



Сумський державний університет
Кафедра електроніки, загальної та
прикладної фізики



МАГНІТНІ НАНОЧАСТИНКИ: ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

доц. Шумакова Н.І.

СУМИ 2021

ВСТУП

- Наноматеріали мають унікальні фізичні, хімічні та біологічні властивості. На сьогодні доведено, що зменшення розміру часток приводить до якісних змін їх магнітних властивостей, що є основою однодоменного стану та суперпарамагнетизму.
- Магнітні властивості нанорозмірних магнітних матеріалів залежать від багатьох факторів, у тому числі хімічного складу, типу і дефектності кристалічної решітки, розміру, форми і характеру взаємодії наночастинок із навколишньою матрицею чи іншими наночастинами.
- Магнітні наночастинки з відповідною хімічною структурою поверхні можуть бути використані в біомедичних цілях — підвищенні контрастності зображень при магнітно-резонансній томографії, проведенні лабораторних досліджень та магнітно-рідинної гіпертермії, таргетній доставці лікарських засобів тощо.

Магнітні властивості речовин

- Речовини можна класифікувати за їх відповіддю на вплив зовнішнього магнітного поля. Опис орієнтацій магнітних моментів (векторів взаємодії з магнітним полем) у речовині допомагає визначити різні форми магнетизму, що спостерігаються у природі.
- Розрізняють п'ять основних типів магнетизму: **діамагнетизм, парамагнетизм, феромагнетизм, антиферомагнетизм, феримагнетизм.** Під дією зовнішнього магнітного поля атомні петльові струми, що виникають через орбітальний рух електронів, відштовхуються від прикладеного зовні магнітного поля. Всі речовини володіють таким типом слабого відштовхування від магнітного поля, що має назву діамагнетизму. Однак діамагнітна взаємодія є відносно слабкою, в результаті будь-яка інша форма магнітної взаємодії, якою також може володіти речовина, зазвичай переважає над ефектами від петель електронного струму. З точки зору електронної конфігурації речовини діамагнетизм спостерігається у речовинах із заповненими електронними оболонками, при цьому магнітні моменти спарені і в цілому нівелюють один одного.
- Діамагнетики мають від'ємну магнітну сприйнятливість і слабо відштовхуються від прикладеного зовні магнітного поля (наприклад SiO_2 , N_2 , H_2 , H_2O , Vi тощо).

- Усі інші типи магнетизму, що спостерігають у речовинах, частково зумовлені наявністю неспарених електронів у електронних оболонках їх атомів. Речовини, в яких магнітні моменти атомів неспарені, виявляють **парамагнітні** властивості. У зв'язку із цим так звані парамагнетики мають магнітні моменти без дальнього просторового впорядкування і малу додатну магнітну сприйнятливість, тобто притягуються магнітним полем. До парамагнетиків належать O_2 , NO , $FeCl_3$, Al , Pt тощо.
- **Феромагнетики** (наприклад Fe , Co , Ni) — речовини, в яких орієнтовані атомні магнітні моменти мають однакову величину, що може сильно підвищувати щільність магнітного потоку. Крім того, орієнтовані моменти у феромагнетиках можуть забезпечувати спонтанну намагніченість за відсутності зовнішнього магнітного поля і за температури, нижчої за певний критичний рівень (так звану точку Кюрі). Речовини, атомні магнітні моменти яких мають однакову величину, але впорядковані антипаралельно, проявляють антиферомагнітні властивості (наприклад $FeSO_4$, FeO , FeS). Обмінна взаємодія призводить до того, що результуюча намагніченість магнітних моментів дорівнює нулю.
- **Феримагнетики** — матеріали, в яких магнітні моменти атомів (або іонів) різних підґраток мають антипаралельну орієнтацію, як і в антиферомагнетиках, але моменти різних підґраток нерівні, тому результуючий момент не дорівнює нулю (наприклад Fe_3O_4 , Fe_3S_4). У зв'язку із цим макроскопічно магнітні властивості феримагнетиків подібні до феромагнетиків.

