

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ СУПЕРПАРАМАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК ЗА ЇХНЬОЮ МАГНІТНОЮ СПРИЙНЯТЛИВІСТЮ

С. Б. Убізський¹, Л. П. Павлик¹, О. А. Кравчук¹, І. І. Сиворотка², О. А. Бурий¹,

П. П. Демченко^{1,3}, Н. Є. Мітіна¹, О. С. Заїченко¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, Україна

²Науково-виробниче підприємство “Карат”, Львів, Україна

³Інститут фізики, Варшава, Польща

© Убізський С. Б., Павлик Л. П., Кравчук О. А., Сиворотка І. І., Бурий О. А., Демченко П. П.,
Мітіна Н. Є., Заїченко О. С., 2014

Запропоновано, обґрунтовано та експериментально перевірено спосіб визначення магнітного моменту та розмірів суперпарамагнітних наночастинок (СПНЧ) типу магнітне ядро-полімерна оболонка, що широко використовуються у біомедичних технологіях, з вимірювань залежності їхньої нелінійної магнітної сприйнятливості від магнітного поля. Побудовано модель індукційного відгуку ансамблю СПНЧ на комбіновану дію гармонічного магнітного поля збудження та сталого поля зміщення, та проведений аналіз можливих способів визначення магнітного моменту та розміру наночастинок, а також параметрів розподілу цих величин. Експериментальна перевірка запропонованого способу здійснена на зразках СПНЧ з ядром із магнетиту як у сухому вигляді, так і в колоїдній системі. Результати порівнюються з даними, отриманими іншими методами. Аналізуються та обговорюються переваги запропонованого методу, зокрема з погляду його придатності для рутинного експрес-контролю СПНЧ для біомедичних технологій.

Ключові слова: суперпарамагнітні наночастинки, наночастинки типу “ядро-оболонка”, магнітна сприйнятливості, індукційний відгук, ангармонічний відгук, феромодуляційний ефект.

Вступ

Магнітні наночастинки, зокрема наночастинки біосумісних матеріалів, таких як оксиди заліза, мають низку застосувань у біомедичній галузі, зокрема для сепарації клітин, біохімічного та імунологічного аналізу вірусів, генів, антитіл тощо, магніторезонансній томографії, адресній доставці ліків, гіпертермічній терапії [1–8], які ґрунтуються на можливості впливу на них магнітним полем. Здебільшого ці застосування потребують також відсутності залишкової намагніченості після припинення дії магнітного поля, що характерно для суперпарамагнітного стану наночастинок. Перехід до суперпарамагнітного стану за зменшення розмірів частинки магнітного матеріалу є розмірним ефектом і відбувається залежно від матеріалу в околі від кількох до кількох десятків нанометрів. Тому усі технології, пов’язані з виготовленням та застосуванням магнітних наночастинок, потребують їх характеристики як за магнітними властивостями, так і за розмірами. Оскільки розміри магнітних наночастинок визначають також і їхню магнітну поведінку [9], то знаючи магнітні властивості наночастинок, можна оцінити і їхні розміри, а за розмірами оцінити, чи є частинки суперпарамагнітними, хоча докладне встановлення властивостей магнітних наночастинок завжди є непростю задачею і потребує комплексних досліджень з використанням низки методів та складного аналітичного обладнання (див. напр. [9–12]).

Однією з проблем, пов’язаних з використанням наночастинок, є їхня здатність до агрегації, що спричинена великим відношенням кількості поверхневих атомів до загальної кількості атомів частинки. Для суперпарамагнітних наночастинок (СПНЧ) агрегація призводить до появи обмінної чи дипольної взаємодії між частинками та до зміни суперпарамагнітної поведінки [9]. Одним з поширених способів уникнення агрегації є створення композитних наночастинок, які складаються з магнітного ядра та немагнітної, найчастіше полімерної, оболонки [2–4]. Одно-

часно полімерна оболонка може виконувати й інші функції, наприклад, селективно приєднувати певні молекули, що використовується при адресній доставці ліків. Однак визначення як магнітних, так і геометричних розмірів композитних частинок істотно ускладнюється наявністю оболонки. Так, наприклад, при використанні для визначення розмірів частинок достатньо поширеного методу динамічного розсіювання світла (ДРС), що ґрунтується на фотонно-кореляційній спектроскопії когерентного світла, отриманий діаметр частинок відповідає, так званому, гідродинамічному діаметру [13], тобто деякому ефективному значенню твердої однорідної частинки, яка поводить себе у рідині так само, як і досліджувана частинка. Зрозуміло, що для частинок типу "ядро-оболонка" такий метод вноситиме похибку, яка залежатиме від різниці діаметрів і густини ядра та оболонки.

Ще однією ускладнювальною обставиною є те, що СПНЧ практично завжди використовуються у колоїдних розчинах, а їхні властивості та поведінка залежать ще й від оточення СПНЧ. Тому актуальні магнітні властивості та розміри магнітного ядра в композитних СПНЧ типу ядро-оболонка необхідно визначати у відповідній колоїдній системі, що часто неможливо здійснити безпосередньо і доводиться оцінювати опосередковано. Альтернативою до визначення розмірів методом ДРС, який застосовується саме для колоїдних систем, є достатньо широковживані методи визначення розмірів наночастинок з електронографічних зображень трансмісійної або скануючої електронної мікроскопії (ТЕМ/SEM) та з уширення рефлексів рентгенівської дифракції за формулою Шерера [14], які вимагають як спеціального обладнання, так і спеціального приготування зразків і, зазвичай, не дозволяють визначення розмірів у колоїдних системах.

Слід зазначити, що розміри частинок ансамблю практично не бувають однаковими, а мають деякий статистичний розподіл. Тому при визначенні розмірів частинок бажано визначати також і розподіл за розмірами. На практиці майже завжди передбачають, що частинки мають логнормальний розподіл і визначають лише його параметри. Для цього використовують як метод ДРС [13], так і зображення електронної мікроскопії [11–12]. Аналіз форми лінії рентгенівської дифракції теж може бути застосований для визначення розподілу [15], однак використання цього способу сьогодні не є поширеним.

Отже, незважаючи на наявність великої різноманітності методів визначення розмірів частинок та їхнього розподілу (див. напр. [16–17]), проблема оцінки розмірів ядра у композитних частинках типу "ядро-оболонка" залишається. Особливо актуальним є пошук таких методів визначення розмірів наночастинок, які можна застосовувати для рутинного експрес-контролю наночастинок у колоїдних системах, що вимагає використання недорогого обладнання, простоти та незначного часу на вимірювання.

