

МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ “МЕССБАУЭРОВСКАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ”

УДК 537.9+532.133

ИССЛЕДОВАНИЕ БРОУНОВСКОГО УШИРЕНИЯ МЕССБАУЭРОВСКИХ
СПЕКТРОВ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СОСТАВЕ КОЛЛОИДОВ
РАЗЛИЧНОЙ ВЯЗКОСТИ

© 2020 г. В. М. Черепанов^{1,*}, Р. Р. Габбасов¹, А. Ю. Юрени^{1,2}, А. А. Никитин^{2,3}, М. А. Абакумов³,
М. А. Поликарпов¹, М. А. Чуев⁴, В. Я. Панченко^{1,2}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

⁴Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: Cherepanov_vm@nrcki.ru

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 20.09.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Проведено исследование уширения линий мессбауэровского спектра наночастиц в модельных коллоидах известной вязкости. Синтезированы наночастицы магнетита со средним гидродинамическим размером 140 и 40 нм, а также набор устойчивых водных коллоидов на их основе. Для компенсации значительного уменьшения вероятности эффекта Мессбауэра в жидких средах наночастицы были обогащены изотопом ⁵⁷Fe. Проведены две серии температурных экспериментов: в водном коллоиде наночастиц с 90%-ным содержанием глицерина, а также на обезвоженных образцах наночастиц, в которых исключено влияние броуновского движения. Установлено, что броуновское движение наночастиц вызывает дополнительное уширение линий мессбауэровского спектра, обратно пропорциональное вязкости и размеру наночастиц. Показана возможность мессбауэровской спектроскопии отделить спектральные вклады, вызванные броуновским движением и неелевской релаксацией магнитных наночастиц. Подтверждено, что форма мессбауэровского спектра и сама вероятность эффекта Мессбауэра значительно зависят как от размера частиц, взвешенных в жидкости, так и от коэффициента динамической вязкости самой жидкости.

DOI: 10.31857/S0023476120030078

ВВЕДЕНИЕ

Феррожидкости, содержащие магнитные наночастицы (МНЧ) оксидов железа, становятся все более важными для технических и медицинских применений. Они используются во многих промышленных, научных и медицинских приложениях, включая адресную доставку лекарств, магнитную гипертермию, усиление контраста МРТ и т.п. [1]. Возможность дистанционного управления МНЧ и их функциональное поведение в организме определяются как свойствами феррожидкости, которые могут контролироваться процедурой синтеза, так и характеристиками их броуновского движения в целевой области. Изучение броуновского движения НЧ в клетках организма открывает совершенно новое направление в биологических исследованиях [2, 3].

Одним из важнейших параметров, характеризующих броуновское движение частиц, является

мгновенная скорость частицы. Долгое время прямое измерение мгновенной скорости броуновского движения оставалось невозможным. Основная экспериментальная трудность заключается в наличии двух достаточно жестких требований на временное и пространственное разрешение. Для нахождения скорости необходимо измерить с высокой точностью две величины, а именно: смещение НЧ на расстояния, сравнимые с ее размерами, т.е. порядка 1 мкм или меньше, за время, меньшее среднего времени столкновения между молекулами жидкости. Первые успешные измерения мгновенных скоростей были сделаны с использованием метода оптической ловушки на НЧ кремния в газовой [4] и жидкой [5] средах.

С другой стороны, использование метода мессбауэровской спектроскопии может позволить получить этот параметр напрямую. При измерении мессбауэровского спектра броуновских частиц наличие мгновенной скорости у частицы

приводит к дополнительному сдвигу мессбауэровского спектра по шкале скоростей, равному значению проекции скорости броуновского движения НЧ на направление пучка гамма-квантов. В случае среды с низкой вязкостью (например, в воде) этот сдвиг может значительно превышать стандартный диапазон скоростей движения источника (обычно порядка ± 10 мм/с), что делает невозможным прямое наблюдение гамма-резонансного поглощения. Иная картина возникает в случае броуновского движения в среде с высоким коэффициентом вязкости. Тогда диапазон значений мгновенной скорости может быть по порядку снижен до диапазона скорости источника, что позволяет получить статистически значимые данные мессбауэровских измерений броуновских частиц. Подобная ситуация броуновского движения НЧ в сильновязкой среде имеет место в важном для биологических исследований случае внутриклеточной диффузии, где основные процессы метаболизма клетки могут быть описаны как диффузия отдельных молекул в клеточной цитоплазме [3].