Суперпарамагнетизм у нанорозмірних частинках

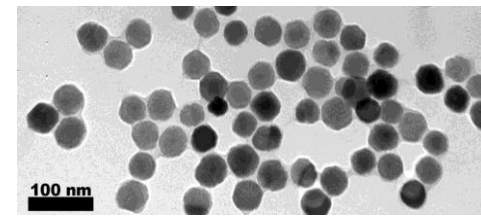
- Суперпарамагнетизм є однією з визначних властивостей наночастинок, що зумовила їх експериментальне відкриття в середині ХХ ст. Явище суперпарамагнетизму можна зрозуміти при розгляді поведінки ізольованої однодоменної магнітної частинки. Зі зменшенням розміру магнітної частинки теплова енергія ($k_B T$) перевищує енергетичний бар'єр, що відокремлює два однаково енергетично стійкі напрямки намагніченості ($K_{\text{eff}} V$), і намагніченість легко перевертається. За цієї умови ($k_B T > K_{\text{eff}} V$) система стає парамагнітною.
- Іншими словами, зменшення розміру частинок звільняє магнітні моменти від утримуючих сил і дозволяє намагніченості однодоменної частинки флуктувати від одного напрямку осі анізотропії до іншого (так само, як в ідеальному парамагнетичу).
- При цьому замість атомного магнітного моменту в цьому разі спостерігають гігантський магнітний момент всередині кожної частинки. Зазначене явище відрізняється від звичайного парамагнетизму тим, що ефективний момент однодоменної частинки є сумою магнітних моментів іонів/атомів, що входять до її складу, яких може бути в ній кілька тисяч. Саме тому така система називається суперпарамагнітною.

- Отже, суперпарамагнетизм — вид магнетизму, властивий наночастинкам феро- чи феримагнітних матеріалів, при якому магнітний момент однодоменної частинки спонтанно й випадково, внаслідок теплових флуктуацій, змінює свою орієнтацію. Ключовою передумовою, при якій наночастинки володіють суперпарамагнетизмом, є таке значення температури, що перевищує так звану блокуючу температуру — температуру, що відповідає максимальному намагнічуванню (T_B). Вище T_B система є переважно суперпарамагнітною, а нижче — переважно феромагнітною. При відсутності зовнішнього магнітного поля суперпарамагнетики мають у середньому нульовий магнітний момент, тобто ведуть себе як парамагнетики, хоча з великою магнітною сприйнятливістю. Наночастинки оксиду заліза стають суперпарамагнітними при розмірі ≤ 20 нм, наночастинки металічного заліза — при розмірі ≈ 3 нм.
- У більшості сфер застосування ефективність наночастинок найвища при такому їх розмірі, що менший за певну критичну величину, яка, у свою чергу, залежить від хімічного складу і становить зазвичай ≈ 10 – 20 нм. Як наслідок кожна наночастинка стає окремим магнітним доменом і набуває суперпарамагнітних властивостей. Кожна така наночастинка має великий постійний магнітний момент і виступає в ролі гігантського парамагнітного атома, що швидко відповідає на дію зовнішніх магнітних полів і має мізерну залишкову намагніченість і коерцитивну силу (поле, що необхідно прикласти, щоб довести до нуля намагніченість). Зазначені властивості відкривають для суперпарамагнітних наноматеріалів широкий спектр застосувань у біології та медицині.

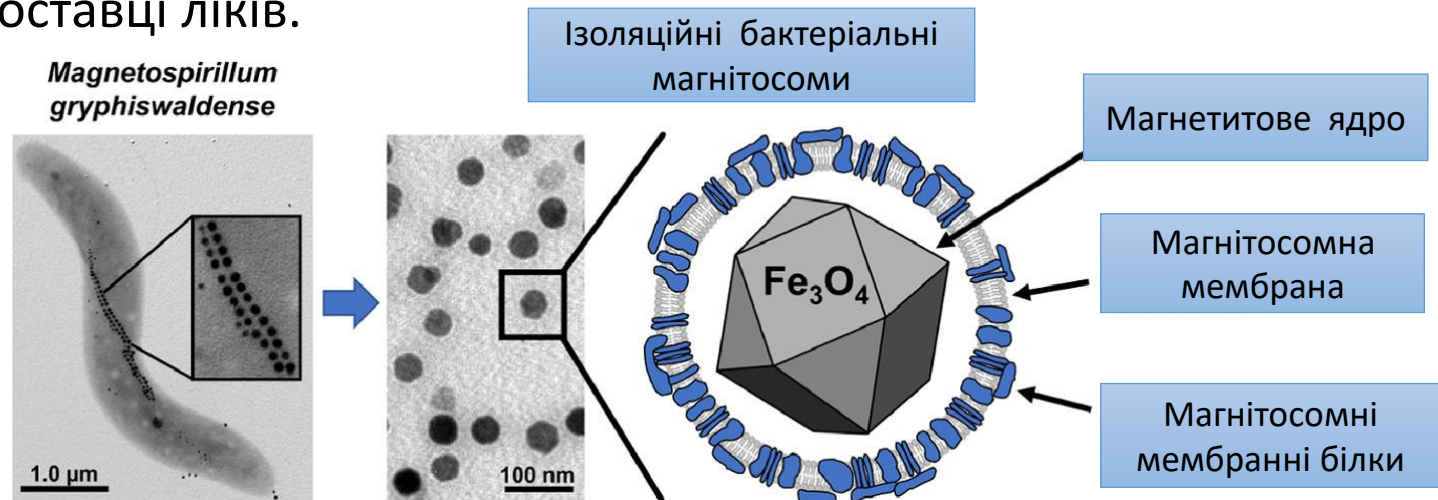
Біомедичне застосування магнітних наночастинок

