

Механизм формирования некомпенсированного магнитного момента в наночастицах ферригидрита бактериального происхождения

Д. А. Балаев⁺, А. А. Дубровский⁺, А. А. Красилов*, С. В. Столяр⁺, Р. С. Исхаков⁺, В. П. Ладыгина[×],
Е. Д. Хилажева*

⁺Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

[×]Международный научный центр исследований экстремальных состояний организма при президиуме КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 18 апреля 2013 г.

После переработки 11 июня 2013 г.

Исследованы магнитные свойства антиферромагнитных (АФ) наночастиц ферригидрита $\text{FeOОН} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ размером 3–7 нм, являющихся продуктом жизнедеятельности бактерий *Klebsiella oxitosa*. Частицы демонстрируют суперпарамагнитное поведение. Характерная температура блокировки составляет 23 К. Анализ кривых намагничивания показал, что механизмом формирования некомпенсированного магнитного момента частиц является случайная раскомпенсация магнитных моментов ионов Fe^{3+} как на поверхности, так и в объеме АФ-частицы. При этом реализуется обменная связь между некомпенсированным магнитным моментом частицы и ее АФ “ядром”. Установлено, что температурная зависимость некомпенсированного магнитного момента подчиняется закону $\sim (1 - \text{const}T^2)$.

DOI: 10.7868/S0370274X13150046

Введение. Магнитные свойства антиферромагнитных (АФ) наночастиц на основе ферригидрита с общей формулой $\text{FeOОН} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ являются объектом пристального внимания на протяжении последних лет [1–16]. Основаниями для подобного интереса являются необычные магнитные свойства этих объектов, в первую очередь проявляющиеся в наличии некомпенсированного магнитного момента таких частиц. Понимание механизма возникновения некомпенсированного магнитного момента в АФ-частицах малых размеров важно с фундаментальной точки зрения. Кроме того, оно также напрямую связано с возможностью применения АФ-частиц в медицине в качестве носителя для целенаправленного транспорта лекарственных препаратов [17].

Наиболее изученным является ферритин, выделяемый из селезенки лошади (horse spleen ferritin). Поэтому ферритин в настоящее время представляет собой коммерческий продукт. АФ-упорядоченное ядро ферритина находится внутри белковой оболочки с наружным и внутренним диаметрами 12 и 5–8 нм соответственно. Это обеспечивает наноразмер АФ-частиц ферритина с количеством ионов Fe^{3+} порядка $(2–3) \cdot 10^3$. Благодаря существованию некомпенсированного магнитного момента такие частицы

проявляют суперпарамагнитное поведение в области комнатных температур, а в области низких температур демонстрируют характерные, присущие магнитным наночастицам особенности: наличие температуры блокировки T_B , гистерезисное поведение намагниченности и релаксацию магнитного момента (ниже T_B).

Помимо коммерческого продукта ферритина, наночастицы ферригидрита могут быть получены как продукт жизнедеятельности бактерий. Ранее было показано, что бактерии *Klebsiella oxitosa* в процессе культивирования синтезируют частицы ферригидрита, близкие по своей структуре к частицам ферритина [18–20]. Данная работа посвящена исследованию магнитных свойств этих наночастиц. На основании полученных результатов предлагается модель магнитного состояния в наночастицах ферригидрита бактериального происхождения.

Эксперимент. Используемый штамм *Klebsiella oxytoca* был выделен из сапропеля озера Боровое в Красноярском крае. Микроорганизмы рассеивались на агаризованную среду и выращивались в анаэробных условиях. После многократной ультразвуковой

обработки бактериальных осадков, центрифугирования и промывания изготовлялся устойчивый золь наночастиц в водном растворе, который в дальнейшем высушивался объектом исследования являлся порошок магнитных наночастиц. В работе [21] были изучены магнитные свойства высушенных бактериальных осадков, на которых не регистрировалась характерная для магнитных наночастиц температура блокировки.

