

САМОСБОРКА СУПЕРПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИГИДРИТА

© 2013 г. Ю. Л. Гуревич, Ю. И. Маньков, Р. Г. Хлебопрос

Представлено академиком В.Ф. Шабановым 08.04.2013 г.

Поступило 06.05.2013 г.

DOI: 10.7868/S0869565213330098

К настоящему времени получено множество типов наночастиц, которые способны формировать одно-, двух- и трехмерные ансамбли с исключительно высокими функциональными характеристиками. Среди них широкий класс нанообъектов представлен магнитными наночастицами. При агрегировании они образуют представляющие большой интерес цепочечные структуры.

Как правило, при рассмотрении формирования цепочек магнитных наночастиц ограничиваются учетом их дипольного взаимодействия [1–4]. Для образования устойчивых пар анизотропных частиц энергия диполь-дипольного взаимодействия должна быть существенно выше энергии тепловых флуктуаций. Этому условию отвечают ферромагнитные и суперпарамагнитные наночастицы кобальта, железа, магнетита или маггемита с достаточно большими размерами и магнитным моментом. Для получения наночастиц, образующих устойчивые цепочечные структуры, разрабатываются различные химические и физические методы синтеза: соосаждение из растворов, пиролиз карбонильных соединений кобальта, железа, восстановление ионов никеля гидразином и др. [4–7]. Для стабилизации цепочек используют внешнее магнитное поле напряженностью 0.2–1.8 Тл и более, а также модификацию поверхности наночастиц поверхностно-активными веществами [5, 7, 8].

Тем не менее цепочечные агрегаты суперпарамагнитных наночастиц с размерами менее 10–20 нм неустойчивы и распадаются при снятии внешнего поля [6, 9]. В связи с этим заметим, что при переходе системы наночастиц от дисперсной структуры к агрегатам той или иной формы изменяются ее магнитные характеристики [9]. В частности,

изменяются размагничивающее поле и поля рассеяния цепочки по мере увеличения ее длины. Влияние сил обменного взаимодействия на магнитные свойства наночастиц и их агрегатов известно [10]. Однако их участие в самосборке наночастиц в агрегаты определенных форм не рассматривалось. Роль этих полей в формировании цепочечных структур и является предметом анализа в данной работе.

Цель работы — оценить возможность формирования цепочек суперпарамагнитных наночастиц гидроксидов железа, синтезируемых в культуре бактерий. Предполагается, что самосборка биогенных наночастиц, отличающихся небольшими значениями намагниченности и малыми размерами, может идти за счет сил магнитного диполь-дипольного взаимодействия как первичного механизма агрегирования и сил обменного взаимодействия, которые обеспечивают устойчивость цепочек.

Основанием для проведения расчетов и оценки возможности самосборки суперпарамагнитных наночастиц ферригидрита послужили наши экспериментальные данные. Наночастицы ферригидрита выделяли из культуры бактерий *Delftia tsuruhatensis* в виде коллоидного раствора после удаления бактерий и отмывки в дистиллированной воде. Они представляют собой суперпарамагнитный двухлинейчатый ферригидрит и имеют средний радиус по данным малоуглового рентгеновского рассеяния 1.6–2.3 нм [11, 12]. Для микроскопирования капли коллоидного раствора наносили на медные сеточки, подсушивали при комнатной температуре в слабом магнитном поле (0.02–0.03 Тл). Какие-либо другие внешние условия, способствующие агрегированию, не создавали.

Микрофотографии демонстрируют самосборку анизотропных наночастиц ферригидрита, допированного кобальтом, в агрегаты эллипсоидной формы с размерами около 550 × 300 нм (рис. 1а) и пластинчатой с толщиной 50–100 нм (рис. 1б). Агрегаты, в свою очередь, сложены из блоков, которые включают ограниченное число наночастиц

*Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской Академии наук
Институт физики им. Л.В. Киренского
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Красноярск
Сибирский федеральный университет, Красноярск*

диаметром около 5 нм и имеют форму стержней ((50–100) × 12 нм). Наблюдаемые сборки отличаются от известных тем, что формируются из биогенных наночастиц с диаметром существенно меньше 10 нм и при наложении внешнего магнитного поля намного меньшей напряженности.

