

08,05

Характеристика наноконплексов с железом Fe^{3+} в порошке стеклоиномерного цемента методом ЭПР

© V.V. Sharovalov¹, B.A. Шаповалов², Ю.А. Службин², Т.В. Дрокина³, А.М. Воротинов³, В.И. Вальков²

¹ Организация „Математика для Америки“, Нью-Йорк, США

² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Россия

³ Институт физики им. Л.В. Киренского РАН, Красноярск, Россия

E-mail: vasharovalov1@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 29 сентября 2022 г.

Принята к публикации 1 октября 2022 г.

Исследование является частью наномедицинской биотехнологии и осуществляется при зондировании этих систем методом Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР). В работе исследуется широко используемый в зубоорудческой практике порошок стеклоиномерного цемента Glass ionomer cement CX-Plus Triplekit-ТМ. Для оценки качества glass-ionomer cement используется радиоспектроскопия ЭПР в диапазоне от низких ($T = 4.2$ К) до комнатных ($T = 300$ К) температур. Применяется новая характеристика соединений с наноконплексами магнитных ионов железа Fe^{3+} .

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), нанокристаллы, потенциал кристаллического поля, интенсивность линий спектра ЭПР.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54306.489

1. Введение

Вещества, содержащие магнитные ионы железа Fe^{3+} широко применяются. Исследование таких веществ с различной симметрией структуры требует различного подхода. Исследования монокристаллических веществ методом Электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) широко известны [1]. При исследовании порошкообразных веществ [2] в результате ориентационного усреднения хаотически ориентированных наноконплексов с магнитными ионами для определения магнитных свойств необходимо использование новых методов. В этом случае используется эффект многотиминимума потенциала кристаллического поля, который проявляется в спектрах ЭПР с ионами Fe^{3+} и Cu^{2+} [3–7]. Такое проявление происходит при исследовании температурной трансформации спектров ЭПР с ионами Fe^{3+} и Cu^{2+} [3–7] в диапазоне от низких ($T = 4.2$ К) до комнатных ($T = 300$ К) температур. В этих работах [3–7] проведены исследования металлоорганических соединений с ионами группы железа, которые показали, что эффект многотиминимума потенциала является общим для веществ независимо от типа симметрии структуры.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

В состав стеклоиномерного цемента Glass ionomer cement CX-Plus Triplekit-ТМ входит каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ с примесными ионами железа Fe^{3+} ,

которые входят в состав минерального каолинита. Примесные парамагнитные ионы Fe^{3+} в каолините изовалентно замещают ионы Al^{3+} . Содержание железа в каолините обычно около 0.3%. Исследуемый магнитный ион Fe^{3+} в нанокристаллах каолинита находится в октаэдре, состоящем из двух анионов кислорода О и четырех групп ОН (рис. 1). Ближайшее окружение магнитного центра железа имеет координационное число 6.

Исследование проведено на радиоспектрометре с частотой 10 GHz в диапазоне от низких ($T = 4.2$ К)

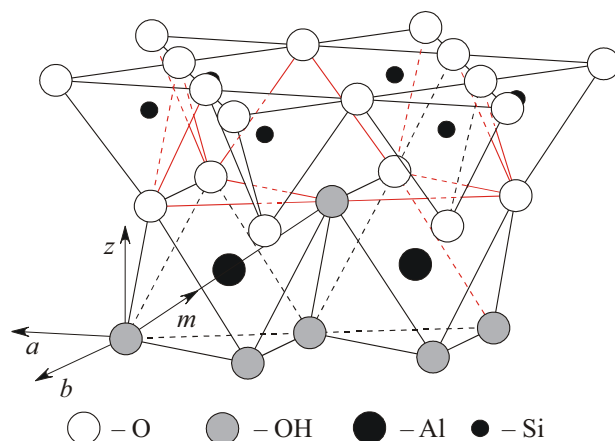


Рис. 1. Элементарная ячейка каолинита $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$; a, b — кристаллографические оси; m — магнитная ось; Z — ось, перпендикулярная плоскости (ab).

до комнатных ($T = 300$ К) температур. Спектр состоит из двух линий, принадлежащих иону железа Fe^{3+} (рис. 2, 3) в стеклоиномерном цементе Glass ionomer cement CX-Plus Triplekit-ТМ. Спектр не зависит от ориентации внешнего магнитного поля. На рис. 2 показан спектр ЭПР ионов железа Fe^{3+} in glass-ionomer cement при температурах: $T = 3.7, 46, 64$ К. При увеличении температуры интенсивность резонансной линии 1 уменьшается, а интенсивность линии 2 увеличивается. Происходит перекачка интенсивностей линий 1 и 2 при неизменной суммарной интенсивности этих линий. Значение g -фактора линии 1 при температуре $T = 4.2$ К равно $g_1 = 4.13 \pm 0.16$. Значение g -фактора линии 2 при температуре $T = 4.2$ К равно $g_2 = 2.15 \pm 0.1$.

