

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
“ЛЭТИ” им. В. И. Ульянова (Ленина)»

На правах рукописи

Гареев Камиль Газинурович

**МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА**

Специальность: 1.3.12 – Физика магнитных явлений

Диссертация

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант: доктор физико-математических наук,
доцент Харитонский Петр Владимирович

Санкт-Петербург – 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТРУКТУР С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	15
1.1 Оксиды железа: структурный полиморфизм и основные физические свойства.....	15
1.2 Механизмы формирования оксидов железа в естественных и искусственных условиях.....	22
1.3 Области применения естественных и синтетических структур с оксидами железа.....	25
Выводы по главе 1.....	34
Глава 2. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА.....	36
2.1 Наноконпозиты на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ с управляемыми магнитными свойствами.....	36
2.2 Получение коллоидных растворов на основе наночастиц $Fe_mO_n-SiO_2$ и исследование их агрегативной устойчивости при воздействии различных внешних факторов.....	51
Выводы по главе 2.....	68
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ И ПРИРОДОПОДОБНЫХ НАНОСТРУКТУР С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА.....	69
3.1 Исследование структуры и магнитных свойств бактериального магнетита в лиофилизированных образцах магнитотактических бактерий	69
3.2 Получение и исследование природоподобных структур с оксидами железа на основе модельной системы $Fe_mO_n-TiO_2$	81
Выводы по главе 3.....	94

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ, ЕСТЕСТВЕННЫХ И ПРИРОДОПОДОБНЫХ НАНОСТРУКТУР С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА.....	96
4.1 Магнитная гранулометрия микро- и наноструктур с оксидами железа	96
4.2 Суперпарамагнетизм литогенных и биогенных структур с оксидами железа.....	113
Выводы по главе 4.....	131
Глава 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ И ЭЛЕКТРО- МАГНИТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ.....	133
5.1 Модификация структуры и фазового состава нанокомпозитов на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ при помощи квазистатиче- ского магнитного поля, лазерного и гамма-излучения.....	133
5.2 Поглощение излучения радиочастотного диапазона в структурах на основе синтетических и естественных систем с микро- и наночастицами оксидов железа.....	142
5.3 Оценка критических уровней воздействия электромагнитного излучения (поля) для изменения микроструктуры, магнитной и кристал- лической структуры нанокомпозитов на основе системы $Fe_mO_n-SiO_2$	148
Выводы по главе 5.....	159
Глава 6. ОЦЕНКА БИОСОВМЕСТИМОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕРАНОСТИКЕ.....	161
6.1 Биосовместимость нанокомпозитов на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ при испытаниях <i>in vivo</i> и <i>in vitro</i>	161
6.2 Экспериментально-теоретическое исследование возможности магнитоуправляемой доставки наночастиц на основе оксида железа.....	177
Выводы по главе 6.....	187
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	189

СОКРАЩЕНИЯ.....	192
ОБОЗНАЧЕНИЯ И НАИМЕНОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН И ТЕХНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ.....	195
ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	197
СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	201
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	213

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Оксиды железа являются давно изучаемыми материалами, которые исторически получают как из природы, так и промышленным путем [A1]. Распространение соединений железа в земной коре обуславливает их технологическую и стоимостную доступность, которая является причиной их практического использования во многих областях науки и техники: металлургия, химический катализ, рекультивация почв и очистка среды от органических загрязнителей, микроэлектроника и информационные технологии, медицинская диагностика и терапия и др. [A1–A4]. Вместе с тем, востребованность в научных исследованиях рассмотренных в настоящей работе магнетита, гематита, маггемита и эpsilon-оксида железа, которая сохраняется и по настоящее время, нельзя объяснить только доступностью этих материалов.

С точки зрения автора [A1], а также других специалистов [A2–A4], интерес к нанокompозитам на основе оксидов железа связан, в том числе, с широкой вариабельностью их свойств. Используя единый технологический подход к получению магнитных нанокompозитов, можно, управляя фазовым составом оксидов железа, изменять основные магнитные и электрические характеристики материалов в широких пределах. Так, значение намагниченности насыщения может варьироваться в диапазоне не менее двух порядков: от единиц до сотен кА/м¹ (при получении в составе композита зерен гематита или магнетита). Значение коэрцитивной силы может составлять от сотен А/м до 1 МА/м (для зерен магнетита/маггемита и эpsilon-оксида железа, соответственно). Электрические свойства могут изменяться от низкоомных, когда основную объемную долю оксида железа составляет магнетит, до высокоомных – в случае зерен, состоящих из маггемита или гематита [A1].

Особый аспект изучения свойств наноструктур с оксидами железа предполагает сравнение естественных (природных) и искусственных образцов. Включение железа в жизненный цикл большинства живых организмов определяет есте-

¹ Из соображений удобства в работе в ряде случаев используются системные и внесистемные единицы.

ственные механизмы формирования оксидов железа в природных условиях. Эти механизмы можно разделить на две основные группы: биогенные, при которых зерна оксидов железа формируются внутри или вне живых организмов в процессе их жизнедеятельности, и литогенные, когда формирование оксидов железа происходит без явного участия живых организмов, в результате процессов породообразования в земной коре [A1]. В ряде случаев достоверно установить механизм естественного формирования не представляется возможным, что, отчасти обуславливает интерес к микро- и наноструктурам с оксидами железа со стороны наук о Земле, в частности, палеомагнитологии и археомагнитологии, для которых ферримагнитные оксиды железа в составе горных пород или донных осадков являются ценными носителями палеомагнитной информации. В этом смысле применение наноструктур оксидов железа (преимущественно – гамма- и эpsilon-оксидов железа (III)) в информационной технике родственно их естественной роли в природе, описанной выше.

Понимание естественных механизмов формирования оксидов железа важно не только с сугубо научной точки зрения. Использование наноструктур оксидов железа в медицине (магнитно-резонансная томография и тераностика) [A3, A4], требует высокого совершенства кристаллов оксида железа и высокой биосовместимости таких структур. Сегодня, с точки зрения автора, даже применение наиболее современных (биомиметических) подходов [A2] к химическому синтезу магнитных наноструктур с оксидами железа не позволяет достичь характеристик биогенных аналогов, прежде всего бактериального происхождения [A3]. Таким образом, рассматриваемый в диссертационной работе объект исследования – микро- и наноструктуры с оксидами железа естественного и искусственного генеза – представляет интерес как для фундаментальной, так и для прикладной науки, что обуславливает актуальность темы настоящей работы.

Целью работы являлось построение целостной картины, позволяющей исследовать магнитные свойства систем, содержащих оксиды железа – магнитных нанокomпозитов – с учетом механизмов их формирования естественным и искус-

ственным путем, с использованием сравнительного анализа таких систем при помощи физических и теоретических моделей и оценки возможности практического применения полученных нанокомпозитов в различных областях науки и техники.

В рамках данной целевой ориентации решались следующие **основные задачи:**

- разработать способ получения синтетических наноструктур на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид кремния» ($Fe_mO_n-SiO_2$), обеспечивающей оценку магнитных и других физических свойств естественных и синтетических структур, содержащих оксиды железа в различных магнитных состояниях;

- провести сравнительное исследование структуры и свойств естественных магнитных наноструктур на основе оксидов железа и природоподобных магнитных наноструктур на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид титана» ($Fe_mO_n-TiO_2$);

- изучить особенности магнитных свойств полученных синтетических, естественных и природоподобных наноструктур с оксидами железа;

- исследовать взаимодействие микро- и наноструктур на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ с магнитным полем и электромагнитным излучением в широком диапазоне частот;

- произвести оценку биосовместимости полученных синтетических нанокомпозитов на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ и возможности их применения в качестве средства магнитоуправляемой доставки лекарств.

Объектами исследования являлись:

- синтетические структуры с оксидами железа, включая нанокомпозиты на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$; гелеобразные композиты с поверхностно-окисленными зёрнами карбонильного железа в кремнийорганической матрице; синтетические наночастицы оксида железа в биodeградируемой оболочке из полимера молочной кислоты;

– естественные структуры с оксидами железа, включая литогенные (измельченная магнетитовая руда Ковдорского месторождения) и биогенные (лиофилизированные препараты бактериальных магнетосом из клеток магнитотактических бактерий рода *Magnetospirillum* и образцы раковин фораминифер, полученных из донных осадков Срединно-Атлантического хребта);

– природоподобные структуры с оксидами железа: композиты на основе модельной системы $Fe_mO_n-TiO_2$, полученные методами осаждения и соосаждения с последующей сольво- или гидротермальной обработкой, и на основе раковин фораминифер с искусственными ферримагнитными включениями.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Впервые экспериментально доказано, что с использованием предложенной физической модели на основе системы «оксиды железа – диоксид кремния» возможно изучение естественных и синтетических структур с оксидами железа в различных магнитных состояниях, включая низко- и высокоэрцитивное, слабое ферромагнитное и ферримагнитное.

2. Впервые установлено, что для естественных структур с оксидами железа литогенного и биогенного происхождения и для синтетических структур с оксидами железа, полученных химическими методами, распределение ферримагнитных зерен по размеру и по коэрцитивной силе описывается единым (логнормальным) законом.

3. Впервые с использованием разработанного комплекса методов, включающих экспериментальные исследования и теоретическое моделирование, доказана возможность обнаружения малых количеств (1 % от объема ферримагнитной фракции и менее) суперпарамагнитных зерен в естественных и синтетических структурах с оксидами железа.

4. Исследованы магнитные свойства биогенных структур с оксидами железа, в том числе впервые с использованием экспериментальных методов и теоретического моделирования изучены особенности магнитного состояния биогенно-

го магнетита в составе бактериальных магнетосом и в составе замещенных раковин фораминифер.

5. Впервые изучены магнитные и электромагнитные свойства гибридных магнитных композитов двух типов: на основе естественного наполнителя (измельченной магнетитовой руды) и синтетической матрицы (гипса); на основе синтетического наполнителя (гидротермально полученного магнетита) и естественной матрицы (раковин фораминифер).

6. Впервые с использованием предложенной физической модели на основе системы «оксиды железа – диоксид кремния» определены пороговые уровни воздействия магнитного поля и электромагнитного излучения в широком диапазоне частот (от 0 до 10^{21} Гц), обеспечивающие управление магнитными свойствами структур с оксидами железа за счёт изменения их микроструктуры и фазового состава.

7. Впервые расчетным путем и экспериментально (с использованием животных моделей) изучены особенности концентрирования наночастиц композита «оксиды железа – диоксид кремния» при их системном введении за счёт локального воздействия постоянного магнитного поля, создаваемого имплантом на основе неодимового магнита цилиндрической формы.

Практическая значимость работы определяется следующими основными результатами:

1. Предложен и опробован единый подход к получению магнитных нанокompозитов на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид кремния», обеспечивающий возможность управления магнитными свойствами получаемых композитов за счет изменения фазового состава, размера и формы зерен оксидов железа.

2. Разработан способ получения магнитной жидкости на основе частиц «оксиды железа – диоксид кремния», характеризующейся высокой агрегативной и седиментационной устойчивостью, а также доказанной в экспериментах биосовместимостью.

3. Получены образцы магнитотвердых нанокompозитов на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид кремния» с высоким (более 70 % от магнитной фракции) массовым содержанием $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с коэрцитивной силой свыше 1 МА/м, технологически и экономически доступные из-за отсутствия в их составе редкоземельных элементов.

4. Получены экранирующие радиочастотное излучение магнитные композиты двух типов: на основе измельченной магнетитовой руды и гипсовой матрицы и на основе синтетических магнитных частиц и матрицы из гидрогеля, обеспечивающие коэффициент экранирования на уровне не менее 10 дБ в диапазоне частот 2...18 ГГц при толщине экрана 5 мм.

5. Получены биосовместимые магнитные частицы на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид кремния», обладающие релаксационной эффективностью для магнитно-резонансной томографии на уровне не менее $200 \text{ л} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Экспериментально доказана возможность магнитоуправляемой доставки полученных частиц при использовании имплантируемых неодимовых магнитов.

Практическая значимость результатов работы также подтверждается патентами РФ на изобретение №2639709 «Способ получения магнитной жидкости» и №2688894 «Электромагнитный экран».

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Физическая модель системы «оксиды железа – диоксид кремния», полученная на основе золь-гель-процесса с использованием тетраэтоксисилана, позволяет описать магнитные и другие физические свойства естественных и синтетических структур, содержащих оксиды железа в различных магнитных состояниях.

2. Магнитная жидкость на основе частиц нанокompозита «оксиды железа – диоксид кремния» обеспечивает высокую седиментационную и агрегативную устойчивость водного коллоидного раствора магнитных частиц за счет выбора условий формирования на их поверхности оболочки из тетраэтоксисилана и выбора режима оказываемого одновременно с этим ультразвукового воздействия.

3. В биогенных структурах с оксидами железа преобладают ферримагнитные зерна, находящиеся в стабильном однодоменном состоянии и имеющие высокую степень однородности по форме, размерам и химическому составу, что обусловлено генетически детерминированными механизмами биоминерализации.

4. Использование разработанных теоретических моделей и экспериментальных данных для статических и динамических магнитных характеристик позволяет обнаружить суперпарамагнитную фракцию в исследуемых структурах при количествах ферримагнетика существенно меньших 1 % по объему, не выявляемых традиционными методами анализа, и определить распределение зерен по магнитным состояниям.

5. Полученные структуры на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид кремния» обеспечивает экспериментальное определение пороговых уровней воздействия магнитного поля и электромагнитного излучения в диапазоне частот $0 \dots 10^{21}$ Гц, при достижении которых за счет различных физических и химических процессов, включая диполь-дипольное магнитное взаимодействие, радиационно- и термически-индуцированные фазовые превращения в ряду «магнетит–маггемит–гематит», осуществляется направленное изменение магнитных свойств композитов.

6. Магнитные композиты на основе синтетических и литогенных структур с оксидами железа обеспечивают эффективное снижение мощности проходящего через них электромагнитного излучения (не менее чем в 10 раз при толщине 5 мм) в диапазоне частот 2...18 ГГц. Это обусловлено резонансными и релаксационными магнитными потерями, а также диэлектрическими и резистивными потерями в оксидах железа и в материале матрицы.

7. Наличие оболочки диоксида кремния обеспечивает агрегативную устойчивость магнитных наночастиц на основе модельной системы «оксиды железа – диоксид кремния» при их нахождении в кровотоке в случае системного введения в организм животных, что позволяет осуществлять магнитоуправляемую доставку с использованием постоянных магнитов.

Личный вклад автора. Автор определил основную концепцию и общий план настоящей работы и осуществлял ее реализацию совместно с профильными научными группами СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и других организаций, начиная с 2014 г. Автор получал образцы синтетических наноструктур на основе оксидов железа и диоксида кремния, а также осуществлял пробоподготовку литогенных и биогенных структур. Автор участвовал в исследованиях физических характеристик изучаемых объектов, описании полученных результатов и опубликовании их в ведущих российских и зарубежных изданиях. Автору принадлежит ведущая роль в подготовке заявок на изобретения по тематике настоящей работы. Детальное описание вклада автора также приведено в главах 2–6.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена многоуровневой экспертной оценкой проводимых в рамках работы исследований. Интерес к выбранной теме диссертации со стороны профильных научных групп кафедры микро- и нанозлектроники, кафедры физики, кафедры физической химии и инжинирингового центра микротехнологии и диагностики СПбГЭТУ «ЛЭТИ», а также со стороны СПбГУ, ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, НМИЦ им. В. А. Алмазова, СПбПУ, Университета ИТМО, ДВФУ, ФИЦ «Биотехнологии» РАН, Института цитологии РАН, ПИЯФ им. Б. П. Константинова и других организаций, обусловленный актуальностью тематики, обеспечил независимую экспертизу научного уровня еще до подготовки совместных научных публикаций. Со стороны научного сообщества оценкой уровня работы является цитируемость опубликованных обзорных и оригинальных статей (9 из них – в журналах из первого квартиля по рейтингу SJR или JCR): 10 работ процитированы 20 и более раз.

Результаты диссертационной работы докладывались на следующих основных конференциях, симпозиумах и форумах:

– 10th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, 2014 г., Дрезден, Германия;

- XII Российская конференция по физике полупроводников «Полупроводники-2015», Ершово, Россия;
- IX Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика - 2015», Санкт-Петербург, Россия;
- 6th International Colloids Conference, 2016 г., Берлин, Германия;
- 24th International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology», 2016 г., Санкт-Петербург, Россия;
- Moscow International Symposium on Magnetism, 2017 г., Москва, Россия;
- The International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, 2017 г., Санкт-Петербург, Россия;
- XXIII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», 2018 г., Москва, Россия;
- IV Междисциплинарный симпозиум «МОБИ-ХимФарма – 2018», Новый Свет, Республика Крым, Россия;
- XXVI Международная конференция «Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)», 2018 г., Москва, Россия;
- Международный военно-технический форум «Армия–2019», Одинцово, Россия;
- Всероссийская научно-практическая конференция «Радиоэлектронная борьба в современном мире», 2019 г., Воронеж, Россия;
- VII International Symposium «Biogenic — abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems», 2022 г., Санкт-Петербург, Россия;
- XIV школа-конференция с международным участием «Проблемы геокосмоса – 2022», Санкт-Петербург, Россия;
- VIII Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2022), Казань, Россия;
- V International Baltic Conference on Magnetism, 2023 г., Светлогорск, Россия;
- XXVIII Международный симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника», 2024 г., Н. Новгород, Россия;

– XXV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», 2024 г., Москва, Россия.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 44 основные печатные работы, в том числе: 21 статья в зарубежных журналах, индексируемых в WoS и Scopus, включая 9, относящихся к первому квартилю по SJR и/или JCR; 23 статьи в российских журналах, индексируемых в RSCI.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, перечня сокращений, перечня обозначения и наименования физических величин и технических параметров, перечня терминов и определений, списка использованной литературы, включающего 346 наименований. Основная часть диссертации изложена на 257 страницах машинописного текста. Работа содержит 105 рисунков и 23 таблицы.

Глава 1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТРУКТУР С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Оксиды железа: структурный полиморфизм и основные физические свойства

Химия соединений железа является областью значительного научного интереса, так как железо представляет собой очень распространенный элемент, присутствующий в различных природных условиях [1]. Обилие железа (вместе с кислородом и водородом) в поверхностных и внутренних слоях земной коры способствует широкому распространению оксидов и гидроксидов железа в различных водных и наземных условиях [2]. Большинство известных оксидов и гидроксидов железа широко встречаются в природе. Оксиды железа естественным образом формируются в процессе выветривания железосодержащих горных пород, играя значительную роль в геохимических процессах [3]. Осадочные горные породы, богатые железом, имели большое значение в развитии земной атмосферы и гидросферы [4]. Железорудные, медные и золотые, апатито-магнетитовые и иные рудные залежи имеют огромное экономическое значение [5]. Оксиды железа обнаружены в почве Марса и недрах Земли, в старых металлических конструкциях, органах птиц и органеллах бактерий [6]. Несмотря на то, что механизм биогенного формирования оксидов железа в деталях еще не изучен, оно играет существенную роль во многих природных процессах [7]. Оксиды железа также ассоциируют с некоторыми патологиями, такими как нарушение регуляции железа в мозге и неврологические расстройства [8, 9].

Металлургия железа и его оксидов получила широкое развитие, поскольку они применяются в качестве цветных пигментов, магнитных материалов, катализаторов, для окисления воды, в биомедицинских целях, включая терапевтические и диагностические методики [10–13]. Возможность включения урана в кристаллическую решетку гематита позволяет предположить, что оксиды железа могут быть использованы в ядерной энергетике [14]. Кроме того, оксиды железа вызывают значительный интерес в контексте коррозии и окисления железных и сталь-

ных конструкций. Эти процессы опосредованы поверхностью, структура которой существенно зависит от окружающих условий: температуры, влажности, pH и присутствия других веществ [15, 16].

Железо имеет различные степени окисления. Оксид железа (III) может существовать в разных полиморфных модификациях: α -Fe₂O₃, β -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, ϵ -Fe₂O₃, ζ -Fe₂O₃ и δ -Fe₂O₃ [17–19]. Эти модификации отличаются кристаллической структурой и обладают разными свойствами, что обуславливает их широкое применение в нанотехнологиях [18]. Помимо оксида железа Fe₄O₅ теоретически предсказаны и другие: Fe₅O₆, Fe₅O₇, Fe₇O₉ и т. п. Некоторые из них были синтезированы при давлениях 10...80 ГПа и высоких температурах [20, 21]. Магнетит (Fe₃O₄), маггемит (γ -Fe₂O₃) и гематит (α -Fe₂O₃) используются в гетерогенном катализе и могут быть применены для очистки сточных вод и загрязненных почв [22–24].

Размеры структур, состоящих из различных кристаллических или аморфных фаз оксида железа, варьируются от макроскопических (например, керамика [16]) до микроскопических (индуцированные микроорганизмами осадки [25]) и даже наноразмерных (наночастицы и нанокластеры [26]). Такие неорганические кристаллы образуются из растворов в различных геохимических, биологических и синтетических системах [27]. Биоминералы оксида железа создаются в «зеленых» условиях без потери функциональности и имеют потенциал для множества научных и промышленных приложений [28]. Глобальный цикл железа обусловлен реакциями как абиотического, так и биотического характера. В присутствии кислорода и при pH, близком к нейтральному, двухвалентное железо быстро переходит в трехвалентную форму и осаждается в виде оксида [29, 30].

Свойства различных оксидов железа значительно отличаются. Например, магнетит и маггемит активно используются в биомедицине благодаря своей высокой намагниченности насыщения [31]. Оксид ϵ -Fe₂O₃ характеризуется высокой коэрцитивной силой (до 2 Тл при комнатной температуре) [18, 32]. При этом близкие по размерам наночастицы маггемита и магнетита могут иметь практически нулевую коэрцитивную силу [33]. В определенных случаях, например в катализаторах, аморфные наночастицы оксида железа могут быть активнее кристал-

лических частиц такого же размера благодаря своим «оборванным» связям и бóльшей площади поверхности [34].

Рисунок 1.1 иллюстрирует разнообразие известных соединений оксида железа, включая стабильные, метастабильные, атомарно-кластерные и аморфные формы.

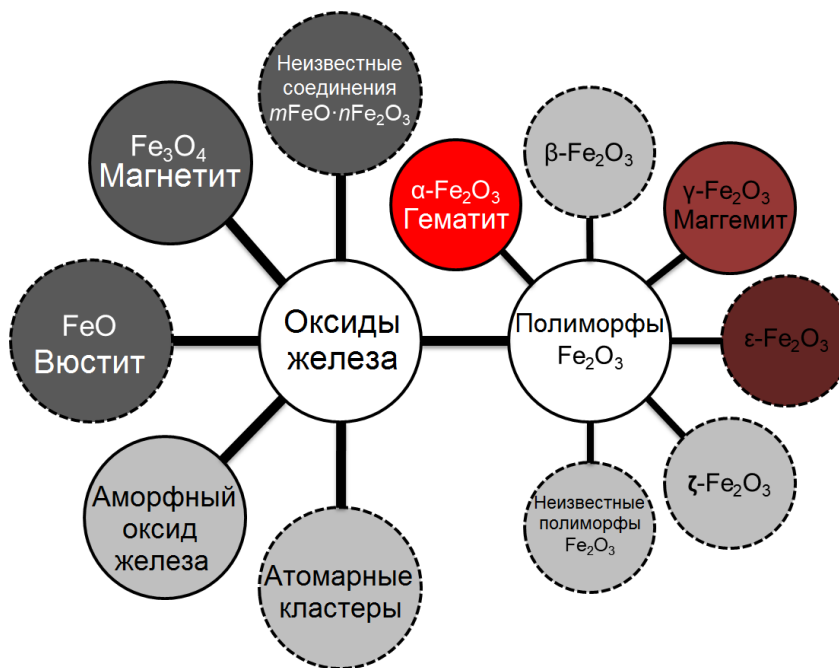


Рисунок 1.1 – Стабильные (—) и метастабильные (---) соединения в ряду Fe–O [35]

Диаграмма состояния Fe–O представлена на рисунке 1.2. В зависимости от соотношения Fe²⁺ и Fe³⁺ на ней можно выделить шесть фазовых зон, рассматривая систему справа налево [36].

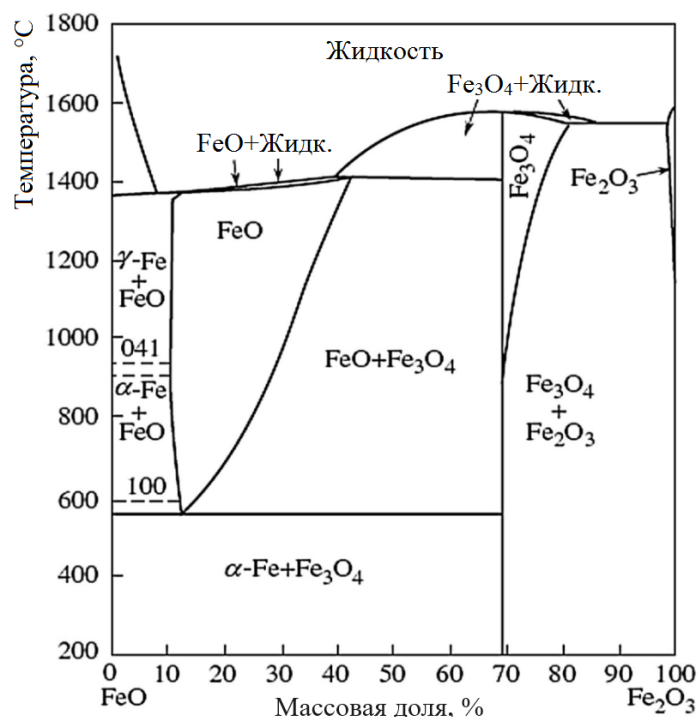


Рисунок 1.2 – Равновесная фазовая диаграмма системы Fe–O [36]

В представленной диаграмме состояния не учтены полиморфные модификации оксида железа (III). В [37] описаны кристаллическая структура и магнитные характеристики четырех фаз: ферримагнитной γ -Fe₂O₃ со структурой шпинели; ферримагнитной ϵ -Fe₂O₃ с орторомбической структурой; антиферромагнитной β -Fe₂O₃ со структурой биксбиита (природный минерал составного оксида железа и марганца) и слабой ферромагнитной α -Fe₂O₃ со структурой корунда. Фазовые превращения для наночастиц Fe₂O₃ внутри мезопористой матрицы из кремнезема связаны с влиянием поверхностной энергии G_S на полную свободную энергию:

$$G = G_B + (6V_m/d)G_S,$$

где G_B – это свободная энергия вещества в объемном состоянии; V_m – молярный объем; d – диаметр наночастицы. Общий вид зависимости G от d показан на рисунке 1.3 [37].

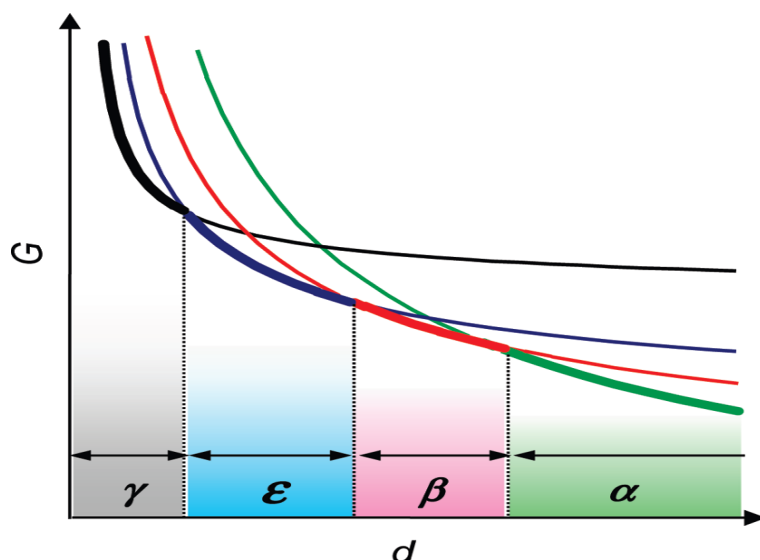


Рисунок 1.3 – Зависимость свободной энергии от размера зерна оксида железа (III) [37]

Различные оксиды железа существенно отличаются по своим физическими характеристиками (таблица 1.1 [35]).

Взаимосвязь между наиболее устойчивой кристаллической фазой оксида железа (III) и матрицей открывает возможности создания наноматериалов с резко отличающимися магнитными свойствами. Так, несмотря на практически одинаковый химический состав, структуры на основе оксидов железа могут иметь значения коэрцитивной силы H_c , отличающиеся более чем на три порядка [35]. Кристаллическая структура соединений оксида железа может быть отнесена к разным группам симметрии: кубической для FeO [38], Fe₃O₄ [39] и γ -Fe₂O₃ [40], ромбоэдрической для α -Fe₂O₃ [41] и орторомбической для ϵ -Fe₂O₃ [42].

Изменение кристаллической структуры влияет на электронную зонную структуру, которая может быть полуметаллической для Fe₃O₄ (оптическая ширина запрещенной зоны при температуре 300 К составляет 0,2 эВ [43, 44]) и полупроводниковой для FeO (1,0 эВ [45]), а также для α -, γ - и ϵ -Fe₂O₃ (1,9...2,4 эВ [46–50]). Прямой связи между кристаллической структурой оксида железа и его диэлектрической проницаемостью не наблюдается, значения находятся в диапазоне 12...40 для статической диэлектрической проницаемости [42, 45, 51] и 4...16 для высокочастотной диэлектрической проницаемости [42, 51, 52].

Таблица 1.1 – Сравнение физических характеристик оксидов железа [35]

Характеристика	Химическое соединение					
	FeO	Fe ₃ O ₄	α-Fe ₂ O ₃	β-Fe ₂ O ₃	γ-Fe ₂ O ₃	ε-Fe ₂ O ₃
Минерал	Вюстит	Магнетит	Гематит	–	Маггемит	–
Кристаллическая структура	Кубическая	Шпинель	Ромбоэдрическая	Кубическая	Шпинель	Орторомбическая
Статическая диэлектрическая проницаемость	22,6	20...40	12...26	Нет данных	20	Нет данных
Высокочастотная диэлектрическая проницаемость	10,8	7...16	7,6...7,9	Нет данных	14.2	4...10
Удельный магнитный момент насыщения при 300 К, А·м ² /кг	11...18	92...94	0,3...1,9	0,02...0,05	74...80	15
Температура Кюри/Нееля, К	196	838...856	948...963	110...119	618...928	480...495
Оптическая ширина запрещенной зоны при 300 К, эВ	1,0	0,2	1,9...2,2	1,7...1,9	2,0	2,0...2,4

Поскольку разные оксиды железа могут иметь антиферромагнитные или ферромагнитные свойства, значение удельного магнитного момента насыщения может отличаться на несколько порядков: от $0,3 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ (при 300 К) для стехиометричного гематита [46, 47] до $92\dots 94 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ для стехиометричного магнетита [53]. Такое разнообразие электрических и магнитных характеристик объясняет универсальность структур, содержащих оксиды железа, и их применимость для широкого спектра практических задач.

Исходя из анализа литературных данных (более 300 экспериментальных научных работ), была составлена гистограмма (рисунок 1.4) [35]. Составы, включающие магнетит, чаще всего обсуждаются в научных работах. Это можно объяснить наивысшей намагниченностью насыщения относительно других оксидов железа, а также широким применением наночастиц магнетита в биомедицине. Гематит является вторым по популярности соединением, вероятно, из-за его применения в фотокатализе и широкой распространенности (как магнетит) в природе. Маггемит является третьим наиболее часто упоминаемым в работах оксидом железа, поскольку наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ часто используют вместо наночастиц магнетита из-за невысокой химической стабильности Fe_3O_4 в воздушной атмосфере в присутствии паров воды и, следовательно, сложностей его сохранения без инертной атмосферы или пассивирующего слоя. Другие оксиды железа (FeO , $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) метастабильны и/или их синтез сложен, поэтому доля работ, посвященных им, сравнительно мала.

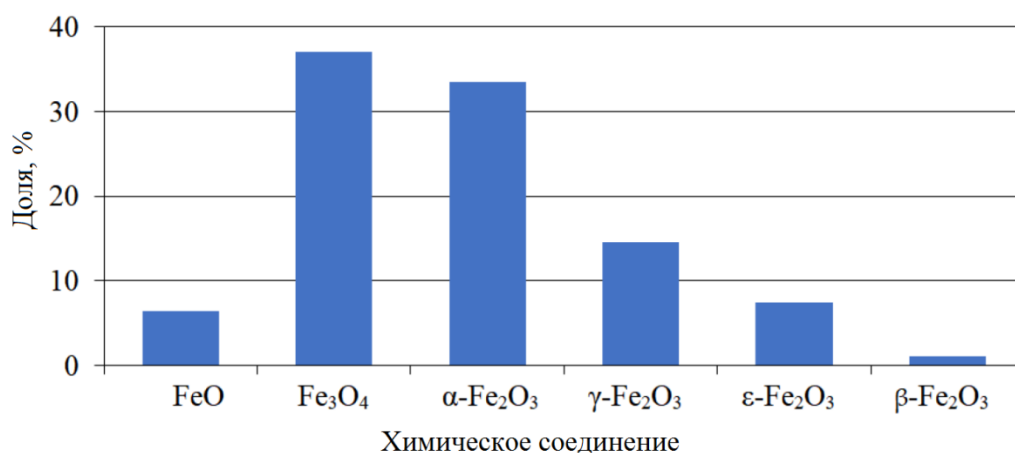


Рисунок 1.4 – Распределение количества научных публикаций по различным оксидам железа [35]

Вместе с тем, в данную статистику не входят редкие полиморфные модификации оксида железа (III), фазы оксидов железа, существующие только при сверхвысоких давлениях (Fe_5O_6 , Fe_6O_7 и др.), а также аморфные оксиды железа и атомарные кластеры Fe_mO_n .

1.2 Механизмы формирования оксидов железа в естественных и искусственных условиях

Иллюстрация основных механизмов формирования оксидов железа приведена на рисунке 1.5.

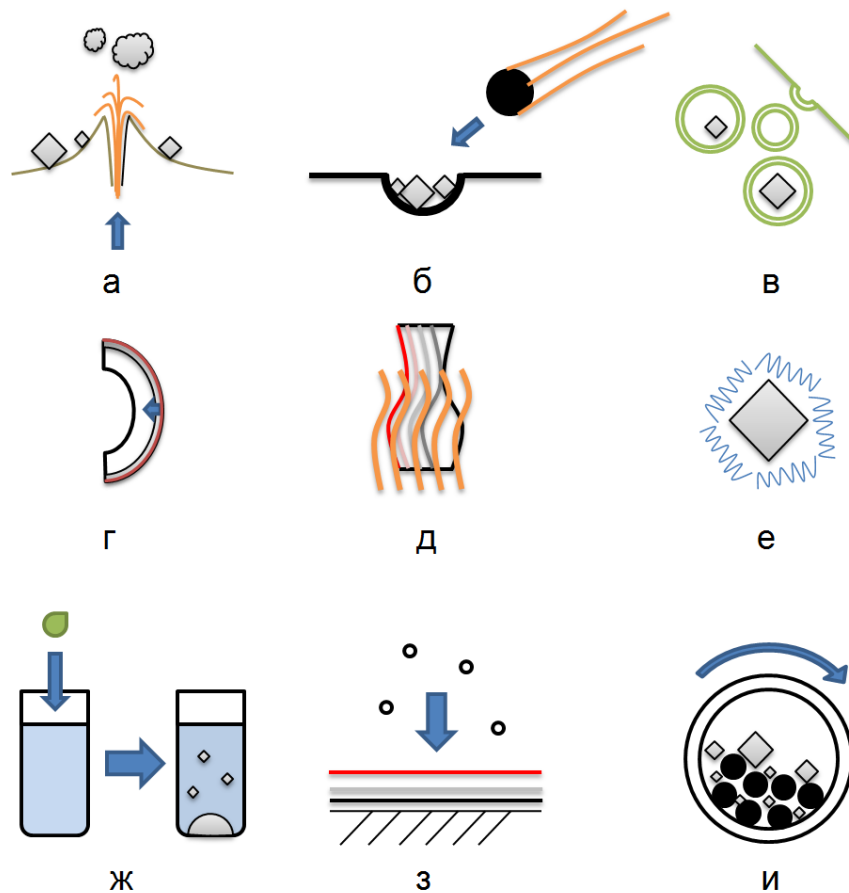


Рисунок 1.5 – Базовые механизмы формирования оксидов железа:
а – природный абиогенный процесс; *б* – импактный процесс; *в* – биоминерализация; *г* – коррозия металлического железа; *д* – обжиг железосодержащей керамики; *е* – биомиметический синтез; *ж* – химический синтез; *з* – физическое осаждение; *и* – механохимический синтез [35]

Терригенный механизм включает абиотическую минерализацию [54–56]. Внеземные механизмы формирования (они выявлены по образцам с Марса [57])

базируясь на абиотическом осаждении оксидов из богатой кислородом и железом среды [58, 59].

Биоминерализация включает такие механизмы, как образование магнетосом – бактериальных магнитных структур [60–63], формирование железоредуцирующими бактериями [64], бактериальное восстановление гидрата железа [65–67], бактериальную минерализацию посредством фотоферритрофии [68], минерализацию внутри ферритиновой оболочки [69, 70], формирование магнетита путем использования амилоидных пептидов $A\beta_{42}$ в случае заболеваний мозга [71].

При формировании биогенного магнетита в магнетосомах магнитотактических бактерий определяющую роль играет белковый комплекс MamLQVIEMO, при этом биоминерализация магнетита требует дополнительных белков [72], среди которых наиболее важен мембранный белок MamB [73, 74]. Стадия сортировки заключается в адресации белков магнетосом к формирующемуся пузырьку. По-видимому, важную роль в этом процессе играет белок MamA, поскольку он присутствует на поверхности мембраны магнетосомы в больших количествах [75, 76] (рисунок 1.6, а) [72].

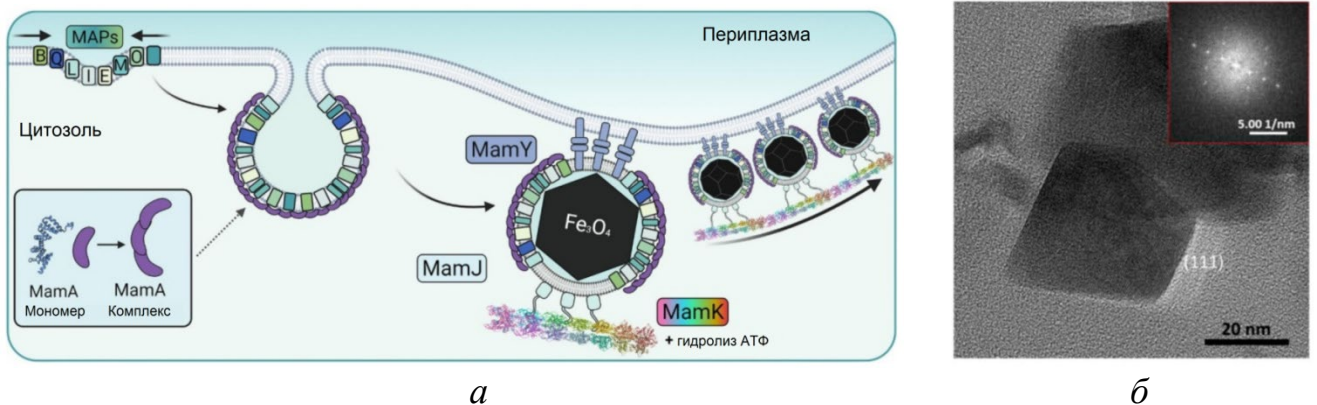


Рисунок 1.6 – Биогенный и биомиметический механизмы формирования магнитных НЧ: а – модель сортировки белков, инвагинации мембран и сборки бактериальных магнетосом в организованную цепь [72]; б – электронно-микроскопическое изображение кристалла, полученного биомиметически с использованием белков MamC и Mms6 [77]

Установлено, что при использовании для биосинтеза сразу двух магнетосомных белков (MamC и Mms6) можно получить магнитные НЧ, близкие по форме и размерам к кристаллам магнетосом [77]. Электронно-микроскопические

изображения магнитных НЧ, полученных биомиметически с использованием белков MamC и Mms6, представлены на рисунке 1.6, б.

Коррозия железа и сплавов на его основе состоит из химических [78, 79] и электрохимических [80–82] процессов – естественных и искусственных. Глазурование керамики предусматривает обжиг измельченного материала при высокой температуре в окислительной атмосфере [83], высокотемпературный обжиг локального участка, богатого железом, на керамической глазури [84] и поверхностное насыщение железом с последующим обжигом изделий в восстановительных условиях [85]. Примеры реализации биомиметического синтеза структур с оксидами железа включают использование природных растительных экстрактов [86], образование наночастиц оксида железа на основе биогенного кремнезема [87], образование зародышевых наночастиц Fe_3O_4 с помощью белков, связывающих железо [88], и белок-опосредованную конверсию Fe (II) в нерастворимые оксиды железа (III) [89].

Химическое осаждение может быть реализовано, например, в виде соосаждения из хлорида железа в присутствии гидроксида натрия [90], осаждения в присутствии мочевины и хитозана [91], осаждения из гептагидрата сульфата железа в присутствии гидроксида натрия [92], осаждения в присутствии этанола [93]. Физическое осаждение включает осаждение электронным лучом [94], молекулярное наслаивание [95], импульсное лазерное осаждение [96] и осаждение из жидкого источника [97]. Механохимический синтез включает механическое смешение с термической обработкой в атмосфере азота [98], реактивное искровое плазменное спекание механически активированного железного порошка [99] и коррозию измельченного металлического железа в бескислородной среде, имитирующей подземные воды [100].

Все перечисленные пути образования оксидов железа могут быть как лабораторно-промышленными (контролируемыми), так и естественными (неконтролируемыми).

1.3 Области применения естественных и синтетических структур с оксидами железа

Наибольшее количество научных работ посвящено биомедицинским применениям структур на основе оксидов железа, в основном – использованию наночастиц магнетита и маггемита. Вторым по значимости применением является катализ, где преобладают составы с гематитом. Далее следует электроника, включая спинтронику, системы хранения данных и оптоэлектронику, где часто используются тонкие ферромагнитные или антиферромагнитные пленки оксида железа. Важной областью также является исследование коррозионных процессов, поскольку пассивация оксидами железа повышает надежность стальных труб и обеспечивает сохранность древних артефактов. Переход железа (II) в железо (III) позволяет использовать его для очистки отходов и удаления неорганических и органических загрязнителей. Исследования оксидов железа в рамках наук о Земле продолжаются, несмотря на их давнюю историю, поскольку они могут дать много информации о процессах, происходивших на Земле в прошлом.

Биомедицинское использование оксидов железа включает магнитно-резонансную томографию (МРТ). Контрастные вещества для МРТ создаются на основе суперпарамагнитных наночастиц. Образование из них кластеров увеличивает магнитный сигнал, что повышает чувствительность при визуализации клеток [26]. Для магнитной гипертермии с переменными магнитными полями необходимы магнитные наночастицы, обеспечивающие высокую скорость разогрева, что необходимо для терапевтического применения [10]. Используются различные биомиметические методы синтеза магнитных наночастиц и цепочек из них (подобных цепочкам магнетосом в магнитотактических бактериях) с оптимальными характеристиками для биомедицинского применения, включая управляемую магнитным полем доставку лекарств [12]. Интеграция магнитных наночастиц и органических красителей на одной платформе продемонстрировала их применимость в качестве бимодальных агентов для визуализации как *in vitro*, так и *in vivo*. Интересно также интеграция на многофункциональных платформах, способных одно-

временно выполнять несколько задач (например, бимодальная визуализация и фотодинамическая терапия или доставка лекарств) [13].

Процессы формирования оксидов железа важны для понимания образования минералов, содержащих железо [4, 30]. Сюда же можно отнести понимание происхождения магнитотаксиса – возможно, первой сенсорной системы на Земле. При этом точный механизм биогенного образования магнетита в ранний период истории Земли до сих пор остается неизвестным [7]. Хорошо изученные процессы биоминерализации железа помогают лучше понять его метаболизм в организме человека и лечить связанные с ним заболевания [9]. Сегодня наиболее важным (по совокупному объему производства) применением оксидов железа остается производство стали [3]. Другое важное промышленное применение оксида железа – это фотоэлектрохимическое разделение воды для получения водорода [11]. Магнетит, маггемит, гематит и другие оксиды железа широко используются в гетерогенном катализе для очистки загрязненных почв и грунтовых вод [22, 23].

Редким полиморфным модификациям оксида железа (III) тоже есть применения. Например, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ используется в качестве катализатора для восстановления перекиси водорода, а также в оптоэлектронике и производстве красных пигментов [17]. Благодаря очень высокой коэрцитивной силе при комнатной температуре, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вполне подходит как материал для изготовления носителей информации [32]. Магнитоэлектрические свойства и ферромагнитный резонанс в миллиметровом диапазоне волн позволяют использовать его в устройствах с управлением посредством электрических и магнитных полей, а также для поглощения волн этого диапазона на стенах помещений или корпусах автомобилей, поездов и самолетов [32]. В некоторых случаях, например, в катализаторах, аморфный оксид железа (III) может быть более активен, чем нанокристаллический оксид или металлические частицы железа того же размера [34]. Структура оксидов железа характерна для многих бинарных систем и сложных твердых растворов, что позволяет синтезировать широкий спектр изоструктурных соединений с настраиваемыми характеристиками [20].

Керамика (в том числе – композиты с включениями аморфных оксидов железа) имеет множество промышленных применений. Например, для такого нового направления, как технологии стеклокерамики, основанной на использовании отходов стекольной промышленности, был исследован процесс преобразования оксидов железа из стеклянной матрицы в кристаллическую форму [101]. Показано, что оксид железа, получаемый в процессе обработки металлических пластин, может использоваться в качестве керамического пигмента за счет его инкапсулирования в матрицу из кристаллического и аморфного диоксида кремния [102]. Стеклокерамика на основе гематита, предназначенная для сжигания опасных отходов, продемонстрировала высокую прочность на сжатие, высокую объемную плотность и малое водопоглощение [103]. Возможно также использование керамических мембран из глинозема, циркония и титана с наноразмерным покрытием из гематита для применения в процессе озонирования и мембранной фильтрации [104].

Аморфные оксиды железа представляют собой перспективный материал для различных энергетических и каталитических приложений. По сравнению с кристаллическим оксидом железа (Fe_2O_3), нанослои композита « Fe_2O_3 /графен» демонстрируют высокую эффективность в отношении запасания натрия, включая высокую электрохимическую активность, начальный коэффициент полезного действия на уровне 81,2 % и возможность использования в составе натрий-ионных аккумуляторов [105]. Эффективные катализаторы для очистки воды обычно имеют на поверхности аморфную фазу на основе смешанных оксидов, которая отвечает за каталитические свойства [106]. Препараты оксалиплатина, упакованные в оболочку из аморфного оксида железа, могут быть полезны при лечении рака, так как ионы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, которые высвобождаются аморфными наночастицами оксида железа, образуют большое количество активных форм кислорода [107]. Наноразмерные частицы аморфного оксида железа проявляют более высокую каталитическую активность при меньшем расходе окислителя, чем композиты на основе Fe_3O_4 и Fe_2O_3 [108].

Большое значение имеют исследования коррозионной устойчивости. Так, калий и хлор, взаимодействуя, могут ускорять формирование оксидных пленок, обогащенных железом, и на основе этого процесса можно разработать новые подходы к ингибированию коррозии в агрессивной среде [109]. Композитные материалы из поливинилхлорида с добавками природных волокон, окрашенные пигментом из оксида железа, демонстрируют высокую устойчивость к коррозии в морской воде [110]. Покрытия на основе гидроксиапатита, биостекла, Fe_3O_4 и хитозана продемонстрировали существенное улучшение характеристик поверхности: гемосовместимости и коррозионной стойкости магниевое сплава *in vitro* [111]. Коррозионная устойчивость эпоксидного покрытия была улучшена экспериментально с применением оксида железа и пигмента на основе Al [112]. Образование оксида железа на поверхности нержавеющей стали сигнализирует о возникновении питтинговой (точечной) коррозии и ведет к ухудшению характеристик защитной оксидной пленки [113].

На основании анализа литературных данных [35] была построена схема, иллюстрирующая основные области применения различных композиций с оксидами железа (рисунок 1.7).



Рисунок 1.7 – Области применения структур на основе оксидов железа [35]

Магнитные наночастицы стали одним из самых перспективных средств адресной доставки противоопухолевых препаратов благодаря возможности их модифицирования различными оболочками для улучшения биосовместимости, способности присоединять больше активных веществ и предотвращать агрегацию в кровеносных сосудах. Размер наночастиц критически важен в их терапевтическом применении, так как частицы диаметром меньше 10 нм достаточно легко выводятся почками, а частицы диаметром больше 200 нм захватываются селезенкой [114]. Для доставки магнитных наночастиц, содержащих противоопухолевые препараты, к месту опухоли обычно используются магниты на основе редкоземельных интерметаллидов (например, NdFeB), позволяющие сконцентрировать магнитное поле в определенной области. Тем не менее, эффективность такой доставки снижается по мере увеличения расстояния между опухолью и поверхностью тела, так как уменьшается сила приложенного магнитного поля [115]. На рисунке 1.8 показана примерная схема адресной доставки противоопухолевых препаратов с использованием магнитных наночастиц [72].

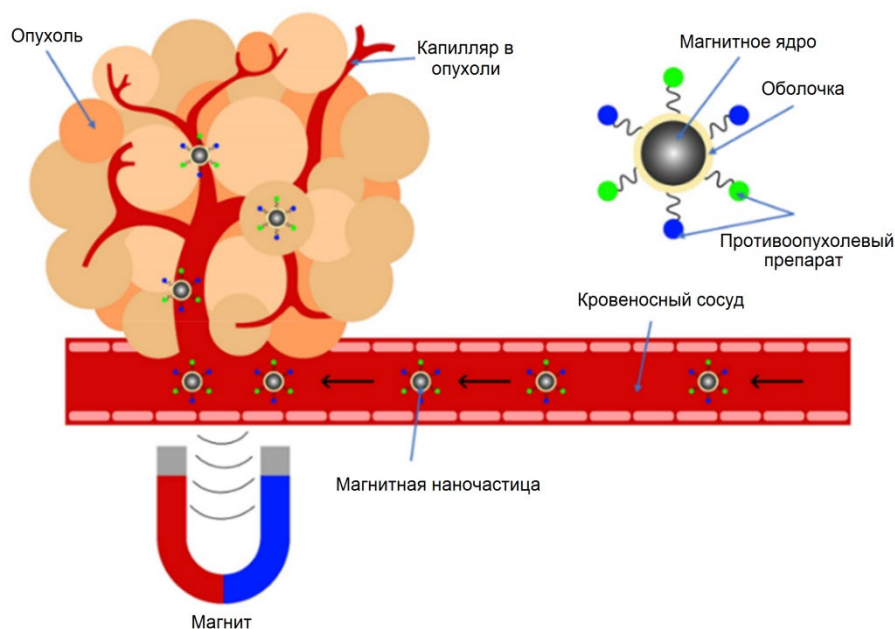


Рисунок 1.8 – Магнитоуправляемая доставка противоопухолевых препаратов с применением магнитных наноструктур на основе оксидов железа [72]

Экспериментально подтверждена биосовместимость биогенных магнитных наноструктур на основе магнетита (бактериальных магнетосом), включая данные

цитотоксичности, токсичности по отношению к кровеносной системе и опасности по отношению к потомству [116, 117]. К возможным областям использования биогенных магнитных наноструктур относятся различные разделы медицины, в том числе онкология [118–120] (рисунок 1.9 [121]). Экспериментально подтверждена возможность использования магнетосом, полученных из магнитотактических бактерий родов *Coccus* [122] и *Spirillum* [123], в качестве контрастного вещества для МРТ. Высокая контрастирующая способность препаратов на основе бактериальных магнетосом может быть использована для выполнения различных медицинских манипуляций под контролем МРТ в режиме реального времени, в том числе с возможностью дистанционного управления перемещением *in vivo* на основе принципов робототехники (бактериальные или гибридные микророботы) [121, 124]. Важным аспектом применения магнетосом является их генная модификация с целью создания на их основе зондов с тропностью к заданным тканям организма [125].



Рисунок 1.9 – Области медицинского применения биогенных структур на основе оксида железа на примере бактериальных магнетосом [121]

Еще одним перспективным направлением применения магнитных наноструктур в медицине является модуляция проницаемости гистогематических барьеров и, в частности, гематоэнцефалического барьера [126]. Наиболее часто используемые методы повышения проницаемости гистогематического барьера за счет применения физических эффектов связаны с использованием наночастиц. На рисунке 1.10 схематически представлены принципы реализации этих методов [126].

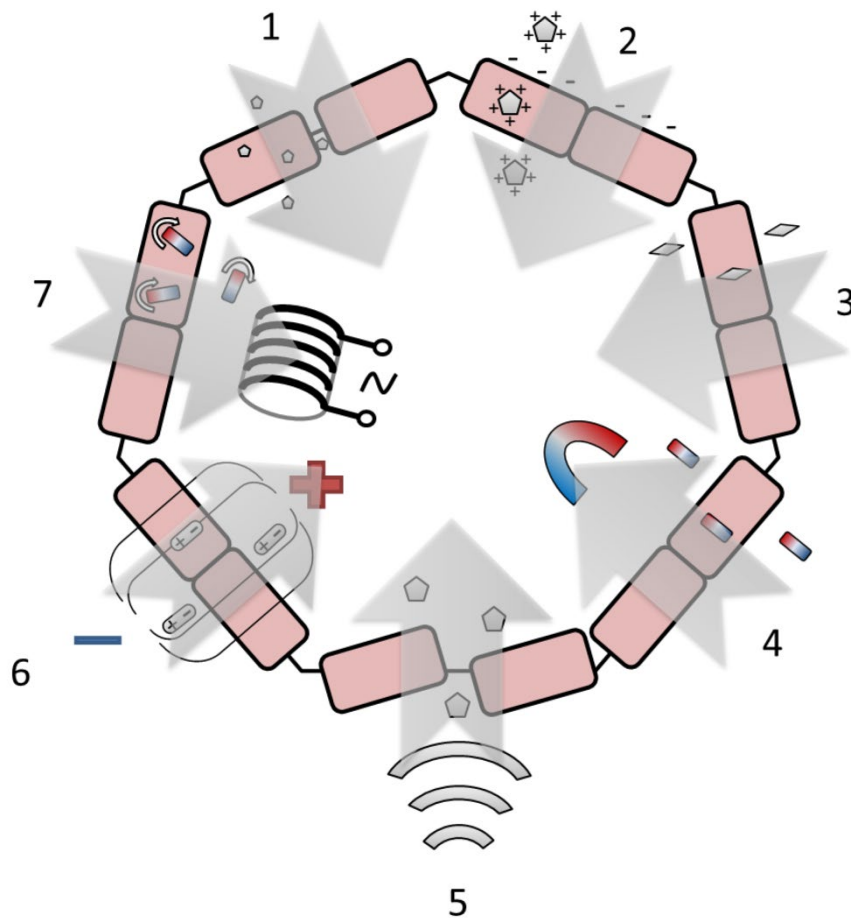


Рисунок 1.10 – Применение наночастиц, в том числе на основе оксидов железа, для модуляции проницаемости гистогематического барьера:
 1 – уменьшение размера НЧ; 2 – модуляция поверхностного заряда НЧ, «+» и «-» условно обозначают различные поверхностные заряды; 3 – модуляция формы НЧ; 4 – усиленная магнитным полем проницаемость; 5 – воздействие сфокусированного ультразвука; 6 – электропорация, «+» и «-» обозначают электрические полюса; 7 – воздействие электромагнитного излучения. Округлые стрелки указывают на вращение НЧ под действием переменного поля, создаваемого электромагнитной катушкой [126]

Эти методы включают изменение размера частиц [127], изменение их поверхностного заряда [128], изменение формы частиц [129], применение постоянного или медленно меняющегося магнитного поля [130], использование эффекта сфокусированного ультразвука [131] и эффектов электромагнитного излучения и электропорации [132].

Магнитные поля могут способствовать перемещению наночастиц оксида железа через гистогематический барьер, не причиняя ему вреда [130]. Магнитное поле может создаваться различными источниками, в том числе постоянным магнитом разной формы [133], подкожным магнитным имплантом [134] или магнитом, интегрированным в систему культивирования клеток [135]. Используется также круглая матрица Хальбаха, состоящая из восьми неодимовых магнитов [136]. Индукция приложенного магнитного поля составляет 0,01...1,0 Тл [135, 136]. В дополнение к статическому магнитному полю может применяться динамическое магнитное поле, создаваемое вращающимися магнитами [136]. Размер наночастиц может быть увеличен (относительно размера, подходящего для пассивного проникновения через барьер) и достигать 100 нм для гематоэнцефалического [137] и гемато-спинального барьеров [134]. Увеличение диаметра наночастиц позволяет загрузить лекарственные препараты (доксорубин [134] или салиномицин [137]), либо направляющие макромолекулы (пептид Tat [135]). Возникающие проблемы с токсичностью могут быть связаны с разложением магнитных материалов и могут быть решены с помощью таргетирования, которое ограничивает системное воздействие препарата на организм [138].

Направление исследований, связанное с использованием градиента постоянного магнитного поля (отдельно или в сочетании с другими методами модуляции проницаемости барьера), представляется одним из наиболее перспективных. Это связано с безопасностью слабого постоянного магнитного поля по отношению к переменным полям. Однако решить проблему создания локального магнитного поля без высокоинвазивных вмешательств сложно, поскольку напряженность магнитного поля точечного источника быстро уменьшается с расстоянием.

Бактериальные магнетосомы, мембрана которых искусственно модифицирована, могут связываться со специфическими моноклональными антителами [139]. При такой модификации можно реализовать магнитную сепарацию клеток [140], а также автоматизированный магнитно-иммунологический анализ [141]. Модифицированные магнетосомы могут служить основой для разработки новых электрохимических сенсоров патогенов и бактериальных токсинов [142]. Возможно также создание датчиков для выявления антропогенных загрязнений [143]. При модификации мембран магнетосом аminosиланами, они могут быть использованы для выделения нуклеиновых кислот в ходе полимеразной цепной реакции (ПЦР) с образцами, выделенными из крови [144] или бактериальных культур [145].

Экспериментально установлено, что результативность иммобилизации энзимов на поверхности биогенных магнитных частиц может быть выше, чем на поверхности синтетических наночастиц (НЧ) магнетита в 30...80 раз [146]. Генно-инженерная модификация магнетосом позволяет повысить каталитическую активность разнообразного спектра энзимов. Это прокладывает путь к формированию нового класса композитов, базирующихся на магнетосомах [147–149]. Разные органические компоненты, применяемые для модификации мембран магнетосом, расширяют спектр использования, охватывая онкотерапию и генную терапию [150, 151].

Сравнение бактериальных магнетосом с синтетическими магнитными частицами [152] показывает их большую тепловую эффективность при радиочастотном нагреве. В то же время, летальная доза, приведенная к массе оксида железа, для магнетосом гораздо выше и достигает 480 мг/кг [153]. Магнетосомы демонстрируют выраженную цитотоксичность при концентрации выше 1 мг/мл [151], что до 10 раз выше, чем для синтетических частиц оксида железа (~ 100 мкг/мл [154]). Модификация оболочки способна дополнительно снизить токсичность магнетосом [155]. Цитостатический эффект магнетосом, модифицированных антрациклином и способных связываться с клетками гепатоцеллюлярной карциномы человека [156], выше по сравнению с препаратами того же состава, не

связанными с наночастицами [157]. Результаты генной терапии и химиотерапии с использованием магнетосом в качестве специфических агентов продемонстрированы на примере клеток HepG2 [158, 159]. В таблице 1.2 приведены характеристики синтетических магнитных наночастиц и бактериальных магнетосом.

Таблица 1.2 – Сравнение биологических свойств структур на основе синтетических и биогенных оксидов железа [160]

Характеристика	Тип магнитных наночастиц	
	Синтетические	Биогенные
Острая токсичность (LD50), мг/кг	135...180	480
Цитотоксичность (МТТ тест), мг/мл	0,07...1.0	0,1...5,1
Максимальная концентрация без гемолитической активности, мг/мл	3,0	1,6...4,0
Эффективность релаксации r_2 , ммоль ⁻¹ л ⁻¹ с ⁻¹	130...170	150...600
Удельный показатель поглощения радиочастотного поля, кВт/г	0,6...0,8	0,4...1,4
Минимальный период биодеградации, сут	30	28...42
Эффективность экстракции ДНК, мкг/мг	1,0...2,2	3,0...19,2

Выводы по главе 1

Оксиды железа и структуры на их основе представляют научно-практический интерес. Этот интерес во многом обусловлен уникальной совокупностью характеристик данного класса материалов, а именно: широким диапазоном физических свойств (включая электрические, магнитные и оптические), технологической доступностью и представленностью биогенных и литогенных источников оксидов железа на всей поверхности Земли, а также высокой биосовместимостью структур на основе оксидов железа.

Широкий диапазон изменения электрических, магнитных и оптических характеристик оксидов железа можно объяснить структурным полиморфизмом: существует несколько устойчивых кристаллических форм, а также возможно формирование аморфных и метастабильных фаз оксидов железа. Изменения кристаллической структуры обеспечивают существование высокоомных и низкоомных, ферромагнитных и антиферромагнитных форм оксидов железа. Разнообразие механизмов формирования структур на основе оксидов железа включает как естественные (в том числе – биогенные и литогенные), так и синтетические (промыш-

ленные и лабораторные) пути их образования. Высокая биосовместимость оксидов железа и структур на их основе, по-видимому, связана с их вовлеченностью в естественный метаболизм многих живых организмов, включая простейшие и многоклеточные формы жизни.

Вместе с тем, понимание физических явлений, которые возможно наблюдать в магнитных композитах с оксидами железа искусственного, биогенного и литогенного происхождения по-прежнему представляет собой сложную научную задачу. Ее решение требует применения физического и математического моделирования с использованием универсальных модельных систем, которые являются технологически доступными, и современных микромагнитных моделей, адекватно описывающих статические и динамические магнитные свойства исследуемых систем.

Перечисленные факторы обуславливают сохранение за изучаемыми в данной работе структурами статуса перспективных и востребованных в различных областях науки и техники, несмотря на многовековую историю их изучения.

Глава 2. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА

Результаты экспериментов, описанные в настоящей главе, получены в рамках исследований, проводимых в 2014–2022 гг. на базе УНЛ «Наноматериалы» кафедры МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и на базе ИЦ ЦМИД СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в сотрудничестве с профильными научными группами кафедр физики и физической химии СПбГЭТУ «ЛЭТИ», а также профильными научными группами СПбГУ, ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, НМИЦ им. В. А. Алмазова, СПбПУ, Казанского (Приволжского) федерального университета, Политехнического университета Мадрида.

Автор благодарен коллегам из указанных научных коллективов за проявленный интерес к предложенной инициативной тематике совместных исследований и за полезные замечания в течение всего периода совместной работы.

Экспериментальные данные, приведенные в настоящей главе, в основном представлены в [33, 161–170]. Вклад автора в эти работы включал организацию, планирование и проведение экспериментов по получению образцов и исследованию их характеристик. Кроме того, автор участвовал в подготовке научных публикаций. Автор также выполнил разработку и патентную защиту способа получения магнитной жидкости на водной основе (патент РФ № 2639709 «Способ получения магнитной жидкости»; Гареев К. Г., Рейнюк А. В., Тестов Д. О., Лучинин В. В., Мошников В. А.).

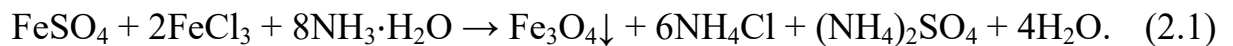
Автор благодарен РФФИ и РНФ за финансовую поддержку данных исследований. Работы, выполненные в 2014–2018 гг., были поддержаны грантами РФФИ № 14-03-31534 «Исследование процессов агрегации нанодисперсных МР-контрастирующих агентов в биологических средах с использованием модельной системы на основе диоксида кремния» и № 16-32-60010 «Разработка технологии синтеза и исследование свойств биосовместимых магнитных коллоидных частиц». Кроме того, исследования, проводимые в период 2021–2023 гг., были поддержаны грантом РНФ № 21-19-00719, «Интерактивная мультимодальная гибридная конформная микросистема для оперативного трансдермального медико-биологического мониторинга и коррекции состояния организма».

2.1 Нанокompозиты на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ с управляемыми магнитными свойствами

Образцы синтетических нанокompозитов на основе выбранной модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ получались по золь-гель-технологии. Под общим обозначением « Fe_mO_n » здесь и далее подразумевается возможное сосуществование нескольких фаз оксидов железа, включая Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$ и $\varepsilon-Fe_2O_3$. При этом вариация последовательности получения силикатной матрицы/оболочки и осаждения оксида железа, а также наличие или отсутствие стадии высокотемпературного отжига обеспечивали различие термодинамических условий формирования кристаллитов Fe_mO_n (см. раздел 1.1 и [35, 37]) и ограничение роста зерен. Изменение указанных параметров синтеза позволило в рамках выбранной физиче-

ской модели композитов с оксидами железа в широких пределах варьировать магнитные характеристики получаемых образцов, а именно – намагниченность (удельный магнитный момент) насыщения и коэрцитивную силу.

Первый вариант способа получения включал две стадии [167]: стадию получения матрицы из ксерогеля SiO_2 с высокой удельной площадью поверхности и стадию последующего осаждения НЧ Fe_mO_n в суспензии ксерогеля в водном растворе неорганических солей железа (II) и железа (III). После получения раствора тетраэтоксисилана (ТЭОС) в изопропиловом спирте для гелеобразования добавляли 25 %-й водный раствор аммиака. Затем гель выдерживали при комнатной температуре до удаления видимых остатков жидкости. Далее гель выдерживался 72 ч в муфельной печи (в воздушной атмосфере) при 300 °С. После получения ксерогеля диоксида кремния приготавливали его водную суспензию, в которой получали насыщенные растворы хлорида железа (III) и сульфата железа (II). В полученную суспензию добавляли 25 %-й водный раствор аммиака, чтобы обеспечить протекание реакции:



Слои нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ на стеклянных подложках получали, нанося коллоидный раствор микродозатором. Далее образцы сушили при комнатной температуре. Для исследования влияния микроструктуры нанокompозитов варьировали содержание ТЭОС в растворе, из которого получали гели. Значение объемной доли ТЭОС варьировали в диапазоне 10...90 %. Чтобы количественно оценить содержание оксида железа в получаемых образцах, использовали значения, полученные из расчета растворов сульфата железа (II) и хлорида железа (III). При этом значения молярной концентрации Fe_mO_n составили 0,3; 0,6 и 1,2 ммоль·л⁻¹. Исследование влияния содержания ТЭОС в исходном растворе (золе) позволило установить его влияние на распределение НЧ оксида железа в слоях. Кроме того, была определена зависимость размера НЧ и состава слоев от содержания ТЭОС в золе. Образцы изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при помощи прибора S-570 («Hitachi», Япония) на базе кафедры ФХ СПбГЭТУ

«ЛЭТИ». Анализ результатов СЭМ-исследования слоя, осажденного из суспензии с использованием золя с содержанием ТЭОС 10 %, позволил установить средние размеры частиц, составляющие ~ 1 мкм (рисунок 2.1). Элементный состав слоев определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Согласно полученным данным, отношение концентраций Fe и Si в данном слое не превышает значения 0,3 (таблица 2.1 [167]). Также было определено отношение атомных долей Fe и Si ($C(\text{Fe})/C(\text{Si})$).

Таблица 2.1 – Результаты исследования методом РСМА элементного состава слоев $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученных двухстадийным способом [167]

Объемная доля ТЭОС, %	Состав нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$	
	$C(\text{Fe}_m\text{O}_n)$, ммоль·л ⁻¹	$C(\text{Fe})/C(\text{Si})$
0	0,3	0,2
10	0,3	0,3
10	1,2	0,56
50	0,3	0,52
90	0,3	0,65

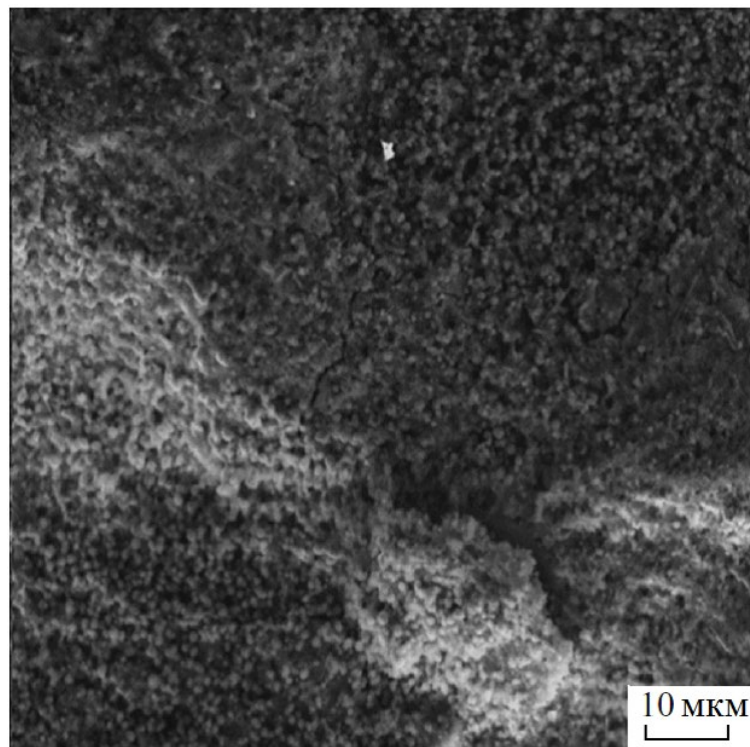


Рисунок 2.1 – СЭМ-изображение слоя, осажденного из суспензии на основе золя с объемной долей ТЭОС 10 %. Концентрация $\text{Fe}_m\text{O}_n \sim 0,3$ ммоль·л⁻¹ [167]

Было исследовано влияние концентрации оксида железа в суспензии на размеры зерен в получаемых слоях при неизменном содержании ТЭОС в золе.

Установлено, что при повышении концентрации размеры зерен увеличиваются до нескольких микрометров. При этом отношение атомных долей железа и кремния возрастает, достигая значения 0,56 (таблица 2.1). Если объемная доля ТЭОС в золе достигает 50 %, то структура слоя включает частицы размерами порядка микрометра (рисунок 2.2). Соотношение атомных долей железа и кремния в этом случае равняется 0,52.

По результатам экспериментов был сделан вывод о том, что существует зависимость средних размеров зерен и концентрация оксида железа в суспензии взаимосвязаны. Кроме того, сделано предположение о зависимости отношения атомных долей железа и кремния в нанокompозите от формы, размеров и микроструктуры глобулярных частиц диоксида кремния, используемых при получении нанокompозита $Fe_mO_n-SiO_2$.

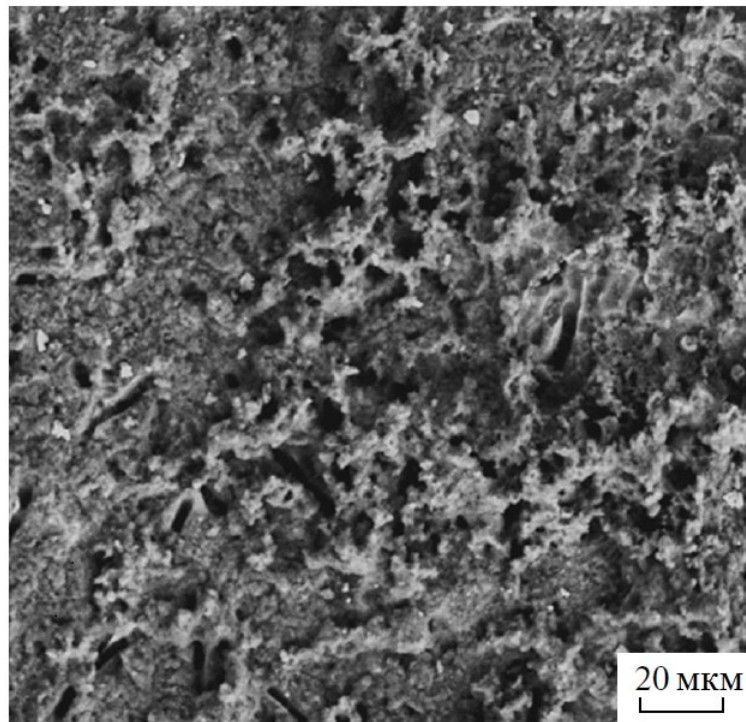


Рисунок 2.2 – СЭМ-изображение слоя, осажденного из суспензии на основе золя с объемной долей ТЭОС 50 %. Концентрация $Fe_mO_n \sim 0,3 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ [167]

Анализируя данные, приведенные в таблице 2.1, следует отметить, что при получении оксида железа в суспензии диоксида кремния, полученной на основе золя с объемной долей ТЭОС 90 %, имеет место самое высокое значение отношения атомных долей железа и кремния. В то же время, снижение объемной доли

ТЭОС в золе приводит к понижению этого отношения. Чтобы попытаться выяснить причину наблюдаемой закономерности, был применен метод тепловой десорбции азота (метод Брунауэра–Эммета–Теллера, БЭТ) с использованием прибора «СОРБИ» («МЕТА», Россия). В результате были определены значения удельной площади поверхности образцов, полученных при различном содержании ТЭОС в золе, и установлено, что повышение доли ТЭОС до 80...90% приводит к возрастанию удельной площади поверхности с 30 до 120 м²/г (рисунок 2.3). Было сделано предположение о роли формы зерен диоксида кремния в изменении значения удельной площади поверхности. В частности, предполагается, что форма может изменяться от сферической до развитой. При этом возрастает вклад мезопор в общую площадь поверхности частиц [164]. Главным результатом экспериментов является установление возможности получения порошков SiO₂ с максимально доступной при данном способе синтеза площадью поверхности, что напрямую влияет на эффективность адсорбции на поверхности таких зерен формирующегося по реакции (2.1) оксида железа.

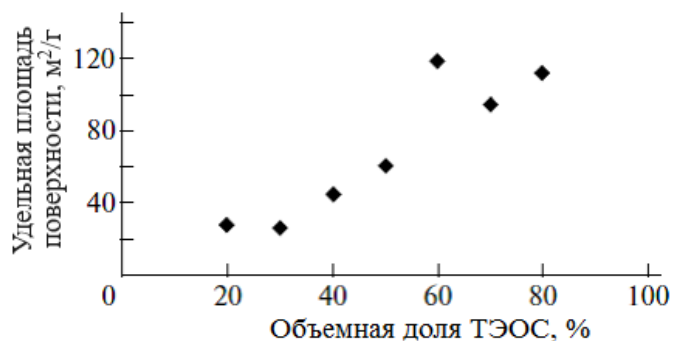


Рисунок 2.3 – Зависимость удельной площади поверхности порошков SiO₂ от объемной доли ТЭОС в исходном золе [167]

Следует отметить, что наряду с вышеописанным двухстадийным способом получения нанокompозита Fe_mO_n–SiO₂ был разработан одностадийный способ. В этом случае на первом же этапе синтеза осаждают оксид железа по реакции (2.1). Далее удаляют побочные продукты и непрореагировавшие остатки реагентов магнитной сепарацией с промывкой дистиллированной водой до значения pH = 7. Полученный темный осадок ресуспендировали посредством УЗ-обработки и к полученной суспензии добавляли ТЭОС с объемной долей 2 %. АСМ-изображение

слоя, осажденного из суспензии $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, приведено на рисунке 2.4 [170]. Для исследований использовался микроскоп NTEGRA TERMA («НТ-МДТ», Россия).

Для получения изображения отдельных НЧ (не образующих агрегаты) исходные суспензии концентрацией $0,3 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ разбавляли до $0,015 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ перед их нанесением микродозатором на стеклянную подложку, а затем сушили при комнатной температуре. Средний диаметр частиц согласно данным АСМ, обработанным при помощи программы Gwyddion (Чехия, бесплатная лицензия), составляет $20 \dots 30 \text{ нм}$. При этом одностадийный процесс позволяет получить коллоидные частицы с более узким распределением по размерам и избежать дополнительной фильтрации.

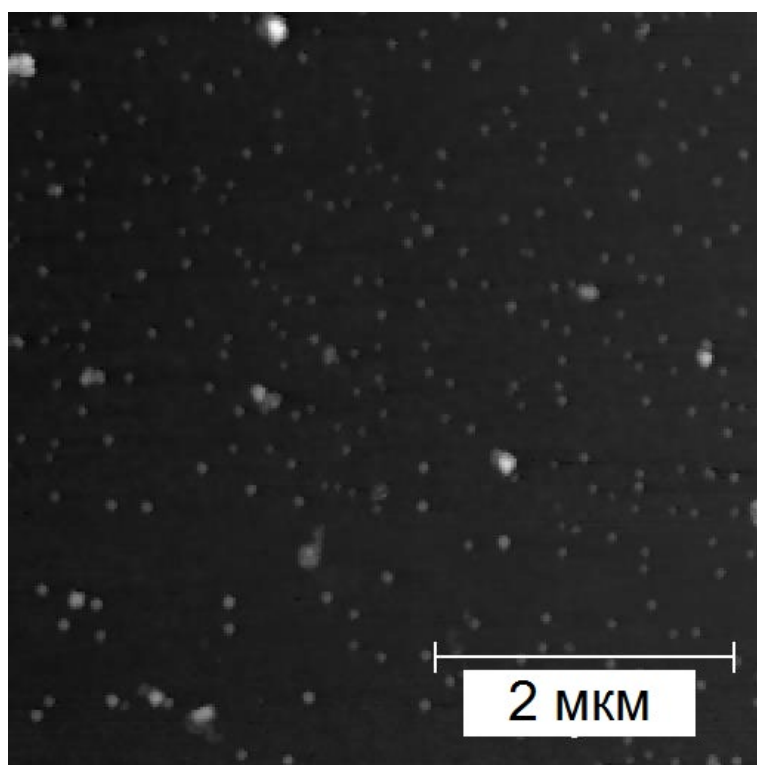


Рисунок 2.4 – АСМ-изображение слоя, осажденного из суспензии частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученных одностадийным способом [170]

Третий вариант способа получения наноструктур $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ был разработан и реализован на базе ИЦ ЦМИД СПбГЭТУ «ЛЭТИ» совместно с Д. О. Тестовым, ассистентом каф. МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Подобно описанному выше двухстадийному процессу, в данном случае используется матрица кремнезема, пористая структура которой выступает в качестве определяющего фактора (наря-

ду с температурой отжига образцов) при формировании фазового состава получаемых высококоэрцитивных наноконпозитов с сосуществующими фазами $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [165].

Чтобы получить матрицу из SiO_2 , использовали силикагели разных типов, включая Silipor 300, Silipor 075 («Вектон», Россия). Силикагели пропитывались 1М-раствором сульфата железа (II) (ХЧ, «Вектон», Россия), затем образцы сушили 4 ч при 110 °С. Процессы пропитывания и сушки повторяли 3 раза для увеличения концентрации оксида железа в итоговом продукте. После сушки образцы подвергали высокотемпературному отжигу при 900 °С в течение 4 ч. Пример изображения микроструктуры наноконпозита, полученного в ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при помощи установки JEM-2100F («JEOL», Япония), приведен на рисунке 2.5.

