

УДК 621.318.1
PACS 75.50.Gg; 76.50+g

А. С. Вакула^{1,2}, А. Г. Белоус³, Т. В. Калмыкова¹, С. И. Петрушенко⁴, В. Н. Сухов⁴, С. И. Тарапов^{1,2,4}

¹Институт радиофизики и электроники им. А. Я. Усикова НАН Украины
12, ул. Акад. Проскуры, Харьков, 61085, Украина

E-mail: tanya.kalmykova1@gmail.com

²Харьковский национальный университет радиоэлектроники
14, пр. Науки, Харьков, 61166, Украина

³Институт общей и неорганической химии
32/34, бульвар Палладина, Киев, 03142, Украина

⁴Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
4, пл. Свободы, Харьков, 61022, Украина

ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В КОМПЛЕКСЕ Fe₃O₄ НАНОЧАСТИЦ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Комплексы магнитных наночастиц с органическими молекулами вызывают большой интерес исследователей, поскольку обладают рядом уникальных свойств. Методика контроля состояния таких комплексов слабо развита. В данной работе с помощью ферромагнитного резонанса и электронно-микроскопических исследований осуществлен контроль состояния наночастиц, определяющий их магнитное взаимодействие. Показано, что органическое вещество образует оболочку вокруг наночастиц. В результате этого уменьшается диполь-дипольное взаимодействие между наночастицами в образце. Обнаружено, что степень диполь-дипольного взаимодействия между наночастицами определяется свойствами органического вещества. Подбором органического вещества можно контролировать магнитные свойства наночастиц. Ил. 2. Табл. 2. Библиогр.: 7 назв.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, ферромагнитный резонанс, конгломерат, диполь-дипольное взаимодействие, обменное взаимодействие.

Литературные источники описывают применение магнитных наночастиц в медицине для адресной доставки медикаментов [1, 2]. Однако после синтеза магнитные наночастицы без предварительной обработки образуют конгломераты и после помещения их в жидкость выпадают в осадок. Эта особенность является нежелательной в случае применения их в медицине, так как образование конгломерата может создать барьер в кровеносных сосудах с последующей гибелью живого организма. Во избежание процесса конгломерации наночастиц применяют стабилизацию путем добавления стабилизирующего вещества. Образованная таким образом взвесь чаще всего контролируется фотометрическим методом, который определяет лишь состояние стабилизатора. Такой метод контроля является косвенным, так как не определяет состояние наночастиц [3].

Для контроля состояния наночастиц наиболее целесообразно использовать эффект ферромагнитного резонанса (ФМР). Известно, что при ФМР резонансное поле H_{res} на заданной частоте f зависит от полей диполь-дипольного и обменного взаимодействий [4, 5]. Эти два типа взаимодействий зависят от расстояния между наночастицами [3–6], которое должно изменяться в зависимости от концентрации и типа стабилизатора. Изменение полей диполь-дипольного и обменного взаимодействий ведет к изменению значения резонансного поля H_{res} при исследовании ФМР в наночастицах. Поэтому H_{res} и форма пика ФМР

для наночастиц, пребывающих в состоянии конгломерата, должны значительно отличаться от H_{res} наночастиц в комплексе со стабилизатором. Целью работы является исследование ФМР в наночастицах, пребывающих в комплексе с различными органическими стабилизаторами.

1. Теоретические сведения. Известно, что для ферромагнетика уравнение движения намагниченности (уравнение Ландау–Лифшица) имеет вид [7]:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma (\vec{M} \times \vec{H}_{res}) - \gamma \frac{\lambda}{M^2} (\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{res})), \quad (1)$$

где \vec{M} – вектор намагниченности; \vec{H}_{res} – суммарное магнитное поле; λ – параметр диссипации; γ – гиромагнитное отношение.

Решением уравнения (1) является прецессия вектора \vec{M} с частотой ω_{res} . Условие ФМР резонанса обусловлено следующим выражением:

$$\omega = \omega_{res}, \quad (2)$$

где ω – частота внешнего электромагнитного поля.

Известно [6, 7], что сумму внешних полей H_{res} , действующих на наночастицы, и наиболее значимых внутренних полей наночастиц удобно представить как

$$\vec{H}_{res} = \vec{H}_0 + \vec{H}_K + \vec{H}_{dem} + \vec{H}_S + \vec{H}_{ex} + \vec{H}_{dip}, \quad (3)$$

где \vec{H}_0 – вектор внешнего магнитного поля, приложенного к магнитным наночастицам; \vec{H}_K – поле кристаллографической анизотропии; \vec{H}_{dem} – размагничивающее поле, связанное с формой наночастиц; \vec{H}_S – магнитное поле поверхностной анизотропии; \vec{H}_{ex} и \vec{H}_{dip} – поля обменного и диполь-дипольного взаимодействий соответственно, которые зависят от расстояния r между наночастицами. Поскольку первые четыре слагаемых в (3) не зависят от r , то выражение (3) для удобства можно переписать в следующем виде:

$$H_{res}(r) = H_{const} + H_{ex}(r) + H_{dip}(r), \quad (4)$$

где H_{const} – сумма магнитных полей магнетика, не зависящих от расстояния между наночастицами.