Для визначення магнітних властивостей достатньо широко використовують вимірювання кривої намагнічування методом вібромагнітометра. Якщо крива намагнічування не має гістерезису, то можна очікувати суперпарамагнітної поведінки наночастинок, а з апроксимації експериментальної залежності функцією Ланжевена [18], що описує намагнічування суперпарамагнітних частинок, можна визначити середній магнітний момент ядра наночастинки, а, відтак, оцінити і її розмір [19]. Врахування розподілу частинок за розміром дозволяє визначити параметри розподілу відомого виду з апроксимації [10]. Однак метод вібромагнітометра потребує складного обладнання, а для надійної апроксимації кривої намагнічування потрібно вимірювати її аж до достатньо повного магнітного насичення, що потребує прикладення доволі сильного магнітного поля (аж до кількох Тл). Очевидно, що цей метод не дуже придатний для рутинного експрес-контролю характеристик магнітних наночастинок та їхніх розмірів. Окрім того, цей метод важко застосувати для колоїдних систем з композитними наночастинками типу "ядро-оболонка", а у висушених зразках магнітна поведінка може модифікуватися через магнітні взаємодії частинок [9].

У роботі [19] для визначення магнітних властивостей та розмірів суперпарамагнітних композитних наночастинок типу "ядро-оболонка" було запропоновано спосіб, що ґрунтувався на

вимірюванні польової залежності так званої нелінійної магнітної сприйнятливості або похідної магнітної сприйнятливості по полю. Однак, ці дослідження, що здійснювалися методом моделювання, були спрямовані насамперед на встановлення можливості визначення малої концентрації магнітних наночастинок у колоїді. Ця робота присвячена експериментальній перевірці можливості визначення розмірів ядра композитних наночастинок на основі вимірювань польової залежності нелінійної магнітної сприйнятливості ансамблю наночастинок у колоїді та аналізу придатності цього методу для рутинного експрес-контролю суперпарамагнітних наночастинок.

У першому розділі на основі феноменологічного опису індукційного відгуку ансамблю суперпарамагнітних наночастинок на комбіновану дію поля збудження та поля зміщення та аналізу можливих конфігурацій комбінованої дії обґрунтовується метод визначення магнітного моменту ядра суперпарамагнітних композитних наночастинок та оцінки їхнього розміру, а також параметрів логнормального розподілу СПНЧ за розміром. У другому розділі описано експериментальну реалізацію цього методу, а у третьому розділі наводяться отримані результати, порівнюються з даними, одержаними іншими методами, та обговорюються переваги і обмеження цього методу.

1. Метод визначення нелінійної магнітної сприйнятливості, магнітного моменту та розмірів суперпарамагнітних наночастинок

Метод вимірювання нелінійної магнітної сприйнятливості ґрунтується на одночасній дії двох магнітних полів на ансамбль наночастинок – одного квазісталого поля зміщення, а другого – змінного магнітного поля, яке називатимемо полем збудження, значно меншої амплітуди, ніж величина поля зміщення. Відгук ансамблю суперпарамагнітних наночастинок (СПНЧ) реєструється за допомогою явища електромагнітної індукції. Вимірювальна комірка схематично показана на рис. 1. Зразок 1, що являє собою ампулу з суперпарамагнітними частинками, розміщений у змінному полі збудження, яке створюється котушкою збудження 2. Вимірювання індукційного відгуку здійснюється вимірювальною котушкою 3, яка охоплює витками зразок 1 і вісь якої паралельна до осі котушки збудження 2. Електрорушійна сила (ЕРС), що виникає у вимірювальній котушці 3, викликана як зміною магнітного поля збудження, так і зміною компоненти намагніченості осердя вздовж осі вимірювальної котушки 3, тобто ансамблю суперпарамагнітних наночастинок. Ідентична до вимірювальної котушки 3 компенсаційна котушка 4 з віссю, паралельною до неї, в якій відсутнє осердя, включена зустрічно до вимірювальної котушки, що дозволяє компенсувати ту частину ЕРС, яка виникає внаслідок зміни магнітного поля, і виділити ту її частину, яка створюється зміною намагніченості зразка.

Сигнал відгуку від зразка, що індукується у вимірювальній котушці пропорційний похідній по часу від його намагніченості. Якщо котушки 3 і 4 увімкнені зустрічно, то результуючий сигнал ЕРС від них буде пропорційний похідній по часу від намагніченості зразка:

$$U(t) = -nV \cdot \frac{dM(t)}{dt}, \quad (1)$$

де n – щільність обмотки вимірювальної (компенсаційної) котушки, M – компонента намагніченості зразка вздовж осі вимірювальної котушки, V – об'єм зразка. Беручи до уваги, що намагніченість є функцією магнітного поля, ЕРС матиме вигляд:

$$U(t) = -nV \frac{dM(H(t))}{dt} = -nV \frac{\partial M(H)}{\partial H} \frac{\partial H(t)}{\partial t} = -nV \chi(H) \frac{\partial H(t)}{\partial t} \quad (2)$$

де $\chi(H)$ – магнітна сприйнятливість зразка.

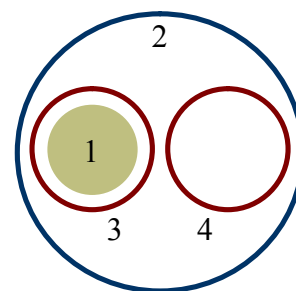


Рис. 1. Схема взаємного розташування зразка (1), котушки збудження (2), вимірювальної (3) і компенсаційної (4) котушок

Розглядатимемо дві конфігурації взаємного розташування магнітних полів, що діють на зразок: поздовжнє збудження, коли напрямок поля збудження збігається з напрямком поля зміщення, і поперечне збудження, коли поле збудження напрямлено перпендикулярно до поля зміщення.

1.1. Поздовжнє збудження

При поздовжньому збудженні зразок знаходиться під дією сталого поля H і гармонічного поля збудження з малою амплітудою $h(t) = h_0 \sin(\omega t + \Delta\phi)$, так що їхні напрямки збігаються. Тоді $H(t) = H + h_0 \sin(\omega t + \Delta\phi)$. Розкладом залежності $\chi(H)$ у ряд Тейлора за малим приростом поля, обмежившись лише першими членами ряду, отримуємо:

$$\chi(H+h) = \chi(H) + \frac{\partial \chi(H)}{\partial H} h. \quad (3)$$

Оскільки другий доданок у (3) пов'язаний безпосередньо з нелінійністю магнітних властивостей середовища, то величину $\partial \chi(H) / \partial H$ називають нелінійною магнітною сприйнятливістю.

Підставивши часову функцію прикладеного змінного поля в (3), а потім (3) в (2), отримуємо індуковану ЕРС у вигляді:

$$\begin{aligned} U(t) &= nV \left(\chi(H) + \frac{\partial \chi(H)}{\partial H} h_0 \sin(\omega t + \Delta\phi) \right) \omega h_0 \cos(\omega t + \Delta\phi) = \\ &= nV \chi(H) \omega h_0 \cos(\omega t + \Delta\phi) + \frac{nV}{2} \frac{\partial \chi(H)}{\partial H} \omega h_0^2 \sin 2(\omega t + \Delta\phi), \end{aligned} \quad (4)$$

звідки бачимо, що до складу сигналу відгуку окрім основної входить також і друга гармоніка як наслідок нелінійності магнітного середовища осердя.