Структуры с размерами порядка нескольких сотен нанометров не могут быть получены простым увеличением числа наночастиц в агрегатах. Логично предположить, что процесс сборки агрегатов имеет стадийный характер. Сначала из наночастиц формируются цепочки с размерами порядка длины палочек или толщины пластин, которые видны на рис. 1. Затем идет сборка двух- и трехмерных структур. В работе вычисляется магнитная энергия агрегатов наночастиц в форме цепочек, которые часто наблюдаются в экспериментах.

Известно, что шестилинейчатый ферригидрит является антиферромагнетиком [13]. Однако вследствие малого размера наночастицы обладают нескомпенсированным магнитным моментом, обусловленным приповерхностной декомпенсацией намагниченностей антиферромагнитных подрешеток [14]. Двухлинейчатый ферригидрит относится к ферромагнетикам [13]. Биогенные частицы имеют радиус 2–3 нм. Наличие магнитного момента приводит к магнитодипольному взаимодействию, которое является относительно дальнедействующим и служит первопричиной объединения частиц. По мере сближения магнитных наночастиц их магнитные моменты взаимно подстраиваются. Этот процесс имеет два пути: вращение частицы как целого и вращение в образце магнитного момента. Первое движение универсально, а второе характерно для магнитомягких материалов, т.е. материалов, имеющих малую величину магнитной анизотропии. Последнее способствует ориентации магнитных моментов частиц в направлении даже слабого внешнего магнитного поля. При сближении частиц на малом расстоянии между ними или при их соприкосновении включаются короткодействующие силы, которые стабилизируют структуру, возникшую в результате дипольного взаимодействия. Для контактирующих наночастиц, имеющих магнитный момент, такие силы могут быть обусловлены обменным взаимодействием.

Рассмотрим систему n одинаковых сферических ферромагнитных частиц, контактирующих между собой и помещенных во внешнее магнитное поле \mathbf{H} , которое ориентировано вдоль линии точек касания. Магнитный момент каждой сферической частицы радиуса R направлен вдоль \mathbf{H} . Свободную энергию такой системы представим в виде суммы

$$F = F_1 + F_2 + F_3, \quad (1)$$

где F_1 – свободная энергия ферромагнетика

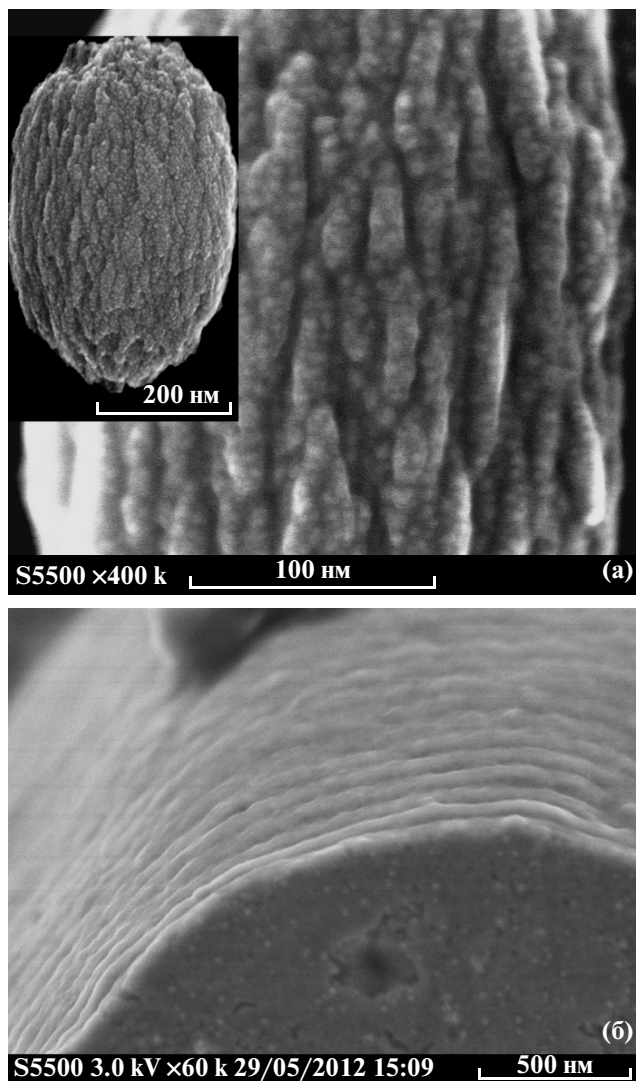


Рис. 1. Микрофотографии двух- (а) и трехмерной (б) сборки наночастиц ферригидрита.

