO 128070 B1

1 V_m - este volumul magnetic, considerat ca prezentând o valoare constantă a densității
de magnetizare;

3 ρ^* - este "contrastul" pentru calcularea căruia s-a pornit de la presupunerile că:
a. particula coloidală este centrosimetrică, fiind formată dintr-un miez de magnetită
5 impenetrabil, înconjurat de un strat de surfactant (fig. 3);
b. stratul de surfactant prezintă o structură neuniformă; acesta poate fi penetrat de lichidul
7 purtător sau pur și simplu să nu ocupe integral suprafața particulei (fig. 4);
c. densitățile de împrăștiere sunt uniforme în interiorul volumelor ocupate de particula de
9 magnetită, de surfactant și de lichidul purtător;
d. se notează cu ϕ fracția volumică corespunzătoare conținutului de surfactant în învelișul
11 exterior particulei, cu γ fracția volumică a lichidului purtător, penetrat în acest înveliș, și cu
(1 - ϕ - γ) fracția volumică a spațiului neocupat din acest înveliș.

$$\begin{aligned} \rho^* &= (1/V_d) \int_V [\rho(r) - \rho_s] dr = \\ &= (4\pi/V_d) \left[\int_0^{R_0} (\rho_{mn} - \rho_c) r^2 dr + \phi (4\pi/V_d) \int_{R_0}^{R_1} (\rho_s - \rho_c) r^2 dr + \gamma (4\pi/V_d) \int_{R_0}^{R_1} (\rho_{mn} - \rho_c) r^2 dr + (1 - \phi - \gamma) (4\pi/V_d) \int_{R_0}^{R_1} (0 - \rho_c) r^2 dr \right] = \\ &= 1/V_d [(\rho_{mn} - \rho_c)V_0 + [\phi\rho_s - (1 - \gamma)\rho_c]V_s] \end{aligned} \quad (9)$$

19 ρ_{mn} - este densitatea de împrăștiere nucleară a magnetitei:

$$\rho_{mn} = 6,977 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

21 ρ_c - este densitatea de împrăștiere a lichidului purtător:

$$\rho_c = x \rho_{C_6D_6} + (1-x) \rho_{C_6H_6}$$

23 $\rho_{C_6D_6}$ și $\rho_{C_6H_6}$ - sunt densitățile de împrăștiere ale benzenului hidrogenat, respectiv, ale
25 benzenului deuterat;

$$\rho_{C_6H_6} = 1,182 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}; \rho_{C_6D_6} = 5,437 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

27 ρ_s - este densitatea de împrăștiere a surfactantului (acidului oleic):

$$\rho_s = 0,077 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

29 ρ_{mn} - este densitatea de împrăștiere magnetică a miezului magnetic al particulei;

$$\rho_{mn} = 3,068 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

31 x - este fracțiunea volumică a benzenului deuterat în lichidul purtător și variază între 0,0 și
1,0; - V_0 este volumul particulei de magnetită;

$$V_0 = (4\pi/3) R_0^3 = 8,17 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$$

(unde $R_0 = 58 \times 10^{-8} \text{ cm}$ din măsurători de microscopie electronică); V_s - este volumul
35 stratului de surfactant;

$$V_s = (4\pi/3) [R_t^3 - R_0^3] = 1,17 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$$

37 (unde $R_t = R_0 + \delta = 78 \times 10^{-8} \text{ cm}$, deoarece $\delta = 20 \times 10^{-8} \text{ cm}$, δ fiind lungimea moleculei de
acid oleic, $C_{18}H_{34}O_2$, fixată radial la suprafața particulei).