Якщо як зразок використовуються суперпарамагнітні наночастинки однакового розміру, які відповідно мають однаковий магнітний момент, їх намагніченість добре описується функцією Ланжевена [18]:

$$M(H) = Nm(H) = N \mu_p L(x) \Big|_{x=\frac{\mu_p H}{kT}}, \quad (5a)$$

$$L(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x}, \quad (5b)$$

де μ_p – магнітний момент однієї частинки при температурі T , N – концентрація магнітних частинок у зразку, $x = \mu_p H / (kT)$, k – стала Больцмана і $L(x)$ – функція Ланжевена. З апроксимації експериментальної кривої намагнічування ансамблю суперпарамагнітних наночастинок за заданої температури співвідношенням (5) можна визначити їхній магнітний момент μ_p , а відтак і їхній розмір, наприклад, припускаючи, що наночастинки мають сферичну форму [10,19]. Тоді це можна зробити також і з апроксимації залежності гармонічних складових індукційного відгуку (4) від квазісталого поля зміщення H . У припущенні, що наночастинки є суперпарамагнітними та однаковими, амплітуда першої гармоніки індукційного відгуку (4) набуде вигляду:

$$U_{(1)}(H) = nV \omega N \cdot \frac{\mu_p h_0}{kT} \frac{dL(x)}{dx} \Big|_{x=\frac{\mu_p H}{kT}}, \quad (6)$$

а амплітуда другої гармоніки, спричинена їхньою магнітною нелінійністю, відповідно,

$$U_{(2)}(H) = nV \omega N \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_p h_0}{kT} \right)^2 \frac{d^2 L(x)}{dx^2} \Big|_{x=\frac{\mu_p H}{kT}}. \quad (7)$$

При заданих параметрах n , V , ω , h_0 , T вираз (7) дозволяє визначити магнітний момент суперпарамагнітних наночастинок μ_p із залежності $U_{(2)}(H)$. Її вигляд показаний на рис. 2. Видно, що функція (7) має екстремум за певного значення параметра $x_{extr} = 1,372$ або при певному значенні

прикладеного поля $H_{extr} = 1,372 \cdot kT/\mu_p$. Тому, завдяки особливостям другої похідної функції Ланжевена, магнітний момент наночастинок μ_p можна визначити ще простіше, а саме з положення екстремуму польової залежності $U_{(2)}(H)$ за виразом

$$\mu_p = x_{extr} \frac{kT}{H_{extr}} \approx 1.372 \frac{kT}{H_{extr}}. \quad (8)$$

Оцінивши магнітний момент однієї частинки або середній момент частинок в ансамблі і припускаючи, що форма частинки сферична, з відомого магнітного моменту, неважко знайти також і її діаметр [10]

$$d_p = \left(\frac{6 \mu_p}{\pi \mu_{uc}} V_{uc} \right)^{1/3}, \quad (9)$$

де μ_{uc} – магнітний момент елементарної комірки, V_{uc} – об'єм елементарної комірки.

Слід зазначити, що описаний співвідношенням (4) індукційний відгук відповідає так званому феромодуляційному ефекту при збудженні магнітом'якого магнетика змінним магнітним полем у присутності сталого поля, який призводить до виникнення вищих гармонік поля збудження і використовується для вимірювання малих значень сталого магнітного поля у сенсорах магнітного поля, які отримали назву ферозонди [20] (або fluxgate [21] в англomовній літературі). Фізичною основою появи вищих гармонік, за якими може бути здійснене вимірювання дуже малих магнітних полів (типово для ферозондів 10^{-9} Тл, а в окремих випадках до 10^{-12} Тл [22]), є нелінійність магнітних властивостей, яка при дії гармонічного поля збудження та одночасній дії поля зміщення, що порушує симетрію зовнішньої дії на магнетик, призводить до ангармонічного відгуку. У розглянутій вищій конфігурації одночасної дії двох магнітних полів на ансамбль магнітних наночастинок, останні можна розглядати як осердя ферозонда, а спільність фізичного принципу, що використовується як для вимірювання дуже слабких магнітних полів, так і в запропонованому методі вимірювання нелінійної магнітної сприйнятливості дозволяє сподіватися на високу чутливість останнього. Це, зокрема, було підставою для дослідження можливості визначення малих концентрацій суперпарамагнітних наночастинок у [19]. Окрім того, ця спільність вимагає також дослідження відомих підходів до реалізації ферозондових перетворювачів магнітного поля для нових умов, а саме для визначення магнітного моменту суперпарамагнітних наночастинок та їхніх розмірів.

Одним із підходів, відомих для ферозондових перетворювачів, є конфігурація поперечного збудження, коли поле збудження прикладається в перпендикулярному до поля зміщення напрямку. Перевага такої конфігурації для побудови ферозондів, що отримала назву ортогональної [23], полягає у відсутності необхідності використання компенсаційної котушки. З іншого боку, з огляду на вищезгадану потребу спрощення рутинного експрес-контролю, було б бажаним зменшити розміри намагнічуючої системи для проведення вимірювань і тим самим зменшити вимоги до максимального поля намагнічуючої системи. Саме з цього погляду ортогональна орієнтація поля зміщення по відношенню до поля збудження виглядає привабливішою, оскільки у цьому разі зменшення проміжку між полюсами електромагніту, що створює поле зміщення, обмежене діаметром котушки збудження (див. рис. 3), тоді як при поздовжній орієнтації поля зміщення до

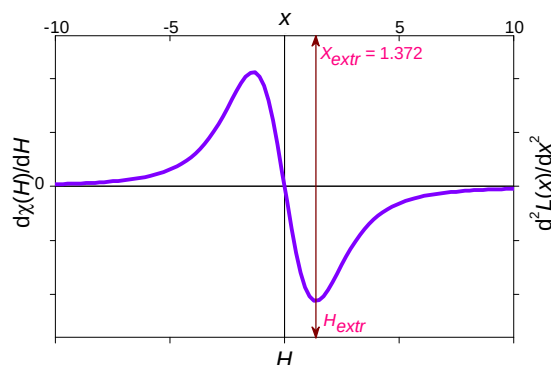


Рис. 2. Залежність похідної магнітної сприйнятливості по полю або другої похідної функції Ланжевена по її аргументу $x = \mu_p H/(kT)$ від магнітного поля та x відповідно

поля збудження вона обмежена довжиною котушки збудження, яка через необхідність забезпечити однорідність поля збудження зразка, повинна бути щонайменше втричі довшою за зразок [24]. Викладені вище міркування спонукали до дослідження індукційного відгуку ансамблю суперпарамагнітних наночастинок в поперечній конфігурації поля зміщення та поля збудження [25].