- Найбільш широко вивчаються магнітні наночастинок на основі заліза, нікелю, кобальту, Fe_3O_4 (магнетиту), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггеміту), FeO (вюстити), $\alpha\text{-FeOOH}$ (гетиту), карбідів заліза, Co_3O_4 , CoO , сплавів Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Pt та ін. Зазначені наночастинок мають великий потенціал у промисловому застосуванні, включаючи створення пристроїв пам'яті з високою щільністю запису, магнітних чорнил, а також у ксерографії, електроніці (записуючі пристрої), каталізі тощо.
- Внаслідок того, що наночастинок на основі оксигідроксидів заліза у вигляді феритину утворюються в організмі, а також враховуючи, згідно з численними даними, біологічну безпеку штучно створених наночастинок оксидів заліза (НОЗ), саме на основі названих магнітних наноматеріалів проводять переважну більшість розробок і досліджень з метою їх застосування у медицині та фармації.
- Завдяки магнітним властивостям НОЗ застосовують у ролі контрастних агентів для проведення магнітно-резонансної томографії (МРТ).
- Окрім магнітно-резонансної діагностики онкологічних захворювань за допомогою НОЗ, наночастинок також застосовують для лікування злоякісних пухлин. Більшість хіміотерапевтичних засобів є відносно неспецифічними і можуть пошкоджувати здорові тканини, спричинюючи розвиток побічних ефектів, що може призвести до відміни їх застосування у кожному окремому випадку. Застосування біосумісних магнітних рідин як систем доставки лікарських засобів до патологічної ділянки в організмі за допомогою магнітного поля називають «магнітним таргетингом (націлюванням) лікарських засобів».

Бактеріальні магнітні наночастинки



- **Магнітні наночастинки** біосинтезовані бактеріями, незабаром можуть зіграти важливу роль у біомедицині та біотехнологіях. Дослідники Університету Байройта розробили та оптимізували процес виділення та очищення цих частинок з бактеріальних клітин. У початкових експериментах магнітосоми показали хорошу біосумісність при інкубації з клітинами людини. Результати, є перспективним кроком на шляху до біомедичного використання **магнітосом** у методах діагностичної візуалізації або як носії у магнітній доставці ліків.



Магнітосома - мембранні органели, знайдені у деяких магнетотактичних бактерій. Вони містять від 15 до 20 кристалів магнетиту, які разом діють подібно до голки компаса, орієнтуючи магнетотактичних бактерій у магнітному полі Землі, таким чином спрощуючи пошук сприятливих для них мікроаерофільних оточень.