В настоящей работе для исследования броуновского движения МНЧ в вязких средах, имитирующих клеточную цитоплазму, использован метод мессбауэровской спектроскопии. Наиболее подходящей средой для этой роли оказался глицерин, который водорастворим и имеет вязкость, которая экспоненциально растет с уменьшением температуры [6, 7]. Были использованы образцы феррожидкости на основе НЧ магнетита со средними гидродинамическими размерами 140 (NL) и 40 нм (NS). Для максимизации коэффициента вязкости, растворяли обе феррожидкости в глицерине так, чтобы получить более 90% раствора глицерина. Наночастицы были обогащены изотопом ^{57}Fe (до 96 и 63% соответственно), чтобы компенсировать уменьшение вероятности эффекта Мессбауэра в жидкой среде. Отметим, что точка замерзания глицерина сильно зависит от скорости охлаждения [8]. Чтобы исключить возможность кристаллизации глицерина при низких температурах (порядка 240 К) и получить жидкость с высокой вязкостью, образцы НЧ быстро охлаждали (со скоростью более 4 К/мин) до требуемой температурной точки.

Влияние броуновского движения на мессбауэровские спектры в первом приближении можно рассматривать как однородное уширение $\Delta\Gamma$ всех спектральных линий [7, 9–12], описываемое формулой

$$\Delta\Gamma = \frac{E_0^2 T}{3\hbar\pi c^2 R\eta}, \quad (1)$$

где T – температура, η – коэффициент динамической вязкости, R – гидродинамический размер

частицы. Впервые в мессбауэровском эксперименте такое однородное уширение линии было подтверждено в чистом виде на примере спектра ядер ^{119}Sn в немагнитных частицах SnO_2 в глицерине с добавлением воды [9]. В отличие от этого простого случая в магнитных частицах полное уширение линии является результатом наложения двух разных процессов – однородного уширения за счет броуновского движения и неоднородного за счет неелевской релаксации магнитных моментов НЧ. Поэтому необходимо разделить вклады этих процессов, чтобы получить достоверную информацию именно о броуновском движении. Методика разделения этих процессов впервые предложена и апробирована в [12]. Ее основой является совместный анализ мессбауэровских спектров двух образцов, в одном из которых имеют место оба процесса, а в другом – лишь процесс неелевской релаксации. С этой целью в настоящей работе проведена дополнительная серия экспериментов с обезвоженными феррожидкостями, в которых броуновское движение отсутствовало, для исключения влияния уширения линий спектра, связанного с неелевской релаксацией.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для синтеза образца коллоида наночастиц NL смесь олеатного комплекса $^{57}\text{Fe}(\text{III})$ (4 ммоль, 96% обогащения ^{57}Fe), олеата натрия (1.3 ммоль) и олеиновой кислоты (1.3 ммоль) растворяли в 1-октадецене (33 мл), нагревали до 140°C в атмосфере аргона и интенсивно перемешивали (4000 об./мин). Затем смесь нагревали до температуры 210°C со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ и удерживали при данной температуре в течение 30 мин. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры с добавлением изопропанола. Полученные частицы разделили центрифугированием и повторно диспергировали в гексане. Для получения стабильной водной дисперсии частицы покрывали сополимером Pluronic F-127: 6 мкмоль растворяли в воде (4 мл) и добавили 1 мл раствора частиц в гексане с концентрацией железа $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 4.0$ мг/мл. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. Наночастицы, покрытые Pluronic F-127, были отобраны центрифугированием (14000 об./мин) и повторно диспергированы в воде. Для очистки от лишних реагентов процедуру повторяли 3 раза [13].