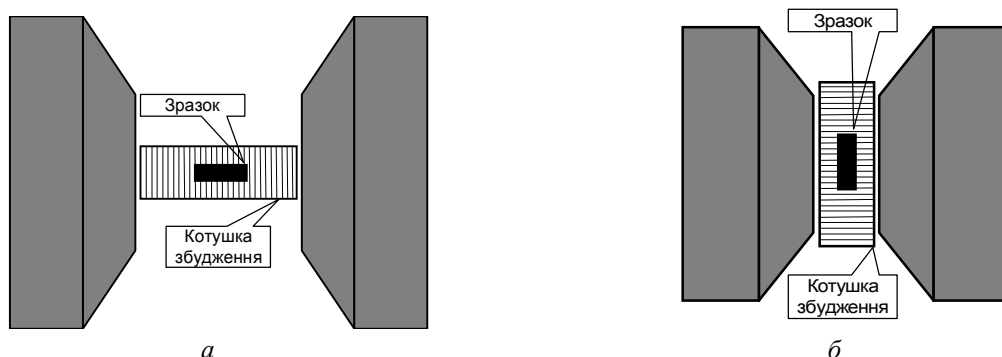


Рис. 3. Поздовжня (а) та поперечна (б) конфігурації збудження, в яких котушка збудження розташована паралельно (а) та перпендикулярно (б) до поля, що створюється електромагнітом

1.2. Поперечне збудження

Напрямок магнітного моменту окремої СПНЧ можна описати полярним кутом θ , що утворений напрямком магнітного моменту з напрямком поля, та азимуту ϕ навколо осі в напрямку поля (див. рис. 4). За відсутності магнітного поля тепловий рух не дозволяє магнітним моментам частинок взаємно орієнтуватися і розподіл частинок за орієнтацією їхніх магнітних моментів слід вважати рівномірним, однак при прикладанні магнітного поля виникає переважаюча орієнтація частинок вздовж його напрямку. Усі частинки, магнітні моменти яких мають однаковий полярний кут, робить однаковий внесок у сумарний магнітний момент ансамблю, незалежного від їхнього азимуту. Отже, орієнтуюча дія магнітного поля створює середню намагніченість ансамблю у напрямі прикладення поля, залежність якої від поля описується моделлю Ланжевена. У той же час, в усіх поперечних до прикладеного поля напрямках складова намагніченості завжди дорівнюватиме нулю завдяки взаємній компенсації складових магнітних моментів частинок, магнітні моменти яких мають однаковий полярний кут, а їхні азимутальні кути різняться на π .

З цієї причини намагніченість ансамблю СПНЧ вздовж прикладеного поля визначається моделлю Ланжевена, а поперечна намагніченість завжди дорівнює нулю.

Вважатимемо надалі прикладене вздовж осі x намагнічуюче поле зміщення H квазістатичним, тобто, що воно змінюється настільки повільно, що намагнічування системи можна вважати рівноважним. При прикладенні додатково малого модулюючого поля збудження $h(t) = h_0 \sin(\omega t)$ у напрямку y , перпендикулярному до напрямку намагнічуючого поля x , напрямок результуючого поля $\mathbf{H}(t) = \mathbf{H} + \mathbf{h}(t)$ буде відхилятися від осі x (див. рис. 4, б). Вважатимемо, що швидкість зміни модулюючого поля є набагато меншою за швидкість релаксації системи. При цьому вектор середньої намагніченості ансамблю частинок здійснюватиме коливання разом з напрямком результуючого поля, а його величина теж змінюватиметься відповідно до модуляцій амплітуди результуючого поля.

Оскільки вимірювальна котушка орієнтована своєю віссю вздовж напрямку y , то в ній виникатиме ЕРС індукції, викликана зміною складової середньої намагніченості ансамблю СПНЧ вздовж осі y (рис. 4в). Складова намагніченості вздовж напрямку модулюючого поля виникає завдяки відхиленню середньої намагніченості ансамблю СПНЧ від осі x , а оскільки середня намагніченість завжди спрямована вздовж результуючого поля, то з подібності трикутників на рис. 4 б і в можна виразити складову намагніченості вздовж осі y :

$$M_y(t) = M(t)h(t) / H(t) = M(H(t))h(t) / \sqrt{H^2 + h^2(t)} \quad (10)$$

де M – середня намагніченість ансамблю СПНЧ вздовж напрямку сумарного магнітного поля, яка у припущенні, що усі частинки є однаковими, визначається функцією Ланжевена (5). Вважаючи, що амплітуда поля збудження мала порівняно з намагнічуючим полем ($h_0 \ll H$), а збудження відбувається гармонічним полем, вираз (10) набуде вигляду

$$M_y(t) = \frac{h_0}{H} M(H(t)) \sin \omega t. \quad (11)$$

Завдяки зустрічному під'єднанню компенсаційної котушки до вимірювальної сумарна індукована ЕРС аналогічно до (1) буде пропорційною лише до зміни складової намагніченості $M_y(t)$, яка пов'язана з середньою намагніченістю ансамблю СПНЧ виразом (11). Оскільки намагніченість залежить від магнітного поля, то

$$\begin{aligned} U(t) &= nV \frac{h_0}{H} \frac{d}{dt} (M(H(t)) \sin \omega t) = \\ &= nV \frac{h_0}{H} \left(\frac{\partial M(H)}{\partial H} \frac{\partial H(t)}{\partial t} \sin \omega t + M(H) \omega \cos \omega t \right). \end{aligned} \quad (12)$$

З урахуванням $h_0 \ll H$ отримаємо:

$$U(t) = nV \omega \frac{h_0}{H} \left(\frac{1}{2} \chi(H) \frac{h_0^2}{H} \sin 2\omega t \sin \omega t + M(H) \cos \omega t \right), \quad (13)$$

де $\chi(H)$ – магнітна сприйнятливості зразка. Після тригонометричних перетворень вираз (13) набуде вигляду

$$U(t) = nV \omega \frac{h_0}{H} \left(M(H) \cos \omega t - \frac{1}{4} \frac{h_0^2}{H} \chi(H) \cos 3\omega t \right). \quad (14)$$

Однак вирази (12)–(14) не враховують магнітної нелінійності, тобто залежності $M(H)$ та $\chi(H)$, що за наявності змінного збуджуючого поля створює додаткову модуляцію ЕРС. Амплітуду сумарного магнітного поля можна подати виразом:

$$H(t) = \sqrt{H^2 + h_0^2 \sin^2 \omega t} = H + h(t), \quad (15)$$

де $h(t) = \sqrt{H^2 + h_0^2 \sin^2 \omega t} - H$, а з урахуванням $h_0 \ll H$:

$$H(t) \approx \frac{1}{2} \frac{h_0^2}{H} \sin^2 \omega t = \frac{1}{4} \frac{h_0^2}{H} (1 - \cos 2\omega t). \quad (16)$$

Тоді, розкладаючи $M(H)$ та $\chi(H)$ у ряд Тейлора по малому параметру $h(t)$, а також з урахуванням $h_0 \ll H$, отримаємо з (14) остаточний вираз для індукційної ЕРС:

$$U(t) = nV \omega \frac{h_0}{H} \left(M(H) \cos \omega t - \frac{3}{8} \frac{h_0^2}{H} \chi(H) \cos 3\omega t - \frac{1}{32} \left(\frac{h_0^2}{H} \right)^2 \frac{\partial \chi(H)}{\partial H} \cos 5\omega t \right). \quad (17)$$

Отже, амплітуди непарних гармонік індукованого в конфігурації поперечного збудження сигналу пропорційні намагніченості M , магнітній сприйнятливості χ та нелінійній магнітній сприйнятливості $d\chi/dH$, однак, кожна наступна гармоніка ослаблена множником h_0^2 / H , який ставить під сумнів можливість просто і впевнено вимірювати відповідні характеристики.