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнетометре [22]. Исследуемый порошок фиксировался в измерительной капсуле в парафине. Масса порошка составляла 12.2 мг. Данные магнитных измерений были скорректированы с учетом диамагнитного сигнала от капсулы с парафином. Использовались режимы охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC).

Результаты и обсуждение. На рис. 1 приведены температурные зависимости магнитного момента

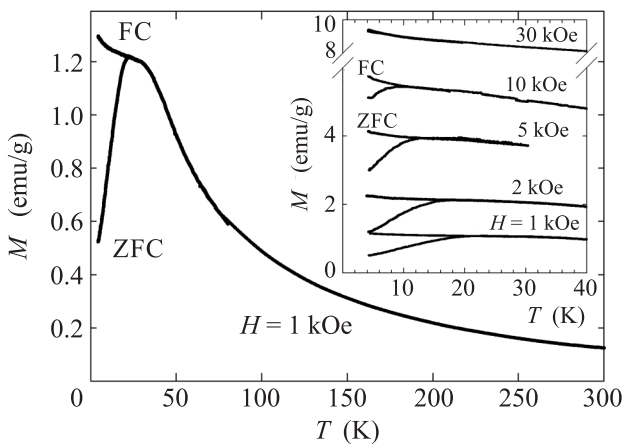


Рис. 1. Температурные зависимости (FC и ZFC) магнитного момента исследованного образца в поле $H = 1$ кЭ. На вставке – аналогичные измерения при других значениях H в области низких температур

в поле $H = 1$ кЭ, измеренные при условиях ZFC и FC. Зависимость $M(T)$, измеренная после ZFC, демонстрирует максимум при $T \approx 23$ К. При этой же температуре наблюдается расхождение зависимостей $M(T)$ для условий ZFC и FC. На вставке к рис. 1 приведены зависимости ZFC и FC при различных величинах внешнего поля. Увеличение величины поля до ~ 10 кЭ смещает положение максимума зависимости $M(T)$ для кривых ZFC. При этом расхождение зависимостей $M(T)$ при условиях ZFC и FC наблюдается также в районе максимума зависимости $M(T)$. Во внешнем поле $H = 30$ кЭ максимума зависимости $M(T)$ не наблюдается, а температура необратимого поведения зависимостей $M(T)$ уменьшается до

≈ 7 К. Описанное поведение зависимостей $M(T)$ однозначно интерпретируется как характерное для суперпарамагнитных систем с наличием температуры блокировки $T_B \approx 23$ К (при $H = 1$ кЭ). Следует отметить, что в температурной области несколько выше T_B (до ≈ 40 К) зависимость $M(T)$ изменяется слабо. Это может быть связано с различием величин магнитного момента частиц или эффективной магнитной анизотропии.

В температурном диапазоне ниже T_B зависимость магнитного момента от внешнего поля является гистерезисной (см. рис. 2). Это типично для су-

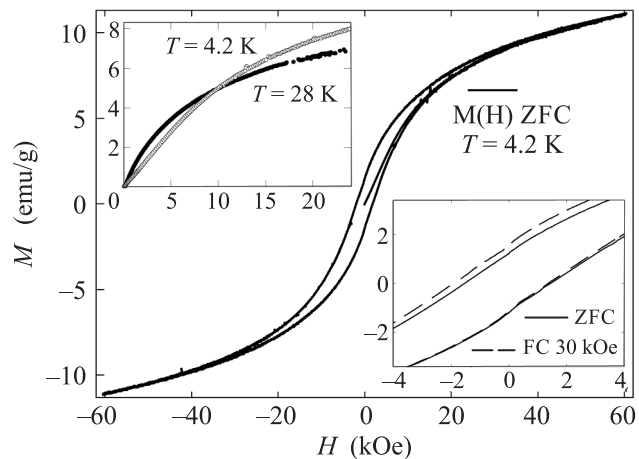


Рис. 2. Гистерезисная зависимость $M(H)$ при $T = 4.2$ К. Верхняя вставка – начальные кривые намагничивания при указанных температурах. Нижняя вставка – низкополевые участки гистерезисных зависимостей $M(H)$ при $T = 4.2$ К после ZFC и FC от $T = 150$ К