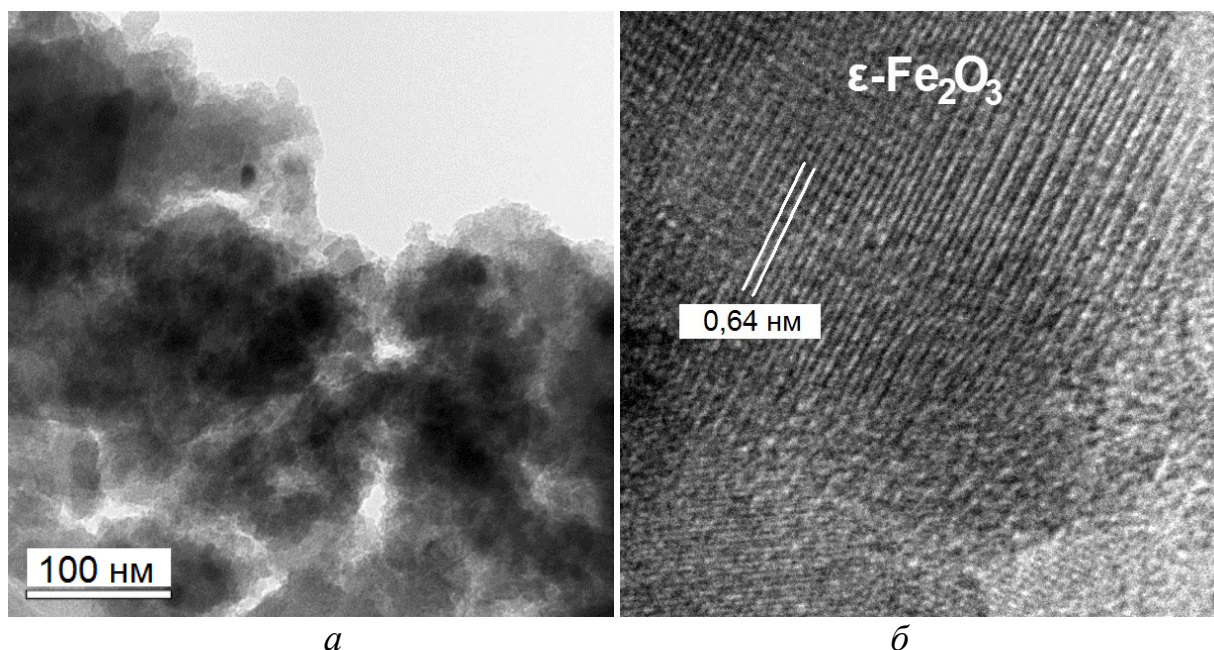


Рисунок 2.5 – ПЭМ-изображение высококоэрцитивного наноконпозита на основе матрицы SiO_2 с частицами $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:
a – общий вид; *б* – иллюстрация атомарной структуры отдельных зерен $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Сравнивая результаты электронной микроскопии образцов наноконпозитов, полученных тремя различными способами, основанными на золь-гель-процессе, можно обратить внимание на близкие размеры отдельных зерен оксидов железа, составляющие согласно данным СЭМ, ПЭМ и АСМ несколько десятков нанометров. При этом, как будет показано далее, магнитные свойства получаемых нано-

структур существенно отличаются как по значению намагниченности насыщения (удельного магнитного момента насыщения), так и по значению коэрцитивной силы.

Как было показано в разделе 1.1, оксиды железа могут иметь различный фазовый состав даже в рамках одного образца. По этой причине фазовый состав получаемых наноконкомпозитов контролировался несколькими методами, включая метод рентгенофазового анализа (РФА), метод инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКФС), метод спектроскопии ядерного гамма-резонанса (ЯГР, мессбауэровская спектроскопия) и др. На рисунке 2.6 приведен пример ЯГР-спектра, полученного для наноструктуры $Fe_mO_n-SiO_2$, синтезированной одностадийным методом [33].

Измерение спектров ЯГР проводилось при комнатной температуре на образцах порошков, помещенных в вакуумированные пластиковые контейнеры во избежание влияния атмосферной влаги. Экспериментальные спектры приведены в виде точек, а кривая, построенная при помощи программного обеспечения SpectrRelax [171], представлена в виде сплошной линии (рисунок 2.6). Спектр, полученный сразу после синтеза, представляет собой сильно уширенную линию, характерную для ферримагнетика, тогда как в спектре $Fe_mO_n-SiO_2$, полученном после 6 месяцев хранения, наблюдаются линии квадрупольного расщепления, наложенные на фон сильно уширенных линий магнитной компоненты. Расширение магнитного секстета связано с распределением НЧ по размерам и различием типов кристаллографического окружения каждого атома железа. Квадрупольная компонента (дуплет) принадлежит железосодержащим частицам в суперпарамагнитном состоянии. Для остальных частиц форма спектров ЯГР свидетельствует о том, что они имеют характерное время релаксации ($\sim 10^{-9} \dots 10^{-10}$ с), сравнимое с временем релаксации ЯГР эксперимента. Это соответствует размеру зерна ~ 10 нм, что согласуется с результатами предыдущих исследований [172]. Для описания полученных спектров ЯГР была использована модель многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [173]. Для расчета параметров сверхтонких взаимодействий и релаксационных свойств применялось программное обеспечение SpectrRelax [171]. Параметры изомерного сдвига мессбауэровской линии, квадру-

польного сдвига и сверхтонких магнитных полей варьировали для минимизации функционала. Кроме того, подбирались значения средней энергии анизотропии и частоты релаксации. Полученные результаты расчетов приведены на рисунке 2.6.

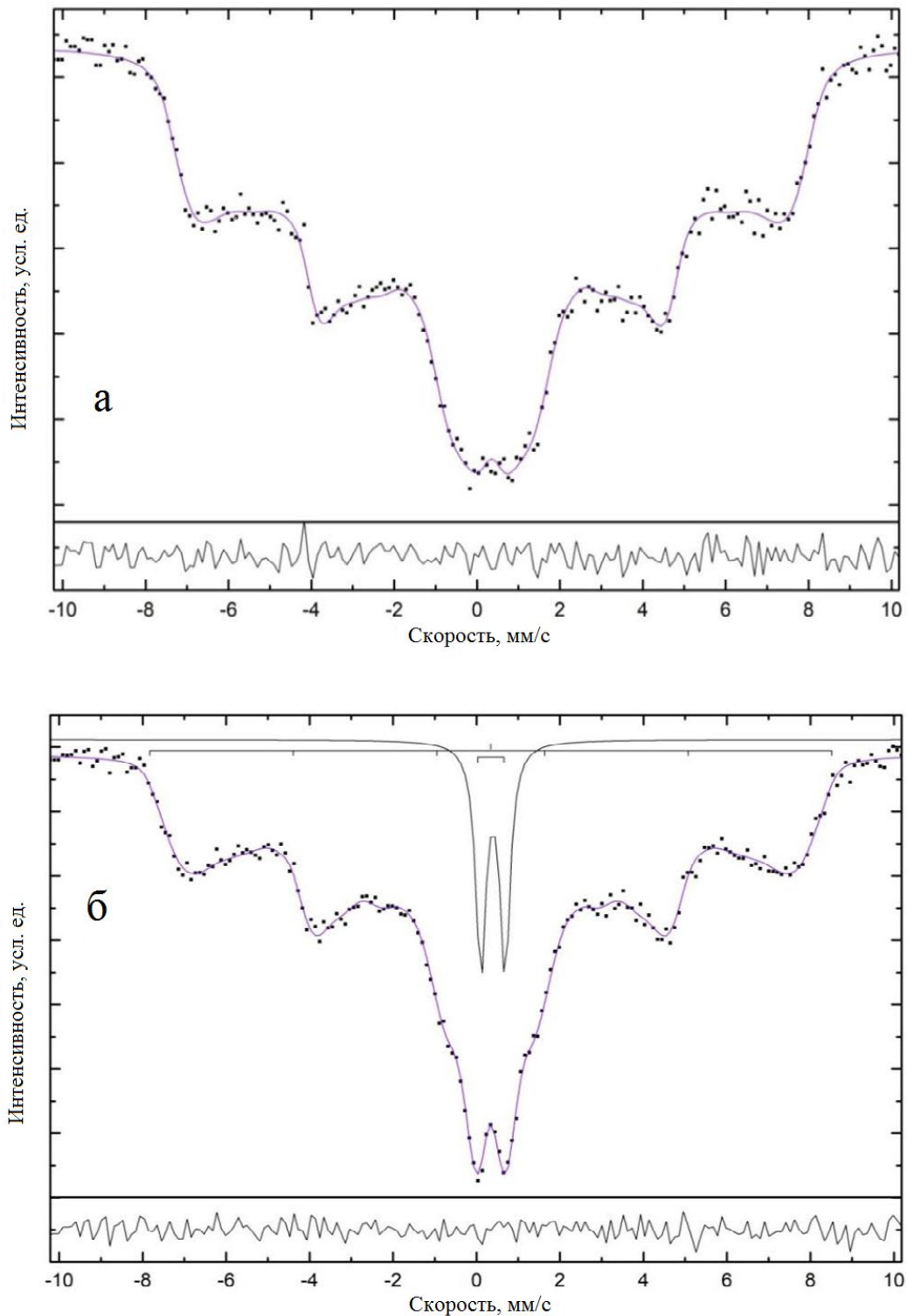


Рисунок 2.6 – Спектры ЯГР, полученные для нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, синтезированного одностадийным способом: *а* – сразу после синтеза; *б* – через полгода хранения в условиях воздушной атмосферы [33]

Адекватность применяемой модели подтверждается малым рассогласованием с экспериментальными данными. Кроме того, уширение линий зеемановского расщепления в окрестности нуля (по значениям скорости), по-видимому, объясняется суперпарамагнетизмом НЧ оксида железа в составе нанокompозита $Fe_mO_n-SiO_2$.

При комнатной температуре спектр нанокompозита $Fe_mO_n-SiO_2$, полученный после 6 месяцев хранения (рисунок 2.6, б), может быть представлен суперпозицией одиночного дублета и зеемановского секстета. Такая форма спектра обусловлена тем, что железо находится в трехвалентном состоянии, так как в процессе шестимесячного хранения магнетит практически полностью превращается в маггемит.

Важность применения дополнительных методов верификации фазового состава обусловлена тем, что магнетит и маггемит имеют схожие кристаллические структуры (см. главу 1) и по этой причине их сложно различить при использовании только дифракционных методов анализа. Рентгеновская дифрактограмма порошка нанокompозита $Fe_mO_n-SiO_2$, полученного двухстадийным способом, приведена на рисунке 2.7, а [161]. Для исследования использовался дифрактометр ДРН «Фарад» («СТЦ “Экспертцентр”», Россия) с $CrK\alpha$ -излучением (длина волны 0,2291 нм).

Рентгенограмма порошка $Fe_mO_n-SiO_2$ указывает на наличие кристаллического магнетита (и маггемита), а рентгенограммы непромытых порошков содержат дополнительные пики солей аммония. Уширение дифракционных пиков обусловлено малым (~ 10 нм) средним размером кристаллитов, который можно оценить по формуле Селякова–Шеррера [174]. Результаты РФА, полученные на базе Научного парка СПбГУ с использованием дифрактометра D8 Discover («Bruker», США) на длине волны 0,179 нм ($CoK\alpha$ -излучение) на образцах нанокompозитов $Fe_mO_n-SiO_2$, синтезированных позднее одностадийным способом [33], в целом соответствуют таковым для образцов, полученных двухстадийным способом (см. рисунок 2.7, б).

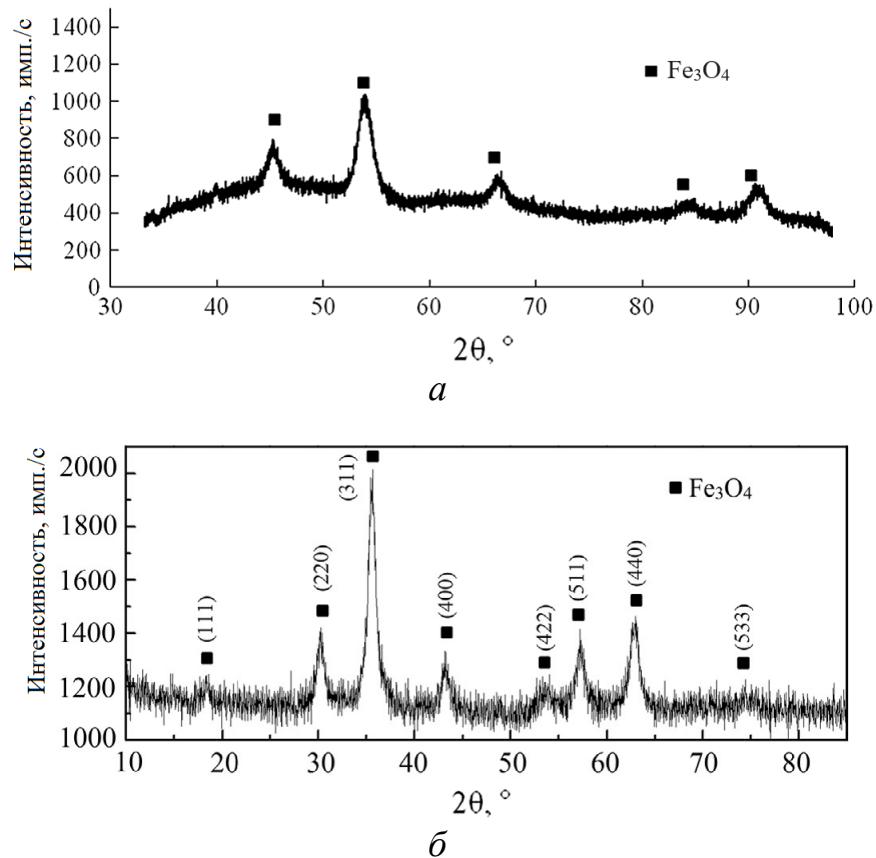


Рисунок 2.7 – Рентгеновская дифрактограмма порошка нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$: *a* – полученного двухстадийным способом [161]; *б* – полученного одностадийным способом [33]

Анализ порошков высококоэрцитивных композитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, содержащих фазу эpsilon-оксида железа (III), методом РФА был также выполнен на базе Научного парка СПбГУ с использованием дифрактометра D8 Discover («Bruker», США). Для определения фазового состава применялось программное обеспечение PDXL2 («Rigaku», Япония). Пример полученной дифрактограммы приведен на рисунке 2.8 [165]. На дифрактограмме видны линии, принадлежащие фазам $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гематита. При этом параметры кристаллической решетки обеих полиморфных модификаций достаточно хорошо соответствуют литературным данным. Для $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $a = 5,095...5,098 \text{ \AA}$; $b = 8,785...8,789 \text{ \AA}$; $c = 9,437...9,468 \text{ \AA}$ [32, 175], а для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $a = 5,0345 \text{ \AA}$ и $c = 13,749 \text{ \AA}$ [176].

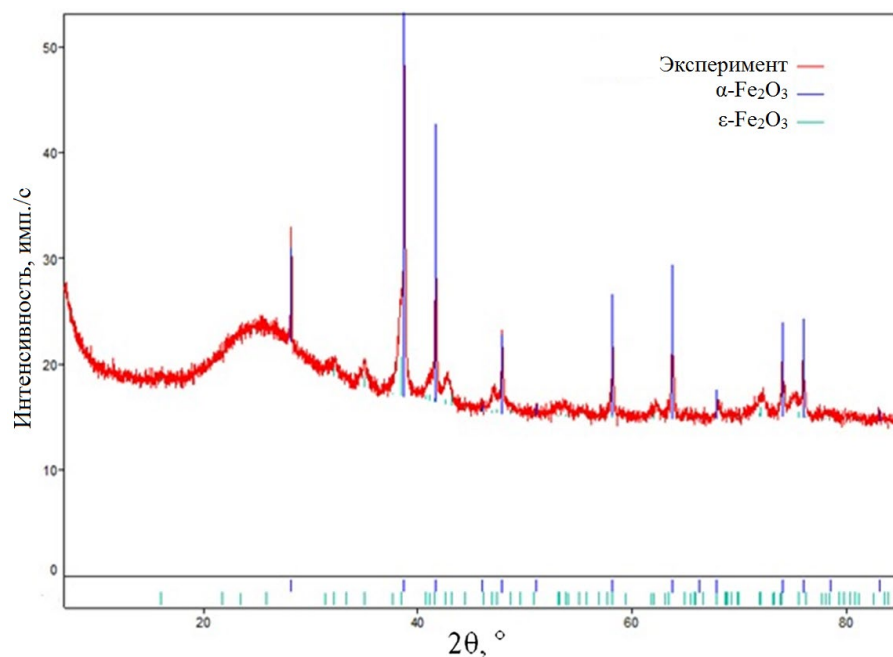


Рисунок 2.8 – Рентгеновская дифрактограмма нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, содержащего фазу $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [165]

Метод ИКФС позволяет определить локальный фазовый состав образца в области поверхности. В частности, этим методом можно подтвердить наличие фазы диоксида кремния в аморфном состоянии, что нельзя сделать методом РФА. На рисунке 2.9 приведен пример ИК-спектра нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, синтезированного одностадийным способом [170]. Для исследования был использован спектрометр Nicolet 6700 («Thermo Scientific», США).

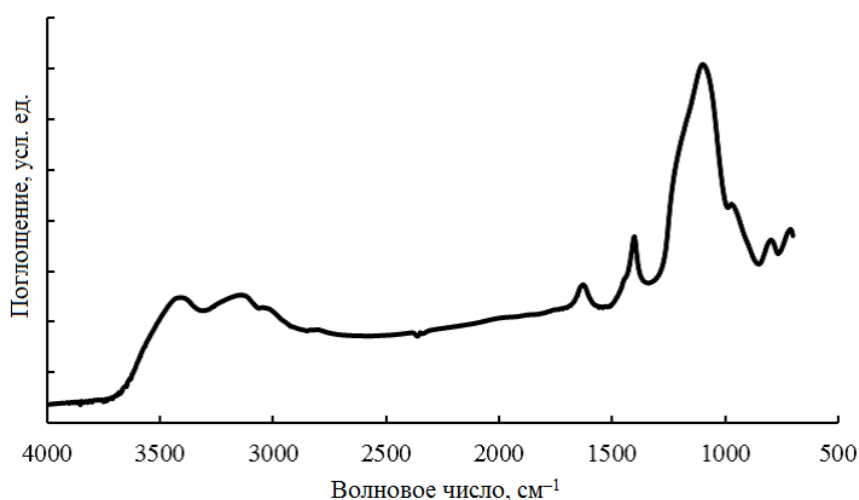


Рисунок 2.9 – ИК-спектр, полученный методом ИКФС, для нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, синтезированного одностадийным способом [170]

ИК-Фурье-спектры образца, полученного одностадийным способом, показали наличие магнетита. Пики при 1100, 1400, 1600 и 3400 см^{-1} соответствуют результатам работы [177], в которой исследовались частицы магнетита, покрытые оболочкой из олеиновой кислоты. Наиболее интенсивная линия поглощения при 1100 см^{-1} (длина волны 9,1 мкм) может быть использована при выборе длины волны лазера для нагрева частиц в случае их использования для коагуляции кровеносных сосудов или иных медицинских процедур.

Анализ магнитостатических характеристик нанокompозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ в случае трех вышеописанных способов получения производили методом вибрационной магнитометрии на базе Научного парка СПбГУ. Для этого использовали приборы Lake Shore 7410 («Lake Shore Cryotronics», США) и MPMS 3 («Quantum Design», США).

Кривая перемагничивания нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученного одностадийным способом, приведена на рисунке 2.10.

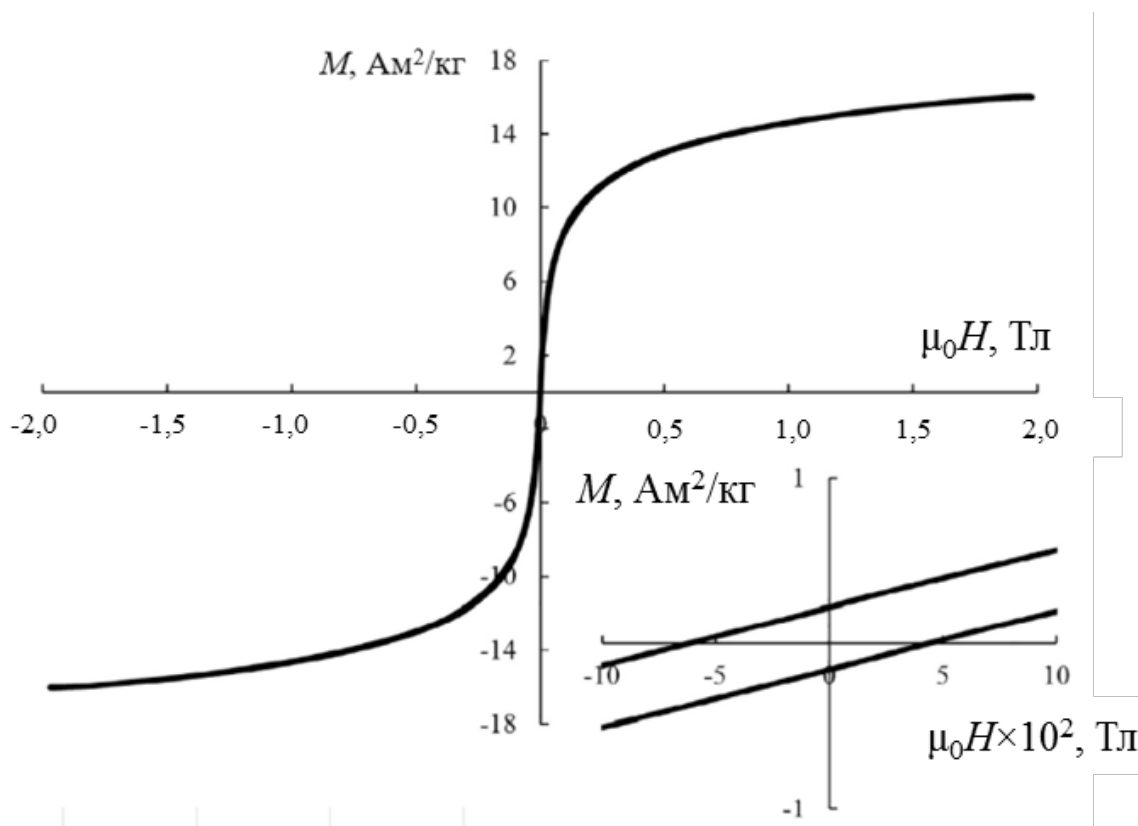


Рисунок 2.10 – Кривая перемагничивания нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученного одностадийным способом [33]

Измерения магнитного гистерезиса показали удельный магнитный момент насыщения $M_s = 16 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, удельный остаточный магнитный момент насыщения $M_{rs} = \text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, отношение $M_{rs}/M_s = 0,016$ и коэрцитивную силу $H_c = 5 \text{ Э}$. При комнатной температуре коэрцитивная сила и остаточный магнитный момент частиц оксида железа (в случае магнетита или маггемита) размером $\sim 10 \text{ нм}$ должны быть равны нулю, поскольку диаметр блокирования при этой температуре составляет $\sim 25 \text{ нм}$ [178]. Ненулевые значения коэрцитивной силы и остаточного магнитного момента могут быть обусловлены магнитостатическим взаимодействием НЧ, что приводит к уменьшению диаметра блокирования [174].

Применение метода импрегнирования силикагеля водным раствором сульфата железа (II) с последующим высокотемпературным отжигом позволяет при сохранении общего химического состава нанокompозита получить существенно отличающиеся гистерезисные характеристики, обусловленные высоким (70 % и более в части оксида железа) содержанием фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рисунок 2.11 [165]).

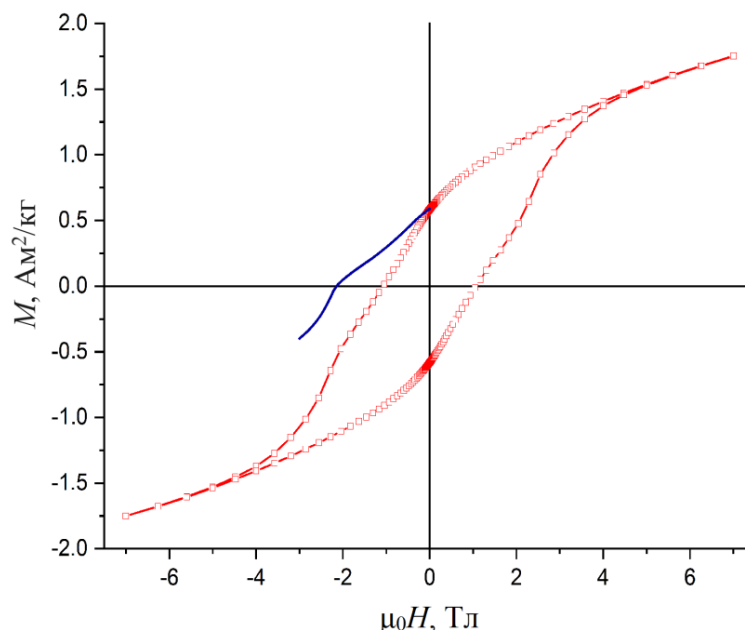


Рисунок 2.11 – Кривая перемагничивания нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, содержащего фазу $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при 295 К [165]

Для высококоэрцитивных нанокompозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ в зависимости от параметров синтеза (тип используемого в качестве матрицы силикагеля и используемая неорганическая соль железа) были получены значения удельного магнитного

момента насыщения (в поле $\mu_0 H = 7$ Тл) $M_s = 1,8 \dots 3,8$ А·м²/кг и коэрцитивной силы $\mu_0 H_c$ до 1,2 Тл. С учетом массовой доли ε -Fe₂O₃ в составе нанокompозита (порядка 20 % согласно данным РФА), значения M_s и $\mu_0 H_c$ соответствуют литературным данным [37, 179–184]. Синтез нанокompозита Fe_mO_n-SiO₂, содержащего фазу ε -Fe₂O₃, потенциально более перспективным микроэмульсионным методом [165], при котором матрица из диоксида кремния (подобно одностадийному способу для низкокоэрцитивных нанокompозитов Fe_mO_n-SiO₂) формируется одновременно с частицами оксида железа, в среднем показал меньшую эффективность: содержание эpsilon-фазы 37...61 %, $M_s = 0,7 \dots 1,8$ А·м²/кг, $\mu_0 H_c$ – до 1,07 Тл. Но при этом значение $\mu_0 H_{cr}$ было максимальным – 2,1...2,2 Тл.

Матрица диоксида кремния также играет определяющую роль в химической стабилизации оксида железа. Наноразмерные частицы магнетита нестабильны в условиях воздушной атмосферы. По этой причине как синтетические, так и природные (биогенные и литогенные, см. главу 3) образцы магнетита обычно не являются стехиометричными. Помимо частичной или полной маггемитизации возможно и более существенное ухудшение магнитных свойств нанокompозита из-за увеличения содержания слабомагнитных гидроксидов железа (гетит, лепидокрокит и др.). В результате M_s нанокompозитов Fe_mO_n-SiO₂, полученных двухстадийным способом, при котором вокруг отдельных частиц оксида железа не образуется оболочка из диоксида кремния, может быть в 6...8 раз меньше, чем в случае одностадийного способа (рисунок 2.12) [170].

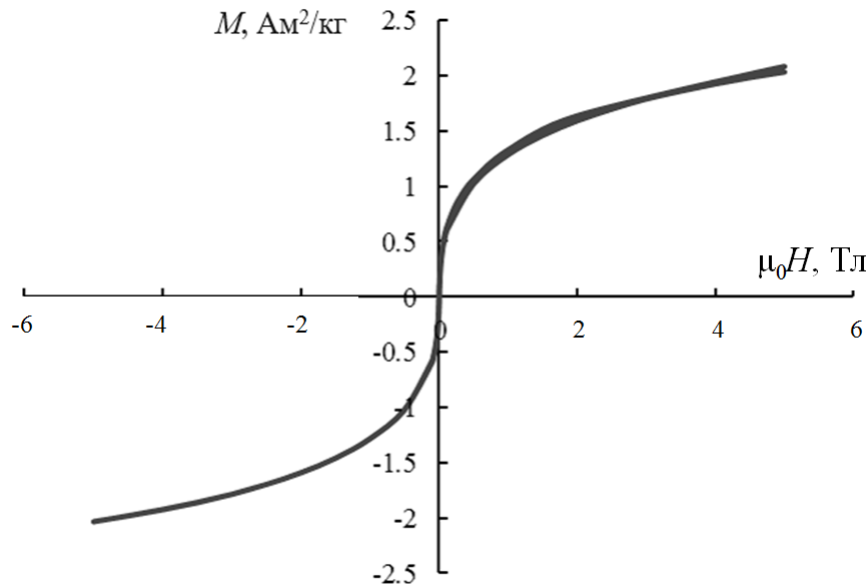


Рисунок 2.12 – Кривая перемагничивания нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученного двухстадийным способом [170]

Таким образом, вариация технологических параметров получения нанокompозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ в рамках единого подхода, основанного на золь-гель-процессе, обеспечивает возможность управления основными магнитными характеристиками нанокompозитов (M_s и H_c) посредством изменения размеров и фазового состава зерен оксидов железа, распределенных в силикатной матрице.

2.2 Получение коллоидных растворов на основе наночастиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ и исследование их агрегативной устойчивости при воздействии различных внешних факторов

Одной из основных задач при получении нанокompозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, наряду с необходимостью достижения высокой намагниченности (удельного магнитного момента) насыщения и наименьшей или наибольшей коэрцитивной силы, было получение агрегативно и седиментационно устойчивых коллоидных растворов на водной основе. Сложность решаемой задачи заключалась в том, что предназначенные для использования в условиях *in vivo* и *in vitro* коллоидные растворы не должны были содержать дополнительных (стабилизирующих) добавок (поверхностно-активных веществ – ПАВ или иных средств повышения дзета-потенциала НЧ).

Эксперименты по обеспечению агрегативной и седиментационной устойчивости коллоидных растворов проводились, в том числе, с целью оценки влияния

на них таких воздействий, как приложение постоянного магнитного поля или повышение ионной силы. Учет влияния постоянного магнитного поля необходим при обеспечении магнитоуправляемой доставки лекарств и при магнитно-резонансной интроскопии в процессе введения НЧ в организм (см. главу 6). Для использования *in vivo* синтетические наноконпозиты $Fe_mO_n-SiO_2$ должны были сохранять устойчивость в биологических жидкостях, ионная сила которых существенно выше (эквивалент 0,9 %-го раствора NaCl или фосфатно-солевого буфера [168]), чем у дистиллированной воды.

Коллоидный диоксид кремния в воде способен обладать агрегативной и седиментационной устойчивостью, причем золь-гель-процесс обеспечивает необходимые для этого форму и размеры отдельных частиц SiO_2 [185]. Распределение зерен по размеру (как и их средний размер) схоже при использовании одно- и двухстадийного способов получения наноконпозита и также подобно распределению зерен по размерам в биогенных и литогенных структурах (см. главу 4).

Совместное формирование кристаллической фазы оксида железа и аморфной фазы диоксида кремния в рамках одностадийного процесса позволяет получать частицы $Fe_mO_n-SiO_2$ размером 10...100 нм. Пример СЭМ-изображения частиц $Fe_mO_n-SiO_2$, осажденных из водного коллоидного раствора, приведен на рисунке 2.13 [168].

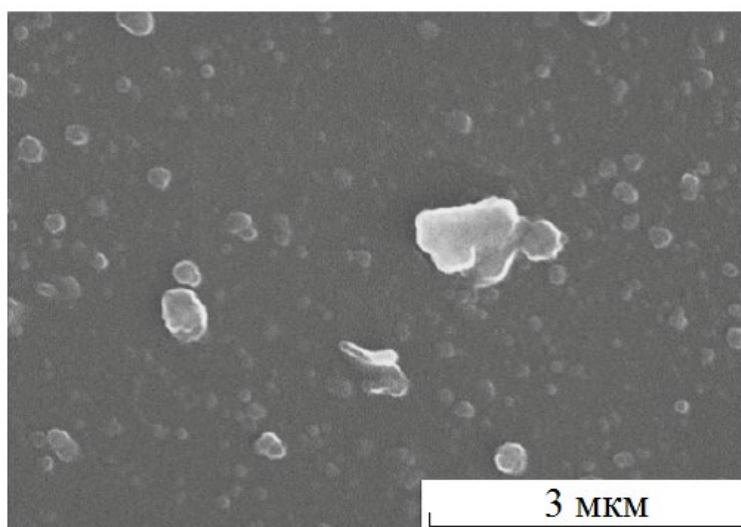


Рисунок 2.13 – СЭМ-изображение частиц $Fe_mO_n-SiO_2$, осажденных из водного коллоидного раствора [168]

Результаты были получены на базе Научного парка СПбГУ при использовании микроскопа S-3400N («Hitachi», Япония). На СЭМ-изображении видны как отдельные частицы размером $\sim 100\text{...}300$ нм, так и их агрегаты размером до нескольких микрометров, что согласуется с данными [186]. Известна возможность сохранения устойчивости водных коллоидных растворов кремнезема при таких размерах частиц [185]. Как было определено в ходе экспериментальных исследований агрегативной устойчивости нанокмпозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, осаждение оксида железа на поверхности глобулярных частиц кремнезема по реакции (2.1) обуславливает ускорение седиментации частиц, что связано с ростом средней плотности приблизительно в $2\text{...}4$ раза, но не приводит к потере агрегативной устойчивости раствора [187].

В силу ограниченного разрешения метода СЭМ детальное изображение отдельных зерен (кристаллитов) оксида железа в составе частиц, осажденных из водного коллоидного раствора, получали методом ПЭМ с использованием прибора JEM-1400 («JEOL», Япония) на базе Научного парка СПбГУ. Пример ПЭМ-изображения НЧ, осажденных из коллоидного раствора, приведен на рисунке 2.14. Видно, что наблюдаемые методом СЭМ образования размером $100\text{...}300$ нм представляют собой агрегаты отдельных НЧ размерами $20\text{...}30$ нм.

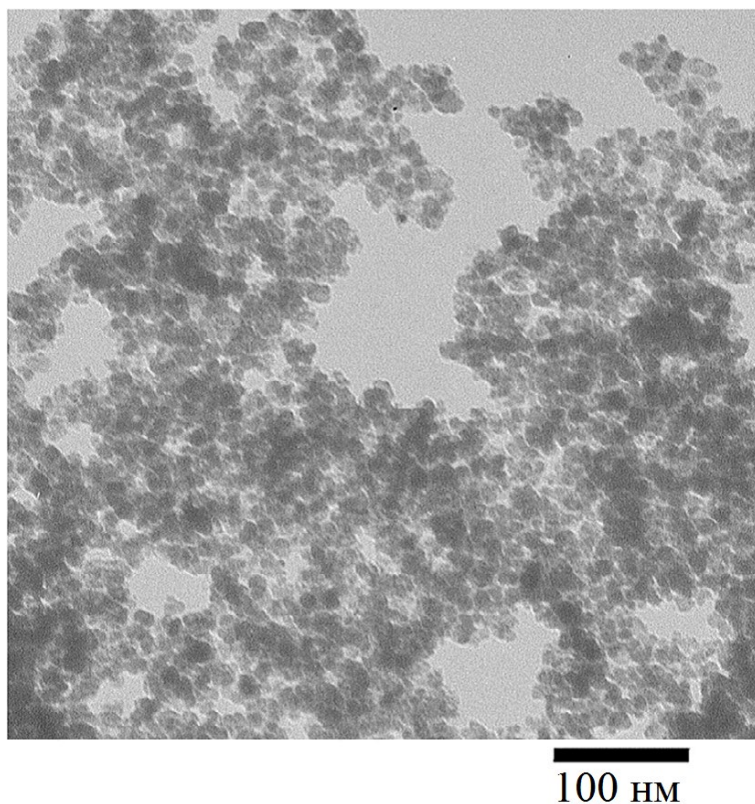


Рисунок 2.14 – ПЭМ-изображение коллоидных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ [33]

Повышение концентрации коллоидных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ до 30 мг/мл в водном растворе при использовании специального режима УЗ-обработки с высокой удельной мощностью (100 Вт на 50 мл объема жидкости) позволило получить магнитную жидкость без использования ПАВ. Способ получения был защищен патентом РФ №2639709. После получения образцов магнитной жидкости были проведены дополнительные испытания ее физических свойств и биосовместимости (см. главу 6). Совместно с научными группами СПбПУ и Политехнического университета Мадрида были получены данные о форме и размерах частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ в магнитной жидкости, а также о ее магнитных характеристиках [162].

СЭМ-изображение слоя, полученного из магнитной жидкости, приведено на рисунке 2.15. При исследованиях методом СЭМ на базе Политехнического университета Мадрида использовался микроскоп JSM-5800 («JEOL», Япония).

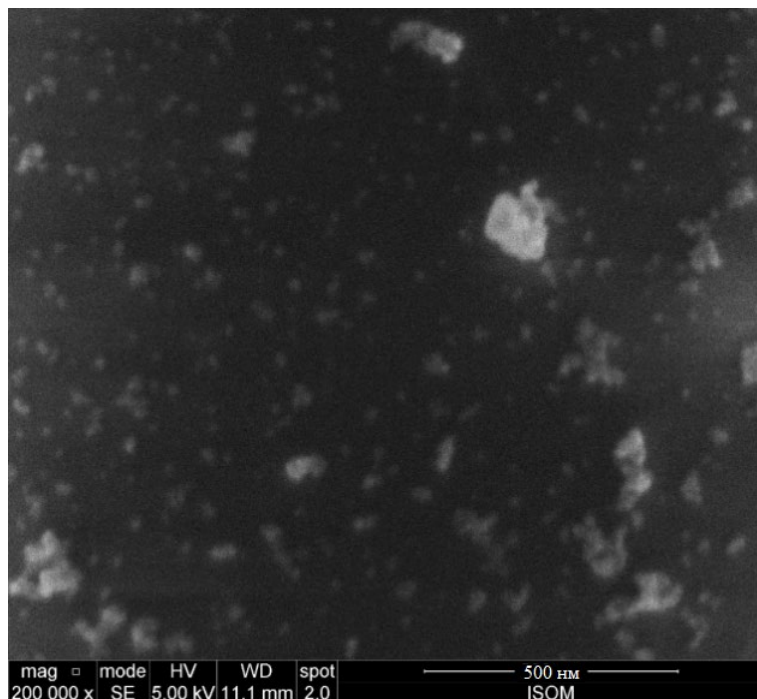


Рисунок 2.15 – СЭМ-изображение частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученных при высушивании магнитной жидкости [162]

Разведение магнитной жидкости дистиллированной водой в соотношении 1:200 позволило осуществить наблюдение отдельных НЧ, размеры которых составляли ~ 10 нм. При этом также наблюдаются скопления в форме агрегатов размерами ~ 100 нм, что согласуется с результатами [33, 168].

Данные анализа фазового состава методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ, рисунок 2.16), выполненного при помощи электронографа ЭМР-102 («СЭЛМИ», СССР), подтвердили наличие одной кристаллической фазы. Расшифровка дифрактограммы позволила установить тип кристаллической решетки, соответствующий структуре шпинели (магнетита и/или маггемита). Эти результаты хорошо согласуются с ранее полученными данными [168, 174] по коллоидным частицам $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$. Анализ размеров НЧ методом динамического рассеяния света (ДРС) и измерение дзета-потенциала, составившего не менее 30 мВ по модулю, показали соответствие стабильному коллоидному раствору [168]. На рисунке 2.15 выявлены крупные объекты, которые, по-видимому, сформированы уже при высыхании магнитной жидкости при пробоподготовке к анализу методом СЭМ. Кроме того, возникновение агрегатов может быть связано с потерей устой-

чивости магнитной жидкости при ее разбавлении. Потеря стабильности при разбавлении, по-видимому, связана с более сложным (по сравнению с кулоновским отталкиванием) механизмом стабилизации коллоидов на основе кремнезема [189]. Этот эффект должен быть менее выражен при существенном разбавлении [190].

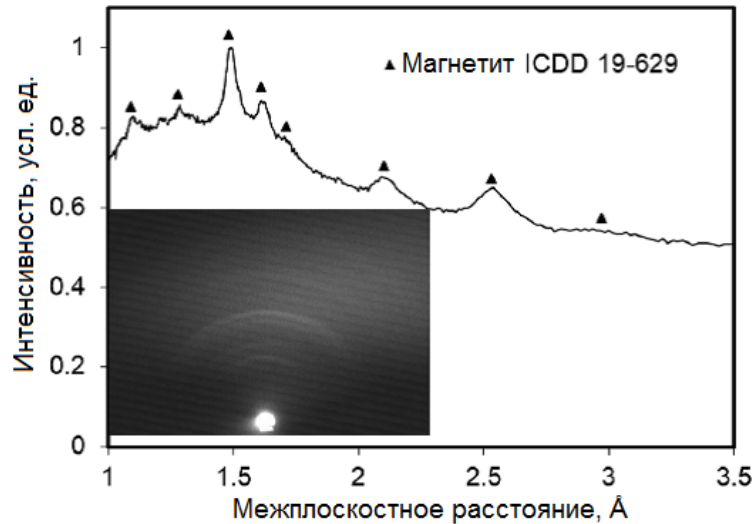


Рисунок 2.16 – Результаты исследования методом ДБЭ частиц $Fe_mO_n-SiO_2$, осажденных из магнитной жидкости [162]

В рамках настоящей работы также исследовалась возможность использования полученных НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ в медицине в качестве контрастного агента для МРТ [161]. Использование магнитных НЧ при решении данной задачи требует сравнительно низкой их концентрации ($\sim 0,1$ мг/мл), а дисперсионной средой при этом должен быть изотонический раствор (например, фосфатно-солевой буферный раствор). Поэтому было исследовано влияние изменения ионной силы [168] и воздействия постоянного магнитного поля [161, 168]. По результатам экспериментов была продемонстрирована потеря устойчивости раствора в течение несколько часов после разведения в результате повышения ионной силы раствора или в результате воздействия постоянного магнитного поля. Таким образом, эти факторы способны существенно ограничить возможность использования полученных НЧ *in vivo* из-за высокой вероятности тромбообразования.

Исследование седиментационной устойчивости коллоидного раствора частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ проводили с использованием спектрофотометра UV-5400PE («Экохим», Россия) в диапазоне длин волн 190...1000 нм. Примеры спектров про-

пускания коллоидных растворов при различной концентрации приведены на рисунке 2.17 [161].

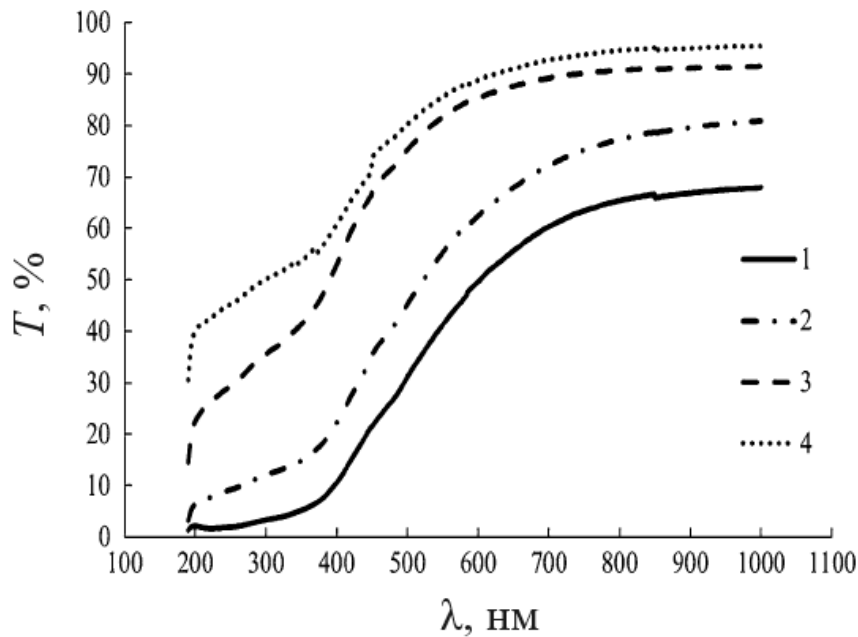


Рисунок 2.17 – Оптические спектры пропускания коллоидных растворов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$. $C(\text{Fe}^{3+}) = 2,32 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ (1); $1,16 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ (2); $0,58 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ (3); $0,29 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ (4) [161]

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что разбавление не влияет на химический состав образцов, так как вид спектров идентичен. Чтобы оценить седиментационную устойчивость коллоидных растворов, производили кинетические измерения коэффициента пропускания. Длина волны излучения была зафиксирована на значении 400 нм (рисунок 2.18). Сравнение скоростей седиментации для частиц Fe_mO_n и $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ с одинаковой концентрацией позволяет оценить эффективность предложенного метода стабилизации. Нелинейная зависимость пропускания от времени наблюдается для растворов Fe_mO_n и $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ с $C(\text{Fe}^{3+}) = 2,32 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ за счет интенсивной агрегации частиц.

Линейная аппроксимация зависимостей (для раствора без SiO_2 только в области 0...1000 с) и последующая экстраполяция прямых до $T = 100 \%$ позволяют оценить эффективный средний радиус частицы ($\langle r_{\text{eff}} \rangle$) по формуле [191]:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v_{\text{сед}}}{2(\rho - \rho_0)g}}, \quad (2.2)$$

где η – вязкость дисперсионной среды (10^{-3} Па·с для воды); ρ – средняя плотность частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ (~ 4 г/см³); ρ_0 – плотность воды (1 г/см³); $v_{\text{сед}} = H/t_{\text{сед}}$ – средняя скорость седиментации ($H = 2$ см – высота столба жидкости в кювете спектрофотометра); g – ускорение свободного падения.

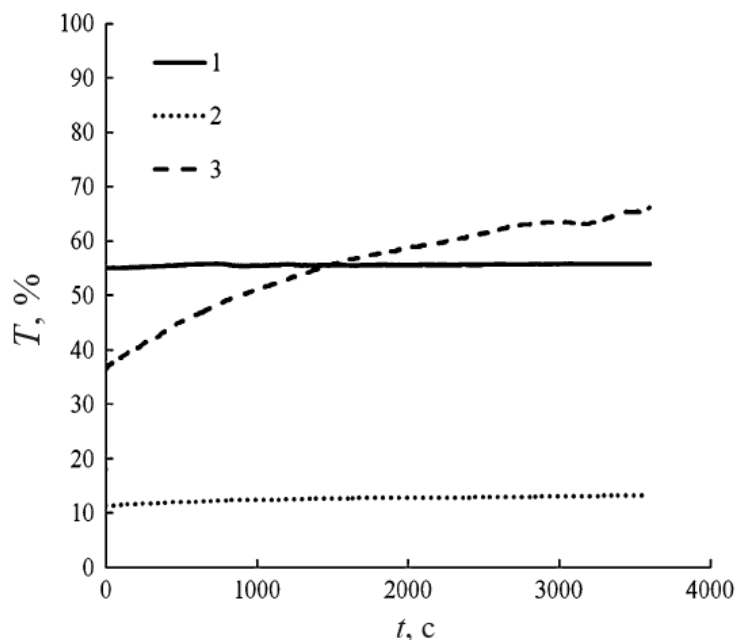


Рисунок 2.18 – Временные зависимости коэффициента пропускания на длине волны 400 нм для коллоидных растворов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$. $C(\text{Fe}^{3+}) = 0,58$ ммоль·л⁻¹ (1), $C(\text{Fe}^{3+}) = 2,23$ ммоль·л⁻¹ (2), образец без SiO_2 (3) [161]

Рассчитанные параметры представлены в таблице 2.2. Можно предположить, что определенное из кинетических измерений значение среднего размера для образца с $C(\text{Fe}^{3+}) = 2,32$ ммоль·л⁻¹ является заниженным. Это обусловлено использованием линейного приближения в случае сугубо нелинейной зависимости $T(t)$. Таким образом, можно предположить, что стабильность раствора теряется при достижении $C(\text{Fe}^{3+}) = 2,32$ ммоль·л⁻¹. Предложенный метод не может быть использован для расчета среднего радиуса частиц без SiO_2 , поскольку линейная экстраполяция кривой дает $\langle r_{\text{эфф}} \rangle = 840$ нм. Этот раствор нестабилен, время осаждения составляет нескольких часов. Результаты оценки размеров частиц непосредственно в коллоидном растворе важны по причине того, что методы СЭМ,

ПЭМ и АСМ требуют предварительного высушивания жидкого образца, что приводит к искажению данных о размерах. В то же время, в отличие от этих методов, седиментационный анализ не позволяет получить информацию о распределении зерен по размерам. Как будет показано в главе 4, решение этой задачи возможно при комплексном применении экспериментальных и теоретических методов. Эти методы включали электронную микроскопию, ДРС, деполяризованное динамическое рассеяние света (ДДРС [162]), магнитную гранулометрию [33] и теоретическое моделирование магнитных состояний [168, 174] с применением моделей, разработанных научным консультантом автора д. ф.-м. н., доц. П. В. Харитонским.

Таблица 2.2 – Седиментационная устойчивость коллоидных растворов НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных двухстадийным способом [161]

Характеристика	Значение характеристики			
$C (Fe^{3+}), \text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	0,29	0,58	1,16	2,32
$t_{\text{сед}}, \text{ч}$	346	124	35	49
$\langle r_{\text{eff}} \rangle, \text{нм}$	50	83	155	131

В ходе исследований коллоидных растворов частиц $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных двухстадийным способом [161], были изучены процессы релаксации намагниченности протонов (спин-спиновой или поперечной релаксации) с использованием метода ЯМР-релаксометрии. Для этого измеряли времена релаксации T_2 , по которым определялся параметр релаксационной эффективности r_2 . Измерения проводили на базе кафедры физики СПбГЭТУ «ЛЭТИ» с использованием прибора «Spin Track» («Резонансные системы», Россия). Прибор включает в себя постоянный магнит с индукцией в зазоре 0,33 Тл. При измерениях ЯМР на протонах при таком значении магнитной индукции частота резонанса составляет ~ 14 МГц. Для измерений готовились растворы объемом 1 мл. Диаметр пробирок выбирался, исходя из зазора в магнитной системе ЯМР-релаксометра, и составлял 10 мм. Исследования осуществляли в соответствии с импульсной последовательностью Карра–Парселла–Мейбума–Гилла [192].

В ходе экспериментов были получены значения времен T_2 для различных концентраций НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$. Полученные данные были линейно аппроксимиро-

ваны в виде зависимостей скорости релаксации $R_2 = 1/T_2$ от расчетной концентрации катионов железа (III) в растворе (рисунок 2.19).

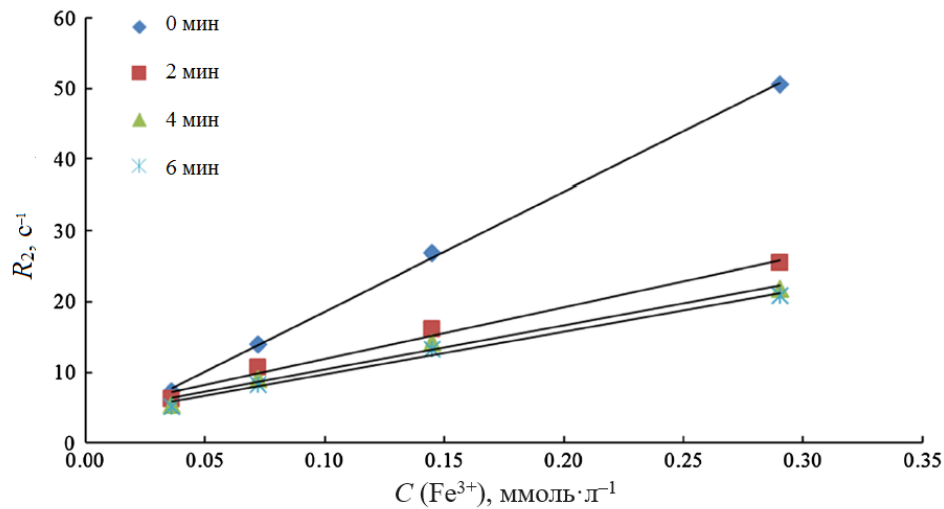


Рисунок 2.19 – Зависимости скорости спин-спиновой релаксации от молярной концентрации катионов железа (III) в растворе для НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученные в различные моменты времени после помещения образца в магнитное поле ЯМР-релаксометра [161]

Нахождение коллоидных растворов под действием магнитного поля ЯМР-релаксометра в течение длительного времени вызывало увеличение времен T_2 , что обусловлено формированием протяженных агрегатов НЧ [164]. Формирующиеся агрегаты быстро седиментируют в растворе, что приводит к снижению фактической концентрации железа в нем. Чтобы вычислить значение релаксационной эффективности r_2 определяли наклон зависимости скорости релаксации R_2 от концентрации катионов железа (III). Наиболее значительное снижение r_2 происходит в течение первых нескольких минут измерения (см. рисунок 2.19). Можно отметить, что более высокая объемная доля ТЭОС в исходном золе приводит к увеличению r_2 . Кроме того, можно предположить существование оптимального состава раствора с высоким значением r_2 и долговременной стабильностью. После значительного снижения r_2 стабилизируется на уровне 50...60 л·ммоль·с⁻¹ и около 200 л·ммоль·с⁻¹ для растворов с объемной долей ТЭОС 30 % и 60 % соответственно (рисунок 2.20).

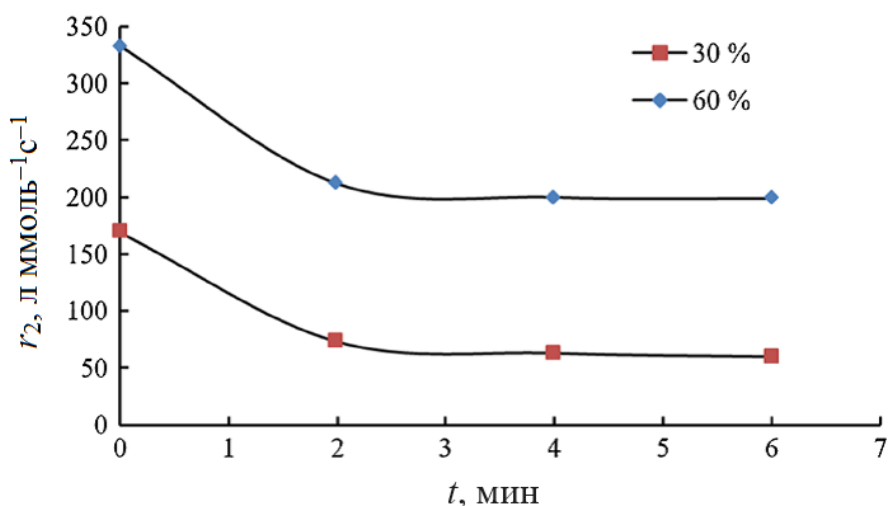


Рисунок 2.20 – Временные зависимости эффективности ЯМР-релаксации r_2 для коллоидных растворов, полученных с использованием золь с объемной долей ТЭОС 30 и 60 % [161]

После двух недель выдержки образцов производили повторное измерение времен релаксации. Было выявлено снижение параметра r_2 относительно первоначального значения примерно на 40 % (рисунок 2.21). В то же время, измерения, проведенные на образце, полученном на основе золя с объемной долей ТЭОС 60 %, показали лишь незначительное снижение r_2 , значение которого составило ~ 150 л·ммоль⁻¹·с⁻¹. Объемная доля ТЭОС в исходных золях влияет на значение r_2 , что можно объяснить различием в адсорбции кристаллитов оксида железа на частицах SiO₂.

Значения эффективности спин-спиновой релаксации полученных образцов соответствуют значениям, получаемым для подобных синтетических НЧ. При этом они существенно уступают значениям, достигнутым на препаратах бактериальных магнетосом [160].

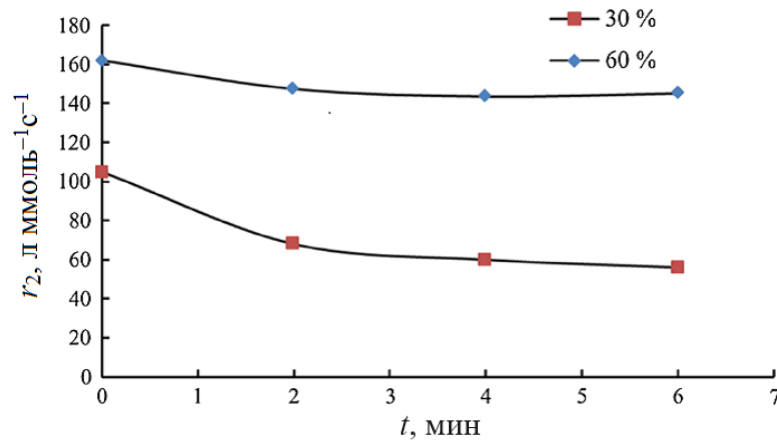


Рисунок 2.21 – Временные зависимости эффективности ЯМР-релаксации r_2 для коллоидных растворов, полученных с использованием золь с объемной долей ТЭОС 30 и 60 %, через 14 суток хранения [161]

НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ формируют в воде устойчивый раствор только при сравнительно низких концентрациях ($\sim 0,1$ мг/мл), что достаточно для применения в медицинской диагностике, но существенно ниже концентраций, достигаемых в магнитных жидкостях, т. е. в коллоидных растворах с возможностью управления внешним магнитным полем [193]. По этой причине на базе модифицированного одностадийного способа получения нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ был разработан оригинальный способ получения магнитной жидкости, защищенный патентом РФ №2639709. Внешний вид образца приведен на рисунке 2.22 [194].



Рисунок 2.22 – Внешний вид контейнера с магнитной жидкостью на основе частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ [194]

СЭМ-изображение частиц магнитной жидкости приведено на рисунке 2.15. Кривая перемагничивания магнитной жидкости, полученная на базе Политехнического университета Мадрида в рамках совместных исследований с СПбПУ,

приведена на рисунке 2.23. Гистерезисные характеристики измерялись методом вибрационной магнитометрии на базе Политехнического университета Мадрида с использованием прибора LakeShore 7400-S («LakeShore Cryotronics», США).

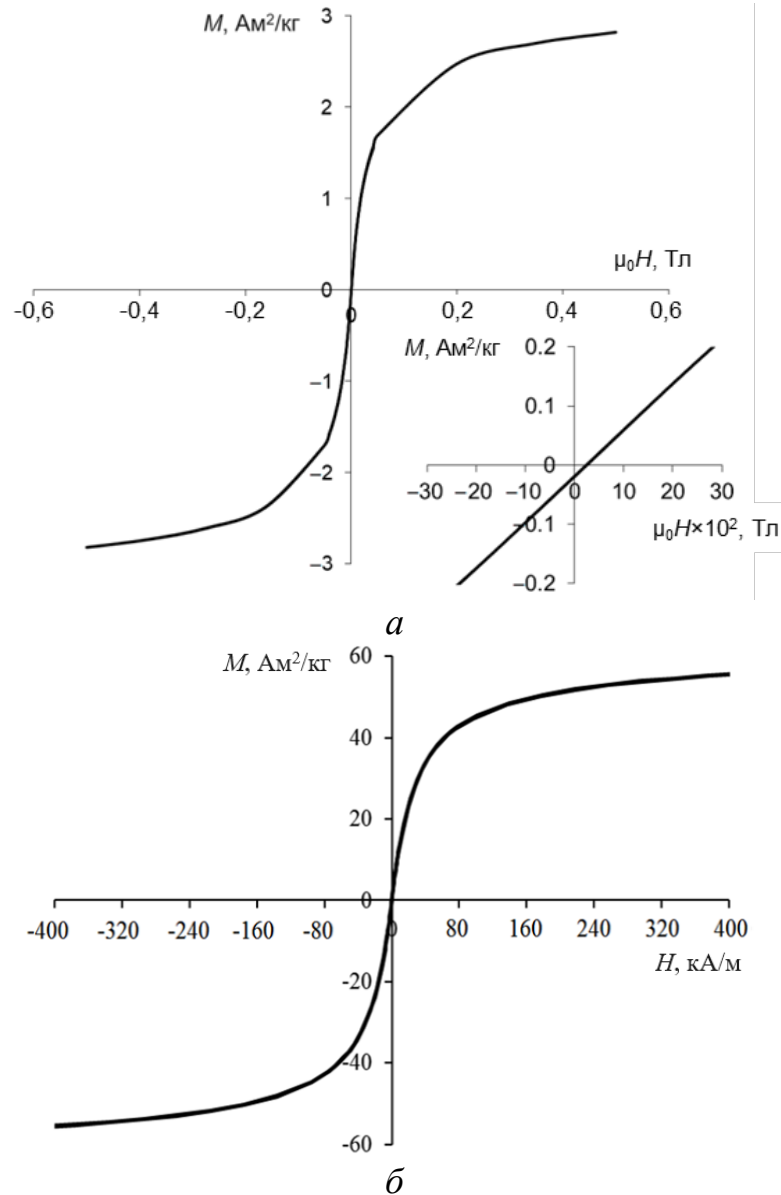


Рисунок 2.23 – Кривая перемагничивания магнитной жидкости на основе частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ при комнатной температуре:
а – в исходном состоянии [162]; *б* – после высушивания [194]

Экспериментально определенное значение удельного магнитного момента насыщения M_s , полученное для образца магнитной жидкости, составило $2,8 \text{ A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ при концентрации оксида железа 30 мг/мл (см. рисунок 2.23, *а*). После высушивания и получения осадка из магнитной жидкости также были получены экспериментальные гистерезисные кривые (см. рисунок 2.23, *б*). При этом значе-

ние M_s составило $60 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, что соответствует расчетной концентрации магнитных НЧ для жидкости и существенно ниже, чем для магнетита. По-видимому, это связано с маггемитизацией образца [33], а также наличием в составе частиц немагнитной фазы диоксида кремния. Исходя из формы кривой намагничивания, описываемой законом Ланжевена, можно сделать вывод о суперпарамагнитном состоянии НЧ [178]. Кроме того, гистерезис на полученных зависимостях для магнитной жидкости (до высушивания) отсутствует, что может свидетельствовать о двух особенностях исследуемых НЧ: об отсутствии магнитостатического взаимодействия между ними [174] и о том, что размеры НЧ меньше $\sim 25 \text{ нм}$ [195].

Агрегативная устойчивость коллоидных растворов НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученных одно- и двухстадийным способами, была также исследована методом кондуктометрии в магнитном поле малой напряженности (до 500 A/м). Кондуктометрические измерения были выполнены при помощи RLC-метра E7-20 («МНИПИ», Беларусь) при фиксированной частоте, равной 1 кГц . Амплитуда переменного напряжения составляла 1 В . Для формирования постоянного магнитного поля, воздействующего на коллоидный раствор, на полимерной кювете была размещена обмотка из медного провода [170]. Магнитное поле воздействовало на коллоидный раствор в течение 180 с , после чего измерение электрического сопротивления продолжалось без магнитного поля. Экспериментальные зависимости относительного электрического сопротивления от времени приведены на рисунке 2.24.

Фазовое превращение оксида железа в гидроксид могло быть одной из причин, приводящих к увеличению времени спин-спиновой релаксации протонов T_2 [161], но основным недостатком нанокompозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученных двухстадийным процессом, является интенсивная агрегация частиц под действием постоянного магнитного поля. Агрегаты провоцируют быстрый процесс седиментации и потерю коллоидной устойчивости. НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученные одностадийным способом, могут быть более стабильны химически и агрегативно благодаря оболочке из SiO_2 .

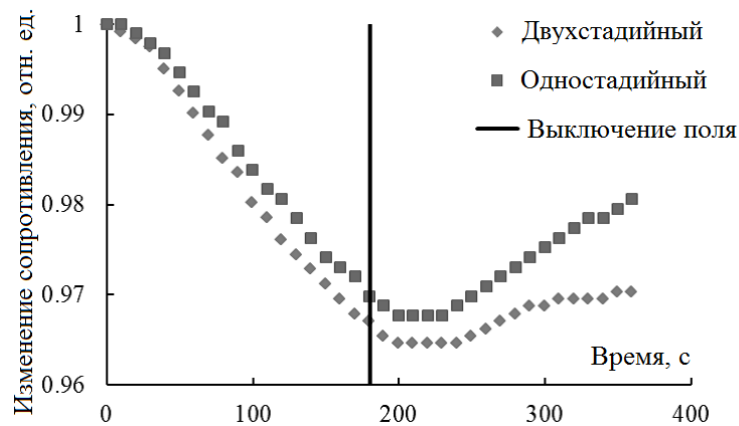


Рисунок 2.24 – Временная зависимость относительного электрического сопротивления коллоидных растворов частиц $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одно- и двухстадийными способами, при воздействии постоянного магнитного поля [170]

Как видно из рисунка 2.24, изменение относительного сопротивления выше для образца, полученного двухстадийным способом. Последующее восстановление сопротивления после выключения магнитного поля у образцов различно и его скорость значительно выше для образца, полученного одностадийным способом [170].

Дополнительным фактором повышения агрегативной и седиментационной устойчивости водного коллоидного раствора частиц $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом, является применение биосовместимого ПАВ (например – Полисорбата-80) в объемной доле 2 %. Получены экспериментальные результаты по определению агрегативной устойчивости коллоидного раствора в магнитном поле и седиментационной устойчивости при изменении ионной силы раствора в случае использования ПАВ [168].

Испытание агрегативной устойчивости при воздействии постоянного магнитного поля 500 А/м производилось кондуктометрическим способом, описанным выше. Чтобы оценить седиментационную устойчивость раствора при изменении его ионной силы измеряли время, в течение которого на дне кюветы визуально наблюдалось возникновение осадка. Высота столба жидкости в кювете составляла 2 см. Варьирование ионной силы раствора производили изменением концентрации хлорида натрия в диапазоне $0,02...1,20$ моль·л⁻¹ (массовая доля 0,11...7,20 %).

Изменение электрического сопротивления суспензии НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ при включении магнитного поля 500 А/м показано на рисунке 2.25 [168]. Продолжительность воздействия магнитного поля составляла 3 мин. Известно, что воздействие магнитного поля может приводить к изменению электропроводности коллоидных растворов магнитных НЧ. Причем при магнитном поле, сонаправленном с электрическим током, проводимость раствора растет, а при воздействии магнитного поля, перпендикулярного направлению тока, она снижается. Это можно объяснить изменением электрофоретической подвижности частиц [196].

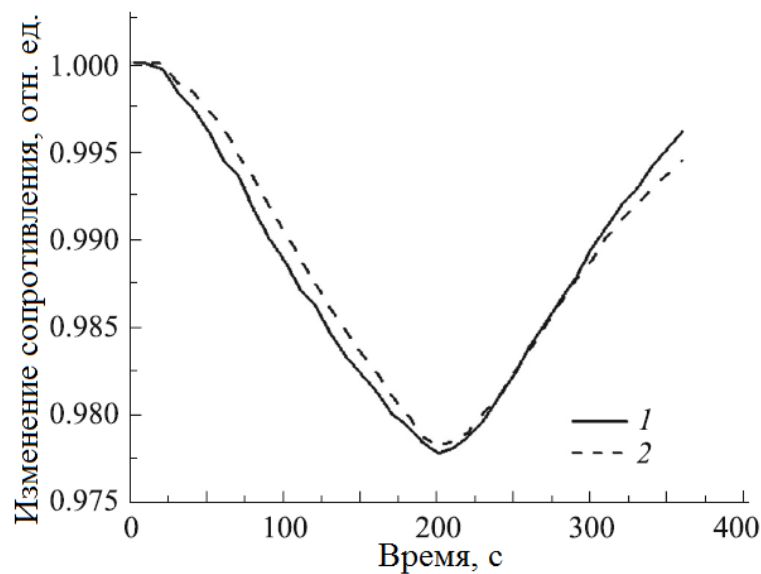


Рисунок 2.25 – Временная зависимость относительного электрического сопротивления коллоидных растворов НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученных одностадийным способом с добавкой ПАВ, при воздействии постоянного магнитного поля: сразу после синтеза (1) и через две недели хранения (2) [168]

Среднее значение удельной проводимости, определенное для полученных образцов суспензий НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, составило $40 \text{ мСм}\cdot\text{м}^{-1}$. Воздействие магнитного поля приводило к изменению значения проводимости на 2 % ($\sim 0,8 \text{ мСм}\cdot\text{м}^{-1}$). Как было показано в [164], постоянное магнитное поле инициирует формирование линейных агрегатов из НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, а зерна оксида железа при их контакте между собой формируют проводящий канал. Изменение электрического сопротивления достигает 2...5 %, причем это значение зависит от технологических параметров получения НЧ [170]. Если магнитное поле выключается, наблюдается

постепенное возвращение электрического сопротивления к исходному значению, что обусловлено нестабильным характером формирующихся в поле агрегатов из НЧ (см. рисунок 2.25). Повторные кондуктометрические измерения в магнитном поле, проведенные через две недели хранения образцов, показали отсутствие существенных изменений временной зависимости сопротивления, что косвенно подтверждает стабильность коллоидных растворов НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$. Так как средний размер отдельных зерен оксида железа в НЧ составляет 20...30 нм, они находятся преимущественно в суперпарамагнитном состоянии, т. е. характеризуются близким к нулю остаточным магнитным моментом и по этой причине не формируют устойчивых агрегатов в магнитном поле.

На рисунке 2.26 приведены концентрационные зависимости продолжительности сохранения седиментационной устойчивости при изменении ионной силы раствора за счет введения хлорида натрия [168].

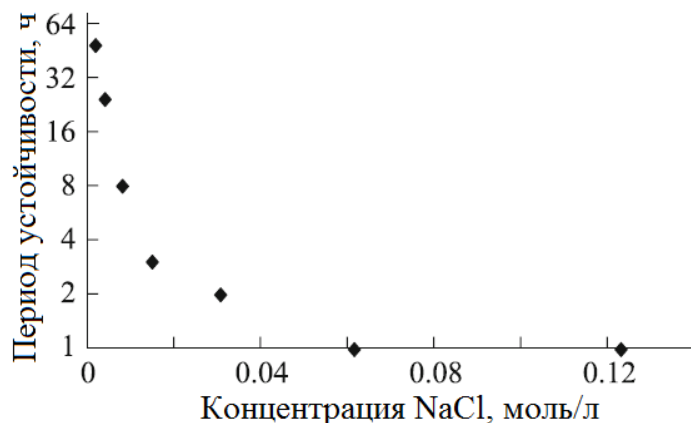


Рисунок 2.26 – Зависимость времени сохранения седиментационной устойчивости коллоидного раствора частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ от концентрации хлорида натрия [168]

Так как физиологическому раствору по ионной силе соответствует водный раствор хлорида натрия с молярной концентрацией $0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, наиболее важным является период сохранения седиментационной устойчивости, соответствующий такой концентрации NaCl. Полученное значение, определенное экспериментально, составило 3 ч, что обуславливает необходимость готовить коллоидный раствор НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ путем смешивания водного раствора NaCl и суспензии НЧ в дистиллированной воде непосредственно перед введением в организм. Подробнее биомедицинское использование НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ описано в главе 6.

Выводы по главе 2

Золь-гель-процесс является известным и хорошо отработанным методом получения синтетических нанокompозитов на основе оксидов железа. Его достоинством является возможность точного управления размером и формой зерен оксидов железа, а также возможность совместного или отдельного формирования силикатной матрицы. Это позволило реализовать на основе выбранной системы физическую модель магнитных композитов, обеспечивающую оценку магнитных и других физических свойств естественных и синтетических структур, содержащих оксиды железа в различных магнитных состояниях.

В настоящей работе на основе золь-гель процесса были разработаны три способа получения нанокompозитов на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$:

- одностадийный (совместное формирование НЧ Fe_mO_n и SiO_2) способ получения низкокоэрцитивных нанокompозитов;
- двухстадийный (с предварительным получением ксерогеля SiO_2) способ получения низкокоэрцитивных нанокompозитов;
- способ получения высококоэрцитивных нанокompозитов с фазой $\epsilon-Fe_2O_3$ (импрегнирование матрицы из силикагеля).

Эксперименты по изучению фазового состава и магнитных свойств подтвердили создание нанокompозитов с определёнными микроструктурой и магнитными характеристиками. В частности, средний размер зёрен оксидов железа в составе композитных НЧ находится в диапазоне 10...30 нм, удельный магнитный момент насыщения составляет 2...16 $A \cdot m^2/kg$, а коэрцитивная сила (при комнатной температуре) варьируется от сотен A/m до 1 MA/m .

Низкокоэрцитивные нанокompозиты $Fe_mO_n-SiO_2$, полученные одно- и двухстадийными способами, в водной среде формируют устойчивый коллоидный раствор, стабильный при воздействии постоянного магнитного поля и при изменении ионной силы раствора. При этом наилучшими характеристиками обладают коллоидные растворы, полученные с использованием одностадийного способа, что обеспечивается выбором условий формирования оболочки из ТЭОС на поверхности НЧ и выбором режима УЗ-обработки.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ И ПРИРОДОПОДОБНЫХ НАНОСТРУКТУР С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА

Результаты экспериментов, описанные в настоящей главе, получены в рамках исследований, проводимых в 2016–2023 гг. на базе УНЛ «Наноматериалы» кафедры МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и на базе ИЦ ЦМИД СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в сотрудничестве с профильными научными группами кафедр физики и ФХ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», а также профильными научными группами ФИЦ «Биотехнологии» РАН, СПбГУ, ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, КФУ, НМИЦ им. В. А. Алмазова, Института цитологии РАН, СПбПУ, ПИЯФ им. Б. П. Константинова, НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике и ИГТД РАН.

Общая тематика природоподобных магнитных микро- и наноструктур с оксидами железа в качестве аналогов естественных (природных) структур литогенного и биогенного происхождения была предложена научным консультантом автора д. ф.-м. н., доц. П. В. Харитонским в 2016 г. Благодаря этим исследованиям в 2020 г. было инициировано изучение магнитных свойств биогенных магнитных структур – магнитотактических бактерий (МТБ) и фораминифер. Автор благодарит всех коллег из указанных научных коллективов за проявленный интерес к данной тематике и за полезные замечания в течение всего периода совместных работ.

Экспериментальные данные, приведенные в настоящей главе, в основном представлены в работах [197–199]. Вклад автора в эти работы включал организацию, планирование и проведение экспериментов по получению образцов природоподобных структур с оксидами железа, пробоподготовку биогенных структур и исследование физических характеристик полученных образцов. Кроме того, автор участвовал в подготовке научных публикаций.

Автор благодарен РФФИ и РНФ за финансовую поддержку исследований. Работы по получению и исследованию природоподобных структур, выполненные в 2019–2021 гг., были поддержаны грантом РФФИ №19-05-00471 «Магнитные свойства ферромагнетиков титаномагнетитового ряда при криогенных температурах». Исследования МТБ, проводимые в 2022 г., были поддержаны грантом РНФ №22-15-00240 «Разработка мишенных магнитных наночастиц на основе бактериальных магнетосом для тераностики злокачественных новообразований головного мозга».

3.1 Исследование структуры и магнитных свойств бактериального магнетита в лиофилизированных образцах магнитотактических бактерий

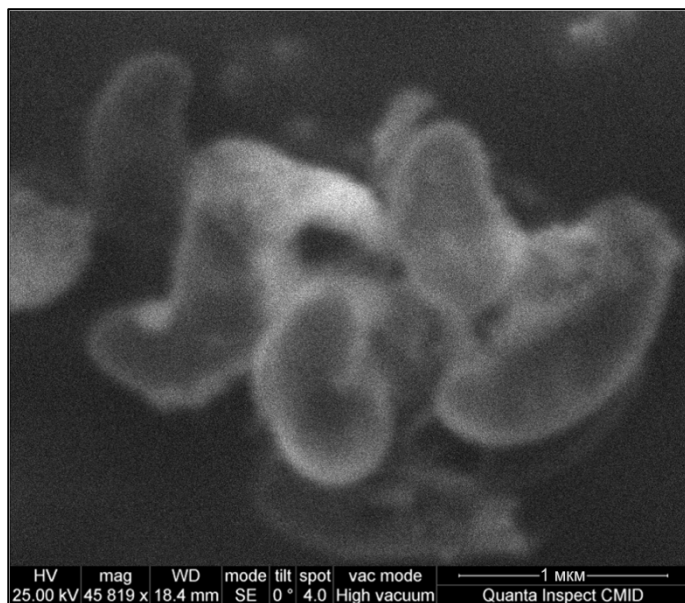
Образцы лиофилизированных непатогенных МТБ штамма *Magnetospirillum caucaseum* SO-1 были получены из коллекции Института биоинженерии ФИЦ «Биотехнологии» РАН, Москва. Штамм впервые был выделен из образца донных отложений реки Ольховка (Ставропольский край, Россия) [200]. На литр среды приходилось: 0,7 г дигидроортофосфата калия; 0,5 г сукцината натрия; 0,1 г дрожжевого экстракта; 0,35 г нитрата натрия; 10 мл 0,01-М цитрата железа и 0,05 г тиогликолата натрия. Показатель pH среды составлял 6,75, содержание кислорода в газовой среде – 1 %. Для наработки бактериальной биомассы использо-

вали биореактор объемом 15 л. Процесс наработки биомассы длился 3...4 суток. Исследуемый в работе штамм SO-1 жизнеспособен в диапазоне температур 18...42 °С. При этом оптимальной с точки зрения роста биомассы является температура 28 °С. В качестве питательных субстратов для данного штамма могут использоваться тартрат натрия, пропионат натрия, бутират натрия и глицерин [200]. Интерес к выбранному штамму обусловлен, в том числе, его широким распространением на Северном Кавказе, где окаменелые останки МТБ (магнитофоссилии) являются носителями палеомагнитной информации.

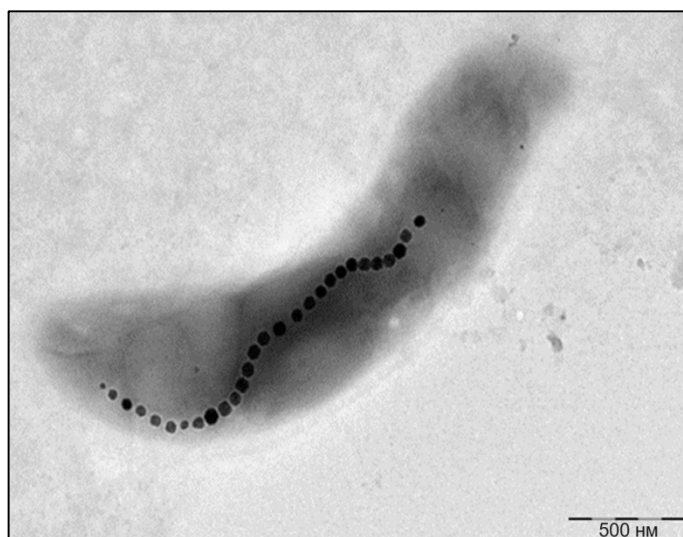
Очищенные бактериальные магнетосомы (БМ) получали способом, описанным в [139]. Процесс включал лиофилизацию МТБ с последующим выделением БМ. Данную часть работы проводили на базе ФИЦ «Биотехнологии» РАН. Полученные в ходе наработки бактериальной биомассы клетки центрифугировали. После этого производили УЗ-обработку гомогенизатором Sonopuls («Bandelin», Германия). Для отделения БМ от остатков клеток МТБ применяли магнитную сепарацию с многократной промывкой буферным раствором, сохраняющим стабильность мембран БМ. Полученный коллоидный раствор БМ хранили при +4 °С.