- Магнітотактична бактерія [Magnetospirillum gryphiswaldense](#) виробляє внутрішньоклітинні магнітні наночастинки, так звані магнітосоми. Вони розташовані ланцюгоподібно, подібно нитці перлин, утворюючи тим самим своєрідну стрілку магнітного компаса, що дозволяє бактеріям переміщатися вздовж магнітного поля Землі. На відміну від хімічно отриманих наночастинок, магнітосоми мають надзвичайно однорідну форму і розмір близько 40 нанометрів, ідеальну кристалічну структуру та перспективні магнітні властивості. Більше того, вони оточені біологічною мембраною, яка за необхідності може бути оснащена додатковими біохімічними функціональними можливостями. Отже, частинки є надзвичайно перспективними для багатьох біомедичних та біотехнологічних застосувань.
- Процес очищення магнітосом, розроблений в Байройті, базується на фізичних властивостях магнітних наночастинок. Спочатку магнітосоми відокремлюються від інших немагнітних компонентів клітини за допомогою магнітних колон. Далі, завдяки високій густині наночастинок, додаткове ультрацентрифугування дозволяє видалити залишкові домішки. Якість очищених суспензій магнітосом оцінюється фізико-хімічними методами.
- Ці експерименти виявили високі показники виживання оброблених магнітосомою людських клітин навіть при високій концентрації частинок. Це свідчить про хорошу біосумісність відповідно до відповідних стандартів, що є передумовою використання магнітосом у методах магнітної візуалізації або виявлення ракових клітин за допомогою магніто-контрольованої доставки ліків. Більше того, наночастинки можуть мати великий потенціал у **тераностиці**, поєднуючи точну діагностику та подальшу цілеспрямовану терапію.

Тераностика - новий підхід, коли в одному лікарському засобі поєднано терапевтичну та діагностичну складові. Надзвичайно важлива роль у створенні нових тераностичних лікарських засобів належить наноматеріалам.

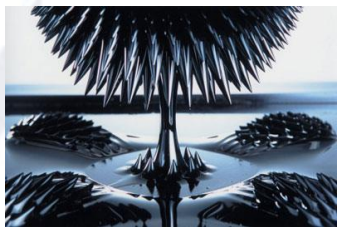
Магнітна (феромагнітна) рідина



- У світі багато дивних речей і незвичайних матеріалів, але ці цілком можуть претендувати на участь в категорії «найдивовижніші серед придуманих людьми». Безумовно, ці речовини «порушують» правила фізики лише на перший погляд, насправді все давно науково пояснено, хоча від цієї речовини менш дивними не стають.
- **Так що ж це таке – магнітна рідина?**

Строго кажучи, до магнітного поля небайдужі – притягуються або відштовхуються – всі речовини. Але на більшість воно діє настільки слабо, що це вдається виявити тільки приладами. А чи можна посилити магнітні властивості матеріалу? Наприклад, інженери давно мріють про системи, які дозволили б надати деяким речовинам або тілам магнітні властивості, при цьому абсолютно не руйнуючи їх структуру і мало змінюючи їх початкові властивості.

- Років п'ятдесят тому було запатентовано оригінальна конструкція механічної муфти – пристрої для передачі обертання від одного вала до іншого. Муфта містила суміш залізного порошку і масла. Під дією магнітного поля, створюваного електричним струмом, що проходить по котушці, рідина "тверділа", і тоді два валу починали працювати як єдине ціле. За відсутності ж поля крутний момент не передавався. Все б добре, якби не було така рідина примхливою: то в ній з'являлися грудки, то вона раптом не хотіла тверднути. Тому магнітні порошкові муфти довго не знаходили застосування.
- Все змінилося, коли за справу взялися хіміки та створили стійкі магнітні рідини, що володіють хорошою плинністю. У них вводили настільки дрібні магнітні частинки, що вони ніколи не осідали і не збивалися в грудку.



- Магнітні рідини являють собою колоїдні дисперсії магнітних матеріалів (ферромагнетиків: магнетиту, феритів) з частками розміром від 5 нанометрів до 10 мікрометрів, стабілізовані в полярній (водній або спиртовій) і неполярній (вуглеводні та силікони) середовищах за допомогою поверхнево-активних речовин або полімерів. Вони зберігають стійкість протягом двох-п'яти років і володіють при цьому гарною плинністю в поєднанні з магнітними властивостями.
- Синтез магнітних рідин включає в себе стадії отримання частинок дуже малих розмірів, їх стабілізацію у відповідній рідині-носії та випробування отриманої дисперсії в гравітаційному і магнітному полях.
- Способів отримання магнітних рідин багато. Одні засновані на роздрібненні заліза, нікелю, кобальту до сотих часток мікрона за допомогою млинів, дугового або іскрового розряду, із застосуванням складної апаратури і ціною великих затрат праці. А тому ми пропонуємо скористатися іншим способом, який розробили вітчизняні вчені М. А. Луніна, Е. Е. Бібик і Н. П. Матусевич.