перпарамагнитных частиц, в том числе наночастиц ферригидрита и ферритина [1, 3, 5, 7, 8, 13]. Зависимость $M(H)$ приведена на рис. 2. Значение коэрцитивной силы при $T = 4.2$ К в диапазоне полей ± 60 кЭ составляет ≈ 1.4 кЭ. Считается [3, 13], что при температуре ниже T_B гистерезис зависимости $M(H)$ обусловлен влиянием эффективной магнитной анизотропии частиц. Это, видимо, справедливо и для исследуемой системы наночастиц ферригидрита. На это указывает относительное положение начальных участков кривых намагничивания при $T = 4.2$ и 28 К (при $T = 28$ К гистерезис практически отсутствует), представленных на верхней вставке к рис. 2. В области полей до 10 кЭ зависимость $M(H)$ при $T = 28$ К расположена выше зависимости $M(H)$ при $T = 4.2$ К, в то время как в области больших полей наблюдается их стандартное поведение (магнитный момент уменьшается с ростом T).

Зависимости $M(H)$, измеренные при различных температурах выше T_B , приведены на рис. 3. Наблюдается относительно быстрое возрастание

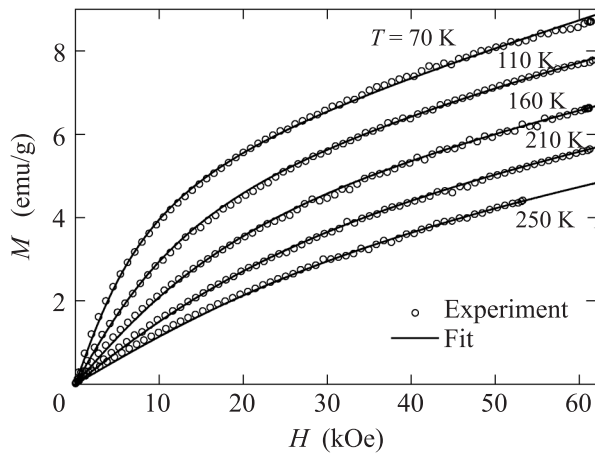


Рис. 3. Изотермы кривых намагничивания при указанных температурах. Точки – эксперимент, сплошные линии – результаты наилучшей подгонки по выражению (2)

магнитного момента в области слабых полей, а также почти линейный рост $M(H)$ в области достаточно высоких полей. Это дает основание описать данные зависимости суперпозицией функции Ланжевена (суперпарамагнитное поведение) и линейного по полю члена.

Действительно, при описании кривых намагничивания систем подобных наночастиц для ферритина обычно считается, что магнитный момент определяется суперпарамагнитным поведением магнитных моментов, сформированных нескомпенсированными спинами АФ-частицы, и вкладом $\chi_{AF} \cdot H$, соответствующим скосу подрешеток АФ-“ядра” частицы (здесь χ_{AF} – магнитная восприимчивость “ядра” АФ-частиц) [3–6, 10, 14].

В соответствии с вышесказанным с учетом распределения величин магнитных моментов частиц μ_P зависимости $M(H)$ могут быть описаны следующим выражением:

$$M(H) = N \int_{\mu_{\min}}^{\mu_{\max}} L(\mu_P, H) f(\mu_P) \mu_P d\mu_P + \chi_{AF} H, \quad (1)$$

где $f(\mu_P)$ – функция распределения магнитных моментов частиц. Для обработки экспериментальных зависимостей $M(H)$ было использовано логнормальное распределение $f(\mu_P) = [\mu_P s (2\pi)^{1/2}]^{-1} \exp\{-[\ln(\mu_P/n)]^2 / 2s^2\}$, где $\langle \mu_P \rangle = n \exp(s^2)$ – среднее значение магнитного