Полученные образцы лиофильно высушивались с последующим разделением на равные части массой ~ 1 мг для анализа формы и размера, химического состава, кристаллической структуры и магнитных свойств. Оставшиеся фрагменты клеток МТБ использовались для анализа их внутренней структуры методами электронной микроскопии, в том числе – для выявления сохранившихся цепочек из БМ.

Образцы, полученные из лиофилизированных МТБ, были проанализированы методами СЭМ и ПЭМ на базе ИЦ ЦМИД СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и ФИЦ «Биотехнологии» РАН, соответственно. Для исследований были использованы СЭМ Quanta Inspect F50 («FEI», Нидерланды) и ПЭМ JEM-1011 («JEOL», Япония). Результаты приведены на рисунке 3.1 [197, 199].



a



б

Рисунок 3.1 – Электронно-микроскопические изображения клеток магнитотактических бактерий *Magnetospirillum caucaseum* SO-1:

a – СЭМ-изображение лиофилизированных фрагментов клеток [199];

б – ПЭМ-изображение цельной клетки бактерии [197]

Анализ результатов подтвердил, что клетки МТБ имеют длину 0,7...1,4 мкм и ширину 0,2...0,5 мкм, что коррелирует с данными [200], согласно которым МТБ имеют спиралевидные подвижные клетки шириной 0,3 мкм и длиной 1,2...3,0 мкм. Несмотря на то, что клетки были лиофилизированы, в образцах наблюдаются цепочки из БМ, характерные для таких МТБ [201]. Помимо одиночных цепочек, выявлены также агрегаты БМ, не выстроенных в цепочки, что также не противоречит полученным ранее данным [200].

Исследование элементного состава образцов производили методами РСМА с использованием ПЭМ JEM-2100F («JEOL», Япония) на базе ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН. Энергодисперсионные кривые и рентгеновские карты распределения железа представлены на рисунке 3.2.

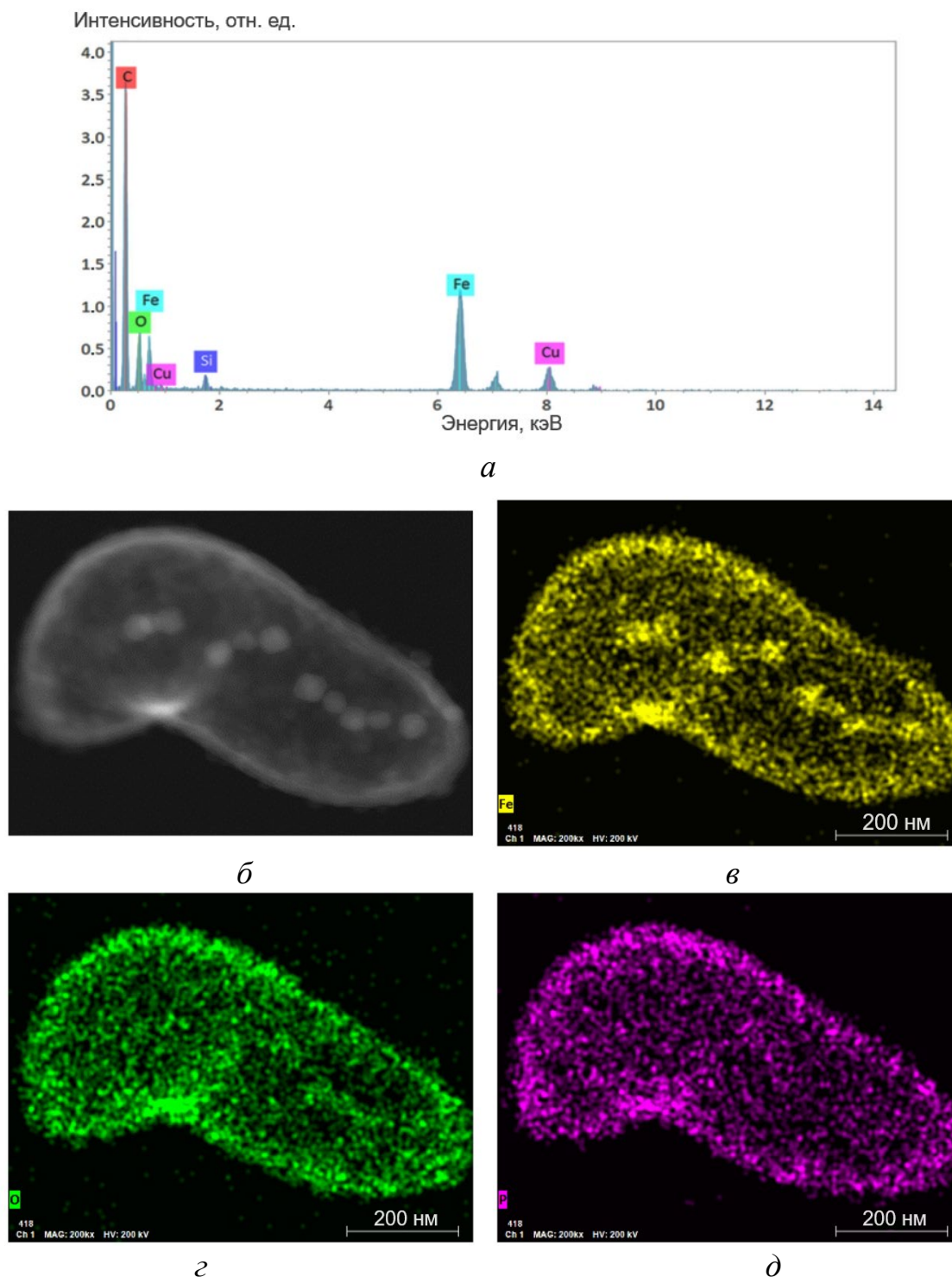


Рисунок 3.2 – Анализ элементного состава лиофилизата МТБ: *а* – результаты, полученные методом РСМА; *б* – внутренняя структура фрагмента клеток МТБ; *в–д* – распределение Fe, O и P в клетке МТБ, соответственно [199]

Анализ состава показал, что кристаллические наночастицы в образцах состоят из оксидов железа. В то же время, не были обнаружены гранулы фосфатов или гидроксидов, также образующихся внутри клеток МТБ в результате биоминерализации [202]. Пики меди, наблюдаемые в спектрах, по-видимому, присутствуют из-за наличия массивной медной опорной сетки образца для проведения ПЭМ. Пики кремния могут быть вкладом поддерживающей пленки образца для проведения ПЭМ, но дать достоверное объяснение в рамках проведенного исследования не представляется возможным. Так как в клетках бактерий могут образовываться и аморфные структуры (в том числе – на основе кремния), для ответа на этот вопрос требуются дополнительные исследования.

Рисунок 3.3 демонстрирует данные, полученные методом ПЭМ.

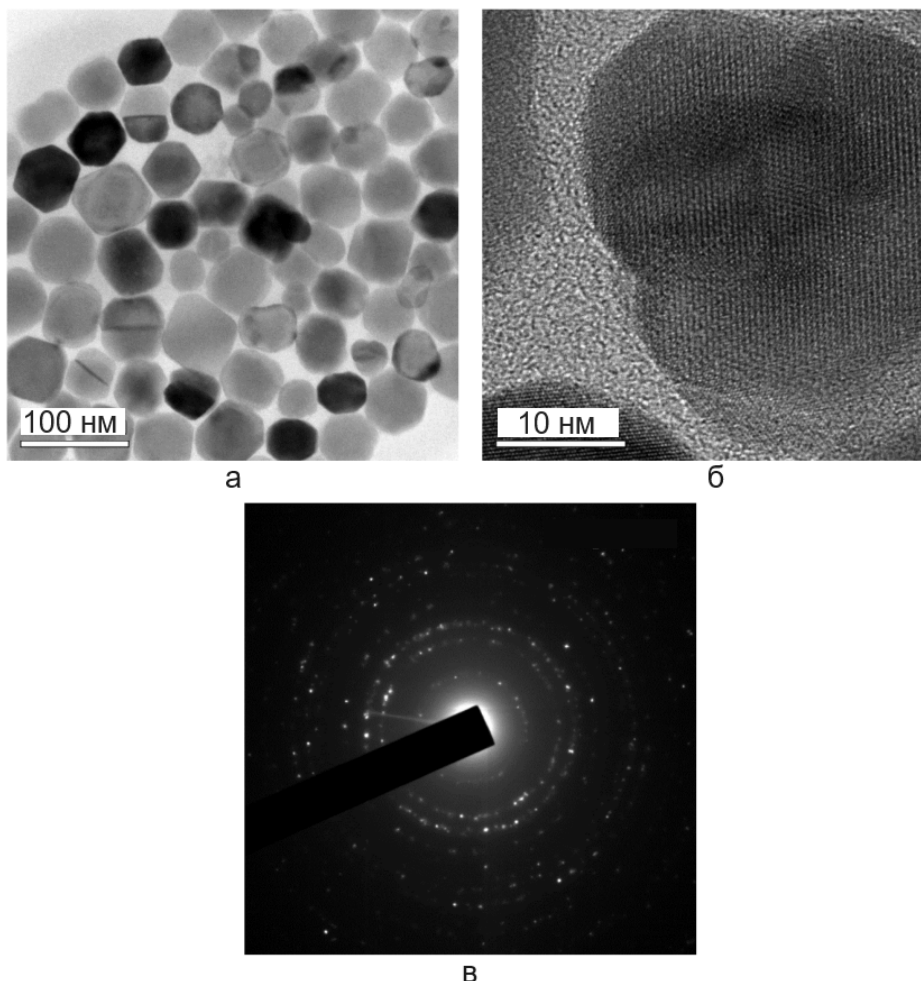


Рисунок 3.3 – ПЭМ-изображения изолированных БМ:
a – кристаллы БМ без мембраны; *б* – кристаллическая решетка
отдельного зерна магнетита; *в* – картина ДБЭ [199]

Кубоктаэдрическая огранка кристаллов БМ соответствует данным [203–205]. Кроме того, БМ имеют размеры, типичные для МТБ рода *Magnetospirillum*: 40...60 нм.

Наличие как изолированных БМ, так и их агрегатов обуславливает мульти-модальное распределение частиц по размерам, полученное методом ДРС на базе СПБПУ с использованием оригинальной измерительной установки [162] (рисунок 3.4). Исследование проводили после специальной подготовки водной суспензии БМ, включающей сепарацию крупной фракции (агрегатов и остатков клеток МТБ) методом седиментации в течение 30 суток с последующей УЗ-обработкой в течение 10 мин непосредственно перед измерениями.

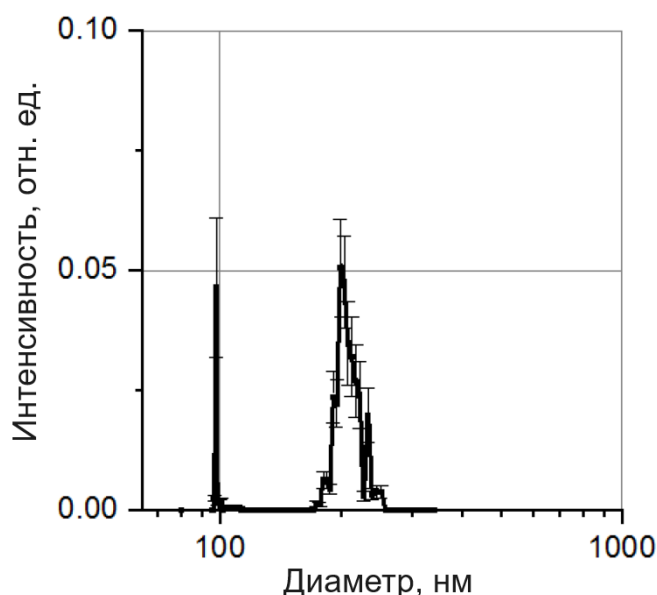


Рисунок 3.4 – Распределение частиц по размерам, полученное методом ДРС для суспензии изолированных БМ [199]

По полученным данным было сделано предположение, что максимум в области 100 нм соответствует отдельным БМ, которые не агрегировали в процессе измерения. В то же время, так как в ходе длительного хранения сохранность фосфолипидной мембраны БМ обеспечить не удастся [206], наблюдается максимум в области 200 нм, который был приписан нескольким объединившимся в агрегат БМ. Сравнение с распределением по размерам синтетических НЧ Fe_mO_n , также полученным методом ДРС, а также ДДРС [162], показывает более высокую полидисперсность синтетических НЧ относительно БМ.

Для получения данных о кристаллических фазах в составе образцов использовался метод РФА. Измерения проводили на базе Научного парка СПбГУ при помощи прибора D2 Phaser («Bruker», США). Один миллиграмм БМ смешивали с вазелином и затем использовали для анализа. Кроме того, для подтверждения кристаллической структуры и химического состава зерен бактериального магнетита использовали метод рамановской спектроскопии (РС) на базе НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике. Использовался спектрометр LabRam HR800 («Horiba Jobin-Yvon», Япония). Измерение проводили с использованием источника, работающего на длине волны 532 нм. Фокусирующая система обеспечивала локализацию пятна лазера вплоть до ~ 1 мкм. Результаты анализа методами РФА и РС показаны на рисунке 3.5 и рисунке 3.6, соответственно. Согласно данным анализа, кристаллы состояли из магнетита (98 %) и гетита (2 %).

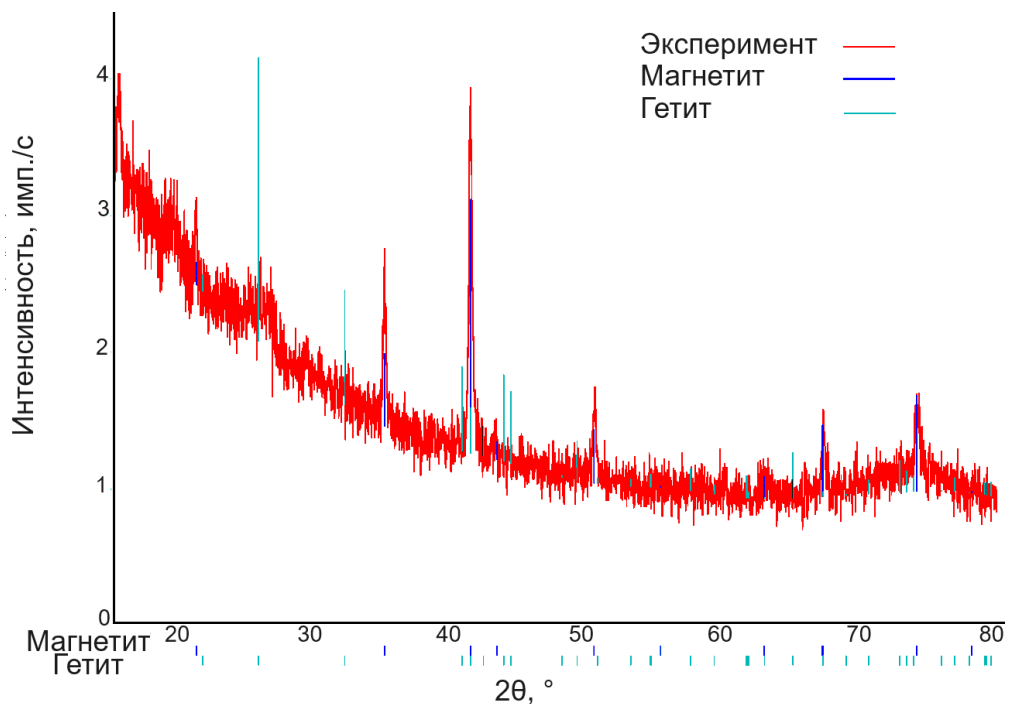


Рисунок 3.5 – Результаты анализа препарата БМ методом РФА [199]

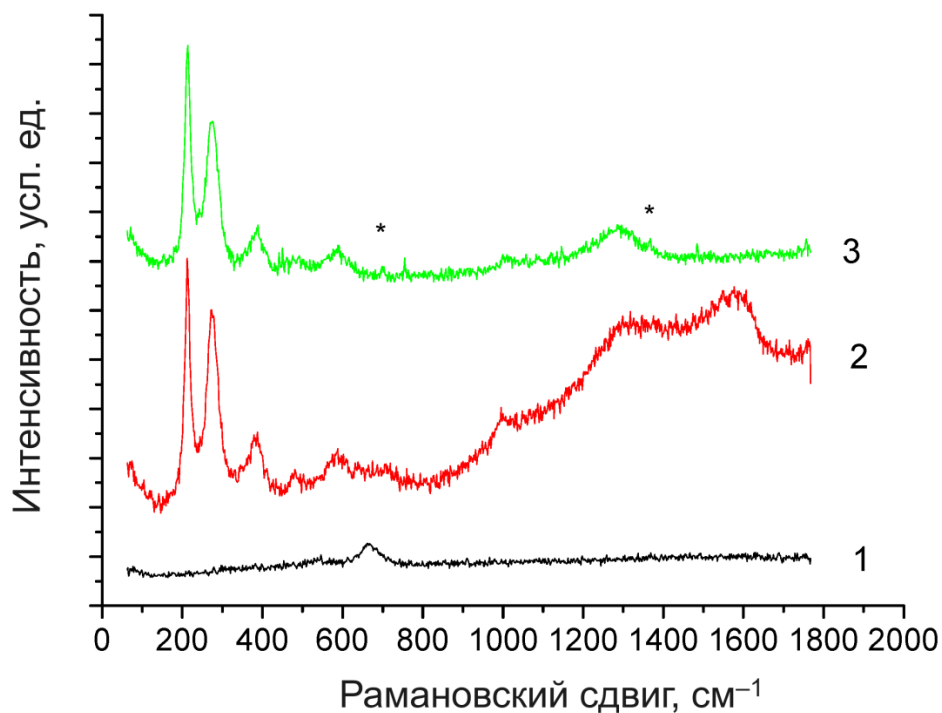


Рисунок 3.6 – Результаты анализа препарата БМ методом РС; мощность лазера: 0,08 Вт (кривая 1); 0,8 Вт (кривая 2) и 2 мВт (кривая 3). (*) – полосы 700 и 1370 см^{-1} [199]

Экспериментально определенный по данным РФА параметр решетки магнетита a составил 0,8388 нм. Полученное значение не соответствует стехиометричному магнетиту, для которого $a = 0,8398$ нм [207]. Согласно литературным данным, отклонение от стехиометрии соответствует составу $\text{Fe}_{2,95}\text{O}_{4,05}$ [208].

Данные, полученные методом РС, согласуются с результатами РФА. При мощности лазера 0,08 мВт (кривая 1, рисунок 3.6) наблюдалась единственная полоса 670 см^{-1} , приписываемая A_{1g} -колебаниям магнетита [167]. Под действием лазерного излучения мощностью 0,8 мВт (кривая 2) наблюдалось изменение кристаллической структуры образца. В результате спектр содержал линии в диапазоне $200 \dots 500 \text{ см}^{-1}$, а также широкие полосы между 1200 и 1650 см^{-1} . Появление линий $220, 247, 412$ и 498 см^{-1} согласно ранее полученным данным обусловлено формированием в составе образца кристаллической фазы гематита [167]. Тот факт, что помимо узких линий, приписываемых оксидным фазам, присутствуют широкие полосы (диапазон $1200 \dots 1650 \text{ см}^{-1}$), может быть обусловлен присутствием остатков мембраны БМ и/или клеток МТБ. Так, при повышении мощности ла-

зера (кривая 3) интенсивность указанных полос снижается, в отличие от линий, приписываемых оксидным фазам.

Как было установлено в ходе исследования, положение линий гематита не соответствует в полной мере литературным данным, а смещено в сторону меньших частот, что может быть обусловлено малыми размерами зерен оксида железа [167, 209, 210]. Линии сравнительно малой интенсивности в области 700 и 1370 см^{-1} , по-видимому, связаны с сосуществованием маггемита (характерные линии 700, 1370, 1560 см^{-1}) и гематита (линии 220, 247, 412, 498, 613, 1320 см^{-1}).

Резюмируя полученные данные о составе и структуре кристаллов БМ, можно сделать вывод об их химической чистоте и высокой степени структурного совершенства. Они сохраняются в течение длительного времени вопреки частичному разрушению мембран БМ. По этим характеристикам НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ существенно уступают биогенным образцам [33].

Анализ магнитных характеристик полученных образцов включал измерение гистерезисных характеристик и построение кривой разрушения остаточной намагниченности полем противоположного направления. Измерения проводились при 295 К на базе Научного парка СПбГУ с использованием установки MPMS 3 («Quantum Design», США), результаты показаны на рисунке 3.7. Экспериментально полученные параметры магнитного гистерезиса: удельный магнитный момент насыщения $M_s = 20,46 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$; остаточный магнитный момент насыщения $M_{rs} = 4,11 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$; их соотношение $M_{rs}/M_s = 0,201$; коэрцитивная сила $\mu_0 H_c = 9,09 \text{ мТл}$; коэрцитивная сила по остаточной намагниченности $\mu_0 H_{cr} = 16,03 \text{ мТл}$ и отношение $H_{cr}/H_c = 1,76$. Значение M_s составляло $\sim 20\%$ от значения, характерного для магнетита или $\sim 26\%$ от значения, характерного для маггемита [211]. Значения H_c и H_{cr} находятся в диапазоне, указанном в литературе. Экспериментально определенное значение отношения M_{rs}/M_s отличалось от характерных значений, описанных для представителей рода *Magnetospirillum* (таблица 3.1). Значение M_{rs}/M_s оказалось более характерным для синтетических однодоменных НЧ магнетита [212]. Можно предположить, что это обусловлено тем, что в исследуемых образцах це-

почки БМ были большей частью расчленены и фактически исследовались почти хаотичные агрегаты частиц магнетита (см. рисунок 3.3, *a*).

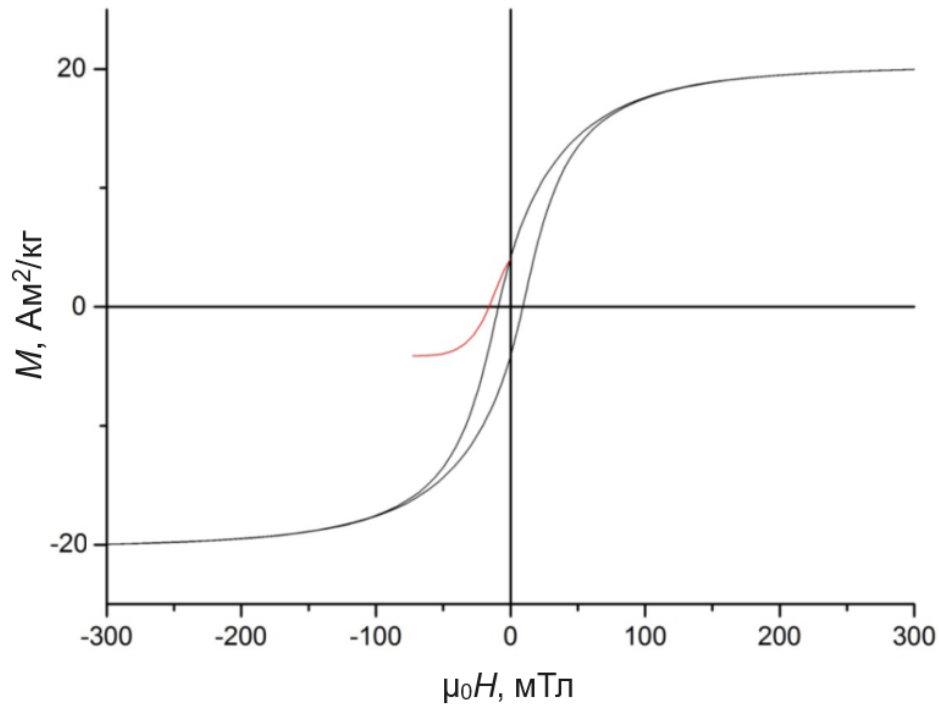


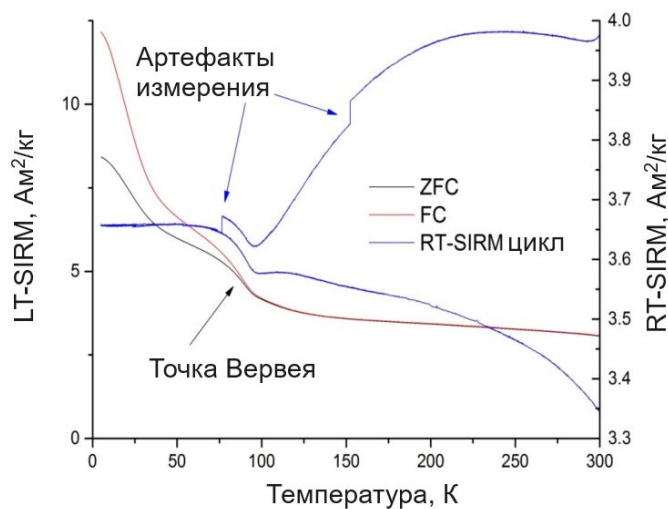
Рисунок 3.7 – Центральная часть петли статического гистерезиса и кривая размагничивания остаточной намагниченности насыщения полем обратного знака для изолированных БМ при 295 К [199]

Таблица 3.1 – Сравнение гистерезисных характеристик БМ, выделенных из различных видов (штаммов) МТБ при комнатной температуре [199]

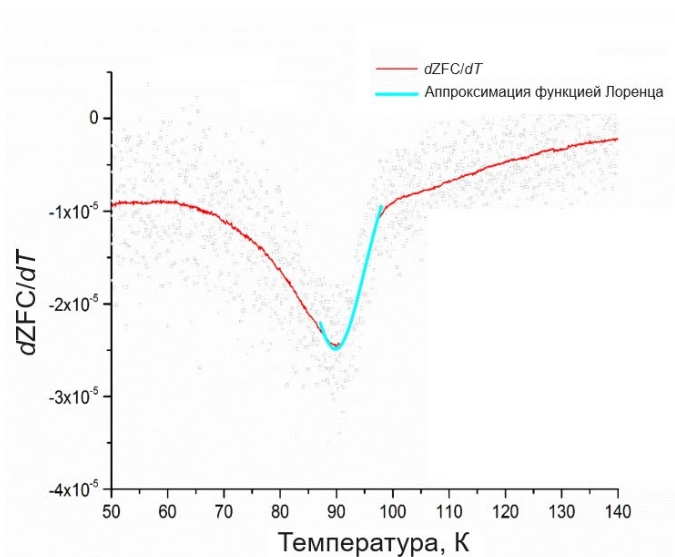
Вид (штамм) МТБ	Гистерезисные характеристики			
	M_{rs}/M_s	$\mu_0 H_c$, мТл	$\mu_0 H_{cr}$, мТл	H_{cr}/H_c
<i>Magnetospirillum magneticum</i> AMB-1	0,31...0,51	3,7...24,7	–	–
	0,46	22,5	31,9	1,42
	0,46	32,0	38,0	1,19
	–	14,4	25,8	1,79
<i>Magnetospirillum gryphiswaldense</i> MSR-1	0,38	5,9	10,8	1,82
	0,44	16,3	20,3	1,25
	0,40	15,7	–	–
	0,45	16,8	–	–
	0,37	9,6	15,2	1,58
	0,45	22,0	–	–
<i>Magnetospirillum caucaseum</i> SO-1	0,20	9,1	16,0	1,76

Другой причиной занижения отношения M_{rs}/M_s может быть частичное окисление зерен магнетита, которое проявилось в значительном (вплоть до 89,8 К), снижении температуры перехода Вервея (рисунок 3.8, *a*) по сравнению со значе-

нием 125 К, характерным для стехиометричного магнетита [213]. Измерения были проведены в Научном парке СПбГУ с использованием установки MPMS 3.



а



б

Рисунок 3.8 – Термомагнитные свойства изолированных БМ:
а – охлаждение в нулевом поле (ZFC) и охлаждение в сильном поле (5 Тл) остаточной намагниченности (левая ось ординат) и циклирование в нулевом поле изотермической остаточной намагниченности насыщения, заданной при 300 К;
б – определение температуры перехода Вервея с помощью лоренцевской аппроксимации температурной зависимости ZFC/dT [199]

Пологий спад изотермической остаточной намагниченности насыщения при температурах 40...50 К и ее резкое снижение при температурах ниже 10 К характерны для частиц магнетита, состав которого существенно отличается от стехиометричного. Причем эта особенность наблюдалась как в случае синтетического

[211, 214, 215], так и в случае биогенного [216–219] происхождения магнетита. Значение $T_v \sim 90$ К соответствовало составам $\text{Fe}_{3(1-\delta)}\text{O}_4$ с $\delta = 0,008 \dots 0,012$ [220, 221], что в целом согласуется с данными РФА. Для нестехиометричного магнетита с размером зерна ~ 40 нм значение M_{rs}/M_s может составлять порядка 0,2 [211, 214], что наблюдается в проведенном в рамках настоящей работы эксперименте и не характерно для цепочек БМ.

На рисунке 3.9 показан спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для изолированных БМ (а) и его аппроксимация двумя отдельными полосами с помощью функции Гаусса (б). Измерения проводились на базе Научного парка СПбГУ с использованием спектрометра X-диапазона ELEXSYS E580 («Bruker», США).

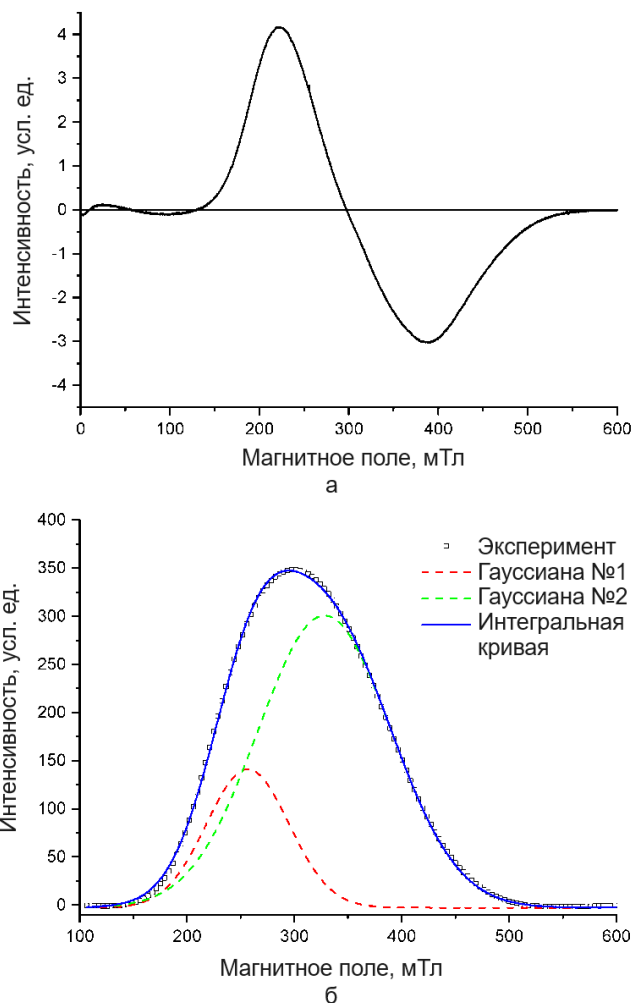


Рисунок 3.9 – Спектроскопия ЭПР изолированных БМ:

а – спектр, измеренный при комнатной температуре;

б – разложение первой производной (сплошная линия) сигнала ЭПР (спектр поглощения) на две гауссовы составляющие (цветные пунктирные линии) [199]

Если между катионами Fe^{3+} и ионами, находящимися в разных зарядовых состояниях, имеется сильное обменное взаимодействие, ЭПР-спектр может иметь вид неоднородно уширенной линии с выраженной асимметрией [222], в данном случае $\Delta B_{pp} \sim 167$ мТл. Такая форма резонансной кривой обычно характерна для магнитофоссилий [216, 223, 224], где зерна имеют логнормальное распределение по размерам, не формируют цепочки, а образуют хаотичные агрегаты [225]. Спектр описывается разложением на две компоненты с $g = 2,01$ и $g = 2,32$, что, по-видимому, обусловлено наличием двух типов НЧ или их агрегатов, либо вызвано существенным окислением магнетита, так как для стехиометричного состава $g \approx 2,00$ [216, 226, 227].

3.2 Получение и исследование природоподобных структур с оксидами железа на основе модельной системы $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$

В качестве природоподобных структур были синтезированы композиты на основе модельной системы «оксид железа – диоксид титана», которые являются искусственными аналогами природного титаномагнетита – минерала, являющегося одним из основных носителей палеомагнитной информации. Был выполнен анализ взаимосвязи содержания титана и условий синтеза со свойствами нанокompозитов [198]. Титаномагнетиты имеют общую формулу $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$. Они представляют и прикладной, и фундаментальный научный интерес. Благодаря изменяемому соотношению между двух- и трехвалентным железом в их составе эти материалы являются управляемой окислительно-восстановительной системой и применяются в органическом катализе [228] и производстве металлоферментов [229, 230]. Широкое распространение титаномагнетитов в составе горных пород и высокая намагниченность составов, близких к магнетиту (т. е. с малым содержанием титана), очень важны для палеомагнитологии [231].

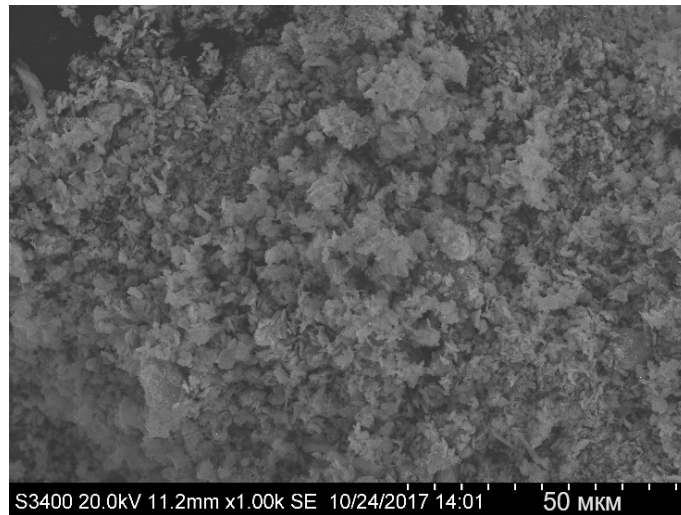
Для рассматриваемых в данной главе композитов были применены подходы к анализу свойств, аналогичные описанным в главе 2 по отношению к модельной системе $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$. Последние включали кривые размагничивания безгистерезисной (идеальной) остаточной намагниченности, спектроскопию ЯГР и модели-

рование магнитных состояний системы магнитостатически взаимодействующих однодоменных частиц. Точное определение химического (и особенно – фазового) состава магнитных НЧ на основе оксидов железа может быть затруднено по причине схожести кристаллической структуры магнетита и маггемита. Таким образом, в ряде случаев помимо стандартных методов анализа кристаллической структуры, включая метод РФА, необходимо использовать дополнительные методы, в том числе метод спектроскопии ЯГР. В отличие от рентгеновских дифрактограмм, спектры ЯГР магнетита и маггемита существенно отличаются. В связи с этим для анализа магнитной структуры и фазового состояния природоподобных наноконпозитов $Fe_mO_n-TiO_2$ был применен метод спектроскопии ЯГР.

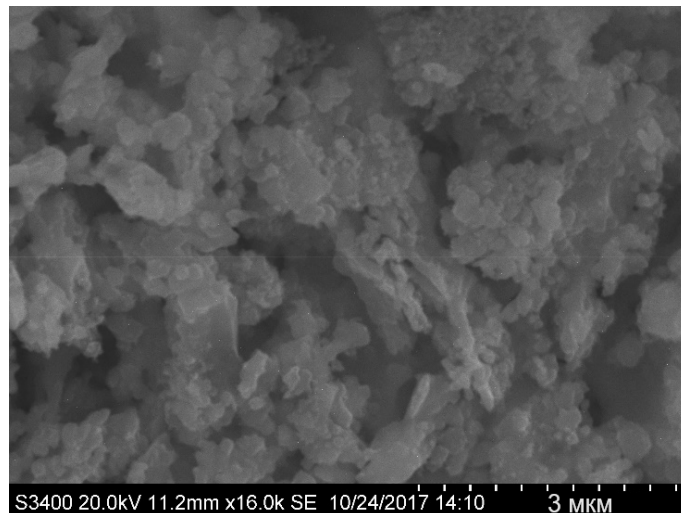
Наноконпозиты получали способом, аналогичным двухстадийному способу получения наноконпозитов $Fe_mO_n-SiO_2$, описанному в главе 2. В данном случае вместо ксерогеля диоксида кремния использовался коммерческий высокодисперсный порошок TiO_2 со средним размером зерен $\sim 100...200$ нм [198]. Реакцию осаждения оксида железа в данном случае проводили при различном содержании TiO_2 : 0,5; 1,0 и 2,0 г. При этом для случая содержания TiO_2 , равного 0,5 г, были получены два образца, различающиеся температурой гидротермальной обработки. Соответствующие образцы были обозначены T05L и T05H, T10L, T20L. Осаждение осуществляли по реакции (2.1), используя в качестве осадителя 25 %-й водный раствор аммиака. В целом способ получения на данном этапе соответствовал двухстадийному способу получения НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, но вместо SiO_2 использовался TiO_2 . После получения суспензии $Fe_mO_n-TiO_2$ для трех образцов производили гидротермальную обработку при 240 °С и 50 МПа в течение 4 ч. Для экспериментов использовалось оборудование УНЛ «Наноматериалы» кафедры МНЭ и кафедры ФХ СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Кроме того, поскольку было обнаружено, что в этих относительно мягких условиях Ti не входит в решетку шпинели, была предпринята попытка гидротермальной обработки при самой высокой температуре, допускаемой имеющимся оборудованием (470 °С). Этот эксперимент был проведен только на образце с наименьшим содержанием TiO_2 для проверки возможно-

сти образования твердого раствора титаномагнетитового ряда. Этот образец, обозначенный далее как T05H, подвергнулся обработке при 42 МПа в течение 4 ч.

На рисунке 3.10 представлены СЭМ-изображения образца T05H, полученные с использованием микроскопа S-3400N («Hitachi», Япония) на базе Научного парка СПбГУ. Видно, что частицы размером 100...200 нм образуют агрегаты размером до нескольких микрометров. СЭМ-изображения образца T20L показаны на рисунке 3.11. Видно, что характерные размеры отдельных НЧ и их агрегатов в целом аналогичны таковым для образца T05H. СЭМ-изображения образцов T05L и T10L схожи с таковыми для образца T20L, поэтому здесь не приведены.

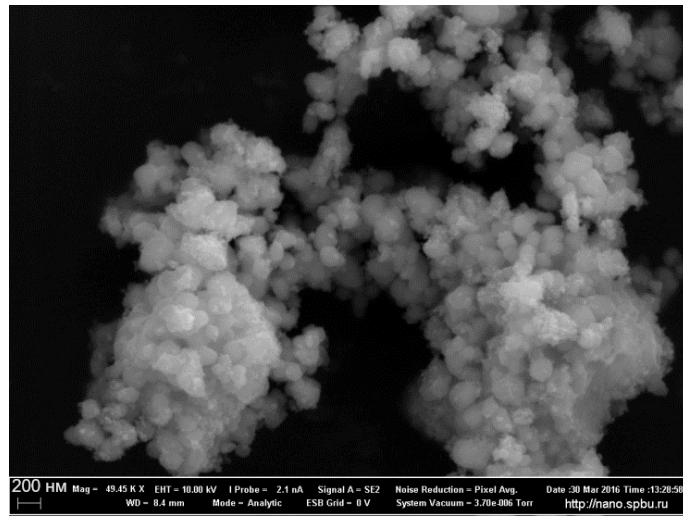


a

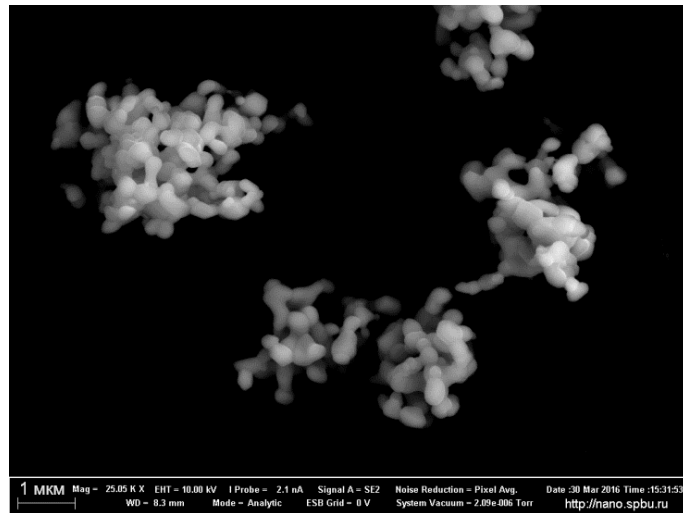


б

Рисунок 3.10 – СЭМ-изображения нанокompозита $Fe_mO_n-TiO_2$ (образец T05H):
a – общий вид; *б* – при увеличении 16 000 крат [198]



а



б

Рисунок 3.11 – СЭМ-изображения нанокompозита $Fe_mO_n-TiO_2$ (образец T20L):
a – до гидротермальной обработки; *б* – после гидротермальной обработки [198]

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), выполненного при помощи прибора «Спектроскан МАХ-GF2Е» («Спектроскан», Россия), и РСМА сведены в таблице 3.2. На рисунке 3.12 представлены рентгеновские дифрактограммы четырех образцов, полученные с использованием прибора ДРОН-3М («Буревестник», Россия) с обозначением пиков по базе данных PDF-2.

Таблица 3.2 – Результаты анализа элементного состава нанокomпозитов $Fe_mO_n-TiO_2$ (приведена молярная доля в %) различными методами [198]

Метод определения	Компонент нанокomпозита	Образец		
		T05L	T10L	T20L/T05H
Расчет	TiO_2	22,2	36,3	53,2
	Fe_mO_n	77,8	63,7	46,8
РФЛА	TiO_2	23,7	36,9	55,0
	Fe_mO_n	76,3	63,1	45,0
РСМА	TiO_2	28,2	42,7	58,4
	Fe_mO_n	71,8	57,3	41,6

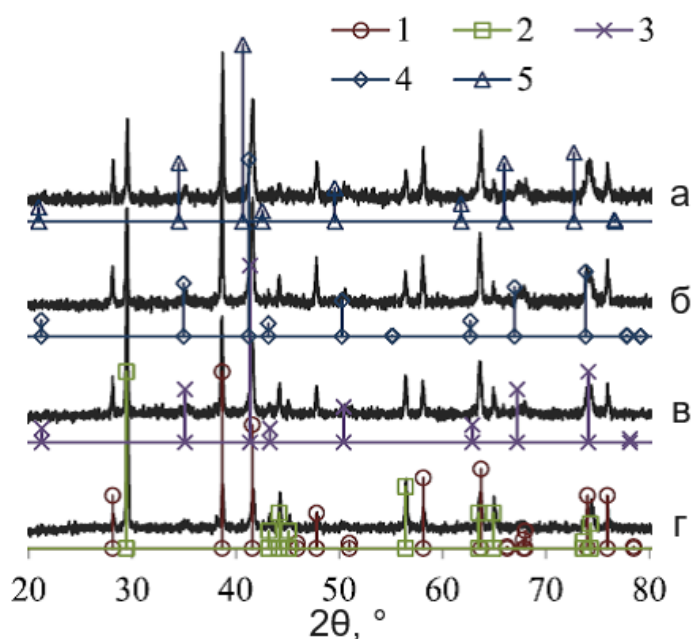


Рисунок 3.12 – Рентгеновские дифрактограммы нанокomпозита $Fe_mO_n-TiO_2$, образцы T05H (а), T05L (б), T10L (в) и T20L (г).

1 – $\alpha-Fe_2O_3$, гематит; 2 – TiO_2 , анатаз; 3 – Fe_3O_4 , магнетит;
4 – $Fe_{2,75}Ti_{0,25}O_4$, титаномагнетит; 5 – Fe_2TiO_4 , ульвёшпинель [198]

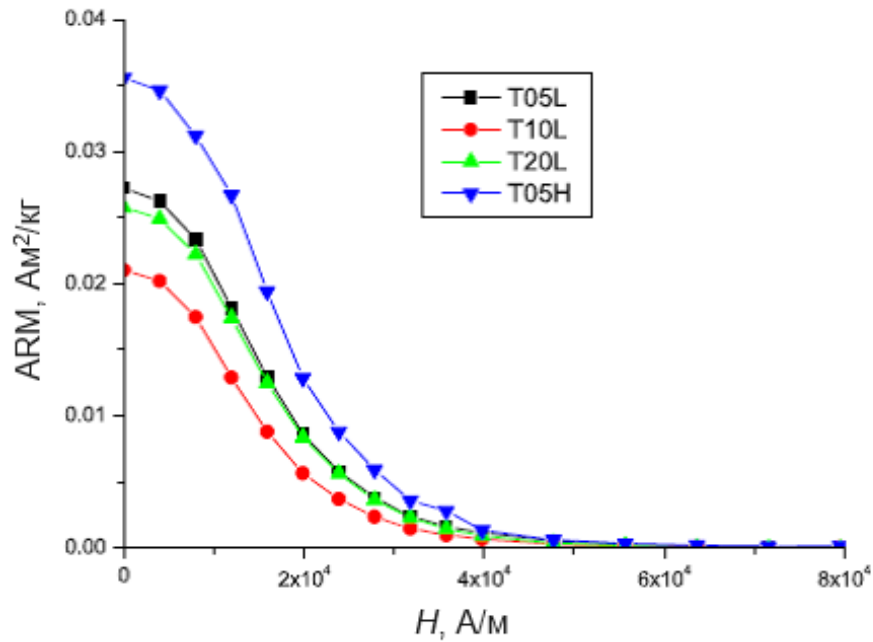
Согласно полученным данным, в указанных условиях титаномагнетиты образуются в очень малых концентрациях. Обнаружено большое количество гематита, что указывает на сильное окисление исходного магнетита в ходе гидротермальной обработки. Фаза диоксида титана также присутствует в значительной концентрации, что указывает на слабое химическое взаимодействие между TiO_2 и Fe_mO_n в процессе синтеза (если оно вообще имеется). Согласно данным РФА, кристаллическая фаза с кубической решеткой характеризовалась постоянной решетки, равной 0,8362...0,8367 нм, вне зависимости от содержания TiO_2 . При этом из-

вестно, что в титаномагнетитах постоянная решетки должна быть больше, чем в магнетите [232] (0,8396 нм).

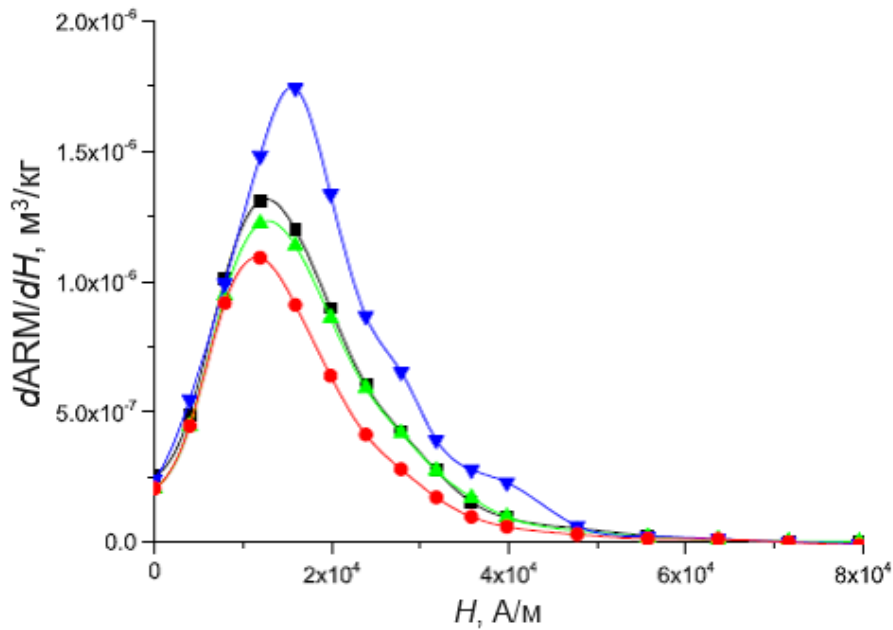
Как следует из результатов, полученных методом тепловой десорбции азота с использованием прибора СОРБИ (МЕТА, Россия) в УНЛ «Наноматериалы» кафедры МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», размер НЧ увеличивается с увеличением содержания диоксида титана, поскольку удельная площадь поверхности снижается с $16 \cdot 10^3$ до $12 \cdot 10^3$ м²/кг.

Исследование магнитных свойств образцов Т05L и Т05Н производилось методом вибрационной магнитометрии на базе Научного парка СПбГУ. Было установлено, что с ростом содержания диоксида титана в исходной суспензии от 0,5 до 2 г удельный магнитный момент насыщения снижается с 26,4 до 14,1 А·м²/кг. В то же время, значение коэрцитивной силы практически не меняется и остается в диапазоне 4,8...6,0 кА/м. С ростом температуры гидротермальной обработки до 470 °С удельный магнитный момент насыщения изменяется незначительно, но коэрцитивная сила увеличивается на 50 % (до 9,0 кА/м). Это может быть связано с увеличением среднего размера зерна в ходе термообработки, что соответствует снижению удельной площади поверхности. Кроме того, полученный результат можно объяснить магнитостатическим взаимодействием между зернами [174], а также частичным превращением магнетита в маггемит и далее в гематит.

Экспериментальные значения M_{rs}/M_s находятся в пределах 0,10...0,17, тогда как $H_{cr}/H_c = 2...3$, что соответствует преимущественно псевдооднодоменному состоянию ферромагнитных зерен с характерным размером от нескольких десятков нанометров до ~ 100 нм [233]. Кривые разрушения безгистерезисной (идеальной) остаточной намагниченности, полученные с помощью СКВИД-магнитометра SRM-755 («2G Enterprises», США) на базе Научного парка СПбГУ, показаны на рисунке 3.13, а. Безгистерезисный остаточный удельный магнитный момент, полученный в постоянном поле 79,5 А/м, находится в пределах 22...35 мА·м²/кг. Можно сделать вывод о том, что поля амплитудой 80 кА/м достаточно для разрушения остаточной намагниченности.



а



б

Рисунок 3.13 – Результаты исследования безгистерезисной остаточной намагниченности образцов нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$:
 а – кривая разрушения; б – коэрцитивный спектр [198]

Если считать, что большинство зерен находится в однодоменном состоянии, то значит, что они имеют близкие значения коэрцитивной силы, примерно равные коэрцитивной силе по остаточной намагниченности H_{cr} [198]. В этом случае в модели безгистерезисной (идеальной) остаточной намагниченности производная кривой разрушения остаточной намагниченности по полю H является аналогом

спектра H_{cr} . Кроме того, полученное на основании кривых разрушения остаточной намагниченности распределение H_{cr} может считаться аналогом эффективного распределения зерен по размеру [232].

С увеличением содержания TiO_2 в нанокompозитах M_s монотонно снижается (26,3 А·м²/кг для T05L; 19,5 для T10L и 14,1 для T20L), а коэрцитивная сила минимальна для образца T10L (5,6 (T05L); 4,8 (T10L); 6,0 (T20L) кА/м). Соответственно, коэрцитивная сила по остаточной намагниченности H_{cr} изменяется не монотонно, что приводит к изменению вида коэрцитивных спектров (см. рисунок 3.13, б). Вероятно, это связано со структурой и морфологическими особенностями нанокompозитов, но точно определить причины такого поведения не представляется возможным.

Коэрцитивные спектры образцов T05L и T20L (см. рисунок 3.13, б) достаточно широки и простираются от 0 до 48 кА/м. Особенность спектров вблизи нулевых значений по оси H , скорее всего, связана со взаимодействующими суперпарамагнитными НЧ, что в небольшом количестве можно увидеть и в спектрах ЯГР (как будет показано далее). Коэрцитивный спектр образца T05L демонстрирует две отличительные особенности. Во-первых, максимум спектра смещается в сторону более сильных полей, что согласуется с более высокой коэрцитивной силой, наблюдаемой по петле гистерезиса. Во-вторых, в высококоэрцитивном диапазоне 32...48 кА/м в спектре наблюдается заметное плечо. Это может быть связано с увеличением размера зерен и улучшением их кристалличности при повышении температуры гидротермальной обработки.

ЯГР-спектроскопия образцов композита $Fe_mO_n-TiO_2$ выполнялась с использованием оригинальной установки в геометрии «на пропускание» на базе КФУ. Спектры ЯГР на ядрах Fe^{57} получали при комнатной температуре с использованием $Co^{57}(Rh)$ -источника, активность которого составляла $7,4 \cdot 10^8$ Бк. Для обработки полученных спектров применяли ранее упомянутое программное обеспечение SpectrRelax [171].

На рисунке 3.14 приведены примеры экспериментальных спектров ЯГР, полученных для образца без диоксида титана и для образца T20L. Эксперименталь-

ный спектр отображен в виде точек, а модельный – сплошной линией. Секстет гематита показан красным, два секстета магнетита – зеленым и синим, парамагнитный дублет на рисунке 3.14, *a* – пурпурным. Над спектрами показано различие между экспериментальными и модельными значениями.

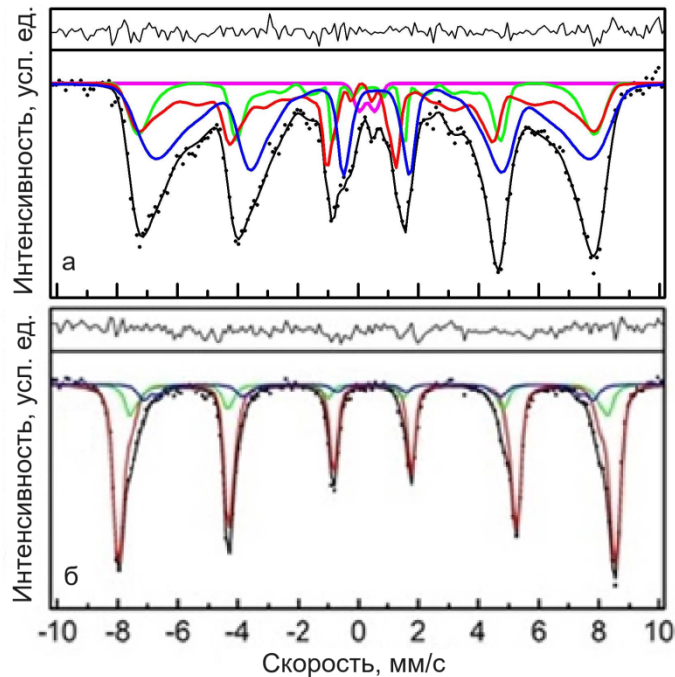


Рисунок 3.14 – Спектры ЯГР, полученные при комнатной температуре:
a – НЧ Fe_mO_n ; *б* – нанокompозит $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$, образец T20L [198]

При описании спектра ЯГР для НЧ Fe_mO_n были опробованы разные модели (см. рисунок 3.14, *a*), но наилучшее соответствие экспериментальным данным было получено, когда спектр описывался моделью, состоящей из трех частичных секстетов и дублета. Это хорошо видно на рисунке 3.14, *a*, где разница между экспериментальными и модельными значениями очень мала. Полученные значения параметров сверхтонкого взаимодействия (таблица 3.3) позволяют получить данные о фазовом составе оксидов железа в составе нанокompозита. Если принять за сосуществующие фазы гематит и магнетит, то катионам железа, входящим в состав гематита, соответствует один из секстетов, а катионам железа в двух подрешетках магнетита – два других модельных секстета. Дублет указывает также на присутствие некоторого количества парамагнитной (суперпарамагнитной) фазы оксида железа.

Таблица 3.3 – Параметры сверхтонкого взаимодействия, полученные на основе анализа спектров ЯГР НЧ Fe_mO_n и нанокompозита $Fe_mO_n-TiO_2$ [198]

Образец	Кристаллическая фаза	Параметры сверхтонкого взаимодействия				
		G , мм/с	δ , мм/с	QS , мм/с	$H_{эфф}$, МА/м	S , %
« Fe_mO_n »	$\alpha-Fe_2O_3$	1,01±0,04	0,31±0,04	-0,04±0,00	37,9±0,2	16±21
	Fe_3O_4	1,34±0,04	0,22±0,05	0,08±0,05	37,3±0,2	34±13
		2,01±0,05	0,55±0,05	-0,06±0,03	35,4±0,4	50±13
Суперпарамагнитный оксид железа	0,42±0,04	0,30±0,25	0,26±0,12	–	2±2	
« $Fe_mO_n-TiO_2$ »	$\alpha-Fe_2O_3$	0,291±0,009	0,38±0,01	-0,11±0,01	41,15±0,04	74±4
	Fe_3O_4	0,337±0,070	0,29±0,01	0,05±0,02	39,57±0,15	16±4
		0,400±0,150	0,40±0,03	-0,05±0,03	37,15±0,56	10±5

В таблице 3.3 G – ширина первых линий зеемановских секстетов; δ – изомерный сдвиг линий ЯГР; QS – квадрупольное расщепление; $H_{эфф}$ – эффективное магнитное поле; S – доля общей площади под спектром. Изомерные сдвиги даны относительно $\alpha-Fe$.

Большая ширина парциальных спектров ($G = 1,0...2,0$ мм/с) соответствует широкой дисперсии локальных эффективных магнитных полей, которая, в свою очередь, может быть обусловлена дисперсией НЧ по размерам или/и различием в окружении катионов железа. При этом форма спектров позволяет предположить суперпарамагнитную фракцию, имеющую постоянную времени магнитной релаксации, сопоставимую с длительностью снятия спектров ЯГР [234]. Для описания наблюдаемых спектров программное обеспечение SpectrRelax [171] применяет модель многоуровневой релаксации для однородно намагниченных НЧ [234, 235]. Были также рассчитаны распределения эффективных магнитных полей в фазах гематита и магнетита, входящих в состав исследуемых частиц.

Процесс моделирования включал подбор характеристик сверхтонкой структуры: изомерный сдвиг линии ЯГР, квадрупольный сдвиг, магнитные поля сверхтонкого взаимодействия, средняя энергия анизотропии и частота релаксации. В литературе описаны разные подходы к описанию ЯГР-спектров для частиц магнетита, включая модель двух распределений эффективных магнитных полей, приведенную в [236].

Для композитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$, которые прошли гидротермальную обработку, наилучшее описание спектров ЯГР (рисунок 3.14, б) было получено при использовании трех зеемановских секстетов. Тот факт, что по сравнению с образцом без диоксида титана композит $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$ характеризуется существенно более узкими спектральными линиями, близкими по ширине к естественным линиям поглощения ЯГР, может свидетельствовать о более крупных ферромагнитных зернах.

Анализ экспериментальных спектров ЯГР для нанокompозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$ (см. рисунок 3.14, б) и определение параметров сверхтонкого взаимодействия проводились с помощью программы SpectrRelax [171]. В этой же программе на основе экспериментальных спектров ЯГР были рассчитаны распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{эфф}})$ в нанокompозитах $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$ (рисунок 3.15). Параметры сверхтонкой структуры, определенные по спектрам ЯГР для образцов Fe_mO_n и $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$, сведены в таблицу 3.3.

В случае НЧ Fe_mO_n наблюдаются три максимума: при $35,4 \pm 0,4$; при $37,3 \pm 0,2$ и при $37,9 \pm 0,2$ МА/м соответственно (см. рисунок 3.15, а). Кроме того, кривые $P(H_{\text{эфф}})$ имеют множественные максимумы с центрами при 9,6; 16 и 21,6 МА/м, а также при 23,2; 27,2 и 28,8 МА/м. Эффективные поля, приведенные в таблице 3.3, значительно меньше типичных полей для объемных оксидов железа, что указывает на очень малый размер частиц Fe_mO_n . Секстет, характеризующийся бóльшим изомерным сдвигом ($0,55 \pm 0,05$ мм/с) и меньшим эффективным полем ($35,4 \pm 0,4$ МА/м), может быть отнесен [237, 238] к ядрам Fe^{57} , занимающим тетраэдрические позиции в кристаллической структуре магнетита, а секстет с изомерным сдвигом $\delta = 0,22 \pm 0,05$ мм/с и $H_{\text{эфф}} = 37,3 \pm 0,2$ МА/м – к ядрам Fe^{57} в октаэдрических позициях в структуре магнетита. К гематиту можно отнести секстет с параметрами сверхтонкой структуры $\delta = 0,31 \pm 0,04$ мм/с и $H_{\text{эфф}} = 37,9 \pm 0,2$ МА/м.

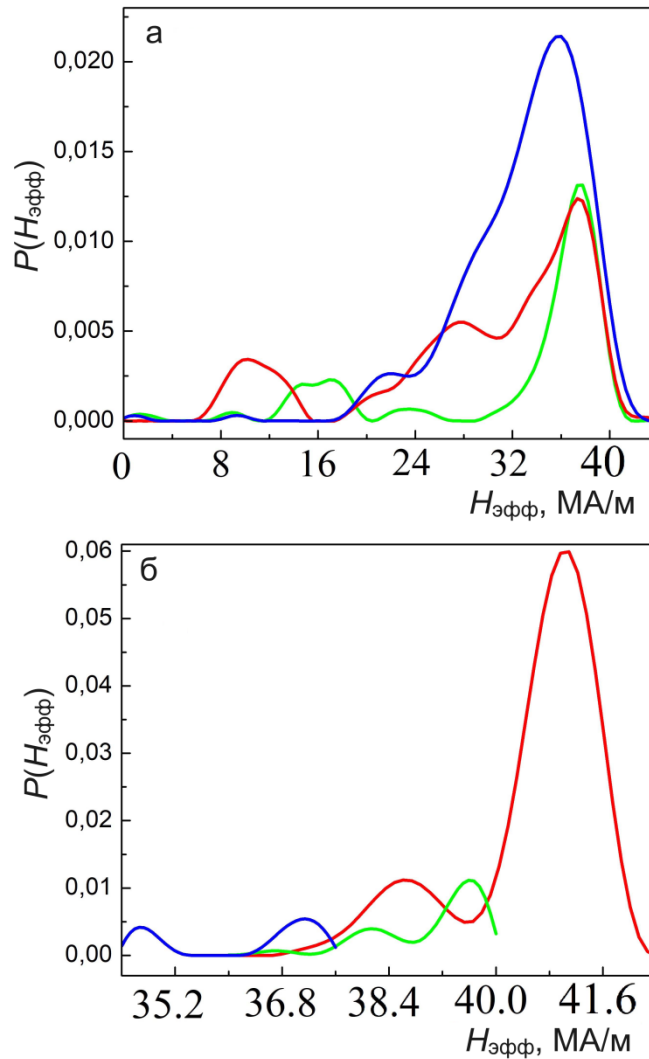


Рисунок 3.15 – Распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{эфф}})$, рассчитанные на основе экспериментальных спектров ЯГР: a – НЧ Fe_mO_n ; b – наноконплата $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$ (образец T20L). Цвета линий соответствуют субспектрам секстета на рисунке 3.14 [198]

Анализ и сравнение параметров сверхтонкой структуры для наноконплата $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$ с литературными данными можно резюмировать следующим образом. Ядрам Fe^{57} в тетраэдрических позициях решетки НЧ магнетита (размеры $\sim 10\text{...}20$ нм [238, 239] или более крупные [237]) можно приписать модельный секстет с изомерным сдвигом $\delta = 0,40 \pm 0,03$ мм/с и полем сверхтонкого взаимодействия $H_{\text{эфф}} = 37,15 \pm 0,56$ МА/м. Ядрам Fe^{57} в октаэдрических позициях можно приписать секстет с изомерным сдвигом $\delta = 0,29 \pm 0,01$ мм/с и $H_{\text{эфф}} = 39,57 \pm 0,15$ МА/м. Секстет с изомерным сдвигом $\delta = 0,38 \pm 0,01$ мм/с и полем сверхтонкого

взаимодействия $H_{\text{эфф}} = 41,15 \pm 0,04$ МА/м, согласно [240, 241], можно приписать ядрам Fe^{57} в решетке гематите (см. рисунок 3.14б).

Магнетит, легированный ионами металлов, хорошо изучен (см., например [242–244]). В [243] показана возможность получения поликристаллического $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ гидротермальным синтезом с ионами замещающих металлов (Cr, Mn, Co, Ni, Cu). В [244] были проведены исследования ЯГР для НЧ $\text{M}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) и установлено, что катионы Co, Mn и Ni занимают в основном октаэдрические позиции в структуре магнетита. Тип субспектров для Fe_3O_4 , представленный на рисунке 3.14, и параметры сверхтонкой структуры, приведенные в таблице 3.3, аналогичны приведенным в [242–244].

Сравнение спектров ЯГР стехиометричного и частично замещенного магнетита позволяет сделать вывод об их качественном сходстве. При этом для стехиометричного магнетита линии уже. Применительно к исследуемым композитам $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{--TiO}_2$ неоднородное уширение линий (по сравнению с магнетитом) может быть связано с малым размером ферромагнитных зерен, а перекрытие линий, приписываемых тетраэдрическим и октаэдрическим позициям катионов железа, может быть обусловлено искажением локального окружения железа из-за присутствия катионов титана. Таким образом, результаты анализа спектров ЯГР образцов, прошедших гидротермальную обработку, косвенно свидетельствуют о вхождении ионов титана в решетку оксида железа, что подтверждается увеличением периода кристаллической решетки (согласно данным РФА) при большем содержании диоксида титана в образцах. Также возможна диффузия катионов железа в кристаллическую решетку НЧ диоксида титана, которая, однако, при используемых режимах гидротермальной обработки не должна быть существенной [198].

Секстет с изомерным сдвигом $\delta = 0,38 \pm 0,01$ мм/с и полем сверхтонкого взаимодействия $H_{\text{эфф}} = 41,15 \pm 0,04$ МА/м можно сравнить с ядрами Fe^{57} в гематите, поскольку такие параметры сверхтонкого взаимодействия характерны именно для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [240, 241]. Согласно результатам обработки экспериментальных спектров (таблица 3.3), превалирует интенсивность линии, приписываемой гематиту (74 %), в то время как интенсивности линий, приписываемых катионам железа в

тетраэдрических и октаэдрических позициях решетки магнетита, существенно менее интенсивны (10 % и 16 %, соответственно). Полученные данные согласуются с информацией, полученной методом РФА.

В случае образца без диоксида титана при анализе спектров ЯГР следует принимать во внимание роль поверхности НЧ. Локальное окружение приповерхностных катионов железа в составе НЧ отличается, а эффективное магнитное поле слабее, чем для катионов в объеме НЧ [245]. Для ионов железа в поверхностном слое отсутствие половины связей должно приводить к уменьшению эффективных магнитных полей на несколько сотен кА/м [246]. Поскольку три максимума (при $35,4 \pm 0,4$; при $37,3 \pm 0,2$ и при $37,9 \pm 0,2$ МА/м) на кривых распределения $P(H_{\text{эфф}})$ (см. рисунок 3.15) относятся к объему НЧ Fe_mO_n , то максимумы при 23,2; при 27,2 и при 28,8 МА/м можно отнести к катионам железа в поверхностном слое. Максимумы в еще меньших полях (9,6; 16,0 и 21,6 МА/м), по-видимому, характеризуют долю НЧ Fe_mO_n , находящихся в суперпарамагнитном состоянии.

Распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{эфф}})$, рассчитанные по экспериментальным спектрам для нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$, показаны на рисунке 3.15, б. На кривых распределения наблюдаются три максимума (при $41,15 \pm 0,04$, при $39,60 \pm 0,15$ и при $37,15 \pm 0,56$ МА/м), соответствующие ионам железа в объемах зерен в составе $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$. Максимумы меньшей интенсивности, наблюдаемые при 38,8, при 38,0 и при 34,6 МА/м, можно отнести, как описано выше, к ионам железа в поверхностном слое зерен в составе $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$.

Выводы по главе 3

Естественные и природоподобные микро- и наноструктуры с оксидами железа в настоящее время являются важными объектами фундаментальных исследований и прикладных разработок в области материаловедения магнитных материалов. Интерес к ним обусловлен их широкой и повсеместной доступностью на территории России и всей планеты, а также присутствием во вземных источниках. Кроме этого, формируемые живыми организмами структуры отличаются от их синтетических аналогов более совершенной кристаллической структурой, ста-

бильностью состава и магнитных свойств. По этой причине окаменелые останки биоминерализующих организмов (включая МТБ и фораминиферы) наряду с литогенными (абиогенными) структурами, служат важными носителями палеомагнитной информации.

Исследование кристаллической структуры образцов лиофилизированных МТБ позволило установить превалирующий состав кристаллической фазы в них, представленной нестехиометричным магнетитом. Анализ формы и распределения по размеру зерен магнетита в БМ подтвердил наличие огранки по кубоктаэдрическому типу и высокую степень монодисперсности относительно синтетических НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$. При этом несколько бóльшие средние размеры зерен оксида железа в БМ относительно синтетических НЧ (см. главу 2) обуславливают существенное отличие магнитных свойств. Биогенный магнетит преимущественно находится в стабильном однодоменном состоянии, в отличие от синтетических НЧ, которые преимущественно относятся к суперпарамагнитному состоянию.

Получение образцов природоподобных нанокompозитов на основе модельной системы $Fe_mO_n-TiO_2$ методом осаждения оксида железа в суспензии субмикронных частиц диоксида титана с последующей гидро- или сольвотермальной обработкой не позволило обеспечить достоверное встраивание титана в решетку магнетита (маггемита). Это побудило в дальнейших исследованиях (см. главу 4) использовать для синтеза таких нанокompозитов метод соосаждения из жидких прекурсоров железа и титана. Кроме того, как и нанокompозиты $Fe_mO_n-SiO_2$, нанокompозиты $Fe_mO_n-TiO_2$ также отличаются худшими характеристиками кристаллической структуры, дисперсией зерен по размеру и стабильностью магнитных свойств относительно структур биогенного происхождения, что обусловлено генетически детерминированными механизмами биоминерализации в естественных структурах с оксидами железа.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ, ЕСТЕСТВЕННЫХ И ПРИРОДОПОДОБНЫХ НАНОСТРУКТУР С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА

Результаты экспериментов, описанные в настоящей главе, получены в рамках исследований, проводимых в 2017–2023 гг. на базе ИЦ ЦМИД СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в сотрудничестве с профильными научными группами кафедры физики и кафедры ФХ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», а также профильными научными группами СПбГУ, ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН и ИГГД РАН.

Экспериментальные данные, приведенные в настоящей главе, представлены в работах [33, 247–250]. Вклад автора в эти работы включал получение синтетических наноструктур с оксидами железа, а также участие в планировании, организации и проведении экспериментов по получению образцов природоподобных структур с оксидами железа, пробоподготовке естественных структур и исследованию физических характеристик полученных образцов. Автор также участвовал в подготовке соответствующих научных публикаций.

Автор благодарен РФФИ за финансовую поддержку исследований. Работы по получению и исследованию синтетических и природоподобных структур, выполненные в 2017–2021 гг., были поддержаны грантами РФФИ №16-32-60010 «Разработка технологии синтеза и исследование свойств биосовместимых магнитных коллоидных частиц» и №19-05-00471 «Магнитные свойства ферритмагнетиков титаномагнетитового ряда при криогенных температурах», соответственно.

4.1 Магнитная гранулометрия микро- и наноструктур с оксидами железа

В главе 3 описаны результаты исследований природоподобных наноконпозигов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$, являющихся синтетическими аналогами системы $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ [198, 251]. В этих исследованиях применялся комплексный подход, включающий анализ структуры, фазового и элементного состава, исследование магнитных характеристик, моделирование магнитного состояния образцов. Для точного определения железосодержащих фаз был применен метод спектроскопии ЯГР, позволяющий (в отличие от метода РФА) выделить полиморфные модификации оксидов железа с близкими кристаллическими структурами и значениями постоянной решетки (например, магнетит и маггемит).

В ходе исследований были опробованы два способа синтеза наноконпозигов $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$. Первая группа образцов (серия «Ср») была получена соосаждением солей железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в молярном соотношении 2:1) и водного раствора TiCl_4 . Вторая группа образцов (серия «Р») была получена осаждением титансодержащего компонента на предварительно приготовленные частицы магнетита/маггемита (также использовались $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в молярном со-

отношении 2:1 и водный раствор $TiCl_4$). В качестве осадителя использовали 25 %-й водный раствор аммиака. Полученные осадки промывали дистиллированной водой для удаления остаточных хлорид- и сульфат-ионов до достижения $pH = 7$. Для отделения магнитного осадка использовали неодимовый магнит. Порошок сушили при $40\text{ }^\circ\text{C}$ и подвергали гидро- или сольвотермической обработке.

Использованные способы получения нанокomпозитов были разработаны совместно с С. А. Кирилловой (ст. преподаватель кафедры ФХ СПбГЭТУ «ЛЭТИ»). Синтез образцов производился на базе кафедры ФХ.

Все образцы обрабатывались в лабораторных автоклавах с использованием установки гидротермального синтеза КИ-250 («ХимКо Инжиниринг», Россия). В качестве среды для гидротермальной обработки использовалась дистиллированная вода. Она подвергалась УЗ-обработке и кипячению для удаления растворенных газов, а незаполненный водой объем автоклава продувался и затем заполнялся инертным газом (Ar ; 99,998 %). При сольвотермальной обработке в качестве сверхкритической жидкости использовался безводный изопропанол. После обработки продукт промывали этиловым спиртом для удаления продуктов разложения изопропанола.

На рисунке 4.1 представлены СЭМ-изображения образцов серий «*Ср*» и «*Р*», полученных методом соосаждения и методом осаждения, соответственно. Исследования методом СЭМ проводились на базе Научного парка СПбГУ с использованием приборов S-3400N и TM3000 («Hitachi», Япония), а также Zeiss Merlin («Zeiss», Германия). Размер отдельных частиц и их агломератов варьируется в широких пределах: от субмикронных до нескольких десятков микрометров. СЭМ-изображения образцов обеих серий визуально схожи. Однако, как следует из магнитных измерений, ферромагнитные частицы в образцах серии «*Р*» в среднем мельче.

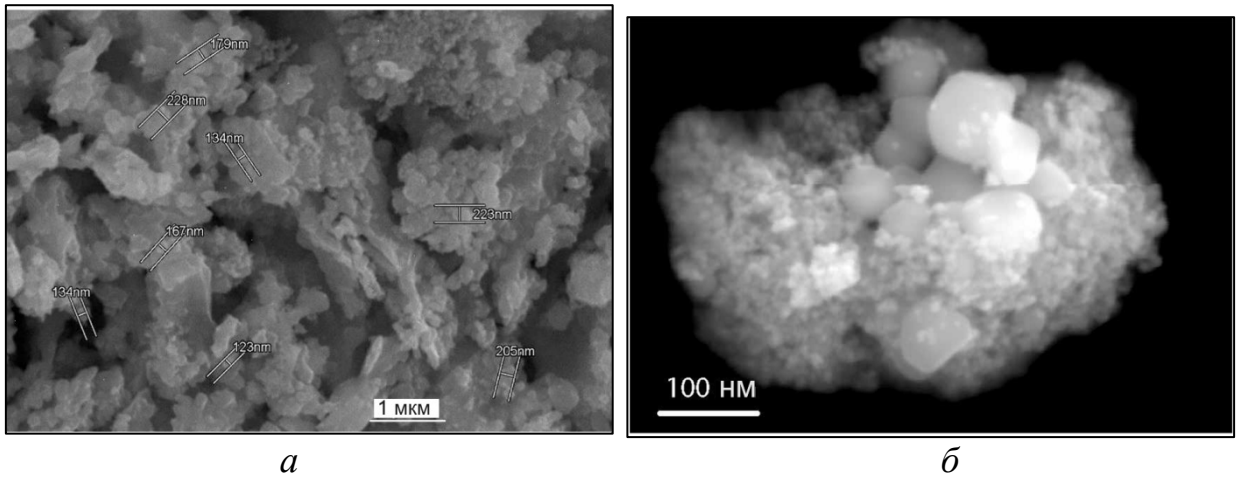


Рисунок 4.1 – СЭМ-изображения нанокompозитов $Fe_mO_n-Fe_{m-x}Ti_xO_n$ до проведения гидро- или сольвотермальной обработки: *a* – получен соосаждением; *б* – получен осаждением [247]

Гидро- и сольвотермальная обработка приводят к увеличению размеров зерен (рисунок 4.2).

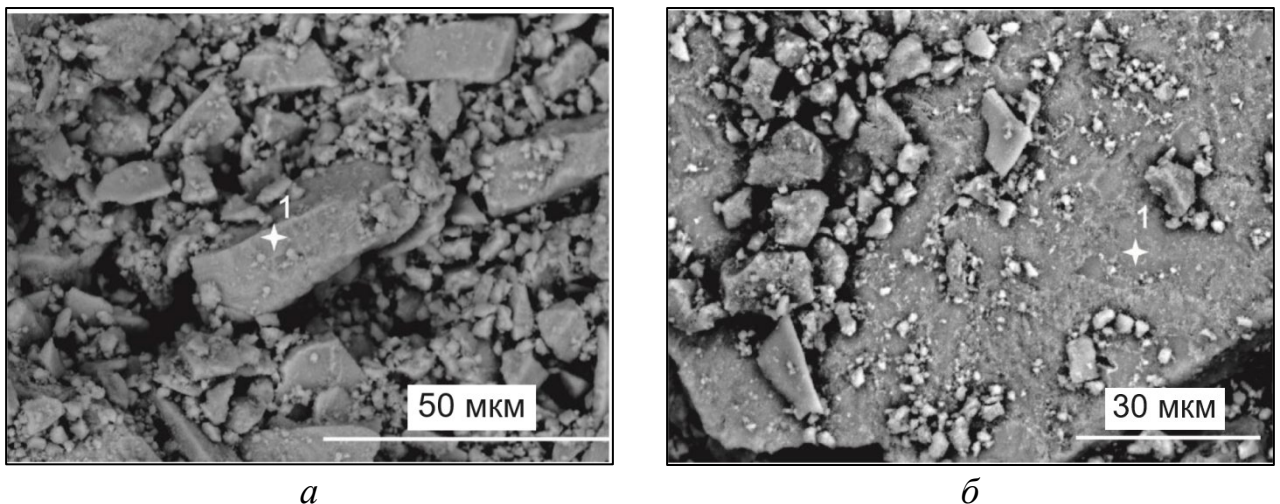


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображения нанокompозитов $Fe_mO_n-Fe_{m-x}Ti_xO_n$ после проведения сольвотермальной обработки в растворе изопропанола при 250 °С и 70 МПа: *a* – в течение 24 ч; *б* – в течение 72 ч [247]

Состав образцов анализировали методом РСМА в нескольких точках (таблица 4.1). По результатам РСМА и РФЛА, выполненным на кафедре ФХ СПбГЭТУ «ЛЭТИ» с использованием прибора «Спектроскан МАКС-ГФ2Э» («Спектрон», Россия), состав полученных образцов нанокompозитов с учетом точности методики соответствует заданному для синтеза составу.