Синтез образца наночастиц NS проводили в соответствии с методом соосаждения, описанным в [14]. Соли железа смешивали в соотношении 20 мл 1 М раствора $^{57}\text{FeCl}_3$ (96% обогащения ^{57}Fe) до 5 мл 2 М раствора FeCl_2 . Полученный раствор выливали в 250 мл 0.7 М NH_4OH и энергично перемешивали в течение 30 мин. Полученные НЧ

осаждались в присутствии магнитного поля и затем многократно промывались раствором лимонной кислоты (2 г на 100 мл), после чего диспергировались в воде. Гидродинамический размер наночастиц NL и NS после стабилизации измерялся методом динамического рассеяния света с использованием системы Malvern Zetasizer Nano-ZS.

Для подготовки к мессбауэровским измерениям часть синтезированных образцов коллоидов НЧ высушивалась в роторном испарителе. Другая часть образцов коллоидов НЧ обоих типов была смешана с 99.5%-ным раствором глицерина в ультразвуковой ванне. Полученные образцы были помещены в специально подготовленную цилиндрическую ампулу из плексигласа объемом 1 мл для мессбауэровских измерений. Объемная доля глицерина в полученных образцах составила не менее 90%, что определило высокую вязкость полученного раствора и позволило наблюдать безотдачное поглощение гамма-квантов на НЧ в вязкой среде.

Мессбауэровские спектры всех образцов измеряли в диапазоне температур 240–296 К в геометрии движущегося поглотителя на спектрометре MS-1104Em с использованием штатного криостата. Среднее время набора спектров составляло около суток. Для проверки стабильности измерений на другом канале регистрации измеряли эталонный поглотитель α -Fe. В качестве источника гамма-квантов использовали $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ активностью 2 мКи.

Изомерные сдвиги определяли относительно линии поглощения α -Fe. Анализ всех мессбауэровских спектров проводили в рамках многоуровневой модели релаксации, разработанной для случая двух подрешеток с обменным взаимодействием ферромагнитного типа, каждой из которых соответствует свой парциальный спектр, а также с учетом комбинированного магнитного дипольного и электрического квадрупольного сверхтонкого взаимодействия [12, 15–17].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры “сухих” НЧ (т.е. высушенной до порошкообразного состояния феррожидкости) NL при комнатной температуре (рис. 1) имеют хорошо разрешаемые секстеты, связанные с двумя подрешетками *A* и *B* структуры шпинели, что указывает на большой размер магнитного “ядра” (более 20 нм) НЧ согласно модели “Core-shell” [18]. В противоположность этому в спектре наночастиц NS при комнатной температуре (рис. 2) не наблюдается расщепления *A*- и *B*-подрешеток. Следовательно, данные НЧ имеют небольшой размер кристаллического “ядра”, порядка 10 нм и менее. С ростом температуры спектральная фор-

ма линий обоих порошкообразных образцов испытывает типичное температурное уширение, вызванное неелевской релаксацией магнитных моментов. Отметим, что при 240 К разница между спектром вязкого образца и спектром порошка НЧ в обоих случаях (для NL и NS) практически равна нулю из-за огромного коэффициента вязкости раствора глицерина при этой температуре. Температурные измерения образца наночастиц NL, растворенного в глицерине, демонстрируют более интенсивное уширение линий спектра с температурой, чем аналогичного образца порошка НЧ (рис. 1). В результате разница между ширинами спектральных линий у образца в вязкой среде и у образца порошка НЧ при комнатной температуре составляет порядка 0.5 мм/с. Основная причина такой разницы заключается в наличии броуновского движения НЧ в глицерине, которое эффективно уширяет линии мессбауэровских спектров образцов в вязкой среде. Образец феррожидкости NS в глицерине демонстрирует намного более заметное уширение линий, чем у аналогичного спектра образца NL, что связано с более высокими скоростями НЧ, участвующих в броуновском движении. Такая разница вызвана гораздо меньшим гидродинамическим размером (~40 нм) у образца наночастиц NS по сравнению с образцом НЧ NL (~140 нм). В результате при комнатной температуре сверхтонкая структура в спектрах цитратных НЧ почти исчезает из-за значительного (более 2.2 мм/с) уширения спектральных линий и ослабления общей интенсивности спектра, связанного с броуновским движением НЧ в глицерине.