На рис. 3 представлено перераспределение интенсивностей линии 1 с $g \cong 4$ и линии 2 с $g \cong 2$ спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в диапазоне от низких ($T = 4.2$ К) до комнатных ($T = 300$ К) температур. Характер перераспределения интенсивностей определяется высотой барьера потенциала кристаллического поля $E_0 \cong kT$ (рис. 3). Высота барьера E_0 потенциала кристаллического поля определяется из экспериментальных исследований температурных зависимостей спектров ЭПР. Для каждой температуры сумма приведенных интенсивностей линий 1 и 2 есть величина постоянная и равная I . Высота барьера E_0 зависит от структуры ближайшего окружения ионов Fe^{3+} . Параметры ближайшего окружения зависят от технологии применения стеклоиномерного цемента Glass ionomer cement CX-Plus Triplekit-ТМ и могут фиксироваться высотой барьера потенциала кристаллического поля $E_0 \cong kT$ (рис. 3).

Зависимости, показанные на рис. 3, можно описать соотношением

$$I = \exp(-E_0/kT),$$

где k — постоянная Больцмана, E_0 — высота барьера адиабатического потенциала кристаллического поля

$$E_0 = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \quad (4.8 \text{ cm}^{-1}).$$

Свойства материала с каолинитом подвержены изменениям при механическом воздействии. Поэтому свойства используемого в зубоорудной практике материала в процессе работы изменяются.

Проведено изучение такого изменения свойств материала при внешнем воздействии. Изучены композиты с нанокристаллами каолинита. Кристаллы каолинита представляют собой тонкие пластинки размером $0.2 \times 0.2 \times 0.01 \text{ mm}^3$ [8]. Проблема исследования расположения кристаллов каолинита в полимерной матрице является весьма актуальной. Ее изучению посвящены работы [9–11]. Одним из перспективных способов получения полимерных материалов с заданной ориентацией кристаллов наполнителя является твердофазная экструзия [12]. При последней осуществляется ориентационная вытяжка материала под высоким гидростатическим давлением. Исследован полимерный композит, содержащий 27 mass.% каолинита. Образцы для исследования изготавливали методом плунжерной экструзии [13].

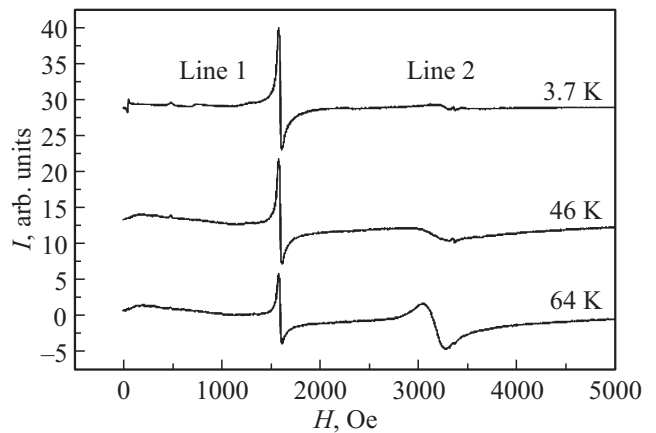


Рис. 2. Температурное изменение спектра ЭПР ионов железа Fe^{3+} in glass-ionomer cement. При увеличении температуры: $T = 3.7, 46, 64$ К интенсивность резонансной линии 1 уменьшается, а интенсивность линии 2 увеличивается. Для каждой температуры сумма интенсивностей линий 1 и 2 есть величина постоянная.

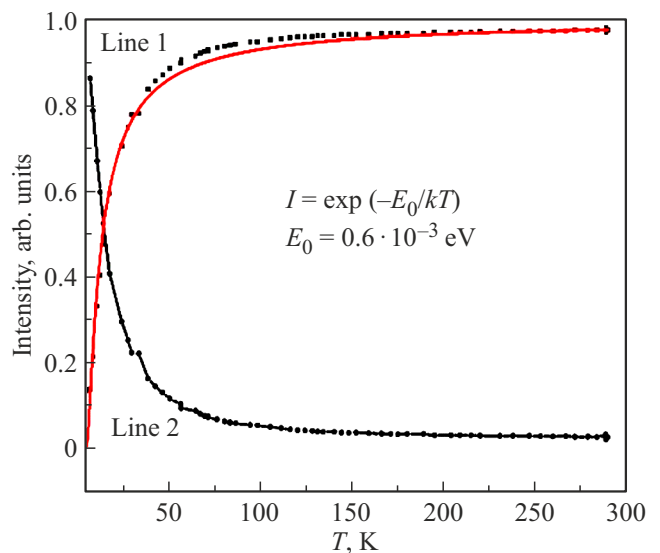


Рис. 3. Температурная зависимость приведенных интегральных интенсивностей линий 1 и 2 спектра ЭПР ионов железа Fe^{3+} in glass-ionomer cement.