2. Эксперимент и обсуждение результатов.

В качестве исследуемых образцов выбраны наночастицы Fe_3O_4 с усредненным диаметром 11 нм. Краткое описание образцов приведено в табл. 1.

Таблица 1
Отличительные характеристики образцов наночастиц Fe_3O_4

№№ образцов	Способ получения
1	В воде, диспергированный в ультразвуковой ванне
2	Стабилизирован олеатом натрия
3	Синтез наночастиц с последующей обработкой в Triton × 100

Все образцы перед измерениями были высушены. Форма образцов считалась сферической с целью пренебрежения размагничивающими факторами самого образца.

Для исследования наночастиц методом ФМР использовались спектрометр на основе векторного анализатора цепей N5230A и измерительный СВЧ-модуль. Резонатор модуля был размещен между полюсами электромагнита. В качестве реперного образца для контроля точности внешнего поля использовали дифенилпикрилгидразил (ДФПГ). Исследования ФМР в наночастицах проведены по методике развертки по внешнему магнитному полю. Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

На рис. 1 видно различие в резонансных значениях поля H_{res} . Для образца № 1 поле H_{res} значительно меньше, чем для других образцов, что может свидетельствовать лишь об образовании комплекса наночастицы со стабилизатором.

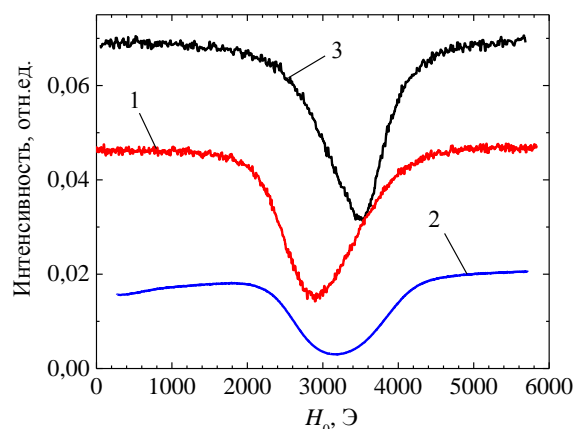


Рис. 1. Ферромагнитный резонанс в наночастицах Fe_3O_4 без стабилизатора (№ 1), со стабилизатором – олеатом натрия (№ 2) и с Triton × 100 (№ 3)

В табл. 2 приведены значения резонансных полей для образцов на частоте резонанса $f = 9,92$ ГГц.

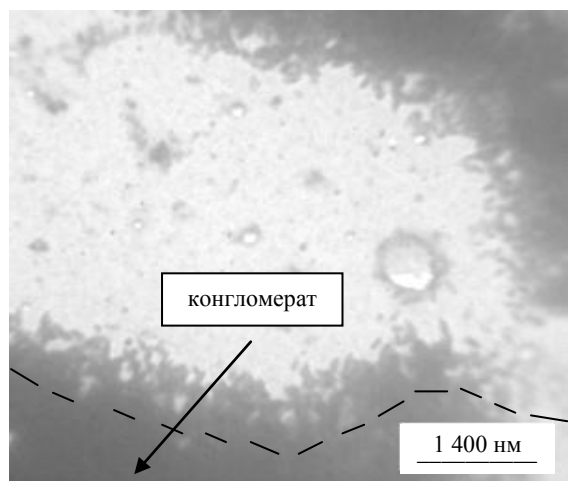
Таблица 2
Значения H_{res} для наночастиц Fe_3O_4

№№ образцов	1	2	3
$H_{res}, Э$	2889	3168	3530

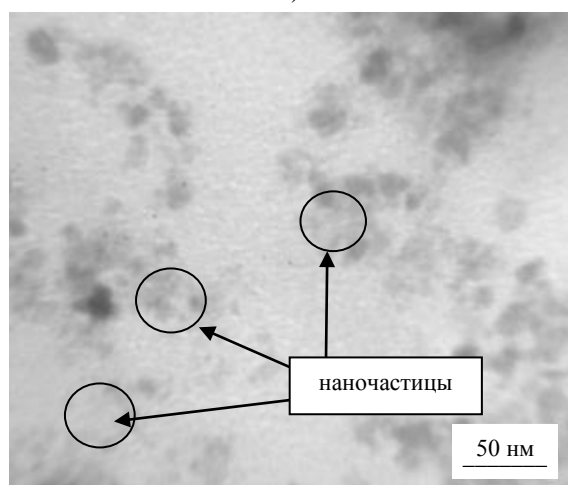
Анализ данных табл. 2 позволяет предположить, что увеличение резонансного поля свидетельствует об увеличении расстояния между магнитными наночастицами. Как следствие, уменьшается поле диполь-дипольного взаимодействия между ними.