Таблица 4.1 – Результаты анализа методом РСМА нанокomпозитов $Fe_mO_n-Fe_{m-x}Ti_xO_n$, полученных методом соосаждения, до и после сольвотермальной обработки в течение 24 и 72 ч (приведена массовая доля элементов в %) [247]

Химический элемент	Образец нанокomпозита $Fe_mO_n-Fe_{m-x}Ti_xO_n$					
	До обработки		Обработка (24 ч)		Обработка (72 ч)	
	1	2	1	2	1	2
Ti	13,3	15,2	15,6	11,1	16,0	18,1
Fe	36,6	44,0	44,6	54,8	48,1	56,3
O	50,1	40,8	39,8	34,1	35,9	25,6

Анализ состава образцов методом РФА проводился в СПбГТИ с использованием дифрактометра SmartLab 3 («Rigaku», Япония) с кобальтовым катодом. Пример рентгеновских дифрактограмм с обозначениями фаз, полученных из базы данных PDF-2, представлен на рисунке 4.3 [247].

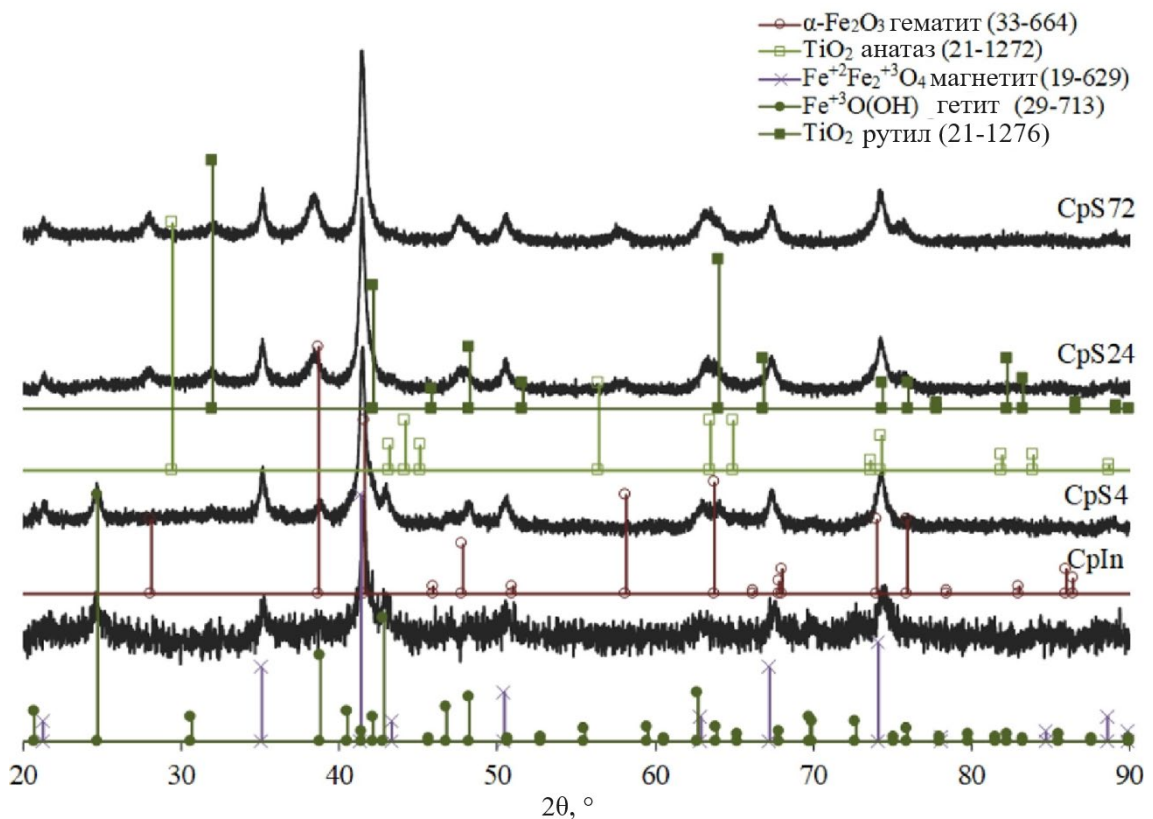


Рисунок 4.3 – Результаты РФА для нанокomпозитов $Fe_mO_n-Fe_{m-x}Ti_xO_n$ до и после проведения сольвотермальной обработки в растворе изопропанола при 250 °С и 70 МПа в течение 4 ч (CpS4), 24 ч (CpS24) и 72 ч (CpS72) [247]

Были сопоставлены результаты РФА образцов, синтезированных соосаждением солей Fe^{2+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} и осаждением соли Ti^{4+} на предварительно получен-

ные ферромагнитные частицы. На обеих картинах наблюдаются рефлексы, которые можно отнести к магнетиту Fe_3O_4 . В образце, полученном соосаждением солей Fe^{2+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} , также кристаллизуются гетит $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ и гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что диоксид титана в форме анатаза, рутила или брукита в этих условиях не кристаллизуется.

Далее были исследованы полученные соосаждением образцы после изотермической гидротермальной обработки при $240\text{ }^\circ\text{C}$ и 50 МПа в дистиллированной воде в течение 1, 4 и 24 ч. После выдержки в течение 1 ч существенных изменений не происходит, а через 4 ч начинается кристаллизация гематита. При увеличении продолжительности воздействия гетит остается в том же количестве, а магнетит почти полностью превращается в гематит. Однако диоксид титана в любой форме (анатаз, рутил или брукит) в этих условиях все еще не кристаллизуется, и ионы титана, по-видимому, захватываются железосодержащей фазой(ами) на стадии соосаждения. Если это так, то магнетит и гематит могут содержать некоторое количество Ti^{4+} .

Судя по результатам РФА образца, полученного соосаждением, после гидротермальной обработки в течение 4 ч в аргоне при $240\text{ }^\circ\text{C}$ и 50 МПа , несмотря на УЗ-обработку, кипячение воды для удаления растворенных газов и продувку аргонном, магнетит все равно заметно трансформируется в гематит. Применение сольвотермальной обработки при $250\text{ }^\circ\text{C}$ и 70 МПа , в течение 4; 24 и 72 ч в безводном изопропанолe позволяет сохранить кристаллическую структуру шпинели. Тем не менее, в этом случае также наблюдается образование гематита и гетита.

Судя по данным РФА, фазовый состав образцов, синтезированных методом осаждения (серия «P»), явно отличается от состава образцов, полученных методом соосаждения (серия «Cr»). В гидротермально обработанных образцах уже после выдержки в течение 1 ч появляются дифракционные пики, соответствующие анатазу, а через 4 ч магнетит начинает превращаться в гематит. Превращение завершается через 24 ч, дифракционные пики, соответствующие магнетиту, отсутствуют. При сольвотермальной обработке продолжительность выдержки не

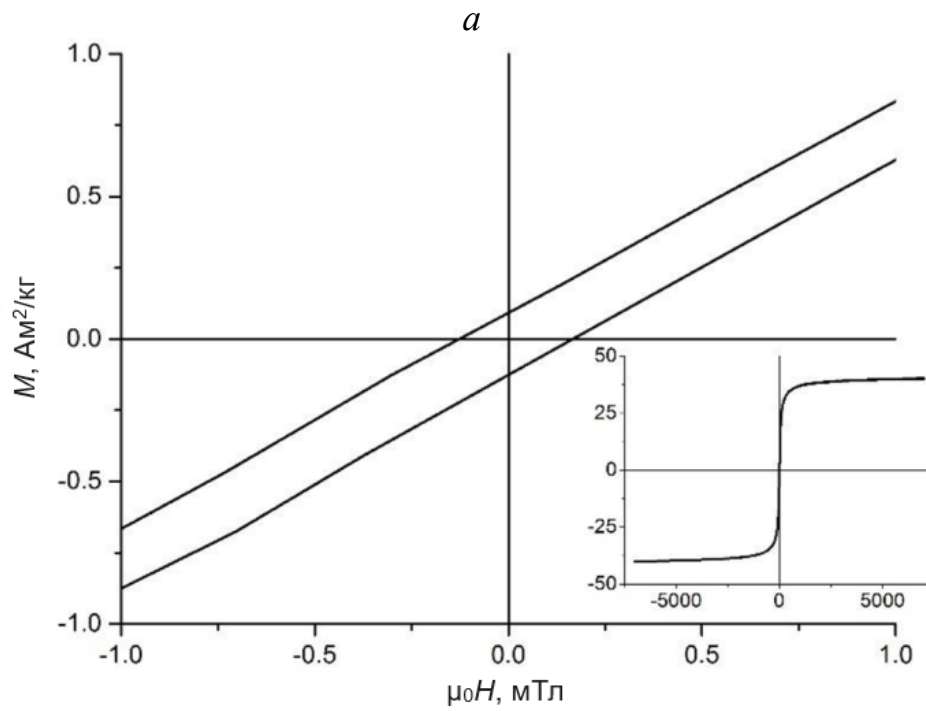
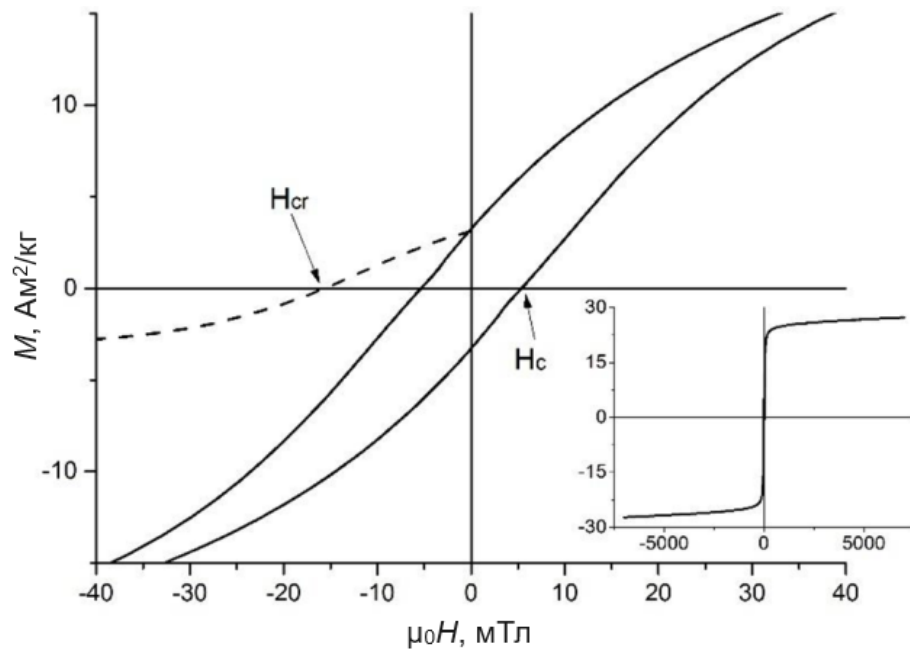
меняет вид дифрактограмм, которые выявляют наличие анатаза, а также содержат широкие дифракционные пики, по-видимому, соответствующие магнетиту.

Количество титана в синтезированных титансодержащих композитах «магнетит/маггемит/гематит» точно неизвестно. С помощью программного комплекса SmartLab Studio («Rigaku», Япония) и при составах $(\text{FeTiO}_3)_{0,8}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,2}$ для титаногематита и $\text{Fe}_{2,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$ для титаномагнетита, можно оценить размеры кристаллитов: 16 ± 1 нм и 22 ± 3 нм, соответственно. Составы твердых растворов подбирались, исходя из наименьшей погрешности параметров элементарной ячейки, указанных в базе ICDD. Состав изученных Ti-содержащих композитов может несколько отличаться, но характерные размеры частиц, вероятно, меньше критического размера, при котором происходит переход в однодоменное состояние.

Петли гистерезиса и кривые размагничивания полем противоположного знака были получены в Научном парке СПбГУ с помощью прибора MPMS 3 («Quantum Design», США) в режиме вибрационного магнитометра при 295 К. На рисунке 4.4 представлены кривые гистерезиса для образцов, полученных методами соосаждения и осаждения.

При соосаждении двух- и трехвалентного железа и титана с молярным соотношением Fe/Ti 2:1 исходным продуктом являются довольно крупные зерна титаномагнетита/титаномаггемита. Их большой размер (до нескольких микрометров) объясняет довольно низкие значения отношения M_{rs}/M_s , коэрцитивной силы и коэрцитивной силы по остаточной намагниченности (см. рисунок 4.4).

Кривые температурных зависимостей остаточной намагниченности, полученные при 1,8 К, а также остаточной намагниченности насыщения, приобретённой при 300 К, в течение температурного цикла «300...1,8...300 К» в нулевом поле, для нанокompозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-Fe}_{m-x}\text{Ti}_x\text{O}_n$, полученных методом соосаждения, показаны на рисунке 4.5.



б

Рисунок 4.4 – Кривые магнитного гистерезиса для нанокompозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-Fe}_{m-x}\text{Ti}_x\text{O}_n$: *a* – образец, полученный методом соосаждения; *б* – образец, полученный методом осаждения [247]

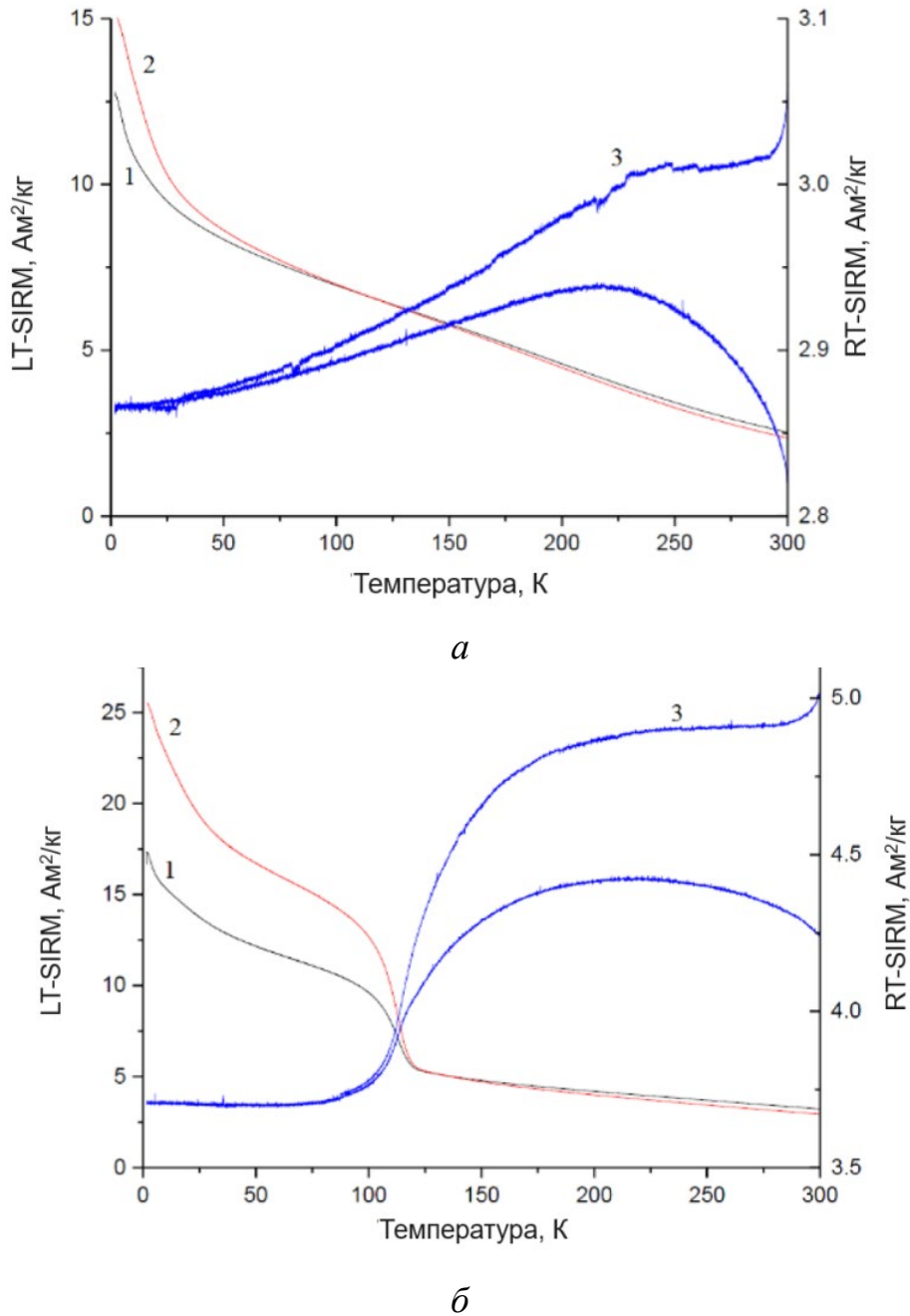


Рисунок 4.5 – Кривые температурного размагничивания остаточной намагниченности, полученные при 1,8 К для нанокomпозитов $Fe_mO_n-Fe_{m-x}Ti_xO_n$, полученных методом соосаждения: *a* – до сольвотермальной обработки; *б* – после сольвотермальной обработки в растворе изопропанола при 250 °С и 70 МПа в течение 24 ч. Кривая 1 – охлаждение в нулевом поле; 2 – охлаждение в поле; 3 – размагничивание остаточной намагниченности насыщения, приобретённой при 300 К в течение цикла «300...1,8...300 К» в нулевом поле [247]

На низкотемпературных кривых остаточной намагниченности этого образца (рисунок 4.5, *a*) не наблюдается признаков перехода Вервея [252], характерного для магнетита. Поэтому определить состав этой фазы только по кривым низко-

температурного намагничивания невозможно. Однако известно, что при соосаждении максимальное количество титана, которое может войти в решетку шпинели, составляет $x \sim 0,4$ на формульную единицу $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ [253]. Кроме того, кривые охлаждения при отсутствии поля и при наличии поля расходятся ниже точки 0 К. В вулканических породах, содержащих титаномагнетит с $x \sim 0,1 \dots 0,3$, в температурном цикле остаточной намагниченности в нулевом поле, приобретенной при 300 К, проявлялся небольшой температурный гистерезис [254–256]. Остальной титан в этом образце образует TiO_2 , что подтверждается данными РФА.

Гидротермальная обработка титаном в атмосфере аргона в течение 4 ч приводит к образованию фазы магнетита, которая по своим свойствам (параметрам петли гистерезиса и температуре перехода Вервея) очень близка к фазе, полученной в результате более длительной (> 24 ч) обработки в среде изопропанола. В то же время гидротермальная обработка в течение 4 ч на воздухе приводит к образованию сильно нестехиометричной фазы магнетита с температурой перехода Вервея 93 К. Разница в стехиометрии конечного продукта, по-видимому, обусловлена окислением при обработке в воздушной среде.

Длительная (24 ч и более) обработка в среде изопропанола приводит к образованию фазы, близкой к магнетиту, с температурой перехода Вервея 112...113 К. Это соответствует замещению атомов железа атомами примеси или вакансиями на уровне $\sim 0,01$ на формульную единицу [220, 221].

Если в результате гидро- или сольвотермальной обработки промежуточного продукта, полученного соосаждением железо- и титансодержащих компонентов, в качестве конечного продукта образуется магнетит, то параметры петель гистерезиса, измеренные для таких образцов при комнатной температуре, весьма слабо зависят от метода и продолжительности обработки. Отношение M_{rs}/M_s при этом составляет 0,13...0,17 для более стехиометричных образцов с температурой Вервея 112...113 К и 0,23 для образца с температурой Вервея 93 К. Кривые охлаждения при наличии поля ниже температуры Вервея во всех случаях проходят значительно выше, чем соответствующие кривые охлаждения при отсутствии по-

ля (см. рисунок 4.5). В случае магнетита, близкого к стехиометричному, соотношение между остаточными намагниченностями, приобретенными при температуре значительно ниже перехода Вервея, после охлаждения в нулевом и сильном магнитном поле соответственно (20 К; 2,5 Тл [257] или 1,8 К; 5 Тл в [247]) зависит от двух факторов:

- геометрического распределения осей легкого намагничивания в низкотемпературной моноклинной фазе [214, 258];
- характера кристаллографического двойникования, возникающего при пересечении сверху перехода Вервея [259–261].

В стехиометричных однодоменных зернах магнетита, не подверженных двойникованию ни при пересечении температуры Вервея, ни ниже нее, теоретическое соотношение между остаточной намагниченностью при наличии поля и при отсутствии поля составляет 1,66 [214]. С увеличением размера зерна это соотношение систематически падает до 0,3...0,5 в случае крупных многодоменных зерен [214, 260, 262]. В полученных нанокompозитах, содержащих близкий к стехиометричному магнетит, соотношение между остаточной намагниченностью при наличии поля и при отсутствии поля составляет $\sim 1,5$. Это указывает на субмикронные размеры зерен [262].

При осаждении оксида титана в суспензии частиц оксида железа полученные частицы в основном суперпарамагнитны (средний размер зерна $< 20...30$ нм) и характеризуются узкой петлей гистерезиса с коэрцитивной силой $\sim 0,1$ мТл, что обусловлено магнитостатическим взаимодействием (см. рисунок 4.4, б). Гидротермальная обработка приводит к окислению (значение M_s при комнатной температуре заметно снижается), а сольвотермальная обработка в среде изопропанола приводит к сдвигу (хотя и незначительному) состава осадка в сторону магнетита (от маггемита). С увеличением максимальных температур блокирования увеличивается и средний размер ферромагнитных частиц. Вероятно, в этом случае рост зерен оксида железа затруднен наличием в смеси большого количества частиц TiO_2 .

Значения магнитных параметров M_{rs}/M_s и H_{cr}/H_c , характеризующих гранулометрию образцов [195], позволяют предположить, что частицы образцов, полученных методом соосаждения, находятся в состоянии с неоднородным распределением магнитного момента, поскольку отношение M_{rs}/M_s лежит в пределах 0,13...0,23, а $H_{cr}/H_c = 2...3$. Для суперпарамагнитных образцов, полученных методом осаждения, отношение M_{rs}/M_s крайне мало ($\sim 0,002...0,003$). Экспериментально определить значение остаточной коэрцитивной силы H_{cr} по полученным данным не представляется возможным.

Примеры спектров ЯГР для образцов нанокompозитов, полученных методами соосаждения и осаждения, представлены на рисунке 4.6. Точки представляют экспериментальные данные, модельный спектр изображен сплошной красной линией.

В таблице 4.2 представлены параметры сверхтонкого взаимодействия для нанокompозитов $Fe_mO_n-Fe_{m-x}Ti_xO_n$, полученных методом соосаждения, до и после сольвоотермальной обработки в течение 24 и 72 ч. Во всех спектрах можно выделить секстеты, параметры которых хорошо согласуются с соответствующими референсными значениями для гематита и магнетита, и дублеты, соответствующие суперпарамагнитной фазе [263, 264]. В таблице 4.2 используются следующие обозначения: D – дублет; S – секстет; δ – изомерный сдвиг линий ЯГР; QS – квадрупольное расщепление; B_{hf} – индукция эффективного магнитного поля; S – площадь линий в % от общей площади спектра. Изомерные сдвиги приведены относительно α -Fe.

На рисунке 4.6, *a* представлен спектр нанокompозита, полученного методом соосаждения, до сольвоотермальной обработки. Он имеет сложную структуру и лучше всего описывается суммой двух дублетов и четырех секстетов. По своим параметрам дублеты принадлежат трехвалентному железу в октаэдрической позиции; это могут быть суперпарамагнитные частицы гематита или маггемита из-за отсутствия дублета двухвалентного железа. Секстет 3 с изомерным сдвигом $0,330 \pm 0,005$ мм/с и эффективным полем $49,348 \pm 0,072$ Тл можно отнести к атомам железа, занимающим октаэдрические позиции в кристаллической решетке гема-

тата. Секстеты 4 и 5 принадлежат магнетиту. Секстет 5, характеризующийся бóльшим изомерным сдвигом ($0,533 \pm 0,007$ мм/с) и меньшим эффективным полем ($44,700 \pm 0,160$ Тл), можно отнести к атомам двух- и трехвалентного железа, занимающим октаэдрические позиции в кристаллической решетке магнетита.

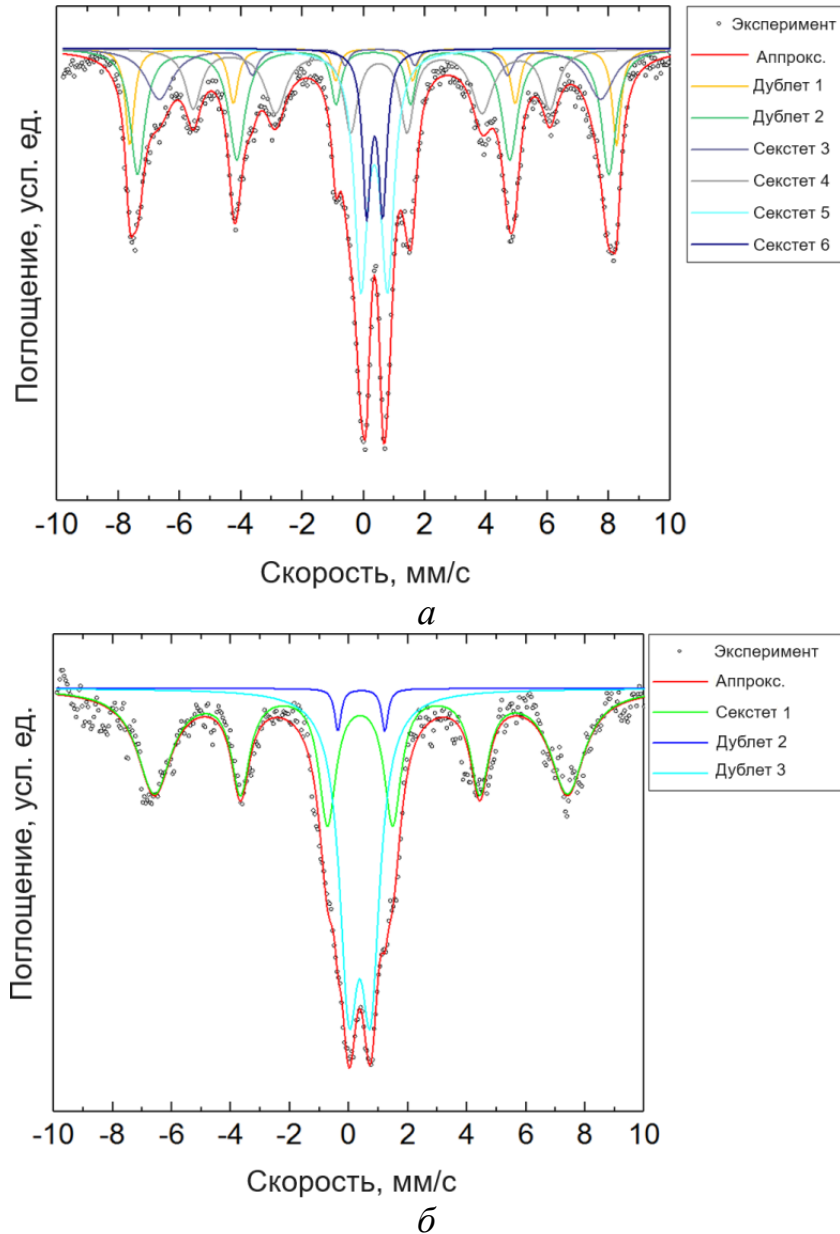


Рисунок 4.6 – Спектры ЯГР для наноконкомпозитов $Fe_mO_n-Fe_{m-x}Ti_xO_n$ при 295 К:
 а – образец, полученный методом соосаждения;
 б – образец, полученный методом осаждения [247]

Секстет 4 с изомерным сдвигом $\delta = 0,316 \pm 0,005$ мм/с и $B_{hf} = 47,770 \pm 0,053$ Тл соответствует атомам трехвалентного железа в тетраэдрическом положении в кристаллической структуре магнетита. Секстет с параметрами сверхтонкого взаи-

модействия $\delta = 0,379 \pm 0,006$ мм/с и $B_{hf} = 36,149 \pm 0,060$ Тл, вероятно, соответствует фазе гетита.

Таблица 4.2 – Параметры спектров ЯГР для образцов, полученных методом соосаждения, до и после сольвотермальной обработки в среде изопропанола в течение 24 и 72 ч [247]

Состояние нанокompозита	Параметры спектра ЯГР				
	Компонента спектра	δ , мм/с	QS , мм/с	B_{hf} , Тл	S , %
До обработки	<i>D</i> 1	0,346±0,003	0,868±0,055	–	19,4
	<i>D</i> 2	0,360±0,004	0,525±0,025	–	8,6
	<i>S</i> 3	0,330±0,005	0,035±0,011	49,350±0,072	10,7
	<i>S</i> 4	0,316±0,005	0,004±0,008	47,770±0,053	27,4
	<i>S</i> 5	0,533±0,007	0,001±0,008	44,700±0,160	11,6
	<i>S</i> 6	0,379±0,006	0,239±0,012	36,150±0,060	22,3
После обработки в течение 24 ч	<i>D</i> 1	0,558±0,015	1,542±0,068	–	5,3
	<i>D</i> 2	0,398±0,004	0,645±0,034	–	16,9
	<i>D</i> 3	1,070±0,005	0,827±0,006	–	2,0
	<i>S</i> 4	0,371±0,003	0,223±0,005	50,610±0,020	9,5
	<i>S</i> 5	0,287±0,003	0,031±0,005	48,270±0,020	24,7
	<i>S</i> 6	0,626±0,004	0,001±0,007	45,430±0,034	41,6
После обработки в течение 72 ч	<i>D</i> 1	0,272±0,024	0,583±0,009	–	12,2
	<i>D</i> 2	0,416±0,005	0,533±0,010	–	3,3
	<i>D</i> 3	1,130±0,007	0,609±0,013	–	7,9
	<i>S</i> 4	0,372±0,002	0,226±0,004	50,430±0,019	12,6
	<i>S</i> 5	0,300±0,003	0,045±0,005	48,190±0,021	26,2
	<i>S</i> 6	0,614±0,004	0,033±0,007	45,160±0,036	37,8

При разложении спектра образцов после сольвотермальной обработки в среде изопропанола наилучшую точность описания дает комбинация, включающая дублет двухвалентного железа. Кроме того, сольвотермальная обработка приводит к структурному изменению гетитовой фазы (в ряду исчезает соответствующий секстет с наименьшим $B_{hf} \approx 37$ Тл). Потенциально атомы железа создают структуру, подобную магнетиту, занимая преимущественно октаэдрические пози-

ции (или вакантные катионные позиции в структуре магнетита), о чем свидетельствует изменение доли соответствующего секстета. Образцы, прошедшие гидротермальную обработку, сохраняют гетитовую фазу, но магнетит в их составе меняет свою структуру, становясь более нестехиометричным. Вероятно, имеют место переходы типа «магнетит–гематит» или «магнетит–маггемит».

На рисунке 4.6, б представлен спектр наномпозита, полученного методом осаждения. Он также имеет сложную структуру, описываемую сильно уширенными линиями зеемановского расщепления и парамагнитным дублетом. Такие спектры указывают на суперпарамагнитное состояние частиц оксида железа в образце. Уширение линий секстета и появление дублета связаны с распределением частиц по размерам, а также различием кристаллографического окружения каждого атома железа.

Спектры образцов, полученных методом осаждения с последующей сольвотермальной обработкой в среде изопропанола, с достаточной точностью описываются комбинацией двух дублетов и одного секстета, параметры которой не позволяют однозначно определить химический состав соответствующей фазы. В случае гидротермальной обработки в течение 4 ч образца, полученного методом осаждения, его спектр несколько отличается, и для его лучшего описания требуется комбинация двух дублетов и двух секстетов. Внутренний секстет при этом аналогичен секстетам в образце до обработки или после сольвотермальной обработки в среде изопропанола в течение 4 ч. Внешний секстет характеризуется повышенным магнитным полем B_{hf} (50,533 Тл) и имеет параметры сверхтонкого взаимодействия, близкие к параметрам гематита. Присутствие суперпарамагнитных частиц маггемита–титаномаггемита и/или гематита может вызвать сильное понижение параметра B_{hf} [265, 266].

Наряду с методами изучения гранулометрического состава естественных и синтетических микро- и наноструктур на основе оксидов железа, примененными для исследования нанокомпозитов $Fe_mO_n-Fe_{m-x}Ti_xO_n$ [247], магнитная гранулометрия также опирается на результаты построения коэрцитивных спектров. В рамках

настоящей диссертационной работы этот подход был применен к модельным системам $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ [33] и $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$ [198] (см. также главу 3).

Безгистерезисная (идеальная) остаточная намагниченность нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ была получена при комнатной температуре в постоянном поле напряженностью 80 А/м и составила $1,7 \cdot 10^{-3}$ А·м²/кг (рисунок 4.7, а).

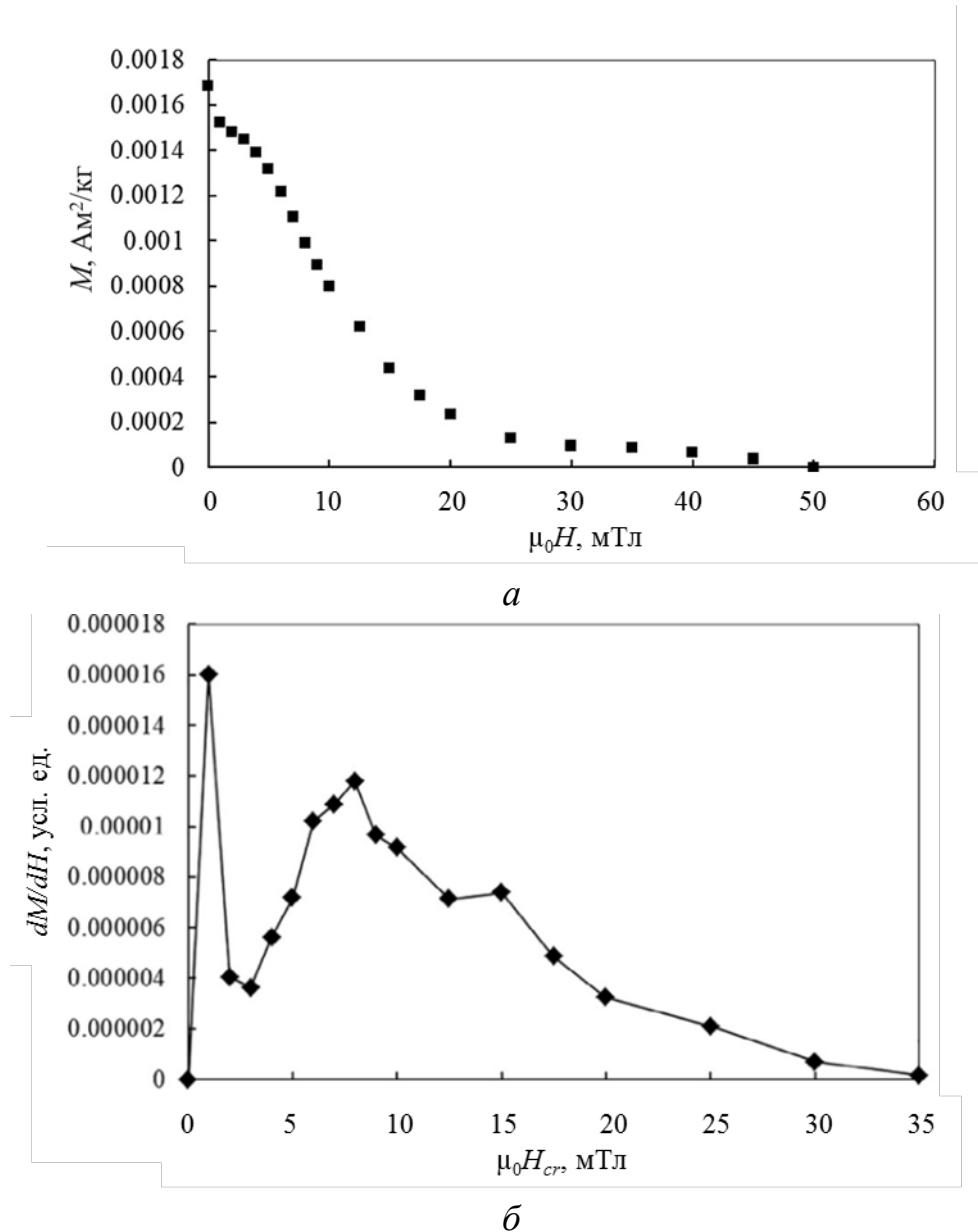


Рисунок 4.7 – Анализ безгистерезисной остаточной намагниченности НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$: а – кривая разрушения остаточной намагниченности; б – коэрцитивный спектр, построенный по кривой разрушения [33]

Намагниченность полностью разрушается переменным полем амплитудой 50 мТл. Анализ кривой разрушения безгистерезисной (идеальной) остаточной намагниченности позволяет предположить, что в образце нанокompозита присут-

ствуют как отдельные суперпарамагнитные частицы, так и состоящие из них кластеры. В модели однодоменных частиц предполагается, что переменное поле заданной амплитуды намагничивает магнитные частицы, имеющие коэрцитивную силу по остаточной намагниченности H_{cr} , примерно равную этой амплитуде. Следовательно, кривую разрушения остаточной намагниченности переменным полем можно рассматривать как приближительную модель спектра коэрцитивной силы по остаточной намагниченности или как коэрцитивный спектр. Полученные данные позволяют использовать кривые размагничивания для описания распределения по H_{cr} и, таким образом, с определенными оговорками выявить эффективное распределение частиц по размерам [195]. Дифференцируя кривую разрушения остаточной намагниченности, получаем коэрцитивный спектр, представленный на рисунке 4.7, б.

Как видно из рисунка 4.7, максимумы распределения соответствуют значениям $\mu_0 H_{cr} \approx 1$ мТл и $\mu_0 H_{cr} \approx 8$ мТл. Максимум в области низкой коэрцитивности, по-видимому, обусловлен отдельными магнитостатически взаимодействующими суперпарамагнитными НЧ, что согласуется с малым значением коэрцитивной силы, определенным по петле гистерезиса (см. главу 2). Широкий максимум между 8 мТл и 15 мТл, вероятно, связан с образованием кластеров, состоящих из нескольких объединенных суперпарамагнитных НЧ. Эти кластеры также вносят основной вклад в безгистерезисную (идеальную) остаточную намагниченность, обусловленную преимущественно крупными частицами с наибольшей коэрцитивной силой.

Если нормализовать площадь под кривой $dM(H)/dH$, то относительная доля НЧ (или их агрегатов) со значениями $\mu_0 H_{cr}$ от 0 до 3 мТл составит около 13 %, а более крупные частицы (или агрегаты) со значениями $\mu_0 H_{cr}$ от 3 мТл до 30 мТл будут составлять примерно 87 %. Среднее значение $\mu_0 H_{cr}$, определенное по рисунку 4.8 (с учетом точности измерения значения безгистерезисной (идеальной) остаточной намагниченности), составляет 10...13 мТл.

Таким образом, совместное применение для анализа нанокomпозитов с оксидами железа методов ДРС, ПЭМ, спектроскопии ЯГР и построения коэрцитив-

ных спектров позволяет достоверно определять закон распределения зерен по размерам. В целом для анализируемых в настоящей работе синтетических и естественных структур с оксидами железа установлено, что распределение по размерам описывается логнормальным законом [33, 248]. При этом доля частиц (зерен), находящихся в различных магнитных состояниях (суперпарамагнитном, стабильном однодоменном, псевдооднодоменном и многодоменном), может быть рассчитана в предположении, что площадь под кривой для определенного диапазона объемов соответствует доле частиц [267–269]. Плотность вероятности логнормального распределения (рисунок 4.8) определяется выражением [248]:

$$\varphi(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x/\alpha))^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4.1)$$

где $x = v/v_p$ – объем, приведенный к среднему значению; σ – стандартное отклонение; α – среднее значение. Логарифмический масштаб на рисунке 4.8 используется для того, чтобы можно было увидеть площадь суперпарамагнитных частиц, поскольку масштаб по оси x изменяется на 6 порядков.

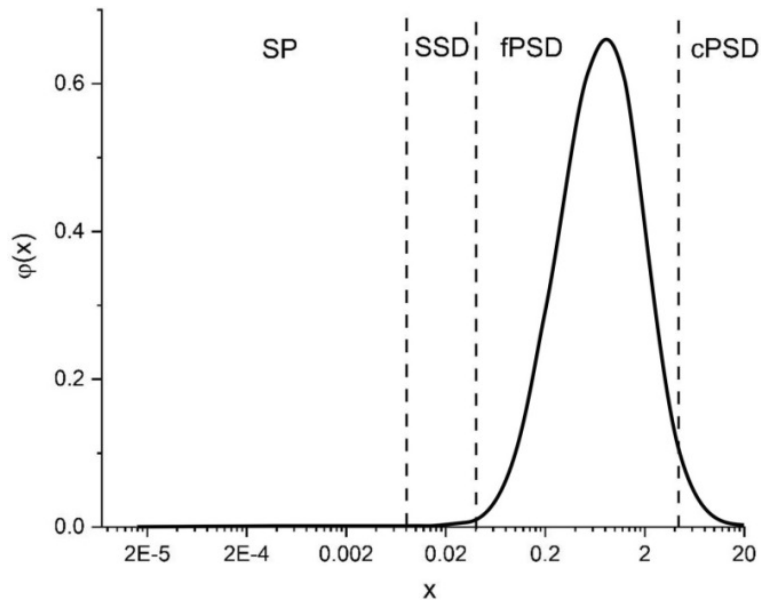


Рисунок 4.8 – Логнормальное распределение относительных объемов магнитных наночастиц: SP – суперпарамагнитные; SSD – стабильные однодоменные; fPSD – «мелкие» псевдооднодоменные; cPSD – «крупные» псевдооднодоменные [248]

Для случая, рассмотренного в [248], рассматриваются четыре диапазона размеров частиц, соответствующие различным магнитным состояниям: суперпа-

рамагнитные, стабильные однодоменные, «мелкие» псевдооднодоменные и «крупные» псевдооднодоменные частицы с соответствующими диаметрами 2...20, 20...30, 30...150 и 150...1000 нм. Введем относительные доли частиц, соответствующие указанным выше магнитным состояниям: n_{sp} , n_{ssd} , n_{fpsd} и n_{cpsd} . Относительная доля каждой группы определяется выражением [248]:

$$n = \frac{\int_{x_1}^{x_2} \varphi(x) dx}{\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \varphi(x) dx}, \quad (4.2)$$

где x_1 и x_2 – нижний и верхний пределы диапазона объемов данной группы частиц соответственно; x_{\min} и x_{\max} – минимальный и максимальный относительные объемы частиц, соответственно. Результаты расчета с использованием формул (4.1) и (4.2) применительно к образцам естественных магнитных структур, полученным путем измельчения магнетитовой руды Ковдорского месторождения, приведены далее.

4.2 Суперпарамагнетизм литогенных и биогенных структур с оксидами железа

Исследования естественных и природоподобных магнитных структур позволили выявить важную особенность, отличающую их от синтетических структур: общее содержание ферримагнитной фазы может быть на несколько порядков меньше (например, в искусственных аналогах природных импактных стекол [270]). Это не позволяет достоверно обнаружить присутствие сильномагнитной фазы (магнетит, маггемит или иные) с применением классических методов (например, метода РФА или метода вибрационной магнитометрии), но применение комплекса экспериментальных методов (см. далее) и моделирования позволяет решить данную задачу [270]. В качестве примеров природных объектов с низким содержанием зерен, находящихся в суперпарамагнитном состоянии, или с низким содержанием ферримагнитной фазы в целом были рассмотрены литогенные структуры (магнетитовая руда Ковдорского месторождения) и биогенные

структуры (раковины фораминифер с железосодержащими включениями) [248–250].

Исходным сырьем для приготовления образцов литогенных структур с оксидами железа служил фрагмент магнетитовой руды Ковдорского месторождения массой $\sim 0,6$ кг и объемом $\sim 0,0002$ м³, предоставленный доцентом кафедры ФЗ СПбГУ к. ф.-м. н., доц. Е. С. Сергиенко из коллекции СПбГУ. Измельчение осуществлялось в ИЦ ЦМИД СПбГЭТУ «ЛЭТИ» с использованием стального молота и наковальни до среднего размера зерен менее 1 мм. СЭМ-изображения образца измельченной магнетитовой руды, полученные в Научном парке СПбГУ с использованием микроскопа S-3400N («Hitachi», Япония), приведены на рисунке 4.9. Частицы измельченной руды представляют собой обломки кристаллического магнетита с включениями, типичными для Ковдорского месторождения [271].

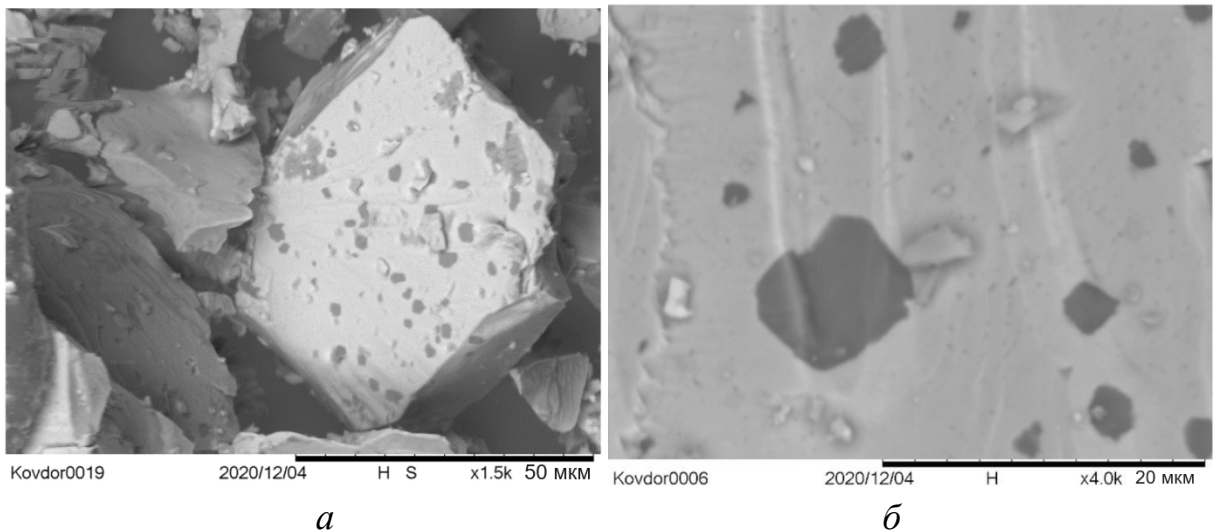


Рисунок 4.9 – СЭМ-изображения образца измельченной магнетитовой руды Ковдорского месторождения: *a* – увеличение 1500 крат; *б* – 4000 крат. Кристаллический магнетит (светлый) содержит включения шпинели (темный); видно наличие субмикронных частиц магнетита [248]

В качестве образцов биогенных структур с оксидами железа использовали раковины фораминифер, полученные из проб голоценовых и верхнеплейстоценовых отложений, собранных в ходе исследований, проводимых Полярной морской геодезической экспедицией на научно-исследовательском судне «Профессор Логачев» в российском разведочном районе Срединно-Атлантического хребта [249].

Первичная пробоподготовка заключалась в разделении проб осадков на магнитную и немагнитную фракции с помощью магнита Сочнева на базе Научного парка СПбГУ. При этом в образцах присутствовали не только раковины, но и фрагменты различных магнитных материалов из осадков. Далее с помощью стереомикроскопа M205C («Leica», Германия) из магнитной фракции отделяли только раковины фораминифер с железосодержащими включениями.

Методом травления сфокусированным ионным пучком (FIB-травление) были определены характеристики внутреннего строения и послойный состав оболочки. Для этого была выбрана раковина фораминиферы с полностью замещенным железосодержащей оболочкой кальцитовым скелетом (рисунок 4.10, *а*). Скелетные кристаллы магнетита локализованы на поверхности оболочки вдоль слоистой структуры. Максимальная глубина кратера составила 30 нм (рисунок 4.10, *б*). В кратере, полученном FIB-травлением, видно, что слоистая структура серпентина с включениями мелких зерен магнетита сохраняется и внутри раковины.

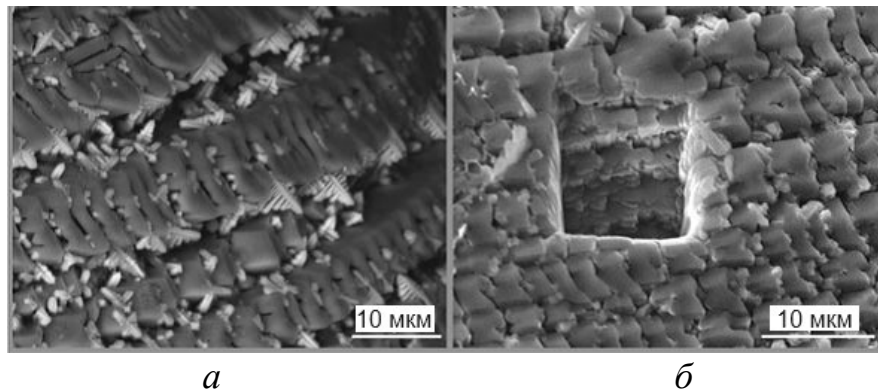
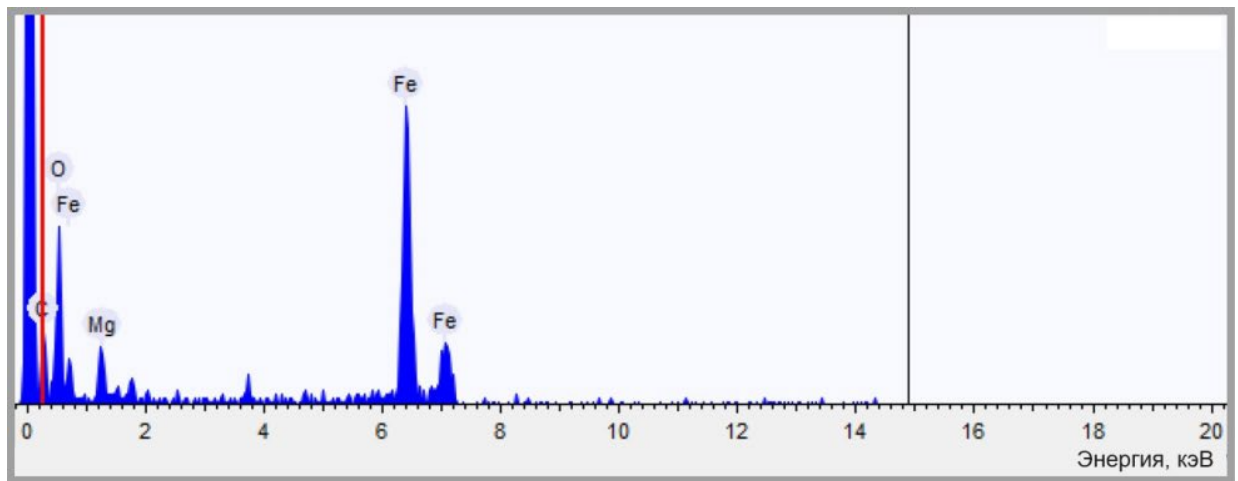


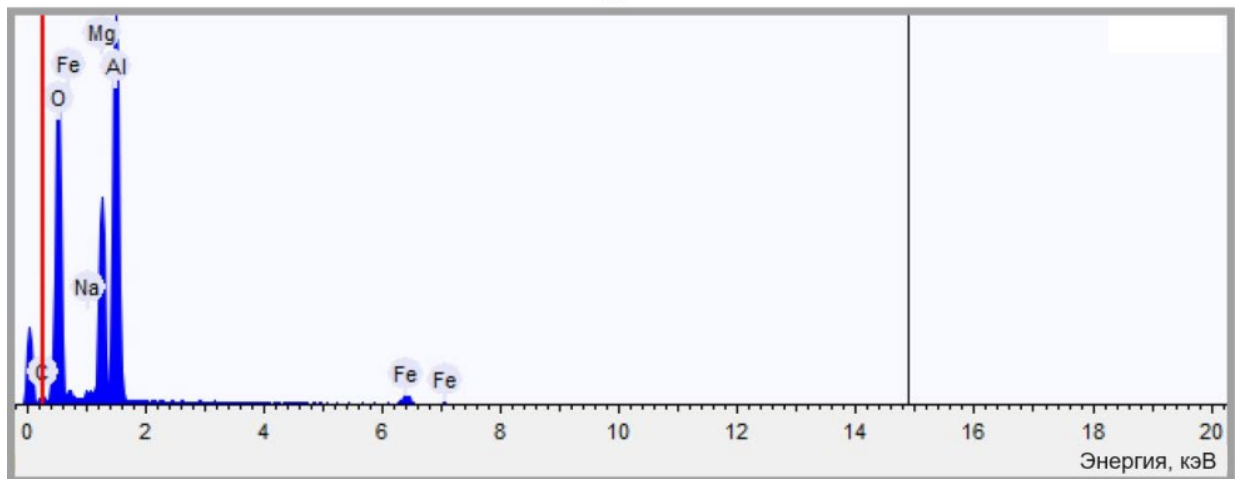
Рисунок 4.10 – СЭМ-изображения раковины фораминиферы до (*а*) и после (*б*) FIB-травления [249]

Анализ элементного состава литогенных и биогенных структур проводился методом РСМА на базе Научного парка СПбГУ с использованием микроскопа S-3400N («Hitachi», Япония) с приставкой для РСМА и установки QUANTA200 3D («FEI», Нидерланды) с приставкой Pegasus 4000 («EDAX», США). Рентгеновские спектры измельченной магнетитовой руды Ковдорского месторождения, а также включений шпинели и силикатов Ca, K, Mg и Al представлены на рисунке 4.11. Кристаллы магнетита содержат магний, что согласуется с литературными данными.

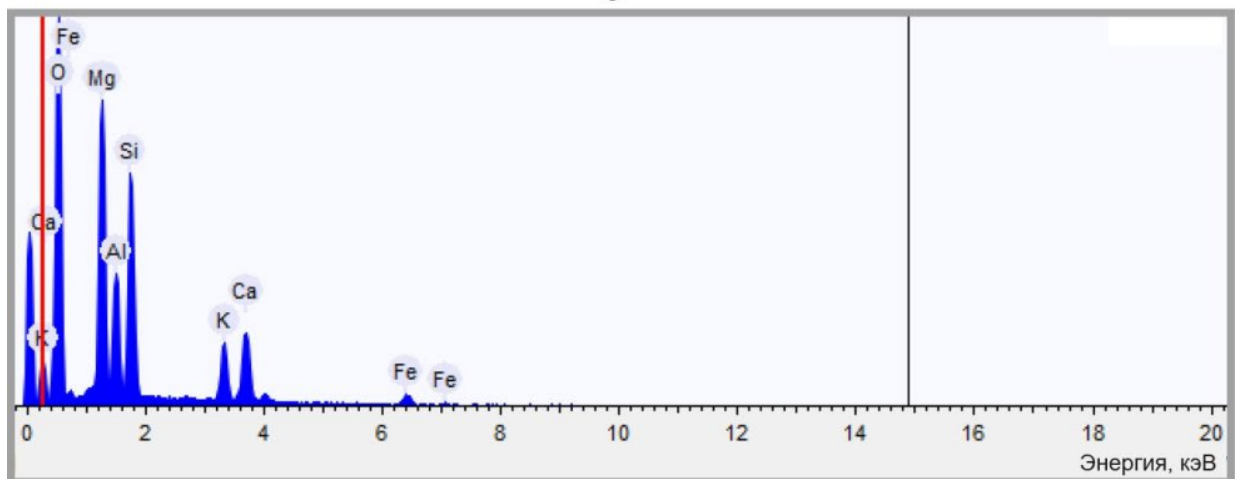
ми [271]. Анализ элементного состава образца позволяет предположить наличие достаточного количества ферримагнитных оксидов железа, в которых в ряде случаев атомы Fe могут быть замещены атомами Mg и Al.



а



б



в

Рисунок 4.11 – Спектры РСМА измельченной магнетитовой руды Ковдорского месторождения: *а* – для зерна магнетита; *б* – для включений шпинели; *в* – для включений силикатов Ca, K, Mg и Al [248]

В таблице 4.3 представлены результаты количественного анализа фазового состава образца магнетитовой руды методом РФА, выполненного в Научном парке СПбГУ с использованием дифрактометра D2 Phaser («Bruker», Германия) и программного комплекса для анализа дифрактограмм PDXL-2 («Rigaku», Япония) с базой данных дифрактограмм PDF-2 (ICDD, 2011). Преобладающей кристаллической фазой является магнетит, характеризующийся параметром кристаллической решетки $0,8397 \pm 0,0001$ нм, что близко к эталонному значению для стехиометричного магнетита [232].

Таблица 4.3 – Количественный фазовый анализ измельченной магнетитовой руды (приведены массовые доли компонентов в %) по данным полнопрофильного анализа методом Ритвельда [248]

Кристаллическая фаза	Массовая доля, %
Магнетит	47,9
Оливин	15,2
Кальцит	11,1
Доломит	11,1
Слюда (флогопит)	4,4
Шпинель	3,4
Хлорит	3,0
Гематит	1,6
Пироксены	1,3
Плагиоклаз	1,0

Таким образом, руда Ковдорского месторождения содержит большое количество оксидов железа, в первую очередь – нестехиометричный магнетит, в котором железо замещено магнием и алюминием.

По данным исследования элементного состава методом РСМА (таблица 4.4) раковины фораминифер имеют преимущественно карбонатный (кальцитовый) состав. Раковины могут быть как неизменными, так и затронутыми перекристаллизацией с укрупнением зерен кальцита или его замещением опалом. Корки и наросты отмечаются и на внешней, и на внутренней поверхностях раковин. При этом внутренние корки раковин первого типа состоят из оксидов (гид-

оксидов) железа, а в наростах и корках на раковинах второго типа обнаруживаются железо и марганец. Вероятно, это агрегаты оксидов и гидроксидов железа и марганца. Кроме оксидов встречается и пирит в виде отдельных агрегатов, иногда фрамбоидов.

Таблица 4.4 – Содержание химических элементов в железосодержащих образованиях образцов раковин фораминифер *Orbulina universa* по данным РСМА (приведены массовые доли в % за вычетом углерода) [250]

Элемент	Образец с биогенными магнитными включениями	Образец, полученный гидротермальной обработкой
O	30,57	30,83
Mg	3,07	–
Al	3,74	1,17
Si	5,01	1,69
P	1,77	5,57
S	–	0,79
K	–	–
Ca	10,11	20,57
Ti	–	–
Mn	19,12	–
Fe	26,61	39,38

Для сравнения был получен образец, представляющий собой порошковый препарат, состоящий из истертых раковин вида *Orbulina universa*, исходно не содержащих заметных внутренних и внешних темных включений. При этом была предпринята попытка экспериментально воспроизвести гидротермальные условия образования железосодержащих фаз на раковинах фораминифер [272–275], чтобы подтвердить или опровергнуть гипотезу о биогенном происхождении исследуемых магнитных включений. С этой целью на базе кафедры ФХ СПбГЭТУ «ЛЭТИ» к. х. н., доцент А. Н. Бугров разработал оригинальную методику синтеза НЧ оксидов железа в водной суспензии раковин фораминифер. Для этого к 14 мл дистиллированной воды при непрерывном перемешивании добавляли навеску «чистых» незамещенных кальцитовых раковин массой 100 мг. Затем в полученной суспензии растворяли 0,001 моль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ («ЛенРеактив», Россия) и 0,002 моль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ («РеактивТорг», Россия). После этого соосаждались гидроксиды железа (II) и (III) 25 %-м раствором аммиака до выпадения темно-зеленого осадка ($\text{pH} = 12$). Полученную реакционную смесь переносили в тефлоновую

ячейку стального автоклава объемом 15 мл. Автоклав герметично закрывали и проводили изотермическую выдержку его содержимого при 180 °С и 100 МПа в течение 4 часов. Далее фораминиферы с наночастицами оксидов железа на поверхности извлекали из автоклава, троекратно промывали дистиллированной водой и сушили при 60 °С до получения постоянной массы.

Петля статического гистерезиса магнетитовой руды, измеренная при комнатной температуре с использованием прибора Lake Shore 7410 («Lake Shore Cryotronics», США) в Научном парке СПбГУ, представлена на рисунке 4.12. Удельный магнитный момент насыщения M_s составляет 40,88 А·м²/кг, остаточный удельный магнитный момент насыщения $M_{rs} = 2,27$ А·м²/кг, их соотношение $M_{rs}/M_s = 0,056$. Коэрцитивная сила $\mu_0 H_c$ равна 4,12 мТл, коэрцитивная сила по остаточной намагниченности $\mu_0 H_{cr}$ равна 13,8 мТл, их отношение $H_{cr}/H_c = 3,35$.

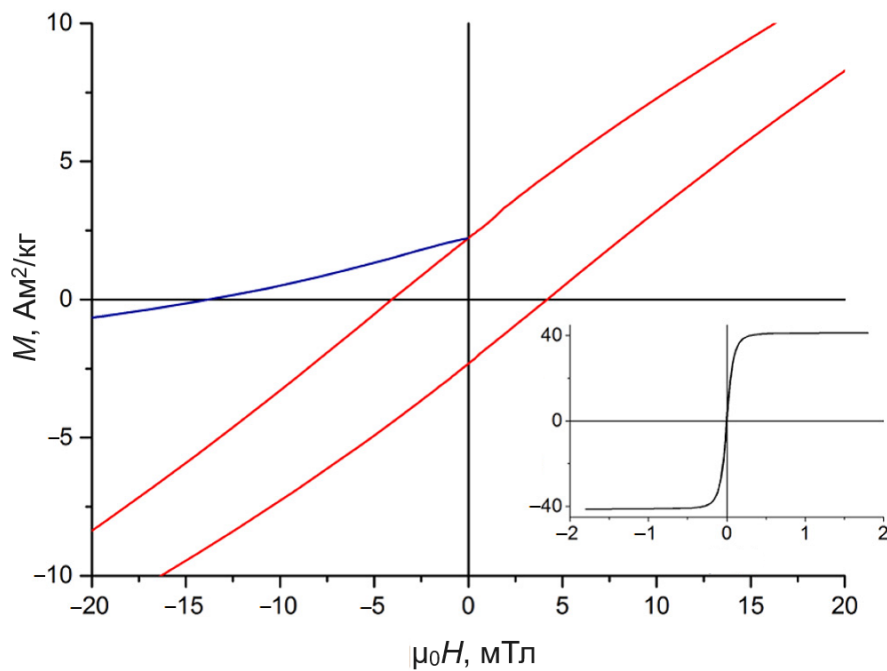


Рисунок 4.12 – Петля гистерезиса и кривая размагничивания остаточной намагниченности полем противоположного знака для измельченной магнетитовой руды Ковдорского месторождения. Полная петля показана на вставке [248]

Удельный магнитный момент насыщения составляет ~ 40 % от значения для стехиометричного магнетита (92...94 А·м²/кг [53, 232]). Это заметно ниже массовой доли магнетита, предполагаемой по данным РФА (около 48 %), и может быть связано с замещением атомов железа атомами магния, алюминия или вакансиями.

Значение коэрцитивной силы характерно для многодоменного состояния, которое для магнетита лежит в диапазоне $\mu_0 H_c < 1 \dots 10$ мТл [276]. При этом соотношение M_{rs}/M_s в несколько раз превышает значения, характерные для многодоменного состояния магнетита, $0,01 \dots 0,02$ [277]. Поэтому можно предположить, что большинство зерен магнетита находится в малодоменном состоянии (часто называемом вихревой структурой или псевдооднодоменным состоянием в контексте магнетизма горных пород [278–280]).

На рисунке 4.13 представлена температурная зависимость начальной восприимчивости χ для магнетитовой руды, полученная с использованием установки Lake Shore 7410 («Lake Shore Cryotronics», США) в Научном парке СПбГУ. Температуры Кюри, определенные по минимумам производных по температуре, составляют 530 °С при нагревании и 520 °С при охлаждении, что на $45 \dots 55$ °С ниже точки Кюри для чистого магнетита [232, 281] и может быть объяснено заменой примерно 5 % катионов Fe на катионы Mg и, возможно, также на катионы Al. На то же указывает и отсутствие перехода Вервея [252] на низкотемпературных участках зависимости $\chi(T)$.

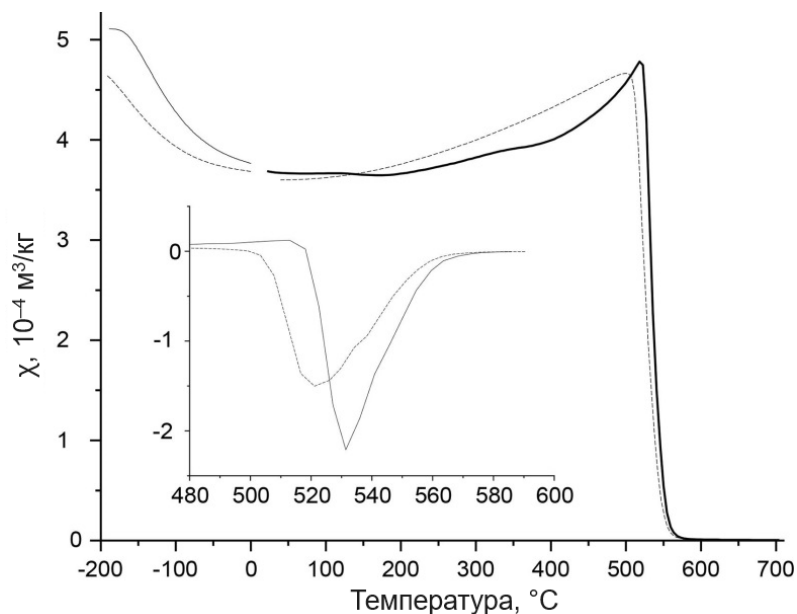


Рисунок 4.13 – Температурная зависимость начальной восприимчивости χ измельченной магнетитовой руды Ковдорского месторождения в диапазоне -192 °С... $+700$ °С. Первая низкотемпературная кривая и кривая нагрева показаны сплошными линиями, кривая охлаждения и вторая низкотемпературная кривая, записанная после нагрева до 700 °С, – пунктиром. На вставке показаны дифференциальные кривые нагрева и охлаждения $d\chi(T)/dT$ [248]

Спектр ЯГР был получен в ИГГД РАН на Fe^{57} с использованием прибора СМ 2201 при регистрации гамма-излучения в геометрии «на пропускание». Для получения гамма-квантов использовался источник Co^{57} активностью $4 \cdot 10^8$ Бк. В эксперименте использовался режим постоянного ускорения, опорный сигнал в доплеровском модуляторе спектрометра имел пилообразную форму. Шкалу скоростей калибровали с использованием фольги из $\alpha\text{-Fe}$ толщиной 6 мкм при комнатной температуре. Обработка экспериментальных спектров проводилась с помощью программы MossFit, разработанной в ИГГД РАН. Спектр ЯГР, полученный при комнатной температуре, показан на рисунке 4.14, а соответствующие параметры сверхтонкого взаимодействия приведены в таблице 4.5.

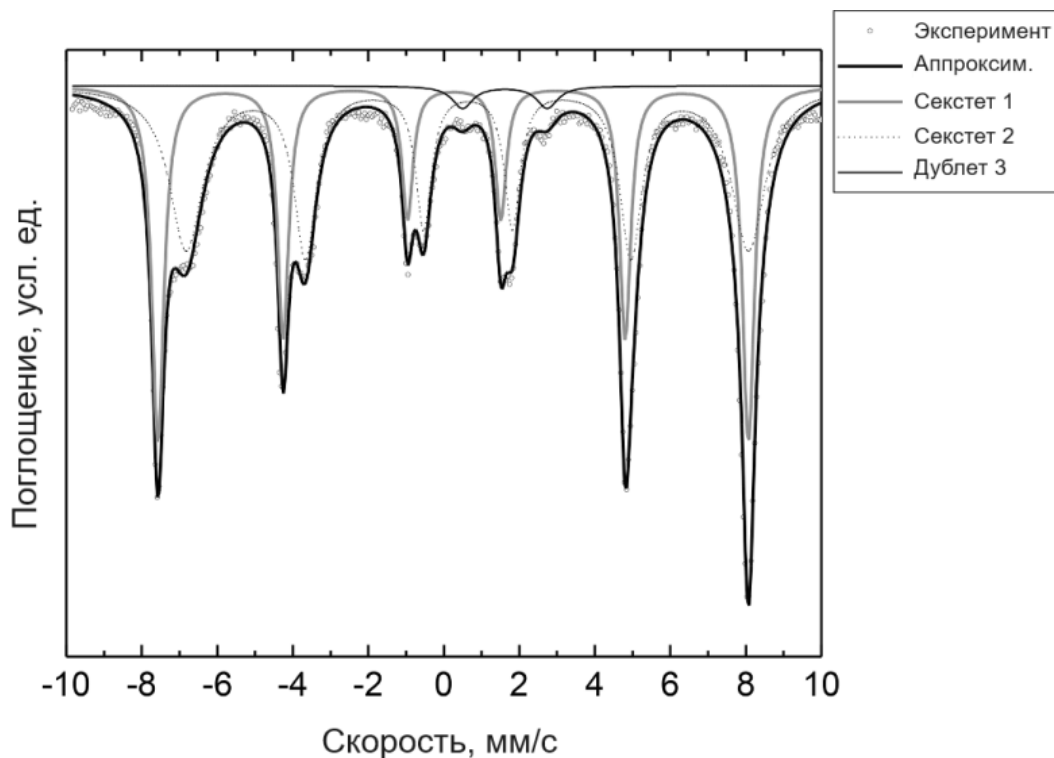


Рисунок 4.14 – Спектр ЯГР измельченной магнетитовой руды Ковдорского месторождения при комнатной температуре [248]

Таблица 4.5 – Параметры сверхтонкого взаимодействия, определенные по спектру ЯГР для образца магнетитовой руды [248]

Компонента спектра	Параметры спектра ЯГР				
	Fe	δ , мм/с	QS , мм/с	B_{hf} , Тл	S , %
Секстет Fe(1)	Fe^{3+}	$0,262 \pm 0,001$	$0,026 \pm 0,003$	$48,587 \pm 0,010$	42,00
Секстет Fe(2)	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$0,634 \pm 0,000$	$0,018 \pm 0,007$	$46,260 \pm 0,037$	55,71
Дублет Fe(3)	Fe^{2+}	$1,619 \pm 0,037$	$2,241 \pm 0,068$	–	2,29

В таблице 4.5 δ – изомерный сдвиг линий ЯГР; QS – квадрупольное расщепление; B_{hf} – эффективное магнитное поле; S – площадь линий в % от общей площади спектра. Изомерные сдвиги даны относительно α -Fe.

Наиболее точно спектр описывается суммой двух секстетов и дублета. Двухвалентному железу соответствует низкоинтенсивный дублет с параметрами изомерного сдвига (δ) и квадрупольного расщепления (QS) 1,619 и 2,241 мм/с, соответственно. Параметры сверхтонкого взаимодействия секстетов хорошо согласуются с известными параметрами для магнетита [282]. Секстет Fe (1) с эффективным магнитным полем $B_{hf} = 48,587$ Тл соответствует двухвалентному железу в тетраэдрической позиции, а секстет Fe (2) с $B_{hf} = 46,260$ Тл соответствует октаэдрической позиции катионов трехвалентного и двухвалентного железа. Отношение площадей секстетов Fe(1)/Fe(2) ($\sim 0,75$), позволяет предположить, что исследуемый образец нестехиометричен, поскольку для стехиометричного магнетита соотношение интенсивностей площадей секстетов близко к 1:2 [264]. Обращает на себя внимание небольшое уширение линий спектра ЯГР, что указывает на наличие фракции зерен, обладающих суперпарамагнитными свойствами [248].

На рисунке 4.15 представлена петля гистерезиса и кривая размагничивания остаточной намагниченности полем противоположного знака для раковин фораминифер с железосодержащими включениями, по которым определялись значения удельного магнитного момента насыщения M_s , удельного остаточного магнитного момента насыщения M_{rs} , коэрцитивной силы H_c и коэрцитивной силы по остаточной намагниченности H_{cr} .

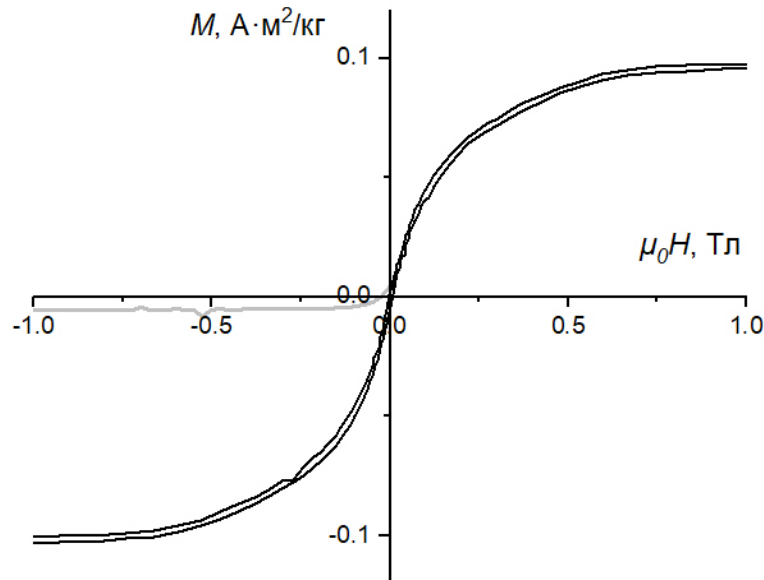


Рисунок 4.15 – Петля гистерезиса и кривая размагничивания остаточной намагниченности полем противоположного знака для раковин фораминифер с железосодержащими включениями [250]

Измерения проводились как на порошках, представляющих собой растертые раковины фораминифер одного типа замещения, так и на одиночных раковинах в максимальном поле 7 Тл при 295 К с помощью установки MPMS 3 («Quantum Design», США) в режиме вибрационного магнитометра с логарифмическим инкрементом поля.

В таблице 4.6 приведены массы и параметры магнитного гистерезиса исследуемых образцов. Согласно данным магнитной гранулометрии [195] значения отношений M_{rs}/M_s и H_{cr}/H_c для всех образцов указывают на то, что в них содержится значительное количество достаточно крупных одно- и малодоменных (псевдооднодоменных) частиц, а в искусственном образце (полученном гидротермальной обработкой) должно присутствовать большое количество более мелких (суперпарамагнитных) частиц.

Таблица 4.6 – Параметры магнитного гистерезиса образцов фораминифер [250]

Образец	Параметры магнитного гистерезиса					
	$\mu_0 H_c$, мТл	$\mu_0 H_{cr}$, мТл	M_s , А·м ² /кг	M_{rs} , А·м ² /кг	H_{cr}/H_c	M_{rs}/M_s
Естественный	7,0	20,0	0,090	0,0040	2,9	0,044
Искусственный	0,15	7,0	1,700	0,0120	46,7	0,007

Доля суперпарамагнитных НЧ в образце магнетитовой руды Ковдорского месторождения была дополнительно оценена измерением импульсных характеристик намагничивания. Для этого была собрана двухкатушечная коаксиальная система, аналогичная использованной в [283]. При измерениях использовалось стандартное оборудование для ТЕМ-зондирования (от «transient electromagnetic» – переходный электромагнитный процесс) – прибор ТЕМ-FAST [248]. Катушка генератора подключалась к выходу прибора ТЕМ-FAST в качестве нагрузки через ограничивающее сопротивление (рабочий ток составлял 3,7 А), а катушка приемника подключалась ко входу прибора. Управление устройством осуществлялось с персонального компьютера.

Порошок измельченной магнетитовой руды засыпался в стеклянную пробирку диаметром 14 мм, помещенную в центр приемной катушки диаметром рабочего пространства 55 мм и ориентированную вдоль ее центральной оси. Диапазон рабочего времени, ограниченный снизу – длительностью собственного переходного процесса системы и сверху – уровнем шума оборудования ($\sim 0,1$ мкВ) для исследуемого образца, составлял 30...1000 мкс. Соотношение длительности импульса к длительности паузы в аппарате ТЕМ-FAST составляет 3:1. Измерения на образцах силикатных кирпичей, содержащих смесь маггемита и других оксидов железа и демонстрирующих суперпарамагнитные свойства [284], показали, что конечная длительность импульса не влияет на регистрируемые переходные процессы в пределах погрешности измерения во всем рабочем диапазоне времени. Результаты измерений импульсной переходной характеристики, представленной в виде зависимости измеряемого напряжения ε , нормированного на ток I_0 в катушке генератора, на образце порошка магнетитовой руды представлены на рисунке 4.16. Характеристика получена усреднением по пяти измерениям. Экспериментально получен степенной закон вида $\varepsilon(t)/I_0 = a \cdot t^{-b}$, где значение измеряемого сигнала характеризуется коэффициентом a , а скорость затухания – коэффициентом b . Для оценки коэффициента b использовался интервал измерений 30...1000 мкс.

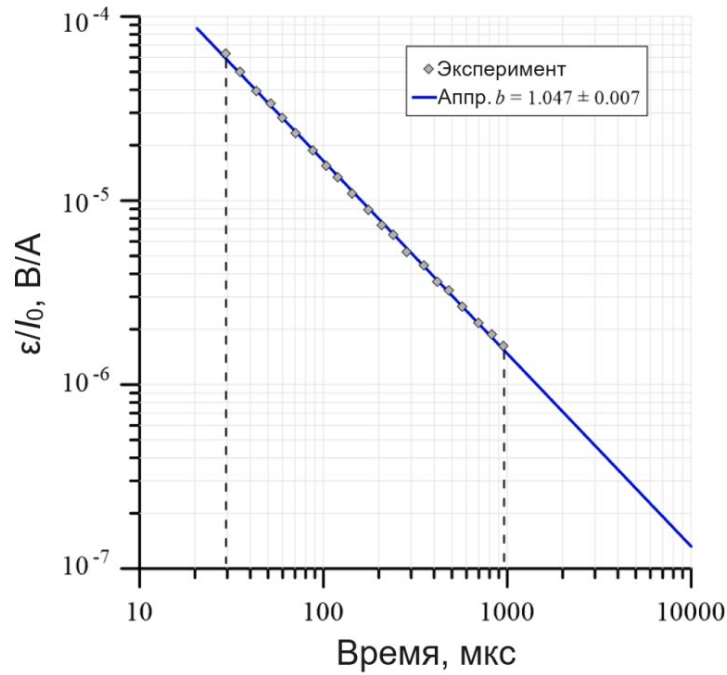


Рисунок 4.16 – Импульсная переходная характеристика для образца руды Ковдорского месторождения. Ромбы – экспериментальные точки. Прямая – степенная аппроксимация характеристики в интервале времени 30...1000 мкс с оценкой соответствующего показателя степени [248]

Учитывая частотно-временное согласование $f = 1/2\pi t$, этот временной интервал соответствует частотному интервалу 160...5300 Гц, частично перекрытому полосой пропускания моста для измерения магнитной восприимчивости МФК1-ФА («AGICO», Чехия), используемого при измерениях зависимости магнитной восприимчивости от амплитуды и частоты магнитного поля (рисунок 4.17). Измерения проводились в Научном парке СПбГУ.