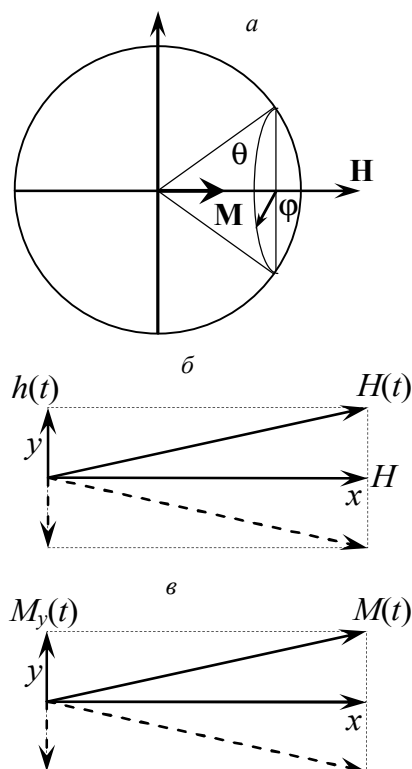


Рис. 4. Виникнення середньої намагніченості ансамблю СПНЧ у напрямку прикладення магнітного поля (а), формування вектора результуючого магнітного поля (б) та виникнення складової середньої намагніченості ансамблю СПНЧ вздовж осі у (в)

Разом з тим, особливістю розглянутої конфігурації є те, що амплітуда першої гармоніки індукційного сигналу пропорційна до намагніченості ансамблю СПНЧ. Оскільки у малих намагнічуючих полях зберігається пропорційність $M \sim H$ і виконується закон Кюрі, то амплітуду першої гармоніки можна подати виразом

$$U_{(1)} = nV\omega \frac{h_0}{kT} \frac{N\mu_p^2}{3}, \quad (18)$$

причому цей вираз зберігає свою справедливість, навіть, при $H = 0$, хоч це не відповідає умовам розглянутих обмежень. Зазначимо, що $H = 0$, вираз (18) точно відповідає амплітуді індукційного відгуку ансамблю СПНЧ на змінне збудження з амплітудою h_0 , яке передбачає модель Ланжевена.

1.3. Врахування розподілу наночастинок за розмірами

На підставі проведеного аналізу можливих способів визначення магнітного моменту та розмірів суперпарамагнітних наночастинок на основі вимірювання нелінійної магнітної сприйнятливості слід використовувати лише поздовжню конфігурацію зміщення по відношенню до поля збудження. Тому подальший виклад стосуватиметься лише цієї конфігурації.

Очевидно, що у реальних ансамблях наночастинок за будь-якого способу їх виготовлення частинки не є однаковими за розмірами, а мають певний розподіл. Зазвичай, хорошим наближенням до реального розподілу є модель логнормального розподілу розмірів частинок. Тоді, завдяки властивостям логарифмічної функції і площі поверхні, і об'єм сферичних частинок, а, відтак і магнітний момент, матимуть теж логнормальний розподіл

$$f(\mu) = \frac{1}{\mu\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(\mu/\mu_m))^2}{2\sigma^2}\right), \quad (19)$$

де μ_m та σ – масштабні параметри логнормального розподілу, які зображають медіанне значення розподілу магнітних моментів μ СПНЧ та стандартне відхилення логарифму магнітного моменту від логарифму його медіанного значення. Хоча у загальному випадку намагніченість насичення матеріалу частинок може залежати від їхнього розміру, у межах невеликого інтервалу значень діаметра частинок можна вважати її однаковою для усіх частинок одного ансамблю.

У світлі викладеної у підпункті 1.1 моделі нелінійного індукційного відгуку ансамблю СПНЧ амплітуду другої гармоніки можна подати виразом

$$U_{(2)}(H) = nV\omega \frac{N}{(kT)^2} \int_0^\infty \mu^3 \frac{d^2 L(x)}{dx^2} f(\mu) d\mu, \quad (20)$$

де $\frac{d^2 L(x)}{dx^2} = \coth(x)(\coth^2(x)-1) - \frac{2}{x^3}$. Якщо (20) використати для апроксимації експериментальної залежності $U_{(2)}(H)$ замість (7), то в результаті можна отримати параметри логнормального розподілу СПНЧ μ_m та σ за магнітним моментом, а далі, обчислити середнє значення магнітного моменту μ_p та середньоквадратичне відхилення s_m магнітного моменту від його середнього значення:

$$\mu_p = \exp(\mu_m + \sigma^2/2), \quad (21a)$$

$$s_m = \mu_p \sqrt{\exp(\sigma^2) - 1}. \quad (21б)$$

Відповідні параметри розподілу частинок за діаметром у припущенні, що частинки є сферичними, пов'язані з параметрами розподілу магнітних моментів виразами:

$$d_m = \left(\frac{6 \mu_m V_{uc}}{\pi \mu_{uc}} \right)^{1/3}, \quad (22a)$$

$$\sigma_d = \sigma/3. \quad (22б)$$

Далі, з параметрів розподілу частинок за діаметром за формулами, аналогічними до (21), можуть бути знайдені середнє значення діаметра d_p та середньоквадратичне відхилення s_d діаметра СПНЧ від середнього.

2. Експеримент

Для експериментальної перевірки можливості визначення магнітного моменту та розмірів СПНЧ як об'єкт дослідження були використані наночастинки типу ядро-оболонка з ядром магнетиту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та полімерною оболонкою, виготовлені за технологією темплатного синтезу у присутності поверхнево-активного олігопероксидного модифікатора. Для отримання на поверхні магнітних частинок полімерної оболонки проводили полімеризацію мономерної суміші N-вінілпіролідону та гліцидилметакрилату, ініційованої з поверхні магнетиту пероксидними фрагментами полімерного модифікатора. Докладніше спосіб синтезу СПНЧ описаний в [12, 26, 27]. Досліджувалися три типи зразків з частинками, отриманими у двох різних режимах: один зразок – М-12 у вигляді висушеного порошку досліджувався для порівняння з раніше проведеними на такому ж порошку комплексними дослідженнями в [12, 27]; другий зразок – М13 у вигляді водного колоїду після синтезу і третій зразок – частинки М-13 після висушування. Зразки мали маси відповідно 0,0106 г, 0,0041 г, та 0,0611 г, причому у водному колоїді масовий відсоток сухої речовини становив 3 %.

