

Новые методы характеристики магнитных наночастиц

В.Н.Никифоров, В.Г.Средин, А.В.Никифоров, Н.В.Юдин, Г.Г.Омельянюк, Н.Н.Лобанов

Военная академия Ракетных войск стратегического назначения им. Петра Великого,
г. Москва

Наночастицы магнитных материалов получили широкое применение в различных сферах: биологических исследованиях и медицине, где с их помощью осуществляется транспорт препаратов в организме пациента, производится локальный нагрев пораженных органов с помощью внешних полей и т.д.[1-3]. Относительно недавно было показано, что магнитные наночастицы могут выступать в качестве наномаркеров, с помощью которых можно проводить экспертизу подлинности документов и их отдельных фрагментов [4], а также осуществлять их защиту [5,6]. Эти направления исследований в значительной степени связаны с возможностью проводить измерения магнитных свойств с предельно малыми количествами магнитного материала. Широкие возможности для применения магнитных наночастиц открывает то обстоятельство, что путем изменения размеров, формы, состава и строения можно в определенных пределах управлять их свойствами, включая магнитные. Задача практического применения в значительной степени определяется возможностью установления надежных зависимостей свойств магнитных наноматериалов от размера, формы, свойств возможных покрытий и т.д. частиц, а также разработкой сертифицированных методов получения наночастиц с заданными параметрами. Таким образом, реализация потенциальных возможностей новых материалов существенно зависит от состояния метрологического обеспечения объектов с характерными размерами 1-100 нм.

В основе метрологии магнитных наночастиц лежат, естественно различные методы измерения их физических свойств. В этих целях используются: масс-спектрометрия (для фуллеренов в частности), ядерный гамма резонанс (мессбауэровская спектроскопия), определение площади поверхности наночастиц (по адсорбции азота), изучение агрегатного состояния (рентгеноструктурный анализ), распределение частиц по размерам (рассеяние света) и ряд других. Для измерения собственно магнитных свойств наночастиц применяется SQUID магнетометрия, магнитная атомно-силовая спектроскопия и резонансные методы – ЯМР и ЭПР.

В качестве еще одного метода измерения параметров магнитных наночастиц в настоящей работе рассмотрен метод измерения их магнитного момента.

С этой целью нами были проведены измерения намагниченности наночастиц оксида железа Fe_3O_4 с добавлением цинка, марганца и гадолиния в различных композициях, имеющих вид MFe_2O_4 ($M = Mn, Zn, \text{ и } Gd$). В данном соединении происходит замещение ионов железа ионами указанных металлов. Исследуемый материал является суперпарамагнетиком – по своим свойствам он близок к парамагнетикам, хотя построен из ферромагнитных кластеров размером менее 10 нм с магнитным моментом величиной более 1000 магнетонов Бора. На рис. 1 показаны зависимости магнитного момента от внешнего магнитного поля ($M(H)$) для вышеуказанных материалов. На зависимостях $M(H)$ не наблюдается петля гистерезиса, что говорит об отсутствии коэрцитивной силы и, следовательно, о суперпарамагнитном состоянии наночастиц. На основании экспериментальных данных были получены оценки эффективных магнитных моментов наночастиц и числа формульных единиц, приходящихся на одну наночастицу. Указанный магнитный момент μ_{eff} наночастицы определялся по формуле Ланжевена:

$$M(H) = N\mu_{eff}(\text{cth}(\mu_{eff}H/kT) - 1/(\mu_{eff}H/kT)) \quad (1)$$

Используя μ_{eff} в качестве варьируемого параметра, производилась компьютерная подгонка экспериментальных кривых и теоретической зависимости (1). Таким образом находились средние значения эффективного магнитного момента одной формульной единицы

μ_{eff} (1 форм. ед.), эффективного магнитного момента одной наночастицы μ_{eff} в магнетонах Бора, оценивалось число формульных единиц, составляющих одну наночастицу.