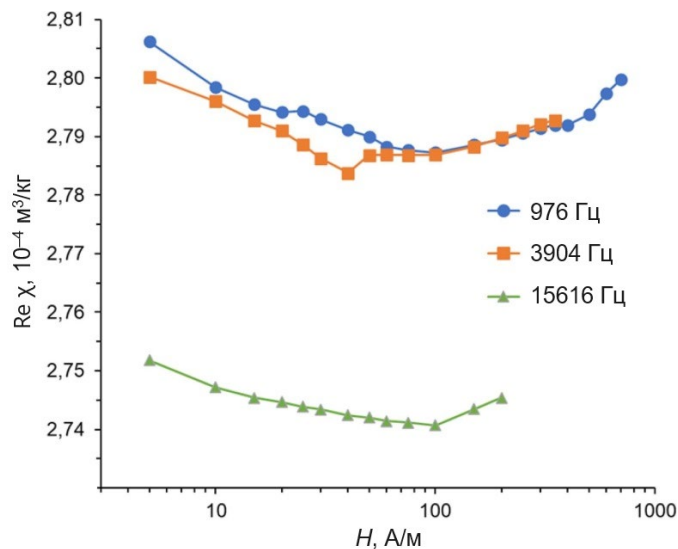


Рисунок 4.17 – Частотно-полевая зависимость действительной части магнитной восприимчивости для образца руды Ковдорского месторождения [248]

Показатель степени b немного превышает 1, что указывает на то, что распределение времен релаксации отличается от равномерного в логарифмическом масштабе, как это было продемонстрировано методом численного моделирования в [283]. Однако разница невелика, и в качестве исходного предположения можно использовать модель равномерного распределения.

Поскольку импульсный переходный процесс позволяет предположить наличие суперпарамагнитных частиц в магнетитовой руде, частотно-полевая зависимость начальной магнитной восприимчивости χ была измерена на трех частотах (976, 3904 и 15616 Гц) в возбуждающих полях амплитудой до 700, 350 и 200 А/м, соответственно (см. рисунок 4.17). Видно, что восприимчивости на двух нижних частотах очень близки друг к другу, а на частоте 15616 Гц восприимчивость ниже на $\Delta\chi = 0,054 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$. На основе этой разности можно рассчитать значение частотно-зависимой восприимчивости.

Измерения зависимости магнитной восприимчивости от амплитуды поля возбуждения на трех рабочих частотах (976, 3904 и 15616 Гц), выполненные аналогичным способом для раковин фораминифер (рисунок 4.18), показывают наличие в ферромагнитной фазе частиц, находящихся в суперпарамагнитном состоянии [269, 285, 286].

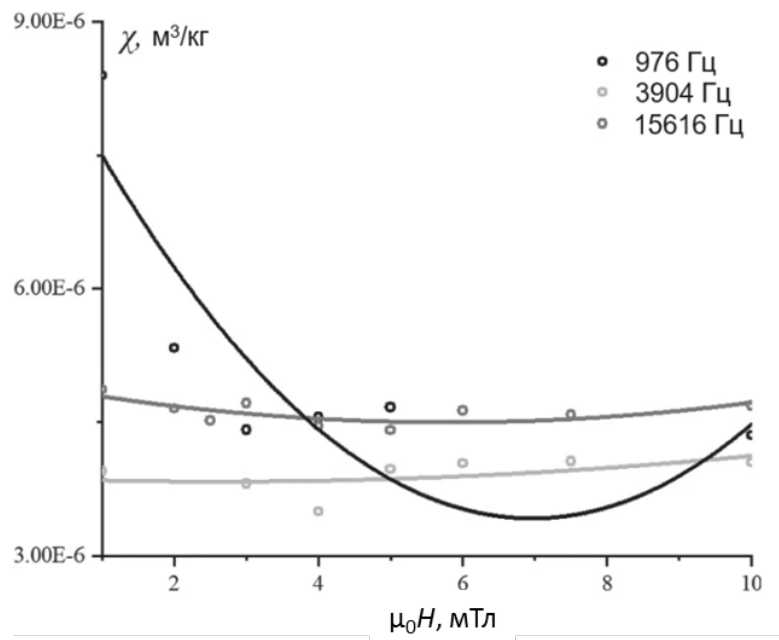


Рисунок 4.18 – Частотно-полевая зависимость действительной части магнитной восприимчивости для раковин фораминифер [249]

Значения χ невелики ($\sim 10^{-6}$ м³/кг), что указывает на очень малое количество магнитной фазы. Как следствие, на графике наблюдается большой разброс значений.

В [248] описано моделирование магнитных состояний ферромагнитных зерен в образце магнетитовой руды Ковдорского месторождения. По результатам измерений магнитной восприимчивости на различных частотах можно определить относительный вклад суперпарамагнитной составляющей ферромагнитной фазы в образце, используя частотно-зависимую восприимчивость [287]. Наиболее вероятные диапазоны характерных размеров и магнитных характеристик частиц в различных состояниях были оценены с использованием приближения логнормального распределения частиц по объему (см. рисунок 4.8) и модели однодоменных диполь-дипольно взаимодействующих частиц, разработанных д. ф.-м. н., доц. П. В. Харитонским [174, 288].

Используя экспериментальную зависимость магнитной восприимчивости χ образца магнетитовой руды (рисунок 4.17), определим значения восприимчивости на верхней (χ_{lf}) и нижней (χ_{hf}) частотах в нулевом поле. По ним можно рассчитать значение частотно-зависимой восприимчивости (*fd*-фактор) [287]:

$$fd = \frac{\chi_{lf} - \chi_{hf}}{\chi_{lf}} \cdot 100 \% . \quad (4.3)$$

Поскольку высокие и низкие частоты в эксперименте различаются в 16, а не в 10 раз, как при измерениях на приборе Bartington MS2 [287], для получения значения частотно-зависимой восприимчивости за частотную декаду необходимо домножить знаменатель выражения (4.3) на $\lg 16$ [286]:

$$fd = \frac{\chi_{lf} - \chi_{hf}}{\chi_{lf} \lg(f_2 / f_1)} \cdot 100 \% . \quad (4.4)$$

Используя приближение логнормального распределения частиц по объему и модель однодоменных диполь-дипольно взаимодействующих частиц [33], были рассчитаны наиболее вероятные диапазоны характерных размеров и магнитных характеристик частиц в различных состояниях. Долю суперпарамагнитных ча-

стиц, вносящих вклад в величину fd , можно рассчитать в предположении логнормального распределения частиц по объему (рисунок 4.8) [267–269]. Рассчитанные по результатам моделирования значения средних размеров частиц d , относительных долей частиц n и их объемных концентраций c для образца магнетитовой руды приведены в таблице 4.7. Теоретическое значение эффективной намагниченности насыщения составило $I_{s \text{эфф}} = 210$ кА/м, остаточной намагниченности насыщения – $I_{rs \text{эфф}} = 40$ кА/м.

В таблице 4.7 аббревиатурами SP, SSD, fPSD и cPSD обозначены суперпарамагнитные, стабильные однодоменные, «мелкие» псевдооднодоменные и «крупные» псевдооднодоменные частицы с соответствующими диаметрами $\sim 2...20, 20...30, 30...150$ и $150...1000$ нм, как отмечалось в п. 4.2 настоящей главы.

Таблица 4.7 – Результаты моделирования магнитных состояний для образца магнетитовой руды Ковдорского месторождения [248]

Средний размер частиц, нм	Магнитное состояние частиц											
	SP			SSD			fPSD			cPSD		
	d , нм	n , %	c , %	d , нм	n , %	c , %	d , нм	n , %	c , %	d , нм	n , %	c , %
77	18,3	0,1	0,03	26,9	2,1	0,7	75,2	96,8	33	174,1	1,0	0,3
82	17,9	0,3	0,10	26,6	3,4	1,2	77,2	94,4	32	181,0	1,9	0,6
85	17,7	0,5	0,17	26,4	4,3	1,5	78,5	92,5	31	186,7	2,7	0,9
91	17,4	1,0	0,34	26,2	5,6	1,9	79,8	89,4	30	195,0	3,9	1,3
101	17,0	2,0	0,68	25,9	7,2	2,4	81,5	84,7	29	210,4	6,1	2,1
110	16,6	3,0	1,02	25,8	8,2	2,8	82,5	81,0	28	224,2	7,8	2,7

Гистерезисные характеристики порошка магнетитовой руды ($M_{rs}/M_s = 0,056$, $H_{cr}/H_c = 3,35$) и результаты расчетов на основе модели диполь-дипольно взаимодействующих частиц (таблица 4.7) показывают, что бóльшая часть ферромагнитных частиц находится в магнитном состоянии, характеризующемся неоднородным распределением магнитного момента. Доля ферромагнитных частиц в суперпарамагнитном состоянии, по-видимому, не превышает одного процента. При этом даже столь небольшое количество суперпарамагнитных частиц, выявленное по результатам измерений импульсных переходных характеристик и результатам

моделирования, влияет на характер переходных процессов $\varepsilon(t)$, регистрируемых при переходном электромагнитном зондировании.

Для образцов раковин фораминифер был использован аналогичный подход в части анализа их магнитных характеристик в приближении логнормального распределения зерен по объему (размеру) [250]. В данном случае при моделировании также рассматриваются четыре диапазона размеров зерен, соответствующие разным магнитным состояниям: суперпарамагнитные (SP), однодоменные (SSD), псевдооднодоменные (PSD) и многодоменные (MD) частицы с соответствующими размерами 0...25, 25...40, 40...100 и 100...500 нм (см., например, [212, 289–291]). Под PSD здесь подразумеваются частицы с вихревыми структурами и небольшим количеством доменов, а вклад многодоменных частиц в гистерезисные характеристики в рамках используемой модели можно пренебречь. В [248] учитывалось, что в образцах содержатся SP-частицы, заблокированные магнито-статическим взаимодействием, которые могут давать вклад не только в намагниченность насыщения, но и в остаточную намагниченность образца. Поэтому можно выделить две группы SP-частиц: nbSP – незаблокированные (истинные) суперпарамагнитные частицы (0...15 нм) и bSP – заблокированные суперпарамагнитные частицы (15...25 нм) (см., например, [174]).

Для дальнейшего моделирования были выбраны три распределения по размерам частиц (таблица 4.8), первое из которых использовалось для естественного образца с малым содержанием nbSP-частиц ($\sim 1\%$), а два других – для искусственного образца, который, согласно магнитной гранулометрии, явно содержит значительно большее количество nbSP-частиц.

Таблица 4.8 – Объемные концентрации ферримагнитных частиц в соответствующих магнитных состояниях, d_{mean} – средний размер ферримагнитных частиц в образце раковин фораминифер [250]

Доля nbSP-частиц в образце, %	Объемная концентрация ферримагнитных частиц					
	C_{nbsp}	C_{bsp}	C_{ssd}	C_{psd}	C_{md}	d_{mean} , нм
1	0,01	0,04	0,11	0,46	0,38	36
10	0,10	0,24	0,31	0,35	0,00	19
25	0,25	0,20	0,22	0,33	0,00	7

Наилучшие результаты для различных C_{nbSP} (согласующиеся с экспериментальными значениями M_{rs} , M_s , H_{cr} , H_c) были получены при использовании характерных размеров ферромагнитных частиц – $d = 40$ нм (естественный образец) и 15 нм (искусственный образец) – и соответствующих объемов сферической частицы $v_p = (\pi/6) \cdot d^3$. При дальнейших вычислениях применялась модель однодоменных частиц с эффективной спонтанной намагниченностью (модель ОДЭН), учитывающая магнитостатическое взаимодействие между ферромагнитными частицами [198, 251, 292]. Используя модель ОДЭН, в приближении среднего поля можно учесть влияние магнитостатического взаимодействия и получить функции распределения случайных полей для любых объемных концентраций ферромагнетика [288]. Далее, используя экспериментальные значения намагниченностей (M_s , M_{rs}) и коэрцитивных сил (H_c , H_{cr}), можно рассчитать эффективные спонтанные намагниченности частиц: по насыщению $I_{s \text{эфф}}$ и по остаточной намагниченности насыщения $I_{rs \text{эфф}}$. Введение эффективных спонтанных намагниченностей позволяет оценить влияние неоднородности магнитного момента в объеме частицы, которая определяется образованием доменных и вихревых структур, а также возможной химической неоднородностью [280, 293, 294]. При моделировании использовалось значение спонтанной намагниченности магнетита с учетом его возможной нестехиометричности $I_s = 450 \cdot 10^3$ А/м [295]. Результаты моделирования приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Объемные концентрации ферромагнетика C_f в образцах раковин фораминифер и соответствующие эффективные спонтанные намагниченности $I_{rs \text{эфф}}$ [250]

Образец	Результаты моделирования магнитного состояния частиц		
	$nbSP$, %	C_f 10^{-3}	$I_{rs \text{эфф}}$, кА/м
Естественный	1	0,11	94
Искусственный	10	1,74	168
	25	1,74	201

Для образца раковины фораминиферы с биогенными магнитными включениями наилучшее согласие с экспериментальными данными получилось при доле истинных суперпарамагнитных частиц ($nbSP$) в ферромагнитной фракции не бо-

лее 1 %. При этом объемная концентрация ферримагнетика (нестехиометричный магнетит) в образцах невелика: $10^{-5} \dots 10^{-4}$. Эффективная спонтанная намагниченность $I_{rs \text{ эфф}}$ составляет 100...350 кА/м. Судя по среднему размеру зерен (36 нм) и значению $I_{rs \text{ эфф}}$, можно предположить, что магнитные свойства образцов фораминифер в основном определяются одно- и малодоменными частицами, близкими по составу к магнетиту.

Ферримагнитная фракция в искусственном образце, полученном гидротермальным синтезом магнетитовых зерен на скелетах фораминифер, содержит бóльшую долю nbSP частиц. С учетом магнитогранулометрических отношений (см. таблицу 4.6) моделирование проводилось для долей 10 и 25 % и среднего размера зерна 19 и 7 нм, соответственно. При значительно большей концентрации ферримагнетика ($\sim 10^{-3}$) эффективная спонтанная намагниченность $I_{rs \text{ эфф}}$ имеет тот же порядок величины, что и для фораминифер с биогенными магнитными включениями.

Так как все исследованные образцы фораминифер содержали внутренние темные пленки, можно предположить, что в них магнетит имеет биогенное происхождение и средний размер зерен близок к границе однодоменности (~ 40 нм [195]). В искусственном образце скелеты фораминифер не содержат внутренних темных пленок, а частицы магнетита, синтезированные на поверхности, имеют больший разброс по размерам, включая значительное количество суперпарамагнитных частиц.

Выводы по главе 4

Изучение магнитных свойств наноструктур с оксидами железа природного происхождения или синтетических требует совместного использования экспериментальных и теоретических методов. Комплексный подход, описанный в данной главе и включающий в себя как традиционные методы анализа наноструктур, так и методы, обычно используемые при изучении магнетизма горных пород, обеспечивает высокую достоверность получаемых результатов и позволяет сделать важные обобщения относительно характеристик естественных и синтетических

структур, включая природоподобные. В частности, несмотря на различные механизмы формирования зерен оксидов железа в исследованных структурах, включая полученные химическим путем, биогенные и литогенные, общий закон распределения зерен по размеру может считаться логнормальным и использоваться при определении объемных фракций зерен, находящихся в различных магнитных состояниях. Эти состояния в общем случае включают незаблокированное (nbSP) и заблокированное (bSP) суперпарамагнитное, стабильное однодоменное (SSD), псевдооднодоменное (fPSD и cPSD) и многодоменное (MD).

В дополнение к экспериментальным данным, полученным методами электронной микроскопии, при моделировании были использованы данные магнитной гранулометрии, основанной на построении коэрцитивного спектра и анализе гистерезисных характеристик образцов. Кроме того, несмотря на общую схожесть структуры и химического состава естественных и синтетических образцов, следует отметить преобладание в последних зерен, находящихся в суперпарамагнитном состоянии. В естественных образцах содержание таких зерен может быть меньше как минимум на порядок. При этом согласованное применение экспериментальных методов и теоретического моделирования позволяет зафиксировать присутствие даже малых количеств (менее 1 % по объему) суперпарамагнитной фракции частиц.

Глава 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

Результаты экспериментов, описанные в настоящей главе, получены в рамках исследований, проводимых в 2014–2022 гг. на базе УНЛ «Наноматериалы» кафедры МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», а также ИЦ ЦМИД СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в сотрудничестве с профильными научными группами кафедры физики и кафедры ФХ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», а также профильными научными группами СПбГУ, ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН и СПбПУ.

Экспериментальные данные, приведенные в настоящей главе, представлены в [164, 167, 194, 248, 296–298]. Личный вклад автора заключался в организации и планировании экспериментов, в получении синтетических наноструктур с оксидами железа, а также в исследовании их характеристик. Автор также участвовал в подготовке научных публикаций. Кроме того, автор выполнил основной объем работы по подготовке заявки на изобретение, защищенное патентом РФ №2688894 «Электромагнитный экран» (Гареев К. Г., Лучинин В. В., Тестов И. О., Тестов О. А., Хмельницкий И. К.)

Автор благодарен РФФИ за финансовую поддержку данных исследований. Работы по получению и исследованию синтетических структур, выполненные в 2014–2015 гг., были поддержаны грантом РФФИ № 14-03-31534 «Исследование процессов агрегации нанодисперсных МР-контрастирующих агентов в биологических средах с использованием модельной системы на основе диоксида кремния». Работы, выполненные в 2016–2018 гг., были поддержаны грантом РФФИ №16-32-60010 «Разработка технологии синтеза и исследование свойств биосовместимых магнитных коллоидных частиц».

5.1 Модификация структуры и фазового состава нанокompозитов на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ при помощи квазистатического магнитного поля, лазерного и гамма-излучения

В главе 2 описана разработка способов получения магнитных нанокompозитов на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$. Таковыми являются одностадийный процесс, на основе которого был предложен способ получения магнитной жидкости, защищенный патентом РФ № 2639709, а также двухстадийный процесс (см. подробнее главу 2). Несмотря на худшие (по сравнению с образцами, полученными одностадийным способом) магнитные свойства, образцы, полученные двухстадийным способом, были выбраны в качестве модельных объектов в исследованиях, посвященных анализу взаимодействия с электромагнитным полем в широком диапазоне частот. Этот выбор был обусловлен выраженной потерей агрегативной и/или химической стабильности нанокompозитов $Fe_mO_n-SiO_2$ при воздействии на них квазистатического магнитного поля [164], лазерного излучения [167] и гамма-излучения [296] благодаря диполь-дипольному магнитному взаимо-

действию и фазовым превращениям в ряду «магнетит–маггемит–гематит», соответственно.

Воздействие постоянного магнитного поля изучалось с использованием слоев, осаждаемых из коллоидных растворов $Fe_mO_n-SiO_2$. При этом в процессе высыхания нанесенных капель к образцу прикладывали постоянное магнитное поле, создаваемое неодимовым магнитом. Зависимость напряженности поля от расстояния для применяемых магнитов была получена заранее. Морфологию получаемых структур исследовали методом СЭМ на базе кафедры ФХ СПбГЭТУ «ЛЭТИ». В качестве аналитического оборудования использовали СЭМ S-570 («Hitachi», Япония) с РСМА-приставкой.

Воздействие магнитного поля на НЧ, диспергированные в маловязкой жидкости (воде), приводит к наведению магнитных моментов в частицах и их выравниванию в длинные цепочки. Анализ формы и размеров агрегатов позволил определить их среднюю длину (десятки микрометров) и ширину (несколько микрометров). С повышением содержания НЧ в коллоидном растворе до $1,2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ наблюдается формирование объемных агрегатов, состоящих из сплетенных в «жгуты» цепочек отдельных НЧ (рисунок 5.1).

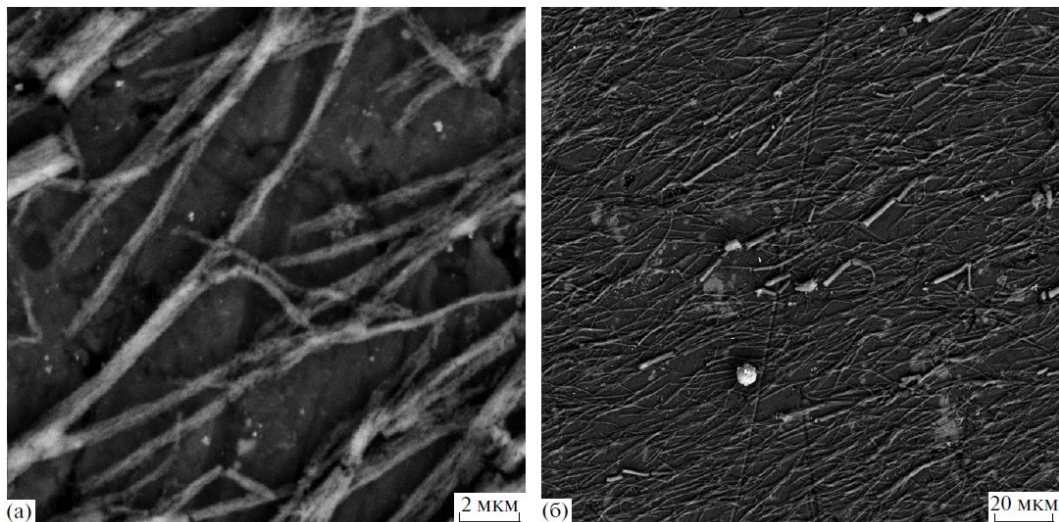


Рисунок 5.1 – СЭМ-изображения препарата, полученного высушиванием суспензии НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ с концентрацией $1,2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ в магнитном поле $0,2 \text{ Тл}$ [164]

Более детальная информация о морфологии получаемых под действием магнитного поля структур была выявлена методом АСМ. Для исследований на ба-

зе УНЛ «Наноматериалы» кафедры МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ» был использован микроскоп Интегра Терма («НТ-МДТ», Россия). Так как при относительно высоких концентрациях НЧ в коллоидном растворе в процессе его высыхания формируются крупные агрегаты частиц, то предварительно приготавливались разбавленные растворы. Было установлено, что при разбавлении формирование объемных агрегатов подавляется, но характерная упорядоченная структура из цепочек НЧ сохраняется (рисунок 5.2).

Сканирование при более высокой детализации подтвердило приведенные в главе 2 размеры отдельных НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ (~ 100 нм). Чтобы подтвердить предполагаемую внутреннюю структуру НЧ, предположительно представляющих собой основу из диоксида кремния, на поверхности которой адсорбированы зерна оксида железа, были исследованы электропроводящие свойства слоев, полученных осаждением НЧ из коллоидного раствора. Измерение электрического сопротивления показало значения ~ 1 Ом для сплошных участков слоя («пластинок», сформированных при высушивании). При этом зазоры между отдельными «пластинками» являлись диэлектрическими – значение сопротивления превышало 1 ГОм. В результате был сделан вывод, что, несмотря на сложность прямого подтверждения предложенной концепции внутренней структуры НЧ, эту модель можно считать адекватной экспериментальным данным.

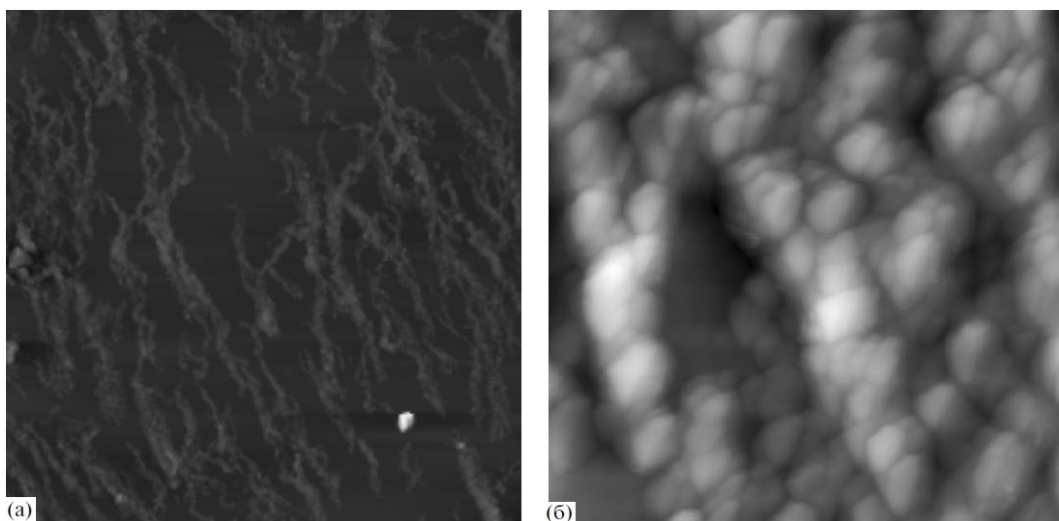


Рисунок 5.2 – АСМ-изображения препарата, полученного высушиванием суспензии НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ в магнитном поле индукцией 0,2 Тл:
 $a - 40 \times 40$ мкм²; $b - 2 \times 2$ мкм² [164]

Помимо исследования процесса формирования протяженных агрегатов в «сильном» магнитном поле, была изучена морфология слоев, полученных при воздействии более слабых полей, вплоть до нулевого. Было установлено, что при индукции поля 20 мТл форма агрегатов существенно меняется (рисунок 5.3), что может быть вызвано влиянием кластер-кластерной агрегации, характерной для коллоидного диоксида кремния и обусловленной силами Ван-дер-Ваальса [185, 188]. Дальнейшее снижение индукции приводит к формированию неупорядоченных агрегатов НЧ, а также, особенно при нулевом поле, структур более сложной формы (рисунок 5.4).

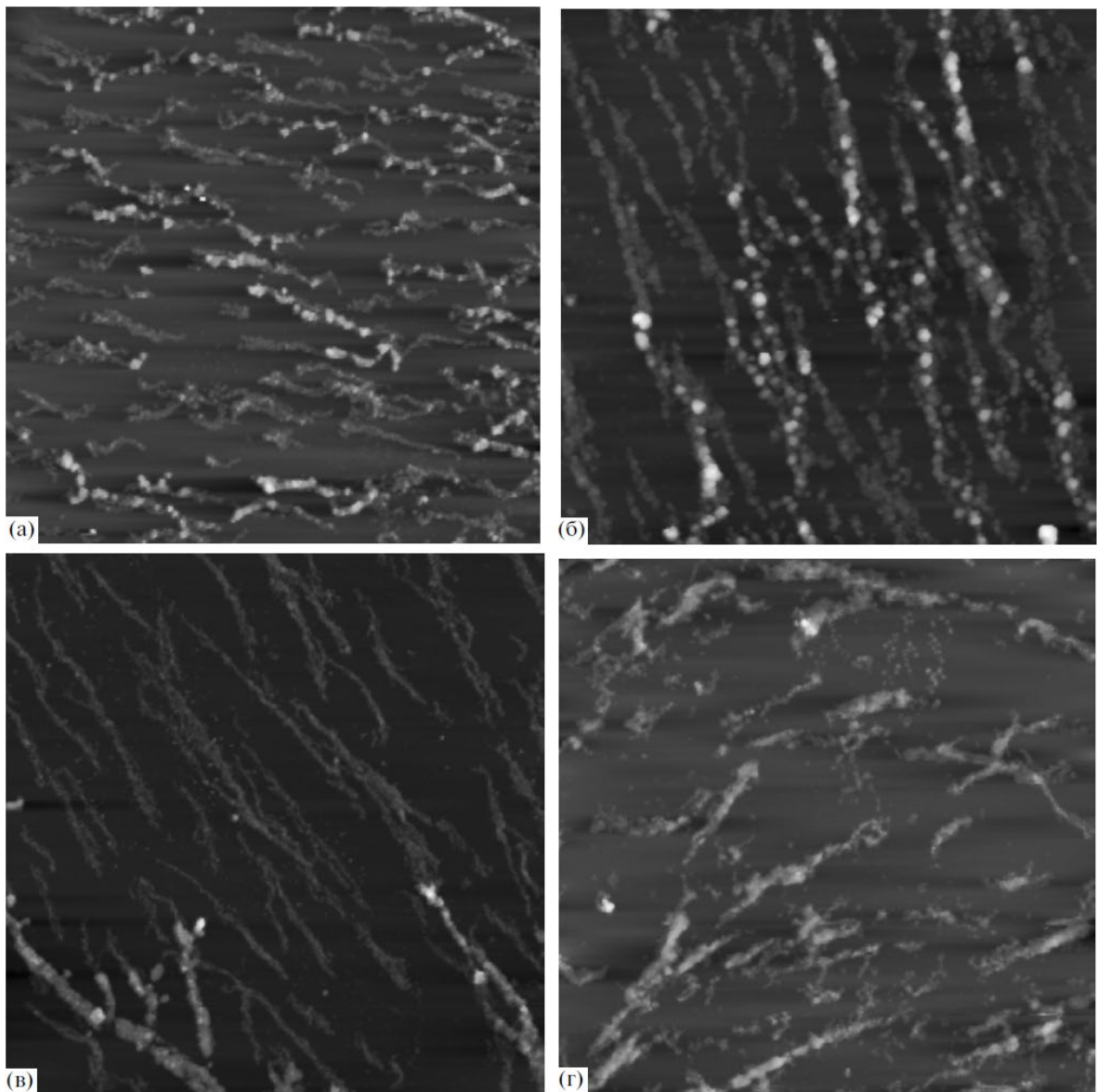


Рисунок 5.3 – АСМ-изображения препарата, полученного высушиванием суспензии НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ в магнитном поле: *a* – 100; *б* – 50; *в* – 20; *г* – 10 мТл. Область сканирования $40 \times 40 \text{ мкм}^2$ [164]

Сканирование с максимально возможным разрешением с использованием кремниевого зонда АСМ позволило идентифицировать форму и определить средний размер отдельных НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$. Чтобы подавить агрегацию НЧ при высыхании слоя, коллоидный раствор был разбавлен до молярной концентрации $8 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ (рисунок 5.5).

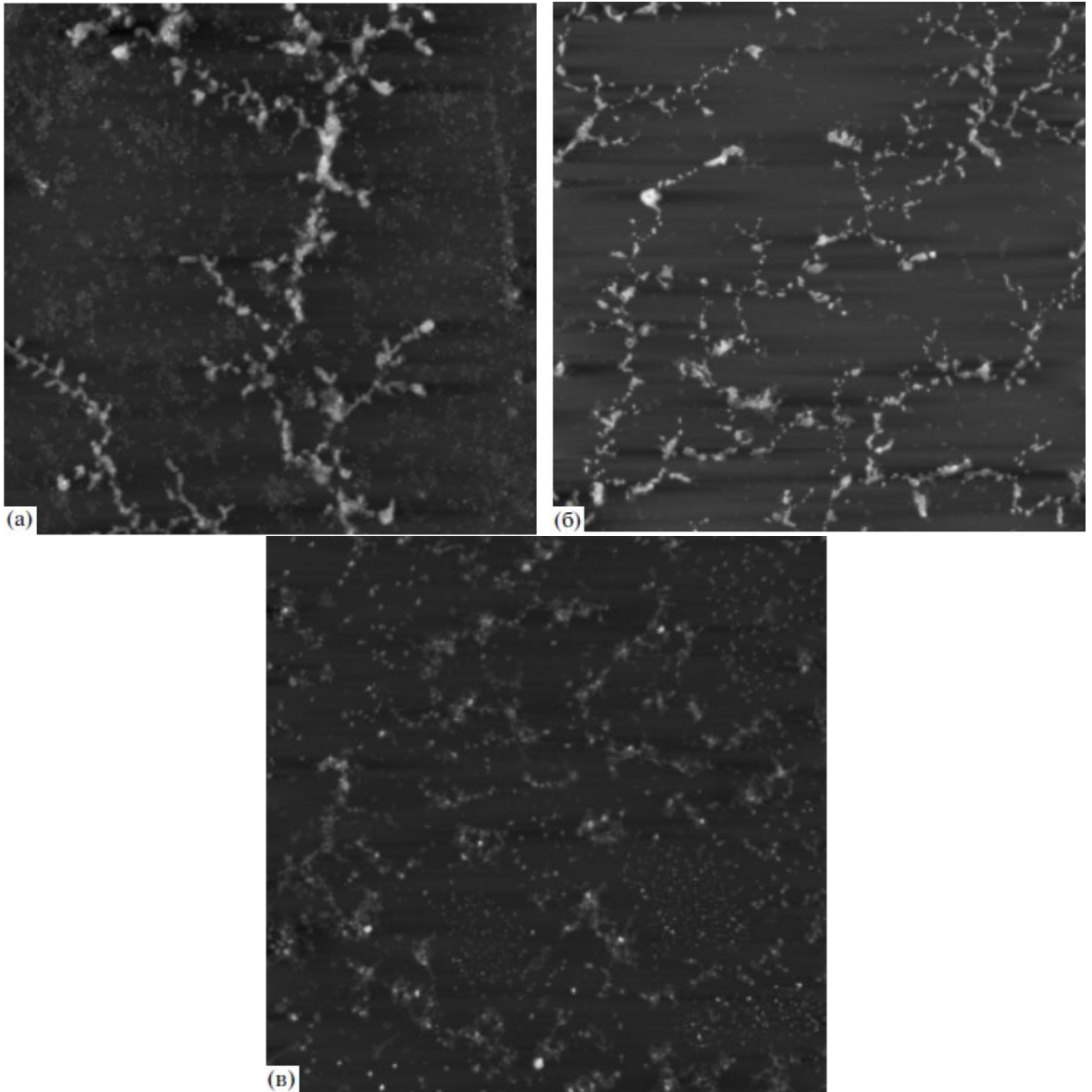


Рисунок 5.4 – АСМ-изображения препарата, полученного высыхиванием суспензии НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$: *а* – в поле 2 мТл; *б* – 1 мТл; *в* – в «нулевом» поле. Площадь сканирования $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ [164]

Для получения распределения зерен по размерам был использован программный продукт Gwyddion (<http://gwyddion.net/>, бесплатная лицензия). Вид по-

лученной кривой соответствовал логнормальному закону [164, 170] с максимумом распределения при 40 нм. По-видимому, размеры частиц диоксида кремния, лежащие в диапазоне 30...100 нм, обусловлены технологическими параметрами и, следовательно, могут контролируемо изменяться.

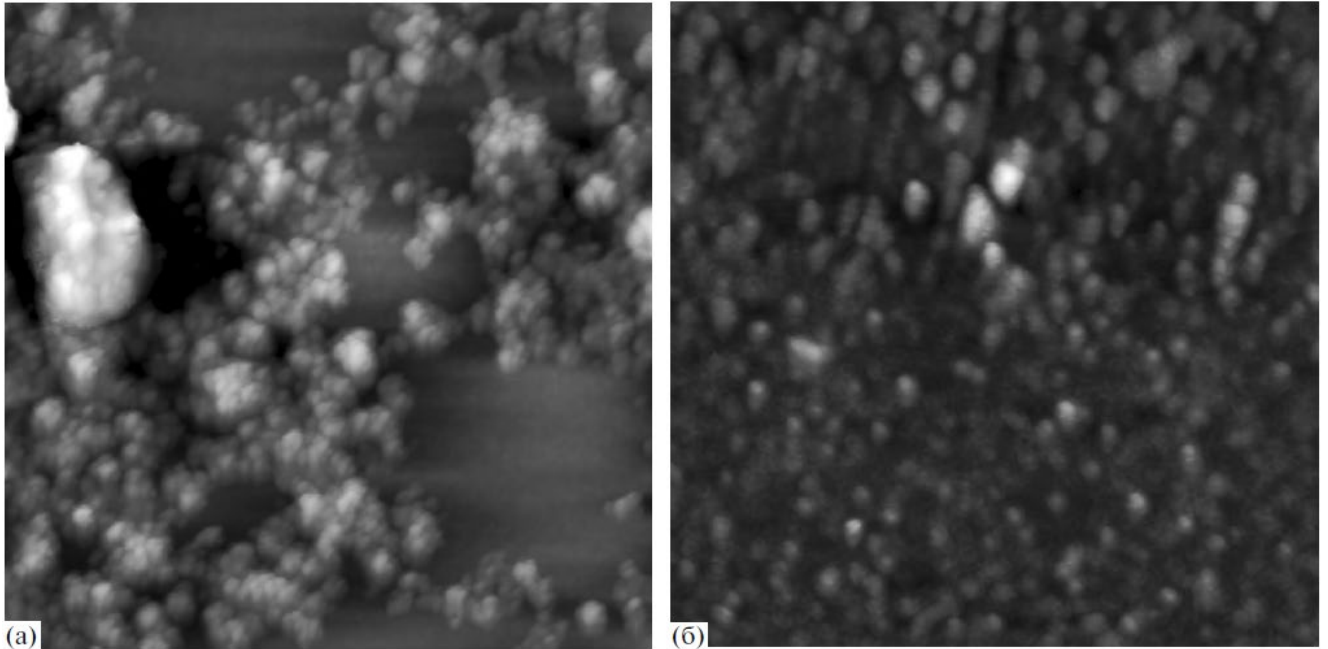


Рисунок 5.5 – АСМ-изображения препарата, полученного высушиванием суспензии НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ при отсутствии магнитного поля:
a – неразбавленная суспензия; *б* – разбавление в 20 раз.
 Площадь сканирования $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ [164]

Возможность управления фазовым составом НЧ оксида железа в составе нанокompозита была исследована авторами [167, 296]. В качестве управляющего воздействия в [167] применялось лазерное излучение рамановского спектрометра LabRam HR800 («HORIBA Jobin Yvon», Великобритания) на базе НТЦ тонкопленочных технологий. Измерения методом РС производили с использованием источника с длиной волны 532 нм. При этом фокусирующая система спектрометра обеспечивала локальность исследования и воздействия на образец $\sim 1...2 \text{ мкм}$.

Известно, что магнетит способен превращаться в маггемит и гематит в результате локального воздействия лазерного излучения [210]. Пороговая мощность зависит от ряда параметров и может составлять единицы мВт. Экспериментальные спектры, полученные при варьировании мощности источника излучения, приведены на рисунке 5.6, а положения характерных полос рамановских сдвигов

приведены в таблице 5.1. Справочные значения волновых чисел для приведенных полос взяты из [209, 210, 299].

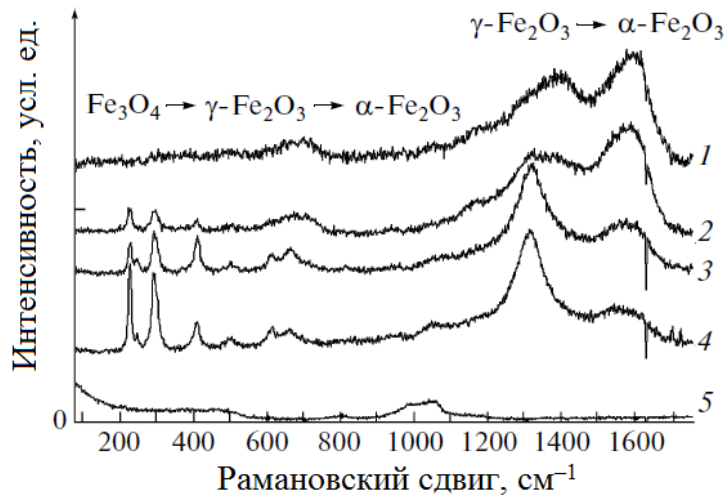


Рисунок 5.6 – Спектры комбинационного рассеяния света НЧ оксида железа при различных мощностях лазерного излучения 0,85 (1), 1,0 (2), 1,2 (3) и 2,0 мВт (4); (5) – спектр комбинационного рассеяния стеклокерамической подложки [167]

Таблица 5.1 – Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света для НЧ оксида железа [167]

Кристаллическая фаза	Рамановские сдвиги, см ⁻¹
Fe ₃ O ₄	670
α-Fe ₂ O ₃	220, 247, 293, 412, 498, 613, 660, 1320
γ-Fe ₂ O ₃	700, 1370, 1560

Экспериментальные данные были сопоставлены с литературными данными. Предположительно, спектр 1 содержит полосы, характерные для магнетита (670 см⁻¹) и маггемита (700, 1370, 1560 см⁻¹). Повышение мощности источника (спектр 2) приводит к появлению полос, приписываемых гематиту (220, 293, 412, 498, 1320 см⁻¹). По-видимому, в системе в этом случае сосуществуют три фазы оксидов железа, включая магнетит, маггемит и гематит. Дальнейший рост мощности сопровождается исчезновением полос, приписываемых магнетиту и маггемиту (спектр 3). В целом следует отметить, что превращение магнетита в гематит, по крайней мере для исследуемых нанокompозитов Fe_mO_n-SiO₂, осуществляется через промежуточную стадию – формирование маггемита.

Известно, что положение полос рамановских спектров для оксидов железа может изменяться при существенном уменьшении размеров зерен [209, 210], что подтверждается в рамках настоящей работы для полосы A_{1g} α-Fe₂O₃. Положение

указанной полосы постепенно приближается к значению, характерному для объемного гематита, если объемная доля ТЭОС в золе, из которого получен диоксид кремния в процессе синтеза нанокompозита $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, возрастает (рисунок 5.7). Зависимость положения полосы A_{1g} $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от объемной доли ТЭОС в золе согласуется с данными по удельной площади поверхности и результатами электронной микроскопии, согласно которым размеры кристаллитов оксида железа должны возрастать [164].

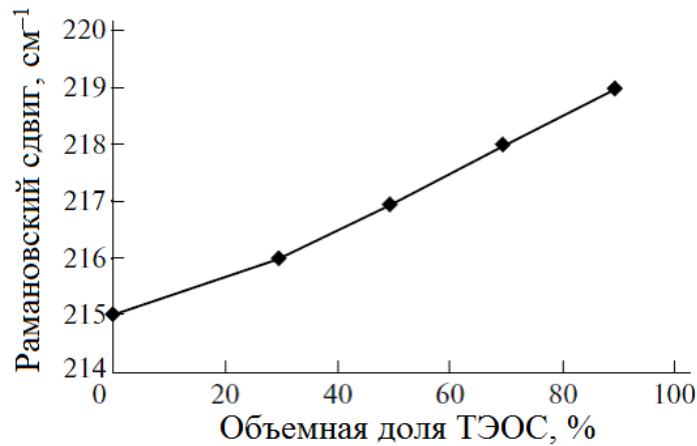


Рисунок 5.7 – Зависимость полосы, приписываемой колебаниям A_{1g} для Fe_2O_3 , от объемной доли ТЭОС в исходном золе [167]

Значение мощности источника, при котором имеет место переход магнетита в маггемит и далее в гематит, также зависит от объемной доли ТЭОС в золе (рисунок 5.8). Предположительно, вид полученной зависимости обусловлен необходимостью передачи бóльшей мощности для достижения той же температуры, необходимой для завершения фазового превращения, при увеличении средних размеров зерен. Кроме того, причиной повышения порогового значения мощности может быть худшая теплопроводность диоксида кремния, доля которого в составе нанокompозита должна также увеличиваться при повышении объемной доли ТЭОС в золе.

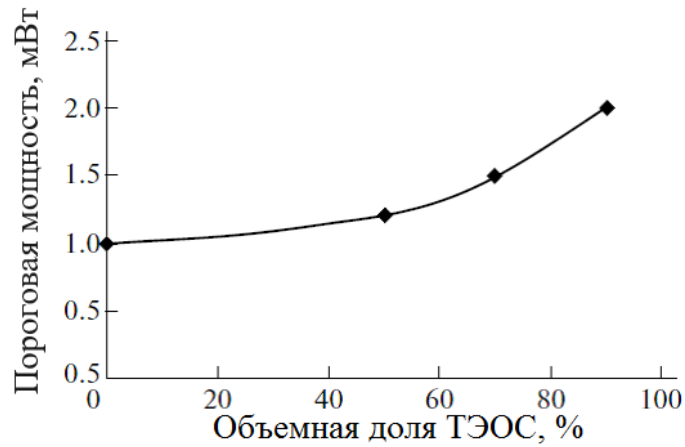


Рисунок 5.8 – Зависимость пороговой мощности лазерного излучения от содержания ТЭОС в исходном золе [167]

На рисунке 5.9 представлены спектры комбинационного рассеяния света для гамма-облученных и необлученных образцов НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$. В необлученном образце обнаруживается полоса вблизи 670 см^{-1} , отвечающая за колебания фонона $A_{1g}\text{ Fe}_3\text{O}_4$ [167]. В спектре также присутствуют полосы меньшей интенсивности в областях 1370 и 1560 см^{-1} , относящиеся к колебаниям $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Облучение приводит к изменению соотношения интенсивностей полос Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Таким образом, гамма-облучение приводит к индуцированному фазовому переходу $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [300].

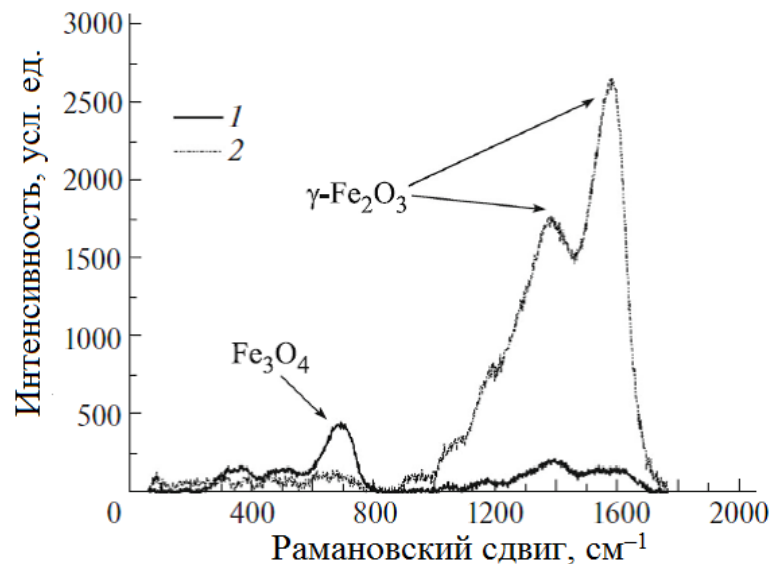


Рисунок 5.9 – Спектры комбинационного рассеяния света слоя НЧ оксида железа: 1 – необлученный образец, 2 – γ -облученный образец [296]

Фазовые превращения в модельной системе $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ могут происходить как под действием высокотемпературной обработки, так и под действием лазерного облучения. При этом во втором случае, при общем сходстве процесса, обусловленного тем, что термодинамически устойчивая фаза оксида железа связана, прежде всего, с размером зерен и температурой [165], возможно осуществлять локальное изменение фазового состава. Это изменение не затрагивает образец в целом даже в случае малых количеств исследуемых проб (вплоть до ~ 1 мг), что особенно актуально для биогенных магнитных наноструктур [199].

5.2 Поглощение излучения радиочастотного диапазона в структурах на основе синтетических и естественных систем с микро- и наночастицами оксидов железа

Защита объектов гражданского назначения (включая здания, отдельные помещения и устройства электронной техники) от воздействия электромагнитного излучения (ЭМИ) радиочастотного диапазона является важнейшей задачей с учетом растущего уровня электромагнитного загрязнения окружающей среды и вызванного этим нарушения санитарных норм, действующих в России [301]. В отличие от устройств специальной техники, электромагнитная защита гражданских объектов должна иметь конкурентоспособные экономические показатели, поэтому в ее составе желательно использовать доступные материалы. В настоящей работе рассмотрены следующие объекты: магнитная жидкость на основе НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, гидрогели с частицами карбонильного железа и гибридные композиты на основе порошка магнетитовой руды Ковдорского месторождения в гипсовом связующем.

Измерение коэффициента поглощения ЭМИ производилось на базе ИЦ ЦМИД СПбГЭТУ «ЛЭТИ» с применением двух вариантов реализации метода, основанного на использовании линии передачи [302, 303]. Различающаяся более чем на два порядка длина волны в границах исследуемого диапазона (0,1...18,0 ГГц) не позволила использовать единую измерительную оснастку. В связи с этим для диапазона 0,1...2,0 ГГц использовали оригинальную измерительную ячейку на основе копланарной линии передачи, разработанную в СПбГЭТУ

«ЛЭТИ». В диапазоне 2...18 ГГц для измерений коэффициента поглощения был применен портативный стенд на основе рупорных антенн П6-124 («СКАРД-Электроника», Россия), описанный в [304] (рисунок 5.10). В качестве измерительного оборудования использовали векторные анализаторы цепей ZVB-20 («Rhode & Schwarz», Германия) с рабочим диапазоном частот 0,01...20,00 ГГц и PicoVNA 106 («Pico Technology», Великобритания) с рабочим диапазоном частот от 300 кГц до 6 ГГц.

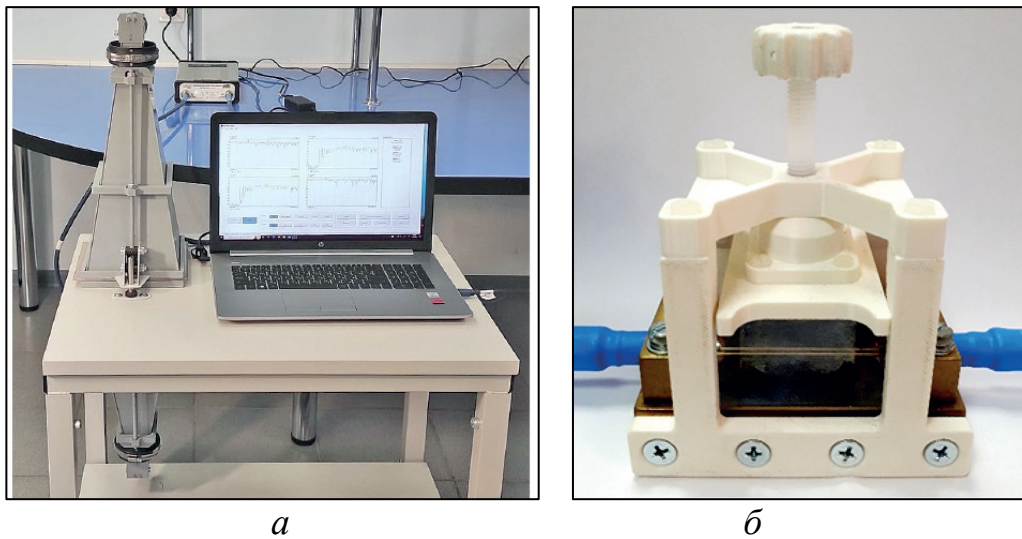


Рисунок 5.10 – Измерительное оборудование: *а* – стенд на основе рупорных антенн; *б* – ячейка на основе копланарной линии передачи [298]

Преимуществом использования измерительной ячейки на основе копланарной линии передачи является существенно меньший расход материалов для изготовления образцов, так как их размеры в плоскости составляют 44×44 мм, в то время как для стенда на основе рупорных антенн требуются образцы размерами 170×170 мм.

При помощи описанного подхода можно осуществлять исследование как твердых, так и жидких образцов, в частности – магнитной жидкости на основе НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$. В этом случае требуемый, исходя из используемой измерительной оснастки, объем жидкости герметизировали двухслойной оболочкой из полиэтилена.

АСМ-изображения образцов получались при удалении (высушивании) растворителя из магнитной жидкости (воды) при помощи прибора Veeco Dimension

3100 («Veeco Instruments», США) на базе ИЦ ЦМИД СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Результаты исследования приведены на рисунке 5.11. Кроме того, распределение НЧ по размеру непосредственно в магнитной жидкости было получено методом ДРС с использованием прибора Фотокор-Мини («Фотокор», Россия). Вид полученной зависимости соответствует описанному в главах 2 и 4 логнормальному распределению. При этом анизотропия формы частиц, согласно данным деполяризованного динамического рассеяния света [162] и представленным на рисунке 5.11 АСМ-изображениям, незначительна и форму НЧ можно считать близкой к сферической.

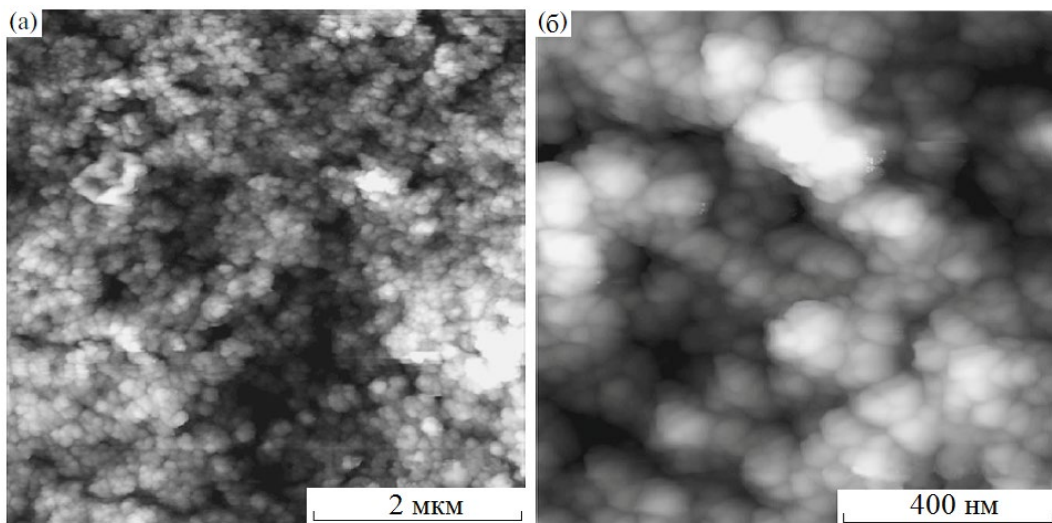


Рисунок 5.11 – АСМ-изображения осадка, полученные при высушивании магнитной жидкости на основе НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$:
a – область изображения 5×5 мкм; *b* – область изображения 1×1 мкм [297]

Для определения коэффициента поглощения L , выраженного в процентах, использовали следующее выражение [297]:

$$L = \left(1 - |S_{21}|^2 - |S_{11}|^2\right) \cdot 100, \quad (5.1)$$

где $|S_{21}|$ и $|S_{11}|$ – модули коэффициентов матрицы рассеяния.

Согласно полученным зависимостям, приведенным на рисунке 5.12, на графике L наблюдается несоответствие значения, полученного на частоте 2 ГГц при помощи двух вариантов реализации метода линии передачи, описанных выше: разница достигает трех крат. Предположительно, данная особенность может быть связана с влиянием диэлектрического зазора $\sim 0,1$ мм, образованного между объемом магнитной жидкости и поверхностью измерительной ячейки на основе ко-

планарной линии передачи. В этом случае может быть значительным не связанное с эффектом в образце затухание квазипоперечной электромагнитной волны, которая для данной геометрии линии распространяется по нормали к ее поверхности не более чем на 1 мм [305].

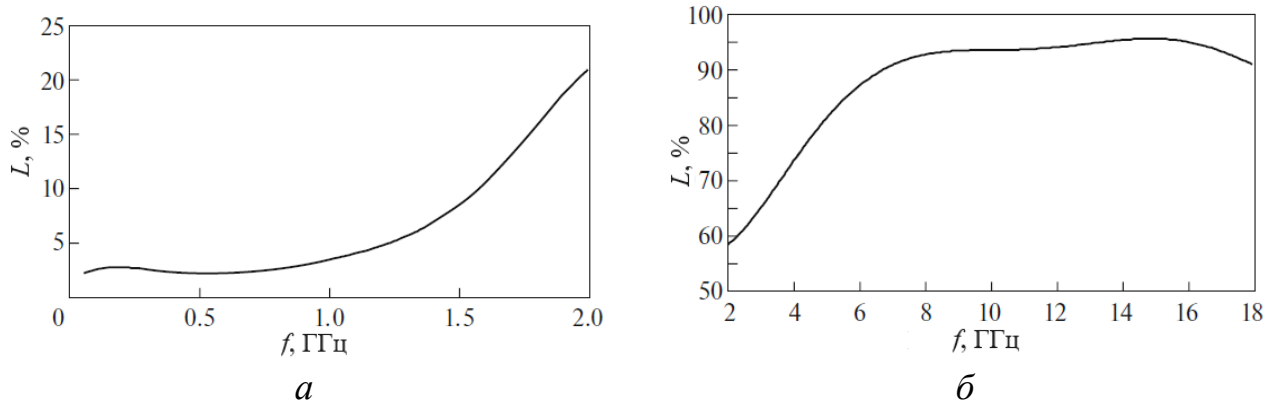


Рисунок 5.12 – Частотные зависимости коэффициента поглощения магнитной жидкости на основе НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$: *a* – в диапазоне 50...2000 МГц (с использованием ячейки на основе копланарной линии передачи); *б* – в диапазоне 2...18 ГГц (с использованием установки на основе рупорных антенн) [297]

Полученные результаты показали, что магнитная жидкость на основе НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ способна обеспечить высокое (свыше 90 %) затухание ЭМИ на частотах свыше 7 ГГц при толщине слоя порядка 6 мм, что может быть практически востребованным при решении задач электромагнитного экранирования малых объектов с изменяющейся геометрией (например, биологических объектов). Кроме того, возможной областью применения такой магнитной жидкости, обусловленной ее высокой биосовместимостью (см. подробнее в главе 6), является высокочастотная локальная гипертермия, применяемая в онкологии.

Более высокие результаты по экранированию ЭМИ могут быть получены при использовании композиций на основе гидрогелей, в частности – полиметилсилоксана полигидрата. Вода сама по себе вносит существенный вклад в затухание ЭМИ, что обусловлено его поглощением за счет электрических и диэлектрических свойств воды, зависящих от частоты [306, 307]. Образцы изготавливались с использованием гидрогеля (полиметилсилоксана полигидрат, «Силма», Россия) и порошков различных проводящих и/или магнитных наполнителей, включая

технический углерод (ГОСТ 7885-86), феррит ЗСЧ («Магнетон», Россия), карбонильное железо (ГОСТ 13610-79) и аморфный сплав АМАГ172 («Мстатор», Россия) [298]. Результаты измерений модуля коэффициента передачи S_{21} для образца частиц карбонильного железа Р-10 (средний диаметр 3,5 мкм) приведены на рисунке 5.13.

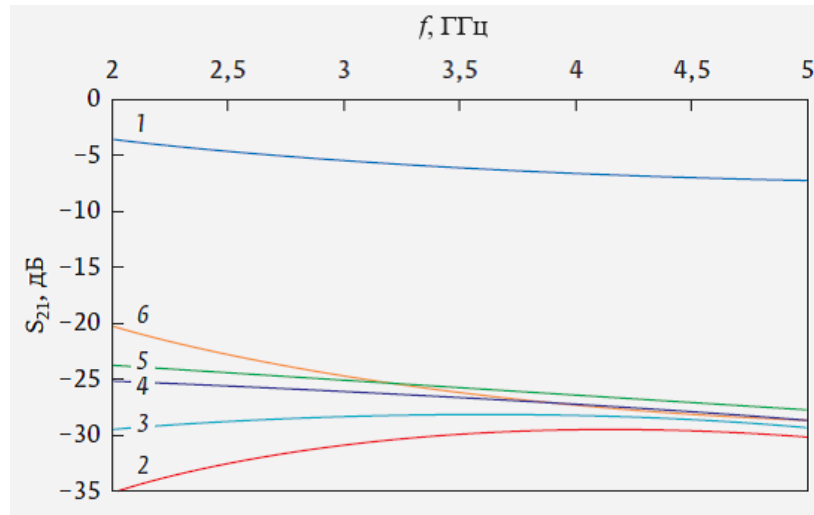


Рисунок 5.13 – Частотные зависимости коэффициента передачи S_{21} в диапазоне частот 2...5 ГГц, полученные для образцов гелей с частицами карбонильного железа: 1 – ячейка без образца; 2 – сразу после изготовления; 3 – через 1 сутки; 4 – через 3 суток; 5 – через 7 суток; 6 – через 260 суток [298]

При частотах ~ 2 ГГц по мере окисления поверхности микрочастиц железа (т. е. формирования слабомагнитных слоев оксидов и гидроксидов железа) эффективность экранирования снижается на 15 дБ, что, по-видимому, обусловлено уменьшением магнитных потерь по мере снижения объемной доли ферромагнитной фазы в составе частиц. На основе исследований гелеобразных композиций с непосредственным участием автора был подготовлен и получен патент РФ №2688894 «Электромагнитный экран», правообладатель – СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

Наиболее эффективная защита гражданских объектов от воздействия ЭМИ может быть обеспечена комбинированной защитой как на уровне отдельных устройств, так и на уровне помещений и зданий в целом [301]. С целью оценки возможности применения для решения этой задачи были получены образцы гибридных композитов на основе природного ферромагнетика – магнетитовой руды Ковдорского месторождения и промышленного связующего – гипса [248]. Для

получения гибридного композита в качестве матричного материала использовали высокопрочный формовочный гипс Г-25 («ЧеркесскСтройПродукт», Россия). Сухая смесь общей массой 480 г содержала (массовые доли) 75 % измельченной магнетитовой руды (см. главу 4) и 25 % гипса. Для приготовления раствора к сухой смеси добавляли дистиллированную воду в количестве 15 % от массы сухой смеси. Раствор разливали в формы и получали образцы размерами 170×170×5 мм и 42×42×3 мм для измерений с использованием стенда на основе рупорных антенн и ячейки на основе копланарной линии передачи, соответственно. Частотная зависимость коэффициента поглощения L в образце гибридного композита на основе магнетитовой руды представлена на рисунке 5.14. На частотах выше 6 ГГц (90 % или 10 дБ по мощности) при толщине образца гибридного композита 5 мм значения коэффициента поглощения соответствуют эффективному коэффициенту поглощения 20 дБ/см, что сопоставимо с композитами на основе порошков природного магнетита в матрице из цемента [248].

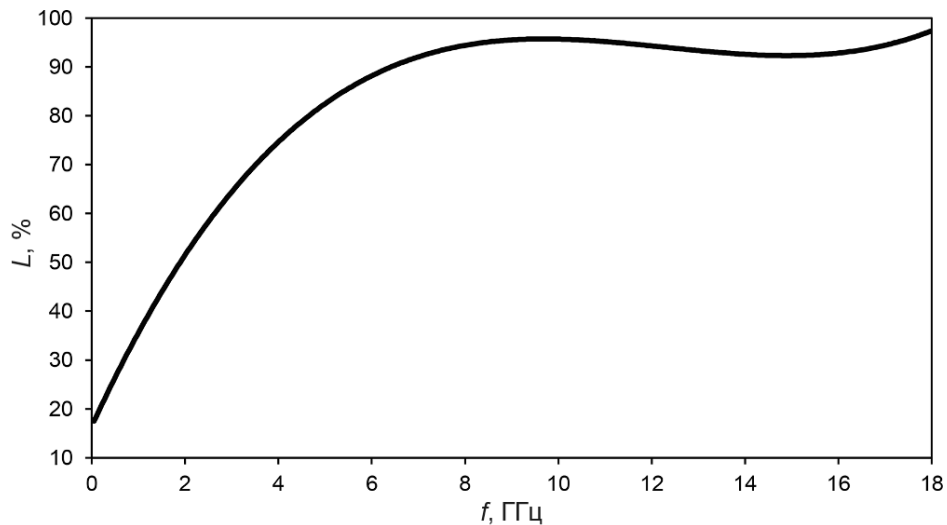


Рисунок 5.14 – Частотная зависимость коэффициента поглощения для образца гибридного композита на основе магнетитовой руды Ковдорского месторождения и гипса [248]

Таким образом, учитывая технические характеристики и доступность сырья Ковдорского месторождения, предложенный гибридный композит может стать перспективным материалом для защиты объектов гражданского назначения от ЭМИ радиочастотного диапазона.

5.3 Оценка критических уровней воздействия электромагнитного излучения (поля) для изменения микроструктуры, магнитной и кристаллической структуры нанокompозитов на основе системы $Fe_mO_n-SiO_2$

Интерес к нанокompозитам на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ в рамках настоящей работы обусловлен (помимо наблюдаемых физических эффектов) возможностью их практического использования при решении задач широкого спектра: от тераностики [154, 308] и экранирования высокочастотного ЭМИ до визуализации распределения локальных магнитных полей и обнаружения слабых полей импедиметрическим методом. Наличие биологически инертной оболочки из диоксида кремния способно существенно снижать цитотоксичность нанокompозитов (подробнее биосовместимость нанокompозитов $Fe_mO_n-SiO_2$ рассмотрены в главе 6). Кроме того, сами НЧ могут быть дополнительно модифицированы биосовместимыми флуоресцентными [309] или рентгеноконтрастными [310] метками, кардиопротекторами [311] и дополнительной белковой оболочкой [312]. Визуализацию процессов, протекающих в глуболежащих тканях организма, можно осуществлять методом МРТ благодаря высокой контрастирующей способности [161, 187].

Нанокompозиты на основе $Fe_mO_n-SiO_2$ могут быть использованы в гибких электромагнитных экранах. Это обусловлено высокими магнитными потерями в области естественного ферромагнитного резонанса и дополнительными диэлектрическими потерями в жидкой или гелевой дисперсионной среде [297]. При наложении локальных градиентных магнитных полей за счет возникновения диполь-дипольных взаимодействий отдельных НЧ и их агрегатов [174] могут образовываться протяженные структуры, ориентированные вдоль силовых линий поля [167], что позволяет визуализировать распределение поля в микромасштабе. При снижении напряженности магнитного поля до ~ 100 А/м и его низкой частоте (квазистатическое магнитное – КСМП), электрический импеданс коллоидного раствора НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ существенно, но обратимо изменяется, что позволяет создавать на основе данного эффекта чувствительные датчики магнитного поля многократного использования [168, 313].

Наноконпозиты $Fe_mO_n-SiO_2$ подвергались воздействию электромагнитного поля (ЭМП) или излучения различных диапазонов частот, включая КСМП, переменное магнитное поле (ПМП), сверхвысоочастотное (СВЧ) ЭМИ, терагерцовое (ТГц), дальнее (ДИК), среднее (СИК) и ближнее (БИК) инфракрасное, видимое, ультрафиолетовое (УФ), рентгеновское и гамма-излучение. Весь диапазон охватил частоты от 0 до 10^{21} Гц [194]. Сами исследуемые образцы могли существовать в различной форме, включая сухие порошки, слои на подложках и коллоидные растворы. Все наблюдаемые эффекты были условно разделены на те, которые приводят к изменениям магнитной структуры, кристаллической структуры и микроструктуры образцов, и те, которые используются для диагностики свойств наноконпозитов. Все наблюдаемые эффекты взаимодействия наноконпозитов $Fe_mO_n-SiO_2$ в виде сухих (твердых) образцов и в виде коллоидных растворов сведены в таблицу 5.2.

КСМП с частотой 0...10 Гц в зависимости от напряженности магнитного поля может влиять на микроструктуру и магнитную структуру наноконпозитов в жидком и твердом состоянии. В твердом состоянии в наноконпозитах наблюдаются статическое перемагничивание, образование безгистерезисной (идеальной) остаточной намагниченности и эффект Зеемана (при наблюдении ЭПР). Перемагничивание НЧ происходит при измерении статических кривых перемагничивания методом вибрационной магнитометрии при превышении напряженности внешнего КСМП значения, равного коэрцитивной силе, т. е. 160...500 А/м, в зависимости от способа получения наноконпозита [33, 154, 168–170, 314]. Безгистерезисная (идеальная) остаточная намагниченность создавалась с помощью СКВИД-магнитометра [169, 315] в постоянном поле напряженностью 80 А/м. Для наблюдения ЭПР с помощью спектрометра в диапазоне напряженности КСМП 80...400 кА/м был использован эффект Зеемана [316].

Таблица 5.2 – Физические эффекты, наблюдаемые при взаимодействии нанокompозитов на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ с различными типами ЭМП (ЭМИ) [194]

Частота ЭМП	Тип ЭМП	Агрегатное состояние	Оксиды железа	Уровень воздействия	Наблюдаемые эффекты	
0...10 Гц	КСМП	Тверд.	$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$	160...500 А/м	Статическое перемагничивание	
				80...400 кА/м	Эффект Зеемана (для наблюдения ЭПР)	
				80 А/м	Создание безгистерезисной остаточной намагниченности	
		Жидк.	$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$	150...500 А/м	Обратимая агрегация НЧ	
				16...160 кА/м	Необратимое формирование линейных агрегатов НЧ	
				40...360 А/м	Статическое перемагничивание	
267 кА/м	Эффект Зеемана (для наблюдения ЯМР)					
1 кГц	ПМП	Тверд.	$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$	40 кА/м	Разрушение безгистерезисной (идеальной) остаточной намагниченности	
$10^2...10^6$ Гц		Жидк.	$\alpha-Fe_2O_3$	100 А/м	Дисперсия начальной магнитной проницаемости	
14 МГц		Жидк.	$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$	1 кА/м	ЯМР	
15,7 МГц		Жидк.	$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$	1,1...1,6 кА/м	Нелинейный магнитный отклик в продольном поле	
10 ГГц	СВЧ	Тверд.	$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$	1 мВт	ЭПР	
0,1...18,0 ГГц		Жидк.	$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$		Дисперсия магнитной проницаемости	
0,2...1,8 ТГц	ТГц	Тверд.	$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$	0,3 мкВт	Дисперсия показателя преломления и коэффициента поглощения	
12...120 ТГц	ДИК и СИК	Тверд.	$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$	0,12...0,14 эВ, 1,2 мВт	Поглощение на вибрационной моде групп Si-O-Si	
$10^{14}...10^{15}$ Гц	УФ, видимый, БИК	Тверд.	$Fe_3O_4, \alpha-Fe_2O_3, \gamma-Fe_2O_3$	5...15 кВт/см ²	Комбинационное (рамановское) рассеяние света	
				17...35 кВт/см ²	Фазовый переход $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$	
		Жидк.	$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$	2...6 эВ	Собственное поглощение в оксиде железа	
			$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$	4...20 мВт	Динамическое рассеяние света	
$10^{18}...10^{21}$ Гц	рентген	Тверд.	$Fe_3O_4, \alpha-Fe_2O_3, \gamma-Fe_2O_3$	5,4...8,0 кэВ (0,154...0,229 нм)	Рентгеновская дифракция на кристаллической решетке	
	гамма			$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$	14,4 кэВ, 20 мКи	ЯГР
				$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$	1,17...1,33 МэВ, 10 ⁶ рад	Радиационно-индуцированный фазовый переход $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$

Воздействие КСМП на нанокomпозиты в жидком состоянии приводит к обратимому и необратимому образованию агрегатов из НЧ, перемагничиванию НЧ и эффекту Зеемана. Кратковременное действие магнитного поля относительно малой амплитуды (150...500 А/м) не приводит к необратимому формированию агрегатов, что было показано кондуктометрией [168, 313]. Если КСМП и ЭМИ радиочастотного диапазона сонаправлены, то при измерении нелинейного магнитного отклика можно наблюдать перемагничивание НЧ [174]. Существенный рост амплитуды КСМП (до ~10 кА/м) сопровождается формированием агрегатов протяженной формы, которые сохраняются после прекращения воздействия поля [167, 187].

КСМП за счет зеемановского расщепления позволяет наблюдать ЯМР на ядрах водорода в коллоидном растворе НЧ при воздействии радиочастотных импульсов на частоте прецессии ядерных спинов (14 МГц в поле 267 кА/м) [161, 187].

ПМП частотой $10^3 \dots 10^7$ Гц способно вызывать в нанокomпозитах $Fe_mO_n-SiO_2$ эффект разрушения безгистерезисной (идеальной) остаточной намагниченности, эффект частотной дисперсии магнитной проницаемости и, при одновременном воздействии постоянного магнитного поля, направленного по нормали к ПМП, эффект ЯМР-релаксации. Если одновременно с ПМП на НЧ действует КСМП, сонаправленное с ПМП, то можно, как уже было сказано выше, наблюдать эффект нелинейного магнитного отклика.

Разрушение безгистерезисной (идеальной) остаточной намагниченности осуществлялось в уменьшающемся ПМП с амплитудой до 40 кА/м [33, 169]. По полученным кривым разрушения были построены коэрцитивные спектры (распределения по коэрцитивной силе), что позволило уточнить модель внутренней структуры НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ и объяснить их магнитные свойства [33].

С помощью импедансных измерений были построены частотные спектры эффективной начальной магнитной проницаемости нанокomпозитов на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ с добавлением оксидов никеля и кобальта [317, 318]. Характер частотной дисперсии начальной магнитной проницаемости нано-

композитов зависит от соотношения между оксидами железа, никеля и кобальта. Уменьшение магнитной проницаемости с увеличением частоты минимально при преобладании оксида железа, что может быть вызвано высоким электросопротивлением гематита, имеющего ширину запрещенной зоны $\sim 2,1$ эВ [319].

Чтобы наблюдать на НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ эффект ЯМР, на базе кафедры физики СПбГЭТУ «ЛЭТИ» проводили эксперименты по ЯМР-релаксации с использованием в качестве магнитных ядер протонов воды, что при напряженности магнитного поля в зазоре прибора 267 кА/м соответствовало частоте ПМП, равной 14 МГц [161, 187]. В качестве измерительного оборудования использовали прибор Spin Track («Резонансные системы», Россия). Следует отметить, что экспериментально наблюдалось увеличение времен релаксации, связанное, по-видимому, с формированием протяженных агрегатов НЧ. Тем не менее, полученные после стабилизации (выдержки в течение двух недель) значения эффективности релаксации достигали $200 \text{ л} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует контрастирующей способности для применения в магнитно-резонансной томографии [160, 161].

Нелинейный магнитный отклик в медленно меняющемся продольном поле (КСМП) измеряли в коллоидных растворах НЧ при их низкой концентрации (на уровне $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$). Это соответствует концентрациям растворов, используемых для магнитно-резонансной томографии [161]. При воздействии ПМП частотой 15,7 МГц и амплитудой 1,1...1,6 кА/м в продольном поле амплитудой 24 кА/м были получены полевые зависимости второй гармоники намагниченности, а также температурные и частотные зависимости коэрцитивной силы НЧ. Установлено, что НЧ находятся в суперпарамагнитном состоянии при температурах выше 240 К и частоте КСМП 1,3 Гц. При этом диаметр блокирования составляет около 20 нм при среднем размере отдельных кристаллитов оксида железа ~ 8 нм.

Взаимодействие нанокompозитов $Fe_mO_n-SiO_2$ с радиочастотным ЭМИ (0,1...18,0 ГГц) подробно описано в разделе 5.3. Кроме того, в этом диапазоне частот проводился эксперимент с использованием спектрометра ЭПР (10 ГГц) с целью оценки влияния гамма-излучения на фазовый состав оксидов железа в нанокompозите. Выявленные экспериментально полосы с $g = 2,04$ и $2,8$ были объясне-

ны окислением железа до трехвалентного состояния (т. е. переходом магнетита в маггемит) и магнитостатическим взаимодействием между зернами оксида железа, соответственно [316].

Исследование взаимодействия НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ с ЭМИ терагерцового излучения было проведено на базе Университета ИТМО с использованием оригинального измерительного стенда [320]. Анализируемый диапазон частот составлял 0,2...1,8 ТГц, а образцы представляли собой спрессованные порошки НЧ в бромиде калия, имеющем низкое поглощение в данном частотном диапазоне. По результатам экспериментов было установлено, что коэффициент поглощения образца характеризуется максимумом амплитудой 16 см^{-1} на частоте 1,3 ТГц. При этом коэффициент поглощения эталонного образца из KBr без добавок на этой частоте составлял 4 см^{-1} . Коэффициент поглощения образца, содержащего НЧ оксида железа без оболочки из диоксида кремния, составил 12 см^{-1} [320].

Воздействие ЭМИ в диапазоне частот 12...120 ТГц (волновые числа 400...4000 см^{-1}) на НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ осуществляли методом ИКФС [154, 169, 170]. Образцы представляли собой спрессованные таблетки на основе KBr, содержащие НЧ в массовой доле 1...2 %. Выявленный максимум поглощения в области 1100 см^{-1} , приписываемый группе Si–O–Si, существенно превышает по амплитуде поглощение OH-групп, что может быть использовано для локального разогрева при лазерной эмболизации кровеносных сосудов [169].

Методы спектрофотометрии в области спектра, включающей видимый диапазон, а также ближние УФ- и ИК-диапазоны, были применены к образцам как в форме коллоидных растворов НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, так и в форме слоев на оптически прозрачных подложках. По результатам исследования слоев было подтверждено характерное для гематита и маггемита значение оптической ширины запрещенной зоны ($\sim 2,1\text{ эВ}$) [319]. Слои НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, осажденные из коллоидного раствора, исследовались методом оптической абсорбционной спектроскопии с использованием теории Г. Ми [296]. Обнаружено шесть полос поглощения, которые могут быть обусловлены кристаллитами оксида железа различных размеров (от 1,5 до 3 нм), адсорбированными на поверхности глобул кремнезема.

Как было показано в разделе 5.1, локальное воздействие лазерного излучения видимого диапазона способно инициировать фазовые превращения оксидов железа в составе нанокомпозита. Причем то, происходит ли фазовое превращение или имеет место только комбинационное (рамановское) рассеяние, определялось мощностью лазера. Пороговым являлось значение мощности порядка 0,3...0,9 мВт (плотность мощности на образце 5...15 кВт/см²) [167].

Спектрофотометрические исследования коллоидных растворов выявили согласующиеся с литературными данными особенности спектров с характерным изменением коэффициента пропускания в области 600 нм, что объясняется значением оптической ширины запрещенной зоны маггемита [161, 187]. Также с использованием спектрофотометрии были проведены кинетические измерения, позволившие оценить средний размер НЧ в коллоидном растворе, соответствующий данным микроскопии [161].

Важным методом, позволившим изучить взаимодействие НЧ с излучением оптического диапазона, был метод ДРС. Длина волны лазера в используемых при исследовании приборах составляла 633...638 нм [33, 154, 163, 319]. Интересно, что при разбавлении магнитной жидкости на основе НЧ Fe_mO_n-SiO₂ ее стабильность нарушалась и через несколько суток происходила потеря агрегативной и седиментационной устойчивости, т. е. разбавление выступало фактором, аналогичным сильному КСМП [161]. Наличие двух размерных фракций в коллоидном растворе (со средним размером частиц ~ 20...30 нм и ~ 100...200 нм) согласуется с результатами теоретического моделирования, описанными в главе 4 и объясняющими формирование агрегатов из нескольких десятков зерен [33, 168].

Воздействие на нанокомпозиты Fe_mO_n-SiO₂ рентгеновского излучения осуществлялось при исследовании их фазового состава методом РФА. В качестве источников излучения использовались катоды из меди и хрома, обеспечивающие длины волны излучения 0,154 нм и 0,229 нм, соответственно (энергия рентгеновских квантов 8,0 и 5,4 кэВ, соответственно) [33, 174, 296, 317, 318]. В результате исследований методом РФА определялись фазовый состав нанокомпозитов и стехиометрия оксида железа. Кроме того, с использованием формулы Селякова–

Шеррера были оценены размеры области когерентного рассеяния рентгеновских лучей, соответствующие размерам кристаллитов оксидов железа [33, 174].