$$F_1 = \frac{V_n}{2} M^2 (\beta + 4\pi N_z) - V_n \mathbf{H} \mathbf{M}, \quad (2)$$

F_2 – энергия полей рассеяния в пространстве за пределами ферромагнитного образца,

$$F_2 = \frac{1}{8\pi} \int H_s^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3)$$

F_3 – энергия диполь-дипольного взаимодействия наночастиц, образующих рассматриваемую систему,

$$F_3 = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{(\mathbf{m}_i \mathbf{m}_j) - 3(\mathbf{m}_i \mathbf{n}_{ij})(\mathbf{m}_j \mathbf{n}_{ij})}{2r_{ij}^3}. \quad (4)$$

В формулах (2)–(4) $V_n = \frac{4}{3} \pi R^3 n$ – объем ферромагнитного образца, \mathbf{M} – вектор намагниченности ферромагнетика, $M = |\mathbf{M}|$, β – параметр одно-

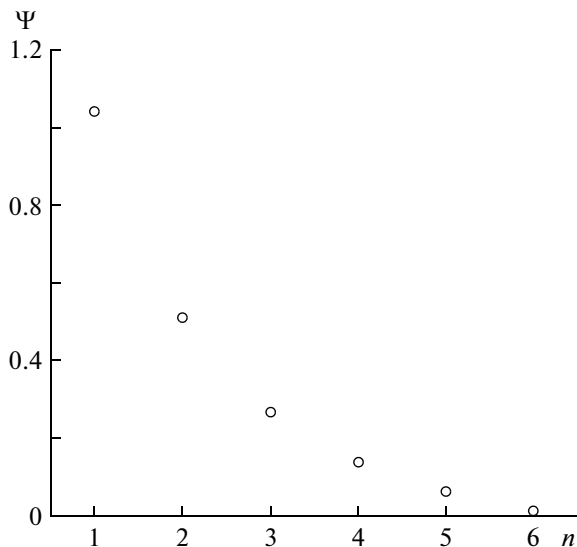


Рис. 2. Изменение свободной энергии линейной системы наночастиц в зависимости от длины цепочки.

осной анизотропии частицы, N_z — размагничивающий фактор ферромагнетика в направлении его намагничивания (ось z), $H_s(\mathbf{r})$ — поле рассеяния (интегрирование в выражении (3) проводится по всему пространству за исключением объема, занятого ферромагнетиком); \mathbf{m}_i — магнитный момент сферической частицы с номером i , $\mathbf{n}_{ij} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, где r_{ij} — расстояние между точками, в которых расположены магнитные диполи \mathbf{m}_i и \mathbf{m}_j .

Размагничивающее поле и поле рассеяния вычислим, аппроксимируя структуру эллипсоидом с главными осями R и nR . Отметим, что объем такого эллипсоида равен V_n . В выбранном приближении N_z задается [15] выражением

$$N_z = \frac{1-e^2}{2e^3} \left(\ln \frac{1+e}{1-e} - 2e \right), \quad (5)$$

где $e = \sqrt{1 - \frac{1}{n^2}}$ — эксцентриситет эллипса, лежащего в сечении эллипсоида вдоль большей главной оси (ось z). Важно, что N_z является функцией числа частиц n .