момента частицы, s – дисперсия величины $\ln(\mu_P)$. В ходе подгонки варьировались значения среднего магнитного момента частицы $\langle \mu_P \rangle$ и χ_{AF} при различных температурах. Дисперсия $s \approx 0.2$ и значение N (количество частиц в 1 г порошка) оставались постоянными. Результаты подгонки показаны на рис. 3 (сплошные линии). При использованном подходе наблюдается хорошее соответствие экспериментальных точек и подгоночных кривых. Отметим, что без учета функции распределения $f(\mu_P)$ значения подгоночных параметров отличаются не более чем на 10% от получаемых по выражению (1). Однако в области полей до 10 кЭ между экспериментальными точками и подгоночными кривыми наблюдается расхождение.

Подгоночные параметры $\langle \mu_P \rangle$ и χ_{AF} , полученные в ходе обработки экспериментальных зависимостей $M(H)$, приведены на рис. 4 как функции температу-

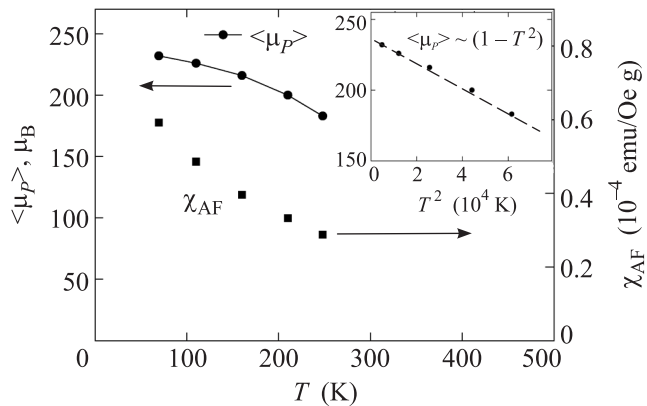


Рис. 4. Средний магнитный момент частицы $\langle \mu_P \rangle$ (левая шкала) и магнитная восприимчивость “ядра” АФ-частиц χ_{AF} (правая шкала), полученные из условий наилучшего согласия экспериментальных и подгоночных кривых $M(H)$ на рис. 2. На вставке – зависимость $\langle \mu_P \rangle$ от T^2 , иллюстрирующая поведение, соответствующее функциональной зависимости (2)

ры. Температурная зависимость χ_{AF} убывает с ростом температуры. Этот факт отмечался в большинстве работ, посвященных исследованиям магнитных свойств наночастиц ферригидрата и ферритина [3–6, 9, 11].

В работах [5, 6] было предложено определять температуру Нееля T_N АФ-частиц экстраполяцией зависимости $\chi_{AF}(T)$ в области высоких температур к значению $-\chi_{AF}(T) = 0$. Линейная экстраполяция данных рис. 4 дает значение ~ 450 К. Оно близко к аналогичным величинам, полученным в работах [5, 6] для ферритина.

Зависимость величины $\langle \mu_P \rangle$ от температуры неплохо описывается степенным выражением

$$\langle \mu_P \rangle(T) \sim (1 - \text{const } T^2), \quad (2)$$

что иллюстрируется на вставке к рис. 4. Подобная зависимость наблюдалась для наночастиц ферритина в работах [5, 6]. Она была интерпретирована в рамках теории спиновых волн в антиферромагнетиках [23]. Это дало основания оценить значение T_N для АФ-частиц путем экстраполяции выражения (2) к значению $\langle \mu_P \rangle = 0$. Можно констатировать схожесть поведения температурной зависимости нескомпенсированного магнитного момента для исследованных наночастиц и наночастиц ферритина. Вместе с тем для понимания температурной зависимости $\langle \mu_P \rangle(T)$ целесообразно исследовать частицы разного размера. Это будет предметом дальнейших исследований. Отметим, что в нашем случае экстраполяция зависимости $\langle \mu_P \rangle(T)$ к значению $\langle \mu_P \rangle = 0$ дает величину 520 К.