Гамма-излучение с энергией квантов 14,4 кэВ (источник – ^{57}Co , активность 20 мКи) и 1,17...1,33 МэВ (источник – ^{60}Co , доза 10^6 рад) позволяет наблюдать эффект ЯГР в нанокompозитах $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ и стимулированный облучением процесс фазового превращения между оксидами железа. В [164] и [296] описаны два различных подхода к инициации фазового перехода: за счет локального воздействия лазерного излучения и нелокального (захватывающего весь объем образца) воздействия гамма-излучения. Причем в первом случае неизбежно происходит образование гематита, а во втором – возможно формирование только двухфазных зерен «магнетит/маггемит».

Метод ЯГР позволил определить точное соотношение между различными фазами оксидов железа в составе нанокompозита, в том числе – дискриминировать такие близкие по структуре фазы, как магнетит и маггемит, а также дополнительно верифицировать присутствие суперпарамагнитной размерной фракции зерен в составе образцов, обоснованной моделированием [33].

Таким образом, под воздействием ЭМИ различных типов и частот в нанокompозитах $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ наблюдались физические эффекты (рисунки 5.15–5.17), которые имеют фундаментальное и прикладное значение.

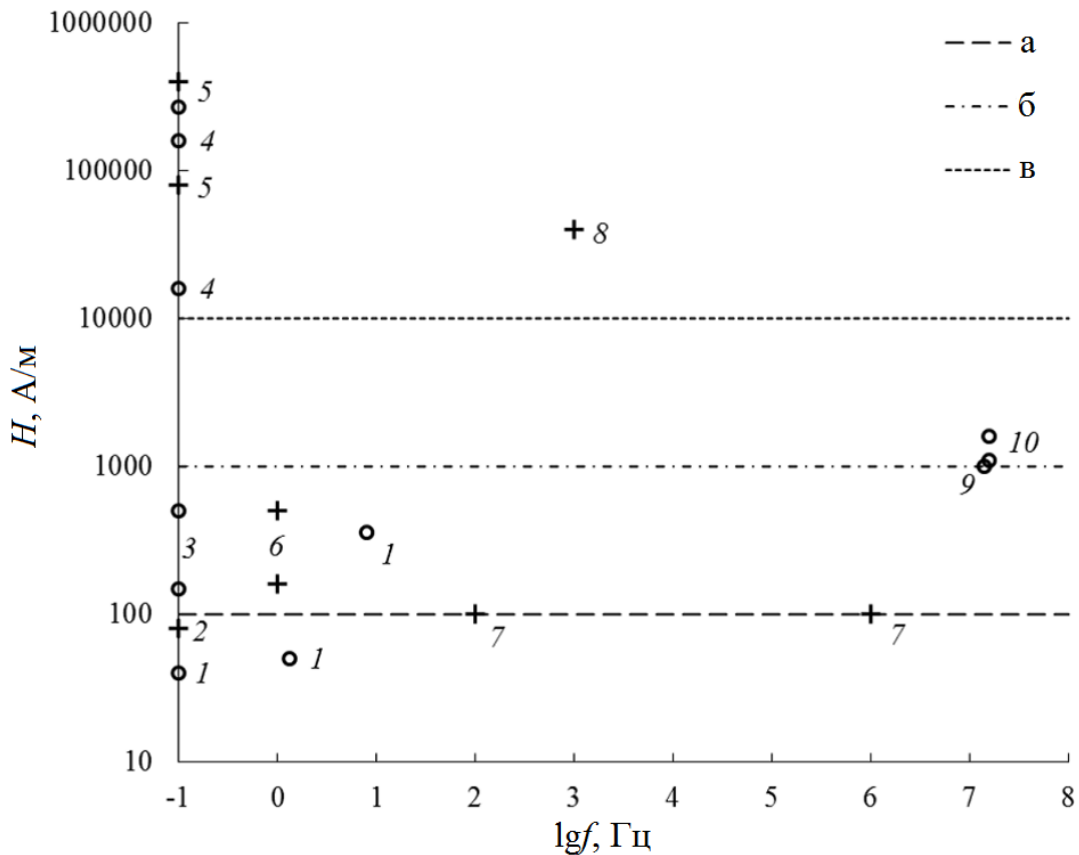


Рисунок 5.15 – Частотная зависимость напряженности магнитного поля при взаимодействии электромагнитного поля с нанокompозитами на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ в диапазоне частот $10^{-1} \dots 10^8$ Гц: 1 – перемагничивание (жидк.); 2 – образование безгистерезисной остаточной намагниченности (тверд.); 3 – обратимая агрегация (жидк.); 4 – необратимое образование линейных агрегатов (жидк.); 5 – эффект Зеемана (тверд., жидк.); б – перемагничивание (тверд.); 7 – дисперсия начальной магнитной проницаемости (тверд.); 8 – разрушение безгистерезисной остаточной намагниченности (тверд.); 9 – ЯМР (жидк.); 10 – нелинейный отклик в продольном поле (жидк.).

«+» соответствует твердому состоянию, «o» – жидкому.

a – пороговый уровень изменения магнитной структуры образца в жидком состоянии; *б* – пороговый уровень изменения магнитной структуры образца в твердом состоянии; *в* – пороговый уровень изменения микроструктуры образца в жидком состоянии [194]

Все описанные эффекты были условно разделены на те, которые связаны с изменением кристаллической структуры, магнитной структуры или микроструктуры образцов, и те, которые не сопровождаются такими изменениями. Первая группа эффектов позволяет производить целенаправленную модификацию свойств нанокompозитов, что может быть полезно при их практическом использо-

вании. Эффекты второй группы используются при исследовании свойств нанокompозитов без их модификации.

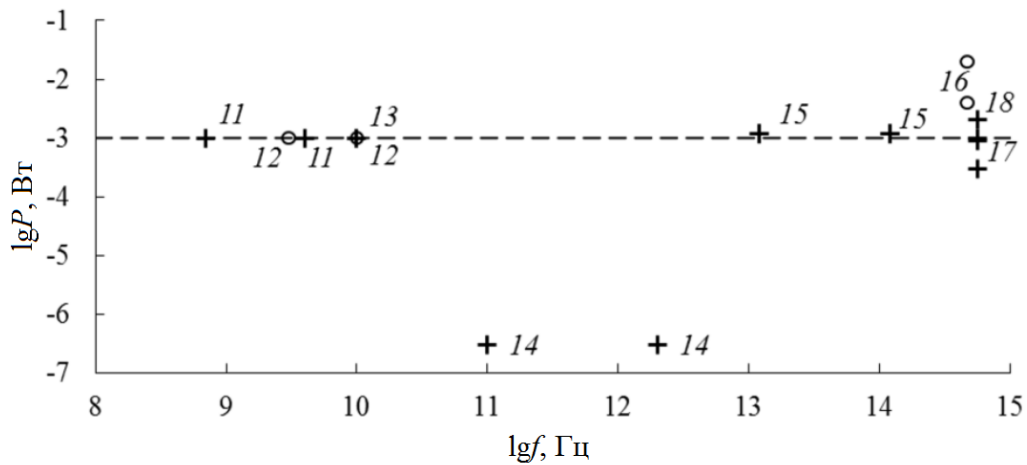


Рисунок 5.16 – Частотная зависимость мощности электромагнитного поля при взаимодействии с нанокompозитами на основе модельной системы $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ в диапазоне частот $10^8 \dots 10^{15}$ Гц:

11 – ЕФР (тврд.), 12 – дисперсия магнитной проницаемости (жидк.), 13 – ЭПР (тврд.); 14 – дисперсия показателя преломления и коэффициента поглощения (тврд.); 15 – поглощение на группе Si–O–Si (тврд.); 16 – ДРС (жидк.); 17 – комбинационное рассеяние света (тврд.); 18 – фазовый переход магнетит → маггемит → гематит (тврд.).

«+» соответствует твердому состоянию, «o» соответствует жидкому состоянию.

Штриховая линия соответствует пороговому уровню изменения кристаллической структуры [194]

Под изменениями магнитной структуры, кристаллической структуры и микроструктуры нанокompозитов $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ подразумеваются образование стабильных линейных агрегатов НЧ, изменение магнитного состояния и фазовые переходы в ряду «магнетит–маггемит–гематит». Изменение микроструктуры нанокompозитов представляет собой образование линейных агрегатов под действием КСМП большой напряженности (таблица 5.3) вследствие диполь-дипольного магнитного взаимодействия. При превышении порогового уровня воздействия, соответствующего напряженности КСМП $\sim 10^4$ А/м (рисунок 5.15), наблюдалось образование устойчивых агрегатов, выпадающих в осадок из коллоидного раствора [161, 167].

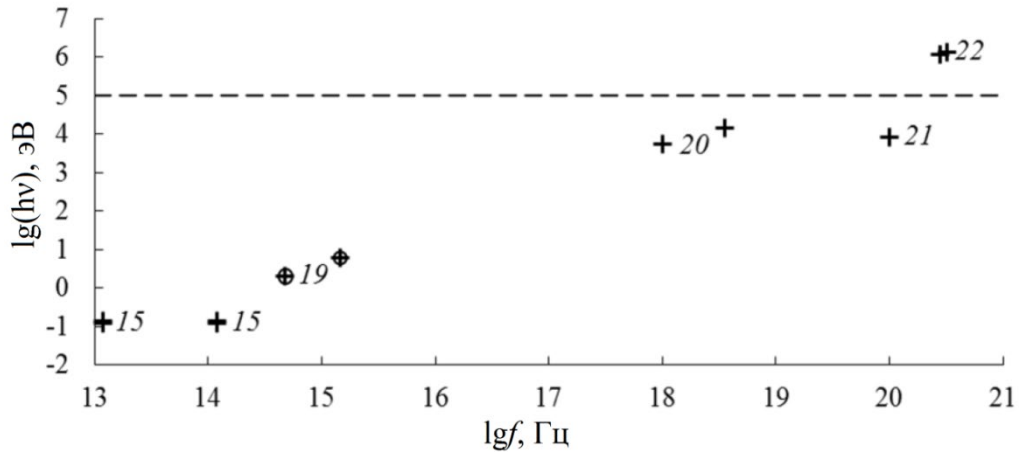


Рисунок 5.17 – Частотная зависимость характеристической энергии квантов при взаимодействии электромагнитного поля с наноккомпозитами на основе модельной системы $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ в диапазоне частот $10^{13} \dots 10^{21}$ Гц: 15 – поглощение на колебаниях групп Si–O–Si (тверд.); 19 – собственное поглощение в оксиде железа и кремнеземе (тверд., жидк.); 20 – дифракция рентгеновских лучей на кристаллической решетке (тверд.); 21 – ЯГР (тверд.); 22 – радиационно-индуцированный переход магнетит \rightarrow маггемит (тверд.). «+» соответствует твердому состоянию, «⊕» соответствует жидкому состоянию. Штриховая линия соответствует пороговому уровню изменения кристаллической структуры [194]

Изменение магнитного состояния наноккомпозитов осуществлялось воздействием КСМП (таблица 5.3). Для образцов в жидком состоянии пороговый уровень воздействия соответствовал напряженности поля $\sim 10^2$ А/м (рисунок 5.16), при этом направление намагниченности в НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ менялось на противоположное [174]. Перемагничивание наноккомпозитов в твердом состоянии происходило при превышении порогового уровня воздействия, соответствующего напряженности КСМП $\sim 10^3$ А/м (рисунок 5.15) [33, 154, 168–170, 314].

Фазовый переход между оксидами железа (т. е. изменение кристаллической структуры наноккомпозитов) происходил при воздействии лазерного излучения или гамма-излучения (таблица 5.3). Мощность лазера для превращения составляла $\sim 10^{-3}$ Вт (плотность мощности на образце $\sim 10^4$ Вт/см²), при этом завершается переход магнетита и маггемита в гематит (рисунок 5.16) [164, 170, 296]. При энергии гамма-квантов $\sim 10^5$ эВ и дозе 10^6 рад происходит переход магнетита в маггемит (рисунок 5.17) [316].

Таблица 5.3 – Пороговые уровни воздействия магнитного поля и ЭМИ при модификации структуры магнитных нанокompозитов [194]

Модифицируемая структура	Параметры модификации		
	Состояние	Метод модификации	Пороговый уровень
Микроструктура	Жидкое	Воздействие КСМП	10^4 А/м
Магнитная структура	Жидкое		10^2 А/м
	Твердое		10^3 А/м
Кристаллическая структура	Жидкое	Локальное облучение лазером	10^4 Вт/см ²
		Облучение гамма квантами	10^4 Дж/кг

Направленная модификация структуры нанокompозитов может быть использована, например, при создании препаратов для тераностики, которые после доставки в нужную область и высвобождения лекарства могут быть подвергнуты локальному лазерному воздействию. При этом получающийся слабомагнитный гематит позволяет нивелировать негативные эффекты от магнитостатического взаимодействия и вызванной им агрегации НЧ в организме. Аналогичным образом переход ферримагнитных оксидов железа в гематит может быть использован при создании нанокompозитов с управляемым коэффициентом поглощения ЭМИ радиочастотного диапазона, так как, в отличие от магнетита, для такого излучения гематит является практически радиопрозрачным диэлектриком из-за высокого удельного сопротивления и отсутствия релаксационных и резонансных потерь на перемагничивание.

Выводы по главе 5

Процессы, которые могут быть инициированы в нанокompозитах на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ при воздействии ЭМИ, представляют значительный интерес в рамках проводимого диссертационного исследования по двум основным причинам. Первая заключалась в том, что обратимая или необратимая потеря стабильности (как агрегативной, так и химической) коллоидных растворов НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ может вызывать негативные последствия при их практическом использовании, например, в качестве средства тераностики. Вторая причина заключалась в необходимости изучения физических эффектов, которые могут про-

исходить в исследуемой системе при воздействии ЭМИ различных частотных диапазонов. Выбранная модельная система $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ позволяет экспериментально определить пороговые уровни воздействия ЭМИ, при достижении которых осуществляется направленное изменение магнитных свойств композитов с оксидами железа естественного и искусственного генеза.

Таким образом, однозначно отнести индуцируемую полем агрегацию, фазовый переход или перемагничивание к положительным или отрицательным процессам не представляется возможным. Вместе с тем, в силу особенностей многофазных систем с оксидами железа, эти процессы могут использоваться для направленной модификации, соответственно, микроструктуры нанокompозитов, их фазового состава или магнитного состояния.

Сравнение электромагнитных свойств композитов на основе синтетических и литогенных структур с оксидами железа позволило установить возможность эффективного снижения мощности ЭМИ в диапазоне частот 2...18 ГГц (не менее чем в 10 раз при толщине ~5 мм в случае использования гибкой гидрогелевой и твердой гипсовой матрицы). Это обусловлено взаимодействием ЭМИ с магнитными моментами в оксидах железа, а также диэлектрическими и резистивными потерями в оксидах железа и в материале матрицы.

Подытоживая все это, можно прийти к заключению о практической полезности чувствительности нанокompозитов на основе оксидов железа к воздействию ЭМИ в широком (точнее – сверхшироком: $0...10^{21}$ Гц) диапазоне частот при их потенциальном использовании для решения различных задач. В их перечень входят обеспечение электромагнитной безопасности объектов гражданского назначения, локальный разогрев тканей организма за счет поглощения ЭМИ, локальное превращение сильномагнитных НЧ в слабомагнитные за счет фазового перехода и др.

Глава 6. ОЦЕНКА БИОСОВМЕСТИМОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕРАНОСТИКЕ

Результаты экспериментов, описанные в настоящей главе, получены в рамках исследований, проводимых в 2015–2021 гг. на базе УНЛ «Наноматериалы» кафедры МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», а также ИЦ ЦМИД СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в сотрудничестве с профильными научными группами НМИЦ им. В. А. Алмазова, СПбГУ и ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН.

Экспериментальные данные, приведенные в настоящей главе, представлены в [154, 308, 321–327]. Личный вклад автора заключался в получении магнитных НЧ на основе модельной системы «оксид железа – диоксид кремния» ($Fe_mO_n-SiO_2$). Кроме того, автор участвовал в разработке способа получения НЧ на основе магнетитового ядра в оболочке из биodeградируемого полимера молочной кислоты, в организации и планировании экспериментов, в исследовании характеристик полученных образцов и в подготовке научных публикаций.

Автор благодарен РФФИ за финансовую поддержку исследований. Работы по получению и исследованию наноструктур с оксидами железа на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$, выполненные в 2016–2018 гг., были поддержаны грантом РФФИ №16-32-60010 «Разработка технологии синтеза и исследование свойств биосовместимых магнитных коллоидных частиц».

6.1 Биосовместимость нанокomпозитов на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ при испытаниях *in vivo* и *in vitro*

Исследование биосовместимости нанокomпозитов были выполнены на базе НМИЦ им. В. А. Алмазова научными коллективами под руководством д. б. н. Я. Г. Тороповой и д. х. н., доц. Д. В. Королева.

На начальном этапе инициативных исследований, проводимых СПбГЭТУ «ЛЭТИ» совместно с НМИЦ им. В. А. Алмазова начиная с 2015 г. в рамках кластера «Трансляционная медицина», была поставлена задача определить принципиальную возможность применения НЧ на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ для разработки препаратов тераностики. С этой целью исследовалась токсичность НЧ, полученных одно- и двухстадийным способами (см. главу 2) *in vitro* по отношению к модельному объекту – клеточной культуре, представленной человеческими эндотелиальными клетками, выделенными из пупочной вены [154]. В качестве объектов для сравнения были использованы НЧ оксида железа без оболочки, полученные в СПбГТИ М. В. Афониним. Важными отличиями таких НЧ от НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одно- и двухстадийным способами, являлись игольчатая,

а не сферическая форма НЧ и их меньший средний размер (параметры НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных обоими способами, приведены в главе 2).

Воздействие НЧ на клетки исследовалось с использованием метода оптической микроскопии при помощи прибора AxioStar («Carl Zeiss», Германия). В качестве оцениваемой характеристики морфологии клеток рассчитывалось количество двуядерных клеток. При этом усредняли значения, полученные в пяти точках каждого образца. Размер и морфологию клеток также оценивали с использованием профилей прямого и бокового рассеяния света, полученных методом проточной цитометрии с использованием прибора Guava EasyCyte 8 («Millipore», США). Математическая обработка и визуализация данных проточной цитометрии были выполнены с использованием программы Kaluza™ v.1.2 («Beckman Coulter», США). После 48 ч инкубации с НЧ клетки удаляли с поверхности планшета с помощью смеси «трипсин–версен» («Lonza Bioscience», США). Клетки окрашивали Annexin-V-фикоэритрином («R&D Systems», США) в соответствии с рекомендациями производителя и анализировали методом проточной цитометрии. Долю клеток, находящихся в состоянии апоптоза и некроза, выражали в процентах от общего числа клеток. Жизнеспособность клеток оценивали с использованием стандартного колориметрического МТТ-анализа. Через 48 ч после инкубации культуральную среду в каждой лунке заменяли на 100 мкл МТТ (5 мг/мл в фосфатно-солевом буферном растворе). Через 2 ч инкубации при 37 °С отбирали культуральные супернатанты. Концентрацию измеряли с помощью микропланшет-ридера BioRad Model 680 («Bio-Rad Laboratories», США). Для оценки жизнеспособности клеток рассчитывали коэффициент поглощения для провзаимодействовавших с НЧ клеток и клеток, не подвергавшихся воздействию НЧ. По отношению коэффициентов поглощения клеток определяли концентрацию НЧ.

Проведенные эксперименты показали, что НЧ в дозе 0,7 мкг не вызывают выраженных морфологических изменений (рисунок 6.1). При повышении дозы до 7,0 мкг наблюдались формирование агрегатов НЧ вне клеток и накопление НЧ в цитоплазме. В контрольном эксперименте двуядерные клетки отсутствовали, а воздействие НЧ на клетки приводило к появлению двуядерных клеток, возможно,

вследствие нарушения цитокинеза (таблица 6.1). Увеличение количества двуядерных клеток в целом было пропорционально дозе НЧ в диапазоне 0,7...7,0 мкг. В дозе 70,0 мкг НЧ проявляли значительную токсичность, при этом лишь отдельные клетки оставались доступными для оценки морфологии.

Таблица 6.1 – Результаты воздействия НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ через 48 ч после инкубации (приведено число двуядерных клеток в поле зрения) [154]

Способ получения НЧ	Доза НЧ	
	0,7 мкг (1,0 мкл)	7,0 мкг (10,0 мкл)
Одностадийный	0,8±0,49	3,0±0,63
Двухстадийный	1,6±0,75	4,0±0,62

Результаты оценки изменений размера и структуры клеток с использованием профилей прямого и бокового рассеяния, полученных методом проточной цитометрии, приведены на рисунке 6.2.

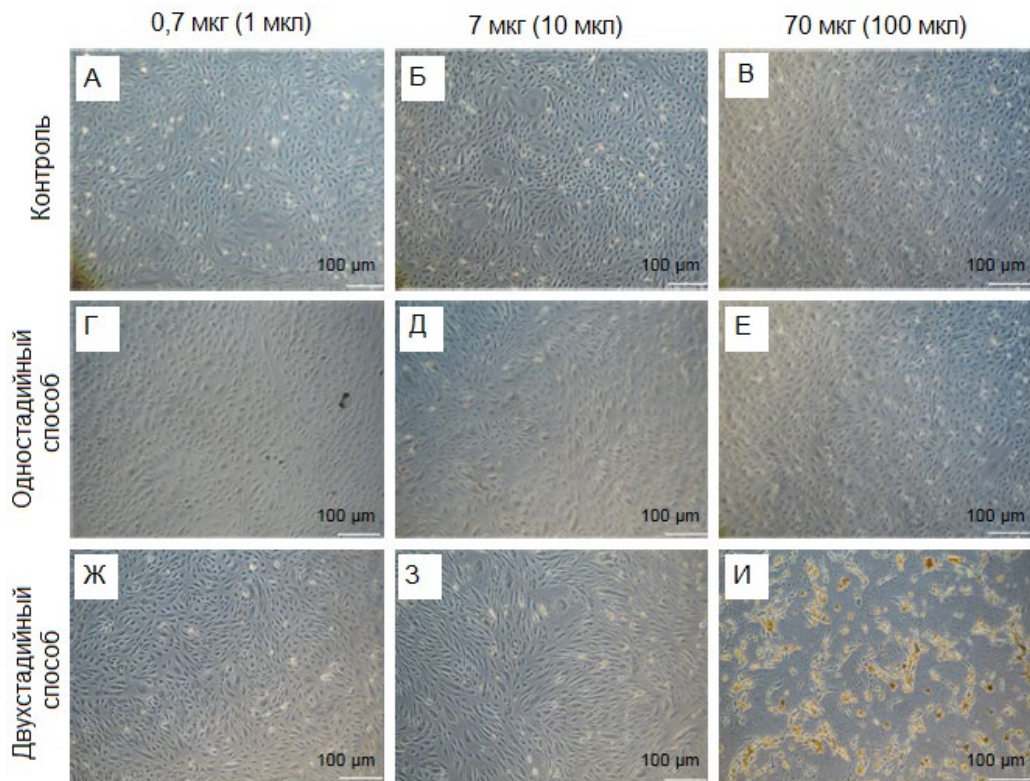


Рисунок 6.1 – Результаты светлопольной микроскопии эндотелиальных клеток пупочной вены человека при 50-кратном увеличении через 48 часов после инкубации с НЧ в трех различных дозах; 0,7; 7,0 и 70,0 мкг; а–в – контрольный эксперимент; г–е – НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ (одностадийный способ получения); ж–и – НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ (двухстадийный способ получения) [154]

Размер и структура клеток оставались неизменными после инкубации с 0,7 мкг НЧ по сравнению с контрольным экспериментом. Введение 7,0 мкг НЧ

приводило к значительным изменениям в морфологии и зернистости клеток без соответствующих изменений в размере клеток. Применение НЧ в дозе 70,0 мкг вызывало массовую гибель клеток [154].

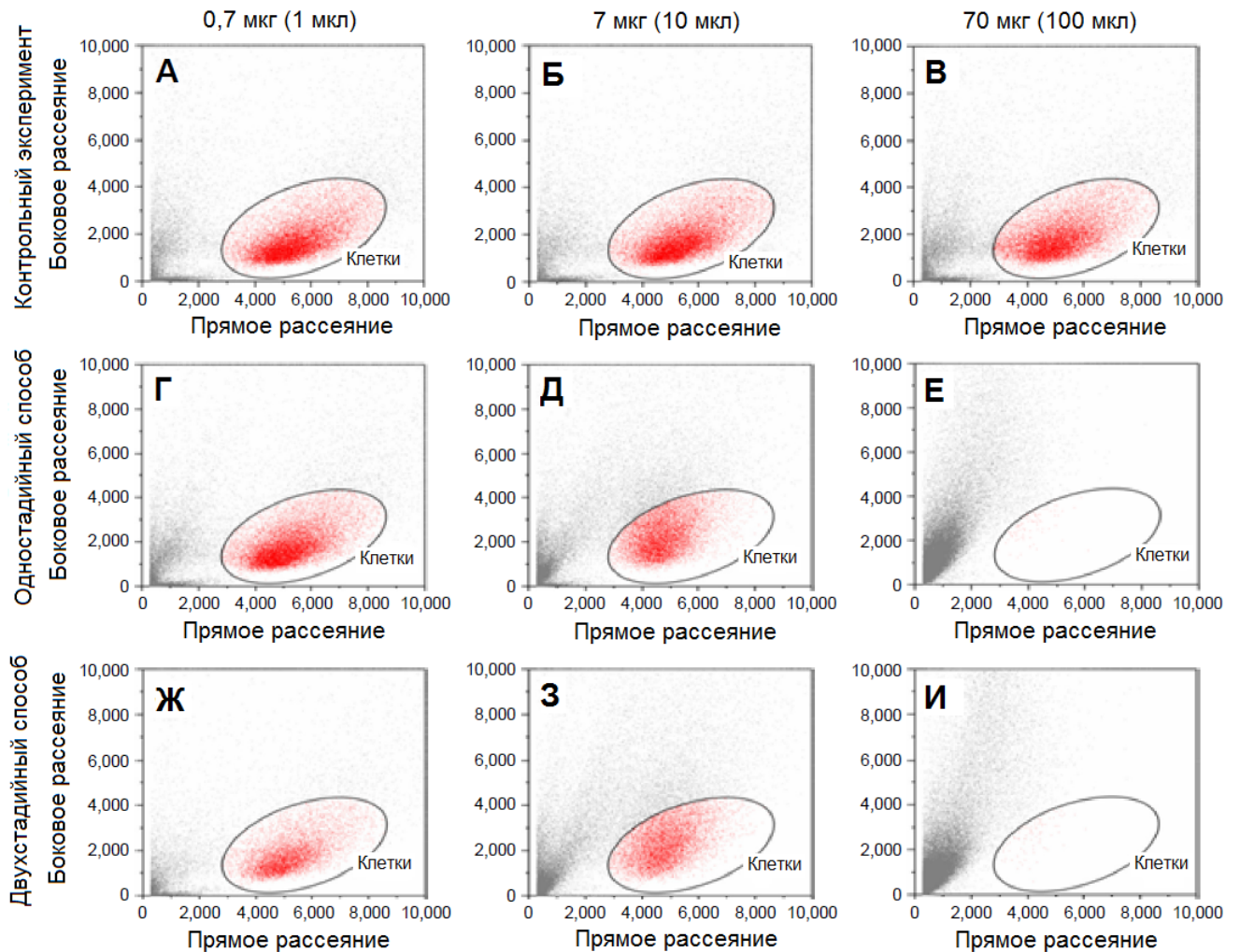


Рисунок 6.2 – Морфология эндотелиальных клеток пупочной вены человека через 48 ч после инкубации с различными дозами НЧ в соответствии с профилями прямого и бокового рассеяния, полученными методом проточной цитометрии: *а–в* – контрольный эксперимент; *г–е* – НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ (одностадийный способ получения); *ж–и* – НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ (двухстадийный способ получения) [154]

Доля Annexin-V-положительных клеток не отличалась в случае контрольного эксперимента и в случае обработки клеток суспензией НЧ, полученными одностадийным способом, в дозе 0,7 мкг (рисунок 6.3). Та же доза НЧ, полученных двухстадийным способом, вызывала значительное увеличение количества клеток в состоянии апоптоза и некроза ($24 \pm 2,8$ % против $12 \pm 1,8$ % в контрольном экспе-

рименте). НЧ вызывали значительное увеличение количества Annexin-V-положительных клеток по сравнению с контрольным экспериментом ($23 \pm 9,5\%$, $54 \pm 12,8\%$ и $10 \pm 2,2\%$ для одностадийного способа, двухстадийного способа и контрольного эксперимента, соответственно).

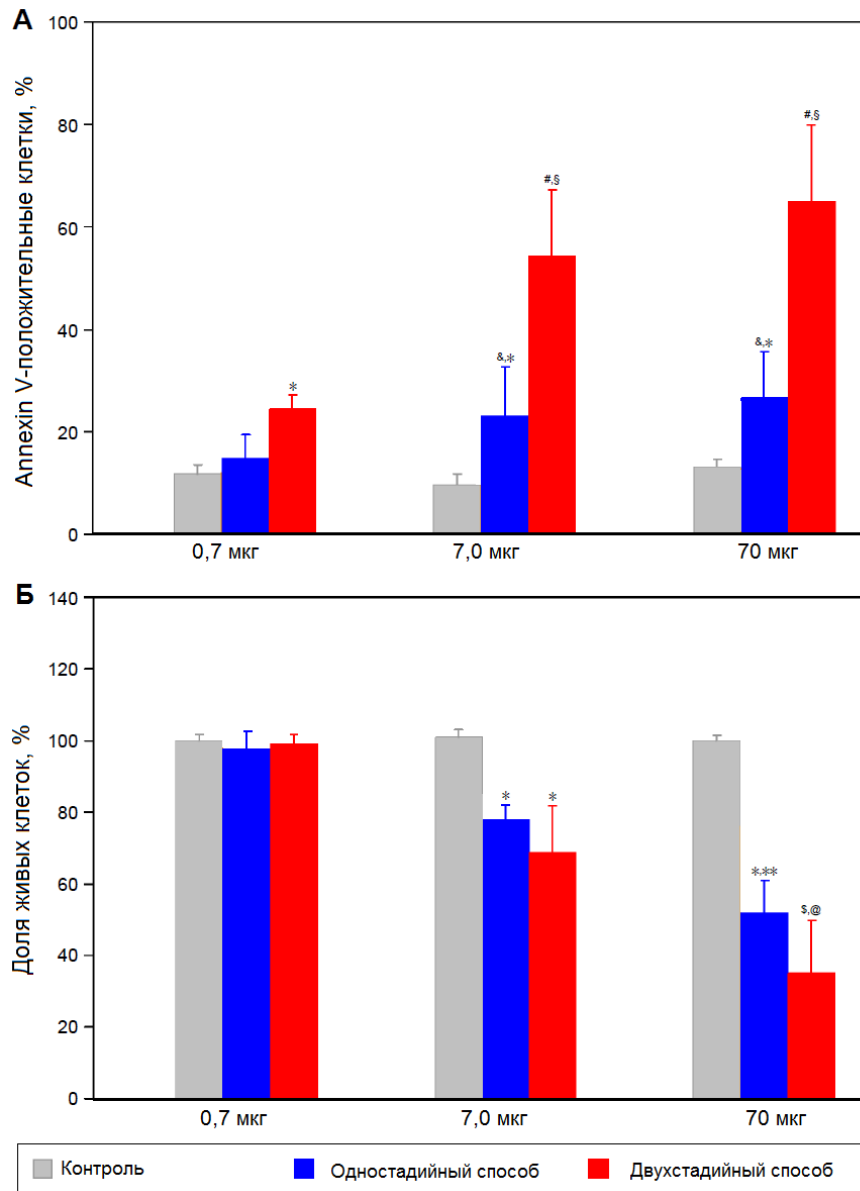


Рисунок 6.3 – Цитотоксичность НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ *in vitro*: а – доля Annexin-V-положительных эндотелиальных клеток пупочной вены человека, определенная с помощью набора для обнаружения апоптоза Annexin-V-фикоэритрина через 48 часов после инкубации с тремя различными дозами НЧ; б – анализ жизнеспособности клеток 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия бромиде после 48 часов обработки тремя различными дозами НЧ [154]

Воздействие НЧ в дозе 70,0 мкг не изменило количество клеток в состоянии апоптоза и некроза по сравнению с дозой 7,0 мкг. НЧ не влияли на долю живых

клеток в дозе 0,7 мкг. В дозе 7,0 мкг НЧ значительно снижали долю живых клеток по сравнению с контрольным экспериментом. НЧ вызывали дополнительное ухудшение жизнеспособности клеток при самой высокой дозе (70,0 мкг).

Полученные результаты показывают, что наличие диоксида кремния в составе НЧ способно отрицательно влиять на цитотоксичность. Можно предположить, что диоксид кремния каким-то образом модулирует взаимодействие НЧ с клетками и/или влияет на внутриклеточное распределение/деградацию НЧ, тем самым усиливая их вредное воздействие. Кроме того, меньшая токсичность НЧ оксида железа без оболочки в сравнении с НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, показанная в [154], может быть также связана с интенсивной агрегацией НЧ без оболочки, выявленной методом ДРС и приводящей к уменьшению эффективной площади поверхности по сравнению с НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$.

В силу физиологических причин, распределение НЧ в организме зависит от их формы, размера и состава [321]. Распределение НЧ в организме при отсутствии дополнительных факторов, называемое естественным, было изучено применительно к НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученным одностадийным способом. Поскольку содержание железа в физиологических условиях может варьироваться в широких пределах [328], значения, полученные при распределении НЧ, оценивались с учетом вычитания условно эндогенного содержания железа для соответствующего органа. Изменение содержания железа в органах крыс со временем после введения НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ приведено на рисунке 6.4 и в таблице 6.2. Отмечается, что в легких, почках и селезенке спустя 3 ч происходит накопление железа. Далее было отмечено накопление железа в сердце при снижении его содержания в печени, легких и селезенке. По завершении эксперимента в сердце, почках и легких содержание железа было максимальным. Кроме того, содержание железа в селезенке также было значительным. Следует отметить, что, в отличие от НЧ оксида железа без оболочки [321], в течение 24 ч накопления НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ в головном мозге обнаружено не было, что можно объяснить слишком крупными размерами НЧ для преодоления гематоэнцефалического барьера без применения химических или физических методов модуляции его проницаемости [126].

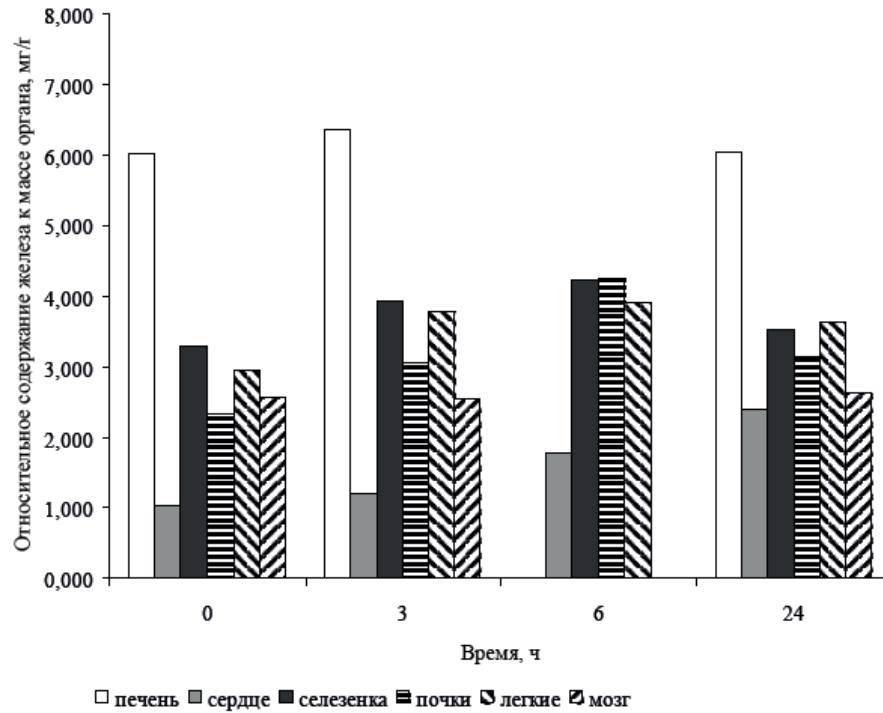


Рисунок 6.4 – Динамика содержания железа в различных органах крыс после введения НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом [321]

Почки неспособны элиминировать НЧ размерами более 50 нм [321]. По этой причине возможность выведения НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ может быть обусловлена началом их биотрансформации с уменьшением среднего размера частиц. Размеры НЧ также обуславливают их преимущественную фильтрацию селезенкой, а не печенью [329, 330].

Таблица 6.2 – Динамика накопления железа в органах крыс при введении НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом [321]

Время, ч	Относительное содержание железа к массе органа, мг/г					
	печень	сердце	селезенка	почки	легкие	мозг
3	0,35	0,18	0,63	0,72	0,85	–
6	–	0,77	0,95	1,92	0,97	–
24	0,03	1,39	0,24	0,79	0,69	0,04

Динамика накопления НЧ в миокарде, которое достигает максимума к 24 ч после введения, может быть объяснена тропностью НЧ к миокарду. При этом НЧ оксида железа без оболочки и НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ демонстрируют различное поведение и по отношению к накоплению в легких [321]. Предположительно, различие в динамике естественного биораспределения для НЧ разного типа обусловлено их размерами, формой и агрегативной устойчивостью [331]. Агрегация, адсорбция

белков крови и тропность по отношению к различным органам во многом определяются наличием и химическим составом оболочки на поверхности НЧ [332, 333].

Важным фактором при оценке возможности медицинского применения НЧ (особенно *in vivo*) является их токсичность по отношению к кровеносной системе организма, что может быть оценено по динамике показателей периферической крови [322]. Исследование установило различие в реакции показателей периферической крови крыс при введении НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одно- и двухстадийными способами. Концентрация НЧ обоих типов в суспензии составляла 0,7 мг/мл. Исследование проводилось в течение 24 ч с вводимым объемом суспензии НЧ 1 мл (доза 7 мг). Для получения крови по методике, описанной в [322], осуществляли ее забор из десны животных через 3, 6 и 24 ч [322]. Измерение анализируемых показателей крови производили с использованием гематологического анализатора Abacus junior Vet («Diatron», Австрия). Контролируемыми показателями были: содержание лейкоцитов, фракции лейкоцитов, количество эритроцитов, содержание гемоглобина, эритроцитарные индексы, гематокрит. Значения основных показателей на различных этапах исследования представлены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Статистические показатели периферической крови крыс на различных этапах после введения НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ [322]

Время, ч	Группа		
	Контрольная	Одностадийный способ	Двухстадийный способ
Лейкоциты, г·л ⁻¹			
3	9,4	13,0	11,8
6	10,2	12,0	7,3
24	10,5	11,2	9,1
Гранулоциты, %			
3	31,8	40,5	38,2
6	28,8	44,6	38,2
24	30,0	24,4	33,1
Моноциты, %			
3	0,6	10,0	8,6
6	1,0	6,9	9,7
24	0,9	11,6	8,6
Лимфоциты, %			
3	68,7	51,8	49,6
6	70,2	45,9	52,1
24	68,9	62,7	58,9

Окончание таблицы 6.3

Время, ч	Группа		
	Контрольная	Одностадийный способ	Двухстадийный способ
Эритроциты, 10^{12} л^{-1}			
3	6,2	7,5	7,1
6	6,2	6,8	8,1
24	6,6	9,1	6,3
Гемоглобин, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$			
3	130,0	160,0	145,0
6	132,0	141,0	165,0
24	130,0	142,0	131,0
Гематокрит, %			
3	45,6	51,0	49,8
6	45,5	47,1	57,4
24	48,3	47,7	45,7

При анализе полученных результатов было выявлено [322], что по сравнению с контрольной группой введение НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ приводит к существенному снижению доли лимфоцитов в лейкоцитарной формуле (на 27 % через 3 ч в случае двухстадийного способа получения НЧ и на 33 % через 6 ч в случае одностадийного способа получения). При этом к окончанию исследования (через 24 ч после введения НЧ) доля лимфоцитов нормализуется. Объяснить обнаруженные особенности не удалось, так как они могут быть обусловлены как физиологическими особенностями животных, так и погрешностью измерения, несмотря на корректность проведения исследований – 15 животных в каждой из групп [322]. Доля моноцитов при введении НЧ существенно превосходит показатели в контрольной группе через 3 ч после введения НЧ, что можно объяснить реакцией ретикуло-эндотелиальной системы. Моноциты обеспечивают селективное накопление НЧ в печени, селезенке и костном мозге. Высокая доля моноцитов (по сравнению с НЧ оксида железа без оболочки) наблюдалась к завершению эксперимента (24 ч). Это может быть обусловлено неполной биотрансформацией НЧ за счет меньшей агрегации в кровотоке и более длительным временем их циркуляции. Для НЧ, полученных одностадийным способом, наблюдалось увеличение доли гранулоцитов через 6 ч после введения, что может быть свидетельством активации гранулоцитов, направленной на эндоцитоз НЧ в кровотоке [334]. Так как для НЧ, полученных одностадийным способом, в ходе эксперимента далее наблюдалась нормали-

зация доли гранулоцитов, в [322] был сделан вывод о влиянии кратковременного каскада воспалительной реакции с активацией гранулоцитов, который дополняет повышенный уровень моноцитов и приводит к ускоренной нормализации физиологического состояния. Изменение содержания гемоглобина в ходе эксперимента может быть обусловлено частичным включением НЧ в синтез железосодержащего белка [322]. В целом по результатам исследования можно сделать вывод об отсутствии выраженных системных токсических эффектов НЧ.

В [324] исследовалась функциональная активность эндотелия крыс при внутривенном введении НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом. Кроме того, был изучен процесс образования на поверхности НЧ оболочки из белков крови («белковой короны»). Суспензию НЧ в физиологическом растворе с концентрацией 0,7 мг/мл вводили в объеме 2 мл в латеральную хвостовую вену (доза 1,4 мг). Через 1 ч из артерий брыжейки отделяли фрагменты длиной 3 мм, которые фиксировали в камере миографа при помощи стальной проволоки. Для каждого животного было взято по три образца. Сократительная функция сосуда анализировалась методом оценки кумулятивного дозозависимого ответа на введение фенилэфрина. С этой целью вводили фенилэфрин в концентрации $0,1 \dots 10 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ в составе гиперкалиевого физиологического солевого раствора [324]. Исследование эндотелий-зависимого расслабления производили по схеме, аналогичной той, что используется в методе оценки сократительной функции сосуда с инкубированием в растворе ацетилхолина до момента полного расслабления или отсутствия дальнейшей реакции. Далее определяли концентрацию, обеспечивающую 50 % максимального ответа (EC_{50}), а также ответ при максимальной концентрации агониста ($E_{\text{макс}}$) для фенилэфрина и ацетилхолина. Результаты исследований приведены в таблице 6.4 и на рисунках 6.5 и 6.6.

Показатель EC_{50} при введении НЧ соответствовал показателю контрольной группы, а значимых изменений характера сокращения сосудов не наблюдалось. В целом можно сказать, что значимое влияние на сократительную и расслабляющую функцию изолированных сосудов при внутривенном введении НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом, не было обнаружено.

Таблица 6.4 – Значения концентрации, обеспечивающей 50 % максимального ответа (EC_{50}), и ответа при максимальной концентрации агониста ($E_{\text{макс}}$) для фенилэфрина и ацетилхолина при введении НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом [324]

Агонист	Результаты эксперимента		
	Показатель	Контрольный эксперимент	Введение НЧ
Фенилэфрин	EC_{50} , мкмоль·л ⁻¹	1,05±0,04	0,96±0,16
	$E_{\text{макс}}$, %	86,21±2,15	69,86±6,91
Ацетилхолин	EC_{50} , мкмоль·л ⁻¹	0,21±0,07	0,17±0,37
	$E_{\text{макс}}$, %	102,24±0,72	98,83±2,17

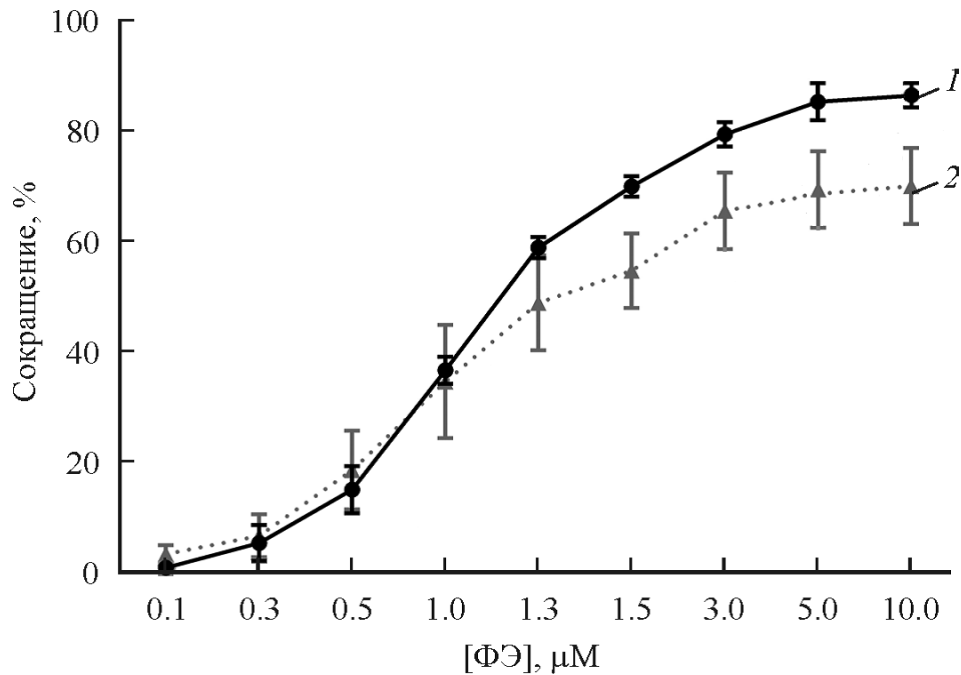


Рисунок 6.5 – Кумулятивная кривая «концентрация–ответ» на фенилэфрин ($n = 4$ в каждой группе): 1 – контрольный эксперимент; 2 – НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученные одностадийным способом [324]

Исследование ИК-спектров плазмы крови после введения НЧ показало, что на поверхности НЧ в течение ~ 1 ч формируется «белковая корона», преимущественно представленная альбумином, причем поверхностные характеристики НЧ не влияют на этот процесс [324]. Отсутствие негативного влияния НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, в противоречие ранее представленным результатам по токсичности *in vitro*, может быть обусловлено низкой концентрацией НЧ в данном эксперименте и/или формированием «белковой короны», что снижает воздействие НЧ на эндотелий сосудов [335, 336]. В [312, 337] описаны эксперименты по использованию искусственно полученной биомиметической белковой оболочки из альбумина, ковалентно связанной с ядром НЧ оксида железа. По результатам экспериментов было уста-

новлено отсутствие отрицательного влияния таких НЧ на показатели центральной гемодинамики при внутривенном введении.

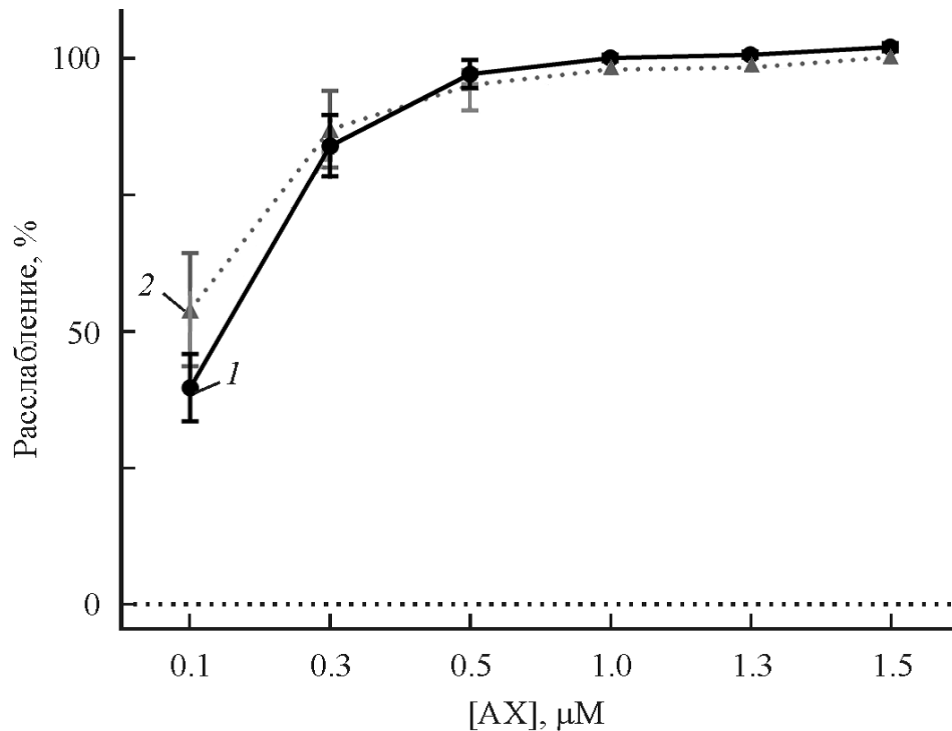


Рисунок 6.6 – Кумулятивная кривая «концентрация–ответ» на ацетилхолин ($n = 4$ в каждой группе): 1 – контрольный эксперимент; 2 – НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученные одностадийным способом [324]

В дальнейшем было исследована гемосовместимость НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученных одностадийным способом [308]. Контролируемыми параметрами были: генерация активных форм кислорода, агрегативная устойчивость эритроцитов и спонтанный гемолиз. Применяемый для исследования препарат представлял собой суспензию НЧ в гепаринизированной цельной крови концентрацией 1 мг/мл, полученную при постоянном перемешивании. На финальном этапе подготовки суспензию выдерживали при 37 °С и постоянном перемешивании в течение 5 ч. Показатели регистрировались в начальный момент времени после введения НЧ, а также через 1; 2,5 и 5 ч. Присутствие активных форм кислорода обнаруживали при помощи прибора Lum-5773 («ДИСофт», Россия) на базе Научного парка СПбГУ. Спонтанная агрегация эритроцитов оценивалась путем забора образцов из осевших за 3 мин эритроцитов с последующим определением отношения количества агрегатов к количеству свободных клеток [338]. Влияние НЧ на спонтан-

ный гемолиз изучали следующим образом. После предварительного центрифугирования взвеси измеряли оптическую плотность супернатанта при помощи спектрофотометра SQ-2802S («UNICO», США), длина волны составляла 540 нм. Для обеспечения позитивного контроля получали образцы, подвергнутые воздействию 0,01 %-го раствора додецилсульфата натрия, что приводило к полному гемолизу. В негативном контрольном эксперименте использовали образец, полученный добавлением физиологического раствора. За отсутствие гемолитического эффекта принимали коэффициент гемолиза менее 5 %. Результаты экспериментов в части изменения агрегации эритроцитов под влиянием НЧ и в части влияния на спонтанный гемолиз приведены на рисунках 6.7 и 6.8.

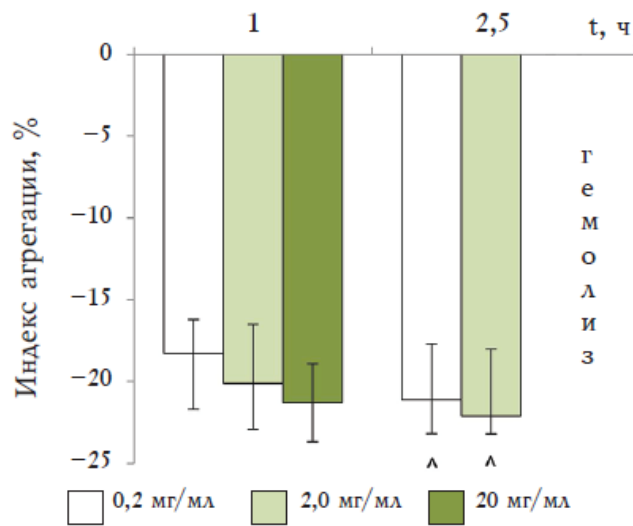


Рисунок 6.7 – Изменение агрегации эритроцитов под влиянием НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом, по сравнению с исходными значениями непосредственно после добавления НЧ [308]

При добавлении НЧ в минимальной концентрации, уровень хемилюминесценции был выше, чем в контрольном эксперименте, и наблюдалось снижение этого уровня в течение инкубационного периода. Через 5 ч показатели хемилюминесценции при введении НЧ были достоверно ниже, чем в контрольном эксперименте, причем данная динамика сохранялась с ростом концентрации. При достижении уровня воздействия в 20 мг/мл и увеличении времени воздействия НЧ наблюдалось снижение генерации активных форм кислорода. Анализ уровня спонтанной агрегации эритроцитов, индуцируемой введением НЧ, выявил, что

через 5 ч инкубации происходит гемолиз, а при концентрации НЧ 0,2 мг/мл степень агрегации снижается примерно на 20 %. С течением времени этот показатель остается неизменным. Увеличение концентрации НЧ до 2 мг/мл не приводило к выраженному усилению эффекта. В дозе 20 мг/мл НЧ вызывают снижение агрегации эритроцитов на 21 % по сравнению с контролем через 1 ч инкубации и выраженный гемолиз через 2,5 ч.

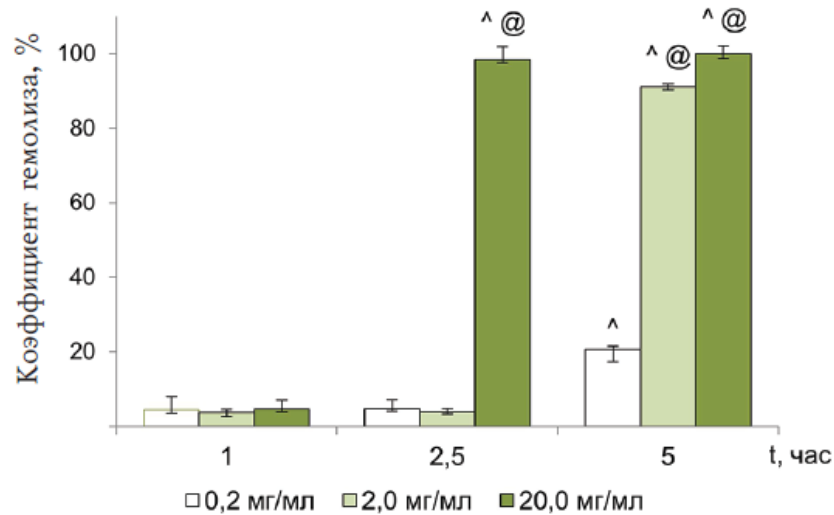


Рисунок 6.8 – Влияние на спонтанный гемолиз НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом, по сравнению с исходными значениями непосредственно после добавления НЧ [308]

Исследование показало, что при использовании НЧ в концентрации 0,2 мг/мл, гемолиз достигает 20 % через 5 ч инкубации. Если концентрация НЧ увеличивается до 2 мг/мл, то гемолиз (91,1 %) происходит уже через 5 часов. При концентрации НЧ 20 мг/мл полный гемолиз (98 %) достигается через 2,5 часа инкубации. Кроме того, в [308] была исследована кинетика формирования «белковой короны» на поверхности НЧ. Было установлено, что конформационные изменения структуры белка происходят после пятичасовой инкубации во всем диапазоне доз (0,2...20,0 мг/мл). На основании результатов исследований был сделан общий вывод о том, что в течение, по крайней мере, 2,5 ч НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ не проявляют выраженной токсичности по отношению к клеткам крови. Если концентрация НЧ достигает 20,0 мг/мл, то проявляется выраженный токсический эффект [308]. При этом отмечалось, что, несмотря на меньшие размеры и игольчатую

форму, НЧ оксида железа без оболочки демонстрируют меньший токсический эффект, по-видимому, из-за агрегации НЧ и интенсивного связывания белков крови на их поверхности [339, 340].

Финальным в проведенной серии работ стало исследование влияния НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом, на свертываемость крови крыс [326]. Суспензии НЧ в дозе 400 мг (на 1 кг массы животного) использовались для однократного внутривенного введения, а суспензии в дозе 10 мг – для многократного. Введение суспензий НЧ в физиологическом растворе осуществляли в хвостовую вену в течение 5 ч с интервалом 1 ч во избежание агрегации НЧ. Многократно вводили НЧ с интервалом в 1 сутки инъекциями объемом 2 мл в течение недели. Фиксировали значения протромбинового времени (ПТ), тромбинового времени (ТТ), активированного частичного тромбопластинового времени (АЧТВ) и концентрации фибриногена. Измерение показателей свертываемости крови осуществляли с использованием реагентов Hemostat («Human GmbH», Германия) при помощи установки HumaClot Duo Plus («Human GmbH», Германия). Примеры полученных результатов для самцов крыс приведены на рисунке 6.9.

Однократное введение суспензии НЧ приводило к повышению АЧТВ в сравнении с контрольным и исходным (для данной группы животных) уровнями. На 31-е сутки после введения НЧ было зафиксировано снижение ТВ. Кроме того, в этот момент времени также наблюдалось повышение АЧТВ относительно исходного уровня и контроля. Происходило также повышение уровня фибриногена по сравнению с исходным уровнем и контрольным. При многократном введении НЧ на 15-е сутки наблюдалось повышение уровня АЧТВ, а на 30-е сутки повышение АЧТВ относительно исходного уровня и контроля имело место для самцов крыс. У самок снижалась концентрация фибриногена. Нарушение свертываемости крови при введении НЧ может быть связано с воспалительной реакцией, как было продемонстрировано в эксперименте, где удаление моноцитов, макрофагов и нейтрофильных гранулоцитов предотвращало образование тромбов. [341]. Наблюдаемый в работе гипокоагуляционный сдвиг плазмы крови может быть обусловлен снижением агрегации эритроцитов в условиях воздействия НЧ [326].

Влияние покрытия НЧ оксида железа на свертываемость крови у человека было показано авторами [342].

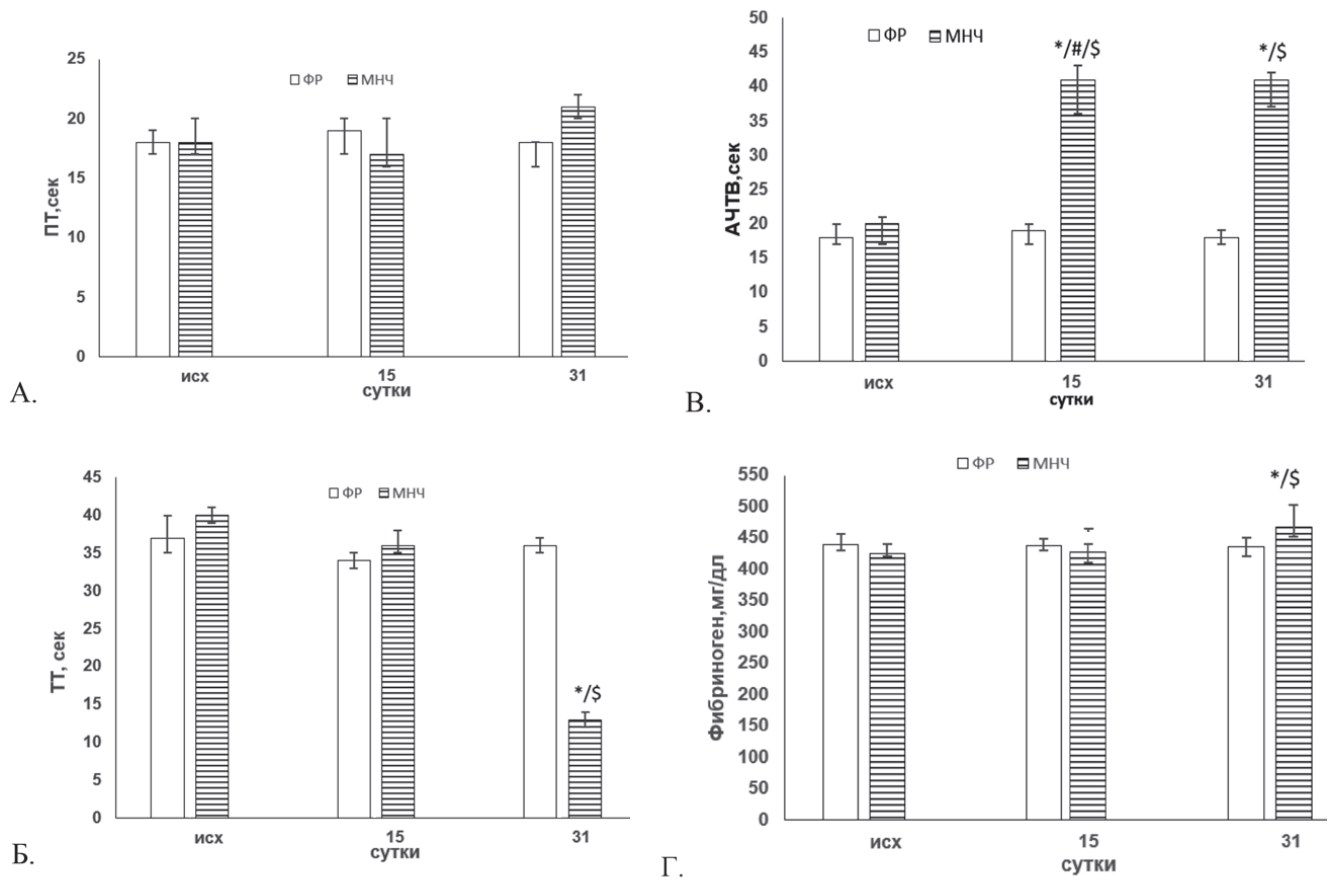


Рисунок 6.9 – Плазменные показатели гемостаза крови самцов крыс на 15-е и 31-е сутки после однократного внутривенного введения физиологического раствора («ФР») и НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ («МНЧ»), полученных одностадийным способом: а – ПТ; б – ТТ; в – АЧТВ; г – концентрация фибриногена [326]

Сравнивая данные по оценке биосовместимости *in vitro* и *in vivo* для НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одно- и двухстадийным способами, а также принимая во внимание худшие магнитные свойства и худшую химическую стабильность НЧ, полученных двухстадийным способом (см. главу 2), на базе одностадийного способа получения НЧ был разработан способ получения магнитной жидкости на основе биосовместимых НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, защищенный патентом РФ на изобретение №2639709, «Способ получения магнитной жидкости», правообладатель патента – СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

6.2 Экспериментально-теоретическое исследование возможности магнитоуправляемой доставки наночастиц на основе оксида железа

После получения первичной информации о биосовместимости НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом, были проведены исследования возможности управляемой доставки таких НЧ за счет локального магнитного поля, создаваемого неодимовым магнитом. Результаты исследований подробно изложены в [323, 325]. Кроме того, научным консультантом соискателя д. ф.-м. н., доц. П. В. Харитонским были проведены расчеты, которые позволили обосновать возможность накопления магнитных НЧ в области расположения импланта, представляющего собой неодимовый магнит цилиндрической формы в биологически инертной оболочке. Результаты этого исследования, дополненные экспериментом *in vivo* с использованием НЧ оксида железа в оболочке из полимера молочной кислоты, полученных на базе НИЛ нанотехнологий НМИЦ им. В. А. Алмазова, подробно описаны в [327].

Было исследовано влияние магнитного поля на изменение показателей центральной гемодинамики и органной микроциркуляции при введении НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ [323]. Для испытаний готовилась суспензия НЧ концентрацией 0,7 мг/мл в физиологическом растворе с предварительным УЗ-диспергированием в течение 5 минут. Параметры центральной гемодинамики и микроциркуляции контролировались поверхностным датчиком, подключенным к лазерному доплеровскому флоуметру BSL 3.7 («Transonik Systems», США). Суспензию НЧ на протяжении 10 мин вводили в бедренную вену крыс. При этом фиксировали значения среднего артериального давления (САД), частоты сердечных сокращения (ЧСС) и параметров органной микроциркуляции в сердце, печени, селезенке и почках. Введенные дозы НЧ составили 1,4 мг (объем суспензии 2 мл). Воздействие магнитного поля осуществляли установкой в области сердца постоянного магнита, который удалялся из места установки через 10 мин после завершения введения НЧ [323]. Анализируемые параметры после введения НЧ регистрировали в течение 60 мин с интервалом 10 мин. Ни в одном опыте не было гибели животных. Изменение параметров центральной гемодинамики при введении НЧ при отсутствии магнитно-

го поля приведено на рисунке 6.10. При введении НЧ происходило кратковременное снижение САД, которое быстро приходило в норму. На рисунке 6.11 показаны параметры центральной гемодинамики при введении НЧ с приложением магнитного поля. В начале введения НЧ происходило кратковременное снижение САД, которое прекращалось к моменту окончания введения НЧ. Таким образом, был сделан вывод о том, что значимых изменений параметров центральной гемодинамики на фоне введения НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ не происходило как относительно показателей контрольной группы, так и относительно исходных значений.

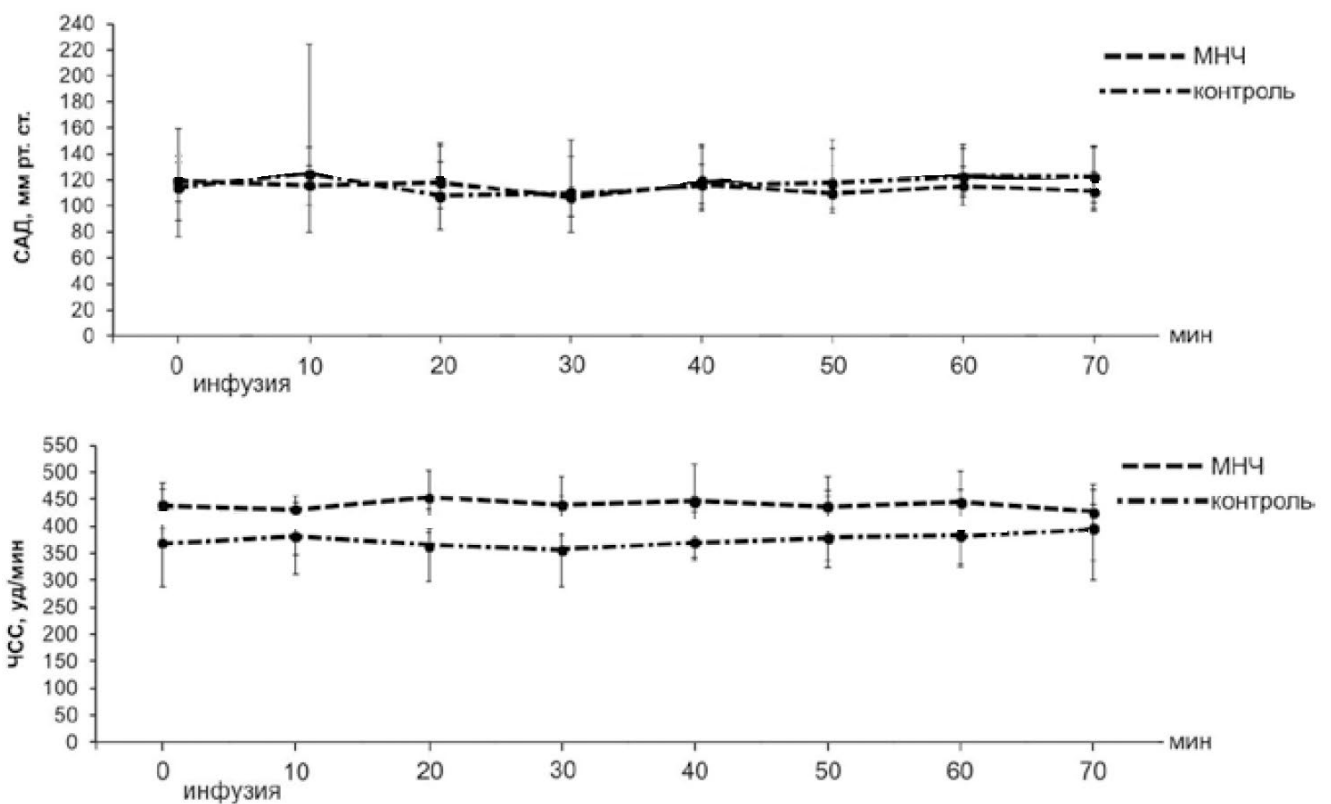


Рисунок 6.10 – Динамика САД и ЧСС после введения НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом, при отсутствии магнитного поля. «МНЧ» – при введении НЧ; «контроль» – контрольный эксперимент [323]

Изменение показателей органной микроциркуляции в течение эксперимента при наличии и при отсутствии магнитного поля показано на рисунке 6.12. При отсутствии магнитного поля введение НЧ не приводило в течение всего эксперимента к заметным изменениям микроциркуляции. При приложении магнитного поля введение НЧ приводило к незначительному снижению микроциркуляции на уровне миокарда.

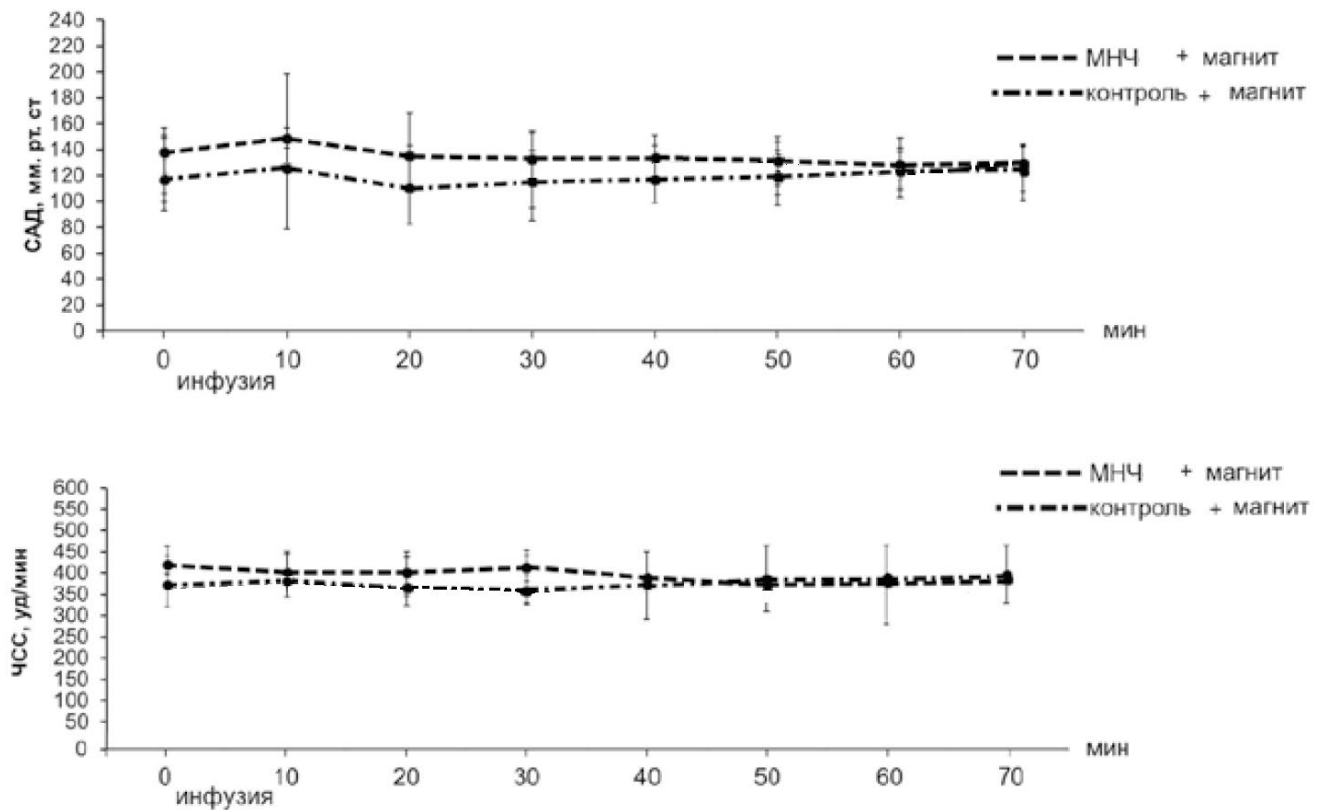


Рисунок 6.11 – Динамика САД и ЧСС после введения НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом, при наличии магнитного поля. «МНЧ» – при введении НЧ; «контроль» – контрольный эксперимент [323]

По результатам исследования показателей органной микроциркуляции на фоне введения НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ было сделано предположение, что изменения могут быть обусловлены формированием неустойчивых агрегатов из НЧ вдоль силовых линий магнитного поля, которые распадаются в кровотоке [323], что согласуется с результатами, представленными в главе 5. При этом отсутствие изменений микроциркуляции в других органах (кроме миокарда) может быть обусловлено селективным накоплением НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ в миокарде в условиях воздействия магнитного поля.

Далее с использованием модели изолированного сердца крысы были исследованы эффективность и безопасность доставки НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, управляемой внешним магнитным полем [325]. Эксперимент проводили в вариантах наличия и отсутствия приложенного поля. Концентрация НЧ в суспензии составляла 0,7 мг/мл. 1 мл суспензии вводился в латеральную хвостовую вену в течение 1 мин. В качестве источника магнитного поля использовался соленоид (длина 2 см,

радиус 1,8 см). Ток в обмотке составлял 0,469 А, а число ее витков – 500. Соленоид располагали так, чтобы от его геометрического центра до условного геометрического центра сердца было 2,5 см. Такое расположение обеспечивало расчетное значение индукции магнитного поля ~ 2 мТл [325].

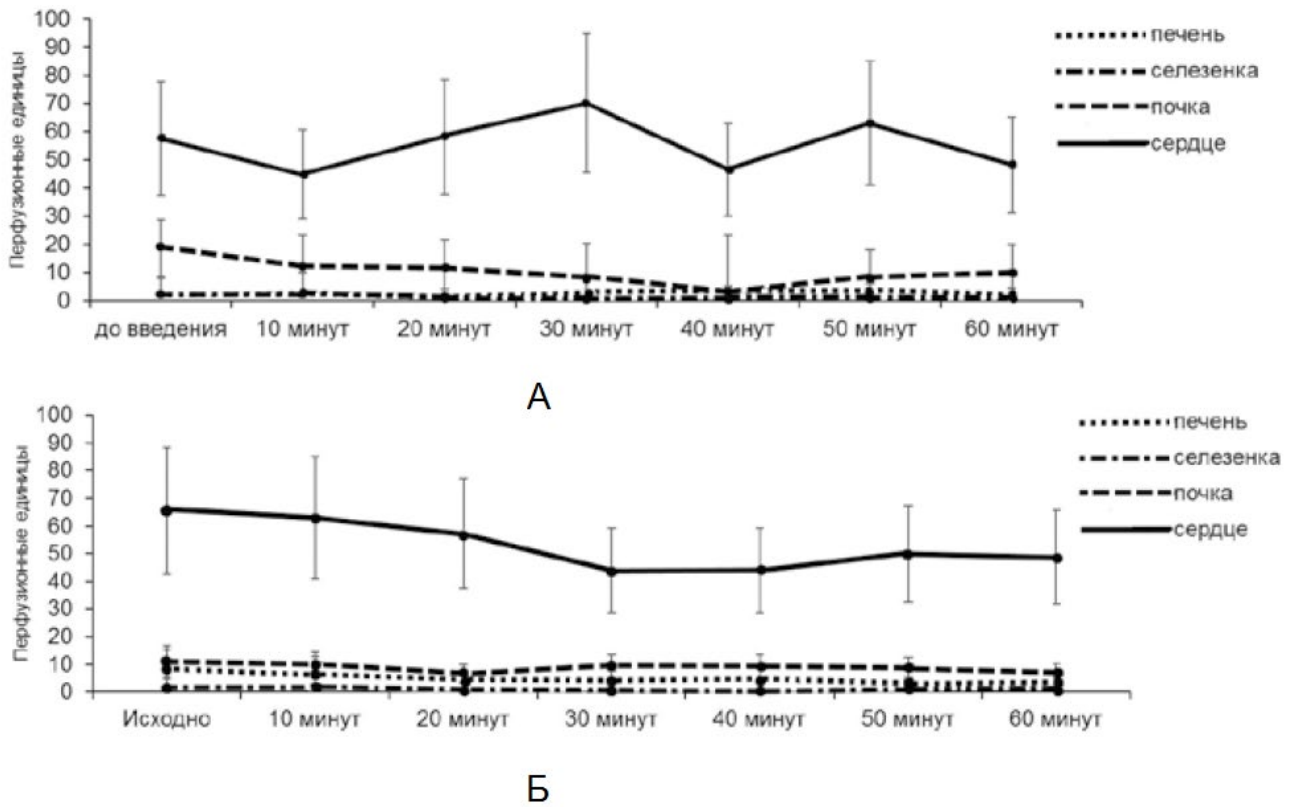


Рисунок 6.12 – Динамика показателей органной микроциркуляции при введении НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных одностадийным способом:
а – при отсутствии магнитного поля; *б* – при наличии магнитного поля [323]

Для оценки эффективности доставки НЧ под действием магнитного поля определяли накопление НЧ в миокарде к окончанию эксперимента. Для оценки безопасности НЧ определяли изменение показателей работы сердца при введении НЧ. Накопление НЧ в миокарде исследовали фотометрическим методом при помощи прибора 2802S UV/vis («UNICO», США) после предварительной заморозки, лиофилизации и минерализации органа. Сердца взвешивали на аналитических весах DV114C («Ohaus», США). Градуировку уровня железа проводили с использованием его раствора в смеси соляной и азотной кислот. Полученные результаты представляли в миллиграммах на грамм сухой массы органа. Экспериментальные

значения уровня железа в изолированных сердцах приведены на рисунке 6.13. Введение НЧ приводило к увеличению содержания железа на 40 % относительно контрольного эксперимента.

На рисунке 6.14 приведены значения коронарного потока, полученные к окончанию эксперимента. При отсутствии магнитного поля изменений сократительной функции миокарда не наблюдалось. При этом влияние НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ отличалось от влияния НЧ оксида железа без оболочки, что можно объяснить различием их агрегативной устойчивости [325]. При воздействии магнитного поля введение НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ приводило к снижению коронарного потока на 35,2 % к моменту окончания эксперимента. Таким образом, НЧ вызывали снижение параметров функционирования миокарда, которое, тем не менее, не носило критического характера.