39 Astfel, pentru $x = 0,6$, rezultă că $\rho^* = 0$, adică:

$$[\rho_{mn} - \rho_c]V_0 + [\phi\rho_s - (1 - \gamma)\rho_c]V_s = 0.$$

41 Înlocuind cu valorile cunoscute ρ_{mn} , V_0 , V_s , calculând pentru $x = 0,6$,
43 $\rho_c = 3,735 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ și considerând neglijabil produsul $\phi\rho_s$, obținem fracțiunea penetrată
de lichidul purtător din volumul învelișului de surfactant, ca fiind egală cu:

$$\gamma = 0,255 \pm 0,1$$

45 Cu acest rezultat, volumul particulei coloidale, extrase din lichidul purtător, V_h , este:
 $V_h = V_0 + (1 - \gamma)V_s = (1,688 \pm 0,11) \times 10^{-18} \text{ cm}^3$,

RO 128070 B1

iar raza astfel obținută este:

$$R_h = (3V_h/4\pi)^{1/3} = (73,8 \pm 0,3) \times 10^{-18} \text{ cm.}$$

Mai departe, obținem raza fizică a particulei, R_p :

$$R_p = R_h - \delta = 73,87 \times 10^{-8} \text{ cm} - 20 \times 10^{-8} \text{ cm} = 53,87 \times 10^{-8} \text{ cm} = 53,8 \text{ \AA} \pm 0,3 \text{ \AA}.$$

În continuare, se calculează volumul magnetic din componenta magnetică a secțiunii eficiente macroscopice de împrăștiere, extrapolată la $Q = 0$ din relația 8. Știind că $d\Sigma_m(0)/d\Omega = 0,635 \text{ cm}^{-1}$, am obținut:

$$V_m = (0,635/2 \times 10^{15} \times 9,412 \times 10^{20})^{1/2} = (0,5808 \pm 0,05) \times 10^{-18} \text{ cm}^3.$$

De aici, raza magnetică R_m este:

$$R_m = (3V_m/4\pi)^{1/3} = 0,5176 \times 10^{-6} \text{ cm} = 51,7 \text{ \AA} \pm 0,5 \text{ \AA}$$

Aceste rezultate sunt în acord cu datele din literatura de specialitate.

Exemplu

1. Conform stadiului tehnicii, într-un experiment de neutroni nepolarizați (Cebula et al.), s-au determinat dimensiunile nucleară și magnetică ale particulelor de Co (particule obținute prin descompunerea termică a octacarbonilului de cobalt), dispersate în toluen. Astfel, ei au măsurat secțiunea eficace de împrăștiere macroscopică, în două cazuri, fără câmp magnetic aplicat probei și în câmp magnetic $H = 8 \text{ kOe}$, orientat perpendicular pe planul de împrăștiere. Rezultatele obținute de aceștia sunt următoarele:

Date din literatura de specialitate		Microscopie electronică	Măsurători magnetice	Diametrul (fizic)	Diametrul magnetic
D. J. Cebula, S. W. Charles, J. Popplewell, <i>Journal of magnetism and magnetic materials</i> 39,67 (1983)	Co	56Å±6Å	50Å±5Å	47,7Å±2Å	46Å±2Å

2. Rezultatele procedurii din prezenta invenție, aplicate unei suspensii de nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4), stabilizate cu acid oleic ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) și dispersate în benzen (C_6H_6), sunt prezentate în tabelul de mai jos. Se prezintă, pentru comparație, din datele din literatura de specialitate, rezultatele unor măsurători de microscopie electronică, măsurători magnetice și magneto-reologice, obținute pe probe similare, dispersate în alte lichide de bază:

Caracteristici	Microscopie electronică	Măsurători magnetice, <i>Journal of colloid and interface science</i> 231, 247-254 (2000)	Măsurători magneto-reologice (date din literatura de specialitate) <i>Journal of colloid and interface science</i> 231,247-254 (2000)	Măsurători utilizând procedeul din invenție
	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]
Raza particulei (fizică)	58 ±3	-		53,8 ± 0,3
Raza particulei (magnetică)	-	3,4	4,15	51,7 ±0,5

Exemplul de mai sus este nelimitativ și procedeul se poate aplica și la alte combinații de compoziții și de componente ale unor dispersii de nanoparticule.