С другой стороны, знание функциональной зависимости $\langle \mu_P \rangle(T)$ позволяет надежно экстраполировать данные в области низких температур к значению $\langle \mu_P \rangle(T = 0)$. Такая экстраполяция дает величину $\langle \mu_P \rangle(T = 0) \approx 235 \mu_B$. Для наночастиц ферритина ранее были получены значения $\mu_{\text{эф}} \sim (200-400) \mu_B$ [3-7, 10]. При значении магнитного момента иона Fe^{3+} $5 \mu_B$ получим количество ионов железа, спины которых нескомпенсированы: $N_{\text{ун}} \approx 50$. Разумеется, это справедливо лишь для случая идеальной “ферромагнитной” ориентации нескомпенсированных магнитных моментов ионов Fe^{3+} .

Основываясь на результатах исследования и анализа морфологии и структуры наночастиц, продуцируемых бактериями *Klebsiella oxitosa*, проведенных различными методами [24], можно заключить, что частицы представляют собой вытянутые цилиндры с характерными размерами ~ 3 и $6-7$ нм. При среднем расстоянии между ионами железа в ферригидрите 3 \AA [7] оценка количества ионов Fe^{3+} в наночастице дает значение $N \sim 2000-2500$. Согласно гипотезе Нееля [25] магнитный момент малой АФ-частицы, вызванный случайными нарушениями спинового порядка на поверхности, пропорционален $N^{1/3}$, $\mu_P = N_{\text{ун}} \mu_{\text{ат}} = N^{1/3} \mu_{\text{ат}}$ (где $\mu_{\text{ат}}$ – магнитный момент атома). Если нарушения спинового порядка имеют место и на поверхности и в объеме частицы, то магнитный момент АФ-частицы пропорционален $N^{1/2}$: $\mu_P = N^{1/2} \mu_{\text{ат}}$. Полученное выше значение $N_{\text{ун}} \approx 50$ соответствует последнему случаю ($N^{1/2} \sim 45-50$). Таким образом, на основании анализа кривых намагничивания и ранее проведенных оценок размеров на-

ночастиц ферригидрита можно заключить, что магнитный момент в исследованных частицах обусловлен нескомпенсированными атомами железа, находящимися как на поверхности, так и в объеме.

Известно, что для наночастиц, обладающих одновременно АФ-упорядочением и нескомпенсированным магнитным моментом, наблюдается смещение петли магнитного гистерезиса при охлаждении во внешнем поле [3, 7, 13, 14]. Подобное поведение наблюдается и для исследованных наночастиц бактериального ферригидрита. На нижней вставке к рис. 2 приведены низкополевые участки гистерезисных зависимостей $M(H)$ при $T = 4.2 \text{ К}$, измеренных в полях до $\pm 30 \text{ кЭ}$ после ZFC и FC от температуры 150 К (заведомо выше T_B). Как видно, величина поля смещения при указанных условиях составляет $\approx 400 \text{ Э}$. Причины такого поведения могут быть различными (например, обменное взаимодействие нескомпенсированного магнитного момента с АФ-“ядром” [7] либо областями частицы [14], влияние эффективной магнитной анизотропии частиц [13], спин-стекольное поведение поверхностных магнитоактивных атомов частицы [3]).

Заключение. Таким образом, основываясь как на совокупности экспериментальных данных, полученных ранее на ферритине [19, 20, 24], так и на результатах изучения магнитных свойств биоферригидрита и их анализа, проведенного в данной работе, можно предложить следующую модель магнитного состояния в исследованных наночастицах ферригидрита. Магнитные моменты ионов Fe^{3+} в объеме наночастиц упорядочены антиферромагнитно. Частицы обладают эффективным магнитным моментом, что обуславливает их суперпарамагнитное поведение с характерной температурой блокировки $T_B > 23 \text{ К}$. Значение среднего магнитного момента частиц $\langle \mu_P \rangle \sim 250 \mu_B$ согласуется с гипотезой Нееля о случайной раскомпенсации магнитных моментов магнитоактивных ионов (Fe^{3+}), находящихся как на поверхности, так и в объеме малой АФ-частицы. Температурная зависимость нескомпенсированного магнитного момента частиц соответствует степенному закону $1 - T^2$. Эксперимент свидетельствует о наличии обменного смещения петли гистерезиса при охлаждении во внешнем магнитном поле от температуры выше температуры блокировки.