Микроструктура магнитных частиц изучалась методами просвечивающей электронной микроскопии. Исследуемые образцы помещались на аморфные углеродные пленки толщиной 20 нм, находящиеся на медных электронно-микроскопических сеточках. Сами углеродные пленки получали путем конденсации в вакууме 10^{-6} торр на свежие сколы монокристаллов KCl. После завершения конденсации кристаллы извлекались из вакуумной камеры. Углеродная пленка, образованная в результате растворения кристаллов в дистиллированной воде, переносилась на электронно-микроскопические сеточки.

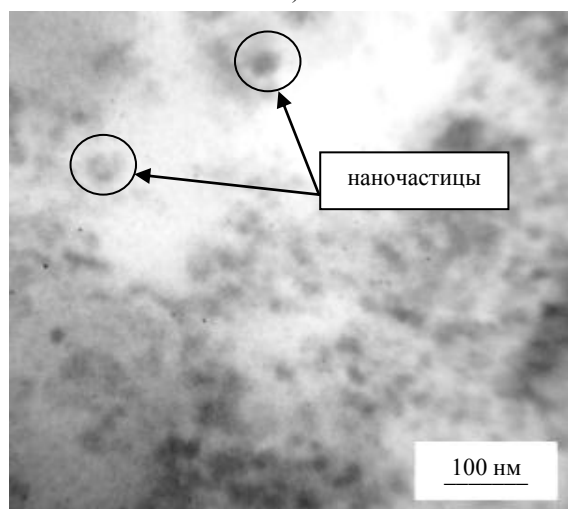
Результаты электронно-микроскопических исследований представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, а, наночастицы в образце № 1, которые были диспергированы в воде, собираются в массивные конгломераты. Значительная толщина таких конгломератов делает исследование их микроструктуры методами просвечивающей электронной микроскопии малоинформативным.



а)



б)



в)

Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии наночастиц Fe_3O_4 : а) без стабилизатора; б) со стабилизатором – олеатом натрия; в) с *Triton* $\times 100$

В то же время в образцах № 2 и № 3, в которых использовался стабилизатор, вместо конгломератов, характерных для нестабилизированных

образцов, наблюдаются отдельные частицы Fe_3O_4 . Отметим, что изображения данных частиц выглядят несколько размытыми, в то время как структура углеродного слоя на электронно-микроскопических снимках наблюдается достаточно четко. Это свидетельствует о том, что магнитные наночастицы серий № 2 и № 3 окружены органической оболочкой, которая собственно и предупреждает их коалесценцию.

Результаты, полученные методами ФМР и просвечивающей электронной микроскопии, подтверждают образование комплекса наночастиц со стабилизатором в исследуемых образцах. По результатам электронно-микроскопических исследований можно оценить среднее расстояние r между наночастицами. Для образца № 1 расстояние r не определено, так как наночастицы представляют конгломерат (рис. 2, а). Для образца № 2 $r \approx 7$ нм, для образца № 3 – $r \approx 25$ нм. Для таких расстояний сдвиг пика ФМР в образцах № 2 и № 3 определен, в основном, полем диполь-дипольного взаимодействия [7]. Действительно, при увеличении расстояния между наночастицами поле диполь-дипольного взаимодействия значительно ослабевает, поэтому для образца № 3 вообще можно им пренебречь, и выражение (2) примет вид: $H_{res} = H_{const}$.

Выводы. Методом ФМР и электронно-микроскопических исследований проведен сравнительный анализ состояния наночастиц в конгломерате и комплексе с органическими соединениями. Показано, как по мере увеличения расстояния между наночастицами ослабевает поле диполь-дипольного взаимодействия, что проявляется в сдвиге пика ФМР в область больших полей.