RO 128070 B1

Revendicare

1

3

Procedeu de separare a componentelor nucleară și magnetică ale împrăștierii neutronilor nepolarizați la unghiuri mici, pe sisteme coloidale, disperse, **caracterizat prin aceea că** acesta constă în parcurgerea următoarelor etape:

5

7

- se aplică deuterarea controlată a solventului, la pregătirea probelor experimentale, în sensul micșorării până la anulare a diferenței dintre densitatea de împrăștiere nucleară a particulelor coloidale magnetice și densitatea de împrăștiere a solventului;

9

- se pregătesc câteva probe de investigat, compuse dintr-o suspensie diluată de nanoparticule, într-o matrice lichidă având diferite valori ale lui x , fracțiunea volumică a substanței deuterate, în lichidul purtător format din combinația H-D, substanța deuterată - aceeași substanță nedeuterată, x fiind ales să varieze crescător în domeniul de la 0 la 1;

11

13

- se determină secțiunea diferențială de împrăștiere elastică, coerentă, pe unitatea de unghi solid $d\Sigma_s(Q)/d\Omega$, pentru fiecare probă de investigat;

15

- se determină secțiunea diferențială de împrăștiere elastică, coerentă, pe unitatea de unghi solid $d\Sigma_c(Q)/d\Omega$, pentru fiecare probă de lichid purtător fără particule;

17

- se calculează diferența $d\Sigma(Q)/d\Omega = d\Sigma_s(Q)/d\Omega - d\Sigma_c(Q)/d\Omega$, reprezentând secțiunea diferențială de împrăștiere elastică, coerentă, pe unitatea de unghi solid, datorată particulelor, pentru fiecare valoare a concentrației x ;

19

21

- se determină $d\Sigma(0)/d\Omega$ din extrapolarea, la $Q = 0$, a curbelor $d\Sigma(Q)/d\Omega$, construite în funcție de pătratul vectorului de împrăștiere Q^2 , pentru fiecare x ;

23

- se identifică concentrația, $x=x_0$, a fracțiunii volumice a substanței deuterate în lichidul purtător, format din combinația H-D, substanță deuterată - aceeași substanță nedeuterată, pentru care $d\Sigma(0)/d\Omega$, construită în funcție de x , este minimă;

25

- se determină componenta magnetică a împrăștierii neutronilor nepolarizați, ca fiind valoarea împrăștierii totale, experimentale, pentru care dependența împrăștierii neutronilor în funcție de concentrația x are valoare minimă;

27

29

- se determină componenta nucleară a împrăștierii neutronilor nepolarizați, ca fiind diferența dintre valoarea împrăștierii totale experimentale și valoarea împrăștierii experimentale pentru $x=x_0$.

(51) Int.Cl.

G01T 1/34 (2006.01);

G01T 1/29 (2006.01);

G01N 23/202 (2006.01)

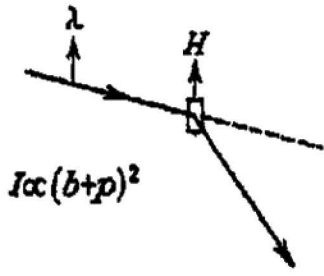


Fig. 1a

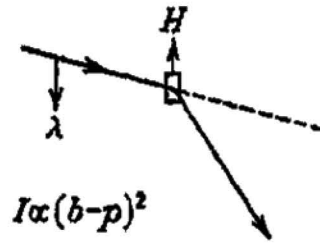


Fig. 1b



Fig. 2a

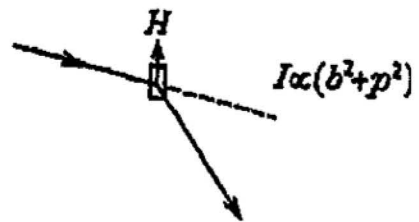


Fig. 2b



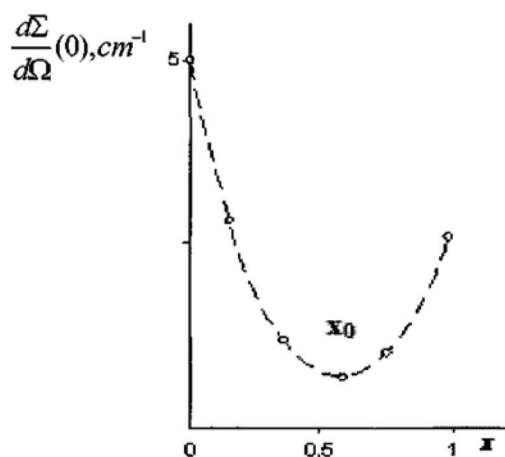
Fig. 2c

(51) Int.Cl.