Схему установки для вимірювання нелінійної магнітної сприйнятливості показано на рис. 5. Зразок 1 з суперпарамагнітними наночастинками поміщається у вимірювальну котушку 2. Вона разом із ідентичною до неї компенсаційною котушкою поміщені у котушці збудження 4, по якій протікає струм від джерела гармонічного струму, яким слугує генератор ГЗ-112 з послідовно увімкненим резистором R . Сигнал від вимірювальної і компенсаційної котушок подається на вхід синхронного детектора із синхронізацією фази (Lock-in Amplifier SR830), увімкненого в диференціальному режимі і синхронізованого зі струмом збудження. Система котушок зі зразком поміщені в електромагніт 6, який живиться від керованого джерела струму, що дозволяє здійснювати неперервну у часі розгортку поля зміщення із заданою швидкістю. У кожний момент часу поле контролюється за допомогою перетворювача Холла 5. За допомогою такої схеми можна вимірювати як основну гармоніку сигналу відгуку, так і вищі його гармоніки. Виміряні амплітудні залежності гармонік від прикладеного поля зміщення передаються через інтерфейс RS232 до комп'ютера, де здійснюється подальша їх обробка і збереження даних. Вимірювали за кімнатної температури з прикладенням поля збудження частотою 11 кГц з амплітудою 0,5 мТл. Поле зміщення змінювалося з швидкістю 0,3 мТл/с в інтервалі $\pm 0,3$ Тл у повному циклі симетричного перемагнічування.

Середній магнітний момент ансамблю суперпарамагнітних наночастинок визначався як за положенням екстремуму на польовій залежності похідної від нелінійної магнітної сприйнятливості за співвідношенням (9), так і з апроксимації цієї залежності співвідношенням (7). З іншого боку, з апроксимації експериментальних залежностей $U_{(2)}(H)$ співвідношенням (20), яке враховує логнормальний розподіл частинок за магнітним моментом, визначали масштабні параметри розподілу магнітних моментів СПНЧ і відповідно параметри розподілу за розмірами у припущенні сферичної форми частинок та однакової намагніченості насичення.

Апроксимація виразом (7) здійснювалася засобами пакета MicroCalc Origin 8.0, а виразом (20) – числовим методом за алгоритмом Левенберга – Марквардта за допомогою спеціально створеної програми. При визначенні діаметра за співвідношенням (9) та (21) використовувалися такі значення магнітного моменту та об'єму елементарної ґратки магнетиту: $\mu_{uc} = 26,67\mu_B$, $V_{uc} = 0,5798 \text{ нм}^3$.

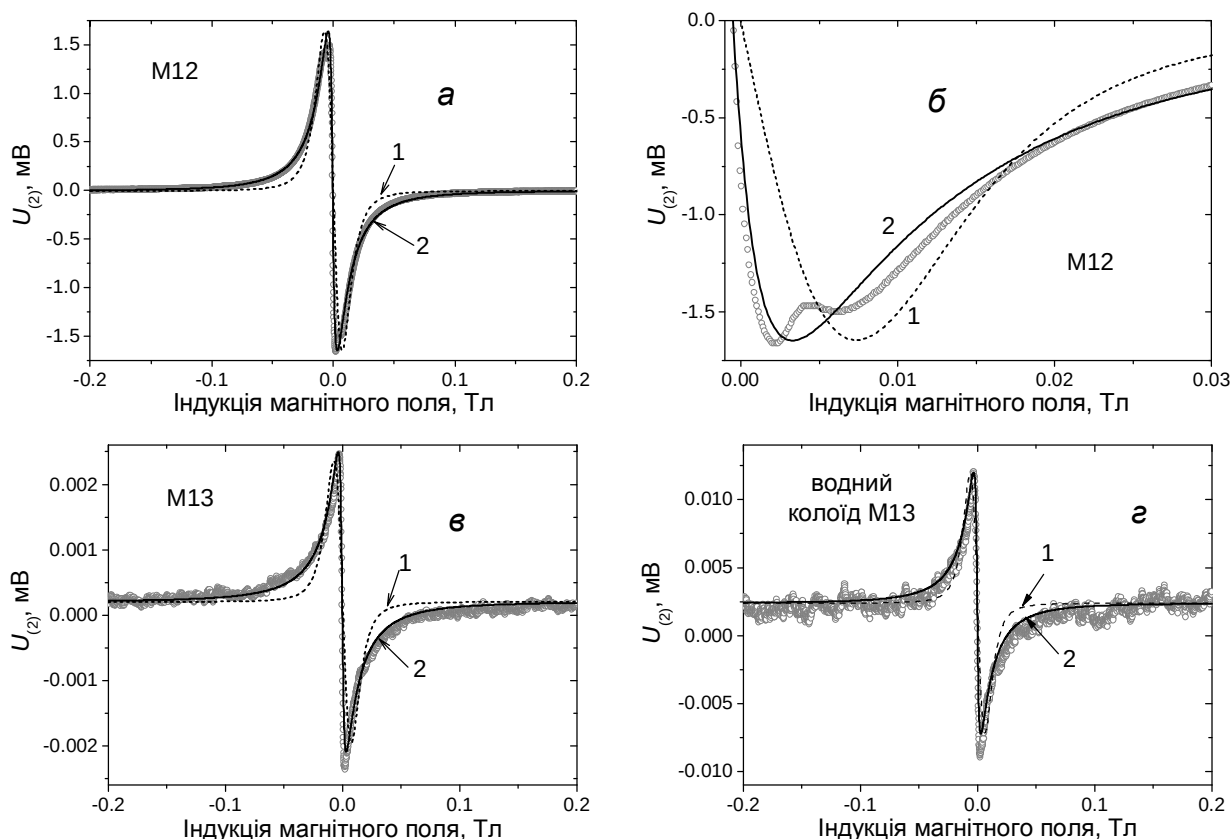


Рис. 6. Залежності другої гармоніки сигналу індукційного відгуку (точки) зразка СПНЧ М12 (а, б), М13 (в) та водного колоїду М13 (г) та їх апроксимації виразом (7) (штриховані криві 1) та виразом (20) (суцільні криві 2)

Результати визначення середнього магнітного моменту (у магнетонах Бора) та діаметра (у нм) ядра СПНЧ магнетиту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зразків М12, М13 та водного колоїду М13 різними методами

Зразок СПНЧ	М12		М13		М13 водний колоїд	
Метод визначення	μ_p, μ_B	$d_p, \text{нм}$	μ_p, μ_B	$d_p, \text{нм}$	μ_p, μ_B	$d_p, \text{нм}$
з уширення рефлексу рентгенівської дифракції (методом Шерера)	—	12,1 $\pm 0,6$ [12]	—	4,8 $\pm 0,4$ [28]	—	—
із зображень ТЕМ [12]	—	10,0 $\pm 2,2$	—	—	—	—
апроксимація кривої намагнічування в інтервалі полів 0,8 Тл [12]	18 050	9,4 $\pm 3,9$	—	—	—	—
апроксимація залежності $U_{(2)}(H)$ в інтервалі полів 0,3 Тл з врахуванням логнормального розподілу магнітних моментів та діаметрів СПНЧ	19 177 $\pm 20\,626$	8,5 $\pm 2,5$	9 463 $\pm 13\,750$	6,5 $\pm 2,4$	14 459 $\pm 18\,436$	7,6 $\pm 2,5$