Библиографический список

1. Шабарчина М. М., Цапин А. И., Меленков А. Г., Ванин А. Ф. Поведение магнитных частиц металлического железа в организме животных. *Биофизика*. 1990. Т. 35, № 6. С. 985–988.
2. Никифоров В. Н. Медицинские применения магнитных наночастиц. 2013. *Изв. Акад. инженерных наук им. А. М. Прохорова*. № 1. С. 23–34.
3. Vakula A., Bereznyak E., Gladkovskaya N., Dukhopelnikov E., Herus A., Tarapov S. Spectral Investigation of Magnetite Nanoparticles Interaction with Charged Drugs. 9th Int. Kharkiv Symp. Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves (*MSMW2016*): proc. Kharkov, Ukraine, 21–24 June 2016.
4. Haase C. and Nowak U. Role of dipole-dipole interactions for hyperthermia heating of magnetic nanoparticle ensembles. 2012. *Phys Rev B*. Vol. 85, Iss. 4. P. 045435 (5 p.).
5. Anders A. G., Vakula A. S., Tarapov S. I., Belous A. G. Microwave spectra of ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 and Fe_3O_4 nanoparticles suspended with mono-, Tri-, polyethylene glycol. 2017. *Telecommunications and Radio Engineering*. Vol. 75, Iss. 20. P. 1849–1855.
6. Вонсовский С. В. *Магнетизм*. Москва: Наука, 1971. 1032 с.
7. Вонсовский С. В. Ферромагнитный резонанс. Москва: Физматлит, 1961. 343 с.

REFERENCES

1. Shabarchina, M. M., Tsapin, A. I., Malenkov, A. G., Vanin, A. F., 1990. Behavior of magnetic particles of metallic iron in animals. *Biofizika*, **35** (6), pp. 985–988 (in Russian).
2. Nikiforov, V. N., 2013. Medical Applications of Magnetic Nanoparticles. *News of A. M. Prokhorov Academy of Engineering Sciences*, 1, pp. 23–34 (in Russian).
3. Vakula, A., Bereznyak, E., Gladkovskaya, N., Dukhopelnikov, E., Herus, A., Tarapov, S., 2016. Spectral Investigation of Magnetite Nanoparticles Interaction with Charged Drugs. In: *9th Int. Kharkiv Symp. Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves (MSMW2016)*: proc. Kharkov, Ukraine, 21–24 June 2016.
4. Haase, C. and Nowak, U., 2012. Role of dipole-dipole interactions for hyperthermia heating of magnetic nanoparticle ensembles. *Phys Rev B*, **85**(4), pp. 045435 (5 p.).
5. Anders, A. G., Vakula, A. S., Tarapov, S. I., Belous A. G., 2017. Microwave spectra of $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ and Fe_3O_4 nanoparticles suspended with mono-, Tri-, polyethylene glycol. *Telecommunications and Radio Engineering*, **75**(20), pp. 1849–1855.
6. Vonsovskii, S. V., 1971. *Magnetism*. Moscow: Nauka Publ. (in Russian).
7. Vonsovskii, S. V., 1961. *Ferromagnetic resonance*. Moscow: Fizmatlit Publ. (in Russian).

Рукопись поступила 05.09.2017.

A. Vakula, A. Belous, T. Kalmykova,
S. Petrushenko, V. Sukhov, S. Tarapov

FERROMAGNETIC RESONANCE IN THE COMPLEX OF Fe_3O_4 NANOPARTICLES WITH ORGANIC COMPOUNDS

Complexes of magnetic nanoparticles with organic molecules are one of the materials studied today, since they have a number of

unique properties. The method of monitoring the state of such complexes is poorly developed. In this paper, by monitoring ferromagnetic resonance and electron microscopic studies, the state of the nanoparticles is established, which determines their magnetic interaction. It is shown that the organic matter forms a shell around nanoparticles. As a result, the magnetic interaction between the nanoparticles in the sample is reduced. It was found that the degree of magnetic interaction between nanoparticles is determined by the organic matter. Selection of the organic matter can control the magnetic properties of nanoparticles.

Key words: magnetic nanoparticles, ferromagnetic resonance, conglomerate, dipole-dipole interaction, exchange interaction.

A. С. Вакула, А. Г. Белоус, Т. В. Калмикова,
С. І. Петрушенко, В. Н. Сухов, С. І. Тарапов

ФЕРОМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС У КОМПЛЕКСІ Fe_3O_4 НАНОЧАСТИНОК З ОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ

Комплекси магнітних наночастинок з органічними молекулами є одними з досліджуваних на цей час матеріалів, оскільки мають низку унікальних властивостей. Методика контролю стану таких комплексів слабо розвинена. У цій роботі за допомогою феромагнітного резонансу і електронно-мікроскопічних досліджень здійснено контроль стану наночастинок, що визначає їх магнітну взаємодію. Показано, що органічна речовина утворює оболонку навколо наночастинок. У результаті цього зменшується магнітна взаємодія між наночастинками в зразку. Виявлено, що ступінь магнітної взаємодії між наночастинками визначається властивостями органічної речовини. Оптимальним добром органічної речовини можна контролювати магнітні властивості наночастинок.

Ключові слова: магнітні наночастинок, феромагнітний резонанс, конгломерат, диполь-дипольна взаємодія, обмінна взаємодія.