Для разделения вкладов от броуновского движения и от неелевской релаксации в мессбауэровских спектрах был проведен совместный анализ группы спектров феррожидкости, высушенной до порошкообразного состояния и феррожидкости, растворенной в вязкой среде (глицерин). В первом случае магнитная динамика НЧ будет представлять собой суперпарамагнитную релаксацию магнитных моментов отдельных НЧ, которая традиционного наблюдается в мессбауэровских спектрах подавляющего большинства высушенных образцов исследуемых НЧ.

В случае образца в вязкой среде магнитная динамика НЧ будет представлять собой суперпозицию трансляционной (броуновской) диффузии НЧ и уже упоминавшейся суперпарамагнитной релаксации магнитных моментов отдельных НЧ. Исходя из этого уширение спектральных линий, вызванное броуновской диффузией $\Delta\Gamma_B(T)$, может быть представлено как разность спектральных ширин мессбауэровских спектров пар описанных выше образцов, измеренных при одинаковых температурных точках:

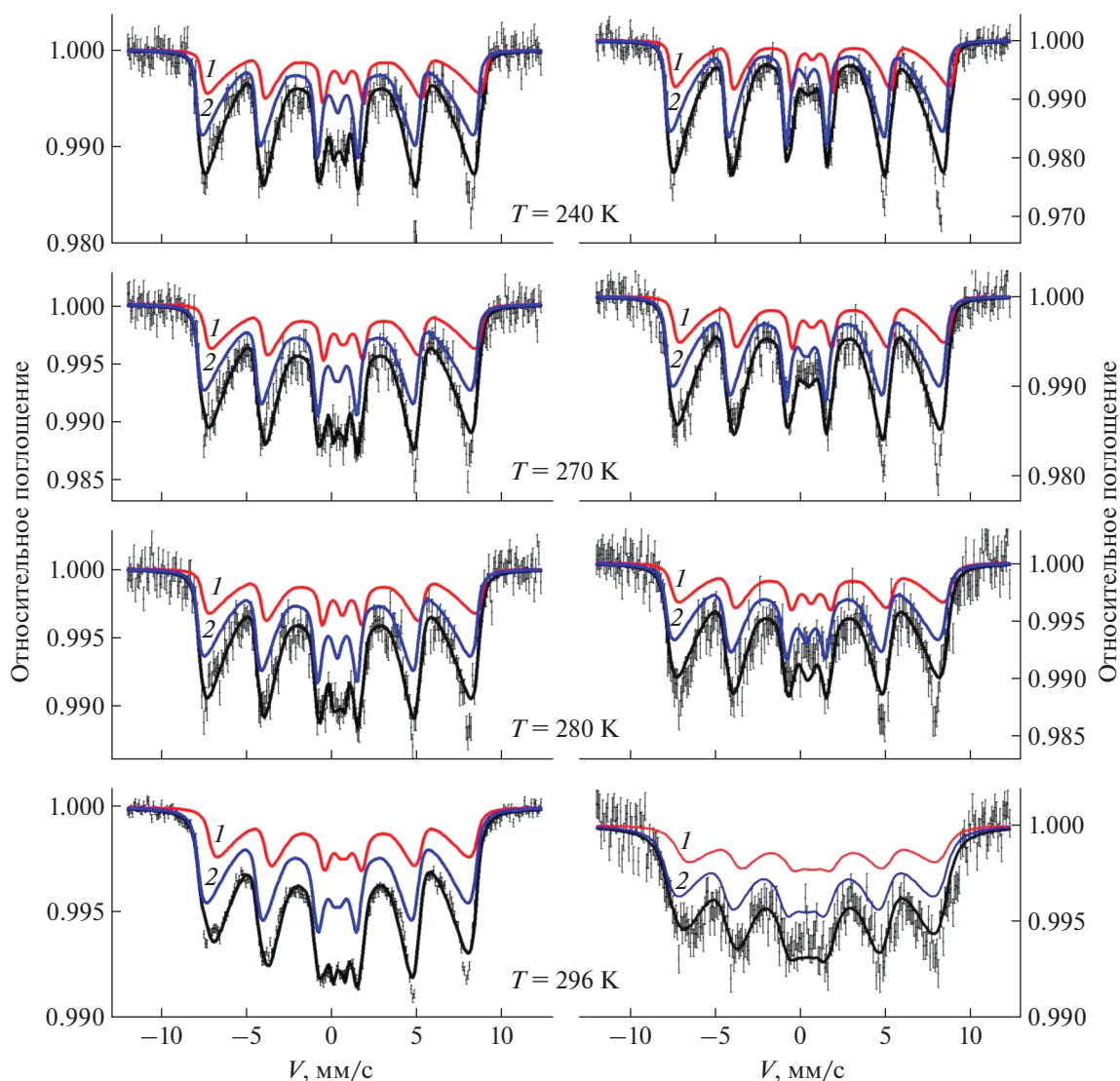


Рис. 1. ^{57}Fe мессбаэровские спектры наночастиц, покрытых сополимером Pluronic-127 (образец NL), в виде высушенного порошка (слева) феррожидкости, размещенной в глицерине (справа). Линии 1 и 2 соответствуют спектральным компонентам от двух разных кристаллических подрешеток.

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma(T) &= \Gamma_{\text{Br+Neel}}(T) - \Gamma_{\text{Neel}}(T) = \\ &= \Gamma_{\text{liq}}(T) - \Gamma_{\text{dry}}(T). \end{aligned} \quad (2)$$

Температурная зависимость величины броуновского уширения спектральных линий (рис. 3) в обоих случаях близка к экспоненциальной, что вызвано соответствующей зависимостью коэффициента динамической вязкости раствора глицерина от температуры:

$$\eta(T) = \eta_0 e^{W/k_B T}, \quad (3)$$

где η_0 и W – константы вязкой среды. Отметим, что скорость роста броуновского уширения у об-

разца наночастиц NL существенно ниже, чем у образца наночастиц NS, что объясняется их крупным размером. При этом отношение броуновского уширения спектральных линий указанных типов НЧ при комнатной температуре приблизительно равно отношению их гидродинамических размеров, что говорит о возможности применения в первом приближении ранее указанной формулы (1) для вычисления броуновского уширения линий мессбаэровского спектра.

Другим наблюдаемым фактором, ослабляющим интенсивность мессбаэровских спектров, является уменьшение вероятности безотдачного