Характерною ознакою польових залежностей нелінійної магнітної сприйнятливості є те, що особливості залежності зосереджені у вузькому інтервалі прикладеного поля зміщення, зокрема насичення залежності з майже сталим рівнем поблизу нуля спостерігається при прикладенні поля близько 0,2 Тл, тоді як цього поля зовсім не достатньо для спостереження магнітного насичення на кривій намагнічування. Це пояснюється тим, що залежності нелінійної магнітної сприйнятливості є по суті двічі диференційованими по полю кривими намагнічування. Можливо, що саме ця особливість дозволяє виявити тоншу структуру особливостей залежностей, яка спостерігається

поблизу екстремуму і, вірогідно, пов'язана з полімодальним розподілом частинок. Слід зазначити, що такі особливості не спостерігаються на кривих намагнічування ні виміряних у цій роботі, ні на поданих в [12, 27]. Однак, з'ясування цього питання і встановлення причин виникнення особливостей, наведених на рис. 6, б, потребує додаткових досліджень.

З порівняння отриманих значень параметрів логнормального розподілу СПНЧ за магнітним моментом та розміром видно, що запропонований та продемонстрований у цій роботі спосіб визначення магнітного моменту та розміру ядра дає результати, які добре збігаються з іншими відомими методами. Однак, запропонований спосіб має деякі істотні, на нашу думку, переваги. Головною перевагою є універсальність способу, який дозволяє визначити як магнітні властивості, так і розміри СПНЧ, а також параметри розподілу частинок за розміром, причому він може застосовуватися як для сухих порошків, так і колоїдних розчинів, що містять СПНЧ. Ця універсальність не потребує застосування незалежних методів визначення розмірів, спрощує рутинні вимірювання, та дозволяє здійснити експрес контроль параметрів СПНЧ як при їх виготовленні, так і при використанні. Іншою перевагою методу є його відносна простота виконання, яка не потребує складного та дорогого обладнання. Він може бути реалізований з використанням намагнічуючої системи зі значно слабшими до неї вимогами, ніж типові системи для визначення магнітних характеристик СПНЧ. Це пов'язано також з тим, що сигнал, який вимірюється, є другою похідною по полю від намагніченості і це призводить до локалізації особливостей вимірюваних залежностей, за апроксимацією яких здійснюється визначення шуканих параметрів СПНЧ у вузькому інтервалі полів. Порівняно з методом вібромагнітометра запропонований спосіб дозволяє також реєструвати сигнал, який не містить паразитних внесків від пара- чи діаманітного оточення СПНЧ. Як самостійний метод визначення параметрів розподілу СПНЧ за розмірами запропонований спосіб має переваги над широковживаним методом динамічного розсіювання світла у тому, що може бути застосований до композитних частинок типу "ядро-оболонка" для визначення розмірів ядра. А можливість визначення розмірів частинок безпосередньо у колоїдних системах відрізняє запропонований спосіб від більшості методів визначення розмірів наночастинок, що потребують використання сухих порошків та спеціального приготування зразків.

Висновки

У цій роботі запропоновано, обґрунтовано та експериментально перевірено спосіб визначення магнітного моменту та розмірів суперпарамагнітних наночастинок (СПНЧ) типу магнітне ядро-полімерна оболонка, які широко використовуються у біомедичних технологіях.

На основі феноменологічного опису побудовано модель індукційного відгуку ансамблю на комбіноване збудження гармонічним магнітним полем при одночасній дії сталого поля зміщення, проведено аналіз можливих конфігурацій збудження та способів вимірювання нелінійної магнітної сприйнятливості ансамблю СПНЧ, а також їхнього магнітного моменту та розміру. Показано, що вимірювання польової залежності нелінійної магнітної сприйнятливості дозволяє виділити сигнал, пов'язаний лише з магнітним ядром композитних наночастинок типу "ядро-оболонка", які найчастіше використовуються у біомедичних технологіях. Побудована модель може враховувати розподіл наночастинок за розміром і дозволяє визначити його параметри з експерименту.

Побудовано експериментальну установку, яка дозволяє вимірювати польові залежності нелінійної магнітної сприйнятливості. Розроблено програмне забезпечення для здійснення апроксимації експериментальних залежностей числовими методами та визначення з них масштабних параметрів логнормального розподілу наночастинок за магнітним моментом та діаметром.

Експериментальна перевірка запропонованого методу здійснена на прикладі композитних наночастинок з ядром магнетиту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ як у вигляді сухого порошку, так і водного колоїду. Отримані експериментальні польові залежності нелінійної магнітної сприйнятливості апроксимувалися як у припущенні однакових частинок в ансамблі, так і в припущенні, що їхні магнітні моменти та діаметри мають логнормальний розподіл. У другому випадку похибка апроксимації кардинально зменшується, що свідчить про адекватність моделі.

Визначені магнітні моменти та діаметри досліджених частинок добре збігаються з результатами, отриманими іншими методами. Це демонструє спроможність запропонованого методу замінити значно складніші за реалізацією та вимогами до необхідного обладнання методи. Проведено аналіз переваги запропонованого методу порівняно з іншими широкоживаними методами для визначення магнітного моменту та розмірів магнітних наночастинок. Показано, що простота реалізації, невисока складність та вартість необхідного обладнання, а також порівняно невеликий час на проведення вимірювання без необхідності спеціальної підготовки зразків, можливість проведення вимірювань на зразках колоїдних розчинів, дозволяють застосувати цей метод для рутинного експрес-контролю суперпарамагнітних наночастинок.

Подяки: Ця робота виконана в межах НДР ДБ/Неос, а також завдяки частковій підтримці ДБ/Провід та ДБ/Теза.