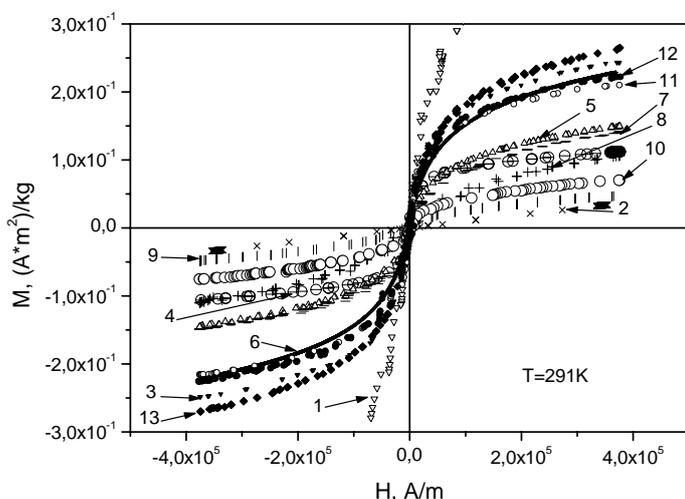


Рис. 1. Зависимости магнитного момента от магнитного поля ($M(H)$)
 $\text{Mn}_{0.44}\text{Zn}_{0.78}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 3- $\text{Mn}_{0.58}\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 4- $\text{Mn}_{0.52}\text{Zn}_{0.44}[\text{Fe}_{1.9}\text{Gd}_{0.09}]\text{O}_4$, 5-
 $\text{Mn}_{0.62}\text{Zn}_{0.10}[\text{Fe}_{1.7}\text{Gd}_{0.26}]\text{O}_4$, 6- $\text{Mn}_{0.45}\text{Zn}_{0.45}[\text{Fe}_{1.9}\text{Gd}_{0.09}]\text{O}_4$, 7- $\text{Mn}_{0.65}\text{Zn}_{0.33}[\text{Fe}_{1.8}\text{Gd}_{0.17}]\text{O}_4$,
8- $\text{Mn}_{0.55}\text{Zn}_{0.16}[\text{Fe}_{1.7}\text{Gd}_{0.27}]\text{O}_4$, 9- $\text{Mn}_{0.46}\text{Zn}_{0.40}[\text{Fe}_{1.8}\text{Gd}_{0.19}]\text{O}_4$, 10- $\text{Mn}_{0.42}\text{Zn}_{0.27}[\text{Fe}_{1.7}\text{Gd}_{0.27}]\text{O}_4$, 11-
 $\text{Mn}_{0.64}\text{Zn}_{0.39}[\text{Fe}_{1.9}\text{Gd}_{0.09}]\text{O}_4$, 12- $\text{Mn}_{0.65}\text{Zn}_{0.23}[\text{Fe}_{1.8}\text{Gd}_{0.19}]\text{O}_4$, 13- $\text{Mn}_{0.51}\text{Zn}_{0.54}\text{Fe}_2\text{O}_4$,
14- $\text{Mn}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Полученные результаты представлены в таблице 1. Из таблицы следует, что среднее число формульных единиц, образующих одну наночастицу порядка 10^6 , а ее магнитный момент имеет порядок 10^4 магнетонов Бора.

Таблица 1.

Соединение	$N \times 10^{19}$	μ_{eff} наночастицы, магнетон Бора	Число формульных единиц, составляющих одну наночастицу $N_{\text{наночастиц}} \times 10^6$
$\text{Mn}_{0.45}\text{Zn}_{0.45}[\text{Fe}_{1.9}\text{Gd}_{0.09}]\text{O}_4$	3,08	9959,39	0,995
$\text{Mn}_{0.65}\text{Zn}_{0.33}[\text{Fe}_{1.8}\text{Gd}_{0.17}]\text{O}_4$	3,71	6538,56	0,889
$\text{Mn}_{0.55}\text{Zn}_{0.16}[\text{Fe}_{1.7}\text{Gd}_{0.27}]\text{O}_4$	5,52	4503,38	0,782
$\text{Mn}_{0.46}\text{Zn}_{0.40}[\text{Fe}_{1.8}\text{Gd}_{0.19}]\text{O}_4$	24,52	5196,20	2,118
$\text{Mn}_{0.42}\text{Zn}_{0.27}[\text{Fe}_{1.7}\text{Gd}_{0.27}]\text{O}_4$	4,83	6322,05	1,768
$\text{Mn}_{0.64}\text{Zn}_{0.39}[\text{Fe}_{1.9}\text{Gd}_{0.09}]\text{O}_4$	4,72	12037,87	1,231
$\text{Mn}_{0.65}\text{Zn}_{0.23}[\text{Fe}_{1.8}\text{Gd}_{0.19}]\text{O}_4$	6,85	11604,86	1,137
$\text{Mn}_{0.62}\text{Zn}_{0.10}[\text{Fe}_{1.7}\text{Gd}_{0.26}]\text{O}_4$	5,89	9050,06	1,346
$\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	4,60	12600,80	1,089
$\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,13	14679,28	1,434
$\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	6,36	4330,17	0,212
Fe_3O_4	15,71	15068,99	0,052
$\text{Mn}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,51	11734,76	0,716

Отметим, что полученные нами результаты находятся в хорошем согласии с другими экспериментальными исследованиями этих наночастиц.

Предложенный нами метод исследования наночастиц легко распространяется на ферромагнитные и суперпарамагнитные наночастицы, покрытые пассивирующим покрытием, например из полимерных материалов, как это используется в медицинских приложениях [1,2], или покрытия, возникающие естественным образом в результате взаимодействия с окружающей средой. Последнее обстоятельство представляет интерес для экологических исследований атмосферы закрытых и контролируемых помещений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V.N.Nikiforov, E.Yu.Filinova. Biomedical application of magnetic nanoparticles. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009, p. 393-455.
2. В.Н. Никифоров. Магнитная гипертермия. Известия ВУЗов. Сер.Физика. 2007. №9 с.60-72.
3. В.Н.Никифоров Терадиагностика – гипертермия при контроле доставки лекарств и локальной температуры. Международный форум по нанотехнологиям: Москва, 3-5 декабря 2008г., т.1, с.274 -276.
4. В.Н. Никифоров, С.А.Гудошников, В.П.Сиротинкин, Ю.А.Кокшаров, Н.А.Усов, В.Г.Средин, Ю.С.Ситнов, А.В.Гаршев, В.И.Путляев, Д.М.Иткис, Э.А.Тросман, О.А.Скормникова, Г.Н.Федотов. Дифференциация магнитных нанокompозитов, основанная на их наноструктурной организации. Доклады Академии Наук т. 426, № 2, 2009, с. 189-193.
5. В.Н.Никифоров, Ю.А.Кокшаров, В.Г.Средин. Наночастицы как маркеры в экспертных исследованиях. Информация и космос, 2008, вып. 4, с. 211-215.
6. Никифоров В.Н., Средин В.Г. Физические аспекты метрологии магнитных наночастиц. Международный форум по нанотехнологиям: Москва, 3-5 декабря 2008г., т.1, с.272-274.