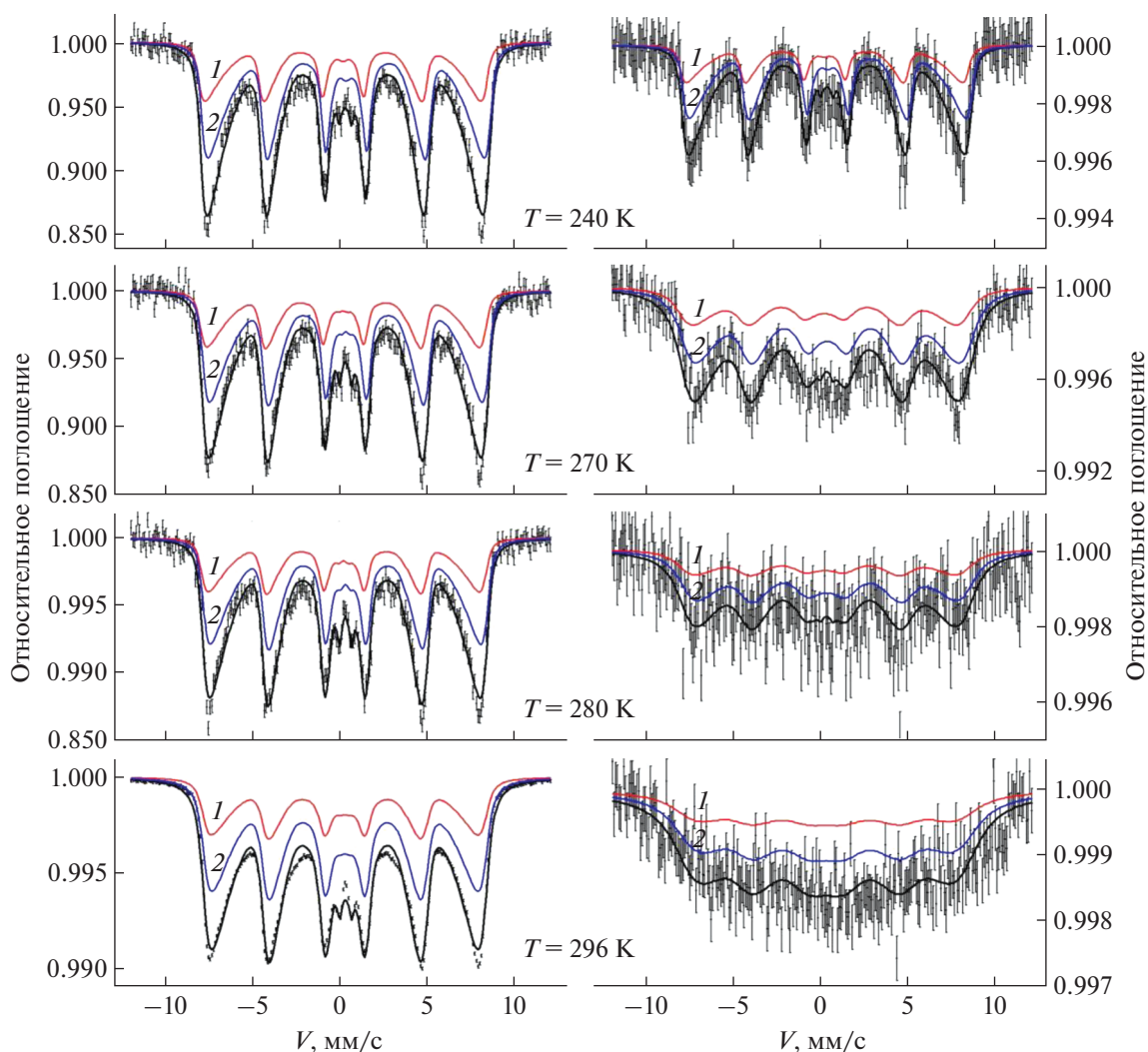


Рис. 2. ^{57}Fe мессбауэровские спектры наночастиц, покрытых цитрат-ионами (образец NS), в виде высушенного порошка (слева) и феррожидкости, размещенной в глицерине (справа). Линии 1 и 2 соответствуют спектральным компонентам от двух разных кристаллических подрешеток. Мессбауэровские данные при температурах 240, 270 и 296 K получены в [12].

поглощения из-за конечного размера изолированной в вязкой среде НЧ. В обычных экспериментальных условиях, когда исследуемый образец имеет порошкообразное состояние или находится в замороженном состоянии, положение НЧ фиксируется соседними НЧ или льдом. В результате скорость отдачи от мессбауэровского поглощения гамма-кванта становится пренебрежимо малой и не может заметно повлиять на величину эффекта. В случае НЧ, взвешенных в жидкости, они могут рассматриваться изолированными друг от друга в результате факторов, мешающих агрегации отдельных частиц: их поверхность стабилизирована сополимерами или ионами; получен-