G01T 1/34 (2006.01),

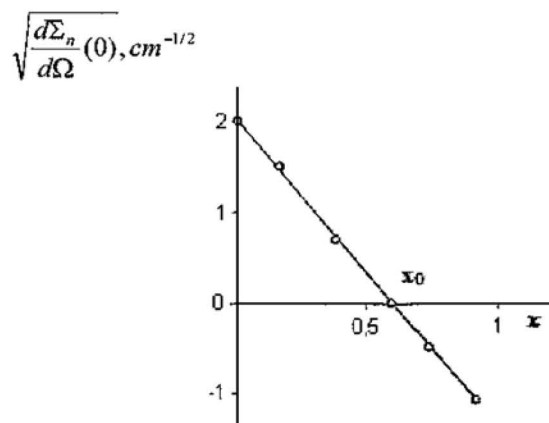
G01T 1/29 (2006.01),

G01N 23/202 (2006.01)



Dependența valorii secțiunii eficace extrapolate la $Q = 0$, $(d\Sigma(0)/d\Omega)$, în funcție de fracțiunea volumică a solventului deuterat (x).

Fig. 3



Dependența mărimii $[\frac{d\Sigma_n(0)}{d\Omega}]^{1/2}$ de x și dreapta ce o aproximează, obținută cu metoda celor mai mici pătrate.

Fig. 4

(51) Int.Cl.

G01T 1/34 (2006.01);

G01T 1/29 (2006.01);

G01N 23/202 (2006.01)

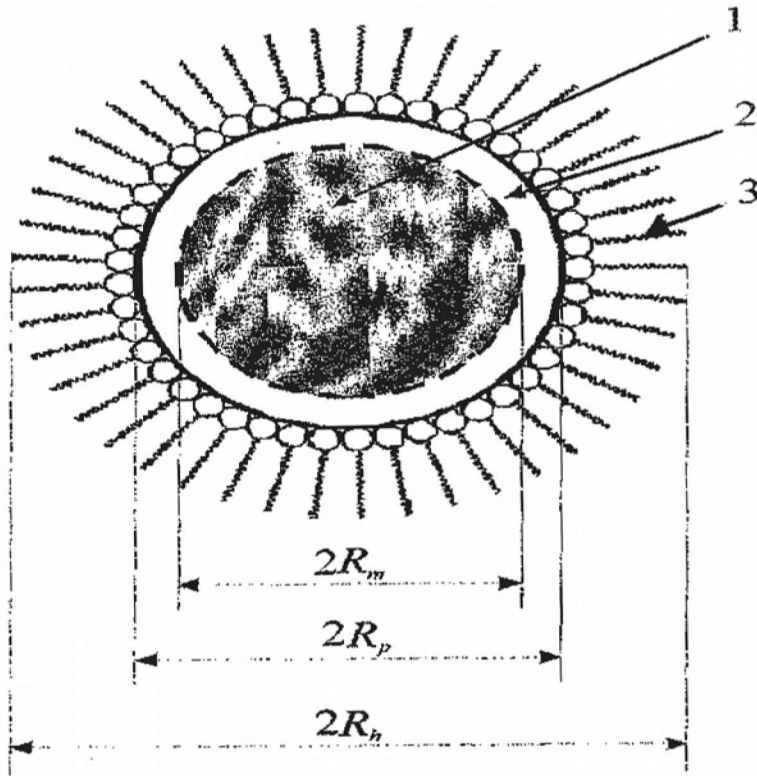


Fig. 5

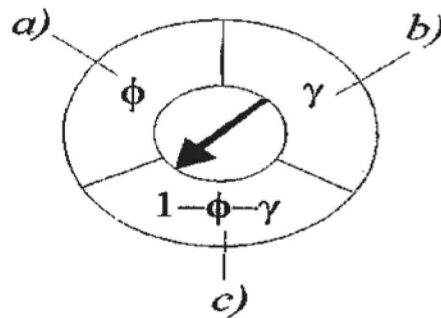


Fig. 6



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 703/2014