- 1. Розчиніть в 500 мл дистильованої води (можна при слабкому підігріванні і несильному помішуванні) 24 грами тривалентної солі заліза (хлорного або сірчаноокислого) і 12 грамів двовалентної солі заліза (хлористого або сірчаноокислого).
- 2. Отриманий розчин відфільтруйте на лійці в іншу колбу через фільтрувальний папір для відділення механічних домішок.
- 3. В першу колбу, попередньо промивши її водою, залийте (обережно!) близько 100 ... 150 мл аміачної води (роботу краще проводити під тягою або на відкритому просторі).
- 4. Дуже обережно, тонким струменем вливайте з другої колби відфільтрований розчин в першу, що містить амміачну воду і інтенсивно перемішайте.
- 5. Після того як утворилися частинки магнетиту у вигляді «дощу» зберуться під дією сил магнітного поля на дні колби, обережно злийте близько двох третин розчину в каналізацію, утримуючи магнітний осад магнітом, і залийте в колбу дистильовану воду. Гарненько її збовтайте і знову поставте на магніт. Операцію повторюйте до тих пір, поки рН розчину не досягне значення 7,5 ... 8,5 (ніжно-зелене забарвлення індикаторного паперу при змочуванні її промивним розчином).
- 6. Після того як останній промивний розчин на дві третини злитий, загущену суспензію відфільтруйте через паперовий фільтр на лійці і отриманий осад чорного кольору змішайте з 7,5 грамами натрієвої солі олеїнової кислоти.
- 7. Суміш помістіть в фарфоровий стаканчик і прогрійте при 80 ° С на електричній плитці, добре перемішуючи, протягом однієї години.
- 8. Отриману «патоку» чорного кольору охолодіть при кімнатній температурі, долийте близько 50 ... 60 мл дистильованої води і ретельно розмішайте отриману колоїдну систему.
- 9. Розведену водою «патоку» відцентрифугуйте при 4000 оборотах на хвилину протягом однієї години, після чого перелийте отриману магнітну рідину в хімічний стакан і піднесіть зовні магніт. Рідина потягнеться за ним у будь-якому напрямку. Після того як ви приберете магніт, слід від рідини на склі матиме коричнево-оранжеве забарвлення, він не повинен містити різного роду частинок.
- 10. Зберігати водну магнітну рідину бажано в пластиковій світлонепроникною тарі в прохолодному місці.

- **Існує також кустарний метод....**

Для того, щоб зробити таку «магнітну рідину», потрібно всього лише набрати необхідну кількість дрібних сталевих тирси. Чим дрібніше, тим краще, тому найбільш придатною є сталева пил, що залишається після роботи «болгарки» або точила. Пил збирається магнітом (не дуже сильним – не стільки для запобігання великого залишкового намагнічування, скільки для того, щоб залізні ошурки не так інтенсивно прагнули до нього і захоплювали з собою поменше немагнітною пилу).

Відібрана сталева пил заливається рідиною, що добре змочує метал. Це може бути звичайна вода – бажано, насичена поверхнево-активними речовинами, тобто милом або іншим миючим засобом (піноутворення тут шкідливо, тому воно повинно бути якомога менше!). Але щоб уникнути швидкої корозії залізних пилинок, здатної просто-напросто «з'їсти» їх за кілька днів, для стали краще використовувати рідке машинне масло. Цілком підійде побутове – те, що використовується для змащення швейних машинок. Як варіант, можна використовувати і гальмівну рідину, що зберігає свої властивості в дуже широкому діапазоні температур.

Однак слід пам'ятати, що гальмівна рідина вельми гігроскопічна (хоча тут це не так важливо), і у відкритому посудині з неї випаровуються леткі фракції, аж ніяк не корисні для здоров'я, – тому працювати з нею краще в добре провітрюваному приміщенні або на відкритому повітрі.

- На практиці феромагнітні рідини застосовують по-різному: наприклад, для забезпечення теплопровідності в динаміках, але продемонстрований метод використання теж дуже нічого. Ну а можливість ставати то твердим, то рідким: залежно від впливу магнітного поля, робить цей матеріал значимим і для автопрому, і для NASA і для військових, **але про це ми послухаємо на практиці разом.**



Дякую за увагу!