ные образцы растворенной в глицерине феррожидкости обработаны ультразвуком. В результате импульс отдачи от поглощения гамма-кванта передается на изолированную НЧ и скорость отдачи имеет конечное значение и эффективно уменьшает вероятность эффекта Мессбауэра. Наиболее заметно это проявляется на наночастицах NS в силу их меньшей массы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная методика анализа мессбауэровских спектров магнитных наночастиц в жидкости, основанная на обобщении модели релаксации

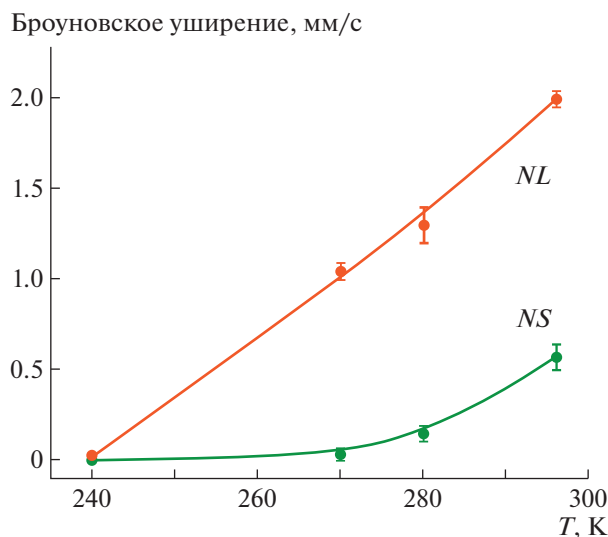


Рис. 3. Температурная зависимость броуновского уширения спектральных линий у образцов NL и NS.

онной динамики неелевского ансамбля ферримагнитных однодоменных частиц оксидов железа, хорошо описывает экспериментальные спектры. Результаты исследования их температурной зависимости показывают, что форма линий мессбауэровского спектра и сама вероятность эффекта Мессбауэра значительно зависят как от гидродинамического размера частиц, взвешенных в жидкости, так и от коэффициента динамической вязкости самой жидкости в соответствии со сделанными ранее теоретическими предсказаниями.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-02-1000) (90%) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН по теме № 0066-2019-0004 (10%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pankhurst Q.A., Thanh N.T.K., Jones S.K. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 224001.
2. Di Rienzo C., Piazza V., Gratton E. et al. // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 5891.
3. Höfling F., Franosch T. // Reports Progress Physics. 2013. V. 76. № 4. P. 046602.
4. Li T., Kheifets S., Medellin D., Raizen M. G. // Science. 2010. V. 328. № 5986. P. 1673.
5. Kheifets S., Simha A., Melin K. et al. // Science. 2014. V. 343. № 6178. P. 1493.
6. Glycerine Producers' Association et al. Physical properties of glycerine and its solutions. Glycerine Producers' Association, 1963.
7. Landers J., Salamon S., Remmer H. et al. // Nano Lett. 2016 V. 16. № 2. P. 1150.
8. Mobius M.E., Xia T., Van Saarloos W. et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 22. P. 7439.
9. Bonchev T., Aidemirski P., Mandzhukov I. et al. // Sov. Phys. JETP. 1966. V. 23. P. 42.
10. Keller H., Kündig W. // Solid State Commun. 1975. V. 16. № 2. P. 253.
11. Singwi K.S., Sjölander A. // Phys. Rev. 1960. V. 120. № 4. P. 1093.
12. Чув М.А., Черепанов В.М., Поликарпов М.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 108. Вып. 1. С. 57.
13. Nikitin A., Fedorova M., Naumenko V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 441. № 6 P. 13.
14. Massart R. // IEEE Transactions Magnetics. 1981. V. 17. № 2. P. 1247.
15. Jones D.H., Srivastava K.K.P. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 7542.
16. Chuev M.A. // JETP. 2012. V. 114. P. 609.
17. Chuev M.A. // Adv. Condens. Matter Phys. 2017. V. 2017. P. 6209206.
18. Salazar J., Perez L., De Abril O. et al. // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 6. P. 1379.