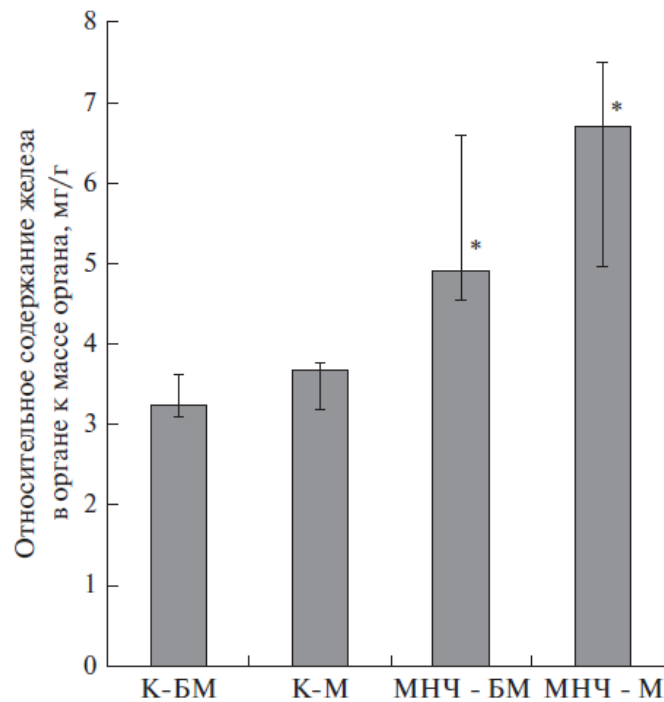


Рисунок 6.13 – Содержание железа в изолированных сердцах по отношению к сухой массе органа: «К-БМ» – контрольный эксперимент без магнитного поля; «К-М» – с магнитным полем; «МНЧ-БМ» – НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученные одностадийным способом, без магнитного поля; «МНЧ-М» – с магнитным полем [325]

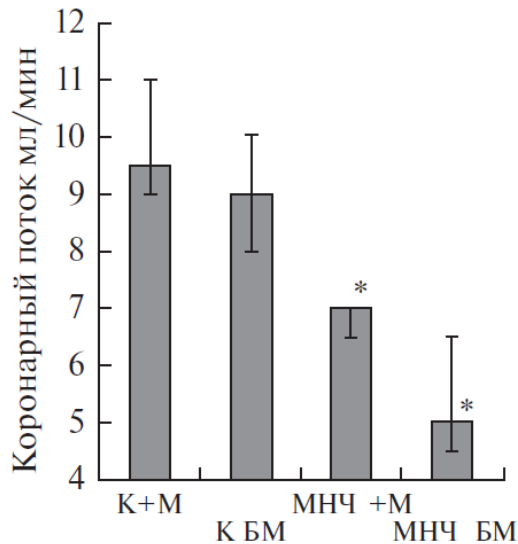


Рисунок 6.14 – Коронарный поток изолированных сердец на момент окончания эксперимента: «К БМ» – контрольный эксперимент без магнитного поля; «К+М» – с магнитным полем; «МНЧ БМ» – НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$, полученные одностадийным способом, без магнитного поля; «МНЧ+М» – с магнитным полем [325]

С учетом отсутствия достоверного различия в накоплении НЧ при наличии и при отсутствии магнитного поля, был сделан вывод о недостаточном значении градиента магнитного поля. Повысить его до значений 8...100 Тл/м можно применением неодимовых магнитов с индукцией на поверхности до 200...700 мТл [343, 344]. Так как поле точечных источников быстро затухает с расстоянием, то были рассмотрены варианты имплантации постоянных магнитов в целевую ткань [327]. Параметры сократительной активности изолированных сердец на фоне введения НЧ $Fe_mO_n-SiO_2$ оставались на уровне, превышающем критические значения. Это позволяет считать возможным применение таких НЧ в качестве средства адресной доставки лекарств в область миокарда [325].

На заключительном этапе исследований, направленных на оценку возможности магнитоуправляемой доставки магнитных НЧ на основе оксида железа в биологически инертной оболочке, были рассчитаны оптимальные характеристики магнитного поля, обеспечивающие статистически значимое накопление НЧ при использовании экспериментальной модели на основе изолированных сосудов крысы [327]. Также в данной работе в условиях *in vivo* была исследована эффективность накопления магнитных НЧ в опухолевой ткани при их внутривенном

введении и локальном воздействии магнитного поля, создаваемого имплантированным постоянным магнитом. В качестве НЧ использовались полученные на базе НИЛ нанотехнологий НМИЦ им. В. А. Алмазова частицы оксида железа в оболочке из полимера молочной кислоты, модифицированные флуоресцентным красителем – индоцианином зеленым [327]. В качестве источника локального магнитного поля использовались неодимовые магниты цилиндрической формы размерами (длина × диаметр) 0,5 × 2 мм; 2 × 2 мм; 3 × 2 мм и 5 × 2 мм. Схематическое изображение постоянного магнита приведено на рисунке 6.15. Расчеты проводились без учета магнитостатического взаимодействия между отдельными НЧ и магнитогидродинамики, так как концентрация НЧ суспензии составляла 1...2 мг/мл.

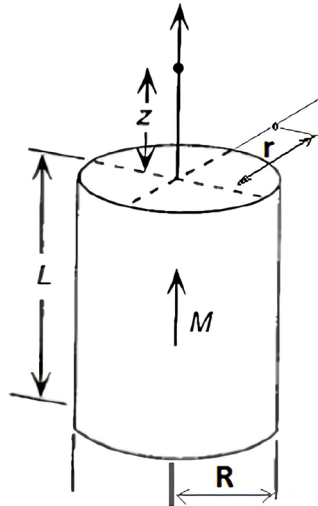


Рисунок 6.15 – Схематическое изображение постоянного магнита [327]

Компоненты индукции магнитного поля могут быть выражены следующим образом [327]:

$$\begin{aligned}
 B_z(z) &= \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{-L}^0 \int_0^{2\pi} \frac{M_s R^2 dz' d\varphi'}{\left[(z-z')^2 + R^2 \right]^{\frac{3}{2}}}, \\
 B_z(r) &= \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{-L}^0 \int_0^{2\pi} \frac{M_s R (r-R) dz'}{\left[(z-z')^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos(\varphi) \right]^{\frac{3}{2}}}, \\
 B_r(z) &= \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{-L}^0 \int_0^{2\pi} \frac{M_s R z' dz' d\varphi'}{\left[(z-z')^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos(\varphi) \right]^{\frac{3}{2}}}.
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

Расчеты на основе формул (6.1) были проведены в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» с использованием программного пакета MATLAB (MathWorks, США), академическая лицензия СПбГЭТУ «ЛЭТИ» № 40502181. Полученные в результате расчетов зависимости $B_z(z)$, $B_z(r)$, $B_r(z)$ и $B_r(r)$ приведены на рисунках 6.16–6.19.

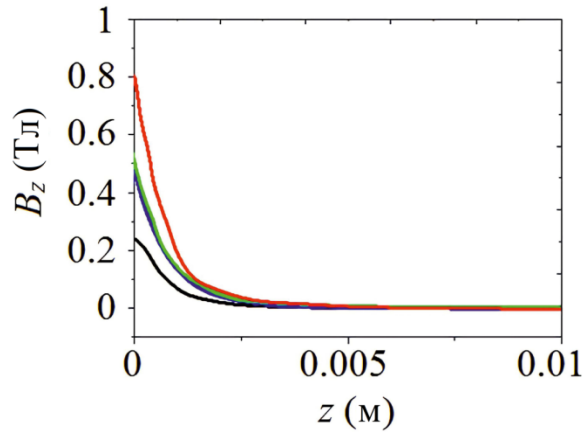


Рисунок 6.16 – Компонента магнитной индукции B_z вдоль оси магнита Oz .

Размеры цилиндрического магнита: черная линия – $0,5 \times 2$ мм; синяя линия – 2×2 мм; зеленая линия – 3×2 мм; красная линия – 5×2 мм [327]

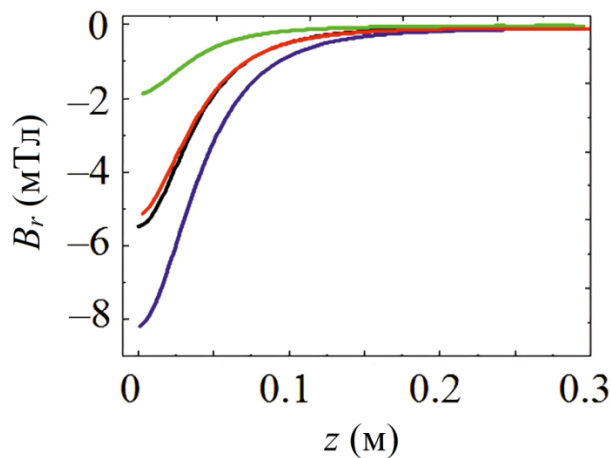


Рисунок 6.17 – Компонента магнитной индукции B_r , перпендикулярная оси магнита Oz . Размеры цилиндрического магнита: черная линия – $0,5 \times 2$ мм; синяя линия – 2×2 мм; зеленая линия – 3×2 мм; красная линия – 5×2 мм [327]

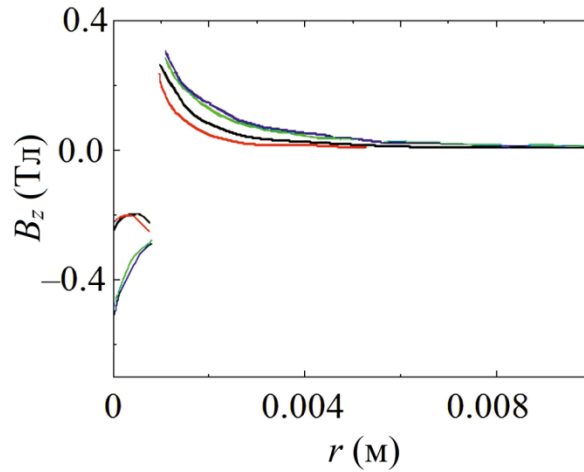


Рисунок 6.18 – Компонента магнитной индукции B_z на расстоянии r от оси на конце магнита ($z = 0$). Размеры цилиндрического магнита: черная линия – $0,5 \times 2$ мм; синяя линия – 2×2 мм; зеленая линия – 3×2 мм; красная линия – 5×2 мм [327]

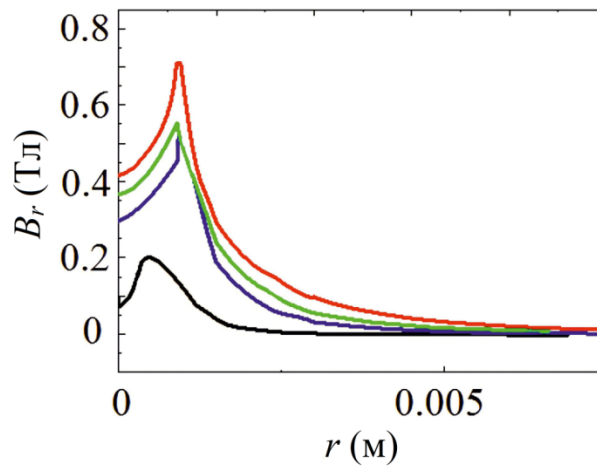


Рисунок 6.19 – Компонента магнитной индукции B_r в радиальном направлении. Размеры цилиндрического магнита: черная линия – $0,5 \times 2$ мм; синяя линия – 2×2 мм; зеленая линия – 3×2 мм; красная линия – 5×2 мм [327]

Как видно из рисунков 6.16–6.19, наибольшая индукция магнитного поля достигается вдоль направления оси магнита, при этом эффективный радиус действия поля сопоставим с размерами магнита. В случае магнитов в форме цилиндра, наиболее сильное поле наблюдается в аксиально-радиальном направлении, поэтому цилиндры с бóльшим отношением диаметра к длине должны быть более эффективны для накопления магнитных НЧ в области расположения импланта. Необходимо использовать постоянный магнит или несколько магнитов, объединенных в цепочку, подобно бактериальным магнетосомам в МТБ.

Эксперименты, проведенные с использованием разработанного в НМИЦ им. В. А. Алмазова гидродинамического стенда [327], позволили подтвердить возможность накопления до 50 % введенной дозы НЧ в области магнитного имплантата в течение 1 ч и до 90 % – через 2 ч (в случае использования дистиллированной воды в качестве модельной жидкости). Так как в реальном случае, *in vivo*, дистиллированная вода не может использоваться, был проведен эксперимент с использованием раствора Кребса–Хензелейта (аналога плазмы крови). В таком случае эффект оказался выражен слабее: через 2 ч задерживается только 70...80 % НЧ (в зависимости от длины магнита). Наиболее эффективное накопление НЧ обеспечивали магниты с бóльшим удлинением. Согласно измерениям концентрации НЧ фотометрическим методом, использование постоянного магнита для локализации НЧ обеспечивает их накопление в зоне интереса. Напротив, в контрольной группе, где магнитное поле не применялось, накопления не наблюдалось. В связи с этим был сделан вывод о том, что использование неодимовых магнитов позволяет избирательно накапливать магнитные НЧ [327]. Испытания *in vivo* были реализованы при помощи установки IVIS Lumina LT Series III («PerkinElmer», США), обеспечивающей оптический томографический контроль распределения НЧ, функционализированных органической или неорганической флуоресцентной меткой. Результаты экспериментов подтвердили накопление НЧ в зоне опухоли как при отсутствии магнитного поля, так и, значительно более выражено, при его наличии. Так, интенсивность свечения в печени животных со временем не менялась, но возрастала внутри опухоли, что свидетельствует об активном накоплении НЧ в опухоли при наличии магнитного имплантата.

Чтобы лучше воспроизвести клинические условия, была проведена отдельная серия экспериментов с использованием в качестве циркулирующей жидкости раствора Кребса–Хензелейта. Наблюдалось незначительное снижение эффективности накопления НЧ в области магнитного имплантата, что, вероятно, связано с изменением взаимодействия магнита с НЧ в среде, имеющей ионную силу, отличную от ионной силы дистиллированной воды. Взаимодействие НЧ в растворе определяется балансом энергии электростатического отталкивания, ван-дер-

ваальсового притяжения и диполь-дипольного (магнитостатического) взаимодействия [186]. Как было показано (см. главу 2) для НЧ $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, ионная сила раствора влияет на поверхностный заряд НЧ и, следовательно, на электростатическое взаимодействие между ними. Увеличение ионной силы оказывает аналогичное влияние на НЧ с органическим покрытием из полиэтиленimina и гиалуроновой кислоты [345], а также полиэтиленгликоля [346]. Уменьшение влияния силы градиента магнитного поля относительно кулоновского отталкивания может, таким образом, приводить к снижению эффективности удержания НЧ в магнитном поле. Использование магнитного поля существенно увеличивало накопление НЧ в опухоли, но не могло заметным образом снизить их накопление в печени. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования таких НЧ в качестве средств адресной доставки противоопухолевых препаратов [327].

Выводы по главе 6

Одной из важнейших областей применения магнитных наноструктур на основе оксидов железа является персонализированная медицина и, в частности, онкотерапевтика. Это обусловлено высокой биосовместимостью оксидов железа при низкой концентрации вводимых в организм НЧ, так как оксиды и гидроксиды железа являются естественными метаболитами человека и многих других организмов. Вместе с тем, повышение концентрации вводимых в организм НЧ, особенно при парентеральном (внутривенном) введении, способно приводить к различным негативным эффектам, которые были исследованы применительно к модельной системе $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$.

Анализ токсических эффектов *in vitro* и *in vivo* подтвердил биосовместимость получаемых НЧ и позволил обосновать возможность их применения в концентрациях, достаточных, в частности, для контрастирования в МРТ. На основании результатов испытаний был разработан и защищен патентом РФ способ получения магнитной жидкости на водной основе. Данные по токсичности и естественному биораспределению НЧ позволили предположить возможность их применения также для магнитоуправляемой доставки лекарств, что было подтвер-

ждено в ходе экспериментов на животных и с использованием гидродинамического стенда. Расчет позволил теоретически обосновать наиболее эффективную конфигурацию системы на основе имплантированных цилиндрических неодимовых магнитов, которые при аспектном отношении ≥ 2 создают необходимый градиент магнитного поля (≥ 100 Тл/м) в предполагаемом месте накопления НЧ. Такой подход может быть использован в онкотераностике для селективного накопления цитостатического препарата при поражении полостных органов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксиды железа естественного и искусственного происхождения по-прежнему представляют несомненный научный и практический интерес, обусловленный доступностью сырья и свойствами структур на их основе, включая исследуемые в рамках настоящей работы магнитные нанокompозиты. Автором был применен комплексный подход для построения целостной картины рассмотрения таких систем с точки зрения механизмов их формирования естественным и искусственным путем, сравнительного анализа магнитных и электромагнитных свойств с применением разработанных физических моделей на основе систем $Fe_mO_n-SiO_2$ и $Fe_mO_n-TiO_2$ и математических (микромагнитных) моделей. Кроме того, оценены перспективы применения магнитных нанокompозитов на основе оксидов железа естественного и искусственного генеза при разработке средств магнитоуправляемой доставки лекарств, электромагнитных экранов, материалов для постоянных магнитов, а также для физического моделирования магнитных свойств железосодержащих минералов в палеомагнитологии.

Подводя итог работе, можно выделить ее **основные результаты**:

1. Полученные нанокompозиты на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ за счет варьирования среднего размера зерен оксида железа в диапазоне 10...30 нм (обеспечивается пористой структурой матрицы из SiO_2) и фазового состава ферримагнитной фракции ($\alpha-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$, $\epsilon-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 , обеспечивается условиями термообработки и ограничением роста зерен внутри пористой матрицы) обладают управляемыми в широких пределах магнитными свойствами: удельным магнитным моментом насыщения от 2 до 16 $A \cdot m^2/kg$ и коэрцитивной силой от $\sim 10^2$ до $\sim 10^6$ A/m .

2. В рамках единого технологического подхода разработаны три способа получения нанокompозитов на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$:

- одностадийный (совместное формирование НЧ Fe_mO_n и SiO_2) способ получения низкокоэрцитивных нанокompозитов;
- двухстадийный (с предварительным получением ксерогеля SiO_2) способ получения низкокоэрцитивных нанокompозитов;

– способ получения высококоэрцитивных наноконпозитов с фазой ϵ - Fe_2O_3 .

3. Низкокоэрцитивные наноконпозиты $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученные одно- и двухстадийным способом, благодаря формированию на поверхности НЧ оксида железа оболочки из ТЭОС и выбора режима УЗ-обработки, осуществляемой одновременно с формированием оболочки, в водной среде формируют устойчивый коллоидный раствор, стабильный при воздействии постоянного магнитного поля и при изменении ионной силы дисперсионной среды. На основании проведенных испытаний был разработан и защищен патентом РФ №2639709 способ получения магнитной жидкости на водной основе.

4. Анализ формы и распределения по размеру зерен биогенного магнетита, полученного из образцов клеток МТБ, подтвердил наличие огранки по кубоктаэдрическому типу и высокую степень монодисперсности относительно синтетических частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, что связано с генетически детерминированными механизмами биоминерализации в клетках МТБ. Большие средние размеры зерен обуславливают преимущественно стабильное однодоменное состояние биогенного магнетита, в отличие от синтетических частиц, основная объемная фракция которых соответствует суперпарамагнитному состоянию.

5. Природоподобные наноконпозиты на основе модельной системы $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-TiO}_2$, получаемые методами осаждения и соосаждения с последующей гидро- или сольвотермальной обработкой, обеспечивают воспроизведение основных особенностей структуры и состава естественных титаномагнетитов. При этом отличие в характеристиках совершенства кристаллической структуры, дисперсии зерен по размеру и стабильности магнитных свойств объясняется невозможностью воспроизведения в лабораторных условиях всей совокупности параметров формирования естественных структур (например, временного фронта нагрева и охлаждения, давления в реакционном объеме или состава гидротермальных флюидов).

6. Примененный для изучения свойств естественных и искусственных структур с оксидами железа комплексный подход на основе экспериментальных исследований с использованием модельных систем и теоретического моделирования позволил сделать вывод о существенном влиянии даже малой доли суперпа-

рамагнитных зерен (менее 1 % по объему) на магнитные и электромагнитные свойства биогенных и литогенных структур.

7. Магнитные композиты на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ позволили экспериментально определить уровни воздействия магнитного поля и электромагнитного излучения в диапазоне частот от 0 до 10^{21} Гц, обеспечивающие направленную модификацию микроструктуры нанокompозитов, их фазового состава или магнитного состояния за счет диполь-дипольного магнитного взаимодействия, радиационно- и термически-индуцированных структурно-фазовых превращений в ряду «магнетит–маггемит–гематит».

8. Магнитные композиты на основе синтетических и литогенных частиц оксидов железа и гибкой матрицы на основе кремнийорганического гидрогеля или твердой матрицы на основе гипса обеспечивают снижение мощности ЭМИ не менее чем в 10 раз в диапазоне частот 2...18 ГГц при толщине 5 мм. Эффект обусловлен магнитными, диэлектрическими и резистивными потерями в частицах наполнителя и материале матрицы. На основании проведенных испытаний была разработана и защищена патентом РФ №2688894 конструкция электромагнитного экрана на основе магнитных частиц в гибкой матрице из кремнийорганического гидрогеля.

9. Эксперименты *in vitro* и *in vivo* в согласовании с численными расчетами позволили установить возможность применения НЧ на основе модельной системы $Fe_mO_n-SiO_2$ для контрастирования в МРТ (эффективность релаксации $150...200 \text{ л}\cdot\text{ммоль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) и для магнитоуправляемой доставки лекарств. Установлено, что накопление НЧ достигается при использовании имплантируемого неодимового магнита с аспектным отношением 2 и более, обеспечивающего градиент магнитного поля не менее 100 Тл/м в предполагаемом месте накопления НЧ.

СОКРАЩЕНИЯ

- АСМ – атомно-силовая микроскопия;
- АЧТВ – активированное частичное тромбопластиновое время;
- БМ – бактериальная магнетосома;
- БЭТ – (метод) Брунауэра-Эммета-Теллера;
- ДБЭ – дифракция быстрых электронов;
- ДВФУ – Дальневосточный федеральный университет;
- ДДРС – деполяризованное динамическое рассеяние света;
- ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота;
- ДРС – динамическое рассеяние света;
- ЕФР – естественный ферромагнитный резонанс;
- ИГГД – Институт геологии и геохронологии докембрия (РАН);
- ИК – инфракрасный;
- ИКФС – инфракрасная фурье-спектроскопия;
- ИЦ ЦМИД – инжиниринговый центр микротехнологии и диагностики СПбГЭТУ «ЛЭТИ»;
- КСМП – квазистатическое магнитное поле;
- КФУ – Казанский (Приволжский) федеральный университет;
- МНЭ – (кафедра) микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ»;
- МРТ – магнитно-резонансная томография;
- МТБ – магнитотактическая бактерия;
- НИЛ – научно-исследовательская лаборатория;
- НМИЦ – Национальный медицинский исследовательский центр (имени В. А. Алмазова) Минздрава РФ;
- НЧ – наночастица;
- ОДЭН – модель однодоменных частиц с эффективной спонтанной намагниченностью;
- ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПИЯФ – Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»;

ПМП – переменное магнитное поле;

ПТ – протромбиновое время;

ПЦР – полимеразная цепная реакция;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РНФ – Российский научный фонд;

РС – рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного
рассеяния света);

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ;

РФФИ – Российский фонд фундаментальных исследований;

САД – среднее артериальное давление;

СВЧ – сверхвысокочастотный;

СКВИД (SQUID) – сверхпроводящий квантовый интерферометр;

СПБГТИ – Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет);

СПбГУ – Санкт-Петербургский государственный университет;

СПбПУ – Санкт-Петербургский политехнический университет

Петра Великого;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТГц – терагерцовый (диапазон);

ТТ – тромбиновое время;

ТЭОС – тетраэтоксисилан;

УЗ – ультразвуковая (обработка);

УНЛ – учебно-научная лаборатория;

УФ – ультрафиолетовый (диапазон);

ФЗ – (кафедра) физики Земли СПбГУ;

- ФИЦ «Биотехнологии» – федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» (РАН);
- ФТИ – Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе (РАН);
- ФХ – (кафедра) физической химии СПбГЭТУ «ЛЭТИ»;
- ХЧ – химически чистый (реагент);
- ЧСС – частота сердечных сокращений;
- ЭМИ – электромагнитное излучение;
- ЭМП – электромагнитное поле;
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;
- ЯГР – ядерный гамма-резонанс (эффект Мессбауэра);
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс;
- ARM (anhysteretic remanent magnetization) – безгистерезисная (идеальная) остаточная намагниченность (удельный магнитный момент);
- bSP – заблокированные суперпарамагнитные (частицы);
- cPSD (coarse pseudo-single-domain) – «крупные» псевдооднодоменные (частицы);
- FIB (focused ion beam) – сфокусированный ионный пучок;
- fPSD (fine pseudo-single-domain) – «мелкие» псевдооднодоменные (частицы);
- ICDD (International Centre for Diffraction Data) – Международный центр дифракционных данных;
- MD – многодоменные (частицы);
- nbSP – не заблокированные (истинные) суперпарамагнитные (частицы);
- SP (superparamagnetic) – суперпарамагнитные (частицы);
- SSD (stable-single-domain) – стабильные однодоменные (частицы).

ОБОЗНАЧЕНИЯ И НАИМЕНОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН И ТЕХНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

[АХ] – молярная концентрация ацетилхолина, моль·л⁻¹;

[ФЭ] – молярная концентрация фенилэфрина, моль·л⁻¹;

$\langle r_{\text{eff}} \rangle$ – эффективный средний радиус частиц в коллоидном растворе, определенный по кинетике седиментации, м;

ΔB_{pp} – ширина линии спектра ЭПР, Тл;

B – индукция магнитного поля, Тл;

B_{hf} – индукция эффективного магнитного поля сверхтонкого взаимодействия, Тл;

B_r – компонента магнитной индукции, перпендикулярная оси магнита Oz , Тл;

B_z – компонента магнитной индукции вдоль оси магнита Oz , Тл;

C – объемная концентрация ферромагнитных частиц в различных магнитных состояниях в образце, %;

$C(\text{Fe}^{3+})$ – молярная концентрация катионов железа (III) в коллоидном растворе, моль·л⁻¹;

C_f – объемная концентрация (совокупная) ферромагнетика в образце, %;

d – размер (диаметр) частицы, м;

f – частота электромагнитного излучения (поля), Гц;

g – значение g -фактора в ЭПР-спектроскопии;

H – напряженность магнитного поля, А/м;

H_{cr} – коэрцитивная сила по остаточной намагниченности, А/м;

H_c – коэрцитивная сила, А/м;

$H_{\text{эфф}}$ – эффективное магнитное поле сверхтонкого взаимодействия, А/м;

$I_{rs \text{ эфф}}$ – теоретически определенное значение эффективной остаточной намагниченности, А/м;

I_s – значение спонтанной намагниченности, используемое при моделировании, А/м;

I_s эфф – теоретически определенное значение эффективной намагниченности насыщения, А/м;

L – коэффициент поглощения электромагнитного излучения радиочастотного диапазона, %;

M – удельный магнитный момент (намагниченность), А·м²/кг;

M_{rs} – остаточный удельный магнитный момент (остаточная намагниченность) насыщения, А·м²/кг;

M_s – удельный магнитный момент (намагниченность) насыщения, А·м²/кг;

n – относительная доля частиц в различных магнитных состояниях, используемая при моделировании, %;

QS – квадрупольное расщепление, м/с;

R_2 – скорость спин-спиновой (поперечной) ЯМР-релаксации, с⁻¹;

r_2 – эффективность спин-спиновой (поперечной) ЯМР-релаксации, л·моль⁻¹·с⁻¹;

S_{21} – модуль комплексного коэффициента передачи, дБ;

T – коэффициент пропускания оптического излучения, %;
абсолютная температура, К;

T_2 – время спин-спиновой (поперечной) ЯМР-релаксации, с⁻¹;

T_v – температура перехода Вервея, К;

v_p – объем частицы;

δ – изомерный сдвиг линий ЯГР, м/с;

ε – электродвижущая сила, измеряемая в методе переходных процессов, В;

θ – угол отражения в методе РФА, °;

λ – длина волны оптического излучения, нм;

ρ – плотность, кг/м³;

χ – магнитная восприимчивость, м³/кг;

χ_{hf} – магнитная восприимчивость на верхней частоте (при расчете fd -фактора), м³/кг;

χ_f – магнитная восприимчивость на верхней частоте (при расчете fd -фактора), м³/кг.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ²

Абиогенный материал – материал, образованный естественным (природным) путем без участия живых организмов.

Агонист – химическое соединение, которое при взаимодействии с рецептором увеличивают его биологический отклик.

Агрегативная устойчивость – способность коллоидного раствора противодействовать агрегации частиц дисперсной фазы.

Апоптоз – генетически обусловленный процесс гибели клеток.

Бактериальная магнетосома (магнитосома) – органелла магнитотактической бактерии, содержащая ферримагнитные кристаллы магнетита или грейгита.

Биогенный материал – материал, образованный в результате жизнедеятельности животных и/или растительных организмов.

Биодеградируемый материал – материал, способный к деградации под воздействием биологических факторов окружающей среды.

Биомиметический материал – материал, структура, способ получения или принципы функционирования которого подобны прототипам, существующим в живой природе.

Биосовместимость – способность материала выполнять свои функции и не вызывать существенных негативных реакций организма.

Гистогематический барьер – общее название физиологических механизмов регулирующих обмен веществ между кровью и тканями организма.

Дзета-потенциал – электрический потенциал, возникающий при движении частиц между адсорбционным слоем ионов, располагающимся на поверхности частиц, и диффузионным слоем ионов среды, окружающим частицу.

Диаметр блокирования – пороговое значение диаметра сферических частиц ферро- или ферримагнетика, соответствующее переходу из суперпарамагнитного состояния в стабильное однодоменное состояние.

² В настоящем перечне приведены используемые в работе термины и определения, которые могут потребовать дополнительного пояснения для специалистов в физике магнитных явлений.

Импедиметрия – метод исследования материалов, основанный на измерении комплексного сопротивления (импеданса) на переменном сигнале.

Импрегнирование – технологический прием, основанный на пропитке пористой матрицы жидким веществом.

Исследования in vitro – исследования, проводимые с использованием культур клеток в контролируемом окружении вне живого организма.

Исследования in vivo – исследования с использованием живого организма.

Квазистатическое магнитное поле – магнитное поле такой частоты, при которой инерционностью процессов перемагничивания можно пренебречь.

Коронарный поток – объёмная скорость кровотока в коронарной артерии.

Коэрцитивная сила по остаточной намагниченности – напряженность постоянного магнитного поля, направленного противоположно остаточной намагниченности образца и компенсирующего величину последней, так что после воздействия поля остаточная намагниченность образца равна нулю.

Лиофилизация – способ сушки, при котором высушиваемый препарат замораживается, а затем помещается в вакуумную камеру с последующей возгонкой (сублимацией) растворителя.

Литогенный материал – материал, образованный в результате процессов пороодообразования.

Логарифмический инкремент поля – закон изменения напряженности магнитного поля вибрационного магнитометра, при котором последующее значение связано с предыдущим степенным законом.

Магнитный имплант (имплантат) – постоянный магнит в биосовместимой оболочке, имплантируемый в организм для создания локального магнитного поля.

Магнитотаксис – способность бактерий реагировать своим движением на внешнее магнитное поле.

Магнитотактические бактерии – класс бактерий, способных к магнитотаксису за счет продуцирования внутри себя магнетосом.

Магнитоуправляемая доставка лекарств – способ адресной доставки лекарств, основанный на использовании магнитных носителей, направляемых внешним магнитным полем.

Магнитофоссилия – окаменелость, образованная при отмирании магнито-тактических бактерий.

Микромагнетизм – классическая (не квантовая) феноменологическая теория, в которой намагниченность представляется непрерывной функцией координат и времени.

Микроструктура – строение материала, выявляемое с помощью методов оптической, электронной или иной микроскопии.

Монодисперсность – свойство коллоидной системы, характеризующее узкое распределение по размеру образующих систему частиц.

Нанокompозит – композитный материал, при получении которого применены приемы нанотехнологии.

Микроциркуляция – транспорт биологических жидкостей (крови и лимфы) на уровне ткани или органа.

Оптическая ширина запрещенной зоны – значение ширины запрещенной зоны, определенное оптическими методами (например, методом спектрофотометрии).

Остаточная намагниченность насыщения – максимально возможное значение остаточной намагниченности, созданной в поле магнитного насыщения.

Палеомагнитная информация – картина геомагнитного поля, определенная в результате палеомагнитных измерений.

Полиморфизм – способность вещества одинакового химического состава иметь различную кристаллическую структуру.

Природоподобный материал – материал, структура которого подобна прототипу, существующему в природе.

Псевдооднодоменное состояние – магнитное состояние малых ферро- или ферримагнитных частиц, являющееся промежуточным между однодоменным и многодоменным состояниями.

Равномерное распределение – распределение случайной величины, характеризующееся тем, что плотность вероятности на этом промежутке постоянна.

Седиментационная устойчивость – устойчивость частиц дисперсной системы к оседанию под действием сил тяжести.

Синтетический (искусственный) материал – материал, способ получения которого не воспроизводит природные процессы.

Сольвоотермальная обработка – обработка материалов с использованием процессов, протекающих в жидких растворах при повышенных давлении и температуре.

Супернатант – жидкость, располагающаяся над твердым слоем (осадком, седиментом) после центрифугирования или седиментации.

Температура блокирования – пороговое значение температуры частиц ферро- или ферримагнетика, выше которого наблюдается переход из стабильного однодоменного состояния в суперпарамагнитное состояние.

Тераностика – область медицины, основанная на использовании препаратов, которые являются одновременно и средством диагностики, и терапевтическим агентом.

Тропность – способность селективно связываться с клетками.

Удельная площадь поверхности – площадь поверхности сыпучего материала, отнесенная к его массе.

Фораминифера – одноклеточное животное, заключенное в раковины из известкового или кремнистого вещества.

Формульная единица – группа атомов или ионов вещества, состав которой соответствует его эмпирической формуле.

Электромагнитный экран – устройство или элемент конструкции устройства, обеспечивающий поглощение, преобразование или отражение электромагнитного излучения.

Эффективность спин-спиновой ЯМР-релаксации – параметр ЯМР-релаксации, определяемый как угловой коэффициент зависимости скорости спин-спиновой релаксации от молярной концентрации катионов железа (III).

**СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ,
ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Статьи по теме диссертации в зарубежных журналах, входящих в Web of Science и/или Scopus:

A1. **Gareev, K. G.** Diversity of Iron Oxides: Mechanisms of Formation, Physical Properties and Applications / K. G. Gareev. – DOI 10.3390/magnetochemistry9050119. – Text : electronic // Magnetochemistry. – 2023. – Vol. 9, issue 5. – Article number: 119. IF³ = 2,6 (JCR).

A2. Biomimetic Nanomaterials: Diversity, Technology, and Biomedical Applications / K. G. Gareev, D. S. Grouzdev, V. V. Koziyeva [et. al.]. – DOI 10.3390/nano12142485. – Text : electronic // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, issue 14. – Article number: 2485. IF = 4,4 (JCR). Q1⁴ (SJR).

Личный вклад автора – анализ литературных данных по технологии, классификации и применению биомиметических наноматериалов, в том числе на основе оксидов железа, написание первичной рукописи статьи.

A3. Magnetotactic Bacteria and Magnetosomes: Basic Properties and Applications / K. G. Gareev, D. S. Grouzdev, P. V. Kharitonskii [et al.]. – DOI 10.3390/magnetochemistry7060086. – Text : electronic // Magnetochemistry. – 2021. – Vol. 7, issue 6. – Article number: 86. IF = 2,6 (JCR).

Личный вклад автора – анализ литературных данных по магнитотактических бактериям и магнетосомам, включая их магнитные свойства и применение в биомедицине, написание первичной рукописи статьи.

A4. Passing of Nanocarriers Across the Histochematic Barriers: Current Approaches for Tumor Theranostics / K. Gareev, R. Likhomanova, D. E. Bobkov [et al.]. – DOI 10.3390/nano13071140. – Text : electronic // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13, issue 7. – Article number: 1140. IF = 4,4 (JCR). Q1 (SJR).

Личный вклад автора – анализ литературных данных по физическим методам модуляции проницаемости гистогематических барьеров при помощи наночастиц, в том числе наночастиц оксидов железа, написание соответствующего раздела рукописи статьи.

³ IF – импакт-фактор по JCR, SJR или РИНЦ.

⁴ Q1 – первый квартиль по JCR и/или SJR.

A5. Biogenic Nanomagnetic Carriers Derived from Magnetotactic Bacteria: Magnetic Parameters of Magnetosomes Inside Magnetospirillum spp / V. Ryzhov, V. Deriglazov, ... K. Gareev [et al.]. – DOI 10.3390/app13042431. – Text : electronic // Applied Sciences. – 2023. – Vol. 13, issue 4. – Article number: 2431. IF = 2,5 (JCR). Q1 (JCR).

Личный вклад автора – пробоподготовка образцов живых культур МТБ и препаратов лиофилизированных МТБ, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A6. Superparamagnetism of Artificial Glasses Based on Rocks: Experimental Data and Theoretical Modeling / P. Kharitonskii, E. Sergienko, ... K. Gareev [et al.]. – DOI 10.3390/magnetochemistry9100220. – Text : electronic // Magnetochemistry. – 2023. – Vol. 9, issue 10. – Article number: 220. IF = 2,6 (JCR).

Личный вклад автора – обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A7. Influence of the Preparation Technique on the Magnetic Characteristics of ϵ -Fe₂O₃-Based Composites / D. O. Testov, K. G. Gareev, I. K. Khmel'nitskiy [et al.]. – DOI 10.3390/magnetochemistry9010010. – Text : electronic // Magnetochemistry. – 2023. – Vol. 9, issue 1. – Article number: 10. IF = 2,6 (JCR).

Личный вклад автора – разработка способа получения высококоэрцитивных нанокомпозигов, содержащих эpsilon-оксид железа, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A8. Biosensors and Drug Delivery in Oncotheranostics Using Inorganic Synthetic and Biogenic Magnetic Nanoparticles / T. M. Zimina, N. O. Sitkov, K. G. Gareev [et al.]. – DOI 10.3390/bios12100789. – Text : electronic // Biosensors. – 2022. – Vol. 12, issue 10. – Article number: 789. IF = 4,9 (JCR). Q1 (JCR, SJR).

Личный вклад автора – анализ литературных данных по применению синтетических и биогенных магнитных наночастиц в онкотераностике, написание соответствующего раздела рукописи статьи.

A9. Magnetic Granulometry, Mössbauer Spectroscopy, and Theoretical Modeling of Magnetic States of $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-Fe}_{m-x}\text{Ti}_x\text{O}_n$ Composites / P. Kharitonskii, N. Zolotov, ... K. Gareev [et al.]. – DOI 10.1016/j.cjph.2022.06.024. – Text : unmediated // Chinese Journal of Physics. – 2022. – Vol. 78. – P. 271–296. IF = 4,6 (JCR). Q1 (JCR).

Личный вклад автора – разработка способа получения природоподобных нанокмозитов на основе оксидов железа и титана, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A10. Magnetic Granulometry, Frequency-Dependent Susceptibility and Magnetic States of Particles of Magnetite ore from the Kovdor Deposit / P. Kharitonskii, N. Bobrov, K. Gareev [et al.]. – DOI 10.1016/j.jmmm.2022.169279. – Text : unmediated // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – Vol. 553. – Article number: 169279. IF = 2,5 (JCR).

Личный вклад автора – разработка способа получения гибридных композиций на основе магнетитовой руды и гипса, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

A11. Magnetic Properties of Bacterial Magnetosomes Produced by *Magnetospirillum Caucasum* SO-1 / K. G. Gareev, D. S. Grouzdev, P. V. Kharitonskii [et al.]. – DOI 10.3390/microorganisms9091854. – Text : electronic // Microorganisms. – 2021. – Vol. 9, issue 9. – Article number: 1854. IF = 4,1 (JCR).

Личный вклад автора – пробоподготовка образцов живых культур МТБ и препаратов лиофилизированных МТБ, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

A12. Controlling the Movement of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Intended for Targeted Delivery of Cytostatics / Y. Toropova, D. Korolev, ... K. Gareev [et al.]. – DOI 10.2147/IJN.S318200. – Text : electronic // International Journal of Nanomedicine. – 2021. Vol. 16. – P. 5651–5664. IF = 6,6 (JCR). Q1 (JCR, SJR).

Личный вклад автора – разработка способа получения магнитных частиц в оболочке из полимера молочной кислоты с растворенным карбоплатином, полу-

чение образцов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A13. Characterization of Magnetite–Silica Magnetic Fluids by Laser Scattering / E. N. Velichko, E. K. Nepomnyashchaya, K. G. Gareev [et al.]. – DOI 10.3390/app11010183. – Text : electronic // Applied Sciences. – 2020. – Vol. 11, issue 1. – Article number: 183. IF = 2,5 (JCR). Q1 (JCR).

Личный вклад автора – разработка способа получения магнитной жидкости на основе частиц «оксид железа – диоксид кремния», получение образцов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A14. Albumin covering maintains endothelial function upon magnetic iron oxide nanoparticles intravenous injection in rats / Y. G. Toropova, I. A. Zelinskaya, ... K. G. Gareev [et al.]. – DOI 10.1002/jbm.a.37193. – Text : unmediated // Journal of Biomedical Material Research Part A. – 2021. Vol. 109, issue 10. – P. 2017–2026. IF = 3,9 (JCR). Q1 (SJR).

Личный вклад автора – обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A15. **Gareev, K. G.** Interaction of Nanocomposites Based on the Fe_mO_n – SiO_2 System with an Electromagnetic Field in an Ultra-Wide Frequency Range / K. G. Gareev. – DOI 10.3390/magnetochemistry6020024. – Text : electronic // Magnetochemistry. – 2020. – Vol. 6, issue 2. – Article number: 24. IF = 2,6 (JCR).

A16. Magnetic Granulometry and Mössbauer Spectroscopy of Synthetic Fe_mO_n – TiO_2 Composites / P. Kharitonskii, S. Kirillova, K. Gareev [et al.]. – DOI 10.1109/TMAG.2019.2957360. – Text : electronic // IEEE Transactions on Magnetics. – 2020. – Vol. 56, issue 2. – Article number: 7200209. IF = 2,1 (JCR).

Личный вклад автора – разработка способа получения природоподобных нанокмозитов на основе оксидов железа и титана, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A17. Magnetic Granulometry and Mössbauer Spectroscopy of Fe_mO_n – SiO_2 Colloidal Nanoparticles / P. Kharitonskii, A. Kamzin, K. Gareev [et al.]. – DOI

10.1016/j.jmmm.2018.04.044. – Text : unmediated // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – Vol. 461. – P. 30–36. IF = 2,5 (JCR).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокмполитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

A18. *In Vitro* Toxicity of Fe_mO_n , Fe_mO_n - SiO_2 Composite, and SiO_2 - Fe_mO_n Core-Shell Magnetic Nanoparticles / Y. G. Toropova, A. S. Golovkin, ... K. G. Gareev [et al.]. – DOI 10.2147/IJN.S122580. – Text : electronic // International Journal of Nanomedicine. – 2017. – Vol. 12. – P. 593–603. IF = 6,6 (JCR). Q1 (JCR, SJR).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокмполитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A19. The Investigation of Superparamagnetic Colloidal Particles Fe_mO_n - SiO_2 / P. V. Kharitonskii, K. G. Gareev, A. M. Frolov [et al.]. – DOI 10.4028/www.scientific.net/SSP.247.138. – Text : electronic // Solid State Phenomena. – 2016. – Vol. 247. – P. 138–141. IF = 0.4 (SJR).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокмполитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A20. Microstructure and Magnetic State of Fe_3O_4 - SiO_2 Colloidal Particles / P. V. Kharitonskii, K. G. Gareev, S. A. Ionin [et al.]. – DOI 10.4283/JMAG.2015.20.3.221. – Text : electronic // Journal of Magnetism. – 2015. – Vol. 20, issue 3. – P. 221–228. IF = 0,6 (JCR).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокмполитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

A21. The Study of Aggregation Processes in Colloidal Solutions of Magnetite–

Silica Nanoparticles by NMR Relaxometry, AFM, and UV–Vis-Spectroscopy / Y. V. Bogachev, J. S. Chernenco, K. G. Gareev [et al.]. – DOI 10.1007/s00723-014-0525-7. – Text : electronic // Applied Magnetic Resonance. – 2014. – Vol. 45, issue 4. – P. 329–337. IF = 1,1 (JCR).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокompозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

Статьи по теме диссертации в российских журналах, входящих в RSCF⁵:

A22. Суперпарамагнетизм композитов $Fe_3O_4-Fe_{3-x}Ti_xO_4$: микромагнитное моделирование / П. В. Харитонский, К. Г. Гареев, А. Ю. Ралин, Е. С. Сергиенко. – DOI 10.31857/S0015323022601568. – Текст : электронный // Физика металлов и металловедение. – 2023. – Т. 124, № 1. – С. 49–55. IF = 1,5 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения природоподобных нанокompозитов на основе оксидов железа и титана, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A23. Магнитные свойства и моделирование параметров гистерезиса раковин фораминифер Срединно-Атлантического хребта / Е. С. Сергиенко, С. Ю. Янсон, К. Г. Гареев [и др.]. – DOI 10.1134/S1062873823706232. – Текст : непосредственный // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2024. – Т. 88, № 4. С. 609–617. IF = 0,7 (РИНЦ).

Личный вклад автора – обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A24. Конформная интегрируемая микро- и нанокompозиционная пассивная электромагнитная защита объектов биотехносферы / О. А. Тестов, К. Г. Гареев, В. В. Лучинин [и др.]. – DOI 10.17587/nmst.24. – Текст : непосредственный // Нано- и микросистемная техника. – 2022. – Т. 24, № 3. – С. 143–153. IF = 0,2 (РИНЦ).

⁵ Во избежание двойного учета статей по теме диссертации переводные версии российских журналов в настоящем перечне не приведены. Они доступны, например, в профиле автора на сайте <https://www.elibrary.ru/>.

Личный вклад автора – разработка способа получения электромагнитного экрана на основе гелеобразной матрицы с частицами ферри- и ферромагнитных наполнителей, организация и проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

A25. Микромагнитное моделирование композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ / П. В. Харитонский, Ю. А. Аникиева, ... К. Г. Гареев [и др.]. – DOI 10.21883/ФТТ.2022.09.52827.31НН. – Текст : электронный // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64, вып. 9. – С. 1323–1327. IF = 0,8 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения природоподобных нанокомпозитов на основе оксидов железа и титана, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A26. Влияние внутривенного введения крысам наночастиц магнетита с различными оболочками на функциональное состояние и морфологию эндотелия и на антиоксидантный статус / Я. Г. Торопова, Д. С. Моторина, ... К. Г. Гареев [и др.]. – DOI 10.18705/2311-4495-2020-7-2-52-64. – Текст : электронный // Трансляционная медицина. – 2020. – Т. 7, № 2. – С. 52–64. IF = 0,5 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения НЧ на основе оксида железа с оболочками из полисахарида и полимера молочной кислоты, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A27. Изучение влияния однократного и многократного внутривенного введения магнитных наночастиц на основе оксида железа на показатели свертывающей системы крыс / Я. Г. Торопова, Н. В. Бельская, ... К. Г. Гареев [и др.]. – DOI 10.18705/2311-4495-2020-7-6-82-92. – Текст : электронный // Трансляционная медицина. – 2020. – Т. 7, № 6. – С. 82–92. IF = 0,5 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокомпозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A28. Магнитные состояния двухфазных синтезированных частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$: экспериментальный и теоретический анализ / П. В. Харитонский, А. А. Костеров, ... К. Г. Гареев [и др.]. – DOI 10.21883/FIT.2020.09.49781.27H. – Текст : электронный // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62, вып. 9. – С. 1527–1530. IF = 0,8 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения природоподобных нанокмозитов на основе оксидов железа и титана, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A29. Исследование возможности иммобилизации фосфокреатина на поверхности наночастиц кремнезема и магнетита для таргетной доставки / Д. В. Королев, Н. В. Евреинова, ... К. Г. Гареев [и др.]. – Текст : непосредственный // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – № 5. – С. 1096–1101. IF = 2,6 (РИНЦ).

Личный вклад автора – обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A30. Изучение эффективности и безопасности магнитоуправляемой доставки магнитных наночастиц на модели изолированного сердца крысы / Я. Г. Торопова, В. Д. Богушевская, ... К. Г. Гареев [и др.]. – DOI:10.1134/S0869813919030117. – Текст : электронный // Российский физиологический журнал им. И. М. Сеченова. – 2019. – Т. 105, № 3. – С. 386–398. IF = 0,4 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокмозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A31. Частотная зависимость коэффициента поглощения электромагнитного излучения в магнитной жидкости / К. Г. Гареев, В. В. Лучинин, Е. Н. Севостьянов [и др.]. – DOI 10.21883/JTF.2019.06.47645.331-18. – Текст : электронный // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89, вып. 6. – С. 948–951. IF = 0,7 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокомпозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация и проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

A32. Гареев, К. Г. Получение и характеристика биосовместимой магнитной жидкости на водной основе / К. Г. Гареев, Э. К. Непомнящая – Текст : непосредственный // Известия РАН. Серия физическая. – 2019. – Том 83, № 7. – С. 990–992. IF = 0,7 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокомпозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация и проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

A33. Изучение гемосовместимости магнитных наночастиц магнетита и композитных частиц магнетита-кремнезема *in vitro* / Я. Г. Торопова, Н. А. Печникова, ... К. Г. Гареев [и др.]. – DOI 10.20538/1682-0363-2018-3-157-167. – Текст : электронный // Бюллетень сибирской медицины. – 2018. – Т. 17, № 3. – С. 157–167. IF = 0,7 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокомпозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A34. Синтез магнитных наночастиц с рентгеноконтрастной меткой / Д. В. Королев, В. Н. Постнов, ... К. Г. Гареев [и др.]. – DOI 10.1134/S0044460X18120259. – Текст : электронный // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88, № 12. – С. 2094–2098. IF = 1,4 (РИНЦ).

Личный вклад автора – обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A35. Агрегативная устойчивость и магнитные характеристики коллоидных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных золь-гель методом / О. С. Везо, К. Г. Гареев, Д. В. Королев [и др.]. – DOI 10.21883/ФТТ.2017.05.44390.372. – Текст : электронный // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, вып. 5. – С. 980–985. IF = 0,8 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокомпозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация и проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

А36. Особенности терагерцовых спектров наночастиц оксида железа в оболочке из диоксида кремния и наночастиц оксида и гидроксида железа / М. В. Афонин, Н. С. Балбекин, ... К. Г. Гареев [и др.]. – Текст : электронный // Оптический журнал. – 2017. – Т. 84, № 8. – С. 16–22. IF = 0,5 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокомпозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

А37. Влияние наночастиц магнетита и коллоидных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ на функциональное состояние эндотелия при внутривенном введении крысам / Я. Г. Торопова, И. А. Зелинская, ... К. Г. Гареев [и др.]. – Текст : непосредственный // Российский физиологический журнал им. И. М. Сеченова. – 2017. – Т. 103, № 12. – С. 1416–1424. IF = 0,4 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокомпозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

А38. Спектроскопические свойства гамма-облученных композитных наночастиц $Fe_mO_n-SiO_2$ / Р. С. Смердов, Т. В. Бочарова, ... К. Г. Гареев [и др.]. – Текст : электронный // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, вып. 5. – С. 892–896. IF = 0,8 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокомпозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

А39. Динамика естественного биораспределения магнитных наночастиц, полученных различными способами, при их однократном введении крысам стока Wistar /

Д. В. Королев, Е. В. Захарова, ... К. Г. Гареев [и др]. – DOI 10.18705/2311-4495-2016-3-4-56-65. – Текст : электронный // Трансляционная медицина. – 2016. – Т. 3, № 4. – С. 56–65. IF = 0,5 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокompозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A40. Центральная гемодинамика и органная микроциркуляция в различных органах у крыс при однократном внутривенном введении магнитных наночастиц / Я. Г. Торопова, Н. А. Печникова, ... К. Г. Гареев [и др]. – DOI 10.18705/2311-4495-2016-3-4-72-81. – Текст : электронный // Трансляционная медицина. – 2016. – Т. 3, № 4. – С. 72–81. IF = 0,5 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокompозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, участие в написании рукописи статьи.

A41. Самосборка фрактальных агрегатов системы магнетит–диоксид кремния в постоянном магнитном поле / И. Е. Кононова, К. Г. Гареев, В. А. Мошников [и др.]. – DOI 10.7868/S0002337X14010114. – Текст : электронный // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 75–81. IF = 1,4 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокompозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация и проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

A42. Исследование структуры, элементного и фазового состава композитных слоев $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ методами растровой электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и тепловой десорбции азота / В. И. Альмяшев, К. Г. Гареев, С. А. Ионин [и др.]. – Текст : электронный // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 11. – С. 2086–2090. IF = 0,8 (РИНЦ).

Личный вклад автора – разработка способа получения нанокompозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация и

проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

А43. Исследование суспензии наночастиц магнетита методами фотометрии и ЯМР-релаксометрии / Ю. В. Богачев, К. Г. Гареев, Л. Б. Матюшкин [и др.]. – Текст : непосредственный // Физика твердого тела. – 2013. – Том 55, вып. 12. С. 2313–2317. IF = 0,8 (РИНЦ).

Личный вклад: разработка способа получения нанокompозитов на основе оксида железа и диоксида кремния, получение образцов, организация и проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

А44. Исследование нанокompозиционных материалов с иерархической структурой на основе системы Y-Fe-Si-O / И. Е. Грачева, К. Г. Гареев, В. А. Мошников, В. И. Альмяшев. – Текст : непосредственный // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Том 3, вып. 5. С. 111–124. IF = 0,9 (РИНЦ).

Личный вклад: разработка способа получения нанокompозитов на основе оксидов железа, иттрия и диоксида кремния, получение образцов, организация и проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание первичной рукописи статьи.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Jolivet, J. P.** Iron Oxide Chemistry. From Molecular Clusters to Extended Solid Networks / J. P. Jolivet, C. Chanéac, E. Tronc. – DOI 10.1039/b304532n. – Text : electronic // Chemical Communications. – 2004. – Vol. 35, issue 5. – P. 481–487.
2. **Guo, H.** Naturally Occurring Iron Oxide Nanoparticles: Morphology, Surface Chemistry and Environmental Stability / H. Guo, A. S. Barnard. – DOI 10.1039/C2TA00523A. – Text : electronic // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1, issue 1. – P. 27–42.
3. **Parkinson, G. S.** Iron Oxide Surfaces / G. S. Parkinson. – DOI 10.1016/J.SURFREP.2016.02.001. – Text : electronic // Surface Science Reports. – 2016. – Vol. 71, issue 1. – P. 272–365.
4. **Simonson, B. M.** Origin and Evolution of Large Precambrian Iron Formations / B. M. Simonson, M. A. Chan, A. W. Archer. – Text : unmediated // Extreme Depositional Environments: Mega end Members in Geologic Time [Geological Society of America Special Paper 370] / Marjorie A. Chan, Allen W. Archer. – Colorado : Boulder, 2003. – P. 231–244. – ISBN 9780813723709.
5. **Skirrow, R. G.** Iron Oxide Copper-Gold (IOCG) Deposits—A Review (part 1): Settings, Mineralogy, ore Geochemistry and Classification / R. G. Skirrow. – DOI 10.1016/j.oregeorev.2021.104569. – Text : electronic // Ore Geology Reviews. – 2022. – Vol. 140. – P. 104569.
6. **Navrotsky, A.** Size-Driven Structural and Thermodynamic Complexity in Iron Oxides / A. Navrotsky, L. Mazeina, J. Majzlan. – DOI 10.1126/science.1148614. – Text : electronic // Science. – 2008. – Vol. 319, no. 5870. – P. 1635–1638.
7. **Strbak, O.** Archean Iron-Based Metabolism Analysis and the Photoferrotrophy-Driven Hypothesis of Microbial Magnetotaxis Origin / O. Strbak, D. Dobrota. – Text : unmediated // Geomicrobiology Journal. – 2019. – Vol. 36, issue 3. – P. 278–290.
8. **Narayanan, S.** Transmission Electron Microscopy of the Iron Oxide Core in Ferritin Proteins: Current Status and Future Directions / S. Narayanan, R. Shahbazian-

Yassar, T. Shokuhfar. – DOI 10.1088/1361-6463/ab353b. – Text : electronic // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2019. – Vol. 52, no. 45. – Article number: 453001.

9. Iron–Oxide Minerals in the Human Tissues / H. Svobodova, D. Kosnáč, H. Tanila [et al.]. – DOI 10.1007/s10534-020-00232-6. – Text : electronic // Biometals. – 2020. – Vol. 33. – P. 1–13.

10. Synthesis and Functionalisation of Magnetic Nanoparticles for Hyperthermia Applications / C. Grüttner, K. Müller, J. Teller, F. Westphal. – DOI 10.3109/02656736.2013.835876. – Text : electronic // International Journal of Hyperthermia. – 2013. – Vol. 29, issue 8. – P. 777–789.

11. FeO-Based Nanostructures and Nanohybrids for Photoelectrochemical Water Splitting / Š. Kment, K. Sivula, A. Naldoni [et al.]. – DOI 10.1016/j.pmatsci.2019.100632. – Text : electronic // Progress in Materials Science. – 2020. – Vol. 110. – P. 100632.

12. **Kralj, S.** Bioinspired Magnetic Nanochains for Medicine / S. Kralj, S. Marchesan. – DOI 10.3390/pharmaceutics13081262. – Text : electronic // Pharmaceutics. – 2021. – Vol. 13, issue 8. – P. 1262.

13. Multifunctional Iron Oxide Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications: A Review / H. V. Tran, N. M. Ngo, R. Medhi [et al.]. – DOI 10.3390/ma15020503. – Text : electronic // Materials. – 2022. – Vol. 15, issue 2. – P. 503.

14. Synthesis and Thermodynamics of Uranium-Incorporated α -Fe₂O₃ Nanoparticles / A. Lam, F. Hyler, O. Stagg [et al.]. – DOI 10.1016/j.jnucmat.2021.153172. – Text : electronic // Journal of Nuclear Materials. – 2021. – Vol. 556. – P. 153172.

15. Thermodynamic Data, Models, and Phase Diagrams in Multicomponent Oxide Systems: an Assessment for Materials and Planetary Scientists Based on Calorimetric, Volumetric and Phase Equilibrium Data / O. B. Fabrichnaya, S. K. Saxena, P. Richet, E. F. Westrum. – Heidelberg, Germany : Springer Berlin, 2004. – XXIV, – 198 p. – ISBN 978-3-540-14018-4. – Text : unmediated.

16. **Carter, C. B.** Equilibrium Phase Diagrams / C. B. Carter, M. G. Norton. – Text : unmediated // Ceramic Materials: Science and Engineering. – 2007. – P. 120–136.

17. **Machala, L.** Polymorphous Transformations of Nanometric Iron (III) Oxide: A Review / L. Machala, J., Tucek R. Zboril. – DOI 10.1021/cm200397g. – Text : electronic // Chemistry of Materials. – 2011. – Vol. 23, issue 14. – P. 3255–3272.

18. Zeta-Fe₂O₃—A New Stable Polymorph in Iron (III) Oxide Family / J. Tuček, L. Machala, S. Ono [et al.]. – DOI 10.1038/srep15091. – Text : electronic // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5, issue 1. – P. 15091.

19. High Performance of δ -Fe₂O₃ Novel Photo-Catalyst Supported on LDH Structure / S. Kerchich, A. Boudjemaa, R. Chebout [et al.]. – Text : unmediated // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2021. – Vol. 406. – P. 113001.

20. Discovery of the Recoverable High-Pressure Iron Oxide Fe₄O₅ / B. Lavina, P. Dera, E. Kim [et al.]. – DOI 10.1073/pnas.1107573108. – Text : electronic // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2011. – Vol. 108, no. 42. – P. 17281–17285.

21. **Huang, S.** Medium-Range Structure Motifs of Complex Iron Oxides / S. Huang, Q. Hu. – DOI 10.1063/5.0082503. – Text : electronic // Journal of Applied Physics. – 2022. – Vol. 131, issue 7. – P. 070902.

22. **Pereira, M. C.** Iron Oxide Catalysts: Fenton and Fenton-Like Reactions – A Review / M. C. Pereira, L. C. A. Oliveira, E. Murad. – DOI 10.1180/claymin.2012.047.3.01. – Text : electronic // Clay Minerals. – 2012. – Vol. 47, issue 3. – P. 285–302.

23. **Pouran, S. R.** Review on the Application of Modified Iron Oxides as Heterogeneous Catalysts in Fenton Reactions / S. R. Pouran, A. A. A. Raman, W. M. A. W. Daud. – DOI 10.1016/j.jclepro.2013.09.013. – Text : electronic // Journal of Cleaner Production. – 2014. – Vol. 64. – P. 24–35.

24. Iron Oxide Shell Mediated Environmental Remediation Properties of Nano Zero-Valent Iron / Y. Mu, F. Jia, Z. Ai, L. Zhang. – DOI 10.1039/C6EN00398B. – Text : electronic // Environmental Science: Nano. – 2017. – Vol. 4, issue 1. – P. 27–45.

25. **Wu, Y.** Precipitation of Magnetic Iron Oxide Induced by *Sporosarcina Pasteurii* Cells / Wu Y., Zhao G., Qi H. – DOI 10.3390/microorganisms9020331. – Text : electronic // Microorganisms. – 2021. – Vol. 9, issue 2. – P. 331.

26. **Antone, A. J.** Preparation and Application of Iron Oxide Nanoclusters / A. J. Antone, Z. Sun, Y. Bao. – DOI 10.3390/magnetochemistry5030045. – Text : electronic // *Magnetochemistry*. – 2019. – Vol. 5, issue 3. – P. 45.

27. **De Yoreo, J. J.** In-situ Liquid Phase TEM Observations of Nucleation and Growth Processes / J. J. De Yoreo. – Text : unmediated // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2016. – Vol. 62, issue 2. – P. 69–88.

28. **Faivre, D.** From Bacteria to Mollusks: the Principles Underlying the Biomineralization of Iron Oxide Materials / D. Faivre, T. U. Godec. – DOI 10.1002/anie.201408900. – Text : electronic // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Vol. 54, issue 16. – P. 4728–4747.

29. **Fortin, D.** Formation and Occurrence of Biogenic Iron-Rich Minerals / D. Fortin, S. Langley. – Text : unmediated // *Earth-Science Reviews*. – 2005. – Vol. 72, issue 1–2. – P. 1–19.

30. Structural Changes of Minerals in Iron Ores via Aqueous Solution / N. Obara, R. Murao, K. Shinoda, S. Suzuki. – DOI 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2020-070. – Text : electronic // *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*. – 2021. – Vol. 107, no. 6. – P. 534–541.

31. **Fatimah, I.** Synthesis of Iron-Based Magnetic Nanocomposites: A Review / I. Fatimah, G., Fadillah S. P. Yudha. – DOI 10.1016/j.arabjc.2021.103301. – Text : electronic // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2021. – Vol. 14, issue 8. – P. 103301.

32. **Ohkoshi, S.** Hard Magnetic Ferrite: ϵ -Fe₂O₃ / S. Ohkoshi, H. Tokoro. – DOI 10.1002/chin.201428235. – Text : electronic // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2013. – Vol. 86, no. 8. – P. 897–907.

33. Magnetic Granulometry and Mössbauer Spectroscopy of Fe_mO_n-SiO₂ Colloidal Nanoparticles / P. Kharitonskii, A. Kamzin, K. Gareev [et al.]. – Text : unmediated // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 461. – P. 30–36.

34. **Machala, L.** Amorphous Iron (III) Oxide a Review / L. Machala, R. Zboril, A. Gedanken. – Text : unmediated // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – Vol. 111, issue 16. – P. 4003–4018.

35. **Gareev, K. G.** Diversity of Iron Oxides: Mechanisms of Formation, Physical Properties and Applications / K. G. Gareev. – DOI 10.3390/magnetochemistry9050119. – Text : electronic // Magnetochemistry. – 2023. – Vol. 9, issue 5. – Article number: 119.

36. Development and Application of Wüstite-Based Ammonia Synthesis Catalysts / H. Liu, W. Han, C. Huo, Y. Cen. – Text : unmediated // Catalysis Today. – 2020. – Vol. 355. – P. 110–127.

37. First Observation of Phase Transformation of All Four Fe₂O₃ Phases ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -Phase) / S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi. – Text : unmediated // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – Vol. 131, issue 51. – P. 18299–18303.

38. Wüstite Nanocrystals: Synthesis, Structure and Superlattice Formation / M. Yin, Z. Chen, B. Deegan, S. O'Brien. – DOI 10.1557/jmr.2007.0247. – Text : electronic // Journal of materials research. – 2007. – Vol. 22, no. 7. – P. 1987–1995.

39. **Zhang, Z.** Electron States, Magnetism, and the Verwey Transition in Magnetite / Z. Zhang, S. Satpathy. – DOI 10.1103/PhysRevB.44.13319. – Text : electronic // Physical Review B. – 1991. – Vol. 44, no. 24. – P. 13319–13331.

40. Effect of Nature and Particle Size on Properties of Uniform Magnetite and Maghemite Nanoparticles / A. G. Roca, J. F. Marco, M. P. Morales, C. J. Serna. – Text : unmediated // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111, issue 50. – P. 18577–18584.

41. Electrochemical Supercapacitive Performance of Hematite α -Fe₂O₃ thin Films Prepared by Spray Pyrolysis from Non-Aqueous Medium / A. A. Yadav, T. B. Deshmukh, R. V. Deshmukh [et al.]. – Text : unmediated // Thin Solid Films. – 2016. – Vol. 616. – P. 351–358.

42. **Jin, J.** Giant Coercive Field of Nanometer-Sized Iron Oxide / J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto. – Text : unmediated // Advanced Materials. – 2004. – Vol. 16, issue 1. – P. 48–51.

43. Scanning Tunneling Spectroscopy Study of the Electronic Structure of Fe_3O_4 Surfaces / K. Jordan, A. Cazacu, G. Manai [et al.]. – DOI 10.1103/PhysRevB.74.085416. – Text : electronic // Physical Review B. – 2006. – Vol. 74, issue 8. – Article number: 085416.

44. Liu, H. Band Gap in Magnetite Above Verwey Temperature Induced by Symmetry Breaking / H. Liu, C. D. Valentin. – DOI 10.1021/acs.jpcc.7b09387. – Text : electronic // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121, issue 46. – P. 25736–25742.

45. Wüstite: Electric, Thermodynamic and Optical Properties of FeO / F. Schrettle, Ch. Kant, P. Lunkenheimer [et al.]. – DOI 10.1140/epjb/e2012-30201-5. – Text : electronic // The European Physical Journal B. – 2012. – Vol. 85. – P. 1–12.

46. Magnetic Properties of Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Synthesis Method: The influence of particle size and particle size distribution / M. Tadic, M. Panjan, B. V. Tadic [et al.]. – DOI 10.2478/jee-2019-0044. – Text : electronic // Journal of Electrical Engineering. – 2019. – Vol. 70, issue 7. – P. 71–76.

47. Hybrid Hematite/Calcium Ferrite Fibers by Solution Blow Spinning: Microstructural, Optical and Magnetic Characterization / R. N. Araujo, E. P. Nascimento, R. A. Raimundo [et al.]. – DOI 10.1016/j.ceramint.2021.08.239. – Text : electronic // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, issue 23. – P. 33363–33372.

48. Surface Structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111) / M. Bowker, G. Hutchings, P. R. Davies [et al.]. – Text : unmediated // Surface science. – 2012. – Vol. 606, issue 21–22. – P. 1594–1599.

49. First-Principles Calculations and Optical Absorption Spectrum of a Light-Colored Aluminum-Substituted ϵ -Iron Oxide Magnet / T. Nasu, M. Yoshikiyo, H. Tokoro [et al.]. – DOI 10.1002/ejic.201601169. – Text : electronic // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 2017, issue 3. – P. 531–534.

50. Nanometric Particle Size and Phase Controlled Synthesis and Characterization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ or $(\alpha+\gamma)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by a Modified Sol-Gel Method / M. F. Silva, L. A. S.

de Oliveira, M. A. Ciciliati [et al.]. – DOI 10.1063/1.4821253. – Text : electronic // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114, issue 10. – Article number: 104311.

51. **Gomaa, M. M.** Forward and Inverse Modelling of the Electrical Properties of Magnetite Intruded by Magma, Egypt / M. M. Gomaa. – DOI 10.1093/gji/ggt176. – Text : electronic // Geophysical Journal International. – 2013. – Vol. 194, issue 3. – P. 1527–1540.

52. **Lunt, R. A.** Dielectric Response of Fe₂O₃ Crystals and Thin Films / R. A. Lunt, A. J. Jackson, A. Walsh. – Text : unmediated // Chemical Physics Letters. – 2013. – Vol. 586. – P. 67–69.

53. **Özdemir, Ö.** Coercive Force of Single Crystals of Magnetite at Low Temperatures / Ö. Özdemir. – DOI 10.1046/j.1365-246x.2000.00081.x. – Text : electronic // Geophysical Journal International. – 2000. – Vol. 141, issue 2. – P. 351–356.

54. Interfacial Reactions of Chalcopyrite in Ammonia–Ammonium Chloride Solution / X. Hua, Y. Zheng, Q. Xu [et al.]. – DOI 10.1016/S1003-6326(18)64688-6. – Text : electronic // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2018. – Vol. 28, issue 3. – P. 556–566.

55. Magnetic Properties of Surface Sediments in Schirmacher Oasis, East Antarctica: Spatial Distribution and Controlling Factors / A. K. Warriar, J. G. Sebastian, K. Amrutha [et al.]. – DOI 10.1007/s11368-020-02824-8. – Text : electronic // Journal of Soils and Sediments. – 2021. – Vol. 21. – P. 1206–1221.

56. **Dunn, S. C.** Gold Remobilization in Gossans of the Amani area, Southwestern Tanzania / S. C. Dunn, B. P. von der Heyden. – DOI 10.1016/j.oregeorev.2021.104033. – Text : electronic // Ore Geology Reviews. – 2021. – Vol. 131. – P. 104033.

57. **Shkrob, I. A.** Photocatalytic Decomposition of Carboxylated Molecules on Light-Exposed Martian Regolith and its Relation to Methane Production on Mars / I. A. Shkrob, S. D. Chemerisov, T. W. Marin. – DOI 10.1089/ast.2009.0433. – Text : electronic // Astrobiology. – 2010. – Vol. 10, no. 4. – P. 425–436.

58. Meridiani Planum Hematite Deposit and the Search for Evidence of Life on Mars–Iron Mineralization of Microorganisms in Rock Varnish / C. C. Allen, L. W.

Probst, B. E. Flood [et al.]. – Text : unmediated // *Icarus*. – 2004. – Vol. 171, issue 1. – P. 20–30.

59. Spectral Characteristics of Banded Iron Formations in Singhbhum Craton, Eastern India: Implications for Hematite Deposits on Mars / M. Singh, J. Singhal, K. A. Prasad [et al.]. – DOI 10.1016/j.gsf.2015.11.003. – Text : electronic // *Geoscience Frontiers*. – 2016. – Vol. 7, issue 6. – P. 927–936.

60. **Ben-Shimon, S.** Current View of Iron Biomineralization in Magnetotactic Bacteria / S. Ben-Shimon, D. Stein, R. Zarivach. – DOI 10.1016/j.yjsbx.2021.100052. – Text : electronic // *Journal of Structural Biology: X*. – 2021. – Vol. 5. – P. 100052.

61. Metagenomic Insights into the Microbial Iron Cycle of Subseafloor Habitats / A. I. Garber, A. B. Cohen, K. H. Nealson [et al.]. – DOI 10.3389/fmicb.2021.667944. – Text : electronic // *Frontiers in Microbiology*. – 2021. – Vol. 12. – P. 667944.

62. Rapid Magnetosome Formation Shown by Real-Time X-Ray Magnetic Circular Dichroism / S. Staniland, B. Ward, A. Harrison [et al.]. – DOI 10.1073/pnas.0704879104. – Text : electronic // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2007. – Vol. 104, no. 49. – P. 19524–19528.

63. **Rahn-Lee, L.** The Magnetosome Model: Insights into the Mechanisms of Bacterial Biomineralization / L. Rahn-Lee, A. Komeili. – DOI 10.3389/fmicb.2013.00352. – Text : electronic // *Frontiers in microbiology*. – 2013. – Vol. 4. – Article number: 352.

64. Anaerobic Production of Magnetite by a Dissimilatory Iron-Reducing Microorganism / D. R. Lovley, J. F. Stolz, G. L. Nord Jr, E. J. P. Phillips. – Text : unmediated // *Nature*. – 1987. – Vol. 330, issue 6145. – P. 252–254.

65. Microbial Reducibility of Fe (III) Phases Associated with the Genesis of Iron ore Caves in the Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil / C. W. Parker, J. A. Wolf, A. S. Auler [et al.]. – DOI 10.3390/min3040395. – Text : electronic // *Minerals*. – 2013. – Vol. 3, issue 4. – P. 395–411.

66. Biogenic Iron Mineralization Accompanying the Dissimilatory Reduction of Hydrous Ferric Oxide by a Groundwater Bacterium / J. K. Fredrickson, J. M. Zachara, D. W. Kennedy [et al.]. – Text : unmediated // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1998. – Vol. 62, issue 19–20. – P. 3239–3257.

67. **Zeng, Z.** Electron Transfer Strategies Regulate Carbonate Mineral and Micropore Formation / Z. Zeng, M. M. Tice. – Text : unmediated // *Astrobiology*. – 2018. – Vol. 18, no. 1. – P. 28–36.

68. Fossilized Iron Bacteria Reveal a Pathway to the Biological Origin of Banded Iron Formation / E. C. Fru, M. Ivarsson, S. P. Kiliyas [et al.]. – DOI 10.1038/ncomms3050. – Text : electronic // *Nature Communications*. – 2013. – Vol. 4. – P. 2050.

69. **Zeth, K.** Dps Biomining Proteins: Multifunctional Architects of Nature / K. Zeth. – DOI 10.1042/BJ20120514. – Text : electronic // *Biochemical Journal*. – 2012. – Vol. 445, issue 3. – P. 297–311.

70. Iron-Oxo Clusters Biomining on Protein Surfaces: Structural Analysis of *Halobacterium Salinarum* DpsA in its Low- and High-Iron States / K. Zeth, S. Offermann, L.-O. Essen, D. Oesterhelt. – DOI 10.1073/pnas.0401821101. – Text : electronic // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2004. – Vol. 101, no. 38. – P. 13780–13785.

71. Amyloid $\text{A}\beta_{42}$, a Promoter of Magnetite Nanoparticle Formation in Alzheimer's Disease / I. B. Tahirbegi, W. A. Pardo, M. Alvira [et al.]. – DOI 10.1088/0957-4484/27/46/465102. – Text : electronic // *Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 27, no. 46. – Article number: 465102.

72. Biosensors and Drug Delivery in Oncotheranostics Using Inorganic Synthetic and Biogenic Magnetic Nanoparticles / T. M. Zimina, N. O. Sitkov, K. G. Gareev [et al.]. – DOI 10.3390/bios12100789. – Text : electronic // *Biosensors*. – 2022. – Vol. 12, issue 10. – Article number: 789.

73. **Uebe, R.** Magnetosome Biogenesis in Magnetotactic Bacteria / R. Uebe, D. Schüler. – DOI 10.1038/nrmicro.2016.99. – Text : electronic // *Nature Reviews Microbiology*. – 2016. – Vol. 14, issue 10. – P. 621–637.

74. **Barber-Zucker, S.** From Invagination to Navigation: The Story of Magnetosome-Associated Proteins in Magnetotactic Bacteria / S. Barber-Zucker, N. Keren-

Khadmy, R. Zarivach. – DOI 10.1002/pro.2827. – Text : electronic // Protein Science. – 2016. – Vol. 25, issue 2. – P. 338–351.

75. Self-Recognition Mechanism of MamA, a Magnetosome-Associated TPR-containing Protein, Promotes Complex Assembly / N. Zeytuni, E. Ozyamak, K. Ben-Harush [et al.]. – DOI 10.1073/pnas.1103367108. – Text : electronic // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2011. – Vol. 108, no. 33. – P. E480–E487.

76. A Quantitative Assessment of the Membrane-Integral Sub-Proteome of a Bacterial Magnetic Organelle / O. Raschdorf, F. Bonn, N. Zeytuni [et al.]. – Text : unmediated // Journal of proteomics. – 2018. – Vol. 172. – P. 89–99.

77. Biomimetic Nanomaterials: Diversity, Technology, and Biomedical Applications / K. G. Gareev, D. S. Grouzdev, V. V. Koziyeva [et al.]. – DOI 10.3390/nano12142485. – Text : electronic // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, issue 14. – Article number: 2485.

78. Effect of Cr on the Passive Film Formation Mechanism of Steel Rebar in Saturated Calcium Hydroxide Solution / M. Liu, X. Cheng, X. Li [et al.]. – Text : unmediated // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 389. – P. 1182–1191.

79. Characteristics of Scales and their Impacts on Under-Deposit Corrosion in an oil Production Well / Y. Yang, X. Luo, Y. E. A. N. Elsayed [et al.]. – DOI 10.1002/maco.202012095. – Text : electronic // Materials and Corrosion. – 2021. – Vol. 72, issue 6. – P. 1051–1064.

80. New Insights into the Electrochemical Formation of Magnetite Nanoparticles / I. Lozano, N. Casillas, C. Ponce de León [et al.]. – DOI 10.1149/2.1091704jes. – Text : electronic // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – Vol. 164, no. 4. – P. D184–D191.

81. **Pilić, Z.** Electrochemical Behaviour of Iron and AISI 304 Stainless Steel in Simulated Acid Rain Solution / Z. Pilić, I. Martinović. – DOI 10.3139/146.111421. – Text : electronic // International Journal of Materials Research. – 2016. – Vol. 107, issue 10. – P. 925–934.

82. A Theoretical Approach of Impedance Spectroscopy During the Passivation of Steel in Alkaline Media / M. Sánchez-Moreno, H. Takenouti, J. J. García-Jareño [et

al.]. – Text : unmediated // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54, issue 28. – P. 7222–7226.

83. Effect of Phase Separation on the Jian ware Blue Colored Glaze with Iron Oxide / P. Shi, F. Wang, J. Zhu [et al.]. – DOI 10.1016/j.ceramint.2018.06.051. – Text : electronic // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, issue 14. – P. 16407–16413.

84. A Microstructural and Compositional Study of ϵ -Fe₂O₃ Crystals in the Hare's Fur Jian Ware / S. Tao, S. Liu, Y. Yuan [et al.]. – DOI 10.3390/cryst12030367. – Text : electronic // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12, issue 3. – P. 367.

85. Learning from the Past: Rare ϵ -Fe₂O₃ in the Ancient Black-Glazed Jian (Tenmoku) Wares / C. Dejoie, P. Sciau, W. Li [et al.]. – DOI 10.1038/srep04941. – Text : electronic // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol. 4, issue 1. – Article number: 4941.

86. Effects of Cetyltrimethylammonium Bromide on the Morphology of Green Synthesized Fe₃O₄ Nanoparticles Used to Remove Phosphate / L. Gan, Z. Lu, D. Cao, Z. Chen. – DOI 10.1016/j.msec.2017.08.073. – Text : electronic // *Materials Science and Engineering: C*. – 2018. – Vol. 82. – P. 41–45.

87. Iron Oxide Nanoparticles Supported on Biogenic silica Derived from Bamboo Leaf ash for Rhodamine B Photodegradation / I. Fatimah, S. N. Amaliah, M. F. Andrian [et al.]. – Text : unmediated // *Sustainable chemistry and pharmacy*. – 2019. – Vol. 13. – P. 100149.