В результате твердофазной экструзии изготовлены образцы цилиндрической формы. Экструзионную степень вытяжки определяли отношением λ площадей поперечного сечения заготовки (канала контейнера) и отверстия фильеры. Исследовали образцы с $\lambda = 7$.

Изучена ориентация кристаллических пластинок каолинита в полимерном композите методами рентгеновской дифракции и спектроскопии ЭПР. Зависимость спектра ЭПР от ориентации магнитного поля исследована в плоскости, параллельной оси образца цилиндрической формы. Зависимость положения пика линии 1 от угла ориентации магнитного поля приведена на рис. 4.

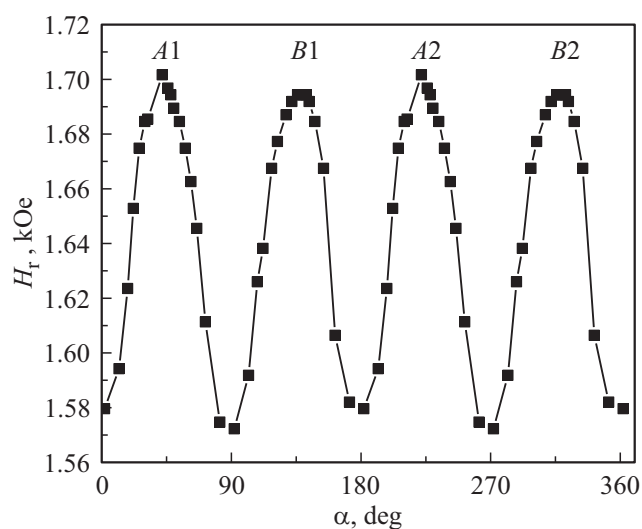


Рис. 4. Угловая зависимость резонансных полей линии I спектра ЭПР при $T = 4.2\text{ K}$ в плоскости, параллельной оси цилиндра.

Главная ось симметрии магнитного центра для октаэдрического окружения, как правило, совпадает с одной из осей четвертого порядка октаэдра лигандов. На рис. 1 такая магнитная ось обозначена вектором \mathbf{m} . Анализ экспериментальной угловой зависимости, приведенной на рис. 4, позволяет сделать вывод, что ось Z каждой пластины каолинита ориентирована преимущественно перпендикулярно оси экструдата. Т.е. плоскости (ab) пластин каолинита ориентированы преимущественно вдоль оси экструдированного образца.

Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что плоскости (ab) пластин каолинита приобретают преимущественное направление, параллельное оси образца. Т.е. ось Z оказывается расположенной вдоль торцевого слоя образца, что совпадает с данными по ЭПР.

3. Заключение

Данные исследования можно применять для оценки качества используемого в зубоорудной практике стеклономерного цемента Glass ionomer cement CX-Plus Triplekit-ТМ. Для этого применяется радиоспектроскопия ЭПР. В качестве зонда используется ион Fe^{3+} , который характеризует своё ближайшее окружение. Параметры этого окружения фиксируются высотой барьера потенциала кристаллического поля $E_0 \cong kT$ (рис. 3), в котором находится ион Fe^{3+} . При механическом воздействии, которое происходит при лечении, упорядочиваются пластины каолинита. Это возможно благодаря наличию развитой плоскости огранки кристалла каолинита. Характер ориентирования пластин каолинита определяется направлением градиента деформации и его величиной. При этом соответственно изменяются свой-

ства используемого в зубоорудной практике материала и качество лечения зубов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А. Абрагам, Б. Блани. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). 652 с.
- [2] R.G. Saifutdinov. Electron Paramagnetic Resonance in Biochemistry and Medicine. N.Y. (2019). 276 p.
- [3] V.A. Shapovalov, V.V. Shapovalov, M. Rafailovich, S. Piechota, A. Dmitruk, E. Aksimentyeva, A. Mazur. J. Phys. Chem. C **117**, 7830 (2013).
- [4] V.V. Shapovalov, S.A. Schwarz, V.A. Shapovalov. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **468**, 245 (2007).
- [5] V.N. Vasyukov, V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov. J. Magn. Res. **154**, 15 (2002).
- [6] V.N. Vasyukov, V.P. Dyakonov, V.A. Shapovalov. Low Temp. Phys. **26**, 265 (2000).
- [7] V.N. Vasyukov, V.A. Shapovalov, V.P. Dyakonov. Int. J. Quantum Chem. **88**, 425 (2002).
- [8] R.B. Dow. J. Chem. Phys. **7**, 201 (1939).
- [9] Y.T. Lim. Macromol. Rapid Commun. **21**, 231 (2000).
- [10] M. Alexandre, P. Dubois. Mater. Sci. Eng. **28**, 1 (2000).
- [11] V.A. Beloshenko, G.V. Kozlov, V.N. Varyuhin, V.G. Slobodina. Acta Polimer **48**, 181 (1997).
- [12] A. Druts, A.A. Kashaev. Kristallografiya **5**, 224 (1960).
- [13] R.L. Adelman, E.G. Howard. Pat. 41511226, USA.

Редактор Д.В. Жуманов