Все вышеизложенное указывает на сходство в поведении и физических механизмах формирования магнитного момента в малых АФ-частицах ферритина и исследованного ферригидрита бактериального происхождения.

Работа выполнена при поддержке проекта # 2.4396.2011 в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (2012-2014), программы СО РАН # 21 и грантов РФФИ # 11-02-00972, 13-02-00358.

1. S. Gider, D. D. Awschalom, T. Douglas et al., *J. Appl. Phys.* **79**(8), 5324 (1996).
2. F. Luis, E. Del Barco, J. M. Hernandez et al., *Phys. Rev. B* **59**, 11837 (1999).
3. S. A. Makhlof, F. T. Parker, and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **55**, R14717 (1997).
4. M. S. Seehra, V. S. Babu, A. Manivannan, and J. W. Lynn, *Phys. Rev. B* **61**, 3513 (2000).
5. C. Gilles, P. Bonville, H. Rakoto et al., *JMMM* **241**, 430 (2002).
6. N. J. O. Silva, V. S. Amaral, and L. D. Carlos, *Phys. Rev. B* **71**, 184408 (2005).
7. A. Punnoose, T. Phanthavady, M. S. Seehra et al., *Phys. Rev. B* **69**, 054425 (2004).
8. F. Brem, L. Tiefenauer, A. Fink et al., *Phys. Rev. B* **73**, 224427 (2006).
9. M. S. Seehra and A. Punnoose, *Phys. Rev. B* **64**, 1132410 (2001).
10. J. G. E. Harris, J. E. Grimaldi, D. D. Awschalom et al., *Phys. Rev. B* **60**, 3513 (1999).
11. N. J. O. Silva, A. Millan, F. Palacio et al., *Phys. Rev. B* **79**, 104405 (2009).
12. R. P. Guertin, N. Harrison, Z. X. Zhou et al., *JMMM* **308**, 97 (2007).
13. N. J. O. Silva, V. S. Amaral, A. Urtizberea et al., *Phys. Rev. B* **84**, 104427 (2011).
14. S. Morup, D. E. Madsen, C. Fradsen et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 213202 (2007).
15. С. П. Губин, Ю. А. Кошкарлов, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков, *Успехи химии* **6**, 539 (2005).
16. Ю. И. Маньков, Р. Г. Хлебопрос, *ЖТФ* **82**, 157 (2012).
17. K. J. Widder, A. E. Senyei, and D. G. Scarpelli, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **58**, 141 (1978).
18. С. В. Столяр, О. А. Баюков, Ю. Л. Гуревич и др., *Материаловедение* **7**, 34 (2006).
19. С. В. Столяр, О. А. Баюков, Ю. Л. Гуревич и др., *Неорган. Материалы* **42**, 763 (2006).
20. С. В. Столяр, О. А. Баюков, Ю. Л. Гуревич и др., *Неорган. Материалы* **41**, 1 (2007).
21. Ю. Л. Райхер, В. И. Степанов, С. В. Столяр и др., *ФТТ* **52**, 277 (2010).
22. А. Д. Балаев, Ю. В. Бояршинов, М. М. Карпенко, Б. П. Хрусталева, *ПТЭ* **3**, 167 (1985).
23. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, М.: Наука, 1971, 1032 с.
24. M. Balasoiu, S. V. Stolyar, R. S. Iskhakov et al., *Rom. Journ. Phys.* **55**(7-8), 782 (2010).
25. L. Neel and C. R. Acad. Sci. Paris **252**, 4075 (1961).