- [1] Shinkai M. Functional magnetic materials for medical applications // J. Biosci. Bioeng., 94 (2002) 606–613.
- [2] Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // J. Phys. D: Appl. Phys., 36 (2003) R167–R181.
- [3] Ito A., Shinkai M., Honda H., Kobayashi T. Medical Application of Functionalized Magnetic Nanoparticles // Journal of Bioscience and Bioengineering, 100/1 (2005) 1–11.
- [4] Neuberger T., Schopf B., Hofmann H., Hofmann M., Rechenberg B., Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system // J. Mag. Mat., 293 (2005) 483–496.
- [5] Chomoucka J., Drbohlavova J., Huska D., Adam V., Kizek R., Hubalek J., Magnetic nanoparticles and targeted drug delivering // Pharmacological Research, 62 (2010), 144–149.
- [6] Mahmoudi M., Sant S., Wang B., Laurent S., Sen T., Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy // Adv. Drug Delivery Rev., 63 (2011) 24–46.
- [7] Kumar Ch.S.S.R., Mohammad F., Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery // Adv. Drug Delivery Rev., 63 (2011) 789–808.
- [8] Huang H.S., Hainfeld J.F., Intravenous magnetic nanoparticle cancer hyperthermia // Int. J. Nanomedicine, 8 (2013) 2521–2532.
- [9] Bedanta S., Kleemann W., Supermagnetism // J. Phys. D: Appl. Phys., 42 (2009) 013001.
- [10] Yusuf S.M., De Teresa J.M., Mukadam M.D., Kohlbrecher J., Ibarra M.R., Arbiol J., Sharma P., Kulshreshtha S.K., Experimental study of the structural and magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles // Phys.Rev. B74 (2006) 224428.
- [11] Demchenko P., Mitina N., Zaichenko A., Nedelko N., Lewińska S., Ślawska-Waniewska A., Dłużewski P., Bilska M., Ubizskii S., Structural and magnetic characterization of functional surface coated maghemite nanoparticles // Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2012), Sept. 3–7, 2012, Lviv, Ukraine. – P. 268–269.
- [12] Demchenko P., Nedelko N., Mitina N., Lewińska S., Dłużewski P., Greneche J.-M., Ubizskii S., Navrotskyi S., Zaichenko A., Ślawska-Waniewska A., Collective Magnetic Behavior of Biocompatible Systems of Maghemite Particles Coated with Functional Polymer Shells – подано для друку в Journal of Physical Chemistry.
- [13] Stepanek P., Data analysis in dynamic light scattering, in Dynamic Light Scattering, W. Brown, ed. Oxford University, Oxford, UK, pp. 177–240, 1993.
- [14] Patterson A.L., The Scherrer formula for X-ray particle size determination // Phys.Rev., 56 (1939) 978–982.
- [15] Leoni M., Scardi P., Nanocrystalline domain size distributions from powder diffraction data // J. Appl. Cryst., 37 (2004) 629–634.
- [16] Бобицький Я., Клімкевич Р., Порівняльний аналіз оптичних методів вимірювання розмірів мікрочастинок // Вимірювальна техніка та метрологія, № 67 (2007) 48–55
- [17] Considerations in Particle Sizing. Part 1: Classification of the Various Sizing Techniques // Particle Science Technical Brief 2009, vol. 6 (http://particlesciences.com/docs/technical_briefs/TB_6.pdf); Considerations in Particle Sizing. Part 2: Specifying a Particle Size Analyzer // Particle Science Technical Brief 2009, vol. 7 (http://particlesciences.com/docs/technical_briefs/TB_7.pdf).
- [18] Bean C.P., Livingston J.D. Superparamagnetism // J.Appl.Phys. 30/4 (1956) 120S–129S.
- [19] Ubizskii S.B., Syvorotka I.I., Demchenko P.P., Zaichenko O.S., On feasibility of the magnetic moment and concentration estimation of superparamagnetic nanoparticles using ferromodulation effect, // International

- Conference on Multifunctional Nanomaterials, East Europe meeting (NanoEuroMed 2011), Uzhgorod, Ukraine, May 2011, pp. 43-44.
- [20] Аанасьев Ю.В. Феррозондовые приборы. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 188 с.
- [21] Primdahl F., The fluxgate magnetometer, J. Phys. E: Sci. Instrum., 12 (1979) 241-253.
- [22] Vetoshko P.M., Valeiko M.V., Nikitin P.I., Epitaxial yttrium iron garnet films as an active medium of an even-harmonic magnetic field transducer, Sensors and Actuators A, 106 (2003) 270-273.
- [23] Primdahl F., The fluxgate mechanism, Part I: The Gating Curves of Parallel and Orthogonal Fluxgates // IEEE Trans. Magnet., MAG-6/2 (1970) 376-383.
- [24] Убізський С.Б., Савицький Г.В., Бондар В.І., Сиворотка І.М., Автоматизований вимірювальний комплекс для неруйнівного контролю характеристик перемагнічування епітаксійних структур ферогранатів // У збірнику: Неруйнівний контроль конструкційних та функціональних матеріалів. Серія Фізичні методи та засоби контролю середовищ матеріалів та виробів. – Львів, НАНУ, ФМІ НАН України. – 2002. – С. 229-234.
- [25] Kravchuk O., Pavlyk L., Demchenko P., Ubizskii S., Estimation of the superparamagnetic nanoparticles characteristics by measuring the nonlinear magnetic susceptibility, International Conference on Functional Materials (ICFM 2013), Abstracts, Crimea, Partenit, Ukraine, 2013, P 161.
- [26] Shagotova T., Mitina N., Trchová M., Horák D., Boiko N., Babič M., Stoika R., Kovářová J., Hevus O., Beneš M., Klyuchivska O., Holler P., Zaichenko A., Nanoparticles and their Engulfment by Mammalian Cells // Chemistry of Materials 23 (2011), 2637-2649.
- [27] Демченко П., Мітіна Н., Заіченко А., Неделько Н., Левінська С., Славська-Ванєвська А., Длужевський П., Білська М., Убізський С. Магнітні властивості ансамблю наночастинок маггеміту покритих функціональною полімерною оболонкою // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Серія "Електроніка". – 2013. – № 764. – С. 129-134.
- [28] Заіченко О.С. Усне повідомлення про неопубліковані дані.

DETERMINATION OF SUPERPARAMAGNETIC NANOPARTICLES PARAMETERS BY THEIR MAGNETIC SUSCEPTIBILITY

S. B. Ubizskii, L. P. Pavlyk, O. A. Kravchuk, I. I. Syvorotka, O. A. Buryy, P. P. Demchenko,
N. E. Mitina, O. S. Zaichenko

¹Lviv Polytechnic National University,

²Scientific Research Company "Carat", Lviv, Ukraine,

³Institute of Physics, Warsaw, Poland

© Ubizskii S. B., Pavlyk L. P., Kravchuk O. A., Syvorotka I. I., Buryy O. A., Demchenko P. P.,
Mitina N. E., Zaichenko O. S., 2014

For superparamagnetic nanoparticles (SPNP) of the "magnetic core-polymer shell" type which are widely used in biomedical technologies the method of determining their magnetic moment and size from measurements of dependence of the nonlinear magnetic susceptibility upon magnetic field is proposed, substantiated and tested. The model of the induction response of the SPNP ensemble on the combined action of the magnetic harmonic excitation field and permanent bias field is build and the analysis of possible ways to determine the magnetic moment and size of the nanoparticles as well as the parameters of the distribution of these variables is performed. Experimental verification of the proposed method implemented on samples of SPNP with maghemite core as in dry form and in colloidal systems. The results are compared with the data obtained by other methods. Advantages of the proposed method are analysed and discussed, particularly in terms of its suitability for routine express testing of SPNP for biomedical technology.

Key words: superparamagnetic nanoparticles, nanoparticles of "core-shell" type, magnetic susceptibility, inductive response, unharmonic response, ferromodulation effect.