Численно определим свободную энергию системы ферромагнитных частиц, которая также зависит от числа частиц n и обусловлена полями рассеяния. Наконец энергию диполь-дипольного взаимодействия, которую определим, учитывая ближайшие и следующие за ними соседства, запишем в виде

$$F_3 = -V_n M^2 \frac{\pi}{6} \left(\frac{n-1}{n} \Big|_{n>1} + \frac{n-2}{8n} \Big|_{n>2} \right). \quad (6)$$

Подставляя в (1) выражения (3), (5) и (6), имеем

$$F = V_n M^2 \left[\frac{\beta}{2} - \frac{H}{M} + \pi \Psi(n) \right], \quad (7)$$

где безразмерная функция $\Psi(n)$ представляет часть свободной энергии системы, зависящую от n :

$$\Psi(n) = 2N_z + \frac{F_2}{\pi V_n M^2} - \frac{n-1}{6n} \Big|_{n>1} - \frac{n-2}{48n} \Big|_{n>2}. \quad (8)$$

Функция $\Psi(n)$ показана на рис. 2 при целых значениях n . Монотонная зависимость $\Psi(n)$ определяется уменьшением плотности энергии размагничивающих полей и полей рассеяния с ростом длины цепочки. Каждое последующее присоединение наночастицы к цепочке уменьшает ее энергию, однако этот выигрыш, как видно на рис. 2, становится меньше по мере увеличения длины цепочки. Другими словами, частице энергетически выгодно присоединиться к более короткой цепочке, чтобы обеспечить тем самым понижение энергии всей системы. Отсюда следует, что образование цепочек определенной и примерно одинаковой длины находится в зависимости от концентрации наночастиц.

Энергия размагничивающих полей цепочек достаточно велика, что заставляет их формировать двух- и трехмерные структуры, в которых обеспечивается компенсация таких полей. В частности, становится вероятным возникновение эллипсоидов и дисков, показанных на рис. 1, которые составлены из магнитных цепочек, образующих 180-градусные соседства типа доменной структуры в массивных ферромагнетиках.

В заключение следует отметить, что самосборка суперпарамагнитных наночастиц биогенного ферригидрита, отличающихся малыми размерами и намагниченностью насыщения, в одномерные цепочечные и двух-, трехмерные структуры за счет сил магнитного диполь-дипольного взаимодействия становится возможной, если одновременно учитываются силы обменного взаимодействия для агрегатов в целом.

Авторы благодарят М.И. Теремову, А.М. Жижаяева и Ф.В. Тузикова за помощь в проведении экспериментальных исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 08-08-00427_a, 10-08-00278_a) и Интеграционного проекта СО РАН № 21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andreu J.S., Camacho J., Faraudo J.* // *Soft Matter*. 2011. № 7. P. 2336–2339.
2. *Sato A., Chantrell R.W., Kamiyama S., Coverdale G.N.* // *J. Colloid. Interface Sci.* 1996. V. 181. P. 422–428.
3. *Tavares J.M., Weis J.J., Telo da Gama M.M.* // *Phys. Rev. E*. 2002. V. 65. P. 061201.
4. *Wang H., Yu Y., Sun Y., Chen Q.* // *NANO Brief. Rept. Rev.* 2011. V. 6. № 1. P. 1–17.
5. *Butter K., Bomans P.H., Frederik P.M., et al.* // *J. Phys. Condens. Matter*. 2003. V. 15. № 15. P. S1451–S1470.

6. *Puntes V.F., Krishnan K.M., Alivisatos A.P.* // *Science*. 2001. № 291. P. 2115–2117.
7. *Wang H., Chen Q.W., Sun L.X., et al.* // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 12. P. 7135–7139.
8. *Klokkenburg M., Dullens R.P.A., Kegel W.K., et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. 037203.
9. *Nakata K., Hu Y., Uzun O., et al.* // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 4294–4299.
10. *Agrawal M., Rana B., Barman A.* // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. № 25. P. 11115–11118.
11. *Столяр С.В., Баюков О.А., Гуревич Ю.Л. и др.* // *Неорган. материалы*. 2007. Т. 43. № 6. С. 725–728.
12. *Теремова М.И., Петраковская Э.А., Романченко А.С. и др.* В сб. Докл. III Междунар. конгресса “Цветные металлы-2011”. Красноярск, 2011. С. 333–337.
13. *Pankhurst Q.A., Pollard R.J.* // *Clays and Clay Miner.* 1992. V. 40. P. 268–272.
14. *Néel L.* // *C. R. Acad. Sci. B*. 1961. V. 252. № 26. P. 4075–4080.
15. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* *Электродинамика сплошных сред*. М.: Физматлит, 2001. 656 с.