88. Nucleation of Iron Oxide Nanoparticles Mediated by Mms6 Protein in Situ / S. Kashyap, T. J. Woehl, X. Liu [et al.]. – Text : unmediated // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8, issue 9. – P. 9097–9106.

89. Assembly of Human Frataxin is a Mechanism for Detoxifying Redox-Active Iron / H. A. O'Neill, O. Gakh, S. Park [et al.]. – Text : unmediated // *Biochemistry*. – 2005. – Vol. 44, issue 2. – P. 537–545.

90. Co-Precipitation Synthesis of Stable Iron Oxide Nanoparticles with NaOH: New Insights and Continuous Production via Flow Chemistry / M. O. Besenhard, A. P. LaGrow, A. Hodzic [et al.]. – DOI 10.1016/j.cej.2020.125740. – Text : electronic // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 399. – P. 125740.

91. **Vasykiv, O.** Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Different Morphologies by Precipitation Method with and without Chitosan Addition / O. Vasykiv, O. Bezdorozhev, Y. Sakka. – DOI 10.2109/jcersj2.15288. – Text : electronic // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2016. – Vol. 124, issue 4. – P. 489–494.

92. **Suppiah, D. D.** One Step Facile Synthesis of Ferromagnetic Magnetite Nanoparticles / D. D. Suppiah, S. B. Abd Hamid. – Text : unmediated // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 414. – P. 204–208.

93. **Yu, B. Y.** Assembly of Magnetite Nanocrystals into Spherical Mesoporous Aggregates with a 3-D Wormhole-Like Pore Structure / B. Y. Yu, S. Y. Kwak. – DOI 10.1039/c0jm01274b. – Text : electronic // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – Vol. 20, issue 38. – P. 8320–8328.

94. Two-Dimensional Iron Oxide on Au (111): Growth Mechanism and Interfacial Properties / Y. Jiang, S. Bu, D. Zhou [et al.]. – Text : unmediated // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125, issue 44. – P. 24755–24763.

95. Liquid-Phase Atomic Layer Deposition of Crystalline Hematite without Post-Growth Annealing / A. Taniguchi, T. Taniguchi, H. Wagata [et al.]. – Text : unmediated // CrystEngComm. – 2019. – Vol. 21, issue 28. – P. 4184–4191.

96. Correlation Between Crystal Structure and Magnetism in PLD Grown Epitaxial Films of ϵ -Fe₂O₃ on GaN / S. M. Suturin, A. M. Korovin, A. A. Sitnikova [et al.]. – DOI 10.1080/14686996.2020.1870870. – Text : electronic // Science and Technology of Advanced Materials. – 2021. – Vol. 22, issue 1. – P. 85–99.

97. Magnetic Properties of ϵ Iron (III) Oxide Nanorod Arrays Functionalized with Gold and Copper (II) Oxide / C. Maccato, G. Carraro, D. Peddis [et al.]. – Text : unmediated // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 427, part B. – P. 890–896.

98. Carbon/Fe_xO_y Magnetic Composites Obtained from PET and red Mud Residues: Paracetamol and Dye Oxidation / L. S. Sousa, P. Chagas, P. Chagas, C. Castro. – Text : unmediated // Environmental Technology. – 2019. – Vol. 40, issue 21. – P. 2840–2852.

99. Mechanosynthesis, Structural, Thermal and Magnetic Characteristics of Oleic acid Coated Fe₃O₄ Nanoparticles / T. F. Marinca, H. F. Chicinas, N. B. Viorel [et al.]. – Text : unmediated // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – Vol. 171. – P. 336–345.

100. Effect of Field Site Hydrogeochemical Conditions on the Corrosion of Milled Zerovalent Iron Particles and their Dechlorination Efficiency / M. Velimirovic, M. Auffan, L. Carniato [et al.]. – Text : unmediated // Science of the Total Environment. – 2018. – Vol. 618. – P. 1619–1627.

101. Iron Oxide and Jadeite Nucleation in High Alumina Glass-Ceramics Prepared from Secondary Aluminum Dross / H. Shen, B. Liu, S. Zhao [et al.]. – Text : unmediated // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, issue 15. – P. 21744–21750.

102. Synthesis and Characterization of Hematite Pigment Obtained from a Steel Waste Industry / S. R. Prim, M. V. Folgueras, M. A. de Lima, D. Hotza. – Text : unmediated // Journal of hazardous materials. – 2011. – Vol. 192, issue 3. – P. 1307–1313.

103. Immobilisation of Heavy Metals in Hazardous Waste Incineration Residue using SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃–CaO Glass-Ceramic / H. Chen, H. Lin, P. Zhang [et al.]. – Text : unmediated // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, issue 6. – P. 8468–8477.

104. TEM Characterization of Iron-Oxide-Coated Ceramic Membranes / B. S. Karnik, M. J. Baumann, L. M. Corneal [et al.]. – Text : unmediated // Journal of Materials Science. – 2009. – Vol. 44. – P. 4148–4154.

105. Amorphous Fe₂O₃/Graphene Composite Nanosheets with Enhanced Electrochemical Performance for Sodium-Ion Battery / D. Li, J. Zhou, X. Chen, H. Song. – Text : unmediated // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Vol. 8, issue 45. – P. 30899–30907.

106. Transition-Metal-Incorporated Aluminum Oxide thin Films: Toward Electronic Structure Design in Amorphous Mixed-Metal Oxides / L. J. Enman, M. G. Kast, E. A. Cochran [et al.]. – Text : unmediated // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122, issue 25. – P. 13691–13704.

107. Synergistic Apoptosis-Ferroptosis: Oxaliplatin Loaded Amorphous Iron Oxide Nanoparticles for High-Efficiency Therapy of Orthotopic Pancreatic Cancer and

CA19-9 Levels Decrease / Y. Li, X. Wang, B. Ding [et al.]. – Text : unmediated // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 464. – P. 142690.

108. Heterogeneous Fenton Catalyst Based on Clay Decorated with Nano-Sized Amorphous Iron Oxides Prevents Oxidant Scavenging Through Surface Complexation / M. Ioffe, S. Kundu, N. Perez-Lapid, A. Radian. – Text : unmediated // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 433. – P. 134609.

109. **Persdotter, A.** Minor Element Effect on High Temperature Corrosion of a Low-Alloyed Steel: Insight into Alkali-And Chlorine Induced Corrosion by Means of Atom Probe Tomography / A. Persdotter, T. Boll, T. Jonsson. – DOI 10.1016/j.corsci.2021.109779. – Text : electronic // Corrosion Science. – 2021. – Vol. 192. – P. 109779.

110. **Jiang, L.** Reliability Analysis of Wood-Plastic Composites in Simulated Seawater Conditions: Effect of Iron Oxide Pigments / L. Jiang, J. Fu, C. He. – Text : unmediated // Journal of Building Engineering. – 2020. – Vol. 31. – P. 101318.

111. **Singh, S.** Electrophoretic Deposition of Fe₃O₄ Nanoparticles Incorporated Hydroxyapatite-Bioglass-Chitosan Nanocomposite Coating on AZ91 Mg alloy / S. Singh, G. Singh, N. Bala. – Text : unmediated // Materials Today Communications. – 2021. – Vol. 26. – P. 101870.

112. Evaluation of the Corrosion Resistance of an Epoxy-Polyamide Coating Containing Different Ratios of Micaceous Iron Oxide/Al Pigments / B. Nikraves, B. Ramezanzadeh, A. A. Sarabi, S. M. Kasiriha. – Text : unmediated // Corrosion Science. – 2011. – Vol. 53, issue 4. – P. 1592–1603.

113. Optical Spectroscopic and Electrochemical Characterization of Oxide Films on a Ferritic Stainless Steel / C. Fan, J. Shi, A. Sharafiev [et al.]. – DOI 10.1002/maco.201911425. – Text : electronic // Materials and Corrosion. – 2020. – Vol. 71, issue 3. – P. 440–450.

114. Diagnosis and Drug Delivery to the Brain: Novel Strategies / A. Mandal, R. Bisht, D. Pal, A. K. Mitra : Emerging Nanotechnologies for Diagnostics, Drug Delivery

and Medical Devices. – Editor 1. – Chapter 4. – P. 59–83. – Amsterdam: Elsevier, 2017. – ISBN 978-0-323-42978-8 – Text : unmediated.

115. **McBain, S. C.** Magnetic Nanoparticles for Gene and Drug Delivery / S. C. McBain, H. H. P. Yiu, J. Dobson. – DOI 10.2147/ijn.s1608. – Text : electronic // International Journal of Nanomedicine. – 2008. – Vol. 3, issue 2. – P. 169–180.

116. Biocompatibility Evaluation of Magnetosomes Formed by Acidithiobacillus Ferrooxidans / L. Yan, X. Yue, S. Zhang [et al.]. – DOI 10.1016/j.msec.2012.04.062. – Text : electronic // Materials Science and Engineering: C. – 2012. – Vol. 32, issue 7. – P. 1802–1807.

117. Uptake and Persistence of Bacterial Magnetite Magnetosomes in a Mammalian Cell Line: Implications for Medical and Biotechnological Applications / J. Cypriano, J. Werckmann, G. Vargas [et al.]. – DOI 10.1371/journal.pone.0215657. – Text : electronic // PloS one. – 2019. – Vol. 14, issue 4. – P. e0215657.

118. **Jacob, J. J.** Magnetotactic Bacteria and Magnetosomes—Scope and Challenges / J. J. Jacob, K. Suthindhiran. – DOI 10.1016/j.msec.2016.07.049. – Text : electronic // Materials Science and Engineering: C. – 2016. – Vol. 68. – P. 919–928.

119. **Prabhu, N. N.** Magnetosomes: The Bionanomagnets and its Potential use in Biomedical Applications / N. N. Prabhu, M. Kowshik. – DOI 10.15406/jnmr.2016.03.00057. – Text : electronic // Journal of Nanomedicine Research. – 2016. – Vol. 3(3). – P. 1–3.

120. Magnetotactic Bacteria and Magnetosomes as Smart Drug Delivery Systems: A New Weapon on the Battlefield with Cancer? / D. Kuzajewska, A. Wszolek, W. Żwierello [et al.]. – DOI 10.3390/biology9050102. – Text : electronic // Biology. – 2020. – Vol. 9, issue 5. – P. 102.

121. Magnetotactic Bacteria for Cancer Therapy / M. L. Fdez-Gubieda, J. Alonso, A. García-Prieto [et al.]. – DOI 10.1063/5.0018036. – Text : electronic // Journal of Applied Physics. – 2020. – Vol. 128, issue 7.

122. Effect of the Chain of Magnetosomes Embedded in Magnetotactic Bacteria and their Motility on Magnetic Resonance Imaging / O. Felfoul, N. Mokrani, M. Mohammadi, S. Martel [et al.]. – Text : unmediated // 2010 Annual International Conference

of the IEEE Engineering in Medicine and Biology, Buenos Aires, Argentina, 31 August – 04 September 2010. – Piscataway, USA : IEEE, 2010. – P. 4367–4370.

123. Magnetosomes as Biological Model for Iron Binding: Relaxivity Determination with MRI / C. U. Herborn, N. Papanikolaou, R. Reszka [et al.]. – Text : unmediated // *RöFo-Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen und der bildgebenden Verfahren*. – 2003. – Vol. 175, issue 6. – P. 830–834.

124. Flagellated Magnetotactic Bacteria as Controlled MRI-Trackable Propulsion and Steering Systems for Medical Nanorobots Operating in the Human Microvasculature / S. Martel, M. Mohammadi, O. Felfoul [et al.]. – DOI 10.1177/0278364908100924. – Text : electronic // *The International Journal of Robotics Research*. – 2009. – Vol. 28, issue 4. – P. 571–582.

125. Unlocking the Potential of Magnetotactic Bacteria as Magnetic Hyperthermia agents / D. Gandia, L. G. Albaina, I. Rodrigo [et al.]. – DOI 10.1002/sml.201902626. – Text : electronic // *Small*. – 2019. – Vol. 15, issue 41. – Article number: 1902626.

126. Passing of Nanocarriers Across the Histochematic Barriers: Current Approaches for Tumor Theranostics / K. Gareev, R. Likhomanova, D. E. Bobkov [et al.]. – DOI 10.3390/nano13071140. – Text : electronic // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13, issue 7. – Article number: 1140.

127. Key for Crossing the BBB with Nanoparticles: The Rational Design / S. M. Lombardo, M. Schneider, A. E. Türeli, N. G. Türeli [et al.]. – DOI 10.3762/bjnano.11.72. – Text : electronic // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2020. – Vol. 11, issue 1. – P. 866–883.

128. Development of Polymeric Nanoparticles for Blood–Brain Barrier Transfer–Strategies and Challenges / W. Zhang, A. Mehta, Z. Tong [et al.]. – DOI 10.1002/advs.202003937. – Text : electronic // *Advanced Science*. – 2021. – Vol. 8, issue 10. – Article number: 2003937.

129. Advances in Regulating Physicochemical Properties of Mesoporous Silica Nanocarriers to Overcome Biological Barriers / Y. Wang, K. Gou, X. Guo [et al.]. – Text : unmediated // *Acta Biomaterialia*. – 2021. – Vol. 123. – P. 72–92.

130. **An, X.** Development of Nanoparticle Drug-Delivery Systems for the Inner Ear / X. An, D. Zha. – Text : unmediated // *Nanomedicine*. – 2020. – Vol. 15, issue 20. – P. 1981–1993.

131. **Gao H.** Progress and Perspectives on Targeting Nanoparticles for Brain Drug Delivery / H. Gao. – DOI 10.1016/j.apsb.2016.05.013. – Text : electronic // *Acta Pharmaceutica Sinica B*. – 2016. – Vol. 6, issue 4. – P. 268–286.

132. Stereotactic Modulation of Blood-Brain Barrier Permeability to Enhance Drug Delivery / G. Appelboom, A. Detappe, M. LoPresti [et al.]. – DOI 10.1093/neuonc/now137. – Text : electronic // *Neuro-oncology*. – 2016. – Vol. 18, issue 12. – P. 1601–1609.

133. Carboxymethyl Cellulose Coated Magnetic Nanoparticles Transport Across a Human Lung Microvascular Endothelial Cell Model of the Blood–Brain Barrier / G. Aguilera, C. C. Berry, R. M. West [et al.]. – DOI 10.1039/c8na00010g. – Text : electronic // *Nanoscale Advances*. – 2019. – Vol. 1, issue 2. – P. 671–685.

134. Magnetic Drug Targeting: A Novel Treatment for Intramedullary Spinal Cord Tumors / P. Kheirkhah, S. Denyer, A. D. Bhimani [et al.]. – DOI 10.1038/s41598-018-29736-5. – Text : electronic // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8, issue 1. – Article number: 11417.

135. Passage of Magnetic Tat-Conjugated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Nanoparticles Across *in Vitro* Blood-Brain Barrier / X. Zhao, T. Shang, X. Zhang [et al.]. – DOI 10.1186/s11671-016-1676-2. – Text : electronic // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – Vol. 11. – Article number: 451. – P. 1–12.

136. Blood-Brain Barrier Crossing Using Magnetic Stimulated Nanoparticles / J. Chen, M. Yuan, C. A. Madison [et al.]. – DOI 10.1101/2021.12.23.472846. – Text : electronic // *Journal of Controlled Release*. – 2022. – Vol. 345. – P. 557–571.

137. Salinomycin-Loaded Iron Oxide Nanoparticles for Glioblastoma Therapy / M. Norouzi, V. Yathindranath, J. A. Thliveris, D. W. Miller. – DOI 10.3390/nano10030477. – Text : electronic // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10, issue 3. – P. 477.

138. **Thomsen, L. B.** Targeted Drug Delivery to the Brain Using Magnetic Nanoparticles / L. B. Thomsen, M. S. Thomsen, T. Moos. – DOI 10.4155/tde.15.56. – Text : electronic // *Therapeutic delivery*. – 2015. – Vol. 6, no. 10. – P. 1145–1155.

139. Optimized Method for Preparation of IgG-Binding Bacterial Magnetic Nanoparticles / D. S. Grouzdev, M. V. Dziuba, D. V. Kurek [et al.]. – DOI 10.1371/journal.pone.0109914. – Text : electronic // *PLoS One*. – 2014. – Vol. 9, issue 10. – P. e109914.

140. Magnetic Cell Separation Using Nano-Sized Bacterial Magnetic Particles with Reconstructed Magnetosome Membrane / T. Yoshino, H. Hirabe, M. Takahashi [et al.]. – DOI 10.1002/bit.21912. – Text : electronic // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2008. – Vol. 101, no. 3. – P. 470–477.

141. Magneto Immuno-PCR: A Novel Immunoassay Based on Biogenic Magnetosome Nanoparticles / R. Wacker, B. Ceyhan, P. Alhorn [et al.]. – Text : unmediated // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. – 2007. – Vol. 357, issue 2. – P. 391–396.

142. A Novel Electrochemical Immunosensor Based on Magnetosomes for Detection of Staphylococcal Enterotoxin B in Milk / L. Wu, B. Gao, F. Zhang [et al.]. – DOI 10.1016/j.talanta.2012.12.053. – Text : electronic // *Talanta*. – 2013. – Vol. 106. – P. 360–366.

143. Strong and Oriented Conjugation of Nanobodies Onto Magnetosomes for the Development of a Rapid Immunomagnetic Assay for the Environmental Detection of Tetrabromobisphenol-A / J. He, J. Tian, J. Xu [et al.]. – DOI 10.1007/s00216-018-1270-9. – Text : electronic // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 410. – P. 6633–6642.

144. Capture and Release of DNA Using Aminosilane-Modified Bacterial Magnetic Particles for Automated Detection System of Single Nucleotide Polymorphisms / T. Nakagawa, R. Hashimoto, K. Maruyama [et al.]. – DOI 10.1002/bit.20904. – Text : electronic // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2006. – Vol. 94, no. 5. – P. 862–868.

145. **Yoza, B.** DNA Extraction Using Modified Bacterial Magnetic Particles in the Presence of Amino Silane Compound / B. Yoza, M. Matsumoto, T. Matsunaga. – Text : unmediated // *Journal of Biotechnology*. – 2002. – Vol. 94, issue 3. – P. 217–224

146. **Matsunaga, T.** Use of Magnetic Particles Isolated from Magnetotactic Bacteria for Enzyme Immobilization / T. Matsunaga, S. Kamiya. – Text : unmediated // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 1987. – Vol. 26, issue 4. – P. 328–332.

147. Applications of Magnetotactic Bacteria, Magnetosomes and Magnetosome Crystals in Biotechnology and Nanotechnology: Mini-Review / G. Vargas, J. Cypriano, T. Correa [et al.]. – DOI 10.3390/molecules23102438. – Text : electronic // *Molecules*. – 2018. – Vol. 23, issue 10. – P. 2438.

148. **Mickoleit, F.** Generation of Multifunctional Magnetic Nanoparticles with Amplified Catalytic Activities by Genetic Expression of Enzyme Arrays on Bacterial Magnetosomes / F. Mickoleit, D. Schüler. – Text : unmediated // *Advanced Biosystems*. – 2018. – Vol. 2, issue 1. – P. 1700109.

149. Magnetosome Modification: From Bio-Nano Engineering Toward Nanomedicine / E. Ren, Z. Lei, J. Wang [et al.]. – DOI 10.1002/adtp.201800080. – Text : electronic // *Advanced Therapeutics*. – 2018. – Vol. 1, issue 6. – Article number: 1800080.

150. Bacterial Magnetosome: A Novel Biogenetic Magnetic Targeted Drug Carrier with Potential Multifunctions / J. Sun, Y. Li, X.-J. Liang, P. C. Wang. – DOI 10.1155/2011/469031. – Text : electronic // *Journal of Nanomaterials*. – 2011. – Vol. 2011. – Article number: 469031.

151. **Alphandéry, E.** Applications of magnetosomes synthesized by magnetotactic bacteria in medicine / E. Alphandéry. – DOI 10.3389/fbioe.2014.00005. – Text : electronic // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2014. – Vol. 2. – Article number: 5.

152. Heating effect and biocompatibility of bacterial magnetosomes as potential materials used in magnetic fluid hyperthermia / R. Liu, J. Liu, J.-Q. Tong [et al.]. – DOI 10.1016/j.pnsc.2011.12.006. – Text : electronic // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2012. – Vol. 22, issue 1. – P. 31–39.

153. Use of Bacterial Magnetosomes in the Magnetic Hyperthermia Treatment of Tumours: A Review / E. Alphandéry, I. Chebbi, F. Guyot, M. Durand-Dubief. – DOI 10.3109/02656736.2013.821527. – Text : electronic // International Journal of Hyperthermia. – 2013. – Vol. 29, issue 8. – P. 801–809.

154. *In Vitro* Toxicity of Fe_mO_n , Fe_mO_n - SiO_2 Composite, and SiO_2 - Fe_mO_n Core-Shell Magnetic Nanoparticles / Y. G. Toropova, A. S. Golovkin, A. B. Malashicheva [et al.]. – DOI 10.2147/IJN.S122580. – Text : electronic // International Journal of Nanomedicine. – 2017. – P. 593–603.

155. Enhanced Antitumor Efficacy of Biocompatible Magnetosomes for the Magnetic Hyperthermia Treatment of Glioblastoma / R. Le Fèvre, M. Durand-Dubief, I. Chebbi [et al.]. – DOI 10.7150/thno.18927. – Text : electronic // Theranostics. – 2017. – Vol. 7, issue 18. – P. 4618–4631.

156. The Interaction of Bacterial Magnetosomes and Human Liver Cancer Cells *in Vitro* / P. Wang, C. Chen, C. Chen [et al.]. – Text : unmediated // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 427. – P. 105–110.

157. Growth-Inhibitory Effects of Anthracycline-Loaded Bacterial Magnetosomes Against Hepatic Cancer *in Vitro* and *in Vivo* / Y. Geng, J. Wang, X. Wang [et al.]. – DOI 10.2217/nmm-2018-0296. – Text : electronic // Nanomedicine. – 2019. – Vol. 14, issue 13. – P. 1663–1680.

158. An Enhanced Anti-Tumor Effect of Apoptin-Cecropin B on Human Hepatoma Cells by Using Bacterial Magnetic Particle Gene Delivery System / X. Wang, J.-G. Wang, Y.-Y. Geng [et al.]. – Text : unmediated // Biochemical and Biophysical Research Communications. – 2018. – Vol. 496, issue 2. – P. 719–725.

159. Bacterial Magnetosomes Loaded with Doxorubicin and Transferrin Improve Targeted Therapy of Hepatocellular Carcinoma / J. Wang, Y. Geng, Y. Zhang [et al.]. – DOI 10.7150/ntno.34601. – Text : unmediated // Nanotheranostics. – 2019. – Vol. 3, issue 3. – P. 284–298.

160. Magnetotactic Bacteria and Magnetosomes: Basic Properties and Applications / K. G. Gareev, D. S. Grouzdev, P. V. Kharitonskii [et al.]. – DOI 10.3390/magne-

tochemistry7060086. – Text : electronic // Magnetochemistry. – 2021. – Vol. 7, issue 6. – Article number: 86.

161. The Study of Aggregation Processes in Colloidal Solutions of Magnetite–Silica Nanoparticles by NMR Relaxometry, AFM, and UV–Vis-Spectroscopy / Y. V. Bogachev, J. S. Chernenco, K. G. Gareev [et al.]. – DOI 10.1007/s00723-014-0525-7. – Text : electronic // Applied Magnetic Resonance. – 2014. – Vol. 45, issue 4. – P. 329–337.

162. Characterization of Magnetite–Silica Magnetic Fluids by Laser Scattering / E. N. Velichko, E. K. Nepomnyashchaya, K. G. Gareev [et al.]. – DOI 10.3390/app11010183. – Text : electronic // Applied Sciences. – 2020. – Vol. 11, issue 1. – Article number: 183.

163. **Гареев, К. Г.** Получение и характеристика биосовместимой магнитной жидкости на водной основе / К. Г. Гареев, Э. К. Непомнящая. – DOI 10.1134/S0367676519070172. – Текст : электронный // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2019. – Т. 83, № 7. – С. 990–992.

164. Самосборка фрактальных агрегатов системы магнетит–диоксид кремния в постоянном магнитном поле / И. Е. Кононова, К. Г. Гареев, В. А. Мошников [и др.]. – DOI 10.7868/S0002337X14010114. – Текст : электронный // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 75–81.

165. Influence of the Preparation Technique on the Magnetic Characteristics of ϵ -Fe₂O₃-Based Composites / D. O. Testov, K. G. Gareev, I. K. Khmelnskiy [et al.]. – DOI 10.3390/magnetochemistry9010010. – Text : electronic // Magnetochemistry. – 2023. – Vol. 9, issue 1. – Article number: 10.

166. Synthesis of High-Coercive Epsilon-Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications / D. O. Testov, K. G. Gareev, I. K. Khmelnskiy [et al.]. – Text : unmediated // 2022 Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), Saint Petersburg, Russian Federation, 25–28 January 2022. – Saint Petersburg : IEEE, 2022. – P. 1620–1623.

167. Исследование структуры, элементного и фазового состава композитных слоев Fe₃O₄–SiO₂ методами растровой электронной микроскопии, раманов-

ской спектроскопии и тепловой десорбции азота / В. И. Альмяшев, К. Г. Гареев, С. А. Ионин [и др.]. – Текст : электронный // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 11. – С. 2086–2090.

168. Агрегативная устойчивость и магнитные характеристики коллоидных частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученных золь-гель методом / О. С. Везо, К. Г. Гареев, Д. В. Королев [и др.]. – DOI 10.21883/FTT.2017.05.44390.372. – Текст : электронный // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, вып. 5. – С. 980–985.

169. Magnetic Properties of $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ Colloidal Nanoparticles: Theoretical and Experimental Aspects / P. Kharitonskii, K. Gareev, D. Korolev, E. Sergienko. – DOI 10.1063/1.4954372. – Text : electronic // AIP Conference Proceedings [State-of-the-art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects, Strann 2016 : Proceedings of the 5th International Conference «State-of-the-art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects», Saint Petersburg, Russian Federation, 26–29 April 2016]. – 2016. – Vol. 1748, issue 1. – Article number: 050009.

170. Study of Colloidal Particles $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ Synthesized by Two Different Techniques / K. G. Gareev, S. A. Ionin, D. V. Korolev [et al.]. – DOI 10.1088/1742-6596/643/1/012088. – Text : electronic // Journal of Physics: Conference Series [2nd International School and Conference Saint-Petersburg OPEN on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (SPbOPEN2015), Saint Petersburg, Russian Federation, 6–8 April 2015]. – 2015. – Vol. 643, issue 1. – Article number: 012088.

171. **Matsnev, M. E.** SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting / M. E. Matsnev, V. S. Rusakov. – DOI 10.1063/1.4759488. – Text : electronic // AIP Conference Proceedings [Mossbauer Spectroscopy in Materials Science-2012 : Proceedings of the International Conference MSMS-12, 11–15 June 2012, Olomouc, Czech Republic]. – 2012. – Vol. 1489, issue 1. – P. 178–185.

172. **McNab, T. K.** Some Magnetic Properties of Magnetite (Fe_3O_4) Microcrystals / T. K. McNab, R. A. Fox, A. J. F. Boyle. – Text : unmediated // Journal of Applied Physics. – 1968. – Vol. 39, issue 12. – P. 5703–5711.

173. **Mørup, S.** Magnetic Microcrystals / S. Mørup, J. A. Dumesic, H. Topsøe. – Text : unmediated // Applications of Mössbauer Spectroscopy : ed. R. L. Cohen. – Cambridge, Massachusetts : Academic Press, 1980. – Vol. 2. – P. 1–53. – ISBN 978-0-12-178402-7.

174. Microstructure and Magnetic State of Fe₃O₄-SiO₂ Colloidal Particles / P. V. Kharitonskii, K. G. Gareev, S. A. Ionin [et al.]. – DOI 10.4283/JMAG.2015.20.3.221. – Text : electronic // Journal of Magnetism. – 2015. – Vol. 20, issue 3. – P. 221–228.

175. Large Coercivity and Low-Temperature Magnetic Reorientation in ε-Fe₂O₃ Nanoparticles / M. Gich, A. Roig, C. Frontera [et al.]. – DOI 10.1063/1.1997297. – Text : electronic // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 98, issue 4. – Article number: 044307.

176. **Di Cerbo, R. K.** Lattice Parameters of the α-Fe₂O₃-Cr₂O₃ Solid Solution / R. K. Di Cerbo, A. U. Seybolt. – Text : unmediated // Journal of the American Ceramic Society. – 1959. – Vol. 42, issue 9. – P. 430–431.

177. Magnetic Monolayer Film of Oleic Acid-Stabilized Fe₃O₄ Particles Fabricated via Langmuir-Blodgett Technique / C. Liu, Y. Shan, Y. Zhu, K. Chen. – Text : unmediated // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 518, issue 1. – P. 324–327.

178. **Coey, J. M. D.** Magnetism and Magnetic Materials / J. M. D. Coey. – Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2010. – 631 p. – ISBN 978-0-521-81614-4 – Text : unmediated.

179. Optimized Synthesis of the Elusive ε-Fe₂O₃ Phase Via Sol–Gel Chemistry / M. Popovici, M. Gich, D. Nižňanský [et al.]. – Text : unmediated // Chemistry of Materials. – 2004. – Vol. 16, issue 25. – P. 5542–5548.

180. Unveiling a New High-Temperature Ordered Magnetic Phase in ε-Fe₂O₃ / J. L. García-Muñoz, A. Romaguera, F. Fauth [et al.]. – Text : unmediated // Chemistry of Materials. – 2017. – Vol. 29, issue 22. – P. 9705–9713.

181. **Jin, J.** Formation of Spherical and Rod-Shaped ε-Fe₂O₃ Nanocrystals with a Large Coercive Field / J. Jin, K. Hashimoto, S. Ohkoshi. – Text : unmediated // Journal of Materials Chemistry. – 2005. – Vol. 15, issue 10. – P. 1067–1071.

182. Influence of Annealing Treatment on Magnetic Properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ and Formation of $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Phase / V. N. Nikolić, M. Tadić, M. Panjan [et al.]. – Text : unmediated // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, issue 3. – P. 3147–3155.

183. Nanomagnets for Ultra-High Field MRI: Magnetic Properties and Transverse Relaxivity of Silica-Coated $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / L. Kubíčková, P. Brázda, M. Veverka [et al.]. – Text : unmediated // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 480. – P. 154–163.

184. Crystal Growth Control of Rod-Shaped $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanocrystals / H. Tokoro, J. Fukui, K. Watanabe [et al.]. – DOI 10.1039/D0RA07256G. – Text : electronic // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10, issue 65. – P. 39611–39616.

185. Золь-гель технология микро- и нанокомпозигов : учебное пособие / В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, Т. В. Хамова, О. А. Шилова ; под ред. О. А. Шиловой. – Санкт-Петербург : Лань, 2013. – 304 с. – ISBN 978-5-8114-1417-8. – Текст : непосредственный.

186. **Shliomis, M. I.** Magnetic Fluids / M. I. Shliomis. – Text : unmediated // *Soviet Physics Uspekhi*. – 1974. – Vol. 17, issue 2. – P. 153–169.

187. Исследование суспензии наночастиц магнетита методами фотометрии и ЯМР-релаксометрии / Ю. В. Богачев, К. Г. Гареев, Л. Б. Матюшкин [и др.]. – Текст : непосредственный // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55, вып. 12. – С. 2313–2317.

188. Исследование нанокомпозиционных материалов с иерархической структурой на основе системы Y-Fe-Si-O / И. Е. Грачева, **К. Г. Гареев**, В. А. Мошников, В. И. Альмяшев. – Текст : непосредственный // *Наносистемы: физика, химия, математика*. – 2012. – Том 3, вып. 5. С. 111–124.

189. Nanoparticle Halos: A New Colloid Stabilization Mechanism / V. Tohver, J. E. Smay, A. Braem [et al.]. – DOI 10.1073/pnas.151063098. – Text : electronic // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2001. – Vol. 98, issue 16. – P. 8950–8954.

190. **Watarai, H.** Critical Detection of Agglomeration of Magnetic Nanoparticles by Magnetic Orientational Linear Dichroism / H. Watarai, S. S. M. Sakurai. – Text : unmediated // *Langmuir*. – 2020. – Vol. 36, issue 41. – P. 12414–12422.

191. **Shaw, D. J.** Introduction to Colloid and Surface Chemistry / D. J. Shaw. – 3rd ed. – London : Butterworth, 1980. – 273 p. – ISBN-13 978-0408710497. – Text : unmediated.

192. Unraveling Diffusion Constants in Biological Tissue by Combining Carr-Purcell-Meiboom-Gill Imaging and Pulsed Field Gradient NMR / D. van Dusschoten, C. T. Moonen, P. A. de Jager, H. Van As. – Text : unmediated // *Magnetic resonance in medicine*. – 1996. – Vol. 36, issue 6. – P. 907–913.

193. **Гареев, К. Г.** Применение магнитных материалов: учеб. пособие / К. Г. Гареев, В. П. Мирошкин, О. А. Тестов ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина). – Санкт-Петербург : Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2019. – 342 с. : ил. – (Физика и технология микро- и наносистем). – Библиогр. в конце глав. – 300 экз. – ISBN 978-5-7629-2546-4. – Текст : непосредственный.

194. **Gareev, K. G.** Interaction of Nanocomposites Based on the $Fe_mO_n-SiO_2$ System with an Electromagnetic Field in an Ultra-Wide Frequency Range / K. G. Gareev. – DOI 10.3390/magnetochemistry6020024. – Text : electronic // *Magnetochemistry*. – 2020. – Vol. 6, issue 2. – Article number: 24.

195. **Kirschvink, J. L.** Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms: a New Biomagnetism / J. L. Kirschvink, D. S. Jones, B. J. MacFadden. – New York ; London : Springer Science & Business Media, 2013. – Vol. 5. – 704 p. – ISBN-13 978-1461379928. – Text : unmediated.

196. **Ozaki, M.** Change in Electric Conductivity with Magnetic Field of Colloidal Spindle-Type Hematite Dispersions / M. Ozaki, K. Nakata, E. Matijević. – Text : unmediated // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1989. – Vol. 131, issue 1. – P. 233–235.

197. Biogenic Nanomagnetic Carriers Derived from Magnetotactic Bacteria: Magnetic Parameters of Magnetosomes Inside *Magnetospirillum* spp / V. Ryzhov, V. Deriglazov, D. Grouzdev [et al.]. – DOI 10.3390/app13042431. – Text : electronic // Applied Sciences. – 2023. – Vol. 13, issue 4. – P. 2431.

198. Magnetic Granulometry and Mössbauer Spectroscopy of Synthetic $Fe_mO_n-TiO_2$ Composites / P. Kharitonskii, S. Kirillova, K. Gareev [et al.]. – DOI 10.1109/TMAG.2019.2957360. – Text : electronic // IEEE Transactions on Magnetics. – 2020. – Vol. 56, issue 2. – P. 7200209.

199. Magnetic Properties of Bacterial Magnetosomes Produced by *Magnetospirillum Caucasum* SO-1 / K. G. Gareev, D. S Grouzdev, P. V. Kharitonskii [et al.]. – DOI 10.3390/microorganisms9091854. – Text : electronic // Microorganisms. – 2021. – Vol. 9, issue 9. – Article number: 1854.

200. *Magnetospirillum Caucasum* sp. nov., *Magnetospirillum Marisnigri* sp. nov. and *Magnetospirillum Moscoviense* sp. nov., Freshwater Magnetotactic Bacteria Isolated from Three Distinct Geographical Locations in European Russia / M. Dziuba, V. Koziava, D. Grouzdev [et al.]. – DOI 10.1099/ijsem.0.000994. – Text : electronic // International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. – 2016. – Vol. 66, issue 5. – P. 2069–2077.

201. *Magnetospirillum Kuznetsovii* sp. nov., a Novel Magnetotactic Bacterium Isolated from a Lake in the Moscow Region / V. V. Koziava, S. A. Rusakova, N. V. Slobodova1 [et al.]. – DOI 10.1099/ijsem.0.003408. – Text : electronic // International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. – 2019. – Vol. 69, issue 7. – P. 1953–1959.

202. **Konhauser, K. O.** Bacterial Iron Biomineralisation in Nature / K. O. Konhauser. – DOI 10.1111/j.1574-6976.1997.tb00317.x. – Text : electronic // FEMS Microbiology Reviews. – 1997. – Vol. 20, issue 3–4. – P. 315–326.

203. Species Diversity of Magnetotactic Bacteria from the Ol'khovka River, Russia / M. V. Dziuba, T. V. Kolganova, V. M. Gorlenko, B. B. Kuznetsov. – Text : unmediated // Microbiology. – 2013. – Vol. 82. – P. 335–340.

204. Phylogenetic Significance of Composition and Crystal Morphology of Magnetosome Minerals / M. Pósfai, C. T. Lefèvre, D. Trubitsyn [et al.]. – DOI 10.3389/fmicb.2013.00344. – Text : electronic // *Frontiers in Microbiology*. – 2013. – Vol. 4. – P. 344.

205. Repeated Horizontal Gene Transfers Triggered Parallel Evolution of Magnetotaxis in Two Evolutionary Divergent Lineages of Magnetotactic Bacteria / C. L. Monteil, D. S Grouzdev, G. Perrière [et al.]. – DOI 10.1038/s41396-020-0647-x. – Text : electronic // *The ISME Journal*. – 2020. – Vol. 14, issue 7. – P. 1783–1794.

206. **Alphandéry, E.** Preparation of Chains of Magnetosomes, Isolated from *Magnetospirillum Magneticum* Strain AMB-1 Magnetotactic Bacteria, Yielding Efficient Treatment of Tumors Using Magnetic Hyperthermia / E. Alphandéry, F. Guyot, I. Chebbi. – Text : unmediated // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2012. – Vol. 434, issue 1–2. – P. 444–452.

207. **Goss, C. J.** Saturation Magnetisation, Coercivity and Lattice Parameter Changes in the System Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 , and their Relationship to Structure / C. J. Goss. – Text : unmediated // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1988. – Vol. 16, issue 2. – P. 164–171.

208. Lattice Parameters and Site Occupancy Factors of Magnetite–Maghemite Core–Shell Nanoparticles. A Critical Study / A. Cervellino, R. Frison, G. Cernuto [et al.]. – Text : unmediated // *Journal of Applied Crystallography*. – 2014. – Vol. 47, issue 5. – P. 1755–1761.

209. **Jubb, A. M.** Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite thin Films Produced by Vapor Deposition / A. M. Jubb, H. C. Allen. – Text : unmediated // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2010. – Vol. 2, issue 10. – P. 2804–2812.

210. Raman Spectroscopy Investigation of Magnetite Nanoparticles in Ferrofluids / L. Slavov, M. V. Abrashev, T. Merodiiska [et al.]. – Text : unmediated // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – Vol. 322, issue 14. – P. 1904–1911.

211. **Özdemir, Ö.** The Effect of Oxidation on the Verwey Transition in Magnetite / Ö. Özdemir, D. J. Dunlop, B. M. Moskowitz. – Text : unmediated // *Geophysical Research Letters*. – 1993. – Vol. 20, issue 16. – P. 1671–1674.
212. **Dunlop, D. J.** Superparamagnetic and Single-Domain Threshold Sizes in Magnetite / D. J. Dunlop. – Text : unmediated // *Journal of Geophysical Research*. – 1973. – Vol. 78, issue 11. – P. 1780–1793.
213. **Walz, F.** The Verwey Transition – a Topical Review / F. Walz. – Text : unmediated // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – Vol. 14, no. 12. – P. R285.
214. **Kosterov, A.** Low-Temperature Magnetization and AC Susceptibility of Magnetite: Effect of Thermomagnetic History / A. Kosterov. – DOI 10.1046/j.1365-246X.2003.01938.x. – Text : electronic // *Geophysical Journal International*. – 2003. – Vol. 154, issue 1. – P. 58–71.
215. **Özdemir, Ö.** Hallmarks of Maghemitization in Low-Temperature Remanence Cycling of Partially Oxidized Magnetite Nanoparticles / Ö. Özdemir, D. J. Dunlop. – DOI 10.1029/2009JB006756. – Text : electronic // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2010. – Vol. 115, issue B2.
216. Chains, Clumps, and Strings: Magnetofossil Taphonomy with Ferromagnetic Resonance Spectroscopy / R. E. Kopp, B. P. Weiss, A. C. Maloof [et al.]. – Text : unmediated // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2006. – Vol. 247, issue 1–2. – P. 10–25.
217. Ferromagnetic Resonance Spectroscopy for Assessment of Magnetic Anisotropy and Magnetostatic Interactions: A Case Study of Mutant Magnetotactic Bacteria / R. E. Kopp, C. Z. Nash, A. Kobayashi [et al.]. – DOI 10.1029/2006JB004529. – Text : electronic // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2006. – Vol. 111, issue B12.
218. Magnetic Properties of Marine Magnetotactic Bacteria in a Seasonally Stratified Coastal Pond (Salt Pond, MA, USA) / B. M. Moskowitz, D. A. Bazylinski, R. Egli [et al.]. – Text : unmediated // *Geophysical Journal International*. – 2008. – Vol. 174, issue 1. – P. 75–92.

219. Magnetic Anisotropy, Magnetostatic Interactions and Identification of Magnetofossils / J. Li, W. Wu, Q. Liu, Y. Pan. – DOI 10.1029/2012GC004384. – Text : electronic // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2012. – Vol. 13, issue 12.

220. **Kakol, Z.** The Variation of Verwey Transition Temperature with Oxygen Stoichiometry in Magnetite / Z. Kakol, J. M. Honig. – Text : unmediated // *Solid State Communications*. – 1989. – Vol. 70, no. 10. – P. 967–969.

221. Influence of Nonstoichiometry on the Verwey Transition / R. Aragón, D. J. Buttrey, J. P. Shepherd, J. M. Honig. – Text : unmediated // *Physical Review B*. – 1985. – Vol. 31, issue 1. – P. 430.

222. Magnetic Resonance in Iron Oxide Nanoparticles: Quantum Features and Effect of Size / M. M. Noginov, N. Noginova, O. Amponsah [et al.]. – DOI 10.1016/j.jmmm.2008.04.154. – Text : electronic // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – Vol. 320, issue 18. – P. 2228–2232.

223. Ferromagnetic Resonance of Magnetite Biominerals Traces Redox Changes / T. M. Blattmann, B. Lesniak, I. García-Rubio [et al.]. – DOI 10.1016/j.epsl.2020.116400. – Text : electronic // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2020. – Vol. 545. – P. 116400.

224. Magnetite Magnetofossils Record Biogeochemical Remanent Magnetization in Hydrogenetic Ferromanganese Crusts / W. Yuan, H. Zhou, Z. Yang [et al.]. – DOI 10.1130/G46881.1. – Text : electronic // *Geology*. – 2020. – Vol. 48, no. 3. – P. 298–302.

225. Combined use of Magnetometry and Spectroscopy for Identifying Magnetofossils in Sediments / J. Kind, A. U. Gehring, M. Winklhofer, A. M. Hirt. – DOI 10.1029/2011GC003633. – Text : electronic // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2011. – Vol. 12, issue 8.

226. **Gehring, A. U.** Oxidized Magnetosomes in Magnetotactic Bacteria / A. U. Gehring, M. Charilaou, I. García-Rubio. – Text : unmediated // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – Vol. 324, issue 7. – P. 1281–1284.

227. **Fischer, H.** EPR Evidence for Magnetization of Magnetite in a Tropical Soil / H. Fischer, J. Luster, A. U. Gehring. – Text : unmediated // *Geophysical Journal International*. – 2007. – Vol. 169, issue 3. – P. 909–916.

228. **Azarifar, D.** Sulfonic Acid-Functionalized Magnetic $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ Nanoparticles: New Recyclable Heterogeneous Catalyst for One-Pot Synthesis of Tetrahydrobenzo [b] Pyrans and Dihydropyrano [2, 3-c] Pyrazole Derivatives / D. Azarifar, Y. Abbasi. – DOI 10.1080/00397911.2016.1171360. – Text : electronic // *Synthetic Communications*. – 2016. – Vol. 46, issue 9. – P. 745–758.

229. $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ Nanoparticles as Tunable Probes of Microbial Metal Oxidation / J. Liu, C. I. Pearce, C. Liu [et al.]. – Text : unmediated // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135, issue 24. – P. 8896–8907.

230. Synthesis and Properties of Titanomagnetite ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$) Nanoparticles: A Tunable Solid-State Fe (II/III) Redox System / C. I. Pearce, O. Qafoku, J. Liu [et al.]. – Text : unmediated // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – Vol. 387, issue 1. – P. 24–38.

231. Transformation of Titanomagnetite to Titanomaghemite: A Slow, Two-Step, Oxidation-Ordering Process in MORB / W. Xu, D. R. Peacor, W. A. Dollase [et al.]. – DOI 10.2138/am-1997-11-1207. – Text : electronic // *American Mineralogist*. – 1997. – Vol. 82, issue 11–12. – P. 1101–1110.

232. **O'reilly, W.** *Rock and Mineral Magnetism* / W. O'reilly. – Berlin/Heidelberg, Germany : Springer Science & Business Media, 2012. – XII, 220 p. – ISBN 978-1-4684-8470-0. – Text : unmediated.

233. **Dunlop, D. J.** Theory and Application of the Day plot (M_{rs}/M_s Versus H_{cr}/H_c) 1. Theoretical Curves and Tests Using Titanomagnetite Data / D. J. Dunlop. – DOI 10.1029/2001JB000486. – Text : electronic // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2002. – Vol. 107, issue B3. – P. EPM 4-1–EPM 4-22.

234. **Jones, D. H.** Many-State Relaxation Model for the Mössbauer Spectra of Superparamagnets / D. H. Jones, K. K. P. Srivastava. – Text : unmediated // *Physical Review B*. – 1986. – Vol. 34, issue 11. – P. 7542.

235. **Srivastava, J. K.** Spin Fluctuations in a Magnetically Ordered Cr_2O_3 – Fe_2O_3 System / J. K. Srivastava, R. P. Sharma. – Text : unmediated // *Physica Status Solidi (b)*. – 1969. – Vol. 35, issue 1. – P. 491–497.

236. Synthesis and Characterization of Fe_3O_4 Nanoparticles Coated with Fucan Polysaccharides / V. A. J. Silva, P. L. Andrade, M. P. C. Silva [et al.]. – DOI 10.1016/j.jmmm.2013.04.062. – Text : electronic // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – Vol. 343. – P. 138–143.

237. **Murad, E.** Magnetic Properties of Microcrystalline Iron (III) Oxides and Related Materials as Reflected in their Mössbauer Spectra / E. Murad. – Text : unmediated // Physics and Chemistry of Minerals. – 1996. – Vol. 23, issue 4–5. – P. 248–262.

238. **Panda, R. N.** Magnetic Properties of Interacting Single Domain Fe_3O_4 Particles / R. N. Panda, N. S. Gajbhiye, G. Balaji. – Text : unmediated // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – Vol. 326, issue 1–2. – P. 50–53.

239. Size Effect of Mössbauer Parameters in Iron Oxide Nanoparticles / R. R. Gabbasov, V. M. Cherepanov, M. A. Chuev [et al.]. – DOI 10.1007/s10751-013-0960-0. – Text : electronic // Hyperfine Interactions. – 2014. – Vol. 226. – P. 383–387.

240. Rietveld analysis and Mössbauer spectroscopy studies of nanocrystalline hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / O. M. Lemine, M. Sajieddine, M. Bououdina [et al.]. – Text : unmediated // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 502, issue 2. – P. 279–282.

241. **Shikha, P.** Greener Synthetic Route for Superparamagnetic and Luminescent $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles in Binary Mixtures of Ionic Liquid and Ethylene Glycol / P. Shikha, B. S. Randhawa, T. S. Kang. – Text : unmediated // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, issue 63. – P. 51158–51168.

242. **Dézi, I.** Phase Transition in Nanomagnetite / I. Dézi, Cs. Fetzter, Á. Gombkötő [et al.]. – Text : unmediated // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 103, issue 10. – P. 104312–104312-5.

243. Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of Some Substituted Magnetites / L. Diamandescu, D. Mihăilă-Tărăbășanu, V. Teodorescu, N. Popescu-Pogrion. – Text : unmediated // Materials Letters. – 1998. – Vol. 37, issue 6. – P. 340–348.

244. Magnetite Particles Studied by Mössbauer and Magneto-Optical Kerr Effect / B. Kalska, J. J. Paggel; P. Fumagalli [et al.]. – Text : unmediated // Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol. 95, issue 3. – P. 1343–1350.

245. **Nikolaev, V. I.** On Estimating Nanoparticle Size with the Help of the Mössbauer Effect / V. I. Nikolaev, A. M. Shipilin, I. N. Zakharova. – Text : unmediated // Physics of the Solid State. – 2001. – Vol. 43. – P. 1515–1517.

246. **Van der Woude, F.** Hyperfine Magnetic Fields at Fe^{57} Nuclei in Ferrimagnetic Spinels / F. Van der Woude, G. A. Sawatzky. – Text : unmediated // Physical Review B. – 1971. – Vol. 4, issue 9. – P. 3159.

247. Magnetic Granulometry, Mössbauer Spectroscopy, and Theoretical Modeling of Magnetic States of $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-Fe}_{m-x}\text{Ti}_x\text{O}_n$ Composites / P. Kharitonskii, N. Zolotov, S. Kirillova [et al.]. – Text : unmediated // Chinese Journal of Physics. – 2022. – Vol. 78. – P. 271–296.

248. Magnetic Granulometry, Frequency-Dependent Susceptibility and Magnetic States of Particles of Magnetite ore from the Kovdor Deposit / P. Kharitonskii, N. Bobrov, K. Gareev [et al.]. – Text : unmediated // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – Vol. 553. – Article number: 169279.

249. Magnetic Properties and Composition of Inclusions in Foraminifera Shells at the Mid-Atlantic Ridge / E. Sergienko, S. Janson, P. Kharitonskii [et al.]. – Text : unmediated // Biogenic–Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems 2022 (BIOCOS 2022) / O. V. Frank-Kamenetskaya, D. Yu. Vlasov, E. G. Panova, T. V. Alekseeva. – Cham : Springer International Publishing, 2022. – ISBN 978-3-031-40469-6. – P. 153–166.

250. Магнитные свойства и моделирование параметров гистерезиса раковин фораминифер Срединно-Атлантического хребта / Е. С. Сергиенко, С. Ю. Янсон, К. Г. Гареев [и др.]. – Текст : непосредственный // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2024. – Т. 88, № 4. В печати.

251. Магнитные состояния двухфазных синтезированных частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$: экспериментальный и теоретический анализ / П. В. Харитонский,

А. А. Костеров, А. К. Гурылёв [и др.]. – DOI 10.21883/FTT.2020.09.49781.27H. – Текст : электронный // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62, вып. 9. – С. 1527–1530.

252. **Verwey, E. J. W.** Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperatures / E. J. W. Verwey. – Text : unmediated // Nature. – 1939. – Vol. 144, issue 3642. – P. 327–328.

253. Chemical heterogeneities in nanometric titanomagnetites prepared by soft chemistry and studied ex situ: evidence for Fe-segregation and oxidation kinetics / N. Guigue-Millot, Y. Champion, M. J. Hÿtch [et al.]. – Text : unmediated // The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – Vol. 105, issue 29. – P. 7125–7132.

254. Özdemir, Ö. Low-temperature behavior and memory of iron-rich titanomagnetites (Mt. Haruna, Japan and Mt. Pinatubo, Philippines) / Ö. Özdemir, D. J. Dunlop. – Text : unmediated // Earth and Planetary Science Letters. – 2003. – Vol. 216, issue 1–2. – P. 193–200.

255. Low-temperature magnetic properties of andesitic rocks from Popocatepetl stratovolcano, Mexico / A. Kosterov, G. Conte, A. Goguitchaichvili, J. Urrutia-Fucugauchi. – Text : unmediated // Earth, Planets and Space. – 2009. – Vol. 61. – P. 133–142.

256. Low temperature magnetic properties of basalts containing near \sim TM30 titanomagnetite / A. A. Kosterov, E. S. Sergienko, P. V. Kharitonskii, S. Yu. Yanson. – Text : unmediated // Izvestiya, Physics of the Solid Earth. – 2018. – Vol. 54. – P. 134–149.

257. **Moskowitz, B. M.** Rock magnetic criteria for the detection of biogenic magnetite / B. M. Moskowitz, R. B. Frankel, D. A. Bazylinski. – Text : unmediated // Earth and Planetary Science Letters. – 1993. – Vol. 120, issue 3–4. – P. 283–300.

258. **Kosterov, A.** Magnetic hysteresis of pseudo-single-domain and multidomain magnetite below the Verwey transition / A. Kosterov. – Text : unmediated // Earth and Planetary Science Letters. – 2001. – Vol. 186, issue 2. – P. 245–253.

259. Low-temperature magnetic behavior of multidomain titanomagnetites: TM0, TM16, and TM35 / B. Carter-Stiglitz, B. Moskowitz, P. Solheid [et al.]. – Text : unmediated // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2006. – Vol. 111, issue B12.

260. **Kosterov, A.** Twinning control of magnetic properties of multidomain magnetite below the Verwey transition revealed by measurements on individual particles / A. Kosterov, K. Fabian. – Text : unmediated // *Geophysical Journal International*. – 2008. – Vol. 174, issue 1. – P. 93–106.

261. The effects of dislocations on crystallographic twins and domain wall motion in magnetite at the Verwey transition / A. K. Lindquist, J. M. Feinberg, R. J. Harrison [et al.]. – Text : unmediated // *Earth, Planets and Space*. – 2019. – Vol. 71, issue 1. – P. 1–11.

262. **Smirnov, A. V.** Grain size dependence of low-temperature remanent magnetization in natural and synthetic magnetite: Experimental study / A. V. Smirnov. – Text : unmediated // *Earth, planets and space*. – 2009. – Vol. 61. – P. 119–124.

263. **Murad, E.** Properties and behavior of iron oxides as determined by Mössbauer spectroscopy / E. Murad. – Text : unmediated // *Iron in soils and clay minerals* / J. W. Stucki, B. A. Goodman, U. Schwertmann. – Dordrecht : Springer Netherlands, 1988. – ISBN 978-94-010-8278-5. – P. 309–350.

264. Quantitative determination of magnetite and maghemite in iron oxide nanoparticles using Mössbauer spectroscopy / J. Winsett, A. Moilanen, K. Paudel [et al.]. – DOI 10.1007/s42452-019-1699-2. – Text : electronic // *SN Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 1. – Article number: 1636.

265. **Rümenapp, C.** Monitoring of the aging of magnetic nanoparticles using Mössbauer spectroscopy / C. Rümenapp, F. E. Wagner, B. Gleich. – Text : unmediated // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 380. – P. 241–245.

266. **Muxworthy, A. R.** Magnetic properties and Mössbauer spectra of urban atmospheric particulate matter: a case study from Munich, Germany / A. R. Muxworthy, E. Schmidbauer, N. Petersen. – Text : unmediated // *Geophysical Journal International*. – 2002. – Vol. 150, issue 2. – P. 558–570.

267. **Olin, M.** Using a combined power law and log-normal distribution model to simulate particle formation and growth in a mobile aerosol chamber / M. Olin, T. Anttila, M. Dal Maso. – Text : unmediated // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2016. – Vol. 16, issue 11. – P. 7067–7090.

268. Log-normal distribution in a growing system with weighted and multiplicatively interacting particles / A. Fujihara, S. Tanimoto, H. Yamamoto, T. Ohtsuki. – Text : unmediated // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2018. – Vol. 87, issue 3. – Article number: 034001.

269. **Eyre, J. K.** Frequency Dependence of Magnetic Susceptibility for Populations of Single-Domain Grains / J. K. Eyre. – Text : unmediated // *Geophysical Journal International*. – 1997. – Vol. 129, issue 1. – P. 209–211.

270. Superparamagnetism of Artificial Glasses Based on Rocks: Experimental Data and Theoretical Modeling / P. Kharitonskii, E. Sergienko, A. Ralin [et al.]. – DOI 10.3390/magnetochemistry9100220. – Text : electronic // *Magnetochemistry*. – 2023. – Vol. 9, issue 10. – P. 220.

271. Subsolidus Evolution of the Magnetite-Spinel-Ulvöspinel Solid Solutions in the Kovdor Phoscorite-Carbonatite Complex, NW Russia / G. Y. Ivanyuk, A. O. Kalashnikov, Y. A. Pakhomovsky [et al.]. – Text : unmediated // *Minerals*. – 2017. – Vol. 7, issue 11. – P. 215.

272. **Pierre, S.** Fluid Chemistry of Mid-Ocean ridge Hydrothermal Vents: A Comparison Between Numerical Modeling and Vent Geochemical Data / S. Pierre, A. P. Gysi, T. Monecke. – Text : unmediated // *Geofluids*. – 2018. – Vol. 2018.

273. **Kennedy, C. B.** Characterization of Bacteriogenic Iron Oxide Deposits from Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge, Northeast Pacific Ocean / C. B. Kennedy, S. D. Scott, F. G. Ferris. – Text : unmediated // *Geomicrobiology Journal*. – 2003. – Vol. 20, issue 3. – P. 199–214.

274. The in Situ pH of Hydrothermal Fluids at Mid-Ocean Ridges / K. Ding, W. E. Seyfried Jr., Z. Zhang [et al.]. – Text : unmediated // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2005. – Vol. 237, issue 1–2. – P. 167–174.

275. **Agarwal, D. K.** Recovery of Hydrothermal Wustite-Magnetite Spherules from the Central Indian Ridge, Indian Ocean / D. K. Agarwal, J. K. Palayil. – Text : unmediated // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12, issue 1. – Article number: 6811.

276. **Dunlop, D. J.** The Rock Magnetism of Fine Particles / D. J. Dunlop. – Text : unmediated // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 1981. – Vol. 26, issue 1–2. – P. 1–26.

277. **Muxworthy, A. R.** Magnetic Hysteresis and Rotational Hysteresis Properties of Hydrothermally Grown Multidomain Magnetite / A. R. Muxworthy. – Text : unmediated // *Geophysical Journal International*. – 2002. – Vol. 149, issue 3. – P. 805–814.

278. **Moskowitz, B. M.** Theoretical Grain Size Limits for Single-Domain, Pseudo-Single-Domain and Multi-Domain Behavior in Titanomagnetite ($x = 0.6$) as a Function of Low-Temperature Oxidation / B. M. Moskowitz. – Text : unmediated // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1980. – Vol. 47, issue 2. – P. 285–293.

279. **Fabian, K.** Shape-Induced Pseudo-Single-Domain Remanence / K. Fabian, A. Hubert. – Text : unmediated // *Geophysical Journal International*. – 1999. – Vol. 138, issue 3. – P. 717–726.

280. Resolving the Origin of Pseudo-Single Domain Magnetic Behavior / A. P. Roberts, T. P. Almeida, N. S. Church [et al.]. – Text : unmediated // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2017. – Vol. 122, issue 12. – P. 9534–9558.

281. **Levy, D.** Structure of magnetite (Fe_3O_4) above the Curie temperature: a cation ordering study / D. Levy, R. Giustetto, A. Hoser. – Text : unmediated // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2012. – Vol. 39. – P. 169–176.

282. **Gotić, M.** Mössbauer, FT-IR and FE SEM Investigation of Iron Oxides Precipitated from FeSO_4 Solutions / M. Gotić, S. Musić. – Text : unmediated // *Journal of Molecular Structure*. – 2007. – Vol. 834–836. – P. 445–453.

283. Impulse Response of Viscous Remanent Magnetization: Laboratory Measurements by a Pulse Induction System / Y. K. Kamnev, N. O. Kozhevnikov, A. Yu. Ka-

zansky, S. M. Stefanenko. – Text : unmediated // Russian Geology and Geophysics. – 2015. – Vol. 56, issue 11. – P. 1642–1651.

284. Magnetic Properties of Fired Clay (bricks) Possibly Containing Epsilon Iron (III) Oxide / A. Gurylev, P Kharitonskii, A Kosterov [et al.]. – DOI 10.1088/1742-6596/1347/1/012034. – Text : electronic // Journal of Physics: Conference Series [XV International Russian–Chinese Symposium «NEW MATERIALS AND TECHNOLOGIES», Sochi, Russian Federation, 16–19 October 2019]. – 2019. – Vol. 1347, issue 1. – Article number: 012034.

285. **Egli, R.** Magnetic Susceptibility Measurements as a Function of Temperature and Frequency I: Inversion Theory / R. Egli. – Text : unmediated // Geophysical Journal International. – 2009. – Vol. 177, issue 2. – P. 395–420.

286. **Hrouda, F.** Models of Frequency-Dependent Susceptibility of Rocks and Soils Revisited and Broadened / F. Hrouda. – Text : unmediated // Geophysical Journal International. – 2011. – Vol. 187, issue 3. – P. 1259–1269.

287. Frequency-Dependent Susceptibility Measurements of Environmental Materials / J. A. Dearing, R. J. L. Dann, K. Hay [et al.]. – Text : unmediated // Geophysical Journal International. – 1996. – Vol. 124, issue 1. – P. 228–240.

288. Суперпарамагнетизм композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$: микромагнитное моделирование / П. В. Харитонский, К. Г. Гареев, А. Ю. Ралин, Е. С. Сергиенко. – Текст : непосредственный // Физика металлов и металловедение. – 2023. – Том. 124, № 1. – С. 49–55.

289. **Butler, R. F.** Theoretical Single-Domain Grain Size Range in Magnetite and Titanomagnetite / R. F. Butler, S. K. Banerjee. – Text : unmediated // Journal of Geophysical Research. – 1975. – Vol. 80, issue 29. – P. 4049–4058.

290. **Moskowitz, B.** Grain Size Limits for Pseudosingle Domain Behavior in Magnetite: Implications for Paleomagnetism / B. Moskowitz, S. Banerjee. – Text : unmediated // IEEE Transactions on Magnetics. – 1979. – Vol. 15, issue 5. – P. 1241–1246.

291. From Nano to Micro: Evolution of Magnetic Domain Structures in Multi-domain Magnetite / L. Nagy, W. Williams, L. Tauxe, A. R. Muxworthy. – Text : unme-

diated // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2019. – Vol. 20, issue 6. – P. 2907–2918.

292. Микромагнитное моделирование композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ / П. В. Харитонский, Ю. А. Аникиева, ... К. Г. Гареев [и др.]. – Текст : непосредственный // *Физика твердого тела*. – 2022. – Том. 64, вып. 9. – С. 1323–1327.

293. A Critical Appraisal of the «Day» Diagram / A. P. Roberts, L. Tauxe, D. Heslop [et al.]. – Text : unmediated // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2018. – Vol. 123, issue 4. – P. 2618–2644.

294. Electrochemical Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles with Controlled Size / M. Starowicz, P. Starowicz, J. Żukrowski [et al.]. – Text : unmediated // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2011. – Vol. 13. – P. 7167–7176.

295. **Dunlop, D. J.** *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers* / D. J. Dunlop, Ö. Özdemir. – Text : unmediated. – Ser.: Cambridge Studies in Magnetism (3). – Cambridge : Cambridge University Press, 1997. – ISBN 9780511612794.

296. Спектроскопические свойства гамма-облученных композитных наночастиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ / Р. С. Смердов, Т. В. Бочарова, ... К. Г. Гареев [и др.]. – Текст : электронный // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58, вып. 5. – С. 892–896.

297. Частотная зависимость коэффициента поглощения электромагнитного излучения в магнитной жидкости / К. Г. Гареев, В. В. Лучинин, Е. Н. Севостьянов [и др.]. – DOI 10.21883/JTF.2019.06.47645.331-18. – Текст : электронный // *Журнал технической физики*. – 2019. – Т. 89, вып. 6. – С. 948–951.

298. Гибридные пассивно-активные миниатюрные системы электромагнитной защиты / В. Лучинин, О. Тестов, К. Гареев [и др.]. – Текст : непосредственный // *Электроника: Наука, технология, бизнес*. – 2022. – Вып. 10(221). – С. 100–111.

299. **Bang, J. H.** *Sonochemical Synthesis of Nanosized Hollow Hematite* / J. H. Bang, K. S. Suslick. – Text : unmediated // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129, issue 8. – P. 2242–2243.

300. Gamma-Radiation-Induced Corrosion of Carbon Steel in Neutral and Mildly Basic Water at 150 °C / K. Daub, X. Zhang, J. J. Noël, J. C. Wren. – Text : unmediated // Corrosion Science. – 2011. – Vol. 53, issue 1. – P. 11–16.

301. Конформная интегрируемая микро- и наноконпозиционная пассивная электромагнитная защита объектов биотехносферы / О. А. Тестов, К. Г. Гареев, В. В. Лучинин [и др.]. – Текст : непосредственный // Нано и микросистемная техника. – 2022. – Том 24, № 3. – С. 143–153.

302. **Harvey, A. F.** Measurement Methods and Instruments for Microwave Frequencies / A. F. Harvey. – Text : unmediated // Electrical Instruments / Elektrische Instrumente / A. E. Pannenburg. – Berlin, Heidelberg : Springer, 1967. – ISBN 978-3-642-46073-9. – P. 84–197.

303. A Method for Accurate Transmission Line Impedance Parameter Estimation / D. Ritzmann, P. S. Wright, W. Holderbaum, B. Potter. – Text : unmediated // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. – 2016. – Vol. 65, issue 10. – P. 2204–2213.

304. Providing a Specified Level of Electromagnetic Shielding with Nickel thin Films Formed by DC Magnetron Sputtering / O. A. Testov, A. E. Komlev, K. G. Gareev [et al.]. – Text : unmediated // Coatings. – 2021. – Vol. 11, issue 12. – Article number: 1455.

305. Справочник по расчету и конструированию СВЧ полосковых устройств / С. И. Бахарев, В. И. Вольман, Ю. Н. Либ [и др.] ; под ред. В. И. Вольмана. – Москва : Радио и связь, 1982. – 328 с. : ил.; 22 см. – ISBN В пер. (В пер.). – Текст : непосредственный.

306. **Семихина, Л. П.** Диэлектрические и магнитные свойства воды в водных растворах и биообъектах в слабых электромагнитных полях : монография / Л. П. Семихина ; Российская Федерация, Министерство образования и науки, ГОУ ВПО Тюменский государственный университет. – Тюмень : Изд-во Тюменского государственного университета, 2006. – 160 с. : ил., табл. ; 20 см. – Библиогр.: с. 147–148. – ISBN 5-88081-509-9. – Текст : непосредственный.

307. Диденко, А. Н. Аномальное поглощение электромагнитных волн десятисантиметрового диапазона в воде / А. Н. Диденко, М. С. Дмитриев, М. В. Лалаян. – Текст : непосредственный // Радиотехника и электроника. – 2012. – Т. 57, № 7. – С. 734–741.

308. Изучение гемосовместимости магнитных наночастиц магнетита и композитных частиц магнетита-кремнезема *in vitro* / Я. Г. Торопова, Н. А. Печникова, ... К. Г. Гареев [и др.]. – DOI 10.20538/1682-0363-2018-3-157-167. – Текст : электронный // Бюллетень сибирской медицины. – 2018. – Т. 17, № 3. – С. 157–167.

309. Fluorescence Imaging of the Nanoparticles Modified with Indocyanine Green / K. G. Gareev, K. Y. Babikova¹, V. N. Postnov [et al.]. – DOI 10.1088/1742-6596/917/4/042008. – Text : electronic // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 917, issue 4. – Article number: 042008.

310. Синтез магнитных наночастиц с рентгеноконтрастной меткой / Д. В. Королев, В. Н. Постнов, ... К. Г. Гареев [и др.]. – DOI 10.1134/S0044460X18120259. – Текст : электронный // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88, № 12. – С. 2094–2098.

311. Исследование возможности иммобилизации фосфокреатина на поверхности наночастиц кремнезема и магнетита для таргетной доставки / Д. В. Королев, Н. В. Евреинова, ... К. Г. Гареев [и др.]. – Текст : непосредственный // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – № 5. – С. 1096–1101.

312. Albumin covering maintains endothelial function upon magnetic iron oxide nanoparticles intravenous injection in rats / Y. G. Toropova, I. A. Zelinskaya, ... K. G. Gareev [et al.]. – DOI 10.1002/jbm.a.37193. – Text : unmediated // Journal of Biomedical Material Research Part A. – 2021. Vol. 109, issue 10. – P. 2017–2026.

313. Influence of constant magnetic field on aggregation processes in magnetite colloids / K. G. Gareev, I. E. Kononova, V. S. Levitckii [et al.]. – DOI 10.1088/1742-6596/572/1/012027. – Text : electronic // Journal of Physics: Conference Series [16th Russian Youth Conference on Physics and Astronomy (PhysicA.SPb/2013), Saint Petersburg, Russian Federation, 23–24 October 2013]. – 2014. – Vol. 572, issue 1. – Article number: 012027.

314. The Investigation of Superparamagnetic Colloidal Particles $Fe_mO_n-SiO_2$ / P. V. Kharitonskii, K. G. Gareev, A. M. Frolov [et al.]. – DOI 10.4028/www.scientific.net/SSP.247.138. – Text : electronic // Solid State Phenomena. – 2016. – Vol. 247. – P. 138–141.

315. The Anhyseretic Remanent Magnetization of Magnetite-Silica Composite Nanoparticles / P. Kharitonskii, A. Frolov, K. Gareev [et al.]. – DOI 10.1063/1.4998083. – Text : electronic // AIP Conference Proceedings [Proceedings of International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO-2017), Vladivostok, Russian Federation, 18–22 September 2017]. – 2017. – Vol. 1874, issue 1. – Article number: 040010.

316. **Smerdov, R. S.** Spectroscopic Properties of Superparamagnetic $Fe_mO_n-SiO_2$ Nanoparticle Colloidal Solutions / R. S. Smerdov, T. V. Bocharova, K. G. Gareev. – DOI 10.1088/1742-6596/769/1/012037. – Text : electronic // Journal of Physics: Conference Series [18th International Conference (PhysicA.SPb), Saint Petersburg, Russian Federation, 26–29 October 2015]. – 2016. – Vol. 769, issue 1. – P. 012037.

317. Investigations of Nanocomposite Magnetic Materials Based on the Oxides of Iron, Nickel, Cobalt and Silicon Dioxide / I. E. Gracheva, G. Olchowik, K. G. Gareev, [et al.]. – Text : unmediated // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2013. – Vol. 74, issue 5. – P. 656–663.

318. **Gareev, K. G.** The Sol-Gel Method and Study of $Fe_2O_3-NiO-Co_3O_4-SiO_2$ Magnetic Nanocomposites / K. G., Gareev I. E., Gracheva V. A. Moshnikov. – DOI 10.1134/S1087659613050064. – Text : electronic // Glass Physics and Chemistry. – 2013. – Vol. 39, no. 5. – P. 548–554.

319. Atomic Force Microscopy and Photoluminescence Analysis of Porous Metal-Oxide Materials / S. A. Tarasov, I. E. Gracheva, K. G. Gareev [et al.]. – DOI 10.1134/S1063782612130167. – Text : electronic // Semiconductors. – 2012. – Vol. 46, no. 13. – P. 1584–1588.

320. Особенности терагерцовых спектров наночастиц оксида железа в оболочке из диоксида кремния и наночастиц оксида и гидроксида железа /

М. В. Афонин, Н. С. Балбекин, ... К. Г. Гареев [и др.]. – Текст : электронный // Оптический журнал. – 2017. – Т. 84, № 8. – С. 16–22.

321. Динамика естественного биораспределения магнитных наночастиц, полученных различными способами, при их однократном введении крысам стока Wistar / Д. В. Королев, Е. В. Захарова, ... К. Г. Гареев [и др.]. – DOI 10.18705/2311-4495-2016-3-4-56-65. – Текст : электронный // Трансляционная медицина. – 2016. – Т. 3, № 4. – С. 56–65.

322. Динамика показателей периферической крови крыс в эксперименте с введением магнитных композитов на основе наноразмерных частиц оксида железа / Я. Г. Торопова, Д. В. Королев, М. В. Афонин [и др.]. – Текст : электронный // Биотехносфера. – 2016. № 2 (44). – С. 49–54.

323. Центральная гемодинамика и органная микроциркуляция в различных органах у крыс при однократном внутривенном введении магнитных наночастиц / Я. Г. Торопова, Н. А. Печникова, Д. В. Королев [и др.]. – DOI 10.18705/2311-4495-2016-3-4-72-81. – Текст : электронный // Трансляционная медицина. – 2016. – Т. 3, № 4. – С. 72–81.

324. Влияние наночастиц магнетита и коллоидных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ на функциональное состояние эндотелия при внутривенном введении крысам / Я. Г. Торопова, И. А. Зелинская, ... К. Г. Гареев [и др.]. – Текст : непосредственный // Российский физиологический журнал им. И. М. Сеченова. – 2017. – Т. 103, № 12. – С. 1416–1424.

325. Изучение эффективности и безопасности магнитоуправляемой доставки магнитных наночастиц на модели изолированного сердца крысы / Я. Г. Торопова, В. Д. Богушевская, ... К. Г. Гареев [и др.]. – DOI:10.1134/S0869813919030117. – Текст : электронный // Российский физиологический журнал им. И. М. Сеченова. – 2019. – Т. 105, № 3. – С. 386–398.

326. Изучение влияния однократного и многократного внутривенного введения магнитных наночастиц на основе оксида железа на показатели свертывающей системы крыс / Я. Г. Торопова, Н. В. Бельская, ... К. Г. Гареев [и др.]. – DOI

10.18705/2311-4495-2020-7-6-82-92. – Текст : электронный // Трансляционная медицина. – 2020. – Т. 7, № 6. – С. 82–92.

327. Controlling the Movement of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Intended for Targeted Delivery of Cytostatics / Y. Toropova, D. Korolev, ... K. Gareev [et al.]. – DOI 10.2147/IJN.S318200. – Text : electronic // International Journal of Nanomedicine. – 2021. Vol. 16. – P. 5651–5664.

328. **Лебедев, С. В.** Референтные значения химических элементов в теле лабораторных животных / С. В. Лебедев, О. В. Кван. – Текст : электронный // Микроэлементы в медицине. – 2014. – Т. 15, вып. 2. – С. 34–39.

329. **Moghimi, S. M.** Long-Circulating and Target-Specific Nanoparticles: Theory to Practice / S. M. Moghimi, A. C., Hunter J. C. Murray. – Text : unmediated // Pharmacological reviews. – 2001. – Vol. 53, no. 2. – P. 283–318.

330. Size Dependent Biodistribution and Toxicokinetics of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles in Mice / L. Yang, H. Kuang, W. Zhang [et al.]. – DOI: 10.1039/c4nr05061d. – Text : electronic // Nanoscale. – 2015.

331. *In Vivo* Delivery, Pharmacokinetics, Biodistribution and Toxicity of Iron Oxide Nanoparticles / H. Arami, A. Khandhar, D. Liggitt, K. M. Krishnan. – DOI 10.1039/c5cs00541h. – Text : electronic // Chemical Society Reviews. – 2015. – Vol. 44, issue 23. – P. 8576–8607.

332. Взаимодействие белков плазмы крови с наночастицами магнетита / А. В. Бычкова, О. Н. Сорокина, А. Л. Коварский [и др.]. – Текст : непосредственный // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72, № 5. – С. 694–700.

333. Evaluation of Iron Oxide Nanoparticles Effects on Tissue and Enzymes of Liver in Rats / V. Y. Babadi, L. Najafi, A. Najafi [et al.]. – Text : electronic // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Sciences. – 2012. – Vol. 23, issue 23. – P. 1–4.

334. **Яушева, Е. В.** Оценка влияния наночастиц металлов на морфологические показатели периферической крови животных / Е. В. Яушева, С. А. Мирошников, О. В. Кван. – Текст : электронный // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. № 12(161). – С. 203–207.

335. Effects of Cell Culture Media on the Dynamic Formation of Protein– Nanoparticle Complexes and Influence on the Cellular Response / G. Maiorano, S. Sabella, B. Sorce [et al.]. – Text : unmediated // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4, issue 12. – P. 7481–7491.

336. Preformed Albumin Corona, a Protective Coating for Nanoparticles Based Drug Delivery System / Q. Peng, S. Zhang, Q. Yang [et al.]. – Text : unmediated // Biomaterials. – 2013. – Vol. 34, issue 33. – P. 8521–8530.

337. Влияние внутривенного введения крысам наночастиц магнетита с различными оболочками на функциональное состояние и морфологию эндотелия и на антиоксидантный статус / Я. Г. Торопова, Д. С. Моторина, ... К. Г. Гареев [и др.]. – Текст : непосредственный // Трансляционная медицина. – 2020. – Том. 7, вып. 2. – С. 52–64.

338. Влияние наночастиц магнетита на гемореологические показатели / А. Г. Гущин, С. В. Полулях, Н. А. Мурашова [и др.]. – Текст : электронный // Ярославский педагогический вестник. – 2011. – Т. 3, № 1. – С. 89–93.

339. Physicochemical Properties of Nanomaterials: Implication in Associated Toxic Manifestations / M. A. Gattoo, S. Naseem, M. Y. Arfat [et al.]. – DOI 10.1155/2014/498420. – Text : electronic // BioMed Research International. – 2014. – Vol. 2014. – Article ID: 498420.

340. Cytotoxicity and Genotoxicity of Nanosized and Microsized Titanium Dioxide and Iron Oxide Particles in Syrian Hamster Embryo Cells / Y. Guichard, J. Schmit, C. Darne [et al.]. – DOI 10.1093/annhyg/mes006. – Text : electronic // Annals of Occupational Hygiene. – 2012. – Vol. 56, issue 5. – P. 631–644.

341. **Fröhlich, E.** Action of Nanoparticles on Platelet Activation and Plasmatic Coagulation / Fröhlich E. – Text : unmediated // Current Medicinal Chemistry. – 2016. – Vol. 23, issue 5. – P. 408–430.

342. Hemostasis Disorders Caused by Polymer Coated Iron Oxide Nanoparticles / L. M. A. Ali, M. Gutiérrez, R. Cornudella [et al.]. – DOI 10.1166/jbn.2013.1637. – Text : electronic // Journal of Biomedical Nanotechnology. – 2013. – Vol. 9, no. 7. – P. 1272–1285.

343. Highly efficient magnetic targeting of mesenchymal stem cells in spinal cord injury / V. Vaněček, V. Zablotskii, S. Forostyak [et al.]. – DOI 10.2147/IJN.S32824. – Text : electronic // International Journal of Nanomedicine. – 2012. – Vol. 9. – P. 3719–3730.

344. **Voltairas, P. A.** Hydrodynamics of Magnetic Drug Targeting / P. A. Voltairas, D. I. Fotiadis, L. K. Michalis. – Text : unmediated // Journal of Biomechanics. – 2002. – Vol. 35, issue 6. – P. 813–821.

345. **Al-Deen, F. N.** On Designing Stable Magnetic Vectors as Carriers for Malaria DNA Vaccine / F. N. Al-Deen, C. Selomulya, T. Williams. – Text : unmediated // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2013. – Vol. 102. – P. 492–503.

346. Effect of PEG Molecular Weight on Stability, T2 Contrast, Cytotoxicity, and Cellular Uptake of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs) / Y. C. Park, J. B. Smith, T. Pham [et al.]. – Text : unmediated // Colloids and surfaces B: Biointerfaces. – 2014. – Vol. 119. – P. 106–114.